

Über Silikone. XXVIII¹⁾

Über die Kondensationsvorgänge bei der Bildung von Methylphenyl- und Phenylsiloxanen

Von RICH. MÜLLER und LUDWIG KLENK

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Obwohl die Kondensation von Silanolen zu Siloxanen, den immer mehr an Bedeutung gewinnenden Silikonen, schon großbetriebsmäßig ausgeführt wird, findet man nur verhältnismäßige wenige — sich im übrigen bis zu einem gewissen Grade widersprechende — Angaben, die sich im einzelnen mit den chemischen Abläufen bei dieser für die Herstellung von Silikonharzen, -lacken usw. so bedeutungsvollen Umsetzung befassen. Es wird in der vorliegenden Arbeit der Versuch gemacht, die Vorgänge, die durch Mischkondensation (Co-Kondensation) von Silanolen zu Methylphenyl-Silikonharzen führen, durch einfache Verfahren, Bestimmung der Zähigkeit, des Molgewichtes, des Gehaltes an verbliebenen OH-Gruppen, sowie durch möglichst weitgehende mengenmäßige Erfassung der Spaltprodukte, in ihrem Verlauf zu verfolgen und deren Wesen aufzuklären.

Aufgabenstellung und Veranlassung zur vorliegenden Arbeit

Bekanntlich erfolgt die Darstellung der polymeren Siloxane (Silikone) in der Weise, daß man von solchen monomeren organischen Silizium-Verbindungen ausgeht, die neben schwer umsetzungsfähigen „nichtfunktionellen“ Alkyl- oder Arylgruppen an Silizium gebundene, leichter umsetzungsfähige „funktionelle“ z. B. verseifbare Gruppen wie Halogene usw. enthalten. Bei der Verseifung erhält man zunächst die entsprechenden Silanole. Das sind Hydroxylverbindungen, die bei Zusammenlagerung mehrerer Molekeln mehr oder weniger leicht Wasser abzuspalten vermögen, wobei die für die Siloxane (Silikone) kennzeichnenden Si—O—Si-Bindungen zustande kommen. Je nach der „Funktionalität“ der monomeren Ausgangsverbindungen, d. h. der Zahl der an einem Silizium-Atom vorhandenen leicht umsetzungsfähigen (z. B. verseifbaren) Gruppen, entstehen ketten- bzw. ringförmige oder stark

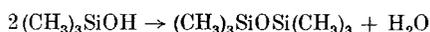
¹⁾ 28. Mitteilung von RICH. MÜLLER u. Mitarbeitern. 27. Mitteilung s. Textil- u. Faserstofftechnik 4, 676 (1954).

vernetzte Polymere. Diese Vorgänge sind vorstellungsmäßig so oft beschrieben worden^{2) 3)}, daß hier nur dieser kurze Hinweis genügen möge. Die Wasserabspaltung und Zusammenlagerung kann, soweit sie unter milden Bedingungen nicht freiwillig erfolgt, durch Erhitzen oder durch Anwendung wasserentziehender Mittel erzwungen werden. Die Vergrößerung der Molekel schreitet schließlich auch in diesen Fällen fort, so daß am Ende hochpolymere Siloxane erhalten werden. Sie sind — je nach Größe der Molekel und je nach dem Vernetzungsgrad — entweder Öle bzw. Fette, gummiartige Produkte oder Harze bzw. Lacke.

Die vorliegende Mitteilung bezieht sich vor allem auf die Darstellung von Silikon-Harzen und -Lacken. Bei der Gewinnung von streich-, spritz-, tauch- oder spachtelfähigen Silikonlack-, „Lösungen“ darf zunächst nur so weit kondensiert werden, daß ein in organischen Lösungsmitteln noch lösliches Harz erhalten bleibt. Die letzte Stufe der Kondensation, die dann zur unlöslichen Lackschicht führt, soll erst beim „Einbrennen“ oder „Härten“ des Lackes auf dem Werkstück selbst erfolgen. Es werden also folgende Stufen durchlaufen:

1. Darstellung der monomeren, verseifbaren, organischen Siliziumverbindungen, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
2. Verseifung zu Silanolen,
3. Kondensation zu noch löslichen Silikonpolymeren mittleren Molgewichtes,
4. Endkondensation beim „Härten“ oder „Einbrennen“ zur unlöslichen Lackschicht auf dem Werkstück.

Auf den ersten Blick scheint rein vorstellungsmäßig zur Erklärung der Vorgänge selbst bis zu den höchsten Kondensationsstufen die Wasserabspaltung und der Übergang von Silanolen zu Siloxanen auszureichen. Man findet deshalb in der Literatur oft nur diese Darstellung. Sie kann im einfachsten Falle durch die Gleichung:



wiedergegeben werden. Diese Art der Kondensation spielt bei der uns hier nicht interessierenden Darstellung der Silikonöle in der Tat eine entscheidende Rolle. Bei den Harzen sind daneben aber auch andere Abläufe, die zur Entstehung von Si—O—Si-Verkettungen beitragen, denkbar und gelegentlich auch beschrieben worden. Bei ihnen werden die an Silizium gebundenen, bei der bisherigen Betrachtung als „nicht-

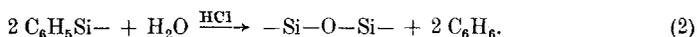
²⁾ E. G. ROCHOW, Einführung in die Chemie der Silikone (1952), Verlag Chemie, S. 75 ff.

³⁾ RICH. MÜLLER u. S. SLIWINSKI, Chem. Techn. 4, 334 (1952).

funktionell“ angesehenen organischen Reste, z. B. die Methyl- und Phenylgruppen unter den bei der Verarbeitung üblichen Kondensationsbedingungen, vor allem bei erhöhter Temperatur, entweder durch Oxydation oder Verseifung doch abgespalten, worauf durch sich anschließende Vereinigung der verbleibenden Spaltreste zusätzliche Si—O—Si-Verknüpfungen und Molekelvergrößerungen zustande kommen. Solche Vorgänge wurden schon von F. ST. KIPPING^{4) 5)}, aber auch von HYDE u. Mitarbeitern^{6) 7) 8)} beschrieben. KIPPING berichtet über die Abspaltung von Benzaldehyd aus „Benzyläthylsilikon“ bzw. „Dianhydrotrisbenzylsilandiol“. Nach HYDE werden vor allem Methyl- und Äthylgruppen bei der Kondensation von Methyl- und Äthylsiloxanen bei erhöhter Temperatur (200°) durch Luftsauerstoff unter Bildung von Aldehyden abgespalten:



Bei der Kondensation von Phenylsiloxanen werden nach HYDE bei erhöhter Temperatur (170–180°) unter der katalytischen Wirkung von Salzsäure Phenylgruppen frei. Aus ihnen entstehe Benzol:



Auch ATKINS, MURPHY und SAUNDERS⁹⁾ fanden bei der Hitzeüberlastung an sich bereits „auskondensierter“ reiner Polymethylsiloxanöle bei Temperaturen über 170° oxydative Abspaltung von Methylgruppen, wobei sie Formaldehyd und Ameisensäure als Spaltprodukte nachwiesen und auch gewichtsmäßig bestimmten.

Die Abspaltung organischer Reste findet also erst bei höherer Temperatur statt. Sie vollzieht sich deshalb wohl kaum schon an den monomeren Silanolen selbst, sondern vorwiegend an bereits vorgebildeten, polymeren, ring- oder kettenförmigen Siloxanen mittleren Molgewichts, die vorher teilweise schon bei Zimmertemperatur freiwillig aus den Silanolen unter der bereits erwähnten Wasserabspaltung entstanden sind.

Außer den erwähnten Bearbeitern haben ALFREY, HONN und MARK¹⁰⁾ sich mit diesen Vorgängen näher befaßt. Sie untersuchten die Kondensation der Verseifungsprodukte des Diäthyl-dichlorsilans in Abhängig-

4) ROB. ROBISON u. F. ST. KIPPING, *J. chem. Soc. London* **93**, 439 (1908).

5) ROB. ROBISON u. F. ST. KIPPING, *J. chem. Soc. London* **105**, 40 (1914).

6) J. F. HYDE u. DE LONG, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1194 (1941).

7) J. F. HYDE, A.P. 2371050.

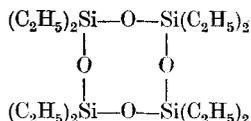
8) J. F. HYDE, A.P. 2386467.

9) D. D. ATKINS, C. M. MURPHY u. C. E. SAUNDERS, *Ind. Engng. Chem.* **39**, 1395 (1947).

10) TURNER ALFREY, F. J. HONN u. H. MARK, *J. Polym. Sci.* **1**, 102 (1946).

keit von der Reinheit des Ausgangsstoffes. Im Gegensatz zu den vorgenannten Forschern wurde von ihnen die Kondensation lediglich als Wasserabspaltung aus den Silanolen erklärt. Sie stellten folgende Überlegungen an:

Wenn Diäthylchlorosilan, $(C_2H_5)_2SiCl_2$, in höchster Reinheit vorliegt, so muß bei der Verseifung reines Diäthylsilandiol, $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$, entstehen, das bei weiterer Kondensation entweder lange, unverzweigte Ketten $OHSi(C_2H_5)_2-[OSi(C_2H_5)_2]_n-OSi(C_2H_5)_2OH$ oder ringförmige Siloxane, z. B.



ergäbe. Bei ihren Versuchen können sie diese beiden Vorgänge nicht ohne weiteres auseinanderhalten. Auf Grund der Abläufe bei den hochpolymeren Kohlenstoffverbindungen nehmen sie an, daß bei gleicher Anzahl der Glieder bei Bildung von langen, geraden Ketten Produkte mit größerer Zähigkeit entstünden als bei der Bildung von ringförmigen Molekeln. Tatsächlich wurde von ihnen bei 200° bei der Kondensation hochgereinigter ein weit größerer Anstieg der Zähigkeit als bei weniger gereinigten Ausgangsstoffen gefunden, wobei sich aber bei jenen ein weit größerer Anteil verflüchtigte. Daraus wird gefolgert, bei reinem, difunktionellem Ausgangsmaterial entstünden sowohl hochsiedende, geradkettige Polymere, die sich durch große Zähigkeit auszeichneten, als auch niedrigsiedende, niedermolare ringförmige Verbindungen. Die letzten verflüchtigten sich unter den angewandten Bedingungen. Das davon abweichende Verhalten weniger reiner Präparate wird in erster Linie durch eine Verunreinigung mit geringen Mengen von trifunktionellem Äthyltrichlorosilan, $C_2H_5SiCl_3$, erklärt. Das bei der Verseifung dieser Verbindung vorübergehend entstehende Äthylsilantriol, $C_2H_5Si(OH)_3$, wirke stark vernetzend und führe infolgedessen rasch zu Polymeren mit höherem Molgewicht als bei der reinen, difunktionellen Verbindung. Die Zähigkeit des kondensierten Gemisches bleibe dabei deshalb weit hinter derjenigen aus dem reinen Präparat zurück, weil die Menge der gebildeten geradkettigen Polymeren verringert sei. Verunreinigung durch geringe Mengen monofunktionellen Triäthylchlorosilans, $(C_2H_5)_3SiCl$, führe zu Triäthylsilanol. Dieses wirke kettenabbrechend, verhindere infolgedessen die Ausbildung langer Ketten, verringere das durchschnittliche Molgewicht und die Zähigkeit. Die Verfasser erhielten bei Bestimmung des Molgewichts, der Zähigkeit und des Gewichtsverlustes im Verlauf der Kondensation bei Anwendung verschieden reiner

Ausgangspräparate in der Tat voneinander abweichende Werte, so daß die Unterschiede der Kondensationsprodukte durch die erwähnten Annahmen erklärt scheinen. Sie müssen aber in einem Nachtrag am Schluß ihrer Arbeit auf Grund eines Hinweises von S. L. BASS zugestehen, daß unter den gewählten Kondensationsbedingungen (200°) — so wie das HYDE und andere bereits beschrieben — schon mit einer erheblichen oxydativen Abspaltung der Äthylgruppen zu rechnen ist. Dadurch tritt eine Verwicklung des Kondensationsablaufes ein.

Die von ALFREY und Mitarbeitern zunächst angenommenen Vorgänge reichen infolgedessen nicht zur Erklärung aus. Ihre Arbeit verliert dadurch erheblich an Gewicht. Man erkennt, wie verwickelt die Kondensationsvorgänge offenbar in Wirklichkeit sind, da sich mehrere Abläufe überschneiden. Da man zudem zur Herstellung von Silikonharzen meist nicht von einheitlichen Stoffen, sondern von Stoffgemischen ausgehen, also eine Mischkondensation durchführen muß, sind die tatsächlichen Vorgänge bei der Harz- und Lackbildung noch unübersichtlicher.

Bei der Entstehung der Siloxane (Silikone) bestehen demnach bei der üblichen Darstellung von Harzen und Lacken¹¹⁾ grundsätzlich zwei Möglichkeiten für das Zustandekommen der Si—O—Si-Bindung:

A. Die Wasserabspaltung aus zunächst gebildeten Silanolen (sie sei hier kurz „Silanolreaktion“ genannt), und

B. Oxydative bzw. hydrolytische Abspaltung von an Si-Atomen gebundenen organischen Resten.

Als dritte Möglichkeit, auf die erst weiter unten eingegangen wird, kommt hinzu:

C. Depolymerisation unter Abspaltung von niedrigpolymeren, voraussichtlich zyklischen Siloxanen.

Unsere Versuche sollen (bei den bestehenden geschilderten Meinungsverschiedenheiten) einen Beitrag darstellen, der die Bedeutung und den Umfang dieser Vorgänge gegeneinander abzuwägen gestattet. Wir haben uns deshalb bei den Methylphenylsiloxanen noch einmal mit den oben unter 3. genannten Vorgängen beschäftigt.

¹¹⁾ Bei der oxydativen Kondensation der Silanole zu Silikongummi unter Mithilfe von Peroxyden können noch andere Vorgänge, auf die hier nicht näher eingegangen wird, hineinspielen.

Eigene Versuche

Für die Eigenschaften eines Silikonharzes sind maßgebend:

1. die Funktionalität der Ausgangsverbindungen,
2. die Art der am Silizium gebundenen organischen Reste,
3. die Art der Verseifung und
4. die Art der Kondensation.

Im folgenden suchen wir den Punkt 4., den Vorgang der Mischkondensation, bei Methylphenyl-Siloxanen möglichst erschöpfend im Hinblick auf chemische und physikalische Abläufe zu erfassen. Es wurde daher während der Kondensation in der Hitze die zeitliche Abhängigkeit folgender Größen bestimmt:

1. die Zähigkeit,
2. das durchschnittliche Molgewicht,
3. der Gehalt an OH-Gruppen,
4. Art und Menge der auftretenden Spaltprodukte.

A. Arbeitsweise

Versuch 1

Es wurde ein Chlorsilan-Verseifungsgemisch verwendet, das sich durch sehr lange Kondensationsdauer auszeichnete. Auf diese Weise waren die einzelnen Vorgänge zeitlich stark auseinandergezogen und konnten bequem beobachtet werden.

a) Verseifung

Ein Gemisch aus je 1 Mol Dimethyldichlorsilan und Diphenyldichlorsilan und je 0,3 Mol Methyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan wurde in Äther gelöst und durch langsames Zutropfen zu einer gekühlten und gerührten Wasser-Äther-Mischung verseift. Die Temperatur im Umsetzungsgemisch wurde dabei auf etwa 10° gehalten. Nach Abtrennen der wäßrigen, salzsäurehaltigen Schicht wurde die zurückbleibende Ätherlösung im Scheidetrichter mit Eiswasser mehrmals ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral war. Der Äther wurde sodann auf dem Dampfbad, zuletzt unter Anlegen von Vakuum, abdestilliert. Die zurückbleibende, dickflüssige Masse war das Ausgangshydrolysat für den eigentlichen Kondensationsversuch. Vor dem Einsatz zur Kondensation wurde eine Probe zur Feststellung der Nullwerte für die oben genannten zu messenden Eigenschaften entnommen.

b) Kondensation

1888 g dieses Hydrolysates wurden in einem gewogenen 2-Liter-Dreihalskolben erhitzt, wobei ein mäßiger Strom getrockneter Luft durch die Reaktionsmasse geleitet wurde.

Zur Heizung diente ein elektrisches Luftbad mit selbsttätiger Temperaturregelung. Die im Inneren des Gemisches gemessene Temperatur wurde nach Abschluß der Anheizzeit während der übrigen Versuchsdauer durchschnittlich auf 200° gehalten. Die durch Umsetzungen flüchtig werdenden Produkte durchströmten mit der Luft erst einen Kühler, dann wurden sie in einer eisgekühlten Falle gesammelt. In bestimmten Zeitabständen wurde jeweils durch Wägen des noch heißen Reaktionskolbens samt Einleitungsrohr und Thermometer zunächst die Gesamtgewichtsabnahme bestimmt, danach Proben von

30 g bzw. 10 g entnommen. Die erste Probe wurde jeweils nach Auffüllen mit 20 g Toluol zu einer 60proz. Lösung zur Zähigkeitsbestimmung, die zweite zur OH-Gruppen- und Molgewichtsbestimmung benutzt. Sodann wurden die in der Vorlage aufgesammelten Produkte gewogen und auf ihre Zusammensetzung untersucht. Ihre Gewichte wurden unter Berücksichtigung der jeweils entnommenen Probemengen so umgerechnet, daß sie in Prozenten der Ausgangsmenge angegeben werden konnten. Dasselbe gilt auch für

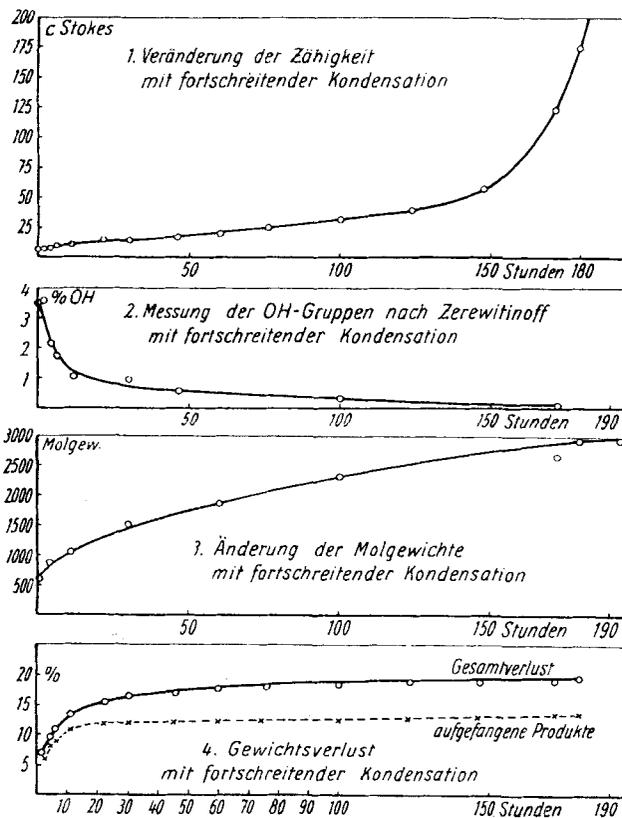


Abb. 1 Versuch 1

denjenigen Gewichtsverlust (siehe unten), der stofflich bei den ersten Versuchen nicht oder nur unvollkommen erfaßt werden konnte und der sich bei der Bilanz aller eingesetzten und wiedergewonnenen Produkte zunächst als erheblicher Fehlbetrag bemerkbar machte.

Die Zähigkeit wurde jeweils auf Grund der Auslaufzeit einer 60proz. Lösung in Toluol aus einem kleinen Fordbecher bestimmt. Dieser war für den vorliegenden Zweck ausreichend genau so geeicht, daß die Zähigkeit in Centi-Stokes angegeben werden konnte. Der Gehalt an umsetzungsfähigen OH-Gruppen wurde in bekannter Weise nach der Methode von ZEREWITINOFF ermittelt. Das Molgewicht wurde aus der Schmelzpunkts-erniedrigung in Benzol bestimmt.

Versuchsergebnisse siehe Tabellen 1 und 2, sowie Abb. 1.

Tabelle 1

Versuch 1: Zähigkeit, OH-Gehalt, Molgewicht und Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Kondensationszeit bei einem Methylphenyl-Harz. Temperatur abgesehen von der Anheizzeit durchschnittlich 200°

Zeit Stunden	Zähigkeit der 60proz. Lösung cStokes	OH-Gruppen n. ZEREWITINOFF %	Molgewicht (kryosko- pisch)	Gewichtsverlust in % der Ausgangsmenge	
				aufgesam- melt	Gesamt- verlust
0	7,0	3,5	580	—	—
2	8,5	3,6	—	6,67	7,31
4	8,5	2,1	870	8,41	8,59
6	10	1,7	—	9,00	10,56
11	10	1,0	1090	11,23	13,39
22	14	1,2	—	12,05	15,46
30	14	0,95	1510	12,16	16,16
46	16	0,55	—	12,21	16,87
60	20	—	1860	12,46	17,58
76	25	—	—	12,54	17,91
100	34	0,36	2370	12,59	18,29
124	41	—	—	12,98	18,84
148	58	0,0	—	13,15	19,12
172	126	0,22	2630	13,26	19,34
180	175	0,50	2970	13,48	19,62
193	281	0,0	2950	—	—

Tabelle 2

Versuch 1: Aufgesammelte Spaltprodukte

a) Nach zweistündiger Reaktion:

Wäßrige Schicht: 17 g (enthält 0,355 g HCl).

Nichtwäßrige Schicht: 108 g.

Fraktionierung von 82 g der nichtwäßrigen Schicht:

1. Fraktion 35—38° 20 g (Äther)
 2. Fraktion 38—50° 23 g (Äther-Benzol-Gemisch)
 3. Fraktion 50—78° 4 g
 4. Fraktion 78—81° 22 g (Benzol)
- Rückstand 13 g

b) Vereinigte aufgesammelte Spaltprodukte von der 2. bis zur 30. Kondensationsstunde:

Wäßrige Schicht: 5 cm³ (enthält 0,078 g HCl);

Nichtwäßrige Schicht: 88 g; siedet von 77—81° (Benzol); Rückstand 18 g (zeigt Phenolreaktion).

c) Aufgesammelte Spaltprodukte von der 30. bis zur 148. Kondensationsstunde: Gesamtmenge 16 g, destilliert ohne Haltepunkt von etwa 150° bis über 300°. Das „Öl“ gab bei der Analyse 26,7% Si. Kein wäßriger Anteil.

Versuch 2

Tabelle 3

Versuch 2: Abgegebene Menge flüchtiger Produkte, Zähigkeit und Menge der OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Kondensationszeit (Siehe auch Abb. 2, ausgezogene Kurven!)

Zeit Std.	Temp. °C	Kolbeninhalt g	Probemengen g	Aufges. Produkte		Fehlbetr. Einzelmengen g	Gesamtverlust g	Zähigk. d. 60proz. Lösung in cSt	OH-Gruppen %
				Einzelmengen g	Gesamt-mengen g				
0	—	700	—	—	—	—	—	7	3,8
4	200	658	—	34	—	8	42	8,6	2,7
12	216	593	30	27	61	8	77	11,8	1,7
20	226	553	30	7	68	3	87	17,1	1,4
33	224	491	30	25	93	7	119	—	0,7
49	215	450	30	3	96	8	130	26,7	0,6
64	227	417	30	2	98	1	133	38,3	0,7
76	217	384	30	1	99	2	136	53,1	0,6
92	211	353	30	0	99	1	137	84,8	0,8
107	210	312	30	1	100	1	139	129,0	0,6
134	200	290	30	0	100	1	140	226,4	—

Bei einem weiteren Versuch bei einer im Durchschnitt höheren Temperatur (210 bis 215°) wurde ähnlich wie beim vorigen Versuch verseift und 700 g Hydrolysat der Kondensation unterworfen. (Siehe Tabelle 3 und Abb. 2 — ausgezogene Kurven.)

Versuch 3

Es wurde ein Gemisch gewählt, welches eine nicht ganz so lange Kondensationsdauer wie in den vorausgehenden Versuchen erforderte. Je 0,382 Mol Methyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan, 1,0 Mol Diphenyldichlorsilan und 0,882 Mol Dimethyldichlorsilan wurden in der beschriebenen Weise verseift. Zur Kondensation bei 200° wurden 1895 g Hydrolysat eingesetzt. Die in einer eisgekühlten Vorlage gesammelten Produkte wurden in bestimmten Zeitabständen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Daneben wurden die Zähigkeit und

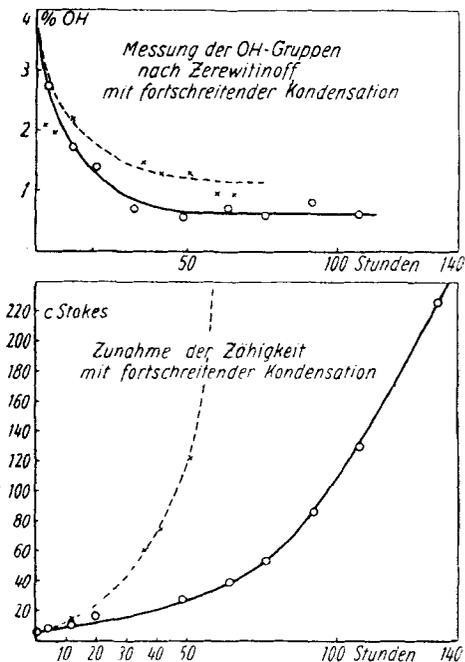


Abb. 2. Ausgezogene Kurven: Versuch 2
Gestrichelte Kurven: Versuch 3

der Gehalt an OH-Gruppen bestimmt. (Siehe Tabelle 4 und 5, sowie Abb. 2 — gestrichelte Kurven).

Tabelle 4

Versuch 3: Untersuchung der aufgesammelten Spaltprodukte. Eingesetzt: 1895 g Hydrolysat

Nr.	Zeit Std.	Temp. ° C	Menge der Spaltprodukte g	Wäßriger Teil		Nichtwäßriger Teil	
				cm ³	Befund	g	
1	1½	135	224	12	Salzsäurenachweis schwach positiv; Aldehydnachweis negativ	212	etwa 250 cm ³ dest.; 235 cm ³ = 168 g Äther; 8 cm ³ = 7 g Benzol Rückstand mit den folgenden verein.
2	3½	148	92	5,5	Salzsäurenachweis positiv; Aldehydnachweis negativ	86	100 cm ³ dest.: 20 cm ³ = 14 g Äther 58 cm ³ = 51 g Benzol Rückstand: Phenolnachweis positiv
3	6¾	179	47	sehr wenig	—	45	50 cm ³ dest.: 45 cm ³ = 40 g Benzol
4	13	195	34	2	Salzsäurenachweis positiv; Aldehydnachweis positiv	31	35 cm ³ dest.: 25 cm ³ = 22 g Benz. Rückstand: Phenolnachweis positiv
5	36	210	10	4,7	—	—	Kein Benzol Rückstand: Phenolnachweis positiv
6	61	210	2	0		—	Hochsiedendes Öl, kein Benzol, Phenolnachweis positiv; Aldehydnachweis negativ
7	65½	202	1	0	—	—	Hochsiedendes Öl

Aufstellung einer möglichst vollständigen Gewichtsbilanz bei der Kondensation

Versuch 4

Wegen des in den vorhergehenden Versuchen auftretenden Fehlbetrages bei der gewichtsmäßigen Erfassung der flüchtigen Produkte wurde die Versuchsanordnung derart erweitert, daß die aus der gekühlten Falle entweichende Luft durch drei gewogene, mit

Tabelle 5

Versuch 3: Zähigkeit und Gehalt an OH-Gruppen in Abhängigkeit von der Kondensationszeit (Siehe auch Abb. 2, gestrichelte Kurven!)

Zeit Stunden	Temperatur ° C	Zähigkeit der 60proz. Lösung in cStokes	OH-Gruppen (nach ZEREWITINOFF) %
0	—	—	3,8
3 ¹ / ₂	148	—	2,35
6 ³ / ₄	179	—	2,25
12	195	15	2,2
36	210	60	1,5
41 ¹ / ₂	201	74	1,3
51	203	122	1,3
60	210	258	0,96
65 ¹ / ₂	202	1626	0,94

gekörnter Aktivkohle gefüllte Absorptionstürme geleitet wurde. Eine Gewichtszunahme fand nur im ersten Turm statt, was beweist, daß bei Benutzung von drei Türmen eine ausreichende Menge Aktivkohle vorgelegt war. Zum Einsatz kamen 588 g eines Verseifungsproduktes derselben Zusammensetzung wie im vorhergehenden Versuch. Während sich bei den Versuchen ohne Aktivkohle Fehlbeträge an flüchtiger Substanz von etwa 30% ergaben, wurden bei den Versuchen mit Aktivkohle insgesamt 95,8% aller Produkte erfaßt, so daß der Fehlbetrag nur noch 4,2% ausmachte. Er liegt damit in derselben Größenordnung wie bei einem Kontrollversuch, bei dem mit Benzoldampf gesättigte Luft durch Aktivkohle geleitet wurde. 4% des Benzols konnten dabei nicht wiedergefunden werden. (Siehe Tabelle 6.)

Tabelle 6

Versuch 4: Gewichtsbilanz und bei der Kondensation aufgesammelte Spaltprodukte
Eingesetzt: 588 g Verseifungsprodukt

Zeit Std.	Temp. ° C	Menge der Spalt- produkte g	Absor- bierte Menge g	Untersuchung der Spaltprodukte	
				wäßriger Teil	nichtwäßriger Teil
4 ¹ / ₂	172	68,1	9,82	5 cm ³ ; sauer, Reaktion auf Cl ⁻ u. Aldehyd positiv	Äther, Benzol; Rückstand phenolhaltig
12 ¹ / ₂	192	20,4	5,40	1,5 cm ³ , sauer, Reaktion auf Cl ⁻ u. Aldehyd positiv	Wenig Äther, viel Benzol; Rückstand phenolhaltig
19 ¹ / ₂	199	1,0	3,18	—	Phenolnachweis positiv
27	203	0,7	1,86	—	Phenolnachweis positiv
35	202	0,5	1,00	—	Phenolnachweis positiv
42	198	0,6	0,51	—	Phenolnachweis positiv
	Sa.: 91,3		21,77		

Gewichtsabnahme des Hydrolysates:	118,00 g
Wiedergefundene Mengen:	<u>113,07 g</u>
Fehlbetrag:	4,93 g (= 4,2%).

Untersuchung der von Aktivkohle absorbierten Spaltprodukte bei der Kondensation von Methylphenyl-Silikonharzen

Versuch 5

Es wurde von einem ähnlichen Verseifungsgemisch wie bei den vorhergehenden Versuchen und ähnlichen Bedingungen ausgegangen. Nach Beendigung der Kondensation betrug die Gewichtszunahme des ersten mit Aktivkohle gefüllten Turmes fast 55 g. Durch Erhitzen der Kohle auf 200 bis 230° im Luftbad wurden die absorbierten Substanzen ausgetrieben und durch Eis-Kochsalzkühlung gesammelt. Als nichts mehr überging, wurde der Kohlerückstand zur Kontrolle zurückgewogen. (Siehe Tabelle 7).

Tabelle 7

Untersuchung der von Aktivkohle absorbierten Spaltprodukte

A. Gewichtsbilanz

Eingesetzte Menge des Verseifungsproduktes	<u>2582 g</u>
Menge der bei der Kondensation gebildeten flüchtigen Spaltprodukte.	356 g
Von der Aktivkohle absorbierte Menge.	<u>55 g</u>
Erfasste Gesamtmenge der Spaltprodukte	411 g
Gewichtsabnahme der Substanz während der Kondensation	<u>430 g</u>
Fehlbetrag	19 g
	(= 4,4%)

B. Untersuchung der absorbierten Anteile

Gewichtszunahme der Aktivkohle während der Kondensation (Turm 1).	54,69 g
Gewichtsabnahme der Aktivkohle bei der Regenerierung	52,5 g

1. Bis 200° C aus der Kohle ausgetriebene Produkte: 41,65 g

Davon 14,6 cm³ wäbrig, mit positiver Reaktion auf Aldehyd und Salzsäure; der nicht-wäbrige Teil ergab beim Rektifizieren:

Fraktion 1) 33–44°	25 cm ³
Fraktion 2) 78°	4,4 cm ³ .

Aus Fraktion 1 wurden durch abermaliges Fraktionieren 21 cm³ Äther (Kp. 33 bis 35°) gewonnen. Der Rest war Benzol. Phenol war nicht nachweisbar.

2. Bis 220° ausgetriebene Produkte: 4,41 g

Davon 1,3 cm³ wäbrig mit positiver Reaktion auf Aldehyd und Salzsäure. Der nicht-wäbrige Teil ergab beim Destillieren 1,4 cm³ Benzol.

3. Bis 230°: 2,91 g

Etwa 0,5 cm³ wäbrig, Rest Benzol.

Gesamtmenge ausgetriebenen Produktes: 48,97 g

Das sind 89,6% der absorbierten Gesamtmenge bzw. 93,3% der aus der Kohle ausgetriebenen Menge.

Untersuchung des Hydrolysats auf etwa von vornherein enthaltenes oder schon bei der Verseifung entstandenes Benzol

Versuch 6

Um auszuschließen, daß schon bei der Verseifung und nicht erst bei der Kondensation Benzol entstanden wäre, diente folgender Versuch:

850 g eines wie in den vorausgegangenen Versuchen gewonnenen Hydrolysates wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Vor dem Wasser ging zunächst fast nur benzolfreier Äther über. Er destillierte in einer Kolonne fast restlos bei 34–35°. Da bei 80° keine Fraktion auftrat, fehlte Benzol. Der Destillationsrückstand war Wasser. Das bei weiterer Wasserdampfdestillation erhaltene wäßrige Destillat (etwa 800 cm³) wurde ausgeäthert. Der Äther konnte nach dem Trocknen über Na₂SO₄ fast restlos bei 34–35° destilliert werden. Darüber hinaus wurde auf dem Dampfbad keine weitere Fraktion erhalten. Ein geringer Rückstand kam auch bei 100° nicht zum Sieden.

Kohlendioxyd als mögliches Spaltprodukt der Kondensation

Versuch 7

620 g eines wie bei den vorhergehenden Versuchen ähnlich zusammengesetzten Hydrolysates wurden unter Durchleiten eines mäßigen Stromes von CO₂-freier Luft erhitzt. Die Abgase durchströmten erst einen Kühler, dann eine mit Eis-Kochsalzmischung gekühlte Falle und zuletzt zwei Waschflaschen mit Barytwasser. Die Temperatur im Reaktionsgemisch wurde in drei Stunden auf 158° gebracht und danach rasch auf 200° erhöht. In den ersten zehn Stunden blieb die vorgelegte Barytlauge vollkommen klar, erst dann trübte sie sich in der ersten Waschflasche ein wenig. Schließlich fiel ein geringer Niederschlag aus. Dieser wurde nach Abbruch des Versuches (16 Stunden, Endtemperatur 207°) durch eine Jenaer Glasfritte G 4 filtriert, wobei das Filtrat nicht ganz blank wurde. Wahrscheinlich stammte diese Trübung von mitgerissenen kleinen Mengen emulgierten Benzols. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wog 0,1203 g. Er brauste mit Salzsäure auf, ohne daß dabei eine klare Lösung entstand. Nimmt man an, der Niederschlag habe gänzlich aus Bariumkarbonat bestanden, so lägen seiner Bildung nur 27 mg Kohlendioxyd zugrunde, eine im Vergleich zur Menge eingesetzten Verseifungsproduktes verschwindend geringe Menge.

Kohlendioxyd kommt also unter den angewandten Umsetzungsbedingungen als wesentliches Spaltprodukt der Kondensation nicht in Betracht.

Kondensation von verseiftem Phenyltrichlorsilan

Versuch 8

Im Hinblick auf die oben erwähnte Arbeit von ALFREY und Mitarbeitern¹⁰⁾, die nicht, wie wir bisher, mit Gemischen, sondern mit Einzelverbindungen arbeiteten, wurde der folgende Versuch angesetzt.

400 g C₆H₅SiCl₃ wurden in 500 cm³ Äther gelöst und mit einer Mischung von 500 cm³ Wasser und 800 cm³ Äther bei 10° verseift. Die Ätherschicht wurde sorgfältig neutral gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieben 264 g Hydrolysate, die im Luftstrom erhitzt wurden. Nach 2½ Stunden wurden 153° erreicht, nach 6½ Stunden wurde der Versuch bei 185° wegen beginnender Gelierung abgebrochen. Das in der eisgekühlten Vorlage aufgefangene Produkt bestand neben ein wenig Äther fast nur aus Wasser. Es enthält kein Benzol.

Kondensation von verseiftem Diphenyldichlorsilan

Versuch 9

Da der vorhergehende Versuch das überraschende Ergebnis hatte, daß bei der Kondensation von verseiftem Phenyltrichlorsilan kein Benzol entstand, wurde zum Vergleich Diphenyldichlorsilan in ähnlicher Weise behandelt.

Aus 400 g Diphenyldichlorsilan wurden 348 g Verseifungsprodukt erhalten. Nach 6-stündigem Durchleiten von Luft bei 175° C enthielt die Vorlage 50 g flüchtige Spaltprodukte. Davon waren etwa 10 g Wasser, das frei von Salzsäure und Aldehyden war. Der nichtwäßrige Anteil bestand zum größten Teil aus Benzol. Nach 15 Stunden (184°) enthielt die Vorlage weitere 14 g flüchtige Spaltprodukte, die zum größten Teil aus Benzol und nur zu 1 cm³ aus Wasser bestanden. Dieses enthielt Salzsäure. Der Destillerrückstand des nichtwäßrigen Teiles war phenolhaltig. Bei vierzigstündigem Erhitzen auf 199° wurden keine flüchtigen Anteile mehr erhalten, nur einige Phenolkristalle schieden sich ab.

Kondensation von verseiftem Methylphenyldichlorsilan

Versuch 10

Um mit den vorausgehenden beiden Versuchen vergleichen und die Bedingungen für die Benzolabspaltung aufklären zu können, wurde auch verseiftes Methylphenyldichlorsilan der Hitzebehandlung unterworfen. Aus 500 g $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ wurden 376 g Hydrolysat erhalten. Das ölige Produkt wurde unter Durchleiten von Luft erhitzt.

Nach 8 Stunden (189°) betrug die Menge abgeschiedener flüchtiger Spaltprodukte 25 g. Der wäßrige Teil (7 cm³) war salzsauer und gab deutliche Aldehydreaktion. Die nichtwäßrige Schicht (21 cm³) erwies sich beim Fraktionieren meist als niedrig siedend und ätherhaltig. Es konnten daraus nur 1,5 cm³ reines Benzol abgetrennt werden. Nach 25-stündigem Erhitzen (200°) waren in der Vorlage nur 2,8 cm³ Destillat vorhanden, worin eine geringe Menge abgespaltenes Benzol nachgewiesen werden konnte.

Verwendung von Äthoxysilanen an Stelle von Chlorsilanen

Versuch 11

Um die der Salzsäure zugeschriebene Rolle (s. o.) zu prüfen, wurde eine Mischung von je einem Mol $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in Gegenwart von Äther mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Die Ätherlösung wurde 8-mal ausgewaschen, wobei schon beim sechsten Male die Waschflüssigkeit neutral war. Das so gewonnene Hydrolysat wurde unter Luftdurchleiten erhitzt (siehe Tabelle 8).

Wurde bei der Hydrolyse an Stelle von Salzsäure Schwefelsäure verwendet, so kam man zu ähnlichen Ergebnissen.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Die beiden ersten Versuche über die Mischkondensation von Methylphenyl-Silikonem werden besonders anschaulich, wenn man die Kurvendiagramme der einzelnen gemessenen Größen (in Abb. 1 und 2) übereinanderstellt. Im einzelnen ergibt sich:

1. Zähigkeit

Beide Zähigkeitskurven zeigen, daß hier ausgesprochen langsam kondensierende Lacke vorliegen, obwohl die Kondensationsdauer in

Tabelle 8

Untersuchung der flüchtigen Spaltprodukte bei Verwendung von verseiften Äthoxysilanen
Eingesetzt: 490 g Hydrolysat

Nr.	Zeit Std.	Temp. °C	Menge der Spaltprodukte g	wäßriger Teil	nichtwäßriger Teil
1	5	123	60	Salzsäurefrei, Aldehydnachweis positiv	Wenig Äther, viel Alkohol, Benzol nicht nachweisbar
2	14	195	27	Schwach salzsäurehaltig; $pH = 3$, Aldehydnachweis positiv	Benzolnachweis positiv, Rückstand: phenolhaltig
3	18	213	3	Menge gering; Salzsäurenachweis positiv	Benzolnachweis positiv

Abb. 2 (Versuch 2 und 3) kürzer ist und der Anstieg der Kurven steiler erfolgt als bei Versuch 1.

2. OH-Gruppen

Die Kurve für die anwesenden OH-Gruppen fällt dagegen in den ersten Stunden äußerst rasch, was aber fast ohne Einfluß auf den Anstieg der Zähigkeit ist. Das Zustandekommen der letzten, entscheidenden Zähigkeitssteigerung kann somit kaum auf der Wasserabspaltung nach der „Silanolreaktion“ beruhen, da in diesem Stadium keine sprunghafte Verringerung der OH-Gruppen mehr stattfindet (vgl. auch das später über die Wasserabspaltung Gesagte (siehe S. 146 u. 148)).

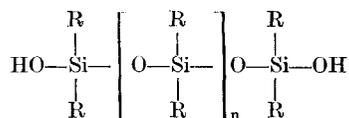
Bei den ersten beiden Versuchen enthält das Gemisch nach der Verseifung theoretisch 26% OH-Gruppen. Da nur 3,5 bzw. 3,8% gefunden wurden, werden die Silanole zum größten Teil sofort zu Siloxanen umgesetzt. Es sind bei Beginn des Versuches nur noch rund 14% der theoretisch möglichen Menge vorhanden, wobei dieser Wert sogar noch etwas zu hoch liegen dürfte, da im Ausgangshydrolysat noch beträchtliche Mengen Äther vorhanden sind, der nicht zu vernachlässigende Mengen Wasser gelöst enthält, das ebenfalls mit den ZEREWITINOFF-Reagens reagiert. Auch die ermittelten Molgewichte bestätigen, daß die Siloxanbildung bei Beginn der Hitzekondensation schon sehr weit fortgeschritten ist.

3. Molgewicht

Die Molgewichtskurve steigt (s. Abb. 1) anfangs steil an und wird erst gegen den Schluß zu allmählich flacher. Die höchsten Werte, die nahe bei 3000 liegen, sind nur der Größenordnung nach richtig, da sie

an der Grenze der Leistungsfähigkeit unseres Bestimmungsverfahrens liegen. Selbstverständlich stellen die gefundenen Molgewichte außerdem nur Durchschnittsmessungen dar, deren Werte im Anfang der Versuche außerdem wegen der schon erwähnten Anwesenheit von Äther etwas zu niedrig liegen. Für die Ausgangssilanole ergäbe sich theoretisch ein durchschnittliches Molgewicht von 170. Wir fanden ein Ausgangsmolgewicht von 580. Der Kondensationsgrad zu Beginn des Versuches nach dem freiwilligen Übergang in Siloxane ist somit mindestens 3,4 (unter Berücksichtigung des vorhandenen Äthers ist er noch höher). Während der Kondensation in der Hitze steigt er auf das Fünffache dieses Wertes, so daß er am Schluß (vom Beginn der Verseifung an gerechnet) den Wert 17–18 erreicht. Selbst bei diesem hohen Kondensationsgrad scheint ein kleiner Rest OH-Gruppen immer noch erhalten zu bleiben, denn beim zweiten Versuch halten sich die Werte für die OH-Gruppen im letzten Teil der Kondensation ziemlich konstant bei 0,6–0,7%. Beim dritten Versuch mit allerdings anderer Zusammensetzung der Ausgangsmischung fallen die Werte langsam bis zu etwa 0,9%. Nimmt man an, daß diesen Endwerten tatsächlich Silanol-OH-Gruppen zugrunde liegen, so müßten die Molekeln schon eine ganz beträchtliche Größe haben.

Fragt man nach den Molekelverbänden, die als Träger für die restlichen OH-Gruppen in Betracht kommen, so lassen sich von vornherein ringförmige Gebilde aus difunktionellen Monomeren ausschließen, da an diesen keine OH-Gruppen vorhanden sein können. Vorstellungsmäßig besteht zwar die Möglichkeit, daß trifunktionelle Monomere OH-Gruppen-haltige Polymere bilden (sei es durch netzförmige Kondensate der trifunktionellen Monomeren allein oder ring- und netzförmiger Kondensate gemeinsam mit difunktionellen Molekeln); da aber die difunktionellen Komponenten mengenmäßig in unseren Versuchen stark vorherrschend sind, so ist die Annahme am wahrscheinlichsten, daß die OH-Gruppen sich vorwiegend am Ende geradkettiger aus difunktionellen Monomeren gebildeter Polysiloxane von der allgemeinen Strukturformel:



befinden.

Zur Berechnung der Molgewichte und des Prozentgehaltes an OH-Gruppen verwendet man daher zweckmäßig die Summenformeln:

- a) für Methyl: $\text{Si}_n\text{C}_{2n}\text{H}_{6n}\text{O}_{n-1}(\text{OH})_2$
 b) für Phenyl: $\text{Si}_n\text{C}_{12n}\text{H}_{10n}\text{O}_{n-1}(\text{OH})_2$.

Demnach ist beim Polymerisationsgrad $n = 17$ das M. G. des Phenylpolymeren rund 3400, das des Methylpolymeren 1300, während der Gehalt an OH-Gruppen 1% bzw. 2,6% beträgt. Da die gefundenen Endwerte für den Gehalt an OH-Gruppen (trotz einer gewissen Unsicherheit) darunterliegen, so ergibt sich daraus, daß ein großer Teil der am Ende unserer Kondensationsversuche vorliegenden Siloxaneinheiten hydroxylfrei sein muß.

Den bisherigen Betrachtungen wurde ausschließlich die Silanolreaktion zugrunde gelegt. Trotz der überaus verwickelten Verhältnisse findet man die experimentellen Werte für die Molgewichte und den Gehalt an OH-Gruppen innerhalb des überhaupt Möglichen in leidlicher Übereinstimmung mit den theoretischen Erwägungen. Daß die Silanolreaktion nicht allein für die Kondensation maßgebend ist, zeigt aber die Art der Spaltprodukte, vor allem die erhebliche Menge an gebildetem Benzol.

4. Spaltprodukte

Im Anfang der Kondensation wird eine große Menge flüchtiger Stoffe abgegeben. Darin sind noch erhebliche Mengen des bei der Hydrolyse zugesetzten Äthers enthalten, der hartnäckig von dem Silikonharz zurückgehalten wird. Sie müßten eigentlich in Abzug gebracht werden. Die quantitative Erfassung des Äthers war unter den gegebenen Versuchsbedingungen aber nicht möglich. Die Menge der aus der Kondensation stammenden Spaltprodukte ist im Anfang also in Wirklichkeit geringer als unsere Zahlen zeigen. Daneben tritt jedoch bald Benzol auf, das — wie der Versuch 6 beweist — nicht im Ausgangshydrolysat schon vorgebildet ist. Benzol ist also ein Spaltprodukt der Kondensation.

Bei den ersten Versuchen bestanden erhebliche Fehlbeträge in den aufgestellten Gewichtsbilanzen. Sie sind leicht dadurch zu erklären, daß durch den verhältnismäßig starken Luftstrom und die lange Dauer der Versuche Äther und Benzol selbst bei guter Kühlung zum Teil aus der Vorlage weggeführt wurden und der Wägung entgingen. Durch Absorption an Kohle konnte dieser Fehlbetrag in einem besonderen Versuch (Versuch 4, s. S. 138) auf 4,2% herabgesetzt werden.

Da mit Benzol allein angestellte Kontrollversuche einen Fehlbetrag in derselben Größenordnung zeigten, ist wahrscheinlich, daß Methan, das bei unseren Versuchen nicht erfaßt worden wäre, sich nicht gebildet haben kann. Wie Versuch 5 (Tabelle 7) zeigt, konnten rund 80% des Absorbates wiedergewonnen werden. Dieses bestand aus Wasser, das Formaldehyd und daneben etwas Salzsäure enthielt, ferner aus einer nichtwäßrigen Schicht, in welcher nur Äther und Benzol gefunden

werden konnten. Dieser Versuch spricht gegen die Annahme, daß bei der Kondensation ein Verlust vorhanden ist, der auf nicht erfaßten Spaltprodukten beruht.

Bei der Aufstellung einer Gewichtsbilanz müssen jedoch auch die stöchiometrischen Verhältnisse bei den Reaktionen des Kondensationsvorganges in Betracht gezogen werden.

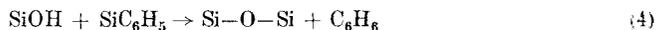
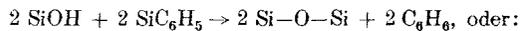
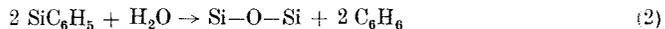
Fände die Kondensation nach der „Silanolreaktion“ statt, so müßte nach der schematischen Gleichung



die Beziehung

$$\text{Ausgangsmenge} = \text{Rückstand} + \text{Spaltprodukte}$$

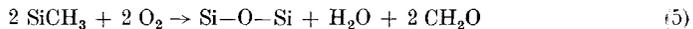
bestehen, d. h. die in der Vorlage erhaltene Menge Wasser müßte gleich dem Gesamtgewichtsverlust sein. Ebenso müßte diese Beziehung quantitativ erfüllt sein, wenn die Siloxanbildung durch Benzolabspaltung (Gl. 2) bedingt wäre. Das für die Benzolabspaltung nötige Wasser muß natürlich aus dem Reaktionsgemisch geliefert werden. Es kann aus der Silanolreaktion stammen, so daß man durch Verknüpfung beider Gleichungen wieder zur Gleichheit von Spaltproduktenmenge und Gesamtgewichtsverlust käme:



$$\begin{array}{ccc} \underbrace{45} & \underbrace{105} & \underbrace{72} & \underbrace{78} \\ & & & \\ & \underbrace{150} & & \underbrace{150} \end{array}$$

Ausgangsmenge Rückstand + Spaltprodukte.

Die Gewichtsbilanz wird aber anders, wenn durch Luftsauerstoff Oxydation stattfindet. Da unter den angewandten Reaktionsbedingungen tatsächlich Aldehyd nachgewiesen wurde, muß dieser nach der Gl. (5) entstanden sein:

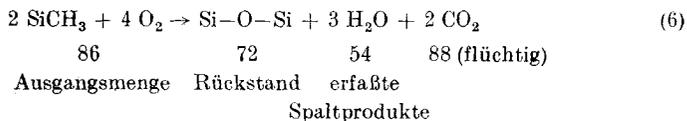


$$\begin{array}{cccc} 86 & 72 & 18 & 60 \text{ (flüchtig)} \end{array}$$

Ausgangsmenge Rückstand gewogenes
Destillat

Fände diese Umsetzung statt, so müßte das Gewicht der gewogenen Spaltprodukte (18 G. T.) selbst dann größer als der Gewichtsverlust (14 G. T.) des Ausgangsgemisches sein, wenn der gesamte entstandene Formaldehyd wegen seiner Flüchtigkeit der Wägung entginge.

Noch stärker würde sich der Einfluß der Oxydation bemerkbar machen, wenn sie bis zum Kohlendioxyd fortschritte. Auch in diesem Fall müßte, wie Gl. (6) besagt, die Menge der erfaßten Spaltprodukte (54 G. T.) größer als der Gewichtsverlust (14 G. T.) des Ausgangsgemisches sein:



Versuch 7 beweist, daß Vorgänge nach Gl. (6) nicht angenommen werden können.

Betrachtungen über die Gewichtsbilanz zeigen also, daß unter den gegebenen Bedingungen die Menge der erfaßten Spaltprodukte keinesfalls geringer als der Gewichtsverlust des Ausgangsgemisches sein dürfte. Der beobachtete Fehlbetrag ist aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Verlust von Äther und Benzol zu erklären.

Die qualitative Untersuchung der erfaßten Spaltprodukte ist in den Tabellen 2, 4, 6, 7 und 8 enthalten. Die Befunde können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

a) Äther wird vom Hydrolysat hartnäckig zurückgehalten und destilliert erst bei Temperaturen bis 150° vollständig ab. Sein Auftreten hat mit der eigentlichen Kondensationsreaktion nichts zu tun.

b) Benzol tritt schon unterhalb 135°, etwa ab 120° auf. Durch den Versuch 6 wird der Nachweis erbracht, daß Benzol im Ausgangshydrolysat nicht vorgebildet ist. Da die Benzolabspaltung hydrolytisch erfolgt, ist sie auf die Gegenwart von Wasser angewiesen. Dieses wird durch die Silanolreaktion geliefert [Gl. (3)]. Beim dritten Versuch (Tabelle 4) tritt Benzol nur im ersten Drittel der Reaktion (13 Stunden) auf. Nach HYDE erfolgt die Benzolabspaltung unter der katalytischen Wirkung von Salzsäure. Unsere Versuche mit Äthoxyverbindungen unter weitgehendem Ausschluß von Salzsäure bzw. bei Gegenwart von Schwefelsäure haben ergeben, daß die Benzolabspaltung nicht an die Anwesenheit von Salzsäure gebunden ist. Sie scheint noch von anderen Bedingungen abhängig zu sein, wie aus folgenden Befunden hervorgeht:

Reines für sich allein verseiftes, der Hitzekondensation unterworfenen Phenyltrichlorsilan gab kein Benzol (Versuch 8). Obwohl das Verseifungsprodukt aus Phenyltrichlorsilan beim Erhitzen rascher als die Mischkondensate gelierte, so war es bei unseren Versuchen doch möglich, gut ausgewaschene Hydrolysate mehr als 6 Stunden lang bis auf 185° zu erhitzen, ehe Gelierung eintrat. Wurde jedoch absichtlich

im Verseifungsprodukt Salzsäure zurückgelassen, so gelierte die Masse schon nach 2 Stunden. Die Temperatur konnte dabei nur auf 118° gebracht werden. Auch hierbei trat kein Benzol auf. Bei der Hitzekondensation von verseiftem Diphenyldichlorsilan hingegen wird, wie Versuch 9 zeigt, bei Anwesenheit auch von nur Spuren von Salzsäure viel Benzol gebildet.

Diese Befunde legen den Schluß nahe, Benzol wird nur dann abgespalten, wenn die Phenylgruppen difunktionell, nicht aber, wenn sie trifunktionell gebunden sind. Es ist dabei nicht unbedingt erforderlich, daß an einem Si-Atom zwei Phenylgruppen vorhanden sind, da verseiftes Methylphenyldichlorsilan beim Erhitzen auf $180\text{--}200^{\circ}$ ebenfalls Benzol, wenn auch nur in geringen Mengen, abgab (Versuch 10).

Der Anteil der unter Benzolbildung abgespaltenen Phenylgruppen kann auf Grund der erhaltenen Benzolmengen sowie einiger in den Tafeln nicht enthaltener Daten überschlagsmäßig errechnet werden. So wurden im Versuch 1 rund 10% und im Versuch 3 rund 13% der ursprünglich vorhandenen Phenylgruppen als Benzol in den erfaßten Spaltprodukten erhalten. Diese Zahlen stellen indessen Mindestwerte dar, denn es wurde aus den besprochenen Gründen sicherlich nicht alles Benzol quantitativ erfaßt. Immerhin erkennt man daraus, daß die Rolle der Benzolabspaltung bei der Silikonharzbildung unter den beschriebenen Bedingungen nicht unterschätzt werden darf.

c) Wasser. Die im Destillat gefundenen Mengen Wasser sind stets kleiner als nach dem Anfangsgehalt an OH-Gruppen erwartet werden könnte. Berechnet man die Höchstmenge an Wasser, die nach der Silanolreaktion entstehen kann, aus der Menge der ursprünglich vorhandenen OH-Gruppen unter Berücksichtigung der Substanzverminderung durch Probeentnahmen usw., so könnten beim Versuch 1 bis zur dreißigsten Stunde im ganzen 30 g Wasser, und beim Versuch 3 bis zur sechsunddreißigsten Stunde 72 g Wasser entstehen. Gefunden wurden aber nur 22 g bzw. 38 g. Der Fehlbetrag scheint dafür zu sprechen, daß ein Teil des Wassers zur Abspaltung von Benzol verbraucht wird. Er würde allerdings durch das bei der Abspaltung von Formaldehyd durch Oxydation von CH_3 -Gruppen entstehende Wasser vermindert werden Gl. (5). Die Aldehydbildung scheint jedoch gegenüber der Abspaltung von Phenylgruppen mengenmäßig stark zurückzutreten.

d) Halogenwasserstoff findet sich in geringen Mengen bei der angegebenen Arbeitsweise stets in der Vorlage. Er entstammt zweifellos den Chlorsilanen und wird trotz guten Auswaschens in geringer Menge vom Hydrolysat zurückgehalten. Er erscheint erst bei höherer Temperatur mit geringen Mengen Wasser in konzentrierter Form wieder in

den flüchtigen Spaltprodukten. Über seine Bedeutung für die Abspaltung der Phenylgruppen wurde schon im Abschnitt b) gesprochen.

e) Aldehyde entstehen meist nicht gleich zu Beginn der Kondensation, sondern erst im späteren Verlauf bei höherer Temperatur und dann nur in geringer Menge. Es handelt sich wohl ausschließlich um Formaldehyd, der mengenmäßig bei unseren Versuchen nicht erfaßt wurde.

f) Phenol ist schon frühzeitig bei Beginn der Kondensation und dann während des ganzen Reaktionsverlaufes nachweisbar. Die Mengen wurden von uns nicht quantitativ bestimmt, sie sind offenbar gering. Über die Vorgänge bei der Entstehung des Phenols und deren Zusammenhang mit der Kondensation kann auf Grund der vorliegenden Versuche noch nichts ausgesagt werden.

g) Höher siedende Produkte werden durch den Luftstrom in geringer Menge, besonders im späteren Verlauf der Kondensation in die Vorlage mitgeführt. Sie sieden ohne Haltepunkt bis weit über 200° und enthielten in einem Versuch 26% Si.

Überblickt man die experimentellen Befunde, so kann man sich über den Verlauf der Kondensation der angewandten Silanolgemische etwa folgendes Bild machen:

Zunächst wird die schon während der Verseifung freiwillig einsetzende Siloxanbildung durch weitere Wasserabspaltung aus den Silanolen fortgesetzt. Es entsteht verhältnismäßig viel Wasser als Spaltprodukt. Sehr bald, etwa bei 120° setzt aber schon die Abspaltung von Phenylgruppen ein; große Mengen Benzol treten auf. Dieses Benzol stammt offenbar ausschließlich aus difunktionellen Anteilen, denn verseiftes, trifunktionelles Phenyltrichlorsilan vermag bei den angewandten Temperaturen kein Benzol abzuspalten. Neben Benzol entsteht stets auch Phenol, dessen Menge jedoch unbedeutend ist. Später tritt bei noch höherer Temperatur auch die Abspaltung von Methylgruppen in Form von Formaldehyd hinzu. Die Menge all dieser Spaltprodukte läßt aber im späteren Verlauf der Kondensationsreaktion erheblich nach, wogegen die Zähigkeit ganz zum Schluß vor der Gelierung erheblich ansteigt. Es finden sich in den flüchtigen Produkten schließlich nur noch geringe Mengen eines hochsiedenden Si-haltigen Öles. Erst in dieser Stufe, also praktisch nach dem Aufhören der Wasser- und Benzolabspaltung, tritt nun die entscheidende starke Viskositätserhöhung der polymeren Masse ein. Die Zähigkeitskurve wird rasch immer steiler, bis die Masse zuletzt unlöslich wird und geliert. Nach den vorliegenden Versuchen könnte man also daran zweifeln, ob diese letzte Ablaufstufe der Kondensation durch einen der beiden angeführten Vorgänge be-

dingt ist, da das Auftreten der entsprechenden Spaltprodukte (Wasser, Benzol, Aldehyd) aufhört. STAUDINGER hat wiederholt¹²⁾ darauf hingewiesen, daß sehr geringe Mengen eines reaktionsfähigen niedermolaren Stoffes ausreichen, um sehr große Mengen hochmolarer Substanzen zu vernetzen oder zu depolymerisieren. 500000 t Baumwollcellulose vom Polymerisationsgrad 3000 (Molgewicht ungefähr 500000) würden durch 64 g Sauerstoff abgebaut. Diese auffällige Leistungsfähigkeit kleinster Mengen reaktionsfähiger Substanzen tritt aber erst dann ein, wenn schon sehr hohe Molgewichte vorliegen. In unserem Falle wäre der durchaus noch merkbare Austritt von 1 Mol Wasser (18 g) aus 2 Mol Polymerem vom Gewicht 3000 (also aus 6000 g) nötig, um zu einer Verdopplung des Molgewichtes zu führen. Dasselbe gilt für die Abspaltung von CH_3 -Gruppen und dadurch mögliche weitere Vernetzungen. Wir sind der Ansicht, daß die STAUDINGERSCHEN Betrachtungen über die Bedeutung des Ein- oder Austritts kleiner Mengen reaktionsfähiger Produkte für die Erhöhung des Polymerisationsgrades Hochpolymerer bei unseren Systemen noch nicht herangezogen werden können, um das Einsetzen des starken Anstieges der Zähigkeit zu erklären. Sind später sehr große Molekeln bereits gebildet, so mögen die STAUDINGERSCHEN Ansichten auch für die hier vorliegenden Systeme zutreffen. Für den plötzlichen Anstieg der Zähigkeit bringen sie aber noch keine Erklärung. Auch die Molgewichtskurve gibt keinen Hinweis auf eine am Schlusse der Reaktion sprunghaft einsetzende Erhöhung des durchschnittlichen Molgewichtes. Sie verläuft im Gegenteil am Schlusse eher flacher, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Grenze der Leistungsfähigkeit unserer Bestimmungsmethode bei diesen hohen Werten bereits erreicht ist.

Wir sind der Meinung, daß für die Erklärung dieser Vorgänge die erst am Schlusse der Kondensation auftretenden, wahrscheinlich cyclischen Silikonöle von Bedeutung sind. Unter Umständen werden aus den Molekeln ohne erhebliche Änderung des Molgewichtes difunktionelle Anteile herausgesprengt, wodurch sich der Anteil an vernetzenden trifunktionellen Bausteinen je Molekel erhöht. Der Vernetzungsgrad steigt, die Beweglichkeit der Molekel sinkt. Das würde ein Ansteigen der Zähigkeit bedingen.

Zur Veranschaulichung diene das nachstehende Schema für den möglichen Aufbau eines Harzes aus 1 Mol Trifunktionellem und 3 Molen Difunktionellem, in dem nur das Si—O-Gerüst gezeichnet ist, wobei die trifunktionellen Si-Atome durch dreieckige Umrahmung hervor-

¹²⁾ H. STAUDINGER, Chem. Industrie 3, 597 (1951).

Vorgänge, die zu praktisch brauchbaren Harzen und Lacken führen, nicht ausreichen. Diese Umwandlung genügt vor allem nicht zur Erklärung der Vorgänge beim Einbrennen und Härten auf dem Werkstück. Die Silanol-Siloxan-Umwandlung allein trifft nur für Sonderfälle (Phenylsilantriol) zu. Die von HYDE und anderen angeführten Vorgänge der Abspaltung von Kohlenwasserstoffresten reichen zur Erklärung des Zähigkeitsanstieges am Ende der Kondensation ebenfalls nicht aus, da die Abspaltung da bereits erheblich eingeschränkt ist. Auch der Austritt difunktioneller Anteile, der zu vermehrter Vernetzung und damit zur Erhöhung der Zähigkeit führt, dürfte wegen der Geringfügigkeit des Ausmaßes die Vorgänge am Ende der Kondensation rein chemisch noch nicht völlig befriedigend erklären.

Radebeul, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1954.