

ERGEBNISSE DER GEMEINSAMEN FORSCHUNGSARBEITEN ZWISCHEN DER WACKER-CHEMIE GMBH UND DEM LEHRSTUHL FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER TU BUDAPEST

J. CH. WEIS,¹ J.NAGY, K. BECKER-PÁLOSSY und G. LIPTAY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Technische Universität, H-1521, Budapest

Eingegangen: am 15-ten Juli 1991.

Abstract

The object of a common researchwork between the Wacker-Chemie GmbH and the Institute of Inorganic Chemistry, Technical University of Budapest has been fixed in a co-operation contract since 1983. There are results in the following fields:

- preparative and technological examinations,
- new possibilities in the technical applications,
- physico-chemical examinations of different silicone products.

We would like to report on the co-operation in this brief general publication.

Keywords: silicone polymers, thermoanalysis.

Die Wacker-Chemie GmbH ist eine der größten Silikon-Herstellerfirmen der Welt. Die Produktion umfaßt alle wichtigen Silikonprodukte, die auch das höchste Qualitätsniveau garantieren.

Der Lehrstuhl für Anorganische Chemie der TU Budapest betreibt seit 40 Jahren eine erfolgreiche theoretische und technologische Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Silikonchemie.

Die zuerst gelegentlich existierenden Kontakte zwischen der Wacker-Chemie GmbH und dem Lehrstuhl erweiterten sich nach dem 1981 in Budapest stattgefundenen „6-th Symposium on Organosilicon Chemistry“ zu einer regelmäßigen und kontinuierlichen Zusammenarbeit. 1983 wurden die Zielsetzungen der gemeinsamen Forschungstätigkeit durch einen Kooperationsvertrag fixiert, der bis heute ununterbrochen besteht.

Die Vorteile der Zusammenarbeit für die Wacker-Chemie GmbH bestehen darin, daß sie mit einem wissenschaftlichen Institut in Mittel-Ost-Europa die speziellen technologischen und anwendungstechnischen Probleme vor Ort kennenlernen und gemeinsam lösen kann.

Im Rahmen des Vertrages ist es auch für den Lehrstuhl möglich, die neuesten Silikonprodukte sowie technologische und anwendungstechnische

¹Wacker-Chemie GmbH, D-8263 Burghausen/Deutschland

Neuigkeiten kennenzulernen, die über gemeinsame technologische Untersuchungen zu speziellen ungarischen Problemlösungen führen.

Die Ergebnisse der gemeinsamen Forschungsarbeiten wurden in Publikationen und Vorträgen (in Ungarn und auch bei internationalen Konferenzen) veröffentlicht.

In dieser kurzen zusammenfassenden Publikation wollen wir über einige Ergebnisse der Kooperation berichten, die auf den folgenden Forschungsgebieten durchgeführt worden sind:

- präparative und technologische Untersuchungen,
- neue anwendungstechnische Möglichkeiten,
- physico-chemische Untersuchungen verschiedener Silikonprodukte.

Die Optimierung des lösungsmittelfreien katalytischen Grignard-Verfahrens zur Herstellung von Diphenyl-Diäthoxy-Silanen wurde mit Unterstützung der Wacker-Chemie GmbH an der Technischen Universität durchgeführt. Diese Herstellverfahren von Alkoxysilan-Monomeren wurden am Lehrstuhl erarbeitet und in den sechzig Jahren in Ungarn industriell praktiziert.

Im Rahmen der Kooperation wurden die optimalen Parameter dieser heterogenen Reaktion bestimmt. Mittels gaschromatographischer Methoden unter Verwendung von Kapillartrennsäulen wurde die Analyse der möglichen und wichtigsten Reaktionsprodukte (Tetraäthoxy-Silan (Q); Phenyl-Triäthoxy-Silan (T); Diphenyl-Diäthoxy-Silan (D); und Triphenyl-Äthoxy-Silan (M) - d.h. die Haupt- und Nebenprodukte, die in der Reaktionsmischung bei verschiedenen R/Si (Chlorbenzol/Tetraäthoxysilan) - Molverhältnissen entstanden sind - ausgearbeitet [1].

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen wurde Tetraäthoxysilan (Q) verwendet. Nach der Analyse der Reaktionsmischungen wurden die Monomerverteilungskurven nach Fouss konstruiert (*Abb. 1 und 2.*) Die optimierten technologischen Parameter des Grignard-Verfahrens wurden mit den entsprechenden technologischen Parametern der Direkt-Synthese von Diphenyl-Dichlor-Silan unter Umweltschutzaspekten, Energieverbrauch, Nebenprodukterfall und Wirtschaftlichkeit verglichen. Der Vergleich fiel zugunsten der Direkt-Synthese aus.

Ein anderes wichtiges Kooperationsgebiet war die anwendungstechnische Untersuchung von Silikonprodukten.

Bei der industriellen Verwirklichung der aus additionsvernetzten Silikonkautschuk hergestellten Hochspannungsisolatoren haben wir erfolgreich mit VKI kooperiert.

Viele Denkmalschutzuntersuchungen wurden mit Silikonbautenschutzmitteln im Falle der weichen Kalkstein-Typen - die in Ungarn bei vielen historischen Bauten anzutreffen sind - durchgeführt. Es ist wohl bekannt, daß die Bautenschutzmittel auf Silikonbasis für die Hydrophobierung von

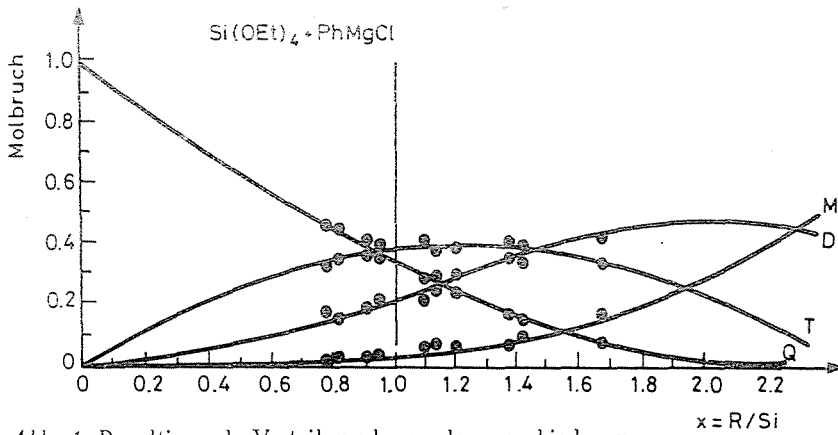


Abb. 1. Resultierende Verteilungskurve der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Tetraäthoxysilan

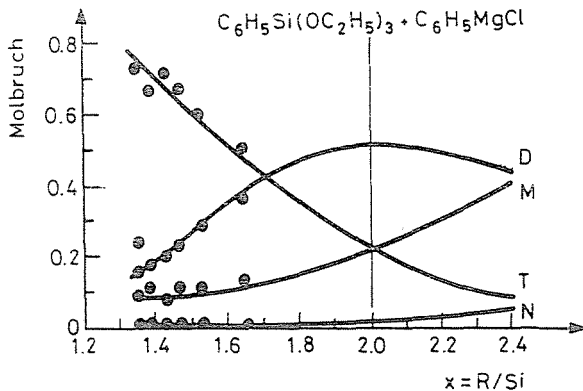


Abb. 2. Resultierende Verteilungskurve der verschiedenen Phenyläthoxysilane ausgehend von Phenyltriäthoxysilan

Sandstein gut geeignet sind, weil sie chemisch gebunden werden. Im Falle des Kalksteins besteht diese Wirkung a priori nicht.

Um auch Silikonbautenschutzmittel für Kalksteine anwenden zu können, haben wir systematische Serienuntersuchungen durchgeführt. Zunächst wurden die mineralogische Zusammensetzung, Porosität und Porenverteilung verschiedener in Ungarn vorkommender weicher Kalksteine bestimmt. Wir stellten fest, daß ohne geeignete Vorbehandlung bei weichen Kalksteintypen wegen der geringen Eindringungstiefe des Hydrophobierungsmittels nicht die gewünschte, langfristige (5-10 Jahre) Hydrophobierungswirkung erzielt wird [2,3].

Unsere weiteren Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die Behandlung der Kalksteine mit organofunktionellen Silanen, um eine chemische Bindung zwischen Kalkstein und Hydrophobierungsmittel zu erreichen. Diese Untersuchungen konnten zwischenzeitlich erfolgreich abgeschlossen werden.

Thermoanalytische Methoden wurden zur Untersuchung der Silikone angewendet. Diese Ergebnisse zeigten, daß thermoanalytische Messungen bei den in der Industrie in großer Menge angewendeten Silikongummisorten gut geeignet sind für Anwender numerische Angaben zur Thermostabilität und Lebensdauer von Silikongummi zur Verfügung zu stellen. Zuerst haben wir den Derivatograph für unsere Untersuchungen eingesetzt. Wir konnten zwar Unterschiede bei verschiedenen Silikongummimischungen mittels dynamischer Methode feststellen, die jedoch in Bezug auf die Messungsgenauigkeit nicht signifikant waren. Daraus haben wir die Schlußfolgerung gezogen, daß isotherm-thermogravimetrische Untersuchungen besser geeignet sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in einigen Publikationen veröffentlicht [4-9], und bei verschiedenen Fachtagungen vorgetragen (Banska Stiavnica, 1984; Interlaken, 1984; Budapest, 1985; Bratislava, 1985; Veszprém, 1986; Jena, 1986; Paris, 1987; Csopak, 1987).

Bei verschiedenen, pro Messreihe jedoch konstanten Temperaturen haben wir die Massenveränderung der Proben in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Man erhält S-förmige Isotherme [4,5].

Bei der Analyse isothermer Zersetzungskurven ist festzustellen, daß die prozentuale Massenabnahme sich aus drei Komponenten zusammensetzt:

- Teil a: Kennzeichnet die Verdampfung der flüchtigen Komponenten.
- Teil b-c: Kennzeichnet hauptsächlich die thermische Zersetzung.
- Teil c-d: In diesem Teil dominiert eine auf Thermoxydation zurückzuführende Massenabnahme.

Die Messungen wurden jeweils 24 Stunden lang durchgeführt. Während dieser Periode (*Abb. 3*, Teil b-c) läuft die rein thermische Zersetzung ab. Es ist noch kein Oxidationsprozess zu beobachten. Die Isothermen spiegeln die Verdampfungs- und Zersetzungsprozesse wider. Diese Isothermen wurden durch Computerverarbeitung auf zwei Abschnitte aufgespalten. Die Verdampfung der flüchtigen Komponenten ist unseren Erfahrungen zufolge nach 10-15 Stunden vollkommen abgeschlossen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit und die Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante haben wir mittels des Zersetzungsabschnittes der Isotherme (*Abb. 3*, Teil b-c) nach der mathematischen Gleichung einer Reaktion erster Ordnung [4,5] errechnet.

Wenn der Massenverlust der thermischen Degradation vom Bruttomassenverlust abgezogen wurde, haben wir den Anteil des Verdampfungs-

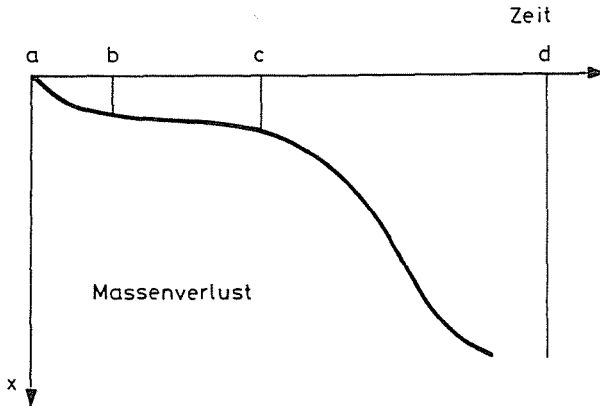


Abb. 3. Schematische Darstellung der isothermischen Zersetzung der Silikon-Elastomere

verlustes erhalten, woraus die Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden konnte.

Mittels der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten haben wir die für verschiedene Elastomere charakteristische Halbwertszeit nach der reaktionskinetischen Gleichung erster Ordnung errechnet:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Die Verdampfungs- und Zersetzungsgeschwindigkeitskonstanten und die für die Lebensdauer charakteristischen Halbwertszeiten der verschiedenen Temperaturen (160, 180, 200 und 220°C) wurden mittels der entsprechenden Isothermen bestimmt [6].

Kein Massenverlust war bei den 24-stündigen isothermischen Untersuchungen der Füllstoffe zu beobachten.

Aufgrund unserer Ergebnisse ist festzustellen, daß die Flüchtigkeit mit der Temperaturerhöhung zunimmt, während sich die Verdampfungsgeschwindigkeitskonstante vermindert. Dieses widerspruchsvolle Resultat ist dadurch erklärbar, daß der Durchschnittswert der Verdampfungsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Temperatur durch die Verdampfungsgeschwindigkeit der weniger flüchtigen Komponenten determiniert wird. Die Werte der thermischen Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante nehmen mit der Temperaturerhöhung erwartungsgemäß zu, während die Halbwertszeiten sich verringern. Der Verdampfungsprozess und die thermische Degradation heben sich ziemlich gut voneinander ab, und dies äußert sich auch in einer Größenordnungsdifferenz von 10^3 zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten [5,7].

Nach Berechnung der Zersetzungsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen hatten wir die Möglichkeit die für die thermische Zersetzung charakteristischen Aktivitätenthalpiewerte (ΔH^*) der verschiedenen Komponenten nach der Arrhenius-Gleichung mittels der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen.

In Kenntnis der Aktivitätenthalpie war es möglich die Aktivitätentropie zu berechnen und danach mittels der Gibbs-Gleichung die freien Enthalpiewerte zu bestimmen.

Tabelle 1
Die thermodynamischen Konstanten des Polymers FD 80
und des Weichmachers 100

Polymer FD 80	$k_1 = 0.009038 \cdot \exp(-1474.53 \cdot T^{-1})$ $\Delta H^* = 12.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^* = -268.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta G^* = 139.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Weichmacher 100	$k_2 = 93661 \cdot \exp(-8522.1 \cdot T^{-1})$ $\Delta H^* = 69.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^* = -153.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $\Delta G^* = 142.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die thermodynamischen Konstanten werden in *Tabelle 1* angegeben. Auf Basis dieser Daten ist festzustellen, daß die Aktivierungsenthalpie des Polymers FD 80 viel kleiner ist als diejenige des Weichmachers 100. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Kettenenden des Polymers FD 80 aus Hydroxyl-Gruppen bestehen, die stabile Intermediäre bilden können [5,6]. Dieses Phänomen verursacht auch den großen negativen Entropiewert, d.h. die Freiheitsgrade des Systems nehmen ab, da die Bildung der ringförmigen Intermediäre einen Zustand höheren Ordnungsgrades bedeutet.

Weichmacher 100 ist ein Polymer mit Trimethylsiloxi-Endgruppen, das durch diese monofunktionellen Gruppen stabilisiert ist. Folglich ist die Aktivierungsenthalpie im Vergleich zu Polymer FD 80 5,7-mal größer. Weichmacher 100 kann sich nur über ein weit weniger stabilisiertes Intermediär zersetzen, deshalb ist die Aktivierungsentropie geringer als beim Polymer FD 80. Nachdem wir die thermische Zersetzungskinetik jeder einzelnen Hauptkomponente untersucht hatten, haben wir die thermischen Eigenschaften der hergestellten Mischungen studiert, um die Frage beantworten zu können, ob sich die Wärmestabilität additiv aus den Bestandteilen ergibt oder ob sie durch synergistische Effekte beeinflusst wird.

Die zersetzungskinetischen Untersuchungen wurden mit der isothermen Thermogravimetrie durchgeführt. Mittels der Isothermen wurden die kinetischen Konstanten bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Flüchtigkeit und das Mass der thermischen Degradation der Mischung nach einfacher Additionsregel zunehmen. Der Wert des berechneten Massenbruches der Bruttodegradation stimmte mit dem experimentellen Wert innerhalb der Fehlergrenze überein [5,6]. Daraus folgt, daß die thermische Zersetzung des Polymers FD 80 und des Weichmacher 100 voneinander unabhängig abläuft, d.h. diese Prozesse üben keine wechselseitige Wirkung aufeinander aus und der Bruttomassenverlust resultiert als Summe der zwei entsprechenden Teilprozesse [5,6]. Es wurde untersucht, ob die oben diskutierten thermischen Parameter weder durch hydropilen noch durch hydrophoben Füllstoffzusatz geändert werden.

Die isotherm/thermogravimetrischen Messungen und die thermodynamischen Konstanten ermöglichen die Qualifizierung der in der Industrie angewendeten Silikongummitypen auf der Basis eines Vergleichs der Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die aus den thermoanalytischen Messungen berechnete Stabilitätsreihenerfolge [8,9] stimmte mit den Erfahrungen der Anwender gut überein. Eine andere Möglichkeit auf die Lebensdauer der Silikongummitypen Schlußfolgerungen zu ziehen besteht im Vergleich der berechneten Halbwertszeiten.

Die Wirkung der Temperung nach der Vulkanisation wurde untersucht.

Es war festzustellen, daß der Verdampfungsverlust bei den getemperten Proben kleiner war als bei den nicht getemperten. Der Verdampfungsabschnitt der Isotherme war kürzer [4].

Der Vorteil der Temperung nach der Vulkanisation war auch daran erkennbar, daß die Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten kleiner beziehungsweise die Halbwertszeiten größer als bei den nicht getemperten Proben waren.

Die thermische Stabilität kann erhöht werden wenn Silikongummi mit Hitzestabilisatoren ausgerüstet wird.

Isotherm-thermogravimetrische Untersuchungen wurden an der Flüssigkautschuktype VPR 3003/50 durchgeführt, um die Wirkung der Hitzestabilisatoren zu untersuchen. Dreierlei von Firma Wacker-Chemie angewendeten Stabilisatoren H-1, H-2, H-3 wurden ausprobiert. Die Charakteristik der isotherm-thermogravimetrischen Kurven stimmt gewöhnlicherweise mit dem unstabilierten VPR 3003/50 überein. Die Wirkung von Hitzestabilisatoren macht sich in geringeren Gewichtsverlusten bemerkbar.

Bei Temperaturen $> 250^{\circ}\text{C}$ ergab sich bei den Isothermen kein wesentlicher Unterschied mehr. Die numerischen Bruttoreaktionsgeschwindigkeitswerte und Halbwertszeiten zeigen jedoch bei niedrigen Temperaturen wahrnehmbare Differenzen in Bezug auf die Wirkung der Hitzestabilisatoren [8,9].

Die isotherm-thermogravimetrischen Untersuchungen haben bewiesen, daß diese Stabilisatoren vorwiegend den Thermooxidationsprozess verminderten.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Type VPR 3003/50 beziehungsweise der stabilisierten Probe VPR 3003/50 und die entsprechenden Temperaturen stellen wir in einem $\ln k - \frac{1}{T}$ Diagramm dar.

Es ist ersichtlich, daß die Punkte der hitzestabilisierten und nicht stabilisierten Einstellungen auf zwei parallelen Geraden liegen (Abb.4).

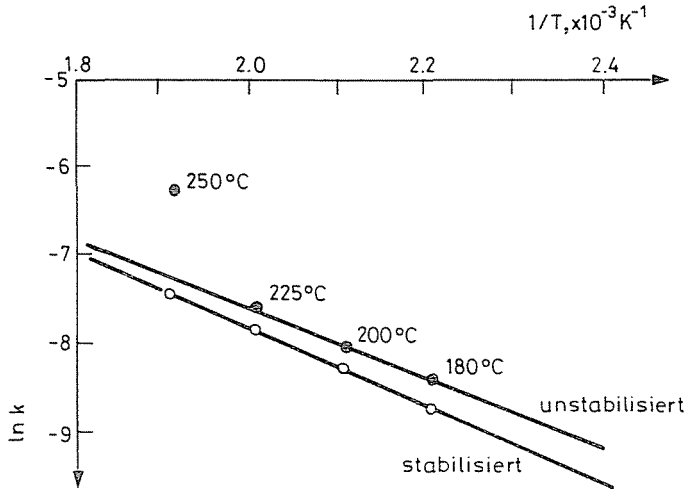


Abb. 4. $\ln k - \frac{1}{T}$ Diagramm VP-R 3003/50 Silikongummi
unstabilisiert Proben mit H-1 Stabilisator stabilisierte Proben

Der Stabilisator vermindert die Zersetzung. In Abb.4 liegen die zu dem stabilisierten Muster gehörenden Punkte auf einer Geraden und diese Gerade liegt unter derjenigen der nicht stabilisierten Probe. Im Gegensatz zum nicht stabilisierten Muster liegt auch der zu 250°C gehörende Meßpunkt, im Falle der stabilisierten Probe auf der Geraden. Dies bedeutet, daß die Hitzestabilisatoren nicht die thermischen Degradation sondern den thermischen Oxidationsprozess verhindern.

Es wurde untersucht wie das Verhältnis Masse/Oberfläche die thermische Zersetzung beeinflusst. Formartikel wie zum Beispiel Dichtringe oder Isolierplatten werden in verschiedenen Dicken und/oder Dimensionen hergestellt.

Die auf die thermische Zersetzung ausgeübte Wirkung des Verhältnisses Masse/Oberfläche wurde so untersucht, daß nur eine Oberfläche einer ausgestanzten Scheibe von 16 mm Durchmesser mit der Luft in Berührung

kam. Der restliche Probenkörper war vom Probenbehältnis umschlossen. Wenn man die Anzahl der Untersuchungsscheiben vergrößert, bleibt zwar die mit der Luft in Berührung kommende Oberfläche der Probe unverändert, es vergrößert sich jedoch die Masse der Probe [8,9].

Die thermische Zersetzung war von der „freien Oberfläche“ abhängig. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsserie werden in *Abb. 5* dargestellt.

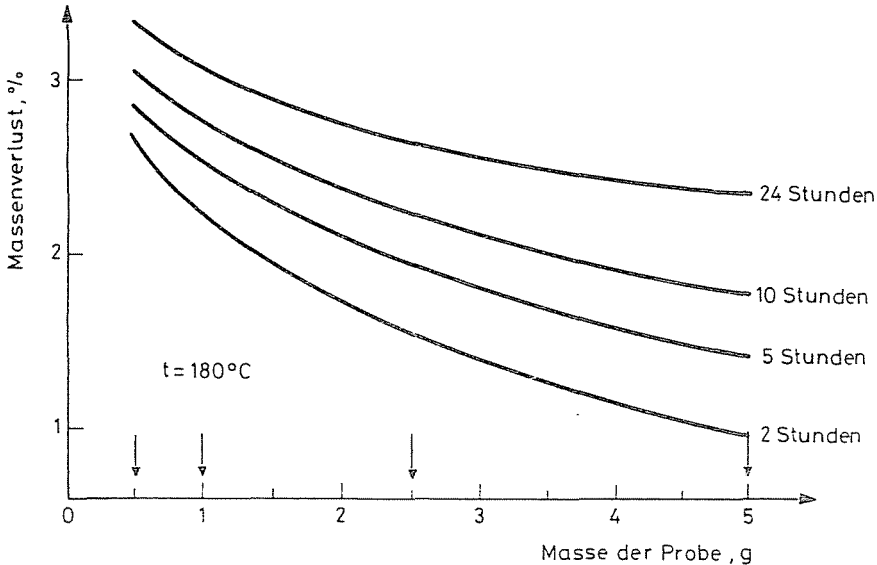


Abb. 5. Massenverlust der Probe (%) bei 180°C Grad in verschiedenen Untersuchungsperioden

Die Masse/Oberfläche-Zunahme vermindert den zu gleichen Messpunkten gehörenden prozentualen Massenverlust und nähert sich einem Grenzwert [8]. Eine näherungsweise numerische Analyse bei gleicher Oberfläche wurde auf „0“ beziehungsweise auf „ ∞ “ Substanzmengen durchgeführt. Im Fall der „0“-Probenmengenextrapolation zielen die Kurven auf einen gleichen Punkt. Die Extrapolation auf „ ∞ “ Probenmenge erfolgt aus anwendungstechnischen Gründen. Hieraus kann man folgern, daß bei Anwendungen von Silikongummi im geschlossenen System die Größe der thermischen Zersetzung geringer ist, weil die Verdampfung der Zersetzungsprodukte verhindert ist. Die Oberflächenzunahme begünstigt sowohl im geschlossenen als auch im offenen System die thermische Zersetzung.

Zusammenfassung

Die Zielsetzungen der gemeinsamen Forschungstätigkeit zwischen der Wacker-Chemie GmbH und dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest wurden durch einen Kooperationsvertrag 1983 fixiert. Die Ergebnisse sind auf den folgenden Forschungsgebieten durchgeführt worden:

- präparative und technologische Untersuchungen,
- neue anwendungstechnische Möglichkeiten,
- physico-chemische Untersuchungen verschiedener Silikon-Produkte.

Literatur

1. WEIS, J. CH. - NAGY, J. - PÁLOSSY, K. - AMBRUS, L.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* Vol. 32, p. 235 (1988).
2. BOMBICZ, P.: Diplomarbeit, Techn.Univ. Budapest, (1989).
3. GÁBOR, T. - BECKER - PÁLOSSY, K. - BOMBICZ, P.: *Acta Chim. Hung.* im Druck.
4. LIPTAY, G. - NAGY, J. - WEIS, J. CH. - BORBÉLY - KUSZMANN, A.: *J. Thermochim. Acta*, Vol. 85, p. 399 (1985).
5. LIPTAY, G. - NAGY, J. - WEIS, J. CH. - BORBÉLY - KUSZMANN, A. - GÁBOR, T.: *Thermal Anal.*, Vol. 32, p. 1421 (1987).
6. LIPTAY, G. - NAGY, J. - BORBÉLY - KUSZMANN, A. - WEIS, J. CH.: *Thermochim. Acta*, Vol. 93, p. 225 (1985).
7. NAGY, J. - WEIS, J. CH. - BORBÉLY - KUSZMANN, A. - LIPTAY, G.: *Magyar Kém. Lapja*, Vol. 43, p. 157 (1987).
8. LIPTAY, G. - NAGY, J. - BORBÉLY - KUSZMANN, A. - WEIS, J. CH.: *J. Thermal Anal.* Vol. 32, p. 1683 (1987).
9. NAGY, J. - BORBÉLY - KUSZMANN, A. - WEIS, J. CH. - LIPTAY, G.: *Magyar Kém. Lapja* Vol. 43, p. 384 (1987).

Addresses:

Johann Christian WEIS
Wacker Chemie GmbH
D-8263 Burghausen
Deutschland

József NAGY, Katalin BECKER - PÁLOSSY und György LIPTAY
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Technische Universität Budapest
H-1521, Ungarn