

Synthese und Charakterisierung von Poly(dialkenylsilylen-co-methylenen) als Grundmaterialien von SiC-Fasern

Wolfgang Habel, Andreas Oelschläger, Peter Sartori *

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

Eingegangen den 3. Mai 1994; in revidierter Form den 8. Juni 1994

Abstract

The synthesis of new poly(dialkenylsilylene-co-methylenes) of the general composition $(\text{SiR}_2\text{-CH}_2)_x$ (with $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$) was achieved by the Grignard reaction of the educt poly(dichlorosilylene-co-methylene) with alkenylmagnesiumhalides. The products obtained were characterized by elemental analysis and by IR, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy. The ceramic residues were determined via pyrolysis. The molecular weight distribution was investigated by gel permeation chromatography. Green fibres were formed from poly(diethenylsilylene-co-methylene). The fibres were cured into an infusible state by UV irradiation or by peroxidic catalysts. The precursor fibres were heated up to 1000°C and 1700°C, and oxygen-free SiC-based ceramic filaments were prepared.

Zusammenfassung

Durch Grignard-Reaktion des Eduktes Poly(dichlorsilylen-co-methylen) mit Alkenylmagnesiumhalogeniden gelang die Synthese neuartiger Poly(dialkenylsilylen-co-methylen) mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{SiR}_2\text{-CH}_2)_x$ (mit $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$). Die dargestellten Verbindungen wurden elementaranalytisch und IR-, ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Bestimmung der keramischen Ausbeute erfolgte durch Pyrolyse. Die mittleren Molmassen wurden durch Gelpermeationschromatographie ermittelt. Aus dem Poly(diethenylsilylen-co-methylen) wurden Grünfasern gezogen, die durch UV-Bestrahlung sowie durch Zusatz peroxidischer Katalysatoren formstabilisiert werden konnten. Durch Pyrolyse der Precursorfasern bis 1000°C und 1700°C konnten sauerstofffreie keramische Filamente auf SiC-Basis gewonnen werden.

Keywords: Poly(dialkenylsilylene-co-methylene); Si–C-fibres; Pyrolysis; NMR; Poly(Carbosilanes); Precursor

1. Einleitung

Geeignete Grundmaterialien zur Herstellung von SiC-Fasern stellen neben Polysilanen in der Hauptsache Poly(carbosilane) dar. Eines der Hauptprobleme bei der Herstellung reiner SiC-Fasern aus siliciumorganischen Polymeren besteht in der sich schwierig gestaltenden Stabilisierung der Faserform beim pyrolytischen Übergang von der gesponnenen 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.

Nach Yajima et al. [1–17] werden die Grünfasern durch Oxidation der Oberfläche unter Bildung einer SiO_2 -Schicht stabilisiert. Diese Schicht stützt die Faserform im Verlauf des thermischen Prozesses und verhindert ein Auseinanderfließen. Jedoch verschlechtert der hohe Sauerstoffgehalt von bis zu 10 Gew.% die Fasereigenschaften erheblich und ist daher unerwünscht.

Eine Variation dieses, unter dem Handelsnamen "Nicalon" vertriebenen Si–C–O-Fasersystems stellt die "Tyranno"-Faser dar, die zusätzlich Titan als Fremd-

* Corresponding author.

element enthält und ein Si–C–Ti–O-System bildet [18–20]. Der hohe Si–O-Bindungsanteil führt jedoch bei beiden Fasertypen bei einer thermischen Beanspruchung über 1200°C zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und schließlich zur Zerstörung der Fasern.

Andere Verfahren versuchen durch reaktive Gase wie Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Olefine [21], Diolefine, Alkine, Vinylsilane [22,23] sowie NH₃ [24,25] eine Stabilisierung der Faserform im thermischen Prozeß zu erreichen.

Durch Zugabe leicht polymerisierbarer oder vernetzender Verbindungen wie Alkene, Alkine, Vinylsiloxane [22,23] und Poly(vinylsilazane) [25] zum Poly(carbosilan) wird ein Zweistoffsystem zur Faserverspinnung herangezogen. Die funktionellen Gruppen polymerisieren unter Katalysatoreinfluß und formstabilisieren die resultierende SiC-Faser.

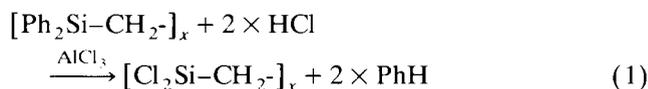
Der Einsatz bereits verzweigter bzw. vernetzter Poly(carbosilane) als präkeramisches Fasermaterial [26–29] scheint, trotz hoher keramischer Ausbeuten, ohne aufwendige Stabilisierungsmethoden nicht zu den gewünschten Erfolgen zu führen.

Ziel unserer vorliegenden Arbeit war die Synthese von Poly(carbosilanen) mit hohen keramischen Ausbeuten, die zu Grünfasern versponnen, ohne aufwendige stabilisierende Behandlung zu sauerstofffreien SiC-Fasern pyrolysierbar sind. Durch den Einbau funktioneller Alkenylgruppierungen werden Polymerisationszentren geschaffen, die sowohl den Einsatz eines Zweistoffsystems, als auch die Verwendung reaktiver Gase im Pyrolyseprozeß erübrigen.

2. Ergebnisse und Diskussion

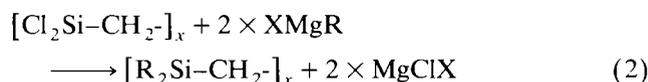
Ausgangsverbindung stellt das Poly(diphenylsilylen-co-methylen) [28,30] dar. Seine elementaranalytischen Daten lauten in Gew.-%: C 79,6; Si 14,1; H 6,3 und seine mittleren Molmassen liegen bei: $M_n = 900$ und $M_w = 3665 \text{ g mol}^{-1}$. Durch Umsetzung des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) mit HCl unter der katalytischen Wirkung der Lewisäure AlCl₃ erfolgt die

Darstellung des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) [31, 32].



Die elementaranalytischen Werte belaufen sich in Gew.% auf: C 15,1; Si 23,3; H 2,3; Cl 56,4. Die mittleren Molmassen lassen sich für das Poly(dichlorsilylen-co-methylen) aufgrund der sehr reaktiven Si–Cl-Bindungen nicht direkt ermitteln. Durch Grignardierung unter Erhalt des Molekülgerüsts läßt sich jedoch ein in seinem Molekulargewicht vergleichbares Poly(diethylsilylen-co-methylen) synthetisieren, dessen Werte bei $M_n = 788$ und $M_w = 1560 \text{ g mol}^{-1}$ [33] liegen.

In einer Grignard-Variante gelingt die Substitution des Chlors im Poly(dichlorsilylen-co-methylen) durch verschiedene Alkenyl-Gruppen (Vinyl, Allyl, β -Methyl, 3-Butenyl, 4-Pentenyl) nach:



R = CH=CH₂, CH₂CH=CH₂, CH₂C(CH₃)=CH₂, (CH₂)₂CH=CH₂, (CH₂)₃CH=CH₂, X = Cl, Br.

Mit zunehmender sterischer Hinderung der Alkenyl-Gruppen geht eine Ausbeuteerniedrigung einher. Die durchweg viskosen Verbindungen sind gut in den gängigen Aromaten, Chloralkanen und Ethern löslich.

Die charakteristischen Absorptionsbanden der olefinischen Strukturen liegen in den IR-Spektren (Abb. 1) zwischen 3000 cm⁻¹ und 3100 cm⁻¹ (C–H-stretching) und um 1600 cm⁻¹ (C=C-stretching). Weitere typische Schwingungsbanden der organischen Substituenten sind die C–H-deformation zwischen 1380 cm⁻¹ und 1490 cm⁻¹ (CH₂, CH₃), die C–H-in plane deformation um 1400 cm⁻¹ (CH=CH₂) sowie die C–H-out of plane deformation zwischen 870 cm⁻¹ und 950 cm⁻¹ (CH=CH₂). Die Absorptionen der Molekülgerüste dominieren die Bereiche zwischen 1000 cm⁻¹ und 1100 cm⁻¹ und zwischen 650 cm⁻¹ sowie 850 cm⁻¹.

Die organischen Carbosilan-Brücken CH₂, (CH₂)₂ und C–CH₂–C rufen in den ¹H-NMR-Spektren breite Signale um 0, 0,8 und 1,6 ppm hervor (Abb. 2).

Tabelle 1
Ausbeuten und Elementaranalysen der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene)

Verbindung	Polycarbosilan	Ausbeute (Gew. %)	Elementaranalysen (Gew. %)					
			Si		C		H	
			ex. ^a	th. ^b	ex.	th.	ex.	th.
I	[(CH ₂ =CH) ₂ Si–CH ₂] _x	95,8	27,58	29,19	61,70	62,43	8,46	8,38
II	[(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ Si–CH ₂] _x	77,7	21,80	22,60	66,10	67,67	9,82	9,73
III	[(CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂) ₂ Si–CH ₂] _x	64,5	17,69	18,44	69,95	70,97	10,18	10,59
IV	[(CH ₂ =CH(CH ₂) ₂) ₂ Si–CH ₂] _x	68,3	17,95	18,44	70,20	70,97	10,85	10,59
V	[(CH ₂ =CH(CH ₂) ₃) ₂ Si–CH ₂] _x	65,5	15,00	15,57	72,34	73,25	11,46	11,18

^a Experimentell bestimmter Wert. ^b Theoretischer, auf der Summenformel basierender Wert.

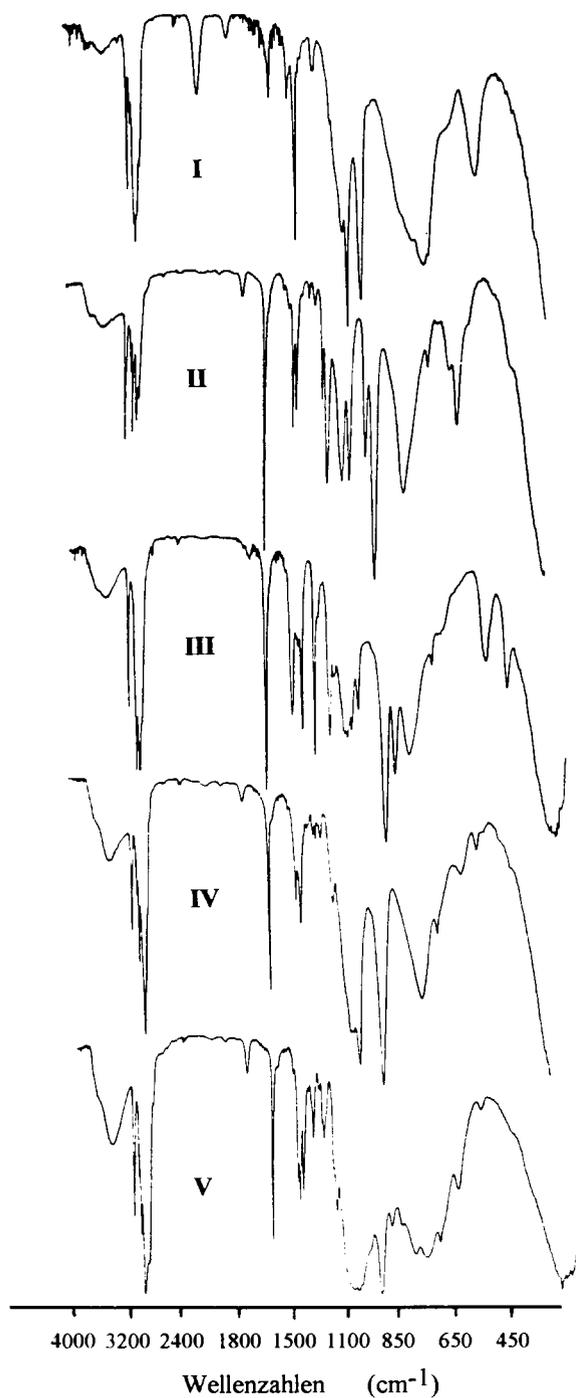


Abb. 1. IR-Spektren der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene).

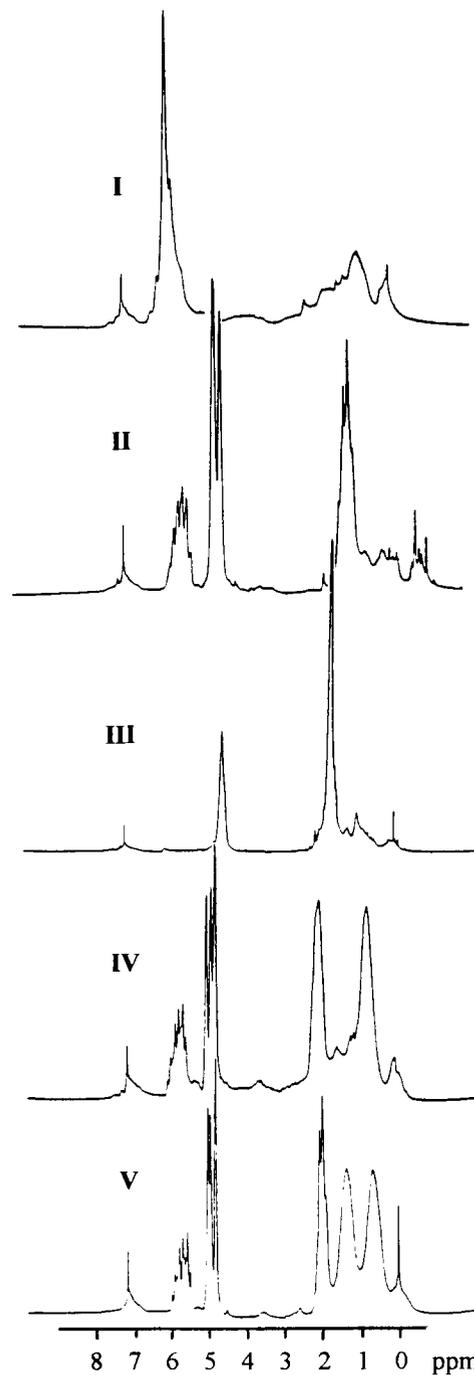
Abb. 2. ¹H-NMR Spektren der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene).

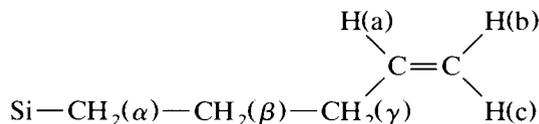
Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene) in ppm

Polycarbosilan	αCH_2	βCH_2	γCH_2	CH_3	CH(a)	CH(b)	CH(c)
I	–	–	–	–	5,4–6,5	5,4–6,5	5,4–6,5
II	1,73	–	–	–	5,83	4,89	4,99
III	1,72	–	–	1,77	–	4,67	4,67
IV	0,85	2,10	–	–	5,91	5,05	4,88
V	0,76	1,43	2,06	–	5,82	4,95	5,10

Zusätzlich zu den Signalen der Alkenylgruppen (Tab. 2) treten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren um 7,2 ppm die aromatischen Protonen des bei der Synthese des Eduktes Poly(diphenylsilylen-co-methylen) in geringen Anteilen eingebauten Xylols in Resonanz.

Die Bezeichnung der Protonen der Alkenyl-Substituenten erfolgt nach:



Durch quantitative $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen mit 1,2-Dibromethan als inneren quantitativen Standard läßt sich der Anteil olefinischer und alkylicher Wasserstoffatome genau ermitteln. Ein Vergleich mit den berechneten Werten, die sich auf vollständige Chlorsubstitution im Reaktionsverlauf und auf den Erhalt aller funktioneller Alkenylgruppen beziehen, spiegelt die vorzeitige Verzweigung bzw. Vernetzung der Doppelbindung unter Verringerung der olefinischen und Vergrößerung der alkylichen Wasserstoffzahl wider. Ein Grund hierfür dürften schon bei der Isolation der Produkte ablaufende Polymerisationen sein. Die folgenden Daten gelten für Olefin- (o) und Alkyl-Protonen (al) in Gew.% (theor. Wert): **I** o: 4,56 (6,29), al: 3,47 (2,09); **II** o: 4,29 (4,87), al: 5,22 (4,87); **III** o: 1,83 (2,65), al: 8,06 (7,94); **IV** o: 3,19 (3,97), al: 7,37 (6,62); **V** o: 2,97 (3,35), al: 8,22 (7,82).

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der Carbosilan-Brücken treten in Analogie zu den Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) [33] um 0 (SiCH₂Si), zwischen 10–14 (Si(CH₂)₂Si und zwischen 18–44 ppm (CCH₂C) in Erscheinung. Die chemischen Verschiebungen der Alkenylgruppen (Tab. 3) stimmen mit vergleichbaren Literaturdaten gut überein [34].

Die drei Hauptresonanzbereiche der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren (Abb. 4) werden zum höheren Feld hin durch Silylen- (SiC₄), Disilylen- (SiC₃) und Oligosilylen-Inkrementen (SiC₂) gebildet.

Die unmittelbare Nachbarschaft der Doppelbindung am Silicium in **I** ruft durch eine Erhöhung der Elektronendichte eine im Vergleich zu den Verbindungen **II–V** deutliche Verschiebung zum höheren Feld hin hervor. Während der Übergang zur Allyl- bzw. Methallyl-Gruppe für die Signale der SiC₄-Strukturen eine Tieffeld-Verschiebung um 10 ppm bedeutet, ruft eine

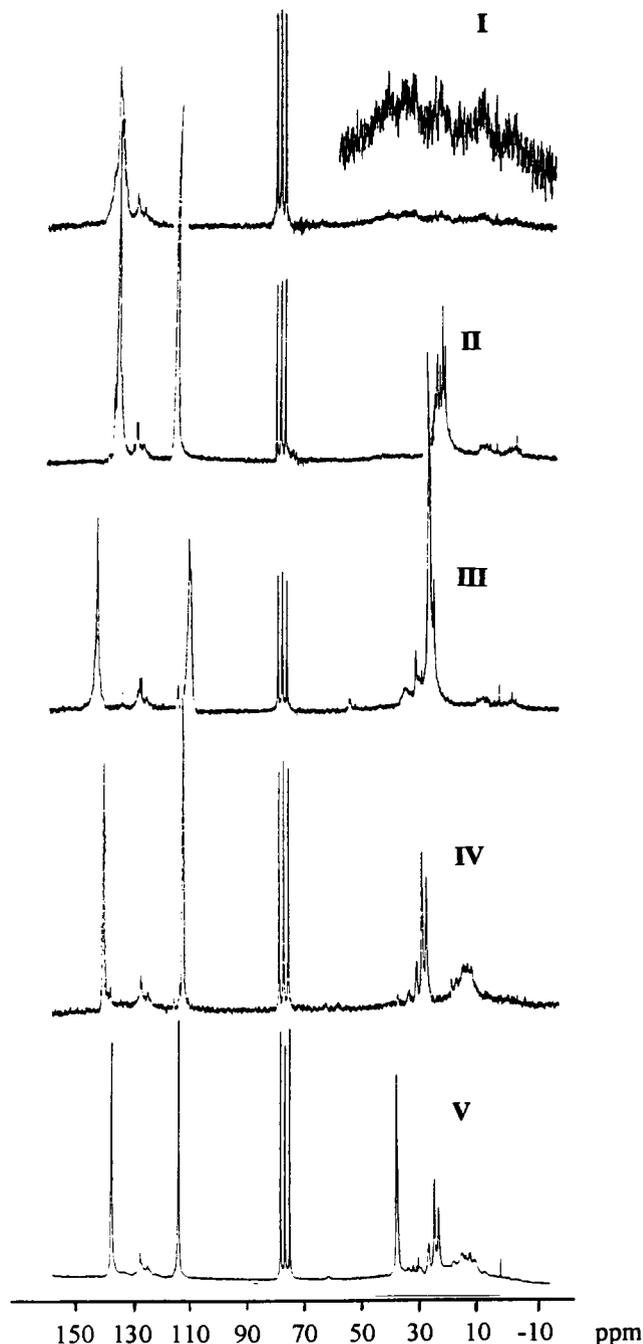


Abb. 3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene).

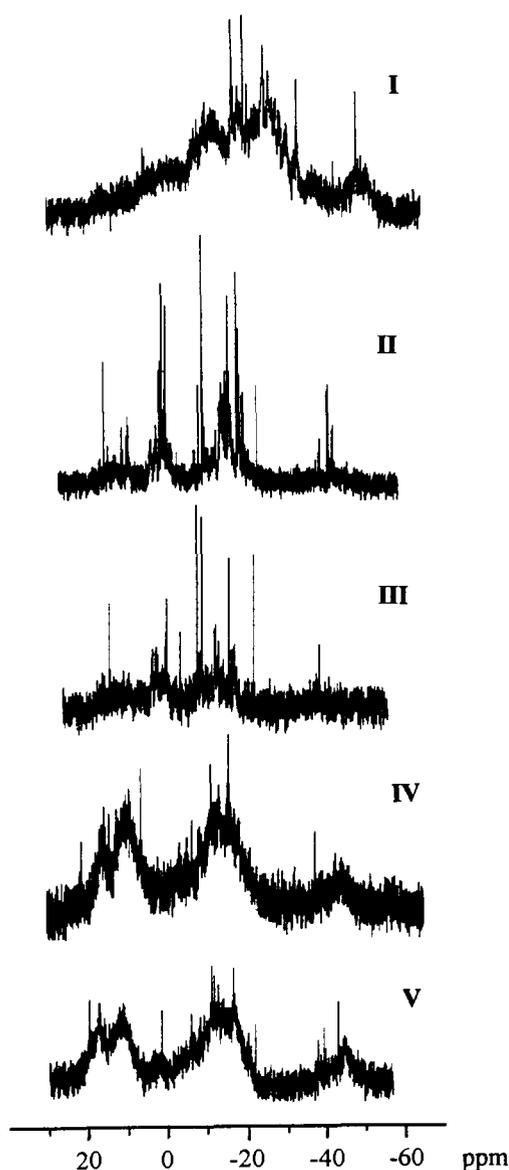
Tabelle 3

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene) in ppm

Polycarbosilan	αCH_3	βCH_2	γCH_2	CH_3	$>\text{C}=\text{C}$	$=\text{CH}_2$
I	–	–	–	–	136,5	134,5
II	17,5–23,9	–	–	–	134,6	113,7
III	23,9	–	–	25,5	143,2	110,4
IV	27,2	28,7	–	–	141,1	113,0
V	22,6	24,1	37,7	–	138,4	114,5

weitere Verlängerung der Alkenylkette in **IV** und **V** eine nochmalige Lageänderung der Resonanzen um 10 ppm, insgesamt also um 20 ppm hervor.

Der oligomere Charakter der Alkenyl-haltigen Produkte wird in den Zahlenmitteln der mittleren Molmassen (Abb. 5) deutlich. Im Vergleich zu den Poly(dialkylsilylen-co-methylenen) [33] sind die Gewichtsmittel und damit die entsprechenden Polydispersitäten deutlich gestiegen. Verantwortlich für die höheren M_w -Werte sind, durch Verzweigungsreaktionen an der

Abb. 4. ^{29}Si -NMR-Spektren der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene).

Doppelbindung entstandene und schon ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesene, polymere Anteile. Während ihre Bildung auf das Zahlenmittel, definiert nach $M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$ (c_i = Gewichtsanteile der Fraktion i , M_i = Molekulargewichte der Fraktion i), nur einen unerheblichen Einfluß ausübt, bewirken schon geringe polymere Anteile eine deutliche

Tabelle 4
 ^{29}Si -NMR-Daten der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene) in ppm

Polycarbosilan	SiC_4	SiC_3	SiC_2
I	5 → -18	-18 → -35	-46 → -56
II	10 → -3	-8 → -22	-36 → -45
III	10 → -4	-8 → -22	-37 → -44
IV	18 → 3	-5 → -22	-37 → -47
V	19 → 6	-3 → -22	-37 → -48

Tabelle 5
Mittlere Molmassen und Polydispersitäten der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene)

Polycarbosilan	M_n^a	M_w^b	d^c
I	930	32350	34,8
Ia	940	254280	270,5
II	870	31670	36,4
III	780	30840	39,5
IV	1130	64540	57,1
V	1850	58670	31,7

^a Zahlen- und ^b Gewichtsmittel in g mol^{-1} . ^c Polydispersität $d = M_w / M_n$.

Erhöhung des Gewichtsmittels, definiert nach $M_w = \sum c_i M_i^2 / \sum c_i M_i$.

Eine wichtige Größe für die Eignung präkeramischer Substanzen als Fasermaterialien ist ihre keramische Ausbeute. Hierbei erwies sich Produkt I mit seinen reaktiven Vinylgruppen und der dadurch bedingten großen Polymerisationstendenz als besonders interessant. Eine mehrstündige UV-Bestrahlung führte zur hochviskosen Verbindung Ia mit einem keramischen Rückstand von 55,1 Gew.% bei 1700°C (Tab. 6). Der Anteil größerer Molekulargewichte wird für Verbindung Ia in den Gelpermeationschromatographie-Diagrammen erkennbar. Während sich das Zahlenmittel von Ia mit $M_n = 940 \text{ g mol}^{-1}$ im Vergleich zu I nur geringfügig ändert, zeigt das Gewichtsmittel mit $M_w = 254280 \text{ g mol}^{-1}$ einen fortgeschrittenen, UV-induzierten Polymerisationsgrad an.

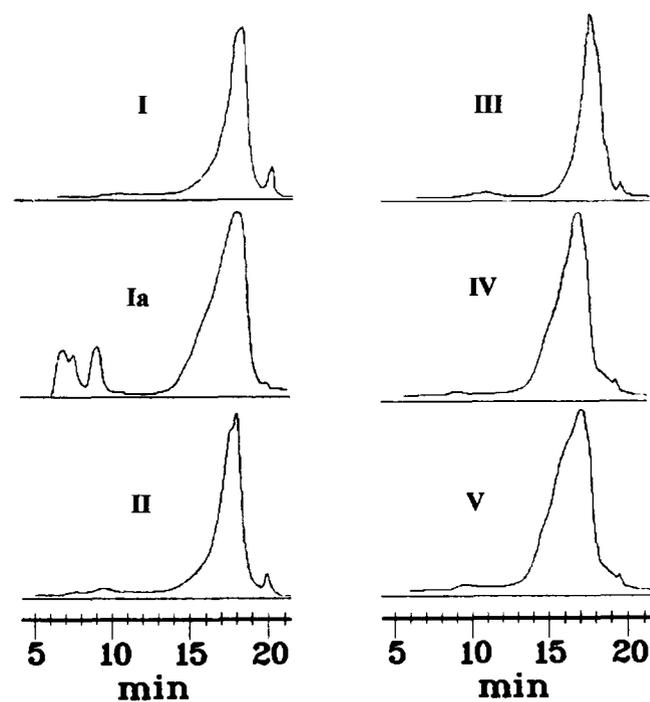


Abb. 5. HPLC-Diagramme der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene).

Tabelle 6
Keramische Ausbeuten der Poly(dialkenylsilylen-co-methylene)

Polycarbosilan	1000°C	1700°C	theor. ^a
I	58,0	41,9	39,4
Ia	68,5	55,1	39,4
II	51,6	40,8	31,1
III	45,9	33,2	25,3
IV	53,5	29,8	25,6
V	50,9	22,1	21,4

^a Entsprechend zum elementaranalytischen Si-Wert gebildetes SiC.

Untersuchungen am Produkt **Ia** bezüglich seiner Verspinnbarkeit und Faserstabilität ohne oxidative Stützschichtbildung wurden auf drei Wegen durchgeführt.

(a) Die gezogene Grünfaser verblieb vor ihrer Pyrolyse zwei Wochen dem Tageslicht bei Raumtemperatur und unter Luftabschluß ausgesetzt.

(b) Durch zusätzliche UV-Bestrahlung wurde die Formstabilisierung innerhalb weniger Stunden erreicht.

(c) Der Zusatz von Katalysatoren—z.B. Dicumylperoxid, Benzoylperoxid, Di-t-butylperoxid etc.—lieferte in kurzer Zeit eine polymerisierte, nicht mehr schmelzbare, nahezu sauerstofffreie Grünfaser.

In allen drei Fällen blieben die Fasern beliebiger Länge im Verlauf der anschließenden Pyrolyse bis 1100°C erhalten. Eine weitere Temperaturbelastung bis hin zu 1700°C führte zu einem weiteren Massenverlust, jedoch ohne Zerstörung der Faserformation.

Die Eigenschaften derartiger sauerstofffreier bzw. bei Anwendung peroxidischer Katalysatoren nahezu sauerstofffreier SiC-Fasern werden augenblicklich von uns untersucht und demnächst beschrieben.

3. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät Typ 20 DXB von Nicolet aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem WP-80-SY von Bruker (¹H, ¹³C) und einem WM-300 von Bruker (²⁹Si). Die Proben wurden in CDCl₃ bzw. C₆D₆ gelöst und gegen den Standard TMS vermessen. Die quantitativen ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten gegen C₂H₄Br₂ als innerem Standard. 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: Polystyrole 450–1663 000 g mol⁻¹). Für die UV-Bestrahlung wurde ein Quecksilberhochdruckdampfstrahler TQ 150 (150 Watt) der Firma Heraeus Noblelight eingesetzt. Die Pyrolysen erfolgten in einem

Nabertherm-Hochtemperatur-Rohröfen Typ Supertherm RHT 08/17 mit Programmregler Eurotherm Typ 818. Die Chlorbestimmung wurde mit einem Potentiograph E 436 von Metrohm durchgeführt. Für die Siliciumbestimmung wurde ein Elko-Photometer LQ2 verwendet. Für die Coulometrische Analyse des Kohlenstoffs stand ein Deltomat 500 der Firma Deltatronik zur Verfügung.

3.1. Synthesen

3.1.1. Poly(diphenylsilylen-co-methylen)

Die Synthese des Poly(diphenylsilylen-co-methylens) erfolgte nach [30].

3.1.2. Poly(dichlorsilylen-co-methylen)

Die Synthese des Poly(dichlorsilylen-co-methylens) erfolgte nach [32].

3.1.3. Poly(divinylsilylen-co-methylen) I

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern werden unter Schutzgas 50 ml abs. Diethylether vorgelegt. Der erste Tropftrichter enthält 180 ml einer 1 molaren Vinylmagnesiumbromid-THF-Lösung und der zweite wird mit einer Lösung von 10 g Poly(dichlorsilylen-co-methylen) in 50 ml abs. Diethylether beschickt. Die beiden Lösungen werden gleichzeitig unter Eisbadkühlung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung mit weiteren 200 ml abs. Diethylether versetzt und bei 40°C 4 Std. umgesetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten HCl-Lösung gegeben, die unlöslichen Anteile abfiltriert, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute von **I** betrug 8,3 g (95,8%).

3.1.4. Poly(dialkenylsilylen-co-methylene) II–V

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern werden unter Schutzgas 183 mmol Magnesium in 20 ml abs. Diethylether vorgelegt. Der erste Tropftrichter wird mit 201 mmol Alkenylhalogenid in 50 ml abs. Diethylether und der zweite mit einer Lösung von 10 g Poly(dichlorsilylen-co-methylen) in 50 ml abs. Diethylether beschickt. Die Alkenylhalogenid-Lösung wird langsam zugetropft. Nach dem Einsetzen der Reaktion mit Magnesium wird auch die Poly(carbosilan)-Lösung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung mit weiteren 200 ml abs. Diethylether versetzt und bei Raumtemperatur 2 Tage umgesetzt. Anschließend wird

die Reaktionslösung auf 700 ml einer wäßrigen, eisgekühlten NH_4Cl -Lösung gegeben, die unlöslichen Anteile abfiltriert, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und am Rotationsverdampfer eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in Methylencchlorid aufgenommen, erneut filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeuten betragen: **II**: 8,46 g (77,7%), **III**: 8,46 g (64,5%), **IV**: 8,96 g (68,3%), **V**: 10,06 g (65,5%).

3.2. Keramische Ausbeuten

500 mg der Probe werden in einem Graphitschiffchen im Pyrolyseofen unter Argon mit einer Aufheizrate von 2°C min⁻¹ auf 1000°C gebracht. Bei den Temperaturstufen 250, 400, 600, 800 und 900°C werden Haltezeiten von 45 Min eingelegt, bei 1000°C schließlich beträgt die Verweilzeit 90 Min. Die Verweilzeit bei 1700°C beträgt ebenfalls 90 Min und die Aufheizrate von 1000°C auf 1700°C 2°C min⁻¹.

3.3. Stabilisierung und Pyrolyse von Grünfasern

Für die Darstellung von Grünfasern wurde das hochviskose Poly(divinylsilylen-co-methylen) **Ia** verwendet. Die Grünfaser wird aus der Schmelze bei einer Temperatur von 50°C gezogen. Die in unterschiedlicher Länge und mit unterschiedlichem Durchmesser erhaltenen Fasern werden unter Luftabschluß zwei Wochen dem Tageslicht ausgesetzt. Hierbei gehen die Fasern in einen viskoelastischen, durch Polymerisation der Vinylgruppen hervorgerufen Zustand über. Die Bestrahlung der Precursor-Fasern mit einem Quecksilberhochdruckdampfstrahler beschleunigt die Bildung des unschmelzbaren Zustandes ebenso wie die Zugabe von 0,5 bis 1,5% eines peroxidischen—insbesondere Dicumylperoxid—Katalysators. Der Katalysator wird in eine Lösung von **Ia** in CHCl_3 gegeben und 30 Min gerührt. Nach Einengung am Rotationsverdampfer wird die homogene Mischung 30 Min bei 50°C im Vakuum getrocknet und das hochviskose Produkt bei 70°C verflüssigt und zu Grünfasern gezogen, die in wenigen Stunden einen unschmelzbaren Zustand erreichen.

Die Grünfasern werden anschließend im Pyrolyseofen bei dem für die keramischen Ausbeuten schon beschriebenen Temperaturprogramm thermisch behandelt. Die Faserform bleibt bei glatter Faseroberfläche unabhängig von der Länge und dem Durchmesser bis 1000°C unter geringer, durch Massenverlust bedingter Volumenverminderung vollständig erhalten. Bei Temperaturerhöhung auf 1700°C findet ein weiterer Massenverlust unter Schrumpfung aber unter Erhalt der SiC-Faserformation statt.

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1973) 2529.
- [2] S. Yajima, K. Okamura und J. Hayashi, *Chem. Lett.*, (1975) 1209.
- [3] S. Yajima, J. Hayashi und M. Omori, *Chem. Lett.*, (1975) 931.
- [4] S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa und C.F. Liaw, *Chem. Lett.*, (1976) 551.
- [5] S. Yajima, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori, J. Hayashi, T. Matsuzawa und K. Akutsu, *J. Am. Cer.*, 55 (1976) 1065.
- [6] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi und M. Omori, *J. Am. Cer.*, 59 (1976) 324.
- [7] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori und K. Okamura, *Nature*, 261 (1976) 261.
- [8] S. Yajima, T. Shishido und H. Kayano, *Nature*, 273 (1976) 525.
- [9] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569.
- [10] Y. Hasegawa, M. Iimura und S. Yajima, *J. Mater. Sci.*, 15 (1980) 720.
- [11] Y. Hasegawa und K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18 (1980) 3633.
- [12] K. Okamura, M. Sato und Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2 (1983) 769.
- [13] K. Okamura, M. Sato und T. Matsuzawa, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 25 (1984) 6.
- [14] K. Okamura, T. Matsuzawa und Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 (1985) 55.
- [15] Y. Hasegawa und K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 3633.
- [16] H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura und Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 4352.
- [17] H. Ichikawa, H. Teranishi und T. Ishikawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (1987) 420.
- [18] T. Yamamura, *Polymer Preprints*, 25 (1984) 8.
- [19] Y.C. Song, Y. Hasegawa, S.J. Yang und M. Sato, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 1911.
- [20] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya und T. Hisayuki, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2589.
- [21] Y. Hasegawa, *EP 0496574* (1992).
- [22] R.H. Baney und J.H. Gaul, *U.S.* 4,298,558 (1983).
- [23] R.H. Baney und G.T. Burns, *EP 0251678* (1987).
- [24] K. Okamura, M. Sato, Y. Hasegawa und T. Amano, *Chem. Lett.*, (1984) 2059.
- [25] W. Toreki und C.D. Batich, *U.S.* 5,171,722 (1992).
- [26] C.L. Schilling, T.C. Williams und J.P. Wesson, *U.S.* 4,414,403 (8.11.1983).
- [27] C.L. Schilling und T.C. Williams, *U.S.* 4,472,591 (18.9.1984).
- [28] B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *EP 0375994* (4.7.1990).
- [29] W. Habel, B. Harnack, C. Nover und P. Sartori, *J. Organomet. Chem.*, 467 (1994) 13.
- [30] B. van Aefferden, W. Habel und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 114 (1990) 367.
- [31] W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *EP 0400465* (5.12.1990).
- [32] W. Habel, L. Mayer und P. Sartori, *Chem.-Ztg.*, 115 (1991) 301.
- [33] P. Sartori, W. Habel und A. Oelschläger, *J. Organomet. Chem.*, 463 (1993) 47.
- [34] H.O. Kalinowsky, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme, Stuttgart, 1984.