

# **Synthese, Funktionalisierung und Verwendung von Chlorsiloxanpartikeln**

**- Funktionalisierung von Oberflächen oxidischer Materialien -**

Dem Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Thomas Giesenberg  
geboren am 25.04.1976 in Hildesheim

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der Promotion: 18.11.2003

- FÜR MEINE ELTERN. -

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis August 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die freundliche Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Weiter möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. L. Hallensleben bedanken, der über die Diplomarbeit hinaus, immer wieder mit Interesse und Rat der Bearbeitung meiner Doktorarbeit zur Seite stand und vor allem den Grundstein für eine intensive Zusammenarbeit mit dem DIK in Hannover gelegt hat.

Mein Dank gilt vor allem meiner Arbeitsgruppe in Hannover für die intensive und gesellige Arbeitsatmosphäre, hervorzuheben sind hier Sonja Locmelis für das Korrekturlesen und Nils Schiefenhövel, Nicola Söger und Christoph Rose für die ständige Diskussionsbereitschaft. Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meinem HiWi und Schwerpunktpraktikanten Sebastian Hein für seine engagierte, interessierte und selbstständige Mitarbeit an dieser Arbeit.

Nicht zu vergessen sind der Werkstattmeister Uwe Löhr mit seinen Mitarbeitern und die Glasbläserei Pfeuffer für die schnelle und exzellente Ausführung und Hilfestellung bei der Fertigung der Apparaturen.

Für die gute und intensive Zusammenarbeit mit dem DIK in Hannover möchte ich Herrn Prof. Dr. Schuster, den übrigen Mitarbeitern und ganz ausdrücklich Jonas Ziegler danken.

Im Rahmen meines Forschungsaufenthalts an der TU Wien möchte ich der Marie-Curie Stiftung als Geldgeber und Dr. G. Kickelbick danken, sowie allen Mitarbeitern des AK Schubert, AK Kickelbick und AK Hüsing. Besonders zu erwähnen sind hier Nicola Hüsing, René Kogler und Michael Puchberger für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und dem zuletzt genannten zusätzlich für die vielen NMR-Messungen.

Ausdrücklich möchte ich meinem besten Freund und langjährigen Mitbewohner Christoph Bertram danken, der es wie kein anderer verstand mich über die Jahre des Studiums und der Promotion zu motivieren.

## Inhaltsübersicht

Die Gasphasenreaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  bei ca. 1000 °C führt nicht zu  $\text{SiO}_2$ , sondern zu festen Chlorsiloxanpartikeln (CSN) im Größenbereich von 20 bis 1500 nm. Partikel in diesem Größenbereich finden bei industriellen Produkten wie Farben und Lacken oder Kautschukprodukten wie Autoreifen als Füllstoff Verwendung. Auf der Partikeloberfläche befinden sich leicht zu substituierende Si-Cl-Gruppen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Syntheseparameter auf die Produkteigenschaften untersucht. Durch Variation von Verweilzeit, Stoffmengenverhältnis der Reaktanden, Reaktionstemperatur und Volumenstromanteil Argon können funktionalisierbare Partikel mit maßgeschneiderten Eigenschaften wie Primärpartikelgröße, Chlorgehalt, BET-Oberfläche und Dichte der funktionellen Gruppen pro  $\text{nm}^2$  synthetisiert und für entsprechende Anwendungen angepasst werden.

Im Hinblick auf potentielle Anwendungen spielen Grenzflächeneigenschaften anorganischer Festkörperpartikel in organischen Matrices eine wichtige Rolle. Daher wurden verschiedene Methoden zur Modifizierung der CSN-Partikeloberflächen entwickelt. Durch die hochreaktive Si-Cl-Oberfläche der Teilchen konnte eine Vielzahl von nucleophilen Coating-Reagenzien wie Wasser, Alkohol, sekundären Aminen, Grignard-Reagenzien und Lithium-Organyle eingesetzt werden, um die Partikel in einfacher Art zu funktionalisieren.

Des Weiteren wurden CSN-Partikel mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitäten auf ihre Eigenschaften als Füllstoff in Kautschukmatrices zu fungieren getestet. Im Vergleich zu mit konventionellen Kieselsäurepartikeln gefüllten Vulkanisaten zeigen die in dieser Arbeit hergestellten Vulkanisate einige interessante Unterschiede.

Außerdem ist es gelungen, das System der einfachen Oberflächenmodifizierung auf andere metalloxidische Materialien zu übertragen. Dabei wurde über ein nasschemisches Verfahren eine dünne CSN-Schicht auf Magnetit-Partikel und Farbpigmente aufgetragen, die dann in ähnlicher Weise alle weiteren Möglichkeiten zur Modifizierung bietet, wie bei den CSN-Partikeln.

Schlagworte:

Gasphasenreaktion, Chlorsiloxane, Oberflächenfunktionalisierung

## Abstract

This work describes a development and new results upon the synthesis of chlorosiloxane particles (CSN) with the reaction of  $\text{SiCl}_4$  with  $\text{O}_2$ . Particles with diameters from 20 to 1500 nm and with highly reactive Si-Cl groups on the surface were synthesized. Particles in this diameter range were used as filler for rubber matrices and paint. One main point of interest was the examination of the influence of all different synthetic parameters on the properties of CSN particles. With this knowledge it was possible to manufacture particles with specific wanted properties for different applications concerning particle diameter, mass content of chlorine, BET-surface and density of functional surface Si-Cl groups.

With the idea to bring inorganic particles like CSN particles to application, the interaction between particle surface and for example polymer matrix plays an important role. Another main point in this work was to develop methods for particle surface functionalisation. The highly reactive Si-Cl surface groups of CSN particles can react with a big variety of nucleophilic reagents for example water, alcohol, secondary amines, Grignard and Li-organic reagents to functionalise the particle surface in an easy and low cost way.

However, we generated two different types of CSN particles with different surface modifications to examine the possibility of our particles to act as filler in rubber matrices. In co-operation with the Deutsche Institut für Kautschuktechnologie in Hannover, Germany, we got interesting results in comparison to conventional silica filled rubber.

Further on, we achieved the translation of the CSN particle modification method to other metal oxidic particles. For that, magnetite and iriodine particles were used as example materials. Through a wet chemical process we generated a CSN layer on the named specimen which gave these particles the same possibilities for functionalisation like CSN particles have. The physical properties of the core material like magnetism and colour were unchanged, the possibility for building up an organic shell for interaction properties gives these materials a much higher value.

Keywords: Gas phase reactions, Chlorosiloxanes, Surface functionalisation

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung und Problemstellung</i></b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Partikelsynthese</i></b> .....	<b>4</b>
2.1	<b>Mechanismen der Reaktionen <math>\text{SiCl}_4</math>, <math>\text{Si}_2\text{OCl}_6</math> bzw. <math>\text{SiBr}_4</math> mit <math>\text{O}_2</math></b> .....	<b>4</b>
2.2	<b>Versuchsapparaturen</b> .....	<b>9</b>
2.2.1	Skizzen.....	9
2.2.2	Chemikalien .....	10
2.2.3	Allgemeine Versuchsbeschreibung .....	10
2.3	<b>Aspekte der Produktcharakterisierung</b> .....	<b>12</b>
2.4	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>13</b>
<b>3</b>	<b><i>Modifizierung von Chlorsiloxan-Partikeln</i></b> .....	<b>31</b>
3.1	<b>Grundlegende Prinzipien</b> .....	<b>31</b>
3.1.1	Chemikalien .....	33
3.1.2	Allgemeine Versuchsbeschreibungen .....	34
3.1.3	Coating mit aprotischen Reagenzien .....	35
3.1.4	Coating mit protischen Reagenzien.....	37
3.2	<b>Aspekte der Produktcharakterisierung</b> .....	<b>39</b>
3.3	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>40</b>
3.3.1	Ergebnisse des Coatings mit aprotischen Reaktionspartnern .....	44
3.3.2	Ergebnisse des Coatings mit protischen Reaktionspartnern .....	51
<b>4</b>	<b><i>Verwendung modifizierter CSN-Partikel als Verstärkerfüllstoff in Kautschuken</i></b> .....	<b>59</b>
4.1	<b>Herstellung und Modifizierung der CSN-Partikel</b> .....	<b>59</b>
4.2	<b>Herstellung der Mischungen</b> .....	<b>63</b>
4.3	<b>Produktcharakterisierung</b> .....	<b>64</b>
4.4	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>66</b>
<b>5</b>	<b><i>Übertragung der Funktionalisierung auf andere Metalloxid-Oberflächen</i></b> .....	<b>74</b>
5.1	<b>Allgemeine Grundlagen</b> .....	<b>75</b>
5.1.1	Chemikalien .....	77
5.1.2	Allgemeine Versuchsbeschreibung .....	78



---

5.2	Aspekte der Produktcharakterisierung.....	78
5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	78
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>83</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>91</b>
8.1	Liste der Analysengeräte.....	91
8.2	Anhang zu Kapitel 2 – Partikelsynthese.....	92
8.2.1	Dampfdruckkurven der Precursor.....	92
8.2.2	Temperaturprofile.....	93
8.2.3	Röntgenographische Untersuchungen.....	94
8.2.4	CSN-Synthese mit $\text{SiCl}_4$ und $\text{O}_2$ .....	94
8.2.5	CSN-Synthese mit $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ und $\text{O}_2$ .....	96
8.2.6	REM-Aufnahme von CSN aus $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ .....	97
8.2.7	REM-Aufnahme von BSN.....	97
8.3	Anhang zu Kapitel 3 – Modifizierung der CSN-Partikel.....	98
8.3.1	Alkylierung mit Li-organischen Reagenzien (SH1).....	98
8.3.2	Alkylierung mit <i>GRIGNARD</i> -Reagenzien (SH2).....	98
8.3.3	Alkoholyse mit Alkanolen (SH4).....	99
8.3.4	Aminierung mit sekundären Aminen (SH5).....	100
8.4	Anhang zu Kapitel 4 – Verwendung modifizierter CSN-Partikel als Verstärkerfüllstoff in Kautschuken.....	101
8.5	Anhang zu Kapitel 5 – Funktionalisierung anderer MeO-Oberflächen.... .....	102
8.6	Abkürzungsverzeichnis.....	104

## 1 Einleitung und Problemstellung

Der Einsatz von Verbundwerkstoffen und die Entwicklung neuartiger Verbundsysteme, Hochleistungswerkstoffe sowie Materialien mit innovativen Eigenschaften ist von besonderem Interesse der aktuellen industriellen wie universitären Forschung. Die stetig steigenden Anforderungen an Materialien und Technik, gerade auch die damit einhergehende zunehmende Miniaturisierung kann mit klassischen Werkstoffen nicht mehr oder nur unzureichend gewährleistet werden. <sup>[1-7]</sup>

Einen großen Bereich in der Liste existierender Verbundmaterialien nehmen die anorganisch/organischen Verbundwerkstoffe ein, zum Beispiel Gummi sowie glas- und kohlefaserverstärkte Kunststoffe.<sup>[8-10]</sup> Gerade bei Verbundmaterialien kommen anorganische Partikel im Größenbereich zwischen ca. 10 nm und 1 µm zum Einsatz. Diese werden als Verstärkerfüllstoffe in organischen Polymermaterialien oder als Additive in Farben und Lacken zur Einstellung von Thixotropieeigenschaften verwendet. So verleihen beispielsweise Ruß und Kieselsäuren Kautschukprodukten wie Autoreifen ihre mechanische Festigkeit und Langlebigkeit.<sup>[11-12]</sup> Die Vielfalt der Anwendungen ist außerordentlich groß und soll hier nicht näher dargelegt werden. Einer der wichtigsten Füllstoffe dieser Art sind Kieselsäuren (Silica-Partikel). Diese werden entweder durch eine thermische Reaktion zwischen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (pyrogene Kieselsäure, Handelsname z.B. Aerosil®) oder durch Fällungsreaktionen (gefällte Kieselsäuren) hergestellt.<sup>[3-5]</sup>

Bei derartigen anorganisch/organischen Verbundsystemen sind nicht nur die Qualität und die Eigenschaften der Einzelkomponenten von entscheidender Bedeutung für den resultierenden Verbundwerkstoff, sondern vielmehr die Wechselwirkungen an den Grenzflächen der einzelnen Komponenten. Die gezielte Modifizierung der Oberflächen von anorganischen Füllstoffen nimmt daher heute einen hohen Stellenwert ein.<sup>[13-15]</sup>

Die Diplomarbeit „Beiträge zur Bildung amorphen Siliciumdioxids mit reaktiver Oberfläche“<sup>[16]</sup> beschäftigt sich mit den Grundlagen der Gasphasensynthese und der Funktionalisierung neuartiger Silica-Partikel. Die dargestellten Partikel unterscheiden sich ganz wesentlich von derzeitig hergestellten kommerziellen Produkten wie

pyrogenen oder gefällten Kieselsäuren, sie enthalten beträchtliche Anteile an kovalent gebundenem Chlor. Es handelt sich bei diesen Partikeln um sogenannte Chlorsiloxan-Partikel (CSN-Partikel).

**Partikelsynthese.** Erstes Ziel dieser Arbeit sollte, aufbauend auf der angesprochenen Diplomarbeit, die Optimierung und das „Upscaling“ der CSN-Synthese sein. Dabei stehen Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die Partikeleigenschaften im Vordergrund, um maßgeschneiderte Teilchen für bestimmte Anwendungen herstellen zu können. Im Zuge der Synthese von CSN-Partikeln sollten ebenso verschiedene Precursor eingesetzt werden, um deren Einflussnahme auf die Produkteigenschaften zu analysieren. In diesem Zusammenhang ist auch die Reaktion von  $\text{SiBr}_4$  mit  $\text{O}_2$  zur Bildung von Bromsiloxan-Partikeln (BSN-Partikel) von Interesse.

**Oberflächenfunktionalisierung.** Als zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit sollten Wege zur Oberflächenfunktionalisierung der CSN-Partikel mit Hilfe der hochreaktiven Si-Cl-Bindungen erarbeitet werden. Hierzu eignen sich prinzipiell Moleküle mit nucleophilen Eigenschaften. Funktionalisierung bedeutet in diesem Zusammenhang die Belegung der Oberfläche mit Substituenten, die in ihren Eigenschaften dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden können. Damit werden nicht nur Eigenschaftsverbesserungen bestehender Systeme erreicht, häufig ergeben sich für derart modifizierte Nano- oder Mikropartikel eine Vielzahl neuer Anwendungsgebiete.

**Verwendung.** Im Rahmen dieser Arbeit sollte des Weiteren der Einsatz von CSN-Partikeln im Bereich klassischer Anwendungsgebiete von Silica-Partikeln im Vergleich zu konventionell genutzten Kieselsäuren überprüft werden. Dabei stehen die Eigenschaften hydrolysierter und alkylierter CSN-Partikel im Mittelpunkt des Interesses, als Verstärkerfüllstoffe in Kautschukmatrices zu fungieren. Diese Arbeiten wurden im Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), Hannover, durchgeführt.

---

Das Interesse der chemischen, kosmetischen und pharmazeutischen Industrie gilt in der letzten Zeit auch Partikeln, die sich durch besondere Eigenschaften wie zum Beispiel Ferro-, Ferri-, Superparamagnetismus oder Fähigkeiten zur UV-Absorption auszeichnen. Für ferro- oder ferrimagnetische Partikel kommen verschiedene Anwendungsbereiche in Betracht: magnetische Polymere, Ferrofluide mit hohen Standzeiten und insbesondere medizintechnische Anwendungen.<sup>[17-20]</sup> Gelingt es, an die Oberfläche magnetischer Partikel Wirkstoffe anzubinden, können diese im Prinzip durch ein Magnetfeld in die Bereiche des Körpers dirigiert werden, wo sie ihre Wirkung entfalten sollen. Auch hier spielen für entsprechende Anwendungen gerade die Oberflächeneigenschaften eine entscheidende Rolle.

**Übertragung.** Als weiteres Vorhaben der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob die bei den CSN-Partikeln untersuchte leichte Derivatisierbarkeit von Partikeloberflächen bei hoher Dichte der funktionellen Gruppen auch auf beliebige andere Partikel übertragen werden kann. Arbeiten, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt worden sind, zeigen, dass es nicht gelingt, andere Metalloxide (insbesondere  $\text{TiO}_2$ ) mit Metall-Halogen-Bindungen an der Oberfläche zu erzeugen, so dass andere Wege erschlossen werden sollten.<sup>[21-22]</sup>

## 2 Partikelsynthese

Die Grundlagen der Synthese von Chlorsiloxan-Partikeln (CSN-Partikel) sind in der Diplomarbeit „Beiträge zur Bildung amorphen Siliciumdioxids mit reaktiver Oberfläche“ erarbeitet worden.<sup>[16]</sup> In dieser sind die Einflüsse verschiedener Syntheseparameter auf die Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Sauerstoff im Hinblick auf die Produkteigenschaften wie Primärteilchengröße und Massenanteil Chlor überprüft worden. Genauer wurden die Parameter Reaktorlänge, Stoffmengenverhältnis der Reaktanden zueinander sowie die Strömungsgeschwindigkeiten der Gase untersucht. Das Vermischen der Reaktanden  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{O}_2$  fand im horizontal aufgebauten Reaktor statt. Wegen der zur Verfügung stehenden Zeit konnte die Diplomarbeit keinen Anspruch auf Vollständigkeit bei der Bearbeitung dieser umfangreichen Thematik bezüglich der Überprüfung der Syntheseparameter und Produkteigenschaften erheben. Aufgrund dieser Tatsache sowie neuer Ideen zur Verfahrensoptimierung und Produktanalysen wurde die Thematik der Diplomarbeit in erweiterter Form in dieser Dissertation fortgeschrieben. Des Weiteren sind die interessanten Eigenschaften der CSN-Partikel im Hinblick auf eine potentielle Anwendung von besonderem Reiz. Als Precursor wurden Siliciumtetrachlorid, Hexachlordisiloxan und Siliciumtetrabromid verwendet. Aus letzteren werden analog Bromsiloxan-Partikeln (BSN-Partikel) gebildet.

### 2.1 Mechanismen der Reaktionen $\text{SiCl}_4$ , $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ bzw. $\text{SiBr}_4$ mit $\text{O}_2$

Der Mechanismus der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  unter Bildung einer Vielzahl von Zwischenprodukten bis hin zu Molekülen mit 70 Silicium-Atomen und der zentralen Rolle der reaktiven Spezies, dem Silaphosgen,  $\text{O}=\text{SiCl}_2$ , ist seit wenigen Jahren bekannt und von BINNEWIES und JUG 2000<sup>[23]</sup> veröffentlicht worden. Es wurde vermutet, dass dieser auch beim Aufbau höhermolekularer Verbindungen bis hin zum Feststoff wirksam ist, was durch die Ergebnisse der oben erwähnten Diplomarbeit bestätigt werden konnte.

Bei dem Aufbau von Si/O/Cl-Gerüsten durch die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  sind zwei gegensätzliche, temperaturabhängige Reaktionen von Bedeutung, zum Einen die Aufbau- zum Anderen die Zerfallsreaktion des Chlorsiloxan-Gerüsts:

Zunächst entsteht als Intermediat bei der Reaktion  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  das sogenannte Silaphosgen,  $\text{O}=\text{SiCl}_2$ . Auch wenn dieses Molekül nur IR-spektroskopisch nachgewiesen aber nicht in Substanz isoliert werden konnte,<sup>[24]</sup> ist verständlich, dass es sich aufgrund der Si=O-Doppelbindung und der niedrigen Koordinationszahl 3 am Silicium-Atom um ein hochreaktives Teilchen handeln muss. Dieses reagiert im ersten Schritt mit  $\text{SiCl}_4$  im Sinne einer Einschleppungsreaktion zum ersten Zwischenprodukt, dem Hexachlordisiloxan,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  (Abbildung 2-1).

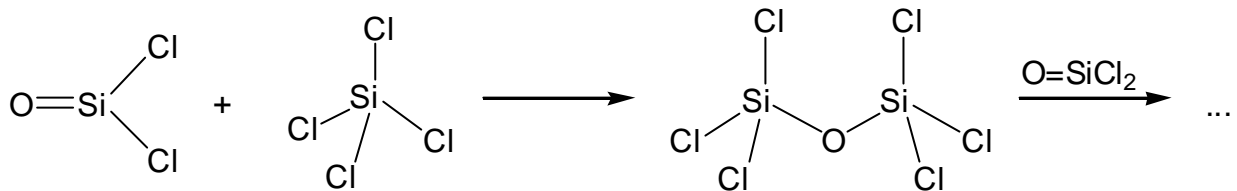


Abbildung 2-1: Reaktion von  $\text{O}=\text{SiCl}_2$  mit  $\text{SiCl}_4$ .

Steht weiterhin  $\text{O}=\text{SiCl}_2$  für den Angriff auf eine Si-Cl-Bindung im  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  zur Verfügung verlängert sich die Kette. Im späteren Stadium dieser Reaktion kommt es dann zur Bildung von Ringen, Oligocyclen und Siloxan-Netzwerken bis hin zum Feststoff.

Gleichzeitig kommt es zu Abbaureaktionen bereits gebildeter Chlorsiloxane. Wie in der folgenden Gleichung in allgemeiner Form beschrieben, entsteht beim Abbau des Hexachlordisiloxans neben  $\text{SiCl}_4$  wiederum  $\text{O}=\text{SiCl}_2$ .



Abbildung 2-2: Beispiel einer Zerfallsreaktion durch Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$ .

Diese Reaktion ist gerade für das Verständnis der Synthese bei der Verwendung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  als Precursor wichtig. Die Triebkraft dieser Zerfallsreaktion ist der Entropiegewinn, der durch die Vergrößerung der Teilchenzahl bedingt ist. Aber auch bei höheren Chlorsiloxanen findet die entropiebedingte Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$  statt,

so dass die entsprechenden Ketten bzw. Gerüste zwar wieder kürzer bzw. kleiner, aber zugleich auch sauerstoffreicher werden. So entsteht bei geeigneter Syntheseführung als Feststoff nicht  $\text{SiO}_2$ , sondern Silica-Partikel, die durch einen hohen Anteil Chlor charakterisiert sind. Wird durch die Reaktionsbedingungen die Hydrolyse des Produkts verhindert, so entstehen am Ende dieser Reaktionskette hochmolekulare CSN-Partikel (Abbildung 2-3):

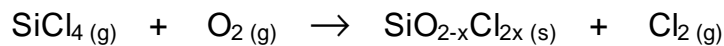


Abbildung 2-3: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung von CSN-Partikeln.

Die Temperaturabhängigkeit der eben beschriebenen Aufbau- bzw. Zerfallsreaktion ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

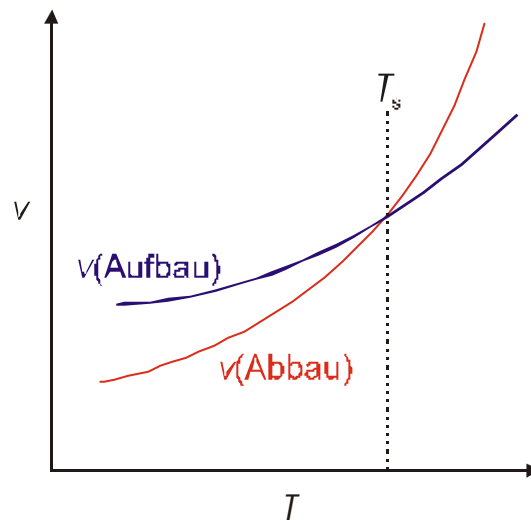


Abbildung 2-4: Temperaturabhängigkeit der Aufbau- bzw. Abbaureaktion von CSN.

Es ist zu erkennen, dass bei niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeit der Aufbaureaktion überwiegt, jedoch bei steigenden Temperaturen die Abspaltung von  $\text{SiCl}_4$  an Bedeutung gewinnt. Oberhalb einer bestimmten Temperatur  $T_s$  kehrt sich dieses Verhältnis um, so dass dann die Zerfallsreaktion gegenüber der Aufbaureaktion die Synthese bestimmt.<sup>[25-30]</sup>

Wie in der oben erwähnten Diplomarbeit gezeigt wurde, konnte aufgrund dieser Erkenntnisse durch geschickte Wahl der Synthesebedingung die Bildung der CSN-Partikel gesteuert werden. Die untersuchten Parameter waren:

- *Die Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktor:*  
Eine Erhöhung der Verweilzeit führt zu CSN-Partikeln mit größerem Teilchendurchmessern und niedrigerem Massenanteil Chlor.
- *Das Stoffmengenverhältnis  $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{O}_2)$ :*  
Durch Vergrößerung des Stoffmengenverhältnis  $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{O}_2)$  bilden sich zunehmend Partikel größeren Durchmessers mit höherem Massenanteil Chlor.

Als aus der Diplomarbeit hervorgegangene weiterführende Entwicklung wurde in der vorliegenden Dissertation neben der Optimierung des Versuchsaufbaus und Änderungen in der Reaktionsführung auch der Einfluss der Reaktionstemperatur als wichtigstem Syntheseparameter untersucht. Durch den Umbau des Strömungsrohres von der horizontalen in die vertikale Position ergeben sich nicht nur Verbesserungen bei der kontinuierlichen Reaktionsführung sondern vielmehr auch hinsichtlich der Korngrößenverteilung des Produkts.

Wie einleitend erwähnt, wurden auch die Reaktionen weiterer Precursor wie  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{SiBr}_4$  mit  $\text{O}_2$  durchgeführt:

Durch die Verwendung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  werden positive Einflüsse auf die Synthesebedingungen wie niedrigere Reaktionstemperatur und Verweilzeit erwartet. Der erste Schritt zum Aufbau des Siloxangerüsts, die Bildung einer Si-O-Bindung, ist bereits erfolgt. Dadurch wird die durch eine hohe Aktivierungsenergie geprägte Bildung des  $\text{O}=\text{SiCl}_2$  durch Zerfall des  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  erheblich erleichtert.

Einziger Nachteil bei der Verwendung des  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  gegenüber dem  $\text{SiCl}_4$  ist dessen erheblich geringerer Dampfdruck bei Raumtemperatur (siehe Anhang 8.2.1), so dass nicht nur die  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ -Vorlage temperiert, sondern diese und der gesamte Strömungsgang bis hin zum Reaktor geheizt werden muss (siehe Abbildung 2-5).



Über die Reaktion von  $\text{SiBr}_4$  mit  $\text{O}_2$ , die zur Synthese von Bromsiloxanen (BSN) führen kann, ist in der Literatur noch sehr wenig bekannt. Aufgrund der gegenüber Si-Cl- viel schwächeren Si-Br-Bindung sollten aber Unterschiede nicht nur bei der Synthese sondern auch bei den Eigenschaften der Partikel zu erwarten sein. Aus massenspektrometrischen Untersuchungen, die an dem thermisch aktivierten System  $\text{SiBr}_4 / \text{O}_2$  durchgeführt worden sind, ergeben sich folgende Annahmen für die BSN-Synthese.<sup>[31-32]</sup>

Bei der thermischen Aktivierung entsteht neben den Bromsiloxanen auch  $\text{SiBr}_2$ , aus dem sich dann in der Folge perbromierte, höhere Silane bilden, die bei dem entsprechenden System  $\text{SiCl}_4 / \text{O}_2$  nicht beobachtet werden. Durch Erhöhung der Temperatur steigt die Bildung sauerstoffreicher Bromsiloxane an, bis oberhalb einer bestimmten Temperatur das System dann endgültig „umklappt“ und als Feststoff schließlich nur die sauerstoffreichste Verbindung  $\text{SiO}_2$  gebildet wird. Eine dem  $\text{O}=\text{SiCl}_2$  analoge Bromverbindung konnte bei diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Durch die massenspektrometrischen Arbeiten an der Reaktion von  $\text{SiBr}_4$  mit  $\text{O}_2$  auf molekularer Ebene zeigen sich deutliche Unterschiede zu dem eingangs beschriebenen System  $\text{SiCl}_4 / \text{O}_2$ . Die Einflussnahme über die angeführten Syntheseparameter auf die Produkteigenschaften gebildeter BSN-Partikel sollte aufgrund dessen oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr möglich sein, und als Produkt sollte nur noch  $\text{SiO}_2$  entstehen.

Ebenso wie bei der Verwendung des  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  muss die Vorlage des  $\text{SiBr}_4$  und der Strömungsgang aufgrund dessen erheblich niedrigeren Dampfdrucks bei Raumtemperatur im Vergleich zum  $\text{SiCl}_4$  geheizt werden.

## 2.2 Versuchsapparaturen

### 2.2.1 Skizzen

➤ *Versuchsanlagen I und II:*

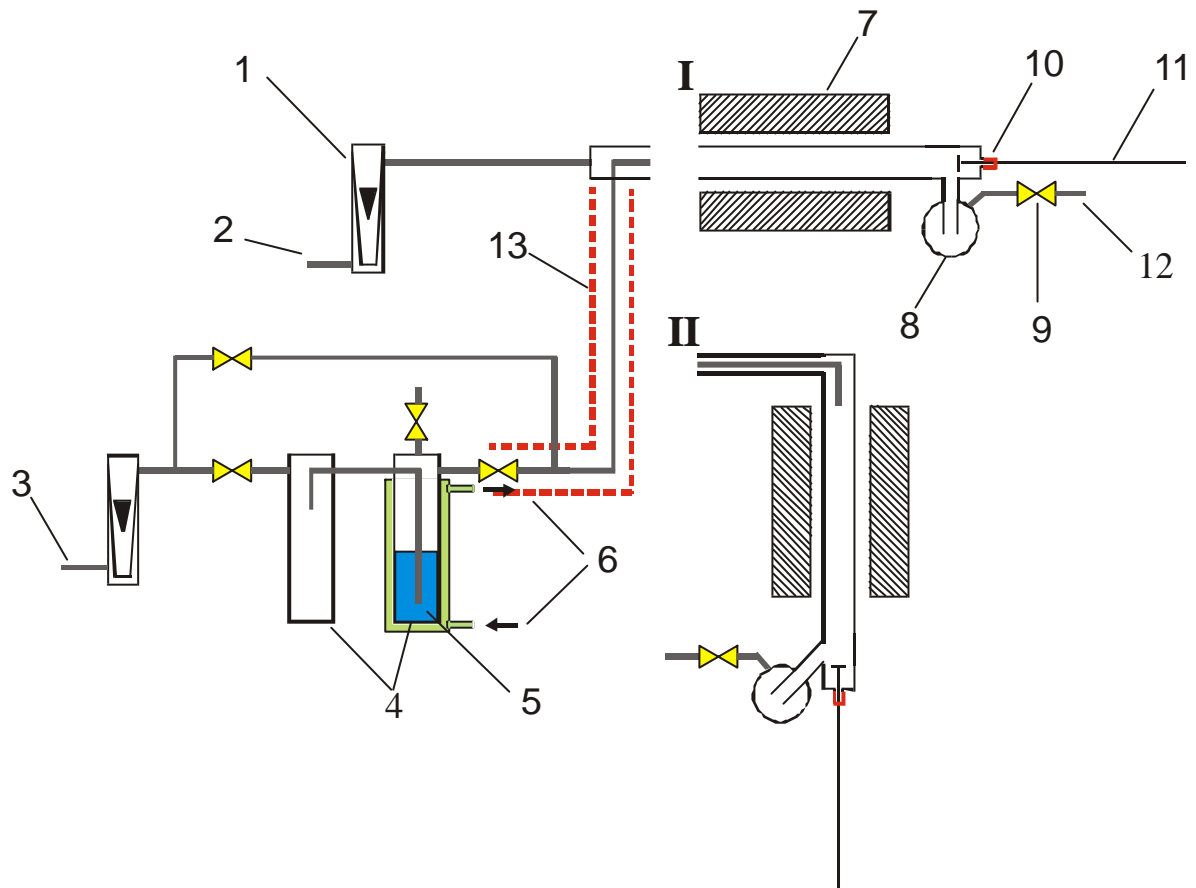


Abbildung 2-5: Versuchsanlagen zur Synthese von CSN- bzw. BSN-Partikeln:

- I. horizontaler Aufbau
- II. vertikaler Aufbau.

Beschriftung:

1. Strömungsdurchflussmesser
2. Argon-Zuleitung
3. Sauerstoff-Zuleitung
4. Gaswaschflaschen
5. Precursor
6. Kryostatkreislauf
7. Röhrenofen
8. Vorlage
9. Young-Ventil
10. Verschraubung mit Teflondichtung
11. Schieber
12. Abluft
13. Heizwicklung

Syntheseparameter:

1. Verweilzeit  $t$   
(über Ofenlänge und Volumenstrom)
2. Ofentemperatur  $J(R)$
3. Stoffmengenverhältnis  
 $n(\text{SiCl}_4) : n(\text{O}_2)$
4. Volumenstromanteil Argon-Gas

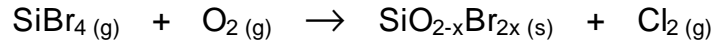
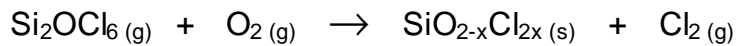
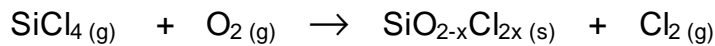
Die Temperaturprofile der verwendeten Öfen sind im Anhang 8.2.2 aufgeführt.

## 2.2.2 Chemikalien

Siliciumtetrachlorid	<i>Riedel-de-Haën, &gt; 99 %ig</i>
Hexachlordisiloxan	Eigene Herstellung <sup>[26]</sup>
Siliciumtetrabromid	Eigene Herstellung <sup>[33]</sup>
Argon-Gas	<i>Linde, 5.0 N</i>
Sauerstoff-Gas	<i>Linde, 4.8 N</i>

## 2.2.3 Allgemeine Versuchsbeschreibung

Die Darstellung der amorphen und sphärischen CSN- bzw. BSN-Partikel erfolgt in den oben skizzierten Heißwandströmungsrohrreaktoren in einem kontinuierlichen Prozess gemäß den Reaktionen von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  bzw.  $\text{SiBr}_4$  mit Sauerstoff:



In dem Strömungsrohr aus Quarzglas beziehungsweise Korund werden die Reaktanden bei Temperaturen oberhalb von 970 °C zur Reaktion gebracht. Ein Gasmisch aus Precursor und O<sub>2</sub> mit konstantem Stoffmengenverhältnis  $n(\text{Precursor}) : n(\text{O}_2)$  durchströmt den Reaktor. Das jeweilige Stoffmengenverhältnis kann über die Temperatur  $J$  der Vorlage und damit über den Dampfdruck  $p$  des vorliegenden Precursors gesteuert werden. Bei der Synthese wird davon ausgegangen, dass sich der O<sub>2</sub>-Volumenstrom  $\dot{V}(\text{O}_2)$  beim Durchströmen der Vorlage mit dem Precursor sättigt. Über den Volumenstrom  $\dot{V}$  des Reaktionsgemisches und der Reaktorlänge werden Verweilzeiten  $t$  des Gasmisches in der Reaktionszone von mindestens 22 s bei 970 °C Reaktortemperatur eingestellt. Gleichzeitig wird bei dem Prozess Argon-Gas durch den Reaktor geleitet. Dieser sogenannte Volumenstromanteil Argon verhindert nicht nur die Hydrolyse des Produkts sondern ermöglicht zusätzliche Einstellmöglichkeiten in Bezug auf Verweilzeit und Teilchendichte.

Die bei der Reaktion gebildeten CSN- bzw. BSN-Partikel setzen sich als weißes Pulver in der Vorlage ab. Das bei der Reaktion entstehende Chlor- bzw. Brom-Gas entweicht und wird durch mit Natronlauge- und Natriumthiosulfatlösung gefüllte Gaswaschflaschen geleitet und so gebunden.

Für die Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion von SiCl<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> stand ein Hochtemperaturofen zur Verfügung, der für den horizontalen aber nicht vertikalen Betrieb geeignet war.

Zur Aufbewahrung des Produkts für spätere Analysen oder weitere Umsetzungen hat sich eine Handschuhbox mit Argon-Atmosphäre bewährt.

## 2.3 Aspekte der Produktcharakterisierung

Folgende Analysemethoden wurden zur Charakterisierung der CSN- bzw. BSN-Partikel verwendet:

- Titrimetrische Bestimmung des Halogengehalts
- Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) <sup>[34, 35]</sup>
- Infrarotspektroskopie (IR) <sup>[35, 36]</sup>
- Kernresonanzspektroskopie (<sup>29</sup>Si-HPDEC-NMR, <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR) <sup>[37-39]</sup>
- Oberflächenbestimmung mittels BET-Messungen <sup>[40-42]</sup>

Die verwendeten Geräte sind im Anhang 8.1 beschrieben. Als Besonderheit bei den Analysemethoden soll hier nur auf die titrimetrische Bestimmung der Massenanteile Chlor bzw. Brom näher eingegangen werden. Für alle weiteren verwendeten Methoden wird auf die oben angegebene Literatur verwiesen:

- *Bestimmung des Halogengehalts der CSN- bzw. BSN-Partikel*

Zur titrimetrischen Bestimmung des Halogengehalts der dargestellten CSN- und BSN-Partikel wird die quantitativ ablaufende Hydrolyse der Si-Hal-Bindungen in basischem Milieu ausgenutzt.



Abbildung 2-6: Hydrolyse von CSN-Partikeln zur Analyse des Chlorgehalts.

Dazu wird eine definiert eingewogene Menge an CSN bzw. BSN ( $m = 20 - 50 \text{ mg}$ ) in eine Natronlaugelösung bekannter Stoffmengenkonzentration ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ) dispergiert. Bei der Reaktion wird die entsprechende Halogenwasserstoffsäure gebildet, die sich im überschüssigen Wasser löst. Die Dispersion wird für 30 min gerührt, damit auch in Poren liegende Si-Hal-Bindung umgesetzt werden und eine vollständige Hydrolyse gewährleistet werden kann.

Die Dispersion wird dann mit einer Salzsäurelösung bekannter Stoffmengenkonzentration ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ) bis hin zum Umschlagspunkt des pH-Indikators Phenolphthalein titriert. Über den Verbrauch der Salzsäurelösung und der Masse des dispergierten CSN bzw. BSN kann der Massenanteil Halogen  $w(\text{Hal})$  der jeweiligen Probe berechnet werden.

## 2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Synthesen von CSN- und BSN-Partikeln werden getrennt beschrieben.

Zur Charakterisierung und Abgrenzung der hier dargestellten Produkte von konventionellen und industriell produzierten Kieselsäuren sind folgende Eigenschaften von Bedeutung:

- Durchmesser der Primärpartikel,  $d$
- Massenanteil Chlor,  $w(\text{Cl})$
- BET-Oberfläche,  $A(\text{BET})$
- Porendurchmesser,  $d(\text{Poren})$
- Anzahl der funktionellen Gruppen pro  $\text{nm}^2$ , hier: Chloratome/ $\text{nm}^2$

### **Synthese von CSN-Partikeln:**

Die beiden verwendeten Synthesen zur Bildung von amorphen sphärischen CSN-Partikeln aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  zeichnen sich durch gute Handhabung sowie gleichbleibend hohe Qualität der Produkte aus. Die meisten Erfahrungen wurden bei der Reaktion  $\text{SiCl}_4 / \text{O}_2$  nicht zuletzt nur aufgrund der Untersuchungen in der oben angesprochenen Diplomarbeit gesammelt. Bei beiden Verfahren können die Produkteigenschaften über die jeweiligen Syntheseparameter gesteuert werden.

Zur Übersicht wird im Folgenden detailliert die CSN-Synthese am Beispiel der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{O}_2$  beschrieben. Eine vergleichende Diskussion zur Synthese mit dem Precursor  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  folgt direkt im Anschluss.

Die folgenden REM- (Abbildung 2-7) und TEM-Aufnahmen (Abbildung 2-8) der CSN-Partikel geben einen Eindruck über die Teilchenmorphologie und das Agglomerationsverhalten der Primärpartikel:

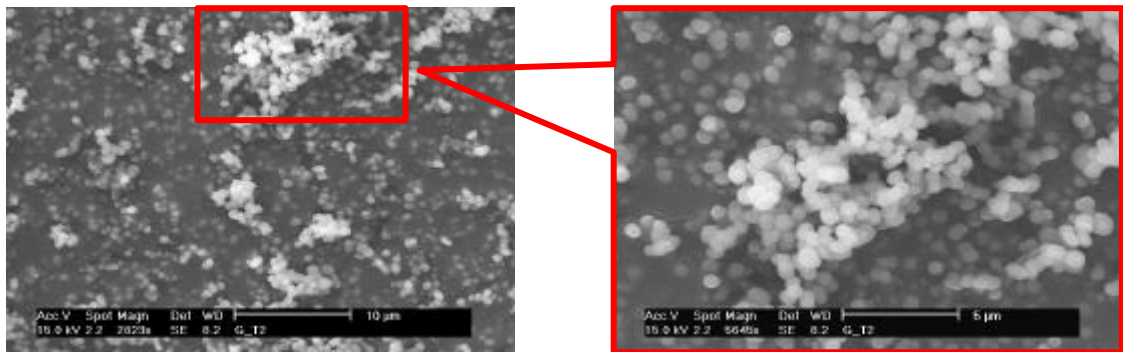


Abbildung 2-7: REM-Analysen: Übersichts- und Detailaufnahme.

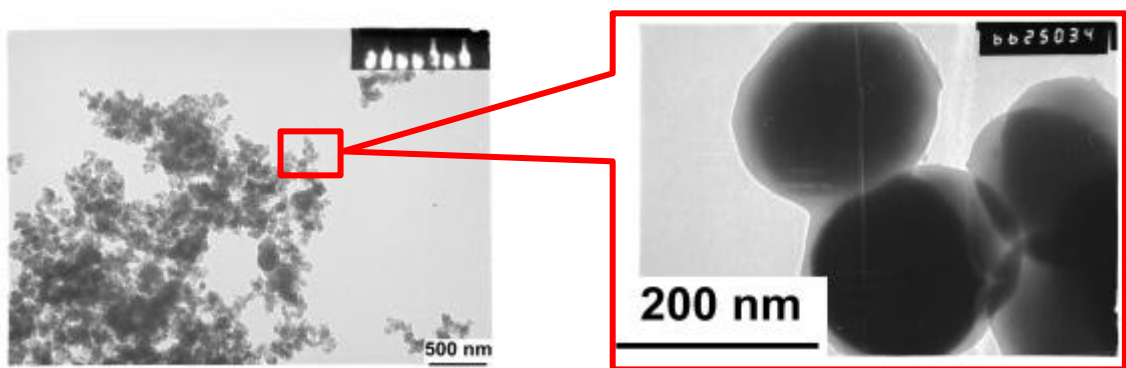


Abbildung 2-8: TEM-Analysen: Übersichts- und Detailaufnahme.

Wie auf den Bildern zu sehen ist, handelt es sich um sphärische Partikel mit einer glatten Oberfläche. Die Partikel bilden hochstrukturierte sogenannte „weiche“ Agglomerationsnetzwerke, die durch geringste mechanische Belastung zerfallen, so dass die Primärpartikel einzeln vorliegen. Ganz vereinzelt treten auch koagulierte bzw. koaleszierte Partikel auf. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich bei dem Produkt um amorphes Material handelt (siehe Anhang 8.2.3). Aus dem Massenanteil  $w(\text{Cl})$  der CSN ergibt sich eine Bruttosummenformel für  $\text{SiO}_{2-x}\text{Cl}_{2x}$  mit  $x \leq 0,36$ . Weitere im Folgenden beschriebene grundlegende Analysen geben Auskunft über den Aufbau der CSN-Partikel:

- **NMR-Analysen** <sup>[37-39]</sup>

Es wurden <sup>29</sup>Si-HPDEC NMR Spektren der CSN aufgenommen. Die Analysendaten in der Tabelle 2-1 zeigen, dass bei den CSN-Partikeln unterschiedliche Si-Spezies auftreten: Si-Atome, die von vier O-Atomen umgeben sind (Q<sub>4</sub>), Si-Atome, die neben drei O-Atomen ein Cl-Atom tragen und Si-Atome, die sowohl an zwei O- als auch zwei Cl-Atome gebunden sind. Es treten aber keine Silicium-Atome auf, bei denen die Valenzen eines Si-Atoms mit drei Cl-Atomen abgesättigt sind.

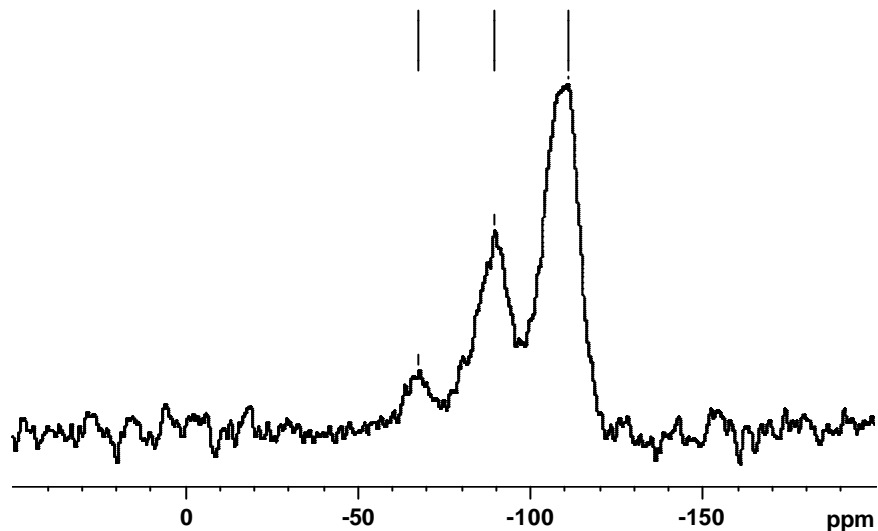


Abbildung 2-9: <sup>29</sup>Si-HPDEC-NMR-Spektrum von CSN-Partikeln.

Zur weiteren Beschreibung dieser verschiedenen Spezies werden die in der Tabelle folgenden Abkürzungen in Anlehnung an die IUPAC Nomenklatur eingeführt. Des Weiteren sind die Literaturdaten molekularer Chlorsiloxane zum Vergleich aufgeführt:



Tabelle 2-1: Vergleich der NMR-Literaturdaten von CSN mit experimentellen Daten.

Verbindung	Chemische Verschiebung	
	Literatur <sup>[37]</sup>	Experimentell
SiCl <sub>4</sub>	-19,99 ppm	/
(OSiCl <sub>3</sub> ), M(Cl)	-47,70 ppm	/
(O <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> ), D(Cl)	-73,80 ppm	- 67,75 ppm
(O <sub>3</sub> SiCl), T(Cl)	-98,70 ppm	- 89,54 ppm
SiO <sub>2</sub> , Q <sub>4</sub>	-104 bis -120 ppm	- 110,71 ppm

Der Vergleich der experimentellen Daten mit den entsprechenden Literaturdaten zeigt, dass die Werte gut übereinstimmen. Die leichten Abweichungen ergeben sich daraus, dass die Literaturdaten von Flüssigkeits-NMR-Messungen stammen, die CSN-Partikel aber mittels Festkörper-NMR gemessen worden sind.

- **IR-spektroskopische Analysen** <sup>[43, 44]</sup>

Zur Charakterisierung der Partikel wurden ebenso IR-Messungen durchgeführt. Die Si-Cl-Schwingungen von Halogensilanen liegen laut Literaturangaben im Bereich von 425 bis 650 cm<sup>-1</sup>. Aufgrund der elektronegativen O-Atome am Si-Atom bei CSN, wird die Bande für diese Schwingung aber bei höheren Wellenzahlen erwartet. Die folgende Abbildung zeigt zum Vergleich die Spektren der hydrolysierten und der unbehandelten CSN-Partikel:

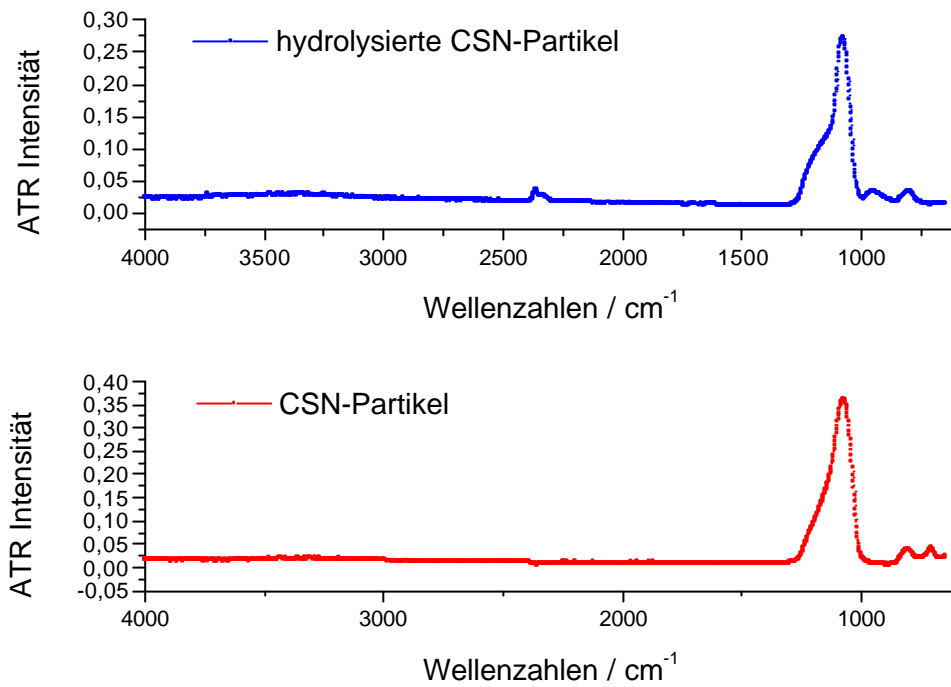


Abbildung 2-10: ATR-IR-Spektren der unbehandelten und der hydrolysierten CSN-Partikel.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die gemessenen Banden:

Tabelle 2-2: Übersicht der IR-Daten.

Bindung	Hydrolysierte CSN-Partikel	CSN-Partikel
freie Si-OH	3716 cm <sup>-1</sup>	/
freie Si-OH	3640 cm <sup>-1</sup>	/
CO <sub>2</sub>	2365 cm <sup>-1</sup>	2365 cm <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	2339 cm <sup>-1</sup>	2339 cm <sup>-1</sup>
Si-O	1262 - 1014 cm <sup>-1</sup>	1264 - 1010 cm <sup>-1</sup>
Si-OH	957 cm <sup>-1</sup>	/
Si-O	807 cm <sup>-1</sup>	806 cm <sup>-1</sup>
Si-Cl	/	708 cm <sup>-1</sup>

Wie erwartet, ist die Si-Cl-Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben. Bei kontinuierlichen Messungen mit der ATR-IR-Spektroskopie kann der Verlauf der Hydrolyse anschaulich beobachtet werden und zwar durch die Entwicklung der Si-OH-Bande bei  $957\text{ cm}^{-1}$  und das Verschwinden der Si-Cl-Schwingung bei  $708\text{ cm}^{-1}$ .

In Tabelle 2-3 sind die Parametereinstellungen für die CSN-Syntheseriehe TQ01 bis TQ05 aufgelistet. In dieser Syntheseriehe ist die Abhängigkeit der Produkteigenschaften von der Reaktortemperatur untersucht worden. Dazu wurde in einem horizontal ausgerichtetem Reaktor mit einem Strömungsrohr aus Quarz gearbeitet, die dazugehörigen Ergebnisse der CSN-Synthesen TQ01 bis TQ05 sind in Tabelle 2-4 vergleichend dargestellt. Alle übrigen Synthesen mit den entsprechenden Ergebnisse sind im Anhang 8.2.4 zu finden.

Tabelle 2-3: CSN-Synthesen in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur  $J(R)$ .

Name	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ /s	$n(\text{SiCl}_4)$ : $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	$(\text{O}_2)$ / L/h	$(\text{Ar})$ / L/h	$L$ / cm	$V$ / $\text{cm}^3$			
TQ-Reihe	10,1	5,9	48	217	49	0,23	0,37

Tabelle 2-4: Ergebnisse der CSN-Synthesen TQ01 bis TQ05.

Name	$J(R)$ / °C	$d$ / nm	$w(\text{Cl})$ / %	$A(\text{BET})$ / $\text{m}^2/\text{g}$	Chloratome/ $\text{nm}^2$	$d(\text{Poren})$ / nm
TQ01	1050	380 - 800	25,0	646	6,6	3,2
TQ02	1100	310 - 590	12,2	440	4,7	3,4
TQ03	1200	50 - 280	7,7	342	3,8	4,7
TQ04	1300	25 - 150	9,1	278	5,5	5,9
TQ05	1350	20 - 120	10,2	158	10,9	8,4

Die Abbildung 2-11 bis Abbildung 2-13 zeigen in graphischer Form die in Tabelle 2-4 angeführten Ergebnisse.

[Die Verbindungslinien dienen hierbei nur zur Veranschaulichung des jeweiligen Trends.]

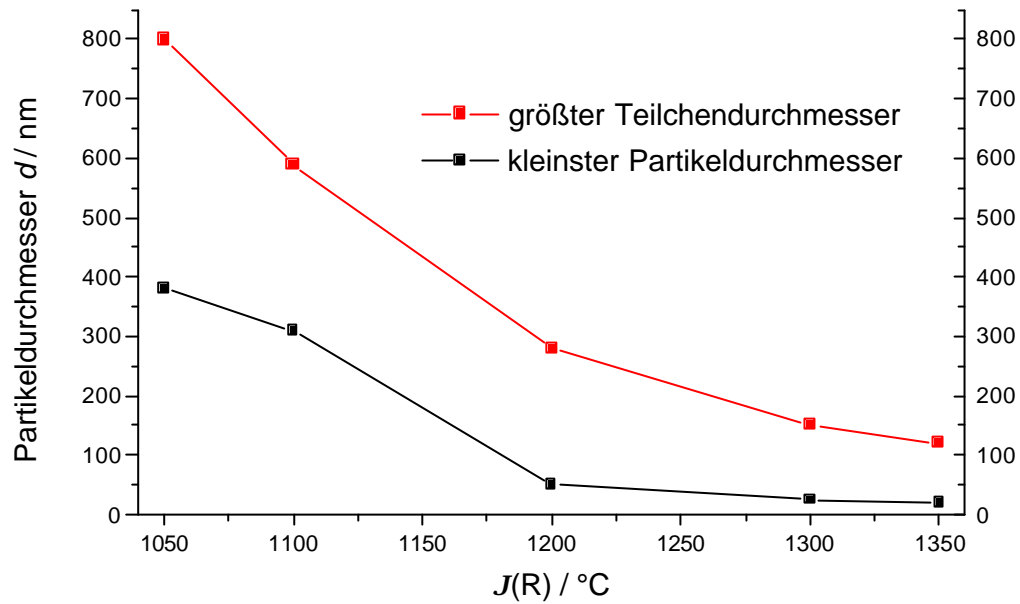


Abbildung 2-11: Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Reaktortemperatur.

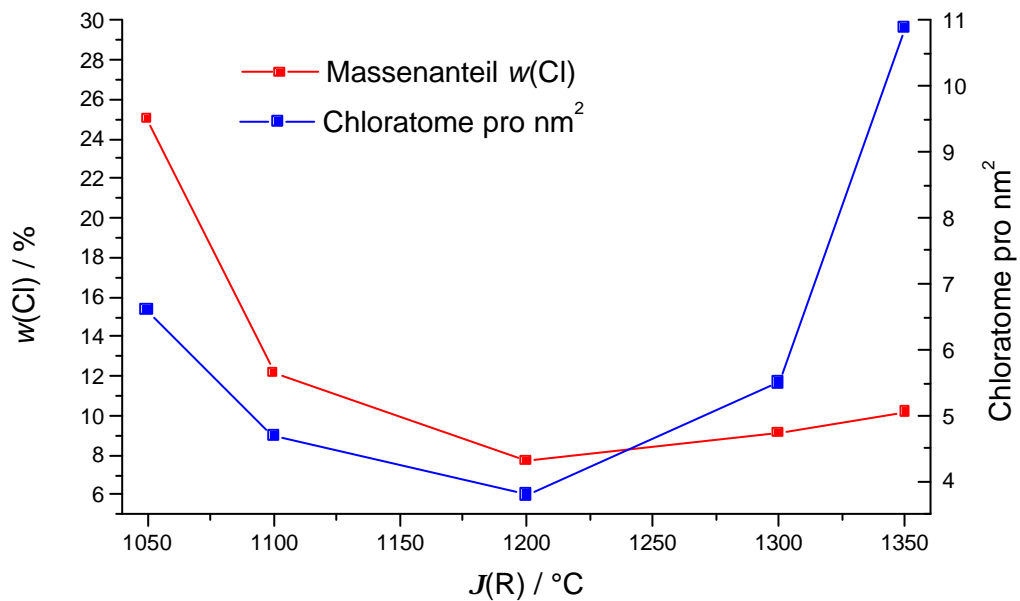


Abbildung 2-12: Temperaturabhängigkeit des Chlorgehalts und der Anzahl der Chloratome pro  $\text{nm}^2$ .

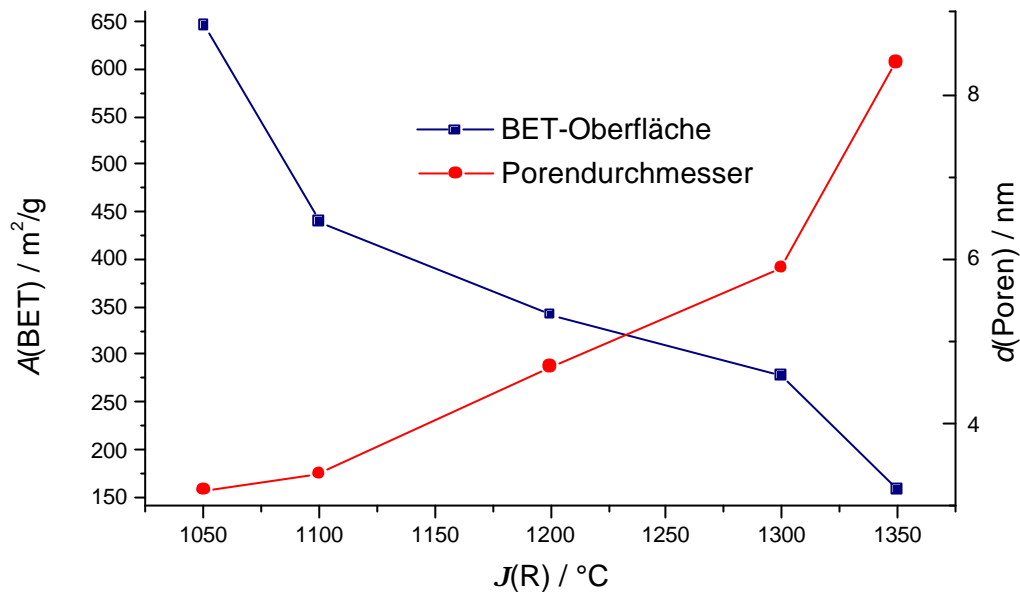


Abbildung 2-13: Abhängigkeit der BET-Oberfläche und des Porendurchmessers von der Reaktortemperatur.

Aus den Befunden bei den CSN-Synthesen lassen sich folgende allgemeine Tendenzen ableiten:

- *Verweilzeit  $t$ :*

Über die Verweilzeit  $t$  werden direkt Teilchendurchmesser  $d$  und Chlorgehalt  $w(\text{Cl})$  der Partikel gesteuert. Bei einer Verlängerung der Verweilzeit werden Partikel mit größerem Durchmesser, geringerem Chlorgehalt, größeren BET-Oberfläche und kleinerem Porendurchmesser generiert. Die Verweilzeit  $t$  beträgt bei einer minimalen Reaktionstemperatur von 970 °C mindestens 22 s. Bei kleinerer Verweilzeit wird bei den hier verwendeten Versuchsanlagen ein Gemisch aus flüssigen und festen hochmolekularen Chlorsiloxanen erhalten.

- *Temperaturerhöhung:*

Die Reaktortemperatur hat einen signifikanten Einfluss: Sie muss mindestens 970 °C betragen. Bei Erhöhung der Temperatur werden zunehmend kleinere Teilchen mit kleinerem Chlorgehalt, geringerer BET-Oberfläche und steigendem Porendurchmesser gebildet. Oberhalb einer bestimmten

Temperatur - hier 1200 °C - steigen sowohl Chlorgehalt als auch Anzahl der Chloratome pro nm<sup>2</sup> wieder an.

- *Stoffmengenverhältnis  $n(\text{O}_2) : n(\text{SiCl}_4)$ :*

Durch eine Vergrößerung des Stoffmengenverhältnisses  $n(\text{O}_2) : n(\text{SiCl}_4)$  werden zunehmend kleinere Partikel mit geringerem Chlorgehalt, größerer BET-Oberfläche begleitet von größeren Porendurchmessern dargestellt.

- *Volumenstromanteil  $\frac{\dot{V}(\text{Ar})}{\dot{V}(\text{Ar}) + \dot{V}(\text{O}_2(\text{SiCl}_4))^*}$ :*

Eine Beeinflussung des Teilchendurchmessers und des Chlorgehalts ist auch über den Volumenstromanteil von Argongas möglich. Eine Verkleinerung des Volumenstromanteils von Argon führt zu größeren Partikeln mit kleinerem Chlorgehalt. Der Porendurchmesser nimmt leicht zu, die BET-Oberfläche bleibt davon unbeeinflusst.

\* " $\text{O}_2(\text{SiCl}_4)$ " bedeutet in diesem Zusammenhang mit  $\text{SiCl}_4$  bzw.  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  gesättigter Volumenstrom  $\text{O}_2$ , abhängig von der Temperatur und demzufolge vom Dampfdruck des Precursors.

Das Material beziehungsweise die Oberflächenbeschaffenheit des Strömungsrohres übt einen Einfluss auf die verschiedenen Produkteigenschaften aus. Zusätzlich bewirkt die Ausrichtung des Reaktors (vertikal oder horizontal) bei sonst gleichen Synthesebedingungen eine Veränderung der Korngrößenverteilung und des Chlorgehalts.

Die Änderungen manifestieren sich in folgenden Produkteigenschaften:

- *Material des Reaktorrohres*

Der Einfluss des Reaktormaterials beziehungsweise dessen Oberfläche wurde anhand der Versuchsreihen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der CSN-Synthese untersucht. Verwendet wurden Quarz- und Korundrohre. Aus den Ergebnissen ergeben sich folgende Tendenzen: Bei der Synthese im Korundrohr entstehen bei ansonsten gleichen Syntheseparametern gegenüber der Reaktion

im Korundrohr kleinere Partikel mit niedrigerem Chlorgehalt. Das bedeutet, dass die Reaktion im Korundrohr weiter in Richtung  $\text{SiO}_2$  fortgeschritten ist als im Quarzrohr. Aufgrund dieser Beobachtung sowie der Annahme, dass der zugrundegelegte Reaktionsmechanismus bei beiden Synthesen derselbe bleibt, wird geschlossen, dass Korund die Bildung der Partikel katalysiert. Die Bildung der CSN-Partikel sollte im Korundrohr demzufolge bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen sein als im Quarzrohr.

- *Ausrichtung des Reaktors*

Die vertikale Ausrichtung, die bevorzugt im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, bringt nicht nur produktspezifische Vorteile, wie eine engere Primärpartikelgrößenverteilung gegenüber der horizontalen Anordnung des Reaktors mit sich, sondern hat vor allem Vorteile während des Produktionsprozesses. Diese zeigen sich darin, dass es während des kontinuierlichen Betriebs nur zu leichten Ablagerungen des Produkts im Strömungsrohr kommt, und so viel längere Produktionszeiten mit weniger Arbeitsaufwand erreicht werden können. Der positive Einfluss auf die Korngrößenverteilung rührt daher, dass engere Verweilzeiten des Reaktionsgemisches und der Partikel im Reaktor erzielt werden können.

Die nachfolgende Tabelle 2-5 zeigt die Eigenschaften der CSN-Partikel, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt worden sind:

Tabelle 2-5: Produkteigenschaften von CSN-Partikeln.

<b>Eigenschaften</b>	<b>Chlorsiloxane</b>
Teilchenmorphologie	spärlich
Kristallinität	röntgenamorph
Primärteilchendurchmesser $d$ in nm	10 - 1500
Primärteilchengrößenverteilung	eng
Struktur der Agglomerate	kettenförmig bis netzwerkartig
Chlorgehalte $w(\text{Cl})$ in Gew.-%	5 bis 32
BET-Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$	10 bis 680
Chlor-Atome pro $\text{nm}^2$	4 bis 11
Porendurchmesser in nm	2 bis 14

Durch geschickte Änderungen der CSN-Synthese sollten sich die hier dargestellten Abgrenzungen, gerade im Bereich der Primärpartikeldurchmesser, aber noch erweitern lassen. Im Vergleich zu den kommerziellen Produkten zeichnen sich die CSN-Partikel gerade über die in einem weiteren Grenzen einstellbaren Eigenschaften aus, so bei der Primärpartikelgröße, der BET-Oberfläche gegenüber den pyrogenen Kieselsäuren, damit verbundenen der Porosität sowie der höheren Anzahl funktioneller Gruppen hier Chlor-Atome pro  $\text{nm}^2$ . Die Verwendung von Massendurchflussreglern statt Strömungsdurchflussmessern sollte die Korngrößenverteilung weiter verengen können.

Insgesamt ähneln die CSN-Partikeln in ihren Eigenschaften viel mehr den gefällten als den pyrogenen Kieselsäuren. Nachteil der gefällten Kieselsäuren ist jedoch die bei der Herstellung anfallenden Trocknungszeiten und die nicht kontinuierliche Prozessführung bei der Produktion. Gerade bei der Trocknung der gefällten Kieselsäuren kommt es häufig zur Bildung sehr fester Agglomerate und Aggregate, die später bei technischen Anwendungen störend sein können. Dieses entfällt bei der Synthese der CSN Partikel.



Ein weiterer Gedanke zum Produktionsprozess soll hier abschließend erwähnt werden: Bei einer technischen Umsetzung dieser Synthese ist es denkbar, das bei der Reaktion freiwerdende Chlorgas zur Herstellung von  $\text{SiCl}_4$  wiederzuverwenden, so dass zur Herstellung der CSN-Partikel, neben Silicium und Sauerstoff nur geringe Mengen an Chlorgas nötig wären. Dies ist auch gerade im Zuge einer umweltfreundlichen und kostengünstigen Produktion von großem Vorteil.

### ***Vergleich der Precursor $\text{SiCl}_4$ und $\text{Si}_2\text{OCl}_6$***

Bei der Verwendung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  zur Synthese von CSN-Partikeln müssen wegen des geringen Dampfdrucks die weiter oben beschriebenen Änderungen im Versuchsaufbau durchgeführt werden. Für die Synthese selbst gelten dieselben oben beschriebenen Erkenntnisse und Tendenzen. Die Produkteigenschaften können in denselben Bereichen eingestellt werden. Einzig und allein die Größenordnungen der entsprechenden Parameter wie Verweilzeit, Stoffmengenverhältnis, Volumenstromanteil Argon-Gas und Reaktortemperatur sind verschieden, um aus beiden Precursoren CSN-Partikel mit gleichen Eigenschaften herzustellen. Die Tendenzen und damit der Einfluss der Syntheseparameter bezüglich der Produkteigenschaften bleiben aber gleich.

Obwohl beim System  $\text{Si}_2\text{OCl}_6/\text{O}_2$  nicht alle Parameter verändert worden sind, können sichere Vorhersagen bezüglich der Einflussnahme getroffen werden. Nicht untersucht wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mit  $\text{O}_2$ . Aufgrund der Erfahrungen, die am System  $\text{SiCl}_4/\text{O}_2$  gesammelt worden sind, dem Vergleich der übrigen Parameter zwischen den beiden Precursoren und deren Einfluss auf die Produkteigenschaften, kann für den Einfluss der Temperatur jedoch eine sichere Voraussage gemacht werden.

Als Beispiel sind in der Tabelle 2-6 vergleichend die Produkteigenschaften von CSN-Partikeln aufgelistet, die unter denselben Synthesebedingungen jeweils aus  $\text{SiCl}_4$  beziehungsweise  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  dargestellt worden sind. Die Synthesen wurden bei 1000 °C Reaktortemperatur, einer Verweilzeit von 32,6 s, einem Stoffmengenverhältnis von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{O}_2$  von 0,23 sowie einem Volumenstromanteil Argon von 0,46 durchgeführt.

Tabelle 2-6: Ergebnisse der CSN-Synthesen bei Wahl verschiedener Precursor.

Name	$d$ / nm	$w(\text{Cl})$ / %	$A(\text{BET})$ / $\text{m}^2/\text{g}$	Chloratome/ $\text{nm}^2$
$\text{SiCl}_4$ / VQ01	90 - 500	27,6	623	7,5
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$ / VQ01	20 - 120	15,8	502	5,3

Aus diesen Daten ergeben sich mit den Erkenntnissen der CSN-Synthese bezüglich der Verwendung verschiedener Precursor folgende Resultate:

Bei gleichen Synthesebedingungen werden je nach verwendetem Precursor CSN-Partikel mit deutlich voneinander verschiedenen Eigenschaften gebildet. Dabei fällt auf, dass CSN-Partikel, die aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  hergestellt worden sind, einen höheren Umsetzungsgrad im Vergleich zu Partikeln aus  $\text{SiCl}_4$  aufweisen. Das zeigt sich vor allem in dem stark reduzierten Massenanteil Chlor. Unter Berücksichtigung der Tendenzen bei der Bildung von CSN-Partikeln aus  $\text{SiCl}_4$  ergibt sich weiterhin, dass auch alle übrigen Eigenschaften der aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  gebildeten Partikel auf einen weiter fortgeschrittenen Umsatz in Richtung  $\text{SiO}_2$  hinweisen. Dementsprechend sollte, wie oben beschrieben, die Synthese bei niedrigeren Temperaturen einsetzen als bei der Verwendung von  $\text{SiCl}_4$ .

Nachteile die gegen den Einsatz von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  sprechen, sind dessen hoher Preis von zur Zeit rund 380 €/100 mL sowie der durch dessen niedrigen Dampfdruck erhöhte apparative Aufwand im Vergleich zum  $\text{SiCl}_4$ . Prinzipiell können aber aus beiden Substanzen CSN-Partikel mit gleichen Eigenschaften hergestellt werden, so dass die Produktionskosten der jeweiligen Synthese hier ausschlaggebend sein werden.

### **Synthese von BSN-Partikeln:**

Die BSN-Partikelsynthese weist gegenüber der CSN-Synthese einige grundlegende Änderungen auf. Neben dem höheren apparativen Aufwand aufgrund des niedrigen Dampfdrucks des  $\text{SiBr}_4$  (siehe Anhang 8.2.1) stellt sich die Charakterisierung des Produkts als äußerst schwierig heraus.

NMR-Analysen der BSN-Partikel sind aufgrund der Lage der chemischen Verschiebung der verschiedenen Si-Br-Spezies nicht sehr aussagekräftig.

- **NMR-Analysen**

$^{29}\text{Si}$ -HPDEC-NMR-Spektren (Abbildung 2-14) der BSN-Partikel zeigen, wie in folgender Abbildung illustriert ist, nur ein Signal bei -109 ppm. Ein Vergleich mit den NMR-Daten von hydrolysierten BSN-Partikeln zeigt, dass dieses eine Signal nach erfolgter Hydrolyse in zwei Peaks für  $\text{Q}_3$  (-103 ppm) und  $\text{Q}_4$  (-112 ppm) aufspaltet (Abbildung 2-15).

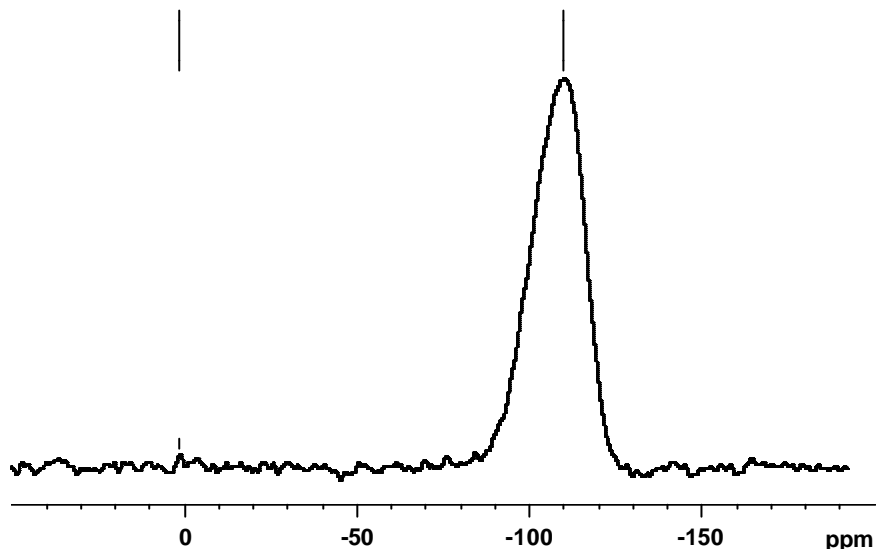


Abbildung 2-14:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC-NMR-Spektrum von BSN-Partikeln.

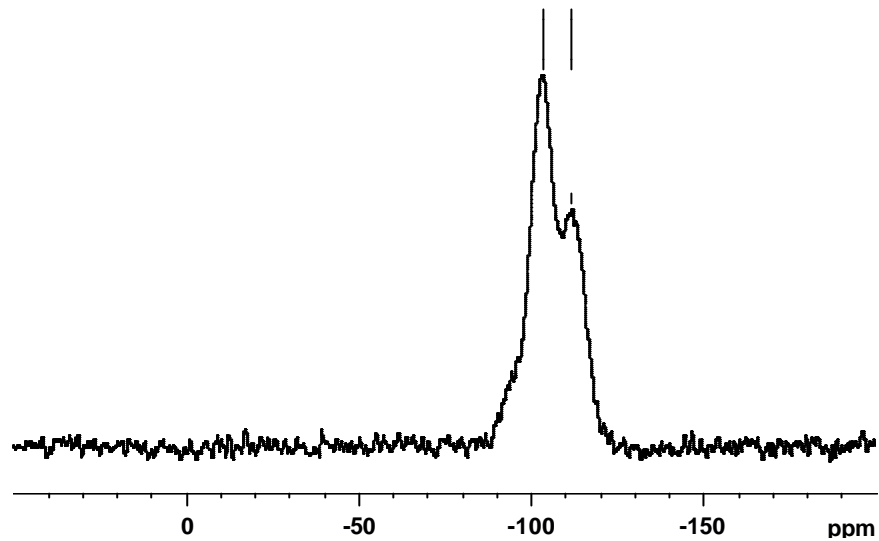


Abbildung 2-15:  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC-NMR-Spektrum von hydrolysierten BSN-Partikeln.

Da anders als bei Chlorsiloxanen keine Literaturdaten für entsprechende Bromsiloxane vorliegen, können an dieser Stelle nur Vermutungen zum Aufbau von BSN angestellt werden. Über die Hydrolyse der BSN-Partikel und das Aufspalten des einen in zwei Peaks im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum, liegt die Vermutung nahe, dass sämtliche Signale der verschiedenen Si-Spezies in dem einen Peak zusammenfallen. Darüber werden die eventuell auftretenden Si-Br-Spezies allerdings nur indirekt bewiesen. Diese Annahme wird durch einen vergleichenden Blick auf die Literaturdaten von  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiO}_2$  gestützt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die entsprechenden Literaturwerte.

Tabelle 2-7: Übersicht NMR-Literaturdaten von SiBr<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, Chlorsiloxanen und SiO<sub>2</sub>.

Verbindung	Chemische Verschiebung Literatur <sup>[37]</sup>	Verbindung	Chemische Verschiebung Literatur <sup>[37]</sup>
SiCl <sub>4</sub>	-19,99 ppm	SiBr <sub>4</sub>	- 93,60 ppm
(OSiCl <sub>3</sub> ), M(Cl)	-47,70 ppm	(OSiBr <sub>3</sub> ), M(Br)	/
(O <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> ), D(Cl)	-73,80 ppm	(O <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> ), D(Br)	/
(O <sub>3</sub> SiCl), T(Cl)	-98,7 ppm	(O <sub>3</sub> SiBr), T(Br)	/
SiO <sub>2</sub> , Q <sub>4</sub>	-104 bis -120 ppm	SiO <sub>2</sub> , Q <sub>4</sub>	-104 bis -120 ppm

Wenn sich die Werte der chemischen Verschiebungen der Bromsiloxanspezies in der Reihe vom SiBr<sub>4</sub> bis hin zum SiO<sub>2</sub> genau so entwickeln wie die entsprechenden Werte in der Reihe der Chlorsiloxane, dann sollten vorhandene Siloxane der Form -Si-Br<sub>3</sub>, =SiBr<sub>2</sub> und ≡SiBr nicht von Q<sub>4</sub> Si-Atomen im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zu unterscheiden sein. <sup>79</sup>Br-NMR-spektroskopische Untersuchungen waren nicht erfolgreich, was aber auch auf die generellen Schwierigkeiten der <sup>79</sup>Br-NMR-Spektroskopie zurückzuführen ist.

Abschließend kann die Anwesenheit von Si-Br-Bindungen nicht mit letzter Gewissheit festgestellt werden. Den CSN-Partikeln entsprechende IR-Analysen wurden nicht durchgeführt, da die Si-Br-Banden im Bereich der Fern-IR-Strahlung liegen, die mit den zur Verfügung stehenden Spektrometern nicht erreicht werden. Nur die mittels Titration durchgeführte Bestimmung des Bromgehalts der Partikel gibt ähnlich der Interpretation der NMR-Spektren Hinweise auf das Vorhandensein von Si-Br-Bindungen auf der Oberfläche der Partikel.

Die Versuche zur Darstellung von BSN-Partikeln innerhalb dieser Arbeit zeigen, dass die bei der CSN-Synthese beschriebenen Einflüsse der Syntheseparameter auf die Produkteigenschaften bei dem System SiBr<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> nur geringe Änderungen bewirken konnten. Es werden trotz stark veränderter Synthesebedingungen immer Partikel mit nahezu denselben Eigenschaften generiert, wie zum Beispiel praktisch

gleicher Primärpartikelgröße, gleichem Bromgehalt und gleicher BET-Oberfläche. Die gibt eine Übersicht über die durchgeführten Synthesen BSN-VQ01 bis 04 bei 1000 °C Reaktortemperatur:

Tabelle 2-8: Übersicht der BSN-Synthesen.

Name BSN-	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ / s	$n(\text{SiBr}_4)$ : $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	( $\text{O}_2$ ) / L/h	(Ar) / L/h	$L$ / cm	$V$ / $\text{cm}^3$			
VQ01	11,6	10,4	48	200	32,6	0,23	0,47
VQ02	8,9	8	48	200	42,5	0,23	0,47
VQ03	14,8	7,2	48	200	32,6	0,23	0,32
VQ04	11,6	10,4	48	200	32,6	0,36	0,47

Die entsprechenden Produkteigenschaften der hergestellten BSN-Partikel sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Tabelle 2-9: Produkteigenschaften der BSN-Partikel VQ01 bis VQ04.

Name	$d$ / nm	$w(\text{Br})$ / %	$A(\text{BET})$ / $\text{m}^2/\text{g}$	Bromatome/ $\text{nm}^2$
BSN-VQ01	200 - 650	11,1	431	1,9
BSN-VQ02	160 - 580	15,2	535	2,1
BSN-VQ03	190 - 530	12,7	472	2
BSN-VQ04	170 - 840	12,8	482	2

Die Partikeldurchmesser sowie die Teilchengrößenverteilung variieren nur sehr wenig voneinander. Auch die Bromgehalte der verschieden dargestellten BSN-Partikeln sowie deren BET-Oberfläche differieren nur wenig. Ebenso waren die bei den CSN-Partikeln durchgeführten Analysen, wie oben erwähnt, zum Aufbau der BSN-Partikel nicht sehr aussagekräftig.

Der oben diskutierte Mechanismus zur Bildung von Bromsiloxanen kann durch diese Untersuchungen weder eindeutig bewiesen noch vollständig ausgeschlossen werden. Wissenschaftlich interessant wäre es, durch Verringerung der Reaktortemperatur zu versuchen, in einen Bereich des Reaktionsgleichgewichts zu

kommen, in dem eine stärkere Einflussnahme auf die Produkteigenschaften über die Wahl der Syntheseparameter möglich wird. Das sollte aber im Rahmen dieser anwendungsbezogenen Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

Weiter gilt, dass die Synthese von BSN-Partikeln aufgrund ihrer hohen Reaktivität und der Schwierigkeiten bei der Analyse, wenig Anwendung finden wird. Gerade die hier gezeigte geringe Einflussnahme auf die entsprechenden Produkteigenschaften über die Syntheseparameter spielt hier eine entscheidende Rolle. Auch die im folgenden Teil dieser Arbeit beschriebene Oberflächenmodifizierung derartiger Partikel ist im Vergleich zu CSN-Partikeln aufwendiger, da noch expliziter auf wasserfreie Versuchsbedingungen geachtet werden muss. Außerdem sind mit diesem zusätzlichen Aufwand, keinerlei Produktverbesserungen gegenüber vergleichbar funktionalisierten CSN-Partikeln zu erwarten. Letztlich ist auch der Preis des Precursors  $\text{SiBr}_4$  ein weiterer großer Nachteil, da dieser im Vergleich zu  $\text{SiCl}_4$  um ca. 1500 Euro pro Liter höher liegt.

### 3 Modifizierung von Chlorsiloxan-Partikeln

Der Oberflächenmodifizierung<sup>[46-48]</sup> von Festkörperpartikeln ist in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet worden, da gerade Grenzflächenphänomene in Bezug auf die jeweilige Anwendung einiger Partikel von entscheidender Bedeutung sind. Die erfolgreiche Synthese und Erforschung neuer Methoden zur Funktionalisierung stellt die Grundlage für den Fortschritt in der Materialkunde und die Entwicklung neuer Materialien dar.<sup>[1, 9-15, 45]</sup>

Die in dieser Arbeit vorgestellten Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung von Festkörperpartikeln ergeben sich aus den Eigenschaften der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen CSN-Partikeln. Da es sich bei diesen prinzipiell um Silica-Partikel handelt, deren Oberflächen mit Si-Cl-Gruppen belegt sind, sind die Anwendungsgebiete gleich. Allerdings bestehen aufgrund der Eigenschaften der Si-Cl-Bindung zusätzlich verschiedenartige Möglichkeiten, die Oberfläche der CSN-Partikel dem entsprechenden Einsatzgebiet in nahezu beliebiger und kostengünstiger Art und Weise anzupassen. Als Beispiel: Einerseits werden durch Aufpfropfen beziehungsweise Coaten von Kohlenwasserstoffresten auf die Teilchenoberfläche hydrophobe Partikel generiert, die in Wasser nicht dispergiert werden können, andererseits entstehen durch Hydrolyse oder Alkoholyse mit Polyethylenglykolmonomethylether hydrophile Partikel, die leicht Wasserdispersionen bilden. Bei den hier vorgestellten Coating-Systemen handelt es sich um grafting-to-Methoden<sup>[49-50]</sup>, bei denen beispielsweise eine lange Alkyl- oder Alkenylkette direkt chemisch an die Oberfläche gebunden wird.

#### 3.1 Grundlegende Prinzipien

Die hohe Reaktivität der Si-Cl-Bindung ermöglicht auf einfache Weise eine vielfältige, dem jeweiligen Bedarf angepasste Modifizierung der Oberfläche. Die gewünschten Eigenschaften der Partikel entstehen durch den Ersatz der Chlor-Atome auf der Oberfläche durch verschiedene organische Reste. Die elektrophile Si-Cl-Bindung wird dazu mit nucleophilen, meist organischen Substanzen



umgesetzt. Enthält der nucleophile Reaktionspartner von CSN ein acides Proton, sprechen wir von protischen Reaktionspartnern (z.B. Alkohole), andernfalls von aprotischen (metallorganische Reagenzien). Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von CSN ist in der Regel Wasserausschluss erforderlich.

Bei der Verwendung von protischen Substanzen kann der Einsatz einer Base von Vorteil sein. Folgendes Schema veranschaulicht diesen Sachverhalt am Beispiel der Alkoholyse von CSN-Partikeln:

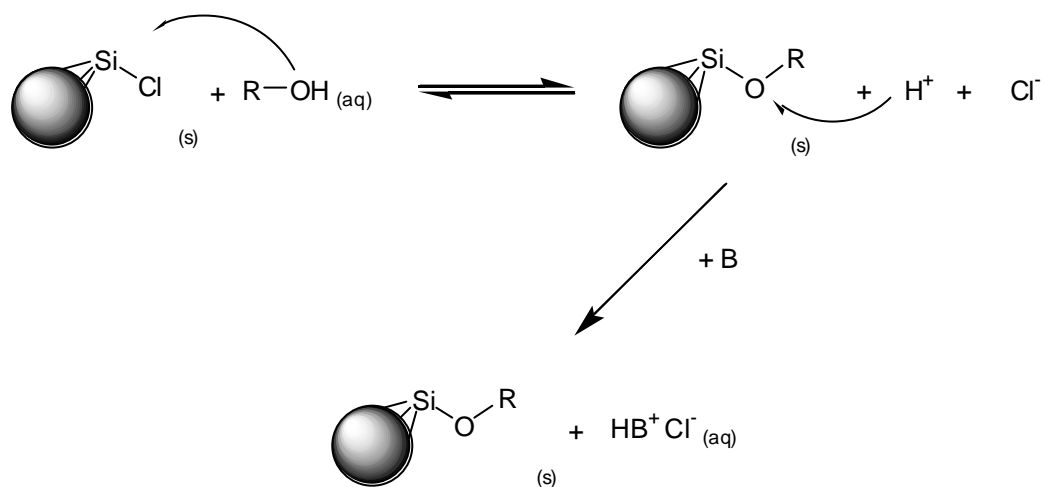


Abbildung 3-1: Einfluss einer Base auf den Reaktionsverlauf einer Alkoholyse.

Da die bei der Alkoholyse entstehende Säure HCl durch die Base gebunden und damit dem Gleichgewicht entzogen wird, verlagert sich dieses stärker auf die Seite der Produkte. Dadurch sollte der Umsatz und dementsprechend der Bedeckungsgrad der Partikeloberflächen erhöht werden können.

In dieser Arbeit wurden die in folgenden Tabellen aufgelisteten protischen und aprotischen Reaktionspartner zur Funktionalisierung verwendet:

Tabelle 3-1: Übersicht über aprotische Reaktionspartner.

Reaktionspartner	Produkt
R-Mg-X	Alkyl-funktionalisiertes CSN
Li-R	Alkyl-funktionalisiertes CSN

Tabelle 3-2: Übersicht über protische Reaktionspartner.

Reaktionspartner	Produkt
H <sub>2</sub> O	OH-funktionalisiertes CSN
R-OH	Alkoxy-funktionalisiertes CSN R = Alkyl-Rest
R <sub>2</sub> NH	sek. Amino-funktionalisiertes CSN R = Alkyl-Rest

Im folgenden Teil dieses Kapitels werden die allgemeinen Versuchsvorschriften beschrieben und zu jeder Methode wird jeweils ein Beispiel exemplarisch vorgestellt. Die gesamten Versuchsübersichten sind im Anhang 8.3 tabellarisch aufgelistet.

### 3.1.1 Chemikalien

Argon-Gas	<i>Linde</i> , 5.0 N
Diethylether	<i>Riedel-de-Haën</i> , >99 %
Cyclohexan	<i>Riedel-de-Haën</i> , >99 %
THF	<i>Riedel-de-Haën</i> , >99 %
Pyridin	<i>Aldrich</i> , 99,9 %
Diethylamin	<i>Fluka</i> , >99,5 %
Dipropylamin	<i>Riedel-de-Haën</i> , >99 %
Dibutylamin	<i>Fluka</i> , >99 %
Diocetylamin	<i>Aldrich</i> , ~98 %
Methylithium	<i>Fluka</i> , 1,5 mol/L Lösung in Diethylether
1-Butyllithium	<i>Fluka</i> , 1,6 mol/L Lösung in Diethylether

---

Methylmagnesiumbromid	<i>Fluka</i> , 3,0 mol/L Lösung in Diethylether
Magnesium	<i>Fluka</i> , rein für Grignard Reaktionen
Bromethan	<i>Aldrich</i> , ~98 %
Brompropan	<i>Riedel-de-Haën</i> , ~99 %
Brombutan	<i>ACROS</i> , >99 %
Brompentan	<i>EGA-Chemie</i> , ~97 %
Bromhexan	<i>Fluka</i> , >98 %
Methanol	<i>Riedel-de-Haën</i> , >99 %
Ethanol	<i>Riedel-de-Haën</i> , ~96 %
1-Butanol	<i>Aldrich</i> , 99,9 %
1-Pentanol	<i>Riedel-de-Haën</i> , ~99 %
1-Octanol	<i>Fluka</i> , >99.5 %
1-Hexadecanol	<i>Aldrich</i> , ~95 %

### 3.1.2 Allgemeine Versuchsbeschreibungen

Einige allgemeine experimentelle Besonderheiten bei der Durchführung der Coating-Versuche sollen hier zu Beginn erwähnt sein:

- Alle Versuche werden in der Regel unter Wasserausschluss und Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das bedeutet, dass die Versuche in absoluten Lösemitteln<sup>[51]</sup> und mit trockenen Chemikalien durchgeführt werden und nur getrocknete Apparaturen zum Einsatz kommen. Zum Trocknen der Versuchsapparaturen werden diese unter Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) mit einem Gasbrenner ausgeheizt. Des Weiteren wird bei sämtlichen Teilschritten der Synthesen auf die Vorzüge der sogenannten Schlenk-Technik<sup>[51]</sup> zur Gewährleistung der Synthesebedingungen zurückgegriffen.
- Zur Aufbewahrung der CSN-Partikel eignet sich im Besonderen eine Handschuhbox mit Argon-Atmosphäre.

### 3.1.3 Coating mit aprotischen Reagenzien

Bei den aprotischen Reaktionspartnern werden keine Basen eingesetzt, da bei diesen Umsetzungen keine Säure entsteht und die generierten Bindungen, wie hier Si-C Bindungen, hydrolyse- und säurestabil sind.

#### **Alkylierung von CSN-Partikeln mit Li-organischen Verbindungen**

Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Umsetzung von CSN-Partikeln mit Li-organischen Verbindungen:

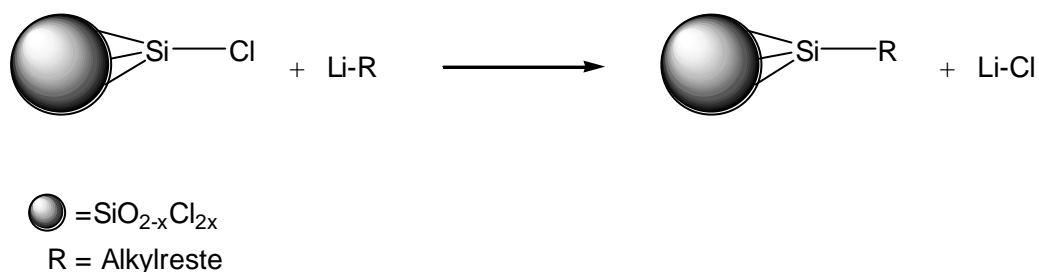


Abbildung 3-2: Alkylierung mit Li-organischen Verbindungen.

Die Aktivität sämtlicher verwendeter Li-organischen Substanzen<sup>[52-54]</sup> wurde vor deren Einsatz mit der GILMAN-Doppeltitration<sup>[55]</sup> überprüft.

CSN-Partikel ( $m = 1,0 \text{ g}$ ,  $w(\text{Cl}) = 22,2 \%$ ) werden in 20 mL THF dispergiert. Die Li-organische Verbindung wird durch langsames Zutropfen dieser Dispersion zugefügt. Es werden 2 Äquivalente der jeweiligen Li-organischen Verbindung bezogen auf den Chlorgehalt der CSN-Partikel der Dispersion beigemischt. Nach Beendigung der ersten spontanen Reaktion und Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird diese 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Lösung durch Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Eiswasser auf Raumtemperatur gebracht. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäurelösung der Konzentration 1 mol/L bis pH 3 wird überschüssiges Reagenz zerstört, so dass im Anschluss daran der Feststoff mit einer Glasfritte (Po. 4) aus der Reaktionslösung abfiltriert werden kann. Die Waschprozedur wird in folgender Reihenfolge durchgeführt: destilliertes Wasser (3 x 30 mL), Aceton

(3 x 30 mL) und Methanol (3 x 30 mL). Das so gereinigte Produkt wird bei 70 °C im Vakuum (ca.  $10^{-2}$  mbar) für 12 Stunden getrocknet und im Anschluss charakterisiert. Die derart hergestellten Produkte zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Hydrolysebeständigkeit und Hydrophobie aus.

### **Alkylierung der CSN-Partikel mit GRIGNARD-Verbindungen**

Die gezeigte Abbildung beschreibt die Umsetzung von CSN-Partikeln mit GRIGNARD-Verbindungen<sup>[52-53, 55-56]</sup>.

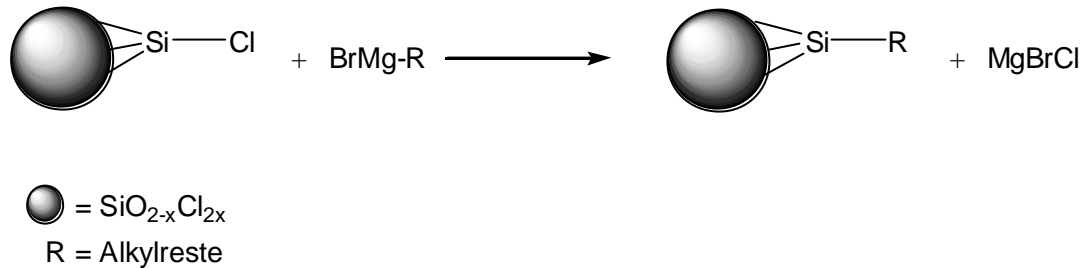


Abbildung 3-3: Alkylierung mit GRIGNARD-Reagenzien.

Die Versuchsprozedur verläuft genau wie die Alkylierung der CSN-Partikel mit Li-organischen Reagenzien. Auch hier werden 2 Äquivalente Alkylierungsreagenz bezogen auf den Chlorgehalt der verwendeten CSN-Partikel eingesetzt. Als Produkte werden hydrolysestabile, hydrophobe Feststoffe erhalten.

### 3.1.4 Coating mit protischen Reagenzien

#### Hydrolyse – OH-Funktionalisierung der CSN-Oberfläche

Reaktionsgleichung:

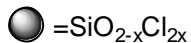
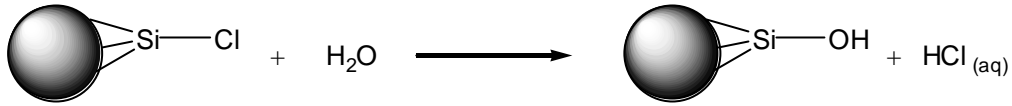


Abbildung 3-4: Reaktionsgleichung zur Hydrolyse von CSN-Partikeln.

Zur Hydrolyse der CSN-Partikel ( $m = 1,0 \text{ g}$ ,  $w(\text{Cl}) = 22,2 \%$ ) werden diese in einem Glaskolben zunächst in destilliertem Wasser dispergiert und umgesetzt. Durch Hydrolyse der Si-Cl-Bindung sinkt der pH-Wert aufgrund des entstehenden Chlorwasserstoffs, das sich im überschüssigen Wasser löst, stark ab. Nach 30 Minuten unter Rühren, wird der pH-Wert mittels verdünnter Natronlauge auf 7 eingestellt. Nach Rühren über Nacht werden die hydrolysierten CSN-Partikel über eine Glasfritte (Po. 4) vom Wasser getrennt und mehrfach mit destilliertem Wasser (4 x 30 mL) und Diethylether (2 x 30 mL) gewaschen. Das abschließende Waschen mit Ether hat den Vorteil, dass Wasser entfernt und die Trocknungszeit im Vakuum bei ca.  $10^{-2} \text{ mbar}$  auf 12 Stunden verkürzt wird. Des Weiteren ist das getrocknete Produkt anschließend sehr feinpulvrig und nicht, wie nach der Trocknung ohne Waschen mit Diethylether, grobkörnig.<sup>[57]</sup>

#### Alkoholyse – Alkoxy-Funktionalisierung der CSN-Oberfläche

Wie eingangs erwähnt, kann der Einsatz von Basen bei der Umsetzung der CSN-Partikel mit protischen Reaktionspartnern von Vorteil sein. Dies wurde am Beispiel der Alkoholyse<sup>[52-53]</sup> näher untersucht (Abbildung 3-5):

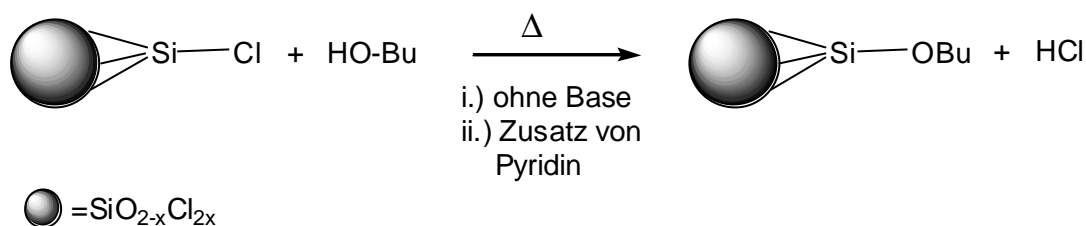


Abbildung 3-5: Alkoholyse mit und ohne Zusatz einer Base.

*i.) Reaktion unter sauren Bedingungen*

CSN-Partikel ( $m = 1,0 \text{ g}$ ,  $w(\text{Cl}) = 22,2 \%$ ) werden in 20 mL THF dispergiert. Zu dieser Dispersion werden 2 Äquivalente des jeweiligen Alkohols bezogen auf den Chlorgehalt der CSN-Partikel hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird gerührt und unter Rückfluss 12 Stunden gekocht. Danach wird der Feststoff über eine Schlenkfritte (Po.4) von der Reaktionslösung getrennt und mehrfach in folgender Reihenfolge gewaschen: Verwendeter Alkohol (2 x 30 mL), Toluol (2 x 30 mL) und Trichlormethan (2 x 30 mL). Abschließend wird der Feststoff bei 50 °C im Vakuum (ca.  $10^{-2}$  mbar) für 12 Stunden getrocknet. Bei Einsatz von Alkoholen mit Alkylketten wird als Produkt ein weißer hydrophober Feststoff erhalten.

*ii.) Reaktion unter basischen Bedingungen*

Die Versuchsprozedur verläuft genau wie unter i.) beschrieben. Allerdings werden nach Zugabe des jeweiligen Alkohols noch 2 Äquivalente der Base Pyridin der Reaktionsdispersion hinzugefügt. Die Menge ist genau wie der Alkohol bezogen auf den Massenanteil Chlor der eingesetzten CSN-Partikel berechnet.

### Aminierung – Amino-modifizierte CSN-Partikel

Durch Umsetzen der CSN-Partikel mit sekundären Aminen<sup>[52-53]</sup> ist ebenso eine Oberflächenmodifizierung möglich. Im Gegensatz zum Coating mit Alkoholen wird hier auf die Zugabe einer Base verzichtet, da der Überschuss des Amins als

Reaktionspartner gleichzeitig die Rolle der Base übernimmt. Die Synthese erfolgt nach der folgenden Reaktionsgleichung:

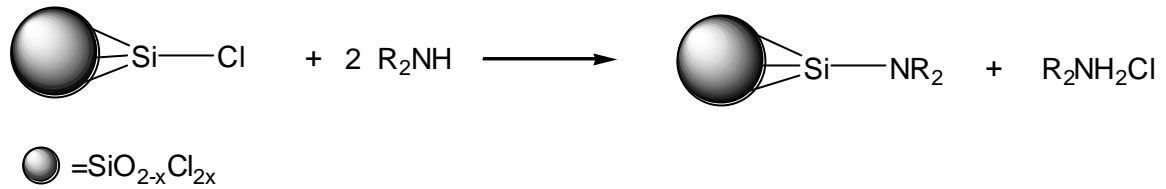


Abbildung 3-6: Aminierung der Si-Cl-Bindung mit sekundären Aminen.

### Allgemeine Versuchsvorschrift.

Die Reaktion wird unter wasserfreien Bedingungen und unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die CSN-Partikel ( $m = 1,0 \text{ g}$ ,  $w(\text{Cl}) = 22,2 \%$ ) werden in absolutem Diethylether dispergiert. Unter Rühren werden 2,2 Äquivalente des Amins bezogen auf den Stoffmengenanteil Chlor der verwendeten Partikel langsam hinzugegeben. Nach 12 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet. Dazu wird der Feststoff über eine Glasfritte (Po.4) von der Reaktionslösung getrennt und mehrfach nach der folgenden Prozedur gewaschen, um das bei der Reaktion gebildete Ammoniumsalz zu entfernen: 3 x 30 mL Diethylether, 3 x 30 mL Chloroform, 2 x 30 mL Diethylether. Im Anschluss daran wird das Produkt unter Vakuum (ca.  $10^{-2} \text{ mbar}$ ) für 12 Stunden getrocknet. Als Produkt liegt ein hydrophober weißer Feststoff vor.

## 3.2 Aspekte der Produktcharakterisierung

Zur Analyse der gecoateten CSN-Partikel werden verschiedene Analysemethoden verwendet. Diese werden wie schon im vorangegangenen Kapitel zur Partikelsynthese nur aufgelistet und auf entsprechende Literatur wird im Literaturverzeichnis verwiesen:



- Rasterelektronenmikroskopie (REM)<sup>[34-35]</sup>
- Dispersionsversuche
- Thermogravimetrische und kalorimetrische Analysen (TG, DSC)<sup>[35, 58]</sup>
- Oberflächenbestimmung mittels BET-Messungen<sup>[40-42]</sup>
- Infrarotspektroskopie (IR)<sup>[35-36, 43-44, 59]</sup>
- Kernresonanzspektroskopie (<sup>29</sup>Si-HPDEC NMR, <sup>29</sup>Si-CPMAS NMR, <sup>13</sup>C-CPMAS NMR)<sup>[37-38, 59]</sup>

Die Beschreibungen der eingesetzten Geräte sind im Anhang 8.1 zu finden.

Bei den thermischen Analysen sind die Aufheizraten von Bedeutung. Bei allen TG-Messungen dieses Kapitels wurde mit 5 K/min, bei den DSC-Analysen mit 2,5 K/min geheizt.

### 3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Produkte ergab folgende allgemeine Eigenschaften:

- **Morphologie**

Die Partikelmorphologie und auch das Agglomerationsverhalten der Partikel verändern sich nach erfolgter Modifizierung nicht nennenswert. Nur bei den hydrolysierten CSN-Partikeln werden durch Wasserstoffbrückenbindungen viel größere zum Teil harte Agglomerate bzw. grobkörniges Material erhalten. Dieses Verhalten kann aber durch ein geschicktes Trocknungsverfahren erheblich reduziert werden. Durch Waschen der Partikel mit Diethylether vor der Trocknungsprozedur im Vakuum bei ca.  $10^{-2}$  mbar wird die Bildung der großen harten Agglomerate stark reduziert, so dass dann wieder feinpulvriges Material entsteht.

- **Dispersionsverhalten**

Sämtliche hergestellten und modifizierten CSN-Partikel werden zur schnellen Überprüfung des Syntheserfolgs in ein Gefäß mit destilliertem Wasser gegeben. Sowohl die unmodifizierten als auch die hydrolysierten CSN-Partikel lassen sich in der wässrigen Phase dispergieren. Hydrophobisierte Partikel hingegen lassen sich nur in organischen Solventien wie Cyclohexan einrühren (siehe dazu Abbildung 3-7) und bilden bei Kontakt mit Wasser sogenannte Staubnester.

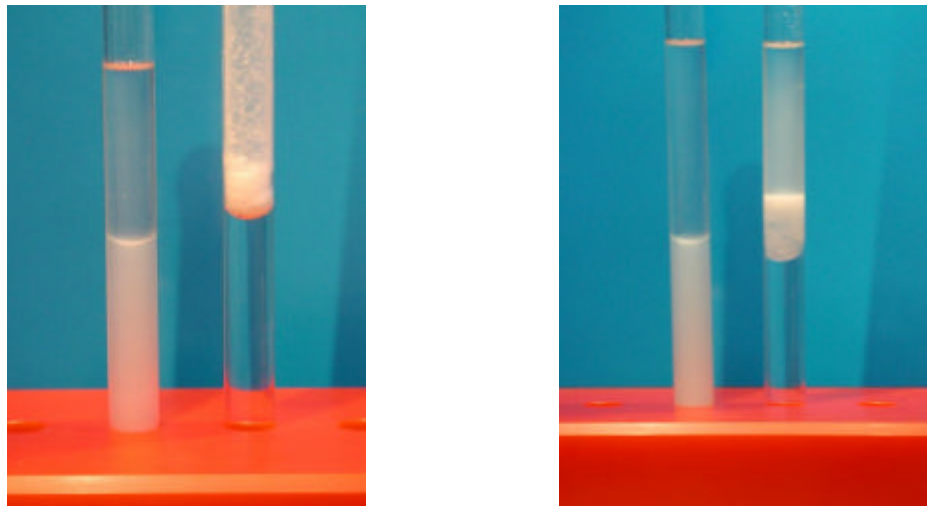


Abbildung 3-7: Dispersionsversuche von hydrolysierten (jeweils links) und hydrophobisierten (jeweils rechts) CSN-Partikeln in den Lösemitteln Wasser und Cyclohexan.

- **Thermisches Verhalten**

Bei der Thermogravimetrie tritt ein interessanter Sachverhalt auf. Über den bei den TG-Analysen detektierten Massenverlust - also bei dem thermischen Abbau des gebundenen organischen Materials auf der Partikeloberfläche - können Aussagen bezüglich des Bedeckungsgrads der Partikel mit organischen Gruppen getroffen werden. Zum Beispiel muss bei den Alkylfunktionalisierten Partikeln eine Si-C-Bindung gebrochen werden. Da die Valenz am Si-Atom aber abgesättigt sein muss, sind einige wenige Folgereaktionen denkbar. Wir gehen davon aus, dass die freie Valenz am Si-Atom durch eine OH-Gruppe abgesättigt wird, die umgehend mit benachbarten OH-

Gruppen zu Kondensationsreaktionen neigt. Das bedeutet, dass sich hinter dem Massenverlust mehrere Prozesse verbergen und der Massenverlust nicht gleich der Masse an organischem Material auf der Oberfläche gesetzt werden kann. Damit ist eine eindeutige Auswertung der TG-Analyse bezüglich des Bedeckungsgrads der Partikel nicht möglich.

Die folgende Abbildung beschreibt die denkbar ablaufenden Reaktionen:

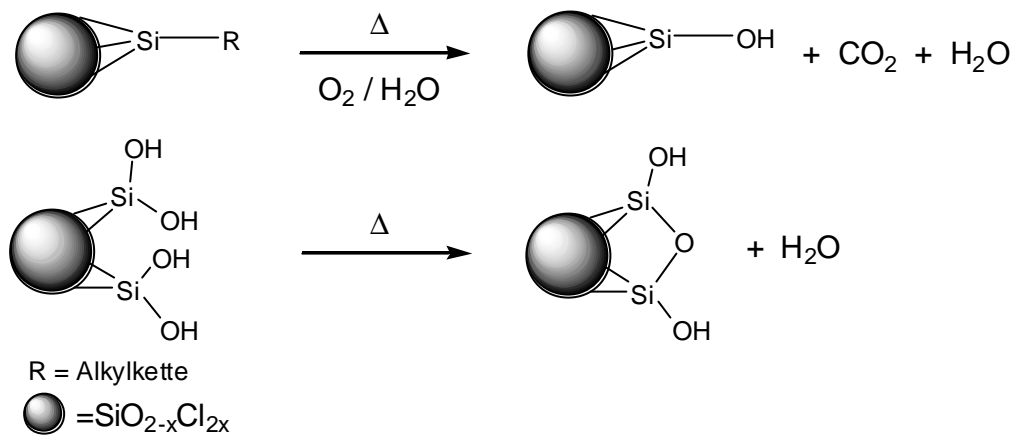


Abbildung 3-8: Unkontrolliert ablaufende Reaktionen im Verlauf der TG-Analyse.

Dass diese Annahme richtig ist, wird dadurch gestützt, dass bei der Analyse der Methyl-funktionalisierten CSN-Partikel ein Massenverlust je nach eingesetzten CSN-Partikeln von ca. 7 % beobachtet wird (siehe unten). Aufgrund eines Vergleichs der Molmassen zwischen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $M(\text{CH}_3) = 15 \text{ g/mol}$ ) und der OH-Gruppe ( $M(\text{OH}) = 17 \text{ g/mol}$ ) würde, sofern es beim thermischen Abbau des organischen Materials nur zu einem Austausch von  $\text{CH}_3$ - durch OH-Gruppen kommen würde, ein Massenanstieg zu beobachten sein und nicht wie experimentell gezeigt ein Massenverlust. Auch die TG-Analysen der Hydroxy-funktionalisierten CSN-Partikel bekräftigen diesen Sachverhalt über den Massenverlust durch Kondensationsreaktionen räumlich benachbarter OH-Gruppen (siehe unten).

Zur Aufklärung dieser ablaufenden Prozesse sollten gekoppelte Analysemethoden wie TGA-IR beziehungsweise TGA-MS von großer Hilfe sein. Diese wurden aber im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet.

- **BET-Oberfläche geccoateter CSN-Partikel**

Die große BET-Oberfläche von bis zu ca. 680 m<sup>2</sup>/g der bei niedrigen Synthesetemperaturen hergestellten CSN-Partikel deutet, wie in Kapitel 2 beschrieben, bei den zum Teil großen Partikeldurchmessern auf ein stark poröses Material hin. Die Funktionalisierung der CSN-Partikel mit entsprechenden Reaktionspartnern hat einen großen Einfluss auf die BET-Oberfläche der Partikel. Die folgende Tabelle zeigt verschieden modifizierte Partikel, wobei jeweils die CSN-Partikel des Versuchs VQ5 Verwendung fanden. Diese sind als Beispiele zur Erläuterung des Sachverhalts ausgewählt.

Tabelle 3-3: BET-Analysen einiger ausgewählter Partikel.

Name	Partikel	Funktionalisierung	A(BET) / m <sup>2</sup> /g
VQ5	VQ5	-	634
VQ5OH	VQ5	Hydrolyse	603
VQ5OH	VQ5	Hydrolyse, 5 Monate Alterung	95
VQ5Me	VQ5	Methylierung mit MeLi	615
VQ5Bu	VQ5	Butylierung mit BuLi	356

Die BET-Oberfläche nimmt nach der Hydrolyse und auch nach der Methylierung geringfügig gegenüber den unmodifizierten CSN-Partikeln ab. Die Poren der Partikel sind demnach alle frei zugänglich, dies ist auch verständlich, da ein Cl-Atom auf der Oberfläche einmal durch eine OH- das andere Mal durch eine CH<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt wird, deren Raumbedarf vergleichbar ist. Die stärkere Abnahme der BET-Oberfläche nach erfolgter Hydrolyse kommt durch Alterungsprozesse des Materials aufgrund von Kondensationsreaktionen zustande. Diese laufen auch bei Raumtemperatur ab, das bedeutet, dass unter anderem Poren zufallen und nicht mehr für das Analysengas zugänglich sind. Bei erneuter BET-Analyse nach fünf Monaten Alterung bei Raumtemperatur betrug die Oberfläche von VQ5 nur noch ungefähr ein sechstel.

Wenn, wie in der oberen Tabelle gezeigt, die Reste länger und damit größer werden, nimmt die BET-Oberfläche stark ab. Diese ist bei einem Butylrest (VQ5Bu) bereits auf knapp die Hälfte reduziert. Die Poren und damit die innere Oberfläche der Partikel ist dann für das Stickstoff-Gas nicht mehr uneingeschränkt zugänglich, so dass eine geringere Oberfläche analysiert wird.

### **3.3.1 Ergebnisse des Coatings mit aprotischen Reaktionspartnern**

#### ***Ergebnisse zur Alkylierung von CSN-Partikeln mit Li-organischen Verbindungen***

Es wurden Versuche mit Methyllithium und 1-Butyllithium durchgeführt. Zur Charakterisierung der alkylierten Partikel wurden thermische Analysen (TG/DSC) verwendet sowie IR- und NMR-Spektren aufgenommen. Beispielhaft sind im Folgenden die Ergebnisse der Butylierung anhand der Probe VQ5Bu ausführlich erläutert. Die Ergebnisse der Methylierung sind im Anhang 8.3.1 zu finden.

#### ***Thermische Analysen***

In Abbildung 3-7 ist sowohl die TG- als auch die dazugehörige DSC-Analyse der Probe VQ5Bu zu erkennen:

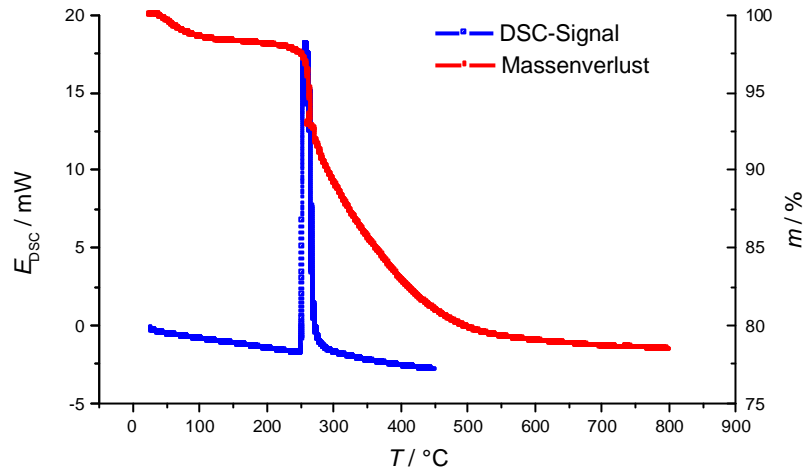


Abbildung 3-9: Thermische Analysen der Probe VQ5Bu.

Die Probe VQ5Bu wurde bei der Reaktion der CSN-Partikel VQ5 mit 1-BuLi dargestellt. Die TG-Kurve zeigt eine erste Stufe bis ca. 100 °C, die durch das Verdampfen von adsorbiertem Wasser und Lösemittel entsteht. Die Onset-Temperatur für den Abbau der Butyl-Kette liegt bei 254 °C, was durch das Maximum des exothermen Signals in der DSC-Kurve bei 258 °C bestätigt wird. Der Massenverlust für den Abbau des organischen Materials beträgt 19,2 %. Der Unterschied in der Onset-Temperatur von der TG- zur DSC-Analyse ist die Folge unterschiedlicher Aufheizraten.

Wie eingangs erwähnt, lässt sich aus diesem Wert aufgrund der angesprochenen Problematik keine Aussage über den Bedeckungsgrad der Partikel treffen.

### ***IR-spektroskopische Analysen***

Das IR-Spektrum (Abbildung 3-10) zeigt butylierte CSN-Partikel VQ5Bu, vergleichend dazu ist das Spektrum unmodifizierter CSN-Partikel VQ5 in Abbildung 2-11 dargestellt.

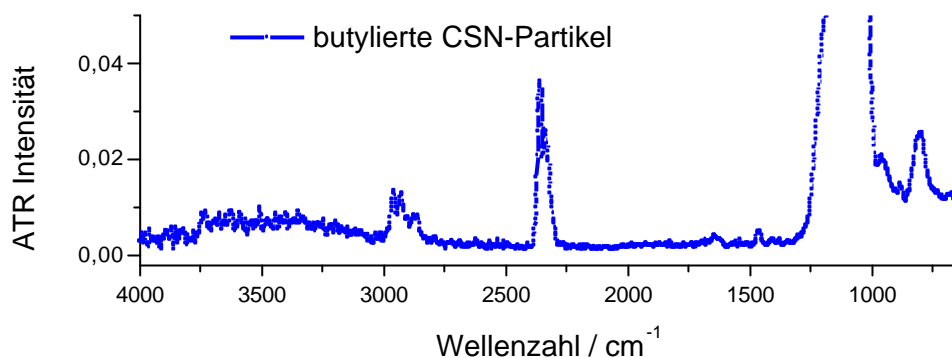


Abbildung 3-10: IR-Spektrum von VQ5Bu-Partikeln.

Es ist deutlich zu sehen, dass die spezifischen Banden der CH-Schwingungen des Butylrests im Bereich von  $2900\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Aufgrund des relativ breiten Peaks für die Si-O Schwingungen bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  ist die charakteristische Si-CH<sub>2</sub>R-Bande ( $1200 - 1170\text{ cm}^{-1}$ ) nicht zu erkennen, allerdings wird ein schwaches Si-CH<sub>2</sub>R-Signal bei  $892\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Ganz schwach treten auch einige Si-OH Schwingungen im Bereich von  $3740 - 3620\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $950\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Si-OH-Gruppen entstehen beim Abbrechen der Reaktion mit Salzsäurelösung, wobei nicht umgesetzte Si-Cl-Bindungen hydrolysiert werden. Die charakteristische Si-Cl-Schwingung bei  $708\text{ cm}^{-1}$  wird nach der Reaktion mit 1-BuLi im IR-Spektrum nicht mehr beobachtet.

IR-Daten:

1. Butylierte CSN-Partikel:  $\tilde{\nu} = 3739$  (Si-OH),  $3703$  (Si-OH),  $3622$  (Si-OH),  $2967$  (CH<sub>3</sub>),  $2930$  (CH<sub>3</sub>),  $2908$  (CH<sub>2</sub>),  $2867$  (CH<sub>2</sub>),  $2365$  (CO<sub>2</sub>),  $2339$  (CO<sub>2</sub>),  $1468$  (CH<sub>2</sub>),  $1410$  (CH<sub>2</sub>),  $1383$  (CH<sub>3</sub>),  $1262-1014$  (SiO),  $950$  (SiOH),  $892$  (Si-CH<sub>2</sub>),  $808$  (SiO)  $\text{cm}^{-1}$

### **NMR-spektroskopische Analysen**

Im Folgenden sind die NMR-Analysen der butylierten CSN-Partikel beschrieben. Im <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum (Abbildung 3-11) sind die charakteristischen Signale der chemischen Verschiebung  $\delta$  für die verschiedenen Si-Spezies zu

erkennen:  $d_{\text{Si}}(\text{Q}_4) = -112$  ppm,  $d_{\text{Si}}(\text{Q}_3) = -102$  ppm,  $d_{\text{Si}}(\text{Q}_2) = -92$  ppm,  $d_{\text{Si}}(\text{T}_4) = -67$  ppm,  $d_{\text{Si}}(\text{T}_2) = -57$  ppm,  $d_{\text{Si}}(\text{D}_4) = -19$  ppm und  $d_{\text{Si}}(\text{M}) = 9$  ppm.

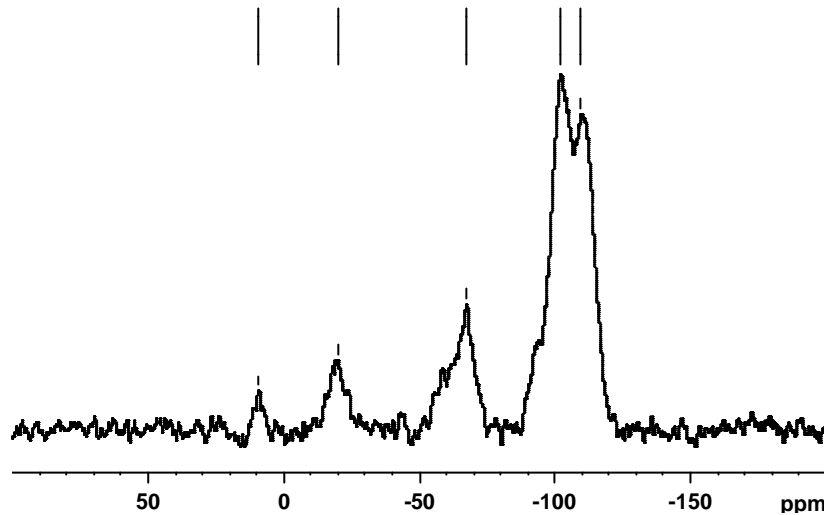


Abbildung 3-11:  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von VQ5Bu.

Es fällt auf, dass bei den umgesetzten Partikeln Si(M)-Spezies analysiert werden. Die unmodifizierten CSN-Partikel zeigen aber keinerlei Signale im NMR Spektrum (siehe Kapitel 2.4) die auf  $-\text{SiCl}_3$ -Gruppen hinweisen, aus denen durch Substitution der Cl-Atome mit Butyl-Resten diese Si(M)-Spezies entstanden sein könnten. Demzufolge muss es während der Funktionalisierung zu einem Abbau des CSN-Gerüsts kommen, so dass diese Si(M)-Atome gebildet werden können. Die REM-Analysen zeigen keine Unterschiede der Oberflächenmorphologie. Nachfolgend ist das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum (Abbildung 3-12) näher erläutert. In diesem Spektrum sind drei Signale zu erkennen:  $\delta_{\text{C}}(\text{RCH}_3) = 13$  ppm,  $\delta_{\text{C}}(\text{R}_2\text{CH}_2) = 25$  ppm und ein schwaches Signal bei  $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 50$  ppm. Das Signal bei 50 ppm wird Methanol zugeordnet, das nicht vollständig beim Trocknen der Partikel entfernt worden ist.



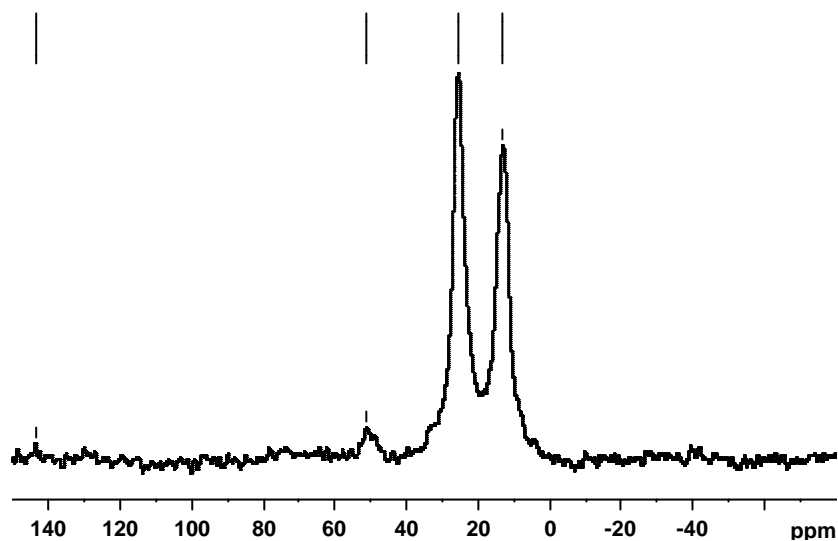


Abbildung 3-12:  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektrum von butylierten CSN-Partikeln.

### **Zusammenfassung**

Die Umsetzung der CSN-Partikel mit Li-organischen Substanzen kann als einfache Möglichkeit zur Oberflächenfunktionalisierung verstanden werden. Sie zeichnet sich durch geringe Kosten, geringe Syntheszeiten und einen vertretbaren präparativen Aufwand aus. Einziger Nachteil ist, dass aufgrund des aggressiven Reaktionsmediums das Siloxangerüst angegriffen und teilweise abgebaut wird (=> siehe Vergleich bei den NMR-Ergebnissen der Alkylierung mit GRIGNARD-Verbindungen). Durch die alkylierte Oberfläche sind diese Partikel hydrophob und lassen sich damit leicht in organischen Matrices oder Lösemitteln dispergieren. Durch die Anbindung der Alkylketten an die Oberfläche über eine hydrolysestabile Si-C-Bindung ist diese Modifizierung sehr stabil und langlebig und erweitert so das Feld für potentielle Anwendungen von Silica-Partikeln, wie zum Beispiel in der Chromatographie oder der kautschukverarbeitenden Industrie.

***Ergebnisse der Alkylierung von CSN-Partikeln mit GRIGNARD-Verbindungen***

Die Ergebnisse der Alkylierung mit GRIGNARD-Verbindungen sollen anhand der Versuche mit Methylmagnesiumbromid vorgestellt werden.

***Thermische Analysen***

Die TG- und DSC-Analysen der mit Methylmagnesiumbromid umgesetzten CSN-Partikel zeigen dieselben Charakteristiken wie die oben angeführten Analysen der mit Butyllithium dargestellten butylierten CSN-Partikel. Zunächst verdampfen bis 100 °C vollständig die noch adsorbierten Wasser- und Lösemittelreste. Die Onset-Temperatur für den thermischen Abbau des organischen Materials liegt bei 223 °C. Der bei diesem Abbau einhergehende Massenverlust beträgt 7,4 %. Zudem wird dieses Ereignis durch ein exothermes Signal mit einem Maximum von 226 °C in der DSC-Analyse begleitet. Die leichte Verschiebung der Onset-Temperatur des thermischen Abbaus von der TG- zur DSC-Analyse kommt, wie oben erwähnt, durch die unterschiedlichen Aufheizraten zustande. Auch hier können aufgrund der oben beschriebenen Problematik bei der thermischen Analyse keine Aussagen bezüglich des Bedeckungsgrads der Partikeloberfläche gemacht werden.

***IR-spektroskopische Analysen***

Im IR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion der CSN-Partikel mit Methylmagnesiumbromid sind wie bei der butylierten Probe, alle spezifischen Banden zu erkennen. Unten sind die entsprechenden Signale zusammengefasst. Interessanter Unterschied ist, dass bei dieser Probe das Signal der Si-CH<sub>3</sub>-Schwingung bei 1275 cm<sup>-1</sup> gut zu erkennen ist und nicht wie bei den butylierten Partikeln in den breiten Si-O-Peak fällt. In der Literatur ist der Bereich für die Si-C-Schwingung für Alkylsiloxane von 1275 – 1170 cm<sup>-1</sup> angegeben. Es gilt die Regel, dass mit steigender Länge des Alkylrests das Signal zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wird.

IR-Daten:

Methylierte CSN-Partikel:  $\tilde{\nu}$  = 3733 (Si-OH), 3710 (Si-OH), 3674 (Si-OH), 3629 (Si-OH), 2986 (CH<sub>3</sub>), 2963 (CH<sub>3</sub>), 2360 (CO<sub>2</sub>), 2341 (CO<sub>2</sub>), 1275 (Si-CH<sub>3</sub>), 1262-997 (SiO), 949 (SiO), 847 (Si-CH<sub>3</sub>), 806 (Si-O) cm<sup>-1</sup>

### ***NMR-spektroskopische Analysen***

Das <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Spektrum der methylierten CSN-Partikel zeigt die spezifischen Signale der verschiedenen auftretenden Si-Spezies. Wiederum treten die Peaks der Si(Q)-Spezies Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> und Q<sub>4</sub> auf. Die weiteren Signale werden den entsprechenden Si-C-Spezies zugeordnet, so  $\delta_{\text{Si}}(\text{T}_4) = -65$  ppm zu  $\equiv\text{Si-CH}_3$ ,  $\delta_{\text{Si}}(\text{T}_2) = -55$  ppm zu  $=\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{\text{Si}}(\text{D}_4) = -16$  ppm zu  $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\delta_{\text{Si}}(\text{D}_2) = -7$  ppm zu  $-\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  und  $\delta_{\text{Si}}(\text{M}) = 12$  ppm zu  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Es fällt auf, dass die Intensität der Si(M)-Spezies viel kleiner ist, als bei der Alkylierung mit Li-Organen. Demzufolge scheint die Funktionalisierung mit GRIGNARD-Reagenzien bezogen auf den Abbau des CSN-Gerüsts im Vergleich mit Li-organischen Verbindungen die schonendere Methode zu sein.

Das <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Spektrum dieser Probe weist zwei Peaks auf, einen bei  $\delta = -1$  ppm und einen anderen bei  $\delta = 50$  ppm. Das Signal bei -1 ppm wird allen C-Atomen der CH<sub>3</sub>-Gruppen zugeordnet, die direkt an Si-Atome der Oberfläche gebunden sind. Der Peak bei 50 ppm wird genau so interpretiert wie bei der NMR-Analyse der butylierten CSN-Partikel weiter oben, nämlich als adsorbiertes Methanol.

### ***Zusammenfassung***

Für die Alkylierung der CSN-Partikeloberfläche mit GRIGNARD-Reagenzien gilt prinzipiell dasselbe wie für die Modifizierung mit Li-Organen. Es wird bestätigt, dass die GRIGNARD-Verbindungen das Siloxan-Gerüst nicht so stark angreifen, wie die lithiumorganischen Verbindungen. Dieser Sachverhalt ergibt sich eindeutig aus den sehr unterschiedlichen Intensitäten der jeweils auftretenden Si(M)-Spezies.

### 3.3.2 Ergebnisse des Coatings mit protischen Reaktionspartnern

#### ***Ergebnisse zur Hydrolyse von CSN-Partikeln***

Durch die Hydrolyse der CSN-Partikel werden auf der Oberfläche Si-OH Bindungen erzeugt, was dazu führt, dass sich die Partikel spektroskopisch nicht mehr von konventionell hergestellten Kieselsäurepartikeln unterscheiden. Einzig und allein die physikalischen Eigenschaften wie Partikelgröße, BET-Oberfläche und Anzahl funktioneller Gruppen pro Flächeneinheit können je nach Einstellung der Syntheseparameter verschieden sein (siehe Eigenschaftstabelle 2-4).

Durch die abschließende Waschprozedur mit Diethylether werden Verbesserungen beim Trocknen sowie bei den Eigenschaften des getrockneten Produkts erreicht. Ohne diese Behandlung wird ein hart agglomeriertes grobkörniges Pulver erhalten. Durch Waschen mit Ether wird nicht nur die Trocknungszeit um die Hälfte verkürzt sondern als Produkt auch ein feines, weich agglomeriertes Pulver hergestellt.

#### ***Thermische Analysen***

Bei der thermischen Analyse hydrolysierter CSN-Partikel kann nach dem Verdampfen von adsorbierten Wasser bis 100 °C über einen weiten Bereich ein Massenverlust detektiert werden. Die erste Stufe in der TG-Kurve wird von einem endothermen Signal in der DSC-Analyse begleitet. Dann wird keine weitere Stufe mehr wie bei den organisch modifizierten CSN-Partikeln beobachtet. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Kondensationsreaktion benachbarter OH-Gruppen auf der Oberfläche und in den Poren um einen kontinuierlichen Prozess zu handeln scheint. Das wird auch dadurch gestützt, dass in der DSC-Kurve kein weiteres Signal für einen weiteren chemischen Prozess detektiert wird. Außerdem kommt es bei höheren Temperaturen auch zur Aggregation zwischen einzelnen Primärpartikeln. Diese Aggregation geschieht auch durch Kondensationsreaktionen und ist demnach ebenso mit einem Massenverlust verbunden. Abhängig vom Chlorgehalt der CSN-Partikel vor der Hydrolyse, ändert sich die Höhe des Massenverlusts deutlich. Dieser liegt bei Partikeln mit einem Massenanteil Chlor von 19,9 % nach erfolgter Hydrolyse bei

4,8 %. Folgende Abbildung zeigt die TG- und DSC-Analyse der Probe TK0-hydrolysiert:

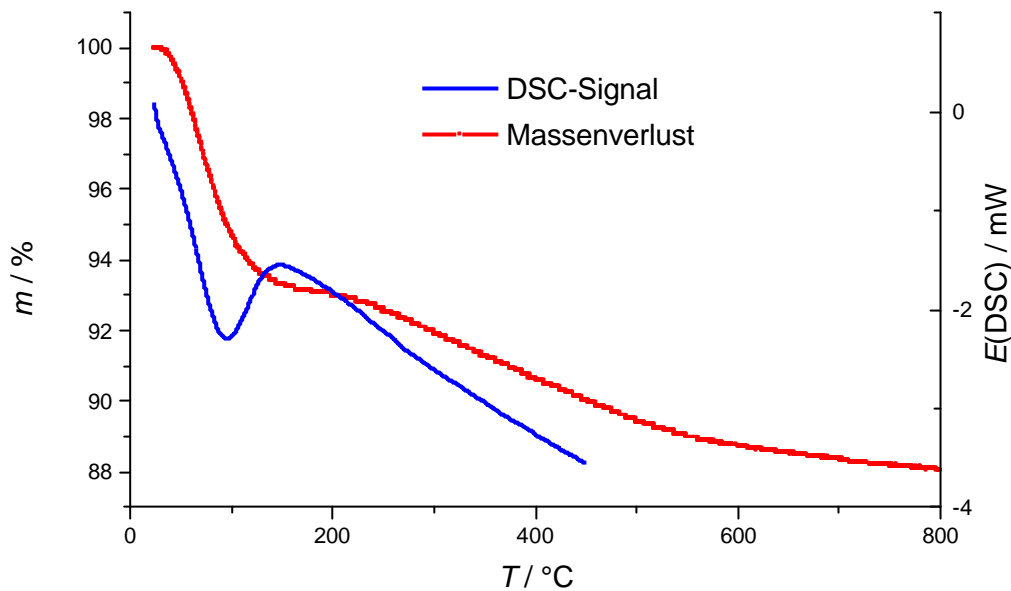


Abbildung 3-13: Thermische Analyse von hydrolysierten CSN-Partikeln.

### **IR-spektroskopische Analysen**

Im IR-Spektrum der hydrolysierten CSN-Partikel ist die Bande für die Si-Cl-Schwingung nicht mehr sichtbar. Dafür werden Banden für freie OH-Gruppen im Wellenzahlenbereich von 3750 – 3600 und 950  $\text{cm}^{-1}$  detektiert. Eine schwache Absorption bei 3500 – 3100  $\text{cm}^{-1}$  deutet auf anhaftendes Wasser auf der Partikeloberfläche hin. Anhand der Intensität dieses Signals kann der Erfolg der durchgeführten Trocknung der Partikel abgeschätzt werden.

IR-Daten:

Hydrolysierte CSN-Partikel:  $\tilde{\nu} = 3737$  (Si-OH), 3705 (Si-OH), 3676 (Si-OH), 3627 (Si-OH), 2365 ( $\text{CO}_2$ ), 2339 ( $\text{CO}_2$ ), 1262-1014 (SiO), 950 (Si-OH), 808 (SiO)  $\text{cm}^{-1}$

### ***NMR-spektroskopische Analysen***

Die hydrolysierten CSN-Partikel zeigen im NMR-Spektrum keine Unterschiede zu den konventionellen Kieselsäuren. Es werden die verschiedenen Si(Q)-Spezies im  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR-Spektrum beobachtet, als Beispiel das Spektrum der Probe TK0-hydrolysiert:  $\delta_{\text{Si}}(\text{Q}_4) = -109$  ppm,  $\delta_{\text{Si}}(\text{Q}_3) = -100$  ppm und  $\delta_{\text{Si}}(\text{Q}_2) = -90$  ppm. In der Literatur sind die verschiedenen Si(Q)-Spezies mit folgenden Werten angegeben:  $\delta_{\text{Si}}(\text{Q}_4) = -110$  ppm,  $\delta_{\text{Si}}(\text{Q}_3) = -101$  ppm und  $\delta_{\text{Si}}(\text{Q}_2) = -91$  ppm.

### ***Zusammenfassung***

Die oben vorgestellte Versuchsvorschrift stellt eine Möglichkeit zur Hydrolyse der CSN-Partikel dar. Alle verwendeten Analysemethoden lassen darauf schließen, dass die Umsetzung vollständig ist, Si-Cl-Bindungen können nicht mehr nachgewiesen werden. Es treten demnach keine störenden HCl-Emissionen durch spätere Hydrolyse in entsprechenden Anwendungen mehr auf. Interessant ist ein Vergleich der Eigenschaften von hydrolysierten CSN-Partikel gegenüber konventionellen Silica-Partikel für bestimmte Anwendungen wie zum Beispiel als Verstärkerfüllstoff in organischen Polymermatrices, wie im folgenden Kapitel beschrieben. Gerade die Möglichkeit, die vielen physikalischen Eigenschaften der CSN-Partikel über einen weiten Bereich einstellen zu können, lässt bei Verwendung der hydrolysierten CSN-Partikel statt der gängigen Kieselsäuren einen positiven Effekten im Vergleich zu derzeit hergestellten Verbundwerkstoffe erwarten. Entsprechende Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit an mit Kieselsäure- und hydrolysierten CSN-Partikeln gefüllten Kautschuken durchgeföhrt (siehe Kapitel 4).

Bei den hydrolysierten CSN-Partikeln besteht wie bei den herkömmlichen Silica-Partikeln die Möglichkeit die Oberflächen mittels Silanisierung über Ethoxy- oder Chlorsilanen zu funktionalisieren. Der Weg über die Ethoxysilane ist in der Industrie Stand der Technik.

### ***Ergebnisse zur Alkoholyse von CSN-Partikeln mit Alkanolen***

Hier sollen die Ergebnisse der butoxy-funktionalisierten CSN-Partikel erläutert werden. Wie eingangs beschrieben, wird der Einfluss des pH-Werts auf die Ausbeute der Reaktion von CSN mit Alkoholen untersucht. Für den Vergleich werden folgende Abkürzung verwendet: VQ5OBu für das Produkt des Versuchs i.) ohne Zusatz einer Base und VQ5OBu-B für Versuch ii.) mit Zusatz von Pyridin als Base. Bei beiden Modifizierungen wird am Ende der Reaktion ein hydrophobes feinpulvriges Material erhalten.

### ***Thermische Analysen***

Die thermischen Analysen der beiden butoxy-funktionalisierten Proben VQ5OBu und VQ5OBu-B zeigen beide dieselben Charakteristiken. Es wird jeweils eine Stufe in der TG-Kurve bei einer Onset-Temperatur von 248 °C beobachtet, die von einem exothermen Signal mit einem Maximum bei 251 °C in der DSC-Kurve begleitet wird. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Analysen ist der Massenverlust, dieser liegt bei VQ5OBu bei 20,7 % und bei VQ5OBu-B bei 26,5 %. Die Partikel die unter basischen Bedingungen mit 1-Butanol umgesetzt worden sind, zeigen in der TG einen höheren Massenverlust. Abgesehen von der Problematik, die bei den thermogravimetrischen Analysen bezüglich der Berechnung des Bedeckungsgrads der CSN-Partikel besteht (siehe Kapitel 3.3), gilt hier offenbar, dass der Umsatz der Alkoholysereaktion unter basischen Bedingungen höher ist als unter sauren. Die im Folgenden beschriebenen IR- und NMR-Analysen stützen diese Aussage. Eine korrekte Berechnung des jeweiligen Bedeckungsgrad ist aber auch hier nicht möglich.

### ***IR-spektroskopische Analysen***

Die IR-Spektren der butoxy-modifizierten CSN-Partikel sind völlig identisch. Damit kann auch unmittelbar gezeigt werden, dass die verwendete Base komplett ausgewaschen werden konnte und diese nicht als Feststoff ausgefallen neben dem Produkt vorliegt. Die entsprechenden charakteristischen Banden für die verschiedenen funktionellen Gruppen sind in den Spektren zu sehen und unten

aufgelistet. Es fällt auf, dass bei gleicher Probenmenge bei der IR-Analyse die Intensitäten der CH-Banden der Probe VQ5OBu-B stärker sind als bei VQ5OBu. Ein weiterer Hinweis für den höheren Umsatz der Reaktion ii.) unter basischen Bedingungen.

IR-Daten:

Butoxy-modifizierte CSN-Partikel:  $\tilde{\nu}$  = 3737 (Si-OH), 3705 (Si-OH), 3627 (Si-OH), 2962 (CH<sub>3</sub>), 2930 (CH<sub>3</sub>), 2908 (CH<sub>2</sub>), 2878 (CH<sub>2</sub>), 2360 (CO<sub>2</sub>), 2341 (CO<sub>2</sub>), 1457 (CH<sub>2</sub>), 1410 (CH<sub>2</sub>), 1383 (CH<sub>3</sub>), 1282-992 (SiO/Si-OCH<sub>2</sub>R), 955 (Si-OH), 905 (Si-OCH<sub>2</sub>R), 802 (SiO) cm<sup>-1</sup>

### ***NMR-spektroskopische Analysen***

Bei diesen Proben wurden nur <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Spektren aufgenommen. <sup>29</sup>Si-NMR-Analysen würden keine Aussagekraft bezüglich einer gelungenen Modifizierung haben, denn die Si-OR-Spezies zeigen ziemlich genau dieselbe chemische Verschiebung wie die verschiedenen Si(Q)-Atome, so dass eine Unterscheidung nicht möglich ist. Die <sup>13</sup>C-Spektren der beiden Proben sind völlig identisch. Es werden jeweils vier Signale detektiert:  $\delta_C$  = 61,2 ppm, 32,4 ppm, 16,9 ppm und 11,6 ppm. Diese werden in dieser Reihenfolge den C-Atomen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> der Butoxy-Reste zugeordnet. Auch hier können in den Spektren keine Anzeichen von Spuren der verwendeten Base Pyridin gefunden werden. Wiederum kann als einziger Unterschied bei diesen Analysen zwischen den Proben VQ5OBu und VQ5OBu-B nur ein Intensitätsunterschied festgestellt werden. Die Intensitäten der Signale der Probe VQ5OBu-B im <sup>13</sup>C-Spektrum sind bei kürzerer Messzeit größer als die der Probe VQ5OBu, was auf eine höhere Ausbeute der Reaktion unter basischen Bedingungen nochmals hinweist.

### ***Zusammenfassung***

Zum Schluss kann festgehalten werden, dass die Überlegungen bezüglich des Einflusses des pH-Werts auf die Ausbeute experimentell bestätigt werden konnten. Durch Zugabe einer Base kann der Umsatz bei der Reaktion von CSN-



Partikeln mit Alkoholen signifikant gesteigert werden. Auch diese Methode zur Funktionalisierung der Partikel ist sehr gut durch die niedrigen Kosten und den geringen apparativen Aufwand geeignet. Wichtig für eine potentielle Anwendung derart modifizierter Partikel ist, dass aufgrund der Unbeständigkeit der Si-O-R-Bindung unter sauren bzw. basischen Bedingungen nur Applikationen in Frage kommen, bei denen die Partikel vor einem Säure- bzw. Basenangriff geschützt sind, wie beispielsweise in einer Kautschukmatrix. So können diese Partikel generell als Kautschukfüllstoffe eingesetzt werden (siehe dazu auch Kapitel 4).

### ***Ergebnisse zur Aminierung mit sekundären Aminen***

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Aminierung von CSN-Partikeln mit Dioctylamin detailliert beschrieben. Weitere Ergebnisse zum Coating mit Aminen sind im Anhang 8.3.4 zu finden.

### ***Thermische Analysen***

Bei den thermischen Analysen der mit Dioctylamin-modifizierten CSN-Partikel wird ein Massenverlust von 23,9 % bei einer Onset-Temperatur von 221 °C beobachtet. Dieser wird von einem exothermen Peak in der DSC-Analyse mit einer Onset-Temperatur von 209 °C begleitet. Dieser Effekt wird der Zersetzung des organischen Materials sowie dem Bindungsbruch der Si-N-Bindung zugeordnet. Des Weiteren finden bei der thermischen Zersetzung des Probenmaterials auch diverse Kondensationsreaktionen statt, wie in Kapitel 3.3 beschrieben.

### ***IR-spektroskopische Analysen***

Das IR-Spektrum der aminierten CSN-Partikel weist sämtliche charakteristischen Schwingungssignale auf (siehe unten, IR-Daten). Neben den Si-O- und Si-OH-Banden des Bulk-Materials, die ebenso bei den hydrolysierten CSN-Partikeln beobachtet werden, sind die Signale der Kohlenwasserstoffketten sowie,

wenngleich sehr schwach, die Si-N-Schwingungen zu erkennen. Das Signal der N-C-Schwingung des Amins liegt im Bereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  und wird somit von der starken Si-O-Bande überdeckt

IR-Daten:

Diocetylamin-modifizierte CSN-Partikel:  $\tilde{\nu} = 2962$  (CH<sub>3</sub>), 2931 (CH<sub>3</sub>), 2874 (CH<sub>2</sub>), 2360 (CO<sub>2</sub>), 2342 (CO<sub>2</sub>), 1558 (Si-N), 1540 (Si-N), 1458 (CH<sub>2</sub>), 1410 (CH<sub>2</sub>), 1383 (CH<sub>3</sub>), 1289-991 (SiO), 807 (SiO)  $\text{cm}^{-1}$

### ***NMR-spektroskopische Analysen***

Die NMR-Analysen im <sup>29</sup>Si-CPMAS-NMR-Experiment zeigen, dass das Signal der Si-N-Spezies im Bereich der Si-Q-Spezies von -80 bis -120 ppm liegt. Da aber keine Si(Q<sub>1</sub>)-Spezies bei den CSN-Partikeln beobachtet werden können, wird die ausgeprägte Schulter des Si(Q<sub>2</sub>)-Signals, die bis -80 ppm reicht, den Signalen der Si-Spezies zugeordnet, die eine Si-N-Bindung tragen. Literaturdaten<sup>[37]</sup> ähnlicher Verbindungen bestätigen dieses Ergebnis. Mittels <sup>13</sup>C-CPMAS-NMR-Analysen können die C8-Kohlenwasserstoffketten des Diocetylamins nachgewiesen werden. Es sind sechs Signale zu erkennen die den entsprechenden C-Atomen der Octylketten zugeschrieben werden können:  $\delta_{\text{C}} = 47,9$  ppm, 32,4 ppm, 30,4 ppm, 27,9 ppm, 23 ppm und 11,6 ppm. Dabei fallen im aufgenommenen Spektrum die Signale der C-Atome C3 und C4 sowie die von C5 und C6 zusammen. Folgende Abbildung zeigt die Zuordnung:

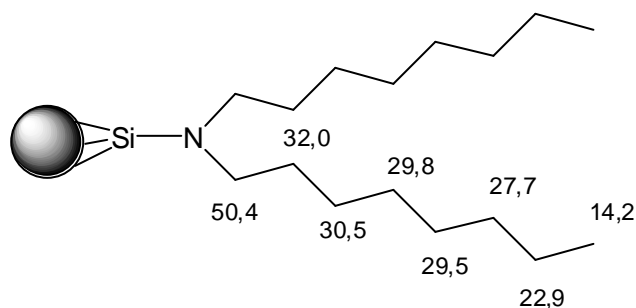


Abbildung 3-14: Literaturdaten der <sup>13</sup>C-NMR-Signale des Diocetylamins in ppm.<sup>[60]</sup>

**Zusammenfassung**

Abschließend ist auch diese Synthese zur Oberflächenmodifizierung gut geeignet. Zu bedenken bleibt, dass die Si-NR<sub>2</sub>-Bindung nicht sehr hydrolysestabil ist, so dass bei sehr kurzkettigen Kohlenwasserstoffketten am N-Atom verstärkt eine hydrolytische Spaltung bei Kontakt mit Wasser beobachtet wird. Daher ist zu berücksichtigen, dass bei der Synthese unter Ausschluss von Wasser gearbeitet werden muss. Des Weiteren kommen bei der Verwendung aminierter CSN-Partikel nur wasserfreie Anwendungsbereiche in Frage. Beim Dioctylamin als Coating-Reagenz tritt die Si-N-Spaltung auch nach zweistündigem Kontakt der modifizierten Partikel mit Wasser nur noch in geringem Maße auf. Die Hydrophobisierung ist so gut, dass kein Wasser mehr an die Si-N-Bindung gelangt.

## **4 Verwendung modifizierter CSN-Partikel als**

### **Verstärkerfüllstoff in Kautschuken**

Der Bedarf an Hochleistungswerkstoffen hat den Verbundmaterialien erstaunliches Interesse beschert. Hier spielt gerade die Entwicklung neuer Verbundstoffsysteme für den Fortschritt auf diesem Fachgebiet eine wichtige Rolle. Im Bereich der Polymerwerkstoffe wie zum Beispiel Gummi kommen sogenannte Verstärkerfüllstoffe wie Kieselsäuren oder Ruß zum Einsatz. Bei der Entwicklung innovativer Füllstoffe findet die Funktionalisierung der Oberflächen bestehender Füllstoffe immer mehr Aufmerksamkeit. Durch die je nach Anwendungsgebiet angepasste Funktionalisierung können bestimmte Grenzflächeneigenschaften eingestellt werden, was zu einer besseren Verträglichkeit der verwendeten Stoffsysteme untereinander führt.<sup>[8-15, 61-63]</sup>

Dahingehend haben wir die Eigenschaften unserer neuartigen leicht modifizierbaren CSN-Partikel als Kautschukverstärkerfüllstoff in Butadienkautschuk (BR) und Naturkautschuken (NR) sowie deren Verschnitten in Zusammenarbeit mit dem DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover) getestet. Es wurden sowohl die hydrolysierten CSN-Partikel (CSN-OH) als auch deren Silanisierungsprodukt (CSN-C8) im Vergleich zu konventionellen unmodifizierten und silanisierten Kieselsäuren betrachtet. Die eingesetzten CSN-Partikel (Kapitel 2) sind in hochstrukturierten Netzwerken agglomeriert, so dass sie vom Prinzip her als verstärkender Füllstoff besonders in Frage kommen.

#### **4.1 Herstellung und Modifizierung der CSN-Partikel**

Wie eingangs beschrieben, werden zwei verschieden modifizierte CSN-Partikeltypen auf ihre Eignung, als verstärkender Füllstoff in Kautschukmatrices zu fungieren, getestet: hydrolysierte (CSN-OH) und silanisierte CSN-Partikel (CSN-C8), wie in Abbildung 4-1 anschaulich dargestellt. Damit liegen zwei

Füllstoffe gleicher Partikelgrößen, gleicher Oberflächenmorphologie aber verschiedener Oberflächenpolarität vor.

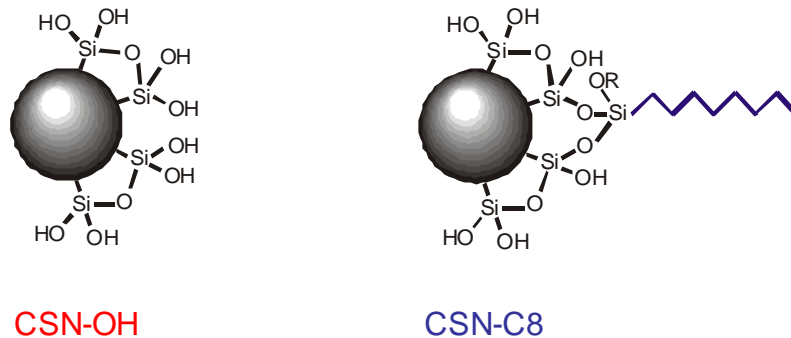


Abbildung 4-1: CSN-OH- und CSN-C8-Partikel schematisch dargestellt.

Für diese Tests wurden CSN-Partikel der Versuchsreihe G16 verwendet, die folgende Eigenschaften aufweisen:

Die Partikel weisen einen Primärteilchendurchmesser von 30 bis 160 nm mit einem Chlorgehalt von 15,1 Gew.-%. Die BET-Oberfläche beträgt 580 m<sup>2</sup>/g und die Anzahl der Chloratome pro nm<sup>2</sup> ist 4,3.

Die Modifizierung der Partikel wurde wie folgt durchgeführt:

- **Hydrolyse:**

Die Darstellung der CSN-OH-Partikel erfolgte über die Hydrolyse der CSN-Partikel der Versuchsreihe G16. Die Modifizierung und Produktcharakterisierung wurde genau wie in Kapitel 3 beschrieben durchgeführt. Für das Einmischen in die verschiedenen Kautschuktypen mit verschiedenen Füllstoffmengen wurden 105 g CSN-OH hergestellt.

- **Silanisierung:**

Wie schon in Kapitel 3 zum Thema Hydrolyse erwähnt, wurde bei der Herstellung hydrophober CSN-Partikel (CSN-C8) das Verfahren der Silanisierung OH-modifizierter CSN-Partikel verwendet. Folgendes Schema beschreibt die Silanisierungsreaktion:

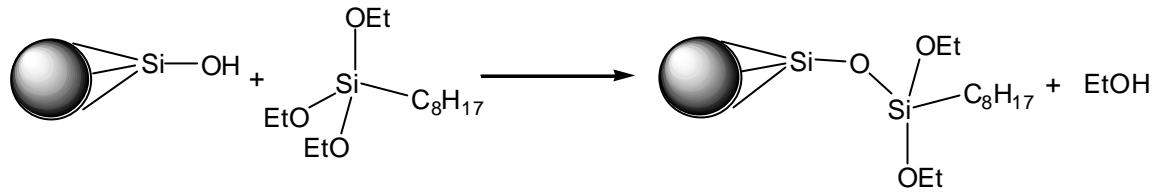


Abbildung 4-2: Silanisierung hydrolysierter CSN-Partikel.

Die hier gezeigten Ethoxy-Reste des Produkts werden unter den angegebenen Versuchsbedingungen vollständig hydrolysiert.

### **Durchführung:**

Die Ansätze werden mit 2 Äquivalenten des Triethoxysilans, Triethoxyoctylsilan, bezogen auf die Stoffmenge an OH-Gruppen der verwendeten CSN-OH-Partikel berechnet. Die Stoffmenge an OH-Gruppen nach der Hydrolyse ergibt sich direkt aus dem Massenanteil Chlor der unmodifizierten CSN-Partikel G16. Die Umsetzung erfolgt unter Ausschluss von Wasser, bezüglich verwendeter Geräte und Chemikalien. Die Zugabe von 0,02 Äquivalenten Essigsäure hat lediglich katalytische Wirkung. Die Reaktion wird in einer Dispersion von CSN-OH in Cyclohexan durchgeführt. Zu dieser Dispersion wird unter Rühren das entsprechende Triethoxysilan und daran anschließend die katalytische Menge Essigsäure hinzugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch bei 70 °C für 12 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abfiltrieren des Feststoffs über eine Glasfritte (Po.4) und Waschen mit den folgenden Lösemitteln: 3 x Cyclohexan, 3 x Diethylether. Nach Trocknen im Vakuum (ca.  $10^{-2}$  mbar) bei Raumtemperatur liegt ein hydrophober weißer Feststoff vor, der in Wasser nicht dispergierbar ist. Es wurden 112 g CSN-C8-Partikel über diesen Prozess hergestellt.

**Produktcharakterisierung:**

Das Produkt CSN-C8 wurde mittels thermischer Analyse (TG / DSC) und IR-Spektroskopie charakterisiert:

Bei den thermischen Analysen gelten dieselben Problematiken wie in Kapitel 3 beschrieben. Bei der TG-Analyse wird eine erste Stufe bis 100 °C durch Verdampfen anhaftender Lösemittel beobachtet. Im weiteren Verlauf der TG-Messung werden zwei ineinander übergehende Stufen beobachtet, die durch zwei exotherme Signale in der DSC-Analyse begleitet werden. Der erste Massenverlust von 4,7 % mit einer Onset-Temperatur sowohl bei der TG- als auch DSC-Analyse von 230 °C wird der Hydrolyse verbliebener Ethoxy-Gruppen mit anschließender Kondensationreaktion benachbarter OH-Gruppen zugeordnet. Durch die thermische Zersetzung des organischen Materials, in diesem Fall der C8-Kohlenwasserstoffketten, wird ein weiterer Massenverlust von 8,4 % mit einer Onset-Temperatur von 309 °C detektiert. Dieser wird von einem exothermen Ereignis mit einer Onset-Temperatur von 319 °C in der DSC-Analyse begleitet.

Im IR-Spektrum werden Signale gefunden, die zum Einen dem SiO<sub>2</sub>-Bulk-Material und zum Anderen den auf die Oberfläche gecoateten CH-Ketten zugeordnet werden können. Die Informationen aus dem IR-Spektrum lassen auf eine gemischte Oberfläche schließen, die sowohl OH-Gruppen als auch Octyl-Kohlenwasserstoffketten trägt. So wird neben der verbesserten Anbindung des Füllstoffs an die Kautschukmatrix auch eine gute Wechselwirkung der Partikel untereinander zum Aufbau eines Füllstoffnetzwerks erreicht.

IR-Daten:

CSN-C8-Partikel:  $\tilde{\nu}$  = 3727 (Si-OH), 3703 (Si-OH), 3628 (Si-OH), 3601 (Si-OH), 2969 (CH<sub>3</sub>), 2925 (CH<sub>3</sub>), 2908 (CH<sub>2</sub>), 2864 (CH<sub>2</sub>), 2360 (CO<sub>2</sub>), 2341 (CO<sub>2</sub>), 1258-1011 (SiO), 948 (SiOH), 892 (Si-CH<sub>2</sub>), 799 (SiO) cm<sup>-1</sup>

## 4.2 Herstellung der Mischungen

Die diversen Mischungen der beiden Füllstoffe mit den verschiedenen Kautschuken, die in Tabelle 4-1 beschrieben sind, wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. Jonas Ziegler im DIK hergestellt.

Dabei wurden NR- und BR-Kautschuk sowie deren Verschnitte mit verschiedenen Füllstoffanteilen versetzt und vulkanisiert. Es wurden Vulkanisate mit 10, 20 und 50 phr Füllstoff hergestellt.

Tabelle 4-1: Mischungsherstellung.

	Komponente	Menge / phr
1. Mischstufe: Labormischer Haake Rheocord 90	Polymerverschnitt	100,0
	ZnO RS	4,0
	Stearinsäure	3,0
	Füllstoff	variabel 0-50,0
2. Mischstufe: Laborwalze	Schwefel	1,5
	TBBS	1,0
	(Vulkacit NZ/EG)	

Folgende Geräte des DIK wurden zur Mischungsherstellung und Vulkanisation verwendet:

- Laborinnenmischer, *Haake Rheocord*, Rheocord 90
- Labormischwalze, *Berstorff*, Typ 150 x 350 RR
- Laborpresse, *J. Wickert & Söhne*, Typ WLP 63/3,5/3

Liste der verwendeten Chemikalien:

- CSN-OH, CSN-C8      eigene Herstellung (siehe oben)
- NR-Kautschuk      NR CV50, *Weber & Schaer*
- BR-Kautschuk      BR CB10, *Bayer AG*
- Zinkoxid      Zinkweiß Rotsiegel, *Grillo Zinkoxid GmbH*
- Stearinsäure      Edenor ST 4A, technisch, *Henkel KGaA*,



- Schwefel (löslich, rhombisch), *Solvay GmbH*
- Vulkacit NZ/EG, TBBS *Bayer AG*

### 4.3 Produktcharakterisierung

Zur Produktcharakterisierung wurden folgende Analysemethoden verwendet:

➤ **Vulkametrie** <sup>[61, 64]</sup>

Hier wird in Abhängigkeit von der Temperatur das Vulkanisationsverhalten von Kautschukmischungen betrachtet. Dazu wird auf eine zwischen zwei Platten befindliche Probe eine Scherkraft ausgeübt, die zur Deformation des Probenkörpers führt. Das dafür benötigte Drehmoment verändert sich im Zuge der Vulkanisation einer Kautschukmischung. Der Drehmomentverlauf wird in einer Vulkameterkurve aufgezeichnet, aus der sich dann Aussagen zur Vulkanisationskinetik ebenso wie um Vulkanisationsverhalten ableiten lassen. Die Arbeiten wurden an einem Torsionsvulkameter der *Fa. Göttfert Elastograph* durchgeführt.

➤ **Auflichtmikroskopie (DIAS)**

Bei dieser Methode handelt es sich um eine rechnergestützte auflichtmikroskopische Bestimmung des Füllstoffdispersionsgrades und der Agglomeratgrößenverteilung an Elastomeroberflächen. DIAS steht für *Dispersions-Index-Analysen-System* und ist eine Entwicklung des DIK. Dabei wird das unterschiedliche Lichtbrechungs- und Lichtabsorptionsverhalten der verschiedenen Komponenten (Füllstoff / Polymer) an der Probenoberfläche ausgenutzt, wobei Füllstoffanhäufungen als schwarze Domänen im Bild zu erkennen sind. Über ein Computerprogramm werden die Flächen der verschiedenen Domänen berechnet und in Beziehung gesetzt, woraus dann eine Aussage zum Dispersionsgrad des Füllstoffs in der Polymermatrix getroffen werden kann.

➤ **Dynamisch-mechanische Messungen (DMA)**<sup>[61, 64]</sup>

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wird das zeit- und temperaturabhängige Verhalten von Polymerwerkstoffen unter dem Einfluss einer Scherbeanspruchung betrachtet. Dazu wird eine Streifenprobe eines Vulkanisats zwischen zwei Probenhalter gespannt. Über den einen Probenhalter wird in Abhängigkeit von der Temperatur (-140 bis 40 °C) mit einer bestimmten Frequenz eine Deformationskraft auf die Probe ausgeübt und dessen resultierende Antwort an dem anderen Probenhalter gemessen. Aus diesen Messungen ergeben sich folgende wichtige physikalische Größen zur Charakterisierung des Probenmaterials: Der Speichermodul  $G'$ , der Verlustmodul  $G''$  sowie die Glasübergangstemperatur  $T_G$ . Der Speichermodul beschreibt das Vermögen des Materials Energie zu speichern und steht in Beziehung zu seiner Steifheit. Der Verlustmodul beschreibt den Anteil der zugeführten mechanischen Energie, die in der Probe in Wärme umgewandelt wird. Außerdem wird die Temperatur des Glasüberganges, bei der ein Material vom spröden und brüchigen Zustand in den weichen, gummi-elastischen Zustand übergeht, bestimmt. Diese Messungen sind nützlich, um die Auswirkung von Rezepturveränderungen wie Zumischen von Additiven auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Materials als Funktion der Temperatur oder Zeit zu untersuchen. Als Gerät wurde ein Rheometer der Fa. *Rheometrics* des Typs RDA II verwendet.

➤ **Zugversuche**<sup>[61, 64]</sup>

Bei den Zugversuchen werden Streifenproben eines Vulkanisats zwischen zwei Spannköpfen eingesetzt, die dann mit einer konstanten Geschwindigkeit auseinandergeführt werden. Die Probe wird dabei mit stetig steigender Zugkraft belastet. Die resultierende sich aufbauende Spannung in der Probe wird über einen Kraftaufnehmer in Abhängigkeit von der Dehnung gemessen bis die Probe reißt. Die während des Zugversuchs auftretende Einschnürung des Streifenkörpers wird zusätzlich mit einer parallel geführten Digitalkamera beobachtet. Als Gerät stand die

Universalprüfmaschine der *Fa. Zwick* vom Typ 1445 mit optischen Längenaufnehmer zur Verfügung.

➤ **Rasterelektronenmikroskopie** <sup>[34-35]</sup>

Die Methoden sollen hier nicht weiter ausgeführt werden. Für weitere Informationen wird auf die angegebene Literatur verwiesen.

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Analysen und Auswertungen beschreiben die Eignung der neuartigen CSN-Füllstoffe. Abschließend wird mit Verweis auf die Doktorarbeit von Herrn Dipl.-Chem. Jonas Ziegler ein Vergleich mit herkömmlichen Silica-Füllstoffen vorgenommen.

### ***Vulkameterkurven***

Die Vulkameterkurven zeigen deutlich, dass der Einfluss der beiden verwendeten Füllstoffe auf die Vernetzungscharakteristik sehr gering ist. Nach dem Durchlaufen des Maximums in der Vulkameterkurve sinkt diese wieder leicht ab. Hingegen steigen die Kurven bei der Vulkanisation mit Silica-Partikeln gefüllter Kautschuke nach Durchschreiten des Wendepunktes immer weiter an. Die Abbildung 4-3 zeigt die Vulkameterkurven der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben.

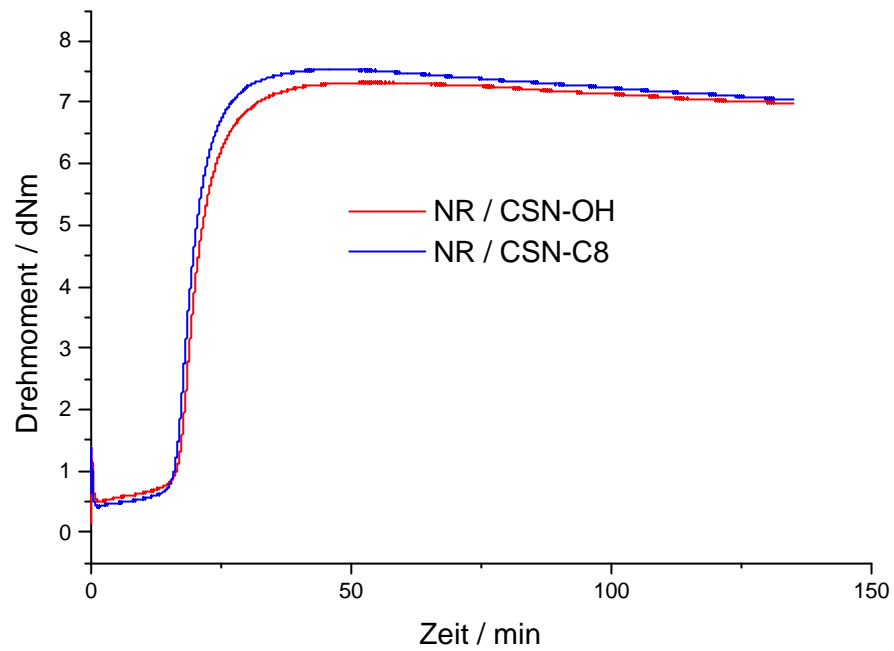


Abbildung 4-3: Vulkameterkurven von CSN-OH und CSN-C8 gefüllten NR-Kautschuk.

### ***Dispersionsverhalten***

Die Dispergierbarkeit des Füllstoffs in den verwendeten Kautschukmatrixen steigt unmittelbar mit zunehmender Hydrophobisierung der CSN-Partikel an. Folgende DIAS-Bilder zeigen den Grad der Dispergierung von CSN-OH gegenüber CSN-C8 im NR-Kautschuk:

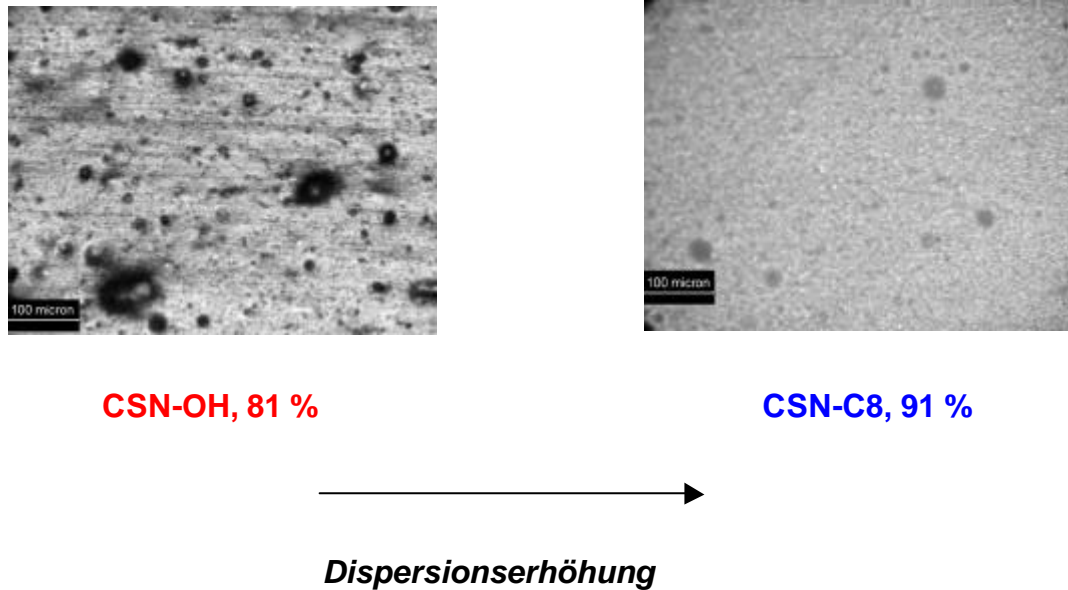


Abbildung 4-4: Dispersionsverhalten von CSN-OH und CSN-C8 in NR-Kautschuk.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die schwarzen Domänen des Füllstoffs im linken Bild viel stärker ausgeprägt sind als im rechten. Das hängt zum Einen mit der stark hydrophilen Oberfläche der CSN-OH-Partikel zusammen, die keine positiven Wechselwirkungen mit der organischen Matrix ausüben, und zum Anderen damit, dass die bei der Herstellung gebildeten harten Agglomerate aufgrund der starken Wechselwirkung nur schwer aufgebrochen werden können. Die Dispergierbarkeit der CSN-C8-Partikel ist weitaus besser, da diese auf der einen Seite gute Wechselwirkungen aufgrund der Kohlenwasserstoffketten auf der Oberfläche mit dem Kautschuk zeigen, sowie auf der anderen Seite nur weiche Agglomerate bilden, die durch die Scherkräfte beim Einmischen in den Kautschuk leicht getrennt werden können.

### ***Dynamisch-mechanische Messungen***

Über die im Folgenden aufgeführten Analysen kann direkt eine Aussage bezüglich der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung getroffen werden. Es wird die Entwicklung des Verlustmoduls  $G''$  in Abhängigkeit von der Temperatur beziehungsweise dem Volumenbruch des Füllstoffs betrachtet. Arbeiten von

ZIEGLER (DIK) haben gezeigt, dass eine Erhöhung des Verlustmoduls eine höhere Energiedissipation bedeutet, was eindeutig auf eine verbesserte Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Die eingangs beschriebene Vermutung, dass bei dem silanisierten Füllstoff eine bessere Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmatrix herrscht, wird durch den Anstieg des Verlustmoduls jeweils bestätigt.

### **Abhängigkeit des Verlustmoduls von der Temperatur**

In der Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 ist das Verlustmodul  $G''$  der Reinkautschuke und der NR/BR-Verschnitte (Blend) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt:

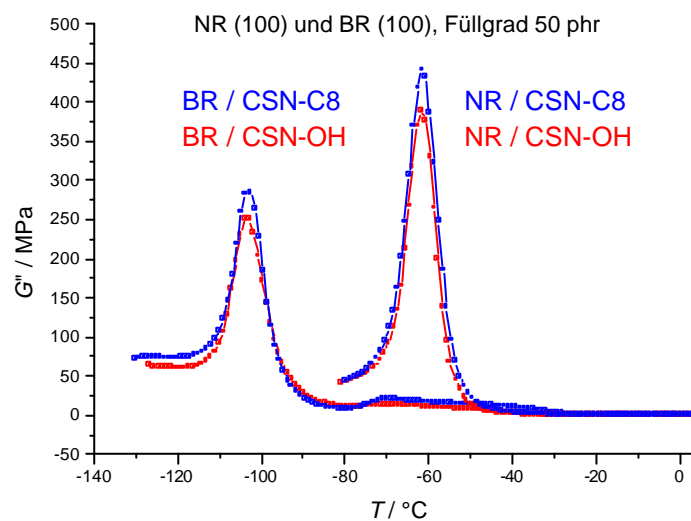


Abbildung 4-5:  $G''$  der Reinkautschuke in Abhängigkeit von der Temperatur.

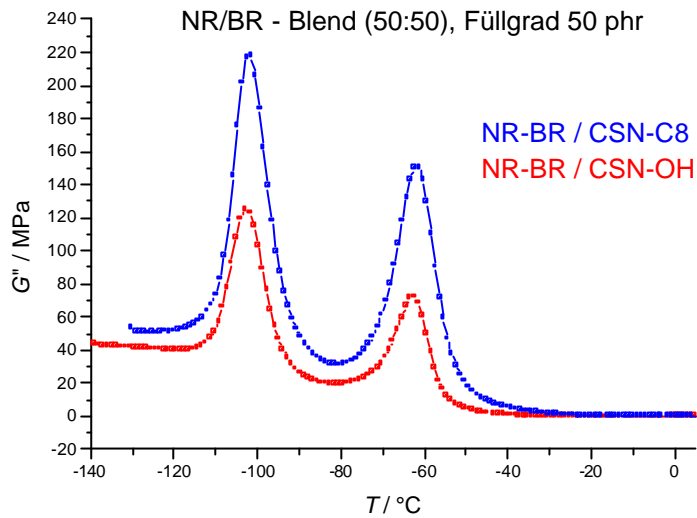


Abbildung 4-6:  $G''$  der NR/BR-Verschnitte in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei allen Proben mit CSN-C8-Füllstoff wird ein Anstieg des Verlustmoduls am Glasübergang gegenüber den Proben mit CSN-OH-Füllstoff beobachtet. Dieser Anstieg wird durch die bessere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erreicht, durch die es am Glasübergang zu einer höheren Energiedissipation kommt.

Ein Vergleich dieser hier gewonnen Ergebnisse mit Messungen an entsprechenden Vulkanisaten mit kommerziellen Kieselsäure-Füllstoffen zeigt, dass das Verlustmodul der hier dargestellten Vulkanisate größer und gleichzeitig die Glasübergangstemperatur zu leicht erhöhten Werten verschoben ist. Der letztgenannte Effekt ist sehr klein. Dieser kann entweder Folge einer besseren Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung oder einer besseren Vernetzungsausbeute sein.

### ***Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung***

Die oben beschriebenen Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen lassen sich nicht nur anhand der dynamisch-mechanischen Messungen beschreiben, sondern können auch mittels REM-Analysen visuell veranschaulicht werden. Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen Schnittflächen von NR-Vulkanisaten mit den Füllstoffen CSN-OH und CSN-C8:

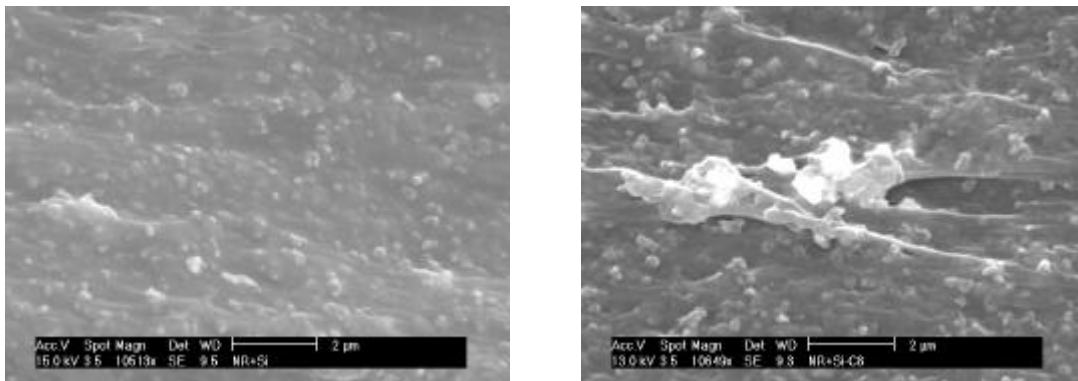


Abbildung 4-7: NR-Kautschuk mit CSN-OH (links) und CSN-C8 (rechts).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die CSN-C8-Partikel im Gegensatz zu den CSN-OH-Partikeln starke Wechselwirkungen mit der umliegenden Polymermatrix ausbilden und nur schwer aus dieser herausgerissen werden können.

### ***Zugspannungs-Dehnungsmessungen***

Die Zugspannungs-Dehnungsmessungen zeigen, dass die Eigenschaften des entsprechenden Vulkanisats sehr stark von dem jeweilig eingesetzten Füllstoff abhängig sind. Die folgende Abbildung illustriert beispielhaft die Ergebnisse der Messungen an den Vulkanisaten des Systems NR-Kautschuk mit 50 phr Füllstoff. Durch den Einsatz der silanisierten Partikel werden erhebliche Eigenschaftsverbesserungen im Bereich der Reißdehnung und der dazugehörigen Zugspannung erreicht. Mit zunehmender Hydrophobierung der Füllstoffoberfläche wird der Eindruck gewonnen, dass die Vulkanisate „weicher“ werden.



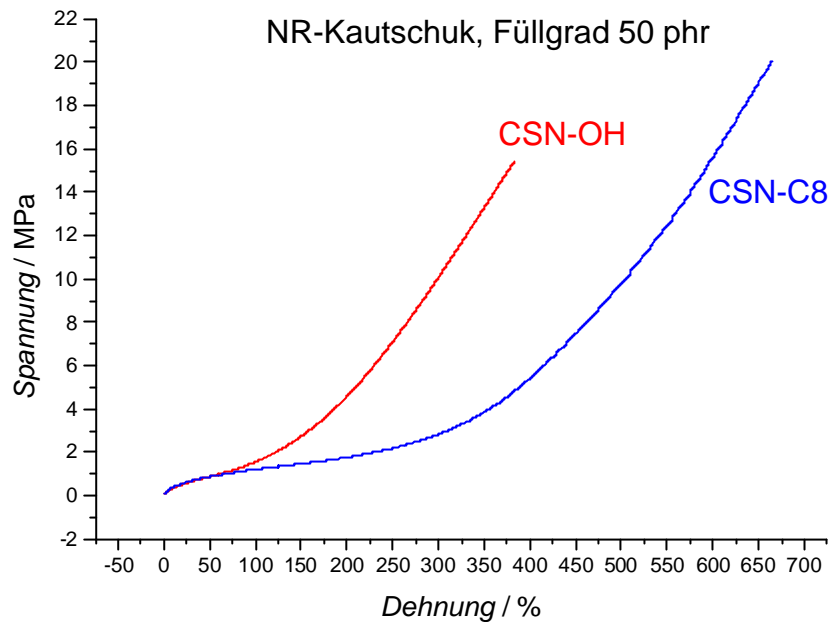


Abbildung 4-8: Zugspannungs-Dehnungsmessungen.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Versuchen, die an herkömmlichen Kieselsäuren durchgeführt wurden (J. Ziegler, DIK, Dissertation voraussichtlich November 2003), zeigt, dass die hier verwendeten Füllstoffe gegenüber den entsprechenden kommerziellen Silica-Füllstoffen eine höhere Bruchspannung bei gleichzeitig erhöhter Dehnung aufweisen. Dieses Ergebnis ist wiederum mit der guten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zu erklären, die diese neuartigen Partikel bei den verwendeten Kautschukmatrices aufweisen.

### **Zusammenfassung**

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kautschukfüllstoffe zeigen vielversprechende Eigenschaften, gerade im Bezug auf die hier schwerpunktmäßig untersuchten Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff. Über die Gründe dieser gesteigerten Wechselwirkung gegenüber konventionellen Silica-Kautschuk-Systemen kann hier vorerst nur spekuliert werden, aber es spielen sicher die vergrößerte Oberfläche, die

Oberflächenbeschaffenheit mit der hohen Dichte an funktionellen Gruppen und die hochstrukturierten Netzwerke der neuartigen Partikel eine entscheidende Rolle.

Auch die Erkenntnisse im Bereich der dynamisch-mechanischen Messungen und der Zug-Dehnungsmessungen der Vulkanisate sind sehr interessant, sie zeigen im Vergleich zu Messungen an herkömmlich gefüllten Vulkanisaten einige nicht unerhebliche Verbesserungen.

Ein Vergleich dieser neuartigen Füllstoffe mit herkömmlichen Silica-Silan-Systemen zeigt Vorteile und einen Nachteil:

Vorteile:

1. der Einfluss auf die Vernetzungcharakteristik ist sehr gering;
2. die höher strukturierten Agglomeratnetzwerke der CSN-Partikel bedingen eine bessere Kautschuk-Füllstoff Wechselwirkung;

Nachteil:

- schlechteres Dispersionsverhalten, das heißt, dass weitere Versuche zur Optimierung erforderlich sind;

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass es sich bei den hier präsentierten Ergebnissen um die ersten Versuchsergebnisse handelt. Das bedeutet, dass noch keinerlei Versuche zur Optimierung bezüglich der Synthese der Partikel und anschließender Modifizierung angepasst auf die Verwendung im Kautschuk durchgeführt worden sind. Aus derartigen Optimierungsschritten sollten weitere Eigenschaftsverbesserungen resultieren. Es ist durchaus vorstellbar, dass aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse aus den Laborversuchen und der vielfältigen Möglichkeiten bei der Herstellung und Modifizierung der Partikel spezielle Füllstoffe für die jeweiligen Anwendungsbereiche hergestellt werden können.

## 5 Übertragung der Funktionalisierung auf andere

### Metalloxid-Oberflächen

Methoden zur Funktionalisierung von Oberflächen sind nicht nur für Silica-Partikel von großem Interesse. Gerade weil der Einsatz verschiedenster Metalloxide mit besonderen Eigenschaften, wie zum Beispiel Magnetismus, optischen Eigenschaften oder elektrischer Leitfähigkeit in Verbundmaterialien Einzug gehalten hat, ist gerade hier die Entwicklung von Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von enormer Bedeutung. Durch die Möglichkeit, Oberflächen oxidischer Partikel nahezu beliebig modifizieren zu können, würde sich das Anwendungsspektrum solcher Teilchen ganz wesentlich erweitern. Es kann zu einer Verbesserung der Anpassungsfähigkeit des zu Grunde liegenden Stoffs für verschiedenste Anwendungsbereiche führen, Anwendungsbereiche wie Kosmetikprodukte, anorganische Pigmente in der Farb- und Lackindustrie und Verbundwerkstoffe der verschiedensten Art.

Untersuchungen in der Arbeitsgruppe Binnewies haben gezeigt, dass zahlreiche andere oxidische Materialien auf ähnliche Art und Weise hergestellt werden können, wie hier für CSN-Partikel beschrieben.<sup>[21-22]</sup> In den allermeisten Fällen enthalten diese jedoch keinen nennenswerten Chlor-Anteil, der dann eine Funktionalisierung dieser Teilchen erlauben würde. Um eine Funktionalisierung dennoch zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit die Strategie verfolgt, oxidische Partikel mit einer CSN-Schicht zu versehen, die dann in derselben Art und Weise wie die CSN-Partikel modifiziert werden kann. Die intrinsischen Eigenschaften der verwendeten Metalloxide bleiben dabei erhalten, die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung kommt als Erweiterung hinzu. Als sinnvoller und erfolgversprechender Weg erschien uns ein nasschemisches Verfahren. Magnetische Partikel, Magnetit, und ein kommerzielles anorganisches Perlglanzpigment, Iridin (Merck), wurden zur Überprüfung des Verfahrens ausgewählt, dass hier im Folgenden vorgestellt werden soll.

## 5.1 Allgemeine Grundlagen

Die Wahl der Stoffe Magnetit und Iridin zur Überprüfung des vorgestellten Verfahrens liegt in den interessanten Eigenschaften und den daraus resultierenden möglichen Anwendungsbereichen dieser Materialien begründet.

Magnetit-Partikel kommen für verschiedene Anwendungsbereiche in Betracht: magnetische Polymere, Ferrofluide und insbesondere medizintechnische Anwendungen: Gelingt es, die Oberflächen dieser ferrimagnetischen Partikel zu modifizieren, sollten zum Beispiel Ferrofluide mit hohen Standzeiten machbar sein. Ebenso könnten nach Anbindung von Wirkstoffen auf magnetischen Partikeln im Prinzip Medikamente durch ein Magnetfeld in die Bereiche des Körpers dirigiert werden, wo sie ihre Wirkung entfalten sollen. An ähnlichen Entwicklungen wird auch anderenorts gearbeitet, erste Partikel sind bereits kommerziell verfügbar (Preis ca. 0,7 Mio Euro/kg). Der von uns beschrittene Weg ist mit geringem Aufwand verbunden und die Anbindung von Wirkstoffen an derart modifizierte Metalloxide sollte einfach möglich sein. <sup>[17-20]</sup>

Bei dem verwendeten Perlglanzpigment Iridin handelt es sich um Glimmer-Partikel, die mit einer dünnen Schicht eines farbgebenden Metalloxids überzogen sind. Hier besteht ebenso ein besonderer Reiz, die Oberflächen beliebig funktionalisieren zu können, da es bei Farben und Lacken häufig zu Problemen bei der Anbindung von anorganischen Pigmenten in der Lackmatrix kommt. Diese können ähnlich wie bei den vorgestellten Versuchen zur Anbindung von Silica-Partikeln in Kautschuken durch gezielte Modifizierung der Pigmentoberflächen gelöst werden.

Dazu werden im ersten Schritt auf der Oberfläche der Metalloxid-Partikel OH-Gruppen generiert beziehungsweise deren Anzahl erhöht. Bei salzartigen Stoffen wie Metalloxiden müssen auch die Valenzen der Oberflächenatome abgesättigt sein. Dies erfolgt bei Oxiden meist dadurch, dass an der Oberfläche der Partikel an die Stelle von  $O^{2-}$ -Ionen  $OH^-$ -Ionen treten, wobei deren Anzahl sehr klein sein kann. Durch Anätzen der Oberfläche mit Säure, kann diese Zahl entscheidend erhöht werden.

Die OH-Gruppen auf der Metalloxid-Oberfläche werden dann in einem zweiten Schritt mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, so dass durch die Hydrolyse einer Si-

Cl-Bindung auf der Oberfläche der Partikel Me-O-Si-Cl<sub>3</sub>-Gruppen gebildet werden. Abbildung 5-1 beschreibt die Reaktion von Me-OH mit SiCl<sub>4</sub>:

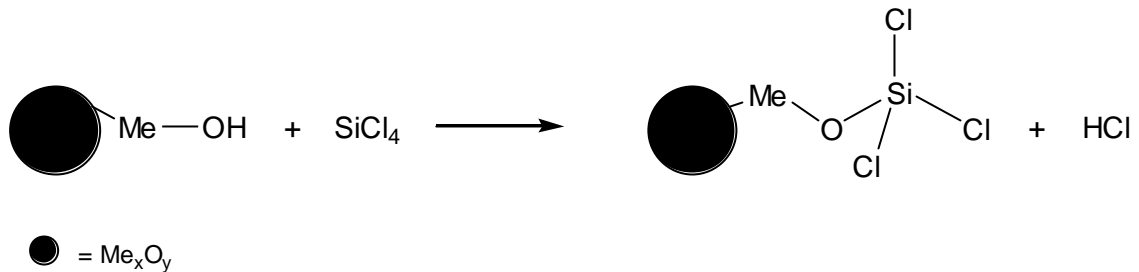


Abbildung 5-1: Reaktion der vorbehandelten Metalloxidoberfläche mit SiCl<sub>4</sub>.

Im übertragenden Sinn entsteht so eine molekulare CSN-Schicht auf der Metalloxid-Oberfläche, im Folgenden als MeO-CSN bezeichnet. Diese ermöglicht es wiederum, sämtliche Methoden zur Funktionalisierung anzuwenden, wie bei den CSN-Partikeln beschrieben (siehe Kapitel 3). Zur Modifizierung wurde hier das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren der Silanisierung mit Trichloralkylsilanen beispielhaft verwendet. Dazu wurden die MeO-CSN-Partikel zunächst hydrolysiert, so dass die Si-Cl-Bindungen in Si-OH-Gruppen umgewandelt werden. Die Abbildung 5-2 beschreibt den Reaktionsweg dieser Oberflächenmodifizierung. Dabei können auch Kondensationsreaktionen innerhalb der CSN-Schicht auf der Oberfläche der Partikel ablaufen, welche die Anzahl funktionalisierbarer OH-Gruppen verringern.

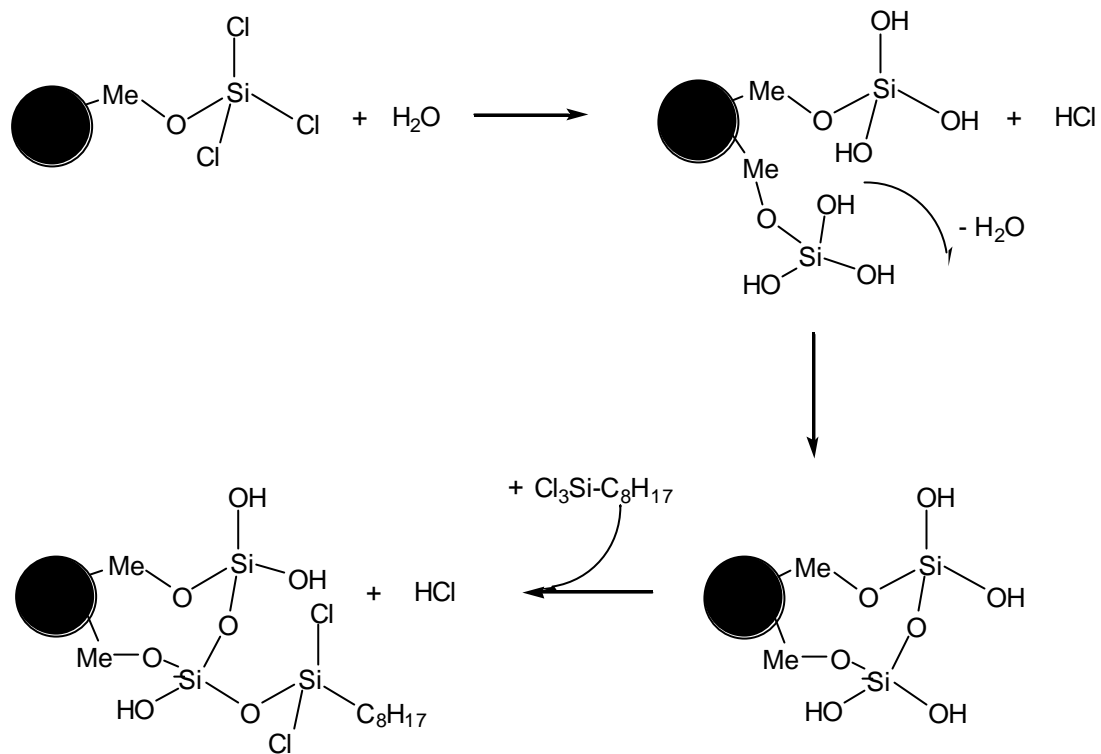


Abbildung 5-2: Reaktionsweg zur Silanisierung mit Trichloralkylsilanen.

Bei der Umsetzung mit  $\text{SiCl}_4$  ist das Arbeiten unter trockenen Versuchsbedingungen bezüglich der Arbeitsgeräte und Chemikalien von großer Bedeutung.

### 5.1.1 Chemikalien

Iridin	Merck
Magnetit	Merck
Siliciumtetrachlorid	Riedel-de-Haën, > 99 %ig
Trichlorooctylsilan	Sigma-Aldrich,
Triethylamin	Sigma-Aldrich
Cyclohexan	Riedel-de-Haën
Schwefelsäure (konz.)	Riedel-de-Haën

### 5.1.2 Allgemeine Versuchsbeschreibung

Die oxidischen Materialien werden zur Vorbehandlung jeweils in konzentrierter Schwefelsäure dispergiert und unter Rühren 4 Stunden lang angeätzt. Zur Aufarbeitung wird der Feststoff über eine Glasfritte (Po. 3) von der Schwefelsäure getrennt und zunächst mehrfach mit destilliertem Wasser bis pH 7, dann mit Diethylether gewaschen und im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet. Der so vorbereitete, trockene Feststoff wird dann mit Siliciumtetrachlorid unter Rückfluss für 12 Stunden gekocht. Dann wiederholt sich die Aufarbeitungsprozedur wie oben beschrieben. Unter trockenen Reaktionsbedingungen wird das Zwischenprodukt dann in Cyclohexan dispergiert und durch langsame Zugabe von einem Überschuss an Trichloroctylsilan umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 12 Stunden unter Rückfluss geführt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Produkt über eine Glasfritte (Po. 3) separiert und anschließend mit 3 x 30 mL Cyclohexan, 3 x 30 mL destilliertem Wasser und 2 x 30 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (ca.  $10^{-2}$  mbar) liegt ein hydrophobes Pulver vor.

## 5.2 Aspekte der Produktcharakterisierung

Die hergestellten oberflächenmodifizierten Metalloxide wurden mittels thermischer Analysen (TG und DSC) sowie IR-Spektroskopie analysiert. Des Weiteren wurden Dispersionsversuche der Ursubstanzen und der modifizierten Proben in Wasser und Cyclohexan durchgeführt.

Die Beschreibungen der eingesetzten Geräte sind im Anhang 8.1 zu finden.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Analysen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Substanzen zeigen, dass der hier vorgestellte Reaktionsweg eine Möglichkeit für eine Funktionalisierung von oxidischen Partikeloberflächen darstellt. Im Folgenden

werden die Versuchsergebnisse zur Oberflächenmodifizierung von Magnetitpartikeln detailliert beschrieben.

### ***Dispersionsversuche***

Bei den Dispersionsversuchen ist festzuhalten, dass sich die silansierten Partikel von Iridin und Magnetit nur in die organische Phase einrühren lassen. Werden diese Partikel mit Wasser in Berührung gebracht, schwimmen sie je nach Dichte auf der Wasseroberfläche oder sinken zu Boden. Sie bilden dabei sogenannte Staubnester. Einen besonderen optischen Reiz haben die magnetischen silansierten Magnetit-Partikel, wie in den folgenden Abbildungen gezeigt. Diese lassen sich durch Anlegen eines Magnetfelds in die wässrige Phase ziehen, gehen dann aber nach Wegfall des Magnetfelds und Schütteln wieder in die organische Phase über. Dabei ist festzuhalten, dass die Oberflächenfunktionalisierung auch nach längerer Exposition (3 Monate) mit Wasser stabil bleibt.

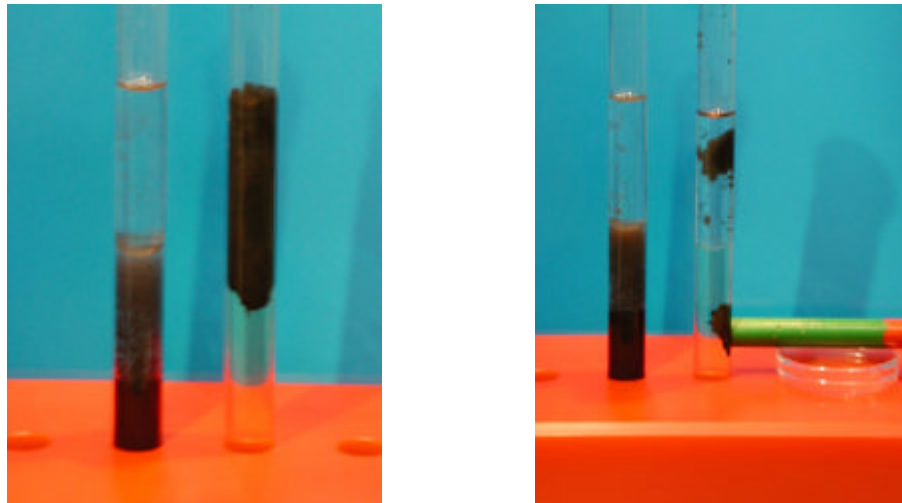


Abbildung 5-3: Dispersionsversuche von unmodifizierten (jeweils links) und silansierten (jeweils rechts) Magnetit-Partikeln in Wasser und Cyclohexan.



### ***Thermische Analysen***

Bei der thermischen Analyse (Abbildung 5-4) von silanisiertem Magnetit werden vier Effekte detektiert, die zum Teil nur sehr schlecht voneinander getrennt werden können: Zunächst verdampfen bis ca. 70 °C anhaftende Lösemittel- und Wasserreste. Mit der nächsten Stufe wird ein Massenverlust von 11,1 % bei einer Onset-Temperatur von 251 °C beobachtet, welcher der thermischen Zersetzung des organischen Materials zugeordnet wird. Dies wird durch ein Signal für ein exothermes Ereignis mit einem Maximum von 226 °C in der DSC-Analyse bestätigt. Außerdem steht dies in genauem Zusammenhang mit Analysen von modifizierten CSN-Partikeln (siehe Kapitel 3). Der Temperaturunterschied der Onset-Temperaturen für dieses Ereignis beträgt ca. 30 °C ist wie bei den Folgenden den unterschiedlichen Aufheizraten in der TG- und DSC-Analyse zuzuschreiben (TG = 10 K/min, DSC = 3 K/min). Über die beiden folgenden Stufen im Verlauf der TG-Kurve mit den entsprechenden exothermen Signalen in der DSC-Analyse kann nur spekuliert werden, aber sicher gehen mit diesen Bindungsbrüche der Fe-O-Si-Bindung und weitere Kondensations- und Oxidationsreaktionen einher. Insgesamt beträgt der Massenverlust der beiden letzten Ereignisse 9,3 %, mit einer Onset-Temperatur von 330 und 375 °C beziehungsweise in der DSC-Analyse von 298 und 333 °C.

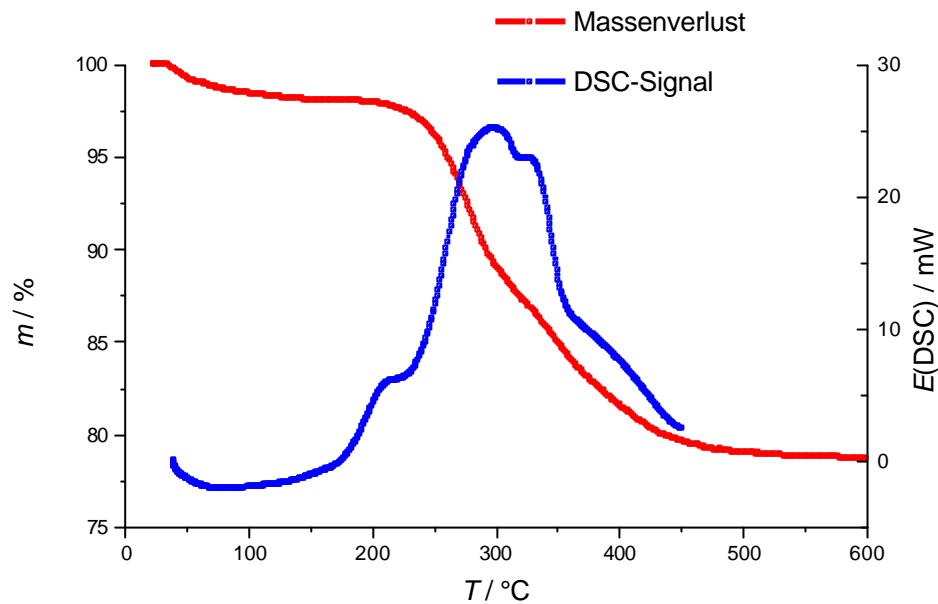


Abbildung 5-4: Thermische Analyse von modifizierten Magnetit-Partikeln, Aufheizraten: TG = 10 K/min, DSC = 3 K/min.

### **IR-Spektroskopie**

Die folgende Abbildung 5-5 illustriert einen Vergleich der IR-Spektren modifizierter und unbehandelter Magnetitpartikel. Es sind deutlich alle charakteristischen und zu erwartenden Banden im Spektrum zu erkennen. Erleichternd kommt hinzu, dass die Magnetitpartikel in dem dargestellten Wellenzahlenbereich keine Schwingungsbanden zeigen. Im Bereich um  $2900 \text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlen treten die Signale für die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen auf, ebenso sind diese im Bereich um  $1450 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Des Weiteren sind die Schwingungen der Si-O-Gruppen in einem sehr breiten Signal bei  $1100 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, wobei die linke Schulter den Schwingungen der Si-C- und die rechte Schulter bei  $950 \text{ cm}^{-1}$  denen der Si-OH-Gruppen zugeordnet wird. In der letztgenannten Schulter gehen auch die weiteren Banden für die Si-C-Schwingung bei  $850 \text{ cm}^{-1}$  mit ein. Das verbleibende Signal bei  $805 \text{ cm}^{-1}$  wird wiederum dem Si-O-Netzwerk auf der Partikeloberfläche zugeordnet.

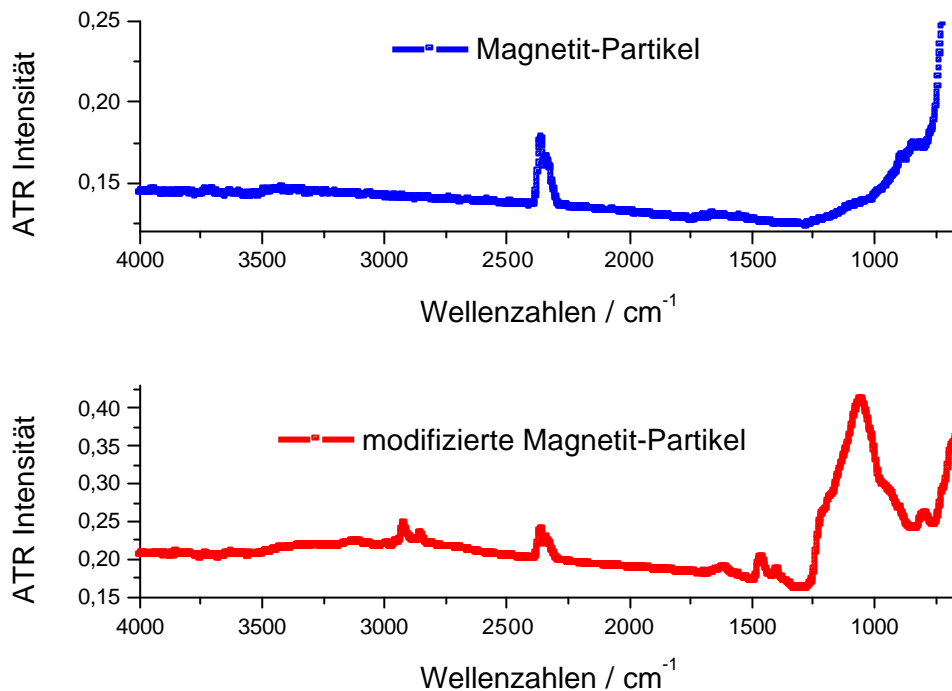


Abbildung 5-5: Vergleich der IR-Spektren von modifizierten und unmodifizierten Magnetit-Partikeln.

IR-Daten:

Silanisierte Magnetitpartikel:  $\tilde{\nu}$  = 2991 (CH<sub>3</sub>), 2955 (CH<sub>3</sub>), 2920 (CH<sub>2</sub>), 2851 (CH<sub>2</sub>), 2359 (CO<sub>2</sub>), 2341 (CO<sub>2</sub>), 1458 (CH<sub>2</sub>), 1395 (CH<sub>3</sub>), 1275 (Si-CH<sub>2</sub>), 1055 (SiO), 950 (Si-OH), 788 (SiO) cm<sup>-1</sup>

### Zusammenfassung

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Oberflächenmodifizierung der Magnetit- und der Iridinpartikel effizient möglich ist. Alle Eigenschaften und die durchgeführten Analysen zeigen deutlich den Aufbau einer hydrophoben Hülle auf den Partikeln. Am Beispiel dieses Systems konnte gezeigt werden, dass Materialien, die in Verbundwerkstoffen oder in anderen Bereichen zum Einsatz kommen, an das entsprechende Anwendungsgebiet angepasst werden können. So können nicht nur die jeweiligen Produkteigenschaften verbessert sondern auch das Anwendungsspektrum solcher Materialien erweitert werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt einen Prozess zur Darstellung neuartiger Chlorsiloxan-Partikel (CSN-Partikel) von der Herstellung über die Oberflächenmodifizierung bis hin zur Verwendung als Verstärkerfüllstoff in Kautschukmatrices sowie die Übertragung der erhaltenen Erkenntnisse auf andere Materialien.

**Darstellung neuartiger CSN-Partikel.** Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Weg zur Synthese neuartiger chlorhaltiger Silica-Partikel sogenannte CSN-Partikel vorgestellt. Diese werden durch die Reaktion von Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) bei Temperaturen ab ca.  $970\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Verweilzeit von mindestens 22 s in einem Heißwandströmungsreaktor aus der Gasphase abgeschieden. Die Partikel wurden mittels REM- und TEM-Aufnahmen, Säure-Base-Titration, IR- und NMR-Spektroskopie sowie BET-Analysen untersucht. Bei der Herstellung können durch die Syntheseparameter wie Verweilzeit, Reaktortemperatur, Stoffmengenverhältnis der Reaktanden, dem Volumenstromanteil an Argon und die Ausrichtung des Reaktors die verschiedenen Produkteigenschaften gesteuert werden. Die Partikel werden durch den Primärpartikeldurchmesser ( $d$  von 10 bis 1500 nm), den Chlorgehalt ( $w(\text{Cl})$ ) von 5 bis 32 Gew.-%), die BET-Oberfläche (10 bis  $680\text{ m}^2/\text{g}$ ) und die Anzahl an Chlor-Atomen pro  $\text{nm}^2$  (4 bis 11 Cl-Atome/ $\text{nm}^2$ ) charakterisiert. Im Gegensatz zu herkömmlich industriell hergestellten Kieselsäure-Partikeln lassen sich bei der hier gezeigten Synthese sämtliche Eigenschaften der Partikel in weiten Grenzen einstellen.

Auch die Verwendung eines anderen Precursors (Hexachlordisiloxan,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ) führt zu CSN-Partikeln. Dieses Produkt weist dieselben Eigenschaften auf, wie CSN-Partikel, die aus  $\text{SiCl}_4$  generiert wurden. Lediglich die Synthesebedingungen der jeweiligen Synthese für Partikel gleichen Durchmessers, gleichen Chlorgehalts und gleicher BET-Oberfläche sind unterschiedlich. Aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  synthetisierte Partikel weisen gegenüber den aus  $\text{SiCl}_4$  hergestellten Partikeln Merkmale auf, die auf einen weiter fortgeschrittenen Umsatz hinweisen, der letztlich bei  $\text{SiO}_2$  enden sollte.

Untersuchungen zur Bildung von Bromsiloxan-Partikeln (BSN-Partikeln) über die Reaktion von Siliciumtetrabromid ( $\text{SiBr}_4$ ) mit  $\text{O}_2$  ergaben, dass der oben beschriebene Einfluss der Syntheseparameter auf die Stoffeigenschaften bei diesem System viel geringer ausfällt. Bei den durchgeführten Synthesen wurden trotz verschiedenster Synthesebedingungen immer Partikel nahezu gleicher Größenordnung ( $d$  von 300 – 650 nm), gleichen Bromgehalts ( $w(\text{Br})$  ca. 12 Gew.-%) und gleicher BET-Oberfläche (um  $480 \text{ m}^2/\text{g}$ ) hergestellt. Weiterhin konnte nicht zweifelsfrei die Anwesenheit von Si-Br-Bindungen auf der Oberfläche der Partikel bewiesen werden. Der hohe Preis für  $\text{SiBr}_4$  (ca. 1500,- Euro/L) macht indes eine Verwendung zur industriellen Teilchensynthese uninteressant.

**Oberflächenmodifizierung.** Des Weiteren konnten durch Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit Synthesewege zur Oberflächenfunktionalisierung der CSN-Partikel beschrieben werden. Aufgrund der hochreaktiven Si-Cl-Bindung auf der Partikeloberfläche können nucleophile Substanzen in einfacher Art und Weise an die Partikel gebunden werden. Die Chlor-Atome werden dabei in der Regel durch organische Reste substituiert. Es wurden Synthesen zur Oberflächenmodifizierung mit Wasser, Alkoholen, sekundären Aminien, Organolithium-Verbindungen und GRIGNARD-Verbindungen untersucht, die bis auf die Hydrolyse alle zu einer Hydrophobisierung der Partikel geführt haben. Nach erfolgter Hydrolyse wurden ebenso die industriellen Verfahren zur Silanisierung von Kieselsäureoberflächen an den hier hergestellten Partikeln verwendet. Nicht nur die geringen Kosten und der geringe apparative Aufwand der Oberflächenmodifizierung sind von Interesse. Im Besonderen zeichnet sich diese Methode der Darstellung von CSN-Partikeln und die folgende Oberflächenfunktionalisierung dadurch aus, dass nicht wie bei konventionellen Kieselsäuren nur Ethoxy- oder Chlorsilane sondern eine Vielzahl zusätzlicher Coating-Reagenzien verwendet werden können, um funktionalisierte Silica-Partikel herzustellen. Das Feld der möglichen Funktionalitäten der Partikeloberflächen wird dadurch erweitert.

**Verwendung als Verstärkerfüllstoff in Kautschuken.** Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Verwendung von modifizierten CSN-Partikeln im Bereich der Verstärkerfüllstoffe von Kautschuken. In Zusammenarbeit mit dem DIK in Hannover konnte gezeigt werden, dass hergestellte Vulkanisate aus NR- und BR-Kautschuken sowie deren Verschnitte mit modifizierten CSN-Partikeln gegenüber vergleichbar hergestellten Vulkanisaten mit modifizierten konventionellen Kieselsäurefüllstoffen eine Verbesserung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften aufweisen. Durch verschiedene Materialprüfungsverfahren wie zum Beispiel Zugversuche wurde dieser Sachverhalt gezeigt. Dies bedeutet, dass modifizierte CSN-Partikel als Füllstoffe die Polymersegmente in Kautschukmatrices in einem höheren Maße verstärken können, als es konventionelle Kieselsäuren tun. Dies ist umso bemerkenswerter, da bisher keine Versuche zur Optimierung der Eigenschaften der CSN-Partikel für diese Anwendung wie zum Beispiel der Teilchengrößenverteilung unternommen worden sind. Es ist durchaus denkbar, dass mit den modifizierten neuartigen CSN-Partikel aufgrund des großen Eigenschaftsfeldes maßgeschneiderte Füllstoffe für den Elastomerbereich hergestellt und entsprechend genutzt werden können. Dazu werden weitere Untersuchungen in Zusammenarbeit mit anderen Gruppen nötig werden.

**Übertragung auf andere Materialien.** Weiterhin wurde die Frage geprüft, ob die bei CSN-Partikeln untersuchte leichte Funktionalisierbarkeit der Oberfläche auch auf andere oxidische Materialien übertragbar ist. Insbesondere Stoffe mit besonderen physikalischen Eigenschaften wie UV-Absorption, Magnetismus und auch Farbigekeit sind industriell von großem Interesse. Die hier vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass das Verfahren der Modifizierung von CSN-Partikeln auf andere oxidische Partikel hier Magnetit und Iridin, ein industriell hergestelltes Perlglanzpigment, übertragen werden kann. Dazu wird eine dünne Schicht CSN auf die Oberfläche der entsprechenden Partikel aufgebracht. Die so beschichteten Partikel können dann wie CSN-Partikeln modifiziert werden. Derart umhüllte Magnetit- und Iridin-Partikel konnten über eine Silanisierungsreaktion hydrophobisiert werden. Die intrinsischen Eigenschaften der Partikel wie Magnetismus und Farbe bleiben bei diesem Prozess erhalten, die zuvor nicht

---

gegebene Funktionalisierbarkeit kommt als Gewinn hinzu. Damit wurden die Eigenschaften dieser Partikel für eine Anwendung in organischen Polymermatrices entscheidend verbessert.

**Ausblick.** Als Ausblick bezüglich Synthese und Modifizierung der CSN-Partikel seien abschließend einige Bemerkungen gemacht: Durch weitere Optimierung der Synthese wie zum Beispiel die Verwendung von Massendurchflussreglern zur Steuerung des Stoffmengenverhältnisses der Reaktanden können die verschiedenen Stoffeigenschaften noch besser eingestellt werden. Des Weiteren besteht Grund zur Annahme, dass die Partikel auch mit größeren Teilchendurchmessern hergestellt werden können, was diese dann für eine Anwendung im Bereich Chromatographie interessant werden lässt. Die Oberfläche derartiger Partikel könnten in nahezu beliebiger Weise modifiziert und dem jeweiligen Anwendungszweck angepasst werden.

Das Verfahren zur Übertragung der Funktionalisierbarkeit auf Stoffe wie Magnetit und Iridin sollte auch auf andere Materialien anwendbar sein, interessant wären  $\text{TiO}_2$ - oder auch  $\text{ZnO}$ -Partikel, die aufgrund ihrer Eigenschaften UV-Strahlung zu absorbieren, in Sonnenschutzcremes zum Einsatz kommen.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Rössler, G. Skillas, S.E. Pratsinis, *Chem.in uns. Zeit*, **2001**, 1, 33.
- [2] H. Rohrer, *ETH-Bulletin*, **1998**, 269, 13.
- [3] Fa. Degussa, *Schriftenreihe Pigmente*, **1991**, 11.
- [4] Fa. Degussa, *Schriftenreihe Pigmente*, **1989**, 56.
- [5] Fa. Degussa, *Aerosil –Pyrogene Kieselsäure*.
- [6] D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr., *Metal Nanoparticles*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **2002**.
- [7] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [8] K. Biederbrick, *Kunststoffe*, 4. Aufl., Vogel-Verlag, Würzburg, **1977**.
- [9] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [10] D. Busmann, *Dissertation*, Universität Hannover, **1992**.
- [11] R. Engehausen, A. Rawlinson, J. Trimbach, *Kautschuk Gummi Kautschuk*, **2001**, 10, 528.
- [12] S. Uhrlandt, A. Blume, *Kautschuk Gummi Kautschuk*, **2001**, 10, 520.
- [13] R. H. Schuster, J. Meier, M. Klüppel, *Kautschuk Gummi Kautschuk*, **2000**, 11, 663.
- [14] J. Fröhlich, H. D. Luginsland, *Rubber World*, **2001**, 4, 28.
- [15] U. Görl, J. Münzenberg, H. D. Luginsland, *Kautschuk Gummi Kautschuk*, **1999**, 9, 588.
- [16] T. Giesenberg, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2001**.
- [17] M. Ito, K. Majima, T. Umemoto, S. Katsuyama, H. Nagai, *J. Alloy Comp.*, **2001**, 329, 272.
- [18] W. Weitschies, R. Kötitz, L. Trahms, T. Bunte, *Proceed. Int. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater.*, **1997**, 24, 939.
- [19] W. Weitschies, R. Kötitz, L. Trahms, T. Bunte, *Pharm. Pharmacol. Lett.*, **1997**, 7, 5.
- [20] W. Weitschies, K. Philipp, R. Kötitz, W. Semmler, *Proc. 2nd World Meeting APGI/APV*, Paris, **1998**, 639.
- [21] C. Wendt, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2003**.



- [22] P. Saeed Fathi, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2001**.
- [23] M. Binnewies, K. Jug, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1127.
- [24] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 460, 37.
- [25] H. Quellhorst, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**.
- [26] A. Wilkening, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**.
- [27] A. Kornick, *Dissertation*, Universität Hannover, **1993**.
- [28] M. Junker, A. Wilkening, M. Binnewies, H. Schnöckel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 381, 288.
- [29] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 587, 167.
- [30] A. Wilkening, M. Binnewies, *Z. Naturforsch.*, **2000**, 55 b, 21.
- [31] A. Kornick, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1989**.
- [32] A. Kornick, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 587, 157.
- [33] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [34] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [35] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [36] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [37] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, *NMR – Grundlagen und Fortschritte*, Band 17, Springer Verlag, Heidelberg, **1981**.
- [38] R. S. Macomber, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [39] G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid State NMR Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, **1997**.
- [40] S. Brunauer, L. S. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 309.
- [41] DIN 66131, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller*, **1993**.
- [42] DIN 66132, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Stickstoffadsorption*, **1975**.
- [43] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, New York, **1981**.

- [44] B. Arkles, et al., *Silicone Register and Review*, Petrarch Systems, **1987**.
- [45] Fa. Degussa, *Schriftenreihe Pigmente*, **1991**, 12.
- [46] J. Rühle, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **1994**, 12, 1237.
- [47] D. D. Beck, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.*, **1992**, 7, 840.
- [48] G. R. Fougere, J. R. Weertmann, R. W. Siegel, *Nanostructured Materials*, **1995**, 5, 127.
- [49] K. Suzuki, S. Siddiqui, C. Chappell, J. A. Siddiqui, R. M. Ottenbrite, *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 92.
- [50] P. Kuo, C. Chen, S. Hou, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 1451.
- [51] Hermann, Brauer, *Synthetic Methods of Organometallics and Inorganic Chemistry*, Volume 1, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [52] H. Becker, *Organikum*, Barth Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, **1993**.
- [53] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [54] T. Tao, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3118.
- [55] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, 47, 2002.
- [56] G. Siverman, P. Rakita, *Handbook of Grignard Reagents*, Marcel Dekker Inc., **1996**.
- [57] K. H. Näser, G. Peschel, *Physikalisch-chemische Meßmethoden*, 6. Aufl., VEB, Leipzig, **1972**.
- [58] G. Heinze, *Handbuch der Agglomerationstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [59] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [60] Stadtler Research Laboratories, *Stadtler Standard Spectra – <sup>13</sup>C-NMR*, **1980**, 8619C.
- [61] Schwars, Ebeling, *Kunststoffkunde*, Vogel Fachbuch, **2002**.
- [62] A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaack, T. Göbel, *Kautschuk Gummi Kautschuk*, **1997**, 12, 881.
- [63] A. Görl, A. Parkhouse, *Kautschuk Gummi Kautschuk*, **1999**, 7-8, 493.

- [64] Stoeckert, *Kunststoff-Lexikon*, 9. Aufl., C. Hauser Verlag, München, **1998**.
- [65] E. Steger, B. Adler, J. Brunn, K. Doerffel, W. Höbold, J. Krause, A. Mehlhorn, E. Müller, D. Treibmann, *Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung*, Verlag Chemie, Leipzig, **1973**.

## 8 Anhang

### 8.1 Liste der Analysengeräte

- BET: *Micromeritics*, ASAP 2000, mit N<sub>2</sub> Adsorption
- DIAS: Rechnergestützte auflichtmikroskopische Bestimmung des Füllstoffdispersions und der Agglomerationsverteilung an Elastomeroberflächen. (Entwicklung des DIK)
- Dynamisch-mechanische Messungen:  
*Rheometrics*, RDA II
- IR: *Bruker*, FT-IR Tensor 27, ATR Modul, OPUS Ver. 4.0
- NMR: *Bruker*, Avance 300, Festkörper-NMR  
<sup>13</sup>C CPMAS NMR, bei 75,41 MHz  
<sup>29</sup>Si CPMAS NMR, bei 59,57 MHz  
<sup>29</sup>Si HPDEC NMR, bei 59,57 MHz
- REM: *FEI-Philips*, XL 30, Wolfram-Kathode, 0,5 bis 30 kV
- Röntgendiffraktometer:  
*Stoe*, Stadi P, PSD, Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung  
*Stoe*, Software: WinX<sup>pow</sup>
- TEM: *Jeol*, JEM-200 CX mit Garatan SSC 679 Kamera
- TGA/DSC: 1. *Linseis*, Thermowaage L 81, TG/DTA-Kopplung  
2. *Shimadzu*, TA-50 WSI Thermoanalyzer,  
*Shimadzu*, TGA-50, *Shimadzu*, DSC-50
- Vulkameter: *Göttfert Elastograph*
- Zugversuche:  
*Zwick*, Universalprüfmaschine, Typ 1445

## 8.2 Anhang zu Kapitel 2 – Partikelsynthese

### 8.2.1 Dampfdruckkurven der Precursor

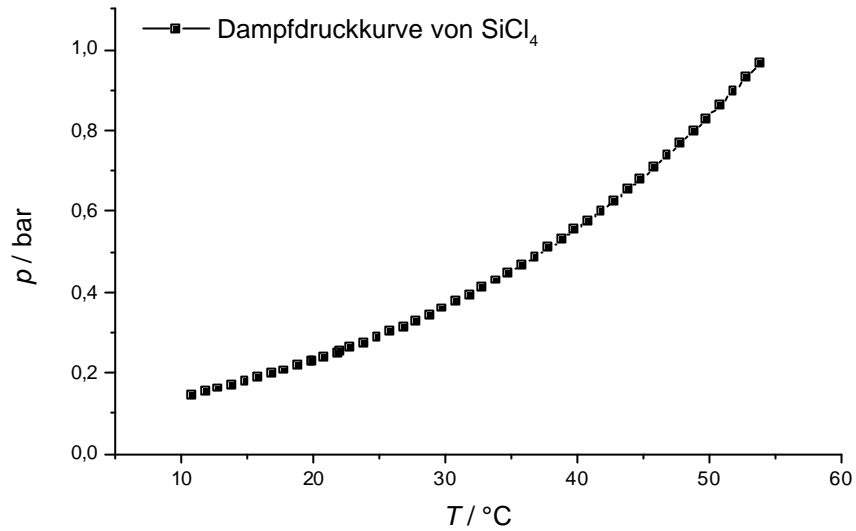


Abbildung 8-1: Dampfdruckkurve von  $\text{SiCl}_4$ .

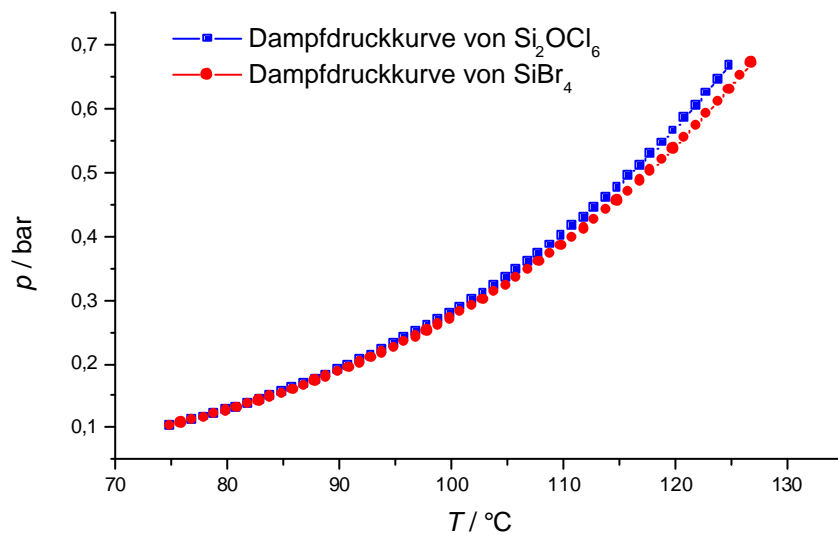


Abbildung 8-2: Dampfdruckkurve von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{SiBr}_4$ .

## 8.2.2 Temperaturprofile

### Hochtemperaturofen, Versuchsanlage I

Gero Hochtemperaturofen GmbH, Typ HTRH 40-250/16, Temperaturen bis 1600 °C, Temperaturprofile bei 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 °C:

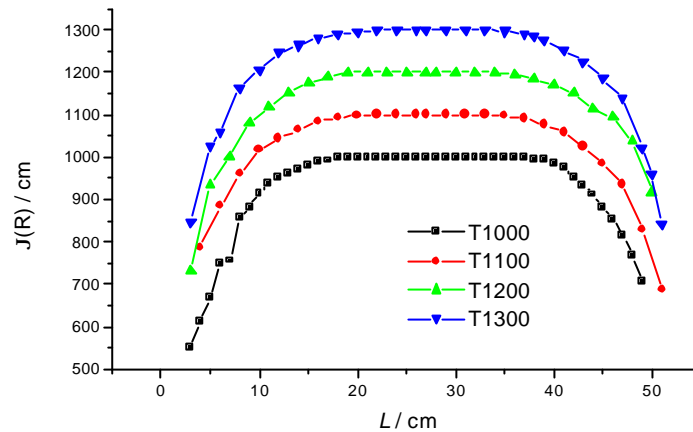


Abbildung 8-3: Temperaturprofile des horizontal aufgebauten HT-Ofens, Versuchsanlage I.

### Röhrenofen, Versuchsanlage II

Eigenbau, Temperaturen bis 1030 °C, Regelung über Cal 3200 Autotune-Temperaturregler der Fa. Cal-Controls mit Pt/PtRh10-Thermoelementen. Temperaturprofil bei 1000 °C:

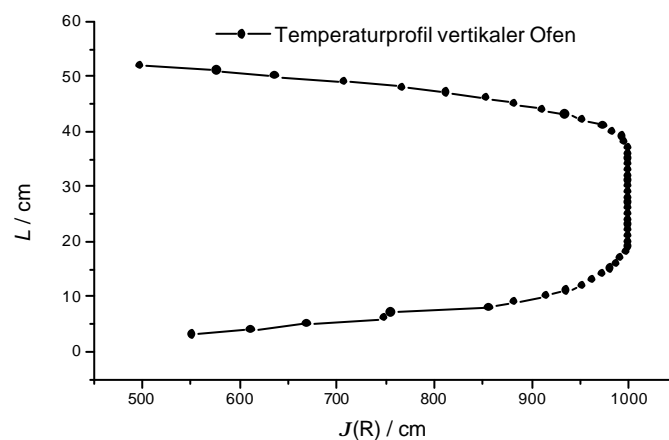


Abbildung 8-4: Temperaturprofil des vertikal aufgebauten Ofens, Versuchsanlage II.

### 8.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

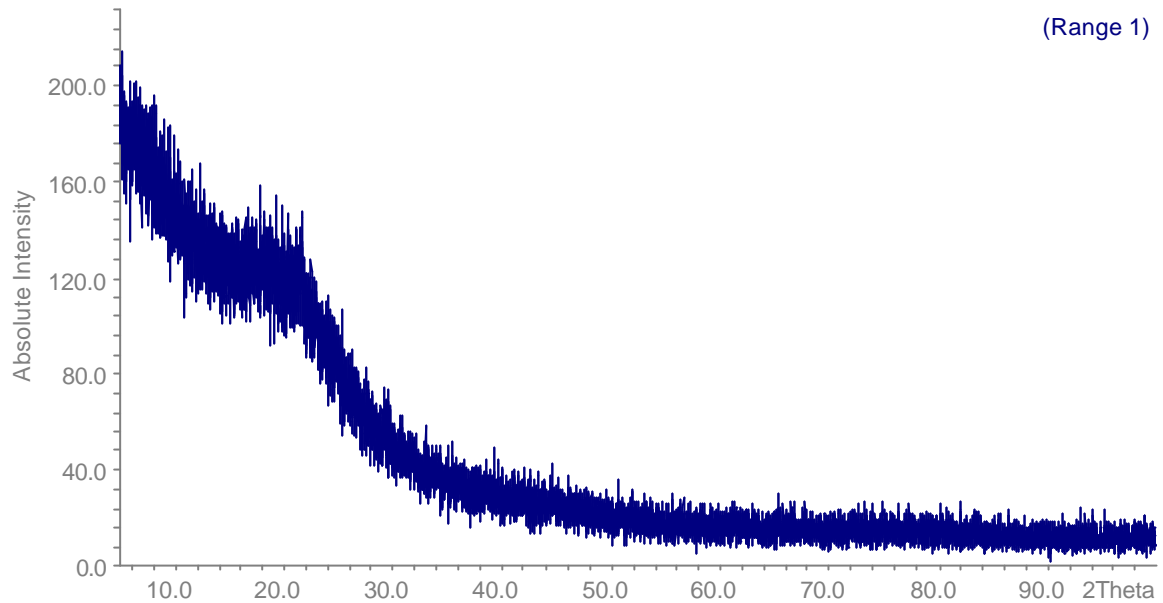


Abbildung 8-5: Röntgenographische Untersuchung am Beispiel der Probe TK1.<sup>[35, 65]</sup>

### 8.2.4 CSN-Synthese mit $\text{SiCl}_4$ und $\text{O}_2$

#### Übersicht der TK-Synthesereihe

Tabelle 8-1: Übersicht der temperaturabhängigen Synthese im Korundrohr, Versuchsanlage I.

Name	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ / s	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	$(\text{O}_2) / \text{L/h}$	$(\text{Ar}) / \text{L/h}$	$L / \text{cm}$	$V / \text{cm}^3$			
TK-Reihe	10,1	5,9	48	217	49	0,23	0,37

## Ergebnisse:

Tabelle 8-2: Ergebnisse der TK-Syntheserieihe.

TK-Reihe	$J(R) / ^\circ\text{C}$	$d / \text{nm}$	$w(\text{Cl}) / \text{Gew.}\%$	$A(\text{BET}) / \text{m}^2/\text{g}$	Chlor-Atome/nm <sup>2</sup>
TK01	1000	260 - 790	19,8	525	6,4
TK02	1100	160 - 560	10,5	378	4,7
TK03	1200	30 - 445	8,4	337	4,2
TK04	1300	30 - 250	5,3	143	6,3
TK05	1400	30 - 160	6,5	101	10,9

**Übersicht der VK-Syntheserieihe**

Tabelle 8-3: Übersicht der Synthese im Korundrohr, Versuchsanlage II.

Name	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ /s	$J(R)$ /°C	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	(O <sub>2</sub> ) / L/h	(Ar) / L/h	$L / \text{cm}$	$V / \text{cm}^3$				
VK01	11,6	10,4	48	200	32,6	1000	0,23	0,47
VK02	14,8	7,2	48	200	32,6	1000	0,23	0,33
VK03	11,6	10,4	48	200	32,6	1000	0,36	0,47
VK04	17,2	15,4	48	200	22	1000	0,23	0,47

## Ergebnisse:

Tabelle 8-4: Ergebnisse der VK-Syntheserieihe

VK-SiCl <sub>4</sub>	$d / \text{nm}$	$w(\text{Cl}) / \text{Gew.}\%$	$A(\text{BET}) / \text{m}^2/\text{g}$	Chlor-Atome/nm <sup>2</sup>	$d(\text{Poren}) / \text{nm}$
VK01	70 - 250	24,4	639	7	3,2
VK02	45 - 410	21,4	627	5,8	3,2
VK03	100 - 780	26,3	457	9,8	3,4
VK04	60 - 170	28,9	621	7,6	3,7



### Übersicht der VQ-Synthesereihe

Tabelle 8-5: Übersicht der Synthese im Quarzrohr, Versuchsanlage I.

Name	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ / s	$J(R)$ / °C	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	(O <sub>2</sub> ) / L/h	(Ar) / L/h	$L$ / cm	$V$ / cm <sup>3</sup>				
VQ-SiCl <sub>4</sub>								
VQ01	11,6	10,4	48	200	32,6	1000	0,23	0,47
VQ02	14,8	7,2	48	200	32,6	1000	0,23	0,33
VQ03	8,8	13,2	48	200	32,6	1000	0,23	0,6
VQ04	17,2	15,4	48	200	22	1000	0,23	0,47
VQ05	8,8	7,9	48	200	43	1000	0,23	0,47
VQ06	11,6	10,4	48	200	32,6	1000	0,36	0,47

Ergebnisse:

Tabelle 8-6: Ergebnisse der VQ-Synthesereihe

VQ-SiCl <sub>4</sub>	$d$ / nm	$w(\text{Cl})$ / Gew.-%	$A(\text{BET})$ / m <sup>2</sup> /g	Chlor-Atome/nm <sup>2</sup>	$d(\text{Poren})$ / nm
VQ01	90 - 500	26,4	623	7,3	3,4
VQ02	35 - 530	25,7	606	7,2	3,3
VQ03	100 - 480	27,6	600	7,8	3,7
VQ04	45 - 390	32,8	560	9,9	6,4
VQ05	270 - 530	22,2	634	5,9	3
VQ06	160 - 780	28,5	439	11	4,2

## 8.2.5 CSN-Synthese mit Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> und O<sub>2</sub>

### Übersicht der Synthesereihen

Tabelle 8-7: Übersicht der Synthesereihen mit Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> im Quarzrohr, Versuchsanlage II.

Name	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ / s	$J(R)$ / °C	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	(O <sub>2</sub> ) / L/h	(Ar) / L/h	$L$ / cm	$V$ / cm <sup>3</sup>				
VQ-Reihe								
VQ01_SiOCl	11,6	10	48	200	32,6	1000	0,23	0,46
VQ02_SiOCl	14,8	7,2	48	200	32,6	1000	0,23	0,32
VQ03_SiOCl	11,6	10	48	200	32,6	1000	0,36	0,46
VQ04_SiOCl	8,8	7,9	48	200	43	1000	0,23	0,46

## Ergebnisse:

Tabelle 8-8: Übersicht der Produkteigenschaften der CSN-Partikel der VQ-SiOCl-Reihe.

VQ-Reihe	$d$ / nm	$w(\text{Cl})$ / Gew.-%	$A(\text{BET})$ / $\text{m}^2/\text{g}$	Chlor-Atome/ $\text{nm}^2$
VQ01_SiOCl	20 - 120	15,8	502	5,3
VQ02_SiOCl	20 - 226	13,4	506	5
VQ03_SiOCl	80 - 275	17,6	458	4,5
VQ04_SiOCl	33 - 224	12	681	2,5

### 8.2.6 REM-Aufnahme von CSN aus $\text{Si}_2\text{OCl}_6$

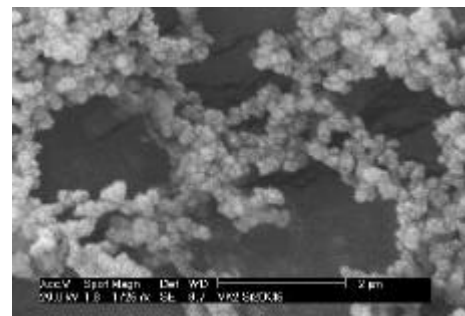
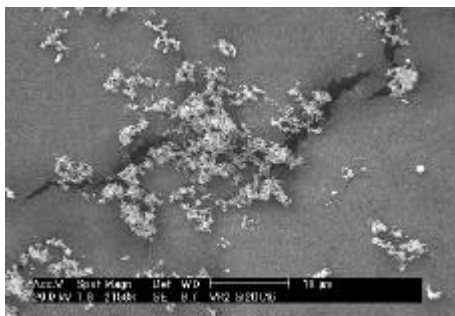


Abbildung 8-6: REM-Bilder von CSN-Partikeln der Synthese VQ01 /  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ .

### 8.2.7 REM-Aufnahme von BSN

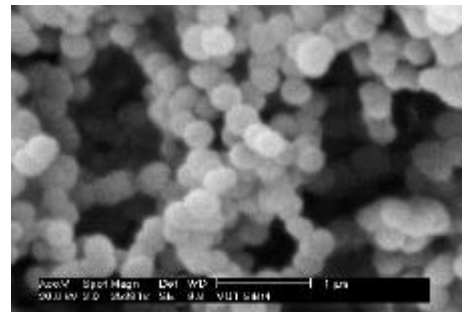
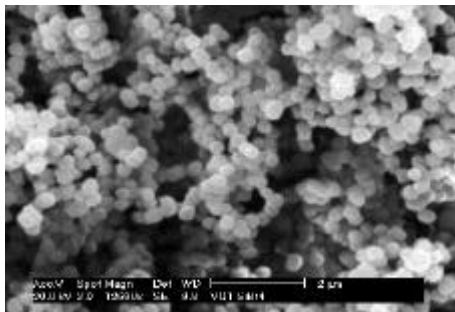


Abbildung 8-7: REM-Bilder von BSN-Partikeln der Synthese VQ01 /  $\text{SiBr}_4$ .

### 8.3 Anhang zu Kapitel 3 – Modifizierung der CSN-Partikel

Hier wird eine Übersicht über die durchgeführten Versuche gegeben. Es werden die entsprechenden TG-Analysen tabellarisch aufgelistet. Auf eine detaillierte Beschreibung aller IR- und NMR-Spektren wird verzichtet, da diese keine nennenswerten Änderungen zu den in Kapitel 3 aufgeführten Spektren zeigen.

#### 8.3.1 Alkylierung mit Li-organischen Reagenzien (SH1)

##### *Syntheseübersicht*

Tabelle 8-9: Coating-Reagenzien für die Alkylierung mit Li-organischen Verbindungen.

Coatingreagenz	Probenbezeichnung
Methylithium	SH1-1

##### ➤ Thermische Analysen

Tabelle 8-10: Übersicht der thermischen Analysen (TG/DSC).

Versuch	$\Delta m$ / %	Onset-Temperatur	DSC-	Onset-Temperatur
		TGA / °C	Signal $\Delta H$	DSC / °C
SH1-1	7,6	252	< 0	250

#### 8.3.2 Alkylierung mit GRIGNARD-Reagenzien (SH2)

##### *Syntheseübersicht*

Tabelle 8-11: Coating-Reagenzien für die Alkylierung mit GRIGNARD-Reagenzien.

Coatingreagenz	Probenbezeichnung
Ethylmagnesiumbromid	SH2-2
Butylmagnesiumbromid	SH2-3
Hexylmagnesiumbromid	SH2-4

➤ Thermische Analysen

Tabelle 8-12: Übersicht der thermischen Analysen (TG/DTA).

Versuch	$\Delta m$ / %	Onset-Temperatur	
		TG / °C	DTA-Signal $\Delta H$
SH2-2	4,2	228	< 0
SH2-3	7,8	231	< 0
SH2-4	7,7	252	< 0

### 8.3.3 Alkoholyse mit Alkanolen (SH4)

#### Syntheseübersicht

Tabelle 8-13: Coating-Reagenzien für die Alkoholyse (TG/DTA).

Coatingreagenz	Probenbezeichnung
Methanol	SH4-1
Ethanol	SH4-2
1-Pentanol	SH4-4
1-Octanol	SH4-5
1-Hexadecanol	SH4-6

➤ Thermische Analysen

Tabelle 8-14: Übersicht der thermischen Analysen (TG/DTA).

Versuch	$\Delta m$ / %	Onset-Temperatur	
		TG / °C	DTA-Signal $\Delta H$
SH4-1	7,5	229	< 0
SH4-2	7,5	258	< 0
SH4-4	13,8	249	< 0
SH4-5	15,8	242	< 0
SH4-6	14,3	233	< 0

### 8.3.4 Aminierung mit sekundären Aminen (SH5)

#### Syntheseübersicht

Tabelle 8-15: Coating-Reagenzien für die Aminierung.

Coating-Reagenz	Probenbezeichnung
Diethylamin	SH5-1
Dipropylamin	SH5-2
Dibutylamin	SH5-3

#### ➤ Thermische Analysen

Tabelle 8-16: Übersicht der thermischen Analysen (TG/DTA).

Versuch	$\Delta m$ / %	Onset-Temperatur	DTA-Signal $\Delta H$	Onset-Temperatur
		TG / °C		DTA / °C
SH5-1	13,2	247	< 0	251
SH5-2	16,7	246	< 0	251
SH5-3	20,0	251	< 0	252

## 8.4 Anhang zu Kapitel 4 – Verwendung modifizierter CSN-Partikel als Verstärkerfüllstoff in Kautschuken

### ➤ Partikelsynthese, Reihe G16

Tabelle 8-17: Synthesebedingungen für die CSN-Partikel G16.

Name	Volumenstrom $\dot{V}$		Länge und Volumen des Reaktors		$t$ /s	$J(R)$ /°C	$n(\text{SiCl}_4) :$ $n(\text{O}_2)$	Volumenstrom- anteil Ar-Gas
	( $\text{O}_2$ ) / L/h	(Ar) / L/h	$L$ / cm	$V$ / cm <sup>3</sup>				
G16	22,1	19,8	48	210	18,2	1000	0,23	0,47

## 8.5 Anhang zu Kapitel 5 – Funktionalisierung anderer MeO-Oberflächen

### Funktionalisierung der Oberfläche von Iridin

- Dispersionsversuche

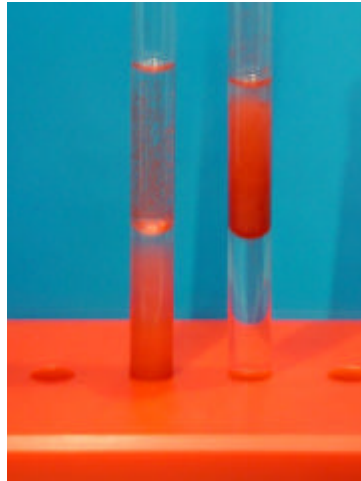


Abbildung 8-8: Dispersionsversuch von unmodifizierten (links) und alkylierten (rechts) Iridin-Partikeln in Wasser/Cyclohexan-Mischungen.

- Thermische Analyse

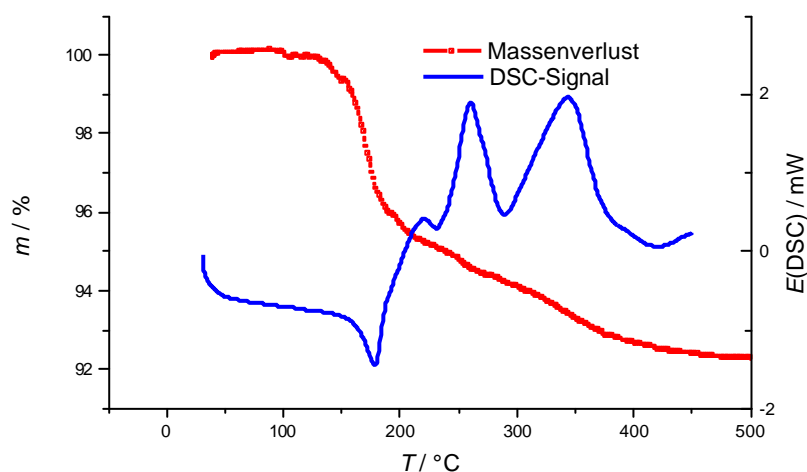


Abbildung 8-9: Thermische Analyse von modifizierten Iridin-Partikeln, Aufheizraten: TG = 10 K/min, DSC = 3 K/min.

- IR-spektroskopische Analysen

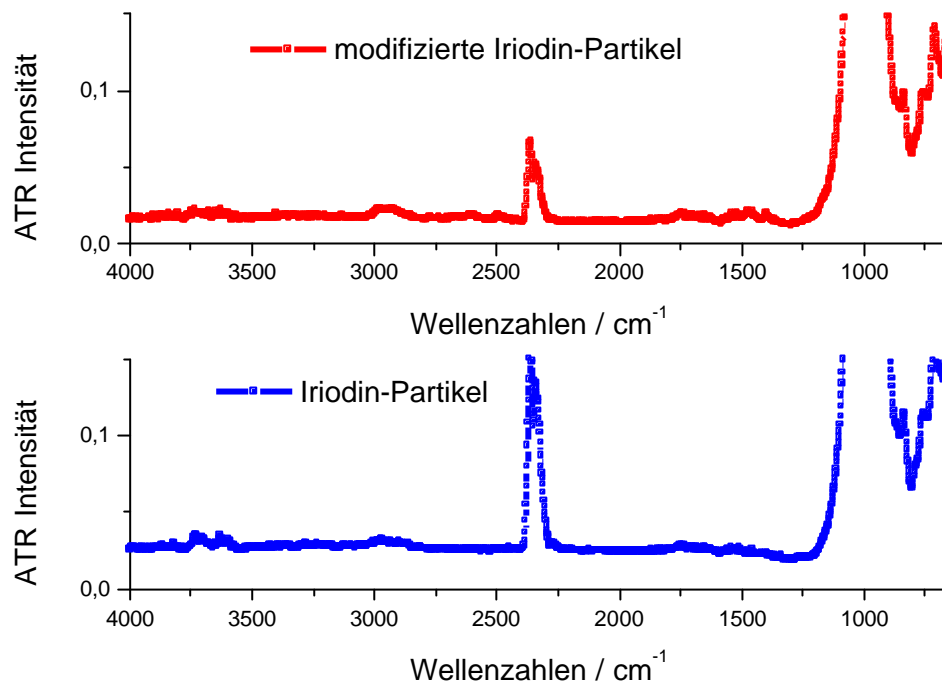


Abbildung 8-10: Vergleich der IR-Spektren von modifizierten und unbehandelten Iridium-Partikeln.



## 8.6 Abkürzungsverzeichnis

<i>A</i>	Oberfläche
ATR	Absolute Totalreflexion
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BR	Butadienkautschuk
BSN	Bromsiloxan
<i>c</i>	Konzentration
CPMAS	Cross-Polarization Magic Angel Spinning
CSN	Chlorsiloxan
<i>d</i>	Durchmesser
$\delta$	Chemische Verschiebung in ppm
DIAS	Dispersions-Index-Analysen-System
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Differential-Scanning-Calorimetrie
DTA	Differentialthermoanalyse
Fa.	Firma
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
HPDEC	High Power Decoupling
IR	Infrarot
<i>M</i>	Molmasse
<i>m</i>	Masse
Me	Metall
<i>n</i>	Stoffmenge
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NR	Naturkautschuk
phr	Pro Hundert Rubber
Po.	Porengröße
REM	Rasterelektronenmikroskopie
<i>T</i>	Temperatur in °C
<i>t</i>	Verweilzeit
<i>J</i>	Temperatur in °C
<i>J(R)</i>	Reaktortemperatur in °C
TBBS	N-tert-Butylbenzothiazylsulfenamid

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
$T_G$	Glasübergangstemperatur
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$w$	Massenanteil

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, 08. Oktober 2003

*Thomas Giesenberg*

# Lebenslauf

Name: Giesenberg  
Vorname: Thomas  
Geburtsdatum: 25. April 1976  
Geburtsort: Hildesheim  
Eltern: Herbert Giesenberg und Herta Giesenberg, geb. Barton

## *Schulische Ausbildung:*

1988 – 1989	Realschule Freiherr-vom-Stein	Hildesheim
1989 – 1995	Gymnasium Scharnhorst	Hildesheim
1995	Abitur	

## *Wehrdienst:*

1995 – 1996 bei 4./ Pionierbataillon 1, Holzminden  
Sportbootführerschein -Binnen-  
Verpflichtung für 3 Monate in Holzminden  
(Übung in Canada, Hilfsausbilder)

## *Hochschule:*

Okt. 1996 Aufnahme des Studienganges Chemie-Diplom an der  
Universität Hannover

Sept. 1998 Vordiplom im Studiengang Chemie

Mär. – Jul. 2000 Industriepraktikum bei der Bayer Corp., USA (CT)

Nov. 2000 Diplomprüfung im Studiengang Chemie

Dez. 2000 – Mai 2001 Diplomarbeit, Institut für Anorganische Chemie  
„Beiträge zur Bildung amorphen Siliciumdioxids mit  
reaktiver Oberfläche“

seit Juli 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für  
Anorganische Chemie der Universität Hannover

Jan. – Jun. 2003 Marie-Curie Stipendium, Institut für Materialchemie an der  
TU Wien

Okt. 2003 Einreichen der Patentschrift  
„Funktionalisiertes Kieselsäure-Partikel“