

# Heterogen katalysierte Ringöffnungspolymerisation von Organosiloxanen

**Andreas Wennig**

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Natural Sciences der Technischen Universität München zur Erlangung eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

genehmigten Dissertation.

**Vorsitz:** Hon.-Prof. Dr. Richard W. Fischer

**Prüfende der Dissertation:**

1. Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf M. Hinrichsen
2. Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 16.02.2024 bei der Technischen Universität eingereicht und durch die TUM School of Natural Sciences am 29.04.2024 angenommen.



*Für meine Frau Anna, meinen Sohn Finn, meine Mutter Tabea und meine Schwester  
Hannah*



# Danksagung

Ohne die Unterstützung von Familie, Freunden und Kollegen wäre diese Arbeit in ihrer Gänze nicht zu Stande gekommen. Daher möchte ich an dieser Stelle allen Beteiligten meinen Dank aussprechen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Hinrichsen für die universitäre Betreuung der Arbeit. Innerhalb der Rudolf GmbH Herrn Dr. Duschek für die Initiierung des Promotionsprojektes am Standort Geretsried und dem mir entgegen gebrachten Vertrauen. Zudem gilt mein Dank meinem Mentor Dr. Alexander Hofer und Dr. Dirk Sielemann. Vielen Dank auch an Dr. Christoph Brunner für die vielen Mittagsspaziergänge und die dabei geführten anregenden, fachlichen Diskussionen.

Ein großes Dankeschön geht an meine Kollegen von der Technischen Universität München für die herzliche Aufnahme am Institut und die meistens kurze aber schöne Zeit vor Ort. Danke auch an Tabea Gros (Temperatur-programmierte Desorption, Röntgendiffraktometrie), Hanh My Bui (Festigkeit, 3D-Druck) und Matthias Nobis (Kernspinresonanz) für die tatkräftige Unterstützung bei analytischen Messungen, Auswertungen und produktiven Anregungen.

Innerhalb der Rudolf GmbH möchte ich mich bei allen beteiligten Kollegen bedanken. Insbesondere beim Team des Service-Labors-Chemie und des Qualitätsprüflabors für die Bereitstellung des Muffelofens und für die durchgeführten Messungen. Meinen Kollegen aus der gesamten EC für die Unterstützung und die guten Gespräche. Der Verfahrensentwicklung für ihre Expertise und für die Zurverfügungstellung des modularen Rohrreaktors.

Frau Dr. Petra Michel für die aufschlussreiche und angenehme Zusammenarbeit innerhalb des Patentverfahrens.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken für die moralische Unterstützung und die vielen aufbauenden Worte. Ohne euch wäre es nicht gegangen!



# Abstract

The objective of this work was to develop a heterogeneous catalyzed process for the continuous polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane. The development included finding and preparing a suitable catalyst, manufacturing the solid bodies for their use in a fixed bed reactor, working out the process parameters, and analyzing the produced, functionalized polyorganosiloxanes. Based on disclosures in the literature, magnesium oxide was used as the main catalyst. In the first section of the work, high-purity magnesium oxide was used to avoid the possibility of impurity-initiated polymerization. Additionally, the formation of linear chains on the magnesium oxide surface was demonstrated through infrared spectroscopy and contact angle measurement. Based on these results, magnesium oxide powders were prepared by calcining technical magnesium hydroxide under air atmosphere in a temperature range of 400 to 700 °C. The powders were analyzed for their specific surface area and pore structure by nitrogen sorption. MgO400 had the largest surface area at 218.88 m<sup>2</sup>/g. This value decreased continuously with increasing calcination temperature, while the pore size distribution showed an inverse trend. Sintering processes increasing with rising temperature were identified as the main reason for this behavior. The activity towards ring-opening polymerization corresponded with the trend of mass-specific surface areas. The highest conversions were obtained for MgO400 and MgO500. An elemental analysis of the produced polysiloxane showed no leaching behavior, confirming the assumption of a surface reaction for the high-purity magnesium oxide. In the second section of the work, a manufacturing procedure for the magnesium oxide bodies was developed to minimize pressure loss in the reactor. Sodium bentonite was used as an inorganic binder. The extruded bodies were calcined in a temperature range of 400 to 600 °C based on the results from the first part. Unlike the powders, MgONaBe5-500 had a maximum in mass-specific surface area and mean pore radius. The determined surfaces after 1, 2, and 3 h indicated incomplete conversion of magnesium hydroxide at 400 °C. The number of active basic sites was also determined by CO<sub>2</sub> sorption. Relative to its surface area, MgONaBe5-400 had the highest concentration at 1.74 μmol/m<sup>2</sup>. This was also reflected in the activity determination of the extrudates. The conversion of octamethylcyclotetrasiloxane decreased with increasing calcination temperature, and the MgONaBe5-400 catalyst system was selected. In the next step, the reaction was transferred to a ContiplantPILOT plant for upscaling. It consisted of four encased tube reactors in series,

each filled with 20 g of the extrudates. The effects of initiator structure and concentration, reaction temperature, and flow rate (residence time) on catalytic activity were investigated. A long-term test confirmed the suitability of the extruded catalyst as a fixed bed in a continuous process, showing a 4 % conversion loss over 107 h of operation. Permanent linking of siloxanes on the magnesium oxide surface was assumed to be the main process for deactivation. A test reaction with  $\alpha,\omega$ -dihydropolydimethylsiloxane confirmed this assumption. Partial reactivation to 82 % conversion was achieved by re-calcining the catalyst at 400 °C for 3 h. In the final section, an analysis of the produced polysiloxanes was carried out. The mechanism of a hydrolytic cleavage of the Si–O-bond by physisorbed water on the surface was confirmed. Furthermore, it was shown that the choice of initiator determines the terminal functionalization of the polysiloxane, thus allowing the production of monofunctional, unilaterally hydroxy-functionalized polysiloxanes. Additionally, lateral vinyl modifications could be incorporated by partially replacing octamethylcyclotetrasiloxane with 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane. A continuously produced  $\alpha$ -butoxy- $\omega$ -hydropolydimethylsiloxane demonstrated good storage stability at 60 °C with respect to changes in viscosity and solid content. Finally, this confirms the suitability of the extruded magnesium oxide catalyst in continuous process operations.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>5</b>
2.1 Organosiloxane . . . . .	5
2.1.1 Allgemein . . . . .	5
2.1.2 Eigenschaften . . . . .	7
2.2 Vom Silicium zum Siloxan . . . . .	7
2.2.1 Müller-Rochow-Synthese . . . . .	8
2.2.2 Hydrolyse . . . . .	9
2.2.3 Methanolyse . . . . .	12
2.3 Aufbau und Funktionalisierung höher molekularer Siloxane . . . . .	12
2.3.1 Polykondensation . . . . .	12
2.3.2 Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen . . . . .	13
2.3.3 Funktionalisierung von Siloxanen . . . . .	23
2.3.4 Desaktivierung und Abtrennung der Katalysatoren . . . . .	26
<b>3 Zielsetzung und Aufgabenstellung</b>	<b>30</b>
<b>4 Experimentelles</b>	<b>32</b>
4.1 Herstellung der Katalysatoren . . . . .	32
4.1.1 Kalzinierung . . . . .	32
4.1.2 Extrusion der zylindrischen Formkörper . . . . .	33
4.2 Versuchsdurchführung . . . . .	34
4.2.1 Batch-Versuche . . . . .	35
4.2.2 Pilotversuche in einem Rohrreaktor . . . . .	35
4.3 Berechnungsgrundlagen . . . . .	38
4.3.1 Kinetik und Thermodynamik . . . . .	38
4.3.2 Porosität und Schüttdichte . . . . .	39
4.3.3 Druckverlust in durchströmten Schüttungen . . . . .	40
4.3.4 Polymercharakterisierung . . . . .	42

---

4.4	Charakterisierungsmethoden . . . . .	43
4.4.1	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) . . . . .	43
4.4.2	Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET) & Barrett-Joyner-Halenda- Analyse (BJH) . . . . .	43
4.4.3	Quecksilberporosimetrie . . . . .	43
4.4.4	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	43
4.4.5	CO <sub>2</sub> -Chemisorption . . . . .	44
4.4.6	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	45
4.4.7	Karl-Fischer-Titration (KF) . . . . .	45
4.4.8	Trockensubstanz (TS) . . . . .	45
4.4.9	Viskositätsbestimmung . . . . .	45
4.4.10	Kontaktwinkelmessung . . . . .	45
4.4.11	Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS) . . . . .	46
4.4.12	<sup>1</sup> H-, <sup>13</sup> C-, <sup>29</sup> Si-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	46
4.4.13	Thermogravimetrische Analyse-Massenspektroskopie (TGA-MS)	46
4.4.14	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) . . . . .	47
4.4.15	Seitendruckfestigkeit $\sigma$ . . . . .	47
4.4.16	Testreaktionen . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>49</b>
5.1	Katalysatorsystem: Magnesiumoxid-Pulver . . . . .	49
5.1.1	Aktive Zentren von MgO . . . . .	49
5.1.2	Oberflächenreaktion-Magnesiumoxid . . . . .	53
5.1.3	Kalzinierung von Magnesiumhydroxid . . . . .	55
5.1.4	Massenspezifische Oberfläche ( $S_m$ ) und Porenvolumen . . . . .	57
5.1.5	Katalytische Aktivität . . . . .	60
5.1.6	Stabilität . . . . .	61
5.2	Katalysatorsystem: Magnesiumoxid-Extrudate . . . . .	63
5.2.1	Zusammensetzung und Kalzinierung der Extrudate . . . . .	64
5.2.2	Massenspezifische Oberfläche ( $S_m$ ) und Porenvolumen . . . . .	65
5.2.3	Temperatur-programmierte Desorption von CO <sub>2</sub> . . . . .	70
5.2.4	Katalytische Aktivität . . . . .	71
5.3	Versuche am modularen Rohrreaktor . . . . .	73
5.3.1	Druckverlust . . . . .	73
5.3.2	Einfluss des Initiators . . . . .	78
5.3.3	Volumenstrom und Verweilzeit . . . . .	85
5.3.4	Reaktionstemperatur . . . . .	87
5.3.5	Kinetik . . . . .	89
5.3.6	Langzeitstabilität . . . . .	91
5.3.7	Regenerationsfähigkeit . . . . .	93

---

5.4	Kontinuierlich hergestellte Polydiorganosiloxane . . . . .	97
5.4.1	Terminale Funktionalisierung . . . . .	97
5.4.2	Laterale Funktionalisierung . . . . .	108
5.4.3	Stabilität des $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans . . . . .	111
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>116</b>
A.1	Extrudate . . . . .	116
A.1.1	Natrium-Bentonit . . . . .	116
A.1.2	Bestimmung der Desorptionenthalpie . . . . .	118
A.1.3	Partikelgrößenbestimmung und Druckverlust . . . . .	119
A.1.4	Kinetische Betrachtungen . . . . .	121
A.2	Polydiorganosiloxane . . . . .	122
A.2.1	Terminale Funktionalisierung . . . . .	122
A.2.2	Laterale Funktionalisierung . . . . .	123
<b>B</b>	<b>Literatur</b>	<b>125</b>
	<b>Nomenklatur</b>	<b>137</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>144</b>



# 1 Einleitung

Mit einem Vorkommen von ungefähr 28 % ist Silicium nach Sauerstoff mit 46 % das zweithäufigste Element in der Erdkruste. In der Natur tritt es häufig gebunden in Form von Silikatgestein und Mineralien auf. Es liegt zum Beispiel in Sand und Arenit als Kieselsäure (**13**) vor.[1, 2]

Die ersten umfangreichen Arbeiten zur Synthese von silicium-organischen Verbindungen, zu Beginn des 20. Jahrhunderts gehen auf den englischen Chemiker Frederic S. Kipping zurück. Er prägte den Begriff „silicone“, den er aus „*silicon ketone*“ ableitete, um auf die Analogie der Keton-Baueinheit des Siliciums  $R_2SiO$  und des Kohlenstoffs  $R_2CO$  hinzuweisen. Allerdings gelten die Silanone aufgrund ihrer schwachen  $\pi$ -Bindung als instabil, hochreaktiv und neigen zur Oligomerisierung, sodass sich bereits damals der polymere Charakter der Silicone zeigte. Die Schlüsselentdeckung für die großtechnische Produktion von Siliconen machten der US-amerikanische Chemiker Eugene G. Rochow und der deutsche Chemiker Richard Müller 1940 mit der Entwicklung der Direktsynthese von Chlorsilanen. Diese bilden bis heute das wichtigste Vorprodukt für die Herstellung von Siliconen und ebneten den Weg für das Silicon als breit einsetzbaren Werkstoff.[3, 4] Heutzutage sind Silicone, in der Wissenschaft auch als Siloxane bezeichnet, nicht mehr aus unserem alltäglichen Leben weg zu denken. Laut dem deutschen Marktforschungsinstitut Ceresana wird der Silicon-Markt bis 2025 um weitere 3,9 % pro Jahr steigen.[5] Dabei lassen sich die Silicone prinzipiell in drei Basisarten unterscheiden:

- Siliconkautschuk
- Siliconharz
- Siliconöl

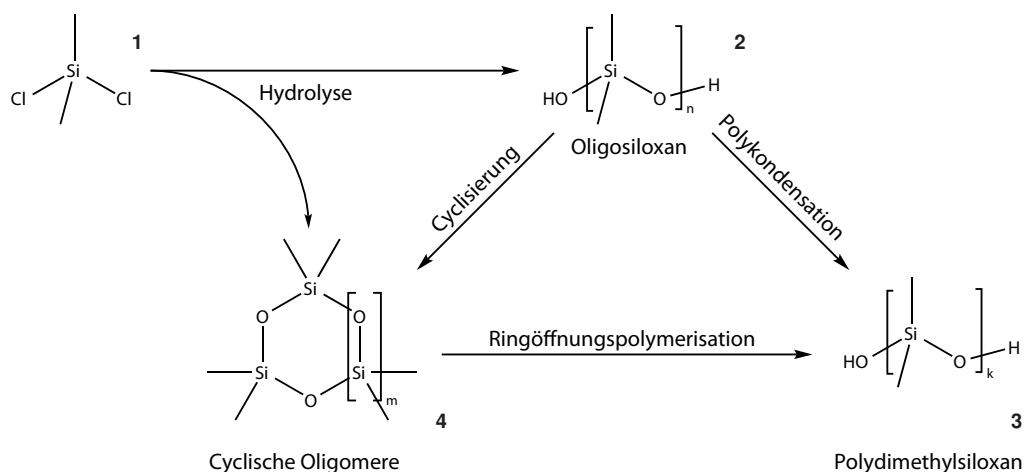
Siliconkautschuke bestehen aus langkettigen Polysiloxanen mit Hydroxyl-, Vinyl-, Phenyl- und anderen reaktiven Gruppen, durch welche die späteren Eigenschaften festgelegt werden können. Die Vernetzung zu zwei- und dreidimensionalen elastischen Strukturen erfolgt über Vulkanisation mit zum Beispiel organischen Peroxiden. Durch den Grad

der Vernetzung und den Einbau funktioneller Gruppen lassen sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Elastomeren herstellen. Siliconkautschuke findet man im Baubereich als Dichtstoff oder Vergussmasse, in der Herstellung weitestgehend inerter Siliconschläuche oder in der Medizintechnik in Form hochreiner Implantate.[6, 7]

Siliconharze weisen eine stark verzweigte, hauptsächlich aus tri- und tetrafunktionellen Gruppen aufgebaute Polymerstruktur auf. Durch die Kombination mit anderen organischen Polymeren, lassen sich auch hier eine Vielzahl an Eigenschaften variieren (z.B. Aushärtungsverhalten, Flexibilität, Hafteigenschaften). Daraus ergeben sich unterschiedliche Anwendungsfelder. So werden sie häufig als hitzebeständige Bindemittel in Anstrichen (z.B. Farben, Lacke) oder als Bautenschutzmittel zur Hydrophobierung von senkrechter Flächen, wie Fassaden eingesetzt.[7]

Die letzte Gruppe sind die Siliconöle. Sie weisen eine lineare Struktur auf, welche alternierend aus Silicium- und Sauerstoffatomen besteht. Durch den Einbau funktioneller Gruppen, wie Methyl-, Phenyl-, Vinyl- oder aminofunktionellen Resten, können ihre Eigenschaften je nach Anforderungsprofil angepasst werden. Daher findet man sie sowohl als Hydraulik- oder Transformatorenöl, Schmiermittel, Entschäumer, Hydrophobierungsmittel für Glas- und Mineralwolle als auch in Form spezieller Siliconöle als Imprägniermittel für Textilien und Leder, wo sie unterschiedliche Effekte wie Weichheit, Hydrophilie, Hydrophobie oder Geruchsbeständigkeit erzielen können.[7]

Für die Herstellung linearer Polysiloxane können grundsätzlich zwei Syntheserouten (Schema 1.1) unterschieden werden: die Polykondensation und die Ringöffnungspolymerisation.



**Schema 1.1:** Syntheserouten für die Herstellung linearer Polymethylsiloxane.[8]

Die Ausgangsrohstoffe für die Herstellung bilden die Chlorsilane. Wichtigstes Hauptprodukt ist das Dichlordimethylsilan (1). Durch Hydrolyse und anschließender Kondensation

kommt es zur Bildung von cyclischen Siloxanen **4**. Wichtigste Vertreter sind Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) und Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**). Diese sind in Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1:** Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) und Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**).

Daneben kommt es zur Bildung von linearen Oligomeren **2**. Ein Fortschreiten der Kondensationsreaktion führt zur Bildung höhermolekularer Polydimethylsiloxane **3**. Eine Alternative stellt die Ringöffnungspolymerisation der cyclischen Siloxane **4** dar.

Die Polykondensation ist dabei schwer zu kontrollieren und führt zu einer hohen Polydispersität der erhaltenen Polymere.[8] Daher gehen viele industrielle Verfahren von der Ringöffnungspolymerisation cyclischer Siloxane aus.[9–11] Häufig werden darin homogene, metallhaltige, seit kurzen aber auch vermehrt metallfreie Katalysatoren eingesetzt. Der Einsatz homogener Katalysatoren hat den Nachteil, dass sie deaktiviert und wenn möglich aus dem Produktgemisch entfernt werden müssen. Ein Verbleiben des Katalysators kann unter Umständen zu unerwünschten Folgereaktionen führen.

In den letzten Jahren ist daher das Interesse an heterogener Katalysatorsystemen gestiegen. Für industrielle Anwendungen beruhen diese meistens auf sulphonierten Ionenaustauscherharzen.[12, 13] Neben dem Wegfall der Neutralisation, vereinfachen solche Harze häufig aufgrund der Partikelgröße die Abtrennung aus dem Produktgemisch. Zudem bieten sie die Möglichkeit, sie innerhalb eines kontinuierlich geführten Festbettreaktors einsetzen zu können. Diese haben gegenüber klassischen Rührkesselreaktoren die Vorteile, dass durch die Fixierung des Katalysators eine nachgeschaltete Abtrennung aus der fluiden Phase gänzlich entfällt und der Katalysator weniger stark mechanisch beansprucht wird.[14]

Nachteilig zu beurteilen sind ihre hohen Kosten, die geringe Temperaturstabilität ( $\leq 120^\circ\text{C}$ ), die nur bedingt mögliche Regenerierbarkeit (bei Verlust der Sulfonatgruppen) und ihre Nichteignung für die Polymerisation von protonierfähige Siloxanverbindungen.[15]

Diese Aspekte und vor dem Hintergrund steigender Rohstoff- und Energiekosten machen die Entwicklung und Verbesserung von bestehenden Katalysatoren und Verfahren notwendig.[16, 17] Bereits 2008 mahnte die Fraunhofer Gesellschaft ein Umdenken an: „An die Stelle von ‚maximaler Gewinn aus minimalem Kapital‘ muss ‚maximaler Gewinn aus

minimalen Ressourcen‘ treten.“.[18]

In dieser Arbeit soll ein Katalysatorsystem vorgestellt werden, welches für die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen geeignet ist. Neben der Entwicklung des Katalysators liegt ein weiterer Schwerpunkt auf der Bereitstellung eines kontinuierlichen Verfahrens. Dieses besteht aus der Herstellung geeigneter Formkörper für die Reaktorschüttung, der Ausarbeitung optimaler Prozessparameter sowie der Feststellung der Laufzeitstabilität des Katalysatorbetts und seiner Reaktivierung. Zum Schluss wird ein Überblick zu möglichen Funktionalisierungen der hergestellten Polysiloxane gegeben.



## 2 Theoretischer Hintergrund

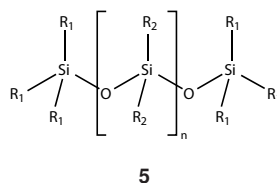
In den ersten Kapiteln erfolgt eine grobe Skizzierung des Themengebiets „Siloxane“. Dabei wird neben ihrer allgemeinen Bedeutung und ihrer Eigenschaften, auf das gängige Herstellungsverfahren ausgehend von Silicium eingegangen. Darüber hinaus werden Verfahren und Katalysatorsysteme vorgestellt, die geeignet sind, höhermolekulare beziehungsweise speziell funktionalisierte Polyorganosiloxane bereitzustellen.

### 2.1 Organosiloxane

Der Abschnitte 2.1.1 und 2.1.2 gehen insbesondere auf die Struktur und die generellen Eigenschaften von Siloxanen ein.

#### 2.1.1 Allgemein

Organosiloxane, allgemein auch als „Silicone“ bekannt, sind Moleküle, deren Grundgerüst alternierend aus Silicium- und Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Die allgemeine Struktur eines Polyorganosiloxans **5** ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

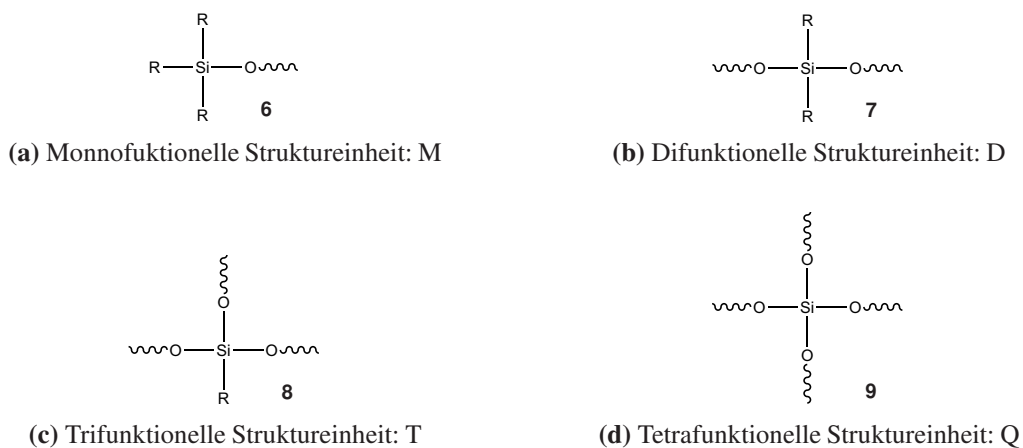


**Abbildung 2.1:** Allgemeine Struktur eines linearen Polyorganosiloxans **5**.

Die Anzahl der Wiederholungseinheiten  $n$  kann Zahlenwerte von 0, dem einfachsten Siloxan bis zu mehreren 1000 annehmen.[19] Über die Reste  $R$ , welche am Siliciumatom

sitzen, ist es möglich, das Organosiloxan zu funktionalisieren, um so seine späteren Eigenschaften festzulegen. Dabei kann zwischen terminal ( $R_1$ ) beziehungsweise lateral ( $R_2$ ) sitzenden Resten unterschieden werden. Mögliche Substituenten sind zum Beispiel Methyl, Vinyl, Phenyl, Aminopropyl, Trifluorpropyl, Glycidoxypopyl, Hydroxy oder Wasserstoff. Methylgruppen verbessern zum Beispiel die Hydrophobie, wohingegen Phenylgruppen die Formbeständigkeit des Siloxans unter Wärme erhöhen. Durch die Vernetzung von Vinylgruppen können zudem eng- beziehungsweise weitmaschige Siloxannetzwerke aufgebaut werden.[20–22]

Insgesamt werden vier Bausteine im Siloxangerüst unterschieden. Die Nomenklatur (M, D, T, Q) richtet sich nach der Anzahl der Sauerstoffatome, die an ein Siliciumatom gebunden sind. Sie sind somit ein Maß für den Grad der Funktionalisierung einer entsprechenden Siloxaneinheit. Die unterschiedlichen Struktureinheiten sind in Abbildung 2.2 dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Struktureinheiten von Siloxanen.

Monofunktionelle Struktureinheiten (M, **6**) stellen meistens das Ende einer Polymerkette dar. Dagegen dienen difunktionelle Struktureinheiten (D, **7**) als Kettenglieder, aus denen lineare und cyclische Siloxane aufgebaut werden können. Tri- (T, **8**) und tetrafunktionelle Struktureinheiten (Q, **9**) können zur Quervernetzung von Ketten und zum Aufbau von verzweigten und hypervernetzten Netzwerken eingesetzt werden.[23]

Zwei Beispiele für die Anwendung dieser Nomenklatur sind in Abbildung 2.3 für Hexamethyldisiloxan (**10**) und Octamethyltrisiloxan (**11**) dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Nomenklatur für Hexamethyldisiloxan (**10**) und Octamethyltrisiloxan (**11**).

Generell kann man zwischen linearen, verzweigten und cyclischen sowie weitmaschig und engmaschig vernetzten Siloxanen unterscheiden.[22]

### 2.1.2 Eigenschaften

Silicone finden aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens Anwendung. Sie weisen zum Beispiel neben einer guten Beständigkeit gegen UV-Strahlung, auch eine hohe Temperaturstabilität auf. Dies kann durch die Bindungsenergie der Si-O-Bindung von 445 kJ/mol erklärt werden. Sie liegt damit höher als für eine C-C-Bindung mit 346 kJ/mol. Die thermische Zersetzung für Polydimethylsiloxane erfolgt erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C. Durch eine Substitution der Methyl- durch Phenylgruppen, kann die Temperaturbeständigkeit jedoch noch weiter (> 300 °C) gesteigert werden.[24]

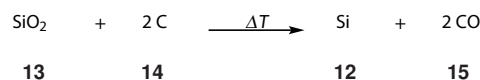
Neben der hohen Bindungsenergie, weisen die Polymerketten auch eine hohe Flexibilität auf. Der Grund liegt in den Bindungslängen und den flexiblen Bindungswinkeln der Si-O-Si-O-Ketten. Im Falle von Polydimethylsiloxan besitzen die Si-O-Bindungen eine Länge von 164 pm und die Si-C-Bindungen eine Länge von 189 pm. Die Bindungswinkel liegen für Si-O-Si bei 143° und für O-Si-O bei 110°. Diese Winkel ermöglichen die freie Rotation der an benachbarten Si-Atomen befindlichen Methylgruppen um den Sauerstoff, welcher somit als eine Art Kugelgelenk fungiert (Vermeidung sterischer Hinderung). Die Beweglichkeit der Kette zeigt sich besonders in der niedrigen Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von -123 °C. Durch das Ersetzen der Methyl- durch Phenylgruppen steigt die Glasübergangstemperatur aufgrund der verminderten Flexibilität der Polymerkette, sprunghaft auf 45 °C an. Des Weiteren sorgt die freie Rotation der Methylgruppen für eine effektive Abschirmung der polaren Si-O-Si-Kette. Aus diesem Grund gelten Dimethylsiloxane als unpolar. Dies äußert sich in ihrer Hydrophobie und in ihrer niedrigen Oberflächenspannung. Außerdem weisen Polydimethylsiloxane neben einer hohen Gas-Permeabilität eine niedrige relative Permittivität auf und sind zudem als physiologisch unbedenklich eingestuft.[2, 20, 25, 26]

## 2.2 Vom Silicium zum Siloxan

Der Grundbaustein für Siloxane ist das Element Silicium (**12**). Im Folgenden wird auf die industriell etablierten Verfahren zur Herstellung von Siloxanen ausgehend von Quarzsand beziehungsweise Rohsilicium eingegangen.

### 2.2.1 Müller-Rochow-Synthese

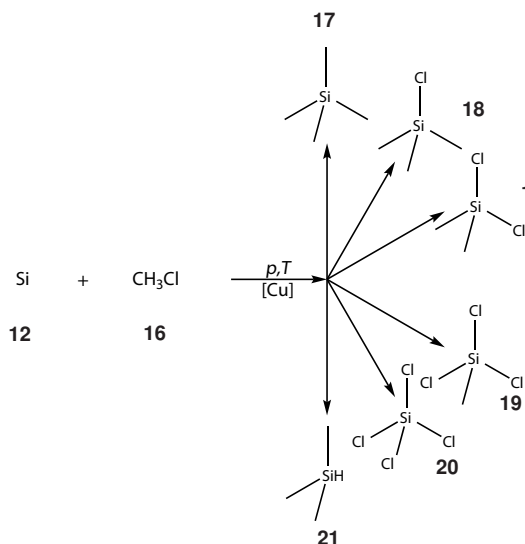
Ausgangsstoff für die Herstellung von Siloxanen ist Siliciumdioxid (**13**). Dieses wird in einem Elektroschmelzofen bei 2100 °C verflüssigt. Durch das Einbringen von Kohlenstoff (**14**) wird Siliciumdioxid (**13**) zu elementarem Silicium (**12**) reduziert, während gleichzeitig Verbindung **14** zu Kohlenstoffmonoxid (**15**) oxidiert wird. Die Reaktion ist im Schema 2.1 dargestellt.



**Schema 2.1:** Reduktion von  $\text{SiO}_2$  zu elementarem Silicium.[23]

Das gewonnene Silicium wird anschließend aufkonzentriert bis es eine Reinheit von mindestens 99 % aufweist.[27]

In einem nächsten Schritt wird durch Direktsynthese (Müller-Rochow-Verfahren) das Rohsilicium zu Silanen umgesetzt, welche die Vorstufe für die Synthese von Siloxanen bilden (Schema 2.2). Im Schema 2.2 ist die Umsetzung von **12** mit Methylchlorid (**16**) dargestellt.



**Schema 2.2:** Direktsynthese von Chlorsilanen nach dem Müller-Rochow-Verfahren.[2]

Die Umsetzung erfolgt in einem Wirbelschichtreaktor als kontinuierlich geführte Gas-/Feststoffreaktion. Dabei wird das aufgereinigte Rohsilicium mit Alkyl- beziehungsweise Arylhalogeniden (z.B. Methylchlorid, **16**) über einen Kupferkatalysator bei Temperaturen  $T$  von 250 bis 320 °C und einem Druck  $p$  von 2 bis 5 bar umgesetzt. Aufgrund der langsamen Reaktion beim Einsatz von Kupfer als Katalysator, werden ihm Promotoren, wie Antimon

(Sb), Arsen (As) oder Bismut (Bi) in Mengen von 0,001 bis 0,005 % zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zugesetzt.[27, 28]

Abhängig von den Reaktionsbedingungen können sich unterschiedliche Silane wie Tetramethylsilan (**17**), Chlortrimethylsilan (**18**), Dichlordimethylsilan (**1**), Trichlormethylsilan (**19**), Tetrachlorsilan (**20**) und Trichlorsilan (**21**) bilden. Die Massenanteile für die entsprechenden Silane eines typischen Produktgemischs sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

**Tabelle 2.1:** Typische Produktverteilung der Müller-Rochow-Synthese.[27]

Produkt [-]	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$
Gewichtsanteil [wt-%]	2-4	70-90	5-15
Produkt [-]	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	$(\text{CH}_3)_n\text{Si}_2\text{Cl}_{6-n}$ $n = 0-6$
Gewichtsanteil [wt-%]	1-4	0,1-0,5	3-8

Das Produktgemisch wird in Kolonnen destillativ in seine einzelnen Bestandteile aufgetrennt. Wie der Tabelle Tabelle 2.1 entnommen werden kann, stellt Dichlordimethylsilan (**1**) das wichtigste gewonnene Produkt aus der Direktsynthese dar. Je nach Einsatzzweck kann durch die Zugabe von Additiven auf die Produktverteilung Einfluss genommen werden. Zink (Zn), Magnesium (Mg), Calcium (Ca) und Aluminium (Al) wirken in Mengen von 0,1 bis 1 % durch die Ausbildung stabiler Chloride als Chlorfänger. Dies hat eine Erhöhung der Ausbeute an  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  auf 5 bis 20 % zur Folge. Eine Steigerung an H-Silanen wie  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$  kann durch die Zudosierung von Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Chlorwasserstoff (HCl) erzielt werden.[2, 20, 27, 28]

Die Umsetzung von Tetrachlorsilan mit Alkyl- oder Arylmagnesiumchloriden im Rahmen einer Grignard-Synthese stellt eine alternative Herstellungsmethode zur Direktsynthese dar.[29]

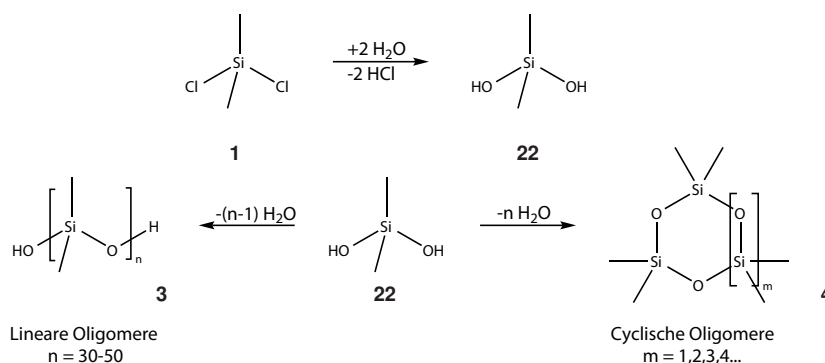
## 2.2.2 Hydrolyse

Die wichtigste Folgereaktion von Chlorsilanen ist die Hydrolyse. Durch sie können die Ausgangsmonomere für die Herstellung höhermolekularer Poly(organo)siloxane bereitgestellt werden. Die Hydrolyse kann je nach gewünschtem Produktbild sowohl mit einem Überschuss als auch mit einem Minimum an Wasser durchgeführt werden.

### 2.2.2.1 Überschuss an Wasser

Als Ausgangsmaterial für die Hydrolyse kommen hauptsächlich Dichlordialkylsilane (Dichlordimethylsilan, **1**), welche über die Direkt-Synthese (2.2.1) hergestellt werden, zum Einsatz. Die Chlorsilane werden dabei mit Wasser in einer exothermen Reaktion zu den entsprechenden Silanolen (Dihydroxydimethylsilan, **22**) umgesetzt. Die Triebkraft der Hydrolyse resultiert aus der bereits erwähnten hohen Bindungsenergie der Si-O-Bindung von 445 kJ/mol. Die vollständige Hydrolyse wird kontinuierlich in einer 25 %igen Salzsäurelösung durchgeführt. Abhängig vom pH-Wert erfolgt die Chlorsilanhydrolyse und die Kondensation von Silanolen mit Chlorsilanen schneller als die Silanol-Silanol-Kondensation. Dies führt neben  $\alpha,\omega$ -Dihydroxysiloxanen **3** auch zur Bildung von  $\alpha,\omega$ -Dichlorsiloxanen und  $\alpha$ -Chlor- $\omega$ -Hydroxysiloxanen. Um die Kondensationsneigung der Silanole zu kontrollieren, kann es zudem notwendig sein, gebildetes HCl durch Basen (z.B. Pyridin) abzufangen.[2, 28, 30]

Der Reaktionsmechanismus für die vollständige Hydrolyse von Dichlordimethylsilan (**1**) ist im Schema 2.3 dargestellt.



**Schema 2.3:** Hydrolyse mit einem Überschuss an Wasser.

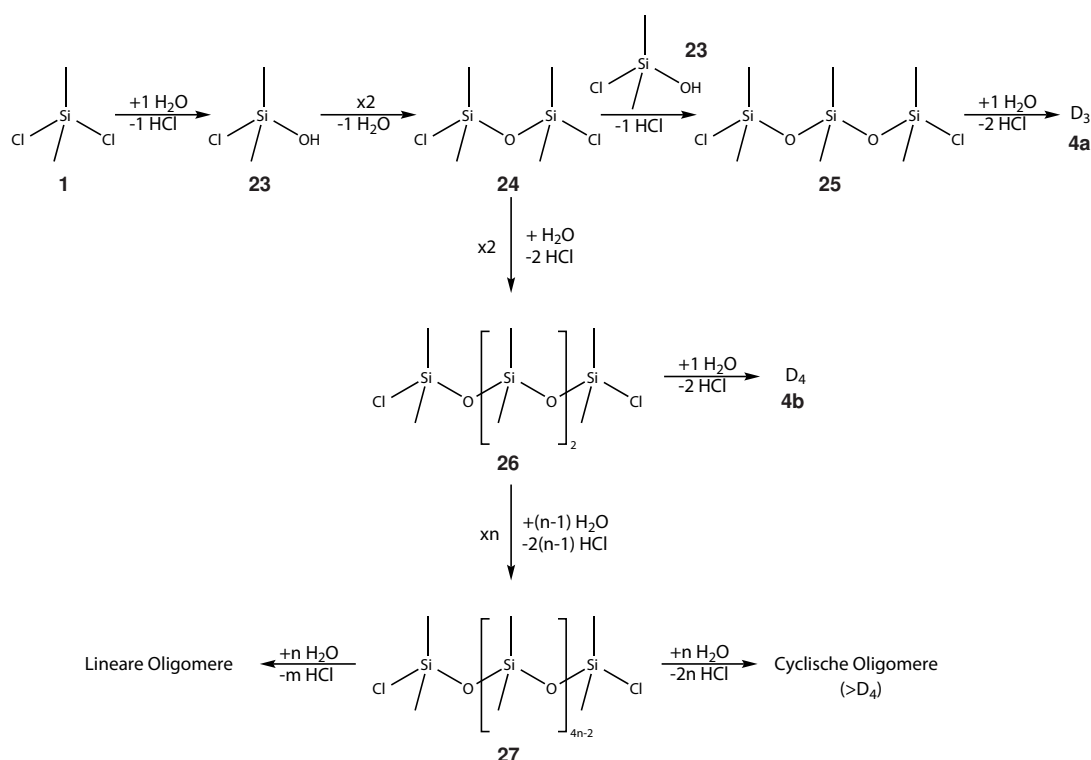
Je nach Reaktionsführung bilden sich die cyclischen **4** und linearen Dimethylsiloxane **3** in einem Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2. Innerhalb der cyclischen Produktverteilung wird die höchsten Ausbeute an Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) erzielt. Die hergestellten linearen Siloxane sind überwiegend terminal Hydroxy-funktionalisiert. Unter Zusatz von Kaliumhydroxid ist zudem die Bildung von Kaliumsiloxanolaten möglich.[2, 20, 28, 30, 31]

### 2.2.2.2 Mangel an Wasser

Neben der Hydrolyse mit einem Überschuss an Wasser kann diese auch mit einem Minimum an Wasser durchgeführt werden. Es bildet sich bei der teilweisen Hydrolyse

der Verbindung **1** das entsprechende Chlordimethylsilanol (**23**). Dieses ist in der Lage, durch Selbstkondensation zum entsprechenden Dimer zu reagieren. Durch die erneute Reaktion von 1,3-Dichlortetramethyldisiloxan (**24**) mit der Verbindung **23** bildet sich ein lineares Trimer, das sogenannte 1,5-Dichlorhexamethyltrisiloxan (**25**). Dieses kann weiter unter HCl-Abspaltung zu Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) cyclisieren. Alternativ kann die Verbindung **24** mit Wasser weiter zum linearen 1,7-Dichloroctamethyltetrasiloxan (**26**) kondensieren. Dies ermöglicht eine erneute Cyclisierung zu Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**).[2]

Das beschriebene Reaktionsschema kann sich entsprechend häufig wiederholen und ist im Schema 2.4 dargestellt.

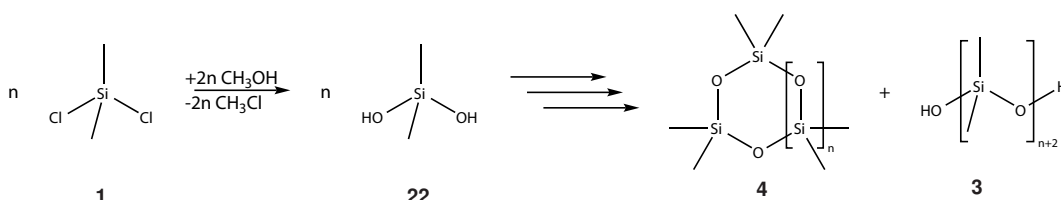


**Schema 2.4:** Hydrolyse mit einem Mangel an Wasser.

Bei Anwesenheit von Wasser bildet Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) das Hauptprodukt ( $D_3 : D_4 < 1$ ) an cyclischen Siloxanen. Das größere Decamethylcyclopentasiloxan ( $D_5$ ) kann durch die säurekatalysierte Neuverteilung von Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) gewonnen werden. Deutlich höhere Molekulargewichte (bis 30 000 g/mol) werden durch die basische Äquilibrierung von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) erzielt. Die im Prozess hergestellten linearen Siloxane sind im Gegensatz zur Hydrolyse mit einem Überschuss an Wasser größtenteils Chlor-terminiert. Eine vollständige Unterdrückung an linearen Siloxanen kann durch die Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Reaktionsmedium erreicht werden.[2, 20, 28]

### 2.2.3 Methanolyse

Anstelle von Wasser kann die Umsetzung von Dichlordimethylsilan (**1**) auch mit Methanol erfolgen. Die Reaktion ist im Schema 2.5 dargestellt. Es bilden sich wie bei der vollständigen Hydrolyse mit Wasser neben cyclischen **4** auch lineare Hydroxy-terminierte Polysiloxane **3**.



Schema 2.5: Methanolyse.

Ein großer Vorteil der Methanolyse ist, dass das als Nebenprodukt anfallende Methylchlorid (**16**) abgetrennt und erneut in der Müller-Rochow-Synthese (2.2.1) eingesetzt werden kann.[2, 4, 20, 32]

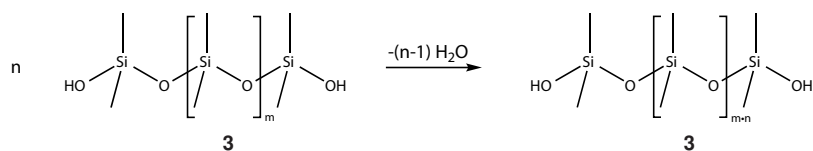
## 2.3 Aufbau und Funktionalisierung höher molekularer Siloxane

Viele Anwendungen erfordern Silicone mit hohen Molekulargewichten oder speziellen Funktionalisierungen. Im Anschluss wird ein Überblick zu verschiedenen Verfahren und eingesetzten Katalysatorsystemen zum Aufbau von linearen Polyorganosiloxanen gegeben.

### 2.3.1 Polykondensation

Eine einfache Möglichkeit zur Erhöhung der Molekulargewichte und zur Verringerung des Polydispersitätsindex (PDI), der aus der Hydrolyse erhaltenen  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxane **3**, besteht in der Polykondensation. Sie gehört neben der Polyaddition zu den Stufenwachstumsreaktionen. Dabei reagieren zwei funktionelle Gruppen (Hydroxygruppe) unter Abspaltung eines niedermolekularen Nebenproduktes (Wasser) zu längeren Polymerketten.





**Schema 2.6:** Polykondensation.

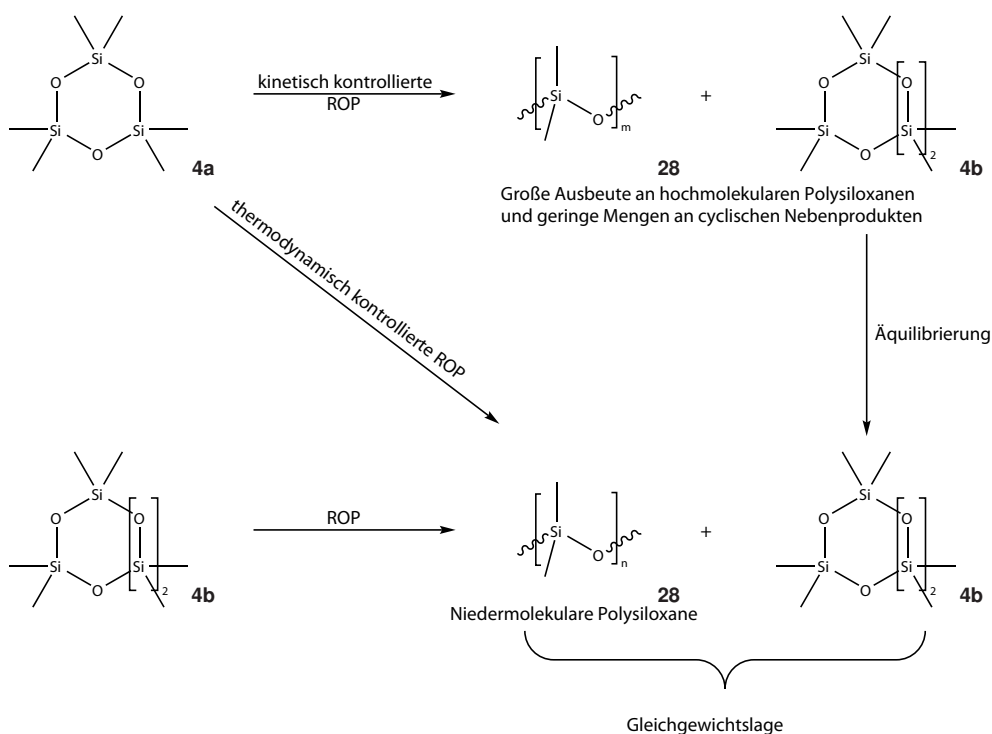
Die Polykondensation der Siloxane läuft allerdings sehr langsam und rein thermisch ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch den Einsatz von sauren oder basischen Katalysatoren erhöht werden. Als basische Katalysatoren können zum Beispiel Hexylamin oder Hexansäureethylester eingesetzt werden, wohingegen saure Katalysatoren als Phosphornitrilhalogenide Anwendung finden. Um das entstehende Wasser kontinuierlich abzutrennen, wird die Kondensation unter Vakuum durchgeführt. Mit fortschreitender Polymerisation und zunehmender Kettenlänge und Viskosität ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Am Ende der Reaktion muss der Katalysator deaktiviert werden, um eine unerwünschte Weiterreaktion zu unterbinden. Dies kann durch thermische Zersetzung oder durch Zugabe äquimolarer Mengen an Base oder Säure erfolgen.[2, 20]

### 2.3.2 Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen

Eine weitere Methode zum Aufbau von höher molekularen Siloxanen ist die Ringöffnungspolymerisation (ROP). Sie kann sowohl sauer als auch basisch katalysiert werden. Es wird zwischen einer kinetisch beziehungsweise thermodynamisch ablaufenden Ringöffnungspolymerisation unterschieden. Eine genauere Betrachtung der stattfindenden Mechanismen und eingesetzten Katalysatoren erfolgt in den kommenden Kapiteln.

#### 2.3.2.1 Kinetisch vs. thermodynamisch kontrollierte Ringöffnungspolymerisation

Bei der Ringöffnungspolymerisation wird von cyclischen Siloxanen als Edukte ausgegangen. Die zwei technisch bedeutsamen Siloxane sind Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) und Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**).[33] Abhängig vom eingesetzten Monomer können zwei Mechanismen unterschieden werden: die kinetisch und die thermodynamisch kontrollierte Polymerisation. Im Schema 2.7 sind beide Polymerisationsvarianten dargestellt.



**Schema 2.7:** Die Ringöffnungspolymerisation und die Äquilibrierung.[34]

Wie der Grafik entnommen werden kann, führen sowohl die kinetisch als auch die thermodynamisch kontrollierte Ringöffnungspolymerisation zum Erreichen der Gleichgewichtslage.

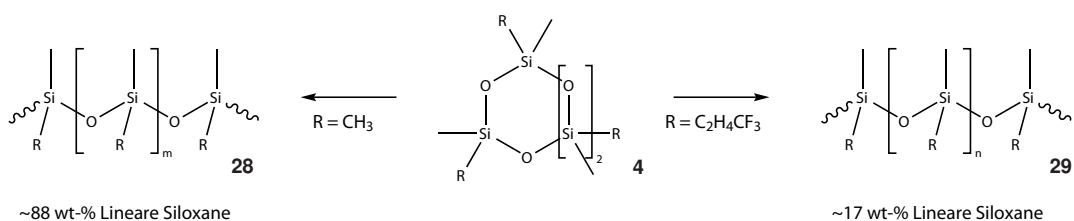
### Thermodynamische Ringöffnungspolymerisation

Bei der thermodynamisch kontrollierten Ringöffnungspolymerisation kommt es zur parallelen Bildung von cyclischen **4** und linearen  $\alpha,\omega$ -Diorganopolydimethylsiloxanen **28**. Die Konzentration an Polysiloxanen steigt bis zum Erreichen des Gleichgewichts stetig an. Dies hat den Vorteil, dass die Reaktion nicht zu einem bestimmten Zeitpunkt abgebrochen werden muss. Nach dem Erreichen des Gleichgewichtes können die flüchtigen, cyclischen Bestandteile abdestilliert und erneut für die Ringöffnungspolymerisation eingesetzt werden. Desweiteren ist die thermodynamisch kontrollierte Ringöffnungspolymerisation unabhängig vom eingesetzten Katalysator. Dies ermöglicht die Auswahl eines Katalysators, welcher neben einer hohen Aktivität auch eine gute Verträglichkeit mit bestimmten funktionellen Gruppen besitzt und zudem leicht aus dem Produktgemisch entfernt werden kann.[33]

Die Triebkraft der Gleichgewichtspolymerisation kann auf eine Zunahme der Entropie zurückgeführt werden. Der Beitrag der Enthalpie spielt dagegen für ungespannte cyclische Siloxane (z.B.  $D_4$ ) nur eine untergeordnete Rolle. Zum einen ist die Anzahl der

Si-O-Bindungen unabhängig von der Gleichgewichtslage, zum anderen besitzen cyclische Siloxane, ausgenommen von  $D_3$ , keine nennenswerte Ringspannung.[2]

Die Entropie kann in zwei konkurrierende Effekte aufgeteilt werden. Durch die Rückbildung zu cyclischen Siloxanen entstehen viele kleine Moleküle. Dies hat insgesamt eine Entropiezunahme zur Folge. Lineare Polysiloxane weisen vor allem gegenüber kleinen Ringen mehr Freiheitsgrade auf und bieten damit mehr Möglichkeiten der Konformationsänderung. Der Entropiegewinn ist stark von den Resten am Si-Atom abhängig (Schema 2.8).



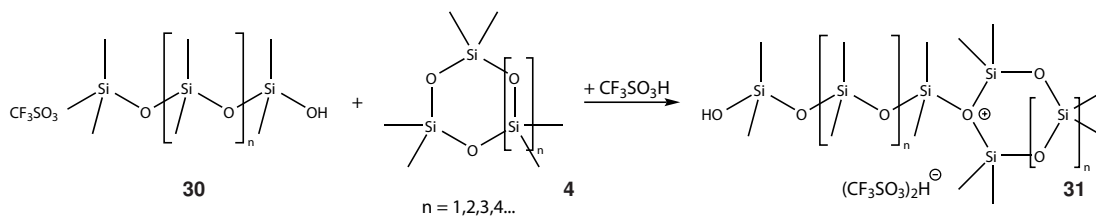
**Schema 2.8:** Gewichtsanteile an linearen Siloxanen für unterschiedliche Substituenten.

Mit zunehmender Größe der Substituenten nimmt der Gewichtsanteil an linearen Siloxanen im Gleichgewicht kontinuierlich ab. Der Gewichtsanteil an Polydimethylsiloxan **28** beträgt im Gleichgewicht noch ca. 88 wt-% wohingegen für lineare 3,3,3-Trifluorpropylsiloxane **29** nur noch 17 wt-% erzielt werden.[2, 8, 20, 34]

### Kinetische Ringöffnungspolymerisation

Wie bereits oben angedeutet, führt sowohl die thermodynamisch als auch die kinetisch kontrollierte Ringöffnungspolymerisation zur Einstellung des Gleichgewichts, wobei dies allerdings über zwei unterschiedliche Mechanismen erfolgt. Die kinetische Ringöffnungspolymerisation findet vor allem bei Monomeren statt, welche eine Ringspannung aufweisen, hier allen voran Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**). Sie kann in zwei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase kommt es zur katalytische Öffnung der cyclischen Siloxane und zum Aufbau von linearen Polysiloxanen. Triebkraft für die Polymerisation ist die freiwerdende Ringspannung der Monomere. Für Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) liegt diese in einem Bereich von 13 bis 17 kJ/mol.[33] Die Kettenwachstumsreaktion erfolgt dabei viel schneller als mögliche Nebenreaktionen (*backbiting* und *chain transfer*). Dies ermöglicht bei rechtzeitigem Abstoppen der Reaktion eine hohe Ausbeute an linearem Polymer und geringen Mengen an cyclischen Nebenprodukten (Schema 2.7) zu erzielen. Das gilt auch für Monomere deren Gleichgewichtskonzentration an linearen Polysiloxanen gering ist. Bei nicht erfolgtem Abstoppen der Reaktion kommt es in der zweiten Phase zum Abbau der linearen Ketten und zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts

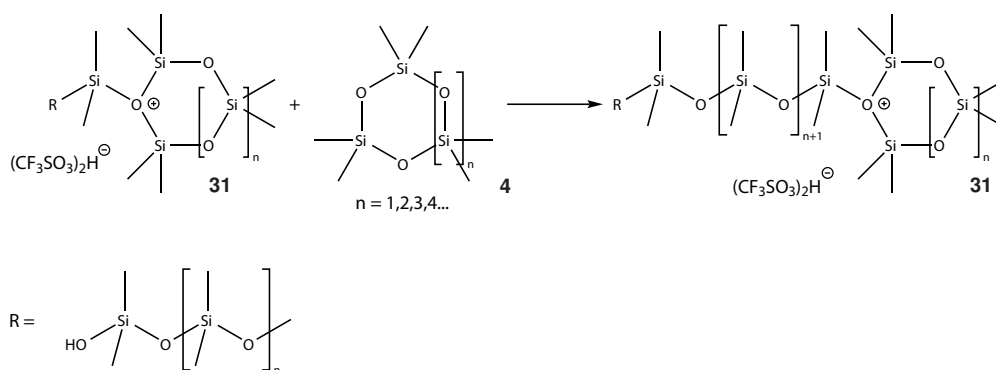




Schema 2.10: Bildung des tertiären Silyloxoniumions.

Das gebildete Silyloxoniumion **31** wird allgemein als aktives Zentrum der Propagation gesehen.[33]

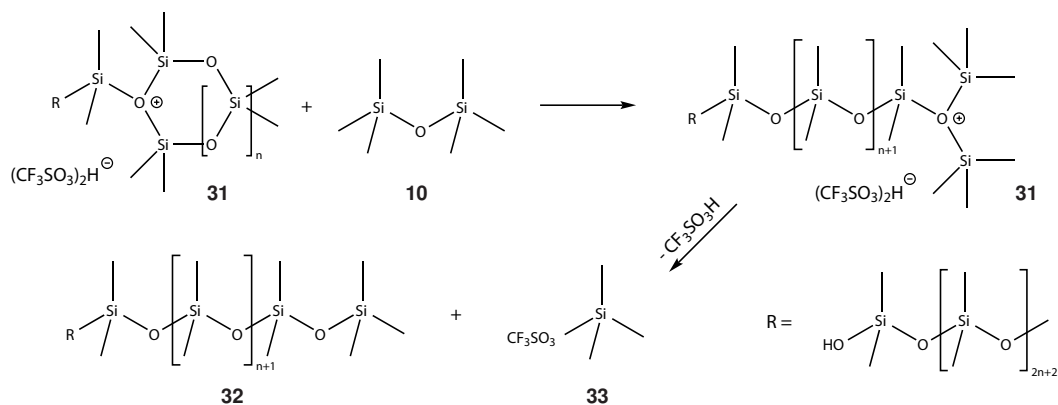
Durch den Angriff weiterer Monomere kommt es im Rahmen einer Kettenwachstumspolymerisation zum Aufbau eines linearen Polydimethylsiloxans (Schema 2.11).



Schema 2.11: Propagation.

Ein alternativer Reaktionsmechanismus führt über die direkte Protonierung des Sauerstoffatoms im cyclischen Siloxan **4** durch eine starke Brønsted-Säure. Dies führt zur Ausbildung eines entsprechenden Oxoniumions, welches als aktives Zentrum agiert.[2] Das tertiäre Silyloxoniumion **31** gilt als starkes Elektrophil. Es kann neben der Reaktion mit einem Monomer auch mit anderen, sich im Reaktionsgemisch befindlichen Nucleophilen wie dem Gegenion, Silanol oder Wasser reagieren. Wasser nimmt in der sauren Ringöffnungspolymerisation eine kritische Rolle ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Polymerisation von  $D_3$  kann durch das Einbringen von 0,01 mol/l Wasser bis zu einem Faktor von 1000 gesteigert werden. Dagegen führt die vollständige Abwesenheit beziehungsweise ein Überschuss an Wasser zur Verlangsamung bis hin zur vollständigen Hemmung der Polymerisation. Ähnliche Effekte wurden auch für Silanole und Ether (z.B. Tetrahydrofuran) beobachtet.[2, 33]

Neben der Propagation kommt es zum parallelen Ablaufen von Kettenübertragungsreaktionen (*chain transfer*) mit linearen Siloxaneinheiten. Im Schema 2.12 ist die Reaktion von Hexamethyldisiloxan (**10**) mit dem aktiven Silyloxoniumion **31** dargestellt.



Schema 2.12: Kettenübertragungsreaktion.

Dem Schema kann entnommen werden, dass auf eine Addition von Hexamethyldisiloxan (**10**) an das aktive Silyloxoniumion **31** der nucleophile Angriff des Trimethylsulfonations folgt. Dies führt zur Si-O-Bindungsspaltung und zur Entstehung eines Trimethylsilyltriflats (**33**) beziehungsweise eines  $\alpha$ -Hydroxy- $\omega$ -Methylpolydimethylsiloxans **32**. [8, 33] Dieser Vorgang des *chain transfer* wird vorrangig für das Einbringen von Endgruppen ausgenutzt. Durch diese wird das Molekulargewicht der erhaltenen Polymere am Gleichgewichtspunkt eingestellt. Neben terminalen können auch laterale Funktionalisierungen in die Polysiloxankette eingefügt werden. Dies geschieht durch die Verwendung von lateral funktionalisierten, linearen Oligosiloxanen. Häufig finden Disiloxane wie Hexamethyldisiloxan (**10**) Anwendung.

Die eingesetzten linearen beziehungsweise cyclischen Edukte **4** in der kationischen Ringöffnungspolymerisation unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktivität. Dabei konnte folgende Reihenfolge festgestellt werden:

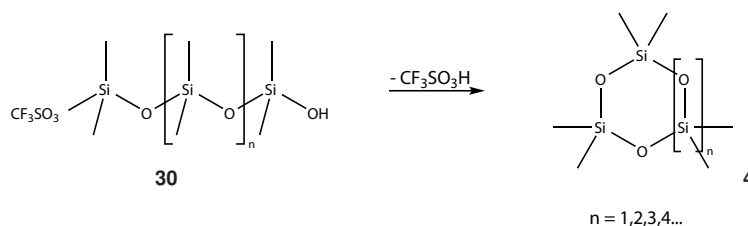


Abbildung 2.4: Reaktivitätsreihenfolge unterschiedlicher Siloxane in der kROP.

Die Reaktion mit Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) ist aufgrund der freiwerdenden Ringspannung bevorzugt. Die terminale Substituierung linearer Siloxane durch Alkylgruppen führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte innerhalb der M-Einheiten. Dadurch wird die Reaktivität gegenüber dem Silyloxoniumion im Vergleich zu den cyclischen D-Einheiten erhöht. [2, 33]

Ein entscheidender Nachteil bei der kationischen Polymerisation ist der hohe Anteil an gebildeten cyclischen Oligomeren. Während der kinetisch kontrollierte Ringöffnungspolymerisation von  $D_3$  konnte die Bildung von cyclischen Vielfachen von Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) festgestellt werden. [36] Im Gegensatz zur *backbiting*-Reaktion (Schema 2.16) in der anionischen Ringöffnungspolymerisation (aROP) wird bei der sauren

Rezyklisierung von einer homo- beziehungsweise heterofunktionellen Kondensation der Endgruppen ausgegangen (Schema 2.13).



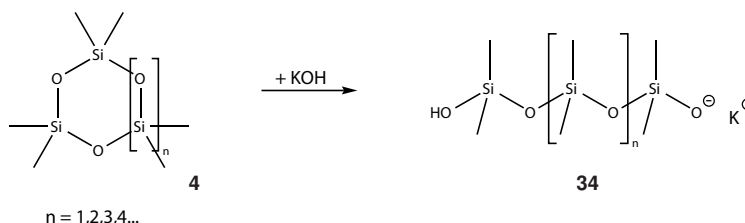
**Schema 2.13:** Rezyklisierung.

Neben Brønsted- können auch Lewis-Säuren, wie  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ , die Ringöffnungspolymerisation katalysieren. Die Initiation erfolgt in Kombination mit einem Protonendonator, wie zum Beispiel einer protischen Säure oder Wasser.[2, 4, 33]

Die Möglichkeit der alleinigen Polymerisation durch Lewis-Säuren ohne die Anwesenheit eines Protonendonators ist noch nicht abschließend geklärt. Erste positive Ergebnisse für die Polymerisation von  $\text{D}_3$  wurden für Trimethylsilyltriflat und Triethylborsesquitrifluormethansulfonat ( $\text{Et}_3\text{B}_2(\text{OTf})_3$ ) erhalten. Die Umsetzung erfolgte jeweils in Anwesenheit einer sterisch gehinderten Pyridinbase, welche als Protonenfalle diente.[33, 36–38]

### 2.3.2.3 Anionische Ringöffnungspolymerisation

Neben der kationischen Initiierung kann die Ringöffnungspolymerisation auch anionisch (aROP) durchgeführt werden. Als Katalysatoren eignen sich starke nucleophile Basen. Hydroxide wie Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ), Kaliumhydroxid ( $\text{KOH}$ ) oder Tetramethylammoniumhydroxid ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ ) sowie deren Alkoholate oder Sil(ox)anolate finden als Initiatoren für die Ringöffnungspolymerisation breite Anwendung.[2, 33] Die Initiation ist am Beispiel von Kaliumhydroxid im Schema 2.14 dargestellt.

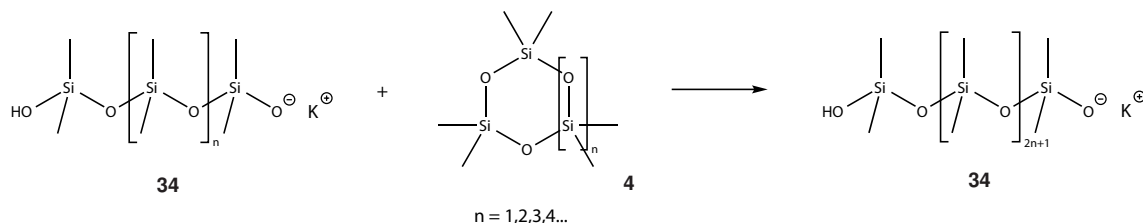


**Schema 2.14:** Initiation.

Sie erfolgt durch einen nucleophilen Angriff des Hydroxidions auf das Si-Atom der cyclischen Ringverbindung. Dies hat die Spaltung der Si-O-Bindung und die Entstehung

eines linearen Siloxanols **34**, welches durch das Gegenion ( $K^+$ ) stabilisiert wird, zur Folge.[2, 35]

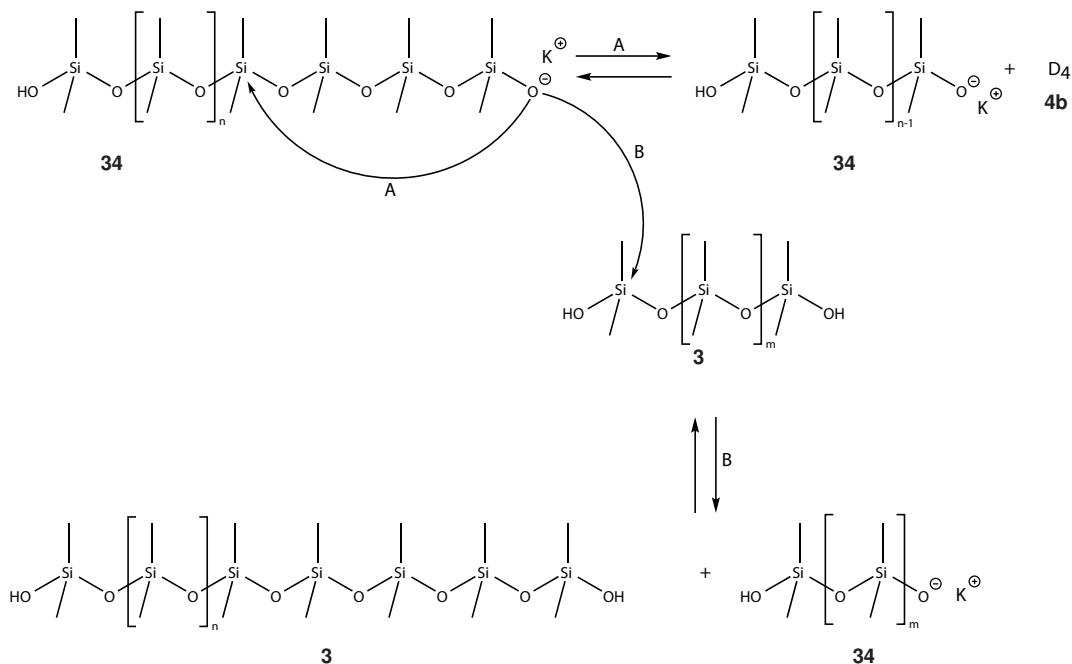
Ähnlich zum Oxoniumion in der kROP wird bei der aROP vom Silanolation als aktives Zentrum ausgegangen.[2, 33] Dementsprechend findet dort die weitere Propagation der Polymerkette statt. Diese ist im Schema 2.15 zusammengefasst.



**Schema 2.15:** Propagation.

Die Kettenwachstumsreaktion läuft ähnlich wie die Initiation (Schema 2.14) ab. Über einen nucleophilen Angriff kommt es zur Si–O-Bindungsspaltung innerhalb der cyclischen Siloxaneinheit und zum Einbau dieser in die Polymerkette. Bei Vermeidung saurer Verunreinigungen im Reaktionsgemisch können Desaktivierungsreaktionen der aktiven Zentren ausgeschlossen werden.[33, 35]

Ähnlich zur kationischen Ringöffnungspolymerisation treten auch bei der anionischen Polymerisation Nebenreaktionen wie *backbiting* (A) und *chain transfer* (B) auf. Beide sind für die aROP im Schema 2.16 dargestellt.

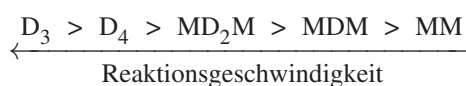


**Schema 2.16:** Nebenreaktionen: A) *backbiting*, B) *chain transfer*.



Beim *backbiting* kommt es in einem intramolekularem nucleophilen Angriff des Silanolationen (A) zur Bildung einer Vielzahl an cyclischen Siloxanen **4** mit unterschiedlicher Ringgröße. Im Schema 2.16 ist dies explizit durch die Entstehung von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) dargestellt. Alternativ kann der Angriff auch intermolekular (B) gegenüber bereits existierenden Polymerketten erfolgen, was zu einer Kettenübertragungsreaktion führt (Schema 2.12). Der intermolekulare Angriff auf das  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan **3** führt zur erneuten Bildung der Verbindungen **3** und **34**, jedoch mit veränderter Kettenlänge.[2]

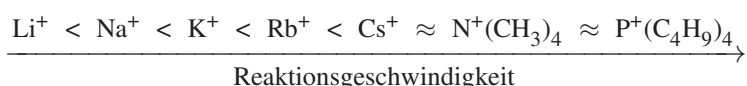
Wie bei der sauren Polymerisation konnte auch hier eine Reaktivitätsreihenfolge für cyclische und lineare Siloxane gegenüber dem Silanolation festgestellt werden. Diese ist in Abbildung 2.5 für verschiedene lineare und cyclische Siloxane dargestellt.[2, 39]



**Abbildung 2.5:** Reaktivitätsreihenfolge unterschiedlicher Siloxane in der aROP.

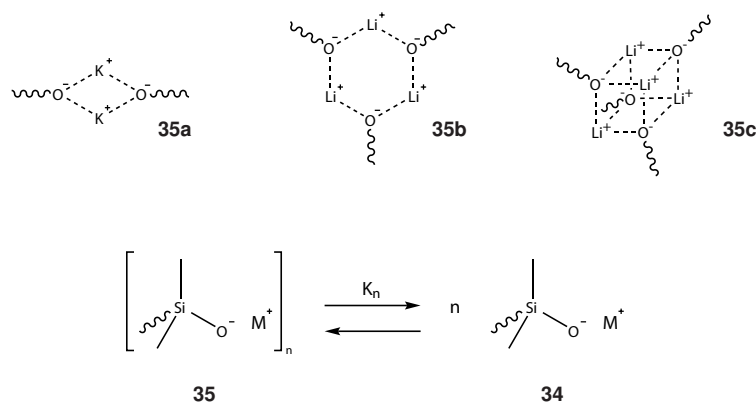
In Übereinstimmung mit der kROP weist auch hier Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) aufgrund der Ringspannung die höchste Reaktivität auf. Allerdings gefolgt von dem größeren Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) und den mit absteigender Kettenlänge linearen Siloxane.

Neben der Wahl des Monomers beeinflusst auch der Initiator (z.B. Hydroxid, Silanolat, Alkoholat) die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine besondere Bedeutung kommt dabei dem Gegenion zu. Eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit konnte mit wachsender Größe des Gegenions beobachtet werden (Abbildung 2.6).



**Abbildung 2.6:** Einfluss des Gegenions auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Grund liegt in der Ion-Ion-Wechselwirkung. „Harte“ Ionen wie  $\text{Li}^+$  formen dabei mit Silanolationen stabile Komplexe **35a-c**, welche weitestgehend inaktiv gegenüber der Ringöffnungspolymerisation sind. Die gebildeten Aggregate unterliegen einem Gleichgewicht mit freien Sil(ox)anolationen **34**, welche wiederum als aktive Spezies an der Reaktion teilnehmen können. So hat die Gleichgewichtskonstante direkten Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Ringöffnungspolymerisation.



**Schema 2.17:** Bildung von Aggregaten.[35]

Eine zunehmende Größe der Kationen führt zu einer Delokalisierung der positiven Ladung, wodurch die Stabilität der Aggregate für „weichere“ Kationen ( $\text{Cs}^+$ ) abnimmt. Dies bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts weiter nach rechts zu den ungebundenen Ionenpaaren und zu einer Steigerung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.[2, 33, 35] Durch den Einsatz bestimmter Lösungsmittel beziehungsweise Additive kann ein ähnlicher Effekt erzielt werden. Moleküle wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) oder Hexamethylphosphortriamid (HMPTA), führen über eine Silanolat-Additiv-Wechselwirkung zu einer Koordinierung des Gegenions. Dies hat eine Verschiebung des Gleichgewichts zu freien, aktiven Ionenpaaren zur Folge. Die Reaktion wird dadurch beschleunigt. Neben den genannten Verbindungen führt auch der Einsatz von Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) oder Kronenether durch die Komplexbildung des Gegenions und Schwächung der Silanolat-Kation-Wechselwirkung zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.[2, 4, 8, 33, 35]

In den letzten Jahren finden vermehrt auch neutrale Basen Anwendung für die anionische Polymerisation von Siloxanen. Eine relative neue Klasse sind dabei die Phosphazenenbasen. Diese sind starke, sterisch gehinderte Stickstoffbasen, welche durch einen Protonendonator wie Wasser, Alkohol oder Sil(ox)anol aktiviert werden müssen. Dies führt zur Bildung eines Hydroxid-, Silanolat- oder Alkoholations mit einem großen Gegenion, welches die positive Ladung gut delokalisiert. Molenberg und Möller beschreiben die Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit  $t\text{-Bu-P}_4$  (**36**) und Methanol.[40] Ähnliches zeigten auch Hupfield und Taylor, welche (**4b**) mit geringen Spuren an Wasser beziehungsweise Silanol umsetzten.[41]

Zwei Beispiele für neutrale Basen, welche erfolgreich in der Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen getestet wurden, sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

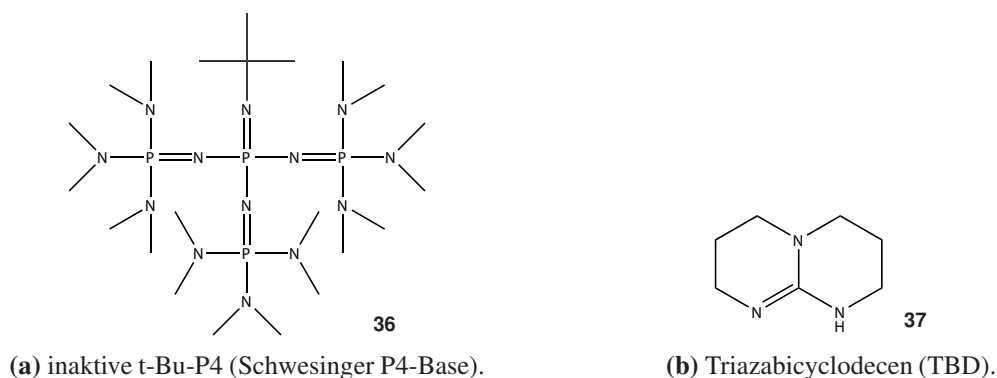


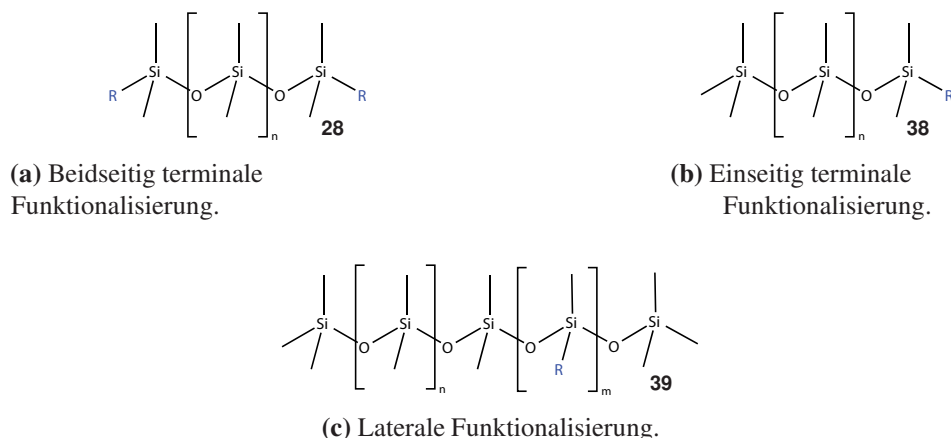
Abbildung 2.7: Neutrale Basen.

Neben den Phosphazenenbasen gewinnen auch kleine Stickstoffbasen, wie Amidine und Guanidine immer mehr an technischer Bedeutung. Sivasubramanian *et al.* (Momentive Performance Materials Inc.) beschreiben die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen mithilfe von bicyclischen Guanidinen wie Triazabicyclodecen (**37**) in Anwesenheit eines Endstoppers.[42] Despotopoulou *et al.* (Henkel AG & Co. KGaA) erweiterten die Ringöffnungspolymerisation von Siloxanen zudem auf acyclische und monocyclische Guanidine als Katalysatoren.[9]

### 2.3.3 Funktionalisierung von Siloxanen

Viele kommerziell erhältliche Silicone weisen als Funktionalisierung zwei Methylgruppen am Si-Atom auf, sogenannte Polydimethylsiloxane. Durch den Einbau funktioneller Gruppen (R) können die physikalischen Eigenschaften des Siloxans bestimmt werden (2.1.1). Allgemein können drei Arten der Modifizierung unterschieden werden:

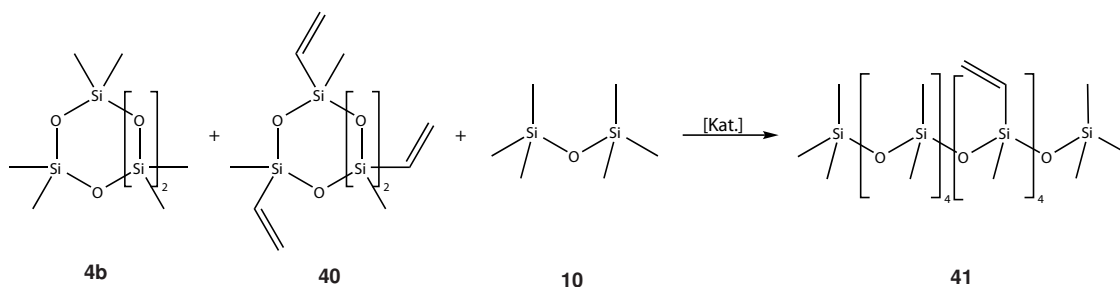
- (a) Beidseitig terminale Funktionalisierung ( $\alpha,\omega$ -Diorganopolydimethylpolysiloxan, **28**).
- (b) Einseitig terminale Funktionalisierung ( $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -Organopolydimethylpolysiloxan, **38**).
- (c) Laterale Funktionalisierung (Poly[Dimethylsiloxan-co-(organo)-methylsiloxan], **39**).



**Abbildung 2.8:** Unterschiedliche Arten der Funktionalisierung von Polysiloxanen.

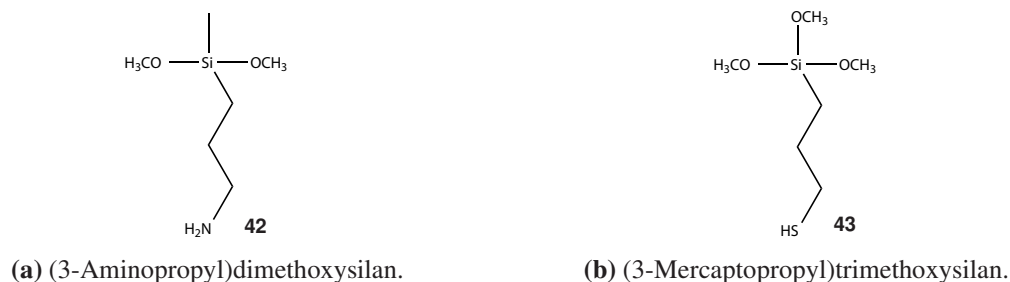
Eine beidseitige Terminierung erreicht man durch das Einbringen von Endgruppen (Schema 2.12 und Schema 2.16). Die katalysierte Copolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit Hexamethyldisiloxan (**10**) führt zu einer  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Terminierung der Kettenenden. Ein Austausch von MM (**10**) durch Tetramethyldisiloxan ( $\text{M}^{\text{H}}\text{M}^{\text{H}}$ ) führt zu einer terminalen SiH-Gruppe, an der das Polymer weiter funktionalisiert werden kann.[43]

Laterale Modifikationen können bei der Ringöffnungspolymerisation durch die Wahl der Edukte gesteuert werden. Ein teilweiser Austausch von  $\text{D}_4$  (**4b**) durch 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-Tetravinylcyclotetrasiloxan (**40**) führt zu einem lateral funktionalisiertem Poly(dimethylsiloxan-co-methylvinylsiloxan) **41**. Diese Reaktion mit einer terminalen Funktionalisierung durch Hexamethyldisiloxan (**10**) ist im Schema 2.18 dargestellt.



**Schema 2.18:** Mit Vinylgruppen funktionalisiertes Siloxan.

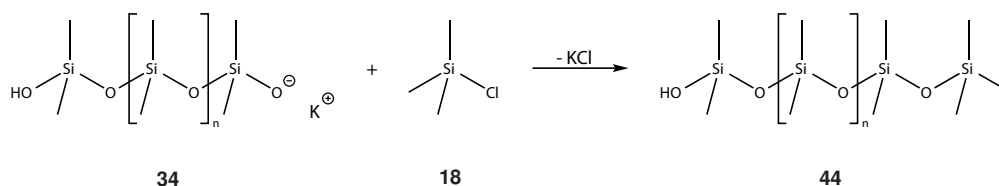
Anstelle eines Gemischs an unterschiedlichen cyclischen Verbindungen können auch Organosilane zur lateralen Funktionalisierung eingesetzt werden. Klassische Vertreter sind zum Beispiel Amino-, Alkyl-, Epoxy- oder Mercaptosilane. Zwei explizite Beispiele für ein Amino- ((3-Aminopropyl)dimethoxysilan, **42**) und Mercaptosilan ((3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, **43**) sind in Abbildung 2.9 dargestellt.



**Abbildung 2.9:** Zwei Vertreter aus der Gruppe der Organosilane.

Je nach Anwendung können diese voll- beziehungsweise teilhydrolysiert oder bereits zu Oligomeren kondensierten Verbindungen im Eduktgemisch eingesetzt werden. Eine bestimmte Verteilung der funktionellen Gruppen innerhalb der Polymerkette zu erhalten, ist aufgrund parallel ablaufender Nebenreaktion schwierig. Eine Möglichkeit zur Herstellung von Blockpolymeren in der anionischen Ringöffnungspolymerisation stellt die sequentielle Zugabe an cyclischen Monomeren dar. Für die Herstellung eines Copolymers der Struktur „AA<sub>n</sub>ABB<sub>m</sub>B“ wird erst nach der vollständigen Reaktion des ersten Monomers A das zweite Monomer B dem Reaktionsgemisch hinzugefügt.[2, 43]

Als monofunktionelle Polyorganosiloxane werden Polymere bezeichnet, welche von einander unterschiedliche terminale Funktionalisierungen aufweisen. Eine gängige Methode zu ihrer Synthese stellt bei der aROP die Verwendung bestimmter Abbruchreagenzien wie Chlorsilane dar. Im Schema 2.19 ist die Terminierung eines Siloxanations **34** mit Chlor(trimethyl)silan (**18**) dargestellt. Dabei entsteht ein  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan **44**.

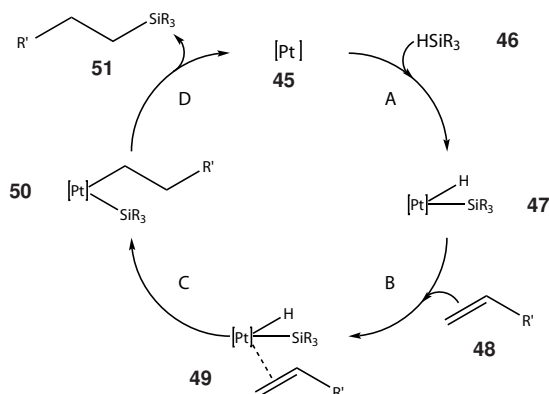


**Schema 2.19:** Monofunktionelle Polyorganosiloxane.

Die Terminierung mit der Verbindung **18** ermöglicht den unabhängigen Einbau einer endständigen Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe. Durch entsprechende Wahl des Initiators und der Abbruchreagenz ist somit die Herstellung unterschiedlicher  $\alpha,\omega$ -Diorganopolydimethylsiloxane möglich.[2, 43]

Eine wichtige Rolle bei der Funktionalisierung von Siloxanen spielt zudem die exotherm ablaufende Hydrosilylierung. Sie ist eine der wichtigsten Reaktionen zur Bildung von Si-C-Bindungen und beschreibt die Addition von SiH an eine C=C-Doppelbindung oder C≡C-Dreifachbindung.[2] Als Katalysatoren werden Pt/Aktivkohle, Pt/Silicagel, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O /Vinylsiloxan (Karstedt-Lösung), H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (Speier-Katalysator)

und verschiedene Palladium- beziehungsweise Rhodiumverbindungen eingesetzt.[44] Ein möglicher Mechanismus ist im Schema 2.20 dargestellt.



**Schema 2.20:** Mechanismus der Hydrosilylierung.

Als ersten Schritt wird eine oxidative Addition der Silan-Spezies **46** an das Platinzentrum **45** (A) angenommen. In einem zweiten Schritt koordiniert die Vinylspezies **48** über die  $\pi$ -Doppelbindung an den Hydrido-Silyl-Komplex **49** (B). Dabei insertiert das Olefin in die Pt-H-Bindung **47** (C), gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Silicon-organischen Produktes **51** (D). Die Hydrosilylierung ermöglicht somit über wenige Reaktionsschritte die Herstellung einer breiten Variation an organofunktionellen Polysiloxanen.[4, 28, 44]

### 2.3.4 Desaktivierung und Abtrennung der Katalysatoren

Die unter 2.3.2.2 und 2.3.2.3 beschriebenen Katalysatoren haben den Nachteil, dass sie nach dem Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades deaktiviert beziehungsweise aus dem Produktgemisch entfernt werden müssen. Ein Verbleiben der aktiven Katalysatoren im Reaktionsgemisch führt nach der Destillation zu einer Rückbildung an cyclischen Komponenten (Äquilibrierung, 2.3.2.1). Aufgrund ihrer Einstufung als SVHC-Stoff (*Substances of Very High Concern*) ist ihr Verbleiben im Produkt in den meisten Fällen nicht erwünscht, da es zu Nebenreaktionen bei der nachfolgenden Funktionalisierung der Polysiloxane kommen kann.[45]

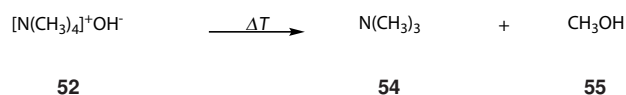
Bei der kationischen Ringöffnungspolymerisation erfolgt die Desaktivierung des sauren Katalysators durch die Zudosierung einer Base. Technisch werden häufig Magnesiumoxid (MgO), Zinkoxid (ZnO), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) oder Kohlenstoff eingesetzt.[2, 46, 47]

Anionische Basen können durch die Zugabe von Säuren abgestoppt werden. Schildbach *et*

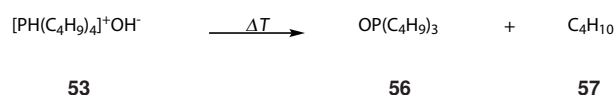
*al.* (Wacker Chemie AG) beschreiben die Herstellung von aminofunktionellen Organopolysiloxanen mit Hilfe von Alkalimetallhydroxiden, -alkoholaten und -sil(ox)anolen. Die Desaktivierung erfolgt mit Neutralisationsmitteln wie Carbonsäuren (z.B. Methansäure, Ethansäure, Propansäure), Triorganosilylphosphaten oder Triorganophosphaten.[10] Durch die Zugabe der Neutralisationsmittel entstehen häufig im Produktgemisch unlösliche Salze. Diese können schwach katalytisch aktiv sein und eine Rezyklisierung bei längerer Lagerung begünstigen. Außerdem können sie zu einer Trübung der hergestellten Polymere führen. Zum Erhalt einer höheren Produktqualität ist daher eine Abtrennung der Salze aus dem Produktgemisch notwendig. In der Patentschrift US 5077421 A wird auf die Notwendigkeit eines Filtrationsschritts hingewiesen, um nach der Neutralisation des basischen Katalysators (KOH) ein klares, sauberes Siliconöl zu erhalten.[48] Allerdings ist dies aufgrund der meist hohen Viskosität der Polymere nur mit großem technischen Aufwand möglich.

Ein anderes Verfahren wird von Bischoff *et al.* beschrieben. Dabei findet die Polymerisation der Cyclosiloxane mit Phosphazenenbasen in Anwesenheit von Wasser statt. Die Desaktivierung erfolgt dabei wie oben bereits erwähnt durch die Zugabe von Carbonsäuren, Triorganosilylphosphaten und Kohlenstoffdioxid. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation werden sie nur in sehr geringen Mengen (1 bis 500 ppm) eingesetzt.[11] In den meisten Fällen wird damit ein zusätzlicher Filtrationsschritt überflüssig. Nachteilig sind jedoch die hohen Kosten gegenüber herkömmlichen Initiatorsystemen (Kaliummethanolat, Kaliumhydroxid, usw.) und ihre Risikobewertung, welche eine großtechnische Anwendung erschweren.

Neben der Desaktivierung durch Neutralisationsmittel besteht die Möglichkeit, den Katalysator rückstandslos und ohne aufwendige Filtration durch thermische Zersetzung zu entfernen. Ionische Organokatalysatoren wie Tetramethylammoniumhydroxid (**52**) oder Tetrabutylphosphoniumhydroxid (**53**) können ab Temperaturen von 130 °C thermisch zersetzt werden. Die Zersetzung ist im Schema 2.21 und Schema 2.22 dargestellt.



**Schema 2.21:** Thermische Zersetzung von Tetramethylammoniumhydroxid (**52**).



**Schema 2.22:** Thermische Zersetzung von Tetrabutylphosphoniumhydroxid (**53**).

Als Zersetzungsprodukte bei der Desaktivierung von TMAH (**52**) bilden sich Methanol (**55**) und Trimethylamin (**54**). Aus Tetrabutylphosphoniumhydroxid (**53**) entsteht dagegen

Tributylphosphat (**56**) und Butan (**57**). Die Entstehung der Zersetzungsprodukte macht einen zusätzlichen, mehrstündigen und energieintensiven Destillationsschritt zur ihrer Abtrennung notwendig.[10, 49–53]

Um den Schritt der Neutralisation zu umgehen, etablierten sich in den letzten Jahren vermehrt heterogene Katalysatorsysteme für die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen. Gegenüber der homogenen Katalyse haben sie den entscheidenden Vorteil, dass sie einfacherer aus dem Produktgemisch entfernt werden können. Technische Bedeutung für die kROP erlangten in den letzten Jahren vor allem sulfonierte Ionenaustauscherharze wie der Amberlyst<sup>®</sup> 15.[12, 13]

Es gibt Studien über mit Säure aktivierte Erden, die als effektive Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Siloxanen eingesetzt werden. Baglei und Bryk beschreiben die erfolgreiche Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit H<sup>+</sup>-Kaolinit.[54] Ähnliches erforschten auch Vaidya und Kumar. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Eignung von Silica-Aluminium-Katalysatoren für die Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) und Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**).[55] Kherroub *et al.* erzielten für die Polymerisation von D<sub>4</sub> mit einer Reaktionsdauer von 8 h, einer Reaktionstemperatur von 50 °C und einer Einsatzmenge von 3 wt-% an sauer aktiviertem Montmorillonit Umsätze von über 90 % an linearem Polysiloxanen.[56]

Neben diesen Arbeiten über die Eignung von aktivierten Erden finden sich Forschungsarbeiten über die Reaktivität von sauren Metalloxiden. Li *et al.* beschreiben die erfolgreiche Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit Hilfe eines MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Katalysator.[57] Xia *et al.* und Yang *et al.* untersuchten jeweils die feste Lewis-Säure TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> auf ihre Reaktivität gegenüber der kROP von cyclischen Siloxanen. Es zeigte sich, dass die Aktivität des Katalysators TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> durch das Einbringen von Elementen aus der Gruppe der Lanthanoide weiter gesteigert werden kann. [58, 59]

Neben festen Säuren werden auch feste Basen für die Ringöffnungspolymerisation eingesetzt. Cazacu *et al.* untersuchten die Aktivität von basischen Ionenaustauscherharzen gegenüber der aROP von verschiedenen funktionalisierten Octaorganocyclotetrasiloxanen. Sie konnten für die Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) bei einer Temperatur von 90 °C und einer Einsatzmenge von 6 wt-% an Katalysator Umsätze von bis zu 48 % erzielen. Allerdings beobachteten sie nach dem Abtrennen des Katalysators einen Verlust an starken Tetraorganoammoniumhydroxid-Zentren, im Rahmen einer Hoffmann-Eliminierung.[60, 61]

Ähnlich zu den sauer aktivierten Erden beschreiben Ručigaj *et al.* die Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit einem organisch modifizierten Montmorillonit.[62] Die Initiation der Ringöffnungspolymerisation erfolgte dabei über Sauerstoffanionen an der Oberfläche. Sie konnten Umsätze von bis zu 91 % an D<sub>4</sub> in 24 h nachweisen.



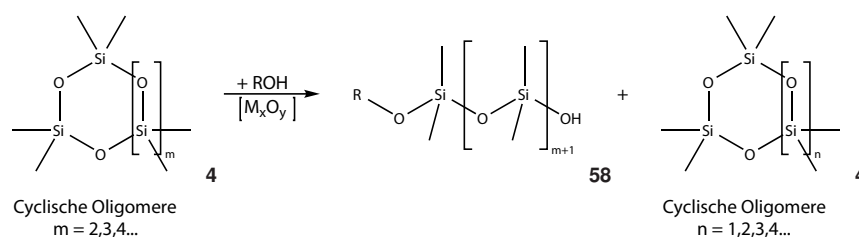
Die Wechselwirkung zwischen basischen Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Polydimethylsiloxanen untersuchten Kochanek *et al.*. Dabei beobachteten sie, mittels Raman-Spektroskopie, die Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) bei  $130^\circ\text{C}$  und den Aufbau linearer Polydimethylsiloxane. Neben dem basischen konnten sie die Ergebnisse auch für neutrales und saures Aluminiumoxid nachweisen. Sie kamen zu dem Schluss, dass sowohl saure als auch basische Zentren im Aluminiumoxid die Ringöffnungspolymerisation initiieren können.[63] Ähnliche Beobachtungen machten auch Krumpfer und McCarthy. Mittels Kontaktwinkelmessung untersuchten sie die Reaktivität verschiedener Metalloxide (M), wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber linearem Polydimethylsiloxan. Dabei konnten sie für alle getesteten Oxide die Si-O-Si-Bindungsspaltung und den Aufbau kovalenter M-O-Si-Bindungen nachweisen.[64]

Unterstützt wird diese Arbeit durch Hastings *et al.*, welche die erfolgreiche Beschichtung von Magnesiumoxidpartikeln mit Heptamethylcyclotetrasiloxan beschreiben.[65] Eine industrielle Anwendung von basischen Metalloxiden als Katalysatoren findet sich in der Patentschrift US 8133600 B2 von Wang *et al.* (United States Gypsum Company). Darin wird die Umsetzung von H-Siloxanen mit Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) als Katalysator zur Hydrophobierung von Gipsplatten beschrieben.[66]

In EP 1369449 B1 wird von Stepp und Keller (Wacker Chemie GmbH) ein Verfahren zur Herstellung von monofunktionellen Polysiloxane aus Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) vorgestellt. Die Initiierung der Ringöffnungspolymerisation erfolgt mit einem Alkohol, welcher durch ein Alkalimetallcarbonat „aktiviert“ wird.[67] Ein ähnliches Verfahren beschreibt die Patentschrift US 7683198 B2 von Schäfer und Bachmaier (Wacker Chemie AG). Im Unterschied zum erst genannten Patent erfolgt hier die Herstellung monofunktioneller Polydimethylsiloxane durch die Verwendung von Sil(ox)anolen als Initiatoren. Als Katalysatoren werden neben Alkalimetallcarbonaten auch Alkalimetalloxide und die entsprechenden Erdalkalicarbonat/-oxide beschrieben.[68] Nachteilig ist die Versuchsdurchführung in einem *Batch*-Reaktor zu bewerten. Dieses macht, nach Beendigung der Reaktion einen zusätzlichen Filtrationsschritt notwendig. Zudem wird bei beiden Verfahren ausschließlich von Hexaorganocyclotrisiloxan (**4a**) als Monomer ausgegangen. Da bei der Äquilibration immer ein Gemisch an cyclischen Siloxanen ( $\text{D}_3$  bis  $\text{D}_6$ ) anfällt, ist eine erneute Einsatz des Destillats über dieses Verfahren nicht möglich.

### 3 Zielsetzung und Aufgabengstellung

Der Einsatz von Metalloxiden als industriell eingesetzte Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Siloxanen erscheint aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit, ihrer meist einfachen Handhabung und ihres niedrigen Preises als aussichtsreich. Besonders vor dem Hintergrund gestiegener Energie- und Rohstoffkosten [16, 17] wird in dieser Arbeit eine Weiterentwicklung der Verfahren von Stepp und Keller [67] sowie Schäfer und Bachmaier [68] erfolgen .



**Schema 3.1:** Postuliertes Reaktionsschema basierend auf den Verfahren von Stepp und Keller [67] sowie Schäfer und Bachmaier [68].

Ein Schwerpunkt liegt in der Untersuchung von Metalloxiden, insbesondere Magnesiumoxid, in ihrer Eignung als heterogene Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von höhermolekularen cyclischen Siloxanen (Octamethylcyclotetrasiloxan, **4a**). Dadurch wird die Limitierung auf Hexamethylcyclotrisiloxan (**4a**) umgangen und ein erneuter Einsatz des durch die Äquilibration entstehenden Cyclen-Destillats ermöglicht.

Die Synthese der Metalloxidpulver erfolgt durch die Kalzinierung der entsprechenden *precursors*. Ihre Eigenschaften werden über strukturaufklärende Analyseverfahren, darunter BET, Quecksilberporosimetrie, IR-Spektroskopie, ICP-OES, CO<sub>2</sub>-TPD und TGA-MS, erfasst und diskutiert. Unter Zuhilfenahme einer *Batch*-Testreaktion erfolgt eine Evaluierung hinsichtlich ihrer Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von D<sub>4</sub> (**4b**). Resultierend aus den gewonnenen Ergebnissen wird eine Auswahl an geeigneten Katalysatoren getroffen.

Wie im Kapitel 2.3.4 aufgezeigt wurde, bringt die Desaktivierung der eingesetzten Katalysatoren verschiedene Nachteile mit sich. Die Neutralisation/Abtrennung kann zu Rückständen im Produkt führen. Diese können eine aufwendig Separierung notwendig machen oder bei Verbleib zu unerwünschten Folgereaktionen führen. Um diesen Nachteile

vorzubeugen und um eine notwendige Desaktivierung beziehungsweise Abtrennung des Katalysators überflüssig zu machen, wird als zweiter Schwerpunkt ein *upscaling* der ausgewählten Pulverkatalysatoren auf einen modularen Rohrreaktor erfolgen. Dazu wird ein Extrusionsverfahren vorgestellt, um die pulverförmigen Metalloxide als Festbett in einem kontinuierlichen Verfahren einsetzen zu können. Neben einer theoretischen Abschätzung des Druckverlusts, wird der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Polymerisation untersucht: Temperatur, Volumenstrom und Initiatorkonzentration/-struktur. Ein besonderes industrielles Interesse bei kontinuierlichen Festbettreaktionen besteht in der Langlebigkeit der eingesetzten Katalysatoren. Um den Aktivitätsverlust über die Laufzeit zu evaluieren, wird ein Langzeittest durchgeführt. Zudem wird die Möglichkeit der Reaktivierung des eingesetzten Katalysators diskutiert.

Zuletzt besteht noch die Notwendigkeit, die Struktur der hergestellten Polyorganosiloxane bei Variation des Initiators beziehungsweise der eingesetzten Monomere aufzuklären. Dies ermöglicht Einblicke auf die Verträglichkeit unterschiedlicherer Funktionalisierungen gegenüber dem eingesetzten Katalysatorsystem. Außerdem können so Rückschlüsse auf den stattfindenden Mechanismus gezogen werden.

## 4 Experimentelles

In diesem Kapitel wird als Erstes auf die Herstellungsvorschrift der verwendeten Metalloxid-Katalysatoren eingegangen. Anschließend erfolgt eine Darstellung der im Labor beziehungsweise an der kontinuierlichen Pilotanlage durchgeführten Versuche mit den entsprechenden Berechnungsgrundlagen. Als letztes schließen sich eine Auflistung und eine Erklärung der einzelnen Messmethoden zur Charakterisierung der Katalysatoren beziehungsweise der hergestellten Polyorganosiloxane an.

### 4.1 Herstellung der Katalysatoren

Je nach Einsatzgebiet wurden die Katalysatoren als Pulver ( $\bar{d}_p = 0,25 \text{ mm}$ ) oder als zylindrische Extrudate ( $\bar{d}_e = 2,90 \text{ mm}$ ,  $\bar{h}_e = 4,50 \text{ mm}$ ) eingesetzt. Nachfolgend wird auf die jeweilige Herstellungsmethode eingegangen.

#### 4.1.1 Kalzinierung

Unter Kalzinierung wird in der heterogenen Katalyse die Herstellung von Metalloxiden durch thermisch induzierte Phasenumwandlung verstanden.[69] Während der Hochtemperaturbehandlung entstehen flüchtige Zersetzungsprodukte, welche abhängig vom jeweils eingesetzten Ausgangsstoff (z.B. Hydroxid, Nitrat, Acetat) sind.

Für die Synthese der Metalloxid-Katalysatoren wird von Magnesiumhydroxid, 95,0-100,5 %, VWR Chemicals als Ausgangsmaterial (*precursor*) ausgegangen. Vor der Kalzinierung werden die Pulver jeweils für 1 h bei 80 und 120 °C getrocknet. Die thermische Umwandlung erfolgt in einem Muffelofen L 5/11/B180 der Firma Nabertherm GmbH in einem Temperaturbereich von 300 bis 700 °C. Die Temperaturrampe beträgt 10 °C/min. Es wird unter statischer Luft für eine Haltedauer von 1 bis 3 h kalziniert. Die so erhaltenen Pulver werden luftdicht in einer Glasflasche gelagert. Im Nachfolgenden werden die hergestellten MgO-Pulver entsprechend ihrer Kalzinierungstemperatur als MgO300, MgO400, MgO500, MgO600 und MgO700 bezeichnet.

### 4.1.2 Extrusion der zylindrischen Formkörper

Neben der Herstellung der Pulverkatalysatoren liegt ein weiterer Schwerpunkt in der Untersuchung ihrer Eignung als Festbett in einem kontinuierlich geführten Prozess. Aufgrund des zu erwartenden hohen Druckverlusts beim Einsatz der Katalysatoren als pulverförmige Schüttung stellte sich jedoch die Aufgabe, die Schüttdichte  $\rho_{st}$  im Reaktor durch Partikelagglomeration zu verringern.

Mögliche Verfahren, um Formkörper aus Pulver zu fertigen, stellt neben dem 3D-Druck und dem Pressen auch die Extrusion dar. Um die Stabilität der späteren kalzinierten Extrudate zu erhöhen, können dem *precursor* anorganische Bindemittel wie kolloidale Lösungen von Siliciumdioxid, Kieselsäure, Böhmit oder Alumosilikate hinzugefügt werden.[70] Lei *et al.* beschreiben in ihrer Arbeit den positiven Effekt von ionenausgetauschtem Bentonit auf die axiale Druckfestigkeit extrudierter Metalloxid-Katalysatoren.[71] Auf Basis dieser Ergebnisse, der hohen Verfügbarkeit und des niedrigen Preises wird in dieser Arbeit Natrium-Aluminium-Silikat (Na-Bentonit) als anorganisches Bindemittel verwendet.

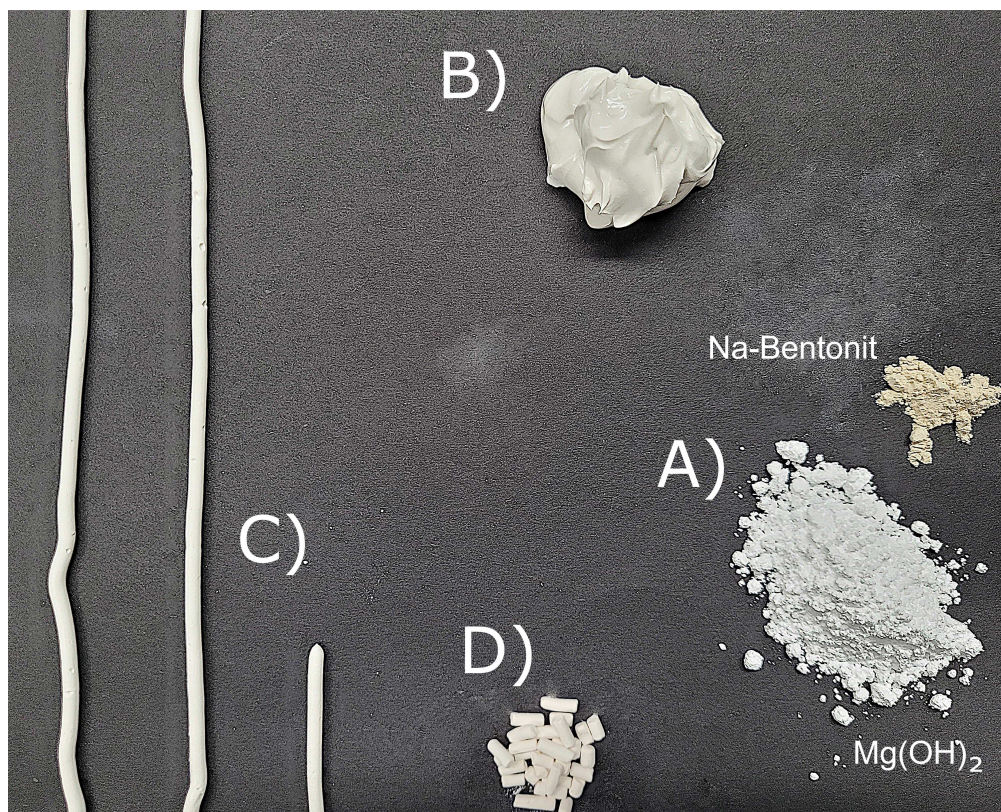


Abbildung 4.1: Herstellung der MgONaBe-Extrudate.

Als ersten Schritt wird die extrudierfähige Paste hergestellt (Abbildung 4.1). Hierfür werden 45 g an destilliertem Wasser in ein Becherglas eingewogen. Mit einem Dissolverrührer wird nun bei Drehzahlen von 1500 bis 2000 1/min 2,5 g an Na-Bentonit (A) portionsweise zudosiert und für 1 h suspendiert. Nach dem Erreichen einer gleichmäßigen Suspension erfolgt der Umbau des Rührers auf einen Ankerrührer. Es werden 47,5 g an Magnesiumhydroxid (B) zugegeben und bei einer Drehzahl von 500 1/min zu einer homogenen Paste (B) vermischt. Die Extrusion der Paste erfolgt mit einem Handextruder der Firma Staedtler Mars GmbH & Co. KG durch eine 3 mm große Lochblende. Die so erhaltenen zylindrischen Stränge (C) werden anschließend jeweils bei 80 und 120 °C in statischer Luft getrocknet. Es folgt das Brechen der Stränge in 1 bis 10 mm große Partikel. Zum Schluss werden die gebrochenen Formkörper in einem Temperaturbereich von 300 bis 600 °C unter statischer Luft kalziniert und in einer Glasflasche luftdicht gelagert. Im Nachfolgenden werden die hergestellten MgO-Extrudate entsprechend ihrer Kalzinierungstemperatur als MgONaBe5 für den Grünling, MgONaBe5-400, MgONaBe5-500 und MgONaBe5-600 bezeichnet.

## 4.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der hergestellten Metalloxide gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**) lässt sich auf zwei Testreaktionen aufteilen:

### A) *Batch*-Versuche

Aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit, wird über die *Batch*-Versuche eine Vorauswahl der kalzinierten pulverförmigen beziehungsweise extrudierten Katalysatoren erzielt. Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen erfolgt anschließend die Festlegung auf den geeignetsten Katalysator.

### B) *Pilotversuche*

In den *Pilotversuchen* am modularen Rohrreaktor wird der unter (A) ausgewählte Katalysator auf seine Eignung als Festbett in einer kontinuierlichen Prozessführung getestet.

### 4.2.1 Batch-Versuche

Die Durchführung der *Batch*-Versuche erfolgt in einem 100 ml großen Erlenmeyerkolben. In diesen wird als Erstes 50 g an Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**), 99,0-100,0 %, Wacker Chemie AG vorgelegt. Nach dem Einsetzen eines passenden Rührfischs wird der Kolben mit einem Duran<sup>®</sup>-Glas Thermometeradapter verschlossen. Der Magnetrührer wird auf 300 1/min eingestellt und das Monomer auf die Reaktionstemperatur geheizt. Nach dem Erreichen der Temperatur wird der Katalysator nach Gewichtsanteil bezogen auf das Monomer zudosiert und die Reaktionszeit gestartet. Das verwendete Metalloxid wurde vor der Reaktion für 12 h bei 120 °C ausgeheizt. Die während der Reaktion entnommenen Proben werden über einen 1 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter aufgereinigt, um mögliche Katalysatorpartikel vor den anschließenden Analysen aus dem Polymer zu entfernen. Die Aktivitätsbestimmung der Extrudate erfolgt ohne Rührfisch, da dies ein unkontrolliertes Zerschlagen der Formkörper zur Folge hätte.

### 4.2.2 Pilotversuche in einem Rohrreaktor

Die kontinuierlich geführten Pilotversuche werden an einer modularen ContiplantPILOT-Versuchsanlage der Firma Fluitec mixing + reaction solutions AG durchgeführt. Ein entsprechendes R&I-Fließschema ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Anlage besteht aus vier einzelnen Rohrreaktoren R1 bis R4, welche über ein Leitungssystem miteinander verbunden werden können. Das Reaktorvolumen  $V_r$  einer Säule beträgt  $60 \text{ cm}^3$ , welches einer Höhe  $h_r$  von 53 cm und einem Innendurchmesser  $d_{\text{in},r}$  von 1,2 cm entspricht. Die Einsatzmenge an Katalysatorpellets  $m_{\text{kat}}$  beträgt pro Reaktor 20 g. Das Eduktgemisch (Feed) wird über eine Pumpe P1 kontinuierlich aus dem Vorlagebehältnis in die Anlage gefördert. Die Einstellung des geförderten Volumenstroms  $\dot{V}$  erfolgt über einem, der Pumpe P1 nachgeschalteten Durchflussmesser FIC1. Es können Volumenströme von 1 bis 380 ml/min gefördert werden. Vor dem Eintritt in den Reaktor passiert das Gemisch einen statischen Mischer M1, welcher für eine gleichmäßige Durchmischung der Eduktlösung sorgt. Der Druck im Reaktor  $p_r$  wird in der ersten Säule über einen, in der unteren Endplatte eingebauten Sensor PI1 gemessen. Reguliert wird  $p_r$  über ein Einbeziehungsweise Ausdrehen des Federventils V8 am Auslass des Reaktors R4. Es sind somit Reaktionsdrücke von 1 bis 15 bar möglich. Der erste Reaktor R1 und die Reaktorserie R2 bis R4 können unabhängig voneinander über die Wärmetauscher WT1 und WT2 in einem Bereich von 30 bis 190 °C temperiert werden. Als Wärmeübertragungsmedium wird Therminol D-12 der Firma Eastman Chemical Company verwendet. Die Probenentnahme erfolgt über die am Ende jeder Säule befindlichen Ventile V4, V6 und V7. Das Auslassventil V8 verfügt zudem über einen vorgeschalteten Kühlkreislauf WT3,

um das Produktgemisch vor Austritt aus dem Reaktor auf Raumtemperatur zu kühlen. Als Besonderheit der Anlage, erlaubt eine Zahnradpumpe P2 zwischen der ersten und zweiten Säule die vollständige oder teilweise Rückführung des Produktgemischs in die erste Säule. Dies ermöglicht eine Betriebsweise als Schlaufenreaktor.



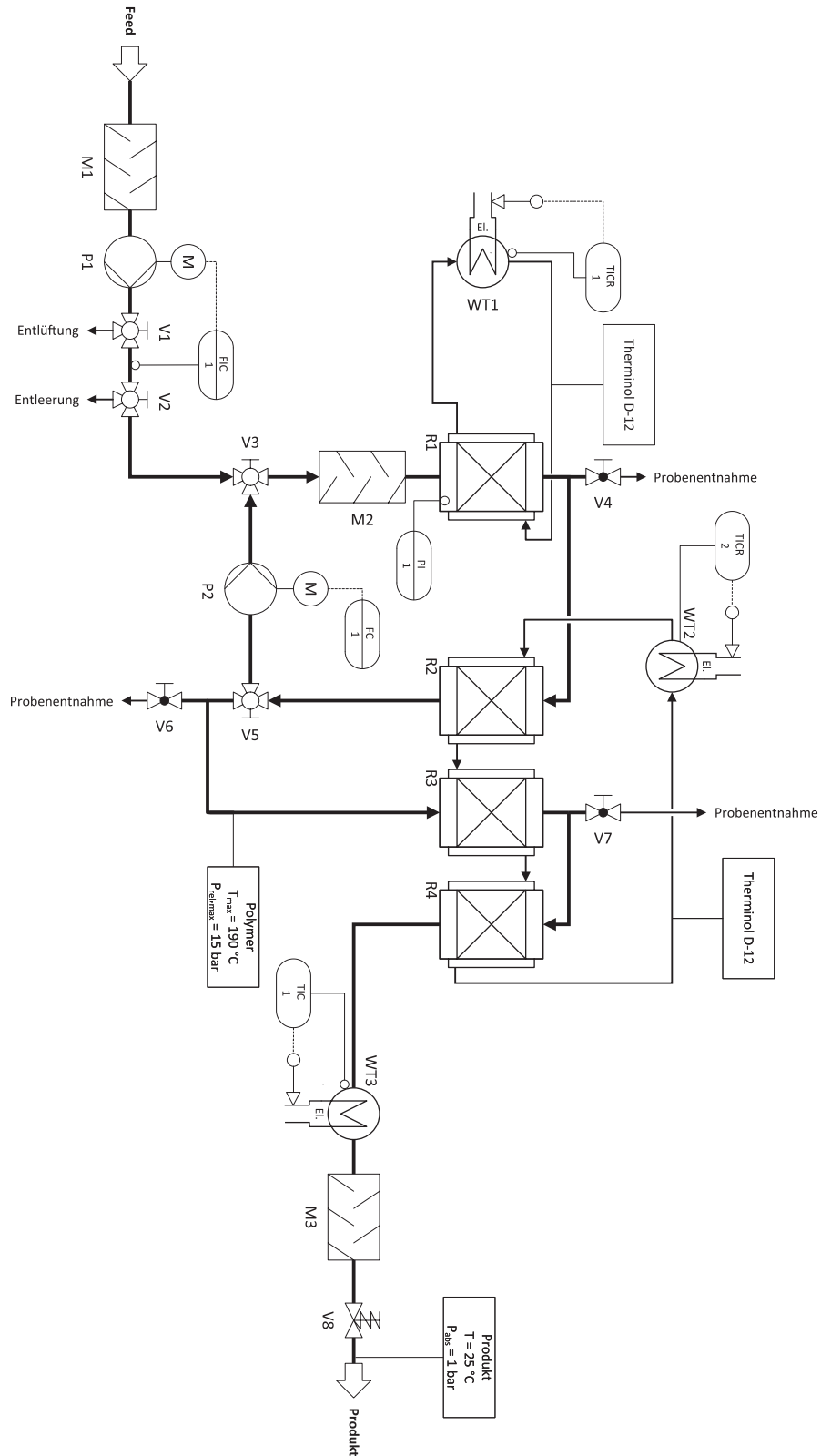


Abbildung 4.2: R&amp;I-Fließschema des modularen Rohrreaktors.

## 4.3 Berechnungsgrundlagen

In diesem Kapitel werden einige grundlegende Gleichungen zur Reaktionskinetik beziehungsweise -thermodynamik, zur Charakterisierung von Schüttungen und zur Beschreibung von Polymeren vorgestellt.

### 4.3.1 Kinetik und Thermodynamik

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente A ( $v_A$ ) wird allgemein über die differentielle Gleichung 4.1 definiert.

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt_{\text{reak}}} = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \dots \quad (4.1)$$

Dabei ist die Änderung der Konzentration  $c_A$  von Komponente A über eine Reaktionszeit  $t_{\text{reak}}$  proportional zur temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Konzentration aller an der Reaktion beteiligten Stoffe ( $c_A, c_B, \dots$ ) und ihren entsprechenden stöchiometrischen Faktoren ( $a, b, \dots$ ).

Die Temperaturabhängigkeit von  $k$  wird weiter über die Arrhenius-Gleichung (4.2) beschrieben.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4.2)$$

$k_0$  beschreibt den präexponentiellen Faktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Für die graphische Auswertung wird die Gleichung durch Logarithmierung und Umstellung folgendermaßen neu definiert (4.3).

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (4.3)$$

„Die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten“ gilt für kleine Konzentrationsänderungen am Anfang einer Reaktion.[72] Durch sie kann eine weitere Vereinfachung innerhalb des linearen Anfangsbereichs getroffen werden (4.4).

$$-\frac{dc_A}{dt_{\text{reak}}} \approx -\frac{\Delta c_A}{\Delta t_{\text{reak}}} \quad (4.4)$$

### 4.3.2 Porosität und Schüttdichte

Die einzelnen Reaktoren R1 bis R4 können als Festbettreaktoren betrachtet werden. Wichtige Parameter zur Beschreibung eines Festbetts sind Angaben zum Schüttgut. Dazu gehören die Porosität  $\varepsilon$ , die Partikelgröße  $d_p$  und die Partikelgrößenverteilung  $q_{1,i}$ . Die Porosität wird allgemein nach Gleichung 4.5 definiert.

$$\varepsilon = \frac{V_h}{V} = 1 - \frac{V_s}{V} \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnet  $V_h$  das Hohlraumvolumen,  $V_s$  das Feststoffvolumen und  $V$  das Gesamtvolumen. Das Hohlraumvolumen kann aufgeteilt werden in einen durchflusswirksamen Hohlraumanteil („äußere Porosität“, „Bettporosität“) und in den Volumenanteil, welcher sich durch innerpartikuläre Zwischenräume ergibt („innere Porosität“).

Ähnlich zur Porosität ist die Schüttdichte  $\rho_{st}$  die auf das Gesamtvolumen bezogene Masse der Schüttung. Sie ist über die Gleichung 4.6 definiert.

$$\rho_{st} = \frac{m_{st}}{V_{st}} \quad (4.6)$$

$m_{st}$  beschreibt die Masse der Partikel, wohingegen  $V_{st}$  das durch die Partikel eingenommene Volumen bezeichnet. Über die Gleichung 4.7 ist sie zudem mit der Gesamtporosität verknüpft.

$$\rho_{st} = \rho_s \cdot (1 - \varepsilon) + \rho_f \cdot \varepsilon \quad (4.7)$$

Dabei setzt sie sich aus der Dichte des Feststoffes  $\rho_s$  und der Dichte des den Hohlraum ausfüllenden Fluids  $\rho_f$  zusammen. Im Falle von  $\rho_s \gg \rho_f$  kann der letzte Term vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gleichung 4.7 zum Ausdruck 4.8.

$$\rho_{st} = \rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \quad (4.8)$$

Durch die Umstellung der Gleichung kann die Gesamtporosität aus der Schüttdichte und der Feststoffdichte bestimmt werden. Für die Dichte des reinen Feststoffes  $\rho_s$  von MgO werden tabellierte Werte aus der Literatur übernommen.

Als letztes muss noch die Verweilzeit  $\tau$  genannt werden, da sie ebenfalls eng mit der Porosität verknüpft ist. Sie ist definiert als das Verhältnis zwischen Hohlraumvolumen und Volumenstrom und über Gleichung 4.9 definiert.

$$\tau = \frac{V_h}{\dot{V}} = \frac{V \cdot \varepsilon}{\dot{V}} \quad (4.9)$$

Sie stellt somit eine Zeit dar, wie lange sich ein Molekül durchschnittlich im Festbett beziehungsweise im Reaktor aufhält.[19, 73]

### 4.3.3 Druckverlust in durchströmten Schüttungen

Eine Abschätzung des Druckverlusts in den vom Fluid durchströmten Schüttungen ist essenziell für die Auslegung kontinuierlicher Reaktoren. Ein Modell für die Vorhersage des Druckverlusts beruht auf der Vorstellung, dass die reale Schüttung durch eine Parallelschaltung von Strömungskanälen ersetzt werden kann. Auf dieser Theorie entwickelte sich die sogenannte Ergun-Gleichung 4.10.

$$\frac{\Delta p}{\Delta h} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\eta \cdot u_0}{\bar{d}_p^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot u_0^2}{\bar{d}_p} \quad (4.10)$$

In der Gleichung bedeutet  $\Delta p$  der Druckverlust, den ein Fluid erleidet, wenn es eine Schüttung der Länge  $\Delta h$  durchströmt.  $\eta$  steht für die dynamische Viskosität des Fluids und  $\rho_f$

für seine Dichte. Zuletzt gibt  $\bar{d}_p$  den mittleren Partikeldurchmesser an. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Druckverlust durch zähigkeitsdominanter („laminarer“) Strömung, wohingegen bei trägheitsdominierter („turbulenter“) Strömung dieser durch den zweiten Term bestimmt wird.[74]

Auf Basis dieser Gleichung entwickelte Reichelt eine modifizierte Ergun-Gleichung, welche auftretende Wandeffekte berücksichtigte.[75]

Eisfeld *et al.* konnten auf Basis dieser Gleichung nachweisen, dass die Wandeffekte besonders signifikant im laminaren Bereich ( $Re_p < 20$ ) und für Reaktor- zu Partikel-Verhältnisse  $d_{in,r}/\bar{d}_p$  kleiner 10 sind.[76] Die modifizierte Ergun-Gleichung ist über die Formel 4.12 gegeben.

$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot u_0 \cdot \bar{d}_p}{\eta} \quad (4.11)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta h} = K_1 \cdot A_w^2 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\eta \cdot u_0}{\bar{d}_p^2} + \frac{A_w}{B_w} \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot u_0^2}{\bar{d}_p} \quad (4.12)$$

mit den Korrekturtermen

$$A_w = 1 + \frac{2}{3 \cdot \frac{d_{in,r}}{\bar{d}_p} \cdot (1-\varepsilon)} \quad (4.13)$$

$$B_w = \left[ k_1 \cdot \left( \frac{\bar{d}_p}{d_{in,r}} \right)^2 + k_2 \right]^2 \quad (4.14)$$

und den entsprechenden K-Faktoren für verschiedene Partikelformen (Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** K-Faktoren für verschiedene Partikelformen.[76]

Partikelform [-]	$K_1$ [-]	$k_1$ [-]	$k_2$ [-]
Kugeln	154	1,15	0,87
Zylinder	190	2,00	0,77

Die Studie gibt weiter an, dass die Beziehung für Partikel-Reynolds-Zahlen  $Re_p$  im Bereich von  $0,01 \leq Re_p \leq 17635$  und für Reaktor-/Partikeldurchmesserverhältnisse von  $1,624 \leq d_{in,r}/\bar{d}_p \leq 250$  gilt.[75–77]

Als Partikeldurchmesser geben Eisfeld *et al.* den Sauterdurchmesser an. Dieser ist wie folgt über Gleichung 4.15 definiert.

$$\bar{d}_p = d_{32} = 6 \cdot \frac{V_p}{A_p} \quad (4.15)$$

Er stellt die der spezifischen Oberfläche eines Partikels oder Partikelkollektivs entsprechenden mittleren Kugeldurchmesser dar.[78]

### 4.3.4 Polymercharakterisierung

Eine klassische Größe zur genaueren Beschreibung von Polymeren stellt die Molmassenkennzahl dar. Sie kann aus einer Molmassenverteilung für verschiedene Mittelwerte gebildet werden. Das Zahlenmittel  $M_n$  ist in der Formel 4.16 definiert.[31]

$$\bar{M}_n = \sum \frac{n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (4.16)$$

In Gleichung 4.16 beschreibt  $n_i$  die Stoffmenge des Polymers, welches eine Molmasse  $M_i$  aufweist. Eine weitere Kennzahl ist das Gewichtsmittel  $M_w$ . Dargestellt in Gleichung 4.17.[31]

$$\bar{M}_w = \sum \frac{m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (4.17)$$

Dabei beschreibt  $m_i$  die Masse des Polymers mit der entsprechenden Molmasse  $M_i$ . Über diese Kennzahl werden größere Moleküle stärker gewichtet als kleinere.[79]

Der Quotient aus der gewichtsmittleren Molmasse und der zahlenmittleren Molmasse wird als Polydispersitätsindex (PDI) 4.18 bezeichnet.

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n} \leq 1 \quad (4.18)$$

Der PDI ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung in einer Polymercharge.[21] Bei einem PDI von eins sind die Polymere als molekular einheitlich anzusehen.

## 4.4 Charakterisierungsmethoden

Im Nachfolgenden sind die Messmethoden zur Charakterisierung der Katalysatoren und der hergestellten Polysiloxane näher erläutert.

### 4.4.1 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Spektren werden an einem PerkinElmer Spectrum 100 (FT-IR Spectrometer) in einem Wellenlängenbereich von 4000 bis 450 1/cm aufgenommen.

### 4.4.2 Brunauer-Emmett-Teller-Analyse (BET) & Barrett-Joyner-Halenda-Analyse (BJH)

Die N<sub>2</sub>-Physisorption wird mit dem Analysegerät Nova 4000e der Firma Quantachrome GmbH & Co. KG durchgeführt. Im ersten Schritt wird die Probe bei 120°C für 3h unter Vakuum entgast. Anschließend werden die Adsorptions- und Desorptionsisotherme bei konstanter Temperatur von T = -196,15 °C durch Zuhilfenahme von flüssigen Stickstoff gemessen.

### 4.4.3 Quecksilberporosimetrie

Die Messung der Quecksilberporosimetrie wird von 3P Instruments GmbH & Co. KG nach der DIN 66133 durchgeführt. Der Messbereich befindet sich zwischen 3 nm und 950 µm.

### 4.4.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Diffraktogramme werden auf einem PANalytical Empyrean Röntgendiffraktometer mit Cu- K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) im Bereich zwischen  $2\theta = 5-90^\circ$  aufgenommen. Die Proben werden auf einem Siliciumwafer gepresst und bei einer Winkelgeschwindigkeit von 1,43238 °/min und einer Schrittweite von 0,0065652 ° gemessen.

Über die Debye-Scherrer-Gleichung 4.19 kann auf einen Mittelwert der Ausdehnung der sich bildenden Kristallite zurückgerechnet werden.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (4.19)$$

Dabei ist  $K$  der Scherrer-Faktor mit einem Wert von 0,9 und  $\lambda$  entspricht der Wellenlänge.

#### 4.4.5 CO<sub>2</sub>-Chemisorption

Über CO<sub>2</sub>-Adsorption wird die Basenstärke der hergestellten Katalysatorpellets untersucht. Hierfür werden die Proben unter Heliumatmosphäre für 30 min ausgeheizt. Die Ausheiztemperatur richtet sich dabei nach der Kalzinierungstemperatur. Für die Pellets, welche bei 500 °C beziehungsweise bei 600 °C kalziniert worden sind, beträgt die Ausheiztemperatur 480 °C. Wohingegen für die Pellets, welche bei 400°C kalziniert worden sind, die Ausheiztemperatur ebenfalls bei 400°C liegt. Anschließend erfolgt die CO<sub>2</sub>-Adsorption in einer 100 % CO<sub>2</sub>-Atmosphäre für 30 min bei Raumtemperatur, gefolgt von einem Spülvorgang, um leicht adsorbiertes CO<sub>2</sub> von der Oberfläche zu entfernen. Über eine Temperaturrampe von 10 °C/min wird nun die Desorption von CO<sub>2</sub> durch eine nachgeschaltete Gaschromatographie bestimmt.

Die Messung der CO<sub>2</sub>-Desorption für unterschiedliche Ausheizraten  $\beta$  ermöglicht unter Verwendung der linearisierten Kissinger-Gleichung (4.20) die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_a$  der Desorption.[80]

$$R \cdot \ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right) = R \cdot \ln \left( \frac{E_a}{R \cdot k_0 \cdot n \cdot \Phi_m^{(n-1)}} \right) + \frac{E_a}{T_m} \quad (4.20)$$

Dabei beschreibt  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $n$  die Desorptionsordnung und  $T_m$  die Temperatur beziehungsweise  $\Phi_m$  die entsprechende Oberflächenbedeckung bei der die Desorptionsgeschwindigkeit maximal wird. Durch das graphische Auftragen des Terms  $R \cdot \ln \left( \frac{T_m^2}{\beta} \right)$  gegen  $1/T_m$  kann aus der Steigung die Aktivierungsenergie bestimmt werden.



#### **4.4.6 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**

Die Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wird von der Firma Wessling GmbH nach der DIN EN ISO 11885 durchgeführt.

#### **4.4.7 Karl-Fischer-Titration (KF)**

Der Wassergehalt wird über die Karl-Fischer-Titration an einem CA-200 Moisturemeter der Firma Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. bestimmt. Das Ausheizen der Proben erfolgt in einem Temperaturbereich von 70 bis 300 °C durch einen VA-230 Vaporizer ebenfalls von der Firma Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd..

#### **4.4.8 Trockensubstanz (TS)**

Die Messung der Trockensubstanz dient zur Bestimmung des Restgehalts an nicht reagierten cyclischen Verbindungen **4**. Für die Messung werden 2 g der Probe gleichmäßig auf ein, mit einer Filtermatte bestücktem Analysenschälchen verteilt. Anschließend erfolgt die Analyse an einem Moisture Analyzer der Firma Mettler Toledo International Inc.. Dabei wird die Probe innerhalb von 1 min auf 197 °C erhitzt und die Temperatur für weitere 2 min gehalten. Anschließend wird die Ausheiztemperatur auf 140 °C gesenkt und gehalten. Die Messung ist beendet, sobald das Abbruchkriterium von  $\Delta m < 0,02 \text{ mg/s}$  erfüllt ist.

#### **4.4.9 Viskositätsbestimmung**

Die Viskosität der hergestellten Polysiloxane wird an einem HAAKE RheoStress 1 der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. gemessen. Als Messeinrichtung wird die Platte P35 TiL verwendet.

#### **4.4.10 Kontaktwinkelmessung**

Die Kontaktwinkelmessung wird mit Wasser an einem DSA25 Drop Shape Analyzer der Firma Krüss GmbH durchgeführt. Hierfür werden jeweils 1,5 g an Katalysator in

10 ml Gewindefläschchen gefüllt. Anschließend erfolgt die Zudosierung von 2,5 g an Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) und der Verschluss der Fläschchen. Nun wird ein Vial bei 25 °C und das andere bei 90 °C für 17 h gelagert. Danach werden die Katalysatoren dreimal mit einer Mischung aus Isopropanol und Aceton gewaschen, um mögliche nicht reagierte Monomerreste zu entfernen. Das Lösemittel wird durch Trocknung für 2 h bei 100 °C verflüchtigt.

#### 4.4.11 Gaschromatographie-Massenspektrometer (GC-MS)

Die Gaschromatographie-Massenspektrometer-Messungen (GC-MS) werden an einem Trace 1310 GC-Analysator, welcher mit einem ISQ LT Einzel-Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. gekoppelt ist, durchgeführt.

#### 4.4.12 $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -, $^{29}\text{Si}$ -Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -Kernspinresonanzspektroskopie-Messungen (NMR) werden mit einem Bruker-Spektrometer AVHD 500 cryo aufgenommen. Als Lösungsmittel und interne Referenz ( $^1\text{H}$  NMR:  $\text{CDCl}_3$ , 7,26 ppm  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\text{CDCl}_3$  77,0 ppm) wird deuteriertes Chloroform verwendet. Für die Beschreibung der Peakmuster wird folgende Abkürzungen verwendet: br = broad, s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet of doublets und m = multiplet. Für alle  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wird eine einfache Basislinienkorrektur vorgenommen, um das von der Glasröhre stammende Signal zu reduzieren.

#### 4.4.13 Thermogravimetrische Analyse-Massenspektroskopie (TGA-MS)

Die thermogravimetrische Analyse-Massenspektroskopie-Messungen (TGA-MS) werden in einer mit Ar-Gas inertisierten Glasbox an einem Netzsch TG 209 F1 Libra, welches mit einem QMS 403 Aëolos Quadro-Massenspektrometer gekoppelt ist, durchgeführt. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probenträger wird dabei vor jeder Verwendung ausgeglüht. Die Messungen erfolgen mit einer Heizrampe von 10 °C/min in einem Temperaturbereich von 15 bis 800 °C.

#### 4.4.14 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Gel-Permeations-Chromatographie-Messungen (GPC) werden an einem Agilent 1260 Infinity II HPLC-Chromatographen durchgeführt. Als Lösungsmittel wird Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Die Auftrennung erfolgt über Säulen der Firma Polymer Standard Services GmbH. Sie bestehen aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk mit einem Partikeldurchmesser von 3  $\mu\text{m}$  und einer Porengröße von 1000 und 10 000  $\text{\AA}$ .

#### 4.4.15 Seitendruckfestigkeit $\sigma$

Die Stabilität der hergestellten Extrudate wird über die Seitendruckfestigkeit bestimmt. Die Messung der erforderlichen Kraft  $F$  bis zum mechanischen Versagen der Partikel wird mit einem MultiTest 50 Tablet Hardness Tester von pharmatron Dr. Schleuniger<sup>®</sup> AG experimentell ermittelt. Die Berechnung der Seitendruckfestigkeit  $\sigma_M$  erfolgt über die Gleichung 4.21.[81]

$$\sigma = \frac{2F}{\pi \bar{d}_e h_e} \quad (4.21)$$

Dabei beschreibt  $\bar{d}_e$  den gemittelten Durchmesser und  $h_e$  die Länge des gemessenen Extrudats.

#### 4.4.16 Testreaktionen

##### 4.4.16.1 Kondensation

Der Kondensationsversuch erfolgt in einem 250 ml Becherglas. Nach der Einwaage von 50 g der Probe wird das Polymer unter Rühren auf 170 °C erwärmt. Nach 1 h Rührzeit wird die Viskosität überprüft und anschließend bezogen auf das Polymer 2 wt-% an trockenem Kaliumcarbonat zudosiert. In regelmäßigen Abständen wird nun die Viskosität bestimmt. Um den Katalysator abzutrennen, werden die genommenen Proben vor der Messung über einen 1  $\mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert.

#### 4.4.16.2 Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung wird in einem 250 ml Becherglas durchgeführt. Nach der Einwaage von 50 g an Polymer wird ein Tropfen des Karstedt-Katalysators zudosiert und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 120 °C erwärmt. Anschließend erfolgt die portionsweise Zugabe an 12,9 g Heptamethyltrisiloxan (**59**). Nach der ersten Zugabe und dem Abwarten der Exothermie kann die Portionierung schneller durchgeführt werden. Nach der letzten Dosierung wird das Reaktionsgemisch für 2 h bei Reaktionstemperatur nachgerührt.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

In den nachfolgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Der Aufbau kann wie folgt skizziert werden:

1. Herstellung und Evaluierung der MgO-Pulverkatalysatoren für Kalzinierungstemperaturen von  $T_{\text{kalz}} = 400$  bis  $700$  °C.
2. Auswahl eines geeigneten  $T_{\text{kalz}}$ -Bereichs für die Herstellung der Extrudate und Charakterisierung beziehungsweise Testen der hergestellten Formkörper auf die Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**).
3. Festlegung auf eine Herstellungstemperatur und Testen des extrudierten Katalysators als Festbett in einem kontinuierlichen Verfahren.
4. Charakterisierung der hergestellten Polysiloxane.

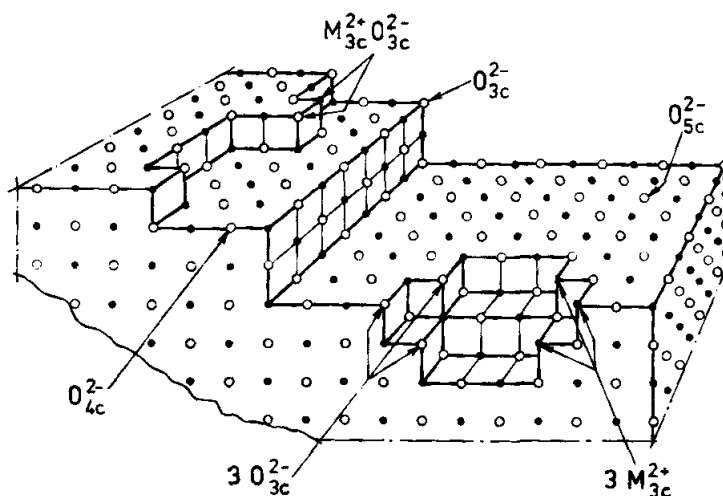
## 5.1 Katalysatorsystem: Magnesiumoxid-Pulver

Im ersten Kapitel werden die Ergebnisse für die, nach Kapitel 4.1.1 hergestellten MgO-Pulverkatalysatoren vorgestellt. Die Schwerpunkte liegen auf dem zugrundeliegenden Mechanismus, den strukturellen Eigenschaften und ihrer Auswirkung auf die Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation.

### 5.1.1 Aktive Zentren von MgO

Infolge seiner Eigenschaften wie einfacher Handhabung, guter Verfügbarkeit und geringer Löslichkeit wird Magnesiumoxid (MgO) häufig als metalloxidischer Katalysator in einer Vielzahl von Reaktionen eingesetzt.[82, 83] Seine katalytische Aktivität wird auf die aktiven Oberflächenzentren zurückgeführt. Diese können als Lewis-Säure- oder

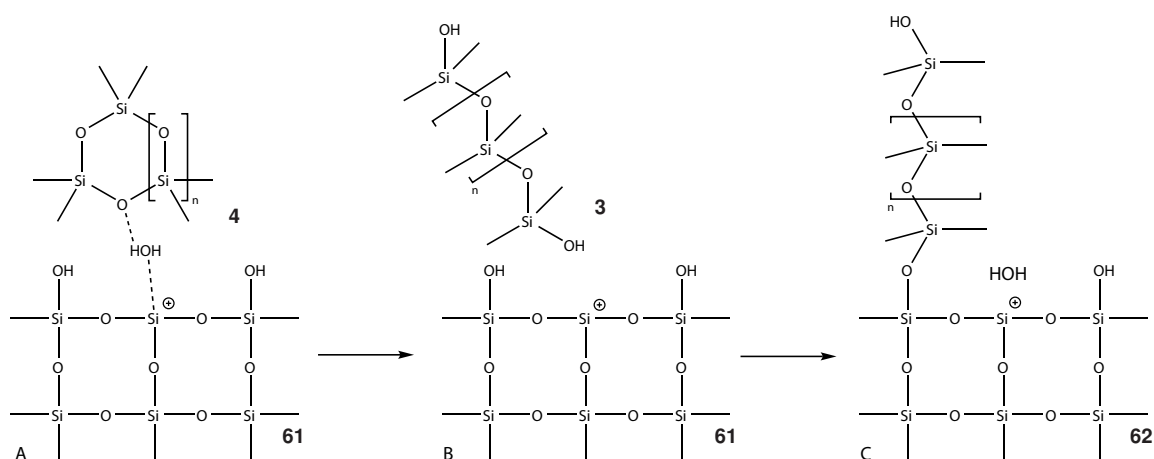
Lewis-Basen-Zentren agieren.[84] Coluccia und Tench beschreiben die aktiven Zentren als unterschiedlich stark koordinierte  $Mg^{2+}O^{2-}$ -Ionenpaare.[85]



**Abbildung 5.1:** Unterschiedlich stark koordinierte Ionen auf der MgO-Oberfläche.[85]

Es wird davon ausgegangen, dass die Stärke der Ionenpaare mit abnehmender Koordination zunimmt. Dies führt zu einer stärkeren Adsorption von Wasser und Kohlenstoffdioxid aus der Luft. Die Verfügbarkeit an aktiven Zentren bildet sich somit mit steigender Kalzinierungstemperatur  $T_{\text{kalz}}$  in Reihenfolge ihrer zunehmenden Stärke aus.[84, 86]

Die Aktivität von Metalloxiden gegenüber Siloxanen wurde bereits in verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten diskutiert.[63, 64, 87, 88] Ein von Graffius postulierter Mechanismus mit thermisch aktiviertem Silica ist im Schema 5.1 dargestellt.



**Schema 5.1:** Postulierter Mechanismus zur Reaktion von Polydimethylsiloxan mit aktiviertem Silica.[87]

Es wird von einer hydrolytischen Spaltung der Si–O–Si-Bindung durch Wasser, das auf der Oberfläche physisorbiert ist, ausgegangen. Die Hydrolyse wird dabei durch Gitterdefektstellen (Lewis-Säure-Zentren) im Metalloxid katalysiert (A) und führt zur Ausbildung eines linearen  $\alpha,\omega$ -Dihydroxysiloxans **3**. Die Hydroxy-Gruppen (B) können weiter in einer Kondensationsreaktion mit oberflächennahen Si–OH-Gruppen reagieren. Dies führt zu einer kovalenten Verlinkung der Siloxane und zu einer Hydrophobierung der Oberfläche (C). Graffius geht dabei von einer irreversiblen Reaktion aus.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde in einem ersten Schritt die Aktivität von Magnesiumoxid gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) überprüft. Zum Ausschluss von katalytisch aktiven Verunreinigungen wurde kommerziell erhältliches Magnesiumoxid ( $\text{MgO}_{\text{kom}}$ ) mit einer Reinheit von 99,998 % der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. als Testkatalysator verwendet. Um an der Oberfläche adsorbierte Moleküle zu entfernen, wurde das Magnesiumoxid einmal für 3 h bei 600 °C ( $\text{MgO}_{\text{kom},600}$ ) kalziniert und gegen das unbehandelte MgO ( $\text{MgO}_{\text{kom}}$ ) getestet.

Um für eine gleichmäßige Wasserbeladung auf den Metalloxiden zu sorgen, wurden diese vor der Reaktion bei 80 °C und 120 °C für jeweils 1 h ausgeheizt (4.2.1). Die bestimmten Karl-Fischer-Werte (KF-Werte) und die gemessenen Umsätze sind in Tabelle 5.1 mit den Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach der Beschreibung im Kapitel 4.2.1. Dabei wurde der Katalysator mit einem Gewichtsanteil  $w_{\text{kat}}$  von 1 %, bei einer Reaktionstemperatur  $T_{\text{reak}}$  von 100 °C für eine Reaktionsdauer  $t_{\text{reak}}$  von 90 min eingesetzt. Die Umsätze  $X_{\text{TS}}$  wurden über die TS-Messung bestimmt.

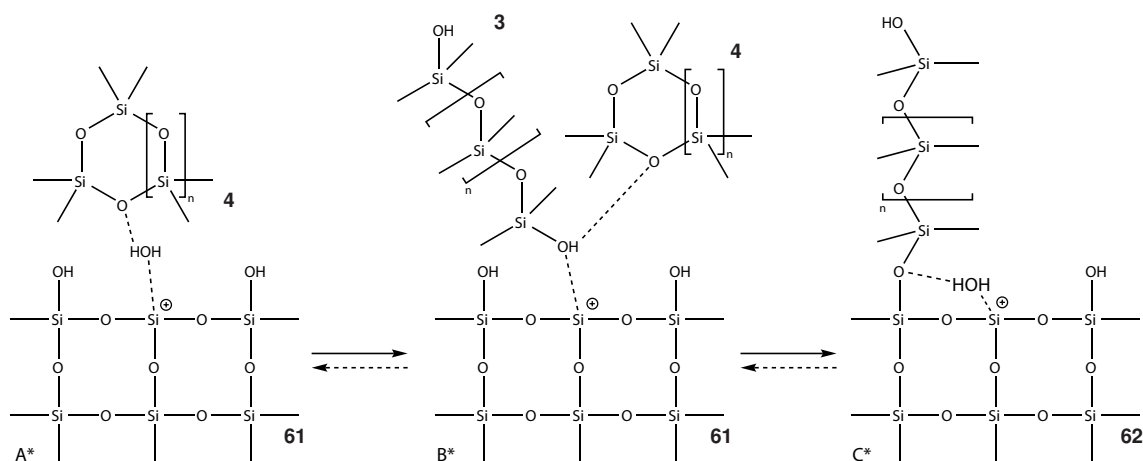
**Tabelle 5.1:** Kommerziell erworbenes MgO - Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung [-]	$w_{\text{kat}}$ [%]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$t_{\text{reak}}$ [min]	$X_{\text{TS}}$ [%]	KF-Wert [%]
$\text{MgO}_{\text{kom}}$	1,00	100	90	0,22	0,57
$\text{MgO}_{\text{kom},600}$	1,00	100	90	17,35	0,61

Wie der Tabelle entnommen werden kann, zeigt das unbehandelte MgO nur eine geringe Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von  $\text{D}_4$ . Dagegen ist eine deutliche Umsatzsteigerung für  $\text{MgO}_{\text{kom},600}$  auf 17,35 % zu beobachten. Die niedrige Aktivität von  $\text{MgO}_{\text{kom}}$  kann, wie bereits oben beschrieben, mit einem möglichen Verlust an aktiven Zentren durch die Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erklärt werden. Durch das Ausheizen der adsorbierten Moleküle, können blockierte Zentren der Reaktion wieder zugänglich gemacht werden.

Ein ähnliches Verhalten beschreiben auch Bartley *et al.* in ihrer Arbeit. Die Studie untersuchte Magnesiumoxid als heterogenen Katalysator für die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion von Benzaldehyd mit unterschiedlichen Alkoholen. Dabei wurde eine schnelle Desaktivierung von Magnesiumoxid, wenn dieses nach der Kalzinierung unter Luft gelagert wurde, beobachtet. Die Studie konnte durch TGA-Messungen die vorangegangene

Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an die Oberfläche nachweisen. Durch einen erneuter Kalzinierungsschritt bei 723 K konnte die Ausgangsaktivität wiederhergestellt werden.[89] Eine durch Verunreinigungen induzierte Polymerisation kann aufgrund der hohen Reinheit des verwendeten MgO ausgeschlossen werden. Zudem indiziert die Bestimmung von höher molekularen Polydimethylsiloxanen, nach der Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch eine reversible Verlinkung des Siloxans an die Metalloxidoberfläche ( $\text{B} \leftarrow \text{C}$ ). Auf Basis dieser Ergebnisse wurde der im Schema 5.1 dargestellte Mechanismus entsprechend modifiziert und ist im Schema 5.2 abgebildet.



**Schema 5.2:** Modifizierter Mechanismus zur Reaktion von Polydimethylsiloxan mit aktiviertem Silica.

Im Gegensatz zu Graffius wird bei dem modifizierten Mechanismus von einer reversiblen Reaktion ausgegangen.[87] Das aus der Kondensationsreaktion freiwerdende Wasser ( $\text{C}^*$ ) kann erneut über ein aktives Zentrum koordiniert werden und zu einer hydrolytischen Spaltung des an die Oberfläche verlinkten Siloxans führen ( $\text{B}^* \leftarrow \text{C}^*$ ). Das entstandene  $\alpha, \omega$ -Dihydroxysiloxanen **3** ist nun erneut in der Lage, in die Reaktionsmischung zu diffundieren. Alternativ könnte die terminale OH-Gruppe, ähnlich wie bei  $\text{H}_2\text{O}$  über das aktive Zentrum koordiniert werden und zu einer Si-O-Si-Bindungsspaltung führen. Bei Anwesenheit weiterer cyclischer Monomere würde dies einen Aufbau zu linearen  $\alpha, \omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxanen bedeuten. Der modifizierte Mechanismus bildet die Grundlage aller nachfolgenden und darauf aufbauenden Überlegungen bzw. Versuchsreihen.



### 5.1.2 Oberflächenreaktion-Magnesiumoxid

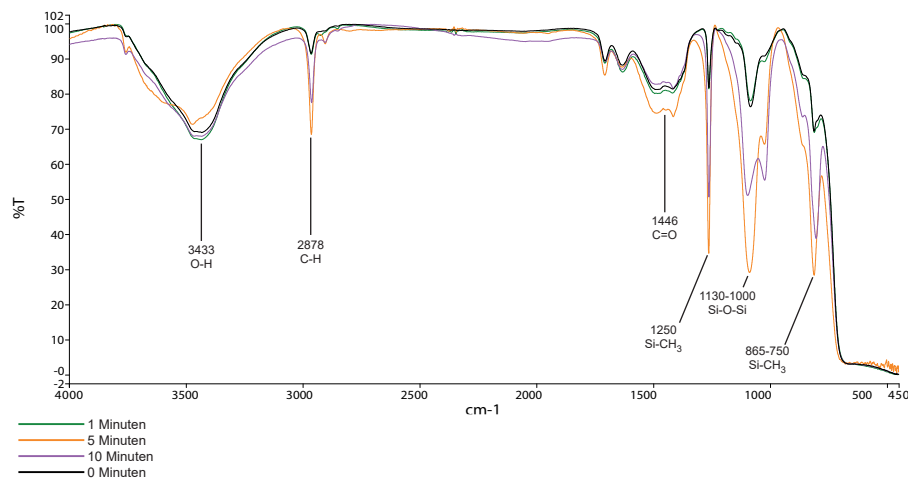
Eine erste Überprüfung auf die Entstehung Hydroxy-funktionalisierter Siloxane erfolgte in Anlehnung an verschiedene Arbeiten, welche sich mit der Funktionalisierung, insbesondere der Hydrophobierung anorganischer Oberflächen durch Silicone, beschäftigen.[64, 88] Die Hydrophobierung basiert, wie bereits zuvor beschrieben, auf einer Kondensationsreaktion zwischen einer Hydroxy-Gruppe des Siloxans und einer oberflächennahen OH-Gruppe des eingesetzten Metalloxids (Schema 5.1, C). Eine häufig angewandte Methode zum Nachweis der kovalenten Verlinkung von Siliconen auf der Oberfläche ist die Kontaktwinkelmessung mit verschiedenen Lösemitteln. Auf dieser Grundlage wurde ein Parallelversuch mit  $\text{MgO}_{\text{kom},600}$  nach der Beschreibung in Kapitel 4.4.10 durchgeführt. Er diente zur Überprüfung der Ringöffnungspolymerisation von  $\text{D}_4$  zu linearen Siloxanen und deren anschließende Verlinkung an die Oberfläche. Die gewonnenen Aufnahmen sind in Abbildung 5.2 dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Kontaktwinkelmessungen von MgO600.

Abbildung 5.2a zeigt das Magnesiumoxid, welches bei Raumtemperatur gelagert worden ist. Nach dem Aufsetzen des Wassertropfens, wurde dieser ohne signifikante Retention von der Pulverschicht aufgenommen. Anders verhält es sich bei dem 90 °C gelagertem  $\text{MgO}_{\text{kom},600}$  (Abbildung 5.2b). Hier zeigte der aufgesetzte Wassertropfen kein Einsinkverhalten. Der gemessene Kontaktwinkel beträgt 116,7°. Dies lässt auf eine Hydrophobierung von MgO durch das Stattfinden einer hydrolytischen Ringöffnung von  $\text{D}_4$  zu  $\alpha,\omega$ -Dihydroxysiloxan **3** und deren anschließende Verlinkung auf der Oberfläche schließen. Weiter lässt der Versuch den Schluss zu, dass eine reine Dotierung mit  $\text{D}_4$  bei Raumtemperatur nicht zu einer kovalenten Verlinkung von Siloxanen führt.

Der Aufbau linearer Siloxane konnte über die IR-Messungen bestätigt werden. Hierfür wurden vier 10 ml Gewindefläschchen mit jeweils 0,5 g an  $\text{MgO}_{\text{kom},600}$  vorbereitet. Diese wurden anschließend mit 0,25 g einer 20 %-igen  $\text{D}_4$  in Aceton-Lösung versetzt, verschlossen und für eine Dauer von 0 bis 10 min bei 60 °C gelagert. Anschließend wurde von den Magnesiumoxid-Proben ein IR-Spektrum aufgenommen. Die übereinander gelegten Spektren sind in Abbildung 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.3:** IR-Spektren für  $\text{MgO}_{\text{kom},600}$  mit  $\text{D}_4$ .

Für alle Proben ist die breite Bande bei  $3433 \text{ 1/cm}$  erkennbar. Diese ist charakteristisch für die O-H-Streckschwingung durch das auf der Oberfläche physisorbierte  $\text{H}_2\text{O}$ . Wie bereits erwähnt, neigt  $\text{MgO}$  zur Adsorption von  $\text{CO}_2$  aus der Luft. Dies zeigt sich in der Streckschwingung der Carbonat-Gruppe bei  $1446 \text{ 1/cm}$ . [90–92]

Das Vorhandensein der Siloxane bestätigt sich in den Banden bei  $2878$ ,  $1250$ ,  $1130$ – $1000$  und  $865$ – $750 \text{ 1/cm}$ . Dabei entfallen die Banden bei  $1250$  und  $865$ – $750 \text{ 1/cm}$  auf die Si- $\text{CH}_3$ -Bindung. Die Bande bei  $2878 \text{ 1/cm}$  entspricht der zugehörigen C-H-Streckschwingung. [93, 94]

Das Si-O-Si-Grundgerüst zeigt sich in der Bande bei  $1130$ – $1000 \text{ 1/cm}$ . Kleinere Siloxane zeigen in diesem Bereich nur eine Bande. Mit zunehmender Kettenlänge wird diese breiter und kann mehrere Peaks, welche teilweise überlappen beinhalten. [94]

Es ist gut zu erkennen, dass mit zunehmender Reaktionszeit die Bande in diesem Bereich breiter wird und sich ab  $5 \text{ min}$  eine kleine Schulter ausbildet. Nach weiteren  $5 \text{ min}$  kommt es dann zur Ausbildung zweier, teilweise überlappender Banden. Arkles und Larson deuten dies als Nachweis für die Entstehung längerer Polymerketten. [94]

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.1 werden durch die Kontaktwinkelmessung bestätigt. Die Hydrophobizität des  $\text{MgO}$  nach der Reaktion mit  $\text{D}_4$  deutet auf die Entstehung Hydroxyfunktionalisierter Siloxane hin, welche mit der Oberfläche kondensieren können. Dieser Aufbau höher molekularer Polysiloxane wird durch die IR-Messung und die Entstehung des Doppelpeaks im Bereich von  $1130$ – $1000 \text{ 1/cm}$  bestätigt. In Verbindung mit der hohen Reinheit des eingesetzten  $\text{MgO}$  untermauert dies die Annahme einer heterogen ablaufenden Oberflächenreaktion.

### 5.1.3 Kalzinierung von Magnesiumhydroxid

Aus Kostengründen und um die Herstellungs- und Lagerungsbedingungen selbst kontrollieren zu können, wurde das Magnesiumoxid, wie im Abschnitt 4.1.1 beschrieben, durch Kalzinierung aus Magnesiumhydroxid hergestellt. In Abbildung 5.4 ist die thermogravimetrische Analyse von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dargestellt. Die Ionenströme an freiwerdendem  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  konnten über ein nachgeschaltetes Massenspektrometer detektiert werden.

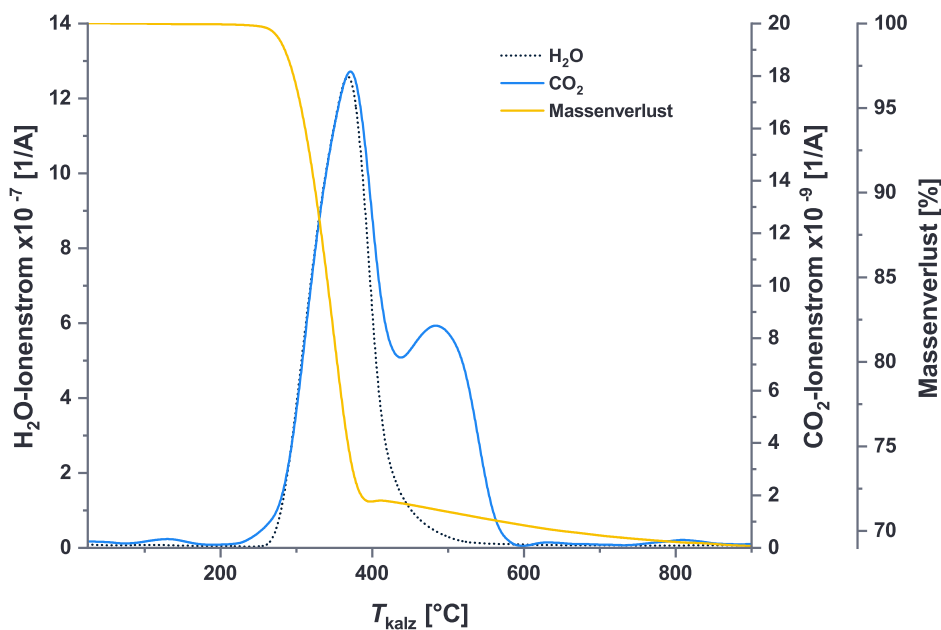
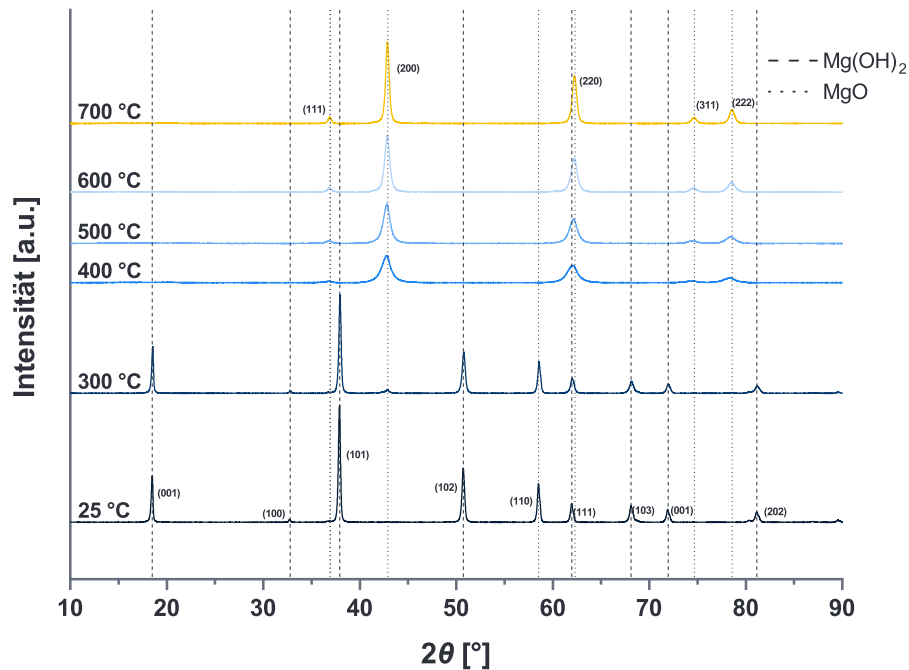


Abbildung 5.4: Thermogravimetrische Analyse von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Der größte Massenverlust von 27 % ist in einem Temperaturbereich von 290 bis 410 °C zu beobachten. Dies kann auf die thermische Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu  $\text{MgO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zurückgeführt werden. Für den Bereich von 290 bis 800 °C liegt der Verlust bei ungefähr 30 %, was dem theoretischen, freiwerdenden Massenanteil an  $\text{H}_2\text{O}$  während der Zersetzung entspricht.[95–97]

Mit dem Massenverlust korreliert auch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Ionenstrom, welcher sein Maximum bei 370 °C aufweist. Neben Wasser kann in geringeren Maßen auch  $\text{CO}_2$  detektiert werden. Der  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom weist dabei zwei Peaks bei 371 °C und 484 °C auf. Dies deutet auf eine teilweise Carbonatisierung der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Oberfläche hin.[98] Die Stabilität von Magnesiumhydroxid bis ungefähr 290 °C zeigt sich auch in den Daten aus der Röntgendiffraktometrie (Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.5:** XRD-Spektren von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welches bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurde.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  weist für 25 und 300 °C charakteristische Peaks bei  $2\theta = 18,49; 32,76; 37,90; 50,74; 58,52; 61,97; 68,10; 71,91$  und  $81,12^\circ$  auf. Diese entsprechen den Millerschen Indizes von 001, 100, 101, 102, 110, 111, 103, 201 und 202 der hexagonalen Kristallstruktur von Magnesiumhydroxid. Alle Peaks können eindeutig  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zugeordnet werden. Dies lässt auf eine hohe Reinheit des verwendeten Ausgangsmaterials schließen. Ab einer Temperatur von 400 °C ist die Bildung der MgO-Phase zu erkennen. Die fünf Peaks bei  $2\theta = 36,89; 42,87; 62,22; 74,63; 78,56^\circ$  können den entsprechenden Ebenen 111, 200, 220, 311 und 222 des kubischen Kristallgitters von MgO zugeordnet werden.[95, 99–101] Mittels der Debye-Scherrer-Gleichung kann die mittlere Ausdehnung  $L$  der Kristallite für die unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen bestimmt werden. Die Ergebnisse sind für die Kristallebenen 200 und 220 in Tabelle 5.2 dargestellt.

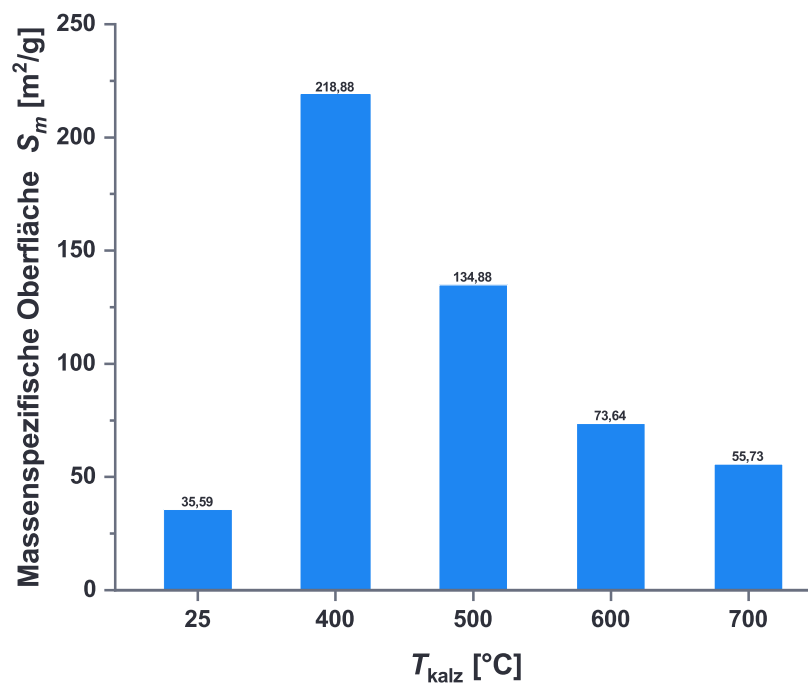
**Tabelle 5.2:** Ausdehnung der Kristallite.

$T_{\text{kalz}} [^\circ\text{C}]$	$2\theta_{(200)} [^\circ]$	$L$ [nm]	$2\theta_{(220)} [^\circ]$	$L$ [nm]
400	42,84	8,62	62,08	6,67
500	42,80	11,58	62,16	8,46
600	42,83	15,62	62,21	11,29
700	42,86	21,35	62,22	15,46

MgO, welches bei einer Temperatur von 400 °C kalziniert wurde, weist eine mittlere Kristallitgröße von 8,62 beziehungsweise 6,67 nm auf. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur und den damit vermehrt stattfindenden Sinterprozessen der MgO-Partikel steigt diese auf 21,35 und 15,46 nm an. Die Abnahme der Halbwertsbreite bei gleichzeitiger Erhöhung der Peakintensität lässt auf die zunehmende Ausbildung an geordneten Strukturen im Kristallgitter von MgO schließen. Dieses Verhalten für die Kalzinierung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist in guter Übereinstimmung mit der Datenlage in der Literatur.[98, 100]

#### 5.1.4 Massenspezifische Oberfläche ( $S_m$ ) und Porenvolumen

Die massenspezifische Oberfläche der ab 400 °C hergestellten MgO-Pulver wurde mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption nach der Beschreibung in Kapitel 4.4.2 bestimmt. Die entsprechenden Ergebnisse der BET-Analyse sind in Abbildung 5.6 zusammengefasst.



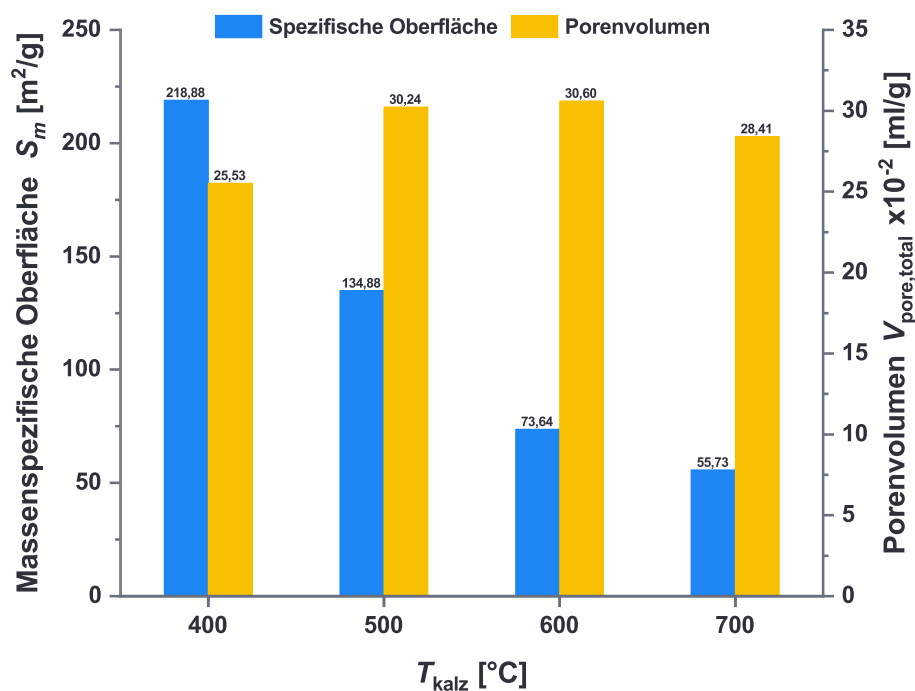
**Abbildung 5.6:** Massenspezifische Oberfläche von bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniertem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Wie der Grafik entnommen werden kann, weist Magnesiumhydroxid eine Oberfläche von 35,59  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Diese passt von der Größenordnung zu der von Puriwat *et al.* gemessenen Oberfläche von 42  $\text{m}^2/\text{g}$ . [100] Durch die Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu MgO steigt die

massenspezifische Oberfläche sprunghaft auf  $218,88 \text{ m}^2/\text{g}$  an. Dieser Sprung kann durch das während der Phasenumwandlung freiwerdende Wasser und der damit verbundenen Fragmentierung der Primärpartikel erklärt werden.[100]

Die massenspezifische Oberfläche nimmt kontinuierlich mit steigender Kalzinierungstemperatur ab. Die geringste Oberfläche weist MgO bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $55,73 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Die Abnahme der Oberflächen ist im Einklang mit den in 5.1.3 gemachten Beobachtungen zur Kristallitgröße. Eine Vergrößerung der mittleren Kristallit-Ausdehnung durch Sinterprozesse führt zu einer gleichzeitigen Reduzierung der massenspezifischen Oberfläche.[98, 100]

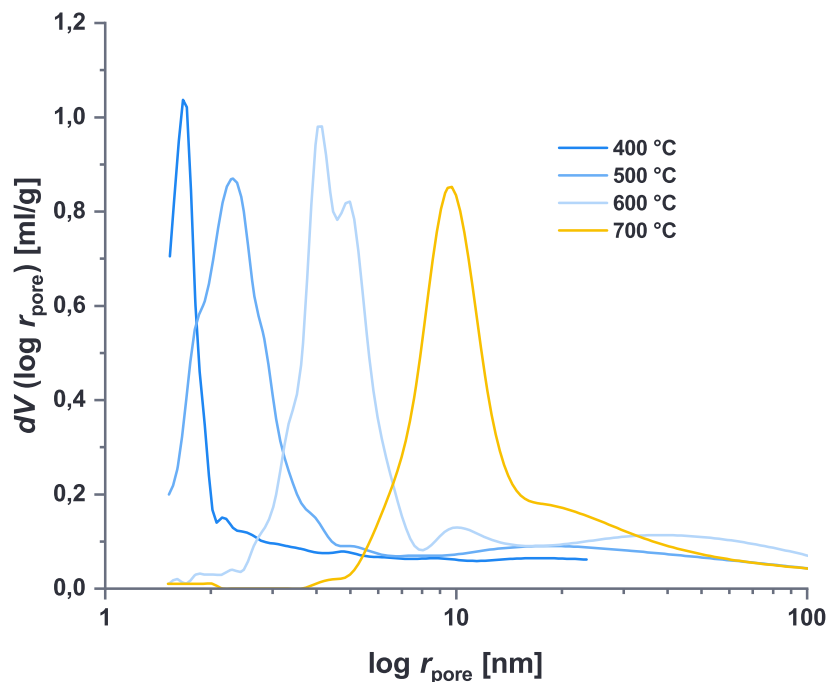
Durch die zusätzliche Messung der Desorptionsisotherme können Rückschlüsse bezüglich des Porensystems im Feststoff gezogen werden. Abbildung 5.7 zeigt für die Kalzinierungstemperaturen von  $400$  bis  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  die Änderung der massenspezifischen Oberfläche beziehungsweise des gesamten Porenvolumens (TPV).



**Abbildung 5.7:** Massenspezifische Oberfläche  $S_m$  und Porenvolumen  $V_{p, \text{total}}$  von bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniertem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Wie bereits erläutert, nimmt die Oberfläche von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  mit steigender Kalzinierungstemperatur ab. Das Porenvolumen steigt dagegen bis zu einer Temperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  an, wo dieses sein Maximum von  $0,306 \text{ ml/g}$  aufweist. Dies ist im Einklang mit den von Díez *et al.* gemachten Beobachtungen für die Kalzinierung von hydratisiertem MgO bei

400, 500 und 600 °C.[98] Mironyuk *et al.* stellten zudem für ein Ansteigen der Kalzinierungstemperatur eine Änderung des Volumens von Mikro- ( $r < 1$  nm) und Mesoporen ( $1 \text{ nm} < r < 25$  nm) zu Makroporen ( $r > 25$  nm) fest.[102] Die Studie führt dies auf zunehmende Sintervorgänge zurück, die ein Zusammenwachsen kleinerer Poren und den damit verbundenen Verlust an innerer Oberfläche bedingen. Gestützt wird diese Aussage durch die gemessenen Porengrößenverteilung für die Kalzinierungstemperaturen 400, 500, 600 und 700 °C. Die Verläufe sind in Abbildung 5.8 aufgetragen.



**Abbildung 5.8:** Porengrößenverteilung von bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniertem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Es zeigt sich eine Zunahme des Porenradius  $r_{\text{pore}}$  mit steigender Kalzinierungstemperatur. So besitzen die bei 400, 500 und 600 °C kalzinierten  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Pulver einen mittlere Porenradius von 1,7, 2,2 bzw. 4,0 nm. Die Zunahme der Porenradien decken sich mit den bereits vorgestellten Beobachtungen von Mironyuk *et al.*.[102]

Auch für eine Kalzinierungstemperatur von 700 °C kann eine Zunahme des mittleren Porenradius auf 9,5 nm beobachtet werden. Damit verbunden ist ein weiterer Verlust an spezifischer Oberfläche auf  $55,73 \text{ m}^2/\text{g}$  (Abbildung 5.7).  $\text{MgO}_{700}$  weist die geringste Oberfläche der kalzinierten Katalysatoren auf. Auffällig ist die Abnahme des Porenvolumens auf einen Wert von  $0,2841 \text{ ml/g}$ , nachdem dieses ein Maximum bei 600 °C erreicht hat. Erklärt werden kann dies durch ein Verschließen beziehungsweise Kollabieren der Poren aufgrund der hohen Temperatureinwirkung.[102, 103]

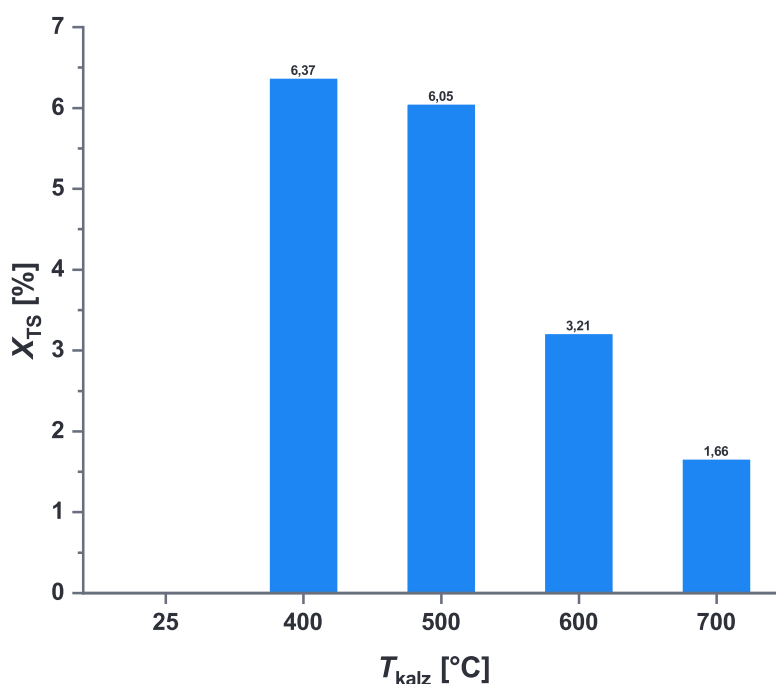
### 5.1.5 Katalytische Aktivität

In diesem Kapitel werden die in einem Temperaturbereich von 400 bis 700 °C hergestellten MgO-Pulver auf ihre Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) getestet. Der Versuch wurde, wie im Kapitel 4.2.1 beschrieben, mit folgenden Reaktionsbedingungen (Tabelle 5.3) durchgeführt.

**Tabelle 5.3:** Aktivität der unterschiedlich kalzinierten MgO-Pulverkatalysatoren - Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung [-]	$w_{\text{kat}}$ [%]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$t_{\text{reak}}$ [min]	KF-Wert [%]
MgOX	1,00	100	120	$\approx 0,31$

Der KF-Wert betrug für alle eingesetzten Katalysatoren nach der 12-stündigen Trocknungsphase ungefähr 0,31 %. Die erreichten Umsätze nach 2 h Reaktionszeit sind in Abbildung 5.9 dargestellt.



**Abbildung 5.9:** Aktivität der MgO-Pulver gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**).



Die Grafik zeigt, dass Magnesiumhydroxid keine messbare Trockensubstanz (TS) gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) hat, wohingegen Magnesiumhydroxid, welches bei 400 °C kalziniert worden ist, eine deutliche TS von 6,37 % aufweist. Mit steigender Kalzinierungstemperatur nimmt diese kontinuierlich ab. Der Umsatz für MgO700 beträgt nur noch 1,66 %. Der Abfall der Umsätze korreliert mit der Abnahme der spezifischen Oberfläche in Abbildung 5.6.

Unter Berücksichtigung der Daten von Díez *et al.* geht der Umsatzrückgang auch mit einer Reduzierung an basischen Zentren einher. Diese bestimmte man in dieser Studie mittels CO<sub>2</sub>-TPD für hydratisiertes Magnesiumoxid, welches bei 400, 500 und 600 °C kalziniert wurde. Die Gesamtanzahl an Zentren verringerte sich von 897,68 μmol/g für 400 °C über 653,94 μmol/g für 500 °C auf 528,97 μmol/g für 600 °C kalziniertes Mg(OH)<sub>2</sub>. [98, 104] Auffällig ist der geringe Umsatzrückgang für MgO500 von 5 % unter Berücksichtigung der um 38 % kleineren Oberfläche und der um 27 % verminderten Anzahl an aktiven Zentren im Vergleich zu MgO400. Eine mögliche Begründung findet sich in der Porengrößenverteilung. Der mittlere Porendurchmesser von MgO400 liegt bei 3,4 nm, wohingegen sich der für MgO500 bei 4,4 nm befindet.

Liu *et al.* untersuchten in ihrer Arbeit die Porengrößenverteilung von ölhaltigem Sandstein. Als Probenmolekül verwendete man Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**). Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass mit D<sub>4</sub> (**4b**) nur Porendurchmesser im Bereich von 4 bis 1400 nm bestimmt werden können. [105]

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass Poren kleiner 4 nm für Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) nicht zugänglich sind. Für MgO400, welches einen mittleren Porendurchmesser von 3,4 nm aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil der inneren Oberfläche mit seinen aktiven Zentren der Ringöffnungspolymerisation nicht zur Verfügung steht. Dies sorgt für einen Ausgleich zu MgO500, welches zwar eine niedrigere Oberfläche und eine geringere Anzahl an aktiven Zentren aufweist, diese aber aufgrund des größeren Porendurchmessers an der Reaktion teilnehmen können.

### 5.1.6 Stabilität

Neben der Aktivität des Katalysators ist auch seine Stabilität von großer Bedeutung. Eine geringe Stabilität zeigt sich häufig in einer frühzeitigen Desaktivierung des Katalysators. Sádaba *et al.* unterscheiden verschiedene Desaktivierungsmechanismen für Feststoffkatalysatoren in flüssigen Reaktionsmedien. Ein besonderes Augenmerk legte die Studie auf den Verlust aktiver Komponenten durch Auswasch- und Lösungseffekte durch das Reaktionsmedium (*leaching*). [106]

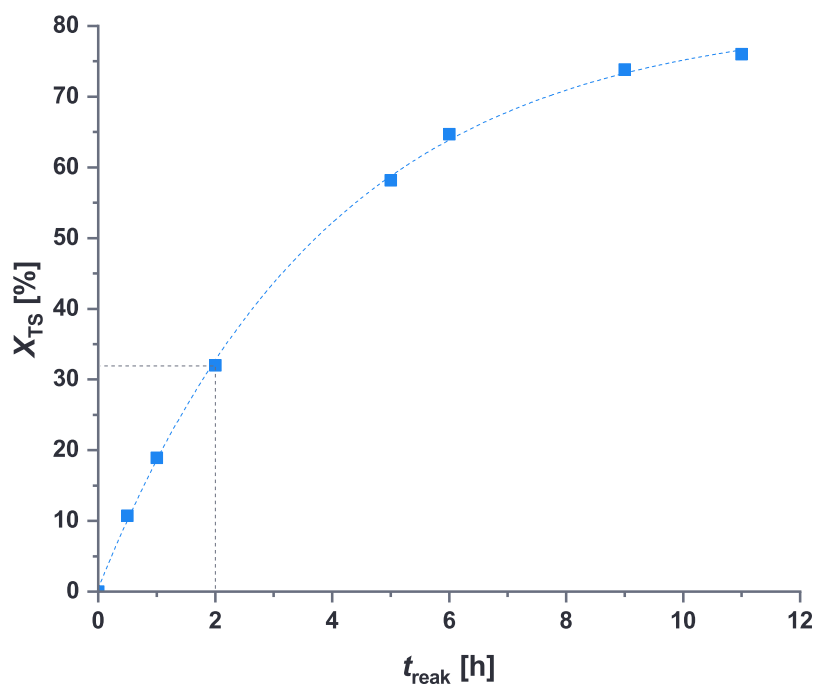
Das Auswaschen aktiver Spezies hat einen Einfluss auf die Langzeitsstabilität des Katalysators, die Produktqualität und die Lagerstabilität der hergestellten Polydimethylsiloxane.

In einem Reaktionsversuch wurde daher die Bildung solcher Spezies mittels Elementaranalyse überprüft. In Anlehnung an den Versuch mit dem hochreinen MgO aus Kapitel 5.1.1 wurde eine Polymerisation von  $D_4$  (**4b**) mit dem technisch hergestellten MgO600 für 11 h durchgeführt und das gewonnene Polymer im Anschluss durch eine ICP-OES-Analyse charakterisiert. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

**Tabelle 5.4:** Auswaschversuch mit MgO600 - Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung [-]	$w_{\text{kat}}$ [%]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$t_{\text{reak}}$ [min]	KF-Wert [%]
MgO600	1,00	100	660	$\approx 1,00$

Der zugehörige Reaktionsverlauf kann der Abbildung 5.10 entnommen werden.



**Abbildung 5.10:** Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  mit MgO600 für 11 h.

Die Kurve zeigt den typischen Verlauf für eine ionische Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**). [2, 8, 50, 58] Zudem ist ersichtlich, dass mit dem Katalysatorsystem unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Umsätze von größer 75 % erzielt werden können. Im Vergleich zur Abbildung 5.9 fällt der Umsatzsprung von 3,21 %

auf 32 % in Abbildung 5.10 auf. Eine mögliche Ursache liegt in der höheren Wasserbeladung (KF-Wert ungefähr 1,00 %). Dies hat eine vermehrte Initiierung der Ringöffnungspolymerisation zur Folge (Tabelle 5.1). Eine genauere Betrachtung des Konzentrationseffekts von Hydroxy-funktionalisierten Molekülen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation und die Struktur der erhaltenen Polymere wird in den späteren Kapiteln 5.3.2 und 5.4.1 erfolgen.

Das gewonnene Polydimethylsiloxan wurde anschließend mittels ICP-OES-Analyse auf bestimmte Alkali- und Erdalkalimetalle untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 aufgetragen.

**Tabelle 5.5:** ICP-OES-Elementaranalyse für Polydimethylsiloxan und D<sub>4</sub>.

Element [-]	c <sub>PDMS</sub> [ppm]	c <sub>D<sub>4</sub></sub> [ppm]
Li	0,10	<10,00
Na	0,00	<10,00
K	1,00	<10,00
Be	1,00	<1,00
Mg	0,10	<10,00
Ca	40,00	<10,00
Sr	0,17	11,00
Ba	0,94	<1,00

Die Messung wurde für das hergestellte Polydimethylsiloxan und D<sub>4</sub> (**4b**) als Referenz durchgeführt. Außer für die Ca-Ionen zeigt sich für kein weiteres Element eine Zunahme der Konzentration im Polydimethylsiloxan. Das für die Synthese der Katalysatoren eingesetzte Mg(OH)<sub>2</sub> enthält laut dem *Certificate of analysis* von Alfa Aesar eine Verunreinigung von 500 ppm an Ca-Ionen. Dieses weist im Vergleich zu Mg in vielen Verbindungen eine höhere Löslichkeit auf.[107–109] Aufgrund dieses Unterschiedes innerhalb der Löslichkeit ergibt sich der erhöhte Ca-Gehalts im Polymer, trotz der im System signifikant höherer Konzentration an Mg-Ionen. Die gleichbleibend geringe Konzentration an Mg vor und nach der Reaktion in Zusammenhang mit den ersten Versuchen aus Kapitel Tabelle 5.1, untermauert weiter die Annahme, dass es sich bei der Reaktion vorrangig um eine durch MgO katalysierte, heterogene Oberflächenreaktion handelt.

## 5.2 Katalysatorsystem: Magnesiumoxid-Extrudate

Die Versuche aus den Kapiteln 5.1.1 bis 5.1.6 zeigten, dass es sich um eine durch MgO induzierte Oberflächenreaktion handelt. Des Weiteren wurden die höchsten Umsätze für die Ringöffnungspolymerisation von D<sub>4</sub> (**4b**) mit Mg(OH)<sub>2</sub> erzielt, welches bei

400 bis 700 °C kalziniert worden ist.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden nun zylindrische Formkörper für  $T_{\text{kalz}} = 400, 500$  und  $600$  °C hergestellt, analysiert und getestet. Diese wurden anschließend als Festbett im modularen Rohrreaktor eingesetzt. Die gewonnenen Ergebnisse werden in den anschließenden Kapiteln diskutiert.

### 5.2.1 Zusammensetzung und Kalzinierung der Extrudate

Die Formkörper wurden wie im Kapitel 4.1.2 beschrieben extrudiert und kalziniert. Als anorganisches Bindemittel wurde Natrium-Bentonit (NaBe), ein Schichtsilikat, verwendet. Eine ICP-OES-Analyse zeigte folgende Zusammensetzung (Tabelle 5.6).

**Tabelle 5.6:** ICP-OES-Elementaranalyse für Na-Bentonit.

Element [-]	$w_{\text{Oxid}}$ [%]
Na <sub>2</sub> O	2,7
K <sub>2</sub> O	1,64
CaO	3,57
MgO	1,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,32
SiO <sub>2</sub>	65,38
TiO <sub>2</sub>	1,19
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,41

Obwohl Bentonit ein Naturprodukt ist und aus verschiedenen Tonmineralien (Hauptbestandteile: Montmorillonit, Quarz, Feldspat) besteht, entspricht es in seiner Zusammensetzung ungefähr dem in anderen Arbeiten verwendeten.[110, 111] Eine XRD-Analyse von NaBe vor und nach der Kalzinierung bei 400 °C für 3 h (Abbildung A.1) zeigte ebenfalls keine Besonderheiten und entsprach den in der Literatur diskutierten Daten.[111–113] Wie für Mg(OH)<sub>2</sub> (5.1.3), erfolgte auch für den extrudierten Grünling MgONaBe5 eine thermogravimetrische Analyse. Diese ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

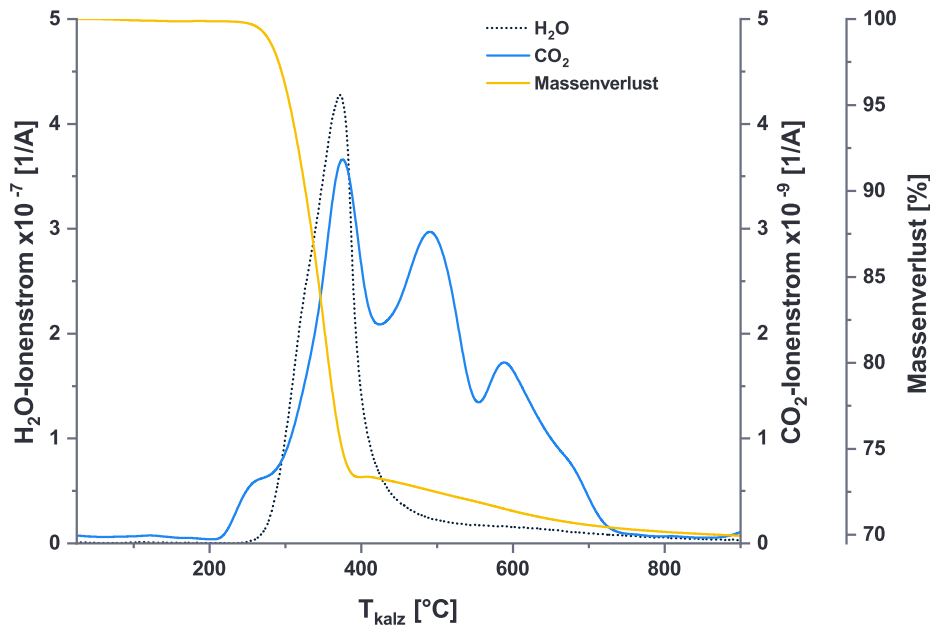


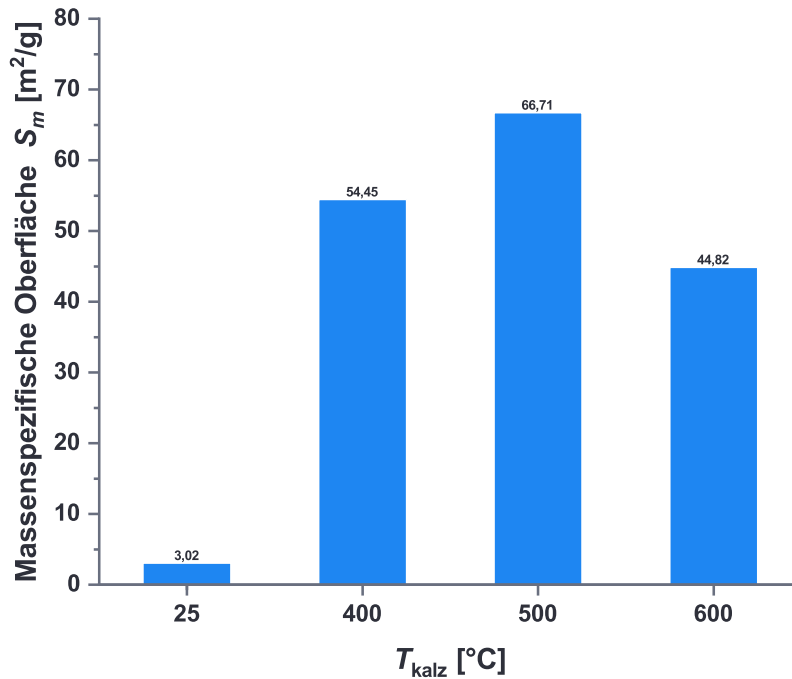
Abbildung 5.11: Thermogravimetrische Analyse von MgONaBe5.

Der Verlauf weist viele Parallelen gegenüber der TGA-Messung des reinen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auf. Der größte Massenverlust von 26 % findet in einem Temperaturbereich von 290 bis 410 °C statt. Damit einher geht das Maximum des  $\text{H}_2\text{O}$ -Ionenstroms bei 372 °C, welches auf die Zersetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zurückgeht. Der kumulative Massenverlust bis 800 °C beträgt ebenfalls 30 %. Der  $\text{CO}_2$ -Ionenstrom weist drei Peaks bei 376, 493 und 590 °C auf. Die ersten beiden Peaks sind in Übereinstimmung mit denen des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in Abbildung 5.4 und deuten auf eine Carbonatisierung des Magnesiumhydroxids hin.

Zur Bestimmung des dritten Peaks bei 590 °C wurde eine TGA-Analyse des reinen NaBe durchgeführt. Diese ist in Abbildung A.2 dargestellt. Sie weist ein lokales Maximum des  $\text{CO}_2$ -Ionenstroms im Bereich von 550 bis 600 °C auf. Im Vergleich mit in der Literatur befindlichen Quellen wird dies auf eine Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaO}$ , welches als ein Bestandteil im Bentonit vorliegt (Tabelle 5.6), zurückgeführt. Der Peak bei 590 °C kann somit einer Decarbonatisierung des eingesetzten NaBe zugeordnet werden.[114–116]

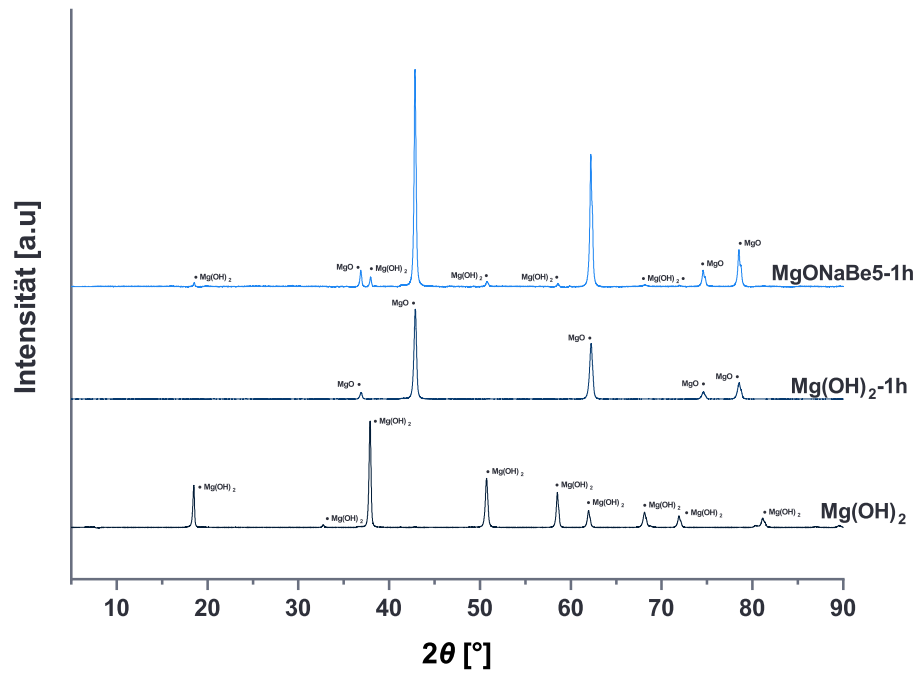
## 5.2.2 Massenspezifische Oberfläche ( $S_m$ ) und Porenvolumen

Die massenspezifische Oberfläche  $S_m$  der Extrudate wurde mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption bestimmt. Die erhaltenen Oberflächen sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

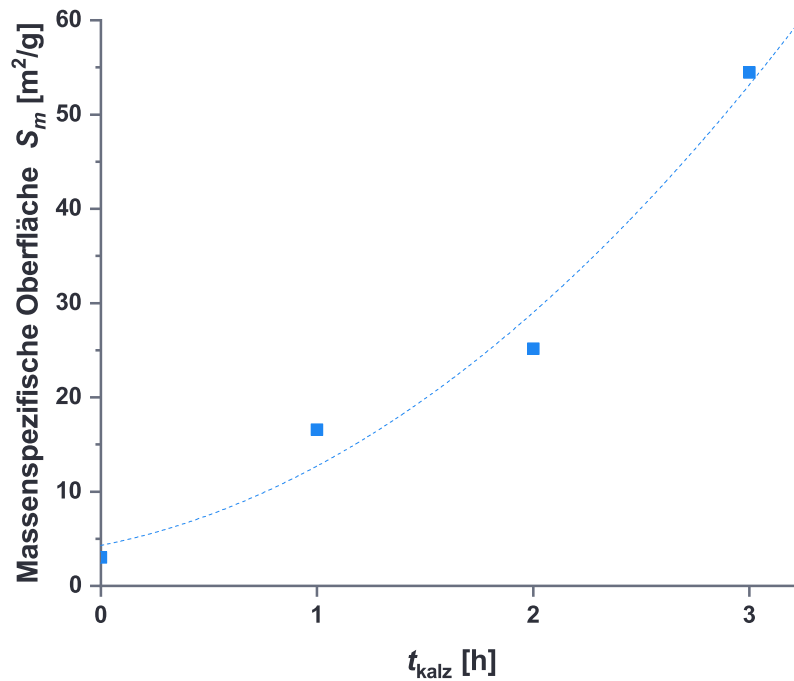


**Abbildung 5.12:** Massenspezifische Oberfläche der extrudierten Katalysatoren.

MgONaBe5 weist eine Oberfläche von  $3,02 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Mit der Kalzinierung bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und der Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu  $\text{MgO}$  steigt diese sprunghaft auf  $54,45 \text{ m}^2/\text{g}$  an. Das Maximum von  $66,71 \text{ m}^2/\text{g}$  wird für eine Temperatur von  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht und nimmt dann für MgONaBe5-600 wieder auf einen Wert von  $44,82 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Das Maximum bei  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ist im Vergleich zu dem der Pulverkatalysatoren auffällig. Letzteres liegt bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eine mögliche Ursache könnte in der Extrusion der Pulver zu Formkörpern liegen. Durch die Bildung der Extrudate wird die spezifische Oberfläche von  $35,59 \text{ m}^2/\text{g}$  für das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Pulver auf  $3,02 \text{ m}^2/\text{g}$  reduziert. Dies sorgt für eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit in den Partikeln und somit zu einer langsameren beziehungsweise nicht vollständigen Umsetzung der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Extrudate bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . [117] Untermuert wird dies durch XRD-Aufnahmen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und MgONaBe5 (Abbildung 5.13), welche jeweils für eine 1 h bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  kalziniert worden sind. Darin weist das pulverförmige  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , im Gegensatz zum Extrudat, bereits nach 1 h nur noch Peaks auf, welche dem  $\text{MgO}$ -Spektrum zugeordnet werden können. Dies deutet auf eine vollständige Umsetzung des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nach 1 h hin. Die Annahme der teilweisen Dehydroxylierung wird unterstützt durch den exponentiellen Anstieg der massenspezifischen Oberfläche mit zunehmender Kalzinierungsdauer  $t_{\text{kalz}}$ . Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.14 dargestellt.



**Abbildung 5.13:** XRD-Analyse von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgONaBe5-400}$  für eine Kalzinierungsdauer von 1 h.



**Abbildung 5.14:** Entwicklung der massenspezifischen Oberfläche für  $\text{MgONaBe5-400}$  für Kalzinierungszeiten von 1, 2 und 3 h.

Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur könnte somit zu einer vollständigeren Umsetzung des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in den Extrudaten und zu einer Vergrößerung der Oberfläche führen. Ein direkter Einfluss von Sinterprozessen auf die spezifische Oberfläche kann, wie bei den Pulverkatalysatoren, nicht eindeutig beobachtet werden. Eine mögliche Begründung für schwächer ablaufende Sinterprozesse könnte in der Partikelgröße liegen. Die Triebkraft, welche von der Oberflächenenergie abhängt, nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu.[118] Für die Extrudate würde dies, aufgrund ihrer Größe, eine geringere Sinterneigung bedeuten. Gestützt wird dies durch die bestimmten Kristallausdehnungen für die kalzinierten Extrudate. Diese sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

**Tabelle 5.7:** Ausdehnung der Kristallite für die extrudierten Katalysatoren.

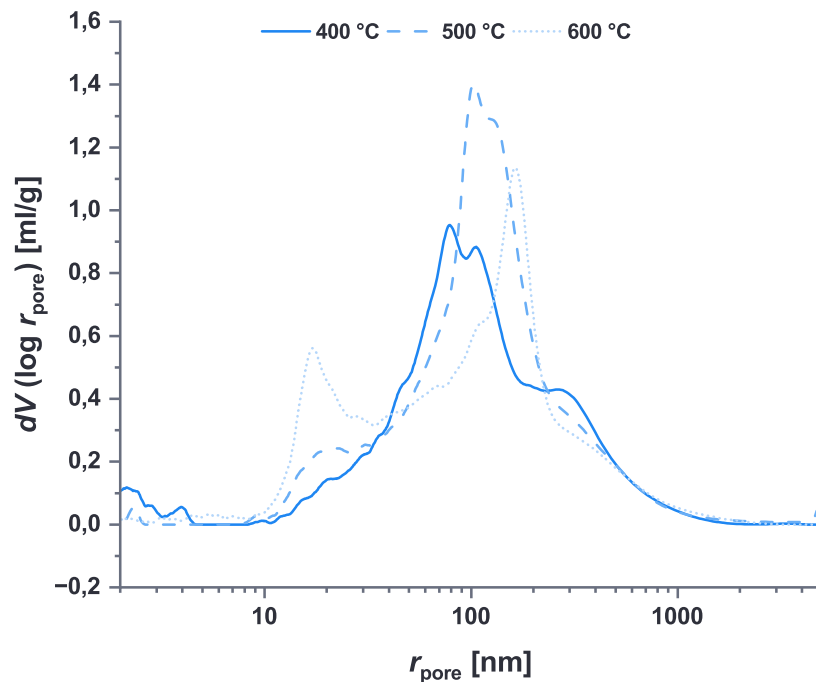
$T_{\text{kalz}}$ [°C]	$2\theta$ [°]	$L$ [nm]	$2\theta$ [°]	$L$ [nm]
400	42,84	374,70	62,20	265,38
500	42,82	366,42	62,19	255,03
600	42,86	352,52	62,22	248,76

Der Tabelle kann entnommen werden, dass die Kristallausdehnungen alle in einem ähnlichen Bereich liegen. Allerdings zeigt sich, im Gegensatz zu den Pulvern, eine inverse Abhängigkeit der Ausdehnung  $L$  von der Kalzinierungstemperatur. Eine mögliche Ursache liegt in der schnelleren Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu  $\text{MgO}$  unter der Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  mit steigender Kalzinierungstemperatur, wodurch eine stärkere Fragmentierung der Kristallite begünstigt wird.[100] Insgesamt kann somit von zwei konkurrierenden Prozessen ausgegangen werden, dem Sintern von Partikeln und der Bildung an spezifischer Oberfläche durch die Fragmentierung der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Primärpartikel.

Nach dem Erreichen des Maximums bei 500 °C nimmt die Oberfläche für MgONaBe5-600 ab. Dies kann auf einen Verlust an Poren zurückgeführt werden und wird im Anschluss näher erläutert.

Abbildung 5.15 zeigt die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung der kalzinierten Extrudate. Die Abbildung zeigt, dass alle Extrudate große Poren im Bereich von 100 nm besitzen. Ähnlich zu den Pulvern ist eine Verschiebung zu größeren Poren zu erkennen. Für MgONaBe5-400 sind Poren im Bereich kleiner 5 nm erkennbar. Für höhere Kalzinierungstemperaturen verschwinden diese allerdings fast vollständig, was auf ein Zusammenwachsen zu größeren Poren hindeutet.





**Abbildung 5.15:** Porengrößenverteilung für die extrudierten Katalysatoren.

Neben der Verschiebung zu steigenden Porenradien zeigt sich für MgONaBe5-600 auch eine Neuausbildung von Poren im Bereich von 17 nm. Es wird davon ausgegangen, dass eine Erhöhung von  $T_{\text{kalz}}$  zu einem Anwachsen der Poren bei gleichzeitiger Abnahme ihrer Stabilität führt, wodurch diese unter Ausbildung kleinerer Poren kollabieren können. Die Ergebnisse der massenspezifischen Oberfläche  $S_m$ , des mittleren Porenradius  $\bar{r}_p$  und des Porenvolumens  $V_{\text{pore, total}}$  sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

**Tabelle 5.8:** Zusammenfassung der massenspezifischen Oberfläche, des mittleren Porenradius und des Porenvolumens für MgONaBe5-400, MgONaBe5-500 und MgONaBe5-600.

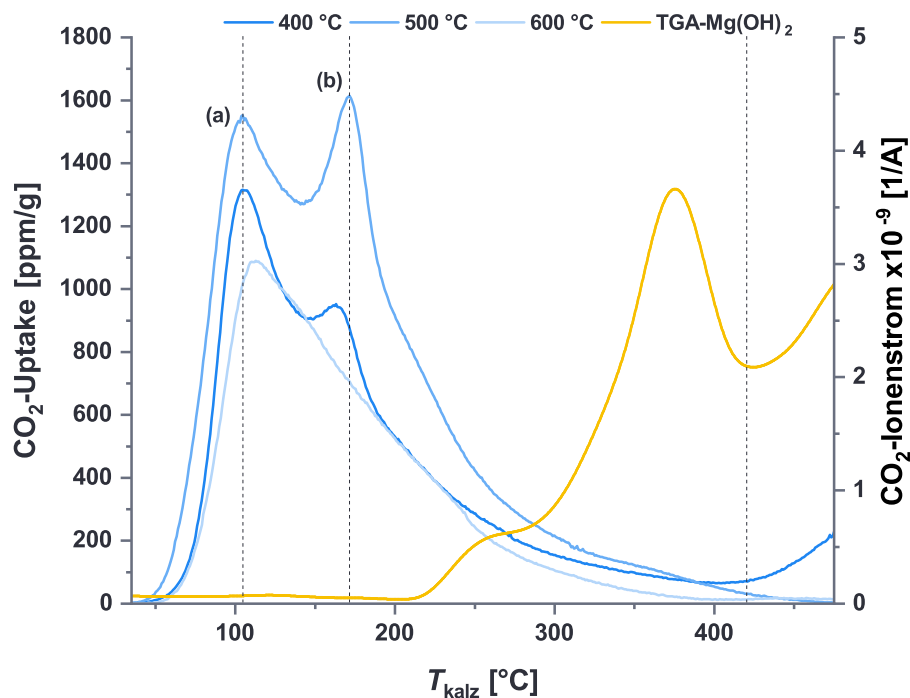
Bezeichnung [-]	$S_m$ [m <sup>2</sup> /g]	$\bar{r}_{\text{pore}}$ [nm]	$V_{\text{pore, total}}$ [ml/g]
MgONaBe5-400	54,45	104	0,723
MgONaBe5-500	66,71	110	0,827
MgONaBe5-600	44,82	101	0,746

Für MgONaBe5-400 und MgONaBe5-500 zeigt sich die Verschiebung zu größeren Porenradien von 104 nm auf 110 nm. Das Zusammenwachsen der Poren äußert sich zudem im Porenvolumen, welches von 0,723 ml/g auf 0,827 ml/g anwächst. Aufgrund der Neubildung von Poren im Bereich von 17 nm für MgONaBe5-600 sinkt der mittlere Porenradius

nach dem Erreichen von 110 nm wieder auf 101 nm. Das Porenvolumen verringert sich auf einen Wert von 0,746 ml/g, was sich auch in einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche widerspiegelt.

### 5.2.3 Temperatur-programmierte Desorption von CO<sub>2</sub>

In Anlehnung an die Arbeit von Díez *et al.* (5.1.5) wurden mittels der temperatur-programmierten Desorption von CO<sub>2</sub> die basischen Zentren der kalzinierten Extrudate bestimmt.[98] Die Messungen wurden für die Katalysatoren MgONaBe5-400, MgONaBe5-500 und MgONaBe5-600 durchgeführt. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 5.16 dargestellt.



**Abbildung 5.16:** CO<sub>2</sub>-TPD für Mg(OH)<sub>2</sub>, welches bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurde.

Für MgONaBe5-400 und MgONaBe5-500 sind deutlich zwei bimodale Verläufe zu erkennen. MgONaBe5-400 weist dabei lokale Maxima bei Temperaturen von 104,62 °C (a) und 161,33 °C (b) auf, wohingegen MgONaBe5-500 bei 104,63 °C und bei 171,58 °C seine Maxima besitzt. Für MgONaBe5-600 ist nur ein Maximum bei einer Temperatur von 111,93 °C zu beobachten. Díez *et al.* wiesen drei Arten an basischen Zentren für MgO,

welches bei 400, 500 und 600 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre kalziniert wurde, nach: schwache oberflächennahe OH-Gruppen bei einer Desorptionstemperatur von 116 °C, mittelstarke Mg<sub>5C</sub><sup>2+</sup>O<sub>5C</sub><sup>2-</sup>-Ionenpaare bei 166 °C und schwach koordinierte O<sup>2-</sup>-Ionen (O<sub>3C</sub>, O<sub>4C</sub>) bei 276 °C.[98] Diese sind für die analysierten Proben MgONaBe5-400, MgONaBe5-500 und MgONaBe5-600 nicht nachweisbar. Es wird davon ausgegangen, dass die Kalzinierungsatmosphäre einen Effekt auf die anschließende Basizität der Metalloxide hat. Kuš *et al.* konnten für die oxidative Kupplung von Methan eine Abnahme der Aktivität für die inerte Kalzinierungsatmosphäre beobachten. Die Studie führt dies auf einen Verlust an starken basischen Zentren für MgO, welches in reiner O<sub>2</sub>- beziehungsweise Luftatmosphäre im Vergleich zu einer inerten Atmosphäre (z.B. Helium, Stickstoff) kalziniert wurde, zurück.[119]

Dennoch liegen die Desorptionstemperaturen für die schwachen OH-Gruppen und die mittelstarke Mg<sub>5C</sub><sup>2+</sup>O<sub>5C</sub><sup>2-</sup>-Ionenpaare in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur verfügbaren Daten.[80, 84, 98, 100, 104]

MgONaBe5-400 weist bezogen auf seine Oberfläche eine Adsorption von 1,74 μmol/m<sup>2</sup> und MgONaBe5-500 von 1,67 μmol/m<sup>2</sup> an CO<sub>2</sub> auf. Für MgONaBe5-400 ist ein Anstieg der Adsorption von CO<sub>2</sub> ab 400 °C erkennbar. Im Vergleich mit der TGA-Kurve von MgONaBe5 kann dies auf durch die Kalzinierung nicht reduziertes Carbonat zurückgeführt werden. Für MgONaBe5-600 beträgt die Dichte an basischen Zentren 1,51 μmol/m<sup>2</sup>. Auf der Grundlage der Arbeit von León *et al.* wird die Aktivierungsenergie der Desorption für MgONaBe5-400 bestimmt.[80] Diese basiert auf der Gleichung von Kissinger (4.20) und wird für die Peaks bei 104,62 °C (a) (Abbildung A.3) und 161,33 °C (b) (Abbildung A.4) berechnet. Es ergeben sich Aktivierungsenergien für die Desorption von CO<sub>2</sub> von 74,51 kJ/mol und 89,93 kJ/mol. Damit stehen sie in guter Übereinstimmung mit den von León *et al.* bestimmten Werten. Die Studie wies für MgO Aktivierungsenergien im Bereich von 56 bis 142 kJ/mol nach.[80]

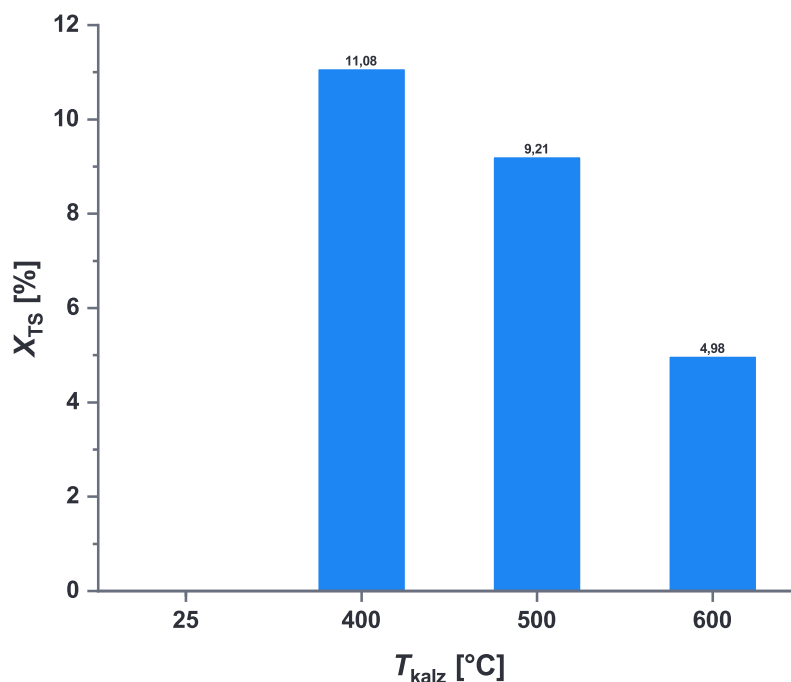
## 5.2.4 Katalytische Aktivität

Ähnlich zu den Versuchen im Kapitel 5.1.5 wurden die hergestellten Extrudate auf ihre Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (4b) getestet. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

**Tabelle 5.9:** Aktivität der kalzinierten Extrudate - Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung [-]	w <sub>kat</sub> [%]	T <sub>reak</sub> [°C]	t <sub>reak</sub> [min]	KF-Wert [%]
MgO-X	1,00	100	120	≈ 0,31

Auch in diesem Fall wurden die Extrudate, wie im Kapitel 4.2.1, vor der Reaktion für 12 h bei 120 °C ausgeheizt. Der KF-Wert betrug für alle eingesetzten Katalysatoren nach der Trocknungsphase ungefähr 0,31 %. Die erzielten Trockensubstanzmessungen nach 2 h Reaktionszeit sind in Abbildung 5.17 dargestellt.



**Abbildung 5.17:** Aktivität der extrudierten Katalysatoren gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**).

Wie die Grafik zeigt, wird der höchste Umsatz für MgONaBe5-400 erzielt. Danach nimmt dieser kontinuierlich für MgONaBe5-500 und MgONaBe5-600 ab. Damit folgt er dem Trend der pulverförmigen MgO-Katalysatoren (5.1.5). Für den nicht kalzinierten Grünling MgONaBe5 konnte in der gewählten Reaktionszeit kein Umsatz festgestellt werden. Um eine katalytische Aktivität des Binders auszuschließen, wurde er wie im Kapitel 5.1.5 getestet. Der bei 400 °C kalzinierte Na-Bentonit zeigte keine Aktivität. Es kann von keinem katalytischen Einfluss des Binders ausgegangen werden.

Der Umsatz der Extrudate korreliert linear mit der Anzahl an basischen Zentren in der Reihenfolge: MgONaBe5-400 > MgONaBe5-500 > MgONaBe5-600. Dies legt den Schluss nahe, dass sowohl mittelstarke als auch schwach basische Zentren an der Reaktion beteiligt sind.

Insgesamt kommt, wie bereits im Kapitel 5.1.1 angesprochen, den aktiven Zentren eine

Schlüsselrolle in der Polymerisation von  $D_4$  (**4b**) zu. Im Gegensatz zu den Pulverkatalysatoren kann der Einfluss der Porenradien, welche über dem kritischen Grenzwert von 4 nm liegen, vernachlässigt werden (5.1.5).

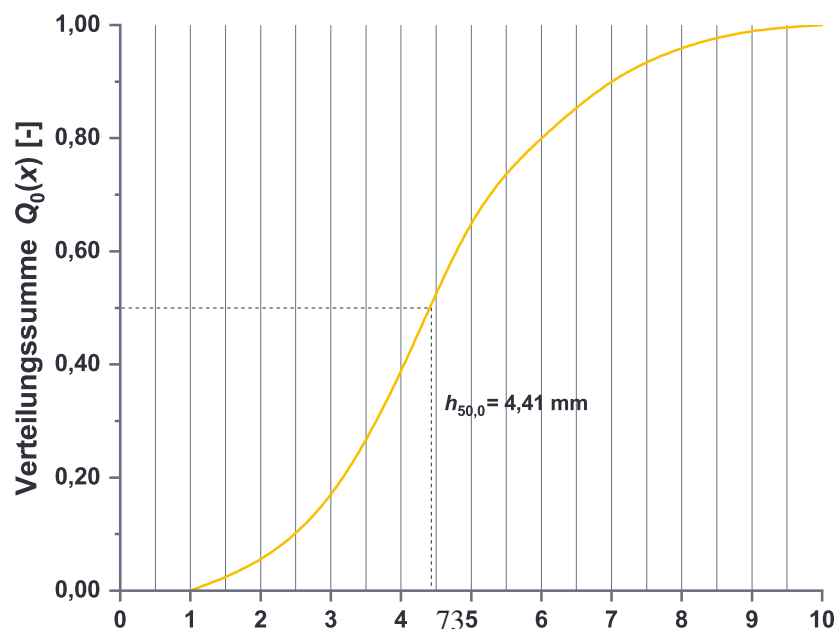
## 5.3 Versuche am modularen Rohrreaktor

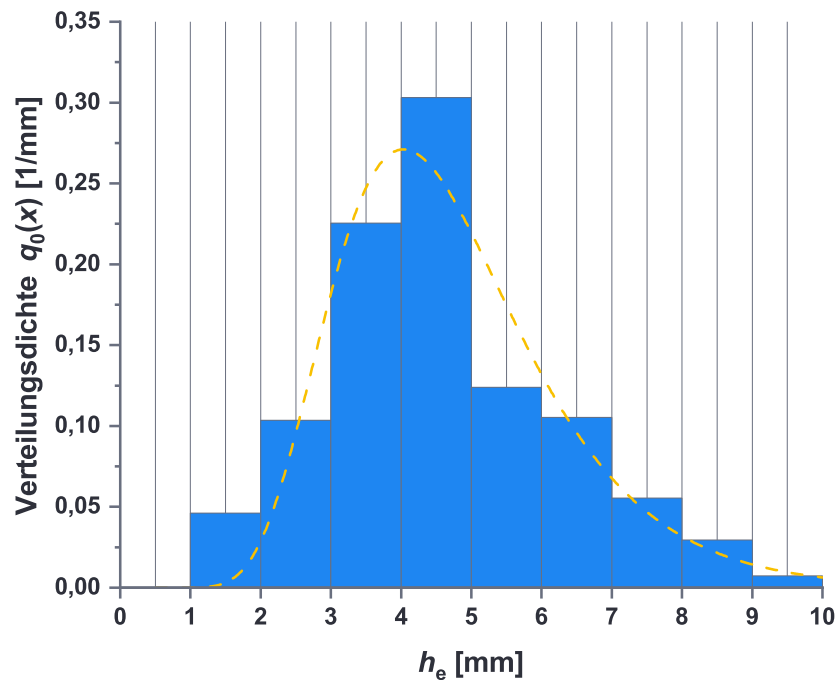
Die anschließenden Versuche wurden mit MgONaBe5-400 als Katalysator durchgeführt. Die Auswahl begründet sich in seinen Eigenschaften bezüglich des *Leaching*-Verhaltens, der Basizität und der Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**) sowohl für den Pulverkatalysator als auch für das Extrudat. Im Nachfolgenden werden eine theoretische Betrachtung des Druckverlusts und der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die kontinuierliche Polymerisation von  $D_4$  (**4b**) untersucht.

### 5.3.1 Druckverlust

#### 5.3.1.1 Äquivalentdurchmesser

Eine erste Abschätzung des Druckverlusts erfolgt nach Gleichung 4.12. Aufgrund der teils ungleichmäßigen Partikelform muss hierfür ein mittlerer Partikeldurchmesser gefunden werden. Hierfür wurden 600 gebrochene und kalzinierte MgONaBe5-400-Partikeln ausgemessen. Die Anzahlverteilung bestehend aus Dichte-  $q_{0,i}$  und Summenfunktion  $Q_{0,i}$  ist in Abbildung 5.18 dargestellt.





**Abbildung 5.18:** Verteilungssummen- und Verteilungsdichtefunktion der Reaktorschüttung.

Wie der Abbildung entnommen werden kann, folgt die Schüttung einer logarithmischen Normalverteilung. Der Modalwert  $h_{m,0}$  der stetigen Verteilungsdichtefunktion liegt bei einer Zylinderlänge von 4,03 mm. Für das Histogramm ergibt sich dieser zu 4,5 mm. Der Medianwert  $x_{50,0}$  für den 50% der Partikellängen  $h_e$  über- beziehungsweise unterhalb liegen, befindet sich bei 4,41 mm. Der mittlere Durchmesser der Extrudate  $\bar{d}_e$  beträgt 2,90 mm.

Die Einführung eines Äquivalenzdurchmessers erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von Park *et al.*[120] Dabei wird für jede Partikelfraktion der Sauterdurchmesser  $d_{32}$  nach Gleichung 4.15 gebildet. Die einzelnen Berechnungsschritte sind in Tabelle A.1 hinterlegt. Durch die einzelne Gewichtung von  $d_{32}$  nach Gleichung 5.1 kann ein mittlerer Sauterdurchmesser  $\bar{d}_{32}$  von 3,22 mm bestimmt werden.

$$\bar{d}_{32} = \sum_{i=1}^{10} d_{32} \cdot \Delta Q_{0,i} = \bar{d}_p \quad (5.1)$$

Dieser wird als mittlerer Partikeldurchmesser  $\bar{d}_p$  für die weiteren Druckverlustberechnungen angenommen. Eine Zusammenfassung der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse findet sich in Tabelle 5.10.

**Tabelle 5.10:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Partikelgrößenverteilung für MgONaBe5-400.

Bezeichnung [-]	$h_{m,0}$ [mm]	$h_{50,0}$ [mm]	$\bar{d}_p$ [mm]
MgONaBe5-400	4,03	4,41	3,22

### 5.3.1.2 Schüttdichte und Porosität

Die Schüttdichte wurde experimentell auf Grundlage der Arbeiten von Dixon und Seckendorff *et al.* bestimmt.[121, 122] Dabei wurden 20 g an Extrudaten lose über einen Trichter in eine Reaktorsäule gefüllt. Ohne weitere Verdichtung der Partikel wurde nun das Schüttungsvolumen  $V_{st}$  bestimmt. Die Messung wurde dreimal wiederholt, um systematische Fehler auszuschließen. Die Schüttdichte  $\rho_{st}$  und die Gesamtporosität  $\varepsilon$  werden über die Gleichungen 4.6 und 4.8 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.11 dargestellt.

**Tabelle 5.11:** Zusammenfassung der experimentell bestimmten Kenngrößen für die Reaktorschüttung.

$m_{st}$ [g]	$V_{st}$ [ml]	$h_{st}$ [cm]	$\rho_{st}$ [g/ml]	$\rho_{MgO}$ [g/ml] [123]	$\varepsilon$ [-]	$\varepsilon_{korr}$ [-]
20	43,03	38,01	0,47	3,576	0,86	0,60

Bereits Ergun verwies darauf, dass die Oberfläche, welche durch Adsorptionsmessungen ermittelt worden ist, nicht vollständig durch Impulsaustausch in Wechselwirkung mit dem Fluid tritt.[74] Unter Einbezug des ermittelten Porenvolumens aus der Quecksilberporosimetrie, wird die Annahme von Hohlraum freien Partikeln getroffen. Der Ausschluss der inneren Porosität führte zu einer Abnahme der Gesamtporosität  $\varepsilon_{korr}$  auf einen Wert von 0,6.

### 5.3.1.3 Druckverlust

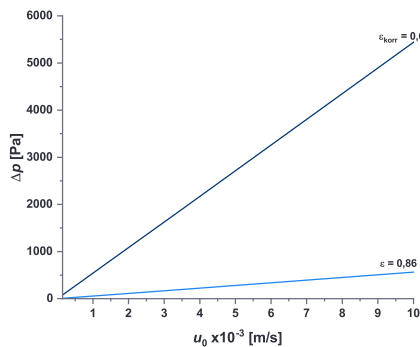
Der Druckverlust wird über Gleichung 4.12 bestimmt. Die für die Berechnung notwendigen Werte sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

**Tabelle 5.12:** Ausgangswerte für die Berechnung des Druckverlusts.

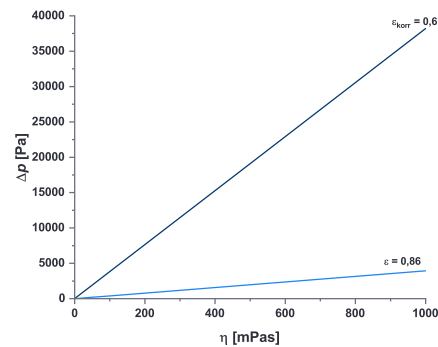
$\bar{d}_p$ [mm]	$d_{in,r}$ [mm]	$\rho_f$ [g/ml] [124]	$\varepsilon$ [-]	$\varepsilon_{kor}$ [-]	$K_1$ [-]	$k_1$ [-]	$k_2$ [-]
3,22	12	0,967	0,86	0,60	190	2,00	0,77

Für die Dichte von Polydimethylsiloxan wird ein tabellierter Wert von 0,967 g/ml angenommen.

Während des Durchströmens des Reaktors kommt es aufgrund der voranschreitenden Polymerisation zu einem Anstieg der Viskosität. Dieser trägt maßgeblich zu einer Erhöhung des Druckverlusts bei. Da die Änderung der Viskosität während des Durchströmens experimentell schwer zu erfassen ist, wird für die Berechnung vereinfachend von einem Grenzfall ausgegangen. Dabei wird angenommen, dass die cyclischen Siloxanverbindungen sofort bei Eintritt in die Säule bis zu ihrer Endviskosität polymerisieren. Unter Einbezug der Daten von Stark *et al.*, welche die Temperaturabhängigkeit der Siloxanviskosität untersuchten, wird der Druckverlust für ein Öl mit einer Viskosität von 50 mPa s bei 80 °C für verschiedene Leerrohrgeschwindigkeiten bestimmt. Damit entspricht es einem Polydimethylsiloxan von 250 mPa s bei Raumtemperatur.[125] Der Druckverlust wird dabei auf eine Reaktorsäule mit der Festbettlänge  $h_{st}$  bezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 dargestellt.



(a) Abhängigkeit des Druckverlusts  $\Delta p$  von der Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  für Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 50 mPa s.



(b) Abhängigkeit des Druckverlusts  $\Delta p$  von der Viskosität  $\eta$  für einen Volumenstrom  $\dot{V}$  24 ml/min .

**Abbildung 5.19:** Abhängigkeiten des Druckverlusts.

Der Druckverlust wird für die Bettporositäten 0,86 und 0,6 berechnet. In 5.19a zeigt sich für beide Verläufe eine stetige Zunahme des Druckverlusts mit ansteigender Leerrohrgeschwindigkeit. Der kleinere, freie Strömungsquerschnitts für  $\varepsilon_{kor}$  gleich 0,6 führt zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten und somit zu einem Erhalt höherer Drücke. Für



den maximal berechneten Volumenstrom von 72 ml/min ( $u_0 = 0,01$  m/s) ergibt sich  $\Delta p$  zu 0,006 bar ( $\varepsilon = 0,86$ ) und 0,057 bar ( $\varepsilon_{\text{korrr}} = 0,6$ ).

Die zweite Abbildung 5.19b zeigt die Abhängigkeit des Druckverlusts für verschiedene Viskositäten. Der Volumenstrom wurde auf 24 ml/min ( $u_0 = 0,0035$  m/s) festgesetzt. Die große Abhängigkeit des Drucks von der Bettporosität ist auch hier zu erkennen. Zudem führt eine Zunahme der dynamischen Viskosität zu kleineren Werten der Reynolds-Partikel-Zahl, wodurch  $\Delta p$  ebenfalls ansteigt. Für  $\varepsilon = 0,6$  und  $\eta = 1000$  mPas nimmt  $\Delta p$  einen Wert von 0,4 bar an. Für  $\varepsilon = 0,86$  sinkt dieser auf 0,04 bar ab. Damit fällt dieser, ähnlich wie bei der Variation der Leerrohrgeschwindigkeit im Vergleich zu  $\varepsilon = 0,6$  um einen Faktor 10 geringer aus. Die den Grafiken zugrundeliegenden, berechneten Werte sind im Anhang unter Tabelle A.2 bis Tabelle A.5 zusammengefasst.

Alle Werte der Reynolds-Partikel-Zahl befinden sich in einem Zahlenbereich  $< 20$ . Dieser Grenzwert beschreibt den Übergang von einer laminar zu einer turbulent durchströmten Schüttung. Es ist daher für die angenommenen Reaktionsbedingungen von einer laminaren Durchströmung des Festbetts auszugehen.[19]

#### 5.3.1.4 Stabilität der Extrudate

Eine Zunahme des Drucks im Festbett wirkt sich auch auf die Stabilität der Katalysatorpellets aus. Daher wurde für die kalzinierten Extrudate die Seitendruckfestigkeit  $\sigma$  bestimmt. Die Ermittlung dieser ist in Kapitel 4.4.15 beschrieben. Die Analyse von 25 Formkörpern liefert die mittlere Seitendruckfestigkeit  $\bar{\sigma}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst.

**Tabelle 5.13:** Ausgangswerte für die Berechnung des Druckverlusts.

$\bar{d}_e$ [mm]	$\bar{\sigma}$ [bar]
2,90	0,76

Mit 0,76 bar liegt die Seitendruckfestigkeit über den theoretisch ermittelten Werten für den Druckverlust bezogen auf eine Reaktorsäule (5.3.1). Eine Hintereinanderschaltung der vier Reaktoren führt zu einer Verlängerung des Festbetts und zu einem entsprechend höheren Druckverlust. Für das oben genannte Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 50 mPa s, einer Bettporosität von 0,6 und einem Volumenstrom von 24 ml/min entspricht dies einem Druckverlust von 0,75 bar.

Für die nachfolgenden, gewählten Reaktionsbedingungen von 80 bis 140 °C und 1 bis 10 ml/min, kann von einem Druckverlust kleiner 0,75 bar ausgegangen werden. Die Anwendbarkeit des verwendeten Modells und der getroffenen Annahmen wird über die experimentell gemessenen Relativdrücke (Drucksensor P1, Abbildung 4.2), welche sich für alle gewählten Prozessparameter in einem Bereich von 0 bis 0,5 bar befanden, bestätigt.

### 5.3.2 Einfluss des Initiators

Wie bereits in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.6 diskutiert, spielt auf der Oberfläche physisorbiertes Wasser eine entscheidende Rolle in der Aktivität von MgO gegenüber der Siloxan-Bindungsspaltung. Es wird angenommen, dass neben Wasser auch andere Hydroxyfunktionalisierte Verbindungen eingesetzt werden können. So beschreiben zwei Patentschriften von Schäfer und Bachmaier bzw. von Stepp und Keller die Umsetzung von Hexaorganocyclotrisiloxan (**4a**) über (Erd-)alkalimetalloxiden und -carbonaten, durch die Initiierung mit Alkoholen oder Sil(ox)anolen.[67, 68]

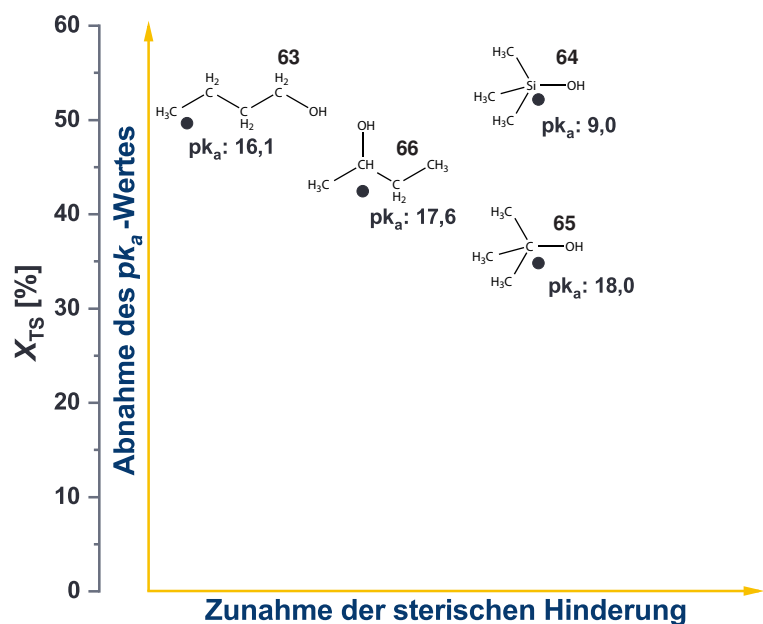
#### 5.3.2.1 Art des Initiators

Auf dieser Grundlage wurde der Einfluss unterschiedlicher Initiatoren auf die kontinuierliche Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) untersucht. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.14 dargestellt.

**Tabelle 5.14:** Einfluss unterschiedlicher Initiatoren - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$ [min]	$T_{reak}$ [°C]	$c_{init}$ [mmol/l]
1	1,00	36,08	120	200

Insgesamt wurde die Aktivität von vier Initiatoren getestet: *n*-Butanol (**63**), *sec*-Butanol (**64**), *tert*-Butanol (**65**) und Trimethylsilanol (**66**). Die Initiatoren wurden in einer Konzentration von 200 mmol/l ( $\hat{=} w_{TMSOH} = 2\%$ ) bezogen auf die Masse des Monomers (Octamethylcyclotetrasiloxan, **4b**) eingesetzt. Die Prozessführung erfolgte über die Reaktorsäule R1 mit der Probenentnahmestelle V4. In Abbildung 5.20 sind die erzielten Umsätze dargestellt.

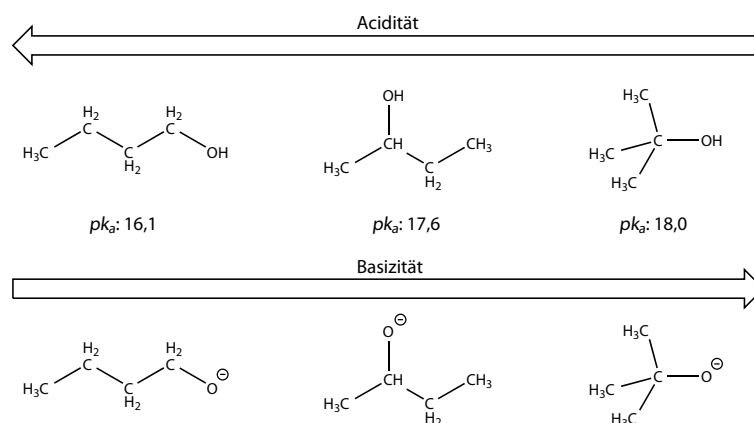


**Abbildung 5.20:** Einfluss der Struktur verschiedener Initiatoren auf die kontinuierliche Polymerisation von  $D_4$  (**4b**).

Bereits 1953 entwickelte P. Flory die Annahme, dass die Reaktivität des aktiven Zentrums unabhängig von seiner Struktur und seiner Lage im Polymer ist.[126] Dies führte zur Schlussfolgerung, dass die Geschwindigkeitskonstanten für Initiation, Propagation und Termination für die vorhandenen aktiven Zentren gleich ist.[127]

Darauf aufbauend, geht man davon aus, dass die Reaktivität der gebildeten Silanolate unabhängig vom eingesetzten Initiator ist. Daher sind die chemischen Eigenschaften der eingesetzten Initiatoren entscheidend für die Initiation der Ringöffnungspolymerisation. Für die Gruppe der Butanole kann ein linearer Umsatzrückgang von *n*-Butanol (**63**) zu *tert*-Butanol (**65**) beobachtet werden. Der höchste Umsatz von 52,16 % wird mit Trimethylsilanol (**66**) erreicht.

Innerhalb der Butanole nimmt die Acidität mit zunehmender Substituierung des  $\alpha$ -C-Atoms ab (Abbildung 5.21). Für die korrespondierenden Alkoholate steigt die Basizität dagegen an.[128]



**Abbildung 5.21:** Verlauf der Acidität/Basizität für verschiedene Initiatoren.

Der Einfluss der Acidität zeigt sich deutlich beim Vergleich von *tert*-Butanol (**65**) mit Trimethylsilanol (**66**). Aufgrund ihres ähnlichen Aufbaus wird von einem gleichen Maß an sterischer Hinderung ausgegangen. Im Vergleich zu *tert*-Butanol (**65**) weist Trimethylsilanol (**66**) einen niedrigeren  $pK_a$ -Wert von 11,0 auf. Dieser erleichtert die Bildung des entsprechenden Trimethylsilanolats, welches die Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**) initiiert. Für *tert*-Butanol (**65**) wird von einer langsameren Deprotonierung aufgrund des höheren  $pK_a$ -Wertes von 18,0 ausgegangen, wodurch es zu einer verzögerten Initiierung im Vergleich zum Trimethylsilanol (**66**) kommt.

Eine zunehmende Substituierung führt aufgrund der sterischen Hinderung auch zu einer Abnahme der Nucleophilie. Dies konnte durch Beobachtungen von Reeve *et al.* für verschiedene Alkoholate bestätigt werden.[129] Innerhalb der Stereoisomere von Butanol ist daher von zwei auftretenden Effekten auszugehen. Eine geringere Verzweigung innerhalb der Moleküle führt zum einen zu einer Abschwächung des -I-Effekts der Hydroxygruppe (Anstieg der Acidität) beziehungsweise geringerer +I-Effekt des Kohlenwasserstoffrests und zum anderen zu einer Zunahme der Nucleophilie durch den Verlust an sterischer Hinderung. Besonders deutlich zeigt sich der Einfluss der räumlichen Konfiguration im Vergleich zwischen *n*-Butanol (**63**) und Trimethylsilanol (**66**). Beide weisen ähnliche Umsätze auf, obwohl der  $pK_a$ -Wert für Verbindung **63** ungefähr um einen Faktor zwei größer ist.

### 5.3.2.2 Konzentration des Initiators

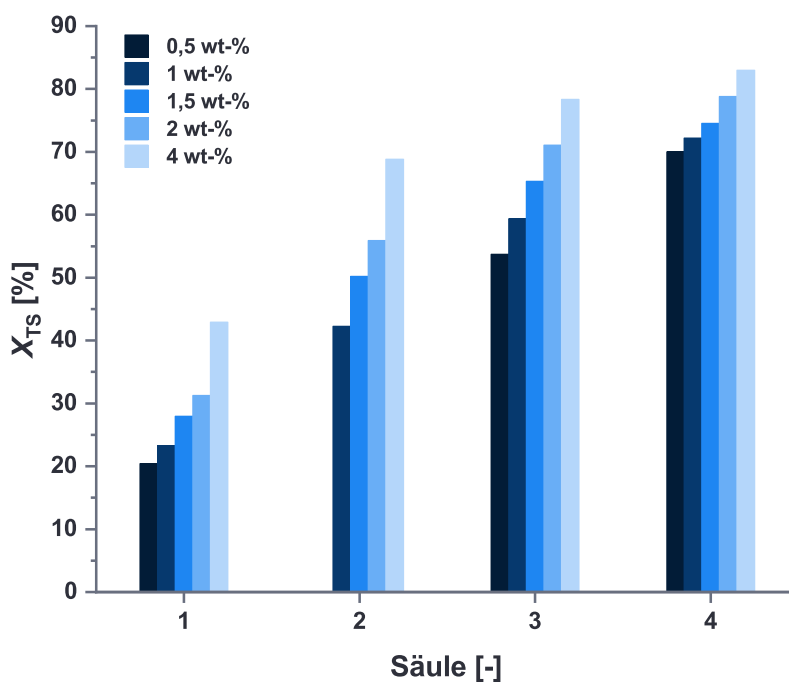
Neben der Art des eingesetzten Initiators wurde auch der Einfluss seiner Konzentration auf die erzielten Umsätze untersucht. Die Reaktionsführung erfolgte über die vier Reaktorsäulen R1 bis R4. Die Probeentnahmestellen V4, V6 und V7 machten es möglich, dass der

Reaktionsfortschritt nach jeder Säule bestimmt werden konnte. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 5.15 angegeben.

**Tabelle 5.15:** Einfluss unterschiedlicher Initiatoren - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$	$T_{reak}$ [°C]	$c_{TMSOH}$ [mmol/l]
4	2,00	18,04	120	-

Die Reaktion wurde mit Trimethylsilanol (**66**) in Konzentration von 0,5 bis 4 wt-% bezogen auf das eingesetzte  $D_4$  (**4b**) durchgeführt. Die erreichten Umsätze nach jeder Säule sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

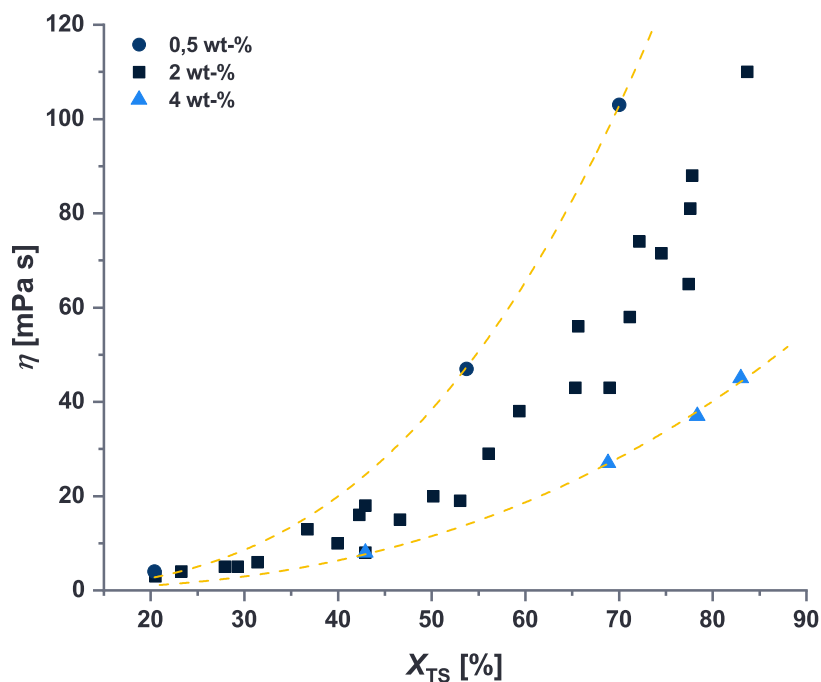


**Abbildung 5.22:** Einfluss der Konzentration an Trimethylsilanol (**66**) auf die kontinuierliche Polymerisation von  $D_4$  (Ausfall des Probeentnahmeventils V6 für die Initiatorkonzentration von 1 wt-%).

Bei der Betrachtung des Verlaufs einer Konzentration über die vier Reaktorsäulen zeigt sich eine stetige Zunahme der Trockensubstanz. Für die Einsatzmenge von 4 wt-% an Trimethylsilanol (**66**) konnte ein Umsatz von 83 % bestimmt werden. Im Vergleich dazu liegt die maximale Ausbeute an linearem Polydimethylsiloxan über die thermodynamisch kontrollierte Äquilibrierung bei ungefähr 88 wt-%. Für eine Säule betrachtet, steigt der Umsatz stetig mit zunehmender Initiatorkonzentration an. Eine höhere Konzentration

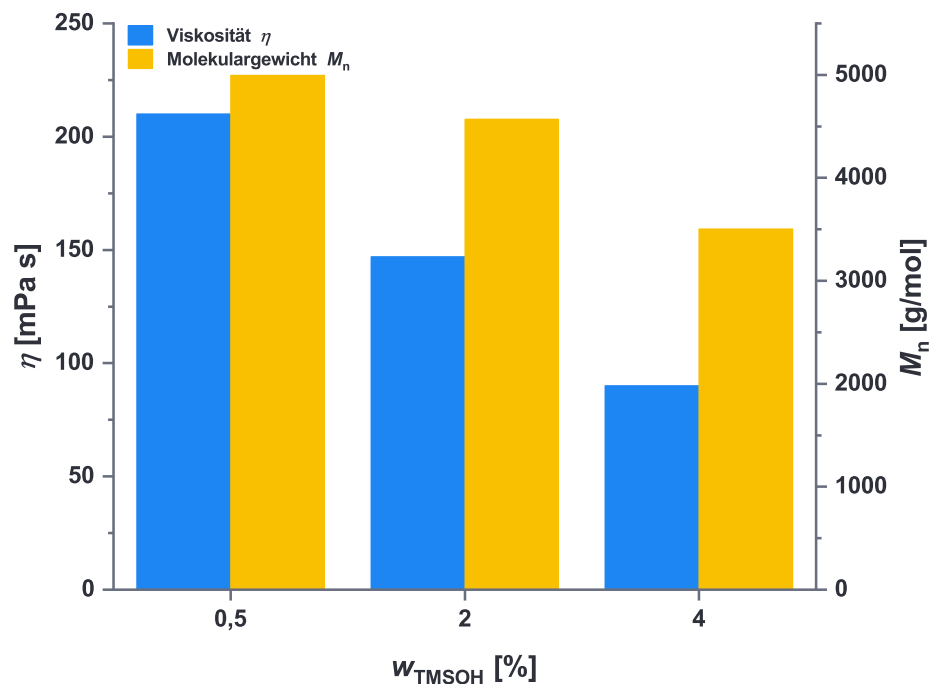
führt zu einer vermehrten Bildung an Silanolaten im Reaktionsgemisch, was wiederum eine Zunahme der Initiierung an cyclischen Siloxanen zur Folge hat.

Eine Änderung der Initiatorkonzentration hat Einfluss auf die Viskosität der hergestellten Polysiloxane. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.23 dargestellt.



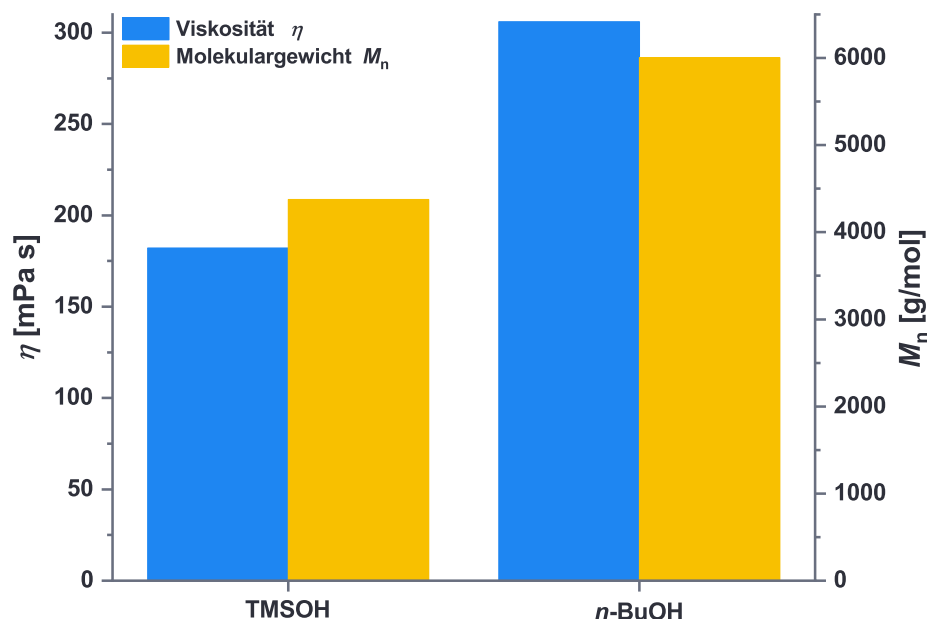
**Abbildung 5.23:** Abhängigkeit der Viskosität vom Umsatz und der eingesetzten Initiatorkonzentration.

Für einen Umsatz von 70 % ergeben sich Viskositäten von 28,80, 62,26, und 102,81 mPa s mit abnehmender Initiatorkonzentration. Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit den zuvor gemachten Beobachtungen. Eine hohe Anzahl an TMSOH-Molekülen führt zur parallelen Entstehung vieler Polymerketten (hohe TS), welche allerdings im Vergleich zu niedrigeren Initiatorkonzentrationen kleinere Molekulargewichte aufweisen. Die Konzentrationen hat direkten Einfluss auf die Viskosität und die Molekulargewichte der entstehenden linearen Polysiloxane. Um diese Abhängigkeit zu überprüfen, wurde für die drei Gewichtsanteile (0,5, 2 und 4 wt-%) die Polymerisation bis zur Gleichgewichtskonzentration gefahren. Die gewonnenen Öle wurden abdestilliert und über die Gel-Permeations-Chromatographie analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.24 dargestellt.



**Abbildung 5.24:** Endviskositäten für Trimethylsilanol-Gehälter von (0,5, 2 und 4 wt-%).

Es zeigt sich die gleiche Tendenz wie in Abbildung 5.23. Eine Erhöhung der Initiatorkonzentration im Eduktgemisch bedingt eine Abnahme der Viskosität beziehungsweise des Molekulargewichts  $M_n$ . Nach der Destillation der cyclischen Bestandteile wurden Endviskositäten von 210, 147 und 90 mPa s (0,5, 2 und 4 wt-%) erhalten. Für die Durchführung des gleichen Experiments mit moläquivalent ( $\hat{=}$  2 wt-% TMSOH) eingesetztem *n*-Butanol (**63**) wurde dagegen eine Viskosität von 306 mPa s und ein Molekulargewicht von 6000 g/mol nach der Destillation erzielt (Abbildung 5.25).



**Abbildung 5.25:** Vergleich der Endviskositäten für moläquivalent eingesetztes Trimethylsilanol (**66**) und *n*-Butanol (**63**).

Den Erhalt unterschiedlicher Molekulargewichte bei der Verwendung moläquivalenter Mengen an *n*-Butanol (**63**) für die Initiierung der Ringöffnungspolymerisation beobachtete auch Köhler in ihrer Arbeit. Diese beschäftigt sich mit der Umsetzung von  $D_4$  (**4b**) durch organische Amin-Basen unter Verwendung verschiedener Hydroxy-funktionalisierter Initiatoren. Die Studie zeigt, dass das Kettenwachstum neben der ionischen Ringöffnungspolymerisation auch über Kondensationsreaktionen stattfinden kann.[8]

Für die Verwendung von Trimethylsilanol (**66**) als Initiator würde dies zur Bildung unreaktiver  $\alpha$ - $\omega$ -Dimethylpolydimethylsiloxanen führen, welche erneut auf die Katalysatoroberfläche diffundieren müssten, um der Si-O-Si-Bindungsspaltung zu unterliegen. Im Gegensatz dazu entsteht durch die Selbskondensation von  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan ein beidseitig Butoxy-terminiertes Siloxan, dessen Alkoxy-Gruppen hydrolysefähig sind. Dadurch wird es in die Lage versetzt, mit dem im *Bulk* vorhandenem Wasser unter der Ausbildung einer Hydroxy-Funktion zu reagieren und anschließend erneut an einer Kondensationsreaktion oder an der ionischen Ringöffnungspolymerisation teilzunehmen.



Der Einsatz noch geringerer Konzentrationen an Initiatoren zur Herstellung hochviskoser Polysiloxane wird als nicht zielführend erachtet. Bei einer Reduzierung der Initiatormenge muss die Verweilzeit gesteigert (oder der Volumenstrom gedrosselt) werden, um weiterhin einen Vollumsatz zu erreichen. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur ist aufgrund des Siedepunkts nur bedingt möglich und würde eine Druckbeaufschlagung des Prozesses notwendig machen. Es wird daher nur die Herstellung niedrigviskoser Öle (< 500 mPas) als sinnvoll erachtet.

### 5.3.3 Volumenstrom und Verweilzeit

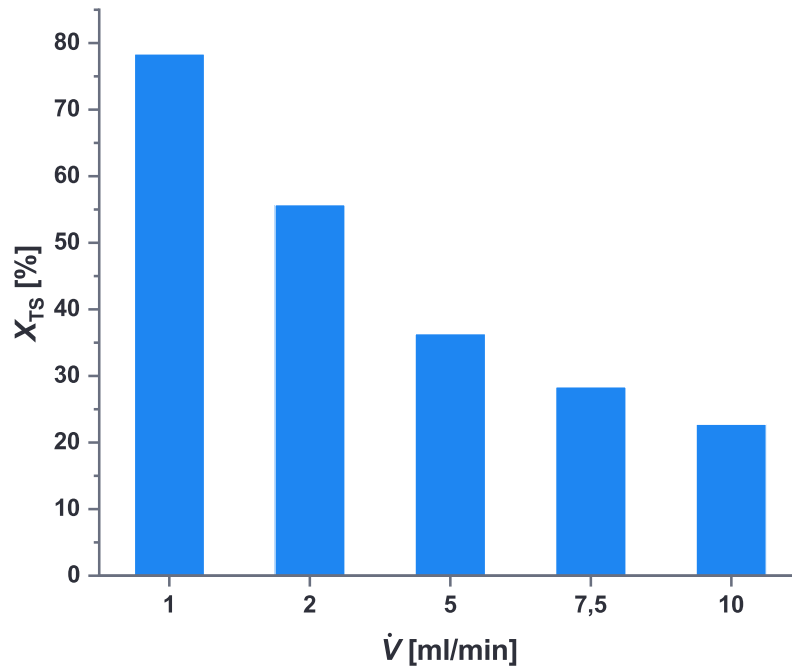
Der Volumenstrom hat nicht nur maßgeblichen Einfluss auf den Druckverlust sondern auch auf die erzielten Umsätze. Dies liegt an seiner engen Verknüpfung mit der Verweilzeit  $\tau$  (4.9). Je kleiner der Volumenstrom  $\dot{V}$ , desto länger verbleibt ein Teilchen im Reaktor und umso größer ist seine Verweilzeit.

Die Experimente wurden erneut anhand einer Reaktorsäule mit den entsprechenden Reaktionsparametern (Tabelle 5.16) durchgeführt.

**Tabelle 5.16:** Einfluss unterschiedlicher Initiatoren - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$ [min]	$T_{reak}$ [°C]	$c_{TMSOH}$ [mmol/l]
1	-	-	140	200

Mit der Pumpe P1 wurden verschiedenen Volumenströme im Bereich von 1 bis 10 ml/min gefördert. Zwischen jeder Probenentnahme am Ventil V1 wurde der Volumenstrom für 90 min konstant gehalten, um eine gleichmäßige Verweilzeitverteilung im Reaktor zu erhalten. Der Umsatz der entnommenen Proben wurde anschließend mit Hilfe der Trockensubstanz bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.26 dargestellt.



**Abbildung 5.26:** Einfluss des Volumenstroms auf die kontinuierliche Polymerisation von  $D_4$  (**4b**).

Wie der Grafik entnommen werden kann, nehmen die Umsätze mit zunehmendem Volumenstrom ab. Die höhere Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer kürzeren Verweilzeit der Moleküle im Festbett, folglich sinkt der Umsatz an  $D_4$  (**4b**). In Tabelle 5.17 ist für eine Säule die experimentell  $\tau_{exp}$  bzw. für das Schüttbett  $\tau_{st}$  theoretisch berechnete Verweilzeit dargestellt.

**Tabelle 5.17:** Verweilzeitverhalten für die Reaktorschüttung.

$\dot{V}$ ml/min	$\tau_{exp}$ [min]	$\tau_{st}$ [min]	$Re_{p,0}$ [-]	$Re_{p,50}$ [-]
1	62	36,08	0,30	0,01
2	25	18,04	0,59	0,02
5	12	7,22	1,48	0,05
7,5	9	4,81	2,22	0,07
10	7	3,61	2,97	0,09

Die Berechnung von  $\tau_{st}$  erfolgt unter der Annahme einer Bettporosität von  $\varepsilon = 0,86$ . Dabei weist  $\tau_{st}$  niedrigere Werte im Vergleich zur experimentell erfassten Verweilzeit auf. Dies kann damit begründet werden, dass bei  $\tau_{exp}$  nicht nur die Dauer der Durchströmung der Schüttung, sondern auch die Zeit zum Durchlaufen verschiedener Anbauten, deren

Volumina nicht genau erfasst werden könnten mit einfließt.

Neben den Verweilzeiten werden zudem die Werte der Reynolds-Partikel-Zahl (4.11) für den Zustand zu Beginn der Reaktion (noch keine Polymerisation eingetreten)  $Re_{p,0}$  und für das Erreichen der Endviskosität von 50 mPa s (5.3.1) mit angegeben. Alle berechneten  $Re_p$ -Zahlen liegen unter dem Grenzwert von 20 (Tabelle A.2 - Tabelle A.5). Wie im Kapitel 5.3.1 erläutert, beschreibt dieser den Übergang von einer laminar zu einer turbulent durchströmten Schüttung.[19] Für die angenommenen Reaktionsbedingungen ist daher von einer laminaren Durchströmung der Säule auszugehen.

Die Ausbildung einer laminaren Umströmung der Partikel lässt weiter den Schluss zu, dass eine Ausbildung einer Grenzschicht um das Katalysatorgut stattfindet. Dies würde im Falle der heterogenen Katalyse auf eine Limitierung durch Stofftransportprozesse hindeuten.[130, 131]

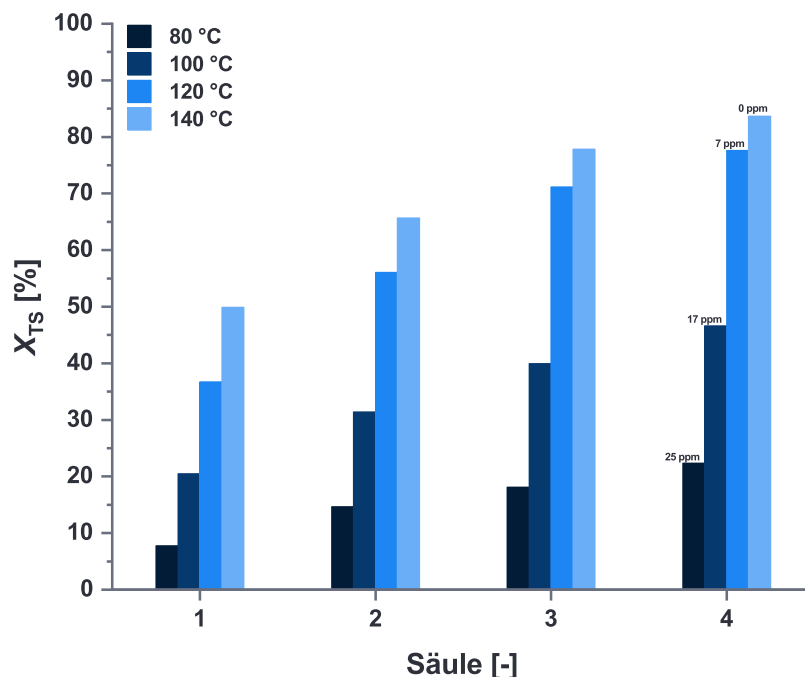
### 5.3.4 Reaktionstemperatur

Durch die Limitierung des Heizmediums Therminol D-12 auf eine Betriebstemperatur von 176 °C wurden die Umsätze in einem Reaktionstemperaturbereich  $T_{\text{reak}}$  von 80 bis 140 °C untersucht.[132] Eine Darstellung der genauen Versuchsbedingungen zur Überprüfung des Temperatureinflusses auf die Ringöffnungspolymerisation ist in Tabelle 5.18 gegeben.

**Tabelle 5.18:** Einfluss der Reaktionstemperatur - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{\text{st}}$ [min]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$c_{\text{TMSOH}}$ [mmol/l]
4	2,00	18,04	-	200

Die Prozessführung erfolgte über die vier Reaktorsäulen mit dem Initiator Trimethylsilanol (**66**). Der Fortschritt der Reaktion konnte über die Probeentnahmestellen V4, V6 und V7 kontrolliert werden. Die Umsätze für die verschiedene Reaktionstemperaturen sind in Abbildung 5.27 dargestellt.



**Abbildung 5.27:** Einfluss der Reaktionstemperatur  $T_{\text{reak}}$  auf die kontinuierliche Polymerisation von  $D_4$  (**4b**).

Ähnlich zur Abbildung 5.22, steigt die Trockensubstanz über die vier hintereinandergeschalteten Reaktoren R1 bis R4 kontinuierlich an. Die ppm-Angaben der letzten Säule geben die gefundenen Restmengen an Trimethylsilanol (**66**) an. Aus ihnen kann geschlossen werden, dass es für alle Reaktionstemperaturen zu einer Umsetzung des Initiators kommt. Bei Betrachtung einer Säule zeigt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Die Umsätze nehmen mit steigender Temperatur zu. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Beziehung in der Arrhenius-Gleichung (4.2). Sie beschreibt die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur  $T_{\text{reak}}$ . Als grober Richtwert gilt die von Jacobus H. van't Hoff aufgestellte Regel, welche eine Verdopplung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Steigerung um 10 K besagt.[133]

Aus thermodynamischer Sicht kann die Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung 5.2 beschrieben werden.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (5.2)$$

Sie gibt den Zusammenhang zwischen der Gibbs'schen Freien Enthalpie  $\Delta G$ , der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und der Entropie  $\Delta S$  wieder und ist ein Maß für die „Spontanität“ eines Prozesses. Für  $\Delta G < 0$  handelt es sich um eine thermodynamisch favorisierte (exergone)

Reaktion. Für  $\Delta G = 0$  befindet sich das System im Gleichgewicht. Im Gegensatz dazu sind endergone Prozesse ( $\Delta G > 0$ ) thermodynamisch gehemmt. Wie im Kapitel 2.3.2.1 bereits beschrieben, kommt es aufgrund der fehlenden Ringspannung der Octamethylcyclotetra-siloxan (**4b**) und dem Spalten unter gleichzeitigem Neuausbilden der Si-O-Si-Bindung zu keiner nennenswerten Enthalpieänderung. Die Entropieänderung wird dagegen von zwei konkurrierenden Effekten bestimmt, und zwar der erneuten Bildung kleinerer Ringe und der Zunahme an möglichen Konformationsänderungen durch die Entstehung linearer Ketten. Die Gleichgewichtslage der Polymerisation ist letztendlich die Folge der Einflüsse der beiden Effekte. Eine Temperaturerhöhung hat somit bei einer Entropiezunahme ( $\Delta S > 0$ ) eine thermodynamische Begünstigung der Reaktion zur Folge ( $\Delta G < 0$ ).<sup>[2]</sup>

### 5.3.5 Kinetik

Durch die Variation der Reaktionstemperatur und des Volumenstroms wurde überprüft, ob es sich bei der Polymerisation um eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Monomer handelt. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind Tabelle 5.19 zusammengefasst.

**Tabelle 5.19:** Reaktionsbedingungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{\text{st}}$ [min]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$c_{\text{TMSOH}}$ [mmol/l]
1	5-12,5	7,22-2,88	100-140	200

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte mit Trimethylsilanol (**66**) als Initiator. Der logarithmierte Umsatzfortschritt ist gegenüber der Verweilzeit  $\tau_{\text{st}}$  in Abbildung 5.28 aufgetragen.

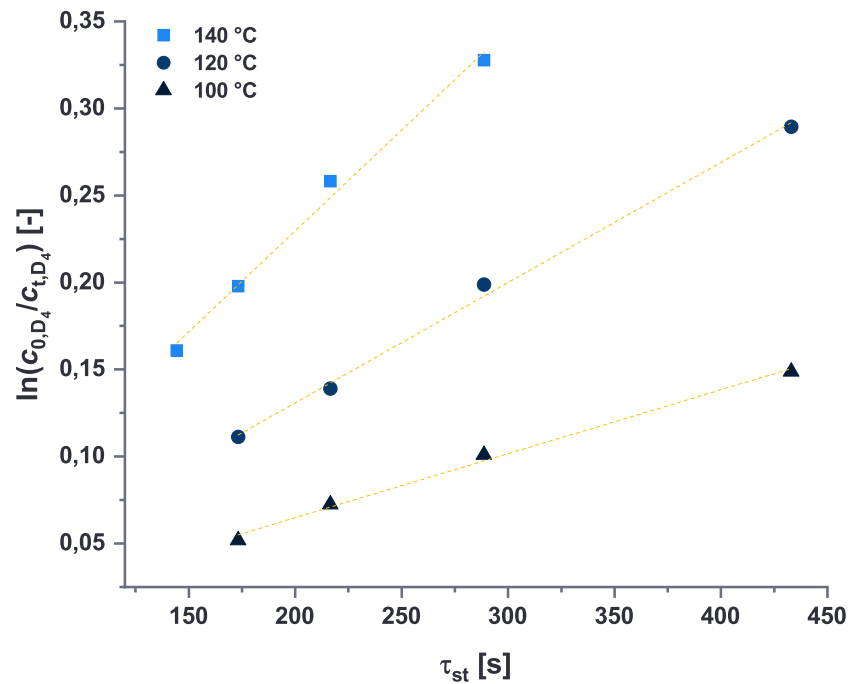
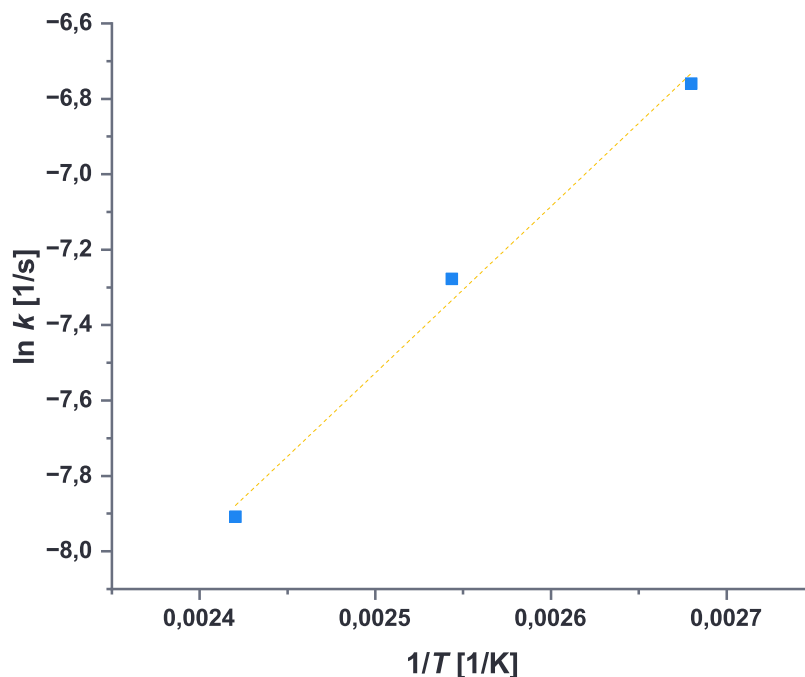


Abbildung 5.28: Reaktion 1. Ordnung für die Polymerisation von  $D_4$ .

Aufgrund des linearen Zusammenhangs wird bei der Polymerisation von einer Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Monomer ausgegangen. Daraus ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeit, die wie folgt definiert werden kann:

$$v_{D_4} = \frac{dc_{D_4}}{dt_{reak}} = -k \cdot c_{D_4} \quad (5.3)$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Köhler. Die Arbeit untersuchte den Einfluss des Initiators auf die Umsetzung von  $D_4$  (4b). Durch die Variation der Methanol-Konzentration schlussfolgerte sie für Alkohol als Initiator eine Reaktion 0. Ordnung.[8] Aus der logarithmierten Arrhenius-Gleichung (4.3) kann nun die Aktivierungsenergie  $E_a$  bestimmt werden. Diese ist in Abbildung 5.29 dargestellt.



**Abbildung 5.29:** Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die graphische Auswertung ergab eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 36,73$  kJ/mol. Diese liegt ähnlich zu der von Köhler für die Initiierung mit Triazabicyclodecen mit Methanol gefundene Aktivierungsenergie von 40,23 kJ/mol.[8] Wie dem Kapitel 5.3.2 entnommen werden kann, hat die Struktur des Initiators Auswirkungen auf die beobachtete Gesamtaktivität. Die Verwendung von Methanol ( $pK_a$ : 15,5) im Gegensatz zu Trimethylsilanol (**66**,  $pK_a$ : 11,0) kann aufgrund ihrer unterschiedlichen  $pK_a$ -Werte zu einer Zunahme der Aktivierungsenergie führen. Neben dem Initiator haben auch die Eigenschaften des Katalysators sowie die Versuchsbedingungen (z.B. Verwendung eines Lösemittels) Einfluss auf die Aktivierungsenergie, was einen Vergleich erschwert. Grzelka *et al.* bestimmte die Aktivierungsenergie zu 75,73 kJ/mol für die anionische Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**) mit Hexapyrrolidinodiphosphazenumhydroxid in Toluol.[134]

### 5.3.6 Langzeitstabilität

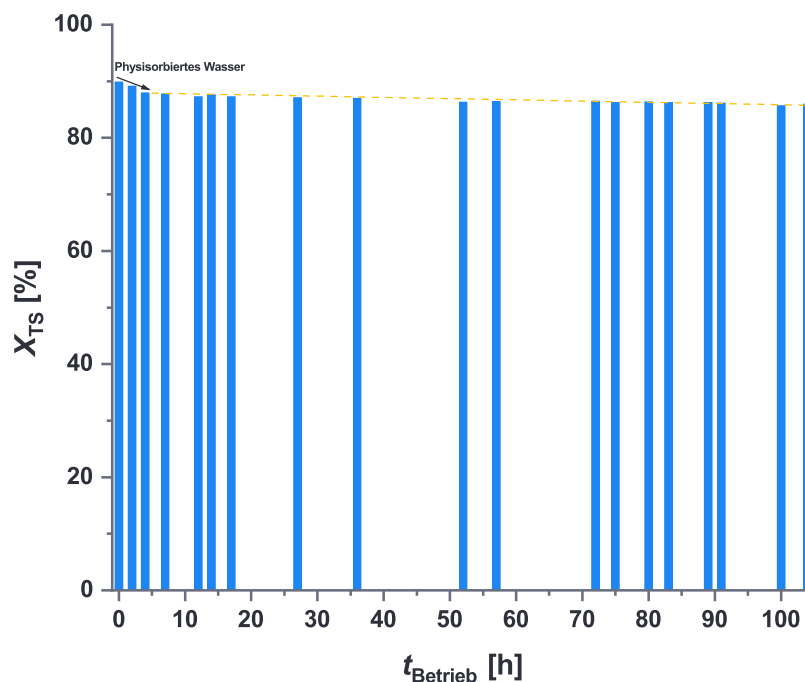
Ein wichtiges Maß für die Verwendung eines Katalysators in einem industriellen, kontinuierlichen Prozess ist der Aktivitätsverlust über eine bestimmte Laufzeit. Um diesen für MgONaBe5-400 zu bestimmen, wurde der Umsatz in regelmäßigen Abständen für

eine Betriebszeit von 104 h erfasst. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.20 dargestellt.

**Tabelle 5.20:** Laufzeitstabilität - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$ [min]	$T_{reak}$ [°C]	$c_{n-BuOH}$ [mmol/l]
4	2,00	18,04	80-120	200

Die Reaktionsführung erfolgte über vier Reaktorsäulen mit einem geförderten Volumenstrom von 2 ml/min. Der Reaktor R1 wurde auf eine Temperatur von 80 °C geheizt. Die nachgeschalteten Reaktoren R2 bis R4 wurden auf 120 °C temperiert. Aus Gründen der besseren Verfügbarkeit und der vergleichsweise hohen Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation (Abbildung 5.20) wurde der Versuch mit *n*-Butanol (**63**) als Initiator durchgeführt. Der Verlauf der erzielten Umsätze über die Laufzeit  $t_{Betrieb}$  ist in Abbildung 5.30 dargestellt.



**Abbildung 5.30:** *n*-Butanol initiierte Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  über eine Laufzeit von 104 h.

In der Anfangszeit von 0 bis 4 h ist ein Umsatzrückgang von 2 % zu beobachten. Damit entspricht dieser dem insgesamten Aktivitätsverlust über die anschließende Laufzeit von 100 h. Die hohe Trockensubstanz zu Beginn kann auf Wasser, welches auf der MgO-Oberfläche physisorbiert vorliegt, zurückgeführt werden. Dieses nimmt neben *n*-Butanol



(**63**) an der Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**) teil und führt zu einer Erhöhung der im Reaktor vorliegenden Initiatorkonzentration (Abbildung 5.22). Mit zunehmender Laufzeit wird das physisorbierte Wasser verbraucht, wodurch es zu einem Abfall in der gemessenen TS kommt. Die erzielten Umsätze sind somit vermehrt von der zugeführten Initiatorkonzentration abhängig. Unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden, geförderten *n*-Butanol-Konzentration zum Zeitpunkt  $t_0$  führt dies zu einer Abschwächung des Umsatzverlustes über die Laufzeit.

Um den Aktivitätsverlust des Festbetts zu verdeutlichen, wird eine lineare Regression für die Betriebszeiten von 0 bis 4 h und 4 bis 104 h nach Formel 5.4 durchgeführt.

$$X_{TS} = b \cdot t_{\text{Betrieb}} + a \quad (5.4)$$

Dabei beschreibt  $a$  den y-Abschnitt,  $b$  die Steigung und  $R^2$  das Bestimmtheitsmaß. Die berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 5.21 zusammengefasst.

**Tabelle 5.21:** Lineare Regression für die Betriebszeiten von 0 bis 4 h und von 4 bis 104 h.

$t_{\text{Betrieb}}$ [h]	$a$ [%]	$b$ [%/h]	$R^2$ [-]
0 - 4,0	$89,955 \pm 0,145$	$-0,483 \pm 0,0056$	0,98
4,0 - 104,0	$87,693 \pm 0,095$	$-0,018 \pm 0,001$	0,91

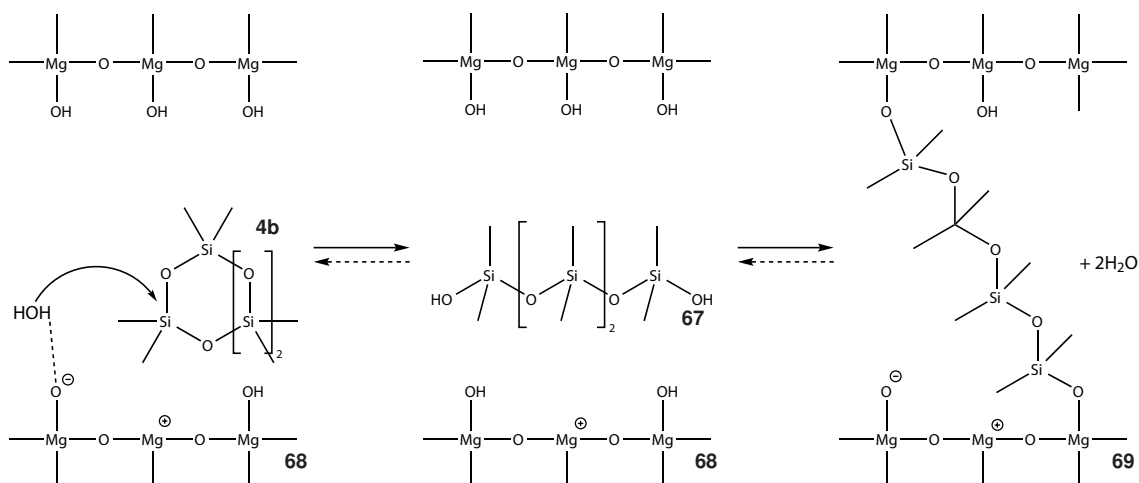
Wie oben bereits diskutiert, zeigt sich die stärkere Abnahme der Umsätze auch in der Steigung von  $-0,483$  %/h für den Anfangsbereich der Betriebszeit. Danach schwächt sich die Umsatzabnahme um einen Faktor 30 auf einen Wert von  $-0,018$  %/h ab. Für eine Laufzeit von 1000 h würde sich eine theoretische Trockensubstanz von 69,7 % ergeben. Dies entspricht einem Rückgang von 20 %. Aufgrund des beschränkten Wachstums (Abbildung 5.10) der Ringöffnungspolymerisation von  $D_4$  (**4b**) ist allerdings von einem deutlich höheren Umsatzverlust auszugehen.

Eine mögliche Ursache für den stetigen Umsatzverlust, könnte an der permanenten Verlinkung von Polysiloxanen auf der Katalysatoroberfläche liegen. Dies könnte zu einer Blockade der aktiven Zentren auf der Oberfläche oder zu einem Verschluss der Poren führen. Alternativ ist auch eine erneute Desaktivierung der Zentren durch Adsorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht vollständig auszuschließen.

### 5.3.7 Regenerationsfähigkeit

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist ein konstanter Umsatzverlust über die Laufzeit für das System MgONaBe5-400 mit *n*-Butanol (**63**)/Octamethylcyclotetrasiloxan

(4b) zu beobachten. Daher wurde eine mögliche Reaktivierung des Katalysators überprüft. Wie im Kapitel 5.3.6 beschrieben, wird unter anderem von einer Desaktivierung durch permanent verlinkte Siloxane ausgegangen. Ein möglicher Desaktivierungsmechanismus ist für ein  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (3) in Abbildung 5.31 dargestellt.



**Abbildung 5.31:** Postulierter Desaktivierungsmechanismus für MgONaBe5-400.

Durch die hydrolytische Spaltung von Octamethylcyclotetrasiloxan (4b) kommt es zur Bildung eines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (3). Die endständig sitzenden Hydroxy-Gruppen können anschließend über eine Kondensationsreaktion mit der Oberfläche reagieren. Eine unvollständige Rückreaktion führt zu einer permanenten Verlinkung der Siloxane, wodurch es zur Blockade von aktiven Zentren oder zu einem Verstopfen der Poren kommen kann.

Um dies zu überprüfen und nachzustellen, wurde ein reines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (67) der Wacker Chemie AG mit einer Viskosität von 80 mPa s bei einer Reaktionstemperatur  $T_{\text{reak}} = 120^\circ\text{C}$  und einem Volumenstrom  $\dot{V} = 2\text{ ml/min}$  durch den Reaktor geleitet und dieser anschließend heruntergefahren. Zur Reduzierung möglicher Schäden an der Anlage durch unkontrollierte Vernetzung innerhalb des Festbetts, wurde die Reaktion auf die Reaktorsäule R1 beschränkt. Die Aktivität des Katalysatorbetts vor und nach der Desaktivierung wurde über die Ringöffnungspolymerisation von  $\text{D}_4$  (4b) mit Trimethylsilanol (66) getestet. Die genauen Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 5.22 zusammengefasst.

**Tabelle 5.22:** Desaktivierung - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau$ [min]	$T_{\text{reak}}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$c_{\text{TMSOH}}$ [mmol/l]
1	2,00	18,04	120	200

Die Probenentnahme erfolgte über das Ventil V1. Die Reaktionstemperatur und die Durchflussrate betragen 120 °C und 2 ml/min. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.32 dargestellt.

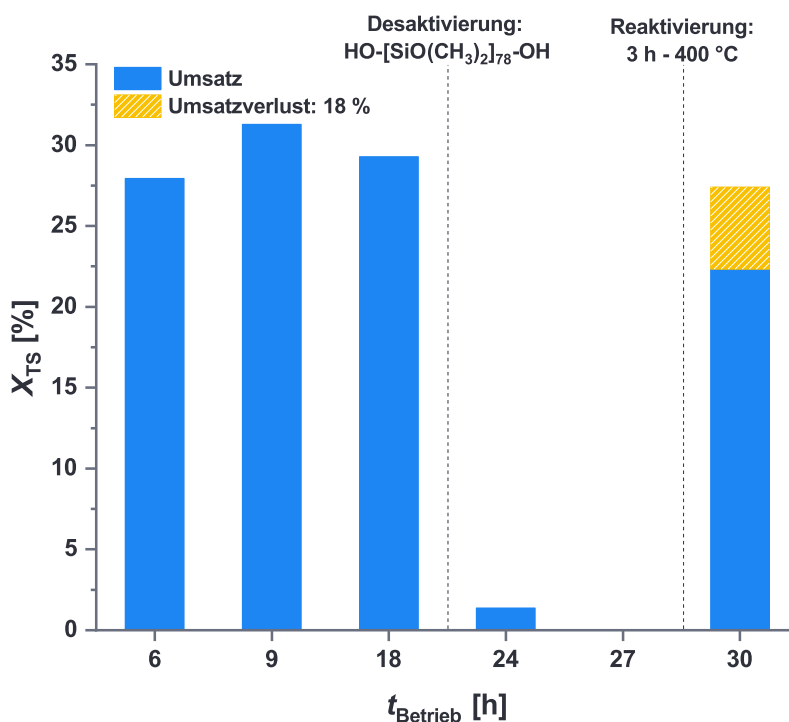
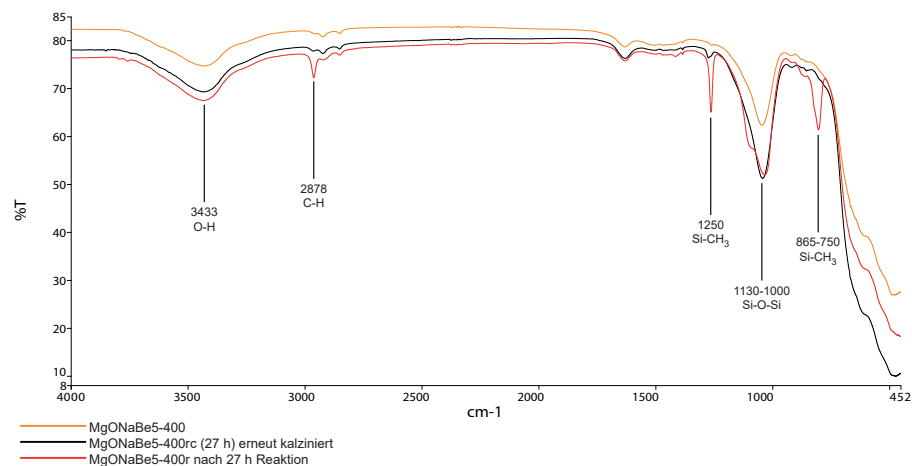


Abbildung 5.32: Des- und Reaktivierung von MgONaBe5-400.

Die Umsetzung mit Trimethylsilanol (**66**) vor der Desaktivierung erfolgte über einen Zeitraum von 18 h. Dabei wurde ein gemittelter Umsatz von 29,49 % erzielt. Damit passt dieser in die bereits vorgestellten Daten. Nach der Laufzeit erfolgte das Spülen der Reaktorsäule mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (**67**) unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen. Die Anlage wurde heruntergefahren, um eine Rückreaktion zu verhindern und eine Desaktivierung über einen langen Betriebszeitraum zu simulieren. Nach 15 h Stillstand erfolgte die Überprüfung der Säule auf eine mögliche Desaktivierung. Das Festbett wurde erneut unter Reaktionsbedingungen mit einer auf D<sub>4</sub> bezogenen 0,2 molaren Trimethylsilanol-Lösung durchströmt. Die gemessenen Trockensubstanzen nach 6 h beziehungsweise 9 h erneuter Laufzeit beliefen sich auf 1,36 % und 0 %. Dieser Umsatzeinbruch nach dem Durchspülen der Säule mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (**67**) deutet auf eine tatsächliche Verlinkung und eine daraus resultierende Blockade der aktiven Zentren hin. Diese können aufgrund des sich ausbildenden Polymernetzwerks auf der Oberfläche und innerhalb der Poren nicht mehr an der Reaktion teilnehmen. Zusammenfassend kann aus diesem Versuch geschlossen

werden, dass die Desaktivierung des Katalysators durch Siloxanverlinkung einen möglichen Prozess für die Aktivitätsminderung darstellt.

Für die Reaktivierung wurde das Festbett für 30 min mit einem Volumenstrom von 10 ml/min mit einer 1:1 Isopropanol/Aceton-Mischung gespült, über Vakuum getrocknet und anschließend für 3 h bei 400 °C kalziniert. Nach dem Einbau des Festbetts wurde der Umsatz erneut überprüft. Er belief sich auf 22,34 %, was einem prozentualen Umsatzrückgewinn von 81 % bezogen auf den Mittelwert vor der Desaktivierung entspricht. Der Einfluss der Kalzinierung konnte zudem im IR-Spektrum nachgewiesen werden (Abbildung 5.33).



**Abbildung 5.33:** IR-Spektrum der Reaktivierung von MgONaBe5-400 für 3 h bei 400 °C.

Dargestellt ist der frische Katalysator MgONaBe5-400, der nach der Reaktion gewaschene und ausgebaute Katalysator MgONaBe5-400r und der erneut kalzinierte Katalysator MgONaBe5-400rc. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums (Abbildung 5.3) ist auch hier für alle Proben die O-H-Streckschwingung bei 3433 1/cm, ausgehend von physisorbiertem H<sub>2</sub>O auf der MgO-Oberfläche zu beobachten. Alle Katalysatoren zeigen eine Bande im Bereich 1130 bis 1000 1/cm, welche auf eine Si-O-Biegeschwingung zurückzuführen ist.[135, 136]

Sie resultiert aus dem beigemischten Natriumbentonit, welcher zu der Gruppe der Schichtsilikate gehört. Auffällig sind die Banden für MgONaBe5-400r, bei 2878, 1250 und 865-750 1/cm. Sie deuten auf die C-H-Streckschwingung und die Si-CH<sub>3</sub>-Bindung, resultierend aus dem vorhandenen Polydimethylsiloxan, hin.[93, 94] Das Fehlen der Banden sowohl für den frischen Katalysator MgONaBe5-400 als auch für den reaktivierten Katalysator MgONaBe5-400rc deuten auf eine thermische Zersetzung der verlinkten Polymerketten während der Kalzinierung hin.

## 5.4 Kontinuierlich hergestellte Polydiorganosiloxane

Im letzten Kapitel erfolgt eine Strukturaufklärung der hergestellten Polyorganosiloxane mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie und verschiedenen Testreaktionen. Zum Schluss werden die Polyorganosiloxane auf ihre Lagerstabilität untersucht.

### 5.4.1 Terminale Funktionalisierung

Wie im Kapitel 2.3.3 beschrieben, kann zwischen lateralen und terminalen Funktionalisierungen unterschieden werden. Aufbauend auf dem Mechanismus von Graffius werden die Endgruppen durch den eingesetzten Hydroxy-funktionalisierten Initiator festgelegt (Schema 5.1 und Schema 5.2). Im Folgenden werden die gewonnenen Daten zur Struktur der Polysiloxane, welche mit unterschiedlichen Initiatoren (Wasser, *n*-Butanol **63** und Trimethylsilanol **66**) synthetisiert worden sind, vorgestellt und diskutiert.

#### Hydroxy-funktionalisiert

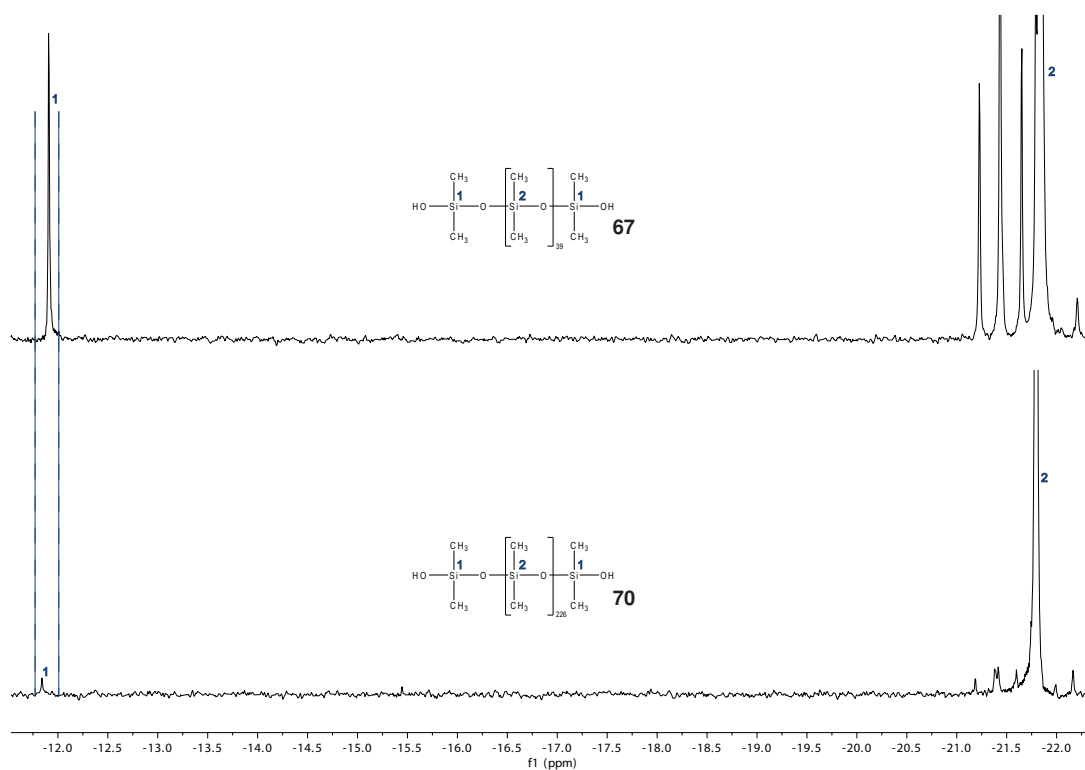
Bei Abwesenheit eines zugesetzten Initiators erfolgt die Initiierung durch das auf der Katalysatoroberfläche physisorbierte Wasser. Die hydrolytische Spaltung von  $D_4$  (**4b**) führt zur Bildung eines  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxans **3**. Der Versuch wurde mit reinem Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) und ohne die Zugabe eines weiteren Initiators als Eduktlösung durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.23 zusammengefasst.

**Tabelle 5.23:** Initiator: Wasser - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$ [min]	$T_{reak}$ [°C]	KF-Wert [%]	KF $_{D_4}$ -Wert [ppm]
4	2,00	18,04	120	0,35	-

Die Reaktion erfolgte über die vier Reaktorsäulen R1 bis R4. Das Katalysatorbett wurde vor dem Versuch ausgetauscht um mögliche Verunreinigungen durch Restinitiatoren auszuschließen. Der Karl-Fischer-Wert für das eingebaute Katalysatorbett betrug 0,35 %. Für das eingesetzte  $D_4$  konnte kein Wasser detektiert werden. Das gewonnene Polymer wurde über das Ventil V8 aufgefangen und wies eine Trockensubstanz von 52,47 % auf. Anschließend wurde es bei 140 °C und 5 mbar für 30 min eingeengt ( $X_{TS} > 99\%$ ) und anschließend mittels Kernspinresonanzspektroskopie charakterisiert. Das aufgenommene

$^{29}\text{Si}$ -Spektrum ist in Abbildung 5.34 dargestellt. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten wird durch Integration aus den terminalen Endgruppen bestimmt.



**Abbildung 5.34:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Referenz **67** und des hergestellten  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxans **70**.

Als Referenz diente ein  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan **67** der Wacker Chemie AG. Bei beiden linearen Siloxanen ist der Hauptpeak 2 des Si – O-Grundgerüsts gut zu erkennen. Er befindet sich bei einer Verschiebung von  $\delta = -21,8$  ppm. Dieser Wert entspricht dem von Riedel angegebenen Bereich von  $-20,0$  bis  $-22,0$  ppm für die Dimethylsiloxan-Wiederholungseinheit.[27] Ein weiterer Peak findet sich für die Referenz bei  $-11,9$  ppm. Das Signal kann der terminalen SiOH-Gruppe zugeordnet werden.[8, 20, 137] Für die Verbindung **70** fällt das Signal bei  $\delta = -11,85$  ppm aufgrund der längeren Polymerketten und der im Verhältnis geringeren Anzahl an Endgruppen schwächer aus. Aufgrund des Fehlens eines zugesetzten Initiators und dem Einsatz wasserfreiem Octamethylcyclotetra-siloxans (**4b**) wird von einer alleinigen Initiation durch physisorbiertes Wasser ausgegangen.

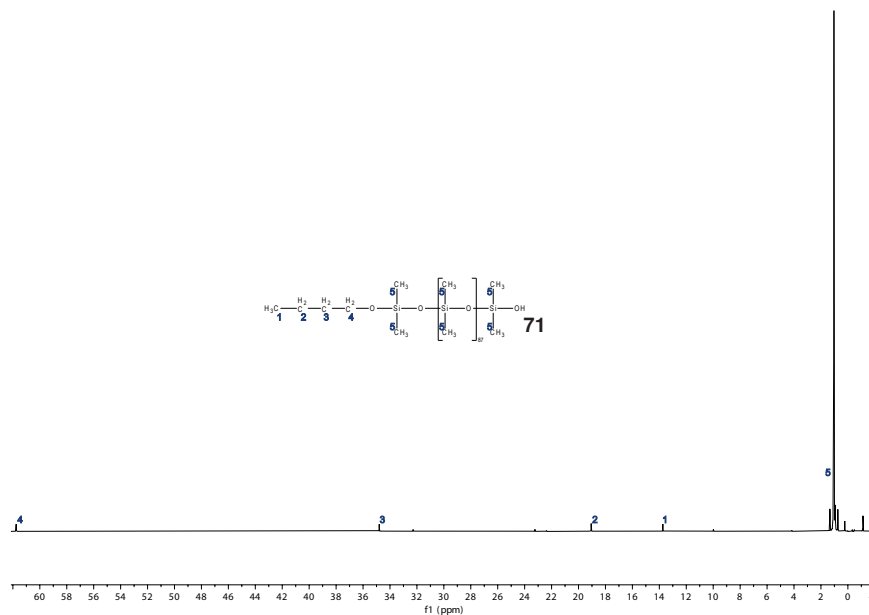
### 5.4.1.1 Butoxy-funktionalisiert

Für die Strukturanalyse eines Butoxy-modifizierten Polydimethylsiloxan wurde *n*-Butanol (**63**) als Initiator der Eduktlösung zugesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.24 aufgelistet.

**Tabelle 5.24:** Initiator: *n*-Butanol (**63**) - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{\text{st}}$ [min]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$c_{n\text{-BuOH}}$ [mmol/l]
4	2,00	18,04	120	200

Wie im Versuch 5.4.1 wurde die Polymerisation auf den vier Reaktorsäulen R1 bis R4 durchgeführt. Das gewonnene Polymer wies eine Trockensubstanz von 73,69 % auf. Die Aufarbeitung des Silicons erfolgte wie zuvor bereits beschrieben. Das aufgenommene  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ist in Abbildung 5.35 dargestellt. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten wird durch Integration aus dem terminalen Endgruppenverhältnis im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum (Abbildung 5.37) bestimmt.



**Abbildung 5.35:**  $^{13}\text{C}$ -NMR: (125 K, 500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung **71**.

Abbildung 5.35 zeigt vier Signale bei  $\delta = 61,76$ ;  $34,77$ ;  $19,06$ ;  $13,72$  ppm die den C-Atomen innerhalb der Butoxygruppe zugeordnet werden können. Diese stimmen mit denen von Liepiņš *et al.* gefundenen Daten für die Butoxygruppe eines entsprechenden Alkoxysilans überein.[138] Der Hauptpeak 5, welcher in einem Bereich von 1,33 bis  $-1,13$  ppm liegt, entspricht dem der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Siloxangrundgerüst.[139] Neben

dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ist die Butoxy-Gruppe auch im  $^1\text{H}$ -Spektrum (Abbildung 5.36) sichtbar.

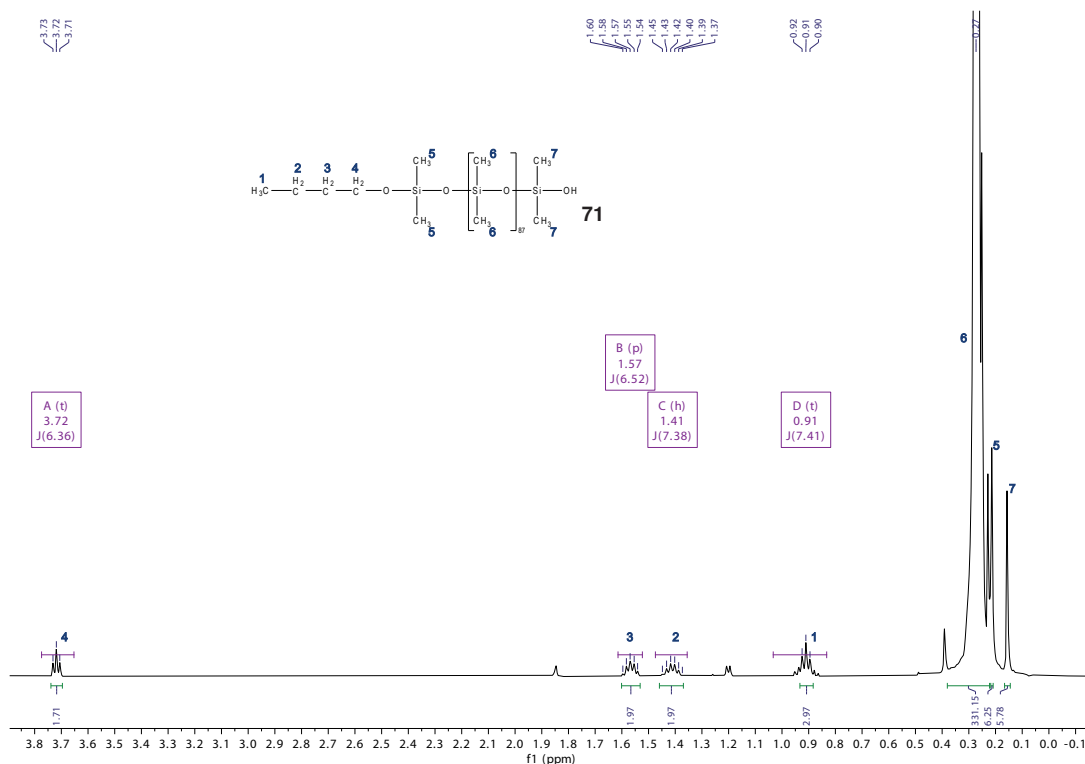


Abbildung 5.36:  $^1\text{H}$ -NMR: (300 K, 500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung **71**.

Deutlich zu erkennen ist das Triplet bei einer Verschiebung von 3,72 ppm. Aufgrund der größten Verschiebung durch die Entschirmung des benachbarten Sauerstoffatoms wird dieses Signal der Methylengruppe 4 zugeordnet. Mit zunehmender Entfernung zum Sauerstoff schwächt sich dieser Effekt ab, wodurch die folgenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen ins Hochfeld verschoben sind. Die benachbarten Methylengruppe 3 und 2 zeigen sich als Quintett beziehungsweise Sextett bei  $\delta = 1,55$  und  $1,40$  ppm, während die abschließende Methylgruppe 1 ein Signal bei  $0,91$  ppm besitzt. Der Hauptpeak der Wasserstoffatome aus den Methylgruppen des Siloxangrundgerüsts liegt bei einer Verschiebung von  $\delta = 0,258$  ppm.[140–144]

Die Verschiebung der Si-Atome, an denen die beiden terminalen Funktionalisierungen sitzen, sind zudem im  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum sichtbar.



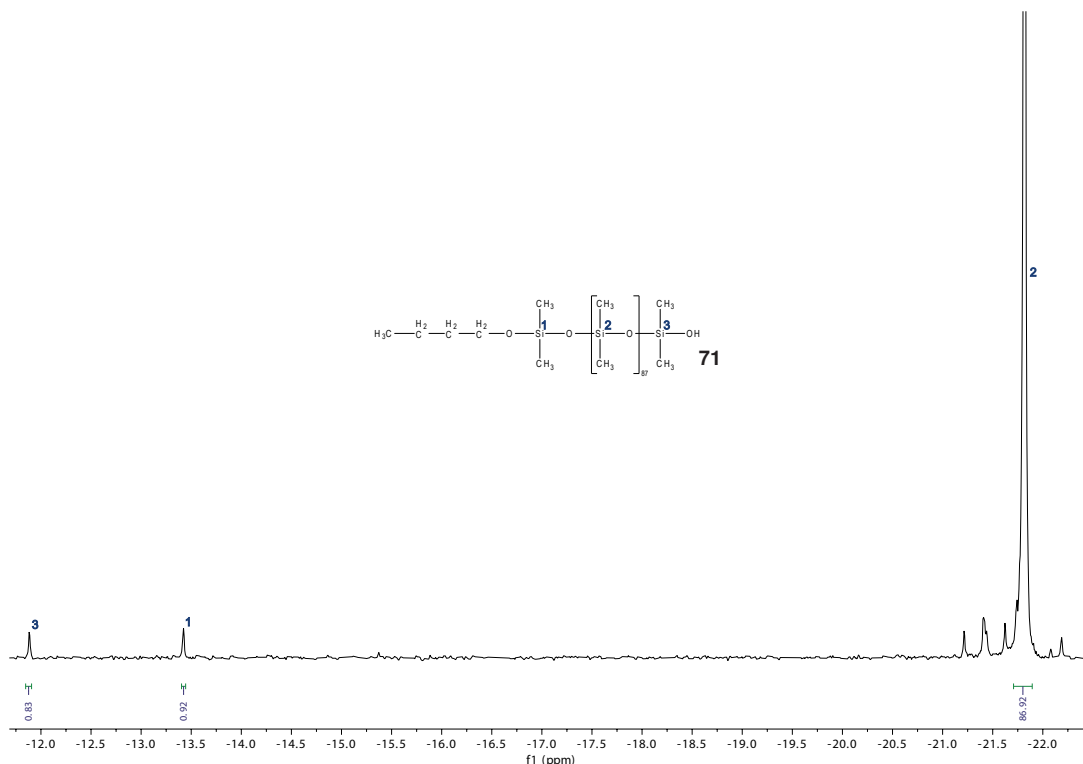
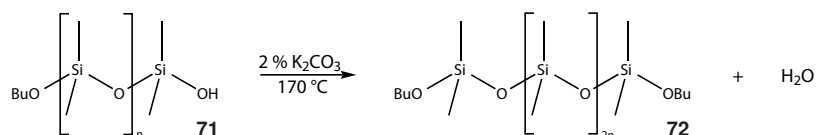


Abbildung 5.37:  $^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung **71**.

Das Signal bei  $-11,89$  ppm kann erneut der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Gruppe zugeordnet werden (5.4.1). Die Verschiebung des Singulett bei  $\delta = -13,42$  ppm entspricht dem Butoxy-modifizierten Si-Atom 1. Damit stimmt die Verschiebung mit den Daten von Tsai *et al.* überein, welche eine Verschiebung der  $\text{SiOEt}$ -Gruppe bei  $-13,6$  ppm für ein terminal Ethoxy-modifiziertes Siloxan nachwiesen.[145] Das Verhältnis der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  zur  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}$ -Gruppe wurde durch Integration bestimmt. Es liegt bei 0,92:0,83. Es ist von einer 1:1-Verteilung der funktionellen Gruppen auszugehen.

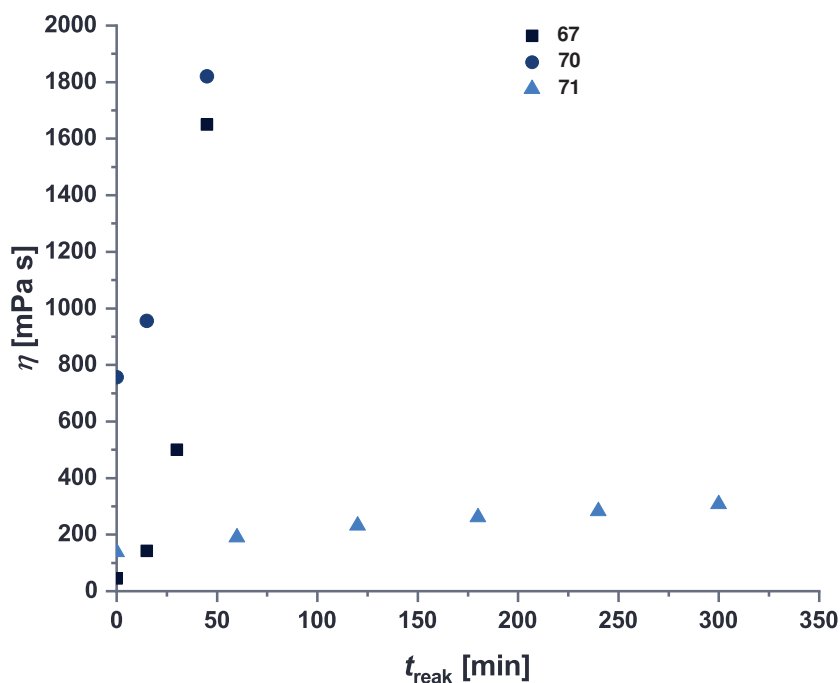
Durch die zusätzliche Messung eines 2D-NMR (HMBC:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) konnte das Signal bei  $-13,42$  ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR eindeutig über eine 3J-Kopplung der  $\alpha$ -Methylengruppe des Butoxyrests bei 3,72 ppm zugewiesen werden (Abbildung A.5).

Insgesamt deuten die NMR-Daten auf den Einbau von *n*-Butanol (**63**) und das Vorhandensein zweier Funktionalisierungen im Polydimethylsiloxan hin. Es wird vermutet, dass es sich dabei um terminale Modifizierungen durch den eingesetzten Initiator handelt. Um die Theorie eines monofunktionellen Polydimethylsiloxans zu untermauern, wurde ein Kondensationsversuch mit dem Butoxy-funktionalisierten Siloxan **71** durchgeführt. Dieser ist im Schema 5.3 dargestellt.



**Schema 5.3:** Kondensationsreaktion von Verbindung **71**.

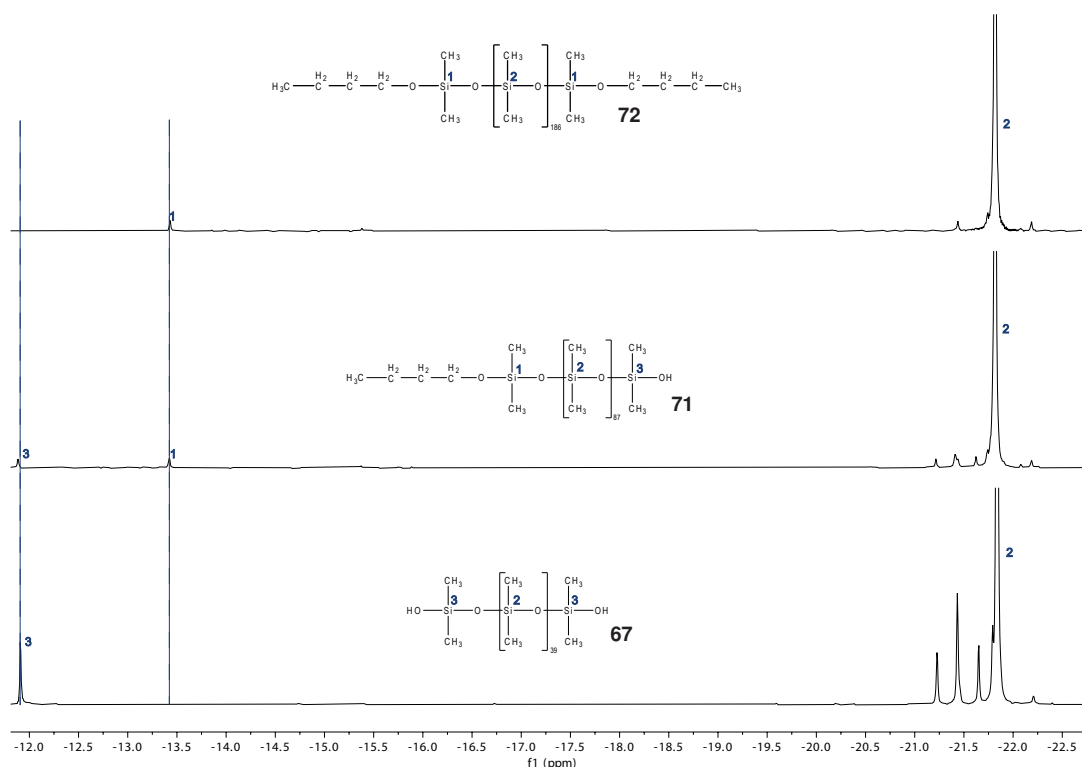
Die Kondensation erfolgt mit Hilfe von 2 wt-% Kaliumcarbonat bezogen auf das eingesetzte Polymer bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C. Die genaue Versuchsdurchführung ist in 4.4.16 beschrieben. Der Viskositätsverlauf wurde für das  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan **67**, das unter 5.4.1 synthetisierte Polymer **70** und für das  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan **71** dokumentiert und ist in Abbildung 5.38 dargestellt.



**Abbildung 5.38:** Polykondensation der Verbindungen **67**, **70** und **71**.

Beim Vergleich der drei Verläufe zeigt sich für die  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxane **67** und **70** der exponentielle Anstieg der Viskosität mit zunehmender Reaktionszeit. Dies entspricht dem klassischen Verlauf des Polymerisationsgrads  $P_n$  gegenüber dem Umsatz für eine Stufenwachstumspolymerisation.[146] Bereits nach 45 min erreichen beide Polydimethylsiloxane eine Viskosität von 1600 bis 1900 mPa s. Für das  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan strebt die Viskosität einem Grenzwert entgegen. Nach 5 h weist die Verbindung **71** eine Viskosität  $\eta$  von 308 mPa s auf. Ausgehend von einer Anfangsviskosität  $\eta_0 = 138$  mPa s entspricht dies ungefähr einer Verdopplung. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde das erhaltene Produkt über einen 1  $\mu\text{m}$  Spritzenfilter abfiltriert.

Eine  $^{29}\text{Si}$ -Kernspinresonanzspektroskopie (Abbildung 5.39) des Filtrats **72** zeigt das Verschwinden des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Signals gegenüber dem eingesetzten Edukt **71**.



**Abbildung 5.39:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen **67**, **71** und **72**.

Wie dem Schema 5.3 entnommen werden kann, führt die Selbstkondensation unter Abspaltung von Wasser zur Bildung eines  $\alpha$ - $\omega$ -Dibutoxypolydimethylsiloxans **72**. Dies wird durch das Verschwinden des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Signals bei  $-11,89$  ppm untermauert. Die entstehende beidseitige Alkoxyterminierung verhindert eine weitere Polymerisation zu höheren Molekulargewichten und einen Anstieg in der Viskosität.

Eine Zusammenfassung der Daten zu Trockensubstanz, Viskosität und den gewichteten Molmassen vor und nach der Kondensation sind in Tabelle 5.25 aufgelistet.

**Tabelle 5.25:** Charakterisierung der Polymere **71** und **72**.

Bezeichnung	$X_{\text{TS},\text{D}_4}$ [%]	$\eta$ [mPa s]	n [-]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [-]
<b>71</b>	99,48	138	87	3690	10190	2,76
<b>72</b>	99,21	308	186	4874	15663	3,21

Aufgrund der gleichbleibenden Trockensubstanz vor und nach der Reaktion wird von keiner Rekombination der Siloxanketten durch die Äquilibrierung ausgegangen. Die Änderung des Molekulargewichts wird allein durch die stattfindende Polykondensation hervorgerufen. Die Zunahme der Viskosität zeigt sich zudem in der zahlen- und gewichtsmittleren Molmasse. Aufgrund der stärkeren Gewichtung der größeren Polymere steigt  $M_w$  im Vergleich zu  $M_n$  stärker an. Für beide Polymerlösungen ergibt sich ein PDI  $\geq 2,5$ , was einer breiten Molmassenverteilung entspricht. Die Wiederholungseinheiten  $n$  ergeben sich aus dem Verhältnis von Endgruppen zum Polymergrundgerüst und wurden durch Integration aus den entsprechenden  $^{29}\text{Si}$ -NMRs bestimmt. Sie steigt von 87 auf durchschnittlich 186 für das erhaltene  $\alpha$ - $\omega$ -Dibutoxypolydimethylsiloxans **72** an.

#### 5.4.1.2 Trimethylsilyl-funktionalisiert

Um die unter 5.4.1.1 erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, wurde der Versuch anstelle von *n*-Butanol (**71**) mit Trimethylsilanol (**66**) wiederholt. Die dabei verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.26 zusammengefasst.

**Tabelle 5.26:** Initiator: Trimethylsilanol (**66**) - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{\text{st}}$ [min]	$T_{\text{reak}}$ [°C]	$c_{\text{TMSOH}}$ [mmol/l]
4	2,00	18,04	120	200

Der Volumenstrom wurde über die vier Reaktorsäulen R1 bis R4 geleitet. Das gewonnene Polymer wies eine Trockensubstanz von 85,00 % auf. Wie bereits unter Kapitel 5.4.1 und 5.4.1.1 beschrieben, wurde vor der Charakterisierung das Polysiloxan bei 140 °C und 5 mbar für 30 min auf eine  $X_{\text{TGS}} > 99\%$  eingeeengt. Für die Bestimmung der Funktionalisierungen des hergestellten  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan **73**, wurden zwei Polydimethylsiloxane der Wacker Chemie AG mit bekannter Struktur herangezogen: ein  $\alpha$ - $\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan **67** und ein  $\alpha$ - $\omega$ -Dimethylpolydimethylsiloxan **74** mit einer Viskosität von 100 mPa s. Die aufgenommenen  $^{29}\text{Si}$ -NMRs sind in Abbildung 5.40 zusammengefasst dargestellt.

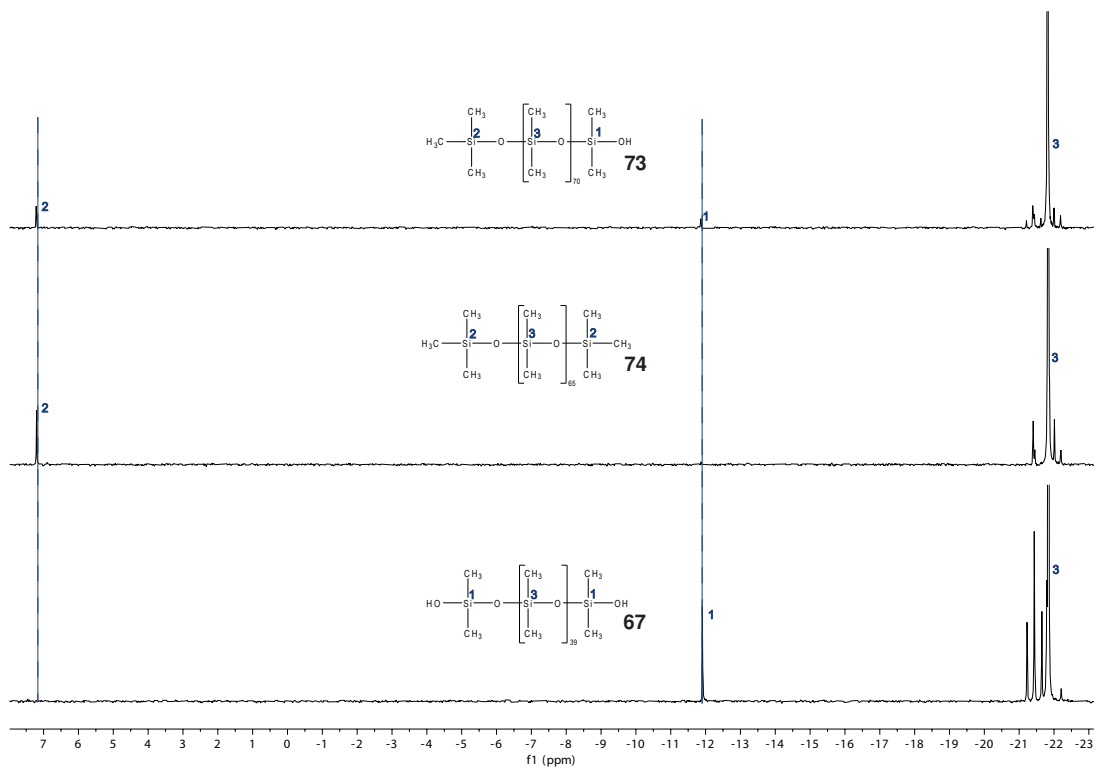


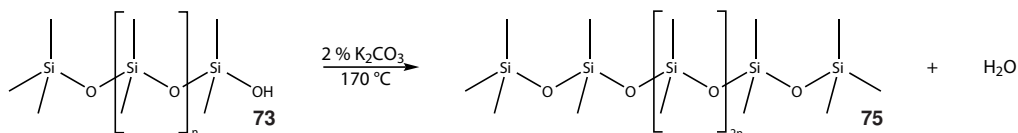
Abbildung 5.40:  $^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen **67**, **74** und **73**.

Für die Verbindung **73** ist sowohl die Hydroxy- als auch die Trimethyl-Terminierung zu erkennen. Das Polymer weist ein Signal bei der Verschiebung  $\delta = 7,16\text{ ppm}$  für die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe und ein schwächeres Signal bei  $\delta = -11,89\text{ ppm}$  für die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Gruppe auf.[8, 20, 147] Das Endgruppenverhältnis der Trimethylsilyl- zur Silanolgruppe beträgt für die Polymerlösung **73** 2:1.

Trimethylsilanol (**66**) weist im Vergleich zum korrespondierenden Alkohol eine erhöhte Kondensationsneigung auf. Durch eine Probenentnahme am Ventil V1 während der Reaktion konnte eine Zunahme der Hexamethyldisiloxan-Konzentration im Vergleich zum Eduktgemisch um einen Faktor 10 beobachtet werden. Ähnliches beschreibt auch Köhler in ihrer Arbeit. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass im Vergleich zu Methanol vermehrt eine Selbstkondensation zu Hexamethyldisiloxan (**10**) während der Reaktion stattfindet.[8]

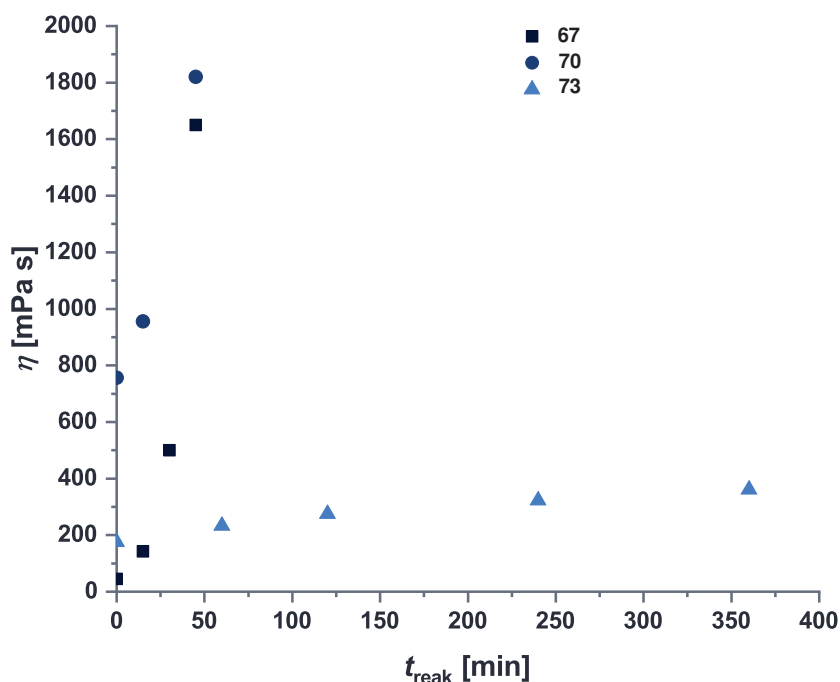
Die parallel ablaufende Selbstkondensation von Trimethylsilanol (**66**) führt somit zu einer vermehrten Bildung an  $\alpha$ - $\omega$ -Dimethylpolydimethylsiloxan.

Eine Überprüfung der Polymerlösung **73** auf ihre teilweise vorhandene Monofunktionalität erfolgte, wie im Kapitel 4.4.16 beschrieben, durch einen Kondensationsversuch (Schema 5.4).



**Schema 5.4:** Kondensationsreaktion von Verbindung **73**.

Es wird dabei von der Bildung eines Polydimethylsiloxans **75** unter Abspaltung von Wasser ausgegangen. Der Verlauf der Viskosität ist über die Reaktionszeit in Abbildung 5.41 dargestellt. Als Referenz dienten wieder die Verbindungen **67** und **70**.



**Abbildung 5.41:** Polykondensation der Verbindungen **67**, **70** und **73**.

Ähnlich zum Versuch der Verbindung **71** in Abbildung 5.38 wird auch hier das Erreichen eines Plateaus bei 361 mPa s für das  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan beobachtet. Dies entspricht den bereits vorgestellten Daten für das  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan und unterstützt die Annahme der Monofunktionalität der hergestellten Polysiloxane. Nach 6 h wurde die Reaktion durch das Abkühlen auf 25 °C abgebrochen und das erhaltene Produkt über einen 1  $\mu$ m Spritzenfilter abfiltriert. Die anschließende  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Charakterisierung ist in Abbildung 5.42 dargestellt.

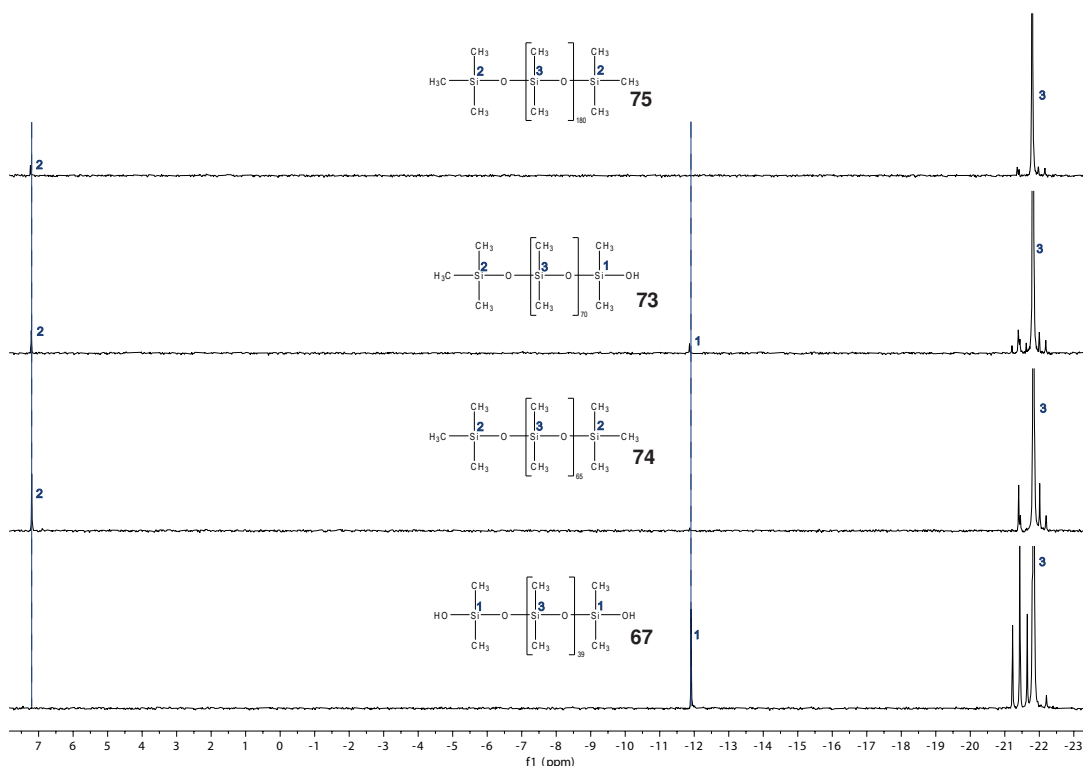


Abbildung 5.42:  $^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen **67**, **74**, **73** und **75**.

Der Grafik kann ein Vergleich mit den Referenzsiloxanen **67** und **74** mit dem monofunktionellen  $\alpha$ -Methyl- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans vor und nach dem Kondensationsversuch entnommen werden. Für das Kondensationsprodukt ist das Verschwinden des Signals bei einer Verschiebung  $\delta = -11,89\text{ ppm}$  für die  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Gruppe zu erkennen. Nur das Signal 2 für die Methyl-Gruppe bleibt auch nach der Reaktion erhalten. Dies deutet ebenfalls auf die Bildung eines  $\alpha$ - $\omega$ -Dimethylpolydimethylsiloxans hin. Die bestimmten Eigenschaften vor und nach der Kondensation für die Verbindungen **73** und **75** sind in Tabelle 5.27 zusammengefasst.

Tabelle 5.27: Charakterisierung der Polymere **73** und **75**.

Bezeichnung	$X_{\text{TS}}$ [%]	$\eta$ [mPa s]	n [-]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [-]
<b>73</b>	98,94	176	70	5127	11555	2,25
<b>75</b>	99,35	361	180	6721	19755	2,94

Es zeigt sich keine Änderung der Trockensubstanz vor und nach der Kondensation. Eine Rekombination der Si-O-Bindungen durch die Äquilibrierung kann daher ausgeschlossen werden. Die Viskosität steigt von 176 mPa s auf 361 mPa s an. Dies zeigt sich auch in einer Zunahme der gemittelten Molmassen  $M_n$  und  $M_w$ . Der Polydispersitätsindex steigt

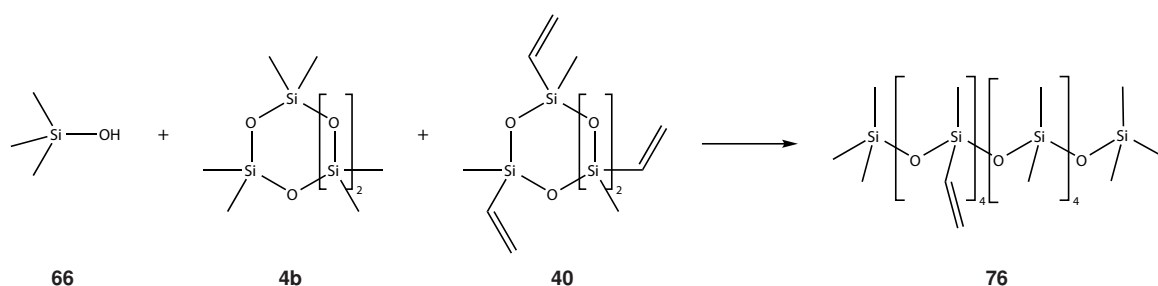
von 2,25 auf 2,94 an. Damit liegt er unter dem Polydispersitätsindex für das Butoxy-modifizierte Polydimethylsiloxan. Es ist davon auszugehen, dass der höhere Umsatz von 85,00 % zu einem vermehrten Ablaufen von Rekombinationen geführt hat, was zu einer Vereinheitlichung der Polymerketten führt. Durch eine Verlängerung der Verweilzeit oder eine Temperaturerhöhung könnte die Breite der Molekulargewichtsverteilung weiter reduziert werden.

## 5.4.2 Laterale Funktionalisierung

Neben terminalen Funktionalisierungen wurde auch der Einbau von lateralen Vinyl-Funktionalisierungen überprüft werden.

### 5.4.2.1 Vinyl-Funktionalisierung

Der Einbau von lateralen Vinylgruppen erfolgte durch die Ringöffnungspolymerisation von 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan  $V_4$  (**40**), Thermo Scientific, 97 %. Dieses wurde, zu 10 wt-% bezogen auf das eingesetzte  $D_4$  (**4b**) dem Eduktgemisch beigelegt. Die Reaktion ist im Schema 5.5 dargestellt.



**Schema 5.5:** Laterale Vinyl-Funktionalisierung.

Die verwendeten Reaktionsparameter sind in Tabelle 5.28 zusammengefasst.

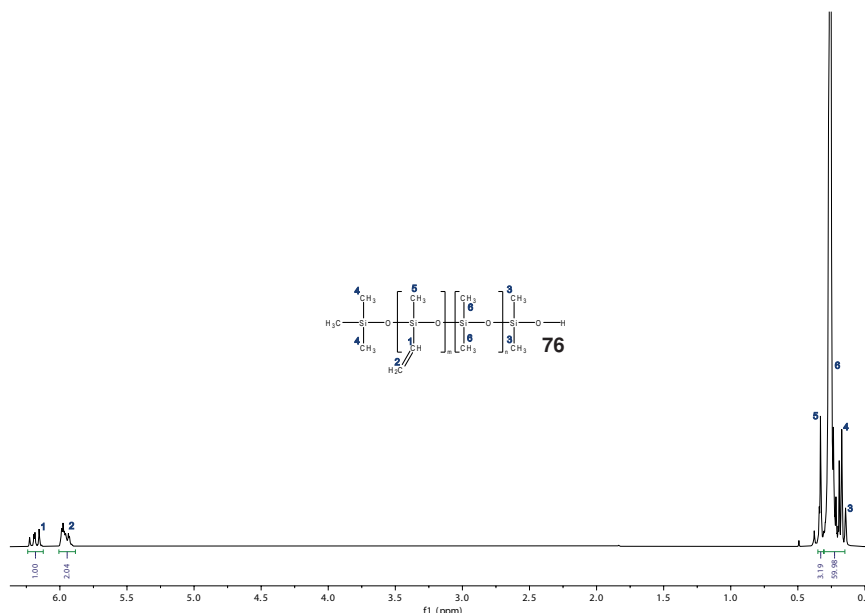
**Tabelle 5.28:** Laterale Modifizierung: Vinyl - Reaktionsbedingungen.

Säulen [-]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$ [min]	$T_{reak}$ [°C]	$c_{TMSOH}$ mmol/l
1	2,00	18,04	120	200

Um mögliche Schäden durch unerwünschte Vernetzungsreaktionen der Vinylgruppen gering zu halten, wurde die Reaktion auf einer Reaktorsäule R1 durchgeführt. Als Initiator

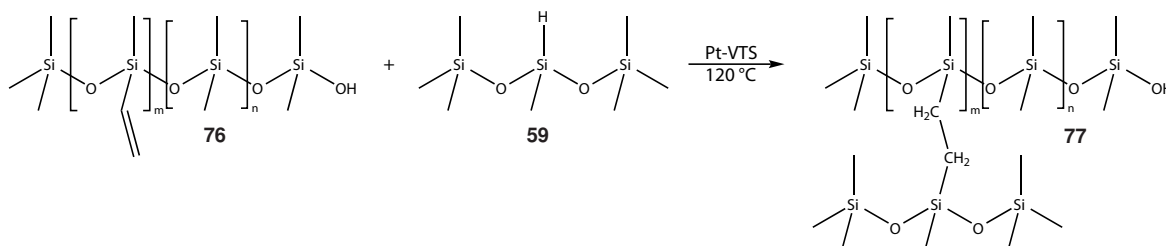


wurden 200 mmol/l an Trimethylsilanol (**66**) bezogen auf die Gesamtmenge an Monomer ( $D_4+V_4$ ) eingesetzt. Die Probenentnahme erfolgte über das Ventil V1. Das gewonnene Polymer wies eine Trockensubstanz von 77,23 % auf. Anschließend wurde es bei 140 °C und 5 mbar für 30 min auf eine  $X_{TS} > 99\%$  eingengt. In Abbildung 5.43 ist das entsprechende  $^1\text{H}$ -Spektrum dargestellt.



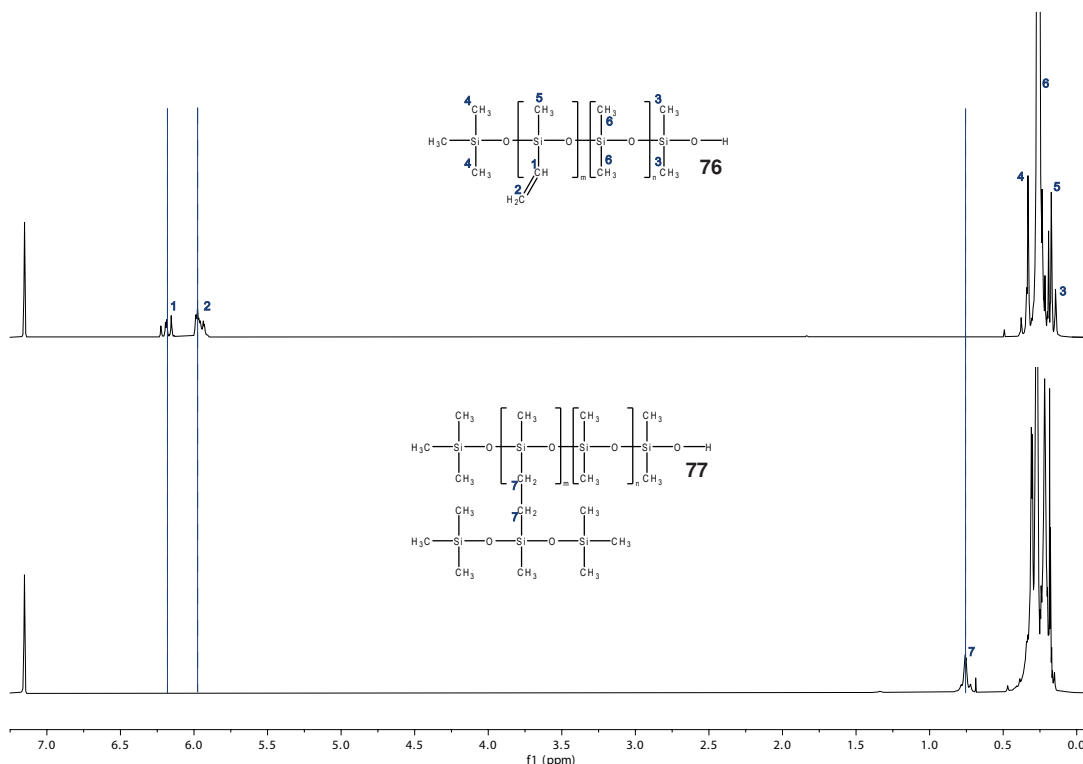
**Abbildung 5.43:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 K, 500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung **76**.

Die Signale bei einer Verschiebung von 5,89 bis 6,24 ppm können der CH- beziehungsweise  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Vinyl-Funktion zugeordnet werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur verfügbaren Daten.[143, 148, 149] Die Aufspaltung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Siloxan-Grundgerüsts liegt bei einer Verschiebung von 0,4 bis 0,1 ppm.[140–144] Die einzelne Zuweisung der Signale ergibt sich aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR in Abbildung A.7 und dem zusätzlich aufgenommenen 2D-NMR (HMBC:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) in Abbildung A.8. Die Siedepunkte von  $D_4$  und  $V_4$  liegen bei 112 °C und 176 °C.[150, 151] Durch die Destillation werden die nicht reagierten flüchtigen Monomere abgetrennt. Das Verbleiben des Signals für die Vinyl-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR unterstützt die Annahme des Einbaus von  $V_4$  in das Polymergerüst. Ähnlich zur Kondensationsreaktion wurde über eine Hydrosilylierung das Vorhandensein der Vinylgruppen bestätigt. Die Testreaktion ist in Schema 5.6 dargestellt.



**Schema 5.6:** Hydrosilylierung der Verbindung **76** mit Heptamethyltrisiloxan (**59**).

Dabei reagiert Heptamethyltrisiloxan (**59**) unter Verwendung des Karstedt-Katalysators mit der Vinyl-Gruppe des synthetisierten Polymers **76** nach dem beschriebenen Reaktionsmechanismus im Schema 2.20. Die Zudosierung an Heptamethyltrisiloxan (**59**) erfolgte moläquivalent zur eingesetzten Menge an Vinyl-Gruppen. Die genaue Versuchsdurchführung ist in 4.4.16 beschrieben. Mit Hilfe der Wasserstoffabspaltung aus nicht umgesetztem Heptamethyltrisiloxan mit Kaliummethanolat konnte über das freiwerdende Volumen an  $H_2$  auf die tatsächliche Anzahl an Vinyl-Gruppen im Polymer zurückgerechnet werden. Das Produkt **77** zeigte ein Wasserstoffvolumen  $V_{H_2}$  von weniger als 0,5 ml/g. Das entspricht einem Verlust an Vinyl-Gruppen von 0,76 %. Dies bestätigt einen fast vollständigen Einbau der Vinyl-Gruppen in das Polymergerüst. Somit können unerwünschte Nebenreaktionen der Vinyl-Gruppen während der Polymerisation ausgeschlossen werden. Unterstützt wird der Ablauf der Reaktion durch das aufgenommene  $^1H$ -Spektrum des gewonnenen Produkts **77**. Dieses ist in Abbildung 5.44 dargestellt.

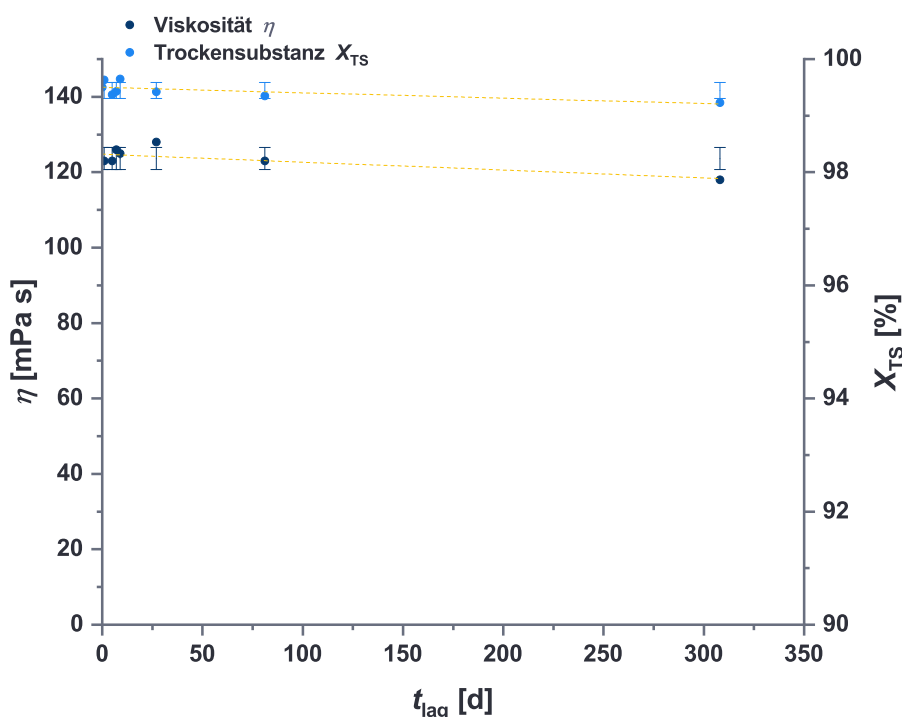


**Abbildung 5.44:**  $^1H$ -NMR (300 K, 500 MHz,  $C_6D_6$ ) der Verbindungen **76** und **77**.

Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **76** verschwinden die beiden Vinyl-Signale bei einer Verschiebung von  $\delta = 5,89$  bis  $6,24$  ppm für die Verbindung **77**. Es zeigt sich ein neues Signal bei einer Verschiebung von  $0,75$  ppm, welches den entstandenen Methylengruppen **7** zugeordnet werden kann. Unterstützt wird diese Annahme durch das aufgenommene  $^{13}\text{C}$ -Spektrum in Abbildung A.9 und dem ebenfalls aufgenommenen 2D-NMR (HMBC:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) (Abbildung A.10). [140, 143, 149, 152]

### 5.4.3 Stabilität des $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans

Die Lagerstabilität wurde aufgrund der Hydrolyseanfälligkeit für ein  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans **71** bestimmt. Die Lagerung des Polysiloxans fand in einer Glasflasche bei  $60^\circ\text{C}$  unter Atmosphärenbedingungen statt. Der Verlauf der Viskosität und der Trockensubstanz wurde über einen Zeitraum von 308 d aufgenommen und ist in Abbildung 5.45 gegeben.



**Abbildung 5.45:** Verlauf der Viskosität  $\eta$  und der Trockensubstanz für ein  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans über einen Zeitraum von 308 d.

Die Viskosität und die Trockensubstanz zum Ausgangszeitpunkt  $t_{\text{lag}} = 0$  d und für  $t_{\text{lag}} = 308$  d sind in Tabelle 5.29 zusammengefasst.

**Tabelle 5.29:** Start- und Endwert der Viskosität und der Trockensubstanz für die Lagerung bei 60 °C.

Größe	$t_{\text{lag}} = 0 \text{ d}$	$t_{\text{lag}} = 308 \text{ d}$
Viskosität $\eta$	123 [mPa s]	118 [mPa s]
Trockensubstanz $X_{\text{TS}}$	99,50 [%]	99,23 [%]
Größe	y-Abschnitt $a$	Steigung $b$
Viskosität $\eta$	$124,77 \pm 0,83$ [mPa s]	$-0,021 \pm 0,007$ [mPa s/d]
Trockensubstanz $X_{\text{TS}}$	$99,50 \pm 0,04$ [%]	$-9,464 \cdot 10^{-4} \pm 3,881 \cdot 10^{-4}$ [%/d]

Die Viskosität nimmt von 123 mPa s auf 118 mPa s für den Zeitraum der Lagerung ab. Ein gleicher Trend zeigt sich für die Trockensubstanz, welche von 99,50 % auf 99,23 % abnimmt. Um die Abnahme der Viskosität und der Trockensubstanz genauer beurteilen zu können, wird für den Umsatz  $X_{\text{TS}}$  und die Viskosität  $\eta$  nach den Gleichungen 5.5 und 5.6 eine lineare Regression durchgeführt.

$$X_{\text{TS}} = b \cdot t_{\text{lag}} + a \quad (5.5)$$

$$\eta = b \cdot t_{\text{lag}} + a \quad (5.6)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.30 dargestellt.

**Tabelle 5.30:** Parameter der linearen Regression für einen Zeitraum  $t_{\text{lag}}$  von 308 d.

Größe	y-Abschnitt $a$	Steigung $b$
Viskosität $\eta$	$124,77 \pm 0,83$ [mPa s]	$-0,021 \pm 0,007$ [mPa s/d]
Trockensubstanz $X_{\text{TS}}$	$99,50 \pm 0,04$ [%]	$-9,464 \cdot 10^{-4} \pm 3,881 \cdot 10^{-4}$ [%/d]

Allgemein zeigt sich für das gelagerte  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan **71** bei der Verwendung der linearen Regression ein negativer Trend gegenüber den beobachteten Größen  $X_{\text{TS}}$  und  $\eta$ . Die Unterschiede sind für einen Zeitraum von 10 Monaten allerdings als gering einzuschätzen, wodurch von einer hohen Stabilität des Polysiloxans unter den hier beschriebenen Lagerungsbedingungen ausgegangen werden kann.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines heterogen katalysierten Verfahrens zur kontinuierlichen Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**). Das Projekt umfasste das Finden und die Herstellung eines geeigneten Katalysators, die Fabrikation der Formkörper für ihren Einsatz als Schüttung im Reaktor, die Ausarbeitung der Prozessparameter und die Charakterisierung der hergestellten Polyorganosiloxane auf ihre Möglichkeit der unterschiedlichen Funktionalisierung. Auf der Grundlage eines postulierten Mechanismus wurde Magnesiumoxid als Katalysator verwendet.

Im ersten Teil der Arbeit wurde durch die Verwendung von hochreinem Magnesiumoxid eine mögliche durch Verunreinigungen initiierte Polymerisation ausgeschlossen. Zudem konnte über die Infrarotspektroskopie und die Kontaktwinkelmessung der Aufbau linearer Ketten auf der Magnesiumoxid-Oberfläche nachgewiesen werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse erfolgte die Herstellung der Magnesiumoxid-Pulver durch die Kalzinierung von technischem Magnesiumhydroxid unter Luftatmosphäre in einem Temperaturbereich von 400 bis 700 °C. Über N<sub>2</sub>-Sorption wurden die Pulver auf ihre spezifische Oberfläche und ihre Porenstruktur hin untersucht. MgO400 wies die größte Oberfläche mit 218,88 m<sup>2</sup>/g auf. Diese sank kontinuierlich mit steigender Kalzinierungstemperatur. Ein inverser Verlauf ergab sich für die Porengrößenverteilung. Als Hauptgrund für dieses Verhalten werden mit steigender Temperatur zunehmende Sinterprozesse verantwortlich gemacht. Die Aktivität gegenüber der Ringöffnungspolymerisation entsprach dem Trend der massenspezifischen Oberflächen. Die höchsten Umsätze wurden für MgO400 und MgO500 erhalten. Eine Elementaranalyse des gewonnenen Polysiloxans zeigte kein *Leaching*-Verhalten, wodurch die getroffene Annahme einer Oberflächenreaktion für das hochreine Magnesiumoxid bestätigt wurde.

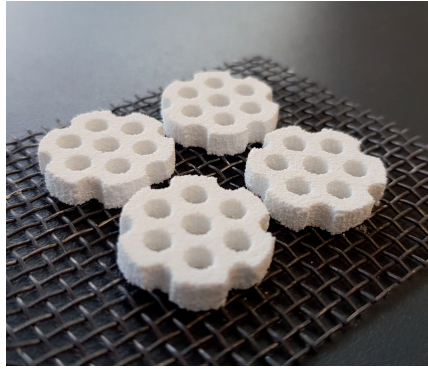
Zur Minimierung des Druckverlusts im Reaktor wurde im zweiten Teil der Arbeit eine Herstellungsvorschrift für die Magnesiumoxid-Formkörper entwickelt. Natrium-Bentonit wurde als anorganischer Binder eingesetzt. Die extrudierten Formkörper wurden aufbauend auf den Ergebnissen aus dem ersten Teil in einem Temperaturbereich von 400 bis 600 °C kalziniert. Im Gegensatz zu den Pulvern wies MgONaBe5-500 ein Maximum bei der massenspezifischen Oberfläche und beim mittleren Porenradius auf. Die bestimmten Oberflächen nach einer Kalzinierungsdauer von 1, 2 und 3 h wiesen auf eine nicht vollständige Umsetzung des Magnesiumhydroxids bei 400 °C hin. Über CO<sub>2</sub>-Sorption

wurde zudem die Anzahl der aktiven, basischen Zentren überprüft. Bezogen auf seine Oberfläche wies MgONaBe5-400 die größte Konzentration mit  $1,74 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  auf. Das zeigte sich auch in der Aktivitätsbestimmung der Extrudate. Dabei nahm der Umsatz an Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit steigender Kalzinierungstemperatur ab. Es folgte die Festlegung auf das Katalysatorsystem MgONaBe5-400.

Im nächsten Schritt wurde die Reaktion im Rahmen eines *upscaling* auf eine Conti-plantPILOT-Anlage übertragen. Diese bestand aus vier, hinter einander geschalteten, mantelbeheizbaren Rohrreaktoren, welche jeweils mit 20 g der Extrudate gefüllt wurden. Es wurden die Einflüsse von der Initiatorstruktur und -konzentration, der Reaktionstemperatur und des Volumenstroms (Verweilzeit) auf die katalytische Aktivität untersucht. Über einen Langzeitversuch wurde die Eignung des extrudierten Katalysators als Festbett in einem kontinuierlichen Prozess untersucht. Er zeigte einen Umsatzverlust von 4 % auf eine Betriebszeit von 107 h. Es wird von einer permanenten Verlinkung von Siloxanen auf der Magnesiumoxid-Oberfläche als Hauptprozess für die Desaktivierung ausgegangen. Die Durchführung einer Testreaktion mit einem  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (**67**) bestätigte diese Annahme. Eine teilweise Reaktivierung auf 82 % Umsatz gelang durch erneutes Kalzinieren des Katalysators bei 400 °C für 3 h.

Im letzten Teil erfolgte eine Analyse der hergestellten Polysiloxane. Dabei konnte die hydrolytische Spaltung der Si-O-Bindung durch auf der Oberfläche physisorbiertes Wasser bestätigt werden. Weiter wurde gezeigt, dass durch die Wahl des Initiators die terminale Funktionalisierung des Polysiloxans festgelegt werden kann. Damit erlaubt, dass Verfahren die Herstellung monofunktioneller, einseitig Hydroxy-funktionalisierter Polysiloxane. Durch den teilweisen Austausch von Octamethylcyclotetrasiloxan (**4b**) mit 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan (**40**) konnten zudem laterale Vinyl-Modifizierungen eingebaut werden. Anhand eines kontinuierlich hergestellten  $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxan (**71**) zeigte sich eine gute Lagerstabilität bei 60 °C bezüglich der Änderung der Viskosität und der Trockensubstanz. Dies unterstreicht zuletzt die Eignung des extrudierten Magnesiumoxid-Katalysators als Festbett in einer kontinuierlichen Prozessführung.

Zuletzt sind dennoch einige Fragestellungen unbeantwortet, welche als Ausgangspunkt für weitere Forschungsarbeiten genutzt werden können. So könnte der Einfluss weiterer Metalloxide auf die Aktivität und die Stabilität der hergestellten Extrudate untersucht werden. Vorläufige Versuche mit Lanthanhydroxid, welches zu 20 wt-% bezogen auf Magnesiumhydroxid in den Extrudaten eingesetzt worden ist, zeigte neben einer Verbesserung der Aktivität auch eine Erhöhung der Stabilität der kalzinierten Formkörper. Ein weiterer Forschungsansatz könnte in der Variation der Herstellungsparameter liegen. Die Verwendung verschiedener *precursor* (Nitrat, Carbonat, Oxalat...) hat Einfluss auf die Eigenschaften des kalzinierten Metalloxids. Zudem konnten erste positive Ergebnisse mit dem *binder jetting*-Verfahren zur Herstellung der Formkörper erzielt werden.



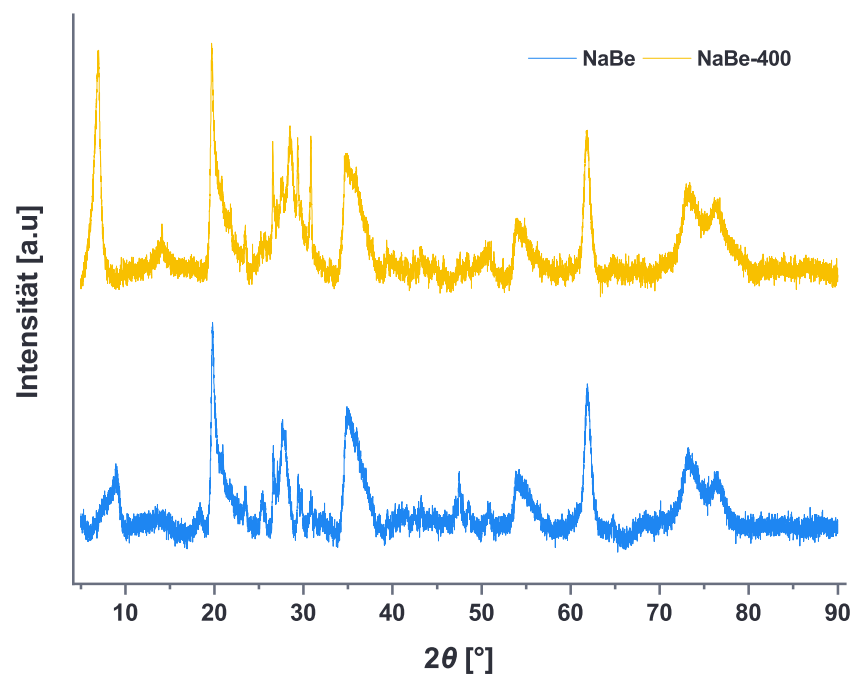
**Abbildung 6.1:** Formkörper mit Hilfe des *binder jetting*-Verfahrens.

Der 3D-Druck würde die Möglichkeit eröffnen, die Formgestalt und damit die Eigenschaften des Katalysators weiter zu optimieren. Neben dem Katalysatorsystem sind noch Fragen bezüglich der Kinetik und des zugrundeliegenden Mechanismus noch nicht vollständig geklärt. Zuletzt soll noch die Möglichkeit weiterer Funktionalisierungen (z.B. Amin, Thiol) der Polysiloxane durch eine Variation des Eduktgemischs genannt werden.

# A Anhang

## A.1 Extrudate

### A.1.1 Natrium-Bentonit



**Abbildung A.1:** XRD-Analyse von Natrium-Bentonit (NaBe) vor und nach der Kalzinierung bei 400 °C für 3 h.



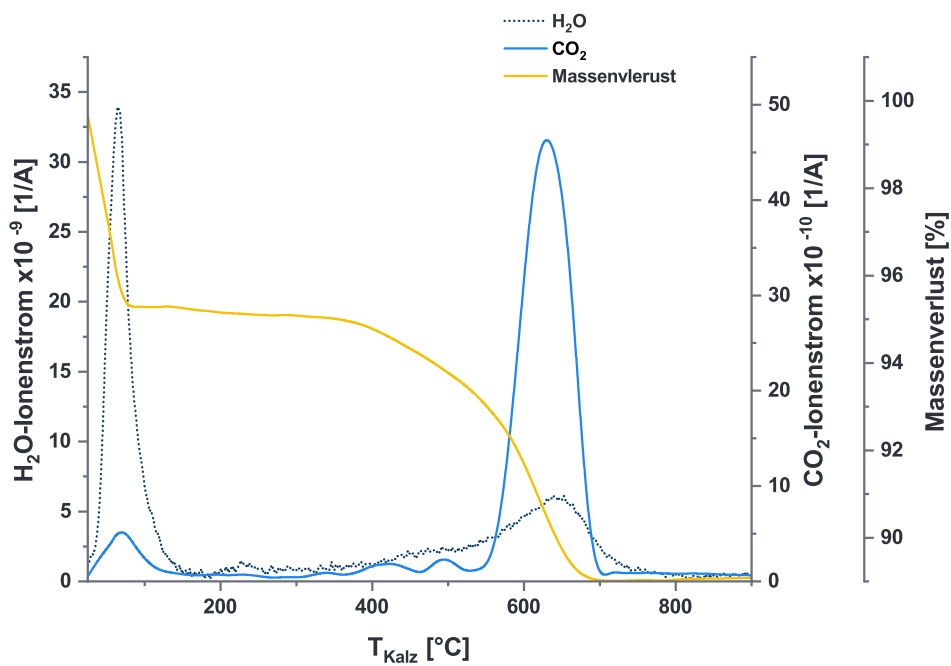
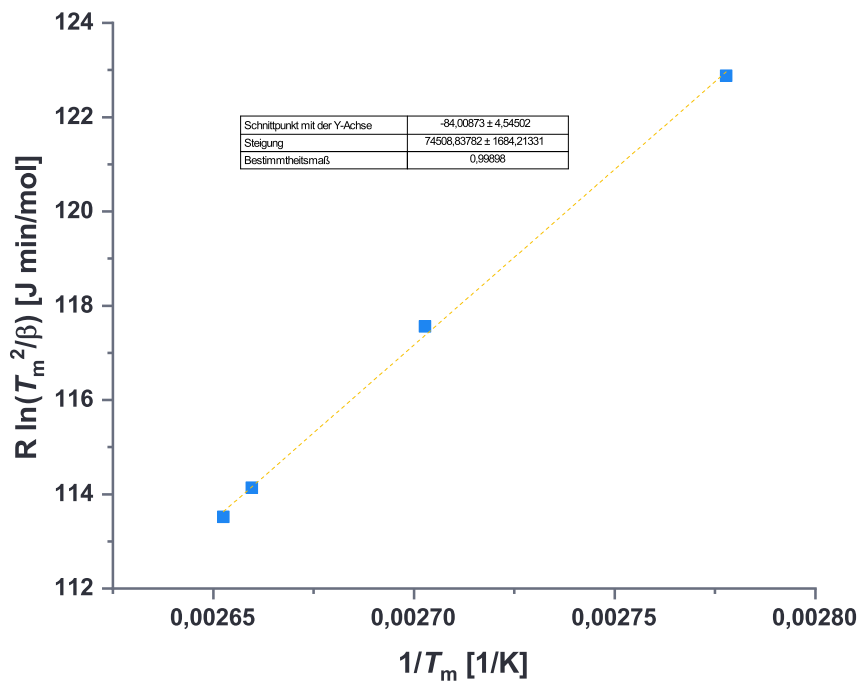
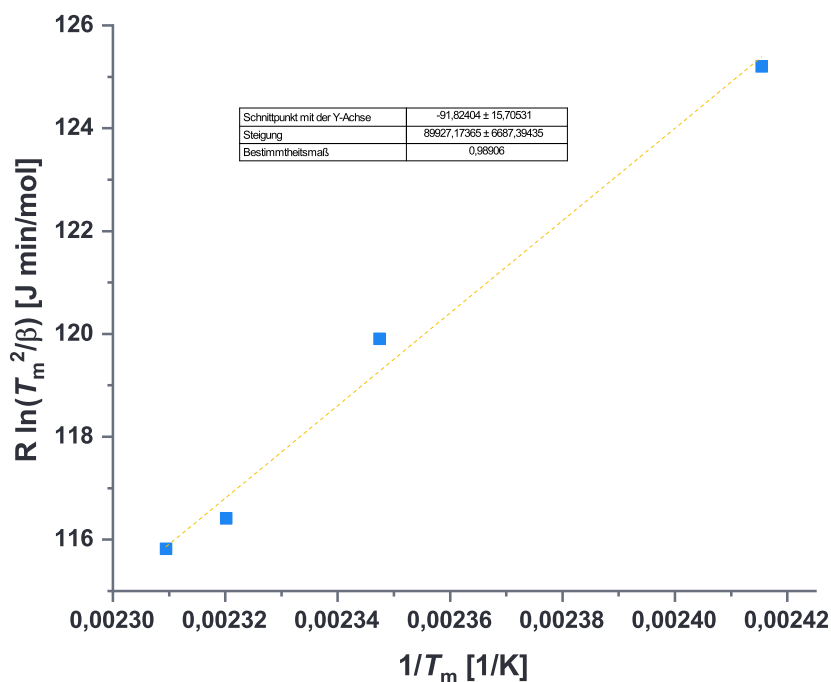


Abbildung A.2: Thermogravimetrische Analyse von Natrium-Bentonit (NaBe).

## A.1.2 Bestimmung der Desorptionsenthalpie



**Abbildung A.3:** Lineare Abhängigkeit zwischen  $R \cdot \ln(T_m^2/\beta)$  und  $1/T_m$  für den niedrigeren Desorptionspeak (a) der Probe MgONaBe5-400.



**Abbildung A.4:** Lineare Abhängigkeit zwischen  $R \cdot \ln \left( T_m^2 / \beta \right)$  und  $1/T_m$  für den höheren Desorptionsspeak (b) der Probe MgONaBe5-400.

### A.1.3 Partikelgrößenbestimmung und Druckverlust

**Tabelle A.1:** Zusammenfassung der gemessenen Parameter mit den, für die jeweiligen Partikellängenbereiche  $h_e$  bestimmten Sauterdurchmesser  $d_{32}$  und den Verteilungssummen  $\Delta Q_{0,i}$  für den Katalysator MgONaBe5-400.

$h_e$ [mm]	$\bar{h}_e$ [mm]	$\bar{d}_e$ [mm]	$d_{32}$ [mm]	$\Delta Q_{0,i}$ [%]
1-2	1,5	2,90	2,21	4,62
2-3	2,5	2,90	2,75	10,35
3-4	3,5	2,90	3,08	22,55
4-5	4,5	2,90	3,29	30,31
5-6	5,5	2,90	3,44	12,38
6-7	6,5	2,90	3,56	10,54
7-8	7,5	2,90	3,65	5,55
8-9	8,5	2,90	3,72	2,96
9-10	9,5	2,90	3,77	0,74

**Tabelle A.2:** Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation des Volumenstroms mit angenommener Bettporosität  $\varepsilon = 0,86$ ,  $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ ,  $A_w = 2,28$ ,  $B_w = 0,84$ .

$\dot{V}$ [ml/min]	$u_0 \cdot 10^{-2}$ [m/s]	$Re_p$ [-]
1,00	0,01	0,01
2,00	0,03	0,02
5,00	0,07	0,05
7,50	0,11	0,07
10,00	0,15	0,09
24,00	0,35	0,22
72,00	1,06	0,66

**Tabelle A.3:** Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation des Volumenstroms mit angenommener Bettporosität  $\varepsilon = 0,60$ ,  $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ ,  $A_w = 1,45$ ,  $B_w = 0,84$ .

$\dot{V}$ [ml/min]	$u_0 \cdot 10^{-2}$ [m/s]	$Re_p$ [-]
1,00	0,01	0,01
2,00	0,03	0,02
5,00	0,07	0,05
7,50	0,11	0,07
10,00	0,15	0,09
24,00	0,35	0,22
72,00	1,06	0,66

**Tabelle A.4:** Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation der Viskosität mit angenommener Bettporosität  $\varepsilon = 0,86$ ,  $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ ,  $A_w = 2,28$ ,  $B_w = 0,84$  und  $u_0 = 0,35 \cdot 10^{-2}$  m/s.

$\eta$ [mPa s]	$Re_p$ [-]
1,54	7,12
50	0,22
100	0,11
500	0,02
1000	0,01

**Tabelle A.5:** Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation der Viskosität mit angenommener Bettporosität  $\varepsilon = 0,60$ ,  $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ ,  $A_w = 1,45$ ,  $B_w = 0,84$  und  $u_0 = 0,35 \cdot 10^{-2}$  m/s.

$\eta$ [mPa s]	$Re_p$ [-]
1,54	7,12
50	0,22
100	0,11
500	0,02
1000	0,01

### A.1.4 Kinetische Betrachtungen

**Tabelle A.6:** Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Initiierung mit Trimethylsilanol (**66**) bei den Reaktionstemperaturen  $T_{reak} = 100, 120$  und  $140$  °C.

$1/T_{reak} \cdot 10^{-3}$ [1/K]	$\dot{V}$ [ml/min]	$\tau_{st}$ [s]	$\ln(c_{D_{4,0}}/c_{D_{4,t}}) \cdot 10^{-1}$ [-]	$k \cdot 10^{-3}$ [1/s]
2,42	7,5	288,68	3,28	1,16
	10	216,51	2,58	
	12,5	173,21	1,98	
	15	144,34	1,61	
2,54	5	433,02	2,89	0,69
	7,5	288,68	1,99	
	10	216,51	1,39	
	12,5	173,21	1,11	
2,68	5	433,02	1,49	0,37
	7,5	288,68	1,01	
	10	216,51	0,72	
	12,5	173,21	0,52	

## A.2 Polydiorganosiloxane

### A.2.1 Terminale Funktionalisierung

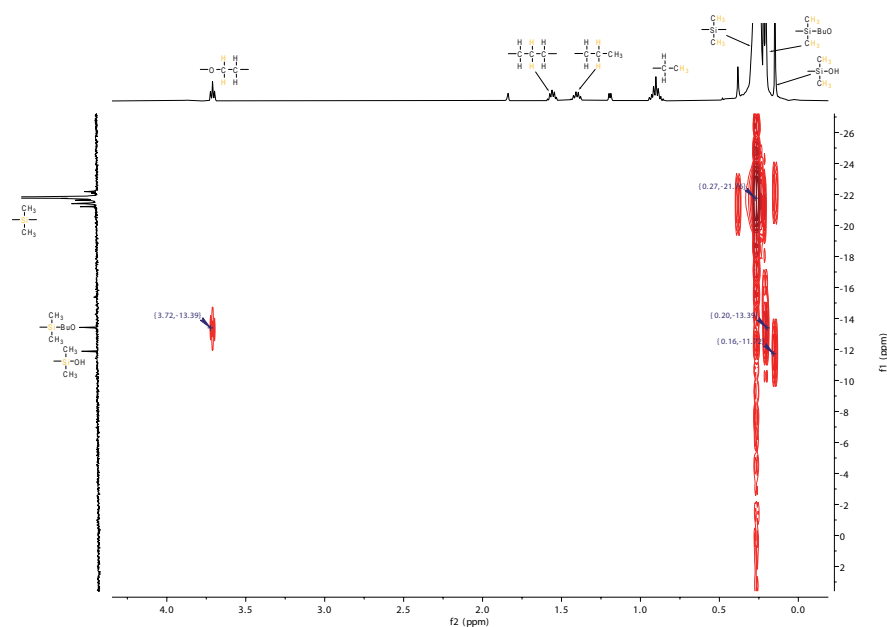


Abbildung A.5: 2D-NMR (HMBC:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) von Verbindung **71**.

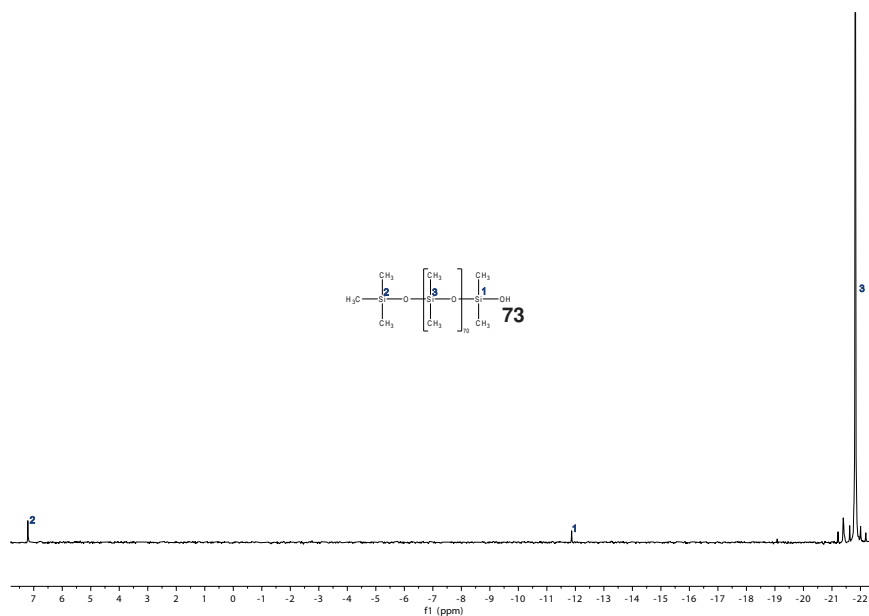
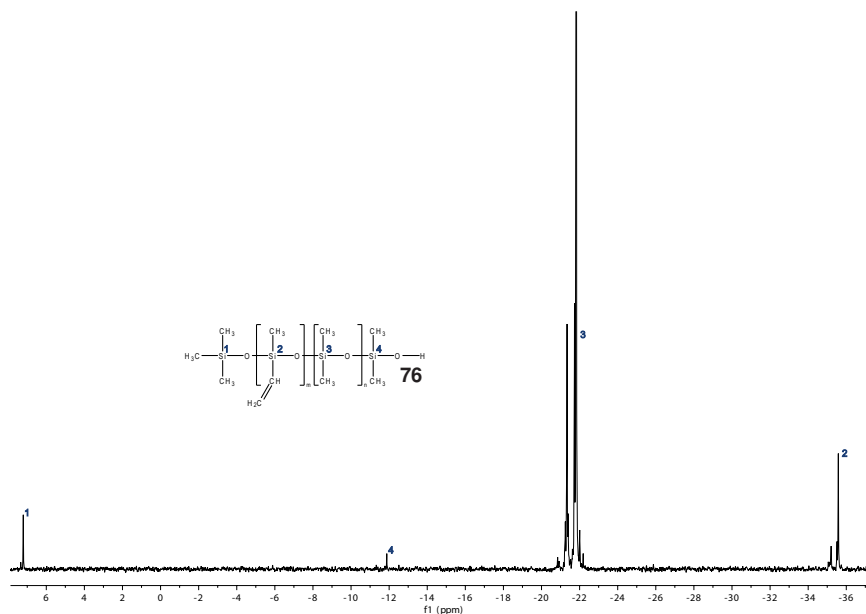


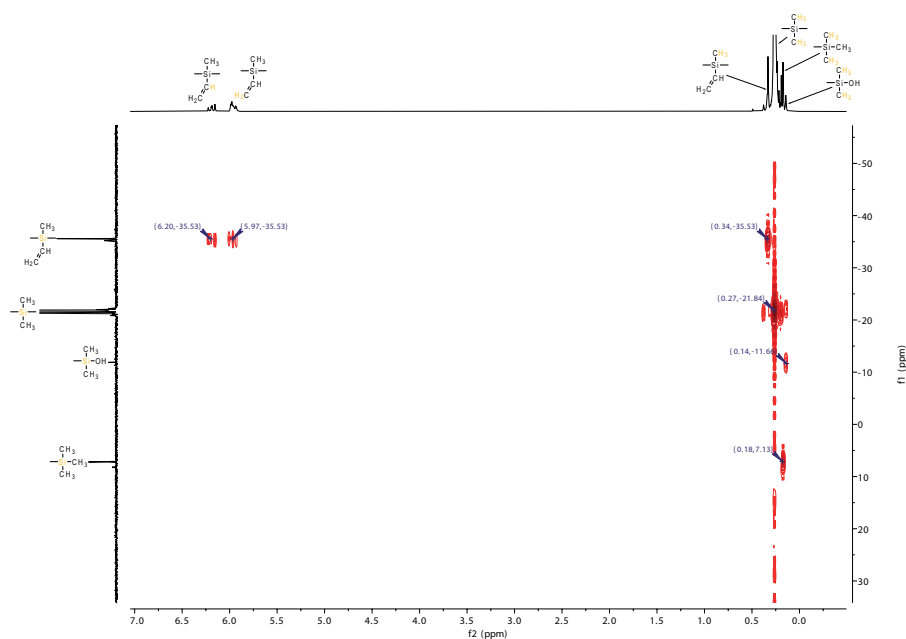
Abbildung A.6:  $^{29}\text{Si}$ -NMR (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung **73**.

$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 7,19 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -11,90 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ), -21,86 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ).

## A.2.2 Laterale Funktionalisierung

Abbildung A.7:  $^{29}\text{Si}$ -NMR (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung **76**.

$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 7,19 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -11,90 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ), -21,86 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ), -35,40 ( $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_3)\text{CH}_3-$ ).

Abbildung A.8: 2D-NMR (HMBC:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) von Verbindung **76**.

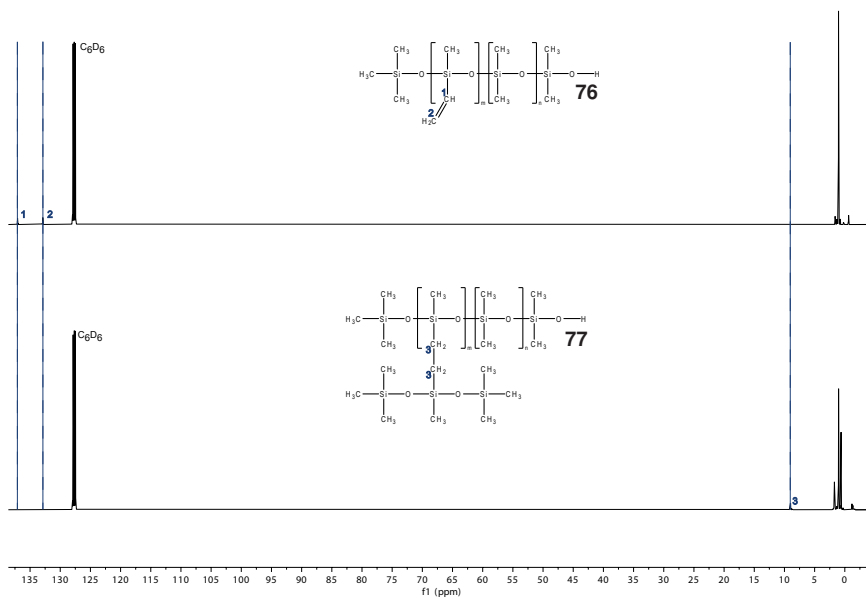


Abbildung A.9:  $^{13}\text{C}$ -NMR: (300 K, 125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen **76** und **77**.

$^{13}\text{C}$ -NMR: (300 K, 125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 137,02 (Si-CH-), 132,71 (-CH<sub>2</sub>-), 9,00 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

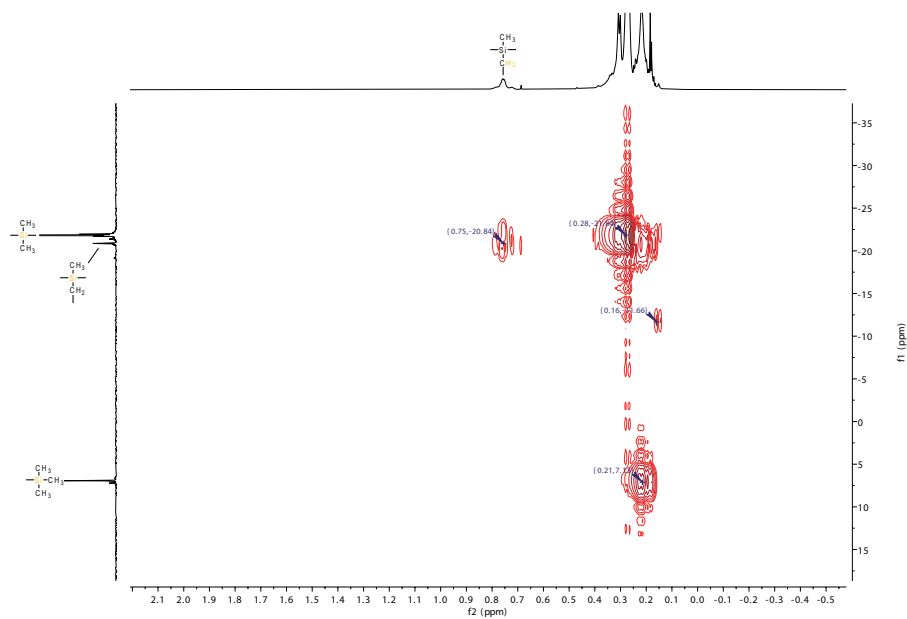


Abbildung A.10: 2D-NMR (HMBC:  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) von Verbindung **77**.



## B Literatur

- [1] R. Pohling, *Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, **2015**, S. 377.
- [2] M. A. Brook, *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*, Wiley, **2000**, S. 680.
- [3] A. Reller, M. Braungart, J. Soth, O. von Uexküll, *Silicone – eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n)*, GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society, **2000**, S. 13–24.
- [4] M. Grübel, *Analyse und Funktionalisierung Siloxanbasierter Thermoplastischer Elastomere*, Dissertation, Technische Universität München, **2016**.
- [5] Ceresana eK, *Marktstudie Silikone - Welt*, **2019**, <https://ceresana.com/produkt/marktstudie-silikone-welt> (besucht am 03. 03. 2023).
- [6] Reichelt Chemietechnik GmbH + Co., *Silikonkautschuk –Werkstoff für Schläuche, Halbzeuge und Dichtungen*, **2023**, <https://www.rct-online.de/magazin/silikonkautschuk-werkstoff/#:~:text=In%20der%20Bauindustrie%20dient%20Silikonkautschuk,Herstellen%20von%20Abform-%20und%20Vergussmassen.> (besucht am 03. 03. 2023).
- [7] Wacker Chemie AG, *Siliconen - Verbindungen und Eigenschaften*, **2011**, <https://www.wacker.com/h/en-cn/medias/6415-DE-Silicone.pdf> (besucht am 01. 11. 2022).
- [8] T. D. Köhler, *Ring-opening Polymerization of Siloxanes with Nitrogen Containing Bases*, Dissertation, University of Rostock, **2018**.
- [9] C. Despotopoulou, J. Klein, T. Hemery, T. Koehler, L. Grefe, E. Mejia, U. Kragl, *Process for the preparation of polyorganosiloxanes*, EP 3599256 A1, Henkel AG & Co. KGaA, **2020**.
- [10] D. Schildbach, J. Bindl, G. Geisberger, *Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Aminoalkylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen*, EP 1988115 B1, Wacker Chemie AG, **2010**.
- [11] R. Bischoff, J. Currie, W. Herron, R. Taylor, *Polymerisation of cyclosiloxanes*, EP 0860461 A2, Dow Corning Limited, **1998**.

- [12] G. Burkhart, J. Dröse, H. Dudzik, K.-D. Klein, W. Knott, V. Möhring, *Equilibration of siloxanes*, US 7612158 B2, Goldschmidt AG, **2009**.
- [13] A. Gehrig, K. Humburg, K. T. Nguyen, M. D. Telgenhoff, R. Wells, *Preparation of siloxanes*, US 8686175 B2, Dow Corning Corporation, **2014**.
- [14] W. Reschetilowski, *Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik*, Springer Spektrum.
- [15] A. Wenng, *Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Polydimethylsiloxanen über ein kationisches Ionenaustauscher Harz*, Masterarbeit, Technische Universität München, **2019**.
- [16] Handelsblatt, *Preiserhöhungen stützen Chemiebranche – ‘‘Dunkle Monate stehen bevor’’*, **2022**, <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/chemieindustrie-preiserhoehungen-stuetzen-chemiebranche-dunkle-monate-stehen-bevor/28808046.html#:~:text=F%C3%BCr%202022%20rechnet%20der%20Branchenverband,Branchenverband%20VCI%20am%20Montag%20mit.%20%5Ctext%7Babgerufen%20am%7D> (besucht am 03. 03. 2023).
- [17] Handelsblatt, *Wacker Chemie bereitet Kunden auf höhere Preise vor*, **2022**, [https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/spezialchemiekonzern-wacker-chemie-bereitet-kunden-auf-hoehere-preise-vor/28165794.html,%20%5Ctext%7B\(besucht%20am%2003.03.2022\)%7D](https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/spezialchemiekonzern-wacker-chemie-bereitet-kunden-auf-hoehere-preise-vor/28165794.html,%20%5Ctext%7B(besucht%20am%2003.03.2022)%7D) (besucht am 03. 03. 2023).
- [18] R. Neugebauer, E. Westkämper, F. Klocke, A. Kuhn, M. Schenk, A. Michaelis, D. Spath, E. Weidner, *Energieeffizienz in der Produktion. Untersuchung zum Handlungs- und Forschungsbedarf*, Techn. Ber., Fraunhofer Gesellschaft, **2008**.
- [19] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, *Technische Chemie*, Wiley & Sons, Limited, John, **2014**.
- [20] S. A. Erhardt, *Synthese von cyclischen Alkoxysilanen über ein zinnkatalysiertes Umesterungsverfahren und deren Anwendung zur Darstellung von hydroxymethylfunktionalisierten Siloxanen und Kieselgelen*, Dissertation, Technische Universität München, **2013**.
- [21] C. Pop, *Herstellung von monodispersen Polydimethylsiloxan-Netzwerken und Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2006**.
- [22] T. Gerthsen, *Chemie für den Maschinenbau. Bd. 2: Organische Chemie für Kraft- und Schmierstoffe, Polymerchemie für Polymerwerkstoffe*, Univ.-Verlag Karlsruhe, **2008**, S. 252.
- [23] Wacker Chemie AG, *Herstellung von Siliconen*, **2022**, <https://www.chem2do.de/c2d/de/silicone/herstellung/herstellung.jsp/> (besucht am 01. 11. 2022).

- [24] G. Deshpande, M. E. Rezac, *The effect of phenyl content on the degradation of poly(dimethyl diphenyl) siloxane copolymers*, *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, S. 363–370.
- [25] Wacker Chemie AG, *Eigenschaften von Siliconen*, **2022**, [https://www.chem2do.de/c2d/de/silicone/eigenschaften/contentseite\\_eigenschaften.jsp/](https://www.chem2do.de/c2d/de/silicone/eigenschaften/contentseite_eigenschaften.jsp/) (besucht am 01. 11. 2022).
- [26] H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 3 - Industrielle Polymere Synthesen A6*, Wiley-VCH, **2001**, S. 601.
- [27] E. Riedel, *Moderne anorganische Chemie*, De Gruyter, **2010**.
- [28] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg und Teubner Verlag, **2008**, S. 746.
- [29] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt*, Hirzel S. Verlag, **2005**.
- [30] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, K. H. Büchel, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley & Sons, Incorporated, John, **2013**, S. 806.
- [31] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag GmbH, **2013**, 607 S.
- [32] M. Halfmann, *Industrielles Reduktionsmanagement*, Gabler Verlag, Deutscher Universitätsverlag, Wiesbaden, **2013**, 378 S.
- [33] M. Cypryk in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, **2012**, S. 451–476.
- [34] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. E. Lim, K. F. Lim, K. Jurkschat, *Understanding ring strain and ring flexibility in six- and eight-membered cyclic organometallic group 14 oxides*, *Journal of Molecular Structure*, **2006**, S. 177–193.
- [35] J. Chojnowski, *Kinetically controlled siloxane ring-opening polymerization, Bd. 1*, Springer Science und Business Media LLC, **1991**, S. 299–323.
- [36] J. Chojnowski, M. Ścibiorek, J. Kowalski, *Mechanism of the formation of macrocycles during the cationic polymerization of cyclotrisiloxanes. End to end ring closure versus ring expansion*, *Die Makromolekulare Chemie*, **1977**, S. 1351–1366.
- [37] P. Sigwalt, P. Nicol, M. Masure, *Living polymers from cyclodimethylsiloxanes through non-protonic initiation, Bd. 15*, Wiley, **1989**, S. 15–30.
- [38] E. Jordan, L. Lestel, S. Boileau, H. Cheradame, A. Gandini, *Can Lewis acids initiate the polymerization of cyclic siloxanes via direct addition?, Bd. 190*, Wiley, **1989**, S. 267–276.
- [39] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Elsevier Science & Technology Books, **2012**.

- [40] A. Molenberg, M. Möller, *A fast catalyst system for the ring-opening polymerization of cyclosiloxanes*, *Bd. 16*, Wiley, **1995**, S. 449–453.
- [41] P. C. Hupfield, R. G. Taylor, *Ring-Opening Polymerization of Siloxanes Using Phosphazene Base Catalysts*, *Bd. 9*, Springer Science und Business Media LLC, **1999**, S. 17–34.
- [42] K. Sivasubramanian, P. P. Anderson, V. Khare, *Catalyst for synthesis of siloxanes*, US 9683083 B2, Momentive Performance Materials Inc. **2017**.
- [43] K. A. Bezlepkina, S. A. Milenin, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov, *Ring-Opening Polymerization (ROP) and Catalytic Rearrangement as a Way to Obtain Siloxane Mono- and Telechelics, as Well as Well-Organized Branching Centers: History and Prospects*, *Polymers*, **2022**, S. 2408.
- [44] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, S. 927.
- [45] Umweltbundesamt, *REACH-Kandidatenliste: Cyclosiloxane als SVHC indentifiziert*, **2018**, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/reach-kandidatenliste-cyclosiloxane-als-svhc> (besucht am 23. 02. 2023).
- [46] M. A. Buese, P.-S. Chang, *Acid-catalyzed process for the production of cyclosiloxanes*, US 5247116 A, Temple University of the Commonwealth System of Higher Education, **1993**.
- [47] P. Adams, T. Fryzel, S. Gregg, R. Phillips, *Method of neutralizing polysiloxanes containing acidic residues*, US 7696293 B2, Dow Corning Corporation, **2010**.
- [48] C. D. Selvig, *Process for preparing aminofunctional silicone acid*, US 5077421, PPG Industries Inc. **1991**.
- [49] N. Kirk, *A Continuous Process for Polymerizing Silicones*, *Bd. 51*, American Chemical Society (ACS), **1959**, S. 515–518.
- [50] Z. Laita, P. Hložek, B. Buček, M. Jelinek, *Polymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan mit thermolabilen Katalysatoren*, *Bd. 16*, Wiley, **2007**, S. 669–677.
- [51] X. D. Yang, J. C. Wang, Q. T. Wang, *Synthesis of Polydiethoxysiloxane Catalyzed by Dehydrated Tetramethylammonium Hydroxide*, *Bd. 630*, Trans Tech Publications, Ltd., **2012**, S. 80–83.
- [52] A. R. Gilbert, S. W. Kantor, *Transient catalysts for the polymerization of organosiloxanes*, *Bd. 40*, Wiley, **1959**, S. 35–58.
- [53] C. Tugui, V. Tiron, M. Dascalu, L. Sacarescu, M. Cazacu, *From ultra-high molecular weight polydimethylsiloxane to super-soft elastomer*, *Bd. 120*, Elsevier BV, **2019**, S. 109243.

- [54] N. Baglei, M. Bryk, *The octamethylcyclotetrasiloxane polymerization catalysed by the H form of kaolinite*, Polymer Science U.S.S.R. **1978**, S. 2777–2786.
- [55] A. A. Vaidya, V. G. Kumar, *Silica-alumina catalysts for polymerization of cyclic siloxanes*, Journal of Applied Polymer Science, **1998**, S. 629–635.
- [56] D. E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, K. Chikh, *Cationic Ring Opening Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane Using a Cost-Effective Solid Acid Catalyst (Maghnite-H)*, Bd. 43, Springer Science und Business Media LLC, **2017**, S. 75–83.
- [57] F. Li, C. Li, C. Ji, X. Hu, Y. He, Y. Sun, Z. Yun, *Synthesis and properties of MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts for the preparation of polydimethylsiloxane (PDMS) via octamethylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>) ring-opening*, Journal of Macromolecular Science, Part A, **2019**, S. 86–95.
- [58] Y. Xia, D. Cao, Y. Sun, F. Li, Z. Qi, *Cationic ring opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane initiated by solid superacid*, Glass Physics and Chemistry, **2016**, S. 307–311.
- [59] X. Yang, Z. Chen, J. Liu, Q. Chen, Q. Liu, M. Luo, G. Lai, *A convenient method for preparation of hydroxyl silicone oils with ring opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>)*, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, **2016**, S. 117–122.
- [60] M. Cazacu, M. Marcu, S. Dragan, C. Matrică, *Anionic polymerization of cyclo-siloxanes in heterogeneous medium*, Journal of Applied Polymer Science, **1996**, S. 731–734.
- [61] M. Cazacu, M. Marcu, A. Vlad, D. Caraiman, C. Racles, *Synthesis of functional telechelic polydimethylsiloxanes by ion-exchangers catalysis*, European Polymer Journal, **1999**, S. 1629–1635.
- [62] A. Ručigaj, M. Krajnc, U. Šebenik, *Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane between montmorillonite nanoplatelets initiated by surface anions*, Polymer Bulletin, **2015**, S. 1863–1878.
- [63] A. Kochanke, C. Üffing, A. Hartwig, *Interaction of Poly(dimethylsiloxane) and octamethylcyclotetrasiloxane with aluminum oxides comprising different acid-base properties*, Polymer Degradation and Stability, **2019**, S. 19–29.
- [64] J. W. Krumpfer, T. J. McCarthy, *Rediscovering Silicones: „Unreactive“ Silicones React with Inorganic Surfaces*, American Chemical Society, **2011**, S. 11514–11519.
- [65] D. L. Hastings, M. Schoenitz, K. M. Ryan, E. L. Dreizin, J. W. Krumpfer, *Stability and Ignition of a Siloxane-Coated Magnesium Powder*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, **2019**, S. 621–627.

- [66] X. Wang, Q. Liu, P. Reed, Q. Yu, *Siloxane polymerization in wallboard*, US 8133600 B2, United States Gypsum Company, **2012**.
- [67] M. Stepp, W. Keller, *Verfahren zur Herstellung von Polydiorganosiloxanen*, EP 1369449 B1, Wacker Chemie AG, **2004**.
- [68] O. Schäfer, S. Bachmaier, *Process for preparing diorganopolysiloxanes*, US 7683198 B2, Wacker Chemie AG, **2010**.
- [69] A. Behr, M. Baerns, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, *Technische Chemie*, Wiley & Sons, Incorporated, John, **2014**, S. 762.
- [70] S. Mitchell, N.-L. Michels, J. Pérez-Ramírez, *From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up*, Chemical Society Reviews, **2013**, S. 6094.
- [71] Z. Lei, Q. Lingbo, S. Hao, J. Yang, Z. Lei, Y. Chao, B. Fang, S. Zhiyu, *Formation of Fly Ash Catalysts and Selection of a Matrix Binder and Its Application in Denitration*, ACS Omega, **2020**, S. 31567–31574.
- [72] M. D. Lechner, *Einführung in Die Kinetik, Chemische Reaktionskinetik und Transporteigenschaften*, Springer Berlin / Heidelberg, **2018**.
- [73] J. Hagen, *Chemiereaktoren Grundlagen, Auslegung und Simulation, Grundlagen, Auslegung und Simulation*, Wiley & Sons, Incorporated, John, **2017**, S. 464.
- [74] V. D. I. e.V., *VDI-Wärmeatlas*, Westdeutscher Verlag GmbH, **2013**.
- [75] W. Reichelt, *Zur Berechnung des Druckverlustes einphasig durchströmter Kugel- und Zylinderschüttungen*, Chemie Ingenieur Technik - CIT, **1972**, S. 1068–1071.
- [76] B. Einfeld, K. Schnitzlein, *The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds*, Chemical Engineering Science, **2001**, S. 4321–4329.
- [77] J. Trahan, A. Graziani, D. Y. Goswami, E. Stefanakos, C. Jotshi, N. Goel, *Evaluation of Pressure Drop and Particle Sphericity for an Air-rock Bed Thermal Energy Storage System*, Energy Procedia, **2014**, S. 633–642.
- [78] M. Stiess, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie I*, Springer-Verlag GmbH, **2008**, 499 S.
- [79] M. Plank, *Ermittlung der mittleren Molmasse und Molmassenverteilung von ausgewählten Polyolefinen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters*, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, **2010**.
- [80] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, *A kinetic study of CO<sub>2</sub> desorption from basic materials: Correlation with adsorption properties*, Chemical Engineering Journal, **2011**, S. 341–348.

- [81] Y. Li, D. Wu, J. Zhang, L. Chang, D. Wu, Z. Fang, Y. Shi, *Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts*, Powder Technology, **2000**, S. 176–184.
- [82] S. Abinaya, H. P. Kavitha, M. Prakash, A. Muthukrishnaraj, *Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: A review*, Sustainable Chemistry and Pharmacy, **2021**, S. 100368.
- [83] N. M. Julkapli, S. Bagheri, *Magnesium oxide as a heterogeneous catalyst support*, Reviews in Inorganic Chemistry, **2016**, S. 1–41.
- [84] Y. Ono, *Solid Base Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [85] S. Coluccia, A. Tench in *New Horizons in Catalysis, Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*, Elsevier, **1981**, S. 1154–1169.
- [86] H. Hattori, *Solid base catalysts: fundamentals and their applications in organic reactions*, Applied Catalysis A: General, **2015**, S. 103–109.
- [87] G. C. Graffius, *Functionalization of Metal Oxide Surfaces through Chemical Reactions and Physical Adsorption*, Dissertation, Seton Hall University, **2016**.
- [88] Y. Lin, L. Wang, J. W. Krumpfer, J. J. Watkins, T. J. McCarthy, *Hydrophobization of Inorganic Oxide Surfaces Using Dimethylsilanediol*, Langmuir, **2013**, S. 1329–1332.
- [89] J. K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D. I. Enache, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Simple method to synthesize high surface area magnesium oxide and its use as a heterogeneous base catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, **2012**, S. 31–38.
- [90] M. H. Zahir, M. M. Rahman, K. Irshad, M. M. Rahman, *Shape-Stabilized Phase Change Materials for Solar Energy Storage: MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> Mixed with Polyethylene Glycol*, Nanomaterials, **2019**, S. 1773.
- [91] A. Ansari, A. Ali, M. Asif, S. Shamsuzzaman, *Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines*, New Journal of Chemistry, **2018**, S. 184–197.
- [92] N. C. S. Selvam, R. T. Kumar, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, *Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures*, Journal of Alloys and Compounds, **2011**, S. 9809–9815.
- [93] N. Stafie, D. Stamatialis, M. Wessling, *Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes*, Separation and Purification Technology, **2005**, S. 220–231.

- [94] *Silicon Compounds Silanes & Silicones 3rd Edition, Silanes & Silicones 3rd Edition*, (Hrsg.: B. Arkles, G. L. Larson), Gelest, Inc., **2013**.
- [95] R. Salomão, C. Arruda, M. L. Antunes, *Synthesis, Dehydroxylation and Sintering of Porous Mg(OH)<sub>2</sub>-MgO Clusters: Evolution of Microstructure and Physical Properties*, Interceram - International Ceramic Review, **2020**, S. 52–62.
- [96] A. Pilarska, K. Bula, K. Myszka, T. Rozmanowski, K. Szwarc-Rzepka, K. Pilarski, Ł. Chrzanowski, K. Czaczyk, T. Jesionowski, *Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide*, Open Chemistry, **2014**.
- [97] Y. Chen, T. Zhou, H. Fang, S. Li, Y. Yao, Y. He, *A Novel Preparation of Nano-sized Hexagonal Mg(OH)<sub>2</sub>*, Procedia Engineering, **2015**, S. 388–394.
- [98] V. Díez, C. Ferretti, P. Torresi, C. Apesteguía, J. D. Cosimo, *Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions*, Catalysis Today, **2011**, S. 21–27.
- [99] L. Kumari, W. Li, C. H. Vannoy, R. M. Leblanc, D. Wang, *Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)<sub>2</sub> micro-/nanostructure and its conversion to MgO*, Ceramics International, **2009**, S. 3355–3364.
- [100] J. Puriwat, W. Chaitree, K. Suriye, S. Dokjampa, P. Praserttham, J. Panpranot, *Elucidation of the basicity dependence of 1-butene isomerization on MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> catalysts*, Catalysis Communications, **2010**, S. 80–85.
- [101] A. H. Chowdhury, P. Bhanja, N. Salam, A. Bhaumik, S. M. Islam, *Magnesium oxide as an efficient catalyst for CO<sub>2</sub> fixation and N-formylation reactions under ambient conditions*, Molecular Catalysis, **2018**, S. 46–54.
- [102] I. Mironyuk, V. Gun'ko, M. Povazhnyak, V. Zarko, V. Chelyadin, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, *Magnesia formed on calcination of Mg(OH)<sub>2</sub> prepared from natural bischofite*, Applied Surface Science, **2006**, S. 4071–4082.
- [103] T. Selvamani, A. Sinhamahapatra, D. Bhattacharjya, I. Mukhopadhyay, *Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity*, Materials Chemistry and Physics, **2011**, S. 853–861.
- [104] J. I. D. Cosimo, V. K. Díez, C. Ferretti, C. R. Apesteguía in *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, S. 1–28.
- [105] B. Liu, S. Yao, W. Hu, J. Cao, *Applying octamethylcyclotetrasiloxane as a probe liquid for characterizing the pore size distribution of oil-bearing tight sandstones by nuclear magnetic resonance cryoporometry*, Marine and Petroleum Geology, **2017**, S. 814–825.
- [106] I. Sádaba, M. L. Granados, A. Riisager, E. Taarning, *Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions*, Green Chemistry, **2015**, S. 4133–4145.



- [107] K. Urasaki, S. Takagi, T. Mukoyama, J. Christopher, K. Urasaki, S. Kato, A. Yamasaki, T. Kojima, S. Satokawa, *Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction*, Applied Catalysis A: General, **2012**, S. 44–50.
- [108] T. Dossin, M. Reyniers, G. Marin, *Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification*, Applied Catalysis B: Environmental, **2006**, S. 35–45.
- [109] M. Verziu, B. Cojocaru, J. Hu, R. Richards, C. Ciuculescu, P. Filip, V. I. Parvulescu, *Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts*, Green Chemistry, **2008**, S. 373–381.
- [110] L. S. Wong, R. Hashim, F. Ali, *Utilization of sodium bentonite to maximize the filler and pozzolanic effects of stabilized peat*, Engineering Geology, **2013**, S. 56–66.
- [111] M. A. Zaher, S. A. Wahab, M. Taha, A. Masoud, *Sorption Characteristics of Iron, Fluoride and Phosphate from Wastewater of Phosphate Fertilizer Plant using Natural Sodium Bentonite*, Journal of Membrane Science & Technology, **2018**.
- [112] B. A. Salah, M. S. Gaber, A. hakim T. Kandil, *The Removal of Uranium and Thorium from Their Aqueous Solutions by 8-Hydroxyquinoline Immobilized Bentonite*, Minerals, **2019**, S. 626.
- [113] L. Zhirong, M. A. Uddin, S. Zhanxue, *FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2011**, S. 1013–1016.
- [114] H. Zaitan, D. Bianchi, O. Achak, T. Chafik, *A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina*, Journal of Hazardous Materials, **2008**, S. 852–859.
- [115] M. V. Kok, *Thermogravimetry of Selected Bentonites*, Energy Sources, **2002**, S. 907–914.
- [116] F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi, *Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent*, Desalination, **2005**, S. 391–397.
- [117] W. Wulandari, Subagjo, A. T. Mursito, F. J. Juanjaya, M. F. Alwi, *Performance of Dolomite Calcination in a Bench-Scale Rotary Kiln*, MATEC Web of Conferences, (Hrsg.: A. Kumoro, Hadiyanto, S. Roces, L. Yung, X. Rong, A. Lothongkum, M. Phong, M. Hussain, W. Daud, P. Nam), **2018**, S. 06008.
- [118] R. German in *Sintering of Advanced Materials*, Elsevier, **2010**, S. 3–32.
- [119] S. Kuś, M. Otremba, A. Tórz, M. Taniewski, *The effect of gas atmosphere used in the calcination of MgO on its basicity and catalytic performance in oxidative coupling of methane*, Applied Catalysis A: General, **2002**, S. 263–270.

- [120] J. H. Park, M. Lee, K. Moriyama, M. H. Kim, E. Kim, H. S. Park, *Adequacy of effective diameter in predicting pressure gradients of air flow through packed beds with particle size distribution*, *Annals of Nuclear Energy*, **2018**, S. 769–778.
- [121] J. von Seckendorff, N. Szesni, R. Fischer, O. Hinrichsen, *Experimental characterization of random packed spheres, cylinders and rings, and their influence on pressure drop*, *Chemical Engineering Science*, **2020**, S. 115644.
- [122] A. G. Dixon, *Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1988**, S. 705–708.
- [123] *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, (Hrsg.: O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz), Springer-Verlag, **1999**.
- [124] H. Hillborg, J. Ankner, U. Gedde, G. Smith, H. Yasuda, K. Wikström, *Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques*, *Polymer*, **2000**, S. 6851–6863.
- [125] F. Stark, J. Falender, A. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1982**, S. 305–363.
- [126] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, **1990**, S. 672.
- [127] S. Kuchanov in *Advances in Chemical Engineering*, Elsevier, **2010**, S. 165–199.
- [128] J. Buddrus, *Grundlagen der organischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, **2014**, S. 946.
- [129] W. Reeve, C. M. Erikson, P. F. Aluotto, *A new method for the determination of the relative acidities of alcohols in alcoholic solutions. The nucleophilicities and competitive reactivities of alkoxides and phenoxides*, *Canadian Journal of Chemistry*, **1979**, S. 2747–2754.
- [130] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Berlin Heidelberg, **2015**.
- [131] T. Taubert, *Festbettreaktor vs. Mikrostrukturreaktor am Beispiel der oxidativen Dimerisierung von Isobuten*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.
- [132] P. Selvakumar, P. Somasundaram, P. Thangavel, *Performance study on evacuated tube solar collector using therminol D-12 as heat transfer fluid coupled with parabolic trough*, *Energy Conversion and Management*, **2014**, S. 505–510.
- [133] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2016**.

- [134] A. Grzelka, J. Chojnowski, W. Fortuniak, R. G. Taylor, P. H. Hupfield, *Kinetics of the Polymerization of Permethylcyclsiloxanes Initiated by Tetrakis(pentafluorophenyl)borate Protic Complex*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, **2004**, S. 101–116.
- [135] X. Chen, J. Wang, S. Wang, F. Ma, X. Chen, J. Li, *Effect of solution properties on the interaction of 90Sr(II) with GMZ bentonite*, Korean Journal of Chemical Engineering, **2015**, S. 2264–2272.
- [136] A. Yoleva, S. Djambazov, G. Michailov, *Organic modification of Bulgarian bentonite by an easy low cost method*, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, **2016**, S. 275–280.
- [137] P. Lux, F. Brunet, J. Virlet, B. Cabane, *Combined DEPT 1D and INEPT DQF COSY 2D Experiments in  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopy of Alkoxysilane Polymers. 2-Applications of  $^{29}\text{Si}$  NMR to Polymerisation Reactions in Dimethyldiethoxysilane.*, Magnetic Resonance in Chemistry, **1996**, S. 173–180.
- [138] E. Liepiņš, I. Zicmane, E. Lukevics, *A multinuclear NMR spectroscopy study of alkoxysilanes*, Journal of Organometallic Chemistry, **1986**, S. 167–182.
- [139] Y. Gushikem, E. V. Benvenuti, Y. V. Kholin, *Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices*, Pure and Applied Chemistry, **2008**, S. 1593–1611.
- [140] G. O. Yahaya, B. J. Brisdon, M. Maxwell, R. England, *Preparation and properties of functionalized polyorganosiloxanes*, Journal of Applied Polymer Science, **2001**, S. 808–817.
- [141] T. Ogasawara, A. Yoshino, H. Okabayashi, C. O'Connor, *Polymerization process of the silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxy silane –  $^1\text{H}$  NMR spectra and kinetics of ethanol release*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2001**, S. 317–322.
- [142] K. Xie, A. Hou, Y. Shi, *Synthesis and Characterization of Functionalized Polyorganosiloxanes Containing Amino and Fluorocarbon Side Chains*, Journal of Dispersion Science and Technology, **2010**, S. 321–326.
- [143] D. E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri, *Synthesis and characterization of polyvinylmethylsiloxanes by cationic polymerization using a solid green catalyst*, e-Polymers, **2017**, S. 439–448.
- [144] N. Riehle, T. Götz, A. Kandelbauer, G. E. Tovar, G. Lorenz, *Data on the synthesis and mechanical characterization of polysiloxane-based urea-elastomers prepared from amino-terminated polydimethylsiloxanes and polydimethyl-methyl-phenylsiloxane-copolymers*, Data in Brief, **2018**, S. 1784–1794.

- 
- [145] M.-F. Tsai, Y.-D. Lee, K.-N. Chen, *NMR spectroscopic studies of dimethyl-diethoxy silane hydrolysis and polysiloxane conversion*, Journal of Applied Polymer Science, **2002**, S. 468–477.
- [146] H. Ritter, *Makromoleküle I*, Springer-Verlag GmbH, **2018**, 226 S.
- [147] A. Guerra-Contreras, A. Villegas, E. Ramírez-Oliva, J. Cervantes, *Characterization and Study of Properties in a Polar Solvent of a Functionalized and Quaternized Poly(dimethylsiloxane-co-methyl-hydridosiloxane)*, Silicon, **2015**, S. 525–533.
- [148] M. A. Obrezkova, A. A. Kalinina, I. V. Pavlichenko, N. G. Vasilenko, M. V. Mironova, A. V. Semakov, V. G. Kulichikhin, M. I. Buzin, A. M. Muzafarov, *Comb-Like Polymethylsiloxanes. Synthesis, Structure and Properties*, Silicon, **2014**, S. 177–189.
- [149] K. Indulekha, S. Monisha, D. Thomas, R. Rajeev, D. Mathew, K. Ninan, C. Gouri, *Polycyclic siloxanes: Base resins for novel high temperature resistant platinum curing transparent silicone adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, **2018**, S. 254–262.
- [150] K. W. Park, E. A. Tafili, F. Fan, Z. Zujovic, E. M. Leitao, *Synthesis and characterization of polysulfides formed by the inverse vulcanisation of cyclosiloxanes with sulfur*, Polymer Chemistry, **2022**, S. 4717–4726.
- [151] M. Vadivel, M. S. C. Kumar, J. A. Mohaideen, M. Alagar, M. Sankarganesh, J. D. Raja, *Hybrid siliconized epoxidized EPDM/polyurethane (eEPDM-g-APTES/HT-PDMS/PU) matrices for potential application in cable insulation*, Polymers and Polymer Composites, **2019**, S. 589–597.
- [152] M. Jankowska-Wajda, I. Dąbek, R. Fiedorow, H. Maciejewski, *The effect of the morpholinium ionic liquid anion on the catalytic activity of Rh (or Pt) complex ionic liquid systems in hydrosilylation processes*, RSC Advances, **2018**, S. 26922–26927.

# Nomenklatur

## Lateinische Formelzeichen

$A_w$	Korrekturterm	-
$a$	y-Abschnitt	-
$B_w$	Korrekturterm	-
$b$	Steigung	-
$d$	Durchmesser	m
$\bar{d}$	mittlerer Durchmesser	m
$d_{32}$	Sauter-Durchmesser	mm
$E_a$	Aktivierungsenergie	J/mol
$F$	Kraft	N
$h$	Höhe	m
$h_{m,0}$	Modalwert	[mm]
$h_{50,0}$	Medianwert	[mm]
$K$	Scherrer-Faktor	-
$K_1$	K-Faktor	-
$k$	Geschwindigkeitskonstante	1/s
$k_0$	präexponentielle Faktor	1/s
$k_1, k_2$	K-Faktoren	-
$L$	Ausdehnung	nm
$M$	Molmasse	g/mol
$\bar{M}_n$	zahlenmittlere Molmasse	g/mol
$\bar{M}_w$	gewichtsmittlere Molmasse	g/mol
$m$	Masse	kg
$n$	Anzahl	-
$P_n$	Polymerisationsgrad	-
$p$	Druck	bar
$pK_a$	Säurekonstante	-
$Q_0$	Verteilungssumme (Anzahl)	-
$q_0$	Verteilungsdichte (Anzahl)	-
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)

$R^2$	Bestimmtheitsmaß	-
$r$	Radius	nm
$\bar{r}$	mittlerer Radius	nm
$T$	Temperatur	K
$T_g$	Glasübergangstemperatur	K
$t$	Zeit	h
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$V_h$	Hohlraumvolumen	m <sup>3</sup>
$V_{p, \text{total}}$	gesamtes Porenvolumen	m <sup>3</sup>
$V_s$	Feststoffvolumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$w$	Massenanteil	%
$X$	Umsatz	%

### Griechische Formelzeichen

$\beta$	Heizrate	K/min
$\Delta$	Differenz	-
$\delta$	Verschiebung	ppm
$\varepsilon$	Porosität	-
$\eta$	Viskosität	mPa s
$\theta$	Bragg'scher Winkel	°
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\nu$	Rate	mol/(l s)
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Seitendruckfestigkeit	Pa
$\tau$	Verweilzeit	min
$\Phi$	Oberflächenbedeckung	-

### Hochgestellte Indizes

a,b	Zahl
-----	------

### Tiefgestellte Indizes

---

A	Komponente
a	Aktivierung
B	Komponente
e	Extrudat
exp	experimentell
f	Fluid
g	Glasübergang
h	Hohlraum
i	Fraktion
in	Innen
init	Initiator
kalz	Kalzinierung
kat	Katalysator
kom	kommerziell
korr	korrigiert
l	Mengenart
lag	Lagerung
m	Maxima
n	Anzahl
p	Partikel
pore	Pore
r	Reaktor
reak	Reaktion
s	Feststoff
st	Schüttung
TS	Trockensubstanz
w	Wand
z	Zylinder
0	Anfang

### **Dimensionslose Kennzahlen**

$Re_p$  Reynolds-Partikel-Zahl

### **Abkürzungen**

aROP anionische Ringöffnungspolymerisation

---

BET	Brunauer Emmett Teller
D <sub>4</sub>	Octamethylcyclotetrasiloxan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FIC	Durchflussmesser
HMDS	Hexamethyldisiloxan
HMPTA	Hexamethylphosphortriamid
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IR-	Infrarotspektroskopie
Sepktroskopie	
KF-Wert	Karl-Fischer-Wert
kROP	kationische Ringöffnungspolymerisation
M	Mischer
NaBe	Natrium-Bentonit
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
P	Pumpe
PI	Druckmesser
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
R&I-	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
Fließschema	
ROP	Ringöffnungspolymerisation
SVHC	<i>Substances of Very High Concern</i>
TBD	Triazabicyclodecen
TBPH	Tetrabutylphosphoniumhydroxid
TMAH	tetramethylammoniumhydroxid
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPV	<i>Total Pore Volume</i>
TMSOH	Trimethylsilanol
V	Federventil
V <sub>4</sub>	2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan
WT	Heizkreislauf



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Hexamethylcyclotrisiloxan ( <b>4a</b> ) und Octamethylcyclotetrasiloxan ( <b>4b</b> ). . . . .	3
2.1	Allgemeine Struktur eines linearen Polyorganosiloxans <b>5</b> . . . . .	5
2.2	Struktureinheiten von Siloxanen. . . . .	6
2.3	Nomenklatur für Hexamethyldisiloxan ( <b>10</b> ) und Octamethyltrisiloxan ( <b>11</b> ). . . . . .	6
2.4	Reaktivitätsreihenfolge unterschiedlicher Siloxane in der kROP. . . . .	18
2.5	Reaktivitätsreihenfolge unterschiedlicher Siloxane in der aROP. . . . .	21
2.6	Einfluss des Gegenions auf die Reaktionsgeschwindigkeit. . . . .	21
2.7	Neutrale Basen. . . . .	23
2.8	Unterschiedliche Arten der Funktionalisierung von Polysiloxanen. . . . .	24
2.9	Zwei Vertreter aus der Gruppe der Organosilane. . . . .	25
4.1	Herstellung der MgONaBe-Extrudate. . . . .	33
4.2	R&I-Fließschema des modularen Rohrreaktors. . . . .	37
5.1	Unterschiedlich stark koordinierte Ionen auf der MgO-Oberfläche.[85] . . . . .	50
5.2	Kontaktwinkelmessungen von MgO600. . . . .	53
5.3	IR-Spektren für MgO <sub>kom,600</sub> mit D <sub>4</sub> . . . . .	54
5.4	Thermogravimetrische Analyse von Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	55
5.5	XRD-Spektren von Mg(OH) <sub>2</sub> , welches bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurde. . . . .	56
5.6	Massenspezifische Oberfläche von bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniertem Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	57
5.7	Massenspezifische Oberfläche $S_m$ und Porenvolumen $V_{p, total}$ von bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniertem Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	58
5.8	Porengrößenverteilung von bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniertem Mg(OH) <sub>2</sub> . . . . .	59
5.9	Aktivität der MgO-Pulver gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan ( <b>4b</b> ). . . . .	60
5.10	Ringöffnungspolymerisation von D <sub>4</sub> mit MgO600 für 11 h. . . . .	62
5.11	Thermogravimetrische Analyse von MgONaBe5. . . . .	65

5.12	Massenspezifische Oberfläche der extrudierten Katalysatoren. . . . .	66
5.13	XRD-Analyse von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{MgONaBe5-400}$ für eine Kalzinierungsdauer von 1 h. . . . .	67
5.14	Entwicklung der massenspezifischen Oberfläche für $\text{MgONaBe5-400}$ für Kalzinierungszeiten von 1, 2 und 3 h. . . . .	67
5.15	Porengrößenverteilung für die extrudierten Katalysatoren. . . . .	69
5.16	$\text{CO}_2$ -TPD für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welches bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurde. . . . .	70
5.17	Aktivität der extrudierten Katalysatoren gegenüber der Ringöffnungspolymerisation von $\text{D}_4$ ( <b>4b</b> ). . . . .	72
5.18	Verteilungssummen- und Verteilungsdichtefunktion der Reaktorschüttung. . . . .	74
5.19	Abhängigkeiten des Druckverlusts. . . . .	76
5.20	Einfluss der Struktur verschiedener Initiatoren auf die kontinuierliche Polymerisation von $\text{D}_4$ ( <b>4b</b> ). . . . .	79
5.21	Verlauf der Acidität/Basizität für verschiedene Initiatoren. . . . .	80
5.22	Einfluss der Konzentration an Trimethylsilanol ( <b>66</b> ) auf die kontinuierliche Polymerisation von $\text{D}_4$ (Ausfall des Probeentnahmeventils V6 für die Initiatorkonzentration von 1 wt-%). . . . .	81
5.23	Abhängigkeit der Viskosität vom Umsatz und der eingesetzten Initiatorkonzentration. . . . .	82
5.24	Endviskositäten für Trimethylsilanol-Gehälter von (0,5, 2 und 4 wt-%). . . . .	83
5.25	Vergleich der Endviskositäten für moläquivalent eingesetztes Trimethylsilanol ( <b>66</b> ) und <i>n</i> -Butanol ( <b>63</b> ). . . . .	84
5.26	Einfluss des Volumenstroms auf die kontinuierliche Polymerisation von $\text{D}_4$ ( <b>4b</b> ). . . . .	86
5.27	Einfluss der Reaktionstemperatur $T_{\text{reak}}$ auf die kontinuierliche Polymerisation von $\text{D}_4$ ( <b>4b</b> ). . . . .	88
5.28	Reaktion 1. Ordnung für die Polymerisation von $\text{D}_4$ . . . . .	90
5.29	Bestimmung der Aktivierungsenergie. . . . .	91
5.30	<i>n</i> -Butanol initiierte Ringöffnungspolymerisation von $\text{D}_4$ über eine Laufzeit von 104 h. . . . .	92
5.31	Postulierter Desaktivierungsmechanismus für $\text{MgONaBe5-400}$ . . . . .	94
5.32	Des- und Reaktivierung von $\text{MgONaBe5-400}$ . . . . .	95
5.33	IR-Spektrum der Reaktivierung von $\text{MgONaBe5-400}$ für 3 h bei 400 °C. . . . .	96
5.34	$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Referenz <b>67</b> und des hergestellten $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxans <b>70</b> . . . . .	98
5.35	$^{13}\text{C}$ -NMR: (125 K, 500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung <b>71</b> . . . . .	99
5.36	$^1\text{H}$ -NMR: (300 K, 500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung <b>71</b> . . . . .	100
5.37	$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung <b>71</b> . . . . .	101

---

5.38	Polykondensation der Verbindungen <b>67</b> , <b>70</b> und <b>71</b> . . . . .	102
5.39	$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen <b>67</b> , <b>71</b> und <b>72</b> . . .	103
5.40	$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen <b>67</b> , <b>74</b> und <b>73</b> . . .	105
5.41	Polykondensation der Verbindungen <b>67</b> , <b>70</b> und <b>73</b> . . . . .	106
5.42	$^{29}\text{Si}$ -NMR: (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen <b>67</b> , <b>74</b> , <b>73</b> und <b>75</b> . . .	107
5.43	$^1\text{H}$ -NMR (300 K, 500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung <b>76</b> . . . . .	109
5.44	$^1\text{H}$ -NMR (300 K, 500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen <b>76</b> und <b>77</b> . . . . .	110
5.45	Verlauf der Viskosität $\eta$ und der Trockensubstanz für ein $\alpha$ -Butoxy- $\omega$ -Hydroxypolydimethylsiloxans über einen Zeitraum von 308 d. . . . .	111
6.1	Formkörper mit Hilfe des <i>binder jetting</i> -Verfahrens. . . . .	115
A.1	XRD-Analyse von Natrium-Bentonit (NaBe) vor und nach der Kalzinierung bei 400 °C für 3 h. . . . .	116
A.2	Thermogravimetrische Analyse von Natrium-Bentonit (NaBe). . . . .	117
A.3	Lineare Abhängigkeit zwischen $R \cdot \ln \left( T_m^2 / \beta \right)$ und $1/T_m$ für den niedrigeren Desorptionspeak (a) der Probe MgONaBe5-400. . . . .	118
A.4	Lineare Abhängigkeit zwischen $R \cdot \ln \left( T_m^2 / \beta \right)$ und $1/T_m$ für den höheren Desorptionspeak (b) der Probe MgONaBe5-400. . . . .	119
A.5	2D-NMR (HMBC: $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ ) von Verbindung <b>71</b> . . . . .	122
A.6	$^{29}\text{Si}$ -NMR (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung <b>73</b> . . . . .	122
A.7	$^{29}\text{Si}$ -NMR (300 K, 100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindung <b>76</b> . . . . .	123
A.8	2D-NMR (HMBC: $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ ) von Verbindung <b>76</b> . . . . .	123
A.9	$^{13}\text{C}$ -NMR: (300 K, 125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der Verbindungen <b>76</b> und <b>77</b> . . . . .	124
A.10	2D-NMR (HMBC: $^1\text{H}$ , $^{29}\text{Si}$ ) von Verbindung <b>77</b> . . . . .	124

# Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Produktverteilung der Müller-Rochow-Synthese.[27]	9
4.1	K-Faktoren für verschiedene Partikelformen.[76]	41
5.1	Kommerziell erworbenes MgO - Reaktionsbedingungen.	51
5.2	Ausdehnung der Kristallite.	56
5.3	Aktivität der unterschiedlich kalzinierten MgO-Pulverkatalysatoren - Reaktionsbedingungen.	60
5.4	Auswaschversuch mit MgO600 - Reaktionsbedingungen.	62
5.5	ICP-OES-Elementaranalyse für Polydimethylsiloxan und D <sub>4</sub> .	63
5.6	ICP-OES-Elementaranalyse für Na-Bentonit.	64
5.7	Ausdehnung der Kristallite für die extrudierten Katalysatoren.	68
5.8	Zusammenfassung der massenspezifischen Oberfläche, des mittleren Porenradius und des Porenvolumens für MgONaBe5-400, MgONaBe5-500 und MgONaBe5-600.	69
5.9	Aktivität der kalzinierten Extrudate - Reaktionsbedingungen.	71
5.10	Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Partikelgrößenverteilung für MgONaBe5-400.	75
5.11	Zusammenfassung der experimentell bestimmten Kenngrößen für die Reaktorschüttung.	75
5.12	Ausgangswerte für die Berechnung des Druckverlusts.	76
5.13	Ausgangswerte für die Berechnung des Druckverlusts.	77
5.14	Einfluss unterschiedlicher Initiatoren - Reaktionsbedingungen.	78
5.15	Einfluss unterschiedlicher Initiatoren - Reaktionsbedingungen.	81
5.16	Einfluss unterschiedlicher Initiatoren - Reaktionsbedingungen.	85
5.17	Verweilzeitverhalten für die Reaktorschüttung.	86
5.18	Einfluss der Reaktionstemperatur - Reaktionsbedingungen.	87
5.19	Reaktionsbedingungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.	89
5.20	Laufzeitstabilität - Reaktionsbedingungen.	92
5.21	Lineare Regression für die Betriebszeiten von 0 bis 4 h und von 4 bis 104 h.	93
5.22	Desaktivierung - Reaktionsbedingungen.	94
5.23	Initiator: Wasser - Reaktionsbedingungen.	97

5.24	Initiator: <i>n</i> -Butanol ( <b>63</b> ) - Reaktionsbedingungen. . . . .	99
5.25	Charakterisierung der Polymere <b>71</b> und <b>72</b> . . . . .	103
5.26	Initiator: Trimethylsilanol ( <b>66</b> ) - Reaktionsbedingungen. . . . .	104
5.27	Charakterisierung der Polymere <b>73</b> und <b>75</b> . . . . .	107
5.28	Laterale Modifizierung: Vinyl - Reaktionsbedingungen. . . . .	108
5.29	Start- und Endwert der Viskosität und der Trockensubstanz für die Lagerung bei 60 °C. . . . .	112
5.30	Parameter der linearen Regression für einen Zeitraum $t_{lag}$ von 308 d. . . .	112
A.1	Zusammenfassung der gemessenen Parameter mit den, für die jeweiligen Partikellängenbereiche $h_e$ bestimmten Sauterdurchmesser $d_{32}$ und den Verteilungssummen $\Delta Q_{0,i}$ für den Katalysator MgONaBe5-400. . . . .	119
A.2	Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation des Volumenstroms mit angenommener Bettporosität $\varepsilon = 0,86$ , $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ , $A_w = 2,28$ , $B_w = 0,84$ . . . . .	120
A.3	Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation des Volumenstroms mit angenommener Bettporosität $\varepsilon = 0,60$ , $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ , $A_w = 1,45$ , $B_w = 0,84$ . . . . .	120
A.4	Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation der Viskosität mit angenommener Bettporosität $\varepsilon = 0,86$ , $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ , $A_w = 2,28$ , $B_w = 0,84$ und $u_0 = 0,35 \cdot 10^{-2}$ m/s. . . . .	120
A.5	Berechnete Werte für die Druckverlustbestimmung unter Variation der Viskosität mit angenommener Bettporosität $\varepsilon = 0,60$ , $d_{in,r}/\bar{d}_p = 3,73$ , $A_w = 1,45$ , $B_w = 0,84$ und $u_0 = 0,35 \cdot 10^{-2}$ m/s. . . . .	121
A.6	Bestimmung der Aktivierungsenergie $E_a$ für die Initiierung mit Trimethylsilanol ( <b>66</b> ) bei den Reaktionstemperaturen $T_{reak} = 100, 120$ und $140$ °C. . . . .	121