

TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Stickstoffhaltige Monomere zur Herstellung von Hybridmaterialien

von der Fakultät für Naturwissenschaften der
Technischen Universität Chemnitz genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Chem. Lysann Kaßner, geb. Gelfert
geboren am 28.02.1983 in Karl-Marx-Stadt
eingereicht am 27.02.15

Gutachter: Professor Dr. Stefan Spange
 Professor Dr. Thomas Heinze

Tag der Verteidigung 05.06.15

Meiner Mama

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:

Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Bibliografische Beschreibung und Referat

Kaßner, Lysann

Stickstoffhaltige Monomere zur Herstellung von Hybridmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurden stickstoffhaltige Monomere ausgehend von aromatischen Aminen oder Lactamen durch Umsetzung mit Chlorsilanen synthetisiert. Die so erhaltenen Derivate wurden mit Hilfe spektroskopischer und thermischer Analysenmethoden umfassend charakterisiert.

Auf Basis der stickstoffhaltigen Monomere wurden über unterschiedliche Synthesestrategien organisch-anorganische, nanostrukturierte Hybridmaterialien hergestellt.

Durch die thermisch induzierte Zwillingspolymerisation der Monomere 2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazasilin] und 1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[*d*][1,3,2]-oxazasilin] gelang es, Hybridmaterialien bestehend aus Polyanilin-Formaldehyd-Harzen und Polysilazanen bzw. Siliciumdioxid unter Variation der Reaktionstemperatur herzustellen. Die Untersuchung der entstandenen Materialien erfolgte mittels spektroskopischer Methoden.

Die Lactam-Monomere wurden durch die Zugabe von Aminocarbonsäuren zu Polyamid 6/SiO₂- bzw. Polysiloxan-Kompositen umgesetzt. Hier stand die Ermittlung der molekularen Struktur, wie auch die Bestimmung des thermischen Verhaltens und der Homogenität der Materialien im Vordergrund. Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese der thermoplastischen Kompositmaterialien auch in vergrößertem Maßstab reproduzierbar ist und die Produkte zudem zu Folien extrudierbar sind.

Schlagwörter: Hybridmaterial, Komposit, 2-Aminobenzylamin, ϵ -Caprolactam, Polyanilin-Formaldehyd-Harz, Polysilazan, Polyamid 6, Siliciumdioxid, DSC, Extrusion, Zwillingspolymerisation, NMR

Inhalt

Inhalt.....	5
Abkürzungsverzeichnis	8
1 Einleitung und Zielsetzung.....	11
2 Theoretischer Teil	16
2.1 Nanopartikel und Kompositmaterialien	16
2.1.1 Definitionen und Herstellung	16
2.1.2 Siliciumnitrid – Eigenschaften, Herstellung und Kompositmaterialien.....	19
2.2 Polyamid 6-Kompositmaterialien	22
2.2.1 Allgemeines	22
2.2.2 Syntheserouten für PA 6-Kompositmaterialien und deren Eigenschaften	28
2.3 Zwillingspolymerisation	34
3 Ergebnisse und Diskussion.....	40
3.1 Polyanilin-Formaldehyd/Polysilazan-Hybridmaterialien	40
3.1.1 Herstellung und Polymerisation von N-Spiro	40
3.1.1.1 Thermisches Verhalten von N-Spiro	42
3.1.1.2 Elektronenmikroskopie	45
3.1.1.3 Charakterisierung des organischen Polymers	46
3.1.1.4 Charakterisierung des anorganischen Polymers	52
3.1.1.5 Thermisch induzierte Polymerisation von N-Spiro	54
3.1.1.6 Umsetzung von N-Spiro mit Urotropin.....	56
3.1.2 Herstellung alkyl- bzw. arylsubstituierter Silan-Derivate mit 2-Aminobenzylamin	58
3.2 Polyanilin-Formaldehyd/Siliciumdioxid-Hybridmaterialien	61
3.3 Polyamid 6/SiO ₂ -Kompositmaterialien.....	66
3.3.1 Synthesestrategie für Polyamid 6/Siliciumdioxid-Kompositmaterialien	66

3.3.2	Synthese und Charakterisierung der Ausgangsstoffe	69
3.3.3	DSC-Untersuchungen an Zwei-Komponenten-Systemen	73
3.3.4	DSC-Untersuchungen an Drei-Komponenten-Systemen	76
3.3.5	Synthese von PA 6/SiO ₂ -Kompositmaterialien	80
3.3.6	Charakterisierung der Kompositmaterialien.....	90
3.3.6.1	DSC-Untersuchungen	90
3.3.6.2	ATR-FTIR-Untersuchungen	93
3.3.6.3	Molmassenbestimmung der Kompositmaterialien	96
3.3.6.4	NMR- und SEC-Untersuchung der Extrakte	97
3.3.6.5	Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung der Komposite	99
3.3.6.6	TGA-Untersuchungen der Komposite	100
3.3.6.7	Elektronenmikroskopische Aufnahmen.....	102
3.3.6.8	Reproduzierbarkeit der Synthesen	108
3.3.6.9	Extrusion der Kompositmaterialien	109
3.3.6.10	Maßstabsvergrößerung.....	111
4	Zusammenfassung und Ausblick	118
5	Experimenteller Teil.....	122
5.1	Durchgeführte Messungen	122
5.2	Verwendete Chemikalien.....	125
5.3	Synthese der Monomere für die Zwillingspolymerisation.....	126
5.3.1	2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazasilin], 2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[<i>d</i>][1,3,2]diazasilin und 2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[<i>d</i>][1,3,2]diazasilin (<i>N</i>-Spiro , Me₂-<i>N</i>-Azasilin und Ph₂-<i>N</i>-Azasilin).....	126
5.3.2	1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[<i>d</i>][1,3,2]oxazasilin] (<i>N,O</i>-Spiro)	128
5.4	Synthese der Monomere für die scheinbare Zwillingspolymerisation	129
5.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift.....	129
5.4.2	Charakterisierung der erhaltenen Produkte	131

5.5	Herstellung der Komposit- bzw. Hybridmaterialien.....	133
5.5.1	Herstellung von Polyanilin-Formaldehyd/Polysilazan-Hybridmaterialien ..	133
5.5.1.1	Polymerisation von N-Spiro	133
5.5.1.2	Polymerisation von Me₂-N-Azasilin	133
5.5.1.3	Copolymerisation von N-Spiro und Me₂-N-Azasilin	133
5.5.2	Herstellung von Polyanilin-Formaldehyd/SiO ₂ -Hybridmaterialien	134
5.5.3	Herstellung von Polyamid 6/SiO ₂ -/Polysiloxan-Kompositmaterialien	134
5.5.3.1	PA 6/SiO ₂ -Kompositmaterial mit 1.8 Masse% SiO ₂	134
5.5.3.2	PA 6/SiO ₂ -Kompositmaterial mit 1.7 Masse% SiO ₂ / 0.5 Masse% Polymethylsiloxan.....	135
5.5.3.3	PA 6/SiO ₂ -Kompositmaterial mit 2.0 Masse% SiO ₂ in vergrößertem Maßstab.....	135
6	Literaturverzeichnis.....	136
7	Anhang	143
7.1	¹³ C-NMR-Signale von Methylenkohlenstoffatomen zur Strukturaufklärung in Polyanilin-Formaldehyd-Harzen.....	143
7.2	Überblick über die durchgeführten Autoklavenversuche.....	144
7.3	Elektronenmikroskopische Aufnahmen	146
	Selbständigkeitserklärung	152
	Lebenslauf	153
	Publikationen.....	154
	Danksagung.....	155

Abkürzungsverzeichnis

ε -AS	ε -Aminocapronsäure
ATR-FTIR-Spektroskopie	Attenuated Total Reflection-Fourier Transformation Infrarot-Spektroskopie
s	strong
m	medium
w	weak
ν	Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (angegeben in cm^{-1})
C_{Ar}	Aromatisches Kohlenstoffatom
CHCl_3	Chloroform
ε -CL	ε -Caprolactam
cycl.	cyclisch
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Elementaranalyse
EFTEM	Energy filtered transmission electron microscopy
GPC	Gelpermeationschromatografie
HAADF-STEM	High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kat.	Katalysator
LLDPE	Linear low density polyethylen
Me	Methylgruppe
M_n	Zahlenmittel
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittel
$\text{Me}_3\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})$	1-(Trimethylsilanyl)mono(azepan-2-on)

Me ₂ - <i>N</i> -Azasilin	2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[<i>d</i>][1,3,2]diazasilin
Me ₂ Si(ε-CL) ₂	1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis(azepan-2-on)
MeSi(ε-CL) ₃	1,1',1''-(Methylsilantriyl)tris(azepan-2-on)
n. b.	Nicht bestimmt
NMR-Spektroskopie	Nuclear Magnetic Resonance-Spektroskopie
δ	Chemische Verschiebung (in ppm angegeben)
CDCl ₃	Deutertes Chloroform
CP	Cross polarization (Kreuzpolarisation)
FK-NMR	Festkörper-NMR
gs-HSQC	gradient selected heteronuclear single quantum coherence
gs-HMBC	gradient selected heteronuclear multiple bond correlation
gs-COSY	gradient selected correlation spectroscopy
Hz	Hertz
ⁿ J _{A,B}	Kopplungskonstante der Atome A und B über n Bindungen
MAS	Magic Angle Spinning
ssb	Spinning side band
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
<i>N,O</i> -Spiro	1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[<i>d</i>][1,3,2]oxazasilin]
<i>N</i> -Spiro	2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1 <i>H</i> -1,3,2-benzodiazasilin]
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
<i>p</i> -	<i>para</i> -
PA 6	Polyamid 6
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenylgruppe
Ph ₂ - <i>N</i> -Azasilin	2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[<i>d</i>][1,3,2]diazasilin
PP	Polypropylen
Sdp.	Siedepunkt
SEC	Size Exclusion Chromatography

SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
SiCl ₄	Tetrachlorsilan
Si(ϵ -CL) ₄	1,1',1'',1''''-Silantetrayltetrakis(azepan-2-on)
Si ₃ N ₄	Siliciumnitrid
SiO ₂	Siliciumdioxid
Smp.	Schmelzpunkt
<i>O</i> -Spiro	2,2'-Spirobi[4 <i>H</i> -1,3,2-benzodioxasilin]
SZP	Simultane Zwillingspolymerisation
T _G	Glaspunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UHMWPE	Ultra high molecular weight polyethylen
ZM	Zwillingsmonomer
ZP	Zwillingspolymerisation

1 Einleitung und Zielsetzung

Komposit- bzw. Hybridmaterialien sind aktueller Forschungsschwerpunkt von Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, da sie in nahezu allen Lebensbereichen zum Einsatz kommen und so aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken sind. Häufig ersetzen diese Materialien andere Werkstoffe, wie z.B. den Stahl im Fahrzeugbau, um das Gewicht deutlich zu reduzieren. Ein einfaches, makroskopisches Beispiel ist Stahlbeton. Aber auch bei Autoreifen oder Zahnfüllungen handelt es sich um Hybridmaterialien.^{[1]–[3]} In der Natur kommen ebenfalls eine Vielzahl solcher Komposit- bzw. Hybridmaterialien vor.

Komposite bestehen häufig aus einer anorganischen und einer organischen Komponenten, wobei die anorganische Komponente oft im Mikrometermaßstab in der organischen Matrix verteilt ist. Eine weitaus größere Herausforderung ist die nanoskalige Verteilung beider Komponenten, da hier Agglomerationseffekte aufgrund der angestrebten Minimierung der Oberflächenenergie stark ausgeprägt sind. Ein wesentlicher Vorteil von Nanopartikeln in Komposit- bzw. Hybridmaterialien ist das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Vergleich zu Kunststoffen, die mit Glasfasern oder Partikeln im μm -Maßstab gefüllt sind. So wird trotz eines deutlich reduzierten Füllstoffanteils nicht nur eine Kombination der Eigenschaften beider Komponenten erreicht, sondern die Kennwerte werden wesentlich von dem im Nanometermaßstab vorliegenden Füllstoff beeinflusst. Die Nanokomposite werden hierbei als kompakte Körper, aber auch als dünne Schichten eingesetzt.^{[2],[3]} Werden die Eigenschaften der Einzelkomponenten aufgrund der großen Grenzfläche zwischen den Komponenten stark verändert, so wird häufig die Bezeichnung Hybridmaterialien gewählt. Eine Klassifizierung der Hybridmaterialien ist anhand ihrer Zusammensetzung und der Domänengröße möglich (siehe Abbildung 1).^[4]

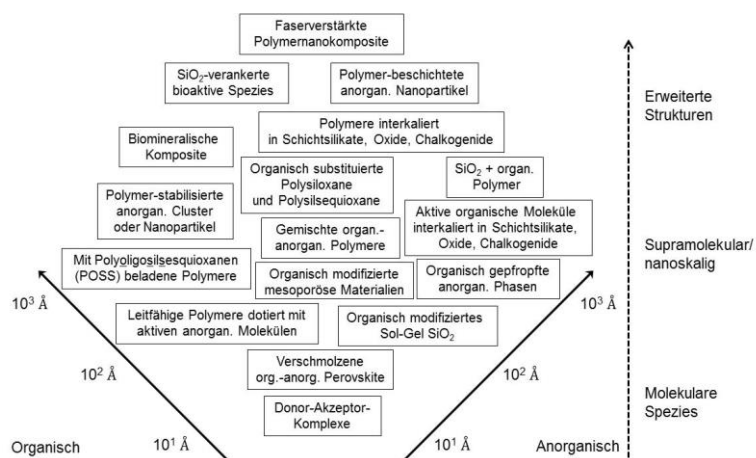


Abbildung 1. Vielfaltigkeit von Hybridmaterialien.^[4]

Den Hybridmaterialien werden interkalierte Schichtsilikate, polymerbeschichtete, anorganische Nanopartikel oder an SiO_2 verankerte bioaktive Spezies zugeordnet, um nur einige Beispiele zu nennen.

Der Sol-Gel-Prozess ist für die Synthese von Partikeln aus (Halb-)Metallalkoxiden allgemein bekannt und in der Literatur vielfach beschrieben.^{[1]-[10]} Auch Hybridmaterialien sind mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens herstellbar, wobei auch hier die Agglomerationsneigung der Partikel eine zentrale Rolle beim Einstellen der Reaktionsparameter, wie z.B. der Reaktionstemperatur oder des pH-Wertes, spielt.

Ziel ist es unter anderem, die mechanischen Eigenschaften, das thermische und chemische Verhalten, das Flammverhalten oder auch die Barriereigenschaften im Vergleich zu den Eigenschaften der Reinkomponenten zu verbessern.^[1] Die Durchlässigkeit für unterschiedliche Stoffe und Gase sind v.a. für die Verpackungsmittelindustrie interessant, um beispielsweise Nahrungsmittel vor Umwelteinflüssen oder dem Aromaverlust zu schützen (siehe Abbildung 2).

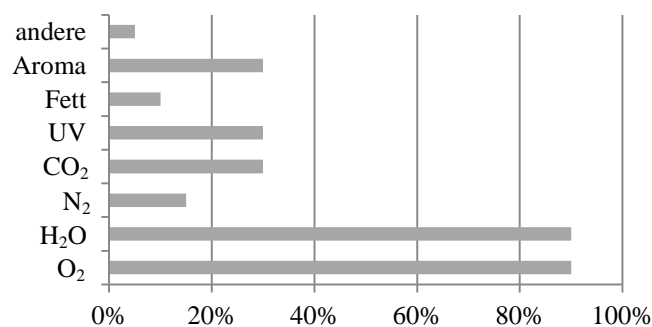


Abbildung 2. Anforderungen an Barrierematerialien für die Verpackungsindustrie.^[11]

Häufig wurde deshalb bisher eine Kombination verschiedener Kunststoffe gewählt, um eine Barriere für polare und unpolare Stoffe bzw. Gase zu schaffen.^{[11],[12]} Diese Mehrschichtfolien erfordern jedoch einen großen apparativen Aufwand, da jede Schicht für sich extrudiert wird. Die Komponenten werden dann in einer speziellen Düse zusammengeführt und zu Folien gezogen. Probleme bereiten dabei u.a. die Abstimmung der einzelnen Schichtdicken aufeinander, sowie die Haftung der einzelnen Komponenten aneinander. So sind häufig zusätzliche Schichten, sogenannte Tie-Layer, nötig, um z.B. das Ablösen von Polyamid 6 von Polyethylen zu verhindern. Der Einsatz von mit Füllstoffen versehenen Kunststoffen mit Barrierefunktion für Gase wäre hingegen eine sehr elegante Methode um Einschichtfolien bzw. Mehrschichtfolien mit einer verminderten Anzahl an Schichten und einem deutlich verringerten apparativen Aufwand herzustellen.

Es wurden bisher verschiedene Verfahren zur Kompositmaterialsynthese entwickelt. Zum einen ist die Bildung eines organischen Polymers an einem Füllstoff und zum anderen die Bildung des Füllstoffes in der organischen Matrix möglich. Zusätzlich kann auch die Dispergierung des Füllstoffes in der Polymermatrix erfolgen.^{[1],[3],[13]} Die Agglomeration der Nanopartikel im Polymer führt jedoch oft zu technischen Problemen bei der Herstellung solcher Kompositmaterialien. Entsprechend ist es notwendig Verfahren zu entwickeln, die diese Effekte minimieren bzw. im Idealfall unterbinden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Hybridmaterialien mit Hilfe von stickstoffhaltigen Zwillingsmonomeren auf der Basis der im Arbeitskreis von Spange *et al.* erstmals beschriebenen Zwillingspolymerisation (ZP)^{[14]-[26]} zu entwickeln. Die mechanistisch, zeitlich und räumlich gekoppelte Entstehung zweier Polymere in einem Arbeitsschritt führt nach dieser Methode in der Regel zu einer homogenen und nanoskaligen Verteilung beider Komponenten als interpenetrierendes Netzwerk.

Die Zwillingspolymerisation kann keiner bekannten Polymerisationsart, wie der Homo-, Co- oder Simultanpolymerisation zugeordnet werden, da in nur einem Schritt zwei Homopolymere entstehen (siehe Abbildung 3). Auch bei der Herstellung von Hybridmaterialien nimmt die Zwillingspolymerisation eine Sonderstellung ein.

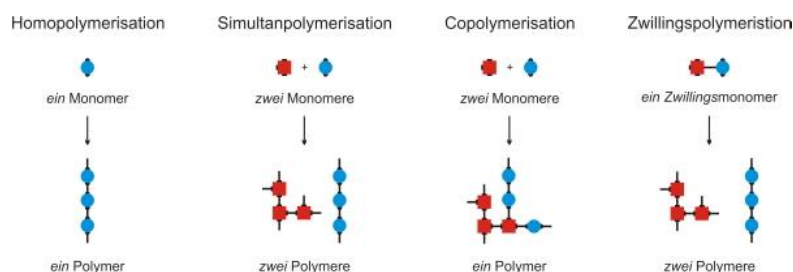


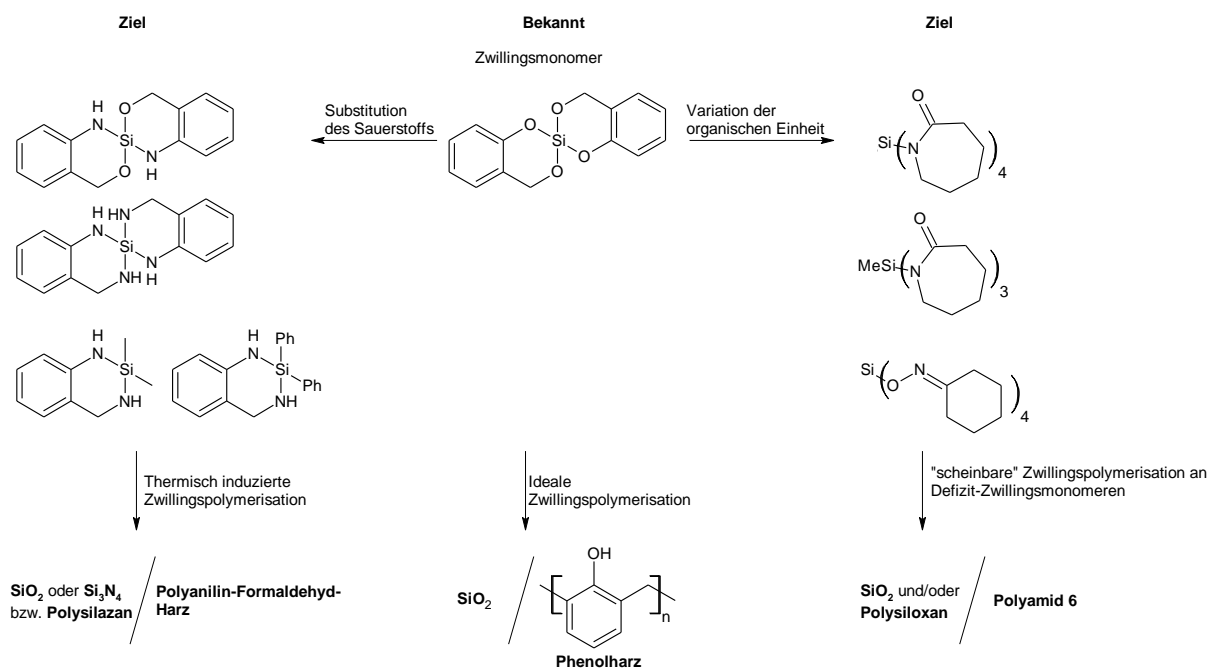
Abbildung 3. Schematische Darstellung bekannter Polymerisationsarten im Vergleich zur Zwillingspolymerisation.^[26]

Bei der in dieser Arbeit angestrebten Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Nanokompositen unter Verwendung von stickstoffhaltigen Zwillingsmonomeren gilt es folgende Fragestellungen näher zu beleuchten:

- Ist es möglich neben Siliciumdioxid bzw. Polysiloxanen auch andere anorganische Netzwerke zu erhalten?
- Kann das Verfahren der Zwillingspolymerisation von sauerstoffhaltigen (idealen) **O-Spiro**-monomeren auch auf stickstoffhaltige Analoga der Spiro-Verbindung übertragen werden?

- Kann neben der vielfach gezeigten Variation des Zentralatoms und damit der anorganischen Komponente auch das entstehende organische Polymer variiert werden?
- Ist es möglich, neben den duroplastischen Phenolharz/SiO₂-Hybridmaterialien, beispielsweise auch thermoplastische Kompositmaterialien herzustellen?
- Welche Eigenschaften haben thermoplastische Kompositmaterialien im Hinblick auf ihre Mechanik, thermischen Eigenschaften oder auch Barrierefähigkeit gegenüber bestimmten Gasen?

Eine Übersicht der wesentlichen Untersuchungsgegenstände ist in Schema 1 zusammengestellt.



Schema 1. Konzeption der vorliegenden Arbeit ausgehend von der bereits bekannten, idealen Zwillingspolymerisation.

Als ein Ausgangspunkt dient in dieser Arbeit die Verwendung von stickstoffhaltigen Derivaten des Salicylalkohols, wie z.B. 2-Aminobenzylalkohol, bzw. sauerstofffreien Precursoren, wie 2-Aminobenzylamin. Diese organischen Precursoren werden zur Spiromonomersynthese mit Tetrachlorsilan (SiCl₄) umgesetzt. Zusätzlich erfolgt die Monomersynthese mittels methyl- bzw. phenylsubstituierten Chlorsilanen, um organisch substituierte Polysilazane zu erhalten. Im Fokus steht die Charakterisierung der bei der thermischen Polymerisation entstehenden organischen und anorganischen Komponenten, wie auch die Homogenität der Phasen.

Um eine weitere Polymerklasse für die Zwillingspolymerisation zu erschließen, erfolgt die Synthese von lactam- bzw. oximsubstituierten Siliciummonomeren, welche zur Synthese von

Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien eingesetzt werden. Da die eingesetzten, sogenannten Defizit-Zwillingsmonomere jedoch nicht homopolymerisationsfähig sind, wird die Entwicklung eines Syntheseverfahrens aus mehreren Reaktionsteilschritten notwendig. Sowohl die Reaktionsführung, der entstehende Füllstoffanteil, als auch die Verhältnisse der eingesetzten Ausgangsstoffe zueinander sind wichtig für die Homogenität der Produkte und damit ein wichtiger Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit.

2 Theoretischer Teil

Zunächst gilt es wichtige Definitionen und Herstellungsverfahren zum Thema Hybrid- bzw. Kompositmaterialien und Nanopartikeln zu erläutern. Neben dem Hochleistungswerkstoff Siliciumnitrid und dessen Komposit- bzw. Hybridmaterialien geht es um die Synthese und Charakterisierung von Polyamid 6/Füllstoff-Kompositen. Natürlich wird auch die seit Jahren etablierte ideale Zwillingspolymerisation am **O-Spirozwillingsmonomer** im Arbeitskreis von Spange *et al.* erörtert.^{[14]–[26]}

2.1 Nanopartikel und Kompositmaterialien

2.1.1 Definitionen und Herstellung

Zunächst wird eine Abgrenzung der Begriffe Hybrid- und Kompositmaterialien aufgezeigt, wobei eine klare Unterscheidung zwischen Hybriden und Nanokompositen nicht immer möglich ist.

Hybridmaterialien sind nach IUPAC eine innige Mischung von verschiedenen anorganischen, organischen oder anorganischen und organischen Komponenten. Die Phasen liegen meist interpenetriert in Längenskalen von max. 1 μm vor.^[13] Die Eigenschaften der Hybridmaterialien sind dabei grundsätzlich verschieden zu denen der einzelnen Komponenten.^[27] Der Begriff Hybridmaterialien wird häufiger genutzt, wenn die anorganische Phase *in situ* durch molekulare Precursoren, wie z.B. im Sol-Gel-Prozess, gebildet wird.^[3] Zwischen anorganischer und organischer Phase, die als Mischung auf molekularer Ebene vorliegen, können intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Anhand der Natur der Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen können Hybridmaterialien weiter klassifiziert werden. So teilt Sanchez die Materialien nach Klasse I- bzw. Klasse II-Hybriden ein. Diese sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt. In Klasse I-Hybridmaterialien sind nur schwache Wechselwirkungen, wie van-der-Waals-Kräfte, zwischen dem organischen und dem anorganischen Polymer vorhanden. Es bestehen keine kovalenten oder koordinativen Bindungen. Im Gegensatz dazu sind bei Klasse II-Hybridmaterialien starke Wechselwirkungen, wie ionische oder koordinative Bindungen, bis hin zu kovalenten Bindungen existent.^{[2]–[4],[28]}

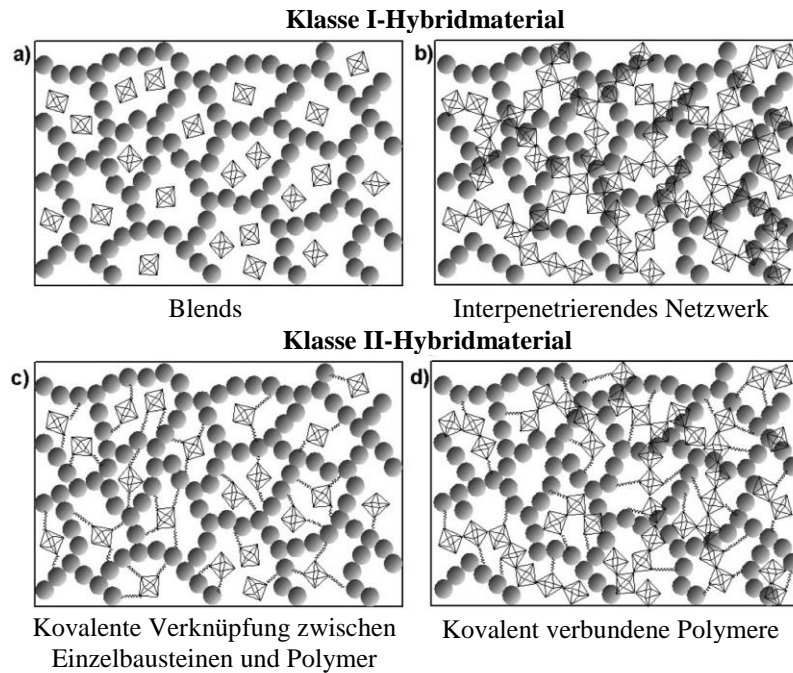


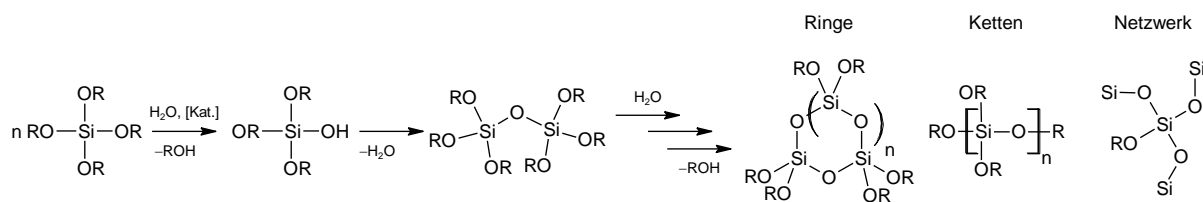
Abbildung 4. Klassifizierung von Hybridmaterialien nach Sanchez in Klasse I- und Klasse II-Hybridmaterialien. Copyright © [2007] [WILEY-VCH]^[3]

Kompositmaterialien hingegen bestehen aus mehreren Komponenten, welche in verschiedenen, nicht gasförmigen Phasen vorliegen. Mindestens eine der Phasen muss dabei kontinuierlich sein. Bei Nanokompositen liegt mindestens ein Bestandteil im Nanometermaßstab, in der Regel zwischen 1–100 nm, vor. Wichtig für Kompositmaterialien ist, dass zwar die Eigenschaften der einzelnen Komponenten in gewissem Maße verändert werden, aber die ursprüngliche Charakteristik der Ausgangsmaterialien, anders als bei den Hybridmaterialien, erhalten bleibt.^{[29],[30]}

Handelt es sich bei einer der Phasen des Kompositmaterials um ein Polymer, so wird von Polymerkompositen gesprochen. Nanopartikel, Nanostäbchen, Carbon-Nanotubes bzw. Schichtsilikate werden dabei mit einem Polymer vermengt.^[3] Speziell für deren *in situ*-Synthese unterscheidet IUPAC dabei zwei verschiedene Vorgehensweisen:

1. Die Entstehung des Füllstoffes in einem existierenden Polymer oder
2. Das Polymerisieren eines Monomers an einem dispergierten Füllstoff.^[13]

Eine wichtige Möglichkeit, um derartige Füllstoffe in Form von Nanopartikeln herzustellen, bietet der Sol-Gel-Prozess. Dieser ist für die Synthese von Partikeln aus (Halb-)Metallalkoxiden allgemein bekannt und besonders gut erforscht.^{[1]–[10]} Schema 2 zeigt die grundlegenden Reaktionen am Beispiel eines Tetraalkoxysilans.

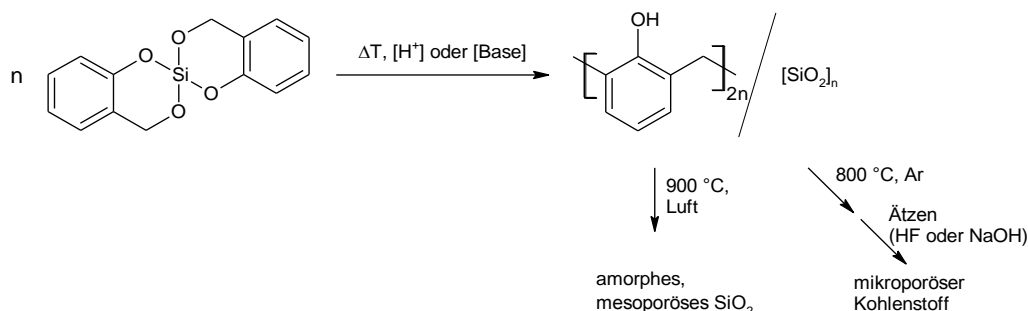


Schema 2. Schematische Darstellung des wässrigen Sol-Gel-Prozesses am Beispiel eines Tetraalkoxysilans.

Dieser eignet sich u.a. für die Herstellung von Materialien mit vernetzten Si–O-Strukturen. Durch Substitution einer oder mehrerer Alkoxygruppen ist es möglich, andere organische Reste in das Netzwerk einzuführen. Diese Reste beeinflussen dabei die Polarität und Struktur des anorganischen Materials.

Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses sind neben Nanopartikeln weiterhin auch kompakte Hybridmaterialien herstellbar. Letztere bilden sich zum Beispiel in dem bei der Netzwerkbildung organische Moleküle im System vorhanden sind, welche physikalisch eingeschlossen werden. Damit eine kovalente Bindung zur organischen Matrix in Hybridmaterialien ermöglicht wird, enthalten die anorganischen Bausteine mitunter zusätzliche funktionelle Gruppen, wie Amino- oder Epoxyfunktionen. Es besteht auch die Möglichkeit die Polymerisation organischer Monomere an diesen Funktionalitäten durchzuführen, sodass wiederum ein Hybridmaterial entsteht.

Ein relativ neues Verfahren zur Herstellung von Nanokompositen nach Klasse I stellt die Zwillingspolymerisation dar, bei welcher mechanistisch gekoppelt sowohl das anorganische als auch das organische Polymer gebildet werden (siehe Schema 3).^{[14]–[26],[31]}

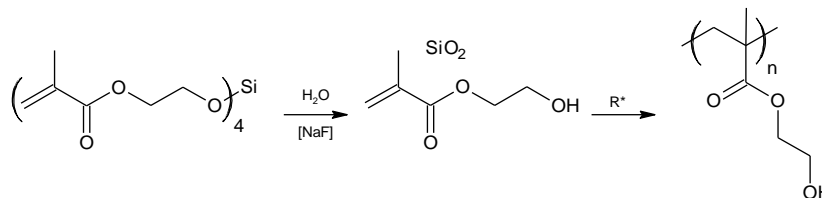


Schema 3. Ideale Zwillingspolymerisation von 2,2′-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] unter thermischer Induzierung, saurer oder basischer Katalyse und anschließende Weiterverarbeitung zu mesoporösem SiO₂ bzw. mikroporösem Kohlenstoff.

Auf die Vorteile dieses Verfahrens soll später näher eingegangen werden. Derartige Nanokomposite mit einer organischen und einer anorganischen Komponente sind potentielle

Ausgangsmaterialien um beispielsweise hochporöse Oxide durch Pyrolyse oder Kohlenstoffmaterialien nach Carbonisierung und Ätzen zu erhalten.

Neben der Zwillingspolymerisation stellt die simultane Polymerisation von zwei Polymeren eine Möglichkeit dar, um zwei unterschiedliche Polymerstränge gleichzeitig bzw. zeitlich unwesentlich versetzt herzustellen. Durch die molekulare Fixierung bildet sich ein interpenetrierendes Netzwerk, welches nur wenig zur Aggregation neigt. Bei der simultanen Polymerisation spielen zum einen die kinetische Kontrolle der Polymerisation und zum anderen die Thermodynamik in Form der Wechselwirkung zwischen den sich bildenden polymeren Phasen eine große Rolle.^[32] Entsprechend ist die Abstimmung beider Polymerisationsprozesse aufeinander für die Bildung nanostrukturierter Materialien sehr anspruchsvoll (Vergleich siehe Schema 4).



Schema 4. Bildung eines anorganischen SiO₂- und eines organischen Polymethylmethacrylatnetzwerkes aus einem heterobifunktionellen Silanmonomer in zwei Reaktionsschritten.^[28]

Häufig kommt es bei der Herstellung von Nanopartikeln bzw. Nanokompositen nach den oben genannten Verfahren zu Schwierigkeiten durch Agglomerationseffekte. Bei Kontakt der dispergierten Partikel haften diese aufgrund von schwachen physikalischen Wechselwirkungen aneinander, was dann zu größeren Partikeln oder auch zur Phasenseparation führt.^[13] Dem kann bei der bereits angesprochenen Zwillingspolymerisation aufgrund der sich zeitgleich bildenden, interpenetrierenden Netzwerke entgegengewirkt werden. Die Grundlagen des Verfahrens werden in einem späteren Abschnitt näher erörtert.

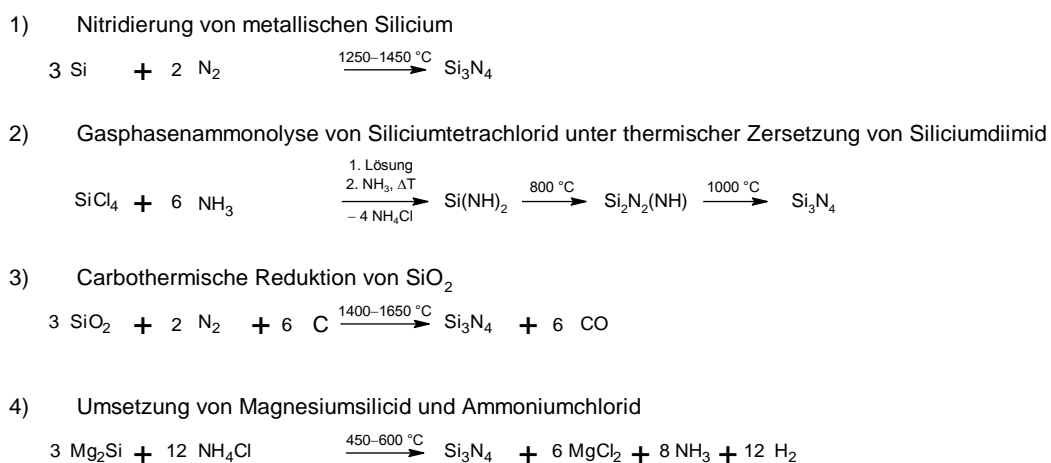
2.1.2 Siliciumnitrid – Eigenschaften, Herstellung und Kompositmaterialien

Ein Abschnitt dieser Arbeit widmet sich der Herstellung von neuartigen siliciumnitridbasierten Komposit- bzw. Hybridmaterialien. Aus diesem Grund soll Siliciumnitrid (Si₃N₄) als vielseitig einsetzbares Material, welches in den 70'iger Jahren Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen war, etwas ausführlicher beschrieben werden.

Si_3N_4 findet aufgrund seiner Temperatur-Wechselbeständigkeit, Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit z.B. für Schneidkeramik, Motorbauteile sowie Beschichtungen von Cantilevern in der Rasterkraftmikroskopie Anwendung. Das grau-weiße, amorphe Si_3N_4 -Pulver zersetzt sich bei Temperaturen über 1877 °C in Silicium und Stickstoff. Kristallines Si_3N_4 liegt entweder in der α - oder in der β -Modifikation vor. Die Stickstoffatome sind in der hexagonal dichtesten Packung angeordnet. Die Tetraederlücken sind zu $3/8$ mit Siliciumatomen besetzt. Der Unterschied zwischen α - und β -Modifikation liegt in der Anordnung der besetzten Tetraederlücken. In der β -Form bilden sich durch unbesetzte Tetraederlücken Kanäle mit etwa 0.15 nm Durchmesser aus. In der α -Form hingegen existieren keine Kanäle, sodass letztlich auch die Dichte und Härte dieser Modifikation höher ist. Eine Umwandlung der α - in die β -Form ist oberhalb von 1650 °C zu beobachten.^[33]

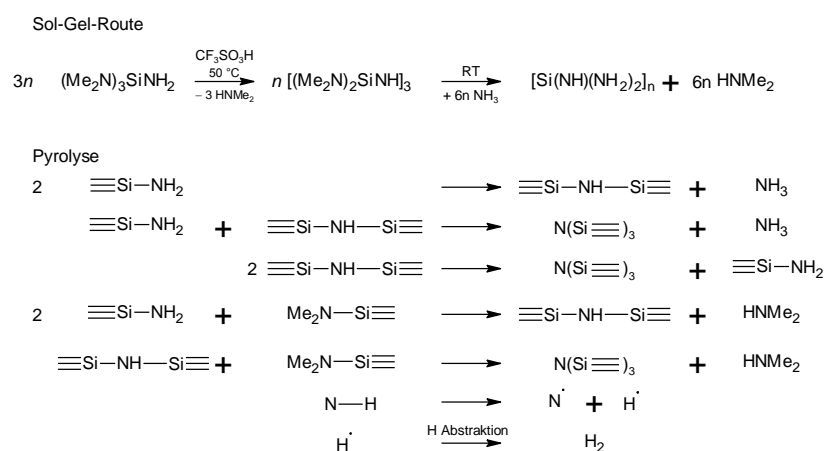
Es wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass Si_3N_4 an der Luft thermodynamisch nicht stabil ist. Das hat zur Folge, dass sich z.B. bei Sinterprozessen unter Luft eine dünne SiO_2 -Schicht an der Oberfläche bildet, welche die weitere Reaktion mit Sauerstoff verhindert.^{[34]–[36]} Materialien, die hingegen noch Si-NH-Funktionalitäten enthalten, können schon bei Raumtemperatur an Luft bzw. mit Wasserdampf hydrolysiert werden.^[37]

Aufgrund der geringen natürlichen Vorkommen, haben Si_3N_4 -haltige Mineralien nur geringe Bedeutung als Rohstoffquelle.^[38] In der Literatur sind verschiedene Herstellungsverfahren für Siliciumnitrid beschrieben (siehe Schema 5). Dabei dienen sowohl Chlorsilane und Siliciumdioxid, als auch metallisches Silicium oder Siliciumdiimid als Ausgangsstoffe. Häufig sind Temperaturen über 1000 °C notwendig, um Si_3N_4 zu erhalten.^{[33],[39]–[41]}



Schema 5. Verschiedene Herstellungsverfahren von Si_3N_4 .^{[33],[39]–[41]}

Siliciumnitrid wurde wegen des großen Anwendungspotentials als Reinsubstanz schon umfassend charakterisiert. So stehen eine Vielzahl von Ergebnissen aus IR-^{[39],[41]–[43]}, Festkörper-²⁹Si-NMR-^{[37],[39],[41]–[48]}, Festkörper-¹⁵N-NMR-^{[37],[44]–[48]}, BET-^{[41]–[43]} und Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen^[48] zur Verfügung. Des Weiteren wurde bereits das thermische Verhalten bei der Herstellung aus Siliciumdiimid mittels TGA-MS näher untersucht.^[42] Grundlage der Untersuchungen ist eine nichtwässrige Sol-Gel-Route zur Herstellung von mesoporösem Si₃N₄. Die Bildung eines Siliciumdiimid-Gels und dessen anschließende Pyrolyse sind in Schema 6 gezeigt.^[42]



Schema 6. Nichtwässrige Sol-Gel-Route unter Bildung eines Siliciumdiimid-Gels und anschließende Pyrolyse.^[42]

Zur Herstellung organisch-anorganischer Si₃N₄-Nanokompositmaterialien sind hingegen nur wenige Quellen in der Literatur zu verzeichnen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenstellung literaturbekannter Polymer/Si₃N₄-Nanokompositmaterialien.

Komposit	Literatur
(Isotaktisches) PP/Si ₃ N ₄ -Nanokomposit	[49]–[51]
Blend aus UHMWPE und LLDPE/Si ₃ N ₄ -Nanokomposit	[52]
PET/Si ₃ N ₄ -Nanokomposit	[53]
PA 6/Si ₃ N ₄ -Nanokompositfasern	[54]
PEEK/Si ₃ N ₄ -Nanokomposit	[55]
Nano-Si ₃ N ₄ /Epoxidharz-Komposit	[56]

Veröffentlichungen, in denen sowohl die Bildung der organischen, als auch die anorganische Komponente in einem Schritt beschrieben werden, sind nicht bekannt. Lediglich Blends aus Si₃N₄-Nanopartikeln mit isotaktischem Polypropylen (PP)^{[49]–[51]}, Polyethylen (PE)^[52],

Polyethylenterephthalat (PET)^[53], Polyamid 6 (PA 6)^[54] bzw. Polyetheretherketon (PEEK)^[55] wurden untersucht. Zusätzlich ist ein System aus einem Siliciumnitrid/Epoxidharz-Nanokompositmaterial ausgehend von einer Dispersion aus Si_3N_4 -Nanopartikeln und Bisphenol A-diglycidylether nach der Reaktion mit 4,4'-Diaminodiphenylsulfon beschrieben worden.^[56] Die Komposite aus Polymer und Si_3N_4 werden entweder durch Mischung in einem Doppelschneckenextruder ohne^[54] oder mit^{[49]-[51],[53]} zuvor erfolgter Modifizierung der Nanopartikel mit einem Silankopplungsreagenz gewonnen. Eine andere Möglichkeit besteht im Schmelzpressen des Polymers mit den Nanopartikeln nach vorheriger Homogenisierung der pulvrigen Komponenten.^{[52],[55]} Auch hier erfolgt je nach verwendetem Polymer evtl. eine Modifizierung der Partikel mit einem Silankopplungsreagenz, ähnlich dem PE-System^[52] oder eine Verwendung des reinen Si_3N_4 , wie am Beispiel des PEEK^[55]. Die erhaltenen Si_3N_4 -Kompositmaterialien wurden beispielsweise auf ihre mechanischen^{[49],[54]} und elektrischen Eigenschaften^[49] und die thermische Leitfähigkeit^[52] hin untersucht, wie auch auf den Einfluss des Füllstoffes auf das Kristallisationsverhalten^{[50],[51],[53]} und auf Verschleiß sowie das Reibungsverhalten^{[55],[56]} des Komposits.

Im Gegensatz zur überschaubaren Anzahl an publizierten organisch-anorganischen Si_3N_4 -Kompositmaterialien sind einige Quellen zu anorganisch-anorganischen Si_3N_4 -Komposit- bzw. Hybridmaterialien mit Siliciumcarbid^{[57]-[60]}, Bornitrid^{[61],[62]} oder Kohlenstoffnanoröhren^{[63],[64]} zu finden.

Die Herstellung von organisch-anorganischen Si_3N_4 -Hybridmaterialien unter simultaner Bildung beider Phasen ist ein wichtiges Aufgabengebiet der vorliegenden Arbeit.

2.2 Polyamid 6-Kompositmaterialien

2.2.1 Allgemeines

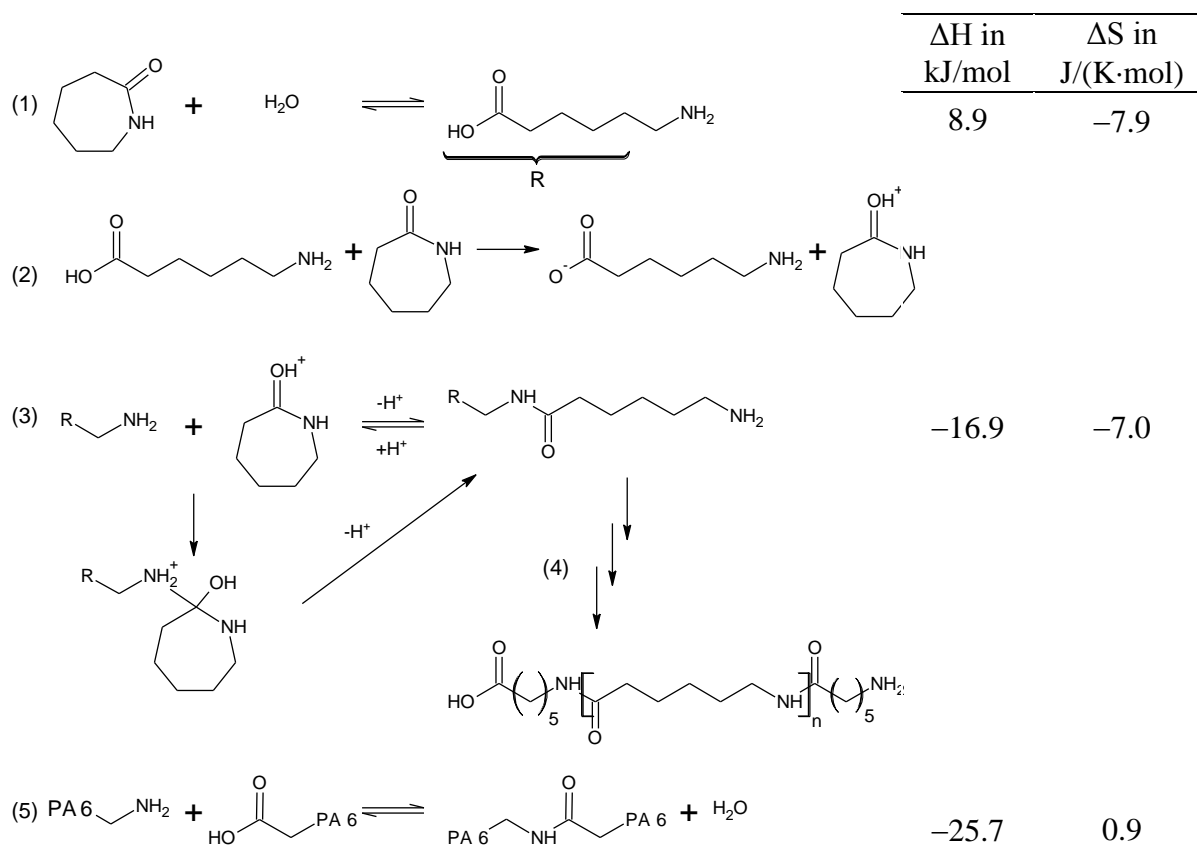
In der Kunststoffindustrie stellen Polyamide (PA) eine bedeutende Polymerklasse dar, wie z.B. die Weltmarktproduktion aliphatischer Polyamide von 7.1 Tonnen im Jahre 2005 zeigt. Davon entfallen etwa 58 % auf Polyamid 6, welches damit den Hauptteil dieser Produktklasse bildet. Der Großteil wird dabei zu Fasern verarbeitet. Zusätzlich erfolgt die Verarbeitung zu Harzen oder Folien.^[65]

Polyamid 6 wird überwiegend aus ϵ -Caprolactam (ϵ -CL) durch eine Ringöffnungspolymerisation gewonnen. Das Monomer kann hydrolytisch induziert, kationisch sowie

anionisch polymerisiert werden.^{[65],[66]} Da die erstgenannte Möglichkeit für diese Arbeit von großer Bedeutung ist, soll hierauf im Folgenden näher eingegangen werden.

Die hydrolytisch induzierte Polymerisation (siehe Schema 7) erfolgt entweder unter Zugabe von Wasser oder durch Zusetzen von ε -Aminocapronsäure.^[66] Der Mechanismus dieser Polymerisation ist gekennzeichnet durch drei Gleichgewichtsreaktionen:

1. die Ringöffnung von ε -Caprolactam mit Wasser (Schema 7, Gleichung (1)),
2. die Addition von ε -CL an die Aminofunktion (Schema 7, Gleichung (3)) und
3. die Kondensation einer Amino- mit einer Carbonsäurefunktion unter Abspaltung von Wasser (Schema 7, Gleichung (5)).^[67]



Schema 7. Hydrolytisch induzierte Polymerisation von ε -Caprolactam zu PA 6.^{[66]–[68]}

Bei der Ringöffnung mit Wasser entsteht zunächst ε -Aminocapronsäure, welche nun katalytisch für die Polymerisationsreaktion wirken kann. In einer weiteren Reaktion wird ein ε -Caprolactamring protoniert (2). Das freie Elektronenpaar der in der ersten Reaktion gebildeten Aminofunktion greift nukleophil am Carbonylkohlenstoff eines protonierten ε -Caprolactammoleküls an, sodass zunächst ein Addukt entsteht, welches unter Ringöffnung und Abspaltung eines Protons weiterreagiert (Schema 7, Gleichung (3)). So bildet sich wiederum eine neue Aminofunktion und die Ringöffnungspolymerisation findet weiter unter Aufbau der Polymerkette statt (Schema 7, Schritt (4)). Des Weiteren können

Kondensationsreaktionen zwischen Amino- und Carbonsäureendgruppen als wichtiger Bestandteil der Polyamid 6-Bildung und des Kettenaufbaus unter Erhöhung der molaren Masse stattfinden (Schema 7, Gleichung (5)).^{[66]–[68]}

Sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik dieser Reaktionen sind sehr komplex. Die Zugabemenge an Wasser beeinflusst dabei den Polymerisationsgrad im Gleichgewicht. Bei hoher Wasserkonzentration liegt der Polymerisationsgrad entsprechend niedrig, aber die Geschwindigkeit der Ringöffnungen und damit der Startreaktion ist hoch. Bei niedrigen Temperaturen ist der Polymerisationsgrad höher, aber die Polymerisationsgeschwindigkeit niedriger. Entsprechend wird anfangs ein hoher Wassergehalt bei hohen Reaktionstemperaturen und im weiteren Verlauf ein niedriger Wassergehalt bei niedrigeren Reaktionstemperaturen eingestellt. Die Ringöffnung des ϵ -Caprolactams mit Wasser zu ϵ -Aminocapronsäure (Schema 7, Gleichung (1)) erfolgt unter Druck. Zur Vereinfachung kann direkt ϵ -Aminocapronsäure eingesetzt werden, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt steigt.

Die Reaktion findet meist in Schmelze statt.^[66] In der Regel werden keine zusätzlichen Katalysatoren genutzt, da dies auf Kosten der Polymerqualität gehen kann. Die Polymerisationsreaktion von ϵ -Caprolactam in der Schmelze ist in Summe exotherm, sodass die Ringöffnung (Schema 7, Gleichung (2)) und die Kondensationsreaktion (Gleichung (4)) bevorzugt bei niedrigeren Reaktionstemperaturen stattfinden. Industriell erfolgt die Reaktion jedoch bei 220–280 °C und unter Zugabe von Wasser, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur steigt.^[66] Dabei finden zum einen Autoklaven und zum anderen VK-Rohre (vereinfacht kontinuierlich) Anwendung. Das Lactam wird mit etwa 5 % Wasser und geringen Mengen Essigsäure zur Molmassenregulierung versetzt. Mit Aufheiz- und Vorkondensationsphase werden Verweilzeiten von bis zu 15 h im Strömungsrohr erreicht.^[69] Bei der Polyamid 6-Synthese ist zu beachten, dass immer ein Gleichgewicht zwischen Monomer, cyclischen Oligomeren und Polymer vorliegt, welches abhängig von der Reaktionstemperatur ist. In Abbildung 5 ist der Einfluss der Temperatur der Schmelze auf die Gleichgewichtsmonomerkonzentration dieser Reaktion gezeigt.^[70]

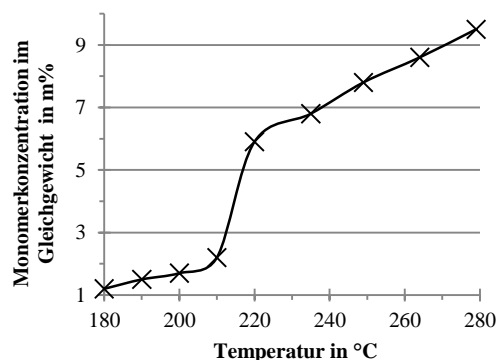


Abbildung 5. Abhängigkeit der Monomerkonzentration im Gleichgewicht von der Reaktionstemperatur.^[70]

Die im Gleichgewicht stehenden cyclischen Oligomere können aus bis zu neun Caprolactam-Einheiten bestehen.^{[67],[71]–[75]} Diese entstehen durch die intra- oder intermolekulare Transacylierung, die intermolekulare Transamidierung oder die direkte Cyclisierung der entsprechenden linearen Oligomere. In Tabelle 2 sind die Schmelzpunkte und die Gleichgewichtskonzentrationen der Oligomere mit bis zu sechs Einheiten zusammengefasst.^[67] Die Entfernung dieser niedermolekularen Nebenprodukte mittels Extraktion ist wichtig für die weitere Verarbeitung des Polymermaterials.

Tabelle 2. Schmelzpunkte und Konzentration der cyclischen Oligomere $(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO})_x$ im Gleichgewicht bei 220 °C bzw. 250 °C bezogen auf das Produkt bzw. auf das Methanolextrakt.^[67]

Ringgröße x	Smp. in °C	220 °C		250 °C	
		Masse% vom Polymer	Masse% vom MeOH-Extrakt	Masse% vom Polymer	Masse% vom MeOH-Extrakt
1	69	6.2	70.9	7.8	70.3
2	348	0.9	10.4	1.1	10.2
3	251	0.6	6.7	0.8	7.0
4	160	0.4	5.0	0.6	5.3
5	253	0.3	4.0	0.5	4.1
6	260	0.3	3.1	0.3	3.1

Neben dem Polymerisationsgrad und dem Gehalt an Monomeren bzw. Oligomeren beeinflusst auch der kristalline bzw. amorphe Charakter des Polymers die Eigenschaften des Endproduktes. Polyamid 6 kann in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen (siehe Abbildung 6).

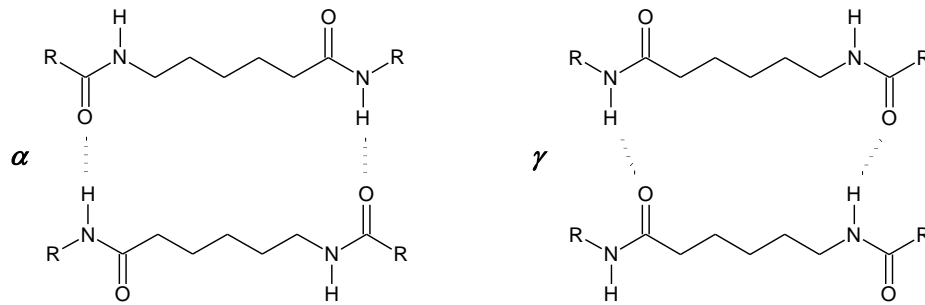


Abbildung 6. Kristallmodifikationen von PA 6.^[76]

Wichtig ist zum einen die thermodynamisch stabile α -Modifikation, bei der die Polymerketten antiparallel vorliegen, sodass sich räumlich perfekte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten ausbilden können. Zum anderen ist die γ -Modifikation zu nennen, bei der sich die Ketten parallel anordnen, sodass zwar auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich ist, diese aber durch die ungünstigere Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und –donoren nicht so stark ausgeprägt sind. Die unterschiedlich stark ausgebildeten Wechselwirkungen bedingen u.a. auch unterschiedliche Schmelzpunkte: $T_m(\alpha) > T_m(\gamma)$.^[76] Neben den kristallinen Bereichen im Polymer werden auch amorphe Phasen ausgebildet, die beispielsweise für die Transparenz des Materials essentiell sind.

Die Kristallinität des PA 6 wird durch die Variation des Abkühlvorganges aber auch durch das Einbringen anorganischer Füllstoffe beeinflusst. Die Füllstoffzugabe, z.B. von Organosilicaten, bewirkt u.a. eine Konformationsänderung aufgrund von Beweglichkeits-einschränkungen der Polymerketten nahe der Füllstoffoberfläche. Die Anordnung in der α -Modifikation ist erschwert und die Ketten ordnen sich bevorzugt in der γ -Modifikation an. Zusätzlich ist bei Zugabe von Füllstoffen mitunter zu beobachten, dass sich die Schmelztemperaturen zu niedrigeren Werten verschieben, da kleinere Kristallite gebildet werden. Weiterhin können die Partikel auch als Nukleierungshilfe fungieren, sodass der Kristallisationspunkt zu höheren Temperaturen verschoben wird.^[77]

Die oben in α und γ unterschiedenen Kristallmodifikationen haben nicht nur Einfluss auf den Schmelzpunkt bzw. das Schmelzverhalten des Polymers, sondern es zeigen sich z.B. auch Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 7 und Tabelle 3).^[78] Anhand der Lage der Peaks im ^{13}C -NMR-Spektrum können weitere Rückschlüsse auf die Kristallinität des Materials gezogen werden.

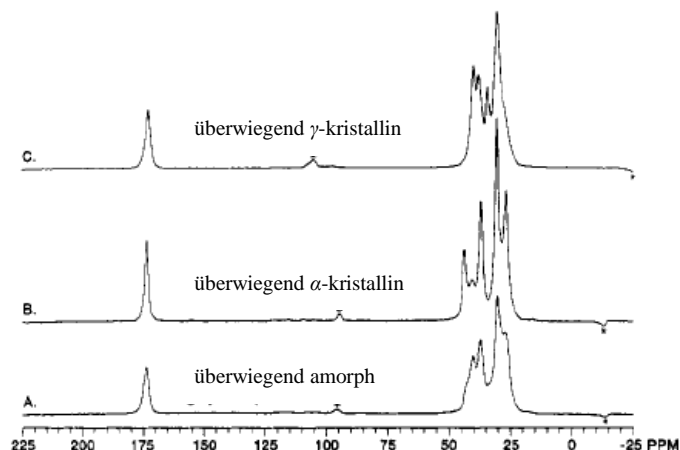
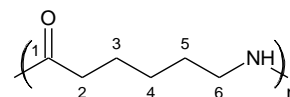


Abbildung 7. Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von PA 6 in unterschiedlichen Kristallmodifikationen; (A) vorwiegend amorph; (B) vorwiegend α -kristallin; (C) vorwiegend γ -kristallin.^[78] (Reprinted with permission from: G. Hatfield, J. H. Glans, W. B. Hammond, *Macromol.* **1990**, *23*, 1654–1658. Copyright 1990 American Chemical Society).

Tabelle 3. Chemische Verschiebung δ der Kohlenstoffatome 1–6 in PA 6 ermittelt durch Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektroskopie.^[78]

Modifikation	δ in ppm					
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
α	173.4	36.7	26.5	30.4	30.4	43.6
γ	173.0	37.8	30.1	30.1	34.1	39.9
amorph	174.5	36.9	26.2	27.4	30.0	40.3



Ein wichtiger Charakterisierungsparameter von PA 6, der beispielsweise auch mit der Transparenz der Materialien zusammenhängt, ist der Kristallinitätsgrad α . Dieser kann mittels DSC ermittelt werden. Dazu wird die benötigte Wärmemenge zum Aufschmelzen des Polymers ΔH_f ins Verhältnis zur Schmelzenthalpie von 100 % kristallinem Polyamid 6 $\Delta H_{f100\%}$ gesetzt. Die Menge des enthaltenen Füllstoffes ist zusätzlich zu beachten.^{[79]–[81]}

Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{(1 - \varphi)\Delta H_{f100\%}} * 100 \quad \text{Gleichung 1}^{[79]–[81]}$$

α - Kristallinitätsgrad
 ΔH_f – Schmelzwärme
 φ - Füllstoffanteil

$\Delta H_{f100\%}$ liegt für 100 % kristallines Polyamid 6 bei 230 J/g.^{[79],[80]} Dieser Wert wird im Diskussionsteil für Berechnungen verwendet. Teilweise sind jedoch auch davon abweichende Angaben zu finden.^{[70],[77],[81]–[83]}

2.2.2 Syntheserouten für PA 6-Kompositmaterialien und deren Eigenschaften

Es ist eine Vielzahl von Syntheserouten bekannt, um aus thermoplastischen Materialien und anorganischen Füllstoffen Kompositmaterialien herzustellen (siehe Abbildung 8). Gängige Verfahren sind dabei die Compoundierung von Polymer und Füllstoff oder aber auch die *in situ*-Polymerisation eines polymerisationsfähigen Monomers an einem meist zuvor modifizierten Füllstoff.^{[77],[82],[84]–[96]} Zusätzlich sind noch das Film stacking, das Strangziehverfahren, v.a. für Fasern, und die Mischung in der Polymerlösung zu nennen. Bei den meisten Syntheserouten liegen beide Komponenten vor der Mischung bereits in ihrer gewünschten Form vor, was aber häufig große Probleme bei der Homogenisierung aufgrund von Agglomerationseffekten mit sich bringt. Die Herstellung von Nanokompositen stellt demzufolge eine große Herausforderung dar.

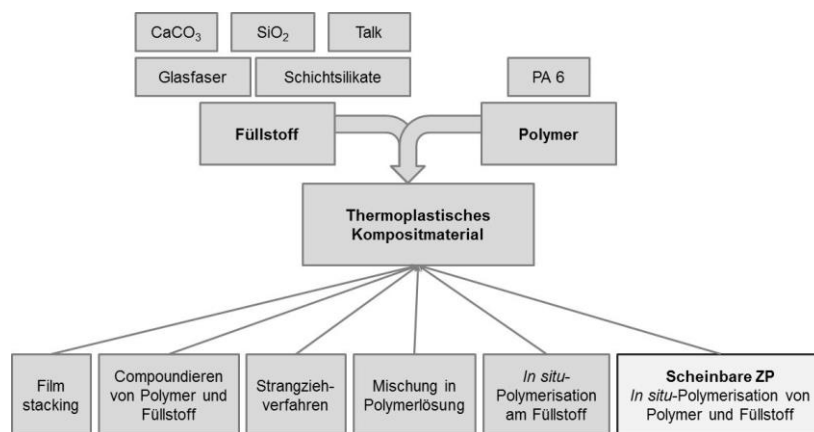


Abbildung 8. Allgemeine Übersicht über Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Kompositmaterialien.^{[77],[82],[84]–[96]}

Als anorganische Komponente finden verschiedene Oxide, wie Glasfasern, Schichtsilikate, SiO_2 , Kreide, Eisen- oder Aluminiumoxide, aber auch z.B. Kohlenstoffnanopartikel, Silber und Metallsulfide (siehe Abbildung 8) Anwendung.^{[82],[94]}

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Variante der Zwillingspolymerisation an Defizit-Zwillingsmonomeren eingeführt. Diese ordnet sich in Abbildung 8 als zusätzlicher Zweig unter der Bezeichnung scheinbare Zwillingspolymerisation ein. Darauf wird in Kapitel 3.3 ausführlicher eingegangen.

Zunächst sollen einige oben genannte und in der Literatur näher beschriebene Herstellungsverfahren für Polyamid 6/ SiO_2 -Kompositmaterialien und deren Charakterisierung erläutert werden.

Das erste Patent zur Herstellung von Polyamid 6-Nanokompositen wurde von Okada *et al.* im Jahre 1988 veröffentlicht.^[97] Es handelt sich um Kompositmaterialien aus dem entsprechenden Polymer und fein verteilten Schichtsilikaten, welche durch eine *in situ*-Polymerisation hergestellt werden. Zunächst erfolgte hier die Interkalation der verwendeten Schichtsilikate mit einem Quellungsreagenz, wobei gleichzeitig ein Kationenaustausch im Schichtsilikat stattfindet. Dieser Schritt wurde in Lösung z.B. mit Cu^{2+} , Al^{3+} , H^+ oder protonierten ω -Aminosäuren durchgeführt. Anschließend erfolgte die Mischung des Organoclays mit einem polymerisierbaren Monomer, wie ϵ -Caprolactam, AH-Salz oder einer ω -Aminocarbonsäure bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Monomers, wobei ein Füllstoffanteil von 0.5–50 % eingestellt wurde. Danach erfolgte die Induzierung der Polymerisation durch Ammonium-Kationen des Organoclays bei 230–250 °C für 5–10 h oder die anionische Polymerisation mit NaH bei 160–225 °C für 30 min unter Stickstoffatmosphäre. Vorteil dieser nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Kompositmaterialien sind die im Vergleich zu reinem Polyamid 6 erhöhte mechanische Stabilität und zusätzlich die verbesserten thermischen Eigenschaften. Ein ausgewähltes Beispiel im Vergleich zu reinem Polyamid 6 ist in Tabelle 4 zusammengefasst.^[97]

Tabelle 4. Dehnung, Zugmodul und Wärmeverformungstemperatur eines ausgewählten PA 6/Schichtsilikat-Kompositmaterials im Vergleich zu Polyamid 6.^[97]

Herstellung	Füllstoffanteil	Dehnung	Zugmodul in kg/mm^2	Wärmeformbeständigkeit in °C
<i>In situ</i> , Interkalierung mit ω -Ammoniumdodecansäure	10 Masse%	10 %	333	120 °C
PA 6	0 Masse%	≥ 210 %	177	65 °C

Um die Eigenschaften des Kompositmaterials im Vergleich zum reinen Kunststoff in großem Maße zu verbessern, ist die Exfolierung der einzelnen Schichten des Silikats wichtig. Das Problem bei der Verwendung von Montmorillonit, wie auch bei den meisten anderen Füllstoffen, ist jedoch häufig die Agglomerationsneigung der verwendeten Partikel. Das Schichtsilikat kann im Kompositmaterial auf vier verschiedene Arten in der organischen Matrix verteilt vorliegen (Abbildung 9 links). Bei Variante (A) handelt es sich um größere Agglomerate. Bei Möglichkeit (B) sind die Schichten bereits aufgeweitet, z.B. durch dazwischen liegende Polymerketten. Variante (C) zeigt exfolierte Schichten, bei denen der Schichtabstand deutlich vergrößert ist, die Schichten aber noch relativ geordnet übereinander liegen. Diese Ordnung fehlt bei dem für Nanokomposite angestrebten Typ (D). Hier sind die Schichten vollständig exfoliert.^[98]

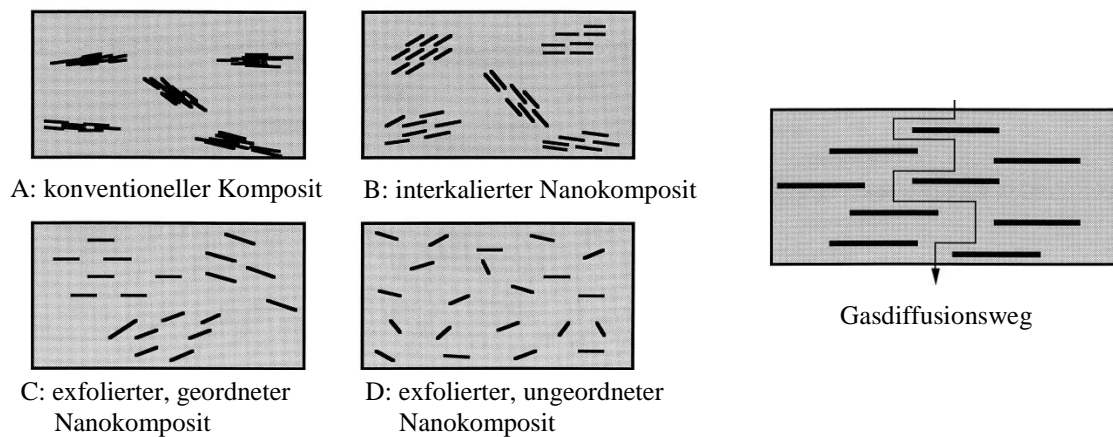


Abbildung 9. links: Mögliche Anordnung von Schichtsilikaten in Kompositmaterialien; (A) konventioneller Komposit; (B) interkalierter Nanokomposit; (C) exfolierter, geordneter Nanokomposit; (D) exfolierter, ungeordneter Nanokomposit^[98]; rechts: Schematische Darstellung des Gas-Diffusionsweges in einem exfolierten Schichtsilikat-Nanokomposit. Reprinted from Applied Clay Science Copyright (1999), with permission from Elsevier.^{[98],[99]}

Neben den verbesserten thermischen und mechanischen Eigenschaften für Kompositmaterialien mit Schichtsilikaten gibt es weitere Vorteile, die das Anwendungsfeld der Produkte erweitern. Z.B. beeinflussen Füllstoffe die Brennbarkeit der Komposite. Erklärbar ist das veränderte Flammverhalten durch ein Verkrusten des Materials aufgrund der enthaltenen Schichtsilikatplättchen bei Hitzeeinwirkung, sodass die Sauerstoffzufuhr gehemmt wird.^[82]

Weiterhin ist z.B. auch eine erhöhte Barrierewirkung gegenüber bestimmten Gasen, eine verbesserte chemische Beständigkeit und eine verminderte Aufnahmefähigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln zu beobachten. All diese Eigenschaften sind vermutlich auf die durch die vorliegenden Schichtsilikatplättchen gehinderte Diffusion durch das Material zurückzuführen (siehe Abbildung 9, rechts).^{[98]-[100]}

Es zeigt sich sowohl für das Sauerstoff-, als auch für das Kohlendioxid-Barriereverhalten eine deutliche Verbesserung der Durchlässigkeit verglichen mit reinem PA 6. Abbildung 10 zeigt den Vergleich des Verhaltens gegenüber Sauerstoff (rechts) bzw. CO₂ (links) von PA 6 mit einem *in situ*-hergestellten Kompositmaterial und einem compoundierten Kompositmaterial. Die CO₂-Durchlässigkeit nimmt mit enthaltenem Schichtsilikat deutlich ab. Auch die Sauerstoffdurchlässigkeit wird durch dieses deutlich herabgesetzt, wobei aber eine starke Abhängigkeit der Durchlässigkeit, von der Luftfeuchtigkeit, den Messbedingungen, der Füllstoffmenge, der Foliendicke, der Foliendstruktur und der Herstellungsvariante des Kompositmaterials zu verzeichnen ist.^{[98],[99]}

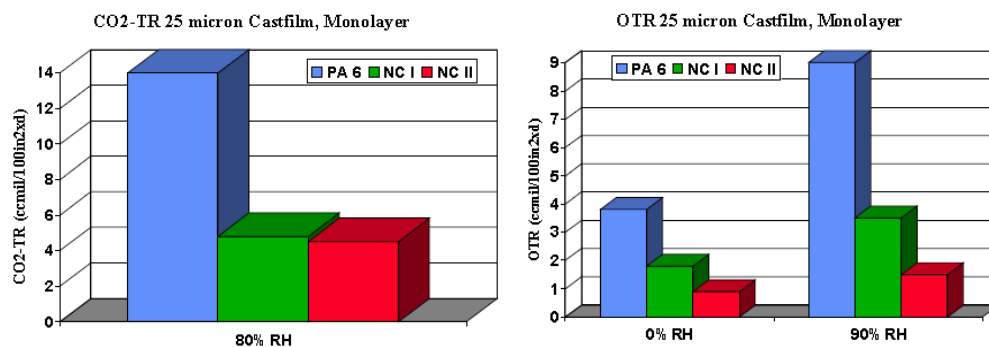


Abbildung 10. Vergleich von PA 6 mit Nanokomposit I und II (NC-Nano Composite), links: CO₂-Barriere-Verhalten; rechts: O₂-Barriere-Verhalten; blau: reines PA 6; grün: NC I, *in situ*-hergestelltes Kompositmaterial aus Schichtsilikat und polymerisiertem ϵ -Caprolactam; rot: NC II, compoundingiertes Material aus Schichtsilikat und PA 6.^[84]

Für die mechanischen Eigenschaften des Komposits ist die Herstellungsvariante, ob *in situ* oder compoundingiert, entscheidend. In Tabelle 5 sind Ergebnisse von unterschiedlich hergestellten Kompositen im Vergleich zu reinem PA 6 zusammengestellt.^[84] Dabei zeigt sich, dass *in situ*-hergestellte Materialien im Vergleich zu compoundingierten Materialien nochmals erhöhte mechanische Kennwerte aufweisen, was vermutlich auf die bessere Exfolierung und Homogenisierung des Füllstoffes im Kompositmaterial zurückzuführen ist.

Tabelle 5. Zusammenfassung mechanischer Eigenschaften von einem *in situ*-hergestellten (NC I) und einem compoundingierten Kompositmaterial (NC II) mit 3 Masse% Schichtsilikat im Vergleich zu reinem PA 6.^[84]

Eigenschaften	PA 6	NC I (<i>In situ</i>)	NC II (Compoundingiert)
Zugfestigkeit (MPa)	76	102	89
Bruchdehnung (%)	>30	25	20
Zug-E-Modul (MPa)	3100	4130	3500
Biegefestigkeit (MPa)	96	142	105
Biege-E-Modul (MPa)	2600	3500	3100
CHARPY, gekerbt (kJ/m ²)	3	2	2.4
Dichte (g/cm ³)	1.13	1.13	1.13
Wärmeverformungstemperatur (°C)	60	104	80

In einem Literaturbeispiel von Shen *et al.* wurde zudem gezeigt, dass nicht nur die Herstellungsweise der Composite, also *in situ* oder compoundingiert, eine große Rolle für die späteren Werkstoffeigenschaften spielt, sondern auch die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und organischer Matrix. In Abbildung 11 sind die einzelnen Herstellungsschritte der PA 6/SiO₂-Hybridmaterialien durch *in situ*-Polymerisation an einem SiO₂-Precursor schematisch dargestellt.^[101] Dabei wurden zum einen Füllstoffanteile von 5 Masse% und

10 Masse% realisiert. Zum anderen erfolgte Die Herstellung einer Probe, bei der durch Zugabe von 3-Aminopropyltriethoxysilan eine kovalente Verknüpfung zwischen Füllstoff und PA 6 erreicht wurde. Tabelle 6 zeigt ausgewählte thermische und mechanische Eigenschaften der nach Abbildung 11 hergestellten Nanokompositmaterialien.

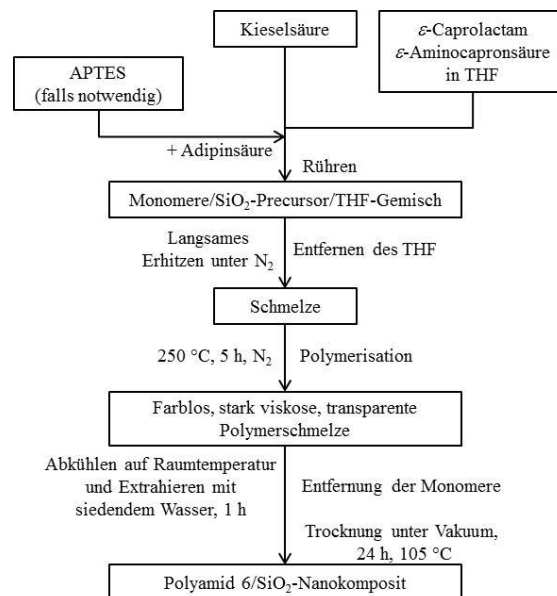


Abbildung 11. Herstellung von PA 6/SiO₂-Nanokompositmaterialien durch *in situ*-Polymerisation unter Verwendung von Wasserglas.^[101]

Tabelle 6. Zusammenfassung von Zersetzungstemperatur, Zugfestigkeit, Erweichungstemperatur und Bruchdehnung für die PA 6/SiO₂-Nanokompositmaterialien hergestellt durch *in situ*-Polymerisation an Wasserglas.^[101]

Polyamid-Komposit	Füllstoffanteil	T _d in °C	Zugfestigkeit in MPa	VST in °C	Bruchdehnung in %
PA-0	0 %	440.5	42.7	149	105.8
PA-5	5 %	451.2	45.1	157.5	93.7
PA-5_APTES	5 %	453.7	49.9	168.0	81.1
PA-10	10 %	465.6	47.4	168.5	30.9

VST–Vicat-Erweichungstemperatur; T_d–Zersetzungstemperatur ermittelt mittels TGA aus Maximum der 1. Ableitung

In den Beispielen zeigt sich, dass eine kovalente Verknüpfung von Füllstoff und organischer Matrix bei 5 Masse% Füllstoffanteil eine zusätzliche Verbesserung von thermischen und mechanischen Eigenschaften bringt. Eine Verdopplung des Füllstoffanteils auf 10 Masse% bringt eine weitere Verbesserung der Kennwerte. Die Verteilung der SiO₂-Partikel wird verbessert, wenn anorganische und organische Matrix eine chemische Bindung eingehen, wie in Abbildung 12 gezeigt.

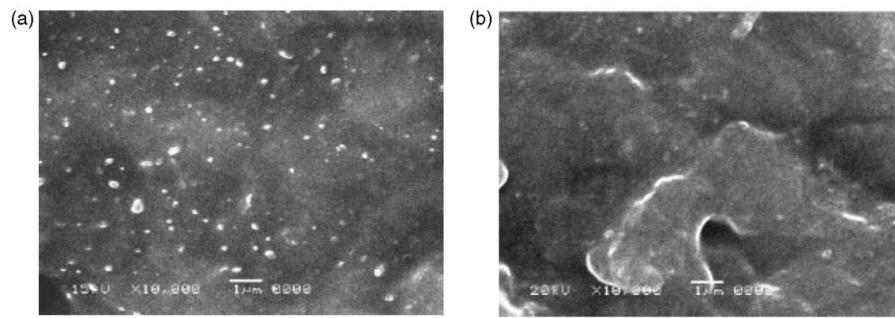


Abbildung 12. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der nach Abbildung 11 hergestellten Nanokompositmaterialien mit 5 Masse% Füllstoffanteil; (a) PA-5, (b) PA-5_APTES. Copyright © 2004 John Wiley & Sons^[101]

Gestalt, Menge, Größe sowie Grad der Agglomeration der Füllstoffpartikel und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Polymer haben einen Effekt auf die rheologischen Eigenschaften der Hybrid- bzw. Kompositmaterialien.^{[70],[76],[102]–[105]} Polymere sind meist strukturviskos, sodass zunächst zu erwarten ist, dass Füllstoffe die Viskosität der Schmelze erhöhen.^[70] Je kleiner die verwendeten Partikel sind, desto größer wird der Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften, da sich das Verhältnis von Oberfläche des Füllstoffes zur Matrix stark vergrößert.^[105] Bei niedrigen Scherraten kann in der Regel eine Erhöhung der Viskosität mit steigender Füllstoffkonzentration beobachtet werden.^{[70],[102]–[105]} Bei Betrachtung niedriger Scherraten ist der Einfluss der Füllstoffpartikel auf die Viskosität gering. Diese wird überwiegend durch Umordnungsprozesse in der Polymermatrix bestimmt. Bei Erhöhung des Füllstoffanteils ist ein rheologisches Verhalten ähnlich einer Suspension zu beobachten. Interpartikuläre Wechselwirkungen existieren, sind aber noch relativ gering. Hohe Füllstoffkonzentrationen führen zu starken Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, wodurch die Fließfähigkeit des Materials von der inneren Reibung der Partikel abhängt.^[103] Bei hohen Scherraten zeigen Komposite häufig eine Scherverdünnung.^{[70],[102]–[104]} Die Ursache ist noch nicht geklärt. Als eine Möglichkeit wird das Vorbeigleiten der PA 6-Matrix an den exfoliierten Füllstoffpartikeln bei hohen Scherraten angenommen. Zum anderen wird auch die Zersetzung und damit der Abbau der Polymerketten in Gegenwart des Füllstoffes nicht ausgeschlossen.^[102] Weitere Erklärungen können die Orientierung der plättchenförmigen Füllstoffpartikel parallel zur Fließrichtung, die Streckung der Polymerknäule bzw. die Disaggregation größerer Füllstoffverbunde sein.^[106] Auch Speicher- und Verlustmodul können Angaben zu den Viskositätseigenschaften des Thermoplasts liefern. Das Speichermodul, oder auch das Elastizitätsmodul, entspricht der Verformungsenergie, die während eines Schwingungszykluses temporär gespeichert wird. Wenn die Verformung rückgängig gemacht wird, so wird auch die entsprechende Energie zurückgewonnen. Das

Verlust- oder auch Viskositätsmodul zeigt, dass die für das viskose Fließen notwendige Energie in Scherwärme umgewandelt wird und damit verloren geht.^[106]

Die größte Herausforderung bei den oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von PA 6/SiO₂- bzw. Schichtsilikat-Nanokompositen ist die Erzielung einer homogenen Verteilung der Nanopartikel in der organischen Matrix. Dies wird über unterschiedliche Wege realisiert. Am vielversprechendsten ist dabei die *in situ*-Polymerisation des organischen Monomers am Füllstoff oder einem Füllstoffprecursor, wie der Kieselsäure.

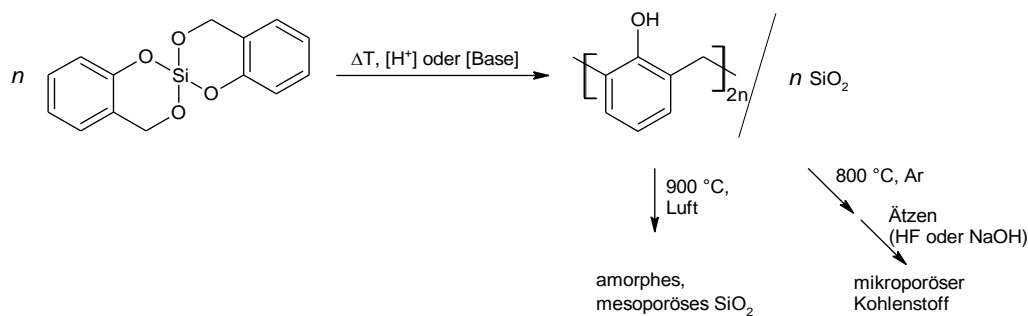
Die *in situ*-Polymerisation in abgewandelter Form ist ein wichtiger Untersuchungsgegenstand in der hier vorliegenden Arbeit. Dabei wurde die bereits literaturbekannte Zwillingspolymerisation zu einem neuen Verfahren, der scheinbaren Zwillingspolymerisation an Defizit-Zwillingsmonomeren, zur Herstellung von PA 6/SiO₂-Kompositmaterialien weiterentwickelt. Die erhaltenen Produkte werden im Hinblick auf die Partikelgröße und deren Verteilung in der organischen Matrix, den extrahierbaren Anteil, die thermischen und teilweise auch mechanischen Eigenschaften sowie zum Teil die Extrudierbarkeit näher charakterisiert. Auf die Ergebnisse wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen. Zunächst soll die dem Verfahren zugrunde liegende Zwillingspolymerisation im Fokus stehen.

2.3 Zwillingspolymerisation

Im Arbeitskreis Spange *et al.* wurde die Methode der Zwillingspolymerisation (ZP) entwickelt und ist nun seit mehr als sieben Jahren etabliert.^{[14]–[26]} Charakteristisch für diese Polymerisationsart ist die kinetisch gekoppelte Bildung einer organischen und einer anorganischen Phase aus einem Zwillingsmonomer in einem Arbeitsschritt. Vorteil ist, dass durch die voneinander abhängige Bildung beider Komponenten die Phasenseparation unterbunden wird und somit eine Verteilung des entstehenden Füllstoffes im Nanometermaßstab erreicht werden kann. In der Ausgangsverbindung, dem sogenannten Zwillingsmonomer, sind zwei polymerisationsfähige Bausteine kovalent verknüpft. Mit Hilfe eines Katalysators oder durch thermische Induzierung kann dieses Monomer gespalten werden. So entstehen in einem Reaktionsschritt zeitgleich zwei Homopolymere. Die Bildungsgeschwindigkeit der Polymerketten muss schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit sein, um definierte nanostrukturierte Hybridmaterialien zu erzeugen.^[31]

Eine ideale Reaktion der Zwillingspolymerisation an Spiromonomeren ist in Schema 8 gezeigt. Aus 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin], im Folgenden mit „**O-Spiro**“

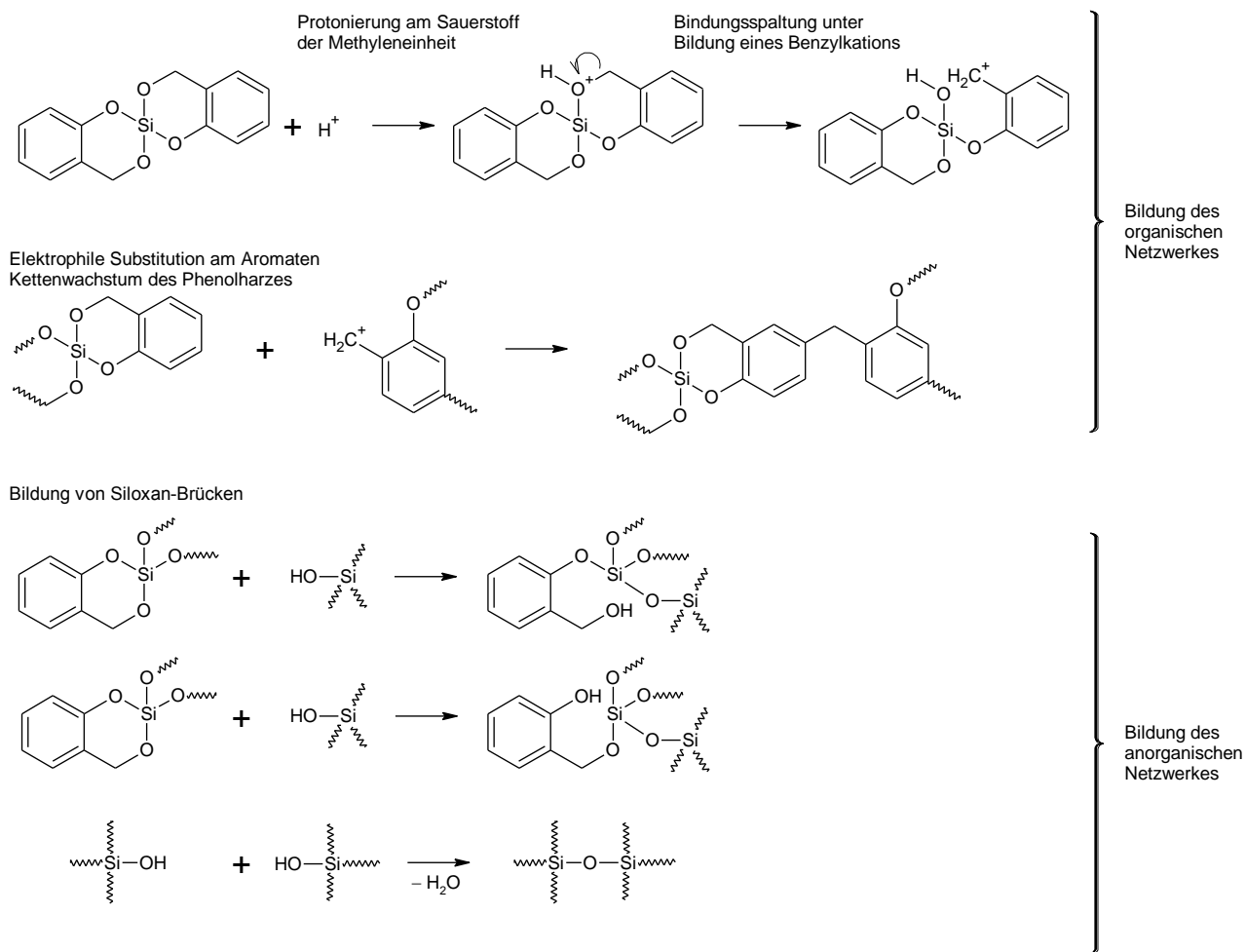
bezeichnet, wird dabei ein nahezu unlösliches Phenolharz und Siliciumdioxid gebildet. Bei Behandlung des Hybridmaterials bei 900 °C unter Luft entsteht mesoporöses, amorphes SiO₂. Durch Carbonisierung des Materials bei 800 °C unter Argon und anschließendes Herausätzen der anorganischen Phase wird mikroporöser Kohlenstoff erhalten, welcher interessante Anwendungsfelder, wie den Einsatz in Batterien, eröffnet.^[20]



Schema 8. Zwillingspolymerisation von 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] unter thermischer Induzierung, saurer oder basischer Katalyse und anschließende Weiterverarbeitung zu mesoporösem SiO₂ bzw. mikroporösem Kohlenstoff.

Zum Mechanismus der Zwillingspolymerisation des **O-Spiro**-Monomers wurden bereits quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die zumindest eine Erklärung für die kationisch katalysierte ZP liefern.^[18] Der dort beschriebene Reaktionsablauf ist in Schema 9 kurz zusammengefasst.

Zunächst erfolgt dabei die Protonierung des benzyliständigen Sauerstoffatoms mit anschließender Bindungsspaltung zum Benzylkohlenstoff. Das dabei entstehende Benzylkation ist resonanzstabilisiert. Das Kation kann nun eine elektrophile Substitution am Aromaten eingehen, sodass sich im weiteren Verlauf ein Phenolharz bildet. Die Substitution erfolgt dabei in *ortho*- oder *para*-Position zur OH-Gruppe. In einem nachgelagerten Schritt entstehen die Siloxan-Brücken. Die Bildung von Phenolharz und SiO₂-Netzwerk läuft mechanistisch gekoppelt ab, sodass die organische und anorganische Matrix räumlich sehr eng beieinander liegen. Dies wird als Grund für die beobachtete Nanostrukturierung angenommen.



Schema 9. Quantenchemisch verifizierter Mechanismus der kationisch katalysierten Polymerisation von **O-Spiro**.^[18]

Auch bei basischer Katalyse sowie thermischer Induzierung der Zwillingspolymerisation kann unabhängig vom Mechanismus immer die typische Nanostrukturierung der Zwillingspolymerisate beobachtet werden. Hierbei erfolgt die Polymerisation entweder in Schmelze, wobei monolithische, klare Festkörper erhalten werden, oder in Lösung in Form einer Fällungspolymerisation unter Erhalt eines Pulvers. Der Verlauf der thermisch induzierten Zwillingspolymerisation wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht und ist in Abbildung 13 gezeigt. Der Schmelzpunkt des **O-Spiro**-Monomers liegt bei etwa 70 °C. Die thermische Polymerisation findet in einem Bereich von etwa 170–270 °C als exotherme Reaktion statt. Kempe *et al.* hat sich mit dem stattfindenden Mechanismus und den gebildeten Nebenprodukten ausführlich beschäftigt.^[25]

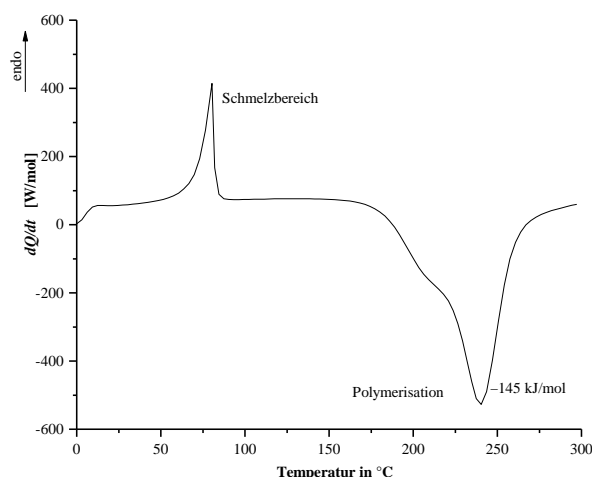


Abbildung 13. DSC-Untersuchung der thermisch induzierten Polymerisation von **O-Spiro** bei konstanter Heizrate von 10 K/min unter N_2 .^[25]

Die simultane Entstehung des anorganischen SiO_2 -Netzwerkes und des organischen Phenolharzes kann zum einen mittels Festkörper- ^{29}Si - $\{^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie und zum anderen durch Festkörper- ^{13}C - $\{^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Abbildung 14 ist dies beispielhaft an einem durch sauer katalysierte Ringöffnungszwillingspolymerisation hergestellten Phenolharz/ SiO_2 -Hybridmaterial gezeigt.^[14]

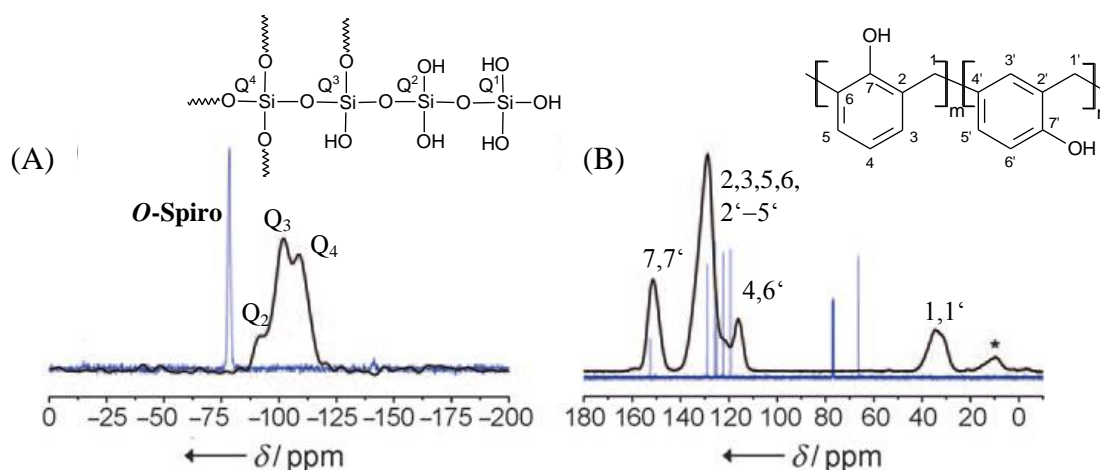


Abbildung 14. Phenolharz/ SiO_2 -Nanokomposit, erhalten durch kationische Ringöffnungszwillingspolymerisation von **O-Spiro**; (A) Festkörper- ^{29}Si - $\{^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (schwarze Linie) der anorganischen Phase des Nanokompositmaterials im Vergleich zum Ausgangsstoff **O-Spiro** (blaue Linie); (B) Festkörper- ^{13}C - $\{^1H\}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (schwarze Linie) vom Phenolharzanteil im Vergleich zum Ausgangsstoff **O-Spiro** (blaue Linie, in $CDCl_3$). Der Stern * markiert eine Rotationsseitenbande.^[14] Copyright © 2009 John Wiley & Sons.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt das **O-Spiro**-Monomer ein Signal bei -78.4 ppm. Im Hybridmaterial ist deutlich die Vernetzung zum SiO_2 -Netzwerk zu erkennen. So sind Q_2 - ($\delta = -92$ ppm), Q_3 - ($\delta = -102$ ppm) und Q_4 -Signale ($\delta = -109$ ppm) zu beobachten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können eindeutig die Signale des entstandenen Phenolharzes zugeordnet werden.

Durch die thermisch induzierte oder sauer bzw. basisch katalysierte ZP des **O-Spiro**-Monomers kann entsprechend einerseits ein Phenolharz und andererseits SiO_2 gebildet werden. Aufgrund der simultanen Entstehung des organischen und des anorganischen Netzwerkes ist die Bildung von Domänen im Nanometermaßstab möglich, deren Verteilung mittels verschiedener bildgebender Verfahren untersucht wurde. Die Strukturierung der Phasen des Phenolharz/ SiO_2 -Nanokompositmaterials ist in den High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy- (HAADF-STEM) und Energy filtered transmission electron microscopy-Aufnahmen (EFTEM) in Abbildung 15 gezeigt. In HAADF-STEM-Aufnahmen (A und B) werden siliciumreiche Bereiche heller abgebildet, als kohlenstoffreiche Bereiche. Die SiO_2 -Matrix liegt im Nanometermaßstab verteilt mit etwa 3 nm großen anorganischen Domänen vor. Die EFTEM-Aufnahmen (C–E) zeigen die Elementverteilungen des vorhandenen Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Siliciums an. Auch hier wird die für die Zwillingspolymerisation typische nanoskalige Verteilung im Nanokompositmaterial deutlich.

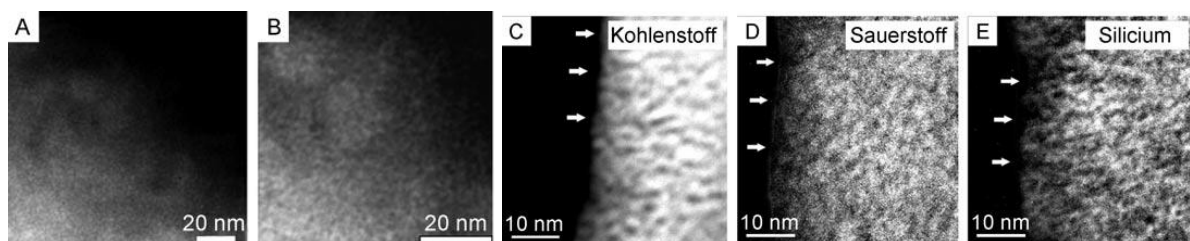


Abbildung 15. (A, B) HAADF-STEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung vom Rand der Mikrotom-Dünnschnitte des Phenolharz/ SiO_2 -Nanokomposits. (C–E) EFTEM-Aufnahmen des Phenolharz/ SiO_2 -Nanokomposits mit Elementverteilungen von Kohlenstoff (C), Sauerstoff (D) und Silicium (E); die Pfeile zeigen gleiche Positionen an.^[14] Copyright © 2009 John Wiley & Sons.

Neben der Bildung von Phenolharzen und SiO_2 mittels Zwillingspolymerisation sind auch Beispiele unter Bildung von Polyfurfurylalkohol und Siliciumdioxid mit stattfindender Wasserabspaltung beschrieben.^{[15],[16]} Weiterhin sind verschiedene organische Substituenten am Aromaten, wie z.B. *tert*-Butyleinheiten realisiert worden. Auch am Zentralatom im Zwillingsmonomer sind weitere Substituenten möglich, wie z.B. Methylgruppen.^{[17],[24]}

Zusätzlich waren andere Zentralatome, wie Titan, Wolfram, Hafnium, Zirkonium, Zinn und Bor zur Bildung anderer anorganischer, oxidischer Phasen Untersuchungsgegenstand.^{[19],[20]}

In der vorliegenden Arbeit wurde das Prinzip der Zwillingspolymerisation an Spiromonomeren nun auf stickstoffhaltige Monomere mit Silicium als Zentralatom angewandt. Entsprechend wurde zum einen das stickstoffhaltige Analogon zu Salicylalkohol, das 2-Aminobenzylamin und zum anderen 2-Aminobenzylalkohol für die Synthese von Zwillingsmonomeren verwendet. Die Monomere, wie auch deren Polymerisationsprodukte wurden mit Hilfe spektroskopischer und thermischer Analysenmethoden umfassend charakterisiert.

Es wurde zusätzlich geprüft, ob das Verfahren der ZP auch auf anderen Polymerklassen, wie Polyamide übertragen werden kann. Auf diese Problematik und die erarbeitete Synthesestrategie zur Herstellung von PA 6/SiO₂-Kompositen wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen.

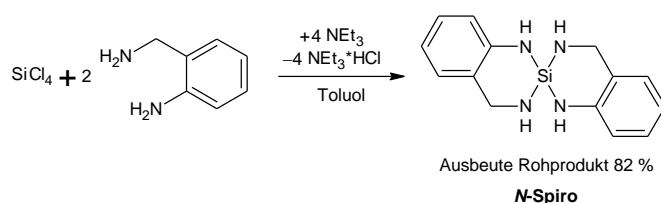
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Polyanilin-Formaldehyd/Polysilazan-Hybridmaterialien

Es sind nur wenige Hybridmaterialien aus organischen Polymeren und Si_3N_4 literaturbekannt (siehe 2.1.2). Eine *in situ*-Polymerisation beider Komponenten in einem Reaktionsschritt ist dabei nicht beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden Hybridmaterialien aus Polyanilin-Formaldehyd-Harzen als organische und Polysilazanen bzw. Siliciumnitrid als anorganische Komponente im Hinblick auf die Zwillingspolymerisation wieder aufgegriffen. Entsprechend ist die Synthese eines stickstoffhaltigen, sauerstofffreien Derivats des theoretisch idealen **O-Spiro**-Monomers und dessen Polymerisationsverhalten Gegenstand des nächsten Abschnitts.

3.1.1 Herstellung und Polymerisation von **N-Spiro**

Aus 2-Aminobenzylamin und SiCl_4 wurde ein stickstoffhaltiges, sauerstofffreies *N*-Analogon für die thermisch induzierte Zwillingspolymerisation hergestellt. Die Umsetzung zum Zwillingsmonomer erfolgte mit Siliciumtetrachlorid in Toluol bei Raumtemperatur (Schema 10).



Schema 10. Die Herstellung von 2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazasilin] (**N-Spiro**).

Abbildung 16 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der synthetisierten Verbindung **N-Spiro** im Vergleich zu dem des 2-Aminobenzylamins.

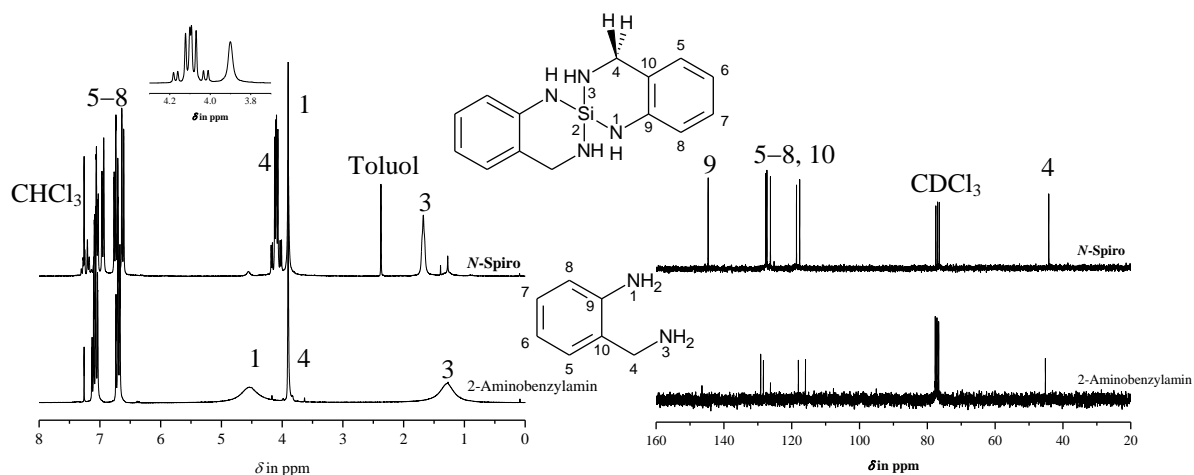


Abbildung 16. ^1H -NMR-Spektren von *N*-Spiro und 2-Aminobenzylamin in CDCl_3 .

Im Zwillingsmonomer ist eine Veränderung der Signallagen der aromatischen Wasserstoffatome zu beobachten. Zudem zeigen die benzylständigen Wasserstoffatome H^4 eine Aufspaltung durch eine 2J -Kopplung von 5.3 Hz untereinander und einer 3J -Kopplung von 14.9 Hz zur benachbarten N-H^3 -Funktion. Die Kopplung der benzylständigen Wasserstoffe H^4 untereinander ist auf die Sessel- oder Wannenform des Cyclo zurückzuführen. Der äquatorial ständige Wasserstoff hat dabei eine andere chemische Umgebung, als der axial ständige Wasserstoff.^[107]

Das Zwillingsmonomer *N*-Spiro ist unter Bildung eines Polyanilin-Formaldehyd-Harzes und Polysilazan thermisch polymerisierbar. Als niedermolekulare Nebenprodukte werden Ammoniak und *o*-Toluidin beobachtet. Die Polymerisation erfolgt dabei unter Bildung von gelb bis schwarz gefärbten Hybridmaterialien (Abbildung 17).

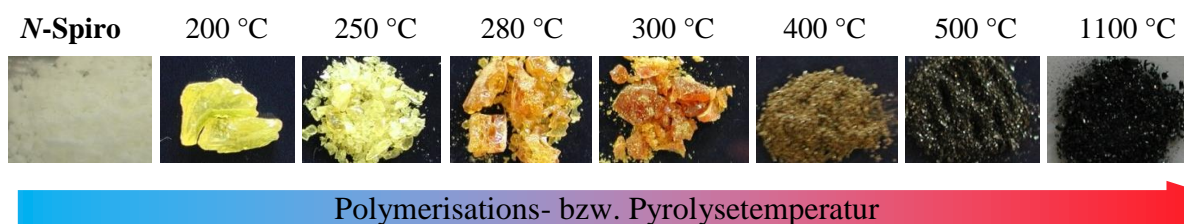


Abbildung 17. Fotos der hergestellten Hybridmaterialien nach thermischer Polymerisation bzw. Pyrolyse von *N*-Spiro bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Argon.

Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird, desto stärker ist die Gasentwicklung bei der Polymerisation, sodass bei hohen Temperaturen sehr spröde Festkörper mit großen Gaseinschlüssen gebildet werden. Auf die Charakterisierung der entstandenen Produkte soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

3.1.1.1 Thermisches Verhalten von *N*-Spiro

Das thermische Verhalten von *N*-Spiro wurde mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) mit gekoppelter Massenspektrometrie (MS) untersucht (Abbildung 18).

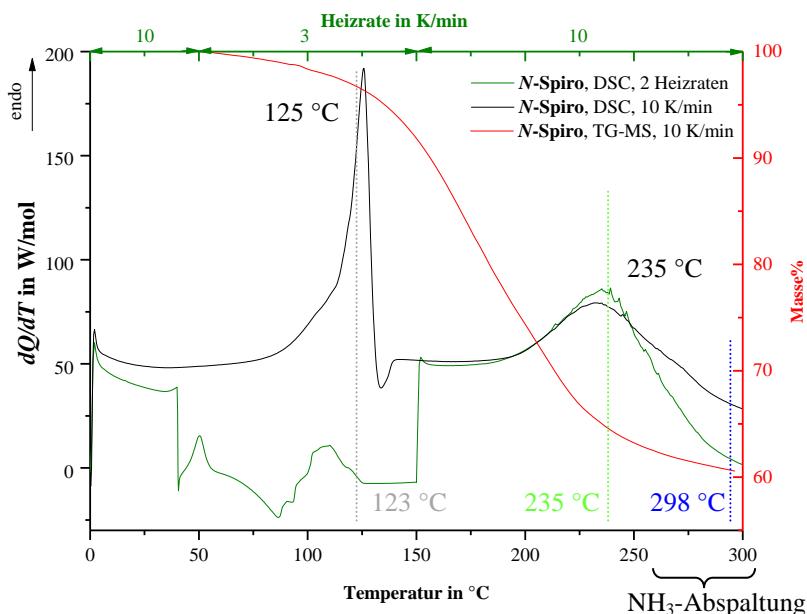


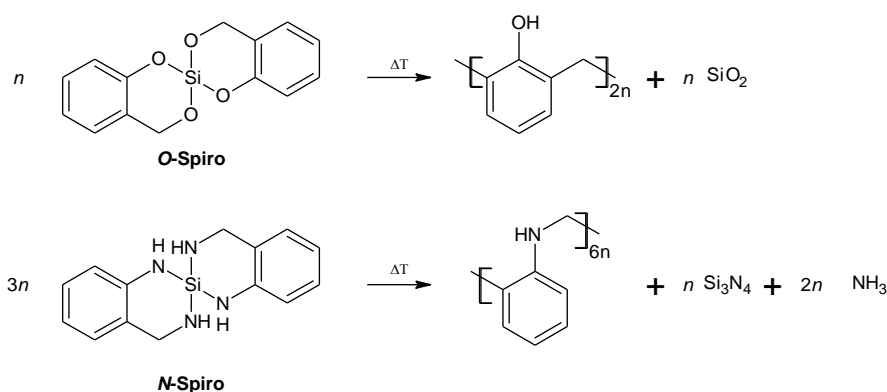
Abbildung 18. Die Thermogramme aus DSC- (schwarz, unter N_2) und TGA-MS-Messungen (rot, unter He) von *N*-Spiro bei konstanter Heizrate bzw. DSC-Messung bei variierenden Heizraten (grün).

In der DSC-Messung ist zunächst ein unsymmetrischer Schmelzpeak bei 125 °C zu beobachten, der neben dem Schmelzvorgang auf zusätzlich ablaufende Prozesse, wie z.B. eine beginnende Polymerisation, hindeutet. Im weiteren Verlauf folgt ein endothermer Peak mit einem Maximum bei 235 °C, der ebenfalls durch Polymerisationsprozesse mit parallel ablaufender Gasentwicklung verursacht werden kann. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die ablaufenden Prozesse ab etwa 270 °C in Summe exotherm. Der Polymerisationsverlauf des *N*-Spiro ist im Vergleich zur rein exotherm verlaufenden Polymerisation von *O*-Spiro (siehe Abbildung 13) völlig verschieden. Die Endothermie bei der Vernetzung von *N*-Spiro ist vermutlich auf die stattfindende Gasentwicklung zurückzuführen, sodass neben einem exothermen Polymerisationsprozess zusätzlich Energie benötigt wird, damit entstehende flüchtige Produkte entweichen können.

Um den bei der DSC-Messung (Heizrate von 10 K/min) unsymmetrisch erscheinenden Schmelzpeak besser aufzulösen, wurde eine weitere DSC-Messung unter Variation der Heizraten durchgeführt (siehe Abbildung 18, grün). Im betreffenden Bereich zwischen

40–150 °C wurde die Heizrate dazu auf 3 K/min reduziert. Dies ist eine geeignete Messmethode, um zu zeigen, dass in diesem Temperaturbereich tatsächlich verschiedene endo- bzw. exotherme Prozesse ablaufen, die jedoch nicht näher zugeordnet werden können. Vermutlich finden hier neben dem Schmelzvorgang verschiedene intermolekulare Umordnungsprozesse statt, mit denen zusätzlich ein Masseverlust verbunden ist. Die DSC-Messung mit niedriger Heizrate zeigt außerdem, dass schon niedrige Temperaturen von etwa 40 °C ausreichen, um eine Veränderung in der Probe hervorzurufen. Dies unterstreicht die notwendige Umsicht bei der Herstellung des *N-Spiro*-Monomers.

Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine Masseabnahme von 39.5 % im Temperaturbereich von 25–300 °C unter He-Atmosphäre. Aufgrund der veränderten Stöchiometrie im Vergleich zu *O-Spiro* ist auch eine Abspaltung niedermolekularer Produkte zu erwarten (siehe Schema 11).



Schema 11. Stöchiometrie der theoretisch ablaufenden Polymerisationsreaktionen von *O-Spiro* und *N-Spiro*.

Der Masseverlust ist allerdings erheblich größer, als für die reine Ammoniak-Abspaltung mit ca. 4.2 Masse% zu beobachten wäre. Anhand der MS-Messungen wird deutlich, dass neben Ammoniak auch organische Spaltprodukte entweichen.

Die gestrichelten Linien in Abbildung 18 zeigen Temperaturen bei 123 °C, 235 °C und 298 °C, bei denen Proben der Abspaltprodukte aus der TGA-Messung mittels Massenspektrometrie analysiert wurden (siehe Massenspektren Abbildung 19). Der überwiegende Teil des Masseverlustes von 40 % bei der Polymerisation ist auf organische, im Speziellen auf aromatische Spaltprodukte zurückzuführen. Auf diese wird im Folgenden näher eingegangen. Bereits bei 123 °C sind aromatische Bruchstücke nachweisbar. Erst ab 256 °C ist die Abspaltung von Ammoniak massenspektrometrisch zu beobachten. Die Massenzahlen 26 und 27 deuten auf Spaltprodukte aromatischer Nitrile hin (siehe Abbildung 19).

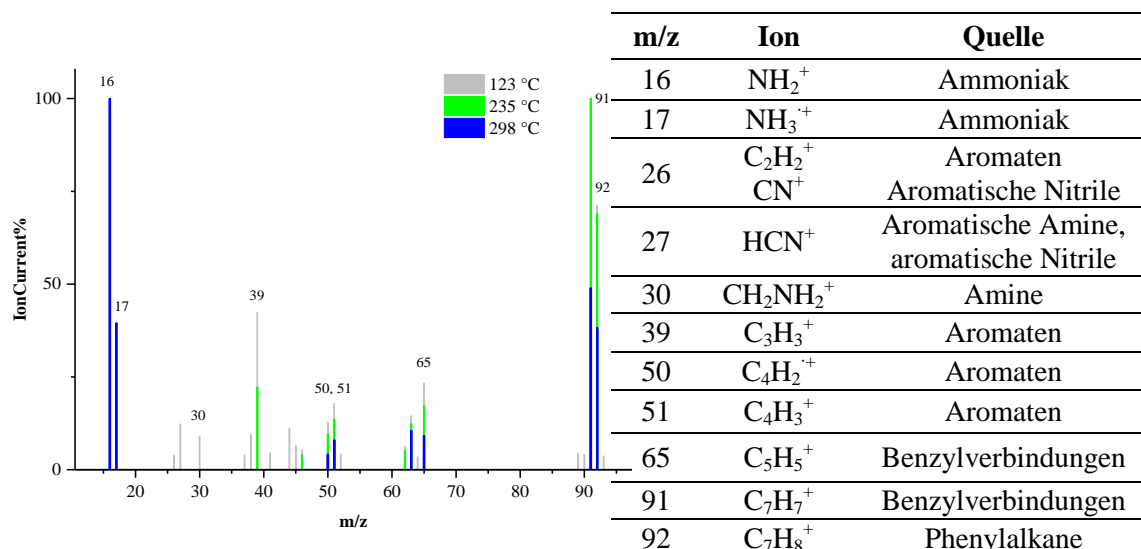


Abbildung 19. Die massenspektrometrische Analyse der Abspaltprodukte aus der TGA-MS-Messung von *N*-Spiro bei 123 °C, 235 °C und 298 °C bei einer Heizrate von 10 K/min (links) sowie die Zuordnung der m/z-Verhältnisse zu den gebildeten Ionen aus der massenspektrometrischen Analyse (rechts).^[107]

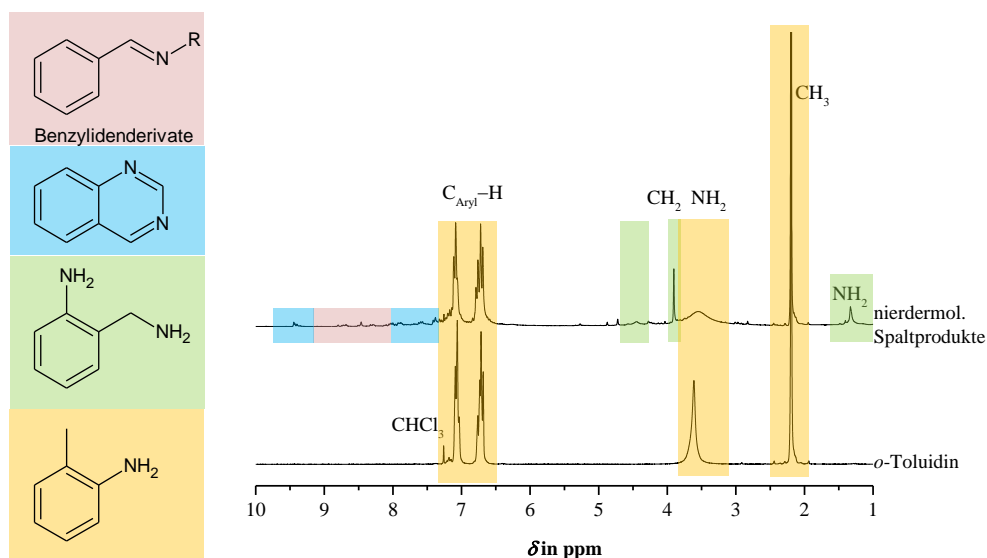


Abbildung 20. ¹H-NMR-Spektren der in Chloroform löslichen, niedermolekularen Spaltprodukte bei der thermischen Polymerisation von *N*-Spiro bei 500 °C (oben) und des *o*-Toluidins als 1. Fraktion nach der Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation (unten) in CDCl₃.

Die Abspaltprodukte setzten sich während der thermisch induzierten Polymerisation im Muffelofen in größerem Maßstab an den kühleren Stellen des Glasrohres bzw. in der angeschlossenen Kühlfalle (Eis/Kochsalz-Mischung) ab und konnten so analysiert werden. Die Nebenprodukte wurden mit Chloroform aus dem Glasrohr bzw. der Kühlfalle

herausgespült und nach Abtrennung des Lösungsmittels durch eine Hochvakuumdestillation bei 100 °C und 0.8 mbar getrennt. Danach wurden die Fraktionen mittels NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 20).

o-Toluidin bildet den Hauptbestandteil mit etwa 90 % der in Chloroform löslichen Abspaltprodukte. Zusätzlich ist unter anderem die Bildung von 2-Aminobenzylamin und Chinazolin nachweisbar. Weitere Signale konnten nicht näher zugeordnet werden. Die Vielzahl der Signale deutet jedoch auf einen sehr komplexen Reaktionsverlauf hin. Die Peaks bei etwa 8.5 ppm könnten beispielsweise auf entstehende Benzylidenderivate hindeuten.

3.1.1.2 Elektronenmikroskopie

Trotz der sehr komplexen Prozesse während der Polymerisation werden homogene, optisch klare Monolithe erhalten (siehe Abbildung 17). Zur besseren Beurteilung der Homogenität des Materials bzw. der Partikelgrößen wurde ein bei 250 °C hergestelltes Hybridmaterial mittels bildgebender Verfahren, wie der Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) näher untersucht (Abbildung 21).

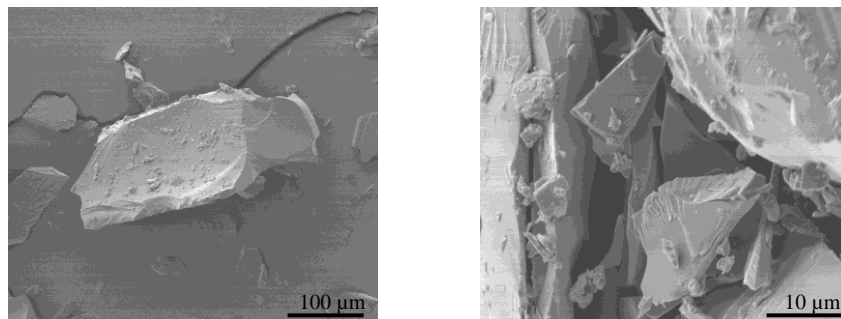


Abbildung 21. SEM-Aufnahmen des Hybridmaterials von *N*-Spiro polymerisiert bei 250 °C unter Argon für 2 h.

Für weitere Analytik wurden HAADF-STEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 22) angefertigt, um genauere Aussagen zur Größe der Polysilazan-Domänen zu treffen. Hier erscheinen Bereiche mit höherer Dichte heller, d.h. siliciumreiche Bereiche erscheinen heller im Vergleich zu kohlenstoffreichen Bereichen.

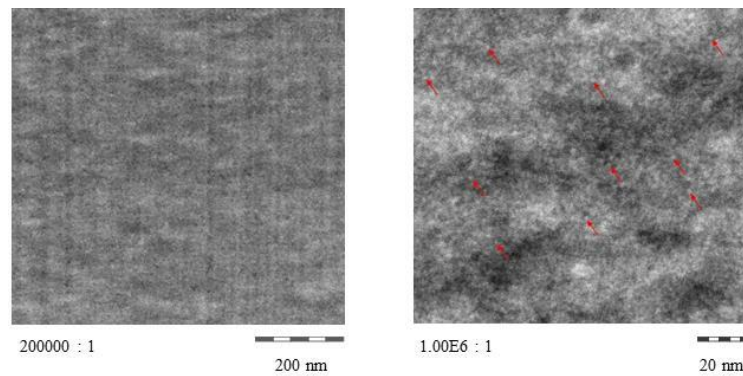


Abbildung 22. HAADF-STEM-Aufnahmen des Hybridmaterials aus *N*-Spiro polymerisiert bei 250 °C unter Argon für 3 h.

Die Aufnahmen zeigen, dass sowohl die anorganischen als auch die organischen Struktureinheiten im Hybridmaterial homogen verteilt vorliegen. Es kommt zu einer für die mittels Zwillingspolymerisation hergestellten Materialien typischen Ausbildung von Silicium-Nanoclustern mit einer Größe von 2–3 nm eingebettet in eine organische Matrix.^{[14]–[16]}

3.1.1.3 Charakterisierung des organischen Polymers

Die mittels thermisch induzierte Polymerisation von *N*-Spiro hergestellten Hybridmaterialien sind nach der Herstellung bei Reaktionstemperaturen von bis zu 300 °C noch vollständig in organischen Lösungsmitteln, wie THF, DCM oder Chloroform löslich. Somit war es möglich, die Molmassen der hergestellten Polymere mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) zu ermitteln. Es wird eine bimodale Verteilung der polymeren Produkte beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

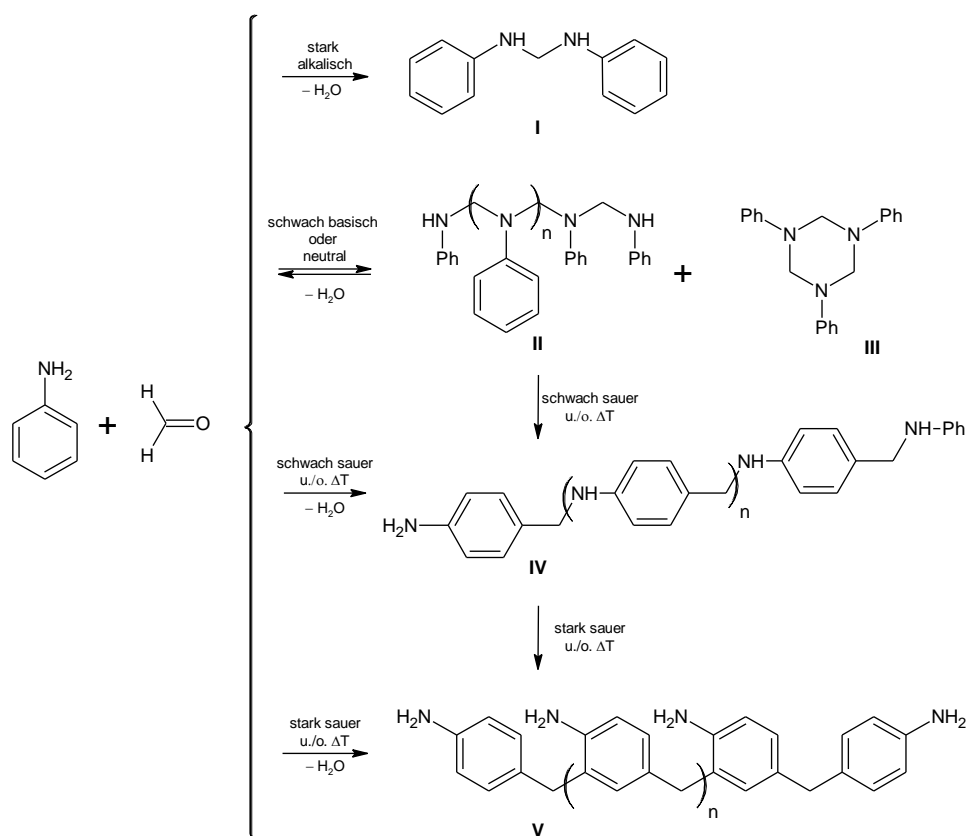
Tabelle 7. Zahlenmittel (M_n) und Polydispersität (PD) der organischen Polymere ermittelt aus der GPC-Messung. Die Herstellung der Hybridmaterialien erfolgte bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Laufmittel bei GPC-Messung THF, gemessen gegen Polystyrol-Standard.

	200 °C 3 h, Ar	250 °C, 2 h, Ar	300 °C, 3 h, Ar
M_n in g/mol (PD)	700 (1.20)	1200 (1.33)	1600 (1.38)
M_n in g/mol (PD)	200 (1.02)	300 (1.23)	400 (1.00)

Tendenziell zeigt sich eine Erhöhung der Molmasse mit steigender Reaktionstemperatur. Allerdings handelt es sich hier um Oligomere mit niedrigen Polymerisationsgraden. Im Gegensatz dazu bilden sich bei der idealen Zwillingspolymerisation des *O*-Spiro-Monomers dreidimensionale Netzwerke, vermutlich mit so hohen Molmassen bzw. starker Vernetzung aus, dass die daraus resultierende sehr schlechte Löslichkeit der Produkte eine Bestimmung

der Molmasse mittels GPC verhindert. Warum die Polymere aus der Polymerisation von **N-Spiro** noch vollständig löslich sind, soll durch die Aufklärung der chemischen Struktur und damit des Verknüpfungsmusters der Polymerketten geklärt werden.

Zur Strukturaufklärung des entstandenen organischen Polymers von **N-Spiro** wurden Modellverbindungen synthetisiert. Über die Polykondensation von Formaldehyd mit Anilin gibt es in der Literatur verschiedene Beispiele.^[108] Je nach pH-Wert der wässrigen Lösung entstehen dabei unterschiedliche Reaktionsprodukte I–V (siehe Schema 12). Eine Reaktion im stark alkalischen Milieu führt zu Methylen-*N,N'*-bis-anilin I. Unter schwach basischen bzw. neutralen Bedingungen entstehen die Produkte II und III, welche sich bei erhöhter Temperatur oder Verringerung des pH-Wertes zum sogenannten polymeren Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol IV umlagern können. Mit einem Überschuss konzentrierter Salzsäure tritt eine weitere vollständige Umlagerung zum Produkt V ein.



Schema 12. Die Polykondensation von Anilin mit Formaldehyd bei unterschiedlichen pH-Werten.^[108]

In der Abbildung 23 sind die ¹³C-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektren der Produkte dieser Modellreaktionen im Vergleich zum Polymerisationsprodukt von **N-Spiro** bei 250 °C gezeigt. Die Spektren machen deutlich, dass die Modellverbindungen kein exakt definiertes

Verknüpfungsmuster, wie in Schema 12 gezeigt, aufweisen. Es werden Mischungen beobachtet.

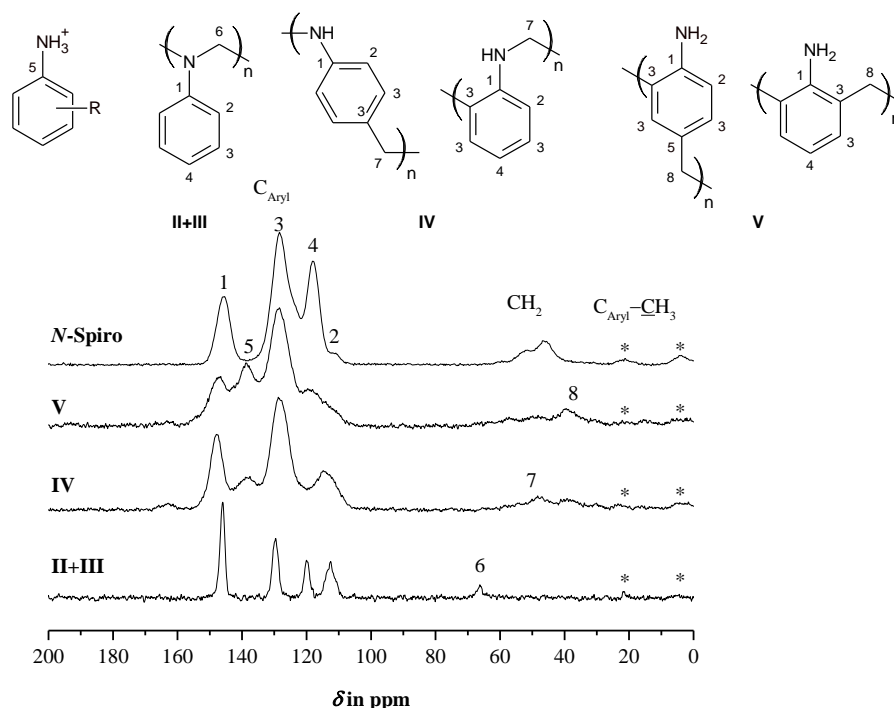


Abbildung 23. Festkörper- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Produkte der Modellreaktionen aus Schema 12 im Vergleich zu *N-Spiro* (Polymerisation bei 250 °C, 3 h, unter Ar); * markiert eine Rotationsseitenbande.

Ein an zwei tertiäre Amine gebundener Methylenkohlenstoff, wie in Beispiel II und III, erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum bei etwa 67 ppm. Für den Methylenkohlenstoff als Verknüpfung von NH- und Aromaten-Baustein wird ein Signal bei etwa 42–55 ppm erhalten. Dieses ist auch im Hybridmaterial von *N-Spiro* zu beobachten. Wenn der Methylenkohlenstoff zwei Aromaten als unmittelbare Nachbarn aufweist, wird ein Signal bei 30–40 ppm beobachtet. Dieses Signal kann im Hybridmaterial wiederum nicht zugeordnet werden. Ein solches Verknüpfungsmuster ist jedoch bei der Polymerisation des *O-Spiro*-Zwillingsmonomers zu beobachten. Hier bildet sich ein Phenolharz mit *o,o*- oder *o,p*-methylenverknüpften Phenolen (siehe Abbildung 14).

Das organische Polymer, welches bei der thermischen Polymerisation von *N-Spiro* gebildet wird, ist ausschließlich über sekundäre Aminobenzyleinheiten (Aromat–NH–CH₂–Aromat) verknüpft analog zum Modellpolymer IV.

Zusätzlich lassen die NMR-Spektren auch die bevorzugte Substitution in *o*-Position erkennen. Das Signal bei etwa 120 ppm für unsubstituierte *p*-Kohlenstoffatome (*p*-C_{Aryl}-H) ist im Hybridmaterial deutlich stärker ausgeprägt, als das Signal des unsubstituierten

o-Kohlenstoffatoms (*o*-C_{Aryl}-H). Im Gegensatz dazu wurde in der Literatur für die Beispiele IV und V bevorzugt eine *p*-Substitution des Aromaten vorausgesagt.

Die Strukturaufklärung der organischen Komponente des Hybridmaterials nach der thermischen Polymerisation von *N*-Spiro bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 24 anhand der ¹³C-NMR-Spektren gezeigt.^{[108]–[114]} Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der in Tabelle 26 im Anhang zusammengefassten Daten und der Modellversuche aus Schema 12.

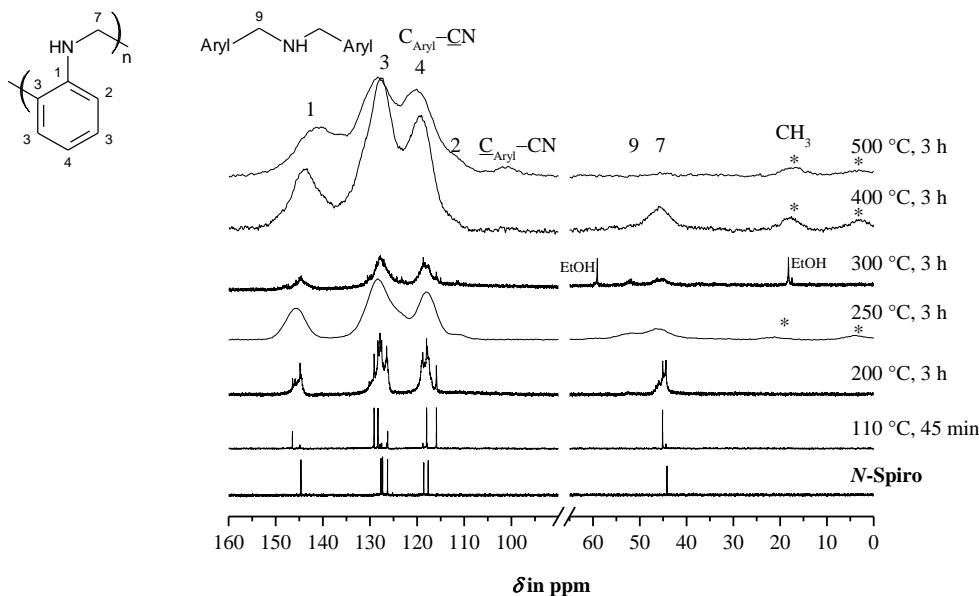


Abbildung 24. Festkörper-¹³C{¹H}-CP-MAS- und Flüssig-¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ der organischen Produkte aus der thermischen Polymerisation von *N*-Spiro unter Argon-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen; * markiert eine Rotationsseitenbande.

Es bilden sich Verknüpfungen der Form Aryl-NH-CH₂-Aryl aus, welche im ¹³C-NMR-Spektrum bei ca. 40–50 ppm zu beobachten sind. Mit steigender Reaktionstemperatur findet hier allerdings keine weitere Umlagerung zu Struktur IV statt (siehe Schema 12). Bei Temperaturen von 200–300 °C sind bei ca. 55 ppm auch Verknüpfungen des Typs Aryl-CH₂-NH-CH₂-Aryl zu vermuten.^{[110],[114]} Aus diesem Strukturmuster kann durch eine weitere Disproportionierungsreaktion *o*-Toluidin abgespalten werden (siehe Schema 13).

Ab 400 °C sind zusätzlich Methylgruppen im ¹³C-NMR-Spektrum des Hybridmaterials bei ca. 18 ppm detektierbar. Durch Messung bei einer zweiten Rotationsfrequenz konnte ermittelt werden, dass es sich bei dem beobachteten Signal um eine Überlagerung des Signals mit der Rotationsseitenbande handelt. Bei Temperaturen von 500 °C sind kaum noch Methylgruppen vorhanden. Stattdessen erscheint ein neues Signal bei ca. 100 ppm, welches auf aromatische C-Atome, substituiert mit Cyanogruppen, zurückzuführen ist.

Die in Abbildung 25 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geben anhand der Integralverhältnisse zusätzliche Hinweise, dass die Verknüpfung im organischen Polymer überwiegend über die Aminogruppe stattfindet. Allerdings kann die folgende Interpretation nur als Indiz gewertet werden, da die betrachteten Signale insgesamt sehr breit sind, sodass ein gewisser Fehler bei den erhaltenen Integralen in Betracht gezogen werden muss.

Handelt es sich aber, wie vermutet, um eine Verknüpfung der Aromaten über einen NH-CH_2 -Spacer, sollte das Integralverhältnis zwischen aromatischen H-Atomen und dem NH-CH_2 -Fragment 4:3 betragen, was auch zu beobachten war. Bei einer Verknüpfung zweier Aromaten über eine CH_2 -Gruppe, läge das Verhältnis von aromatischen Wasserstoff-Atomen zu Methylen- und NH_2 -Gruppe bei 3:4. In den Spektren ist weiterhin bei ca. 1.5 ppm zu vermuten, dass noch eine Vielzahl von $\text{CH}_2\text{-NH-Si}$ -Einheiten bzw. $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ -Funktionen als Endgruppen vorhanden sind. Zudem sind die Peaks mit steigender Polymerisationstemperatur zunehmend verbreitert, sodass auf einen steigenden Polymerisationsgrad geschlossen werden kann. Dieses Ergebnis stützt die mittels GPC ermittelten Daten (siehe Tabelle 7).

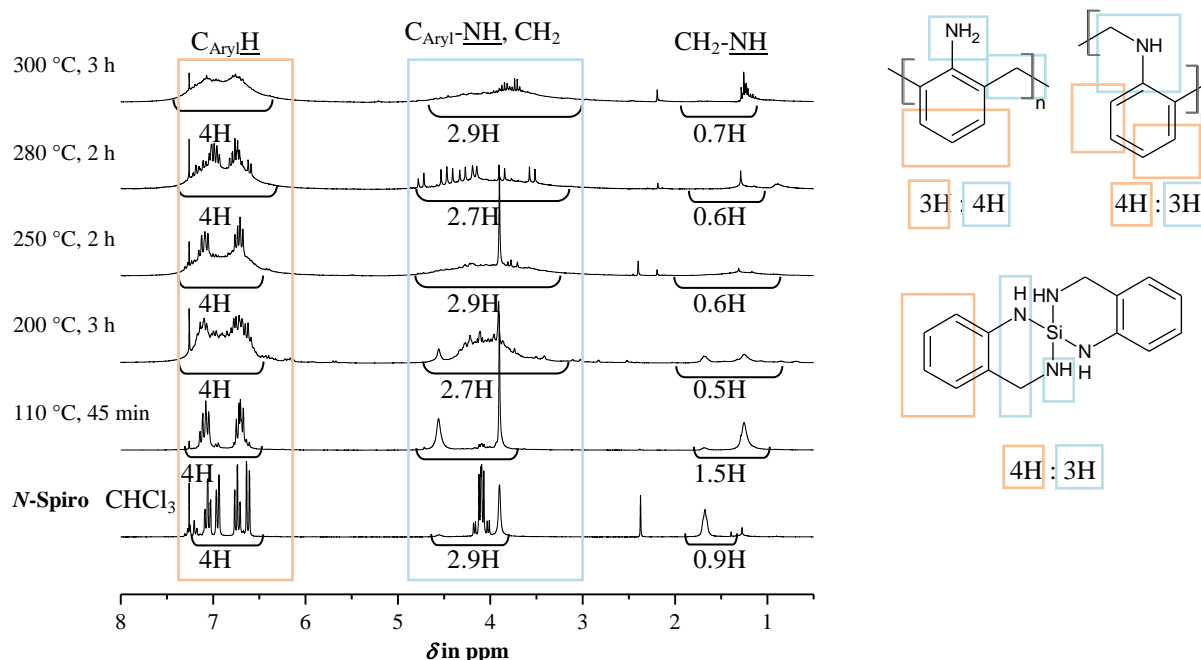


Abbildung 25. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *N-Spiro* und der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Hybridmaterialien in CDCl_3 .

Die Ergebnisse aus den ATR-FTIR-Spektren sind ein weiteres Indiz für die Verknüpfung der Polyanilin-Formaldehyd-Harze über die Aminofunktion. Die aromatische Bande von *N-Spiro* bei 745 cm^{-1} , welche der C-H-Deformationsschwingung im Aromaten zugeordnet werden kann, zeigt nur eine geringe Verschiebung im Polymer. Das bedeutet, dass das 1,2-Substitutionsmuster am Aromaten nicht verändert wird. Zusätzlich bleiben die Banden für die

Si–N-Bindungen erhalten, sodass von der Bildung von Siliciumnitrid bzw. Aminosilan-Strukturen ausgegangen werden kann.^{[39],[42],[45],[46],[108],[113],[115],[116]}

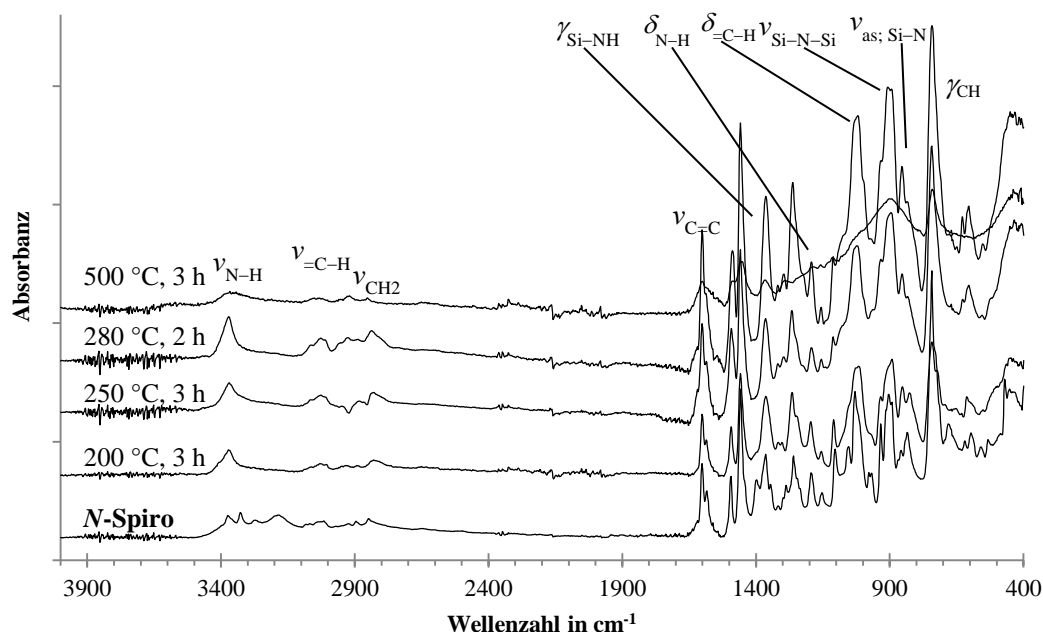


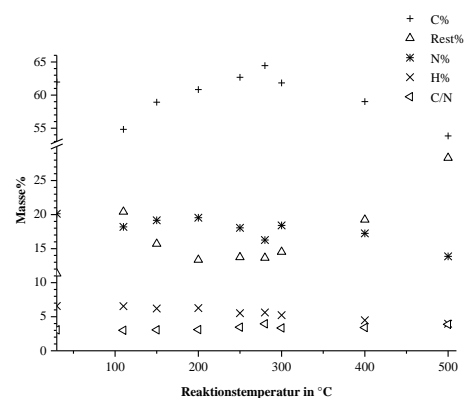
Abbildung 26. ATR-FTIR-Spektren von *N-Spiro* und dessen Polymerisaten bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen.^{[39],[42],[45],[46],[108],[113],[115],[116]}

Neben ATR-FTIR- und NMR-Spektroskopie ist die Polymerisationsreaktion auch an den quantitativen Elementaranalysen der Polymerisate nachvollziehbar (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8. Quantitative Elementaranalysen von *N-Spiro* und dessen Hybridmaterialien bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten.

Temp. in °C	t in min	C%	H%	N%	Rest%*	C/N
<i>N-Spiro</i> (berechnet)	0	62.0 (62.7)	6.57 (6.01)	20.1 (20.9)	11.3 (10.47)	3.078 (3.002)
110	45	54.8	6.56	18.2	20.4	3.013
150	60	58.9	6.21	19.2	15.7	3.075
200	180	60.8	6.28	19.5	13.4	3.113
250	45	61.2	5.59	17.5	15.8	3.496
250	120	62.7	5.52	18.1	13.7	3.471
280	60	64.5	5.63	16.3	13.7	3.961
300	180	61.8	5.23	18.4	14.5	3.359
400	180	59.0	4.49	17.3	19.3	3.421
500	180	53.8	3.98	13.9	28.3	3.881

*Rest%=100 %–C%–H%–N%



Wasserstoff- und Stickstoffanteil des Hybridmaterials sinken deutlich mit steigender Polymerisationstemperatur, was beispielsweise auf die Ammoniakabspaltung oder das

Entweichen des *o*-Toluidins zurückzuführen ist. Entsprechend steigt letztlich der Restanteil. Der Kohlenstoffanteil schwankt über das gewählte Temperaturfenster. Zunächst sinkt der C-Anteil bei etwa 110 °C, was vermutlich bereits auf die Abspaltung organischer und v.a. aromatischer Spaltprodukte zurückzuführen ist. Das C/N-Verhältnis nimmt aufgrund der Abspaltung stickstoffhaltiger Nebenprodukte, wie Ammoniak, mit steigender Polymerisationstemperatur zu.

3.1.1.4 Charakterisierung des anorganischen Polymers

Sowohl die organische als auch die anorganische Komponente des Hybridmaterials wurden mittels spektroskopischer Methoden zur Aufklärung der molekularen Struktur untersucht.

Die Untersuchung von **N-Spiro** und der daraus bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Hybridmaterialien mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ist in Abbildung 27 gezeigt. In Tabelle 9 sind Literaturangaben der unterschiedlichen Siliciumnitridformen, sowie verschiedener, mit Sauerstoff substituierter Spezies, zusammengefasst.

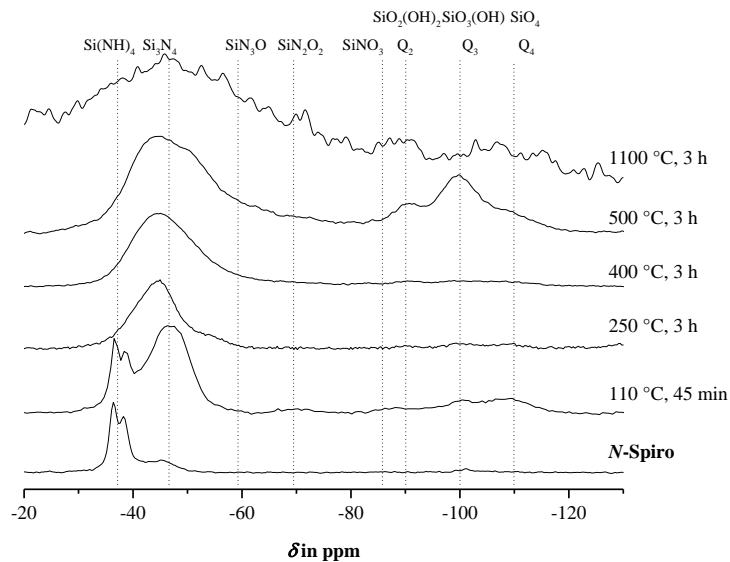


Abbildung 27. Festkörper- ^{29}Si - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren nach der thermisch induzierten Polymerisation bzw. Pyrolyse von **N-Spiro** unter Argonatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

Das Spektrum des Monomers **N-Spiro** vor der Polymerisation zeigt eine Aufspaltung des Signals bei -36.3 ppm und -38.1 ppm. Das weiter hochfeldverschobene, breite Signal bei etwa -45 ppm lässt auf bereits polymerisiertes Monomer schließen, was vermutlich auf zu

hohe Temperaturen im Herstellungsprozess zurückzuführen ist. Dies stützt auch die Ergebnisse der DSC-Untersuchung, bei der bereits bei 40 °C Umwandlungsprozesse zu beobachten waren (siehe Abbildung 18).

Tabelle 9. Zusammenfassung verschiedener stickstoff- und/oder sauerstoffenthaltender Siliciumspezies und ihrer ^{29}Si -NMR-Daten.

Si-Spezies/ Substitutionsmuster	^{29}Si -FK-NMR δ in ppm
SiN_4 (α - Si_3N_4)	-47 und -49 ^[45]
SiN_4 (β - Si_3N_4)	-47 bis -49 ^{[42],[45]}
SiN_4 (Si_3N_4 ; amorph)	-45 bis -47 (breit) ^{[39],[49],[45],[46]}
SiN_4 ($\text{Si}(\text{NH})_x$)	-41 bis -45 ^{[37],[119]}
SiN_3O	-51 ^[119] ; -63 bis -65 ^{[117],[118]}
SiN_2O_2	-65 bis -72 ^{[118],[119]}
SiNO_3	-85 bis -89 ^{[117]-[119]}
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ (Q_2)	-90 ^{[117],[118]}
$\text{SiO}_3\text{-OH}$ (Q_3)	-100 ^{[117],[118]}
SiO_4 (Q_4)	-107 bis -112 ^{[117]-[119]}

Für die Hybridmaterialien ist ein Signal bei ca. -45 ppm zu beobachten. Dieses ist breit, sodass anhand von Lage und Breite darauf geschlossen werden kann, dass es sich zum einen um Si_3N_4 oder zum anderen um Si-NH -Strukturen handeln könnte.^{[37],[39],[45],[46],[49],[119]}

Alle durchgeführten Polymerisationsreaktionen wurden unter stetigem Argonstrom durchgeführt, die meisten Spektren in Abbildung 27 zeigen jedoch, dass auch Sauerstoff bzw. Wasser während der Polymerisation vorhanden waren. Hier bildeten sich zusätzlich zum Siliciumnitrid auch Siliciumdioxid und gemischte Silicium-Spezies, die sowohl Stickstoff, als auch Sauerstoff enthalten.^{[117],[118]} Das bei 110 °C gebildete Produkt ist hydrolyseempfindlich bei Lagerung unter Luft, genau wie das bei 250 °C hergestellte Hybridmaterial (Abbildung 28). Dieses wurde direkt nach der Herstellung und nach fünf Monaten Lagerung unter Luft mittels Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Nach der Lagerung unter Luft konnte SiO_2 im Hybridmaterial nachgewiesen werden.

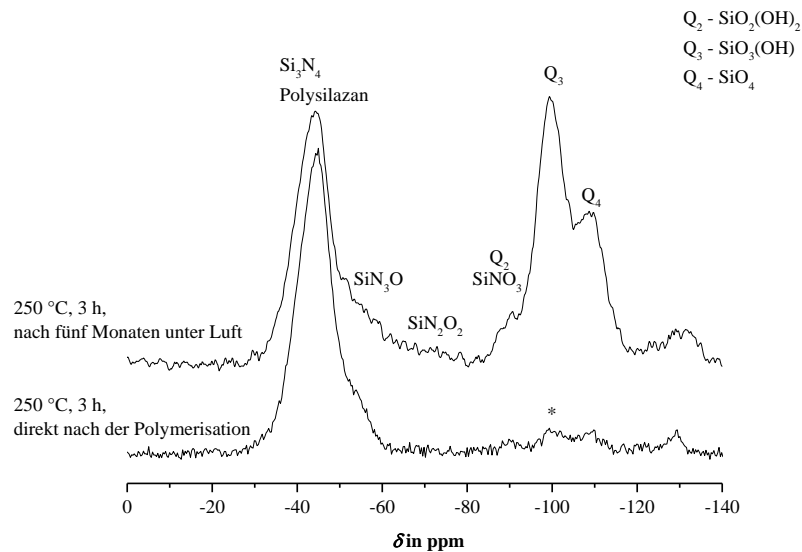


Abbildung 28. Festkörper- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren eines Hybridmaterials aus *N-Spiro*, hergestellt bei 250 °C, 3 h, unter Ar, direkt nach der Herstellung und nach 5 Monaten Lagerung unter Luft.

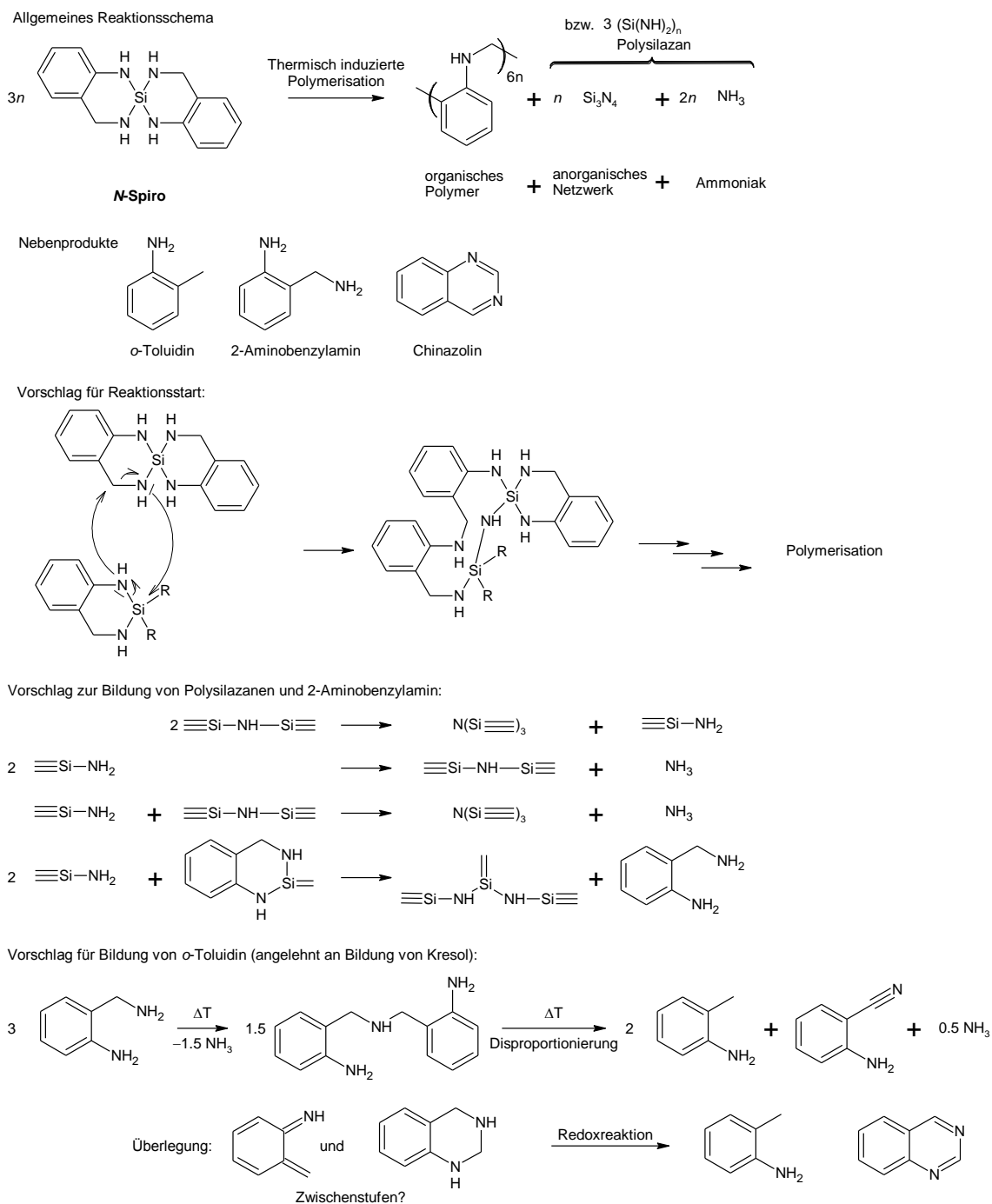
Die Ergebnisse zur Hydrolyseempfindlichkeit zeigen, dass noch Si–NH–Si-, Si–NH–Alkyl- oder Si–NH–Aryl-Bindungen nach der Polymerisation vorhanden sind, sodass davon auszugehen ist, dass die gewählten Reaktionstemperaturen bis 300 °C nicht ausreichen, um reines Siliciumnitrid zu erzeugen. Das bei 1100 °C carbonisierte Kompositmaterial zeigt ein sehr breites Signal bei etwa –47 ppm, was auf die Bildung von amorphem Si_3N_4 schließen lässt. Neben Si_3N_4 liegt im Material das pyrolysierte organische Material in Form von amorphem Kohlenstoff vor.

In der Literatur sind häufig Temperaturen über 1000 °C notwendig, um Si_3N_4 herzustellen.^[41] Es wird auch darauf hingewiesen, dass Si_3N_4 an der Luft nicht stabil ist. Das hat zur Folge, dass sich eine dünne SiO_2 -Schicht an der Oberfläche bildet, welche die weitere Reaktion mit Sauerstoff verhindert.^{[34],[35],[37]}

3.1.1.5 Thermisch induzierte Polymerisation von *N-Spiro*

Im folgenden Schema 13 sind mögliche ablaufende Reaktionen und Nebenreaktionen während der thermisch induzierten Polymerisation gezeigt. Die Ammoniak-Abspaltung kann dabei durch verschiedene Reaktionen entstehen, die zum einen das organische Polymer und zum anderen das anorganische Netzwerk betreffen. Die Entstehung eines Siliciumnitridnetzwerkes wurde von Cheng *et al.* in einer nichtwässrigen Sol-Gel-Route

beschrieben.^[42] Analog ist in Schema 13 die Bildung des anorganischen Netzwerkes und zusätzlich die Entstehung des 2-Aminobenzylamins als Nebenprodukt angedeutet, sowie die Bildung von *o*-Toluidin postuliert. Die Polymerisationsreaktionen laufen sehr komplex ab, sodass neben Ammoniak, 2-Aminobenzylamin und *o*-Toluidin noch eine Reihe anderer Nebenprodukte vermutet werden.

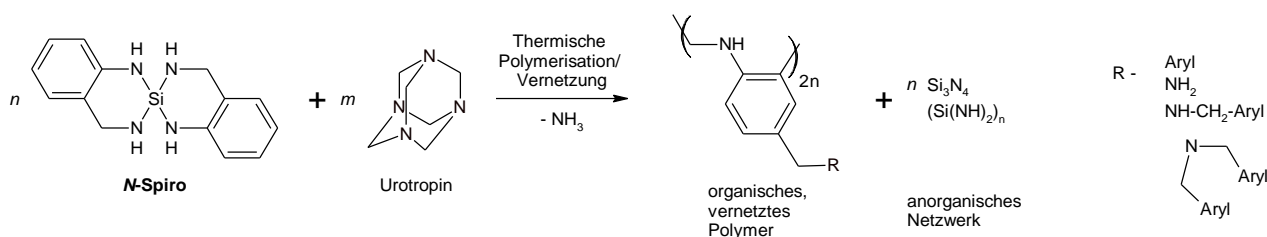


Schema 13. Thermisch induzierte Polymerisation von **N-Spiro**; schematisch dargestellte Vernetzungsreaktionen der anorganischen Matrix im Polymerisationsprozess von **N-Spiro** unter Bildung eines Polysilazannetzwerkes, Abspaltung von Ammoniak und 2-Aminobenzylamin, sowie Bildung weiterer Nebenprodukte.

Es ist grundsätzlich möglich, in Analogie zum **O-Spiro**-Zwillingsmonomer, die Zwillingspolymerisation auf das sauerstofffreie System **N-Spiro** zu übertragen. Das Monomer ist thermisch relativ empfindlich und verändert sich bereits bei Temperaturen unterhalb von 100 °C. Die ablaufenden Prozesse wurden nicht näher untersucht. Die thermisch induzierte Polymerisation unter Bildung eines organischen und eines anorganischen Netzwerkes findet erst ab Temperaturen über 200 °C statt. Es bildet sich ein Polyanilin-Formaldehyd-Harz, bei dem die Aromaten über CH₂-NH-Gruppen verknüpft sind. Neben Ammoniak werden während der Polymerisation auch organische Spaltprodukte, wie *o*-Toluidin und Chinazolin frei, was auf Redoxprozesse in einer sehr komplex verlaufenden Polymerisationsreaktion hinweist. Weiterhin sind im organischen Harz nach unvollständiger Kondensation Aryl-CH₂-NH-CH₂-Aryl-Einheiten nachgewiesen. Zusätzlich sind bei hohen Reaktionstemperaturen CN-Gruppen zu beobachten, was auf den Ablauf der erwähnten Redoxreaktionen hindeutet.

3.1.1.6 Umsetzung von **N-Spiro** mit Urotropin

Das anorganische Netzwerk weist bei Reaktionstemperaturen bis 500 °C noch hydrolyseempfindliche Si-NH-Strukturen auf. Weiterhin zeigen die hergestellten Hybridmaterialien bis zu einer Polymerisationstemperatur von 300 °C eine vollständige Löslichkeit. Zur Aufklärung, ob das anorganische Netzwerk noch kovalent an das organische Polymer gebunden ist, wäre es von Vorteil die Löslichkeit einer der beiden Komponenten durch einen Vernetzer als Additiv zu verringern. Dies wurde bei einer Polymerisationsreaktion unter Zugabe von Urotropin zur Vernetzung des organischen Harzes getestet (siehe Schema 14). Durch dieses Additiv bilden sich, unter Abspaltung von Ammoniak, temperaturabhängig zusätzliche Methylenbrücken bzw. sekundäre und tertiäre Amine als N-CH₂-Einheiten zwischen den aromatischen Ringen oder auch CH₂-NH₂-Endgruppen (Vergleich siehe Abbildung 29).



Schema 14. Vernetzungsreaktion mit Urotropin während der Polymerisation von **N-Spiro** bei 250 °C für 3 h unter Argon.

Abbildung 29 zeigt die ^1H -NMR- bzw. die ^{13}C -NMR-Spektren der entstandenen organischen Produkte in CDCl_3 im Vergleich zu *N*-Spiro, welches bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert wurde. Die Produkte waren nach der thermisch induzierten Polymerisation mit dem Additiv Urotropin noch immer vollständig löslich, sodass die Flüssig-NMR-Spektroskopie als Untersuchungsmethode herangezogen werden konnte. Anhand der Spektren in Abbildung 29 kann einerseits von der Polymerisationsreaktion des *N*-Spiro-Monomers ausgegangen werden. Andererseits ist die angestrebte Ausbildung von Methylenbrücken zwischen zwei aromatischen Ringen nicht zweifelsfrei nachweisbar, da in den ^{13}C -NMR-Spektren im Bereich von $30\text{--}40\text{ ppm}$ keine Signale zu beobachten sind. Die Signale des reinen *N*-Spiro führen zu breiteren Signalen im Vergleich zu den Produkten mit Urotropinzugabe, was eher auf niedrigere Polymerisationsgrade durch das Additiv hindeutet.

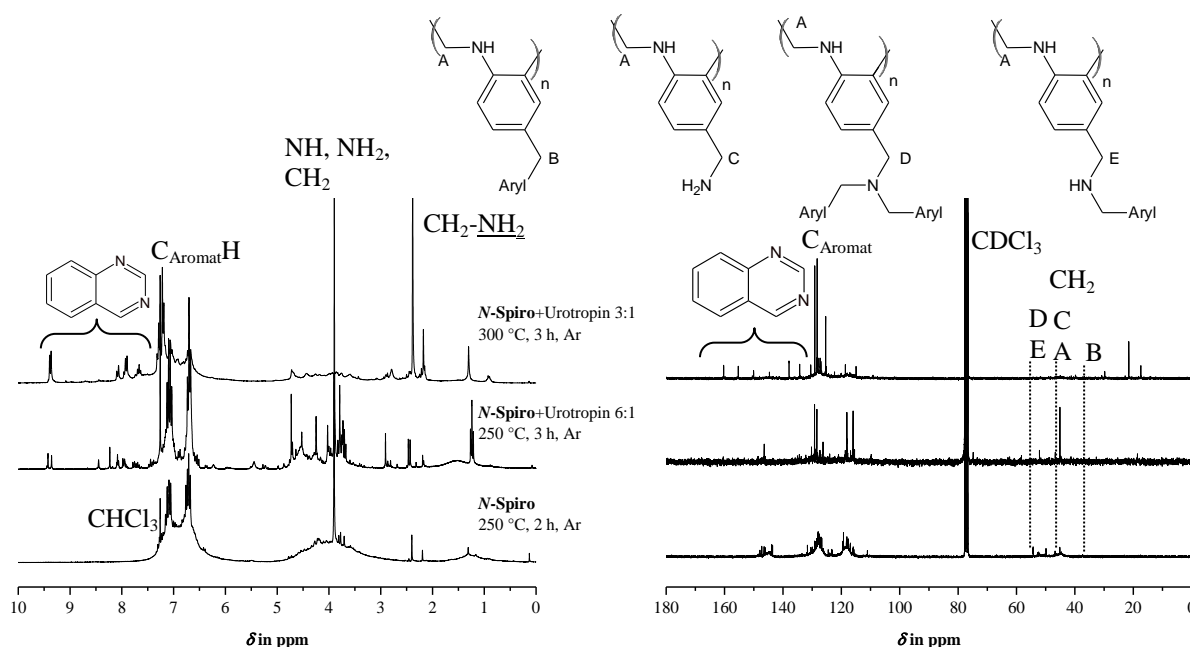
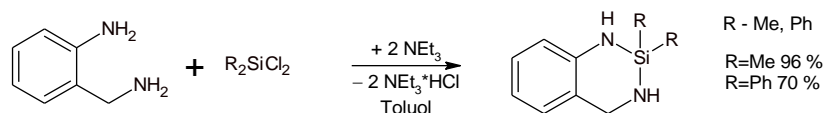


Abbildung 29. ^1H -NMR-Spektren (links) und ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) der bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ polymerisierten Verbindung *N*-Spiro mit und ohne Zugabe von Urotropin als Vernetzungsreagenz, in CDCl_3 .

Die Vielzahl der Signale nach der Polymerisation unter Zugabe von Urotropin lässt zudem darauf schließen, dass durch die Vernetzerzugabe eine Reihe von Nebenprodukten gebildet werden. Z.B. sind Signale des Chinazolins in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachten. Weiterhin ist die Bildung von Aryl-CH₂-N-CH₂-Aryl-Einheiten bzw. von CH₂-NH₂-Gruppen anhand der Signale zwischen $50\text{--}60\text{ ppm}$ zu vermuten. Das Signal bei etwa -43 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum liegt im Bereich von Aminosilan-Strukturen, wie bei der Homopolymerisation von *N*-Spiro.

3.1.2 Herstellung alkyl- bzw. arylsubstituierter Silan-Derivate mit 2-Aminobenzylamin

Die Herstellung von 2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin **Me₂-N-Azasilin** bzw. 2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin **Ph₂-N-Azasilin** erfolgt wie in Schema 15 gezeigt analog zur Verbindung **N-Spiro**. In Abbildung 30 sind die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen in CDCl₃ ersichtlich.



Schema 15. Herstellung von 2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin **Me₂-N-Azasilin** bzw. 2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin **Ph₂-N-Azasilin**.

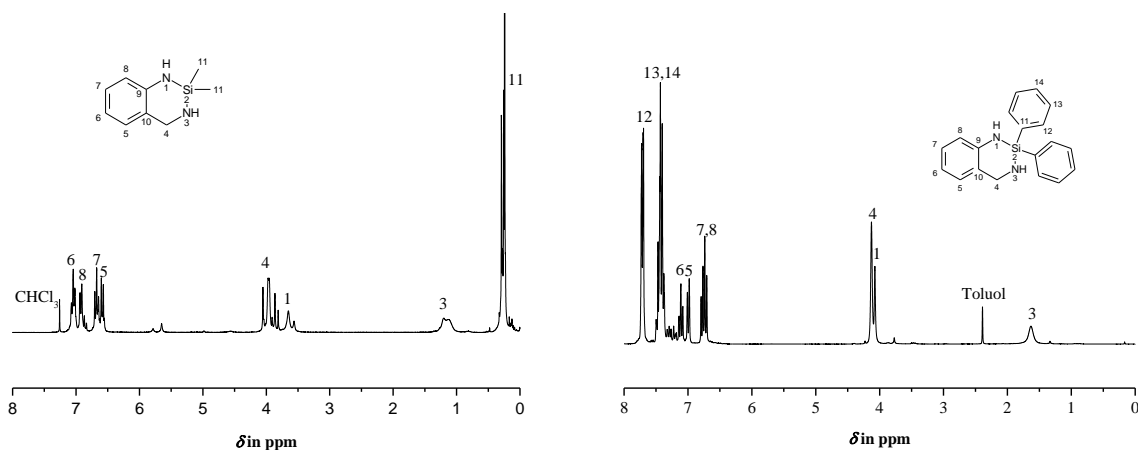


Abbildung 30. ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ von **Me₂-N-Azasilin** (links) und **Ph₂-N-Azasilin** (rechts).

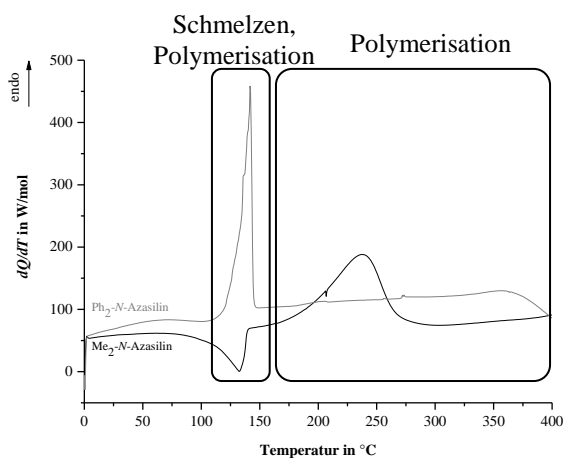
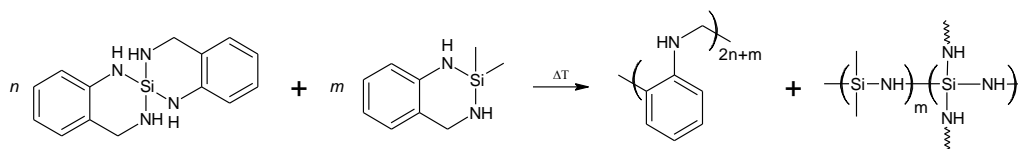


Abbildung 31. DSC-Kurven von **Me₂-N-Azasilin** und **Ph₂-N-Azasilin** gemessen bei konstanter Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 0–400 °C unter N₂.

Das thermische Verhalten des flüssigen Monomers **Me₂-N-Azasilin** und des Feststoffes **Ph₂-N-Azasilin** wurde mittels DSC untersucht und ist in Abbildung 31 abgebildet.

Die Monomere zeigen bezüglich der stattfindenden thermisch induzierten Polymerisation ein ähnliches Verhalten. Für **Ph₂-N-Azasilin** liegt der Schmelzbereich bei ca. 130 °C. Aufgrund des unsymmetrischen Signals, vergleichbar mit dem Schmelzpeak von **N-Spiro** (siehe Abbildung 18), kann davon ausgegangen werden, dass noch zusätzliche exotherme Prozesse, wie stattfindende Vernetzungsreaktionen bzw. Umordnungsprozesse, ablaufen. Dies wird auch beim flüssigen Monomer **Me₂-N-Azasilin** deutlich. Bei Temperaturen oberhalb von 160 °C finden Polymerisationsreaktionen statt. Diese sind in Summe endotherm, da gasförmige Abspaltprodukte, wie Ammoniak frei werden. Die drei Monomere **N-Spiro**, **Me₂-N-Azasilin** und **Ph₂-N-Azasilin** können zwischen 200–350 °C thermisch polymerisiert werden.

Mit den Zwillingenmonomeren **N-Spiro** und **Me₂-N-Azasilin** wurde eine Co-simultane Zwillingpolymerisation (Co-SZP)^[17] bei 250 °C für 3 h durchgeführt (siehe Schema 16). Die Monomere wurden dabei in einem Masseverhältnis von etwa 1:1, was einem Stoffmengenverhältnis von 1:1.5 entspricht, eingesetzt. Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen die ¹H-¹³C-¹H}- und ²⁹Si-NMR-Spektren des entstandenen Hybridmaterials.



Schema 16 Co-Simultane Zwillingpolymerisation (Co-SZP) von **N-Spiro** und **Me₂-N-Azasilin**.

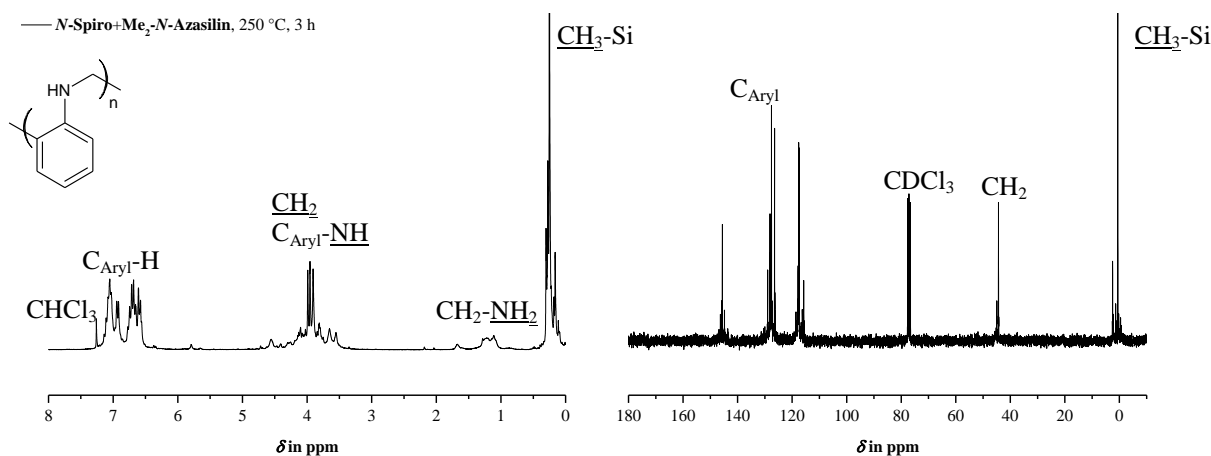


Abbildung 32. ¹H-NMR-Spektrum (links) ¹³C-NMR-Spektrum (rechts) des Produktes der Co-SZP von **N-Spiro** und **Me₂-N-Azasilin** bei 250 °C für 3 h; in CDCl₃.

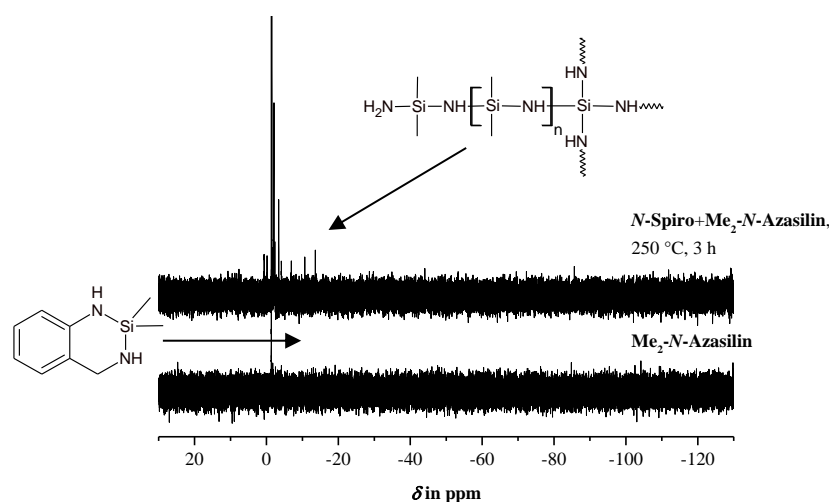


Abbildung 33. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Produktes der Copolymerisation von *N*-Spiro und Me_2 -*N*-Azasilin bei 250 °C für 3 h im Vergleich zu Me_2 -*N*-Azasilin; in CDCl_3 .

Im Vergleich zum Hybridmaterial des reinen *N*-Spiro erscheint das organische Polymer weniger stark vernetzt, da z.B. im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale nur wenig verbreitert sind. Das Verknüpfungsmuster in der organischen Phase erscheint analog zum polymerisierten *N*-Spiro. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind vorwiegend Signale der methylgruppensubstituierten Siliciumatome bei einer chemischen Verschiebung von ca. -5 ppm zu beobachten.

Abbildung 34 zeigt die ATR-FTIR-Spektren des Polymerisats von *N*-Spiro im Vergleich zum Copolymerisat mit Me_2 -*N*-Azasilin und der Ausgangsverbindung Me_2 -*N*-Azasilin.

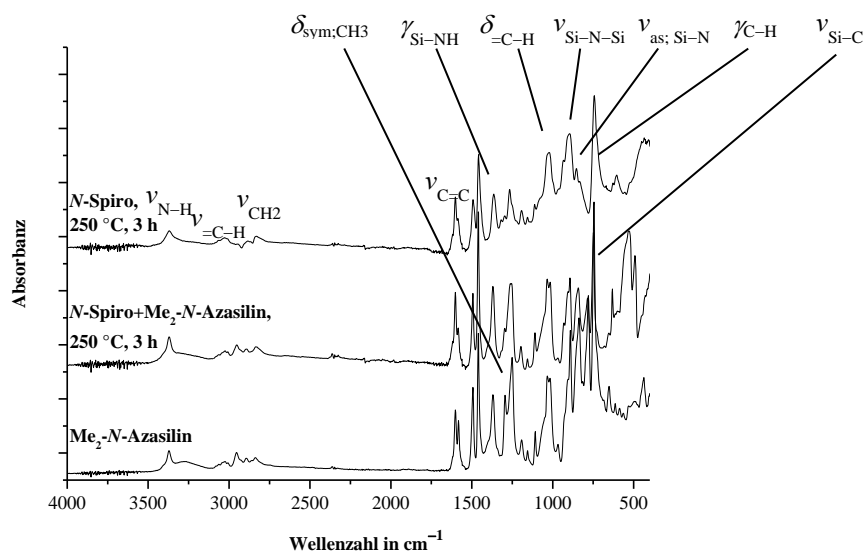


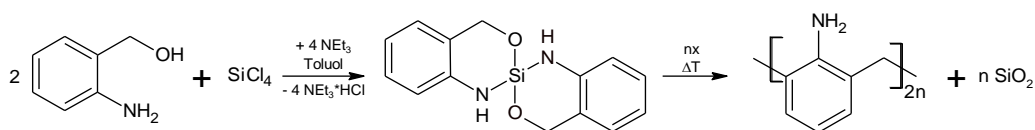
Abbildung 34. ATR-FTIR-Spektrum des Produktes der Co-SZP von *N*-Spiro und Me_2 -*N*-Azasilin bei 250 °C für 3 h im Vergleich zu Me_2 -*N*-Azasilin und *N* Spiro polymerisiert bei 250 °C für 3 h.

In den IR-Spektren, analog zu den Ergebnissen der NMR-Messungen, ist für das Copolymerisat aus **Me₂-N-Azasilin** und **N-Spiro** ein ähnliches Ergebnis abzulesen, wie für das Homopolymerisat des reinen **N-Spiro**. Das 1,2-Substitutionsmuster am Aromaten verändert sich nicht, was an der Deformationsschwingung der C–H-Bindung bei etwa 745 cm⁻¹ zu sehen ist. Des Weiteren sind Si–N-Valenz- und Deformationsschwingungen zu beobachten, sodass von einer Vernetzung unter Erhalt der Si–N-Bindungen ausgegangen werden kann. Im Copolymer ist, wie zu erwarten, die Si–C-Valenz-Schwingung zu beobachten.

Insgesamt eignet sich 2-Aminobenzylamin in Verbindung mit verschiedenen Chlorsilanderivaten, um stickstoffhaltige Zwillingsmonomere herzustellen. Diese können unter Bildung eines vollständig löslichen Polyanilin-Formaldehyd-Harzes und eines Polysilazan-/Siliciumnitrid-Netzwerkes thermisch polymerisiert werden. Dabei ist sowohl deren Homopolymerisation, als auch die Co-SZP zweier Monomere möglich. Das organische Polymer zeigt als Verknüpfungseinheit zwischen den Aromaten CH₂–NH-Gruppen. Bei Reaktionstemperaturen bis 500 °C bleiben die anorganischen Strukturen hydrolyseempfindlich, sodass bei nicht inerter Lagerung Siliciumdioxid bzw. teilhydrolysiertes Si₃N₄ nachgewiesen werden kann. Die gebildeten anorganischen und organischen Struktureinheiten im Hybridmaterialien sind im Nanometermaßstab mit Siliciumdomänen von etwa 2–3 nm Größe strukturiert, was eine typische Eigenschaft von Zwillingspolymerisaten darstellt.

3.2 Polyanilin-Formaldehyd/Siliciumdioxid-Hybridmaterialien

Neben dem sauerstofffreien Monomer **N-Spiro** konnte das Monomer 1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[*d*][1,3,2]oxazasilin] (**N,O-Spiro**) hergestellt werden (Schema 17).^[120] Bei der Synthese gestaltet sich die Abtrennung des entstehenden Triethylammoniumchlorids schwierig.



Schema 17. Herstellung von 1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[*d*][1,3,2]oxazasilin] (**N,O-Spiro**) und thermisch induzierte Polymerisation.

In Abbildung 35 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Spiromonomers *N,O-Spiro* gezeigt. Auch hier ist, ähnlich wie bei *N-Spiro*, eine Aufspaltung der Methylenwasserstoffatome zu beobachten. Der Cyclus liegt vermutlich ebenfalls in einer Wannen- oder Sesselkonformation vor, sodass die Wasserstoffe nicht chemisch äquivalent sind.

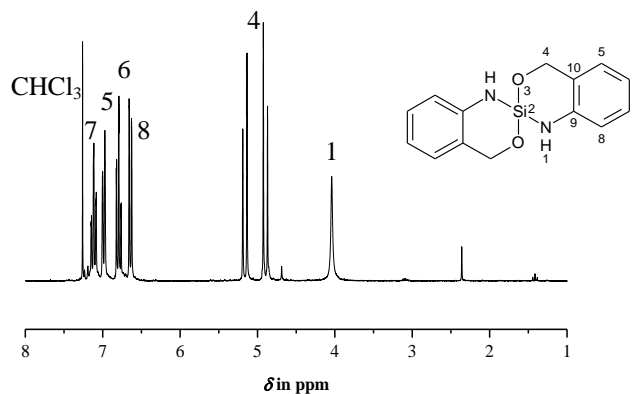


Abbildung 35. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *N,O-Spiro*; in CDCl_3 .

Weiterhin wurden Versuche unternommen das entsprechende Dimethylsilanmonomer herzustellen. Hier ist jedoch ebenfalls die Aufreinigung bzw. die Abtrennung des Ammoniumsalzes problematisch. Bei den durchgeführten Kugelrohrdestillationen polymerisiert die Substanz spontan bei ca. $90\text{ }^\circ\text{C}$. Aus diesem Grund wird nicht weiter auf das Dimethylsilanmonomer eingegangen. Ursachen für die problematische Aufarbeitung bei der Herstellung von *N,O-Spiro* können nur vermutet werden. Ein wichtiger Punkt ist die schlechte Löslichkeit des Spiromonomers. Weder polare noch apolare, aprotische Lösungsmittel waren geeignet, sodass z.B. die Charakterisierung mittels Flüssig-NMR-Spektroskopie erschwert ist. Reste des Ammoniumsalzes im Reaktionsprodukt könnten zum Beispiel auch katalytisch für die Polymerisation des Methylmonomers wirken. Weiterhin sind eine starke Wechselwirkung zwischen den einzelnen Monomermolekülen bzw. zwischen dem Ammoniumsalz und dem Monomer, z.B. aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, nicht auszuschließen.

Das Monomer *N,O-Spiro* wurde zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens mittels DSC untersucht. Die Messung ist in Abbildung 36 im Vergleich zum Ausgangsstoff 2-Aminobenzylalkohol gezeigt. Auffällig ist, dass das Monomer nicht schmilzt. Der Onset der exothermen Polymerisationsreaktion liegt bei ca. $120\text{ }^\circ\text{C}$. Zusätzlich ist bei einem Onset von

273 °C eine endotherme Reaktion zu beobachten. Hier finden vermutlich Umlagerungsreaktionen oder auch Zersetzungsreaktionen im gebildeten Polymer statt.

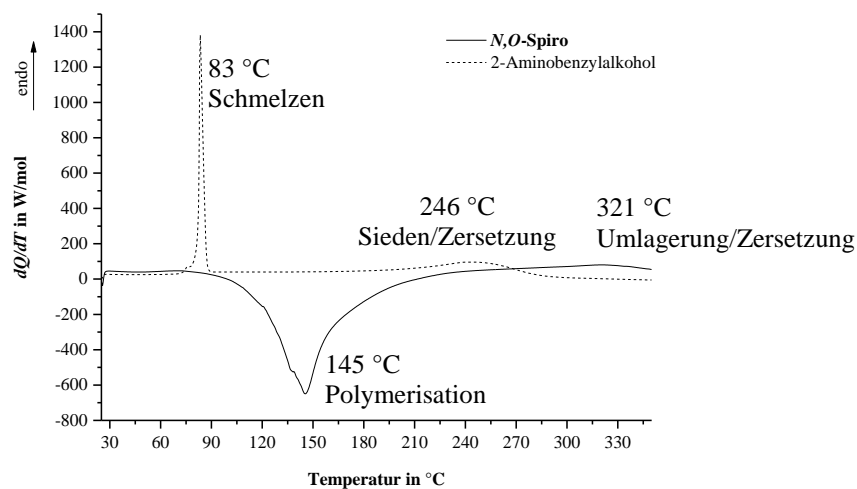


Abbildung 36. DSC-Untersuchung von *N,O*-Spiro im Vergleich zum Ausgangsstoff 2-Aminobenzylalkohol, Heizrate 10 K/min, N₂-Strom 50 mL/min.

Das *N,O*-Spiromonomer wurde anhand dieser DSC-Daten in Substanz polymerisiert. Dazu wurde die Verbindung zunächst auf 150 °C erhitzt und in einem Folgeschritt noch bei 280 °C getempert. Es bildete sich keine Schmelze, sodass lediglich eine Verfärbung des Produktes zu beobachten war. In Abbildung 37 (rechts) sind die ¹³C-NMR-Spektren der Produkte abgebildet. Anhand dieser kann von einer Polymerisationsreaktion des organischen Netzwerkes ausgegangen werden. Bei der organischen Phase handelt es sich um ein Polyanilin-Formaldehyd-Harz. Im Gegensatz zum Polymerisat des *N*-Spiro sind die aromatischen Ringe überwiegend über Methylenbrücken verknüpft. Bei einer Polymerisationstemperatur von 150 °C sind noch Aryl-NH-CH₂-Aryl-Gruppen bei 40–50 ppm zu beobachten. Nach dem Tempersschritt bei 280 °C war der überwiegende Teil des Produktes in organischen Lösungsmitteln, wie DCM, Ethanol, Chloroform oder THF unlöslich. Im Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum ist nur noch das Signal bei 30–40 ppm sichtbar, welches auf Aryl-CH₂-Aryl-Gruppen zurückzuführen ist. Im DCM-Extrakt des Produktes bei 280 °C sind wiederum Aryl-NH-CH₂-Aryl- und Aryl-CH₂-Aryl-Gruppen zu beobachten. Dies geht auch mit der Beobachtung des *N*-Spiro-Polymerisats einher, bei dem die über die Amino-Funktionen verknüpften Polymerketten weitgehend löslich waren. Zusätzlich sind im Extrakt Etherbrücken oder auch noch vorhandene CH₂-O-Si-Einheiten zu vermuten. Die folgende Abbildung 37 (links) zeigt die Festkörper-²⁹Si{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektren *N,O*-Spiro-Verbindung, polymerisiert bei 150 °C (1) bzw. zusätzlich getempert bei 280 °C

(2). Wie zu erwarten, bildet sich ein Siliciumdioxid-Netzwerk aus, welches beim Tempern weiter vernetzt. Anhand der Signale kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob im Hybridmaterial noch Si–O–CH₂-Gruppen vorhanden sind.

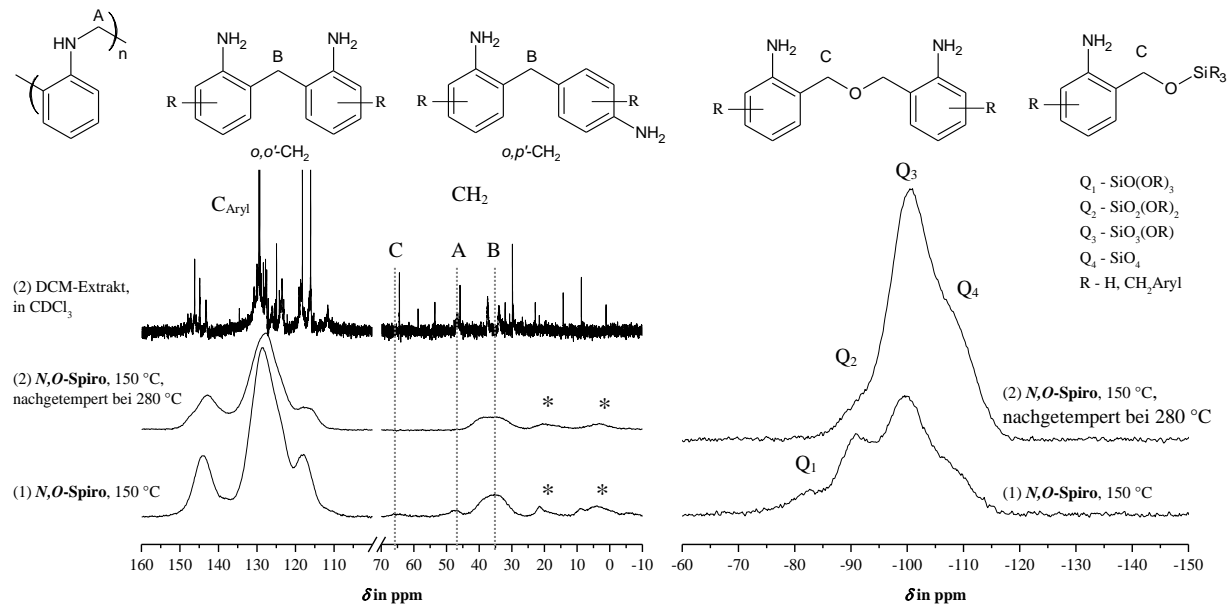


Abbildung 37. rechts: Flüssig-¹³C-NMR-Spektrum des DCM-Extraktes der bei 280 °C getemperten Probe in CDCl₃ und Festkörper-¹³C{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektren von *N,O-Spiro* nach der Polymerisation bei 150 °C (1) und dem Nachtempern bei 280 °C (2) unter Argon; * markiert Rotationsseitenbanden; links: Festkörper-²⁹Si{¹H}-CP-MAS-NMR-Spektren von *N,O-Spiro* nach der Polymerisation bei 150 °C (1) bzw. der Nachbehandlung bei 280 °C (2).

Das Hybridmaterial wurde zur Beurteilung der Homogenität mittels Elektronenmikroskopie untersucht (siehe Abbildung 38). Allerdings sind aus den SEM-Aufnahmen keine Rückschlüsse auf die Elementverteilung möglich. Es bildet sich bei der Polymerisation kein kompakter Monolith, sondern das Material verbleibt pulverförmig, was auch die Beobachtungen bei der DSC-Messung stützt, nach denen kein Schmelzpunkt des Materials gefunden wurde. Es sind keine endgültigen Aussagen über die Homogenität des Materials möglich.

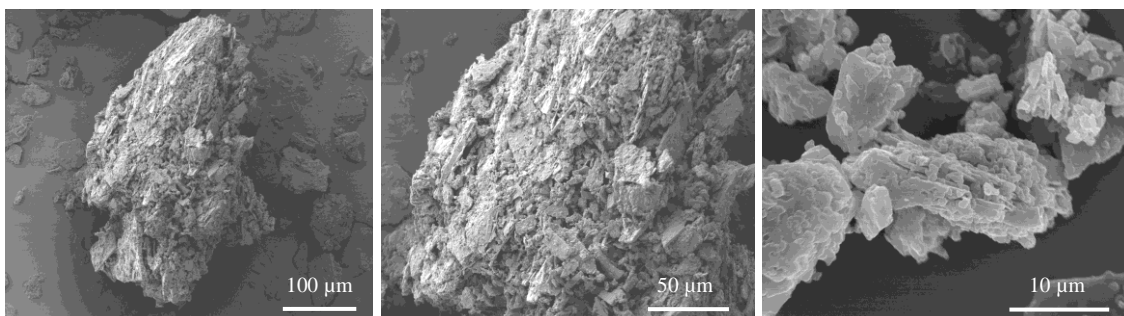


Abbildung 38. SEM-Bilder des Polymerisats hergestellt durch thermische Polymerisation von *N,O-Spiro* bei 150 °C.

Bei der thermisch induzierten Polymerisation von *N,O-Spiro* ist die Bildung eines Polyanilin-Formaldehyd-Harz/SiO₂-Hybridmaterials zu beobachten, was als Beleg für die stattfindende Zwillingspolymerisation gewertet werden kann. Im Vergleich zu *N-Spiro* ergibt sich allerdings ein anderes Verknüpfungsmuster im organischen Polymer, was möglicherweise auf einen veränderten Reaktionsmechanismus oder auch auf ablaufende Umlagerungsreaktionen von CH₂-NH-Brücken zu Methylenbrücken zurückzuführen ist. Eine Temperung führt überwiegend zur Umlagerung dieser Methylenbrücken und zur weiteren Vernetzung des SiO₂, was eine Erklärung für das endotherme Signal in der DSC-Messung bei etwa 280 °C liefert. Für weitere Materialsynthesen erscheint *N,O-Spiro* weniger geeignet, da es keinen Schmelzpunkt zeigt und damit keine kompakten Monolithe gebildet werden können.

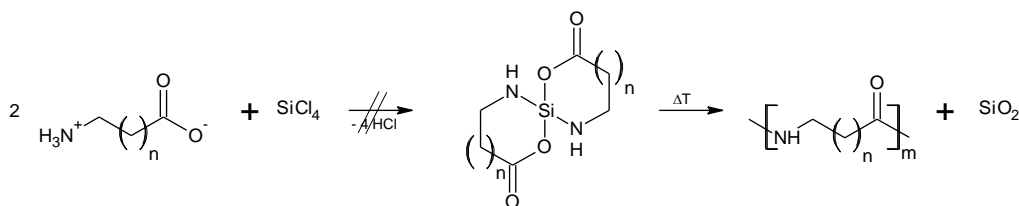
3.3 Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien

Im theoretischen Teil wurde bereits ausführlich über die Herstellung von gefüllten Polyamid 6-Materialien berichtet. Die Veränderungen der mechanischen und thermischen Eigenschaften, wie auch des Barriereverhaltens, der Komposite mit wechselndem Füllstoffanteil bzw. im Vergleich zu reinem PA 6 wurden aufgezeigt. Im Folgenden soll eine neuartige Synthesestrategie zur Herstellung von derartigen PA 6/SiO₂-Kompositmaterialien näher vorgestellt und erläutert werden. Zusätzlich werden die thermischen und mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte untersucht.

3.3.1 Synthesestrategie für Polyamid 6/Siliciumdioxid-Kompositmaterialien

Die scheinbare Zwillingspolymerisation als gekoppeltes Syntheseverfahren, stellt eine Unterart bzw. Erweiterung der Zwillingspolymerisation dar. Auch hier erfolgt *in situ* die Bildung der organischen und der anorganischen Matrix in einem Reaktionsprozess. Allerdings sind mehrere Reaktionskomponenten erforderlich, anders als bei der Zwillingspolymerisation im ursprünglichen Sinne, bei der ein Molekül zu zwei verschiedenen Polymeren reagiert.

Alle Zwillingsmonomere mit Silicium als Zentralatom sind hydrolyseempfindlich, v.a. wenn eine Si–N-Bindung vorhanden ist. Die Hydrolyseempfindlichkeit setzt die Verwendung von getrockneten und aprotischen Lösungsmitteln voraus und genau hier liegt die Problematik für Monomere aus ω -Aminocarbonsäuren, welche für die ZP im ursprünglichen Sinne notwendig wären (siehe Schema 18).

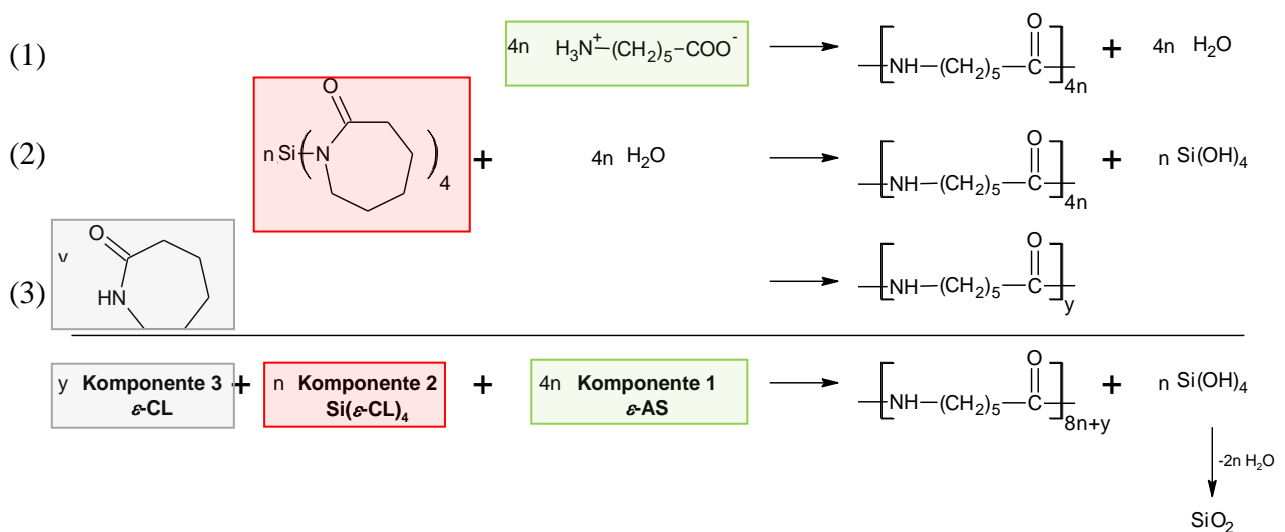


Schema 18. Hypothetische Synthese eines Zwillingsmonomers aus einer ω -Aminocarbonsäure mit Siliciumtetrachlorid und anschließende thermische Polymerisation.

Aminocarbonsäuren liegen als Zwitterionen vor, sodass für die Synthese der angestrebten Zwillingsmonomere bisher kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte. Um dennoch Polyamide für die Zwillingspolymerisation zu erschließen, wurde ein gekoppeltes

Syntheseverfahren, die scheinbare Zwillingspolymerisation, entwickelt. Die gekoppelte Reaktionsführung wird notwendig, da die eingesetzten, sogenannten Defizit-Zwillingsmonomere nicht homopolymerisationsfähig sind. Hier ist eine Kombination verschiedener Teilreaktionen und eines weiteren Monomers, neben dem Zwillingsmonomer notwendig, um sowohl die anorganische als auch die organische Matrix im gleichen Zeitfenster zu erhalten. Sowohl die Reaktionsführung, der entstehende Füllstoffanteil als auch die Verhältnisse der eingesetzten Ausgangsstoffe zueinander sind wichtig für die Homogenität der Produkte.

Bei der scheinbaren Zwillingspolymerisation kommen mindestens zwei, im Regelfall drei verschiedene Komponenten zum Einsatz, um PA 6/SiO₂-Kompositmaterialien zu erhalten. Die Kompositbildung (siehe Schema 19) findet in drei verschiedenen, miteinander gekoppelten Teilreaktionen statt und soll zunächst für ein Drei-Komponenten-System näher erklärt werden. Es handelt sich hier um eine theoretische Bruttoreaktionskaskade. In späteren Abschnitten wird der genaue Verlauf näher diskutiert.



Schema 19. Herstellung von Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien aus drei Komponenten in einem Reaktionsprozess. Das Drei-Komponenten-System besteht aus ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Caprolactam und $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$

ϵ -Aminocapronsäure als **Komponente 1** setzt einerseits Wasser für den zweiten Reaktionsschritt unter Bildung von Polyamid 6 frei. Andererseits ist ϵ -AS für die hydrolytisch induzierte ϵ -Caprolactam-Polymerisation notwendig.

Komponente 2, welche aus ϵ -caprolactam-haltigen Siliciummonomeren besteht, reagiert unter Hydrolyse mit dem aus Komponente 1 entstandenen Wasser. Dabei bildet sich zum einen ϵ -Caprolactam, welches wiederum hydrolytisch induziert zu Polyamid 6 reagiert. Zum

anderen entsteht theoretisch Tetrahydroxysilan. Bei der Reaktion ist die Stöchiometrie zwischen entstehendem Wasser bzw. der eingesetzter Menge an Aminocarbonsäure und der Menge des Siliciummonomers zu beachten, da ein zu hoher Wasseranteil hohe Polymerisationsgrade verhindert. Ein zu geringer Anteil an ε -Aminocapronsäure erschwert hingegen die Polymerisation bis zu hohen Umsätzen, da das vorhandene ε -Caprolactam nur unvollständig abreagieren kann. Darauf wird später näher eingegangen.

Bei der **Komponente 3** handelt es sich um ε -Caprolactam, welches hydrolytisch induziert zu Polyamid 6 reagiert. Die einzelnen Komponenten können auch als Gemische oder variierende Stoffmengenanteile, beispielsweise für verschiedene Füllstoffanteile, eingesetzt werden. Es ist jedoch immer auf die genaue Stöchiometrie zwischen Aminosäure und Siliciummonomer zu achten.

Im Folgenden sind weiterhin auch Zwei-Komponenten-Systeme ohne Teilreaktion (3) aus Schema 19 beschrieben.

Zusätzliche Variationsmöglichkeit ist die Substitution einzelner Lactam-Substituenten im Silicium-Monomer durch Alkylreste. Im Folgenden erfolgte die Verwendung von Methyl- oder Dimethyl-substituierten Monomeren in Vier-Komponenten-Systemen. Diese wurden unter anderem gewählt, um neben dem Silicium-Monomeren $\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})_4$ mit vier Vernetzungsstellen auch noch andere Monomere beispielsweise mit drei Verknüpfungsstellen zuzugeben, die sich bei der Partikelbildung eher an der Außenseite der Füllstoffpartikel anreichern, wie es in Abbildung 39 schematisch dargestellt ist.

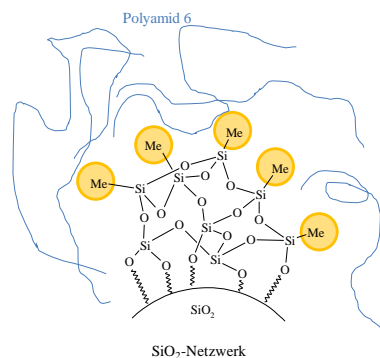


Abbildung 39. Schematische Darstellung eines Polyamid 6/SiO₂-Methylsiloxan-Kompositmaterials und die Ausbildung der Füllstoffpartikel bei Kombination der Si-Monomere $\text{MeSi}(\varepsilon\text{-CL})_3$ und $\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})_4$.

Die Qualität der Kompositmaterialien ist mittels der Auswahl und Zusammensetzung der Reaktanden, der Stöchiometrie, der Reaktionstemperatur, der gewählten Reaktionszeit und vielen anderen Parametern beeinflussbar. Entsprechend wurde eine Vielzahl von Reaktionen durchgeführt.

Um reproduzierbare Reaktionsbedingungen bei inerter Atmosphäre zu gewährleisten, wurde ein Hochdrucklaborautoklav (Abbildung 40) mit einem Fassungsvermögen von etwa 300 mL in die Laborausrüstung aufgenommen. Dieser ist für Drücke bis zu 200 bar und Temperaturen bis 300 °C ausgelegt und ermöglicht eine Flüssig- oder Gasprobenentnahme während der Reaktion sowie die Zugabe geringer Mengen Feststoff. Durch den leistungsstarken Rührmotor als Antrieb des Ankerrührers ist eine Homogenisierung bis zu einer hohen Schmelzeviskosität möglich. Der innenliegende, optional einsetzbare Teflonbecher beschränkt zwar die Reaktionstemperatur auf 230 °C, vereinfacht aber enorm die Reinigung nach der Kompositherstellung. Ein Anschluss an das Argonversorgungssystem ermöglicht zum einen die Reaktionsdurchführung unter Inertgasatmosphäre und zum anderen einen anfänglichen Überdruck von etwa 8 bar.

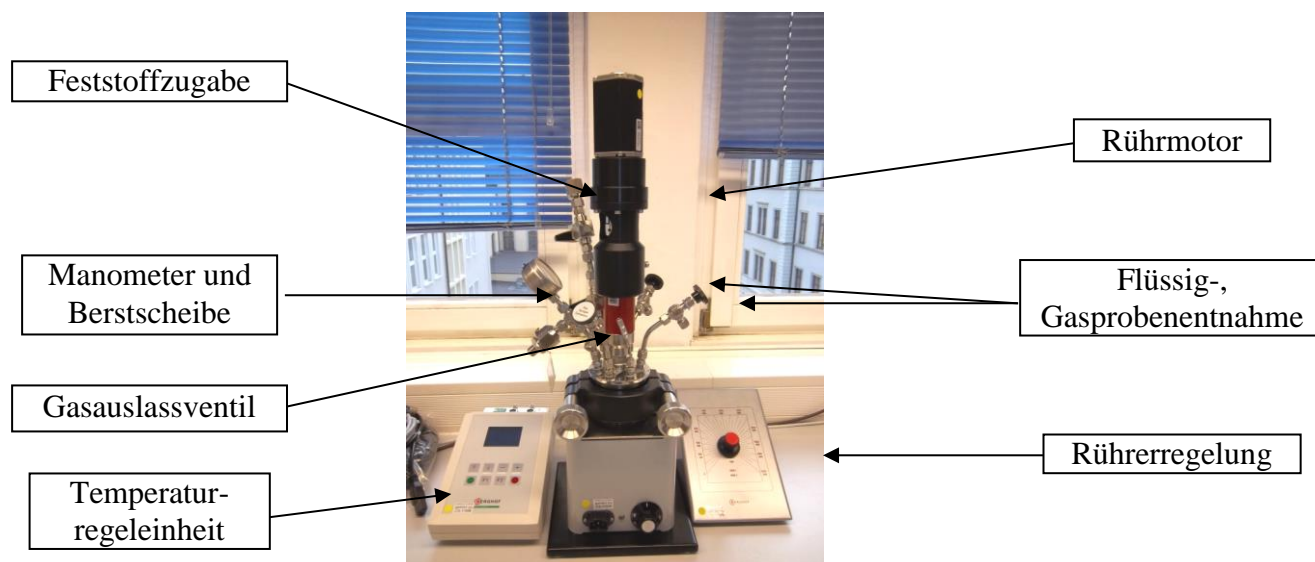


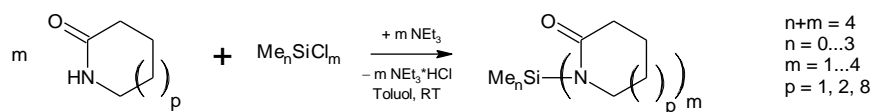
Abbildung 40. Laborautoklav mit Feststoffzugabe, leistungsstarkem Ankerrührer, Flüssig- und Gasprobenentnahme, Temperaturüberwachung/-steuerung, Druckanzeige.

Alle im Folgenden beschriebenen Kompositsynthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, in diesem Hochdruck-Laborautoklaven durchgeführt.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Zur Herstellung von Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien war es zunächst notwendig, eine geeignete Syntheseroute zur Herstellung lactam-haltiger Siliciummonomere zu erarbeiten. Letztlich hat sich die Synthese aus dem entsprechenden Lactam und Alkylchlorsilanen in Toluol mit Triethylamin als Base bei Raumtemperatur als geeignet erwiesen (siehe Schema

20). Der so entstehende, weiße Niederschlag aus Triethylammoniumchlorid als Nebenprodukt war von dem in Toluol löslichen Produkt leicht abtrennbar.

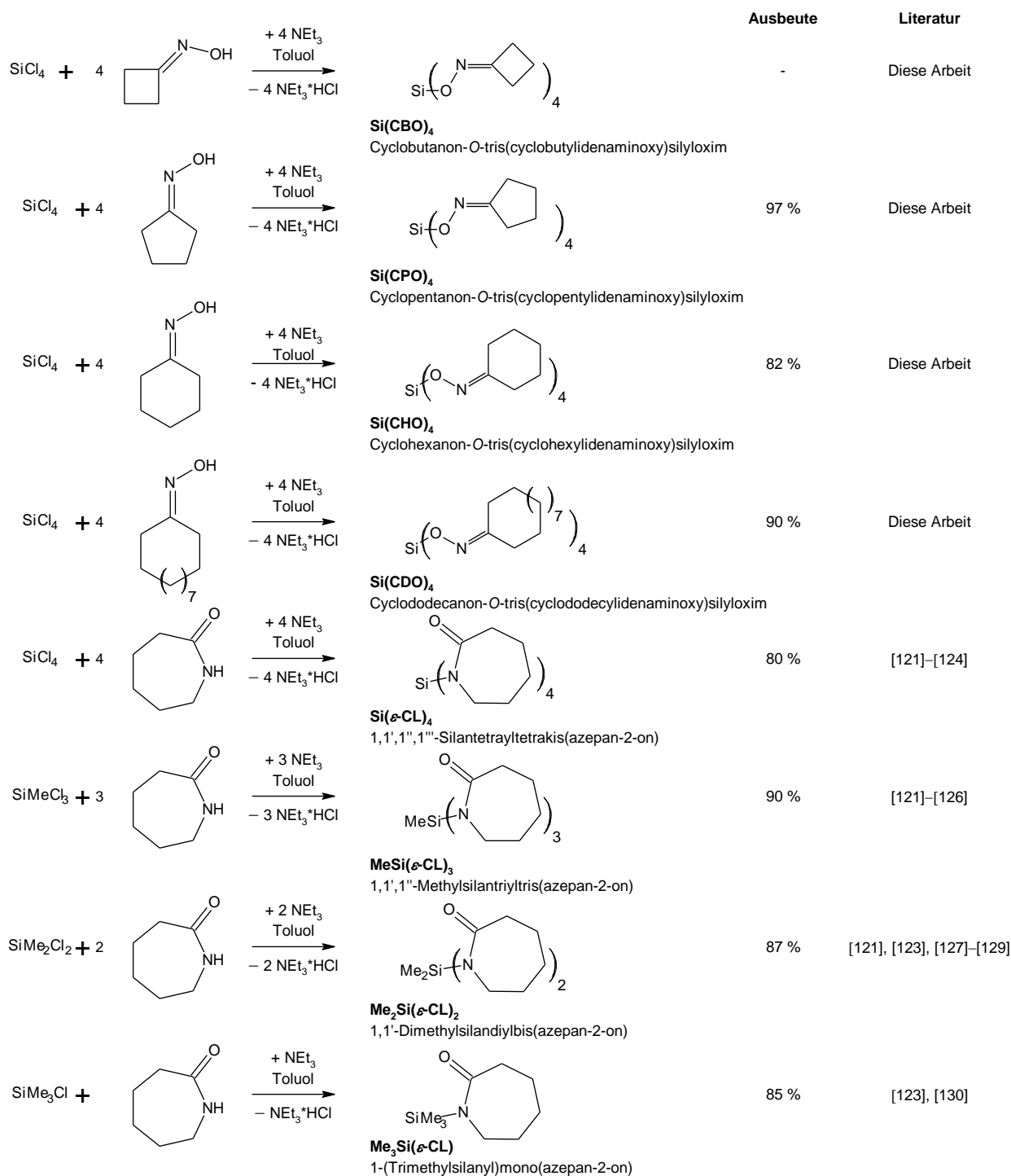


Schema 20. Synthese von lactam-haltigen Siliciummonomeren.

Als Chlorsilane wurden Tetrachlorsilan ($n=0$), Chlortrimethylsilan ($n=3$), Dichlordimethylsilan ($n=2$) und Trichlormethylsilan ($n=1$) eingesetzt. Als Variation wären prinzipiell auch Phenyl-, Alkenyl- oder andere Alkylreste am Silicium sowie der Einsatz anderer Lactame bzw. Oxime möglich. In Schema 21 sind die hergestellten Silicium-Lactam- und Silicium-Oxim-Verbindungen aufgeführt.

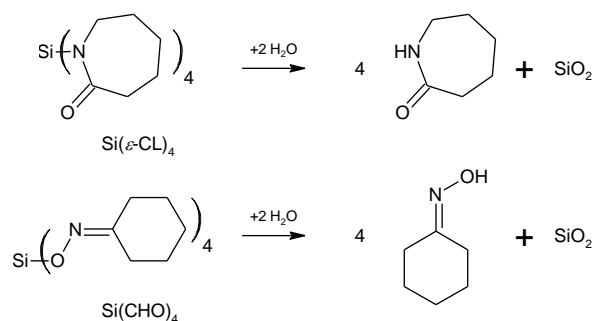
Bei Raumtemperatur ist der Anteil an Nebenprodukten bei der Herstellung der Lactam-Monomere gering, wie z.B. die Ausbildung einer Si–O- statt einer Si–N-Bindung, wie in Schema 20. Auch der Anteil an nicht umgesetztem Lactam ist vernachlässigbar, sodass eine Aufreinigung nicht notwendig ist. Eine Ausnahme bildete das Produkt aus Dodecanlactam. Hier war nur ein geringer Umsatz zu verzeichnen. Bei der Synthese zeigten sterische Faktoren, wie die Ringgröße und die Anzahl der Lactamsubstituenten, wie auch die Reaktionstemperatur, einen Einfluss auf die Ausbildung von Si–O- oder Si–N-Bindungen. Hohe Reaktionstemperaturen begünstigten hierbei die Ausbildung von Si–O-Bindungen. In ersten Syntheserversuchen entstanden bei Reaktionstemperaturen von etwa 120 °C aufgrund dieser Lactam-Lactim-Tautomerie uneinheitliche Produkte.

Da als Produkte PA 6/SiO₂-Komposite hergestellt werden sollten, werden im Folgenden nur die Verbindungen aus ϵ -Caprolactam und Cyclohexanonoxim von Interesse sein.



Schema 21. Übersicht über hergestellte Silicium-Lactam- bzw. Silicium-Oxim-Verbindungen sowie Ausbeuten der hergestellten Monomere.

Bei Zugabe von Wasser reagieren die Produkte bei Raumtemperatur teilweise heftig unter Hydrolyse, wie in Schema 22 am Beispiel von **Si(ε-CL)₄** und **Si(CHO)₄** gezeigt. Bei der Reaktion bildet sich Siliciumdioxid und das ursprünglich als Ausgangsstoff verwendete Lactam bzw. Oxim.



Schema 22. Hydrolyse der Silicium-Lactam- bzw. Silicium-Oxim-Verbindungen.

Die vierfache Substitution der Chloratome durch Cyclohexanonoxim wird in Abbildung 41 deutlich. Diese zeigt eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des hergestellten Silicium-Oxim-Monomers $\text{Si}(\text{CHO})_4$. Die Cyclohexanonoximeinheiten sind über den Sauerstoff an das Siliciumatom gebunden und die Sechsringe liegen erwartungsgemäß in einer Sesselkonformation vor.

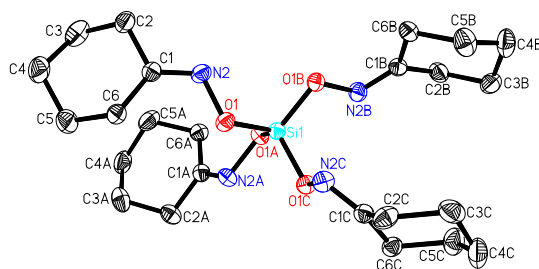
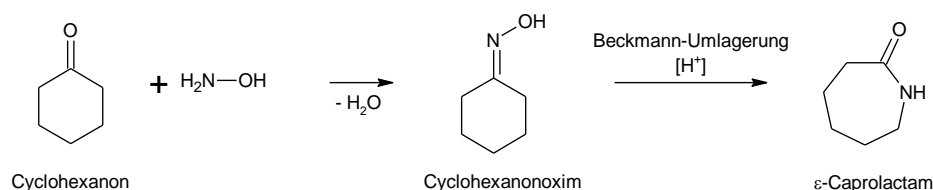


Abbildung 41. ORTEP-Darstellung (50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide) von Cyclohexanon-*O*-tris-(cyclohexylidenaminoxy)silyloxim; H-Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Gedanke, neben Lactamen auch Oxime einzusetzen, ist in der stattfindenden, sauer katalysierten Beckmann-Umlagerung bei der Synthese von Lactamen begründet (siehe Schema 23). Cyclohexanonoxim tritt dabei als Zwischenstufe bei der Herstellung von ϵ -Caprolactam aus Cyclohexanon auf.^[33]



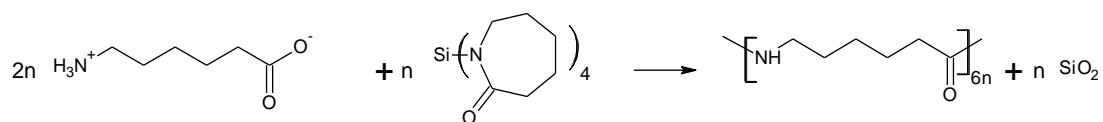
Schema 23. Herstellung von ϵ -Caprolactam aus Cyclohexanon über eine Beckmann-Umlagerung.

Da sich bei weiteren Arbeiten jedoch herausstellte, dass das Silicium-Oxim-Monomer $\text{Si}(\text{CHO})_4$ für die Synthese von Polyamid 6-Kompositen überhaupt nicht geeignet ist, wird darauf im Folgenden nicht weiter eingegangen. Es sei nur noch der Hinweis gegeben, dass das Monomer bei hohen Temperaturen teilweise zersetzt und als Nebenprodukt Cyclohexanon gebildet wird. Auch durch Zugabe von Säuren beim Polymerisationsprozess ist die angestrebte Beckmann-Umlagerung unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht zu beobachten.

3.3.3 DSC-Untersuchungen an Zwei-Komponenten-Systemen

Um den Verlauf des Polymerisationsprozesses an Zwei- und Drei-Komponenten-Systemen näher zu studieren, wurden DSC-Messungen an verschiedenen Stoffgemischen durchgeführt. Bei diesen Messungen ist allerdings zu beachten, dass sie unter Atmosphärendruck durchgeführt werden, d.h. dass flüchtige Substanzen entweichen können und damit die Reaktionswärmen verfälscht werden. Die notwendige Polymerisationswärme wird überlagert durch die Verdampfungswärme des bei der Polymerisation entstehenden Wassers, sowie den endothermen Energiebeitrag des heraussiedenden ϵ -Caprolactams. Trotzdem lassen die Messungen Rückschlüsse auf den Verlauf der Reaktion zu.

Zunächst wurde ein Zwei-Komponenten-System aus ϵ -Aminocapronsäure und dem Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ gewählt. Um exakt stöchiometrische Mengen an Wasser aus der Polymerisation von ϵ -Aminocapronsäure für die Entstehung von SiO_2 aus dem Silicium-Lactam-Monomer zu erhalten, muss das molare Verhältnis von Aminosäure zu $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 2:1 betragen. Schema 24 zeigt die dabei theoretisch ablaufende Reaktion.



Schema 24. Stöchiometrische Reaktion von ϵ -Aminocapronsäure mit $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ im molaren Verhältnis 2:1.

Abbildung 42 zeigt die DSC-Messungen von Zwei-Komponenten-Systemen mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen im Vergleich zum thermischen Verhalten der Reinstoffe ϵ -Aminocapronsäure und dem Silicium-Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$.

Das Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ schmilzt ab etwa 70 °C. Der Schmelzpunkt der ϵ -Aminocapronsäure liegt bei ca. 210 °C. Bei weiterem Erhitzen folgt die

Polymerisationsreaktion unter Wasserabspaltung. Werden die Ausgangsstoffe im Verhältnis 1.8:1 zusammengegeben, ist ab etwa 200 °C ein endothermer Polymerisationspeak zu beobachten, der vermutlich durch die Hydrolyse des $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ überlagert wird. Es schließt sich ein weiterer endothermer Peak ab etwa 220 °C an, welcher vermutlich auf das Entweichen von ϵ -Caprolactam zurückzuführen ist. Diese Vermutung wird noch bekräftigt, wenn die zweite Aufheizkurve dieser cyclischen Messung betrachtet wird (siehe Abbildung 43). Diese zeigt keinen Schmelzpeak für kristallines Polyamid 6 bei ca. 220 °C.

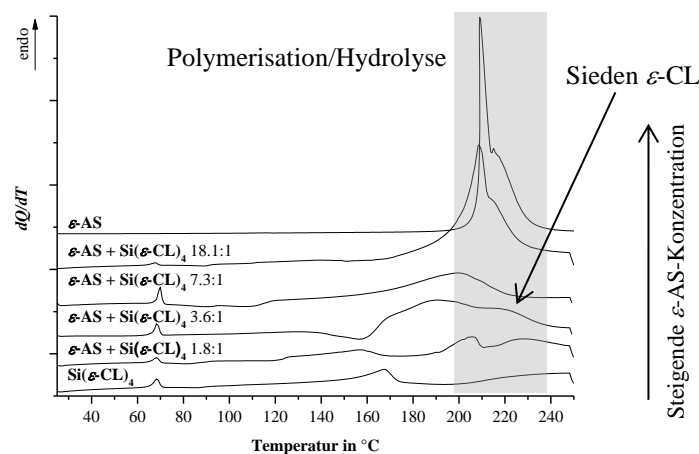


Abbildung 42. DSC-Untersuchungen an Zwei-Komponenten-Systemen aus ϵ -Aminocapronsäure und dem Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ in verschiedenen molaren Verhältnissen, Messung 25–250 °C, Heizrate 10 K/min.

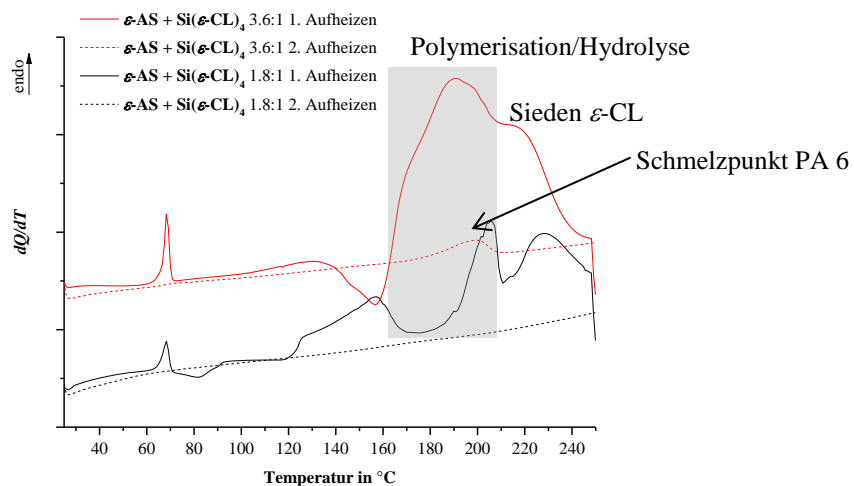


Abbildung 43. DSC-Untersuchungen an Zwei-Komponenten-Systemen aus ϵ -Aminocapronsäure und dem Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ in den molaren Verhältnissen 1.8:1 und 3.6:1, gezeigt ist die erste und zweite Aufheizkurve einer cyclischen Messung von 25–250 °C, Heizrate 10 K/min.

Eine mögliche Erklärung für den fehlenden Schmelzpeak wäre, dass sich nur sehr wenig Polyamid 6 gebildet hat und so sehr kleine Kristallite mit einem sehr hohen Füllstoffanteil entstanden sind. So würde der Schmelzpeak sehr breit erscheinen und nicht als solcher erkannt werden. Bei Einsatz der Aminocarbonsäure und dem Siliciummonomer im Verhältnis 3.6:1 ist bereits das entstandene PA6 anhand des Schmelzpunktes in der zweiten Aufheizkurve bei ca. 200 °C nachweisbar.

Werden die Substanzen im Verhältnis von 7.3:1 zusammengegeben (Abbildung 42), findet die Polymerisation ab etwa 170 °C statt. Es ist kein unmittelbares Entweichen des ϵ -Caprolactams zu beobachten.

Die Beobachtungen der einzelnen Messungen lassen vermuten, dass zunächst eine Polymerisation der ϵ -Aminocapronsäure unter Wasserabspaltung stattfindet (siehe Abbildung 44, Teilreaktion (1)). Das entstandene Wasser führt nun zur Hydrolyse des Silicium-Lactam-Monomers unter Bildung von SiO_2 und ϵ -Caprolactam (Teilreaktion (2)), welches dann entweicht, wenn die Konzentration an ϵ -Aminocapronsäure für das Auslösen der Lactam-Polymerisation nicht ausreicht (Teilreaktion (3)). Dies ist letztlich auch einer der Gründe für die Agglomerationsneigung der Siliciumdioxid-Partikel. Die zweite Teilreaktion findet unmittelbar nach Entstehung des Reaktionswassers in Teilreaktion (1) statt. Die dritte Teilreaktion folgt allerdings etwas verzögert, sodass sich die Viskosität der Schmelze nur langsam erhöht und die Füllstoffpartikel agglomerieren können.

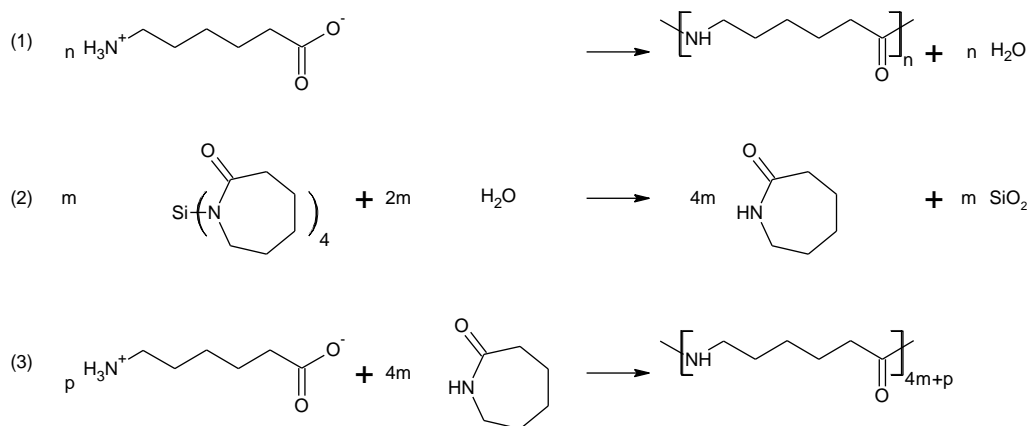


Abbildung 44. Möglicher Reaktionsverlauf bei der Polymerisation von Zwei-Komponenten-Systemen.

3.3.4 DSC-Untersuchungen an Drei-Komponenten-Systemen

Zusätzlich wurden auch Drei-Komponenten-Systeme aus ε -Aminocapronsäure, dem Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})_4$ und ε -Caprolactam mittels DSC in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen genauer untersucht. Das Verhältnis von ε -Aminocapronsäure zu Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})_4$ wurde dabei immer konstant gehalten und die Menge an zugesetztem ε -Caprolactam variiert. In einer ersten Versuchsreihe betrug das molare Verhältnis von ε -Aminocapronsäure zu Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})_4$ 3.6:1 (siehe Abbildung 45).

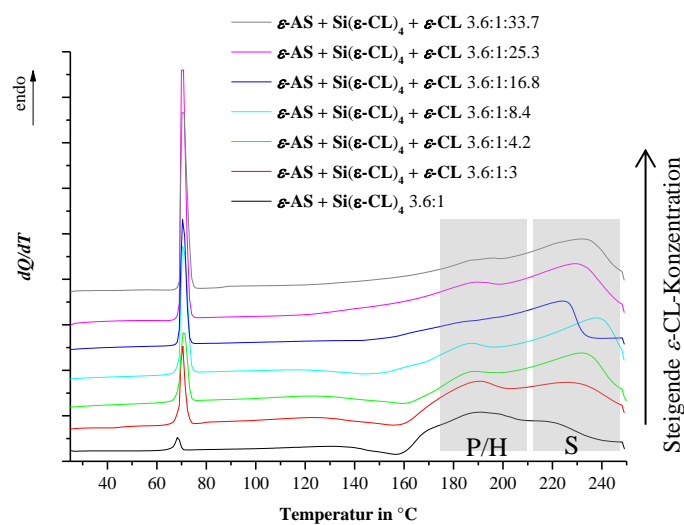


Abbildung 45. DSC-Untersuchungen an Drei-Komponenten-Systemen bestehend aus ε -Aminocapronsäure, dem Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\varepsilon\text{-CL})_4$ und ε -Caprolactam in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen, Messung 25–250 °C, Heizrate 10 K/min; P/H – Polymerisation, Hydrolyse; S – Sieden.

In den Messungen kann ein endothermer Polymerisationspeak bei etwa 190 °C beobachtet werden. Es zeigt sich aber auch, dass mit zunehmender ε -Caprolactam-Menge, die entweichende Menge an diesem deutlich steigt. Zusätzlich ist gravimetrisch nach der Messung ein großer Masseverlust zu verzeichnen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Konzentration an ε -Aminocapronsäure verdoppelt, um einen besseren Umsatz des ε -Caprolactams zu erzielen. (siehe Abbildung 46).

Die Messungen zeigen, dass mit einer erhöhten Konzentration an ε -Aminocapronsäure das Entweichen von ε -Caprolactam verringert werden kann. Die Polymerisationsreaktion findet bei etwa 180–190 °C statt. Mit zunehmendem ε -Caprolactam-Anteil ist der endotherme Peak

für das entweichende ϵ -Caprolactam bei 230–240 °C stärker ausgeprägt. Auch hier ist wieder ein deutlicher Masseverlust am Ende der Reaktion zu verzeichnen.

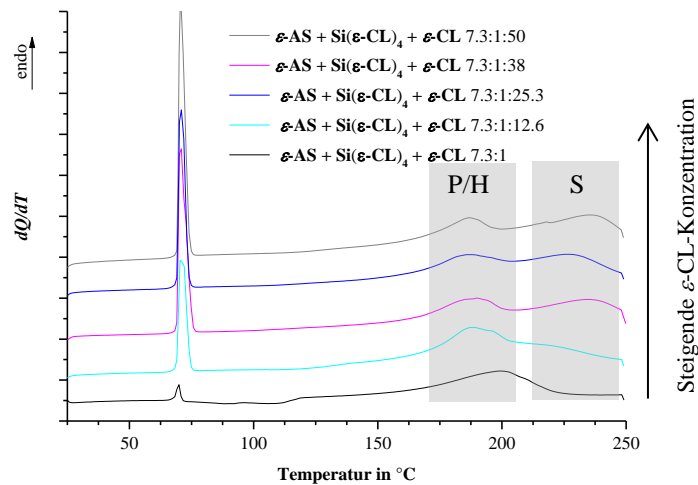


Abbildung 46. DSC-Untersuchungen an Drei-Komponenten-Systemen bestehend aus ϵ -Aminocapronsäure, dem Silicium-Lactam-Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ und ϵ -Caprolactam in verschiedenen molaren Verhältnissen, Messung 25–250 °C, Heizrate 10 K/min; P/H – Polymerisation, Hydrolyse; S – Sieden.

Die DSC-Messungen machen deutlich, dass nicht nur stöchiometrische Mengen an ϵ -Aminocapronsäure und $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ im Verhältnis 2:1 nötig sind. Es sind höhere Anteile der ϵ -Aminocapronsäure vor allem für die hydrolytische Induzierung der ϵ -Caprolactam-Polymerisation notwendig. Zudem zeigt sich, dass sich die Polymerisation unter Atmosphärendruck nachteilig auf den Umsatz auswirkt, da ϵ -Caprolactam ungehindert entweichen kann. Anhand der Messungen kann vermutet werden, dass zunächst das aus der ϵ -Aminocapronsäure-Polymerisation entstehende Wasser zur Hydrolyse des Silicium-Lactam-Monomers unter Bildung von SiO_2 und ϵ -Caprolactam führt. Das entstandene ϵ -Caprolactam kann dann aus dem Reaktionsgemisch entweichen. In der Literatur wird beschrieben, dass eine Substitution des Stickstoffatoms zu einer Verringerung der Reaktivität der Lactame führt.^[131] Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass die an das Silicium gebundenen Caprolactameinheiten langsamer polymerisieren als freies ϵ -Caprolactam. Die Polymerisationsreaktion des ϵ -Caprolactams ist in Summe exotherm.^{[66],[131]} Bei den oben genannten Beispielen wird allerdings in Summe eine endotherme Reaktion beobachtet, da ohne Druck ein Energiebeitrag für das verdampfende Wasser und das entweichende ϵ -Caprolactam mit bestimmt wird. In Abbildung 47 sind die Schmelz- und Kristallisationswärmen sowie die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der oben

beschriebenen DSC-Versuche gegen die theoretisch berechneten Füllstoffgehalte bei vollständigem Umsatz aufgetragen.

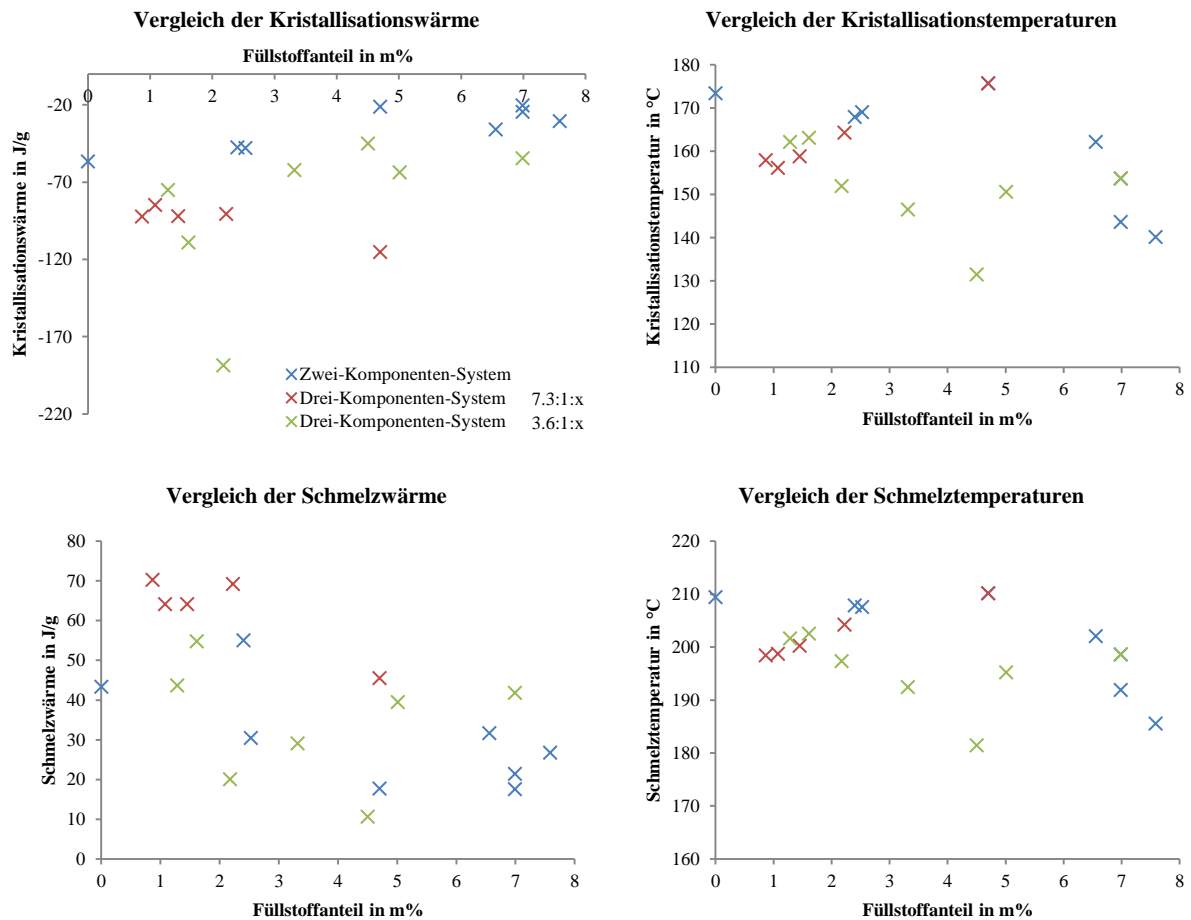


Abbildung 47. Vergleich der mittels DSC ermittelten Schmelz- und Kristallisationswärmen und der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen aus den cyclischen DSC-Messungen; 25–250 °C, Heiz-, Abkühlrate 10 K/min, unter N₂, Schmelzpunkt bestimmt bei 2. Aufheizen; Schmelz- bzw. Kristallisationswärme für Dreistoffsysteme normiert auf die Endmasse.

Laut Literaturangaben^{[101],[102],[132]–[134]} sollte z.B. ein Trend bei den Kristallisationspunkten abzulesen sein. Zu erwarten wäre, dass sich der Kristallisationspunkt zu höheren Temperaturen verschiebt, je höher der Füllstoffanteil ist, da so zunehmend mehr Kristallisationskeime vorhanden sind. Im Gegensatz dazu wird von Zhang *et al.* publiziert, dass die Kristallisationspunkte mit kovalent verknüpftem Füllstoff sinken im Vergleich zu reinem Polyamid 6. Die Ursache ist hier mit der sinkenden Kristallinität des Materials angegeben.^[135] Für aus Wasserglas hergestellte SiO₂-Partikel in einer Polyamid 6-Matrix wird hingegen ebenfalls gezeigt, dass sich die Kristallisationstemperatur verringert.^[100] Anhand der DSC-Messungen sind, wie bei Vergleich der einzelnen Literaturangaben, eher

widersprüchliche Trends hinsichtlich einer Verringerung oder Erhöhung des Kristallisationspunktes mit steigendem Füllstoffanteil ablesbar.

Die Schmelztemperatur sollte laut Literaturangaben mit steigendem Füllstoffgehalt sinken, da sich zunehmend kleinere Kristallite bilden, welche bei niedrigeren Temperaturen aufschmelzen.^[80] Auch dies kann in den cyclischen DSC-Messungen nicht beobachtet werden.

Hasan *et al.* beschreiben für Füllstoffanteile von bis zu 2 Masse% SiO₂ eine Erhöhung der Schmelzwärme von 55 J/g für reines PA 6 auf 64 J/g für 2 Masse% Füllstoff durch gute Wechselwirkungen zwischen PA 6 und SiO₂. Damit verbunden wird auch eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades von 24 % auf 28 % mit 2 Masse % SiO₂ beobachtet.^[136] Dieser Effekt kann anhand der durchgeführten DSC-Messungen ebenfalls nicht nachvollzogen werden.

Zusätzlich wird eine Veränderung des Kristallisationsverhaltens im Hinblick auf die ausgebildete Kristallmodifikation erwartet. So wurde gefunden, dass mit Füllstoff eine stärker ausgeprägte Neigung zur Kristallisation in γ -Modifikation zu beobachten ist.^[76] Dieser Trend kann an den oben gezeigten und beschriebenen modellhaften DSC-Messungen nicht bestätigt werden. Es bildet sich überwiegend die α -Modifikation aus. Auch die Schmelz- und Kristallisationswärmern zeigen kein eindeutig lineares Verhalten. So kann zum Beispiel kein Trend zur Verringerung oder Erhöhung des Kristallisationsgrades bestimmt werden.

Die Gründe für das veränderte Verhalten der Kompositmaterialien gegenüber den Literaturangaben können vielfältig sein. Zum einen wurden bisher die Untersuchungen des thermischen Verhaltens meist an PA 6-Kompositmaterialien, hergestellt mit Hilfe von Schichtsilikaten, durchgeführt. Hier ist sicherlich ein etwas anderes Verhalten des Komposits zu erwarten, als bei sphärischen Partikeln. Weiterhin ist auch die Qualität der Dispergierung des Füllstoffes entscheidend, wie auch die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung. Für die aus Zwei- und Drei-Komponenten-Systemen hergestellten Kompositmaterialien ist anzunehmen, dass die Partikelgröße mit zunehmender Füllstoffkonzentration steigt und möglicherweise auch die Verteilung über das Kompositmaterial schlechter wird, sodass sich kein linearer Zusammenhang zwischen Kristallisations- und Schmelzpunkten und dem Füllstoffgehalt erkennen lässt. Für die thermischen Eigenschaften des Materials ist offenbar auch wichtig, wie die Herstellung erfolgte, d. h. ob ein Zwei- oder Drei-Komponenten-System genutzt wurde und wie das Verhältnis von Initiator zu Silicium-Monomer ist. Dies hat einen großen Einfluss auf den erreichten Umsatz und damit auf den tatsächlichen Füllstoffgehalt des Kompositmaterials. Letztlich ist durch die Abweichung von den Literaturangaben in den hier

gezeigten Modellversuchen auch für die in größerem Maßstab hergestellten Kompositmaterialien des folgenden Abschnittes kein lineares Verhalten zu erwarten.

3.3.5 Synthese von PA 6/SiO₂-Kompositmaterialien

Für die Herstellung der Kompositmaterialien wurden zunächst einige Vorversuche gemacht, welche mit **VPxx** gekennzeichnet sind. Anhand dieser Ergebnisse konnte dann eine Variation bzw. Optimierung der Polymerisationsversuche (**Pxx**) erfolgen. Variiert wurden die Stoffmengenverhältnisse, die gewählten Ausgangsstoffe, die Zugabereihenfolge, die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit.

Für die Induzierung der Polymerisation wurde **Wasser** oder **ϵ -Aminocapronsäure** eingesetzt. Die Silicium-Monomere **Si(ϵ -CL)₄**, **MeSi(ϵ -CL)₃**, **Me₂Si(ϵ -CL)₂** bzw. **Me₃Si(ϵ -CL)** fanden als Reinstoff bzw. in Kombination Anwendung. Bei der Variation der Füllstoffzusammensetzung wurde neben den Drei-Komponenten-Systemen aus ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Caprolactam und dem Silicium-Monomer **Si(ϵ -CL)₄** auch noch Vier-Komponenten-Systeme verwendet, wobei **Si(ϵ -CL)₄** mit den Silicium-Monomeren **MeSi(ϵ -CL)₃**, **Me₂Si(ϵ -CL)₂** oder **Me₃Si(ϵ -CL)** kombiniert wurde.

Die Synthese der Kompositmaterialien erfolgte in einem Hochdruck-Laborautoklaven wie in Abbildung 40 gezeigt. Alle Reaktionen fanden unter Argon-Atmosphäre, unter erhöhtem Druck nach mehrmaligem Spülen mit Argon, statt. Es hat sich z.B. auch in den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen DSC-Messungen gezeigt, dass unter Atmosphärendruck das zugegebene bzw. entstehende ϵ -Caprolactam entweicht und so nicht mehr für eine weitere Umsetzung zur Verfügung steht. Als essentielle Schlussfolgerung ergab sich damit die Durchführung unter Druck im Autoklaven.

Die Reaktionszeiten lagen meist zwischen 180–210 min.

Mit den Versuchen **P15** und **P16** wurden auch zwei Referenzversuche ohne Füllstoff durchgeführt, zum einen mit ϵ -Aminocapronsäure und zum anderen mit Wasser als Initiator. Der überwiegende Teil der Reaktionen wurde in Substanz durchgeführt. Eine Ausnahme bildet Versuch **P10**, da hier ein Drei-Komponenten-System in dem hochsiedenden Lösungsmittel DIPN polymerisiert wurde.

In folgender Tabelle 10 sind die durchgeführten Autoklavenversuche zusammengefasst. Tabelle 11 zeigt Bilder und DSC-Daten der Kompositmaterialien.

Ausgewählte Proben (in Tabelle 10 durch Unterstreichung gekennzeichnet) wurden mittels Sekundär-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Dies lässt Rückschlüsse auf die Homogenität der Proben zu. Zur Untersuchung wurden die Proben mit Platin beschichtet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Abschnitt 3.3.6.7 bzw. im Anhang gezeigt.


















Tabelle 10. Überblick über die durchgeführten Autoklavenversuche **VP1–VP8** und **P1–P28**; * Extrahierbarer Anteil bestimmt aus Rückstand vor und nach Soxhlet-Extraktion jeweils 8 h mit Wasser und anschließend mit Ethanol, ** Extrahierbarer Anteil: nach 48 h Soxhlet-Extraktion mit Methanol.

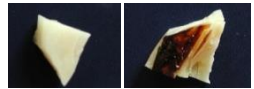
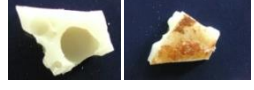
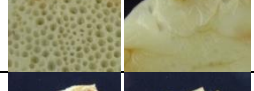




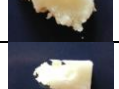





Nr.	Ini	Lactam	Si-Monomer 1	Si-Monomer 2	Stoffmengenverhältnis				Zugabereihenfolge	Extrakt		
					Ini	L	Si 1	Si 2				
VP1	H ₂ O	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	-	6.6	21.1	1	0	ε-CL+H ₂ O 2 h, 230 °C, 2.5 bar	Si(ε-CL) ₄ 2 h, 230 °C	25.4 %*	
VP2	ε-AS	ε-CL	Aerosil 300	-	1	11.6	1.1	0	ε-CL+ε-AS+Aerosil 300 3 h, 230 °C (keine Argon-Atmosphäre)		14.3 %*	
VP3	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	Me ₂ Si(ε-CL) ₂	2.3	10.5	<1	1.8	ε-CL+ε-AS+Me ₂ Si(ε-CL) ₂ 1 h, 220 °C	Si(ε-CL) ₄ (unvollst.) 3 h, 230 °C	54.0 %*	
VP4	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	-	<4	20.7	1	0	ε-CL+Si(ε-CL) ₄ 1 h, 220 °C	ε-AS (unvollständig) 4 h, 220 °C	97.6 %*	
VP5	ε-AS H ₂ O	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	Me ₃ Si(ε-CL)	1.2 4.4	41.0	1.9	1	ε-CL+Me ₃ Si(ε-CL)+Si(ε-CL) ₄ 1 h, 230 °C, 8 bar; 1 h, 220 °C	ε-AS / H ₂ O 3 h, 220 °C, 1 bar	99.1 %*	
VP6	ε-AS	-	-	MeSi(ε-CL) ₃	3	0	0	1	ε-AS+MeSi(ε-CL) ₃ 5 h, 210 °C/220 °C	Synthese im Teflongefäß	38.7 %*	
VP7	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	-	4	42.1	1	0	ε-CL+ε-AS+Si(ε-CL) ₄ 50 µl HCl, 4 h, 230 °C	Synthese im Teflongefäß	37.8 %*	
VP8	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	-	4	21.0	1	0	ε-CL+ε-AS 1.5 h, 160 °C	Si(ε-CL) ₄ 4 h, 250 °C	Synthese im Teflongefäß	7.1 %*
P1	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	Me ₃ Si(ε-CL)	8.8	41.0	1.9	1	ε-CL+ε-AS+Me ₃ Si(ε-CL)+Si(ε-CL) ₄ 3 h, 230 °C, 14 bar		19.4 %*	
P2	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	MeSi(ε-CL) ₃	19.0	83.9	4.0	1	ε-CL+ε-AS+MeSi(ε-CL) ₃ +Si(ε-CL) ₄ 3 h, 230 °C		12.7 %*	
P3	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	MeSi(ε-CL) ₃	11.0	42.0	2.0	1	ε-CL+ε-AS+MeSi(ε-CL) ₃ +Si(ε-CL) ₄ 3 h, 230 °C, 7.5 bar		6.5 %*	
P4	ε-AS	ε-CL	Si(ε-CL) ₄	MeSi(ε-CL) ₃	19.1	11.3	4.0	1	ε-CL+ε-AS+MeSi(ε-CL) ₃ +Si(ε-CL) ₄ 3 h, 230 °C, 7.5 bar		3.6 %*	










P5	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4.0	21.1	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS 1.5 h, 180 °C	140 °C	Si(ϵ -CL) ₄ 2.5 h, 220 °C, 7.5 bar	12.6 %*
P6	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4.1	21.1	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS 1 h, 220 °C	180 °C	Si(ϵ -CL) ₄ 1 h, 180 °C, 8 bar	0.7 %*
P7	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4.0	21.0	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS 1 h, 220 °C	Si(ϵ -CL) ₄ 3 h, 230 °C		6.1 %*
P8	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4.0	11.3+ 9.9	1	0	ϵ -CL (8 g)+ ϵ -AS, 2 h, 200 °C, 10 bar		3 h, 220 °C	31.3 %*
P9	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	Me ₂ Si(ϵ -CL) ₂	4.7	21.1	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS +Me ₂ Si(ϵ -CL) ₂ 1 h, 220 °C		Si(ϵ -CL) ₄ 2.5 h, 230 °C	3.8 %*
P10	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	3.9	20.4	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS +Si(ϵ -CL) ₄ DIPN, 4 h, 230 °C			71.3 %*
P11	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4.0	21.1	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS +Si(ϵ -CL) ₄ 3 h, 230 °C			6.6 %*
P12	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	MeSi(ϵ -CL) ₃	17.5	36.6	3.6	1	ϵ -CL+ ϵ -AS +MeSi(ϵ -CL) ₃ +Si(ϵ -CL) ₄ 3 h, 210 °C			15.0 %**
P13	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	MeSi(ϵ -CL) ₃	17.5	36.6	3.6	1	ϵ -CL+ ϵ -AS +MeSi(ϵ -CL) ₃ +Si(ϵ -CL) ₄ 3 h, 220 °C			14.0 %**
P14	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	MeSi(ϵ -CL) ₃	17.5	36.6	3.6	1	ϵ -CL+ ϵ -AS +MeSi(ϵ -CL) ₃ +Si(ϵ -CL) ₄ 3 h, 230 °C			12.0 %**
P15	ϵ -AS	ϵ -CL	-	-	1	4.4	0	0	ϵ -CL+ ϵ -AS 3 h, 230 °C			10.0 %**
P16	H ₂ O	ϵ -CL	-	-	1	11.8	0	0	ϵ -CL+H ₂ O 4 h, 230 °C			19.0 %**
P17	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4	43.5	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS +Si(ϵ -CL) ₄ 3.5 h, 230 °C, 8 bar			31.9 %**
P18	ϵ -AS	ϵ -CL	Si(ϵ -CL) ₄	-	4.3	18.0	1	0	ϵ -CL+ ϵ -AS +Si(ϵ -CL) ₄ 3 h, 230 °C, 8 bar			16.4 %**

P19	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.3	18.0	1	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS} + \text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 3.5 h, 230 °C, 8 bar		14.8 % **
P20	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.3	18.0	1	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS} + \text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 4 h, 230 °C, 8 bar		17.4 % **
P21	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4	1	1.2	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS} + \text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 3.5 h, 230 °C, 8 bar		11.5 % **
P22	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.0	18.0	1	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS} + \text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 3.5 h, 230 °C, 8 bar		17.1 % **
P23	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.0	18.1	1	0	exakter Reaktionsverlauf siehe experimenteller Teil		18.2 % **
P24	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.0	18.1	1	0			17.1 % **
P25	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.0	18.1	1	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS}$ 60–90 °C	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 250 °C, 10 bar	15.1 % **
P26	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	4.0	18.0	1	0			Nicht bestimmt
P27	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	7.2	41.4	1	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS} + \text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 3.5 h, 230 °C, 8 bar		18.7% **
P28	ϵ -AS	ϵ -CL	$\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$	-	2.4	3.7	1	0	$\epsilon\text{-CL} + \epsilon\text{-AS} + \text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ 3.5 h, 230 °C, 8 bar		21.0% **

Tabelle 11. Ergebnisse der cyclischen DSC-Messung der extrahierten Proben aus Tabelle 10 bei konstanter Heiz-/Abkühlrate von 10 K/min mit einem Temperaturfenster von 25–250 °C; FS – Füllstoffanteil; α - Kristallinitätsgrad.^{[79],[81]}

Probe	Bemerkung	Bild		FS in %	1. Aufheizen			Kristallisieren			2. Aufheizen					
					Int. in J/g	Onset in °C	Peak in °C	Int. in J/g	Onset in °C	Peak in °C	T _G in °C	Int. in J/g	Onset in °C	Peak 1 in °C	Peak 2 in °C	α
VP1	Braun-schwarz			2.1	78.8	198.9	212.8	-40.9	183.4	177.1	-	45.5	196.5	-	216	20.2
VP2	Blasen, Oberseite braun-schwarz, inhomogen			4.8	93.7	215.6	220.1	-68.0	188.6	182.3	-	84.1	211.6	-	221.5	38.4
VP3	Beige			3.7	110.1	210.2	220.7	-68.8	191.6	189.6	53.4	97.4	209.9	211.5	219.3	44.0
VP4	Inhomogen, braun			1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
VP5	Inhomogen, braun			3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
VP6	Hell, relative homogen			9	97.7	183.7	197.4	-51.8	185.2	179.1	89.7	58.0	204.8	-	216.6	27.7
VP7	Hell, relative homogen			1.1	84.3	215.8	219.3	-72.0	191.1	188.6	-	90.2	207.6	208.7	217.7	39.7
VP8	Beige-braun, Blasen			1.8	71.5	207.5	220.2	-59.1	189.0	186.6	51.9	78.3	204.9	-	219.4	34.0
P1	Hell, leicht braun an Rand und Oberseite			2.9	96.5	211.2	222.2	-64.9	190.0	178	58.3	76.1	211.1	-	221.3	34.1
P2	Hell, leicht braun an Rand und Oberseite			2.2	103.0	218.0	222.4	-67.3	190.0	182.8	59.8	84.9	211.4	-	221.2	37.7
P3	Hellbraun an Oberseite, Unterseite hell			2.5	85.9	216.3	223.5	-70.0	188.4	181.6	-	82.5	212.0	-	221.9	36.8
P4	Hell, leichte Verfärbung, etwas inhomogen			5.1	83.6	215.3	222.1	-67.4	191.5	184.8	-	86.0	212.3	-	221.2	39.4

P5	Braun-schwarz an Oberseite, Unterseite beige		1.8	101.7	200.5	215.6	-69.3	188.5	175.4	-	75.6	196.6	-	215	33.5
P6	Hell an Unterseite, braun an Rand und Oberseite		1.8	95.2	218.2	226.6	-63.0	187.9	182.1	58.6	75.6	211.0	-	220.5	33.5
P7	Hell mit braunen Schlieren		1.8	93.8	216.2	222.6	-68.2	188.0	181.2	57.0	86.1	210.8	-	220.5	38.1
P8	Polymer braun-schwarz		2.1	107.5	208.3	219.5	-68.7	187.4	182.4	-	86.0	208.8	-	218.6	38.2
P9	An Oberseite schwarz, inhomogen		2.4	56.5	184.6	216.5	-31.9	187.2	180.9	54.6	44.7	183.1	-	215.9	19.9
P10	inhomogen, Polymer an Glaswand und weißes Pulver		1.8	96.7	211.2	218.5	-65.6	192.1	188.6	-	90.6	211.3	212.4	220.5	40.1
P11	Homogen, weiß, leicht braun an Oberseite		1.8	89.1	213.8	221.4	-66.1	190.8	183.6	53.3	80.0	212.2	-	220.7	35.4
P12	Weiß-beige, homogen		3.3	82.9	214.0	220.2	-62.4	192.0	188.6	-	76.8	212.9	212.9	220.9	34.5
P13	Weiß-beige, homogen, wenige Blasen		3.3	80.1	213.8	221.8	-61.1	191.0	182.6	-	73.8	211.6	-	220.7	33.2
P14	Weiß-beige, homogen, wenige Blasen		3.3	97.3	212.7	223	-68.3	191.9	186.5	-	94.0	211.6	-	220.7	42.3
P15	Weiß-beige, homogen, Blasen		0.0	83.7	213.0	220.5	-65.1	190.7	185.1	-	82.7	211.8	-	220.5	36.0
P16	beige, relativ homogen, Blasen		0	104.3	218.1	225.8	-73.0	192.1	188.7	-	96.9	212.0	-	221.4	42.1
P17	Homogen, weiß, leicht braun an Oberseite, viele Bläschen		1.0	118.6	216.5	222.7	-68.7	192.6	186.3	-	99.9	212.4	-	220.8	43.9

P18	Homogen, weiß, leicht braun an Oberseite, Bläschen		2.0	84.8	213.2	221.0	-64.9	188.5	181.0	-	65.6	211.9	-	220.8	29.1
P19P	Pulvergemisch aus Einzelversuchen		2.0	84.4	211.4	219.5	-64.3	190.8	187.3	-	84.9	210.8	211.4	219.0	37.7
P19 1-9 BASF	Homogen, weiß, leicht braun an Oberseite, wenige Bläschen		2.0	81.9	212.3	221.2	-63.7	188.8	180.3	-	83.9	210.7	-	220.6	37.2
				84.7	212.3	221.8	-70.0	188.9	184.5	-	81.3	210.0	-	219.2	35.3
				88.3	217.0	221.2	-59.9	189.3	185.3	-	81.5	210.6	-	219.7	35.4
				88.7	212.2	222.7	-60.1	189.9	185.5	-	82.5	211.4	-	219.9	35.9
				83.2	214.5	221.8	-56.2	188.9	185.2	-	75.7	211.5	-	219.9	32.9
				87.8	212.6	222.3	-58.9	189.9	186.3	-	69.2	212.0	-	220.4	30.1
				87.4	214.3	222.3	-61.6	189.1	184.8	-	69.8	212.0	-	220.2	30.3
				80.1	212.9	220.5	-57.5	188.4	184.1	-	80.2	211.8	-	220.6	34.9
				71.7	211.8	219.5	-59.8	188.4	182.3	-	66.2	210.7	-	220.0	28.8
P20	Homogen, weiß, leicht braun an Oberseite, wenige Bläschen		2.0	84.4	221.7	222.4	-58.7	189.8	174.9	-	71.6	209.5	-	220.7	31.8
P21	Relativ homogen, weiß-beige, wenige Bläschen		5.0	77.1	211.5	219.0	-56.7	187.4	179.4	-	67.7	211.1	-	220.0	31.0
P22	Homogen, weiß-beige, wenige Bläschen	-	2.0	87.6	214.2	220.8	-62.8	189.7	184.8	-	73.5	211.7	212.0	220.2	32.6
P23	Homogen, farblos, rau		2.0	74.6	212.9	223.1	-72.7	187.8	180.8	-	65.0	211.6	-	221.2	28.8
P24			2.0	68.3	216.0	222.9	-67.7	187.9	181.2	-	67.2	212.0	-	220.6	29.8
P25			2.0	68.3	214.1	223.8	-71.7	187.9	181.4	-	68.7	213.3	-	221.0	30.5
P26		-	2.0	Nicht bestimmt											
P27	Homogen, weiß		1.0	95.7	210.1	221.5	-78.1	191.4	188.7	-	57.0	212.2	212.2	220.2	25.0
P28	Homogen, beige		5.0	90.2	213.5	220.4	-70.2	187.9	185.0	-	54.9	209.9	211.2	218.8	25.1

Die erhaltenen Kompositmaterialien sind von recht unterschiedlichem Aussehen. Einige zeigen beispielsweise starke, schwarze Verfärbungen, wenn das Reaktionsgemisch, v.a. bei hohen Temperaturen Luft ausgesetzt war, wie in **VP1**, **P5** oder **P9**. Grundsätzlich war zu beobachten, dass die Produkte bei den Umsetzungen homogener waren, die unter inerter Atmosphäre durchgeführt wurden und von Beginn an alle Ausgangsstoffe im Reaktionsgemisch vorhanden waren. Dies zeigt, dass inerte Bedingungen sehr wichtig für die Bildung homogener Komposite ohne Verfärbungen sind.

Die hydrolytisch induzierte Vorpolymerisation von ϵ -Caprolactam mittels ϵ -Aminocapronsäure oder Wasser und anschließende Zugabe des Silicium-Monomers $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ ist möglich (Versuche **P5–P9**). Dabei haben die Vorpolymerisationstemperaturen Einfluss auf die extrahierbaren Anteile. So führt z.B. eine Vorpolymerisation mit ϵ -Aminocapronsäure bei 140 °C (**P5**) bzw. 200 °C (**P8**) zu einem extrahierbaren Anteil von rund 13 % bzw. sogar 31 %. Die Vorpolymerisation bei 220 °C hingegen bringt extrahierbare Anteile von 1–6 % (**P6**, **P7** und **P9**). Die Homogenität der Proben leidet mitunter, je höher die Vorpolymerisationstemperatur ist (Vergleich **P5–P7**). Für die Probe **P11**, bei der alle Komponenten anfänglich vorgelegt wurden, zeigte sich ein ähnlicher extrahierbarer Anteil von etwa 6 % wie für Probe **P7**, bei der die Komponenten ϵ -Caprolactam und ϵ -Aminocapronsäure vorpolymerisiert und erst dann das Monomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ zugegeben wurde. Entsprechend ist der Umsatz nicht von der Zugabereihenfolge abhängig, wenn die Komponenten über den gleichen Zeitraum von drei Stunden noch weiter gemeinsam zur Reaktion gebracht werden. Die gleichzeitige Zugabe aller Komponenten führt zusätzlich noch zu homogeneren Produkten, da über den gesamten Zeitraum unter Luftausschluss gearbeitet werden kann.

$\text{Me}_2\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_2$ ergab sich als ungeeigneter Füllstoffprecursor, da hier eine besonders starke Schwarzfärbung, vermutlich durch Zersetzungsreaktionen des entstehenden Siloxans, zu beobachten ist (**P9**).

Weiterhin führte die Verwendung von Wasser (z.B. **VP1**, **VP5** und **P16**) bezüglich der Verfärbung, der Homogenität des entstehenden Materials und des Umsatzes zu schlechteren Ergebnissen, als die Induzierung mit ϵ -Aminocapronsäure. Hier waren die gewählten Reaktionszeiten zu kurz, sodass keine hohen Polymerisationsgrade erzielt werden konnten.

Ein Referenzversuch mit Aerosil-Partikeln an Stelle des Silicium-Monomers $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ (**VP2**) führte visuell beurteilt zu einem relativ inhomogenen Produkt. Es gelang bei einem Füllstoffanteil von etwa 2 Masse% nicht, die Aerosil-Partikel vollständig in die Polyamid 6-Matrix einzubetten.

Bei den Versuchen **P12–P14** handelt es sich um Vier-Komponenten-Systeme aus ϵ -Aminocapronsäure, ϵ -Caprolactam und den beiden Silicium-Monomeren **Si(ϵ -CL)₄** und **MeSi(ϵ -CL)₃**, bei denen bei gleichem Füllstoffgehalt von 3.3 Masse% die Reaktionstemperaturen variiert wurden. Hier zeigte sich eine leichte Erniedrigung des extrahierbaren Anteils mit steigender Reaktionstemperatur.

Zusätzlich sollten die molare Masse und die Agglomeratbildung der anorganischen Partikel in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur untersucht werden. Zum Vergleich wurde ein Versuch **P15** der hydrolytisch induzierten Polymerisation von ϵ -Caprolactam mit ϵ -Aminocapronsäure bei 230 °C durchgeführt. Optisch beurteilt erscheinen die Proben homogen, wobei sich mit steigender Reaktionstemperatur kleine Bläschen im Kompositmaterial bilden. Auf die Verteilung der Partikel im Material und die erhaltenen molaren Massen wird später eingegangen.

Bei den Versuchen **P18–P20** wurde die Reaktionszeit variiert. Im Vergleich zu **P19** wurden die Materialien der Versuche **P18** und **P20** mit um 30 Minuten verkürzter bzw. verlängerter Reaktionszeit untersucht. Es wurde kein Einfluss auf den extrahierbaren Anteil beobachtet.

Beim Versuch **P17** erfolgte die Herstellung eines Kompositmaterials mit 1 Masse% Füllstoffanteil, welches einen hohen extrahierbaren Anteil zeigt. Dabei wurde die Stöchiometrie der Reaktanden von den Versuche mit 2 Masse% Füllstoffanteil übernommen (Bsp. **P19**), d.h. das molare Verhältnis von ϵ -Aminocapronsäure zu Silicium-Lactam-Monomer wurde 4:1 gewählt. Gleiches gilt auch für den Versuch **P21**, bei dem 5 Masse% Füllstoffanteil realisiert werden sollten. Bei **P27** und **P28** wurden die Verhältnisse der Einzelkomponenten für 1 bzw. 5 Masse% Füllstoffanteil weiter angepasst. **P27** zeigte dabei einen verminderten extrahierbaren Anteil. Für **P28** wurde eine Erhöhung des extrahierbaren Anteils beobachtet.

P23 bis **P26** sind Autoklavenversuche, die in einem größeren Reaktor in angepasstem Maßstab bei der BASF SE durchgeführt wurden. Die erhaltenen Kompositmaterialien wurden analog **P19** mit 2 Masse% Füllstoffanteil hergestellt. Der Reaktionsverlauf war vergleichbar und wird zusammen mit den erhaltenen Ergebnissen in einem späteren Kapitel ausführlich diskutiert.

3.3.6 Charakterisierung der Kompositmaterialien

Folgende Analysenmethoden wurden gewählt, um die hergestellten Kompositmaterialien genauer zu charakterisieren. Anhand der mittels DSC gewonnenen Daten können Aussagen über das Schmelz- und Kristallisationsverhalten getroffen werden. Weiterhin wurden ATR-FTIR-Spektren für den Nachweis der Reaktion bzw. des entstandenen PA 6 herangezogen. Um die Homogenität der Materialien bezüglich der Verteilung der Füllstoffpartikel näher zu untersuchen, wurden die Proben mittels Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) oder auch mittels HAADF-STEM untersucht. Die TGA-Untersuchungen liefern die Zersetzungstemperaturen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt. Durchgeführte GPC-Analysen von Kompositen und Extrakten liefern sowohl die Molmassen der organischen Polymere, als auch das Verhältnis von Restmonomeren zu kurzkettigen Oligomeren. Von ausgewählten Kompositmaterialien wurden Festkörper-NMR-Spektren angefertigt. Hier ist sowohl ein molekularer Strukturnachweis der organischen Polymere, als auch der anorganischen Matrix möglich.

3.3.6.1 DSC-Untersuchungen

In Tabelle 11 sind die DSC-Daten der hergestellten Kompositmaterialien zusammengefasst. Bei Betrachtung der Integrale der Schmelzvorgänge beim ersten und zweiten Aufheizen kann kein Trend in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt abgelesen werden. Entsprechend verhält es sich mit den Schmelz- und Kristallisationstemperaturen. Dies unterstützt die Ergebnisse aus den cyclischen DSC-Messungen der Zwei- und Drei-Komponenten-Systeme (siehe 3.3.3). Auch hier wurde kein Zusammenhang zwischen Füllstoffgehalt und Schmelz- und Kristallisationswärme bzw. Schmelz- und Kristallisationspunkt beobachtet. Der T_G , soweit dieser aus den Messungen ermittelt werden konnte, wird durch den Füllstoff nicht beeinflusst.^[80]

Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Schmelzwärme des Kompositmaterials ist die vorherige Trocknung des Materials. PA 6 kann bis zu 9.5 % Wasser aufnehmen. Wird nun ungetrocknetes Kompositmaterial für die DSC-Messungen verwendet, so verringert sich in der cyclischen Messung während der ersten Aufheizphase die Masse der Probe durch das verdampfende Wasser. Entsprechend erhält werden zu niedrige, auf die Masse normierte Schmelzenthalpien erhalten.^[80] Gleiches gilt für ungenügend extrahierte Kompositmaterialien, da hier entweichendes Restmonomer ε -Caprolactam die Masse

erniedrigt. Weitere mögliche Ursachen für die Abweichung von den Literaturangaben sind bereits im Kapitel 3.3.3 näher diskutiert worden. Anhand der Messungen können derartige Fehler nicht eindeutig ausgeschlossen werden, trotz einheitlicher Behandlung aller Produkte. Die Proben wurden nach der Herstellung zunächst im Vakuumtrockenschrank getrocknet und anschließend für die DSC-Messung präpariert, trotzdem sind Restmengen an ϵ -Caprolactam nach erfolgter Extraktion oder Restfeuchte nach der Trocknung nicht auszuschließen.

Der Kristallisationsgrad α der hergestellten Komposite variiert zwischen 20 und 44 % (siehe Tabelle 11).^{[79],[81]} Nach Literaturangaben liegt der Kristallisationsgrad für das teilkristalline Gefüge des PA 6 in der Regel bei 30–40 %.^[80] Prinzipiell wurde in der Literatur beobachtet, dass der Kristallisationsgrad in Kompositmaterialien sinkt, im Vergleich zu reinem PA 6.^{[96],[135]} Widersprüchlich dazu beschreiben Hasan *et al.* eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades.^[136] Keiner der beiden Trends ist an den hergestellten Kompositmaterialien zu beobachten. Vergleichswerte bilden hier die hergestellte Polyamid 6-Materialien **P15** und **P16** ohne Füllstoff.

Die Abhängigkeit der Schmelz- bzw. Kristallisationstemperaturen von der Polymerisationstemperatur und dem Füllstoffanteil wurde näher untersucht. Die Charakterisierung der Kompositmaterialien erfolgte nach der Extraktion, sodass nur Beiträge des Polyamid 6 zum Schmelzen und Kristallisieren zu erwarten sind.

Abbildung 48 zeigt das erste und zweite Aufheizen der cyclischen DSC-Messungen der Proben **P12–P15**.

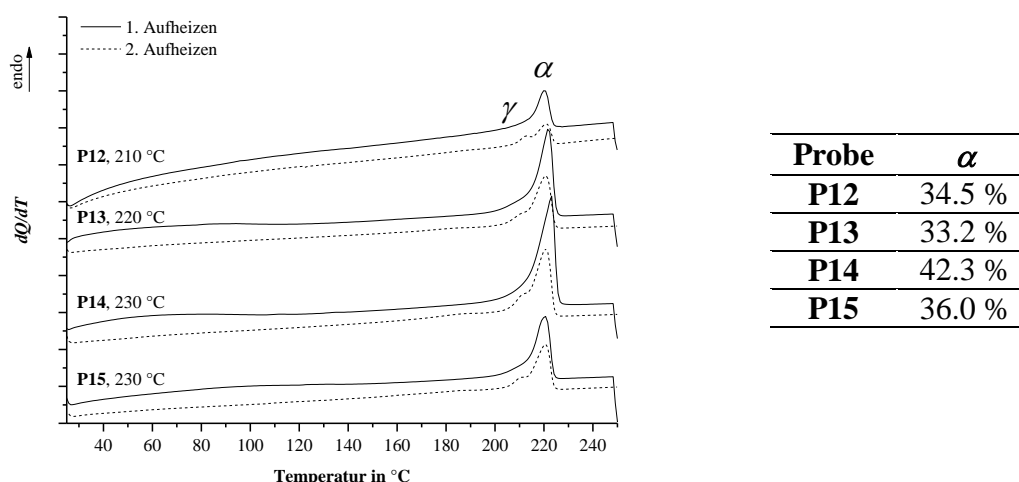


Abbildung 48. 1. und 2. Aufheizkurve der cyclischen DSC-Messungen von **P12–P15**, hergestellt bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, Temperaturbereich 25–250 °C bei konstanter Heizrate von 10 K/min unter N_2 ; rechts: Zusammenfassung der ermittelten Kristallinitätsgrade.^{[79],[81]}

P12–P14 wurden aus einem Vier-Komponenten-System mit etwa 3.3 Masse% Füllstoffanteil bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen hergestellt. **P15** stellt einen Vergleichsversuch ohne Füllstoff dar. Beim ersten Aufheizen ist bei allen Messungen ein leicht unsymmetrischer Peak bei ca. 221 °C zu beobachten, welcher dem Schmelzen der α -Modifikation zuzuordnen ist. Nach erneutem Abkühlen und wieder Aufheizen ist die Ausbildung eines zweiten Peaks bzw. einer Schulter bei ca. 213 °C zu beobachten, welcher durch Schmelzen der Kristallite in der γ -Modifikation verursacht wird. Der mittels DSC bestimmte Kristallinitätsgrad genauso wie die Kristallisationstemperatur zeigen keinen Trend in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Abbildung 49 zeigt die Aufheizkurven der cyclischen DSC-Messungen der Proben **P2–P4**. Bei diesen Messungen sind Proben mit unterschiedlichen Füllstoffanteilen gegenübergestellt.

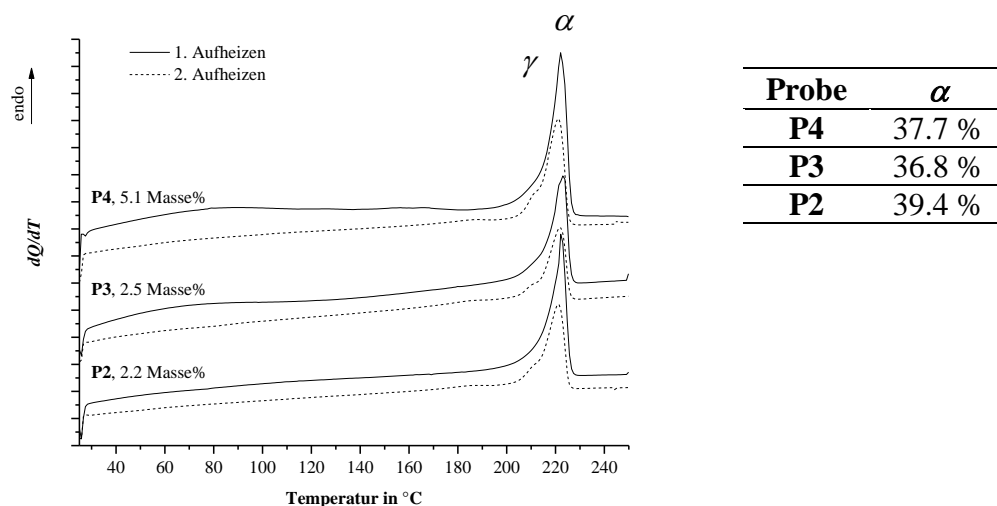


Abbildung 49. 1. und 2. Aufheizkurve der cyclischen DSC-Messungen von **P2–P4**, hergestellt bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, Temperaturbereich 25–250 °C bei konstanter Heizrate von 10 K/min unter N₂; rechts: Zusammenfassung der ermittelten Kristallinitätsgrade.^{[79],[81]}

Ähnlich wie bei den Proben **P12–P15** ist hier im zweiten Aufheizvorgang neben der überwiegend ausgebildeten α - auch die γ -Modifikation zu beobachten. Die Kristallisationstemperaturen zeigen wiederum keinen Trend bezüglich des Füllstoffanteils. Gleiches gilt für die ermittelten Kristallisationsgrade. Diese Erkenntnisse stützen die DSC-Ergebnisse der Modellversuche (siehe Punkt 3.3.3).

3.3.6.2 ATR-FTIR-Untersuchungen

Die IR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode, um die Bildung von Polyamid 6 und SiO_2 nachzuweisen. Zusätzlich lassen sich Aussagen zur vorliegenden Kristallmodifikation bzw. amorphe Anteile im Material treffen.^{[70],[137]}

PA 6 zeigt charakteristische Signale z.B. für die N–H-Valenzschwingung bei ca. 3300 cm^{-1} und für die Amid I- und Amid II-Bande bei 1637 cm^{-1} und 1536 cm^{-1} . Diese charakteristischen Banden konnten bei den hergestellten, in Tabelle 10 aufgeführten Kompositmaterialien mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden.

Mitunter variierte das Verhältnis der Bandenhöhen der Amid I- und II-Bande bei nicht extrahierten Proben. Dies soll am Beispiel der Probe **P18** im Vergleich zu ϵ -Caprolactam in Abbildung 50 erläutert werden. Ursache hierfür ist das nicht umgesetzte ϵ -Caprolactam nach der Umsetzung. Bei hohen ϵ -Caprolactam-Anteilen ist die Amid I-Bande deutlich erhöht und zusätzlich zu größeren Wellenzahlen verschoben.

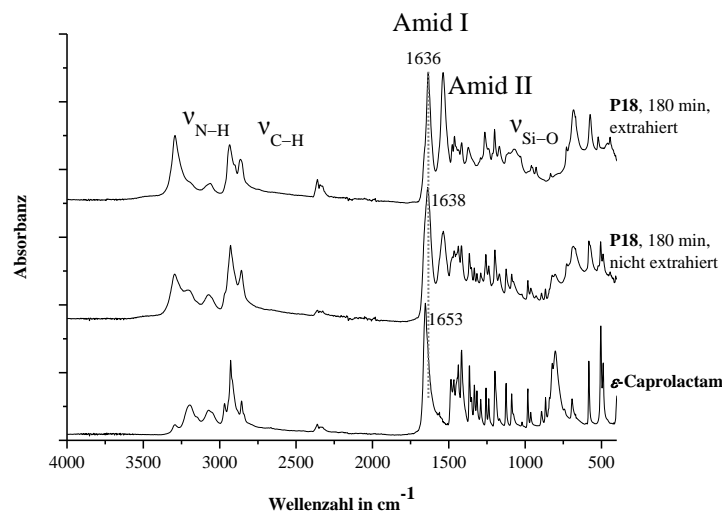


Abbildung 50. ATR-FTIR-Spektren der Probe **P18** vor und nach der Extraktion im Vergleich zu ϵ -Caprolactam; Soxhlet-Extraktion, 48 h, Methanol; normiert auf Amid I-Bande.

In FTIR-Spektren des Polyamid 6 sind im Fingerprintbereich zwischen $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ scharfe Banden für α -kristallines Polymer bei ca. 690 cm^{-1} (Amid V) und 580 cm^{-1} (Amid VI) zu beobachten. Die γ -kristalline Form bedingt Banden bei ca. 712 cm^{-1} (Amid V) und 625 cm^{-1} (Amid VI). Amorphes Polymer führt zu deutlich breiteren Signalen.^{[70],[137]}

In den DSC-Messungen der hergestellten Kompositmaterialien konnte bereits gezeigt werden, dass das PA 6 vorwiegend in der α -kristallinen Modifikation vorliegen.^[138] Dies kann am

Beispiel von **P12–P14** bestätigt werden (siehe Abbildung 51). Es werden Banden bei 685 cm^{-1} und 575 cm^{-1} beobachtet, die der α -Modifikation zugeordnet werden können. Zusätzlich ist eine Schulter bei etwa 710 cm^{-1} und ein intensitätsschwaches Signal bei 617 cm^{-1} für die in geringem Maße vorliegende γ -Modifikation zu beobachten. Weiterhin sind die Banden relativ breit, sodass auch vom Vorhandensein amorpher Anteile ausgegangen werden kann. Die Probenzusammensetzung wird durch die Reaktionstemperatur nicht beeinflusst.

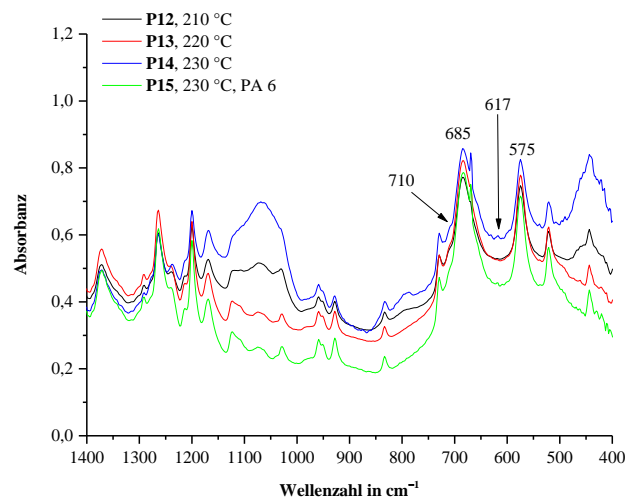


Abbildung 51. ATR-FTIR-Spektren der extrahierten Proben **P12–P15**, hergestellt bei verschiedenen Reaktionstemperaturen; Soxhlet-Extraktion für 48 h mit Methanol

Bei der Molmassenbestimmung der Proben **P12–P15** (siehe Kapitel 3.3.6.3) wurde vom Labor angemerkt, dass die Proben nicht vollständig in Hexafluor-*iso*-propanol (HFIP) löslich waren. Dieser Sachverhalt wurde stellvertretend an der Probe **P13** IR-spektroskopisch näher untersucht. Mit dem Kompositmaterial wurde eine Soxhletextraktion mit HFIP durchgeführt und der erhaltene weiße, pulvrige Rückstand sowie das farblose Extrakt nach dem Einengen mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 52 gezeigt.

Aus den Spektren ist ersichtlich, dass es sich beim Ausgangsmaterial **P13** um ein Kompositmaterial aus Polyamid 6 und Siliciumdioxid handelt. Der Rückstand nach der Extraktion zeigt vorwiegend die Valenzschwingungsbande Si–O des Siliciumdioxids. Es sind nur kleine Signale organischer Rückstände zu beobachten. Im Extrakt kann Polyamid 6 nachgewiesen werden. Das Polyamid 6 ist in Hexafluor-*iso*-propanol nahezu vollständig löslich. Entsprechend gibt es keine Hinweise auf eine stattfindende Vernetzungsreaktion, eine kovalente Verknüpfung der Polymerketten bzw. nichtlineares Kettenwachstum oder die Bildung von Ringen.

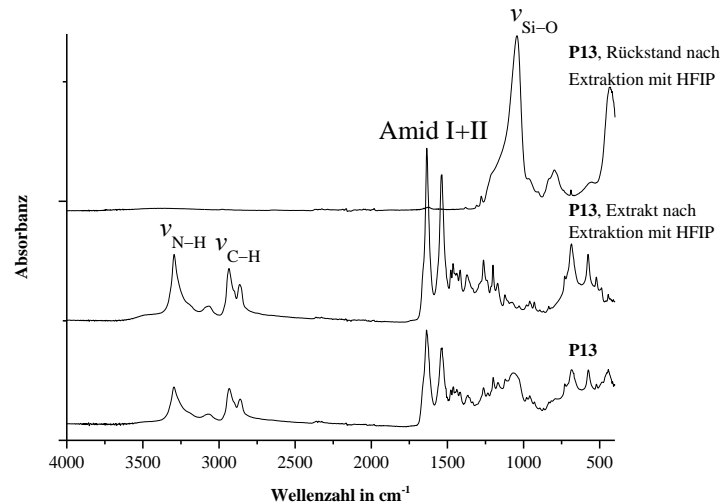


Abbildung 52. ATR-FTIR-Spektren der Probe **P13** vor der Extraktion mit HFIP, des Rückstandes und des eingegangenen Extraktes nach der Extraktion.

Abbildung 53 zeigt die IR-Spektren der Proben **P19-1**, **P27** und **P28** mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten nach der Extraktion.

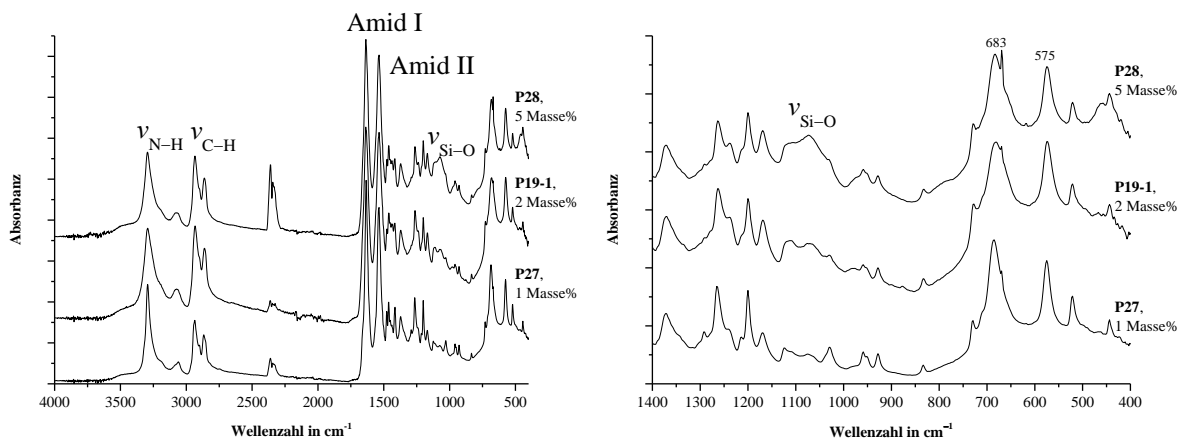


Abbildung 53. ATR-FTIR-Spektren der extrahierten Proben **P27**, **P19-1** und **P28** mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten; links: vollständiger Messbereich; rechts: Fingerprintbereich; Soxhlet-Extraktion für 48 h mit Methanol.

Anhand der Daten kann gezeigt werden, dass zum einen für die drei verschiedenen Füllstoffgehalte erwartungsgemäß unterschiedliche Intensitäten der Si–O-Valenzschwingung zu beobachten sind. Diese ist mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt stärker ausgeprägt. Zum anderen kann keine Veränderung des Kristallisationsverhaltens in Abhängigkeit von der SiO_2 -Konzentration beobachtet werden. Die Breite der Banden deutet auf einen amorphen Anteil des PA 6 hin. Die Banden bei 683 cm^{-1} und 575 cm^{-1} zeigen zudem, dass das Material überwiegend in der α -Modifikation kristallisiert.

3.3.6.3 Molmassenbestimmung der Kompositmaterialien

Neben der Charakterisierung der Kompositmaterialien mittels DSC- und IR-spektroskopischen Messungen, wurden auch die Molmassen des entstandenen Polyamid 6 bestimmt. In Tabelle 12 und Abbildung 54 sind die Ergebnisse der Größenausschlusschromatografie ausgewählter Proben zusammengefasst.

Durch Vergleich der **VP**-Versuche im Teflongefäß mit den **P**-Versuchen im Laborautoklaven kann gezeigt werden, dass durch die Versuchsoptimierung deutlich höhere Molmassen erzielt werden können. Gleichzeitig steigt aber auch der Polydispersitätsindex. Die Molmassenbestimmungen der Proben **P2–P4** und **P6** zeigten, dass mit steigendem Füllstoffanteil die Molmasse etwas verringert wird. Bei den Versuchen **P12–P15** wurden Reaktionstemperaturen von 210–230 °C gewählt und deren Einfluss auf das erhaltene Produkt getestet. Es zeigte sich, dass bei erhöhter Reaktionstemperatur einheitlichere Kettenlängen erhalten und zusätzlich geringere Molmassen erreicht werden. Bei Betrachtung der steigenden Reaktionszeiten bei gleicher Reaktionstemperatur der Versuche **P18** (3 h), **P22** (3.5 h) und **P20** (4 h), kann kein direkter Einfluss festgestellt werden. Bei allen gemessenen Proben ist die Molmassenverteilung monomodal.

Tabelle 12. Größenausschlusschromatografie ausgewählter Kompositmaterialien; Elutionsmittel Hexafluor-*iso*-propanol + 0.05 % CF₃COOK, Säulentemperatur 40 °C, Durchflussgeschw. 1 mL/min, Konzentration 1.5 mg/mL, filtriert über Millipore Millex FG (0.2 µm), Kalibrierung mittels PMMA, Trennsäulenkombination HFIP-LG Guard, HTS PL HFIPgel und PL HFIPgel; Füllstoffanteil ist theoretisch berechnet; extrahierbarer Anteil aus Soxhletextraktion aus Wasser und Ethanol ist indirekt über Differenzwägung der Probe bestimmt.

Probe	M_n in g/mol	M_w in g/mol	Dispersität M_w/M_n	Extr. Anteil (H ₂ O→EtOH)	Füllstoffanteil in Masse%
VP6	4550	6160	1.4	39 %	8.7
VP7	11800	21500	1.8	38 %	1.0
P2	17100	45700	2.7	13 %	2.2
P3	16400	43600	2.7	7 %	2.5
P4	15500	37400	2.4	4 %	5.1
P6	22300	63900	2.9	1 %	1.8
P12	17500	53500	3.1	15 %*	3.3
P13	17000	47500	2.8	14 %*	3.3
P14	16500	44500	2.7	12 %*	3.3
P15	17500	48000	2.7	10 %*	0
P18	17200	41000	2.4	17 %*	2.0
P20	21300	55400	2.6	16 %*	2.0
P22	20700	60200	2.9	15 %*	2.0

*extrahierbarer Anteil aus Soxhlet-Extraktion mit Methanol, 48 h

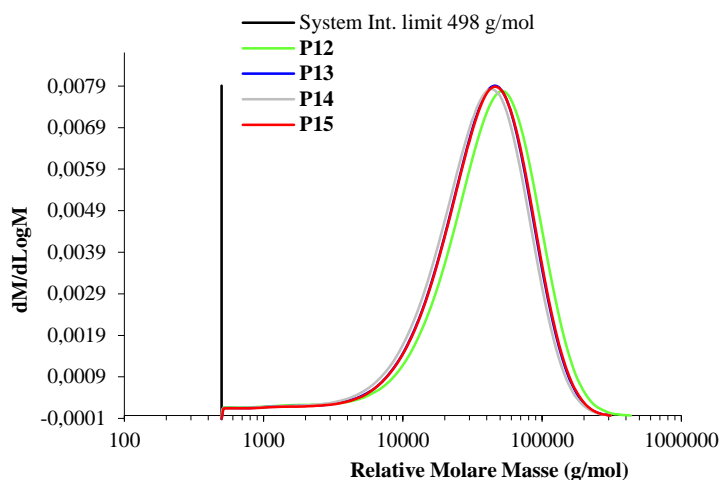


Abbildung 54. Größenausschlusschromatografie der Proben **P12–P15**; Elutionsmittel Hexafluor-*iso*-propanol + 0.05 % CF_3COOK , Säulentemperatur 40 °C, Durchflussgeschw. 1 mL/min, Konzentration 1.5 mg/mL, filtriert über Millipore Millex FG (0.2 μm), Kalibrierung mittels PMMA, Trennsäulenkombination HFIP-LG Guard, HTS PL HFIPgel und PL HFIPgel.

Insgesamt liegen die erhaltenen Zahlenmittel bei den gewählten Reaktionsbedingungen im Autoklaven im Bereich von etwa 16000–22000 g/mol, das Gewichtsmittel zwischen 37000–64000 g/mol und die Polydispersität im Bereich von 2.4–3.1, was durchaus industriellen Ansprüchen genügen kann. Zudem ist eine Syntheseoptimierung anhand von vorgegebenen Parametern für praxisrelevante Produkte denkbar.

3.3.6.4 NMR- und SEC-Untersuchung der Extrakte

Neben der Charakterisierung der entstandenen organischen Kompositmaterialien ist auch die Untersuchung der nach der Polymerisation enthaltenen Monomere und Oligomere wichtig. Dies soll hier stellvertretend an den Proben **P12–P15** gezeigt werden. In Abbildung 55 sind die ^1H -NMR-Spektren der Extrakte nach der Soxhlet-Extraktion mit Methanol zu sehen. Beobachtet wurde bei diesen Proben zunächst, dass der extrahierbare Anteil mit steigender Reaktionstemperatur etwas sinkt. Dies ist entgegengesetzt zum Trend der unter Punkt 2.2.1 angegebenen Literaturwerte. Eine vollständige Vergleichbarkeit ist allerdings, aufgrund der deutlich verkürzten Reaktionszeit, gegenüber den dort aufgeführten Angaben nicht gegeben.

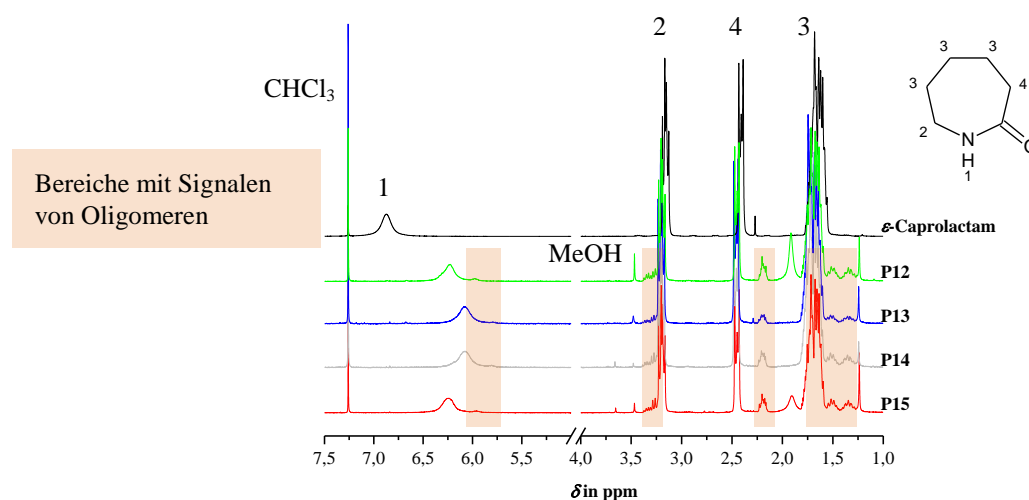


Abbildung 55. ^1H -NMR-Spektren der Methanol-Extrakte der Proben **P12–P15** im Vergleich zu ϵ -Caprolactam, in CDCl_3 .

Anhand der ^1H -NMR-Spektren zeigt sich ein deutlicher Überschuss des Monomers ϵ -Caprolactam mit Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 3.2 ppm, 2.4 ppm und 1.7 ppm. ϵ -Caprolactam bildet mit etwa 85 % den Hauptbestandteil des Extraktes. Die anderen Signale sind auf enthaltenen Oligomere, v.a. auf vorhandene Dimere, bzw. das Extraktionsmittel Methanol zurückzuführen. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Größenausschlusschromatografie (SEC) zusammengefasst. Abbildung 54 zeigt die dazugehörigen Molmassenverteilungskurven.

Tabelle 13. Zusammenfassung der mittels SEC ermittelten Daten für Komposite und Extrakte der Proben **P12–P15**; Elutionsmittel Hexafluor-*iso*-propanol + 0.05 % CF_3COOK , Säulentemperatur 40 °C, Durchflussgeschw. 1 mL/min, Konzentration 1.5 mg/mL, filtriert über Millipore Millex FG (0.2 μm), Kalibrierung mittels PMMA, Trennsäulenkombination HFIP-LG Guard, HTS PL HFIPgel und PL HFIPgel; Füllstoffanteil ist theoretisch berechnet; extrahierbarer Anteil aus Methanol, Soxhlet-Extraktion, 48 h.

Probe	Extr. Anteil	Komposit			Extrakt
		M_n in g/mol	M_w in g/mol	Dispersität M_w/M_n	M_n in g/mol
P12	15 %	17500	53500	3.1	43
P13	14 %	17000	47500	2.8	-
P14	12 %	16500	44500	2.7	45
P15	10 %	17500	48000	2.7	48

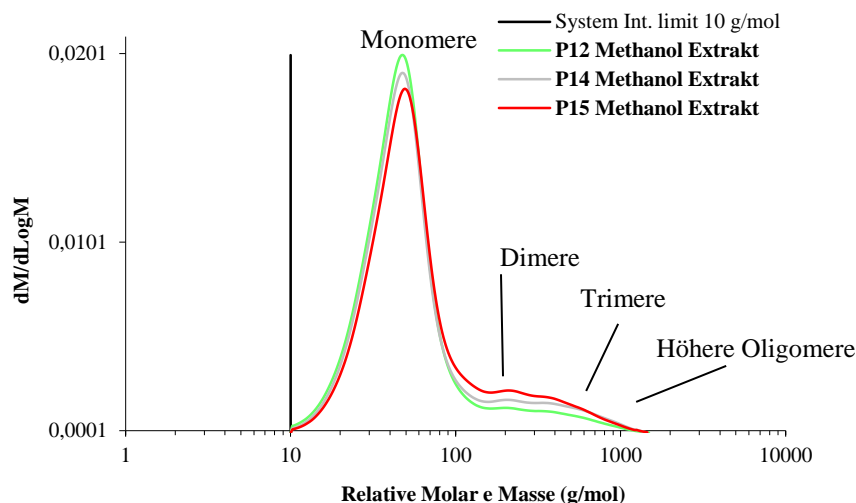


Abbildung 56. Größenausschlusschromatografie der Methanolextrakte von den Proben **P12**, **P14** und **P15**; Bedingungen der SEC siehe Tabelle 13.

Die Molmassenverteilung der Extrakte der Proben **P12**, **P14** und **P15** ist ähnlich. Als Hauptbestandteil ist auch hier deutlich ϵ -Caprolactam zu erkennen. Weiterhin sind Di- und Trimere zu beobachten.^{[67],[70]–[75]} Eine exakte Quantifizierung der Monomere bzw. der oligomeren Bestandteile ist anhand der GPC- und NMR-Spektren aufgrund der Signalüberlagerung nicht möglich.

3.3.6.5 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung der Komposite

Neben der IR-Spektroskopie und DSC-Messungen sind auch mittels Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren Aussagen zu amorphen und kristallinen Anteilen im PA 6 möglich. Zusätzlich sind natürlich anhand der auftretenden Signale auch Schlussfolgerungen über die chemische Struktur des untersuchten Feststoffes zu erwarten. Abbildung 57 zeigt links Festkörper- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren und rechts Festkörper- ^{29}Si - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-NMR-Spektren der Proben **VP6**, **P4** und **P19**.

Probe **P19** enthält als Füllstoff reines SiO_2 . Entsprechend werden Q_3 - und Q_4 -Signale bei ca. -100 ppm und -110 ppm beobachtet. **VP6** hingegen besteht neben PA 6 aus Polymethylsiloxan, sodass T_2 - und T_3 -Signale bei ca. -65 ppm zugeordnet werden können. Bei **P4** ist das anorganische Netzwerk ein Mischoxid aus Polymethylsiloxaneinheiten und SiO_2 . Hier werden sowohl Q_3 - und Q_4 -Signale, als auch T_2 - und T_3 -Signale beobachtet. Die Methylgruppe des Polymethylsiloxannetzwerkes ist zudem im ^{13}C -NMR-Spektrum bei ca. -3 ppm nachweisbar. Weiterhin sind in den ^{13}C -NMR-Spektren die charakteristischen Signale

des PA 6 nachweisbar. Die Signallage des Kohlenstoffatoms 6 bei ca. 43 ppm weist auf das Vorliegen der α -Kristallmodifikation hin.^[78] Zusätzlich wäre auch das Vorhandensein von amorphen Anteilen anhand des Signals bzw. der Schulter bei ca. 41 ppm zu vermuten. Dies stützt die bereits vorgestellten Ergebnisse der IR- und DSC-Messungen. Das anorganische Netzwerk lässt anhand der beobachteten T₂-, T₃-, Q₃ und Q₄-Signale im ²⁹Si-NMR-Spektrum auf eine fast vollständige Vernetzung schließen. Es gibt keine Hinweise auf noch vorhandene Si–N-Bindungen des Silicium-Monomers.

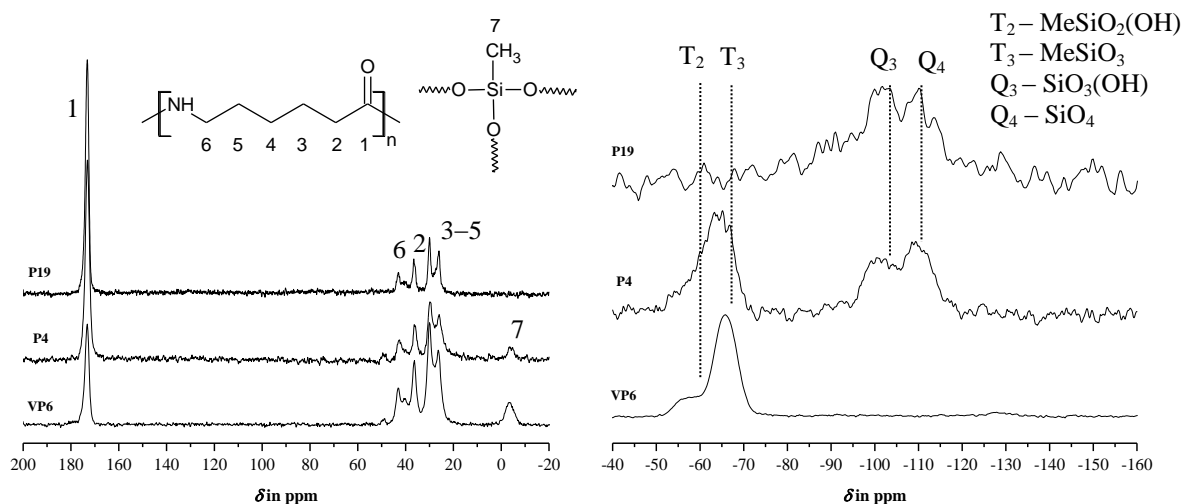


Abbildung 57. Festkörper-¹³C-¹H}-CP-MAS- (links) und Festkörper-²⁹Si-¹H}-CP-MAS-NMR-Spektren der Proben **VP6**, **P4** und **P19**.

3.3.6.6 TGA-Untersuchungen der Komposite

Mittels TGA wurde die Zersetzungstemperatur der Kompositmaterialien bestimmt. Der Abbau von PA 6 erfolgt dabei im Wesentlichen zum cyclischen Monomer ϵ -Caprolactam, zu Kohlenwasserstoffen, CO₂, CO, Ammoniak und Wasser.^[139]

In folgender Tabelle 14 sind die Ergebnisse der durchgeführten TGA-Messungen zusammengefasst. Bis 250 °C waren Masseverluste zwischen 0,8–5,5 Masse% zu beobachten, welche auf adsorbiertes Wasser, z.B. durch Kondensation beim Mahlen im Tieftemperaturbereich, zurückzuführen sind. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde aus diesem Grund die Berechnung des Rückstandes und die Darstellung im Diagramm (Abbildung 58) auf die Masse bei 250 °C bezogen.

Tabelle 14. TGA-Ergebnisse, Temperaturprogramm 30–700 °C bei einer Heizrate von 20 K/min unter He, danach erfolgte ein Gaswechsel 700–900 °C, Heizrate 40 K/min unter Luft; Halten für 15 min.

Probe	T _Z in °C	T _{5%} in °C	T _{10%} in °C	Masse% Rückstand	Theoretischer Füllstoffanteil in Masse%	Füllstoff
P15	458.1	402.1	419.4	0.1	0	SiO ₂ /MeSiO _{1.5}
P2	458.4	394.7	414.8	2.0	2.2	
P12	470.9	406.7	426.0	2.7	3.3	
P13	464.9	407.1	425.6	2.6	3.3	
P14	463.5	408.4	426.9	1.3	3.3	
P4	468.3	405.9	425.3	3.9	5.1	SiO ₂
P27	465.3	411.5	427.2	1.6	1.0	
VP8	461.8	392.0	415.3	1.6	1.8	
P19	454.7	395.9	412.6	1.8	2.0	
P28	458.8	394.8	410.6	7.2	5.0	

T_Z – Maximum der ersten Ableitung; T_{x%} – Temperatur bei x % Masseverlust; Masse% Rückstand, T_{5%} und T_{10%} bezogen auf Masse bei 250 °C

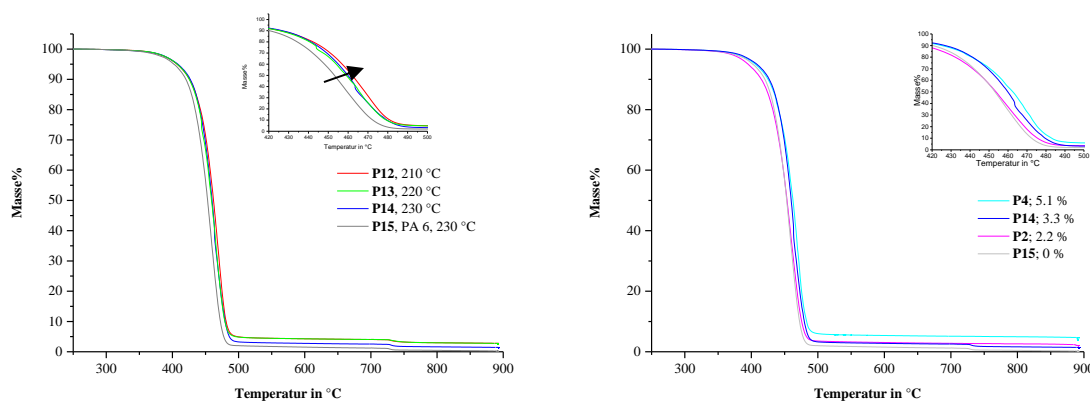


Abbildung 58. TGA-Messungen der Probe **P12–P15** (links) und Messungen der Proben **P2, P4, P14** und **P15** (rechts), Masse bei 250 °C entspricht 100 %, Temperaturprogramm 30–700 °C, Heizrate 20 K/min, He, danach Gaswechsel, 700–900 °C unter Luft, Heizrate 40 K/min, Halten für 15 min.

In den TGA-Kurven (Abbildung 58, links) zeigt sich, dass der enthaltene Füllstoff (**P12–P14**) die Zersetzungstemperatur im Vergleich zur SiO₂-freien Probe (**P15**) um mindestens 5 K erhöht. Es zeigt sich aber auch, dass die Zersetzungstemperatur umso höher liegt, je niedriger die Polymerisationstemperatur gewählt wurde. Eine mögliche Ursache für die erhöhte Zersetzungstemperatur mit Füllstoff könnte die starke Adhäsion des Polyamid 6 an den SiO₂-Partikeln sein.^{[134],[136]} Pramoda *et al.* haben eine solche Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur vom Füllstoffgehalt beobachtet. So wurde beschrieben, dass zunächst bis 2.5 Masse% Clay-Gehalt die Zersetzungstemperatur steigt und bei höheren Füllstoffgehalten bereits wieder sinkt. Es wurde geschlussfolgert, dass eine gute Interkalierung bzw. Exfolierung des Clays notwendig ist um eine gute Temperaturstabilität zu erreichen.^[139] Ein

ähnliches Verhalten wäre auch für SiO_2 -Partikel, welche stark zur Agglomeration neigen, zu vermuten. Abbildung 58 (rechts) zeigt die TGA-Messungen der Proben **P2**, **P4**, **P14** und **P15**. Es handelt sich um Proben mit steigendem Füllstoffanteil eines $\text{SiO}_2/\text{MeSiO}_{1,5}$ -Gemisches. Hier zeigt sich für den höheren Füllstoffanteil eine Erhöhung des Zersetzungspunktes zwischen 0.3–5.2 K gegenüber dem reinen PA 6 (**P15**). Bei Vergleich der Proben **P27** (1 Masse% SiO_2), **VP8** (1.8 Masse% SiO_2), **P19** (2 Masse% SiO_2) und **P28** (5 Masse% SiO_2) ist zunächst eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur im Vergleich zu reinem PA 6 zu beobachten. Zusätzlich ist eine Verringerung von T_Z mit steigendem Füllstoffanteil zu verzeichnen, was möglicherweise durch die mit dem Füllstoffgehalt steigende Agglomerationsneigung und damit die steigende SiO_2 -Partikelgröße verursacht wird.

3.3.6.7 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Die folgenden Abbildungen zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgewählter Proben. Zu beachten ist, dass mit dieser Methode immer nur Ausschnitte einer Probe beurteilt werden können und somit nur eingeschränkt Aussagen über die Homogenität der gesamten Proben möglich sind. Im Anhang sind weitere Aufnahmen der Proben **VP1**, **P1–P6**, **P11**, **P12**, **P14**, **P17**, **P21**, **P27** und **P28** zu finden.

VP2 stellt einen Referenzversuch mit eingesetzten Aerosil 300-Partikeln dar (siehe Abbildung 59).

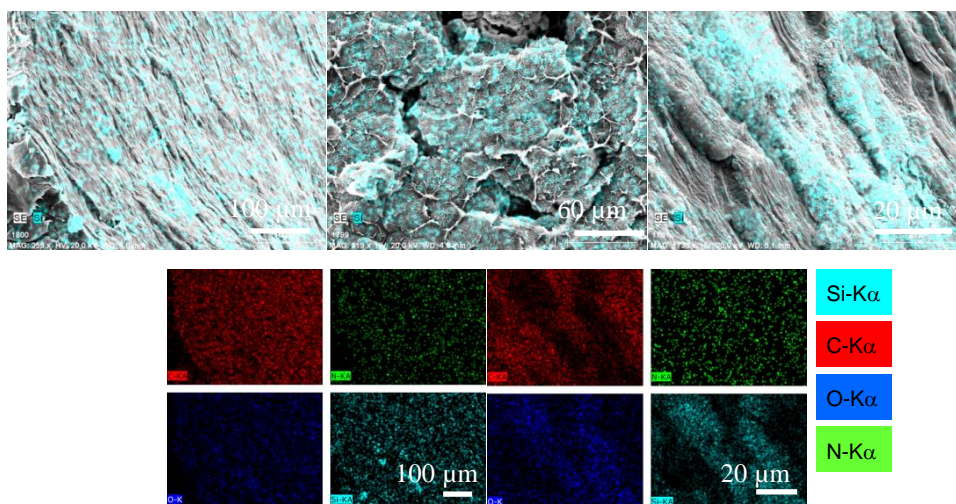


Abbildung 59. Probe **VP2**; oben: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan) bei verschiedenen Auflösungen; unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

Die Partikel sind zu einem gewissen Anteil agglomeriert, aber über den gesamten Probenausschnitt verteilt. Es wurde hier allerdings bei der Versuchsdurchführung festgestellt, dass nicht die gesamte Menge der Aerosilpartikel in die Polymermatrix eingearbeitet werden konnte.

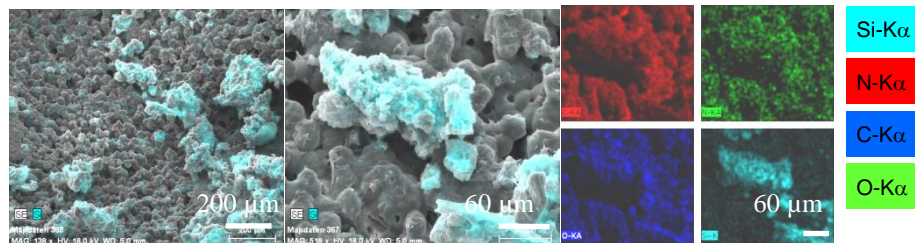


Abbildung 60. Probe **P10**; SEM-Aufnahmen mit dargestellter Verteilung von Silicium bei verschiedenen Auflösungen; rechts: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

Die Probe **P10** der getesteten Fällungspolymerisation in DIPN zeigt viele kleine Kompositkugeln (Abbildung 60). Das abgebildete EDX-Mapping deutet darauf hin, dass es sich um Agglomerate kleinerer SiO_2 -Partikel handelt.

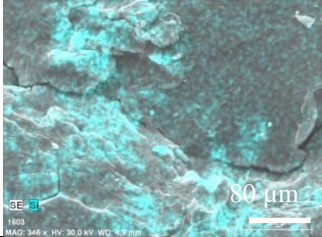

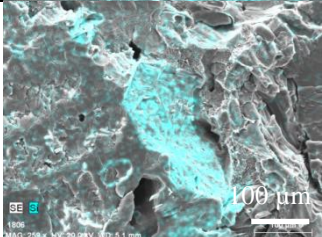
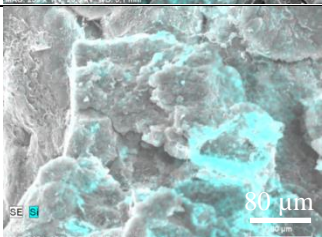
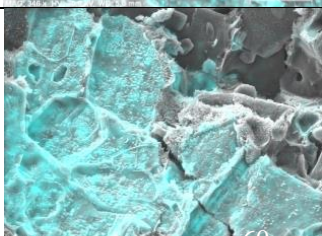
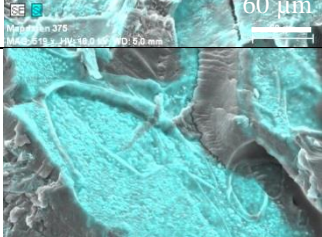
In Tabelle 15 sind ausgewählte elektronenmikroskopische Aufnahmen der Vier-Komponenten-Systeme **P1–P4** und **P14** nach steigendem Füllstoffanteil abgebildet. Weitere SEM-Bilder sind im Anhang zu finden (Abbildung 72–Abbildung 75 und Abbildung 80).

Bei der Probe **P1** ist im größten Maßstab eine lokal erhöhte Konzentration an Silicium zu beobachten, wobei diese nicht direkt kompakten SiO_2 -Partikeln zugeordnet werden kann, wie bei der höchsten Vergrößerung erkennbar ist. Nach optischer Beurteilung erschien das Vier-Komponenten-System aus ϵ -Caprolactam, ϵ -Aminocapronsäure, $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ und $\text{Me}_3\text{Si}(\epsilon\text{-CL})$ relativ homogen.

Die Probe **P2** mit geringstem Füllstoffanteil weist eine recht homogene Verteilung des Füllstoffes auf. Es gibt Siliciumanreicherungen, aber über weite Bereiche ist eine gewisse homogene Verteilung erreicht worden. Im Vergleich zu **P1** (Zugabe von $\text{Me}_3\text{Si}(\epsilon\text{-CL})$) erscheint das als Si -Monomer 2 verwendete $\text{MeSi}(\epsilon\text{-CL})_3$ zu einer homogeneren Verteilung der SiO_2 -Partikel zu führen. Bei starker Vergrößerung sind keine Agglomerate erkennbar. Aufgrund dieses guten Ergebnisses wurde diese Probe zusätzlich mittels HAADF-STEM untersucht (Abbildung 61). Bei der Probe **P3** im Vergleich zu **P2** führt die Erhöhung der Konzentration an $\text{MeSi}(\epsilon\text{-CL})_3$ und damit auch eine Erhöhung des Gesamtfüllstoffgehaltes von 2.2 % auf 2.5 % eher zu einer Verschlechterung der Partikelverteilung. **P4** hat im Vergleich zu **P2** und **P3** einen mindestens verdoppelten SiO_2 /Siloxan-Gehalt. Dies wirkt sich negativ auf die Homogenität der Probe aus, was sowohl in den elektronenmikroskopischen

Aufnahmen, als auch schon rein visuell zu erkennen ist. Je höher der Füllstoffanteil wird, desto kompakter werden die siliciumreichen Bereiche bzw. desto inhomogener werden die Kompositmaterialien.

Tabelle 15. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Vier-Komponenten-Systeme **P1–P4** und **P14** nach steigendem Füllstoffanteil; Reaktionsbedingungen: 3 h Reaktionszeit, Reaktionstemperatur 230 °C; die Elementverteilung des enthaltenen Siliciums ist cyan gekennzeichnet.

Probe	Füllstoffanteil	SEM-Bild	Si-K α
P2	2.2 Masse%		
P3	2.5 Masse%		
P1	2.9 Masse%		
P14	3.3 Masse%		
P4	5.1 Masse%		

Folgende Abbildung 61 zeigt die HAADF-STEM-Aufnahmen des Kompositmaterials **P2**.

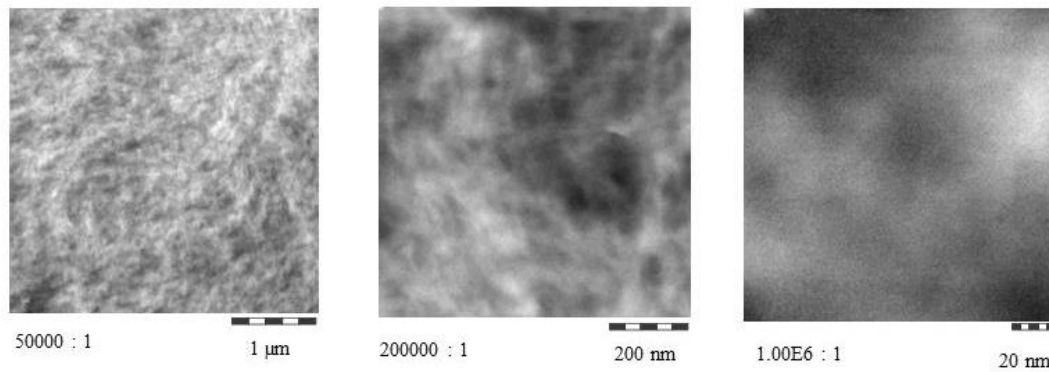


Abbildung 61. HAADF-STEM-Aufnahmen des Kompositmaterials **P2** in verschiedenen Auflösungen.

Siliciumreiche Bereiche stellen sich hier heller dar, als kohlenstoffreiche Bereiche. Die Messungen ergeben, dass es wenige Mikrometer große SiO_2 -Agglomerate im Kompositmaterial gibt. Diese setzen sich aus Primärpartikeln von etwa fünf Nanometern Größe zusammen. Dieses Ergebnis entspricht nicht ganz den Erwartungen bzw. den Ergebnissen, die bei der Zwillingspolymerisation des **O-Spiromonomers** erreicht werden können. Trotzdem können Nanopartikel eingebettet in eine PA 6-Matrix über diese gekoppelte Methode erzeugt werden. Ein wesentlicher Grund für die Agglomeration der Partikel ist, dass es sich hier nicht, wie bei der Zwillingspolymerisation des **O-Spiromonomers**, um vernetzende Polymerisationsreaktionen handelt. Die individuellen Polymerisationsreaktionen laufen in der Schmelze ab. SiO_2 -Partikel entstehen bereits nach kurzer Zeit und erst nach und nach wird Polyamid 6 gebildet, was zur Erhöhung der Schmelzeviskosität führt. Entsprechend können die primären SiO_2 -Nanopartikel nahezu ungehindert agglomerieren.

Für **P17** (siehe Abbildung 81 im Anhang), bei dem es sich um ein Drei-Komponenten-System mit 1 Masse% SiO_2 -Anteil handelt, sind zum einen homogene Bereiche und zum anderen größere Agglomerate zu beobachten, was zunächst erst einmal in Anbetracht des geringen Füllstoffanteils widersprüchlich erscheint. Wenn aber der Umsatz am Reaktionsende in Form des extrahierbaren Anteils betrachtet wird, so muss davon ausgegangen werden, dass die Schmelze von **P17** mit einem großen ϵ -Caprolactam-Anteil weniger viskos war, als z.B. die Schmelze bei **P21** mit 5 Masse% Füllstoffanteil (siehe Abbildung 82 im Anhang) und damit die Partikel bis zu Erstarren der Schmelze beim Abkühlen agglomerieren konnten. Für dieses System wurde entsprechend eine Optimierung im Hinblick auf den Anteil der ϵ -Aminocapronsäure notwendig, um auch hier ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeiten

zu erreichen. Bei erhöhter ε -AS-Konzentration bei Versuch **P27** im Vergleich zu **P17** ist eine geringfügige Verbesserung der Homogenität für 1 Masse% SiO_2 -Anteil erreicht worden.

In Tabelle 16 sind ausgewählte elektronenmikroskopische Aufnahmen der Drei-Komponenten-Systeme **P11**, **P21** und **P27** nach steigendem Füllstoffanteil zusammengefasst. **P11** mit etwa 1.8 Masse% Füllstoffgehalt zeigt eine relativ homogene Verteilung der SiO_2 -Partikel. Aber auch hier ist eine geringe Agglomerationsneigung zu verzeichnen. Die Probe **P21** mit 5 Masse% Füllstoffanteil erscheint recht homogen. Es fällt auf, dass zum Teil kettenartige Agglomerate zu beobachten sind. Es wäre zu klären, ob beispielsweise nach der Extrusion noch kettenförmige Strukturen erhalten bleiben.

Tabelle 16. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Drei-Komponenten-Systeme **P11**, **P21** und **P27** nach steigendem Füllstoffanteil; Reaktionsbedingungen: 3.5 h Reaktionszeit, Reaktionstemperatur 230 °C; die Siliciumverteilung ist cyanfarbig gekennzeichnet.

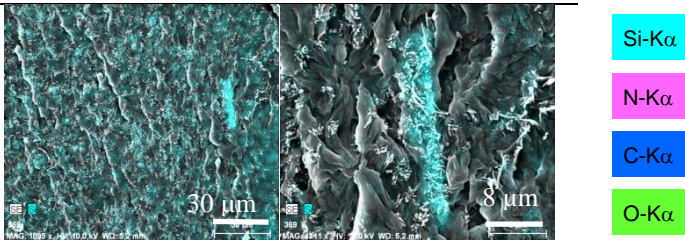
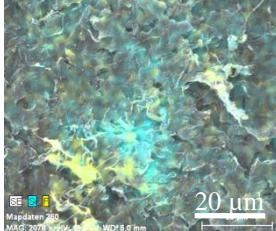
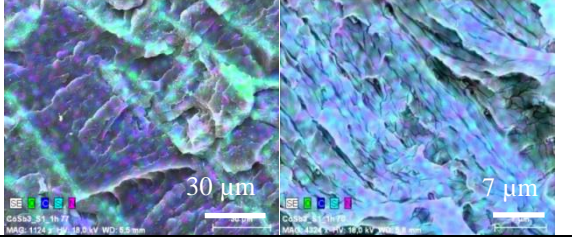
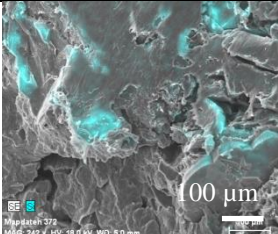
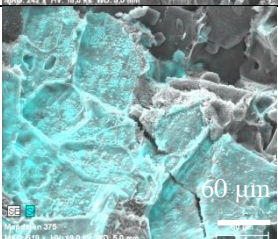
Probe	Füllstoffanteil	SEM-Bild
P27	1.0 Masse%	
P11	1.8 Masse%	
P21	5.0 Masse%	

Tabelle 17 zeigt ausgewählte elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben **P12** und **P14** nach steigender Reaktionstemperatur.

Bei den Versuchen wurden Reaktionstemperaturen von 210 °C bzw. 230 °C gewählt, um deren Einfluss auf die Partikelgröße zu untersuchen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben **P12** und **P14** zeigen beide größere Agglomerate des anorganischen Füllstoffes. Im Vergleich zu **P2** mit einem Füllstoffanteil von 2.2 Masse% und **P3** mit einem Füllstoffanteil von 2.5 Masse% (siehe Tabelle 15) wurde der Füllstoffanteil auf 3.3 Masse%

erhöht. Die Aufnahmen zeigen, dass die Agglomeration stärker wird, je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird. Gleichzeitig sank aber auch der extrahierbare Anteil von 11.5 % auf 5.5 %.

Tabelle 17. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Vier-Komponenten-Systeme **P12** und **P14** nach steigender Reaktionstemperatur; Reaktionszeit: 3 h; Füllstoffanteil 3.3 Masse%; die Siliciumverteilung ist cyanfarbig gekennzeichnet.

Probe	Reaktionstemperatur	SEM-Bild	Si-K α
P12	210 °C		
P14	230 °C		

Die Verwendung des Hochdrucklaborautoklaven ermöglicht die Realisierung vorteilhafter Reaktionsbedingungen im Hinblick auf eine inerte Atmosphäre ohne Sauerstoff sowie die bessere Homogenisierung der Reaktanden während der Reaktion. Die Zugabebedingungen, wie Zugabetemperatur bzw. eine stattfindende Vorpolymerisation haben mitunter großen Einfluss auf die Homogenität der Materialien. Es hat sich gezeigt, dass Drei- und Vier-Stoff-Systeme bei Füllstoffanteilen bis zu 2 Masse% relativ homogene Materialien mit SiO₂-Partikeln im Nanometer-Maßstab liefern. Es ist entscheidend, die Stöchiometrie des aus der ϵ -Aminocapronsäure entstehenden Wassers und des durch die Silicium-Monomere verbrauchten Wassers genau einzuhalten. Für hohe Umsätze muss zusätzlich auch das Verhältnis von ϵ -Aminocapronsäure zu ϵ -Caprolactam genau eingestellt werden. Dies gilt v.a. für niedrige Füllstoffgehalte, von ca. 1 Masse%. Aufgrund des erhöhten synthetischen Aufwandes bei der Verwendung eines Vier-Komponenten-Systems und den damit verbundenen Einsatz von zwei verschiedenen Silicium-Monomeren ist ein Drei-Komponenten-System zu bevorzugen, genauso wie die Mischung aller Ausgangsstoffe ohne späteres Zumischen weiterer Reaktionskomponenten.

3.3.6.8 Reproduzierbarkeit der Synthesen

P19 stellt eine Versuchsreihe dar, bei der eine Synthese mit 2 Masse% Füllstoffgehalt neun Mal nach einer festgelegten Versuchsvorschrift mit gleichen Mengen an Ausgangsstoffen wiederholt wurde. Damit sollte die Reproduzierbarkeit der Laborsynthesevorschrift nachgewiesen werden. Zusätzlich dienten die hergestellten Kompositmaterialien dazu, eine kleine Menge Folie für Barriermessungen bzw. Zugversuche herzustellen

In Abbildung 62 (links) sind die Kurven des 1. und 2. Aufheizens der DSC-Messungen der extrahierten Proben **P19** Versuche 1–9 zusammengefasst. Beim 2. Aufheizen zeigt sich, dass bei allen Proben sowohl α - als auch γ -Modifikation vorhanden sind. Glasübergangstemperaturen sind aus den Messungen nicht ablesbar. Die Schmelz- und Kristallisationspunkte liegen bei allen Proben im gleichen Temperaturbereich (siehe Tabelle 11). In Abbildung 62 (rechts) sind zusätzlich die ATR-FTIR-Spektren der Proben der Versuchsreihe **P19** gezeigt.

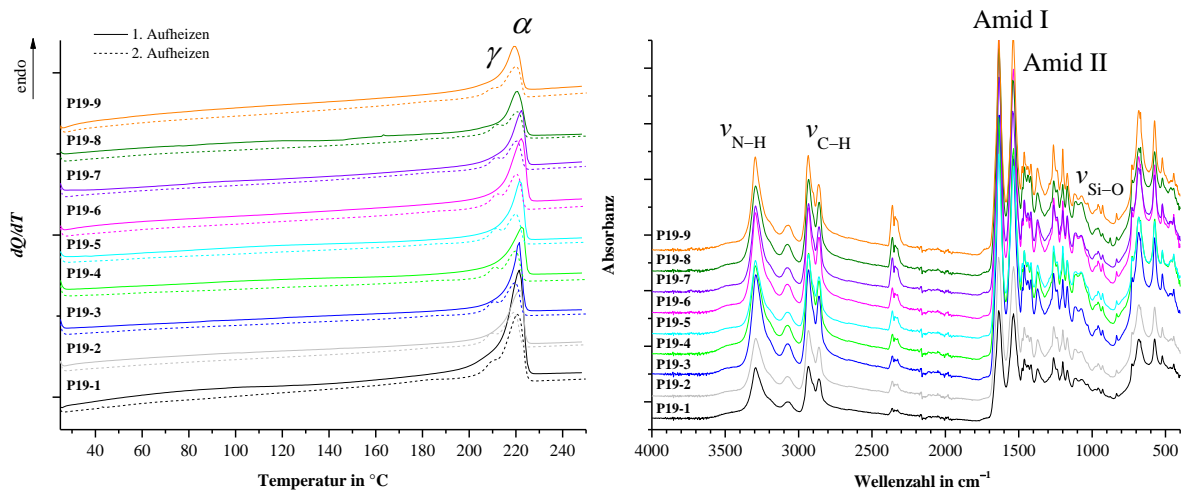


Abbildung 62. links: 1. und 2. Aufheizen der cyclischen Messung der extrahierten Proben **P19**; Heiz-, Abkühlrate 10 K/min, Temperaturbereich 25–250 °C, unter N₂; rechts: ATR-FTIR-Spektren der extrahierten Proben **P19** Versuche 1–9.

Die IR-Spektren zeigen zum einen typische Banden für Polyamid 6, wie die N–H-Valenzschwingung oder die Amid I- und II-Bande. Zum anderen ist auch die Si–O-Valenzschwingung zu beobachten. Die einzelnen Spektren zeigen ähnliche Intensitäten, sodass auch hier auf eine ähnliche Probenzusammensetzung der PA 6/SiO₂-Komposite geschlossen werden kann.

In Tabelle 18 sind die extrahierbaren Anteile und die quantitative Elementaranalyse der Versuchsreihe **P19**, sowie die mit Methanol (48 h) extrahierbaren Anteile, zusammengefasst.

Tabelle 18. Zusammenfassung der extrahierbaren Anteile (48 h, MeOH) und der quantitativen Elementaranalyse der Versuche **P19** Versuch 1–9.

Probe	Extrahierbarer Anteil (Extrakt)	Quantitative Elementaranalyse (extrahierte Proben)			
		C%	H%	N%	Rest%*
1	15 %	61.0	9.53	11.7	17.8
2	13 %	61.0	9.56	11.8	17.6
3	14 %	61.4	9.62	11.9	17.1
4	16 %	61.2	9.60	11.8	17.4
5	14 %	60.9	9.44	11.7	18.0
6	17 %	61.2	9.55	11.7	17.6
7	-	61.8	9.67	11.9	16.6
8	-	61.6	9.61	11.8	17.0
9	-	60.2	9.39	11.6	18.8
∅	15 %	61.1 %	9.55 %	11.8 %	17.6 %
	berechnet	61.7 %	9.62 %	12.0 %	16.7 %

* Rest%=100 %-C%-N%-H%.

Der extrahierbare Anteil liegt durchschnittlich bei 15 %. Die Anteile der einzelnen Elemente nach der Extraktion sind bei allen Proben in einem ähnlichen Bereich und liegen nahe an den theoretisch berechneten Werten.

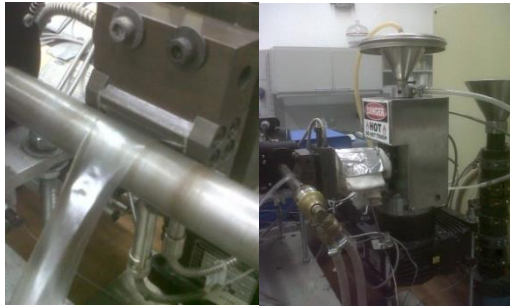
Insgesamt zeigen die Extrakte, die Elementaranalysen, die DSC-Messungen und die IR-Spektren, dass die Synthese im Labor reproduzierbar durchgeführt werden kann. Dennoch zeigten sich qualitative Unterschiede der Kompositmaterialien bei der Extrusion, worauf im nächsten Abschnitt genauer eingegangen werden soll.

3.3.6.9 Extrusion der Kompositmaterialien

Da die Reproduzierbarkeit der Synthesen, wie unter Punkt 3.3.6.8 beschrieben, gegeben war, konnte das Material nun auf seine Extrusionsfähigkeit getestet werden. Die Proben **P19** 1–9 wurden dazu zunächst mittels eines Kryomahlverfahrens zu Pulver zerkleinert und anschließend für 16 h bei 70 °C und direkt vor der Verarbeitung zwei Stunden bei 90 °C getrocknet. Die Folienmuster wurden an einem vertikalen Einschneckenextruder des Typs „Randcastle Microtruder“ hergestellt. Zunächst wurden die Proben 4, 5, 8 und 9 mit einer ¼“-Schnecke extrudiert, um Aussagen über die Verarbeitungsfähigkeit des Materials treffen zu können. Alle anderen Proben wurden dann mit einer ½“-Schnecke verarbeitet, um den zur kontinuierlichen Folienherstellung notwendigen Druckaufbau zu gewährleisten. Der Probeneinzug bei der Extrusion erfolgte problemlos. Zur Verarbeitung wurde eine Temperatur von 250 °C bzw. 260 °C gewählt. Der Materialabzug erfolgte über eine

Kühlwalze und einen Bandabzug. Weitere Parameter bzw. Eigenschaften der Folien sind in Tabelle 19 zusammengefasst.










Tabelle 19. Für die Extrusion der Proben **P19** 1–9 genutzter Versuchsaufbau gezeigt in den Bildern links und rechts gewählte Parameter bzw. erhaltene Eigenschaften.



Eigenschaft	Schneckengröße	
	¼“	½“
Temperatur Extruder	250 °C	260 °C
Walzen-temperatur	21 °C	36 °C
Folienbreite	≤ 50 mm	
Foliendicke	50–100 µm	160–200 µm

Die erhaltenen Folien waren transparent. Allerdings war bei allen Proben eine gewisse Rauigkeit zu beobachten. Es kam zudem auch zu gewissen Unterschieden in der Verarbeitbarkeit der Proben, sodass trotz der positiven Voruntersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Synthesen von leichten Qualitätsunterschieden der einzelnen Chargen ausgegangen muss. Auch die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen (siehe Tabelle 20) zeigen zum Teil deutliche Schwankungen.

Tabelle 20. Bilder der erhaltenen Folien der Proben **P19** 1–9, sowie chemische bzw. mechanische Eigenschaften der Folien 3, 8 und 9.

Probe P19	1	2	3	4	5	6	7	8	9
									
Foliendicke in µm	-	-	160–200	-	-	-	-	50–80	50–80
<u>Chemische Tests</u>									
Relative Viskosität	-	-	2.15	-	-	-	-	2.59	2.44
Aschegehalt in %	-	-	2.51	-	-	-	-	2.52	2.50
<u>Physikalische Tests</u>									
<u>Festigkeit (Längsrichtung)</u>									
Festigkeit in MPa	-	-	18.9	-	-	-	-	18.5	12.6
Bruchdehnung in %	-	-	209.5	-	-	-	-	279.1	45.5
Streckgrenze in MPa	-	-	14.5	-	-	-	-	12.8	21.1
Dehnungsgrenze in %	-	-	4.37	-	-	-	-	6.25	6.0
Elastizitätsmodul in MPa	-	-	230	-	-	-	-	209	454
Bedingungen:	Zugprüfung nach ISO 527								

Hier sollten v.a. Folien, wie Folie 8 und 9, mit ähnlicher Dicke verglichen werden. Die starken Abweichungen können mitunter durch die variierende Foliendicke, aber auch durch Inhomogenitäten in den Folien verursacht werden.

Die relative Viskosität der Proben liegt zwischen 2.15–2.59. Dies deutet auf Materialien hin, die entweder bis zu unterschiedlichen Umsätzen und damit Polymerisationsgraden polymerisiert wurden, oder aber es kam bei der Extrusion zum Kettenabbau in unterschiedlich starkem Maße. Der Aschegehalt, der wiederum ein Maß für den Füllstoffgehalt darstellt, liegt bei allen Proben bei etwa 2.5 %.

Schwankungen in der Mikromorphologie sind mit den angewandten Methoden nur schwer mess- bzw. vorhersagbar. Hier zeigt sich, trotz der guten Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung, entsprechend noch ein hoher Optimierungsbedarf der Laborsynthesen um kontinuierlich homogene, gut verarbeitbare Materialien zu erhalten.

3.3.6.10 Maßstabsvergrößerung

P23–P26 zeigen Versuche, welche bei der BASF in Ludwigshafen, in etwa 10–15 facher Maßstabsvergrößerung durchgeführt wurden.

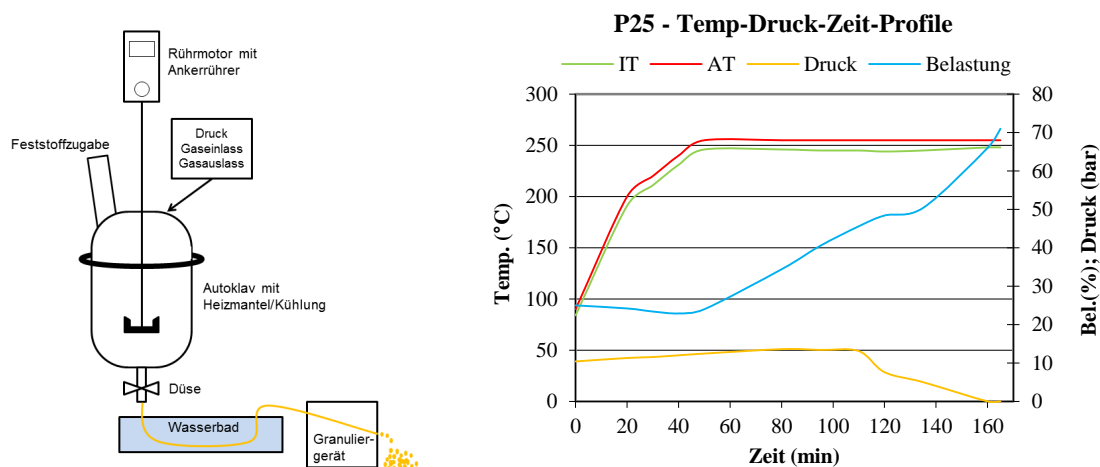


Abbildung 63. links: schematischer Aufbau der Versuchsanordnung; rechts: Reaktionsverlauf für **P25**, gezeigt anhand von Innentemperatur (IT), Außentemperatur (AT), Druck und Drehmoment des Ankerrührers (Belastung).

Die Synthesevorschrift war angelehnt an die Herstellung des Kompositmaterials **P19** mit 2 Masse% Füllstoffanteil. In Abbildung 63 ist sowohl der schematische Versuchsaufbau als auch der Reaktionsverlauf am Beispiel von **P25** abgebildet.

Die erhaltenen Kompositmaterialien waren an der Oberfläche rau, farblos und durchsichtig.

Sowohl ATR-FTIR- als auch DSC-Messungen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der durchgeführten Synthesen (siehe Abbildung 64).

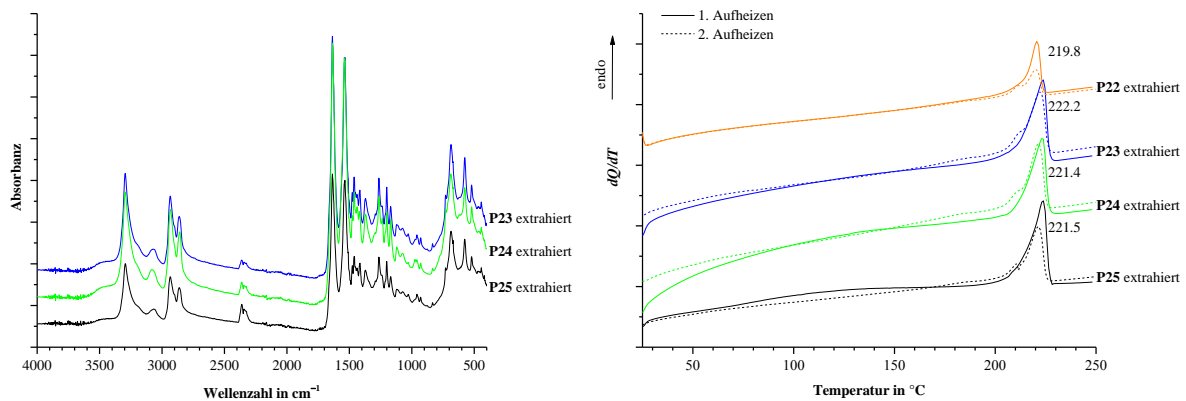


Abbildung 64. links: ATR-FTIR-Spektren der extrahierten Proben **P23–P25**; rechts: 1. und 2. Aufheizkurve der cyclischen DSC-Messungen von **P22–P25** in einem Temperaturfenster von 25–250 °C mit konstanter Heizrate von 10 K/min, N₂.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Schmelzeviskosität der Materialien nach dem Mischen aller vier Ansätze **P23–P26** doppelt bestimmt. Zusätzlich wurde zum Vergleich auch das Material **P22**, welches analog nach der Laborversuchsvorschrift hergestellt wurde, getestet (siehe Abbildung 65, links). Neben der Schmelzeviskosität wurde auch das Speicher- und Verlustmodul bestimmt (siehe Abbildung 65, rechts).

Anhand von Abbildung 65 (links) ist zunächst für das Material B22, welches, wie auch das Material B27 und B15, ein großindustriell hergestelltes PA 6 darstellt, ein annähernd lineares und damit newtonsches Verhalten im gewählten Messbereich zu beobachten, d.h. die Viskosität zeigt keine Abhängigkeit von der Scherrate. Die Proben B27 und **P22–P26** hingegen weisen ein nicht-newtonsches Verhalten auf. Es kommt zu einer Verringerung der Viskosität abhängig von der Scherrate. Die Probe **P22** zeigt im Gegensatz zu **P23–P26**, in zwei unterschiedlichen Messungen keine reproduzierbaren Werte, was für Inhomogenitäten des im Labor hergestellten Materials spricht.

Die Gründe für die Unterschiede zwischen der im Labor hergestellten Probe **P22** und den in größerem Maßstab hergestellten Proben **P23–P26** können vielfältig sein. Zum einen wurden unterschiedliche Reaktionstemperaturen gewählt. Zudem sind die erreichten molaren Massen nur bedingt vergleichbar. Für die Probe **P22** wurde eine Relative Viskosität von 2.45 und für die Proben **P23–P26** eine RV zwischen 2.15–2.45 bestimmt (siehe Tabelle 21). Damit liegen die Werte zwischen der Relativen Viskosität von B22 (RV=2.2) und B27 (RV=2.7). Für die Versuche **P24–P26** wurde die Ansatzgröße bei gleichbleibendem maximalem Drehmoment

des Rührers leicht erhöht, um die Verluste durch Anhaften des Materials im Autoklaven zu verringern. Entsprechend ist zu erwarten, dass hier die erreichten Molmassen etwas geringer sind.

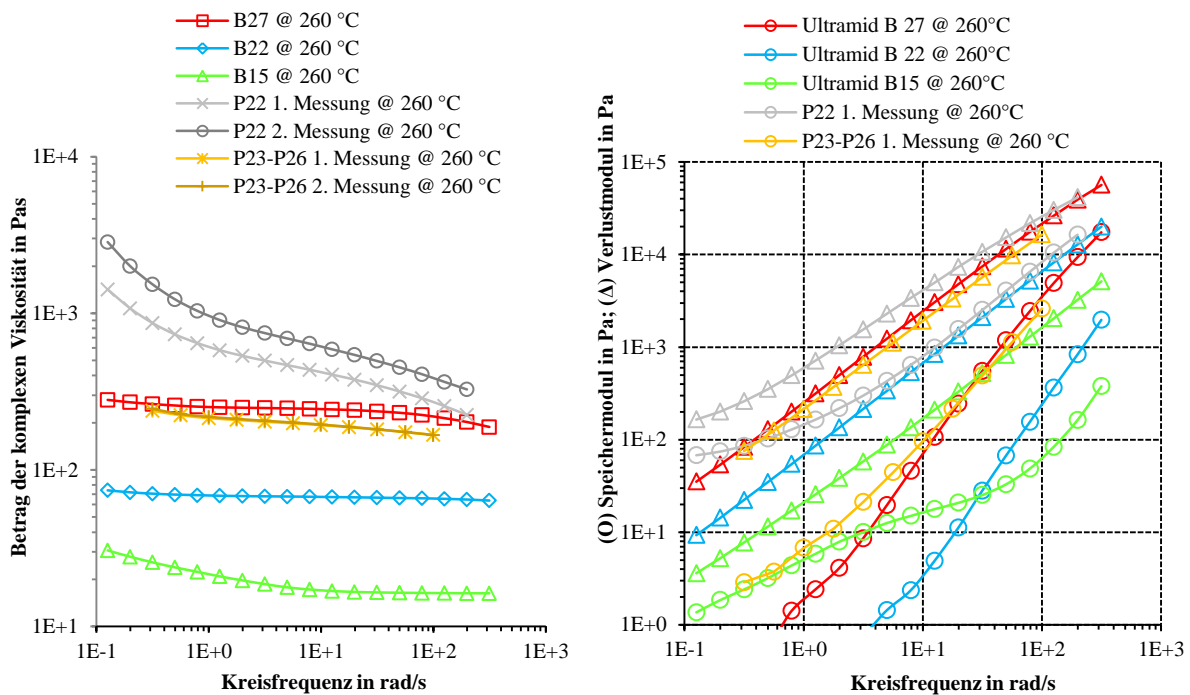


Abbildung 65. links: Bestimmung der komplexen Viskosität von **P22** und **P23–P26**; rechts: Bestimmung von Speicher- und Verlustmodul von **P22** und **P23–P26** im Vergleich zu reinen PA 6-Materialien B15, B22 und B27 mit unterschiedlicher Molmasse.

Tabelle 21. Relative Viskosität der Proben **P23–P26**.

Probe	Relative Viskosität (1.0%) H ₂ SO ₄
P23	2.45
P24	2.24
P25	2.15
P26	2.18

Der eingebrachte Füllstoff in der Laborprobe **P22** hat deutlich mehr Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften, als bei **P23–P26**. Gleiches gilt auch für Speicher- und Verlustmodul (Abbildung 65) rechts. Auch hier sind die Proben **P23–P26** vom Kurvenverlauf her gut vergleichbar mit der Probe B27. **P22** hingegen unterscheidet sich deutlich. Für alle gemessenen Proben wird beobachtet, dass das Verlustmodul größer ist, als das Speichermodul, d.h. dass die Proben mehr durch ihr viskoses, als durch ihr elastisches Verhalten geprägt sind.^{[82],[106]} Es zeigte sich auch bei allen Testversuchen, dass die Viskosität der Proben beim Neustart der Messung anstieg. Die Kurven sind zur Vereinfachung nicht mit abgebildet. Im Idealfall sollten sich die erste Messung und der Neustart nicht unterscheiden.

Die Veränderung der Viskosität ist somit ein Zeichen für eine stattfindende Umwandlung der Probe, was bei 260 °C Messtemperatur nicht unwahrscheinlich erscheint. Mit den verwendeten Proben **P22–P26** wurde, anders als bei den getesteten großtechnisch hergestellten Produkten B15, B22 und B27, keine Nachtemperung durchgeführt. Entsprechend kann bei den Proben **P22–P26** eine Nachvernetzung während der ersten Messung stattfinden, die dann zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Andererseits ist bei den hohen Scherkräften, die auf die Materialien bei der Messung wirken, auch eine Veränderung der Füllstoffpartikel, z.B. in Form eines Aufbrechens der Agglomerate, möglich.

Rein visuell beurteilt erscheinen die Proben zwar rau, aber dennoch sehr homogen. Um die Homogenität besser beurteilen zu können, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen, überlagert durch EDX-Messungen angefertigt (siehe Abbildung 66 und Abbildung 83 im Anhang). Zusätzlich erfolgten elektronenmikroskopische Messungen bei der BASF SE, bei denen durch die Darstellung des Materialkontrastes mit Hilfe der Messung der Rückstreuielektronen zusätzliche Aussagen über die Partikelform und -verteilung gemacht werden konnten (siehe Abbildung 67 und Abbildung 84 im Anhang).

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigen anhand der EDX-Aufnahmen (Abbildung 66 und Abbildung 83 im Anhang) die schon rein visuell festgestellte Homogenität der Kompositmaterialien. Es sind mitunter kleine Agglomerate zu beobachten, aber insgesamt ist der Füllstoff gleichmäßig über die untersuchte Probe verteilt. Hohe Reaktionstemperaturen wirken sich mitunter negativ auf die Partikelgröße bzw. zunehmende Agglomeration der SiO₂-Partikel aus. Dies ist aber anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildung 66, Abbildung 67, Abbildung 83 und Abbildung 84) nicht zu beobachten. Bei der Darstellung des Materialkontrastes in den SEM-Aufnahmen (Abbildung 67 und Abbildung 84 im Anhang) stellen sich Bereiche mit erhöhter Dichte, entsprechend auch siliciumreiche Bereiche, heller dar. So zeigt sich, dass z.T. SiO₂ schalenartig um vorliegende Einschlüsse angereichert ist. Diese Einschlüsse sind nicht näher definierbar, aber im Vergleich zum umliegenden Kompositmaterial ist kein Unterschied zu erkennen. Neben der Anreicherung des SiO₂ um die Einschlüsse, ist auch eine feine Verteilung in der Matrix zu beobachten. Im Vergleich zu den Laborsynthesen kann in den größeren Ansätzen eine Verbesserung der Homogenität der Materialien beobachtet werden.

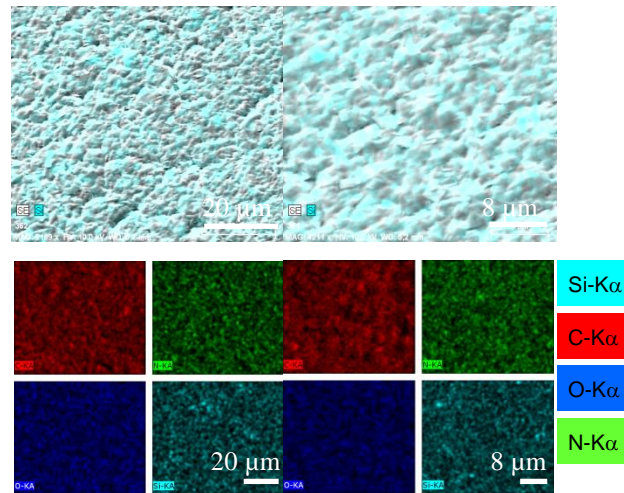


Abbildung 66. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe **P23** in unterschiedlichen Vergrößerungen (oben); unten: EDX mit farbiger Darstellung der Elementverteilung.

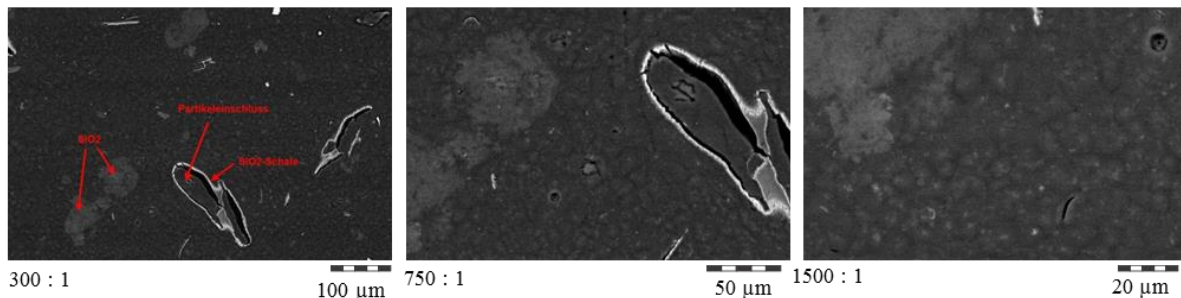


Abbildung 67. SEM-Aufnahmen der Probe **P23**, (Rückstreuelektronen: Darstellung des Materialkontrastes bei 20 kV); Mikrotomschnitt; mit Kohlefaden bedampft.

Anhand der hergestellten Materialien konnte die thermoplastische Verarbeitbarkeit gezeigt werden. Die Kompositmaterialien wurden an einem Extruder der Marke Weber, ZK 30 mit einer Düsenbreite von 150 mm zu Folien verarbeitet. Aufgrund des zu B27 ähnlichen Extrusionsverhaltens wurde dieses Material zunächst zur Einstellung der Extrusionsparameter gewählt und im Anschluss das Kompositmaterial verarbeitet. Bei der Extrusion fiel jedoch ein unterschiedliches Viskositätsverhalten in Form von variierenden Foliendicken auf. So wurden für B27 50 µm dicke Folien produziert. Das Kompositmaterial hingegen ergab etwa 100 µm starke Folien. Diese wiesen zudem eine schlechtere Transparenz auf. Aufgrund der unterschiedlichen Foliendicken ist allerdings ein direkter Vergleich der mechanischen Eigenschaften eher schwierig (siehe Tabelle 22). Die Sauerstoffdurchlässigkeit ist auf die Foliendicke umgerechnet und sollte damit vergleichbar sein. Anhand der ermittelten Werte ist jedoch kein Vorteil durch die enthaltenen SiO₂-Partikel erkennbar, was vermutlich auf stark unterschiedliche Partikelgrößen bzw. die Agglomeratbildung zurückzuführen ist. Diese zeigt sich in der folgenden Abbildung 68. Trotzdem fällt auf, dass das Material im Vergleich zu

P19 (siehe Kapitel 3.3.6.9) eine verbesserte Homogenität aufweist. Hier ist die Streuung der mechanischen Kennwerte deutlich geringer.

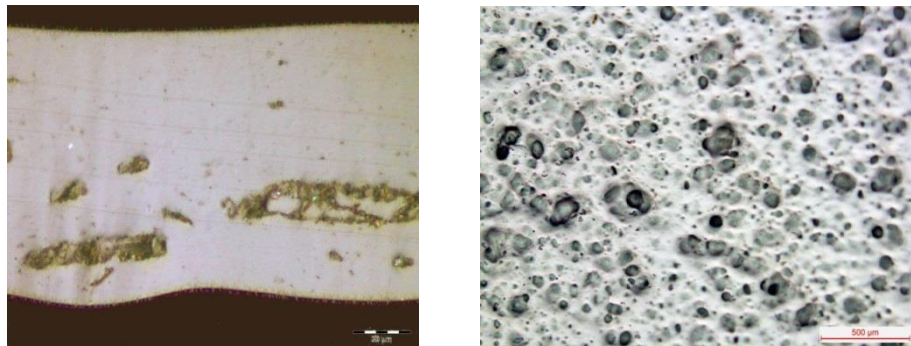


Abbildung 68. Extrusion der Proben **P23–P26**, Mikroskopische Aufnahmen: links: Ausschnittsvergrößerung Anschnitt Folie (Auflicht INKO); rechts: Durchstrahlung Folie (Durchlicht HF).

Tabelle 22. Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte der Probe B27 und **P23–P26** sowie die Sauerstoffpermeabilität.

	Einheit	B27	PA6+2% SiO ₂ P23–P26
Relative Viskosität (1%, H₂SO₄)		2.7	2.2
Foliendicke	µm	53 ± 2	99 ± 12
Zugprüfung (ISO 527-3:1994)			
E-Modul	MPa	638 ± 20	503 ± 41
Zugfestigkeit	MPa	32.2 ± 0.7	21.6 ± 1.8
Streckdehnung	%	7.5 ± 0.5	6.9 ± 0.2
Bruchfestigkeit	MPa	70.4 ± 2.9	34.5 ± 1.9
Bruchdehnung	%	388.9 ± 6	345 ± 21
Durchstoßfestigkeit (2.5 mm, 50 mm/min, 500N)			
Max. Kraft	N	12.6 ± 0.5	11.5 ± 1.3
Arbeit bei Bruch	Nmm	84.8 ± 4.4	40.2 ± 8.5
Durchstoßfestigkeit (2.0 cm, 50 mm/min, 500N)			
Max. Kraft	N	74.9 ± 8.5	70.7 ± 3.8
Arbeit bei Bruch	Nmm	2051 ± 320	1108 ± 107
Weiterreißfestigkeit (DIN 53363)			
Weiterreißfestigkeit (250 mm/min) MD	N/mm	697 ± 157	324 ± 31
Weiterreißfestigkeit (250 mm/min) TD	N/mm	376 ± 41	209 ± 157
Weiterreißfestigkeit (1000 mm/min) MD	N/mm	662 ± 160	367 ± 14
Weiterreißfestigkeit (1000 mm/min) TD	N/mm	398 ± 53	349 ± 12
Weiterreißfestigkeit (1700 mm/min) MD	N/mm	623 ± 82	324 ± 17
Weiterreißfestigkeit (1700 mm/min) TD	N/mm	415 ± 45	337 ± 35
O₂-Permeation (23°C, 0% RH)	cm ³ ·µm/m ² / day/bar	1.55·10 ³ ± 9.5·10 ¹	2.2·10 ³ ± 2.9·10 ²

Dieses Kapitel zeigt, dass mit Hilfe der scheinbaren Zwillingspolymerisation an Defizit-Zwillingsmonomeren in einem Reaktionsschritt thermoplastische, extrudierbare Materialien

aus PA6 und SiO₂ erhalten werden können. Diese weisen allerdings noch nicht die gewünschten verbesserten mechanischen Kennwerte und eine verringerte Gaspermeabilität im Vergleich zu großindustriell hergestelltem PA 6 auf, was vermutlich auf die stattfindende Agglomeratbildung zurückzuführen ist. Die Partikelgrößen schwanken stark und beeinflussen so auch die optischen Eigenschaften der hergestellten Folien.

Die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Partikelgröße der anorganischen Matrix sind dazu in Abbildung 69 zusammengestellt. Die Abbildung zeigt, dass es noch eine Vielzahl anderer „Variationsmöglichkeiten“ gibt, um die Herstellung von Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien maßgeblich zu beeinflussen.

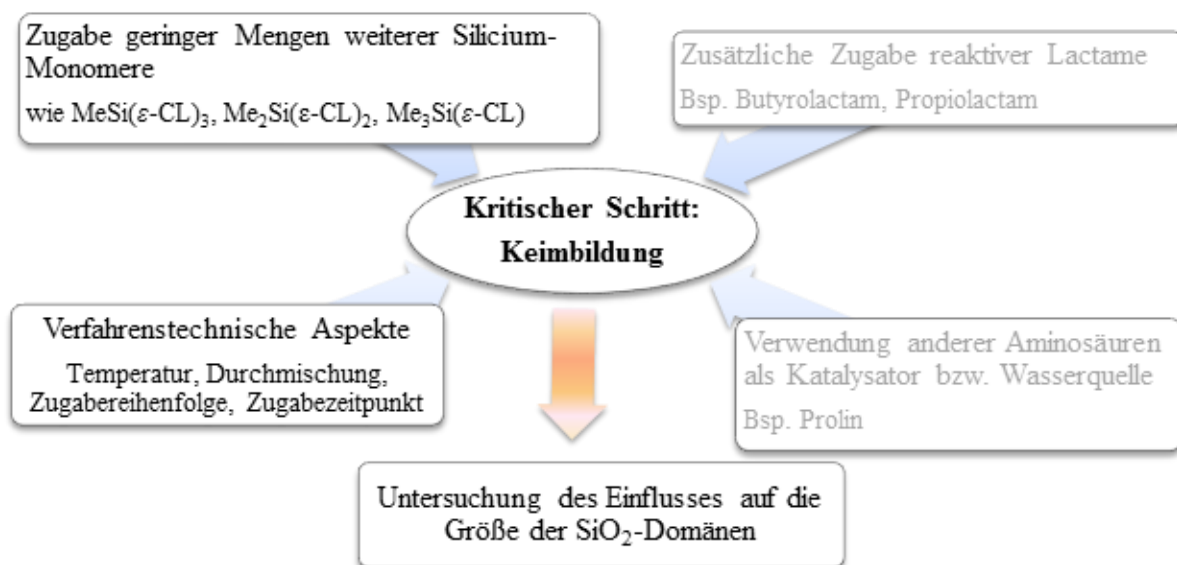


Abbildung 69. Maßnahmen zur Beeinflussung der Keimbildung während der Kompositmaterialsynthese.

Es kann zwischen Zwei-, Drei- sowie Vier-Komponenten-Systemen ausgewählt werden. Zusätzlich ist eine Variation bzw. Kombination der eingesetzten Silicium-Monomere möglich. Zudem beeinflussen die Reaktionsbedingungen, wie die Reaktionstemperatur, der Zugabezeitpunkt, die Stärke der Durchmischung und das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten die Qualität des Kompositmaterials. Aufgrund der Vielschichtigkeit dieses Systems konnten in dieser Arbeit nur einige der genannten Faktoren untersucht werden. Neben einer weiteren Variation der Silicium-Monomere ist die Zugabe anderer Lactame, die mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten polymerisieren, denkbar. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit, weitere die Polymerisation induzierende Verbindungen, wie z.B. andere, natürliche Aminosäuren zu verwenden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Zwillingspolymerisation neue organisch-anorganische nanostrukturierte Hybridmaterialien aus stickstoffhaltigen Monomeren über verschiedene Synthesestrategien zugänglich sind. Zum einen wurde die Zwillingspolymerisation an den Monomeren 2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazasilin] (***N*-Spiro**), 2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin (***Me*₂-*N*-Azasilin**), 2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin (***Ph*₂-*N*-Azasilin**) und 1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[*d*][1,3,2]oxazasilin] (***N,O*-Spiro**) zu Hybridmaterialien realisiert. Zum anderen erfolgte die Weiterentwicklung der Zwillingspolymerisation zu einer gekoppelten Synthesestrategie, bei der die Reaktion verschiedener siliciumhaltiger, z.B. 1,1',1'',1'''-Silantetrayltetrakis-(azepan-2-on) (***Si*(ϵ -CL)₄**) und siliciumfreier Komponenten, wie ϵ -Aminocapronsäure und ϵ -Caprolactam unter Bildung von Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien in einem Schritt erfolgt.

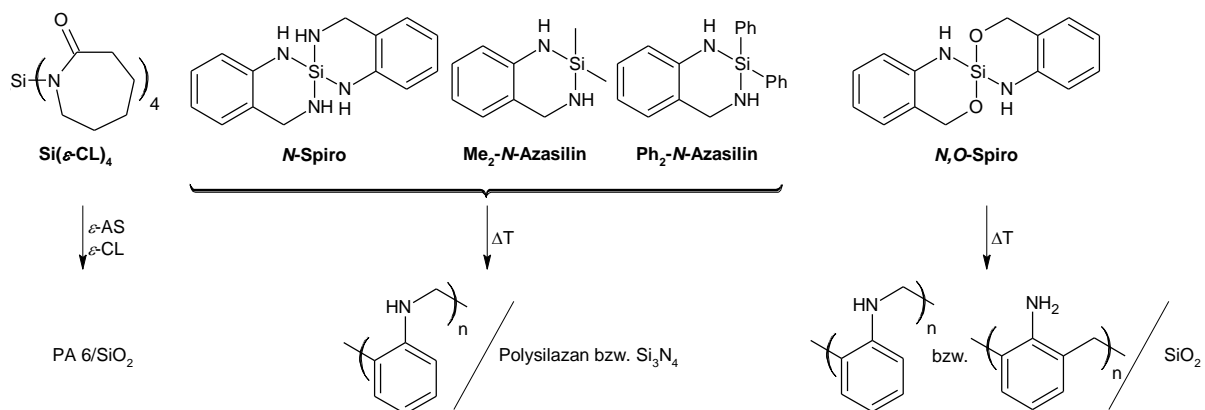


Abbildung 70. Schematische Darstellung der im Rahmen der Arbeit hergestellten Monomere und Hybridmaterialien.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Zwillingspolymerisation von ***N*-Spiro**-Monomeren führt zu nanostrukturierten Hybridmaterialien. Die organische Komponente bildet dabei Polyanilin-Formaldehyd-Harze mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern. Für die thermisch induzierte Polymerisation der Monomere ***N*-Spiro**, ***Me*₂-*N*-Azasilin** sowie ***Ph*₂-*N*-Azasilin** ergeben sich am Stickstoff substituierte, kurzketzige, lösliche Polymere. Bei der Polymerisation von ***N*-Spiro** wurde eine Abspaltung von Ammoniak und *o*-Toluidin nachgewiesen, was für ablaufende Redoxprozesse spricht. Als anorganisches Netzwerk bilden sich bei der thermisch induzierten Zwillingspolymerisation der Monomere ***N*-Spiro**,

Me₂-N-Azasilin und **Ph₂-N-Azasilin** lösliche Aminosilane, welche nach der Reaktion weiter hydrolyseempfindlich sind und entsprechend immer unter Argon-Atmosphäre gehandhabt werden müssen. Für **N-Spiro** entsteht erst bei Polymerisations- bzw. Carbonisierungstemperaturen von über 1000 °C amorphes Siliciumnitrid. Die thermisch induzierte Polymerisation von **N-Spiro** unter Zugabe von Urotropin als Vernetzungsreagenz führt nicht zu einer stärkeren Vernetzung der organischen Komponente. Diese bleibt weiterhin in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel löslich. Die thermisch induzierte simultane Zwillingspolymerisation von **N-Spiro** mit **Me₂-N-Azasilin** ist möglich, ähnlich zum literaturbekannten System aus **O-Spiro** und dem entsprechenden Dimethylmonomer.^{[17],[24]}

N,O-Spiro ist, im Vergleich zu den rein stickstoffhaltigen Systemen, nicht schmelzbar und weist eine deutlich schlechtere Löslichkeit von Monomer und Polymer auf, da ein anderes Verknüpfungsmuster des organischen Polymers bei der thermisch induzierten Zwillingspolymerisation entsteht. Es bilden sich temperaturabhängig Methylenbrücken an der Aminofunktion oder zwischen zwei aromatischen Ringen, analog zu den entstehenden Phenolharzen aus der ZP des **O-Spiromonomers**. Bei der thermisch induzierten Polymerisation von **N,O-Spiro** entsteht bereits bei 150 °C SiO₂ mit einem hohen Anteil an Si–OH-Gruppen, welches bei erhöhter Reaktionstemperatur weiter vernetzt.

In zukünftigen Arbeiten könnte der Mechanismus der Zwillingspolymerisation von **N-Spiro** sowie Möglichkeiten der Katalyse durch Säuren oder Basen näher untersucht werden.

Weitere Arbeiten könnten sich auch mit der Synthese eines Zwillingsmonomers aus 2-Hydroxybenzylamin befassen. Die entstehenden Reaktionsprodukte bei der Polymerisation wären von großem Interesse. Durch die hohe Affinität des Siliciums zum Sauerstoff wäre anzunehmen, dass sich SiO₂ bildet. Wenn allerdings der Reaktionsmechanismus ähnlich wie bei **O-Spiro**^[18] verläuft, könnte auch ein Phenolharz und Siliciumnitrid entstehen.

Zweites großes Themengebiet im Rahmen dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Polyamid 6/SiO₂-Kompositmaterialien mit Hilfe einer gekoppelten Synthesestrategie aus drei hypothetisch stattfindenden Teilreaktionen mit drei verschiedenen Reaktionskomponenten. Mit dem Verfahren der „scheinbaren“ Zwillingspolymerisation ist es möglich, aus ϵ -Aminocaprinsäure, ϵ -Caprolactam und dem Defizit-Zwillingsmonomer **Si(ϵ -CL)₄** ein Kompositmaterial mit unterschiedlichen Füllstoffkonzentrationen herzustellen. Durch den Einsatz von **Si(ϵ -CL)₄** als Siliciumdioxid-Precursor wird einerseits SiO₂ *in situ* bei der Polymerisation gebildet, was zunächst die Bezeichnung des Produktes als Hybridmaterial impliziert. Andererseits entsteht parallel jedoch ein sehr hoher Anteil des organischen

Polymers. Damit ist der Einfluss des SiO_2 auf die Eigenschaften des Produktes gering und die Bezeichnung als Kompositmaterial treffender.

Die Herstellung von Zwillingsmonomeren aus Aminosäuren bzw. deren Derivaten und verschiedenen Siliciumprecursoren birgt intrinsische Schwierigkeiten, sodass letztlich auf die bereits genannten Silicium-Monomere wie $(\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4)$ substituiert mit ϵ -Caprolactam zurückgegriffen wurde. $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ ist allerdings nicht homopolymerisationsfähig. Es bedarf einer weiteren Komponente, die während der Reaktion Wasser liefert. Die Kompositsynthese erfolgte in einem Hochdruck-Laborautoklaven bei $230\text{ }^\circ\text{C}$, einem Anfangsdruck von 8 bar und einer Reaktionszeit von 3.5 h. Die extrahierbaren Anteile der Komposite liegen meist zwischen 10–30 %. Die Extrakte enthalten überwiegend ϵ -Caprolactam, aber auch kurzkettige Oligomere, was mittels HPLC und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Systeme mittels ATR-FTIR- und NMR-Spektroskopie auf ihre molekulare Struktur sowie mittels DSC auf ihr Polymerisationsverhalten und das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der Produkte untersucht. Es konnte kein signifikanter Einfluss des Füllstoffes bzw. Füllstoffgehaltes auf die thermischen Eigenschaften des Materials festgestellt werden. Bisherige elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass v.a. Füllstoffanteile von etwa 2 Masse% zu einer homogenen Verteilung der anorganischen Domänen in der organischen Komponente führen. Hier sind die Stoffmengen der Ausgangsstoffe so aufeinander abgestimmt, dass zum einen eine gute Durchmischung am Anfang der Reaktion gewährleistet ist, aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst hoch bleibt, um die Agglomeration der Partikel zu verhindern.

Die im Labor erarbeitete Synthesevorschrift für 2 Masse% Füllstoffanteil ist gut reproduzierbar, wie in einer Versuchsreihe mit neunmaliger Wiederholung gezeigt werden konnte. Die anschließende Bestimmung der extrahierbaren Anteile, der thermischen Eigenschaften, der Elementaranalysen und des IR-spektroskopischen Verhaltens sind ähnlich. Diese Materialien wurden am TITK in Rudolstadt an einem Miniextruder zu schmalen Folien verarbeitet, was zudem auch die Verarbeitbarkeit des Thermoplasts zeigt.

In einem weiteren Schritt wurde die Synthesevorschrift für Versuche in einem größeren Autoklaven angepasst, bei denen erfolgreich eine etwa 10–15 fache Maßstabsvergrößerung realisiert wurde. Insgesamt wurden etwa 1.5 kg eines farblosen, rauen aber homogenen Granulats hergestellt. Viskositätsmessungen lassen den Schluss zu, dass sich das Material ähnlich wie das großindustriell hergestellte Material B27 verhält. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten einerseits eine homogene Verteilung der Füllstoffpartikel über die Polymermatrix und andererseits deren schalenartige Anreicherung des SiO_2 um Einschlüsse.

Die Herstellung des Kompositmaterials in größerem Maßstab zeigte, dass sich die Verbesserung der zur Reaktion gewählten Geräte, wie z.B. des genutzten Rührers, positiv auf die Eigenschaften des Produktes auswirken.

Für zukünftige Arbeiten wäre es von Interesse die Idee eines Masterbatches zu realisieren, d.h. ein Material mit maximaler Füllstoffkonzentration herzustellen, welches dann zu beliebigen SiO_2 -Anteilen „verdünnt“ wird. Hier wären wiederum zwei Möglichkeiten denkbar. Zum einen könnte der Masterbatch anschließend mit PA 6 compoundingiert werden, oder aber es findet eine weitere Polymerisationsreaktion mit ϵ -Caprolactam, initiiert durch die Bestandteile des Masterbatches, beispielsweise durch freie Kettenenden, statt. Hier sind allerdings starke Agglomerationseffekte aufgrund der extremen Verringerung der Viskosität am Anfang der Reaktion zu erwarten, sodass deren Verhinderung eine neue Herausforderung darstellt.

Die Verwendung anderer Aminosäuren als Initiatoren ist eine zusätzliche Möglichkeit, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen. In bisherigen Arbeiten zeigte sich, dass hohe Initiatoranteile einhergehend mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit zu einer verbesserten Homogenisierung führen. Neben der Verwendung anderer Aminosäuren zur Herstellung der Kompositmaterialien besteht zudem die Möglichkeit, auf andere Initiierungsmöglichkeiten zurückzugreifen. Beispielsweise wäre die anionische Schnellpolymerisation eine Option, um hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen und zunächst Klasse II-Hybridmaterialien mit kovalenter Verknüpfung von organischer und anorganischer Matrix zu erhalten.

Eine weitere Synthesemöglichkeit für PA 6/ SiO_2 - bzw. Polysiloxan-Kompositmaterialien nach der bekannten Reaktionsfolge mit drei verschiedenen Ausgangsstoffen stellt die Verwendung anderer Silicium-Komponenten dar. Diese sollten nach Möglichkeit zusätzliche Funktionalitäten, wie z.B. Aminofunktionen, enthalten, um eine kovalente Verknüpfung zwischen organischer und anorganischer Matrix und damit eine bessere Homogenisierung zu erreichen. So konnten in Vorversuchen mit durch 3-Aminopropyltriethoxysilan funktionalisiertem Polymethoxysiloxan erste vielversprechende Ergebnisse erhalten werden.^[140]

5 Experimenteller Teil

5.1 Durchgeführte Messungen

ATR-FTIR-Spektren

Die Aufnahme der ATR-FTIR-Spektren erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer der Firma BIO-RAD, Typ FTS 165, mit Hilfe eines Golden Gate-Aufsatzes. Die Proben, sowohl Folien, als auch Pulver, wurden direkt auf den Messkopf aufgebracht und mit Hilfe eines Saphirstempels mit einem definierten Druck von 5 bar angepresst. Flüssigkeiten wurde ohne Anpressstempel gemessen. Die Erfassung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Win-IR, die Darstellung und Auswertung mit Microsoft Excel 2010 bzw. OriginPro 9G.

DSC-Messungen

Die Messungen erfolgten am Gerät DSC 1 der Firma Mettler Toledo in 40 µl-Aluminiumtiegel. Für jede Messung wurde ein N₂-Strom von 50 mL/min eingestellt. Die pulverigen Substanzen, Substanzgemische bzw. Polyamidkomposite wurden, wenn nicht anders angegeben, einem Temperaturprogramm von 20–300 °C unterzogen mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Bei cyclischen Messungen wurde mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min zunächst von 25 °C auf 250 °C aufgeheizt, anschließend auf 25 °C abgekühlt und wieder auf 250 °C aufgeheizt. Die Endtemperaturen wurden jeweils 2 min gehalten. Die Darstellung und Auswertung erfolgte mit Microsoft Excel 2010 bzw. OriginPro 9G.

Elementaranalyse

Zur quantitativen Analyse der in den Proben enthaltenen Elemente C, H und N wurde das Gerät varioMICRO CHNS der Firma Elementar Analysensysteme GmbH verwendet. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte der Doppelbestimmungen.

GPC-Messungen

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte mit dem Gerät PL-GPC 50 Plus der Firma Polymer Laboratories, A Varian, Inc. Company, mit der Säule Typ PLgel 5 µm Typ MIXED-D. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe von Polystyrolstandards. Die eingestellte Fließrate betrug 1 mL/min bei einer Probenkonzentration von etwa 1 mg/mL THF und einem Injektionsvolumen von 100 µl.

Die Größenausschlusschromatografie ausgewählter PA 6- Kompositmaterialien erfolgte an einem Gerät Agilent 1100 Series der Firma Agilent Technologies, USA. Es kam eine Trennsäulenkombination von HFIP-LG Guard, HTS PL HFIPgel und PL HFIPgel zum Einsatz. Die Säulentemperatur wird mit 40 °C angegeben. Als Elutionsmittel fand Hexafluor-*iso*-propanol mit 0.05 % CF₃COOK Anwendung. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 1 mL/min bei einer Probenkonzentration von 1.5 mg/mL. Die Lösungen wurden zuvor filtriert über Millipore Millex FG (0.2 µm). Die Kalibrierung erfolgte mittels PMMA.

NMR-Spektren

Die *Flüssigkeits-NMR-Spektren* wurden an einem Gerät der Firma Bruker (Typ Avance 250), wenn nicht anders angegeben, in deuteriertem Chloroform (CDCl₃) bei 293.15 K aufgenommen.

¹H-NMR (250.13 MHz): Referenzierung intern durch Lösungsmittel CDCl₃, $\delta = 7.26$ ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) $\delta = 0$ ppm. Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe verschiedener 2D-Korrelationstechniken (gs-HSQC, gs-HMBC, gs-COSY). **¹³C-¹H-NMR** (62.90 MHz): Standard intern durch Lösungsmittel CDCl₃, $\delta = 77.16$ ppm. **²⁹Si-¹H-NMR** (49.69 MHz).

Festkörper-NMR-Untersuchungen von pulvrigen Proben erfolgten am Spektrometer Bruker Avance 400 (Frequenz ¹H-Spektren: 400.13 MHz, ¹³C-Spektren: 100.622 MHz, ²⁹Si-Spektren: 79.5 MHz) mit Wideboremagnet und doppelresonanten Probenköpfen. Die Aufnahme von ¹H-MAS- und ¹³C{¹H}-CP-MAS-Spektren wurde mit Hilfe von 4 mm-Standard-Zirkoniumoxid-Rotoren mit einer Rotationsfrequenz von 12.5 kHz durchgeführt. Die Referenzierung erfolgte extern mit dem Standard Adamantan ($\delta = 38.5$ ppm) bzw. Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm). Die Aufnahme von ¹H-MAS- und ²⁹Si{¹H}-CP-MAS-Spektren wurde mit Hilfe von 7 mm-Standard-Zirkoniumoxid-Rotorgefäßen mit einer Rotationsfrequenz von 5 kHz durchgeführt. Die Referenzierung erfolgte extern mit dem Standard Tetrakis(trimethylsilyl)silan ($\delta = -9.8$ ppm; $\delta = -135.2$ ppm). Weiterhin kamen sowohl für die Aufnahme von ¹³C{¹H}-CP-MAS- (Rotationsfrequenz 20 kHz) als auch für ²⁹Si{¹H}-CP-MAS-Spektren (Rotationsfrequenz 12 kHz) 3.2 mm-Zirkoniumoxid-Rotoren zum Einsatz.

Schmelzpunktmessung

Die Bestimmung des Schmelzpunktes sowie der Sublimation von pulvrigen Substanzen erfolgte am Heiztischmikroskop POLYTHERM A der Firma Wagner & Munz.

Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Analysen wurden an einem Gerät der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Je nach gewählten Messbedingungen wurde ein Helium- oder Luftstrom während der Messung angelegt. Wenn nicht anders angegeben wurde die Messung mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Das gewählte Temperaturprogramm ist bei den jeweiligen Messungen ersichtlich.

Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie (TGA-MS)

Die thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie wurde an einem Gerät TG 209F1 der Firma Netzsch unter Helium durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde ein Temperaturprogramm von 20–300 °C und eine Heizrate von 10 K/min gewählt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Oxford Gemini Diffraktometer mit Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154.184$ pm) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 berechnet und mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F_2 mit dem Programm SHELXL-97 verbessert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden in ihren gefundenen Positionen anisotrop verfeinert. Die N -gebundenen Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Analyse entnommen und isotrop verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt. Abhängig von deren Position und thermischen Parametern erfolgte die Verfeinerung als riding model.

Massenspektren

Die ESI-TOF- (Electro Spray Ionization - Time Of Flight -) Massenspektren wurden an einer Mariner Biospectrometry Workstation 4.0 der Firma Applied Biosystems aufgenommen. Es kamen je nach Löslichkeit der Probe verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz. Die Angabe des Lösungsmittels erfolgt bei den Analysendaten. Die Ionisationsspannung betrug 4–6 kV.

HAADF-STEM-Aufnahmen

HAADF-STEM-Messungen erfolgten bei der BASF SE in der Abteilung Polymer Physics unter der Leitung von Dr. Gerhard Cox. Es kam ein Gerät Technai F-20 der Firma FEI mit HAADF-STEM- und EDXS-Detektor zum Einsatz. Die Probenpräparation erfolgte mittels Ultramikrotomschnitt. Die Dünnschnitte wurden auf Wasser abflottiert.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen/EDX-Analyse (SEM/EDX)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs Nova NanoSEM 200 der FEI Company angefertigt. Die Proben wurden vor der Messung mit Platin besputtert.

5.2 Verwendete Chemikalien

Die Lösungsmittel für durchgeführte Synthesen wurden nach Standardverfahren getrocknet und destilliert. Die in folgender Tabelle 23 aufgeführten Chemikalien wurden kommerziell erworben und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

Tabelle 23. Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Aerosil 300	-	-
2-Aminobenzylalkohol	Alfa Aesar	98 %
2-Aminobenzylamin	TCI	> 98 %
Anilin	Riedel de Haen	99 %
Cyclododecanon	Fluka	99 %
Cyclohexanonoxim	Acros	97 %
Cyclopentanon	Acros	> 99 %
Dichlordimethylsilan	ABCR	98 %
Essigsäureanhydrid	-	99 %
Formaldehyd	Sigma Aldrich	37 % wässrige Lösung
Hexafluor- <i>iso</i> -propanol	Fluorochem	99.9 %
Hexan*	HSL	techn.
Hydroxylamin-hydrochlorid	Lancaster	99 %
Kieselgel 60	Merck	-
<i>m</i> -Kresol	Acros	99 %
Tetrachlorsilan	Merck	z. S.
Toluol*	HSL	techn.
Trichlormethylsilan	Merck	z. S.
Triethylamin	HSL	wasserfrei
ϵ -Caprolactam	Merck	z. S.
ϵ -Aminocaprinsäure	ABCR	99 %

*nach Standardmethoden getrocknet

Anilin wurde vor der Verwendung frisch destilliert. Die Herstellung der Polyanilin-Formaldehyd-Harze bei verschiedenen pH-Werten erfolgte nach einer in der Literatur beschriebenen Syntheseroute.^[108] Cyclobutanonoxim, Cyclopentanonoxim, Cyclododecanonoxim und 2-Piperidinon wurden ebenfalls nach Literaturangaben synthetisiert und gereinigt.^{[141]–[143]}

5.3 Synthese der Monomere für die Zwillingspolymerisation

5.3.1 2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazasilin], 2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin und 2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[*d*][1,3,2]diazasilin (*N*-Spiro, Me₂-*N*-Azasilin und Ph₂-*N*-Azasilin)

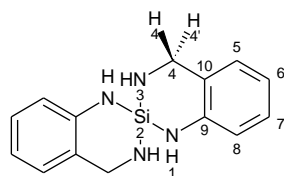
Allgemeine Synthesevorschrift:

2-Aminobenzylamin wird in 200 mL getrocknetem Toluol in einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinleitung und Tropftrichter unter Argonatmosphäre gelöst. Zur Lösung wird Triethylamin als Base hinzugegeben. Anschließend wird im Tropftrichter das entsprechende Chlorsilan in 100 mL getrocknetem Toluol gelöst und langsam zur Lösung aus Triethylamin und 2-Aminobenzylamin in Toluol getropft, sodass sich die Lösung nur wenig erwärmt. Sofort fällt ein weißer Niederschlag aus Triethylammoniumchlorid aus. Dieser wird nach etwa 16 Stunden unter Argonatmosphäre abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und es wird das gewünschte Produkt erhalten.

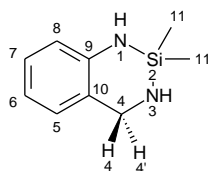
Die verwendeten Mengen an 2-Aminobenzylamin, Triethylamin und Chlorsilan sind der Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 24. Verwendete Mengen an 2-Aminobenzylamin, Triethylamin und Chlorsilan zur Herstellung von *N*-Spiro, Me₂-*N*-Azasilin und Ph₂-*N*-Azasilin.

Verbindung	2-Aminobenzylamin m in g (n in mmol)	Triethylamin m in g (n in mmol)	Verwendetes Chlorsilan	Chlorsilan m in g (n in mmol)
<i>N</i> -Spiro			SiCl ₄	6.8 (40)
Me ₂ - <i>N</i> -Azasilin	9.8 (80)	20.2 (200)	Me ₂ SiCl ₂	10.3 (80)
Ph ₂ - <i>N</i> -Azasilin			Ph ₂ SiCl ₂	20.3 (80)

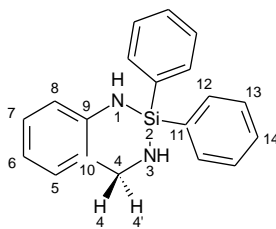
**N-Spiro**

2,2'-Spirobi[3,4-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazasilin]: hellgelbes Pulver; **Ausbeute**: 82 %; **Elementaranalyse** für $C_{14}H_{16}N_4Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 61.96 (62.65), H: 6.57 (6.01), N: 20.13 (20.87), Si: 11.34 (10.47); **1H -NMR** ($CDCl_3$) δ in ppm: 7.06 (ddd, $^3J_{78} = 7.8$ Hz, $^3J_{67} = 7.5$ Hz, $^4J_{57} = 1.4$ Hz, 2 H, H^7), 6.95 (d, $^3J_{56} = 7.1$ Hz, 2 H, H^5), 6.74 (ddd, $^3J_{56} = 7.1$ Hz, $^3J_{67} = 7.5$ Hz, $^4J_{68} = 1.1$ Hz, 2 H, H^6), 6.62 (d, $^3J_{78} = 7.8$ Hz, 2 H, H^8), 4.14 (dd, $^2J_{44'} = 5.3$ Hz, $^3J_{34} = ^3J_{34'} = 14.9$ Hz, $H^4/H^{4'}$), 4.05 (dd, $^2J_{44'} = 5.8$ Hz, $^3J_{34} = ^3J_{34'} = 14.9$ Hz, $H^4/H^{4'}$), 3.90 (s, 2 H, H^1), 1.68 (s, 2 H; H^3); **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$) δ in ppm: 144.9, 127.9 (C^9/C^{10}); 127.6 (C^7), 126.5 (C^5), 118.9 (C^6), 117.9 (C^8), 44.5 (C^4); **^{29}Si -NMR** ($CDCl_3$) δ in ppm: -48.9; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} : 3374, 3328, 3274 (ν_{N-H}), 3015 (ν_{C-H}), 2922, 2895, 2850 ($\nu_{as,s} CH_2$), 1601, 1583, 1493, 1459 ($\nu_{C=C}$), 1194 (ν_{Si-NH}), 835 ($\nu_{as,Si-N}$), 743 (γ_{C-H}); **ESI-MS** [m/z] (relative Intensität) CH_2Cl_2/CH_3CN : $C_{14}H_{16}N_4Si$ (M): 267.1071 (3) $[M-H]^+$, 226.0852 (15) $[Si_3H_{16}N_9]^+$, 123.0842 (22) $[M-SiC_7H_6N_2]^+$, 106.0575 (100) $[M-SiC_7H_8N_3]^+$.

**Me₂-N-Azasilin**

2,2-Dimethyl-1,3,4-trihydrobenzo[d][1,3,2]diazasilin: farblose Flüssigkeit, **Ausbeute**: 96 %; **Sdp.** in $^{\circ}C$: 57 (0.15 mbar); **Elementaranalyse** für $C_9H_{14}N_2Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 61.28 (60.62), H: 7.98 (7.91), N: 15.09 (15.71), Si: 15.65 (15.75); **1H -NMR** ($CDCl_3$) δ in ppm: 7.05 (ddd, $^3J_{56} = 7.5$ Hz, $^3J_{67} = 7.5$ Hz, $^4J_{68} = 1.5$ Hz, 1 H, H^6), 6.93 (d, $^3J_{78} = 7.5$ Hz, 1 H, H^8), 6.68 (ddd, $^3J_{67} = 7.5$ Hz, $^3J_{78} = 7.5$ Hz, $^4J_{57} = 1.0$ Hz, 1 H, H^7), 6.59 (d, $^3J_{78} = 7.5$ Hz, 1 H, H^5), 4.01 (d, $^2J_{44'} = 20.2$ Hz, $H^4/H^{4'}$), 3.91 (d, $^2J_{44'} = 22.8$ Hz, $H^4/H^{4'}$), 3.66 (s, 1 H, H^1), 1.16 (d, $^3J_{34} = ^3J_{34'} = 21.2$ Hz, 1 H; H^3), 0.24 (s, 6 H, H^{11}); **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$) δ in ppm: 145.7, 128.2 (C^9/C^{10}); 127.7 (C^6), 126.5 (C^8), 117.7 (C^7), 117.5 (C^5), 44.5 (C^4), 0.69 (C^{11}); **^{29}Si -NMR** ($CDCl_3$) δ in ppm: -1.4; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} : 3372, 3278 (ν_{N-H}), 3025 (ν_{C-H}), 2954, 2896, 2838 ($\nu_{as,s} CH_2$), 1601, 1582, 1493, 1460 ($\nu_{C=C}$), 1250 (δ_{sym, CH_3}), 1192 (ν_{Si-NH}), 837 ($\nu_{as,Si-N}$), 779 (ν_{Si-C}), 745 (γ_{C-H}); **ESI-MS** [m/z] (relative Intensität), CH_2Cl_2/CH_3CN :

$C_9H_{14}N_2Si$ (M): 179.099 (3) $[M+H]^+$, 123.093 (5) $[M-SiC_2H_4]^+$, 106.069 (100) $[M-SiC_2H_6N]^+$.

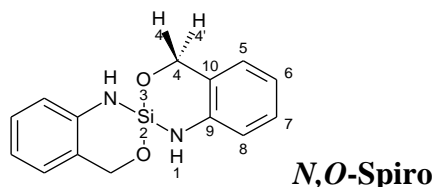


Ph₂-N-Azasilin

2,2-Diphenyl-1,3,4-trihydrobenzo[d][1,3,2]diazasilin: weißes Pulver; **Elementaranalyse** für $C_{19}H_{18}N_2Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 74.82 (75.45), H: 6.11 (6.00), N: 8.97 (9.26), Si: 10.10 (9.29); **¹H-NMR** (CDCl₃) δ in ppm: 7.79 (dd, $^3J_{12,13} = 7.5$ Hz, $^4J_{12,14} = 1.8$ Hz, 4 H, H¹²), 7.51 (m, 6 H, H¹³, H¹⁴), 7.19 (ddd, $^3J_{56} = 7.5$ Hz, $^3J_{67} = 7.5$ Hz, $^4J_{68} = 1.0$ Hz, 1 H, H⁶), 7.07 (d, $^3J_{56} = 7.5$ Hz, 1 H, H⁵), 6.82 (m, 2 H, H⁷, H⁸), 4.21, (s, 2 H, H⁴/H^{4'}), 4.15 (s, 1 H, H¹), 1.71 (s, 1 H, H³); **¹³C-NMR** (CDCl₃) δ in ppm: 145.1, 135.1, 128.3 (C⁹/C¹⁰/C¹¹), 134.8 (C¹²), 130.2, 127.9 (C¹³/C¹⁴), 127.6 (C⁶), 126.6 (C⁵), 118.2, 117.9 (C⁷, C⁸), 44.5 (C⁴); **²⁹Si-NMR** (CDCl₃) δ in ppm: -23.2; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 3403, 3380 (ν_{N-H}), 3068, 3023 (ν_{C-H}), 2940, 2896, 2813 ($\nu_{as,s} CH_2$), 1603, 1586, 1497, 1460 ($\nu_{C=C}$), 1109 (ν_{Si-NH}), 1069 (ν_{Si-C}), 826 ($\nu_{as,Si-N}$), 739, 698 (γ_{C-H}).

5.3.2 1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[d][1,3,2]oxazasilin] (*N,O*-Spiro)

In einem 500 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Gaseinleitung und Tropftrichter, wurden unter Argon-Atmosphäre 10 g (81 mmol) 2-Aminobenzylalkohol und 24 mL (170 mmol) Triethylamin in 200 mL getrocknetem Toluol vorgelegt. Im Tropftrichter wurden anschließend 7.0 g (41 mmol) Siliciumtetrachlorid in 100 mL Toluol gelöst und langsam zu der Lösung getropft. Dabei entstand ein weißer Niederschlag. Die Reaktionslösung wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert und am nächsten Tag unter Argon-Atmosphäre filtriert, nachdem noch etwa 10 mL getrocknetes Hexan zugegeben wurden. Anschließend wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Es entstand ein hellbrauner Feststoff in 30 %iger Ausbeute.



1,1',4,4'-Tetrahydro-2,2'-spirobi[benzo[*d*][1,3,2]oxazasilin]: hellbraunes Pulver; **Ausbeute:** 30 % (Rohprodukt); **DSC:** kein Schmelzpunkt; **Elementaranalyse** für C₁₄H₁₆N₂O₂Si, gefunden (theoretisch) in %: C: 59.91 (62.19), H: 5.49 (5.22), N: 9.41 (10.36), Si/O: 25.15 (22.23); **¹H-NMR** (CDCl₃) δ in ppm: 7.11 (ddd, ³J₇₈ = 7.5 Hz, ³J₆₇ = 7.5 Hz, ⁴J₅₇ = 1.3 Hz, 2 H, H⁷), 6.97 (d, ³J₅₆ = 7.3 Hz, 2 H, H⁵), 6.79 (ddd, ³J₅₆ = 7.4 Hz, ³J₆₇ = 7.4 Hz, ⁴J₆₈ = 1.0 Hz, 2 H, H⁶), 6.61 (dd, ³J₇₈ = 7.9 Hz, ³J₆₈ = 0.7 Hz, 2 H, H⁸), 5.15 (d, ²J_{44'} = 13.6 Hz, 2 H, H⁴/H^{4'}), 4.88 (d, ²J_{44'} = 13.6 Hz, 2 H, H⁴/H^{4'}), 4.00 (s, 1 H, H¹); **¹³C-NMR** (CDCl₃) δ in ppm: 143.5, 124.8 (C⁹/C¹⁰), 129.2 (C⁷), 126.1 (C⁵), 119.5 (C⁶), 117.6 (C⁸), 66.2 (C⁴); **²⁹Si-NMR** (CDCl₃) δ in ppm: -38.9; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 3376 ($\nu_{\text{N-H}}$), 3044 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2850 ($\nu_{\text{as,s CH}_2}$), 1605, 1586, 1493, 1459 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1111 ($\nu_{\text{Si-NH}}$), 843 ($\nu_{\text{as,Si-N}}$), 745, 722 ($\gamma_{\text{C-H}}$).

5.4 Synthese der Monomere für die scheinbare Zwillingspolymerisation

5.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Die entsprechende Mengen Oxim/Lactam und Triethylamin werden in getrocknetem Toluol (Toluol 1) gelöst. Anschließend wird Siliciumtetrachlorid in getrocknetem Toluol (Toluol 2) gelöst und langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Das als Niederschlag ausfallende Triethylamin-Hydrochlorid wird mittels Filtration abgetrennt und das Filtrat bis zur Trockne am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der erhaltene Feststoff kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden. Wenn notwendig, erfolgt die Umkristallisation in getrocknetem Toluol bei 60 °C. Wenn der Feststoff vollständig gelöst ist, wird getrocknetes Hexan bis zum Einsetzen einer leichten Trübung zugegeben. Anschließend wird die Lösung langsam unter einem leichten Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bilden sich farblose Kristalle.

Die exakten Mengenangaben für die Umsetzungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25. Zusammenfassung der eingesetzten Mengen der Lactame bzw. Oxime bzw. des Lösungsmittels bei der Umsetzung mit Chlorsilanen.

Oxim/Lactam	Triethylamin		Silan		Formel	Toluol 1		Toluol 2		Produkt	
	m in g	n in mmol	m in g	n in mmol		m in g	n in mmol	V in mL	V in mL		
Cyclobutanonoxim	3.0	35	4.0	40	SiCl ₄	1.50	8.8	100	70		
Cyclopentanonoxim	5.0	50	6.1	60		2.14	12.6	100	50		
Cyclohexanonoxim	10.0	88	9.6	95		3.75	22.1	200	100		
Cyclododecanonoxim	5.0	25	2.6	26		1.08	6.3	60	90		
ε-Caprolactam	20.0	180	20.2	200		7.5	44	300	100		
ε-Caprolactam	20.0	180	20.2	200		MeSiCl ₃	8.8	59	200	100	
ε-Caprolactam	20.0	180	20.2	200		Me ₂ SiCl ₂	11.6	90	200	100	
ε-Caprolactam	20.0	180	20.2	200		Me ₃ SiCl	19.6	180	200	100	

5.4.2 Charakterisierung der erhaltenen Produkte

Cyclobutanon-O-tris(cyclobutylidenaminoxysilyloxim: farbloser, wachsartiger Feststoff; **Elementaranalyse** für $C_{16}H_{24}N_4O_4Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 51.54 (52.73), H: 6.696 (6.64), N: 14.93 (15.37), O+Si: 26.83 (25.27); **1H -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 2.97 (t, $^3J_{23} = 14.0$ Hz, 8 H, H^2), 2.87 (t, $^3J_{34} = 14.0$ Hz, 8 H, H^4), 1.89 (dt, $^3J_{23} = ^3J_{34} = 14.0$ Hz, 8 H, H^3); **^{13}C -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 165.8 (C^1), 31.8 (C^4), 31.5 (C^2), 13.9 (C^3); **^{29}Si -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): -72.9; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} : 2969–2870 (ν_{as,s,CH_2}), 1686 ($\nu_{C=N}$), 1399 (δ_{CH_2}), 965, 918 (ν_{Si-O}).

Cyclopentanon-O-tris(cyclopentylidenaminoxysilyloxim: farbloser Feststoff; **Ausbeute**: 97 %; **Smp.** in $^{\circ}C$: 48–64; **Elementaranalyse** für $C_{20}H_{32}N_4O_4Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 55.72 (57.11), H: 7.77 (7.67), N: 12.67 (13.32), O+Si: 23.84 (21.90); **1H -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 2.59 (t, $^3J_{23} = 12.0$ Hz, 8 H, H^2), 2.43 (t, $^3J_{45} = 12.0$ Hz, 8 H, H^5), 1.71 (m, 16 H, H^3 , H^4); **^{13}C -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 174.2 (C^1), 31.2 (C^5), 28.5 (C^2), 25.5, 24.7 (C^3 , C^4); **^{29}Si -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): -75.0; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} : 2960–2860 (ν_{as,s,CH_2}), 1673 ($\nu_{C=N}$), 1449, 1416 (δ_{CH_2}), 961, 928 (ν_{Si-O}).

Cyclohexanon-O-tris(cyclohexylidenaminoxysilyloxim: beiges Pulver; **Ausbeute**: 82 % (Rohprodukt); **Smp.** in $^{\circ}C$: ca. 100 (Zersetzung); **Elementaranalyse** für $C_{24}H_{40}N_4O_4Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 59.51 (60.47), H: 8.49 (8.46), N: 11.53 (11.75), O+Si: 20.47 (19.32); **1H -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 2.60 (t, $^3J_{23} = 8.0$ Hz, 8 H, H^2), 2.25 (t, $^3J_{56} = 8.0$ Hz, 8 H, H^6), 1.61 (m, 24 H, H^3 , H^4 , H^5); **^{13}C -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 167.1 (C^1), 32.2 (C^6), 27.1, 25.9, 25.7 (C^2 – C^5); **^{29}Si -NMR**: in ppm ($CDCl_3$): -73.7; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} : 2931–2857 (ν_{as,s,CH_2}), 1638 ($\nu_{C=N}$), 1447 (δ_{CH_2}), 940 (ν_{Si-O}).

Cyclododecanon-O-tris(cyclododecylidenaminoxysilyloxim: farbloser Feststoff; **Ausbeute**: 90 %; **Smp.** in $^{\circ}C$: > 48 (Sublimation), 147; **Elementaranalyse** für $C_{48}H_{88}N_4O_4Si$, gefunden (theoretisch) in %: C: 69.89 (70.19), H: 10.98 (11.78), N: 6.79 (6.82), O+Si: 12.34 (11.32); **1H -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 2.47 (t, $^3J_{23} = 12.0$ Hz, 8 H, H^2), 2.26 (t, $^3J_{56} = 10.0$ Hz, 8 H, H^6), 1.64–1.53 (m, 16 H, H^3 , H^5), 1.31 (m, 56 H, H^4); **^{13}C -NMR**: δ in ppm ($CDCl_3$): 165.8 (C^1), 30.6 (C^6), 26.8, 25.6, 25.2, 25.0, 24.7, 24.2, 23.7, 23.5, 23.4 (C^2 – C^5); **^{29}Si -NMR**: δ in

ppm (CDCl₃): -74.2; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 2925–2848 ($\nu_{\text{as,s,CH}_2}$), 1638 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1468, 1441 (δ_{CH_2}), 974, 936 ($\nu_{\text{Si-O}}$).

1,1',1'',1'''-Silantetrayltetrakis(azepan-2-on): hellgelbes Pulver; **Ausbeute**: 80 %; **Smp.** in °C: 69 (DSC); **Elementaranalyse** für C₂₄H₄₀N₄O₄Si, gefunden (theoretisch) in %: C: 60.17 (60.47), H: 9.23 (8.46), N: 11.64 (11.75), O+Si: 18.96 (19.32); **¹H-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 3.19 (m, 2 H, C1), 2.46 (m, 2 H, C5), 1.73 (m, 6 H, C2–C4); **¹³C-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 183.7 (C6), 45.9 (C1), 38.1 (C5), 30.5, 29.7, 23.5 (C2–C4); **²⁹Si-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): -43.6; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 2915, 2857 ($\nu_{\text{as,s,CH}_2}$), 1638 ($\nu_{\text{C=O}}$), 922 ($\nu_{\text{Si-N}}$).

1,1',1''-Methylsilantriyltris(azepan-2-on): hellgelbes Pulver; **Ausbeute**: 90 %; **Smp.** in °C: 52; **Elementaranalyse** für C₁₉H₃₃N₃O₃Si, gefunden (theoretisch) in %: C: 57.37 (60.12), H: 9.16 (8.76), N: 10.74 (11.07), O+Si: 22.73 (20.11); **¹H-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 3.20 (m, 6 H, H¹), 2.48 (m, 6 H, H⁵), 1.68 (m, 18 H, H²–H⁴), 0.68 (s, 3 H, H⁷); **¹³C-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 183.5 (C⁶), 45.1 (C¹), 38.3 (C⁵), 30.3, 29.7, 23.5 (C²–C⁴), -0.3 (C⁷); **²⁹Si-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): -19.2; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 2923, 2855 ($\nu_{\text{as,s,CH}_2}$), 1638 ($\nu_{\text{C=O}}$), 920 ($\nu_{\text{Si-N}}$), 729 ($\nu_{\text{Si-C}}$).

1,1'-(Dimethylsilandiyl)bis(azepan-2-on): hellgelbes Öl; **Ausbeute**: 87 %; **¹H-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 3.20 (m, 4 H, C1), 2.41 (m, 4 H, C5), 1.61 (m, 12 H, C2–C4), 0.35 (s, 6 H, C7); **¹³C-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 183.5 (C6), 44.9 (C1), 38.1 (C5), 30.9, 29.9, 23.6 (C2–C4), -0.3 (C7); **²⁹Si-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): -0.7; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 2925, 2855 ($\nu_{\text{as,s,CH}_2}$), 1644 ($\nu_{\text{C=O}}$), 918 ($\nu_{\text{Si-N}}$), 718 ($\nu_{\text{Si-C}}$).

1-(Trimethylsilanyl)mono(azepan-2-on): hellgelbes Öl; **Ausbeute**: 85 %; **¹H-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 3.11 (m, 2 H, C1), 2.44 (m, 2 H, C5), 1.61, 1.49 (m, 6 H, C2–C4), 0.17 (s, 9 H, C7); **¹³C-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 182.3 (C6), 43.7 (C1), 37.4 (C5), 29.7, 29.1, 22.8 (C2–C4), -0.7 (C7); **²⁹Si-NMR**: δ in ppm (CDCl₃): 8.6; **ATR-FTIR** $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹: 2925, 2855 ($\nu_{\text{as,s,CH}_2}$), 1644 ($\nu_{\text{C=O}}$), 918 ($\nu_{\text{Si-N}}$), 718 ($\nu_{\text{Si-C}}$).

5.5 Herstellung der Komposit- bzw. Hybridmaterialien

5.5.1 Herstellung von Polyanilin-Formaldehyd/Polysilazan-Hybridmaterialien

5.5.1.1 Polymerisation von *N*-Spiro

5 g des Monomers *N*-Spiro werden unter Argon geschmolzen und auf die gewünschte Polymerisationstemperatur, z.B. 250 °C, erhitzt. Diese Temperatur wird für drei Stunden konstant gehalten. Dabei kann durch die Entstehung von Ammoniak eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Schmelze bzw. das Hybridmaterial ist in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur gelb und klar bis hin zu schwarz. Das Hybridmaterial muss anschließend unter Argonatmosphäre gelagert werden.

5.5.1.2 Polymerisation von Me₂-*N*-Azasilin

5 g des Monomers Me₂-*N*-Azasilin werden unter Argon auf die gewünschte Polymerisationstemperatur, z.B. 250 °C, erhitzt. Diese Temperatur wird für drei Stunden konstant gehalten. Dabei wird die Entstehung von Ammoniak beobachtet. Die Schmelze ist in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur gelb, klar und flüssig bis hin zu schwarz. Das Hybridmaterial muss anschließend unter Argonatmosphäre gelagert werden.

5.5.1.3 Copolymerisation von *N*-Spiro und Me₂-*N*-Azasilin

Je 5 g des Monomers *N*-Spiro und des Monomers Me₂-*N*-Azasilin werden unter Argon geschmolzen und auf die gewünschte Polymerisationstemperatur, z.B. 250 °C, erhitzt. Diese Temperatur wird für drei Stunden konstant gehalten. Dabei kann durch die Entstehung von Ammoniak eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Schmelze bzw. das Hybridmaterial ist in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur gelb und klar bis hin zu schwarz. Das Hybridmaterial muss anschließend unter Argonatmosphäre gelagert werden.

5.5.2 Herstellung von Polyanilin-Formaldehyd/SiO₂-Hybridmaterialien

5 g des Monomers **N,O-Spiro** werden unter Argon auf die gewünschte Polymerisationstemperatur, z.B. 250 °C, erhitzt. Diese Temperatur wird für eine frei gewählte Zeitspanne, z.B. drei Stunden, konstant gehalten. Das Hybridmaterial ist in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur gelb und pulvrig bis hin zu schwarz.

5.5.3 Herstellung von Polyamid 6/SiO₂-/Polysiloxan-Kompositmaterialien

Die Zusammensetzung der Drei- bzw. Vier-Komponenten-Systeme richtet sich nach der gewünschten Füllstoffmenge. In Tabelle 10 sind die eingesetzten molaren Verhältnisse und in Tabelle 27 im Anhang die eingesetzten Massen drei bzw. vier Komponenten der Einzelversuche aufgeführt. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Menge des Silicium-Monomers in Abhängigkeit der Reinheit (¹H-NMR) teilweise angepasst werden musste. Stellvertretend ist im Folgenden jeweils eine Synthesevorschrift für 1.8 Masse% SiO₂ und 1.7 Masse% SiO₂/ 0.5 Masse% Polymethylsiloxan aufgeführt.

5.5.3.1 PA 6/SiO₂-Kompositmaterial mit 1.8 Masse% SiO₂

In einen Kessel werden 15 g ε-Caprolactam (130 mmol), 3.3 g ε-Aminocapronsäure (25 mmol) und 3.0 g 1,1',1'',1'''-Silantetrayltetrakis(azepan-2-on) (6.3 mmol) vorgelegt. Anschließend wird der Kessel drei Mal mit Argon gespült. Für die Polymerisation wird der Kessel mit einem Druck von etwa 10 bar beaufschlagt (Argon). Der Kessel wird innerhalb etwa einer Stunde auf 230 °C erhitzt, wobei der Rührer ab etwa 100 °C zugeschaltet wird. Die Temperatur von 230 °C wird für 2 h gehalten. Im Verlauf der Reaktion steigt der Druck auf etwa 15 bar an. In den letzten 15 min wird dieser langsam auf Normaldruck reduziert. Nach dem Abkühlen wird das Kompositmaterial für 48 Stunden mit Methanol extrahiert.

Smp. (DSC) 221 °C; **Elementaranalyse** Masse% (theoretisch bei 100 % Umsatz): C%: 61.0 (61.9), H%: 9.61 (9.64), N%: 11.8 (12.0), Rest%: 17.6 (16.5).

5.5.3.2 PA 6/SiO₂-Kompositmaterial mit 1.7 Masse% SiO₂/ 0.5 Masse% Polymethylsiloxan

In einen Laborautoklaven werden 15 g (130 mmol) ϵ -Caprolactam, 3.9 g (30 mmol) ϵ -Aminocapronsäure, 0.6 g (1.6 mmol) 1,1',1''-(Methylsilantriy)tri(azepan-2-on) und 3.3 g (6.9 mmol) 1,1',1'',1'''-Silantetrayltetrakis(azepan-2-on) vorgelegt. Anschließend wird der Autoklav drei Mal mit Argon gespült. Für die Polymerisation wird der Autoklav mit einem Druck von etwa 10 bar beaufschlagt (Argon). Der Laborautoklav wird innerhalb etwa einer Stunde auf 230 °C erhitzt, wobei der Rührer ab etwa 100 °C zugeschaltet wird. Die Temperatur von 230 °C wird für 2 h gehalten. Im Verlauf der Reaktion steigt der Druck auf etwa 15 bar an. In den letzten 15 min wird dieser langsam auf Normaldruck reduziert. Nach dem Abkühlen wird das Kompositmaterial für 48 Stunden mit Methanol extrahiert.

Smp. (DSC) 221 °C; **Elementaranalyse** Masse% (theoretisch bei 100 % Umsatz): C%: 62.1 (61.3), H%: 9.79 (9.29), N%: 12.0 (11.9), Rest%: 16.2 (17.5).

5.5.3.3 PA 6/SiO₂-Kompositmaterial mit 2.0 Masse% SiO₂ in vergrößertem Maßstab

Die Ausgangsstoffe ϵ -Caprolactam (268.2 g, 2370 mmol) und ϵ -Aminocapronsäure (69.2 g, 528 mmol) wurden in einen Autoklaven eingefüllt und auf ca. 90 °C temperiert. 1,1',1'',1'''-Silantetrayltetrakis(azepan-2-on) (62.6 g, 131 mmol) wurde anschließend zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anfangs mit einem Druck von etwa 8 bar beaufschlagt, welcher im Verlauf der Polymerisation weiter anstieg. Das Material wurde unter N₂-Atmosphäre bei 250 °C polymerisiert bis zu einem vorgegebenen Drehmoment des verwendeten Ankerrührers. Die eingestellte bzw. gewählte Reaktionstemperatur lag für diese Versuche bei 250 °C, entsprechend über den im Labor gewählten Reaktionstemperaturen von 230 °C, um ein Festfahren bzw. Erstarren der Schmelze zu verhindern und das Auspressen des Materials zu erleichtern. Nach etwa 50 min war die Reaktionstemperatur erreicht. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde langsam entspannt, um höhere Polymerisationsgrade zu erreichen. Nun wurde das Material wieder mit Druck aus dem Autoklaven durch eine beheizte Düse in ein Wasserbad ausgepresst und anschließend granuliert. Das Material wurde vor der weiteren Verwendung für die Extrusion bzw. der Viskositätseigenschaften mit Wasser extrahiert. Anschließend erfolgte das Auslaufen/Auspressen der Polymerschmelze in ein Wasserbad als Strang mit darauffolgender Granulierung. Für DSC- bzw. IR-Messungen erfolgte die Extraktion mit Methanol mit einem durchschnittlichen extrahierbaren Anteil von 17 %.

6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [2] G. Kickelbick, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 46–53.
- [3] G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, **2007**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [4] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, **2004**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [5] J. D. Wright, N. Sommerdijk, *Sol-Gel-Materials: Their Chemistry and Biological Properties*, Taylor & Francis Group, London, **2000**.
- [6] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2000**, *19*, 39–51.
- [7] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010–2027.
- [8] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, **1990**.
- [9] G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422–3435.
- [10] C. Sanchez, F. Ribot, *New. J. Chem.* **1994**, *18*, 1007–1047.
- [11] S. Bara, Bachelorarbeit BASF SE, **2008**.
- [12] O.G. Piringer, *Verpackungen für Lebensmittel - Eignung, Wechselwirkungen und Sicherheit*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**.
- [13] <http://goldbook.iupac.org/>, 05.03.13.
- [14] S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, A. Pohlens, M. Hietschold, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8403–8408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8254–8258.
- [15] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem.* **2007**, *119*(4), 636–640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *4*, 628–632.
- [16] S. Spange, S. Grund, *Adv. Mat.* **2009**, *21*, 2111–2116.
- [17] T. Löschner, A. Mehner, S. Grund, A. Seifert, A. Pohlens, A. Lange, G. Cox, H.-J. Hähnle, S. Spange, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3312–3315.
- [18] A. Auer, A. Richter, A. Berezkin, D. V. Guseva, S. Spange, *Macromol. Theory Simul.* **2012**, *21*, 615–628.
- [19] A. Mehner, T. Ruffer, H. Lang, A. Pohlens, W. Hoyer, S. Spange, *Adv. Mat.* **2008**, *20*, 4113–4117.
- [20] F. Böttger-Hiller, R. Lungwitz, A. Seifert, M. Hietschold, M. Schlesinger, M. Mehring, S. Spange, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9039–9043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8878–8881.
- [21] F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Cox, A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose, S. Kaskel, C. Georgi, H. Lang, S. Spange, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 6204–6207.
- [22] F. Böttger-Hiller, A. Mehner, S. Anders, L. Kroll, G. Cox, F. Simon, S. Spange, *ChemComm.* **2012**, *48*, 10568–10570.
- [23] P. Kempe, T. Löschner, D. Adner, S. Spange, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2735–2739.
- [24] T. Löschner, Dissertation TU Chemnitz, **2013**.

- [25] P. Kempe, T. Löschner, A. A. Auer, A. Seifert, G. Coc, S. Spange, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8040–8053.
- [26] https://www.tu-chemnitz.de/chemie/polymer/forschung_zp.php; 18.02.15.
- [27] C. Guozhong, *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, London Press, **2004**.
- [28] P. Judeinstein, C. Sanchez; *J. Mat. Chem.* **1996**, *6*, 511–525.
- [29] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539–1641.
- [30] L. Mészáros, T. Deák, G. Balogh, T. Czvikovszky, T. Czigány, *Compos. Sci. Techn.* **2013**, *75*, 22–27.
- [31] Antrag für DFG-Forschergruppe FOR 1497/0; Organisch-Anorganische Nanokomposite durch Zwillingspolymerisation; Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, **2010**.
- [32] A. A. Bessonov, N. B. Morozova, N. V. Kuratieva, I. A. Baidina, N. V. Gelfond, I. K. Igumenov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 70–77; A. A. Bessonov, N. B. Morozova, N. V. Gelfond, P. P. Semyannikov, I. A. Baidina, S. V. Trubin, Y. V. Shevtsov, I. K. Igumenov, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2572–2578.
- [33] Römpp online, Georg Thieme Verlag, **2013**.
- [34] K. Plucknett, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2009**, *6*, 702–716.
- [35] M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, A.-M. Huntz, V. S. Urbanovich, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 385–392.
- [36] W. L. Vaughn, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 1540–1543.
- [37] E. A. Leone, S. Curran, M. E. Kotun, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 513–517.
- [38] W. Kollenberg, *Technische Keramik*, Vulkan Verlag, Essen, **2004**, S. 249ff.
- [39] G. T. Burns, G. Chandra, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 333–337.
- [40] A. F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, S. 917.
- [41] S. Kaskel, D. Farrusseng, K. Schlichte, *Chem. Commun.* **2000**, 2481–2482.
- [42] F. Cheng, S. Clark, S. M. Kelly, J. S. Bradley, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 1413–1417.
- [43] S. Kaskel, K. Schlichte, B. Zibrowius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1675–1681.
- [44] R. K. Harris, M. J. Leach, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 320–323.
- [45] H. Fujimori, N. Sato, K. Ioku, S. Goto, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2251–2254.
- [46] K. R. Carduner, R. O. Carter III, M. E. Milberg, G. M. Crosbie, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2794–2797.
- [47] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *112*, 4676–4679.
- [48] E. Leonova, J. Grins, M. Shariatgorji, L. L. Ilag, M. Edén, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2009**, *36*, 11–18.
- [49] G. C. Xu, J. Wang, X. L. Ji, J. Y. Xiong, F. Li, *J. Compos. Mater.* **2007**, *41*, 2213–2223.
- [50] W. Hao, W. Li, L. Shen, *Polym. Test.* **2010**, *29*, 527–533.
- [51] W. Hao, W. Li, L. Shen, *Polym. Test.* **2011**, *30*, 527–533.
- [52] W. Zhou, C. Wang, T. Ai, K. Wu, F. Zhao, H. Gu, *Comp. Part A* **2009**, *40*, 830–836.
- [53] W. Hao, X. Wang, W. Yang, K. Zheng, *Polym. Test.* **2012**, *31*, 110–116.

- [54] V. K. Rangari, M. Y. Shaik, H. Mahfuz, S. Jeelani, *Mat. Sci. Eng. A* **2009**, *500*, 92–97.
- [55] Q. Wang, J. Xu, W. Liu, *Wear* **1996**, *196*, 82–86.
- [56] G. Shi, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzell, K. Friedrich, *Wear* **2003**, *254*, 784–796.
- [57] A. Sawaguchi, K. Toda, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1142–1144.
- [58] M. Herrmann, C. Schuber, A. Rendtel, H. Hübner, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1095–1108.
- [59] A. Rendtel, H. Hübner, M. Herrmann, C. Schubert, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1109–1120.
- [60] R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger, *Nature* **1995**, *374*, 526–528.
- [61] T. Kusunose, T. Sekino, Y. H. Choa, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2678–2688.
- [62] T. Kusunose, T. Sekino, Y.-H. Choa, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2689–2695.
- [63] Z. Kónyab, F. Wébera, L.P. Biróc, P. Aratóa, *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 1133–1137.
- [64] E. L. Corral, J. Cesarano III, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. Di Prima, Z. Munir, J. Garay, E. V. Barrera, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3129–3137.
- [65] P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1. Auflage, **2009**, S. 165ff.
- [66] M. E. Rogers, T. E. Long, *Synthetic methods in step-growth polymers*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 1. Auflage, **2003**, S. 149ff.
- [67] H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **1977**, *12*, 65–139.
- [68] F. Wiloth, *Z. Phys. Chem.* **1957**, *11*, 78–102.
- [69] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 4. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.
- [70] M. I. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, **1995**.
- [71] M. Rothe, *J. Polym. Sci.* **1958**, 227–238.
- [72] P. Schlack, K. Kunz, R. Pummerer, *Chem. Textilfasern, Filme und Folien*, **1953**, Enke Verlag, Stuttgart.
- [73] P. H. Hermans, *Recueil Trav. Chim.* **1953**, *72*, 798–812.
- [74] I. Rothe, M. Rothe, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 284–289.
- [75] H. Zahn, H. Spoor, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1296–1302.
- [76] S. W. Kim, W. H. Jo, M. S. Lee, M. B. Ko, J. Y. Jho, *Polym. J.* **2002**, *34*, 103–111.
- [77] M. Garcia, G. van Vliet, M. G. J. ten Cate, F. Chávez, B. Norder, B. Kooi, W. E. van Zyl, H. Verweij, D. H. A. Blank, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 164–172.
- [78] G. Hatfield, J. H. Glans, W. B. Hammond, *Macromol.* **1990**, *23*, 1654–1658.
- [79] M. Schubnell, *UserCom* **2001**, *1*, 12–13.
- [80] G. W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 3. Auflage, **2011**.
- [81] G. Rusu, E. Rusu, *High Perform. Polym.* **2006**, *18*, 355–375.
- [82] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6. Auflage, **2011**, Carl Hanser Verlag, München.
- [83] M. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A* **1963**, *1*, 2697–2709.

- [84] Dr. Grützner, Vortrag „Nanocomposites für Verpackungsanwendungen“ zum 8. Rudolstädter Kunststofftag, 21.05.02, TITK Rudolstadt.
- [85] G. M. Russo, G. P. Simon, L. Incarnato, *Macromol.* **2006**, *39*, 3855–3864.
- [86] M. Herrero, P. Benito, F. M. Labajos, V. Rives, Y. D. Zhu, G. C. Allen, J. M. Adams, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1645–1651.
- [87] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 1–63.
- [88] F. Leroux, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3507–3515.
- [89] Y. Fukushima, A. Okada, M. Kwasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Clay Miner.* **1988**, *23*, 27–34.
- [90] A. Usuki, Y. Kojima, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179–1184.
- [91] A. Usuki, M. Kwasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1174–1178.
- [92] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kwasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 983–986.
- [93] F. Yang, Y. Ou, Z. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 355–361.
- [94] G. Wypych, *Handbook of fillers*, **1985**, 2. Auflage, Hanser Verlag, New York.
- [95] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kwasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1755–1758.
- [96] L. Zhang, Y. Xiong, E. Ou, Z. Chen, Y. Xiong, W. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 1316–1324.
- [97] A. Okada, Y. Fukushima, M. Kwasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S. Sugiyama, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *US4739007*, **1988**.
- [98] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11–29.
- [99] D. Adame, G. W. Beall, *Appl. Clay Sci.* **2009**, *42*, 545–552.
- [100] H. M. Cordeiro de Azeredo, L. H. C. Mattoso, T. H. McHugh, *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, Chapter 4: Nanocomposites in Food Packaging – A Review*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), InTech, **2011**.
- [101] L. Shen, Q. Du, H. Wang, W. Zhong, Y. Yang, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1153–1160.
- [102] J. W. Cho, D. R. Paul, *Polym.* **2001**, *42*, 1083–1094.
- [103] A. V. Markov, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2008**, *39*, 227–233.
- [104] A. Koine, G. Mennig, A. Schütz, A. Haufe, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *4231*, 175–190.
- [105] W. E. van Zyl, M. Garcia, B. A. G. Schrauwen, B. J. Kooi, J. T. M. De Hosson, H. Verweij, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 106–110.
- [106] G. Schramm, *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Gebrüder HAAKE GmbH, Karlsruhe, **1995**.
- [107] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [108] E. Müller, *Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, Makromolekulare Chemie II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, **1963**, S. 292–296.
- [109] R. Bacskai, A. H. Schroeder, D. C. Young, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2435–2441.
- [110] S. A. Sojka, R. A. Wolfe, G. D. Guenther, *Macromol.* **1981**, *14*, 1539–1543.
- [111] K. Lenghaus, G. G. Qiao, D. H. Solomon, *Polymer* **2001**, *42*, 3355–3362.

- [112] I. Chuang, G. E. Maciel, *Ann. Rep. NMR Spectroscopy* **1994**, 29, 169–286.
- [113] B. Ottenbourgs, P. Adriaensens, R. Carleer, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1998**, 39, 5293–5300.
- [114] G. R. Hatfield, G. E. Maciel, *Macromol.* **1987**, 20, 608–615.
- [115] K.-S. Ho, T.-H. Hsieh, C.-W. Kuo, S.-W. Lee, J.-J. Lin, Y.-J. Huang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 3116–3125.
- [116] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Auflage, **2011**, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.
- [117] J. Wang, Q. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 83, 225–232.
- [118] R. van Weeren, E. A. Leone, S. Curran, L. C. Klein, S. C. Danforth, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 2699–2702.
- [119] F. Dogan, K. D. Hammond, G. A. Tompsett, H. Huo, W. C. Conner, Jr., S. M. Auerbach, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11062–11079.
- [120] T. Windberg, *Bachelorarbeit* **2011**, TU Chemnitz.
- [121] M. J. Hurwitz, E. Park, P. L. de Benneville, *US2876234*, **1959**.
- [122] H. D. Göllitz, K. Damm, W. Noll, *DE1247646*, **1967**; H. D. Göllitz, K. Damm, W. Noll, *US3364160*, **1968**; H. Sattleger, W. Noll, K. Damm, H. D. Göllitz, *US3378520*, **1968**; D. Göllitz, K. Damm, R. Müller, W. Noll, *US3417047*, **1968**.
- [123] G. R. Homan, C. A. Romig, *US4347336*, **1982**.
- [124] K. Mine, T. Tamaki, *US 4387177*, **1983**.
- [125] K. Mine, T. Tamaki, *EP 0036262*, **1981**.
- [126] D. Göllitz, K. Damm, R. Müller, W. Noll, *BE 6592254*, **1965**.
- [127] S. Andrianov, A. I. Nogaideli, D. S. Akhobadze, L. M. Khananashvili, R. S. Tkeshelashvili, *Russ. Chem. Bull.* **1972**, 21 (5), 1100–1102.
- [128] H. Shimizu, M. Yoshizawa Y. Fukano, *EP 0 092 003 A1*, **1983**.
- [129] P. P. Policastro, H. S. Chao, **1986**, US 4603177.
- [130] N. E. Shevchenko, K. Vlasov, V. G. Nenajdenko, G.-V. Roeschenthaler, *Tetrahedron* **2011**, 67, 69–74; S. Y. Bylikin, A. G. Shipov, V. V. Negrebetsky, Y. I. Baukov, Y. E. Ovchinnikov, S. A. Pogozhikh, S. V. Pestunovich, L. I. Belousova, E. F. Belogolova, V. F. Sidorkin, *et al*, *J. Organometallic Chem.* **2006**, 691, 779–786. A. Padwa, J. D. Ginn, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5197–5206; S. J. de Solms, T. M. Ciccarone, S. C. MacTough, A. W. Shaw, C. A. Buser, M. Ellis-Hutchings, C. Fernandes, K. A. Hamilton, H. E. Huber, N. E. Kohl, *et al*, *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 2973–2984; J. D. Ginn, A. Padwa, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1515–1517; A. Padwa, C. K. Eidell, J. D. Ginn, M. S. McClure, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1595–1606. E. P. Kramarova, S. A. Pogozhikh, A. G. Shipov, V. V. Negrebetsky, S. N. Tandura, A. N. Shumskii, S. A. Artamkin, S. Y. Bylikin,; Y. E. Ovchinnikov, Yu. I. Baukov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, 50, 331–332; Y. E. Ovchinnikov, S. A. Pogozhikh, V. N. Khrustalev, S. Y. Bylikin, V. V. Negrebetsky, A. G. Shipov, Y. I. Baukov, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49, 1775–1781; S. J. De Solms, S. L. Graham, A. W. Shaw, T. M. Ciccarone, G. E. Stokker, *WO2000034437A2*, **2000**; S. J. De Solms, A. W. Shaw, *WO2000034239A2*, **2000**; S. Yokoyama, N. Sueda, H. Yamada, R. Kojima, K. Katsuyama, *EP818439A2*, **1998**; C. S. Han, S. C. Kim, *Polym. Bull.* **1995**, 35, 407–13; H. R. Kricheldorf, G. Loehden, *Macromol.* **1994**, 27, 7880–7886; P. III Jacob, Peyton, L. Yu, G. Liang, A. T. Shulgin,

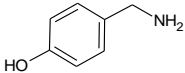
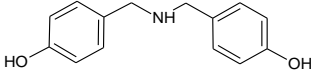
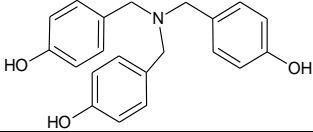
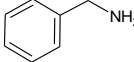
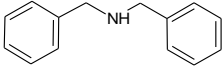
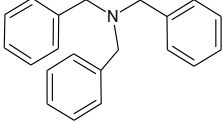
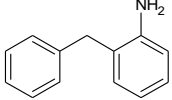
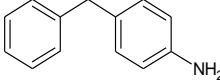
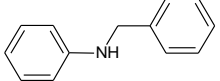
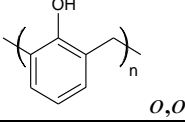
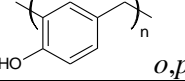
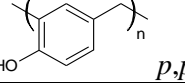
- N. L. Benowitz, *J. Chromatogr., Biomed. Appl.* **1993**, 619, 49–61; R. Mateva, O. Delev, S. Dimanov, G. Nesheva, *EP387895A2*, **1990**; D. H. Hua, S. W. Miao, S. N. Bharathi, T. Katsuhira, A. A. Bravo, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3682–3684; M. J. Fisher, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1447–1459; I. D. Kalikhman, A. I. Albanov, O. B. Bannikova, L. I. Belousova, M. G. Voronkov, V. A. Pestunovich, A. G. Shipov, E. P. Kramarova, Y. I. Baukov, *J. Organometallic Chem.* **1989**, 361, 147–155; M. Schorr, W. Schmitt, *DE3536028A1*, **1987**; H. S. I. Chao, P. P. Policastro, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1986**, 24, 253–255; P. P. Policastro, *US4599393A*, **1986**; K. Findeisen, R. Fauss, *DE3505746A1*, **1985**; J. M. Renga, P. C. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1175–1178; Y. Yamamoto, Y. Morita, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 2555–2559; P. C. Wang, J. M. Renga, *US4360686A*, **1982**; C. A. Bruynes, T. K. Van der Jurriens, *EP43630A2*, **1982**; G. Sosnovsky, J. A. Krogh, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1, 121–136. P. R. Srinivasan, S. P. Gupta, S. Y. Chen, *J. Magnetic Resonance (1969-1992)* **1982**, 46, 163–167; B. J. Bushell, J. F. Cavalla, R. G. Shepherd, A. C. White, *EP21772A1*, **1981**; J. F. Cavalla, A. C. White, *US4197241A*, **1980**; S. A. Matlin, P. G. Sammes, R. M. Upton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 10, 2481–2487. S. A. Matlin, P. G. Sammes, R. M. Upton *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 10, 2478–2480; T. H. Lane, C. L. Frye, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4890. R. Broggi, M. Falciani, *DE2724286A1*, **1977**; P. Hullot, T. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 266–273; M. J. Buchanan, R. H. Cragg, A. Steltner, *J. Organometallic Chem.* **1976**, 120, 189–193; Y. Yamamoto, H. Kimura, *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, 24, 1236–1241; J. Stehlicek, J. Sebenda, *DE2611785A1*, **1976**; H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 517; G. Lucente, C. Zanotti, P. Frattesi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 44, 4303–4306; M. Sakakibara, M. Matsui, *Agr. Biolog. Chem.* **1973**, 37, 1139–1143; M. Sakakibara, M. Matsui, *Agr. Biolog. Chem.* **1973**, 37, 1131–1137; S. A. Matlin, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 22, 1222–1223; K. Ruehlmann, B. Rupprich, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 686, 226–229.
- [131] V. V. Korshak, V. A. Kotel'nikov, V. V. Kurashev, T. M. Frunze, *Russ. Chem. Rev.* **1976**, 45, 853–864.
- [132] S. Ventkataramani, J. H. Lee, M. G. Park, S. C. Kim, *J. Macromol. Sci.* **2009**, 47, 65–73.
- [133] M. Yang, Y. Gao, J. P. He, H. M. Li, *eXPRESS Polym. Lett.* **2007**, 1, 433–442.
- [134] T. Sabu, *Polymer Nanocomposite Research Advances*, Nova Science Pub Inc., **2008**.
- [135] B. Q. Zhang, J. S. P. Wong, D. Shi, R. C. M. Yam, R. K. Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115, 469–479.
- [136] M. M. Hasan, Y. Zhou, H. Mahfuz, S. Jeelani, *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, 181–188.
- [137] I. Matsubara, J. H. Magill, *Polymer* **1966**, 7, 199–215.
- [138] S. Mohamadi, N. S. Sanjani, N. T. Qazvini, M. Barari, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 3959–3965.
- [139] K. P. Pramoda, T. Liu, Z. Liu, H.-J. Sue, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 81, 47–56.
- [140] R. John, *Schwerpunktpraktikum*, TU Chemnitz, **2013**.
- [141] G. A. Olah, A. P. Fung, *Synthesis* **1979**, 537.

- [142] Autorenkollektiv, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [143] L. Kaßner, *Diplomarbeit*, TU Chemnitz, **2009**.

7 Anhang

7.1 ^{13}C -NMR-Signale von Methylenkohlenstoffatomen zur Strukturaufklärung in Polyanilin-Formaldehyd-Harzen

Tabelle 26. ^{13}C -NMR-Signale ausgewählter Verbindungen mit stickstoffsubstituierten Methylengruppen bzw. Methylenbrücken in Phenolharzen; DBSA – *n*-Dodecylbenzensäure.

Verbindung	$\delta(\text{CH}_2)$ in ppm
	44.9 ^[110]
	51.1 ^[110]
	56.9 ^[110]
	46.3 ^[114]
	53.1 ^[114]
	56.9 ^[114]
	37 ^[Sigma Aldrich]
	41.1 ^[SDBS]
	48 ^[Sigma Aldrich]
	30 ^[113]
	35 ^[113]
	40 ^[113]

7.2 Überblick über die durchgeführten Autoklavenversuche

Tabelle 27. Überblick über die durchgeführten Autoklavenversuche **VP1–VP8** und **P1–P28**; * Extrahierbarer Anteil bestimmt aus Rückstand vor und nach Soxhlet-Extraktion: Extraktion der Proben jeweils 8 h mit Wasser und anschließend mit Ethanol, ** Extrahierbarer Anteil aus Soxhlet-Extraktion 16 h mit Methanol.

Nr.	Ini	m (g)	Lactam	m (g)	Si-Monomer 1	m (g)	Si-Monomer 2	m (g)
VP1	H ₂ O	0.75	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	-	-
VP2	ε-AS	2	ε-CL	20	Aerosil 300	1	-	-
VP3	ε-AS	1.24	ε-CL	5	Si(ε-CL) ₄	<2	Me ₂ Si(ε-CL) ₂	0.209
VP4	ε-AS	<1.68	ε-CL	7.5	Si(ε-CL) ₄	1.53	-	-
VP5	ε-AS H ₂ O	0.5 0.8	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	Me ₃ Si(ε-CL)	0.6
VP6	ε-AS	1.04	-	-	-	-	MeSi(ε-CL) ₃	1
VP7	ε-AS	0.551	ε-CL	5	Si(ε-CL) ₄	0.5	-	-
VP8	ε-AS	1.101	ε-CL	5	Si(ε-CL) ₄	1	-	-
P1	ε-AS	3.73	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	Me ₃ Si(ε-CL)	0.6
P2	ε-AS	3.93	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	MeSi(ε-CL) ₃	0.6
P3	ε-AS	4.55	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	MeSi(ε-CL) ₃	1.2
P4	ε-AS	11.9	ε-CL	6	Si(ε-CL) ₄	9	MeSi(ε-CL) ₃	1.8
P5	ε-AS	3.3	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	-	-
P6	ε-AS	3.37	ε-CL	15	Si(ε-CL) ₄	3	-	-
P7	ε-AS	1.67	ε-CL	7.5	Si(ε-CL) ₄	1.5	-	-
P8	ε-AS	3.3	ε-CL	8+7	Si(ε-CL) ₄	3	-	-
P9	ε-AS	1.94	ε-CL	7.5	Si(ε-CL) ₄	1.5	Me ₂ Si(ε-CL) ₂	0.3

P10	ε -AS	3.3	ε -CL	15	Si(ε -CL) ₄	3.1	-	-
P11	ε -AS	3.3	ε -CL	15	Si(ε -CL) ₄	3	-	-
P12	ε -AS	3.93	ε -CL	12	Si(ε -CL) ₄	5	MeSi(ε -CL) ₃	1.1
P13	ε -AS	3.93	ε -CL	12	Si(ε -CL) ₄	5	MeSi(ε -CL) ₃	1.1
P14	ε -AS	3.93	ε -CL	12	Si(ε -CL) ₄	5	MeSi(ε -CL) ₃	1.1
P15	ε -AS	3.93	ε -CL	15	-	-	-	-
P16	H ₂ O	4	ε -CL	40	-	-	-	-
P17	ε -AS	1.75	ε -CL	16.4	Si(ε -CL) ₄	1.96	-	-
P18	ε -AS	4.37	ε -CL	17.0	Si(ε -CL) ₄	3.97	-	-
P19	ε -AS	4.37	ε -CL	17.0	Si(ε -CL) ₄	3.97	-	-
P20	ε -AS	4.37	ε -CL	17.0	Si(ε -CL) ₄	3.97	-	-
P21	ε -AS	8.71	ε -CL	2.09	Si(ε -CL) ₄	9.79	-	-
P22	ε -AS	4.37	ε -CL	16.97	Si(ε -CL) ₄	3.97	-	-
P23	ε -AS	69.2	ε -CL	268.2	Si(ε -CL) ₄	62.6	-	-
P24	ε -AS	103.8	ε -CL	402.4	Si(ε -CL) ₄	93.8	-	-
P25	ε -AS	103.8	ε -CL	402.4	Si(ε -CL) ₄	93.8	-	-
P26	ε -AS	104.8	ε -CL	406.4	Si(ε -CL) ₄	94.8	-	-
P27	ε -AS	3.94	ε -CL	19.48	Si(ε -CL) ₄	1.98	-	-
P28	ε -AS	6.56	ε -CL	8.679	Si(ε -CL) ₄	9.92	-	-

7.3 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Die folgenden Abbildungen zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgewählter Proben. Zu beachten ist, dass mit dieser Methode immer nur Ausschnitte einer Probe beurteilt werden können und somit nur eingeschränkt Aussagen über die Homogenität der gesamten Proben möglich sind.

Bei der Probe **VP1** (siehe Abbildung 71), hergestellt unter Wasserkatalyse, ist eine lokal erhöhte Siliciumkonzentration festzustellen. Die Agglomerate erscheinen mehrere Mikrometer groß, sind aber aus kleineren Partikeln zusammengesetzt. Alle Elemente erscheinen relativ gleichmäßig über die untersuchte Probe verteilt.

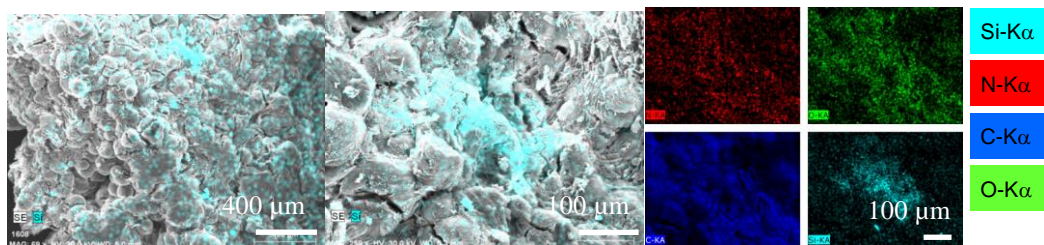


Abbildung 71. Probe **VP1**; links: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan) bei verschiedenen Auflösungen; rechts: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

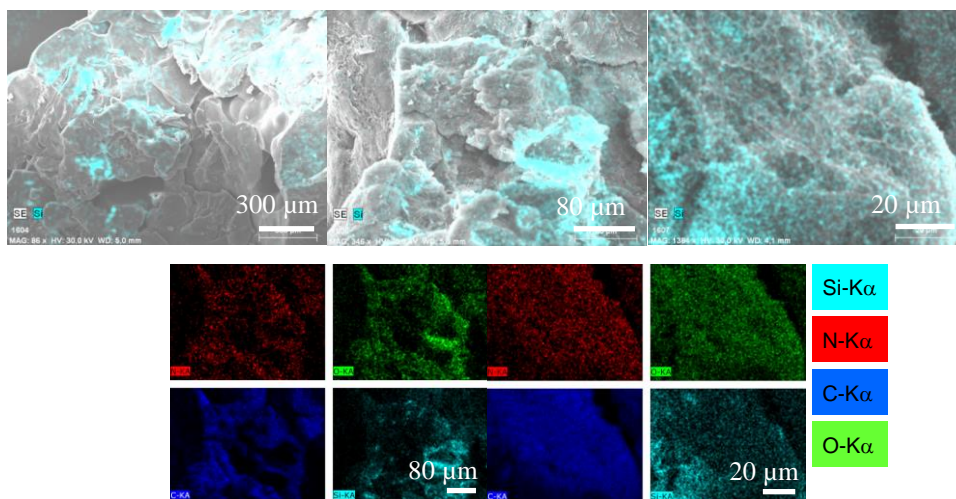


Abbildung 72. Probe **P1**; oben: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan) bei verschiedenen Auflösungen; unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

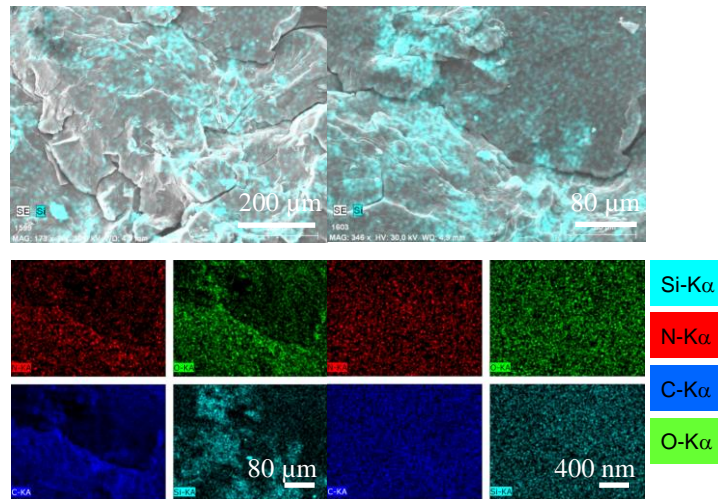


Abbildung 73. Probe **P2**; oben: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan) bei verschiedenen Auflösungen; unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

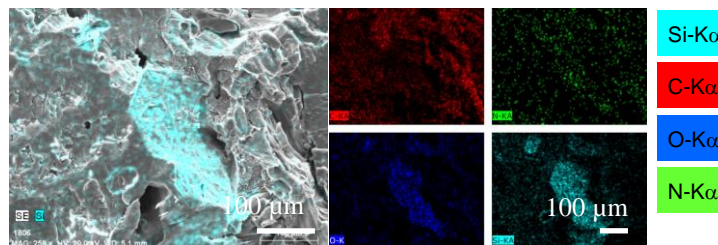


Abbildung 74. Probe **P3** links: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan); rechts: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

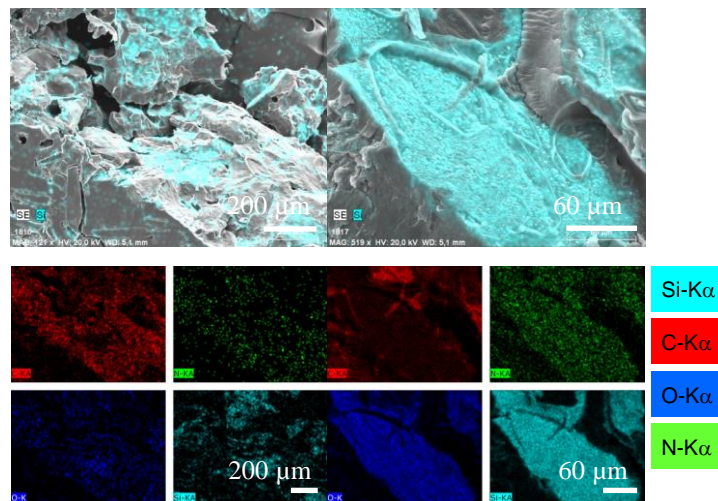


Abbildung 75. Probe **P4** oben: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan) bei verschiedenen Auflösungen; unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

Die Probe **P5** (siehe Abbildung 76) mit 1.8 Masse% SiO_2 -Anteil erscheint relativ homogen auch nach Auswertung der SEM-Bilder. Hier wurde ϵ -Caprolactam mit ϵ -Aminocapronsäure zunächst bei 180 °C geschmolzen und vopolymerisiert. Erst danach wurde das

Siliciummonomer $\text{Si}(\epsilon\text{-CL})_4$ zugegeben und bei 220 °C polymerisiert. Dies zeigt, dass sowohl mit Drei- als auch mit Vier-Komponenten-Systemen für etwa 2 Masse% Füllstoffanteil gute Ergebnisse erzielt werden können.

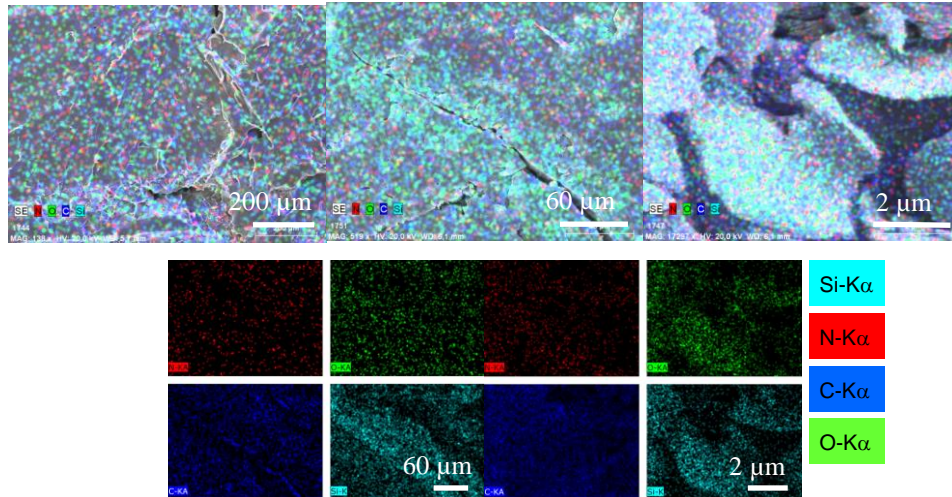


Abbildung 76. Probe **P5** oben: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan), Stickstoff (rot), Sauerstoff (grün) und Kohlenstoff (blau) bei verschiedenen Auflösungen; unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

Bei der Probe **P6** (siehe Abbildung 77) wurde, im Vergleich zu **P5**, die Vorpolymerisation bei einer höheren Temperatur von 220 °C durchgeführt. Die Verteilung der Füllstoffpartikel ist ungleichmäßiger als bei **P5**, da hier vermutlich die Homogenisierung der Schmelze mit dem Siliciummonomer aufgrund der durch die Vorpolymerisation erhöhten Schmelzeviskosität erschwert war. Es sind Partikel von ca. 20 μm und größer zu beobachten.

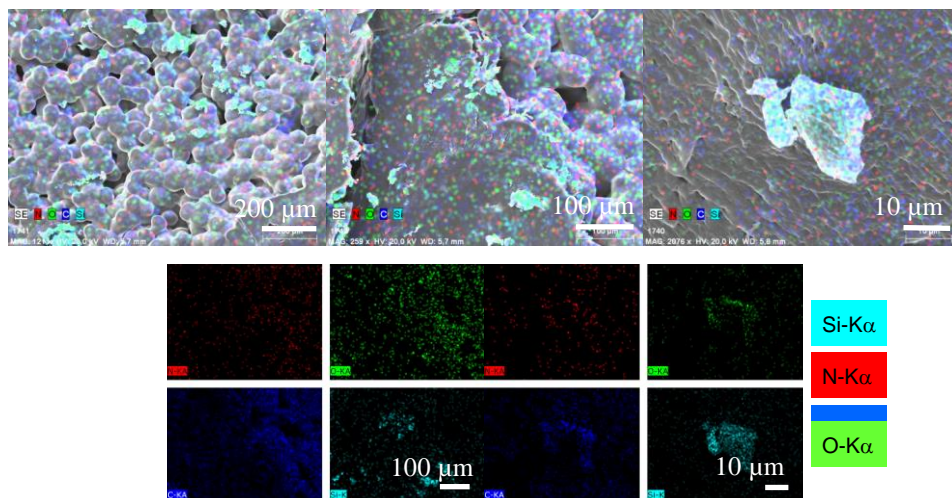


Abbildung 77. Probe **P6** oben: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan), Stickstoff (rot), Sauerstoff (grün) und Kohlenstoff (blau) bei verschiedenen Auflösungen; unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

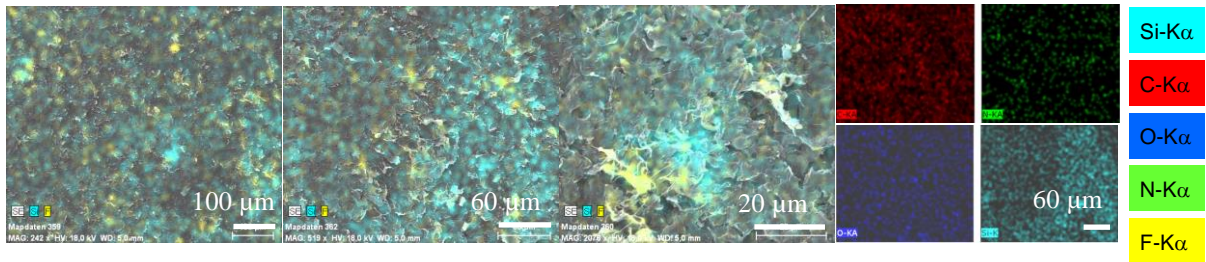


Abbildung 78. Probe **P11**; links: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan) und Fluor (gelb) bei verschiedenen Auflösungen, rechts: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

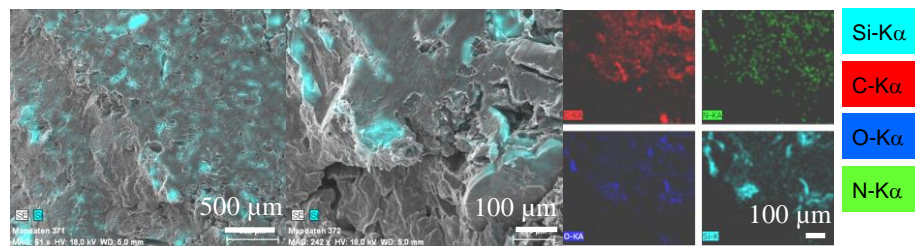


Abbildung 79. Probe **P12**; links: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium (cyan), bei verschiedenen Auflösungen; rechts: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

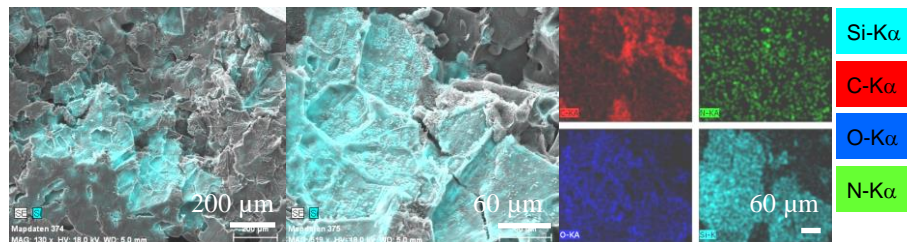


Abbildung 80. Probe **P14**, links: SEM-Bild mit dargestellter Verteilung von Silicium bei verschiedenen Auflösungen; rechts: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

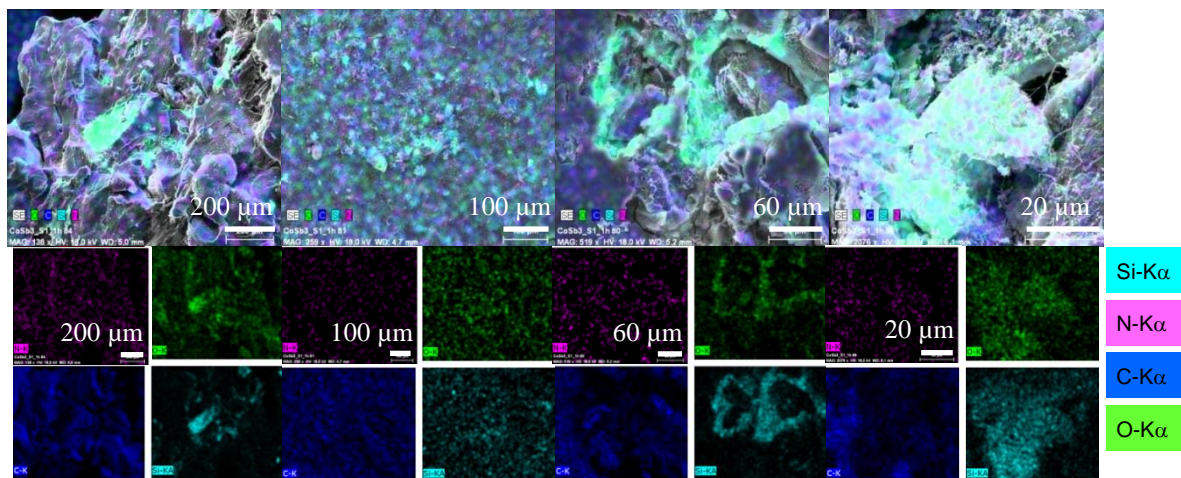


Abbildung 81. SEM-Aufnahmen der Probe **P17** mit dargestellter Verteilung von Silicium in unterschiedlichen Vergrößerungen (oben); unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

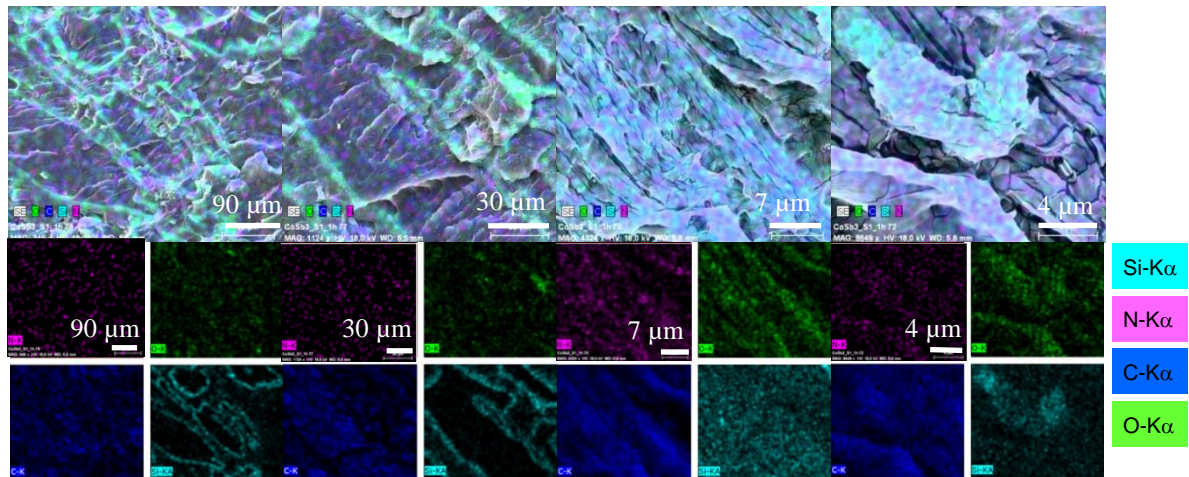


Abbildung 82. SEM-Aufnahmen der Probe **P21** mit dargestellter Verteilung von Silicium in unterschiedlichen Vergrößerungen (oben); unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

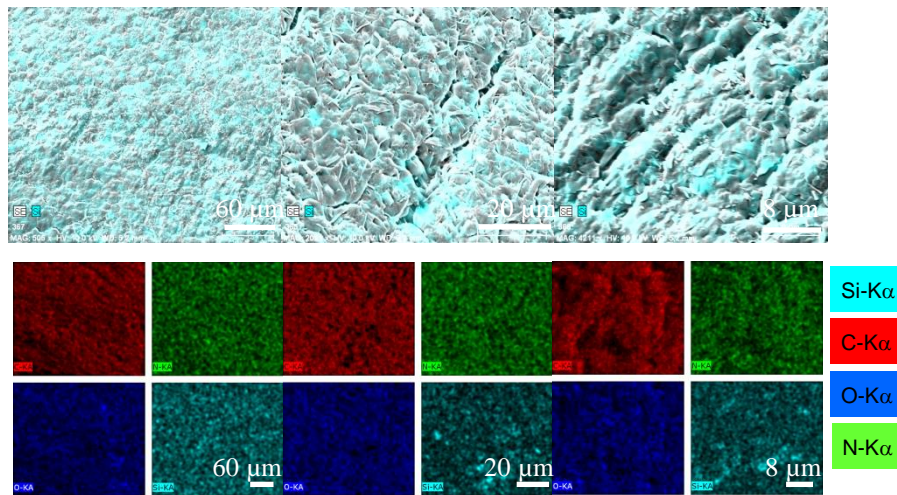


Abbildung 83. SEM-Aufnahmen der Probe **P25** mit dargestellter Verteilung von Silicium in unterschiedlichen Vergrößerungen (oben); unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

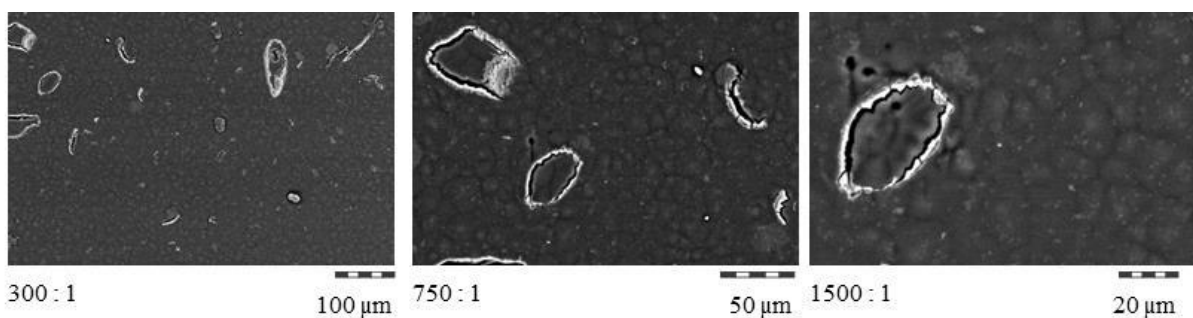


Abbildung 84. SEM-Aufnahmen der Probe **P25**, (Rückstreuelektronen: Darstellung des Materialkontrastes bei 20kV); Mikrotomschnitt; mit Kohlefäden bedampft.

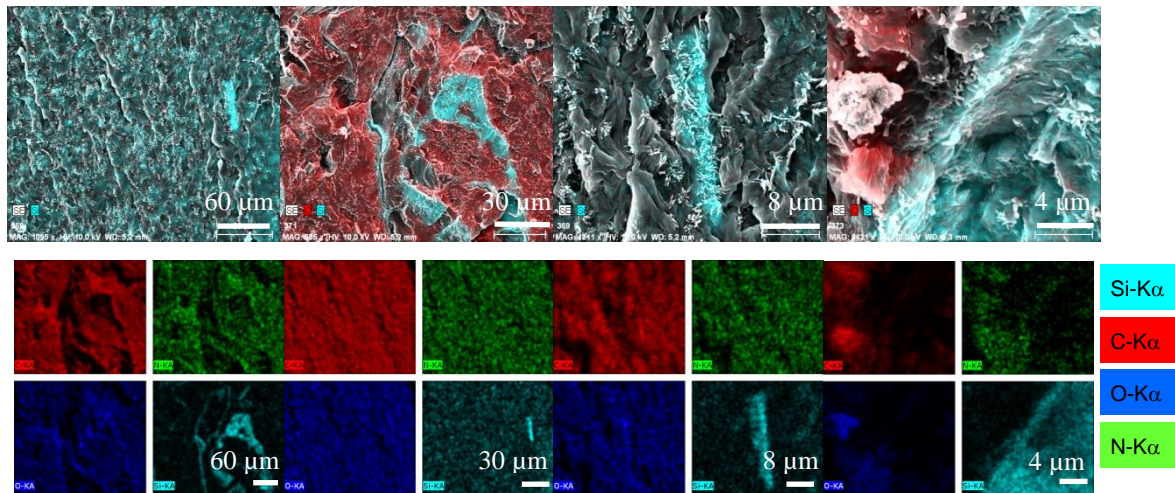


Abbildung 85. SEM-Aufnahmen der Probe **P27** mit dargestellter Verteilung von Silicium in unterschiedlichen Vergrößerungen (oben); unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

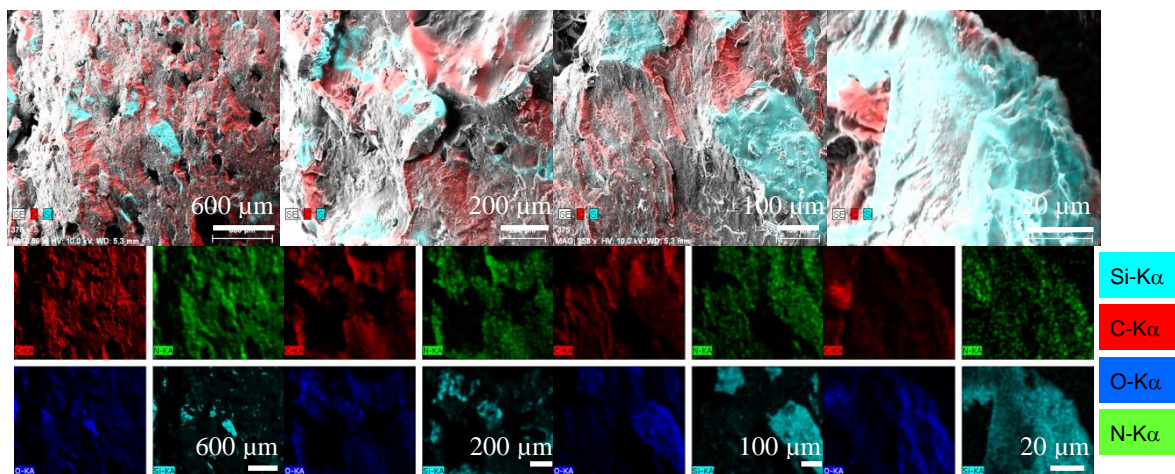


Abbildung 86. SEM-Aufnahmen der Probe **P28** mit dargestellter Verteilung von Silicium und Kohlenstoff in unterschiedlichen Vergrößerungen (oben); unten: Elementverteilung einer Probe getrennt nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

Für Probe **P28** mit 5 Masse% Füllstoff wurde im Vergleich zu **P21** der ϵ -Caprolactam-Anteil im Reaktionsgemisch erhöht, mit dem Ziel einer weiteren Verbesserung der Homogenität im Produkt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass (siehe Abbildung 86) dieser Ansatz nicht zielführend ist, da im Kompositmaterial größere Agglomerate zu beobachten sind. Das eingesetzte ϵ -Caprolactam führt zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. zu einer langsameren Viskositätssteigerung während der Reaktion und damit ist die Möglichkeit zur Agglomeration über einen längeren Zeitpunkt gegeben.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe.

Chemnitz, den

Lysann Kaßner

Lebenslauf

Geboren am: 28.02.1983
in: Karl-Marx-Stadt
Familienstand: Verheiratet
Geburtsname: Gelfert

Seit August 2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis Polymerchemie von Professor Spange
2009	Diplomarbeit im Arbeitskreis Polymerchemie an der TU Chemnitz, Thema: Oberflächenfunktionalisierung von Polyamidfilmen
Oktober 2004 – August 2009	Studium an der TU Chemnitz, Studiengang: Diplom-Chemie mit Spezialisierung: Synthesechemie
Februar 2004 – September 2004	Anstellung als Chemielaborantin im chemisch-physikalischen Prüflabor am Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen in Freiberg
August 2001 – Januar 2004	Berufsausbildung zur Chemielaborantin am Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen in Freiberg
August 1993 – Juni 2001	Fachhochschulreife am Werner-Heisenberg- Gymnasium in Chemnitz, mathematisch-naturwissenschaftliches Profil, Leistungskurse: Mathematik und Chemie

Auslandsaufenthalt

Februar 2008 – März 2008	Praktikum an der École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Thema: Metallic nanoparticles for catalysis purposes
--------------------------	---

Publikationen

Patententwurf INV0073415; PF 73415 EP; EP 13168652.6 vom 13.05.2013.

Patententwurf INV0074557; PF 74557 EP.

L. Kaßner, K. Nagel, R.-E. Grützner, M. Korb, T. Ruffer, H. Lang and S. Spange, *Polymer Chemistry*, Polyamide 6/silica hybrid materials by a coupled polymerization reaction, in preparation.

L. Kaßner, A. Knoblauch, A. Seifert, R.-E. Grützner, G. Cox, A. Lange, S. Csihony and S. Spange, *Advanced Materials*, Si₃N₄-related Nanocomposites by Twin Polymerization, in preparation.

Fortschrittsberichte und Vorträge für das Projekt „PA 6/SiO₂-Nanokomposite“ für den Industriepartner BASF:

Zwischenbericht September 2013

Zwischenbericht April 2013

Zwischenbericht November 2012

Zwischenbericht September 2012

Zwischenbericht Juni 2012

Zwischenbericht Februar 2012

Zwischenbericht September 2011

Zwischenbericht Mai 2011

Danksagung

Natürlich ist so eine Arbeit nur mit der Unterstützung vieler anderer Menschen möglich.

Entsprechend geht mein Dank zuallererst an meinen Doktorvater Professor Dr. Stefan Spange für dieses vielschichtige, lehrreiche und spannende Thema, bei dem er mich jederzeit und unermüdlich unterstützt hat.

Weiterhin geht mein Dank an Professor Dr. Thomas Heinze (Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Besonders wichtig zu nennen ist die Firma BASF SE, da hier über Jahre eine kontinuierliche finanzielle Unterstützung, wie auch eine hochwertige Probenanalytik, wie GPC, Viskositäts-, HAADF-STEM-Messungen usw., gewährt wurde. Dr. Rolf-Egbert Grützner danke ich für die wissenschaftliche Unterstützung und stetige Diskussionsbereitschaft. Dr. Rolf Minkwitz ist zu danken, für die Betreuung und zahlreiche Analytik in der Abschlussphase. Ebenfalls involviert in das Projekt waren Frank Reil, Dr. Gijs Habraken, Joachim Leibrock und zahlreiche andere, denen hiermit gedankt sein soll.

Den Korrekturleserinnen Dr. Katja Schreiter, Nadine Friebe und Lydia Wöckel gilt ebenfalls mein besonderer Dank für die investierte Zeit und die zahlreichen konstruktiven Hinweise.

Der unmittelbare Kollegenkreis darf natürlich ebenfalls nicht vergessen werden. So danke ich dem Arbeitskreis Polymerchemie für das angenehme Arbeitsklima und die zahlreichen Diskussionen und Anregungen. So waren mir z.B. Simone Kehr, Mandy Martin und Marianne Hofmann eine große Hilfe bei der Bereitstellung aller im Labor benötigten Dinge, wie Geräte, Zubehör und Lösungsmittel. Außerdem danke ich den Festkörper-NMR-Verantwortlichen Dr. Andreas Seifert, Andreas Laue, Dr. Ralf Lungwitz und Kevin Nagel für zahlreiche, durchgeführte Messungen. Für die durchgeführten TGA-Messungen danke ich Thomas Ebert, Anja Knoblauch, Mandy Martin und Daniel Uhlig sowie Dr. Susann Anders (Arbeitskreis Strukturleichtbau Kunststoffverarbeitung) und Tina Walther. Vielen Dank auch an Romy Jaeschke, Nadine Friebe und Mandy Martin für die durchgeführten DSC-Messungen. Letzterer gilt auch besonderer Dank für die praktische Unterstützung, v.a. in der Schlussphase meiner Promotion, wie auch Tina Windberg und Rico John für deren tolle Unterstützung bei der Laborarbeit in Form eines Praktikums, der Bachelorarbeit oder ihrer Hiwi-Tätigkeit. Bei GPC-Messungen wurde ich durch Simone Kehr und Dr. Franziska Riedel und mit massenspektrometrischen Messungen und der Elementaranalyse durch Brigitte Kempe (Arbeitskreise Organische Chemie und Anorganische Chemie) unterstützt. Gedankt sei auch Dr. Tobias Rüffer und Professor Dr. Heinrich Lang (Anorganische Chemie) für die

Röntgeneinkristallstrukturanalyse. Weiterhin danke ich Frank Diener für die zahlreichen Sonderkonstruktionen, die im Laufe meiner Arbeit angefertigt wurden und Uwe Schauer (Arbeitskreis Technische Chemie) für dessen technische Unterstützung. Ein besonderer Dank gilt auch Torsten Jagemann (Arbeitskreis Analytik an Festkörperoberflächen) für die Vielzahl an angefertigten SEM/EDX-Aufnahmen in den letzten Jahren.

Die Unterstützung meiner Familie und meiner Freunde darf nicht unerwähnt bleiben, die mich sowohl in meinem Vorhaben bestärkt und unterstützt, aber auch für einen tollen Freizeitausgleich gesorgt haben. Ein besonderer Dank gilt meiner Mama, die mich leider nur bis zum Ende meines Studiums begleiten konnte, und meinem Mann Thomas, der in allen Situationen immer eine große Stütze für mich war.