

Übersichtsartikel • Review Article

Direktsynthesen, Modifizierungen und Anwendungsmöglichkeiten von Poly(carbosilanen)

Peter Sartori und Wolfgang Habel

Duisburg, Fachbereich 6 (AOC), Gerhard-Mercator-Universität-GH

Eingegangen am 18. Oktober 1995 bzw. 11. Dezember 1995

„One-Pot“ Syntheses, Modifications and Applicabilities of Poly(carbosilanes)

Abstract. The modification of poly(carbosilanes) and the investigation of their application as binding agents and sintering additives in the production of pressurelessly sintered SiC-bulks as well as their effectiveness as precursors for SiC-fibers is of considerable interest. The synthesis of suitable compounds considers the variation of the carbosilane bridge, the following reactions of functional groups, the backbone branching at silicon and carbon atoms, and the insertion of heteroelements, especially boron and titanium. Different synthetic routes were used for the preparation of modified phenyl-containing poly(carbosilanes). The pyrolytic method, developed by YAJIMA and coworkers, transformed the methyl-containing poly(silanes) into poly(carbosilanes). The addition of polyborodiphenylsiloxane gave products with boron in the molecular skeleton. The development of a one step

synthesis in analogy to the Wurtz-polycondensation leads to a series of methylene- and phenylethylene-bridged oligomeric compounds. Furthermore, branched and the heteroelements boron- and titanium-containing poly(carbosilanes) were obtained. The substitution of the functional phenyl groups leads to halogenated and alkyl-, alkenyl-, as well as alkynyl-substituted oligomers. Modified poly(carbosilanes) with unsaturated functional groups or SiH were prepared via Grignard-coupling. Beside benzylidene the units diphenylmethylene, *p*-xylylene and *p*-phenylene were used as carbosilane bridges. Directly synthesized copolymers were applicable as binding agents and sintering additives for the production of pressurelessly sintered SiC-bulks. Ethynyl-substituted poly(carbosilanes) were used as precursors for the production of oxygen-free SiC-fibers.

In den vergangenen zwanzig Jahren hat das Interesse an der Synthese siliciumorganischer Verbindungen mit optischen und elektrischen Eigenschaften [1–7] sowie als Precursoren für die Herstellung von SiC-Keramik und SiC-Fasern [8–25] außerordentlich an Bedeutung gewonnen. SiC-Materialien zeichnen sich durch Hochtemperaturbeständigkeit, chemische Resistenz, große Härte bei geringem spezifischen Gewicht und durch eine niedrige Abriebrate unter Dauerbelastung aus. Die Einsatzfähigkeit von SiC-Hochtemperaturwerkstoffen unter starker mechanischer Beanspruchung wird jedoch durch die – den meisten monolithischen Keramiken eigene – geringe Bruchzähigkeit eingeschränkt.

Für SiC-Materialien sind zwei Anwendungsgebiete in den Mittelpunkt des Interesses gerückt: Herstellung komplexer monolithischer Formkörper auf der einen und Erzeugung von SiC-Fasern auf anderen Seite.

Sowohl die drucklose Sinterung anspruchsvoller homogener Bauteile, als auch die Herstellungstechnik sauerstofffreier SiC-Fasern sind bis heute nur in geringem Umfang gelöste Probleme. Der Schlüssel zur Bewältigung der auftretenden Schwierigkeiten liegt in beiden Fällen in der Bereitstellung geeigneter Precursoren, die einerseits als Sinterzusätze und Bindemittel die Formgebungsprozesse unter Verbesserung der Materialeigenschaften der resultierenden SiC-Werkstoffe erleichtern und andererseits bei hoher keramischer Ausbeute im pyrolytischen SiC-Faser-Verfahren ein stabiles Fasergerüst aufbauen.

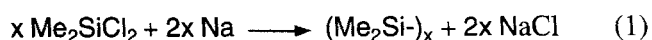
Als besonders interessante Precursoren haben sich die Poly(carbosilane) erwiesen, deren Molekülaufbau durch eine Folge von Silicium-Einheiten und organischen Gruppierungen bestimmt wird, wobei die von Fritz [26] für Carbosilane geforderte Alternanz von

Kohlenstoff und Silicium für sehr viele neuartige Poly(carbosilane) nicht mehr erfüllt ist. In ihrem Molekülgerüst treten neben den Si-C- in unregelmäßiger Folge auch Si-Si- und C-C-Bindungen auf. Die meisten der in der Literatur beschriebenen Poly(carbosilane) sind Oligomere, die durch thermische Zersetzung unter Bildung von β -SiC/C in die keramische Form übergehen.

Für die Darstellung von Poly(carbosilanen) sind bisher die folgenden Synthesemethoden beschrieben:

- 1 Kupferkatalysierte Reaktionen von Chlormethanen mit elementarem Silicium [26, 27].
- 2 Thermolyse von Alkyl-, Alkylchlor- und Alkylphenylchlorsilanen [26, 28].
- 3 Pyrolyse von Polysilanen [9–12, 16, 28].
- 4 Organometallische Synthesen (Wurtz-analoge Kondensationen, Grignard-Reaktionen) [29–34].
- 5 Katalytische Ringöffnungspolymerisation von Di-silacyclobutanen und Silacycloalkanen [35–41].
- 6 Katalytische Polymerisation [42, 43].
- 7 Katalytische Hydrosilylierung [42, 44–47].
- 8 Katalytische Disproportionierung [48–51].

Durch das unter 3 genannte, von Yajima entwickelte Verfahren, wird ein Poly(carbosilan) mit dem Handelsnamen „Nicalon“ [52] dargestellt und technisch auch als Grundmaterial einer an der Oberfläche oxidierten und auf diese Weise geschützten SiC-Faser eingesetzt [9–12, 16, 28]. Ausgehend vom Dichlordimethylsilan erfolgt in der ersten Verfahrensstufe die Darstellung des Poly(dimethylsilans),



welches durch thermische Behandlung in nicht kontrollier- und variierbarer Weise in ein Poly(methylcarbosilan) überführt wird.



Eine weitere kommerziell erhältliche Variante dieses Verfahrens stellt die zusätzlich noch Titan enthaltende „Tyranno“-Faser dar [53–56].

Die durch Pyrolyse dargestellten Methylgruppenhaltigen Poly(carbosilane) ergeben bei ihrer Verwendung als Sinterhilfsstoffe zur Herstellung drucklos gesinterter monolithischer SiC-Keramiken keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die auf ihrer Basis erzeugten „SiC-Fasern“ weisen aufgrund der notwendigen oxidativen Faserstabilisierung einen Sauerstoffgehalt von bis zu 15 Gew.% auf. Der hohe Sauerstoffgehalt führt im Hochtemperaturbereich zur Zerstörung der SiC-Faser.

In jüngster Zeit gelang, unter nicht mehr akzeptablen Herstellungskosten, die Entwicklung einer sauerstofffreien Hi-Nicalon-Faser, deren Grünfaser durch Elektronenbestrahlung stabilisiert wird.

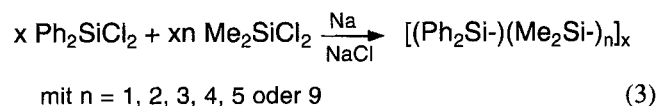
Um Eigenschaftsänderungen der durch thermische Behandlung hergestellten Poly(carbosilane) hervorzurufen, lag eine Variation der Siliciumsubstituenten der Edukt-Poly(silane) nahe. Unsere Arbeitsgruppe begann auf dem weitläufigen Gebiet der Poly(carbosilan)-Synthese mit der Darstellung und Pyrolyse Phenylgruppenhaltiger Poly(silane).

Pyrolytische Synthese modifizierter Poly(methylphenylcarbosilane)

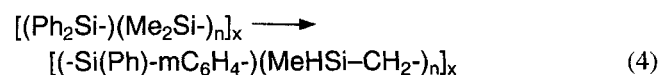
Poly(methylphenylcarbosilane)

Der Einbau von Phenylgruppen an das Poly(silan)-Gerüst führt zu deutlichen Eigenschaftsänderungen. So werden Poly(silane) mit SiPhMe- oder SiPh₂-Gruppierungen im Vergleich zum (SiMe₂)_x löslich, für Folgereaktionen zugänglicher und leichter unter höherer keramischer Ausbeute pyrolysierbar [15, 57–59].

Durch eine Wurtz-analoge Kondensation gelingt die Synthese beliebig aus SiMe₂- und SiPh₂-Gruppen aufgebauter Poly(silane) [60].



Mit steigendem Phenylanteil verbessern sich die Pyrolyseeigenschaften der Poly(silane), und die Ausbeute an resultierenden Poly(carbosilanen) vergrößert sich.



Neben der Bildung von CH₂- und CH-Verbrückungen werden rund die Hälfte der Phenylgruppen *meta*-substituiert und übernehmen Carbosilan-Brückenfunktionen [61].

Die Verwendung der Poly(methylphenylcarbosilane) als Sinterzusatz bei der Herstellung von SiC-Formkörpern favorisierte das oligomere Pyrolyseprodukt **PMPC 2** (M_n = 2115 g mol⁻¹) des [(Ph₂Si)(Me₂Si)₂]_x **PMPS 2**.

Borhaltige Poly(methylphenylcarbosilane)

Durch Zugabe des Poly(borodiphenylsiloxans) in unterschiedlichen Konzentrationen (1–16,7 Gew.%) – einer Verbindung, die schon die Pyrolysezeit des Poly(dimethylsilans) verkürzt und die Ausbeute erhöht hatte [14, 62, 63] – zum **PMPS 2** ließ sich auch das **PMPC 2** modifizieren und verbessern [64].

Sowohl die Poly(methylphenylcarbosilane) als auch ihre Bor-haltigen Derivate sind den rein Methylgruppenhaltigen Verbindungen als Sinterzusätze bei der Herstellung von SiC-Keramik überlegen. Während die Phenylgruppen die Aufgabe des Bindemittels (üblicherweise Phenolharze) beim Sinterprozeß übernehmen,

wird durch den Einbau des Heteroelements Bor auch die Zugabe eines Sinterhilfsmittels (Bor, Borcarbid) überflüssig. Jedoch sind die mechanischen Eigenschaften der erhaltbaren SiC-Formkörper noch unbefriedigend.

Die Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Precursoren zur Herstellung von SiC-Fasern wird durch die Schwierigkeit der kontrollierten Verspinnung und Stabilisierung der gesponnenen Grünfaser eingeschränkt. Die Nachteile des zweistufigen pyrolytischen Verfahrens liegen in der sehr geringen Variationsbreite der Edukt-Poly(silane), der bescheidenen Steuerung des Pyrolyseverlaufs und den äußerst komplexen, nicht beeinflussbaren Strukturen der resultierenden Poly(carbosilane).

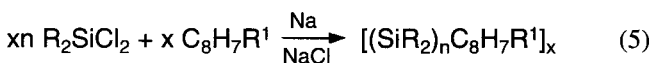
Auch der pyrolytische Einbau von Bor gelingt nur unter Inkaufnahme eines unerwünschten Sauerstoffanteils (BO_3 -Einheiten), der im Hochtemperaturbereich zu Oxidationsprozessen und damit zur Verschlechterung der keramischen Eigenschaften führt.

Die Resultate der Pyrolyse rückten die Suche nach einem einfachen Syntheseweg modifizierter und modifizierbarer Poly(carbosilane) sowie den sauerstofffreien Einbau von Heteroelementen in den Mittelpunkt der weiteren Arbeiten.

Direktsynthese von Poly(carbosilanen) (Wurtz-Kondensation) und Folgereaktionen

Phenylalkylene als Carbosilanbrücken

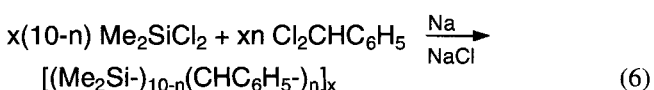
Einen ersten Schritt auf dem Wege der direkt synthetisierbaren Poly(carbosilane) stellt der Einsatz substituierter und konjugierter Olefine dar [32, 33]. Der sukzessive Einsatz von Styrol und seinen Derivaten führt von modifizierten Poly(silanen) über Poly(carbosilane) hin zu Silylengruppen-haltigen Polystyrolen [65–68].



$$n = 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 9 \text{ oder } 19; \quad \text{R} = \text{Ph oder Me}; \\ \text{R}^1 = \text{p-Me, H}$$

Die drucklose Pyrolyse der oligomeren, Phenylethylen-gruppen enthaltenden Verbindungen führt zu hohen Anteilen flüssiger Pyrolyseprodukte. Eine Verwendung als präkeramische Materialien kommt für diese Produkte wie auch für Verbindungen mit Phenylmethylengruppen als Carbosilan-Brücke nicht infrage.

Durch reduktive Umsetzung des α, α -Dichlortoluols mit Dimethyldichlorsilan entstehen nach (6)

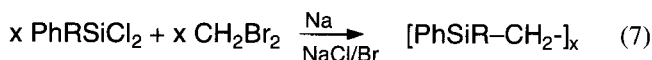


$$n = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ oder } 6$$

weitere modifizierte Verbindungen [69].

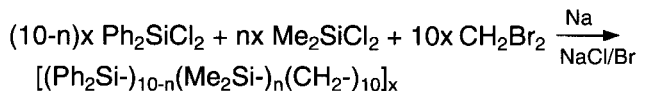
Methylen als Carbosilanbrücke

Durch eine Wurtz-analoge Polykondensation lassen sich auf direktem Wege Methylen-verbrückte Poly(carbosilane) synthetisieren. Neben substituierten und konjugierten Olefinen ist Methylbromid besonders gut geeignet, mit Phenylgruppen-haltigen Chlorsilanen durch Reduktion mit Natrium oligomere Verbindungen auszubilden. Nach (7)



$$\text{R} = \text{Ph oder Me}$$

lassen sich feste, in organischen Mitteln gut lösliche, oligomere Carbosilane in nahezu theoretischer Ausbeute synthetisieren [70, 71]. Das Molekülgerüst aus teils linearen, teils zyklischen Struktureinheiten wird durch Carbosilan- (SiC), Disilylen- (Si_2), Oligosilylen- (Si_n), Ethylen- (C_2) und Oligomethylen-Einheiten (C_n) aufgebaut. Analog zur Poly(silan)-Synthese (Gleichung (3)) führt der stöchiometrische Einsatz von Methylbromid zu weiteren, auf pyrolytischem Wege nicht darstellbaren Verbindungen [72].



$$\text{mit } n = 0, 1, 2, 3, 3, 5, 6, 7, 8, 9 \text{ oder } 10 \quad (8)$$

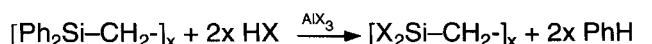
Mit steigendem Gehalt an Methylgruppen verschlechtern sich unter kontinuierlicher Abnahme der Viskosität Ausbeute und keramische Eigenschaften der Verbindungen.

Von dieser gesamten Produktpalette erwies sich das Poly(diphenylsilylen-co-methylen) **D-PPC** [70] als die interessanteste, für SiC-Formkörper und -Fasern anwendbare Verbindung, die zusätzlich durch Folgereaktionen modifiziert werden kann.

Folgereaktionen des Poly(diphenylsilylen-co-methylen)

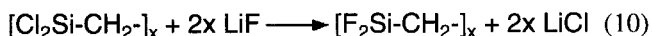
Versuche funktionelle Gruppen, wie $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ oder SiH über das entsprechende Dichlorsilan einzubauen, scheitern an verzweigenden Nebenreaktionen. Die funktionellen Phenylgruppen erlauben dagegen eine Vielzahl modifizierender Substitutionsreaktionen unter Erhalt des Molekülgerüsts, die am Beispiel des **D-PPC** aufgeführt werden sollen.

In einer Retro-Friedel-Crafts-Reaktion lassen sich die Phenylgruppen gezielt teilweise oder vollständig durch Halogene substituieren [73].

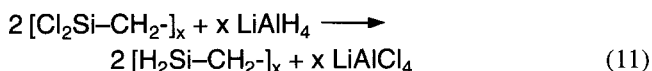


$$\text{mit } \text{X} = \text{Cl oder Br} \quad (9)$$

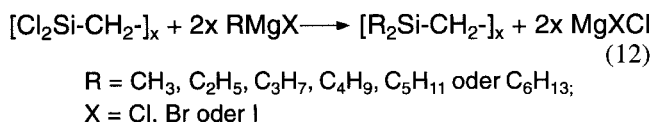
Das hochviskose Poly(dichlorsilylen-co-methylen) wurde für weitere Folgereaktionen bevorzugt eingesetzt. So reagiert es mit LiF unter Bildung eines hochviskosen, löslichen Produktes mit einem Fluorgehalt von 30,5 Gew.% nach [74]:



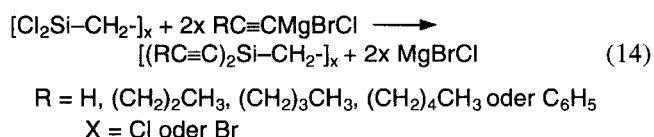
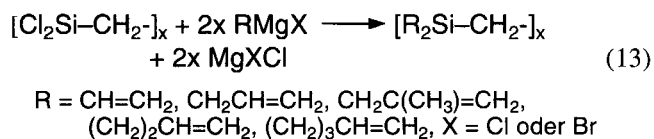
Auch Hydridopoly(carbosilane) sind über chlorierte Produkte leicht zugänglich [75].



Durch Reaktionen mit Grignard-Reagentien läßt sich eine weitere Reihe modifizierter Poly(carbosilane) synthetisieren [76].



Während die alkylierten Verbindungen keine günstigen Precursoren darstellen, ruft der Einbau ungesättigter Kohlenwasserstoffgruppen eine deutliche Verbesserung der keramischen Eigenschaften hervor [77, 78].

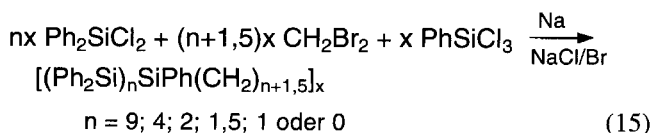


Vor allem [(CH₂=CH)₂Si-CH₂]_x und [(HC≡C)₂Si-CH₂]_x, die in hohen Ausbeuten dargestellt werden können, zeigen eine gute Verspinnqualität und aufgrund ihrer großen Polymerisationsneigung eine höhere keramische Ausbeute als das **D-PPC**.

Verzweigte Poly(carbosilane)

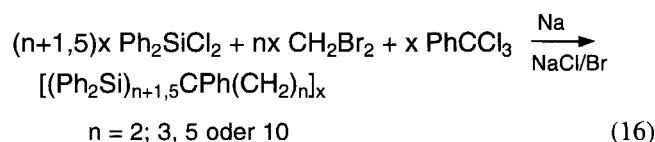
Verzweigungen im Molekülgerüst des Poly(carbosilans) erhöhen den pyrolytischen Rückstand, verbessern die Verspinnbarkeit und erleichtern die Stabilisierung der gesponnenen Faser.

Die Synthese verzweigter Verbindungen gelingt sowohl durch den Einsatz trivalenter Silane als auch durch den Einbau trivalenter Carbosilan-Brücken. Nach



entstehen phenylhaltige, am Silicium verzweigte Poly(carbosilane) [79]. Aus dieser Produktreihe hebt sich das [(Ph₂Si)_{1,5}SiPh(CH₂)₃]_x in Bezug auf Viskosität und dadurch mitbedingte Verspinnqualität, keramische Ausbeute sowie die Möglichkeit von Folgereaktionen hervor. Über die chlorierte Verbindung gelingt die Darstellung von [(CH≡C)₂Si]_{1,5}CH≡CSi(CH₂)₃]_x, einem vielversprechenden ethylinierten Precursor der SiC-Faser-Herstellung.

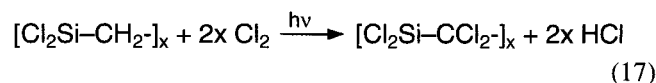
Analog zu den Silicium-verzweigten Oligomeren führt die Wurtz-Polykondensation mit α,α,α-Trichlortoluol auch zu Kohlenstoff-verzweigten Poly(carbosilanen) [80].



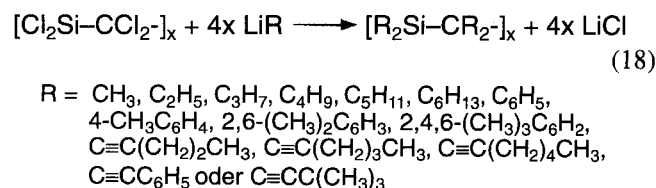
Die besten keramischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse besitzt das [(Ph₂Si)_{4,5}CPh(CH₂)₃]_x, welches sich unter Erhalt der Kohlenstoff-gebundenen Phenylgruppe in das chlorierte und durch anschließende Grignard-Reaktion mit CH≡CMgBr in das ethylierte Produkt [((CH≡C)₂Si)_{4,5}CPh(CH₂)₃]_x überführen läßt. Verspinnbarkeit und Stabilisierungsfähigkeit unterscheiden sich nicht von denen des am Silicium verzweigten Poly(carbosilans).

Photochlorierung

Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit von Poly(carbosilanen) stellt die von Fritz [26] für niedermolekulare Carbosilane beschriebene Methode der Photochlorierung dar. So läßt sich aus dem [Cl₂Si-CH₂]_x auf einfache Weise eine perchlorierte, hochviskose Verbindung synthetisieren, die sowohl am Silicium als auch am Kohlenstoff Folgesubstitutionen eingehen kann [81]. Im Verlauf der Photochlorierung werden Oligosilylen-Inkrementen zu Silylen- und Disilylen-Einheiten abgebaut.



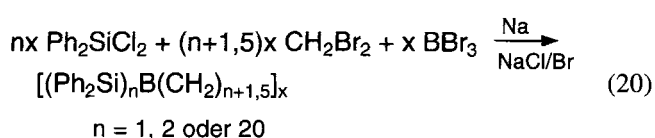
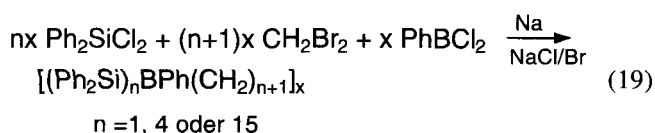
Durch metallorganische Folgereaktionen, bevorzugt mit Lithiumorganen, werden auf diesem Wege peralkylierte [81,82], peralkylinierte und perarylierte [83] Poly(carbosilane), sowie auch verzweigte Verbindungen [84], zugänglich.



Heteroelement-haltige Poly(carbosilane)

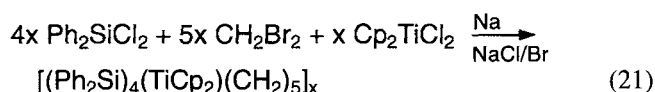
Von den Heteroelementen spielen in der SiC-Werkstofftechnik Bor und Titan eine besondere Rolle. Während Bor neben Aluminium als Sinterhilfsmittel die Eigenschaften von SiC-Formkörpern verbessert [85–87], findet sich Titan in der „Tyranno“-SiC-Faser [52–55]. Der Einbau der Heteroelemente in ein Poly(carbosilan)-Gerüst gelingt über B–O–Si- bzw. Ti–O–Si-Systeme. Durch Erweiterung der Direktsynthese auf das Gebiet der Heteroelemente werden Poly(carbosilane) mit homogen verteilten und sauerstofffreien Bor- und Titananteilen zugänglich.

Neben BPhCl₂ kann auch das verzweigende BBr₃ eingesetzt werden. Es entstehen feste Oligomere mit einem maximalen Borgehalt von 3,4 Gew.% [88].



Bor ist hierbei homogen über B–C-Bindungen in das Molekülgerüst eingebaut.

Für Titan-haltige Poly(carbosilane) kommt als Edukt das Titanocendichlorid infrage – analog läuft die Reaktion auch mit Zirconocendichlorid ab.



Das Titanbis(cyclopentadienyl)-Inkrement bleibt im Reaktionsverlauf erhalten, und der Einbau erfolgt über Ti–C-Bindungen [89]. Der Titananteil des Poly(carbosilans) nach Gleichung (20) beträgt 1,1 Gew.%, kann aber durch Variation der Ansatzverhältnisse bis auf 8 Gew.% gesteigert werden.

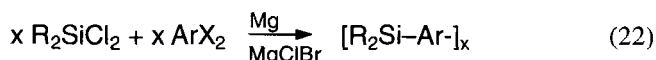
Direktsynthese von Poly(carbosilanen) durch Grignard-Reaktionen

Während der Wurtz-analoge Darstellungsweg vor allem bei Phenylgruppen-haltigen Chlorsilanen und mit Methylbromid als Carbosilan-Brückenbildner geeignet ist, erweitert die modifizierte Grignard-Methode die Synthesemöglichkeit auf das Gebiet der Aryl- und aryl-substituierten Carbosilan-Brücken und von Chlorsilanen mit reaktiven funktionellen Gruppen.

Variation der Carbosilan-Brücke

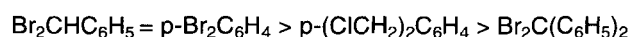
Die Bildung von Poly(carbosilanen) verläuft mit α,α -Dihalogenoluolen und Natrium als Reduktionsmittel

nur unter verschärften Reaktionsbedingungen und unter Inkaufnahme von unerwünschten Nebenreaktionen [69]. Der Übergang zur Grignard-Variante führt hingegen zu Verbindungen mit einer großen Zahl Si–C-Bindungen [90]. In Analogie zu Benzyliden-verbrückten Poly(carbosilanen) sind auch Diphenylmethyl-, *p*-Phenyl- und *p*-Xylylen-verbrückte Verbindungen darstellbar [91–93]. Als Dichlorsilane kommen auch Verbindungen mit SiH- und SiCH=CH₂-Gruppen infrage, die im Reaktionsverlauf vollständig erhalten bleiben.



R₂ = Ph₂, PhMe, Me₂, MeH oder MeVi X = Br oder Cl
Ar = CHC₆H₅, C(C₆H₅)₂, *p*-C₆H₄ oder *p*-CH₂C₆H₄CH₂

Für die Reaktivität der eingesetzten Carbosilan-Brückenbildner ergab sich die Reihenfolge:

*Variation der Dichlorsilane*

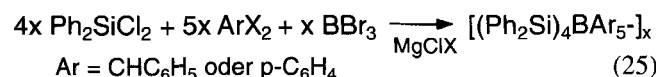
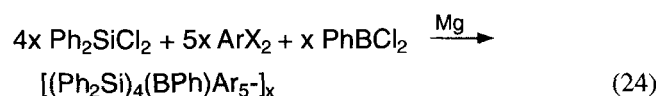
Ausgehend von den beiden reaktiven Gliedern der genannten Reihe Br₂CHC₆H₅ und *p*-Br₂C₆H₄ ließen sich zahlreiche reaktive Dichlorsilane zu oligomeren viskosen Carbosilanen umsetzen [94].



R₂ = (CH=CH₂)₂, (CH=CH₂)(CH₂CH=CH₂), (CH₂CH=CH₂)₂,
(CH=C(CH₃)₂)₂, (CH₃)(C≡C(CH₂)₂CH₃),
(CH₃)(C≡C(CH₂)₃CH₃), (CH₃)(C≡C(CH₂)₄CH₃) oder
(C≡C(CH₂)₃CH₃)₂
Ar = CHC₆H₅ oder *p*-C₆H₄ X = Br oder Cl

Borhaltige Poly(carbosilane)

Analog zur Wurtz-Kondensation gelingt der Einbau von Bor über B–C-Bindungen auch durch die Grignard-Variante. Bor-Edukte sind auch hier BBr₃ und PhBCl₂.



Bei den resultierenden Feststoffen handelt es sich um lösliche Oligomere mit einem nahezu quantitativen Einbau von Bor, der Werte von 1 Gew.% erreicht [95].

Verwendung von Poly(carbosilanen) bei der Herstellung von SiC-Hochtemperaturwerkstoffen

Während die auf direktem Wege durch Grignard-Reaktionen synthetisierten Poly(carbosilane) aufgrund ihrer

ungünstigen keramischen Eigenschaften keine Rolle auf dem Gebiet der SiC-Faser und SiC-Keramik spielen, lassen sich verschiedene, durch Wurtz-analoge Umsetzungen dargestellte Verbindungen sowohl als Sinterhilfsmittel und Binder als auch als Precursoren verwenden.

SiC-Keramik

Das Verfahrensschema zur Herstellung drucklos gesinteter SiC-Formkörper gibt Abb. 1 wieder.

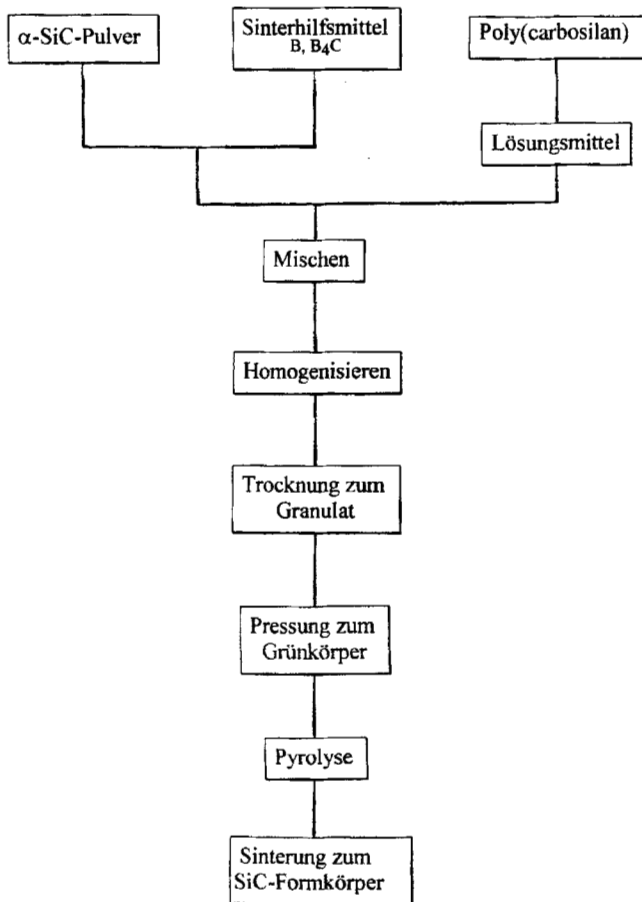


Abb. 1 Herstellungsprozeß von SiC-Formkörpern

Von den direkt synthetisierten Poly(carbosilanen) sind als Bindemittel $[\text{SiPh}_2\text{-CH}_2]_x$, $[(\text{SiPh}_2)_n(\text{SiMe}_2)(\text{CH}_2)_{n+1}]_x$ ($n = 2$ oder 4) sowie die verzweigte Verbindung $[(\text{SiPh}_2)_{1,5}(\text{SiPh})(\text{CH}_2)_3]_x$ sehr gut geeignet. Auch eine Mischung der beiden Poly(carbosilane) $[\text{SiPh}_2\text{-CH}_2]_x$ und $[(\text{SiPh}_2)(\text{SiMe}_2)(\text{CH}_2)_2]_x$ ($3 : 1$) sowie eine Titanhaltige (4,8 Gew.%) Verbindung erfüllen die an ein Bindemittel gestellten Anforderungen [79, 96, 97]. Das borhaltige Poly(carbosilan) $[(\text{SiPh}_2)(\text{BPh})(\text{CH}_2)_2]_x$ (Borgehalt 3,4 Gew.%) [88] erübrigt zusätzlich die ansonsten notwendige Zugabe eines Sinterhilfsmittels wie Bor oder Borcarbid.

Ein typisches, durch Sprühtrocknung erhaltenes Granulat setzt sich aus 79,4 Gew.% α -SiC (UF-15- Pulver der Fa. Lonza, spez.Oberfläche = $15 \text{ m}^2/\text{g}$), 0,6 Gew.% Bor und 20 Gew.% borfreiem Poly(carbosilan) bzw. 80 Gew.% α -SiC und 20 Gew.% Poly(borocarbosilan) zusammen [98]. Durch den gleichmäßigen Einbau der Phenylborylen-Gruppe ist die Homogenität des Granulats und damit seine Pyrolyse- und Sinterfähigkeit verbessert. Die durch uniaxiales Pressen erzeugten Grünkörper mit einer Dichte von 62–69% der Theorie werden mit einer Aufheizrate von 8–10 °C/min. bis zur Endtemperatur von 2130 °C (Haltezeit 1 Std.) gesintert.

Die „as fired“ bestimmten Materialeigenschaften der drucklos gesinterten SiC-Formkörper sind in der Tab. 1 aufgelistet.

SiC-Fasern

Den Herstellungsweg von SiC-Fasern zeigt das Diagramm der Abb. 2.

Eines der Hauptprobleme bei der Herstellung reiner SiC-Fasern aus Poly(carbosilanen) besteht in der sich schwierig gestaltenden Stabilisierung der Faserform beim pyrolytischen Übergang von der gesponnenen

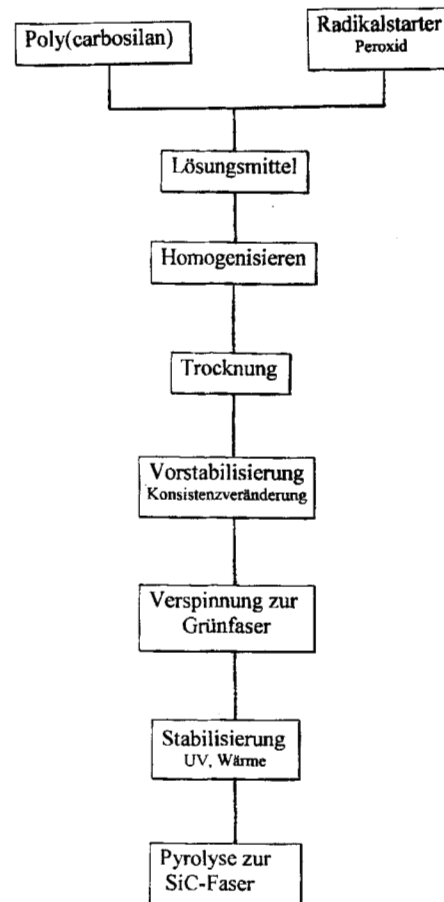


Abb. 2 Herstellungsprozeß von SiC-Fasern

Tab. 1 Materialeigenschaften der SiC-Formkörper

Poly(carbosilan)	Dichte [%] ^{a)}	Biegebruch- festigkeit [MPa]	Elastizitäts- modul [GPa]	Weibull- Modul	Bruchzähig- keit K _{IC} [MPam ^{1/2}]
I	98,7	433	416	13	3,2
II	97,0	432	370	21	—
III	96,9	348	401	7	—
IV	98,5	360	428	14	4,4
V	99,3	400	436	9	3,6
VI	99,3	309	414	8	3,4
VII	96,2	321	382	7	—

a) bezogen auf die theoretische Dichte von SiC (3,21 g/cm³),

I [(SiPh₂-CH₂)]_x, **II** [(SiPh₂)₄(SiMe₂)(CH₂)₅]_x, **III** [(SiPh₂)₂(SiMe₂)(CH₂)₃]_x,

IV Mischung aus **I** und [(SiPh₂)₂(SiMe₂)(CH₂)₂]_x (3:1), **V** [(SiPh₂)(BPh)(CH₂)₃]_x (3,4 Gew% B), **VI** [(SiPh₂)_m(TiCp₂)_n(CH₂)_{m+n}]_x (4,8 Gew.% Ti), **VII** [(SiPh₂)_{1,5}(SiPh)(CH₂)₃]_x

Grünfaser zur SiC-Faser. Die präkeramischen Materialien schmelzen ohne geeignete stoffliche oder apparative Hilfsmittel vor Einsetzen der stabilisierenden Vernetzungsreaktionen im Pyrolyseverlauf, was zu einem Zerfließen der Grünfaser führt. Die technisch angewandte oxidative Stabilisierung, die bei den kommerziell erhältlichen Fasertypen „Nicalon“ und „Tyranno“ [9–12, 14, 26, 63]] zu einer SiO₂-Schutzschicht führt, verschlechtert die thermische Stabilität der Fasern ab 1200 °C drastisch.

Von [(SiPh₂-CH₂)]_x, [(SiPh₂)_{1,5}(SiPh)(CH₂)₃]_x sowie [(SiPh₂)_{4,5}(CPh)(CH₂)₃]_x ausgehend, werden über die chlorierte Stufe durch metallorganische Reaktionen die am Silicium ethinylierten Verbindungen gewonnen [77, 79, 80]. Die Reaktivität der Ethinylgruppen ermöglicht durch thermische Vorbehandlung, UV-Bestrahlung oder Zugabe eines peroxidischen Katalysators eine nahezu sauerstofffreie Stabilisierung der Grünfasern durch Polymerisation. Alle genannten Poly(carbosilane) konnten endlos zu Fasern mit Durchmessern um 50 µm versponnen werden. Nach der Stabilisierung der Grünfasern erfolgte die Pyrolyse zur SiC-Faser bei unterschiedlichen Temperaturen. Die resultierenden SiC-Fasern besaßen unabhängig von eingesetzten Poly(carbosilan) ähnliche Zugfestigkeiten, die bei 1 (1200 °C), 0,6 (1500 °C) und 0,3 GPa (1700 °C) lagen. Die SiC-Fasern wiesen eine glatte, porenfreie Oberfläche auf.

Zusammenfassung und Ausblick

Die verschiedenen Synthesewege von Poly(carbosilanen) erlauben die Variation aller, ein Poly(carbosilan) aufbauenden Strukturelemente. Im Hinblick ihrer Anwendung auf dem Gebiet der SiC-Hochtemperaturwerkstoffe lassen sich die Eigenschaften in hohem Maße variieren und geeignete präkeramische Verbindungen nahezu maßschneidern.

Vor allem Phenylgruppen enthaltende Poly(carbosilane) haben sich als aussichtsreiche Kandidaten erwiesen. Ihre Substituierbarkeit läßt ein großes Gebiet modifizierter Verbindungen zugänglich werden, unter denen Precursoren für die Herstellung erfolgversprechender, sauerstofffreier SiC-Fasern sein sollten.

Die vorgestellten Arbeiten kamen zum großen Teil durch die Unterstützung des BMFT, des Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft zustande.

Unser besonderer Dank gilt dem Engagement unserer Mitarbeiter: B. van Aefferden, T. Adrian, D. Griebenow, P. Guttenberger, W. Haeusler, B. Harnack, P. Judenau, L. Mayer, A. Moll, E. Mura, C. Nover, A. Oelschläger und T. Windmann.

Literatur

- [1] R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, Z.-X. Yang, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett. **28** (1990) 431
- [2] P. Chicart, R. J. P. Corriu, J. J. E. Garnier, A. Yassar, Chem. Mater. **3** (1991) 8
- [3] M. Ishikawa, Pure Appl. Chem. **63** (1991) 851
- [4] K. S. Wong, S. G. Han, Z. V. Vardeny, J. Shinar, Y. Pang, S. Ijadi-Magsoodi, T. J. Barton, S. Grigoras, B. Parbhoo, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 1695
- [5] J. Oshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, T. Kocke, T. Yamanaka, Macromolecules **24** (1991) 2106
- [6] J. L. Bréfort, R. J. P. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jean, T. Kuhlmann, Organometallics **11** (1992) 2500
- [7] R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, Z.-X. Yang, Y. Karakus, G. H. Cross, D. Bloor, J. Organomet. Chem. **455** (1993) 69
- [8] W. Verbeek, U.S. Patent 3,853,567 (1974); (Chem. Abstr. **80**, 89019n)
- [9] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Chem. Lett. **1975**, 931
- [10] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi, Chem. Lett. **1975**, 1209

- [11] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Nature* **261** (1976) 683
- [12] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Iimura, *J. Mater. Sci.* **13** (1978) 2569
- [13] K. S. Mazdiyasi, R. West, L. D. David, *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 504
- [14] Y. Hasegawa, K. Okamura, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 3633
- [15] R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, H. Yu, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **62** (1983) 899
- [16] S. Yajima, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **62** (1983) 893
- [17] R. H. Baney, J. H. Gaul, T. K. Hilty, *Organometallics* **2** (1983) 859
- [18] K. J. Wynne, R. W. Rice, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **14** (1984) 297
- [19] R. West, *Actual. Chim.* **1986**, 64
- [20] D. Seyferth, *Actual. Chim.* **1986**, 71
- [21] C. L. Schilling, jr., *Brit. Polym. J.* **18** (1986) 355
- [22] Y. D. Blum, K. B. Schwartz, R. M. Laine, *J. Mater. Sci.* **24** (1989) 1707
- [23] R. Richter, G. Roewer, K. Leo, B. Thomas, *Freiberger Forschungshefte A832* (1993) 99
- [24] R. M. Laine, F. Babonneau, *Chem. Mater.* **5** (1993) 260
- [25] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **95** (1995) 1443
- [26] G. Fritz, E. Matern, *Carbosilanes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986
- [27] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 963
- [28] Y. Hasegawa, M. Iimura, S. Yajima, *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 720
- [29] D. Seyferth, *Am. Chem. Soc.* **360** (1988) 21
- [30] E. Bacque, J. P. Pillot, M. Birot, J. Dunoguès, P. Lapouyade, *Chem. Mater.* **3** (1991) 348
- [31] C. K. Whitmarch, L. V. Interrante, *Organometallics* **10** (1991) 1336
- [32] C. L. Schilling jr., T. C. Williams, *ONR Technical Report, TR-83-1,2, Gov. Rep. Announce. Index (US)* **84** (18) (1984) 48
- [33] C. L. Schilling jr., *ONR Technical Report, TR-83-3, Gov. Rep. Announce. Index (US)* **84** (18) (1984) 48
- [34] C. L. Schilling jr., *U.S. Patent 4,472,591* (18.9.1984); (*Chem. Abstr.* **102**, 9014q)
- [35] D. R. Weyenberg, L. E. Nelson, *J. Org. Chem.* **30** (1965)
- [36] W. A. Kriner, *J. Polymer Sci. Part A-1* **4** (1966) 444
- [37] K. Shiina, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) C57
- [38] E. Bacque, J. P. Pillot, M. Birot, J. Dunoguès, *Macromolecules* **21** (1988) 561
- [39] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Chem. Mater.* **1** (1989) 564
- [40] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **32** (1991) 670
- [41] H. J. Wu, L. V. Interrante, *Macromolecules* **25** (1992) 1840
- [42] B. Boury, L. Carpenter, R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **102** (1990) 818
- [43] J. Oku, T. Hasegawa, K. Nakamura, M. Takeuchi, M. Takaki, R. Asami, *Polymer Journal* **23** (1991) 195
- [44] Z. F. Zhang, F. Babonneau, R. M. Laine, Y. Mu, J. F. Harrod, J. A. Rahn, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (3) (1991) 670
- [45] R. J. P. Corriu, B. Boury, L. Carpenter, *EP 0 300 862* (25.1.1989); (*Chem. Abstr.* **111**, 8038z)
- [46] B. Boury, R. Corriu, W. E. Douglas, *Chem. Mater.* **3** (1991) 487
- [47] B. Boury, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, J. M. Planeix, A. Vioux, *Organometallics* **80** (1991) 1457
- [48] R. Richter, G. Roewer, E. Brendler, H. Krämer, H.-P. Martin, E. Müller, *In Advanced Structural Fiber Composites, Ed.: P. Vicenzini, Advances in Science and Technology, Techna: Faenza, Italy*, **7** (1995) 53; H.-P. Martin, R. Richter, E. Müller, G. Roewer, E. Brendler, *ibid.* **7** (1995) 45
- [49] F. Babonneau, C. Bonhomme, R. Richter, G. Roewer, D. Balhoul, *Chem. Mater., im Druck*
- [50] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem., im Druck*
- [51] R. Richter, G. Roewer, H.-P. Martin, U. Böhme, K. Busch, E. Müller, F. Babonneau, *J. Applied Organomet. Chem., im Druck.*
- [52] Dow Corning Fact Sheet on Nicalon Ceramic Fiber, Dow Corning Fact Sheet on X9-6371 HPZ Ceramic Fiber
- [53] T. Yamamura, *Polymer Preprints* **25** (1984) 8
- [54] Y. C. Song, Y. Hasegawa, S. J. Yang, M. Sato, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 1911
- [55] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T. Hsayuki, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 2589
- [56] *Textron Fact Sheet on Tyranno Fibers, Textron Specialty Materials, Lowell MA*
- [57] R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearly, K. S. V. Srinivasan, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7352
- [58] R. West, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 327
- [59] H. Ban, K. Sukegawa, S. Tagawa, *Macromolecules* **20** (1987) 1775
- [60] B. van Aeffferden, W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **113** (1989) 169
- [61] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115** (1991) 117
- [62] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, T. Matsuzawa, *Nature* **273** (1978) 525
- [63] H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura, Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 4352
- [64] W. Habel, C. Nover, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114** (1990) 305
- [65] B. van Aeffferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114** (1990) 259
- [66] B. van Aeffferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114** (1990) 309
- [67] T. Adrian, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115** (1991) 1
- [68] T. Adrian, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **335** (1993) 288
- [69] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **334** (1992) 391
- [70] B. van Aeffferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **114** (1990) 367
- [71] B. van Aeffferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115** (1991) 173
- [72] B. van Aeffferden, W. Habel, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115** (1991) 277
- [73] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *Chemiker-Ztg.* **115**

- (1991) 301
- [74] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **334** (1992) 327
- [75] W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **474** (1994) 63
- [76] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **463** (1993) 47
- [77] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **486** (1995) 267
- [78] W. Habel, A. Oelschläger, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **494** (1995) 157
- [79] W. Habel, B. Harnack, C. Nover, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **467** (1994) 13
- [80] W. Habel, T. Windmann, P. Sartori, *Main Group Chem. im Druck*
- [81] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **483** (1994) 183
- [82] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, *J. Organomet. Chem.* **492** (1995) 225
- [83] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, *J. Organomet. Chem., im Druck*
- [84] W. Habel, W. Haeusler, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 589
- [85] N. D. Antonova, A. A. Kalinina, V. I. Kudryavstev, *Soviet Powder Metal Met. Ceram. (English Translation)* **6** (1962) 444
- [86] J. J. Burke, A. E. Gorum, R. N. Katz (eds), *Ceramics for High Performance Applications*, Brook Hill, Chestnut Hill, MA, 1974
- [87] K. J. Negita, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) C308
- [88] P. Sartori, W. Habel, P. Gutenberger, C. Nover, *J. Organomet. Chem.* **453** (1993) 1
- [89] P. Sartori, W. Habel, P. Gutenberger, in *Vorbereitung*
- [90] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 61
- [91] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 197
- [92] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 375
- [93] W. Habel, P. Judenau, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 561
- [94] D. Griebenow, W. Habel, P. Sartori, in *Vorbereitung*
- [95] P. Gutenberger, W. Habel, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 468
- [96] A. M. Hurtado, H. R. Dose, Z. Alkan, *Ceram. Forum Int.* **68** (1991) 578
- [97] P. Sartori, W. Habel, B. van Aefferden, A. M. Hurtado, H. R. Dose, Z. Alkan, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 127
- [98] A. M. Hurtado, H. R. Dose, Z. Alkan, W. Habel, C. Nover, H. Meyer, EP 528 346 (22.2.93); (*Chem. Abstr.* **118**, 239390u)

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. P. Sartori

Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg

Postfach 101 503

D-47048 Duisburg, Germany