

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Biowissenschaften / Chemie / Mathematik / Physik

Fachgebiet: Chemie

Betreuer: PD Dr. habil. Esteban Mejia

Ihr Name: Shamna Salahudeen

(e-mail: Shamna.Salahudeen@catalysis.de)

Titel Ihrer Arbeit

Development of Catalytic Systems for Chemical Recycling and Upcycling of Silicones

Deutsche Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Dissertation besteht in der Entwicklung nachhaltiger und kostengünstiger katalytischer Strategien zur Depolymerisation und zum Upcycling von Silikonmaterialien sowohl linearer als auch vernetzter Formen mit dem Ziel, die Abhängigkeit von primären Rohstoffen zu verringern. In dieser Arbeit werden sowohl homogene als auch heterogene katalytische Ansätze zur Zerlegung von Silikon in ihre monomeren Bausteine untersucht.

Im homogenen System erfolgt die Depolymerisation zu cyclischen Siloxanen unter Einsatz von Phasentransferkatalysatoren in Kombination mit anorganischen Basen sowie Kaliumtrimethylsilanolat-Katalysatoren, wodurch eine effiziente Monomerrückgewinnung unter milden Bedingungen ermöglicht wird. Die heterogene katalytische Depolymerisation wird sowohl im Batch als auch im kontinuierlichen Strömungsverfahren untersucht, wobei der Reaktionsverlauf mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verfolgt und die Produkte durch NMR und Gelpermeationschromatographie analysiert werden.

Darüber hinaus wird eine neuartige Upcycling-Methode vorgestellt, bei der Silikonöl unter milden Reaktionsbedingungen und unter Verwendung umweltfreundlicher Lösungsmittel in vernetzte Methylsilikon (DT) Harze umgewandelt wird, wobei hohe Ausbeuten erzielt werden. Die Struktur der synthetisierten Harze wird mittels Festkörper ^{29}Si -NMR bestätigt, während die Gaschromatographische Analyse Methan als einziges Nebenprodukt nachweist. Mechanistische Untersuchungen mit Elektronenspinresonanz-(EPR-)Spektroskopie liefern Hinweise auf radikalische Zwischenprodukte, wodurch sich dieser Prozess von traditionellen nukleophilen Substitutionspfaden abgrenzt.

Insgesamt bieten die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten katalytischen Methoden effiziente und nachhaltige Ansätze für das Recycling und Upcycling von Silikonmaterialien. Sie unterstützen den Übergang zu einer Kreislaufwirtschaft und tragen zur Bewältigung ökologischer sowie ressourcenbezogener Herausforderungen in der Polymerproduktion bei.

Englisch Zusammenfassung

The primary objective of this doctoral thesis is to develop sustainable and cost-effective catalytic strategies for the depolymerization and upcycling of silicone materials, including both linear and crosslinked forms, with the aim of reducing dependence on virgin raw materials. This research explores both homogeneous and heterogeneous catalytic approaches for breaking down silicones into their monomeric building blocks. In the homogeneous system, depolymerization into cyclic siloxanes is achieved using a combination of phase transfer catalysts with inorganic bases, as well as potassium trimethylsilanolate catalysts, enabling efficient monomer recovery under mild conditions. The heterogeneous catalytic depolymerization is investigated in both batch and continuous flow processes, with reaction progress monitored by ^{29}Si NMR spectroscopy and products analyzed by NMR and gel permeation chromatography. Furthermore, a novel upcycling method is introduced for converting silicone oil into crosslinked methyl silicone (DT) resins using mild reaction conditions and environmentally friendly solvents, resulting in high yields. The structure of the synthesized resins is confirmed by solid-state ^{29}Si NMR, while gas chromatographic analysis reveals methane as the only byproduct. Mechanistic studies using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy provide evidence for radical intermediates, distinguishing this process from traditional nucleophilic substitution pathways. Overall, the catalytic methodologies developed in this work offer efficient and sustainable routes for recycling and upcycling silicone materials, supporting the transition to a circular economy and addressing both environmental and resource-related challenges in polymer production.