

Phosphazenen-Katalyse

Grundlage der Lineartechnologie zur Siliconherstellung

Phosphazene Catalysis

The Basis of Linear Technology for Silicone Production

Rudolf Hager*, Johann Weis

Wacker-Chemie GmbH, Johannes-Heß-Straße 24, D-84489 Burghausen

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1774–1780 (1994); eingegangen am 16. Mai 1994

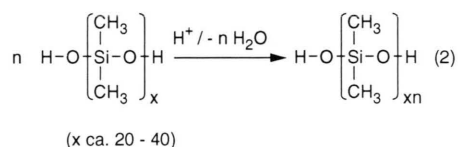
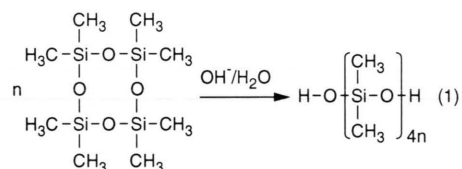
Silicones, Linear Technology, Chlorophosphazenes, Condensation Catalyst

The structure of the chlorophosphazenes used as catalyst for the polycondensation of siloxanols to various high molecular weight silicone polymers in the industrial scale has been determined as $[\text{PCl}_3=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N})_x-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, mainly with $x = 1$ and $x = 2$. For better understanding of the catalytic mechanism, the reaction behaviour of these ionic phosphazenes with water and siloxanes has been studied. Thereby three further types of phosphazenes have been synthesized: $\text{PCl}_3=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N})_x-\text{PCl}_2=\text{O}$, $\text{HO}-\text{PCl}_2=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N})_x-\text{PCl}_2=\text{O}$ and siloxy derivatives of the latter $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{PCl}_2=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N})_x-\text{PCl}_2=\text{O}$. Although several P–Cl bonds could be attacked by the nucleophiles, the reactions were found to be extremely selective and the products were obtained in very high yields. Finally relations between phosphazene structure and catalytic activity have been ascertained to find the optimal catalyst structure.

Einleitung

Das Spektrum der im industriellen Maßstab hergestellten Silicone umfaßt heute nahezu 3000 Produkte. Erzeugungsmäßig am bedeutendsten sind lineare Polysiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxane, die als Basis für Siliconöle und -kautschuke dienen [1]. Ausgangsmaterial für Polydimethylsiloxane ist Dichlordimethylsilan, das Hauptprodukt der Müller-Rochow-Synthese. Dieses Silan wird zunächst zu einem Gemisch aus linearen und cyclischen Siloxanen hydrolysiert, anschließend werden die noch verhältnismäßig niedermolekularen Verbindungen zu hochmolekularen Produkten weiterverarbeitet. In der „Cyclentechnologie“ erfolgt dies durch vorzugsweise basisch katalysierte Polymerisation von Cyclosiloxanen (Gl. (1)), während in der Lineartechnologie die Polykondensation von Siloxanolen säurekatalysiert erfolgt (Gl. (2)) [2].

Durch beide Verfahren sind Polymere mit durchschnittlichen Kettenlängen von bis zu 10000 Einheiten herstellbar.



Der vorliegende Beitrag beschreibt Untersuchungen über die Wirksamkeit des Phosphazenenkatalysators (PNCl_2 -Katalysator), der in der Lineartechnologie zum Aufbau der polymeren Produkte eingesetzt wird.

Der PNCl_2 -Katalysator

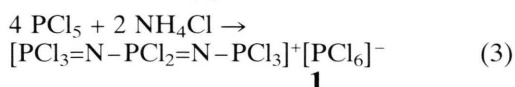
Überlegungen zum isosteren Verhalten von SiO- und PN-Bindungseinheiten [3] führten schon vor mehr als 40 Jahren zu Copolymerisationsversuchen von Polysiloxanen/Polyphosphazenen. Von den neuen anorganischen polymeren Produkten erwartete man sich Werkstoffe mit deutlich ver-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Hager.

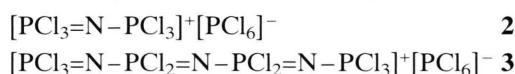
besserten Eigenschaften. Diese Experimente verliefen zwar nicht erfolgreich, jedoch resultierte als ein Befund, daß Dichlorphosphazene, wie z.B. cyclische $(\text{PNCl}_2)_n$ -Derivate, hervorragende Katalysatoren für Polykondensationsreaktionen von Siloxanolen (vgl. Gl. (2)) darstellen [4]. Im Gegensatz zu Mineralsäuren katalysieren diese Verbindungen die Kondensation von SiOH-Gruppen wesentlich stärker als die Equilibrierungsreaktion, d.h., die Umlagerung unter Spaltung von SiOSi-Bindungen und unerwünschter Bildung niedermolekularer Produkte.

Die Darstellung der Cyclophosphazene erfolgt präparativ einfach durch die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammoniumchlorid im stöchiometrischen Verhältnis von $\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl} < 1$.

Untersuchungen zur Optimierung des Katalysatorsystems Anfang der 70-er Jahre ergaben, daß die katalytische Aktivität durch das molare $\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Verhältnis signifikant beeinflusst wird; besonders hohe Aktivitäten werden dann erzielt, wenn PCl_5 im doppelten molaren Überschuß vorliegt [5]. In Anlehnung an frühere Arbeiten von Becke-Goehring [6] und Fluck [7] ist ein Reaktionsverlauf nach Gl. (3) zu formulieren:



Da es sich bei **1** um einen farblosen kristallinen Feststoff (Fp. = 228 °C) handelt [5], das Produkt aus der Umsetzung nach Gl. (3) jedoch ein Schmelzintervall von 80–120 °C aufweist, muß es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Phosphazengemisch handeln. ^{31}P -NMR-spektroskopisch werden konsequenterweise die im Vergleich zu **1** um je eine PNCl_2 -Einheit kürzer- und längerketige Verbindung identifiziert (**2** und **3**):

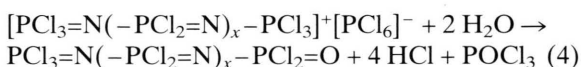


1 und **3** sind dabei in etwa gleichen Anteilen im Produktgemisch enthalten, **2** wird nur in Spuren

nachgewiesen. In Tab. I sind die ^{31}P -NMR-Frequenzen der Phosphazeniumionen von **1**, **2** und **3** aufgelistet. Das Resonanzsignal $\delta^{31}\text{P}(\text{PCl}_6^-)$ liegt für alle Verbindungen bei –296 ppm.

Aus Tab. I geht hervor, daß die Signale der terminalen PCl_3 -Gruppen im Vergleich zu denjenigen von $\delta(\text{PCl}_2)$ bei deutlich tieferem Feld liegen. Die positive Ladung ist folglich mehr auf die Endgruppen verteilt, so daß diese bevorzugt mit Nucleophilen reagieren sollten.

Detaillierte Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten der ionischen Phosphazene bestätigen diese Erwartung: Mit einer doppelt molaren Menge Wasser – das PCl_6 -Ion reagiert ebenfalls mit einem Äquivalent – reagieren alle drei Verbindungen bei Raumtemperatur selektiv zu den Phosphorylphosphazenen **4**, **5** und **6** (Gl. (4)).



Die Verbindungen **4**, **5** und **6** sind in der Literatur zwar schon beschrieben [6, 8], jedoch stellt der hydrolytische Zugang aus Chlorphosphazenen eine neue Syntheseroute dar. Dabei ist besonders die erstaunliche Selektivität der Produktbildung hervorzuheben, da alle PCl -Bindungen in Chlorphosphazenen als hydrolyseempfindlich gelten.

4 und **5** werden nach destillativer Reinigung als farblose Feststoffe isoliert. Eine Reinsolierung von **6** ist nicht erfolgreich, da es sich beim Versuch der Destillation thermisch zersetzt. Tab. II zeigt die ^{31}P -NMR-Frequenzen der drei Phosphorylphosphazene. Mit Hilfe eines ^{31}P -COSY-Spektrums erfolgt die Zuordnung der Signale auch im Produktgemisch zweifelsfrei.

Mit vergleichbarer Selektivität verläuft die Umsetzung der ionischen Phosphazene **1** und **3** mit drei Äquivalenten Wasser (Gl. (5)) unter Bildung

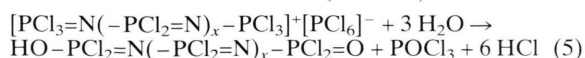
Tab. I. ^{31}P -NMR-Spektren von **1**, **2** und **3**.

Phosphazeniumionen	Spinsystem	δPCl_3	δPCl_2	$^2J_{\text{PP}}$
$[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$	A_2	22,3 ppm/s	–	–
$[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$	A_2X	14,3 ppm/d	–10,3 ppm/t	44 Hz
$[\text{PCl}_3=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+$	$\text{AA}'\text{XX}'$	10,8 ppm/„dd“	–12,5 ppm/„dd“	45 Hz

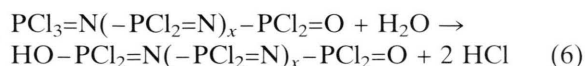
Tab. II. ^{31}P -NMR-Spektren von **4**, **5** und **6**.

Phosphazene	δ [ppm] P^1	P^2	P^3	P^4	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz] P^1P^2	P^2P^3	P^3P^4
$\text{P}^1\text{Cl}_3=\text{N}-\text{P}^2\text{Cl}_2=\text{O}$	-0,5	-12,5	–	–	20,5	–	–
$\text{P}^1\text{Cl}_3=\text{N}-\text{P}^2\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}^3\text{Cl}_2=\text{O}$	5,8	-19,0	- 9,6	–	30,5	29,0	–
$\text{P}^1\text{Cl}_3=\text{N}(-\text{P}^{2/3}\text{Cl}_2=\text{N})_2-\text{P}^4\text{Cl}_2=\text{O}$	7,5	-15,4	-19,8	-11,0	32,5	35,0	27,8

von Chlorphosphazenen, die zwei terminale Sauerstoffatome enthalten (**7** und **8**):

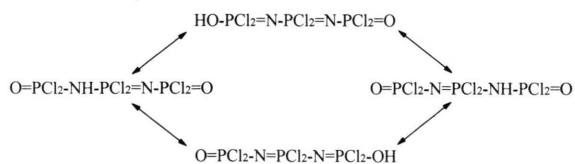


Alternativ zur Synthese nach Gl. (5) werden **7** und **8** auch dann erhalten, wenn die Phosphorylphosphazene **5** und **6** mit jeweils einem Äquivalent Wasser umgesetzt werden (Gl. (6)).



Werden die Phosphazene (**1**, **3**, **5**, **6**) an feuchter Luft gelagert, kommt es zu vergleichbaren Hydrolysevorgängen. Die Hydrolysereaktion stoppt dann zwar nicht auf der Stufe der Bildung von **7** und **8**, jedoch werden die weiteren PCl-Bindungen wesentlich langsamer hydrolysiert.

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen an **7** und **8** belegen, daß die terminalen P-Kerne chemisch äquivalent sind. Dies legt für beide Verbindungen eine Existenz in jeweils mehreren tautomeren Formen nahe; für **7** lassen sich beispielsweise folgende Tautomere angeben:



Die chemischen Verschiebungen δ $^{31}\text{P}^1$ und P^2 von **7** und **8** sind erwartungsgemäß sehr ähnlich;

die Werte können der Tab. III entnommen werden.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die als Katalysatoren für die Polykondensationsreaktion von Siloxanolen bevorzugt eingesetzten linearen Chlorphosphazene keineswegs rasch und unkontrolliert bis zur Phosphorsäure hydrolysieren, wenn sie mit dem bei der Kondensationsreaktion nach Gl. (2) gebildeten Wasser in Kontakt kommen. Es entstehen vielmehr definierte sauerstoffhaltige Phosphazene, die mit dem Siloxan in Wechselwirkung treten können. Über die Art dieser Wechselwirkungen berichten wir im zweiten Teil der Arbeit.

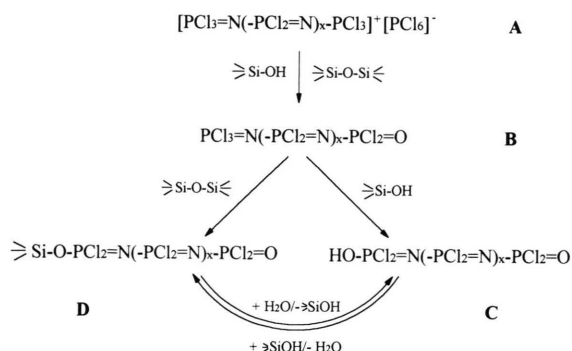
Der Katalyseprozeß

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivitäten, d.h. der Wirkungsweise der Phosphazene-Katalysatoren in Polykondensationsreaktionen, wurden die in dieser Arbeit beschriebenen linearen, ionischen Dichlorphosphazene und ihre Hydrolyseprodukte beispielhaft mit Siloxanen und Siloxanolen umgesetzt; die Produkte wurden ^{31}P - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Reaktionsschema I verdeutlicht zusammenfassend die zu diskutierenden Reaktionsabläufe und -folgen.

Die ionischen Phosphazene **A** reagieren mit Siloxanolen und auch mit Siloxanen primär zu Phosphorylphosphazenen **B**. Demnach greift die SiO-Gruppe – vergleichbar mit Wasser – nucleophil und selektiv am Kettenende von **A** an, und führt auch zu analogen Produkten. Die SiO- wird dabei in eine SiCl-Gruppe umgewandelt. Die Phosphazene **B** reagieren mit weiterem Siloxanol rasch zu den beidseitig sauerstoffterminierten

Tab. III. ^{31}P -NMR-Spektren von **7** und **8**.

	Spinsystem	δP^1	δP^2	$^2J_{\text{PP}}$
$\text{HO}-\text{P}^1\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}^2\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}^1\text{Cl}_2=\text{O}$	A_2X	-0,5 ppm	-16,8 ppm	47 Hz
$\text{HO}-\text{P}^1\text{Cl}_2=\text{N}(-\text{P}^2\text{Cl}_2=\text{N})_2-\text{P}^1\text{Cl}_2=\text{O}$	$\text{AA}'\text{XX}'$	-1,0 ppm	-17,2 ppm	48 Hz

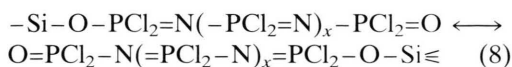


Reaktionsschema 1.

Phosphazenen **C**, die bei erhöhter Temperatur und unter reduziertem Druck unter Wasserabspaltung in Siloxyphosphazene **D** überführt werden können. Wasserfreie Bedingungen vorausgesetzt, werden Phosphazene **D** auch erhalten, wenn die Phosphorylphosphazene **B** mit Siloxanen umgesetzt werden. Unter dem Einfluß von Feuchtigkeit hydrolysieren diese rasch zu Siloxanolen und den Phosphazenen **C**.

Gemäß Reaktionsschema 1 sollte es für die Silicon-Polykondensation belanglos sein, ob der Katalysator in Form der Phosphazene **A**, **B** oder **C** eingesetzt wird. Schließlich resultiert immer das produktaufbauende Wechselspiel zwischen **C** und **D**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt sich der Übergang von **C** zu **D** durch eine charakteristische Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale für die terminalen PCl_2 -Gruppen und durch eine Verringerung der PP-Kopplungskonstante. Die ^{31}P -NMR-Spinsysteme bleiben insgesamt jedoch unverändert, d.h., der Silylrest in **D** ist bei Raumtemperatur ebenso wenig am Ende des Phosphazens fixiert wie das Proton in **C** (Gl. (8)).



Die beiden Strukturisomere in Gl. (8) zeigen, daß die Elektronendichte am Phosphazenen um den Betrag zunimmt, wie sie am Siloxan reduziert wird. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum der Probe zeigt dementsprechend tieffeldverschobene Signale. Das Resonanzsignal für die an das Phosphazenen gebundene Me_3SiO -Gruppe wird beispielsweise bei +40 ppm (bez. auf TMS) registriert, während das

Signal für Hexamethyldisiloxan bei +8 ppm gemessen wird.

Ein detaillierter Katalysemechanismus kann zwar nach wie vor nicht angegeben werden, doch sind Siloxyphosphazenenstufen des Typs **D** (Reaktionsschema 1) zweifelsfrei nachgewiesen. Ein Katalysator ist um so effizienter, je leichter derartige Spezies gebildet werden. Deshalb verwundert es nicht, daß die in den Anfängen der Silicon-Lineartechnologie eingesetzten wenig polaren Cyclophosphazene eine um Größenordnungen geringere katalytische Aktivität besaßen als die hier beschriebenen linearen Systeme, deren ionische Struktur die Bildung der ebenfalls stark polaren Siloxyzwischenstufe außerordentlich begünstigt. Cyclophosphazene reagieren folglich deutlich langsamer oder erst unter verschärften Bedingungen [9].

Auch innerhalb der Reihe der linearen Phosphazene zeigen sich Aktivitätsunterschiede. Dies wird besonders deutlich, wenn ein oligomeres, hydroxyterminiertes Siloxan nach Gl. (2) in einem Knetter mit on-line-Viskositätsmeßvorrichtung polykondensiert wird. Abb. 1 zeigt den Verlauf der Viskositätsänderung des Siloxans im Knetter als Funktion der Zeit für nachfolgend aufgelistete sechs Phosphazenenkatalysatoren:

$[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$	1
$[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$	3
$\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{O}$	5
$\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{O}$	6
$\text{HO}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{O}$	7
$\text{HO}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{O}$	8

Sämtliche Polykondensationsversuche wurden mit der gleichen Menge an Katalysator (5 ppm), bezogen auf die Siloxanmenge, durchgeführt. Die Temperatur im Knetter betrug dabei 140 °C, der Druck 0,1 mbar. Bei Erreichen eines vorgegebenen Viskositätsgrenzwerts von $10^6 \text{ mm}^2/\text{s}$ wurden die Versuche abgebrochen.

Generell gilt, daß ein Katalysator um so aktiver ist, je schneller ein signifikanter Viskositätsanstieg der Probe erfolgt, aber auch, je steiler der Kurvenverlauf ist und je eher der maximale Grenzwert erreicht wird. Aus Abb. 1 ist eindeutig erkennbar, daß die ionischen Phosphazene **1** und **3** erheblich weniger katalyse-aktiv sind als **5**, **6**, **7** und **8**. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das PCl_6 -Ion nur inaktiven „Chlorballast“ darstellt

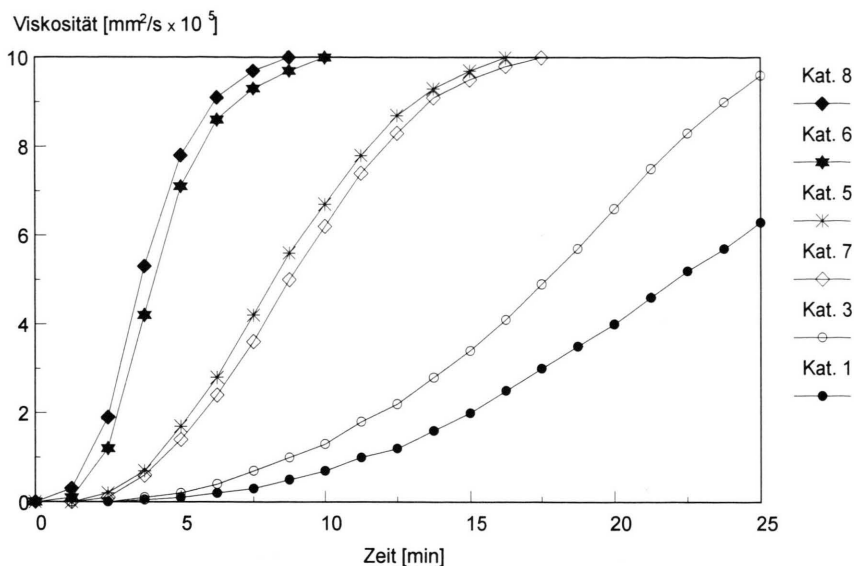


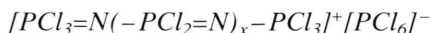
Abb. 1. Polykondensationsverlauf mit verschiedenen Phosphazenenkatalysatoren.

und in den Polykondensationsvorgang nicht eingreift. Die Unterschiede in den Katalyseaktivitäten der Phosphazene mit je einem Sauerstoffatom und denjenigen mit zwei terminalen Sauerstoffresten sind nur minimal; dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß Phosphazene gleicher Kettenlänge miteinander verglichen werden (**5** und **7**; **6** und **8**). Bei der Reihung der Phosphazene nimmt die Aktivität mit ansteigender Kettenlänge deutlich zu, wie ein Vergleich der Kurven **1/3**, **5/6** und **7/8** zeigt. Eine plausible Erklärung dafür ist, daß eine zunehmende Kettenlänge eine Ladungsdelokalisation erleichtert und die Siloxyphosphazenzwischenstufen deshalb leichter und schneller gebildet werden können.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Strukturen der PNCl_2 -Katalysatoren für ihren Einsatz in der Siliconherstellung im Laufe der Jahrzehnte mehrfach drastisch verändert haben: Von den anfangs verwendeten cyclischen Chlorphosphazenen ging die Entwicklung über lineare ionische Verbindungen bis hin zu den in dieser Arbeit beschriebenen sauerstoffhaltigen Phosphazenen [10]; parallel dazu wurde eine Aktivitätssteigerung um mehrere Größenordnungen erreicht. Die Qualität der Siliconprodukte hat davon enorm profitiert.

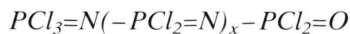
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.



2 ($x = 0$): Herstellung analog. Lit. [11] durch Umsetzung von 104 g (0,5 mol) PCl_5 und 8,9 g (0,17 mol) NH_4Cl . – Ausbeute: 67 g (75% d. Th.). – ^{31}P -NMR: Tab. I.

1 ($x = 1$) und **3** ($x = 2$): 225 g (1,08 mol) PCl_5 und 28,8 g (0,54 mol) NH_4Cl werden in 350 ml 1,2,3-Trichlorpropan dispergiert und die Mischung 5 h bei 150 °C gerührt. Anschließend wird auf R.T. abgekühlt und filtriert. Das klare, hellgelbe Filtrat wird bei 100 °C Badtemperatur und 50 mbar eingengt. Am Ende wird der Druck auf 1 mbar reduziert. Der wachsartige, leicht gelbliche Rückstand wird in siedendem Toluol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich zunächst farblose Kristalle von **1** ab, anschließend und bei tieferer Temperatur kristallisiert auch **3**. **1** wird durch fraktionierende Kristallisation in hoher Reinheit erhalten (Schmelzpunkt: 227 °C). **3** kann nur auf ca. 95% angereichert werden; Reste an **1** sowie länger-kettige Phosphazene sind destillativ nicht abtrennbar. – Ausbeuten: 72 g **1**, 65 g **2**; zusammen 89% bezogen auf die eingesetzte Menge NH_4Cl . – ^{31}P -NMR: Tab. I.

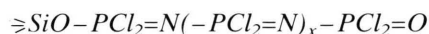


4 ($x = 0$), **5** ($x = 1$) und **6** ($x = 2$): Jeweils 50 mmol der Verbindungen **1**, **2** und **3** werden in 100 ml wasserfreiem Toluol dispergiert. Unter Rühren werden den Mischungen bei R.T. jeweils 1,8 ml (0,1 mol) Wasser zugesetzt. Dabei entstehender Chlorwasserstoff wird über ein Paraffin-Ventil abgeblasen. Die Reaktionen sind beendet, wenn die

Reaktionsmischungen völlig homogen sind und kein HCl-Gas mehr entweicht. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile, Toluol, POCl_3 und noch verbliebenes HCl, im Vakuum abdestilliert bzw. kondensiert. Die Badtemperatur sollte dabei insbesondere bei der Synthese der beiden längerkettigen Verbindungen **5** und **6** 40°C nicht überschreiten, da dann Zersetzungsreaktionen eintreten, die an einer Dunkelfärbung der Reaktionslösung erkennbar sind. Im Fall der Umsetzungen von **1** und **2** erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem wachsartigen Feststoff. Daraus können die Produkte **4** und **5** destillativ als farblose, kristalline Feststoffe isoliert werden. **6** fällt als hellgelbe, ölige Substanz an, aus der sich selbst nach mehrmonatiger Lagerung bei tiefen Temperaturen keine Kristalle abscheiden. – Ausbeuten: **4** 12,0 g (89%), **5** 16,2 g (84%), **6** 22,5 g (90%). – Schmelzpunkte: **4** 36°C , **5** 34°C , **6** Öl. – Siedepunkte: **4** $105^\circ\text{C}/0,1\text{ mbar}$, **5** $170^\circ\text{C}/0,1\text{ mbar}$, **6** Zersetzung. – ^{31}P -NMR: Tab. II.



7 ($x = 1$), **8** ($x = 2$): Je 40 mmol der Phosphazene **5** und **6** werden in 100 ml Toluol gelöst. Die Lösungen werden geteilt. Je eine Hälfte wird im abgeschlossenen System mit jeweils $360\ \mu\text{l}$ Wasser versetzt, die beiden anderen Lösungen werden je 3 Tage im offenen Gefäß gelagert. Anschließend werden die Lösungen bei $40^\circ\text{C}/1\text{ mbar}$ eingedampft. Es verbleiben orangefarbene, ölige Flüssigkeiten als Produkte. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Proben (Tab. III) zeigen ausschließlich die für **7** und **8** erwarteten Signale; die Ausbeuten sind quantitativ.



Stellvertretend für zahlreich durchgeführte Versuche wird die Umsetzung der Phosphorylphosphazene **5** und **6** mit Hexamethyldisiloxan beschrieben:

Je 20 g eines Gemisches aus gleichen Anteilen der Phosphazene **5** und **6** werden mit 50 g wasser- und silanolfreiem Hexamethyldisiloxan versetzt und 1 h zum Rückfluß erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch (2 Phasen) zunächst auf R.T. abgekühlt und sodann unter reduziertem Druck (1 mbar) bei 50°C eingedampft.

Es verbleiben 21,3 g eines hellgelben Öles der Zusammensetzung

$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{PCL}_2=\text{N}(-\text{PCL}_2=\text{N})_x-\text{PCL}_2=\text{O}$ ($x = 1, 2$). – ^{29}Si -NMR: $+40\text{ ppm}$, breites Singulett. – ^{31}P -NMR: $x = 1$: $-9,3\text{ ppm}$, d, OPCL_2 ; $-20,4\text{ ppm}$, t, PCL_2 ; $^2J_{\text{PP}}$ ca. $39,8\text{ Hz}$; $x = 2$: $-8,2\text{ ppm}$, „dd“, OPCL_2 ; $-19,1\text{ ppm}$, „dd“, PCL_2 ; $^2J_{\text{PP}}$ ca. 43 Hz .

Die Ausbeute ist quantitativ (bezogen auf Phosphazene).

Aktivitätstests

Von den verschiedenen Phosphazenspezies werden verdünnte Lösungen hergestellt. **1** und **3** werden in 1,2,3-Trichlorpropan gelöst, **5**, **6**, **7** und **8** in Toluol. Die Konzentrationen werden auf 1 g Phosphazene pro 100 ml (!) Lösung eingestellt.

Für Polykondensationsreaktionen wird ein Labormessknetter der Firma IKA verwendet. Zur Aufzeichnung des Viskositätsverlaufs als Funktion der Zeit wird die Drehmomentsmeßeinrichtung des Kneters mit einem x,y-Schreiber gekoppelt.

Für die Prüfung der einzelnen Katalysatoren wird der Knetter mit jeweils 150 g eines OH-terminierten Polydimethylsiloxans (Viskosität: ca. $60\text{ mm}^2/\text{s}$) befüllt. Anschließend wird die Probe erwärmt und der Knetter eingeschaltet. Sobald das Siloxan auf 140°C erwärmt ist, werden $75\ \mu\text{l}$ Katalysatorlösung (entspricht 5 ppm) mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette zugegeben. Das Gerät wird sofort verschlossen und der Druck im Knetter auf 1 mbar reduziert. Die Aufzeichnung der Viskositätszunahme beginnt ab Katalysatorzugabe. Wenn die Viskosität einen zuvor eingestellten Grenzwert von ca. $10^6\text{ mm}^2/\text{s}$ erreicht hat, oder aber spätestens nach 25 min wird die Polykondensationsreaktion durch Anlegen von Normaldruck gestoppt. Abb. 1 zeigt die Viskositätsanstiege als Funktion unterschiedlicher Katalysatoren.

- [1] a) A. Tomanek: „Silicone & Technik“, Carl Hanser Verlag, München (1990);
b) W. Noll: „Chemie und Technologie der Silicone“, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [2] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Büchel: „Industrial Inorganic Chemistry“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989).
- [3] U. Wannagat, D. Burgdorf, H. Burger, G. Pawelke, Z. Naturforsch. **466**, 1093 (1991).
- [4] S. Nitzsche, M. Wick, Deutsche Patentschrift 930481 der Wacker-Chemie GmbH (1953).
- [5] S. Nitzsche, W. Hechtel, E. Wohlfahrth, Deutsche Patentschrift 2229514 der Wacker-Chemie GmbH (1992).
- [6] M. Becke-Goehring, W. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem. **325**, 287 (1963).
- [7] E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. **320**, 64 (1963).
- [8] a) J. Emsley, J. Moore, P. B. Holy, J. Chem. Soc. A, 2865 (1971);
b) G. D'Halluin, R. De Jaeger, J. P. Chambrette, Ph. Potin, Macromolecules **25**, 1254 (1992);
c) H. R. Allcock, N. M. Tollefson, R. A. Arcus, R. R. Whittle, J. Am. Chem. Soc. **107**, 5166 (1985).
- [9] H. R. Allcock, D. J. Brennan, W. Allen, Macromolecules **18**, 139 (1985).
- [10] a) R. Hager, O. Schneider, J. Schuster, Deutsche Patentanmeldung AZ P 4317909.9 der Wacker-Chemie GmbH, eingereicht am 28. 05. 93;
b) R. Hager, O. Schneider, B. Deubzer, Deutsche Patentanmeldung AZ P 4317978.9 der Wacker-Chemie GmbH, eingereicht am 28. 05. 93.
- [11] M. Becke-Goehring, W. Lehr, Chem. Ber. **94**, 1591 (1961).