

Synthese und Hochtemperaturverhalten von nahezu stöchiometrischem SiC aus molekularen Vorstufen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Tobias Lehmann

aus Wernau/Neckar

Hauptberichter:	Prof. Dr. J. Bill
Mitberichter:	Prof. Dr. E.J. Mittemeijer
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. F. Gießelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18.03.2016

Institut für Materialwissenschaft
Lehrstuhl für
Chemische Materialsynthese
der Universität Stuttgart

Wernau, 2016

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel
„Synthese und Hochtemperaturverhalten von nahezu stöchiometrischem SiC aus
molekularen Vorstufen“
selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel
benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als
solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled
„Synthese und Hochtemperaturverhalten von nahezu stöchiometrischem SiC aus
molekularen Vorstufen“
is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from
other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Tobias Lehmann

Unterschrift/Signed:

Datum/Date: 29.01.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen	13
2.1	Kovalente Keramiken aus molekularen Vorstufen	13
2.2	Herstellung von Siliciumcarbid aus molekularen Vorstufen	14
2.3	Fasern aus molekularen Vorstufen	23
2.4	Rheologie	28
2.5	Charakterisierungsmethoden	30
2.5.1	NMR-Spektroskopie	30
2.5.2	Gelpermeationschromatografie (GPC)	32
2.5.3	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie	34
2.5.4	Thermogravimetrie	35
2.6	Kristallisation von Siliciumcarbid	35
2.6.1	Literaturübersicht	35
2.6.2	Kristallitwachstum	38
2.6.3	Röntgendiffraktometrie	42
3	Experimentalteil	47
3.1	Synthese und Charakterisierung der molekularen Vorstufen	47
3.1.1	Synthese der molekularen Vorstufen	47
3.1.2	Auswertung der aus den Synthesen erhaltenen Ergebnisse	51
3.1.3	Analyse der polymeren Vorstufen	52
3.1.4	Chemische Analyse der aus den Polysilanen erhaltenen Keramik	53
3.1.5	Rheologie	53
3.2	Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der aus den Polysilanen erhaltenen Keramiken	54
3.2.1	Verwendete Öfen und deren Aufbau	54
3.2.2	Herstellung der Proben	56
3.2.3	Quantitative Röntgenanalyse	56
3.2.4	Elektronenmikroskopie	57

3.3	Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Pyrolysate	58
3.4	Spinnversuche	59
3.5	Herstellung eines faserverstärkten keramischen Werkstoffes (SiC/SiC)	60
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Herstellung und Charakterisierung der polymeren Vorstufen	63
4.1.1	Auswahlkriterien für die Monosilane	63
4.1.2	Spektroskopische Untersuchungen der polymeren Vorstufen .	64
4.1.3	Statistische Versuchsplanung	81
4.1.4	Rheologie	90
4.1.5	Weitere Untersuchungen zur Beeinflussung der Molekularstruktur	92
5	Kristallisations- und Oxidationsverhalten der aus den Polysilanen erhaltenen Keramiken	97
5.1	Kristallisationsverhalten von SiC in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt	97
5.1.1	Untersuchung des Kristallisationsgrades	97
5.1.2	Untersuchung des Kristallitwachstums	100
6	Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Oxidationsbeständigkeit	111
7	Spinnversuche und Herstellung von Verbundwerkstoffen	119
7.1	Spinnversuche	119
7.1.1	Ausgewählte Polysilane	119
7.1.2	Herstellung eines SiC/SiC-Verbundwerkstoffes	123
8	Zusammenfassung	125
9	Summary	129
10	Anhang	133
10.1	Experimentalteil: zusätzliche Versuche	133
10.1.1	Kohlenstoffgehalte der Proben	133
10.1.2	Ammoniakbehandlung des aus der Synthese erhaltenen Rückstandes	133
10.2	Statistische Auswertung der aus den Synthesen erhaltenen Ergebnisse	134
10.2.1	Standardisierung der Daten	134
10.2.2	Statistische Größen für die Genauigkeit der Modelle	135

10.2.3 Berechnung der Antwortgrößen aus den Modellen	136
10.3 Spektroskopische Ergebnisse (NMR und IR)	136
10.4 Gelpermeationschromatografie	146
10.5 Thermogravimetrische Analyse	157
10.6 Kristallitwachstum	167
10.7 Oxidation	169
Literatur	171
Danksagung	179

1 Einleitung

Siliciumcarbid (SiC) ist aufgrund seiner exzellenten thermischen Beständigkeit oberhalb von 1000 °C besonders vielversprechend für Hochtemperaturanwendungen. Deshalb und aufgrund seiner geringen Dichte [1] eröffnet dieser Werkstoff beispielsweise neue Möglichkeiten bei der Konstruktion von leichteren und damit effizienteren Turbinenbauteilen. Diese Bauteile sind prinzipiell über die pulvertechnologische Route in Verbindung mit einem Sinterprozess bei Temperaturen weit oberhalb von 1000 °C herstellbar [1]. Allerdings limitieren die dafür notwendigen Sinteradditive deren Hochtemperaturbeständigkeit [2]. Eine alternative Route ist die Erzeugung von SiC aus molekularen Vorstufen (Precursoren). Dabei müssen keine Sinteradditive verwendet werden, weshalb diese Herstellungsmethode besonders aussichtsreich bei Bauteilen ist, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind [3]. Im Vergleich zu Sinterprozessen ermöglicht dieser Prozess zudem die Generierung von SiC bei wesentlich niedrigeren Prozesstemperaturen. Dabei werden die Precursoren durch eine Pyrolyse bis 800 °C in ein amorphes Material überführt [3]. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C wandelt sich dieses amorphe Material in eine kristalline Keramik um.

Die ersten nicht-oxidischen Keramiken aus molekularen Vorstufen wurden in den frühen 1960er Jahren hergestellt [4, 5]. Das Potential dieser Herstellungsmethode wurde in den 1970er Jahren von Verbeek erkannt. In dem von ihm verfassten Patent [6] wurde die Herstellung einer Keramikfaser beschrieben, die aus den Elementen Silicium, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut war. Kurz darauf veröffentlichten Yajima *et al.* [7] ihre Arbeiten zur Herstellung von Siliciumcarbidfasern. Gegenüber gesintertem SiC wiesen diese Fasern allerdings eine geringere Hochtemperaturstabilität sowie schlechtere mechanische Eigenschaften auf. Der Grund dafür war die chemische Zusammensetzung der keramischen Fasern. Im Vergleich zu stöchiometrischem SiC besaßen diese Siliciumcarbidfasern einen höheren Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt [3].

Die von Yajima *et al.* [7] synthetisierten molekularen Vorstufen wurden zu Grünfasern versponnen. Damit aus diesen Grünfasern keramische Fasern hergestellt werden konnten, musste das Molekulargewicht dieser Grünfasern erhöht werden. Das

geschah in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre [7]. Daraus resultierte der hohe Sauerstoffgehalt von über 10 Masse% in der keramischen Faser. Die Verringerung des Sauerstoffgehaltes der keramischen Faser auf weniger als 1 Masse% gelang durch die Vernetzung der Grünfaser mittels Elektronenstrahlen [3].

Die Synthese der für die Herstellung von SiC verwendeten molekularen Vorstufen erfolgte über die sogenannte Wurtz-Kupplung. Dabei werden üblicherweise ausgehend von chlorhaltigen Monosilanen mit Hilfe von geschmolzenen Alkalimetallen Siliziumbindungen geknüpft. Yajima *et al.* [7] verwendeten Dichlorodimethylsilan als Monosilan. Das durch die Umsetzung mit Natrium erhaltene Polydimethylsilan eignete sich nicht für die Herstellung von SiC, da die keramische Ausbeute nach der Pyrolyse bei 800 °C mit 5 % zu gering war. Deshalb wurde dieses Polydimethylsilan in einem Autoklaven bei Temperaturen von über 400 °C zu einem Polycarbosilan umgesetzt. In diesem Autoklaven wurden die Polycarbosilane bei den Temperaturen 450 °C, 460 °C und 470 °C hergestellt und die Molekularmassenverteilungen dieser drei Polycarbosilane miteinander verglichen. Die Elutionskurven dieser mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) analysierten Polycarbosilane ergab, dass bei 470 °C die Molekularmasse am höchsten ist [7]. Dieses Polycarbosilan wurde für die weiteren Untersuchungen verwendet [8], da für die Herstellung von SiC-Fasern die Molekularmasse der Vorstufen so hoch wie möglich sein muss [7].

Nach dem jetzigen Stand der Forschung existiert kein grundlegendes Verständnis über den Zusammenhang zwischen der Struktur der molekularen Vorstufen und dem Kohlenstoffgehalt des nach der Pyrolyse erhaltenen Materials. Zudem wurden bisher keine systematischen Studien über Einfluss der Molekularstruktur auf die Reaktionsausbeute bei der Synthese, die keramische Ausbeute bei der anschließenden Pyrolyse sowie auf die Verarbeitbarkeit der Vorstufen durchgeführt. Letzteres ist vor allem in Hinblick auf die Herstellung von keramischen Faserverbundwerkstoffen (Ceramic Matrix Composites; CMC) wichtig. Für die Erzeugung von keramischen Fasern sollten die molekularen Vorstufen möglichst hohe Molekularmassen besitzen [3]. Die molekularen Vorstufen, die für die Herstellung der Matrix von CMCs über die PIP-Methode (polymer infiltration and pyrolysis) verwendet werden, sollten bevorzugt eine niedrige Viskosität besitzen. So wird bei der Infiltration von Fasergelegen mit der molekularen Vorstufe eine dichtere Matrix erzielt [9]. Die Molekularmasse der zur Herstellung der Matrix verwendeten molekularen Vorstufe muss daher geringer sein als die Molekularmasse des zur Herstellung von keramischen Fasern verwendeten Precursors.

In dieser Arbeit wird der Einfluss von einzelnen chlorhaltigen Monosilanen und deren Konzentration auf die Molekularstruktur eingehend untersucht. Dazu werden

die Konzentrationen der chlorhaltigen Monosilane systematisch variiert. Die aus diesen Synthesen erhaltenen Polysilane werden mittels spektroskopischer Methoden analysiert. Die Ergebnisse der Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute sowie der chemischen Zusammensetzung der Pyrolysate werden statistisch ausgewertet. Anhand dieser Pyrolysate wurde der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf deren Kristallisations- und Oxidationsverhalten untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Kovalente Keramiken aus molekularen Vorstufen

Für die Erzeugung von Keramiken wird die Pulvertechnologie am häufigsten verwendet. Bei diesem Verfahren werden aus den jeweiligen Pulvern Bauteile geformt, die im Anschluss thermisch verdichtet werden. Bei kovalenten Keramiken wie Siliciumcarbid und Siliciumnitrid besitzen darin enthaltenen Atome einen niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten. Das macht das Beimischen eines Sinteradditives notwendig. Dabei handelt es sich beispielsweise um Y_2O_3 und Al_2O_3 . Mit Hilfe dieser beiden Verbindungen können nach dem Sintern Bauteile erhalten werden, die eine niedrige Porosität besitzen [1].

Die Sinteradditive bleiben in Form von Korngrenzenphasen im Bauteil und üben damit einen Einfluss auf dessen Eigenschaften aus. Dies führt sowohl zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit, als auch der Festigkeit, wobei die erhaltenen Werte stark von der eingesetzten Menge der Additive abhängig sind. Andererseits verschlechtern die niedrig schmelzenden Anteile der Korngrenzenphasen die thermomechanischen Stabilität sowie die Oxidationsbeständigkeit der Materialien [1].

Für Bauteile, die hohen Temperaturen standhalten müssen, eignet sich daher die Herstellung aus molekularen Vorstufen (Precursoren), da bei diesem Verfahren keine Sinteradditive benötigt werden. Zudem können die Eigenschaften der Keramiken bereits auf molekularer Ebene beeinflusst werden. In Abb. 2.1 ist dieses Herstellungsverfahren schematisch dargestellt. Die molekularen Vorstufen werden aus Monomereinheiten synthetisiert. In der anschließenden Pyrolyse spalten sich aus den Precursoren zunehmend niedrigmolekulare Verbindungen ab. Gleichzeitig lagern sich die im Material verbleibenden Atome zu einem amorphen Material um. Dadurch liegen die Atome homogen verteilt in dem amorphen Material vor. Bei der nachfolgenden Kristallisation entstehen aus den enthaltenen Atomen die thermodynamisch stabilen Phasen.

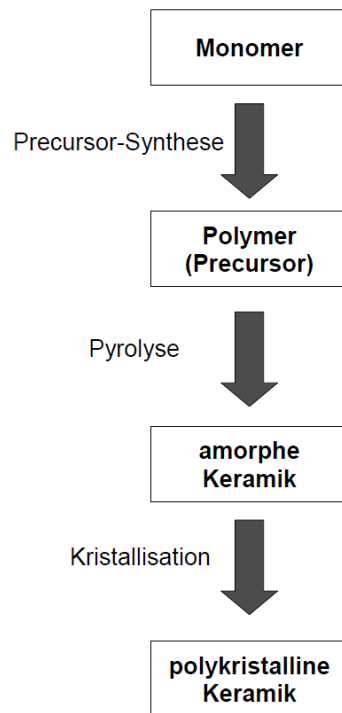


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der zur Herstellung von Precursorkeramiken benötigten Prozessschritte.

2.2 Herstellung von Siliciumcarbid aus molekularen Vorstufen

Zur Herstellung von Siliciumcarbid müssen die molekularen Vorstufen zumindest die Elemente Silicium und Kohlenstoff enthalten. Mögliche Vorstufen, die dieses Kriterium erfüllen, sind sogenannte Polycarbosilane und Polysilane. Bei Polysilanen besteht die Hauptkette ausschließlich aus Siliciumatomen. An diesen Siliciumatomen können organische Seitengruppen gebunden sein. Die Hauptkette von Polycarbosilanen besteht im Gegensatz zu Polysilanen sowohl aus Silicium- als auch aus Kohlenstoffatomen.

Die Herstellung von Polycarbosilanen kann aus Polysilanen in einem Autoklaven erfolgen (Abb. 2.2) [7]. Diese Umwandlung der Polysilane zu Polycarbosilanen erfolgt mittels des Kumada-Mechanismus [7, 10]. Als direkte Synthesemethode von Polycarbosilanen wird meist die Grignard-Reaktion verwendet. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von Interrante *et al.* [11]. Die Umsetzung von Chloromethyltrichlorosilan zu einem Chloropolycarbosilan und die anschließende Dechlorierung führten zu einem Polycarbosilan mit ei-

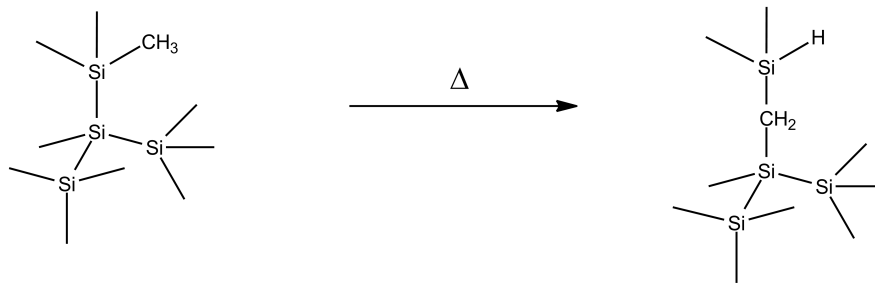


Abbildung 2.2: Umwandlung von Polysilanen zu Polycarbosilanen [7, 10].

nem stöchiometrischen Verhältnis von Silicium und Kohlenstoff. Nach der Pyrolyse wurde ein Material mit der Zusammensetzung $\text{SiC}_{1,01}$ erhalten [11]. Der Masseverlust nach der Pyrolyse lag zwischen 40 % und 60 % [11]. Das Polycarbosilan besaß eine ölige Konsistenz, weshalb es ausschließlich zur Infiltration von Fasergelegen geeignet war. Für die Konsistenz und für den hohen Masseverlust war der niedrige Polymerisationsgrad von 15 verantwortlich. Durch das Einbringen von Vinyl- und Allylgruppen wurde dieser erhöht. Dadurch konnte Einfluss auf die Viskosität und das Vernetzungsverhalten des Polycarbosilans genommen werden. Allerdings veränderte sich dadurch auch die Zusammensetzung der Pyrolysate. Sie lag zwischen $\text{SiC}_{1,10}$ und $\text{SiC}_{1,25}$ [11].

Für die Synthese von Polysilanen werden chlorhaltige Silane als Edukte verwendet. Zur Knüpfung der Si-Si-Bindungen stehen verschiedene Synthesewege zur Verfügung. Als vielversprechende Methode erwies sich dabei die elektrochemische Synthese, bei der das Polysilan an der Kathode entsteht. Allerdings stellte sich heraus, dass als Anodenmaterial nur Quecksilber verwendet werden kann. Quecksilber ist bei Raumtemperatur flüssig, weshalb sich das entstehende feste Quecksilberchlorid von dessen Oberfläche ablösen kann [12]. Bei allen anderen Anodenmaterialien deaktiviert das entstehende Chlorid dieser Materialien die Oberfläche der Anode. Die Reaktion wird dadurch gestoppt [12]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Reaktionsausbeute im Allgemeinen gering ist. Zudem ist Quecksilber als Elektrodenmaterial wegen seiner Toxizität problematisch. In [13] wurde zwar beschrieben, dass beide Probleme durch die Verwendung einer Wasserstoffelektrode gelöst werden konnten. Allerdings wurden keine weiteren Untersuchungen dazu durchgeführt.

Eine weitere vielversprechende Methode zur Knüpfung von Si-Si-Bindungen ist die katalytische Umsetzung chlorhaltiger Disilane, die als Abfallprodukte aus der Müller-Rochow-Synthese [14] anfallen und somit kostengünstig sind. Mit Hilfe eines Katalysators werden diese zu Polysilanen und chlorhaltigen Monosilanen umgesetzt [15, 16]. Als Katalysator können Lewis-Basen verwendet werden. Die Verbindungen

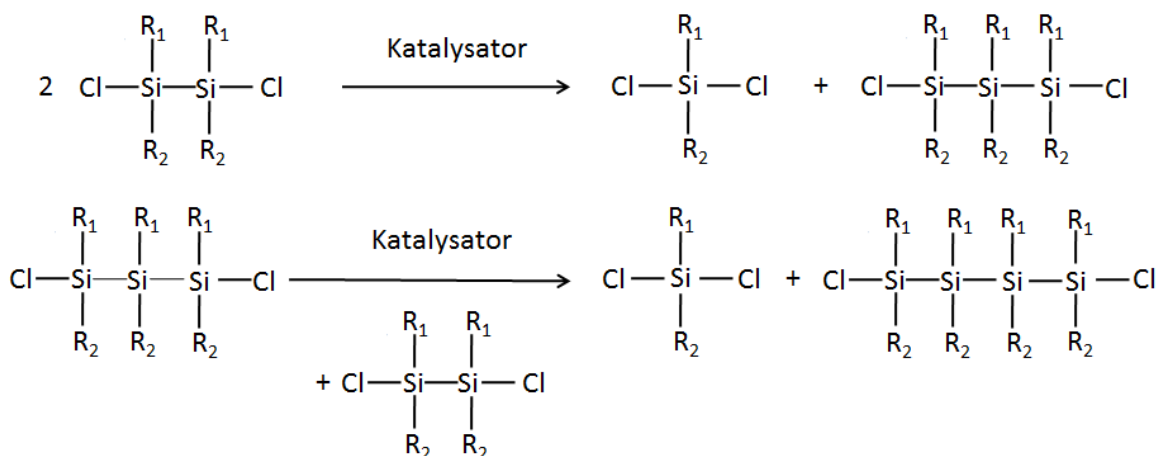


Abbildung 2.3: Reaktionsgleichung der katalytischen Disproportionierung. R_i ($i=1, 2$) steht dabei für die organischen Seitengruppen.

$N(\text{CH}_3)_3$ und N-Methylimidazol finden ebenfalls Verwendung als Katalysator für die in Abb. 2.3 dargestellte Reaktion [15]. Der Reaktionsmechanismus ist bei der katalytischen Disproportionierung allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt.

Damit eine Reaktion stattfinden kann, werden Temperaturen über $200\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt [17, 18]. Die Molekularmassen der erhaltenen Polysilane sind für eine Weiterverarbeitung zu niedrig. Das macht wiederum eine Nachbehandlung notwendig, die entweder thermisch bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ [16] oder über die Vernetzung durch Vinylseitengruppen [18] durchgeführt wird. Neben den hohen Reaktionstemperaturen ist es ein weiterer Nachteil dieser Synthese, dass das erhaltene Polysilan einen hohen Chlorgehalt besitzt. Dieser wird üblicherweise durch einen zusätzlichen Schritt mittels Aminen verringert [17, 18]. Dadurch kann über diese Route nur Siliciumcarbonitrid erhalten werden, das aufgrund von Anteilen an Siliciumnitrid eine geringere thermodynamische Stabilität als ein Werkstoff aus Silicium und Kohlenstoff besitzt [1].

Die am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung von Polysilanen ist die sogenannte Wurtz-Kupplung. In Abb. 2.4 ist die Reaktionsgleichung der Wurtz-Kupplung aufgeführt. Als Seitengruppe R_i ($n=1, \dots, 4$) kann jede organische Gruppe, Chlor und Wasserstoff verwendet werden. Das bekannteste Beispiel für ein Polysilan, das über diese Route erhalten wird, ist der Precursor, der für die Herstellung aller momentan kommerziell erhältlichen SiC-Fasern dient [3]. Dabei wird Dichlorodimethylsilan als Monosilan verwendet. Das heißt, es gilt $R_i=\text{CH}_3$ (Abb. 2.4). Dieses chlorhaltige Monosilan wird mit Natrium unter Toluolrückfluss zu Catena-poly[(dimethylsilicium)] umgesetzt [7]. Das dabei entstehende Nebenprodukt Natriumchlorid weist eine violette Farbe auf. Diese violette Farbe ist auf Natriumatome

zurückzuführen, die sich im Kristallgitter des Natriumchlorids befinden [19].

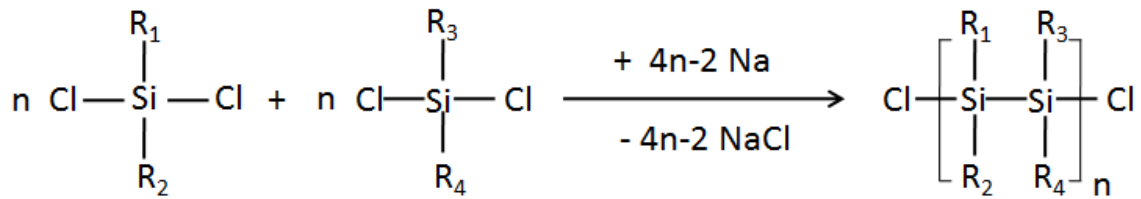


Abbildung 2.4: Reaktionsgleichung der Wurtz-Kupplung. R_i ($i=1,\dots,4$) steht dabei für die organischen Seitengruppen.

Die Wurtz-Kupplung wurde im Laufe der Zeit ausgiebig untersucht. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag dabei auf dem Einfluss der Reaktionsparameter auf die Molekularmassenverteilung und dem Anteil an löslichem Polysilan. Dabei wurde oftmals von einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse berichtet [20, 21]. Dieses Verhalten dürfte darin begründet sein, dass bei der Wurtz-Kupplung die chlorhaltigen Monosilane und das geschmolzene Natrium in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Die Monosilane sind in dem verwendeten Lösungsmittel gelöst, während das geschmolzene Natrium in diesem Lösungsmittel dispergiert vorliegt. Eine Reaktion dieser beiden Edukte kann damit nur an der Grenzfläche zwischen dem Lösungsmittel und den Natriumtropfen stattfinden. Das heißt, die Ergebnisse sind stark von Parametern wie beispielsweise der Rührgeschwindigkeit, der Zutropfgeschwindigkeit und der Art der Versuchsdurchführung abhängig.

Der genaue Mechanismus für die Wurtz-Kupplung ist derzeit noch nicht vollständig aufgeklärt. Bei dem Wachstum der Polysilanketten handelt es sich bei dieser Reaktion um ein Kettenwachstum [23]¹. Bereits bei geringen Umsätzen sind Ketten mit hohen Polymerisationsgraden in der Reaktionslösung vorhanden. Zudem sind die erreichbaren Molekulargewichte unabhängig von dem Konzentrationsverhältnis zwischen Natriumatomen und Si-Cl-Bindungen. Bei der kinetischen Beschreibung wird von einer langsamen Initiierung mit einem anschließenden schnellen Kettenwachstum und einem schnellen Kettenabbruch ausgegangen [15]. Mögliche Mechanismen für die Initiierung und das Kettenwachstum bei der Wurtz-Kupplung sind in Abb. 2.5 dargestellt. Bei der Initiierung in Abb. 2.5 tritt ein Elektron von dem Na-

¹Bei der Wachstumskinetik von Polymeren wird zwischen Kettenwachstum und Stufenwachstum unterschieden. Bei Kettenwachstum wird eine wachsende Kette bei jedem Wachstumsschritt nur um eine Monomereinheit vergrößert. Bei Stufenwachstum können 2 wachsende Ketten bei einem Wachstumsschritt miteinander reagieren. Die nach diesem Wachstumsschritt resultierende Kette ist also so lang wie die beiden vorherigen Ketten zusammen. Aus den Untersuchungen der Wachstumskinetik der Wurtz-Kupplung folgte, dass hier Kettenwachstum stattfindet [23].

Initiierung:



Wachstum:

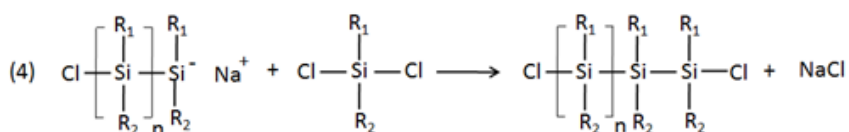
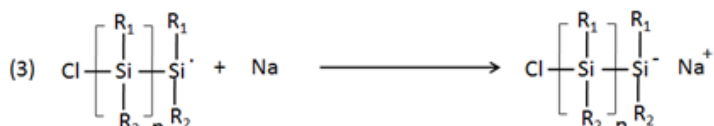
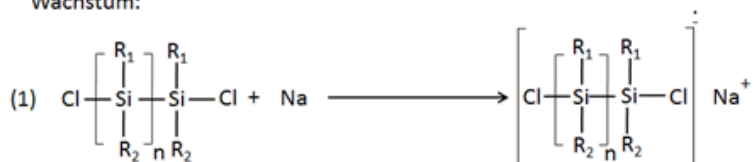


Abbildung 2.5: Möglicher Mechanismus bei der Initiierung und des Kettenwachstums bei der Wurtz-Kupplung [22].

trium zu einem chlorhaltigen Monosilan über. Dabei entsteht aus diesem Monosilan zunächst ein Radikalanion. Aus diesem Radikalanion geht ein Chloranion zu dem Natriumkation über, wobei Natriumchlorid gebildet wird und ausfällt. Es bleibt ein Radikal übrig.

Ein solches Radikal wird auch bei dem Wachstum gebildet. Analog zur Initiierung entsteht erst ein Radikalanion (Schritt (1)). In Schritt (2) reagiert dieses Radikalanion zu einem Radikal. Der Unterschied zwischen der Initiierung und dem Wachstum ist die Anzahl der Siliciumatome in der Kette. Bei der Initiierung besteht die Kette aus einem Siliciumatom (Monosilan) und bei dem Wachstum besteht die Kette aus mehr als einem Siliciumatom. Nach der Bildung des Radikals reagiert dieses Radikal durch die Übertragung eines Elektrons zu einem Anion (Schritt (3)). Dieses Anion reagiert in Schritt (4) mit einem Monosilan, wodurch die Kettenlänge des Anions um ein Siliciumatom verlängert wird.

Bei dem aus dem Wachstum stammenden Radikal sind die Elektronen in der Siliciumkette delokalisiert (σ -Konjugation) [15]. Der Übergang eines Elektrons aus dem Natriumatom geschieht deshalb bevorzugt auf eine Siliciumkette statt auf ein einzelnes Siliciumatom.

Das Anion in Schritt (4) reagiert bevorzugt mit einem Monosilan, da das Monosilan elektrophiler als ein Polysilan ist [15].

Allgemein ist für die Polysilane aus der Wurtz-Kupplung mit Natrium als Alkalimetall eine trimodale Molekulargewichtsverteilung charakteristisch. Bei dem niedrigmolekularen Polysilan handelt es sich um Ringe (in Abb. 2.6 als Zyklen bezeichnet), die hauptsächlich aus fünf bis sechs Siliciumatomen [22, 24] bestehen. Das Molekulargewicht der Polysilane im mittleren Bereich der Molekulargewichtsverteilung ist <10000 Da. Diese Polysilane sind, genau wie die Ringe, in dem für die Synthese verwendeten Lösungsmittel löslich. Die Polysilane mit dem höchsten Molekulargewicht (>100000 Da) sind in diesem Lösemittel unlöslich [15, 25]. Dabei stellte sich die Frage nach dem Ursprung dieser Verteilung. Es konnte schnell geklärt werden, worauf die Bildung des niedrigmolekularen Anteils beruht. Bei diesen mit „end-biting“ und „back-biting“ bezeichneten Prozessen reagiert das aktive Zentrum mit der sich am anderen Ende der Kette befindlichen Si-Cl-Bindung bzw. greift eine Si-Si-Bindung in der Kette an (Abb. 2.6) [24].

Worauf das Auftreten der anderen beiden Bereiche in der Molekulargewichtsverteilung beruht, ist noch nicht vollständig geklärt. Als geeignetes System für die Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Molekulargewichtsverteilung hat sich ein Homopolymer aus Dichloromethylphenylsilan herausgestellt. Durch die hohe Reaktivität des arylsubstituierten Monosilans können in einem brei-

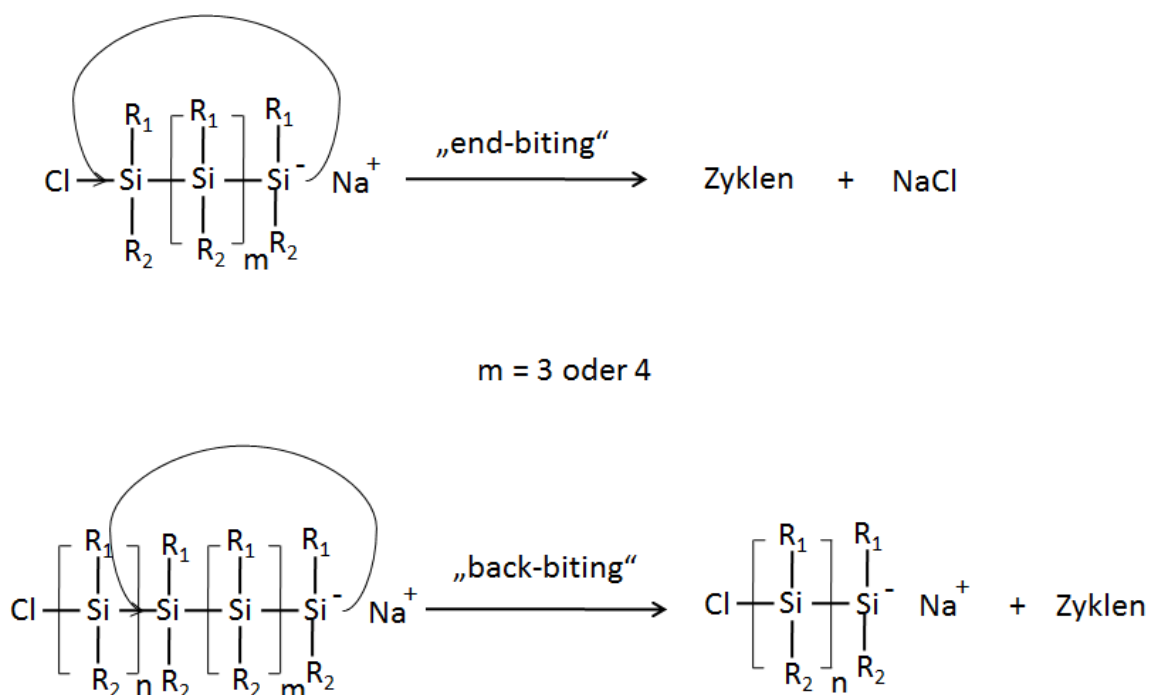


Abbildung 2.6: Mechanismus zur Entstehung von Zyklen, die aus 5 bzw. 6 Siliciumatomen bestehen [24].

ten Temperaturbereich Polysilane hergestellt werden. Das ermöglichte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung [26].

Die durchschnittliche Molekularmasse sinkt mit steigender Reaktionstemperatur. Dementsprechend steigt der Anteil an löslichem Polysilan [22]. Die Abhängigkeit der mittleren Molekularmasse mit der Temperatur wird mit einem Diffusionsmechanismus von Defekten entlang der Polysilankette erklärt (Abb. 2.7). Die Sekundärstruktur von Polysilanen ist in den meisten Fällen eine Helix. Innerhalb einer Kette gibt es sowohl linksgängige (M) als auch eine rechtsgängige (P) Helices. Der Übergang zwischen diesen beiden Helices wird als Kinke bezeichnet (Abb. 2.7 (b)). Die Energiebarriere für die Rotation von Si-Si-Bindungen in dem Homopolymer aus Dichloromethylphenylsilan wird auf einen Wert von $3,80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ geschätzt [22]. Durch diese niedrige Aktivierungsenergie kann die Kinke entlang der Polysilankette wandern (Abb. 2.7 (c)). Die Polysilankette kann nur so lange wachsen, wie sie sich an der Natriumoberfläche befindet. Trifft nun die diffundierende Kinke auf die Natriumoberfläche, dann ist die Wahrscheinlichkeit für das Ablösen der Polysilankette von dem Natrium stark erhöht (Abb. 2.7 (d)). Die Kette wächst dann nicht mehr weiter und so entsteht der mittlere, lösliche Peak in der Molekulargewichtsverteilung. Die Temperaturabhängigkeit der Molekularmasse ergibt sich aus der Diffusionsge-

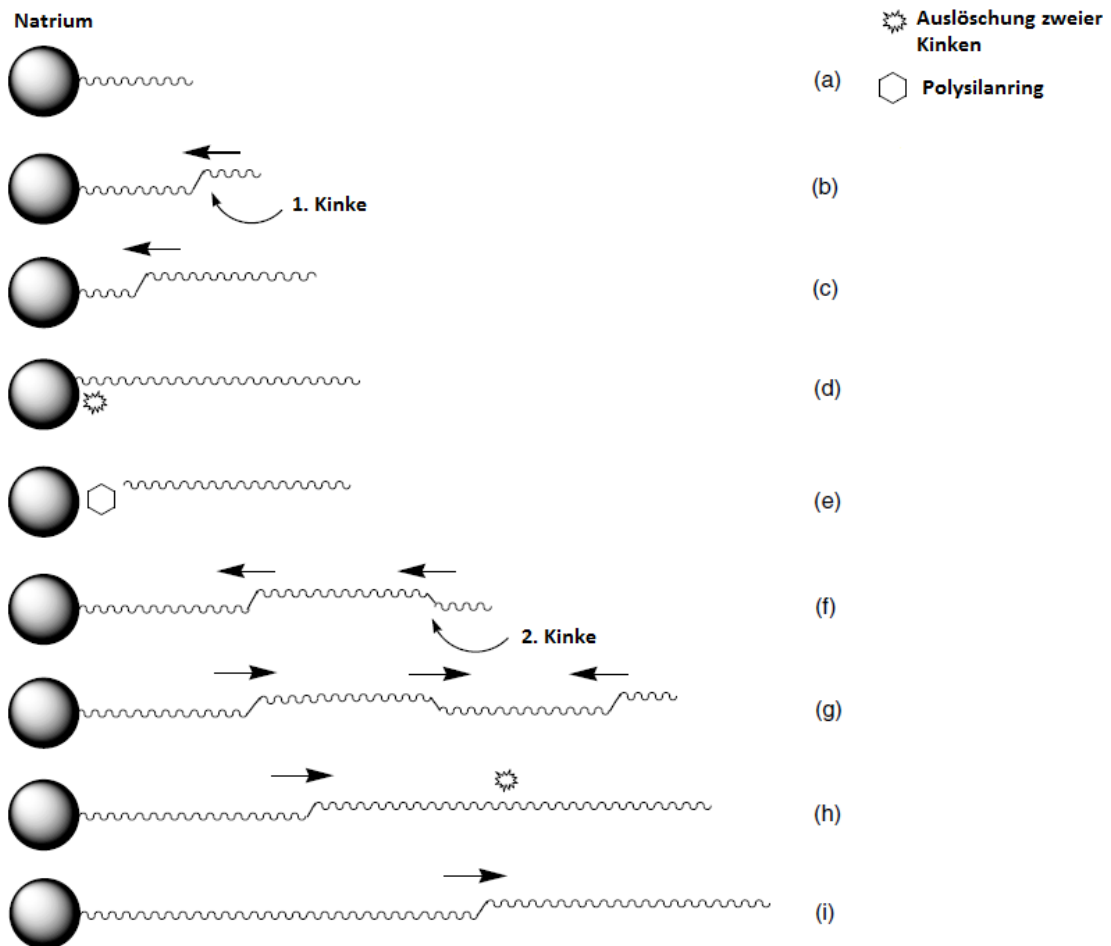


Abbildung 2.7: Darstellung der Defekte in einer Polysilankette während der Wurtz Synthese [22].

schwindigkeit der Kinke. Je höher die Reaktionstemperatur, desto größer ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Kinke. Durch die höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Kinke ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass diese Kinke auf die Natriumoberfläche trifft und dadurch das Wachstum abgebrochen wird [22].

Die Entstehung des unlöslichen Anteils der Polysilane wird ebenfalls über dieses Modell erklärt. In der wachsenden Kette können mehrere Kinken entstehen (Abb. 2.7 (f) und (g)). Befinden sich in der Kette zwei Kinken, dann können diese aufeinandertreffen und sich gegenseitig auslöschen (Abb. 2.7 (h)). Die Wahrscheinlichkeit für die Auslöschung ist höher als die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs [22]. Die Polysilankette kann durch die weitere Kinke wesentlich länger werden und wird damit unlöslich ².

In der Molekulargewichtsverteilung eines Homopolymers aus Dichloromethylphenylsilans können mit Hilfe dieses Kinkenmodells die Entstehung dieser beiden Anteile (des mittleren, löslichen Peaks und des unlöslichen Anteils) sowie deren Polydispersitäten vorhergesagt werden. Experimentell wurden die Kinken nicht nachgewiesen [22].

Die Molekulargewichtsverteilung kann außerdem über das verwendete Lösungsmittel beeinflusst werden. Durch die Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Additiven (z.B. Kronenether) wird das Molekulargewicht verringert und der Anteil an löslichen Polysilanen erhöht. Der Initiierungsschritt, der in Abb. 2.5 dargestellt ist, wird durch polare Lösungsmittel beschleunigt [22]. Dadurch liegen mehr wachsende Ketten vor. Die Molekulargewichte der einzelnen Ketten sind dadurch geringer. Die polaren Endgruppen (Schritt (3) in Abb. 2.5) werden außerdem sowohl durch die polaren Lösungsmittel als auch durch die Additive besser solvatisiert [15, 27]. Dadurch kann sich die Endgruppe der wachsenden Kette leichter von der Natriumoberfläche ablösen. Das hat wiederum ein niedrigeres Molekulargewicht zur Folge [15].

Für die Wurtz-Kupplung ist die Entstehung von Si-H-Gruppen während der Synthese charakteristisch [28]. Worauf diese Bildung beruht, ist nicht vollständig geklärt. In dem oben beschriebenen Kinkenmodell [22] wird beschrieben, dass Si-H-Gruppen bei der Abbruchreaktion von arylsubstituierten Silanketten entstehen (Abb. 2.7 (e) ³). Damit kann jedoch nicht erklärt werden, warum sie in Polysilanen auftreten,

²An diesem Punkt des Wachstums erreicht keine Kinke die Natriumoberfläche, da die Polysilankette zu lang ist. Die Temperaturabhängigkeit der Molekularmassenverteilung ergibt sich aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Kinken. Haben die Kinken keinen Einfluss auf das Wachstum, hat die Temperatur dadurch ebenfalls keinen Einfluss.

³In diesem Modell entsteht bei der Abbruchreaktion neben einer Polysilankette mit der Si-H-Bindung zusätzlich ein Polysilanring mit 6 Siliciumatomen.

in denen keine Arylgruppen vorhanden sind. Deswegen wird in [29] ein radikalischer Mechanismus diskutiert, bei dem durch eine radikalische Zwischenstufe C-H-Bindungen angegriffen werden. Dieser Mechanismus ist in Abb. 2.8 dargestellt.

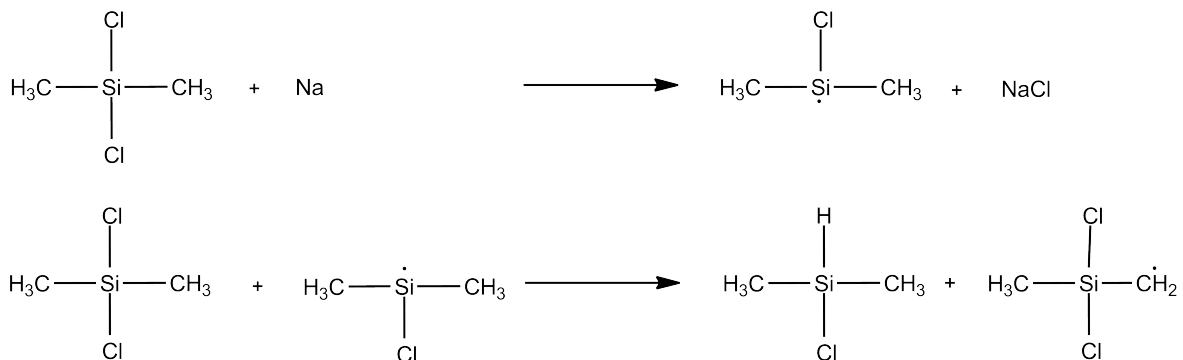


Abbildung 2.8: Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von Si-H-Gruppen über eine radikalische Zwischenstufe [29].

2.3 Fasern aus molekularen Vorstufen

Die Herstellung von Keramiken aus molekularen Vorstufen ist seit den Arbeiten von Verbeek [6] und Yajima *et al.* eng mit der Herstellung von keramischen Fasern verbunden. Das größte Interesse galt dabei Siliciumcarbid, da dessen Zersetzungstemperatur oberhalb von 2300 °C [1] liegt. Die thermomechanische Beständigkeit von Siliciumcarbidfasern ist im Allgemeinen höher als die von oxidischen Keramikfasern [3]. Zudem trägt die Bildung einer passivierenden SiO₂-Schicht zur Korrosionsbeständigkeit bei. Neben der Herstellung von SiC-Fasern aus molekularen Vorstufen konnten Fasern aus diesem Material auch über den pulvertechnologischen Weg produziert werden. Die Firma Carborundum stellte solche Fasern analog zu den Fasern aus oxidischen Keramiken her. Dabei wurde eine Suspension aus Siliciumcarbidpulver, Sinteradditiven und Bindern extrudiert. Anschließend wurden die Fasern gesintert. Durch die relativ großen SiC-Körner wiesen die erhaltenen Produkte die beste Kriechbeständigkeit aller polykristallinen Fasern auf, besaßen aber geringe mechanische Festigkeiten [30]. Diese Fasern werden nicht mehr hergestellt. Die einzige momentan verwendete Methode zur Herstellung von SiC-Fasern ist die Pyrolyse geeigneter polymerer Vorstufen. Die ersten so erhaltenen Fasern aus Siliciumcarbonitrid wurden von Verbeek in einem Patent von 1973 beschrieben [6]. Kurze Zeit später veröffentlichten Yajima *et al.* eine Methode zur Herstellung von Fasern, die die Elemente Si, C und O enthielten [31, 7, 8, 28]. Ausgehend von Di-

ser, der durch die Vernetzung der Grünfaser mittels Sauerstoff eingebracht wird. Der Sauerstoff in der Keramikfaser beeinflusst sowohl deren mechanische Eigenschaften, als auch deren Hochtemperaturstabilität negativ. Werden die Grünfasern mit γ -Strahlung oder durch Elektronenstrahlen behandelt, kann eine sauerstofffreie Vernetzung realisiert werden [34]. Letzteres wird kommerziell angewendet. Nippon Carbon konnte so eine SiC-Faser herstellen, die einen Sauerstoffgehalt von unter 1 Masse% aufweist. Diese Fasern sind unter dem Namen Hi-Nicalon bekannt. Ube Industries gelang es durch die Vernetzung der Grünfasern mittels Elektronenstrahlen den Sauerstoffgehalt von ursprünglich 12 Masse% auf 5,5 Masse% zu verringern. Der Sauerstoffgehalt von 5,5 Masse% wird durch die Verwendung von Titanalkoxid zum Vernetzen des Polycarbosilans verursacht. Das Titanalkoxid wurde später durch eine Zirkoniumverbindung ersetzt, die einen geringeren Sauerstoffanteil als das Titanalkoxid besaß. Dadurch wurde der Sauerstoffgehalt der Keramikfaser auf 2 Masse% verringert [3].

Die beschriebenen Fasern enthielten zusätzlich zu Siliciumcarbid noch freien Kohlenstoff, der, analog zu reinen Kohlenstofffasern, die Einsatztemperaturen in oxidativen Atmosphären einschränkt. Aus diesem Grund wurde anschließend versucht, diesen Anteil zu verringern. Dafür wurde bei der Firma Ube Industries Aluminium an Stelle der Titan- bzw. Zirkoniumverbindung in Form von Aluminiumacetylacetonat zu dem sich in Lösung befindlichen Catena-poly[(dimethylsilicium)] gegeben [35, 36]. Durch Refluxieren dieser Lösung entsteht ein mit Aluminium vernetztes Polycarbosilan. Anschließend wird das Polycarbosilan weiter mit Sauerstoff vernetzt und zweistufig pyrolysiert. Im ersten Schritt wird nahezu stöchiometrisches SiC erhalten. Die so erhaltenen porösen Fasern werden im zweiten Schritt bei einer Temperatur von über 1800 °C durch Sintern verdichtet. Diese Fasern werden unter dem Namen Tyranno SA vertrieben [3].

Die Firma Dow Corning verwendet für die Herstellung ihrer Sylramic Fasern Bor als Sinteradditiv. Dieses Bor wird mittels thermisch induzierter Diffusion in eine Tyrannofaser von Ube Industries mit 12 Masse% Sauerstoff und 32 Masse% Kohlenstoff eingebracht. Durch Erhitzen dieser behandelten Tyrannofaser auf 1400 °C wird sowohl der überschüssige Kohlenstoff als auch der überschüssige Sauerstoff entfernt und so eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung erhalten. Anschließend werden diese Fasern bei höheren Temperaturen durch Sintern verdichtet [37, 38, 3]. Für die Herstellung der Hi-Nicalon Typ S-Fasern wird der Kohlenstoffgehalt von Hi-Nicalon Fasern durch eine Behandlung mit einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei 1500 °C verringert [3].

Es ist nach dem jetzigen Stand der Technik also möglich, nahezu stöchiometrische

Siliciumcarbidfasern herzustellen. Die mechanischen Eigenschaften sind nun denen von gesintertem Siliciumcarbid sehr ähnlich. Das konnte durch die verschiedenen Anpassungen des von Yajima *et al.* entwickelten Prozesses erreicht werden. Die obigen von den Firmen Ube Industries und Dow Corning durchgeführten Nachbehandlungen zur Erzeugung der nahezu stöchiometrischen Zusammensetzung relativieren jedoch die Vorteile der Precursorroute. Die gegenüber SiC überschüssigen Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff entweichen in Form von gasförmigen Komponenten. Die zurückbleibende Keramikfaser besitzt deshalb eine hohe Porosität. Durch Temperaturen oberhalb von über 1500 °C werden diese Fasern dichtgesintert. Die dafür notwendigen Sinteradditive Aluminium und Bor verringern die Kriechbeständigkeit stark, obwohl die in der Faser enthaltenen Körner mit 100 nm (Sylramic) bzw. 200 nm (Tyranno SA1) groß sind [3]. Auf diese Nachbehandlungen kann also nur verzichtet werden, wenn die nahstöchiometrische Zusammensetzung der Keramikfaser direkt nach der Pyrolyse der Grünfaser vorliegt. Das ist derzeit nicht möglich, da kein Verständnis über den Zusammenhang zwischen der Molekularstruktur der Vorstufen und dem Kohlenstoffgehalt der anschließend erhaltenen Keramik existiert.

Grundlage für die Herstellung der beschriebenen Fasern aus molekularen Vorstufen ist Catena-poly[(dimethylsilicium)], das über die Wurtz-Kupplung mittels Natrium hergestellt wird [7]. Diese Synthese bietet keinerlei Möglichkeiten, auf die chemische Zusammensetzung sowie deren Molekulargewicht Einfluss zu nehmen [10]. Aus diesem Grund wurde mit weiteren chlorhaltigen Monosilanen experimentiert, um gegenüber dem ursprünglich eingesetzten Dichlorodimethylsilan Veränderungen zu erzielen. Besonders häufig fand dabei Dichloromethylphenylsilan Verwendung [22]. Aus diesen synthetisierten Polysilanen konnten SiC-Fasern erhalten werden, jedoch wurde deren chemische Zusammensetzung nicht bestimmt.

Für die Herstellung von polymeren Vorstufen, die zu Keramiken mit niedrigem Kohlenstoffgehalt führen, hat sich das Einbringen von Vinylgruppen als vorteilhaft erwiesen. Die ersten Versuche, bei dem vinylhaltige Chlorsilane mit Kalium dechloriert wurden, führten zu Polycarbosilanen in Verbindung mit einem Abbau der Vinylgruppen. Bei der Dechlorierung mit Natrium hingegen blieben die Vinylgruppen im Polysilan erhalten. Das ist in Abb. 2.10 dargestellt [39]. Diese Polyvinylsilane weisen im Allgemeinen niedrige Molekularmassen auf [40, 41]. Die Herstellung von höhermolekularen Polyvinylsilanen kann katalytisch über Disilane erfolgen [18].

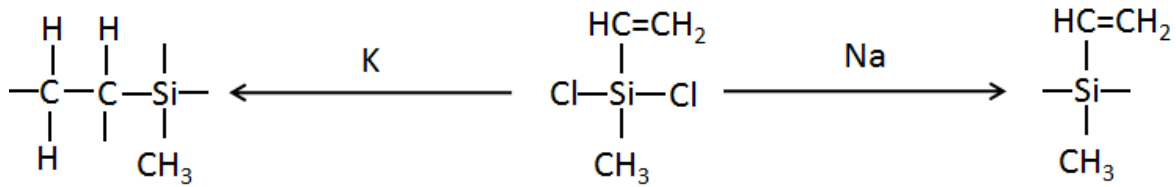


Abbildung 2.10: Unterschiede bei der Umsetzung von Dichloromethylvinylsilan mit Natrium bzw. Kalium [39].

Ein vielversprechender Ansatz ist die Synthese von Co- bzw. Terpolymeren. Das heißt, dass die Synthese der Polysilane über die Wurtz-Kupplung mit zwei bzw. drei unterschiedlichen chlorhaltigen Monosilanen durchgeführt wird. Besitzt mindestens eines der dabei verwendeten Monosilane mehr als zwei Chloratome, kann ein gewisser Vernetzungsgrad erreicht werden. Systeme bestehend aus Di- und Trichlorosilanen wurden von Bao *et al.* [42, 43] beschrieben. Die zusätzlich daran gebundenen Seitengruppen sind Methylgruppen, Vinylgruppen, Phenylgruppen und Wasserstoff. Das Ziel dieser Untersuchung war es, den Einfluss der durchschnittlichen Funktionalität auf die Molekularmasse und den Erweichungspunkt der erhaltenen Polysilane zu untersuchen. Die durchschnittliche Funktionalität F eines Gemisches aus drei Monosilanen wird mittels folgender Formel berechnet.

$$F = \frac{x f_x + y f_y + z f_z}{x + y + z} \quad (2.1)$$

x , y und z sind dabei die jeweiligen Molenbrüche der verwendeten Monosilane. f_x , f_y und f_z sind die Funktionalitäten der zu den Molenbrüchen x , y und z gehörenden Monosilane. Sie berechnet sich aus der Anzahl der funktionellen Gruppen sowie deren Funktionalitäten. Bei Chlor und der Vinylgruppe handelt es sich um funktionelle Gruppen. Chlor besitzt eine Funktionalität von 1, während die Vinylgruppe eine Funktionalität von 2 besitzt. Demnach besitzt beispielsweise Dichlorodimethylsilan eine Funktionalität f von 2. Die Funktionalität von Dichloromethylvinylsilan beträgt 4.

In [42, 43] wurden die durchschnittlichen Funktionalitäten F über verschiedene Monosilankombinationen realisiert⁴. Es konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung einen großen Einfluss auf den erhaltenen Anteil an flüssigem löslichem, festem löslichem und festem unlöslichem Polysilan hat. Die Erhöhung der durchschnitt-

⁴Die verwendeten Monosilane waren: Dichlorodimethylsilan, Dichloromethylphenylsilan, Dichloromethylsilan, Dichlorophenylsilan, Trichloromethylsilan, Trichlorophenylsilan und Dichloromethylvinylsilan

lichen Funktionalität F hatte in den in diesen Arbeiten untersuchten Monosilanmischungen einen niedrigeren Anteil an festem löslichem Polysilan zur Folge [42]. Gleichzeitig konnte ein positiver Einfluss der Vinylgruppe auf die keramische Ausbeute gefunden werden, da über diese Seitengruppe Vernetzungsreaktionen während der Wärmebehandlung der Polysilane stattfinden können. Das dadurch vergrößerte Molekulargewicht der Polysilane führt zu einer verbesserten keramischen Ausbeute dieser Polysilane bei deren Pyrolyse. Aus diesem Grund sind vinylgruppenhaltige Polysilane als mögliche Vorstufen für Siliciumcarbid beschrieben. Allerdings wurde der Nachweis der Spinnbarkeit nicht erbracht. Cranstone *et al.* [44] verfolgten einen ähnlichen Ansatz wie Bao *et al.* und variierten die durchschnittliche Funktionalität F ihrer Monosilangemische, die mittels Natrium zu Polysilanen umgesetzt wurden. Diese Polysilane wurden zu Fasern versponnen. Jedoch gilt hier, wie auch in den vorigen Literaturstellen, dass die chemische Zusammensetzung der entstandenen Keramiken nicht bestimmt wurde.

2.4 Rheologie

Um die Verarbeitbarkeit der erhaltenen Polysilane überprüfen zu können, ist die Kenntnis der rheologischen Eigenschaften von Bedeutung.

Zur Beschreibung der auftretenden Effekte werden ein paar grundlegende Begriffe benötigt, die im Folgenden eingeführt werden. Zwischen zwei parallelen Platten mit der Fläche A befindet sich eine Flüssigkeit. Senkrecht zu der Flächennormalen von A wirkt eine Kraft F , die zu einer Scherspannung

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

führt. Mit Auftreten der Scherspannung ist auch eine Scherdeformation γ verbunden.

$$\gamma = \frac{dx}{dh} \quad (2.3)$$

Dabei ist dx die Auslenkung der einen Platte im Vergleich zu der anderen und dh der Abstand zwischen den beiden Platten.

Ist die Scherung kontinuierlich, bildet sich zwischen den Platten ein Geschwindigkeitsgradient in der Scherrichtung dv_x aus. Bei einer laminaren Strömung kann daher an Stelle der Scherdeformation die Scherrate $\dot{\gamma}$ geschrieben werden.

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{dt} \frac{dx(h)}{dh} = \frac{dv_x(h)}{dh} \quad (2.4)$$

Bei der Beschreibung der Flüssigkeit zwischen den Platten kann zwischen den Grenzfällen des ideal-elastischen und des ideal-viskosen Verhaltens unterschieden werden. Der erste Fall beschreibt die Rückkehr der Probe nach dem Entlasten zurück in seinen Ausgangszustand. Dieses Verhalten tritt beispielsweise in stark gefüllten dispersen Systemen bei niedrigen Schubspannungen auf. Allgemein ist für das Auftreten von elastischem Verhalten die Bildung von Überstrukturen innerhalb des Systems verantwortlich. Überstrukturen bilden sich, wenn zwischen den Molekülen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, van der Waalsche Kräfte oder ionische Wechselwirkungen bestehen. Der Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ und der Scherdeformation γ wird über den Proportionalitätsfaktor G hergestellt, welcher als Schubmodul bezeichnet wird.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.5)$$

Ideal-viskoses Verhalten tritt in sogenannten Newton'schen Flüssigkeiten auf, bei denen nur Reibungskräfte zwischen den Molekülen auftreten. Stellt sich eine laminare Strömung ein, sind die Scherspannung τ und die Scherrate $\dot{\gamma}$ über den Proportionalitätsfaktor η verbunden, welcher als Viskosität bezeichnet wird.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

In Polymerlösungen und -schmelzen treten beide Effekte gleichzeitig auf, was als Viskoelastizität bezeichnet wird. Dieses Verhalten zeichnet sich dadurch aus, dass die Antwort der Probe mit einer zeitlichen Verzögerung auf die Belastung ausfällt. Deswegen eignen sich Oszillationsversuche zur Analyse dieser Proben. Dabei wird die Probe sinusförmig belastet.

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (2.7)$$

ω bezeichnet hierbei die Kreisfrequenz und t die Zeit. Die Probe verformt sich daraufhin mit einer zeitlichen Verzögerung δ .

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (2.8)$$

Bei Oszillationsversuchen ist zu beachten, dass alle weiteren Größen komplex sind. Der komplexe Schubmodul G^* kann in einen Realteil G' , dem Speichermodul, und einem Imaginärteil G'' , dem Verlustmodul, aufgeteilt werden. Die gemessene Viskosität ist ebenfalls eine komplexe Größe η^* . Allerdings besitzen nach der empirischen

Regel von W.P. Cox und E.H. Merz die aus einem Rotationsversuch bestimmte scher-ratenabhängige Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ und die komplexe Viskosität $|\eta^*(\omega)|$ den gleichen Wert ($\eta(\dot{\gamma}) = |\eta(\omega)|$) [45].

Eine Aussage über die Spinnbarkeit einer Polymerlösung oder -schmelze kann über das Verhältnis aus G'' und G' , dem sogenannten Verlustfaktor $\tan \delta$, gemacht werden.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

Die möglichen Werte sind in Tab. 2.1 aufgeführt und unterteilt. Eine prinzipielle Spinnbarkeit sollte gegeben sein, wenn der Verlustfaktor einen Wert annimmt, der größer als 1 ist [46].

Tabelle 2.1: Material-Fließverhalten und die daraus resultierenden mathematischen Beziehungen (nach [45])

ideal-viskoses Fließverhalten	Verhalten einer visko-elastischen Flüssigkeit	gleicher visko-ser und elasti-scher Anteil	Verhalten eines visko-elastischen Festkörpers	ideal-elastisches Deformations-verhalten
$\delta = 90^\circ$	$90^\circ > \delta > 45^\circ$	$\delta = 45^\circ$	$45^\circ > \delta > 0^\circ$	$\delta = 0^\circ$
$\tan \delta \rightarrow \infty$	$\tan \delta > 1$	$\tan \delta = 1$	$\tan \delta < 1$	$\tan \delta \rightarrow 0$
$(G' \rightarrow 0)$	$G'' > G'$	$G'' = G'$	$G' > G''$	$(G'' \rightarrow 0)$

2.5 Charakterisierungsmethoden

2.5.1 NMR-Spektroskopie

Bei der Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) wird die Struktur von Molekülen untersucht, deren Atome einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen. In dieser Arbeit sind das ^1H , ^{13}C und ^{29}Si . Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.11 dargestellt. Grundlage ist ein starkes Magnetfeld B_0 . Parallel dazu erhalten die betreffenden Atome eine Magnetisierung. Bei der FT-NMR-Spektroskopie (fouriertransformierten NMR-Spektroskopie), die der heutige Standard ist, erzeugt ein Sender einen Rechteckimpuls, welcher senkrecht zu B_0 orientiert ist. Dadurch wird die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage gelenkt und rotiert nun um B_0 mit der sogenannten Larmorfrequenz. Die Magnetisierung erhält jetzt eine Komponente, die von dem Empfänger detektiert werden kann. Diese von dem Empfänger detektierbare Komponente kehrt in seine Gleichgewichtslage zurück. Der zeitliche Verlauf dieser Rückkehr wird von dem Empfänger aufgenommen. Der so erhaltene

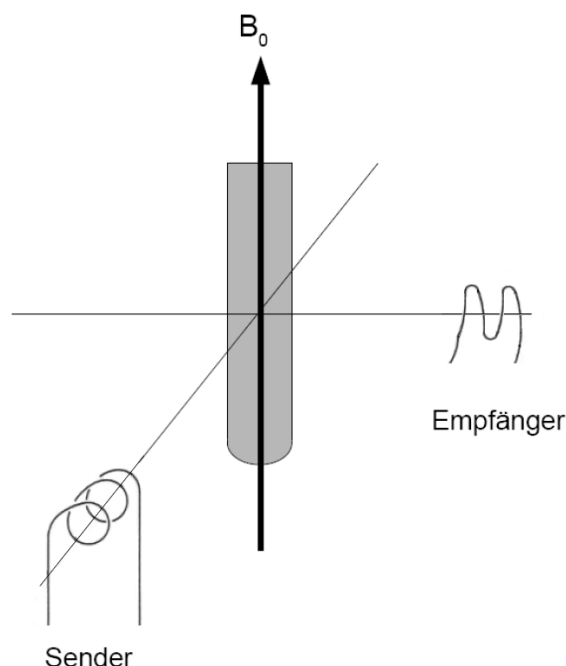


Abbildung 2.11: Schematische Messanordnung bei der Kernresonanzspektroskopie.

FID (Free Induction Decay) wird von einem angeschlossenen Rechner fouriertransformiert und die erhaltenen Frequenzen werden auf eine Referenz, in den meisten Fällen Tetramethylsilan, bezogen.

Bei der NMR-Spektroskopie können die Proben sowohl in Lösung, als auch als Festkörper charakterisiert werden. Im Festkörper spielen aufgrund der anisotropen Umgebung zusätzliche Wechselwirkungen eine Rolle, welche eine Linienverbreiterung zur Folge haben. Dieser Effekt kann reduziert werden, indem die Probe in einem Winkel von $54,74^\circ$ relativ zu B_0 rotiert wird (Magic Angle Spinning).

In dieser Arbeit wurde zur besseren Charakterisierung der vorhandenen Seitengruppen zusätzlich die DEPT-Pulssequenz (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) verwendet. Bei dieser Pulssequenz findet ein Polarisations-transfer von den ^1H -Atomen auf die Atome X (^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , wobei in dieser Arbeit ausschließlich ^{13}C untersucht wurde) statt. Das bedeutet, dass nur Atome detektiert werden können, an denen ein Proton gebunden ist. Gleichzeitig ermöglicht die größere Empfindlichkeit der Protonen eine deutlich kürzere Messzeit.

Die Unterscheidung zwischen den Seitengruppen erfolgt über die Anzahl der an dem ^{13}C gebundenen Protonen. Je nach Anzahl und dem im ^1H -Kanal gewählten Polarisationswinkel sind die resultierenden Signale positiv oder negativ. Eine Übersicht ist in Tab. 2.2 gegeben.

Tabelle 2.2: Übersicht über die bei der DEPT-Sequenz möglichen Winkel und die daraus resultierenden Signale. Signale mit einer positiven Intensität sind mit einem Pfeil nach oben und Signale mit einer negativen Intensität mit einem Pfeil nach unten gekennzeichnet. Ein Strich bedeutet, dass diese Protonen kein Signal im erhaltenen Spektrum liefern.

Winkel	Anzahl der an dem Atom X gebundenen Protonen		
	1	2	3
45°	↑	↑	↑
90°	↑	-	-
135°	↑	↓	↑

2.5.2 Gelpermeationschromatografie (GPC)

Für die Eigenschaften von Polymeren spielt die Molekularmasse eine wichtige Rolle. Synthetische Polymere besitzen in den meisten Fällen nicht nur eine bestimmte Masse. Stattdessen liegen Molekularmassenverteilungen vor. Die Gelpermeationschromatografie ist eine geeignete Charakterisierungsmethode, um ein solches Gemisch aufzutrennen und anschließend die einzelnen Fraktionen analysieren zu können.

Das Trennprinzip beruht auf der Abhängigkeit der Molekularmasse von dem hydrodynamischen Volumen der Polymere. Die Polymerlösung wird in einem Trägerlösungsmittel gelöst und durch eine Trennsäule geleitet. Darin befindet sich ein poröses Gel, das üblicherweise aus vernetztem Polystyrol oder Kieselgel besteht (Abb. 2.12).

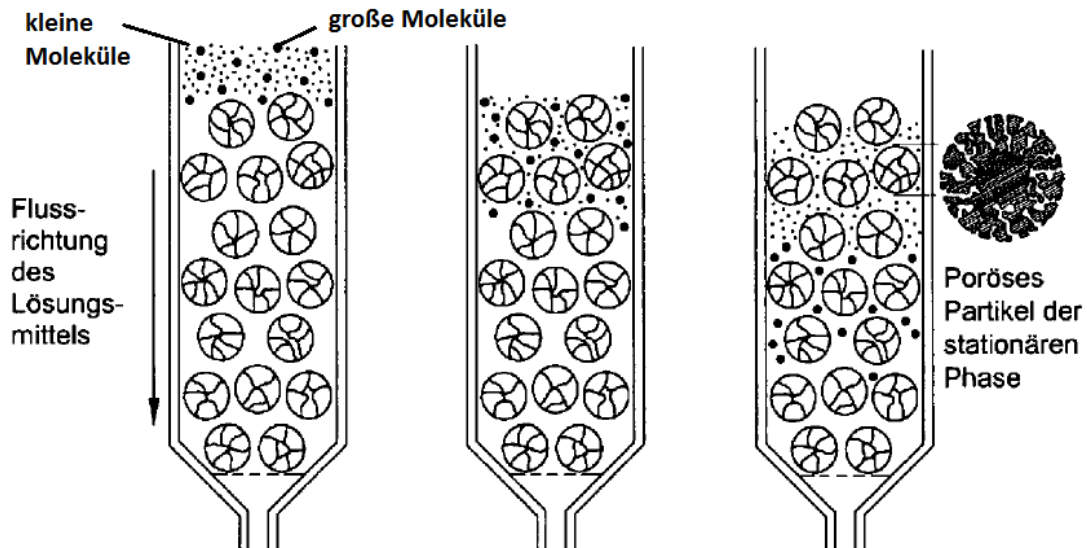


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Trennung verschieden großer Moleküle an makroporösen Gelen durch Gelpermeationschromatografie (GPC) [47].

Je nach hydrodynamischem Volumen stehen den einzelnen Polymeren unterschiedlich viel Volumen in der Trennsäule zur Verfügung. Den Molekülen, die zu groß für die Poren sind, steht am wenigsten Volumen zur Verfügung und somit werden diese zuerst eluiert⁵. Die Moleküle, die in jede Pore eindringen können, können sich im ganzen Volumen der Trennsäule aufhalten und werden deswegen zuletzt eluiert. Diese beiden Grenzfälle stellen somit die Grenzen der Molekularmassen dar, die untersucht werden können. Zwischen diesen beiden Extremfällen ist es möglich, die Polymere zu analysieren.

Bei der GPC handelt es sich um eine Relativmethode. Es muss also vor jeder Messung eine Kalibrierkurve mit definierten Standards bestimmt und mit der Messkurve verglichen werden, um die Molekularmasse bei einem bestimmten Elutionsvolumen ermitteln zu können.

Die Menge dieser Molekularmasse wird anschließend über Detektoren bestimmt. In dieser Arbeit handelt es sich um einen Detektor, der den Brechungsindex der Lösung misst. Die Veränderung des Brechungsindex ist dabei von der Konzentration des Polymers in der Lösung abhängig. Die Unterschiede sind allerdings klein und damit können die Ergebnisse fehlerbehaftet sein. Deswegen wird zusätzlich ein Detektor verwendet, der mit Licht, dessen Wellenlänge sich im UV-Bereich befindet, die Lösung bestrahlt. Über die absorbierte Menge kann ebenfalls auf die Konzentra-

⁵aus der Trennsäule herausgespült

tion geschlossen werden. Es werden die Molekularmasse gegen deren Massenanteil (normiert auf die gesamte Konzentration, die als vollständige Fläche unter dem Signal des Detektors interpretiert werden kann) aufgetragen.

Aus der erhaltenen Kurve können die Molekularmassenmittelwerte M_n (zahlenmittlere Molekularmasse) und M_w (gewichtsmittlere Molekularmasse) der Polymermischung bestimmt werden. Sie lassen sich mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnen.

$$M_n = \frac{\sum_i^k n_i M_i}{\sum_i^k n_i} = \frac{\sum_i^k c_i}{\sum_i^k c_i / M_i} \quad (2.10)$$

$$M_w = \frac{\sum_i^k n_i M_i^2}{\sum_i^k n_i M_i} = \frac{\sum_i^k c_i M_i}{\sum_i^k c_i} \quad (2.11)$$

Dabei sind n_i und c_i die Zahl bzw. Konzentration der Moleküle einer Spezies i mit der Molmasse M_i . Das Verhältnis M_w/M_n , das als Polydispersität bezeichnet wird, liefert eine Aussage über die Breite der Molekulargewichtsverteilung.

Diese Messmethode hat den Vorteil, dass breite Molekulargewichtsverteilungen charakterisiert werden können. Allerdings ist die Auflösung relativ klein, da sich die Ströme der unterschiedlichen Fraktionen etwas überlagern. Zudem sind definierte Standards für eine aussagekräftige Messung notwendig. Diese existieren für Polysilane nicht, weshalb gegen einen Polystyrolstandard gemessen werden muss.

2.5.3 Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie

Bei der Infrarotspektroskopie wird ausgenutzt, dass bei einer Änderung des Dipolmomentes elektromagnetische Strahlung emittiert oder absorbiert wird. Dabei ist zwischen infrarot-aktiven und infrarot-inaktiven Änderungen zu unterscheiden. Infrarot-inaktive Änderungen, die also im Infrarotspektrum nicht beobachtet werden können, sind bei symmetrischen Molekülen, wie beispielsweise CO_2 , zu finden, wenn sich die Änderungen der einzelnen Dipolmomente der Bindungen nach außen hin kompensieren. Die gemessene Intensität der durch die Änderung des Dipolmomentes emittierten oder absorbierten elektromagnetischen Strahlung eines Moleküls ist quadratisch von dieser Änderung des Dipolmoments aus der Gleichgewichtsstellung abhängig.

Für die Geräte, die nach der Fouriertransformations-Technik arbeiten, ist der Aufbau schematisch in Abb. 2.13 dargestellt. Dabei wird das polychromatische Licht im Infrarotbereich mittels eines halbdurchlässigen Spiegels geteilt. Ein Teil des Strah-

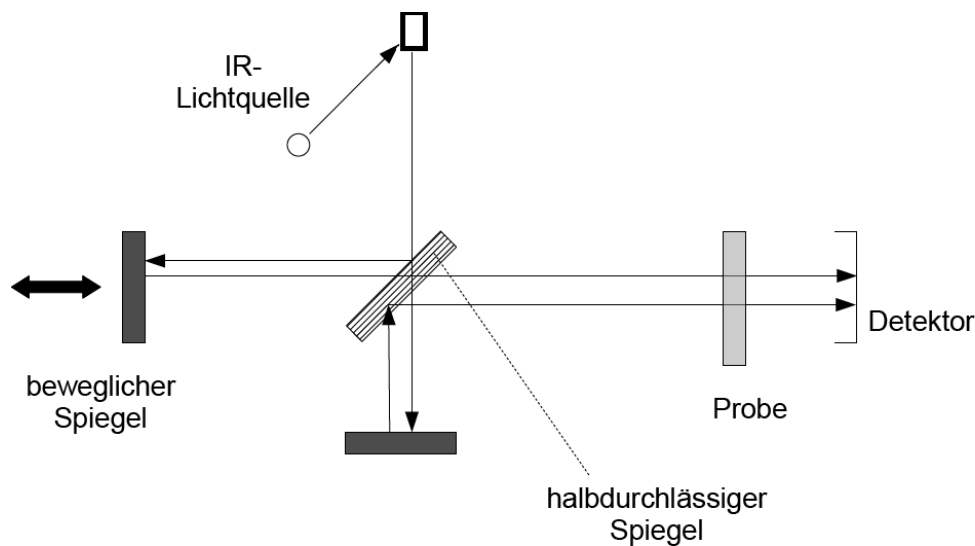


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau eines Infrarotspektrometers, das nach der Fouriertransformationstechnik arbeitet.

les besitzt eine konstante Weglänge, während die Weglänge des anderen Teils durch einen beweglichen Spiegel variiert wird. Diese beiden Strahlen werden durch die Probe geleitet und der nachgeschaltete Detektor nimmt das entstandene Interferogramm auf. Dieses wird anschließend fouriertransformiert und man erhält das Infrarotspektrum.

2.5.4 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird ein Stoff auf eine Waage in einen Ofen gebracht und mit einem definierten Heizprogramm erhitzt. Treten dabei Masseänderungen auf, wie zum Beispiel durch Verdampfen oder Zersetzen der sich im Tiegel befindlichen Probe, so werden diese mittels einer Waage registriert.

2.6 Kristallisation von Siliciumcarbid

2.6.1 Literaturübersicht

Für Anwendungen im Hochtemperaturbereich ist die Kenntnis über das Kristallisationsverhalten des eingesetzten Materials von entscheidender Bedeutung. Mit der Veränderung des Gefüges gehen in der Regel Veränderungen der mechanischen und der Kriech Eigenschaften einher. Für Siliciumcarbid aus molekularen Vorstufen existieren kaum Untersuchungen über dessen Kristallisationsverhalten.

Martin *et al.* [48] untersuchten eine aus polymeren Vorstufen erhaltene, nahezu sauerstofffreie Keramik mit einem Kohlenstoffgehalt von 35 Masse%, was einer Zusammensetzung von $\text{SiC}_{1,26}$ entspricht. Die Polymerproben wurden mit einer konstanten Heizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Temperaturen zwischen $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Diese Temperaturen wurden anschließend gehalten. Die Haltezeiten betragen zwischen einigen Minuten und 12 Stunden. Die so erhaltenen Keramikproben wurden mittels Röntgendiffraktometrie und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf die Kristallitgröße von SiC untersucht. Erste SiC-Kristallite wurden bei einer Temperatur von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden. Die Größe dieser Kristallite betrug 2 nm . Diese Größe blieb bei allen untersuchten Auslagerungszeiten bis 12 Stunden konstant. Signifikantes Wachstum der Kristallite wurde bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Nach dem Aufheizen auf diese Temperatur und einer Haltezeit von 1 Stunde betrug die mittels TEM ermittelte Kristallitgröße 45 nm . Größere Kristallite (119 nm) wurden bei einer Maximaltemperatur von $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von 1 Stunde erhalten. Ob und wie stark die Kristallite nach längeren Auslagerungszeiten gewachsen sind, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die Kristallisation von nahezu stöchiometrischem SiC aus polymeren Vorstufen wurde von Kurtenbach *et al.* durchgeführt [49]. Als Ausgangspunkt für diese Untersuchungen diente ein „Polychloromethylsilan“. Dieser Precursor wurde auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Diese Temperatur wurde 1 Stunde gehalten. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Anschließend wird diese vorpyrolysierte Vorstufe mit Heizraten zwischen $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und $40 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) wurde die effektive Aktivierungsenergie der Kristallisation bestimmt. Es wurde ein Wert von $3,46 \text{ eV}$ ($347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ermittelt. In diesem Wert sind die Aktivierungsenergien der Keimbildung und des Kristallitwachstums enthalten. Es wird beschrieben, dass die vorpyrolysierte Vorstufe einen Kohlenstoffüberschuss aufweist. Die endgültige nahezu stöchiometrische Zusammensetzung wird erst oberhalb der Kristallisationstemperatur erhalten. Inwieweit diese chemische Veränderung einen Einfluss auf die erhaltene Aktivierungsenergie hat, wurde nicht untersucht.

Eine Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts auf die Kristallisationskinetik und das Kristallitwachstum bei SiC aus polymeren Vorstufen konnte Delverdier *et al.* [50] ermitteln. Die Polymerpulverproben wurden zur Keramik umgesetzt. Bei diesen Hitzebehandlungen variierten die maximalen Temperaturen zwischen $850 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Proben wurden anschließend mittels TEM untersucht. Es wurden zwei Keramiken untersucht. Eine hatte die Zusammensetzung $\text{SiC}_{1,4}\text{O}_{0,05}$ und die zweite $\text{SiC}_{2,1}\text{O}_{0,2}$. Kristallite traten bei dem zweiten Pyrolysat mit der Zusammensetzung von $\text{SiC}_{2,1}\text{O}_{0,2}$ bei höheren Temperaturen ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) als bei dem ersten Pyrolysat mit

der Zusammensetzung von $\text{SiC}_{1,4}\text{O}_{0,05}$ (900 °C) auf. Daraus wurde geschlossen, dass ein höherer Kohlenstoffgehalt zu einer höheren Kristallisationstemperatur führt. Allerdings wurde der Precursor, aus dem das zweite Pyrolysat mit dem höheren Kohlenstoffgehalt erhalten wurde, vor der Pyrolyse mittels Ammoniak dechloriert. Ob die so erhaltenen Pyrolysate Stickstoff enthielten und ob dieser einen Einfluss auf die Ergebnisse der Kristallisationsuntersuchungen hatte, wurde nicht untersucht. Außerdem wurde zu keinem System eine Aktivierungsenergie ermittelt.

Um die Kristallisation von stöchiometrischem SiC zu untersuchen, stellten Calcagno *et al.* [51] amorphe SiC-Schichten über plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung auf Siliciumwafern her. Die Wasserstoffreste in diesen Schichten wurden durch Glühen entfernt. Die dabei entstandenen Kristallite wurden mittels eines Ar^+ Strahls amorphisiert. Die Bestimmung des Kristallisationsgrades bei den anschließend ausgelagerten Proben erfolgte durch die Infrarotspektroskopie. Dabei konnten sie die effektive Aktivierungsenergie für die Kristallisation, die sich aus der Aktivierungsenergie für die Keimbildung sowie aus der Aktivierungsenergie des Kristallitwachstums zusammensetzt, auf 5,1 eV ($492 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ermitteln. Die Filme zeigten bereits bei 800 °C erste kristalline Anteile. Zusätzlich war es möglich, bereits bei einer Temperatur von 875 °C die Proben vollständig zu kristallisieren.

Schmidt *et al.* [52] stellten durch Sputtern SiC-Schichten auf Siliciumsubstraten und Substraten aus amorphem Kohlenstoff her. Dabei zeigte sich ein starker Einfluss des Substratmaterials auf die Aktivierungsenergien des Kristallitwachstums, die bei Silicium mit 4,1 eV ($396 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) weitaus niedriger sind als bei amorphem Kohlenstoff (8,9 eV, $859 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Der Unterschied der Aktivierungsenergien wird mit dem Auftreten von Punktdefekten erklärt. Silicium weist bei den verwendeten Temperaturen eine weitaus höhere Konzentration an Leerstellen auf als Kohlenstoff und Siliciumcarbid. Der große Unterschied der Leerstellenkonzentrationen zwischen dem Siliciumsubstrat und der Siliciumcarbidschicht wird über die Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat ausgeglichen. Dadurch liegt in dieser Siliciumcarbidschicht eine Übersättigung an Leerstellen vor, was die Diffusion von Silicium und Kohlenstoff erleichtert und letztlich zu einer kleineren Aktivierungsenergie für das Kornwachstum führt. Zwischen dem Kohlenstoffsubstrat und der Siliciumcarbidschicht ist der Unterschied der Leerstellenkonzentration nicht so groß. Die Leerstellenkonzentration in der Siliciumcarbidschicht auf dem Kohlenstoffsubstrat ist also kleiner als die Leerstellenkonzentration in der Siliciumcarbidschicht, die sich auf dem Siliciumsubstrat befindet. Damit ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit von SiC in der Siliciumcarbidschicht auf dem Kohlenstoffsubstrat kleiner als in der Siliciumcarbidschicht auf dem Kohlenstoffsubstrat. Dementsprechend führt das zu einer größeren

Aktivierungsenergie bei der Siliciumcarbidschicht auf dem Kohlenstoffsubstrat. Auf Siliciumsubstraten gelang es Yoshii *et al.* [53] Siliciumcarbidschichten mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten mittels Hochfrequenzsputtern herzustellen. Die Zusammensetzung reichte von $\text{Si}_{0,89}\text{C}_{0,11}$ bis $\text{Si}_{0,25}\text{C}_{0,75}$. Diese Schichten wurden ausgelagert und die Kristallisationskinetik von SiC untersucht. Dabei zeigte sich, dass in dieser Versuchsreihe die Kristallisationstemperatur von stöchiometrischem SiC ($\text{Si}_{0,50}\text{C}_{0,50}$) am höchsten ist ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$). Je stärker die Zusammensetzung von stöchiometrischem SiC abweicht, desto niedriger waren die Temperaturen, bei denen Kristallisation auftrat. So trat diese bei den Zusammensetzungen $\text{Si}_{0,89}\text{C}_{0,11}$ und $\text{Si}_{0,25}\text{C}_{0,75}$ bereits bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Die effektive Aktivierungsenergie für die Kristallisation von SiC wurde nur für die Schicht mit der Zusammensetzung $\text{Si}_{0,89}\text{C}_{0,11}$ bestimmt. Es wurde ein Wert von $7,1\text{ eV}$ ($685\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ermittelt.

Neben der Untersuchung des kristallinen Anteils ist die Kenntnis der Kristallitgrößen ebenfalls von großer Bedeutung. Über diesen Weg fand Rau [54] bei dünnen SiC-Schichten, die aus Polymethylvinylsilan auf SiC-Substraten hergestellt wurden, dass die Kristallisation bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt. Bei einer Auslagerungstemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ lagen die SiC-Schichten bereits vollständig kristallin vor. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für das Kristallitwachstum wurden die Kristallitgrößen mittels Transmissionselektronenmikroskop ermittelt. So konnte unter der Annahme von oberflächenkontrolliertem Wachstum eine Aktivierungsenergie von $5,1\text{ eV}$ ($492\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ermittelt werden.

2.6.2 Kristallitwachstum

Die Geschwindigkeit, mit der Kristallite wachsen, ist von dem Material und dessen Gefüge abhängig [55, 56]. Daraus resultiert eine große Anzahl an nachgewiesenen Mechanismen [55]. Im Folgenden wird ein Material betrachtet, das bereits Kristallite enthält. Diese Kristallite wachsen auf Grund der Diffusion von Atomen durch die Matrix zu diesen Kristalliten. Dabei kann zum einen die Diffusion der Atome durch die Matrix, zum anderen der Übertritt von Atomen aus der Matrix zu den wachsenden Kristalliten durch eine Korngrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

Allgemein kann das Kristallitwachstum über folgende Beziehung beschrieben werden.

$$r_t^n - r_0^n = K \cdot t \quad (2.12)$$

Hier steht r_t für den mittleren Kornradius bei einem Zeitpunkt t und r_0 bezeichnet die anfängliche mittlere Korngröße. In der Konstanten K sind alle zu dem jeweili-

gen Wachstumsmechanismus gehörenden Vorfaktoren zusammengefasst ⁶. Die allgemeine Gleichung (2.12) kann unter der Annahme von $r_t \gg r_0$ vereinfacht werden.

$$r_t = \sqrt[n]{K \cdot t} \quad (2.13)$$

K und n sind Parameter, deren Werte von dem jeweiligen Wachstumsmechanismus abhängen, der geschwindigkeitsbestimmend ist. Für K gilt [55]

$$K \propto D \quad (2.14)$$

D ist der zu dem Wachstumsmechanismus gehörende Diffusionskoeffizient. Für den ersten beschriebenen Fall, bei dem die Diffusion der Atome durch die Matrix geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt $n = 2$. Dies wird beispielsweise bei der Ausscheidung von Fe_4N und Fe_3C in Eisen, welches mit den Elementen Stickstoff und Kohlenstoff übersättigt ist, gefunden. Die Kinetik des Kristallwachstums dieses Systems wurde von Wert [57] zusammen mit Zener [58] veröffentlicht. Die kinetische Analyse des umgewandelten Volumenanteils von Fe_4N und Fe_3C ergibt das Zeitgesetz für den Kristallradius.

$$r_t^2 \propto Dt \quad (2.15)$$

In diesen Untersuchungen handelt es sich um interstitielle Diffusion von Stickstoff und Kohlenstoff in einer Matrix aus α -Eisen. Zener nahm bei der mathematischen Beschreibung der Versuchsergebnisse von Wert an, dass der Übertritt von N und C aus der Matrix in die Ausscheidungen sofort erfolgt. Das heißt, der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist die Diffusion der Atome durch die Matrix zu den Ausscheidungen.

⁶in der Konstanten K sind unter anderen die Temperatur T , die Boltzmannkonstante k bzw. die Gaskonstante R , die freie Oberflächenenergie γ und ein Diffusionskoeffizient D enthalten.

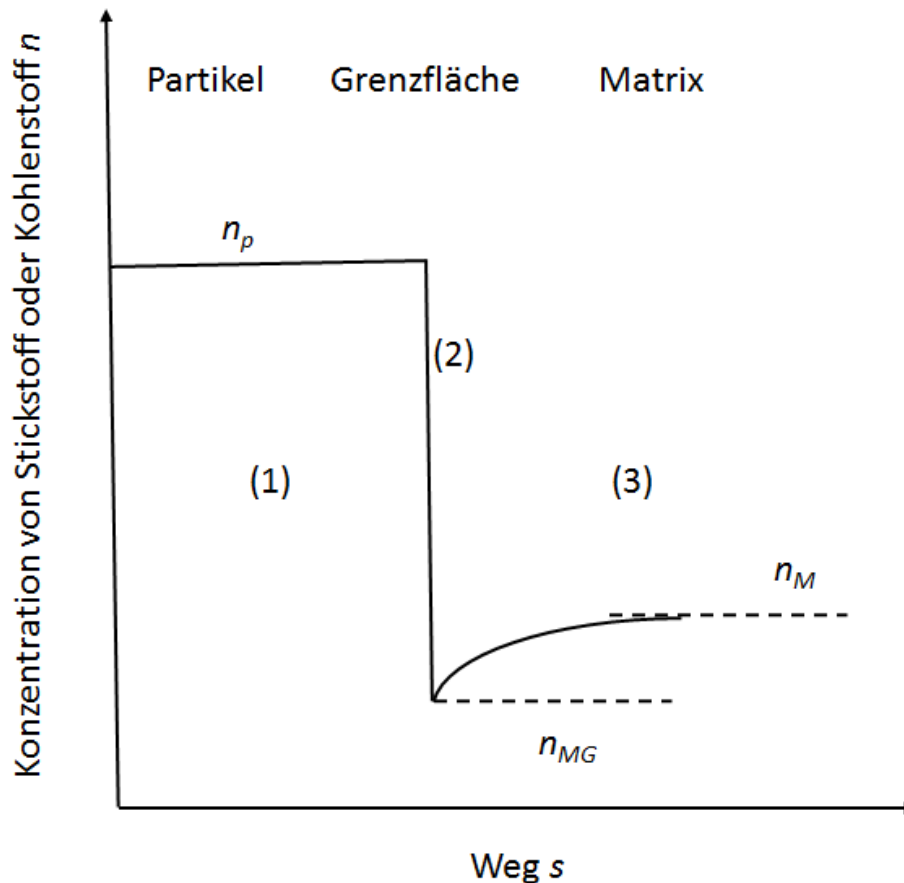


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs zwischen Partikel und Matrix [58].

Der Konzentrationsverlauf von N bzw. C ist in Abb. 2.14 schematisch dargestellt. Die Konzentration von N bzw. C n_P ist in den Fe_4N bzw. Fe_3C Partikeln (1) größer als in der umgebenden Matrix n_M [58]. An der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix (2) „springt“ die Konzentration von N bzw. C von dem Wert in dem Partikel n_P auf den Wert in der Matrix an der Grenzfläche n_{MG} . Die Konzentration an N bzw. C in der Matrix direkt an der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix n_{MG} ist geringer als die durchschnittliche Konzentration an N bzw. C in der Matrix n_M . Die Zunahme dieser Konzentration wird durch das parabolische Wachstumsgesetz in Gleichung (2.15) beschrieben.

Der parabolische Zusammenhang zwischen dem Kristallradius r und der Zeit t ist für eine eindeutige Bestimmung des Wachstumsmechanismus nicht ausreichend. Mit $n = 2$ sind weitere Wachstumsmechanismen verknüpft [55]. So wird der parabolische Zusammenhang zwischen dem Kristallradius und der Zeit beobachtet, wenn in einem Gefüge Poren vorhanden sind und der geschwindigkeitsbestimmende Me-

chanismus der Transport durch die Gasphase ist. Außerdem kann $n = 2$ in reinen polykristallinen Feststoffen auftreten, die vollständig kristallisiert sind. In diesem Fall wird das Kornwachstum durch den Übertritt von Atomen zwischen benachbarten Körnern bestimmt. Desweiteren wird ein Exponent von 2 in vollständig kristallisierten Feststoffen gefunden, in deren Gefüge Verunreinigungen vorhanden sind. Diese Verunreinigungen befinden sich als Einschlüsse an den Korngrenzen. Dadurch wird eine Bewegung der Korngrenzen und damit auch das Kristallitwachstum verhindert. Ein Kristallitwachstum kann nur stattfinden, wenn sich mit den Korngrenzen zusammen auch die Verunreinigungen bewegen. Wenn diese Verunreinigungen eine hohe Löslichkeit in den Kristalliten besitzen, wird $n = 2$ beobachtet.

Da für parabolisches Kristallitwachstum somit mehrere Mechanismen verantwortlich sein können, muss für eine eindeutige Bestimmung des Wachstumsmechanismus das Gefüge mittels Mikroskopie untersucht werden.

Im eingangs erwähnten zweiten Fall, bei dem für das Kristallitwachstum die Diffusion durch die Korngrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, gilt $n = 4$ [59, 55]. Es ergibt sich aus Gleichung (2.12) folgender Zusammenhang

$$r_t^4 = K \cdot t \quad (2.16)$$

Das Kristallitwachstum in SiC, dessen Kinetik durch die Korngrenzendiffusion bestimmt wird, wird von Rau in SiC-Schichten gefunden [54].

$n = 4$ kann ebenfalls auftreten, wenn die Kinetik des Kristallitwachstum durch die Oberflächendiffusion in Poren bestimmt wird [55]. Für eine eindeutige Zuordnung des für das Kristallitwachstum verantwortlichen Mechanismus muss ebenfalls das Gefüge mittels Mikroskopie untersucht werden.

Berechnung der Aktivierungsenergie

Grundlage für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kristallitwachstums ist Gleichung (2.13). Mit dieser Gleichung werden die einzelnen Kristallitradien r_t in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer t beschrieben und damit die Parameter n , welcher direkt auf den Wachstumsmechanismus schließen lässt, und K ermittelt. Wie in Kap. 2.6.2 besprochen, gilt der Zusammenhang $K \propto D$. Desweiteren hängt der Diffusionskoeffizient der gelösten Atome mit der Aktivierungsenergie Q über einen Arrheniusterm zusammen [60]. Daraus ergibt sich vereinfacht der Zusammenhang

$$K \propto \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Durch weiteres Umformen erhält man

$$\ln K \propto -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.18)$$

Die Auftragung von $\ln K$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt eine lineare Kurve mit der Steigung m . Die Aktivierungsenergie wird schließlich über $Q = -m \cdot R$ berechnet.

2.6.3 Röntgendiffraktometrie

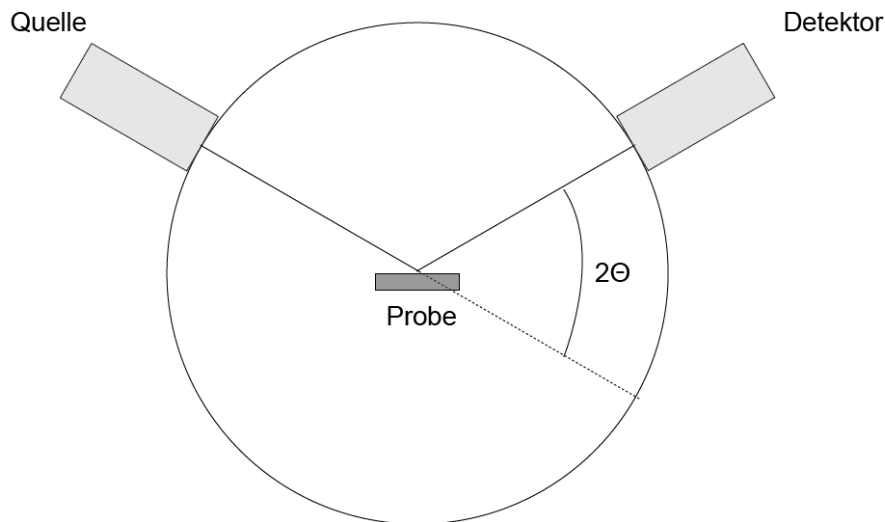


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie.

Bei kristallinen Materialien kann zur Phasenanalyse die Röntgendiffraktometrie verwendet werden. Grundlage ist die Braggsche Gleichung.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.19)$$

Das für diese Messungen verwendete Röntgendiffraktometer besaß eine Bragg-Brentano-Anordnung, welche zu den fokussierenden Geometrien gehört [61] und schematisch in Abb. 2.15 dargestellt ist.

Dabei wird monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ auf eine kristalline Probe gestrahlt und an den Elektronenhüllen der Atome gestreut. Besitzen die Elementarwellen einen Gangunterschied, der einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, dann ist die Beugungsbedingung erfüllt und es kann im Detektor ein Signal beobachtet werden. Bezogen auf den Kristall entspricht dieser Gangunterschied $2d \sin \theta$, wobei d der Netzebenenabstand ist. Der Winkel θ wird

von dem einfallenden Röntgenstrahl und den betrachteten Netzebenen eingeschlossen.

Anzumerken sei, dass nur die Netzebenen gemessen werden, die parallel zur Oberfläche orientiert sind. Zusätzlich sind, bedingt durch die Messgeometrie, die Intensitäten bei kleineren Winkeln stärker. Die Aufweitung des Röntgenstrahls bewirkt, dass eine größere Probenfläche bestrahlt wird.

Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen

Die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße $\langle d \rangle$ kann direkt aus den Reflexen im Diffraktogramm erfolgen, indem die Halbwertsbreite $b(2\theta)$ ermittelt und in die sogenannte Scherrer-Gleichung eingesetzt wird.

$$\langle d \rangle = \frac{0,9 \cdot \lambda}{b(2\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (2.20)$$

λ bezeichnet dabei die eingestrahlte Wellenlänge und θ den Beugungswinkel.

Treten in dem untersuchten Material beispielsweise Eigenspannungen und Defekte auf, führen diese ebenfalls zu einer Aufweitung der Reflexe. Werden diese Effekte nicht berücksichtigt, wird bei der Berechnung der Korngröße ein zu niedriger Wert erhalten. Bei SiC gibt es Reflexe, die durch Eigenspannungen und Kristallfehlern nicht aufgeweitet sind (Kap. 2.6.3). In dieser Arbeit wurden diese Reflexe für die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße herangezogen.

Quantitative Röntgenanalyse

Die quantitative Röntgenanalyse kann zur Bestimmung von Phasenanteilen verwendet werden. Damit ist es möglich, die Umwandlung von einer Phase in eine andere zu beobachten. Eine dieser beiden Phasen muss jedoch kristallin sein. Für eine erfolgreiche Analyse müssen allerdings nach [62] und [63] mehrere Randbedingungen gegeben sein. Zum einen sollten die Partikelgrößen so klein wie möglich sein. Dadurch wird die Anzahl an Partikeln, die zu einem Reflex beitragen, erhöht [62]. Das verbessert insgesamt die Statistik und die Signalbreite wird geringer⁷. Zum anderen müssen die Phasen gleichmäßig verteilt vorliegen und die Probe darf nicht texturiert sein. All diese Voraussetzungen können mittels vorherigem Mahlen erzielt werden.

⁷Die Partikelgröße darf dabei nicht mit der Korngröße verwechselt werden. Ein Partikel besteht aus mehreren Körnern. Der Einfluss der Korngröße auf die Signalbreite wird später beschrieben.

In dem hier untersuchten Siliciumcarbid wird die Kristallisation aus dem amorphen Pyrolysat verfolgt. Zur Bestimmung des kristallinen Anteils an SiC wird ein interner Standard beigemischt, der einen ähnlichen Absorptionskoeffizienten wie die untersuchte Substanz besitzen muss.

Die beobachteten Intensitäten I_i der untersuchten Phase α und des Standards S können mit

$$I_\alpha = \frac{K_\alpha \cdot v_\alpha}{\mu} \quad (2.21)$$

beziehungsweise

$$I_S = \frac{K_S \cdot v_S}{\mu} \quad (2.22)$$

beschrieben werden [62, 63]. Dabei ist K_i ein von der Substanz und der Apparaturgeometrie abhängiger Faktor. v_i ist der jeweilige Volumenanteil und μ der lineare Absorptionskoeffizient der Pulvermischung. Durch Ersetzen des Volumenanteils v_i durch den Masseanteil x_i und Quotientenbildung von I_α und I_S kann folgende Gleichung erhalten werden.

$$x'_\alpha = k' \cdot \frac{I_\alpha}{I_S} \quad (2.23)$$

Dabei gilt

$$k' = \frac{K_S \rho_\alpha x_S}{K_\alpha \rho_S} \quad (2.24)$$

ρ_S ist die Dichte des Standards und ρ_α die Dichte der zu untersuchenden Substanz. Von Interesse ist der ursprüngliche Masseanteil x_α , der mit x'_α wie folgt verknüpft ist:

$$x_\alpha = \frac{x'_\alpha}{1 - x_S} \quad (2.25)$$

In Kombination mit Gleichung 2.23 kann schließlich folgende Beziehung erhalten werden.

$$x_\alpha = \frac{k'}{1 - x_S} \cdot \frac{I_\alpha}{I_S} = k \cdot \frac{I_\alpha}{I_S} \quad (2.26)$$

Der Proportionalitätsfaktor k ist dabei über den gesamten Bereich konstant. Zur Berechnung des Umwandlungsgrades f werden die erhaltenen Massenanteile der kristallinen Phase x_α auf einen auskristallisierten Standard x_{max} bezogen.

$$f = \frac{x_\alpha}{x_{max}} \quad (2.27)$$

Besonderheiten des Siliciumcarbids und die daraus resultierenden Konsequenzen für die Auswertung

Siliciumcarbid ist neben Zinksulfid ein Material, das eine ausgeprägte Polytypie besitzt. Die beiden Extreme dieses Phänomens stellen das kubische β -SiC (3C-SiC), welches eine Zinkblendestruktur aufweist und das hexagonale α -SiC (2H-SiC) mit seiner Wurtzitstruktur dar. Letzteres tritt selten auf. Der 3C-Polytyp tritt bevorzugt bei der Abscheidung von SiC-Schichten mittels Sputtern auf [64]. Neben diesen beiden Strukturen wurden über 200 unterschiedliche Polytype charakterisiert, von denen jedoch nur 3C, 6H, 4H, 15R und 21R häufig vorkommen [64].

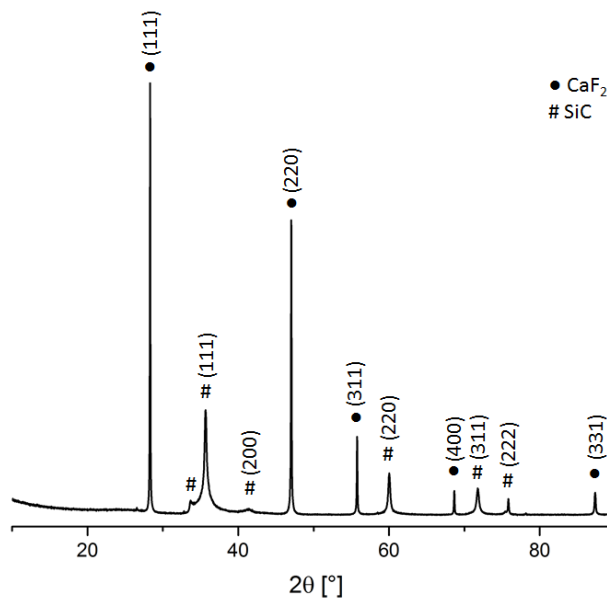


Abbildung 2.16: Diffraktogramm der Mischung aus 26,1 Masse% CaF₂ und 73,9 Masse% SiC (Diffraktogramm der Probe SiC(1), die 17 Stunden bei 1540 °C ausgelagert wurde. Die Herstellung und Messung dieser Proben wird detailliert in Kap. 3.2.3 beschrieben.)

Keramiken, die aus polymeren Vorstufen hergestellt wurden, entwickeln ihre kristalline Struktur bei ausreichender Temperaturbehandlung aus dem amorphen Zustand. In der Literatur wird oftmals beschrieben, dass dabei reines β -SiC entsteht [3, 28, 16, 49, 65]. In den in dieser Arbeit erhaltenen Diffraktogrammen sind ebenfalls alle Reflexe für reines β -SiC vorhanden (Abb. 2.16). Zwischen 33° und 34 ° scheint ein Reflex vorhanden zu sein, der allerdings auf Stapelfehler des β -SiC zurückzuführen ist [49, 65]. Sind Stapelfehler in einem Kristallgitter vorhanden, so sind in dem dazugehörigen Diffraktogramm in der Regel Reflexe zu finden, die von den Stapelfehlern beeinflusst sind und Reflexe, die von diesen Stapelfehlern nicht beeinflusst

sind. Die zu den unbeeinflussten Reflexen gehörenden Netzebenen (hkl) folgen der Regel $h - k = 3N$. In dieser Gleichung wird die hexagonale Kristallstruktur für die Indizierung der Kristallebenen verwendet. N kann in dieser Gleichung den Wert einer ganzen Zahl einschließlich Null annehmen [66]. Im Falle des kubischen β -SiC enthalten die meisten aus der Pulverdiffraktometrie stammenden Reflexe (hkl) einen Beitrag aus von Stapelfehlern beeinflussten und unbeeinflussten Einkristallreflexen. Im Falle von Reflexen der kubischen beta-Phase enthalten (111), (220), (311) und (222) unverbreiterte Anteile. Die verbreiterten Anteile sind sehr klein. Die Reflexe, die im Diffraktogramm zu sehen sind und bezüglich der kubischen Zelle indiziert sind, enthalten nur die nicht verbreiterten Anteile ⁸. Für alle SiC-Polytypen sind diese verbleibenden Reflexe die gleichen.

Die Reflexe, die nicht von Stapelfehlern beeinflusst sind ($h - k = 3N$; mit Verwendung der Indizierung der hexagonalen Kristallstruktur), sind bei SiC in Abb. 2.16 und Tab. 2.3 bei $2\theta = 60^\circ$ (110) und $2\theta = 72^\circ$ (112)). Mit diesen Reflexen können sowohl die Phasenanteile an SiC, als auch die Kristallitgrößen mittels der Scherrer-Gleichung (2.20) bestimmt werden.

Tabelle 2.3: Positionen der Reflexe mit den dazugehörigen Intensitäten [68].

3C (β -SiC)			2H (α -SiC)		
hkl	2θ [°]	Intensität [%]	hkl	2θ [°]	Intensität [%]
111	35,74	100	100	33,55	79
			002	35,67	51
			101	38,15	100
200	41,58	20	102	49,78	24
220	60,03	63	110	60,00	37
			103	65,71	34
			200	70,52	5
311	72,03	50	112	71,79	24
			201	73,35	11
			004	75,54	2
222	75,37	5			

⁸ein ähnlicher Fall sind beispielsweise die Laves Phasen [67].

3 Experimentaltteil

3.1 Synthese und Charakterisierung der molekularen Vorstufen

3.1.1 Synthese der molekularen Vorstufen

Die Synthese der polymeren Vorstufen erfolgte nach der Standard-Schlenk-Technik [69, 70]. Das verwendete Inertgas war Argon. Die Apparatur für die Synthesen bestand aus einem 500 ml Dreihalskolben, einem Tropftrichter, einem Rückflusskühler und einem KPG-Rührer. Der 500 ml Dreihalskolben befand sich in einem Ölbad. Dieses Ölbad wurde mittels eines beheizbaren Magnetrührers erhitzt. Die Messung der Temperatur des Ölbad erfolgte über ein Thermoelement. Die Anzeige der Temperatur erfolgte über eine an das Thermoelement angeschlossene digitale Anzeige. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt.

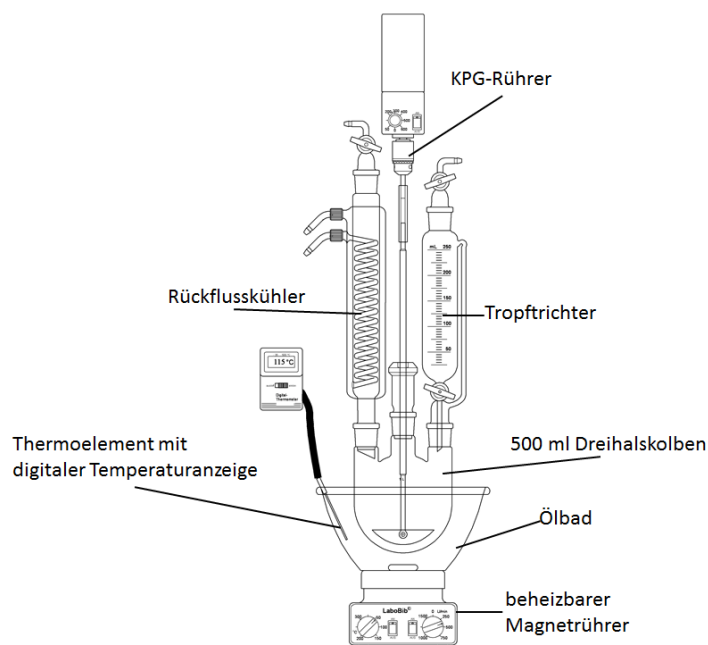


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der für die Synthesen verwendeten Apparatur.

Die verwendeten Chemikalien waren Dichloromethylvinylsilan (Sigma Aldrich, 97 %; DCMVS), Dichlorodimethylsilan (Sigma Aldrich, 99 %; DCDMS) und Phenyltrichlorsilan (Sigma Aldrich, 97 %; PTCS). Da diese Chemikalien keinen Stabilisator enthielten, wurden sie ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel Toluol (Roth, $\geq 99,5$ %) und Tetrahydrofuran (Merck, $\geq 99,9$ %) wurden über Natrium (Merck) getrocknet. Das Natrium wurde direkt vor der Synthese zu 1 bis 2 cm großen Stücken verkleinert.

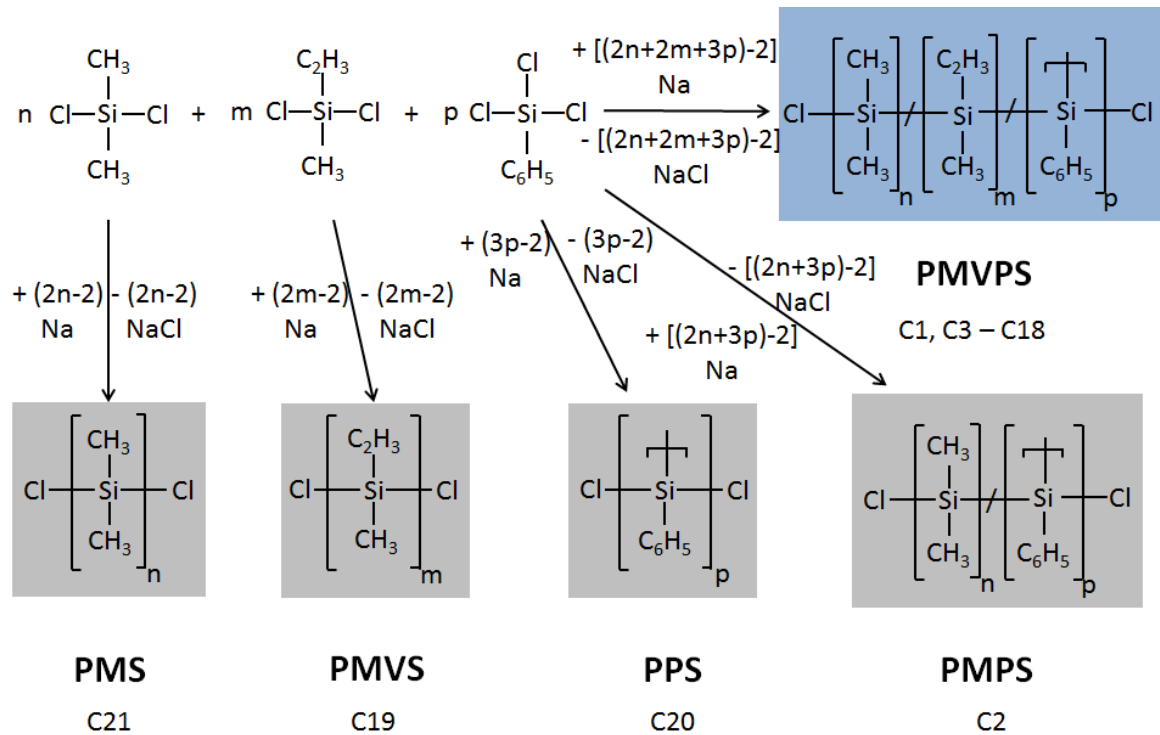


Abbildung 3.2: Aufbau der in dieser Arbeit synthetisierten Polysilane. PMS steht für Catena-poly[(dimethylsilicium)], PMVS für Catena-poly[(methylvinylsilicium)], PPS für Poly[(polysilylphenylsilicium)] und PMVPS für Poly[(dimethylsilicium)(methylvinylsilicium)(polysilylphenylsilicium)].

In Abb. 3.2 sind die Strukturformeln und in Tabelle 3.1 sind die Konzentrationen der Monosilane in den Reaktionsgemischen bei den jeweiligen Experimenten angegeben. Dabei variiert der Anteil an DCMVS zwischen 0 Vol.% (0 Mol%) und 40 Vol.% (40,40 Mol%), der Anteil von PTCS zwischen 20 Vol.% (16,18 Mol%) und 40 Vol.% (34,11 Mol%) und der Anteil von DCDMS zwischen 40 Vol.% (43,19 Mol%) und 60 Vol.% (66,38 Mol%). Zusätzlich wurden Polysilane hergestellt, die nur aus einem der Monosilane aufgebaut sind.

Die Zusammensetzung des verwendeten Lösungsmittelgemisches war 82,1 Mol%

Tabelle 3.1: Auflistung der Monosilankonzentrationen für DCMVS, PTCS und DCDMS im Reaktionsgemisch für die einzelnen Experimente. Diese Monomerkonzentrationen sind sowohl in Volumen- als auch in Molprozent angegeben. Die Volumenprocente beziehen sich auf die prozentualen Volumenanteile der Monosilane DCMVS, PTCS und DCDMS in den Reaktionsgemischen. Die angegebenen Molprocente dieser Monosilane beziehen sich auf deren prozentuale molaren Anteile in den Reaktionsgemischen.

	DCMVS		PTCS		DCDMS	
	Vol.%	Mol%	Vol.%	Mol%	Vol.%	Mol%
PMPS	0	0	40,00	33,62	60,00	66,38
PMVPS1	40,00	40,40	20,00	16,41	40,00	43,19
PMVPS2	20,00	21,00	40,00	34,11	40,00	44,89
PMVPS3	20,00	19,92	20,00	16,18	60,00	63,89
PMVPS4	30,00	30,09	20,00	16,30	50,00	53,61
PMVPS5	10,00	10,42	40,00	33,87	50,00	55,71
PMVPS6	30,00	30,89	30,00	25,09	40,00	44,02
PMVPS7	10,00	10,15	30,00	24,74	60,00	65,11
PMVPS8	20,00	20,45	30,00	24,91	50,00	54,64
PMVPS9	20,00	20,45	30,00	24,91	50,00	54,64
PMVPS10	20,00	20,45	30,00	24,91	50,00	54,64
PMVPS11	26,67	27,63	33,33	28,06	40,00	44,31
PMVPS12	33,33	33,51	20,00	16,33	46,67	50,15
PMVPS13	26,67	26,69	20,00	16,26	53,33	57,05
PMVPS14	33,33	34,10	26,67	22,16	40,00	43,74
PMVPS15	6,67	6,81	33,33	27,66	60,00	65,53
PMVPS16	13,33	13,45	26,67	21,85	60,00	64,70
PMVPS17	20,00	20,45	30,00	24,91	50,00	54,64
PMVS	100	100	0	0	0	0
PPS	0	0	100	100	0	0
PMS	0	0	0	0	100	100

Toluol und 17,9 Mol% THF [29]. Laut Phasendiagramm (Abb. 3.3) entspricht das einer Reaktionstemperatur von 98,84 °C. Die experimentell bestimmte Temperatur während der Synthese betrug 100 °C.

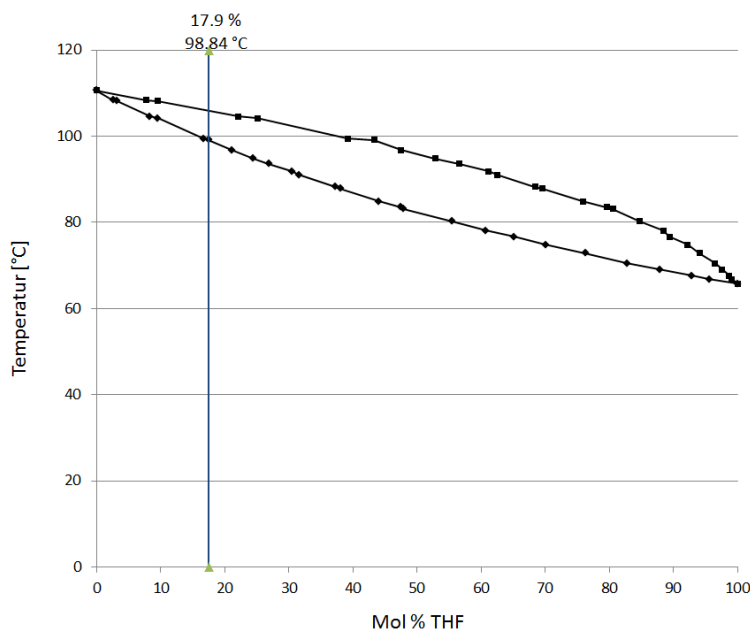


Abbildung 3.3: Phasendiagramm des binären Systems Toluol-Tetrahydrofuran. Die Datenpunkte (schwarze Quadrate) stammen aus [71]. Die verwendete Zusammensetzung ist durch eine blaue Linie gekennzeichnet.

Die Synthesen wurden üblicherweise wie folgt durchgeführt. In den 500 ml Dreihalskolben wurden 175 ml Lösungsmittelgemisch (150 ml Toluol und 25 ml THF) vorgelegt. Diese Menge entspricht dem 2,5-fachen des Volumens des Monosilan-gemisches. Die molare Menge des Natriums wurde über die molare Menge der Chloratome in der Reaktionsmischung mit einem 3 %igen Überschuss berechnet. Diese Natriumstücke wurden ebenfalls in dem 500 ml Dreihalskolben vorgelegt. In dem Tropftrichter befanden sich die jeweiligen Mengen an chlorhaltigen Monosilanen (Reaktionsgemisch). Das Lösungsmittelgemisch und das Natrium in dem Kolben wurden auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Anschließend wurde der KPG-Rührer auf eine Rührgeschwindigkeit von $250 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ eingestellt. Nachdem sich eine homogene Verteilung der Natriumtropfen eingestellt hatte, wurde mit dem Zutropfen der Monosilanmischung begonnen. Das Zutropfen des Reaktionsgemisches aus dem Tropftrichter in den Kolben erfolgte innerhalb von 50 Minuten. Das entspricht einer Zutropfrate von $1,4 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Beim Eintropfen trat nach kurzer Zeit die für die Wurtz-Kupplung typische Blaufärbung auf. Das deutet auf den Beginn der Reaktion hin. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Suspension für 2 Stunden

unter Rückfluss gerührt.

Die Auftrennung der Polysilanlösung und des Feststoffes erfolgte nach dem Abkühlen dieser Suspension mittels einer Schutzgasfritte bestehend aus Glas unter Argonatmosphäre. Der Porendurchmesser der Schutzgasfritte lag zwischen 10 μm und 16 μm . Die so erhaltene Polysilanlösung wurde beim Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches destilliert. Nach der Destillation wird das übriggebliebene Polysilan gewogen.

Nach der Filtration befand sich oberhalb der Schutzgasfritte ein Feststoff. Dieser Feststoff wurde mit 250 ml Methanol behandelt, um mit dem elementaren Natrium zu reagieren. Anschließend wurde das Pulver mit 1 l destilliertem Wasser gewaschen. Dieses Wasser reagiert mit dem restlichen elementaren Natrium. Zusätzlich wurde Natriumchlorid durch das Waschen mit destilliertem Wasser gelöst und zusammen mit dem restlichen Methanol und dem entstandenen Natriummethanolat von dem Pulver getrennt. Der dadurch entstandene weiße oder schwach gelbe Feststoff wurde bei 55 °C über Nacht getrocknet und anschließend gewogen.

Nachträgliches Vernetzen der Polysilane

Für die Vernetzungsversuche wurde jeweils das Polysilan PMVPS13 verwendet. Die Vernetzung mittels UV-Licht wurde in einer aus Edelstahl bestehenden Kammer, deren Innenmaße ungefähr 200x200x300 mm (BxHxT) betragen, mit darin angebrachten Quecksilberdampfampe durchgeführt (Loclite UVA 1000). Diese Quecksilberdampfampe wurde mit einer Leistung von 500 W betrieben. Es befanden sich 5 g Probe in einem 500 ml Quartzglaskolben. In dem Quartzglaskolben wurde Stickstoff als Schutzgas verwendet. Es wurden beide Seiten der Probe für jeweils 5 Minuten bestrahlt.

3.1.2 Auswertung der aus den Synthesen erhaltenen Ergebnisse

Die Erstellung des Versuchsplans und die Auswertung erfolgte mit dem Programm MODDE 9.0 der Firma Umetrics. Die Monosilankonzentrationen der Reaktionsmischungen wurden in der Software mit Vol.% angegeben. Das Ziel war es, den Einfluss der Monosilane DCMVS, PTCS und DCDMS auf die Reaktionsausbeute, die keramische Ausbeute und das Si:C-Verhältnis zu untersuchen. Die für die Synthese verwendeten Konzentrationen an DCMVS, PTCS und DCDMS sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Als Reaktionsausbeute wird hier der Massenanteil des löslichen Polysilans in Bezug auf die Gesamtmasse aus löslichen und unlöslichen Polysilanen bezeichnet. Die

keramische Ausbeute bezeichnet die prozentuale Restmasse der Pyrolysate im Vergleich zu der Masse an eingewogenem Polysilan. Das Si:C-Verhältnis wird aus der chemischen Analyse des Pyrolysats erhalten.

In dieser Arbeit wird mittels der Software MODDE 9.0 der quantitative Einfluss der Monosilane DCMVS, PTCS und DCDMS auf die Ergebnisse der Synthesen (Reaktionsausbeute, keramische Ausbeute und Si:C-Verhältnis) untersucht. Diese Syntheseergebnisse werden Antwortgrößen genannt. Der quantitative Einfluss der Monosilane auf die Antwortgrößen wird Modell genannt. Der quantitative Einfluss der Monosilane muss für jede Antwortgröße gesondert ermittelt werden. Es werden in dieser Arbeit also 3 Modelle erstellt.

3.1.3 Analyse der polymeren Vorstufen

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden in einem Bruker Avance 250 durchgeführt. Die Proben lagen dafür in C_6D_6 gelöst vor. Für den Nachweis der Signalüberlagerung der Polysilanproben und C_6D_6 wurden ausgewählte Proben in deuteriertem Tetrahydrofuran gelöst und gemessen. Die Durchführung der FT-IR-spektroskopischen Messungen erfolgte in einem Nicolet AVATAR 360 FT-IR E.S.P.. Für diese Messungen wurden die Proben mit getrocknetem Kaliumbromid in einer Schutzgasbox präpariert.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden in einem Gerät der Marke Netzsch (NETZSCH STA 409) durchgeführt. Die verwendeten Tiegel, in denen sich die Proben befanden, bestanden aus Aluminiumoxid. Die Heizrate betrug $5 \frac{K}{min}$. Die maximale Temperatur war $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abkühlrate betrug $10 \frac{K}{min}$. Die Messung fand unter konstantem Argonfluss ($50 \frac{ml}{min}$) statt. In dieser Arbeit wurde ein weiteres Temperaturprogramm verwendet, welches in Abb. 3.4 dargestellt ist.

Die Bestimmung der Molekularmassen mittels Gelpermeationschromatografie wurde von der Firma Polymer Standard Service nach der Norm DIN 55672 durchgeführt. Als Elutionsmittel wurde THF verwendet. Eine Säule vom Typ PSS SDV , $3\mu\text{m}$, 50 \AA , ID $8.0 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ wurde als Vorsäule verwendet. Als Trennsäulen dienten die Säulen PSS SDV , $3\mu\text{m}$, 50 \AA , ID $8.0 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$; PSS SDV , $3\mu\text{m}$, 100 \AA , ID $8.0 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$; PSS SDV , $3\mu\text{m}$, 1000 \AA , ID $8.0 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$. Als Pumpe wurde eine HPLC-Pumpe (TSP P1000) verwendet. Das Injektionssystem (TSP AS 3000) hatte ein Injektionsvolumen von $50 \mu\text{l}$. Die Proben wurden in THF gelöst und eine Polysilankonzentration von $5,0 \frac{g}{l}$ eingestellt. Die Messtemperatur betrug $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Vor der Messung wurden die in THF gelösten Proben über einem $1 \mu\text{m}$ Einmalfilter filtriert. $50 \mu\text{l}$ dieser filtrierten Lösung wurden anschließend in die Säulen

injiziert. Die Flussgeschwindigkeit betrug $1,0 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Als Detektoren wurde ein UV-Detektor (TSP UV 2000) bei 254 nm und ein Differentialrefraktometer (Shodex RI71) verwendet. Die Ergebnisse wurden mit der Software PSS-WinGPC Unity Version 7.2 ausgewertet.

3.1.4 Chemische Analyse der aus den Polysilanen erhaltenen Keramik

Die Elementaranalysen wurden an der ZWE Analytische Chemie des Max-Planck-Instituts für Intelligente Systeme durchgeführt. Der Kohlenstoffgehalt wurde in dem Gerät ELTRA CS-800 nach dem Prinzip der Probenverbrennung und der Analyse der Verbrennungsgase mittels Infrarotabsorption bestimmt. Die zu analysierende Probe wurde in einem Hochfrequenz-Ofen induktiv auf Temperaturen oberhalb von 2000 °C erhitzt und durch Sauerstoffzufuhr verbrannt. Die hohen Temperaturen konnten durch die Zugabe von Eisen und Wolfram (jeweils 1 g) als Zuschlag erreicht werden. Das entstandene CO und CO₂-Gemisch wurde erst über einen Katalysator, der eine Umwandlung des CO in CO₂ bewirkt, und dann durch eine Infrarot-Zelle geleitet. In dieser Infrarot-Zelle wird die Menge an durchgeleitetem CO₂ bestimmt. Die Kalibration erfolgte mit SiC.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes erfolgte in dem Gerät ELTRA ONH-2000 ebenfalls nach dem Prinzip der Probenverbrennung und der Analyse der Verbrennungsgase mittels Infrarotabsorption. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Auch hier wurde die zu analysierende Probe in einem Hochfrequenz-Ofen induktiv erhitzt. Der in der Probe enthaltene Sauerstoff reagierte mit dem Graphittiegel, in dem sich die Probe befand, und das entstandene CO₂ und CO wurde durch eine Infrarot-Zelle geleitet. In dieser Infrarot-Zelle wird die Menge an durchgeleitetem CO₂ bestimmt.

3.1.5 Rheologie

Die rheologischen Messungen wurden an Lösungen durchgeführt, die einen Polysilananteil von 65 Masse% besitzen. Diese Lösungen wurden mit einem Rheometer des Typs Rheostress 1 der Firma Thermo Haake untersucht. Dabei kam eine Kegel/Platte-Geometrie mit einer Kegelneigung von 1° zum Einsatz. Da die Proben luftempfindlich sind, befand sich das Gerät in einer Box, durch die ein Argonstrom geleitet wurde. Der Probenkopf wurde zusätzlich abgedeckt, um das Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Zusätzlich zu den Frequenzläufen wur-

den Schubspannungsdurchläufe durchgeführt, um den linear-viskoelastischen Bereich zu ermitteln. Basierend auf diesen Messungen wurde eine Schubspannungsamplitude von $\tau_0 = 30$ Pa verwendet. Die Frequenz wurde von 0,1 Hz bis 100 Hz variiert.

3.2 Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der aus den Polysilanen erhaltenen Keramiken

3.2.1 Verwendete Öfen und deren Aufbau

Die Umwandlung der Polysilane zu amorphen Pyrolysaten fand in einem Ofen des Typs Reetz HTRV 100-250 unter fließendem Argon statt. Die Pyrolyse wurde in einem Quarzglasschlenkrohr durchgeführt. Als Tiegelmateriale wurde Aluminiumoxid verwendet. Darin befanden sich 500 mg Polysilan. Das verwendete Temperaturprogramm ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die genauen Zeiten des Heizprogramms sind:

- 20 °C - 70 °C: nicht dargestellt, da kein geregeltes Heizen möglich
- 70 °C - 150 °C: 80 min
- 150 °C: 30 min
- 150 °C - 800 °C: 130 min
- 800 °C - 70 °C: 73 min

Der Versuchsaufbau für die Kristallisationsversuche ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die amorphe Probe wurde in einen Graphittiegel gegeben und dann in einem einseitig geschlossenen Aluminiumoxidrohr platziert. An der Probe wurde ein Thermoelement angebracht. Die Temperatur des Ofens wurde über ein separates Thermoelement in der Isolierung des Ofens geregelt.

Um die maximal mögliche Aufheizrate zu ermöglichen, wurde über das Aluminiumoxidrohr der vorgeheizte Rohrofen mittels einer Schiene in einen Ofen des Typs LORA 1800-30-600-1-v der Firma HTM Reetz GmbH gefahren. Die an der Temperaturregelung des Ofens eingestellten Temperaturen waren 1075 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C und 1600 °C. Daraus resultierend lagen an den Proben die Temperaturen 965 °C, 1100 °C, 1204 °C, 1320 °C, 1422 °C und 1540 °C vor. Die jeweiligen Endtemperaturen wurden nach 40 Minuten erreicht.

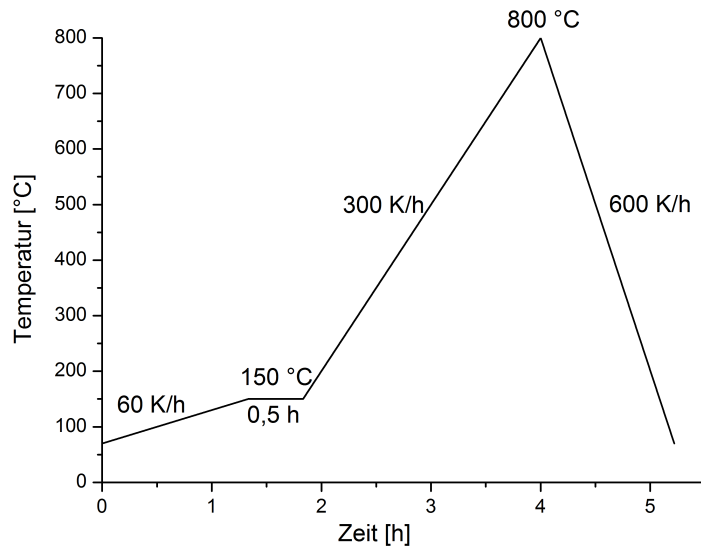


Abbildung 3.4: Temperaturprofil, das für die Pyrolysen verwendet wurde.

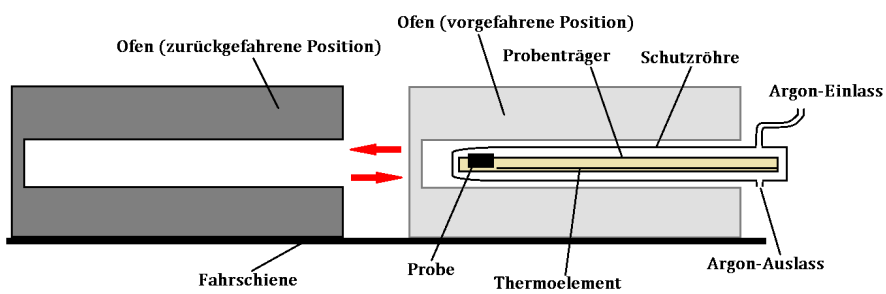


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des für die Auslagerungen verwendeten Ofenaufbaus.

3.2.2 Herstellung der Proben

Die Herstellung von Pyrolysaten mit einem geringen Kohlenstoffgehalt erfolgte über die Pyrolyse von 500 mg PMVPS18. Das erhaltene Pyrolysat besaß eine durchschnittliche Zusammensetzung von $\text{SiC}_{1,16-1,17}(\text{O}_{0,02-0,06})$. Diese Probe wird mit SiC(1) bezeichnet.

Ein Pyrolysat mit einem höheren Kohlenstoffgehalt wurde durch die Pyrolyse einer größeren Menge an PMVPS18 (2g) erreicht. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Pyrolysats war $\text{SiC}_{1,22-1,60}(\text{O}_{0,03-0,04})$. Diese Probe wird mit SiC(2) bezeichnet.

Die Herstellung von SiC mit einem hohen Kohlenstoffüberschuss erfolgte mit dem Polysilan PPS. Dafür wurden 2g pyrolysiert. Die durchschnittliche Zusammensetzung des erhaltenen Pyrolysats war $\text{SiC}_{2,17-2,89}(\text{O}_{0,06-0,11})$. Diese Probe wird mit SiC(3) bezeichnet.

Die Grenzen der Kohlenstoff- und Sauerstoffmesswerte sind in Kap. 10.1.1 aufgeführt.

Offensichtlich hat die Menge des eingewogenen Polysilanpulvers PMVPS18 einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Pyrolysats. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei der Pyrolyse Kohlenwasserstoffe entstehen. Treffen diese Kohlenwasserstoffe auf erhitzte Oberflächen, zerfallen diese Kohlenwasserstoffe zu Kohlenstoff und Wasserstoff. Eine größere Menge an eingewogenem Pulver bedeutet, dass eine größere Oberfläche für die Zersetzung zur Verfügung steht, was wiederum zu einer Erhöhung des C-Gehalts führt.

3.2.3 Quantitative Röntgenanalyse

Die Bestimmung des kristallinen Anteils an SiC in den ausgelagerten Proben erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (ZWE Röntgendiffraktometrie; Prof. Dr. Ir. Eric Jan Mittemeijer). Dafür wurde das Gerät PANalytical X'Pert MPD mit einer Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Dieses Gerät besaß eine dichte Kupferröhre, einen Ge Johansson Monochromator im Primärstrahl und einen X'Celerator Detektor im gebeugten Strahl. Dieser Aufbau ermöglichte die ausschließliche Verwendung der $K_{\alpha 1}$ Komponente der Kupferstrahlung (Wellenlänge $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Die Diffraktogramme wurden in einem Winkelbereich zwischen $2\theta = 54^\circ$ und 77° aufgenommen. Als interner Standard für die Bestimmung des kristallinen Anteils von SiC in jedem Pyrolysat wurde CaF_2 verwendet. Die Probe für die Pulverdiffraktometriemessung bestand aus 16,7 Masse% CaF_2 und 83,3 Masse% SiC. Zur Homogenisierung der Pulvermischung und zur Verringerung wurde eine Schwingmühle (Retsch MM200)

verwendet. Der eingesetzte Mahlbehälter und die Mahlkugeln bestanden aus Wolframcarbid. Die Proben wurden 10 Minuten bei einer Frequenz von 20 Hz gemahlen. Anschließend wurde das Pulver mit einem Spatel von der Behälterwand gekratzt. Dieses Vorgehen wurde vier Mal wiederholt. Das bedeutet, die Mahldauer beträgt insgesamt 40 Minuten. Anschließend wurde diese Mischung in Isopropanol mit Hilfe von Ultraschall dispergiert. Diese Dispersion wurde auf einen Siliciumeinkristall gegeben, dessen (510) Netzebene parallel zur Oberfläche war. Die Durchführung der Röntgenmessung erfolgte, nachdem das Isopropanol vollständig verdampft war.

Bei den erhaltenen Diffraktogrammen wurden die Flächen unter den Beugungsreflexen mittel der Software Topas 4 (Bruker AXS) bestimmt. Dafür wurde die Lorentzfunktion zur Beschreibung des Profils und das Tschebyschev Polynom 5. Ordnung zur Beschreibung des Untergrundes verwendet. Es wurden die Flächen der Reflexe bei $2\theta = 56,0^\circ$ (311) und $2\theta = 68,5^\circ$ (004) für CaF_2 bestimmt. Gleiches wurde für die Reflexe $2\theta = 60,0^\circ$ (110) und $2\theta = 72,0^\circ$ (112), die $\beta\text{-SiC}$ zuzuordnen sind, durchgeführt.

Um den kristallinen Anteil von SiC in den ausgelagerten Pyrolysaten zu erhalten, wurden jeweils die Summen der Flächen von SiC und CaF_2 bestimmt. Der Quotient dieser beiden Werte wurde mit dem Quotienten, der aus der Messung der Referenzprobe erhalten wurde, dividiert (siehe Gleichung 2.27). Die Referenzprobe war ein Pyrolysat, das für 72 Stunden bei 1550°C ausgelagert wurde¹. In dieser Probe lag das SiC vollständig kristallin vor.

Aus den verfeinerten Lorentzfunktionen konnten die Halbwertsbreiten der Reflexe bestimmt werden. Diese wurden durch die instrumentelle Verbreiterung, die mittels eines LaB_6 Standards bestimmt wurden, korrigiert. Aus den korrigierten Werten wurden die Kristallitgrößen unter Verwendung der Scherrer Formel berechnet.

Das Kristallitwachstum wurde mit der Software Origin 8.5 (Originlab) durch die Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

3.2.4 Elektronenmikroskopie

Das für die Messungen verwendete Rasterelektronenmikroskop (REM) war ein Zeiss DSM 982 Gemini (Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie; Prof. Dr. P.A. van Aken). Da es sich um elektrisch leitfähige Proben handelte, konnten die Partikel ohne weitere Präparation untersucht werden. Eine Ausnahme stellten die Proben dar, die aus der Oxidation erhalten wurden. Sie wurden mit einer 10 nm dicken

¹Weitere Auslagerung führte zu keiner Erhöhung des SiC Anteils in dem Quotienten, der aus der Fläche der zu SiC und CaF_2 erhalten wird.

Platin/Palladium-Schicht besputtert.

Die Erstellung der Dunkelfeldaufnahmen erfolgte an einem Philips CM200. Das verwendete Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskop war ein JEOL 4000 FX (Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie; Prof. Dr. P.A. van Aken). Es wurden die Proben betrachtet, die vorher mittels XRD untersucht wurden. Das heißt, es lag eine Mischung aus SiC und CaF₂ vor. Diese Mischung wurde in Isopropanol dispergiert und auf einen Probenträger gegeben. Das Isopropanol wurde anschließend verdampft.

3.3 Untersuchung des Oxidationsverhaltens der Pyrolysate

Es wurden drei Pyrolysate mit den Kohlenstoffgehalten von 46,6 Masse%, 37,0 Masse% und 33,0 Masse% hergestellt. Für diese Experimente wurden Pulverpartikel verwendet, die direkt nach der Pyrolyse der Polysilane erhalten wurden. Die Pyrolyse wurde mit dem in Abb. 3.4 dargestellten Temperaturprogramm durchgeführt. Die Probe mit 46,6 Masse% wurde aus dem Polysilan PPS (5 g) erhalten. Für die Herstellung der Probe mit 37 Masse% Kohlenstoff wurde 2 g Pulver des Polysilans PMVPS18 pyrolysiert. Die Probe mit 33 Masse% Kohlenstoff erfolgte über die Pyrolyse von 500 mg Polysilanpulver (PMVPS18).

Der Durchmesser der nach der Pyrolyse erhaltenen Partikel wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops bestimmt und lag zwischen 1 mm und 3 mm. Die Pyrolysate wurden ohne weitere Zerkleinerung verwendet, um den Einfluss der Pulveroberfläche möglichst gering zu halten. Zusätzlich wurden die Oberflächen dieser Pyrolysatpartikel mittels BET-Messungen (Autosorb1mp von Quantachrome; Grundlagen nach Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller) bestimmt. Die so ermittelten Werte für die Partikeloberflächen der drei amorphen Pyrolysate lagen unterhalb der Nachweisgrenze von $1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

In einem typischen Versuch wurden zwischen 20 mg und 70 mg des jeweiligen Pulvers auf einen Probenträger gegeben, der aus Quarzglas bestand. Der Probenträger besaß die Form eines Halbzylinders mit einer Länge von 10 cm. Damit die Partikel gleichmäßig mit der Luft reagieren können, wurden Pulveranhäufungen auf dem Probenträger vermieden. Dafür wurde das Pulver gleichmäßig auf der Innenseite des Probenträgers verteilt. Dieser Probenträger wurde in ein Rohr gegeben, das ebenfalls aus Quarzglas bestand. Dieses Rohr befand sich in einem Ofen. Über die Probe wurde ein konstanter Gasstrom ($100 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) aus wasserfreier Luft geleitet. Um

die maximal mögliche Aufheizrate zu erzielen, wurde die Probe in einem auf 860 °C vorgeheizten Rohrofen (Gero HTRH 100-600/16) platziert. Diese Temperatur lag direkt an der Probe vor, was mittels eines an der Probe befindlichen Thermoelements kontrolliert wurde. Die Versuche wurden durch Herausnehmen der Probe aus dem Ofen bei 860 °C beendet.

3.4 Spinnversuche

Die Fasern wurden mittels Trockenspinnen erhalten. Die dafür benötigte Spinnmasse enthielt 70 Masse% bis 80 Masse% des jeweiligen Polysilans PMVPS13, PMVPS18 oder PPS. Die restlichen 20 Masse% bis 30 Masse% bestanden aus dem Lösungsmittel THF. Der Aufbau der Spinnapparatur ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die Spinnmasse wurde in den Vorratsbehälter gefüllt. Ein Getriebe, das sich zwischen dem Vorratsbehälter und der Spinndüse befand (nicht in Abb. 3.6 dargestellt) und von einem Elektromotor angetrieben wurde, förderte die Spinnmasse von dem Vorratsbehälter in die Spinndüse. Die Spinndüse besaß 10 Löcher mit einem Durchmesser von 100 µm. Die Spinnmasse wurde durch diese Löcher durchgedrückt und es entstanden dadurch Fäden (in Abb. 3.6 ist nur ein Faden dargestellt). Das Lösungsmittel THF verdampfte auf dem Weg zwischen Spinndüse und Galette (2 m). Diese getrockneten Fäden wurden mittels der sich drehenden Galette aufgewickelt. Die Geschwindigkeit der Galette wurde möglichst hoch eingestellt (ungefähr 500 Umdrehungen pro Minute). Dadurch wird der Durchmesser der Fasern von 100 µm beim Austritt an der Spinndüse auf einen kleineren Durchmesser verringert.

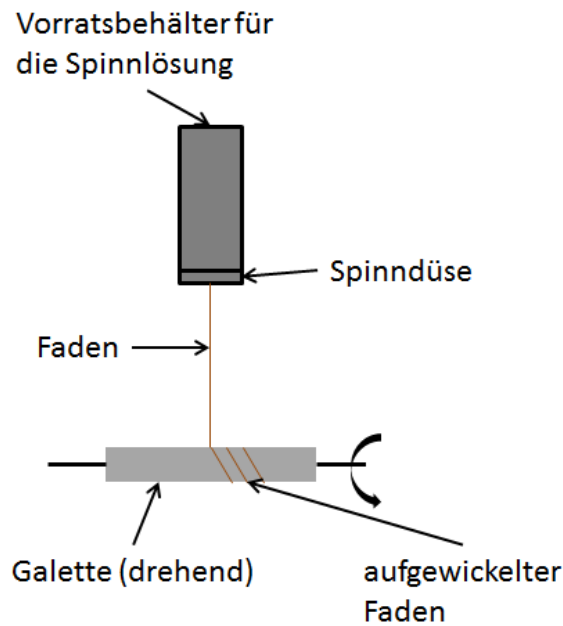


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der verwendeten Spinnapparatur. Zwischen dem Vorratsbehälter und der Spinndüse befindet sich ein Getriebe, das von einem Elektromotor angetrieben wird und die Spinnmasse von dem Vorratsbehälter zur Spinndüse befördert. Aus der Spinndüse treten 10 Fäden aus. Es ist nur einer eingezeichnet.

3.5 Herstellung eines faserverstärkten keramischen Werkstoffes (SiC/SiC)

Für die Herstellung eines keramischen Faserverbundwerkstoffes werden Fasermatten von Ube Industries verwendet. Zur Herstellung der keramischen Matrix werden diese Matten mit einem Polysilan infiltriert. Das Pyrolysat aus PMVPS18 besitzt eine nahstöchiometrische Zusammensetzung. Dieses Pyrolysat besitzt daher eine gute Oxidationsbeständigkeit. Deswegen wurde das Polysilan PMVPS18 für die Herstellung der Matrix verwendet.

Für die Infiltration von Fasermatten liefern niedrigviskose Polymere die besten Ergebnisse [9]. Deswegen wurde für die Herstellung des Polysilans PMVPS18, das für die Infiltration der SiC-Matten eingesetzt werden soll, die Reaktionstemperatur auf 104 °C erhöht (Kap. 4.1.5).

In einer Handschuhbox wurden die einzelnen Matten in diesem Polysilan getränkt und insgesamt sechs von ihnen gestapelt. Das ist in Abb. 3.7 schematisch dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung und Charakterisierung der polymeren Vorstufen

4.1.1 Auswahlkriterien für die Monosilane

Die Synthesen der Polysilane sowie deren Zusammensetzungen sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Auf Grund seines niedrigen Kohlenstoffgehaltes wurde das Monosilan DCDMS als Hauptbestandteil für die Synthese der Polysilane verwendet. Die Konzentration von DCDMS wurde zwischen 40 Vol.% und 60 Vol.% variiert (Tab. 3.1). Darüber hinaus sollte das Polysilan verarbeitbar sein. Dafür sollte das synthetisierte Polysilan eine möglichst hohe Molekularmasse besitzen [7]. Abhängig von dem Verarbeitungsprozess muss das Polysilan zudem entweder löslich oder schmelzbar sein [3]. Ein Polysilan, für dessen Synthese ausschließlich DCDMS verwendet wird, besitzt diese Eigenschaften nicht [7] und kann deswegen nicht verarbeitet werden.

Im Vergleich zu dem reinen Polysilan DCDMS wird die Molekularmasse durch das Einbringen von Verzweigungs- oder Vernetzungspunkten erhöht [42]. Dafür wurde das Monosilan PTCS ausgewählt. Im Reaktionsgemisch wird dessen Konzentration zwischen 20 Vol.% und 40 Vol.% variiert. Wegen seiner 3 Chloratome konnten verzweigte Polysilane erhalten werden [42]. Die Phenylgruppen erhöhen zudem die Löslichkeit der Polysilane in organischen Lösungsmitteln [16]. Vinylgruppen bieten die Möglichkeit einer Vernetzungsreaktion nach der Synthese. Aus diesem Grund wurde das Monosilan DCMVS ausgewählt. Dessen Konzentration wurde zwischen 0 Vol.% und 40 Vol.% variiert.

4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen der polymeren Vorstufen

Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Im Anhang (Kap. 10.3) sind die chemischen Verschiebungen δ aller synthetisierten Polysilane aufgelistet. In Abb. 4.1 ist beispielhaft das ^1H -NMR Spektrum des löslichen Anteils von PMVPS13 (Kap. 3.1.1) dargestellt. Die Struktur des löslichen Anteils von PMVPS13 ist in Abb. 4.2 gezeigt. Bei den Polysilanen PMVPS x ($x=1-18$), PMVS und PMPS tritt ein breites Signal zwischen 1 ppm und -0,2 ppm auf. Das Maximum mit der größten Intensität liegt bei PMVPS13 bei 0,43 ppm [7]. Dieses Signal kann den H-Atomen der Methylgruppen zugeordnet werden. Die Methylgruppen befinden sich an Siliciumatomen, an die weitere Methylgruppen, Vinylgruppen, Chloratome und Siliciumketten unterschiedlicher Länge gebunden sein können. Diese unterschiedlichen chemischen Umgebungen der an den Siliciumatomen gebundenen Methylgruppen führen zu der beobachteten Aufspaltung des Signals bei zwischen 1 ppm und -0,2 ppm [72].

Das in dem ^1H -NMR Spektrum von PMVPS13 zum Multiplett aufgespaltete Signal um 6 ppm, dessen Maxima bei 5,80 ppm, 6,10 ppm und 6,40 ppm liegen, ist charakteristisch für die H-Atome der Vinylgruppen [29]. Die Signale sind auch in den Polysilanen PMVPS x ($x=1-18$) und PVS vorhanden. Die Wasserstoffatome der Phenylgruppen werden durch die Signale bei 7,11 ppm (meta und para Position) und 7,68 ppm (ortho Position) angezeigt (Abb. 4.1) [72]. Diese Signale werden auch bei den Polysilanen PMVPS x (1-18), PMPS und PPS gefunden. Das Signal bei 7,11 ppm wird von den H-Atomen des aromatischen Rings des Toluols sowie den Deuteriumatomen des Benzols überlagert. Das Signal für die Wasserstoffatome in der ortho Position der Phenylgruppen befindet sich in den untersuchten Polysilanen PMVPS x (1-18), PMPS und PPS zwischen 7,50 ppm (PMVPS18) und 7,73 ppm (PMVPS13). Dieses Signal wird von dem Signal um 7,11 ppm überlagert. Die Wasserstoffatome, die sich in der ortho Position der Phenylgruppe in dem Polysilan PMVPS13 befinden, besitzen mit 7,73 ppm den höchsten Wert unter allen synthetisierten Polysilanen. Deswegen wird dieses Polysilan nicht von dem Signal um 7,11 ppm überlagert (Abb. 4.1). Die Methylgruppe des Toluols wird durch das Signal bei 2,1 ppm angezeigt [73].

Zusätzlich ist in den Diagrammen aller synthetisierten Polysilane ein Multiplett zwischen 3,66 ppm und 4,42 ppm zu sehen, welches charakteristisch für Si-H-Gruppen [7] ist, die bei der Wurtz-Reaktion üblicherweise entstehen (Kap. 2.2).

Mittels der ^1H -NMR Spektroskopie kann die Zusammensetzung der Polysilane quan-

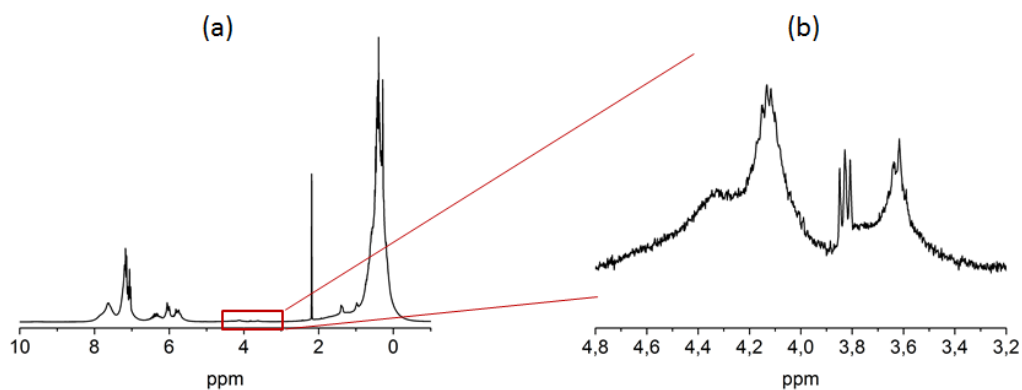


Abbildung 4.1: (a) ^1H -NMR Spektrum des löslichen Anteils von PMVPS13. (b) Ausschnitt, in dem die Signale der Si-H-Gruppen gezeigt sind.

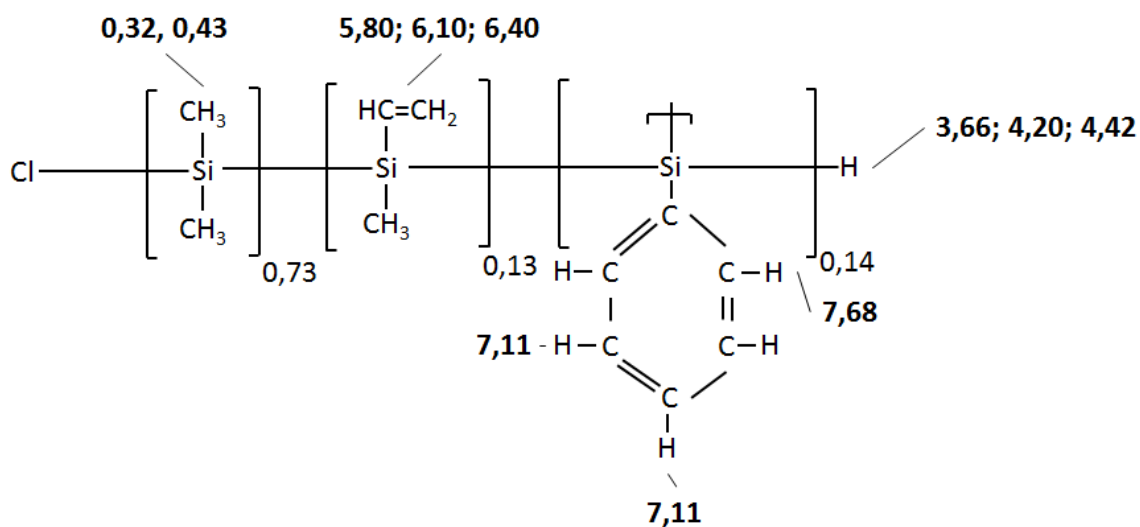


Abbildung 4.2: Vorgeschlagene Struktur des Polysilans PMVPS13. Es sind die mittels der ^1H -NMR Spektroskopie bestimmten Signale, die aus den H-Atomen der organischen Seitenketten dieses Polysilans stammen, gezeigt. Zusätzlich ist die aus den Signalintensitäten dieses ^1H -NMR Spektrums ermittelte Zusammensetzung von PMVPS13 aufgeführt.

titativ untersucht werden. Das Signal der an der Phenylgruppe gebundenen Wasserstoffatome bei 7,68 ppm ist für die Intensitätsbestimmung in den Spektren der meisten Polysilane zu schwach. Zur Analyse der Zusammensetzung dieser Polysilane stehen deshalb nur die Signale der Vinyl- und der Methylgruppe zur Verfügung. Aus diesen kann das Verhältnis zwischen der Dimethylsilicium- und der Methylvinylsilicium-Wiederholungseinheit bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 4.1 aufgeführt und mit dem molaren Verhältnis zwischen den Monosilanen DCDMS und DCMVS gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren bestimmte molare Verhältnisse zwischen der Dimethylsilicium- (abgekürzt mit Me) und der Methylvinylsiliciumwiederholungseinheit (Vi) für die PMVPS Polysilane. Die Werte von PMVPS1 bis PMVPS8 wurden aus [74] entnommen. Die aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektren bestimmte molare Verhältnisse werden mit den molaren Verhältnissen zwischen den Monosilanen DCDMS und DCMVS in der Reaktionslösung verglichen. Einige Verbindungen sind in dieser Tabelle nicht aufgelistet. Die Intensität der zu den Vinylgruppen gehörigen Signale war in deren $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu gering, um einen Wert ermitteln zu können.

	NMR	$\frac{\text{Me}}{\text{Vi}}$ Synthese
PMVPS1	3,50	1,07
PMVPS3	9,37	3,21
PMVPS4	3,99	1,78
PMVPS6	4,93	1,43
PMVPS7	22,6	6,40
PMVPS8	188	2,67
PMVPS9	6,96	2,67
PMVPS10	14,14	2,67
PMVPS11	8,38	1,60
PMVPS12	5,69	1,50
PMVPS13	5,57	2,14
PMVPS14	3,16	1,28
PMVPS15	24,9	9,62
PMVPS16	11,7	4,81
PMVPS17	6,69	2,67
PMVPS18	7,24	1,96

Die molaren Verhältnisse zwischen den beiden Wiederholungseinheiten in den Polysilanen weichen von den molaren Verhältnissen der ursprünglich eingesetzten Monosilanen ab. Das für die Polymere mittels der NMR-Spektroskopie ermittelte Me/Vi-Verhältnis ist gegenüber dem der eingesetzten Monomere erhöht. Dement-

sprechend ist der Anteil an Dimethylsilanwiederholungseinheiten in den Polysilanen erhöht. Gleichzeitig ist in den meisten Fällen die Reaktionsausbeute bei den Polysilanen am geringsten, die im Vergleich zu den eingesetzten Monosilanen den höchsten Anteil an Dimethylsilanwiederholungseinheiten besitzen (Tab. 4.4). Da in den löslichen Polysilanen der Anteil an Dimethylsilanwiederholungseinheiten gegenüber den Methylvinylsilanwiederholungseinheiten erhöht ist, müssen diese Polysilane vermehrt aus dem Monosilan DCDMS aufgebaut sein ¹. Das Monosilan DCMVS muss sich damit bevorzugt in dem unlöslichen Anteil befinden. Das bedeutet, dass je mehr DCMVS sich im Verhältnis zu DCDMS im unlöslichen Polysilan befindet, desto geringer ist die Reaktionsausbeute.

In Abb. 4.2 ist zusätzlich die für den löslichen Anteil von PMVPS13 mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung aufgelistet. Der molare Anteil der Phenylsilanwiederholungseinheit konnte bei PMVPS13 auf 0,14 ermittelt werden und ist damit leicht gegenüber dem eingesetzten molaren Anteil an PTCS von 0,16 (Abb. 3.2) verringert. Es sind damit mehr Phenylsilanwiederholungseinheiten in dem unlöslichen Polysilan von PMVPS13 als im löslichen ².

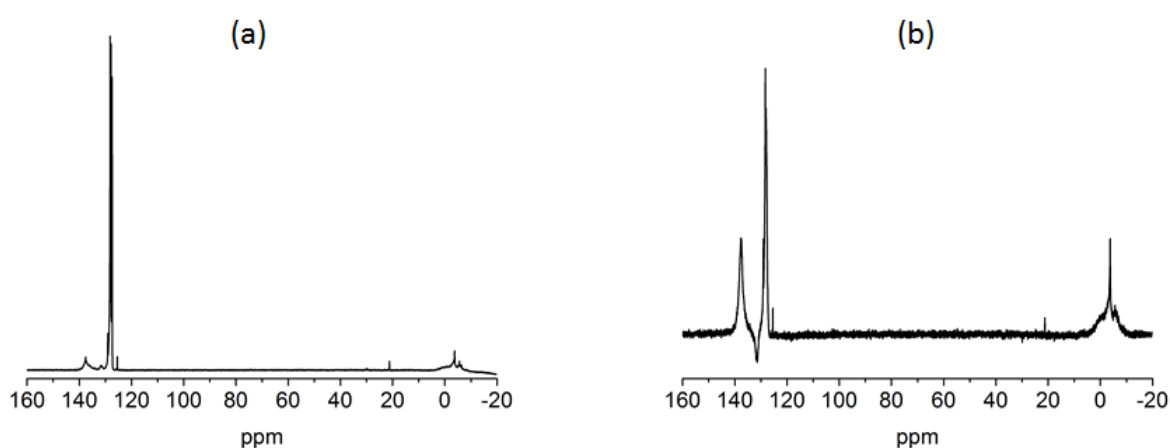


Abbildung 4.3: (a) ¹³C-NMR Spektrum des löslichen Anteils von PMVPS13. (b) ¹³C-NMR-DEPT-135 Spektrum des löslichen Anteils von PMVPS13.

An den synthetisierten Proben wurden jeweils ¹³C-NMR- und ¹³C-DEPT135-Expe-

¹Die Trennung der löslichen Polysilane von dem Lösungsmittelgemisch erfolgte mittels der thermischen Destillation. Sowohl bei dem Siedepunkt von DCDMS (76 °C) als auch bei dem Siedepunkt von DCMVS (92 °C) entstand kein Destillat. Die ¹H-NMR Spektren der Destillate zeigten die Signale der Lösungsmittel Toluol und Tetrahydrofuran. Dementsprechend kann der Verbleib von DCDMS und DCDMS in der Reaktionslösung ausgeschlossen werden.

²Die Trennung der löslichen Polysilane von dem Lösungsmittelgemisch erfolgte mittels der thermischen Destillation. Bei dem Siedepunkt von Toluol (110 °C) destilliert die Flüssigkeit vollständig. Ein Verbleib von PTCS in der Reaktionslösung (Siedepunkt: 201 °C) kann daher ausgeschlossen werden.

rimente für die löslichen Polysilane durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt. Beispielhafte Spektren sind in Abb. 4.3 für das Polysilan PMVPS13 dargestellt. Durch die DEPT-Pulssequenz werden die auftretenden Signale verstärkt. Zusätzlich zeigen C-Atome, an denen 2 H-Atome gebunden sind, eine negative Intensität. Dadurch können die Signale selektiver den vorhandenen Gruppen zugeordnet werden.

In Abb. 4.3 (a) sind die an den Siliciumatomen befindlichen Methylgruppen in dem Bereich zwischen -10 ppm und 4 ppm mit einem Maximum bei -3,74 ppm vorhanden. Das Diagramm aus dem ^{13}C -DEPT135-Experiment in Abb. 4.3 (b) zeigt die Signale der an den Siliciumatomen befindlichen Methylgruppen an der gleichen Stelle. Das Maximum ist mit -3,76 ppm leicht verschoben. Da die Methylgruppe 3 H-Atome besitzt, sind die zu den Methylgruppen gehörenden Signale positiv (Kap. 2.5.1). Genau wie bei der ^1H -NMR Spektroskopie (Kap. 4.1.2) sind in Abb. 4.3 in beiden Spektren wegen der unterschiedlichen chemischen Umgebungen die zu den Methylgruppen gehörenden Signale aufgeweitet.

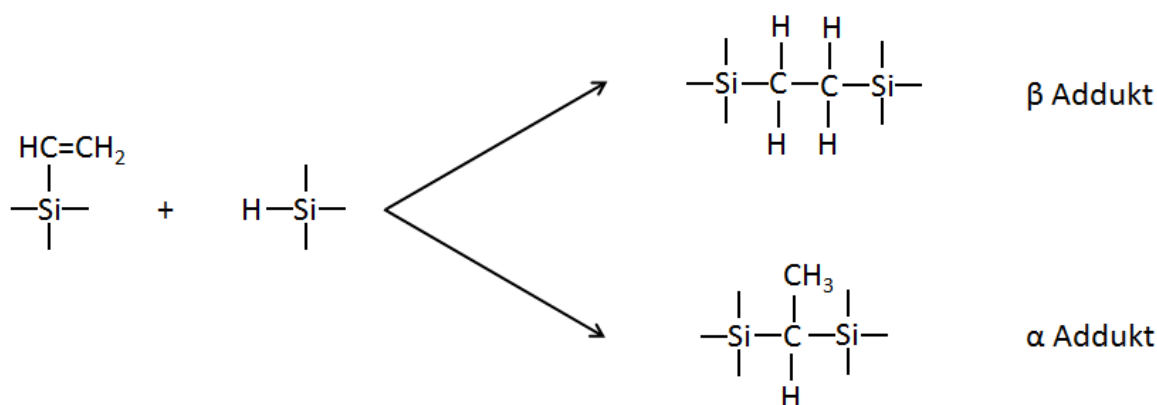


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Hydrosilylierungsreaktion zwischen einer Si-H-Gruppe und einer Vinylgruppe. Dabei entstehen 2 Addukte [75]. Die Si-H-Gruppen entstehen während der Wurtz-Kupplung (Kap. 2.2).

Mit Hilfe der DEPT-Pulssequenz können Methylengruppen eindeutig identifiziert werden. Deren 2 H-Atome führen zu Signalen mit negativer Intensität. Bei Polysilanen wird die Entstehung von Methylengruppen ausschließlich über die Hydrosilylierungsreaktion zwischen Si-H- und den Vinyl-Gruppen (zur Bildung von Si-H-Gruppen vgl. Kap. 2.2) beschrieben [39, 75]. Dabei können 2 Addukte entstehen, die in Abb. 4.4 dargestellt sind [75]. Das β -Addukt ist aufgrund seiner Methylengruppen nachweisbar. Ein schwaches Signal mit negativer Intensität ist bei dem löslichen Polysilan von PMVPS13 bei ungefähr 29 ppm zu finden (Abb. 4.3 (b)). Dieses Si-

gnal tritt ebenfalls bei den Polysilanen PMVPS1, PMVPS6, PMVPS8, PMVPS14 und PMVPS17 auf (Kap. 10.3). Die geringe Intensität der Signale spricht dafür, dass ein geringer Anteil an Methylengruppen aus einer Hydrosilylierungsreaktion der Vinylgruppen im löslichen Anteil vorhanden sind.

Die =CH₂-Einheiten von nicht umgesetzten Vinylgruppen können in Abb. 4.3 (b) aufgrund der negativen Intensität eindeutig dem Signal bei 131,3 ppm zugeordnet werden. In beiden Spektren (Abb. 4.3 (b)) sind die Signale bei 21,3 ppm, 125,4 ppm, 128,3 ppm und 137,6 ppm allesamt dem Resttoluol geschuldet. Die beiden letzteren Signale von Toluol überlagern die Signale der Phenylgruppe des Polysilans. Das Signal bei 128,3 ppm ist zusätzlich Benzol zuzuordnen.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Untersuchung des aus der Synthese erhaltenen unlöslichen und nachbehandelten Anteils erfolgte mittels der IR-Spektroskopie. Die erhaltenen Banden und deren Zuordnung sind für die einzelnen Polysilane im Anhang aufgeführt. Von den Versuchen PMPS, PMVPS2, PMVPS5, PMVPS6, PMVPS11 und PMVPS13 wurden zusätzlich IR-Spektren von den löslichen Polysilanen angefertigt und mit denen der unlöslichen Polysilanen verglichen.

Zwischen den löslichen und unlöslichen Polysilanen gibt es bei der Lage der Banden und deren Zuordnung keine Unterschiede. Die Valenzschwingungen der zur Methylgruppe gehörenden C–H-Gruppe werden bei 2950 cm⁻¹ und 2880 cm⁻¹ detektiert [76]. Die symmetrischen Deformationsschwingungen der Si–CH₃-Gruppe finden sich bei den Wellenzahlen 1400 cm⁻¹ und 1242 cm⁻¹. Die Bande bei 830 cm⁻¹ steht für die Si–C Streckschwingung dieser Seitengruppe [76]. Die charakteristischen Banden der Phenylgruppe sind bei 3060 cm⁻¹ und 3040 cm⁻¹ für die C–H-Bindung lokalisiert, während die Deformationsschwingung bei 1425 cm⁻¹ auftaucht [76].

Bei 2090 cm⁻¹ ist die Bande der Si–H-Bindung lokalisiert [76]. Die zu den C–H-Bindungen der Vinylgruppen gehörige Banden oberhalb von 3000 cm⁻¹ werden von den Banden der Phenylgruppe überlagert [76]. Eindeutig der Vinylgruppe ist nur die Bande bei ungefähr 1715 cm⁻¹ zuzuordnen. Dabei handelt es sich um die C=C Streckschwingung [76].

Durch den Waschvorgang der unlöslichen Polysilane wird Sauerstoff in die Polysilanketten eingelagert. Dabei entstehen Si–O–Si Gruppen. Diese Reaktion wird durch das zum Waschen verwendete Wasser beschleunigt [77]. Die zur Si–O–Si Gruppe gehörende breite Bande in IR-Spektren der unlöslichen Polysilane ist zwi-

schen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} zu finden [76].

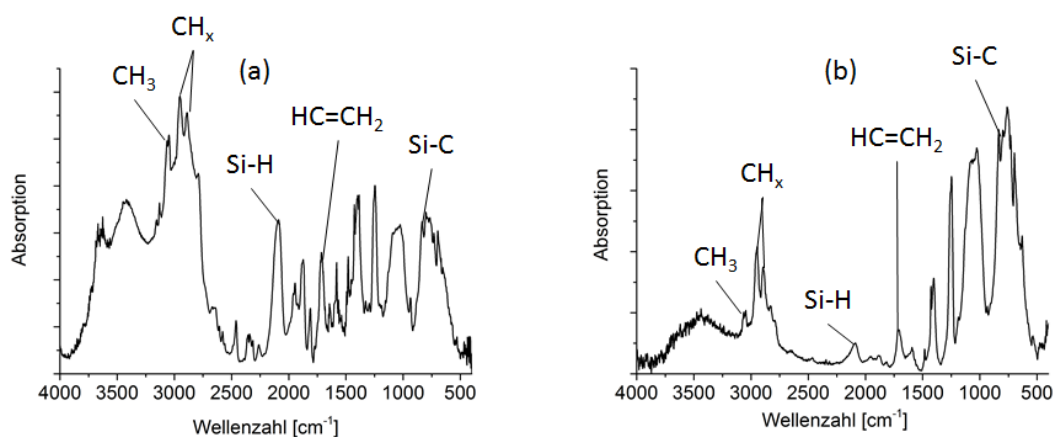


Abbildung 4.5: Vergleich der IR-Spektren des löslichen (a) und des unlöslichen (b) Anteils von PMVPS13. Zusätzlich sind die für die Hydrosilylierung relevanten Banden markiert ($x=1,2,3$).

In den Spektren der löslichen und unlöslichen Anteile können keine direkten Hinweise auf die in Kap. 4.1.2 angesprochenen Methylengruppen gefunden werden, da die für die Methylengruppen typischen Banden von den Banden der Methylgruppe bei 2950 cm^{-1} und 2880 cm^{-1} überlagert werden. Eine weitere für Methylengruppen typische Bande ist zwischen 1000 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} lokalisiert. Diese wird allerdings von der Bande der Siloxankette überlagert [76]. Ein indirekter Hinweis auf die Methylengruppen wird beim Vergleich der löslichen Polysilane mit den unlöslichen Polysilanen gefunden. In Abb. 4.5 sind die dazugehörigen Spektren stellvertretend für PMVPS13 dargestellt. Im Vergleich zu dem löslichen Anteil sind bei dem unlöslichen Anteil die Intensitäten der zur bei der Wurtz-Kupplung entstandenen Si-H-Bindung (Kap. 2.2) gehörenden Bande bei 2090 cm^{-1} und der Bande bei 1710 cm^{-1} (Vinylgruppe) geringer. Das bedeutet, dass im unlöslichen Polysilan der Anteil an Vinylgruppen und Si-H-Gruppen niedriger als im löslichen Anteil ist. Zusätzlich sind im unlöslichen Polysilan die Intensitäten der Banden bei 3060 cm^{-1} und 3040 cm^{-1} gegenüber den Intensitäten der Banden bei 2950 cm^{-1} und 2880 cm^{-1} sehr viel niedriger als im löslichen Polysilan. Die Intensität der Banden bei 2950 cm^{-1} und 2880 cm^{-1} ist eine Überlagerung aus Methyl-, Methylen- und Methingruppen. Die Reaktion, bei der der Anteil an Vinylgruppen und Si-H-Gruppen verringert wird und die zu einer Erhöhung der Methyl-, Methylen- und Methingruppen führt, ist die Hydrosilylierungsreaktion (Abb. 4.4). Die für diese Gruppen charakteristischen Banden liegen im Bereich der beiden beobachteten Banden bei 2950 cm^{-1} und 2880 cm^{-1} . Bei der Hydrosilylierungsreaktion handelt es sich um eine Vernetzungsreaktion, die

das Molekulargewicht der Polysilane erhöht. Die erhaltenen Ergebnisse weisen somit darauf hin, dass diese Reaktion für die Entstehung des unlöslichen Anteils eine Rolle spielen.

Gelpermeationschromatografie (GPC)

Tabelle 4.2: Zahlenmittel bzw. Gewichtsmittel der Molekularmasse (M_n bzw. M_w) und Polydispersität der synthetisierten Polysilane. Die Werte von PMPS sowie PMVPS1 bis PMVPS8 wurden aus [74] entnommen.

	M_n [Da]	M_w [Da]	$\frac{M_w}{M_n}$
PMPS	941	2420	2,57
PMVPS1	990	8830	8,92
PMVPS2	1340	8700	6,52
PMVPS3	1090	7790	7,15
PMVPS4	1050	7620	7,26
PMVPS5	1380	19200	13,89
PMVPS6	1650	9800	5,93
PMVPS7	1110	5560	5,02
PMVPS8	918	10400	11,29
PMVPS9	920	6430	6,99
PMVPS10	1640	9940	6,06
PMVPS11	1030	6380	6,22
PMVPS12	852	4860	5,71
PMVPS13	1110	6180	5,57
PMVPS14	1430	8810	6,16
PMVPS15	969	3820	3,94
PMVPS16	959	6180	6,44
PMVPS17	967	7310	7,56
PMVPS18	1570	11800	7,51
PVS	1030	31800	30,93
PPS	1720	4010	2,33
PMS	-	-	-

Für die Analyse der Molekularmasse löslicher Polysilane hat sich die Gelpermeationschromatographie etabliert. Als Detektoren wurden bei diesen Messungen ein Brechungsindex- und ein UV-Detektor, bei dem mit einer Wellenlänge von 254 nm gemessen wird, verwendet. Bei dieser Wellenlänge absorbieren sowohl die Phenylgruppe als auch die Vinylgruppe, die jeweils ein π -Elektronensystem besitzen. Die Ergebnisse des Brechungsindexdetektors sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Im Anhang (Kap. 10.4) befinden sich die GPC-Diagramme aller in diesem Zusammenhang syn-

thetisierten Polysilane.

Die erhaltenen Werte des Zahlenmittels der Molekularmasse M_n der Terpolymere liegen innerhalb eines weiten Bereiches zwischen 852 Da (PMVPS12) und 1650 Da (PMVPS6). Die höchste Molekularmasse wurde bei dem Polysilan PPS auf den Wert 1720 Da ermittelt. Da das Monosilan PTCS 3 Chloratome besitzt, können die ausschließlich aus diesem Monosilan aufgebauten Polysilane viele Verzweigungsstellen aufweisen. Das führt zu einer hohen Molekularmasse.

Zwischen den in Tab. 4.2 aufgeführten Werten der Molekularmasse ist kein Zusammenhang mit den Monosilankonzentrationen (Tab. 3.1) erkennbar. Es sind keine Hinweise zu sehen, dass ein Monosilan zu einer Erhöhung oder Verringerung der mittleren Molekularmasse führt. Trotzdem scheint die Monosilanzusammensetzung einen Einfluss auf die Form der Molekulargewichtsverteilung zu haben. Neben den unterschiedlichen Molekularmassen weisen die synthetisierten Polysilane unterschiedliche Polydispersitäten auf. Die engste Verteilung besitzt PMPS mit einem Wert von 2,57, während die breiteste Verteilung bei PVS vorliegt (30,93). Die Werte für die Polydispersitäten sind ebenfalls in Tab. 4.2 aufgeführt. Die Chromatogramme sind in den Abb. 10.2 bis Ab.10.22 gezeigt. Prinzipiell treten in den Kurven vier Maxima auf, die sich bei ungefähr 300 Da, 350 Da, 450 Da und zwischen 600 Da und 750 Da befinden. Desweiteren sind ein breites Maximum zwischen 1000 Da und 2000 Da sowie kleinere Maxima bei 10000 Da und 100000 Da vorhanden. Die Gewichtung der einzelnen Peaks ist von der Zusammensetzung abhängig und damit für die verschiedenen Werte der mittleren Molekularmassen und der Polydispersitäten verantwortlich. So besitzt der Peak bei ungefähr 500 Da bei niedrigmolekularen Polysilanen ($M_n < 1100$ Da) die höchste Intensität. Bei Polysilanen mit höheren M_n hat das Maximum oberhalb von 1000 Da die größte Intensität.

Ein Hinweis auf den Aufbau der synthetisierten Polysilane kann aus dem Vergleich der Kurven, die aus dem Brechungsindexdetektor und dem UV-Detektor erhalten wurden, abgeleitet werden. In Abb. 4.6 sind beispielhaft zwei Kurven dargestellt. Bei PMVPS6 stimmen die Signale beider Detektoren überein. Bei PMVPS8 weichen diese im Bereich kleiner Molekularmassen stark voneinander ab. Mit dem Brechungsindexdetektor wird in diesem Bereich eine deutlich größere Intensität gemessen als mit dem UV-Detektor. Bei PMVPS8 sind in den niedrigmolekularen Molekularmassen kaum Vinyl- und Phenylgruppen in den Polysilanen vorhanden, da der UV-Detektor sensitiv auf diese Seitengruppen reagiert. Das heißt, der niedrigmolekulare Bereich des Polysilans PMVPS8 besteht hauptsächlich aus Dimethylsilanwiederholungseinheiten. Die beiden anderen Wiederholungseinheiten sind erst bei höheren Molekularmassen zu finden. Das gleiche Verhalten konnte bei 12 von insgesamt 18

Terpolymeren (PMVPS1, PMVPS3, PMVPS5, PMVPS7, PMVPS9, PMVPS10, PMVPS11, PMVPS12, PMVPS15, PMVPS16, PMVPS17 und PMVPS18) beobachtet werden.

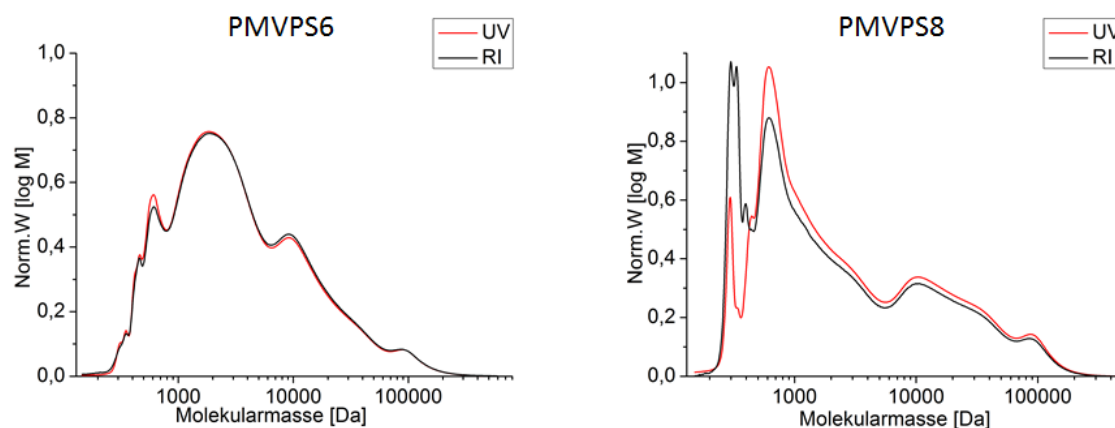


Abbildung 4.6: Vergleich der Signale des Ri- und des UV-Detektors an den Beispielen von PMVPS6 und PMVPS8. Diese Diagramme wurden aus [74] entnommen.

Aus den GPC-Diagrammen (Abb. 4.6) konnte für PMVPS8 abgeleitet werden, dass im niedrigmolekularen Bereich hauptsächlich Polysilane vorhanden sind, die aus Dimethylsilanwiederholungseinheiten aufgebaut sind. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum (Kap. 10.3) von PMVPS8 treten die für Dimethylsilanwiederholungseinheiten charakteristischen Signale bei -28 ppm, -37 ppm und -42 ppm [78, 79] auf. Die Signale des RI- und des UV-Detektors sind bei PMVPS6 nahezu deckungsgleich (Abb. 4.6). Die Polysilane bestehen damit sowohl aus Dimethylsilanwiederholungseinheiten als auch aus Phenylsilanwiederholungseinheiten und Methylvinylsilanwiederholungseinheiten. Dementsprechend sind in dem dazugehörigen ^{29}Si -NMR-Spektrum die Signale bei -28 ppm, -37 ppm und -42 ppm nicht vorhanden.

Der UV-Detektor zeigt in Abb. 4.6 bei PMVPS8 sowie in Abb. 4.7 bei PMVPS13 zwischen 200 Da und 300 Da ein schwächeres Signal als der RI-Detektor. Bei PMVPS8 sind die Polysilane demnach hauptsächlich aus Dimethylsilanwiederholungseinheiten aufgebaut. Diese Ergebnisse sind konsistent zu den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR Spektroskopie. Bei PMVPS8 (Abb. 4.6) und PMVPS13 (Abb. 4.7) sind zwischen 200 Da und 300 Da neben den Dimethylsilanwiederholungseinheiten auch kleinere Mengen an Wiederholungseinheiten vorhanden, deren Seitengruppen von dem UV-Detektor registriert werden. Ob es sich bei diesen Gruppen um Vinyl- oder Phenylgruppen handelt, kann daraus nicht abgelesen werden. Deswegen wurde für PMVPS13 ein UV-Detektoren mit unterschiedlicher Wellenlänge verwendet. Es wurden

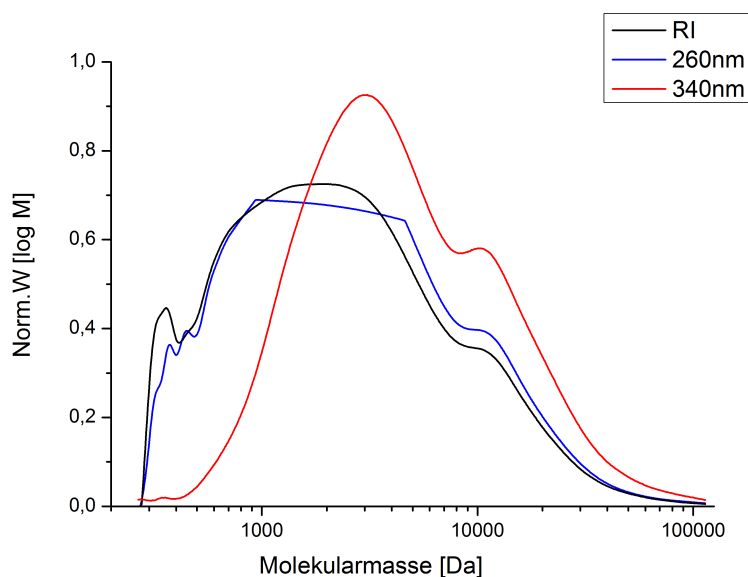


Abbildung 4.7: GPC-Messungen von PMVPS13 mittels eines Brechungsindexdetektors (RI) und UV-Detektoren unterschiedlicher Wellenlänge.

die Wellenlängen 260 nm und 340 nm verwendet. Bei 260 nm absorbieren sowohl die Vinyl- als auch die Phenylgruppe, während bei 340 nm nur die Phenylgruppe absorbiert (Abb. 4.7). Erst ab einer Molekularmasse von 500 Da tritt ein Messsignal des UV-Detektors mit der Wellenlänge von 340 nm auf. Das heißt, dass Polysilane, die eine größere Masse als 500 Da besitzen, Phenylsilanwiederholungseinheiten enthalten. Polysilane, die eine kleinere Masse als 500 Da besitzen, enthalten keine Phenylsilanwiederholungseinheiten. Dieses Ergebnis zeigen die Messungen in Abb. 4.7. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass PTCS 3 Chloratome besitzt. Wird dieses Monosilan in ein Polysilan eingebaut, stellt die Phenylsilanwiederholungseinheit ein Verzweigungspunkt dar. Aufgrund dieser verzweigten Struktur besitzen diese Polysilane eine höhere Molekularmasse. Phenylsilanwiederholungseinheiten scheinen gemäß Abb. 4.7 bevorzugt bei hohen Molekulargewichten eingebaut zu sein.

Die GPC-Ergebnisse ergaben eindeutig, dass DCDMS die Tendenz besitzt mit Monosilanen der gleichen Spezies zu reagieren. Das ist bei allen Polysilanen PMVPS1 bis PMVPS18 erkennbar. Ausnahmen sind die Polysilane PMVPS2, PMVPS4, PMVPS6, PMVPS13 und PMVPS14. Bei diesen Polysilanen treten diese Vorzugsreaktionen nicht auf. Bei diesen Zusammensetzungen wurden die höchsten Werte für die mittlere Molekularmassen gemessen.

Die Ergebnisse, die mittels GPC erhalten wurden, liefern somit erste Hinweise, dass

die Funktionalität einen direkten Einfluss auf die Löslichkeit der Polysilane besitzt. Das difunktionelle DCDMS führt zu Polysilanen mit geringeren Molekularmassen. Deren Löslichkeit in Toluol und THF ist sehr gut. Das trifunktionelle PTCS führt zu Polysilanen mit höheren Molekularmassen. DCMVS besitzt eine Funktionalität von 4 (siehe Kap. 2.3). Den Einfluss dieser Funktionalität auf die Löslichkeit der Polysilane lässt sich aus den IR-Messungen ableiten (Kap. 4.1.2). Die aus der Vernetzung der in der Methylvinylsilanwiederholungseinheiten vorhandenen Vinylgruppen durch die Hydrosilylierungsreaktion entstandenen Banden wurden durch IR-Messungen nachgewiesen (Kap. 4.1.2). Dadurch wurde die Löslichkeit dieser Polysilane abgesenkt.

Insgesamt kann aus den GPC-Messungen gefolgert werden, dass die organischen Seitengruppen einen Einfluss auf die Reaktivität der Monosilane haben. Dass organische Seitengruppen einen starken Einfluss auf die Reaktivität der chlorhaltigen Monosilane bei der Wurtz-Kupplung haben, wurde von Miller *et. al* beschrieben [26]. Bei diesen Untersuchungen wurden Polysilane nur aus jeweils einem chlorhaltigen Dichlormonosilan hergestellt³. Miller *et. al* konnten zeigen, dass an dem Siliciumatom gebundene Arylgruppe bzw. Arylgruppen die Bildung von Polysilanen aus diesen Monosilanen bei der Wurtz-Kupplung beschleunigen. Unterschiedliche Seitengruppen haben demnach eine andere Reaktivität der chlorhaltigen Monosilane zur Folge. Das kann ein Grund sein, warum bei den hier untersuchten Monosilanmischungen Vorzugsreaktionen bei der Bildung von Polysilanen nachgewiesen wurden.

Thermogravimetrie

Mittels thermogravimetrischer Messungen wurde das Pyrolyseverhalten der erhaltenen Polysilane untersucht. Dabei kann der Verlauf des Masseverlustes verfolgt werden, was einen ersten Anhaltspunkt über die ablaufenden Prozesse liefert. Die nach der Temperaturbehandlung zurückbleibende Masse wird hier als keramische Ausbeute bezeichnet.

In Tab. 4.3 sind die keramischen Ausbeuten im Vergleich zu den Molekularmassen der einzelnen Produkte aufgeführt. Je höher die Molekularmasse ist, desto höher ist tendenziell auch die keramische Ausbeute.

In Abb. 4.8 sind beispielhaft Kurven für vier Polysilane mit unterschiedlicher Molekularmasse aufgeführt. Im Anhang sind die TGA-Kurven aller Polysilane dar-

³Es wurden in dieser Literaturstelle keine Mischungen aus 2 oder mehr chlorhaltigen Dichlormonosilanen untersucht.

Tabelle 4.3: Zahlenmittel der Molekularmasse (M_n) und keramische Ausbeuten der synthetisierten Polysilane. Es sind die Werte der löslichen Polysilane aufgeführt. Die Werte von PMPS sowie PMVPS1 bis PMVPS8 wurden aus [74] entnommen.

	keramische Ausbeute [%]	M_n [Da]
PMPS	43,00	941
PMVPS1	39,14	990
PMVPS2	55,40	1340
PMVPS3	32,76	1090
PMVPS4	48,69	1050
PMVPS5	51,48	1380
PMVPS6	56,20	1650
PMVPS7	44,13	1110
PMVPS8	37,45	918
PMVPS9	49,20	920
PMVPS10	30,11	1640
PMVPS11	46,23	1030
PMVPS12	32,00	852
PMVPS13	50,73	1110
PMVPS14	56,59	1430
PMVPS15	44,06	969
PMVPS16	34,78	959
PMVPS17	44,42	967
PMVPS18	49,82	1570
PVS	64,55	1030
PPS	55,15	1720
PMS	0	-

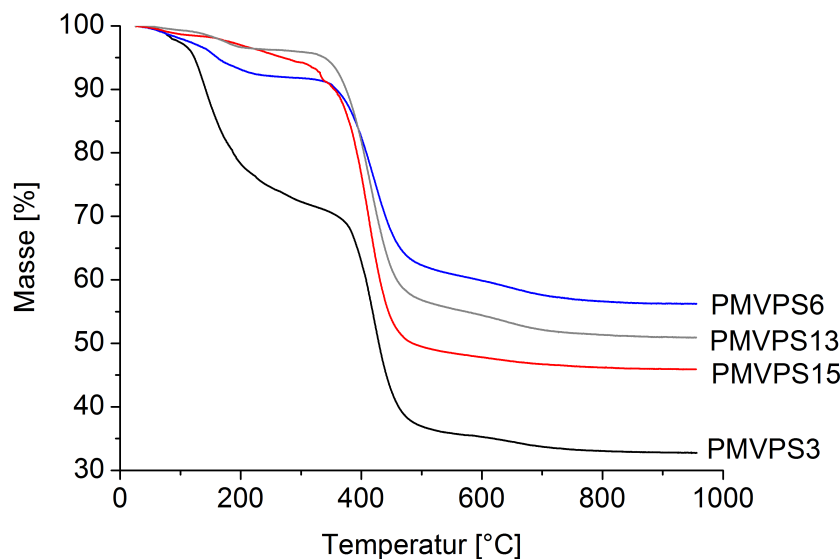


Abbildung 4.8: Aus den thermogravimetrischen Messungen ermittelte Kurven einiger aus der Versuchsreihe erhaltenen löslichen Polysilane. Die Kurven der restlichen löslichen Polysilane sind im Anhang dargestellt. Die Diagramme von PMVPS3 und PMVPS6 wurden aus [74] entnommen.

gestellt. Die Kurven weisen zwei Massenabnahmen auf. Es ist ein Masseabfall bei 220 °C und ein zweiter zwischen 350 °C und 500 °C zu beobachten.

Die Bedingung dafür, dass sich Polysilane zersetzen, ist eine ausreichend große Molekularmasse, damit diese nicht vorher verdampfen. Die Massenabnahme ab 350 °C ist auf die Zersetzung der längeren Moleküle zurückzuführen. Die Massenabnahme ab 220 °C hängt mit dem Verdampfen von niedrigmolekularen Polysilanen zusammen. Hinweise dafür sind in [8] zu finden. Darin wird die TGA-Kurve eines Polycarbosilans gezeigt. In dieser TGA-Kurve ist ein erster Masseabfall ab ungefähr 200 °C zu sehen. Es wurde angegeben, dass bei diesem Masseabfall Moleküle mit einer geringen Molekularmasse verdampfen. PMVPS3 besitzt im Vergleich zu PMVPS6 und PMVPS13 einen höheren Anteil an Ketten mit kleiner Molekularmasse. Aus diesem Grund ist bei PMVPS3 die erste Massenabnahme in dem TGA-Diagramm stärker als in den TGA-Diagrammen von PMVPS6 und PMVPS13.

Wie stark die zweite Abnahme ist, lässt sich mit der Anzahl der Polysilanmoleküle korrelieren ⁴, deren Molmasse größer als 1000 Da ist ⁵. Je größer die Anzahl dieser Moleküle ist, desto geringer ist der Masseabfall. Das ist im Vergleich zwischen den

⁴Die relative Anzahl an Polysilanmolekülen mit einer bestimmten Molekularmasse kann aus Molekularmassenverteilungen, die mittels GPC bestimmt wurden, abgelesen werden (Kap. 10.4).

⁵Dieser Wert wurde aus dem Vergleich der GPC-Diagramme mit den TGA-Diagrammen ermittelt.

TGA-Kurven von PMVPS6 und PMVPS13 zu sehen.

Neben diesem direkten Einfluss der Molekulargewichtsverteilung auf die Form der TGA-Kurven gibt es Hinweise darauf, dass die Zusammensetzung der Polysilane ebenfalls einen Einfluss auf diese Form hat. Die Polysilane PMVPS3 und PMVPS15 haben nahezu deckungsgleiche Molekulargewichtsverteilungen. Die Form der TGA-Kurven ist bei beiden Polysilanen verschieden. Bei PMVPS3 ist die erste Stufe ausgeprägter als bei PMVPS15. Bei letzterem nimmt die Masse um ungefähr 5 % kontinuierlich bis 350 °C ab. Für die Synthese von PMVPS3 werden 19,92 Mol% DCMVS, für PMVPS15 6,81 Mol% DCMVS verwendet. Die Methylvinylsilanwiederholungseinheiten scheinen das Auftreten der ersten Massenabnahme und somit das Verdampfen von niedrigmolekularen Verbindungen zu begünstigen. Der gleiche Effekt tritt im Vergleich zwischen PMVPS6 und PMVPS13 auf. PMVPS6 besitzt eine höhere mittlere Molekularmasse als PMVPS13. Der Anteil an niedrigmolekularen Verbindungen ist in PMVPS6 geringer als in PMVPS13. Trotzdem ist bei PMVPS6 in der TGA-Kurve der erste Masseabfall ausgeprägter als in PMVPS13. Hier scheint ebenfalls die Anzahl an Methylvinylsilanwiederholungseinheiten eine Rolle zu spielen. Das mittels NMR bestimmte Verhältnis zwischen Dimethylsilanwiederholungseinheiten und Methylvinylsilanwiederholungseinheiten ist im löslichen Anteil von PMVPS6 kleiner als bei PMVPS13 (Tab. 4.1). Der Anteil an Methylvinylsilanwiederholungseinheiten ist damit im löslichen Anteil von PMVPS6 höher als bei PMVPS13. Der Anteil an Methylvinylsilanwiederholungseinheiten übt zusätzlich einen Einfluss auf die zweite Massenabnahme ab 350 °C aus. Ein größerer Anteil hat eine geringere Massenabnahme zur Folge. Das ist in den Kurven in Abb. 4.8 sichtbar. Bei PMVPS15 beträgt diese Massenabnahme ungefähr 50 % und ist damit größer als bei PMVPS3 mit ungefähr 35 %. Das gleiche Verhalten ist im Vergleich zwischen PMVPS6 und PMVPS13 zu erkennen. Die zweite Massenabnahme beträgt bei PMVPS6 ungefähr 35 % und bei PMVPS13 etwa 45 %. Dieses Verhalten ist mit den durch die Temperaturerhöhung induzierte Hydrosilylierungsreaktionen der Vinylgruppen zu erklären. Diese Reaktionen werden ab einer Temperatur von 120 °C beobachtet [75]. Das ist auch der Grund, warum das aus PVS hergestellte Polysilan PVS mit 64,55 % die höchste keramische Ausbeute besitzt, obwohl die Molekularmasse 1030 Da beträgt.

Polysilane mit niedrigen Molekularmassen verdampfen bei niedrigen Temperaturen. Daraus resultiert der besprochene Masseabfall ab 220 °C. Befinden sich Methylvinylsilanwiederholungseinheiten in Polysilanen mit einem niedrigen Molekulargewicht, verdampfen diese Polysilane bevor die Hydrosilylierungsreaktionen stattfinden können. Daraus resultiert eine niedrige keramische Ausbeute. Die Vernetzungs-

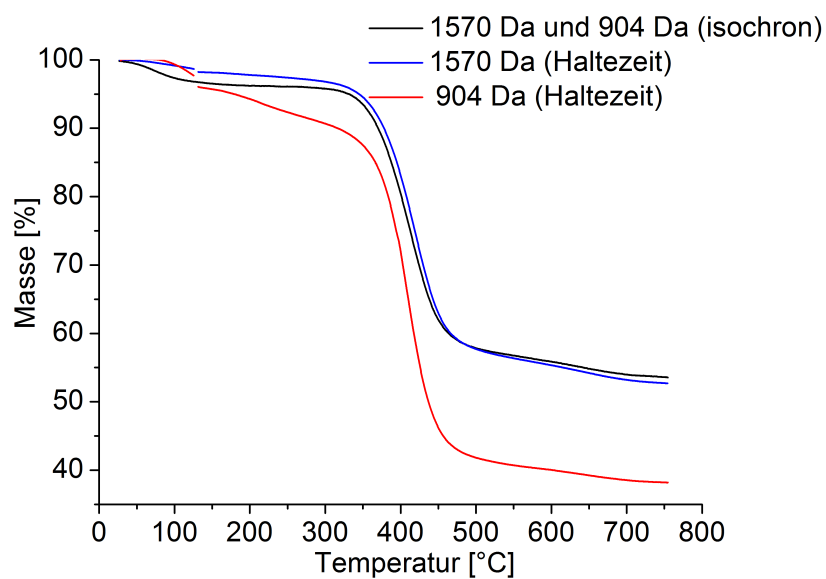


Abbildung 4.9: TGA-Messungen von 2 unterschiedlichen Polysilanen mit der Zusammensetzung PMVPS18. Die beiden Polysilane unterscheiden sich mit 904 Da bzw. 1570 Da in ihrer zahlenmittleren Molekularmasse. Es wurde jeweils ein Temperaturprogramm verwendet, bei dem das Aufheizen mit $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ erfolgte und einem das in Abb. 3.4 dargestellt ist. Bei den Polysilanen mit den mittleren Molekularmassen von 1570 Da und 904 Da sind die TGA-Kurven bei dem isochronen Temperaturprogramm deckungsgleich.

reaktionen über die Vinylgruppen müssen also stattfinden, bevor die Ketten verdampfen können. Das wird über das bei der Pyrolyse verwendete Temperaturprogramm eingestellt. Der Einfluss des Temperaturprogramms ist in Abb. 4.9 gezeigt. In dieser Abbildung sind die TGA-Kurven für zwei Polysilane der Zusammensetzung PMVPS18 mit unterschiedlichen Molekulargewichten dargestellt⁶. Das Zahlenmittel M_n beträgt bei dem einen Polysilan 904 Da und bei dem anderen 1570 Da. Zur Messung wurden zwei Temperaturprogramme verwendet. Bei einem wird mit einer konstanten Rate von $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ (isochron) aufgeheizt. Das andere verwendete Temperaturprogramm ist in Abb. 3.4 dargestellt. Bei dem isochronen Heizprogramm spielt es innerhalb einer Zusammensetzung keine Rolle, welche Molekularmasse die Polysilane besitzen. Die beiden Kurven sind in Abb. 4.9 deckungsgleich. Erst durch das langsame Aufheizen bis 150 °C und dem Halten dieser Temperatur ist ein Unterschied zwischen den beiden Polysilanen mit den Molekulargewichten von 904 Da und 1570 Da erkennbar.

Bis zu der Zersetzungstemperatur von 360 °C nimmt die Masse bei dem Polysilan mit einem mittleren Molekulargewicht von 904 Da um etwa 12 % ab. Das Polysilan mit einem mittleren Molekulargewicht von 1570 Da weist bei dieser Temperatur eine Massenabnahme von 4 % auf. Anschließend nimmt die Masse bei dem Polysilan mit dem mittleren Molekulargewicht von 1570 Da um 43 % ab. Die 4 % Massenabnahme bis zu der Temperatur von 360 °C und die anschließende Massenabnahme von 43 % führen zu einer Gesamtmassenabnahme von 47 %. Die resultierende keramische Ausbeute ist demnach 53 % (Abb. 4.9). Bei dem Polysilan mit dem mittleren Molekulargewicht von 904 Da nimmt die Masse bis zu der Temperatur von 360 °C um 12 % ab. Die anschließende Massenabnahme beträgt 50 %. Die Gesamtmassenabnahme beträgt also 62 %. Die resultierende keramische Ausbeute ist demnach 38 % (Abb. 4.9). Das ist ein Hinweis darauf, dass durch die Haltezeit bei 150 °C bei dem Polysilan mit dem mittleren Molekulargewicht von 904 Da die niedrigmolekularen Verbindungen verdampfen. Aus den Ergebnissen der GPC-Messungen ist wiederum bekannt, dass diese Verbindungen aus Dimethylsilanwiederholungseinheiten und Methylvinylsilanwiederholungseinheiten aufgebaut sind. Auf der Basis des vorher Gesagten lässt sich folgern, dass der Anteil der Methylvinylsilanwiederholungseinheiten durch das Verdampfen verringert wird. Dadurch stehen weniger Vinylgruppen zur Verfügung, die bei weiterer Temperaturerhöhung vernetzen können. Das hat eine größere zweite Massenabnahme ab 360 °C zur Folge.

Das Verdampfen der niedrigmolekularen Verbindungen, die aus Dimethylsilanwie-

⁶Die Einstellung der unterschiedlichen Molekulargewichte erfolgte über die Synthesetemperatur (siehe Kapitel 4.1.5).

derholungseinheiten und Methylvinylsilanwiederholungseinheiten aufgebaut sind, hat gleichzeitig eine Auswirkung auf den Kohlenstoffgehalt der Pyrolysate. Das Temperaturprogramm mit der Haltezeit bei 150 °C liefert für das Polysilan mit der mittleren Molekularmasse von 904 Da ein Pyrolysat mit einem Kohlenstoffgehalt von 44,4 Masse%. Das gleiche Temperaturprogramm führt bei dem Polysilan mit der mittleren Molekularmasse von 1570 Da zu einem Pyrolysat mit einem Kohlenstoffgehalt von 32,5 Masse%. Bei dem Polysilan mit der mittleren Molekularmasse von 904 Da dampfen die Moleküle mit einer niedrigen Molekularmasse ab. Es pyrolysieren die Moleküle mit einer höheren Molekularmasse (Abb. 4.9). Aus den GPC-Messungen ist bekannt, dass sich in den Molekülen mit einer höheren Molekularmasse die Phenylsilanwiederholungseinheiten befinden (Abb. 4.7). Der höhere Kohlenstoffgehalt der Phenylsilanwiederholungseinheiten im Vergleich zu den Dimethylsilanwiederholungseinheiten sowie den Methylvinylsilanwiederholungseinheiten hat einen höheren Kohlenstoffgehalt im Vergleich zu dem Polysilan mit der mittleren Molekularmasse von 1570 Da zur Folge.

Der Kohlenstoffgehalt dieser beiden Pyrolysate ist höher als der Kohlenstoffgehalt der Pyrolysate, die durch das isochrone Temperaturprogramm erhalten wurden. Bei letzteren sind 29,5 Masse% Kohlenstoff in der Probe enthalten.

Für alle Versuche wurde das Pyrolyseprogramm mit der Haltezeit von 30 min bei 150 °C verwendet, da mit diesem Temperaturprogramm zusätzlich Keramikfasern aus den Grünfasern erhalten werden konnten (Kap. 7).

4.1.3 Statistische Versuchsplanung

Die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen sind in Tab. 4.4 aufgeführt. Aus diesen Ergebnissen lassen sich zusammen mit den Konzentrationen in Tab. 3.1 Tendenzen ableiten, welchen Einfluss die einzelnen Monosilane auf die Ergebnisse der Reaktionsausbeute, keramischen Ausbeute und des Si:C-Verhältnisses haben. Eine Erhöhung der DCDMS-Konzentration führt zu einem Anstieg der Reaktionsausbeute und des Si:C-Verhältnisses. Gleichzeitig sinkt der Wert der keramischen Ausbeute. Die Zugabe von PTCS verringert sowohl die Reaktionsausbeute, als auch das Si:C-Verhältnis. Die keramische Ausbeute wird jedoch erhöht. Eine höhere DCMVS Konzentration führt zu einer höheren keramischen Ausbeute und einem höheren Si:C-Verhältnis während die Reaktionsausbeute verringert wird.

Um diese Tendenzen quantifizieren zu können, werden die Messwerte in Tab. 4.4 statistisch analysiert. Die mathematische Anpassung der gemessenen Daten für die Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute und des Si:C-Verhältnisses erfolgt

Tabelle 4.4: Vergleich der gemessenen und der berechneten Werte der Polysilan für die Reaktionsausbeute, die keramische Ausbeute und das Si:C-Verhältnis. Die Messwerte von PMPS sowie PMVPS1 bis PMVPS8 wurden aus [74] entnommen. Bei PMVPS18 handelt es sich um die optimierte Zusammensetzung und ist deswegen gesondert dargestellt.

	Reaktionsausbeute		keramische Ausbeute		Si:C-Verhältnis	
	berechnet [Masse%]	gemessen [Masse%]	berechnet [Masse%]	gemessen [Masse%]	berechnet	gemessen
PMPS	91,07	90,03	40,62	39,14	0,447	0,481
PMVPS1	56,42	43,85	55,19	38,15	0,801	0,771
PMVPS2	52,11	42,32	52,87	49,40	0,467	0,450
PMVPS3	91,86	89,30	35,74	34,50	0,866	0,831
PMVPS4	80,13	79,00	47,95	48,69	0,829	0,548
PMVPS5	79,15	79,81	49,23	51,48	0,453	0,408
PMVPS6	46,77	55,73	52,23	53,50	0,629	0,551
PMVPS7	83,97	73,85	36,38	48,00	0,652	0,519
PMVPS8	72,14	48,38	46,79	34,80	0,636	0,555
PMVPS9	72,14	75,20	46,79	49,20	0,636	0,636
PMVPS10	72,14	68,77	46,79	30,11	0,636	0,653
PMVPS11	46,89	45,31	52,04	46,23	0,574	0,726
PMVPS12	73,32	44,50	50,91	32,00	0,819	0,575
PMVPS13	85,60	81,10	44,43	50,73	0,841	0,917
PMVPS14	48,32	43,94	52,81	56,59	0,685	0,699
PMVPS15	84,67	84,27	37,39	44,06	0,582	0,849
PMVPS16	84,93	85,32	35,76	34,78	0,722	0,692
PMVPS17	72,14	81,81	46,79	44,42	0,636	0,570
PMVS	45,65	45,71	65,48	64,55	0,977	0,972
PPS	99,53	99,88	53,89	55,15	0,363	0,363
PMS	16,07	87,14	-	-	-	-
PMVPS18	82,02	75,58	46,30	53,53	0,824	0,958

über die Formel

$$A_{z_i} = S + S_V z_{V_i} + S_P z_{P_i} + S_D z_{D_i} + S_{2V} z_{V_i}^2 + S_{2P} z_{P_i}^2 + S_{2D} z_{D_i}^2 + S_{VP} z_{V_i} z_{P_i} + S_{VD} z_{V_i} z_{D_i} + S_{PD} z_{P_i} z_{D_i} + S_{3V} z_{V_i}^3 + \dots \quad (4.1)$$

A_{z_i} ist das berechnete standardisierte Ergebnis aus dem Versuch i . z ist die standardisierte Monosilankonzentration⁷. Der tiefgestellte Buchstabe V steht für DCMVS, P für PTCS und D für DCDMS. i steht wiederum für den jeweiligen Versuch. Damit können die oben genannten Tendenzen quantifiziert werden. Das geschieht in 2 Schritten. Zum einen werden die Konstanten $S_{x,y}$ ($x = M, V, P$ und $y = M, V, P$) ermittelt, die einen Einfluss auf das Ergebnis A_{z_i} haben. Zum anderen wird der Wert dieser Konstanten $S_{x,y}$ ($x = M, V, P$ und $y = M, V, P$) bestimmt.

Die Konstante S beschreibt den Nullpunkt der mittels (4.1) beschriebenen Kurve. Bei den Konstanten S_x ($x = M, V, P$) handelt es sich um die linearen Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen und den jeweiligen Ergebnissen der Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute bzw. dem Si:C-Verhältnis. Deswegen können in diesen Konstanten, deren Werte in Tab. 4.5 aufgeführt sind, die oben genannten Tendenzen abgelesen werden. Positive Werte dieser Konstanten bedeuten, dass eine Erhöhung der Konzentration zu einem Anstieg des jeweiligen Ergebnisses führt. Negative Werte bedeuten dagegen, dass das Monosilan einen gegenteiligen Effekt hat.

Eine große Stärke der in der statistischen Versuchsplanung verwendeten Auswertung ist, dass die Anzahl der Konstanten möglichst stark verringert wird. Es werden also die Konstanten nicht berücksichtigt, die keinen Einfluss auf das Ergebnis haben [80]. Das bedeutet aber auch, dass die unwichtigen Konstanten in Tab. 4.5 nicht auftauchen.

In dieser Arbeit beschreiben die Konstanten in den quadratischen Termen aus (4.1) $S_{x,y}$ ($x = M, V, P$ und $y = M, V, P$), deren Werte in Tab. 4.5 gegeben sind, die Wechselwirkungen der Monosilane untereinander. Positive Werte dieser Konstanten bedeuten, dass der Effekt des ersten Monomers x auf die Ergebnisse durch das zweite Monosilan y verstärkt wird. Bei einem negativen Wert der Konstanten wird der Effekt des ersten Monosilans x durch das zweite Monosilan y abgeschwächt.

Die Konstanten in Tab. 4.5 ergeben mit (4.1) ein Modell, womit die Ergebnisse berechnet und mit den gemessenen verglichen werden können (Tab. 4.4). Zusätzlich

⁷Bei den in Tab. 4.5 angegebenen Werten handelt es sich um die standardisierten Konstanten. Im Anhang wird zusätzlich auf den Unterschied zwischen den standardisierten und den nicht-standardisierten Werten eingegangen (Kap. 10.2.2).

Tabelle 4.5: Ermittelte Konstanten, die die experimentellen und standardisierten Ergebnisse der Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute und des Si:C-Verhältnisses beschreiben. Der lineare Zusammenhang bedeutet, dass mit diesen Konstanten der direkte Einfluss auf die Ergebnisse der Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute und des Si:C-Verhältnisses beschrieben wird. Die Wechselwirkungen beziehen sich auf den Einfluss eines Monomers auf die Wirkung eines anderen. Diese Zusammenhänge werden detailliert im Text beschrieben.

	Reaktionsausbeute	keramische Ausbeute	Si:C-Verhältnis	
S	2,53429	5,88635	2,96534	
S_V	-1,08293	0,195064	0,735403	linearer Zusammenhang
S_P	-0,58751	0,295522	-1,30321	
S_D	2,00609	-0,575548	0,559731	
S_{2P}	-	-	0,138142	Wechselwirkungen
S_{2D}	0,0400696	-1,14473	0,2436	
S_{VP}	-2,04312	-1,15898	-	
S_{VD}	1,28456	-	0,192655	
S_{PD}	-	-	-0,327931	
S_{DDV}	0,381905	-	-	

können die Ergebnisse neuer Versuche innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches vorhergesagt werden⁸. Das ist grafisch in Abb. 4.10 (Si:C-Verhältnis), Abb. 4.11 (Reaktionsausbeute) und Abb. 4.12 (keramische Ausbeute) gezeigt. Diese Konturplots besitzen 3 als Dreieck angeordnete Achsen, auf denen die Volumenkonzentrationen der Monosilane DCDMS, PTCS und DCMVS aufgetragen sind. Die berechneten Ergebnisse der Reaktionsausbeute, keramischen Ausbeute und SiC-Verhältnisses sind farbkodiert innerhalb dieses Dreiecks dargestellt.

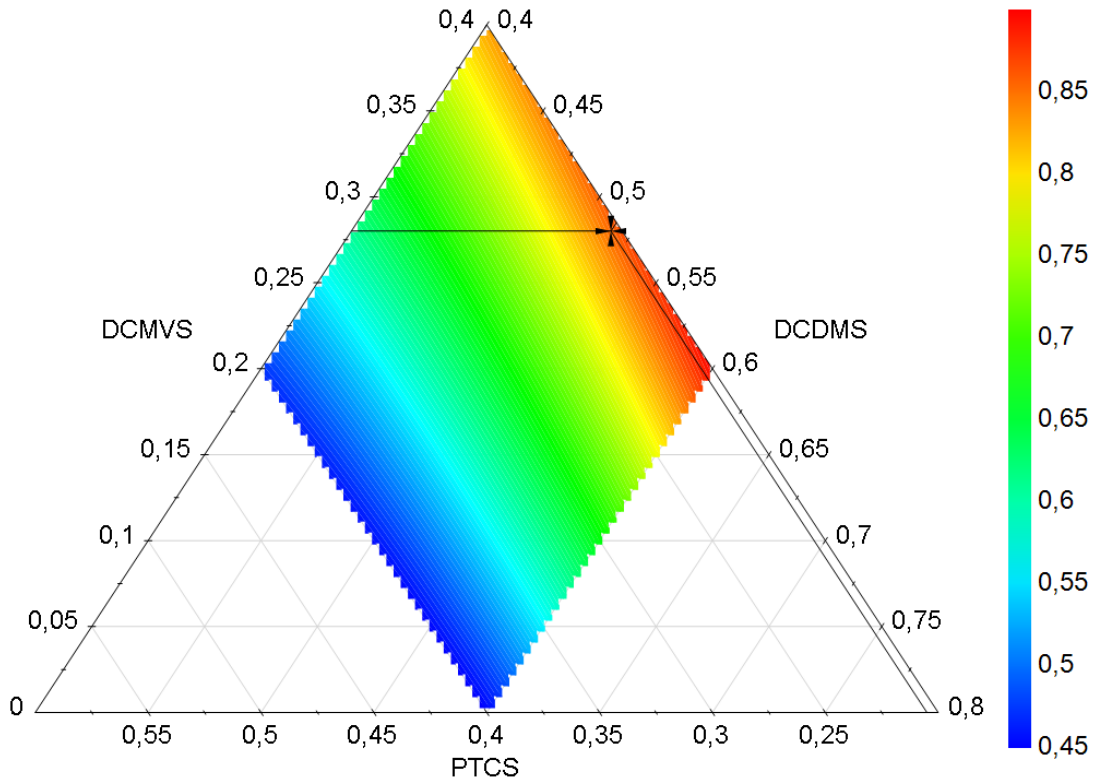


Abbildung 4.10: Berechnete Werte der Si:C-Verhältnisse der Pyrolysate in Abhängigkeit von den Monosilankonzentrationen. Die Achsen für die Monosilankonzentrationen sind als Dreieck angeordnet. Die berechneten Werte für die Reaktionsausbeute sind farbkodiert in diesem Dreieck dargestellt. In der Legende rechts können die Farben den berechneten Werte zugeordnet werden. Mit dem Kreuz ist die optimierte Kombination der Monosilankonzentrationen gekennzeichnet.

Die standardisierten Konstanten in Tab. 4.5 ermöglichen einen Vergleich der Modelle für die Reaktionsausbeute, die keramische Ausbeute und das Si:C-Verhältnis miteinander. Mit diesen Konstanten können aus diesen 3 Modellen die Konzentra-

⁸Aus den nicht standardisierten Werten im Anhang ist eine direkte Berechnung der Ergebnisse aus den Zusammensetzungen in Tab. 3.1 wie im Anhang beschrieben (Kap. 10.2.3) möglich.

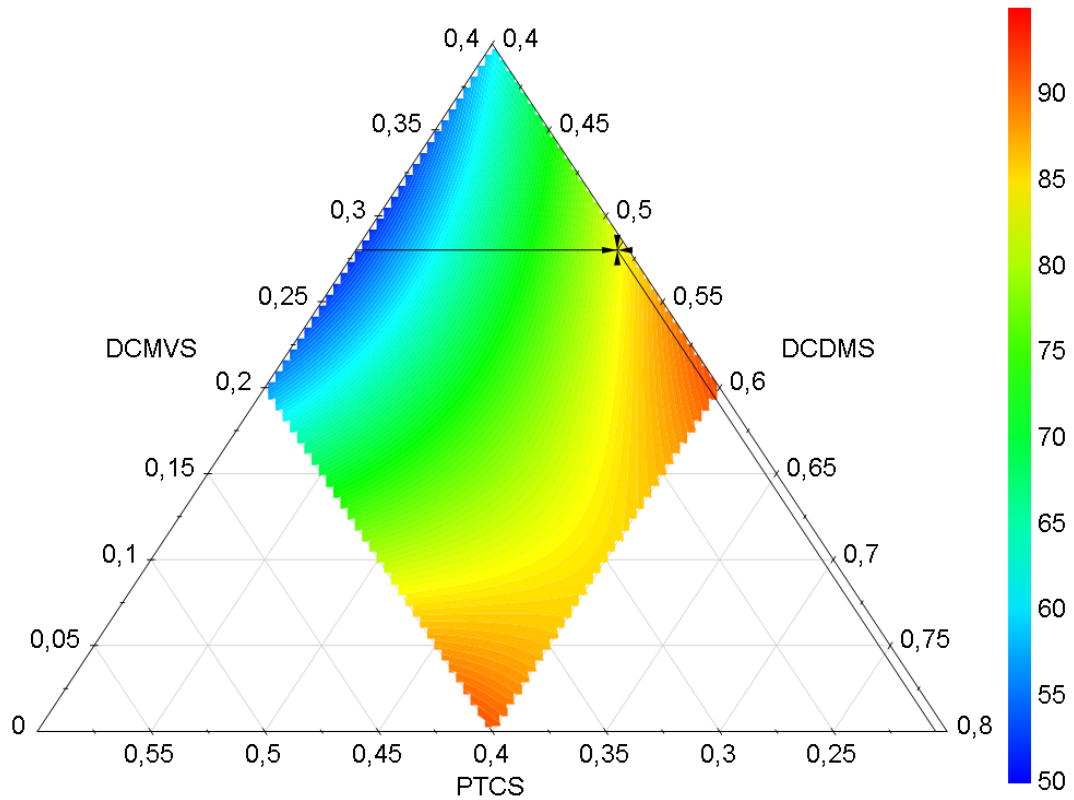


Abbildung 4.11: Berechnete Werte der Reaktionsausbeute in Abhängigkeit von den Monosilankonzentrationen. Die Achsen für die Monosilankonzentrationen sind als Dreieck angeordnet. Die berechneten Werte für die Reaktionsausbeute sind farbkodiert in diesem Dreieck dargestellt. In der Legende rechts können die Farben den berechneten Werte zugeordnet werden. Mit dem Kreuz ist die optimierte Kombination der Monosilankonzentrationen gekennzeichnet.

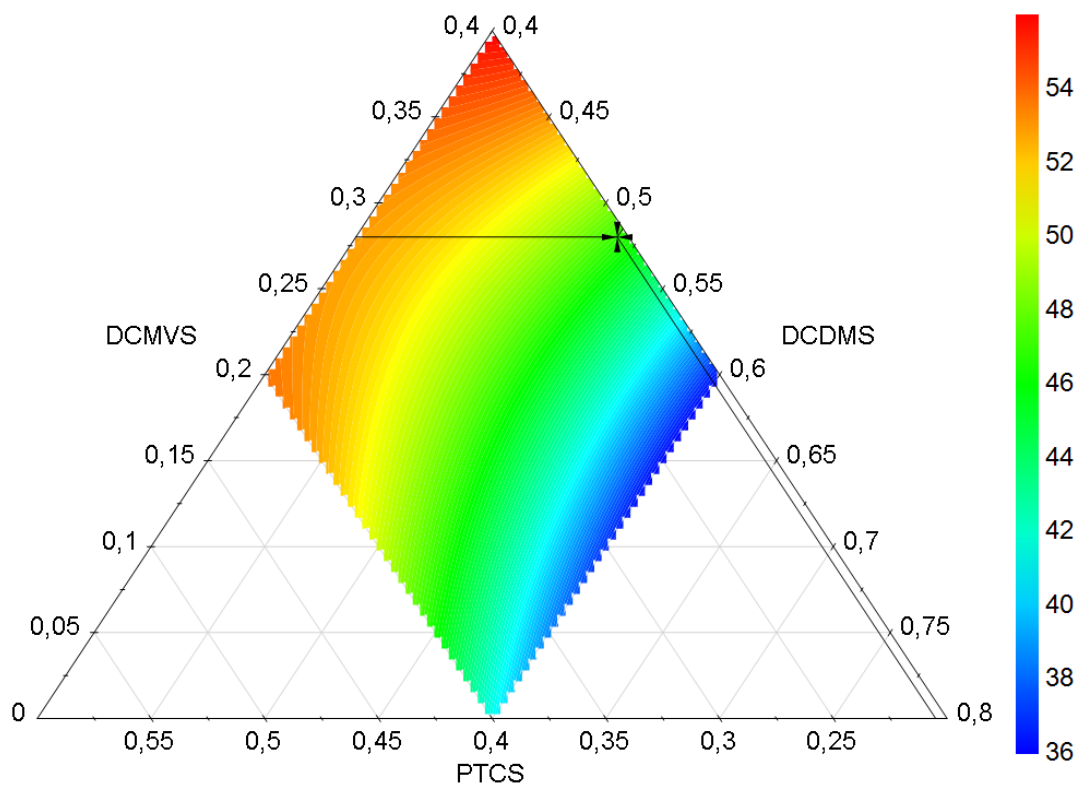


Abbildung 4.12: Berechnete Werte der keramischen Ausbeute in Abhängigkeit von den Monosilankonzentrationen. Die Achsen für die Monosilankonzentrationen sind als Dreieck angeordnet. Die berechneten Werte für die Reaktionsausbeute sind farbkodiert in diesem Dreieck dargestellt. In der Legende rechts können die Farben den berechneten Werte zugeordnet werden. Mit dem Kreuz ist die optimierte Kombination der Monosilankonzentrationen gekennzeichnet.

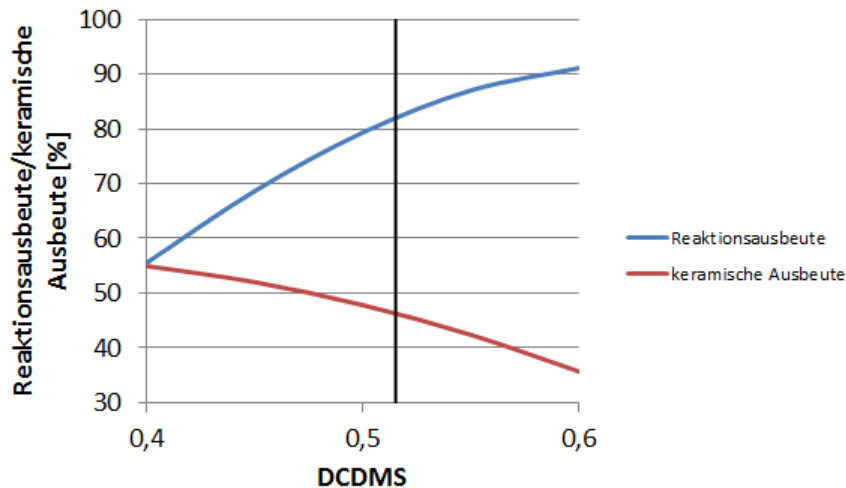


Abbildung 4.13: Schnitte durch die in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 dargestellten Diagramme bei einer PTCS Konzentration von 0,205. Zusätzlich ist die DCDMS Konzentration von PMVPS18 bei 0,515 eingezeichnet. Für weitere Erklärungen siehe Text.

tionen bestimmt werden, für die die 3 Antwortgrößen Werte annehmen, die so hoch wie möglich sind. Diese optimierte Zusammensetzung ist mit PMVPS18 bezeichnet. Die Lage dieser Zusammensetzung ist in den Abb. 4.10, Abb. 4.11 und Abb. 4.12 mit einem Kreuz markiert.

PMVPS18 kann zudem grafisch bestimmt werden. Das ist in Abb. 4.10 gezeigt. In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass ein hohes Si:C-Verhältnis, was einen niedrigen Kohlenstoffanteil und damit eine Stöchiometrie nahe an SiC bedeutet, nur mit einer geringen Menge an dem Monosilan PTCS erzielt werden kann. Aus dem Verlauf der Kurve wird ebenfalls deutlich, dass bei einer konstanten PTCS Konzentration eine größere Menge an DCDMS vorteilhaft für ein hohes Si:C-Verhältnis ist.

In Abb. 4.13 ist jeweils ein Schnitt durch die Diagramme in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 entlang einer PTCS Konzentration von 0,205 dargestellt. Eine höhere DCDMS Konzentration führt zu einer höheren Reaktionsausbeute. Allerdings führt eine hohe DCDMS Konzentration zu einer Verschlechterung der keramischen Ausbeute. Also muss bei einer niedrigen PTCS Konzentration ein Kompromiss zwischen der Reaktionsausbeute und der keramischen Ausbeute gefunden werden. Die Summe aus der berechneten keramischen Ausbeute und der berechneten Reaktionsausbeute erlaubt eine Abschätzung, wo beide Werte gemeinsam den höchsten Wert annehmen. Aus den Kurvenverläufen in Abb. 4.13 ergibt sich, dass die DCDMS Konzentration bei ungefähr 0,50 liegen muss. Da die Summe oberhalb von 0,50 größer ist als unterhalb von 0,50, muss der Wert der DCDMS Konzentration demnach oberhalb von 0,50 lie-

gen. Die optimierten Konzentrationen sind 28 Vol.% DCMVS, 20,5 Vol.% PTCS und 51,5 Vol.% DCDMS (28 mol% DCMVS, 17 mol% PTCS und 55 mol% DCDMS).

Aus den experimentellen und den damit tendenziell einhergehenden berechneten Werten konnten somit Modelle entwickelt werden, die es ermöglichen, eine optimierte Zusammensetzung PMVPS18 zu ermitteln. Die anschließende experimentelle Verifizierung liefert für dieses Polymersystem in der Tat die besten Ergebnisse im Vergleich zu allen anderen Synthesen. Vor allem ist der Kohlenstoffüberschuss in Bezug auf stöchiometrisches SiC sehr gering (Tab. 4.4).

Erklärung der Konstanten auf molekularer Ebene

Mittels der spektroskopischen Methoden können die Werte der standardisierten Konstanten $S_{x,y}$ ($x = M, V, P$ und $y = M, V, P$) für die Reaktionsausbeute, die keramische Ausbeute und dem Si:C-Verhältnis in Tab. 4.5 qualitativ erklärt werden. Mit Hilfe der NMR- und der IR-Spektroskopie wurde die Tendenz der Vinylgruppen zu Vernetzungsreaktionen nachgewiesen. Das führt zu einer Anreicherung der Methylvinylsilanwiederholungseinheiten, bzw. deren Reaktionsprodukte⁹, im unlöslichen Anteil der Polysilane. Dadurch entstehen größere Moleküle, die auf Grund ihrer schlechteren Löslichkeit die Reaktionsausbeute verringern. Das äußert sich in dem Modell der Reaktionsausbeute mit einem negativen Wert der Konstanten S_V .

Während der Pyrolyse vernetzen die in dem löslichen Polysilan vorhandenen Vinylgruppen über Hydrosilylierungsreaktionen. Die so entstehenden größeren Moleküle besitzen eine höhere keramische Ausbeute, was durch den positiven Wert der Konstante S_V in diesem Modell ausgedrückt wird.

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte eine leichte Verringerung der Phenylsilanwiederholungseinheiten im löslichen Anteil im Vergleich zu den für die Synthese eingesetzten Mengen beobachtet werden. Das ist ein Hinweis darauf, dass das Monosilan PTCS die Reaktionsausbeute verringert und wird durch den negativen Wert von S_P in dem Modell der Reaktionsausbeute bestätigt. Die Trifunktionalität des Monosilans scheint also die Molekularmasse zu erhöhen, die Löslichkeit zu vermindern und so zu einer Verringerung der Reaktionsausbeute zu führen. Gleichzeitig bewirkt eine Erhöhung der Molekularmasse eine bessere keramische Ausbeute. Das wird durch den positiven Wert der Konstante S_P in dem Modell der keramischen Ausbeute bestätigt.

Die chemische Zusammensetzung der Pyrolysate ist direkt von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches abhängig. S_P ist in dem Modell für das Si:C-Verhältnis

⁹aus der Hydrosilylierung stammende Carbosilangruppen

negativ. PTCS erhöht den Kohlenstoffgehalt in dem Pyrolysat. S_V und S_D besitzen in dem Modell für das Si:C-Verhältnis positive Werte. Sowohl DCDMS als auch DCMVS verringern den Kohlenstoffgehalt in dem Pyrolysat. S_V ist kleiner als S_D . DCDMS verringert den Kohlenstoffgehalt somit stärker als DCMVS. Damit korreliert der Kohlenstoffgehalt dieser beiden Monosilane direkt mit dem Kohlenstoffgehalt der Pyrolysate.

Aus den GPC-Diagrammen gibt es Hinweise, dass DCDMS eine Tendenz besitzt, bevorzugt mit Monosilanen der gleichen Spezies zu reagieren (Kap. 4.1.2). Ein Hinweis dafür ist der Wert der Konstante S_D in den Modellen der Reaktionsausbeute und der keramischen Ausbeute. Die durch diese Reaktion verursachte niedrige Molekularmasse erhöht die Reaktionsausbeute, das heißt, der Wert von S_D ist positiv. Die geringe Molekularmasse verringert aber gleichzeitig die keramische Ausbeute. Das ist durch den negativen Wert von S_D in diesem Modell ausgedrückt. Ein weiterer Hinweis für die Tendenz von DCDMS mit Monosilanen der gleichen Spezies zu reagieren ist die quadratische Abhängigkeit der Reaktionsausbeute und der keramischen Ausbeute von der DCDMS-Konzentration in Gleichung (4.1). Das wird durch die Konstanten S_{2D} ausgedrückt. Diese Konstante besitzt in beiden Modellen das gleiche Vorzeichen wie jeweils S_D und verstärken somit den Effekt der linearen Konstanten.

Für DCMVS konnten aus den Rechnungen keine Hinweise für bevorzugte Reaktionen mit einem bestimmten Monosilan erhalten werden. Es reagiert mit PTCS und DCDMS gleichermaßen. Das wird durch die negative Wechselwirkung S_{VP} in dem Modell der Reaktionsausbeute angezeigt. Das Vorzeichen von S_{VP} ist negativ. Das heißt, die Kombination von PTCS und DCMVS schwächt den Einfluss, den die Monomere einzeln auf die Reaktionsausbeute ausüben. Ähnlich verhält es sich mit der Konstanten S_{VP} in dem Modell der keramischen Ausbeute. In diesem Modell ist S_{VP} wiederum negativ. PTCS und DCMVS schwächen sich in ihrem positiven Einfluss auf die keramische Ausbeute gegenseitig ab. Die positive Konstante S_{VD} in dem Modell des Si:C-Verhältnisses zeigt an, dass sich DCMVS und DCDMS gegenseitig verstärken. Ist ein Polysilan aus diesen beiden Monosilanen aufgebaut, dann besitzt das resultierende Pyrolysat ein sehr hohes Si:C-Verhältnis.

4.1.4 Rheologie

Die Ergebnisse der rheologischen Messungen sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Analog zu [15] wurden die Verlustfaktoren für die Frequenzen 5 Hz und 10 Hz bestimmt. Für PVS und PMS konnten keine Werte ermittelt werden. Die Viskosität des Polysi-

lans PVS war zu niedrig um reproduzierbare Werte zu erhalten. PMS lieferte nach Abzug des Lösungsmittels eine gelartige Masse, die nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Tabelle 4.6: Verlustfaktor der Polysilanlösungen bei 5,179 Hz und 10,00 Hz in Korrelation zu der bei der Synthese der Polysilane eingesetzten Volumenkonzentration an Phenyltrichlorsilan. Die Werte von PMPS sowie PMVPS1 bis PMVPS8 wurden aus [74] entnommen.

	$\tan(\delta_{5,179\text{Hz}})$	$\tan(\delta_{10,00\text{Hz}})$	Vol.% PTCS
PMPS	5,144	8,419	40
PMVPS1	3,556	0,454	20
PMVPS2	0,743	0,867	40
PMVPS3	2,010	2,005	20
PMVPS4	1,606	1,603	20
PMVPS5	0,316	0,319	40
PMVPS6	2,145	1,970	30
PMVPS7	1,986	2,090	30
PMVPS8	2,183	1,949	30
PMVPS9	1,796	2,013	30
PMVPS10	4,298	3,804	33
PMVPS11	1,859	1,775	20
PMVPS12	1,682	0,9255	20
PMVPS13	2,533	2,258	20
PMVPS14	1,821	1,907	27
PMVPS15	3,489	3,885	33
PMVPS16	1,659	1,566	27
PMVPS17	1,276	1,381	30
PMVPS18	1,143	1,295	21
PVS	-	-	0
PPS	0,112	0,127	1
PMS	-	-	0

Bis auf die Polysilane PMVPS2, PMVPS5 und PPS sind die Verlustfaktoren der restlichen Polysilane bei 5 Hz größer als 1, was ein viskoelastisches Fließverhalten bedeutet. Bei 10 Hz zeigen alle Polysilane außer PMVPS1, PMVPS2, PMVPS5, PMVPS12 und PPS viskoelastisches Fließverhalten. In Tab. 4.6 sind neben den Verlustfaktoren die PTCS-Konzentrationen aufgelistet. Es besteht ein prinzipieller Zusammenhang zwischen der Konzentration dieses Monosilans und den Verlustfaktoren bei 5 Hz und 10 Hz. Niedrige Werte für den Verlustfaktor bedeuten ein elastischeres Verhalten. Wie ausgeprägt dieses elastische Verhalten ist, steht im Zusammenhang mit der Vernetzung der Polysilane. Je stärker die Vernetzung der Polysilane ist, desto elas-

tischer ist es. Vernetzungen in den Polysilanen werden bei diesen Synthesen über das trifunktional reagierende Monosilan PTCS erreicht. Damit ist der Zusammenhang zwischen dem Verlustfaktor und der Monosilankonzentration zu erklären. Die niedrigsten Verlustfaktoren werden bei den Polysilanen PMVPS2 und PMVPS5 gemessen. Bei diesen Polysilanen wurden für die Synthesen eine PTCS-Konzentration von 40 Vol.% verwendet. Den niedrigsten Wert für die Verlustfaktoren mit 0,112 wird bei PPS erreicht. Dieses ausschließlich aus PTCS hergestellte Polysilan besitzt das elastischste Verhalten.

Bei dem Zusammenhang zwischen Verlustfaktor und PTCS-Konzentration handelt es sich jedoch nur um Tendenzen. Für detailliertere Aussagen helfen die durch die GPC-Messungen erhaltenen Molmassenverteilungen. Im Anhang sind die Molmassenverteilungen aller Polysilane gezeigt (Abb. 10.2 bis 10.22). Darin zeigt sich, welchen Einfluss die einzelnen Peaks auf das rheologische Verhalten haben. PMVPS12 besitzt den größten Peak bei ungefähr 320 Da, was ein viskoses Verhalten nahelegt. Tatsächlich ist bei diesem Polysilan bei 10 Hz mit einem Verlustfaktor von 0,9255 der elastische Schubmodul größer als der viskose. Das elastische Verhalten stammt von den Polysilanen mit einer hohen Molekularmasse ab 10000 Da. Diese großen Polysilanmoleküle scheinen einen starken Einfluss auf das rheologische Verhalten der Polysilanlösungen zu haben. Das wird bei der Probe PMVPS5 deutlich. Hier ist keine Molekularmasse bevorzugt vorhanden. Der niedrige Verlustfaktor (0,316 bzw. 0,319) weist jedoch darauf hin, dass das rheologische Verhalten durch diese vernetzten Polysilane dominiert wird.

Ein Vergleich der mittels GPC ermittelten Molekularmassenverteilungen (Tab. 4.2) und den Werten in Tab. 4.6 zeigt, wie stark das viskose Verhalten ausgeprägt ist. Bei den Molekularmassenverteilungen von PMVPS6, PMVPS7, PMVPS8 und PMVPS14 ist die Intensität des Peaks zwischen 1000 Da und 2000 Da am höchsten. Bei diesen Proben überwiegt der viskose Anteil gegenüber dem elastischen Anteil, da der Verlustfaktor größer als 1 ist.

4.1.5 Weitere Untersuchungen zur Beeinflussung der Molekularstruktur

Für die Verarbeitbarkeit der Polysilane spielt deren Molekularmasse eine wichtige Rolle [3, 9]. Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss der Monosilankonzentration bei der Synthese untersucht. In diesem Kapitel sind am Beispiel des Polysilans PMVPS13 weitere Einflussmöglichkeiten auf dessen mittlere Molekularmasse beschrieben.

Einfluss der Zutropfgeschwindigkeit auf die Molekularmasse

Das Reaktionsgemisch zur Synthese von PMVPS13 wurde innerhalb von 50 min bzw. 23 min zugetropft. In Abb. 4.14 sind die GPC-Messungen beider Polysilane gegenübergestellt. Beide Polysilane liefern mit 1170 Da (23 min) und 1140 Da (50 min) ähnliche Werte für die zahlenmittlere Molekularmasse. Die Zutropfgeschwindigkeit hat somit einen geringen Einfluss auf die Molekularmasse der Polysilane.

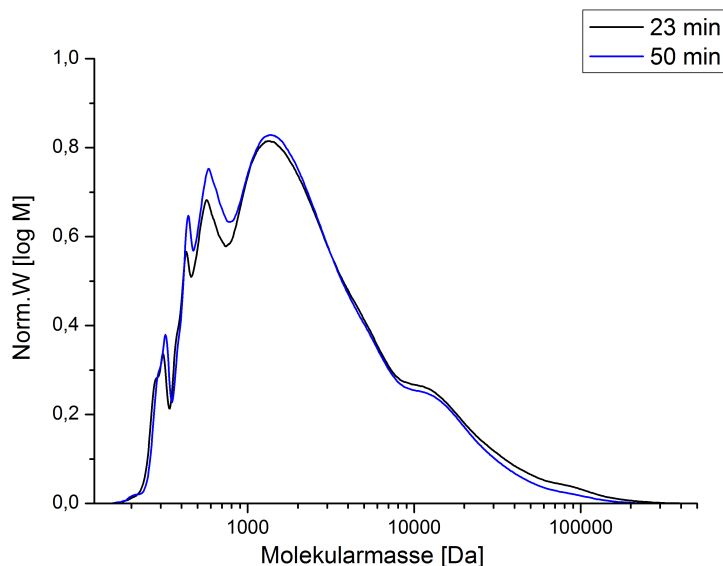


Abbildung 4.14: Vergleich der GPC-Messungen von PMVPS13, welche mit unterschiedlichen Zutropfzeiten hergestellt wurden.

Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Molekularmassenverteilung

Der lösliche Anteil des Polysilans PMVPS13 ist ein Feststoff. Für die Infiltration von Fasergelegen sind Polymere mit niedriger Viskosität besonders geeignet [9]. In Kap. 2.2 ist beschrieben, dass aus einer Erhöhung der Reaktionstemperatur Polysilane mit einem niedrigeren mittleren Molekulargewicht resultieren. In dem hier verwendeten System (82,1 Mol% Toluol, 17,9 Mol% THF) liegt die Reaktionstemperatur bei 101 °C. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur während der Synthese sollte zu Polysilanen mit einer niedrigeren mittleren Molekularmasse führen. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur leicht auf 104 °C erhöht. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde durch ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus 84,6 Mol% Toluol und 15,4 Mol% THF erreicht.

Nach Abzug des Lösungsmittels wurde das bei 104 °C hergestellte Polysilan PMVPS13 als ein hochviskoses Gel erhalten. Die mittlere Molekularmasse ist mit 943 Da

geringer als bei dem löslichen Anteil des Polysilans PMVPS13, das bei 101 °C hergestellt wurde (1140 Da). Die beiden GPC-Diagramme sind in Abb. 4.15 miteinander verglichen. Durch die höhere Reaktionstemperatur wird der Anteil an niedrigmolekularen Polysilanen erhöht (Abb. 4.15). Trotz des höheren Anteils ist die keramische Ausbeute der beiden Polysilane bei einer Aufheizrate von $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ mit 51 % identisch (Abb. 4.8).

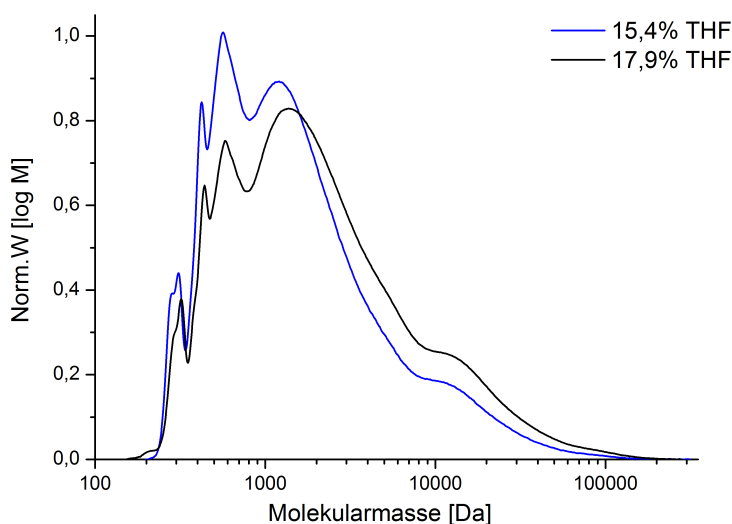


Abbildung 4.15: Vergleich der GPC-Messungen von PMVPS13. Die Synthese erfolgte mit einer THF-Konzentration von 15,4 Mol% bzw. 17,9 Mol%.

Nachträgliches Vernetzen

In Abb. 4.16 sind die DSC- und TGA-Diagramme (Aufheizrate war jeweils $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ bis 750 °C) für PMVPS13 gezeigt. Eine Probe wurde vor der Analyse mittels UV-Licht behandelt und die andere Probe nicht. Die keramische Ausbeute der mit UV-Licht behandelten Probe ist mit ungefähr 56 % höher als die keramische Ausbeute der unbehandelten Probe (50 %). Dieser Unterschied ist mit Vernetzungsreaktionen zu erklären.

In [39] wurde ein Polysilan aus DCMVS mittels Wurtz-Kupplung hergestellt. Anschließend wurde dieses Polysilan mittels TGA und DSC untersucht. Dabei wurde ausschließlich die Hydrosilylierungsreaktion als die Reaktion genannt, die für die Vernetzung verantwortlich ist. In dem DSC-Diagramm in Abb. 4.16 befindet sich bei der unbehandelten Probe zwischen 200 °C und 250 °C ein exothermer Peak. Gleichzeitig findet bei dieser Probe in der TGA-Kurve kein Masseabfall statt. Beides ist bei

der mit UV-Licht behandelten Probe nicht zu sehen. Das deutet darauf hin, dass bei der Behandlung von PMVPS13 mit dem UV-Licht ebenfalls eine Vernetzung über Hydrosilylierung stattgefunden hat [39].

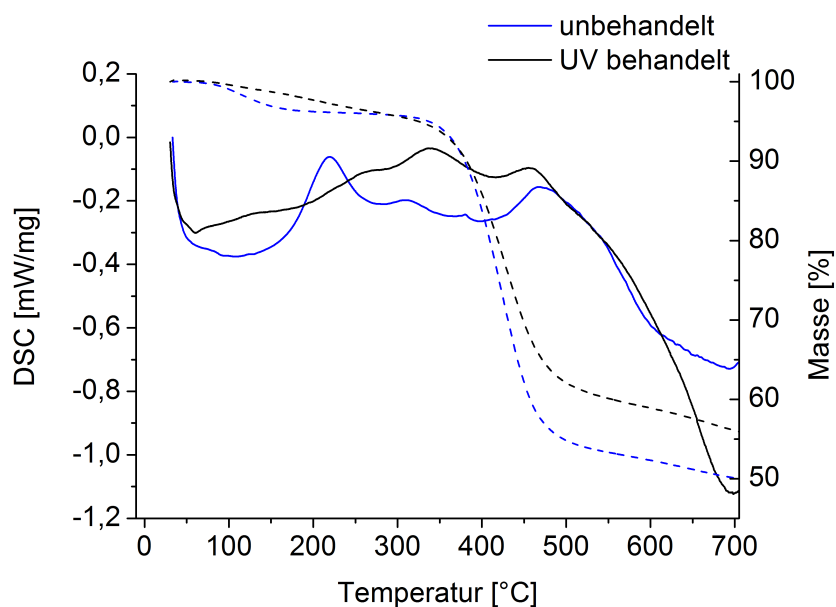


Abbildung 4.16: Vergleich der DSC-Messungen (durchgezogene Linien) und TGA-Messungen (gestrichelte Linien) von unbehandelten PMVPS13 und PMVPS13, das mit UV-Licht bestrahlt wurde.

5 Kristallisations- und Oxidationsverhalten der aus den Polysilanen erhaltenen Keramiken

5.1 Kristallisationsverhalten von SiC in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt

5.1.1 Untersuchung des Kristallisationsgrades

Für die Bestimmung des Kristallisationsgrades wurden die Reflexe verwendet, die keine Verbreiterung enthielten (siehe Kap. 2.6.3). Es wurden die berechneten Intensitäten der (220) und (311) Reflexe bei $2\theta=60^\circ$ und 72° verwendet. Unter Berücksichtigung der (311) und (400) Reflexe des CaF_2 Standards bei $2\theta=55^\circ$ bzw. $2\theta=75^\circ$ kann der Phasenanteil des kristallinen SiC bestimmt werden. Ein typisches Diffraktogramm für SiC(1), das bei 1540°C für 1 Stunde ausgelagert wurde, ist in Abb. 5.1 dargestellt.

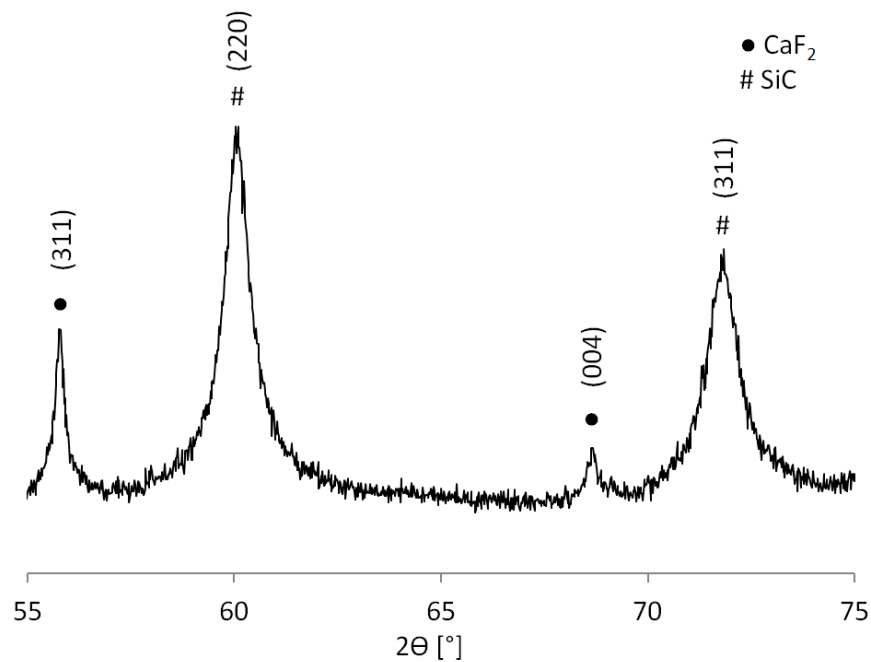


Abbildung 5.1: Exemplarisches Röntgendiffraktogramm, das für die Bestimmung des Kristallisationsgrades und der Kristallitgrößen verwendet wurde. Die Reflexe mit den dazugehörigen Netzebenen des SiC und des CaF_2 sind gekennzeichnet. Bei der gezeigten Probe handelt es sich um SiC(1), das bei $1540\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde ausgelagert wurde.

Die Kristallisationsgrade von SiC(3) ($\text{SiC}_{2,17-2,89}(\text{O}_{0,06-0,11})$) in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 5.2 dargestellt. Bei $965\text{ }^\circ\text{C}$ ist selbst nach 24 Stunden keine Kristallisation erkennbar. Kristallisation tritt erst bei der Auslagerungstemperatur von $1100\text{ }^\circ\text{C}$ auf, wobei die Probe zu 6 % kristallisiert ist. In Abb. 5.2 sind für SiC(3) zusätzlich die Kristallisationsgrade bei einer Auslagerungstemperatur von $1204\text{ }^\circ\text{C}$ und $1320\text{ }^\circ\text{C}$ eingezeichnet. Aus diesen 3 Punkten wurde eine lineare Ausgleichsgerade erstellt. Aus dieser Ausgleichsgerade ergibt sich eine Kristallisationstemperatur von $1087\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Auslagerungszeit von 20 Minuten.

Die Kristallisationsgrade der Probe SiC(1) ($\text{SiC}_{1,16-1,17}(\text{O}_{0,06-0,02})$) in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 5.3 dargestellt. Bei den jeweiligen Temperaturen kristallisieren die Proben entweder vollständig aus ($1320\text{ }^\circ\text{C}$, $1540\text{ }^\circ\text{C}$) oder sie sind bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ mit 64,4 % bereits zu einem großen Teil kristallin. Bildet man mit diesen Werten zusammen mit denjenigen für das amorphe Pyrolysat eine Ausgleichsgerade, ergibt sich eine Kristallisationstemperatur für SiC(1) von $805\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Auslagerungszeit von 20 Minuten.

Durch den höheren Kohlenstoffgehalt treten bei SiC(3) im Vergleich zu SiC(1) ers-

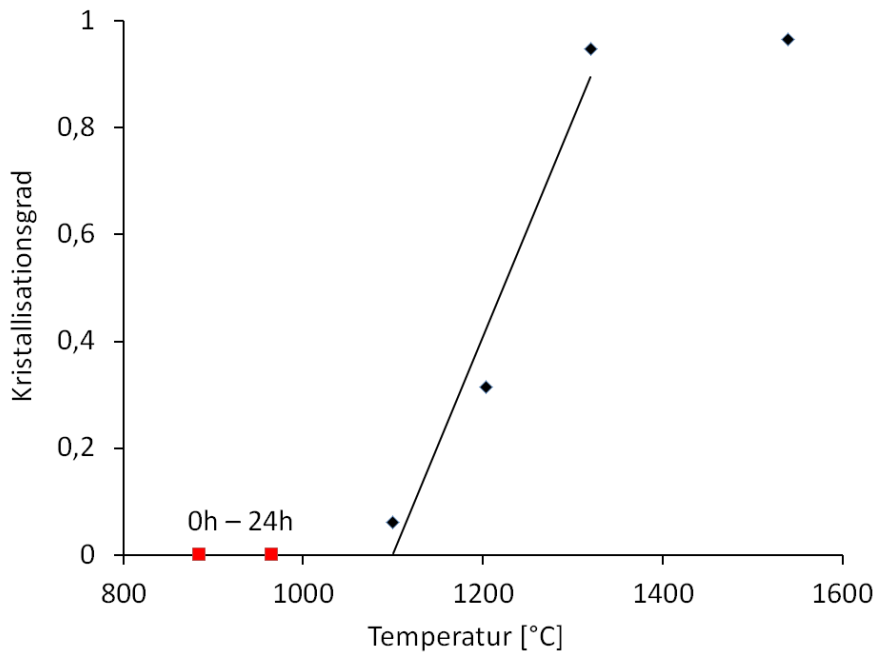


Abbildung 5.2: Auftragung des Kristallisationsgrades gegen die Temperatur für die Proben SiC(3). Die Auslagerungszeit bei der jeweiligen Endtemperatur betrug 20 min. Zusätzlich sind die Kristallisationsgrade für die Temperaturen 885 °C und 965 °C eingezeichnet. Bei diesen Temperaturen konnte auch nach 24 Stunden keine Kristallisation nachgewiesen werden.

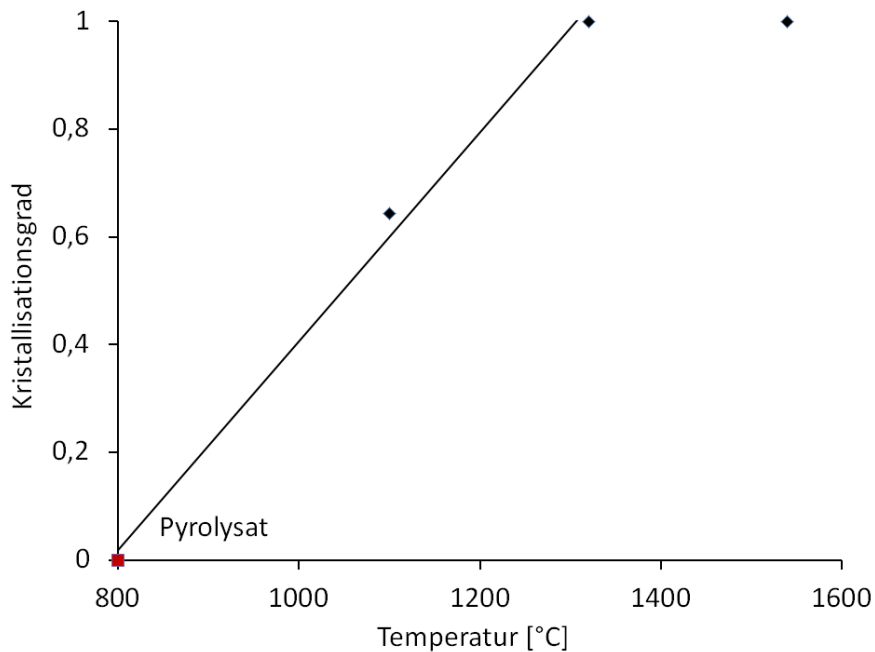


Abbildung 5.3: Auftragung des Kristallisationsgrades gegen die Temperatur für die Proben SiC(1). Die Auslagerungszeit bei der jeweiligen Endtemperatur betrug 20 min. Zusätzlich ist der Kristallisationsgrad des Pyrolysats eingezeichnet.

te Kristallite erst bei einer höheren Temperatur auf. Aus den Messergebnissen bei der Proben lassen sich keine Werte für die Aktivierungsenergien der Keimbildung ermitteln. Dieser Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt und Kristallisations-temperatur wurde von Delverdier *et al.* [50] beschrieben. In dieser Arbeit wurden zwei Proben mit der Zusammensetzung $\text{SiC}_{1,4}\text{O}_{0,05}$ und $\text{SiC}_{2,1}\text{O}_{0,2}$ untersucht. Die Temperatur, bei der erste Kristallite auftraten, war bei der Probe mit dem höheren Kohlenstoffüberschuss um 100 °C bis 200 °C höher als bei der Probe mit einem geringeren Kohlenstoffüberschuss.

5.1.2 Untersuchung des Kristallitwachstums

SiC(1)

Für das Wachstum der Kristallite ist in den untersuchten Materialien SiC(1) und SiC(3) prinzipiell ein Materialtransport durch die Matrix erforderlich. Bei nicht vollständig kristallisierten Materialien¹ stammt das Material für das Wachstum der Kristallite aus der umgebenden Matrix. Dabei steigt der Kristallisationsgrad und die durchschnittliche Größe der Kristallite. Im Falle eines vollständig kristallisierten Materials steigt die durchschnittliche Kristallitgröße, indem ein Materialtransport von kleineren Kristalliten zu den größeren Kristalliten stattfindet. Bei beiden Fällen wird die Diffusion zu den wachsenden Kristalliten betrachtet. Das geschieht mit Gleichung (2.13), die die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei dieser Diffusion ermöglicht.

Für SiC(1) ist die Kristallitgröße gegen die Auslagerungszeit aufgetragen (Abb. 5.4). Die Größe der Kristallite wächst bis zu einer Auslagerungsdauer von 16 Stunden auf einen Radius von 1,4 nm an. Bei einer weiteren Erhöhung der Auslagerungszeit auf 48 Stunden wird kein weiteres Wachstum der Kristallite beobachtet. Daher ist eine mathematische Beschreibung mittels Gleichung (2.13) nicht möglich.

Zur weiteren Charakterisierung dieser nanokristallinen Proben wurden begleitende Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass Nanokristalle aus SiC in eine amorphe Matrix eingebettet sind (Abb. 5.5 (a)). In Abb. 5.5 (b) ist eine Dunkelfeldaufnahme gezeigt. Diese Aufnahme zeigt eine Übersicht über die kristallinen Bereiche, die die Beugungsbedingung erfüllen (hell). Die Größe der Kristalle liegt im Nanometerbereich. Eine Aufnahme des Gefüges dieser Probe mit einem Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskop (HRTEM) ist in Abb. 5.5 (a) gezeigt. In dieser Abbildung ist ein Kristallit mit ei-

¹In diesen Experimenten konnte die Keimbildung nicht verfolgt werden.

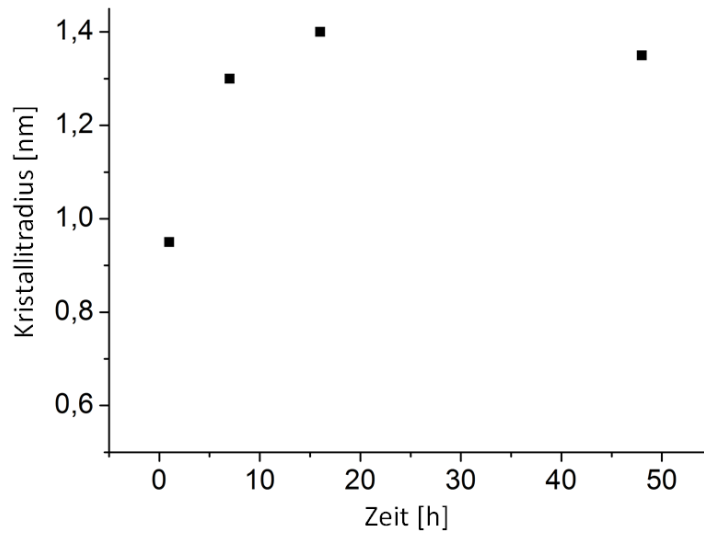


Abbildung 5.4: Auftragung der Kristallitradien gegen die Auslagerungszeit für SiC(1) bei einer Auslagerungstemperatur von 1100 °C.

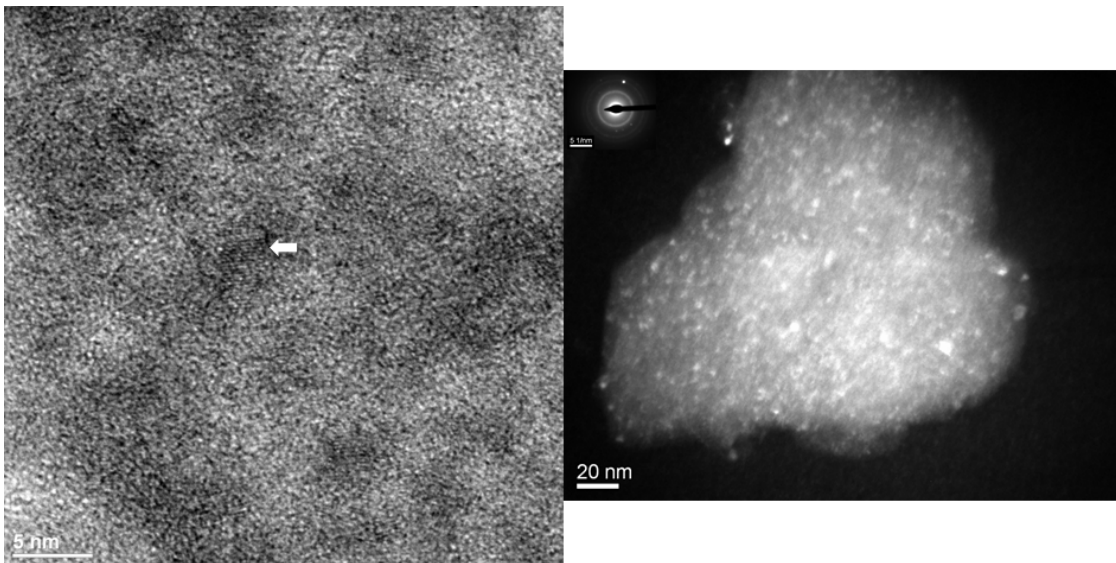


Abbildung 5.5: (a) Aufnahme von SiC(1) mit dem Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskop. Der Pfeil kennzeichnet einen Kristallit. Die Abstände zwischen den Netzebenen in dem markierten Kristalliten sind 0,25 nm. Der Kristallit ist von einer amorphen Matrix umgeben. (b) Dunkelfeldaufnahme von SiC(1), das bei 1100 °C für 7 Stunden ausgelagert wurde.

nem Pfeil gekennzeichnet. Dieser Kristallit ist in eine Matrix eingebettet. Die Abstände zwischen dessen Netzebenen sind 0,25 nm. Das ist der Abstand zwischen den dichtgepackten Ebenen des SiC entlang der [111] Richtung in β -SiC [68]. Aus der chemischen Zusammensetzung der Pyrolysate ($\text{SiC}_{1,16-1,17}(\text{O}_{0,06-0,02})$) und einem mittels Röntgendiffraktometrie ermittelten (Kap. 2.6.3) Kristallisationsgrad von 82% folgt, dass die Matrix, welche die SiC-Kristalle umgibt, eine Zusammensetzung von $\text{SiC}_{1,89-1,94}$ besitzt und damit einen Überschuss an Kohlenstoff aufweist.

In Abb. 5.6 (a) sind die röntgenographisch bestimmten Kristallitradien in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für die Auslagerungstemperaturen 1320 °C, 1422 °C und 1540 °C für die Probe SiC(1) dargestellt. Abb. 5.7 (a) zeigt eine Dunkelfeldaufnahme von SiC(1), das bei 1320 °C für 4 Stunden ausgelagert wurde. Diese Abbildung bietet einen ersten Eindruck über die Größe der in dieser Probe vorhandenen Kristallite (hell). In der Mitte von Abb. 5.7 (b) ist ein einzelner Kristallit, der in eine Matrix eingebettet ist, zu sehen. Dieser sphärolithische SiC-Kristallit besitzt einen Durchmesser von 7,5 nm. Aus der chemischen Zusammensetzung der Pyrolysate ($\text{SiC}_{1,16-1,17}(\text{O}_{0,06-0,02})$) und einem Kristallisationsgrad von 97% folgt, dass die SiC-Kristalle umgebende Matrix hauptsächlich aus dem in Bezug auf die Zusammensetzung von SiC überschüssigen Kohlenstoff besteht. Die Zusammensetzung der Matrix ist $\text{SiC}_{6,33-6,67}$. Zusätzlich können in diesem Kristalliten zwei Zwillingsgrenzen identifiziert werden. Diese sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

In Abb. 5.6 (b) sind zusätzlich die Ergebnisse der mathematischen Beschreibung der Messpunkte durch Gleichung (2.13) als durchgezogene Linien in der Abbildung enthalten. In dem Temperaturbereich zwischen 1320 °C und 1540 °C hat der Exponent der Wachstumskurven von SiC(1) den gleichen Wert n von 3,8. Demnach ist der Wachstumsmechanismus bei diesen beiden Temperaturen der gleiche [56], und die Aktivierungsenergie dieses Wachstumsmechanismus kann bestimmt werden. Aus jeder isothermen Wachstumskurve in Abb. 5.6 (a) kann aus der mathematischen Beschreibung ein Parameter K erhalten werden [55, 60]. Diese berechneten Werte für den Parameter K sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Ergebnisse, die aus der mathematischen Anpassung in Abb. 5.6 für SiC(1) erhalten wurden.

Auslagerungstemperatur [°C]	Parameter K
1320	18,97
1422	104,7
1540	1100

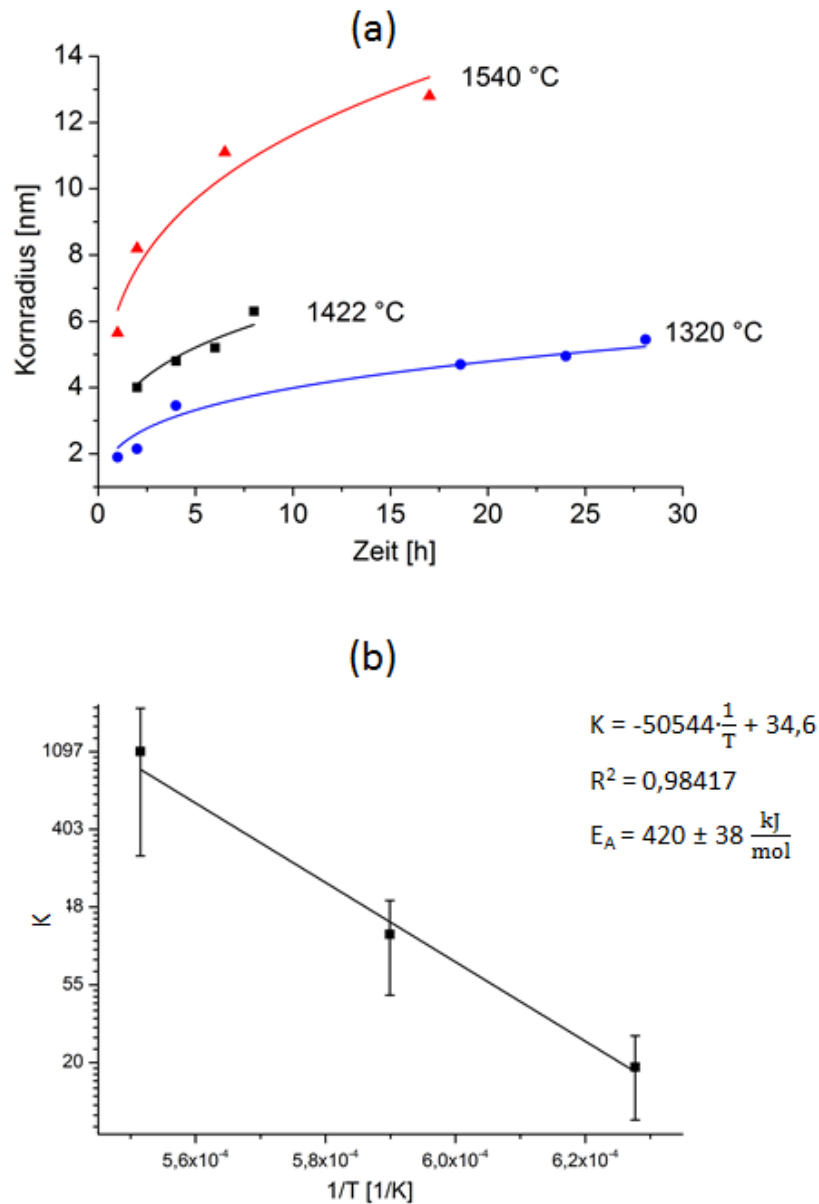


Abbildung 5.6: (a) Auftragung der Kristallitradien gegen die Auslagerungszeit für die Temperaturen 1320 °C, 1422 °C und 1540 °C bei der Probe SiC(1). Zusätzlich sind die mathematischen Beschreibungen der Punkte mittels Gleichung (2.13) für die einzelnen Auslagerungstemperaturen eingezeichnet. Der Exponent n wurde auf den Wert 3,8 ermittelt. (b) Arrhenius Plot für die Werte von SiC(1), die in Tab. 5.1 aufgelistet sind.

K ist proportional zu dem Diffusionskoeffizienten, der mit dem Wachstum der Kristallite verbunden ist. Die Auftragung von K gegen $\frac{1}{T}$, wobei T die absolute Auslagerungstemperatur ist, liefert eine Gerade (Abb. 5.6 (b)), aus deren Steigung die Aktivierungsenergie des für das Wachstum der Kristallite verantwortlichen Diffusionsvorgänge berechnet werden kann ([55, 60]), Kap. 2.6.2). Die Güte dieser mathematischen Anpassung wird mit R^2 ausgedrückt. Die so ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $(420 \pm 38) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

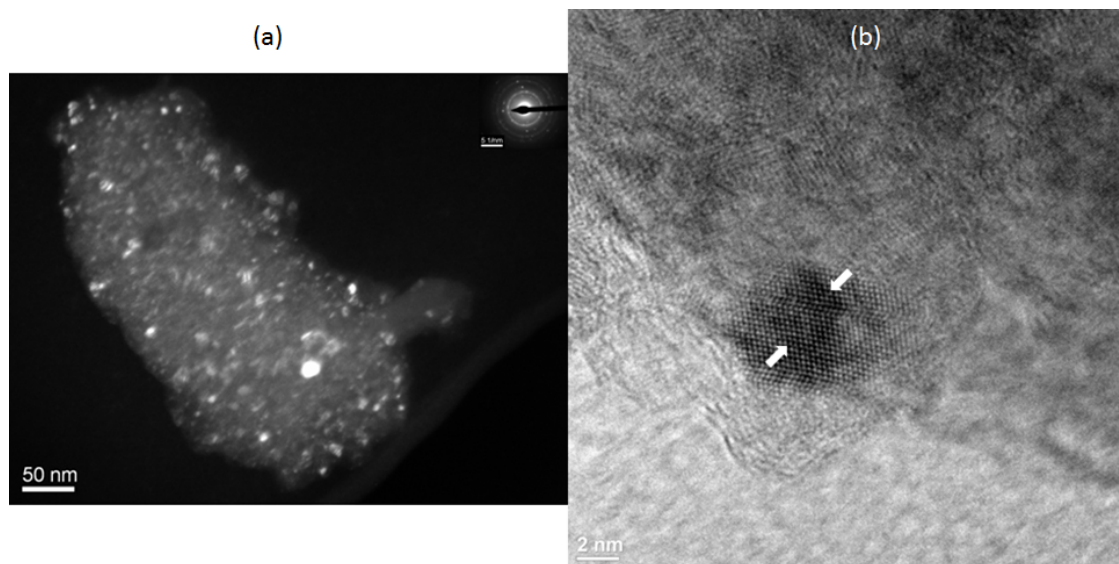


Abbildung 5.7: (a) Dunkelfeldaufnahme von SiC(1), das bei 1320 °C für 4 Stunden ausgelagert wurde. (b) Aufnahme mit dem HRTEM der gleichen Probe. Mit den Pfeilen sind Zwillingsgrenzen gekennzeichnet

SiC(3)

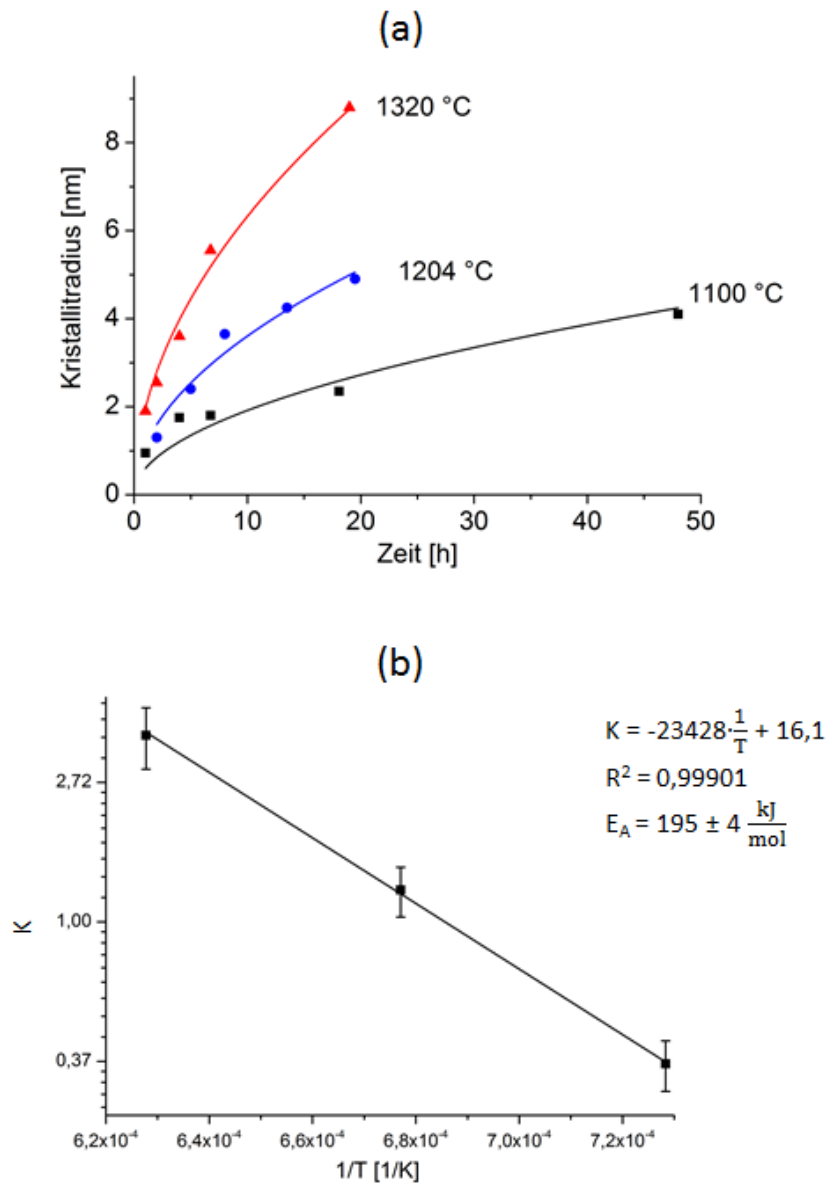


Abbildung 5.8: (a) Auftragung der Kristallitradien gegen die Auslagerungszeit bei den Temperaturen 1100 °C, 1204 °C und 1320 °C für die Probe SiC(3). Zusätzlich sind die mathematischen Beschreibungen mittels Gleichung (2.13) für die einzelnen Auslagerungstemperaturen eingezeichnet. Der Exponent n wurde auf den Wert 2,0 ermittelt. (b) Arrhenius-Auftragung für die Werte, die in Tab. 5.2 aufgelistet sind.

Die Kristallitgrößen wurden mittels der Scherrer-Formel aus den Diffraktogrammen ermittelt (Kap. 3.2.3). In Abb. 5.8 (a) sind die Kristallitradien in Abhängigkeit

von der Auslagerungszeit für die Auslagerungstemperaturen 1100 °C, 1204 °C und 1320 °C für die Probe SiC(3) dargestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der mathematischen Beschreibung dieser Messpunkte durch Gleichung (2.13) als durchgezogene Linien in der Abbildung enthalten. In dem Temperaturbereich von 1100 °C bis 1320 °C hat der Exponent der Wachstumskurven von SiC(3) jeweils den gleichen Wert $n = 2,0$. Analog zu SiC(1) kann in diesem Bereich die Aktivierungsenergie zu diesem Wachstumsmechanismus bestimmt werden. Die Parameter K , die aus den isothermen Wachstumskurven bestimmt wurden, sind in Tab. 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Ergebnisse, die aus den mathematischen Anpassungen in Abb. 5.8 (a) für SiC(3) erhalten wurden.

Auslagerungstemperatur [°C]	Parameter K
1100	0,3609
1204	0,9170
1320	3,805

Die Auftragung von K gegen $\frac{1}{T}$, wobei T die absolute Auslagerungstemperatur ist, und die daraus erhaltene Gerade ist in Abb. 5.8 (b) gezeigt. Die so ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $(195 \pm 4) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

In Abb. 5.10 (a) und (b) sind HRTEM-Aufnahmen von SiC(3) dargestellt, das bei 1100 °C für 20 Stunden ausgelagert wurde. Die SiC-Kristallite sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Es handelt sich also um ein zweiphasiges System, das keine Poren und keine Einschlüsse enthält. Hieraus ergibt sich nach den Ausführungen in Kap. 2.6.2, dass der zu dem bestimmten Wert $n=2$ gehörige Wachstumsmechanismus die Diffusion durch die Matrix [57, 58, 56, 60] ist. Mit der chemischen Zusammensetzung von SiC(3) ($\text{SiC}_{2,17-2,89}(\text{O}_{0,06-0,11})$) und dem Kristallisationsgrad der in Abb. 5.10 dargestellten Probe von 74 % ergibt sich für die Zusammensetzung der Matrix $\text{SiC}_{5,50-8,27}$. Die Zusammensetzungen der Matrizes von SiC(1) und SiC(3) liegen in einem ähnlichen Bereich und bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff. Aufgrund des höheren Kohlenstoffanteils von SiC(3) im Vergleich zu SiC(1) muss der Volumenanteil der Matrix in SiC(3) höher sein als der Volumenanteil der Matrix in SiC(1).

Die für den Exponenten n bestimmten Werte zeigen an, dass der Kristallisation von SiC(1) und SiC(3) unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Demgemäß unterscheiden sich auch die Aktivierungsenergien, welche für das Kristallitwachstum dieser beiden Materialsysteme bestimmt wurden. Hieraus resultieren wiederum unterschiedliche Gefügemerkmale, welche mittels der hochauflösenden Transmissi-

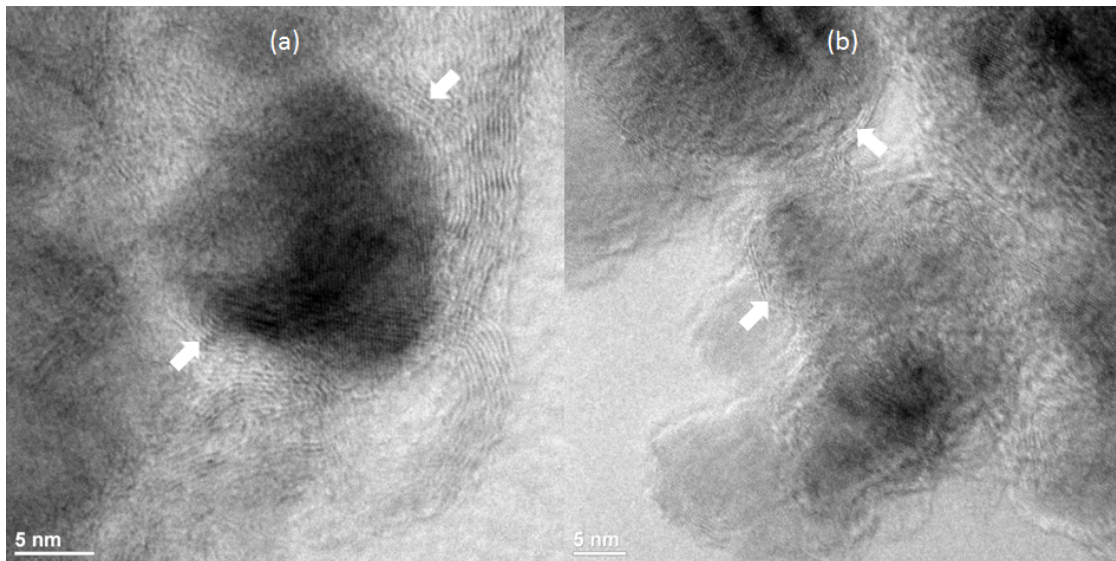


Abbildung 5.9: TEM Aufnahmen der Probe SiC(1), die bei 1320 °C ausgelagert wurde (Auslagerungsdauer 4h). Die Pfeile in (a) und (b) zeigen Kohlenstoffschichten, die die SiC-Körner umgeben.

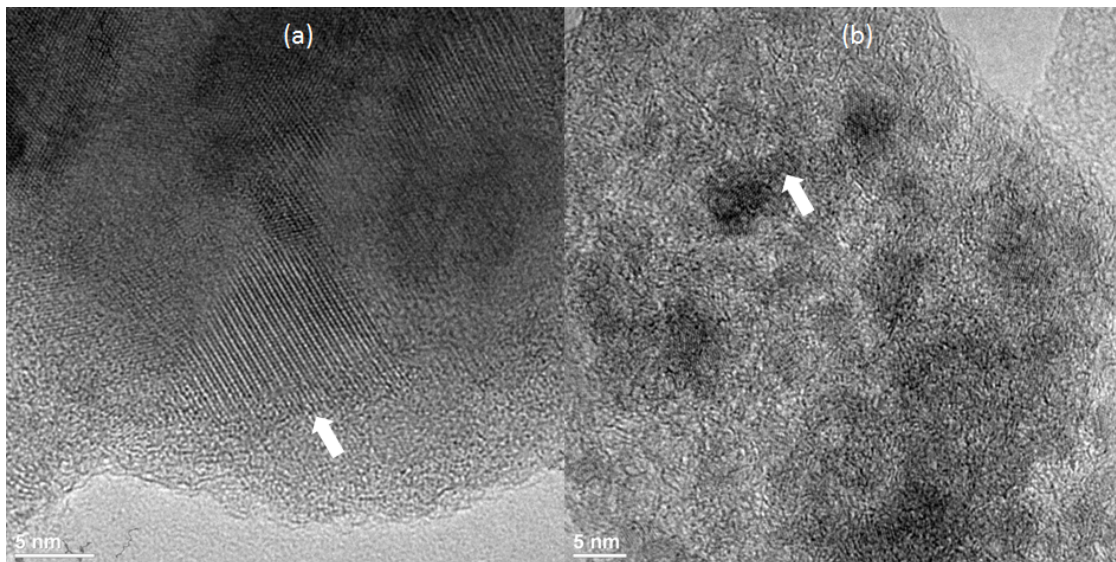


Abbildung 5.10: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von SiC(3), das bei (a) 1320 °C und (b) 1100 °C ausgelagert wurde (Auslagerungsdauer 20 h). Mit den Pfeilen sind SiC-Kristallite gekennzeichnet.

onselektronenmikroskopie visualisiert werden konnten. Typische Gefüge für die ausgelagerten Proben SiC(1) und SiC(3), welche mittels HRTEM aufgenommen werden konnten, sind in den Abbildungen 5.9 bzw. 5.10 gezeigt. Da in dem Gefüge von SiC(1) keine Poren vorhanden sind, ergibt sich aus Kap. 2.6.2 für $n = 4$ ein Wachstum, dessen Kinetik von der Korngrenzendiffusion bestimmt wird (grenzflächenkontrolliertes Wachstum). In Verbindung mit diesem grenzflächenkontrollierten Wachstum resultiert im Falle von SiC(1) ein Gefüge, in dem die SiC-Kristallite von Kohlenstoffschichten, die parallel zur SiC-Korngrenze orientiert und gestapelt sind, umgeben sind. Das ist in Abb. 5.9 (a) und (b) gezeigt. Die Kohlenstoffschichten sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Monthieux *et al.* [81] beschreiben ähnliche Strukturen in dem von ihnen untersuchten aus polymeren Vorstufen erhaltenen SiC basierten Material. Sie fanden zwischen Matrix und SiC-Kristallen turbostratischen Kohlenstoff². In dem von ihnen untersuchten Material bezeichneten sie diesen turbostratischen Kohlenstoff als Kohlenstoffkäfige [81]. Die Kohlenstoffschichten in Abb. 5.9 stimmen strukturell mit den in [81] beschriebenen überein.

Das Gefüge von SiC(3) weist an der Grenzfläche zwischen den SiC-Kristalliten und der Matrix keine turbostratischen Kohlenstoffschichten auf (Abb. 5.10). Aus $n=2$ folgt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der SiC-Kristallite in SiC(3) von der Diffusion durch die Matrix bestimmt wird.

Die für die Probe SiC(1) bestimmte Aktivierungsenergie kann mit den in der Literatur veröffentlichten Daten verglichen werden. Die einzige zu diesen Ergebnissen vergleichbare Arbeit stammt von Rau [54]. Er stellte Schichten aus stöchiometrischem SiC aus polymeren Vorstufen her. Bei der Kristallisation dieser Schichten konnte ebenfalls grenzflächenkontrolliertes Wachstum der SiC-Kristallite gefunden werden. Die ermittelte Aktivierungsenergie betrug $492 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Ein Vergleich mit der für SiC(3) bestimmten Aktivierungsenergie mit aus der Literatur bekannten Werten ist nicht möglich, da bisher keine Untersuchungen dazu veröffentlicht wurden. Die von Delverdier *et al.* [50] untersuchten Proben sind mit ihrer Zusammensetzung von $\text{SiC}_{2,1}$ SiC(3) am ähnlichsten. Delverdier *et al.* geben keine Aktivierungsenergie an. Sie finden jedoch eine höhere Kristallisationstemperatur im Vergleich zu der ebenfalls von ihnen untersuchten Zusammensetzung $\text{SiC}_{1,4}$. Aufgrund der Herstellungsmethode befindet sich bei Delverdier *et al.* Stickstoff im Gefüge der Pyrolysate. Die Menge wurde nicht quantifiziert und daher ist der Einfluss des Stickstoffs auf die Kristallisation der untersuchten Proben unklar.

In Abb. 5.11 sind für SiC(3) die Kristallitgrößen in Abhängigkeit von der Ausla-

²Bei turbostratischem Kohlenstoff sind die aufeinanderfolgenden Kohlenstoffschichten annähernd parallel. Sie besitzen allerdings keine Vorzugsorientierung wie bei Graphit.

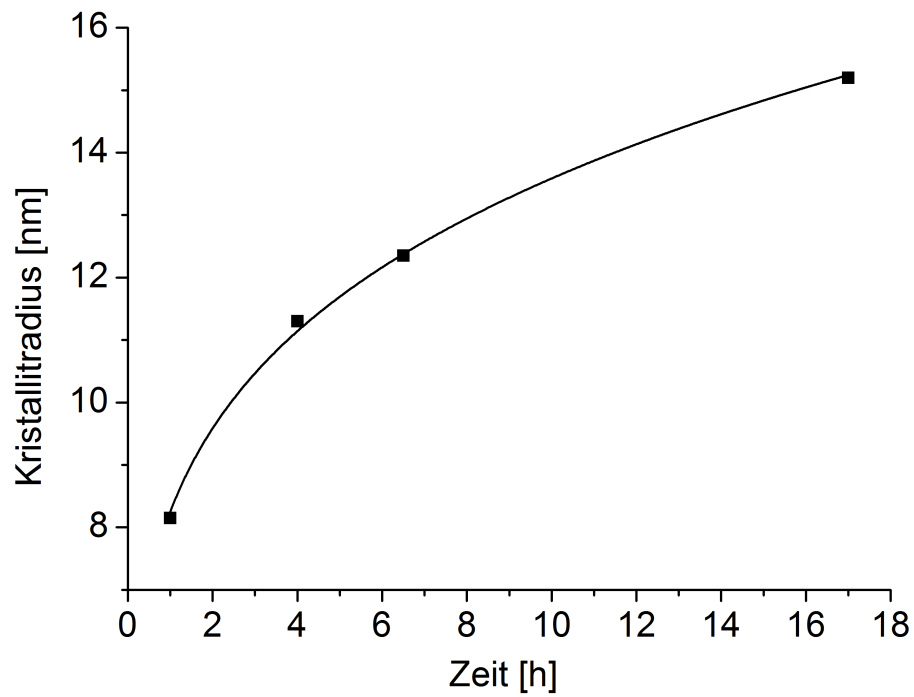


Abbildung 5.11: Auftragung der Kristallitradien gegen die Auslagerungszeit für die Temperatur 1540 °C bei der Probe SiC(3). Zusätzlich ist die mathematische Beschreibung der Punkte mittels Gleichung (2.13) eingezeichnet. Der Exponent n wurde auf den Wert 4,6 ermittelt.

gerungszeit bei der Auslagerungstemperatur 1540 °C dargestellt. Der Exponent n wurde auf einen Wert von 4,61 ermittelt. Delverdier *et al.* [50] beschreiben, dass das Auftreten von Kohlenstoffkäfigen bei Proben mit höherem Kohlenstoffgehalt zu höheren Temperaturen verschoben ist. Das ist ein Hinweis, dass bei 1540 °C die SiC-Kristallite grenzflächenkontrolliert wachsen (Kap. 2.6.2). Die turbostratischen Kohlenstoffschichten, die die SiC-Kristallite umgeben, bestimmen somit, ob das Wachstum der Kristallite matrixkontrolliert oder grenzflächenkontrolliert ist. Abhängig von der Temperatur treten bei SiC(3) beide Wachstumsmechanismen auf.

Für eine Abschätzung, wo die Diffusion stattfindet, bietet sich ein Vergleich mit einigen in der Literatur veröffentlichten Daten an. Die Diffusion von Si durch SiC wurde von Hong *et al.* [82] ein Wert von $697 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und für die Diffusion von C durch SiC wurde eine Aktivierungsenergie von $715 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [83] bestimmt. Beide Werte sind höher als die in dieser Arbeit ermittelten Werte. Daher sind das nicht die geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsmechanismen.

Aus dem vorangegangenen Absatz ging hervor, dass die Diffusionsvorgänge nicht durch die Diffusion in den kristallinen Phasen bestimmt werden. Die Diffusion muss daher matrixdominiert sein. Das konnte für SiC(3) direkt gezeigt werden. Die Verarmung der Matrix an Si und das gleichzeitige Wachstum der SiC-Kristalle weisen darauf hin, dass die Diffusion des Si durch die Matrix und die anschließende Bildung von SiC mit dem die Kristallite umgebenden Kohlenstoff das Kristallitwachstum bestimmen.

Im Vergleich zu SiC(3) sind bei SiC(1) zusätzlich Kohlenstoffkäfige im Gefüge vorhanden. Diese Kohlenstoffkäfige führen zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie. Das deutet darauf hin, dass der Durchtritt des Siliziums durch diese Grenzfläche zum wachsenden SiC-Kristallit geschwindigkeitsbestimmend ist. Ein ähnlicher Effekt, der zu einer Verlangsamung des Wachstums von SiC-Kristallen durch kohlenstoffhaltige Käfige führt, wurde bereits bei SiBCN Keramiken beobachtet [84].

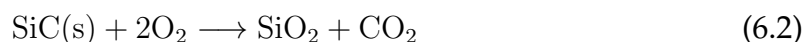
6 Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Oxidationsbeständigkeit

Die Oxidationsuntersuchungen wurden mit den drei Pyrolysaten SiC(1), SiC(2) und SiC(3) durchgeführt. Von den Pyrolysaten und den oxidierten Proben wurden Röntgendiffraktionsmessungen durchgeführt. Die im Anhang gezeigten Diffraktogramme (Abb. 10.42 bis Abb. 10.44) zeigen, dass die Proben röntgenamorph sind.

Bei der Oxidation von Siliciumcarbid wird zwischen der aktiven und der passiven Oxidation unterschieden [85, 86]. Unter aktiver Oxidation versteht man die kontinuierliche Massenabnahme unter Sauerstoffeinfluss. Dabei entstehen die gasförmigen Produkte Siliciummonoxid und Kohlenstoffmonoxid. Die dazugehörige Reaktionsgleichung ist



Bildet sich statt der gasförmigen Verbindung SiO das feste Siliciumdioxid, dann spricht man von passiver Oxidation. Dieses SiO₂ bildet eine Schutzschicht auf dem SiC. Weitere Oxidation kann nur dann stattfinden, wenn Sauerstoff durch diese SiO₂-Schutzschicht zu dem SiC diffundiert [1]. Die Reaktionsgleichung der passiven Oxidation ist



Der Übergang von aktiver zu passiver Oxidation geschieht bei einer bestimmten Übergangstemperatur. Ist die Temperatur, bei der die Oxidation stattfindet, kleiner als die Übergangstemperatur, dann oxidiert das SiC passiv. Ist die Oxidationstemperatur größer, liegt aktive Oxidation vor. Die Lage dieser Übergangstemperatur hängt außerdem von dem Sauerstoffpartialdruck ab. Je höher dieser Sauerstoffpartialdruck ist, desto höher ist auch die Übergangstemperatur zwischen aktiver und passiver Oxidation [85, 86]. In den Versuchen in dieser Arbeit wurde trockene Luft als Atmosphäre verwendet, welche einen Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar besitzt. Für diesen Partialdruck liegt die Übergangstemperatur zwischen aktiver und passiver Oxidation bei 1600 °C [85].

In Tab. 6.1 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse für die Pyrolysate und den

Tabelle 6.1: Ergebnisse der chemischen Analyse der Pyrolysate und der oxidierten Produkte von SiC(1), SiC(2) und SiC(3). Die Oxidationsversuche wurden für 5 Stunden bei 860 °C durchgeführt.

	Pyrolysate	oxidiert
SiC(1)		
Kohlenstoff [Masse%]	33,0±3,20	35,9±0,21
Sauerstoff [Masse%]	0,71±0,10	3,18±0,72
Probe [mg]	35,669	35,733
SiC(2)		
Kohlenstoff [Masse%]	37,0±3,14	35,3±0,92
Sauerstoff [Masse%]	1,27±0,20	7,46±0,36
Probe [mg]	66,546	65,893
SiC(3)		
Kohlenstoff [Masse%]	46,6±0,72	1,27±0,11
Sauerstoff [Masse%]	3,23±0,43	55,6±2,13
Probe [mg]	73,029	49,708

oxidierten Proben von SiC(1) aufgeführt. Der Kohlenstoffanteil änderte sich innerhalb der Messgenauigkeit nicht. Der Sauerstoffgehalt stieg während der 5 Stunden dauernden Oxidation bei 860 °C von den ursprünglichen 0,71 Masse% auf 3,18 Masse%. Da die Atommasse von Sauerstoff höher als die von Kohlenstoff ist, ist die passive Oxidation nach Gleichung (6.2) mit einer Massenzunahme der oxidierten SiC-Probe verbunden. Die Masse von SiC(1) steigt deswegen leicht an (Abb. 6.1, Tab. 6.1). Mittels REM-Untersuchungen (Abb. 6.2) konnte jedoch keine Oxidschicht beobachtet werden. Offensichtlich war die aufgenommene Sauerstoffmenge nicht hoch genug, um eine Oxidschicht zu bilden, die dick genug ist, um sie im Rasterelektronenmikroskop beobachten zu können.

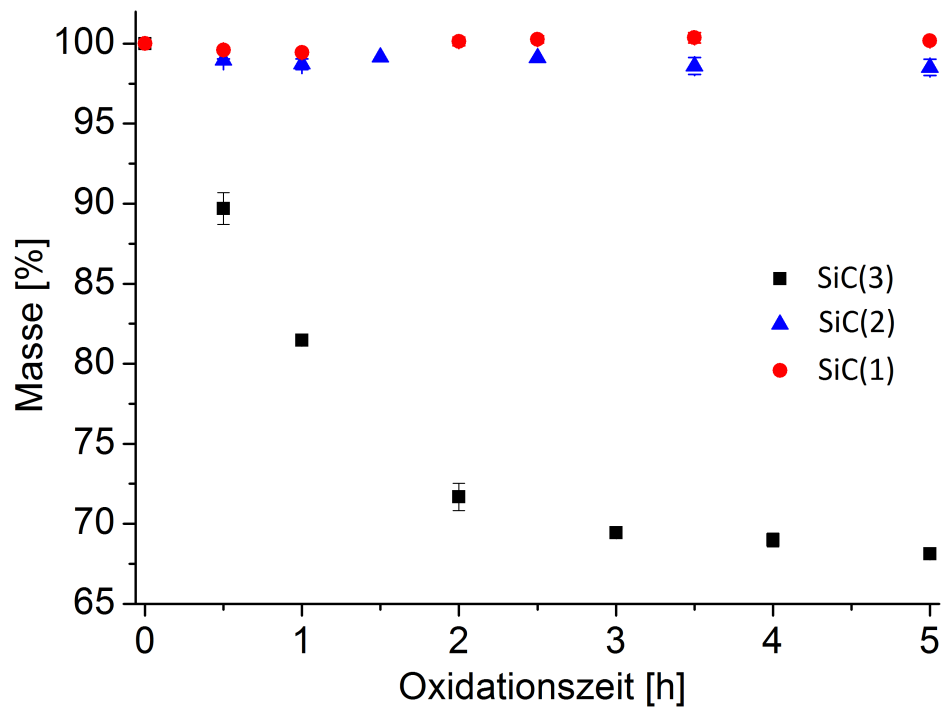


Abbildung 6.1: Auftragung der Masse gegen die Zeit bei der Oxidation der Proben SiC(1), SiC(2) und SiC(3). Die Temperatur während der Oxidation betrug 860 °C.

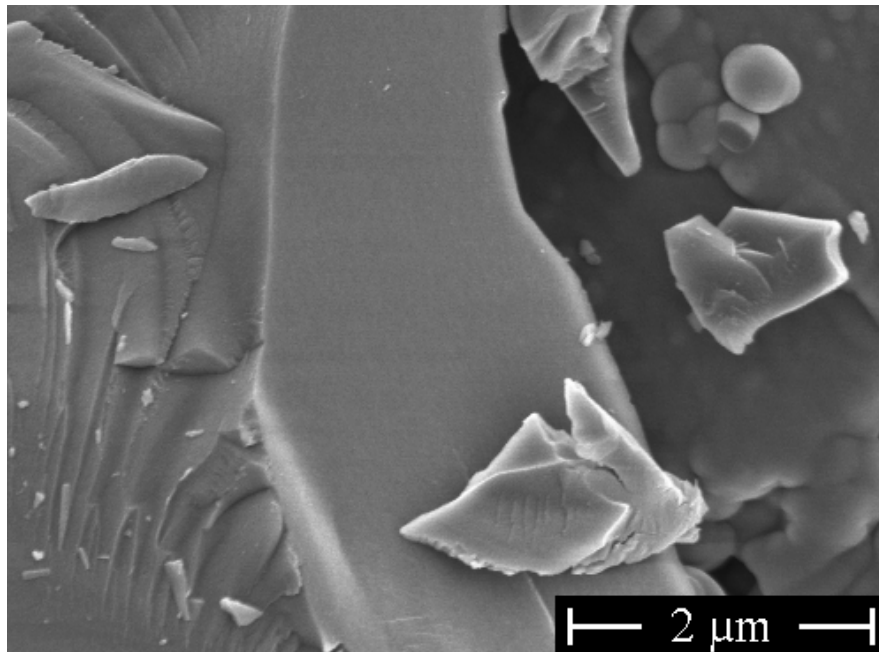


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe SiC(1). Die dargestellte Aufnahme stammt von der Probe, die 5 Stunden bei 860 °C oxidiert wurde. Es ist keine Oxidschicht erkennbar.

Während der Oxidation der Probe SiC(2) nahm die Masse bereits nach einer halben Stunde um etwa 1,0 % ab (Abb. 6.1). Bis zu einer Oxidationsdauer von 5 Stunden blieb dieser Wert im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Der Sauerstoffgehalt stieg während der Oxidation von 1,27 Masse% auf 7,46 Masse% stärker als bei dem Pyrolysat SiC(1) an (Tab. 6.1). Dadurch ist bei der Probe SiC(2) nach der 5-stündigen Oxidation bei 860 °C eine Oxidschicht in den REM-Aufnahmen sichtbar (Abb. 6.3). In dieser Aufnahme weist die Oxidschicht eine Dicke von etwa 130 nm auf.

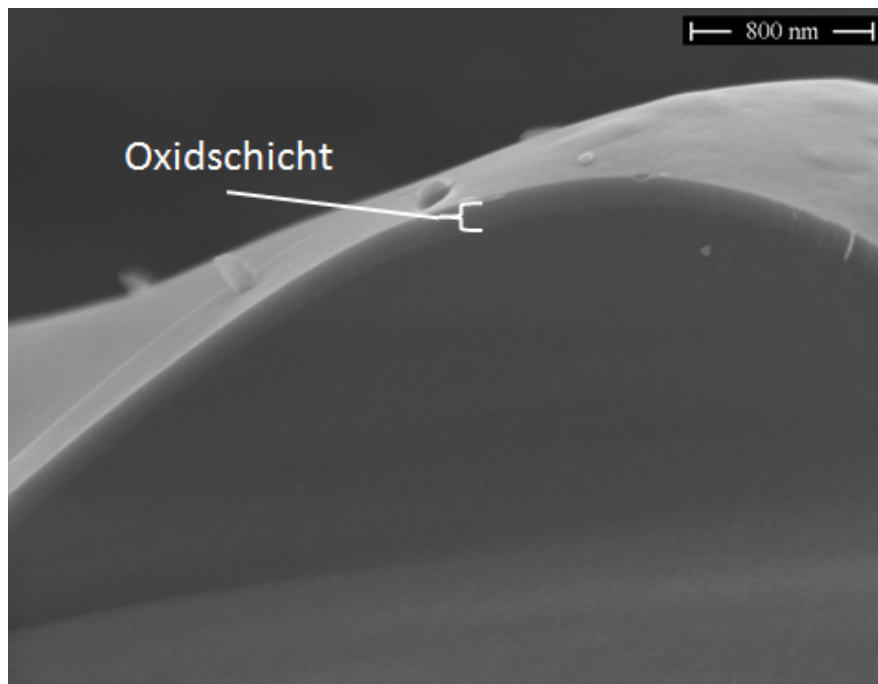


Abbildung 6.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe SiC(2). Die dargestellte Aufnahme stammt von der Probe, die 5 Stunden bei 860 °C oxidiert wurde. Die Dicke der Oxidschicht beträgt in dieser Aufnahme 130 nm.

Legt man bei der Probe SiC(2) ebenfalls die Reaktionsgleichung (6.2) zu Grunde, dann würde die gemessene Zunahme des Sauerstoffgehaltes zu einer Massenzunahme von 4,1 % führen. Dieser theoretische Wert weicht von der gemessenen Massenabnahme in Tab. 6.1 von 66,546 mg auf 65,893 mg ab, was einer Massenabnahme von 1 % entspricht.

Während der Oxidation bei 860 °C für 5 Stunden nimmt die Masse von SiC(3) kontinuierlich auf 68,1 % in Bezug auf die ursprüngliche Masse ab (Abb.6.1). Die chemischen Zusammensetzungen des Pyrolysats und der Probe nach 5 Stunden Oxidationsbeanspruchung sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Bei dieser Probe wurde keine schützende Oxidschicht aus SiO₂ gebildet. Der Kohlenstoffgehalt sank während der Oxidation von 46,6 Masse% auf 1,27 Masse%, während der Sauerstoffgehalt von ursprünglich 3,23 Masse% auf 55,6 Masse% anstieg. Die Probe wurde somit vollständig zu SiO₂, das einen theoretischen Sauerstoffgehalt von 55,26 Masse% besitzt, umgesetzt. Das Diffraktogramm des Pyrolysats und der für 5 Stunden bei 860 °C oxidierten Probe ist in Abb. 6.4 dargestellt. Das Pyrolysat ist röntgenamorph. Es ist lediglich der Streuuntergrund, der auf die amorphe Struktur des SiO₂ zurückzuführen ist, bei ungefähr $2\theta=20^\circ$ zu erkennen („Glasberg“) [87, 88].

Die nach Gleichung (6.2) berechnete Massenzunahme beträgt 16,0 %. Diese theoretische

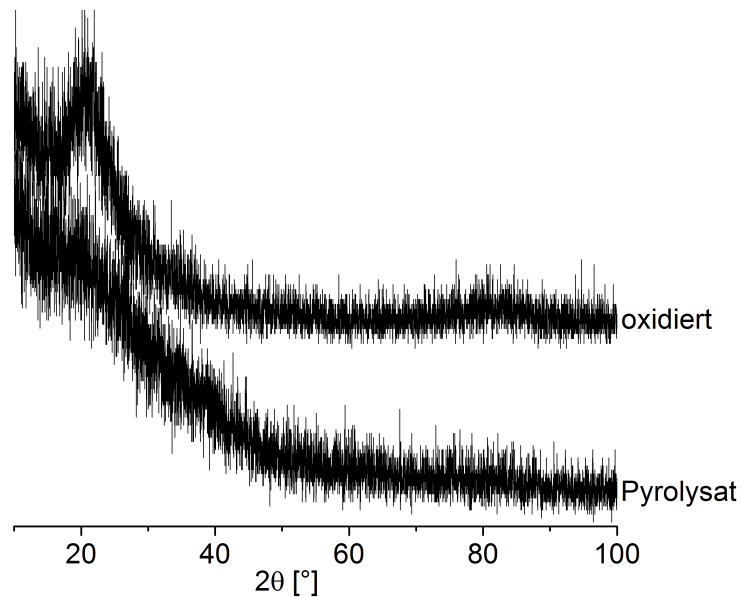


Abbildung 6.4: Diffraktogramm von SiC(3). Sowohl das Pyrolysat als auch die oxidierte Probe (5 Stunden bei 860°C) sind dargestellt.

tische Massenzunahme steht im Widerspruch zu der beobachteten Massenabnahme von 31,9 %. Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse von Kohlenstoff und Sauerstoff in Tab. 6.1 kann der Siliciumgehalt des Pyrolyсата und der oxidierten Probe berechnet werden. Daraus folgt, dass im Vergleich zu dem Pyrolysat in der oxidierten Probe 41,5 % weniger Silicium enthalten ist. Das deutet auf eine aktive Oxidation des Materials unter Bildung und Abgabe von gasförmigem SiO hin.

Hinze und Graham [89] entwickelten ein Modell für die aktive Oxidation von Silicium und SiC. In diesem Modell adsorbieren Si und SiC Sauerstoff, der dann in das Material diffundiert. Mit steigendem Abstand zur Grenzfläche zwischen dem SiC und der oxidierenden Atmosphäre sinkt im Material die Menge an eindiffundiertem Sauerstoff. Damit verbunden ist auch ein sinkender Sauerstoffpartialdruck und das führt zur Bildung von SiO und CO in dem Material nach Gleichung (6.1). Beide Gase diffundieren zu der Grenzfläche zwischen SiC und der Luft. Sauerstoff diffundiert kontinuierlich in das Material durch diese Grenzfläche. Wenn das ausgasende SiO in Kontakt mit diesem Sauerstoff kommt, dann entsteht SiO₂. Es bildet sich dann eine SiO₂-Schutzschicht, wenn mehr Sauerstoff in das Material diffundiert als SiO und CO ausgasen. Wenn hingegen mehr SiO und CO ausgast als Sauerstoff in das SiC diffundiert, dann findet aktive Oxidation statt. Das ist in Abb. 6.5 dargestellt.

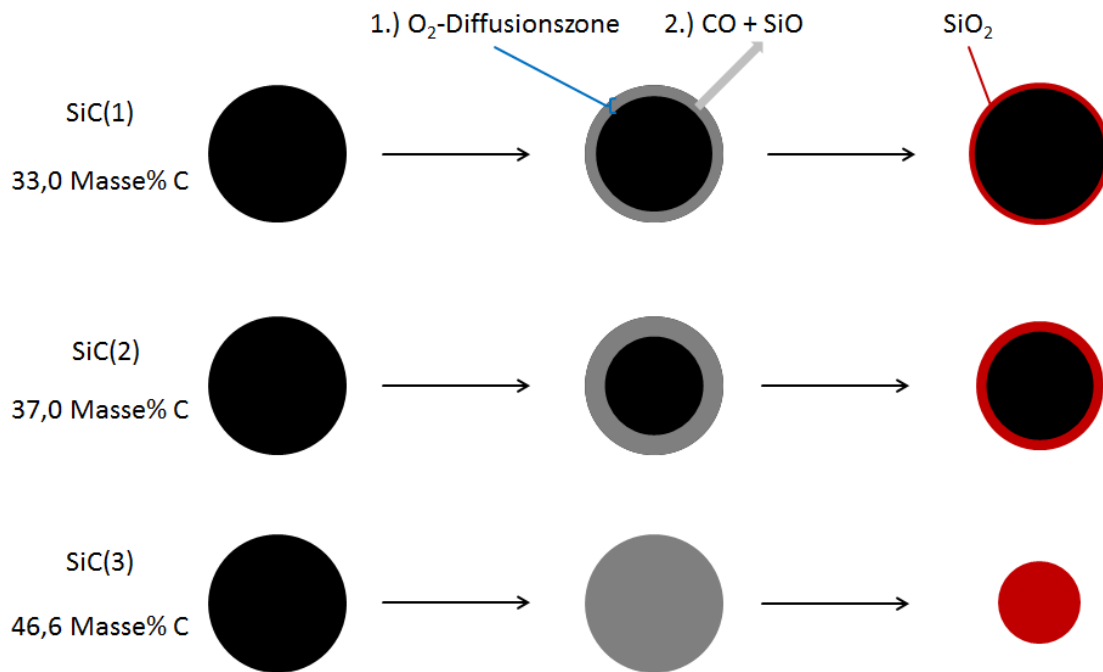


Abbildung 6.5: Möglicher Mechanismus, der den Einfluss des Kohlenstoffs auf das Oxidationsverhalten erklärt.

Aus den erhaltenen experimentellen Befunden geht hervor, dass das Auftreten aktiver oder passiver Oxidation direkt von dem Kohlenstoffanteil abhängt. Mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 und einer Temperatur von 860 °C oxidiert stöchiometrisches SiC passiv [85, 86]. Dementsprechend oxidiert auch SiC(1) passiv. SiC(2) oxidiert aktiv bis eine SiO₂-Schutzschicht vorliegt. Dadurch steigt der Sauerstoffanteil von SiC(2) stärker als bei SiC(1).

SiC(3) bildet keine SiO₂-Schutzschicht aus. Deswegen wird diese Probe vollständig zu SiO₂ umgewandelt. Der beobachtete Masseverlust kann nur mit der Abnahme des Siliciumgehaltes um 40% im Vergleich zu dem Pyrolysat erklärt werden. Durch den hohen Kohlenstoffgehalt reagiert der Großteil des eindiffundierenden Sauerstoff zu CO/CO₂. Das führt zu einer Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks. Deshalb erfolgt aktive Oxidation nach Gleichung (6.1). Es kann sich keine SiO₂-Schutzschicht bilden. Dadurch kann der Sauerstoff weiter in das Material diffundieren und gasförmiges SiO aus dem Material entweichen.

Dieses Modell kann auch den Unterschied zwischen SiC(1) und SiC(2) bei der Oxidation erklären. Wegen des höheren Kohlenstoffanteils in SiC(2) kann sich in SiC(2) mehr CO bilden als in SiC(1). Dadurch ist der Sauerstoffpartialdruck zu Beginn der Oxidation in SiC(2) niedriger als in SiC(1). In SiC(2) erfolgt aktive Oxidation nach Gleichung (6.1). Durch das entweichende CO wird der Kohlenstoffgehalt an

der Oberfläche des Materials niedriger. Dadurch steigt der Sauerstoffpartialdruck. Nun erfolgt passive Oxidation nach Gleichung (6.2) und es bildet sich eine SiO_2 -Schicht. Bei SiC(1) ist der Kohlenstoffgehalt so niedrig, dass von Beginn an passive Oxidation nach Gleichung (6.2) erfolgt. Deswegen steigt der Sauerstoffgehalt in SiC(2) während der Oxidation stärker an als bei SiC(1) und deswegen bildet sich bei SiC(2) eine dickere Schutzschicht aus, die mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend sollten SiC basierte Materialien einen möglichst geringen Überschuss an Kohlenstoff besitzen. Je höher der Kohlenstoffgehalt ist, desto mehr Sauerstoff wird vom Material aufgenommen. Zusätzlich begünstigt der Kohlenstoff die Bildung von SiO. Das führt zu einem höheren Masseabfall.

7 Spinnversuche und Herstellung von Verbundwerkstoffen

Durch die in den vorausgegangenen Kapiteln beschriebenen systematischen Versuche wurde ein grundlegendes Verständnis über die Synthese von Polysilanen über die Wurtz-Kupplung erarbeitet. Die dadurch erhaltenen Polysilane besaßen eine hohe Reaktionsausbeute und keramische Ausbeute. Das aus diesen Polysilanen erzeugte Pyrolysat wies eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung aus Silicium und Kohlenstoff auf. Das grundlegende Verständnis war die Basis für eine problemlose Übertragung der Polysilansynthesen auf die vierfache Menge der in Kap. 3.1.1 beschriebenen Versuche. Gleichzeitig konnten die Polysilane mit unterschiedlichen Molekularmassen hergestellt werden. Dadurch waren sie für unterschiedliche Anwendungen geeignet. Das Polysilan mit einer hohen Molekularmasse ist prädestiniert für die Herstellung von Polysilanfasern. Polysilane mit einer niedrigen Molekularmasse eigneten sich zur Infiltration von Fasergelegen. Dadurch konnten keramische Faserverbundwerkstoffe hergestellt werden.

In dieser Arbeit konnte zusätzlich der Einfluss des Kohlenstoffgehalts in SiC basierten Materialien auf deren Kristallisations- und Oxidationsverhaltens nachgewiesen werden. Für diese Untersuchungen wurden die Polysilane PMVPS13 und PMVPS18 verwendet. Die Versuche mit PPS wurden vergleichend zu diesen beiden Polysilanen durchgeführt.

7.1 Spinnversuche

7.1.1 Ausgewählte Polysilane

Aus den durchgeführten Experimenten ¹ wurden Polysilane für eine weitere Verarbeitung ausgewählt. Für das Spinnen von Fasern wird eine hohe Molekularmasse benötigt. Dadurch lassen sich die aus der Spinndüse austretenden Fäden verstre-

¹Die Monosilanzusammensetzungen sind in Tab. 3.1 (S. 49) und die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tab. 4.4 (S. 82) aufgeführt.

cken, wodurch deren Durchmesser verringert wird [3]. Das Polysilan PPS besitzt mit 1720 Da die höchste Molekularmasse und wurde deswegen für weitere Versuche ausgewählt.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit ist weiterhin bekannt, dass der Kohlenstoffgehalt des keramischen Materials möglichst gering sein muss. Nur so hat die hergestellte Faser eine gute Oxidationsbeständigkeit. Der Kohlenstoffgehalt des aus dem Polysilan PMVPS13 erhaltenen Pyrolysat ist gering. Deswegen wurde dieses Polysilan ebenfalls für Spinnversuche ausgewählt. Die mittlere Molekularmasse von PMVPS13 ist mit 1100 Da jedoch geringer als die mittlere Molekularmasse von PPS. Daher wurde als weiteres Polysilan PMVPS18 für Spinnversuche ausgewählt. Da dieses Polysilan mit Hilfe der in dieser Arbeit erarbeiteten Grundlagen erhalten wurde, erfüllt dieses Polysilan die Anforderungen für eine SiC-Faser am besten. Wie bei PMVPS13 besitzt die erhaltene Keramik eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung. Zusätzlich ist die Molekularmasse bei PMVPS18 mit 1570 Da weitaus höher als bei PMVPS13.

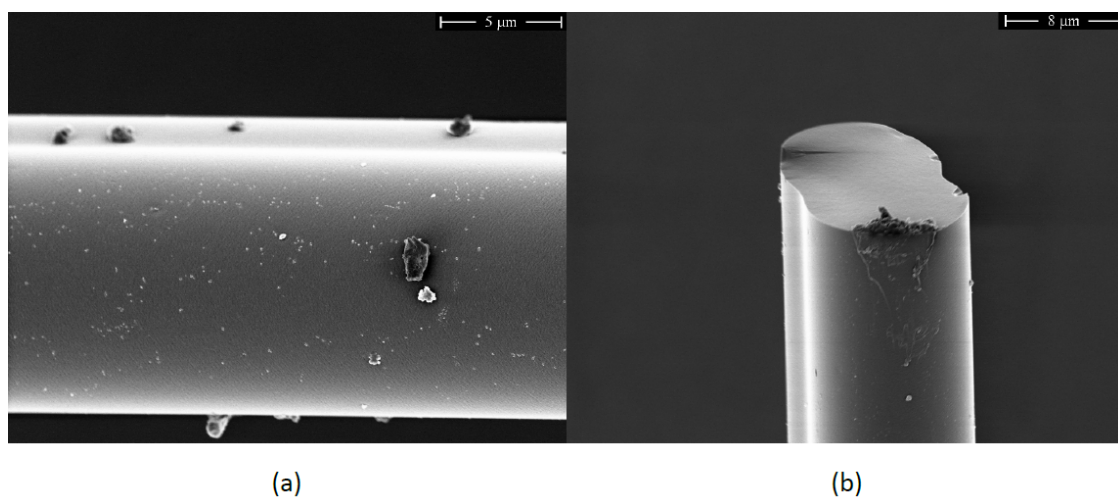


Abbildung 7.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der aus dem Polysilan PPS gesponnenen Keramikfasern. Für die Pyrolyse der Grünfasern wurde das in Abb. 3.4 dargestellte Temperaturprogramm verwendet.

Mit den Polysilanen PPS und PMVPS13 wurden Trockenspinnversuche durchgeführt. Bei den Versuchen konnte für die Polymerkonzentration der Spinnmassen ein Bereich zwischen 70 Masse% bis 80 Masse% identifiziert werden, innerhalb dessen ein Verspinnen der Polysilane möglich war. Mit dem Polysilan PPS konnte an der Spinndüse Fäden erhalten werden, die verstreckt werden konnten. Mit dem Polysilan PPS konnten Polysilanfasern mit beliebiger Länge hergestellt und auf der Gallette aufgewickelt werden. Die Pyrolyse dieser Grünfasern lieferte die in Abb. 7.1

dargestellten Keramikfasern. Der durchschnittliche Durchmesser der Keramikfasern betrug $14,6 \mu\text{m}$. Dieser Wert liegt in dem Bereich kommerziell erhältlicher SiC-Fasern. Die Zugfestigkeit dieser Fasern war $1,45 \text{ GPa}$ und der E-Modul betrug 139 GPa . Beide Werte liegen unterhalb der für SiC-Fasern publizierten Daten [3].

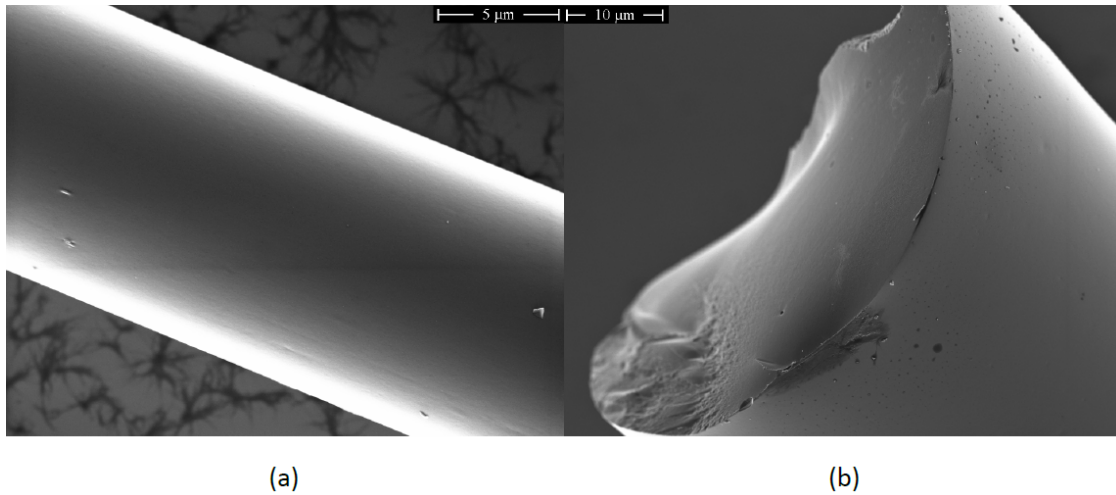


Abbildung 7.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der aus dem Polysilan PMVPS13 gesponnenen Keramikfaser. Für die Pyrolyse der Grünfasern wurde das in Abb. 3.4 dargestellte Temperaturprogramm verwendet.

Das Polysilan PMVPS13 bildete an der Spinnndüse ebenfalls Fäden. Aus der Literatur ist bekannt, dass niedrigere Molekularmassen zu größeren Faserdurchmessern führen [3]. Das Polysilan PMVPS13 besaß eine geringere Molekularmasse als das Polysilan PPS. Deswegen wurden mit PMVPS13 die größeren Faserdurchmesser erhalten. Daraus resultierte ein schlechteres Trocknungsverhalten, weshalb die Grünfasern auf der Galette wieder zu einer Masse zusammenklebten. Es konnten trotzdem einige kurze Polymerfasern von maximal 3 cm isoliert und zu Keramikfasern umgesetzt werden. Diese SiC-Fasern sind in Abb. 7.2 dargestellt. Die beobachteten Faserdurchmesser bewegten sich in einem breiten Bereich zwischen $11 \mu\text{m}$ bis $81 \mu\text{m}$.

Das Spinnen des optimierten Polysilans PMVPS18 lieferte genau wie PPS sehr gute Ergebnisse. Es konnten ebenfalls lange Fasern erhalten werden, die verstreckt werden und auf einer Galette aufgewickelt werden konnten. Dadurch konnten die Polysilanfasern im Vergleich zu PMVPS13 besser trocknen. Einige der erhaltenen Spulen mit der Polysilanfaser aus PMVPS18 sind in Abb. 7.3 gezeigt. Eine durch Pyrolyse erhaltene Keramikfaser ist in Abb. 7.4 dargestellt. Der Durchmesser dieser Faser ($15 \text{ bis } 25 \mu\text{m}$) liegt ebenfalls in dem Größenbereich kommerziell erhältlicher SiC-Fasern.



Abbildung 7.3: Die aus dem Polysilan PMVPS18 erhaltenen Grünfasern.

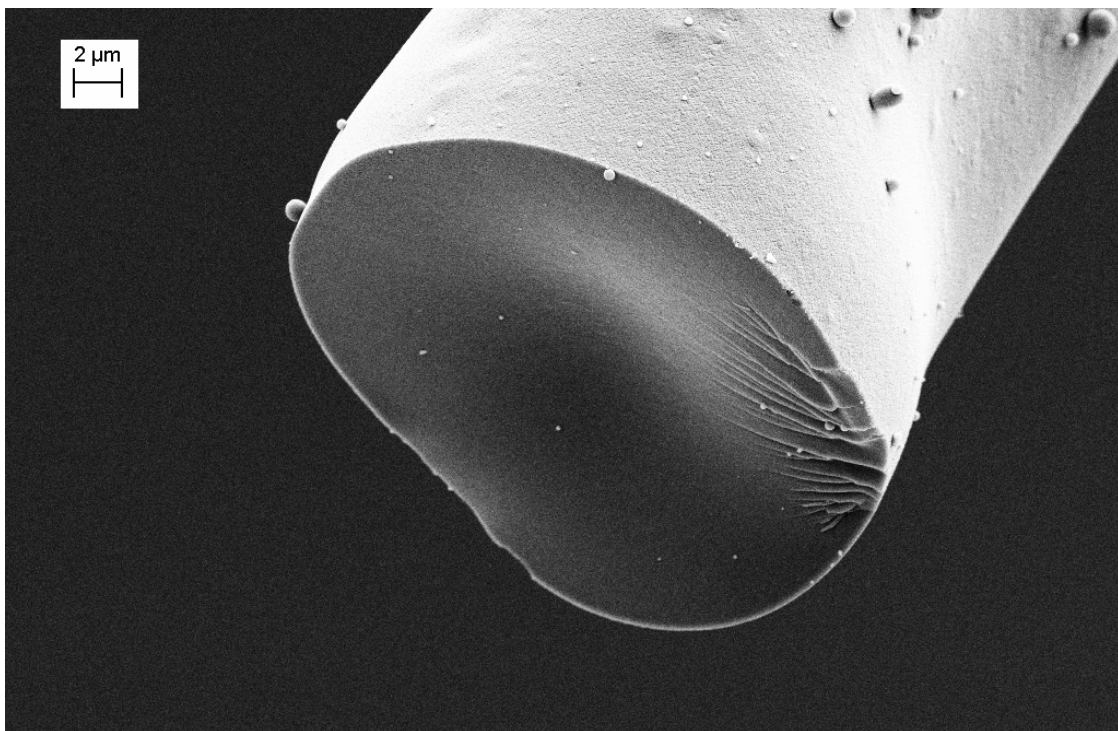


Abbildung 7.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der aus dem Polysilan PMVPS18 hergestellten Keramikfaser.

7.1.2 Herstellung eines SiC/SiC-Verbundwerkstoffes

Es konnte gezeigt werden, dass mit den synthetisierten Polysilanen Keramikfasern hergestellt werden können. Zur Erzeugung von keramischen Faserverbundwerkstoffen (CMC) kann die PIP-Methode (polymer infiltration and pyrolysis) verwendet werden. Dafür werden Fasermatten mit einem flüssigen Polymer infiltriert und anschließend pyrolysiert [90]. Da der Masseverlust während der Pyrolyse zu einer porösen Keramikmatrix führt, wird der Infiltrations- und Pyrolyseschritt mehrmals wiederholt.

Die Herstellung des SiC/SiC-Verbundwerkstoffes erfolgt, wie in Kap. 3.5 beschrieben, mit Fasermatten von UBE und dem Polysilan PMVPS18. Nach der Pyrolyse wird das Bauteil erhalten.

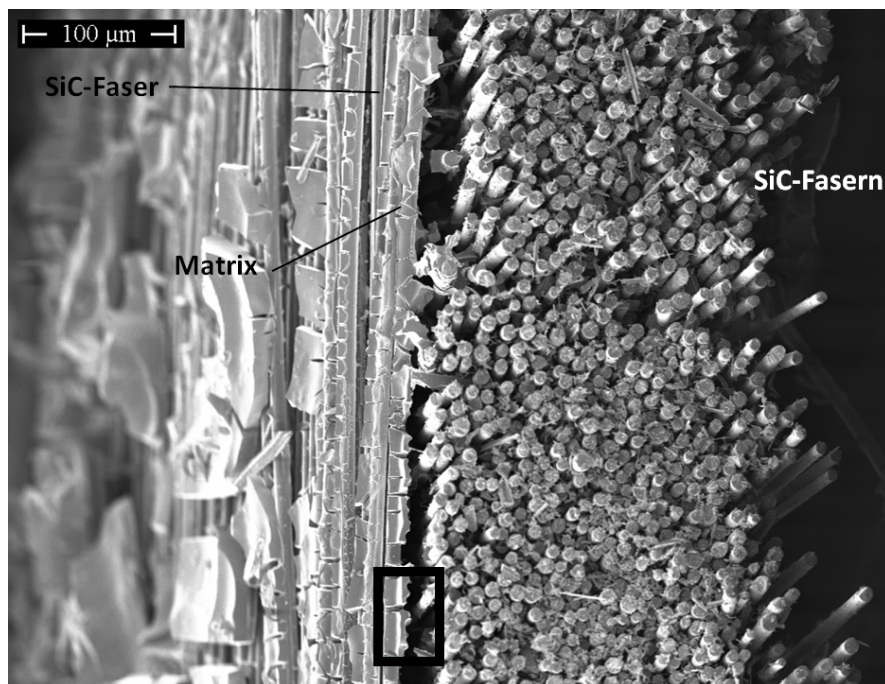


Abbildung 7.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des hergestellten SiC/SiC-Verbundwerkstoffes. In dem Kasten im unteren Bereich der Aufnahme sind die Abdrücke der Fasern in der Matrix zu erkennen.

In den Abb. 7.5 und 7.6 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des pyrolysierten Verbundwerkstoffes dargestellt. Abb. 7.5 zeigt, dass Restporosität vorhanden ist. Die Infiltration ist noch nicht komplett und homogen erfolgt.

In Abb. 7.6 sind in der Matrix Abdrücke von Fasern zu sehen. Das ist ein Hinweis, dass das Polysilan die Fasern vollständig benetzt hat. Zusätzlich ist durch den Kasten eine Stelle markiert, an dem sich die Matrix von der Faser ablöst (Debonding). Die Faser und Matrix können sich voneinander trennen. Dadurch können die für

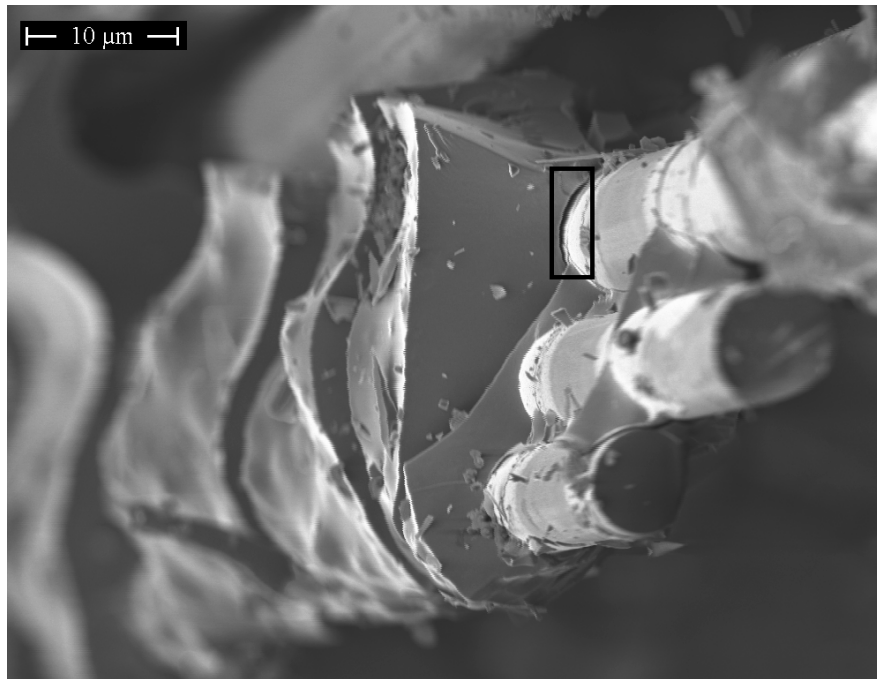


Abbildung 7.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Anbindung zwischen Fasern und Matrix in dem hergestellten SiC/SiC-Verbundwerkstoff. In dem Kasten ist ein Zwischenraum zwischen der Matrix und der Fasern erkennbar.

Faserverbundwerkstoffe üblichen Mechanismen zur Erhöhung der Bruchzähigkeit, wie der Faser-Pull-Out und die Rissüberbrückung, stattfinden [1].

8 Zusammenfassung

Die Herstellung von Siliciumcarbid aus polymeren Vorstufen (Precursoren) ist eine vielversprechende Herstellungsmethode zur Erzeugung von Bauteilen, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Allerdings ist für deren Herstellung zunächst ein grundlegendes Verständnis über den Zusammenhang zwischen der Molekularstruktur der Vorstufen mit deren Reaktionsausbeute, Konsistenz, Pyrolyseverhalten sowie mit dem Aufbau und Kristallisationsverhalten der korrespondierenden amorphen Materialien unerlässlich. Bisher existieren dazu keine systematischen Untersuchungen. Weiterhin weist das nach der Pyrolyse der Precursoren erhaltene Material nach dem derzeitigen Stand der Forschung einen Kohlenstoffüberschuss auf, der dessen Oxidationsbeständigkeit verschlechtert. Die Voraussetzung zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit ist daher die Reduktion des Kohlenstoffgehalts in den nach der Pyrolyse erhaltenen Materialien.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, eingehend den Einfluss der Molekularstruktur der Precursoren auf die Verarbeitbarkeit, das Kristallisationsverhalten der Pyrolysate, den Aufbau des amorphen und kristallinen Zustandes sowie dem Oxidationsverhalten der Keramik zu untersuchen. Die polymeren Precursoren wurden aus chlorhaltigen Monosilanen synthetisiert. Die statistische Auswertung der Ergebnisse zeigte in Kombination mit spektroskopischen Methoden, dass niedrige Molekularmassen zu hohen Reaktionsausbeuten führten. Höhere Molekularmassen führten hingegen zu höheren keramischen Ausbeuten und viskoelastischem Fließverhalten. Kleinere Moleküle konnten mit einer höheren Dichlorodimethylsilan-Konzentration erhalten werden, während eine höhere Phenyltrichlorosilan-Konzentration eine Erhöhung der Molekularmasse bewirkte. Eine noch stärkere Erhöhung der Molekularmasse konnte mit Dichloromethylvinylsilan erreicht werden, da über die Vinylgruppen sowohl während der Synthese als auch während der Pyrolyse Vernetzungsreaktionen stattgefunden haben.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Pyrolysate lag im Bereich von $\text{SiC}_{1,04}$ bis $\text{SiC}_{2,63}$, wobei der Kohlenstoffgehalt direkt mit dem der eingesetzten Monosilane korrelierte. Ein größerer Anteil an Dichlorodimethylsilan sowie Dichloromethylvinylsilan in den Polysilanen führte zu niedrigen Kohlenstoffgehalten, während hö-

here Phenyltrichlorosilan-Konzentrationen hohe Kohlenstoffgehalte bewirkten.

Die statistische Auswertung ermöglichte es, den quantitativen Einfluss der einzelnen Monosilankonzentrationen auf die Reaktionsausbeute und die keramische Ausbeute der Precursoren sowie auf den Kohlenstoffgehalt der aus den Precursoren erhaltenen amorphen Materialien zu ermitteln. Dadurch konnten gezielt unterschiedliche Kohlenstoffgehalte realisiert und deren Einfluss auf das Oxidations- und Kristallisationsverhalten der amorphen Pyrolysate untersucht werden.

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens wurden die Proben isotherm bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert und mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Ein höherer Kohlenstoffgehalt hatte eine höhere Kristallisationstemperatur zur Folge. Oberhalb ihrer jeweiligen Kristallisationstemperatur kristallisierten die Proben so schnell, dass keine Keimbildung beobachtet werden konnte. Der Kohlenstoffgehalt hatte einen starken Einfluss auf das Kristallitwachstum. Ein hoher Kohlenstoffgehalt führte zu einem matrixkontrollierten Wachstum mit einer Aktivierungsenergie von $195 \pm 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Das Kristallitwachstum bei der nahezu stöchiometrischen Zusammensetzung war dagegen grenzflächenkontrolliert. Die Aktivierungsenergie betrug $420 \pm 38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Unterstützt wurden diese Aussagen mit Aufnahmen der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie. Bei hohen Kohlenstoffgehalten waren die SiC-Kristallite in eine kohlenstoffreiche Matrix eingebettet, während bei niedrigen Kohlenstoffgehalten die SiC-Kristallite von dünnen Kohlenstoffschichten umgeben waren. Diese Schichten sind für das grenzflächenkontrollierte Wachstum verantwortlich.

Es wurden die drei Pyrolysate SiC(1) (33,0 Masse% Kohlenstoff), SiC(2) (37,0 Masse% Kohlenstoff) und SiC(3) (46,6 Masse% Kohlenstoff) oxidiert. Es zeigte sich, dass die Oxidationsbeständigkeit der Proben abhängig vom Kohlenstoffgehalt ist. Je höher der Kohlenstoffgehalt war, desto stärker nahm bei einer Temperatur von 860 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar der Sauerstoffgehalt der Proben zu und desto stärker nahm die Masse der Proben ab. Bei SiC(1) findet passive Oxidation statt. Sowohl der Sauerstoffgehalt als auch die Masse sind nach der Oxidation im Vergleich zu den Pyrolysaten erhöht. SiC(3) oxidiert aktiv. Während der Oxidation wandeln sich die Pyrolysate vollständig in SiO₂ um. Die Bildung einer geschlossenen SiO₂-Schutzschicht wird nicht beobachtet. Der bei SiC(3) beobachtete Masseverlust kann nur mit der Abnahme des Siliziumgehaltes um 40% im Vergleich zu dem Pyrolysat erklärt werden. Durch den hohen Kohlenstoffgehalt reagiert der Großteil des eindiffundierenden Sauerstoffs zu CO/CO₂. Das führt zu einer Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks. Deshalb erfolgt aktive Oxidation unter Bildung von gasförmigem SiO. Es kann sich keine SiO₂-Schutzschicht bilden. Dadurch kann der Sau-

erstoff weiter in das Material diffundieren und gasförmiges SiO aus dem Material entweichen.

Die Ergebnisse der Oxidation von SiC(2) liegen zwischen denen von SiC(1) und SiC(3). Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes der oxidierten Proben ist in SiC(2) höher als in SiC(1). Zusätzlich wird eine Massenabnahme der Proben nach der Oxidation im Vergleich zu den Pyrolysaten bei SiC(2) beobachtet. Wegen des höheren Kohlenstoffanteils in SiC(2) kann sich in diesem Material mehr CO/CO₂ bilden als in SiC(1). Dadurch ist der Sauerstoffpartialdruck zu Beginn der Oxidation in SiC(2) niedriger als in SiC(1). Demgemäß erfolgt in SiC(2) zunächst aktive Oxidation. Durch das entweichende CO/CO₂ wird der Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche des Materials niedriger. Dadurch steigt der Sauerstoffpartialdruck. Anders als in SiC(3) erfolgt nun passive Oxidation und es bildet sich eine SiO₂-Schutzschicht.

9 Summary

The manufacturing of silicon carbide from polymeric precursors is a very promising method of producing parts that are exposed to high temperatures. However it is essential to get a basic understanding of the relation between the molecular structure of the precursors and their reaction yield, consistency, as well as their pyrolysis behavior. The effect of these factors on the structure and the crystallisation behavior of the corresponding materials must also be known. So far no systematic investigations on these matters have been carried out. At present the resulting material after the pyrolysis of the precursors has an excess of carbon which worsens its oxidation resistance. Therefore, the carbon content of the material obtained after pyrolysis has to be decreased in order to improve the oxidation resistance.

The aim of this thesis was to perform a detailed investigation on the influence of the molecular structure of the precursors on their processibility, the crystallisation behavior of the pyrolysates, the structure of the amorphous and crystalline state as well as the oxidation resistance of the ceramic. Chlorine containing-monosilanes were used to synthesize the precursors. High reaction yields can be achieved by low molecular weights which was proven by the statistical analysis of the results combined with spectroscopical methods. Higher molecular weights result in higher ceramic yields and viscoelastic flow behavior. An increased concentration of dichlorodimethylsilane leads to smaller molecules while higher molecular weights can be achieved with a higher concentration of phenyltrichlorosilane. A further increase of the molecular weight was possible with the use of dichloromethylvinylsilane. Their vinyl groups perform crosslinking reactions during the synthesis of the precursors as well as during the pyrolysis.

The composition of the resulting pyrolysates was between $\text{SiC}_{1,04}$ and $\text{SiC}_{2,63}$. A strong correlation between their carbon content and the used monosilanes was found. A higher amount of dichlorodimethylsilane and dichloromethylvinylsilane in the polysilanes lead to a lower carbon content. Higher concentrations of phenyltrichlorosilane resulted in higher amounts of carbon in the pyrolysates.

The statistical analysis offered the possibility to determine the quantitative influence of the concentrations of the monosilanes on the reaction yield, the ceramic yield and

the carbon content of the amorphous material obtained from the precursors. Thus pyrolysates with specific carbon contents could be produced. This was the basis for the investigation of the influence of the carbon content on the crystallisation and oxidation behaviour of those pyrolysates.

For the investigation of the crystallisation behavior the samples were annealed isothermally at different temperatures. Afterwards, these samples were analyzed via X-ray diffraction. A higher carbon content led to a higher crystallization temperature. Above their respective crystallization temperatures both samples crystallized so fast that no nucleation could be investigated. The carbon content has a strong effect on the growth of crystallites. A high carbon content led to a growth controlled by the matrix and an activation energy of $195 \pm 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. In contrast the crystallite growth in a sample with a nearly stoichiometric composition was controlled by an interface. The activation energy was $420 \pm 38 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

These investigations were supported by a high-resolution transmission electron microscope. At high carbon contents the silicon carbide crystallites were embedded into a carbon-rich matrix while at low carbon contents the silicon carbide crystallites were surrounded by thin carbon layers. Those layers are responsible for the boundary controlled growth.

Three pyrolysate SiC(1) (33,0 wt.% carbon), SiC(2) (37,0 wt.% carbon) und SiC(3) (46,6 wt.% carbon) were oxidized. It could be shown that the oxidation behaviour of those samples is dependent on their carbon content. The higher the carbon content the higher were the oxidation uptake and the mass loss of the samples at a temperature of 860 °C and an oxygen partial pressure of 0.2 bar. SiC(1) only showed passive oxidation. During oxidation both the oxygen content and the mass of the samples increased. SiC(3) oxidized actively. During oxidation the samples have been completely converted into SiO₂. The formation of a close SiO₂ protection layer has not been observed in SiC(3). The examined mass loss of SiC(3) can only be explained by a 40% loss of silicon in comparison to the pyrolysates. Because of the high carbon content most of the oxygen diffusing into the sample reacts to CO/CO₂. This results in a reduction of the oxygen partial pressure. This is why active oxidation under formation of gaseous SiO takes place. No SiO₂ protective layer can be formed. Thus oxygen continues to diffuse into the material and gaseous SiO passes off the material.

The results for SiC(2) ended up between the results for SiC(1) and SiC(3). The oxygen content of the oxidized samples increased more in the SiC(2) sample than in SiC(1). In addition a mass loss of the oxidized samples in comparison to the pyrolysates was observed for SiC(2). Because of the higher carbon content in SiC(2) more

CO/CO₂ is formed within the material compared to SiC(1). Thus the oxygen partial pressure within SiC(2) is lower at the beginning of the oxidation than within SiC(1). Accordingly active oxidation of SiC(2) takes place at first. The outgassing CO/CO₂ lowers the carbon content at the surface of the material. That leads to an increase of the oxygen partial pressure. The result is passive oxidation to be taken place and therefore a protective SiO₂ layer is able to form which is why it differs from SiC(3).

10 Anhang

10.1 Experimententeil: zusätzliche Versuche

10.1.1 Kohlenstoffgehalte der Proben

Für SiC(1) lag der Kohlenstoffanteil zwischen 32,5 Masse% und 33,0 Masse%. Der Sauerstoffanteil lag zwischen 0,71 Masse% und 2,43 Masse%.

Für SiC(2) lag der Kohlenstoffanteil zwischen 34,0 Masse% und 40,1 Masse%. Der Sauerstoffanteil lag zwischen 1,07 Masse% und 1,47 Masse%.

Für SiC(3) lag der Kohlenstoffanteil zwischen 46,6 Masse% und 54,3 Masse%. Der Sauerstoffanteil lag zwischen 1,68 Masse% und 3,23 Masse%.

10.1.2 Ammoniakbehandlung des aus der Synthese erhaltenen Rückstandes

Die Auftrennung des aus der Synthese erhaltenen Rückstandes erfolgt in dieser Arbeit durch Waschen mit Methanol und Wasser (Kap. 3.1.1). In einem Versuch wurde alternativ die Nachbehandlung mittels Ammoniak an dem Polysilan PMVPS18 durchgeführt. Der Versuchsaufbau, welcher in Abb. 10.1 dargestellt ist, bestand aus einem Dreihalskolben mit zwei Ventilen. Durch eines konnte Ammoniak eingeleitet werden und das andere wurde an die Schlenk-Apparatur angeschlossen. Auf dem Kolben war eine Schutzgasfritte mit einer Porengröße von 16 μm bis 40 μm angebracht, die ein Druckausgleichsrohr besaß. Auf dieser Fritte befand sich ein Kühler, in dem die Kältemischung aus Ethanol und Trockeneis eingefüllt wurde. An dem Kühler befand sich zusätzlich ein Gasblasenzähler.

Die verwendete Kältemischung hatte eine Temperatur von $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das eingeleitete Ammoniak kondensiert an dem Kühler und tropft anschließend auf die in der Fritte befindliche Mischung aus Natriumchlorid, Natrium und Polysilan. Beim Auftreffen des flüssigen Ammoniaks entfärbte sich das Gemisch sofort.

Ammoniak ist in der Lage sowohl das Natrium als auch das Natriumchlorid zu lösen. Letzteres besitzt bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Löslichkeit von 0,4 Masse% [91]. Die Lösung

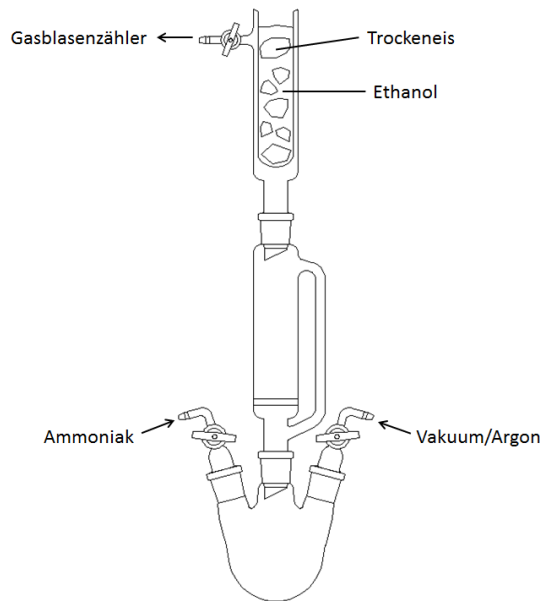


Abbildung 10.1: Schematischer Aufbau der zur Trennung mittels flüssigem Ammoniak verwendeten Apparatur.

tropft anschließend durch die Fritte in den Kolben. Darin verdampft das Ammoniak und kann über das Druckausgleichsrohr zum Kühler gelangen. Dort kondensierte das Ammoniak erneut und tropfte auf die in der Fritte befindlichen Mischung. Dieser Kreislauf wurde für sechs Stunden aufrecht erhalten, bevor die Kältemischung entfernt und das Ammoniak aus der Apparatur ausgedampft wurde. In der Fritte blieb nun ein schwach gelbliches, feines Pulver, das an der Außenwand der Fritte eine leichte Blaufärbung aufwies. Auf diese Stelle tropfte kein Ammoniak, wodurch hier noch Natriumchlorid neben dem Polysilan vorlag.

10.2 Statistische Auswertung der aus den Synthesen erhaltenen Ergebnisse

10.2.1 Standardisierung der Daten

Vor der statistischen Auswertung werden in dieser Arbeit sowohl die Monosilankonzentrationen als auch die aus den Versuchen erhaltenen Ergebnisse standardisiert. Die Überführung der ursprünglichen Werte x_i in die standardisierten z_i wird mit folgender Formel durchgeführt [80].

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (10.1)$$

\bar{x} ist dabei der Mittelwert aus allen x_i einer Datenreihe und s bezeichnet die Standardabweichung dieser Datenreihe.

10.2.2 Statistische Größen für die Genauigkeit der Modelle

Tabelle 10.1: Statistische Werte zur Beurteilung der Güte des Modells für die Reaktionsausbeute.

R^2	0,935
Q^2	0,821
Gültigkeit des Modells	0,604
Reproduzierbarkeit	0,910
Varianzanalyse	0,010
Lack of Fit	0,205

Tabelle 10.2: Statistische Werte zur Beurteilung der Güte des Modells für die keramische Ausbeute.

R^2	0,860
Q^2	0,782
Gültigkeit des Modells	0,864
Reproduzierbarkeit	0,735
Varianzanalyse	0,007
Lack of Fit	0,582

Tabelle 10.3: Statistische Werte zur Beurteilung der Güte des Modells für Si:C-Verhältnis.

R^2	0,898
Q^2	0,778
Gültigkeit des Modells	0,833
Reproduzierbarkeit	0,737
Varianzanalyse	0,030
Lack of Fit	0,514

10.2.3 Berechnung der Antwortgrößen aus den Modellen

Die Berechnung der Antwortgrößen A_{x_i} kann direkt aus den nicht standardisierten Konzentrationen x (Tab. 3.1) berechnet werden. Das geschieht mittels dieser Formel

$$A_{x_i} = K + K_V x_{V_i} + K_P x_{P_i} + K_D x_{D_i} + K_{2V} x_{V_i}^2 + K_{2P} x_{P_i}^2 + K_{2D} x_{D_i}^2 \quad (10.2) \\ + K_{VP} x_{V_i} x_{P_i} + K_{VD} x_{V_i} x_{D_i} + K_{PD} x_{P_i} x_{D_i} + K_{3V} x_{V_i}^3 + \dots$$

x ist die Monosilankonzentration des Monosilans DCMVS V , PTCS P bzw. DCDMS D in dem Versuch i . K sind die ermittelten Konstanten. Die Werte für die Konstanten sind für jede betrachtete Antwortgröße in Tab. 10.4 aufgeführt. Diese Konstanten müssen in obige Formel eingesetzt werden. Die berechneten Ergebnisse sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

Tabelle 10.4: Ermittelte Konstanten, die die experimentellen und nicht standardisierten Ergebnisse der Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute und des Si:C-Verhältnisses beschreiben. Der lineare Zusammenhang bedeutet, dass mit diesen Konstanten der direkte Einfluss auf die Ergebnisse der Reaktionsausbeute, der keramischen Ausbeute und des Si:C-Verhältnisses beschrieben wird. Die Wechselwirkungen beziehen sich auf den Einfluss eines Monomers auf die Wirkung eines anderen. Diese Zusammenhänge werden detailliert im Text beschrieben.

	Reaktionsausbeute [%]	keramische Ausbeute [%]	Si:C-Verhältnis
S	-31,3258	-1,80989	0,71912
S_V	76,9737	67,2909	0,257694
S_P	130,853	55,7002	-0,871717
S_D	220,802	182,835	-0,152148
S_{2P}	-	-	0,515833
S_{2D}	-173,403	-248,766	1,15978
S_{VP}	-749,527	-179,899	-
S_{VD}	-126,62	-	0,739775
S_{PD}	-	-	-1,38268
S_{DDV}	788,056	-	-

10.3 Spektroskopische Ergebnisse (NMR und IR)

PMPS

Die Werte von PMPS wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.33$ ($\underline{\text{CH}_3}$), 0.43 ($\underline{\text{CH}_3}$), 3.66 ($\underline{\text{SiH}}$), 3.86 ($\underline{\text{SiH}}$), 7.68 ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -6.43$ ($\underline{\text{CH}_3}$), -5.61 ($\underline{\text{CH}_3}$), -3.79 ($\underline{\text{CH}_3}$), -2.88 ($\underline{\text{CH}_3}$), 3.20 ($\underline{\text{CH}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -6.41$ ($\underline{\text{CH}_3}$), -5.59 ($\underline{\text{CH}_3}$), -4.32 ($\underline{\text{CH}_3}$), -3.79 ($\underline{\text{CH}_3}$), -2.88 ($\underline{\text{CH}_3}$), 3.23 ($\underline{\text{CH}_3}$), 4.72 ($\underline{\text{CH}_3}$), 5.09 ($\underline{\text{CH}_3}$), 29.94 ($\underline{\text{CH}_2}$) ppm

IR (löslicher Anteil): 3130.1 (C_6H_5) m, 3064.08 (C_6H_5) m, 3048.54 (C_6H_5) m, 3005.83 (C_2H_3) m, 2939.81 (CH_3) m-s, 2885.44 (CH_3) m, 2788.35 (CH_3) m, 2085.44 (Si-H) m, 1949.51 (C_6H_5) w, 1879.61 (C_6H_5) w, 1817.48 (C_6H_5) w, 1766.99 (C_6H_5) w, 1642.72 (C_6H_5) m, 1580.58 (C_6H_5) m, 1473.61 (C_6H_5) m-s, 1426.18 (C_6H_5) m, 1398.06 (CH_3) m-s, 1328.16 m, 1297.09 m, 1246.6 (CH_3) s, 1184.47 m, 1157.28 m, 1091.26 (Si-O) s, 1060.19 (Si-CH_2) s, 1025.24 s, 994.17 m, 842.72 (Si-CH_3) s, 800 s, 730.72 (C_6H_5) s, 695.97 (C_6H_5) s, 648.54 m, 466.02 w

IR (unlöslicher Anteil): 3064.08 (C_6H_5) m, 3040.78 (C_6H_5) m, 2951.46 (CH_3) m-s, 2897.09 (CH_3) m, 2073.79 (Si-H) m, 1684.08 w, 1394.17 (CH_3) m-s, 1246.88 (CH_3) s, 1079.61 (Si-O) s, 831.07 (Si-CH_3) s, 745.63 s, 746 s, 730.1 (C_6H_5) s, 695.15 (C_6H_5) s, 633.01 m

PMVPS1

Die Werte von PMVPS1 wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), 3.65 ($\underline{\text{SiH}}$), 3.84 ($\underline{\text{SiH}}$), 4.14 ($\underline{\text{SiH}}$), 5.82 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), 6.06 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), 6.39 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), 7.63 ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8.21$ ($\underline{\text{CH}_3}$), -6.44 ($\underline{\text{CH}_3}$), -5.62 ($\underline{\text{CH}_3}$), -4.55 ($\underline{\text{CH}_3}$), -3.81 ($\underline{\text{CH}_3}$), 3.19 ($\underline{\text{CH}_3}$), 29.96 ($\underline{\text{CH}_2}$), 131.39 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -8.19$ ($\underline{\text{CH}_3}$), -6.43 ($\underline{\text{CH}_3}$), -5.61 ($\underline{\text{CH}_3}$), -3.79 ($\underline{\text{CH}_3}$), 3.18 ($\underline{\text{CH}_3}$), 29.80 ($\underline{\text{CH}_2}$), 131.54 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -42,23$, $-37,33$, $-31,39$, $-27,81$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): 3067.96 (C_6H_5) m, 3048 (C_6H_5). 54 m, 2943.69 (CH_3) m-s, 2889.32 (CH_3) m-s, 2827.18 (C_6H_5) m, 2085.44 (Si-H) m, 1945.63 (C_6H_5) w, 1871.84 , 1631.07 (C_6H_5) m, 1421.36 (C_6H_5) m, 1401.94 (CH_3) m-s, 1247.58 (CH_3) s, 1184.47 m, 1087.38 (Si-O) s, 1029.13 (Si-O) s, 1001.94 s, 939.81 m, 838.83 (Si-CH_3) s, 768.79 s, 733.98 (C_6H_5) s, 695.15 (C_6H_5) s, 633.01 m, 528.16 m, 458.25 m cm^{-1}

PMVPS2

Die Werte von PMVPS2 wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.45$ ($\underline{\text{CH}_3}$), 4.38 ($\underline{\text{SiH}}$), 5.90 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), 6.06 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), 7.70 ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -5.97$ ($\underline{\text{CH}_3}$), -3.80 ($\underline{\text{CH}_3}$), -2.92 ($\underline{\text{CH}_3}$), -0.91 ($\underline{\text{CH}_3}$), 1.10 ($\underline{\text{CH}_3}$), 131.65 ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

^{13}C DEPT135-NMR: $\delta = -3.80$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 131.59 ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (löslicher Anteil): 3126.21 (C_6H_5) m, 3060.19 (C_6H_5) m, 3040.78 (C_6H_5) m, 2951.46 (CH_3) m-s, 2889.32 (CH_3) m, 2784.47 (CH_3) m, 2089.32 (Si-H) m, 1945.63 (C_6H_5) w, 1875.73 (C_6H_5) w, 1809.71 (C_6H_5) w, 1716.5 (C_2H_3) w, 1642.72 (C_6H_5) m, 1603.88 , 1580.58 (C_6H_5) m, 1495.15 , 1479.61 (C_6H_5) m-s, 1425.24 (C_6H_5) m, 1394.17 (CH_3) m-s, 1324.27 , 1293.2 , 1242.75 (CH_3) s, 1184.47 m, 1153.4 m, 1091.26 (Si-O) s, 1064.08 (Si-O) s, 1021.36 (Si-O) s, 994.17 m, 932.04 m, 834.95 (Si- CH_3) s, 792.23 s, 768.93 m, 730.1 (C_6H_5) s, 699.03 (C_6H_5) s, 648.54 m, 535.92 m, 462.14 m cm^{-1}

IR (unlöslicher Anteil): 3130.1 (C_6H_5) m, 3064.08 (C_6H_5) m, 3048.54 (C_6H_5) m, 3005.83 (C_2H_3) m, 2951.46 (CH_3) m-s, 2893.2 (CH_3) m, 2823.3 (C_6H_5) m, 2792.23 (CH_3) m, 2081.55 (Si-H) m, 1949.51 (C_6H_5) w, 1883.5 (C_6H_5) w, 1809.71 (C_6H_5) w, 1716.5 (C_2H_3) w, 1584.47 (C_6H_5) m, 1568.93 , 1479.61 (C_6H_5) m-s, 1425.24 (C_6H_5) m, 1401.94 (CH_3) m-s, 1324.27 m, 1293.2 m, 1242.72 (CH_3) s, 1188.35 m, 1153.4 m, 1083.5 (Si-O) s, 1025.24 (Si-O) s, 1001.94 (Si-O) s, 935.92 m, 908.74 m, 834.65 (Si- CH_3) s, 768.93 m, 730.1 (C_6H_5) s, 699.03 (C_6H_5) s, 648.54 m, 535.92 m, 458.25 m cm^{-1}

PMVPS3

Die Werte von PMVPS2 wurden aus [74] entnommen.

^1H -NMR: $\delta = 0,43$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $1,63$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,65$ ($\underline{\text{S}}\text{iH}$), $3,84$ ($\underline{\text{S}}\text{iH}$), $4,14$ ($\underline{\text{S}}\text{iH}$), $5,80$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,08$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,41$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $7,68$ ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ppm

^{13}C -NMR: $\delta = -6,46$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,67$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,82$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,19$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $29,81$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $131,31$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{13}C DEPT135-NMR: $\delta = -5,67$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,81$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $0,79$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,14$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $131,25$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3126,21$ (C_6H_5) m, $3067,96$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $2947,57$ (CH_3) m-s, $2885,44$ (CH_3) m, $2827,18$ (C_6H_5) m, $2784,47$ (CH_3) m, $2077,67$ (Si-H) m, $1817,84$ (C_6H_5) w, $1580,58$ (C_6H_5) m, $1425,24$ (C_6H_5) m, $1401,94$ (CH_3) m-s, $1312,62$ m, $1246,56$ (CH_3) s, $1184,47$ m, $1091,26$ (Si-O) s, $1025,24$ (Si-O) s, $1001,94$ (Si-O) s, $932,04$ m, $834,95$ (Si- CH_3) s, $745,63$ m, $726,21$ (C_6H_5) s, $702,97$ (C_6H_5) s, $636,89$ m, $543,69$ m, $458,25$ m cm^{-1}

PMVPS4

Die Werte von PMVPS4 wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,44$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,84$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,14$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,84$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,07$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,43$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,63$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8,22$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,65$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,80$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $1,12$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $2,00$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,15$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,38$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -8,23$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,66$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,83$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $1,08$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,12$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,26$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3064,08$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $2951,46$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2827,18$ (C_6H_5) m, $2784,47$ (CH_3) m, $2085,44$ (Si-H) m, $1953,4$ (C_6H_5) w, $1875,73$ (C_6H_5) w, $1817,48$ (C_6H_5) w, $1708,74$ (C_2H_3) w, $1638,83$ (C_6H_5) m, $1619,42$ m, $1584,47$ (C_6H_5) m, $1479,61$ (C_6H_5) m-s, $1421,36$ (C_6H_5) m, $1398,06$ (CH_3) m-s, $1246,35$ (CH_3) s, $1180,58$ m, $1075,73$ (Si-O) s, $1025,24$ (Si-O) s, $1017,48$ (Si-O) s, $935,92$ m, $834,95$ (Si-CH_3) s, $763,72$ m, $733,98$ (C_6H_5) s, $699,03$ (C_6H_5) s, $629,13$ m, $539,81$ m, $454,37$ m cm^{-1}

PMVPS5

Die Werte von PMVPS5 wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,31$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $0,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,67$ ($\underline{\text{SiH}}$), $3,86$ ($\underline{\text{SiH}}$), $7,59$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -6,44$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,62$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,79$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,19$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,20$ ($\underline{\text{CH}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -6,43$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,61$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,81$ ($\underline{\text{CH}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -46,91$, $-42,28$, $-28,16$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (löslicher Anteil): $3133,98$ (C_6H_5) m, $3067,96$ (C_6H_5) m, $3052,43$ (C_6H_5) m, $3009,71$ (C_2H_3) w, $2950,6$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2788,35$ (CH_3) m, $2077,67$ (Si-H) m, $1953,4$ (C_6H_5) w, $1887,38$ (C_6H_5) w, $1813,59$ (C_6H_5) w, $1704,85$ (C_2H_3) w, $1634,95$ (C_6H_5) m, $1580,58$ (C_6H_5) m, $1545,63$ m, $1475,73$ (C_6H_5) m-s, $1426,51$ (C_6H_5) m, $1401,94$ (CH_3) m-s, $1335,92$ m, $1301,85$ m, $1245,75$ (CH_3) s, $1188,35$ m, $1153,4$ m, $1087,38$ (Si-O) s, $1060,19$ (Si-O) s, $1021,36$ (Si-O) s, $994,17$ m, $873,79$ m, $834,95$ (Si-CH_3) s, $792,23$ m, $776,7$ m, $733,98$ (C_6H_5) s, $695,15$ (C_6H_5) s, $656,31$ m, $590,29$ m, $539,81$ m, $454,37$ m cm^{-1}

IR (unlöslicher Anteil): $3130,1$ (C_6H_5) m, $3071,84$ (C_6H_5) m, $3052,43$ (C_6H_5) m, $2939,81$ (CH_3) m-s, $2881,55$ (CH_3) m, $2831,07$ (C_6H_5) m, $2784,47,35$ (CH_3) m, $2093,2$ (Si-H) m, $1961,17$ (C_6H_5) w, $1871,84$ (C_6H_5) w, $1805,83$ (C_6H_5) w, $1580,58$ (C_6H_5) m, $1479,61$ (C_6H_5) m-s, $1421,36$ (C_6H_5) m, $1405,83$ (CH_3) m-s, $1247,15$ (CH_3) s, $1180,58$ m, $1083,5$ (Si-O) s, $1029,13$ (Si-O) s, $998,06$ m, $838,83$ (Si-CH_3) s, $745,38$ m, $730,1$ (C_6H_5) s, $695,15$ (C_6H_5) s, $640,78$ m, $469,9$ m cm^{-1}

PMVPS6

Die Werte von PMVPS6 wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $4,36$ (SiH), $5,77$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,08$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,37$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,68$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -5,55$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $1,14$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $10,93$, $14,03$, $23,07$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $23,87$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $29,01$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $30,55$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $131,31$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -5,53$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $1,18$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $23,86$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $29,00$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $30,54$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $131,26$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (löslicher Anteil): $3133,98$ (C_6H_5) m, $3060,19$ (C_6H_5) m, $3048,54$ (C_6H_5) m, $2947,57$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2792,23$ (CH_3) m, $2081,55$ (Si-H) m, $1941,75$ (C_6H_5) w, $1867,96$ (C_6H_5) w, $1813,59$ (C_6H_5) w, $1708,74$ (C_2H_3) w, $1603,88$ m, $1580,58$ (C_6H_5) m, $1479,61$ (C_6H_5) m-s, $1425,24$ (C_6H_5) m, $1394,17$ (CH_3) m-s, $1328,16$ m, $1293,2$ m, $1244,44$ (CH_3) s, $1188,35$ m, $1161,17$ m, $1087,38$ (Si-O) s, $1064,08$ (Si-O) s, $1021,36$ (Si-O) s, $935,92$ m, $838,83$ (Si-CH_3) s, $776,7$ m, $730,1$ (C_6H_5) s, $699,03$ (C_6H_5) s, $652,43$ m, $532,04$ m, $466,02$ m cm^{-1}

IR (unlöslicher Anteil): $3130,1$ (C_6H_5) m, $3064,08$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $2951,46$ (CH_3) m-s, $2881,55$ (CH_3) m, $2827,18$ (CH_3) m, $2788,35$ (CH_3) m, $2089,32$ (Si-H) m, $1945,63$ (C_6H_5) w, $1875,73$ (C_6H_5) w, $1809,71$ (C_6H_5) w, $1704,85$ (C_2H_3) w, $1580,58$ (C_6H_5) m, $1487,38$ (C_6H_5) m-s, $1429,13$ (C_6H_5) m, $1398,06$ (CH_3) m-s, $1300,97$ m, $1246,96$ (CH_3) s, $1188,35$ m, $1153,4$ m, $1087,38$ (Si-O) s, $1033,01$ (Si-O) s, $1001,94$ (Si-O) s, $935,92$ m, $846,6$ (Si-CH_3) s, $769,39$ m, $730,1$ (C_6H_5) s, $699,03$ (C_6H_5) s, $652,43$ m, $543,69$ m, $462,14$ m cm^{-1}

PMVPS7

Die Werte von PMVPS7 wurden aus [74] entnommen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,32$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $0,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,86$ (SiH), $5,88$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,07$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,69$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,68$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -6,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,60$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,33$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,01$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-2,67$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-1,56$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $0,66$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,20$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $5,22$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $6,14$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,23$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -6,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,58$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,37$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-2,88$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-1,13$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,20$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $5,54$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,91$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -42,32$, $-37,42$, $-28,16$, $26,88$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3060,19$ (C_6H_5) m, $3048,54$ (C_6H_5) m, $2941,57$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2831,07$ (C_6H_5) m, $2784,47$ (CH_3) m, $2077,67$ (Si-H) m, $1867,96$ (C_6H_5) w, $1627,18$ (C_6H_5) m, $1479,61$ (C_6H_5) m-s, $1429,13$ (C_6H_5) m, $1394,17$ (CH_3)

m-s, 1246,65 (CH₃) s, 1180,58 m, 1083,5 (Si-O) s, 1033,01 (Si-O) s, 834,95 (Si-CH₃) s, 747,29 m, 730,1 (C₆H₅) s, 695,15 (C₆H₅) s, 625,24 m, 535,92 m cm⁻¹

PMVPS8

Die Werte von PMVPS8 wurden aus [74] entnommen.

¹H-NMR: δ= 0,31 (CH₃), 0,42 (CH₃), 3,65 (SiH), 3,85 (SiH), 5,82 (C₂H₃), 6,07 (C₂H₃), 6,40 (C₂H₃), 7,63 (C₆H₅) ppm

¹³C-NMR: δ= -6,43 (CH₃), -5,61 (CH₃), -3,80 (CH₃), -3,21 (CH₃), 1,09 (CH₃), 1,34 (CH₃), 3,21 (CH₃), 29,94 (CH₂), 131,41 (C₂H₃) ppm

¹³C DEPT135-NMR: δ= -6,42 (CH₃), -5,59 (CH₃), -3,81 (CH₃), -3,26 (CH₃), 1,05 (CH₃), 3,23 (CH₃), 5,23 (CH₃), 9,25 (CH₃), 29,96 (CH₂), 131,36 (C₂H₃) ppm

²⁹Si-NMR: δ= -42,25, -37,39, -28,06 ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): 3133,98 (C₆H₅) m, 3071,84 (C₆H₅) m, 3040,78 (C₆H₅) m, 2943,69 (CH₃) m-s, 2885,44 (CH₃) m, 2834,95 (C₆H₅) m, 2780,58 (CH₃) m, 2085,44 (Si-H) m, 1957,28 (C₆H₅) w, 1871,84 (C₆H₅) w, 1809,71 (C₆H₅) w, 1700,97 (C₂H₃) w, 1638,83 (C₆H₅) m, 1580,58 (C₆H₅) m, 1479,61 (C₆H₅) m-s, 1448,54 m, 1424,27 (C₆H₅) m, 1405,83 (CH₃) m-s, 1328,16 m, 1293,2 m, 1246,76 (CH₃) s, 1188,35 m, 1079,61 (Si-O) s, 1029,13 (Si-O) s, 994,17 m, 912,62 m, 831,07 (Si-CH₃) s, 753,4 m, 731,39 (C₆H₅) s, 691,26 (C₆H₅) s, 640,78 m, 462,14 m cm⁻¹

PMVPS9

¹H-NMR: δ= 0,42 (CH₃), 3,84 (SiH), 3,63 (SiH), 3,53 (SiH), 4,14 (SiH), 5,84 (C₂H₃), 6,08 (C₂H₃), 6,43 (C₂H₃), 7,67 (C₆H₅) ppm

¹³C-NMR: δ= -8,19 (CH₃), -6,43 (CH₃), -5,61 (CH₃), -4,37 (CH₃), -3,81 (CH₃), -2,88 (CH₃), 0,90 (CH₃), 2,46 (CH₃), 3,21 (CH₃), 131,29 (C₂H₃) ppm

¹³C DEPT135-NMR: δ= -6,45 (CH₃), 5,59 (CH₃), -3,82 (CH₃), -3,00 (CH₃), 3,18 (CH₃), 131,67 (C₂H₃) ppm

²⁹Si-NMR: δ= -42,35, -37,70, -30,88, -28,65 ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): 3130,1 (C₆H₅) m, 3071,84 (C₆H₅) m, 3048,54 (C₆H₅) m, 2951,46 (CH₃) m-s, 2893,2 (CH₃) m, 2827,18 (C₆H₅) m, 2792,23 (CH₃) m, 2093,2 (Si-H) m, 1949,51 (C₆H₅) w, 1867,96 (C₆H₅) w, 1813,59 (C₆H₅) w, 1697,09 m, 1580,58 (C₆H₅) m, 1479,61 (C₆H₅) m-s, 1425,24 (C₆H₅) m, 1394,17 (CH₃) m-s, 1247,22 (CH₃) s, 1188,35 m, 1087,35 (Si-O) s, 1033,01 (Si-O) s, 838,83 (Si-CH₃) s, 750,2 m, 730,1 (C₆H₅) s, 699,03 (C₆H₅) s, 629,13 m, 532,04 m, 462,14 m cm⁻¹

PMVPS10

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,64$ ($\underline{\text{SiH}}$), $3,82$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,16$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,82$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,09$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,65$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -6,15$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,80$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,05$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,08$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -5,84$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,37$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -41,78$, $-37,33$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3133,98$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $3064,08$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $3044,66$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $2951,46$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m-s, $2889,32$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m, $2831,07$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $2784,47$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m, $2093,2$ ($\underline{\text{Si-H}}$) m, $1953,4$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) w, $1875,73$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) w, $1817,48$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) w, $1712,62$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) w, $1596,12$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $1475,73$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m-s, $1433,01$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $1398,06$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m-s, $1259,07$ ($\underline{\text{CH}_3}$) s, $1079,61$ ($\underline{\text{Si-O}}$) s, $1025,03$ ($\underline{\text{Si-O}}$) s, $838,83$ ($\underline{\text{Si-CH}_3}$) s, $803,88$ m, $766,52$ m, $730,1$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) s, $695,15$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) s, $625,24$ m, $516,5$ m, $469,9$ m cm^{-1}

PMVPS11

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,40$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,66$ ($\underline{\text{SiH}}$), $3,85$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,12$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,80$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,08$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,39$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,66$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8,16$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-6,40$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,59$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,35$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,61$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $2,07$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,24$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,28$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -3,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-0,86$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,32$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -42,25$, $-37,33$, $-31,33$, $-28,05$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (löslicher Anteil): $3064,08$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $3044,66$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $2951,46$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m-s, $2881,55$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m, $2081,55$ ($\underline{\text{Si-H}}$) m, $1634,95$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $1384,33$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m-s, $1238,83$ ($\underline{\text{CH}_3}$) s, $1099,03$ ($\underline{\text{Si-O}}$) s, $1017,48$ ($\underline{\text{Si-O}}$) s, $994,17$ m, $928,16$ m, $838,83$ ($\underline{\text{Si-CH}_3}$) s, $796,12$ m, $768,93$ m, $730,1$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) s, $695,15$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) s, $664,08$ m, $644,66$ m cm^{-1}

IR (unlöslicher Anteil): $3067,96$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $3048,54$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $2947,57$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m-s, $2897,09$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m, $2838,83$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $2093,2$ ($\underline{\text{Si-H}}$) m, $1957,28$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) w, $1883,5$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) w, $1813,59$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) w, $1720,39$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) w, 1600 ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $1479,61$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m-s, $1425,24$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) m, $1401,94$ ($\underline{\text{CH}_3}$) m-s, $1254,37$ ($\underline{\text{CH}_3}$) s, $1184,47$ m, $1025,67$ ($\underline{\text{Si-O}}$) s, $834,95$ ($\underline{\text{Si-CH}_3}$) s, $772,82$ m, $730,1$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) s, $699,03$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) s, $629,13$ m, $469,9$ m cm^{-1}

PMVPS12

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,40$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,65$ ($\underline{\text{SiH}}$), $3,77$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,12$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,82$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,07$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,39$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,64$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8,18$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-6,41$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,60$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,79$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $2,50$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,20$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $29,91$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $131,36$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

^{13}C DEPT135-NMR: $\delta = -8,14$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-6,39$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,55$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,77$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $30,27$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $131,90$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3064,08$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $2943,69$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2831,07$ (C_6H_5) m, $2085,44$ (Si-H) m, $1949,51$ (C_6H_5) w, $1879,61$ (C_6H_5) w, $1813,59$ (C_6H_5) w, $1700,97$ (C_2H_3) w, $1592,23$ (C_6H_5) m, $1479,61$ (C_6H_5) m-s, $1425,24$ (C_6H_5) m, $1398,06$ (CH_3) m-s, $1248,04$ (CH_3) s, $1184,47$ m, $1067,96$ (Si-O) s, $1029,13$ (Si-O) s, $932,04$ m, $831,07$ (Si- CH_3) s, $767,21$ m, $726,21$ (C_6H_5) s, $695,15$ (C_6H_5) s, $640,78$ m, $528,16$ m, $462,14$ m cm^{-1}

PMVPS13

^1H -NMR: $\delta = 0,32$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $0,43$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,66$ (SiH), $4,20$ (SiH), $4,42$ (SiH), $5,85$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,10$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,70$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm, $7,73$ (C_6H_5) ppm

^{13}C -NMR: $\delta = -8,12$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,51$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-4,68$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,76$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $0,50$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $2,48$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,26$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $29,92$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $131,41$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{13}C DEPT135-NMR: $\delta = -8,67$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,48$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,74$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $29,94$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $131,42$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: $\delta = -41,80$, $-37,24$, $-28,04$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (löslicher Anteil): $3126,21$ (C_6H_5) m, $3064,08$ (C_6H_5) m, $3048,54$ (C_6H_5) m, $2951,46$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2792,23$ (CH_3) m, $2093,2$ (Si-H) m, $1945,63$ (C_6H_5) w, $1875,73$ (C_6H_5) w, $1809,71$ (C_6H_5) w, $1716,5$ (C_2H_3) w, $1646,6$ (C_6H_5) m, $1580,58$ (C_6H_5) m, $1475,73$ (C_6H_5) m-s, $1425,24$ (C_6H_5) m, $1398,06$ (CH_3) m-s, $1250,24$ (CH_3) s, $1025,24$ (Si-O) s, $932,04$ m, $834,95$ (Si- CH_3) s, 800 s, $730,1$ (C_6H_5) s, $702,91$ (C_6H_5) s, $648,54$ m cm^{-1}

IR (unlöslicher Anteil): $3064,08$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $2951,46$ (CH_3) m-s, $2897,09$ (CH_3) m, $2831,07$ (C_6H_5) m, $2796,12$ (CH_3) m, $2089,32$ (Si-H) m, $1953,4$ (C_6H_5) w, $1879,61$ (C_6H_5) w, $1817,48$ (C_6H_5) w, $1708,74$ (C_2H_3) w, $1592,23$ (C_6H_5) m, $1491,26$ (C_6H_5) m-s, $1429,13$ (C_6H_5) m, $1404,94$ (CH_3) m-s, $1247,61$ (CH_3) s, $1188,35$ m, $1027,4$ (Si-O) s, $928,16$ m, $834,95$ (Si- CH_3) s, $796,12$ m, $761,2$ m, $726,21$ (C_6H_5) s, $695,15$ (C_6H_5) s, $633,01$ m, $539,81$ m cm^{-1}

PMVPS14

^1H -NMR: $\delta = 0,44$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,67$ (SiH), $4,17$ (SiH), $5,80$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,08$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,39$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $7,62$ (C_6H_5) ppm

^{13}C -NMR: $\delta = -8,16$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,59$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,79$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $29,94$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $131,41$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{13}C DEPT135-NMR: $\delta = -8,17$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,54$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,78$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $1,41$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $29,95$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $131,42$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3130,1$ (C_6H_5) m, $3060,19$ (C_6H_5) m, $3048,54$ (C_6H_5) m, $2951,46$ (CH_3) m-s, $2893,2$ (CH_3) m, $2827,18$ (C_6H_5) m, $2788,35$ (CH_3) m, $2081,55$ (Si-H) m, $1961,17$ (C_6H_5) w, $1918,45$ (C_6H_5) w, $1871,84$ (C_6H_5) w, $1817,48$ (C_6H_5) w, $1716,5$ (C_2H_3) w, $1588,5$ (C_6H_5) m, $1479,61$ (C_6H_5) m-s, $1429,13$ (C_6H_5) m, $1398,06$ (CH_3) m-s, $1382,52$ m, $1246,58$ (CH_3) s, $1184,47$ m, $1079,61$ (Si-O) s, $1025,24$ (Si-O) s, $834,95$ (Si- CH_3) s, $803,88$ m, $741,75$ m, $726,23$ (C_6H_5) s, $687,38$ (C_6H_5) s, $625,24$ m cm^{-1}

PMVPS15

^1H -NMR: $\delta = 0,32$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $0,42$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,82$ (SiH), $3,65$ (SiH), $5,91$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,06$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $7,65$ ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ppm

^{13}C -NMR: $\delta = -6,41$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,59$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-4,38$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,78$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-2,89$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-1,53$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $1,12$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $2,51$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,24$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $5,67$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $25,57$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$) ppm

^{13}C DEPT135-NMR: $\delta = -6,40$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,57$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,78$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,25$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: $\delta = -42,25$, $-37,24$, $-28,04$, $27,96$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3064,08$ (C_6H_5) m, $3048,54$ (C_6H_5) m, $2951,46$ (CH_3) m-s, $2893,2$ (CH_3) m, $2834,95$ (C_6H_5) m, $2788,35$ (CH_3) m, $2073,79$ (Si-H) m, $1875,73$ (C_6H_5) w, $1850,58$ (C_6H_5) w, $1475,73$ (C_6H_5) m-s, $1448,54$ (C_6H_5) m-s, $1401,94$ (CH_3) m-s, $1246,64$ (CH_3) s, $1184,47$ m, $1083,5$ (Si-O) s, $1029,13$ (Si-O) s, $834,95$ (Si- CH_3) s, $807,77$ m, $745,63$ m, $730,1$ (C_6H_5) s, $683,5$ (C_6H_5) s, $629,13$ m, $535,92$ m cm^{-1}

PMVPS16

^1H -NMR: $\delta = 0,32$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $0,42$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,68$ (SiH), $3,86$ (SiH), $4,15$ (SiH), $5,86$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,10$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $6,40$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$), $7,69$ ($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) ppm

^{13}C -NMR: $\delta = -6,43$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-5,61$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-3,79$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-2,90$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $-1,57$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $0,89$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $2,04$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $3,22$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $131,05$ ($\underline{\text{C}}_2\text{H}_3$) ppm

^{29}Si -NMR: $\delta = -42,44$, $-37,37$, $-28,09$, $26,84$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3067,96$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $3005,83$ (C_2H_3) w, $2947,57$ (CH_3) m-s, $2889,32$ (CH_3) m, $2089,32$ (Si-H) m, $1953,4$ (C_6H_5) w, $1871,84$ (C_6H_5) w, $1817,48$ (C_6H_5) w, $1708,74$ (C_2H_3) w, $1627,18$ (C_6H_5) m, $1592,23$ (C_6H_5) m, $1483,5$ (C_6H_5) m-s, $1425,24$ (C_6H_5) m, $1405,83$ (CH_3) m-s, $1250,49$ (CH_3) s, $1025,74$ (Si-O) s, $928,16$ m, $834,95$ (Si- CH_3) s, $799,01$ m, $730,1$ (C_6H_5) s, $699,03$ (C_6H_5) s, $539,81$ m, $481,55$ m cm^{-1}

PMVPS17

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,29$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $0,40$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,65$ ($\underline{\text{SiH}}$), $3,82$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,08$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,84$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,07$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,36$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,65$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8,06$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-6,30$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,48$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,33$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,73$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-2,78$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-2,19$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-1,42$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $0,70$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $1,15$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $2,17$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $2,63$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,20$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,32$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $5,21$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,34$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -6,31$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,32$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,74$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-2,92$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-0,99$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $0,35$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $2,71$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,21$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $4,98$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $29,94$ ($\underline{\text{CH}_2}$), $131,34$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3064,08$ (C_6H_5) m, $3048,54$ (C_6H_5) m, $2947,57$ (CH_3) m-s, $2893,2$ (CH_3) m, $2831,07$ (C_6H_5) m, $2089,32$ (Si-H) m, $1961,17$ (C_6H_5) w, $1875,73$ (C_6H_5) w, $1821,36$ (C_6H_5) w, $1712,62$ (C_2H_3) w, $1592,23$ (C_6H_5) m, $1429,13$ (C_6H_5) m, $1398,06$ (CH_3) m-s, $1247,66$ (CH_3) s, $1188,35$ m, 1075 (Si-O) s, $1027,43$ (Si-O) s, $838,83$ (Si-CH_3) s, 800 m, $750,57$ (C_6H_5) s, $695,15$ (C_6H_5) s, $629,13$ m cm^{-1}

PMVPS18

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,28$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,51$ ($\underline{\text{SiH}}$), $3,84$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,10$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,67$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $5,98$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,26$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $7,50$ ($\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -6,40$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,59$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,77$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,29$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -8,17$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-6,40$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-5,58$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,70$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-3,76$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $1,17$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,30$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): $3067,96$ (C_6H_5) m, $3044,66$ (C_6H_5) m, $2951,53$ (CH_3) m-s, $2893,2$ (CH_3) m, $2831,07$ (C_6H_5) m, 2800 m, $2081,55$ (Si-H) m, $1949,51$ (C_6H_5) w, $1879,61$ (C_6H_5) w, $1813,59$ (C_6H_5) w, $1716,5$ (C_2H_3) w, $1592,23$ (C_6H_5) m, $1487,38$ (C_6H_5) m-s, $1425,24$ (C_6H_5) m, $1401,94$ (CH_3) m-s, $1247,92$ (CH_3) s, $1184,47$ m, $1079,61$ (Si-O) s, $1026,34$ (Si-O) s, $932,04$ m, $838,83$ (Si-CH_3) s, $796,12$ m, $762,62$ m, $730,1$ (C_6H_5) s, $695,15$ (C_6H_5) s, $633,01$ m, $532,04$ m cm^{-1}

PMVS

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,48$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $3,58$ ($\underline{\text{SiH}}$), $4,39$ ($\underline{\text{SiH}}$), $5,85$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,08$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$), $6,39$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -7,70$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-0,44$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,98$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = -7,68$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-4,02$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $-0,81$ ($\underline{\text{CH}_3}$), $131,99$ ($\underline{\text{C}_2\text{H}_3}$) ppm

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -44,55$, $-30,684$ ppm, breites Signal bei ungefähr -110 ppm

PPS $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,68$ ppm $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 130,82$ ppm $^{13}\text{C DEPT135-NMR}$: $\delta = 134,12$ ppm $^{29}\text{Si-NMR}$: breites Signal bei ungefähr -110 ppm

IR (unlöslicher Anteil): 3130,1 (C_6H_5) m, 3071,84 (C_6H_5) m, 3044,66 (C_6H_5) m, 2998,06 (C_6H_5) m, 2935,92 (C_6H_5) m, 2831,07 (C_6H_5) m, 2100,97 (Si-H) m, 1961,17 (C_6H_5) w, 1897,26 (C_6H_5) w, 1817,48 (C_6H_5) w, 1584,47 (C_6H_5) m, 1479,61 (CH_3) m-s, 1428,39 (CH_3) m-s, 1300,97 m, 1246,6 (CH_3) s, 1132,69 s, 1091,26 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}$) s, 998,06 s, 982,52 s, 877,67 m, 803,88 m, 737,86 (C_6H_5) s, 696,33 (C_6H_5) s, 497,09 m cm^{-1}

PMS

IR (unlöslicher Anteil): 2947,57 (CH_3) m-s, 2889,32 (CH_3) m, 2788,35 (CH_3) m, 2077,67 (Si-H) m, 1867,96 w, 1452,43 (CH_3) m, 1394,17 (CH_3) m-s, 1246,56 (CH_3) s, 1083,5 (Si-O) s, 881,55 w, 838,83 (Si- CH_3) s, 744 s, 730,1 s, 691,26 s, 629,13 m cm^{-1}

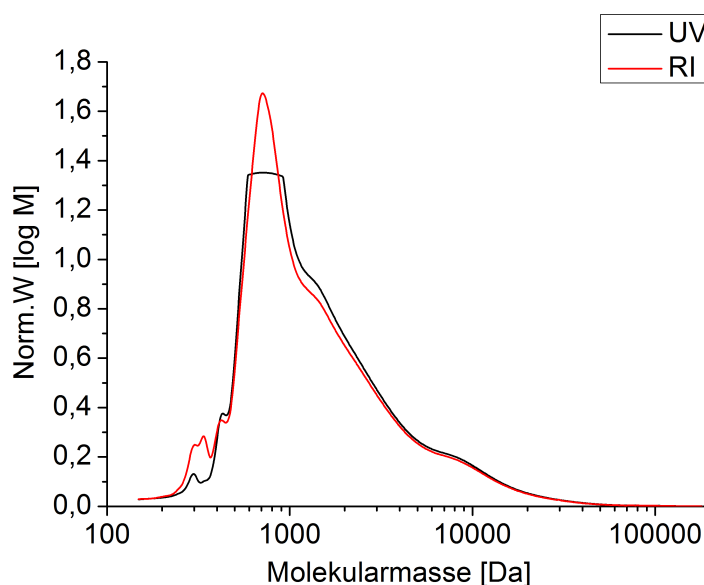
10.4 Gelpermeationschromatografie

Abbildung 10.2: Molmassenverteilung des Polysilans PMPS. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMPS wurden aus [74] entnommen.

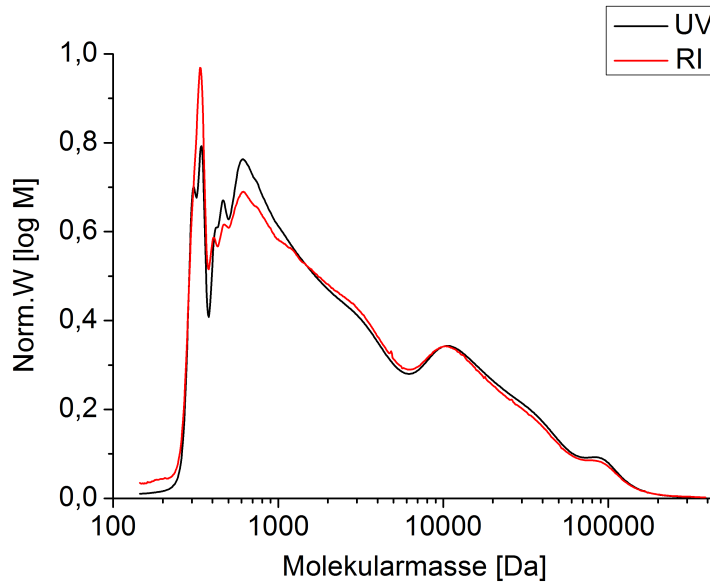


Abbildung 10.3: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS1. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS1 wurden aus [74] entnommen.

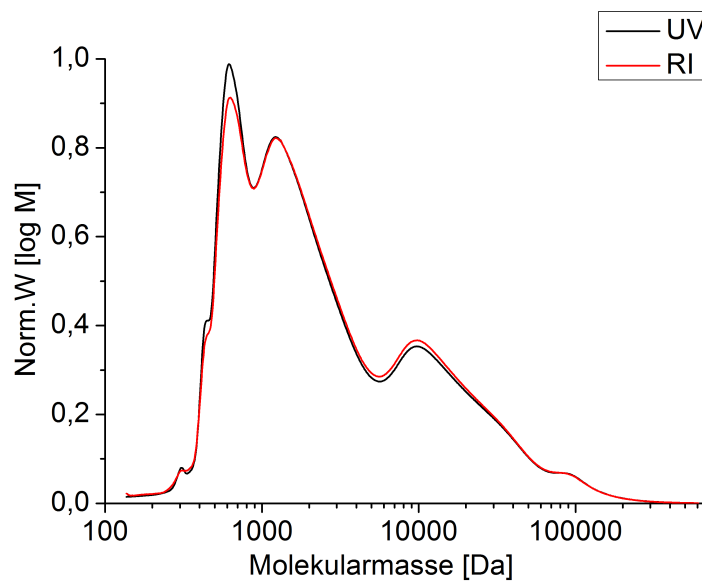


Abbildung 10.4: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS2. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS2 wurden aus [74] entnommen.

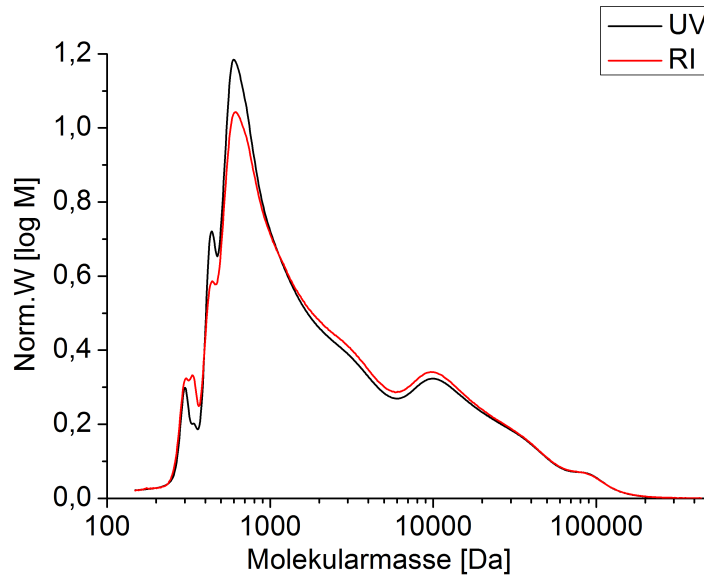


Abbildung 10.5: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS3. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS3 wurden aus [74] entnommen.

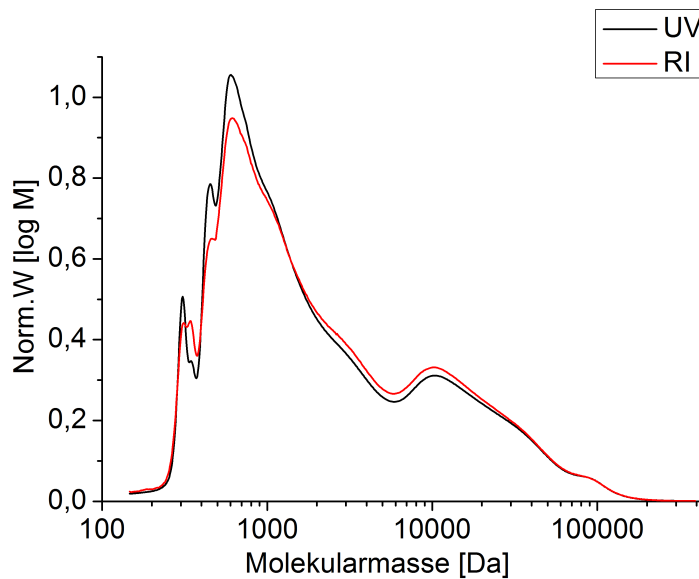


Abbildung 10.6: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS4. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS4 wurden aus [74] entnommen.

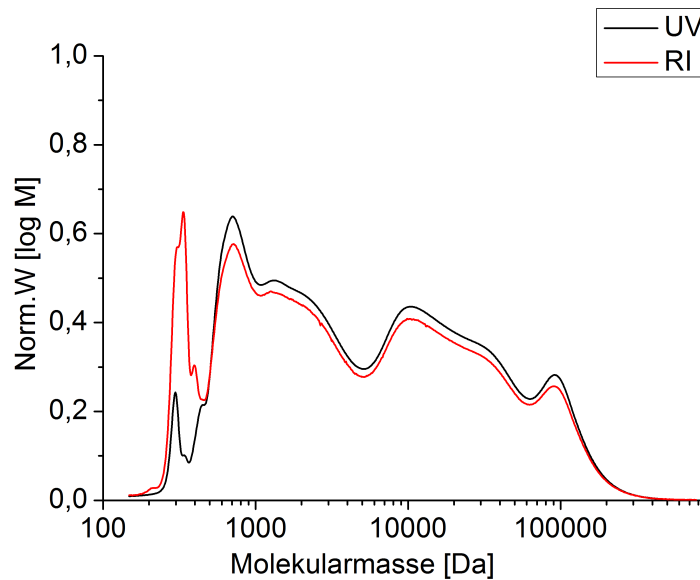


Abbildung 10.7: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS5. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS5 wurden aus [74] entnommen.

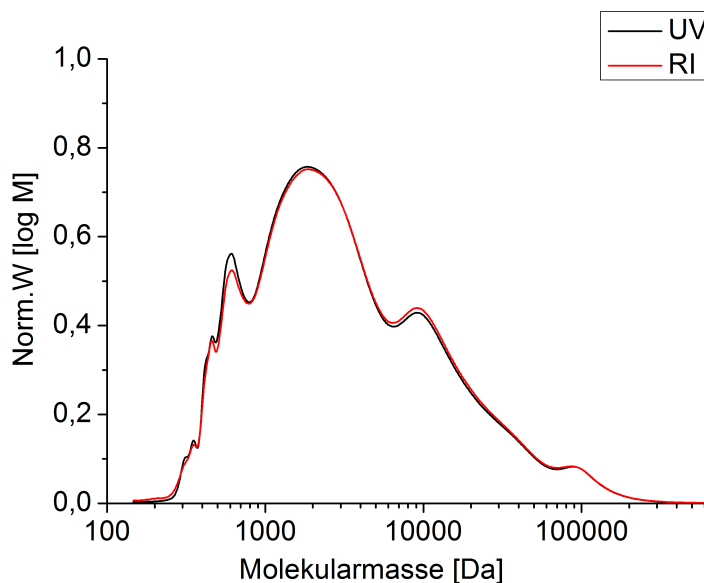


Abbildung 10.8: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS6. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS6 wurden aus [74] entnommen.

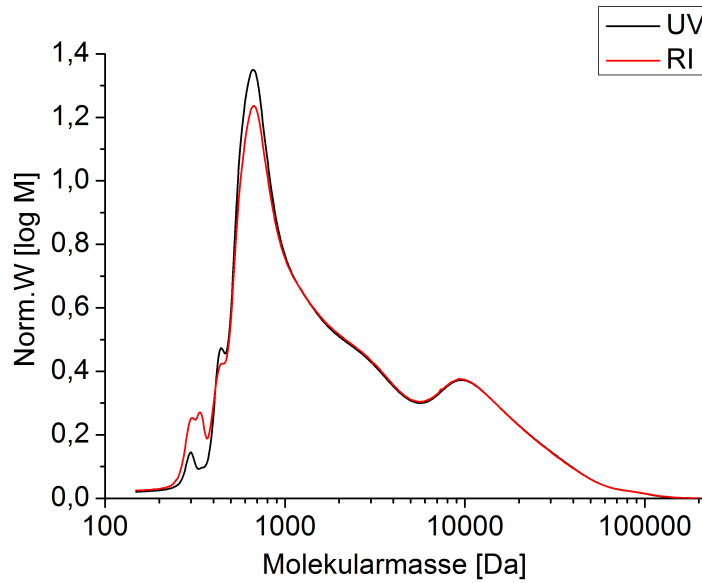


Abbildung 10.9: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS7. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS7 wurden aus [74] entnommen.

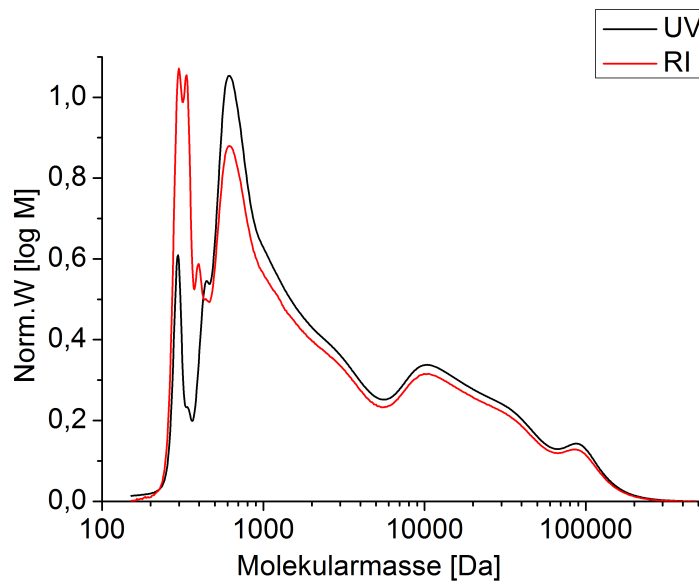


Abbildung 10.10: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS8. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt. Die Werte von PMVPS8 wurden aus [74] entnommen.

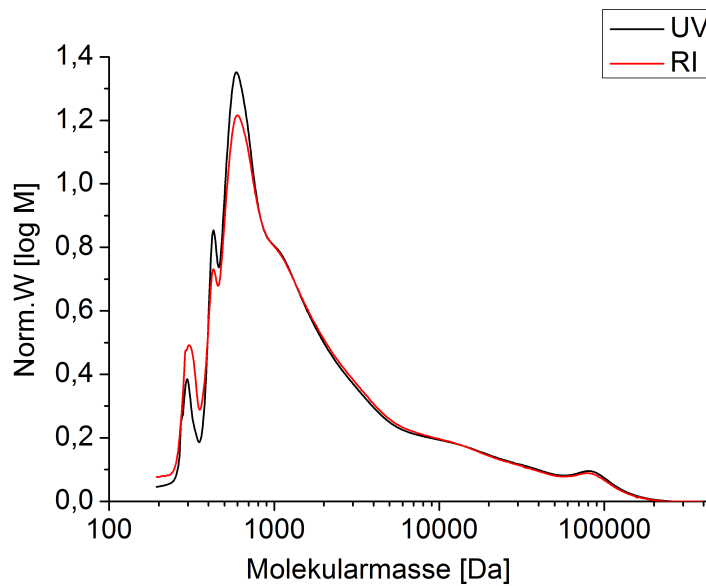


Abbildung 10.11: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS9. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

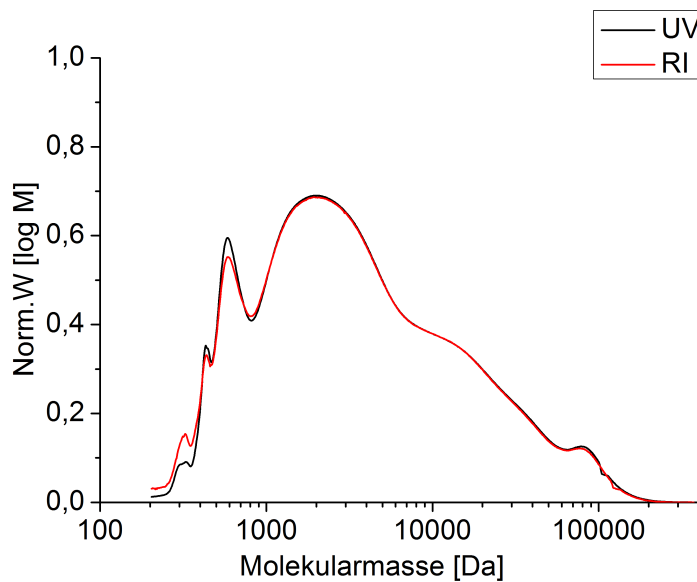


Abbildung 10.12: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS10. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

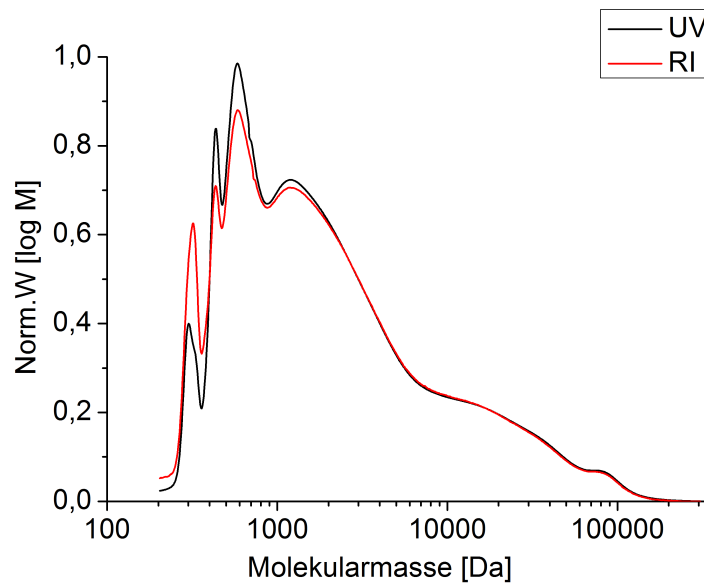


Abbildung 10.13: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS11. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

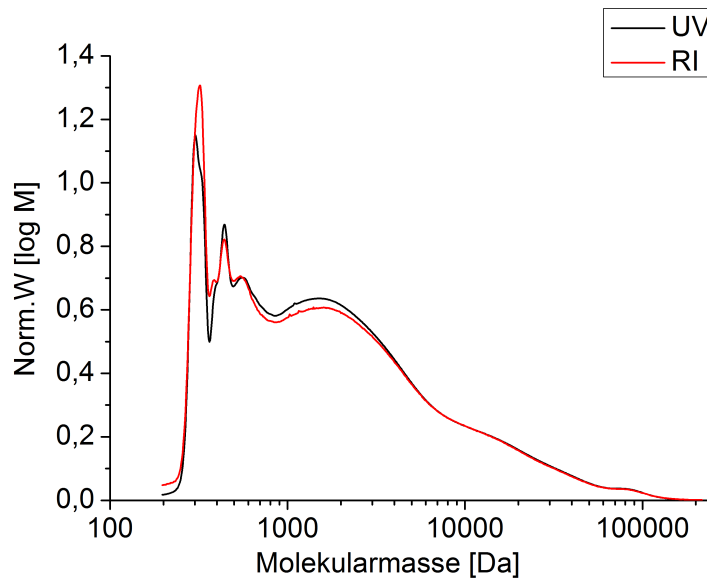


Abbildung 10.14: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS12. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

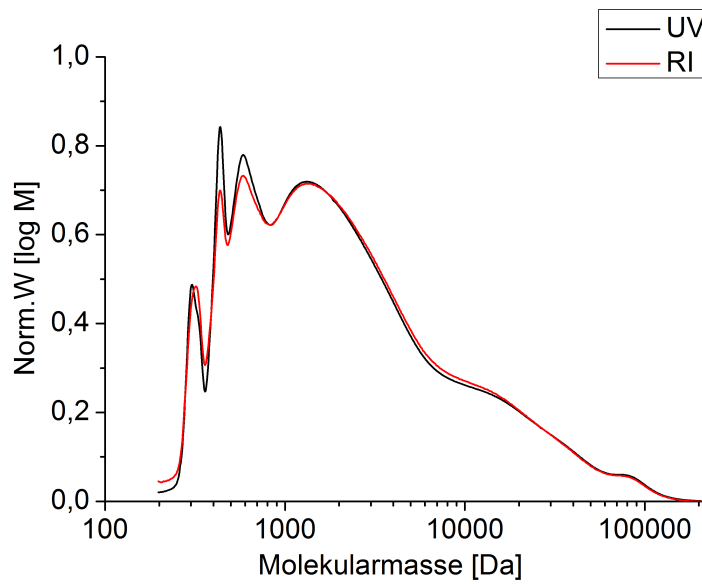


Abbildung 10.15: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS13. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

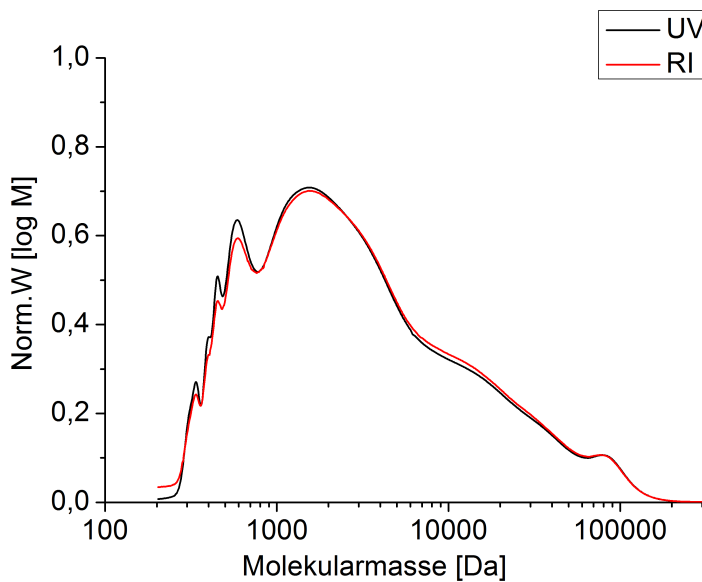


Abbildung 10.16: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS14. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

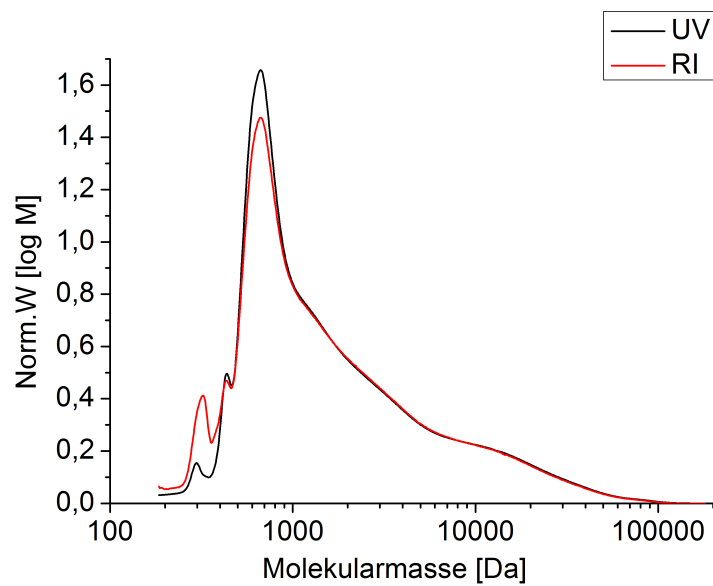


Abbildung 10.17: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS15. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

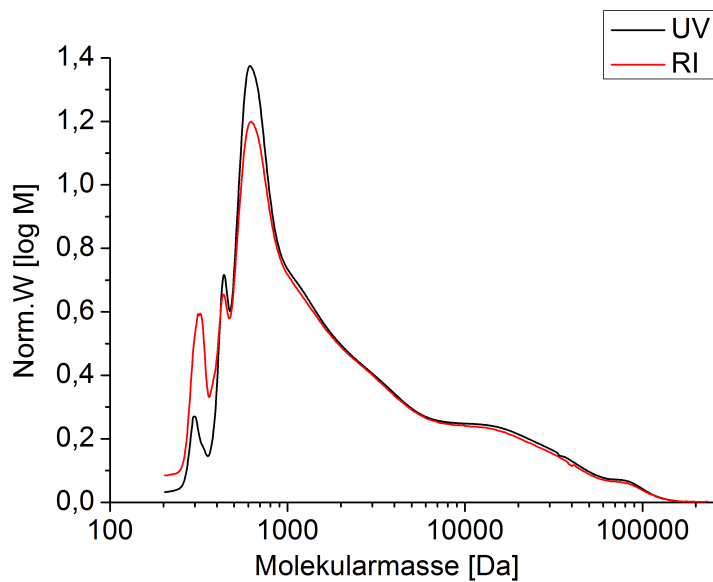


Abbildung 10.18: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS16. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

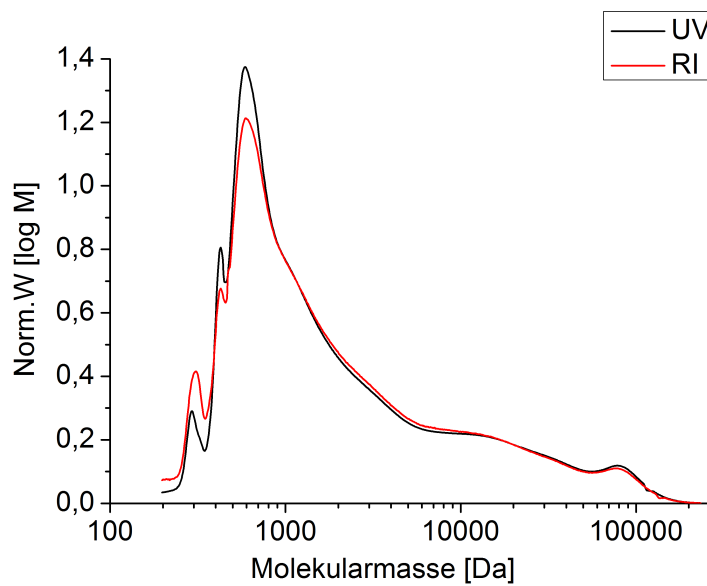


Abbildung 10.19: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS17. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

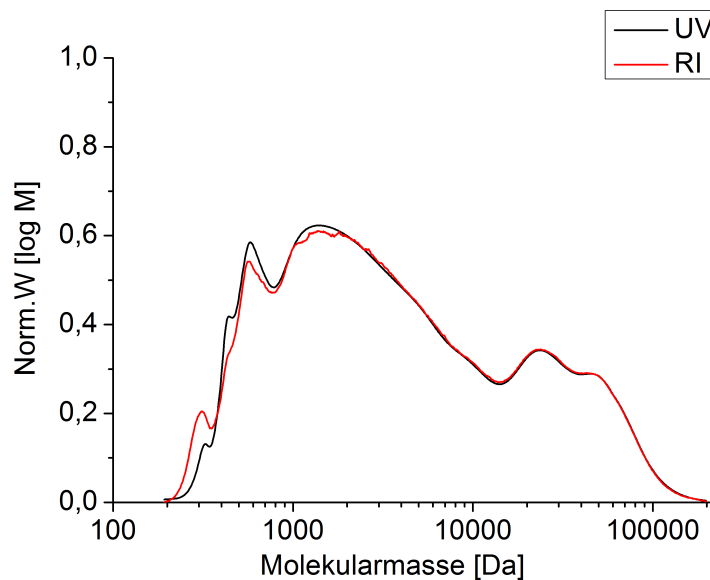


Abbildung 10.20: Molmassenverteilung des Polysilans PMVPS18. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

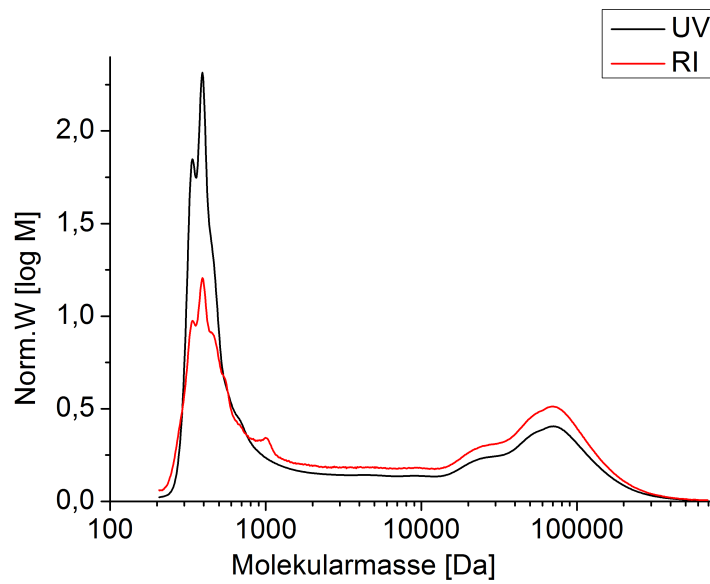


Abbildung 10.21: Molmassenverteilung des Polysilans PVS. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

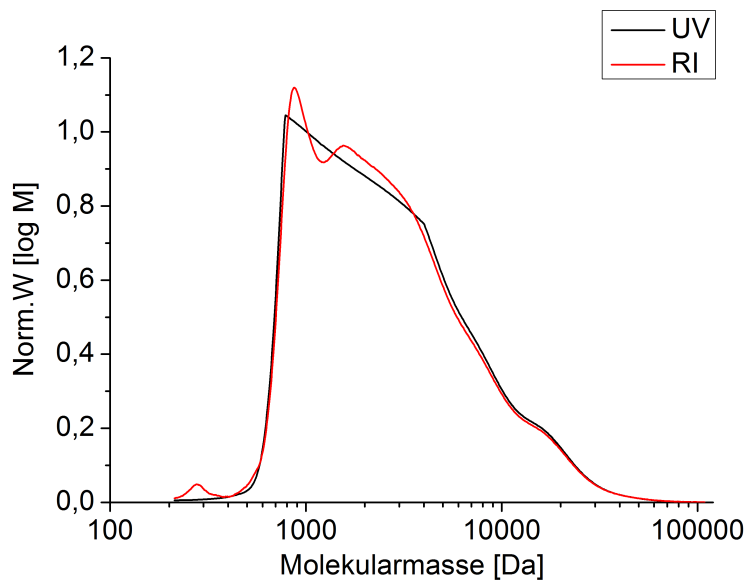


Abbildung 10.22: Molmassenverteilung des Polysilans PPS. Es sind die Signale des UV-Detektors, der bei einer Wellenlänge von 254 nm misst (UV), und des Brechungsindexdetektors (RI) gezeigt.

10.5 Thermogravimetrische Analyse

Für die Polysilane PMVPS9 und PPS können keine Diagramme gezeigt werden. Die angegebenen Werte für die keramische Ausbeute wurden durch nachträgliches Wiegen des Pyrolysats ermittelt.

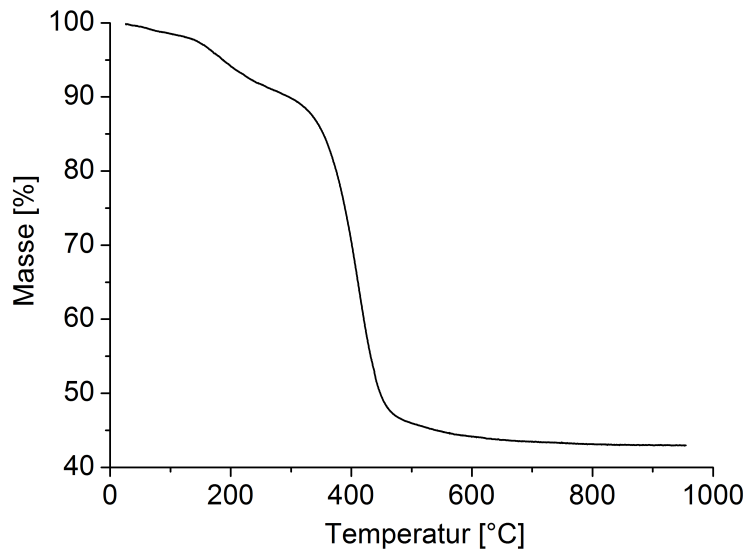


Abbildung 10.23: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMPS. Die Werte von PMPS wurden aus [74] entnommen.

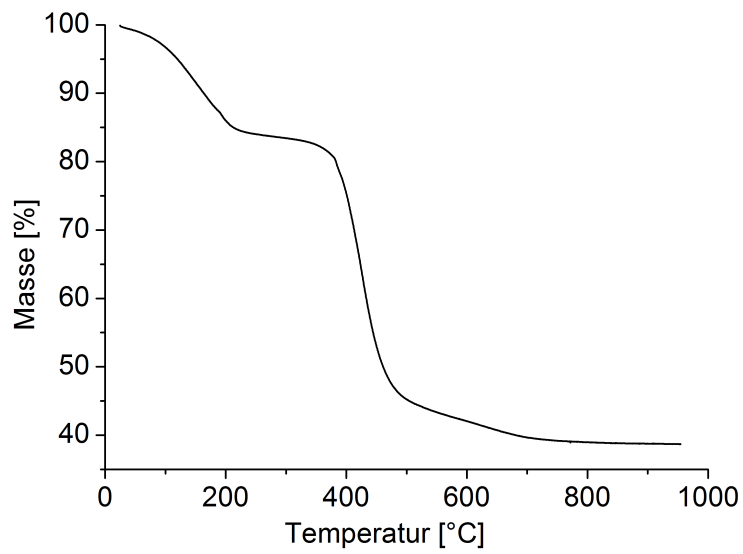


Abbildung 10.24: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS1. Die Werte von PMVPS1 wurden aus [74] entnommen.

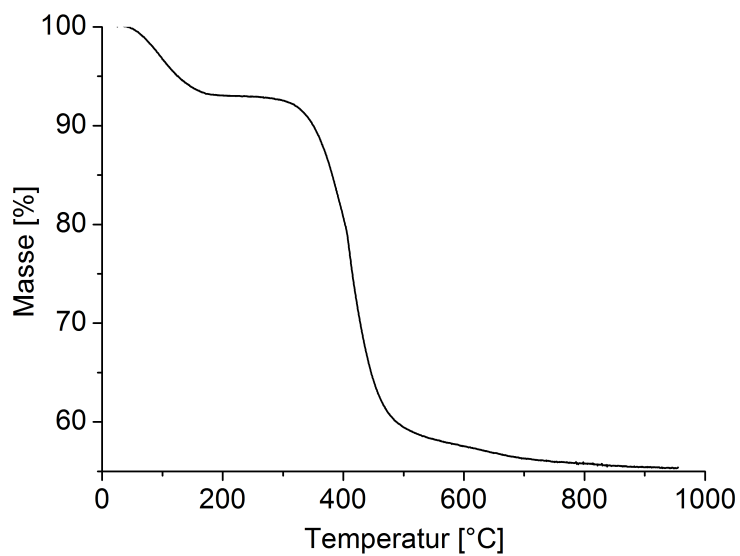


Abbildung 10.25: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS2. Die Werte von PMVPS2 wurden aus [74] entnommen.

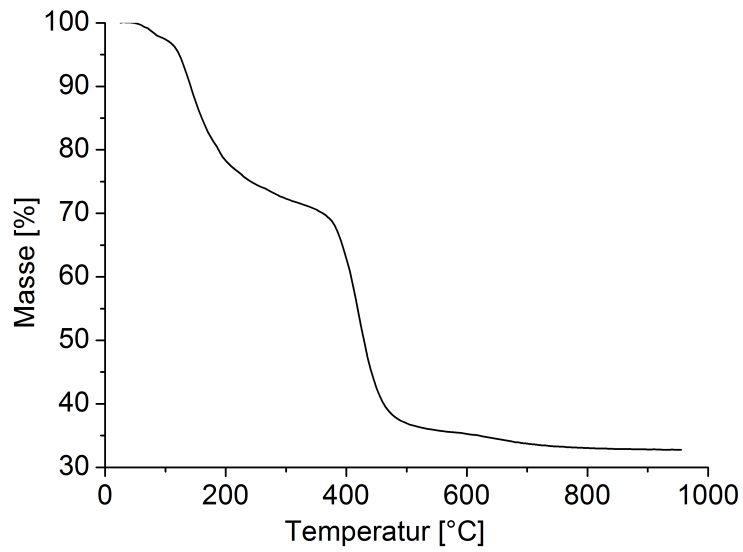


Abbildung 10.26: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS3. Die Werte von PMVPS3 wurden aus [74] entnommen.

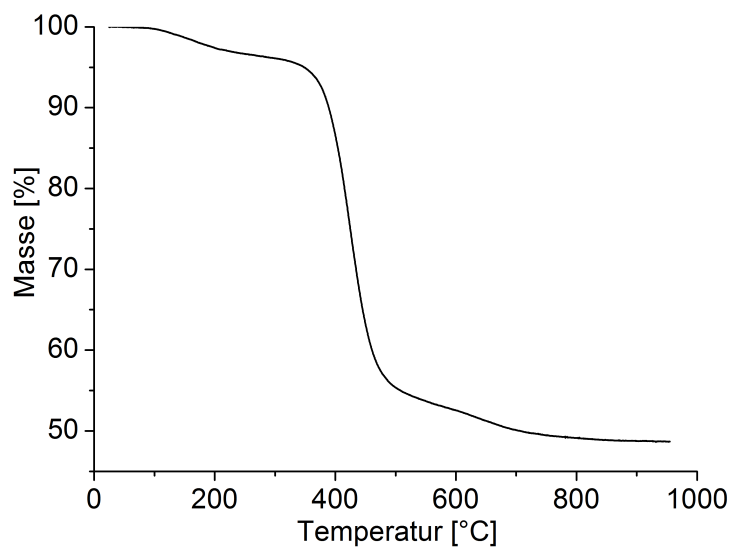


Abbildung 10.27: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS4. Die Werte von PMVPS4 wurden aus [74] entnommen.

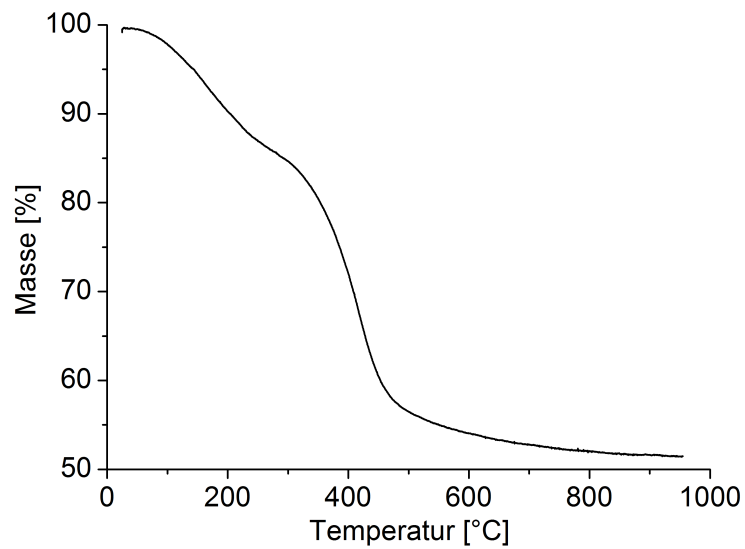


Abbildung 10.28: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS5. Die Werte von PMVPS5 wurden aus [74] entnommen.

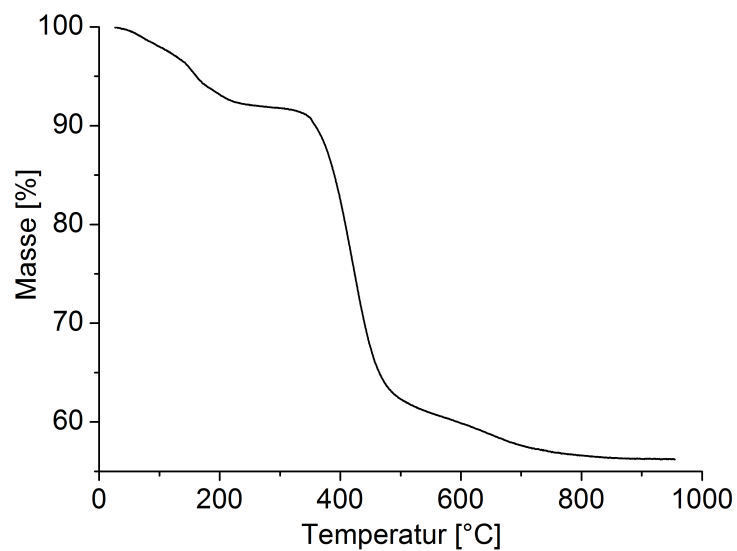


Abbildung 10.29: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS6. Die Werte von PMVPS6 wurden aus [74] entnommen.

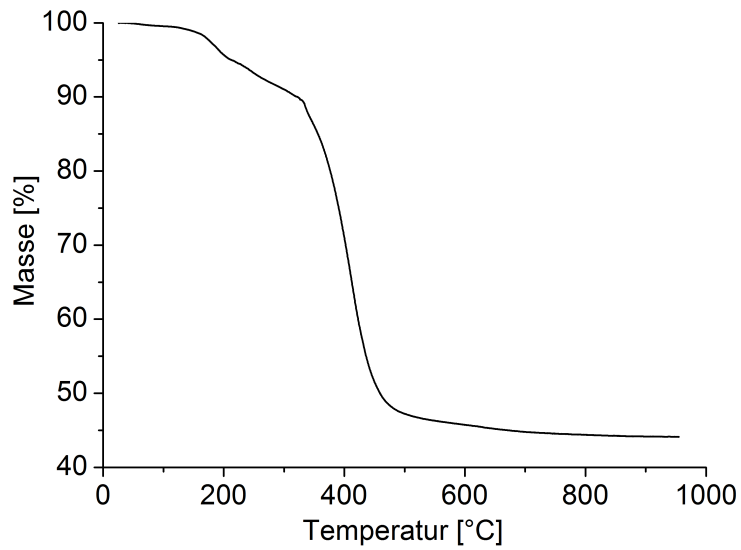


Abbildung 10.30: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS7. Die Werte von PMVPS7 wurden aus [74] entnommen.

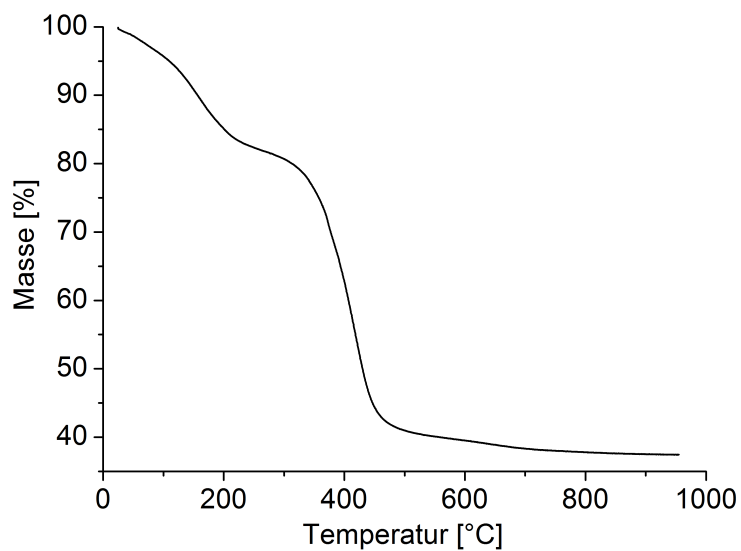


Abbildung 10.31: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS8. Die Werte von PMVPS8 wurden aus [74] entnommen.

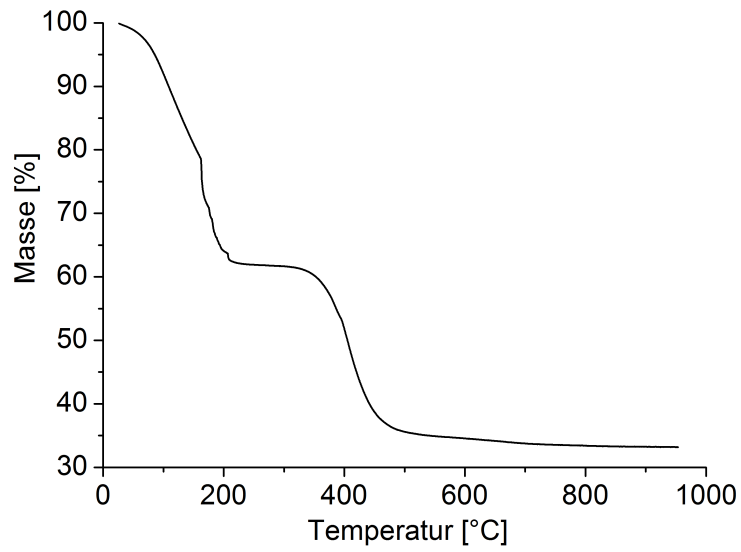


Abbildung 10.32: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS10.

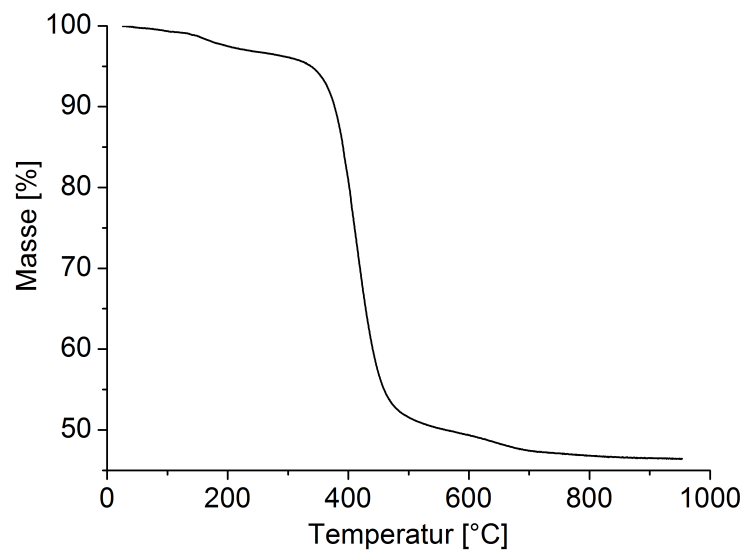


Abbildung 10.33: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS11.

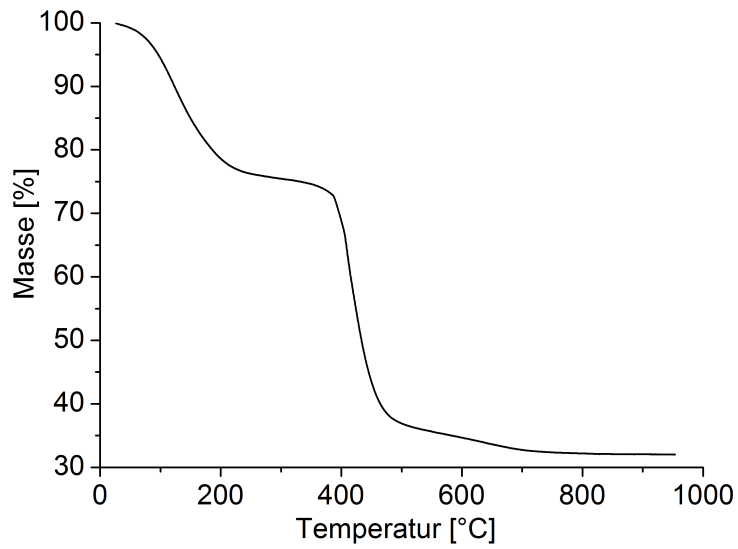


Abbildung 10.34: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS12.

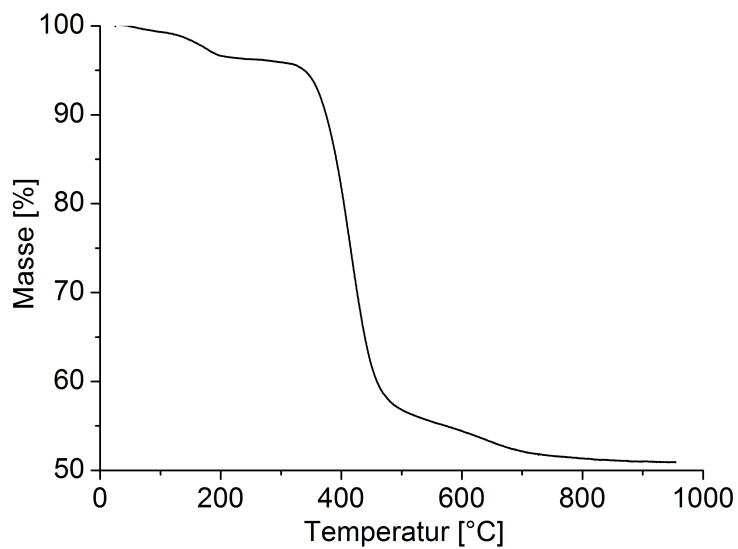


Abbildung 10.35: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS13.

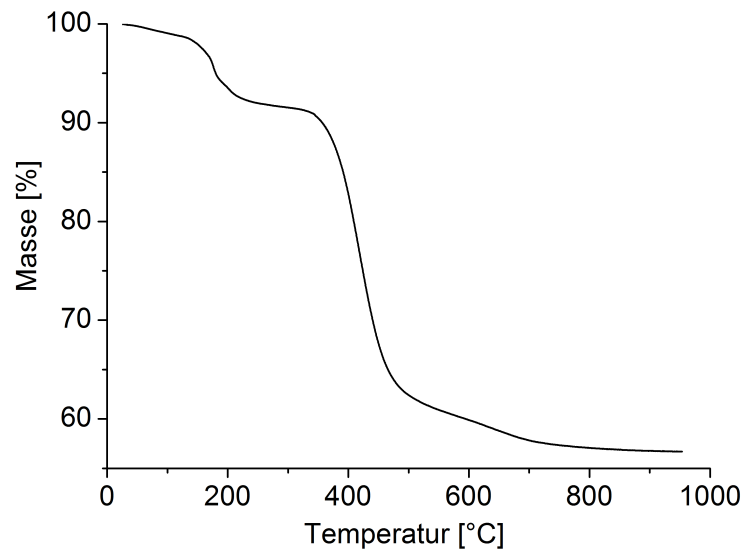


Abbildung 10.36: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS14.

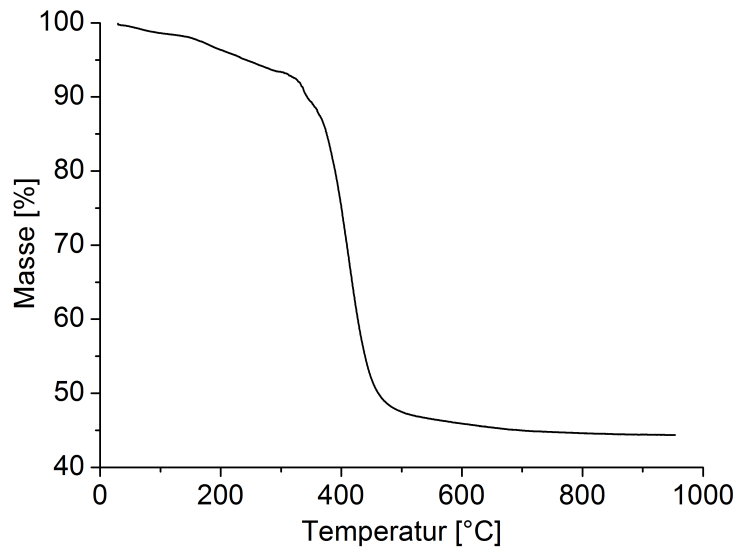


Abbildung 10.37: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS15.

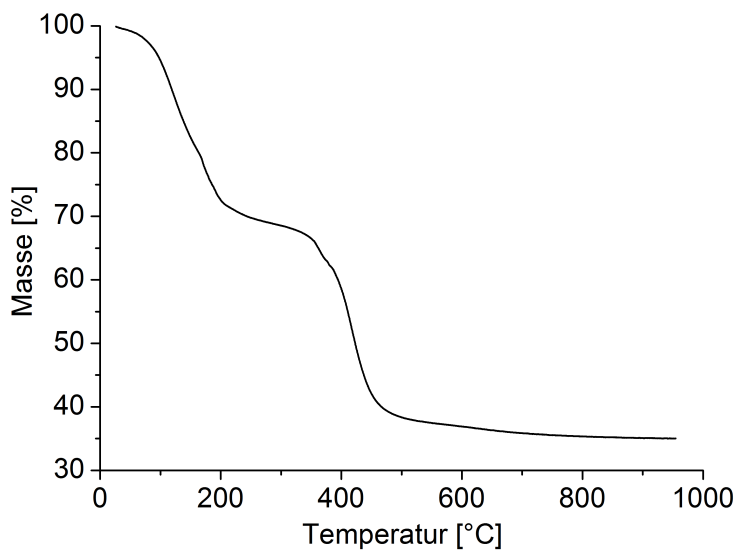


Abbildung 10.38: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS16.

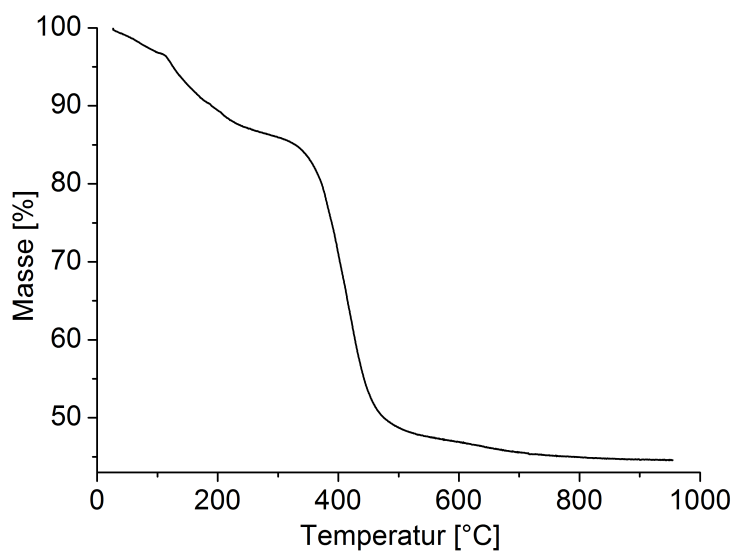


Abbildung 10.39: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS17.

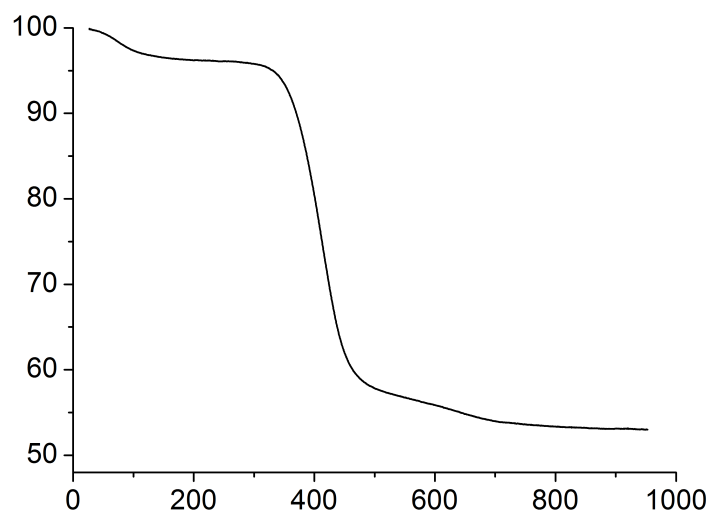


Abbildung 10.40: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PMVPS18.

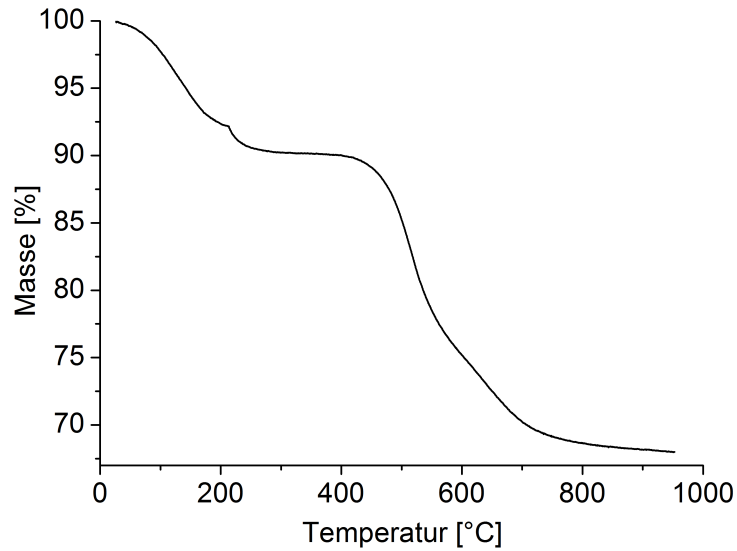


Abbildung 10.41: Thermogravimetrische Analyse des Polysilans PVS.

10.6 Kristallitwachstum

Tabelle 10.5: Auflistung der mittels XRD ermittelten Kristallitgrößen gegen die Auslagerungszeit für die Probe SiC(1).

Auslagerungstemperatur			
1100 °C		1320 °C	
Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]	Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]
1	1,9	1	3,8
4	5,7	2	4,3
7	2,6	4	6,9
16	2,8	7	4,1
48	2,7	18,6	9,4
		24	9,9
		28,1	10,9

Tabelle 10.6: Auflistung der mittels XRD ermittelten Kristallitgrößen gegen die Auslagerungszeit für die Probe SiC(1).

Auslagerungstemperatur			
1422 °C		1540 °C	
Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]	Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]
2	8	1	11,3
4	9,6	2	16,4
6	10,4	4	15,1
8	12,6	6,5	22,2
10	16	17	25,6
		24	21,6

Tabelle 10.7: Auflistung der mittels XRD ermittelten Kristallitgrößen gegen die Auslagerungszeit für die Probe SiC(3).

Auslagerungstemperatur			
1100 °C		1204 °C	
Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]	Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]
1	1,9	1	2
2	3,4	4,8	3,3
4	3,5	5	4,8
6,75	3,6	8	4,1
18,1	4,7	12,9	8
20	3,8	19,5	8,9
23	4,7	24	9
24	2,8		
48	8,2		

Tabelle 10.8: Auflistung der mittels XRD ermittelten Kristallitgrößen gegen die Auslagerungszeit für die Probe SiC(3).

Auslagerungstemperatur			
1320 °C		1540 °C	
Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]	Auslagerungszeit [h]	Kristallitgröße [nm]
1	3,8	1	16,3
2	5,1	2	35,5
4	7,2	4	22,6
6,75	11,1	6,5	24,7
19	17,6	17	30,4
23	13,7		

10.7 Oxidation

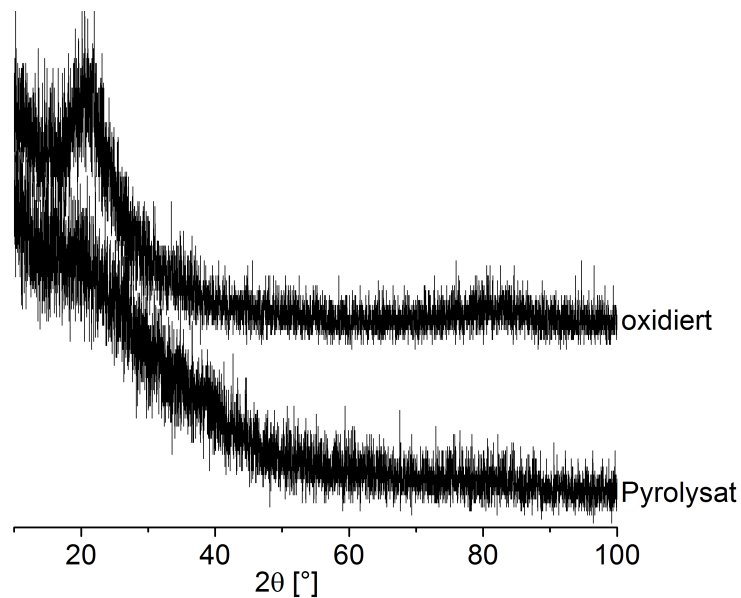


Abbildung 10.42: Röntgendiffraktogramm des Pyrolysats SiC(3) vor und nach der 5-stündigen Oxidation bei 860 °C.

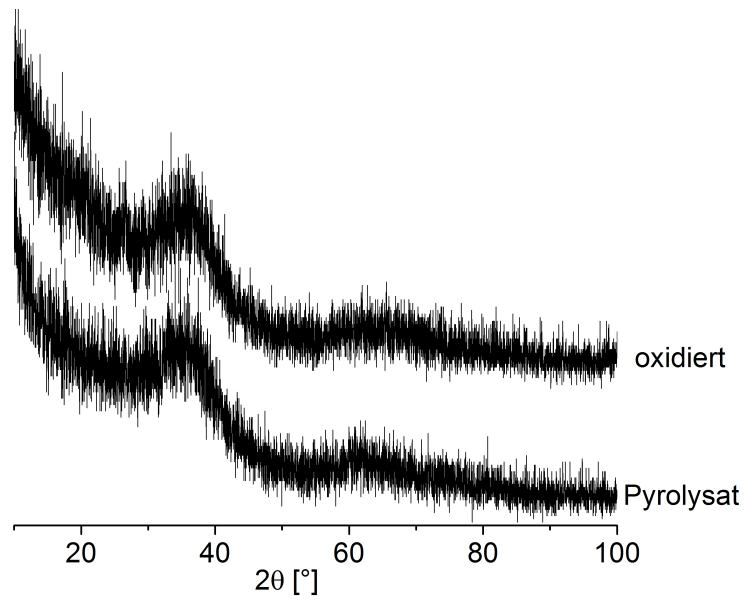


Abbildung 10.43: Röntgendiffraktogramm des Pyrolystats SiC(2) vor und nach der 5-stündigen Oxidation bei 860°C .

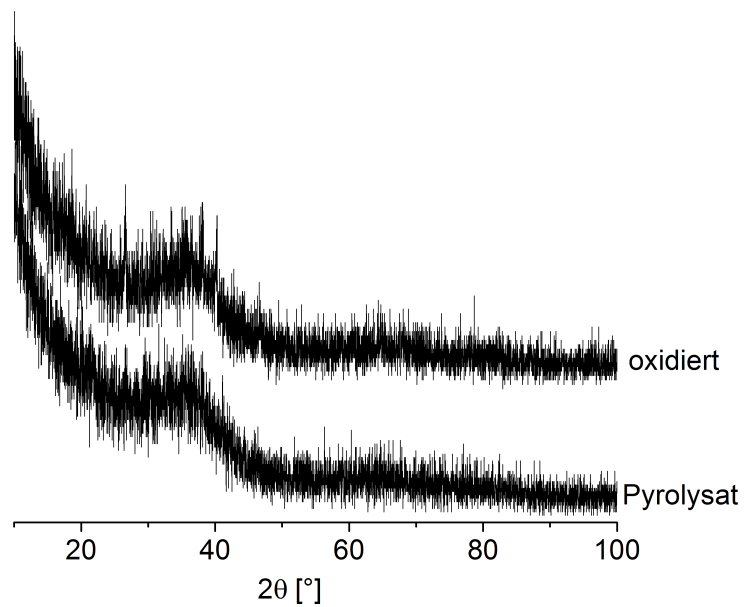


Abbildung 10.44: Röntgendiffraktogramm des Pyrolystats SiC(1) vor und nach der 5-stündigen Oxidation bei 860°C .

Literaturverzeichnis

- [1] Salmang, H. et al.. *Keramik*. Springer-Verlag Berlin, 7 edition (2007)
- [2] Bradt, R.C. et al. (editors). *Fracture mechanics of ceramics*, volume 5. Plenum (1983)
- [3] Bunsell, A. et al.. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres. *Journal of Materials Science*, **41**, (2006), 823–839
- [4] Ainger, F. et al.. *The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids*. Academic Press, New York (1960), pages 168–182
- [5] Chantrell, P. et al.. *Inorganic polymers and ceramics*. Academic Press, New York (1965), pages 87–103
- [6] Verbeek, W. DE2218960, Formkörper aus mogenen Mischungen von Siliciumcarbide und Siliciumnitrid und Verfahren zu ihrer Herstellung (1973)
- [7] Yajima, S. et al.. Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus, Part 1. *Journal of Materials Science*, **13**, (1978), 2569–2576. 10.1007/BF02402743
- [8] Hasegawa, Y. et al.. Synthesis of continuous silicon carbide fibre. *Journal of Materials Science*, **15**, (1980), 720–728. 10.1007/BF00551739
- [9] Michaud, V. et al.. Infiltration processing of fibre reinforced composites: governing phenomena. *Composites: Part A*, **32**, (2001), 981–996
- [10] Colombo, P. et al. (editors). *Polymer Derived Ceramics: From Nano-Structure to Applications*. DEStech Publications, Inc (2010)
- [11] Interrante, L. et al.. *Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials*, chapter Hydridopolycarbosilane Precursors to Silicon Carbide. Springer Science+Business Media (1995), pages 173–183

- [12] Hengge, E. et al.. Zur elektrochemischen Bildung von Di-, Oligo- und Polysilanen. *Monatshefte für Chemie*, **109**, (1978), 1217–1225
- [13] Wang, X. et al.. Electrosynthesis of Oligo- and Polysilanes Using a Modified Gas Diffusion Hydrogen Anode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**(12), (2006), D34–D37
- [14] Rochow, E. (1945)
- [15] Richter, R. et al.. Review: Organosilicon Polymers-Synthesis, Architecture, Reactivity and Applications. *Applied Organometallic Chemistry*, **11**, (1997), 71–106
- [16] Clade, J. et al.. A new type of precursor for fibers in the system Si-C. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, (2005), 123 – 127
- [17] Baney, R. et al.. Methylchloropolysilanes and Derivates Prepared from the Redistribution of Methylchlorodisilanes. *Organometallics*, **2**, (1983), 859–864
- [18] Haluska, L. US4546163, Silicon Carbide preceramic vinyl-containing polymers (1985)
- [19] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Heidelberg, C. Winter, 8 edition
- [20] Cranstone, W.R. et al.. Synthesis and characterization of polysilane precursors for silicon carbide fibers. *Journal of Materials Research*, **10**, (1995), 2659–2667
- [21] Bushnell-Watson, S.M. et al.. Effect of processing variables on the properties of polysilane ceramic precursors. *Polymer*, **37**, (1995), 2067–2076
- [22] Jones, R. et al.. High-yield controlled syntheses of polysilanes by the Wurtz-type reductive coupling reaction. *Polymer International*, **55**, (2006), 711–718
- [23] Matyjaszewski, K. Preparation and Degradation of Polysilylenes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **1**, (1991), 464–485
- [24] Matyjaszewski, K. et al.. Sonochemical Synthesis of Polysilylenes by Reductive Coupling of Disubstituted Dichlorosilanes with Alkali Metals. *Macromolecules*, **28**, (1995), 59–72
- [25] Jones, R. et al.. Correlation of Structure and Molecular Weight Distributions during the Formation of Poly(methylphenylsilylene) by the Wurtz Reductive-Coupling Reaction. *Organometallics*, **17**, (1998), 59–64

- [26] Miller, R. et al.. Low Temperature Wurtz-Type Polymerization of Substituted Dichlorosilanes. *Polymer Journal*, **25**, (1993), 807–823
- [27] Gauthier, S. et al.. The Effect of Phase-Transfer Catalysts on Polysilane Formation. *Macromolecules*, **22**, (1989), 2213–2218
- [28] Hasegawa, Y. et al.. Synthesis of continuous silicon carbide fibre. *Journal of Materials Science*, **18**, (1983), 3633–3648. 10.1007/BF00540736
- [29] Kienzle, A. *Über die Darstellung, Charakterisierung und chemische Modifizierung von Polysilanen und Polycarbosilanen zur Herstellung SiC-haltiger Keramiken*. Master's thesis, Universität Stuttgart (1991)
- [30] Dong, S.M. et al.. Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres. *Journal of Materials Science*, **36**, (2001), 2371–2381. 10.1023/A:1017988827616
- [31] Yajima, S. et al.. Continuous silicon carbide fibre of high tensile strength. *Chemistry Letters*, (1975), 931–934
- [32] Yajima, S. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor. *Nature*, **273**, (1978), 525–527
- [33] Yajima, S. et al.. Synthesis of a polytitanocarbosilane and its conversion into inorganic compounds. *Journal of Materials Science*, **16**, (1981), 1349–1355
- [34] Okamura, K. et al.. Application of Radiation Curing in the Preparation of Polycarbosilane-Derived SiC Fibers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, **2**, (1992), 171–179
- [35] Ishikawa, T. New type of SiC-sintered fibre and its composite material. In: D. Bray (editor), *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, volume 19 (1998), pages 283–290
- [36] Ishikawa, T. Shikawa, T. et al.. DE69706496, Silicon carbide fiber having excellent alkali durability and process for the production thereof (2002)
- [37] Lipowitz, J. et al.. Structure and properties of Silramic™ Silicon Carbide Fiber - A polycrystalline, stoichiometric β -SiC composition. In: *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, volume 18 (1997), pages 147–155
- [38] Lipowitz, J. EP435065, Preparation of substantially polycrystalline silicon carbide fibers from polyorganosiloxanes. (1990)

- [39] Schilling Jr., C. Polymeric Routes to Silicon Carbide. *British Polymer Journal*, **18**(6), (1986), 355–358
- [40] Schilling Jr, C. Polysilane precursors containing olefinic groups for silicon carbide (1984)
- [41] Noireaux, P. US5091485, Low viscosity, crosslinkable liquid polysilanes
- [42] Bao, X. et al.. Precursors for silicon carbide synthesised from dichloromethylsilane derivatives. *Journal of the European Ceramic Society*, **18**(7), (1998), 915 – 922
- [43] Bao, X. et al.. Synthesis of Silicon Carbide from Polysilanes: Effect of Hydrosilane and Vinyl Groups. *British Ceramic Transaction*, **97**(6), (1998), 253–258
- [44] Cranstone, W. et al.. Synthesis and characterization of polysilane precursors for silicon carbide fibers. *Journal of Materials Research*, **10**(10), (1995), 2659–2667
- [45] Mezger, T.G. *Das Rheologie Handbuch - Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Vincentz (2006)
- [46] Clade, J. et al.. *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, chapter New Fiber Precursors in the System Si-B-N-C. Wiley-VCH, pages 62–65
- [47] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley-VCH (2005)
- [48] Martin, H.P. et al.. Crystallisation Behaviour and Polytype Transformation of Polymer-Derived Silicon Carbide. *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, (1997), 659–666
- [49] Kurtenbach, D. et al.. Crystallization kinetics of amorphous silicon carbide derived from polymeric precursors. *Thermochimica Acta*, **337**, (1999), 115–161
- [50] Delverdier, O. et al.. Thermal Behavior of Polymer-derived Ceramics. I. SiC and Si-C-O Systems from both Commercial and New Polycarbosilane (PCS) Precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, **12**, (1993), 27–41
- [51] Calcagno, L. et al.. Crystallisation mechanism of amorphous silicon carbide. *Applied Surface Science*, **184**, (2001), 123–127
- [52] Schmidt, H. et al.. Crystallization kinetics of amorphous SiC Films: Influence of substrate. *Applied Surface Science*, **252**, (2005), 1460–1470

- [53] Yioshii, K. et al.. Crystallisation Behaviour of Amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ Films prepared by R.F. Sputtering. *Thin Solid Films*, **199**, (1991), 85–94
- [54] Rau, C. *Untersuchungen zur substratinduzierten Kristallisation amorpher SiC-Precursorkeramiken*. Ph.D. thesis, Universität Stuttgart (2000)
- [55] Brook, R. *Ceramic Fabrication Processes*. Academic Press (1976), pages 331–363
- [56] Atkinson, H. Theories of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta Metallurgica*, **36**, (1988), 469–491
- [57] Wert, C.A. Precipitation from Solid Solutions of C and N in α Iron. *Journal of Applied Physics*, **20**, (1949), 943–949
- [58] Zener, C. Theory of Spherical Precipitates from Solid Solutions. *Journal of Applied Physics*, **20**, (1949), 950–953
- [59] Speight, M. Growth Kinetics of Grain-Boundary Precipitates. *Acta Metallurgica*, **16**, (1968), 133–135
- [60] Hornbogen, E. et al.. *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer und Verbundwerkstoffen*. Springer, 10 edition (2012)
- [61] Spieß, L. et al.. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner (2009)
- [62] Dinnebier, R.E. et al.. *Powder Diffraction - Theory and Practice*. RSCPublishing
- [63] Klug, H.P. et al.. *X-Ray Diffraction Procedures - For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, INC.
- [64] Lambrecht, W. et al.. Electronic Band Structure of SiC Polytypes: A Discussion of Theory and Experiment. In: *Silicon Carbide - A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology, Volume 1*. Akademie Verlag (1997)
- [65] Gubicza, J. Influence of sintering temperature and pressure on crystallite size and lattice defect structure in nanocrystalline SiC. *J Mater Res*, **22**, (2007), 1314–1321
- [66] Guinier, A. *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications, Inc. (1994)

- [67] Aufrecht, J. Polytropic transformations of the HfCr₂ Laves phase e Part I: Structural evolution as a function of temperature, time and composition. *Intermet*, **19**, (2011), 1428–1441
- [68] Inorganic Crystals Structure Database (FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur)
- [69] Schlenk, W. et al.. Über Metallketylen, eine große Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff. II. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **46**, (1913), 2840–2854
- [70] Shriver, D. et al.. *The manipulation of air-sensitive compounds, 2nd Edition*. Wiley, New York (1986)
- [71] Rivenq, F. N° 454. - Ébullométrie du binaire tétrahydrofurane-toluène (Note de Laboratoire). *Bulletin de la Société chimique de France*, **11-12**, , 2433–2434
- [72] Simons, W.W. (editor). *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*. Sadtler Heyden
- [73] Hesse, M. et al.. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, 7 edition (2005)
- [74] Trieb, C. *Herstellung und Charakterisierung von Organosiliziumverbindungen als Vorstufe für SiC Material*. Master's thesis, Universität Stuttgart (2011)
- [75] Choong Kwet Yive, N. et al.. Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds. *Chemistry of Materials*, **4**, (1992), 141–146
- [76] Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons (1994)
- [77] Schott, G. et al.. Über Polysilane V, Oxydationsprodukte des Polysilans(I). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **307**, (1960), 97–104
- [78] Herzog, U. et al.. Methylchlorooligosilanes as products of the basecatalysed disproportionation of various methylchlorodisilanes. *Journal of Organometallic Chemistry*, **507**, (1996), 221–228
- [79] Wallner, A. et al.. Structure, Conformation and UV Absorption Behavior of Partially Trimethylsilylated Oligosilane Chains. *Organometallics*, **27**, (2008), 5221–5229

- [80] Eriksson, L. et al.. *Design of Experiments - Principles and Application*. Umetrics Academy (2008)
- [81] Monthioux, M. et al.. Relationship between Microtexture and Electrical Properties during Heat Treatment of SiC Fibre Precursor. *Composites Science and Technology*, **37**, (1990), 21–35
- [82] Hong, J. et al.. Self-Diffusion of silicon-30 in α -SiC single crystals. *Journal of Materials Science*, **16**, (1981), 2485 – 2494
- [83] Hong, J. et al.. Self-Diffusion of Carbon-14 in High-Purity and N-Doped α -SiC Single Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, **63**, (1980), 546 – 552
- [84] Bill, J. et al.. Precursor-derived Si-(B)-C-N ceramics: thermolysis, amorphous state crystallization. *Applied Organometallic Chemistry*, **15**, (2001), 777–793
- [85] Vaughn, W.L. et al.. Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, (1990), 1540–1543
- [86] Song, Y. et al.. Phase diagram for the interaction of oxygen with SiC. *Applied Physics Letters*, **81**, (2002), 3061–3063
- [87] Friede, B. Microsilica-Characterization of a unique additive. In: . *IIBCC 10th Int. Inorganic-Bonded Fiber Composites Conference* (2006)
- [88] Dittmer, M. *Gläser und Glaskeramiken im System MgO-Al₂O₃-SiO₂ mit ZrO₂ als Keimbildner*. Ph.D. thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2011)
- [89] Hinze, J. et al.. The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime. *Journal of Electrochemical Society*, **123**, (1976), 1066–1073
- [90] Klatt, E. et al.. Mechanical and microstructural characterisation of SiC- and SiBNC-fibre reinforced CMCs manufactured via PIP method before and after exposure to air. *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, (2012), 3861–3874
- [91] Janz, G. et al.. *Nonaqueous Electrolytes Handbook, Volume II*. Academic Press, Inc. (1973)

Danksagung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden am Institut für Materialwissenschaft, Lehrstuhl für Chemische Materialsynthese in dem Zeitraum zwischen Mai 2010 und Dezember 2013 durchgeführt.

Für das Gelingen dieser Arbeit haben einige Persönlichkeiten beigetragen, denen ich im Folgenden danken möchte.

Bei Prof. Dr. J. Bill möchte ich mich für die Möglichkeit der Promotion sowie die Übernahme des Hauptberichts bedanken. Mein Dank gilt Prof. Dr. E.J. Mittemeijer für die Übernahme des Mitberichts und Prof. Dr. F. Gießelmann für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich möchte mich im Besonderen bei Prof. Dr. J. Bill, Dr. A. Kienzle und Dr. F. Berger für ihre großartige Unterstützung während dieser Arbeit bedanken. Die zahlreichen konstruktiven Diskussionen verbunden mit wertvollen Anregungen brachten diese Arbeit und mich zu jeder Zeit weiter.

Dr. A. Leineweber möchte ich für seine geduldige und großartige fachliche Unterstützung bei der Auswertung der Kristallisationsergebnisse danken.

Den Mitarbeitern des Instituts für Materialwissenschaft, Lehrstuhl für Chemische Materialsynthese und des Max-Planck-Instituts für Intelligente Systeme möchte ich für die Hilfe und die angenehme Zusammenarbeit danken. Insbesondere bei Christoph Trieb, Benjamino Rocco Formisano, Thomas Hennings und Tanja Lehmann möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit bedanken. An die schöne gemeinsame Zeit mit euch werde ich mich immer gerne erinnern.

Ebenso gilt mein besonderer Dank Samir Hammoud für die chemische Analyse der zahlreichen Proben, Felicitas Predel für die vielen Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, Traugott Wörner für seine unermüdliche Hilfe bei technischen Fragen zu (kaputten) Geräten und Dr. Fritz Phillip für die anregenden Diskussionen bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern, meiner Schwester Tanja, meinen Großeltern, meinem Onkel und meinen Freunden bedanken. Und zwar für einfach alles, das ihr in dieser Zeit für mich gemacht habt!