

JOM 23409

Synthese und Charakterisierung sauerstofffreier Poly(borodiphenylcarbosilane) *

Von Peer Gutenberger, Wolfgang Habel, Christoph Nover und Peter Sartori

Fachbereich 6 (AOC), Universität-GH-Duisburg, Postfach 101503, W-4100 Duisburg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 4. November 1992)

Abstract

The synthesis of a series of differently composed and oxygen-free poly(diphenylborocarbosilanes) was afforded by the reaction of diphenyldichlorosilane, dibromomethane and phenyldichloroborane or boron tribromide with sodium as reductive agent. The products obtained were characterized spectroscopically and by elemental analysis and one of them was used as binding agent in the production of pressurelessly sintered SiC materials (SSiC). The investigation of these SSiC-ceramics included the determination of density, Young's modulus, Weibull modulus, 4-point bend strength and fracture toughness.

Zusammenfassung

Durch die Umsetzung des Diphenyldichlorsilans, Methylenbromids und Phenyldichlorborans oder Bortribromids mit Natrium als Reduktionsmittel gelang die Synthese einer Reihe neuartiger, sauerstofffreier Poly(borodiphenylcarbosilane) unterschiedlicher Zusammensetzung und Verzweigung. Die dargestellten Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert und eine davon wurde als Zusatzstoff bei der Herstellung drucklos gesinterter keramischer Formkörper (SSiC) eingesetzt. Die Untersuchung der SSiC-Keramik schloß die Bestimmung der Materialgrößen Dichte, Elastizitätsmodul, Weibull-Modul, 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit ein.

1. Einleitung

Der Einsatz der borhaltigen Verbindung Poly(borodiphenylsiloxan) PBDPS bei der pyrolytischen Darstellung von Poly(methylcarbosilanen) diente neben einem verbesserten Reaktionsablauf in erster Linie der Ausbeuteerhöhung [1–3]. Eine Erweiterung seiner Anwendung erfuhr das PBDPS bei der thermolytischen Synthese von Poly(methylphenylcarbosilanen) [4]. In allen Fällen entstanden Produkte mit B–O-Bindungen im Carbosilangerüst. Flüssige, katalytisch wirkende Borverbindungen der Form $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BNMe}_2$, $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ sowie $\text{B}(\text{OR})_3$ (mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, \text{SiMe}_3$) erwiesen sich zur Steigerung der Produktausbeute ebenfalls als geeignet [5].

Im Hinblick auf eine Anwendung borhaltiger Polycarbosilane als Precursoren auf den Gebieten drucklos gesinterter SiC-Hochtemperaturwerkstoffe und SiC-

Fasern sind Anteile an Sauerstoff und Stickstoff nachteilig und unerwünscht.

Borhaltige Poly(dimethylsilane) konnten durch den Einsatz von RBCl_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und BCl_3 synthetisiert werden [6]. Die Darstellung weiterer sauerstofffreier Si–C–B-Polymere gelang durch Additionsreaktionen von B_2H_6 - bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ -Addukten an Kohlenstoff-Doppel- und Dreifachbindungen monomerer Silanderivate unter teilweisem Stickstoffeinbau [7].

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Darstellung sauerstoff- und stickstofffreier Poly(borocarbosilane), die die bisher notwendigen Sinterzusätze an organischen Harzen und Bor oder Borcarbid bei der Herstellung von SSiC-Keramik ersetzen.

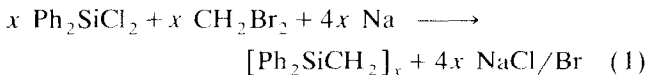
2. Ergebnisse und Diskussion

Durch die Direktsynthese, einer Wurtz-analogen Reaktion, gelang die Darstellung einer ganzen Reihe modifizierter Polycarbosilane [8,9]. Zu den interessantesten der auf diesem einfachen Wege synthetisierten Verbindungen gehört, was Folgereaktionen und An-

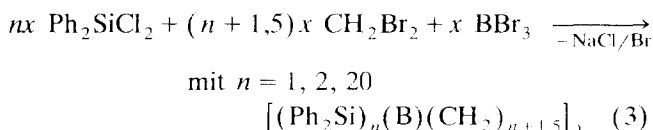
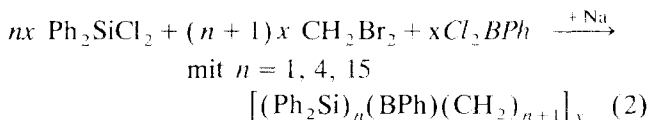
Correspondence to: Prof. Dr. P. Sartori.

* Herrn Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag am 31.5.1993 gewidmet.

wendung bei der Herstellung von SSiC-Keramik betrifft, das als D-PPC bezeichnete Poly(diphenylcarbosilan) (Gl. (1)) [9].



Durch die Wahl geeigneter Borverbindungen konnte diese Umsetzung auch auf die Darstellung phenylreicher Poly(borocarbosilane) übertragen werden. Als problemlos einsetzbar erwiesen sich Phenylchlorboran PhBCl_2 und Bortribromid BBr_3 , die mit Diphenyldichlorsilan, Methylbromid und Natrium als Reduktionsmittel zu zwei Klassen unterschiedlich zusammengesetzter, in Aromaten und Chloralkanen gut löslicher Produkte kokondensierten (Gln. (2), (3)) [10].



In den Poly(borodiphenylcarbosilanen) sind die Bor-einheiten über B-C-Bindungen in das Molekülgerüst sauerstofffrei eingebaut.

Die geringe Reaktivität des BBr_3 führte zu einem Borunterschuß in den Verbindungen **IV–VI**. Der Resthalogengehalt wird durch nicht abreagierte $\equiv\text{SiCl}$, CH_2Br und in den über Bor verzweigten Verbindungen **IV–VI** auch durch $=\text{BBr}$ -Gruppen hervorgerufen.

Die ähnlichen, nur in den Bandenintensitäten unterschiedenen IR-Spektren sind in der Abb. 1 durch die Aufnahmen der Polycarbosilane **II** und **V** repräsentiert.

Die breite und für den Borgehalt der Verbindungen charakteristische Schwingungsbande um 1340 cm^{-1} wird durch die asymmetrische B-C-stretching bedingt. Die typischen Gerüstschwingungen von Polycarbosilanen führen zu den Absorptionen um 1040 und 760

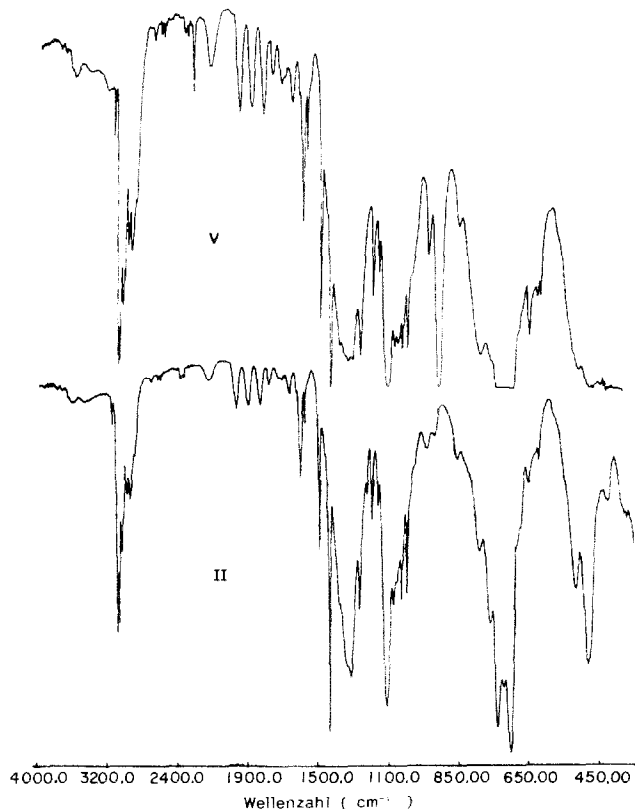


Abb. 1. IR-Spektren der Poly(borodiphenylcarbosilane) **II** und **V**.

cm^{-1} , wobei es bei den über Bor verzweigten Produkten zu einer deutlichen Bandenverbreiterung kommt.

Die Phenylgruppen am Bor (**I–III**), deren Wasserstoff-Resonanzen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sich mit den Signalen der Diphenylsilylen-Einheiten bei 7.21 ppm nicht unterscheidbar überlagern, können IR-spektroskopisch gut durch eine C=C-stretching identifiziert werden. Neben der C=C-stretching der SiPh_2 -Gruppen bei 1428 cm^{-1} läßt sich eine scharfe Absorption bei 1438 cm^{-1} ausmachen, die der Phenylborylen-Einheit zuzuordnen ist und mit steigendem Boranteil an Intensität zunimmt.

TABELLE 1. Ansatzverhältnisse, Ausbeuten, Konsistenz und Elementaranalysen der Poly(borodiphenylcarbosilane)

| Polycarbosilan | Molares Ansatzverhältnis $\text{PhBCl}_2/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ | Ausbeute (Gew.%) | Konsistenz | Elementaranalysen (Gew.%) | | | | | | | | | |
|----------------|---|---------------------|------------|---------------------------|------------------|-------|-------|------|------|------|------|-----|-----|
| | | | | Si | | C | | II | | B | | Cl | Br |
| | | | | ex. ^a | th. ^b | ex. | th. | ex. | th. | ex. | th. | ex. | ex. |
| I | 1/1 | 87.5 | hochviskos | 10.60 | 9.42 | 76.80 | 80.54 | 4.70 | 6.42 | 3.40 | 3.62 | 1.1 | 1.2 |
| II | 1/4 | 98.8 | fest | 12.80 | 12.66 | 77.22 | 79.87 | 6.20 | 6.25 | 1.43 | 1.22 | 1.7 | – |
| III | 1/15 | 89.3 | fest | 13.85 | 13.83 | 78.59 | 79.63 | 6.28 | 6.19 | 0.30 | 0.35 | – | – |
| IV | 1/1 | 88.1 | fest | 13.30 | 12.70 | 70.40 | 76.03 | 5.82 | 6.38 | 2.11 | 4.89 | 3.3 | 4.7 |
| V | 1/4 | 81.1 | fest | 13.10 | 13.87 | 76.80 | 78.58 | 6.09 | 6.22 | 0.65 | 1.33 | 1.2 | 2.1 |
| VI | 1/20 | 95.0 | fest | 13.90 | 14.22 | 77.10 | 79.34 | 6.26 | 6.17 | 0.10 | 0.27 | – | 1.8 |

^a Experimentell bestimmter Wert. ^b Theoretischer, auf den Ansatzmengen basierender Wert.

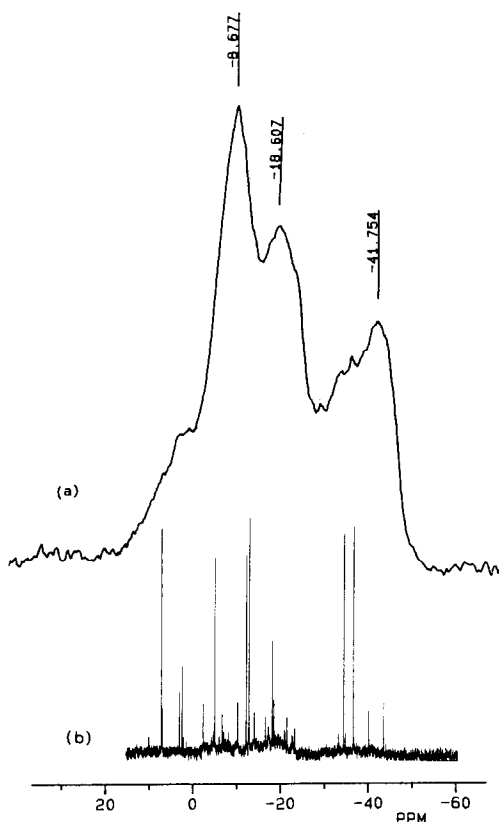


Abb. 2. ^{29}Si -NMR-Spektren des Poly(borodiphenylcarbosilans) II; (a) Festkörper, (b) in Lösung (CDCl_3).

Die Absorption von Si-Si-Strukturen di-, tri- oder oligomerer Silylenverknüpfungen treten bei 470 cm^{-1} in Erscheinung. Die entsprechenden Methylenblöcke $(\text{CH}_2)_2$ bzw. $(\text{CH}_2)_n$ rufen in den ^1H -NMR-Spektren Signale im wenig differenzierten Signalbereich von -0.2 bis 1.7 ppm hervor. Neben den überwiegenden alternierenden Carbosilanstrukturen mit den Methylenprotonen-Resonanzen um 0 ppm treten die Ethylenbrücken um 0.8 ppm und die oligomeren Blöcke $\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}$ um 1.7 ppm in Resonanz. In den ^{13}C -NMR-Spektren haben die chemischen Verschiebungen der Methylkohlenstoffe Werte zwischen 0.8 (CH_2) und 30 ppm ($\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}$). Die Signale der Phenylkohlenstoffe der Phenylborylen-Einheiten können nicht von denen der Diphenylsilylen-Gruppen unterschieden werden. Ihre Resonanzen liegen in den Bereichen 127.7 bis 129 ppm (C-3, 4, 5) und 134.3 bis 137.5 ppm (C-1, 2, 6). Das Maximum des breiten und wenig differenzierten Signals der ^{11}B -NMR-Spektren verschiebt sich mit steigendem Boranteil in den Tieffeld-Bereich. Die chemische Verschiebung um 0 ppm und im negativen ppm-Bereich weist auf eine tetragonale Kohlenstoffumgebung hin, während ein steigender Borgehalt auch

TABELLE 2. ^{11}B -NMR-Daten

| Polycarbosilan | Signallagen (ppm) | | | |
|----------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| I | 0 ^a | | 30 ^b | |
| II | 0 ^b | 19 ^b | 33 ^a | 46 |
| III | | | 31 ^a | 46 ^b |
| IV | -10 ^a | | | |
| V | 0 ^a | | 31 ^b | 47 |
| VI | 0 ^b | | 31 ^a | 47 ^b |

^a Peakmaximum. ^b Intensive Peakschultern.

trigonale Strukturen (46 – 47 ppm) zu ermöglichen scheint. Die Resonanzlagen zwischen 30 und 32 ppm liegen im Übergangsbereich von sp^3 - zu sp^2 -hybridisiertem Bor. Eine exakte Aussage über die vorliegenden sauerstofffreien Borstrukturen ist bisher noch nicht möglich.

Die ähnlichen und vom Borgehalt und der Verzweigung unabhängigen Signalstrukturen der ^{29}Si -NMR-Spektren verdeutlichen den Aufbau der Polycarbosilane (Abb. 2). Die repräsentativen Spektren der Verbindung II zeigen neben den SiC_4 -Strukturen (-8.7 ppm) SiC_3 - (-18.6 ppm) und SiC_2 -Einheiten cyclischen (-34.5 ppm) sowie linearen Aufbaus (-41.7 ppm).

Eine denkbare, wenn auch wenig wahrscheinliche Si-B-Bindung in den Polycarbosilanen ist spektroskopisch nicht nachweisbar. Mit steigendem Borgehalt sinkt die mittlere Molmasse und die Einheitlichkeit der Produkte. Die zusätzliche Verzweigung am Bor führt in den Verbindungen IV–VI zu einem leichten Anstieg der M_n - und M_w -Werte.

Die keramische Ausbeute wächst mit steigendem Boranteil und ist bei den über das Bor verzweigten Verbindungen IV–VI noch zusätzlich erhöht. Die Zusammensetzung des keramischen Rückstandes ergibt sich in Gew.% zu: I: 36.0 SiC, 10.3 B_4C , 53.7 C; II: 49.00 SiC, 4.90 B_4C , 46.10 C; III: 55.2 SiC, 1.1 B_4C ,

TABELLE 3. Zahlen-, Gewichtsmittel und Polydispersitäten der Poly(borodiphenylcarbosilane)

| Polycarbosilan | M_n ^a | M_w ^b | M_w/M_n ^c | ker. Ausb. ^d | |
|----------------|--------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|
| | | | | ex. ^e | theo. ^f |
| I | 610 | 33160 | 54.4 | 42.1 | 19.5 |
| II | 690 | 3360 | 4.8 | 37.3 | 20.1 |
| III | 840 | 2810 | 3.4 | 35.8 | 20.1 |
| IV | 760 | 26415 | 34.6 | 47.7 | 21.7 |
| V | 760 | 4580 | 6.0 | 38.1 | 19.5 |
| VI | 900 | 3180 | 3.5 | 29.5 | 20.0 |

^a Zahlen- und ^b Gewichtsmittel in g/mol. ^c Polydispersität. ^d Keramische Ausbeute in Gew.%. ^e Gefundener Wert. ^f Auf den Silicium- und Borgehalt bezogen.

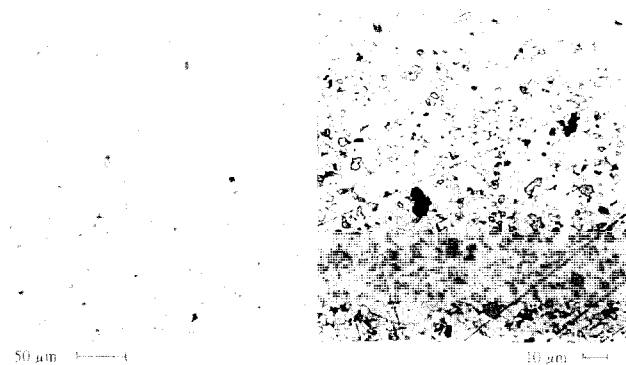


Abb. 3. Lichtmikroskopische Aufnahmen der keramographischen Schliffe: (a) poliert (260-fache Vergrößerung), (b) geätzt (640-fache Vergrößerung).

43.7 C; **IV**: 39.8 SiC; 2.2 B₄C; 48.7 C; **V**: 49.1 SiC, 2.2 B₄C, 48.7 C; **VI** 67.3 SiC, 0.4 B₄C, 32.3 C.

3. Herstellung von SSiC-Formkörpern mit dem Poly(borodiphenylcarbosilan) (I)

Als besonders geeignet zur Herstellung drucklos gesintertter SSiC-Formkörper erwies sich das Polycarbosilan I. Ein typisches, auf Poly(diphenylcarbosilan)-Basis bereitetes Granulat setzt sich aus 79.4 Gew.% α -SiC, 0.6 Gew.% Bor als Sinterhilfsmittel und 20 Gew.% Polycarbosilan als Binder zusammen. Unter Beibehaltung dieses Mischungsverhältnisses ergab sich eine Granulat-Zusammensetzung von 80 Gew.% α -SiC und 20 Gew.% **I**, was einem Boranteil von 0.68 Gew.% entspricht. Durch den gleichmäßigen Einbau der Phenylborylen-Gruppen verbesserte sich die Homogenität des Granulats und damit seine Pyrolyse- und Sinterfähigkeit.

Die bis 1450°C vorpyrolysierten und bei 2130°C gesinterten Formkörper lagen mit 3.18 g cm⁻³ bei 99.3% der theoretischen Dichte. Die "as fired" bestimmten Werkstoffeigenschaften der SSiC-Probekörper erwiesen sich mit einem Elastizitätsmodul von 436 GPa, einer Biegebruchfestigkeit von 400 MPa, einem Weibull-Modul von 9 und einer Bruchzähigkeit von 3.6 MPam^{1/2} als sehr vielversprechend. Die polierten Anschliffe der Gefügeanalyse zeigen eine gleichmäßig fein verteilte Porenstruktur wobei es sich bei der "schwarzen Phase" der Abb. 3 nicht um Poren sondern um Ausbrüche bei der Schliifpräparation handelt.

Die geätzten Anschliffe zeigen ein für SSiC typisches Gefüge, gebildet aus länglichen und globularen Körnern mit einem mittleren Korndurchmesser um 5 μ m.

4. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet und einem Spektrometer Typ

TABELLE 4. Ansatzmengen zur Synthese der Poly(borodiphenylcarbosilane)

| Polycarbosilan | Ph ₂ SiCl ₂ | | PhBCl ₂ | | CH ₂ Br ₂ | | Natrium | |
|----------------|-----------------------------------|------|--------------------|------|---------------------------------|------|---------|------|
| | mol | g | mol | g | mol | g | mol | g |
| I | 0.20 | 50.6 | 0.20 | 31.8 | 0.40 | 69.5 | 1.71 | 39.3 |
| II | 0.20 | 50.6 | 0.05 | 7.9 | 0.25 | 43.5 | 1.11 | 25.5 |
| III | 0.30 | 76.0 | 0.02 | 3.2 | 0.32 | 55.6 | 1.41 | 32.4 |
| | | | BBr ₃ | | | | | |
| IV | 0.20 | 50.6 | 0.20 | 50.1 | 0.40 | 69.5 | 1.98 | 45.5 |
| V | 0.20 | 50.6 | 0.05 | 12.5 | 0.25 | 43.5 | 1.15 | 26.5 |
| VI | 0.30 | 76.0 | 0.015 | 3.8 | 0.32 | 55.6 | 1.29 | 29.6 |

397 von Perkin-Elmer aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem INM-PMX 6051 von JEOL, einem WP-80-SY von Bruker (¹H, ¹¹B, ¹³C) und einem WM-300 von Bruker (²⁹Si). Die Proben wurden als Festkörper oder in CDCl₃ bzw. C₆D₆ gelöst und gegen die Standards TMS und BF₃·OEt₂ vermessen. Die HPLC-Anlage bestand aus einer Pumpe LC 250 von Perkin-Elmer mit Injektor 7125 von Rheodyne, einem UV-Vis-Detektor LC 95 von Perkin-Elmer und einem Brechungsindexdetektor 7512 von ERC mit einer Säule PL-Gel mixed 5 μ von Perkin-Elmer (Standard: Polystyrol). Die keramischen Ausbeuten wurden in einem Röhrenofen ROK 3/60 von Heraeus bestimmt. Die Sinterungen fanden in einem Hochtemperaturofen Thermal Technology, Modell 1000 statt. Die Halogenbestimmung erfolgte potentiometrisch mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm.

Die Kohlenstoff- [11], Wasserstoff- [11], Silicium- [9] und Bor- [12]-Elementaranalysen wurden nach literaturbekannten Methoden durchgeführt.

4.1. Synthesen

In einem 1l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Überkopfrührer wird eine Suspension von Natrium in 300 ml Xylol vorgelegt. Nach Erreichen der Rückflußtemperatur von 138°C wird das jeweilige Gemisch aus Diphenyldichlorsilan, Methylendibromid und Phenylchlorboran bzw. Bortribromid unter Schutzgas (Argon) innerhalb von 1.5 h zugetropft. Nach Einleitung des Gemisches wird die Reaktionslösung noch 30 min unter Rückfluß gehalten. Anschließend wird der Feststoff aus nicht abreagiertem Natrium und Salzen abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingedunstet und das verbleibende Polycarbosilan im Vakuum bei 100°C 20 h getrocknet.

4.2. SSiC-Formkörperherstellung

20 Gew.% des Poly(borodiphenylcarbosilans) **I** werden in CHCl₃ gelöst und mit 80 Gew.% α -SiC (UF 15,

Fa. Lonza) versetzt. Der Ansatz wird in einer Kugelmühle mit Wolframcarbid-Mahlkugeln 20 h homogenisiert.

Die Aufarbeitung des Granulats erfolgt entweder im Sprühtrockner oder im Rotationsverdampfer mit anschließendem Zerkleinern und Sieben, wobei Druck und Temperatur so gewählt werden, daß ein Sieden des Lösungsmittels unterbleibt. Der getrocknete Rückstand wird auf einen Korndurchmesser von $d < 0.3$ mm gesiebt. Das sprühgetrocknete Granulat besitzt einen Korndurchmesser $d < 30 \mu\text{m}$. Die Herstellung der Grünkörper erfolgt durch uniaxiales Pressen unter einem maximalen Preßdruck von 300 MPa. Die Gründichte erreicht etwa 68% des theoretischen Wertes. Die Pyrolyse der Grünkörper wird in einem Röhrenofen unter Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die Aufheizrate beträgt $100^\circ\text{C}/\text{h}$ und die Haltezeit bei der Endtemperatur von 1450°C 1 h. Die Abkühlgeschwindigkeit liegt bei $250^\circ\text{C}/\text{h}$.

Die pyrolysierten, porösen SiC-Formkörper werden anschließend gesintert. Hierbei beträgt die Haltezeit bei einer Sinterendtemperatur von etwa 2130°C 1 h.

4.2. Werkstoffprüfung

Biegebruchfestigkeit: Die quantitative Bestimmung der Biegebruchfestigkeit erfolgt im 4-Punkt-Biegeversuch (DIN 51110, Teil 1 bei Raumtemperatur). Bei der Probenvorbereitung bleiben die Oberflächen "as fired". Die Belastung erfolgt unter einem konstanten Vorschub von 1 mm/min. Zur statistischen Auswertung der Festigkeitswerte wird der Ansatz von Weibull herangezogen.

Elastizitätsmodul: Der Elastizitätsmodul wird störungsfrei mittels Resonanzfrequenzmethode (Grindosonic-Verfahren) bestimmt. Hierbei werden die Eigenschwingungen des Probekörpers im angeregten Zustand gemessen und aus ihnen der dynamische Elastizitätsmodul berechnet.

Bruchzähigkeit: Der kritische Spannungsintensitätsfaktor wird in einem 4-Punkt-Biegeversuch an rechteckigen mit einem künstlich erzeugten Spitzkerb versehenen Proben ermittelt.

Gefügeuntersuchungen: Zur Charakterisierung des Probengefüges werden keramographische Anschliffe hergestellt. Die Präparation erfolgt dabei vertikal zur Längsachse der SiC-Körper. Zur Gefügeentwicklung wird eine Murakami-Lösung als Ätzmittel verwendet ($\text{KOH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Dank

Die Arbeit wurde vom BMFT-Förderkennzeichen 03 M 2038 AO—gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura und T. Matsuzawa, *Nature*, 273 (1978) 525.
- 2 Y. Hasegawa und K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 3633.
- 3 H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura und Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 4352.
- 4 W. Habel, C. Nover und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 305.
- 5 F. Dubondin, M. Birot, O. Babot, J. Dunogues und R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 125.
- 6 M.S. Hsu, T.S. Chen und S.R. Riccitiello, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 27 (1986) 261.
- 7 S.R. Riccitiello, M.S. Hsu und T.S. Chen, *U. S. Patent 4,987,201*, 22.1.1991.
- 8 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *EP 0 375 994*, 4.7.1990.
- 9 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- 10 T. Adrian, B. van Aefferden, W. Habel, L. Mayer, C. Nover, P. Sartori, *EP 0 497 171*, 5.8.1992.
- 11 F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim, 1991.
- 12 R. Bock, *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1972.