

Synthese, Charakterisierung und Folgereaktionen von verzweigten Poly(phenylcarbosilanen)

Wolfgang Habel, Bernhard Harnack, Christoph Nover und Peter Sartori

Fachbereich 6 (AOC), Universität-GH-Duisburg, Postfach 101503, 47048 Duisburg (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Juni 1993)

Abstract

The syntheses of a series of branched poly(phenylcarbosilanes) was achieved through the Wurtz analogous reaction of phenyltrichlorosilane, diphenyldichlorosilane and dibromomethylene with sodium as the reducing agent. The oligomeric products obtained were characterized spectroscopically and by elemental analysis. Furthermore, the average molecular weights and the ceramic residues were determined. The poly(phenylcarbosilane) of the composition $[(\text{SiPh}_2)_{1.5}\text{SiPh}(\text{CH}_2)_3]_x$ (IV) was used as a binding agent in the production of pressurelessly sintered SiC-bodies (SSiC). The material properties like density, Young's modulus, Weibull modulus and 4-point bend strength were determined. The synthesis of a branched poly(chlorocarbosilane) was afforded through the substitution reaction of IV with HCl under the catalytic influence of AlCl_3 . A following hydrogenation with LiAlH_4 led to the poly(hydridocarbosilane). The modified compounds have been characterized by ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR, and IR spectroscopy, GPC, elemental analysis and ceramic weights.

Zusammenfassung

Eine Reihe verzweigter Poly(phenylcarbosilane) wurde durch eine Wurtzanaloge Umsetzung von Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Methylenbromid mit Natrium als Reduktionsmittel synthetisiert. Die dargestellten Oligomere wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert und ihre mittleren Molmassen sowie keramischen Ausbeuten ermittelt. Das Poly(phenylcarbosilan) der Zusammensetzung $[(\text{SiPh}_2)_{1.5}\text{SiPh}(\text{CH}_2)_3]_x$ (IV) wurde zur Herstellung drucklos gesinterter SiC-Formkörper (SSiC) verwendet. Die Materialgrößen Dichte, Elastizitätsmodul, Weibull-Modul und 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit wurden bestimmt. Durch Substitutionsreaktion von IV mit HCl gelang unter dem katalytischen Einfluß von AlCl_3 die Synthese eines verzweigten Poly(chlorocarbosilans). Eine anschließende Hydrierung mit LiAlH_4 führte zu einem Poly(hydridocarbosilan). Die modifizierten Verbindungen wurde durch ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR- und IR-Spektroskopie, GPC, Elementaranalyse sowie durch Bestimmung ihrer keramischen Ausbeute charakterisiert.

Key words: Phenylcarbosilane; Chlorocarbosilane; Hydridocarbosilane; Polymer; Precursor

1. Einleitung

Die Synthese verzweigter oder vernetzter Polysilane und -carbosilane hat vor allem im Hinblick auf ihre Anwendung als Precursoren Bedeutung erlangt. Die Darstellung von verzweigten Poly(alkylsilylidinen) erfolgt durch reduktive Kondensation mit Natrium oder Natrium/Kalium-Legierungen unter Einwirkung von Ultraschall. Neben $(\text{RSi})_x$ ($\text{R} = \text{Pr}$, Bu , Hex) [1]

konnten auf diesem Wege auch die Copolymere $[(\text{PhMeSi})_n\text{RSi}]_x$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me , Hex ; $n = 0, 1, 2, 5, 10$) [2] synthetisiert werden. Komplizierter strukturierte Polymere ergaben sich aus Reaktionen der Disilane $\text{Me}_{6-x}\text{Cl}_x\text{Si}_2$ ($x = 2-4$) unter Einfluß von Bu_4PCl [3].

Verzweigte chlorhaltige Polycarbosilane waren durch die Grignard-Methode sowohl aus Chlormethylmethyldichlorsilan [4] als auch aus Chlormethyltrichlorsilan [5] zugänglich. Die Reduktion von Me_3SiCl und MeHSiCl_2 durch Kalium mit verschiedenen organischen Carbosilan-Brückenbildnern wie Styrol und Isopren beschrieben Schilling *et al.* [6].

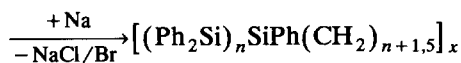
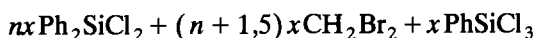
Correspondence to: Prof. Dr. P. Sartori.

Die Direktsynthese des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) aus den Monomeren Ph_2SiCl_2 und CH_2Br_2 mit Natrium als Reduktionsmittel [7] eröffnete einen weiteren Weg zur Synthese verzweigter Verbindungen. Da sich ein hoher Gehalt von Phenyl am Silicium als besonders günstig für die Qualität eines Precursors erwiesen hat [8], war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Synthese verzweigter und löslicher Poly(phenylcarbosilane) mit möglichst hoher keramischer Ausbeute.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Verzweigte Poly(phenylcarbosilane)

Durch eine Wurtz-analoge Umsetzung gelang nach:



mit $n = 9; 4; 2; 1,5; 1; 0$

die Synthese verzweigter oligomerer Poly(phenylcarbosilane). Bis zu einem Ansatzverhältnis von $n = 1$ entstanden ausschließlich in den gängigen Aromaten und Chloralkanen lösliche, feste, gelbe bis braungelbe Verbindungen. Erst ein Überschuß an Trichlorphenylsilylan führte unter Erniedrigung der Gesamtausbeute zur Bildung einer unlöslichen Fraktion, die für $n = 0$ den Hauptanteil ausmacht.

Die IR-Spektren der verzweigten Produkte sind mit dem Spektrum des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) [7] vergleichbar und für IV repräsentativ in Fig. 1 dargestellt.

Neben den typischen Gerüstschwingungen um 750 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} erscheint bei 460 cm^{-1} eine Schwingungsbande von Si-Si-Strukturen.

Die Protonen der Strukturelemente $\equiv\text{SiPh}$ und $=\text{SiPh}_2$ treten im ^1H -NMR-Spektrum nicht unterscheidbar um $7,2\text{ ppm}$ in Resonanz. Neben Methylene-

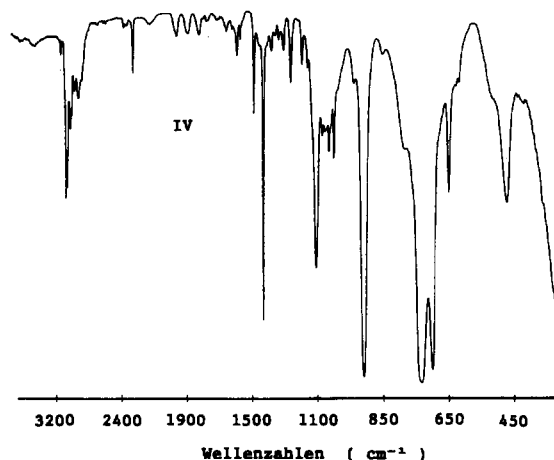


Fig. 1. IR-Spektrum des Poly(phenylcarbosilans) IV.

nium 0 und Ethylen-Gruppen um $0,8\text{ ppm}$ bilden auch länger-kettige $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ -Inkrementen (bis $1,7\text{ ppm}$) Carbosilanbrücken in den Oligomeren. In den ^{13}C -NMR-Spektren rufen diese Verbrückungen Signale um $0\text{ Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, $10\text{ C}-\text{CH}_2-\text{Si}$ und um $30\text{ ppm C}-\text{CH}_2-\text{C}$ hervor. Die aromatischen Kohlenstoffatome treten von $127,7$ bis $128,8$ (C-3,4,5) und von $134,2$ bis $135,6\text{ ppm}$ (C-1,2,6) in Resonanz. Auch hier lassen sich die Diphenylsilylen- nicht von den Phenylsilylidin-Gruppen unterscheiden.

Die Strukturelemente SiC_4 , SiC_3 und SiC_2 treten in der genannten Reihenfolge zwischen 2 und -12 , -13 und -24 sowie zwischen -35 und -45 ppm in den ^{29}Si -NMR-Spektren der verzweigten Verbindungen in Erscheinung (Fig. 2).

Die Signallbreite des Carbosilan- und Disilylen-Bereiches wird jeweils durch die ihn umgebende Zahl an Kohlenstoffatomen bestimmt, deren Zunahme eine Tieffeldverschiebung der Signallagen bewirkt. Die chemische Verschiebung der endständigen Siliciumatome von Oligosilylen-Strukturen (SiC_3) des Signalbereiches

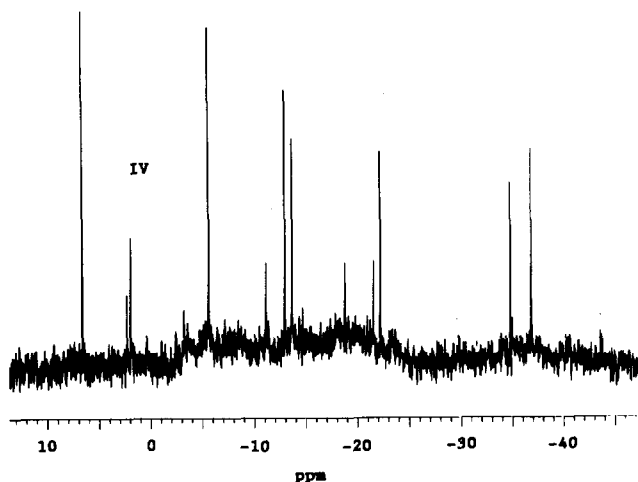
TABELLE 1. Ansatzverhältnisse, Ausbeuten und Elementaranalysen der verzweigten Poly(phenylcarbosilane)

Polycarbosilan	molares Ansatzverhältnis $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2 : \text{PhSiCl}_3$	Ausbeute (Gew.%)	Elementaranalysen (Gew.%)					
			Si		C		H	
			ex. ^a	th. ^b	ex.	th.	ex.	th.
I	9:1	99,5	14,7	14,8	79,2	79,1	6,1	6,1
II	4:1	98,8	14,7	15,4	77,9	78,4	6,3	6,2
III	2:1	98,3	16,2	16,2	77,3	77,6	6,3	6,2
IV	1,5:1	98,3	16,7	16,7	77,0	77,1	6,1	6,2
V	1:1	96,1	17,8	17,4	70,9	76,4	6,0	6,2
VI	0:1	92,0 ^c	20,7	22,2	69,1	71,4	6,2	6,4

^a Experimentell bestimmter Wert.

^b Theoretischer, auf den Ansatzmengen basierender Wert.

^c Davon 78% unlöslicher und 14% löslicher Anteil.

Fig. 2. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Poly(phenylcarbosilans) IV.

–13 ppm bis –18 ppm wird sowohl durch die Zahl der benachbarten Kohlenstoff- als auch Siliciumatome beeinflusst. Disilylen-Inkrementen treten zwischen –17 ppm und –24 ppm in Resonanz. Zwischen –35 ppm und –32 ppm liegen die Signale cyclischer und im Hochfeldbereich zwischen –40 ppm und –45 ppm die linearer Oligosilylen-Einheiten. Strukturen der Form Si_3SiC , die denkbar und im Signalbereich von –75 ppm bis –90 ppm zu erwarten wären [9], sind nicht beobachtbar. Die einander sehr ähnlichen ^{29}Si -NMR-Spektren der verzweigten Poly(phenylcarbosilane) sind mit der Aufnahme des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) [7] vergleichbar.

Mit zunehmenden Phenylsilylidin-Einbau steigen die mittleren Molmassen bei nahezu konstant bleibenden Polydispersitäten.

Das höchste Zahlenmittel und die größte keramische Ausbeute favorisierten das Oligomer IV für die Herstellung drucklos gesinteter SiC-Formkörper (SSiC) und Modifizierungen durch Substitutionsreaktionen.

TABELLE 2. Zahlen-, Gewichtsmittel, Polydispersitäten und keramische Ausbeuten der verzweigten Poly(phenylcarbosilane)

Polycarbo- silan	M_n^a	M_w^b	M_w/M_n^c	ker. Ausb. ^d	
				ex. ^e	theo. ^f
I	880	3530	4,0	23,1	21,0
II	1000	5030	5,0	32,0	21,0
III	1100	5400	4,9	36,4	23,1
IV	1260	6300	5,0	38,6	23,8
V	1160	7350	6,3	38,1	25,4

^a Zahlen- und ^b Gewichtsmittel in g mol^{-1} .

^c Polydispersität.

^d Keramische Ausbeute in Gew.-%.

^e Gefundener Wert.

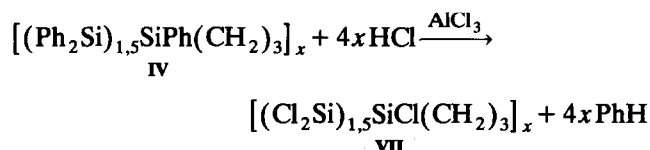
^f Auf den elementaranalytisch bestimmten Siliciumgehalt bezogen.

2.2. Herstellung von SSiC-Formkörper mit dem Poly(phenylcarbosilan) IV

Ausgehend von einem Granulat der Zusammensetzung 79,4 Gew.-% α -SiC, 0,6 Gew.-% Bor oder Borcarbid als Sinterhilfsmittel und 20 Gew.-% IV als Binder wurden genormte SiC-Grünkörper hergestellt. Die bei 1450°C vorpyrolysierten und bei 2130°C gesinterten SSiC-Formkörper erreichten mit $3,08 \text{ g cm}^{-3}$ 96,2% der theoretischen Dichte. Ihre "as-fired" ermittelten Werkstoffeigenschaften ergaben einen Elastizitätsmodul von 382 GPa, eine Biegebruchfestigkeit von 321 MPa und einen Weibull-Modul von 7. Im Vergleich zu den Materialeigenschaften keramischer SSiC-Werkstoffe mit linearen bzw. makrocyclischen Poly(diphenylsilylen-co-methylenen) [8] und Poly(borodiphenylsilylen-co-methylenen) [10] als Binder schneidet das Oligomer IV trotz Verzweigungen und damit weiter angenäherter SiC-Struktur sowie größerer keramischer Ausbeute und damit geringerem Volumenschwund überraschend schlechter ab. Verzweigte oder gar vernetzte Oligomere haben eher erfolgversprechende Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten Imprägnierung und Oberflächenbeschichtung.

2.3. Darstellung eines Poly(chlorocarbosilans) aus IV

Durch Umsetzung der Verbindung IV mit HCl unter der katalytischen Wirkung der Lewisäure AlCl_3 gelang die vollständige Substitution der funktionellen Phenylgruppen durch Chlor nach:



Das hochviskose, dunkelbraune und hydrolyseempfindliche Oligomer VII der elementaren Zusammensetzung Si 27,1; C 15,9, H 2,7 und Cl 52,7% ist gut in Aromaten und Chloralkanen löslich. Die Substitution der Phenylgruppen durch Chlor wird im IR-Spektrum (Fig. 3) durch die Absorptionsbanden der SiCl_2 -Gerüstschwingung um 1070, der SiCl -stretching bei 694 und 679 sowie der SiCl_2 -stretching bei 579 und 487 cm^{-1} deutlich. Die intensitätsschwache aromatische CH-stretching ist, wie auch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Eduktes IV belegen, durch in Nebenreaktionen im Verlauf der Direktsynthese eingebautes Xylol bedingt.

Die Bildung von SiCl-Bindungen führt im Vergleich zu IV zu einer geringeren Elektronendichte der Alkylwasserstoffe und damit zu einer Tieffeldverschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von VII. Das wenig strukturierte und breite Protonensignal zwischen 0,6 ppm und 1,8 ppm besitzt ein Maximum bei 1,2 ppm.

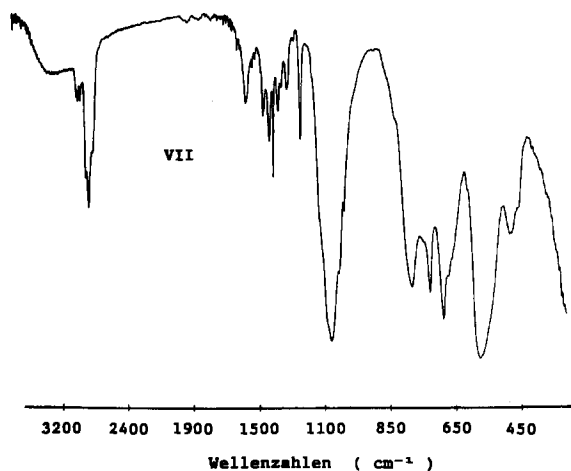


Fig. 3. IR-Spektrum des Poly(chlorocarbosilans) VII.

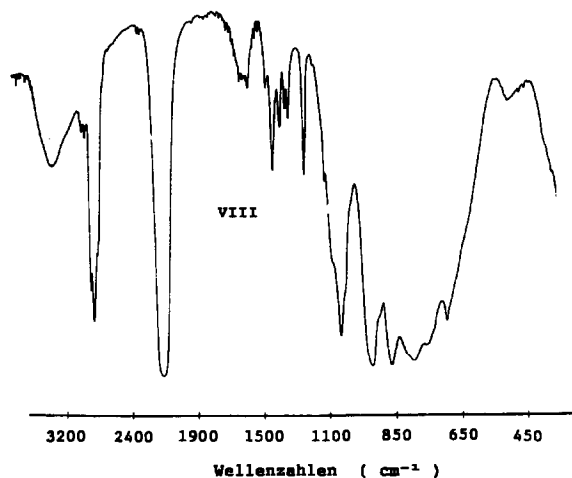


Fig. 5. IR-Spektrum des Poly(hydridocarbosilans) VIII.

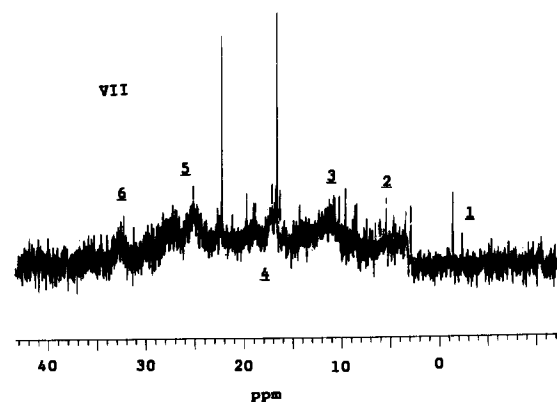
Neben dem Inkrement $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ —der Literaturwert des entsprechenden Poly(dichlorsilaethylens) wird mit 1,17 ppm angegeben [11] — treten hier Alkylwasserstoffe der Einheit $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}$ in Resonanz. Um 1,7 ppm liegen die Signale der $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ -Strukturen.

Die entsprechenden Kohlenstoff-Resonanzen sind im ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen 15 und 20 ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}$) und zwischen 22 ppm und 40 ppm $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ zu beobachten.

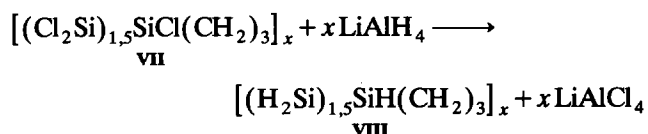
Die breiten Signale des schwierig zu messenden ^{29}Si -NMR-Spektrums (Fig. 4) verdeutlichen den Aufbau von VII.

1: um -1,5 ppm $\text{Si}-\text{SiCl}_2-\text{Si}$; 2: 3 ppm bis 7 ppm $\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Cl}-\text{Si}$, $\text{C}-\text{SiCl}_3$; 3: 8 ppm bis 15 ppm $\text{C}-\text{SiCl}_2-\text{Si}$, $\text{C}_x-\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Cl}-\text{Si}$; 4: 15 ppm bis 23 ppm $\text{C}-\text{SiCl}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Cl}-\text{C}$; 5: 23 ppm bis 30 ppm $\text{C}_x-\text{SiCl}_2-\text{C}$, $\text{C}_x-\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Cl}-\text{C}$; 6: 30 ppm bis 34 ppm $\text{C}_x-\text{SiCl}_2-\text{C}_x$, $\text{C}_x-\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Cl}-\text{C}_x$.

Die keramische Ausbeute von VII lag mit 22,6% deutlich niedriger als die des Eduktes.

Fig. 4. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Poly(chlorocarbosilans) VII.

2.4. Darstellung eines Poly(hydridocarbosilans) aus VII Mit dem Hydrierungsmittel LiAlH_4 gelang nach:

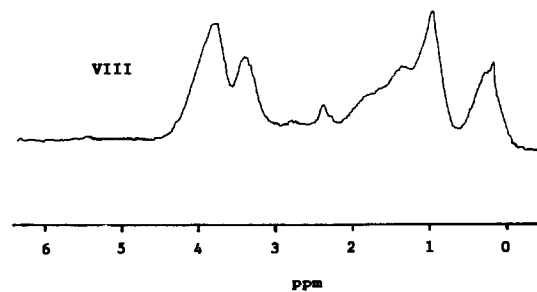


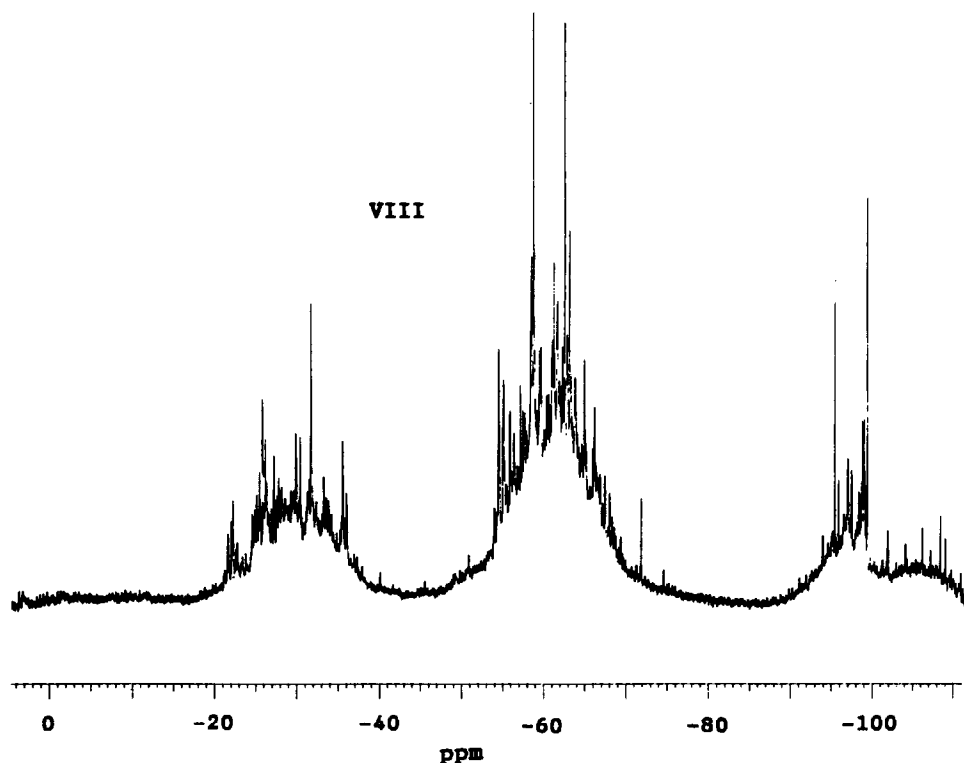
Die Synthese eines wenig hydrolyseempfindlichen, hochviskosen, braunen und in Ether und Chloralkanen gut löslichen Poly(hydridocarbosilans) VIII der elementaren Zusammensetzung Si 39,3; C 47,3; H 8,6 und Cl 0,6%.

Die charakteristischen Absorptionsbanden (Fig. 5) der SiH - und SiH_2 -Gruppierungen finden sich im IR-Spektrum bei 2130 (SiH -stretching), 930 (SiH_2 -bending) und bei 870 sowie 840 cm^{-1} (SiH -wagging).

Die breiten Signale des ^1H -NMR-Spektrums lassen sich den Strukturelementen $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ (0,1–0,6 ppm), $\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}$ (0,8–1,3 ppm), $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ (1,3–2,0 ppm), $=\text{SiH}_2$ (3,2–3,6 ppm) und $\equiv\text{SiH}$ (3,6–4,3 ppm) zuordnen.

Die Resonanzbereiche der Alkylkohlenstoffe von VIII sind im ^{13}C -NMR-Spektrum durch den Einfluß der SiH -Funktionen verbreitert und treten von -20 bis

Fig. 6. ^1H -NMR-Spektrum des Poly(hydridocarbosilans) VIII.

Fig. 7. ^{29}Si -NMR-Spektrum des Poly(hydridocarbosilans) VIII.

0 ($\text{Si}_x\text{-CH}_2\text{-Si}_x$, $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$), 0 bis 20 ($\text{C-CH}_2\text{-Si}$) und 20 bis 50 ppm ($\text{C-CH}_2\text{-C}$) in Erscheinung.

Noch deutlicher sind die Resonanzbereiche im ^{29}Si -NMR-Spektrum von einander abgegrenzt (Fig. 7).

Zwischen -113 ppm und -92 ppm liegen die Signale der $\text{Si-SiH}_{(2)}\text{-Si}$ -, von -70 ppm bis -53 ppm die der $\text{Si-SiH}_{(2)}\text{-C}$ - und zwischen -38 ppm und -21 ppm die der $\text{C-SiH}_{(2)}\text{-C}$ -Inkrementen. Die Signalbreite und Komplexität wird durch die unterschiedliche weitere Umgebung der Strukturelemente bestimmt, wobei mit zunehmender Zahl von Kohlenstoffatomen Tiefeld-Verschiebung einhergeht.

Die keramische Ausbeute von VIII belief sich auf 30,9%.

Während für das reaktive Oligomer VII die mittleren Molmassen nicht durch Gelpermeationschro-

matographie ermittelt werden konnten, lagen die Werte für VIII bei M_n 970, M_w 6430 g mol^{-1} und M_w/M_n 6,6.

3. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem INM-PMX 6051 von Jeol, einem WP-80-SY von Bruker (^1H , ^{13}C) und einem WM-300 von Bruker (^{29}Si). Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst und gegen den Standard TMS 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

TABELLE 3. Ansatzmengen zur Synthese der verzweigten Poly(phenylcarbosilane)

Polycarbosilan	Ph_2SiCl_2		PhSiCl_3		CH_2Br_2		Natrium	
	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g
I	321	81,3	36	7,6	375	65,2	1652	38,0
II	273	69,1	68	14,4	375	65,2	1652	38,0
III	214	54,2	107	22,6	375	65,2	1652	38,0
IV	188	47,6	125	26,4	375	65,2	1652	38,0
V	150	38,0	150	31,7	375	65,2	1652	38,0
VI	-	-	250	52,9	375	65,2	1652	38,0

7512 von ERC mit einer Säule PL-Gel mixed 5 μ von Perkin Elmer (Standard: Polystyrole). 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- [12], Wasserstoff- [12] und Sili- cium- [7,8] Elementaranalysen wurden nach literatur- bekannten Methoden durchgeführt.

3.1. Synthesen

3.1.1. Poly(phenylcarbosilane) I–VI

In einem 2 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Überkopfrührer und Claisenaufsatz mit Schliffther- mometer und Rückflußkühler werden 400 ml Xylol und elementares Natrium (ca. 10%iger Überschuß) vorgelegt. Unter Schutzgas (Argon) wird das Natrium geschmolzen. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Xylols von 138°C wird die homogene Reaktions- mischung aus Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Methylenbromid zugetropft, so daß die Rückfluß- temperatur nicht unter 130°C absinkt. Nach beendeter Zugabe und einer Nachreaktionszeit von 30 Min wird die abgekühlte Lösung filtriert und das gelbe Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der isolierte Fest- stoff wird in CHCl_3 aufgenommen, erneut filtriert, isoliert und im Hochvakuum bei einer Temperatur von 80°C 20 Std getrocknet. Die Ausbeuten an löslichen Produkten betragen I: 67,2; II 61,4; III: 54,6; IV: 51,8; V: 46,5 und VI: 4,4 g.

Im Falle der Präparation von VI wird der Rückstand nach Abtrennung der Xylol-Phase mit dest. Wasser von nicht abreagiertem Natrium und Reaktionssalzen befreit und im Hochvakuum bei 120°C 10 Std getrock- net. Die Ausbeute der unlöslichen Fraktion betrug 24,6 g.

3.1.2. Poly(chlorocarbosilan)

In einem 40 cm hohen, röhrenförmigen Zweihals- reaktionsgefäß mit einem Durchmesser von 6 cm mit Rückflußkühler und einem am unteren Ende befind- lichen Gaseinlaßrohr werden unter Schutzgas (Argon) 750 ml trockenes Benzol vorgelegt. 150 g Poly(carbosilan) IV werden gelöst und unter Rühren bei einer Kühlertemperatur von 0°C mit 2 g AlCl_3 versetzt. Bei einem HCl-Durchsatz von ca. 0,25 mol h^{-1} liegt die Reaktionszeit bei 30 Std. Nach 4, 10, 20 und 26 Std wird jeweils 1 g AlCl_3 zugegeben. Nach Abschluß der HCl-Einleitung und Spülung mit Argon wird die dunkelbraune Reaktionslösung unter Schutzgas fil- triert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt

und der Rückstand 3 Tage bei 80°C im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 89 g (90,4%).

3.1.3. Poly(hydridocarbosilan)

In einem eisgekühlten 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 10 g (1,053 mol) LiAlH_4 (20%iger Überschuß) in 200 ml abs. Ether suspendiert. 59,5 g der in 200 ml Ether gelösten Ver- bindung VII werden unter Schutzgas langsam zuge- tropft. Nach Zugabe der Poly(chlorocarbosilan)-Lösung (ca. 30 min) wird die gelbbraune Reaktionslösung 1 Std bei 0°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Std umgesetzt. Anschließend werden die Reaktionssalze und überschüssiges LiAlCl_4 abfiltriert, wobei das Filtrat zu einer auf 0°C gekühlten 2 mol Schwefelsäure gegeben wird. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit einer kalten Mischung aus Ether und 2 mol Schwefelsäure im Verhältnis 1:1 gewaschen. Das 2-Phasen-Gemisch wird im Scheidetrichter getrennt und die etherische Phase über Molsieb (Typ 4 A) getrocknet. Die erhaltene klare und leicht gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und die ver- bleibende braune, viskose Substanz im Hochvakuum bei 30°C 10 Std getrocknet. Die Ausbeute an VIII betrug 49,6 g (92,3%).

3.2. SiC-Formkörperherstellung

20 Gew.% des Poly(phenylcarbosilans) IV werden in CHCl_3 gelöst und mit 0,6 Gew.% Bor oder Borcarbid sowie 79,4 Gew.% α -SiC (UF 15, Fa. Lonza) versetzt. Der Ansatz wird in einer Kugelmühle mit Wolframcar- bid-Mahlkugeln 20 Std 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 Rück- stand 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 uni- axiales 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) durch- geführt. Die Aufheizrate beträgt 100°C h^{-1} und die Haltezeit bei der Endtemperatur von 1450°C h^{-1} . Die Abkühlgeschwindigkeit liegt bei 250°C eine Std.

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

3.3. Werkstoffprüfung

3.3.1. 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⁻¹. Zur statistischen Auswertung der Festigkeitswerte wird der Ansatz von Weibull herangezogen.

3.3.2. Elastizitätsmodul

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

Dank

Die Arbeit wurde vom BMFT – Förderkennzeichen 03 M 2038 AO – gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 P.A. Bianconi, T.W. Weidmann und F.C. Schilling, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Chem. Perspect. Microelectron. Mater.)*, 131 (1989) 425.
- 2 H.K. Kim und K. Matyjaszewski, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 30 (1) (1989) 131.
- 3 R.H. Baney, J.H. Gaul und T.K. Hilty, *Mater. Sci. Res.*, 17 (1984) 253.
- 4 W.A. Kriner, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1601.
- 5 C.K. Whitmarsh und L.V. Interrante, *Organometallics*, 10 (1991) 1336.
- 6 C.L. Schilling und T.C. Williams, *Gov. Rep. Announce. Index (US)*, 84 (18) (1984) 48.
C.L. Schilling, T.C. Williams und J.P. Wesson, *U.S.* 4,414,403, (8.11.83).
- 7 B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *EP 0 375 994*, (4.7.1990).
B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- 8 P. Sartori, W. Habel, B. van Aefferden, A.M. Hurtado, H.R. Dose und Z. Alkan, *Eur. J. Solid-St. Inorg. Chem.*, 29 (1992) 127.
- 9 P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, *NMR 17, Basic Principles and Progress*, Springer Verlag, 1981.
- 10 P. Sartori, W. Habel, P. Gutenberger und C. Nover, *J. Organomet. Chem.*, 453 (1993) 1.
- 11 H.J. Wu und L.V. Interrante, *Macromolecules*, 25 (1992) 1840.
- 12 F. Ehrenberger, *Quantitative organische Elementaranalyse*, VCH, Weinheim, 1991.