

# Zur Struktur der Polysiloxene. I.

Von

H. Frisch, I. Martin und H. Mark.

Aus dem Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn,  
Brooklyn 2, N. Y.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Zur Stützung der Ansicht [Mh. Chem. **83**, 545 (1952)], die Makromoleküle der linearen Polysiloxene seien nicht einfache Ketten, sondern ineinandergefügte Systeme von vielen Ringen, werden experimentelle Ergebnisse an Lösungen dieser Stoffe in Toluol mitgeteilt.

## 1. Einleitung.

Eine der auffälligsten Eigenschaften der *linearen* Methyl- und Äthylpolysiloxene ist ihre geringe mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Schub- und Zugspannungen. Polymere mit Molgewichten von über 100000 sind nur viskose Flüssigkeiten oder im besten Falle wachsartige, weiche Produkte, während die Polymere gleicher Molgröße, welche Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoffatome in der Kette enthalten, entweder feste, harte Kunststoffe oder zähe, nervige Kautschuke sind. Nur wenn man mit Hilfe drei- oder vierfach funktioneller Monomere Systeme von *stark verzweigten* und *vernetzten* Siloxenketten aufbaut, dann erhält man unlösliche, schwer erweichende und mechanisch widerstandsfähige Filme, die als isolierende Überzüge, als elastische Dichtungen und Stoßdämpfer Verwendung finden; die rein linearen Makromoleküle von Methyl- und Äthylsiloxenen sind aber stets Flüssigkeiten oder Wachse.

Wir haben in der letzten Zeit Lösungen von mehreren Polysiloxenen untersucht und die folgenden Eigenschaften bestimmt:

1. Die osmotischen *Molgewichte* in Toluol bei Temperaturen bis zu 100° C.

2. Die *Lichtstreuungen* der gleichen Lösungen unter verschiedenen Winkeln und bei mehreren Konzentrationen und Temperaturen.

3. Die *Viskositätszahl* in Toluol bei verschiedenen Temperaturen.

4. Die *Röntgendiagramme* in verschieden gestreckten und gewalzten Zuständen und

5. die *Strömungsdoppelbrechung* von Lösungen in verschiedenen Konzentrationen, Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im wesentlichen folgende:

1. Die von uns untersuchten Methyl- und Äthylpolysiloxene haben osmotische Molgewichte zwischen 100000 und 1000000, die nur ganz geringe Dissoziationseffekte bei höheren Temperaturen zeigten und daher nicht die Folge von zwischenmolekularer Aggregation sein können.

2. Die Produkte mit Molgewichten bis 500000 sind viskose Flüssigkeiten, jene mit höheren Molgewichten sind Wachse.

3. Das Lichtstreuungsvermögen unter mehreren Winkeln und bei mehreren Konzentrationen und Temperaturen ergibt in Toluol für die isolierten Moleküle Dimensionen, die erheblich *über* jenen der entsprechenden Kohlenstoffpolymeren liegen.

4. Der Zusammenhang zwischen den Viskositätszahlen und den osmotischen Molgewichten führt zu ähnlichen Ergebnissen wie das Lichtstreuungsvermögen.

5. Die Röntgendiagramme gestreckter und gewalzter Wachse von Methyl- und Äthylpolysiloxenen mit Molgewichten um 1000000 zeigen deutliche und scharfe Segmente, die auf das Vorhandensein orientierter Bereiche hinweisen. In allen Fällen zeigte sich aber auch eine starke  $\delta$  ffuse Streuung, die das Vorliegen von erheblichen Mengen amorphen Materials anzeigt.

6. Es ist nicht leicht, mit Lösungen der obgenannten Produkte deutliche Strömungsdoppelbrechungseffekte zu erzielen; die Makromoleküle dieser Substanzen sind entweder schwer orientierbar oder ihre Relaxationszeiten sind so klein, daß eine einmal hergestellte Orientierung rasch wieder durch die unregelmäßige Molekularbewegung zerstört wird.

Das eigentümliche mechanische Verhalten der Methyl- und Äthylpolysiloxene wird gewöhnlich durch den stark polaren Charakter der —Si—O—Si—Bindung erklärt, der zwei wichtige Folgen hat:

1. Der *Valenzwinkel* —O—Si—O— ist *größer* (etwa  $130^\circ$ ) als und *nicht so scharf definiert* wie der zwischen zwei C—C-Bindungen; bei gegebener Temperatur ist daher eine Silizium-Sauerstoff-Kette viel *biegsamer* als die entsprechende Kohlenstoffkette. Dies bewirkt eine größere Beweglichkeit der statistischen Kettenelemente und damit eine niedrige Viskosität, eine niedrige Temperaturabhängigkeit der Viskosität und eine rasche Relaxation aus einem aufgezwungenen Spannungszustand.

2. Die relativ geringe Definiertheit der Valenzwinkel an den Silizium- und Sauerstoffatomen wird auch verantwortlich gemacht für die ausgesprochene Tendenz der Polysiloxene, *größere Ringe* zu bilden. Ring-

förmige Polymere mit 20 und mehr Siliziumatomen sind isoliert und charakterisiert worden und zeigen die relativ leichte Bildung solcher Systeme im Laufe der Polymerisation an. Bekanntlich sind Ringe von ähnlicher Größe bei Ketten mit Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen sehr selten.

3. Der polare Charakter der  $\text{—O—Si—O—}$ -Bindung beeinflusst die Substituenten am Siliziumatom in der Weise, daß die *Molkohäsion* stark *herabgesetzt* wird. So wurde zum Beispiel gefunden, daß die zwischenmolekulare Anziehung zweier  $\text{—Si(CH}_3)_2\text{—}$ -Gruppen nur etwa 1000 cal beträgt, während zwei  $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ -Gruppen etwa die doppelte Molkohäsion besitzen.

Es kann kein Zweifel bestehen, daß der polare Charakter der  $\text{—O—Si—O—}$ -Bindung in letzter Linie für das eigenartige Verhalten der Polysiloxene verantwortlich ist, doch scheinen die drei soeben angeführten Punkte für eine quantitative Erklärung der oben erwähnten Meßergebnisse nicht ganz auszureichen. Wir möchten daher eine weitere Annahme für das zahlenmäßige Verständnis der mechanischen Eigenschaften der hochmolekularen, nicht vernetzten Polysiloxene hinzufügen, nämlich das Vorhandensein von *Ringen, die wie die Glieder einer Kette ineinandergreifen*. Nach dieser Annahme besteht ein Polymethylsiloxen vom Molgewicht 800000 nicht nur aus linearen Ketten von etwa 1000  $\text{—O—Si(CH}_3)_2\text{—}$ -Einheiten, sondern enthält einen erheblichen Anteil von Molekülen, die aus größeren Ringen bestehen, welche sich gegenseitig durchdringen. Spezielle Formen für solche Ringketten wären zum Beispiel 200 Ringe von je 50  $\text{—O—Si(CH}_3)_2\text{—}$ -Einheiten oder 100 Ringe von je 100 solcher Einheiten usw. Im Hinblick auf den statistischen Charakter der Schließung und Öffnung solcher Ringe wird es zweckmäßig sein anzunehmen, daß eine größere Zahl von Polymethylsiloxenmolekülen mit dem Molgewicht 800000 aus einer *Mannigfaltigkeit von Arten* besteht, die von einer einzigen linearen Kette mit etwa 1000 Einheiten über eine Serie von Ringketten mit abnehmender Ringgröße bis zu einer Ringkette von so kleinen Ringen reicht, daß ihre gegenseitige Durchdringung gerade noch möglich ist. Im vorliegenden Falle von Polymethylsiloxenen wäre dies eine Kette von 500 Ringen, deren jeder aus etwa 20 Einheiten besteht. Dort, wo beim Vorliegen von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen in der Kette nur eine einzige Konfiguration — nämlich eine lineare Kette vom Molgewicht 800000 — vorliegen würde, hätte man hier ein Gemenge von sehr vielen verschiedenen Ringketten anzunehmen, deren statistische Verteilungsfunktion die relative Häufigkeit jeder einzelnen Gattung angibt. Das Molgewicht jeder einzelnen Ringkette wäre 800000 und daher würde das osmotische oder Lichtstreuungs-Molgewicht des Präparats zu 800000 bestimmt werden. Dennoch würde sich dieses Produkt so verhalten, als ob ein tatsächlich

lineares Polymere vom Molgewicht 800000 sehr stark durch kleinere ringförmige Moleküle plastifiziert wäre, weil die Ringketten eine regelmäßige Aneinanderlagerung nicht gestatten und daher einer Entwicklung seitlicher zwischenmolekularer Anziehung im Wege stehen. Die einzelnen Ringe der verschiedenen Ringketten sind ja nur „mechanisch“ miteinander verbunden und werden daher eine vergleichsweise ähnlich große Beweglichkeit besitzen wie freie, nicht verwachsene Ringe von derselben Größe. Solche Ringe und ihre Eigenschaften sind aber von der Untersuchung niedrigmolekularer zyklischer Polyäthylsiloxene bekannt; es sind leichtbewegliche Flüssigkeiten mit Molgewichten zwischen 1000 und 4000,

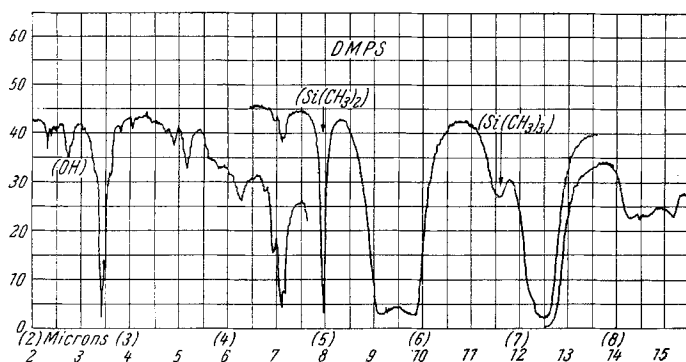


Abb. 1. UR-Transmissionsspektrum von linearem Dimethylpolysiloxen (DMPS);  $[M]_{\text{osm.}} \sim 100\,000$ .

welche die typischen Eigenschaften von Weichmachern besitzen. Wenn daher ein lineares hochmolekulares Polymethylsiloxen stets eine gewisse Menge von Ringketten enthält, so kommt dies im wesentlichen darauf hinaus, daß es durch eine Substanz weichgemacht ist, die sich wegen des gleichen Molgewichtes weder durch Destillation, noch durch Fraktionierung abtrennen läßt. Wir glauben, daß die Annahme der Existenz solcher Ringketten im Einklang mit den grundlegenden Eigenschaften der —O—Si—O—Bindung steht und eine zusätzliche Erklärung für die eigentümlichen mechanischen Eigenschaften der sogenannten linearen hochpolymeren Polymethyl- und Polyäthylsiloxene und für die Resultate unserer neueren Messungen abgeben kann.

## 2. Versuchsergebnisse an Dimethyl- und Diäthylpolysiloxenen.

Die folgenden Präparate der Linde Air Products Corporation<sup>1</sup> sollen in dieser Mitteilung etwas näher besprochen werden.

<sup>1</sup> Den Herren Dr. Jehle und Dr. Jellinek von der Linde Air Products Corporation sind wir für die Überlassung der Präparate und für zahlreiche wertvolle Anregungen zu bestem Danke verpflichtet.

1. Ein *Dimethylpolysiloxen* (DMPS), das auf Grund seiner Herstellung als „lineares“ Produkt gekennzeichnet ist. Es stellt eine wasserhelle, zähe Flüssigkeit dar, deren Viskosität bei 35° C etwa 1000 Poise beträgt. Die analytische Bestimmung des Hydroxylgehaltes ergab etwa  $1 \times 10^{-2}$  Gewichtsprocente OH, was bei Annahme einer Hydroxylgruppe an jedem Kettenende ein durchschnittliches Molgewicht von etwa 400000 ergibt. Abb. 1 zeigt das ultrarote Absorptionsspektrum dieser Substanz und läßt das Vorhandensein kleiner Mengen OH deutlich erkennen.

2. Ein „lineares“ *Diäthylpolysiloxen* (DÄPS-1), das ebenfalls eine farblose, zähe Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 1200 Poise

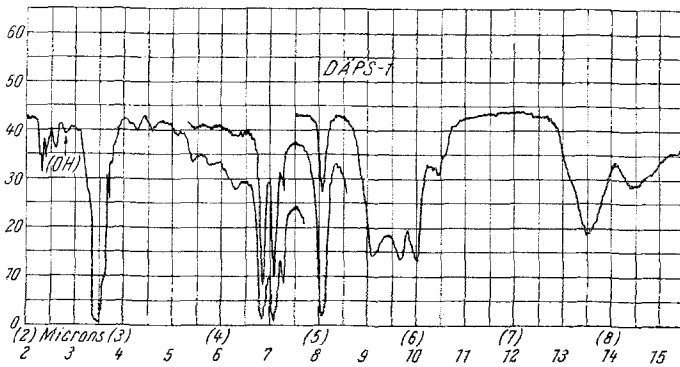


Abb. 2. UR-Transmissionsspektrum von linearem Diäthylpolysiloxen (DÄPS-1);  
[MG]<sub>osm.</sub> ~ 110 000.

darstellt. Analytische Bestimmung des Hydroxylgehaltes ergab keine einwandfreien Zahlen; das in Abb. 2 wiedergegebene ultrarote Absorptionsspektrum scheint jedoch noch das Vorhandensein von kleinen Mengen OH anzuzeigen.

3. Ein „lineares“ *Diäthylpolysiloxen* (DÄPS-2) von höherem Polymerisationsgrad ist ein farbloses, leicht knetbares Wachs. Weder die analytische Bestimmung noch das in Abb. 3 gezeigte ultrarote Absorptionsspektrum läßt die Anwesenheit von OH-Gruppen erkennen.

Alle drei Präparate sind in organischen Lösungsmitteln in kleinen Konzentrationen löslich und konnten daher ohne Schwierigkeiten untersucht werden. Die erste systematische Versuchsreihe osmotischer und viskosimetrischer Messungen wurde von I. Martin<sup>2</sup> ausgeführt und später durch Lichtstreuungsmessungen und weitere osmotische und visko-

<sup>2</sup> I. Martin: Thesis for the Master's Degree am Polytechnic Institute of Brooklyn 1952; vorgetragen am Meeting der New York Section der ACS im Februar 1952.

metrische Beobachtungen von *H. Frisch* ergänzt. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen osmotischen Molgewichte bei zwei verschiedenen Temperaturen in Toluol zusammen mit den osmotischen Steigungskonstanten. Man kann sehen, daß die Temperatur keinen systematischen Einfluß auf die Molgewichte hat und daß daher kein Grund zur Annahme irgendwelcher dissoziierbarer Komplexe vorliegt. Die  $\mu$ -Werte zeigen an, daß

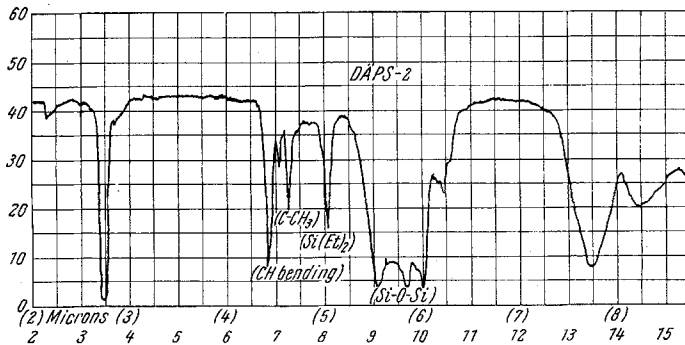


Abb. 3. UR-Transmissionsspektrum von linearem Diäthylpolysiloxen (DÄPS-2);  
 $[\text{MG}]_{\text{osm.}} \sim 850\,000$ .

Toluol ein mäßig gutes Lösungsmittel darstellt; sie halten sich in den Grenzen, die für andere makromolekulare Lösungen, z. B. Polystyrol in Methyläthylketon oder Polyisobutylen in Diisobutylen, gefunden worden sind.

Tabelle 2 enthält die Viskositätszahlen, gemessen in Toluol bei 25° C; die Werte beider Beobachter stimmen befriedigend überein. Tabelle 3

Tabelle 1.

	MG 29,4° C	MG 74,7° C	$\mu$ -Wert 29,4° C	$\mu$ -Wert 74,7° C
DMPS . . . .	103 000	83 800	0,43	0,42
DÄPS-1 . . .	110 000	108 000	0,46	0,46
DÄPS-2 . . .	850 000	920 000	0,46	0,46

schließlich zeigt die Ergebnisse der Lichtstreuungs-Dissymmetrie-Messungen, wofür auch die Werte beider Beobachter innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Aus den osmotischen Molgewichten und den Dissymmetriewerten läßt sich nun eine Folgerung ziehen, die im Vergleich mit dem Verhalten normaler Kohlenwasserstoffketten bemerkenswert erscheint und als Hinweis für das Vorliegen einer abnormen Konfiguration der Polysiloxenmoleküle angesehen werden kann. Betrachten wir das Präparat DÄPS-2 mit einem Molgewicht von etwa 900 000, so entspricht dies

einem Polymerisationsgrad von etwa 9000 (MG von  $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-$  ist 102) und einer gestreckten Kettenlänge von etwa 29000 Å, wenn man den  $-\text{O}-\text{Si}-$ Abstand gemäß den Röntgenbefunden mit etwa 1,65 Å einsetzt. Ein Polystyrolmolekül vom Polymerisationsgrad 11000 mit dem Molekulargewicht von etwa 1100000 besitzt die gleiche Länge im völlig gestreckten Zustand. *P. Outer*, *C. I. Carr* und *B. Zimm*<sup>3</sup> haben

Tabelle 2.

	$[\eta]$ ccm/g <i>Martin</i>	$[\eta]$ ccm/g <i>Frisch</i>
DMPS . . . . .	42,5	41,0
DÄPS-1 . . . .	50,0	49,5
DÄPS-2 . . . .	191,0	198,0

Tabelle 3. Dissymmetriekoeffizient.

	<i>Martin</i>	<i>Frisch</i>
DMPS . . . . .	1,14	1,26
DÄPS-1 . . . .	1,50	1,50
DÄPS-2 . . . .	1,80	1,80

aus Lichtstreuungsmessungen gefunden, daß der mittlere Abstand beider Enden eines solchen Moleküls in einem guten Lösungsmittel, wie Toluol, etwa 1000 Å beträgt, während in einem mäßig guten Lösungsmittel (Methyläthylketon) 840 Å gefunden wurden. Im Hinblick auf die geringe Starrheit der  $-\text{Si}-\text{O}-$ Bindung sollte man daher für das Diäthylpolysiloxen DÄPS-2 in dem mäßig guten Lösungsmittel Toluol ähnliche Werte erwarten. Die Auswertung der in Tabelle 3

enthaltenen Dissymmetriemessungen ergibt jedoch bei Annahme regelloser Knäuelform für die beiden Enden dieses Moleküls einen Abstand von etwa 1600 Å, ein Wert, der unerwartet groß ist und darauf hinweist, daß die mittlere Ausdehnung der Polysiloxenmoleküle in Lösung durch irgendeinen Faktor über das normale Maß vergrößert wird.

Als eine Möglichkeit zur Erklärung dieser Diskrepanz kann man nun das Vorliegen von Ringketten anführen, da eine theoretische Überschlagsrechnung gezeigt hat, daß die Enden einer Ringkette vom Polymerisationsgrad 9000, die aus 180 Ringen von je 50 Monomeren besteht, einen mittleren Abstand von etwa 3000 Å besitzen, so daß in der Tat das Vorhandensein verschiedenartiger ineinander verketteter Ringsysteme die ungewöhnlich große Dissymmetrie verständlich machen könnte.

Um diese Möglichkeit in quantitativer Weise prüfen zu können, wird es zweckmäßig sein, zunächst die Statistik der Bildung von Ringketten und ihre speziellen Eigenschaften zu untersuchen und Formeln abzuleiten, welche die Wahrscheinlichkeit für die Bildung solcher Ringketten unter gegebenen Versuchsbedingungen angeben. Ein erster Schritt in dieser Richtung wird in der nächsten Arbeit vorgelegt werden.

<sup>3</sup> *P. Outer*, *C. I. Carr* und *B. Zimm*, *J. Chem. Physics* 18, 830 (1950).