

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

66. Jahrgang · Nr. 2 · Seite 41–64 · 21. Januar 1954

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Zur Chemie und Technologie der Silicone

Von Dr. habil. WALTER NOLL, Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen

Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg am 17. September 1953

Es wird der Stand der technologischen Entwicklung der Silicone in Deutschland gezeigt und auf sich abzeichnende Entwicklungen hingewiesen. Auf manchen Gebieten bilden Kieselsäureester und Polykieselsäureester eine interessante Ergänzung des technologischen Bildes der auf Polysiloxan-Verknüpfungen aufgebauten Polymeren der Silicium-Chemie. Die zunächst verwirrend erscheinende Fülle der Anwendungen wird begründet durch Zurückführung auf die Besonderheiten des Chemismus, der Molekularstruktur und Bindungskräfte, bei deren Betrachtung der „silicatische“ Charakter der Methylpolysiloxane besonders auffällt.

Einführung

Der Kreis der technischen Produkte der Silicium-Chemie hat sich in jüngerer Zeit bedeutsam geweitet. Neben den klassischen Produktengruppen: Kieselsäure und Silicate, Silicium-Legierungen, Silicium-Metall und Siliciumcarbid sicherten sich die Silicone einen festen Platz.

Die Entwicklung der Silicone ging aus von den USA und basiert auf Arbeiten der *General Electric Company* und der *Dow Corning Corporation*. Auch in Deutschland wurden Anfang des Krieges hoffnungsvolle Ansätze zur technischen Synthese von Siliconen gemacht¹⁾. Während aber der Krieg in den USA der Entwicklung der Silicone starke Impulse gab, wirkte er in Deutschland nicht fördernd, sondern hemmend. In Deutschland sind in den letzten Jahren vier Firmen mit Siliconen auf den Markt gekommen. In der Reihenfolge ihres Erscheinens sind dies die *Wacker-Chemie*, die *Farbenfabriken Bayer A.-G.*, *Th. Goldschmidt-A.-G.* und die *Chemische Fabrik Heyden*, Radebeul, aus der später die *V. E. B.-Silicon-Chemie* hervorging.

Das Bild, das die Chemie und Technologie der Silicone heute bietet, ist bereits sehr vielgestaltig. Es ist bestimmt durch eine Mannigfaltigkeit von Produkten und eine zunächst fast verwirrend erscheinende Fülle von Anwendungsmöglichkeiten. Beides zeigt, daß mit den Siliconen nicht eine kleine spezielle Produktengruppe, sondern ein neues Teilgebiet der Chemie angeschnitten wurde. Technologisch läßt sich der größte Teil der Produkte durch eine Gliederung in die Gruppen Öle, Harze und Kautschuk erfassen. Eine solche Gliederung wird im folgenden auch der Besprechung der Silicone zugrunde gelegt werden. Dabei erscheint es sinnvoll, parallel dazu auch auf neue Entwicklungen der Kieselsäureester und Polykieselsäureester einzugehen, die nicht nur im chemischen Aufbau den Siliconen verwandt sind, sondern sich auch anwendungstechnisch mit ihnen zum Teil überschneiden oder sie ergänzen.

In der neueren Literatur, besonders der Patentliteratur, werden oft terminologisch Kieselsäureester, Polykieselsäureester und Silicone nicht genügend scharf auseinandergehalten. Diese Verbindungsgruppen werden zuweilen unter dem Oberbegriff „Siliciumorganische Verbindungen“ zusammengefaßt. Eine

solche Begriffsbestimmung ist verwirrend und nicht im Einklang mit der wissenschaftlichen Terminologie, die für die siliciumorganischen Verbindungen eingeführt worden ist. Unter siliciumorganischen Verbindungen²⁾ werden nur solche Verbindungen verstanden, die direkte Kohlenstoff-Silicium-Bindungen enthalten. Zu den siliciumorganischen Verbindungen gehören also Silicone, z. B. in der technisch wichtigen Form der Dimethylpolysiloxane, nicht aber Orthokieselsäureester oder Polykieselsäureester, in denen Kohlenstoff nur über Sauerstoff an Silicium geknüpft ist.

Chemische Charakteristik der Silicon-Typen

Kieselsäureester und Polykieselsäureester zum Vergleich

Der Großteil der technischen Silicone besteht aus polymeren Verbindungen, in denen Silicium-Atome über Sauerstoff-Atome verknüpft und die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoff-Reste (R) abgesättigt sind („Organopolysiloxane“). Je nach der Zahl der am Silicium gebundenen R-Gruppen (3, 2 oder 1) gibt es drei „Siloxan-Einheiten“, die die Bausteine der polymeren Silicone bilden. Diese Bausteine gehören, wie Tabelle 1 erkennen läßt, in eine Reihe, deren eines Endglied SiR_4 , deren anderes Endglied SiO_2 ist. Silicone stehen

R_4Si metallorgan. Verbindung. monomer	$\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ $\text{R}_2\text{SiO}_{2/3}$ $\text{RSiO}_{3/2}$ Silicone „Organopolysiloxane“ polymer bis hochpolymer	SiO_2 anorgan. Verbindung. Raumnetz- strukturen Kovalent- polare Bindg.
kovalente Bindung	Übergänge von kovalenter zu kovalent-polarer Bindung	
$(\text{RO})_3\text{Si}$ Kiesel- säureester	$(\text{RO})_3\text{SiO}_{1/2}$ $(\text{RO})_2\text{SiO}_{2/3}$ $(\text{RO})\text{SiO}_{3/2}$ Polykieselsäureester „Organooxypolysiloxane“	SiO_2 anorgan. Verbindung.

Tabelle 1
Zur Charakteristik der Silicone und Polykieselsäureester

damit in der Mitte zwischen einem organischen und einem anorganischen Verbindungstyp und vereinigen in sich Merkmale des Aufbaus organischer und anorganischer Verbindungen.

²⁾ S. die Definition metallorganischer Verbindungen bei E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen Berlin 1937, S. 1; die Definition der silicium-organischen Verbindungen in E. G. Rochow: Introduction to the Chemistry of the Silicones, John Wiley, New York 1946, S. 119 [„Organosilicon: pertaining to a compound of silicon with an organic group or groups, in which the two are united by a carbon-silicon bond or bonds (as distinguished from ester)“].

¹⁾ R. Müller, Chem. Technik 2, 46 [1950].

Formal gleichartig lassen sich Polykieselsäureester auf drei Baueinheiten zurückführen, die bestimmt sind durch die Zahl der am Silicium gebundenen (RO)-Gruppen. Diese Baueinheiten entsprechen denen der Silicone mit dem Unterschied, daß die R-Gruppen der Silicone durch (RO)-Gruppen in den Polykieselsäureestern ersetzt sind. Polykieselsäureester („Organooxypolysiloxane“ analog zu den „Organopolysiloxanen“) bilden eine Reihe, deren eines Endglied Orthokieselsäureester, deren anderes Endglied wiederum SiO_2 ist.

Der besondere Reiz der Silicon-Chemie liegt darin, daß sie polymere Molekельverbände auf der Basis anorganischer Atomverknüpfungen aufbaut in einer Vielseitigkeit, wie sie bisher nur aus der organischen Chemie bekannt war³⁾. Die anorganischen Kettenelemente sind die Silicium-Sauerstoff-Verknüpfungen, die von den Strukturen der Kieselsäure und der Silicate her bekannt sind. Es ist selbstverständlich von besonderem Interesse, den silicatischen Charakter der Silicone auch nach Einbau organischer Gruppen möglichst weitgehend zu erhalten. Darauf haben von den vielen möglichen Silicon-Typen, die sich durch Variationen der R-Gruppen ergeben, diejenigen mit der Kohlenstoff-ärmsten R-Gruppe, die Methylsilicone, technisch besonderes Interesse gewonnen. Nächstbedeutsam wurden die Phenylsilicone, die technisch in Mischpolymerisaten mit Methylsiliconen hergestellt und verwendet werden, um diesen bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Bei den Polykieselsäureestern sowie den Orthokieselsäureestern ist ein besonderer Typ technologisch noch nicht so klar zu erkennen. Je nach Verwendung und speziellen Anforderungen sind Äthyl-, Butyl- sowie aromatische Kieselsäureester von Interesse.

Die Baueinheiten der Silicone unterscheiden sich durch ihre Funktionalität.

R_2SiO_3/s monofunktionell Stopper	R_3SiO_3/s difunktionell Kettenbildner	$RSiO_3/s$ trifunktionell Vernetzer	SiO_4/s tetrafunktionell Vernetzer
$ \begin{array}{c} \quad \\ R \quad R \\ \quad \\ R \quad Si \quad R \\ \quad \\ O \quad - \\ \quad \\ M \end{array} $	$ \begin{array}{c} \quad \\ R \quad R \\ \quad \\ -O \quad Si \quad O- \\ \quad \\ R \end{array} $	$ \begin{array}{c} \quad \\ R \quad R \\ \quad \\ -O \quad Si \quad O- \\ \quad \\ O \end{array} $	$ \begin{array}{c} \quad \\ O \quad O \\ \quad \\ -O \quad Si \quad O- \\ \quad \\ O \end{array} $

Tabelle 2

Bausteine der Silicone und Polykieselsäureester

Sie werden demgemäß als Kettenbildner (Symbol D), als Stopper (Symbol M) und als Vernetzer (Symbol T) zum Aufbau der Polymeren verwendet. Als tetrafunktionelle, stark vernetzende Einheit kann auch die Gruppe Q, also die Baueinheit der Kieselsäure selbst, in die Silicone eingebaut werden. Sinngemäßes gilt für den Aufbau der Polykieselsäureester.

Durch Copolymerisation der Siloxan-Einheiten läßt sich die Mannigfaltigkeit der technischen Silicon-Typen planmäßig aufbauen. Man lehnt sich dabei an Vorstellungen und Erfahrungen der organischen Makromolekularchemie an. Von den vielen denkbaren, größtenteils praktisch schon verwirklichten Polymerisationsmöglichkeiten seien nur diejenigen herausgehoben, die für technische Produkte von besonderer Bedeutung geworden sind.

Polymerisation der difunktionellen Gruppen allein ergibt cyclische Polymere (z. B. vom Typ D_3 , Bild 1). Höhergliedrige Ringe dieses Bautyps (ab D_4) sind in manchen technischen Methylpolysilosanölen enthalten.

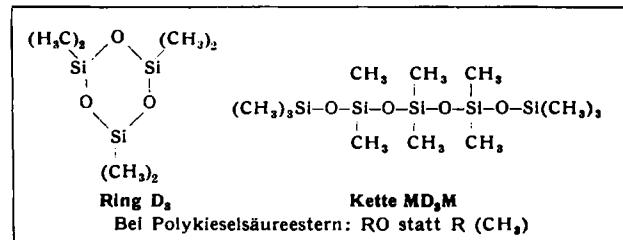


Bild 1. Struktur-Typen von Siliconen I

Copolymerisation von difunktionellen, kettenbildenden und monofunktionellen, stoppenden Siloxan-Einheiten führt zu Linear-Polymeren, die eine große Rolle in den meisten Methylpolysiloxanölen spielen. Bild 1 zeigt als Beispiel eine Kette der Zusammensetzung MD_3M . Mit steigender Zahl der D-Einheiten steigt die Viscosität. Interessanterweise werden in einem weiten Bereich von D_n flüssige Methylpolysiloxane erhalten. Selbst bei einem n -Wert von etwa 2000 (Mol.-Gew. etwa 150000) sind lineare Methylpolysiloxane noch viscose Flüssigkeiten.

Wird die Gliederzahl in den linearen Makromolekülen bis in die Größenordnung von 4000 und darüber erhöht, so kommt man in das Gebiet derjenigen Methylpolysiloxane, die die Grundlage kautschukartiger Silicone bilden und auf kautschukelastische Vulkanisate verarbeitet werden können.

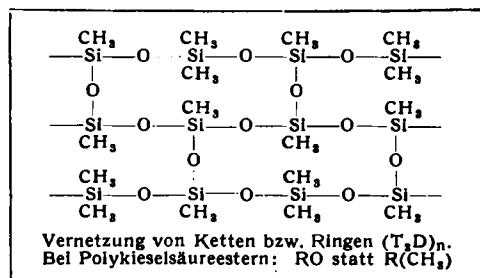


Bild 2: Struktur-Typen von Silicaten II

Wenn schließlich kettenbildende difunktionelle, mit vernetzenden trifunktionellen Siloxan-Einheiten copolymerisiert werden, so entstehen harzartige Methylpolysiloxane. Als Beispiel ist in Bild 2 das Schema eines Harzes wiedergegeben, das auf eine difunktionelle zwei trifunktionelle Siloxan-Einheiten enthält, mithin der Zusammensetzung $(T_2D)_n$ entspricht. Selbstverständlich können in solchen Harzen auch tetra- oder monofunktionelle Einheiten eingebaut werden. Außer Methyl-Gruppen spielen in den Siliconharzen auch Phenyl-Gruppen eine größere Rolle. Durch Einbau von Phenyl-Gruppen, die statistisch in das Gerüst verteilt werden, wird eine Art innere Weichmachung erreicht, wohl zufolge der gegenüber den Methyl-Gruppen größeren Raumbeanspruchung der Phenyl-Gruppen, die damit das Netzwerk des Harzes weiten

Mit der Maßgabe, daß R durch (RO) ersetzt wird, geben die Formeln der Bilder 1 und 2 auch mögliche und realisierte Strukturtypen der Polykieselsäureester wieder. Wie bei den Siliconen sind die Strukturen des Bildes 1 ölbartigen, die Strukturen vom Typ des Bildes 2 harzartigen Phasen zugeordnet. Definierte kautschukelastische Polymere sind bei Polykieselsäureestern noch nicht hergestellt worden.

³⁾ Ausführliche Darstellung der Chemie der Silicone besonders in E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silicone, deutsche Übersetzung durch H. Stamm, Verlag Chemie 1952; s. ferner H. W. Kohlschütter, Fortschr. chem. Forschg. 7, 1-60 [1949]; W. Noll, Silicone in Winnacker-Weltingaertner: Chemische Technologie, Bd. 4, 1954 (im Druck).

Molekularstruktur und Bindungskräfte

Ein genaueres Bild von den besonderen Eigentümlichkeiten der Silicone ergibt eine Betrachtung der Molekularstruktur und der Bindungskräfte. Aus Röntgenstrukturaufnahmen ist bekannt, daß das niedrigste Glied der ringförmigen Methylpolysiloxane, D_3 , die Struktur eines ebenen Ringes besitzt⁴⁾. Methyl-Gruppen und Sauerstoff-Atome sind tetraedrisch um das Silicium angeordnet. Während also der Valenzwinkel $O-Si-O \approx 110^\circ$ ist, hat der Winkel $Si-O-Si$ einen Wert von etwa 130° . Auch neuere Elektronenbeugungsuntersuchungen haben die Verschiedenheit der Valenzwinkel am Silicium und am Sauerstoff bestätigt⁵⁾. Daraus ergibt sich ein Kalottenmodell⁶⁾ für diese Verbindung, das in Bild 3b wiedergegeben ist. In

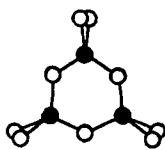


Bild 3a. Zur Ringstruktur in Silicaten: Silicatanion (SiO_3) $^{3-}$

Bezug auf die Winkelverhältnisse und den planaren Bau stimmt die Molekül $[(CH_3)_2SiO]_3$ mit dem aus der Silicat-Chemie bekannten, ringförmigen Anion $(SiO_3)_3^{6-}$ überein, das schematisch Bild 3a zeigt. Die Methylpolysiloxan-Molekül leitet sich also von dem Silicat-Anion dadurch ab, daß die freien Sauerstoff-Atome durch Methyl-Gruppen ersetzt werden.

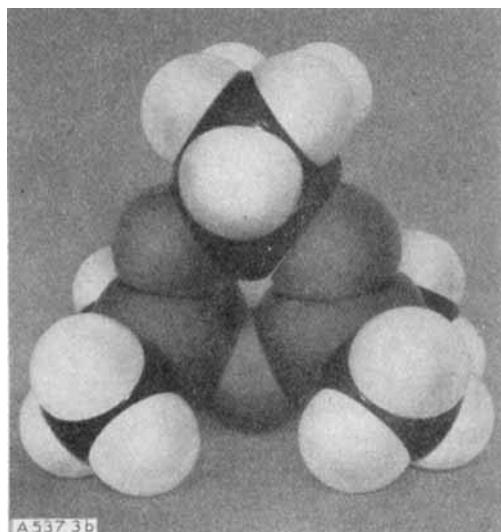


Bild 3b
Ringstruktur in Siliconen: Dimethylpolysiloxan $[(CH_3)_2SiO]_n$

Die Analogie zu dem Silicat-Anion erstreckt sich darüber hinaus auch auf die Atomabstände und Bindungskräfte. Während in dem Methylpolysiloxan D_3 der Abstand Kohlenstoff-Silicium nahezu gleich dem Kernabstand der Atome in rein kovalenter Bindung (Beispiel $Si(CH_3)_4$) ist,

⁴⁾ W. L. Roth u. D. Harker, Acta crystallogr. 1, 34 [1948].

⁵⁾ E. H. Aggarwal u. S. H. Bauer, J. chem. Physics 18, 42 [1950].

⁶⁾ Die Firma Leybold, Köln, hat im Rahmen ihrer Fertigung von Kalottenmodellen nach Stuart-Briegleb auch die Lieferung von Si- und O-Kalotten übernommen, wie sie zur Konstruktion von Polysiloxanen in der hier dargestellten Art erforderlich sind. Bei den Kalotten sind der vom Äther-Sauerstoff abweichende Valenzwinkel am Siloxan-Sauerstoff sowie die Verkürzung des Si-O-Kernabstandes in der Siloxan-Bindung berücksichtigt.

ist der Kernabstand von Silicium und Sauerstoff wesentlich kleiner als die Summe der Paulingschen Bindungsradien⁷⁾:

	Kernabstand in Å gefunden	Summe der Bindungsradien
C-Si	$1,88 \pm 0,03$	$1,94^\circ$
O-Si	$1,64 \pm 0,03$	1,83

Der Kernabstand Silicium-Sauerstoff ist damit sehr ähnlich dem entsprechenden Abstand in dem Silicat-Anion, der beispielsweise in der Struktur der Benitoites zu $1,65 \text{ \AA}$ gefunden wurde⁸⁾. Die Verkürzung des Kernabstandes Silicium-Sauerstoff gegenüber dem aus der Summe der kovalenten Bindungsradien zu erwartenden Wert ist im Sinne von Schomaker und Stevenson¹⁰⁾ ein Ausdruck dafür, daß die Bindung Silicium-Sauerstoff in den Methylpolysiloxanen ebenso wie in den Silicaten nicht rein kovalent ist, sondern einen polaren Einschlag hat. Im Gegensatz dazu steht die Silicium-Kohlenstoff-Bindung einer rein kovalenten Bindung offenbar sehr nahe. Eine Vorstellung von den ungefähren Anteilen an polarer Bindung vermittelt die Paulingsche Berechnung der Differenz Δ zwischen der gefundenen Bindungsenergie D_{AB} und der für eine normale kovalente Bindung erwarteten Energie, welche letztere als arithmetisches Mittel der Bindungsenergien D_{AA} und D_{BB} angesetzt wird⁷⁾:

A-B	D_{AB} (kcal)	Δ (kcal)	Δ in % von D_{AB}
Si-O	89,3	50,6	57
Si-C	57,6	7,0	12

Auch die Betrachtung linearer und vernetzter Formen zeigt interessante Zusammenhänge zwischen den Methylpolysiloxanen und den polymeren Anionen der Silicate. Bekanntlich sind kettenförmige Verknüpfungen von Silicium-Sauerstoff-Tetraedern in dem silicatischen Anion der Zusammensetzung $(SiO_3)_n^{2n-}$ realisiert. Eine solche Verknüpfung zeigt schematisch Bild 4a, in dem der Winkel $O-Si-O$ in einer zur Zeichenebene geneigten, der Winkel $Si-O-Si$ in einer senkrecht daraufstehenden Ebene liegt. Letzterer beträgt in der geometrischen Idealform 141° . Die Silicium-Atome und ein Drittel der Sauerstoff-Atome bilden eine zickzackförmige Siloxan-Kette, auf deren beiden Seiten abwechselnd die beiden „freien“, d. h. nicht in die Siloxan-Kette eingebauten Sauerstoff-Atome stehen. Diese Konfiguration kann in Rücksicht auf die Stellung der freien Sauerstoffatome kurz als „trans-Form“ gekennzeichnet werden, im Gegensatz zu der in Bild 4b gezeigten „cis-Form“, bei der die freien Sauerstoff-Atome alle auf derselben Seite der Siloxan-Kette liegen. In dieser Anordnung beträgt sowohl der Winkel $Si-O-Si$ als auch der

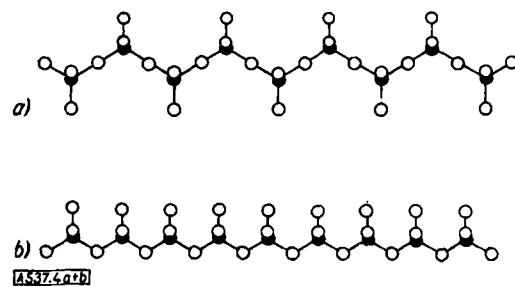


Bild 4
Zur Kettenstruktur von Silicaten
a) trans-Form b) cis-Form

⁷⁾ L. Pauling: The nature of the Chemical Bond, 2. Aufl. 1948 Cornell University Press, Ithaca, New York.

⁸⁾ Gefunden in $Si(CH_3)_4$ $1,93 \pm 0,03 \text{ \AA}$. L. O. Brockway u. H. O. Jenkins, J. Amer. chem. Soc. 60, 1836 [1938].

⁹⁾ W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 74, 139 [1930].

¹⁰⁾ V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 [1941].

Winkel $O-Si-O \approx 110^\circ$. Die cis-Form ist als reine SiO_4 -Tetraederverknüpfung bei den Silicaten nicht bekannt. Die dazu erforderliche starke Stauchung des Valenzwinkels am Sauerstoff wird erst möglich, wenn SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder miteinander alternieren, wie es in der Struktur des Sillimanites der Fall ist¹¹⁾.

Auch bei den linearen Methylpolysiloxanen scheint der Valenzwinkel am Sauerstoff stark gespreizt zu sein und um 130° , vielleicht auch höher zu liegen^{12, 13)}. Damit wird es sehr unwahrscheinlich, daß – entgegen vielfach in der Literatur zu findenden Darstellungen – eine der cis-Form entsprechende Anordnung einer Methylpolysiloxan-Kette überhaupt möglich ist. Hingegen ist, wie das *Stuart-Kalotten-Modell* Bild 5a zeigt, eine trans-Form einer Methylpolysiloxan-Kette realisierbar, die der Struktur des polymeren Anions $(SiO_3)_n^{2n-}$ nahesteht. In dieser Anordnung hat die Methylpolysiloxan-Kette bis zu einem gewissen Grade polymeren Charakter: Ihre Methyl-Gruppen umhüllen die Silicium-Sauerstoff-Kette einseitig, während

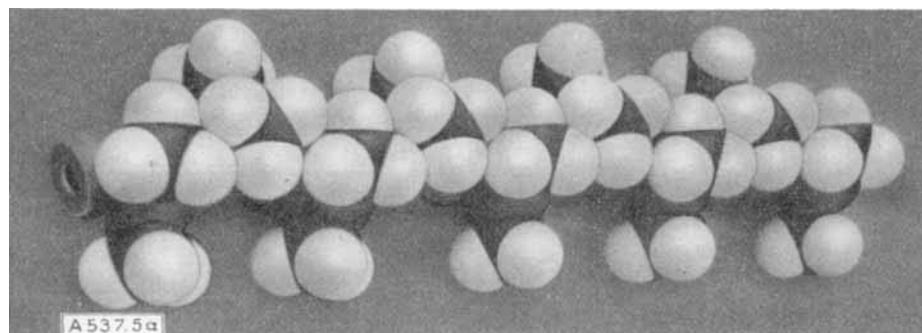


Bild 5a. *Stuart-Kalotten-Modell* einer Methylpolysiloxan-Kette in „trans“-Form. Aufsicht auf die Methyl-Gruppen

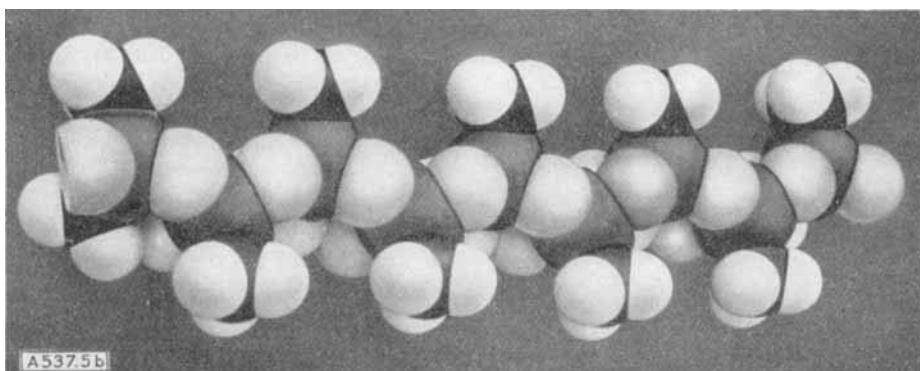


Bild 5b. Dasselbe, Aufsicht auf die zickzackförmige Polysiloxan-Kette

auf der anderen Seite die Siloxan-Kette mit der halbpolaren Silicium-Sauerstoff-Bindung freiliegt (Bild 5b).

Selbstverständlich entspricht die so gekennzeichnete Anordnung nur einer möglichen Form der Methylpolysiloxan-Kette. Die gesamte Formenmannigfaltigkeit der Verknüpfungen ergibt sich erst, wenn die Drehbarkeit um die $Si-O-Si$ -Bindung berücksichtigt wird¹⁴⁾. Das Silicium-Atom ist so groß und der Valenzwinkel $Si-O-Si$ so gespreizt, daß die $[(CH_3)_2Si]$ -Gruppe zumindest in weitem Winkelbereich beweglich ist. Berücksichtigt man weiterhin, daß die normalen Valenzwinkel gewöhnlich schon um

¹¹⁾ Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in dem stärker polaren Charakter der $Al-O$ -Bindung und der geringeren Starrheit des Valenzwinkels gegenüber dem $Si-O-Si$ -Winkel zu sehen.

¹²⁾ K. Yamazaki, C. S. J. chem. Phys. 18, 1414 [1950].

¹³⁾ P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinstler u. W. B. Schultz, J. Amer. chem. Soc. 74, 3364 [1952]. H. Freiser, M. V. Eagle u. J. Speier, ebenda 75, 2824 [1953]. Der früher aus Dipolmessungen von Sauer u. Mead, ebenda 68, 1794 [1946], abgeleitete Valenzwinkel von $160 \pm 15^\circ$ wird heute als zu hoch angesehen.

¹⁴⁾ W. L. Roth, ebenda 69, 474 [1947].

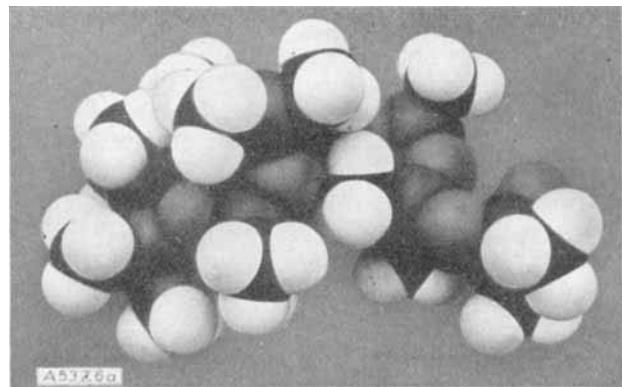


Bild 6a. *Stuart-Kalotten-Modell* einer unregelmäßig verknäelten Methylpolysiloxan-Kette

etwa $\pm 5^\circ$ verbogen werden können¹⁵⁾ und die Winkelstabilisierung bei der $Si-O$ -Bindung überdies durch den polaren Einschlag der Bindung geschwächt wird, so dürfte auch Rotation um 360° möglich sein. Aus dieser Drehbarkeit und der zickzackförmigen Gestalt der Methylpolysiloxan-Kette ergibt sich, daß eine solche Kette manigfältigste Formen annehmen, speziell aus der gestreckten trans-Form in kürzere, verknäelte Formen übergeführt werden kann. Ein Beispiel einer unregelmäßig verknäelten Form ist in Bild 6a wiedergegeben. Ein spezieller Fall einer regelmäßigen verkürzten Form ist die in Bild 6b gezeigte Spirale. In einer solchen Spirale liegen die Silicium- und Sauerstoff-Atome nach innen, d. h. der Achse der Spirale zugewandt, während die Methyl-Gruppen nach außen weisen.

Die Spiralförm der Methylpolysiloxan-Kette scheint sich infolge der Tendenz zur „inneren“ Kompensation der Silicium-Sauerstoff-Dipole auszubilden und in technischen

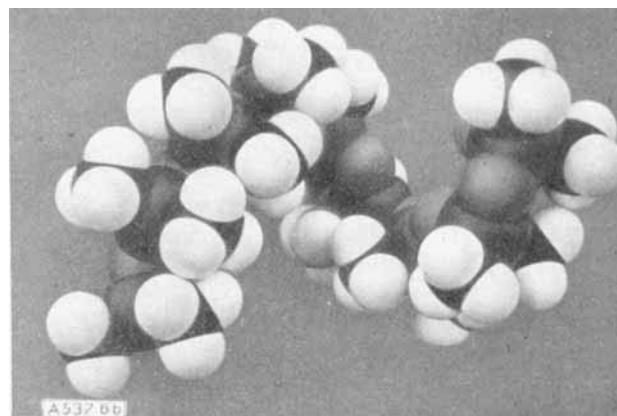


Bild 6b. *Stuart-Kalotten-Modell* einer spiralförmig verkürzten Methylpolysiloxan-Kette

¹⁵⁾ H. A. Stuart: *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. 1, Springer-Verlag 1952.

Produkten größere Bedeutung zu haben¹⁶). Sie ist wahrscheinlich die den Makromolekülen eigene Form in Siliconölen und im Siliconkautschuk. Beim Lösen der Siliconöle in organischen Lösungsmitteln rollt sich die Spirale offenbar auf. Der trans-Form nahestehende Anordnungen dürfen im gestreckten, tiefgekühlten Silicon-Kautschuk erreicht werden, in dem der Valenzwinkel Si—O—Si zu $130^\circ \pm 10^\circ$ gefunden wurde (nach L. K. Frevel¹⁷)). Es ist ferner zu vermuten, daß polare Anordnungen ähnlich denen der trans-Form sich auch beim Ausbreiten und Erhitzen von Dimethylpolysiloxan-Filmen auf Unterlagen, insbes. einer Glasoberfläche, ausbilden. Dabei legen sich die Silicium-Sauerstoff-Atome dem Silicat auf, während die CH_3 -Gruppen eine geschlossene freie Oberfläche bilden und damit das Glas wasserabweisend machen.

Gleiche Bewegungsmöglichkeiten, wie sie die Methylpolysiloxan-Kette hat, sind rein sterisch gesehen auch einer $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ -Kette eigen. In den Gittern der Silicate, in denen diese Kette als Anion vorkommt, entfällt selbstverständlich jede Bewegungsmöglichkeit durch die Einwirkung der Kraftfelder der mit dem Anion vereinigten Kationen, die die Kette in starrer, höchstsymmetrischer Lage festhalten. Als spiralförmig verkürzte Form kann die Verknüpfung der Silicium-Sauerstoff-Tetraeder in der Struktur des α - und β -Quarzes aufgefaßt werden. Bewegungsmöglichkeiten der $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ -Kette werden jedoch wiederum zur Geltung kommen, wenn man der Kette den Charakter des Anions nimmt, d. h. die freien Valenzen der Sauerstoff-Atome blockiert. Eine solche Blockierung durch Anfügen von Alkyl- oder Aryl-Gruppen führt zu den Makromolekülen linearpolymerer Polykieselsäureester.

Über diese grobe Betrachtung hinaus hat die Erfahrung gezeigt, daß die Überführung einer $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ -Kette in eine Methylpolysiloxan-Kette $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ durch Substitution der freien Sauerstoff-Atome durch CH_3 -Gruppen eine ganz ungewöhnlich starke Schwächung der einer solchen Kette eigenen Van der Waalsschen Kräfte zur Folge hat. Die relativ hohe Kompressibilität¹⁷), die geringe Aktivierungsenergie des viscosen Fließens, die geringe Oberflächenspannung, das Siedeverhalten und andere physikalische Daten lassen darauf schließen, daß die zwischenmolekularen Kräfte zwischen Molekülen vom Typ des Dimethylpolysiloxans sehr gering sind. Die theoretische Deutung dieser Erscheinung wurde in verschiedener Richtung gesucht: teils in dem durch die Schwungsmöglichkeit der $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]$ -Gruppen begründeten größeren Raumbedarf¹⁸), teils in dem gleichzeitigen Angreifen einer mehr polaren und einer fast rein kovalenten Bindung am Silicium und den daraus resultierenden Induktionseffekten^{18, 19}). Die Deutung ist jedoch bisher nur qualitativer Art. Die Tatsache selbst ist von größter Wichtigkeit für das Verständnis vieler technologisch wichtiger Eigenschaften der Silicone.

Je kleiner der Anteil an R-Gruppen in einem Silicon wird, um so mehr nähert man sich dem Endglied der Reihe, der Kieselsäure selbst. Ein Siliconharz kann als ein durch Substitution von Sauerstoff durch Kohlenwasserstoff-Reste weichgemachtes SiO_2 -Glas aufgefaßt werden. Bild 7 macht eine derartige, für das Verständnis der Eigenschaften von Siliconharzen recht wichtige Auffassung deutlich. Die rechte Seite des Bildes zeigt ein SiO_2 -Glas gemäß der Zachariasenschen Netzwerktheorie in schematischer,

¹⁶) H. W. Fox, P. W. Taylor u. W. A. Zisman, Ind. Engng. Chem. 39, 1401 [1947].

¹⁷) Mit K_{ad} von etwa $100 \text{ cm}^2 \text{ dyn}^{-1}$ in der Größenordnung von Paraffinkohlenwasserstoffen.

¹⁸) N. Wright u. M. J. Hunter, J. Amer. chem. Soc. 69, 803 [1947].

¹⁹) E. L. Warrick, M. J. Hunter u. A. J. Barry, Ind. Engng. Chem. 44, 2196 [1952].

ebener Darstellung; die linke Seite des Bildes gibt die Struktur eines Methylpolysiloxan-Harzes wieder, das aus dem SiO_2 -Glas durch teilweise Substitution von Sauerstoff-Atomen durch CH_3 -Gruppen abgeleitet ist. Durch

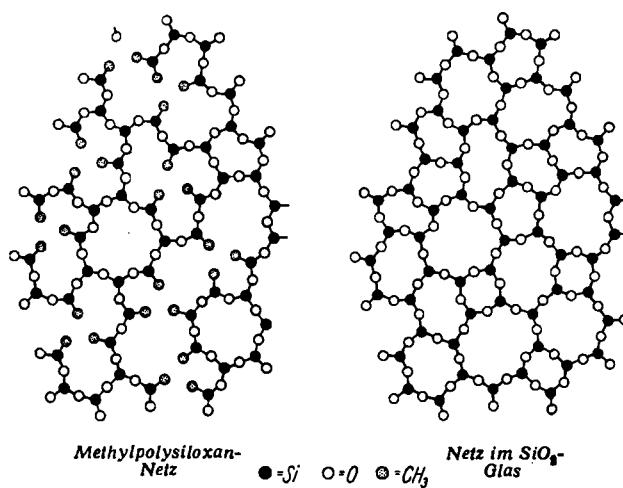


Bild 7
Zur Netzstruktur von Silicaten und Methylpolysiloxanen

diese Substitution entfallen Silicium-Atome, das Netzwerk wird dem Glas gegenüber gelockert, damit weicher und harzartiger gemacht.

Eine andere Möglichkeit der Überführung des SiO_2 -Glasses in die harzartige Substanz besteht darin, daß nach Entfernung von Silicium-Atomen die Bindungsstellen an den freiliegenden Sauerstoff-Atomen durch Alkyl- oder Aryl-Gruppen blockiert werden. Dieser Schritt führt vom SiO_2 -Glas zu den harzartigen Polykieselsäureestern. Diese lassen sich also durch eine derartige Überlegung strukturell ähnlich auf das SiO_2 -Glas zurückführen wie etwa Alkalisilicatgläser gemäß der Trennstellentheorie nach Endell, Hofmann und Dietzel²⁰).

Synthese

Wurden die Silicone im vorstehenden als Polymere behandelt, so darf doch nicht übersehen werden, daß sie, was ihre technische Darstellungsweise betrifft, als Polykondensationsprodukte anzusprechen sind.

Fast ausnahmslos bedienen sich die heutigen technischen Verfahren zur Herstellung von Siliconen der Organochlorsilane als Ausgangs- bzw. — auf den Gesamtprozeß bezogen — als Zwischenprodukte²¹). Für die Herstellung der Methylpolysiloxane werden drei Methylchlorsilane benötigt (Tab. 3), die im Prinzip durch Hydrolyse und Kondensation in die entsprechenden Siloxane

Chlorsilan	Hydr.	Silanol	Kond.	Siloxan
R_3SiCl	Hydr.	R_3SiOH	→	$\text{R}_3\text{SiO}_{1/2} (\text{M})$
R_2SiCl_2	→	$\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	→	$\text{R}_2\text{SiO}_{1/2} (\text{D})$
R_2SiCl_3	→	$\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_3$	→	$\text{R}_2\text{SiO}_{3/2} (\text{T})$
$(\text{RO})_3\text{SiCl}$	Hydr.	$(\text{RO})_3\text{SiOH}$	→	$(\text{RO})_3\text{SiO}_{1/2}$
$(\text{RO})_2\text{SiCl}_2$	→	$(\text{RO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$	→	$(\text{RO})_2\text{SiO}_{1/2}$
$(\text{RO})_2\text{SiCl}_3$	→	$(\text{RO})_2\text{Si}(\text{OH})_3$	→	$(\text{RO})_2\text{SiO}_{3/2}$

Tabelle 3

Entstehung der Polysiloxane durch Hydrolyse und Polykondensation

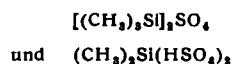
²⁰) Vgl. K. Endell u. H. Hellbrügge, Beih. Angew. Chemie Nr. 38 [1940].

²¹) Eine ausführliche Behandlung der Synthese und Zusammenstellung von Literatur findet man bei E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silicone, deutsche Übersetzung von H. Stamm, Verlag Chemie, 1952. S. ferner: A. Hunyar: Chemie der Silicone, Verlag Technik, Berlin 1952.

Einheiten übergeführt werden. Dieser Vorgang verläuft über Silanole als meist nur intermediäre Stufe, die als solche nicht gefaßt wird. Silanole neigen zur spontanen Kondensation, und zwar um so mehr, je mehr Hydroxyl-Gruppen am Silicium gebunden sind²³⁾. Trotzdem ist es nicht leicht und bedarf erhöhter Temperaturen, die letzten, in einem Polysiloxan enthaltenen Hydroxyl-Gruppen zur Kondensation zu veranlassen; daraus erklärt sich u. a. die Notwendigkeit, Siliconharze bei erhöhten Temperaturen zu härten.

Jedes einzelne Methylchlorsilan für sich ergibt bei Hydrolyse und Kondensation eine der drei Siloxan-Einheiten. Zu welchem polymeren Komplex sich die difunktionellen oder trifunktionellen Siloxan-Einheiten dabei entwickeln, hängt erheblich von der besonderen Ausführung der Hydrolyse und Kondensation ab. Die Hydrolyse wird durch Arbeiten in zweiphasigen Systemen, Verwendung von Lösungsmitteln mit partieller oder völliger Mischbarkeit mit Wasser, intermediäre Veresterung der Chlorsilane, den p_H -Wert des wässrigen Mediums und andere Faktoren beeinflußt. So entstehen bei der Hydrolyse von Dimethyl-dichlorsilan besonders große Anteile an niederen, cyclisch-polymeren Siloxanen, wenn in Gegenwart von Dioxan, Aceton oder Diäthyläther gearbeitet wird. Bei Hydrolyse in alkalischem Medium bilden sich überwiegend hochmolekulare Polysiloxane. Dimethyldiäthoxysilan, mit alkoholischer Salzsäure versetzt, liefert vorwiegend cyclische, pentamere Polysiloxane. Zeigt sich schon bei einem einzelnen Chlorsilan die starke Abhängigkeit von den Hydrolyse-Bedingungen, so spielen diese eine besonders große Rolle, wenn zwei oder mehr verschiedene Chlorsilane hydrolysiert werden sollen mit dem Ziel einer möglichst gleichmäßig statistischen Verteilung etwa von di- und trifunktionellen Siloxan-Einheiten oder von Methyl- und Phenyl-Gruppen im Hydrolysat. Dies und die besondere Ausführung der Kondensation, die durch Kondensationsbeschleuniger verschiedenster Art, wie Phosphorpentoxid, Schwefelsäure, Borsäureester, Metallsalze organischer Säuren usf., unterstützt und beeinflußt werden kann, sind von erheblichem Einfluß auf Molekularstatistik und Molekulargrößenverteilung im fertigen Endprodukt.

Von großem Wert für die technische Erzeugung der Silicone sind aber über diese Verfahrensschritte hinaus solche Maßnahmen geworden, die es gestatten, Systeme von verschiedenen Polysiloxanen, die aus der Hydrolyse von Chlorsilanen hervorgegangen sind, auf einheitliche Molekulargrößen zu bringen, zu „äquilibrieren“. In dieser Hinsicht hat besonders die Behandlung der Hydrolysenprodukte mit Schwefelsäure größte technische Bedeutung gewonnen²³⁾. Die Wirkung der Schwefelsäure liegt darin, daß sie Siloxan-Ringe und -Ketten unter Bildung von Silanol-schwefelsäureestern, z. B.



aufspaltet, die weiter durch das gleichzeitig entstehende Wasser wieder hydrolysiert werden, wobei Silanole entstehen, die ihrerseits wieder spontan zu Polysiloxanen kondensieren. So wirkt die Schwefelsäure dauernd in dem Sinne, daß Siloxanbindungen geöffnet und wieder geschlossen werden, bis sich ein mittleres Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat, das durch eine geringe Breite der

²³⁾ Unter den Methylsilanolen war bisher nur das Trimethylsilanol $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ bekannt. Neuerdings gelang es auch, das Dimethylsilanol herzustellen. S. W. Kantor, J. Amer. chem. Soc. 75, 2712 [1953]. J. F. Hyde, ebenda 75, 2166 [1953].

²⁴⁾ W. J. Patnode u. D. F. Wilcock, J. Amer. chem. Soc. 68, 362 [1946].

Molekulargrößenverteilung gekennzeichnet ist. Die meisten technischen Siliconöl-Typen werden heute derart hergestellt.

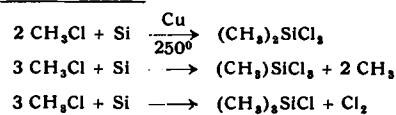
Auch bei der Synthese von Polykieselsäureestern geht man im Prinzip über eine Hydrolyse und Kondensation, die in diesem Falle mit Alkoxychlorsilanen beginnt und über Alkoxy-silanole als Zwischenstufe läuft. Um diese Vorgänge so definiert ablaufen zu lassen, wie es Tabelle 3 zeigt, um also etwa von einem Dialkoxydichlorsilan zu einem cyclischen polymeren Polykieselsäureester zu kommen, ist es notwendig, die bei der Reaktion gebildete Salzsäure sofort abzufangen. Sie würde sonst zu einer partiellen Verseifung der Alkoxy-Gruppe und damit zu Vernetzungsreaktionen führen. Möglich ist dies z. B. durch organische Amine^{24), 25)}.

Alkoxychlorsilane sind durch partielle Veresterung von Siliciumtetrachlorid verhältnismäßig leicht zugänglich. Dabei entsteht stets ein Gemisch der verschiedenen Chlorsilane der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{RO})_n\text{SiCl}_{4-n}$, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden muß, wenn die einzelnen definierten Alkoxychlorsilane für die weitere Hydrolyse benötigt werden. Für viele technische Anwendungsgebiete von Polykieselsäureestern genügt es aber, auf eine scharfe Isolierung der Alkoxychlorsilane zu verzichten und die partielle Veresterung des Siliciumtetrachlorids sowie die hydrolytische Spaltung der Chlorsilane in einem Arbeitsgang ablaufen zu lassen.

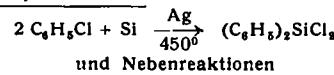
Die Herstellung der Alkylchlorsilane ist schwieriger. Zwar sind in jüngerer Zeit eine größere Anzahl von Verfahren zur Synthese von Alkylchlorsilanen bekannt geworden²¹⁾, doch wird immer deutlicher, daß nur das sog. „Rochow-Verfahren“ von technischer Bedeutung zu sein scheint.

Das Rochow-Verfahren ist speziell für die technische Erschließung des Gebietes der Methylchlorsilane und damit der Methylsilicone wertvoll geworden. Es besteht darin, daß Silicium-Metall mit Methylchlorid bei 250–300 °C mit metallischen Katalysatoren umgesetzt wird²⁶⁾. Im Idealfalle (s. Tab. 4) führt diese Umsetzung zur Bildung von Dimethyldichlorsilan; durch Nebenreaktionen, die mit einer Zersetzung des Chlormethyls verbunden sind, entstehen auch

Methylchlorsilane:



Phenylchlorsilane:



Athylchlorsilane:

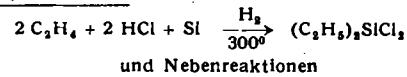


Tabelle 4
Reaktionen zur Herstellung einiger Alkyl-(Aryl)-Chlorsilane

Monomethyltri- und Trimethylmono-chlorsilan. Da Dimethyldichlorsilan als Ausgangsmaterial für die kettenbildenden Siloxan-Einheiten das in größter Menge benötigte Produkt ist, ist man mit Erfolg bemüht gewesen, die

²⁴⁾ R. K. Iler, Ind. Engng. Chem. 39, 1384 [1947].

²⁵⁾ D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 68, 358 [1946]. R. Signer u. H. Grosse, Liebigs Ann. Chem. 488, 56 [1931], hatten in Gegenwart von Silbercarbonat gearbeitet.

²⁶⁾ E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 67, 963 [1945]. U.S.P. 2380995. In der Folgezeit sind von amerikanischer wie auch von deutscher Seite eine ganze Anzahl spezielle Ausführungsformen ausgearbeitet und unter Schutz gestellt worden.

Ausbeute gerade an diesem Silan zu steigern. Monomethyltri- und Trimethylmono-chlorsilan werden ebenfalls zur Herstellung von Ölen und Harzen verwendet.

Schwierig und anspruchsvoll ist bei allen Verfahren, die zu Methylchlorsilanen führen, die destillative Trennung der verschiedenen Methylchlorsilane, die immer im Gemisch miteinander erhalten werden. Die Hauptprodukte der Reaktion, Dimethyldichlorsilan und Methyltrichlorsilan, unterscheiden sich nur um 4 °C in ihren Siedetemperaturen. Für viele Silicone wird aber gerade Dimethyldichlorsilan in sehr hoher Reinheit zur Erzeugung der kettenbildenden Siloxan-Einheiten benötigt. Die Reinheit ist ganz besonders wichtig, wenn sehr lange Methylpolysiloxan-Ketten aufgebaut werden sollen, wie bei der Synthese von Silicon-Kautschuk.

Auch zur Synthese von Phenylchlorsilanen ist das *Rochow*-Verfahren geeignet (Tab. 4)²⁷). Äthylchlorsilane können u. a. durch Umsetzung von Äthylen und Chlorwasserstoff mit Silicium bei etwa 300 °C und hohen Wasserstoff-Drucken erhalten werden²⁸).

Allgemein technologisch wichtige Eigenschaften

Für die technische Verwendung der Silicone sind folgende Eigenschaften besonders wichtig und bestimmt geworden:

- 1.) Wärmebeständigkeit
- 2.) Geringe Abhängigkeit vieler physikalischer Konstanten von der Temperatur
- 3.) Unverträglichkeit mit den meisten organischen Hochpolymeren
- 4.) Hydrophobes Verhalten
- 5.) Physiologische Unbedenklichkeit.

Die Wärmebeständigkeit ist im wesentlichen Ausdruck des stark anorganischen, speziell silicatischen Charakters der Siloxan-Makromoleküle. Sie wird in manchen Silicon-Typen, wie in besonderen Siliconkautschuk-Vulkanisaten, von einer auffallenden Kältebeständigkeit begleitet.

Die geringe Abhängigkeit vieler physikalischer Konstanten von der Temperatur kann auf Grund der geringen zwischenmolekularen Kräfte verstanden werden. Man hat oft versucht, speziell für die geringe Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Siliconölen die Spiralstruktur der Methylpolysiloxan-Kette verantwortlich zu machen. Eine Längung der Spirale durch Temperaturerhöhung sollte die Vergrößerung der mittleren Molekularabstände kompensieren. Dagegen spricht, daß die geringe Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur auch cyclisch gebauten Polybutyl-kieselsäureestern eigen ist, ja daß sogar manche Orthokieselsäureester, also Moleküle ohne Spiralstruktur, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Auch die Unverträglichkeit der Silicone mit den meisten organischen Hochpolymeren kann aus der Schwäche der *Van der Waalsschen* Bindungskräfte erklärt werden. Ebenso dürfte das hydrophobe Verhalten auf diese Eigenschaft oder, anders ausgedrückt, den Paraffin-artigen Charakter der Siloxan-Oberfläche zurückzuführen sein. Dieser ist sowohl in der Spiralform der Methylpolysiloxan-Kette als auch in der trans-Form mit ihrer einseitig gedrängten Gruppierung der Methyl-Gruppen besonders ausgeprägt (vgl. Bild 5a).

Die physiologische Unbedenklichkeit der Silicone schließlich hat besonders auf dermatologischem Gebiet zu praktischen Anwendungen geführt. Sie scheint im Prinzip ebenfalls zusammenzuhängen mit dem gesättigten

²⁷⁾ E. G. *Rochow* u. W. F. *Gilliam*, J. Amer. chem. Soc. 67, 1772 [1945].

²⁸⁾ D.R.P. 859164 (Farbenfabriken Bayer).

Charakter der Methylpolysiloxan-Molekeln und den schwachen, einer Methylpolysiloxan-Verknüpfung eigenen *Van der Waalsschen* Restkräften. Der Haut gegenüber werden keine Affinitäten mehr betätigt.

Diese Eigenschaften sind charakteristisch für Siliconöle, harzartige und kautschukelastische Silicone. Sie bilden die Brücke zum Verständnis vieler technologischer Verwendungsgebiete, wenngleich auch einige von ihnen noch nicht durchsichtig aus den Eigentümlichkeiten der Silicone begründbar sind.

Produktengruppe Öle

Schmierereigenschaften

Die technischen Siliconöle sind im wesentlichen aus linearen Methylpolysiloxanen aufgebaut. Einige besondere Typen von Siliconölen bestehen aus polymeren Methyl-phenylpolysiloxanen. Alle Siliconöle sind wasserklare, farblose, neutrale Flüssigkeiten mit breiter Viscositätskala. Technisch besonders häufig benutzte Siliconöl-Typen haben Viscositäten vorzugsweise im Bereich von etwa 100 bis 500 cst bei 20 °C.

Der Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht bzw. Zahl der Siloxan-Einheiten (im Mittel) je Makromoleköl ist für einige technische Siliconöltypen, die auf der Basis von linearen Methylpolysiloxanen aufgebaut sind, wie folgt:

Viscosität cst/20 °C	Molgew.	Siloxan-Einheiten/Makromoleköl (Mittelwert)
60	3600	50
140	8000	110
440	17000	230
680	21000	280
1440	30000	400

Methylpolysiloxane besitzen eine Dauerwärmebeständigkeit beim Gebrauch an der Luft von etwa 150 °C. Im Vakuum oder Inertgas oder über kürzere Zeiten können sie bis zu 300 °C beansprucht werden. Die Dauerwärmebeständigkeit von Methyl-phenylpolysiloxanen ist besser als die von Methylpolysiloxanen²⁹).

Eine der auffallendsten Eigenschaften der technischen Siliconöle ist die geringe Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur. Sie ist im *Ubbelohdeschen* Diagramm in Bild 8 wiedergegeben³⁰).

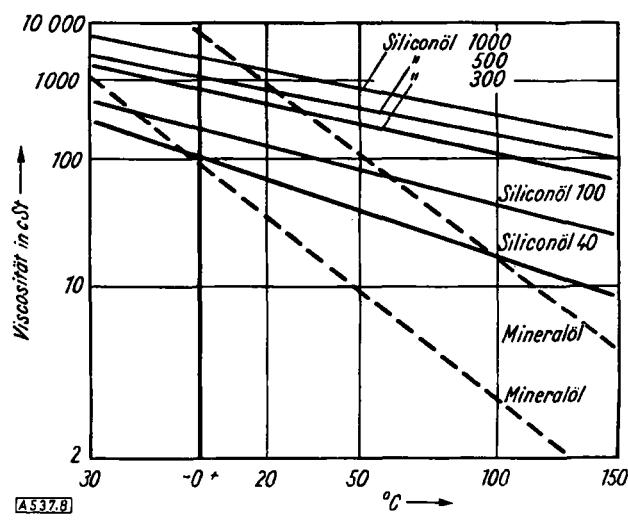


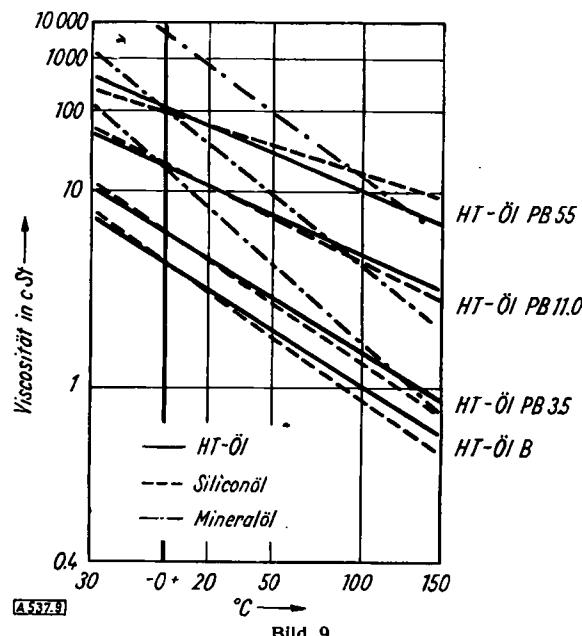
Bild 8
Viscositäts-Temperatur-Beziehung bei technischen Siliconölen und zwei Mineralöltypen (zum Vergleich)

²⁹⁾ Vgl. hierzu auch D. C. Atkins, C. M. Murphy u. C. E. Saunders, Ind. Engng. Chem. 39, 1395 [1947]. C. M. Murphy, C. E. Saunders u. D. C. Smith, ebenda 42, 2462 [1950].

³⁰⁾ Abszisse $\log T$, Ordinate $\log \log (v + 0,8)$ (v = kinematische Zähigkeit in cst. L. *Ubbelohde*: Zur Viscosimetrie, Hirzel, Leipzig 1940).

daß Methylpolysiloxane Stockpunkte im Bereich von etwa -50 bis -60 °C haben, wärmebeständig sind, nicht zur Verschlammung und Versäuerung neigen, so erscheinen sie prädestiniert als Hydrauliköle, besonders geeignet dort, wo scharfe Anforderungen bezüglich der Konstanz gestellt werden, mit der das hydraulische System bei Temperaturschwankungen arbeiten soll. Allerdings ist ihrem Einsatz dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Schmierereigenschaften, wenigstens bei höheren Belastungen und gleitender Reibung, schlecht sind. Dies muß deswegen betont werden, weil sich immer wieder die Behauptung findet, Siliconöle seien gute Schmieröle und Schlagzeilen wie „Schmieröle aus Sand“ oft zu falschen Bewertungen geführt haben.

In dieser Hinsicht werden die Siliconöle durch Produkte aus der Gruppe der Polykieselsäureesteröle ergänzt. Orthokieselsäure - butylester und Polykieselsäure - butyl-



Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei HT-Ölen, Siliconölen und zwei Mineralölen (zum Vergleich) nach Messungen von M. Zimmermann

ester (im Handel als „HT-Öle B“ und „PB“) besitzen eine ähnlich geringe Temperaturabhängigkeit der Viscosität wie Siliconöle, namentlich in Bereichen geringerer Zähigkeit (Bild 9). Sie übertreffen Siliconöle in ihren Stockpunkten, die bei etwa -100 °C liegen, ganz besonders aber in Bezug auf ihre Schmierereigenschaften.

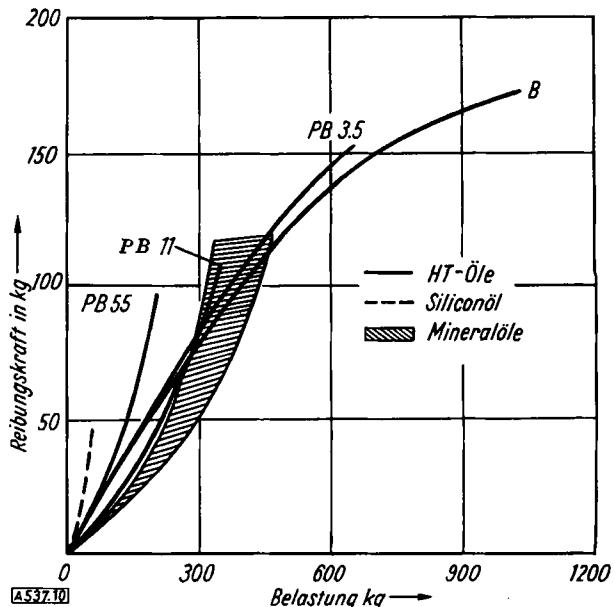


Bild 10
Schmierereigenschaften von HT-Ölen, Siliconöl und Mineralölen (zum Vergleich) nach Messungen von M. Zimmermann

Bild 10 zeigt Messungen, die auf der Almen-Wieland-Maschine an HT-Ölen, Siliconölen und Mineralölen gemacht wurden. Die Maschine arbeitet mit gleitender Reibung nach dem Prinzip des Pronyschen Zaums. Lagerschale und Welle bestanden aus zwei verschiedenen Stählen. Man erkennt, daß die dünnsten Öle der Kieselsäure- bzw. Polykieselsäureester-Gruppe (B und PB 3,5; die der Bezeichnung PB beigefügten Zahlen bedeuten die Viscosität bei 20 °C in cst) in ihrer Schmierwirkung den Mineralölen weit überlegen sind. Mittlere Typen (PB 11) fallen

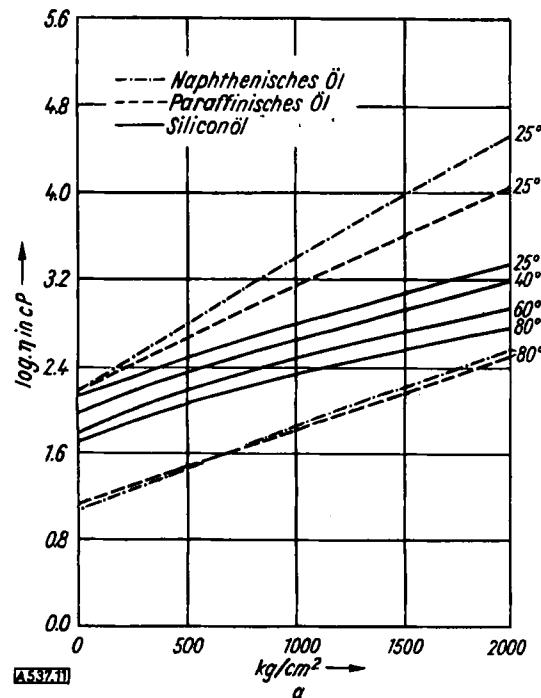
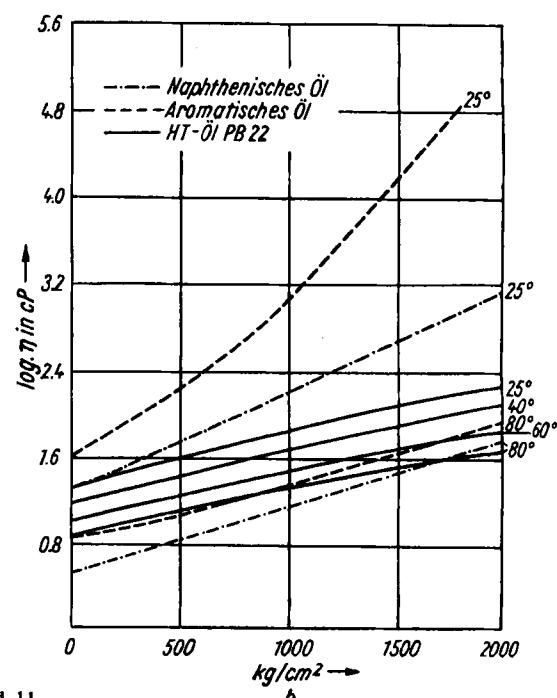


Bild 11



Abhängigkeit der Viscosität vom Druck bei einem HT-Öl, einem Siliconöl und Mineralölen (zum Vergleich) nach Messungen von E. Kuss

etwa in den Bereich der Mineralöle, während das viscoseste Glied der Reihe (PB 55) unterhalb des Bereiches der Mineralöle liegt. Aber auch dieses Produkt übertrifft in seinen Schmierereigenschaften die Siliconöle noch deutlich.

Nicht minder interessant für die Beurteilung der technischen Leistungsfähigkeit der HT-Öle ist die im Vergleich zu Mineralölen geringe Abhängigkeit der Viscosität vom Druck (Bild 11). Während bei 25 °C und 2000 atm Druck die Viscosität eines Mineralöles um das rund 50- bis 5000fache (je nach Art des Öles) erhöht wird, wird sie bei einem HT-Öl der Viscosität 22 cst bei 20 °C nur um einen Faktor 9 gesteigert. Auch Siliconöle übertreffen in diesem Verhalten die Mineralöle; der entsprechende Faktor liegt bei einem Siliconöl der Viscosität 140 cst/20 °C bei 16.³¹⁾

Die genannten Polykieselsäureesteröle vereinigen also in sich sehr wertvolle Eigenschaften, die zum Teil für sich allein, zum mindesten aber in dieser Kombination einzigartig sind. Bei ihrer Verwendung ist nur zu berücksichtigen, daß sie im Dauerbetrieb zufolge einer gewissen Verseifungsempfindlichkeit der RO-Si-Bindung gegen Feuchtigkeitseintritt geschützt sein müssen. In vielen hydraulischen Systemen ist diese Voraussetzung erfüllt. So haben sich Polykieselsäureesteröle u. a. technisch als Dämpfungsöle in Stoßdämpfern ausgezeichnet bewährt, wobei ihnen zusätzlich ihre geringe Neigung zum Schäumen zugute kommt.

Im einzelnen ist die Verseifungsempfindlichkeit der RO-Si-Bindung in hohem Maße von der Natur der RO-Gruppe und dem Polykondensationsgrad abhängig, z. B. wird sie in der Reihe der aliphatischen Kieselsäureester sehr schnell um so geringer, je mehr man die Zahl der C-Atome in der Gruppe erhöht. Außerdem ist die Struktur der RO-Gruppe von erheblichem Einfluß. Zum anderen bestehen aber auch deutliche Unterschiede in den für die Bewertung der Schmier- und Hydrauliköle wichtigen physikalischen Konstanten. Eine günstige, nie ganz kompromißlose Kombination aller wesentlichen Eigenschaften ist in den oben genannten Öltypen erreicht.

Weitere, und zwar aromatische Kieselsäureester-Typen zeichnen sich aus durch ihre Wärmebeständigkeit bei zugleich relativ tiefem Erstarrungspunkt und hoher Siedetemperatur. Technische Produkte auf dieser Basis sind geeignet als Wärmeübertragungsmedien, die drucklos bis zu etwa 300–350 °C verwendet werden können, andererseits sich erst bei –30 bis –40 °C verfestigen.

Weiterhin gibt es eine große Anzahl von technischen Anwendungsgebieten, die den Siliconölen allein vorbehalten sind und auf denen sie in ihrer Wirkung zum Teil unerreicht dastehen.

Formentrennmittel

Hier ist zunächst das Gebiet der Formentrennmittel zu nennen. Siliconöle sind infolge ihrer Unverträglichkeit mit den meisten organischen Hochpolymeren, namentlich aber zufolge ihrer Wärmebeständigkeit, sehr leistungsfähige Formentrennmittel in der Kautschuk- und Kunststoff-Industrie.

Die Wirkung eines Formentrennmittels wird bestimmt einmal durch die Erleichterung der Trennarbeit, d. h. die Verminderung der Kraft, die zur Ablösung eines Artikels aus der Form erforderlich ist, zum anderen durch die Dauer der Reinhaltung der Formoberfläche. Unter den bisher üblichen Formentrennmitteln befinden sich zwar viele Produkte, die ausgezeichnete Trenneffekte geben, die Trennarbeit also sehr herabsetzen. Da sie aber auf rein organischer Basis aufgebaut sind, werden sie im Dauerbetrieb in allen den Fällen, in denen bei höheren

³¹⁾ Nach Untersuchungen von E. Kuss aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover. Vgl. auch E. Kuss, Erdöl u. Kohle 6, 266 (1953).

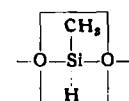
Temperaturen (z. B. Kautschukvulkanisation) gearbeitet wird, partiell zersetzt. Die Verkrackungsprodukte scheiden sich auf der Formoberfläche ab, brennen im Laufe der Zeit an ihr fest und führen damit zu einer Aufrauhung, die ihrerseits zur Erhöhung der Trennarbeit beiträgt. Durch die Reinigung der Form wird die Oberfläche zwar von den Verkrackungsprodukten befreit, im allgemeinen aber mechanisch aufgerauht. Auf der aufgerauhten Unterlage brennen die Verkrackungsprodukte um so stärker fest, wodurch häufigere Reinigungen erforderlich werden. Schließlich wird die Ablösung so erschwert, daß die Form verworfen werden muß. Silicone vertragen demgegenüber die in den Formen auftretenden Temperaturen ohne Zersetzung. Sie bilden einen Ölfilm zwischen der Oberfläche des Artikels und der Form, der die Formoberfläche sauber hält und die Lebensdauer der Formen wesentlich erhöht. Wird in der Praxis bei erhöhten Temperaturen gearbeitet, so werden Siliconöle in Form wässriger Emulsionen bevorzugt. In besonderen Anwendungsbereichen stört der Ölfilm, den der Artikel seinerseits aus dem Verformungsprozeß mitnimmt und der zu Schwierigkeiten bei nachträglicher Bearbeitung seiner Oberfläche führen kann. Hier haben sich Harzüberzüge auf den Formen als zweckmäßig und überlegen erwiesen.

Die Trennwirkung der Silicone ist erheblich von der Natur des Artikels, besonders auch von seiner Füllung abhängig. So lassen sich rußgefüllte Kautschukmischungen gut mit Silicon-Formentrennmitteln ablösen, mit hellen Verstärkerfüllstoffen gefüllte Mischungen hingegen schlecht. Bei den Kunststoffen sprechen Cellidor, Polyamide und Polyurethan besser als Polystyrol auf Silicone an. Mit besonders modifizierten Formentrennmitteln ist es möglich geworden, den Anwendungsbereich über den der reinen Siliconöle und Siliconöl-Emulsionen hinaus zu erweitern.

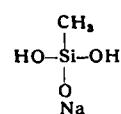
Hydrophobie-Effekte

Sehr vielseitige Verwendungsgebiete ergeben sich aus dem hydrophoben Verhalten der Silicone, das ausgenutzt wird, um verschiedenartigste Materialien wasserabweisend zu machen. Grundsätzlich ist diese Hydrophobie allen Siliconen eigen. Verfeinerte Untersuchungen zeigen jedoch, daß der Hydrophobie-Effekt von der Art des speziellen Silicon und bis zu einem gewissen Grad auch von der Art der Unterlage abhängig ist. Bei guter Hydrophobierung liegen Wassertropfen mit Randwinkel von 90–95°, unter Umständen noch höher, auf der Unterlage auf.

Zum Hydrophobieren werden aus der Gruppe der Methylsilicone Dimethylpolysiloxane oder spezielle, H-haltige Methylpolysiloxane mit der Baugruppe



oder auch wasserlösliches Natriummethylsiliconat verwendet. Letzteres entspricht wahrscheinlich in wässriger Lösung der Zusammensetzung



und kann aufgefaßt werden als ein teils Methylsilanol-, teils Wasserglas-ähnliches Produkt, das trotz der hydrophoben (Si-CH₃)-Gruppierung durch die starke Beladung mit hydrophilen Gruppen Wasserlöslichkeit besitzt. Im

Gegensatz zu den Siliconölen, die aus organischen Lösungsmitteln oder auch aus wässrigen Emulsionen auf das zu behandelnde Substrat aufgezogen werden, kann dieses Produkt in wässriger Lösung angewandt werden.

Die hydrophobierende Wirkung wird im allgemeinen durch Erhitzen verstärkt, das immer dann erforderlich ist, wenn mit wässrigen Emulsionen gearbeitet wird. Bei Siliconölen mit Si—H-Bindungen genügt schwächeres Erhitzen als bei Dimethylpolysiloxanölen, um das Optimum an Hydrophobie zu entwickeln. Auch die Wirkung von Natriummethylsiliconat wird durch Erhitzen auf 100–120 °C verstärkt. Für viele Zwecke reicht es aber aus, den Natriummethylsiliconat-Überzug mehrere Stunden mit dem CO₂ der Luft reagieren zu lassen. Es bildet sich dann unter Abspaltung von auswaschbarem Natriumcarbonat über spontan kondensierende Silanole hinweg ein Methylpolysiloxan-Film aus. Eine solche Behandlung genügt z. B., um wirksame Hydrophobierungen von Dachziegeln und Ziegelsteinen zu erzielen. Selbstverständlich ist aber zu beachten, daß die wässrige Lösung des Natriummethylsiliconats alkalisch reagiert, woraus sich für diese Substanz von vornherein eine Begrenzung der Anwendbarkeit ergibt.

Auf der Basis verschiedener Silicon-Produkte werden heute Hydrophobierungsmittel erzeugt, die für die Behandlung verschiedenartiger Materialien, z. B. Glas, Keramik, von Baustoffen, von Textilien und Papier geeignet sind.

Polermittelsektor

Auch auf dem Polermittelsektor werden die hydrophoben Eigenschaften eines Silicon-Filmes genutzt, wenn gleich die Begründung der Eignung der Silicone für diesen Anwendungszweig sicherlich sehr komplexer Natur ist; u. a. spielt dabei zweifellos auch ihre geringe Oberflächenspannung²²⁾ — ebenfalls eine Folge der geringen zwischenmolekularen Kräfte — eine Rolle. Polermittel (z. B. für Automobilkarosserien, Möbel) auf der Basis von Methylpolysiloxanen zeichnen sich durch leichten Auftrag, gutes Wasser- und Staubabweisen sowie guten Glanz aus. Ein großer Teil der auf dem deutschen Markt befindlichen Polermittel ist heute bereits auf Silicon-Basis aufgebaut.

Entschäumung

Überraschend und einer physikalisch-chemischen Erklärung noch nicht fähig ist die Eignung der Methylpolysiloxanöle als Entschäumer und als Ausschwimmverhütungsmittel.

Silicon-Entschäumer sind bevorzugt wirksam in Medien, in denen sie nicht löslich sind. Sie bestehen aus einem Siliconöl, einer die Verteilung des Öles in dem zu entschäumenden Medium begünstigenden hochdispersen Phase und einem Lösungsmittel. Die technische Entwicklung der Silicon-Entschäumer hat zu Typen geführt, die sowohl in wässrigen wie in nichtwässrigen Medien auch bei kleinen Zusätzen hervorragende Wirkung entfalten. Jedoch ist die Wirkung der Silicon-Entschäumer ebenso wie die der auf dem Markt befindlichen Entschäumertypen durchaus system-spezifisch. Silicon-Entschäumer sind daher nicht ein Produkt, von dem ohne weiteres und generell die Lösung aller Entschäumungsprobleme erwartet werden kann. Silicon-Entschäumer sind aber eine sehr wertvolle Ergänzung und Bereicherung des bereits bestehenden Entschäumersortiments.

²²⁾ Die Oberflächenspannung von Methylpolysiloxanölen beträgt bei 20° C ~ 21 dyn·cm⁻¹.

Ausschwimmverhütung

Bei der Verwendung von Siliconen zur Verhinderung des sog. Ausschwimmens von Pigmenten in pigmentierten Lacken ist zu beachten, daß Silicone nur auf die horizontale, nicht aber auf die vertikale Trennung von Pigmentteilchen von Einfluß sind. Bevorzugt ergeben sich daher gute Erfolge bei der Verarbeitung pigmentierter Lacke im Tauch- und Spritzverfahren, nicht aber im Streichverfahren, da bei diesem der Lackfilm nicht nur in horizontaler, sondern auch in vertikaler Richtung bewegt wird.

Pharmazeutische Verwendung

Eine besondere Note erhält die Technologie der Silicone schließlich durch die physiologische Indifferenz der Silicone. Es ist bekannt, daß Siliconöle insbes. der Haut gegenüber sich indifferent verhalten. Sie übertreffen in dieser Hinsicht die bisher zur Herstellung von Salbengrundlagen benutzten tierischen und pflanzlichen Fette und Öle sowie mineralischen Fette. Siliconöle sind daher zur Verarbeitung auf Salbengrundlagen für dermatologische und kosmetische Zwecke besonders wertvoll. Durch geeignete Zusätze und Maßnahmen ist es möglich, Siliconöle in eine Pastenform zu überführen, in der die spezifischen, physiologisch günstigen Eigenschaften der Öle voll zur Geltung kommen. Pasten dieser Art lassen sich, bedingt wohl durch die geringe Oberflächenspannung der Siliconöle, rasch und leicht auf der Haut verreiben und werden von ihr glanzlos angenommen. Zufolge der Hydrophobie und Beständigkeit der Silicone gegen eine ganze Anzahl von Chemikalien bringen solche Pasten zugleich die Voraussetzungen zur Eignung als Schutzsalben mit sich.

Produktengruppe Harze

Siliconharze kommen in den Handel als Lösungen von Methylpolysiloxan- oder Methylphenylpolysiloxan-Kondensationsprodukten. Die gelösten Harze sind noch nicht vollständig kondensiert. Das auskondensierte Harz wird erst nach Verdampfen des Lösungsmittels und Erhitzen erhalten. Siliconharze sind also ausgesprochene Einbrennharze. Die folgenden Angaben beziehen sich auf fertig auskondensierte Harztypen.

Wie alle Silicone zeichnen sich auch die Siliconharze durch eine bemerkenswerte Dauerwärmeständigkeit aus, die derjenigen aller bekannten rein organischen Harztypen überlegen ist. Bild 12 zeigt als Beispiel Messungen der Biegefestigkeit an Preßmassen aus Glasfaser geweben und Siliconharzen, die bei Temperaturen bis zu 200 °C jeweils über ein Jahr lang thermisch gealtert wurden. Zum Vergleich ist das Verhalten eines auf phenoplastischer

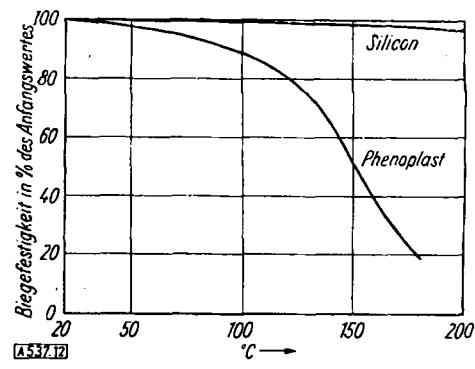


Bild 12
Biegefestigkeit eines phenoplastisch und eines mit Siliconharz gebundenen Schichtpreßstoffes bei einjähriger Wärmealterung bis 200 °C (nach Messungen aus dem Zentrallaboratorium der AEG-Kassel)

Grundlage gebundenen Schichtpreßstoffes dargestellt. Das Diagramm läßt die große Überlegenheit des mit Siliconharz gebundenen Materials erkennen. Legt man, einem Vorschlag von P. Nowak³⁸⁾ folgend, zur Kennzeichnung der Dauerwärmeständigkeit diejenige Temperatur zugrunde, bei der sich die mechanischen Eigenschaften des Materials über ein Jahr um nicht mehr als 30% ändern, so ergibt sich, daß dem phenoplastischen Material eine Dauerwärmeständigkeit von höchstens 135 °C zugeschrieben werden kann, während diejenige des untersuchten Siliconharzes mit Sicherheit 200 °C beträgt. Im einzelnen ist die Dauerwärmeständigkeit der Siliconharze von ihrer Zusammensetzung und Herstellungsweise merklich abhängig. Von besonderen Ausnahmen abgesehen, liegt die Dauerwärmeständigkeit der Siliconharze im allgemeinen zwischen 180 und 200 °C.

Zu der sehr guten Wärmeständigkeit kommt als zweite wertvolle Eigenschaft das günstige dielektrische Verhalten, besonders aber die geringe Abhängigkeit der dielektrischen Werte von der Temperatur. An einer Reihe von reinen, ungefüllten Siliconharzen sind die dielektrischen Werte im Temperaturbereich von 20 bis 300 °C gemessen worden.

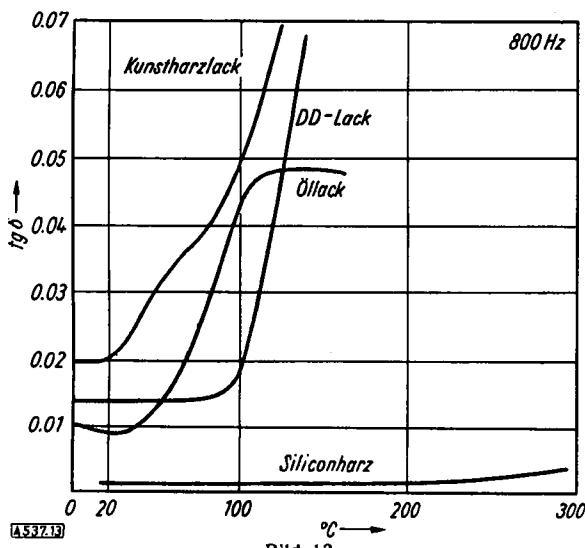


Bild 13
Verlustfaktoren $\text{tg } \delta$ von Siliconharz und einigen organischen Harztypen in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von K. H. Mielke und K. Gronbach)

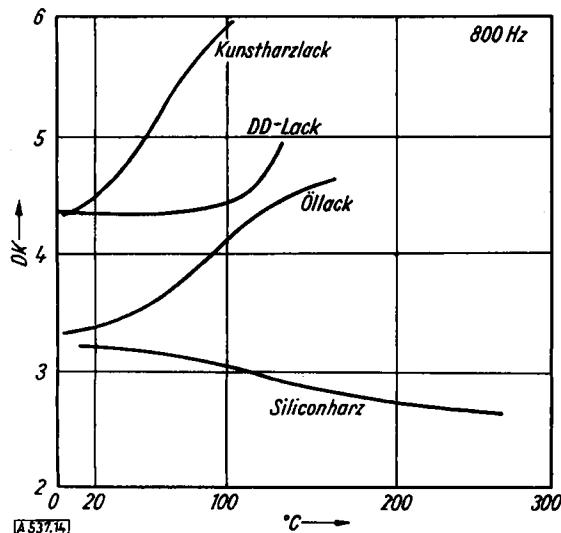


Bild 14
Dielektrizitätskonstante DK von Siliconharz und einigen organischen Harztypen in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von K. H. Mielke und K. Gronbach)

³⁸⁾ P. Nowak, Kunststoffe 40, 177 [1950].

Die Meßwerte sind in den Diagrammen Bild 13 bis 15 gegenübergestellt den entsprechenden Werten eines Öl-Lackes, eines Kunstharz- und eines DD-Lackes.

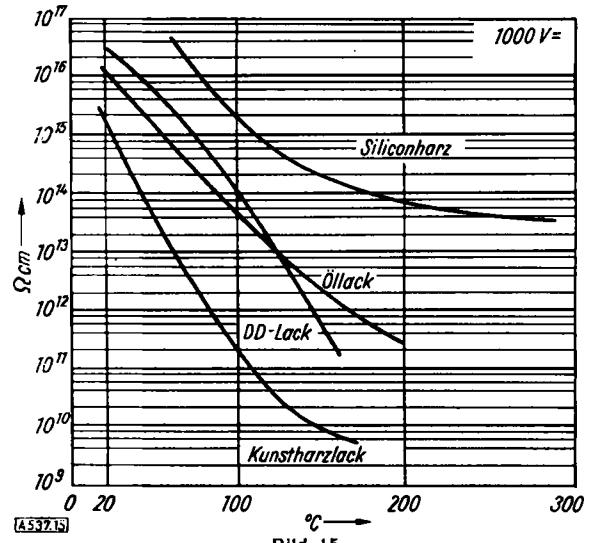


Bild 15
Spezifischer Widerstand von Siliconharz und einigen organischen Harztypen in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von K. H. Mielke und K. Gronbach)

Bei Normaltemperatur liegen die dielektrischen Werte der Siliconharze etwa in folgendem Bereich:

Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ (20 °C) bei 800 Hz $1-2 \cdot 10^{-3}$
Dielektrizitätskonstante (20 °C) bei 800 Hz $3,0-3,5$
Spez. Widerstand (20 °C) in Ohm. cm ca. 10^{12}
Durchschlagfestigkeit bei 50μ Dicke in KV/mm $70-100$

Diese Werte sind bis gegen 300 °C nur sehr wenig von der Temperatur abhängig. Die Kurven der zum Vergleich angezogenen organischen Harztypen verlaufen wesentlich unruhiger und zeigen die stärkere Veränderlichkeit der dielektrischen Konstanten bei Erwärmung. Selbstverständlich darf aber aus Messungen bis zu 300 °C hinauf nicht geschlossen werden, daß Siliconharze bis zu diesen Temperaturen im Dauerbetrieb verwendbar seien. Gelegentlich und kurzfristig können ihnen Spitzenbelastungen von etwa 250 °C zugemutet werden. Im übrigen gilt für die Dauerwärmeständigkeit das eben Gesagte. Bemerkenswert ist, daß beim Auftragen auf Trägermaterialien, z. B. Glassseidengewebe, an dieser Charakteristik im Prinzip nichts geändert wird, wie Bild 16 erkennen läßt, das auch den Gang der Durchschlagsfestigkeit mit der Temperatur wiedergibt.

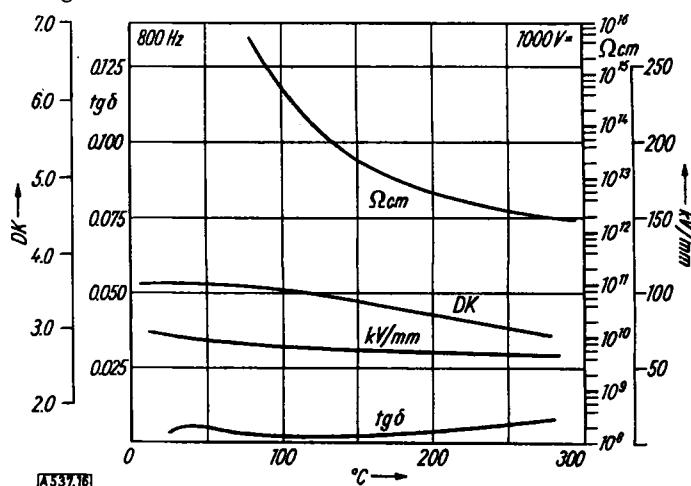


Bild 16
Dielektrische Eigenschaften eines Siliconharzes (weicherer Typ) auf Glasgewebe in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von K. H. Mielke und K. Gronbach)

Ebenso wie die dielektrischen Konstanten sich wenig mit der Temperatur ändern, sind sie auch wenig von der Frequenz abhängig. Bild 17 zeigt dies am Beispiel der DK und des $\tan \delta$ eines auf Glasgewebe aufgezogenen handelsüblichen Siliconharztypen.

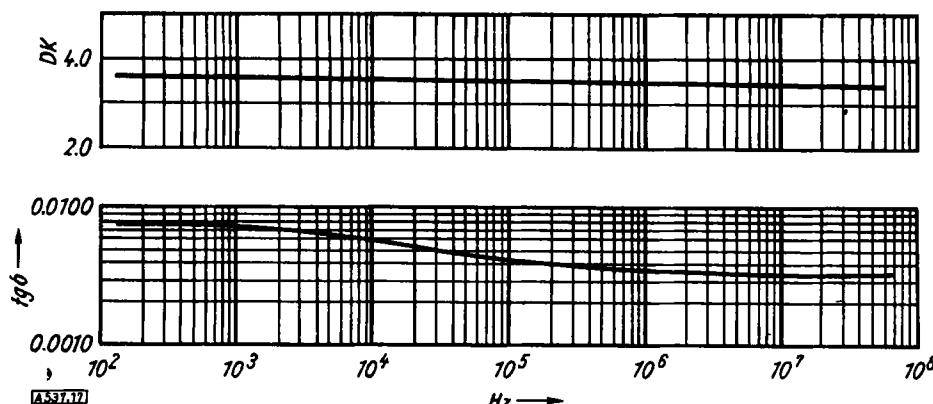


Bild 17. Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor eines Siliconharzes (weicherer Typ) auf Glasgewebe in Abhängigkeit von der Frequenz (nach Messungen von K. H. Mielke und K. Gronbach)

Die guten dielektrischen Eigenschaften im Verein mit der Wärmebeständigkeit haben die Siliconharze zu einem wertvollen Isoliermaterial für die Elektrotechnik gemacht. Siliconharze erweitern den Verwendungsbereich der Isolierharze in bemerkenswertem Umfange nach höheren Temperaturen hin. Um der so geschaffenen neuen Situation gerecht zu werden, ist in USA bereits die Wärme-klasse H eingeführt worden, die durch Siliconharze erreichbar ist.

In der Verarbeitung auf Elektroisoliermaterialien werden die Siliconharze fast ausnahmslos mit silicatischen Trägermaterialien oder Füllstoffen kombiniert, mit denen sie sich dank ihres halb silicatischen Charakters ausgezeichnet verbinden. Solche Stoffe sind besonders Glasfasern in ihren verschiedensten Verarbeitungsformen, Glimmer und Asbest. Auch bei der Herstellung von Silicon-isolierten Kupferdrähten kann man auf eine Stütze für das Siliconharz nicht verzichten. Es werden ausnahmslos Glasseide-umsponnene Drähte verwendet, die mit Siliconharzen getränkt werden. Das Problem der direkten Drahtlackierung mit Siliconen ist bis heute noch nicht befriedigend gelöst.

Siliconharze werden zum Bau elektrischer Maschinen dann benutzt, wenn entweder besondere Sicherheiten oder starke Überbelastbarkeiten verlangt werden oder große Leistung auf geringem Raum konzentriert werden soll. Solche Forderungen werden vielfach im Transformatoren- und Motorenbau gestellt, und zwar u. a. besonders im Bergbau und der chemischen Industrie. Auch in Deutschland sind heute bereits mit Siliconen ausgerüstete Transformatoren und Motoren auf dem Markt.

Außerhalb der reinen Elektrotechnik gibt es noch eine Anzahl von Anwendungsbereichen, wo im wesentlichen die Wärmebeständigkeit der Siliconharze genutzt wird. So können Siliconharze zur wärmebeständigen Bindung und Hydrophobierung von Asbest, von Glimmer und verschiedenen Silikaten sowie zur Herstellung wärmebeständiger Überzüge und Lacks dienen. Siliconlacke sind mit verschiedenen anorganischen Pigmenten pigmentierbar.

Neben den reinen Siliconharzen der oben beschriebenen Art sind außerdem Harze auf dem Markt, die aus Kondensationsprodukten von Siliconen mit organischen Harzbildnern bestehen. Ein derartiger Harztyp ist eine Kombination von Silicon mit Alkydharzen, ein anderer eine Kombination mit Polyesterharzen. Diese Harze sind zum Teil

unter dem Druck der augenblicklichen Preissituation bei den Siliconen geschaffen worden, zum Teil auch in der Absicht, gewisse z. B. lacktechnische Eigenschaften der Siliconen zu verbessern. Selbstverständlich ist aber die Wärmebeständigkeit solcher Harztypen durch die Kombination mit einer organischen Komponente geringer als die der reinen Siliconen.

Im Prinzip sind harzartige Produkte auch auf der Basis von Polykieselsäureestern herstellbar. Man hat ferner versucht, diese Substanzen alkydartig zu modifizieren. Es ist aber auch möglich, Polykieselsäureester dank der Reaktionsfähigkeit niederer RO-Gruppen des Ausgangsmaterials zur Herstellung einer bindefähigen Kieselsäure zu benutzen, d. h. des Endgliedes der Entwicklungsserie,

auf das sowohl die Siliconen als auch die Polykieselsäureester zustreben.

In diesem Sinne sind technische Produkte geschaffen worden, die chemisch mehr oder weniger polymere Polykieselsäureester darstellen und technisch gesehen als flüssige, kieselsäurereiche Kieselsäure-Träger aufgefaßt werden können. Im Gegensatz zum Wasserglas sind sie frei von Alkali. Sie können durch Erhitzen direkt wie auch nach vorheriger Hydrolyse in wasserfreie Kieselsäure überführt werden, die je nach der Art der Unterlage und der Verarbeitung ein mehr oder weniger ausgeprägtes Bindevermögen entfaltet. Das Bindevermögen hängt sowohl von der Rauigkeit oder Kapillarität der zu bindenden Teilchen als auch von der Temperatur ab, die für die Erzeugung der Kieselsäure angewandt wird.

Für die praktische Verwendung solcher Produkte ist die Kenntnis der in Bild 18 dargestellten Beziehungen zwischen Viscosität und Zusammensetzung bei aliphatischen

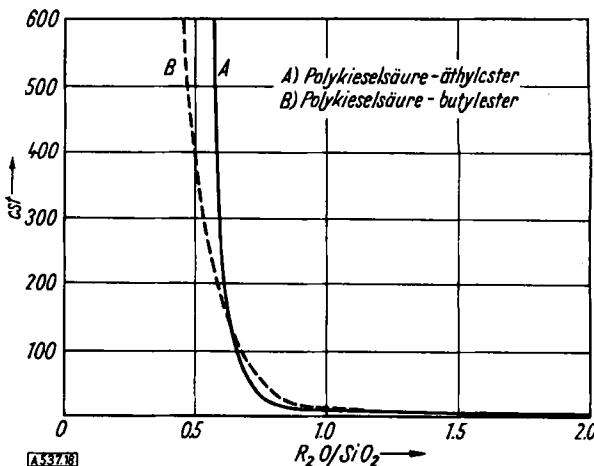


Bild 18
Viscosität von Polykieselsäureestern in Abhängigkeit vom Verhältnis R_2O/SiO_2

Polykieselsäureestern aufschlußreich, wie sie durch hydrolytischen „Abbau“ von Orthokieselsäureestern erhalten werden. Auf der Abszisse ist aufgetragen das Verhältnis $R_2O : SiO_2$ entsprechend einer „silicatischen“ Auffassung der Polykieselsäureester, auf der Ordinate die Viscosität in cst. Geht man von rechts nach links, also vom Ortho-

okiesäureester aus in Richtung auf SiO_2 , so ändert sich die Viscosität nur wenig, bis schließlich im Gebiet $\text{R}_2\text{O}:\text{SiO}_2 \sim 0,7$ bis 0,6 die Viscosität stark ansteigt. Benutzt man also als Bindemittel Polykieselsäureester mit Viscositäten von 400–500 cst, so ist es leicht möglich, diese durch geringe Änderung der chemischen Zusammensetzung thermisch oder hydrolytisch in Zustandsformen von sehr hoher Viscosität bzw. gelartigem Charakter zu überführen. Durch eine geringe Ankondensation ist also eine Verfestigung des Systems Füllstoff/Bindemittel erreichbar, der dann die vollständige Überführung des Bindemittels in SiO_2 folgen kann.

Eine andere Form der Überführung von Polykieselsäureestern in Kieselsäure besteht darin, daß mit Wasser und Alkohol einphasige Lösungen hergestellt werden, aus denen sich, beschleunigt durch Zusatz von Säuren oder Basen, hochvernetzte Polykieselsäuren ausscheiden, die dann schließlich durch Erhitzen zu SiO_2 kondensiert werden.

Es liegt in der Natur der als Bindemittel erzeugten Kieselsäure, daß derart gebundene Massen verhältnismäßig spröde sind und ihrem ganzen Charakter nach mehr keramischen Produkten als harzgebundenen Massen ähneln. Dafür übertrifft die Wärmebeständigkeit dieser Bindung weit diejenige aller Kunstharze, auch der Silicone. Aus der Anwendungstechnik mag als Beispiel die Bindung von Asbest und Siliciumcarbid hervorgehoben werden.

Produktengruppe Kautschuk

Silikonkautschuk ist im handelsüblichen Typ ein weiches, noch eben fließfähiges, auf Stoßbeanspruchung nur sehr schwach elastisch reagierendes Material. Die Fließfähigkeit ist ein Ausdruck der schwachen zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Methylpolysiloxan-Makromolekülen. Die schwachen elastischen Eigenschaften sind ein erstes Anzeichen einer durch die Spiralstruktur bzw. Verknäuelungsmöglichkeiten der Makromolekülen bedingten Elastizität.

Um aus diesem Material technisch brauchbare, kautschukelastische Vulkanisate zu erzeugen, sind zwei Maßnahmen wesentlich: Verstärkung der schwachen zwischenmolekularen Kräfte durch Verstärkerfüllstoffe sowie stellenweise Quervernetzung der Makromolekülen durch einen geeigneten Vulkanisationsprozeß.

Als Verstärkerfüllstoffe dienen ausschließlich Kieselsäuren, die als artverwandte Füllstoffe dem Silikonkautschuk sozusagen auf den Leib geschrieben sind. Je nach dem Grad ihrer Verstärkerwirkung unterscheidet man aktive und inaktive Füllstoffe. Zur Gruppe der aktiven Füllstoffe gehören synthetisch hergestellte, hochdisperse Kieselsäuren, zur Gruppe der inaktiven Füllstoffe natürliche Kieselsäuren, z. B. Kieselgur. Aktive Füllstoffe verhaften sich wahrscheinlich den Polysiloxan-Makromolekülen über *Van der Waalsche* Bindungskräfte. Bestimmte hochaktive Kieselsäure-Typen können gelösten Silikonkautschuk in ein unlösliches Gel überführen, was zweifellos als Folge von Vernetzungsvorgängen angesehen werden kann, die sich im Laufe der Einarbeitung der Primärteilchen hochaktiver Substanzen in den Kautschuk abspielen.

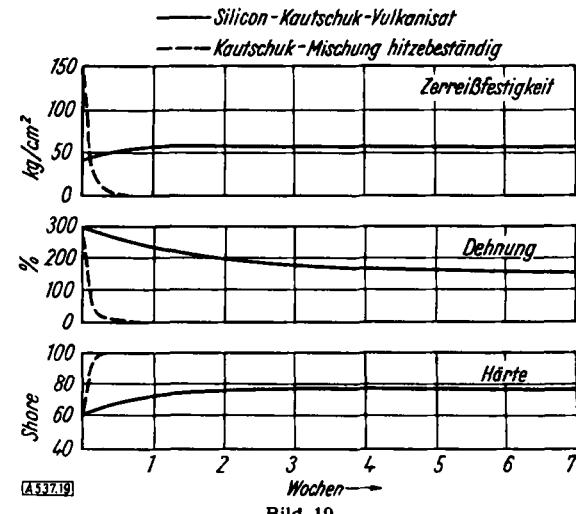
Vulkanisation des Silikonkautschuks wird durch Erhitzen mit Peroxyden, meist Benzoylperoxyd, hervorgerufen. Zur gefahrlosen Handhabung wird Benzoylperoxyd als Vulkanisations-Hilfsmittel in Form einer Silikonöl-Peroxyd-Paste in den Handel gebracht. Die Vulkanisation erfordert im allgemeinen Temperaturen zwischen 200 und 250 °C. Der Mechanismus des Vulkanisationsprozesses

ist im einzelnen noch nicht geklärt. Er besteht vermutlich in einer partiellen Oxydation von CH_3 -Gruppen, derzufolge einzelne Äthylen- oder auch vielleicht Sauerstoffbrücken zwischen den Methylpolysiloxan-Ketten geschlagen werden.

Silikonkautschuk kommt entweder als solcher zusammen mit einem Sortiment zur Verarbeitung geeigneter Füll- und Hilfsstoffe in den Handel oder aber in Form von Mischungen, in denen die notwendigen Füll- und Hilfsstoffe bereits eingearbeitet sind. Der Großteil der Handelsprodukte besteht aus Methylpolysiloxanen; bestimmte, besonders für extrem niedrige Temperaturen geeignete Qualitäten sind auf der Basis von Methyl-phenylpolysiloxanen aufgebaut.

Silikonkautschuk-Vulkanisate besitzen wie alle Silicone eine gute Wärmebeständigkeit. Sie übertreffen darin alle bisher bekannten Kautschuktypen. Die Dauerwärmebeständigkeit kann mit ungefähr 200 °C angesetzt werden. Kurzzeitig werden aber auch noch höhere Temperaturen vertragen. So tritt bei einstündiger Erhitzung auf 350 °C oder 24-stündiger Erhitzung auf 300 °C keine merkbare Veränderung ein.

Die Veränderung einiger mechanischer Werte im Verlauf thermischer Alterung bei 200 °C ist in Bild 19 dargestellt. Vulkanisate aus Silikonkautschuk sind einer zum Vergleich herangezogenen wärmebeständigen Mischung auf Basis eines organischen Kautschuktyps klar überlegen.



Veränderung mechanischer Werte von Silikonkautschuk-Vulkanisat bei Wärmealterung bei 200 °C
(nach Messungen der General Electric Co.)

Andererseits ist aber zu erkennen, daß beim Silikonkautschuk-Vulkanisat im Ausgangszustand die Zerreißfestigkeit niedriger als bei organischen Kautschuktypen liegt⁸⁴⁾. Diese Tatsache, die sicher mit den geringen zwischenmolekularen Kräften in Zusammenhang zu bringen ist, läßt eindeutig erkennen, daß es sich beim Silikonkautschuk um ein spezielles Material handelt, das nicht zu den bekannten Kautschuktypen in Konkurrenz tritt. Seine Verwendung wird vielmehr erst bei Beanspruchungen bzw. in Temperaturgebieten interessant, wo andere Kautschuktypen versagen.

Wie alle anderen Silicon-Typen zeichnen sich auch die Silikonkautschuk-Vulkanisate durch geringe Abhängigkeit vieler physikalischer Konstanten von der Temperatur aus. Dies gilt beispielsweise für die bleibende Verformung. Durch Vulkanisation mit besonderen Zusätzen ist es möglich, Silikonkautschuk-Typen zu züchten, die geringe und

⁸⁴⁾ Die in Bild 19 dargestellte Kautschuktype entspricht in ihren Ausgangswerten nicht den besten, heute erreichbaren Qualitäten.

wenig temperaturabhängige bleibende Verformung besitzen. Die bleibende Verformung eines solchen Typs in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Bild 20 im Vergleich zu Natur- und Kunstkautschuktypen. Die Werte wurden gewonnen, indem jeweils eine Vulkanisatplatte von 10 mm Dicke bei verschiedenen Temperaturen 24 h auf 7 mm komprimiert und dann wiederum 24 h der Erholung unter Druckentlastung überlassen wurden. Die Ordinatenwerte geben die Plattendicke nach dieser Erholungszeit wieder. Je näher diese Werte an der Ausgangsdicke von 10 mm liegen, um so besser ist also die Erholung. Siliconkautschuk-Vulkanisat ist von etwa 100 °C ab den anderen Kautschuktypen in der bleibenden Verformung weit überlegen.

Die gute Wärmebeständigkeit und geringe bleibende Verformung, auch bei höheren Temperaturen, machen Siliconkautschuk sehr geeignet zur Fertigung von Dichtungsmaterialien bei besonderen Wärmebeanspruchungen. Kältebeständige Kautschuktypen erfüllen gleicherweise hohe Anforderungen für Dichtungen bei tiefen Temperaturen. Die Anwendung von Siliconkautschuk-Vulkanisaten wird allerdings mitunter durch die Frage der

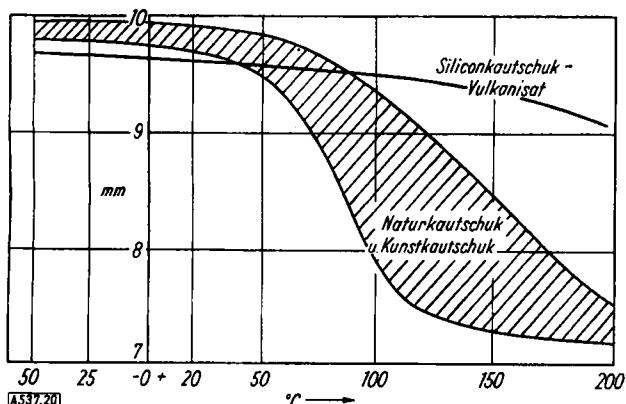


Bild 20

Bleibende Verformung in Abhängigkeit von der Temperatur
(Einzelheiten s. Text; nach Messungen von J. Peter)

Chemikalienbeständigkeit begrenzt. Siliconkautschuk-Vulkanisate sind nicht ausreichend beständig gegen manche organische Lösungsmittel, gegen Alkalien und besonders gegen längere Einwirkung überhitzten Wasserdampfes. Bei derartigen chemischen Beanspruchungen in solchen Temperaturbereichen, in denen rein thermisch gesehen Siliconkautschuk anderen Kautschuktypen überlegen ist, gibt folgende Maßnahme eine befriedigende Sicherheit.

Bekanntlich besitzen Polyfluor- oder Polyfluorchloräthene bei guter Wärmebeständigkeit eine hervorragende Chemikalienresistenz, sind aber im kautschukelastischen Zustand nicht herstellbar bzw. bisher nicht hergestellt worden. Kombiniert man nun in einer Dichtung ein Siliconkautschuk-Vulkanisat mit einem Polyfluor- oder Polyfluorchloräthen, so ergibt sich ein Dichtungselement, das Kautschukelastizität und gute Chemikalienbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen als wertvollste Eigenschaften in sich vereinigt. Eine solche Kombination ist konstruktiv möglich. So kann man einen Ring aus Siliconkautschuk-Vulkanisat mit einer gebörtelten Folie eines Polyfluoräthenes umhüllen oder den Siliconkautschuk-Ring zwischen zwei Polyfluoräthen-Ringen legen und diese auf der dem chemischen Angriff ausgesetzten Seite nahtverschweißen.

Eine andere, ebenfalls mit der Temperatur nur wenig veränderliche mechanische Eigenschaft ist die Dämpfung.

Bild 21 zeigt die dynamische Dämpfung zweier Typen von Siliconkautschuk-Vulkanisaten sowie von Naturkautschuk und einigen Kunstkautschuktypen, gemessen unter 20 proz. Vordehnung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Siliconkautschuk-Type B zeichnet sich vor den Vergleichstypen dadurch aus, daß der bei diesen ausgeprägte Bereich

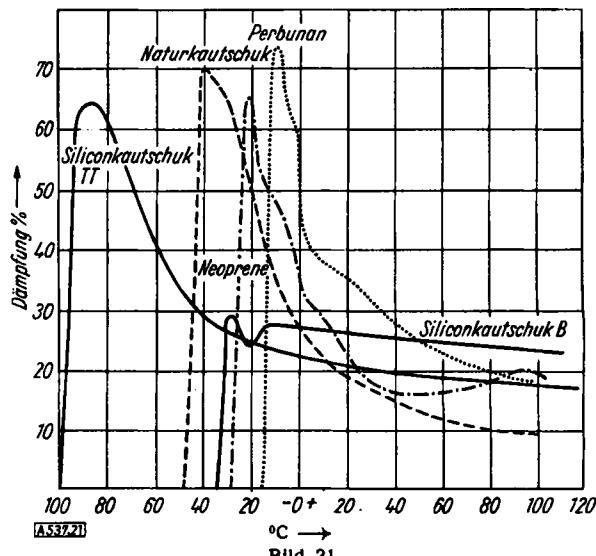


Bild 21
Dynamische Dämpfung unter 20 proz. Vordehnung in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von R. Ecker u. J. Peter)

der lederartigen Versteifung nicht auftritt. Sie liegt aber mit ihrer Einfriertemperatur nicht unter den Werten der bisher bekannten Kautschuktypen, fällt vielmehr in dieser Hinsicht etwa zwischen Neopren und Naturkautschuk. Die Silicontype TT zeigt einen Versteifungsbereich, friert aber wesentlich tiefer als alle anderen Typen, nämlich bei etwa -100 °C ein. Beide Siliconkautschuk-Typen zeichnen sich dadurch aus, daß sie zwischen etwa -30 bis 120 °C ihre Dämpfungscharakteristik nur sehr wenig mit der Temperatur verändern. Siliconkautschuk-Vulkanisate sind

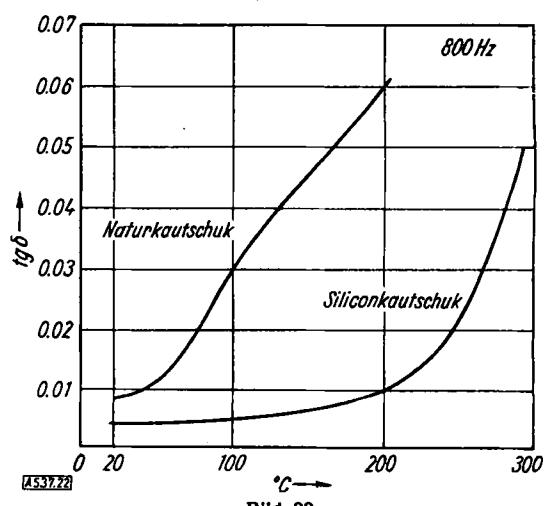


Bild 22
Verlustfaktor eines Siliconkautschuk-Vulkanisats im Vergleich zu Naturkautschuk in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Messungen von J. Peter und K. Gronbach)

also ein ausgezeichnetes Dämpfungsmaterial, mit dessen Hilfe das Durchlaufen von Eigenfrequenzen zu dämpfender Systeme vermieden werden kann.

Geringe Temperaturabhängigkeit zeigt auch das dielektrische Verhalten. Bild 22 läßt den Verlauf des

Verlustfaktors von Silicon- und Naturkautschuk in Abhängigkeit von der Temperatur erkennen. Zwischen 20–200 °C ändert sich der Verlustfaktor von Siliconkautschuk-Vulkanisaten wenig²⁵⁾. Ebenso sind Verlustfaktor und Dielektrizitätskonstante wenig frequenzabhängig (Bild 23). Dieses günstige dielektrische Verhalten, die Wärmebeständigkeit, eine bemerkenswert hohe Corona- und Ozonfestigkeit – eine Folge des Fehlens von Doppelbindungen in den Methylpolysiloxan-Makromolekülen –,

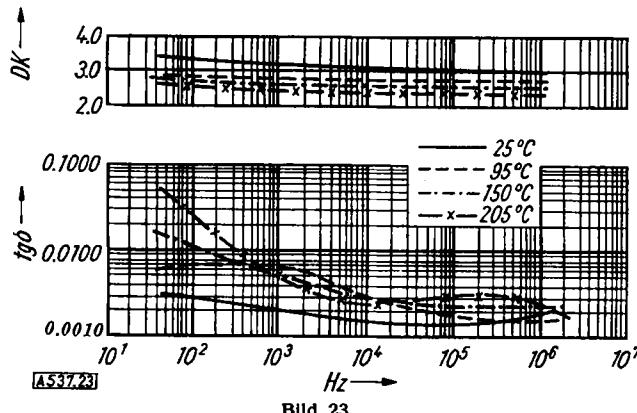


Bild 23

Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor eines Siliconkautschuk-Vulkanisats in Abhängigkeit von der Frequenz (nach Messungen der General Electric Co.)

eine sehr gute Clophen- sowie eine brauchbare Ölbeständigkeit, die etwa der des Neoprens vergleichbar ist, sichern dem Siliconkautschuk einen Platz als wertvolles Spezialmaterial für die Elektroisoliertechnik (Transformatoren- und Motorenbau, Kabelisolation). Abgesehen davon bringt Siliconkautschuk-Isolation zusätzlich eine gewisse Sicherung gegen Brand, indem die Kurzschlußgefahr dadurch reduziert wird, daß bei der Zersetzung des Kautschuks nicht leitfähiger Ruß, sondern nichtleitende Kieselsäure entsteht.

Schließlich sei auch hier noch auf die Konsequenzen hingewiesen, die sich aus der physiologischen Unbedenklichkeit ergeben. In dieser Hinsicht ist Siliconkautschuk ein ausgesprochener Spitzenkautschuk. Er verdankt diese Eigenschaft nicht nur der physiologischen Indifferenz der Methylpolysiloxane, sondern auch der Tatsache, daß er keinen Weichmacher benötigt. Die geringen zwischenmolekularen Kräfte verleihen dem Siliconkautschuk bereits so viel „innere“ Weichheit, daß besondere Weichmacherzusätze nicht erforderlich sind. Hiermit ist wohl auch die bereits erwähnte Clophen-Beständigkeit in Zusammenhang zu bringen.

Siliconkautschuk-Vulkanisate sind daher ein geeignetes Konstruktionsmaterial für die pharmazeutische und die

²⁵⁾ Im einzelnen ist der Verlauf natürlich auch mit der Art der Mischung etwas variabel.

Lebensmittelindustrie sowie ein wertvolles Hilfsmittel für die chirurgische und medizinische Praxis.

Schlußwort

Es ist versucht worden, einige Zusammenhänge zwischen dem Chemismus, der Molekularstruktur, den Bindungskräften der Silicone und ihren technologisch wichtigen Eigenschaften zu zeigen und auf dieser Grundlage die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten verständlich zu machen. Die Darstellung der Anwendung beschränkte sich vorwiegend auf Erfahrungen, die in Deutschland gesammelt wurden, ohne dabei Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Berücksichtigt wurden im wesentlichen Ergebnisse von Untersuchungen aus den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer A.-G., Leverkusen, die einer Gemeinschaftsarbeit verschiedener Abteilungen, insbes. des Anorganisch-wissenschaftlichen Laboratoriums, der Kautschuk- und Kunststoffabteilung, der Coloristischen Abteilung und der Anorganischen Materialprüfung entstammen.

Überschaut man zurückblickend die noch junge Entwicklung der Silicone in Deutschland, so beginnt diese Betrachtung mit den ersten Jahren der Nachkriegszeit, in denen eine lebhafte Propaganda für die Silicone einsetzte, die nicht immer mit genügender Objektivität vorging und oft von nichtsachverständiger Quelle gespeist wurde. Das Ergebnis dieser zum Teil weit über das Ziel hinausschließenden und den Boden der Tatsachen verlassenden Propaganda war, daß sich falsche Vorstellungen von den Eigenschaften und Leistungen der Silicone bildeten. Als Beispiel möge nur an die übertriebenen Angaben bezüglich der Wärmebeständigkeit oder der Schmierwirkung von Siliconölen erinnert werden. So konnte es nicht ausbleiben, daß mitunter Fehlschlüsse erzielt und zu jener Zeit gelegentlich recht ungünstige Urteile über die Substanzen dieser neuen Stoffklasse gefällt wurden.

Heute, nach vielen Jahren eigener Herstellung, Prüfung und praktischer Erprobung kann festgestellt werden, daß den Siliconen eine große Anzahl von wertvollen und für sich oder in ihrer Kombination einzigartigen Eigenschaften eigen ist, derzufolge sie eine wesentliche Bereicherung bestehender Sortimente auf verschiedensten Sektoren, speziell auf dem Gebiet des Kautschuks und der Kunststoffe sind. Die Silicone haben sich daher auf dem deutschen Markt in den letzten Jahren einen festen Platz erobert. Es darf aber wohl die Ansicht vertreten werden, daß unsere heutige Kenntnis und praktische Erfahrung nur ein Anfang ist. Im gesamten Bereich der Silicone sowie auch der Kieselsäureester ist zweifellos noch so viel Neuland zu erarbeiten, daß wir vermutlich erst im Beginn einer weiteren, wissenschaftlich und technologisch gleich interessanten Entwicklung stehen.

Eintrag am 7. November 1953 [A 537]