

Zur Struktur der Polysiloxene.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Mark.

Aus dem Polytechnic Institute of Brooklyn*.

(Eingelangt am 25. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Es ist eine auffällige Erscheinung, daß hochmolekulare, lineare Makromoleküle von Dimethyl- und Diäthylsiloxen nicht jene mechanischen Eigenschaften zeigen, welche für andere Polymere charakteristisch sind. Polystyrol mit einem Molekulargewicht von etwa 500 000 ist bei Zimmertemperatur ein hartes, festes und widerstandsfähiges Material, Polyisobutylene ist ein dehnbarer, nerviger und zäher Kautschuk, während lineare Polysiloxene von hohem Molekulargewicht ölige oder wachsige Substanzen sind, die keinerlei hervorragende mechanische Eigenschaften besitzen. Da der experimentelle Nachweis für den linearen Charakter und das hohe Molekulargewicht dieser Präparate bisher nicht besonders verlässlich war, wurden drei Polysiloxene aus völlig reinen Dimethyl- bzw. Diäthylsilanolanolen bereitet, so daß weniger als 0,1% Vernetzung bestehen konnte. Zwei dieser Präparate waren Öle, das dritte ein Wachs. Lösungen in Benzol und Octamethyltetrasiloxen wurden hergestellt und Viskosität, osmotischer Druck und Lichtzerstreuung wurden bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemessen. Die Meßergebnisse wurden in konventioneller Weise ausgewertet und es wurde gefunden, daß die Molekulargewichte der drei Substanzen 100 000, 166 000 und 820 000 waren. Die μ -Werte sprechen für schlechte Löslichkeit in Benzol und für sehr gute Löslichkeit in dem tetrameren Siloxen. Trotzdem sind die Viskositätszahlen und die aus der Dissymmetrie der Lichtzerstreuung hergeleiteten Dimensionen in beiden Lösungsmitteln einander sehr ähnlich.

Diese Anomalien sowie die Abwesenheit mechanischer Widerstandsfähigkeit kann im Hinblick auf die starke Tendenz zur Bildung größerer Ringe dadurch erklärt werden, daß die bisher als linear angenommenen Ketten in Wirklichkeit aus zyklischen Gliedern von je 50 bis 60 Monomeren bestehen, die miteinander in der gleichen Weise verbunden sind wie die ringförmigen Glieder einer gewöhnlichen Kette. Hochmolekulare Ketten aus miteinander verwachsenen Ringen, deren jeder ein Molekulargewicht von etwa 5000 besitzt, sollten in Lösung gerade jenes Verhalten zeigen, das bei den drei erwähnten Polymeren gefunden wurde.

Wir möchten daher als Klärung für das auffallende Verhalten unvernetzter Polysiloxene das Vorliegen von aus relativ großen Ringen gebildeter Ketten vorschlagen.

* 99 Livingston Street, Brooklyn, N. Y.