

Entwicklung spinnfähiger Precursorpolymere zur Herstellung nicht-oxidischer Keramikfasern



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Alexander Nashed

Würzburg, 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

23.02.2016

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Sextl

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Hubert Jäger

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Sextl

2. Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Hubert Jäger

3. Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Robert
Luxenhofer

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

19.09.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am

Diese Arbeit widme
ich meinen Eltern,
denn mancher Dinge
bedarf es keiner
Beweise.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2011 bis zum November 2014 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Sextl am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung Würzburg angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank geht an Herrn Prof. Gerhard Sextl, der mir die Promotion an einem professionell ausgestatteten Institut und an einem zukunftsweisenden Thema, welches in kürzester Zeit meine vollste Aufmerksamkeit erlangte und Teil meines Lebens wurde, ermöglicht hat. Ich möchte mich außerdem für Ihren Ratschlag des lösungsorientierten Denkens bedanken, denn wer positive Energie aussendet, empfängt diese auch wieder.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Arne Rüdinger bedanken. Durch die wertvollen praktischen Hilfestellungen in der Verfahrenstechnik sowie der besonders positiven Grundhaltung konnte stets ein gemeinsamer Weg gefunden werden, um neue Ziele zu erreichen und an das zu glauben, wofür wir Kraft und Energie investieren.

Ohne Theorie gibt es keine Praxis und umgekehrt. Somit möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei Herrn Dr. Jürgen Clade und Herrn Dr. Andreas Nöth für die lehrreichen theoretischen Hilfestellungen bedanken, wodurch das Anfertigen einer wissenschaftlichen Arbeit gelingen konnte.

Bei Kerstin Heinrich bedanke ich mich für die lehrreiche Zeit am Rheometer sowie für die anvertraute Verantwortung über dieses Messgerät. Das Mitwirken am Fortschritt des Gesamtprozesses und die freundlichen Gespräche bedeuten mir sehr viel.

Bei Herrn Nique Somchith bedanke ich mich für die zahlreichen NMR-Messungen und bei Herrn Richard Olsowski für die Durchführung der DSC-Messungen. Margitta Roth danke ich für die sorgfältigen REM-Messungen.

Herrn Dr. Victor Trapp, Herrn Dr. Michael Rothmann und Herrn Dr. Stephan Huber danke ich für die finanzielle Unterstützung durch die Fa. SGL Carbon GmbH und somit der Realisierung eines solchen Projekts.

Der Dank geht an das gesamte Fraunhofer-Zentrum für Hochtemperatur-Leichtbau. Jeder einzelne Bestandteil des Gesamten ist von unmessbarer Bedeutung.

Ein großes Dankeschön an meine guten Freunde, die ich mit gutem Gewissen auch gute Freunde nennen kann. Sie waren in Zeiten der Krise ein Spiegelbild meiner Seele und teilten mein Leid sowie meine Freude. Ich bedanke mich bei Marion Gärtner, Dominik Nickel, Vedat Keskin und Daniel Koch.

Mein größter Dank geht an meine Familie. Meinem Bruder Christoph Nashed, meiner Schwester Verena Berke, meiner Mutter Doris Nashed und meinem Vater Sameeh Nashed danke ich einfach für alles, was war, was ist und was sein wird. Ich liebe euch.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	CMC-Werkstoffe	5
1.2	Fasern auf Si-Basis.....	6
2	Motivation und Lösungsansatz	12
3	Chemische und verfahrenstechnische Grundlagen; Stand der Technik.....	14
3.1	Polysilan/Polycarbosilan-Route	14
3.1.1	Metallkondensation	15
3.1.2	Dehydrokupplungen.....	20
3.1.3	Hydrosilylierung	23
3.1.4	Ringöffnungspolymerisation.....	24
3.1.5	Synthese von Polymetallacarbosilanen.....	26
3.1.6	Härtung und Pyrolyse von SiC-Keramikfasern	28
3.2	„DSF-Route“	38
3.2.1	Müller-Rochow-Synthese – Disproportionierung der Disilan- Fraktion	38
3.2.2	Thermische Vernetzung.....	43
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Untersuchungen zur Disproportionierung der Disilan-Fraktion und zur Dechlorierung chlorhaltiger Oligomere	47
4.2	Synthese von Modellverbindungen	58
4.2.1	Umsetzung von Chlormonosilanen mit EDA.....	60

4.2.2	Umsetzung von Chlormonosilanen mit TMDA	67
4.3	Dechlorierung und chemische Vernetzung chlorhaltiger Oligosilane	74
4.3.1	Reaktion chlorhaltiger Oligosilane mit Ammoniak und Aminen ...	75
4.3.1.1	Umsetzung mit Methylamin und Diethylamin	75
4.3.1.2	Umsetzung mit Ammoniak und Diethylamin	78
4.3.1.3	Umsetzung mit EDA und DMA.....	84
4.3.1.4	Umsetzung mit Allylamin und n-Propylamin	89
4.3.1.5	Umsetzung mit EDA, DMA und Allylamin	96
4.3.1.6	Umsetzung mit TMDA und DMA	102
4.3.1.7	Umsetzung mit TMDA, DMA und Allylamin	114
4.3.2	Reaktion chlorhaltiger Oligosilane mit Vinylmagnesiumchlorid .	118
4.3.2.1	Umsetzung mit Vinylmagnesiumchlorid	118
4.3.2.2	Umsetzung mit EDA, Vinylmagnesiumchlorid und DMA.....	123
4.4	Faserherstellung und Charakterisierung	127
5	Zusammenfassung.....	139
6	Experimentalteil	143
6.1	Allgemeine Arbeits- und Messtechnik	143
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	143
6.1.2	Messtechnik	145
6.1.2.1	NMR-Spektroskopie ^[108]	145
6.1.2.2	Infrarotspektroskopie ^[108]	147
6.1.2.3	Gelpermeationschromatographie ^[109]	149
6.1.2.4	Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie ^[108]	150
6.1.2.5	Elementaranalyse	152
6.1.2.6	Gaschromatographie/Massenspektrometrie ^[108]	154
6.1.2.7	Rotations-/Oszillationsrheometer ^[110]	155
6.1.2.8	Kugelfallviskosimeter ^[110]	156
6.1.2.9	Rasterelektronenmikroskopie ^[111]	158

6.1.2.10 Zugversuche	158
6.2 Durchführung der Synthesen	160
6.2.1 Disproportionierung der Disilan-Fraktion	160
6.2.2 Modellreaktionen.....	163
6.2.3 Dechlorierung mit gasförmigen Aminen	166
6.2.4 Dechlorierung und Vernetzung mit Diaminen bzw. Vinylmagnesiumchlorid	168
6.2.5 Transaminierung des chlorreduzierten Oligosilans bzw. Aminopolysilans	170
6.3 Trockenspinnen und Pyrolyse.....	172
7 Literaturverzeichnis	174

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Ar	Argon
BuLi	<u>B</u> u <u>l</u> lithium
DMA	<u>D</u> i <u>m</u> ethyl <u>a</u> min
Do	Elektronenpaar <u>d</u> onor
DSC	<u>D</u> ifferenz <u>s</u> canning- <u>K</u> alorimeter
DSF	<u>D</u> i <u>s</u> ilan- <u>F</u> raktion
DTA	<u>D</u> ifferenzial <u>t</u> hermo <u>a</u> nalyse
EDA	<u>E</u> thylendi <u>a</u> min
GC/MS	<u>G</u> aschromatographie/ <u>M</u> assenspektrometrie
GPC	<u>G</u> elpermeationschromatographie
H ₂ SiCl ₂ ·2py	2,2'-pyridin-stabilisiertes Dichlorsilan
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> tspektroskopie
min	Minuten
NEt ₃	Triethylamin
NH ₂ Me	Methylamin
NHEt ₂	Diethylamin
NMI	<u>N</u> - <u>M</u> ethylimidazol
NMR	<u>n</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance
OTf	Triflat
PAN	<u>P</u> oly <u>a</u> cryl <u>n</u> itril
Ph	Phenyl
ppm	<u>p</u> arts <u>p</u> er <u>m</u> illion (chemische Verschiebung)
REM	<u>R</u> astere <u>l</u> ektronen <u>m</u> ikroskopie
TADB	<u>T</u> richlorsilylaminodichlor <u>b</u> oran
TG	<u>T</u> hermogravimetrie
THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydro <u>f</u> uran
TMDA	<u>T</u> etra <u>m</u> ethylendi <u>a</u> min

1 Einleitung

1.1 CMC-Werkstoffe

Keramische Faserverbundwerkstoffe, im Englischen mit CMC (ceramic matrix composites) abgekürzt, sind eine Werkstoffklasse innerhalb der Verbundwerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen. CMC-Werkstoffe sind eine Kombination aus einer keramischen Matrix und Keramikfasern, die in dieser Matrix eingebettet sind. Diese Werkstoffe werden auch als faserverstärkte Keramik, Verbundkeramik oder als Faserkeramik bezeichnet. Matrix und Fasern können im Prinzip aus allen bekannten keramischen Werkstoffen bestehen, wobei in diesem Zusammenhang auch Kohlenstoff als keramischer Werkstoff betrachtet wird^[1]. Im Vergleich zur monolithischen Keramik wird bei faserverstärkten Keramikbauteilen wie z.B. Siliciumcarbid-faserverstärktes Siliciumcarbid (SiC/SiC) die Sprödigkeit verringert. Die Verstärkung keramischer Werkstoffe durch Keramikfasern führt zur Erhöhung der Schadenstoleranz, indem die Ausbreitung von Rissen in der Matrix behindert wird^[2]. Dies ist durch unterschiedliche Energie dissipierende Vorgänge in Abbildung 1.1 vereinfacht dargestellt.

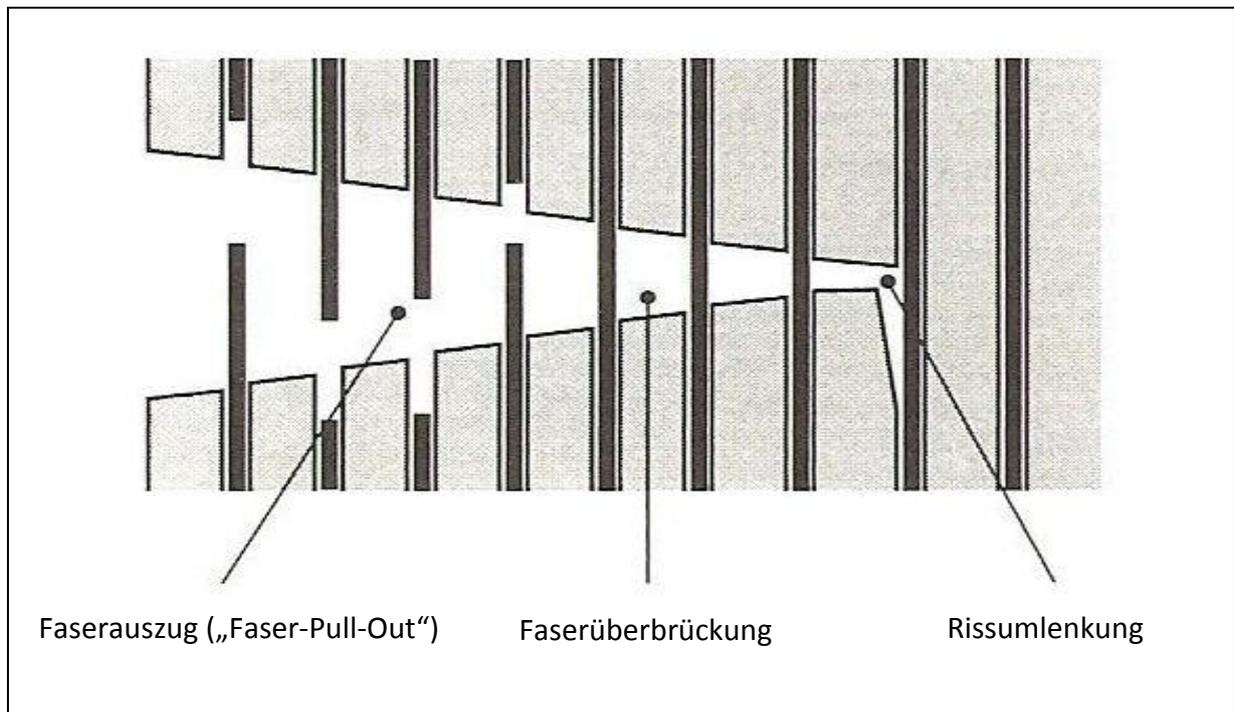


Abbildung 1.1: Energie dissipierende Vorgänge bei Rissausbreitung in faserverstärkter Keramik^[3]

Im Vergleich zu Metallen weisen CMC-Werkstoffe eine höhere Temperaturbeständigkeit sowie eine geringere Dichte auf und finden demzufolge Einsatz bei hohen

thermomechanischen Belastungen, zum Beispiel auch bei sich bewegenden Komponenten. Die Optimierung dieser Materialien ist eng verknüpft mit der Entwicklung von Hochleistungskeramikfasern, die vorzugsweise durch kostengünstige Prozesse hergestellt werden sollen^[4]. Eine hohe Temperaturbeständigkeit, eine hohe Kriechbeständigkeit sowie Oxidationsbeständigkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften sind die Anforderungen, die solche Keramikfasern erfüllen müssen. Organische Fasern sind für solche Anwendungen nicht geeignet, da bereits bei Temperaturen unter 500 °C Zersetzung eintritt. Glasfasern, die einen Schmelz- bzw. Erweichungspunkt unter 700 °C haben, finden ebenfalls keinen Einsatz im Hochtemperaturbereich. Da Carbonfasern in oxidativer Atmosphäre bei Temperaturen über 450 °C zu CO₂ oxidiert werden, werden polykristalline oder amorphe anorganische Fasern als Verstärkungsmaterialien für Keramiken bevorzugt^[5]. Nicht-oxidische Keramikfasern weisen höhere Kriechbeständigkeit auf als oxidische Keramikfasern und werden somit insbesondere für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt^[6]. Je niedriger der Sauerstoffgehalt anorganischer nicht-oxidischer Keramikfasern, desto besser sind diese für Hochtemperaturanwendungen aufgrund ihrer höheren Temperaturbeständigkeit geeignet^[4].

1.2 Fasern auf Si-Basis

Der erste Schritt zur Herstellung nicht-oxidischer polymerabgeleiteter Keramikfasern ist die Synthese eines anorganischen Polymers. Die anschließende Faserherstellung erfolgt entweder über Schmelzspinnen oder Trockenspinnen zu Grünfasern, welche dann durch Pyrolyse bis über 1000 °C zu polykristallinen oder amorphen Keramikfasern umgewandelt werden. Als sogenannte Precursorpolymere eignen sich generell siliciumorganische Verbindungen wie Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane, Polycarbosilazane und Polyborosilazane. Die Zusammensetzung der Keramik wird also durch die Art des eingesetzten Precursors bestimmt.

Für die Herstellung von Si₃N₄-Fasern werden Polysilazane synthetisiert, insbesondere Perhydropolysilazane^[7]. Die Umsetzung von Dichlorsilan mit Ammoniak liefert ein Perhydropolysilazan, welches Si-H- und N-H-Gruppen aufweist, die während der Pyrolyse eine Dehydrokondensation eingehen und somit ein dreidimensionales Netzwerk bilden^[8,9]. Dies ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

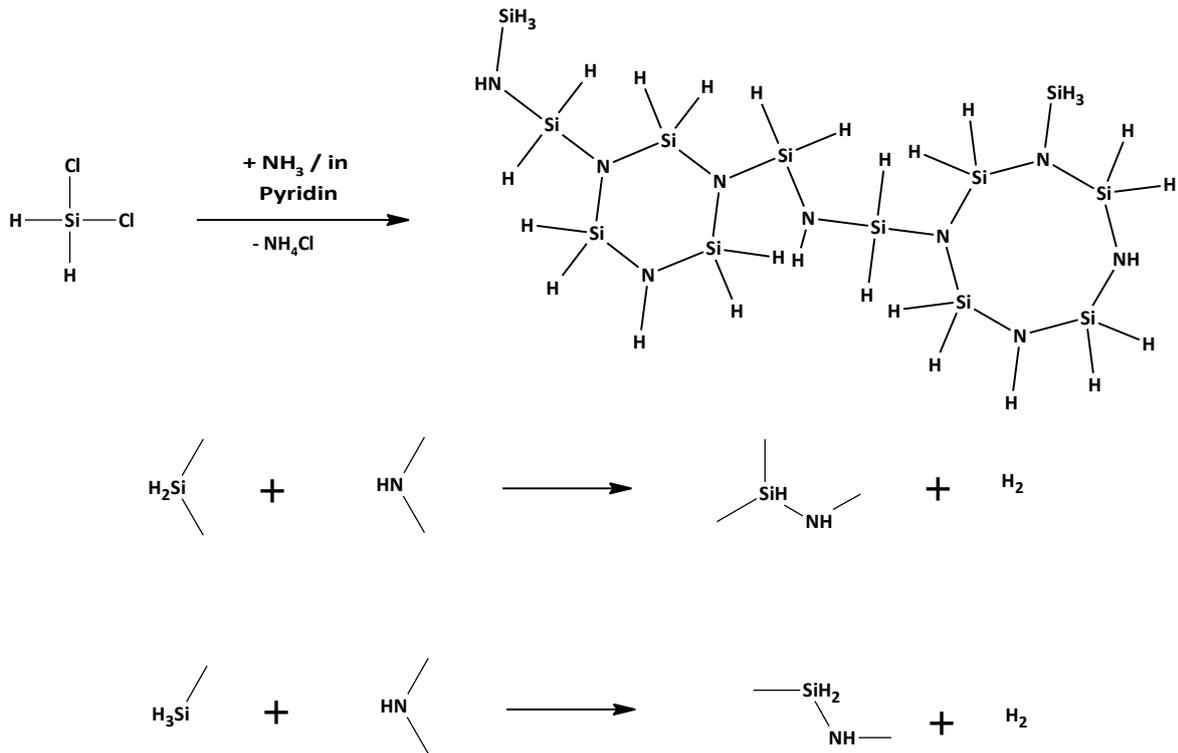


Abbildung 1.2: Syntheseweg der Perhydropolysilazane sowie Dehydrokondensation während Pyrolyse

Die Anwesenheit von SiH_3 -Gruppen sowie das Entweichen von Ammoniakgas bei Temperaturen unter $400\text{ }^\circ\text{C}$ bestätigen, dass Disproportionierungsreaktionen erfolgt sein müssen. Nach der Pyrolyse bis $1150\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht eine Keramik, die überschüssiges elementares Silicium aufweist, was ebenfalls auf das Freiwerden von Ammoniakgas während des Aufheizens zurückzuführen ist^[10]. Durch den Einsatz von Pyridin als Lösungsmittel wird einerseits das Dichlorsilan als $\text{H}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{py}$ stabilisiert und andererseits katalysiert Pyridin die Dehydrokondensation von Si-H- und N-H-Gruppen, wodurch höhermolekulare Produkte erhalten werden. Ein weiterer Effekt von Pyridin als Lösungsmittel ist das Einbringen geringer Mengen an Kohlenstoff in die Keramik. Um den Überschuss an Silicium in der Keramik zu verringern, wird die Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es werden hauptsächlich α - und β - Si_3N_4 in der Keramik detektiert. Si_3N_4 -Fasern können eine Zugfestigkeit von ca. $2,1\text{ GPa}$ und einen E-Modul von 220 GPa erreichen^[11].

Ausgehend von Hexamethyldisilazan wird in einer zweistufigen Reaktion eine Komponente synthetisiert, die eine B-N-Si-Funktionalität enthält, welche dann in einem weiteren Syntheseschritt zu einem Precursorpolymer vernetzt wird, das für die Herstellung von SiBNC-Fasern verwendet wird^[12]. Im ersten Schritt wird Hexamethyldisilazan mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, wobei eine Trimethylsilylgruppe durch eine Trichlorsilylgruppe substituiert wird. Im zweiten Schritt wird durch Bortrichlorid, welches

eine noch stärkere Lewis-Säure als Siliciumtetrachlorid ist, die zweite Trimethylsilylgruppe substituiert^[12](Abbildung 1.3).

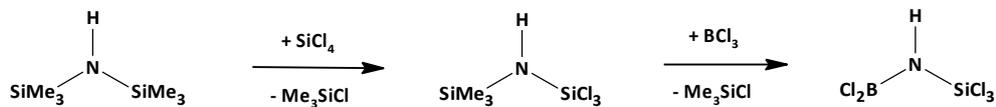


Abbildung 1.3: Syntheseweg zum Trichlorsilylamino-dichlorboran (TADB)

Anschließend wird in Hexan gelöstes TADB bei -20 °C mit Methylamin umgesetzt, wobei Methylamin die Möglichkeit hat als N-Nucleophil sowohl am Boratom als auch am Siliciumatom anzugreifen, sodass unter Ausscheidung von Methylaminhydrochlorid ein Polyborosilazan entsteht^[13], was in Abbildung 1.4 schematisch aufgezeigt ist.

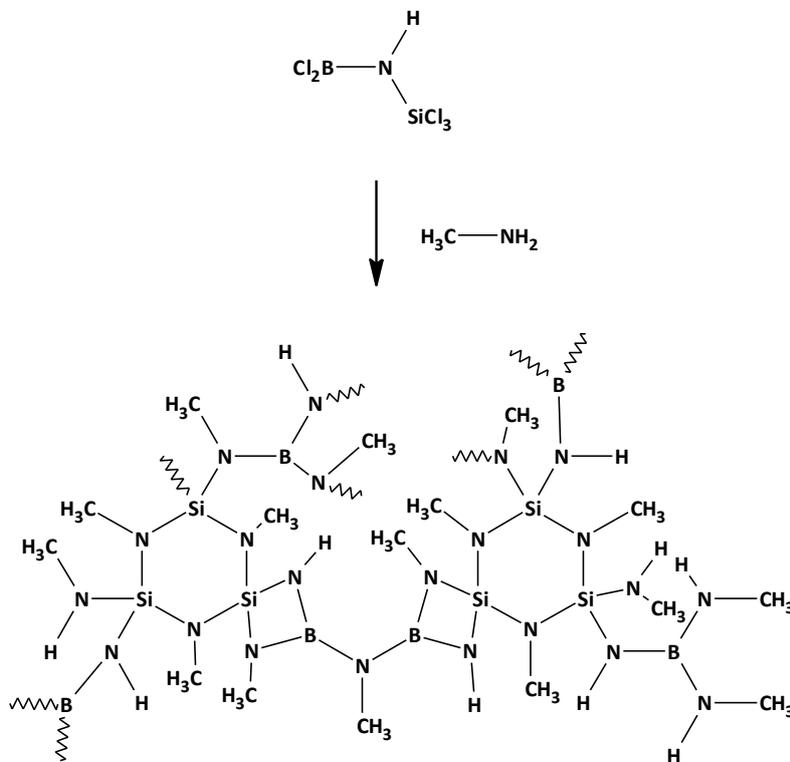


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Umsetzung von TADB mit Methylamin

Das Polyborosilazan wird schmelzgesponnen, mit Chlorsilanen und Ammoniak gehärtet und entweder in Argon- oder Stickstoffatmosphäre bis 1500 °C zur Keramik pyrolysiert. Zwischen 200 °C und 400 °C findet unter Abspaltung von Methylamin weitere Vernetzung statt. Zwischen 400 °C und 600 °C spalten sich Methan und Stickstoff ab, wobei hier der größte Masseverlust zustande kommt. Die entstandene Keramik ist amorph, da erst bei Temperaturen über 1600 °C Kristallisation eintritt. SiBNC-Fasern haben eine sehr geringe Dichte von unter 2 g/cm³ und eine Zugfestigkeit zwischen 2 und 4 GPa. Der E-Modul beträgt etwa 200 – 350 GPa und die Anwendungstemperatur ist mit 1500 °C höher als bei allen

anderen Keramikfasern^[12,14]. Insbesondere die SiBNC-Fasern, bei denen die Polymersynthese mit MADB anstelle von TADB stattgefunden hat, weisen unter diesen die höchste Kriechbeständigkeit auf^[15].

Für die Herstellung von SiCN-Keramiken sind im Allgemeinen organisch substituierte Silazane bzw. Carbosilazane geeignet^[16]. Hierbei findet im ersten Schritt eine metallkatalysierte Hydrosilylierung von Dichlormethylsilan und Dichlormethylvinylsilan statt und im Anschluss eine Ammonolyse zum Polysilazan, wobei Ammoniumchlorid als Salz gebildet wird^[17] (Abbildung 1.5).

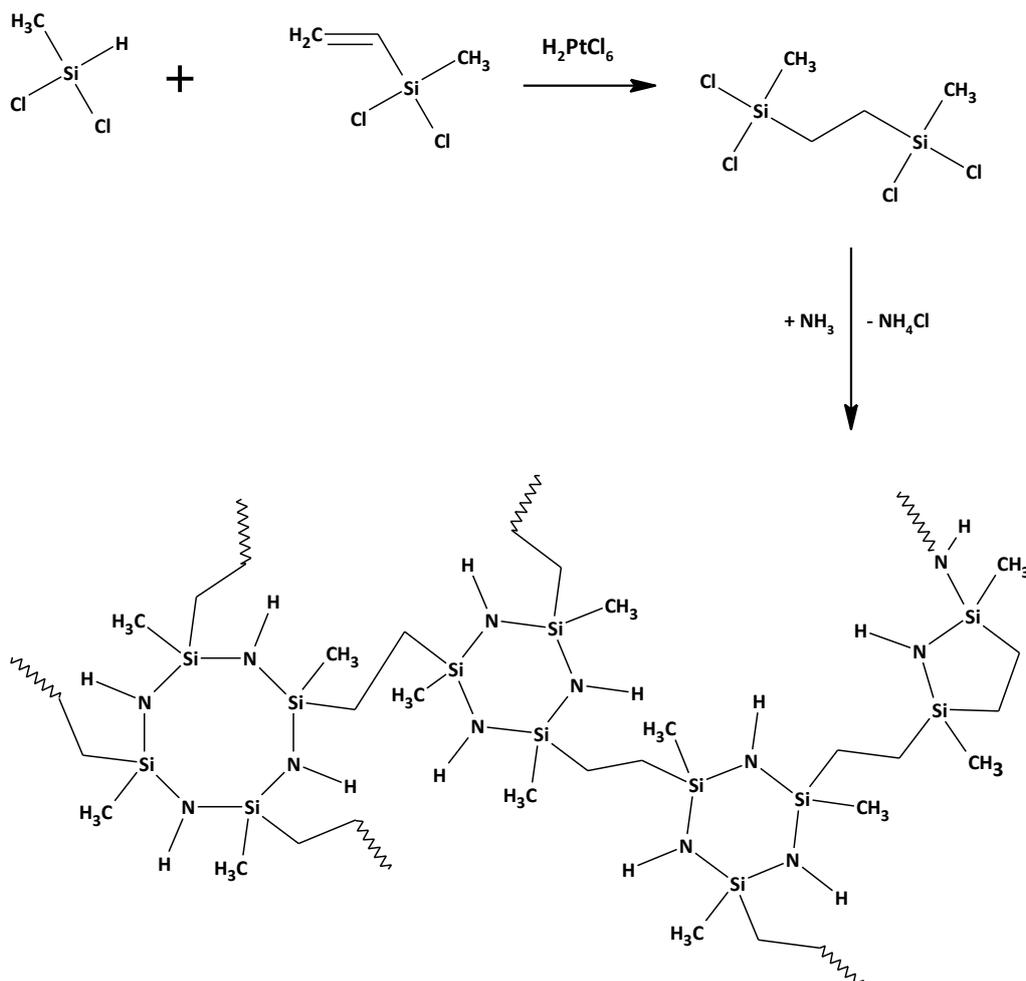


Abbildung 1.5: Syntheseweg zum Polycarbosilazan

Das Polycarbosilazan wird im Schmelzspinnprozess zu Endlosfasern verarbeitet. Aufgrund der chemischen Stabilität des Polymers gegenüber Sauerstoff werden Elektronenstrahlen zur Härtung der Grünfasern eingesetzt, woraufhin eine Pyrolyse bis maximal 1400 °C stattfindet, wodurch amorphe SiCN-Fasern erzeugt werden. Diese Keramikfasern haben eine Dichte von 1,85 – 2,35 g/cm³. Bei Temperaturen über 1500 °C zersetzt sich die Keramik, wobei Stickstoff abgespalten wird und Kristallisation von Siliciumcarbid eintritt^[18]. Die Zugfestigkeit der SiCN-

Keramikfasern beträgt etwa 2,2 – 2,8 GPa und der E-Modul liegt im Bereich zwischen 160 und 190 GPa, wobei die maximale Anwendungstemperatur bei 1350 °C liegt^[18,19].

Zur Herstellung von SiC-Fasern werden generell Polycarbosilane als Precursoren eingesetzt. Die meist angewandte Methode zur Synthese von Polysilanen, die dann thermisch zu Polycarbosilanen umgewandelt werden, ist die Wurtz-Kupplung, bei der Dialkyldichlorsilane mit Natriummetall zu unverzweigten Polysilanen umgesetzt werden^[20]. In Abbildung 1.6 ist dieser Syntheseweg gezeigt.

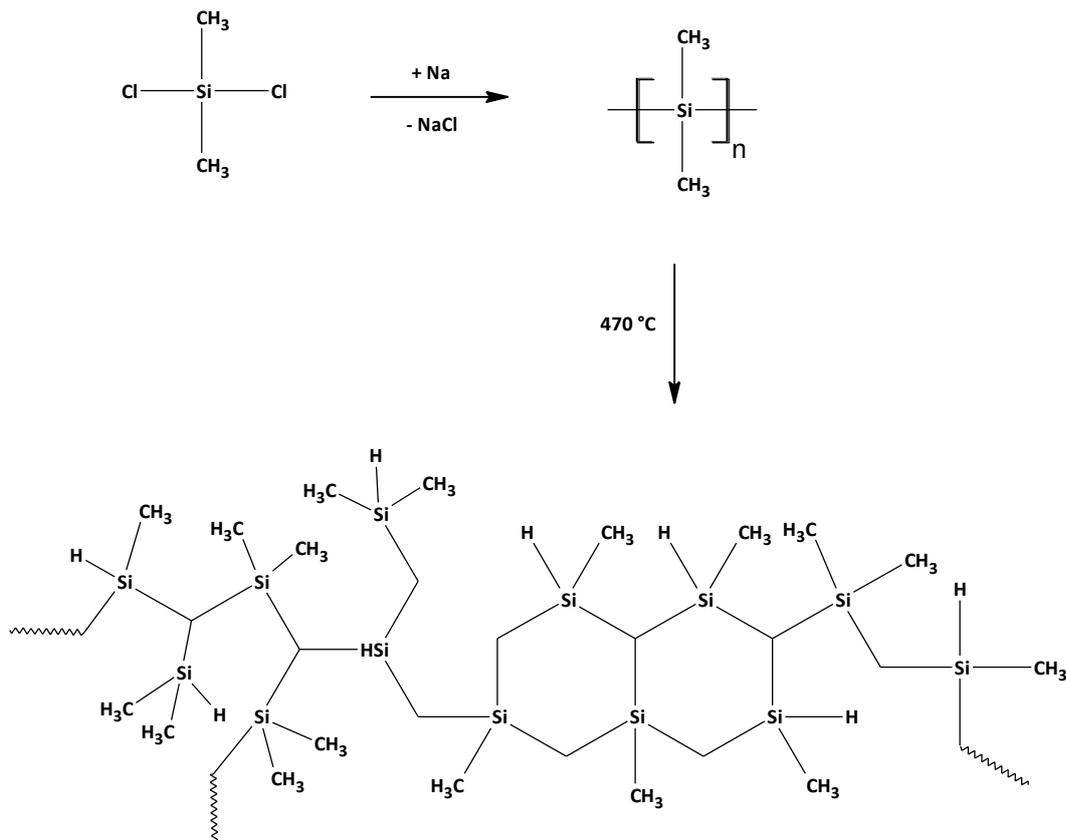


Abbildung 1.6: Syntheseweg der Polycarbosilane

Die erzeugten Polycarbosilane werden zu Grünfasern schmelzgesponnen, woraufhin entweder eine oxidative Härtung oder eine Elektronenstrahlhärtung erfolgt, um eine Pyrolyse zu Keramikfasern ohne Aufschmelzen der Polymerfasern zu ermöglichen. Die Pyrolyse findet bis 1200 °C unter Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre statt, wobei ab 500 °C Methan und Wasserstoff als Gas abgespalten werden. Es entsteht eine weitgehend amorphe SiC-Keramik mit geringen Anteilen an kristallinem β -SiC. Anschließend an den Pyrolyseprozess kann eine Hochtemperaturbehandlung der Faser erfolgen, um eine Kristallisation und somit höhere E-Module der Fasern zu erreichen. Je nach Herstellungsverfahren und Zusammensetzung der SiC-Faser schwankt die Zugfestigkeit

zwischen 2,6 und 3,4 GPa. Der E-Modul liegt im Bereich zwischen 200 und 400 GPa. SiC-Fasern finden Anwendung im Hochtemperaturbereich bis zu 1500 °C und werden in Luft- und Raumfahrt, Automobilbau sowie im Maschinenbau eingesetzt^[9].

Die größten Hersteller von SiC-Keramikfasern befinden sich in Japan mit Produktionsmengen von zehn Tonnen jährlich und in den USA mit sechs Tonnen jährlich^[21], allerdings sind diese Fasern für den europäischen Markt nur eingeschränkt verfügbar. Um also auch auf dem europäischen Markt eine Verfügbarkeit von SiC-Keramikfasern zu schaffen, ist es von großem Interesse, in Europa die Entwicklung der SiC-Fasern voranzutreiben^[22].

Am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC/Zentrum HTL werden ebenso SiC-Keramikfasern entwickelt. Ausgangspunkt der Syntheseroute ist ein Gemisch aus Trichlortrimethyldisilan, Tetrachlordimethyldisilan und weiteren Bestandteilen. Diese sogenannte „Disilanfraktion“, welche als kostengünstiges Nebenprodukt bei der Müller-Rochow-Synthese anfällt, wird mit Hilfe des Katalysators N-Methylimidazol und unter Zusatz von Phenyltrichlorsilan zu einem chlorhaltigen Oligosilan disproportioniert. Das chlorhaltige Oligosilan wird im nächsten Schritt mit Dimethylamin umgesetzt, wobei der Chlorgehalt auf unter 1 Gew.-% reduziert wird. Anschließend wird das mit DMA chlorreduzierte Oligosilan bei etwa 300 °C thermisch vernetzt, wodurch ein Polysilan/Polycarbosilan-Copolymer generiert wird. Dieses Polysilan/Polycarbosilan-Copolymer ist unschmelzbar, aber in indifferenten Lösemitteln löslich. Das Polymer kann deshalb im Trockenspinprozess zu Grünfasern verarbeitet werden, wobei die gesponnenen Grünfasern ohne Härtung durch Pyrolyse bis 1200 °C in Keramikfasern umgewandelt werden können^[23].

2 Motivation und Lösungsansatz

Beim bisherigen Ansatz des Fraunhofer ISC/Zentrum HTL sind zwei Syntheseschritte notwendig, um aus dem chlorhaltigen Oligosilan das gewünschte Precursorpolymer zu generieren. Es wird im ersten Schritt eine Dechlorierung mit DMA durchgeführt. Das hieraus resultierende chlorreduzierte Oligosilan muss stets in einem weiteren Syntheseschritt, der thermischen Vernetzung, bei Temperaturen von über 300 °C zu einem Polysilan/Polycarbosilan-Copolymer weiterverarbeitet werden. Anschließend kann das Copolymer im Trockenspinnprozess zu Polymerfasern versponnen werden, die sich ohne Grünfaserhärtung pyrolysieren lassen. Die thermische Vernetzung ist einerseits mit einem hohen Energieverbrauch verbunden und stellt andererseits ein hohes Sicherheitsrisiko dar (laut Fa. Wacker), da hierbei Destillate entstehen, die bei etwa 450 bis 480 °C, und somit ca. 150 K über der Prozesstemperatur, stark exotherm zerfallen.

In dieser Arbeit soll ein Verfahren entwickelt werden, das die Dechlorierung und Vernetzung in einem Syntheseschritt ermöglicht. Dabei soll die maximale Temperatur bei diesem Verfahren etwa 120 °C betragen und damit mindestens 180 K unter der Prozesstemperatur der bisherigen thermischen Vernetzung liegen. Ziel der Arbeit ist es also, bei Temperaturen von etwa 120 °C ein vernetztes, in Toluol lösliches, aber unschmelzbares Polymer herzustellen, dessen Chlorgehalt unter 1 Gew.-% liegt. Die Löslichkeit des Polymers ist Grundvoraussetzung für dessen Verarbeitung im Trockenspinnverfahren zu Grünfasern. Die Unschmelzbarkeit wird gefordert, um eine Härtung der Grünfasern nach dem Spinnprozess zu vermeiden und somit einen Prozessschritt bei Faserherstellung einzusparen. Des Weiteren wird angestrebt, die Entstehung von Spaltprodukten, die aufgrund stark exothermer Zerfallsreaktionen ein Sicherheitsrisiko darstellen würden, zu vermeiden. Aufgrund der wesentlich einfacheren Prozessführung wird eine Zeitersparnis sowie eine damit verbundene signifikante Kostenreduzierung bei der Polymersynthese erwartet.

Lösungsansatz

Im Zuge des hier beschriebenen Verfahrens sollen Diamine wie z.B. Ethylendiamin (EDA) oder Tetramethyldiamin (TMDA) sowie Amine mit ungesättigten Gruppen eingesetzt werden. Es wird angestrebt, das nach dieser modifizierten Syntheseroute hergestellte

Aminopolysilan über einen Trockenspinnprozess zu Grünfasern zu verarbeiten. Die Grünfasern sollen ohne weiteren Härtungsschritt bei über 1000 °C in einem Rohrofen pyrolysiert und dabei in SiC-Fasern überführt werden. Durch die Anwesenheit der reaktiven Doppelbindungen der ungesättigten Gruppen ist voraussichtlich die Möglichkeit gegeben, dass diese während der Pyrolyse für weitere Vernetzung sorgen und somit die Fasern in ihrer Form stabil bleiben.

Syntheseroute A: Vernetzung ausgehend von chlorhaltigem Oligosilan

Zur Vernetzung eignen sich primäre Diamine wie z.B. TMDA oder EDA. Diese Diamine besitzen terminal jeweils eine Aminogruppe, über die eine Anbindung an und somit eine Verknüpfung zweier Oligomermoleküle miteinander erfolgen kann, was zu einer Molekulargewichtserhöhung führt. Die Beseitigung des restlichen chemisch gebundenen Chlors erfolgt mit sekundären Aminen wie z.B. DMA, da diese nur ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom besitzen und daher nicht vernetzend wirken. Eine weitere Vernetzung während des Pyrolyseprozesses soll zusätzlich durch den Einbau ungesättigter Gruppen in das Polymer ermöglicht werden.

Syntheseroute B: Vernetzung ausgehend von chlorreduziertem Oligosilan

Es soll außerdem geprüft werden, ob die im chlorreduzierten Oligosilan vorhandenen DMA-Gruppen durch TMDA-Gruppen gezielt durch Transaminierung ausgetauscht werden können und so eine Vernetzung der Oligomere erreicht werden kann. Außerdem soll der Einbau ungesättigter Gruppen über eine Transaminierung mit Allylamin erfolgen. Die eingebauten Allylgruppen weisen reaktive C=C-Doppelbindungen auf, welche bei erhöhten Temperaturen z. B. durch radikalische Addition eine Weitervernetzung des Polymers bewirken können, was günstig für die Formstabilität der Grünfasern während der Pyrolyse ist. Ein weiterer Vorteil dieser Variante ist, dass bei der Synthese kein Ammoniumsalz gebildet wird. Ein Aufreinigungsschritt (Filtration) kann eingespart werden.

3 Chemische und verfahrenstechnische Grundlagen; Stand der Technik

3.1 Polysilan/Polycarbosilan-Route

Prinzipiell lässt sich die Herstellung von SiC-Fasern in zwei Verfahren unterteilen. Zum einen lassen sich auf direktem Weg über Gasphasenabscheidung SiC-Fasern herstellen. Zum anderen ist es möglich über die kondensierte Phase siliciumorganische Polymere zu generieren, die für die Verarbeitung zu SiC-Fasern geeignet sind. Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Syntheserouten für die Herstellung von siliciumorganischen Polymeren^[22,24].

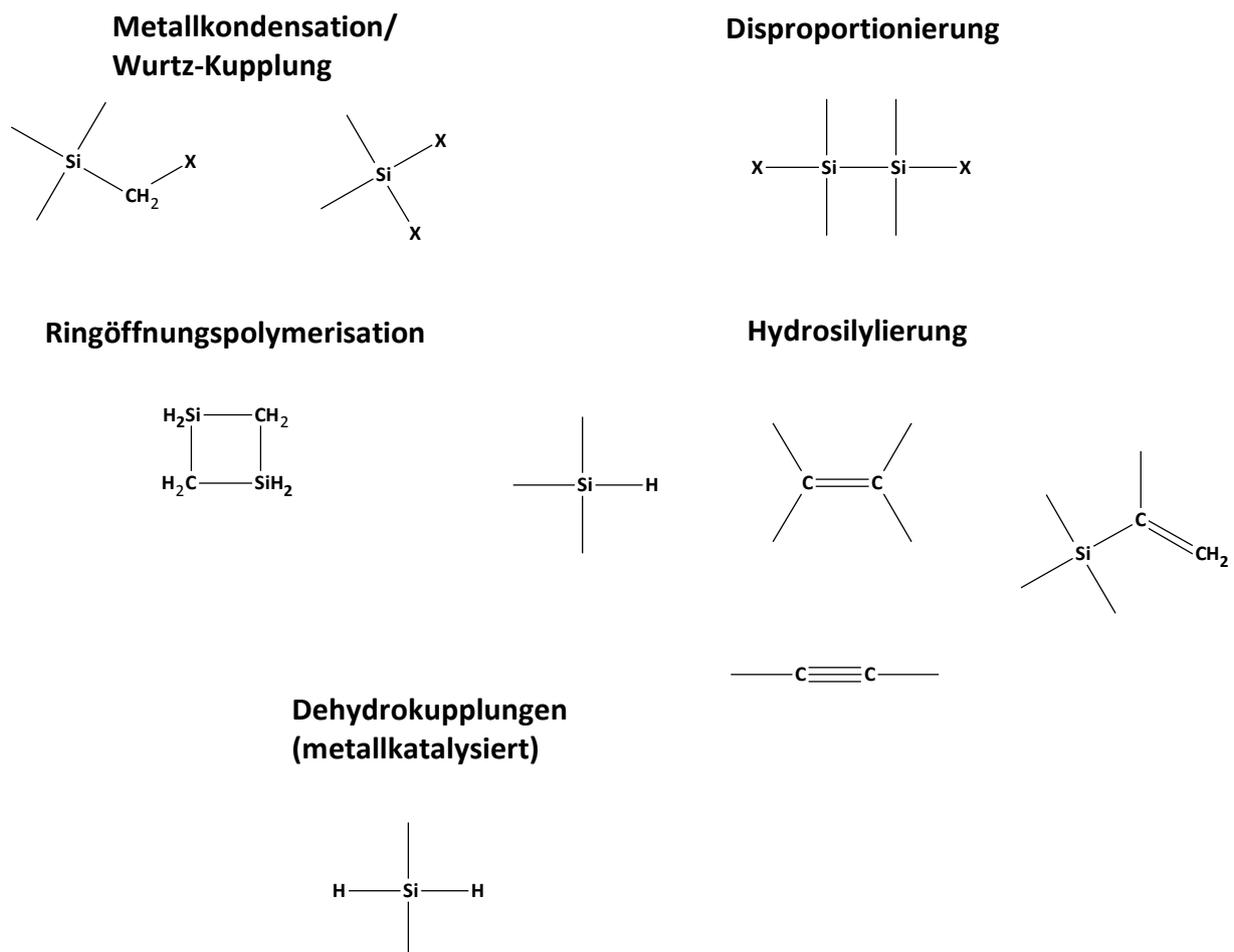


Abbildung 3.1: Syntheserouten und zugehörige Moleküleinheiten für SiC-Precursoren

Da in dieser Arbeit die Synthesen lediglich über die kondensierte Phase stattgefunden haben, wird auf die Beschreibung der Gasphasenabscheidung verzichtet.

3.1.1 Metallkondensation

Zur Herstellung unverzweigter Polysilane ist die Wurtz-Kupplung die meist angewandte Methode. Es wird ein Dichlordiorganosilan mit Natriummetall umgesetzt, wobei Natriumchlorid als Salz frei wird^[20] (Abbildung 3.2).

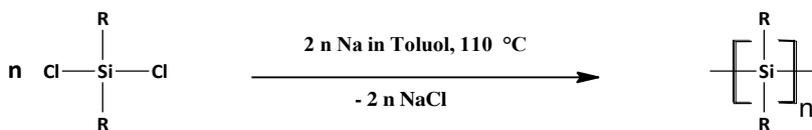


Abbildung 3.2: Syntheseweg zu Polysilanen über Wurtz-Kupplung

Das entstandene Produktgemisch enthält drei Fraktionen unterschiedlicher Molekülgröße. Es entstehen niedermolekulare cyclische Oligomere ($n=5,6$), höhermolekulare Anteile mit einer Kettenlänge von $n=30-50$ und eine hochmolekulare Fraktion mit einer Molmasse von $10^5-10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Durch Fällung einer toluolischen Lösung dieses Produktgemisches mit Alkoholen wie Methanol oder Isopropanol ist eine Trennung der Fraktionen möglich. Bei Erhitzen über 250 °C zersetzt sich das Produktgemisch fast vollständig ohne Aufschmelzen, weshalb eine Pyrolyse nicht möglich ist. Deshalb ist es notwendig das Polysilan über thermische Vernetzung bei ca. 470 °C in einem Druckbehälter in ein Polycarbosilan umzuwandeln, wobei die Kumada-Umlagerung stattfindet^[22,25], was in Abbildung 3.3 modellhaft dargestellt ist.

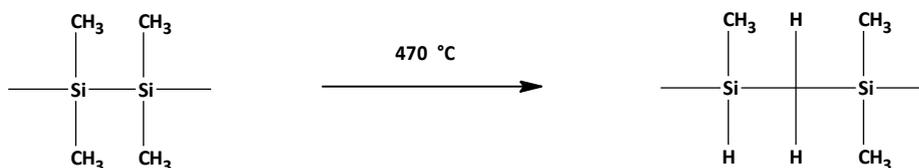


Abbildung 3.3: Syntheseweg zu Polycarbosilanen über Kumada-Umlagerung

Bei der Kumada-Umlagerung findet eine Insertion einer Methylengruppe in eine Si-Si-Bindung statt und eine Si-H-Bindung wird ausgebildet^[26].

Eine Methode Polycarbosilane bei bereits niedrigeren Temperaturen von unter 350 °C herzustellen, ist die Zugabe des Katalysators Polyborodiphenylsiloxan (3 Gew.-%) zu Polydimethylsilan (Abbildung 3.4). Die Reaktion findet über sechs Stunden bei 340 °C statt. Hierbei können Polycarbosilane in hoher Ausbeute generiert werden^[27].

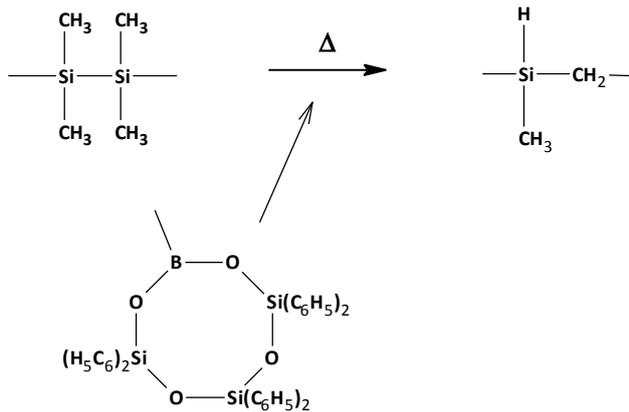


Abbildung 3.4: Synthese zu Polycarbosilanen mit Polyborodiphenylsiloxan als Katalysator

Eine Variante zur Herstellung in Toluol löslicher Polysilane ist die Umsetzung von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylphenylsilan mit Natriummetall, wobei ein Polysilastyrol gebildet wird^[28], was in Abbildung 3.5 gezeigt ist.

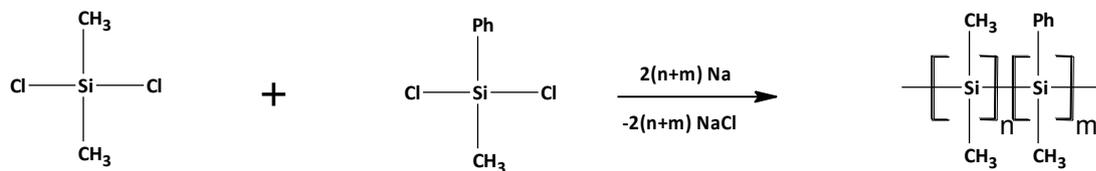


Abbildung 3.5: Syntheseweg zu Polysilastyrolen

Das Polysilastyrol ist in organischen Lösemitteln wie z. B. Toluol löslich und kann durch Aufheizen bis 800 °C direkt in Siliciumcarbid umgewandelt werden.

Es sind auch Synthesen für Polysilane mit Silacyclopentan- oder Allyl-Seitenketten bekannt. Die Allyl-Seitenkette ermöglicht eine photochemisch initiierte Quervernetzung^[29] (Abbildung 3.6).

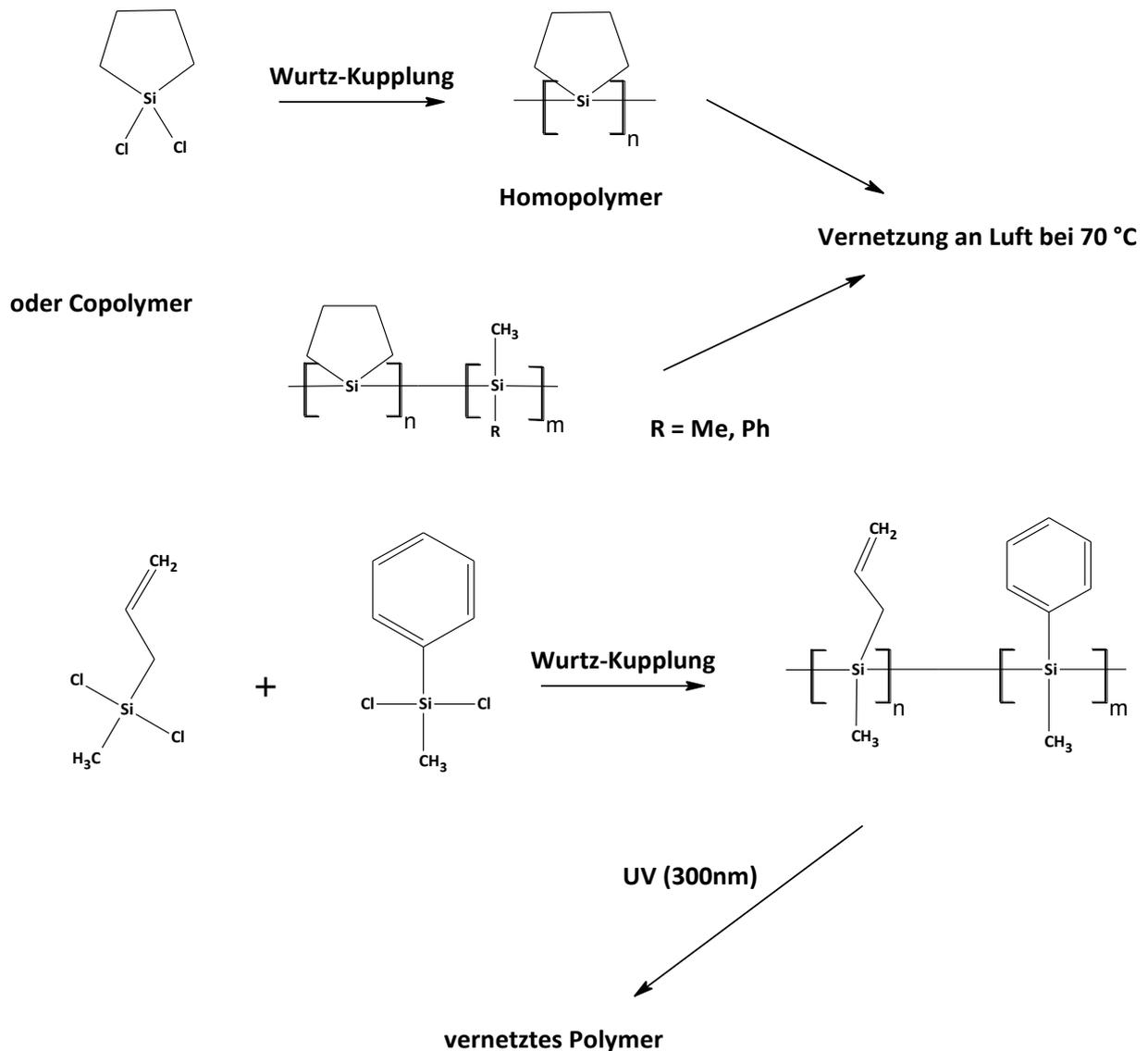


Abbildung 3.6: Syntheserouten für Polysilane durch Wurtz-Kupplung

Synthese von Polycarbosilanen über Grignard-Kupplung

Die Herstellung von Polycarbosilanen ist auch über eine Wurtz-ähnliche Kondensation möglich, bei der Dihalogenmethane zum Einsatz kommen. Dies ist in Abbildung 3.7 beispielhaft dargestellt.

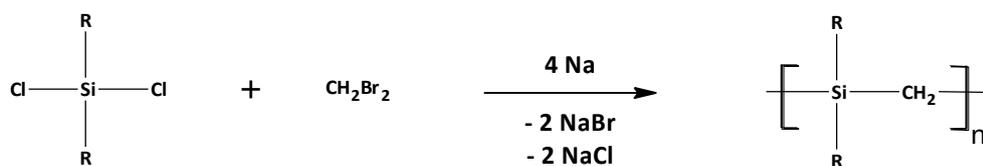


Abbildung 3.7: Syntheseweg für Polycarbosilane durch Wurtz-ähnliche Kondensation

Aus einer Mischung von Phenyltrichlorsilan, Dichlordiphenylsilan und Dibrommethan lassen sich verzweigte Polysilane/Polycarbosilane synthetisieren.

Polycarbosilane mit acetylenischen Gruppen weisen aufgrund ihrer reaktiven Dreifachbindungen eine bessere Verarbeitbarkeit während der Pyrolyse auf, da durch weitere Vernetzung ein Erweichen des Materials verhindert wird^[30,31]. Die verschiedenen Synthesewege zu solchen Polycarbosilanen sind in Abbildung 3.8 aufgezeigt.

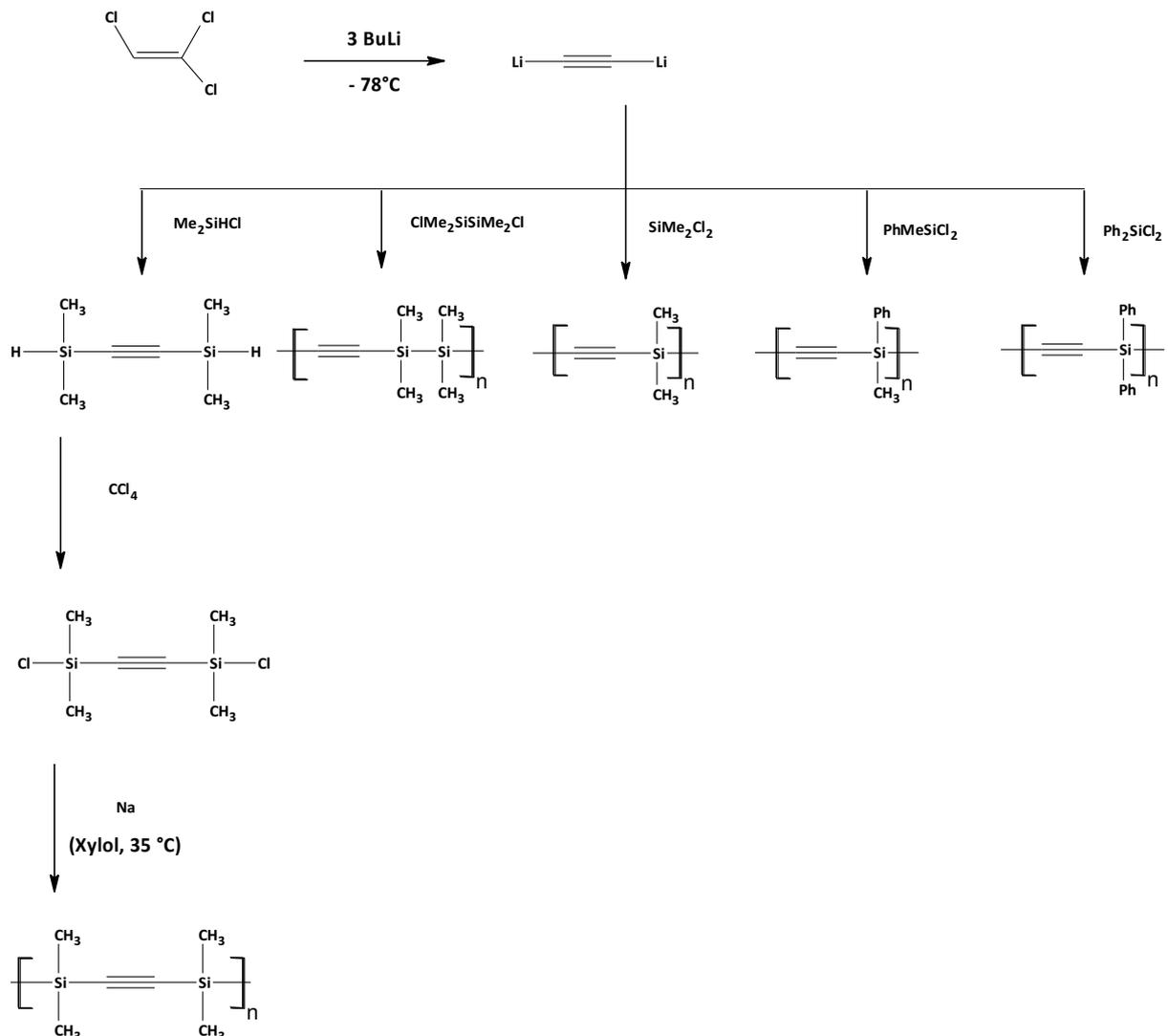


Abbildung 3.8: Synthesewege für Polycarbosilane mit acetylenischen Gruppen

In Analogie zu obiger Reaktion ist anstelle von Lithiumacetylid auch Lithiumbutadienid zur Verknüpfung von Chlorsilanen geeignet.

Neben Chlorsilanen sind auch Silyltriflate als Ausgangsmaterial einsetzbar^[32] (Abbildung 3.9).

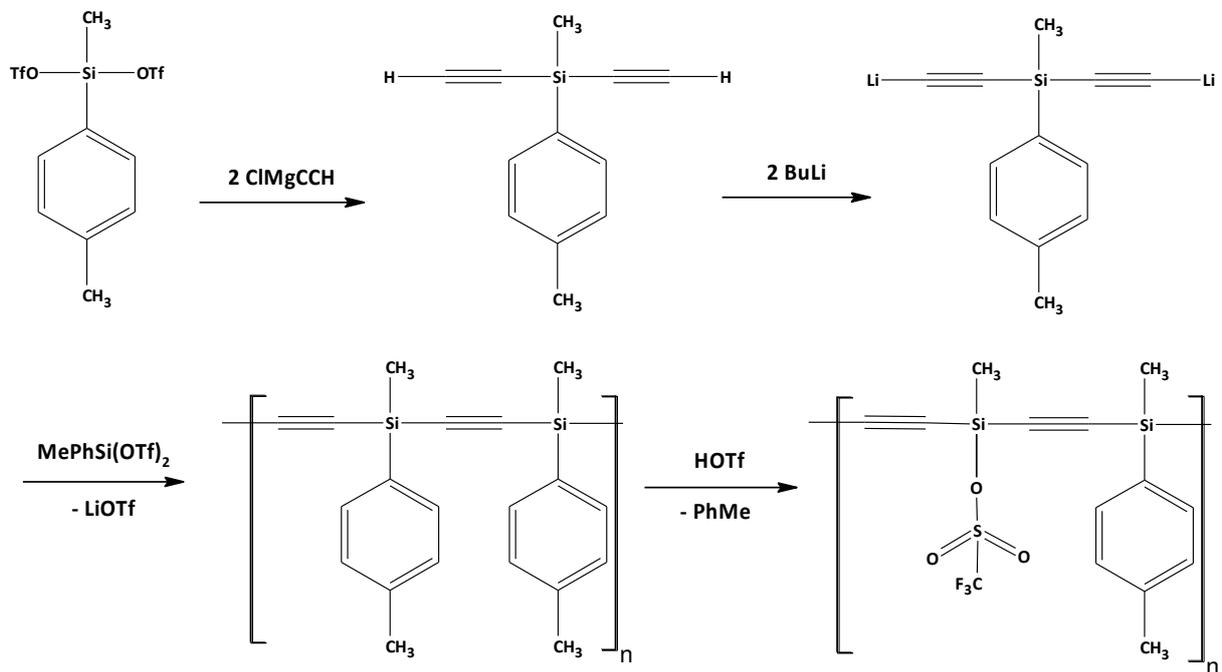


Abbildung 3.9: Syntheseweg für Polycarbosilane ausgehend von Silyltriflaten

Polysilaphenylene sind ebenfalls über Silyltriflate zugänglich. Hierbei wird ein 1,4-Bis(brommagnesium)phenylen mit einem Silylditriflat umgesetzt.

3.1.2 Dehydrokupplungen

Silane, die mindestens eine Si-H-Bindung enthalten, werden mit Übergangsmetallen oder Übergangsmetallkomplexen katalytisch zu Polysilanen umgesetzt, wobei eine Dehydrokupplung erfolgt. Meist sind die Produkte solcher Reaktionen relativ niedermolekular. Die Eigenschaften des Produkts hängen stark von denen der Edukte und des eingesetzten Katalysators ab. Die für Dehydrokupplungen effektiven Katalysatoren sind in zwei Gruppen unterteilt. Die erste Gruppe sind Cyclopentadienylkomplexe mit der allgemeinen Formel Cp'_xMR_y ($x = 1-2$; $y = 0-2$), wobei M ein frühes Übergangsmetall (Ti, Zr, V), ein Lanthanoid (La, Nd, Sm, Y, Lu) oder ein Actinoid (U, Th) und der Rest R meist eine Methylgruppe oder ein Wasserstoff ist. Die zweite Gruppe der Katalysatoren können mit der Formel L_nM beschrieben werden. Hierbei ist M ein spätes Übergangsmetall (Cr, Mo, W, Rh) und der Ligand L ein Carbonyl, Olefin, Phosphan oder Halogen^[33]. Zur Generierung von Si-Si-Bindungen über Dehydrokupplungen sind Metallkatalysatoren der Elementgruppe 4 am besten geeignet^[34]. In Abbildung 3.10 ist diese Reaktion beispielhaft aufgeführt.

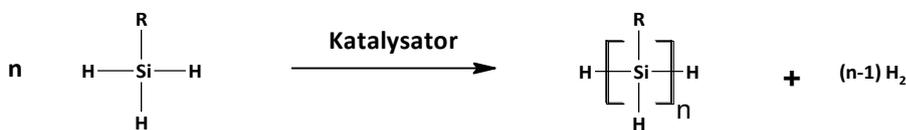


Abbildung 3.10: Syntheseweg für Polysilane über Dehydrokupplung mit Gruppe-4-Elementen

Ausgehend von Methylsilan oder 1,2-Dimethyldisilan kann unter Verwendung des Katalysators Dimethyltitanocen ein Poly(methylsilan) hergestellt werden, welches sich bis 1000 °C bzw. 1500 °C zu SiC-Keramiken pyrolysieren lässt^[35](Abbildung 3.11).

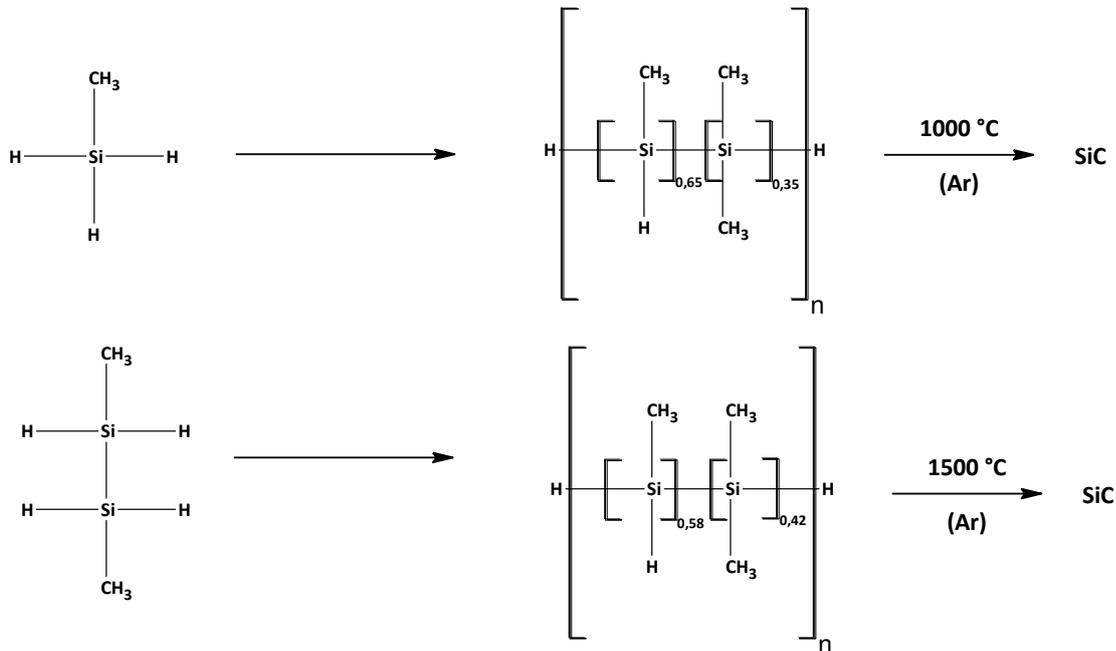


Abbildung 3.11: Strukturmodelle für Polysilane, die durch Dehydrokupplung mit Cp_2TiMe_2 als Katalysator synthetisiert werden können

Die keramische Ausbeute des aus 1,2-Dimethyldisilan erhältlichen Polysilans liegt bei 88 %, diejenige des aus Methylsilan erhältlichen bei 77 %^[22]. Die Reaktion mit Methylsilan als Edukt liefert ein Polysilan, bei dem die Siliciumkette zu 65 % monomethyliert und zu 35 % dimethyliert ist. Wird 1,2-Dimethyldisilan als Ausgangsstoff eingesetzt, so liegt die Siliciumkette des entstandenen Polysilans zu 58 % monomethyliert und zu 42 % dimethyliert vor.

Es ist außerdem möglich niedermolekulare Polysilane mit Si-H-Bindungen weiter zu vernetzen, indem sie wiederum mit Dimethyltitanocen umgesetzt werden (Abbildung 3.12). Mit dieser Methode lässt sich eine Ausbeute von etwa 72 % erzielen^[22,36].

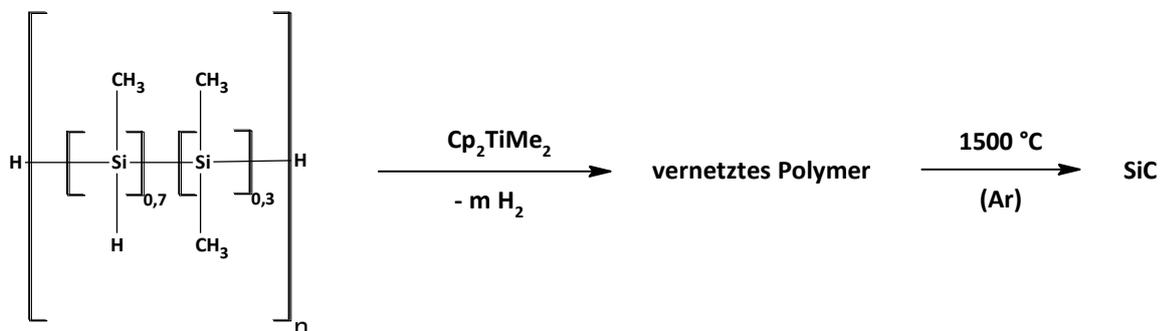


Abbildung 3.12: Syntheseweg für verzweigte Polysilane über Dehydrokupplung mit Cp_2TiMe_2 als Katalysator; Poly(methylsilan) als Edukt

Es gibt insgesamt sechs verschiedene Vorschläge, um den Reaktionsmechanismus solcher Dehydrokupplungen zu beschreiben, wobei folgendes Grundprinzip angenommen wird, welches in Abbildung 3.13 veranschaulicht ist^[37].

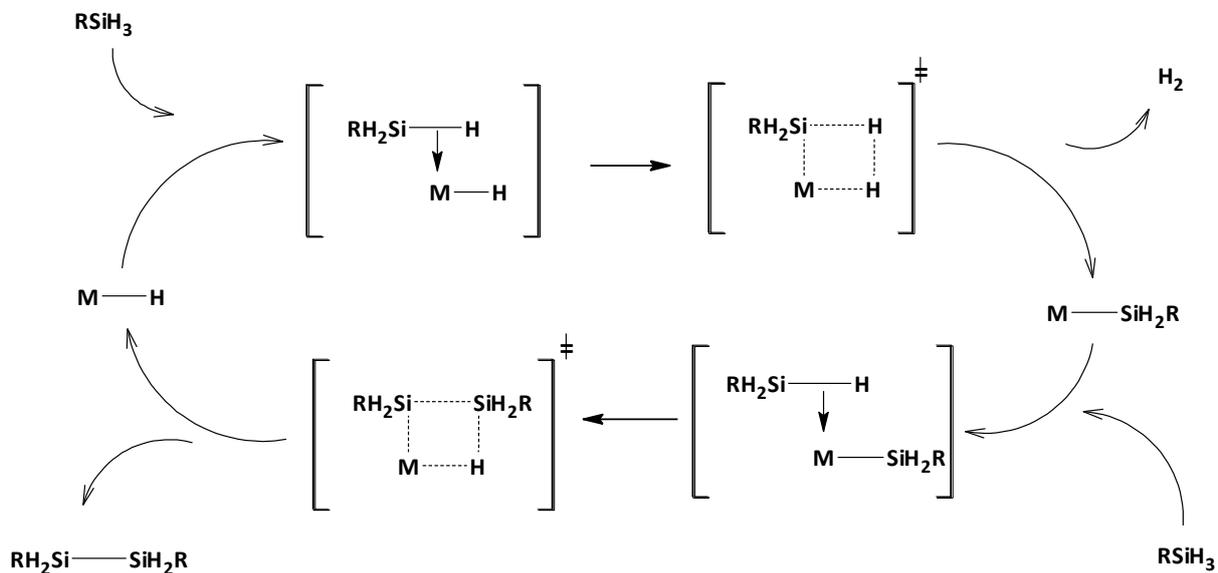


Abbildung 3.13: Grundprinzip des Reaktionsmechanismus der Dehydrokupplung (sog. Sigma-Metathese)

Als katalytisch aktive Spezies wird eine ungesättigte Metall-Hydrid-Spezies angenommen, die sich bei der Annäherung des Metallzentrums an das Siliciumatom übergangsweise bildet. Im ersten Schritt findet eine sogenannte Sigma-Metathese statt, bei der ein 4-Zentren-Übergangszustand gebildet wird und das Wasserstoffatom des Metallhydrids mit dem Wasserstoffatom des Silans als molekularer Wasserstoff abgespalten wird und ein Metall-Silylen-Komplex entsteht. Dieser Komplex geht wiederum einen 4-Zentren-Übergangszustand mit der Si-H-Bindung eines weiteren Silanmoleküls ein, wodurch eine Si-Si-Bindung geknüpft und der Metallkatalysator zurückgebildet wird.

Die zweite Gruppe der Katalysatoren finden weniger häufig Anwendung. Ein bekanntes Beispiel ist der sogenannte Wilkinson-Katalysator $RhCl(PPh_3)_3$, mit dem eine Dehydrokupplung von Methylphenylsilan und Diphenylmethylsilan unter Bildung von Di- und Trisilanen erreicht wird^[22].

3.1.3 Hydrosilylierung

Die Herstellung von Polycarbosilanen gelingt durch Hydrosilylierung ungesättigter Gruppen in z. B. Vinylsilanen. Dichlorvinylsilan wird mit Hexachloridoplatinsäure als Katalysator zu einem Polymer umgesetzt, welches eine mittlere Molmasse von bis zu $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hat. Die Umsetzung von Ethinylhydridosilanen mit dem gleichen Katalysator ergibt ein Polymer mit einer mittleren Molmasse zwischen 30000 und $100000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[38](Abbildung 3.14).

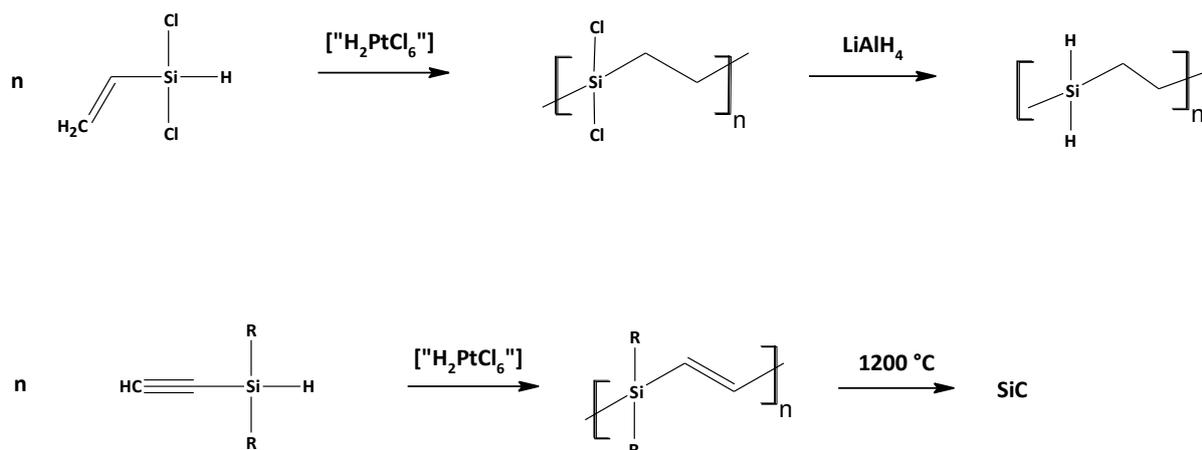


Abbildung 3.14: Syntheseweg für Polycarbosilane durch Hydrosilylierung

Ebenso können bifunktionelle organische Moleküle wie z.B. Buta-1,3-dien mit Hydrosilanen zu Polycarbosilanen umgesetzt werden, wodurch die verbrückende Einheit zwischen den Siliciumatomen variiert werden kann^[39]. Aufgrund der geringen keramischen Ausbeute sowie der thermischen Instabilität der hierbei generierten Polymere sind diese nicht als SiC-Precursoren geeignet^[40].

3.1.4 Ringöffnungspolymerisation

Eine andere Herstellungsmethode für Polycarbosilane stellt die Ringöffnungspolymerisation hochgespannter Ringsysteme dar. Silacyclobutane eignen sich hierfür besonders gut als Ausgangsmaterial, wobei typischerweise Platinkomplexe als Katalysatoren eingesetzt werden. Im ersten Schritt erfolgt oxidative Addition einer Si-C-Bindung an das Platinatom, wodurch das 1-Platina-2-silacyclopentan entsteht. Eine zweite oxidative Addition eines Silacyclobutanmoleküls liefert das 1-Platina-2,6-disilacyclononan. Je nach Natur der Liganden im Platinkatalysator kann diese Verbindung abhängig vom verwendeten Platinkomplex entweder unter Eliminierung und Ringschluss 1,5-Disilacyclooctan oder durch Polykondensation das Poly(trimethylsilylen) bilden^[41]. Diese Reaktionen sind in Abbildung 3.15 wiedergegeben.

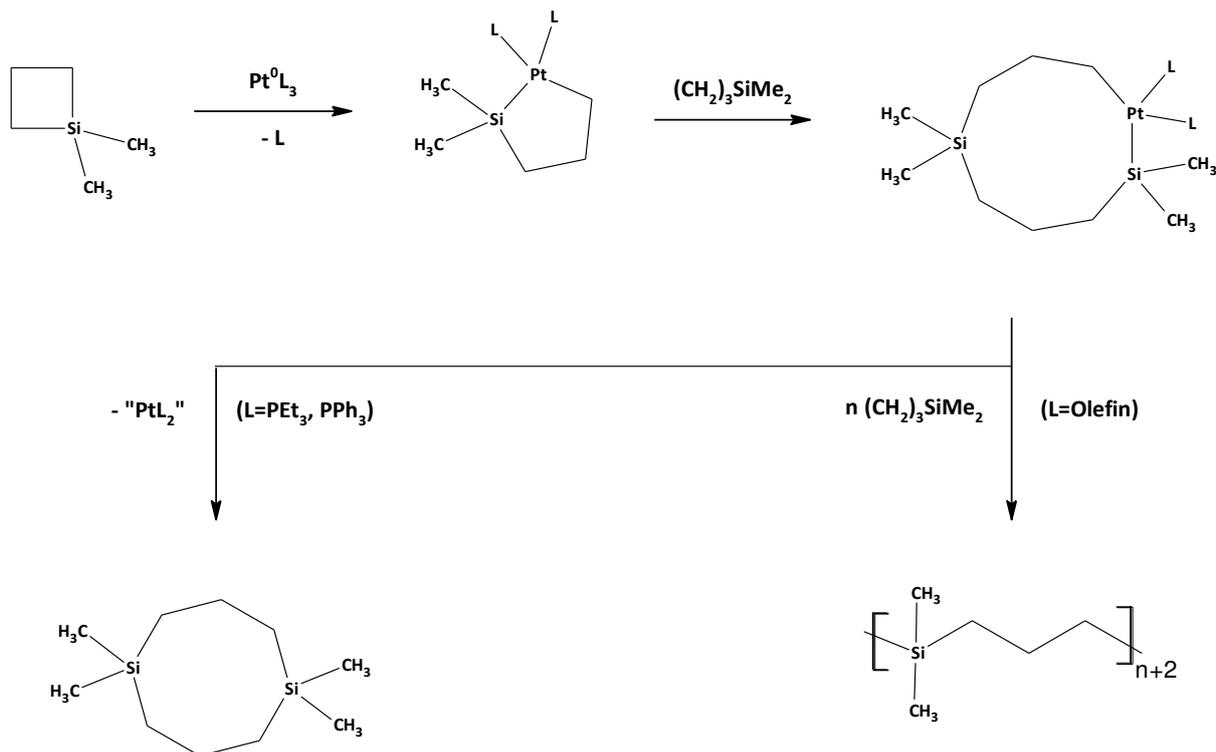


Abbildung 3.15: Metallkatalysierte Ringöffnungspolymerisation von 1,1-Dimethylsilacyclobutan

Auch werden lithiumorganische Reagenzien eingesetzt, um Ringsysteme durch anionische Polymerisation in Polycarbosilane umzuwandeln. Es wird ein Silacyclobutan mit fünffach koordiniertem Si-Atom unter Reduzierung der Ringspannung gebildet, welches mit einem weiteren Äquivalent Silacyclobutan zum Polycarbosilan mit einer Propylen-Einheit reagiert^[42] (Abbildung 3.16).

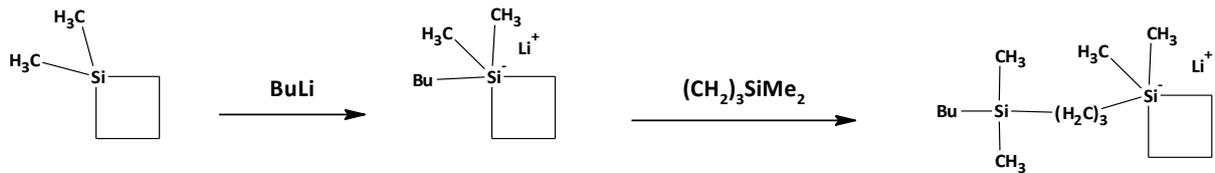


Abbildung 3.16: Anionische Polymerisation von 1,1-Dimethylsilacyclobutan

Um ein molares Verhältnis von Si:C=1:1 in der Hauptkette zu erhalten, wurden 1,3-Disilacyclobutane aus (Chlormethyl)trichlorsilan nach Austausch zweier der drei an Silicium gebundenen Chloratome durch Ethoxygruppen unter Einwirkung von Magnesium synthetisiert. Nach Substitution der Ethoxygruppen durch Chlor mittels Acetylchlorid wurde das entstandene 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan unter Verwendung von „ H_2PtCl_6 “ als Katalysator zum Poly(dichlorsilaethylen) polymerisiert. Schließlich erfolgt Austausch der Chloratome im Polymer durch Wasserstoffatome mittels Lithiumaluminiumhydrid^[43].

Abbildung 3.17 zeigt den Syntheseweg zu solchen Polyhydridocarbosilanen.

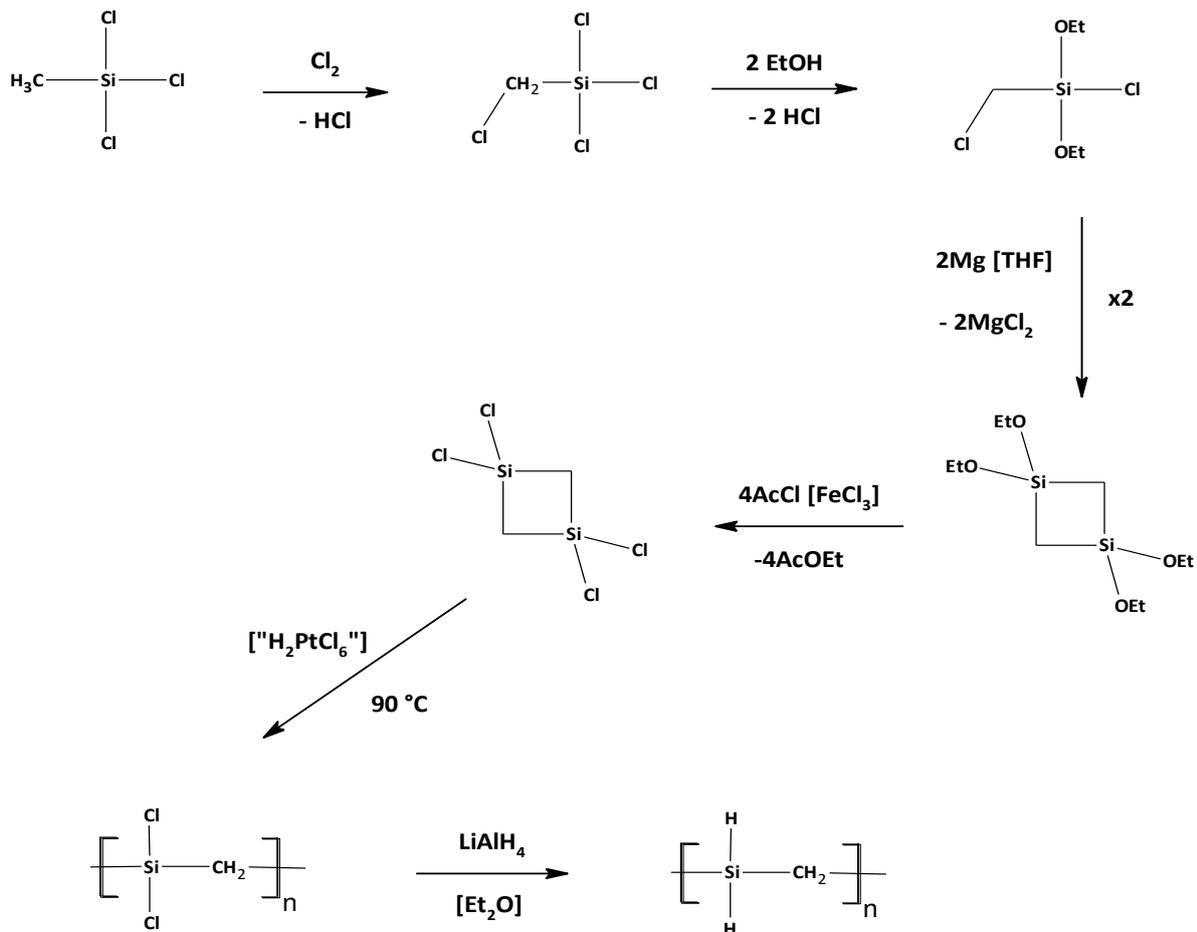


Abbildung 3.17: Syntheseweg von 1,3-Disilacyclobutanen und deren Polymerisation zu Polyhydridocarbosilanen

Es ist außerdem möglich ein hochverzweigtes Polysilaethylen zu generieren, indem (Chlormethyl)trichlorsilan über eine Grignard-Kupplung mit sich selbst zur Reaktion gebracht und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wird^[44].

3.1.5 Synthese von Polymetallacarbosilanen

Polymetallacarbosilane werden ausgehend von Polycarbosilanen hergestellt. Die Synthese von Polycarbosilanen ist bereits in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.3 dargestellt. Diese werden mit Titan-tetraisopropoxid bei 300 bis 340 °C für mehrere Stunden zur Reaktion gebracht, wobei ein Polytitanacarbosilan erhalten wird, welches die präkeramische Vorstufe für Si-Ti-C-(O)- Fasern (Tyranno LoxM) darstellt. Das Titan-tetraisopropoxid greift als O-Nucleophil am elektrophilen Siliciumatom an, wobei Propan als Gas frei wird. Die Herstellung dieses Precursors ist in Abbildung 3.18 schematisch dargestellt^[27].

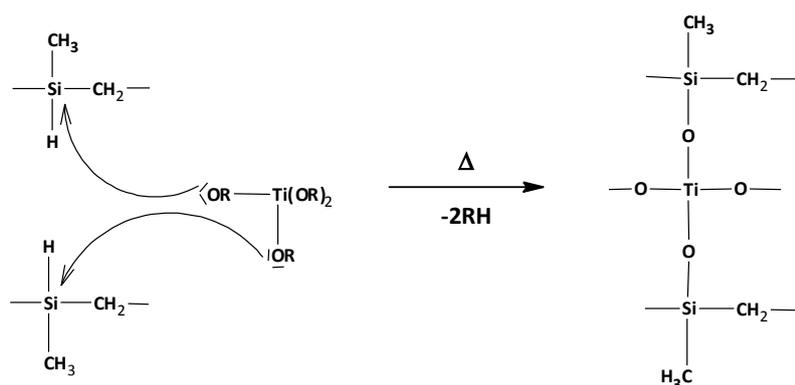


Abbildung 3.18: Syntheseweg für Polytitanacarbosilane

Ausgehend von Polycarbosilanen und Zirkonium(IV)acetylacetonat lassen sich ebenso Polyzirkonacarbosilane herstellen, welche zu Si-Zr-C-O-Fasern (Tyranno ZMI) verarbeitet werden. Die Hälfte der eingesetzten Acetylacetonat-Liganden bleibt im Polyzirkonacarbosilan enthalten und die andere Hälfte reagiert zum Nebenprodukt Acetylaceton. Folgendes Reaktionsschema kann also angenommen werden^[45](Abbildung 3.19).

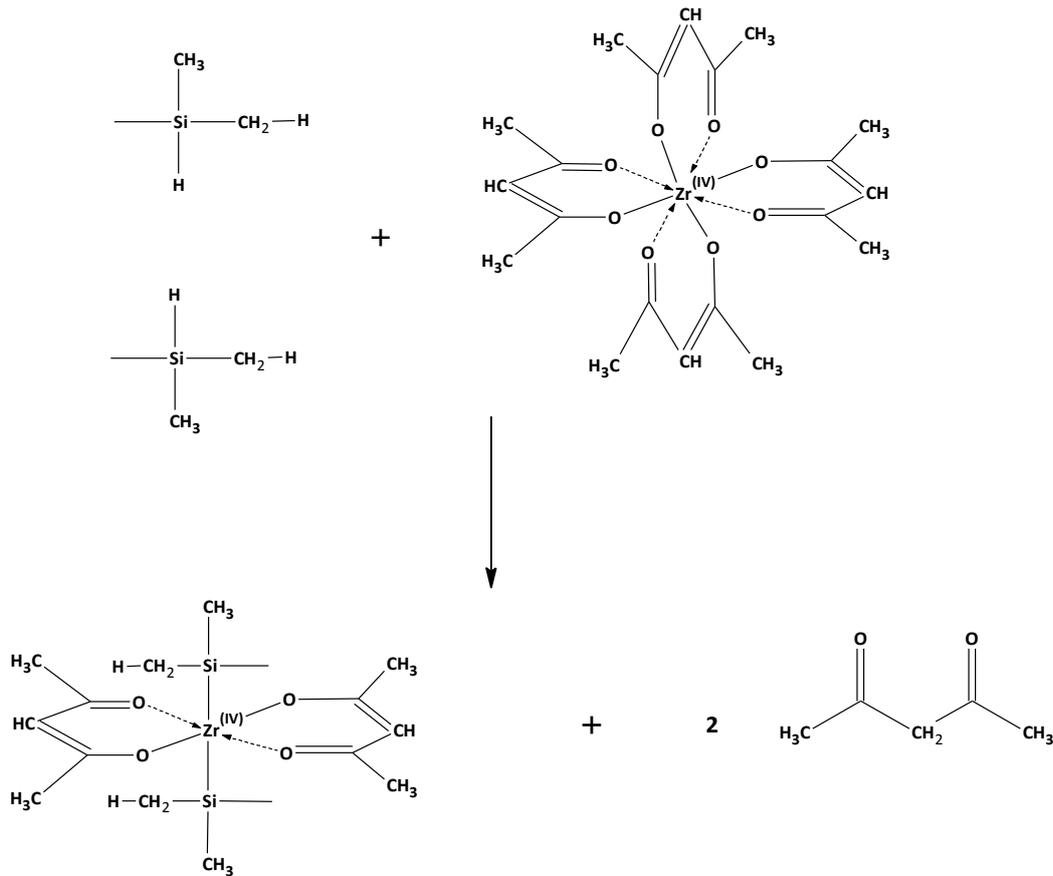


Abbildung 3.19: Syntheseweg für Polyzirkonocarbosilane

Die Umsetzung von Polycarbosilanen mit Aluminium(III)acetylacetonat liefert analog ein Polyaluminocarbosilan, welches die präkeramische Vorstufe für Si-Al-C-O-Fasern (Tyranno SA1/3) darstellt. Die Kondensation von zwei Si-H-Funktionen mit einem Molekül $\text{Al}(\text{acac})_3$ liefert eine Si-Al-Si-Einheit, wodurch Quervernetzung erreicht wird^[46]. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.20 gegeben.

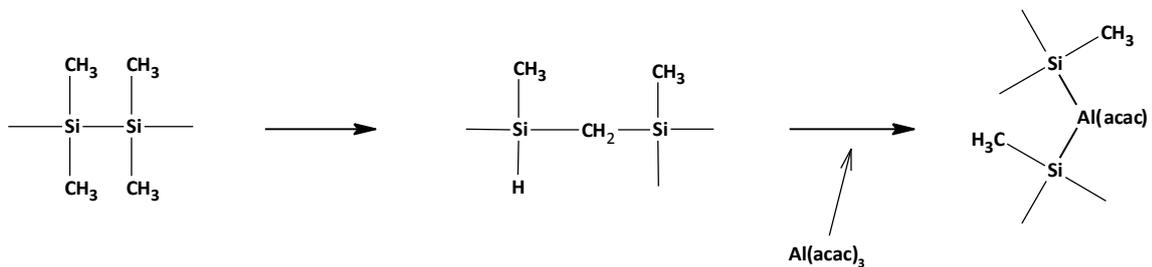


Abbildung 3.20: Syntheseweg für Polyaluminocarbosilane

3.1.6 Härtung und Pyrolyse von SiC-Keramikfasern

Es gibt drei Hersteller von SiC-Keramikfasern, die alle über die Yajima-Route ihre präkeramischen Vorstufen synthetisieren (siehe Kapitel 1.2). Die Entwicklung der SiC-Keramikfasern hat dazu geführt, dass drei Generationen von Fasern entstanden sind. Die Keramikfasern der ersten Generation haben einen erhöhten Sauerstoffgehalt, welcher bei den Keramikfasern der zweiten Generation reduziert ist. Bei den Keramikfasern der dritten Generation ist neben dem reduzierten Sauerstoffgehalt außerdem ein nahezu stöchiometrisches Verhältnis von Si:C gegeben. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Hersteller, die Generation der Keramikfaser sowie die bezeichnende Handelsmarke^[47].

Tabelle 3.1: Überblick der kommerziellen SiC-Keramikfasern^[47]

Handelsmarke	Hersteller	Generation	Zusatz bei Synthese	Härtungsmethode	O-Gehalt [Masse-%]	C/Si
Nicalon NL 200/201	Nippon Carbon	1		oxidativ	12	1,31
Hi-Nicalon	Nippon Carbon	2		e ⁻ oder γ-Strahlung	0,5	1,38
Hi-Nicalon S	Nippon Carbon	3		e ⁻ oder γ-Strahlung	0,2	1,0
Tyranno LoxM	Ube Industries	1	Ti(OR) ₄	oxidativ	12-13	1,36
Tyranno ZMI	Ube Industries	2	Zr(acac) ₄	oxidativ	7,8-10	1,41
Tyranno SA 1/3	Ube Industries	3	Al(acac) ₃	oxidativ	< 0,25	1,10
Sylramic	COI Ceramics	3		oxidativ	0,8	1,01
Sylramic-iBN	COI Ceramics	3		oxidativ	0,2	-

Alle Grünfasern der oben genannten Hersteller werden durch Schmelzspinnen erhalten. Im Falle der Nicalon-Fasern wird bei 350 °C schmelzgesponnen^[5], wohingegen die Tyranno-Fasern bei Temperaturen zwischen 220 °C und 270 °C schmelzgesponnen werden^[48]. Die hochwertigen Sylramic-Fasern werden ausgehend von einem Polycarbosilan bei Temperaturen zwischen 280 °C und 320 °C schmelzgesponnen^[49].

Nach Erzeugung der Grünfasern muss ein Härtungsschritt erfolgen, wodurch die Grünfasern Unschmelzbarkeit erreichen, sodass die Faserform während der Pyrolyse erhalten bleibt. Im Folgenden werden die verschiedenen Härtungsmethoden für die jeweiligen Grünfasern dargelegt.

Die Härtung der Nicalon NL-Fasern erfolgt in oxidativer Atmosphäre bei 200 °C für etwa eine Stunde. Bei dieser Härtung entstehen Si-O-Si-Bindungen und Si-O-C-Bindungen, wobei Wasser abgespalten wird^[50-53] (Abbildung 3.21):

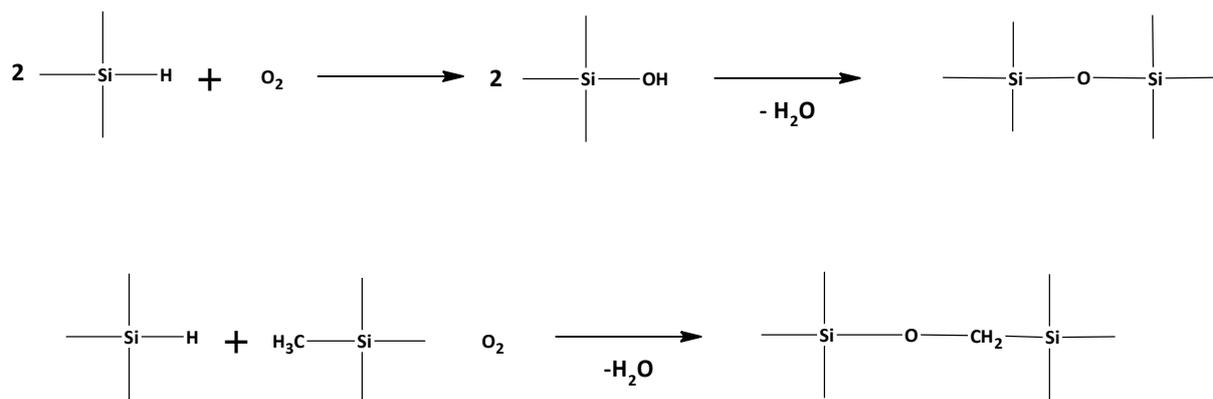


Abbildung 3.21: schematische Darstellung des Mechanismus der oxidativen Härtung von Nicalon-Fasern

Die Härtung der Hi-Nicalon- sowie der Hi-Nicalon Type S-Fasern erfolgt unter Inertgasatmosphäre mit Elektronenstrahlen, sodass der Einbau von Sauerstoff vermieden wird^[54]. Als Härtungsgefäß werden mit Wasser kühlbare Quarzröhren verwendet; die Energiedosisleistung beträgt 1,3 Gy/s. Es entstehen Si- und C-Radikale, die unter Rekombination zu Si-CH₂-Si-Einheiten für Vernetzung sorgen, wobei Methan und Wasserstoff als Gase frei werden^[55,56] (Abbildung 3.22).

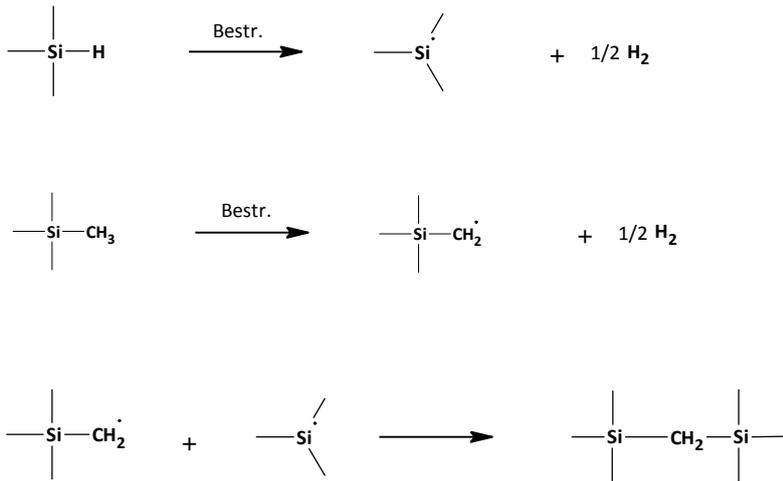


Abbildung 3.22: Reaktionen, die im Zuge der Elektronenstrahlhärtung stattfinden

Die Härtung der verschiedenen Tyrannofasern erfolgt jeweils in oxidativer Atmosphäre. Die Tyranno LOX-M-Fasern, welche ein Polytitanacarbosilan als Vorstufe verwenden, werden zwischen 160 °C und 220 °C für drei Stunden an Luft gehärtet, wobei die Aufheizrate 10 K/min beträgt^[48]. Das Polyzirkonacarbosilan wird für die Tyranno ZMI-Fasern eingesetzt, wobei hier die Härtung an Luft bei nahezu 200 °C erfolgt und die Aufheizrate zwischen 10 und 20 K/min beträgt. Die Tyranno SA 1/3-Fasern werden über das Polyaluminacarbosilan hergestellt und bei etwa 160 °C in oxidativer Atmosphäre gehärtet^[48]. Alle erwähnten Härtungsprozesse haben einen analogen Reaktionsmechanismus, der bereits in Abbildung 3.21 dargestellt ist. Die Sylramic-Fasern wurden von der Firma Dow Corning entwickelt, wobei ein Polycarbosilan als präkeramische Vorstufe eingesetzt wurde. Die Grünfasern wurden mit BCl₃ und Ammoniak in Argonatmosphäre gehärtet und dadurch für die Pyrolyse unschmelzbar gemacht^[5,57]. Aktuell werden Sylramic-Fasern von COI Ceramics Inc. hergestellt, wobei ein titanhaltiges Organosiliciumpolymer als Precursor verwendet wird, ähnlich wie das Polymer für die Herstellung der Tyranno LoxM-Fasern. Die Härtung findet hierbei in oxidativer Atmosphäre statt, wobei die Grünfasern bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 200 °C einer borhaltigen Ar-Atmosphäre ausgesetzt werden, um mindestens 0,2 Gew.-% Bor in der Faser zu erhalten, welches als Sinterhilfsmittel dient^[58]. Ebenso kann durch den Einsatz von reaktiven Härtungsgasen wie O₂, H₂O oder NH₃ ein erheblicher Vernetzungseffekt erreicht werden, womit allerdings eine Dotierung der SiC-Keramik mit Heteroatomen einhergeht^[22].

Im Anschluss an die Härtung erfolgt die Pyrolyse, die bei Temperaturen von mindestens 1000 °C unter Inertgasatmosphäre (N₂, Ar) durchgeführt wird. Zur Stabilisierung des

Netzwerkes ist die Präsenz von funktionellen Gruppen wie Si-H, Si-Cl und Si-CH=CHR hilfreich^[22]. Die Degradation der meisten Polysilane/Polycarbosilane bei Temperaturen über 300 °C erfolgt einerseits über eine Umstrukturierung des Polymergerüsts und andererseits über Abspaltung von Nebengruppen. Polyalkylsilane bilden über die Zwischenstufe eines Polycarbosilans das SiC-Netzwerk aus, wobei flüchtige Oligomere entweichen^[59]. Dies ist in Abbildung 3.23 schematisch dargestellt.

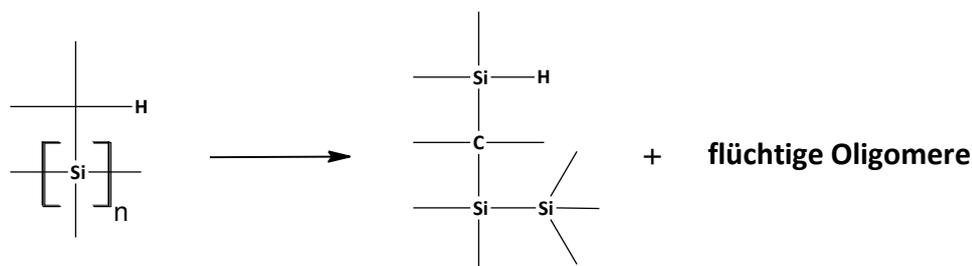


Abbildung 3.23: Ausbildung eines Polycarbosilan-Netzwerks unter Abspaltung flüchtiger Oligomere im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 750 °C

Durch die Anwesenheit ungesättigter Reste im Polymer wird die Vernetzung bereits bei Temperaturen unter 300 °C eingeleitet (Abbildung 3.24), was den Verlust von Silanfragmenten einschränkt und dadurch die keramische Ausbeute erhöht^[60].

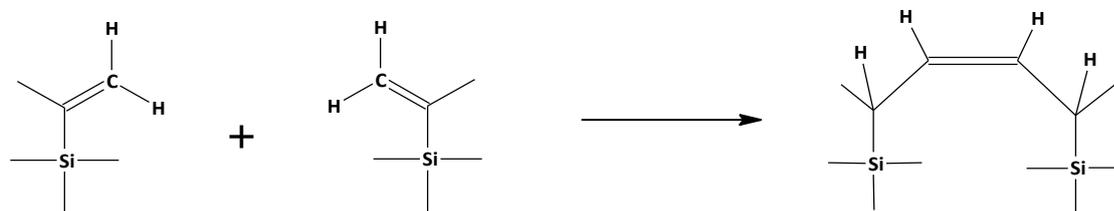


Abbildung 3.24: Vernetzung über ungesättigte Gruppen während der Pyrolyse

Die keramische Ausbeute kann außerdem durch die Anwesenheit von Hexyl- und insbesondere Phenylgruppen im Polydimethylsilan gesteigert werden, ebenso durch das Vorhandensein von Allyl- oder Vinylgruppen^[22].

Die Kombination aus verschiedenen Silyl- und Alkylradikalen führt zu Bildung von Si-Si-, Si-C und C-C-Bindungen^[61], was in Abbildung 3.25 schematisch aufgezeigt ist.

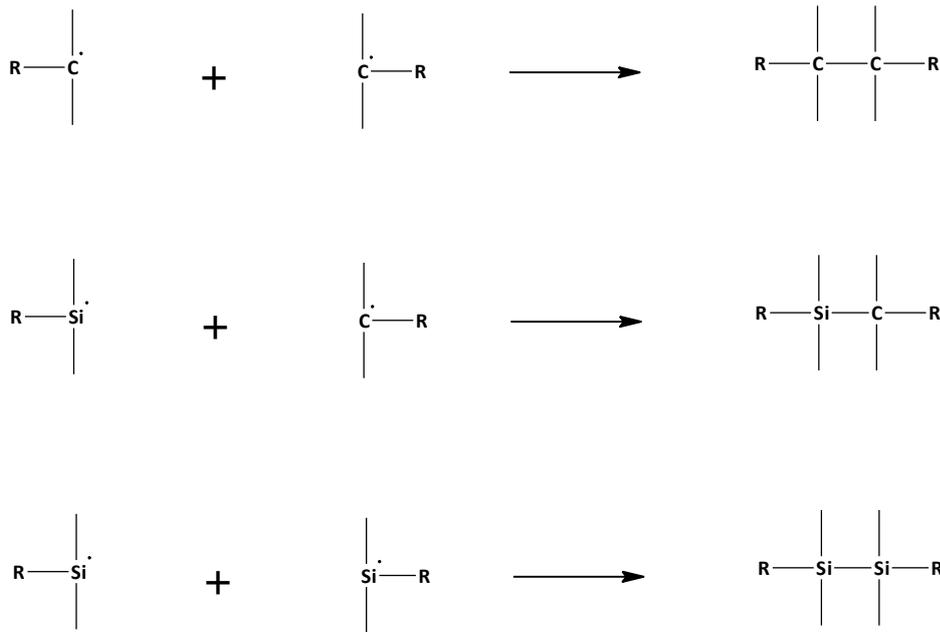


Abbildung 3.25: Radikalkombinationen während der Pyrolyse

Bei Temperaturen über 500 °C setzt eine erste Verdichtung des Netzwerks ein, wobei große Mengen an Kohlenwasserstoffen, zum Beispiel Methan sowie Wasserstoff frei werden. Im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 800 °C wird ein Zustand hoher Porosität und niedriger Dichte durchlaufen, wodurch abgespaltene Kohlenwasserstoffe leichter entweichen können^[62]. Bei 800 °C ist die Zersetzung der organischen Reste vollständig abgelaufen und es entweichen keinerlei Kohlenwasserstoffe mehr^[63,64]. Festkörper-NMR-Untersuchungen ergaben, dass sich während der Keramisierung durch den Verlust von Wasserstoff C=C-Doppelbindungen ausbilden^[63,65]. Auch entstehen tetraedrische SiC₄-Einheiten sowie im Falle der oxidativ gehärteten Fasern SiC₃O⁻, SiC₂O₂⁻, SiCO₃⁻ und SiO₄⁻-Einheiten^[66]. Auch nach der Pyrolyse bis 1000 °C ist immer noch eine große Menge an chemisch gebundenem Wasserstoff enthalten und es liegt eine amorphe Struktur vor. Der chemisch gebundene Wasserstoff wird weitestgehend bei Temperaturen über 1000 °C vor Beginn der Kristallisation eliminiert^[60]. Zwischen 1000 °C und 1200 °C entstehen die ersten β-SiC-Kristalle hauptsächlich unter Abspaltung von Wasserstoff. Bei den oxidativ gehärteten Fasern (Nicalon NL 200/201, Tyranno LoxM) setzt die Kristallisation erst bei Temperaturen über 1200 °C ein, da der eingebrachte Sauerstoff diese hemmt^[67]. Hierbei nimmt die Menge an gebundenem Sauerstoff durch entweichendes CO und SiO ab. Bei 1500 °C findet eine Reaktion zwischen SiO₂ und freiem Kohlenstoff statt^[63,68] (carbothermische Reduktion, Abbildung 3.26):

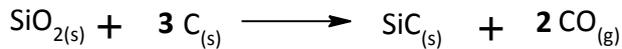


Abbildung 3.26: Bildung von SiO und SiC bei Temperaturen von 1500 °C

Bei Temperaturen oberhalb von etwa 1500 °C nimmt schließlich der Gehalt an freiem Kohlenstoff ab. Die Pyrolyse unter Vakuum liefert ein Produkt, das nahezu die Stöchiometrie Si:C=1:1 hat, da überschüssiger Kohlenstoff mit SiO-Spezies reagiert^[63]. Im Gegensatz dazu weisen unter Ar-Atmosphäre pyrolysierte Keramiken einen Überschuss an freiem Kohlenstoff auf^[63].

Die Pyrolyse der Nicalon-Fasern findet bei Temperaturen bis maximal 1200 °C statt. Hi-Nicalon-Fasern werden in Argonatmosphäre bis maximal 1300 °C pyrolysiert^[5]. Die Pyrolyse von Hi-Nicalon Type S-Fasern wird in Ar-Atmosphäre, der Wasserstoff in kontrollierten Mengen beigefügt ist, bei Temperaturen bis 800 °C durchgeführt, wodurch die Dehydrierung unterdrückt und der überschüssige freie Kohlenstoff durch Demethylierung nahezu vollständig entfernt wird^[69]. Hierdurch wird ein C/Si-Verhältnis von 1,05:1 erreicht^[11,69]. Anschließend findet eine Sinterung in Inertgasatmosphäre bei Temperaturen über 1600 °C statt, was die Keramikfaser weiter stabilisiert^[70].

Die Tyranno LoxM-Fasern, die aus einem Polytitanacarbosilan hergestellt werden, werden kontinuierlich im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1500 °C in Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Neben amorphem Si-Ti-C-O entstehen ab 1300 °C kristallines β -SiC und TiC, wobei CO und SiO als Gase frei werden. Durch die Gasfreisetzung wird jedoch die Faserstruktur zerstört, was die Faserfestigkeit herabsetzt. Der hohe Sauerstoffgehalt kann durch Elektronenstrahlhärtung reduziert werden, woraus die Tyranno LoxE-Fasern entstanden sind^[71]. Diese Methode war für Ube Industries jedoch zu kostspielig, weshalb Ube Industries eine alternative Si-Zr-C-O-Faser (Tyranno ZMI) mit geringerem Sauerstoffgehalt im Vergleich zur Tyranno LoxM-Faser entwickelt hat. Das Zirkonium(IV)acetylacetonat, welches bei der neuen Route mit dem Polycarbosilan umgesetzt wird, enthält weniger Sauerstoff als das Titan-tetraisopropoxid, welches im Falle der Si-Ti-C-O-Fasern verwendet wurde. Die Pyrolyse dieser Tyranno ZMI-Fasern erfolgt ebenfalls bis 1500 °C in Stickstoffatmosphäre, wobei der Verlust der organischen Gruppen bereits unterhalb 700 °C erfolgt. Der Sauerstoffgehalt der ZMI-Fasern liegt bei etwa 7,8 – 10

Masse-%, wohingegen derjenige der LoxM-Fasern mit 12 und 13 Masse-% signifikant höher liegt^[72]. Die Tyranno SA 1/3-Fasern, hergestellt aus einem Polycarbosilan und Aluminium(III)acetylacetonat, werden bis 1350 °C in Inertgasatmosphäre zu amorphen Si-Al-C-O-Fasern pyrolysiert^[73]. Anschließend wird überschüssiger Kohlenstoff zusammen mit dem Sauerstoffanteil durch eine Temperaturbehandlung zwischen 1500 °C und 1700 °C in Form von CO und SiO ausgetrieben. Außerdem findet eine Nachsinterung unter Argon bei über 1800 °C statt, um die mechanischen Eigenschaften der Fasern zu verbessern. Hierbei muss der Aluminiumgehalt unter 1 Masse-% liegen. Die so hergestellten Al-dotierten Si-C-Fasern sind polykristallin und enthalten Si und C im Verhältnis 1:1 und haben unter den Tyranno-Fasern den höchsten E-Modul und die beste Temperaturbeständigkeit^[74].

Die Pyrolyse der Sylramic-Fasern findet in Inertgasatmosphäre im Temperaturbereich zwischen 1700 °C und 2000 °C statt. Ab einer Temperatur oberhalb 1400 °C wird bereits der Sauerstoffgehalt reduziert, da CO und SiO als flüchtige Spaltprodukte frei werden. Es entsteht kristallines β -SiC, TiB₂ und B₄C, wobei das C/Si-Verhältnis 1:1 ist^[58,75] (Abbildung 3.27).

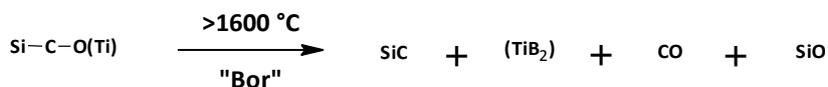


Abbildung 3.27: Bildung von SiC und TiB₂ bei der Herstellung von Sylramic-Fasern

Sylramic-iBN-Fasern wurden von NASA Glenn Research entwickelt. Hier werden die Sylramic-Fasern einem speziellen Hochtemperatur-Programm in Stickstoffatmosphäre unterzogen. Bor diffundiert dabei zur Faseroberfläche, wo es mit Stickstoff in situ zu einer BN-Schicht reagiert^[5,76]. Außerdem wird durch das Entfernen des überschüssigen Bors aus dem Faser-Inneren bei gleichbleibender Zugfestigkeit eine höhere Kriechbeständigkeit erreicht. Die in der Faser vorliegenden SiC-Kristallite sind größer als diejenigen der Hi-Nicalon Type S-Fasern, was durch die noch höhere Prozesstemperatur bedingt ist und eine höhere Kriechbeständigkeit bewirkt^[5,77].

Vergleich der Eigenschaften der SiC-Keramikfasern der drei Generationen

Tabelle 3.2 zeigt einen Überblick zu den Eigenschaften der unterschiedlichen SiC-Keramikfasern.

Tabelle 3.2: Auflistung der Durchmesser, Zugfestigkeiten, E-Moduli sowie Kristallitgrößen der erhältlichen SiC-Keramikfasern

Faserbezeichnung	Durchmesser [μm]	Zugfestigkeit [GPa]	E-Modul [GPa]	Kristallitgröße [nm]
Nicalon NL 200/201	14	3,0	200	1,7-2,0
Hi-Nicalon	12	2,8	270	5,0-10,0
Hi-Nicalon S	12	2,5	400	50
Tyranno LoxM	11	3,3	185	2,0-5,0
Tyranno ZMI	11	3,4	200	3,6-6,0
Tyranno SA 1/3	11/7,5	2,8/2,9	375	200
Sylramic	10	3,2	400	100
Sylramic-IBN	10	3,5	400	100

Der Durchmesser der Nicalon 200-Fasern beträgt durchschnittlich 14 μm , wohingegen der Durchmesser der Tyranno LOX M-Fasern lediglich 11 μm beträgt^[47]. Beide Fasertypen enthalten einen Überschuss an freiem Kohlenstoff. Bei Temperaturen über 1450 °C zersetzt sich die amorphe SiCO-Phase zu CO und SiO, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Fasern verschlechtert werden^[78]. Außerdem hemmt die SiCO-Phase das Kristallwachstum und bildet eine intergranulare Phase zwischen den β -SiC-Kristallkörnern, die eine Größe zwischen 1,7 und 2,0 nm haben. Ein weiterer Hemmfaktor für das Kristallwachstum ist der überschüssige Kohlenstoff, der in Form von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine etwa 0,7 nm dünne Schicht um die β -SiC-Kristallite bildet^[79]. Sind die Keramikfasern an Luft Temperaturen von über 1000 °C ausgesetzt, so bildet sich bei den Nicalon-Fasern eine dünne SiO₂-Schicht auf der Oberfläche, die ein Ausgasen von CO und SiO unterdrückt. Auf den Tyranno-Fasern bildet sich auf der Oberfläche unter den gleichen Bedingungen ebenfalls eine SiO₂-Schicht mit einem kleinen Anteil an TiO₂^[80].

Das molare Verhältnis C/Si beträgt bei den Hi-Nicalon-Fasern 1,39 und bei den Tyranno ZMI-Fasern 1,41 und liegt also in beiden Fällen höher als bei den analogen Fasern der ersten Generation, da durch den geringeren Sauerstoffgehalt weniger Oxidation des freien Kohlenstoffs erfolgt^[47]. Die Zr-haltige intergranulare Phase bei den Tyranno ZMI-Fasern weist im Gegensatz zur Ti-haltigen intergranularen Phase eine erhöhte Stabilität auf, da ein erster Masseverlust erst ab 1600 °C stattfindet^[47]. Bei einer Temperatur von 1200 °C an Luft bildet sich auch bei diesen Fasern eine SiO₂-Schutzschicht, die ab Temperaturen von 1450 °C jedoch wieder aufplatzt und ihre schützende Wirkung verliert. Ein weiterer Unterschied zu den Fasern der ersten Generation ist die Kristallitgröße des β -SiC, welche bei den Hi-Nicalon-Fasern 5 bis 10 nm beträgt. Dies ist durch den geringeren Sauerstoffgehalt bedingt, wodurch die Bildung einer amorphen SiCO-Phase verhindert wird und somit Kristallisationsprozesse weniger gehemmt werden^[81]. Jedoch ist der überschüssige Kohlenstoff noch hinderlich für das Kristallwachstum, da sich Käfige um die SiC-Kristallkörner bilden. Des Weiteren ist die thermische Stabilität besser, da während des Aufheizens kein CO oder SiO ausgasen kann. Bis 1400 °C verhalten sich die Hi-Nicalon-Fasern temperaturstabil. Aufgrund der erhöhten Kristallinität der Fasern liegt auch der E-Modul höher^[82].

Die Keramikfasern der dritten Generation behalten ihre Zugfestigkeit und ihren E-Modul bis 1300 °C^[47]. Bei der Hi-Nicalon Type S-Faser ist dies sogar bis 1400 °C der Fall. Im Allgemeinen ist der kristalline Anteil dieser Fasern wesentlich höher als derjenige der früheren Generationen, was durch die höhere Prozesstemperatur hervorgerufen wird. Die Größe der SiC-Kristallkörner beträgt bei den Tyranno SA1-Fasern 200 nm. Die Sylramic-Fasern weisen eine Korngröße von etwa 100 nm auf, wobei auch TiB₂-Kristallkörner vorhanden sind. Die SiC-Korngröße der Hi-Nicalon Type S-Fasern beträgt durchschnittlich 50 nm, da der geringe Überschuss an freiem Kohlenstoff das Wachstum der Kristalle eingrenzt^[83]. Die Kriechbeständigkeit dieser Fasern ist im Gegensatz zu den Fasern der ersten und zweiten Generation signifikant gestiegen^[47]. Das Sinterhilfsmittel, welches bei der Herstellung der Tyranno SA- oder der Sylramic-Fasern verwendet wird, hat einen negativen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit, denn ein nachträgliches Ausheizen der Sylramic-Fasern, wodurch das Bor an den Korngrenzen entfernt wird, bewirkt einen Anstieg der Kriechbeständigkeit. Die Zugfestigkeiten bei 1600 °C sind bei den Hi-Nicalon Type S-Fasern am höchsten^[47].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Hi Nicalon Type S-Fasern und die Sylramic-iBN-Fasern die besten Eigenschaften unter allen kommerziellen SiC-Fasern besitzen. Jedoch ist die Herstellung aufgrund der Elektronenstrahlhärtung sowie der Anzahl der Prozessschritte sehr aufwendig und teuer.

3.2 „DSF-Route“

Die am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC/Zentrum HTL standardmäßig durchgeführte Syntheseroute beruht auf der basenkatalysierten Disproportionierung eines annähernd äquimolaren Gemisches aus 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan, welches als Nebenprodukt bei der Müller-Rochow-Synthese (z.B. Fa. Wacker, Momentive) anfällt und somit großtechnisch verfügbar ist^[84,85].

3.2.1 Müller-Rochow-Synthese – Disproportionierung der Disilan-Fraktion

Die Zusammensetzung der Disilan-Fraktion der Fa. Wacker AG ist chargenabhängig und liegt im Allgemeinen in den in Tabelle 3.3 aufgegebenen Grenzen:

Tabelle 3.3: Auflistung der Gehalte der Komponenten der Disilan-Fraktion

Komponente	Gehalt [mol-%]
1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan	45 - 60
1,1,2-Trichlortrimethyldisilan	30 - 40
1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan	0 – 10
Dichlordimethylsilan	5 - 15

Die Disproportionierung der Disilan-Fraktion ermöglicht die Synthese von Oligosilanen unter Vermeidung von Metallkondensation. Die hergestellten Oligosilane enthalten reaktive Si-Cl-Bindungen und sind deshalb für die weitere Verarbeitung zu Precursoren gut geeignet.

Die Disproportionierung erfolgt katalytisch mit meist stickstoffhaltigen Lewis-Basen. Generell wird zwischen der homogenen und der heterogenen Disproportionierung unterschieden. Bei der homogenen Reaktion wird der Katalysator zur Disilan-Fraktion unter Ausbildung einer homogenen Reaktionsmischung zugegeben^[86,87]. Bei der heterogenen Disproportionierung wird ein Silicatträger verwendet, an dessen Oberfläche Bis-(dimethylamino)phosphorsäuregruppen gebunden sind^[88,89]. Im Falle der homogenen Reaktion wurde gefunden, dass sich N-Methylimidazol am besten als Katalysator eignet^[88].

Der erste Schritt der Disproportionierung ist eine Elektronenpaar-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Disilan und dem Katalysator, wobei sich ein

Übergangszustand mit fünffach koordiniertem Si-Atom bildet. Dieser zerfällt in Chlormethylsilylen und Methyltrichlorsilan. Ersteres greift mit dem freien Elektronenpaar an einem Siliciumatom von 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan an, wobei Insertion in eine Si-Cl-Bindung stattfindet, worauf der Katalysator (z.B. NMI) unter Bildung eines Trisilans freigesetzt wird^[25,88,90]. Dieser Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.28 wiedergegeben.

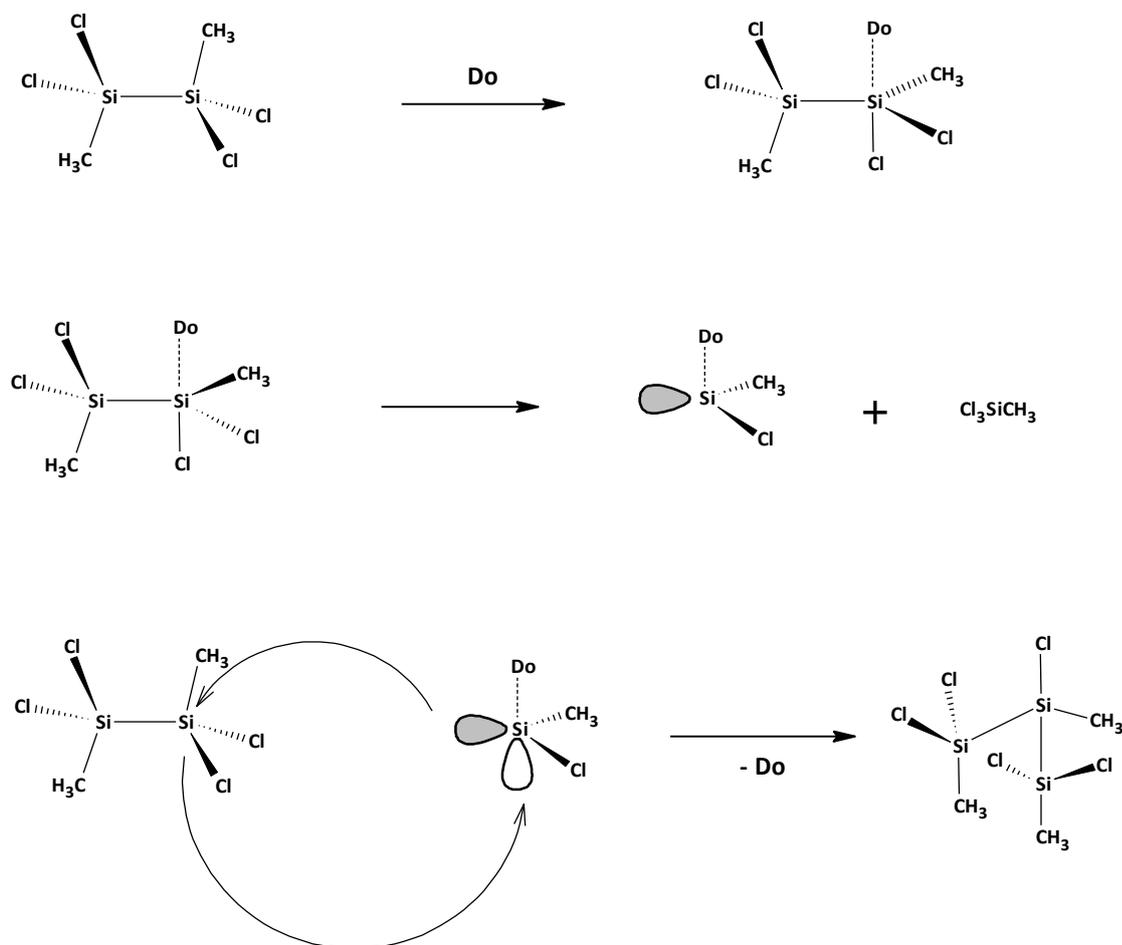


Abbildung 3.28: Reaktionsmechanismus der Entstehung eines Trisilans

Durch eine zweite Insertion von Chlormethylsilylen in eine Si-Cl-Bindung des Trisilans wird ein Tetrasilan gebildet. Der Angriff des Silylens findet hier ausschließlich am mittleren Siliciumatom statt, da dort aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften der SiCl_2Me -Gruppen die größte Akzeptorstärke vorliegt^[88,90] (Abbildung 3.29).

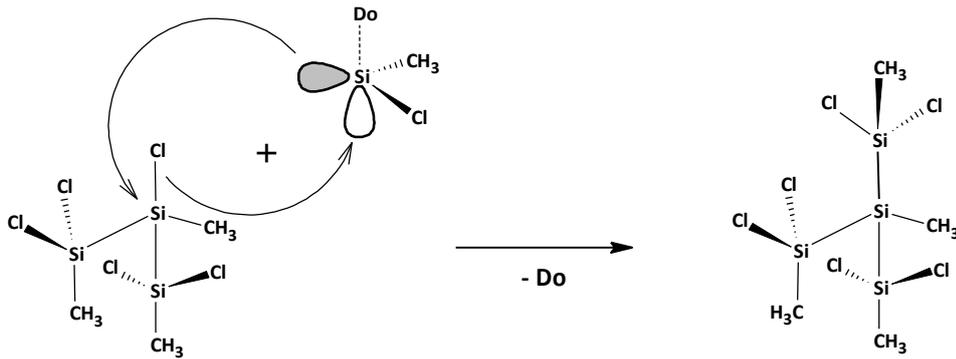


Abbildung 3.29: Bildung des Tetrasilans

Die Weiterreaktion des Tetrasilans mit Silylen liefert folgendes Pentasilan als Produkt^[88] (Abbildung 3.30).

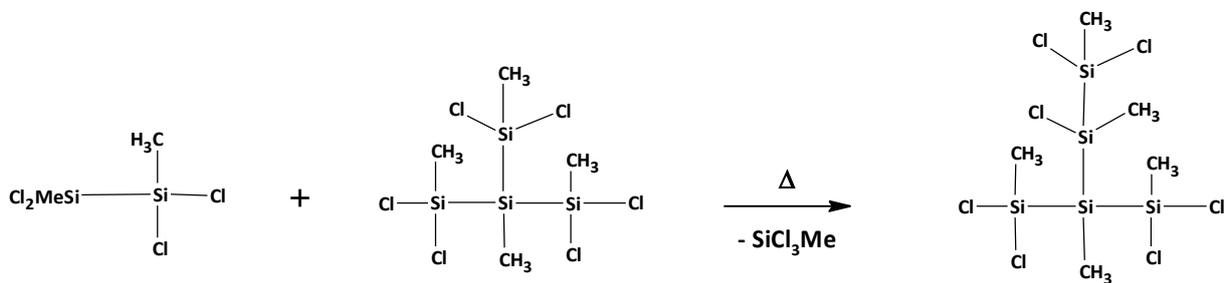


Abbildung 3.30: Bildung des Pentasilans

Das Pentasilan wiederum reagiert mit weiterem Silylen zu einem Hexasilan (Abbildung 3.31). Der Angriff erfolgt nun an der mittelständigen SiClMe -Gruppe^[88].

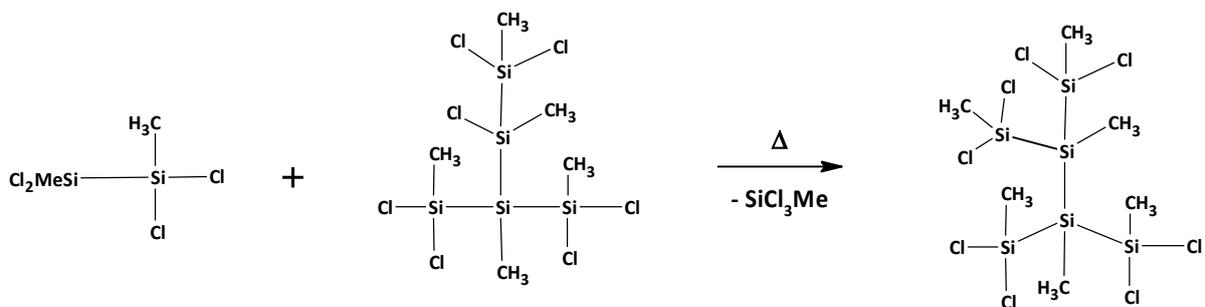


Abbildung 3.31: Bildung des Hexasilans

Die Reaktion zweier Tetrasilan-Moleküle liefert unter Abspaltung von SiCl_3Me das folgende Heptasilan^[88], welches in Abbildung 3.32 zu sehen ist.

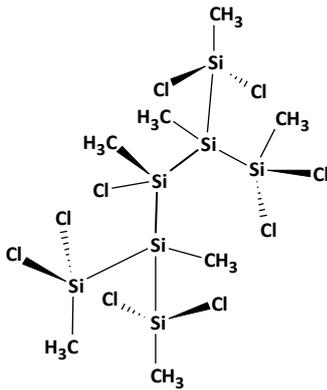


Abbildung 3.32: Strukturformel des Heptasilans

Die signifikant erhöhte Akzeptorstärke des mittelständigen Siliciumatoms im Tri- bzw. Pentasilan lässt diese Komponenten bevorzugt mit Silylen reagieren, was ihren Anteil im Oligosilan-Gemisch verringert. Bei Temperaturen zwischen 150 °C und 200 °C gehen die Oligomere, die vier oder mehr Siliciumatome im Molekül enthalten, auch ohne Katalysator Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Methyltrichlorsilan ein (siehe Abbildung 3.30 und Abbildung 3.31). Hierdurch entstehen höher verzweigte Polysilane. Das Gerüst dieser Polysilane besteht hauptsächlich aus tertiären SiMe- und primären SiCl₂Me-Gruppen. Es ist auch möglich die Disproportionierung von chlorhaltigen Disilanen mit Tetrabutylphosphoniumchlorid durchzuführen. Der Grad der Vernetzung kann durch ein Temperaturprogramm und die maximale Heiztemperatur eingestellt werden. Die Polymerisationsrate ist wiederum abhängig von der Menge des eingesetzten Katalysators.

Es wurden hochverzweigte Polymere gebildet, bei denen ein Siliciumatom im Mittel an 2,65 weitere Siliciumatome gebunden ist. Dies deutet auf Polymere hin, die in Form eines Sieben-Ring-Systems vorliegen^[87](Abbildung 3.33).

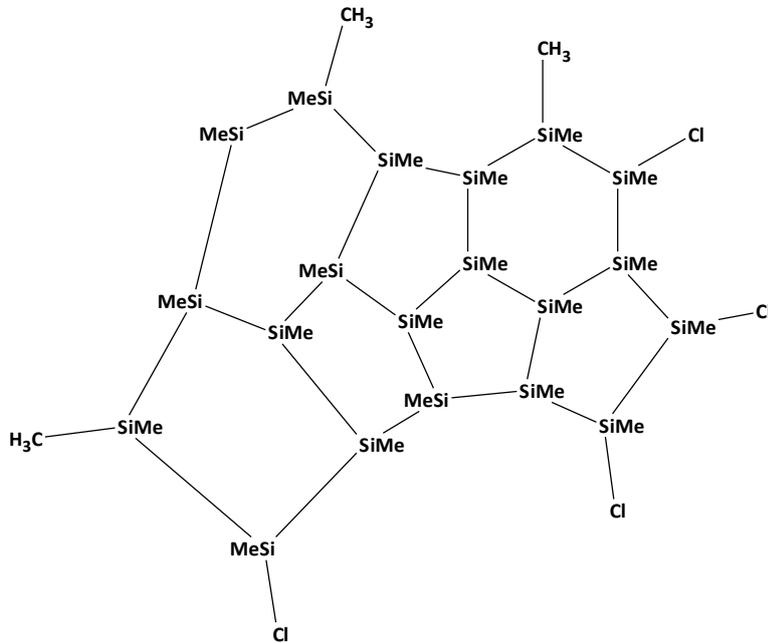


Abbildung 3.33: Sieben-Ring-System des Produkts aus der Disproportionierung von chlorhaltigem Disilan mit Tetrabutylphosphoniumchlorid

3.2.2 Thermische Vernetzung

Das chlorhaltige Oligosilan, welches bei der Disproportionierung der DSF entsteht, lässt sich thermisch zu einem Polysilan-Polycarbosilan-Copolymer vernetzen. Es ist zu erwähnen, dass in der Vergangenheit ebenso Versuche durchgeführt wurden, bei denen ein chlorhaltiges Polymer zu Grünfasern versponnen wurde und im Anschluss eine Härtung dieser Grünfasern mit EDA erfolgte. Die hohe Reaktivität des EDA gegenüber den chlorhaltigen Grünfasern und die starke Salzbildung sorgen dafür, dass die Faseroberfläche zuerst gehärtet wird und dadurch eine weitere Diffusion von EDA in das Faser-Innere gehemmt wird. Der Kern der Grünfasern bleibt also ungehärtet und somit schmelzbar, wodurch bei der anschließenden Pyrolyse hohle Keramikfasern entstanden sind. Die großen Mengen an Ammoniumsalz, das im Zuge der Härtung gebildet wurde, sind nicht nur hinderlich, sondern greifen auch die Faser an. Daher ist eine Dechlorierung des Polymers vor dem Formgebungsschritt zwingend erforderlich^[91].

Eine vorgeschaltete Dechlorierung wird mit einem sekundären Amin, vorzugsweise DMA, durchgeführt, um den Chlorgehalt von etwa 10 Masse-% auf unter 1 Masse-% zu reduzieren. Hierbei wird Dimethylammoniumchlorid als Salz ausgefällt und anschließend abfiltriert (Abbildung 3.34).



Abbildung 3.34: Schematische Darstellung der Dechlorierung des chlorhaltigen Oligosilans mit Dimethylamin

Das mit DMA dechlorierte Oligosilan wird in einem thermischen Vernetzungsschritt unter Vakuum bei etwa 300 °C zum Copolymer vernetzt, wobei u. a. Kumada-Umlagerung stattfindet^[25,92–94]. Diese erfolgt nach einem radikalischen Mechanismus, wobei zuerst eine homolytische Si-Si-Bindungsspaltung stattfindet, durch die zwei Siliciumradikale entstehen. Anschließend reagiert ein Siliciumradikal unter Spaltung einer C-H-Bindung und Bildung einer Si-H-Gruppe sowie eines $\cdot\text{CH}_2\text{Si}$ -Radikals. Dieses C-Radikal insertiert in die benachbarte Si-Si-Bindung. Hierdurch entsteht wiederum ein Si-Radikal^[95,96]. Abbildung 3.35 zeigt den radikalischen Mechanismus der Kumada-Umlagerung.

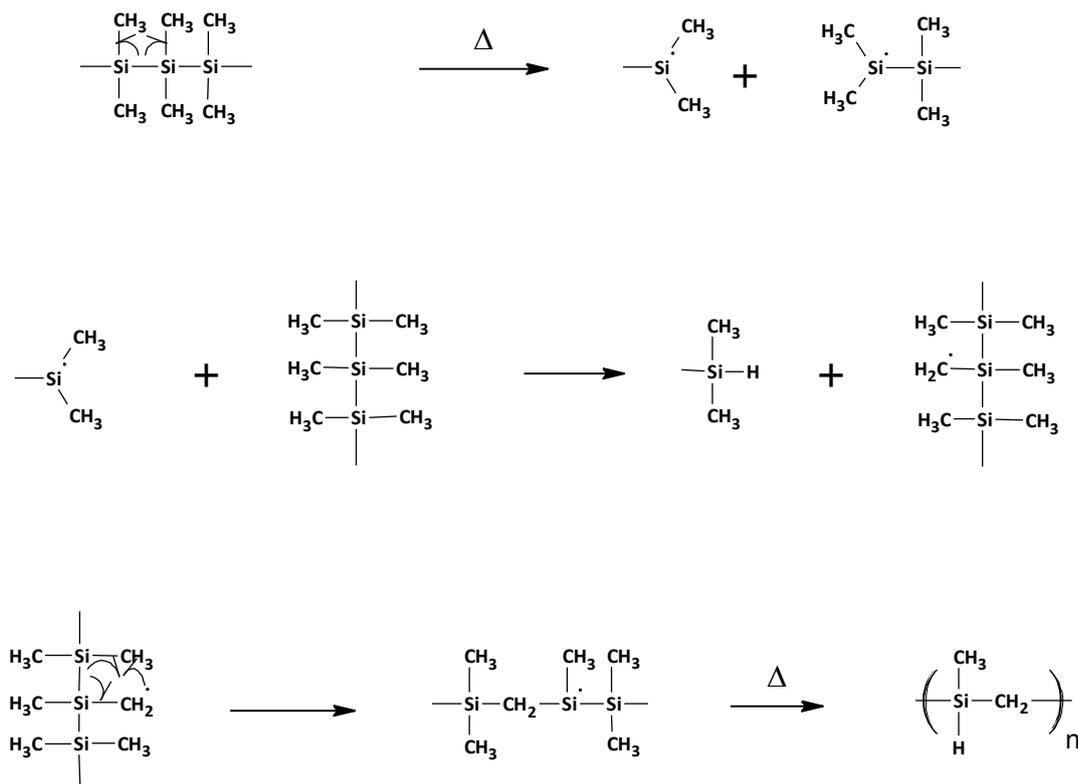


Abbildung 3.35: Radikalmechanismus der Kumada-Umlagerung (1)

Ein anderer Vorschlag für den Radikalmechanismus der Kumada-Umlagerung geht ebenfalls von einer homolytischen Si-Si-Bindungsspaltung im ersten Schritt aus. Eine weitere homolytische Spaltung der benachbarten Si-Si-Bindung lässt ein Si-Radikal und ein Si-Diradikal entstehen. Das so gebildete Dimethylsilylen erfährt nun eine homolytische CH-Bindungsspaltung, wobei das gebildete H-Radikal auf das Si-Atom übertragen und eine SiC-Doppelbindung gebildet wird. Diese reagiert unter radikalischer Polymerisation zu einem Polycarbosilan^[96](Abbildung 3.36):

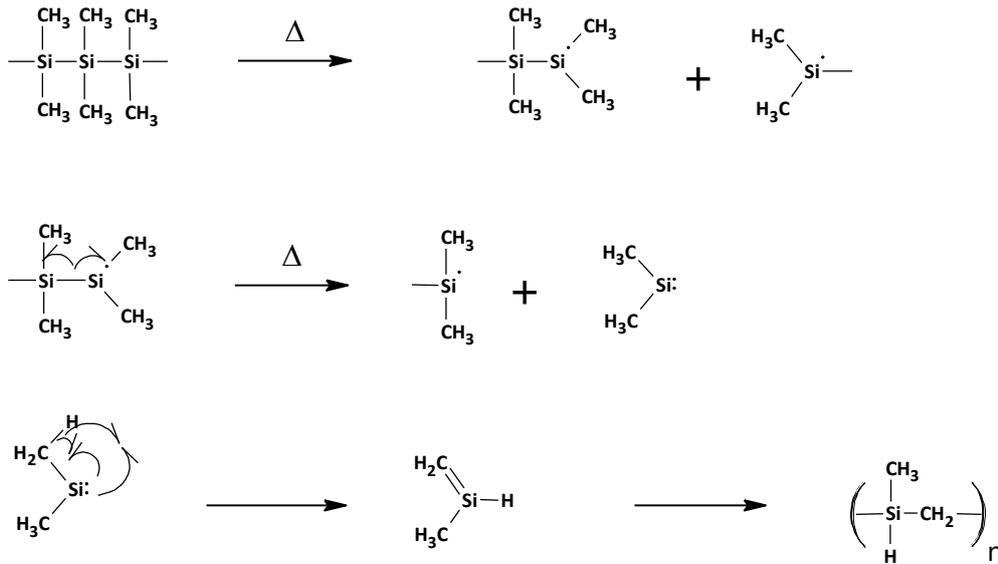


Abbildung 3.36: Radikalmechanismus der Kumada-Umlagerung (2)

Die Vielzahl an möglichen Reaktionen führt zu einem Gemisch stark verzweigter Carbosilan-Oligomere^[96], von denen eines in Abbildung 3.37 beispielhaft dargestellt ist.

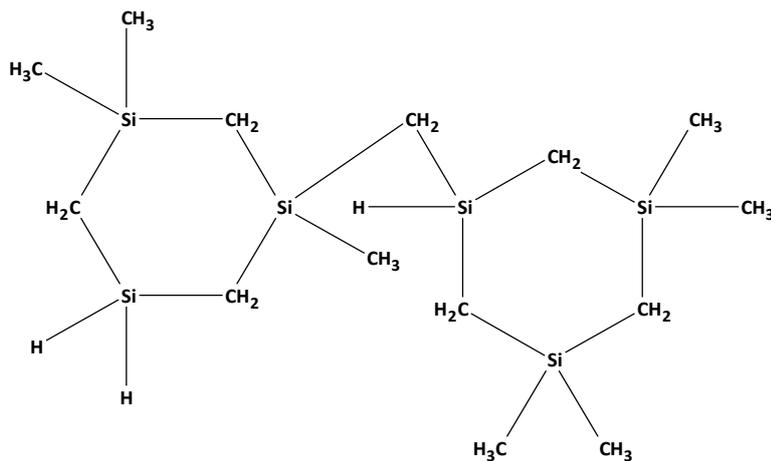


Abbildung 3.37: Strukturformel eines möglichen Carbosilan-Oligomers

Eine Molekulargewichtserhöhung erfolgt durch radikalische Eliminierung von molekularem Wasserstoff^[96](Abbildung 3.38).

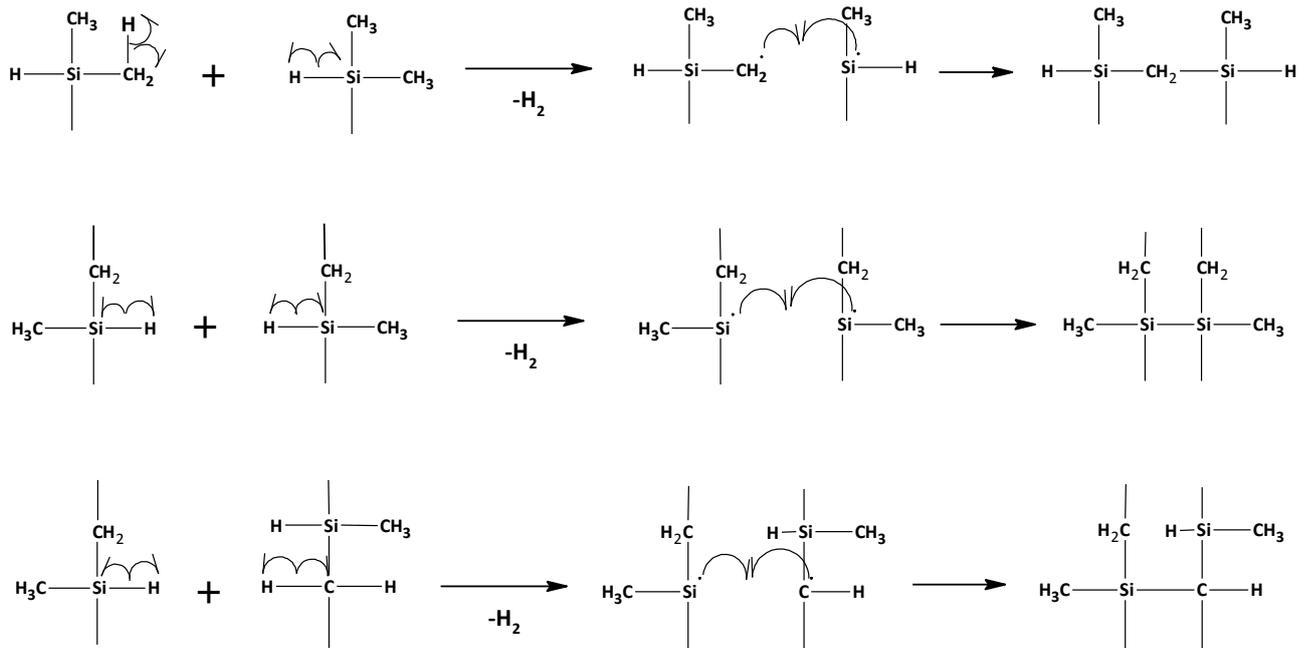


Abbildung 3.38: schematische Darstellung radikalischer Vernetzungsreaktionen bei der thermischen Vernetzung

Durch spektroskopische Untersuchungen lassen sich Struktureinheiten im Polysilan/Polycarbosilan-Copolymer identifizieren (Abbildung 1.6). Allgemein erzeugt eine höhere Vernetzungstemperatur ein höheres mittleres Molekulargewicht, was durch gelpermeationschromatographische Untersuchungen bestätigt wird.

Das erzeugte Polymer wird in Toluol vollständig gelöst und durch Abdestillieren von Lösungsmittel eine Viskosität zwischen 20 Pa·s und 130 Pa·s eingestellt. Die hochviskose Polymerlösung wird in Stickstoffatmosphäre in einem Formgebungsprozess durch Trockenspinnen zu Grünfasern verarbeitet.

Aufgrund der Unschmelzbarkeit des hergestellten Polymers können die Grünfasern ohne Härtung im Rohrofen bis 1200 °C pyrolysiert werden. Es werden bis etwa 400 °C während der Pyrolyse niedermolekulare Aminosilane und Amine wie Ammoniak und Ethylamin freigesetzt. Die entstandene SiC-Keramik ist größtenteils amorph, da die Kristallisation erst bei über 1200 °C einsetzt^[97]. Die während der Pyrolyse stattfindenden Prozesse sind denen der Nicalon-Fasern sehr ähnlich und bereits ausführlich in Abschnitt 3.1.6 dargestellt. Aufgrund des Einsatzes von Dimethylamin bei der Dechlorierung des Polymers enthält die Keramik etwa 5 Masse-% Stickstoff.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen zur Disproportionierung der Disilan-Fraktion und zur Dechlorierung chlorhaltiger Oligomere

Als Ausgangsstoff für die Synthese von chlorhaltigem Oligosilan dient ein Abfallprodukt der Fa. Wacker AG, das bei der Müller-Rochow-Synthese anfällt. Es handelt sich um ein annähernd äquimolares Gemisch aus 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan (45-55 %) und 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan (40-50 %). Außerdem sind geringe Mengen 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (0-10 %) und Dichlordimethyldisilan (0-5 %) enthalten^[98]. Das Disilan-Gemisch wird unter Zusatz von Phenyltrichlorsilan als Vernetzungshilfsmittel und NMI als Lewis-Basen-Katalysator zu chlorhaltigem Oligosilan disproportioniert. Anschließend wird das chlorhaltige Oligosilan mit Dimethylamin umgesetzt, sodass der Chlorgehalt des Produkts auf einen Wert von unter 1 Masse-% sinkt.

Ziel der Versuche zur Disproportionierung der DSF ist die Überprüfung der Reproduzierbarkeit hinsichtlich Molekulargewichtsverteilung, Chlorgehalt, Phenylgehalt, keramischer Ausbeute und dynamischer Viskosität der toluolischen Oligomerlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Da das Oligosilan das Ausgangsmaterial zur Synthese eines für die Verarbeitung zu Keramikfasern geeigneten Polymers ist und dieses wiederum ebenfalls reproduzierbar hergestellt werden soll, sind die folgenden Untersuchungen für das Verständnis des Gesamtsyntheseprozesses erforderlich.

Abbildung 4.1 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der für die Disproportionierungsversuche eingesetzten DSF.

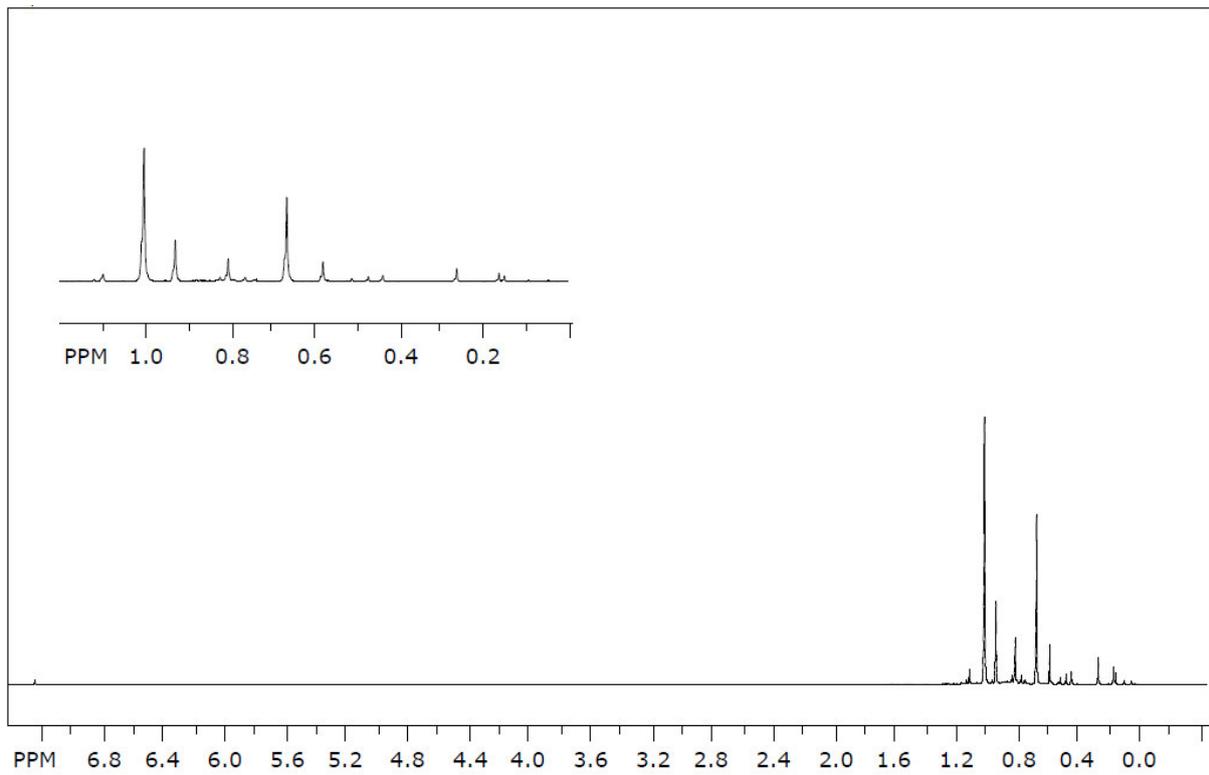


Abbildung 4.1: ^1H -NMR-Spektrum der Disilan-Fraktion

Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten lässt sich die Zusammensetzung der DSF wie folgt ermitteln (Tabelle 4.1):

Tabelle 4.1: Die in DSF enthaltenen Komponenten mit zugehörigen Signalintensitäten sowie den daraus ermittelten Anteilen

Komponente	Verschiebung [ppm]	Zuordnung	Intensität [a.u.]	Anteil [mol-%]
1,1,2-Trichlortrimethyldisilan	0,67	-SiCl(CH ₃) ₂	6	31,3
	0,93	-SiCl ₂ (CH ₃)	3	
1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan	1,00	Cl ₂ (CH ₃)Si-Si(CH ₃)Cl ₂	10,7	56,3
Dichlordimethylsilan	0,80	SiCl ₂ (CH ₃) ₂	1,9	9,4
1,2-Dichlortetramethyldisilan	0,57	Cl(CH ₃) ₂ Si-Si(CH ₃) ₂ Cl	1,3	3,1
Chlortrimethylsilan	0,43	SiCl(CH ₃) ₃	*	*
Methyltrichlorsilan	1,10	SiCl ₃ CH ₃	*	*
Chlorpentamethyldisilan	0,15	-Si(CH ₃) ₃	*	*
	0,25	-SiCl(CH ₃) ₂		

*vernachlässigbar geringe Anteile

Anhand der Signalintensitäten lässt sich erkennen, dass im Gegensatz zu den Angaben der Wacker AG^[98] kein äquimolares Verhältnis von 1,1,2-Trichlortrimethyldisilan und 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan vorliegt. Die NMR-Analyse ist wahrscheinlich zuverlässiger als die bei der Wacker AG durchgeführte Gaschromatographie, da hier thermische Zersetzung des Analyten ausgeschlossen werden kann. Der größere Anteil von 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan ist für eine Erhöhung des Molekulargewichts günstig, da diese Komponente leichter disproportionierbar ist als niedriger chlorierte Disilane^[90].

Abbildung 4.2 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der chlorhaltigen Oligosilane aus zwei Disproportionierungsversuchen.

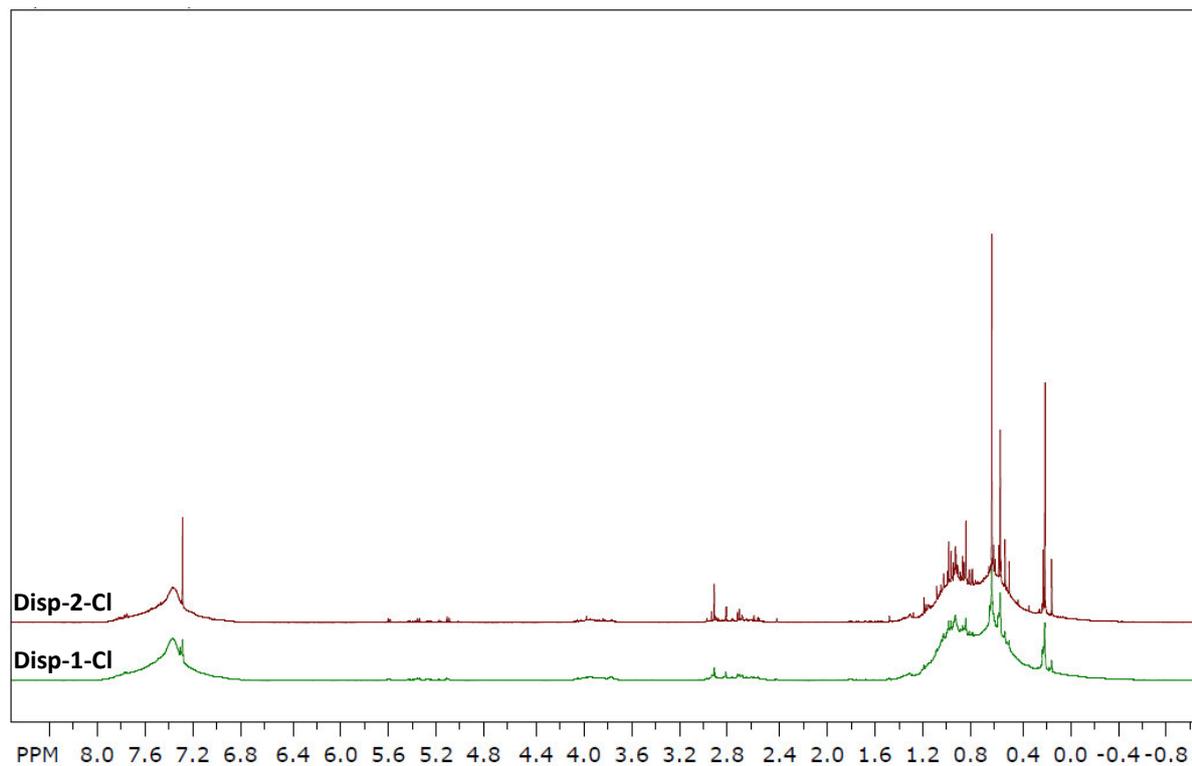


Abbildung 4.2: ^1H -NMR-Spektren der Oligosilane Disp-1-Cl und Disp-2-Cl in Deuteriochloroform (CDCl_3)

Im Bereich zwischen $-0,2$ ppm und $1,2$ ppm sind die Protonensignale der an Silicium gebundenen Methylgruppen zu sehen. Die Protonensignale der an Silicium gebundenen Phenylgruppen sind im Bereich zwischen $6,8$ ppm und $7,8$ ppm vorzufinden. Wird die Intensität der Protonensignale der Methylgruppen auf einen Wert von 10 normiert, so ergibt sich für die Intensität der Phenylgruppen für Disp-1-Cl ein Wert von 3,2 und für Disp-2-Cl ein Wert von 3,0, was im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander übereinstimmt. Der Anteil der Phenylgruppen relativ zu den Methylgruppen ist in beiden Oligomeren gleich.

Die während der Disproportionierung angefallenen Destillate wurden NMR-spektroskopisch untersucht und miteinander verglichen. Abbildung 4.3 zeigt die NMR-Spektren der Destillate, die während des Versuchs bei Normaldruck gesammelt wurden (leichtflüchtige Bestandteile, Destillat 1).

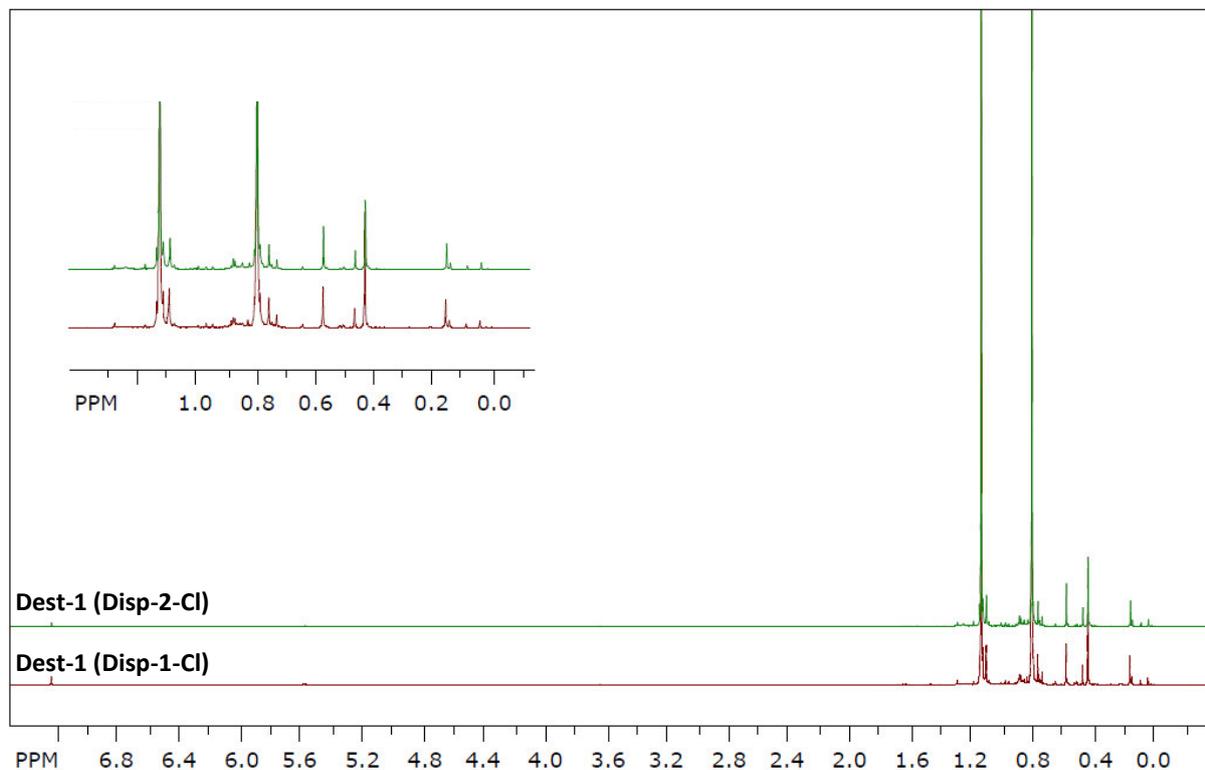


Abbildung 4.3: ^1H -NMR-Spektrum des Destillats 1 der Versuche Disp-1-Cl und Disp-2-Cl

Die beiden Spektren sind praktisch identisch. Es sind zwei Signale bei 1,13 ppm bzw. 0,80 ppm zu erkennen, die MeSiCl_3 bzw. Me_2SiCl_2 zugeordnet werden. Weitere schwache Signale gehören zu Chlortrimethylsilan (0,43 ppm) bzw. 1,2-Dichlortetramethyldisilan (0,57 ppm). Die restlichen Signale sind vernachlässigbar und lassen sich nicht im Einzelnen zuordnen. In Tabelle 4.2 ist die quantitative Auswertung der Spektren wiedergegeben.

Tabelle 4.2: Relative Intensitäten der zugeordneten Verbindungen des Destillats 1 der Versuche Disp-1-Cl und Disp-2-Cl

Verbindung	SiCl_3Me	SiCl_2Me_2	SiClMe_3
Relative Intensität			
Dest-1 (Versuch1)	1,0 (3H)	1,0 (6H)	0,1 (9H)
Dest-1 (Versuch2)	1,0 (3H)	1,0 (6H)	0,1 (9H)
Anteil [mol-%]	65	33	2

Die Zusammensetzungen der angefallenen Destillate aus beiden Versuchen sind identisch, womit auch hier eine gute Reproduzierbarkeit gegeben ist.

Die schwerflüchtigen Anteile (Destillat-2) wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht und miteinander verglichen (Abbildung 4.4).

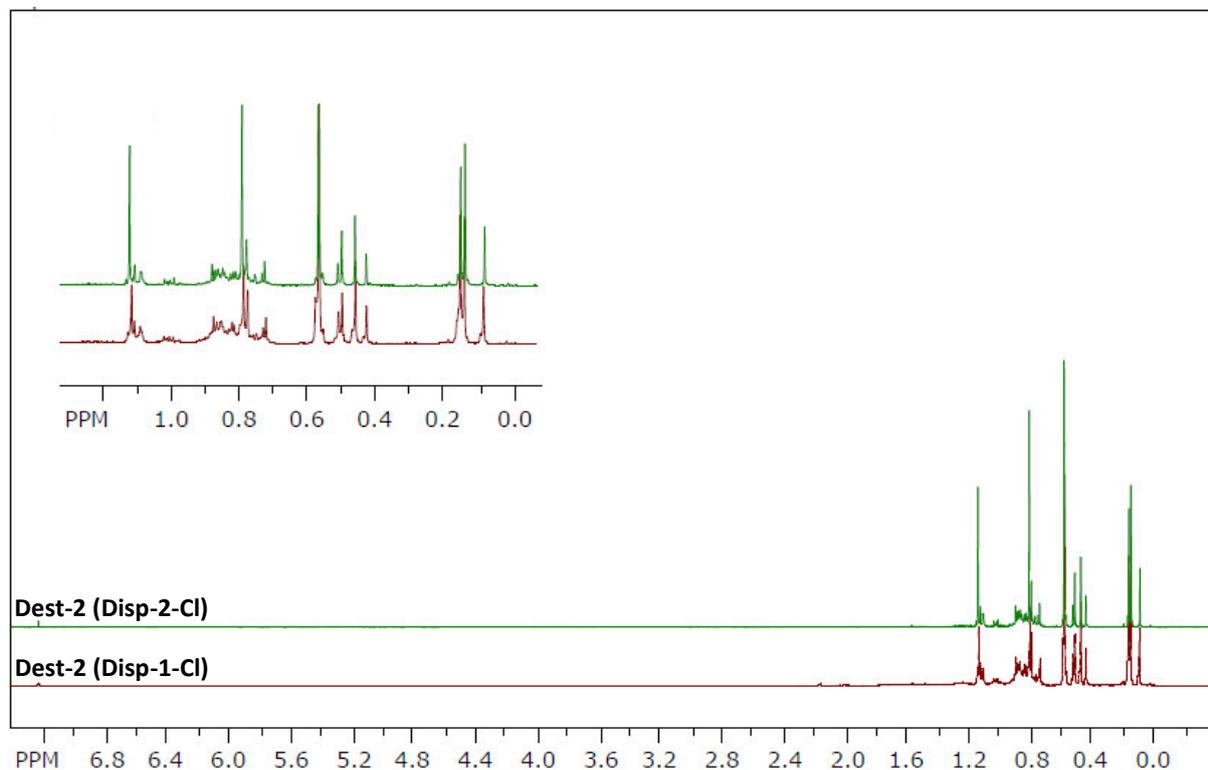


Abbildung 4.4: ^1H -NMR-Spektrum des Destillats 2 der Versuche Disp-1-Cl und Disp-2-Cl

Auch hier sind Methyltrichlorsilan, Dichlordimethylsilan und Chlortrimethylsilan sowie 1,2-Dichlortetramethyldisilan vertreten. In Tabelle 4.3 ist die quantifizierte Auswertung der Spektren wiedergegeben.

Tabelle 4.3: Relative Intensitäten der zugeordneten Verbindungen des Destillats 2 der Versuche Disp-1-Cl und Disp-2-Cl

Verbindung	SiCl_3Me	SiCl_2Me_2	SiClMe_3	$\text{Me}_2\text{ClSi-SiClMe}_2$
Relative Intensität				
Dest-2 (Versuch1)	1,0 (3H)	1,5 (6H)	0,3 (9H)	2,2 (12H)
Dest-2 (Versuch2)	1,0 (3H)	1,5 (6H)	0,3 (9H)	2,0 (12H)
Anteil [mol-%] (Versuch1)	42	31	4	23
Anteil [mol-%] (Versuch2)	43	32	4	21

Bei Disp-1-Cl wurde geringfügig mehr 1,2-Dichlortetramethyldisilan destilliert, was darauf hindeutet, dass hier die Trocknung vollständiger abgelaufen ist. Dies wird auch durch die Spektren der Oligomere (Abbildung 4.2) nahe gelegt; die scharfen Signale der niedermolekularen Komponenten sind hier im Falle von Disp-2-Cl intensiver. Ansonsten sind die Zusammensetzungen der beiden Destillate nahezu identisch.

In Tabelle 4.4 sind die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorgehalte der Materialien Disp-1-Cl und Disp-2-Cl aufgelistet.

Tabelle 4.4: Auflistung des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorgehalts der Materialien Disp-1-Cl und Disp-2-Cl

Probe	C-Gehalt [Masse-%]	H-Gehalt [Masse-%]	O-Gehalt [Masse-%]	Cl-Gehalt [Masse-%]
Disp-1-Cl	32,8	5,0	2,1	23,5
Disp-2-Cl	32,6	5,1	0,3	24,1

Der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt ist in beiden Produkten praktisch gleich, was im Wesentlichen auf den gleichen Anteil an Phenylgruppen zurückgeht. Der beim Material Disp-1-Cl leicht erhöhte Sauerstoffgehalt ist durch die Handhabung während der Synthese zurückzuführen, weshalb bei Disp-1-Cl der Chlorgehalt geringfügig kleiner ist.

Die Reproduzierbarkeit der Dechlorierung mit DMA wurde anhand der Oligosilane Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂ untersucht. Abbildung 4.5 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der beiden Oligomere.

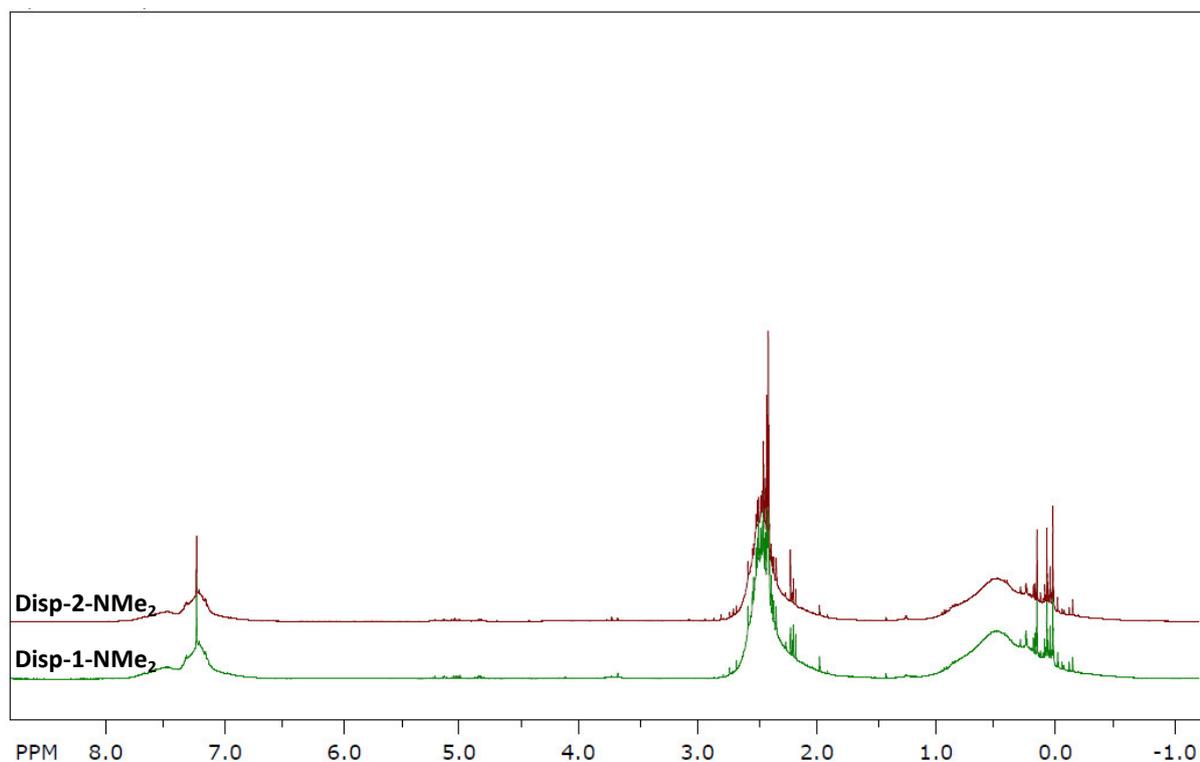


Abbildung 4.5: ¹H-NMR-Spektren der Oligosilane Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂

Die beiden Spektren weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Im Bereich zwischen 0,6 ppm und 1,2 ppm sind die Protonensignale der an Silicium gebundenen Methylgruppen zu erkennen, und zwischen 1,8 ppm und 2,8 ppm treten die Protonensignale der Dimethylaminogruppen auf. Die Protonensignale der an Silicium gebundenen Phenylgruppen befinden sich zwischen 6,7 ppm und 8,0 ppm. In Tabelle 4.5 sind die relativen Intensitäten dieser Signale zusammengefasst, wobei die Intensität der Si-CH₃-Signale auf einen Wert von 10 normiert wurde.

Tabelle 4.5: Integralbereiche sowie Integralintensitäten der Protonensignale der Materialien Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂

Integrationsbereich [ppm]	6,6 – 7,9 (Si-Ph)	-0,8 – 1,1 (Si-Me)	1,6 – 2,8 (Si-NMe ₂)
Probe	Intensität		
Disp-1-NMe ₂	3,3	10	10,9
Disp-2-NMe ₂	3,1	10	10,5

Die sich daraus ergebenden Intensitäten der Protonensignale der Dimethylaminogruppen sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

Um die Reproduzierbarkeit der Molekülgrößenverteilung der Oligomere zu überprüfen, wurden an toluolischen Lösungen gleicher Konzentration Messungen am Kugelfallviskosimeter nach Höppler durchgeführt. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse aufgezeigt.

Tabelle 4.6: Sinkzeiten und dynamische Viskositäten der Materialien Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂

Probe	Sinkzeit [s]	Dynamische Viskosität [mPa*s]
Disp-1-NMe ₂	5,2	2,9
Disp-2-NMe ₂	5,2	2,9

Die Lösungen der dechlorierten Materialien Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂ weisen identische dynamische Viskositäten auf, was auf ähnliche Molekülgröße in beiden Materialien schließen lässt. Genauerem Aufschluss über die Molekülgrößenverteilung gibt die Gelpermeationschromatographie (Abbildung 4.6).

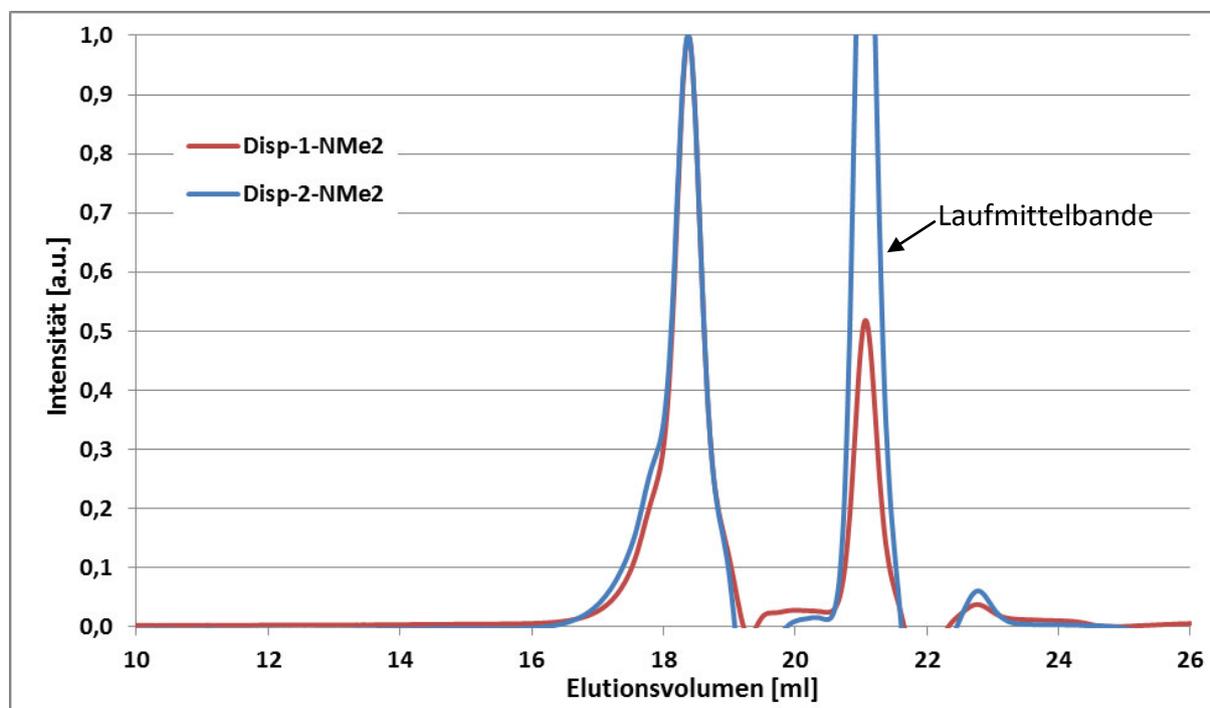


Abbildung 4.6: GPC-Eluogramm der Materialien Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂

Es sind keine signifikanten Unterschiede in den Eluogrammen der beiden Proben zu erkennen. Beide Materialien weisen eine quasi-monomodale Molekülgrößenverteilung auf. Das

Maximum befindet sich bei 18,3 ml und der Bandenfuß jeweils bei 16,7 ml. Diese Ergebnisse sind konform mit der Messung der dynamischen Viskosität und zeugen von guter Reproduzierbarkeit. Eine Ausgabe absoluter Molekulargewichte ist mangels geeigneter Standardsubstanzen nicht möglich.

Zur Ermittlung des Pyrolyseverhaltens sowie der keramischen Ausbeute der beiden chlorreduzierten Oligosilane Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂ wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 4.7).

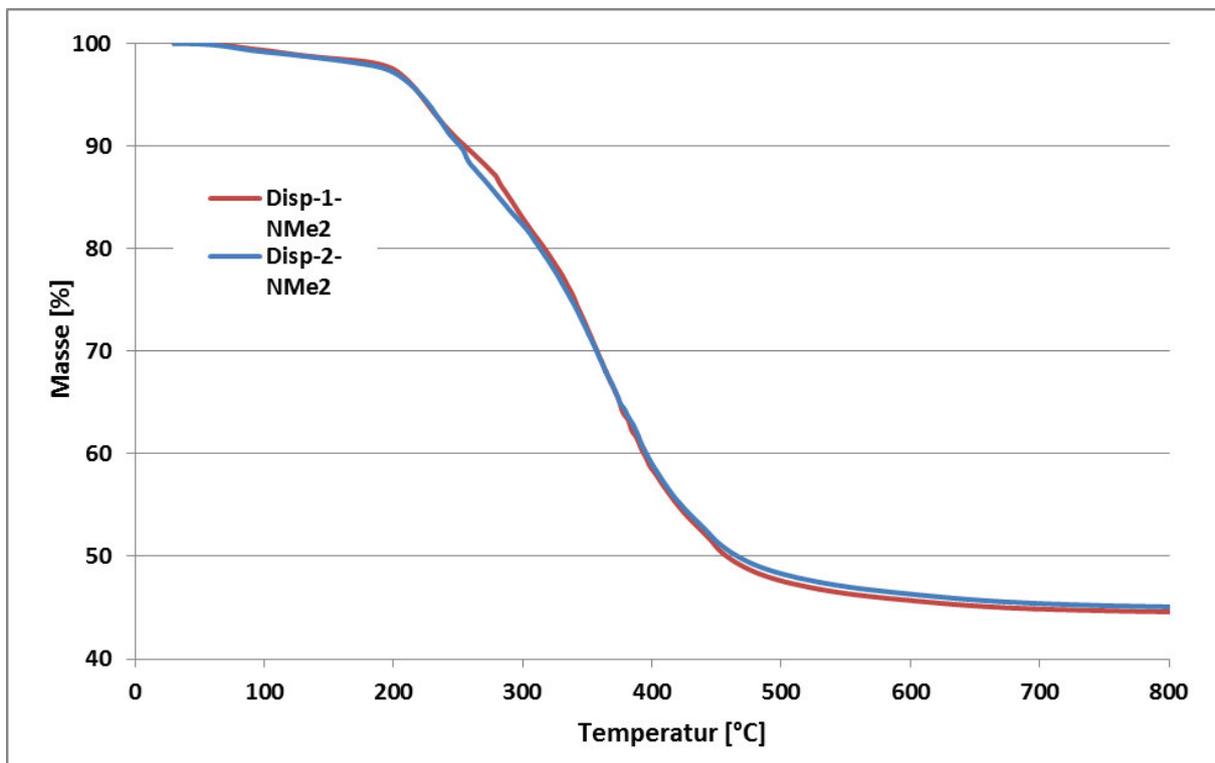


Abbildung 4.7: TG-Kurven der Materialien Disp-1-NMe₂ und Disp-2-NMe₂

Der erste Masseverlust zwischen 30 °C und 170 °C wird durch Ausgasen von restlichem Toluol, welches sich noch im Oligosilan befindet, verursacht (Disp-1-NMe₂: 1,7 Masse-%, Disp-2-NMe₂: 1,8 Masse-%). Der zweite Masseverlust zwischen 170 °C und 800 °C beträgt bei Disp-1-NMe₂ 53,8 Masse-% und bei Disp-2-NMe₂ 53,1 Masse-%. Unter Berücksichtigung des Toluolverlusts (s.o.) wird somit die keramische Ausbeute für das Material Disp-1-NMe₂ zu 45,3 Masse-% und für das Material Disp-2-NMe₂ zu 45,9 Masse-% bestimmt. Auch bezüglich des Pyrolyseverhaltens ist also kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Materialien festzustellen.

Fazit

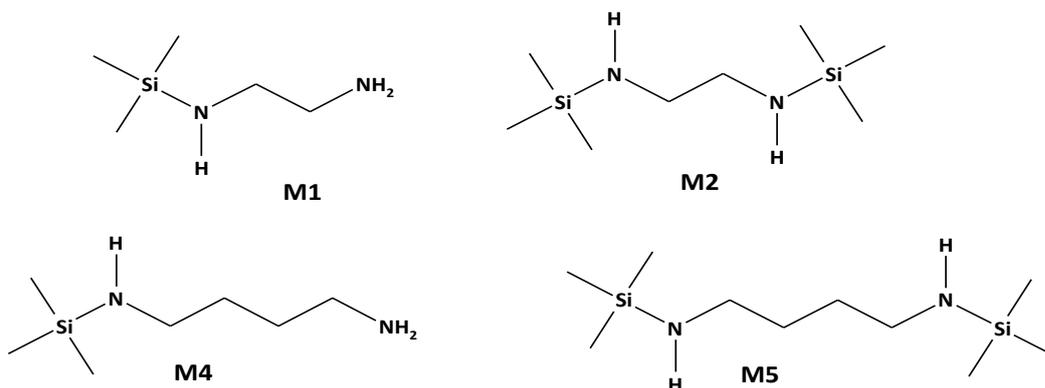
Die Synthese chlorfreier Oligomere durch Disproportionierung der DSF und anschließende Dechlorierung mit DMA ist hinsichtlich der Zusammensetzung, der Molekülgrößenverteilung und des Pyrolyseverhaltens der Produkte gut reproduzierbar.

4.2 Synthese von Modellverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, liegt nach der Disproportionierung der DSF ein Oligosilangemisch vor, welches im Folgenden mit den Diaminen EDA und TMDA umgesetzt werden soll. Da die eingesetzten Diamine mehrere Möglichkeiten haben mit dem Oligosilan zu reagieren, werden erwartungsgemäß mehrere Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auftreten, deren Zuordnung durch Vergleich mit den Spektren von Modellverbindungen erleichtert wird.

Die Modellverbindungen sollen aus Chlortrimethylsilan bzw. Dichlordimethylsilan durch Umsetzung mit den Diaminen EDA und TMDA gewonnen werden. Hierbei sind folgende Produkte zu erwarten (Abbildung 4.8):

Modellverbindungen aus ClSiMe_3 und EDA oder TMDA



Modellverbindungen aus Cl_2SiMe_2 und EDA oder TMDA

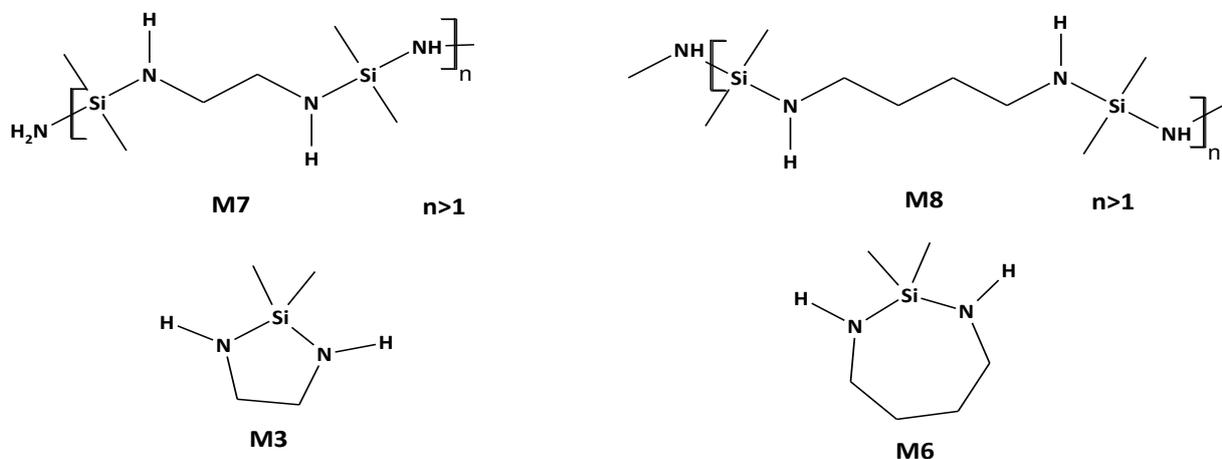


Abbildung 4.8: Modellverbindungen

Der Vergleich der NMR-Spektren der Oligosilane mit denjenigen der Modellverbindungen soll die Identifizierung bestimmter Struktureinheiten wie (CH_2) -Ketten oder $(\text{CH}_2)_x\text{SiN}_2$ -Ringen gestatten.

4.2.1 Umsetzung von Chlormonosilanen mit EDA

Modellverbindung M1

Um EDA lediglich einfach zu silylieren, wurde Chlortrimethylsilan hoch verdünnt und in 10-fachem Unterschuss bezogen auf EDA eingesetzt. Abbildung 4.9 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des so erhaltenen Reaktionsgemischs nach Abtrennung des Toluols.

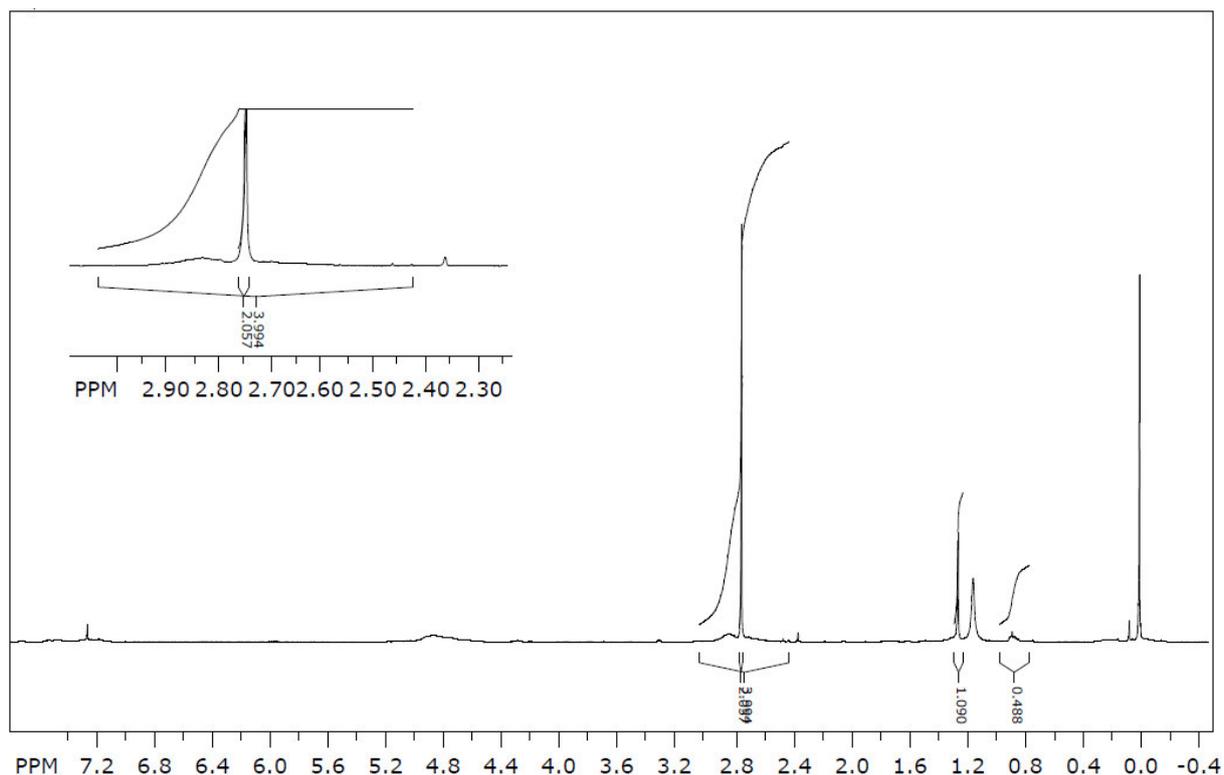


Abbildung 4.9: ^1H -NMR-Spektrum des Produkts aus der Umsetzung von 1 Äquivalent ClSiMe_3 mit 10 Äquivalenten EDA

Das Signal bei 2,75 ppm stammt von den Protonen der beiden CH_2 -Gruppen des unverbrauchten EDA. Das Signal der NH_2 -Gruppe des unverbrauchten EDA liegt bei 1,15 ppm. Das etwas höher verschobene Signal bei 1,26 ppm stammt von der NH_2 -Gruppe und das etwas tiefer verschobene Signal bei 0,88 ppm von der NH -Gruppe des monosilylierten EDA (**M1**). Das breite Signal bei 2,85 ppm stammt von den CH_2 -Protonen von **M1**. Wird die Intensität der CH_2 -Signale des unverbrauchten EDA von der Intensität aller vorliegenden CH_2 -Signale subtrahiert, so ergibt sich für die Intensität der CH_2 -Gruppen von **M1** etwa ein Wert von 2. Dies bestätigt sich auch durch die Intensitätsverhältnisse der Protonensignale zueinander (2:1:0,5). Die Signale der Protonen der an Silicium gebundenen Methylgruppen

liegen um 0 ppm. Die Signalverschiebungen der Protonen des monosilylierten EDA lassen sich auf den +I-Effekt der Trimethylsilylgruppe zurückführen, da hierdurch die benachbarte NH-Gruppe magnetisch stärker abgeschirmt wird. Das hochfeldverschobene Signal bei 1,26 ppm kann somit eindeutig der NH₂-Gruppe des monosilylierten EDA zugeordnet werden^[99]. Die etwas andere Lage des NH₂-Signals von 1,32 ppm gemäß der Literaturstelle ist vermutlich auf die Verwendung unterschiedlicher Lösemittel (C₆D₆, CDCl₃) zurück zu führen.

Modellverbindung M2

Zur Synthese von **M2** wurde 1 Äquivalent EDA mit der doppelten Menge Chlortrimethylsilan umgesetzt. Außerdem wurden 2,1 Äquivalente der Hilfsbase NEt₃ zur Vorlage gegeben, um gebildetes HCl als Salz abzufangen. Abbildung 4.10 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes.

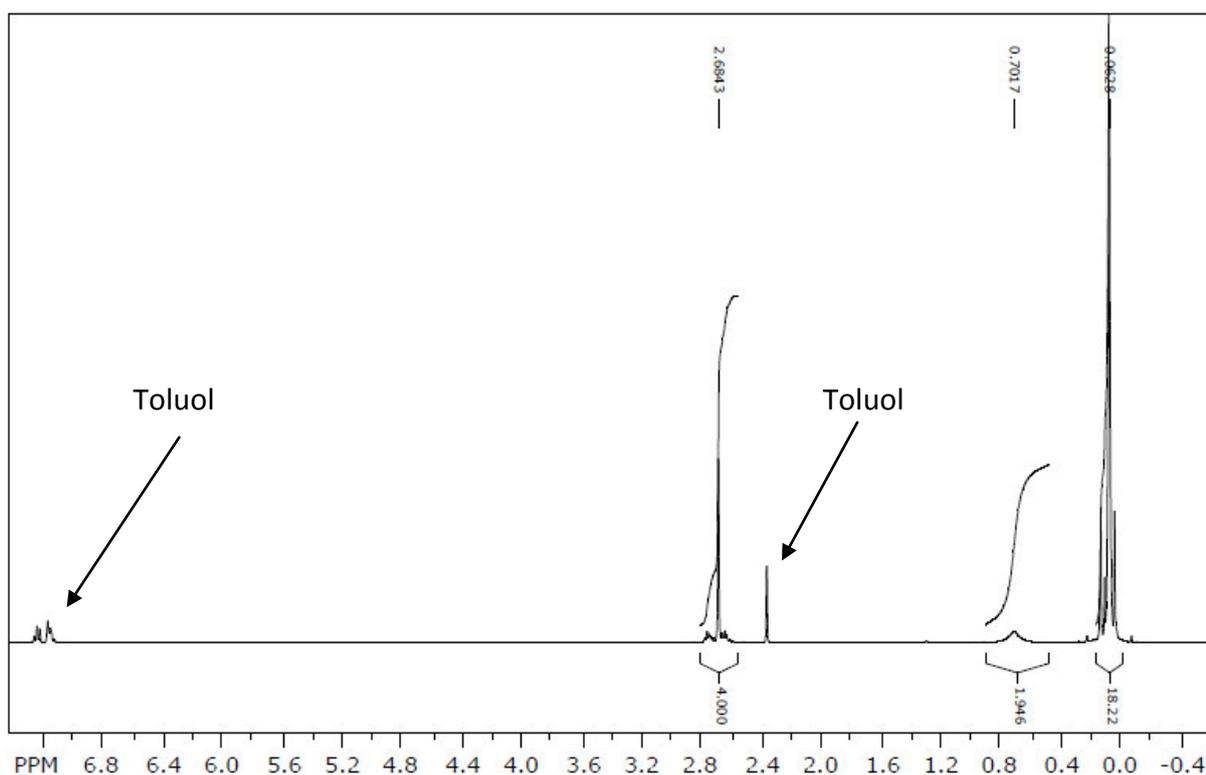


Abbildung 4.10: ¹H-NMR-Spektrum des Produktes aus der Umsetzung von 2 Äquivalenten ClSiMe₃ mit 1 Äquivalent EDA

Das Signal bei 2,68 ppm stammt von den Protonen der beiden CH₂-Gruppen und das Signal bei 0,70 ppm von den beiden NH-Gruppen von **M2**. Um 0 ppm befinden sich die Protonensignale der an Silicium gebundenen Methylgruppen^[100]. Das Intensitätsverhältnis liegt erwartungsgemäß bei 4:2:18. Gemäß Literaturangabe liegt das CH₂-Signal von N,N'-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamin bei 2,62 ppm und das Signal der beiden N-H-Gruppen bei

0,58 ppm, was gut mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen von **M2** übereinstimmt. Darüber hinaus konnte in diesen Versuchen gezeigt werden, dass für die Disilylierung von EDA weder eine Kontrolle der Reaktionstemperatur noch eine bestimmte Zugabereihenfolge der Reagenzien erforderlich ist.

Zur Verifizierung des NMR-Befunds wurde die Reaktionslösung mittels GC/MS untersucht. Abbildung 4.11 zeigt das zugehörige Gaschromatogramm.

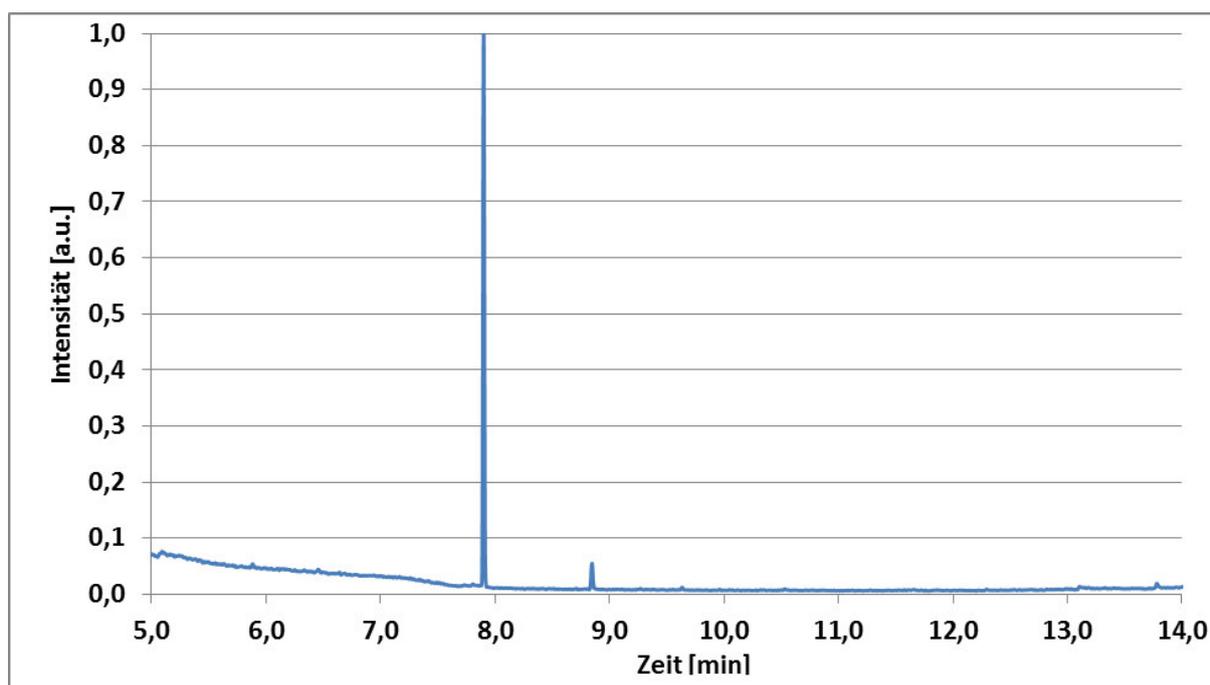


Abbildung 4.11: Gaschromatogramm des Produktgemisches aus der Umsetzung von 1 Äquivalent EDA mit 2 Äquivalenten Chlortrimethylsilan

Bei 7,9 min erscheint die Bande des Reaktionsproduktes. Bei 8,8 min erscheint eine schwache Bande von Hexamethyldisiloxan, welches vermutlich durch Hydrolyse während der Messung gebildet wurde.

In Abbildung 4.12 ist das Massenspektrum der Komponente mit der Bande bei 7,9 min im GC (Abbildung 4.11) zu sehen.

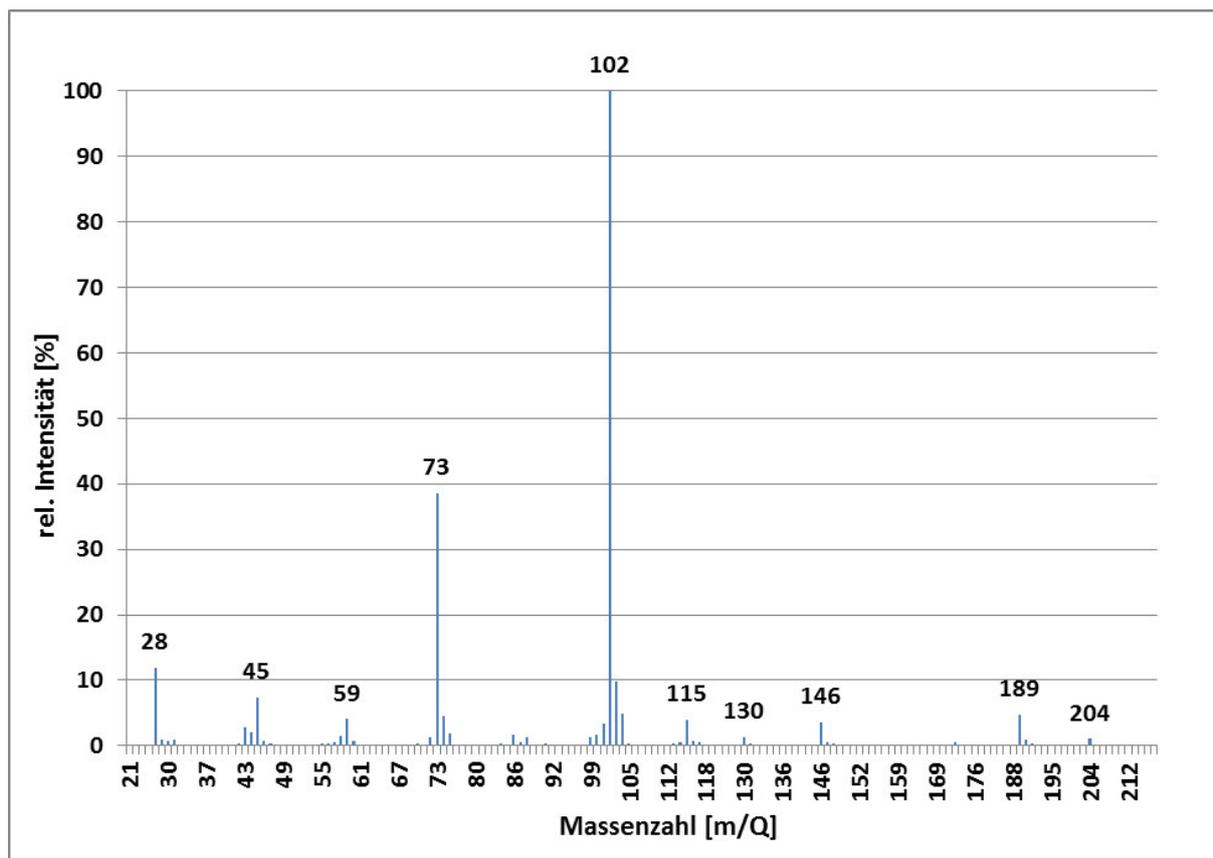


Abbildung 4.12: Massenspektrum der Komponente mit der Bande bei 7,9 min im GC (Abbildung 4.11)

Der Peak bei $m/e=73$ stammt von Me_3Si^+ und derjenige bei $m/e=102$ von dem stabilsten Zerfallsprodukt $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2^+$. Bei $m/e=189$ tritt der Peak des Zerfallsproduktes $\text{Me}_3\text{SiNH}(\text{CH}_2)_2\text{NHSiMe}_2^+$ auf, was typisch für Trimethylsilylverbindungen ist. Der M^+ -Peak taucht bei $m/e=204$ auf, was der Molekülmasse von **M2** entspricht. Mithilfe des Massenspektrums kann das Hauptprodukt der Reaktion eindeutig als Modellverbindung **M2** identifiziert werden.

Modellverbindungen M3 und M7

Zur Synthese der Modellverbindung **M3** werden EDA und die Hilfsbase NEt_3 vorgelegt und Dichlordimethylsilan zugetropft. Durch diese Reaktionsführung ist stets ein Überschuss an EDA gewährleistet, sodass zugeführtes Dichlordimethylsilan sofort vollständig abreagiert, was Kettenbildung vermeiden sollte. Abbildung 4.13 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches:

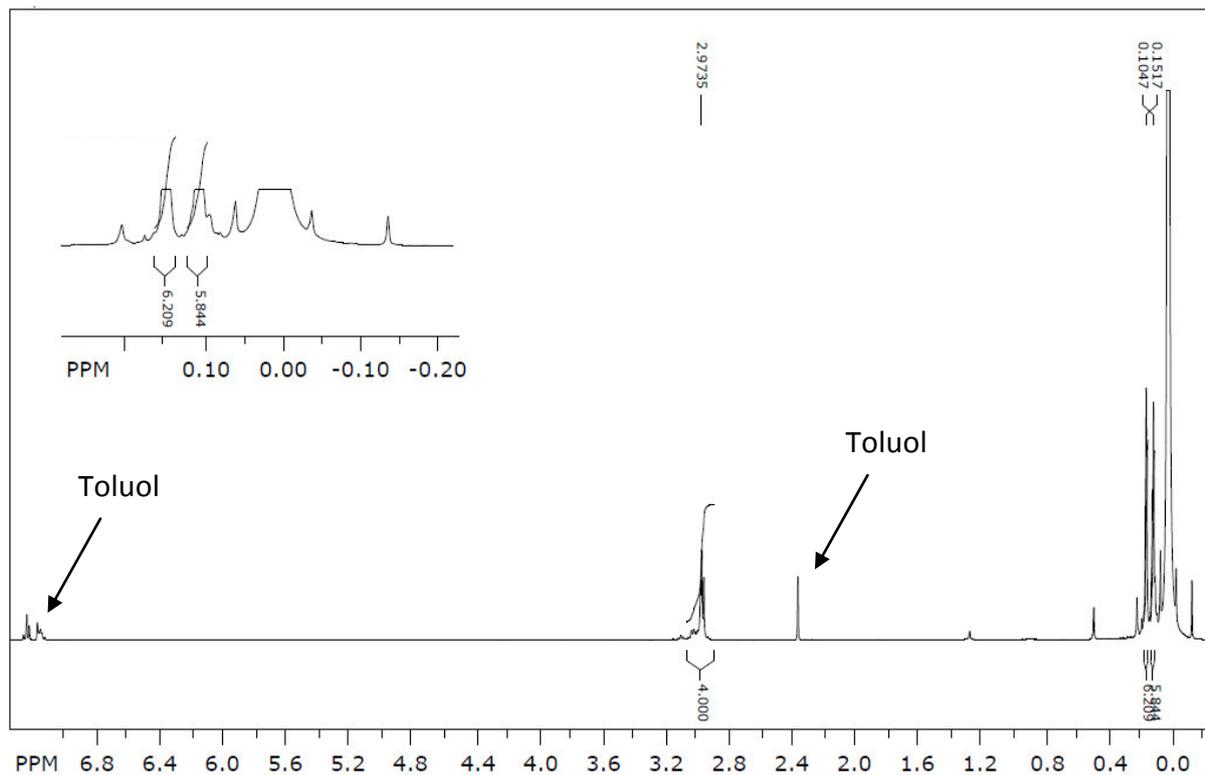


Abbildung 4.13: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung äquimolarer Mengen EDA und Dichlordimethylsilan (EDA und NEt_3 vorgelegt)

Das Signal bei 2,97 ppm entsteht durch die Protonen der beiden CH_2 -Gruppen eines Diazasilolidin-Rings^[100]. Das Protonensignal bei 0,10 ppm kommt durch die SiMe_2 -Gruppe im Cyclosilazan zustande. Außerdem ist ein weiteres Protonensignal bei 0,15 ppm vorhanden, welches SiMe_2Cl -Gruppen zugeordnet wird, die an das Stickstoffatom eines Cyclosilazan-Rings gebunden sind. Gemäß der Literatur liegen die Protonensignale der CH_2 -Gruppen von $\text{N,N}'$ -[Bis(trimethylsilyl)]aza-disilacyclopentan bei knapp 3 ppm^[100]. Die Intensitäten der Protonensignale der CH_2 -Gruppen (4) und der beiden Protonensignale bei 0,10 ppm bzw. 0,15 ppm (jeweils ca. 6), die durch die beiden an Silicium gebundenen Methylgruppen zustande kommen, weisen darauf hin, dass anstelle von **M3** als Hauptprodukt N -(Chlordimethylsilyl)aza-disilacyclopentan entstanden ist. In Abbildung 4.14 sind die Strukturformeln des Hauptprodukts sowie der Verbindung **M3** zu sehen.

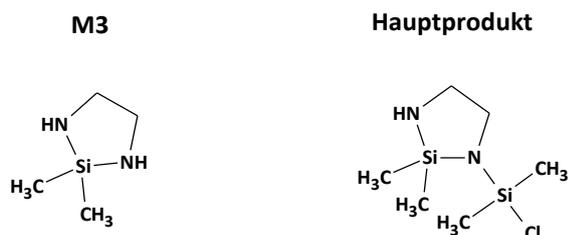


Abbildung 4.14: Strukturformel von **M3** und von N -(Chlordimethylsilyl)aza-disilacyclopentan im Vergleich

Die Anbindung der Chlordimethylsilylgruppe hat vermutlich im Zuge des Erhitzens unter Rückfluss stattgefunden. Das Dichlordimethylsilan ist reaktiv genug, um mit der N-H-Gruppe von intermediär gebildetem **M3** zu reagieren, wodurch das Hauptprodukt entsteht.

Zur Synthese von **M7** wurden Dichlordimethylsilan und die Hilfsbase NEt_3 vorgelegt und das EDA zugetropft, um stets einen Überschuss an Chlorsilan zu gewährleisten. Dadurch sollte ein zweifacher nucleophiler Angriff von EDA auf Dichlordimethylsilan, der zur Ringbildung führen würde, vermieden werden. In Abbildung 4.15 ist das ^1H -NMR-Spektrum dieses Reaktionsgemisches zu sehen.

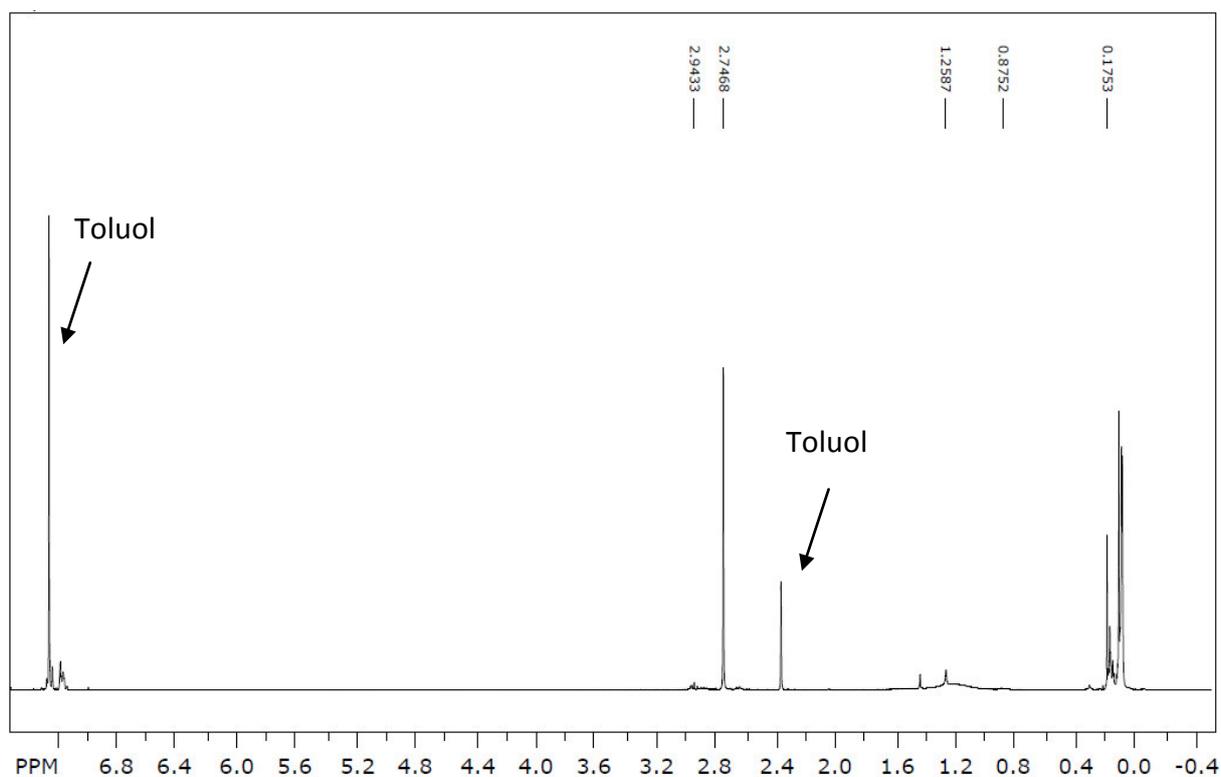


Abbildung 4.15: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches der Umsetzung äquimolarer Mengen EDA und Dichlordimethylsilan (Dichlordimethylsilan und NEt_3 vorgelegt)

Das Signal bei 2,75 ppm stammt von den Protonen der beiden CH_2 -Gruppen einer $-(\text{HN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})$ -Brücke. Das Signal bei 1,26 ppm stammt von endständigen NH_2 -Gruppen, das Signal bei 0,87 ppm von NH -Gruppen in der Kettenmitte. Es sind außerdem mehrere Signale im Bereich zwischen 0,0 ppm und 0,3 ppm zu sehen, welche durch an Silicium gebundene Methylgruppen zustande kommen. Eine Zuordnung der Signale über Intensitätsverhältnisse war nicht möglich, da es sich um ein kompliziertes Produktgemisch handelt. Die Protonensignale der Ethylengruppe des offenkettig gebundenen EDA liegen hauptsächlich bei 2,75 ppm, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich während der Synthese

lediglich geringe Mengen Cyclosilazan gebildet haben, was durch das schwache Signal bei 2,97 ppm bestätigt wird, welches bereits im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur Synthese von **M3** auftritt^[100,101]. Das Vorhandensein von SiMe_2Cl -Gruppen wird durch die Protonensignale bei knapp unter 0,2 ppm belegt.

4.2.2 Umsetzung von Chlormonosilanen mit TMDA

Im Folgenden werden die Umsetzungen des Diamins TMDA mit Dichlordimethylsilan und Chlortrimethylsilan beschrieben und diskutiert. Die Untersuchung der Produkte erfolgt wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.

Synthese von M4

Zur Synthese der Modellverbindung **M4** wurde 1 Äquivalent TMDA vorgelegt und 0,1 Äquivalent Chlortrimethylsilan zugegeben. Es wurde eine hohe Verdünnung in Toluol gewählt, um dadurch eine kinetisch kontrollierte Reaktion hervorzurufen. Abbildung 4.16 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches.

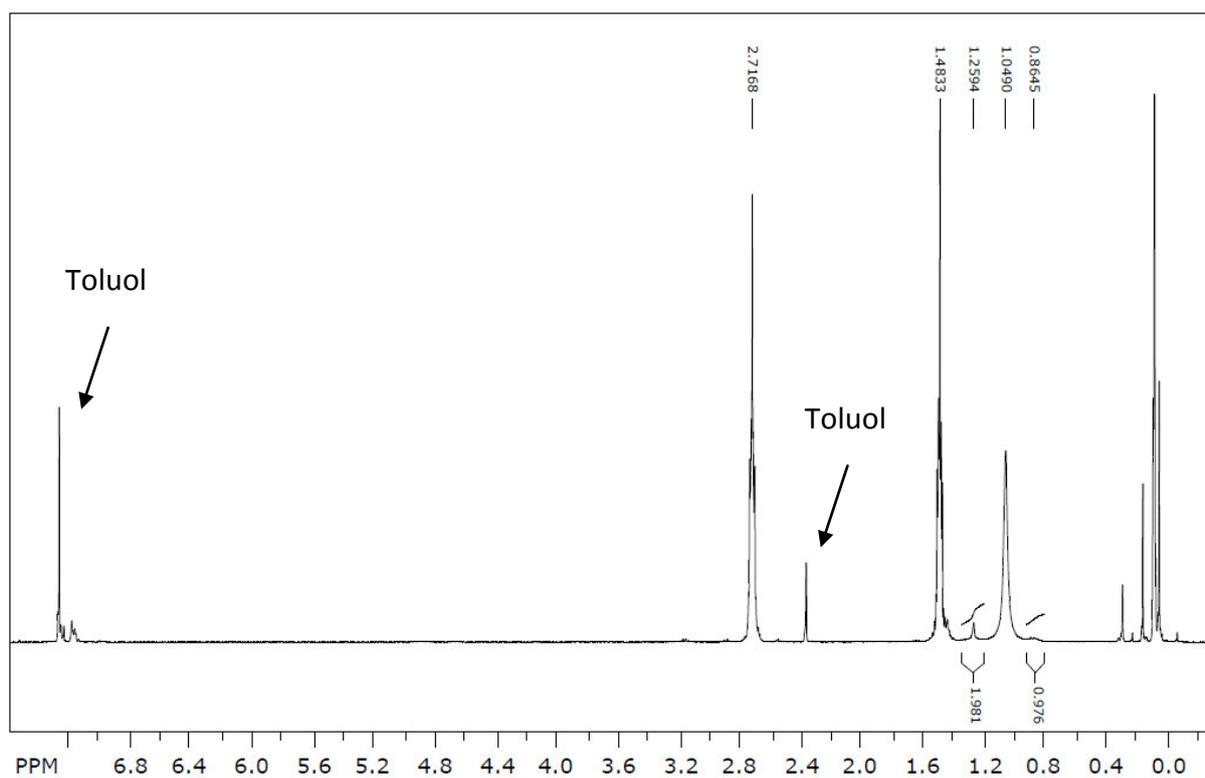


Abbildung 4.16: ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches der Umsetzung von 1 Äquivalent TMDA mit 0,1 Äquivalent Chlortrimethylsilan; TMDA in Toluol vorgelegt

Die Protonensignale bei 2,7 ppm bzw. 1,5 ppm stammen von den CH_2 -Gruppen und das Signal bei 1,05 ppm von der NH_2 -Gruppe von TMDA. Bei 1,26 ppm tritt das Signal der NH_2 -Protonen und bei 0,87 ppm dasjenige der NH -Protonen von einfach silyliertem TMDA auf. Diese beiden Signale haben ein Intensitätsverhältnis von 2:1, was die Monosilylierung des TMDA bestätigt. Die Signale der CH_2 -Protonen der Tetramethylen-Einheit des

monosilylierten TMDA überlappen jeweils mit den Signalen der mittel- und endständigen CH₂-Protonen des unsilylierten TMDA und können nicht von diesen getrennt werden. Es sind weitere Protonensignale zwischen 0 ppm und 0,3 ppm zu sehen, die von Trimethylsilylgruppen stammen und aufgrund von Überlappungen miteinander nicht quantitativ ausgewertet werden können. Es liegt also ein Produktgemisch vor. Die Modellverbindung **M4** konnte destillativ nicht in Reinform erhalten werden. Dennoch zeigt der Versuch, dass die Zielverbindung in geringen Mengen entstanden ist und dadurch eine Zuordnung der einzelnen Protonen möglich ist. Dies sollte die Identifizierung entsprechender Struktureinheiten in den zu synthetisierenden Polymeren ermöglichen.

Zur Synthese von **M5** wurden 1 Äquivalent TMDA und 2,1 Äquivalente NEt₃ vorgelegt und 2 Äquivalente Chlortrimethylsilan zugegeben. Durch den Einsatz der doppelten molaren Menge an Chlortrimethylsilan wird eine Disilylierung des TMDA angestrebt. Abbildung 4.17 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes.

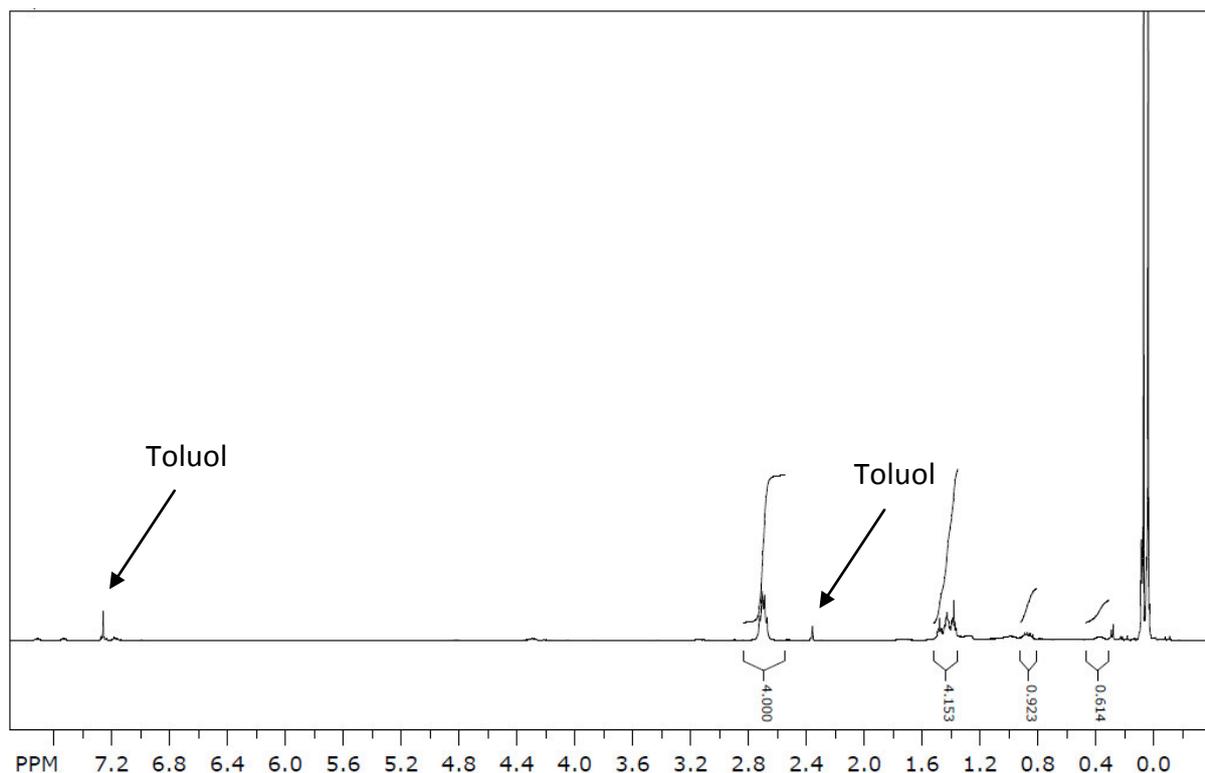


Abbildung 4.17: ¹H-NMR-Spektrum des Produktgemisches der Umsetzung von 1 Äquivalent TMDA mit 2 Äquivalenten Chlortrimethylsilan; TMDA und NEt₃ in Toluol vorgelegt

Das Signal bei 2,71 ppm stammt von den Protonen der beiden endständigen CH₂-Gruppen, die Signale bei 1,48 ppm, bei 1,43 ppm und bei 1,38 ppm von den Protonen der beiden mittelständigen CH₂-Gruppen unterschiedlich silylierter TMDA-Derivate. Das Signal der CH₂-

Protonen bei 1,43 ppm ist im Spektrum der Modellverbindung **M4** lediglich angedeutet zu sehen und das Signal bei 1,38 ppm ist nicht vorhanden. Darüber hinaus lässt das Vorhandensein mehrerer verschiedener Protonensignale für die mittelständigen CH₂-Gruppen vermuten, dass ein Gemisch unterschiedlich silylierter TMDA-Derivate gebildet wurde. Das Literaturspektrum^[102] zeigt dieselben Signale, ist jedoch geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Mögliche Ursache ist eine anders durchgeführte Kalibrierung, die jedoch keinen Einfluss auf die hier getroffenen Signalzuordnungen hat. Da lediglich die Ermittlung der ¹H-NMR-Signallagen das Ziel war, wurde auf destillative Trennung des Reaktionsgemischs verzichtet.

Um die Komponenten des Produktgemisches zu identifizieren, wurde es mittels GC/MS analysiert. Abbildung 4.18 zeigt das zugehörige Gaschromatogramm.

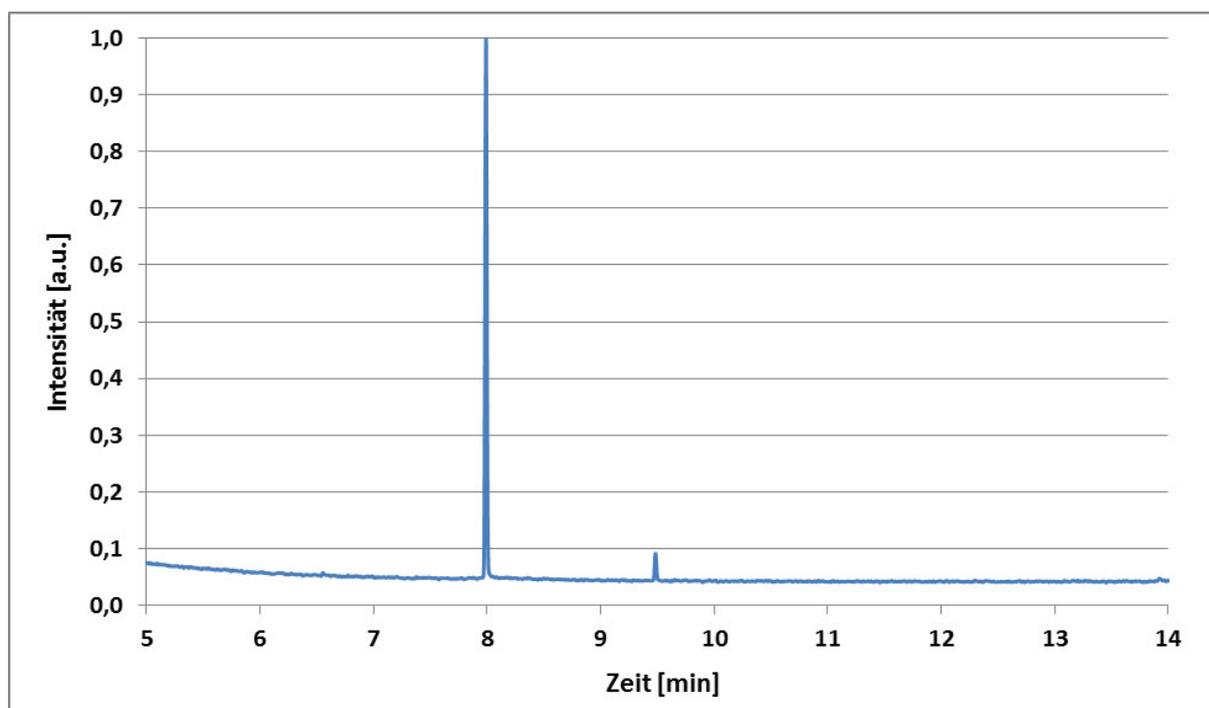


Abbildung 4.18: Gaschromatogramm des Produktgemisches der Umsetzung von 1 Äquivalent TMDA mit 2 Äquivalenten Chlortrimethylsilan; TMDA und NEt₃ in Toluol vorgelegt

Bei 7,99 min wird das Hauptprodukt detektiert und bei 9,48 min taucht eine weitere schwache Bande auf, die von einem Nebenprodukt stammt.

In Abbildung 4.19 ist das Massenspektrum des Hauptproduktes zu sehen.

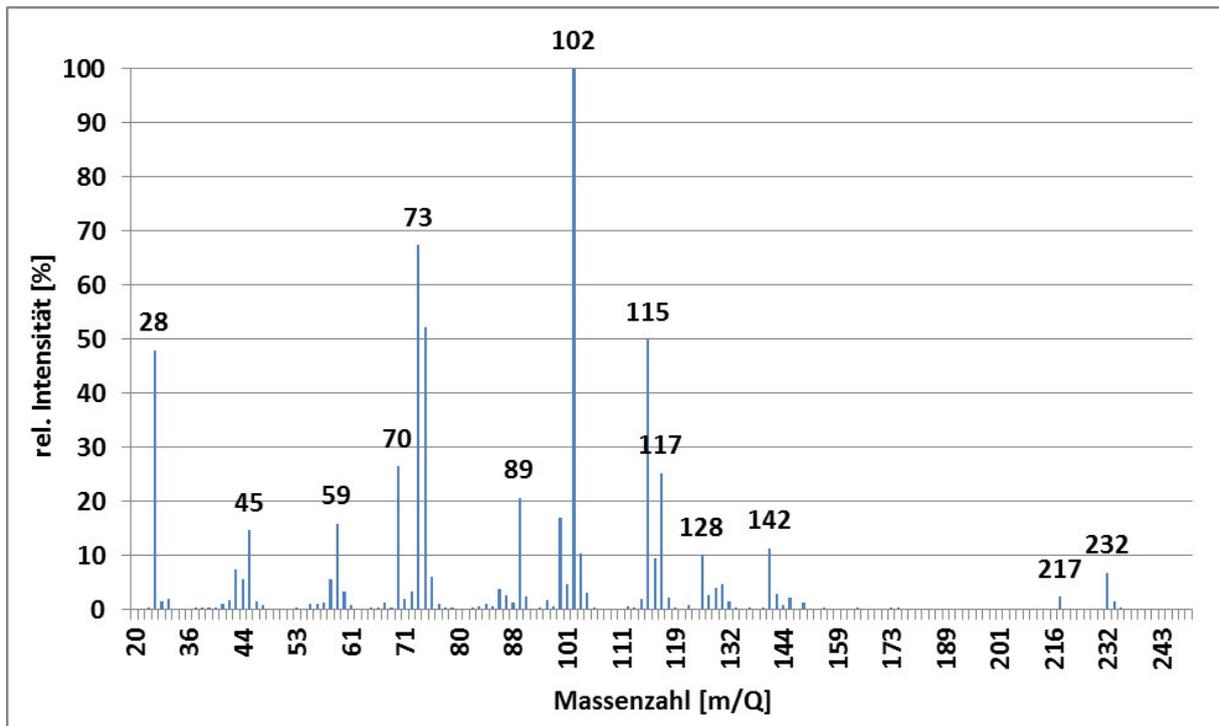


Abbildung 4.19: Massenspektrum des Hauptproduktes aus der Umsetzung von 1 Äquivalent TMDA mit 2 Äquivalenten Chlortrimethylsilan

Der Peak bei $m/e=73$ stammt von Me_3Si^+ und derjenige bei $m/e=102$ von dem stabilen Zerfallsprodukt $\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2^+$. Der M^{*+} -Peak erscheint bei $m/e=232$ und entspricht zweifach silyliertem TMDA. Anhand des Massenspektrums wird das Hauptprodukt somit als Modellverbindung **M5** identifiziert.

Abbildung 4.20 zeigt das Massenspektrum des Nebenproduktes (Bande bei 9,48 min).

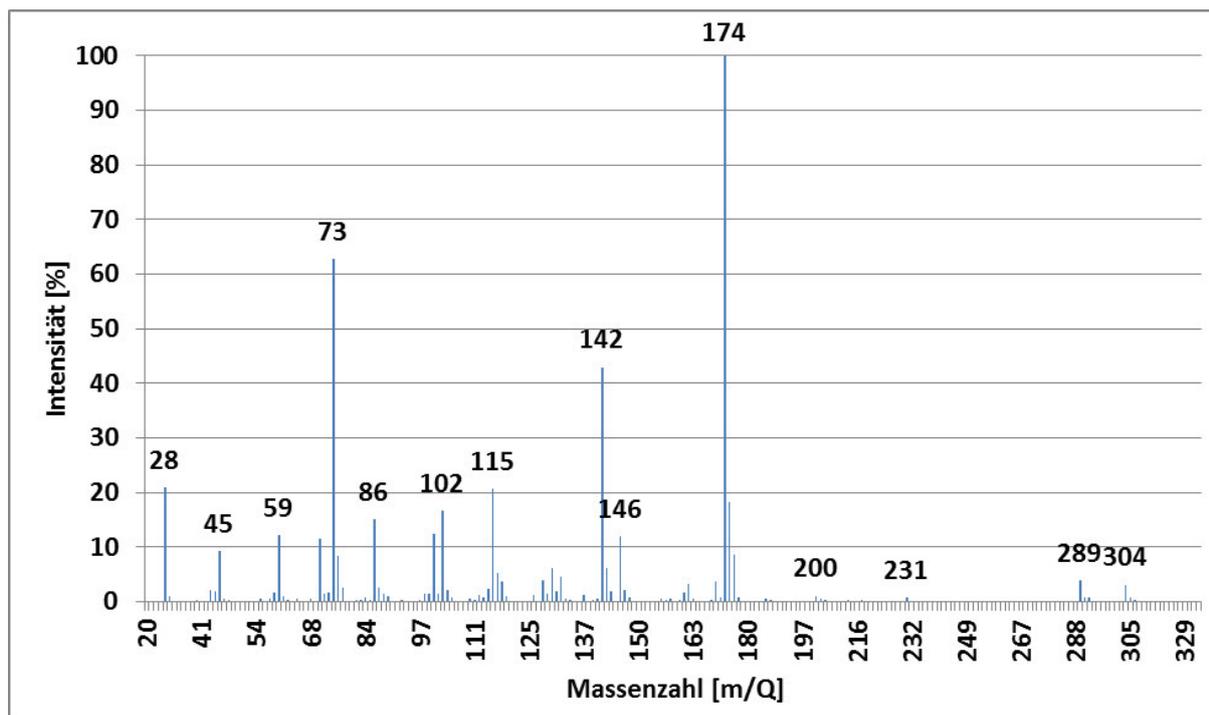


Abbildung 4.20: Massenspektrum des Nebenproduktes aus dem Versuch der Disilylierung des EDA

Der Peak bei $m/e=73$ stammt wieder von Me_3Si^+ und derjenige bei $m/e=174$ von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCH}_2^+$. Der M^+ -Peak liegt bei $m/e=304$, was der Molekülmasse von Tris(trimethylsilyl)tetramethyldiamin entspricht.

Synthese von M6 und M8

Die Modellverbindungen **M6** und **M8** wurde durch Umsetzung von 1 Äquivalent TMDA mit 1 Äquivalent Dichlordimethylsilan unter Verwendung eines Überschusses NEt_3 als Hilfsbase synthetisiert. Abbildung 4.21 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches.

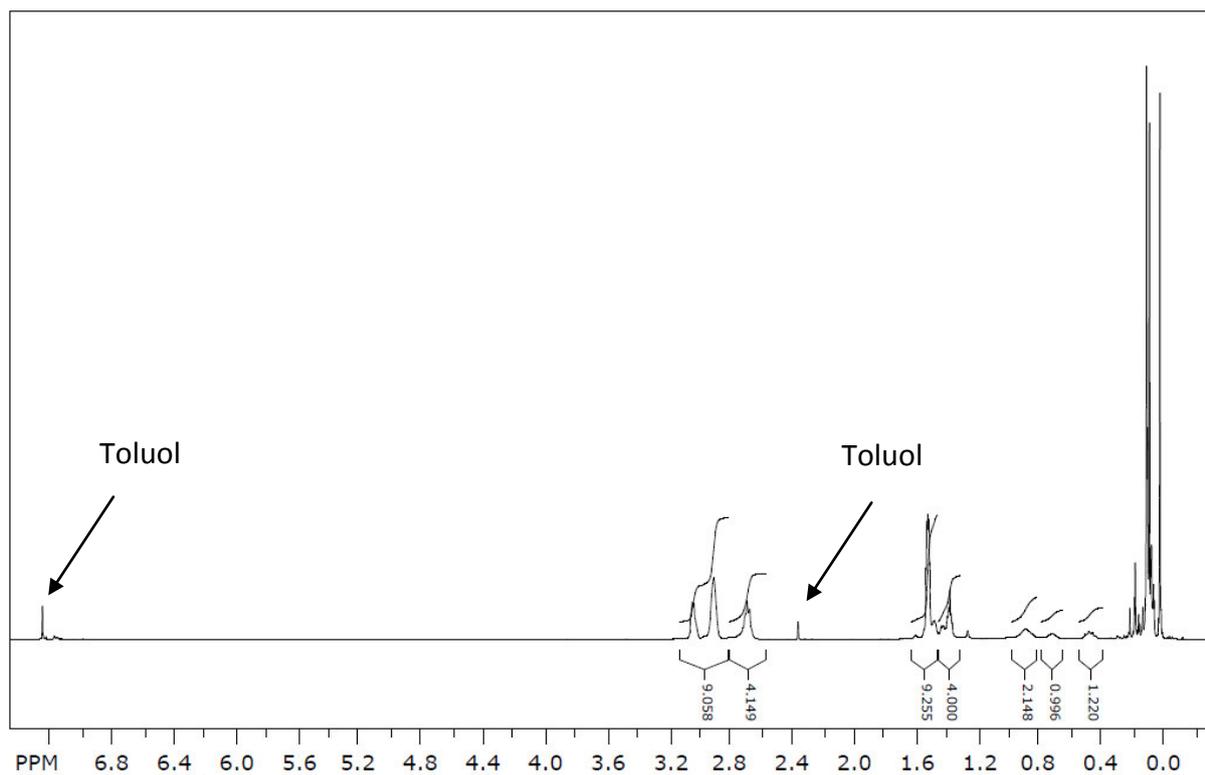


Abbildung 4.21: ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches der Umsetzung von 1 Äquivalent TMDA mit 1 Äquivalent Dichlordimethylsilan unter Einsatz der Hilfsbase NEt_3

Die Protonensignale bei 3,04 ppm und bei 2,90 ppm werden von den beiden endständigen CH_2 -Gruppen, das Protonensignal bei 1,52 ppm durch die beiden mittelständigen CH_2 -Gruppen des vermutlich gebildeten Diazasilacycloheptans verursacht. In Analogie zum ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches mit N-(Chlordimethylsilyl)aza-disilacyclopentan als Hauptprodukt ist auch hier das Signal der cyclisch gebundenen CH_2 -Protonen zu tieferem Feld verschoben. Beide Signale besitzen die gleiche Intensität. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass sie zu derselben Verbindung gehören. Gemäß Literaturangabe^[103] ist 2,2-Dimethyl-1,3-diaza-2-sila-cycloheptan (Modellverbindung **M6**) eine bekannte Verbindung, die jedoch aufgrund des entropisch ungünstigen Sieben-Rings instabil ist und zur Polymerisation neigt. Das Protonensignal bei 2,7 ppm wird durch die endständigen CH_2 -Protonen von offenkettig silyliertem TMDA (**M8**) erzeugt und ist im Vergleich zu den endständigen CH_2 -Protonen des Diazasilacycloheptans hochfeldverschoben, was mit den Ergebnissen aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Modellverbindung **M7** gut übereinstimmt. Die zugehörigen Signale mittelständiger CH_2 -Protonen des offenkettig silylierten TMDA (**M8**) tauchen bei 1,37 ppm auf. Beide Protonensignale weisen gleiche Intensität auf und gehören somit vermutlich einer Verbindung an. Bei 0,88 ppm ist das Protonensignal der NH-Gruppe des offenkettig silylierten TMDA zu sehen und entsprechend seiner Intensität einem einzelnen Proton

entspricht. Das Protonensignal bei 0,7 ppm stammt von der NH-Gruppe der Modellverbindung **M6**. Dessen verringerte Intensität deutet daraufhin, dass ein Teil der cyclischen Zielverbindung **M6** mit weiterem Chlortrimethylsilan reagiert hat. Dies wird auch durch das Protonensignal bei 0,47 ppm bestätigt, welches durch die NH-Gruppe von trisilyliertem Diazasilacycloheptan hervorgerufen wird. Im Bereich zwischen 0,0 ppm und 0,2 ppm tauchen die Protonensignale der verschiedenen an Silicium gebundenen Methylgruppen auf, die aufgrund von Überlappung miteinander nicht eindeutig zu identifizieren sind. Außerdem konnte gezeigt werden, dass dieses Produktgemisch unabhängig davon, ob TMDA oder Dichlordimethylsilan vorgelegt wird, entsteht.

4.3 Dechlorierung und chemische Vernetzung chlorhaltiger Oligosilane

Im folgenden Kapitel werden die Versuche zur Synthese von Precursorpolymeren beschrieben. Das chlorhaltige Oligosilan wurde, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, mit Ammoniak, Aminen oder Vinylmagnesiumchlorid umgesetzt. Amine eignen sich gut zur Substitution der im Oligosilan enthaltenen Cl-Atome. Darüber hinaus können Ammoniak oder zweiwertige Amine eine Vernetzung der Oligomere hervorrufen, womit die gewünschte Molekulargewichtserhöhung erreicht werden soll. Verwendet wurden die Amine Dimethylamin, Methylamin, EDA, TMDA und Allylamin. Es wurden auch Kombinationen mehrerer Amine angewendet und untersucht, ob sich das jeweils erhaltene Precursorpolymer zur Herstellung von Grünfasern bzw. Keramikfasern eignet. Die Polymerlösungen, die aus den Precursorpolymeren hergestellt wurden, wurden rheologisch untersucht, um Hinweise auf ihre Spinnbarkeit zu erhalten. Die durch Trockenspinnen erzeugten Grünfasern wurden in einem letzten Schritt bis 1200 °C im Rohrofen zu Keramikfasern pyrolysiert. Die so erzeugten Keramikfasern wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie, Elementaranalyse (Sauerstoff- und Stickstoffgehalt) sowie mittels Zugversuchen auf ihre mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und E-Modul) untersucht.

4.3.1 Reaktion chlorhaltiger Oligosilane mit Ammoniak und Aminen

4.3.1.1 Umsetzung mit Methylamin und Diethylamin

In diesem Abschnitt soll geprüft werden, ob durch die Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit Methylamin (NH_2Me) durch eine zweifache nucleophile Substitution eine Vernetzung der Oligomermoleküle bewirkt werden kann. Der unterstöchiometrische Einsatz von Methylamin dient dazu, eine Vergelung des Materials zu vermeiden. Im zweiten Schritt wurde Diethylamin (NHEt_2) zugegeben, um übrige Chloratome zu substituieren. Es wurde versucht, den Vernetzungsgrad über die Menge an Methylamin im ersten Schritt durch Variation der Stoffmengenverhältnisse der eingesetzten Amine zu steuern. Pro Mol Chlor wurden jeweils zwei Mol Amin eingesetzt. Bei F5 und F6 erfolgte erst die Zugabe von Methylamin und dann diejenige von Diethylamin. Bei F5 betrug das Verhältnis der Amine 1:1 und bei F6 9:1. Der Chlorgehalt liegt im Falle beider Materialien bei $<0,5\%$. Die Dechlorierung erfolgt somit in beiden Fällen praktische quantitativ.

Abbildung 4.22 zeigt die IR-Spektren der Materialien F5 und F6.

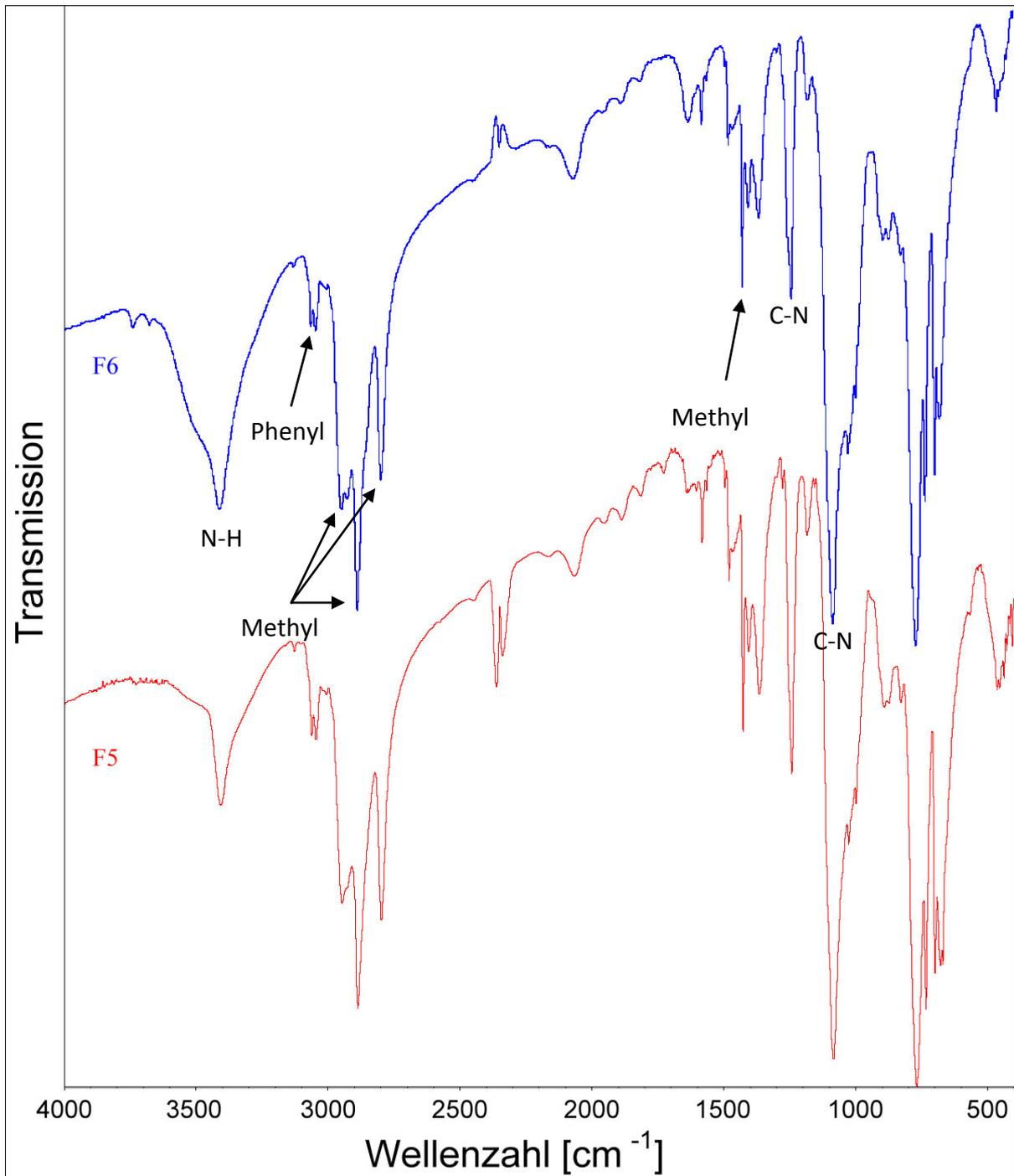


Abbildung 4.22: IR-Spektrum von F5 und F6

Die ν -N-H-Schwingungsbande bei 3410 cm^{-1} ist bei F6 deutlich intensiver als bei F5, was durch die größere Menge an eingesetztem Methylamin zu erklären ist. Eine Si-N-Si-Schwingungsbande, die typischerweise im Wellenzahlenbereich um 900 cm^{-1} liegt, ist nicht eindeutig zu identifizieren. Eine Vernetzung über Silazaneinheiten ist deshalb unsicher. Die C-N-Banden bei 1090 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} sind in beiden IR-Spektren vorhanden und deuten

auf das Vorhandensein von Methylaminogruppen hin. Die C-H-Streckschwingungen bei 3060 cm^{-1} und 3040 cm^{-1} werden durch die Phenylgruppen und diejenigen bei 2950 cm^{-1} und 2890 cm^{-1} durch die an Silicium gebundenen Methylgruppen erzeugt.

In Abbildung 4.23 sind die GPC-Elugramme der Materialien F5 und F6 zu sehen.

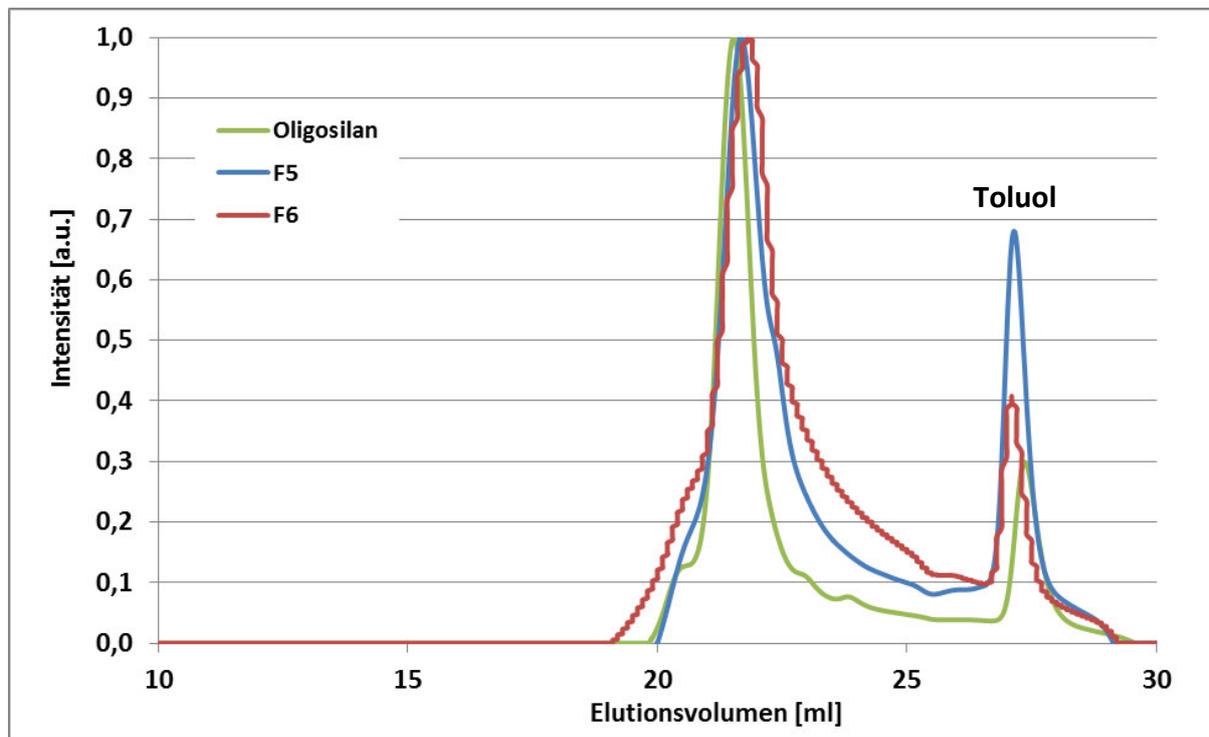


Abbildung 4.23: GPC-Elugramme der Materialien F5 und F6

Alle Materialien zeigen eine monomodale Molekülgrößenverteilung. Das Maximum liegt jeweils bei 22,0 ml. Das Verhältnis der eingesetzten Amine hat also keinen signifikanten Einfluss auf die Molekülmassenverteilung. Daraus lässt sich schließen, dass Methylamin erwartungsgemäß nur als Substituent und nicht als Vernetzer zweier Oligosilan-Moleküle fungiert hat. Die mit Methylamin durchgeführten Dechlorierungen erzeugen kein signifikant höheres Molekulargewicht. Eine thermische Behandlung des Materials wäre daher notwendig, um ein unschmelzbares Polymer zu erhalten. Dies wurde auch in vorherigen Untersuchungen gefunden^[104].

Im Gegensatz zu Methylamin besitzt Ammoniak drei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome und kann daher leichter zu einem höher vernetzten Polymer führen.

4.3.1.2 Umsetzung mit Ammoniak und Diethylamin

Für diese Versuchsreihe wurden Ammoniak und Diethylamin als Dechlorierungs- und Vernetzungsmittel eingesetzt. Durch Variation des Mengenverhältnisses wurde der Einfluss auf den Vernetzungsgrad untersucht. Zur Synthese des Oligomers F1 wurden NH_3 und NHEt_2 im Mol-Verhältnis 1:1 eingesetzt. Bei F2 liegt das Verhältnis bei 3:1 und im Fall von F3 bei 9:1. F7 wurde wie F1 synthetisiert, jedoch mit umgekehrter Reihenfolge der Amin-Zugabe (erst NHEt_2 , dann NH_3). Es entstand bei jedem dieser Ansätze ein unschmelzbares Polymer, welches in Toluol löslich war. Die Dechlorierung war in allen Fällen ausreichend (Cl-Gehalt < 0,2 %).

Der Einfluss des Mengenverhältnisses $\text{NH}_3/\text{NHEt}_2$ sowie der Reihenfolge der Zugabe auf die Molekulargewichtsverteilung lässt sich anhand der GPC-Elugramme erkennen (Abbildung 4.24).

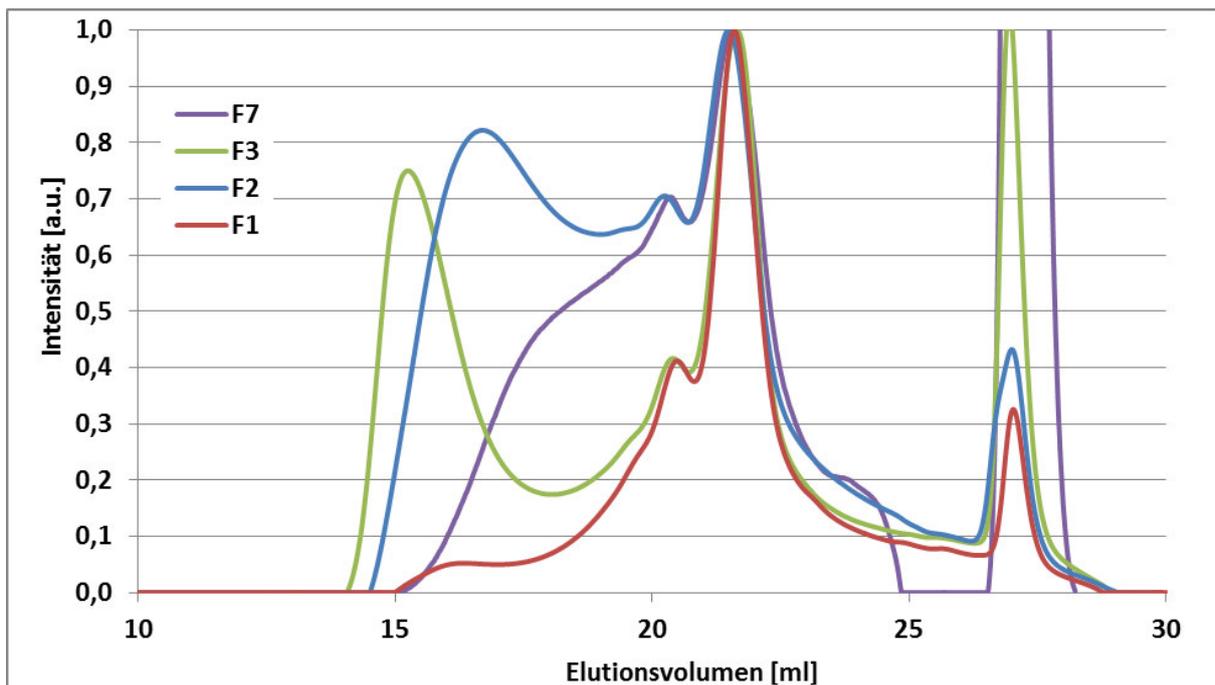
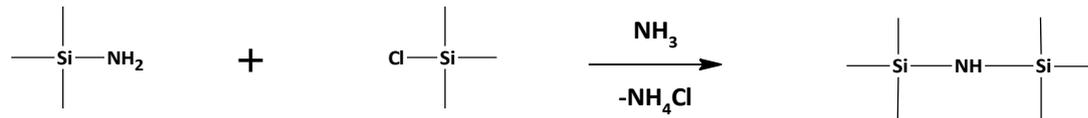


Abbildung 4.24: Gelpermeationschromatogramme der mit Diethylamin und Ammoniak dechlorierten Materialien F1 (Verhältnis $\text{NHEt}_2:\text{NH}_3=1:1$), F2 (Verhältnis $\text{NHEt}_2:\text{NH}_3=1:3$), F3 (Verhältnis $\text{NHEt}_2:\text{NH}_3=1:9$) und F7 (Verhältnis $\text{NH}_3:\text{NHEt}_2=1:1$, jedoch in umgekehrter Reihenfolge der Aminzugabe)

Der Vergleich der Elugramme von F1, F2 und F3 zeigt, dass eine Erhöhung des Verhältnisses $\text{NH}_3/\text{NHEt}_2$ einen höheren Anteil mit höherer Molekülgröße im Produkt hervorruft. Andererseits bleibt die Bande bei 21,9 ml in allen Fällen erhalten, was zeigt, dass in allen Produkten noch niedermolekulare Oligomere ohne weiteres Molekülwachstum enthalten

sind. Die Umkehrung der Zugabereihenfolge $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Et}_2$ (F7) bewirkt einen verglichen mit F1 deutlich steileren Anstieg der Schulter bei 15,2 ml, was bedeutet, dass F7 einen größeren hochmolekularen Anteil besitzt. Da bei F7 das vernetzende Reagenz Ammoniak zuerst zugegeben wurde, liegen im Oligosilan noch unsubstituierte Chloratome vor, was weitere Vernetzungsreaktionen der Art:



ermöglicht. Dennoch ist der Anteil an höher vernetztem Polymer im Vergleich zu F3, bei dem die Ausschlussgrenze der GPC-Säule erreicht ist, niedriger. Eine größere Menge NH_3 bewirkt eine höhere Vernetzung als eine Umkehrung der Reihenfolge $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Et}_2$.

In Abbildung 4.25 sind die IR-Spektren von F1, F2, F3 und F7 gezeigt.

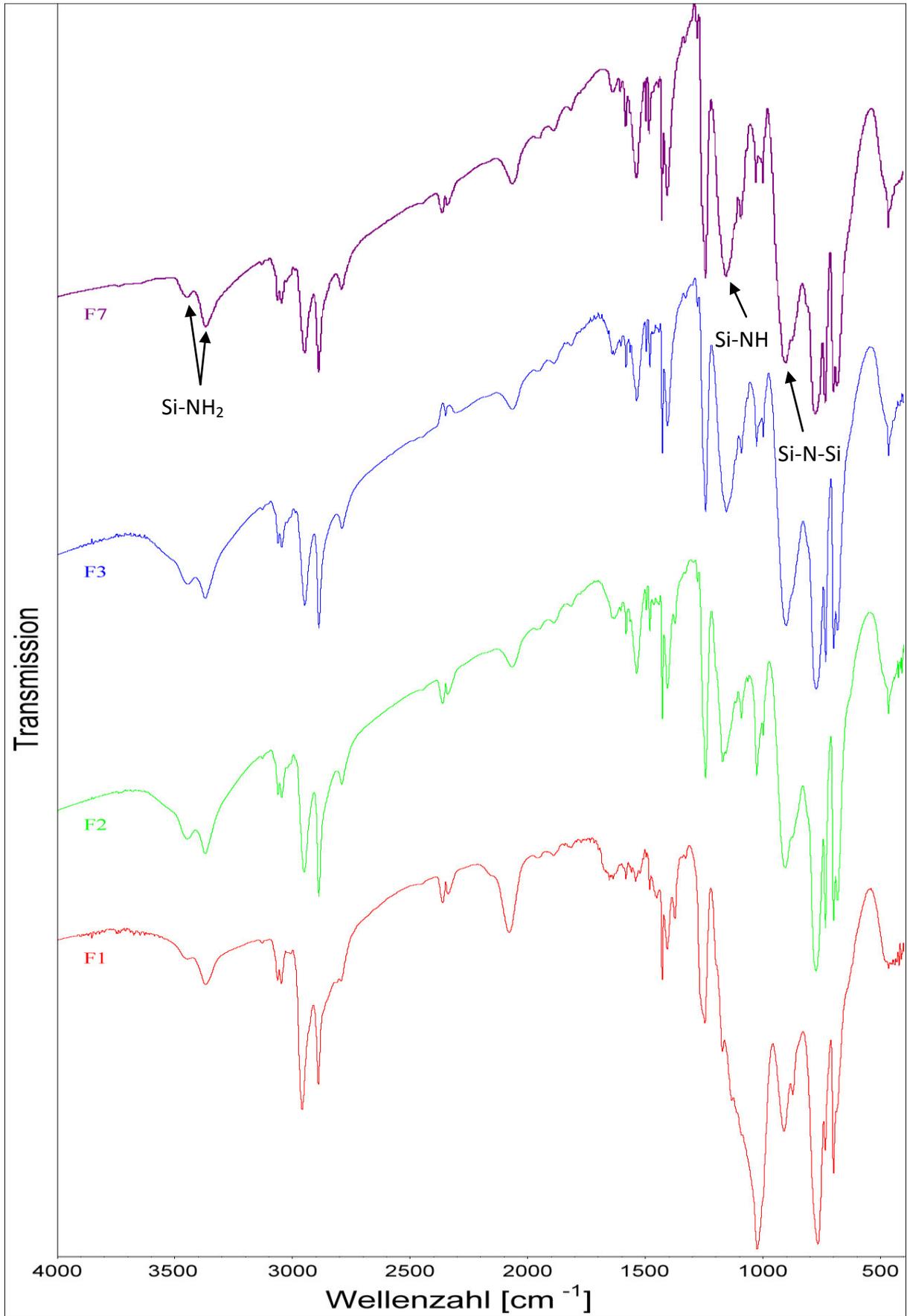


Abbildung 4.25: IR-Spektrum von F1 (Verhältnis $\text{NH}_3:\text{NHEt}_2=1:1$), F2 (Verhältnis $\text{NH}_3:\text{NHEt}_2=3:1$), F3 (Verhältnis $\text{NH}_3:\text{NHEt}_2=9:1$) und F7 (Verhältnis $\text{NH}_3:\text{NHEt}_2=1:1$, umgekehrte Zugabereihenfolge)

In Tabelle 4.7 sind charakteristische Banden der Materialien F1, F2, F3 und F7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Silazanschwingung (Si-N-Si) sowie Schwingungen primärer Amine (Si-NH₂) der Materialien F1, F2, F3 und F7^[105]

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
3450	antisymm. Si-NH ₂ -Streckschwingung
3370	symm. Si-NH ₂ -Streckschwingung
910	ν -Si-N-Si-Schwingung
1160	γ -Si-NH-Streckschwingung

Die Bande bei 910 cm⁻¹ (Si-N-Si-Schwingung) bestätigt die vernetzende Wirkung des Ammoniaks. Die beiden Banden bei 3370 cm⁻¹ und bei 3450 cm⁻¹ (N-H-Streckschwingungen primärer Amine) zeigen, dass auch endständige NH₂-Gruppen vorliegen.

Wärmeflusskalorimetrie und Thermogravimetrie-Messungen (DSC/TG):

In Abbildung 4.26 ist der Massenverlust sowie die damit einhergehende Enthalpieänderung des Materials F2 gegen die Temperatur beispielhaft aufgetragen.

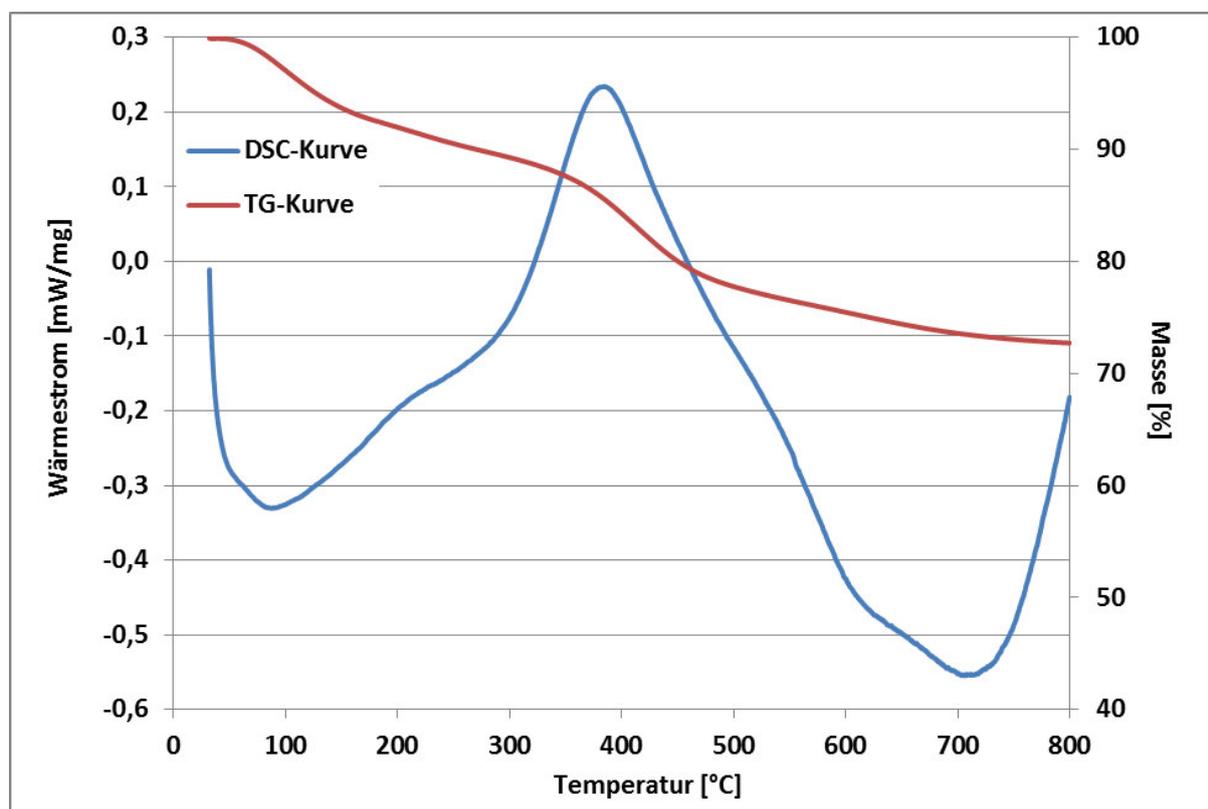


Abbildung 4.26: Thermogravimetrie sowie DSC-Analyse von F2 bis 800 °C

Anhand der Thermogravimetrie ist zu sehen, dass beim Erhitzen zwei Massenverlustbereiche unterschieden werden können. Zwischen 30 °C und 300 °C verdampfen größtenteils die in der Probe befindlichen Lösungsmittel- und Aminreste. Ab 300 °C beginnt die exotherme Zersetzung des Materials und es werden Spaltprodukte (siehe unten) frei. Die Auswertung der DSC-Messung zeigt drei Peaks, wobei die zwei Minima bei 82,3 °C und 721,1 °C endotherme Reaktionen und das Maximum bei 394,9 °C eine exotherme Reaktion darstellen. Das erste Minimum bei 82,3 °C wird durch das Verdampfen von Toluol erzeugt. Der exotherme Peak im Bereich von etwa 300 °C bis 500 °C ist auf Vernetzungsreaktionen zurückzuführen, die wahrscheinlich radikalisch ablaufen^[96]. Der zweite endotherme Prozess kommt durch die Verdichtung des Molekülnetzwerks und der damit einhergehenden Keramisierung zustande^[60]. In Tabelle 4.8 sind charakteristische Daten aus der Thermoanalyse für die Materialien F1, F2 und F3 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Massenverluste Δm_x und die zugehörigen Temperaturen T_x der Materialien F1, F2 und F3

Material	Δm_1 [%]	T_1 [°C]	Δm_2 [%]	T_2 [°C]
F1	-7,87	82,3	-21,39	394,9
F2	-9,42	88,2	-17,80	385,0
F3	-11,35	86,6	-15,60	386,0

Ein Vergleich der Massenverluste untereinander lässt erkennen, dass der erste Massenverlust zwischen 7,87 % (F1) und 11,35 % (F3) liegt. Da dieser Wert lediglich den Resttoluolgehalt sowie Aminreste und keine Freisetzung von Spaltprodukten beschreibt, wird er im Folgenden nicht weiter diskutiert. Der zweite Massenverlust ab Temperaturen von 300 °C nimmt von F1 mit 21,39 % bis hin zu F3 mit 15,60 % deutlich ab. Dieser Wert kann als Anhaltspunkt für den Vernetzungsgrad gesehen werden, denn je höher der Ammoniakanteil bei der Synthese und damit der Vernetzungsgrad im Polymer, desto niedriger ist der zweite Massenverlust. Dies korreliert auch mit der mittels GPC bestimmten Molekulargewichtsverteilung.

Die keramische Ausbeute ist für F3 mit etwa 85 % am höchsten. Es ist darüber hinaus ein Trend zwischen Vernetzungsgrad und der Temperatur des exothermen Peaks erkennbar. Mit steigender Menge an eingesetztem Ammoniak und dadurch bedingter höherer Vernetzung setzt bei immer geringerer Temperatur die exotherme Reaktion ein. Das Gleiche gilt für die Temperatur des zweiten endothermen Peaks.

In Abbildung 4.27 sind die verschiedenen Ionenströme ausgesuchter Fragmente zu sehen, die sich während des Erhitzens bei der Messung ergeben.

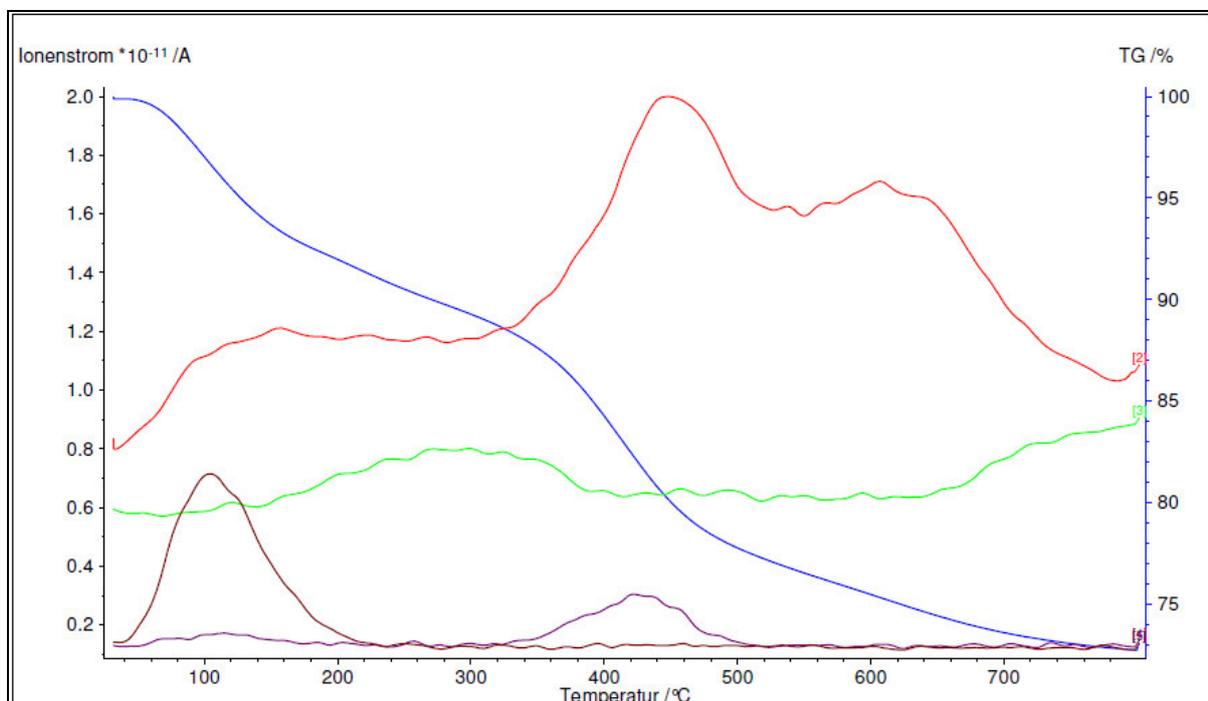


Abbildung 4.27: TG-Kurve des Materials F2 (blau) mit zugehörigen Massenspuren; rot ($m/e=16$), violett ($m/e=45$), braun ($m/e=92$), grün ($m/e=17$)

Im Bereich von 30 °C bis 210 °C wird ein Ionenstrom $m/e=92$ detektiert. Dieser stammt von restlichem Toluol, das im Produkt noch vorhanden war. Bei ca. 300 °C erreicht die Massenspur mit $m/e=17$ ein Maximum, welches durch Ammoniak verursacht wird. Bei etwa 420 °C werden Ionen mit $m/e=45$ detektiert. Diese Masse kann Ethylamin zugeordnet werden, das vermutlich durch thermische Reaktion von Diethylamino- mit Aminogruppen entstanden ist. Die Massenspur bei $m/e=16$ erreicht Maxima bei 460 °C und 610 °C und kann Methan zugeordnet werden. Dies ist ein typisches während der Pyrolyse von Precursorpolymeren auftretendes Spaltprodukt.

4.3.1.3 Umsetzung mit EDA und DMA

Mit dem Einsatz von EDA als zweiwertigem Amin wird versucht eine Molekulargewichtserhöhung durch Verknüpfung zweier Oligomermoleküle zu erzeugen. EDA kann jedoch auch zweimal am selben Siliciumatom angreifen, wodurch Ringbildung anstelle von Verbrückung erfolgen würde. Restliches Chlor wurde in dieser Versuchsreihe mit DMA substituiert. Der Einsatz von DMA anstelle von NHET_2 als Dechlorierungsreagenz lässt aufgrund geringerer sterischer Hinderung eine effektivere Substitution der Chloratome erwarten, ist allerdings als Gas schwieriger zu dosieren als das flüssige NHET_2 . Abbildung 4.28 zeigt das Reaktionsmodell dieser Umsetzung.

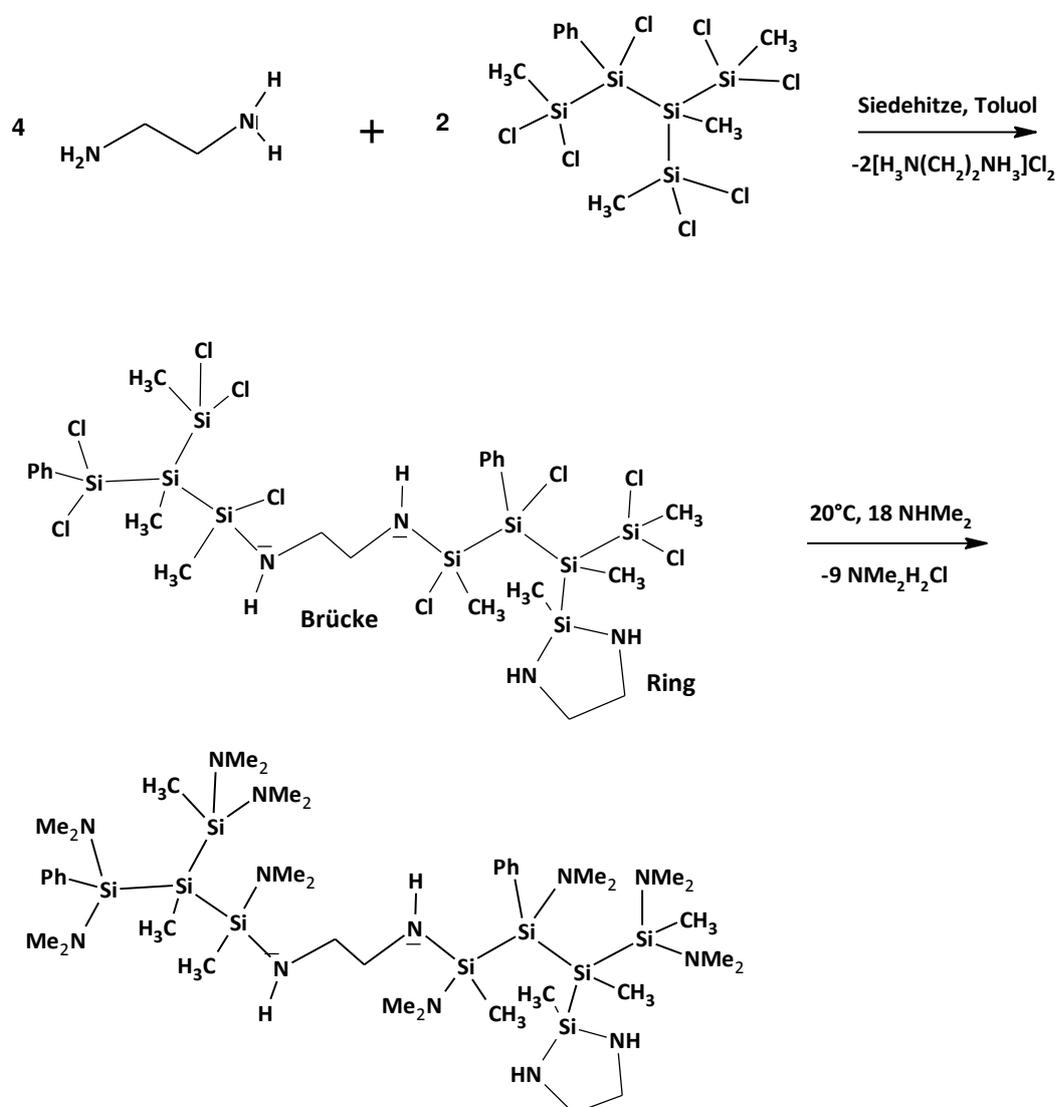


Abbildung 4.28: Reaktionsmodell der Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit Ethylendiamin und Dimethylamin

Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit 40 mol-% EDA und anschließend 60 mol-% DMA bezogen auf die molare Menge der Chloratome im Oligosilan wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Abbildung 4.29 zeigt die entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Das dechlorierte Endprodukt der Synthese enthält gemäß Elementaranalyse lediglich 1,6 Masse-% Cl.

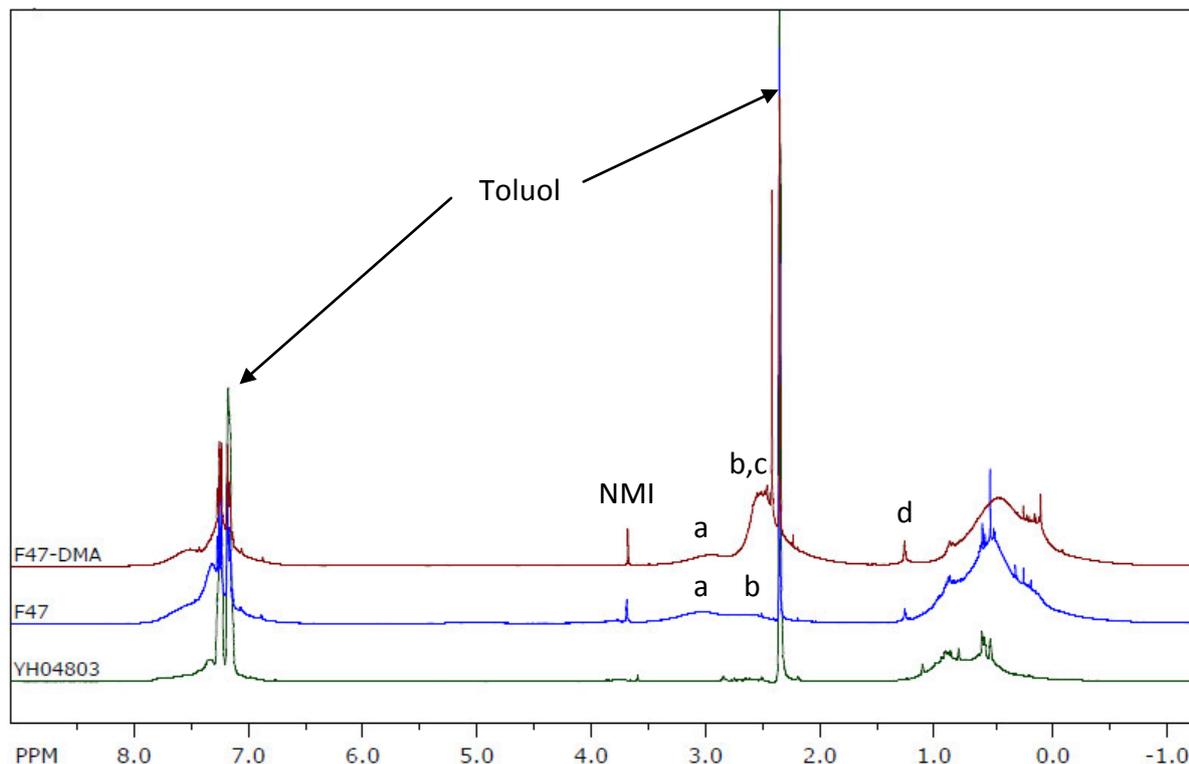


Abbildung 4.29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des chlorhaltigen Oligosilans (YH04803) sowie der Materialien F47 (nach Umsetzung mit EDA) und F47_DMA (nach Umsetzung mit DMA). Verschiebungsbereiche: 0-1,5 ppm: Si-CH_3 ; 2-3,5 ppm: $\text{N-CH}_3/\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$; 6,8-7,8 ppm: $\text{Si-C}_6\text{H}_5$

Im Bereich zwischen 0 und 1,5 ppm sind die Protonensignale der an Silicium gebundenen Methylgruppen zu sehen. Die Protonensignale der an Silicium gebundenen Phenylgruppen treten zwischen 6,8 und 7,8 ppm auf. Die breiten Protonensignale **a** und **b** der Ethylengruppe im Material F47 liegen im Bereich zwischen 2,4 und 3,25 ppm. Hierbei ist zwischen dem Signal **b** (2,4 ppm bis 2,8 ppm; verknüpfende Ethylengruppen) und dem Signal **a** (2,8 ppm bis 3,25 ppm; cyclisch gebundene Ethylengruppen) zu unterscheiden^[100,106], was zusätzlich durch die Modellverbindung **M2** (verknüpfend) und N-(Chlordimethylsilyl)azadisilacyclopentan aus Kapitel 4.2.1 bestätigt wird. Bei 1,26 ppm ist ein scharfes Signal **d** zu erkennen, das von endständigen NH_2 -Protonen erzeugt wird und auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Modellverbindung **M1** auftritt. Im Material F47-DMA ist ein weiteres Protonensignal **c** zu erkennen, welches im Bereich zwischen 2,4 und 2,8 ppm liegt, somit teilweise mit den

Protonensignalen der Ethylengruppe überlappt und den an Stickstoff gebundenen Methylgruppen der Dimethylaminogruppen zuzuordnen ist. Die Ethylengruppen werden also sowohl verknüpfend als auch als Ringglieder eingebaut, was auch durch die lagekonstante IR-Bande bei 1340 cm^{-1} (Abbildung 4.30) belegt wird, die von $(\text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Si}$ -Ringen stammt^[106]. Abbildung 4.30 zeigt das IR-Spektrum des Aminopolysilans F47.

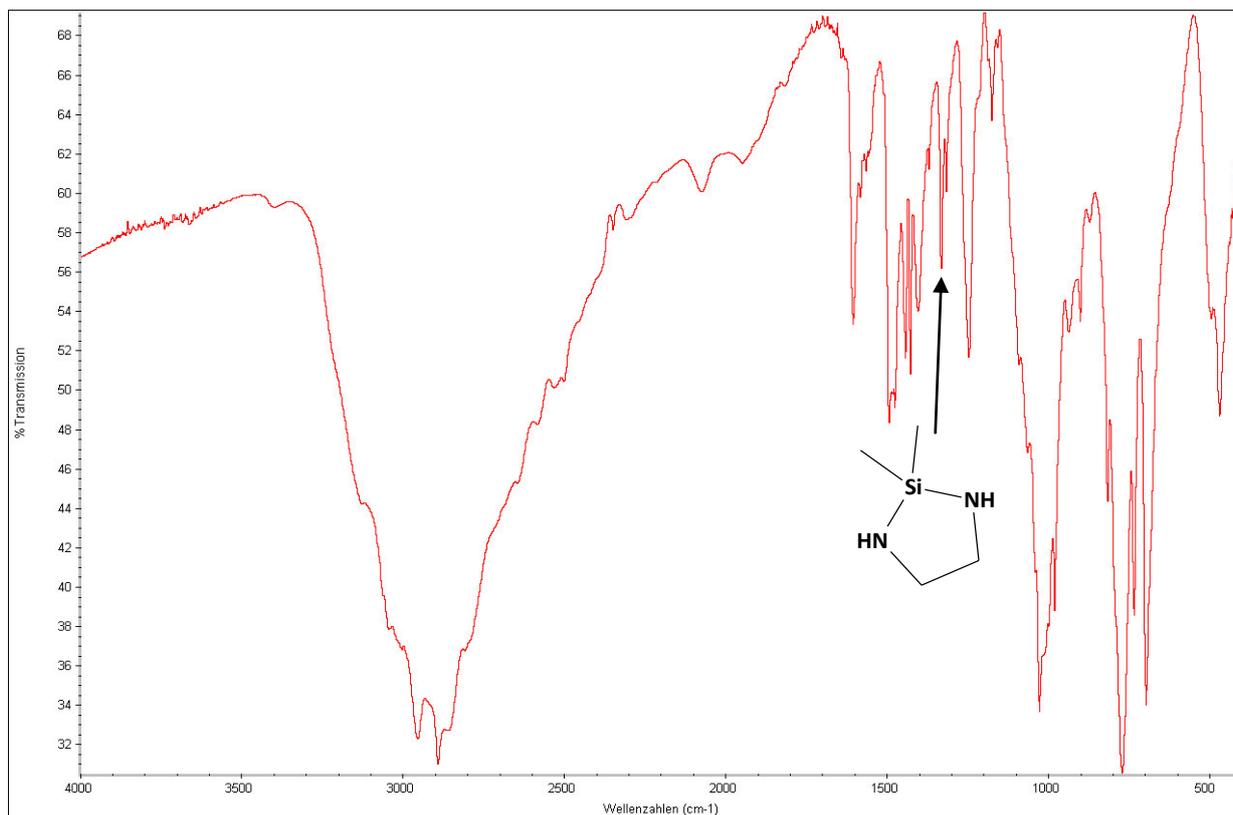


Abbildung 4.30: IR-Spektrum des Materials F47

Der Einfluss eines steigenden EDA-Einsatzes (20 mol-% bzw. 40 mol-% bezogen auf Cl-Atome) auf die Molekülgrößenverteilung des resultierenden Oligomergemischs wurde gelpermeationschromatographisch untersucht. Abbildung 4.31 zeigt die entsprechenden GPC-Elugramme.

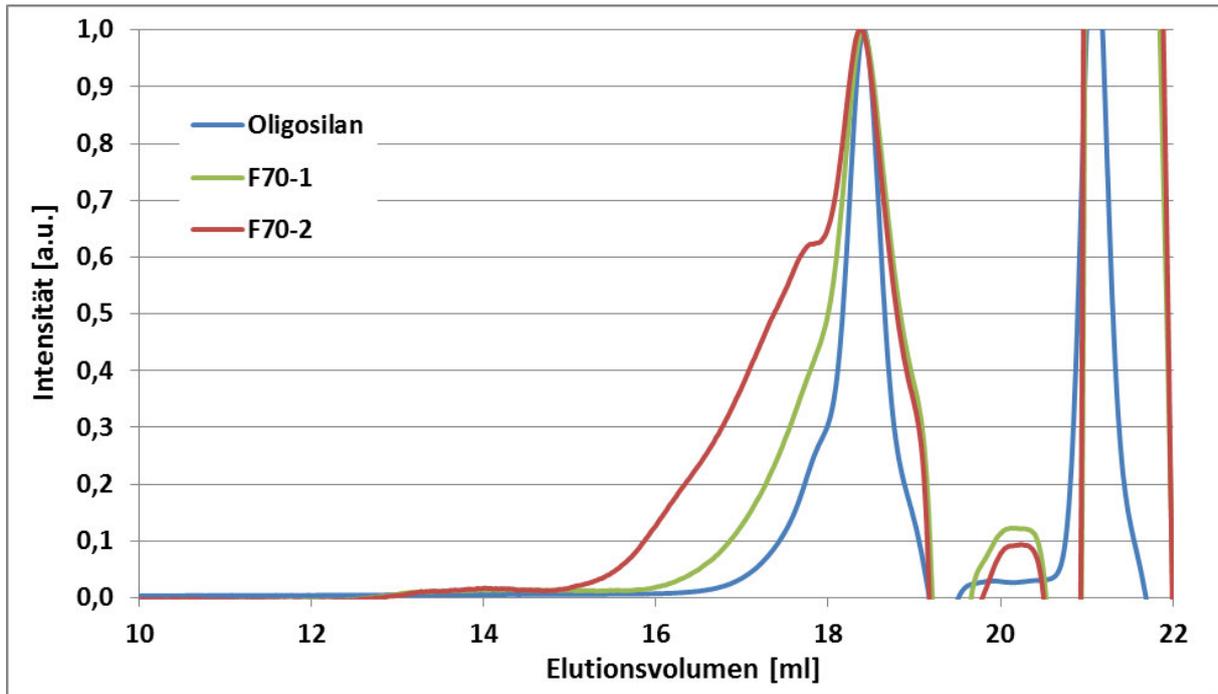


Abbildung 4.31: GPC-Elugramm des Ausgangs-Oligosilans sowie der Materialien F70-1 (Umsetzung mit 20 mol-% EDA) und F70-2 (Umsetzung mit 40 mol-% EDA)

Das Ausgangsmaterial und das Material F70-1 zeigen eine annähernd monomodale Molekülgrößenverteilung, wobei der Bandenfuß bei F70-1 bei etwas kleinerem Elutionsvolumen liegt, was bedeutet, dass hier bereits ein gewisser Anteil höhermolekularer Spezies vorliegt. Beim Material F70-2 ist eine quasi-bimodale Molekülgrößenverteilung zu sehen (zweites Maximum bei 17,8 ml). Eine steigende Menge an eingesetztem EDA erzeugt also erwartungsgemäß ein höheres Molekulargewicht.

Auch in der TG-Analyse zeigt sich der vernetzende Einfluss von EDA. Abbildung 4.32 zeigt die TG-Kurven der Materialien F70-1 und F70-2 und des Ausgangs-Oligosilans.

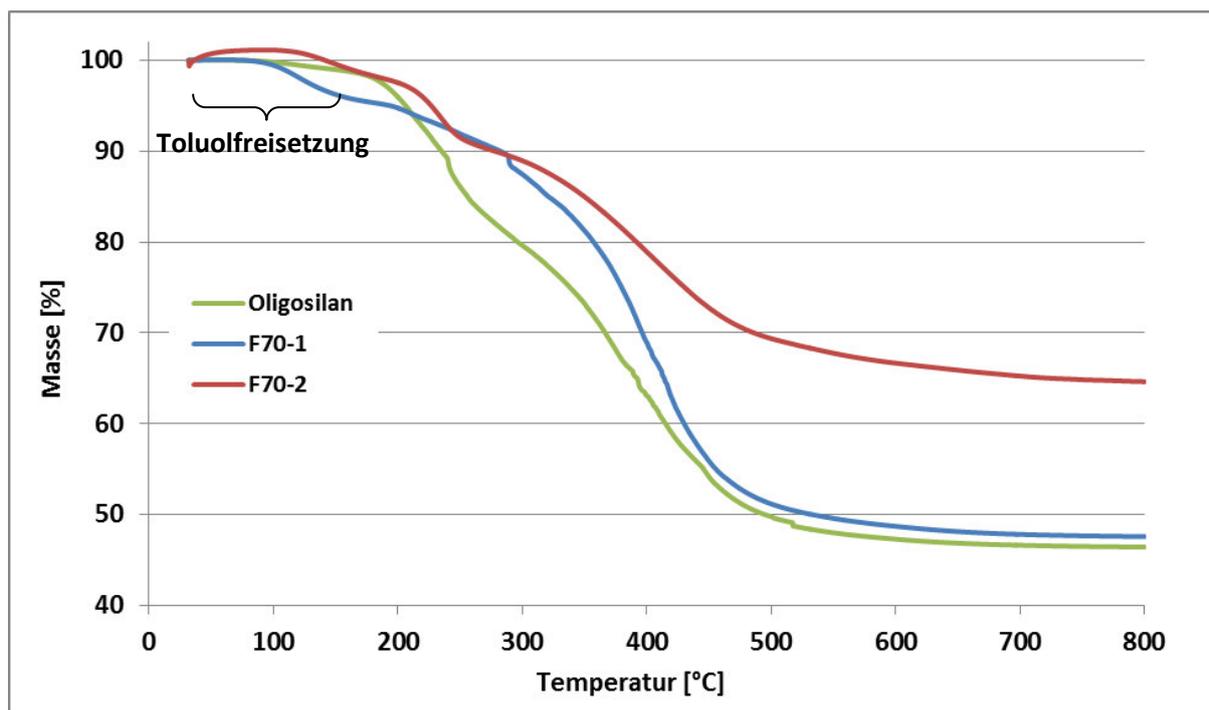


Abbildung 4.32: TG-Kurven der Materialien F70-1, F70-2 und des Oligosilans

Im Bereich zwischen 30 °C und 170 °C entweicht Toluol, welches aus dem Oligomer bzw. Polymer nicht vollständig entfernt werden konnte. Der zweite Masseverlustbereich liegt zwischen 170 °C und 800 °C. Dieser zweite Masseverlust sinkt vom Oligosilan zum Material F70-2 von 52,1 Masse-% auf 34,1 Masse-% (Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9: Toluol- und Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Materialien F70-1, F70-2 und des Oligosilans

Probe	Masseverlust	davon	Berechn. keramische
	gesamt [%]	Toluolverlust [%]	Ausb. [%]
Oligosilan	53,6	1,5	47,1
F70-1	52,4	4,4	49,8
F70-2	35,4	1,3	65,5

Dies bedingt eine deutliche Steigerung der keramischen Ausbeute, welche die zunehmende Vernetzung des Materials durch die steigende Menge an eingesetztem EDA widerspiegelt. Trotz der linear gesteigerten EDA-Menge ist eine sprunghafte Ausbeuteerhöhung von F70-1 nach F70-2 zu erkennen. Vermutlich werden erst SiCl_2 -Gruppen zu $\text{Si}(\text{NH}(\text{CH}_2))_2$ -Ringen umgesetzt, was noch keine nennenswerte Erhöhung der Molekülgröße bewirkt, und danach erst Ethylen-Brücken gebildet.

4.3.1.4 Umsetzung mit Allylamin und n-Propylamin

Durch das Einbringen von C=C-Doppelbindungen in das Polymer soll eine Vernetzung durch radikalische Addition (und damit eine Stabilisierung der Faser) während der Pyrolyse erreicht werden:

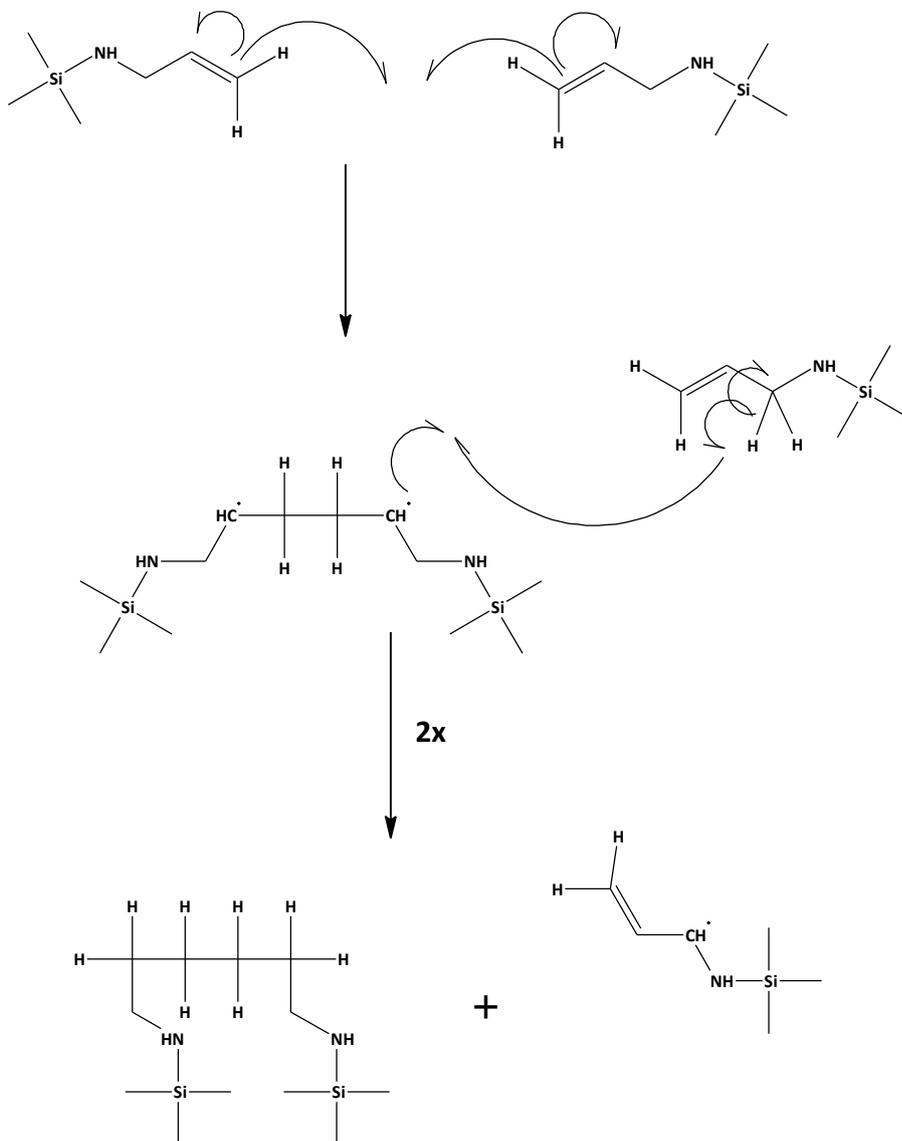


Abbildung 4.33: Radikalische Vernetzung von allylmino-substituiertem Oligosilan über Allylgruppen (schematisch)

Die Allylgruppen werden durch partielle Substitution (Transaminierung) von DMA-Gruppen im chlorreduzierten Oligomer eingeführt. Hierbei wird kein Salz gebildet, wodurch ein Filtrationsschritt vermieden wird. Als Vergleichsverbindung ohne C=C-Doppelbindungen wurde durch Verwendung von n-Propylamin anstelle von Allylamin auf analoge Weise ein propylamino-substituiertes Oligosilan hergestellt (F81).

Abbildung 4.34 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts aus der Umsetzung von chlorreduziertem Oligosilan mit 40 mol-% Allylamin bezogen auf DMA-Gruppen (F44).

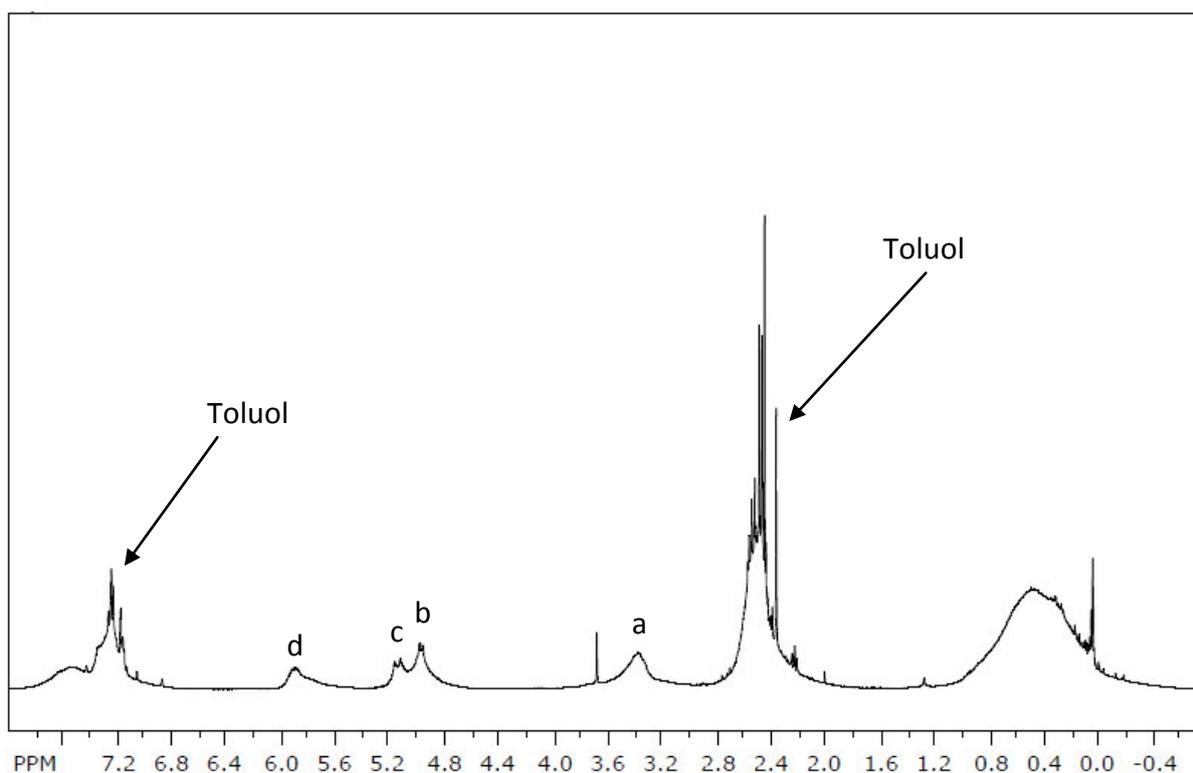


Abbildung 4.34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Materials F44

Neben den Protonensignalen der an Silicium gebundenen Methyl- und Phenylgruppen (-0,4 – 1,1 ppm bzw. 6,8 – 7,5 ppm) sind breite Protonensignale der Dimethylaminogruppen zwischen 1,8 ppm und 2,8 ppm zu sehen. Signal **d** der CH-Protonen der Allylgruppen befindet sich bei etwa 5,9 ppm. Die beiden Signale **b** und **c** der terminalen CH_2 -Gruppe befinden sich bei etwa 5,0 ppm bzw. 5,1 ppm. Das Signal **a** der dem Stickstoffatom benachbarten CH_2 -Gruppe ist bei circa 3,4 ppm zu sehen. Die relative Häufigkeit der Allyl- und Dimethylaminogruppen lässt sich durch Integration der Peakflächen geeigneter Signale ermitteln (Tabelle 4.10):

Tabelle 4.10: Integrationsbereiche und zugehörige Intensitäten der terminalen CH₂-Gruppe des Allylamins und der Dimethylaminogruppen

Protonensignal	Integrationsbereich [ppm]	Intensität [a. u.]	rel. Anzahl Gruppen
Si-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	∫ 4,6-5,28	1,43 (2H)	1
Si-N(CH ₃) ₂	∫ 1,8-2,8	7,50 (6H)	1,75

Das gefundene Verhältnis –NMe₂:-NHAlI liegt bei 1,75:1, was bedeutet, dass etwa 34 mol-% der DMA-Gruppen substituiert wurden. Im Rahmen der Messgenauigkeit entsprechen dies der Erwartung (Einsatz von 40 mol-% Allylamin).

Das Vergleichsspektrum (Abbildung 4.35) des Materials F81 (propylamino-substituiertes Oligosilan) zeigt ein

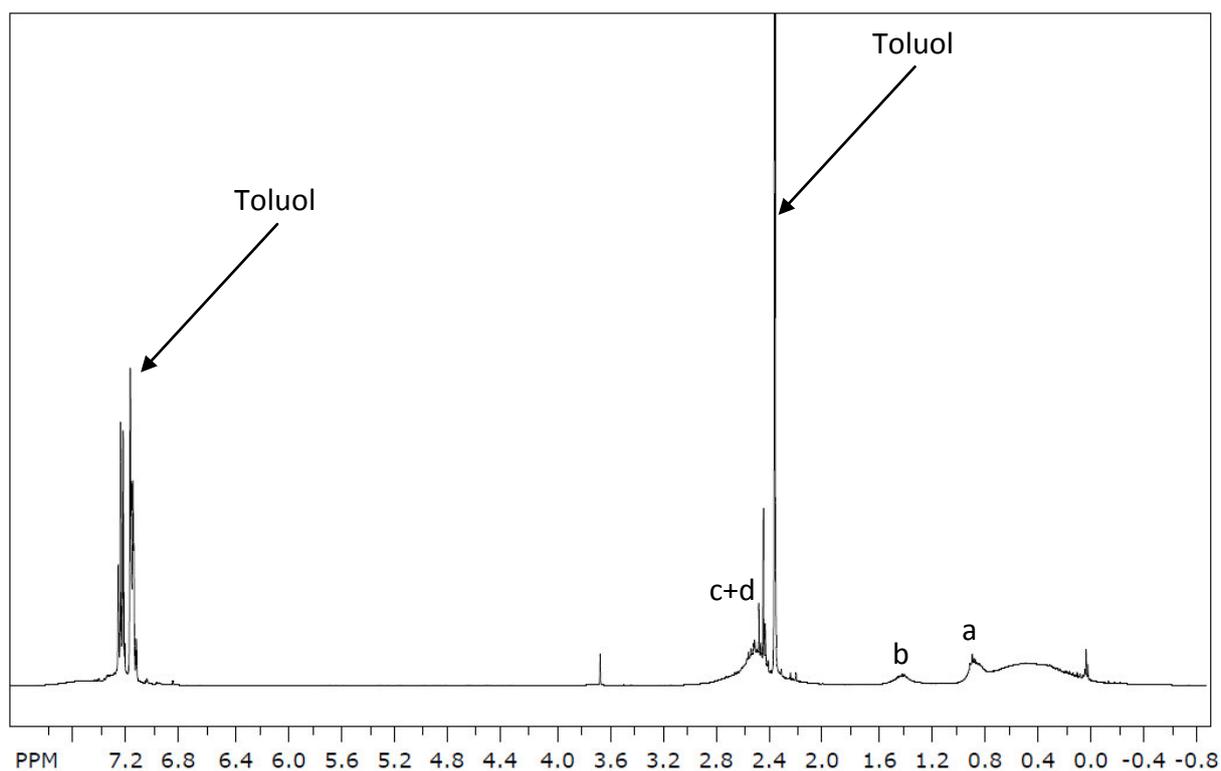


Abbildung 4.35: ¹H-NMR-Spektrum des Materials F81

Signal **a** bei 0,87 ppm, das durch die terminale Methylgruppe der n-Propylgruppen verursacht wird. Die mittelständige CH₂-Gruppe erzeugt das Protonensignal **b** bei 1,39 ppm und das Signal der dem Stickstoffatom benachbarten CH₂-Gruppe liegt bei etwa 2,6 ppm und überlappt mit den Signalen der DMA-Gruppen (**c + d**). Auch hier lässt sich das Verhältnis –NMe₂:-NHnPr durch Integration der Peakflächen ermitteln (Tabelle 4.11):

Tabelle 4.11: Integrationsbereiche und zugehörige Intensitäten der mittelständigen CH₂-Gruppe der Propylgruppen und der Dimethylaminogruppen

Protonensignal	Integrationsbereich [ppm]	Intensität [a. u.]	rel. Anzahl Gruppen
Si-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ (b)	∫ 1,15-1,65	2,0 (2H)	1
Si-N(CH ₃) ₂ + Si-NH-CH ₂ - CH ₂ -CH ₃ (c + d)	∫ 1,8-2,8	10,2 (6H+2H)	2,32

Das gefundene Verhältnis von Signal (**c + d**):**b** beträgt 2,32. Es wurden dementsprechend etwa 45 mol-% der DMA-Gruppen substituiert, was im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls der Erwartung entspricht (Einsatz von 40 mol-% n-Propylamin).

Die keramische Ausbeute beider Materialien wurde mittels TG-Messungen bestimmt (Abbildung 4.36 und Tabelle 4.12)

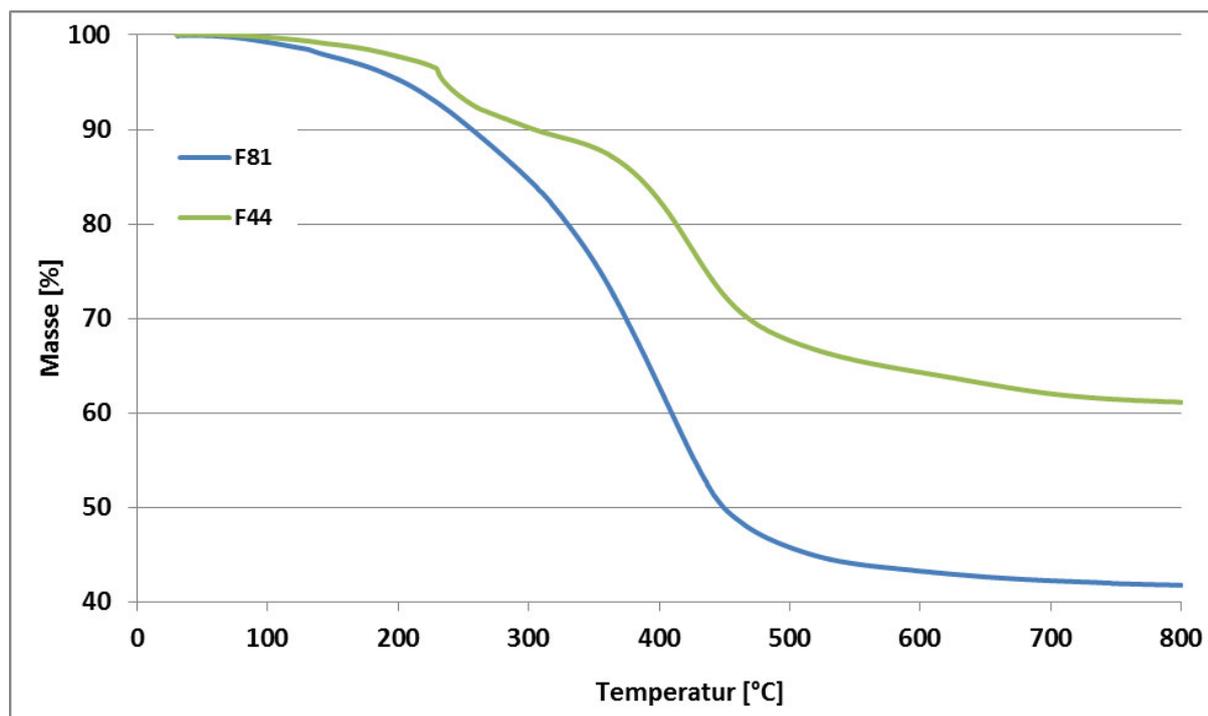


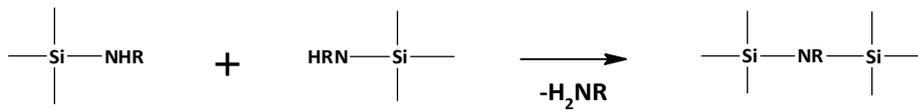
Abbildung 4.36: TG-Kurven der Materialien F81 und F44

Tabelle 4.12: Toluol- und Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Materialien F44 und F81

Probe	Masseverlust gesamt [Masse-%]	davon Toluolgehalt [Masse-%]	Berechn. Keram. Ausbeute [Masse-%]
F44	38,9	1,4	62,0
F81	58,2	3,1	43,1

Die keramische Ausbeute des mit Allylamin modifizierten Oligosilans liegt signifikant höher als die des mit Propylamin modifizierten Oligosilans. Dies ist ein Indiz dafür, dass während des Aufheizens C-C-Bindungsknüpfung durch radikalische Additionsprozesse und damit einhergehend eine Weitervernetzung des Materials stattfindet.

Um zu überprüfen, ob sich eine solche Weitervernetzung auch im Zuge der Polymersynthese, das heißt bei Temperaturen bis maximal 200 °C, erreichen lässt, wurde das Material F44 für 3 Stunden auf 200 °C erhitzt (F83-t200). Hierbei wurde ein in Toluol unlösliches Produkt erhalten, was einen ersten Hinweis auf eine Weitervernetzung im Zuge der thermischen Behandlung liefert. Dass diese Weitervernetzung nicht über Kondensationsreaktionen des Typs



sondern gemäß der oben formulierten radikalischen Addition an die C=C-Doppelbindungen erfolgt ist, wurde durch ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie geklärt. In Abbildung 4.37 sind die ^{13}C -NMR-Spektren der Materialien wiedergegeben.

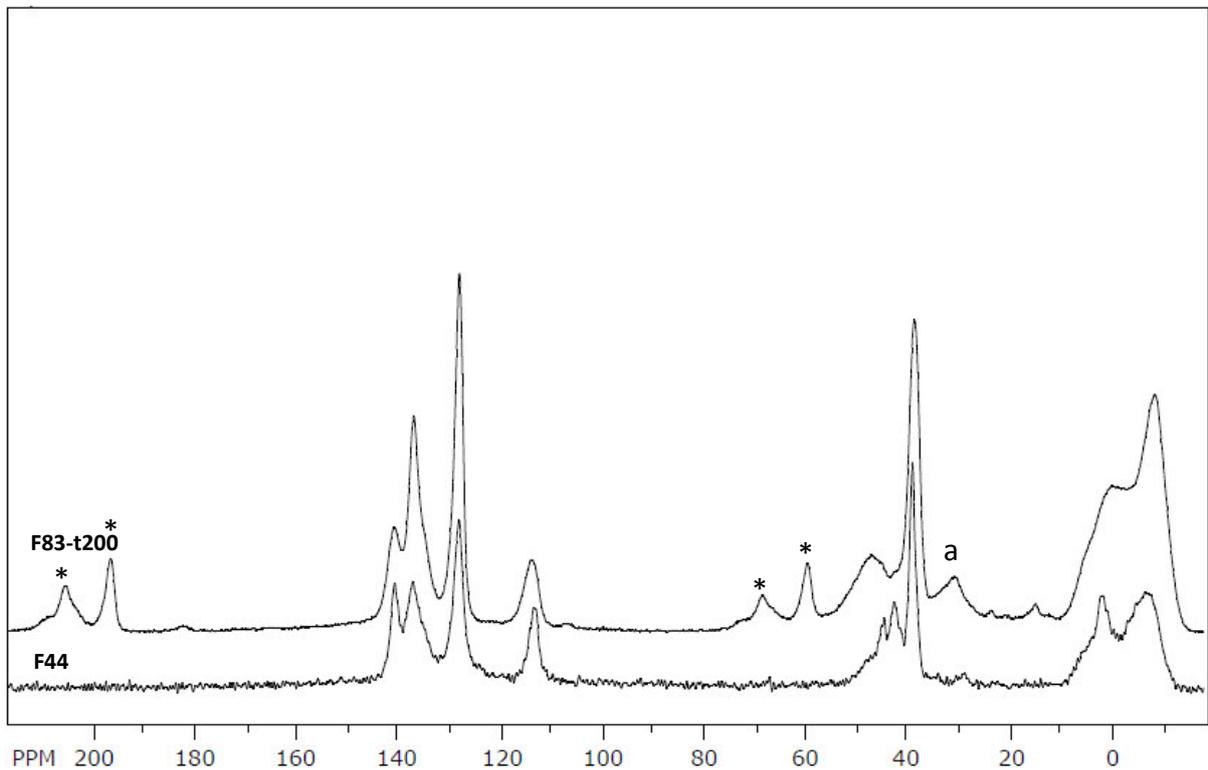


Abbildung 4.37: ^{13}C -NMR-Spektrum eines allylamino-substituierten Oligosilans vor (F44) und nach thermischer Behandlung bei 200 °C (F83-t200) (*: Rotationsseitenbanden)

Neben Signalen im Bereich zwischen -15 ppm und 10 ppm (Si-CH_3) bzw. zwischen 128 ppm und 137 ppm ($\text{Si-C}_6\text{H}_5$) ist bei ca. 38 ppm das Signal der Dimethylaminogruppen zu sehen. Außerdem sind drei weitere Signale zu sehen, die durch Allylaminogruppen hervorgerufen werden. Von diesen wird das breite Signal bei etwa 44 ppm durch das Kohlenstoffatom, welches in α -Position zum Stickstoffatom sitzt, verursacht. Das scharfe Signal bei 113 ppm

entsteht durch das terminale ^{13}C -Atom. Schließlich ist noch ein weiteres scharfes Signal bei 140 ppm zu erkennen, welches durch das mittelständige ^{13}C -Atom der Allylaminogruppe erzeugt wird. Betrachtet man das Spektrum des thermisch behandelten Materials F83-t200, so sieht man bei 30 ppm ein neues Signal **a** im Verschiebungsbereich von CH_2 -Gruppen, wie sie für Hexamethylenketten zu erwarten sind, die durch radikalische Addition von Allylgruppen entstanden sind.

4.3.1.5 Umsetzung mit EDA, DMA und Allylamin

Wie in Abschnitt 4.3.1.3 gezeigt, kann durch den Einsatz von EDA eine Molekulargewichtserhöhung erreicht werden. Außerdem wurde gezeigt, dass die Umsetzung mit Allylamin eine weitere Erhöhung der keramischen Ausbeute erbringt. Allerdings führt die thermische Behandlung eines nur mit Allylgruppen modifizierten Oligomers zu einem unlöslichen Material, das sich nicht zu Fasern verarbeiten lässt. Die Kombination von EDA mit Allylamin als Dechlorierungs- und Vernetzungsreagenz sollte zu einem Polymer führen, welches löslich und damit im Trockenspinprozess verarbeitbar ist. Die ersponnenen Grünfasern sollten unerschmelzbar sein und sich durch Pyrolyse bis 1200 °C in Keramikfasern umwandeln lassen. Die Polymersynthese sollte hierbei keine höheren Temperaturen als 200 °C erfordern.

Zur Synthese wurde chlorhaltiges Oligosilan mit 40 mol-% EDA (bezogen auf Cl-Atome) umgesetzt (F47). Anschließend wurde restliches Chlor mit Dimethylamin entfernt (F47_DMA) und schließlich unterschiedliche Anteile DMA-Gruppen (10, 15 bzw. 25 %) mit Allylamin substituiert (F47_DMA_0,1All, F47_DMA_0,15All, F47_DMA_0,25All). In Abbildung 4.38 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Materialien dargestellt.

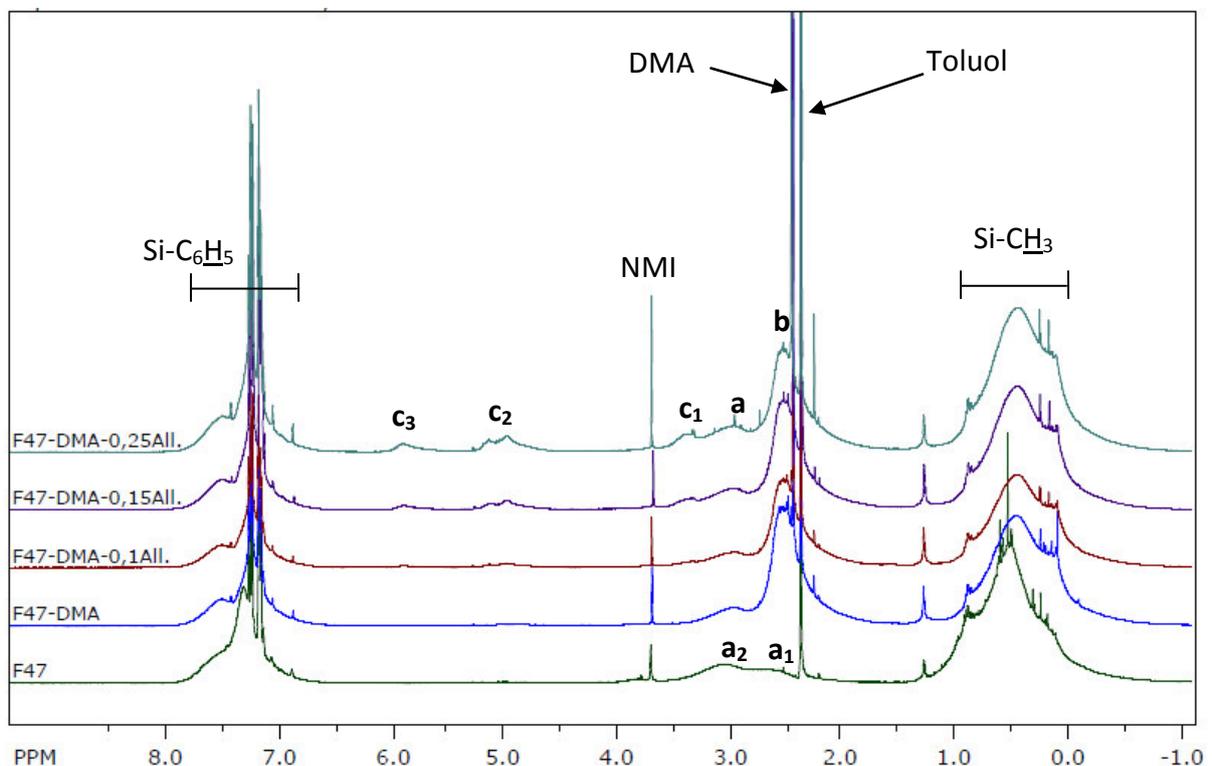


Abbildung 4.38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der einzelnen Stufen der Synthese des F47_DMA_0,25All. Verschiebungsbereiche: 0-1,5 ppm: Si-CH₃; a: -NH-CH₂-CH₂-NH-; b: Si-N(CH₃)₂; c₁: Si-NH-CH₂-CH=CH₂; c₂: Si-NH-CH₂-CH=CH₂; c₃: Si-NH-CH₂-CH=CH₂; 6,8-7,8 ppm: Si-C₆H₅

Im Spektrum von F47 sind bei 2,6 ppm und bei 3,05 ppm zwei breite Signale zu erkennen, welche durch die Protonen der Ethylen-Brücken zustande kommen. Das Signal bei 2,6 ppm stammt von offenkettig gebundenen Ethylen-Brücken, was durch das ^1H -NMR-Spektrum der Modellverbindung **M2** bestätigt werden kann. Das Signal bei 3,05 ppm wird durch cyclisch gebundene Ethylen-Brücken verursacht, was wiederum durch das ^1H -NMR-Spektrum synthetisierten N-(Chlordimethylsilyl)aza-disilacyclopentans (Kapitel 4.2.1) verifiziert werden kann. Das Spektrum von F47_DMA zeigt zusätzlich ein sehr ausgeprägtes und breites Signal bei 2,5 ppm, welches von DMA-Gruppen stammt und mit dem CH_2 -Signal bei 2,6 ppm überlappt. Das scharfe Signal bei 2,41 ppm wird durch freies Dimethylamin in Lösung hervorgerufen. Die Spektren der Materialien F47_DMA_0,10All, F47_DMA_0,15All und F47_DMA_0,25All zeigen bei 3,35 ppm, 5,1 ppm und 5,9 ppm Signale steigender Intensität entsprechend des steigenden Gehalts an Allylgruppen.

In Tabelle 4.13 sind die relativen Signalintensitäten der Protonen der verknüpfenden (**a**₁) und der cyclisch gebundenen Ethylen-Gruppen (**a**₂) sowie der DMA-Gruppen (**b**) und der terminalen CH_2 -Einheiten der Allylgruppen (**c**₂) aufgelistet. Als Referenzsignal wurden die an Silicium gebundenen Methylgruppen herangezogen und deren Fläche unter dem Signal auf eine Intensität von 10 a.u. kalibriert. Nach Substitution der restlichen Chloratome mit 60 mol-% DMA (F47_DMA) erhält man eine Signalintensität der sechs Protonen der DMA-Gruppen im Bereich zwischen 2,8 ppm und 2,4 ppm. Da die Protonensignale der DMA-Gruppen mit den Protonensignalen der verbrückenden Ethylen-Gruppen überlappen, ist es notwendig, die Intensitäten der Signale **a**₁ und **a**₂ von der Gesamtintensität aller Signale im Bereich zwischen 3,6 ppm und 2,4 ppm zu subtrahieren. Der erwartete Wert für die Protonensignale der DMA-Gruppen ist um den Faktor $\frac{6}{4} \cdot \frac{60\%}{40\%} = 2,25$ größer als der Wert für die Protonensignale der EDA-Gruppen und beträgt 3,44.

Tabelle 4.13: Integrationsbereiche sowie Signalintensitäten für die Spektren aus Abbildung 4.38

Signal	Si-NH-CH ₂ -CH ₂ -NH- Si + Si-N-(CH ₃) ₂ (a ₁ +a ₂ +b)	Si-N- (CH ₃) ₂ (b)	Si-NH-CH ₂ - CH=CH ₂ (c ₂)	Abnahme Signal b	Zunahme Signal c₂
Integrations- bereich [ppm]	3,2-2,4	2,8-2,4	5,28-4,6		
Probe	Intensität				
F47	1,527 (4H)	0	0		
F47_DMA	4,947 (4H+6H)	3,42 (6H)	0		
F47_DMA_0,1All	4,559 (4H+6H)	3,02 (6H)	0,18 (2H)	0,40±11%	0,18±16%
F47_DMA_0,15All	4,384 (4H+6H)	2,86 (6H)	0,29 (2H)	0,56±16%	0,29±25%
F47_DMA_0,25All	3,974 (4H+6H)	2,45 (6H)	0,46 (2H)	0,97±28%	0,46±40%

Nach Zugabe von 40 mol-% EDA erhält man ein Signal der vier Ethylen-Protonen mit einer Signalintensität von 1,527. Der experimentell ermittelte Wert der Signale der DMA-Gruppen (F47_DMA) ist nahezu identisch mit dem erwarteten Wert (3,44).

Die experimentell ermittelten Intensitäten der Protonensignale der DMA-Gruppen stimmen bei allen Materialien nahezu mit den erwarteten Werten überein, was eine vollständig ablaufende Transaminierung mit Allylamin bestätigt. Die stetige Intensitätszunahme des **c₂**-Signals weist ebenfalls auf eine vollständige Reaktion mit Allylamin hin. Die Zahlenwerte der **c₂**-Intensitätssignale entsprechen nicht genau den Erwartungen, da die Signale relativ breit sind und somit die Wahl der Integrationsgrenzen einer gewissen Willkür unterliegt, weshalb eine Quantifizierung nicht allzu genau gelingt.

Es wurden Elementaranalysen von F47, F47_DMA und F47_DMA_0,25All durchgeführt (Tabelle 4.14), um einerseits über den Chlorgehalt die Effektivität der Dechlorierung zu ermitteln und andererseits über den Kohlenstoffgehalt Hinweise auf eine erfolgreich stattgefundenen Transaminierung durch Allylamin zu erhalten.

Tabelle 4.14: Elementaranalysen der Materialien F47, F47_DMA, F47_DMA_0,25All und des Oligosilans

Probe	Chlorgehalt	Sauerstoffgehalt	Kohlenstoffgehalt
	[Masse-%]	[Masse-%]	[Masse-%]
F47	11,9	0,38	k.A.
F47_DMA	1,58	0,59	47,7
F47_DMA_0,25All	k.A.	0,56	49,8
Oligosilan chlorhaltig	23,4	0,49	k.A.

Betrachtet man die Chlorgehalte der Materialien F47 und F47_DMA, so kann man erkennen, dass eine Umsetzung mit EDA den Chlorgehalt von anfänglich 23,4 Masse-% im Oligosilan auf 11,9 Masse-% senkt, was in etwa einer Substitution von 40 mol-% der Chloratome entspricht. Das anschließend restdechlorierte Polymer F47_DMA weist einen Chlorgehalt von 1,58 Masse-% auf, was für eine ausreichende Dechlorierung spricht. Ein Vergleich der Kohlenstoffgehalte der Materialien F47_DMA und F47_DMA_0,25All untereinander lässt erkennen, dass der Kohlenstoffgehalt um 2,1 Masse-% gestiegen ist, da Allylamin ein Kohlenstoffatom mehr besitzt als Dimethylamin. Dies ist ein Indiz dafür, dass eine Transaminierung durch Allylamin stattgefunden hat. Dies wird auch durch die gravimetrische Bestimmung des freigesetzten DMA bestätigt. Eine Substitution von restlichen Chloratomen durch Allylamin ist auszuschließen, da bei diesem Syntheseschritt keinerlei Salz angefallen ist.

Abbildung 4.39 zeigt die GPC-Elugramme des Materials F47_DMA_0,25All im Vergleich mit einem nicht mit Allylamin modifiziertem Polymer F73_DMA, welches in Analogie zu F47_DMA auf gleiche Weise hergestellt wurde¹.

¹ Die Reproduzierbarkeit der Materialien F47_DMA bzw. F73_DMA wurde spektroskopisch nachgewiesen.

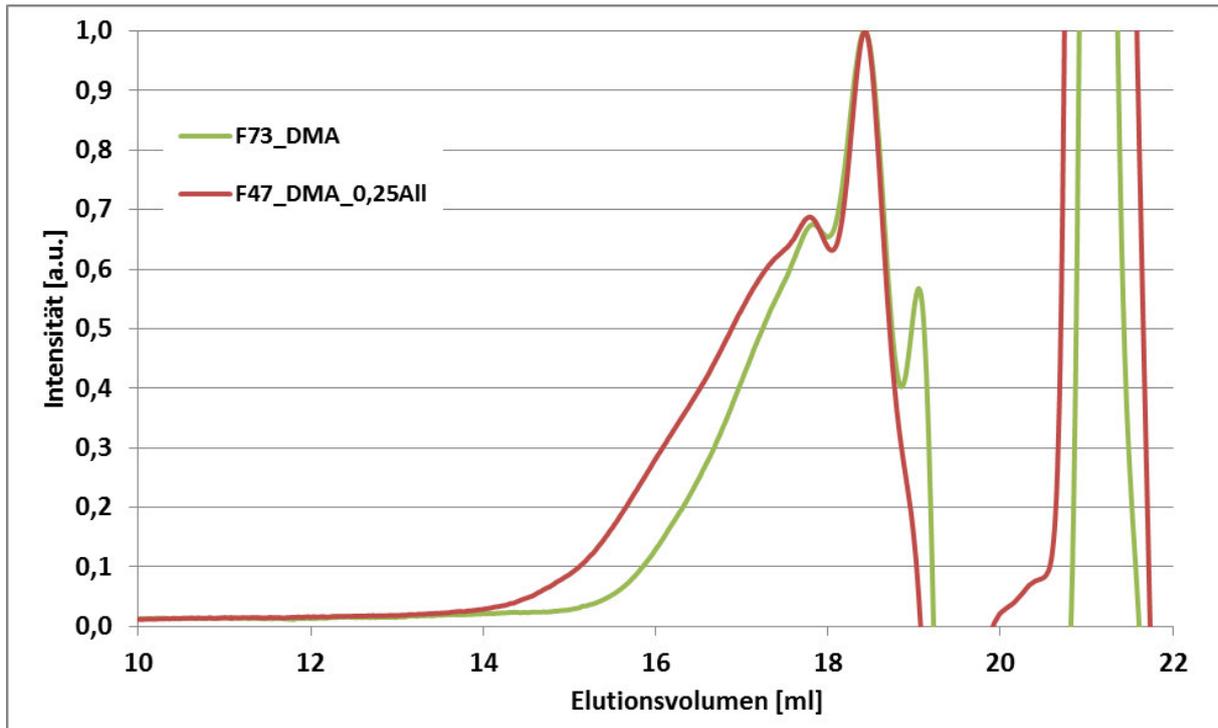


Abbildung 4.39: GPC-Elugramme der Materialien F47_DMA_0,25All, F73_DMA

Anhand des zu kleineren Elutionsvolumina verschobenen Bandenfußes beim Material F47_DMA_0,25All, ist zu erkennen, dass die Umsetzung von mit EDA modifiziertem Polymer mit Allylamin eine weitere Molekulargewichtserhöhung erzeugt.

Abbildung 4.40 zeigt die TG-Kurven der Materialien F73_DMA (analoge Herstellungsweise wie F47_DMA) und F52_DMA_0,25All (analoge Herstellungsweise wie F47_DMA_0,25All)².

² Die Reproduzierbarkeit der Materialien F52_DMA_0,25All und F47_DMA_0,25All wurde spektroskopisch nachgewiesen

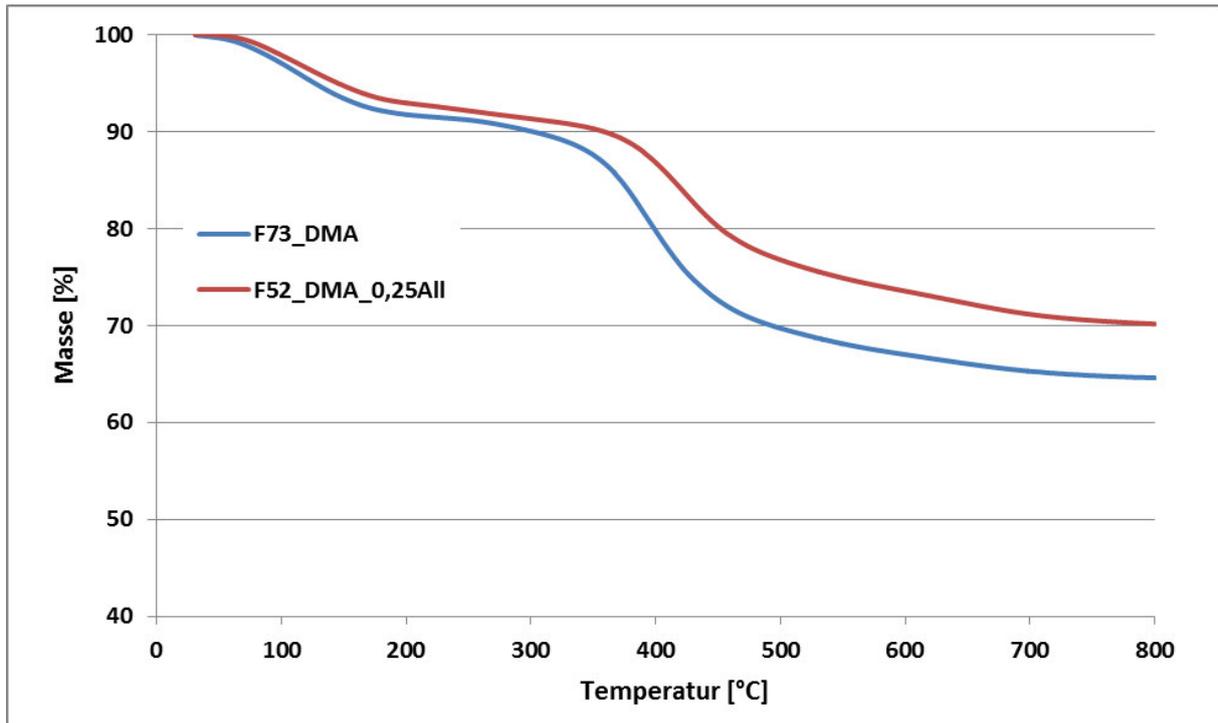


Abbildung 4.40: TG-Kurven der Materialien F73_DMA und F52_DMA_0,25All

In Tabelle 4.15 sind die keramischen Ausbeuten dieser Materialien unter Berücksichtigung des anfänglichen Toluolgehalts (Stufe bei ca. 170 °C) aufgezeigt.

Tabelle 4.15: Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Materialien F73_DMA und F52_DMA_0,25All

Probe	Masseverlust	davon	Berechn. keramische
	gesamt [%]	Toluolgehalt [%]	Ausb. [%]
F73_DMA	35,4	7,5	69,8
F52_DMA_0,25All	29,8	6,3	74,9

Die Umsetzung mit Allylamin im letzten Syntheseschritt ergibt ein Produkt, das eine nochmals um 5,1 Masse-% erhöhte keramische Ausbeute zeigt.

4.3.1.6 Umsetzung mit TMDA und DMA

Mit dem Einsatz von TMDA wird versucht, mögliche Ringbildung zu umgehen, da die Bildung eines Siebenrings entropisch ungünstig ist und somit eine Verknüpfung der Oligomer-Moleküle untereinander bevorzugt wird^[103]. Abbildung 4.41 zeigt das Reaktionsmodell hierzu.

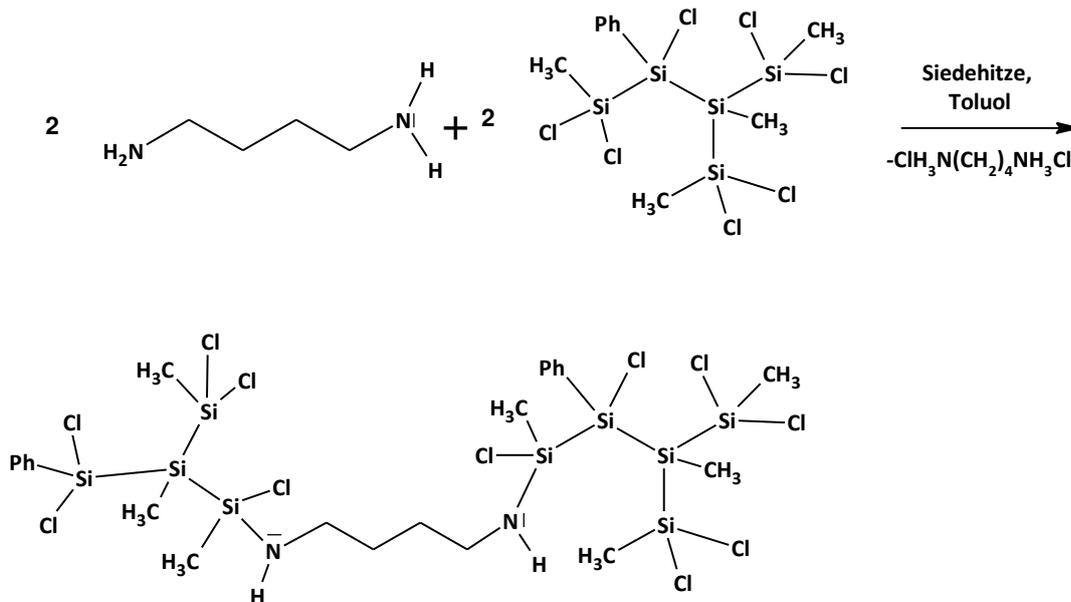


Abbildung 4.41: Reaktionsmodell der Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit TMDA

Es werden maximal 40 mol-% TMDA bezogen auf den Chlorgehalt im Oligosilan eingesetzt, da gefunden wurde, dass eine größere Einsatzmenge (60 mol-%) zu einem in Toluol unlöslichen Produkt führt. Durch eine schrittweise Zugabe des TMDA lässt sich der Synthesefortschritt beobachten. Im Anschluss wird mit DMA das restliche chemisch gebundene Chlor entfernt.

Um herauszufinden, wie weit der Chlorgehalt in Abhängigkeit vom Einsatz an TMDA sinkt, wurde der Chlorgehalt der Zwischenprodukte und des Endprodukts bestimmt. Tabelle 4.16 gibt diese Werte wieder.

Tabelle 4.16: Elementaranalysen der Materialien F48-1, F48-2, F48-3, F48-4 und F48-4-DMA

Probe	Chlorgehalt [Masse-%]
Oligosilan	23,5
F48-1 (10 mol-% TMDA)	20,9
F48-2 (20 mol-% TMDA)	17,8
F48-3 (30 mol-% TMDA)	15,1
F48-4 (40 mol-% TMDA)	12,5
F48-4-DMA	2,2

Nach Dechlorierung mit DMA sinkt der Cl-Gehalt auf einen erwartungsgemäß niedrigen Wert. Abbildung 4.42 zeigt die Abnahme des Chlorgehalts gegenüber der Menge an eingesetztem TMDA.

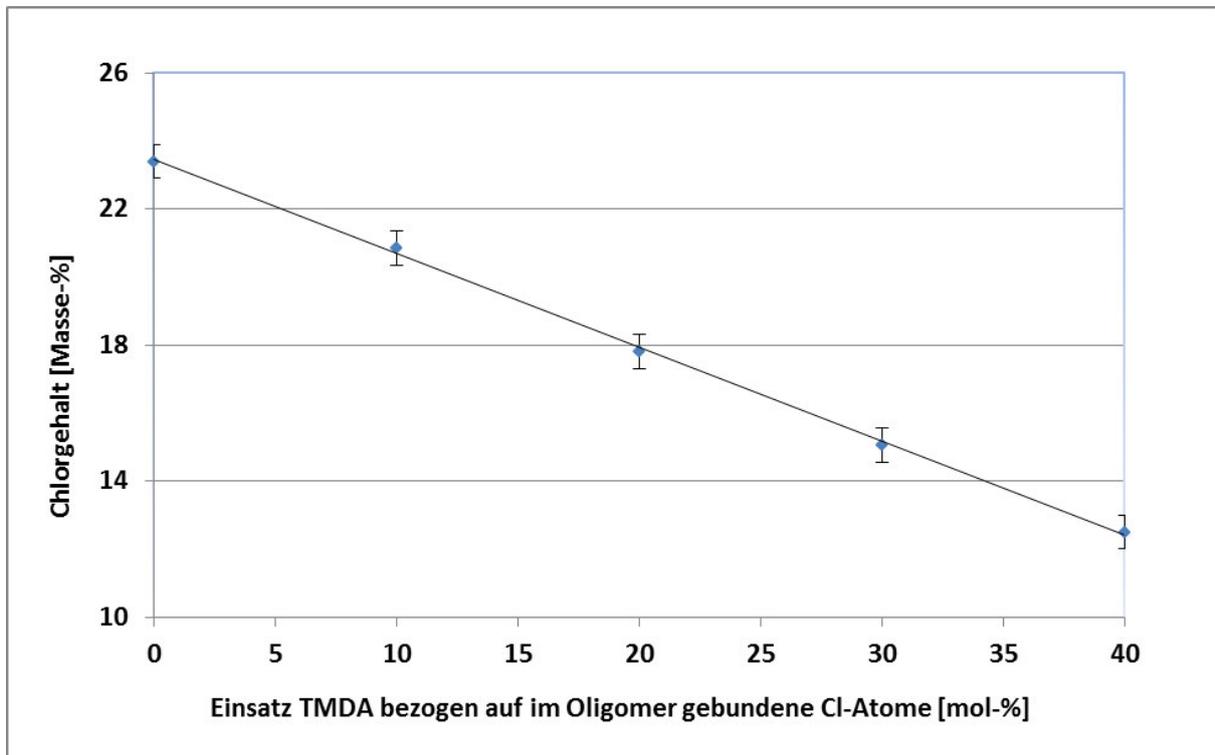


Abbildung 4.42: Auftragung des Chlorgehalts der Produkte der F48-Versuchsreihe über die Menge an eingesetztem TMDA

Der Chlorgehalt nimmt mit der Zugabe von TMDA linear ab. Dies zeigt, dass in jedem Schritt ein Äquivalent eingesetztes TMDA zwei Äquivalente der im Oligosilan enthaltenen

Chloratome ersetzt, wobei ein weiteres Äquivalent TMDA benötigt wird, um die Chloratome als Hydrochlorid zu binden.

In Abbildung 4.43 sind die ^1H -NMR-Spektren der Materialien F48-1 (10 mol-% TMDA), F48-2 (20 mol-% TMDA), F48-3 (30 mol-% TMDA) und des Materials F48-4 (40 mol-% TMDA) dargestellt.

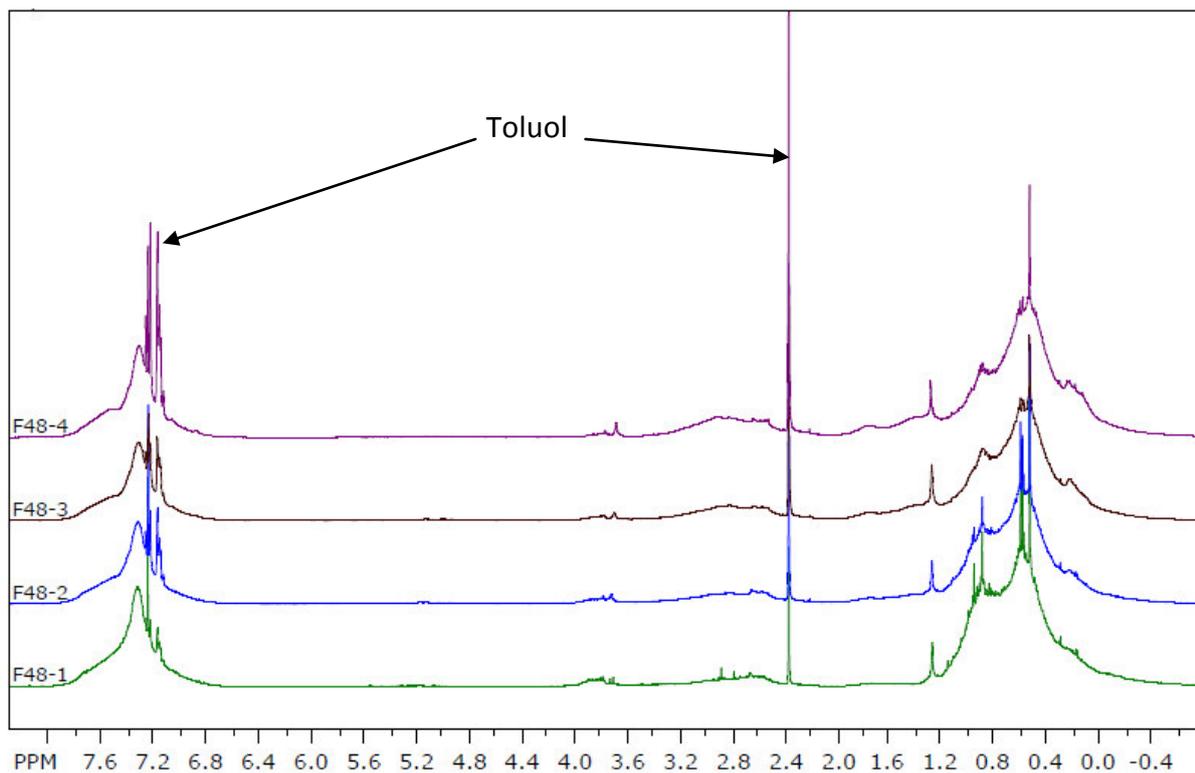


Abbildung 4.43: ^1H -NMR-Spektren der bei stufenweiser Umsetzung chlorhaltigen Oligosilans mit TMDA erhaltenen Produkte. Verschiebungsbereiche: -0,4-1,2 ppm: Si-CH₃; 1,37-2,0 ppm: Si-NH-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-NH-Si; 2,0-3,5 ppm: Si-NH-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-NH-Si; 6,8-7,6 ppm: Si-C₆H₅

Die quantitative Auswertung durch Integration der Peakflächen der mittelständigen CH₂-Gruppen, deren Signal zwischen 1,37 ppm und 2,0 ppm liegt, gibt Auskunft über den Ablauf der Reaktion. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Produktgemisches mit demjenigen der Modellverbindung **M5** kann die Lage der mittelständigen CH₂-Protonen bestätigt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum der Produkte der Umsetzungen von chlorreduziertem Oligosilan mit TMDA überlappt das Signal der endständigen CH₂-Protonen mit dem Signal der Protonen der DMA-Gruppen. Deshalb werden zur quantitativen Auswertung die Signale der mittelständigen CH₂-Gruppen herangezogen. Abbildung 4.44 zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität der mittelständigen CH₂-Gruppen der Tetramethylen-Einheit von der jeweiligen TMDA-Einsatzmenge.

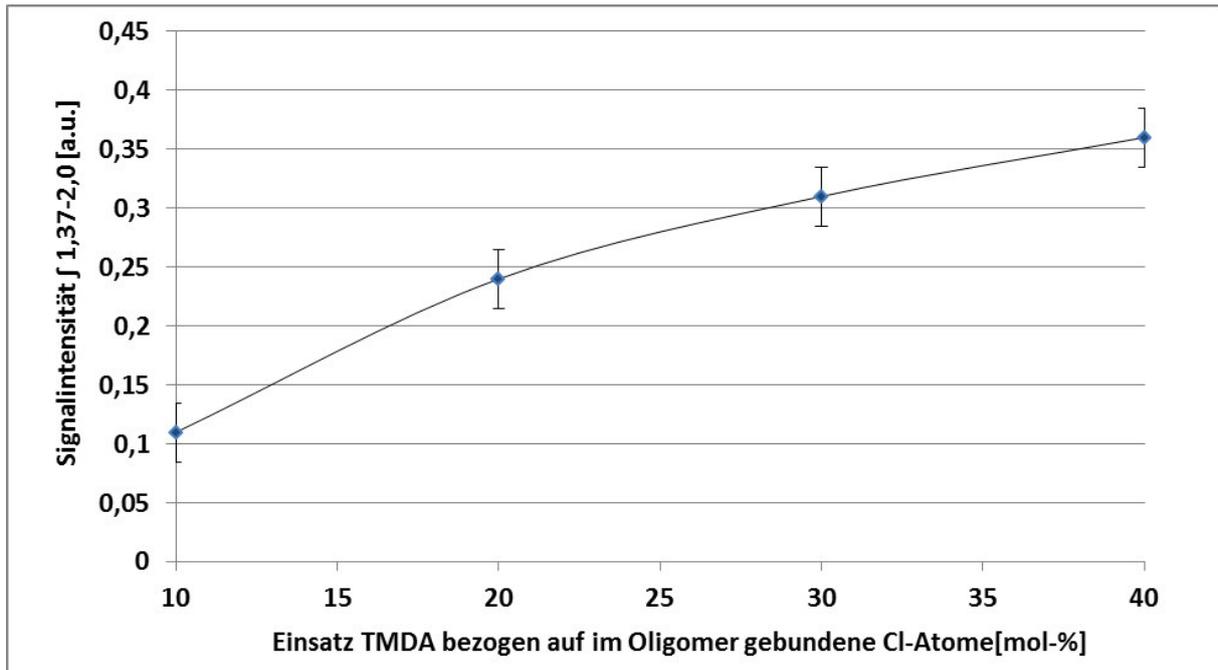


Abbildung 4.44: TMDA-Einsatz und zugehörige Signalintensität der mittelständigen CH_2 -Gruppen der Tetramethylen-Einheit

Die Signalintensität wächst nicht linear mit der Menge an eingesetztem TMDA. Das Ausmaß des Zuwachses nimmt nach jedem Dosierungsschritt ab, weshalb von einer unvollständigen Reaktion der eingesetzten Materialien ausgegangen werden kann. Ebenso deutet das NH_2 -Signal bei 1,26 ppm auf eine unvollständige Reaktion hin. Da bereits gezeigt wurde, dass der Chlorgehalt mit der TMDA-Einsatzmenge linear abnimmt, ist davon auszugehen, dass ab einer Dosierung von 20 mol-% TMDA teilweise drei anstelle von zwei Äquivalenten TMDA nötig sind, um zwei Äquivalente Chlor zu substituieren und als Hydrochlorid zu binden. Folglich liegen im Produkt $\text{Si-NH}(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ -Einheiten vor.

Der Anstieg des Molekulargewichts nach 20 mol-% TMDA (F71-1) bzw. 40 mol-% TMDA (F71-2) zeigt sich in den in Abbildung 4.45 dargestellten Elugrammen.

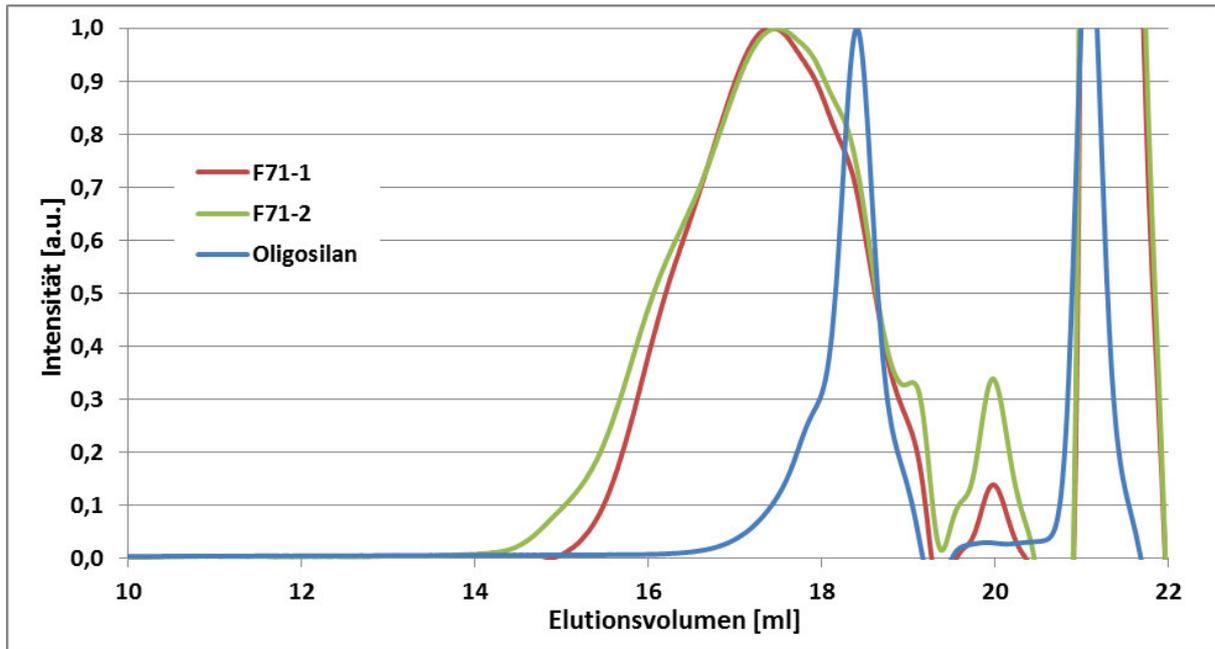


Abbildung 4.45: GPC-Eluogramm der Materialien F71-1, F71-2 und des Oligosilans

Das Oligosilan zeigt eine monomodale Molekülgrößenverteilung mit einem Bandenmaximum bei 18,5 ml. Das Material F71-1 zeigt ebenfalls eine monomodale Molekülgrößenverteilung mit einem Bandenmaximum bei 17,4 ml. Sowohl das geringere Elutionsvolumen des Bandenmaximums als auch die höhere Breite der Bande zeigen eine Erhöhung des mittleren Molekulargewichts. Der Bandenfuß für F71-1 liegt bei 15,0 ml Elutionsvolumen, derjenige für F71-2 bei 14,3 ml. Im Vergleich zum Material F71-1 konnte das Molekulargewicht lediglich geringfügig erhöht werden. Dieses Ergebnis ist konform mit dem aus den NMR-Spektren abgeleiteten Reaktionsmodell, dass bei höheren TMDA-Einsatzmengen keine weitere Vernetzung, sondern lediglich einfache Substitution der Chloratome stattfindet.

In Abbildung 4.46 sind die TG-Kurven der Materialien F71-1, F71-2 und des Oligosilans dargestellt; Tabelle 4.17 zeigt die keramischen Ausbeuten des Oligosilans und der synthetisierten Materialien im Vergleich.

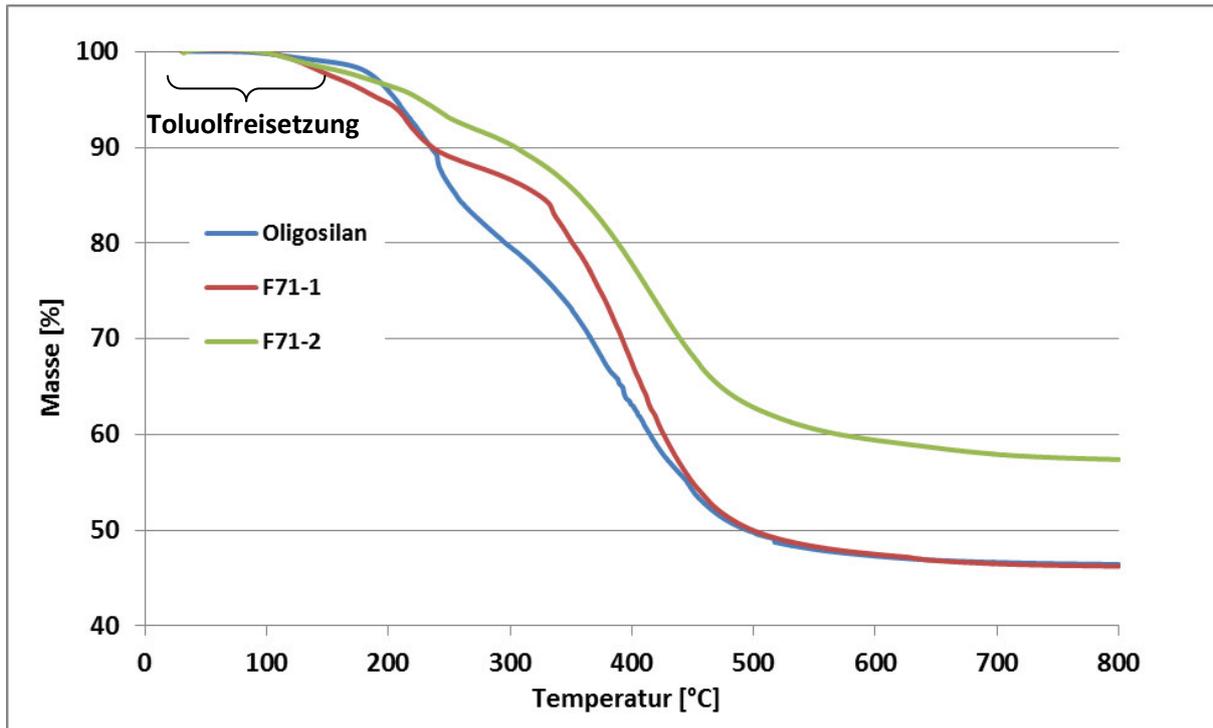


Abbildung 4.46: TG-Kurven der Materialien F71-1, F71-2 und des Oligosilans

Tabelle 4.17: Toluol- und Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Materialien F71-1, F71-2 und des Oligosilans

Probe	Masseverlust gesamt [%]	davon Toluolverlust [%]	Berechn. keramische Ausb. [%]
Oligosilan	53,6	1,5	47,1
F71-1	53,8	3,4	47,9
F71-2	42,6	2,3	58,8

Eine Umsetzung des chlorhaltigen Oligosilans mit 20 mol-% TMDA liefert ein Produkt mit einer nur geringfügig erhöhten keramischen Ausbeute. Bei einem Einsatz von 40 mol-% TMDA wird jedoch ein Produkt erhalten, welches eine signifikant höhere keramische Ausbeute hat. Dies zeigt, dass ein Einsatz von 20 mol-% TMDA zwar eine signifikante Erhöhung des Molekulargewichts bewirkt (siehe oben), jedoch eine Erhöhung der keramischen Ausbeute ausbleibt, da vermutlich nicht genügend vernetzende Gruppen vorliegen, um während des Aufheizens eine weitere Vernetzung zu verursachen. Ein weiterer möglicher Grund für die überraschend geringe keramische Ausbeute von F71-1 ist dessen höherer Cl-Gehalt. Dieser führt während des Aufheizens zur Freisetzung von HCl, welches wiederum Polymerabbau durch „saure Spaltung“ bewirken kann^[107].

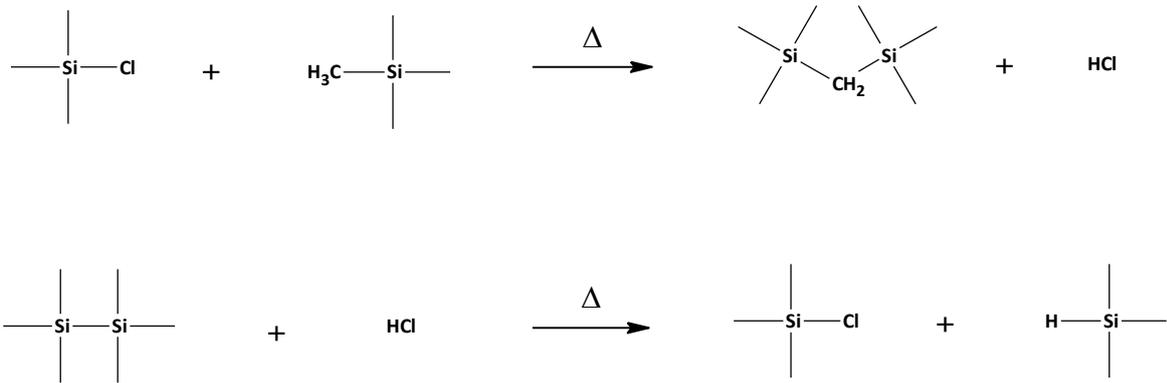


Abbildung 4.47: schematische Darstellung der Entstehung von HCl während des Aufheizens und anschließende „saure Spaltung“ einer Si-Si-Bindung durch HCl

Ein Indiz für das tatsächliche Stattfinden von sauren Spaltreaktionen ist das Auftreten einer $\nu_{\text{Si-H}}$ -Bande bei 2218 cm^{-1} im IR-Spektrum der Spaltgase, die bei etwa $340 \text{ }^\circ\text{C}$ frei werden.

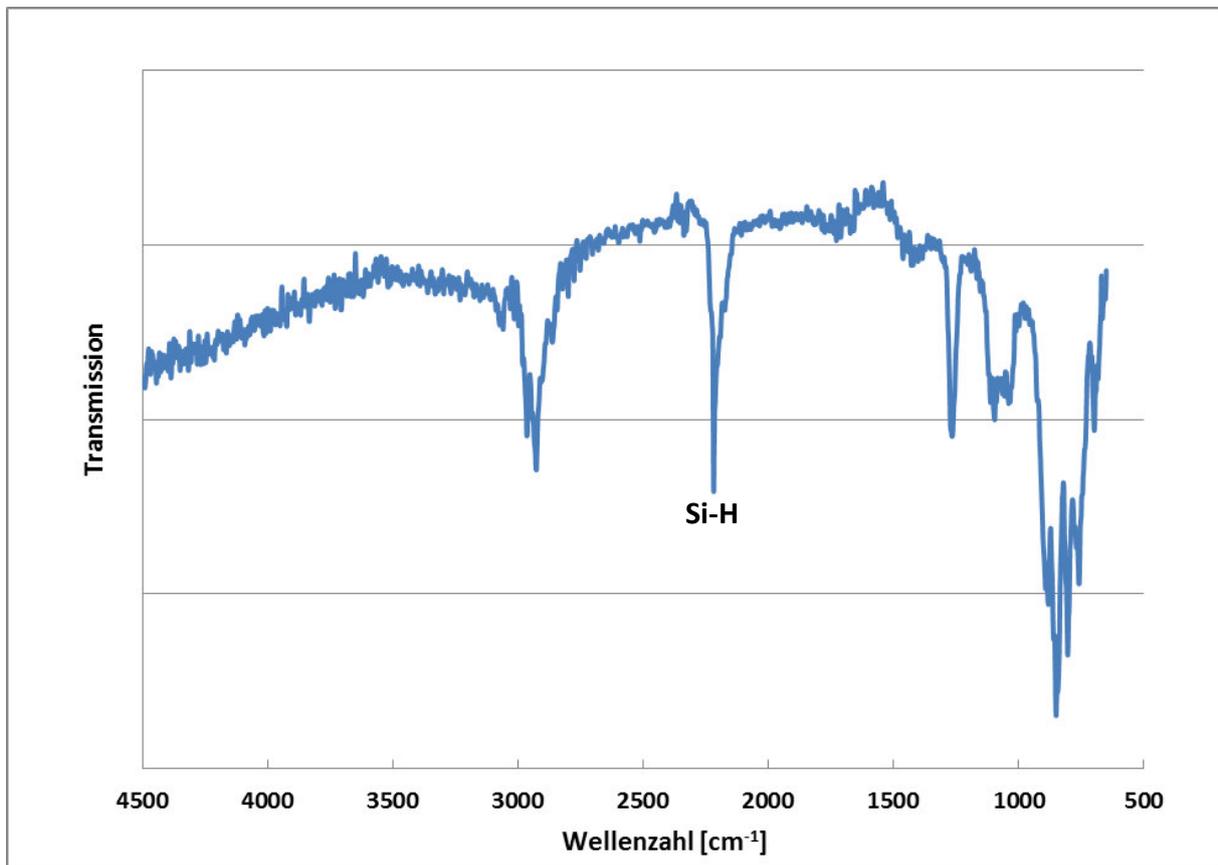


Abbildung 4.48: IR-Spektrum der Spaltgase von F71-1 bei $340 \text{ }^\circ\text{C}$

Ein höherer Vernetzungsgrad bei gleichem TMDA-Einsatz ist zu erwarten, wenn TMDA nicht zur Substitution der Cl-Atome im chlorhaltigen, sondern zur Substitution von DMA-Gruppen im dechlorierten Oligosilan verwendet wird, da kein Teil des TMDA zur Salzbildung benötigt wird. Das Ausbleiben von Salzbildung ermöglicht darüber hinaus die Einsparung eines Filtrationsschrittes. Abbildung 4.49 zeigt das Reaktionsmodell dieser Umsetzung.

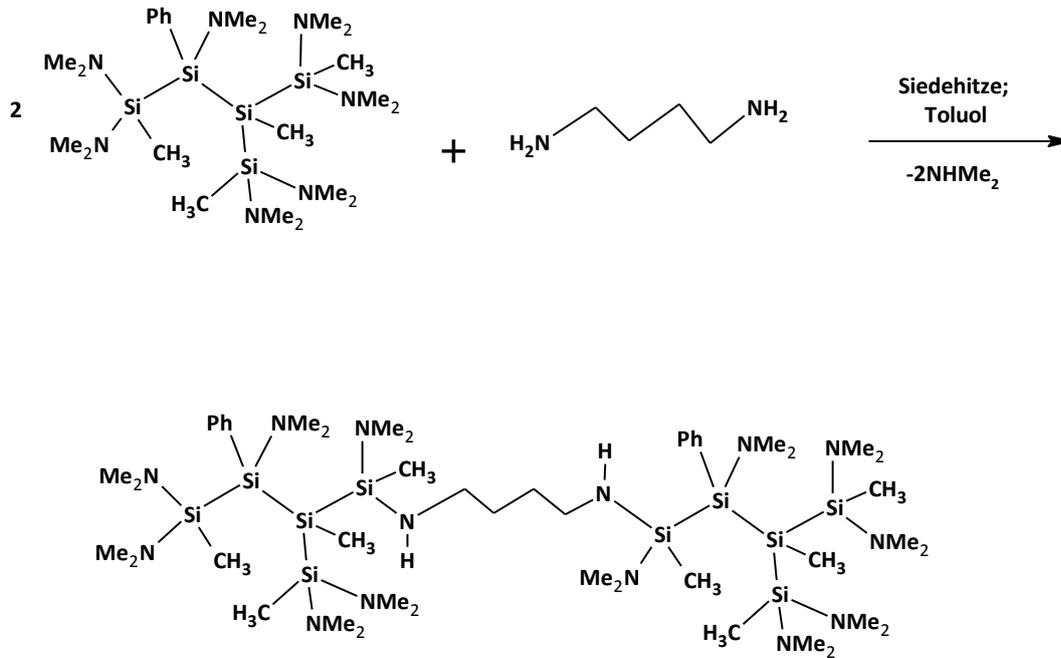


Abbildung 4.49: Reaktionsmodell der Umsetzung von chlorreduziertem Oligosilan mit TMDA

Der TMDA-Einsatz wurde von 12 mol-% bis 25 mol-% bezogen auf die DMA-Gruppen variiert und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch beobachtet. In Abbildung 4.50 sind die ¹H-NMR-Spektren der Materialien F56 (11,8 mol-% TMDA), F58 (15,7 mol-% TMDA), F60 (16,9 mol-% TMDA), F69 (18,2 mol-% TMDA), F61 (19,4 mol-% TMDA), F62 (20,9 mol-% TMDA) bzw. F63 (22,1 mol-% TMDA) zu sehen.

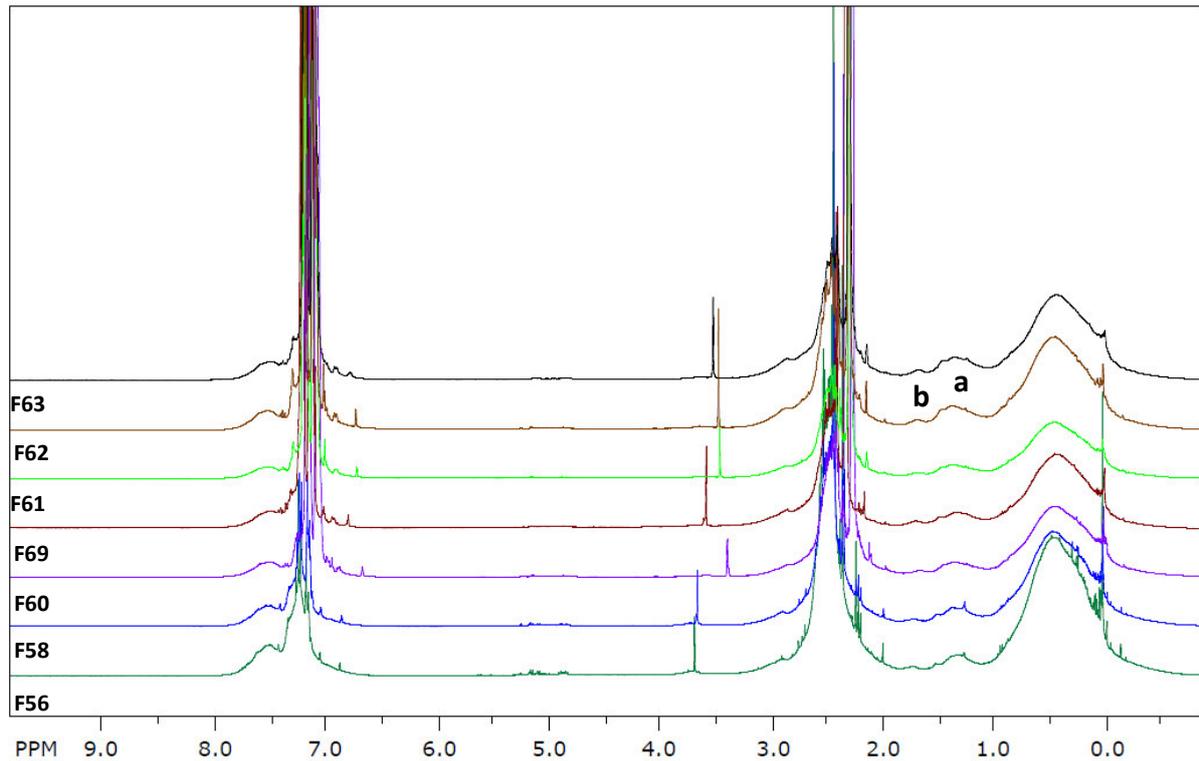


Abbildung 4.50: ¹H-NMR-Spektrum der Materialien F56, F58, F60, F69, F61, F62 und F63. Verschiebungsbereiche: -0,4-1,2 ppm: Si-CH₃; 1,1-1,8 ppm: Si-NH-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-NH-Si (a & b); 2,0- 3,2 ppm: Si-NH-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-NH-Si; 6,8-7,8 ppm: Si-C₆H₅

Zwischen 2,4 ppm und 3,4 ppm liegen die Signale der endständigen CH₂-Gruppen der Tetramethylen-Einheiten, die mit den Protonensignalen der Dimethylaminogruppen, welche im Bereich zwischen 2,4 ppm und 2,8 ppm liegen, überlappen. Im Bereich zwischen 1,1 ppm und 1,8 ppm befinden sich die Signale der Protonen der mittelständigen CH₂-Gruppen der Tetramethylen-Einheiten (a, b).

Eine Auftragung der Intensitäten der Signale (a + b) gegen die jeweils eingesetzte Menge an TMDA (Abbildung 4.51) zeigt

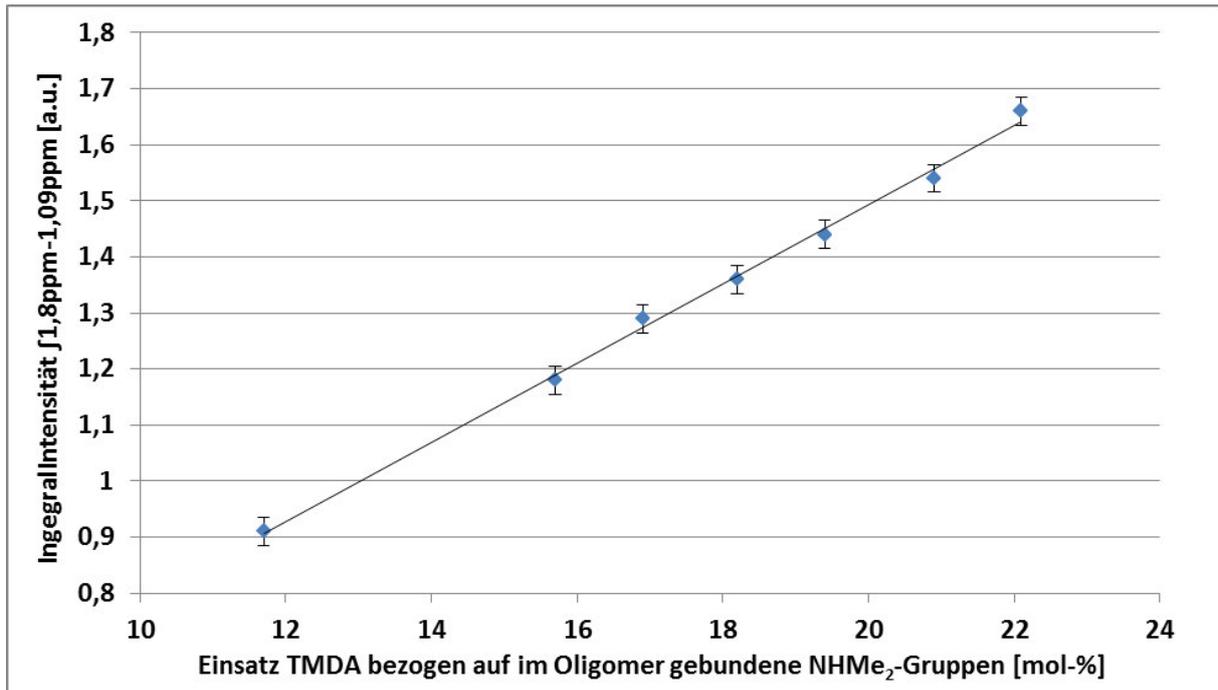


Abbildung 4.51: Auftragung der Signalintensität der Protonen a und b über die TMDA-Einsatzmenge

einen nahezu linearen Anstieg. Dies bedeutet, dass TMDA erwartungsgemäß quantitativ abreagiert. Einen entsprechenden Anstieg im Molekulargewicht zeigen gelpermeationschromatographische Untersuchungen (Abbildung 4.52).

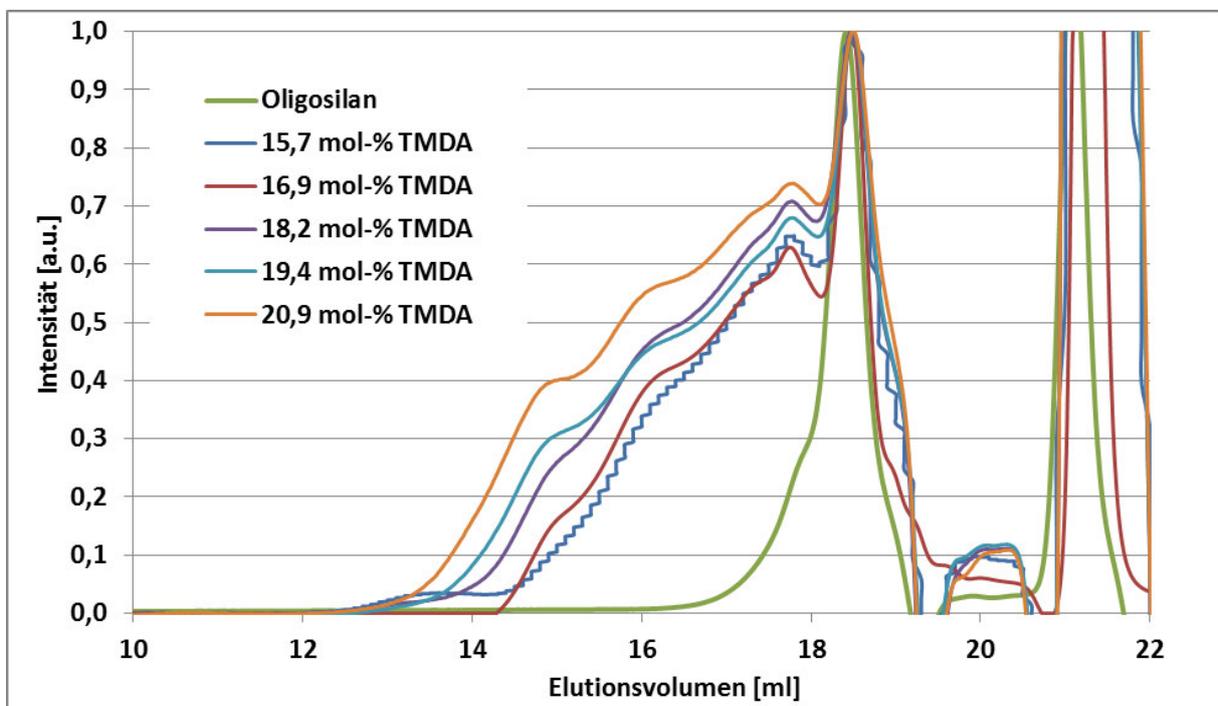


Abbildung 4.52: GPC-Elugramm der Materialien F58 (15,7 mol-% TMDA), F60 (16,9 mol-% TMDA), F69 (18,2 mol-% TMDA), F61 (19,4 mol-% TMDA), F62 (20,9 mol-% TMDA) sowie des Oligosilans

Es ist zu erkennen, dass das mittlere Molekulargewicht mit zunehmender Einsatzmenge an TMDA erwartungsgemäß steigt. Bei einem Einsatz von 20,9 mol-% TMDA ist die Ausschlussgrenze der verwendeten GPC-Säule noch nicht erreicht. Das Material F63 (22,1 mol-% TMDA-Einsatz) war nach längerer Standzeit vergelt und konnte daher nicht gelpermeationschromatographisch untersucht werden. Das Elutionsvolumen der Anstiegsflanke der Materialien steigt linear mit der eingesetzten Menge an TMDA an. Aus dem logarithmischen Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und mittlerem Molekulargewicht kann also geschlossen werden, dass das Molekulargewicht der synthetisierten Materialien mit der eingesetzten Menge an TMDA exponentiell steigt. Ein analoges Ergebnis lieferte auch die Messung der dynamischen Viskositäten der Materialien (Kugelfallviskosimeter nach Höppler, 50 Gew.-%ige Polymerlösungen) (Abbildung 4.53):

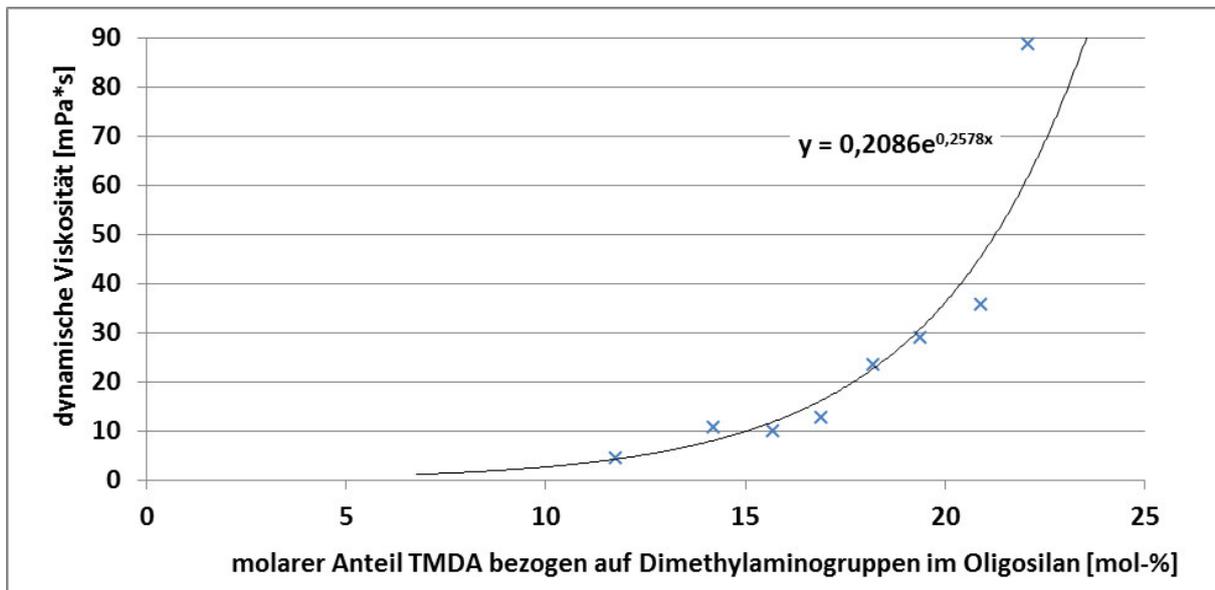


Abbildung 4.53: Auftragung der molaren Anteile an TMDA gegen die dynamische Viskosität der Umsetzungen von chlorreduziertem Oligosilan mit TMDA

Die Ergebnisse thermogravimetrischer Untersuchungen sind in Abbildung 4.54 und Tabelle 4.18 zusammengefasst.

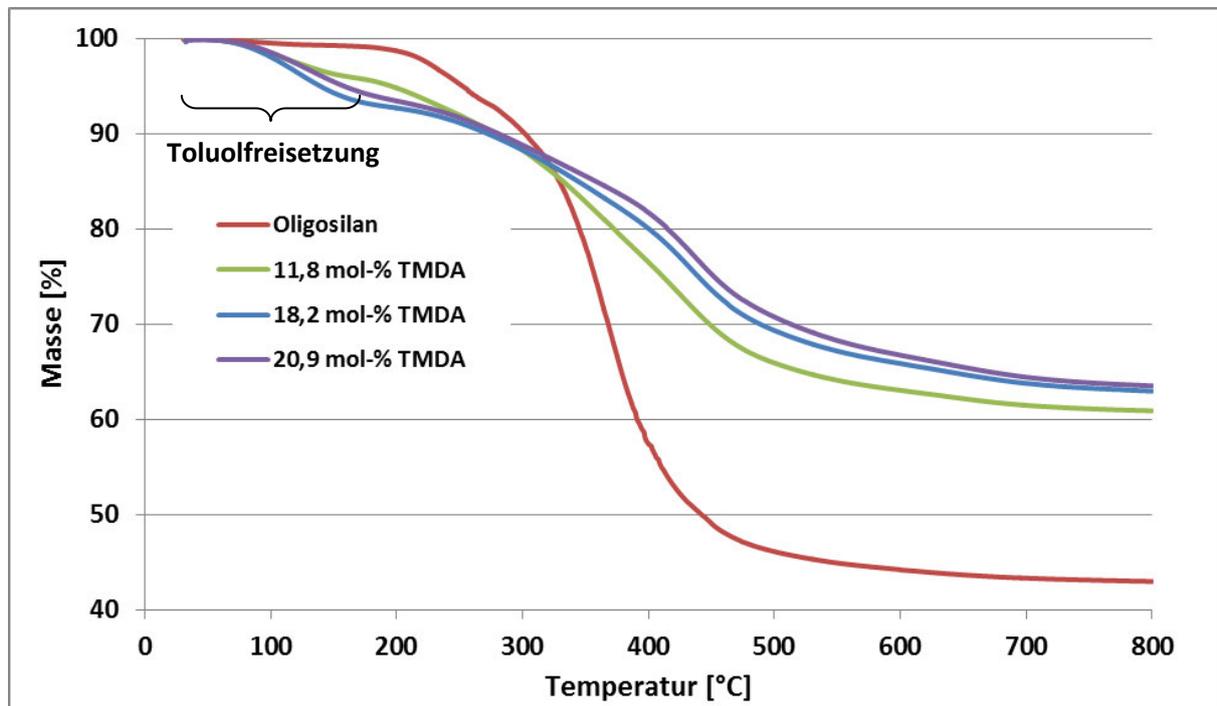


Abbildung 4.54: TG-Kurven des Oligosilans sowie der Produkte aus den Umsetzungen von chlorreduziertem Oligosilan mit 11,8 mol-%, 18,2 mol-% und 20,9 mol-% TMDA

Tabelle 4.18: Toluol- und Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Produkte der Umsetzungen von chlorreduziertem Oligosilan mit 11,8 mol-%, 18,2 mol-% und 20,9 mol-% TMDA

Probe	Masseverlust	davon	Berechn. keramische
	gesamt [%]	Toluolgehalt [%]	Ausb. [%]
Oligosilan	57,0	0,8	43,3
11,8 mol-% TMDA	39,1	4,2	63,6
18,2 mol-% TMDA	36,9	6,6	67,5
20,9 mol-% TMDA	36,4	5,6	67,4

Bereits bei 11,8 mol-% TMDA-Einsatz erhöht sich die keramische Ausbeute um 20,3 Masse-%; größere Mengen an TMDA erhöhen die keramische Ausbeute nur noch geringfügig. Im Vergleich zu den Umsetzungen chlorhaltigen Oligosilans mit TMDA sind bei geringem Einsatz von TMDA deutlich höhere Ausbeuten zu verzeichnen, da kein Polymerabbau durch „saure Spaltung“ stattfindet und außerdem ein vergleichsweise höheres Molekulargewicht im Produkt vorliegt. Dies wird außerdem durch IR-spektroskopische Untersuchungen der Spaltgase bei knapp über 300 °C bestätigt, da keine Si-H-Bande vorliegt.

4.3.1.7 Umsetzung mit TMDA, DMA und Allylamin

In den vorhergehenden Abschnitten wurde bereits gezeigt, dass die Vernetzung des Oligosilans durch TMDA über eine Transaminierung einerseits effektiver als über eine Substitution der Chlor-Atome ist und andererseits salzfrei abläuft, wodurch ein Filtrationsschritt vermieden werden kann. Es wurde außerdem gefunden, dass die maximal einzusetzende Menge an TMDA 18,2 mol-% nicht übersteigen darf, da sonst ein in Toluol unlösliches Produkt entsteht. Durch den Einsatz von Allylamin bei der Synthese wird, wie in Abschnitt 4.3.1.4 beschrieben, eine größere Stabilität der Grünfasern während der Pyrolyse und somit eine bessere Verarbeitbarkeit erreicht. Daher wurde in der hier beschriebenen Versuchsreihe mit DMA chlorreduziertes Oligosilan mit 18,2 mol-% TMDA und 40 mol-% Allylamin bezogen auf die molare Menge der DMA-Gruppen im Oligosilan umgesetzt (F72).

In Abbildung 4.55 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts F72 zu sehen.

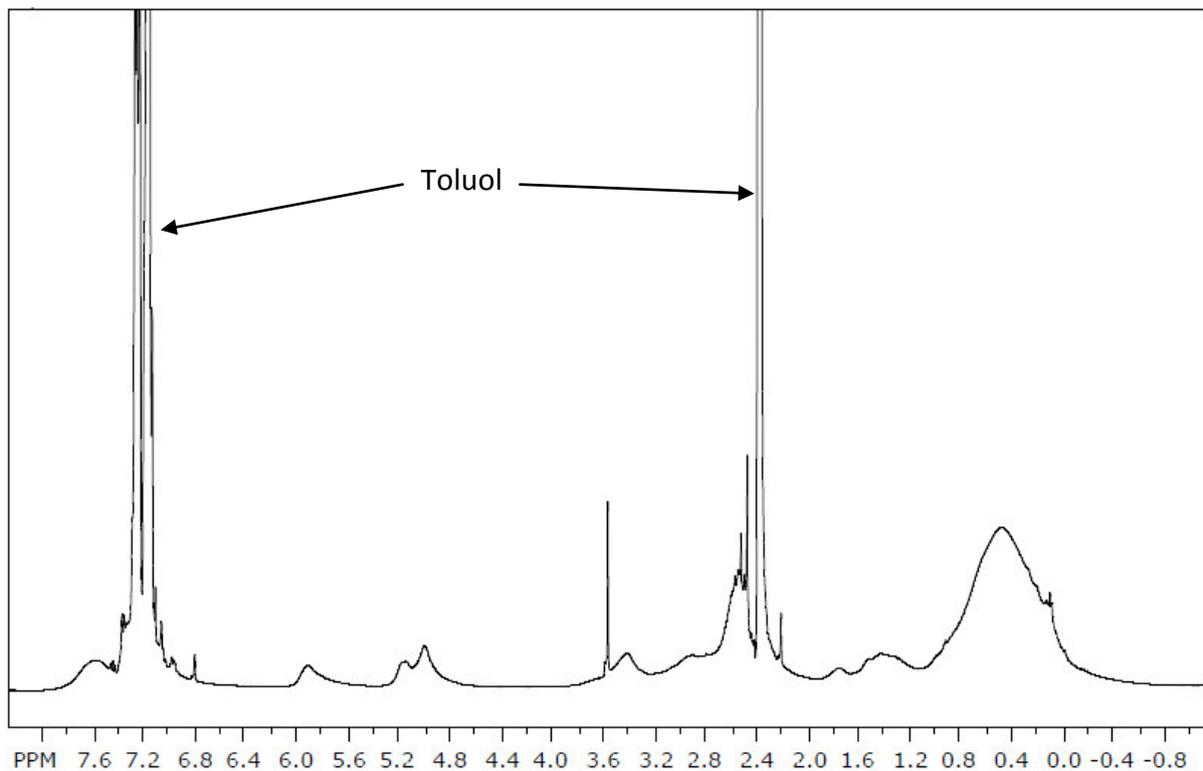


Abbildung 4.55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von F72; Verschiebungsbereiche: -0,4-1,2 ppm: Si-CH_3 ; 1,1-1,9 ppm: $\text{Si-NH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-NH-Si}$; 2,4-2,8 ppm: $\text{Si-N(CH}_3\text{)}_2$; 3,2-3,8 ppm: $\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$; 4,6-5,3 ppm: $\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$; 5,6-6,0 ppm: $\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$; 6,8-7,8 ppm: $\text{Si-C}_6\text{H}_5$

Neben dem $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ - und dem Si-CH_3 -Signal bei 6,8-7,8 ppm bzw. -0,4-1,2 ppm sind zwischen 5,6 ppm und 6,0 ppm das Protonensignal der CH-Einheit sowie zwischen 4,6 ppm und

5,3 ppm die Protonensignale der terminalen CH₂-Einheit der Allylgruppe zu sehen. Das Signal der dem Stickstoffatom benachbarten CH₂-Einheit der Allylgruppe befindet sich zwischen 3,2 ppm und 3,8 ppm. Darüber hinaus sind zwei breite, miteinander überlappende Protonensignale der mittelständigen CH₂-Gruppen der Tetramethylen-Brücke zwischen 1,1 ppm und 1,9 ppm zu sehen. Die Protonensignale der endständigen CH₂-Gruppen der Tetramethylen-Brücke liegen im Bereich zwischen 2,4 und 3,2 ppm und überlappen mit den Protonensignalen der Dimethylaminogruppen, welche zwischen 2,4 ppm und 2,8 ppm liegen. Es sind also alle eingesetzten Amine erwartungsgemäß in das Oligomer eingebaut worden. Dies wird ebenso durch die N-H-Valenzschwingung bei etwa 3400 cm⁻¹ sowie die N-H-Deformationsschwingung bei 1175 cm⁻¹ im IR-Spektrum bestätigt.

Durch Gelpermeationschromatographische Untersuchungen wurde geprüft, ob die Umsetzung eines mit TMDA vernetzten Oligosilans mit Allylamin eine weitere Molekulargewichtserhöhung bewirkt. Abbildung 4.56 zeigt das GPC-Elugramm zweier Materialien, die durch Umsetzung von chlorreduziertem Oligosilan mit 18,2 mol-% TMDA (F80) bzw. mit 18,2 mol-% TMDA und 40 mol-% Allylamin (F85) hergestellt wurden³.

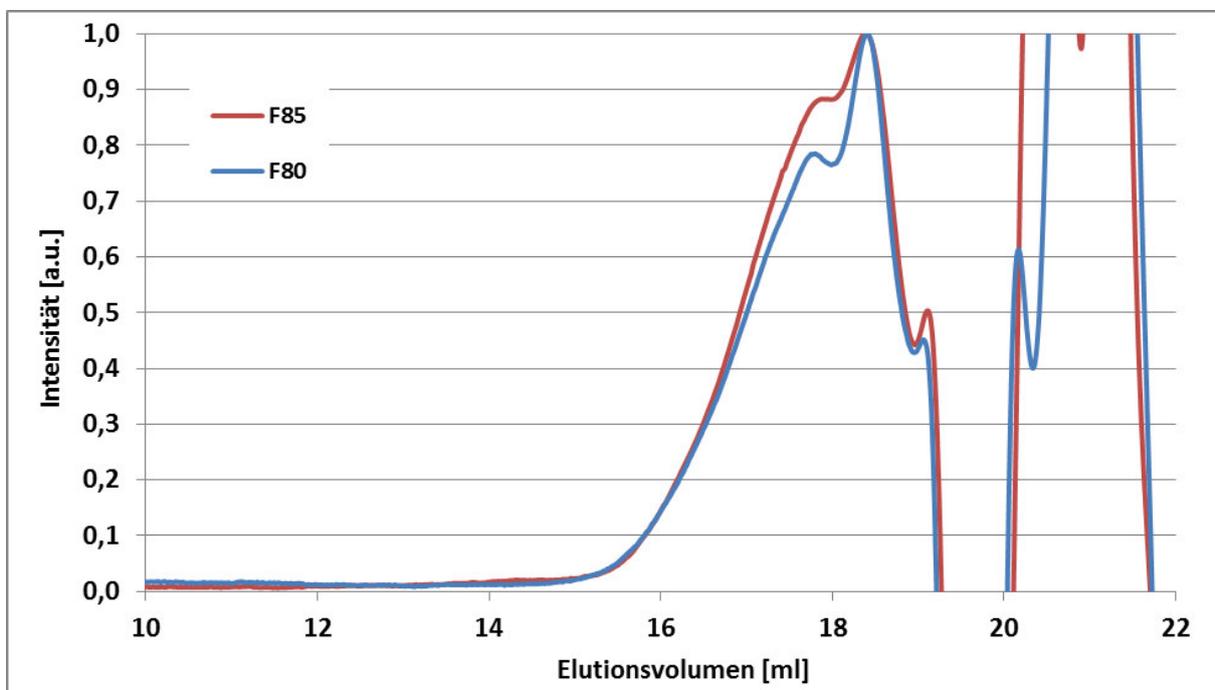


Abbildung 4.56: GPC-Elugramm der Materialien F80 und F85

³ Die Reproduzierbarkeit der Materialien F72 und F85 wurde spektroskopisch nachgewiesen

Beide Materialien weisen eine bimodale Molekülgrößenverteilung mit einem Bandenmaximum bei 18,5 ml sowie einem zweiten Maximum bei etwa 17,8 ml auf. Das zweite Bandenmaximum, welche durch die höhermolekularen Anteile erzeugt wird, ist im Elugramm des Materials F85 geringfügig stärker ausgeprägt. Durch die Umsetzung des TMDA-modifizierten Polymers mit Allylamin wird also eine geringfügige Molekulargewichtserhöhung erreicht. Dieses Ergebnis ist also konform mit dem Ergebnis aus Abschnitt 4.3.1.5.

In Abbildung 4.57 sind die TG-Kurven der Materialien F59 (18,2 mol-% TMDA)⁴ und F72 (18,2 mol-% TMDA und 40 mol-% Allylamin) dargestellt. In Tabelle 4.19 sind die unter Berücksichtigung des anfänglichen Toluolgehalts berechneten keramischen Ausbeuten der beiden Materialien zusammengefasst.

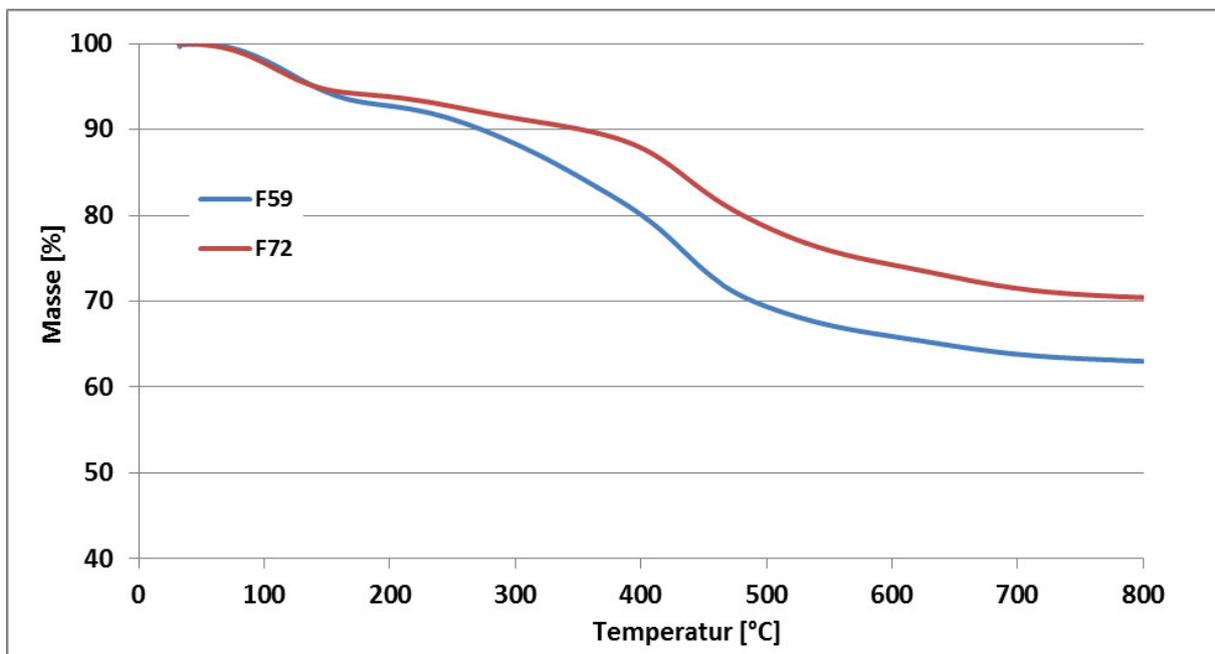


Abbildung 4.57: TG-Kurven der Materialien F72 und F59

Tabelle 4.19: Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Materialien F59 und F72

Probe	Masseverlust	davon Toluolgehalt	Berechn. Keram.
	Gesamt [Masse-%]	[Masse-%]	Ausbeute [Masse-%]
F59	37,0	7,1	67,8
F72	29,6	6,0	74,9

⁴ Die Reproduzierbarkeit der Materialien F59 und F80 wurde spektroskopisch nachgewiesen

Das Material F72 hat eine um 7,1 Masse-% höhere keramische Ausbeute als das Material F59. Man kann also durch den Einsatz von Allylamin eine signifikante Erhöhung der keramischen Ausbeute erzielen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die reaktive Doppelbindung der Allylgruppe beim Erhitzen weitere Vernetzung verursacht.

4.3.2 Reaktion chlorhaltiger Oligosilane mit Vinylmagnesiumchlorid

Im folgenden Kapitel wird Vinylmagnesiumchlorid anstelle von Allylamin zur Einführung einer radikalisch vernetzbaren Gruppe verwendet. Durch den Einsatz des Vinyl-Grignards, welches kein Stickstoff enthält, erfolgt die Dechlorierung stickstofffrei, wodurch hieraus hergestellte Keramikfasern mit einem entsprechend geringerem Stickstoffgehalt eine bessere Temperaturstabilität erwarten lassen. Jedoch ist Vinylmagnesiumchlorid einerseits UV-aktiv und andererseits schwieriger handhabbar, da die Reaktivität dieses Grignard-Reagenz im Vergleich zu Allylamin deutlich höher ist. Aus diesem Grund wurde lediglich eine partielle Substitution der Cl-Atome durchgeführt, um den gewünschten Vernetzungseffekt im Oligosilan zu beobachten. Ein Allylradikal ist mesomeriestabilisiert und somit im Gegensatz zu einem Vinylradikal aufgrund der Elektronendelokalisation stabiler und weniger reaktiv. Deshalb sollte ein mit Vinylgruppen modifiziertes Polymer erwartungsgemäß eine bessere Verarbeitbarkeit während der Pyrolyse ermöglichen, da bereits bei tieferer Temperatur eine radikalische Vernetzung stattfinden sollte.

4.3.2.1 Umsetzung mit Vinylmagnesiumchlorid

Chlorhaltiges Oligosilan wurde mit 30 mol-% Vinylmagnesiumchlorid bezogen auf die molare Menge der Chloratome im Oligosilan umgesetzt (F91). Anschließend wurde das Material F91 für drei Stunden auf 200 °C erhitzt (F91-t200), um eine radikalische Vernetzung der enthaltenen Vinylgruppen zu erzeugen. Abbildung 4.58 zeigt das ¹H-Lösungs-NMR-Spektrum des Materials F91.

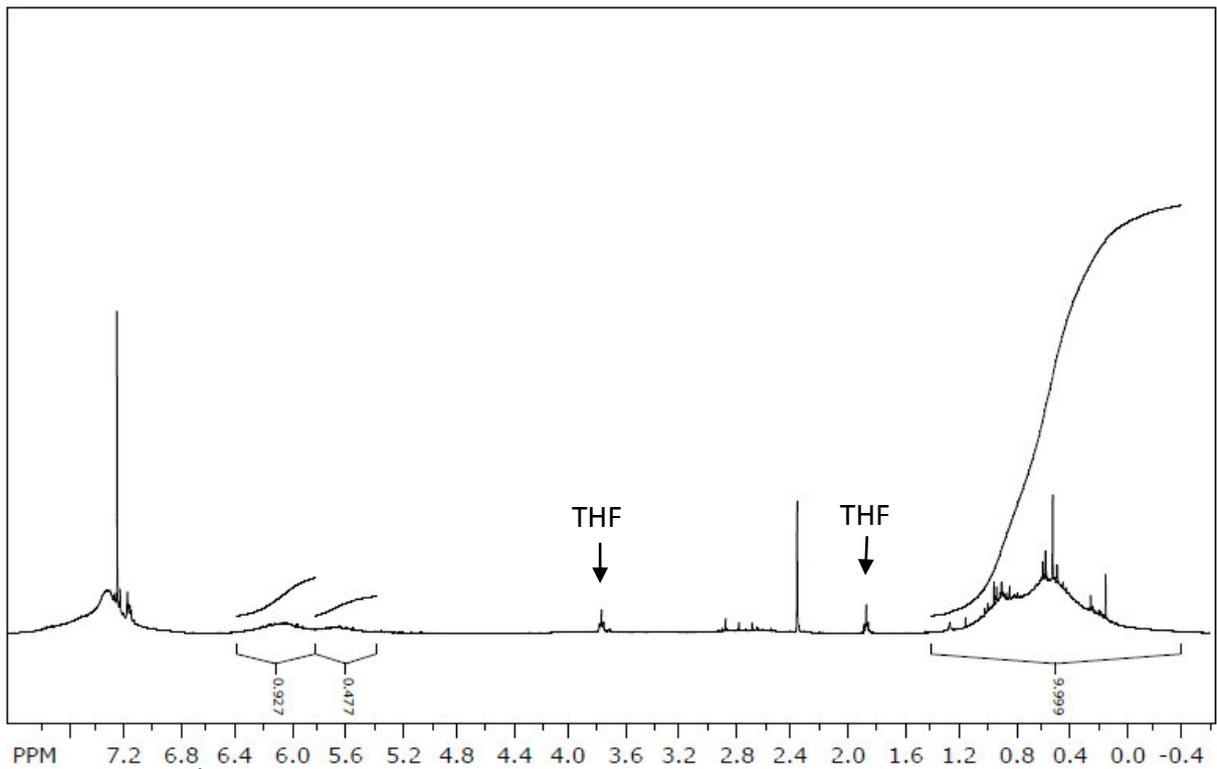


Abbildung 4.58: ^1H -Lösungs-NMR-Spektrum von F91; Verschiebungsbereiche: -0,4-1,4 ppm: Si-CH_3 ; 5,4-5,8 ppm: Si-CH=CH_2 ; 5,8-6,4 ppm: Si-CH=CH_2 ; 6,8-7,8 ppm: $\text{Si-C}_6\text{H}_5$

Im Bereich zwischen 5,4 ppm und 5,8 ppm ist ein breites Protonensignal der CH-Einheit der Vinylgruppe vorzufinden und zwischen 5,8 ppm und 6,4 ppm liegt das Protonensignal der CH_2 -Einheit der Vinylgruppe. Das Intensitätsverhältnis von 1:2 bestätigt die Anwesenheit von Vinylgruppen im Oligomer. Abbildung 4.59 zeigt das ^1H -Lösungs-NMR-Spektrum des Materials F91-t200.

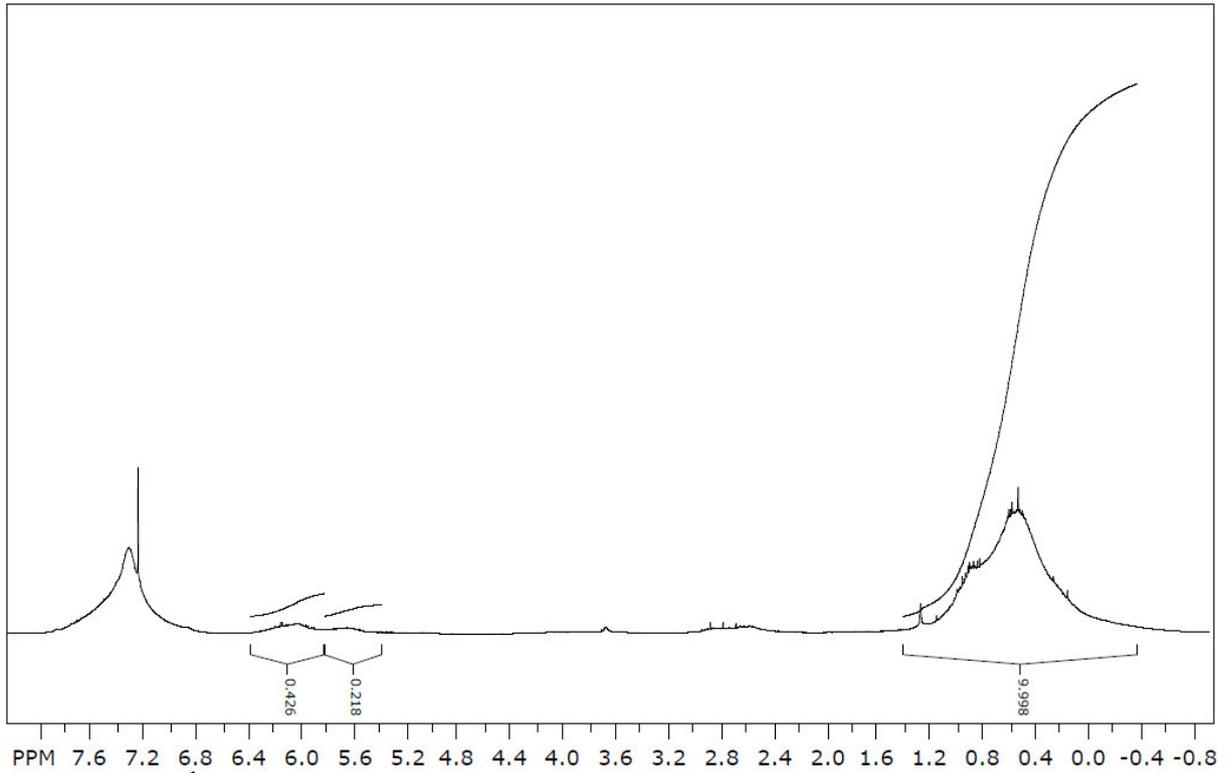


Abbildung 4.59: ^1H -Lösungs-NMR-Spektrum von F91-t200; Verschiebungsbereiche: -0,4-1,4 ppm: Si-CH₃; 5,4-5,8 ppm: Si-CH=CH₂; 5,8-6,4 ppm: Si-CH=CH₂; 6,8-7,8 ppm: Si-C₆H₅

Es ist eine deutliche Verringerung des Intensitätsverhältnisses von vinylischen zu aliphatischen Protonen zu erkennen, was auf eine Vernetzung über Vinylgruppen zurück zu führen ist.

Anhand gelpermeationschromatographischer Untersuchungen soll geprüft werden, ob die thermische Behandlung des Materials F91 zu einer Molekulargewichtserhöhung führt. Abbildung 4.60 zeigt die Elugramme der Materialien F91 und F91-t200.

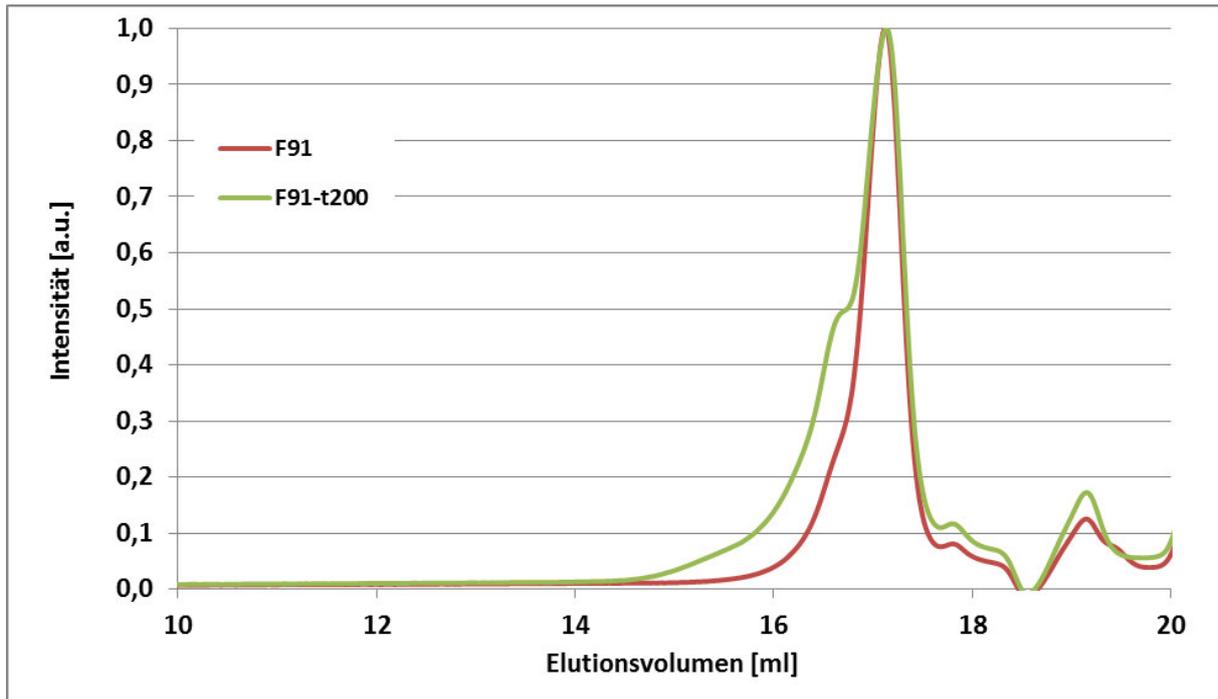


Abbildung 4.60: GPC-Elugramme der Materialien F91 und F91-t200

Das thermisch behandelte vinylhaltige Oligosilan (F91-t200) weist einen Bandenfuß bei 15,0 ml Elutionsvolumen auf sowie eine ausgeprägte Schulter bei 16,6 ml, was auf die Bildung höhermolekularer Anteile durch radikalische Reaktion der Vinylgruppen hinweist. Diese Vermutung wird außerdem durch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen gestützt.

Anhand thermogravimetrischer Untersuchungen soll herausgefunden werden, inwieweit durch den Einbau von Vinylgruppen in das Oligomer eine Erhöhung der keramischen Ausbeute erreicht wird. Abbildung 4.61 zeigt die TG-Kurven des Materials F91 und des chlorhaltigen Oligosilans im Vergleich.

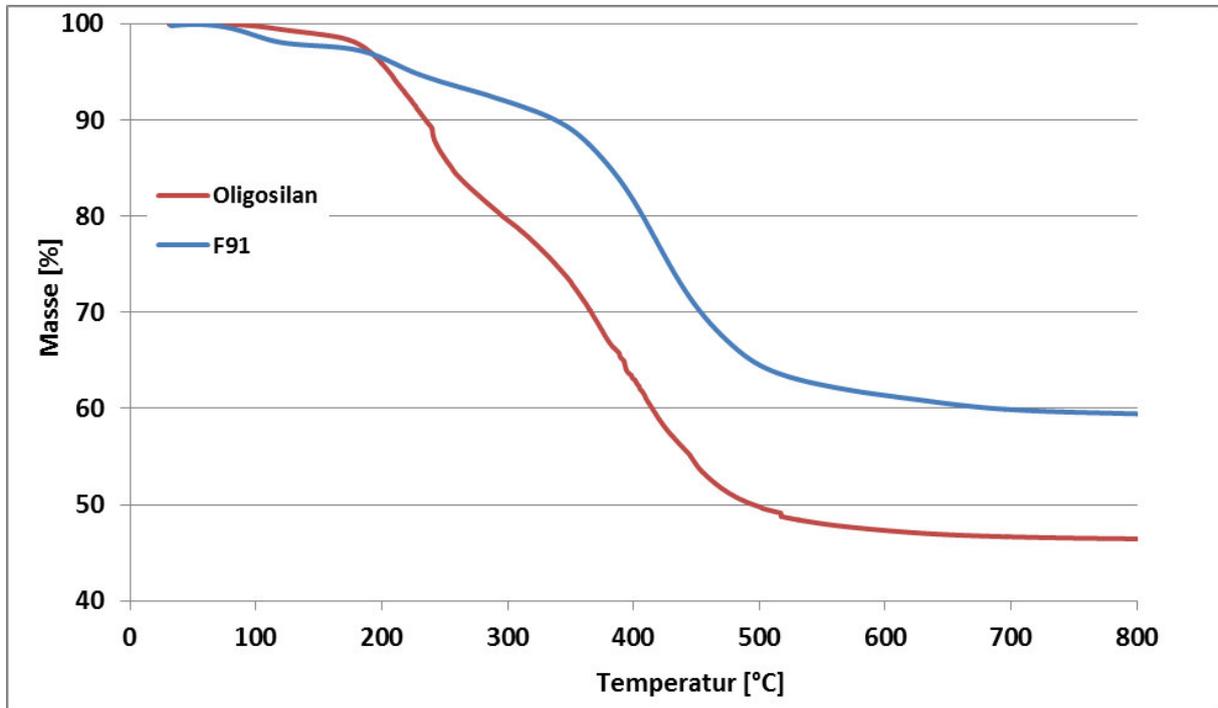


Abbildung 4.61: TG-Kurve des Materials F91 und des chlorhaltigen Oligosilans

Unter Berücksichtigung des anfänglichen Toluolgehalts beträgt die keramische Ausbeute des Materials F91 60,9 Masse-%, was signifikant höher ist als diejenige des Ausgangs-Oligosilans (47,1 Masse-%). Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Material F91 während des Aufheizens eine radikalische Vernetzung über C-C-Bindungsknüpfung eingeht.

4.3.2.2 Umsetzung mit EDA, Vinylmagnesiumchlorid und DMA

Im ersten Schritt wird chlorhaltiges Oligosilan mit 40 mol-% EDA umgesetzt (F93), um für das Faserspinnen einerseits eine ausreichende Molekulargewichtserhöhung zu erzielen und andererseits Löslichkeit in Toluol zu gewährleisten (siehe Kapitel 4.3.1.3). Anschließend wurde es mit 35 mol-% Vinylmagnesiumchlorid umgesetzt (F93_Vinyl), um weitere Chloratome durch Vinylgruppen zu substituieren, was zu einer besseren Verarbeitbarkeit während der Pyrolyse führen sollte. Im letzten Syntheseschritt wurde restliches Chlor durch Substitution mit DMA entfernt (F93_Vinyl_DMA). Abbildung 4.62 zeigt das Reaktionsmodell dieser Synthese.

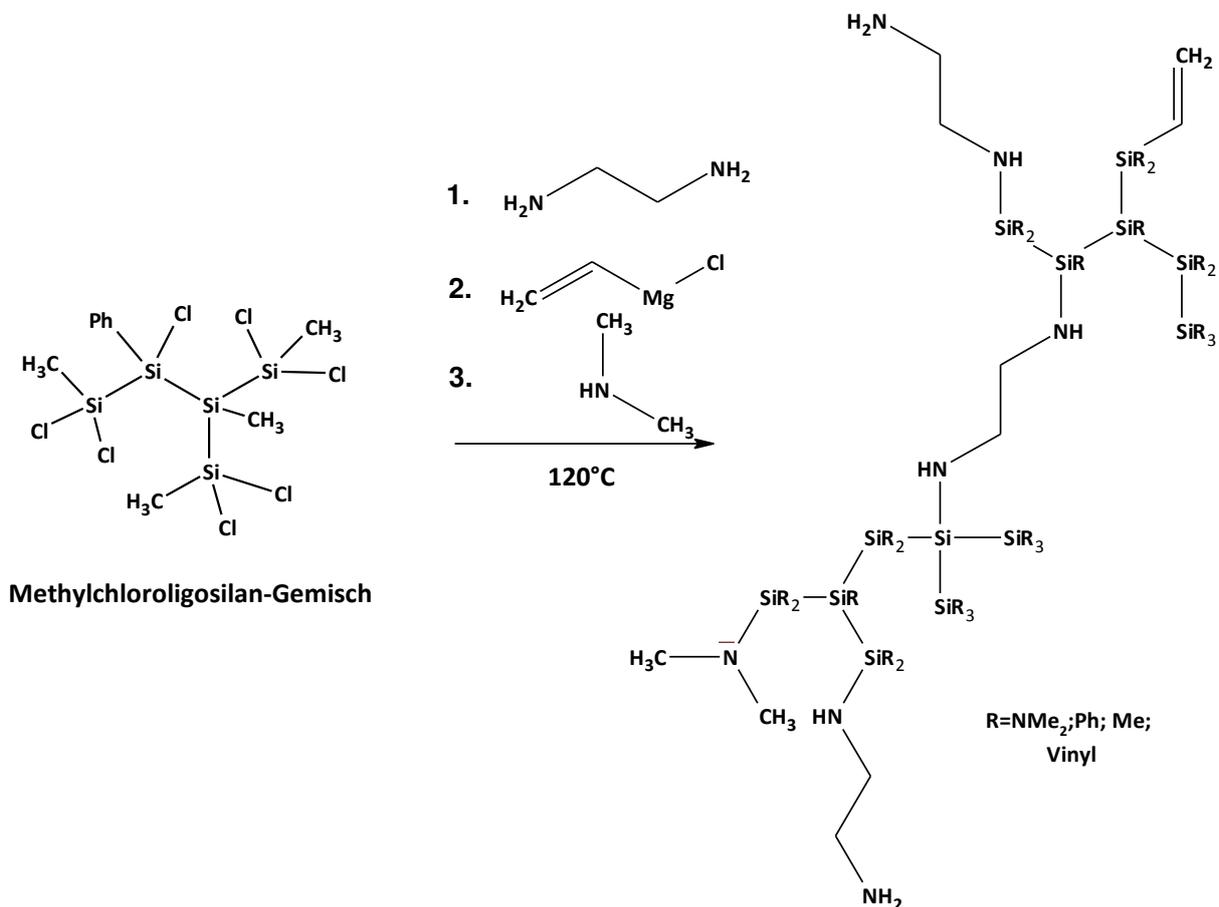


Abbildung 4.62: Reaktionsmodell der Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit EDA, Vinylmagnesiumchlorid und DMA

Abbildung 4.63 zeigt die ¹H-Lösungs-NMR-Spektren der einzelnen Zwischenstufen sowie des Ausgangs-Oligosilans (YH04803).

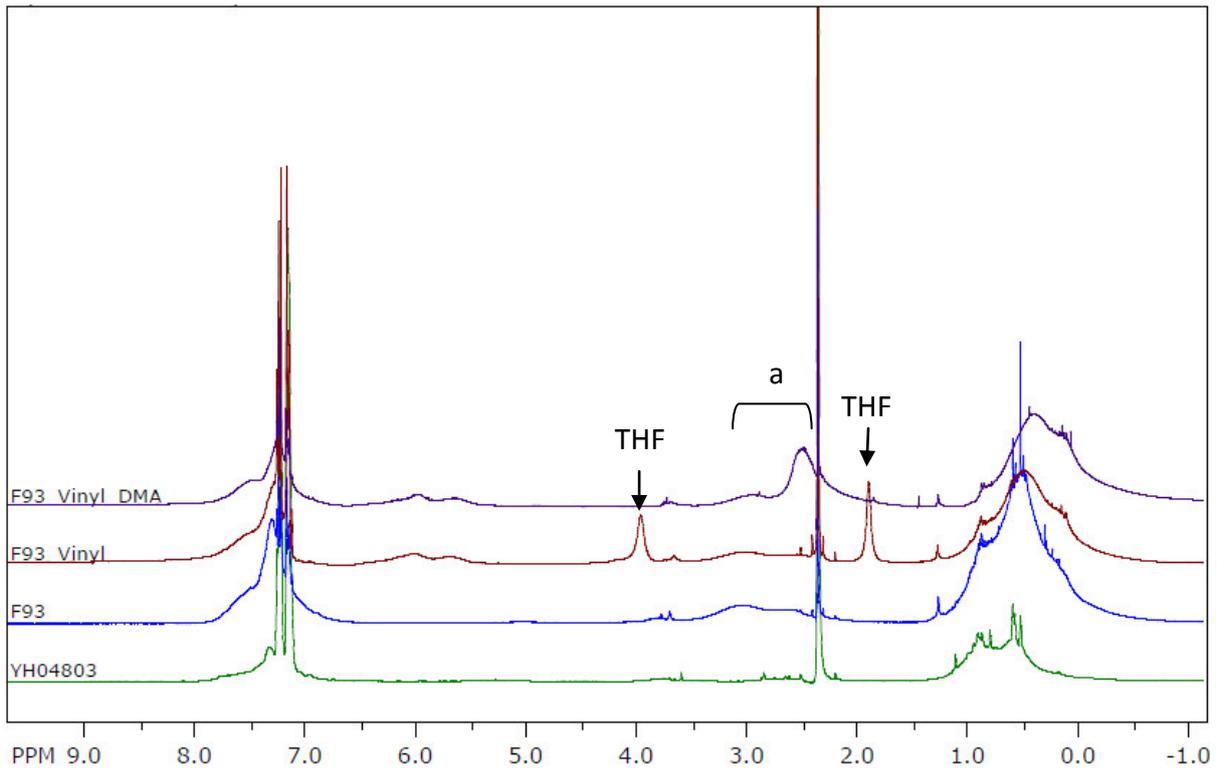


Abbildung 4.63: ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Stufen der Synthese von F93_Vinyl_DMA sowie des Ausgangs-Oligosilans. Verschiebungsbereiche: $-0,4-1,2$ ppm: Si-CH_3 ; $2,4-3,4$ ppm: $\text{Si-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-Si}$; $2,4-2,8$ ppm: $\text{Si-N(CH}_3)_2$; $5,4-5,8$ ppm: Si-CH=CH_2 ; $5,8-6,4$ ppm: Si-CH=CH_2 ; $6,8-7,8$ ppm: $\text{Si-C}_6\text{H}_5$

Das Material F93 weist zwei breite Protonensignale zwischen 2,4 ppm und 3,4 ppm auf, die durch CH_2 -Einheiten der acyclisch gebundenen Ethylenbrücke bzw. durch die Ethylen-Gruppe des cyclisch gebundenen EDA verursacht werden, was bereits anhand des ^1H -NMR-Spektrums des analog hergestellten Materials F47 diskutiert und durch die Synthese der Modellverbindung **M2** sowie der Verbindung N-(Chlordimethylsilyl)aza-disilacyclopentan bestätigt wird. Im Spektrum des Materials F93_Vinyl treten im Bereich zwischen 5,4 ppm und 6,4 ppm die Signale der CH- bzw. der CH_2 -Einheit der Vinylgruppen auf. Im Spektrum des Endprodukts F93_Vinyl_DMA ist ein weiteres Signal zwischen 2,4 ppm und 2,8 ppm zu sehen, das durch die gebundenen Dimethylaminogruppen hervorgerufen wird.

Der Sauerstoffgehalt des Endprodukts liegt mit 0,79 Masse-% hinreichend niedrig. Obwohl DMA im letzten Schritt der Polymersynthese im Überschuss eingesetzt wurde, beträgt der Chlorgehalt im Endprodukt 3,28 Masse-%. Dies kann auf unvollständige Entfernung des bei der Grignard-Reaktion angefallenen MgCl_2 zurück zu führen sein, da dieses dazu neigt, lösliche THF-Addukte zu bilden.

Abbildung 4.64 zeigt die GPC-Elugramme von F93, F93_Vinyl, F93_Vinyl_DMA und des Ausgangs-Oligosilans.

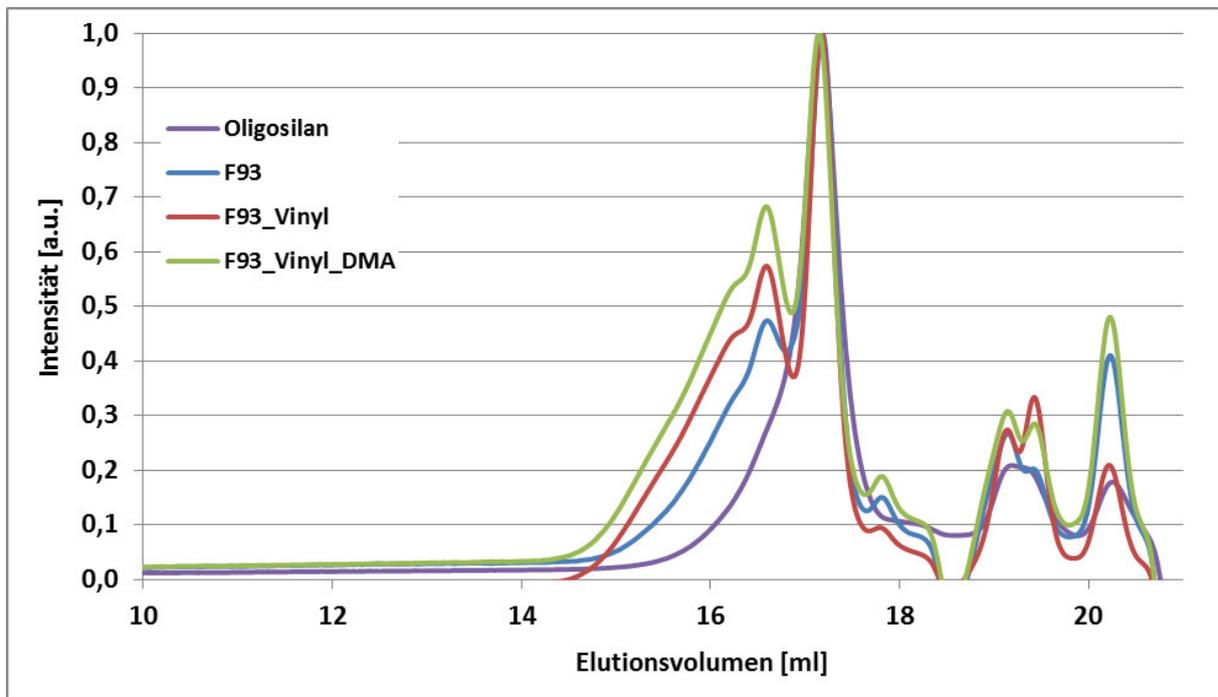


Abbildung 4.64: GPC-Elugramm der Materialien F93, F93_Vinyl, F93_Vinyl_DMA sowie des Ausgangs-Oligosilans

Bereits nach der Umsetzung mit EDA tritt eine signifikante Erhöhung des Molekulargewichts auf (siehe GPC-Elugramm des Materials F70-2). Dieser Trend setzt sich beim Material F93_Vinyl und in geringem Maße bei F93_Vinyl_DMA fort. Dies deutet darauf hin, dass möglicherweise weitere Vernetzung über Vinylgruppen stattgefunden hat.

Einen weiteren Hinweis auf diese Vernetzung liefern die entsprechenden TG-Messungen (Abbildung 4.65)(Tabelle 4.20).

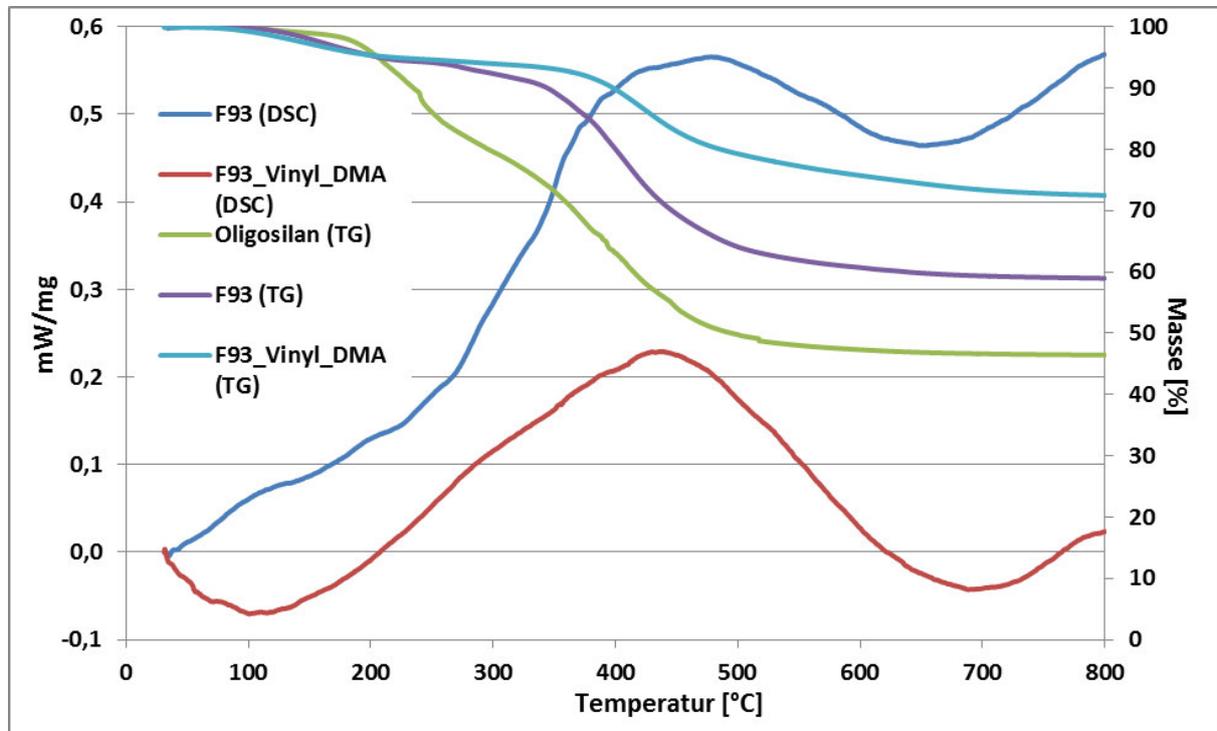


Abbildung 4.65: TG-Kurven der Materialien F93, F93_Vinyl_DMA und des Ausgangs-Oligosilans sowie DSC-Kurven der Materialien F93 und F93_Vinyl_DMA

Tabelle 4.20: Masseverlust und die daraus errechnete keramische Ausbeute der Materialien F93, F93_Vinyl_DMA und des Ausgangs-Oligosilans

Probe	Masseverlust	davon	Berechn. keramische
	gesamt [%]	Toluolgehalt [%]	Ausb. [%]
Ausgangs-Oligosilan	53,6	1,5	47,1
F93	41,0	3,1	60,9
F93_Vinyl_DMA	27,5	3,6	75,2

Erwartungsgemäß steigt die keramische Ausbeute bereits durch Umsetzung mit EDA (siehe Kapitel 4.3.1.3). Außerdem ist ein weiterer Anstieg der keramischen Ausbeute durch Einführung von Vinylgruppen zu sehen. Ein Vergleich der exothermen Peaks der Materialien F93 und F93_Vinyl_DMA zeigt, dass die Exothermie bei F93 mit 0,56 mW/mg deutlich stärker ausgeprägt ist als bei F93_Vinyl_DMA mit 0,23 mW/mg. Dies deutet daraufhin, dass das vinylhaltige Polymer während des Aufheizens über radikalische Reaktion der Doppelbindung eine weitere Vernetzung einhergeht, die endotherm abläuft.

4.4 Faserherstellung und Charakterisierung

Alle Spinnversuche wurden bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt. Tabelle 4.21 gibt die relevanten Versuchsparameter der einzelnen Spinnversuche sowie die jeweils zur Polymersynthese verwendeten Amine wieder.

Tabelle 4.21: Auflistung der Versuchsparameter der Trockenspinnversuche

Material	verwendete Amine	Viskosität [Pa·s]	Laufende Filamente	max. Verzug	G'' bei G'=100 Pa	Bemerkung
F2	NH ₃ und NH ₄ Et ₂	24	-	-	160	Spinnmasse vergelt
F53	Allylamin und DMA	84	19/20	Eigengewicht	13700	kein Erstarren der Fasern
F39_DMA	EDA und DMA	22	15/20	4,9	2160	
F52_DMA_0,25All	EDA, DMA und Allylamin	45	19/20	6,8	6100	
F55_DMA	TMDA und DMA	43	18/20	3,5	4830	Grünfasern aufgeschmolzen
F69	TMDA und DMA	22	19/20	6,2	2070	
F85	TMDA, DMA und Allylamin	307	9/20	6,3	3600	
F93_Vinyl_DMA	EDA, DMA und Vinyl	31	18/20	5,3	2400	

Erfahrungswerte haben belegt, dass ein Durchlaufen des Übergangsbereiches bei 1000-8000 Pa Verlustmodul (Cole-Cole-Plot) bei 100 Pa Speichermodul für diese Art von Polymer gute Spinnbarkeit erwarten lässt. Liegt der Verlustmodul zu niedrig, so ist der elastische Anteil des Polymers zu hoch, wodurch ein Zurückschnellen der aus den Kapillaren austretenden Fasern auftritt und somit die Grünfasern nicht von der Galette aufgenommen werden können. Bei einem zu hohen Verlustmodul ist der elastische Anteil im Polymer derart gering, dass die Fasern beim Aufwickeln bereits bei niedrigem Verzug reißen bzw. eine hohe Sprödigkeit aufweisen.

Das Material **F2** weist einen zu hohen elastischen Anteil auf, um es optimal verspinnen zu können. Es ist anzunehmen, dass die Anwesenheit primärer und sekundärer Aminogruppen beim Einengen für weitere Vernetzung durch Kondensationsreaktionen und Austritt von Ammoniak sorgt, weshalb das Material schwierig zu handhaben ist. Schließlich entstehen hoch vernetzte Polymere, die in Toluol nicht mehr löslich sind, und ein Trockenspinnen ist nicht mehr möglich.

Die Spinnmasse des Ansatzes **F53** weist einen extrem geringen elastischen Anteil auf, was gemäß den Erfahrungswerten keine Spinnbarkeit erwarten lässt. Die im Trockenspinnversuch erhaltenen Fasern brechen und reißen bereits bei geringstem Verzug. Die aufgewickelten Grünfasern, die lediglich durch deren Eigengewicht verstreckt wurden, waren sehr feucht und zerflossen miteinander, sodass eine Weiterverarbeitung durch Pyrolyse nicht möglich war. Der fehlende elastische Anteil ist darauf zurückzuführen, dass im Material lediglich Allylaminogruppen eingeführt aber noch nicht vernetzt worden waren.

Die Grünfasern aus dem Material **F39_DMA** weisen keine Verklebungen auf und sind sehr flexibel. Im Anschluss an den Trockenspinnprozess wurden diese Grünfasern bei Temperaturen bis 1200 °C zu Keramikfasern pyrolysiert. In Abbildung 4.66 ist eine REM-Aufnahme dieser Keramikfasern zu sehen.

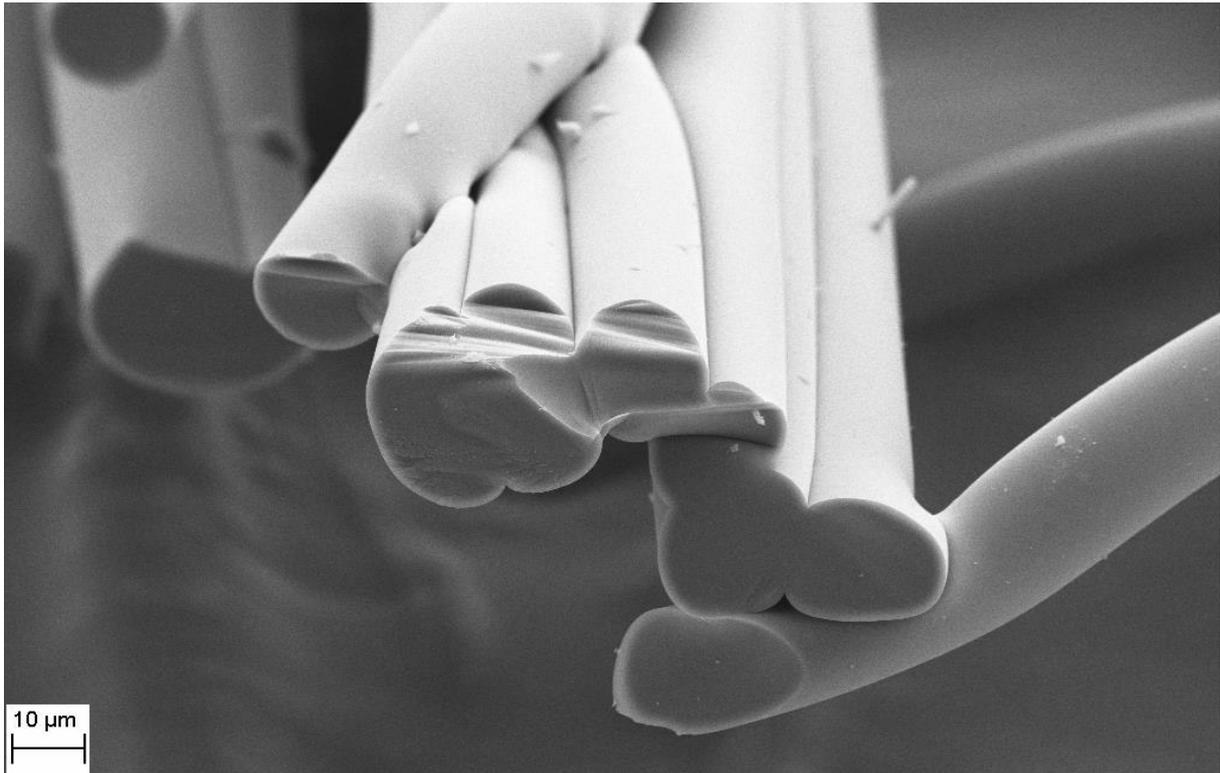


Abbildung 4.66: REM-Aufnahme der Keramikfasern aus dem Material F39; Aufheizrate: 1 K/min bis 600 °C und 10 K/min bis 1200 °C

Die Keramikfasern sind größtenteils miteinander verschmolzen mit nur wenigen nicht-verschmolzenen Einzelfilamenten. Die Einzelfilamente haben einen mittleren Durchmesser von 15,4 µm. Offenbar gewährleistet der Einsatz von EDA lediglich eine Verspinnbarkeit des Polymers, reicht jedoch nicht aus, um die Grünfasern während der Pyrolyse zu stabilisieren.

Die aus **F52_DMA_0,25AII** hergestellte Spinnmasse konnte mit einem höheren Verzug versponnen werden als im Falle von F39_DMA (ohne Allylgruppen). Die gewonnenen Polymerfasern sind trocken und sehr flexibel. Sie wurden im Bündel mit einer Aufheizrate von 1 K/min bis 300 °C und 10 K/min bis 1200 °C pyrolysiert. In Abbildung 4.67 sind die so hergestellten Keramikfasern zu sehen, die keinerlei Verschmelzungen aufweisen und sehr flexibel sind.



Abbildung 4.67: Keramikfasern aus dem Material F52_DMA_0,25All; Aufheizrate: 1 K/min bis 300 °C und 10 K/min bis 1200 °C

Abbildung 4.68 zeigt eine REM-Aufnahme der Keramikfasern.

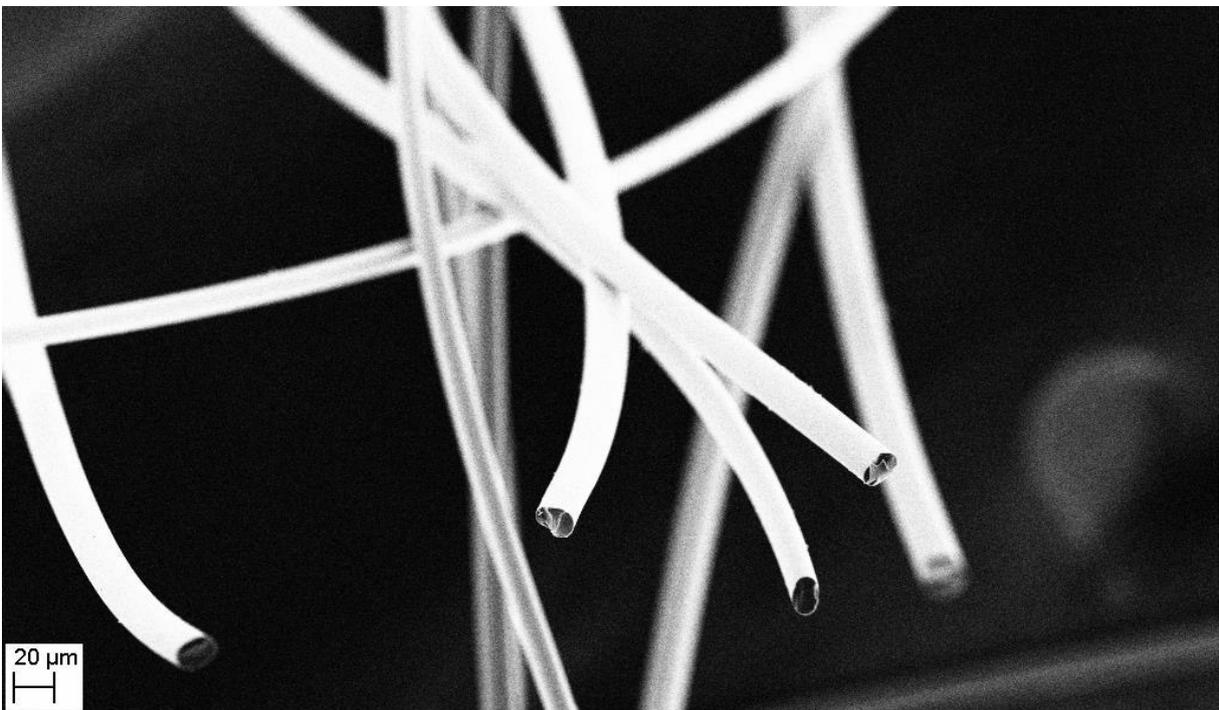


Abbildung 4.68: REM-Aufnahme der Keramikfasern aus dem Material F52_DMA_0,25All

Die Keramikfasern weisen zum Teil einen ovalen Querschnitt auf. Auch unter dem REM sind keine Verschmelzungen zu erkennen, was zeigt, dass Allylgruppen sich während der Pyrolyse

stabilisierend auf die Grünfasern auswirken. Jedoch ist die stabilisierende Wirkung noch unzureichend, weshalb keine Fasern mit kreisrundem Querschnitt erhalten wurden.

Die Grünfasern aus dem Material **F55_DMA** waren sehr steif und spröde, was die Handhabung bei der Weiterverarbeitung erschwerte. Darüber hinaus schmolzen die Grünfasern während der Pyrolyse auf, sodass keine Keramikfasern erhalten wurden. Dies deutet auf einen zu niedrigen Vernetzungsgrad im Polymer hin, was bedeutet, dass TMDA als vernetzendes Diamin alleine keine hinreichende Stabilisierung bewirkt, wenn es gleichzeitig als Dechlorierungsreagenz verwendet wird.

Die aus **F69** erhaltenen Grünfasern waren trocken und wiesen keinerlei Verklebungen auf. Sie waren außerdem sehr flexibel. Sie wurden im Bündel mit einer Aufheizrate von 1 K/min bis 600 °C und 10 K/min bis 1200 °C pyrolysiert. Abbildung 4.69 zeigt die Keramikfasern.



Abbildung 4.69: Keramikfasern aus dem Materials F69; Aufheizrate: 1K/min bis 600 °C und 10 K/min bis 1200 °C

Auch die Keramikfasern weisen keine Verschmelzungen auf und sind sehr flexibel. Unter dem REM (Abbildung 4.70) zeigen sie eine unregelmäßige Form in Gestalt einer leichten Riffelung.

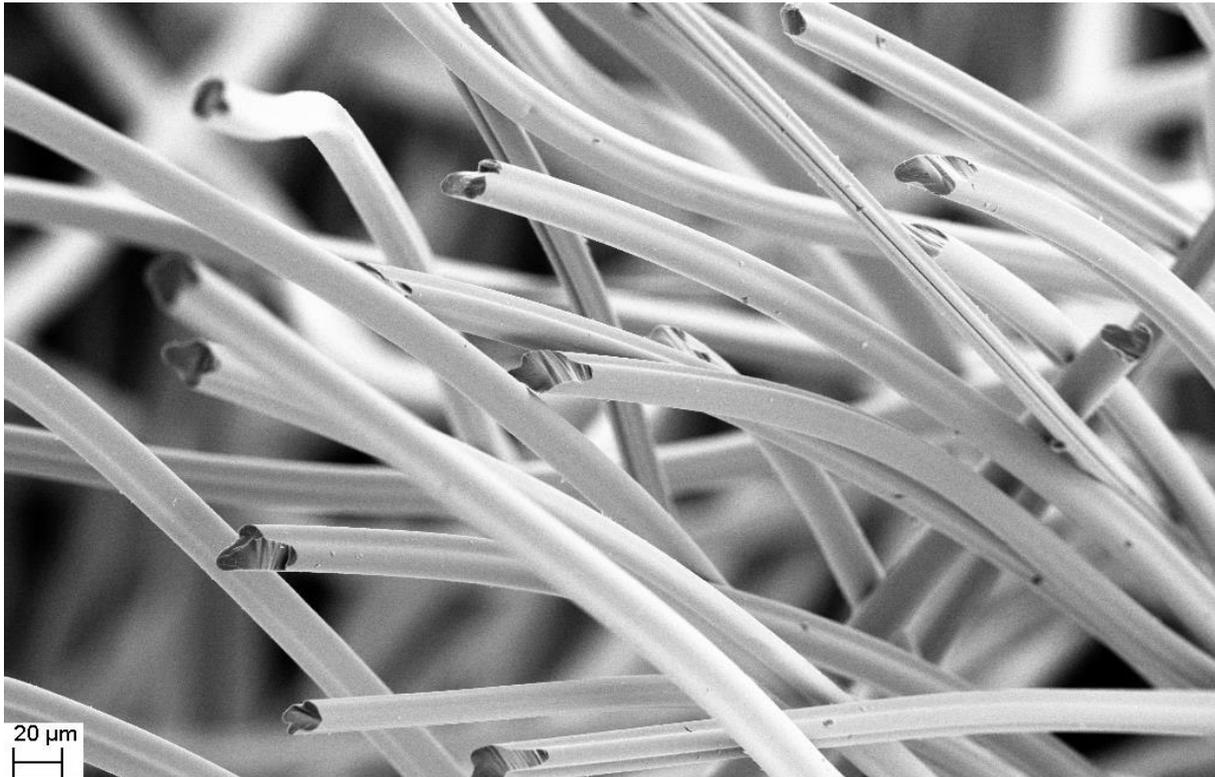


Abbildung 4.70: REM-Aufnahme der Keramikfasern aus dem Material F69

Diese Riffelung entsteht wahrscheinlich während des Faserspinnens durch ungleichmäßige Trocknung der Grünfasern, wodurch ein Konzentrationsgefälle von Toluol erzeugt wird. Die Trocknung und das damit einhergehende Erstarren erfolgt an der Faseroberfläche schneller als im Kern der Faser, wodurch diese unregelmäßig kollabiert, was zu der beobachteten Riffelung führt. Auch unter dem REM sind keine Verschmelzungen zu erkennen. Dies bestätigt, dass die vernetzende Wirkung von TMDA als Transaminierungs- statt Dechlorierungsreagenz effektiver ist.

Beim Trockenspinnen des Materials **F85** wurden sehr flexible Polymerfasern erhalten. Der maximale Verzug war etwa so groß wie derjenige des Polymers F69, welches keine Allylaminogruppen enthält. Die Polymerfasern wurden im Bündel mit einer Aufheizrate von 5 K/min bis 600 °C und 10 K/min bis 1200 °C pyrolysiert. Abbildung 4.71 zeigt die so gewonnenen Keramikfasern.



Abbildung 4.71: Keramikfasern aus dem Material F85; Aufheizrate: 5 K/min bis 600 °C und 10 K/min bis 1200 °C

Die Keramikfasern weisen keinerlei Verschmelzungen auf und sind sehr flexibel. Abbildung 4.72 zeigt eine REM-Aufnahme der Keramikfasern.

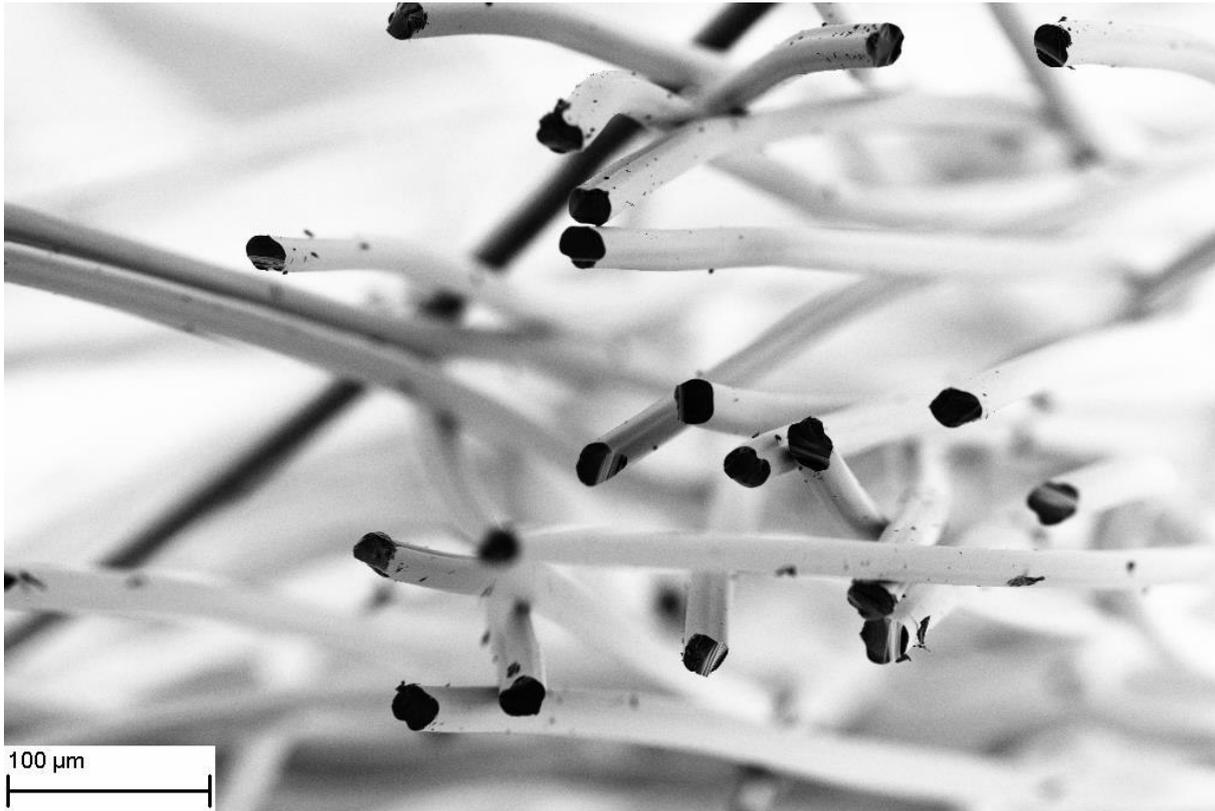


Abbildung 4.72: REM-Aufnahme der Keramikfasern aus dem Material F85

Ähnlich wie die Keramikfasern aus dem Material F69 weisen diese Keramikfasern einen unregelmäßigen Querschnitt auf. Auch hier sind keinerlei Verschmelzungen zu erkennen. Sowohl die effektive Vernetzung des Oligosilans durch TMDA über eine Transaminierung als auch der Einsatz von Allylamin und die damit einhergehende höhere Stabilität der Grünfasern während der Pyrolyse lassen bereits unterhalb von 600 °C eine Aufheizrate von nicht weniger als 5 K/min zu.

Das Material **F93_Vinyl_DMA** ließ sich im Trockenspinprozess ebenfalls zu Grünfasern verarbeiten. Diese waren jedoch etwas spröde. Sie wurden im Bündel mit einer Aufheizrate von 40 K/min bis 1200 °C kontinuierlich pyrolysiert. Abbildung 4.73 zeigt die gewonnenen Keramikfasern.



Abbildung 4.73: Keramikfasern aus dem Material F93_Vinyl_DMA; Aufheizrate: 40 K/min bis 1200 °C

Die Keramikfasern sind etwas spröde. In Abbildung 4.74 ist eine REM-Aufnahme dieser Keramikfasern zu sehen.

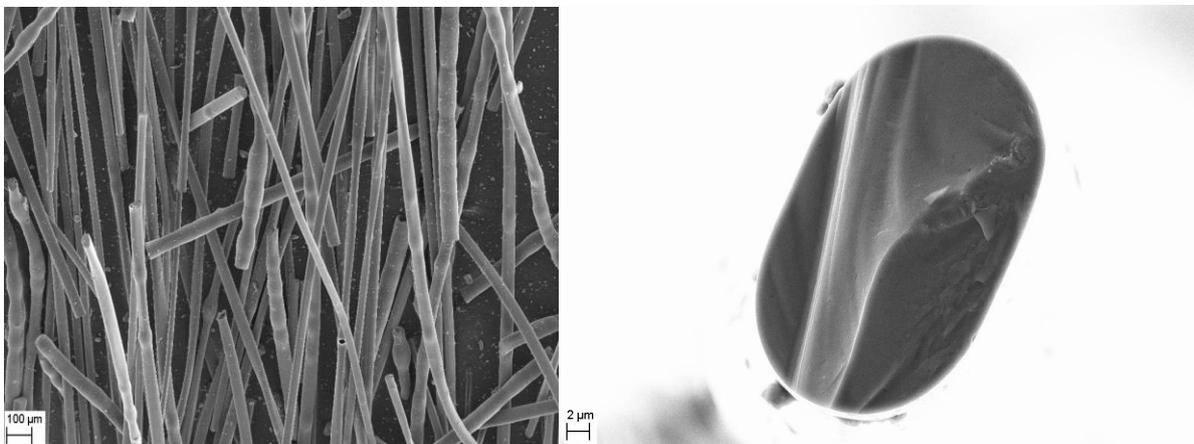


Abbildung 4.74: REM-Aufnahmen der Keramikfasern aus dem Material F93_Vinyl_DMA (links) sowie des Faserquerschnitts (rechts)

Die Keramikfasern haben einen ovalen Querschnitt und ähneln somit den Keramikfasern aus dem Produkt der Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit EDA, DMA und Allylamin (F52_DMA_0,25All). Allerdings sind Wülste zu erkennen, die vermutlich während der Pyrolyse durch die Zersetzung der im Polymer enthaltenen Salzpartikel entstanden sind. Die Zersetzung der Salzpartikel sorgt für ein Aufblähen der Keramikfaser an dieser Stelle und die Bildung solcher hohlen Wülste.

Tabelle 4.22 zeigt die mittleren Zugfestigkeitswerte, E-Modulwerte, den mittleren Durchmesser sowie den O-Gehalt der unter den genannten Pyrolysebedingungen hergestellten Keramikfasern.

Tabelle 4.22: Zugfestigkeiten, E-Moduli, Durchmesser und O-Gehalt der Keramikfasern im Überblick; Pyrolyseprogramm P1: 1 K/min bis 300 °C, 10 K/min bis 1200 °C; P2: 1 K/min bis 600 °C, 10 K/min bis 1200 °C; P3: 5 K/min bis 600 °C, 10 K/min bis 1200 °C; P4: 40 K/min bis 1200 °C, kontinuierlich

Material	Pyrolyseprogramm	Durchmesser [µm]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	O-Gehalt [Masse-%]
F39_DMA	P2	Keramikfasern größtenteils verschmolzen			
F52_DMA_0,25All	P1	15,5 ± 0,6	1674 ± 318	164 ± 2	2,38
F69	P2	17,1 ± 1	1417 ± 269	169 ± 3	4,41
F85	P2	17,6 ± 2	1364 ± 334	165 ± 4	k.A.
F85	P3	20 ± 0,9	904 ± 435	159 ± 19	1,59
F93_Vinyl_DMA	P4	26,7 ± 1,7	308 ± 197	144 ± 13	1,29
am ISC etablierte Route	P4	16,5 ± 1,2	1395 ± 191	169 ± 5	2,10

Ein Vergleich der Materialien **F39_DMA** und **F52_DMA_0,25All** lässt erkennen, dass der Einsatz von Allylamin neben DMA eine Pyrolyse zu Keramikfasern gestattet. Grünfasern aus einem Polymer, das unter Verwendung von EDA, DMA und Allylamin als Vernetzungs- und Dechlorierungsreagenzien hergestellt wurde, können mit einer maximalen Aufheizrate von 1 K/min bis 300 °C und 10 K/min bis 1200 °C pyrolysiert werden. Dies zeigt den stabilisierenden Effekt von radikalisch vernetzbaren C=C-Doppelbindungen während der Pyrolyse.

Die Keramikfasern aus dem Material **F93_Vinyl_DMA** weisen die niedrigsten Festigkeiten von allen hier betrachteten auf, was einerseits am größeren Durchmesser dieser Keramikfasern liegt und andererseits an der wesentlich rascheren Aufheizrate bei der Pyrolyse. Außerdem enthielten die Grünfasern noch mehr als 3 Masse-% Chlor, was die mechanischen Festigkeiten ebenfalls beeinträchtigt. Die Einführung von C=C-Doppelbindungen über Grignard-Reaktionen sollte daher – auch in Anbetracht der schwierigen Handhabung dieser Reagenzien – nicht weiter verfolgt werden.

Über die Syntheseroute mit TMDA und chlorreduziertem Oligosilan (**F69**) kann im Vergleich zum Polymer aus der Umsetzung von chlorhaltigem Oligosilan mit EDA (**F39_DMA**) als Vernetzungsreagenz ein Polymer synthetisiert werden, welches einen höheren Vernetzungsgrad aufweist. Daher weisen die Grünfasern aus diesem Material während der Pyrolyse eine höhere Stabilität auf. Dennoch gelingt die Pyrolyse nur mit langsamer Aufheizrate, was den Sauerstoffeintrag in die Fasern erhöht.

Die Kombination von TMDA und Allylamin schließlich liefert ein Polymer, das sich mit signifikant höherer Aufheizrate zu flexiblen, nicht verschmolzenen Keramikfasern pyrolysieren lässt. Besonders günstig ist hier die stärker vernetzende Wirkung von TMDA im Vergleich zu EDA gemeinsam mit der Einführung von C=C-Doppelbindungen.

Bei gleicher Grünfasercharge (**F85**) ist der Durchmesser der Keramikfasern mit langsamerer Aufheizrate kleiner als mit rascherer Aufheizrate, während die E-Modul-Werte aufgrund der Streuungen keinen signifikanten Unterschied zeigen. Dennoch scheint sich eine niedrige Pyrolysegeschwindigkeit günstig auf die Verdichtung des Materials auszuwirken. Die Zugfestigkeiten scheinen mit dem Durchmesser der Keramikfasern zu korrelieren, aber auch hier besteht eine große Überlappung der Standardabweichungen, sodass kein signifikanter Unterschied zu beobachten ist. Im Vergleich zu den Festigkeiten von Keramikfasern aus der am ISC etablierten Syntheseroute, die aus einem bei 300 °C thermisch vernetztem Polymer entstanden sind, liegen die Werte auf dem gleichen Niveau.

An die Festigkeiten der kommerziell erhältlichen Hi-Nicalon-Fasern (Tabelle 3.2) reichen diejenigen der hier beschriebenen Keramikfasern nicht heran. Es ist jedoch zu beachten, dass zur Synthese weder eine thermische Vernetzung noch ein aufwändiger Härtungsschritt erforderlich war, und dass sich die hier beschriebenen Fasern noch im Entwicklungsstadium befinden, d. h. keineswegs technisch ausgereift sind.

5 Zusammenfassung

Ausgehend von chlorhaltigem Oligosilan, erhalten durch Disproportionierung der „Disilan-Fraktion“ der Müller-Rochow-Synthese, wurde mit verschiedenen Aminen dechloriert bzw. strukturell modifiziert. Die auf diese Weise in das Oligosilan eingeführten Baugruppen wurden spektroskopisch und durch Vergleich mit geeigneten Modellverbindungen identifiziert. Vernetzungsgrad und keramische Ausbeute der erzeugten Materialien wurden bestimmt. In Tabelle 5.1 sind eine Übersicht aller durchgeführten Versuchsreihen zur Modifizierung des chlorhaltigen Oligosilans sowie die jeweilige Verarbeitbarkeit zu Grün- und Keramikfasern wiedergegeben.

Tabelle 5.1: Bewertung der Versuchsreihen hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von SiC-Fasern; „-“: ungeeignet; „-“: eventuell geeignet, jedoch mit erhöhtem Aufwand; „0“: geeignet; „+“: gut geeignet; „++“: sehr gut geeignet

Versuchsreihe	Eingesetzte Reagenzien	M _w -Erhöhung	Grünfaserqualität	Keramikfaserqualität	Bemerkung
1	1. NH ₂ Me 2. NHEt ₂	--	--	--	Keine Erhöhung des M _w
2	1. NH ₃ 2. NHEt ₂	++	--	--	Vergelung der Spinnmasse
3	1. EDA 2. DMA	+	++	-	Keramikfasern verschmolzen
4	1. EDA 2. DMA 3. Allylamin	+	++	+	langsame Pyrolyse
5	1. TMDA 2. DMA	+	-	-	Grünfasern aufgeschmolzen
6	1. DMA 2. TMDA+Allylamin	++	+	++	
7	1. EDA 2. VinylMgCl 3. DMA	+	0	0	sehr rasche Pyrolyse

Mit Ammoniak oder einwertigen Aminen wie Methylamin werden Produkte erhalten, die sich nicht zu Keramikfasern verarbeiten lassen. Letzteres scheitert daran, dass entweder

keine signifikante Molekulargewichtserhöhung des Oligosilans erreicht wird, oder führt dazu, dass das Oligomer vergelt und damit in Toluol unlöslich wird.

Durch Umsetzung des Oligosilans mit zweiwertigen Aminen wie EDA oder TMDA als Vernetzungsreagenz gelang es, eine Syntheseroute zu entwickeln, die – anders als bei der am ISC etablierten Route – keinen thermischen Vernetzungsschritt erfordert, d.h. die gesamte Synthese findet bei Temperaturen ≤ 200 °C statt. Hierbei wird eine kontrollierbare Erhöhung des Molekulargewichts erreicht. Die Verwendung von TMDA hat gegenüber EDA den Vorteil, dass aufgrund des Ausbleibens von Ringbildung ein höher vernetztes Polymer erhalten wird.

Darüber hinaus wurde gefunden, dass Grünfasern während der Pyrolyse durch radikalisch vernetzbare Gruppen (C=C-Doppelbindungen) im Polymer stabilisiert werden können. Diese Gruppen lassen sich entweder durch Dechlorierung mit Allylamin oder durch Umsetzung mit Vinyl-Grignard-Reagenzien einführen. Allylamin erwies sich hierbei als geeigneter, da es preiswerter und leichter handhabbar ist und außerdem – im Gegensatz zu Vinyl-Grignard-Reagenzien – eine vollständige Dechlorierung des Polymers gestattet.

Alle Polymere wurden auf ihre Verarbeitbarkeit zu Grün- und anschließend zu Keramikfasern untersucht. Hierbei wurde gefunden, dass die im Hinblick auf die Eigenschaften der resultierenden Keramikfasern günstigste Rezeptur in der Umsetzung eines zuvor mit DMA vollständig dechlorierten Oligosilans mit 18,2 mol-% TMDA und 40 mol-% Allylamin (bezogen auf NMe₂-Gruppen) besteht. Die aus diesem Polymer erhaltenen Keramikfasern zeigen die für noch nicht technisch ausgereifte, im Stadium der Entwicklung befindliche Fasern typischen Festigkeiten und entsprechen damit denjenigen, die auf der am ISC bereits etablierten Route erhältlich sind. Dies macht sie zu aussichtsreichen Kandidaten für die weitere Optimierung.

Conclusion

Based on chlorine containing oligosilane which is synthesized via disproportionation of the “disilane fraction” of the Müller-Rochow synthesis, there have been dechlorinations respectively structural modifications with different amines. The structural components introduced into the oligosilane by this means were identified spectroscopically and by comparison with appropriate model compounds. The degree of crosslinking and the ceramic yield of the generated materials were detected. In table 5.2 an overview of all carried out series of experiments for the modification of the chlorine containing oligosilane as well as the particular processability to green and ceramic fibers is given.

table 5.2: evaluation of the series of experiments in regard to their suitability to produce SiC fibers; „-“: unsuitable; „-“: of limited suitability, though with increased effort; „0“: suitable; „+“: well suitable; „++“: very well suitable

series of experiments	used reagents	M _w -increase	quality of green fibers	quality of ceramic fibers	comment
1	1. NH ₂ Me 2. NHEt ₂	--	--	--	no increase of M _w
2	1. NH ₃ 2. NHEt ₂	++	--	--	gelation of spinning dope
3	1. EDA 2. DMA	+	++	-	fused ceramic fibers
4	1. EDA 2. DMA 3. Allylamin	+	++	+	slow pyrolysis
5	1. TMDA 2. DMA	+	-	-	melted green fibers
6	1. DMA 2. TMDA+Allylamin	++	+	++	
7	1. EDA 2. VinylMgCl 3. DMA	+	0	0	very fast pyrolysis

By the use of ammonia or primary amines like methylamine products are generated which cannot be converted to ceramic fibers. The latter fails because either no significant increase

of the molecular weight of the oligosilane is obtained or the oligosilane gels and becomes insoluble in toluene.

By the reaction of oligosilane with secondary amines like EDA or TMDA as a crosslinking reagent it succeeded to develop a synthesis route which – different from the route established at the ISC – doesn't require any thermic crosslinking step what means that the whole synthesis takes place at temperatures $\leq 200^{\circ}\text{C}$. In this connection a controllable increase of the molecular weight is reached. The use of TMDA has the advantage over EDA that due to the absence of ring formation a higher cross-linked polymer is obtained.

Furthermore it was found that green fibers can be stabilized during pyrolysis with radically curable groups (C=C double bonds) inside the polymer. These groups can be introduced either by dechlorination with allylamine or by reaction with vinyl Grignard reagents. Allylamine was proven to be more suitable because it is low-cost and easier to handle and besides – in comparison to vinyl Grignard reagents – it allows a complete dechlorination of the polymer.

All polymers were analyzed concerning their processability to green and subsequent to ceramic fibers. Here it was found that the most favorable recipe with respect to the properties of the resulting ceramic fibers consists in the reaction of fully with DMA dechlorinated oligosilane with 18.2 mol-% TMDA and 40 mol-% allylamine (based on NMe_2 -groups). The ceramic fibers obtained from this polymer show typical stabilities as they are not yet technically mature and in the stage of development. For this reason they correlate with the ones which are already available by the established route at the ISC. This makes them to promising candidates for further optimization.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeine Arbeits- und Messtechnik

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Synthese

Alle Synthesen wurden in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt.

Das verwendete Lösungsmittel Toluol wurde über Molsieb (4 Å) getrocknet und weist einen Restwassergehalt von weniger als 20 ppm auf, was durch Karl-Fischer-Titration überprüft wurde.

Ammoniak der Firma Linde wurde mit der Reinheit $\geq 99,999$ %, Methylamin der Firma Fluka (65572) wurde mit der Reinheit $\geq 99,99$ % aus der Gasdruckflasche verwendet. Das chlorhaltige Oligosilan wurde als toluolische Lösung mit 55 Masse-% Oligomergehalt verwendet. Diethylamin (AB115861), Ethylendiamin (AB116517) und Triethylamin (AB109928) der Firma ABCR Chemicals wurden über Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. Tetramethyldiamin der Firma ABCR Chemicals (AB133263) wurde mit der Reinheit von 98 % ohne weitere Reinigung verwendet. Allylamin (AB171983), Propylamin (AB120929), Chlortrimethylsilan (AB111495) sowie Dichlordimethylsilan (AB171949) wurden von ABCR Chemicals bezogen, zur Reinigung destilliert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Vinylmagnesiumchlorid der Firma Sigma Aldrich (476552) wurde als gebrauchsfertige 1,6 molare Lösung in THF verwendet. Phenyltrichlorsilan (440108) der Firma Sigma Aldrich mit der Reinheit ≥ 97 % und NMI (S4547552) der Firma Merck mit der Reinheit ≥ 99 % wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Disilan-Fraktion wurde von der Firma Wacker bezogen und weist folgende Zusammensetzung auf: 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan (40-50 %), 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trimethyldisilan (45-55 %), 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (0-10 %), Dichlordimethylsilan (0-5 %).

Messtechnik

Für die NMR-Spektroskopie wurde als Lösungsmittel CDCl_3 der Firma Aldrich (151858) ohne weitere Reinigung verwendet.

Zur Infrarotspektroskopie wurden Presslinge mit Kaliumbromid mit der Qualität „reinst“ der Firma Aldrich (449962) hergestellt (ca. 1 mg Substanz/500 mg KBr).

Zur Gelpermeationschromatographie diente THF der Firma Promochem (1601770) als Lösungsmittel/Laufmittel und Toluol der Firma Fluka (244511) als interner Standard.

6.1.2 Messtechnik

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie^[108]

Elektronen sind für NMR-Spektroskopie uninteressant. Der Kernspin ergibt sich durch Vektoraddition der Spins der darin enthaltenen Protonen und Neutronen, die (wie auch das Elektron) Fermionen sind und einen Spin von $\frac{1}{2}k$ besitzen. Daraus ergeben sich folgende Regeln:

1. Kerne mit geradzahligem p und n haben den Gesamtspin null (^4He , ^{12}C , ^{16}O ,...)
2. Kerne mit ungeradzahligem p und n (ungerade Ladungszahl, geradzahlige Masse) haben ganzzahligen Spin (^2H , ^{14}N (Spin=1), ^{10}B (Spin=3),...)
3. Kerne mit ungerader Massenzahl haben halbzahlige Spins (^1H , ^{15}N (Spin= $\frac{1}{2}$), ^{17}O (Spin= $\frac{5}{2}$),...)

Der Kernspin \vec{I} wird charakterisiert durch die Kernspinquantenzahl I:

$$I = \sqrt{I(I+1)}(h/2\pi),$$

Die für die NMR-Spektroskopie bedeutsame z-Komponente des Kernspins (parallel zum äußeren Magnetfeld) kann folgende Werte annehmen:

$$I_z = I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I \quad (I \text{ ganzzahlig})$$

oder

$$I_z = I, I-1, \dots, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \dots, -I \quad (I \text{ halbzahlig})$$

Im feldfreien Raum sind diese Werte für I_z energetisch entartet. Die Entartung kann durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben werden, wenn eine Vorzugsrichtung vorgegeben ist. Man erhält dann eine Aufspaltung in $2I+1$ unterschiedliche Energieniveaus. Die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld erklärt sich dadurch, dass mit dem Spin ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verknüpft ist:

$\vec{\mu} = g_N \beta_N \vec{I}$ mit g_N = Kern-g-Faktor und β_N = Kernmagneton (analog zum Landé-Faktor bzw. dem Bohr'schen Magneton beim Elektron).

Für das Proton ist $\beta_N = \frac{eh}{4m_p\pi} = 5,05 \cdot 10^{-27}$ und $g_N = +5,585$. Die z-Komponente des kernmagnetischen Moments ist dann $\mu_z = g_N \beta_N I_z$.

Die Energie eines Kerns in einem Magnetfeld der Stärke B_0 ist:

$$E = -\mu_z B_0 = -I_z g_N \beta_N B_0$$

Der Abstand zweier benachbarter Energieniveaus eines Kerns mit $\vec{I} = \frac{1}{2}$ beträgt:

$$\Delta E = \left| E_{\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} \right| = \left| g\beta_N \frac{1}{2} B_0 - g\beta_N \left(-\frac{1}{2}\right) B_0 \right| = |g\beta_N B_0|.$$

Die Änderung des Spins, also der Übergang eines Kernspins zwischen den Energieniveaus ist mit einer Energieemission bzw. -absorption verbunden, die als Strahlung der Frequenz $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ in Erscheinung tritt. Für die üblicherweise verwendeten Magnetfeldstärken von einigen Tesla liegt die Frequenz im Radiobereich des Spektrums (Protonen bei $B_0 = 2,3T$; $\nu = 400MHz$). Aufgrund der Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Magnetfeldstärke ist die absolute Angabe der Frequenzverschiebung als Molekülparameter ungeeignet, weshalb eine relative Größe, die chemische Verschiebung, eingeführt wurde. Diese berechnet sich wie folgt:

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{Standard}}{\nu_0}$$

δ_i ist die Differenz der Resonanzlinie des betrachteten Kerns in der Probe ν_i und einer Referenzsubstanz $\nu_{Standard}$ geteilt durch die Messfrequenz ν_0 .

Alle angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in der Einheit [ppm] angegeben. Die Messungen wurden bei ca. 20 °C durchgeführt.

Es wurde das Gerät DPX 400 FT-NMR-Spektrometer der Firma Bruker verwendet.

6.1.2.2 Infrarotspektroskopie^[108]

Bei der Bestrahlung eines Stoffes mit elektromagnetischen Wellen werden bestimmte Frequenzbereiche absorbiert. Infrarotstrahlung liegt energetisch im Bereich der Rotations- und Schwingungsniveaus von Molekülen, d.h., die Absorption führt zu einer Schwingungsanregung der Bindungen. Sie sind in Form von Ausschlägen im gemessenen Spektrum (Diagramm) sichtbar. So entsteht aufgrund der charakteristischen Bindungslänge, Bindungsstärke und der unterschiedlichen Kernmassen für jede Bindung ein spezifischer Schwingungsbereich, sowohl für symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung als auch für Biege- und Deformationsschwingung. Da die dazu notwendigen Energien bzw. Frequenzen charakteristisch für die jeweiligen Bindungen sind, können so auch Materialien identifiziert werden. Die IR-Spektroskopie ist somit strukturaufklärend.

Die Voraussetzung für IR-Aktivität ist ein sich zeitlich änderndes Dipolmoment. Zur Beschreibung der Schwingung dient das Modell des harmonischen Oszillators. Dieser vereinfachte Fall liefert eine Energiefunktion in Form einer Parabel und lautet:

$$E = \frac{1}{2} k (r - r_{eq.})^2,$$

wobei k die Kraftkonstante der Bindung und $r - r_{eq.}$ die Auslenkung darstellen. Dieses Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls (harmonischer Oszillator) ist eine geeignete Näherung, die durchaus eine brauchbare Basis für die Erklärung der Schwingungsspektren liefert.

Jede elastische Bindung hat eine charakteristische Schwingungsfrequenz, die von den Massen und der Kraftkonstante k abhängig ist. Basierend auf den Methoden der klassischen Mechanik lautet die Formel für die Schwingungsfrequenz:

$$\omega_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

wobei μ die reduzierte Masse des Systems bedeutet. Wird die obige Gleichung der Schwingungsfrequenz durch die Lichtgeschwindigkeit c dividiert, so erhält man die in der Schwingungsspektroskopie gebräuchlichen Wellenzahlen:

$$\tilde{\omega} = \frac{\omega_{osc}}{c}$$

Die quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators liefert für dessen Energieniveaus folgende Gleichung:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\omega_{osc} \quad (\nu = 0,1,2,\dots)$$

wobei ν die Schwingungsquantenzahl darstellt. Es können beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator also nur diskrete Energieniveaus angenommen werden, die aus einer Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten werden. In der spektroskopischen Einheit erhalten wir:

$$\varepsilon_\nu = \frac{E_\nu}{hc}.$$

Es wurde das FT/IR-Spektrometer des Typs Magna-IR 760 der Firma Nicolet verwendet. Es wurden 500-mg-KBr-Presslinge mit 1-2 mg Probensubstanz hergestellt.

6.1.2.3 Gelpermeationschromatographie^[109]

In einem Polymer haben nicht alle Makromoleküle die gleiche Größe und damit molare Masse. Jedes Makromolekül liegt vielmehr in einer individuellen molaren Masse vor und diese Molekülgrößenverteilung ist letztlich ausschlaggebend für das Eigenschaftsprofil hinsichtlich der mittleren Molekülmasse. Die Gelpermeationschromatographie erlaubt die Bestimmung der Molekülgrößenverteilung. Mit Hilfe eines geeigneten mikroporösen Säulenmaterials werden die zu analysierenden Makromoleküle nach ihrer „Größe“/hydrodynamischem Volumen aufgetrennt. Das hydrodynamische Volumen ist über die intrinsische Viskosität $[\eta]$ mit der molaren Masse M verknüpft:

$$[\eta] \cdot M \propto V_h$$

Für die GPC reicht es aus, eine dem hydrodynamischen Volumen entsprechende Vergleichsgröße zu bestimmen. Hierzu wird eine mit kleinen Kügelchen gepackte Trennsäule verwendet, die meist aus einem hochvernetzten und in der mobilen Phase gequollenem Polydivinylbenzol mit definierter Porengrößenverteilung besteht. Diese Poren dienen der Auftrennung der Makromoleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Die stationäre Phase ist das in den Poren stehende Lösemittel. Die Trennwirkung beruht auf der Einstellung von Verteilungsgleichgewichten:

Molekül in stationärer Phase \leftrightarrow Molekül in mobiler Phase

Makromoleküle mit einem großen hydrodynamischen Volumen sind für die meisten Poren zu groß und eluieren somit bei gegebener Flussrate früher als kleine Makromoleküle, die in die Poren des Gels diffundieren können und deshalb mehr Zeit benötigen, um den Weg durch die Trennsäulen zu finden. Im Extremfall sind die Moleküle größer als die Poren und gehen keine Wechselwirkung mit der stationären Phase ein („Ausschlussgrenze“). Um die Konzentration der in der mobilen Phase gelösten Makromoleküle zu bestimmen, werden Detektoren eingesetzt, die eine Änderung des Brechungsindex (RI-Detektor) oder der UV-Absorption aufzeichnen. Ebenso werden Viskositäts- oder Lichtstreuendetektoren eingesetzt.

Für die Versuche **F1, F2, F3, F5, F6** und **F7** wurde die Pumpe Isocratic Pump P100 der Firma Spectra Series, der Säulenofen TC 1900 der Firma ICI Instruments, der UV-Detektor LCD 500 (254 nm) der Firma Gamma Analysetechnik, die Säulen 1 und 2 (jeweils 250 x 10 mm mit

500 Å bis 5 µm Porengröße) und die Säule 3 (250 x 10 mm mit 10000 Å bis 5 µm Porengröße) verwendet.

Die Messungen erfolgten bei einer Flussrate von 1,5 ml/min, bei einer Temperatur von 38 °C und einem Injektionsvolumen von 100 µl.

Für die Versuche **F70-1, F70-2, F83, F83-t200, F73_DMA, F47_DMA_0,25All, F71-1, F71-2, F58, F60, F61, F62, F69, F80** und **F85** stand das GPC-Gerät der Firma PSS mit UV-, RI-, Viskositäts- und Lichtstreuendetektor zur Verfügung. Als Vorsäule wurde die PL Gel 5µm Guard und als Trennsäulen wurde die PL Gel 5µm Mixed-C verwendet. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Um mögliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen untereinander aufgrund der Polarität des gemessenen Polymers zu vermeiden, wurde 2-Diethylaminoethylamin der Firma Sigma Aldrich mit 99 % Reinheit ohne weitere Reinigung als Additiv verwendet und der mobilen Phase beigefügt.

Für die Versuche **F91, F91-t200, F93, F93_Vinyl, F93_Vinyl_DMA** wurde die Micro-volume double piston pump und ein Säulenofen (30 – 35 °C) der Firma Polymer Laboratories Ltd. verwendet. Das Gerät war mit RI-, Viskositäts- und Lichtstreuendetektor ausgestattet. Als Vorsäule wurde die PL Gel 5 µm Guard und als Trennsäulen 2x PL Gel 5µm Mixed-C (300 x 7,5 mm) eingesetzt.

Die Flussrate betrug 1 ml/min, die Temperatur 35 °C und das Injektionsvolumen 100 µl.

6.1.2.4 Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie^[108]

Bei der Differenzthermoanalyse wird die zu untersuchende Probe zusammen mit einer thermisch inerten Substanz gemeinsam in einen Ofen einem Temperaturprogramm unterworfen und die dabei zwischen Probe und Referenz auftretende Temperaturdifferenz gemessen. Das Temperaturprogramm ist meist eine zeitlich lineare Temperaturerhöhung oder –erniedrigung. Das mit Hilfe von Thermoelementen in Probe und Referenz gemessene DTA-Signal entspricht einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, die während des Aufheizens zustande kommt. Mit dieser Methode können also, je nach Vorzeichen der umgesetzten Wärmemenge, endotherme und exotherme Vorgänge quantifiziert werden.

Die DIN-gerechte Aufzeichnung, die sich an den international gebräuchlichen Vorzeichen der Enthalpiewerte (ΔH) orientiert, zeichnet exotherme Vorgänge mit Peak nach unten und endotherme nach oben auf.

Thermogravimetrie ist die gravimetrische Verfolgung der Masseänderung (mg-Bereich) einer Probe, solange diese einem Temperaturprogramm unterliegt und ist eine klassische Methode der thermischen Analyse. Es wird mit einer konstanten Aufheizrate (2-20 K/min) erwärmt, wobei die Zersetzung der Probe meist in einem bestimmten Temperaturbereich mit der Masseänderung Δm beobachtet wird und dadurch chemische Reaktionen verfolgt werden können. Um eine Vergleichbarkeit der gemessenen Proben zu erhalten, müssen die Messbedingungen wie Tiegelform, Atmosphäre und Morphologie der Probe möglichst ähnlich gewählt werden. Je nach Versuchsführung können statische oder dynamische Probegasatmosphären (inert: Ar, N₂; reaktiv: O₂, H₂) mit definierten Sauerstoff-Partialdrücken eingestellt werden. Eventuell auftretende Spaltprodukte werden mittels Infrarot- und Massenspektroskopie analysiert.

Es wurde das Gerät STA449C Jupiter der Firma Netzsch mit Thermoelement S, ein Hochtemperaturofen (Pt/Rh), das Massenspektrometer des Typs QMS403C der Firma Aëolos verwendet. Die Glaskapillaren wurden mit 300 °C beheizt. Es wurde eine Aufheizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre eingestellt.

6.1.2.5 Elementaranalyse

Kohlenstoff in Keramiken und Polymeren

Die Probe wird bei 1200°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Der enthaltene Kohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxid. Das Kohlendioxid wird in Natronlauge absorbiert und aus der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Kohlenstoffanteil in der Probe berechnet.

Instrument: C-Analysator von Mannertz / Ströhlein/ Pascher

Methode: Verbrennung mit konduktometrischer CO₂-Detektion

Stickstoff in Polymeren

Die Probe wird bei 900°C im Sauerstoffstrom mit Lithiumhydroxid geschmolzen. Dabei wird Nitrid-Stickstoff in Ammoniak überführt. Ammoniak, Stickstoff und NO_x werden mit CO₂ als Trägergas über Kupferoxid geleitet, anschließend an einem Cu-Kontakt zu N₂ reduziert und überschüssiger Sauerstoff gebunden. Der gebildete Stickstoff wird nach Absorption saurer Reaktionsgase sowie des Trägergases CO₂ mit 50 %iger Kalilauge gasvolumetrisch gemessen.

Instrument: N-Analysator von Pascher

Stickstoff und Sauerstoff in Keramiken

Die Probe wird in einem Graphittiegel bis zu 2400°C aufgeheizt. Der freiwerdende Stickstoff wird mit Helium als Trägergas mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst. Das durch die Reaktion des Sauerstoffs aus der Probe mit dem Graphit entstehende Kohlenmonoxid/Kohlendioxid wird IR-spektroskopisch detektiert.

Instrument: TCH 600 von Leco

Sauerstoff in Si-haltigen Polymeren

Die Probe wird in einem Graphittiegel unter Vakuum bis zu 2700°C aufgeheizt. Das durch die Reaktion des freiwerdenden Sauerstoffs mit dem Graphit entstehende Kohlenmonoxid wird IR-spektroskopisch detektiert.

Instrument: Exhalograph EAO-202 von Balzers

Chlor in Polymeren

Die Probe wird im Sauerstoffstrom bei 1100°C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in 5%iger H₂O₂-Lösung absorbiert. Die Detektion des Chlorids erfolgt ionenchromatographisch oder durch Mikro-Titration mit Hg(II)-Salz-Lösung gegen einen Farbindikator.

Instrument: Verbrennungsapparatur Pascher/Ionenchromatograph IC 761 von Metrohm oder Mikrobürette von Ströhlein

6.1.2.6 Gaschromatographie/Massenspektrometrie^[108]

Die Gaschromatographie ist ein Trennverfahren, das auf einem Verteilungsgleichgewicht zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruht. Das zu untersuchende Probengemisch ist entweder ein Gas oder eine Flüssigkeit, welche in einem beheizten Einspritzblock verdampft wird. Die Trennsäule ist ebenfalls beheizt. Die Trennwirkung findet aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen Probenkomponente und stationärer Phase statt. Als Trägergase dienen meist inerte Gase wie Helium, Stickstoff oder Wasserstoff. Als Detektion dient entweder ein Wärmeleitfähigkeits- oder Elektroneneinfang-Detektor.

Das Massenspektrum einer Molekülverbindung kommt durch Ionisation der neutralen Moleküle und nachfolgenden Zerfall der beim Ionisationsprozess gebildeten primären Ionen zustande. Durch Messung der Masse des ionisierten Moleküls ergeben sich die Molekülmasse und möglicherweise die Summenformel. Durch die Zerfallsprozesse der Molekül-Ionen wird ein Fragmentierungsmuster ausgebildet, das Rückschlüsse auf die Struktur des ursprünglichen Moleküls zulässt.

Die gaschromatographische Messung wurde mit dem Gerät Shimadzu GC14B und die massenspektroskopische Messung wurde mit dem Gerät Trio 1000-GCMS/LCMS durchgeführt. Als Trennsäule wurde die DB5 MS der Firma Agilent mit einer Länge von 30 m verwendet.

6.1.2.7 Rotations-/Oszillationsrheometer^[110]

Die Rheologie ist die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen fließfähiger Stoffe.

Es gibt drei rheologische Grundeigenschaften:

- Viskosität
- Elastizität
- Plastizität

Diese rheologischen Grundeigenschaften hängen von der Beanspruchungsart, der Beanspruchungshöhe, der Beanspruchungsdauer sowie der Temperatur ab.

Rheometer haben die Aufgabe, Fließeigenschaften von Stoffen zu bestimmen. Hierfür wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit vorgegebbarer Geschwindigkeit deformiert und die zur Deformation notwendigen Kräfte gemessen. Aus der Geschwindigkeit wird mit den entsprechenden Geräteabmessungen die Scherrate und aus den gemessenen Kräften die zugehörigen Spannungen berechnet. Die Schubspannung τ ist also wie folgt definiert:

$$\tau = \frac{F}{A}, \text{ wobei } F \text{ die Scherkraft und } A \text{ die Scherfläche darstellen.}$$

Die Scherrate ist definiert durch:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}, \text{ wobei } v \text{ die Geschwindigkeit und } h \text{ die Spaltweite ist.}$$

Über die Schubspannung und die Scherrate lässt sich die (Scher-)Viskosität η definieren:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}.$$

Grundsätzlich wird idealviskoses, scherverdünnendes und scherverdickendes Fließverhalten unterschieden. Beim idealviskosen Fließverhalten ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate. Bei scherverdünnenden (strukturviskos) Flüssigkeiten nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab. Scherverdickendes (dilatant) Fließverhalten zeigt sich hauptsächlich bei hoch konzentrierten Dispersionen bei hohen Scherraten. Bei Substanzen mit nicht-idealviskosem Fließverhalten muss bei der Angabe der Viskosität also auch stets die zugehörige Scherrate angegeben werden.

Bei der Oszillationsrheologie wird die Probe durch eine sinusförmig schwingende Deformation belastet. Durch diese Art von Messung lässt sich der komplexe Schubmodul, der sich aus dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' zusammensetzt, messen. Die

Veränderung des komplexen Schubmoduls bei Variation von Amplitude oder Frequenz gibt Aufschluss über die viskoelastischen Eigenschaften des Materials. Der Speichermodul steht für den elastischen und der Verlustmodul für den viskosen Anteil im Material. Der Quotient aus G'' und G' beschreibt den Verlustfaktor $\tan \delta$. Die Messung über die Variation der Frequenz ist besonders für Polymerschmelzen/Polymerlösungen aussagekräftig für deren Verarbeitbarkeit.

Ein gebräuchlicher Rotationsrheometertyp ist das Platte-Platte-Rheometer. Bei diesem Rheometertyp findet die Scherung in einer kreisrunden Probe mit der Höhe H statt.

Es wurde das Gerät UDS 200 der Firma Anton Paar Physica GmbH mit einem Platte-Platte-Messsystem mit Messkörperdurchmesser 25 mm verwendet. Die Temperatur der Heizplatte betrug 30 °C.

6.1.2.8 Kugelfallviskosimeter^[110]

Das Kugelfallviskosimeter dient der Messung der Viskosität transparenter newtonscher Flüssigkeiten. Als Messgröße wird die Laufzeit einer Kugel durch eine definierte Fallstrecke herangezogen. Diese Laufzeit beschreibt die rollende und gleitende Bewegung der Kugel durch die zu prüfende Flüssigkeit in einem geneigten zylindrischen Fallrohr. Das Messergebnis wird als dynamische Viskosität in den international genormten Absolut-Einheiten von Millipascalsekunden (mPa·s) angegeben.

Aus der Sinkgeschwindigkeit einer Kugel lässt sich recht genau die Viskosität η bestimmen.

Nach kurzer Zeit stellt sich eine konstante Geschwindigkeit ein, bei der die Gewichtskraft, die Auftriebskraft und die Stokessche Reibungskraft im Gleichgewicht sind:

$F_G + F_A + F_R = 0$. Die wirkenden Kräfte sind folgendermaßen definiert:

$$F_G = \rho_K V g$$

$$F_A = -\rho_{FL} g V$$

$$F_R = -6\pi r \eta v$$

mit

r : Kugeldurchmesser

ρ_K : Kugeldichte

ρ_{FL} : Fluiddichte

v : Geschwindigkeit der Kugel

V : Volumen der Kugel

η : dynamische Viskosität

g : Erdbeschleunigung.

Für das Kräftegleichgewicht ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(\rho_K - \rho_{Fl})gV - 6\pi\eta v = 0.$$

Wird die Gleichung nach der dynamischen Viskosität aufgelöst, erhält man folgende Gleichung:

$$\eta = \frac{(\rho_K - \rho_{Fl})gV}{6\pi v}.$$

Die Sinkzeit der Kugel wird zwischen zwei Messmarken im Abstand h gestoppt, weshalb sich für die Sinkgeschwindigkeit $v = h/t$ ergibt und für die Viskosität letztlich:

$$\eta = \frac{(\rho_K - \rho_{Fl})gVt}{6\pi h}. \text{ Mit } \frac{gV}{6\pi h} = K \text{ als gerätespezifische Kugelkonstante erhält man folgende}$$

vereinfachte Gleichung für die zu ermittelnde dynamische Viskosität:

$$\eta = K(\rho_K - \rho_{Fl})t.$$

Es wurde das Kugelfallviskosimeter nach Höppler der Firma Haake (Modell B; Nr.: 87125) verwendet. Das Gerät entspricht der DIN 53015. Die Messtemperatur betrug 25 °C und die Konzentration der gemessenen Polymerlösungen betrug 50 Gew.-%. Die zu prüfende Substanz wurde 15 Minuten lang im Fallrohr auf der Messtemperatur gehalten, bevor mit der Messung begonnen wurde.

6.1.2.9 Rasterelektronenmikroskopie^[111]

Das REM-Bild ist ein synthetisches Abbild der auf einer Probenoberfläche stattfindenden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Probenoberfläche. Dazu wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl (Primärelektronen) abgetastet. Treffen beschleunigte Elektronen auf eine Probenoberfläche, finden dort elastische sowie inelastische Streuung statt. Bei der elastischen Streuung verlieren die eingestrahlenen Primärelektronen keine Energie, sondern werden abgelenkt, sodass diese ihre Bewegungsrichtung ändern. Durch Einfach- oder Mehrfachstreuung können die Primärelektronen die Probe wieder verlassen und werden dann als „Rückstreuelektronen“ bezeichnet. Gehen Primärelektronen eine Wechselwirkung mit Hüllenelektronen oder mit Atomkernen der Probe ein, handelt es sich um inelastische Streuung. Diese setzt sogenannte Sekundärelektronen mit einer wesentlich geringeren Energie (<50 eV) als diejenige der Rückstreuelektronen (10 – 30 keV) frei. Ein Detektor „saugt“ diese Sekundärelektronen an, analysiert sie und erzeugt ein auf einem Bildschirm sichtbares Bild der Probe. Der plastische, dreidimensionale Eindruck entsteht dabei durch den von der Probenoberfläche abhängigen Energieinhalt der Sekundärelektronen, den der Detektor ermittelt und in Helligkeitsunterschiede auf dem Bildschirm umwandelt.

Die REM-Untersuchungen wurden mit dem Smart SEM Typ SUPRA 55VP der Firma Carl Zeiss durchgeführt.

6.1.2.10 Zugversuche

Bei der Bestimmung der Zugfestigkeit bzw. der feinheitsbezogenen Höchstzugkraft von Fasermaterialien ist neben der im Zugversuch zu ermittelnden Höchstzugkraft auch der Querschnitt der Faser oder ihre lineare Massendichte (Feinheit) zu messen. Das Faserprüfgerät FAVIMAT der Firma SGL Carbon GmbH in Meitingen kombiniert in einzigartiger Weise die vibroskopische Feinheitsbestimmung mit einer Zugprüfung an exakt demselben Faserabschnitt. Hierdurch wird die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der spezifischen Festigkeit deutlich erhöht. Mit dieser Testmethode wird die Resonanzfrequenz

der Probe bei konstanter Messlänge und bekannter Vorspannkraft gemessen. Die Feinheit kann dann durch folgende Formel errechnet werden:

$$T_i = \frac{F_v}{4f^2L^2}$$

F_v : Vorspannkraft

f : Resonanzfrequenz

L : Messlänge

T_i : Feinheit

6.2 Durchführung der Synthesen

6.2.1 Disproportionierung der Disilan-Fraktion

Die Reaktion erfolgt in einem 2-Liter-Planflanschgefäß mit einem Vierhals-Planflanschdeckel mit Stopfen, Intensivkühler, Tropftrichter und KPG-Rührwerk. Zwischen Deckel und Intensivkühler ist ein Rücklaufteiler mit Thermometer angebracht, der an einen 2-Liter-Zweihalskolben angeschlossen ist, um entstehendes Destillat aufzufangen. Die Kopf- und Manteltemperatur werden protokolliert. Auf dem 2-Liter-Dreihalskolben sind zwei Stopfen und eine Hahnolive angebracht. Auf dem Tropftrichter sowie auf dem Rückflusskühler ist jeweils ein Kern/Hülse-Übergangsstück mit Hahnolive angebracht, um den Dreihalskolben und das Planflanschgefäß über den Rechen miteinander zu verbinden und dadurch während der gesamten Reaktion für Druckausgleich zu sorgen. Zwischen Heizpilz und Planflanschgefäß befindet sich ein Temperaturfühler.

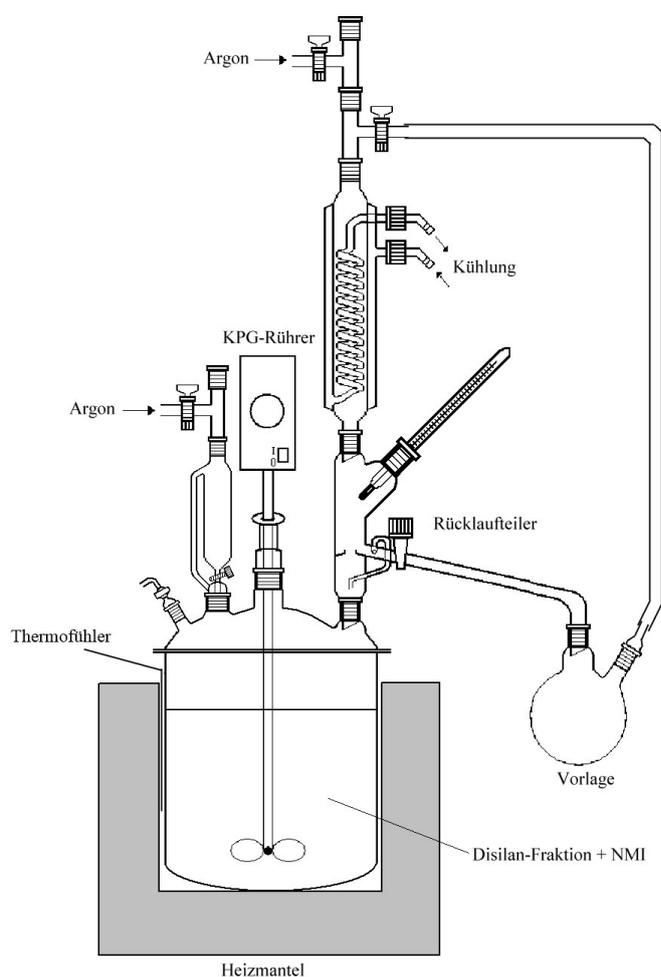


Abbildung 6.1: Reaktionsapparatur der Disproportionierung der Disilan-Fraktion

Es wurden zwei Versuche mit identischen Versuchsparametern durchgeführt. In der Aufwärmphase der Reaktion bleibt der Hahn am Rücklaufterler geschlossen, bis die Reaktion anspringt und erstes Destillat entsteht. Sobald sich eine konstante Temperatur einstellt, wird der Hahn geöffnet, sodass das Destillat abgeführt werden kann. Die Nachdosierung erfolgte, nachdem etwa 500 ml Destillat erhalten worden waren. Die Manteltemperatur wurde in 5 K-Schritten erhöht, um einen konstanten Destillatfluss aufrecht zu erhalten. Die Reaktionslösung ist anfangs farblos und wird erst gelb, dann orange und schließlich braun. Wird bei Erreichen der Endtemperatur kein Destillat mehr erhalten, so ist die Reaktion beendet. Die Kopf- und Manteltemperaturen der beiden Versuche sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

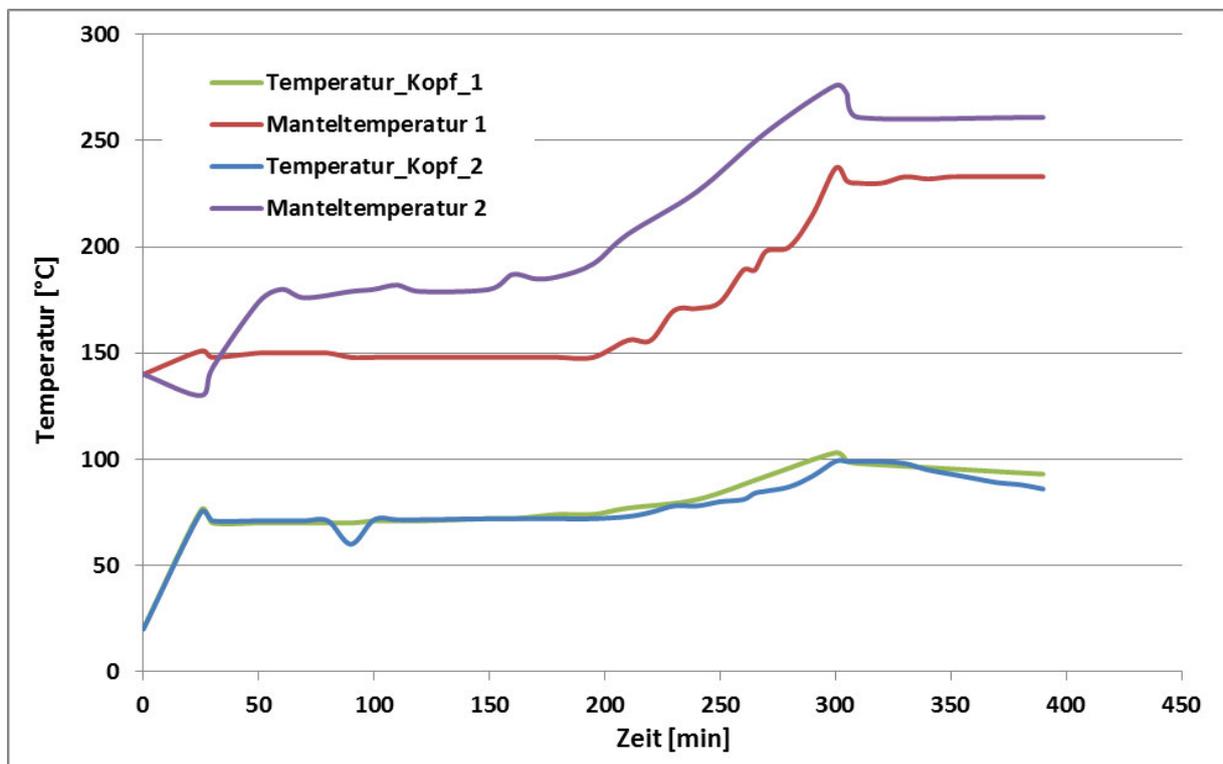


Abbildung 6.2: Temperaturprogramm der Versuche 1 und 2

Die Manteltemperatur liegt bei Versuch 1 überall um etwa 25 K höher, da hier kein vollständiger Kontakt zwischen Heizpilz und Planflanschgefäß vorlag. Die Kopf-temperatur ist bei beiden Versuchen dennoch nahezu identisch. Eine weitere Auffälligkeit ist das weiße Sublimat, welches sich gegen Ende der Reaktion an der Gefäßwand niederschlägt. Nach Ende der Reaktion bleibt ein brauner Feststoff im Reaktionskolben zurück. Dieser wurde bei

100 °C im Vakuum getrocknet, wobei nochmals eine geringe Menge Destillat (Destillat-2) abgetrennt wurde. In Tabelle 6.1 sind die Versuchsparameter aufgelistet.

Tabelle 6.1: Auflistung der Einwaagen der Edukte und zugehörige Menge der anfallenden Destillate sowie Ausbeuten

	1. Versuch	2. Versuch
Einwaage DSF [g]	1546	1594
Einwaage		
Phenyltrichlorsilan [ml]	133	137
Einwaage NMI [ml]	34	35
Nachdosierung DSF [g]	407	435
Nachdosierung P-Silan [ml]	35	37
m (Destillat-2) [g]	65,3	49,6
m (Oligosilan-Cl) [g]	434,2	521,8

6.2.2 Modellreaktionen

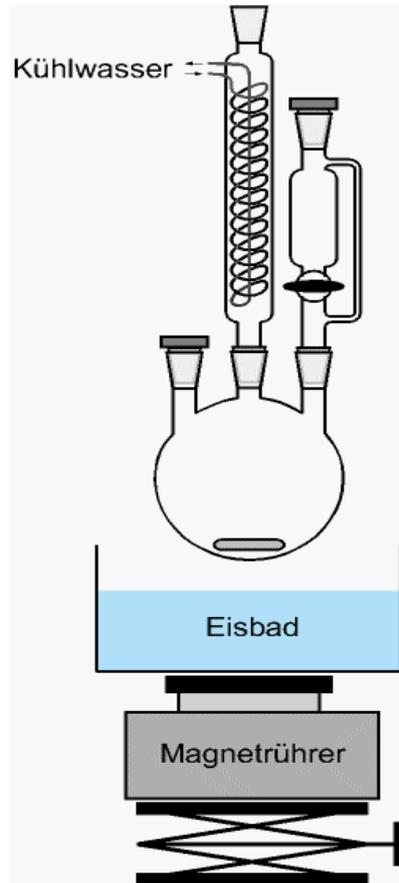


Abbildung 6.3: Reaktionsapparatur der Modellreaktionen
<http://www.chids.de/dachs/expvotr/637/benzapp.png>

Allgemeines

Die Reaktionen erfolgten in einer Apparatur bestehend aus Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, Tropftrichter, Thermometer, Eis- bzw. Ölbad und Magnetrührer. Die Reagenzien wurden unter starkem Rühren zusammengegeben. Die eingesetzten Mengen sind aus Tabelle 6.2 zu entnehmen. Das ausgeschiedene Salz wurde mittels Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Versuchsreihe 1: bei Zugabe des Amins zur Silan/ NEt_3 -Lösung

Das Silan und NEt_3 wurde in toluolischer Lösung vorgelegt und EDA bzw. TMDA mittels Spritze und Septum zugegeben. Die Zugabe des Amins erfolgte bei einer Temperatur von unter $10\text{ }^\circ\text{C}$. Nach vollständiger Zugabe wurde für 60 min unter Rückfluss erhitzt.

Versuchsreihe 2: Zugabe des Silans zur Amin/NEt₃-Lösung

Hierbei wurden das Amin und NEt₃ in einer toluolischen Lösung vorgelegt und das Silan in unverdünnter Form mittels Spritze und Septum zugegeben. Während der Zugabe des Silans wurde die Temperatur unter 10 °C gehalten und das Gemisch nach vollständiger Zugabe 30 bzw. 60 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert.

Versuchsreihe 3: Zugabe des Silans zur Amin/NEt₃-Lösung bei tiefer Temperatur

Das Diamin und NEt₃ wurden in toluolischer Lösung vorgelegt und Chlortrimethylsilan in toluolischer Lösung zugegeben. Während der Zugabe des Silans wurde die Temperatur unter -60 °C gehalten und nach vollständiger Zugabe weitere ca. 140 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert.

Versuchsreihe 5: Umsetzung von Me₃SiCl mit Amin ohne Hilfsbase

Das Diamin wurde in toluolischer Lösung vorgelegt und Chlortrimethylsilan in toluolischer Lösung zugegeben. Das Amin wurde in etwa 10-fachem molarem Überschuss eingesetzt. Die Zugabe des Silans erfolgte bei Raumtemperatur. Nach vollständiger Zugabe wurde der Ansatz weitere 100 min gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum fraktioniert destilliert (MN15). Im Falle von MN14 hatten sich zwei Phasen gebildet, welche getrennt wurden. Aus der oberen Phase wurde das Toluol im Vakuum abdestilliert. Die untere Phase bestand ausschließlich aus Toluol.

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der Versuche der Modellreaktionen

Versuchsnummer	Vorlage			Zugabe			Temperatur [°C]	Refluxionsdauer [min]
	Reagenz	Molare Menge [mol]	Toluol [g]	Reagenz	Molare Menge [mol]	Toluol [g]		
MN1	Me ₃ SiCl NEt ₃	0,1 0,11	100	EDA	0,1	0	10	60
MN2	Me ₃ SiCl NEt ₃	0,1 0,11	130	EDA	0,05	0	10	60
MN3	Me ₂ SiCl ₂ NEt ₃	0,1 0,204	130	EDA	0,1	0	10	60
MN4	EDA NEt ₃	0,1 0,104	130	Me ₃ SiCl	0,1	0	10	60
MN5	EDA NEt ₃	0,05 0,103	130	Me ₃ SiCl	0,1	0	10	60
MN6	EDA NEt ₃	0,1 0,21	130	Me ₂ SiCl ₂	0,1	0	10	60
MN7	Me ₂ SiCl ₂ NEt ₃	0,1 0,21	200	TMDA	0,1	75	10	60
MN8	EDA NEt ₃	0,2 0,202	210	Me ₃ SiCl	0,2	65	10	30
MN9	EDA NEt ₃	0,2 0,401	220	Me ₂ SiCl ₂	0,2	80	10	30
MN10	TMDA NEt ₃	0,2 0,402	220	Me ₂ SiCl ₂	0,2	70	10	60
MN11	EDA NEt ₃	0,1 0,102	440	Me ₃ SiCl	0,1	220	-60	140
MN12	TMDA NEt ₃	0,1 0,102	440	Me ₃ SiCl	0,05	220	-60	140
MN13	TMDA NEt ₃	0,05 0,102	440	Me ₃ SiCl	0,1	0	10	60
MN14	EDA	0,401	165	Me ₃ SiCl	0,04	80	20	100
MN15	TMDA	0,1	130	Me ₃ SiCl	0,01	45	20	100

6.2.3 Dechlorierung mit gasförmigen Aminen

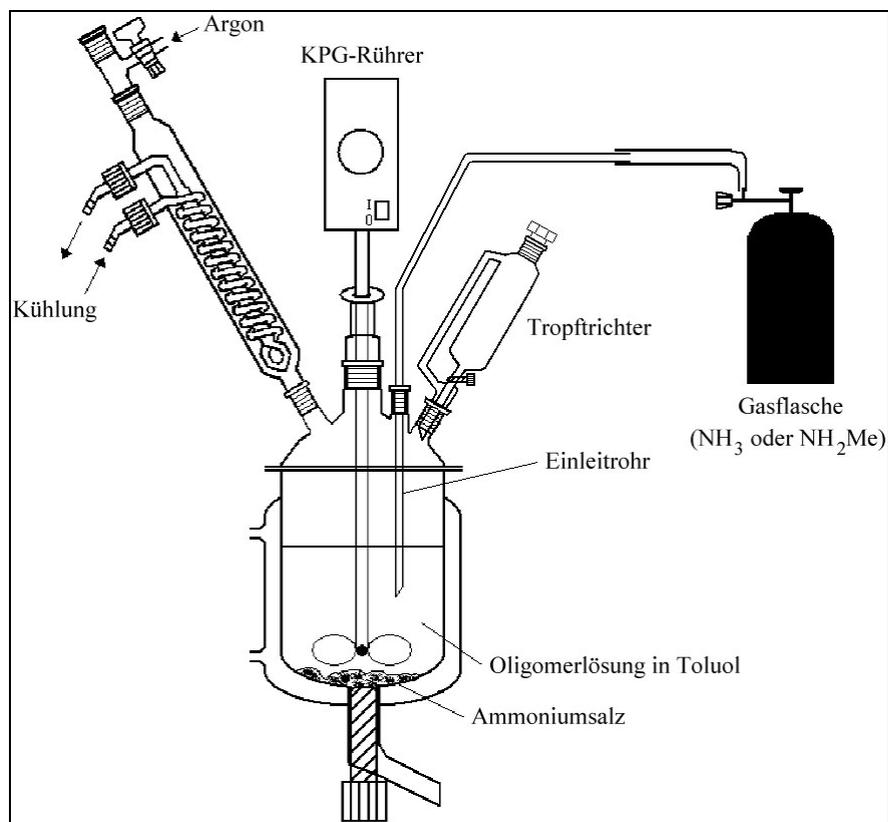


Abbildung 6.4: Reaktionsapparatur der Dechlorierung mit gasförmigen Aminen

In einem 2l-Planflanschgefäß mit Temperiermantel und Ablaufhahn, Intensivkühler, Tropftrichter, KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ chlorhaltiges Oligosilan in 55 Masse-%iger toluolischer Lösung vorgelegt und über den Tropftrichter langsam wasserfreies über CaH_2 getrocknetes Diethylamin unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde Ammoniak beziehungsweise Methylamin mittels einer Druckgasflasche in die Reaktionslösung eingeleitet. Die zugeführte Volumenmenge an Gas wurde mit einem Durchflussmesser gemessen, an dem eine konstante Zugabegeschwindigkeit von 10 l/h eingestellt wurde. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht unter Argonatmosphäre gerührt, damit die zugeführten Amingase entweichen können. Das Produkt wurde über den Ablasshahn in eine mit Argon gespülte 2l-Flasche überführt und über Nacht in der Tiefkühltruhe auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um die Kristallisation der Ammoniumchlorid-Salze zu sorgen. Das ausgeschiedene Salz wurde über eine Drucknutsche in der Glovebox abfiltriert. Tabelle 6.3 gibt die eingesetzten Mengen der Reagenzien bei den einzelnen Versuchen wieder.

Tabelle 6.3: Versuchsparameter der Dechlorierungen mit Diethylamin und Ammoniak bzw. Methylamin

Versuch	Einwaage Oligosilan [g]	Stoffmenge Cl [mol]	Diethylamin [mol]	Ammoniak [mol]	Methylamin [mol]
F1	981,6	3,16	3,16	3,16	-
F2	453,3	1,40	0,7	2,1	-
F3	945,5	3,04	0,61	5,47	-
F5	589,6	1,90	1,9	-	1,9
F6	522,8	1,68	0,37	-	3,02
F7	565,6	1,82	1,82	1,82	-

6.2.4 Dechlorierung und Vernetzung mit Diaminen bzw. Vinylmagnesiumchlorid

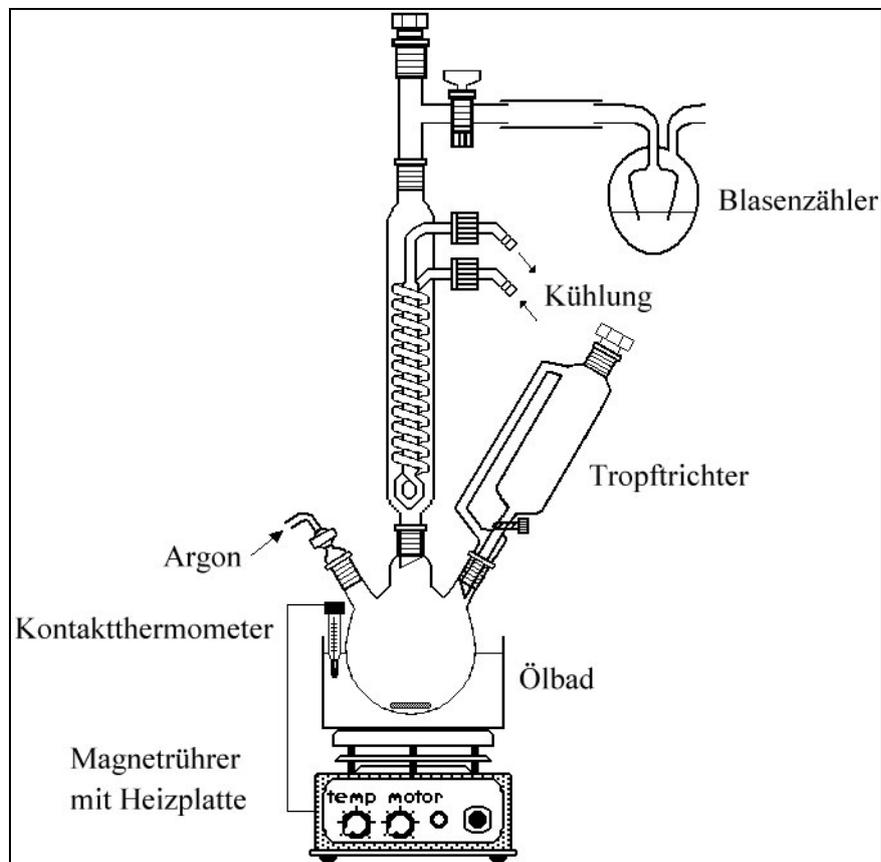


Abbildung 6.5: Reaktionsapparatur der Dechlorierung mit Diaminen bzw. Vinylmagnesiumchlorid

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Hahnolive und Rückflusskühler wurde chlorhaltiges Oligosilan in 55 Masse-%iger toluolischer Lösung vorgelegt und mit wasserfreiem Toluol auf 30 Gew.-% verdünnt. Anschließend wurde wasserfreies/über CaH_2 getrocknetes EDA bzw. in Toluol gelöstes TMDA über den Tropftrichter innerhalb einer Stunde unter Rühren in die Reaktionslösung gegeben. Das ausgeschiedene Salz wurde anschließend über eine Drucknutsche in der Glovebox abfiltriert.

Bei den Versuchen F93_Vinyl_DMA sowie F94_Vinyl_DMA wurde das so gewonnene Filtrat in einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Hahnolive, Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt und eine 1,6 molare Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in THF langsam über den Tropftrichter hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung über eine Drucknutsche in der Glovebox filtriert. Das Filtrat wurde in einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Hahnolive, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr vorgelegt und bei Raumtemperatur

Dimethylamin mittels einer Druckgasflasche unter Rühren eingeleitet. Die zugeführte Volumenmenge an Gas wurde mit einem Durchflussmesser gemessen, an dem ein konstanter Volumenstrom von 10 l/h eingestellt wurde. Das ausgeschiedene Salz wurde wiederum über eine Drucknutsche in der Glovebox abfiltriert. In Tabelle 6.4 sind die eingesetzten Mengen der Reagenzien der einzelnen Versuche aufgelistet.

Tabelle 6.4: Versuchsparameter der Dechlorierungen mit EDA/TMDA/Vinylmagnesiumchlorid und DMA

Versuch	Einwaage Oligosilan [g]	Cl-Gehalt Oligosilan [mol]	EDA [mol]	TMDA [mol]	VinylMgCl [mol]	DMA [mol]
F39_DMA	599,2	2,22	0,89	-	-	2,66
F47_DMA	197,0	0,73	0,29	-	-	0,88
F48-1	177,9	0,66	-	0,066	-	-
F48-2	177,9	0,66	-	0,132	-	-
F48-3	177,9	0,66	-	0,198	-	-
F48-4	177,9	0,66	-	0,264	-	-
F48-4_DMA	177,9	0,66	-	0,264	-	0,792
F52_DMA	589,2	2,19	0,88	-	-	2,62
F55_DMA	713,7	2,65	-	1,06	-	3,18
F70-1	578,1	2,15	0,43	-	-	-
F70-2	578,1	2,15	0,86	-	-	-
F71-1	633,7	2,35	-	0,47	-	-
F71-2	633,7	2,35	-	0,94	-	-
F73_DMA	706,5	2,62	1,05	-	-	3,14
F91	128,6	0,48	-	-	0,14	-
F93_Vinyl_DMA	942,1	3,50	1,40	-	1,23	1,74
F94_Vinyl_DMA	745,2	2,77	1,11	-	0,97	1,38

6.2.5 Transaminierung des chlorreduzierten Oligosilans bzw. Aminopolysilans

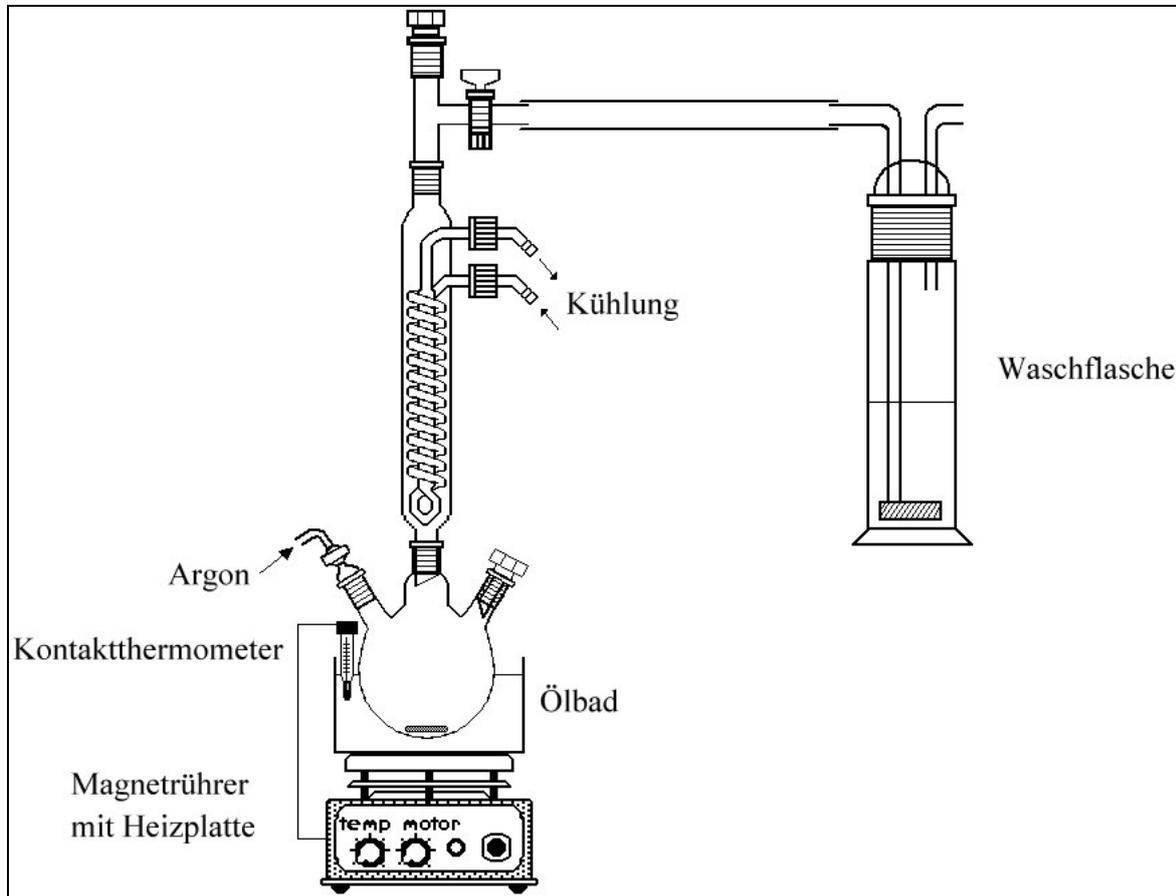


Abbildung 6.6: Reaktionsapparatur der Transaminierung chlorreduzierten Oligosilans bzw. Aminopolysilans

In einem 2-Liter-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Hahnolive und Stopfen wurde unter Inertgasatmosphäre chlorreduzierte Oligosilan-Lösung (57,8 Masse-%) bzw. Aminopolysilan-Lösung (30 Masse-%) vorgelegt und anschließend in Toluol gelöstes TMDA bzw. frisch destilliertes Allylamin/Propylamin bei Raumtemperatur unter Rühren zugegeben. Bei Erreichen der Siedetemperatur setzt die Reaktion ein, was sich durch starke Blasenbildung bemerkbar macht. Der Ansatz wurde unter Rückfluss erhitzt und das bei der Reaktion entstehende Gas (DMA) mittels eines Argonstroms in eine Waschflasche überführt, wo es in 30 Masse-%iger Schwefelsäure absorbiert wurde. Die Menge an freigesetztem DMA wurde durch die Gewichtszunahme der Lösung in der Waschflasche bilanziert. Schließlich wurde die erhaltene Suspension über eine Drucknutsche in der Glovebox filtriert.

Tabelle 6.5 zeigt die eingesetzten Mengen der verwendeten Reagenzien der durchgeführten Transaminierungen.

Tabelle 6.5: Versuchsparameter der Transaminierungen mit TMDA/Allylamin/Propylamin

Versuch	Einwaage Oligosilan [g]	Einwaage Aminopolysilan [g]	TMDA [mol]	Allylamin [mol]	Propylamin [mol]
F44	115,5	-	-	0,17	-
F53	543,4	-	-	0,77	-
F56	1060,8	-	0,46	-	-
F58	114,0	-	0,066	-	-
F59	151,8	-	0,10	-	-
F60	125,1	-	0,078	-	-
F61	117,3	-	0,084	-	-
F62	104,8	-	0,081	-	-
F63	117,7	-	0,096	-	-
F72	749,8	-	0,50	1,10	-
F80	1107,2	-	0,74	-	-
F81	217,0	-	-	-	0,32
F83	235,4	-	-	0,35	-
F85	782,4	-	0,54	1,15	-
F52_DMA_0,25All	-	1142,1	-	0,33	-
F47_DMA_0,25All	-	378,7	-	0,07	-

6.3 Trockenspinnen und Pyrolyse

Das Trockenspinnen wurde unter Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von etwa 200 bar durchgeführt. Der Druckkopf der Spinnanlage wurde mit einer hochviskosen ($\eta=20\text{-}300\text{ Pa}\cdot\text{s}$) Polymerlösung befüllt und für 15 Minuten temperiert. Die Spinnmasse wurde mittels einer Zahnradpumpe durch die 20 Kapillaren ($d=75\mu\text{m}$) des Düsenpakets gedrückt, wobei Fadenbildung eintritt. Die anfänglich toluolhaltigen Fäden fallen durch den 40 °C beheizten Spinn schacht, wobei sie trocknen. Die trockenen Grünfasern werden von einer rotierenden Galette aufgenommen, wobei die Verstreckung über die Rotationsgeschwindigkeit eingestellt wird. Abbildung 6.7 zeigt schematisch den Aufbau der Spinnanlage.

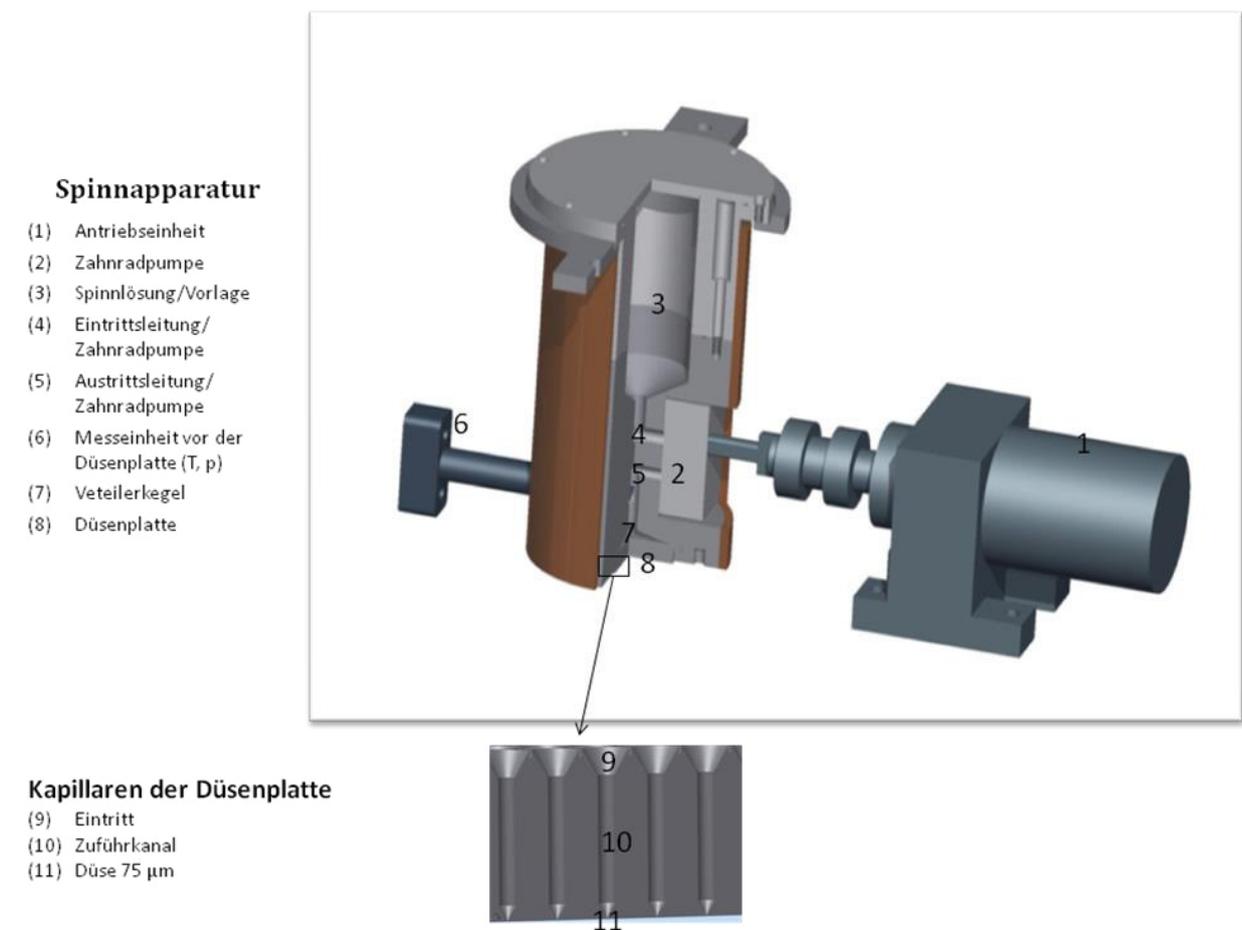


Abbildung 6.7: Aufbau der Trockenspinnanlage

Die Pyrolysen wurden mit einem Rohrofen der Firma HTM Reetz durchgeführt.

Die Grünfasern wurden im Bündel in einem Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre statisch bis 1200 °C pyrolysiert. Kontinuierliche Pyrolysen erfolgten mit einer Geschwindigkeit von 0,067 m/min, wobei vier Heizzonen mit jeweils 0,5 m Länge durchlaufen werden. Die Temperaturen der Heizzonen betragen von unten nach oben 300 °C, 600 °C, 900 °C und 1200 °C.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Walter Krenkel, *Keramische Verbundwerkstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] W. Weißbach, M. Dahms, *Verbundstrukturen und Verbundwerkstoffe*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2013**.
- [3] A. G. Evans, F. W. Zok, R. M. McMeeking, *Acta Metallurgica et Materialia*, **1995**, 43, 859.
- [4] B. Clauss, D. Schawaller, *Advances in Science and Technology (AST)*, **2006**, 50, 1.
- [5] M. R. Buchmeiser, D. Schawaller, B. Clauß, *Macromol. Mater. Eng.*, **2012**, 297, 502.
- [6] V. Lavaste, M. H. Berger, A. R. Bunsell, J. Besson, *Journal of Materials Science*, **1995**, 30, 4215.
- [7] N. R. Dando, A. J. Perrotta, C. Strohmann, R. M. Stewart, D. Seyferth, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1624.
- [8] D. Seyferth, *Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology*, **1989**.
- [9] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev*, **1995**, 95, 1443.
- [10] D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme, *J. American Ceramic Society*, **1983**, 66, C-13–C-14.
- [11] J. Bill, F. Aldinger, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 775.
- [12] H.-P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 328.
- [13] H.-P. Baldus, M. Jansen, O. Wagner, *KEM*, **1993**, 89-91, 75.
- [14] S. Bernard, M. Weinmann, D. Cornu, P. Miele, F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 251.
- [15] J. Wilfert, M. Jansen, M. Gerhard, J. Clade, G. Sextl, **eingereicht**.
- [16] B. G. Penn, J. G. Daniels, F. E. Ledbetter, J. M. Clemons, *Polym. Eng. Sci.*, **1986**, 26, 1191.
- [17] S. Kokott, G. Motz, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **2007**, 38, 894.
- [18] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, 1805
- [19] A. Saha, S. R. Shah, R. Raj, *Journal of the American Ceramic Society*, **2003**, 86, 1443.
- [20] S. J. Holder, M. Achilleos, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, 128, 12418.
- [21] Dr. Hubert Jäger, *interner Vortrag bei SGL Carbon GmbH*, **2009**.
- [22] G. Roewer, U. Herzog, K. Trommer, E. Müller, S. Frühauf, *Structure and Bonding*, **2002**, 101, 59.

- [23] J. Clade, *Polysilane-Polycarbosilane with reduced chlorine content based on methylchloropolysilanes, and spinning dopes and ceramic moldings produced therefrom*, US 2001/0263780 A1.
- [24] P. Sartori, W. Habel, *J. Prakt. Chem.*, **1996**, 338, 197.
- [25] R. Richter, G. Roewer, U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau, H. P. Martin, E. Müller, *Appl. Organometal. Chem.*, **1997**, 11, 71.
- [26] F. B. u. J. D. M. Gian D. Soraru, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 106, 256.
- [27] T. Ishikawa, T. Yamamura, K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 6627.
- [28] V. S. R. Murthy, *Bull. Mater. Sci.*, **1993**, 16, 87.
- [29] H. Stueger, R. West, *Macromolecules*, **1985**, 18, 2349.
- [30] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, 486, 267.
- [31] S. Ijadi-Maghsoodi, Y. Pang, T. J. Barton, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1990**, 28, 955.
- [32] W. Uhlig, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1997**, 545-546, 281.
- [33] H.-G. a. S.-J. S. Woo, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **1996**, 1996, 494.
- [34] C. T. Aitken, J. F. Harrod, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4059.
- [35] Z.-F. Zhang, F. Babonneau, R. M. Laine, Y. Mu, J. F. Harrod, J. A. Rahn, *J. American Ceramic Society*, **1991**, 74, 670.
- [36] D. Seyferth, H. Lang, C. A. Sobon, J. Borm, H. J. Tracy, N. Bryson, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1992**, 2, 59.
- [37] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 22.
- [38] B. Boury, L. Carpenter, R. J. P. Corriu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 785.
- [39] M. Tsumura, T. Iwahara, T. Hirose, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1996**, 34, 3155.
- [40] E. Bacque, J. P. Pillot, M. Birot, J. Dunogues, P. Lapouyade, E. Bouillon, R. Pailler, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 348.
- [41] H. Yamashita, M. Tanaka, K. Honda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8873.
- [42] K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1997**, 35, 3207.
- [43] L. V. Interrante, I. Rushkin, Q. Shen, *Appl. Organometal. Chem.*, **1998**, 12, 695.
- [44] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 564.
- [45] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, *Journal of Materials Science*, **1998**, 33, 161.

- [46] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, *Nature*, **1998**, 391, 773.
- [47] A. R. Bunsell, A. Piant, *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 823.
- [48] T. I. Hiroshi Ichikawa, *Comprehensive Composite Materials*, **2000**, 41, 823.
- [49] David C. Deleeuw, Jonathan Lipowitz, Paul P. Lu, *Preparation of substantially crystalline silicon carbide fibers from polycarbosilane*, US5071600.
- [50] H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, F. Heatley, *Journal of Materials Science*, **2001**, 36, 4037.
- [51] H. Suwardie, D. M. Kalyon, S. Kovenklioglu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 1087.
- [52] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 260.
- [53] T. Taki, S. Maeda, K. Okamura, M. Sato, T. Matsuzawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1989**, 6, 826.
- [54] K. Okamura, T. Matsuzawa, Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1985**, 4, 55.
- [55] L. Xiong, Y. Xu, Y. Li, X. Xia, *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 4849.
- [56] E. Müller, H.-P. Martin, *J. Prakt. Chem.*, **1997**, 339, 401.
- [57] W. H. Atwell, D. R. Bujalski, E. J. Joffre, G. E. Legrow, J. Lipowitz, J. A. Rabe, EP0435065A1
- [58] A. Bunsell, M.-H. Berger, *Journal of the European Ceramic Society*, **2000**, 20, 2249.
- [59] D. J. Carlsson, J. D. Cooney, S. Gauthier, D. J. Worsfold, *J. American Ceramic Society*, **1990**, 73, 237.
- [60] W. R. Schmidt, L. V. Interrante, R. H. Doremus, T. K. Trout, P. S. Marchetti, G. E. Maciel, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 257.
- [61] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics*, **1993**, 12, 454.
- [62] Y. Hasegawa, K. Okamura, *Journal of Materials Science*, **1983**, 18, 3633.
- [63] H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, F. Heatley, *Journal of Materials Science*, **2001**, 36, 4045.
- [64] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, *Journal of the American Ceramic Society*, **1995**, 78, 1013.
- [65] S.-J. Ting, C.-J. Chu, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **1992**, 7, 164.
- [66] S. M. Bleay, A. R. Chapman, G. Love, V. D. Scott, *Journal of Materials Science*, **1992**, 27, 5389.
- [67] O. Delverdier, M. Monthieux, D. Mocaer, R. Pailier, *Journal of the European Ceramic Society*, **1993**, 12, 27.

- [68] A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, M. Itoh, *Journal of Materials Science*, **2001**, *36*, 357.
- [69] Takeda, M., Saeki, A., Sakamoto, J.-i., Imai, Y. and Ichikawa, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *83*, 1063.
- [70] S. M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, D. L. Jiang, *Journal of Materials Science*, **2001**, *36*, 2371.
- [71] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hisayuki, K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **1988**, *23*, 2589.
- [72] H. Yamaoka, T. Ishikawa, K. Kumagawa, *Journal of Materials Science*, **1999**, *34*, 1333.
- [73] Y. Yu, J. Tai, X. Tang, Y. Guo, M. Tang, X. Li, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2008**, *39*, 1101.
- [74] Y. Yu, X. Tang, X. Li, *Composites Science and Technology*, **2008**, *68*, 1697.
- [75] Jonathan Lipowitz, James A. Rabe, *Polycrystalline Silicon Carbide Fibers*, US5366943.
- [76] N. Travitzky, E. Medvedovski, O. Flores, R. K. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, G. Motz, *Adv. Eng. Mater.*, **2014**, *16*, 621.
- [77] J. A. DiCarlo, H.-M. Yun, G. N. Morscher, R. T. Bhatt, *SiC/SiC Composites for 1200 °C and above*, **1999**, 77
- [78] T. Mah, N. L. Hecht, D. E. McCullum, J. R. Hoenigman, H. M. Kim, A. P. Katz, H. A. Lipsitt, *J. Mater. Sci.*, **1984**, *19*, 1191.
- [79] L. Porte, A. Sartre, *Journal of Materials Science*, **1989**, *24*, 271.
- [80] T. Shimoo, Y. Morisada, K. Okamura, *Journal of Materials Science*, **2002**, *37*, 4361.
- [81] N. Hochet, M. H. Berger, A. R. Bunsell, *J. Microsc.*, **1997**, *185*, 243.
- [82] G. Chollon, B. Aldacourrou, L. Capes, R. Pailler, R. Naslain, *Journal of Materials Science*, **1998**, *33*, 901.
- [83] Cédric Sauder, Jacques Lamon, *J. American Ceramic Society*, **2007**, *90*, 1146.
- [84] V. Bažant, J. Joklík, J. Rathouský, *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 133.
- [85] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 963.
- [86] C. Garcia-Escomel, P. Mekarbane, C. Martin, P. Grenouillet, C. de Bellefon, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, *350*, 407.
- [87] R. H. Baney, J. H. Gaul, T. K. Hilty, *Organometallics*, **1983**, *2*, 859.
- [88] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, *507*, 221.

- [89] R. Richter, N. Schulze, G. Roewer, J. Albrecht, *J. Prakt. Chem.*, **1997**, 339, 145.
- [90] C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 662, 14.
- [91] D. Sporn, *Meilensteinbericht zum Vorhaben "Technologieentwicklung für preiswerte Fasern auf der Basis von SiC und daraus hergestellte near-net-shape-Verbundwerkstoffe"*, **1998**.
- [92] Y. J. Lee, J. H. Lee, S. R. Kim, W. T. Kwon, H. Oh, J.-h. P. Klepeis, S. J. Teat, Y. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 1025.
- [93] H. P. Martin, E. Müller, E. Brendler, *Journal of Materials Science*, **1996**, 31, 4363.
- [94] K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 139.
- [95] R. D. Miller, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1773.
- [96] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Imura, *Journal of Materials Science*, **1978**, 13, 2569.
- [97] J. Clade, E. Seider, D. Sporn, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 123.
- [98] Wacker AG, *Produktdatenblatt DSF*.
- [99] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9026.
- [100] D. Kummer, E. G. Rochow, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1450.
- [101] K. Feng, P. Abrahams, Y. H. Mariam, *Appl. Organomet. Chem.*, **1993**, 7, 253.
- [102] M. Taddei, F. Tempesti, *Synthetic Communications*, **1985**, 15, 1019.
- [103] V. F. A. Henglein, K. Lienhard, *Makromol. Chem.*, **1959**, 32, 218.
- [104] J. Clade, *Untersuchungsbericht Oligosilan-Modifizierung (Chlor-Substitution) mit Ammoniak und Aminen*, **2008**.
- [105] M. Hörz, A. Zern, F. Berger, J. Haug, K. Müller, F. Aldinger, M. Weinmann, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 99.
- [106] W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **1967**, 50, 1131.
- [107] F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, R. Richter, G. Roewer, D. Bahloul, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1415.
- [108] Hans Naumer, Wolfgang Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [109] W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, **1979**.

[110] Manfred H. Pahl, Hans Martin Laun, Wolfgang Gleißle, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1995**.

[111] Peter Fritz, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert Verlag, **1998**.