

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

На правах рукописи

ЖУКОВА СВЕТЛАНА ВИКТОРОВНА

**КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ ПРОПИТЫВАЮЩИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛАЗАНЫ
ДЛЯ НИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ И КАРБОНИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ
КЕРАМИКИ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
Академик РАН, д. х. н., профессор,
Стороженко Павел Аркадьевич

Москва - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1 Полимерные прекурсоры на основе поли(олиго)силазанов	16
1.1.1 Полимерные прекурсоры керамики Si_3N_4	18
1.1.2 Полимерные прекурсоры керамики SiCN	22
1.2 Предкерамические полимерные прекурсоры на основе поли(олиго)боросилазанов для получения керамики SiNB и SiBCN	31
1.3 Предкерамические полимерные прекурсоры на основе поли(олиго)металлосилазанов для получения SiMCN керамики	53
1.4 Заключение к главе 1	55
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
2.1 Исходные вещества для синтеза олигосилазанов и олигоорганосилазанов	58
2.2 Синтез олигосилазанов и олигоорганосилазанов	59
2.2.1 Синтез олигопергидросилазанов	59
2.2.2 Синтез олигометилгидридсилазанов	62
2.3 Синтез олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов	63
2.3.1 Синтез олигопергидроборосилазанов	64
2.3.2 Синтез олигометилгидридборосилазанов	65
2.4 Синтез олигометаллоорганосилазанов	67
2.4.1 Синтез олигометилгидридметаллосилазанов ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ и Ta)	67
2.4.2 Синтез олигометилгидридтитансилазанов	70
2.5 Синтез волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитанорганосилазанов	72
2.6 Методы исследования исходных веществ, продуктов реакции и керамики на их основе	77
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ	85
3.1 Структура олигометилгидридсилазана и олигопергидросилазана	85

3.2 Термические превращения в олигометилгидридсилазанах и олигопергидросилазанах	93
3.3 Взаимодействие олигометилгидридсилазана с амминбораном и структура олигометилгидридборосилазанов и олигопергидроборосилазанов	97
3.4 Термические превращения в олигометилгидридборосилазанах и олигопергидроборосилазанах	109
3.5 Структура олигобороорганосилазанов после пиролиза при 850 °С	112
3.6 Получение керамики высокотемпературным пиролизом олигометилгидридборосилазана	114
3.7 Взаимодействие олигометилгидридсилазана с диметиламидными соединениями металлов и структура олигометилгидридметаллосилазанов (где М= Zr, Hf, Ta)	118
3.8 Термические превращения в олигометаллоорганосилазанах (где М = Zr, Hf, Ta)	123
3.9 Получение керамики высокотемпературным пиролизом олигометилгидридметаллосилазанов (где М = Zr, Hf, Ta)	126
3.10 Взаимодействие олигометилгидридсилазана с тетрабутоксититаном и структура олигометилгидридтитансилазанов	128
3.11 Получение керамики пиролизом олигометилгидридтитансилазанов	134
3.12 Разработка технологических процессов для эффективной жидкофазной пропитки олигосилазановыми прекурсорами при получении ККМ	137
3.12.1 Олигометилгидридборосилазановые прекурсоры	138
3.12.2 Олигометилгидридцирконийсилазановые прекурсоры	141
3.12.3 Олигометилгидридтитансилазановые прекурсоры	141
3.12.4 Получение ККМ на основе олигоорганосилазанов	142
3.12.5 Получение ККМ на основе олигобороорганосилазанов	144
3.12.6 Получение ККМ на основе олигометаллоорганосилазанов (М=Zr, Ti)	145

3.13.1 Получение волокон на основе волокнообразующих олигобороорганосилазанов	146
3.13.2 Получение волокон на основе волокнообразующих олиготитаноорганосилазанов	147
ВЫВОДЫ	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	152
ПРИЛОЖЕНИЕ	172

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ОС	олигосилазаны
ООС	олигоорганосилазаны
ККМ	керамоматричный композиционный материал
ММ	молекулярная масса
PIР	(англ. Polymer Infiltration and Pyrolysis) пропитка полимером и пиролиз
CVD	(англ. Chemical Vapor Deposition) химическое осаждение из газовой фазы
CVI	(англ. Chemical Vapor Infiltration) химическая газофазная пропитка
ПГСз	полигидридсилазан
В-ОС	олигоборосилазан
В-ООС	олигобороорганосилазан
М-ООС	олигометаллоорганосилазан
ОПГС	олигопергидросилазан
ОМГС	олигометилгидридсилазан
Zr-ОМГС	олигометилгидридцирконийсилазан
Hf-ОМГС	олигометилгидридгафнийсилазан
Ti-ОМГС	олигометилгидридтитансилазан
Ta-ОМГС	олигометилгидридтанталсилазан
В-ОПГС	олигопергидроборосилазан
В-ОМГС	олигометилгидридборосилазан
М-ОМГС	олигометилгидридметаллосилазан
ВООС-В	волоконобразующий олигобороорганосилазан
ВООС-М	волоконобразующий олигометаллоорганосилазан
ДМАМ	диметиламид металла
ТДМАЦ	тетракис(диметиламино)цирконий
ТДМАГ	тетракис(диметиламино)гафний

ПДМАТ	пентакис(диметиламино)тантал
ТБТ	тетрабутоксититан
ПБСз	полиборосилазан
ГМДСз	гексаметилдисилазан
ГМДСо	гексаметилдисилоксан
ТМБС	триметилбутоксисилан
ДХС	дихлорсилан
МДХС	метилдихлорсилан
ДЭ	диэтиловый эфир
ТГФ	тетрагидрофуран
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ИК	инфракрасная спектроскопия
ГПХ	гель-проникающая хроматография
ММР	молекулярно-массовое распределение
ММ	молекулярная масса
РФА	рентгенофазовый анализ
РЭМА	рентгеновский элементный микроанализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ДТА	дифференциальный термический анализ
УККМ	углерод-керамический композиционный материал
ВНО	выход неорганического остатка

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Получаемая спеканием оксидных порошков керамика, вследствие фазовых переходов в структуре оксидов при температурах более 1000 °С, а также из-за высокой полидисперсности состава, не обладает достаточно высокой прочностью и термостойкостью.

Безоксидная керамика, аналогично получаемая спеканием порошков карбидов, нитридов, силицидов более термоустойчива. Однако она характеризуется высокой пористостью и склонностью к микрорастрескиванию под нагрузкой, приводящему к быстрому разрушению материала [1-7].

В современных отраслях промышленности, и, прежде всего, ракетной, космической и авиационной, возникла необходимость разработки новых керамических материалов, матриц, волокон и т.п., значительно превосходящих традиционные материалы по эксплуатационным характеристикам. Керамоматричные композиционные материалы (ККМ) должны обеспечивать надежность изделий, сохранять работоспособность при высоких температурах и механических нагрузках, выдерживать многократные высокие перепады температур и аэродинамические нагрузки. Важным достоинством ККМ является в разы более низкая плотность при сохранении требуемых параметров эксплуатации в сравнении с металлами и сплавами [8-13].

Керамические материалы на основе нитрида кремния (Si_3N_4) и карбонитрида кремния (SiC_xN_y) обладают уникальным сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик. Имея близкие механические свойства и окислительную стойкость с карбидокремниевыми материалами, керамика на основе нитрида- и карбонитрида кремния способна гораздо лучше выдерживать термоциклические нагрузки и термоудары [14-15].

Композиты с матрицей на основе нитрида- и карбонитрида кремния являются перспективными для изготовления механопрочных изделий, подвергающихся циклическим нагрузкам в агрессивных химических средах при

резких перепадах температур от окружающей среды до 1400 °С и выше [8-15]. В авиационно-космической технике такими изделиями являются: камеры сгорания, турбонагнетатели, лопатки турбин, жидкостные ракетные микродвигатели коррекции и стабилизации и др.

В качестве перспективных прекурсоров для получения нитридо- и карбонитридокремниевых волокон и керамических матриц могут рассматриваться бескислородные силазаны. Их использование в качестве пропитывающих составов при создании ККМ позволяет применять РІР-технологію (Polymer Infiltration and Pyrolysis), как более эффективную в сравнении с широко известной технологией химического газофазного осаждения (CVD, CVI). РІР-технологія характеризуется высокой производительностью и возможностью создания как массивной керамики, так и ККМ, получаемого постадийной пропиткой армирующего каркаса из керамических или углеродных волокон олигомерными растворами силазанов с последующими стадиями удаления растворителя, полимеризации и пиролиза. Полученная таким образом керамика обладает наноразмерной кристаллической структурой [8-10].

Благодаря разработке новых олигоборосилазановых и олигобороорганосилазановых соединений, содержащих в своей структуре фрагменты Si-N-B и C-Si-N-B, а также олигометаллоорганосилазанов, содержащих фрагменты C-Si-N-M (где M=Zr, Hf, Ta, Ti) стало возможным создание высокопрочной керамики с высокой окислительной стойкостью и термической стабильностью. Состав и строение прекурсоров определяют их физическо-химические свойства и позволяют получать керамику, керамические волокна, а также керамокомпозиты с требуемыми физико-механическими характеристиками [16-19].

Таким образом, проведение исследования в области синтеза новых прекурсоров на основе олиго(органосилазанов, олигоборо(органосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для создания керамики, волокон и ККМ с высокими параметрами является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка новых керамообразующих олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов, исследование их структуры и процессов пиролитического превращения в керамику, разработка эффективных волокнообразующих прекурсоров и пропитывающих составов на их основе для создания керамических волокон и керамоматричных композиционных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методы синтеза:
 - исходных олигосилазанов и олигоорганосилазанов,
 - олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов;
 - олигометаллоорганосилазанов.
2. Изучить структуры и термические превращения:
 - олигосилазанов и олигоорганосилазанов,
 - олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов;
 - олигометаллоорганосилазанов.
3. Исследовать процессы взаимодействия олигосилазанов и олигоорганосилазанов с амминбораном.
4. Исследовать процессы взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном.
5. Исследовать структуру полученной керамики.
6. Разработать и получить пропитывающие олигосилазаны, олигоорганосилазаны, олигобороорганосилазаны и олигометаллоорганосилазаны оптимального состава для жидкофазной пропитки по PIP-технологии изготовления ККМ.
7. Разработать способы получения прекурсоров олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения SiCN волокон с высокими физико-механическими характеристиками.

Научная новизна полученных результатов.

1. Синтезированы новые олигоборосилазаны и олигоорганоборосилазаны с сшитыми макромолекулами по $>N-\overset{|}{B}-N<$ и $>N-B\begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$ связям.

2. Изучены процессы получения олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов, установлены функциональные группы, участвующие в процессе их образования, предложены схемы механизмов реакций.

3. Изучена химическая структура синтезированных олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов.

4. Исследованы процессы пиролитического разложения олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и превращения их в SiN-, SiCN-, SiBN-, SiBCN- керамику, а также процессы пиролитического разложения олигометаллоорганосилазанов (где M=Zr, Hf, Ta, Ti) в SiMCN и SiMC-керамику.

5. На основе пиролиза олигометилгидридборосилазана получена аморфная SiBN-керамика, содержащая нанокристаллы SiC размером 4-15 нм, сохраняющая свою аморфную структуру до 1700 °С.

6. На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов получены ККМ с керамической матрицей с высокими физико-механическими свойствами.

7. Разработан процесс получения полимерных волокон на основе волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов.

Практическая значимость работы.

1. Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий использовать доступные исходные материалы и существенно упростить технологии создания керамических матриц в ККМ. Способ запатентован (патент RU 2546664 от 10.04.2015).

2. Изучен процесс и установлены оптимальные параметры взаимодействия амминборана с олигосилазаном и олигоорганосилазаном, позволяющие

синтезировать олигоборосилазаны и олигобороорганосилазаны с контролируемой структурой.

3. Изучен процесс взаимодействия олигоорганосилазанов с диметиламидными соединениями металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном, позволяющий получать олигометаллоорганосилазаны, содержащие атомы тугоплавких металлов в структуре олигомеров.

4. На основе высокотемпературного пиролиза олигобороорганосилазана создана термически стабильная до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ SiBCN-керамика, содержащая аморфную SiBN-фазу и нанокристаллы SiC размерами 4-15 нм.

5. Разработанные оптимальные технологические параметры для получения растворов прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов позволили снизить количество циклов пропитка-полимеризация-пиролиз при формировании матриц ККМ по PIP-технологии, при максимальном заполнении пор в керамическом каркасе.

6. На основе пропитывающих растворов олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов изготовлены экспериментальные образцы УККМ, состоящие из углеродного армирующего наполнителя и связующей керамической SiCN-, SiBCN и SiMCN-матрицы, обладающие существенно более высокими механическими параметрами и стойкостью к термоциклированию в отличие от УККМ с SiC-матрицей.

7. С применением в качестве прекурсора олигобороорганосилазана и олиготитаноорганосилазана изготовлено полимерное волокно, на основе которого получены керамические SiBCN и SiTiCN волокна.

Таким образом, результаты данной работы позволяют решить важные научно-практические задачи - создание новых прекурсоров на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения

керамических волокон с уникальными свойствами, а также монолитной керамики и керамических матриц ККМ нового состава.

Данная диссертационная работа выполнялась в рамках государственных контрактов шифр: «Научная школа», «Янус», «Силаны», «Кремний», «Прорыв» в период 2010-2023 гг.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены двумя патентами РФ.

Положения, выносимые на защиту.

1. Новый способ получения бескислородных предкерамических олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов.

2. Результаты исследований структуры олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов.

3. Результаты выбора технологических параметров, необходимых для эффективной жидкофазной пропитки по RIP-технологии олигосилазановыми, олигоорганосилазановыми, олигобороорганосилазановыми и олигометаллоорганосилазановыми прекурсорами для создания керамических матриц ККМ.

4. Результаты исследования процесса пиролитического разложения олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов, включая влияние температуры на элементный состав, морфологию и микроструктуру полученной керамики.

5. Получение керамики SiBCN, сохраняющей аморфную структуру до 1700 °С.

6. Получение полимерных волокон на основе синтезированных волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов как прекурсоров для керамических SiBCN и SiTiCN волокон.

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается экспериментальными результатами, полученными с помощью современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография, элементный анализ, дифференциальный термический анализ и термогравиметрия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгенофазовый анализ).

Апробация работы и публикации.

По результатам исследований опубликовано 30 научных трудов: 4 статьи в российских и зарубежных журналах (3 в изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК), 2 патента РФ и 24 тезиса докладов.

Результаты исследований широко представлены на 10 Международных и 6 Всероссийских конференциях, и 8 симпозиумах: XIII International Scientific Conference «High Chemical Engineering 2010» - «High-Tech 2010» (Суздаль, 2010г.); XI Andrianov Conference. «Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications» (Москва, 2010г.); 1st Munich Forum on Functional Materials «Frontiers in Silicon Chemistry 2011» (Мюнхен, Германия, 2011г.); Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарноорганических соединений, посвященный 90-летию академика М.Г. Воронкова» (Санкт-Петербург, 2011г.); Менделеевский съезд XIX (Волгоград, 2011г.); Proceedings 2011 World Congress on Engineering and Technology (Шанхай, Китай, 2011); XII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». (Москва, 2011г.); Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012г.); Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья - основа инновационного развития экономики России» (Москва, 2012г.); Международная конференция «Химическая технология» (Москва, 2012г.); Российско-французский симпозиум по композиционным материалам (Санкт-

Петербург, 2012г.); 6th European silicon days (Лион, Франция, 2012г.); 9th International Workshop on Silicon-based Polymers (Москва, 2013г.); VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2020г.); VIII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020г.); IV Всероссийская научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, 2020г.); XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022г.).

Личный вклад автора. Автор лично участвовал в разработке способов получения и синтезе керамообразующих олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; в изучении их структуры и свойств; в исследовании взаимодействий амминборана с олигосилазанами и олигоорганосилазанами, позволяющими получать керамообразующие и волокнообразующие олигобороорганосилазаны; в исследовании взаимодействий диметиламидных соединений металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититана с олигоорганосилазанами, позволяющими получать керамообразующие содержащие тугоплавкие металлы олигометаллоорганосилазаны с заданными свойствами; в изучении процессов пиролитического разложения всех полученных олигосилазанов; в исследовании структуры и термической устойчивости керамики в интервале температур $850\div 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученной в результате высокотемпературного пиролиза олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов; в подборе оптимальных реологических параметров составов растворов на основе олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для максимального заполнения открытой пористости композитов при минимальном количестве циклов пропитка-полимеризация-пиролиз при получении ККМ; в разработке способа получения многофункциональных ККМ с керамической матрицей из

карбонитрида кремния; в получении полимерных и керамических волокон на основе олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов; в написании публикаций по теме диссертации; в формулировке выводов; в выступлениях на Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 172 страницах, включает 71 схему, 77 рисунков, 27 таблиц и список цитируемой литературы из 168 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полимерные прекурсоры на основе поли(олиго)силазанов

С развитием авиационно-космической техники потребовалось применение новых материалов, работоспособных в экстремальных условиях [20-23].

Известны металлические сплавы, обладающие высокими физико-механическими свойствами, в том числе при температурах более 1000 °С, но главным их недостатком является высокая плотность, в разы превышающая плотность высокотермостойкой керамики и ККМ. ККМ обеспечивают существенно большую термостойкость и меньшую массу изделий, что позволяет решать целый ряд проблем, которые не решались при использовании специальных сплавов. Керамоматричные композиционные материалы, являются перспективными для применения в газотурбинных двигателях нового поколения, сопловых насадках и жаровых трубах [1] и могут с успехом использоваться при гиперзвуковых скоростях полета.

Высокотемпературная бескислородная керамика, содержащая в своей структуре атомы Si, C, N, привлекает большое внимание благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам, а также электрофизическим и теплофизическим свойствам [2-5]. Однако при получении такой керамики методами спекания исходных порошков, ее физико-механические характеристики являются достаточно низкими [1, 6, 7].

Использование «полимерной технологии» для изготовления высокотермостойкой керамики [8-10] позволяет синтезировать неоксидную керамику с высокими эксплуатационными свойствами и получать на ее основе как керамические волокна, так и матрицы композиционных материалов [1, 8-10, 24].

Широкий интерес к силазанам как прекурсорам для создания ККМ обусловлен поиском направлений в области разработки новых перспективных материалов, обладающих совокупностью требуемых свойств: механической прочностью, жаростойкостью, окислительной стойкостью, устойчивостью к

циклическим нагрузкам и вибрациям, термическому удару и хрупкому разрушению [11-18].

Предкерамические полимерные прекурсоры впервые были разработаны и применены в начале 1960-х годов Эйнгером и Гербертом [25], Чантреллом и Поппером [26] для получения неоксидной керамики. В 1964 году Крюгер и Рохов опубликовали способ получения полиорганосилазанов аммонолизом кремнийорганических хлоридов [27]. Позднее, Вербик [28], используя полисилазаны, полисилоксаны и поликарбосиланы, получил керамические волокна состава $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. Эти работы положили начало новому направлению исследований в области производства и использования полисилазанов в качестве прекурсоров керамики.

С тех пор было разработано множество новых предкерамических полимерных прекурсоров, на основе которых синтезирована аморфная и нанокристаллическая керамика составов: Si_3N_4 , SiC , BN , SiCN , BCN , SiBN , SiBCN , SiCN(M) (где М - металл) [14-18]. При этом конечная керамика, с необходимым химическим составом и структурой, была получена при относительно низких температурах пиролиза от 1100 °С до 1300 °С.

Керамика состава SiCN , изготовленная по «полимерной технологии» устойчива к окислению и ползучести при температурах до 1450 °С [29].

Значительное влияние на свойства керамического материала оказывает состав, стехиометрическое соотношение элементов и количество аморфных и кристаллических фаз. Так, например, присутствие избыточного углерода в керамике SiCN значительно ухудшает ее термомеханические показатели, т.к. в результате твердотельной реакции с диффузионно-подвижным углеродом при температурах выше 1450 °С образуется кристаллическая SiC фаза с выделением газообразного азота [30].

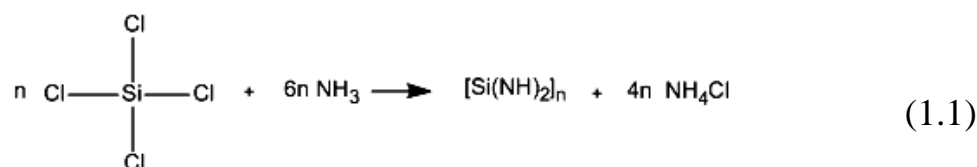
В то же время, введение атомов бора в состав керамики приводит к резкому улучшению ее физико-химических параметров, так, например, керамика SiBCN , полученная на основе борсодержащего полисилазана, устойчива к термоокислению до 2200 °С [17].

Таким образом, разработка и синтез полимерных прекурсоров заданного химического состава и химической структуры для получения керамики с высокими эксплуатационными характеристиками является одной из ключевых практических задач, определяющих физико-химические и механические свойства целевых продуктов.

1.1.1 Полимерные прекурсоры керамики Si_3N_4

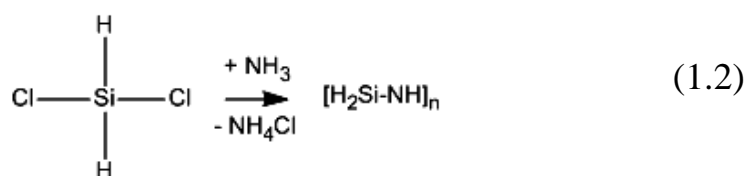
Керамика из нитрида кремния характеризуется относительно низкой плотностью, обладает высокой механической прочностью, стойкостью к термоудару, жаропрочностью, твердостью, стойкостью к окислению и коррозионной стойкостью. Эта керамика устойчива к воздействию газоразрядной плазмы, отличается низким коэффициентом теплового расширения и проявляет высокие диэлектрические свойства в широком интервале температур.

Еще в 1885 году Хутзенберг и Колсон [31] аммонолизом хлорида кремния получили полимер, который состоял только из элементов Si, N и H (схема 1.1). Полученный диимид кремния представлял собой нерастворимый и неплавкий твердый продукт, пиролиз которого при температурах до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводил к выделению аммиака и образованию аморфной нитридокремниевой керамики, кристаллизация которой наблюдалась в интервале температур $1400\div 1500\text{ }^\circ\text{C}$. Сегодня этот, так называемый "диимидный процесс", является одним из основных путей получения нитрида кремния в промышленных масштабах [32, 33].



Реакцией аммиака со смесью тетрахлорсилана и дихлорсилана в органическом растворителе получали полимеры с высоким выходом керамического остатка после пиролиза [34]. Аммонолизом дихлорсилана в полярных растворителях, таких как диэтиловый эфир и дихлорметан, был получен циклолинейный пергидрополисилазан (схема 1.2), который из-за высокой реакционной способности в отсутствие растворителя быстро наращивал ММ и

превращался из низковязкого соединения в твердое нерастворимое вещество. После пиролиза пергидрополисилазана при температуре 1050 °С выход неорганического остатка составлял около 70 мас.%, с образованием кристаллических α и β форм Si_3N_4 и Si-фазы агрегированного кремния [3]. Для предотвращения появления в объеме керамики Si-фазы предложено проводить синтез полисилазана соаммонолизом дихлорсилана и трихлорсилана [5]. Пиролизом синтезированного таким способом полисилазана в инертной атмосфере был получен стехиометрический Si_3N_4 .

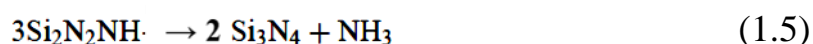
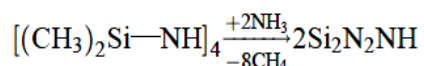
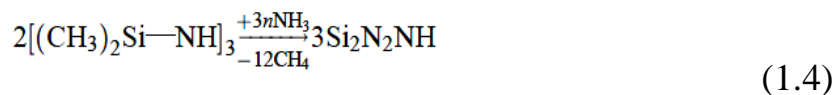
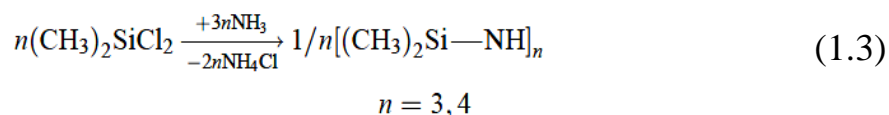


В качестве прекурсора нитридокремниевой керамики использовался полисилазан [4], полученный аммонолизом комплекса продукта реакции дихлорсилана с пиридином $\text{H}_2\text{SiCl}_2 \cdot (\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ в инертной атмосфере.

Соаммонолиз дихлорсилана H_2SiCl_2 и трихлорсилана HSiCl_3 применяли для синтеза пергидридополисилазана [5], который после пиролиза в атмосфере аммиака образовывал стехиометрический нитрид кремния. Реакцию проводили в эфире с избытком аммиака при 0 °С и после отделения продукта от осадка хлористого аммония (NH_4Cl) и растворителя получали непрозрачную вязкую жидкость.

Поликристаллическая нитридокремниевая керамика $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с высоким выходом неорганического остатка (~94 мас.%) была получена на основе органоциclosилазанов [6]. На первой стадии аммонолизом диметилдихлорсилана получали низкомолекулярный циклосилазановый олигомер (схема 1.3). Далее проводили нагрев циклосилазана (схема 1.4) в автоклаве под высоким давлением с образованием кристаллического имида нитрида кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$), который представлял собой микрокристаллический порошок со средним диаметром сферических частиц 0,15 мкм. Пиролиз имида нитрида кремния при температурах выше 1000 °С приводил к образованию нанокристаллов Si_3N_4 α -модификации

(схема 1.5) с выходом 94 мас. %.



При этом процесс термического разложения $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ протекал с выделением аммиака. По мнению авторов, полученный пиролизом циклосилазанов имид нитрида кремния из-за высокой чистоты и низкого содержания углерода, является перспективным прекурсором для синтеза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Микрофотография полученного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ показывает наличие кристаллитов с размером частиц около 1,0 мкм (рис. 1.1).

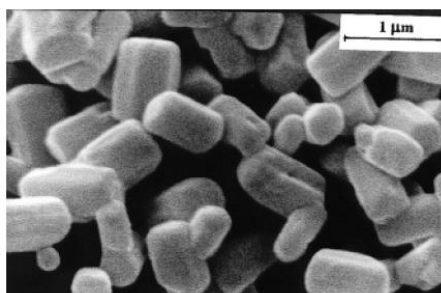
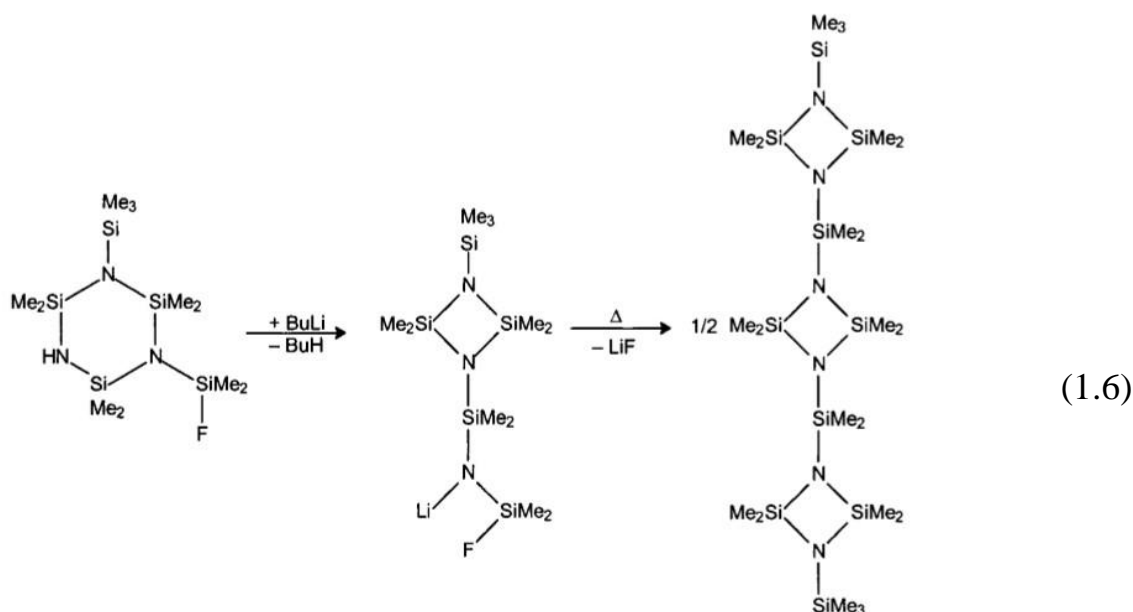
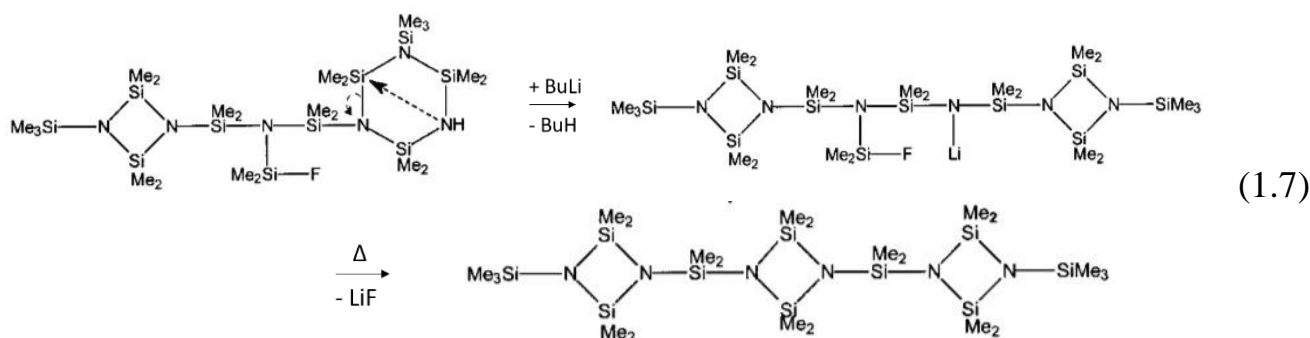


Рисунок 1.1 – Электронная микрофотография частиц $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [6]

Полученные циклотри- и циклотетрасилазаны (схема 1.3) могут быть замещены дополнительными силильными группами и легко изомеризоваться в структурные четырех-, шести- и восьмичленные кольца [6]. Силил-сопряженные четырехчленные кольца выделяли с помощью различных реакций. Так, например, реакцией 1-(фтордиметилсилил)2,2,4,4,6,6-гексаметил-3-(триметилсилил)-циклотрисилазана с бутиллитием получали соответствующие литиевые соли (схема 1.6). Причем, в растворе ТГФ наблюдали сужение колец с образованием литированных (фтордиметилсилил)-аминозамещенных четырехчленных колец. Удаление LiF при нагревании приводило к димеризации этих циклодисилазанов.



Реакцией бис(силил)аминосоединенного четырех- и шестичленного циклосилазана с BuLi получали литиевые производные с сокращенными шестичленными кольцами. Отщепление LiF вызывало замыкание кольца третьего циклодисилазана (схема 1.7).



Образованные четырехчленные кольца были устойчивы до 650 °С. Последующий пиролиз в токе аммиака при температуре 1100 °С приводил к образованию нитридокремниевой керамики. Проведение пиролитического разложения в газовой среде Ar/NH₃ позволяло синтезировать порошки, состоящие из смеси Si₃N₄/SiC.

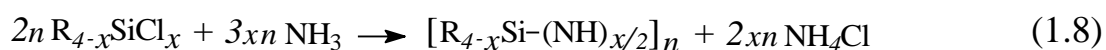
Под давлением при высокой температуре реакцией аммонолиза органоаминсиланов общей формулы Si(NRR')₄ синтезированы полисилазаны вида [Si(NH)₂]_x. В результате их пиролиза был получен нитрид кремния с выходом более 80 мас.% [7].

Таким образом, фазовый состав, чистота (содержание примесей и нежелательных фаз) и неорганический выход нитридокремниевой керамики определяются методами получения и химическим составом прекурсора.

1.1.2 Полимерные прекурсоры керамики SiCN

Исследования последних лет показали, что поли(олиго)органосилазаны являются перспективными прекурсорами керамики SiCN, позволяющими создавать материалы, с высокой термоокислительной стойкостью в условиях термоциклических нагрузок и термоудара. Создание на их основе керамических матриц композиционных материалов по PIP-технологии является важным направлением развития технологий, поскольку обеспечивает получение материалов с принципиально новыми свойствами [35-40].

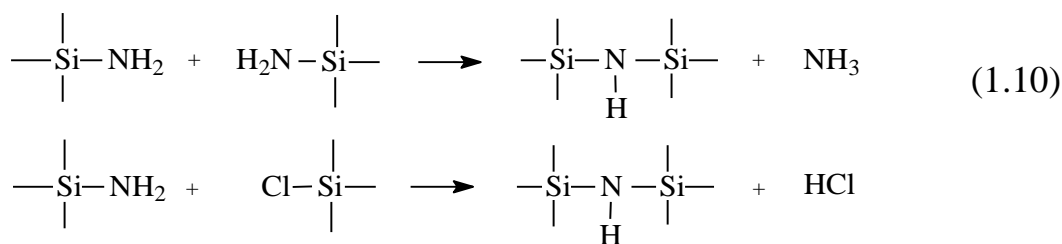
Поли(олиго)органосилазаны в основном синтезируют реакцией аммонолиза органохлорсиланов с аммиаком, или аминолиза с первичными аминами, с последующей полимеризацией [9]. Аммонолиз органохлорсиланов в общем виде представлен на схеме 1.8.



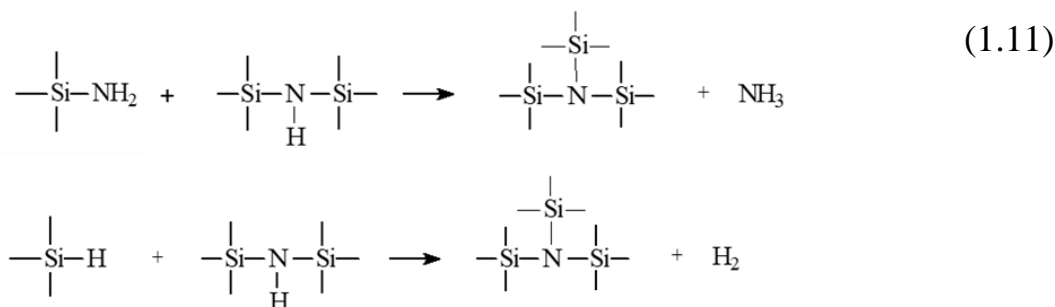
При $x=1$ образуются мономеры типа дисилазанов $R_3Si-NH-SiR_3$ (или аminosиланов R_3Si-NH_2). В случае если $x=2-3$ образуются линейные или циклические олигомеры, а также линейные или сшитые полимеры [41].

Двухстадийный механизм образования силазанов путем аммонолиза, включает замещение атомов хлора (схема 1.9), а также конкурирующие реакции гомо- и гетерофункциональной конденсации образующихся аminosиланов (схема 1.10).

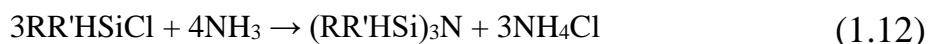




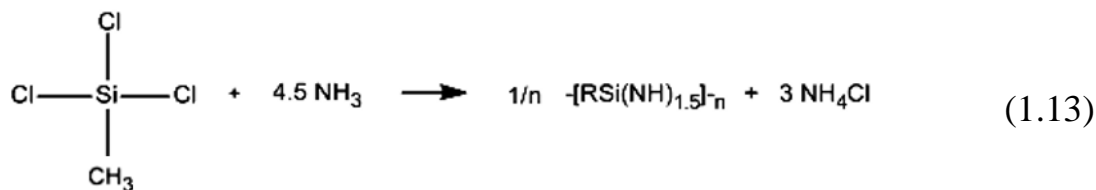
Далее возможны реакции трансаминирования или дегидрирования с образованием фрагментов $(\equiv\text{Si-})_3\text{N}$ (схема 1.11) [41].



Хлорсиланы с метильными заместителями, такие как $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}$ [42] реагируют с аммиаком подобно триметилхлорсилану с образованием дисилазанов. Триалкилхлорсиланы с более крупными заместителями (например, триэтил-, триизопропил-, трибутилпроизводные или триарилхлорсиланы) склонны к образованию первичных силиламинов R_3SiNH_2 [43-45]. Третичные амины (трисилиламины) образуются аммонолизом органохлорсиланов [46, 47] с одним или несколькими атомами водорода и заместителями у атома кремния (схема 1.12).



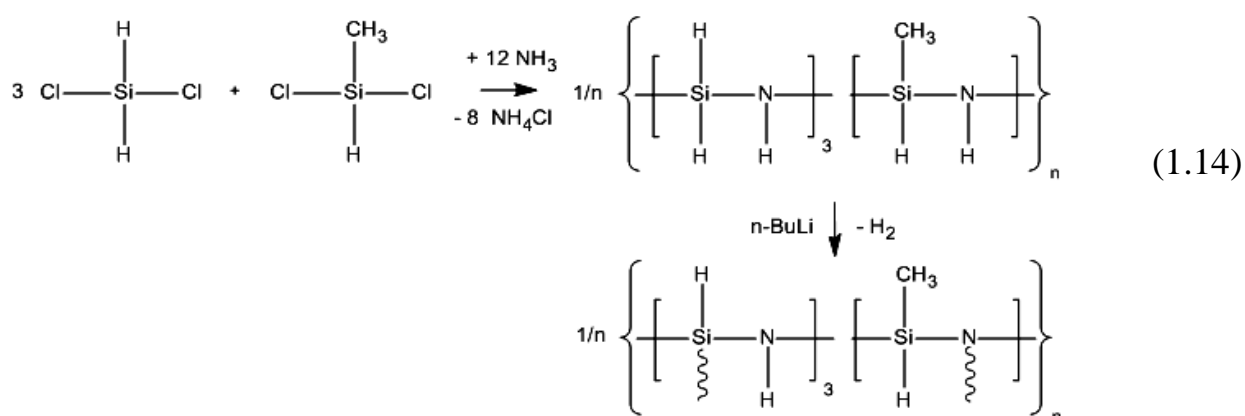
Олигомерные и полимерные алкилсилсесквизаны общей формулы $[\text{RSi}(\text{NH})_{1.5}]_n$ получают аммонолизом органотрихлорсиланов RSiCl_3 [48] (схема 1.13).



Соаммонолизом и соаминолизом смеси хлорсиланов можно синтезировать модифицированные полимеры с заданными свойствами, такими как:

растворимость, реологические характеристики и реакционная способность. Монохлорсиланы могут быть использованы для остановки роста цепи (концевые фрагменты), дихлорсиланы для образования циклолинейных структур, а трихлорсиланы и тетрахлорсиланы для получения разветвленных структур.

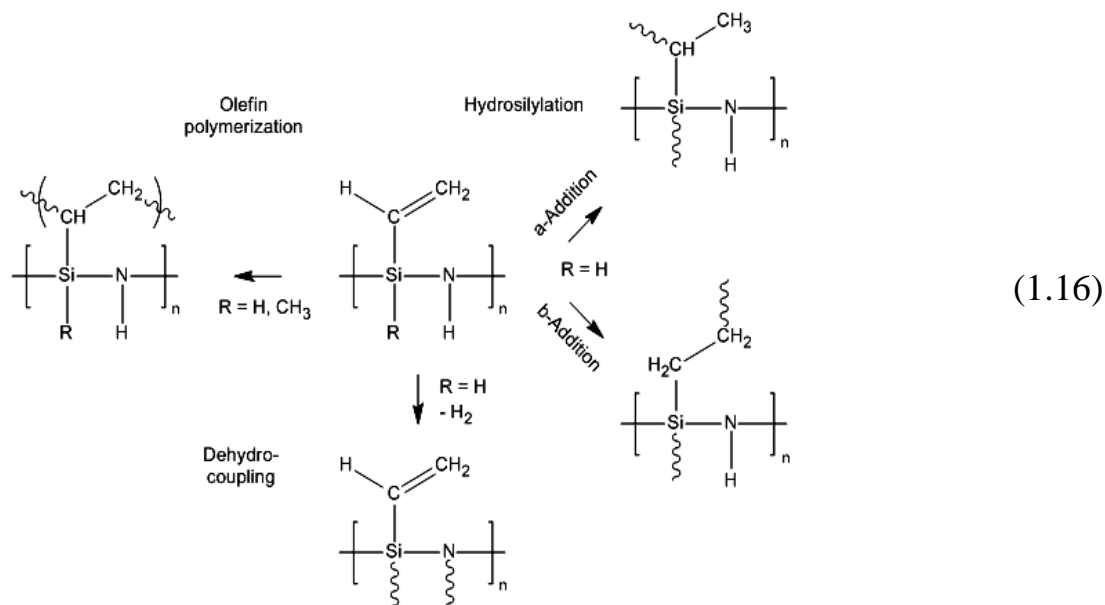
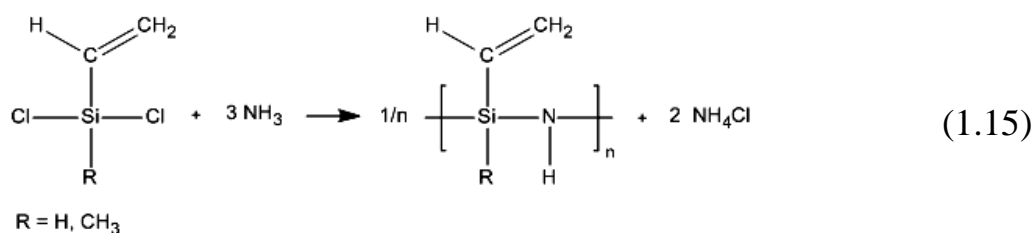
Соаммонолизом метилдихлорсилана и дихлорсилана (схема 1.14) был синтезирован твердый полисилазан, нерастворимый в обычных органических растворителях [49].



После пиролиза этого полимера получена керамика состава SiC/Si₃N₄ с выходом ~94,5 мас.%. Соаммонолизом метилдихлорсилана и диметилдихлорсилана в соотношении 2:1 получали коммерческий сополимер полигидридометилсилазан марки NCP 200 [50].

Соаммонолизом трихлорсилана и метилхлорсилана в соотношении 1:3 синтезированы полисилазаны, пригодные для изготовления тонких пленок методом CVD [51]. Подобным образом из метилтрихлорсилана и метилдихлорсилана [52] были получены растворимые полисилазаны и использованы как прекурсоры термостойкой керамики.

Наличие в полисилазане групп со «скрытой реакционной способностью», например, винильных, увеличивает выход неорганического остатка после пиролиза. Винилзамещенные поли(олиго)силазаны могут быть синтезированы аммонолизом винилдихлорсилана (схема 1.15) [53].

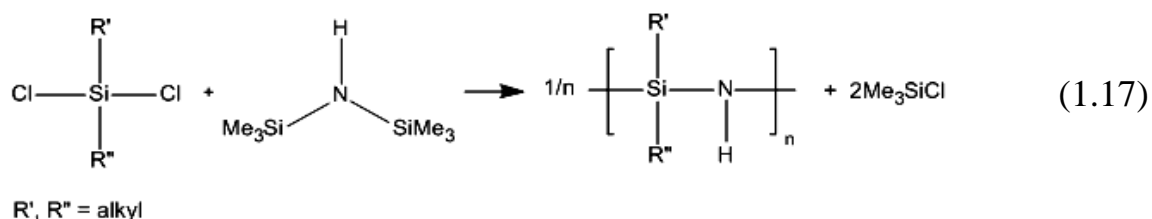


В дальнейшем возможно проведение реакций сшивания винилзамещенных поли(олиго)силазанов (схема 1.16) [54].

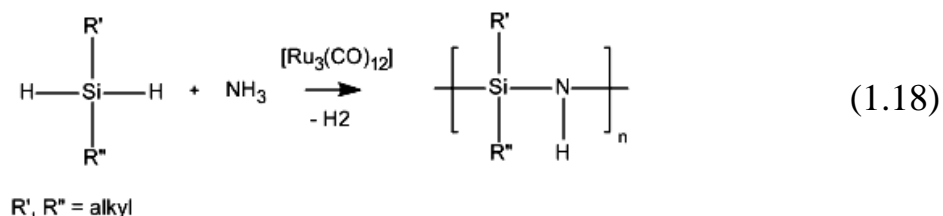
Линейные высокомолекулярные полисилазаны можно получать раскрытием низкомолекулярных ди-, три-, тетрациклосилазанов посредством обработки силазана каталитическими количествами сильных оснований, таких как MeLi, n-BuLi, t-BuLi [55], сильной кислотой CF₃SO₃H [56-60], либо карбонилами благородных металлов, например Ru₃(CO)₁₂ [61].

При аммонолизе и аминолизе хлорсиланов образуется трудно удаляемый хлорид аммония из предкерамических полимеров, а его присутствие даже в малых количествах действует как катализатор расщепления связей Si-N [41].

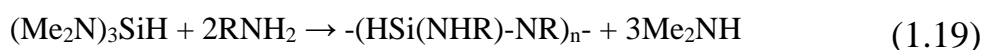
Предложен способ получения полисилазана реакцией между хлорсиланами и гексаметилдисилазаном (ГМДСз). В этом случае в качестве побочного продукта вместо хлористого аммония образуется триметилхлорсилан. Эту реакцию (схема 1.17) можно проводить как в среде органического растворителя, так и в среде избытка ГМДСз [62].



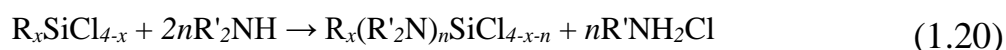
Взаимодействием органосиланов с аммиаком или аминами получали низкомолекулярные циклические олигосилазаны, такие как триметилциclosилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{SiH-NH}]_3$ и тетраметилциклотетрасилазан $[(\text{CH}_3)_4\text{SiH-NH}]_4$, где единственным побочным продуктом являлся водород [61, 63-65]. Для увеличения ММ синтезированных циклосилазанов использовали карбонил рутения (схема 1.18).



Реакцией переаминирования трис(диметиламино)силана $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$ в присутствии аммиака или первичных аминов образуются промежуточные аminosиланы с фрагментами Si-NHR и Si-NH_2 , которые при действии катализатора подвергаются конденсации с образованием связи Si-NR-Si или Si-NH-Si (схема 1.19) [66].



При аминолизе органохлорсиланов в случае вторичных аминов R_2NH образуются летучие силиламины (схема 1.20), которые применяются в качестве прекурсоров керамики, получаемой CVD методом [67, 68]. Третичные амины реагируют с хлорсиланами с получением силизанов [41].



Конечный выход керамики в результате пиролиза поли(олиго)силазанов зависит от их ММ и ограничивает количество низкомолекулярной составляющей в прекурсор из-за его высокой летучести. Широко применяемыми методами полимеризации олигомерных силизанов являются такие, в которых образование

связей Si-N происходит в результате дегидрирования N-H/Si-H групп. Сейферт с сотрудниками для наращивания ММ низкомолекулярного олигомера общей формулы $[RSiHNNH]_x$ использовали каталитические количества гидрида калия для депротонирования SiH и NH групп [52, 69]. После проведения процесса сшивания выход керамики увеличился с 30 до 84 мас.%. Однако у этого способа есть недостатки. В присутствии гидрида калия олигомер полимеризуется до образования нерастворимого геля, что не позволяет контролировать степень полимеризации, а также не обеспечивает воспроизводимость процесса.

За последнее десятилетие возрос интерес к разработке и получению относительно недорогих высокоэффективных волокон с повышенной термической и окислительной стойкостью на уровне 1300 °С, в частности к волокнам состава SiCN. Эти волокна являются альтернативой волокнам SiC, поскольку обладают необходимой стойкостью и характеризуются высокими показателями сопротивления ползучести при температурах 1100 °С и выше [70-73].

Так, соаммонолизом метилдихлосилана и метилвинилдихлосилана синтезирован жидкий сшиваемый прекурсор (ММ=1100) с выходом керамики 75 мас.% после пиролиза при 1400 °С, который был предназначен для изготовления композиционных материалов методом CVI [70]. Гидросилилирование хлорсиланов на первой стадии с последующим аммонолизом приводило к получению твердого полимера с температурой плавления около 110 °С и хорошей формуемостью. На основе такого полимера в непрерывном режиме формовали волокна диаметром менее 20 мкм. Последующее отверждение и пиролиз в печи при 1000 °С в атмосфере N₂ приводил к образованию волокон SiCN, обладающих высокой стойкостью к окислению при температуре до 1500 °С.

Из прекурсора на основе поликарбосилазана марки ABSE были получены Волокна SiCN, неплавящиеся при отверждении, с повышенной гибкостью и прочностью [71]. Прекурсор получали аммонолизом бис-дихлорметилсилилэтана, который имел полимерную циклолинейную структуру, состоящую из стабильных 5-членных колец и линейных звеньев. Сшивание прекурсора проводили методом

электронного облучения. Процесс керамизации отвержденных волокон осуществляли при температуре 1300 °С в течение 1 часа в атмосфере азота. Термоокислительная стабильность керамизованного волокна была исследована на воздухе в течение 12 ч при 1500 °С. Физико-механические свойства таких волокон были сравнимы со свойствами волокна SiC Hi-Nicalon, за исключением более низкого (примерно в 2 раза) предела прочности на разрыв.

На основе олигосилазанов марок ML33 и НТТ1800 [72] были получены волокна SiCN диаметром 100 мкм и прочностью на разрыв до 2 ГПа в зависимости от диаметра волокна. Олигосилазан НТТ1800 синтезировали соаммонолизом дихлорметилвинилсилана и дихлорметилсилана, а олигосилазан ML33 – соаммонолизом дихлордиметилсилана и дихлорметилсилана (рис. 1.2). В качестве катализатора сшивки использовали тетра-*n*-бутиламмонийфторид $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NF}$, а в качестве ингибитора реакции - тетрагидрофурановый комплекс боргидрида кальция $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$ (схема 1.21).

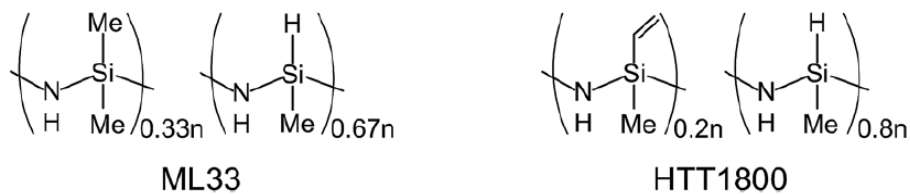
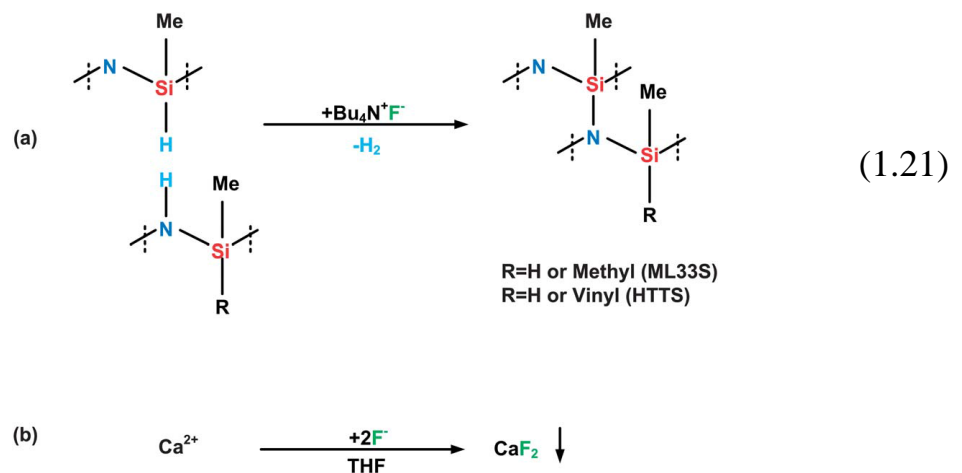


Рисунок 1.2 – Фрагментарный состав жидких олигосилазанов марок ML33 и НТТ1800



Аммонолизом смеси органотри- и органодинхлорсиланов в различных комбинациях синтезированы предкерамические волокнообразующие олигоорганосилазаны для изготовления керамических волокон состава SiCN [73].

Полимеризацию полученного продукта проводили 3÷6 часов при атмосферном и пониженном давлении в интервале температур 149÷171 °С в присутствии катализатора полиалкоксифосфортитаноксана в количестве 0,2÷2 мас.%, депротонирующим NH-группы. Такие полисилазаны обеспечивали формирование волокон из расплава в непрерывном режиме и последующее получение керамических волокон состава SiCN.

Карбонитрид кремния сочетает свойства карбида и нитрида кремния. В частности, композиты на его основе обладают высокой окислительной стойкостью. Согласно [6], термическое разложение карбонитрида кремния в азоте при атмосферном давлении протекает при температуре, превышающей 1400 °С (схема 1.22).

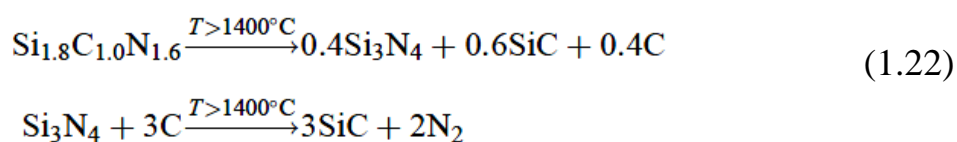
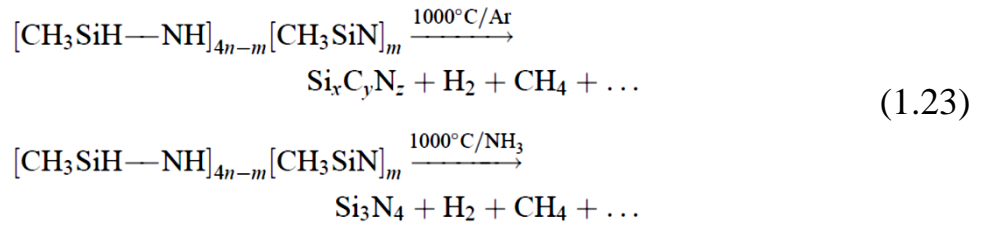


Таблица 1.1 – Свойства тугоплавких соединений кремния [74, 75]

Показатель	SiC	Si ₃ N ₄	SiC _x N _y
Плотность, кг/м ³	3200	3190	2350
Температура плавления, °С	2800	2500-2600	-
Коэффициент термического расширения α, град. ⁻¹ (20-920 °С)	(4,2-5,1)·10 ⁻⁶	(3,1-3,6)·10 ⁻⁶	~3·10 ⁻⁶
Коэффициент теплопроводности λ, Вт/(м·град.)	150 (20 °С) 20,0 (1300 °С)	65 (20 °С) 20,0 1300 °С)	-
Микротвердость, ГПа	28-35	34,8-45,3	25
Модуль упругости E, ГПа	405	314	~150
Предел прочности на изгиб σ, МПа	418	600-1000	~850
Ударная вязкость, МПа·м ^{1/2}	4-6	5-8	3,5
Стойкость к циклическим высокоинтенсивным нагревам (критерий Кинджери σ/(E×α)), град.	200	650	~1900

В таблице 1.1 для сравнения приведены некоторые свойства карбида, нитрида и карбонитрида кремния.

Состав получаемой керамики (схема 1.23) во многом зависит от того, в какой среде проводится пиролиз (аргон, аммиак и др.) [6].



На основании результатов ИК-Фурье и спектроскопии ЯМР [28, 50] была предложена схема пиролиза коммерческого полиметилгидридсилазана NCP 200 (рис. 1.3).

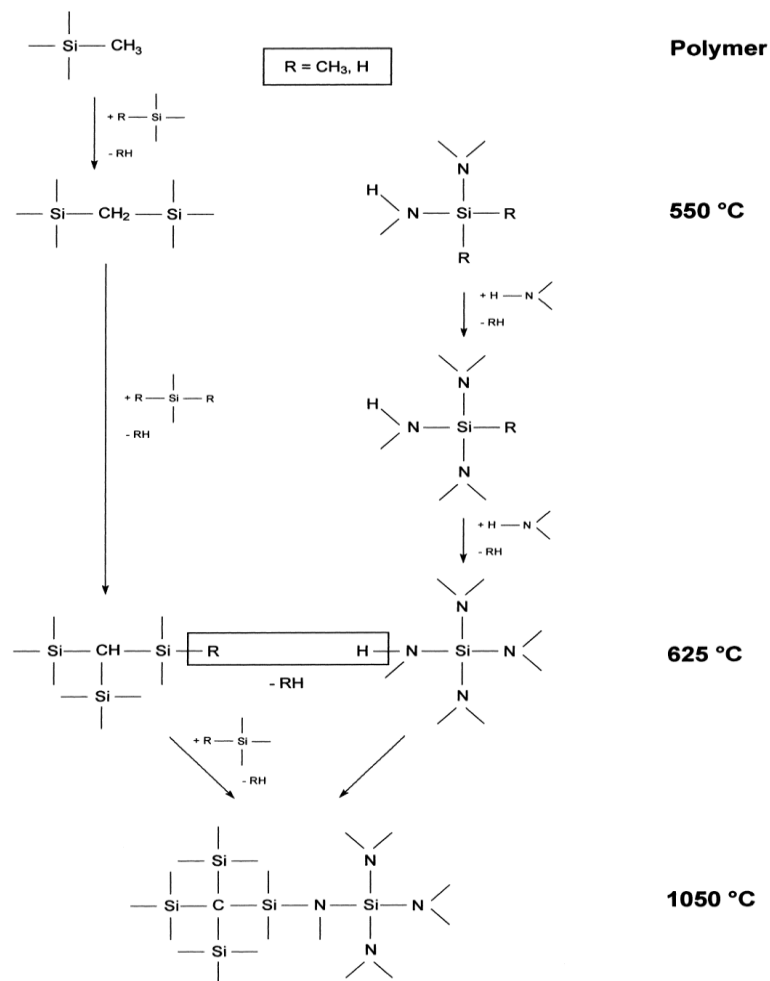


Рисунок 1.3 – Схема пиролиза полиметилгидридсилазанов (марки NCP 200) [50]

Как показали исследования спектроскопии ЯМР ^{29}Si под магическим углом в твердом теле [1], образцы аморфной карбонитридокремниевой керамики, полученные в результате пиролиза предкерамических полисилазанов при 1000 °C,

имеют аморфную SiC_xN_y -фазу ($x+y=4$), где атомы Si химически связаны с атомами C и N (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Микроструктура аморфной керамики SiCN, полученной из полисилазанов [1]

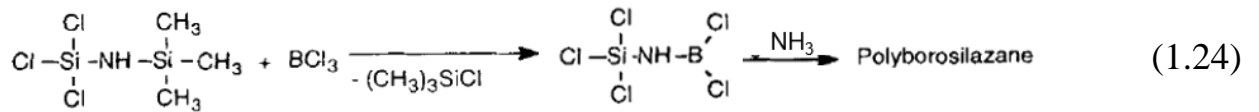
1.2 Предкерамические полимерные прекурсоры на основе поли(олиго)боросилазанов для получения керамики SiNB и SiBCN

Повышенный интерес к модифицированным борными соединениями поли(олиго)силазанам обусловлен тем, что включение атомов бора в состав нитридокремниевого и карбонитридокремниевого керамического материала существенно улучшает его свойства. Например, температура кристаллизации и роста нанокристаллитов увеличивается до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$, а температура разложения до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время как обычная SiCN керамика сохраняет свою структуру лишь до $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, и с дальнейшим ростом температуры разлагается с выделением азота и образованием поликристаллического SiC. Керамика SiBCN характеризуется низкими значениями удельной электропроводности и коэффициента теплового расширения [16-18].

Как правило, полиорганоборосилазаны синтезируют аммонолизом или аминолизом бормодифицированных кремнийорганических хлоридов, а также гидроборированием силазанов, содержащих винильные группы.

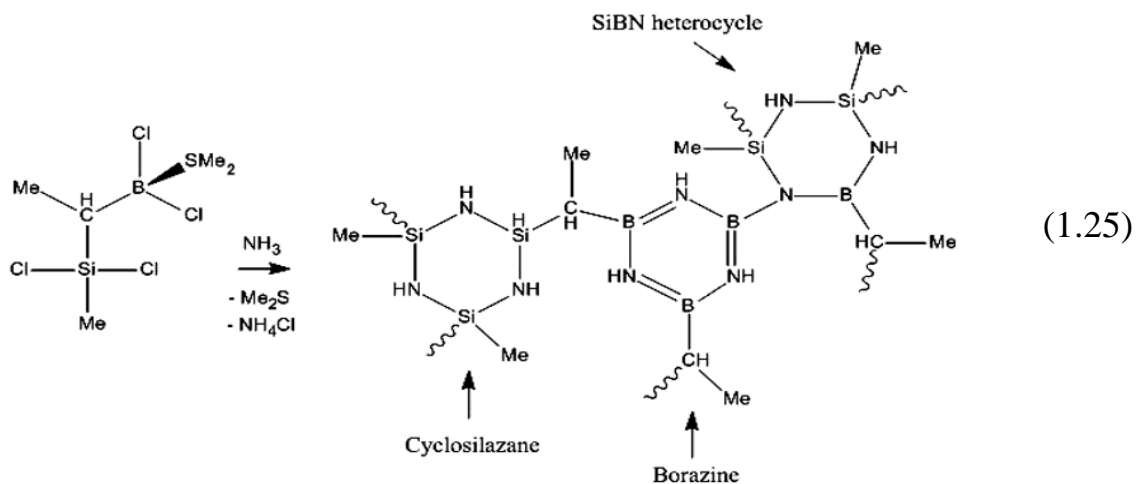
Взаимодействием 1,1,1-трихлор-3,3,3-триметилдिसилазана с треххлористым бором был получен трихлорсилиламинодихлорборан [76], на основе которого при дальнейшем аммонолизе в жидком аммиаке при $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 суток синтезирован белый твердый полиборосилазан (схема 1.24). После пиролиза

полиборосилазана в среде аммиака при 1000 °С в течение суток и последующего отжига промежуточного продукта при 1450 °С в атмосфере азота, была изготовлена керамика состава $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$.



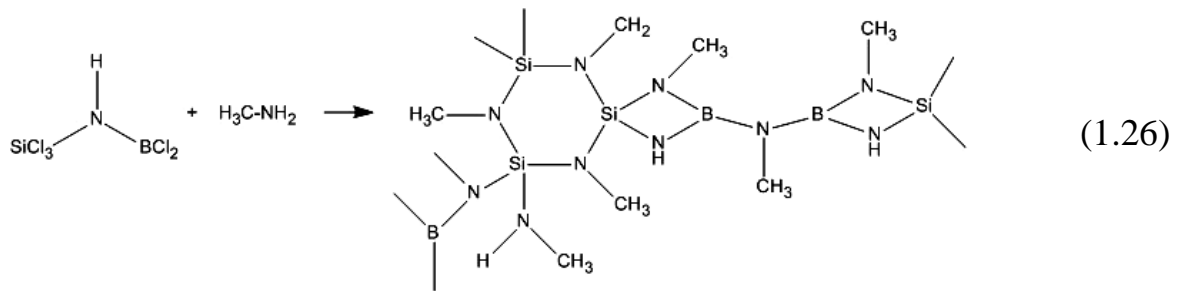
Реакцией между ГМДСз и SiCl_4 при молярном соотношении 1:5 получали 1,1,1-трихлор-3,3,3-триметилдисилазан $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiCl}_3$ с выходом более 90 мас.%, который при взаимодействии с треххлористым бором образовывал трихлорсилиламинодихлорборан $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{BCl}_2$ [77]. Реакцией его аммонолиза с последующим удалением образовавшегося хлорида аммония получали полиборосилазан. В результате пиролиза синтезированных полиборосилазанов в атмосфере азота при температуре от 950 °С до 1400 °С синтезирована аморфная керамика SiBN , инертная к кислороду воздуха, кристаллизация которой начиналась примерно при 1600 °С с образованием Si_3N_4 и BN фаз. Кристаллиты размером от 0,1 до 0,7 мкм были равномерно распределены в объеме керамики.

Среди способов получения полиборосилазанов представляет интерес использование производного дихлорборана $\text{CH}_3\text{SiCl}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{BCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ в реакции аммонолиза (схема 1.25).

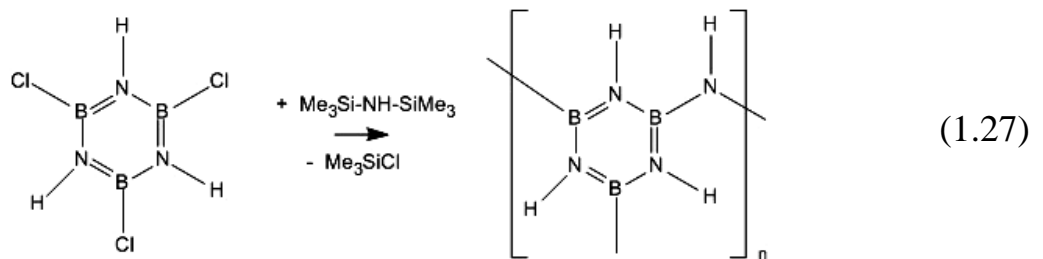


Отличие полученного таким способом полиборосилазана от других состоит в том, что в его основную цепь включены шести- и восьмичленные силизановые циклы, SiBN -гетероциклы и боразольные кольца [78, 79].

Физико-механические свойства SiBCN керамики и ее термическая стабильность напрямую зависят от содержания бора в ее структуре. Поэтому интерес представляют работы, в которых были синтезированы полиборосилазаны, содержащие атомы бора в качестве элемента полимерного звена. Реакцией аминолита трихлорсилиламинодихлорборана (схема 1.26) предложен способ получения полиборосилазанового прекурсора, на основе которого были изготовлены термостойкие керамические волокна [76].



Высокощитый полимер с низким содержанием кремния был синтезирован на основе трихлорборазола и ГМДСз (схема 1.27). В структурной формуле звена полимера авторы не показывают метильные группы и кремний, но при этом отмечают, что данные группы атомов входят в состав полимера в небольшом количестве [80].



Авторы работы [81] предложили метод получения органохлорсилилборанов гидроборированием дихлорборан-, моноклорборан- и боран-диметилсульфидов с дихлорметилвинилсиланом и трихлорвинилсиланом с дальнейшей ступенчатой заменой силилзамещенных хлорборанов гексаметилдисилазаном. После сшивания при температурах 300÷400 °С и дальнейшего пиролиза при 1000 °С была изготовлена керамика, которая сохраняла аморфную структуру до 1600 °С.

Путем гидроборирования метилвинилдихлорсилана с диметилсульфидбораном с образованием трис(метилдихлорсилилэтил)борана получали

полиборосилазан [16], который затем подвергли аммонолизу (рис. 1.5, а). По данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B и ^{29}Si , синтезированный ПБСз может быть представлен в виде сетки, состоящей из фрагментов циклического олигосилазана, двумерно-сшитых через последовательность химических связей Si-C-C-B-C и Si-C-B (рис. 1.6).

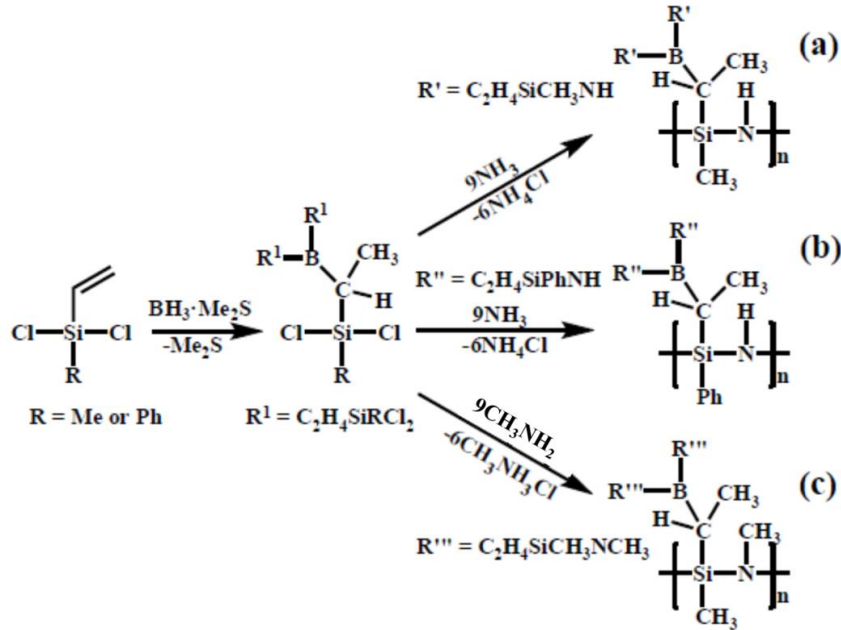


Рисунок 1.5 – Схема получения полиорганоборосилазанов из мономерных трис(хлорсилилэтил)боранов [16, 17, 82]

Полученная на основе таких ПБСз керамика SiBCN характеризовалась термостойкостью до 2000 °С. Этот способ широко используется для синтеза различных полисилазанов, модифицированных бором, путем аммонолиза мономерных трис(хлорсилилэтил)боранов.

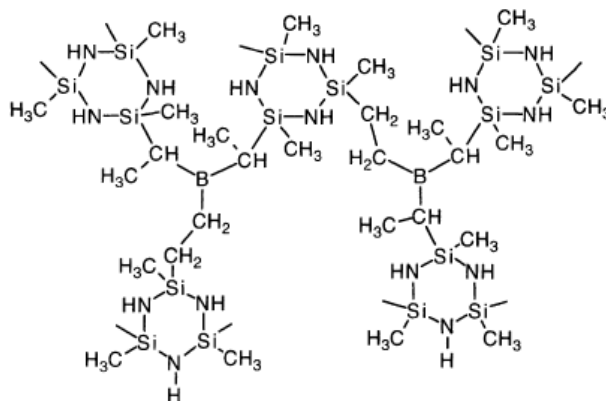


Рисунок 1.6 – Структура циклического олигоборосилазана, двумерно-сшитых через последовательность химических связей Si-C-C-B-C и Si-C-B [16]

На основе полиборосилазанов (рис. 1.5, b) была получена термически стабильная керамика до 2200 °С [17]. Пиролиз фенилсодержащих ПБСз типа $[B(C_2H_4Si(Ph)NH)_3]_n$, $[B(C_2H_4Si(CH_3)NH)_2-(C_2H_4Si(CH_3)N(SiH_2Ph))]_n$ и $[B(C_2H_4Si(CH_3)-N(SiH_2Ph))_3]_n$ при 1050 °С в аргоне привел к образованию аморфной керамики: $Si_{2.9}B_{1.0}C_{14}N_{2.9}$, $Si_{3.9}B_{1.0}C_{11}N_{3.2}$, и $Si_{5.3}B_{1.0}C_{19}N_{3.4}$, соответственно. Такая керамика была устойчива к кристаллизации до 1700 °С и термодеструкции в аргоне до 2200 °С. Кристаллические фазы Si_3N_4 и SiC обнаружены только в образцах, нагретых до 2200 °С при атмосферном давлении в аргоне. Согласно термодинамическим расчетам, Si_3N_4 при такой температуре в среде аргона должен был разложиться на элементы кремний и азот, однако наличие Si_3N_4 в полученных материалах указывает, что присутствующие в объеме керамики атомы углерода и бора стабилизировали Si_3N_4 фазу.

Позднее, были синтезированы Si-метил- и N-метилсодержащие полиборосилазаны [82] с использованием двухстадийного описанного выше подхода, но с последующим аминоллизом метиламином (рис. 1.5, c). Метильные группы на атомах кремния и азота замедляли образование поперечных связей полимерных предшественников во время термической обработки и приводили к контролируемым вязкоупругим свойствам, что способствовало формированию волокон из расплава полимера. Полученные керамические волокна $Si_{3.0}B_{1.0}C_{5.0}N_{2.4}$ имели предел прочности при растяжении 1,3 ГПа и модуль Юнга 172 ГПа.

На основе полиборосилазанового прекурсора, синтезированного одновременным взаимодействием BCl_3 и CH_3HSiCl_2 с ГМДСз [83], были получены аморфные волокна SiBCN, обладающие высокой устойчивостью к окислению. Керамические волокна SiBCN с химическим составом $SiB_{0.9}C_{1.6}N_{2.4}$, были изготовлены в результате пиролиза при 1300 °С отвержденных волокон с последующей термообработкой до 1500 °С в атмосфере азота. Волокна SiBCN в основном состояли из аморфных сеток SiN_3C , SiN_4 , гексаатомных колец BN, BN_2C и свободных углеродных кластеров.

Взаимодействием ГМДСз и BCl_3 [84] на основе синтезированного волокнообразующего олигоборосилазана были получены полые волокна состава

Si-B-N с диаметром 16 мкм. Волокна отверждали химическим путем при температуре 80 °С в течение 30 минут в среде HSiCl_3 (скорость нагрева 4 °С/мин). Керамизация волокон проводилась при температуре 1000 °С (скорость нагрева 5 °С/мин) в токе NH_3 . Изготовленные Si-B-N волокна имели предел прочности на разрыв 1,03 ГПа, а модуль упругости 106 ГПа.

Выделено несколько основных методов получения полиборосилазановых прекурсоров: «мономерный», «полимерный», а также метод «дегидрогенизирующего связывания» в присутствии катализаторов (рис. 1.7) [85, 86].

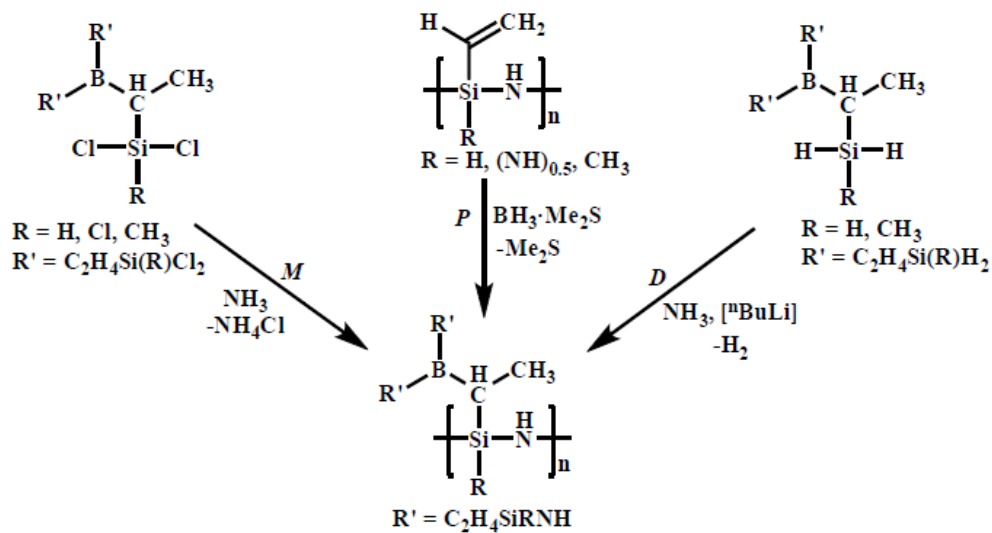
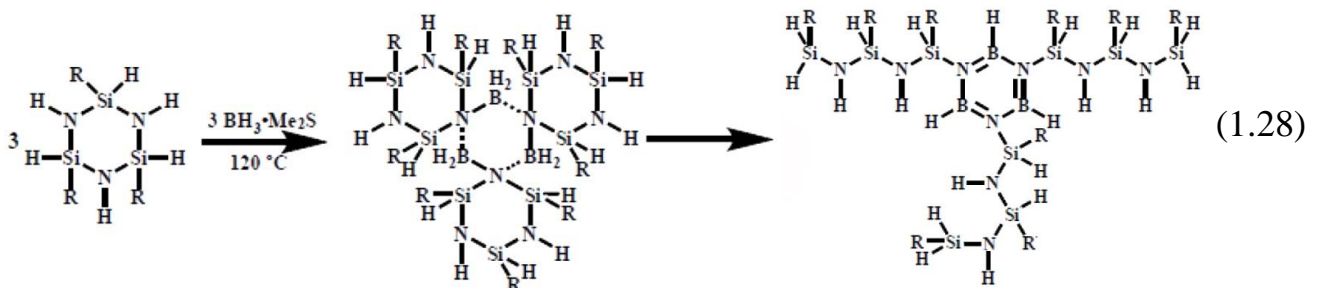


Рисунок 1.7 – Схема получения полиорганоборосилазана с использованием различных путей реакции: М - мономерный путь, Р - полимерный путь, D - дегидрогенизирующее связывание [85, 86]

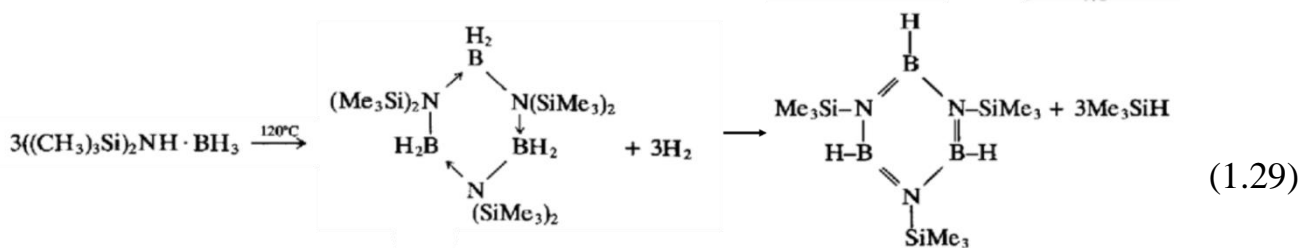
Аммонолизом винилпроизводных хлорсиланов $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}(\text{R})\text{Cl}_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) с последующим гидроборированием был синтезирован высокосшитый полиборосилазан общей формулы $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{NH})_{1,5})_3]_n$, который выпадал из раствора в виде осадка [87].

Новый подход в получении боросилазановых предкерамических полимеров был предложен, взаимодействием комплекса боран-диметилсульфида ($\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$) с циклическими олигосилазанами [87], например, с такими как метилциклосилазан $[\text{CH}_3\text{HSi}(\text{NH})]_n$ ($n=3, 4$), синтезированный аммонолизом $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ (схема 1.28). Первая стадия включала образование комплекса боран-

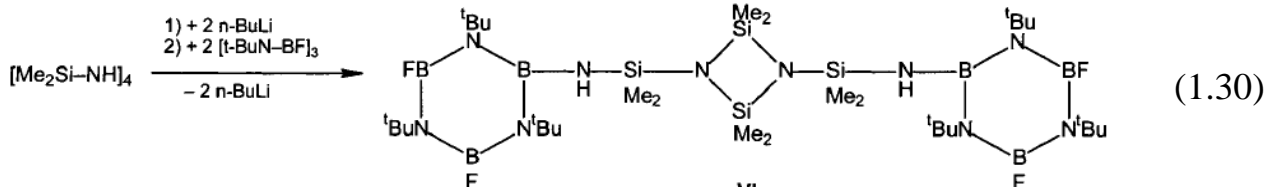
циclosилазана с последующим термическим отщеплением водорода и образованием боразольного кольца ($B_3N_3H_6$), где циклосилазановые кольца сохраняли свою структуру. Далее, в результате раскрытия циклосилазановых колец были образованы боразиновые кольца. В итоге из полученного полиборосилазанового прекурсора при пиролизе в инертной среде была получена борсодержащая карбонитридокремниевая керамика с выходом неорганического остатка до 90 мас. %.



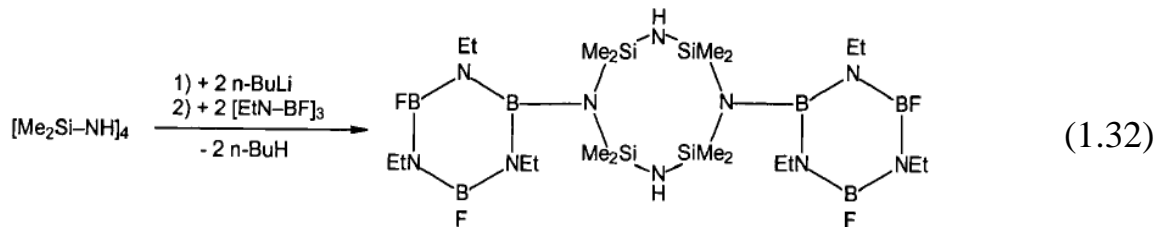
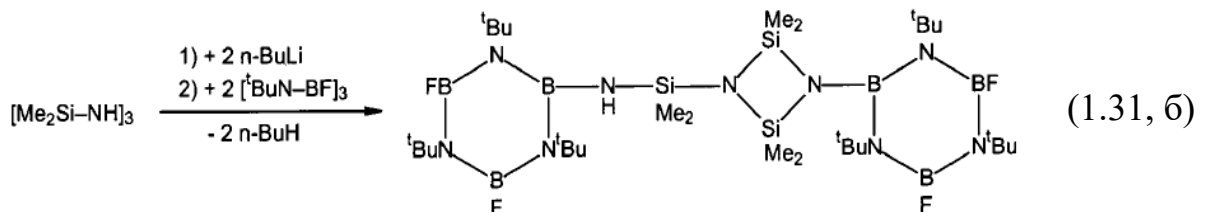
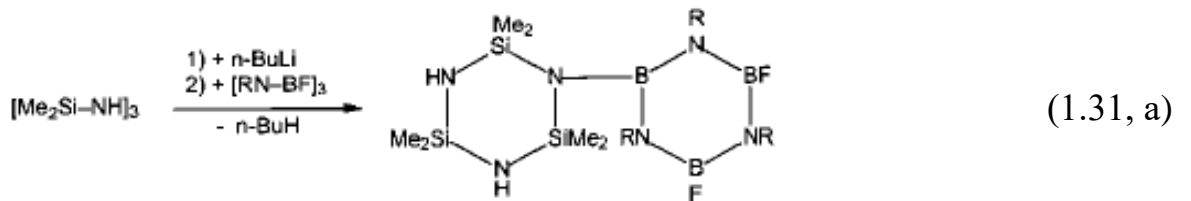
Установлено, что при взаимодействии диборана с ГМДСз образовывался промежуточный продукт $[(CH_3)_3Si]_2NH \cdot BH_3$, нагревание которого до $120\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к получению замещенных боразолов (схема 1.29). После пиролиза таких соединений в токе аммиака при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ образовывалась керамика, содержащая отдельные Si_3N_4 и BN фазы [88].



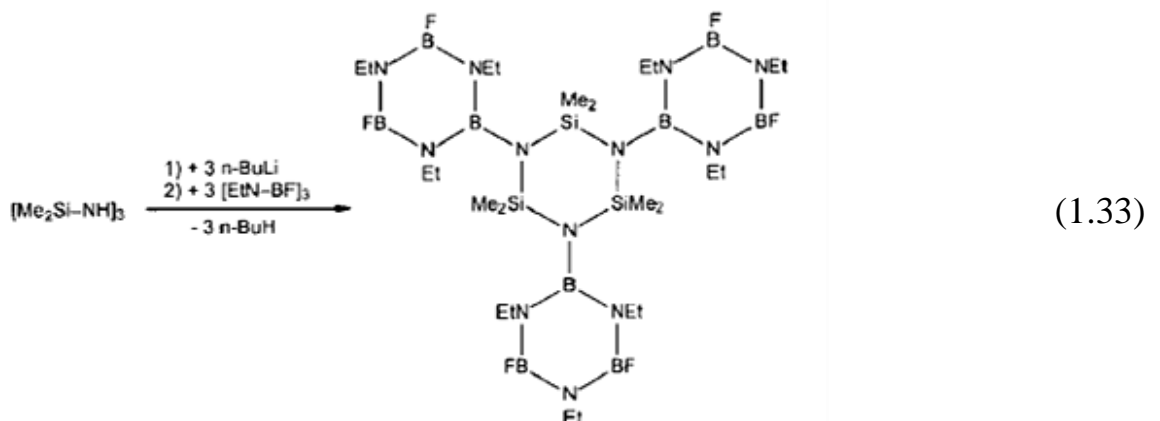
В связи с высокой термомеханической устойчивостью SiBCN-керамики, включающей бор как основной структурный элемент, интерес вызывают работы, в которых в качестве потенциальных предкерамических прекурсоров синтезированы олиго- и полиборосилазаны самых разных структур. Например, был разработан метод получения соединения с центральным циклодисилазановым и двумя боразольными фрагментами и соотношением элементов $Si:B:N=2:3:5$ [6], основанный на взаимодействии октаметилциклотетрасилазана и 1,3,5-третретбутил-2,4,6-три-фтор-боразола (схема 1.30).



Было также показано, что схожим образом реагирует гексаметициклотрисилазан и с 1,3,5-три-третбутил-2,4,6-трифтор-боразолом (схема 1.31, а, б). Взаимодействие октаметициклотетрасилазана с 1,3,5-триэтил-2,4,6-трифтор-боразолом приводило к образованию другой структуры, с циклотетрасилазановым фрагментом (схема 1.32).

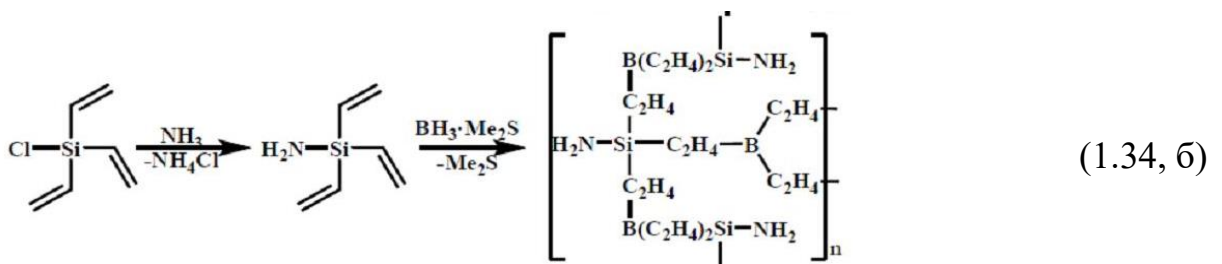
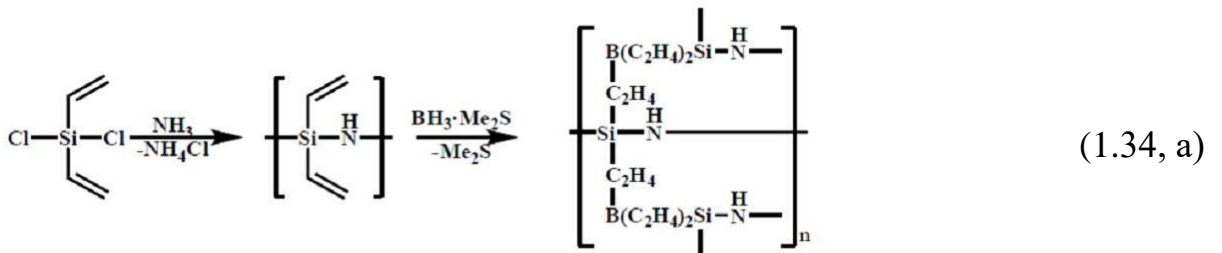


Реакцией гексаметициклотрисилазана с 1,3,5-триэтил-2,4,6-трифтор-боразолом был получен продукт, состоящий из центрального циклотрисилазанового и трех боковых боразольных фрагментов (схема 1.33).



Гидроборированием винильных групп смеси 1,3,5-триметил-1',3',5'-тривинилциклотрисилазана с триметиламинбораном $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ в атмосфере азота синтезировали полиборосилазановые прекурсоры. Изготовленная из данного продукта нанокерамика $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ сохраняла аморфную структуру до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [89].

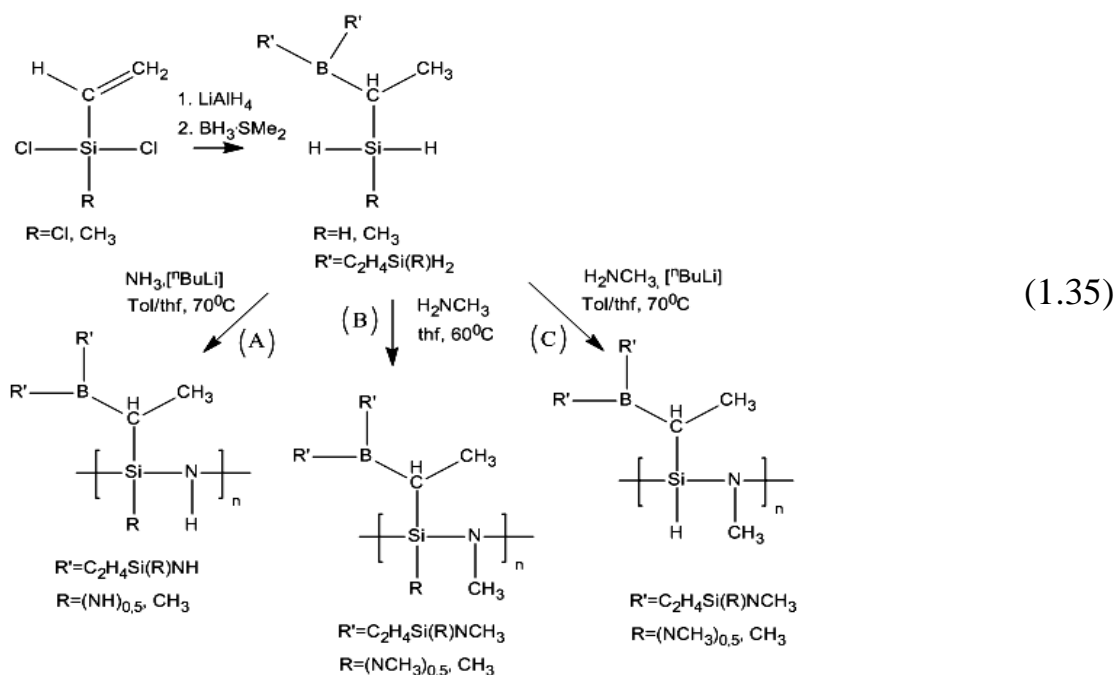
Атомарное соотношение бора к кремнию в полиборосилазанах часто ограничено соотношением 1:3, поскольку используемые для модификации силаны обычно имеют одну связанную с атомом кремния винильную группу для присоединения бора и реакция протекает по винильной группе силана с В-Н фрагментом борана [90]. Гидроборирование алкенильных звеньев с помощью борсодержащих молекул, таких как B_2H_6 или $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{L}$, имеющих по три В-Н-связи может протекать с тремя винильными группами. Используя силаны с несколькими винильными группами при атоме кремния, например, дивинилсиланы (схема 1.34, а) и тривинилсиланы (схема 1.34, б), можно получать керамические прекурсоры керамики SiBCN с атомным соотношением Si/B равным 3:2 или 1:1 [90, 91]. ИК-спектроскопические исследования полиборосилазанов, синтезированных по схемам 1.34, а, б, показали присутствие полос поглощения 1460 см^{-1} , характерных для деформационных колебаний связей CH_2 .



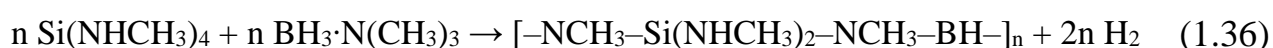
В отличие от метилзамещенных групп использование винильных придает полимеру «скрытую реакционную способность» и тогда в ходе пиролиза может протекать процесс сшивания полисилазанового прекурсора. Выход неорганического остатка при пиролизе таких полимеров составляет более 90 мас.%. Однако основным недостатком указанных выше полиборосилазанов является их плохая растворимость из-за образования плотной высокосшитой структуры. Поэтому, для предотвращения быстрого гелеобразования при добавлении диметилсульфид бора, реакции проводили в разбавленном растворе [91].

Для увеличения содержания бора в синтезированных полисилазанах реакцией гидроборирования виниловых групп также использовали замещенные бораны H_2BR или HBR_2 , где R-органический радикал или атом галогена [92]. Таким образом, одна молекула бора присоединяется только к двум или к одной винильной группе. В полученных полиборосилазанах атомное отношение B/Si могло составлять до 1:1.

Полиборосилазановые прекурсоры керамики SiBCN можно синтезировать аммонолизом (схема 1.35, A) и аминализом (схема 1.35, B, C) трис-(гидридсиллилэтил)борана общей формулы $B(R-Si(CH_3)_nH_{3-n})_3$ ($n=0-2$; $R=C_2H_4, CH_2CH_2, CHCH_3$) [93, 94].

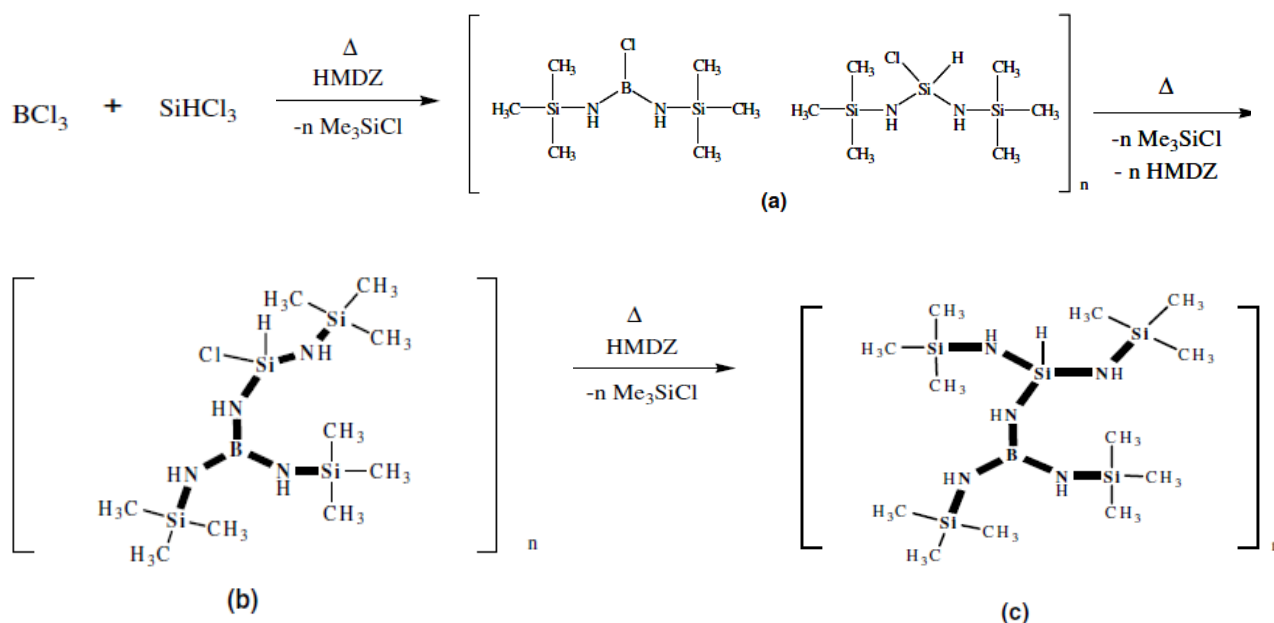


Взаимодействием тетраакс(метиламино)силана с триметиламинобораном $\text{BH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, растворенным в смеси толуола с триэтиламино, был получен твердый линейный полиметилборосилазан (схема 1.36). Пиролиз полиметилборосилазана проводили в сухом аммиаке при 1000°C в течение 12 часов. Далее керамический продукт был подвергнут термообработке в течение 6 часов при 1500°C в атмосфере азота. В результате была получена бесцветная, аморфная керамика с выходом 60-70 мас.%, которая не кристаллизовалась даже после термообработки при 1500°C в течение 72 часов [95].



Взаимодействием HSiCl_3 , BCl_3 и ГМДСз в мольном соотношении 1:1:4 [96] был синтезирован полимерный прекурсор керамики SiBCN (схема 1.37).

Схема 1.37.



На начальном этапе синтеза, реакционная масса содержала большое число низкомолекулярных продуктов с основной цепью C-Si-B-N. При повышении температуры до 200°C благодаря межмолекулярным взаимодействиям происходило сшивание продукта. В результате был получен белый порошок – прекурсор керамики типа SiBCN , строение которого представлено на рисунке 1.8.

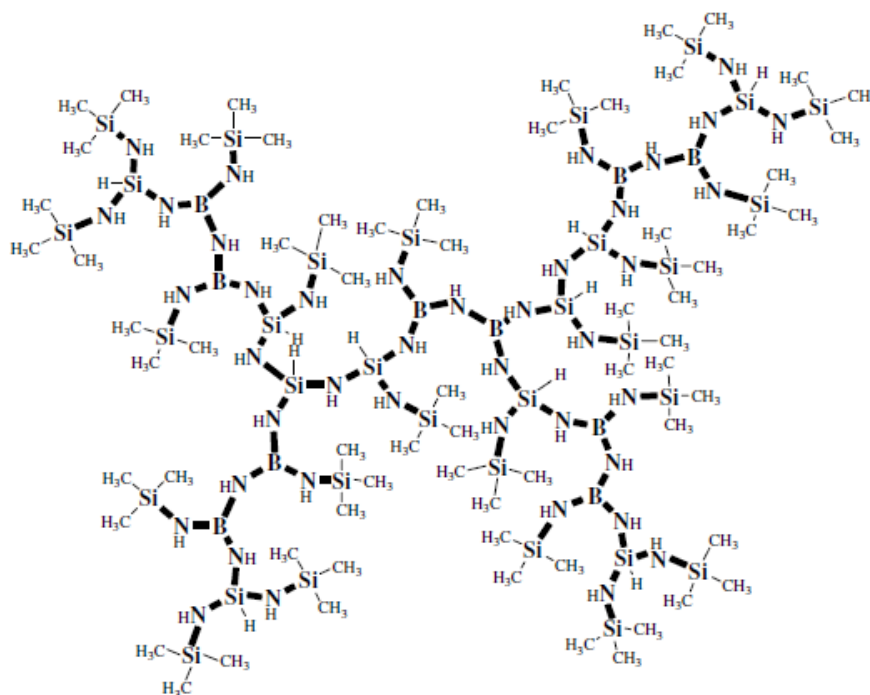


Рисунок 1.8 – Структура твердого прекурсора керамики типа SiBCN [96]

В спектре ЯМР на ядрах ^{11}B присутствует широкий сигнал в диапазоне $25\div 30$ м.д., соответствующий BN_3 фрагментам, которые могут служить диффузионными барьерами, ингибирующими разложение при высоких температурах.

Структура полученного полимера исследовалась методом ИК-спектроскопии (рис. 1.9).

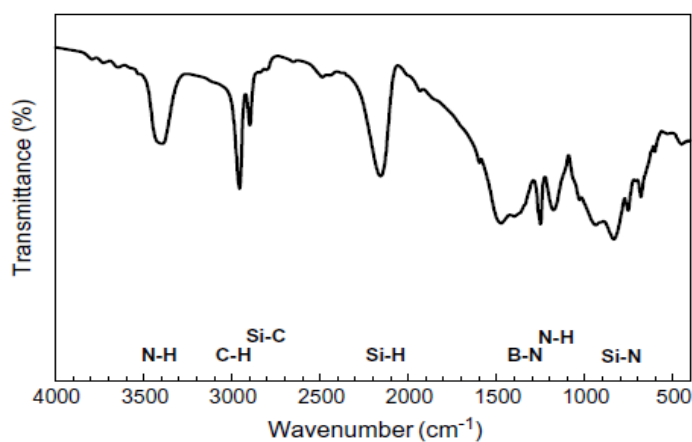


Рисунок 1.9 – ИК-спектр прекурсора керамики типа SiBCN [96]

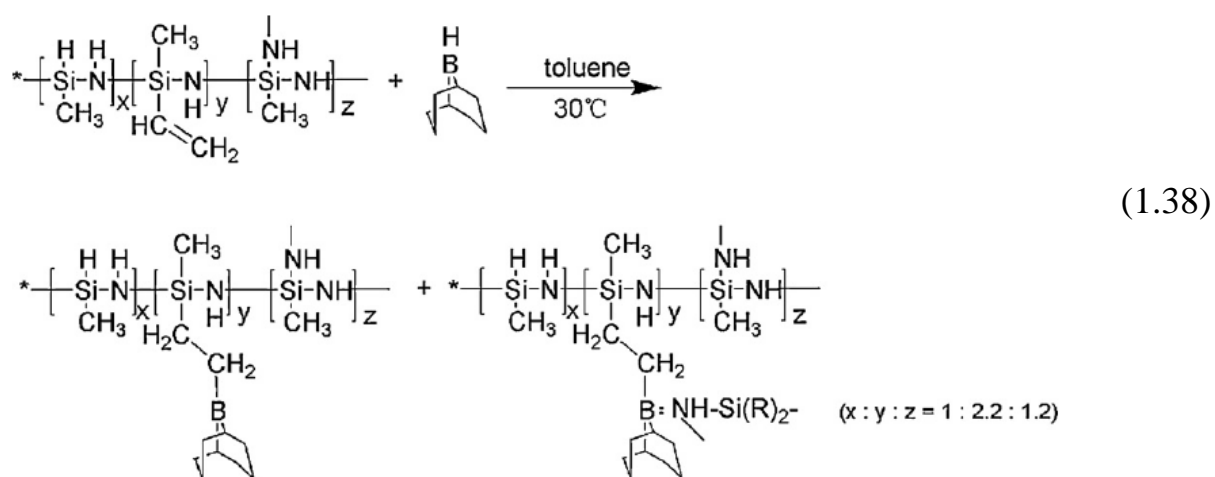
Полосы поглощения связей N-H и Si-H наблюдались при 3393 см^{-1} , 1176 см^{-1} и 2156 см^{-1} , соответственно. Интенсивная и широкая полоса C-H группы проявлялась в области $1403\text{-}1408\text{ см}^{-1}$. Связь B-N наблюдалась в области 1380 см^{-1} .

Острые пики были отнесены к связям C-H (2956 см^{-1}) и Si-C ($1252, 2899 \text{ см}^{-1}$). Широкий пик в области 835 см^{-1} был отнесен к связи Si-N, присоединенной к бору, а в области 940 см^{-1} – Si-N-Si связям, образованным в результате межмолекулярного взаимодействия полимерных кластеров [96].

Согласно данным РФА [96] получаемая из предкерамического полимера пиролизом до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ керамика SiBCN имела аморфную структуру. При $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ в образце происходили процессы кристаллизации, которые авторы связывали с образованием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и SiC фаз. Таким образом, установлено, что присутствие атомов бора в керамике препятствует кристаллизации образцов вплоть до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Выход керамики после термообработки составил: 72% при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 62% при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ и 53% при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

Следует отметить, что «полимерный» способ получения полиорганоборсиланов обеспечивает очень высокую производительность, сравнительно экономичен, имеет высокий выход, характеризуется высокими скоростями реакций и не требует сепарации солей.

Например, взаимодействием полисилазана с 9-борбицикло-[1,3,3]нонаном (9-ББН) получена серия предкерамических полиборосилазанов (ПБСз) [97], отличающаяся друг от друга массовой долей 9-ББН (схема 1.38).



Массовые соотношения бора к исходному полисилазану составляли 1% (ПБСз-1), 3% (ПБСз-2) и 5% (ПБСз-3). Синтезированные ПБСз представляли собой прозрачные вязкие жидкости, растворимые в обычных органических

растворителях. Функциональные группы полиборосилазанов были определены с помощью ИК-спектроскопии (рис. 1.10). Полиборосилазаны содержали характерные пики сополисилазана и 9-борбицикло-[1,3,3]нонана. Пик поглощения С-Н связей (3055 см^{-1}) в $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группах значительно уменьшался после гидроборирования, тогда как пик С-Н ($2830\text{--}2920\text{ см}^{-1}$) в CH_2 группах увеличивался. Кроме того, с увеличением содержания бора соотношение интенсивностей пиков $(\text{C}=\text{C})/(\text{Si}-\text{CH}_3)$ постепенно снижалось. Все это указывало на то, что $\text{C}=\text{C}$ группы участвовали в реакции гидроборирования. Однако наличие в ИК спектрах полос остаточных $\text{C}=\text{C}$ групп показало, что модификация полисилазана бором проходила не полностью.

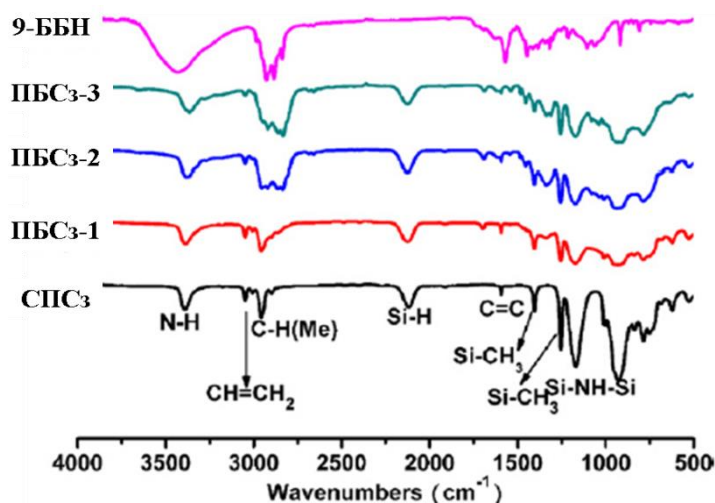


Рисунок 1.10 – ИК-спектры полиборосилазанов [97]

В ЯМР-спектрах на ядрах ^{11}B полиборосилазанов (рис. 1.11) наблюдался сигнал с химическим сдвигом в области 28 м.д., характерный для 9-ББН. Мультиплеты в интервале от -4 до 0 м.д. относились к фрагментам $\text{R}_3\text{B}:\text{N}$ в полиборосилазанах, которые частично координированы с парой электронов N. Сигналы при 90 м.д. были вызваны ядрами бора, связанного с тремя атомами углерода [97]. Исследование методом ИК-спектроскопии изменений в структуре полиборосилазанов после термообработки при различных температурах (рис. 1.12) показало, что в диапазоне $180\div 500\text{ °C}$, полосы N-H (3385 см^{-1} , 1175 см^{-1}) и Si-H (2120 см^{-1}) резко уменьшались в результате реакций дегидрирования и трансаминирования.

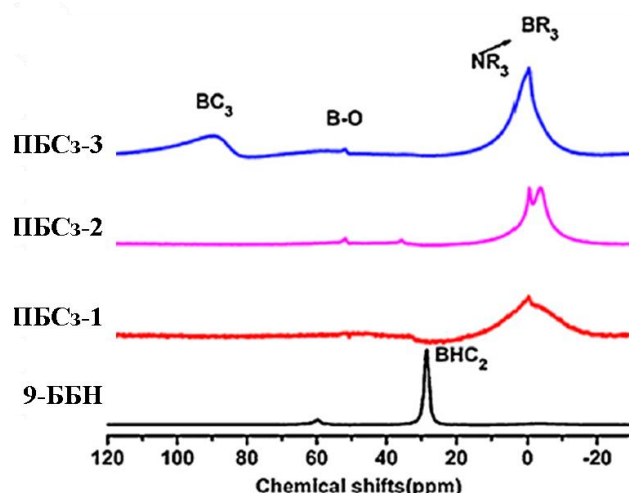


Рисунок 1.11 – ЯМР-спектры на ядрах $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ полиборосилазанов [97]

При $700\text{ }^\circ\text{C}$ полосы поглощения $2830\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ связей С-Н полиборосилазана исчезали из-за полного деметилирования полиборосилазана. В интервале температур $500\div 700\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалось частичное разложение органических групп и уменьшение интенсивности полос поглощения связей N-H (3385 cm^{-1} , 1175 cm^{-1}) и Si-CH₃ (2980 cm^{-1} , 1250 cm^{-1}). Важным результатом было сохранение связей B-N (1380 cm^{-1}), Si-N (1000 cm^{-1}) и Si-C (900 , 780 cm^{-1}) в процессе пиролиза до температур $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выше, до получения керамики. Керамический выход аморфной керамики на основе полиборосилазанов при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ составил от 62,2 до 79,9 мас. %.

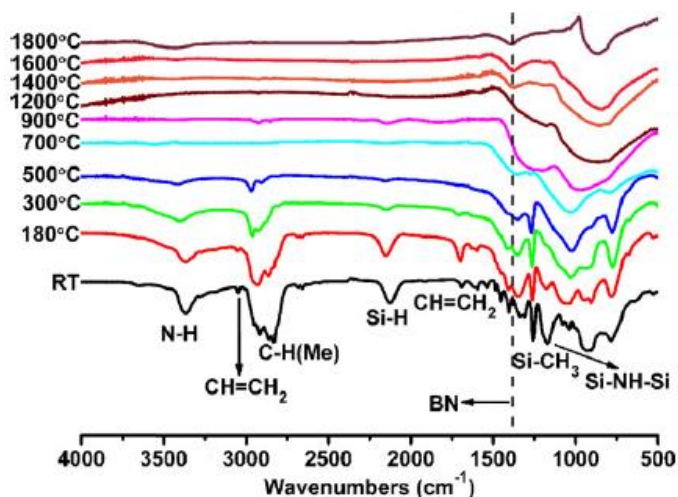
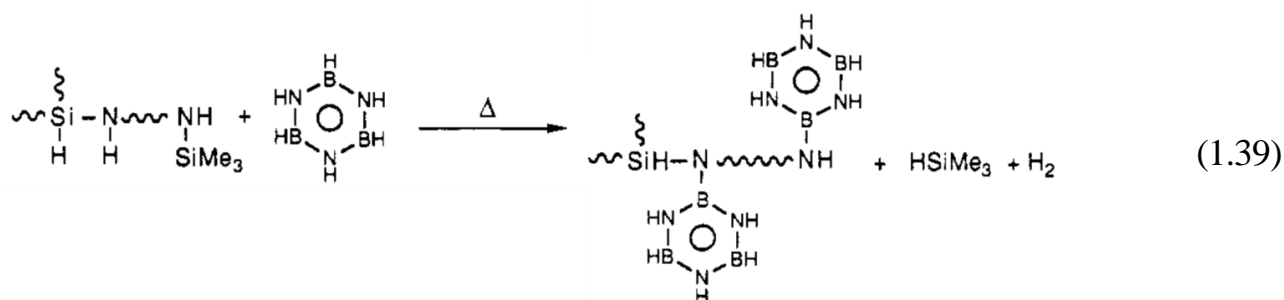


Рисунок 1.12 – ИК-спектры полиборосилазанов после термообработки при различных температурах [97]

При дальнейшем нагревании образцов до 1200 °С на дифрактограммах РФА на аморфном гало появлялся пик графита. А при 1600 °С в объеме керамики образовывались нанокристаллы β -SiC. Нагрев до 1800 °С приводил к росту пиков кристалличности и появлению рефлексов α -SiC фазы. Кроме того, методом РФА показано, что при увеличении содержания бора до 5 мас.% в керамике ПБСз-3 дополнительно образуются фазы β -Si₃N₄ и h-BN. Следует отметить, что в керамике на основе исходного полисилазана после пиролиза при 1800 °С наблюдалось исчезновение образованной фазы Si₃N₄ [97]. Таким образом, авторы показали, что атомы бора могут ингибировать разложение Si₃N₄.

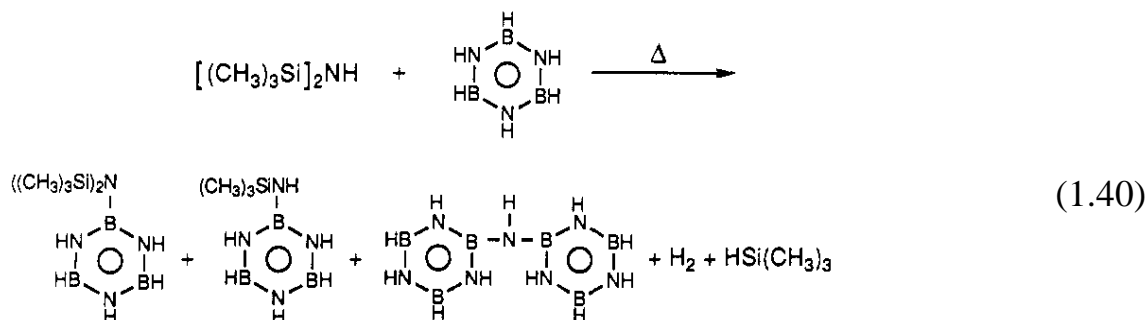
Присутствие бора в структуре керамики и рост его концентрации приводит к значительному уменьшению размеров кристаллических SiC зерен [97]. Исследование микроструктуры керамики методом ПЭМ показало, что размер зерна β -SiC керамики на основе полисилазана составляет 100 нм, в то время как размер зерна керамики ПБСз-1, ПБСз-2, ПБСз-3 составил 63 нм, 27 нм и 16 нм, соответственно. Таким образом, образующиеся при высоких температурах межфазовые границы BN-SiC могут быть диффузионными барьерами, значительно замедляющими рост SiC кристаллических структур.

Для получения двухфазной аморфной керамики SiC/Si₃N₄ и керамических волокон, в качестве прекурсора использовали полигидридсилазан (ПГСз) и модифицированные производные на его основе [98]. При взаимодействии ПГСз с боразином, образуется полимер, в котором боразиновые циклы присоединяются к полисилазановой матрице через B-N связи (схема 1.39). Модифицированный таким образом ПГСз имеет ММ=5000÷24000 и содержит от 2 до 17 мас.% бора.



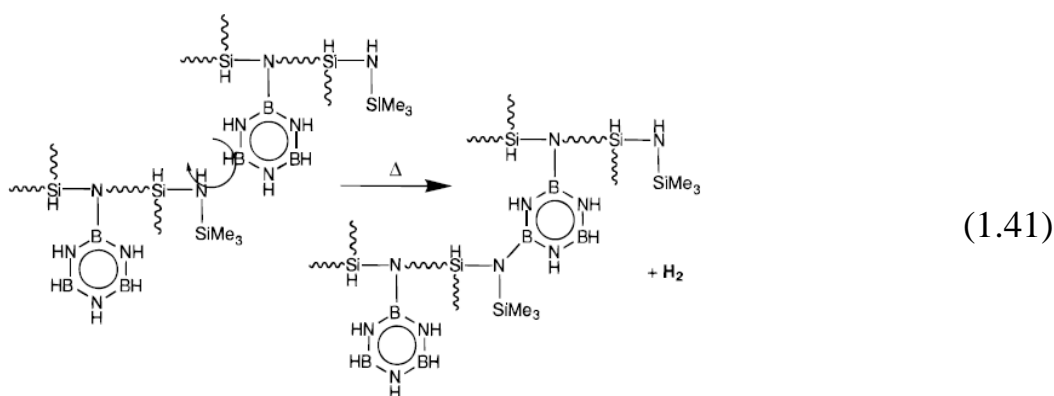
Приведенные химические сдвиги, характерны для замещенных боразинов, что свидетельствует о сохранении циклов [98]. Связанная через B-N связи

структура боразин-полигидридсилазана дополнительно была изучена при проведении реакций боразина с ГМДСз в вакууме при 70 °С в течение 22 часов. В результате было получено несколько продуктов с В-N связями, которые образуются в результате реакций элиминирования как водорода, так и триметилсилана (схема 1.40).

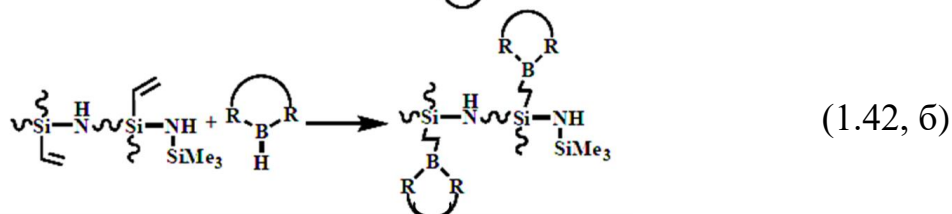
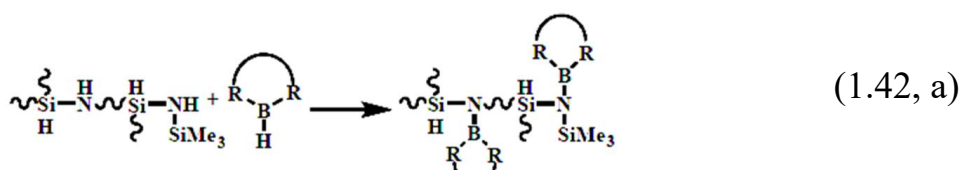


В данной реакции не обнаружено продуктов, которые найдены при дегидрополимеризации боразина, например, диборазола. Это позволило авторам предположить, что группы NH и BH в боразине менее химически активны, чем вторичные связи N-H или N-SiMe₃ в ПГСз. По данным ТГА выход сухого остатка для модифицированного боразолом полигидридсилазана находится в интервале 72-76 мас.% и оказался выше, чем для немодифицированного полимера. Изучение ТГА модифицированных боразолом полимеров позволило установить многоступенчатый процесс потери массы в процессе пиролиза. В отличие от керамических SiCN материалов, SiBCN-керамика из модифицированных боразолом полимеров имеет аморфную структуру, которая сохраняется до 1400 °С. Кроме того, после нагрева SiBCN-керамики до 1700 °С, согласно данным РФА, в ее объеме наблюдается только частичная кристаллизация с образованием аморфной фазы и трех дополнительных кристаллических фаз: β-SiC; α-SiC и β-Si₃N₄. А нагрев данного материала до 1800 °С приводит к полной кристаллизации образца. При этом преобладают микрочастицы β-Si₃N₄ и β-SiC. В то же время SiNC-керамика, полученная из немодифицированного ПГСз, при 1700 °С разлагается с выделением N₂ до образования поликристаллического SiC материала [98].

Из-за реакционной способности ВН-групп в присоединенных боразольных кольцах, в объеме борсодержащих полимеров продолжают протекать реакции сшивки, приводящие при нагреве к росту ММ и неконтролируемой вязкости прекурсора (схема 1.41) [99]. Поэтому такие полимеры, как правило, используются для получения пропитывающих составов на основе керамообразующих полимерных растворов и не применяются, когда требуется стабильная вязкость расплава, например, для изготовления волокон [83].

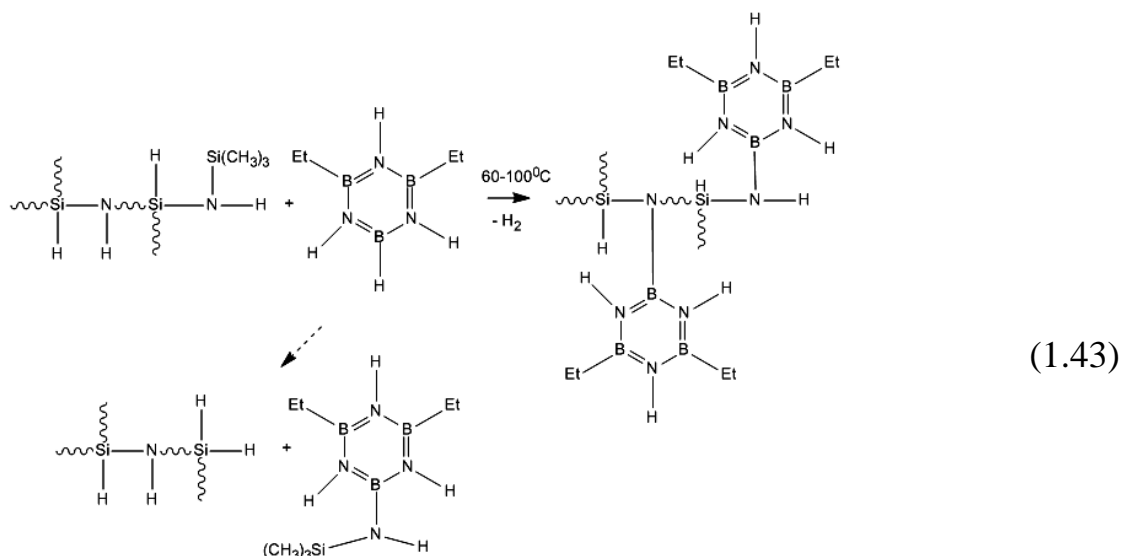


Для ингибирования реакций сшивания групп В-Н и Si-Н [100, 101] был синтезирован модифицированный бором полигидридсилазан с монофункциональными боранами. Для этого использовалось несколько способов: реакция дегидрирования между полисилазаном и монофункциональным бораном (схема 1.42, а); реакция гидроборирования по группам В-Н борана и винильным группам полисилазана (схема 1.42, б).



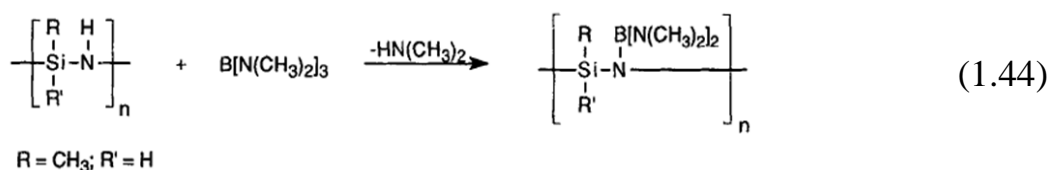
В качестве монофункциональных боранов при взаимодействии с ПГСз были использованы моноэтилборазин, 2,4-диэтилборазин, пинаколборан, 1,3-диметил-1,3-диаза-2-борапятичленник с контролируемым содержанием бора от 1 до 5 мас.% [101].

У синтезированных таким способом бормодифицированных ПГСз отсутствовали ВН-группы (схема 1.43). Модифицированные ПГСз с высокими концентрациями бора отличались более низкими ММ, чем исходный ПГСз.



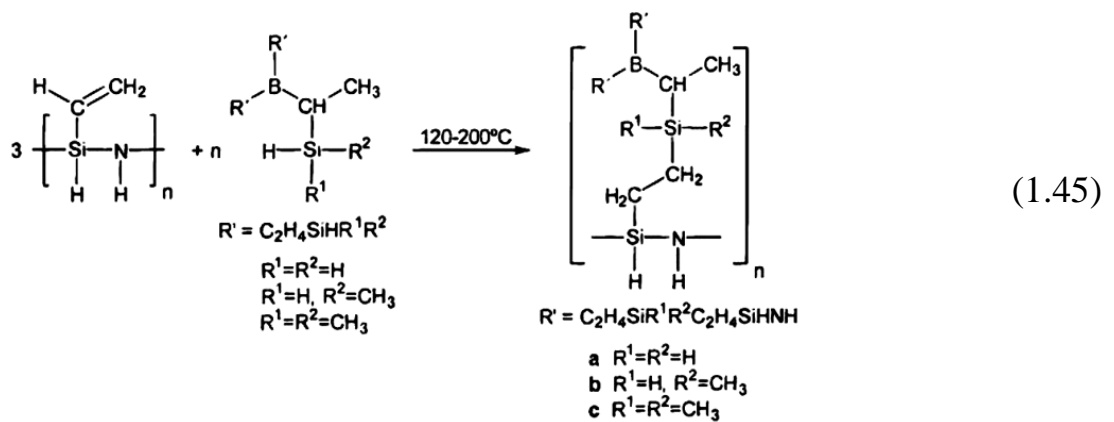
При изучении реакций пиролитического превращения при 1400 °С полимера пинаколборана-ПГСз с самым высоким содержанием бора было установлено образование SiBCN-керамики с содержанием бора 1÷3 мас.%, которая отличалась высокой термической устойчивостью и содержала 23 мас% азота при 1800 °С. Данная керамика сохраняла аморфную структуру до 1600 °С, а при 1800 °С в ее объеме было зафиксировано начало процесса образования кристаллической фазы β-SiC [102].

Взаимодействие полигидридметилсилазана $((\text{CH}_3)_2\text{SiNH})_m(\text{CH}_3\text{SiHNNH})_n$ с трис(диметиламино)бораном приводило к образованию борсодержащего полигидридметилсилазана (схема 1.44) [102]. Дальнейшее межмолекулярное трансаминирование продукта вызывало его сшивание по N-B-N связям и после пиролиза при температуре 1000 °С в аргоне выход SiBCN-керамики составлял 74 мас.%, с содержанием бора 1,1 мас.%. В результате была получена керамика, имеющая брутто формулу $\text{SiB}_{0,054}\text{C}_{0,65}\text{N}_{1,06}$.



Опубликованы данные о синтезе полиборосилазана, полученного взаимодействием поли-N-метилсилазана $[\text{SiH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)]_n$ с амминбораном BH_3NH_3 , а также с комплексом триметиламинборана $\text{BH}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в присутствии рутениевого катализатора $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [103, 104]. Был получен вязкий ПБСЗ с выходом неорганического остатка 50 мас.%, после пиролиза при 1000 °С.

По «полимерному» способу были синтезированы олигоборосилазаны общей формулы $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiR}^1\text{R}^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-SiHNNH})_3]_n$, для чего осуществляли взаимодействие олиговинилсилазана $[(\text{H}_2\text{CH}=\text{CH})\text{SiH-NH}]_n$ с трис(гидридосилилэтил)-боранами общей формулы $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-SiHR}^1\text{R}^2)_3$ (схема 1.45) [105].



Методом ТГА были изучены процессы пиролитического разложения образцов **a**, **b**, **c** олигоборосилазанов с различными радикалами до их превращения в керамику (рис. 1.13). Основной процесс термического разложения начинался с 200 °С и завершался примерно при 600 °С. Незначительная потеря массы 1÷2 мас.% при последующем нагреве до 1300 °С была связана с выделением водорода в результате реакции дегидрирования. Для полимерных прекурсоров **a** и **b** (схема 1.45) наблюдался высокий выход керамического остатка 83 мас.% и 82 мас.%, соответственно. Для сравнения, вследствие недостаточной интенсивности процессов образования сшивок, выход керамики для образца **c** был ниже и составлял 64 мас.%.

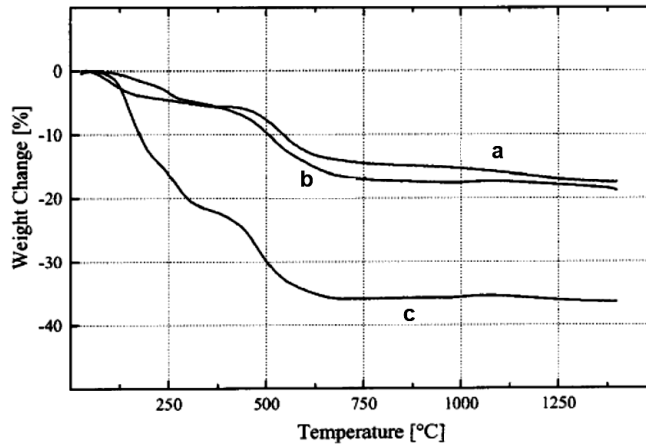


Рисунок 1.13 – ТГА образцов ПБСз **a**, **b** и **c** со скоростью нагрева 2 °С/мин, в процессе их превращения в керамику [105]

С помощью ТГА [105] исследовали термическую стабильность всех трех типов SiBCN-керамики **a**, **b** и **c** в диапазоне температур до 2150 °С в инертной среде (рис. 1.14) и установили существенные различия в термостабильности разных типов керамических образцов. Материал **b** начинал разлагаться после 2000 °С, тогда как керамика **a** разлагалась уже при 1850 °С, а образец **c** оказался наименее стабильным и терял вес начиная с 1450 °С. Вероятно, наличие двух CH_3 групп при атоме Si, полностью блокирует процессы образования сшивок при пиролитическом превращении образца **c** в керамику.

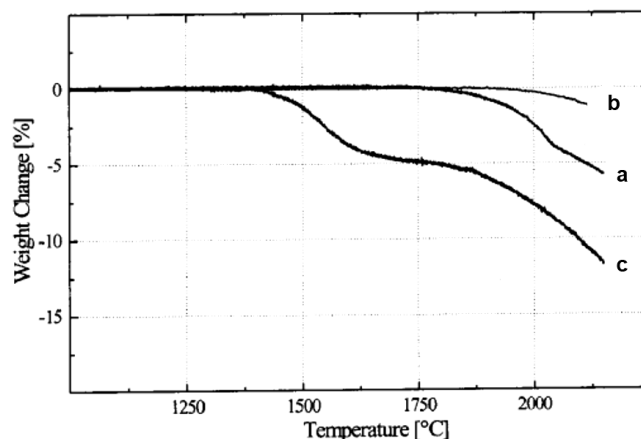


Рисунок 1.14 – ТГА образцов керамики **a**, **b** и **c** в атмосфере аргона со скоростью нагрева 2 °С/мин от 1400 °С

Методом ТГА на воздухе была исследована термоокислительная стойкость всех трех типов образцов SiBCN-керамики (рис. 1.15). Нагрев образцов **a** и **b** приводил к приросту массы, не более 0,3 мас.%, связанному с образованием

оксидной пленки, которая защищала керамику от дальнейшего окисления. Для образца **с** при нагреве наблюдалась более значительная потеря массы, которая при температуре 600 °C составила 1,3 мас.%, а при температуре 1700 °C более 2 мас.%. Таким образом, природа заместителей, связанных с атомом кремния, оказывает существенное влияние на выход керамики. Образцы керамики **а** и **б**, имеющие высокую степень сшивки в объеме, характеризуются более низкими коэффициентами диффузии молекул O₂ и, как следствие, высокой термоокислительной стабильностью до 1700 °C и более, в отличие от образца **с** относительно малой степенью сшивки [105].

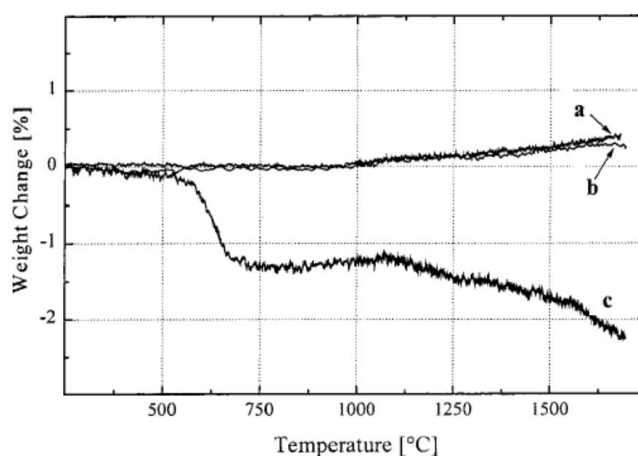
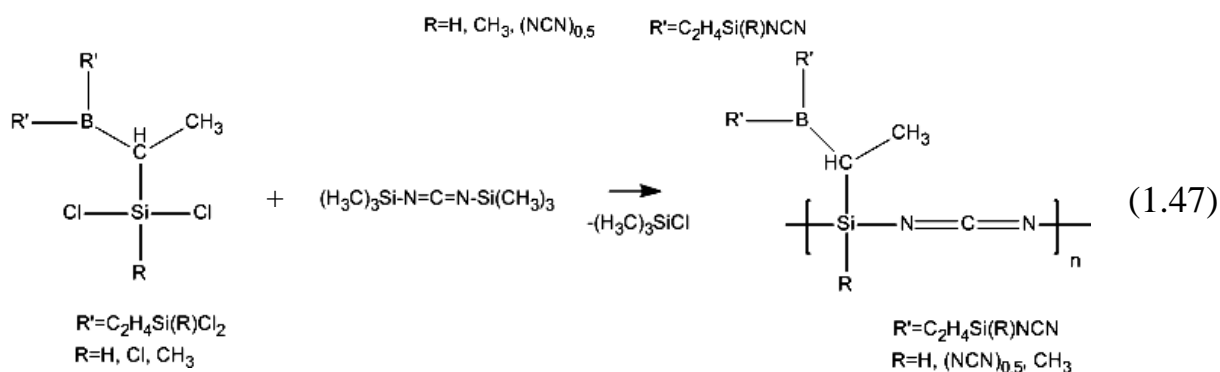
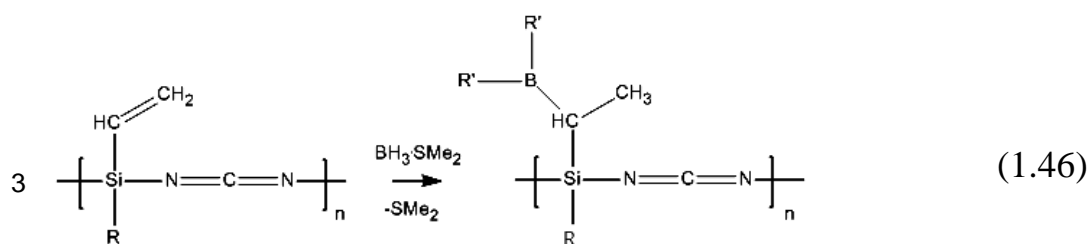


Рисунок 1.15 – ТГА образцов керамики **а**, **б** и **с** в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 °C/мин от 1000 °C и выше [105]

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы **а** и **б** имеют аморфную структуру вплоть до 1600 °C. Дальнейший нагрев приводил к образованию кристаллических фаз нитрида и карбида кремния [105].

На основе синтезированных образцов полиборосилазанов **а** и **б** были сформованы волокна [106].

Еще один вид полиборосилазанового прекурсора получен гидроборированием винилзамещенных полисилилкарбодиимидов с диметилсульфидбораном (схема 1.46), а также взаимодействием трис-(хлорсилилэтил)борана с бис-(триметилсилил)карбодиимидом (схема 1.47) [107-109].



Методами ИК и спектроскопии ЯМР было установлено, что атом В присоединяется только к винильному фрагменту при атоме Si. С течением времени происходил спонтанный рост ММ полимера, приводящий к изменению его вязкости. Этот процесс зависел от природы заместителя при кремнии. Так, для полимеров с $\text{R} = \text{Cl}$ или $\text{R} = \text{H}$ вязкость значительно увеличивалась в течение 30-60 минут, а для полимера с $\text{R} = \text{CH}_3$ наблюдался замедленный рост вязкости в течение суток [107-109].

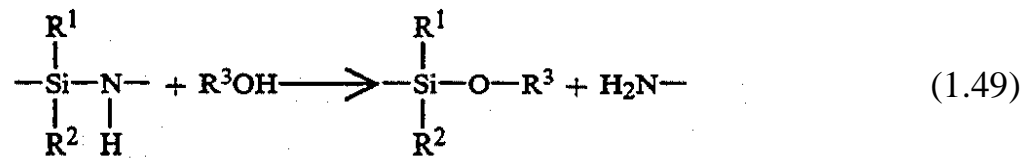
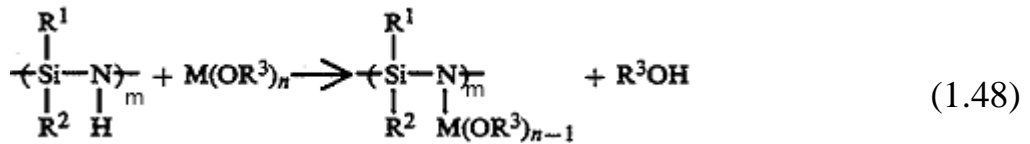
1.3 Предкерамические полимерные прекурсоры на основе поли(олиго)металлосилазанов для получения SiMCN керамики

Анализ научной литературы показал, что введение металлов в структуру поли(олиго)силазановых прекурсоров способствует образованию сложных пространственных сеток на стадии отверждения, что повышает выход неорганического остатка после пиролиза, а также улучшает механические характеристики и термическую стабильность получаемой металлосодержащей SiCN(M)-керамики. Известно, что SiCN(M) и SiC(M) керамика отличается более высокой термической стабильностью до 1800 °С в инертной атмосфере [110].

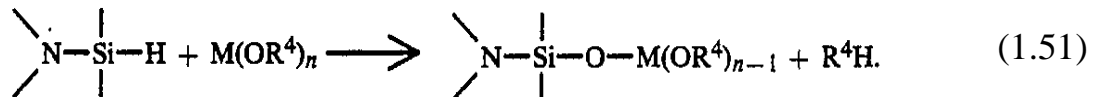
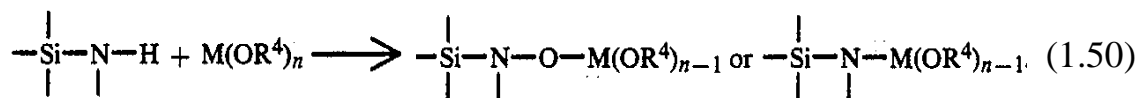
Для синтеза металлосодержащих органосилазанов со средней ММ=1300 г/моль использовали диалкиламидные соединения следующих

металлов: Zr, Hf, Al и Ti [111]. Полученные металлосодержащие органосилазаны обладали хорошим смачиванием, что способствовало высокой степени наполнения пор в керамокомпозите. Керамика на их основе была устойчива к температурным перепадам и истиранию, стабильна в агрессивных средах.

Взаимодействием полисилазанов с алкоксидами металлов получали полиметаллосилазаны (схема 1.48) с M-N связью (где M - металл) [112]. Для исключения реакции (схема 1.49), на стадии синтеза полиметаллосилазанов был предложен способ введения низкомолекулярного силазана, связывающего спирт. Полученные алкоксипроизводные отделялись от основного продукта перегонкой.



Взаимодействием полисилазанов с алкоксидами металлов с образованием трех типов связей N-O-M и Si-N-M (схема 1.50), а также Si-O-M (схема 1.51) получали полиметаллосилазаны [113], в результате пиролиза которых изготовлена керамика состава SiMNO или SiMONC.

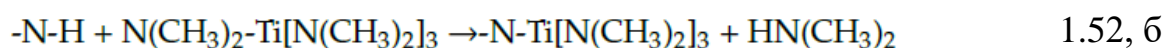
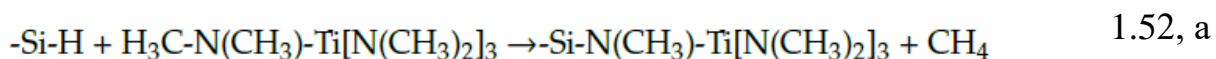


Металлосодержащие полисилазановые прекурсоры керамики также получали взаимодействием поливинилсилазанов с ацетатами металлов (Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Ag), которые катализировали реакцию гидросилилирования с участием Si-H и Si-CH=CH₂ групп [114]. Пиролиз полученных металлосодержащих полисилазанов при температурах 700 °С и 1100 °С в аргоне

приводил к образованию керамических нанокompозитов, содержащих фазы силицидов металлов.

Полиметаллосилазаны могут быть также получены взаимодействием полисилазанов с карбонилами металлов такими как Cr, Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb [115, 116], а также с галогенидами металлов (например, гафния) [117], и с галлоидкремний содержащими металлорганическими соединениями [118, 119].

Взаимодействием поливинилметилсилазана с тетракис(диметиламидом) титана получены полтитаносилазаны с соотношением атомов Si:Ti = 2,5 (схема 1.52, а-б) [110].



При пиролизе до 1000 °С образующиеся керамические материалы были рентгеноаморфны. При более высоких температурах, в зависимости от состава и внешней среды, в объеме керамики протекали различные процессы. Так, после отжига до 1400 °С в среде аммиака происходило образование нанокристаллов TiN и аморфной SiN фазы, тогда как в среде азота наблюдались нанокристаллы $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, распределенные в аморфной SiCN фазе. При отжиге до 1800 °С формировались кристаллические нанокompозиты: в среде аммиака – TiN/Si₃N₄, в аргоне - Si-Ti-C, в азоте - $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ /SiC.

Таким образом, введение металлов в структуру полисилазановых прекурсоров позволяет создавать на их основе наноструктурированную керамику с регулируемым фазовым составом и микроструктурой, что, в свою очередь, обеспечивает возможность разработки новых материалов и конструкций из них с высокими эксплуатационными характеристиками.

1.4 Заключение к главе 1

Использование «полимерной технологии» позволяет получать керамику с высокими эксплуатационными свойствами и создавать керамические волокна, матрицы ККМ, функциональные покрытия.

Поли(олиго)силазаны, синтезируемые аммонолизом органохлорсиланов в различных комбинациях, в настоящее время широко используются в качестве предкерамических прекурсоров нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики, а также для получения керамических волокон.

Введение металлов в структуру полисилазановых прекурсоров позволяет создавать на их основе наноструктурированную керамику с регулируемым фазовым составом и микроструктурой, что, в свою очередь, открывает в перспективе практическое применение для разработки новых материалов и конструкций из них с высокими эксплуатационными характеристиками.

Получение полисилазанов с борсодержащими фрагментами в структуре приводит к существенному увеличению термостабильности и термоокислительной стойкости керамики и улучшению ее микроструктуры.

Однако следует отметить, что основным недостатком при получении полиборосилазанов является использование в качестве исходного сырья либо токсичного газа BCl_3 , либо сложных в получении и малодоступных борсодержащих соединений (например, таких как 9-борбицикло-[1,3,3]нонан) и катализаторов. Кроме того, во многих работах были получены плохо растворимые полиборосилазаны, непригодные для использования из-за образования неконтролируемой высокосшитой структуры при изготовлении ККМ.

Задачами диссертационной работы являлось:

1. Изучение структуры олигогидридсилазанов и олигометилгидридсилазанов, процессов их термических превращений, структуры и свойств керамики, полученной на их основе.

2. Разработка высокоэффективного способа получения керамообразующих олигоборосилазанов с концентрацией бора до 5,0 мас.% на основе доступных исходных материалов без использования хлорсодержащих модификаторов.

3. Исследование условий синтеза олигоборосилазанов заданного строения, изучение их структуры, физико-химических свойств и процессов пиролиза, а также структуры и свойств полученной керамики.

4. Исследование процессов взаимодействия олигометилгидридсилазанов с диметиламидными соединениями металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном, изучение структур олигометаллоорганосилазанов и их термических превращений, структуры и свойств керамики, полученной на их основе.

5. Разработка способов оптимизации и упрощения технологии получения керамических матриц в ККМ с повышенной термоокислительной стабильностью при сокращении стадийности процесса.

6. Разработка способов получения прекурсоров олигобороорганосилазанов и олигометаллоорганосилазанов для получения SiCN волокон с высокими физико-механическими характеристиками.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества для синтеза олигосилазанов и олигоорганосилазанов

Для получения нитридо- и карбонитридокремниевой керамики в данной работе были синтезированы олигогидридсилазан (далее олигопергидросилазан - ОПГС) и олигометилгидридсилазан (ОМГС) с пониженным содержанием органических радикалов при атоме кремния.

Для исключения окисления и гидролиза исходных и получаемых продуктов все работы проводились с использованием герметичного бокса, заполненного сухим аргоном. Синтезы осуществлялись в герметичных стеклянных установках, которые перед началом работы вакуумировались и заполнялись сухим аргоном.

Перед использованием все исходное сырье анализировалось на соответствие ТУ, ГОСТ, ОСТ. Хлорсиланы использовались с массовой долей основного вещества не менее 99,5 мас.%.

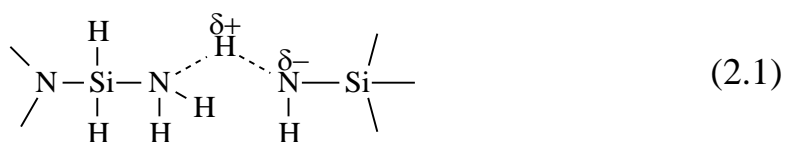
В качестве газовой среды использовали аргон особой чистоты марки 6.0, ТУ 2114-005-53373468-2006 (99,9999 %) и аммиак особой чистоты, марки 5.0 (99,999%), ТУ 2114-005-16422443-2003. Перед применением аргон и аммиак осушали через колонки, заполненные щелочью и цеолитом КА.

Органические растворители предварительно осушались. Диэтиловый эфир и диглим выдерживали над щелочью для удаления перекисных соединений, а затем после кипячения в течение нескольких часов перегоняли в присутствии алюмогидрида лития. Органические растворители (бензин «Нефрас», тетрагидрофуран, толуол и бензол) перед использованием выдерживали над щелочью с дальнейшей перегонкой в присутствии добавки раскатанного натрия. Чистоту растворителей контролировали по: температуре кипения ($T_{\text{кип}}$), плотности (ρ) и показателю преломления (n_D) [120, 121]. Содержание влаги во всех используемых в синтезе растворителей составляло не более 0,004 мас.%.

2.2 Синтез олигосилазанов и олигоорганосилазанов

Двухступенчатый механизм реакции получения олигосилазанов и олигоорганосилазанов состоит из аммонолиза (органо)хлорсиланов с замещением атомов хлора (схема 1.9) и нескольких конкурирующих реакций (схема 1.10) гомо- или гетерофункциональной конденсации. При нагревании образующейся смеси силазановых продуктов возможны другие реакции, например, конденсация с образованием аммиака или водорода (схема 1.11).

В процессе получения олиго(органо)силазанов выделяется HCl, который связывается избытком аммиака и в осадок выпадает хлорид аммония. Однако в реакционной среде могут оставаться ионы Cl⁻ и NH₄⁺, присутствие которых резко увеличивает скорость протекания побочных процессов, в том числе, диспропорционирования. Таким образом, за счет перегруппировки фрагментов цепи возможно образование нерегулярных олигомерных структур. Кроме того, входящие в состав синтезируемого полимера атомы азота сами могут образовывать аналоги внутренних аммониевых солей (схема 2.1) и способствовать протеканию процессов диспропорционирования с выделением аммиака.



2.2.1 Синтез олигопергидросилазанов

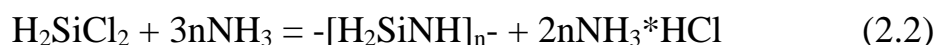
Синтез ОПГС проводили в четырехгорлом реакторе с рубашкой, снабженном мешалкой, барботерами для подачи аммиака, аргона и дихлорсилана (ДХС), обратным холодильником с выходом в ловушку, которая последовательно подключалась к ловушке для поглощения аммиака (рис. 2.1). Перед началом синтеза проверяли герметичность соединений и креплений шлангов, шлифы смазывались вакуумной смазкой. В реактор загружали растворитель (табл. 2.1), продували его аргоном и охлаждали с помощью криостата до температуры -3 °С. Затем включали мешалку и начинали подавать аммиак с такой скоростью, которая

позволяла поддерживать температуру в реакторе в интервале $0 \div 5$ °С. После насыщения растворителя аммиаком в течение 30 минут включали подачу ДХС. Окончание реакции аммонолиза определяли по температуре в реакторе, которая при постоянной подаче аммиака начинала понижаться. Затем реакционную массу продували аргоном в течение 30 минут для удаления непрореагировавшего аммиака и отбирали пробу на полноту аммонолиза, которую отфильтровывали на воронке Бюхнера в токе инертного газа. Реакция считалась законченной, если после продувки фильтрата аммиаком не происходило образования осадка хлорида аммония. В случае выпадения осадка продолжали подачу аммиака и повторно отбирали пробу на анализ через 1 час. После окончания аммонолиза реакционную массу разбавляли растворителем для снижения вязкости, а затем выгружали из реактора и направляли на стадию центрифугирования на приборе «Heraeus Multifuge 3sr Centrifuge» с частотой вращения 4450 об/мин. Полученный прозрачный раствор декантировали и направляли на отгонку растворителя в роторный испаритель. Продолжительность синтеза ОПГС составляла около 7 часов.

Полярность растворителя оказывает существенное влияние на протекание процесса получения ОПГС. Для выбора растворителей реакция аммонолиза была проведена в различных средах (табл. 2.1):

1. Смесь бензина «Нефрас» и ДЭ (при различных соотношениях).
2. ДЭ.
3. ТГФ.

Установлено, что реакция между H_2SiCl_2 и NH_3 (схема 2.2) проходит лучше в ТГФ и ДЭ. В случае сочетания растворителей бензина «Нефрас» и ДЭ выход ОПГС увеличивается с возрастанием доли ДЭ в смеси.



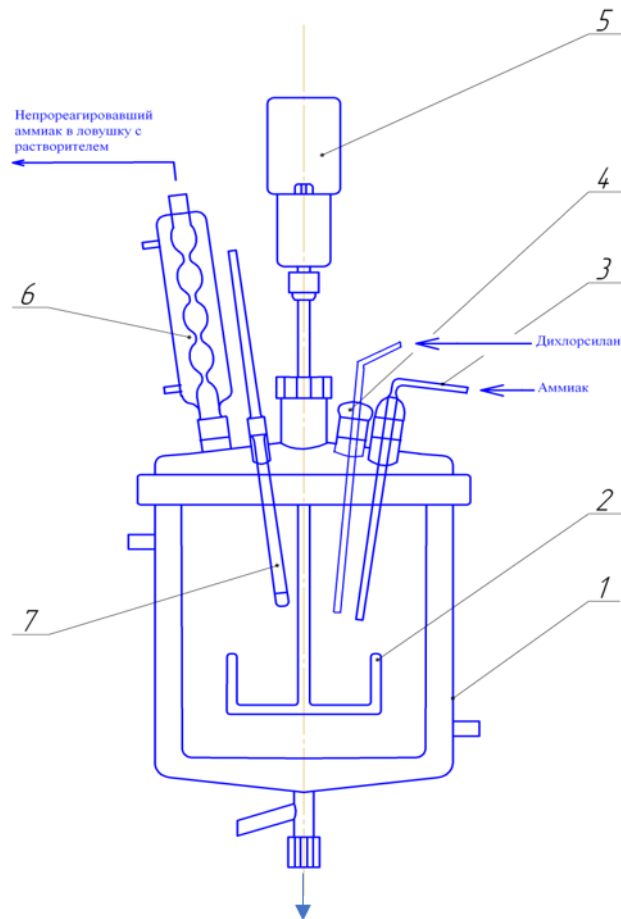


Рисунок 2.1 – Схема установки для проведения аммонолиза (органо)хлорсиланов:
 1 - стеклянный реактор с рубашкой; 2 - якорная мешалка; 3 - барботер для подачи аммиака; 4 - барботер для подачи аргона; 5 - привод мешалки; 6 - обратный холодильник; 7 - термометр

Таблица 2.1 – Зависимость выхода продукта ОПГС от растворителей

№ п.п.	Растворитель	Количество растворителя, г	Выход ОПГС, мас.%
1.	Бензин «Нефрас»	3972	9,0
	ДЭ	500	
2.	Бензин «Нефрас»	1039	11,0
	ДЭ	200	
3.	Бензин «Нефрас»	735	37,5
	ДЭ	370	
4.	ДЭ	560	57,0
5.	ТГФ	912	57,4

Выбранные растворители, с температурой кипения, не превышающей 120 °С, позволяли сохранять активные реакционные группы в ОПГС на стадии отгонки. ОПГС в ДЭ и ТГФ отгоняли при атмосферном давлении при 40 °С и 70 °С, соответственно, а ОПГС в смеси бензина «Нефрас» и ДЭ - при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. и температуре, не превышающей 80 °С. Затем колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для проведения физико-химических исследований. ОПГС представляет собой относительно вязкую бесцветную жидкость, устойчивую при хранении в среде ароматических или алифатических растворителей при концентрации 30÷35 мас.% (табл. 2.2). Чистота продукта ОПГС подтверждена результатами элементного анализа, методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопией.

2.2.2 Синтез олигометилгидридсилазанов

Синтез олигометилгидридсилазана (ОМГС) проводили в том же реакторе. В реактор загружали 660 г толуола, продували аргоном и охлаждали до -3 °С. Далее загружали 110 г метилдихлорсилана (МДХС) и охлаждали реактор до 5 °С. Затем при включенной мешалке начинали подавать аммиак с такой скоростью, которая позволяла поддерживать температуру в реакторе в интервале 0÷5 °С. Реакция аммонолиза МДХС представлена на схеме 2.6.



Далее процесс аммонолиза и отделение осадка хлористого аммония проводили аналогично синтезу ОПГС (см. п. 2.2.1). Время синтеза составляло 6 часов. Полученный прозрачный раствор декантировали и направляли на отгонку растворителя в роторном испарителе для концентрирования раствора ОМГС под вакуумом при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. при температуре, не превышающей 80 °С. Затем колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для проведения исследований. Выход ОМГС составлял около 60,0 мас.%. Получившийся продукт разбавляли растворителем до значения 65÷95 мас.% нелетучих веществ, в зависимости от марки (табл. 2.2). Чистота продукта ОМГС

подтверждена результатами элементного анализа и методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопией.

В результате отработки процессов получения олигосилазанов и олигоорганосилазанов были разработаны лабораторно-технические регламенты, а также технические условия. Основные характеристики показателей качества приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Технические характеристики керамообразующих олигосилазанов и олигоорганосилазанов.

Исходные олигосилазаны	ОПГС		ОМГС
Название марки	«Гидросил»	«ОМГС»	«ПС-11»
ТУ	2497-128-00209013-2013		2228-106-00209013-2011
ЛТР	№ Р-6-13 по ГК№110208.1007900.13.00 от 13.05.2011г шифр «Кремний»		-
Наименование показателей	Нормы		
1. Внешний вид	От бесцветной до светло-желтого цвета жидкость, допускается опалесценция		
2. Массовая доля нелетучих веществ, мас. %	30÷35	90÷95	65÷75
3. Массовая доля азота, мас. %, не менее	8,0	15,0	8,0
4. Кинематическая вязкость, сСт	-	-	9÷20

2.3 Синтез олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов

Для получения борсодержащей керамики были синтезированы олигоборосилазаны и олигобороорганосилазаны, на основе ОПГС и ОМГС (см. разд. 2.2) путем их взаимодействия с амминбораном (АБ) [122-126]. АБ синтезировали по методикам, описанным в работе [127]. Чистота амминборана подтверждена спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{15}N , а также ИК-спектроскопией [128].

Спектр ЯМР ^1H раствора амминборана в диглиме содержит квартет с химическим сдвигом -1,65 м.д. (относительно тетраметилсилана). В спектре ЯМР ^{11}B наблюдается квартет с химическим сдвигом -22,46 м.д. относительно эфирата трехфтористого бора ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). В спектре ЯМР ^{15}N наблюдается квартет с химическим сдвигом -7,9 м.д.

ИК-спектр АБ содержит следующие полосы поглощения (см^{-1}): 3319, 3253, 3196 (плечо) ($\nu \text{ N-H}$); 2385, 2345, 2282 (плечо) ($\nu \text{ B-N}$); 1604, 1379 ($\delta \text{ NH}_3$); 1163 ($\delta \text{ BH}_3$); 1066, 727 ($\delta \text{ NBH}$); 798, 782 ($\nu \text{ B-N}$).

2.3.1 Синтез олигопергидроборосилазанов

В колбу, снабженную мешалкой, при продувке аргоном загружали расчетное количество АБ и ДЭ (табл. 2.3) и продували аргоном. Затем при включенной мешалке подавали аммиак. Время растворения АБ в насыщенном аммиаке ДЭ составляло 15 мин. Полученный мутный раствор АБ переливали в капельную воронку. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с выходом в ловушку, капельной воронкой с противодавлением и продувкой аргоном загружали ОПГС в растворителе (рис. 2.2, табл. 2.3).

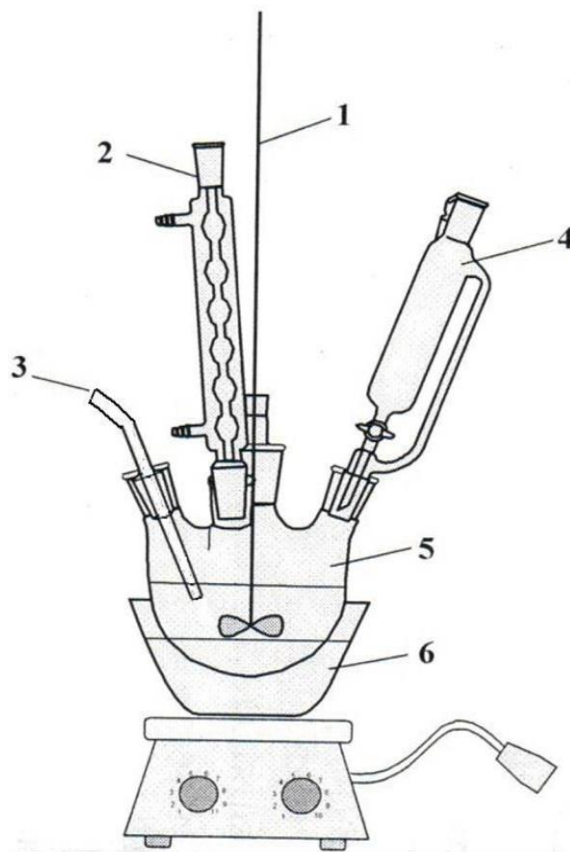


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки синтеза: 1 - якорная мешалка с электроприводом; 2 - обратный холодильник с выходом в ловушку; 3 - продувка инертным газом (Ar); 4 - капельная воронка с противодавлением; 5 - четырехгорлая колба; 6 - масляная баня.

При включенной мешалке из капельной воронки медленно добавляли по каплям раствор АБ в ДЭ. Затем реакционную смесь нагревали до 40 °С и выдерживали 5 часов. Реакция сопровождалась интенсивным выделением водорода. После выдержки колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для проведения исследований. В итоге был получен олигопергидроборосилазан (В-ОПГС) в виде геля. Последующий нагрев данного продукта до 100 °С вызывал его постепенный переход в твердое состояние. Чистота полученных образцов В-ОПГС подтверждена результатами элементного анализа и ИК-спектроскопией.

2.3.2 Синтез олигометилгидридборосилазанов

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с выходом в ловушку, капельной воронкой с противодавлением и продувкой газообразным азотом, загружали расчетное количество ОМГС, растворенного в толуоле (рис. 2.2, табл. 2.3). При включенной мешалке из капельной воронки медленно добавляли по каплям расчетное количество АБ, растворенного в диглиме, и постепенно нагревали реакционную смесь до 60 °С. После окончания прикапывания осуществлялся поэтапный плавный нагрев реакционной массы до конечной температуры (T_k) с выдержкой от 2 до 10 часов (табл. 2.3). Затем колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для проведения исследований.

Полученные образцы В-ОМГС представляли собой жидкости светло-серого цвета разной вязкости. С увеличением концентрации АБ в синтезе, а также температуры и времени выдержки реакционной смеси получали высоковязкие В-ОМГС (табл. 2.3), для которых отсутствие гелеобразования наблюдалось только в растворах ароматических или алифатических растворителей таких, как толуол, бензол, диглим, ксилол с концентрацией 30÷40 мас.%.

Таблица 2.3 - Соотношение концентраций исходных реагентов, растворителей и условия проведения синтезов олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов

№ п.п	П _к	ОМГС, г	АБ, г	Si/B*	Смесь растворителей, г		Т _к , °С	t, ч
					Бензол	ДЭ		
1.	В-ОПГС-1	70,0	3,2	38,4	100,0	100,0	40	5,00
2.	В-ОПГС-2	4,0	1,0	7,0	-	50	100	5,00
					Толуол	Диглим		
3.	В-ОМГС-3	120,3	7,0	23,0	40,0	30,0	70	7,00
4.	В-ОМГС-4	94,2	14,0	9,0	30,0	55,0	70	14,00
5.	В-ОМГС-5	52,0	1,6	43,5	60,0	-	90	5,00
6.	В-ОМГС-6	92,0	6,5	18,9	30,0	55,0	110	15,16
7.	В-ОМГС-7	129,0	11,0	15,7	50,0	120,0	110	23,00
8.	В-ОМГС-8	70,0	10,0	9,4	30,0	1000,0	120	5,00
9.	В-ОМГС-9	49,0	3,5	18,7	20,0	75,0	140	8,00
10.	В-ОМГС-10	469,0	33,0	19,0	200,0	300,0	140	16,16
11.	В-ОМГС-11	130,0	11,0	15,8	56,0	96,0	140	17,25
12.	В-ОМГС-12	114,0	5,3	28,8	49,0	46,0	140	18,33
13.	В-ОМГС-13	422,0	30,0	18,8	152,0	260,0	140	25,83
14.	В-ОМГС-14	15,0	2,0	10,0	38,0	8,00	140	23,00
15.	В-ОМГС-15	97,0	15,5	8,4	153,0	45,00	140	28,00

* - Расчетное массовое соотношение Si/B;

П_к – название конечного продукта;

Т_к - температура окончания синтеза;

t - общее время синтеза.

2.4 Синтез олигометаллоорганосилазанов

Для получения металлосодержащей керамики (где $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ и Ta) были синтезированы олигометаллоорганосилазаны взаимодействием ОМГС с диметиламидными соединениями общей формулы $M[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_m$.

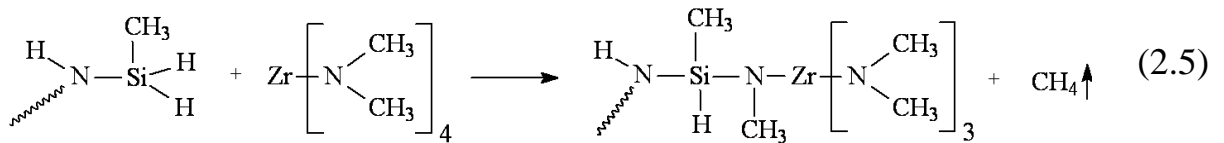
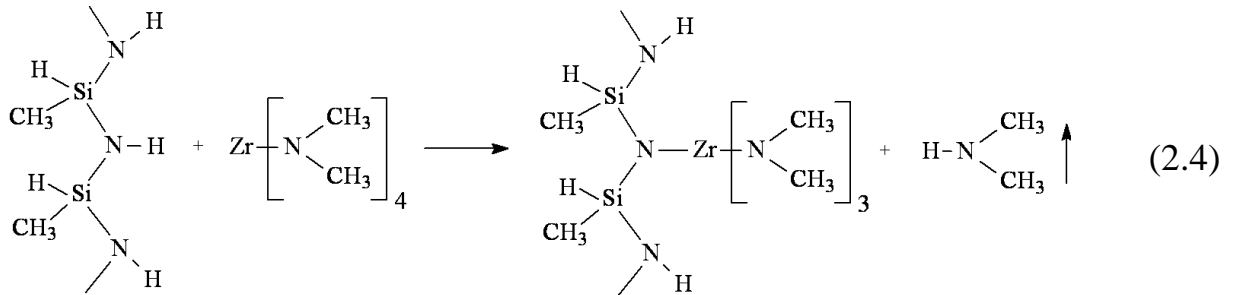
В качестве цирконийсодержащего соединения использовали тетракис(диметиламино)цирконий (IV) $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (CAS №19756-04-8), гафнийсодержащего - тетракис(диметиламино)гафний (IV) $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (CAS № 19782-68-4), танталсодержащего - пентакис(диметиламино)тантал (V) $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ (CAS № 19782-68-4) с содержанием основного вещества не менее 99,99 мас. %.

2.4.1 Синтез олигометилгидридметаллосилазанов ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$ и Ta)

Синтез олигометилгидридцирконийсилазана (Zr-ОМГС) проводился в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником с выходом в ловушку, капельной воронкой с противодавлением и барботером для подачи инертного газа. В колбу загружали расчетное количество ОМГС, растворенного в осушенном толуоле (70 мас. %), а затем продували инертным газом (рис. 2.2, табл. 2.4). Далее при включенной мешалке из капельной воронки в колбу медленно по каплям добавляли расчетное количество тетракис(диметиламино)циркония (ТДМАЦ), предварительно растворенного в осушенном растворителе (до 14÷15 мас. %), и постепенно нагревали до 50 °С с выдержкой при этой температуре до полного прекращения выделения диметиламина (Zr-ОМГС № 1-4, табл. 2.4). Затем продолжали плавный нагрев реакционной смеси до конечной температуры с выдержкой 1 час (Zr-ОМГС № 5-9, табл. 2.4).

Далее проводили отгонку растворителей в вакууме, с последующей термообработкой в течение 2÷3 часов. Для этого обратный холодильник заменяли на систему, снабженную прямым холодильником и колбой-приемником. Температура отгонки составляла 60÷80 °С при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. Отгонка растворителя проводилась до получения продукта с концентрацией в диапазоне 80÷90 мас. %. Колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для

проведения исследований. В результате, получали гомогенный вязкий продукт Zr-ОМГС светло-желтого цвета. Далее его разбавляли толуолом до 30÷40 мас. % (табл. 2.5). Реакции ОМГС с ТДМАЦ представлены на схемах 2.4, 2.5.



Для разбавления ТДМАЦ в синтезах Zr-ОМГС № 1-6 использовали бензол, а в синтезах Zr-ОМГС № 7-9 - толуол.

Спектр ПМР ловушки после синтеза ОМГС с ТДМАЦ (рис. 2.3) помимо толуола содержал химические сдвиги 2,27 м.д. (N-CH₃) и 0,25 м.д. (N-H) от диметиламина.

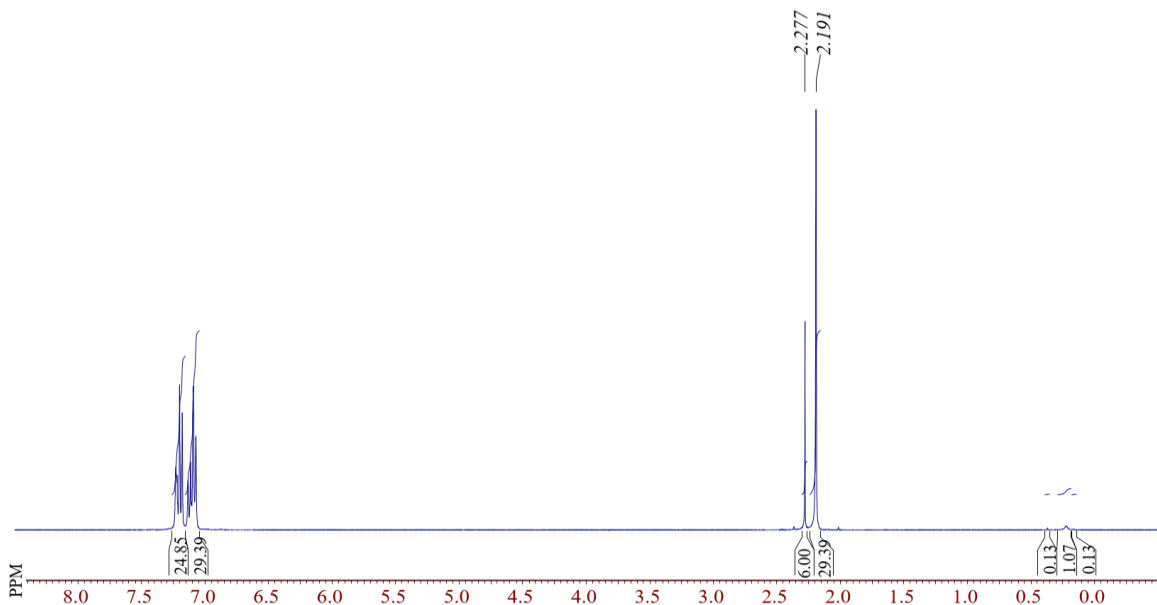


Рисунок 2.3 – Спектр ПМР ловушки с толуолом после синтеза ОМГС с ТДМАЦ

Таблица 2.4 – Соотношение концентраций исходных реагентов, растворителей и условия проведения синтезов олигометаллоорганосилазанов (где М=Zr, Hf, Ta)

№ п.п	П _к	ОМГС, г	ТДМАЦ, г	Si/Zr*	Растворители, г		Т _к , °С	t, ч
					Толуол	Бензол		
1.	Zr-ОМГС-1	37,0	5,0	10,3	12,0	28,0	50	1,5
2.	Zr-ОМГС-2	22,5	1,3	24,1	7,5	8,0	50	2
3.	Zr-ОМГС-3	89,6	10,0	12,5	38,5	56,5	50	3
4.	Zr-ОМГС-4	20,0	2,7	10,2	7,5	16,5	50	4,25
5.	Zr-ОМГС-5	12,0	7,1	2,4	5,0	40,0	60	2,25
6.	Zr-ОМГС-6	3,7	2,7	1,9	2,0	15,5	60	3
7.	Zr-ОМГС-7	205,8	20,0	14,3	200,0	-	95	4
8.	Zr-ОМГС-8	120,0	14,8	11,3	140,0	-	100	6
9.	Zr-ОМГС-9	410,0	20,0	28,5	288,0	-	90	4
			ТДМАГ	Si/Hf*				
1.	Hf-ОМГС-1	35,4	5,8	5,8	48,0	-	110	7
2.	Hf-ОМГС-2	10,6	5,8	1,7	39,0	-	110	7
3.	Hf-ОМГС-3	24,2	5,8	3,9	63,4	-	100	10
			ЦДМАЦ	Si/Ta*				
1.	Ta-ОМГС-1	31,9	6,0	5,6	91,7	-	100	6
2.	Ta-ОМГС-2	75,2	6,0	13,2	188,0	-	80	6
3.	Ta-ОМГС-3	49,0	6,0	8,6	137,0	-	90	5,5

*- Расчетное массовое соотношение Si/M (где М = Zr, Hf, Ta);

П_к – название конечного продукта;

Т_к – температура окончания синтеза;

t - общее время синтеза.

В результате отработки процессов получения Zr-ОМГС был разработан лабораторно-технологический регламент, оформлены технические условия. Основные характеристики показателей качества Zr-ОМГС приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технические характеристики керамообразующего олигометилгидридцирконийсилазана

Исходные олигосилазаны	Zr-ОМГС
Название марки	«ОМГС-1»
ТУ	2497-129-00209013-2013
ЛТР	№ Р-5-13 по ГК№110208.1007900.13.00 от 13.05.2011г шифр «Кремний»
Наименование показателей	Нормы
1. Внешний вид	Светло-желтого цвета жидкость, допускается опалесценция
2. Массовая доля нелетучих веществ, мас. %	30-40
3. Массовая доля азота, мас. %, не менее	9

Синтезы олигометилгидридгафнийсилазанов (Hf-ОМГС) и олигометилгидридтанталсилазанов (Ta-ОМГС) проводили аналогично синтезу Zr-ОМГС, описанному в разделе 2.4.1, на том же оборудовании согласно загрузкам, приведенным в таблице 2.4. На выходе получали жидкие вязкие гомогенные продукты мутно-желтого цвета Hf-ОМГС и темно-коричневого цвета Ta-ОМГС.

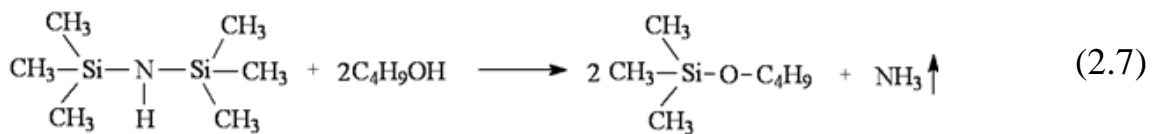
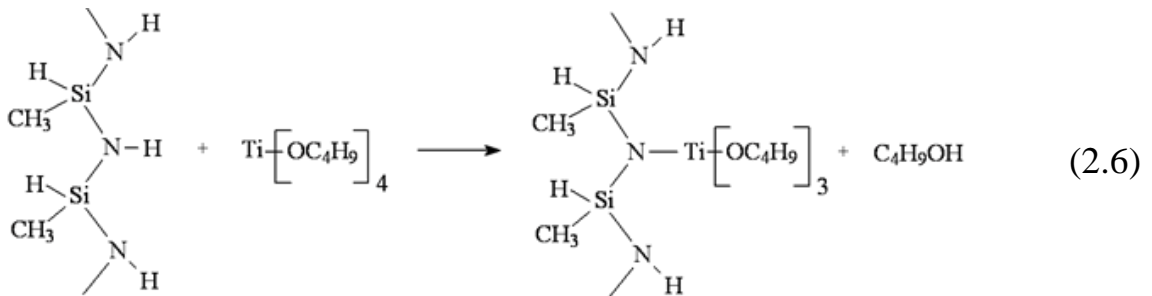
2.4.2 Синтез олигометилгидридтитансилазанов

Для получения титансодержащей керамики синтезировали олиготитанорганосилазаны путем взаимодействия ОМГС с тетрабутоксититаном (ТБТ) $Ti(C_4H_9O)_4$ особой чистоты (ТУ 2637-003-58565824-2005) с массовой долей основного вещества более 99,99 мас.%. Чистота ТБТ подтверждена ПМР спектроскопией (ТБТ, δ , м.д.): 4,6 (-CH₂-O-); 1,6 и 1,9 (-CH₂-); 1,1 (CH₃-).

Синтез олигометилгидридтитансилазанов (Ti-ОМГС) проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником с выходом в ловушку с толуолом, двумя капельными воронками с противодавлением, к одной из которых сверху был подсоединен барботер для

подачи инертного газа. В процессе синтеза ОМГС с ТБТ в качестве побочного продукта образуется бутиловый спирт (схема 2.6). Для его связывания к реакционной смеси добавляли низкомолекулярный гексаметилдисилазан (ГМДСз) (схема 2.7), который быстро реагировал со спиртом.

Для получения Ti-ОМГС в колбу загружали расчетное количество ОМГС, растворенного в осушенном толуоле (70 мас.%), продували инертным газом и нагревали до 60 °С (табл. 2.6). После этого, одновременно из двух капельных воронок при включенной мешалке медленно по каплям добавляли расчетные количества ТБТ и ГМДСз с постепенным нагревом реакционной смеси до 80 °С в течение часа. Скорость прикапывания ТБТ была выше, чем для ГМДСз. Количество ГМДСз было взято в избытке. По завершении добавления ТБТ капельная воронка заменялась на барботер с подачей аргона. Далее температуру повышали до 90 °С с выдержкой в течение 1,5 часа, а затем постепенно повышали до конечной температуры (табл. 2.6) с выдержкой 1÷3 часов. Реакция сопровождалась интенсивным выделением аммиака в ловушке.



Непрореагировавшая часть спирта, ГМДСз, а также триметилбутоксисилазана (ТМБС) при повышенных температурах могут встраиваться в силановую цепь, снижая молекулярную массу и вязкость Ti-ОМГС. Что, в свою очередь, после пиролиза Ti-ОМГС приводит к снижению выхода неорганического остатка. Поэтому, после синтеза образцов титансодержащих олигомеров осуществлялась отгонка побочных продуктов реакции.

Синтез Ti-ОМГС № 4 проводили без добавления ГМДСз с подсоединенным прямым холодильником для отгонки образующегося в результате реакции бутилового спирта.

Для отгонки толуола ($T_{\text{кип}} = 110,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ТМБС ($T_{\text{кип}} = 124-126 \text{ }^{\circ}\text{C}$), непрореагировавшего ГМДСз ($T_{\text{кип}} = 126 \text{ }^{\circ}\text{C}$), остаточного количества бутанола ($T_{\text{кип}} = 117,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$), возможных азеотропов ТМБС с бутанолом ($T_{\text{кип}} = 111-115 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и с толуолом ($T_{\text{кип}} = 105,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) реакционную массу переливали в колбу, снабженную прямым холодильником и колбой-приемником. Отгонку побочных продуктов осуществляли под вакуумом при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. при постепенном нагреве до $160 \div 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1-2 часов. Далее колбу с очищенным Ti-ОМГС охлаждали в условиях вакуума до комнатной температуры, а затем заполняли инертным газом. Очищенный продукт Ti-ОМГС во избежание его агрегации разбавляли толуолом до $30 \div 40 \text{ мас.}\%$.

2.5 Синтез волокнообразующих олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов

Процесс получения волокнообразующих олигобороорганосилазанов (ВООС-В) и олигометаллоорганосилазанов (ВООС-М) состоял из двух основных стадий:

1. Получение олигоорганосилазанов:

1.1. получение олигометилсилазана (ОМСз) соаммонолизом смеси метилтрихлорсилана (МТХС) и диметилдихлорсилана (ДМДХС);

1.2. получение олигометилфенилсилазана (ОМФСз) соаммонолизом смеси фенилтрихлорсилана (ФТХС) и диметилдихлорсилана (ДМДХС);

1.3. получение олигометилвинилсилазана (ОМВСз) соаммонолизом смеси винилтрихлорсилана (ВТХС) и диметилдихлорсилана (ДМДХС).

2. Переаминирование смеси олигоорганосилазанов с последующей термической перегруппировкой:

2.1. с В-ОМГС;

2.2. с М-ОМГС (где $M=Ti$).

Таблица 2.6 - Соотношение концентраций исходных реагентов, растворителей и условия проведения синтезов олигометилгидридтитансилазанов

№ п.п	П _к	ОМГС, г	Ti(OBu) ₄ , г	Si/Ti*	Смесь растворителей, г		Т _к , °С	t, ч
					ГМДСз	Толуол		
1.	Ti-ОМГС-1	50,0	57,6	2,9	54,6	21,0	140	6
2.	Ti-ОМГС-2	60,0	37,1	5,5	35,2	26,0	140	6
3.	Ti-ОМГС-3	31,5	9,1	11,7	8,6	14,0	140	6,5
4.	Ti-ОМГС-4	30,0	18,7	5,4	-	13,0	150	5
5.	Ti-ОМГС-5	175,0	112,2	5,3	250,0	75,0	135	7
6.	Ti-ОМГС-6	140,0	33,0	14,3	31,3	60,0	115	8,5
7.	Ti-ОМГС-7	115,0	43,1	9,0	41,0	49,0	110	7
8.	Ti-ОМГС-8	343,0	123,5	9,4	117,0	147,0	150	13,5
9.	Ti-ОМГС-9	88,2	24,82	12,0	23,5	38,0	150	5
10.	Ti-ОМГС-10	250,0	70,35	12,0	66,7	107,0	150	4,25

*- Расчетное массовое отношение Si/Ti;

П_к – название конечного продукта;

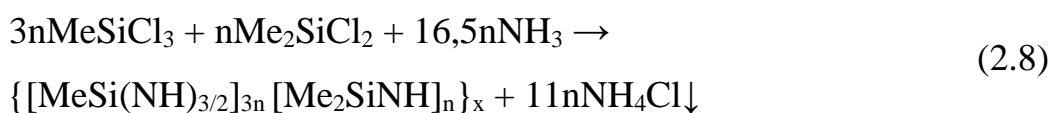
Т_к - температура окончания синтеза;

t - общее время синтеза.

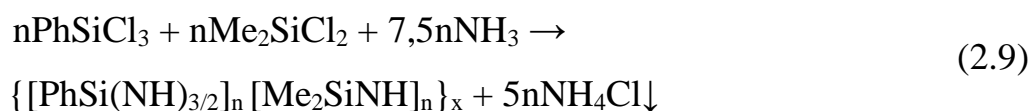
Процесс получения волокнообразующего олигоорганосилазана проводился по методике, описанной в работе [73], и заключался в последовательном аммонолизе смеси органотрихлорсиланов (МТХС, ВТХС, ФТХС) с ДМДХС в различных соотношениях.

Для синтеза олигометилсилазана по п. 1.1 в 2-х литровый реактор загружали 1200 г толуола. В капельную воронку загружали смесь хлорсиланов: 250 г (1,67 моль) МТХС и 83 г (0,64 моль) ДМДХС. Далее процесс аммонолиза проводили аналогично процессу, описанному в разделе 2.2.1, на том же оборудовании (рис. 2.1).

После центрифугирования полученный прозрачный раствор ОМСз направляли на отгонку растворителя в роторном испарителе для концентрирования под вакуумом при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. и температуре 60÷70 °С. Затем колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для проведения исследований. Выход ОМСз составлял около 50,0 мас.%. В общем виде схему реакции получения ОМСз можно представить следующим образом:

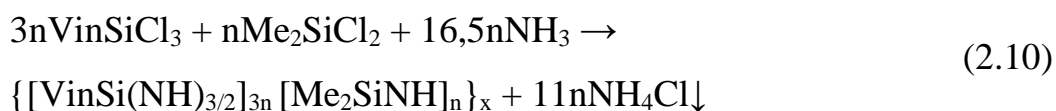


Синтез олигометилфенилсилазана по п. 1.2 проводили на том же оборудовании. В реактор загружали 1200 г толуола. В капельную воронку загружали смесь хлорсиланов: 120 г (0,57 моль) ФТХС и 73,53 г (0,57 моль) ДМДХС. Далее процесс проводили аналогично описанному для олигометилсилазана. Выход ОМФСз составлял около 53,0 мас.%. В общем виде схема реакции получения ОМФСз приведена ниже:



Для синтеза олигометилвинилсилазана по п. 1.3 на том же оборудовании по аналогичной методике в реактор загружали 1200 г толуола. В капельную воронку загружали смесь хлорсиланов: 250 г (1,55 моль) ВТХС и 67 г (0,52 моль) ДМДХС.

Далее процесс проводили аналогично описанному для олигометилсилазана. Выход ОМВСз составлял около 52,0 мас.%. В общем виде схему реакции получения ОМВСз можно представить следующим образом:



Переаминирование смеси олигоорганосилазанов по п. 2.1 проводили на роторном испарителе. В ротационную колбу роторного испарителя загружали олигоорганосилазаны из расчета 76,5 мас.ч. ОМСз, 12,0 мас.ч. В-ОМГС, 7,5 мас.ч. ОМФСз и 4,0 мас.ч. ОМВСз. Затем смесь нагревали до 60 °С и перемешивали ее в течение 4 часов в вакууме при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. Далее поднимали температуру до 120 °С и проводили термическую перегруппировку в течение 2 часов. Затем температуру повышали до 160 °С и продолжали термообработку смеси олигоорганосилазанов в вакууме при перемешивании в течение 6÷10 часов.

Длительность процесса термообработки определялась способностью олигоорганосилазана обеспечивать формирование волокна при повышенной температуре. Для определения указанных характеристик отбирались пробы через 8 часов термообработки при 160 °С, затем через каждые 30 мин. По завершении процесса ротационную колбу испарителя охлаждали при остаточном давлении 75 мм.рт.ст. до комнатной температуры и заполняли инертным газом. Затем колбу помещали в бокс, в котором отбирали пробы для проведения исследований. В результате, получали гомогенный плавкий растворимый в органических растворителях ВООС-В с содержанием нелетучих веществ более 98,0 мас.%. Далее измеряли температуры плавления ($t_{\text{пл}}$) и волокнообразования ($t_{\text{в}}$) ВООС-В и проводили исследования методами спектроскопии ЯМР и ГПХ. Формование волокна осуществлялось ручным способом с отверждением в вакууме до 200 °С.

Для получения волокнообразующих олигометаллоорганосилазанов по п. 2.2 проводили переаминирование смеси олигоорганосилазанов на оборудовании и в условиях, указанных выше в п. 2.1. Загрузки Ti-ОМГС не превышали 12 мас.ч.

В спектрах ЯМР ВООС-В и ВООС-Ті в дейтеробензоле зарегистрированы сигналы протонов (табл. 2.7) и ядер кремния (табл. 2.8) основных структурных фрагментов.

Таблица 2.7 – Диапазон химических сдвигов (м.д.) протонов основных структурных фрагментов ВООС-В и ВООС-Ті

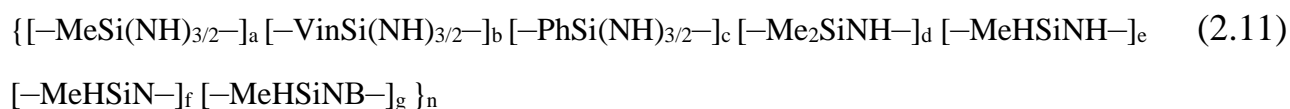
$\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\equiv\text{Si}-(\text{CH}=\text{CH}_2)$	$\equiv\text{Si}-\text{H}$	$\equiv\text{Si}-\text{H}_2$	$\equiv\text{Si}-\text{NH}$, $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$	$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_{3/2}]$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]$, $[\text{CH}_3\text{HSiNH}]$, $[\text{CH}_3\text{HSiN}]$
1	2	3	4	6	7
8,2÷7,5	6,6÷5,8	5,5÷4,9	4,9÷4,6	1,5÷0,65	0,65÷0,1

Исследование молекулярно-массовых характеристик ВООС-В и ВООС-Ті показало, что значения среднечисловой M_n , средневесовой M_w молекулярных масс и полидисперсности D составляют: $M_n = 1200\div 1400$, $M_w = 5000\div 6000$, $D = 3,5\div 4,2$.

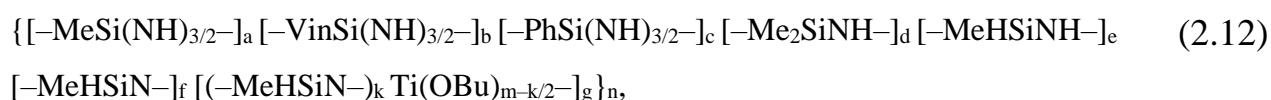
Таблица 2.8 – Диапазон химических сдвигов (м.д.) ядер ^{29}Si основных структурных фрагментов ВООС-В и ВООС-Ті

$-\text{[Me}_2\text{SiNH]-}$ (в циклах)	$\equiv\text{Si-NH}$ (в циклах)	$-\text{[(HSiMe)}_2\text{NH]-}$	$-\text{[(RSi(NH)}_{3/2}\text{)]-}$, $-\text{[(HSiMe)}_3\text{N]-}$, где R=Ph, Vin, Me
1	2	3	4
(-2,0 ÷ -8,0)	(-8,0 ÷ -12,5)	(-15 ÷ -19)	(-19,0 ÷ -34,0)

Синтезированный ВООС-В представляет собой олигометилвинилфенилгидридборосилазан, основной фрагментарный состав которого может быть представлен схемой 2.11 [35]:



Синтезированный ВООС-Ті представляет собой олигометилвинилфенилгидридтитаносилазан, основной фрагментарный состав которого может быть представлен схемой 2.12:



$m=4$; k =степень замещения радикалов при Ті.

2.6 Методы исследования исходных веществ, продуктов реакции и керамики на их основе

Показатели преломления и плотность веществ

Измерения показателей преломления проводили на рефрактометре ИРФ-454 согласно методическим указаниям МИ 1574-86. Измерение плотности исследуемых веществ проводили с помощью ареометров общего назначения АОН-1 по ГОСТ 18995.1-73.

Элементный анализ

Содержание влаги в используемых в синтезе растворителей определяли кулонометрическим титрованием на автоматическом титраторе марки 756 KF Coulometer по методу Карла Фишера.

Содержание кремния определяли весовым методом по ГОСТ 20841.2, разложением навески в фарфоровом тигле 25%-ным олеумом и дымящей азотной кислотой с дальнейшим прокаливанием при 800 °С.

Содержание азота определяли методом объемного титрования, который основан на разложении навески продукта до аммиака избытком соляной кислоты с последующим титрованием избытка кислоты стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Дополнительно содержание углерода, азота и водорода определяли гравиметрическим методом - сжиганием навески образца в токе кислорода на автоматическом анализаторе Euro Vector EA 3000.

Содержание бора определяли сплавлением навески со щелочью в бомбе и разложением кислотой в сочетании со спектрометрическим определением в виде комплекса бора с азометином.

Содержание циркония, гафния, тантала и титана определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе Спектроскан МАКС-GVM.

Кинематическая вязкость

Измерение кинематической вязкости жидких продуктов проводили с использованием капиллярных стеклянных вискозиметров ВПЖ-2 по ГОСТ 10028-

81 при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ с диаметрами капилляров 1,31 и 1,77 мм. Расчёт вязкости проводился по формуле:

$$V = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K$$

где: K – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$;

V – кинематическая вязкость жидкости в $\text{мм}^2/\text{с}^2$;

T – время истечения жидкости в секундах;

g – ускорение свободного падения в $\text{м}/\text{с}^2$.

Массовая доля нелетучих веществ

Массовую долю нелетучих веществ определяли по ГОСТ Р 52487-2005.

Определение массовой доли нелетучих веществ (НВ) ОПГС после стадии отгонки растворителя проводили по формуле:

$$\text{НВ} = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0),$$

где m_2 – масса чашки с раствором ОПГС после термообработки при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 30 минут;

m_0 – масса пустой чашки;

m_1 – масса чашки с раствором ОПГС до термообработки.

Массовую долю нелетучих веществ остальных олигосилазанов определяли после термообработки при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов.

Спектроскопия ЯМР

В работе проводили исследования методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{29}Si , ^{15}N . Спектры ЯМР регистрировали на Фурье-спектрометрах фирмы Bruker AM-360 и AVANCE-600 с рабочей частотой на протонах 360,13 МГц и 600,13 МГц, соответственно, в дейтеробензоле при температуре 303К. Спектры ЯМР ^{29}Si измеряли с использованием импульсной программы «Inverse Gated Heteronuclear Decoupling». Для сокращения времени релаксации в растворы добавляли трис(ацетилацетонат) хрома. Задержка между импульсами составляла 10 с.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры измеряли на ИК-Фурье-спектрометре Specord M-80.

Для ИК исследования твердые образцы готовили в виде таблеток. Для чего образцы предварительно тщательно измельчались в агатовой ступке. Далее измельченные образцы смешивали с порошком сухого бромистого калия и полученную смесь спрессовывали в таблетки.

Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики исследуемых пропитывающих составов определяли методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Aglient 1200 с рефрактометрическим детектором. Для этого, предварительно готовили 0,5 мас.% растворы исследуемых образцов в ТГФ, а затем фильтровали через стеклянный фильтр Флуоропор 0,5 мкм (фирма Миллипор). Условия хроматографического эксперимента: хроматограф Aglient 1200, детектор рефрактометрический, колонка PlmixC, температура 25 °С, элюент - ТГФ, скорость 1 мл/мин, объем пробы 50 мкл. Калибровку производили по полистирольным стандартам фирмы Waters.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Термохимические превращения и теплофизические процессы, протекающие в объеме олигосилазанов, олигоорганосилазанов, олигоборосилазанов, олигобороорганосилазанов, исследовали на приборе Derivatograph-C, позволяющем одновременно проводить регистрацию кривых ТГА и ДТА, при скорости нагрева 5 °С/мин до 850 °С в среде высокочистого аргона (99,9998).

Перед проведением исследований из объема образцов В-ОМГС удаляли растворители (кроме В-ОМГС-5 и В-ОМГС-6) предварительно вакуумируя их при температурах 60÷80 °С. Образцы В-ОМГС-5 и В-ОМГС-6 для удаления растворителей предварительно выдерживали при 140 °С в течение 1 ч: В-ОМГС-5 в вакууме, В-ОМГС-6 на воздухе.

Для образцов Zr-ОМГС и Ti-ОМГС проводили отгонку растворителей в вакууме (до $p_{\text{ост}}=75$ мм.рт.ст.) при температурах 60÷80 °С.

Определение температуры плавления и волокнообразования ВООС-В и ВООС-Ті

Температуру плавления ($t_{пл}$) ВООС-В и ВООС-Ті определяли на приборе REACH Devices (RD-MP) капиллярным методом. Принцип действия прибора основан на температурном воздействии на порошок волокнообразующего олигоорганосилазана, помещенный в вертикально установленные капилляры, запаянные с нижнего конца. Значение температуры плавления регистрировалось при полном переходе твердых частиц уплотненного столбика порошка в жидкую фазу. Измерения проводились в диапазоне температур от 25 до 150 °С со скоростью нагрева 12 °С/мин.

Температуру волокнообразования (t_B) определяли методом ручного формования волокон. Для этого твердый порошок волокнообразующего олигоорганосилазана помещали в грушевидную колбу, а затем нагревали в токе инертного газа от комнатной температуры до 150 °С за (15÷30) минут. С помощью термометра и стеклянной палочки, опущенной в массу полисилазана, определяли температуру t_B , при которой в процессе удаления стеклянной палочки из массы образца вытягивалось длинное тонкое эластичное волокно.

Формование и отверждение сформованного волокна на основе ВООС-В и ВООС-Ті

Формование волокон на основе ВООС-В и ВООС-Ті проводили ручным способом на воздухе. Для этого твердый образец помещали в грушевидную колбу, а затем нагревали в токе инертного газа от комнатной температуры до 150 °С за 10÷15 мин. С помощью стеклянной палочки, опущенной в массу волокнообразующего олигоорганосилазана, при $t_B=120÷145$ °С в процессе удаления стеклянной палочки из массы, вытягивалось длинное тонкое эластичное волокно, которое наматывали на вращающуюся шпулю в течение 5 мин.

Далее для ВООС-В проводили отверждение сформованного волокна в вакуумном сушильном шкафу фирмы Binder VDL 23 (вакуумирование до $p_{ост}=5$ мм.рт.ст) с термообработкой по режиму: нагрев до 60 °С в течение 30 мин с

последующей выдержкой 10 мин; нагрев от 60 °С до 80 °С в течение 1,5 часа с выдержкой 10 мин; нагрев от 80 °С до 120 °С в течение 45 мин с выдержкой 10 мин; нагрев от 120 °С до 140 °С в течение 30 мин с выдержкой 10 мин; нагрев от 140 °С до 200 °С в течение 1 часа с последующим естественным охлаждением. При этом полученные волокна на основе ВООС-В характеризовались повышенной эластичностью.

Для сформованных ручным способом волокон на основе ВООС-Ті проводили отверждение с помощью ионно-плазменной обработки в камере в среде азота при следующих показателях: ток - 1мА; напряжение электрического поля - 30 кВ. Продолжительность ионно-плазменной обработки волокон составляла 2-3 минуты. Затем отвержденное волокно подвергали дальнейшей термообработке до 200 °С в вакуумном сушильном шкафу фирмы Binder VDL 23 (вакуумирование до $p_{\text{ост}} = 5$ мм.рт.ст) с термообработкой, режим как для ВООС-В. Отвержденные таким способом волокна сохраняли свою форму.

Керамизацию отвержденных волокон проводили в инертной среде и на вакууме в интервале температур 800÷1200 °С.

Получение керамики

Отверждение образцов В-ОМГС и М-ОМГС проводили в вакуумном сушильном шкафу Binder VDL 23 (вакуумирование до $p_{\text{ост}} = 5$ мм.рт.ст). Температурный интервал отверждения 25÷200 °С, скорость нагрева 1 °С/мин, выдержка при 200 °С - 30 мин.

Ступенчатый пиролиз отвержденных образцов проводили в высокотемпературной трубчатой печи Nabertherm RT 30-200/15 в аргоне. Температурный интервал пиролиза 25÷1350 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, выдержка 1 ч при 1350 °С.

Дальнейший высокотемпературный пиролиз до температур 1500 °С, 1700 °С керамики В-ОМГС и до 1600 °С керамики М-ОМГС проводили в трубчатой печи Nabertherm RНТН 120/600/18, скорость нагрева 10 °С/мин с выдержкой 30 мин.

Оптическая микроскопия

Исследование микроструктуры образцов керамики методом оптической микроскопии проводили на металлографическом микроскопе отраженного света MET 1С фирмы Altami, оснащенного программным обеспечением Altami Studio. Прибор позволяет изучать микроструктуру с увеличением от $\times 50$ до $\times 2000$.

Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский элементный микроанализ

Исследования морфологии и микроструктуры керамики методом СЭМ проводили на приборах SEM 505 фирмы Philips, модернизированном системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M, и Quanta 250 компании FEI. Разрешение микроскопов 30 Å. Рентгеновский элементный микроанализ (РЭМА) проводили в электронном микроскопе SEM 505, оснащённом системой элементного микроанализа EDAX с энергодисперсионным детектором SAPHIRESi (Li), тип SEM10.

Рентгенофазовый анализ

Исследования содержания кристаллических фаз в объеме образцов проводили на рентгеновском дифрактометре PROTO AXRD (MoK $_{\alpha}$ -излучении $\lambda=0.709$ Å). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка мощностью 0,6 кВт с рабочим напряжением 30 кВ и током 20 мА. Наличие кристаллографических фаз, их относительное содержание по отношению друг к другу и к аморфной фазе определялось с помощью базы данных о межплоскостных расстояниях кристаллических фаз, прилагаемой к программному обеспечению дифрактометра.

Получение углеродных керамоматричных материалов

Углерод-керамический композиционный материал (УККМ) включал в себя: армирующий углеродный каркас, выполненный послойной выкладкой углеродной ткани с прошивкой углеродной нитью, и керамическую SiCN-матрицу, изготовленную на основе синтезированных ОМГС и В-ОМГС.

УККМ получали в компрессионной печи СШВК-700-И1 АО «Композит», которая позволяла реализовывать весь процесс от пропитки углеродного каркаса до образования керамокомпозита в одном контейнере без открытия его на воздух.

Опытная технологическая установка включала (рис. 2.4): химический реактор, систему подачи жидкого реагента и систему управления температурой, давлением, составом газовой среды.

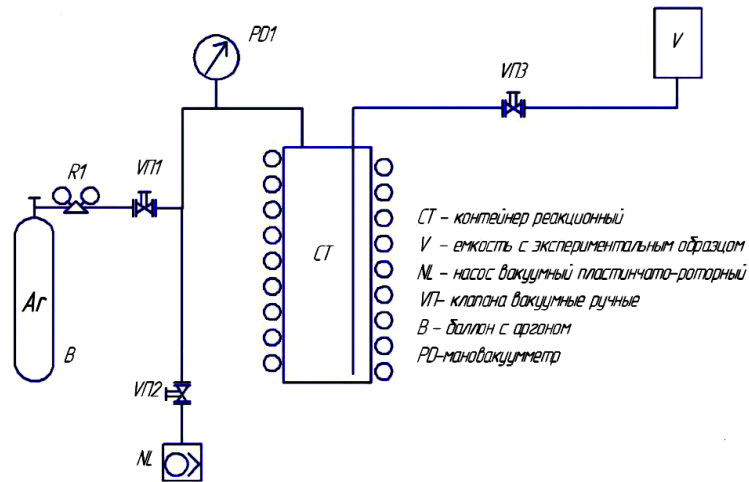


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема установки для получения углеродкерамических композиционных материалов

Для очищения пор заготовок углеродного каркаса от кислорода и влаги, перед процессом их заполнения проводилась предварительная очистка всех магистралей печи с помощью трехкратной «промывки» аргоном реакционного контейнера с загруженными в него образцами. «Промывка» включала 3 последовательных стадии «вакуумирование - заполнение аргоном» (вакуумирование до $p_{ост}=0,075$ мм.рт.ст.; заполнение до атмосферного давления) и проводилась при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ выбрана для увеличения скорости удаления влаги из пор углеродного каркаса; при этом данная температура была приемлемой для заливки исходных предкерамических прекурсоров.

Вакуумная пропитка каркаса связующим составом включала заливку в контейнер раствора прекурсоров ОМГС, В-ОМГС и повторение трех последовательных циклов «вакуумирование - заполнение аргоном» (см. выше).

Циклы проводились для увеличения степени заполнения пор углеродного каркаса жидким предкерамическим прекурсором.

На стадии отверждения осуществлялся медленный нагрев образцов до 200 °С в течение 2 ч, с последующей выдержкой в течение 1 ч. Керамизацию связующего в УККМ проводили в течение 1 ч при 750 °С. В результате получали УККМ с керамической матрицей.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Структура олигометилгидридсилазана и олигопергидросилазана

Анализ строения олигогидридсилазанов и олигоорганогидридсилазанов методом спектроскопии ЯМР позволил определить их структуру и функциональные группы, что является важной информацией для развития подходов к методам синтеза и понимания механизмов взаимодействия ОС и ООС с АБ и металлокомплексами.

В спектре ПМР ОПГС в дейтеробензоле (рис. 3.1) можно выделить две области сигналов протонов структурных фрагментов с δ (м.д.): $0,2 \div 1,8$ (1H, NH); $4,4 \div 4,6$ (0,9H, H₃Si) и $4,6 \div 5,2$ (2,2H, H₂Si и/или HSi). В спектре ЯМР ²⁹Si (рис. 3.2) наблюдаются две области сигналов с $\delta = -22 \div -42$ м.д. и $\delta = -42 \div -55$ м.д., которые были отнесены к фрагментам H₂SiNH/H₂SiN₂ и H₃SiN, соответственно.

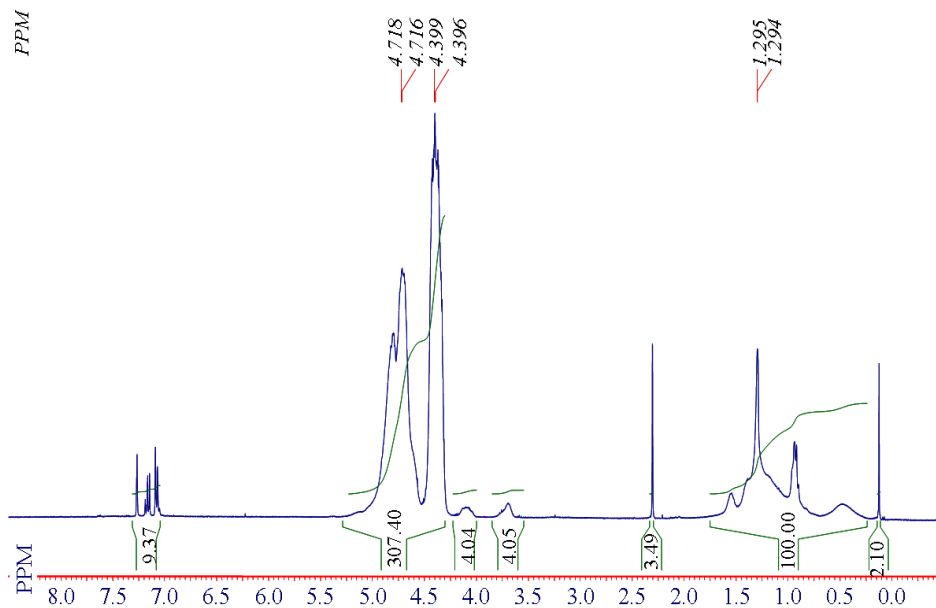
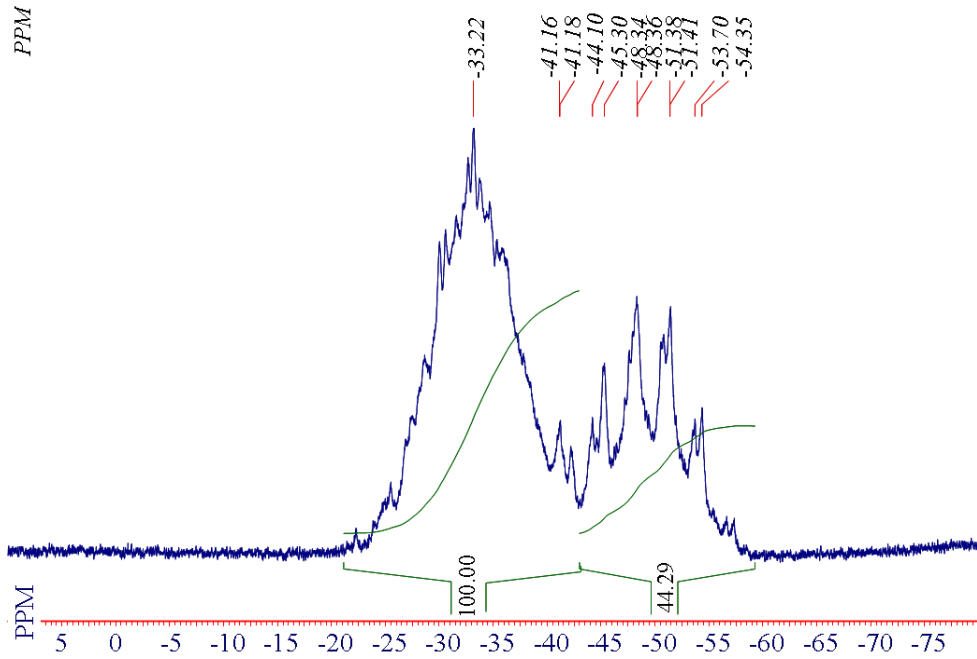


Рисунок 3.1 – Спектр ПМР ОПГС в толуоле

Таким образом, на основании данных ЯМР ¹H и ²⁹Si основной фрагментарный состав структуры макромолекулы ОПГС можно представить следующим образом: $[(-H_2SiNH-)_a(-H_2SiN-)_b(H_3SiN-)_c]_n$, где соотношение коэффициентов a, b, c могут меняться в зависимости от условий получения и хранения продукта.

Рисунок 3.2 – Спектр ЯМР ^{29}Si ОПГС

В спектре ПМР ОМГС в дейтеробензоле (рис. 3.3) наблюдаются три области, которые можно отнести к протонам структурных фрагментов с δ (м.д.): $0,0 \div 0,5$ (4,2H, CH_3Si); $0,5 \div 1,3$ (0,4H, NH); $4,4 \div 4,6$ (0,2H, H_2Si); $4,6 \div 5,3$ (0,8H, HSi) [129]. Площадь пиков протонов метильных групп в 3,5 раза больше, чем у протонов дизамещенных аминогрупп.

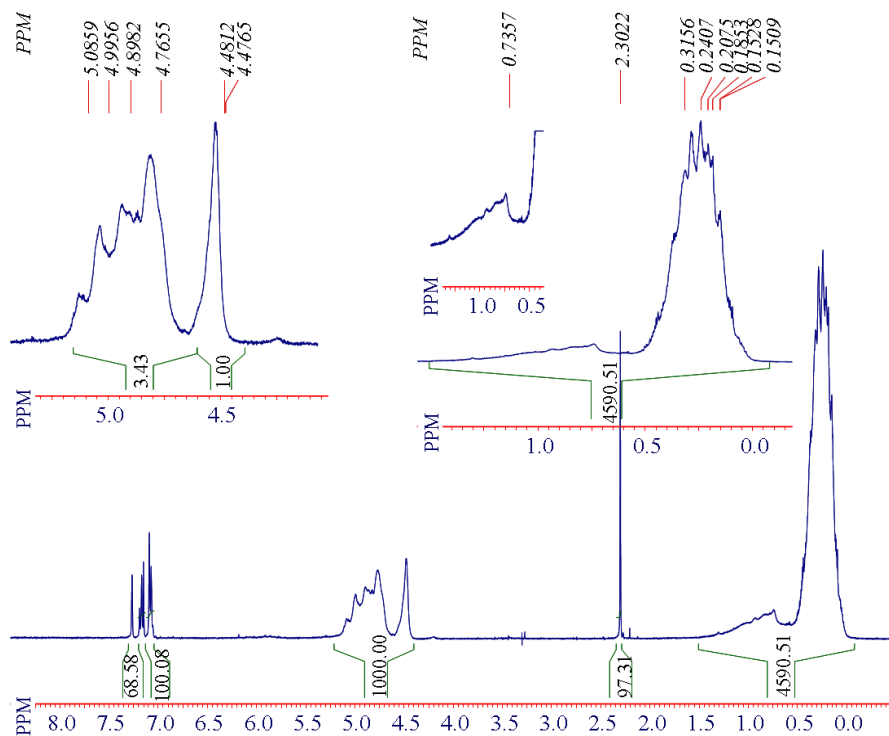


Рисунок 3.3 – Спектр ПМР ОМГС в толуоле

Двумерная спектроскопия ЯМР включала корреляционную спектроскопию (COSY) в интервале х.с. $4.4 \div 5.3$ м.д., соответствующих фрагментам H_2Si и HSi (рис. 3.4).

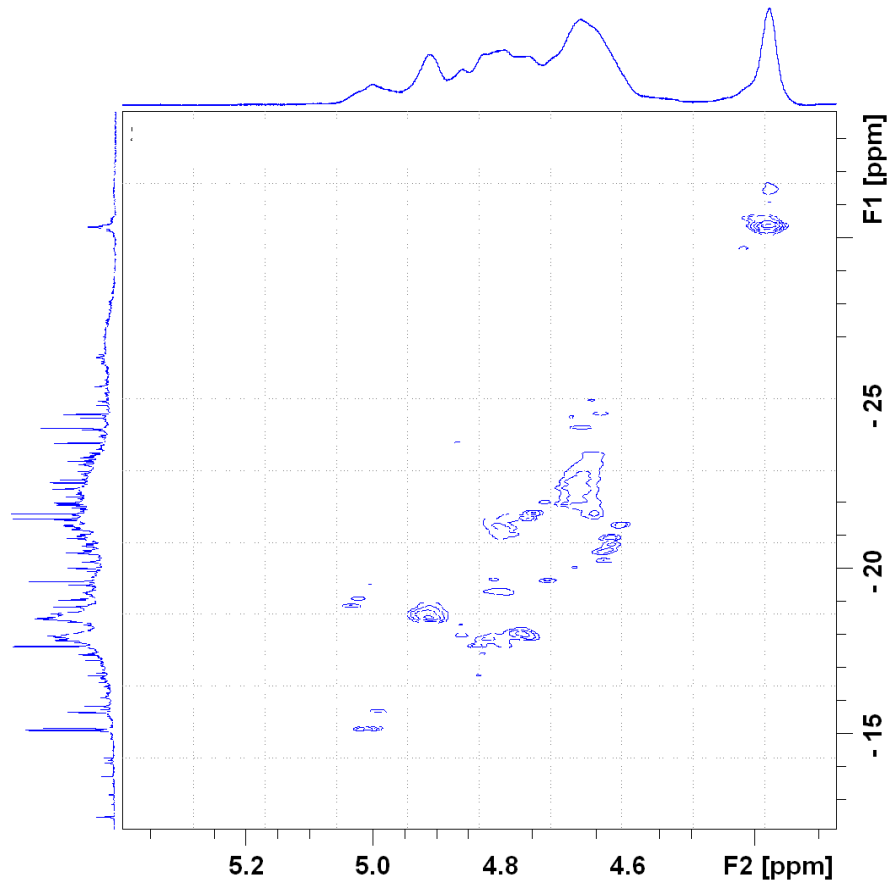


Рисунок 3.4 – Спектр ^1H - ^{29}Si COSY ОМГС (фрагмент H_2Si / HSi)

Проведенные исследования ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si позволяют представить основной фрагментарный состав структуры ОМГС следующим образом: $[(-\text{CH}_3\text{HSiNH})_a(-\text{CH}_3\text{HSiN})_b(-\text{CH}_3\text{SiN}_{3/2})_c(-\text{CH}_3\text{SiH}_2)_d]_n$, где коэффициенты a , b , c , d меняются в зависимости от условий получения и хранения продукта.

Спектр ЯМР ^{29}Si для ОМГС (рис. 3.5) содержит три области сигналов, отнесенные к следующим фрагментам: $\text{CH}_3\text{HSiNH}/\text{CH}_3\text{HSiN}$ ($\delta = -13 \div -20$ м.д.), CH_3SiN ($\delta = -20 \div -27$ м.д.) и CH_3SiH_2 ($\delta = -30.6$ м.д.).

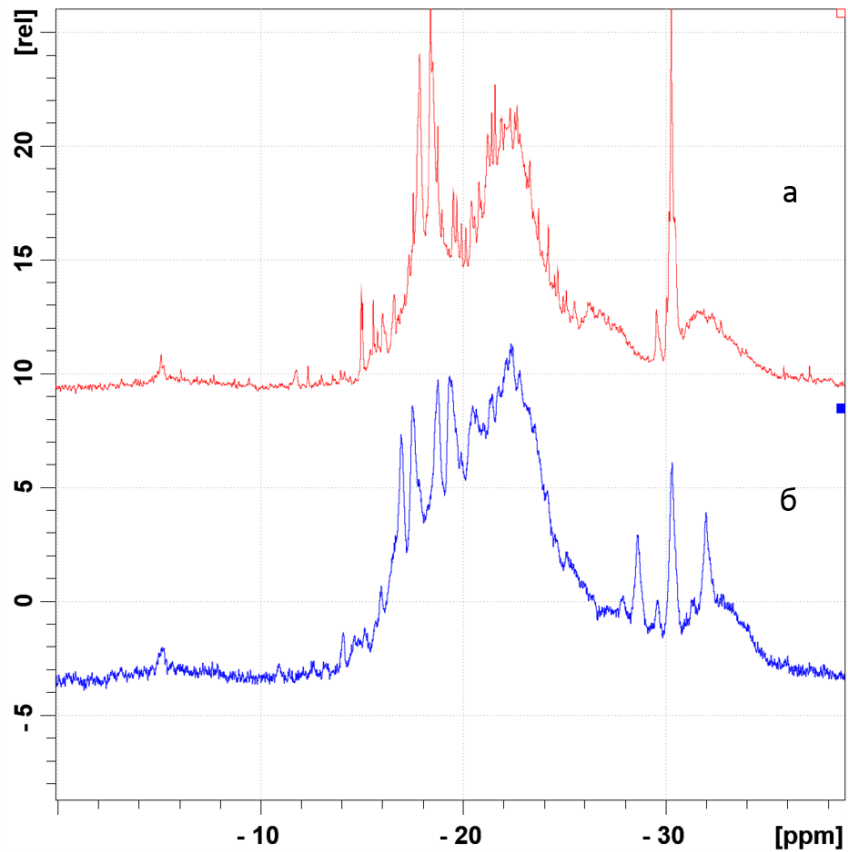


Рисунок 3.5 – Спектр ЯМР ^{29}Si ОМГС: а, б (а – при подавлении спин-спинового взаимодействия)

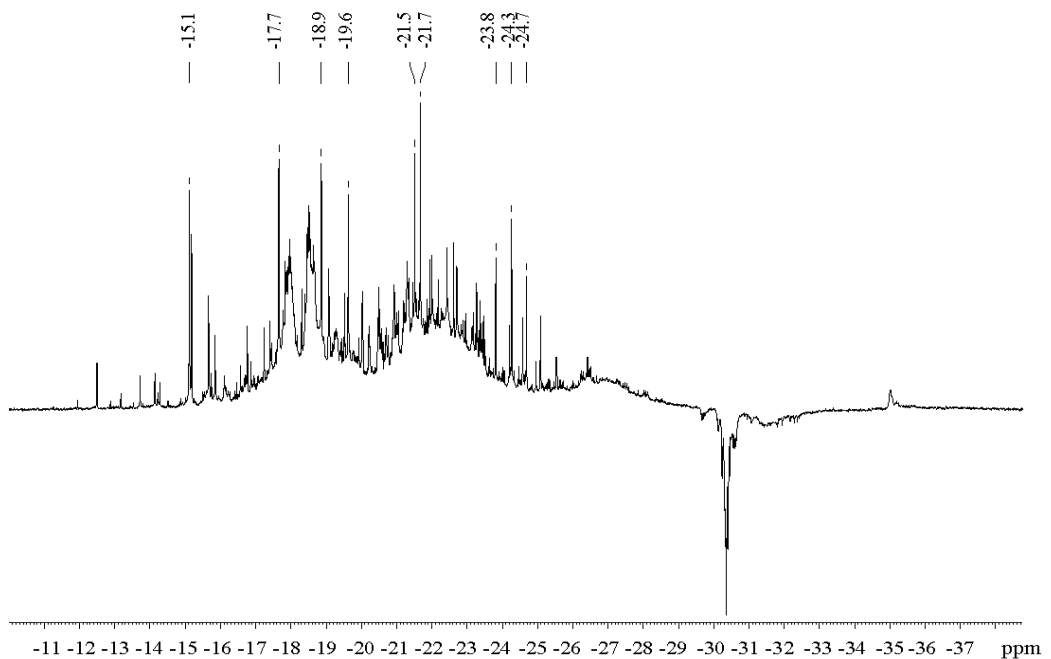


Рисунок 3.6 – Спектр ЯМР ^{29}Si ОМГС (метод DEPT)

Присутствие в ОМГС этих фрагментов было также подтверждено с помощью обработки сигналов ЯМР методом передачи поляризации (DEPT).

Атомы кремния фрагментов $\text{CH}_3\text{HSiNH}/\text{CH}_3\text{HSiN}$ и CH_3SiN проявляются в виде положительных пиков ЯМР по методу DEPT, тогда как атомы кремния фрагмента CH_3SiH_2 появляются в виде отрицательных пиков (рис. 3.6). По-видимому, концевые функциональные группы CH_3SiH_2 образуются в результате межмолекулярных перегруппировок на стадиях получения готового продукта. В спектрах ЯМР DEPT на ядрах ^{15}N под углами $45, 90, 135^\circ$ в интервале от 17 до 47 м.д. в ОМГС наблюдаются три области сигналов, которые относятся к следующим структурным фрагментам: $\text{CH}_3\text{HSiNH}/\text{CH}_3\text{HSiN}$, CH_3SiN , $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{N}$ (рис. 3.7).

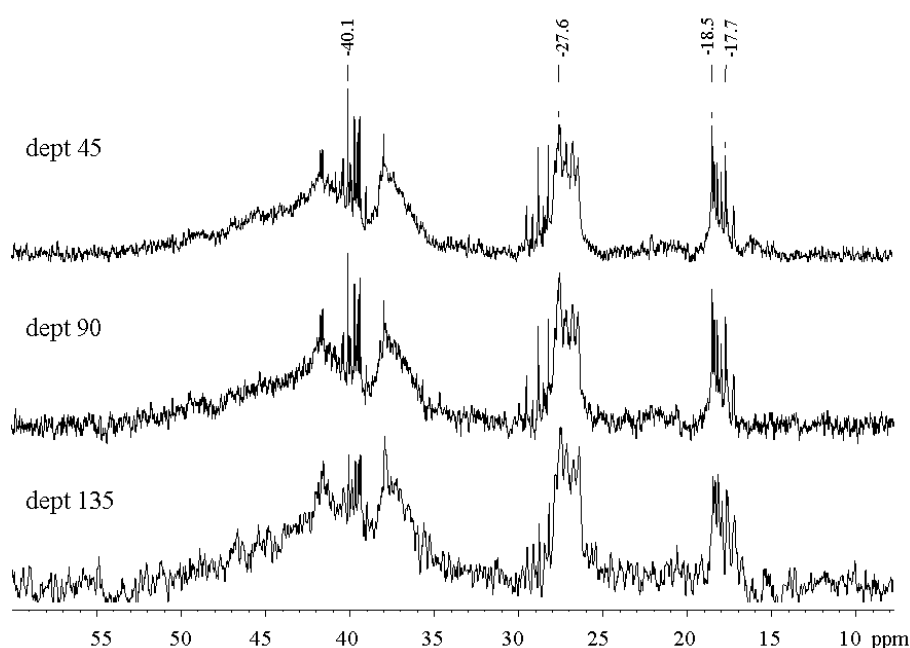


Рисунок 3.7 – Спектр ЯМР ^{15}N ОМГС DEPT под разными углами

Данные элементного состава ОПГС и ОМГС приведены в (табл. 3.1).

Таблица 3.1 - Результаты элементного состава ОПГС и ОМГС

Название образца	Теоретический, мас%.				Экспериментальный, мас%.			
	Si	C	N	H	Si	C	N	H
ОПГС	62,3	-	31,1	6,6	61,8	-	32,2	6,0
ОМГС	47,2	21,5	23,1	8,2	47,5	22,9	20,8	8,8

Теоретический состав элементов приведен относительно вычисленных из соотношений интегральных интенсивностей сигналов протонов структурных

фрагментов, $(\text{H}_2\text{SiNH})_{0,73}(\text{H}_2\text{SiN})_{0,05}(\text{H}_3\text{SiN})_{0,22}$ для ОПГС и $(\text{CH}_3\text{HSiNH})_{0,28}(\text{CH}_3\text{HSiN})_{0,28}(\text{CH}_3\text{SiN})_{0,36}(\text{CH}_3\text{SiH}_2)_{0,08}$ для ОМГС, соответственно.

Образцы ОМГС и ОПГС исследовались также методом ИК-спектроскопии (рис. 3.8, кр. 1, 2, соответственно).

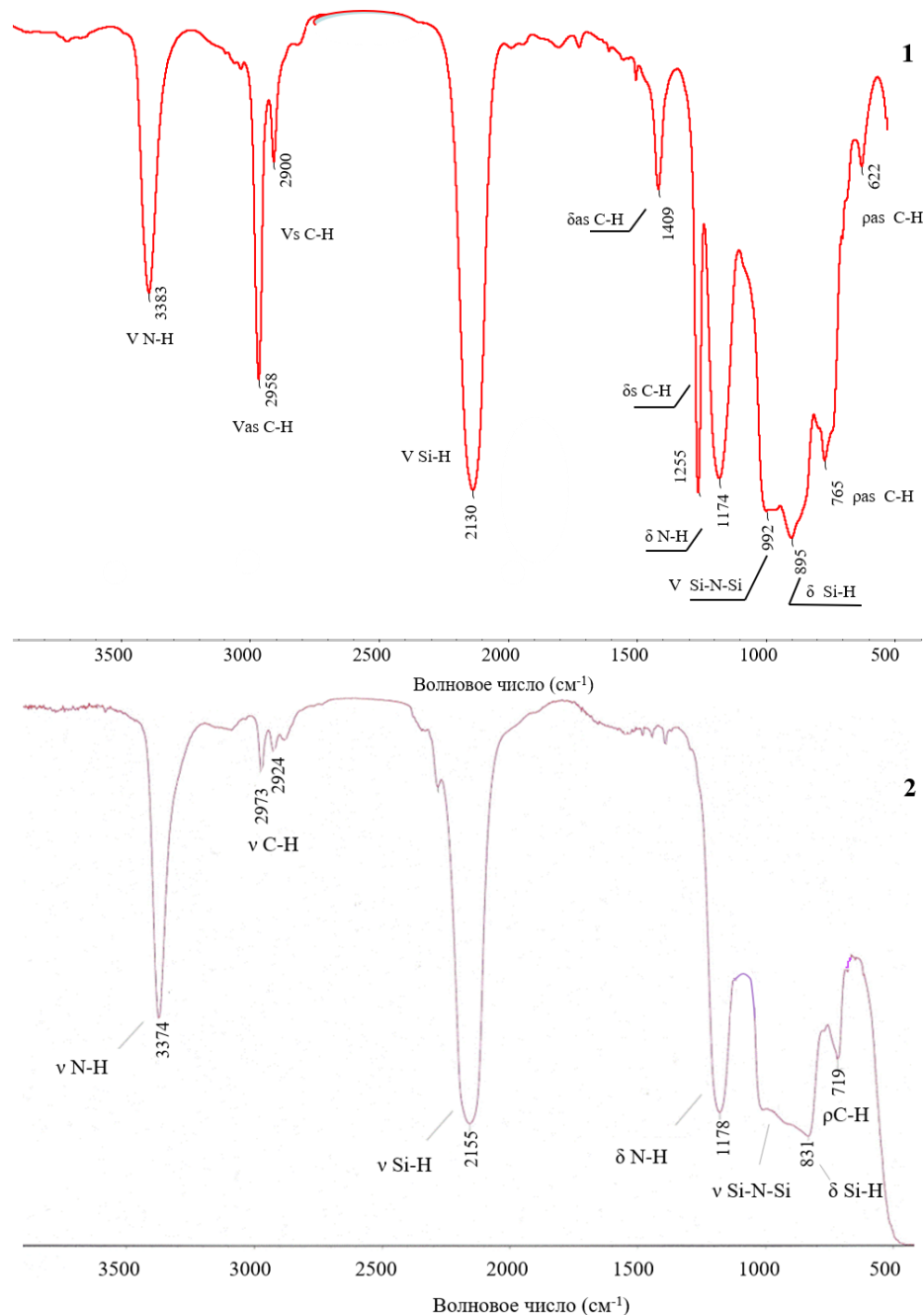


Рисунок 3.8 – ИК-спектры: 1) ОМГС; 2) ОПГС

ИК-спектр ОМГС (рис. 3.8, кр.1) содержит следующие основные полосы поглощения: валентные колебания связи N-H при 3383 см^{-1} в сочетании с деформационными колебаниями связи N-H при 1174 см^{-1} ; валентные

асимметричные при 2958 см^{-1} и симметричные колебания при 2900 см^{-1} связи C-H в сочетании с деформационными асимметричными при 1409 см^{-1} и симметричными колебаниями при 1255 см^{-1} и внешними деформационными колебаниями при 765 и 622 см^{-1} ; валентные при 2130 см^{-1} и деформационные колебания 895 см^{-1} связи Si-H; валентные колебания Si-NH-Si и Si-N-Si с перекрывающимися полосами 992 см^{-1} и 895 см^{-1} . Частоты колебаний основных связей ОМГС приведены в таблице 3.2, что согласуется с литературными данными [130-133].

Таблица 3.2 – Частоты колебаний основных связей ОМГС

Частота, см^{-1}	Тип связи
3383	ν N-H
2958	ν_{as} C-H (SiCH_3)
2900	ν_{s} C-H (SiCH_3)
2130	ν Si-H
1409	δ_{as} C-H (CH_3)
1255	δ_{s} C-H (CH_3)
1174	δ N-H
992-910	ν Si-N-Si, ν Si-NH-Si
895	δ Si-H
765	ρ_{as} C-H(SiCH_3)
622	ρ_{as} C-H(C_6H_5)

В ИК-спектре ОПГС (рис. 3.8, кр.2) наблюдаются интенсивные широкие полосы поглощения валентных и деформационных колебаний, соответствующие связям: ν N-H 3374 см^{-1} , δ N-H 1178 см^{-1} ; ν Si-H 2155 , δ Si-H 831 см^{-1} ; ν Si-NH-Si, ν Si-NH-Si 990 - 910 см^{-1} . Полосы поглощения 2973 , 2924 , 719 относятся к валентным и деформационным колебаниям связи C-H от остаточного растворителя.

Изучение молекулярно-массового распределения ОМГС показало, что кривая распределения имеет два максимума (бимодальное распределение). Относительно небольшое различие в значениях среднемассовых и среднечисленных молекулярных масс $M_w/M_n \sim 2$ указывает на узкое молекулярно-массовое распределение (рис. 3.9, кр.1). Молекулярно-массовое распределение ОПГС имеет один максимум мономодального распределения (рис. 3.9, кр.2).

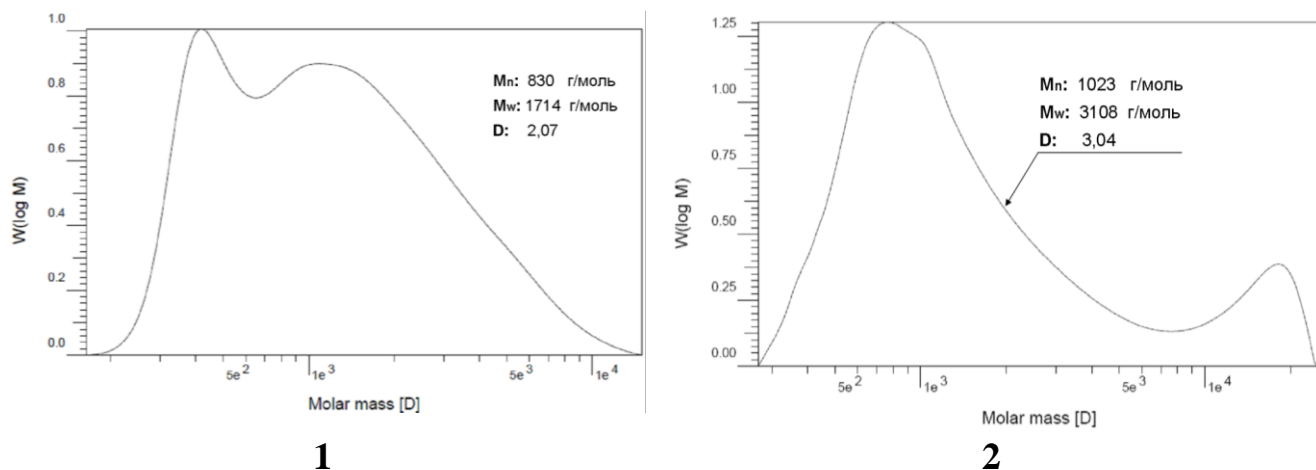


Рисунок 3.9 – Молекулярно-массовое распределение: 1) ОМГС; 2) ОПГС

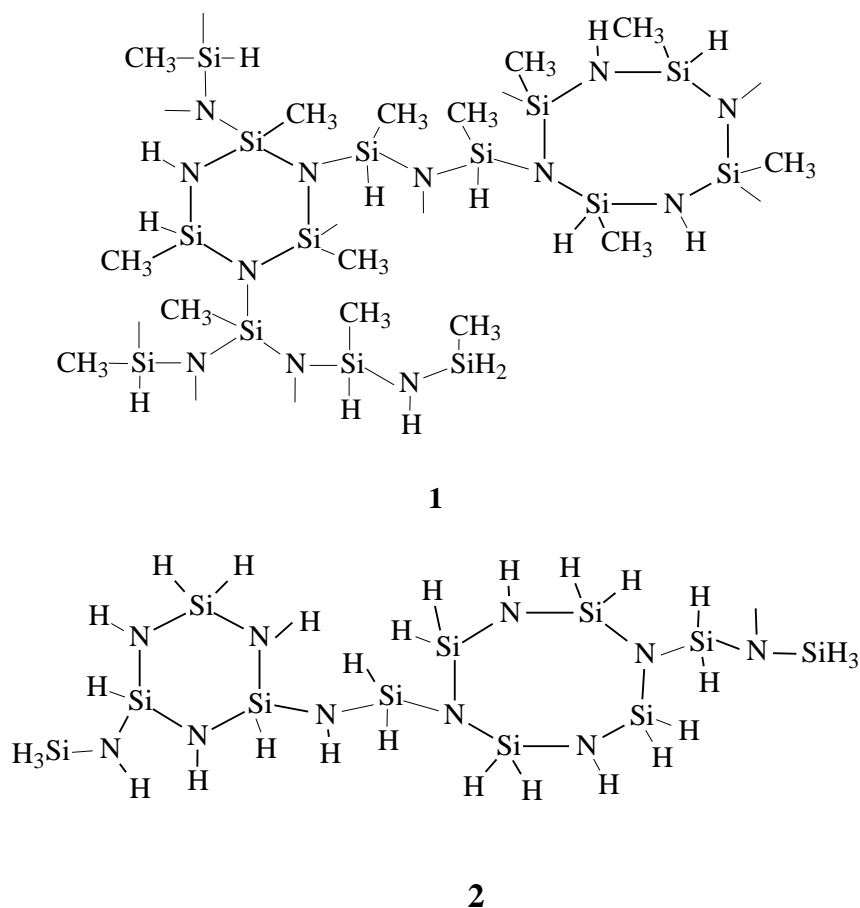


Рисунок 3.10 – Предполагаемые циклолинейные структуры гидридсодержащих олигосилазанов: 1) ОМГС; 2) ОПГС

На основании полученных данных ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si и ^{15}N можно сделать вывод о том, что образующиеся в растворах макромолекулы ОМГС и ОПГС содержат циклолинейные фрагменты нерегулярной структуры (рис. 3.10), где силизановые циклы связаны между собой через короткие силизановые

линейки. Наличие реакционных групп Si-H и N-H в структуре синтезированных олигосилазанов позволяет использовать их для синтеза олигоэлементосилазанов с контролируемой структурой и принципиально новыми свойствами.

3.2 Термические превращения в олигометилгидридсилазанах и олигопергидросилазанах

С целью исследования термических превращений и определения в них содержания низкомолекулярных веществ, представляло интерес исследовать синтезируемые олигосилазаны методом ТГА при нагревании от 25 °С до 950 °С в аргоне [122]. Условия подготовки образцов описаны в экспериментальной части. Для гидридсодержащих олигосилазанов при высоких температурах характерно протекание процессов деструкции с образованием низкомолекулярных продуктов, количество которых увеличивается с ростом температуры. Низкомолекулярные продукты могут также оставаться в олигомерах после синтеза и снижать выход неорганического остатка после пиролиза [134-136].

Термическая деструкция образца ОПГС при нагреве в инертной среде в основном протекает в диапазоне температур 150÷400 °С, когда данный олигомер теряет основную часть своей массы, до 41 мас.%. Далее, при нагреве до 950 °С потери массы не происходит (рис. 3.11, а; кр. 1). Можно предположить, что наибольшие потери массы ОПГС в диапазоне 150÷400 °С связаны с процессами отверждения с участием концевых групп и удалением низкомолекулярных продуктов реакции.

Образец ОМГС характеризуется более значительными потерями массы до 51% на всем температурном интервале процесса пиролиза, которые можно разделить на два этапа (рис. 3.11, а; кр. 2). Первый этап - низкотемпературный, в диапазоне температур 150÷400 °С, может быть обусловлен процессами отверждения с участием концевых групп и удалением низкомолекулярных продуктов реакции дегидрирования, поликонденсации и деметилирования, сопровождающийся потерей массы ~45%. Очевидно, более высокие массовые потери данного олигомера на этом этапе вызваны наличием боковых метильных

групп в его структуре, образующих более тяжелые низкомолекулярные летучие продукты по сравнению с ОПГС, содержащим в качестве боковых атомов только водород. Второй этап - высокотемпературный, в диапазоне 400÷670 °С, вероятно, обусловлен процессами деструкции основных –Si–N– цепей.

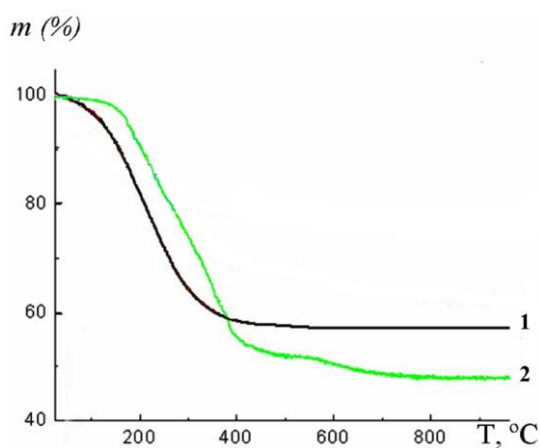


Рисунок 3.11 – Кривые ТГА в процессе пиролиза до 950 °С в аргоне образцов:
кр.1 – ОПГС, кр.2 - ОМГС

Элементный состав пиролизованных в аргоне при 850 °С образцов ОПГС и ОМГС приведен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Элементный состав пиролизованного ОПГС и ОМГС по данным РЭМА*

Название образца	Элемент	Мас.%	Ат.%
ОПГС	N	13,29	23,36
	O	0,68	1,05
	Si	86,03	75,59
ОМГС	C	39,98	53,98
	N	18,67	21,60
	O	1,15	01,16
	Si	40,20	23,26

* - метод не определяет водород

Для изучения структуры ОПГС и ОМГС пиролизованных при 850 °С в инертной атмосфере были проведены сравнительные исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 3.12).

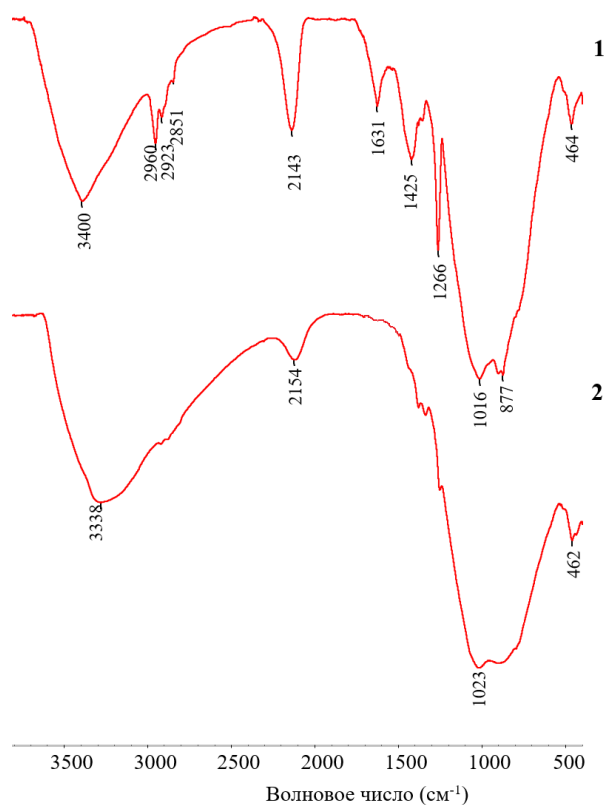


Рисунок 3.12 – ИК-спектр образцов, полученных пиролизом при 850 °С в среде аргона: 1 кр. - ОМГС, 2 кр. - ОПГС

Изменение структуры ОМГС в процессе нагрева до 850 °С (рис. 3.11, кр.2; 3.12, кр. 1) сопровождается резким уменьшением интенсивностей полос поглощения связей Si-H, C-H и исчезновением связей N-H. Полоса поглощения при 1631 см⁻¹ является обертоном валентных симметричных колебаний связи SiC₃.

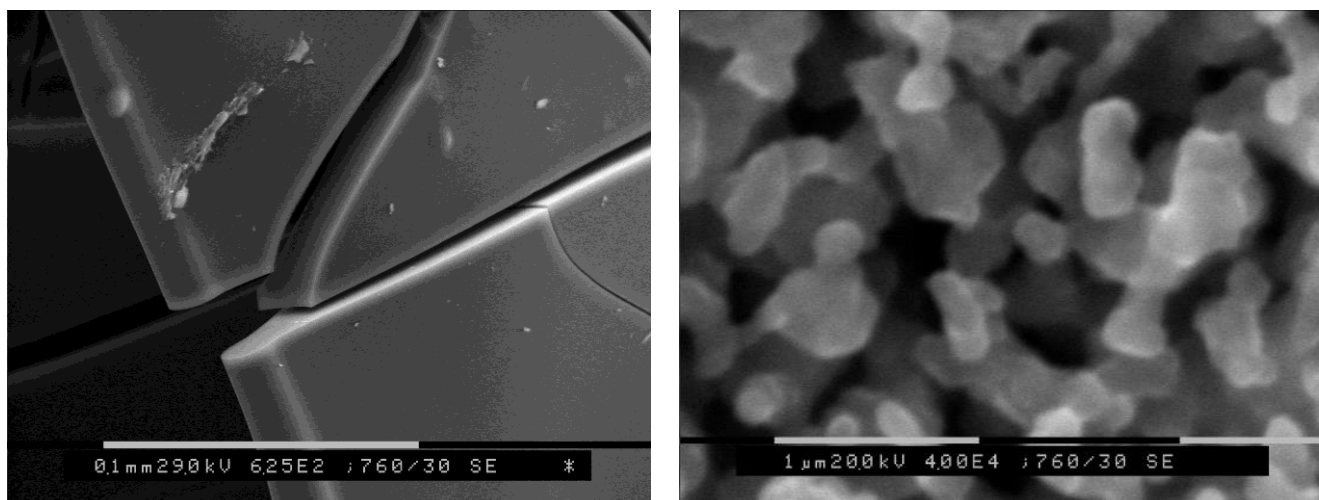
В ИК-спектрах пиролизированных образцов ОПГС полосы поглощения связей N-H и Si-H почти полностью исчезают. Регистрируется интенсивная широкая полоса поглощения в области 700÷1023 см⁻¹, характерная для SiN-связей (3.12, кр. 2).

В результате пиролиза ОМГС в среде аргона до 1350 °С и 1500 °С образуется керамика оксикарбонитрида кремния (рис. 3.13, а; табл. 3.4), а при 1600 °С из карбонитрида кремния образуется карбид кремния с размерами нанокристаллов от 100 до 200 нм (рис. 3.13; табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Влияние температуры термообработки на элементный состав керамики ОМГС, по данным РЭМА

Т, °С	Элементный состав керамики, ат. %				
	Si	C	N	O	Состав*
1350	47,6	24,7	18,9	8,9	SiC _{0,5} N _{0,4} O _{0,2}
1500	34,6	45,0	15,9	4,5	SiC _{1,3} N _{0,5} O _{0,1}
1600	49,6	50,4	-	-	SiC

* - коэффициенты определены как атомные соотношения элемент/кремний



а

б

Рисунок 3.13 – Фотографии СЭМ образцов керамики ОМГС в объеме, полученных пиролизом в аргоне при: а) 1350 °С; б) 1600 °С

Таким образом, термохимическая трансформация олигомеров в аргоне до 850 °С сопровождается потерей массы: для ОПГС до 41 мас.%, а для ОМГС до 51 мас.%. Структурные изменения при этом для ОПГС сопровождаются резким уменьшением интенсивностей полос поглощения Si-H и N-H связей, вплоть до полного их исчезновения, а для ОМГС – уменьшением полос поглощения Si-H, C-N и N-H связей. После пиролиза до 850 °С в ИК-спектре ОПГС регистрируется интенсивная широкая полоса поглощения в области 700÷1023 см⁻¹, характерной для Si-N связей подобных нитриду кремния, а для ОМГС полоса при 904÷1001 см⁻¹ - подобной карбонитриду кремния. При высокотемпературном пиролизе до 1600 °С в керамике ОМГС карбонитрида кремния протекают процессы кристаллизации с образованием нанокристаллов карбида кремния.

3.3 Взаимодействие олигометилгидридсилазана с амминбораном и структура олигометилгидридборосилазанов и олигопергидроборосилазанов

Как известно, введение борсодержащих фрагментов в структуру поли(олиго)силазанов приводит к существенному улучшению термических свойств керамики и ее микроструктуры.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si , ^{11}B и дополнительно ИК-спектроскопией был изучен процесс последовательного замещения атомов водорода в амминборане в процессе синтеза В-ОМГС по ранее описанной методике. В ходе проведенных исследований установлено, что степень замещения атома водорода в АБ зависит от температуры и продолжительности синтеза [122, 123, 137].

При взаимодействии ОМГС с амминбораном начиная с $70\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение относительных содержаний фрагментов в структуре олигомера: $(\text{CH}_3\text{Si})/(\text{H}_2\text{Si})$ и $(\text{CH}_3\text{Si})/(\text{NH})$, связанных с соотношением интегральных интенсивностей соответствующих им линий в спектрах ПМР (рис. 3.14).

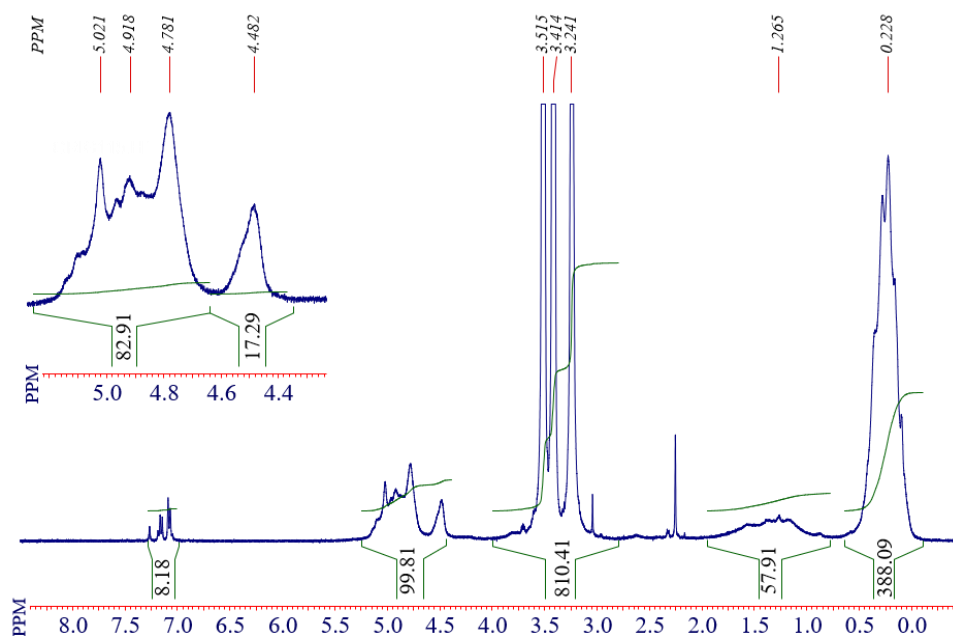


Рисунок 3.14 – Спектр ПМР раствора В-ОМГС

В процессе реакции происходит уменьшение интенсивностей сигналов групп SiH_2 (рис. 3.15) и NH вплоть до полного исчезновения (рис. 3.16, 1).

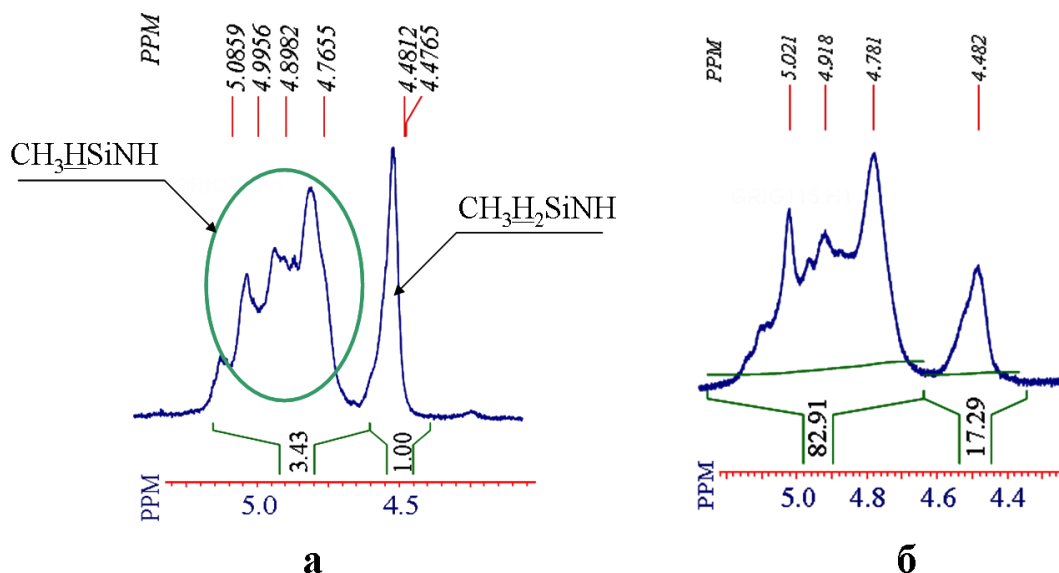


Рисунок 3.15 – Область сигналов ПМР, отнесенная к группам SiH и SiH_2 :

а) ОМГС; б) В-ОМГС

Кроме того, в отличие от исходного АБ, для которого наблюдается кватрет протонов фрагмента BH_3 (рис. 3.16, 2), после реакции АБ с ОМГС в интервале 1,15÷2,0 м.д. появляются сигналы, соответствующие остаточным фрагментам В-Н (рис. 3.16, 1б).

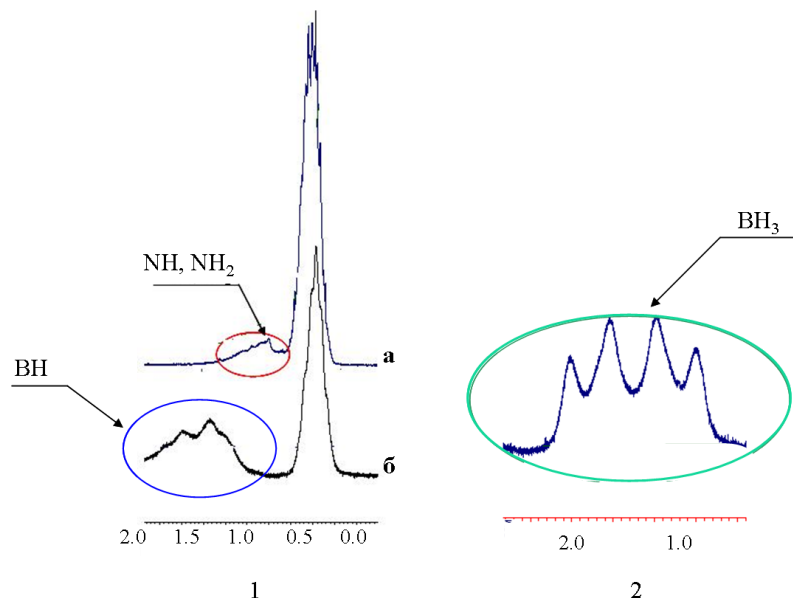


Рисунок 3.16 – Область сигналов ПМР: 1) ОМГС (а), В-ОМГС (б); 2) АБ

После взаимодействия АБ с ОМГС в спектрах ЯМР ^{29}Si В-ОМГС практически исчезает узкий сигнал $\delta = -30.6$ м.д. фрагмента CH_3SiH_2 (рис. 3.17).

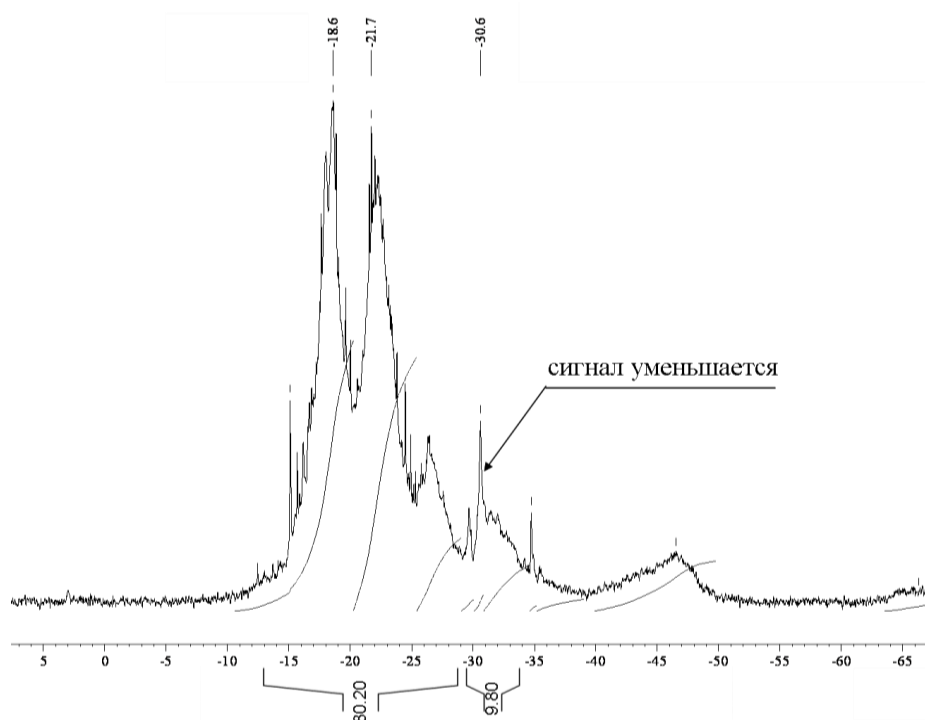


Рисунок 3.17 – Спектр ЯМР ^{29}Si В-ОМГС

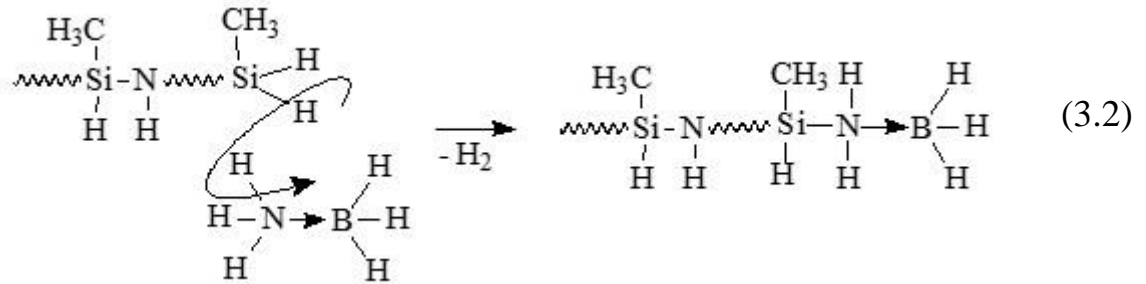
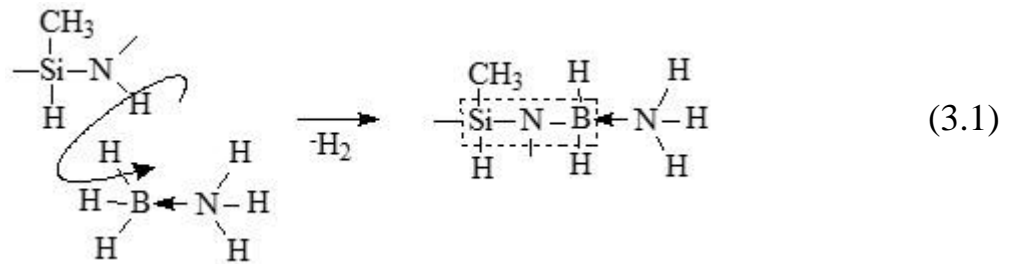
Отношение суммарной интенсивности сигналов фрагментов CH_3HSiNH и CH_3HSiN ($\delta = -13 \div -20$ м.д.) к сигналу CH_3SiH_2 ($\delta = -30.6$ м.д.) и отношение сигналов фрагмента CH_3SiN ($\delta = -20 \div -27$ м.д.) к сигналу CH_3SiH_2 в В-ОМГС увеличиваются по сравнению с соотношениями для подобных сигналов исходного ОМГС, что свидетельствует об участии концевых SiH_2 групп в процессе взаимодействия АБ с ОМГС.

Сравнительный анализ спектров ЯМР на ядрах ^{15}N ОМГС и В-ОМГС (рис. 3.18, а-б) указывает на изменение фрагментов при атоме азота после реакции. Химический сдвиг в области $\delta = 17$ м.д., по-видимому, относящийся к концевому фрагменту $\text{H}\underline{\text{N}}\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$, исчезает вследствие дегидрогенизационной поликонденсации.

Таким образом, взаимодействие ОМГС с амминбораном протекает с образованием фрагментов Si-N-B по реакциям дегидрирования с участием NH групп ОМГС и BH_3 АБ (схема 3.1) и SiH_2 групп ОМГС с NH_3 групп АБ (схема 3.2).



Рисунок 3.18 – Спектр ЯМР ^{15}N : а) ОМГС; б) В-ОМГС



В результате анализа спектров ЯМР ^{11}B В-ОМГС, полученных в интервале температур $60 \div 65^\circ\text{C}$, установлено, что реакции с участием В-Н групп АБ протекают с незначительной скоростью. Увеличение продолжительности синтеза до 18 часов при этих температурах (рис. 3.19, кр.1), способствует, в первую очередь, росту интенсивности сигнала ЯМР ^{11}B при -13.5 м.д., который в спектре монорезонанса представляет собой кватер с $^1J = 1$ Гц (рис. 3.20) и поэтому его можно отнести к структурному фрагменту $-(\text{CH}_3)\text{HSi}-\text{NH}_2\text{BH}_3$ (рис. 3.21, а), что хорошо согласуется с данными литературы [138, 139]. В образовании этих

фрагментов, по-видимому, участвуют NH_3 -группы АБ и концевые CH_3SiH_2 -группы ОМГС.

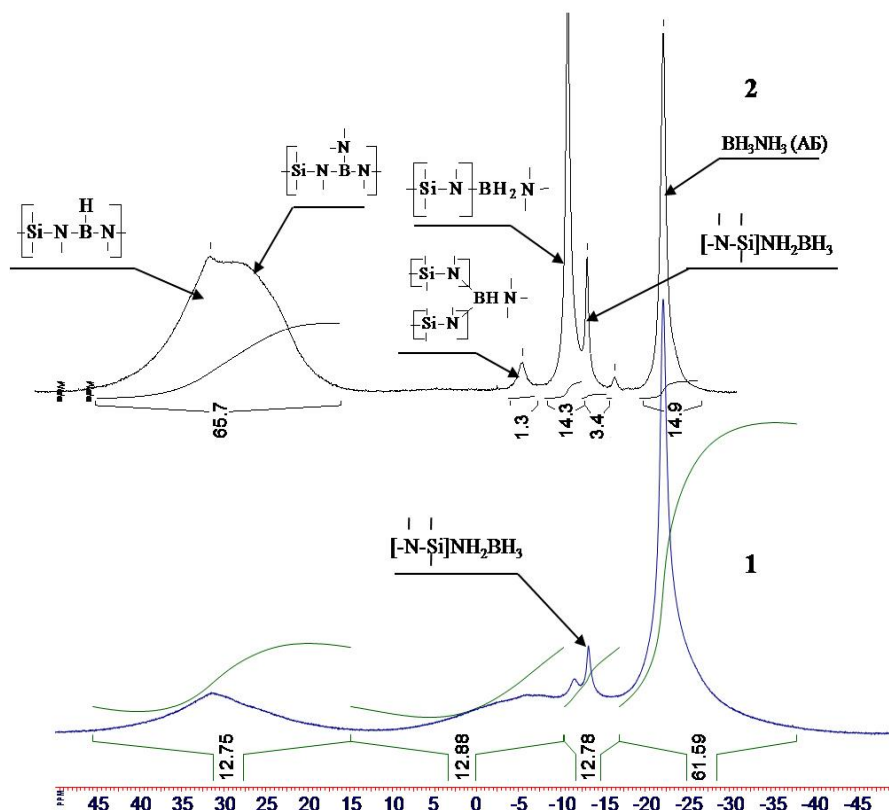


Рисунок 3.19 – Спектры ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ В-ОМГС, полученного в различных условиях: 1 - 65 °С, 18 часов; 2 - 110 °С, 5 часов

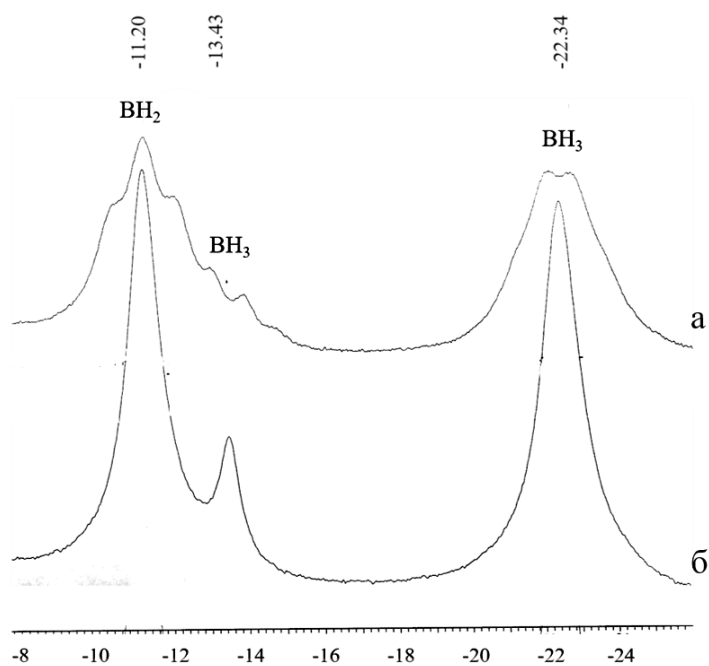


Рисунок 3.20 – Спектр ЯМР В-ОМГС: а) ^{11}B ; б) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$

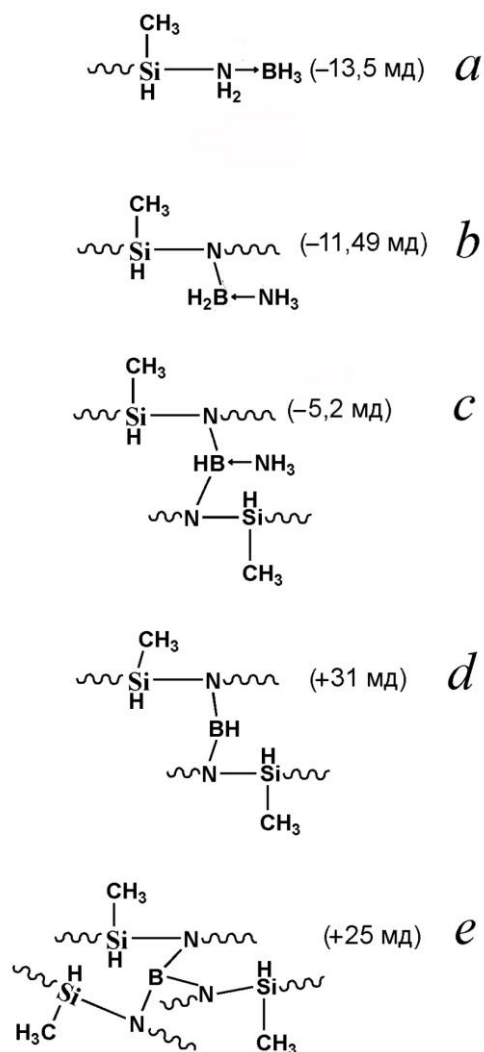


Рисунок 3.21 – Схемы взаимодействия АБ с ОМГС

Кроме того, при данных температурах начинаются реакции присоединения молекул АБ к звеньям цепей ОМГС с образованием В-Н связей, через замещение атомов водорода групп ВН₃ АБ и фрагментов НН олигомера (рис. 3.21, b). В спектрах ЯМР ¹¹В, соответственно, появляется слабый сигнал при -11.5 м.д. (рис. 3.19, кр.1).

Дальнейшее повышение температуры до 70 °С приводит к росту сегментальной подвижности макромолекул ОМГС и скорости диффузии молекул АБ в среде данного олигомера, что, в свою очередь, открывает возможность для процессов взаимодействия молекул АБ сразу с двумя -NH- фрагментами соседних макромолекул и образованию химических N–B–N сшивок в ОМГС через ВН-группу молекулы АБ, которые приводят к сигналу ЯМР ¹¹В при -5,2 м.д. (рис. 3.21, c; рис. 3.22).

Одновременно с этим, в спектре ЯМР ^{11}B появляются широкие сигналы с максимумами в области +31 м.д. и +25 м.д., характерные для процессов боковых химических N-B-N сшивок цепей ОМГС (рис. 3.22). Сигнал с максимумом при +31 м.д. соответствует процессам сшивания между двумя макромолекулами ОМГС (рис. 3.21, d), а сигнал с максимумом при +25 м.д. – процессам сшивания между тремя макромолекулами (рис. 3.21, e), что подтверждается данными работ [139-142]. При этом, с ростом температуры и времени синтеза интенсивность сигналов ЯМР при +25 и +31 м.д. возрастает, в соответствии с увеличением степени сшивки В-ОМГС.

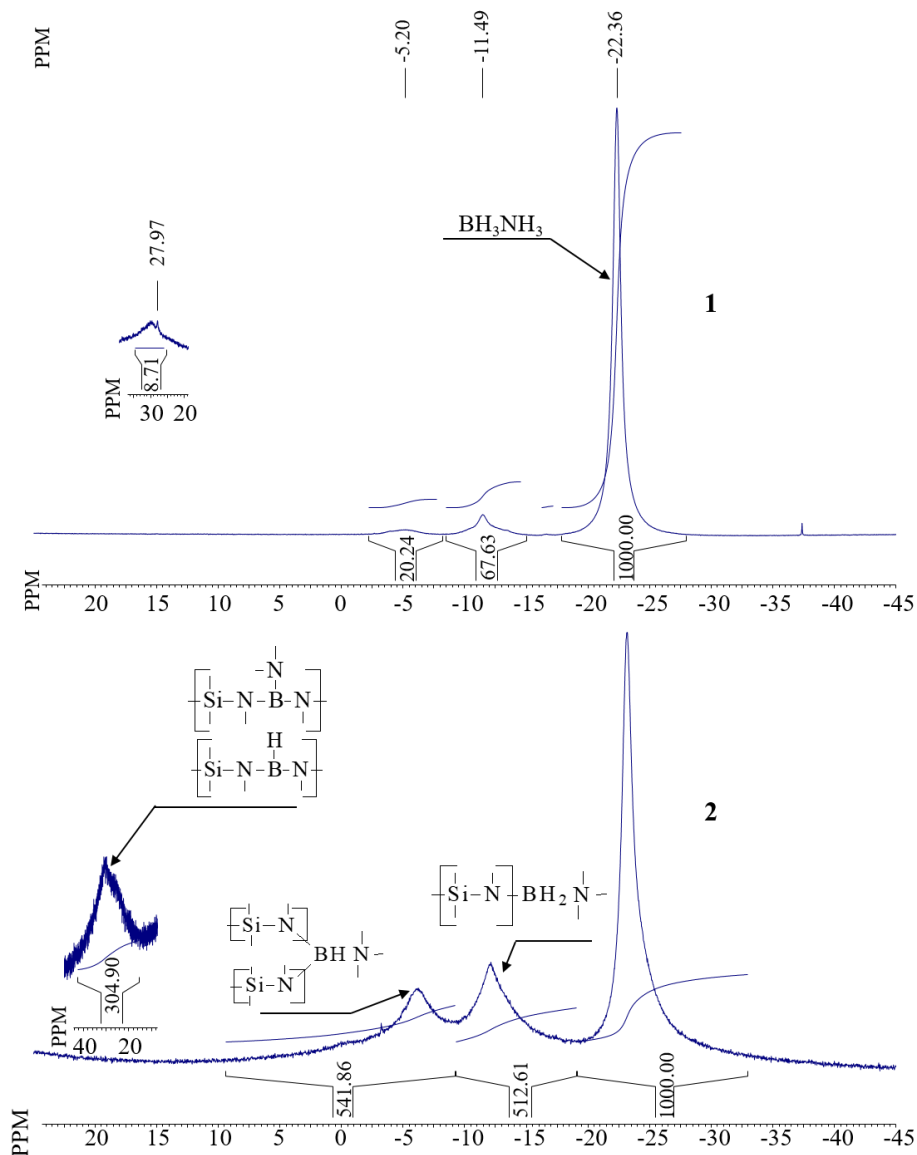


Рисунок 3.22 – Спектры ЯМР на ядрах $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ для В-ОМГС, синтезированного при 70 °С. Время синтеза: 1) 5 часов; 2) 14 часов

Кроме того, азотсодержащие функциональные группы молекул олигоорганосилазана могут оказывать дестабилизирующее влияние на структуру АБ [143-144]. Проведенные расчеты методом теории функционала плотности подтверждают активирующее действие такого типа взаимодействия [143].

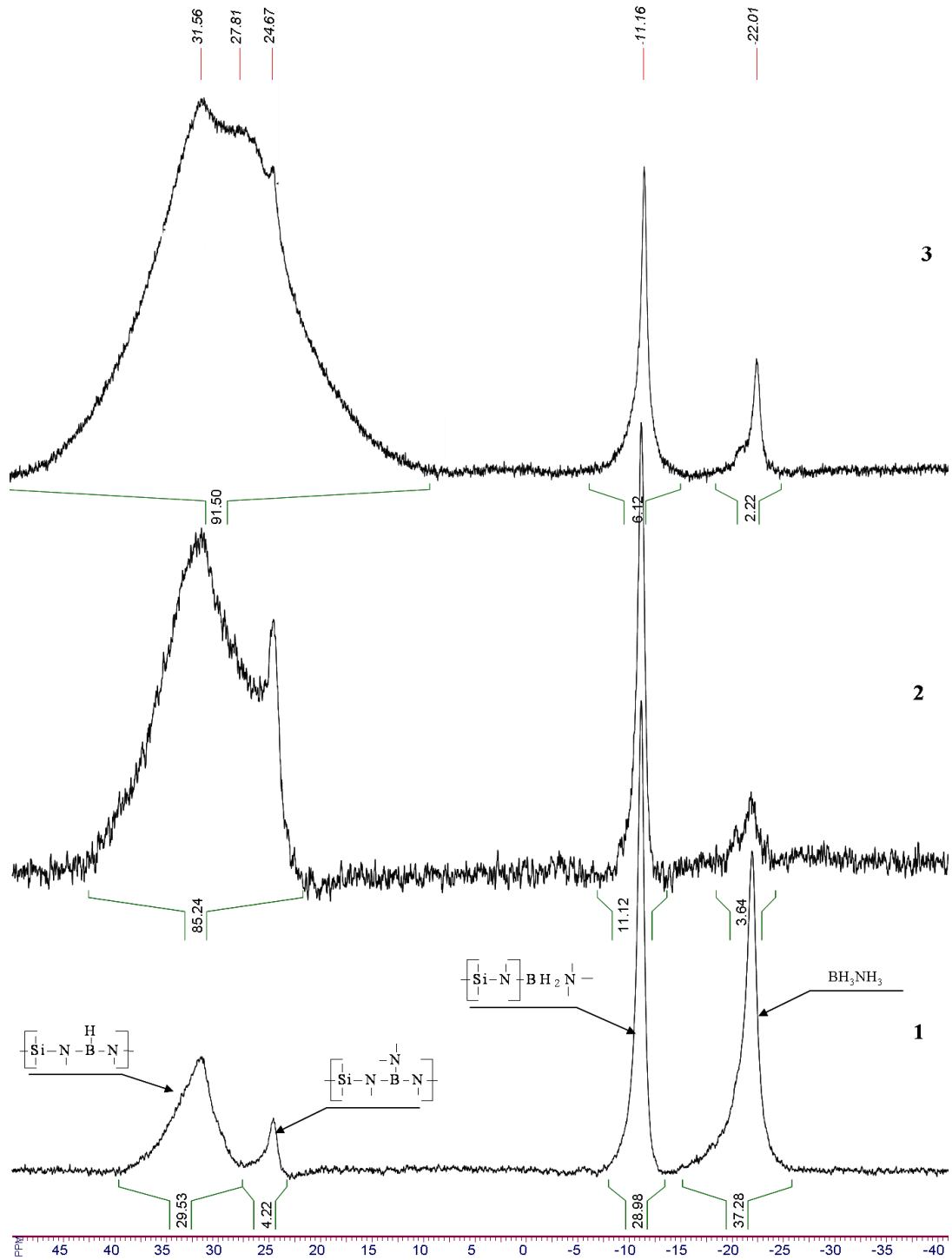


Рисунок 3.23 – Спектры ЯМР ^{11}B В-ОМГС, полученного в различных условиях:

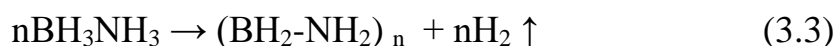
1) 110 °С, 1,5 часа; 2) 140 °С, 2 часа; 3) 140 °С; 3,5 часа

Таблица 3.5 – Интенсивность сигналов ЯМР ^{11}B в основных структурных фрагментах В-ОМГС

Название образца	BN_3	BN_2	BN_3	BN_2	BN
	31,0 м.д.	24,5 м.д.	-6,0 м.д.	-11,5 м.д.	-22,0 м.д.
В-ОМГС-3	-		12,8	21,3	65,9
В-ОМГС-4	12,9		23,0	21,7	42,4
В-ОМГС-7	65,9		1,3	17,8 ¹	15,0
В-ОМГС-10	85,5		-	13,2	1,3
В-ОМГС-11	91,0		-	6,3	2,7
В-ОМГС-12	85,3		-	11,1	3,6
В-ОМГС-13	91,7		-	6,1	2,2

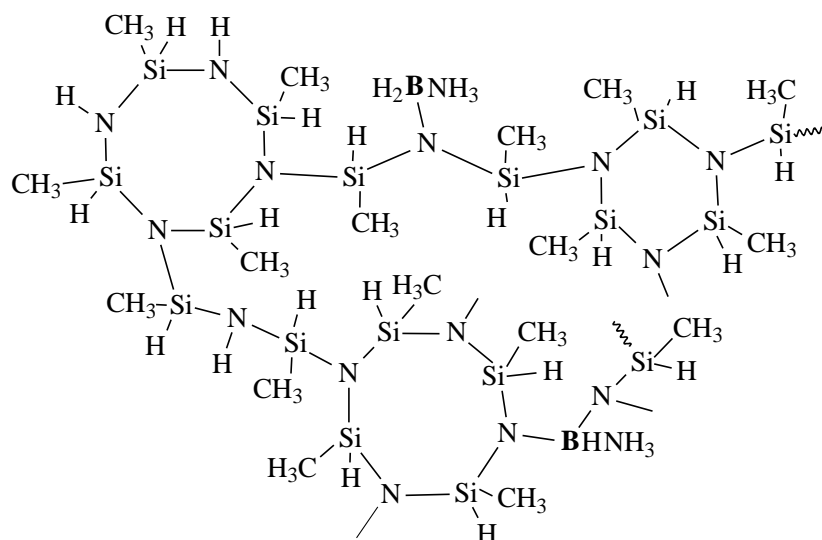
¹ – суммарная интенсивность сигналов ^{11}B в структурных фрагментах BN_2 и BN_3 .

Повышение температуры до $110\text{ }^\circ\text{C}$ и выше активизирует процесс дегидрирования АБ [127] по схеме 3.3:

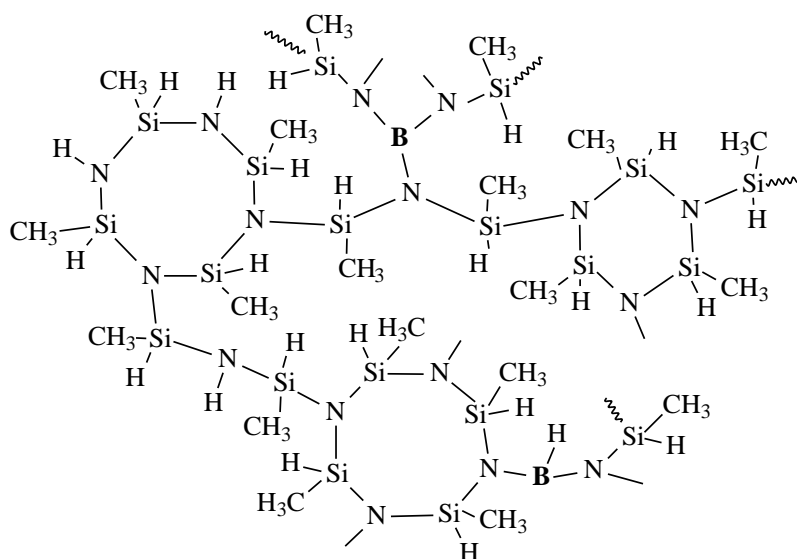


При этом в спектре ЯМР ^{11}B наблюдается рост интенсивностей сигналов в областях $+25 \div +31$ м.д. (рис. 3.23), связанный с резким увеличением концентрации борных сшивок макромолекул ОМГС и образованием сильносшитой полимерной сетки В-ОМГС, возможно с замыканием кольца. Интенсивности сигналов ЯМР ^{11}B в основных структурных фрагментах В-ОМГС приведены в таблице 3.5.

Взаимодействие ОПГС с АБ начинается при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается интенсивным выделением водорода, однако из-за наличия большого числа гидридсодержащих групп происходит образование высокосшитого нерастворимого продукта В-ОПГС, поэтому идентификация этого продукта методом ЯМР не проводилась. Но, по аналогии с реакциями АБ с ОМГС, можно предположить, что данный процесс для ОПГС протекает с участием атомов водорода реакционных групп NH , NH_2 , SiH_2 и SiH_3 с фрагментами BN_3 и NH_3 АБ.



а



б

Рисунок 3.24 – Возможные структуры макромолекул В-ОМГС, синтезированных при различных температурах: а) 70 °С; б) 140 °С.

Таким образом, анализ структуры В-ОМГС, с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B , позволил установить последовательное замещение атомов водорода в АВ в процессе синтеза. Так при 70 °С в течение 14 часов и более преимущественно образуются химические сшивки $-(=\text{Si}-\underline{\text{N}})-\text{BH}_2\text{NH}_3$ и $-(=\text{Si}-\underline{\text{N}})_2-\underline{\text{B}}\text{H}(\text{NH})_x$ ($x=1; 2$) (рис. 3.24, а), как между одной, так и двумя макромолекулами в В-ОМГС по реакции дегидрирования NH групп ОМГС и BH_3

групп АБ. Увеличение температуры синтеза до 110 °С и выше способствует резкому увеличению сшивок $-(=Si-N)_2-BH$ и $-(=Si-N)_3-B$ (рис. 3.24, б), что приводит к образованию сильно сшитой олигомерной сетке В-ОМГС.

Также был проведен сравнительный анализ ИК-спектров, который позволил проследить за происходящими в данных олигомерах изменениями в процессе их взаимодействия с АБ.

При получении В-ОМГС, после реакции данного олигомера с АБ, резко уменьшаются интенсивности полос поглощения деформационных (1172 см^{-1}) и валентных (3368 см^{-1}) колебаний связи N-H (рис. 3.25, кр. 1 и 2) по сравнению с полосами поглощения исходного ОМГС (рис. 3.8, кр.1), что связано с протеканием реакций дегидрирования В-Н групп АБ с N-H группами олигомера. Новые полосы поглощения В-ОМГС в области 1495 , 1454 и 1380 см^{-1} относятся к образовавшимся В-N связям, что согласуется с данными литературы [145, 146].

Следует отметить, что при нагреве В-ОМГС от 120 °С до 140 °С в ИК-спектре исчезает пик поглощения 3305 см^{-1} . Очевидно, исчезновение данной полосы соответствует потере NH_x групп АБ в процессе его присоединения к олигомеру [128, 143, 144]. Кроме того, после нагрева олигобороорганосилазана происходят существенные изменения в области поглощения $2550 - 2323\text{ см}^{-1}$, которая связана с валентными колебаниями VH_x групп [97, 128]. Уменьшение резонансного поглощения 2382 см^{-1} , 2323 см^{-1} и появление новых полос 2550 см^{-1} , 2439 см^{-1} вызвано реакциями сшивания макромолекул ОМГС через ВН группы АБ (рис. 3.25).

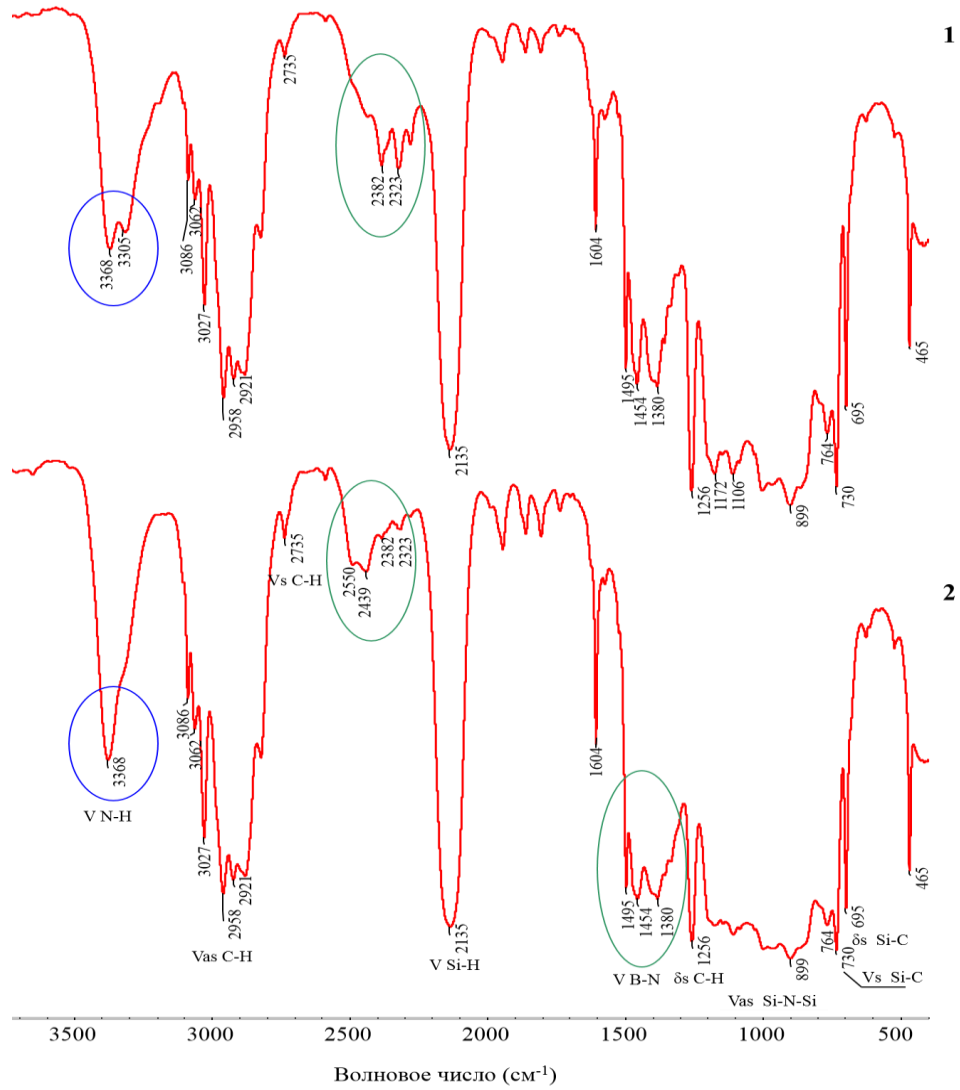


Рисунок 3.25 – ИК-спектры В-ОМГС, полученного в различных условиях:

1) 120 °С, 30 мин; 2) 140 °С, 40 мин

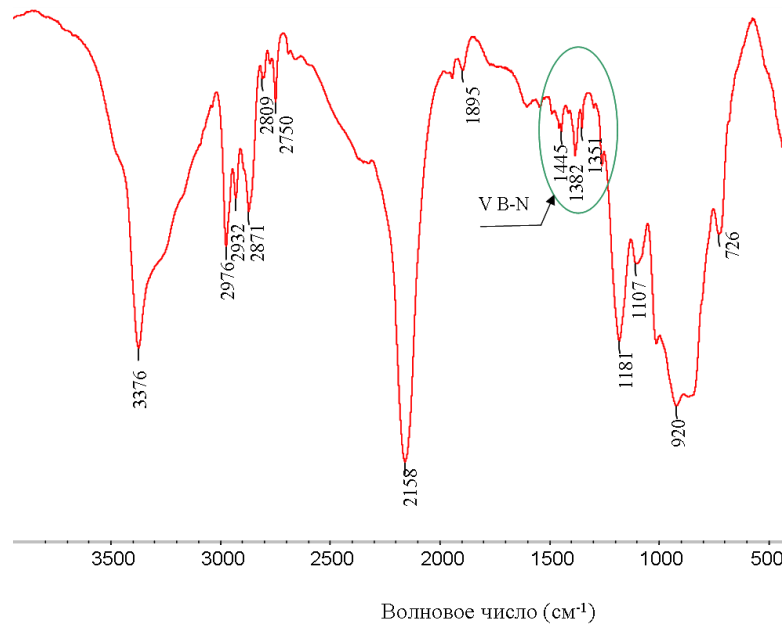


Рисунок 3.26 – ИК-спектр В-ОПГС

В ИК спектре В-ОПГС наблюдаются валентные колебания В-N связей (рис. 3.26). Очевидно, процесс взаимодействия олигомера с АБ происходит с образованием В-N межмолекулярных сшивок, аналогично реакциям в ОМГС.

3.4 Термические превращения в олигометилгидридборосилазанах и олигопергидроборосилазанах

Взаимодействие олигомеров ОПГС и ОМГС с АБ с образованием В-ОПГС и В-ОМГС с малой концентрацией бора ~1 мас.% (табл. 3.6, образцы В-ОПГС-1 и В-ОМГС-5) приводит к значительному росту их термической стабильности и уменьшению температуры завершения процесса пиролиза (рис. 3.27). Так, образец В-ОПГС-1 перестает терять массу уже при температуре ~400 °С, и его итоговые потери снижаются почти в 2 раза и составляют только 22%. А образец В-ОМГС-5 характеризуется потерями 37 мас.% [122, 123, 147, 148]. Кроме того, повышению ВНО керамики способствует увеличение температуры синтеза В-ОМГС до 140 °С и времени выдержки при данной температуре более 2 часов (образцы В-ОМГС-10 и В-ОМГС-13).

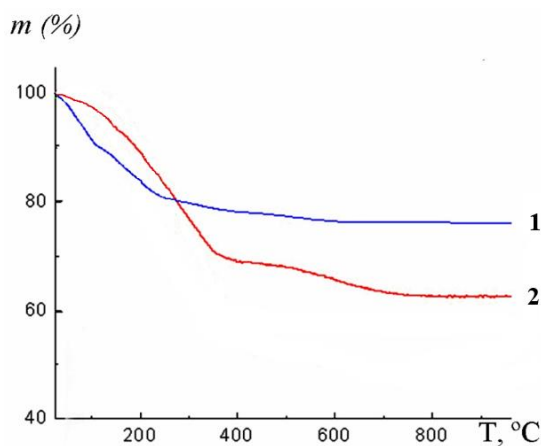


Рисунок 3.27 – Кривые ТГА в процессе пиролиза до 950 °С в аргоне образцов:

1) В-ОПГС-1; 2) В-ОМГС-5

На основании этого можно предположить, что образование прочных межмолекулярных N–B–N сшивок и рост их концентрации в структуре олигосилазанов приводит к уменьшению процессов деструкции концевых групп и основных –Si–N– цепей.

Таблица 3.6 – ВНО олигосилазанов после пиролиза до 900 °С в аргоне

Название образца	C_B , мас.%	T_M , °С	τ , ч	T_1 , °С	M_1 , мас.%	T_2 , °С	M_2 , мас.%
ОПГС	0	-	-	400	59	-	59
В-ОПГС-1	1,0	40	3	200	78	-	78
В-ОПГС-2	3,0	100	1	180	86	-	86
ОМГС	0	-	-	400	57	650	49
В-ОМГС-3	1,98	70	7	320	67	730	58
В-ОМГС-4	4,72	70	14	300	87	750	80
В-ОМГС-5	1,00	90	5	380	70	700	63
В-ОМГС-6	2,44	110	1,5	190	80	790	67
В-ОМГС-10	2,45	140	2	250	88	-	88
В-ОМГС-13	2,47	140	3,5	250	99	-	99

C_B – концентрация бора; T_M – максимальная температура синтеза В-ООС; τ – время синтеза при максимальной температуре; T_1 , T_2 – температуры 1-го и 2-го этапа потери массы; M_1 , M_2 – выходы неорганического остатка на 1-ом и 2-ом этапе.

Для полученных олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов проведены исследования зависимости ВНО от концентрации атомов бора, природы олигосилазана и режимов термообработки в процессе модификации. Для этого были получены образцы В-ОПГС и В-ОМГС с различным содержанием бора, при разных температурах и времени синтеза (табл. 3.6).

Как видно из таблицы, увеличение концентрации бора в составе олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, температуры и времени синтеза, приводит к значительному росту ВНО в инертной среде. Последнее связано с тем, что АБ играет роль сшивающего агента в олигосилазанах и олигоорганосилазанах за счет образования прочных N-B-N сшивок между макромолекулами, концентрация которых постепенно возрастает с течением времени и температуры синтеза. Это, в итоге, приводит к увеличению ММ полученных олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов и повышению ВНО после пиролиза.

На рисунке 3.28, в качестве сравнительного примера, приведены данные ТГА и ДТА для образцов олигобороорганосилазанов с содержанием бора в количестве 2,45 ÷ 2,47 мас. %: В-ОМГС-10, с временем выдержки при

максимальной температуре синтеза $\tau = 2$ ч, и В-ОМГС-13 с $\tau = 3,5$ ч. Если при $\tau = 2$ ч максимальные потери образца при пиролизе составляют 12 мас.%, то при $\tau = 3,5$ ч олигобороорганосилазан становится термически стабильным вплоть до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и его потери составляют не более 1 мас.%. Очевидно, при концентрации атомов бора 2,47 мас.% в объеме ОМГС, все макромолекулы сшиты между собой через N–B–N связи и образуют единую сетчатую структуру, характеризующуюся ограниченной сегментальной подвижностью, что практически полностью ингибирует процессы образования низкомолекулярных продуктов. Тогда 99 мас.% ВНО для образца В-ОМГС-13 объясняется тем, что в интервале температур до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются только процессы термического дегидрирования его молекулярной структуры [123].

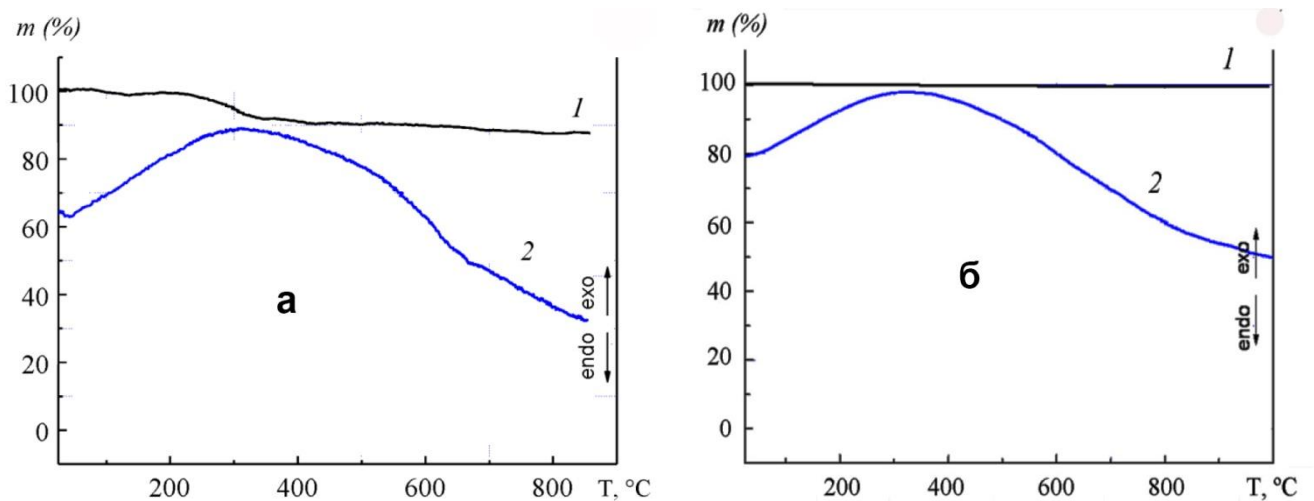


Рисунок 3.28 – Кривые ТГА (кр. 1) и ДТА (кр. 2) в аргоне образцов:
а) В-ОМГС-10; б) В-ОМГС-13

На основании исследования методом ДТА олигобороорганосилазанов с содержанием бора в количестве $2,45 \div 2,47$ мас.% (рис. 3.28, а и б) можно заключить, что в интервале от комнатной температуры до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ никаких заметных процессов или фазовых переходов в структуре образцов не происходит, что характерно для сильносшитых полимерных структур. Для В-ОМГС-10 и В-ОМГС-13 кривая ДТА имеет вид широкого гало с максимумом в районе $\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Очевидно, постепенное прохождение кривой ДТА через максимум вызвано наличием двух конкурирующих экзо- и эндотермического процессов в объеме ОМГС. На первом этапе преобладает эндотермический процесс дегидрирования, связанный с термической деструкцией NH, SiH и CH₃ групп. Согласно данным ТГА, этот процесс заканчивается при температуре ~320 °С. На втором этапе, возможно, преобладает продолжающийся экзотермический процесс удаления летучих продуктов пиролиза [134-136].

Таким образом, молекулы АБ играют роль сшивающих агентов для олигосилазанов и олигоорганосилазанов за счет образования N-B-N связей между макромолекулами, что приводит к увеличению ММ олигомеров и, как следствие, к снижению процессов деструкции их макромолекул до 900 °С. При концентрациях атомов бора ~2,4 мас.% наблюдается образование сильно сшитой сетчатой полимерной структуры. Следует отметить, что увеличению ВНО керамики, полученной пиролизом олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, способствует еще и предварительное их отверждение до 140 °С перед пиролизом. Введение межмолекулярных N-B-N сшивок в структуру ОМГС и ОПГС позволило значительно увеличить ВНО (керамики): для В-ОПГС - до 86 мас.%, а для В-ОМГС - до 99 мас.%.

3.5 Структура олигобороорганосилазанов после пиролиза при 850 °С

Для изучения поведения борсодержащих фрагментов при термическом разложении, были проведены сравнительные ИК исследования исходных олигомеров В-ОПГС и В-ОМГС и пиролизованных при 850 °С в инертной атмосфере. Как видно из ИК-спектров, превращение олигоборосилазанов (рис. 3.25, 3.26) в керамику в процессе нагрева до 850 °С (рис. 3.29), происходит по реакциям дегидрирования с участием NH и SiH групп (схема 3.4), а также реакций поликонденсации (схема 3.5) с выделением аммиака, что объясняет уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний NH и SiH после пиролиза.

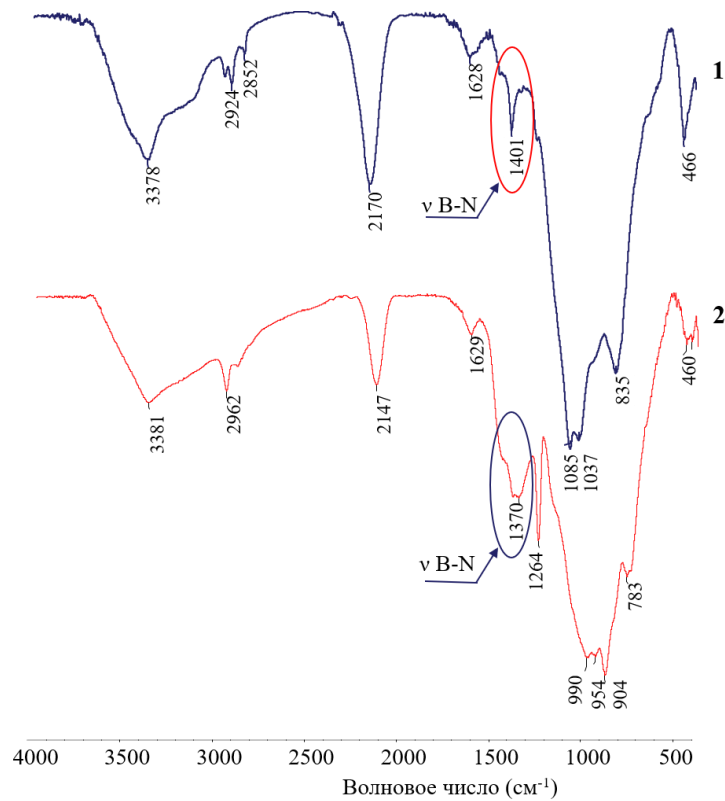
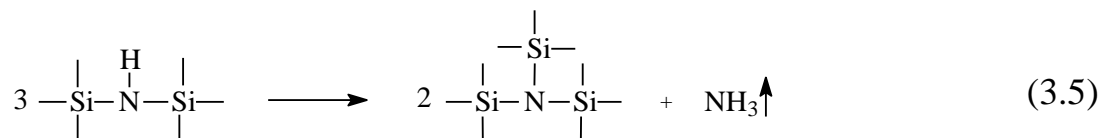
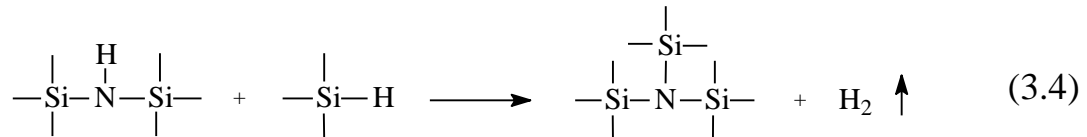
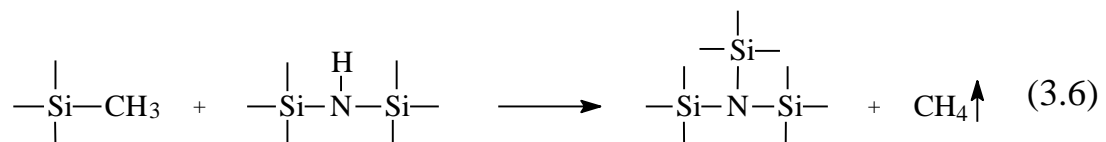


Рисунок 3.29 – ИК-спектр образцов, полученных пиролизом при 850 °С в среде аргона: 1 кр. - В-ОПГС, 2 кр. - В-ОМГС



Кроме того, в ИК-спектре керамики В-ОМГС резко уменьшается интенсивность полос поглощения СН ($\nu_{\text{as}} 2955 \text{ см}^{-1}$; $\delta_{\text{s}} 1250 \text{ см}^{-1}$), что связано с реакциями деметилирования с разрывом Si-CH₃ связей (схема 3.6):



В спектре поглощения В-ОМГС (рис. 3.29, кр.2) присутствуют две основные широкие полосы, одна из которых соответствует валентным колебаниям связи В-N (1370 см^{-1}), а уширенные абсорбционные полосы 904 см^{-1} , 954 и 990 см^{-1} представляют собой суперпозицию индивидуальных валентных

колебаний C–Si–N и Si–N, что согласуется с литературными данными [130, 131] и подтверждает сделанные выше выводы о том, что пиролитическое разложение В-ОМГС связано в основном с процессами дегидрирования, поликонденсации и деметилирования.

В ИК-спектре пиролизованного В-ОПГС интенсивность полос поглощения связи Si–H резко уменьшается, а абсорбционные полосы связи N–H исчезают. Регистрируется интенсивная полоса поглощения в области $1037\div 1085\text{ см}^{-1}$, характерная для сшитой Si_3N -структуры (рис. 3.29, кр.1) [149]. Кроме того, в пиролизованном В-ОПГС присутствует полоса поглощения валентных колебаний связи B–N 1401 см^{-1} (рис. 3.29, кр.1).

Таким образом, пиролиз олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов до 850 °C происходит в результате реакций дегидрирования, поликонденсации и деметилирования с образованием SiBN, SiBCN соединений.

3.6 Получение керамики высокотемпературным пиролизом олигометилгидридборосилазана

Известно, что полученные пиролизом при высоких температурах неорганические материалы, характеризуются структурной неустойчивостью при температурах, значительно превышающих температуру их получения. Так, например, для карбидокремниевых волокон или керамики SiC, полученных пиролизом поликарбосиланов при нагреве до 1300 °C и при повышении температуры до 1500 °C происходит быстрый рост размеров кристаллитов от нескольких нанометров до десятков микрон. Или, например, аморфная карбонитридокремниевая керамика, полученная термическим разложением полиорганосилазанов при 1000 °C , в условиях температур выше 1500 °C полностью теряет свои высокие механические свойства из-за объемных процессов рекристаллизации, приводящих к разрушению однородной аморфной SiCN структуры и образованию трёх отдельных кристаллических фаз SiC, Si_3N_4 и графита.

В связи с этим, представляет большой интерес получение предкерамических прекурсоров для керамических материалов, сохраняющих свои физико-механические свойства при температурах 1500 °С и выше.

Для изучения синтезированных в данной работе предкерамических прекурсоров на основе олигобороорганосилазанов в условиях высоких температур, был проведен пиролиз образца В-ОМГС-13, содержащего 2,47 мас.% атомов В, при его нагреве до температуры 1500 °С и 1700 °С и исследована структура полученной керамики. Установлено, что увеличение температуры пиролиза образца до 1500 °С приводит к его дальнейшему разложению до SiBCN состава с высоким содержанием бора. При этом в его ИК-спектре наблюдаются широкие полосы поглощения в низкочастотной области: **B-N** (1250÷1500 см⁻¹), **Si-N** (1000÷1200 см⁻¹) и **Si-C** (750÷1000 см⁻¹) (рис. 3.30).

В согласии с этим, рентгеновский элементный микроанализ показал наличие атомов Si, В, N и С в структуре керамики. Гладкая (с разрешением до 30Å) поверхность керамического образца В-ОМГС (рис. 3.31), не имеющая морфологии, характерной для поликристаллических структур (например, линейных дефектов или отдельных нано- и микрокристаллов), дает основание сделать предположение об аморфной структуре полученной керамики SiBCN [150].

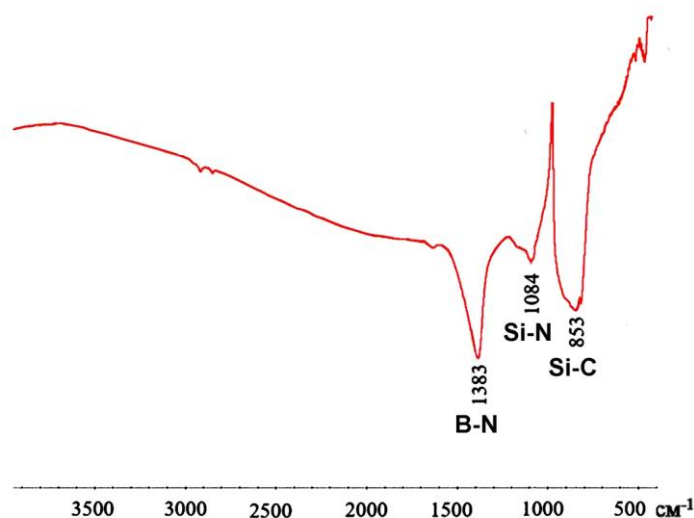


Рисунок 3.30 – ИК-спектр керамики В-ОМГС, полученной в вакууме после пиролиза до 1500 °С

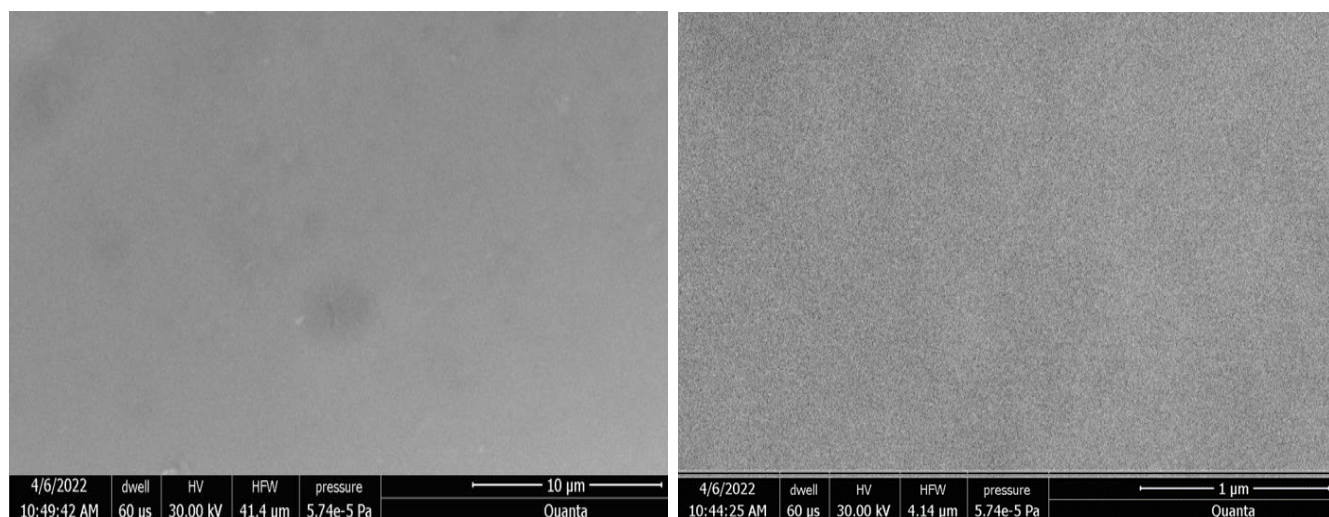


Рисунок 3.31 – Фотографии СЭМ керамики В-ОМГС, полученной в вакууме после пиролиза до 1500 °С

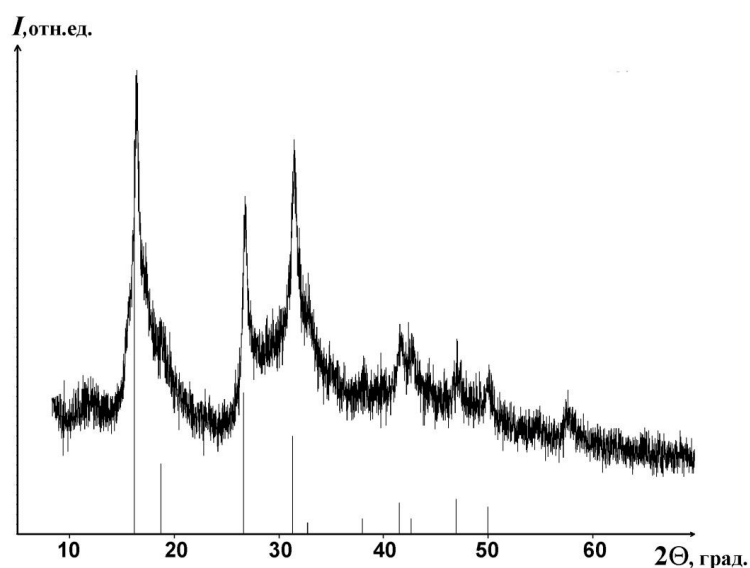


Рисунок 3.32 – Рентгеновская дифрактограмма образца В-ОМГС, полученного в вакууме после пиролиза до 1500 °С

Согласно данным рентгенофазового анализа исследуемая керамика SiBCN характеризуется в основном аморфной структурой с вкраплением до 20 об.% нанокристаллов SiC кубической структуры (β -модификация SiC) с симметрией F43m и параметром решетки $a=4.358\text{\AA}$.

Сопоставление результатов рентгеновского элементного микроанализа и РФА (рис. 3.32) позволяет предположить, что практически все атомы С в составе керамики вошли в структуру нанокристаллов кубического SiC, распределенных в аморфной SiBN-фазе.

В результате последующего нагрева образцов до 1700 °С, согласно данным РФА (рис. 3.33), содержание аморфной фазы не изменяется, оставаясь на уровне ~80 об.%. На дифрактограмме наблюдаются рефлексы от кубической β - и гексагональной 2H-структуры, характеризующейся пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3mc$ и периодами решетки $a=3.081\text{\AA}$ и $c=5.031\text{\AA}$. В итоге в объеме керамики SiBCN остается 9 об.% кубического β -SiC и образуется 11 об.% гексагонального β -SiC. Размер области когерентного рассеяния фаз 2H-SiC и β -SiC, вычисленный по формуле Шеррера, составляет 10-15 нм [150].

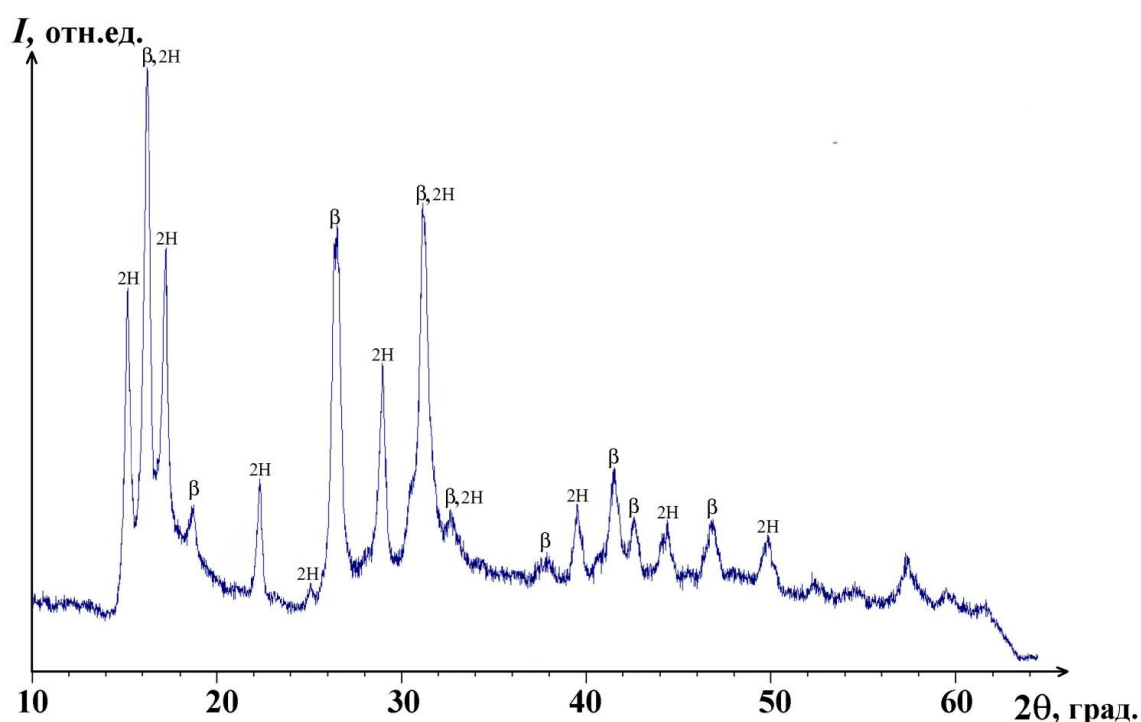


Рисунок 3.33 – Рентгеновская дифрактограмма образца В-ОМГС, полученного в вакууме после пиролиза до 1700 °С

Таким образом, в результате пиролитического разложения олигометилгидридборосилазана при 1500 °С образуется керамика, имеющая аморфную структуру SiBN-фазы, содержащей кристаллы кубического SiC с размерами кристаллитов на уровне единиц нанометров, а при повышении температуры до 1700 °С при сохранении аморфной SiBN-фазы наблюдается укрупнение нанокристаллов и переход части кубического SiC в гексагональный SiC. Известно, что подобные аморфные керамические структуры, с

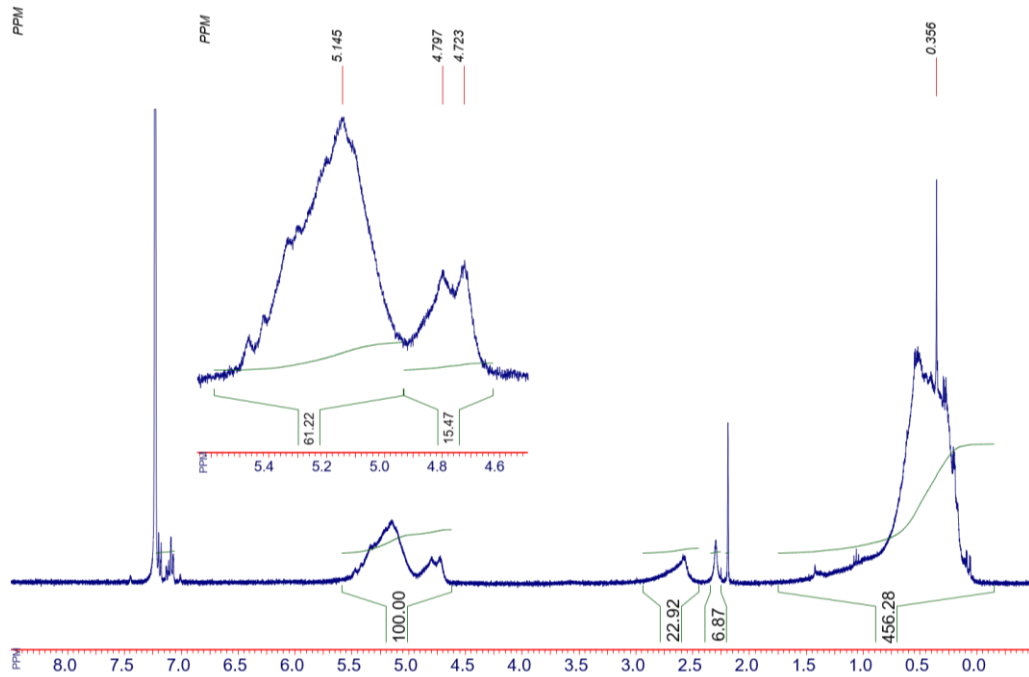
распределенными в них нанокристаллами SiC размерами 4-15 нм, характеризуются предельно высокими физико-механическими свойствами.

3.7 Взаимодействие олигометилгидридсилазана с диметиламидными соединениями металлов и структура олигометилгидридметаллосилазанов (где M= Zr, Hf, Ta)

Как уже отмечалось в литературном обзоре, введение высокоплавких переходных металлов IV и V групп периодической системы в состав поли(олиго)силазанов приводит к улучшению их физико-механических свойств и значительно повышает термическую стабильность полученной из них керамики. В связи с этим для улучшения физико-механических характеристик были изготовлены по методике, приведенной в экспериментальной части (раздел 2.4.1), и исследованы олигометилгидридметаллосилазаны (M-ОМГС), содержащие атомы Zr, Hf, Ta.

Для выявления основных функциональных групп, участвующих в образовании фрагментов Si-N-M (где M=Zr, Hf, Ta), проведен сравнительный анализ ЯМР и ИК-спектров ОМГС и M-ОМГС.

В ходе исследования соотношений структурных фрагментов исходного ОМГС и полученных Zr-ОМГС в спектрах ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si установлены изменения интенсивности сигналов для групп NH и SiH₂. В спектрах ^1H ЯМР после взаимодействия ОМГС с ТДМАЦ с расчетным массовым соотношением Si/Zr=11,3 (рис. 3.34), регистрируются две области сигналов, вызванных протонами метиламинных групп N-CH₃ (х.с. 2,35 ÷ 2,75 м.д.), часть из которых отнесена к протонам остаточных диметиламидных групп ТДМАЦ фрагмента -N-Zr[N(CH₃)₂]_{m-k}, связанного через N-H группы с ОМГС (схема 2.7), а другая часть к протонам мостиковых метиламинных групп фрагмента -Si-N(CH₃)M-[N(CH₃)₂]_{m-k}, связанного через Si-H группы с ОМГС (схема 2.8).

Рисунок 3.34 – Спектр ^1H ЯМР Zr-ОМГС

Неполная степень замещения метиламинных групп при взаимодействии ОМГС с ТДМАЦ, по-видимому, возникает из-за стерических факторов, при которых образованная связь $\equiv\text{Zr-N-Si}\equiv$ между ОМГС и ТДМАЦ, боковые группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ фрагмента $-\text{Zr-N}(\text{CH}_3)_2$ и основная цепь ОМГС препятствуют полному замещению диметиламинных групп при цирконии.

Уменьшение массового соотношения Si/M (где $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$) в структуре M-OMGC , как видно из рисунка 3.35 на примере Hf-OMGC , в спектрах ПМР сопровождается увеличением интенсивности сигнала протонов метиламинной группы N-CH_3 от $-\text{N-Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{\text{m-k}}$ и $-\text{Si-N}(\text{CH}_3)\text{M}-[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{\text{m-k}}$ фрагментов. Химический сдвиг $0,5\div 1,3$ протонов NH связи (рис. 3.34, 3.35), по сравнению с х.с. этой группы в ПМР спектре исходного ОМГС (рис. 3.3), становится более размытым, что подтверждает участие протонов этой группы во взаимодействии с ТДМАМ по схеме 2.7.

С увеличением количества вводимого ДМАМ соотношение фрагментов $\text{CH}_3\text{NHSiNH}/\text{CH}_3\text{H}_2\text{SiNH}$ (рис. 3.36), определенное по интегральным интенсивностям их сигналов, увеличивается, по сравнению с исходными соотношениями для ОМГС. Последнее подтверждает участие SiH_2 групп ОМГС в

реакции образования мостиковых метиламинных групп фрагмента $-\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{M}-[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{m-k}$ (схема 2.8).

Кроме того, во всех спектрах ^{29}Si ЯМР Zr-ОМГС (рис. 3.37) уменьшается интенсивность сигнала фрагмента CH_3HSiH_2 (х.с. -30.55 м.д.) по отношению к сигналам фрагментов $\text{CH}_3\text{HSiNH}/\text{CH}_3\text{HSiN}$ и CH_3SiN , по сравнению с исходным ОМГС.

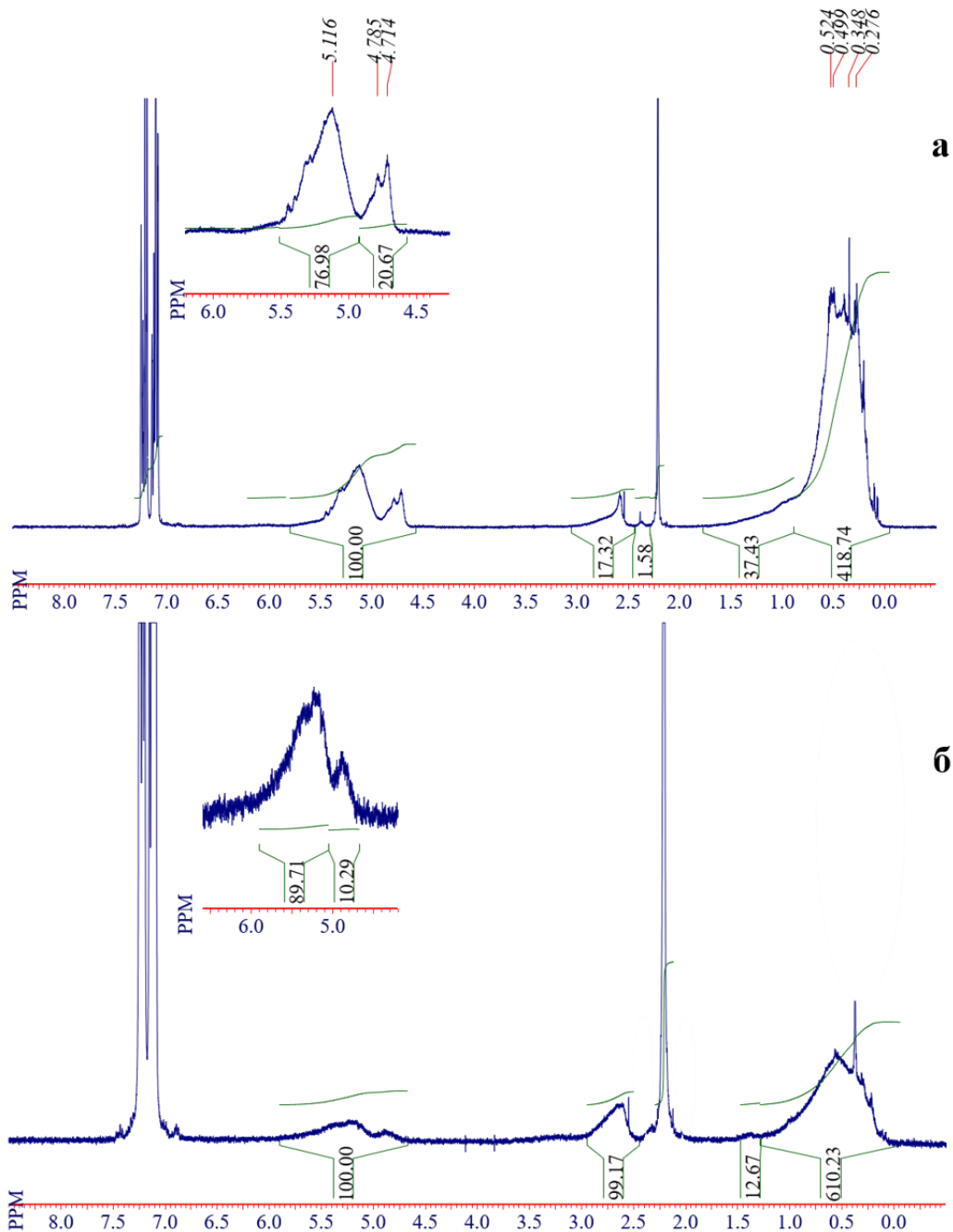


Рисунок 3.35 – Спектр ^1H ЯМР Hf-ОМГС, где расчетное массовое соотношение: а) Si/Hf=5,8; б) Si/Hf=1,7

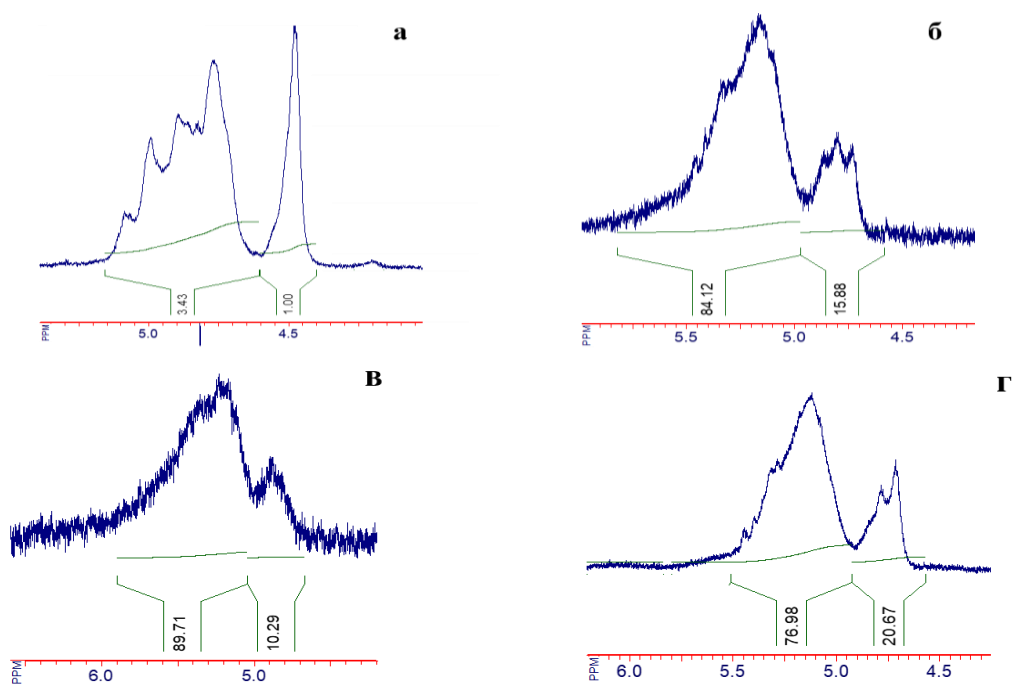


Рисунок 3.36 – Область сигналов ПМР, отнесенная к группам SiH и SiH_2 :
 а) ОМГС; б) Hf-ОМГС-3, Si/Hf=3,9; в) Hf-ОМГС-2, Si/Hf=1,7;
 г) Hf-ОМГС-1, Si/Hf=5,8

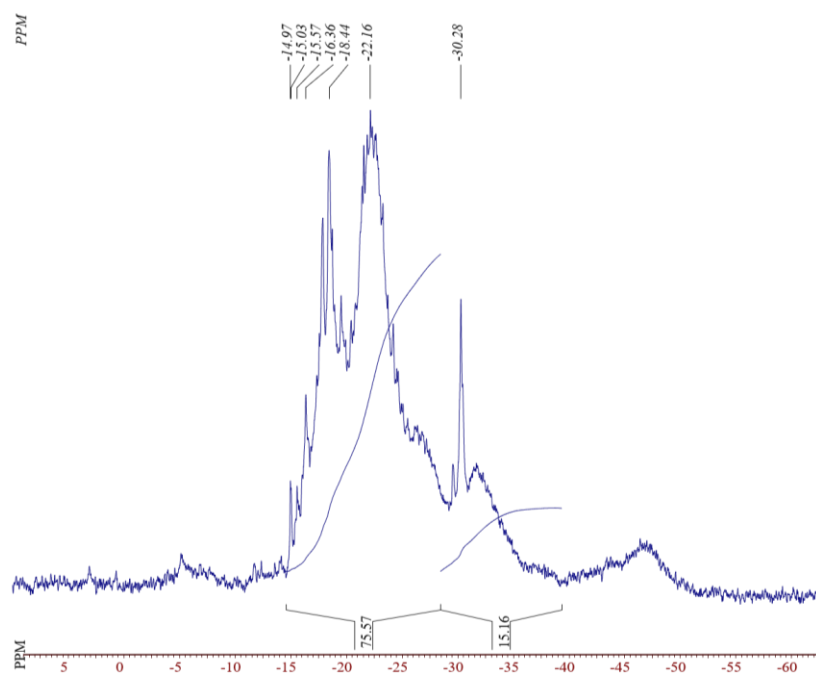
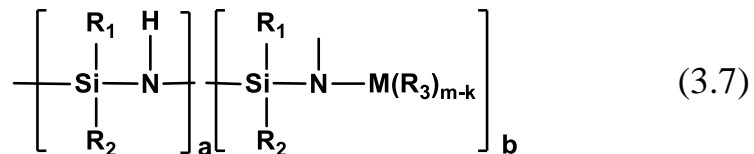


Рисунок 3.37 – Спектр ЯМР ^{29}Si Zr-ОМГС

Таким образом, на основании полученных данных ЯМР установлено, что взаимодействие между ОМГС и ДМАМ проходит с участием NH и SiH_2 реакционных центров ОМГС по двум параллельным реакциям (схемы 2.7, 2.8).

Причем, первая реакция присоединения диметиламида металла по N-H группам с образованием фрагментов $\equiv\text{Zr-N-Si}\equiv$ является основной (схема 2.7). Реакция по SiH_2 (схема 2.8) группам является вторичной, но она также имеет место и способствует сшиванию.

Общую структуру элементарного звена синтезированных М-ОМГС можно представить следующим образом (схема 3.7):



где $\text{M} = \text{Zr, Hf, Ta}$;

$\text{R}_1 = \text{H, R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{N(CH}_3\text{)}_2$;

m = валентность металла;

k = степень замещения радикалов при металле

Для полного представления о структуре, М-ОМГС были охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии. В ИК спектре Zr-ОМГС (рис. 3.38) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, отнесенные к валентным и деформационным колебаниям N-H групп при 3383 см^{-1} и 1186 см^{-1} и валентным колебаниям Si-H групп при 2131 см^{-1} , причем более существенно для группы NH.

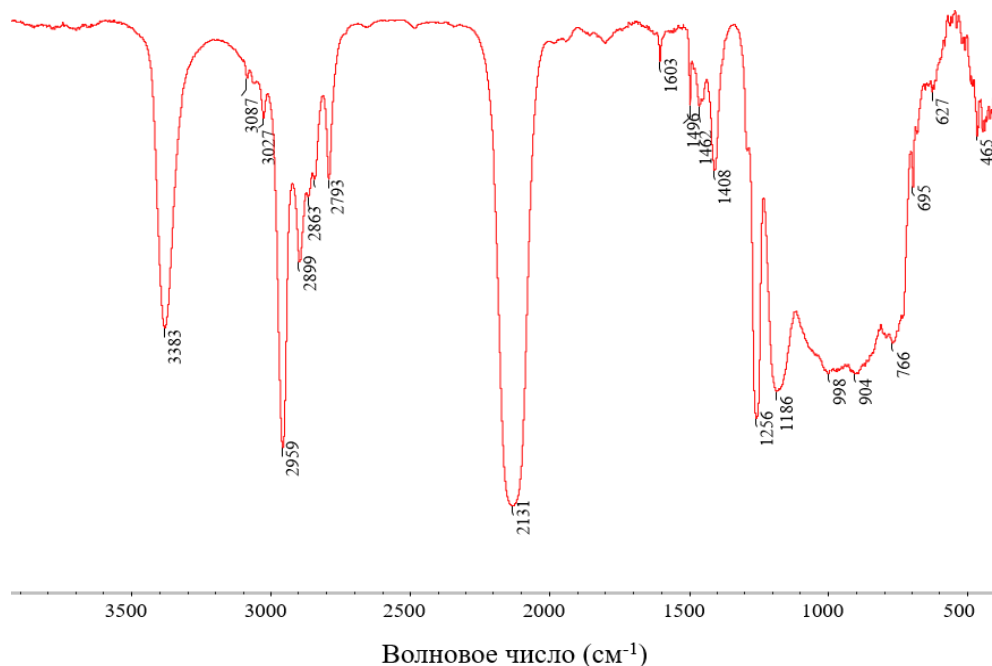


Рисунок 3.38 – ИК-спектр Zr-ОМГС

Параллельно с этим появляется набор широких полос в диапазоне $2793\div 2959\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям связей С-Н от метильных и диметиламинных групп в структуре Zr-ОМГС, полоса поглощения при 1256 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям связей CH_3 в Si- CH_3 группах, и набор полос в диапазоне $1408\div 1496\text{ см}^{-1}$, которые связаны с деформационными колебаниями групп С-Н в N- CH_3 фрагментах.

Таким образом, ИК- спектроскопия подтверждает включение групп -N(CH_3) в структуру М-ОМГС.

3.8 Термические превращения в олигометаллоорганосилазанах (где М= Zr, Hf, Ta)

Олигометаллоорганосилазаны проявляют повышенную термостойкость в сравнении с исходным ОМГС. С ростом концентрации металлов в М-ОМГС, содержащихся во фрагментах Si-N-M (где М= Zr, Hf, Ta), происходит увеличение ВНО М-ОМГС в процессе пиролиза (табл. 3.7; рис. 3.39, 3.40 и 3.41) [151-153].

Таблица 3.7 – Выход неорганического остатка Zr-ОМГС, Hf-ОМГС и Ta-ОМГС после пиролиза до $850\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне

Название образца	Si/M ¹	T _м , °C	τ, ч	T ₁ , °C	M ₁ , мас.%	T ₂ , °C	M ₂ , мас.%
Zr-ОМГС-2	24,1	50	2,00	390	62	800	56
Zr-ОМГС-3	12,5	50	2,42	370	80	780	68
Zr-ОМГС-8	11,3	100	5,83	330	80	780	70
Zr-ОМГС-4	10,2	50	4,25	290	84	660	72
Zr-ОМГС-1	10,3	50	1,50	300	90	800	75
Zr-ОМГС-5	2,4	60	2,25	200	90	660	80
Hf-ОМГС-1	5,8	110	7	380	78	820	67
Hf-ОМГС-3	3,9	100	10	310	87	780	78
Hf-ОМГС-2	1,7	110	7	280	96	710	90
Ta-ОМГС-2	13,2	80	6	400	60	670	53
Ta-ОМГС-3	8,6	90	5,5	320	76	740	56
Ta-ОМГС-1	5,6	100	6	270	82	740	67

¹ – расчетное массовое соотношение Si/M (где М=Zr, Hf, Ta); T_м - максимальная температура синтеза М-ОМГС; τ – общее время синтеза; T₁, T₂ - температуры окончания 1-го и 2-го этапа потери массы; M₁, M₂ - выходы неорганического остатка на 1-ом и 2-ом этапе.

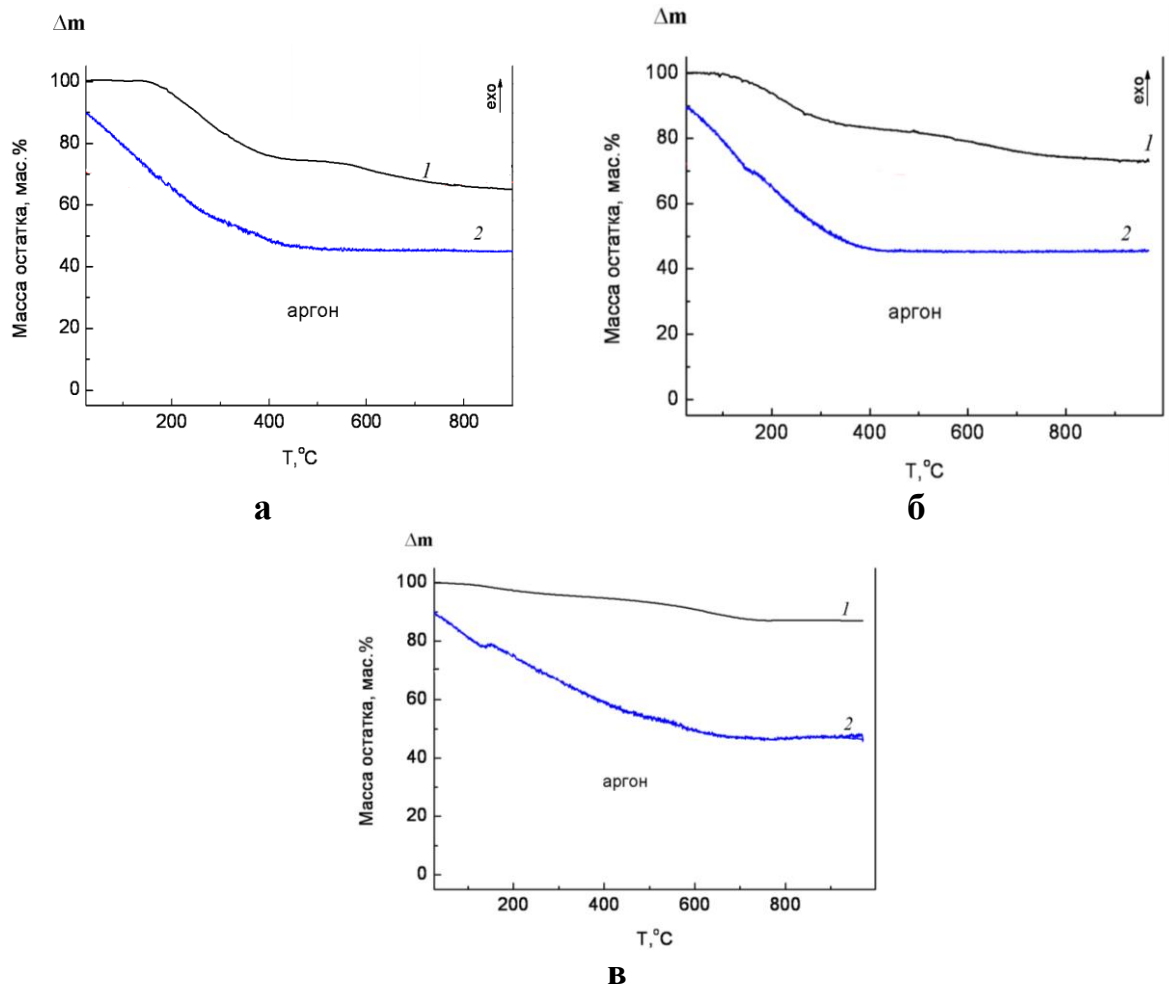


Рисунок 3.39 – Кривые ТГА (1) и ДТА (2) в процессе пиролиза Hf-ОМГС до 1000 °С в аргоне: а) Si/Hf=5,8; б) Si/Hf=3,9; в) Si/Hf=1,7

Так, например, с ростом концентрации циркония, что соответствует уменьшению массового соотношения от Si/Zr=24,1 до Si/Zr=2,4, происходит увеличение ВНО от 56 до 80 мас.% (табл. 3.7, рис. 3.41, а - кр. 1, 3).

Проведенный на примере Hf-ОМГС дифференциальный термический анализ (рис. 3.39 а, б, в, кр. 2) показал, что при термическом разложении металлсодержащих олигоорганосилазанов вплоть до 1000 °С в объеме получаемой керамики не наблюдается процессов упорядочения и образования кристаллических фаз, и связанных с этим экзотермических пиков выделения тепла. Это дает основание предположить, что в результате пиролиза М-ОМГС до 1000 °С образуется аморфная металлосодержащая керамика. Кроме того, согласно ТГА, основные процессы термодеструкции олигомеров Zr-ОМГС, Hf-ОМГС и Ta-ОМГС и поглощения тепла, затрачиваемого на разрушение химических связей,

протекают на начальном этапе нагрева от комнатной температуры до 400-700 °С, в зависимости от содержания атомов металла.

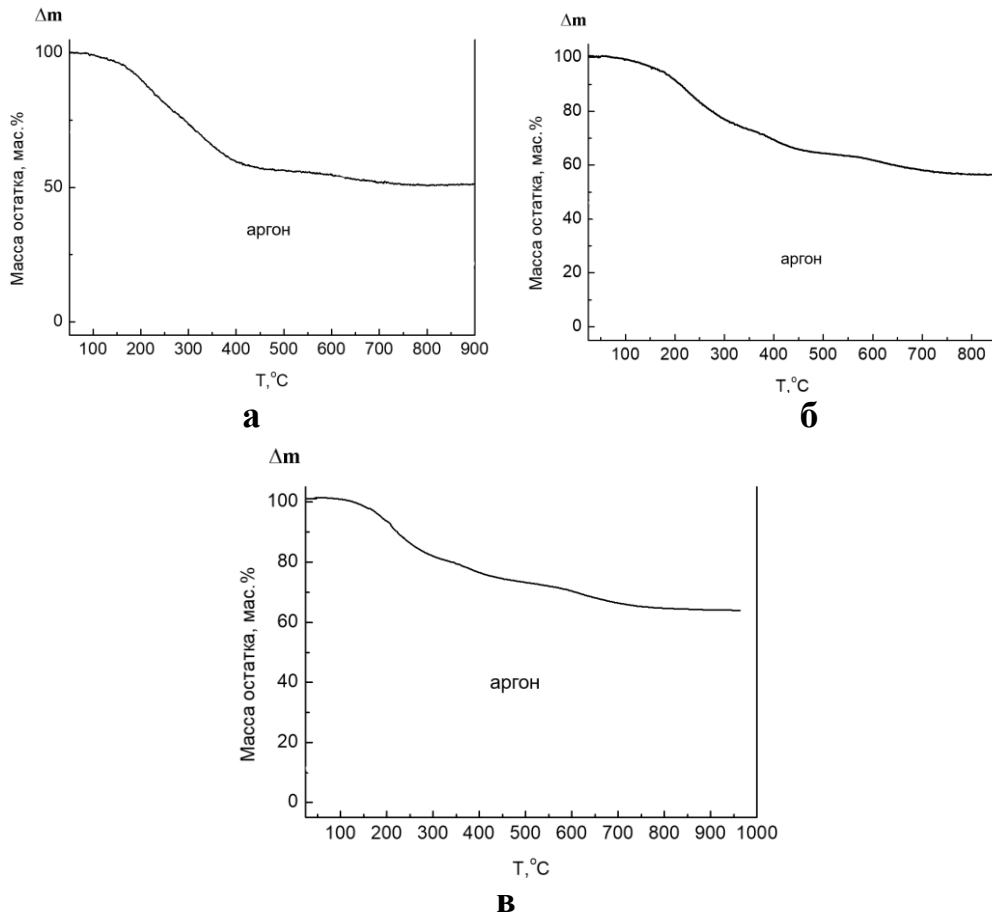


Рисунок 3.40 – Кривые ТГА в процессе пиролиза Ta-ОМГС до 850 °С в аргоне: а) Si/Ta=13,2; б) Si/Ta=8,6; в) Si/Ta=5,6

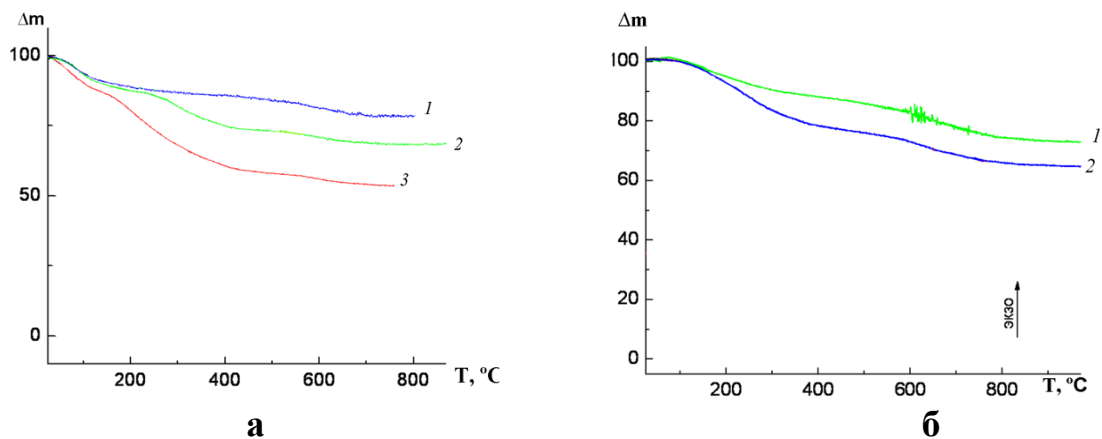


Рисунок 3.41 – Кривые ТГА в процессе пиролиза Zr-ОМГС до 850 °С в аргоне: а) кр.1 - Si/Zr=2,4; кр.2 - Si/Zr=10,2; кр.3 - Si/Zr=24,1; б) кр.1 - Si/Zr=10,3; кр.2 - Si/Zr=12,5.

Таким образом, ВНО после пиролиза олигометаллоорганосилазанов в инертной среде увеличивается прямо пропорционально увеличению количества

вводимого металла. При максимальных концентрациях атомов металла (массовое соотношение Si/M~2) ВНО составил ~80 мас.% для Zr-ОМГС и ~90 мас.% для Hf-ОМГС, соответственно. Уменьшение массового содержания металла Si/M \geq 13 приводит к резкому снижению ВНО.

3.9 Получение керамики высокотемпературным пиролизом олигометилгидридметаллосилазанов (где М = Zr, Hf, Ta)

Дальнейшие исследования были посвящены исследованию морфологии и состава керамики, полученной при пиролизе М-ОМГС (где М = Zr, Hf, Ta) в инертной атмосфере при температурах 1350, 1700 °С.

Исследование методом РЭМА образца керамики (табл. 3.8), полученной пиролизом Zr-ОМГС до 1350 °С и 1700 °С в атмосфере аргона, показало отсутствие атомов азота в его элементном составе. При нагреве олигомера Zr-ОМГС до 1350 °С, согласно вычисленному атомарному соотношению элементов Si/C \approx 1,06 близкому к 1, образуется керамика, в основном содержащая фазу карбида кремния. Результаты СЭМ показали, что SiC фаза состоит из наночастиц размерами 10-15 нм (рис. 3.42, а). На этом основании можно предположить, что в итоге пиролитического разложения олигомера, содержащего цирконий, до 1350 °С образуется нанокерамика карбида кремния SiZrC.

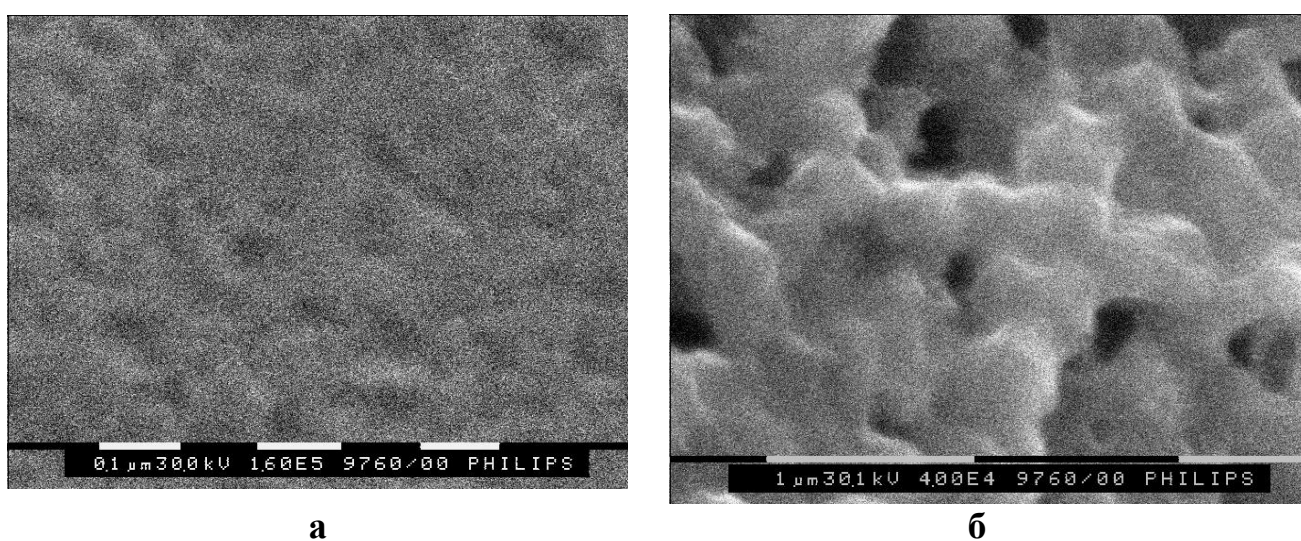


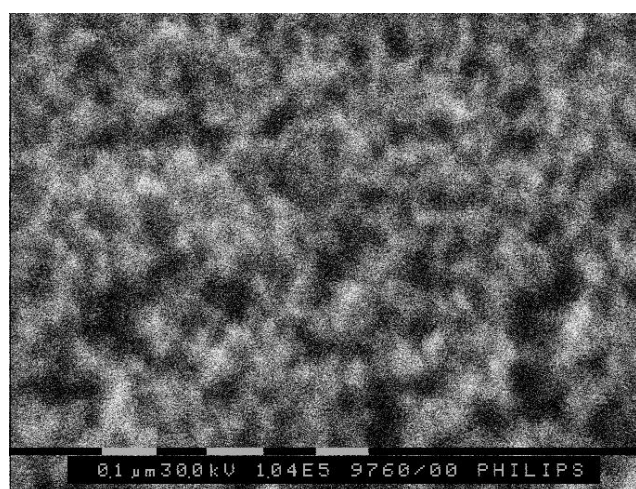
Рисунок 3.42 – Фотографии СЭМ керамики Zr-ОМГС, полученной в среде аргона после пиролиза до: а) 1350 °С; б) 1700 °С

При повышении температуры нагрева образца до 1700 °С наблюдается рост размеров кристаллитов до 300÷500 нм (рис. 3.42, б).

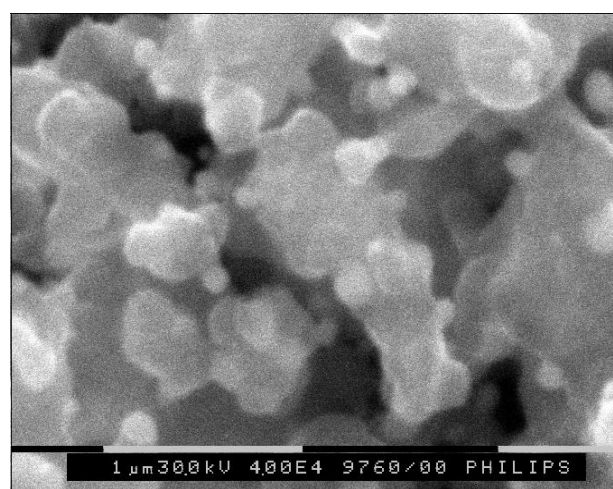
Элементный состав керамики, полученной после термического разложения Hf-ОМГС до 1350 °С по стехиометрии близок к карбиду кремния, $Si/C \approx 1$ (табл. 3.8). При этом образуется карбидокремниевая нанокерамика, характеризующаяся размерами кристаллитов SiC 30÷40 нм (рис. 3.43, а). Дальнейший нагрев до 1700 °С приводит к значительному укрупнению кристаллитов до 100÷500 нм (рис. 3.43, б).

Таблица 3.8 – Влияние температуры пиролиза Zr-ОМГС, Hf-ОМГС и Ta-ОМГС на элементный состав полученной керамики по данным РЭМА

Исходный олигомер	Температура пиролиза, °С	Элементный состав керамики, ат. %		
		Si	C	M
Zr-ОМГС	1350	50,07	47,41	2,52
	1700	37,19	60,28	2,53
Hf-ОМГС	1350	48,37	49,02	2,61
	1700	44,61	52,80	2,59
Ta-ОМГС	1350	49,97	47,56	2,47
	1700	37,45	60,06	2,49



а



б

Рисунок 3.43 – Фотографии СЭМ керамики Hf-ОМГС, полученной в среде аргона после пиролиза до: а) 1350 °С; б) 1700 °С

Согласно проведенным исследованиям методами РЭМА и СЭМ в результате пиролитического разложения Та-ОМГС до 1350 °С образуется нанокристаллическая карбидокремниевая керамика SiTaC с размерами зерна 40÷50 нм (рис. 3.44, а). Увеличение температуры процесса термического разложения образца до 1700 °С приводит к значительному росту размеров кристаллических зерен до 500÷1000 нм (рис. 3.44, б).

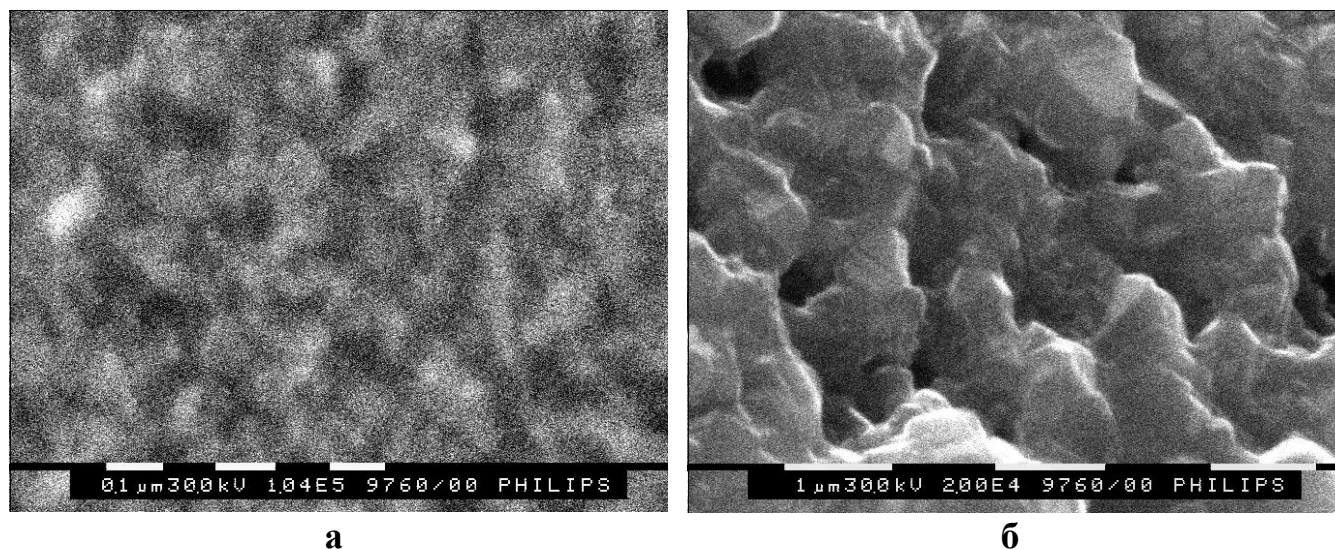


Рисунок 3.44 – Фотографии СЭМ керамики Та-ОМГС, полученной в среде аргона после пиролиза до: а) 1350 °С; б) 1700 °С

Таким образом, термическое разложение олигометилгидрид-металлосилазанов, с $M = \text{Zr, Hf, Ta}$, в инертной атмосфере при нагреве до 1350 °С приводит к образованию нанокристаллической керамики карбида кремния. При дальнейшем нагреве полученной SiMC керамики до 1700 °С происходит укрупнение кристаллического зерна в десятки раз.

3.10 Взаимодействие олигометилгидридсилазана с тетрабутоксититаном и структура олигометилгидридтитансилазанов

Еще одним способом, в отличие от описанных выше, является введение металла в структуру ОМГС с использованием тетраалкоксипроизводных, в частности титана. Олигометилгидридтитансилазаны (Ti-ОМГС) были получены

по методике, приведенной в экспериментальной части, и исследованы методами спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии.

В спектре ПМР Ti-ОМГС, с расчетным массовым соотношением Si/Ti=11,7, в толуоле (рис. 3.45), наблюдаются химические сдвиги, которые можно отнести к протонам структурных фрагментов ОМГС: 0,0÷0,85 м.д. (CH₃Si), 4,50÷4,90 м.д. (H₂Si), 4,90÷5,60 м.д. (HSi). Появление сигналов с химическими сдвигами 0,85÷1,35 м.д. (CH₃-), 1,35÷1,80 м.д. (-CH₂-), 3,65÷4,05 м.д. (-O-CH₂-) наблюдается для всех образцов, содержащих титан, а их интенсивность прямо пропорциональна количеству вводимого ТБТ на этапе синтеза Ti-ОМГС. На основе этого можно сделать вывод о том, что данные сигналы связаны с протонами содержащих бутокси группы фрагментов Si-N-Ti(OC₄H₉)₃, образующихся по схеме 2.6.

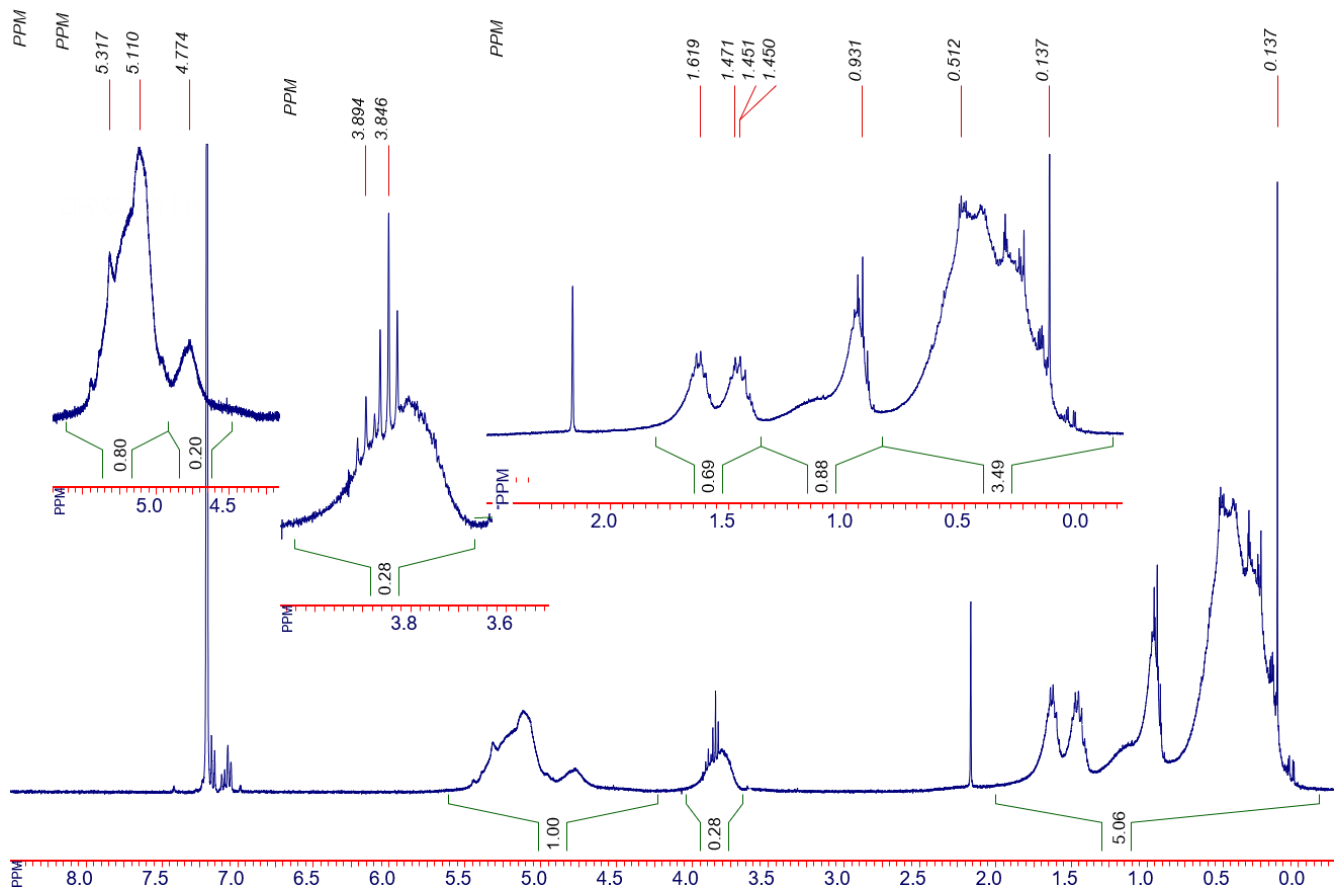


Рисунок 3.45– Спектр ПМР Ti-ОМГС в толуоле

Неполная степень замещения бутокси групп при взаимодействии ОМГС с ТБТ, по-видимому, возникает из-за стерических факторов.

В процессе синтеза ОМГС с ТБТ участвуют не только NH группы ОМГС, а также SiH₂ группы, о чем свидетельствует увеличение соотношения фрагментов групп SiH/SiH₂, определенное по интегральным интенсивностям их сигналов по сравнению с исходным соотношением для ОМГС.

Анализ методом спектроскопии ЯМР на ядрах ²⁹Si показал, что спектры Ti-ОМГС (рис. 3.46) содержат область сигналов фрагментов CH₃HSiNH/CH₃HSiN ($\delta = -13 \div -20$ м.д.) и CH₃SiN ($\delta = -20 \div -27$ м.д.). Узкий сигнал с $\delta = -30,5$ м.д. концевых групп CH₃SiH₂ после взаимодействия с ТБТ практически исчезает. Кроме того, в спектрах наблюдается узкий сигнал низкой интенсивности при 1,9 м.д., отнесенный к остаточному ГМДСз [155].

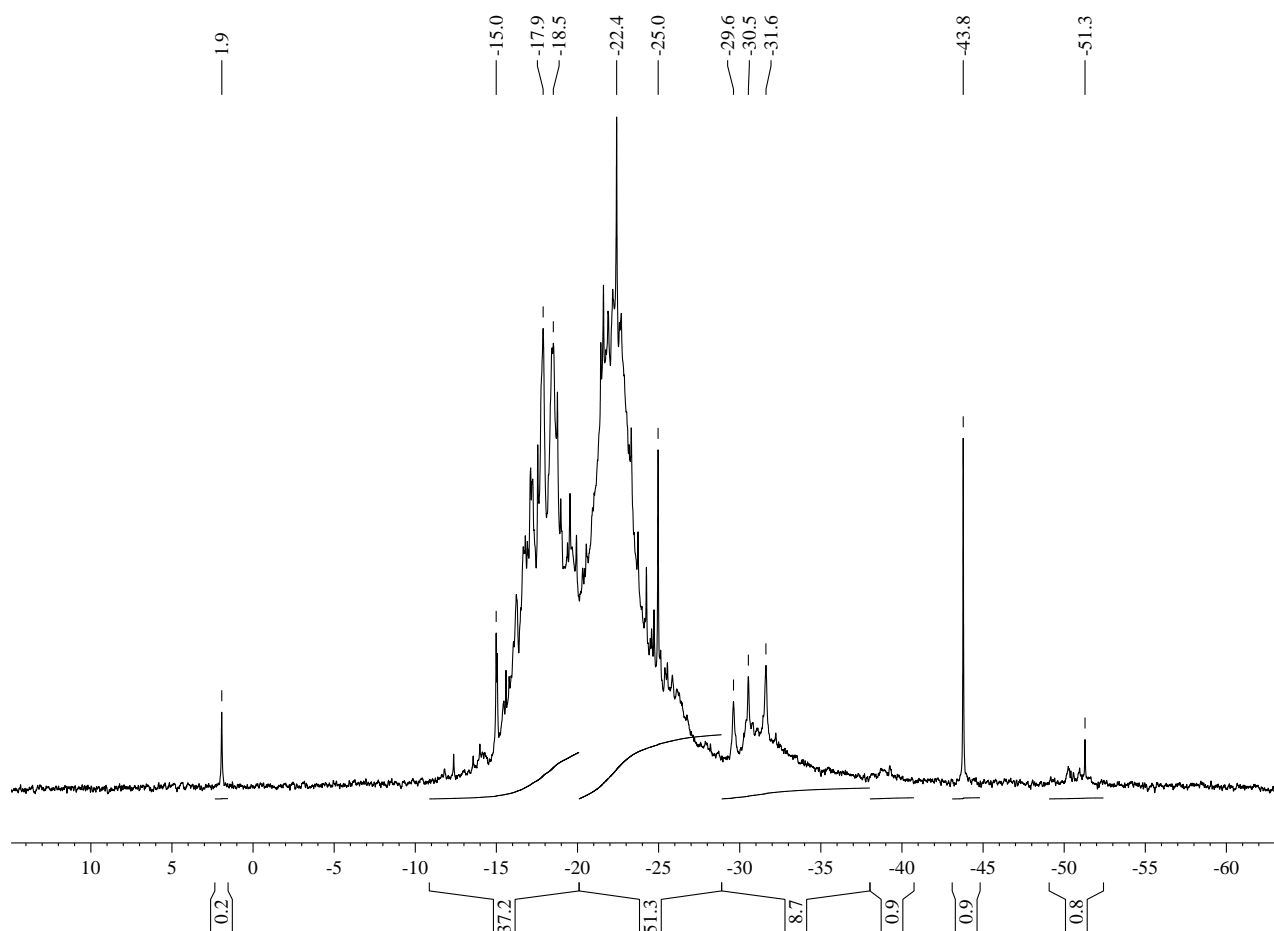


Рисунок 3.46 – Спектр ЯМР на ядрах ²⁹Si Ti-ОМГС

Появляются новые узкие сигналы с х.с. -43,8 м.д. и -51,3 м.д., по-видимому, относящиеся к фрагментам -N-Si-O- [154, 156]. Связь -N-Si-O- может возникать следствии присоединения атомов титана к атомам кремния через кислородный

мостик -N-Si-O-Ti- (схема 1.51), а также из-за частичного присоединения к кремнию бутокси групп.

Аналогичные химические сдвиги возникают в спектре ЯМР на ядрах ^{29}Si в образце Ti-OMГC , полученном без добавления ГМДСз с прямой отгонкой бутанола. Однако сравнение спектров Ti-OMГC с одинаковым массовым соотношением Si/Ti , полученного без добавления ГМДСз и с добавлением показало, что метод с введением ГМДСз позволяет эффективнее снижать образование -N-Si-O- фрагментов.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si была проанализирована отогнанная часть продуктов после синтезов Ti-OMГC (рис. 3.47, 3.48). В спектре ПМР, помимо химического сдвига 0,16 м.д., отнесенного к триметилсилильным группам (Si-CH_3) ГМДСз [155], наблюдаются х. с. (рис. 3.47) в области: 0,9÷1,0 м.д. ($\text{CH}_3\text{-}$), 1,3÷1,6 м.д. ($\text{-CH}_2\text{-}$), 2,55 м.д. (-O-H) и 3,3÷3,8 м.д. ($\text{CH}_2\text{-O}$), которые связаны с образованием в реакции бутилового спирта (схема 2.6), а также, по видимому, могут относиться к алкоксипроизводным побочным продуктам, в том числе ТМБС, образованного при взаимодействии ГМДСз с бутанолом (схема 2.7). Кроме того, в спектре содержатся сигналы с х.с. 0,3÷0,6 м.д., (Si-CH_3) и 4,6÷4,9 (Si-H) м.д., относящиеся к фрагментам низкомолекулярного силазана.

В спектре ЯМР на ядрах ^{29}Si отогнанной части (рис. 3.48) наблюдаются х. с. в области: 1,94 м.д. от ГМДСз, а также х. с. 6,9 м.д. и 14,8÷14,9 м.д., которые могут относиться к ГМДСо и ТМБС, соответственно. Соотнесение сигналов согласуется с данными литературы [157], где авторы методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si исследовали производные соединения ГМДСз типа $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ (где R = алифатические радикалы). Сигналы с х. с. -22,1 м.д., 26,1 м.д. были отнесены к фрагментам низкомолекулярного силазана, а х.с. -43,8 м.д. - к фрагментам -N-Si-O- .

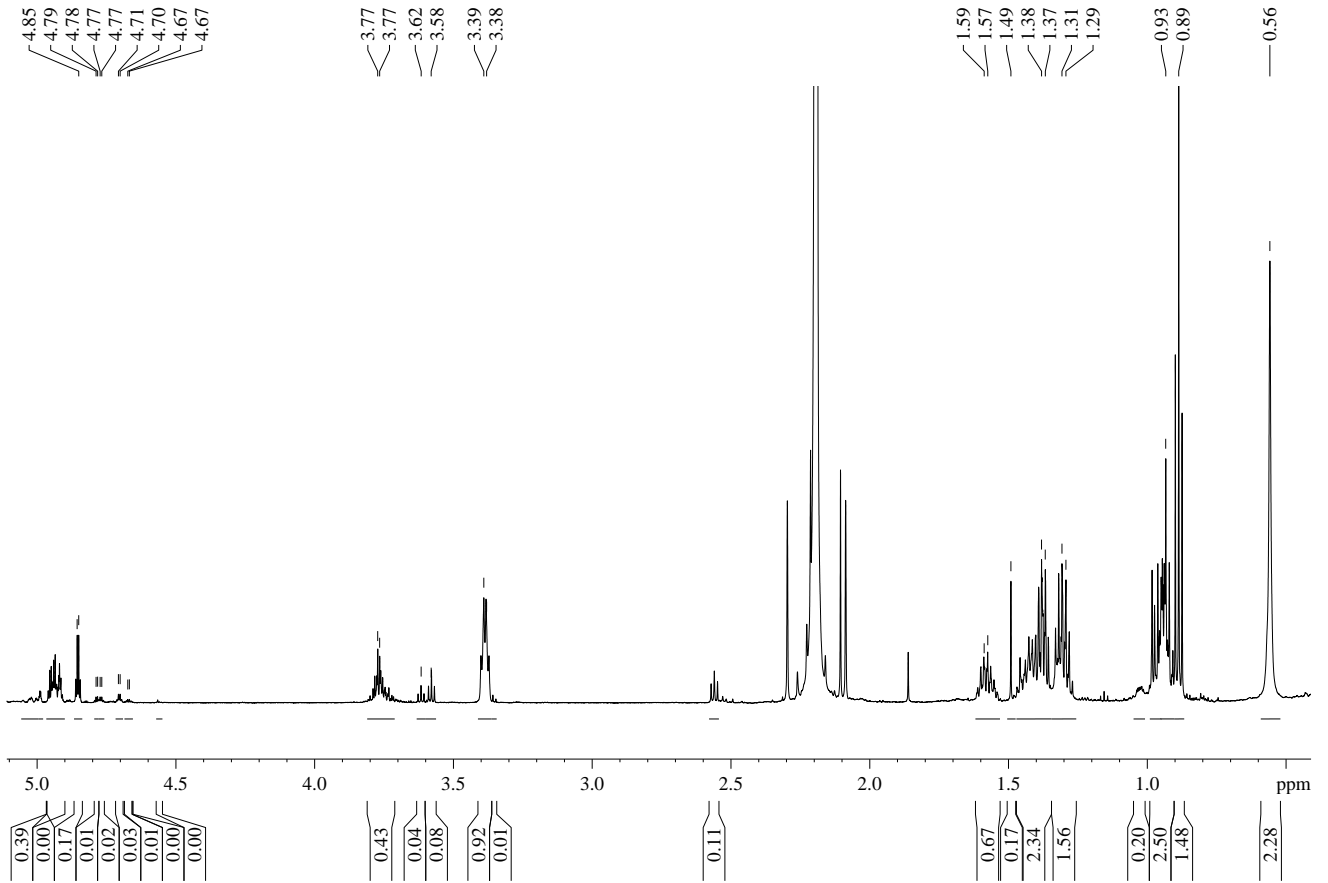


Рисунок 3.47 – Спектр ПМР отогнанной части после синтеза Ti-OMGC

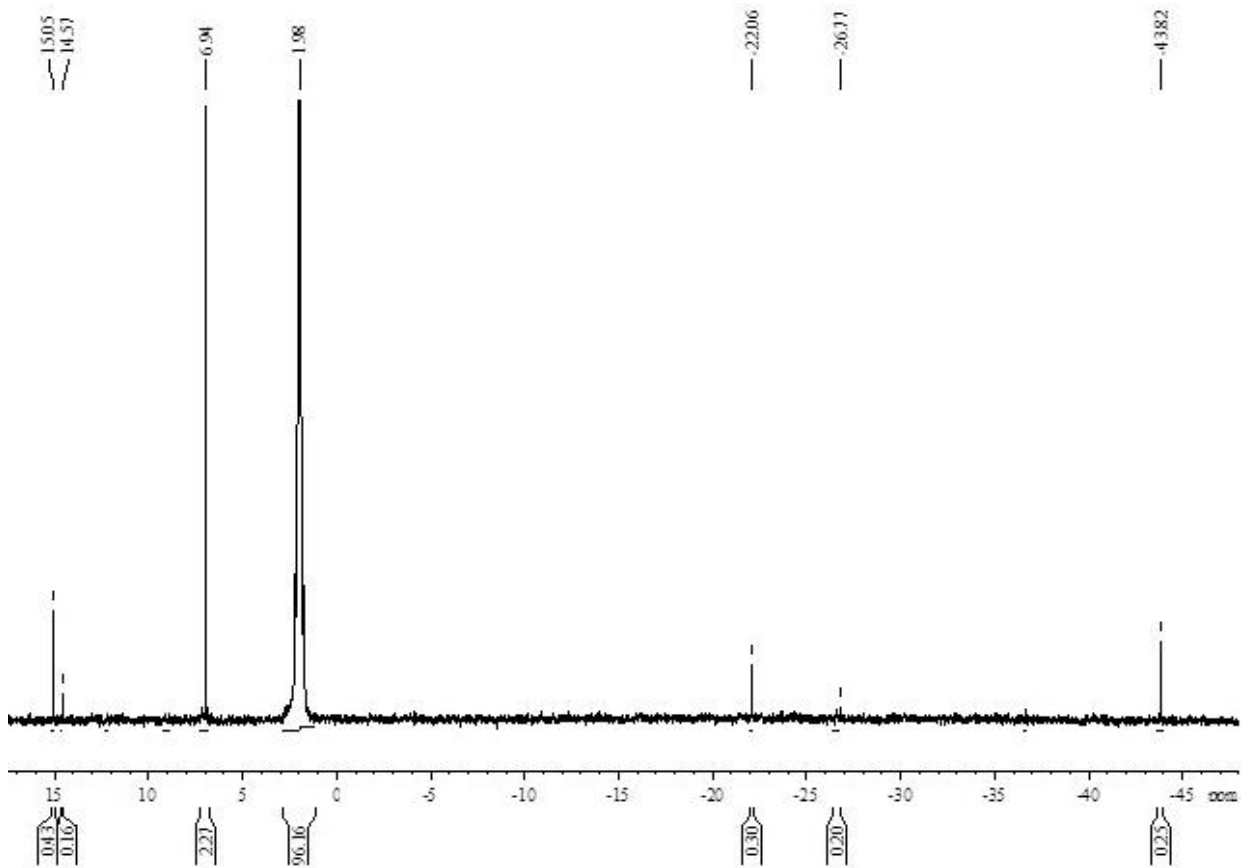


Рисунок 3.48 – Спектр ЯМР на ядрах ^{29}Si отгона после синтеза Ti-OMGC

Таким образом, на основании данных ЯМР и из анализа данных литературы установлено, что реакция ОМГС с ТБТ протекает с участием NH реакционных центров ОМГС по схеме 2.6 с образованием -Si-N-Ti- фрагментов, а также с участием SiH₂ групп ОМГС по схеме 1.51 с образованием фрагментов -Si-O-Ti-.

В ИК-спектре Ti-ОМГС (рис. 3.49) наблюдаются полосы поглощения на частотах 2933 см⁻¹ и 2873 см⁻¹, связанные с валентными колебаниями связей С-Н (алкильной части бутоксигрупп), и полоса 1465 см⁻¹, характерная для деформационных колебаний связей CH₃ и CH₂. Не относящиеся к ОМГС резонансные поглощения при 1093 см⁻¹ и 1043 см⁻¹ могут быть вызваны валентными колебаниями фрагментов Si-O-Ti и -Ti-O-C- [158]. Валентные колебания образованных фрагментов Si-N-Ti в области 765 см⁻¹ перекрываются с внешними деформационными колебаниями С-Н связей [159].

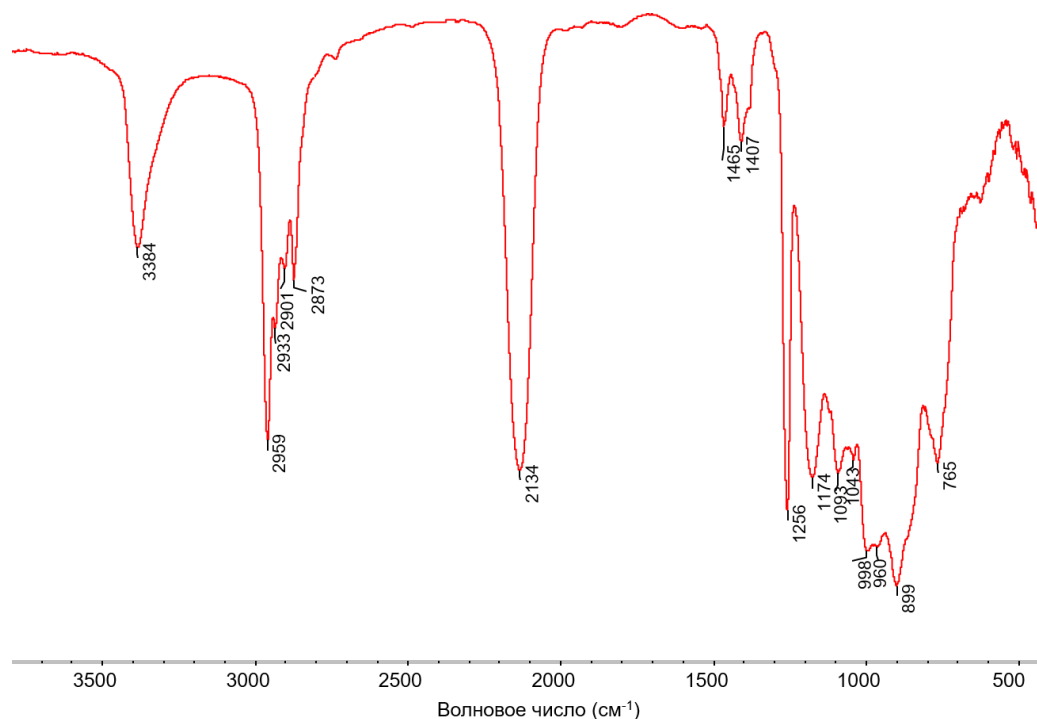


Рисунок 3.49 – ИК спектр Ti-ОМГС

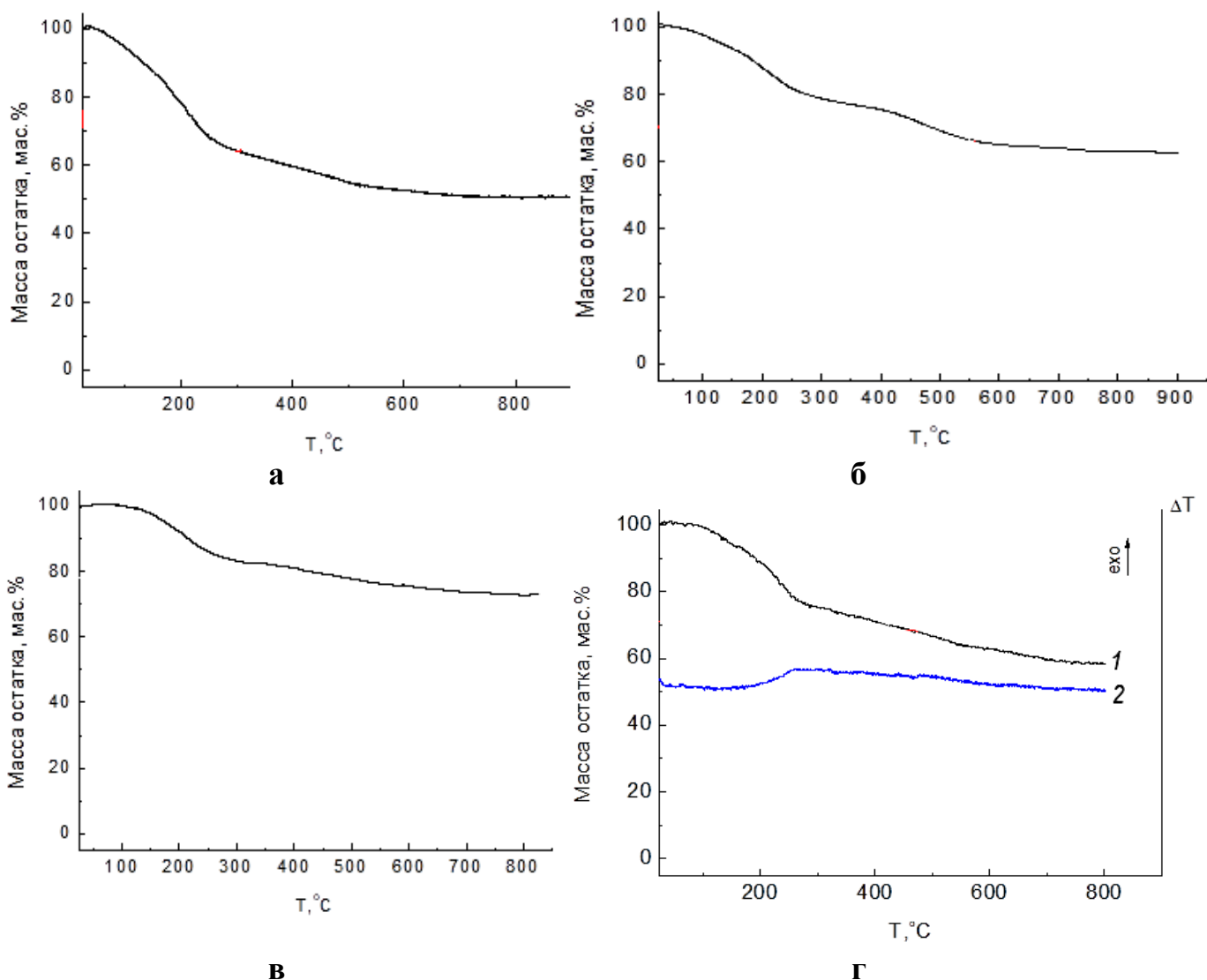
Во всех ИК-спектрах Ti-ОМГС с увеличением количества вводимого ТБТ происходит заметное уменьшение интенсивности поглощения на частотах валентных и деформационных колебаний связи N-H, по сравнению с исходным ОМГС, что подтверждает сделанные выше на основе данных исследований ЯМР выводы о взаимодействии протонов NH-групп ОМГС с бутоксигруппами ТБТ.

Таким образом, проведенные исследования методом ИК-спектроскопии подтвердили образование в структуре Ti-ОМГС фрагментов -Si-N-Ti и -Si-O-Ti.

3.11 Получение керамики пиролизом олигометилгидридтитансилазанов

Процессы трансформации синтезированных олигомеров Ti-ОМГС и превращения их в неорганическую керамику при постепенном нагреве до 850 °С в инертной среде исследовали методом ТГА, ДТА (рис. 3.50, таб. 3.9).

Анализ кривых ТГА показал, что конечный выход керамики, полученной высокотемпературным пиролизом, зависит от внешних параметров синтеза Ti-ОМГС, влияющих на молекулярную структуру данного олигомера, и связан с концентрацией атомов титана в Ti-ОМГС.



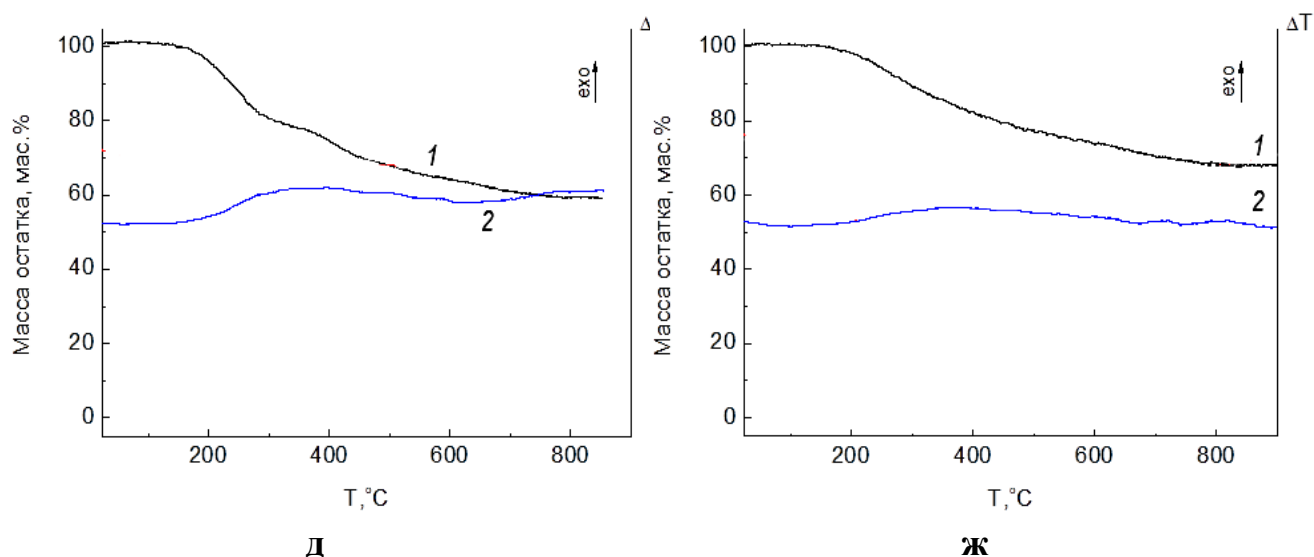


Рисунок 3.50 – Кривые ТГА (кр. 1), ДТА (кр. 2) в процессе пиролиза до 800 °С в аргоне образцов: а) Ti-ОМГС-1; б) Ti-ОМГС-2; в) Ti-ОМГС-3; г) Ti-ОМГС-5; д) Ti-ОМГС-6; ж) Ti-ОМГС-7

Согласно результатам исследований, наибольшей термической стабильностью в аргоне обладают образцы с массовым соотношением Si/Ti в определенном интервале от 9 до 12. Итоговый выход неорганического остатка после пиролиза до 850 °С данных образцов характеризовался максимальными значениями: 73 мас.% для Ti-ОМГС-3 и 72 мас.% для Ti-ОМГС-7.

Таблица 3.9 – ВНО Ti-ОМГС после пиролиза до 850 °С в аргоне

Название образца	Si/Ti*	T _м , °С	τ, ч	T ₁ , °С	T ₂ , °С	М, мас.%
Ti-ОМГС-1	2,9	140	4	270	560	52
Ti-ОМГС-2	5,5	140	6	300	600	63
Ti-ОМГС-3	11,7	140	6,5	300	720	73
Ti-ОМГС-5	5,3	135	7	270	720	60
Ti-ОМГС-6	14,3	115	8,5	280	750	60
Ti-ОМГС-7	9,0	110	7	320	650	72

Si/Ti* - расчетное массовое отношение; T_м - максимальная температура синтеза Ti-ОМГС; τ – общее время синтеза; T₁, T₂ - температуры 1-го и 2-го этапа потери массы; М - выход неорганического остатка.

Данные ТГА позволили установить, что низкое содержание титана в структуре олигомера, когда (Si/Ti) ≥ 9, приводит к крайне малым (близким к нулю) потерям массы при нагреве от 20 °С до 200 °С (рис. 3.50 в, д, ж; кр. 1).

Увеличение содержания титана дает обратный эффект резкого увеличения потерь в данном температурном интервале, что может быть связано с достаточно высоким содержанием бутокси групп в Ti-ОМГС, полученном после взаимодействия ОМГС и ТБТ, которые, вероятно, распадаются при нагреве до 200 °С с образованием межмолекулярных сшивок -Si-N-Ti-. Это, в свою очередь, может приводить к завершению основных процессов деструкции и изменению массы в образцах с высоким содержанием титана при более низких температурах до 750 °С (рис. 3.50 а, б; кр. 1).

На кривых ДТА, полученных для образцов Ti-ОМГС-5, 6, 7, в температурном интервале от 200 °С до 250 °С наблюдается незначительный экзоэффект (рис. 3.50 г, д, ж; кр. 2). Такой переход в объеме Ti-ОМГС может быть вызван образованием сильно сшитой стеклообразной структуры в результате процесса деструкции и возникновения межмолекулярных -Si-N-Ti- связей.

Исследование методом SEM керамики, полученной пиролизом Ti-ОМГС при 850 °С [160], показало, что она представляет однородную структуру, не имеющую каких-либо морфологических особенностей.

В таблице 3.10 приведен элементный состав керамики на примере образца Ti-ОМГС-3, полученной пиролизом при 850 °С в аргоне.

Таблица 3.10 – Элементный состав керамики Ti-ОМГС, полученной пиролизом при 850 °С

Элемент	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>
Ат.%	30,76	16,26	10,75	38,88	3,35

Как показал РЭМА, в составе керамики, образованной в результате пиролиза Ti-ОМГС при 1350 °С, в отличие от металлсодержащей керамики с использованием диметиламидов металлов (Zr, Hf, Ta), атомы азота сохраняются. При этом в образцах также содержатся и атомы кислорода.

3.12 Разработка технологических процессов для эффективной жидкофазной пропитки олигосилазановыми прекурсорами при получении ККМ

Разработка высокоэффективных методов синтеза керамообразующих олигоорганосилазанов позволяет создать на их основе композиционные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками по РІР-технологии, которая включает две стадии: жидкофазную пропитку каркасов керамообразующими олигомерами и пиролиз полученных керамокомпозиционных материалов (ККМ) [163-167].

Отработка оптимальных режимов пропитывающих составов проводилась на модельных образцах, представляющих собой армирующий углерод-углеродный каркас. Процесс получения углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) по полимерной технологии может быть представлен схемой, приведенной на рисунке 3.51.

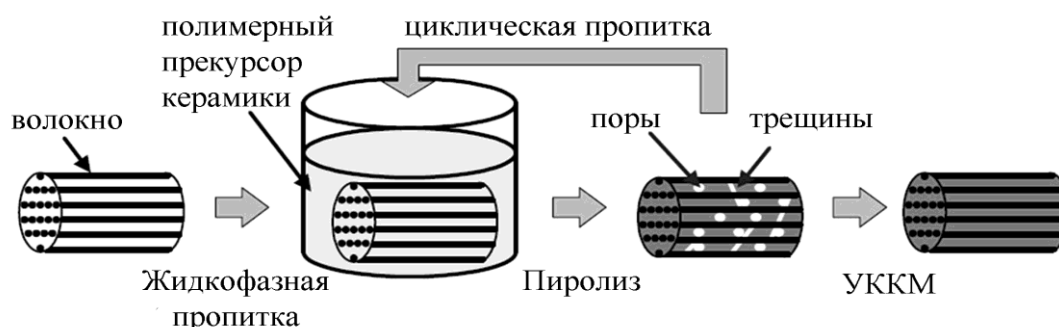


Рисунок 3.51 – Схема процесса получения УККМ, керамическая матрица которого получена по РІР-технологии

Метод жидкофазной пропитки характеризуется высоким коэффициентом использования материала и высокой скоростью роста керамической матрицы. Общая продолжительность процесса создания керамических композиционных материалов с высокими физико-механическими показателями по РІР-технологии составляет $\sim 100 \div 150$ часов. Заданная плотность материала, зависящая от степени заполнения открытой пористости, достигается увеличением количества циклов пропитки керамообразующими олигомерами. На практике получается, что заполнение углеродных каркасов на 90% достигается за 8-9 циклов пропитка-полимеризация-пиролиз.

Принципы подбора концентраций органических растворов для пропитывающих составов одинаковы. Предкерамический прекурсор должен быть полностью растворим в используемом растворителе. Растворитель должен смачивать керамический каркас-наполнитель. В технологии получения УККМ используются растворы предкерамических прекурсоров, соотношение компонентов в которых подбирают по его вязкости, необходимой для полной пропитки пористого каркаса. Для ОМГС и ОПГС наибольшая пропитывающая способность достигается при использовании растворов с концентрациями 65÷75 мас.% и 30÷35 мас.%, соответственно.

Для максимального выхода керамики в каркасе и достижения высоких физико-механических параметров УККМ важно соблюдать следующие требования:

1. Все работы по получению бескислородных УККМ следует проводить в среде осушенного и очищенного инертного газа. На всех этапах получения УККМ необходимо соблюдать условия, обеспечивающие отсутствие контакта олигосилазана с кислородом.

2. Для высокого выхода керамического остатка после пиролиза необходимо использовать предкерамический прекурсор с высокой молекулярной массой.

3. Для достижения высокой пропитывающей способности предкерамического прекурсора необходимо использовать органические растворы (толуол, бензол), обладающие хорошей смачиваемостью каркаса.

4. Для получения заданной плотности материала необходимо проводить оптимальное количество циклов полимеризация-пропитка-пиролиз.

3.12.1 Олигометилгидридборосилазановые прекурсоры

При разработке и оптимизации составов пропитывающих композиций использовали олигобороорганосилазаны с массовыми соотношениями Si/B в диапазоне 8÷44 (табл. 2.3). Экспериментальные данные элементного состава полученных образцов В-ОМГС приведены в таблице 3.11.

Концентрация бора в структуре В-ОМГС определяет агрегатные состояния данных веществ [161]. При жидкофазной пропитке углеродных каркасов, используют вязкие, хорошо растворимые в органических растворителях жидкости В-ОМГС с массовым содержанием $Si/B > 7$, поскольку при содержании элементов $Si/B \leq 7$ наблюдается образование нерастворимых гелей и, как следствие, отсутствие пропитывающей способности.

Таблица 3.11 – Элементный состав образцов В-ОМГС

Название образца	Si/B ¹	Si/B ²	Содержание элементов, мас. %				
			Si	C	N	H	B
В-ОМГС-3	23,0	24,0	47,55	22,70	19,29	8,48	1,98
В-ОМГС-4	9,0	9,7	46,01	22,39	18,67	8,21	4,72
В-ОМГС-6	18,9	19,5	47,57	22,21	19,30	8,48	2,44
В-ОМГС-7	15,7	16,1	47,46	21,99	19,18	8,43	2,94
В-ОМГС-10	19,0	19,4	47,49	22,32	19,27	8,47	2,45
В-ОМГС-13	18,8	19,2	47,38	22,48	19,22	8,45	2,47
В-ОМГС-15	8,4	8,6	46,18	21,48	18,83	8,23	5,37

¹- расчетное массовое соотношение Si/B;

²- экспериментальное массовое соотношение Si/B.

С ростом содержания бора, что соответствует уменьшению отношения Si/B, процесс получения олигобороорганосилазанов сопровождается увеличением среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярных масс в олигомере. Это было подтверждено анализом характеристик молекулярно-массового распределения образцов ОМГС и В-ОМГС, приведенных в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Характеристики ММР образцов В-ОМГС

Название образца	M_n	M_w	D
ОМГС	829	1714	2,10
В-ОМГС-3	1089	2343	2,15
В-ОМГС-7	1321	9482	7,18

Для проведения высокоэффективной жидкофазной пропитки и получения УККМ с высокой степенью наполнения желательно использовать предкерамические пропитывающие составы с высоким выходом неорганического остатка после пиролиза и высокой пропитывающей способностью [122, 125, 162].

Однако рост выхода неорганического остатка предкерамического прекурсора наблюдается при повышении его ММ, что, в свою очередь, сопровождается увеличением его вязкости и нежелательным снижением пропитывающей способности. Кроме того, степень проникновения пропитывающих составов в поры материала во многом зависит от степени разбавления олигосилазана растворителем, необходимой для достижения требуемой вязкости прекурсора.

При получении УККМ по РІР-технологии установлено, что наибольшая пропитывающая способность пропитывающих составов В-ОМГС, при которой удалось сократить количество циклов полимеризация-пропитка-пиролиз, достигается при использовании растворов с оптимальной кинематической вязкостью в интервале $7\div 15$ сСт [35].

Экспериментально установлено, что такое оптимальное значение кинематической вязкости для пропитывающих толуольных растворов В-ОМГС находится в диапазоне концентраций $30\div 35$ мас.% нелетучих веществ (рис. 3.52).

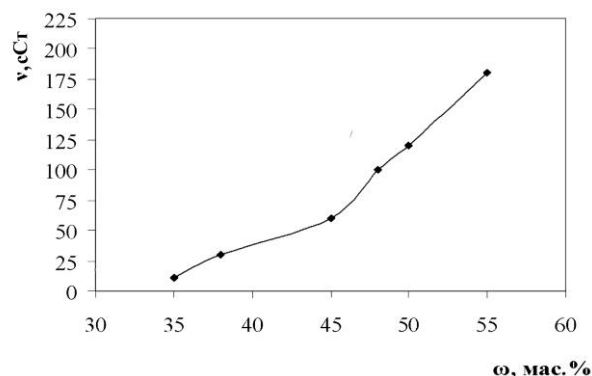


Рисунок 3.52 – Зависимость кинематической вязкости от концентраций нелетучих веществ. Раствор образца В-ОМГС-6 в толуоле

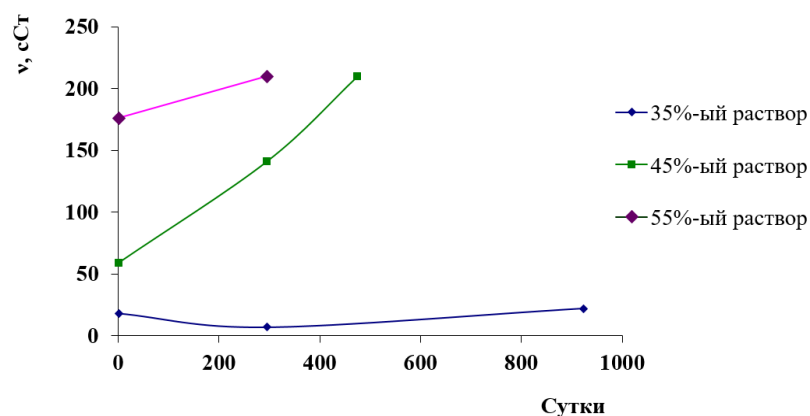


Рисунок 3.53 – Возрастание кинематической вязкости во время хранения пропитывающих составов В-ОМГС-6 с разной концентрацией

Кроме того, для успешного практического применения важно отметить, что составы В-ОМГС, с большими концентрациями нелетучих веществ 45 и 55 мас.%, оказались нестабильными при хранении из-за быстрого возрастания кинематической вязкости, в отличие от В-ОМГС с концентрациями 30÷35 мас.% нелетучих, вязкость которых не изменилась более 2 лет хранения (рис. 3.53).

3.12.2 Олигометилгидридцирконийсилазановые прекурсоры

При разработке и оптимизации составов пропитывающих композиций использовали олигометилгидридцирконийсилазаны с массовыми соотношениями Si/Zr в широком диапазоне 2÷29 (табл. 2.4). Данные элементного состава полученных и изученных образцов Zr-ОМГС приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Экспериментальный элементный состав Zr-ОМГС.

Название образца	Si/Zr ¹	Si/Zr ²	Содержание элементов, мас.%				
			Si	C	N	H	Zr
Zr-ОМГС-1	10,3	10,9	43,97	27,68	17,02	7,31	4,02
Zr-ОМГС-2	24,1	25,0	46,55	26,14	18,00	7,45	1,86
Zr-ОМГС-3	12,5	13,0	47,68	24,29	17,30	7,05	3,68
Zr-ОМГС-4	10,2	11,3	44,21	28,59	15,88	7,42	3,90
Zr-ОМГС-5	2,4	2,9	34,60	36,10	10,10	7,40	11,80

¹- расчетное массовое соотношение Si/Zr;

²- экспериментальное массовое соотношение Si/Zr.

Оптимальное значение кинематической вязкости в диапазоне 7÷20 сСт, для пропитывающих толуольных растворов на основе образцов Zr-ОМГС, было экспериментально установлено в диапазоне концентраций растворов, содержащих 30÷40 мас.% нелетучих веществ, а максимальный выход неорганического остатка при пиролизе Zr-ОМГС достигается при массовом соотношении Si/Zr~2.

3.13.3 Олигометилгидридтитансилазановые прекурсоры

При разработке и оптимизации составов пропитывающих композиций использовали олигометилгидридтитансилазаны с массовыми соотношениями Si/Ti в диапазоне 3÷14 (табл. 2.6). Элементный состав и молекулярно-массовые характеристики образцов Ti-ОМГС приведены в таблицах 3.14 и 3.15.

Таблица 3.14. Экспериментальный элементный состав Ti-ОМГС

Название образца	Si/Ti ¹	Si/Ti ²	Содержание элементов, мас.%					
			Si	N	C	H	Ti	O
Ti-ОМГС-1	2,9	3,1	27,20	11,60	34,59	8,72	8,69	9,20
Ti-ОМГС-2	5,5	5,3	33,42	13,90	31,29	8,33	6,30	6,76
Ti-ОМГС-3	11,7	12,0	39,10	16,00	29,00	8,80	3,26	3,84
Ti-ОМГС-4	5,4	5,1	32,92	14,17	31,34	8,29	6,48	6,80
Ti-ОМГС-7	9,0	9,1	38,90	15,30	28,71	8,54	4,28	4,27

¹- расчетное массовое соотношение Si/Ti;

²- экспериментальное массовое соотношение Si/Ti.

Таблица 3.15 – Характеристики ММР образцов Ti-ОМГС

Название образца	M _n	M _w	D
Ti-ОМГС-1	903	1508	1,67
Ti-ОМГС-2	873	1597	1,83
Ti-ОМГС-3	877	1691	1,93
Ti-ОМГС-4	888	1550	1,75
Ti-ОМГС-7	1059	2320	2,19

Установлено, что для эффективной жидкофазной пропитки каркаса синтезированными Ti-ОМГС с целью обеспечения максимально возможного выхода неорганического остатка после пиролиза, а также высокой пропитывающей способности необходимо использовать растворы с массовым соотношением Si/Ti в интервале 9÷12 с кинематической вязкостью и концентрацией растворов как для Zr-ОМГС.

3.12.4 Получение ККМ на основе олигоорганосилазанов

В процессе получения опытных образцов в результате пропитки по RIP-технологии углеродных каркасов составами на основе ОМГС, на стадии пиролиза формируются керамические матрицы в углеродном каркасе УККМ. Как видно из оптических микрофотографий УККМ, после полностью завершенных циклов совмещенных процессов пропитка-полимеризация-пиролиз (рис. 3.54, 3.55), межпористое пространство углеродного каркаса постепенно полностью заполняется. Керамическая фаза на рисунках более темная, чем волокна

углеродного каркаса. Она расположена преимущественно вокруг углеродных волокон, что показывает возможность использования предкерамического полимера для пропитки углеродных заготовок.

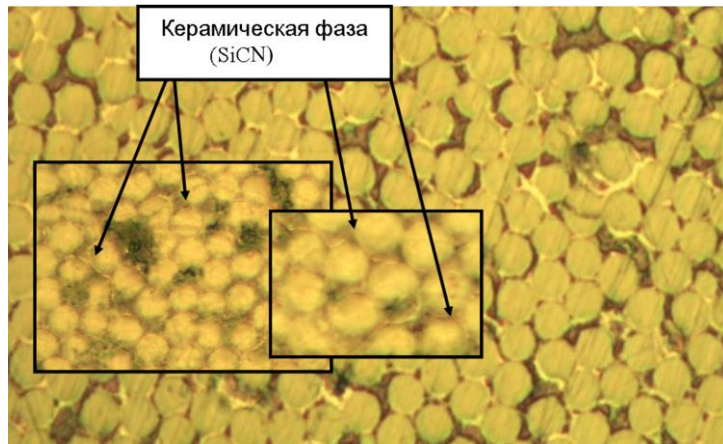


Рисунок 3.54 – Оптическая фотография микроструктуры материала C/SiCN, полученного из ОМГС (приповерхностная область образца), увеличение x200

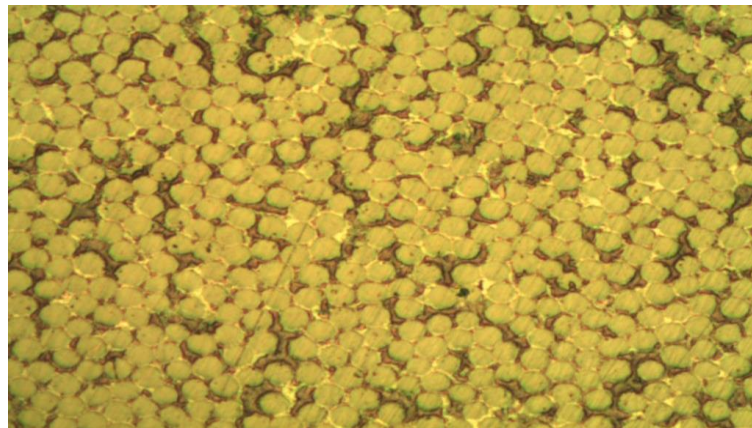


Рисунок 3.55 – Оптическая фотография микроструктуры материала C/SiCN, полученного из ОМГС (сердцевина образца), увеличение x100

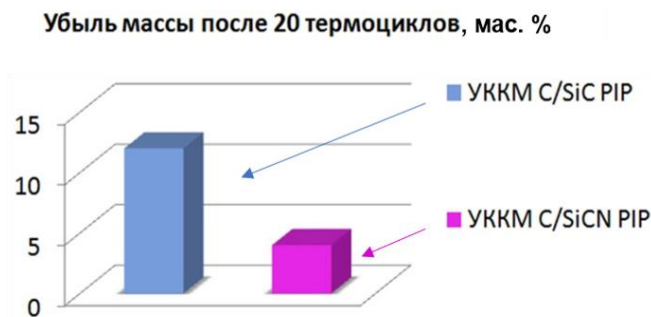


Рисунок 3.56 – Сравнение потери массы УККМ с керамическими матрицами SiC и SiCN после 20 термоциклов

Таблица 3.16 – Сравнительные физико-механические характеристики при термоциклическом нагружении УККМ с керамическими матрицами C/SiC и C/SiCN, полученными по PIP-технологии

УККМ C/SiC _{PIP}			
	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
Исходный	1,89±0,2	120±5	110±10
20 термоциклов от 20 до 1050 °С	1,72±0,3	112,5±7,5	115±10
УККМ C/SiCN _{PIP}			
Исходный	1,85±0,2	123±5	123,7±5
20 термоциклов от 20 до 1050 °С	1,80±0,4	130±7,5	120±7,5

Для образцов УККМ с керамической матрицей SiC и SiCN в режиме термоциклирования в интервале температур 20÷1050 °С в АО «Композит» проведены сравнительные исследования физико-механических характеристик образцов исходных и после 20 термоциклов. После проведения 20 термоциклов термоокислительная стабильность образцов УККМ с керамической матрицей SiCN, по сравнению с образцами УККМ с матрицей SiC, характеризуется повышением предела прочности при растяжении от 123 до 130 МПа (табл. 3.16). При этом, потеря массы для ККМ состава C/SiCN (3 мас.%) по сравнению с ККМ составом C/SiC (12 мас.%) в 4 раза меньше (рис. 3.56).

3.12.5 Получение ККМ на основе олигобороорганосилазанов

Для определения физико-механических характеристик в АО «Композит» изготавливались образцы УККМ в виде лопаток (для определения прочности на растяжение) и полосок (для определения прочности на изгиб). После насыщения углеродного каркаса керамической матрицей, плотность образца с матрицей SiC, полученной из газовой фазы по CVI-технологии составила 1770±20 кг/м³, а образца с матрицей SiBCN, полученной по PIP-технологии из раствора синтезированного нами В-ОМГС - 1780±20 кг/м³. Результаты сравнительных физико-механических испытаний приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Физико-механические характеристики материала C/SiC, полученного методами CVI и PIP технологии.

Характеристика Материал	Предел прочности на растяжение σ_p , МПа	Предел прочности на изгиб $\sigma_{из}$, МПа
C/SiC _{CVI}	131±12	132±8
C/SiBCN _{PIP}	110±16	170±13

Кроме того, было найдено, что на образец УККМ с SiBCN матрицей, сформированной по PIP-технологии из раствора В-ОМГС, термоциклические нагрузки в окислительных средах при температурах до 1300 °С не оказывают критического разрушающего воздействия даже после 120 термоциклов. После проведения термоциклических испытаний УККМ не выявлено изменения их геометрических размеров, а также на поверхности образцов не обнаружено локальных выкрашиваний, сколов, каверн. Потеря массы после 20 термоциклов составила 5%, после 120 термоциклов – 12%. Физико-механические характеристики, при этом, снижаются – после 20 термоциклов на 5%, после 120 циклов – на 20 %.

Аналогичный материал с матрицей из SiC, сформированной по CVI-технологии из карбида кремния, уже после 20 термоциклов частично разрушается и полностью теряет механическую прочность, переходя в нерабочее состояние.

Таким образом, в результате проведенной работы изготовлены образцы ККМ с керамическими матрицами на основе синтезированных в данной работе олигобороорганосилазанов. Полученные ККМ имеют существенно более высокие физико-механические параметры, мало меняющиеся при многократных термоциклических нагрузках в окислительных средах при температурах до 1300 °С.

3.12.6 Получение ККМ на основе олигометаллоорганосилазанов (M=Zr, Ti)

С использованием полученных нами олигометилгидридцирконийсилазана и олигометилгидридтитансилазана были изготовлены образцы УККМ [168]. В качестве армирующего наполнителя использовали углеродные волокна марки

УКН-5000, а в качестве керамической матрицы использовали композицию на основе поликарбосилана с Zr-ОМГС, а также с Ti-ОМГС с массовым соотношением компонентов 2/1, соответственно. Образцы УККМ получали методом горячего прессования.

Для проведения высокотемпературных испытаний на поверхность полученных образцов УККМ дополнительно наносили двухслойное защитное покрытие состава $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MeS}_x$ [168].

Испытания УККМ на окислительную стойкость проходили на воздухе в интервале температур $1000\div 1300$ °С, время испытаний до 10 ч. Устойчивость образцов оценивали по изменению их массы после экспозиции при температуре $1000\div 1300$ °С. Сравнительные механические свойства керамоматричного материала определяли по результатам испытаний на предел прочности при трехточечном изгибе и на предел прочности при сжатии, как исходных образцов, так и образцов после нагрева до температур 1000 °С и 1300 °С.

Установлено, что полученные композиционные материалы с применением Zr-ОМГС имеют величины прочности на изгиб $\sigma_{\text{изг}}=155$ МПа и на сжатие $\sigma_{\text{сж}}=75$ МПа, а с применением Ti-ОМГС - $\sigma_{\text{изг}}=163$ МПа, $\sigma_{\text{сж}}=97$ МПа, которые сохраняются после испытаний до 1300 °С в течение 10 часов. Незначительный привес образцов при 1300 °С после 8 ч испытаний, вероятно, был обусловлен окислительными процессами, происходящими в поверхностном слое защитного покрытия [168].

Также было показано, что плотность образцов композиционных материалов возрастает в 1,5 раза с увеличением количества циклов пропитки. Максимальная плотность образцов достигается при 5 пропитках с применением Zr-ОМГС и составляет 1950 кг/м^3 [168].

3.13.1 Получение волокон на основе волокнообразующих олигобороорганосилазанов

На основе волокнообразующих ВООС-В, содержащих Si-N-B фрагменты, были сформованы волокна, которые отверждались в вакууме при 200 °С при

сохранении формы и характеризовались повышенной эластичностью (рис. 3.57). Их свойства отличались от свойств волокон, полученных в работе [73], для которых перед термообработкой на вакууме требовалось предварительное отверждение на воздухе или обработка электронным пучком.

Сформованные ручным способом и отвержденные в вакууме до 200 °С волокна ВООС-В были термообработаны до 1200 °С. Прочностью на разрыв первых полученных керамических волокон на основе ВООС-В при среднем диаметре 15 мкм составляла ~1 ГПа. Безусловно, разработка процесса получения SiBCN керамических волокон требует дополнительных исследований и опытно-конструкторских работ для отработки процесса и обеспечения условий получения волокон на всех стадиях в инертной среде.

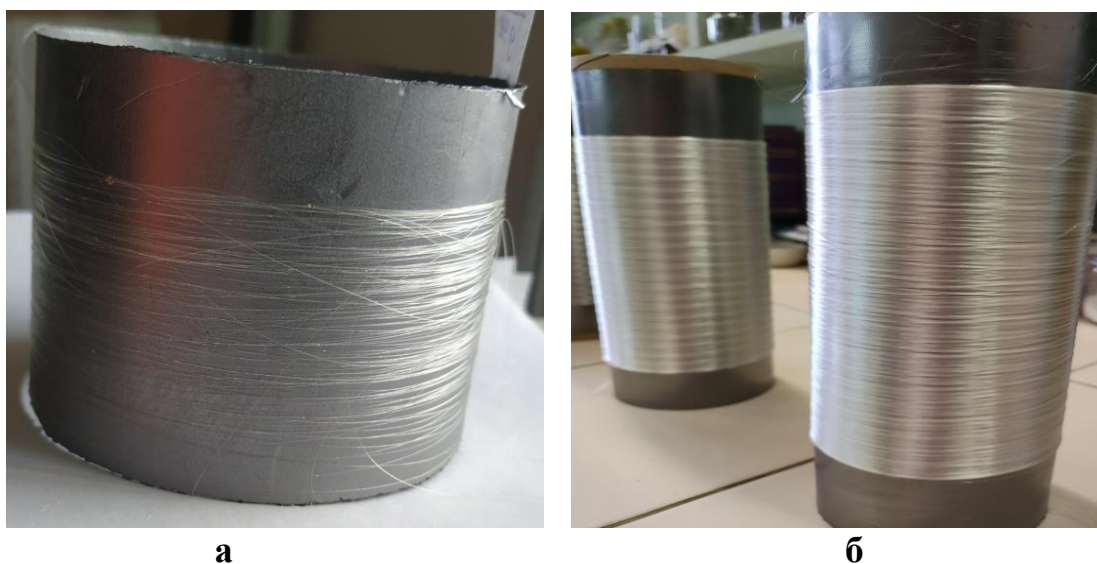


Рисунок 3.57 – Фотографии сформованных отвержденных волокон на основе ВООС-В: а – ручным формованием; б – формованием в экструдере на фильере 25 отверстий, скорость намоточника 610 об/мин в АО «Композит». Обрывность отсутствует.

3.15.2 Получение волокон на основе волокнообразующих олиготитаноорганосилазанов

В АО «Композит» на основе разработанных нами волокнообразующих олиготитаноорганосилазанов ВООС-Ті в экструдере с фильерой 25 отверстий, со

скоростью намоточника 725 об/мин, были сформованы полимерные волокна, характеризующиеся повышенной эластичностью (рис. 3.58).

После сшивания волокон электронным пучком и последующей керамизации до 1200 °С в вакууме были получены керамические SiTiCN волокна диаметром 14,3 мкм с прочностью на разрыв до 1,53 ГПа, которые, согласно РФА, характеризовались аморфной структурой и по данным СЭМ имели бездефектную ровную поверхность цилиндрической формы (табл. 3.18, рис. 3.59).



Рисунок 3.58 – Фотография сформованных волокон на основе ВООС-Ті:
а – ручным формованием; б – формованием в экструдере в АО «Композит».

Таблица 3.18. Элементный состав керамического SiTiCNO волокна

Элемент	Мас. %	Ат. %
<i>C</i>	15,89	25,44
<i>N</i>	14,47	19,86
<i>O</i>	13,93	16,74
<i>Si</i>	55,08	37,71
<i>Ti</i>	00,64	00,26

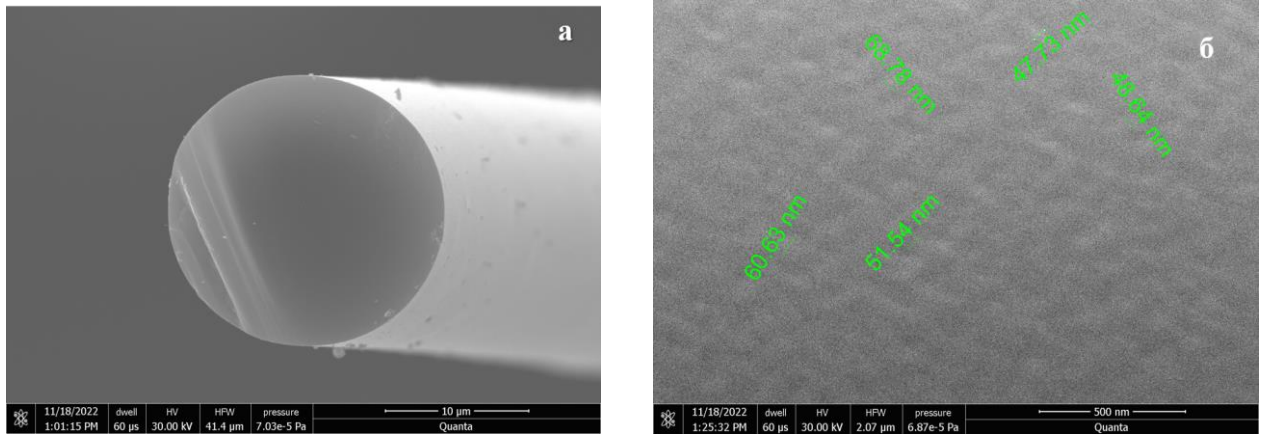


Рис. 3.59 – Фотографии СЭМ керамических волокон на основе ВООС-Ті:

а) торец; б) поверхность

Качество волокон, полученных на основе ВООС-Ті, соответствовало физико-механическим и термическим требованиям Заказчика. После испытаний процесс получения керамических волокон на основе ВООС-Ті внедрен в АО «Композит», г. Королев.

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований и разработок были получены качественные и доступные по цене керамические волокна SiBCN и SiMCN (где М - металл), которые могут быть использованы для армирования металлических и керамических матриц. Следует отметить, что производство данных керамических волокон в России отсутствует. Получение керамических волокон на основе боросодержащих и металлосодержащих олигоорганосилазанов позволит значительно упростить технологию и существенно с меньшими затратами увеличить целевой выпуск продукции.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы физико-химическими методами олигосилазаны и олигоорганосилазаны, установлены структуры и реакционные группы для их использования при получении олигоорганосилазанов – прекурсоров новых керамоматричных композиционных материалов.

2. Разработан высокоэффективный способ получения олигоборосилазанов и олигобороорганосилазанов, позволяющий синтезировать данные олигомеры с контролируемой структурой и волокнообразующими свойствами.

3. Изучено взаимодействие олигоорганосилазанов с диметиламидными комплексами металлов ($M=Zr, Hf, Ta$) и тетрабутоксититаном, что позволило получить олигометаллоорганосилазаны со встроенными в полимерную структуру переходными металлами.

4. Исследованы процессы термотрансформации полученных на основе диметиламидов металлов олигометаллоорганосилазанов в SiMCN- и SiMC-керамику. Установлено, что выход неорганического остатка после пиролиза в инертной среде до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается прямо пропорционально росту количества вводимого металла и при массовом соотношении $Si/M \sim 2$ выход керамики достигает максимума. Для олиготитаноорганосилазанов наибольшим выходом керамики и термической стабильностью обладают образцы с массовым соотношением Si/Ti в интервале $9 \div 12$.

5. Исследованы процессы термотрансформации керамики на основе олигобороорганосилазанов при нагреве до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ получена стабильная SiBCN керамика с высоким выходом, характеризующаяся в основном аморфной структурой SiBN-фазы с включениями до 20 об.% нанокристаллов кубического β -SiC с размерами частиц ~ 4 нм. При повышении температуры до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ аморфная SiBN-фаза сохраняется, но происходит укрупнение фазы β -SiC до $10 \div 15$ нм.

6. На основе оптимальных составов пропитывающих растворов олигоорганосилазанов, олигобороорганосилазанов и олигометалло-

органосилазанов в установленных режимах изготовлены экспериментальные образцы УККМ, которые обладают более высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к термоциклированию, по сравнению с образцами УККМ с матрицей SiC, и после проведения 20 термоциклов при температурах 20÷1050 °С на воздухе не изменяют величин предела прочности.

7. Образцы УККМ с керамической матрицей, созданной на основе композиций поликарбосилана с Zr-ОМГС, а также с Ti-ОМГС сохраняют механическую прочность после выдержки до 1300 °С на воздухе в течение 10 часов.

8. На основе синтезированных олигобороорганосилазанов и олиготитаноорганосилазанов отработаны процессы получения полимерных волокон, керамизацией которых изготовлены SiBCN- и SiTiCN-волокна средним диаметром 14÷16 мкм с прочностью на разрыв до 1,5 ГПа. После проведения серии испытаний процесс получения SiTiCN волокон внедрен в АО «Композит» (г. Королев).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Colombo, P. Polymer derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics / P. Colombo, G. Mera, R. Riedel // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93, №. 7. – P. 1805-1837.
2. Salvetti, M.G. Pyrolysis of a polysilazane precursor to SiCN ceramics / M.G. Salvetti, M. Pijolat, M. Soustelle, E. Chassagneux // Solid State Ion. – 1993. – V. 63-65. – P. 332-339.
3. Seyferth, D. A liquid silazane precursor to silicon nitride / D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prud'homme // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – V. 66., № 1. – P. C13-C14.
4. Arai, M. Preceramic polysilazane to silicon nitride / M. Arai, S. Sakurada, T. Isoda, T. Tomizawa // Polym. Prep. – 1987. – V. 28. – P. 407.
5. Blanchard, C.R. X-ray diffraction analysis of the pyrolytic conversion of perhydropolysilazane into silicon nitride / C.R. Blanchard, S.T. Schwab // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. – P. 1729-1739.
6. Jaschke, B. Cyclosilazanes and borazines: polymer precursors to silicon- and boron-containing ceramics / B. Jaschke, U. Klingebiel, R. Riedel // Appl. Organomet. Chem. – 2000. – V. 14. – P. 671-685.
7. Пат. EP 0.479.050 B1, МПК5 C01B 21/068. Silicon diimide, process for its preparation and for the preparation of silicon nitride obtained therefrom / U. Wannagat, A. Schervan, M. Jansen, H.-P. Baldus, A. Eiling – заявлено 02.10.1990; опубл. 09.04.1992.
8. Seyferth, D. New organosilicon polymers for ceramics applications / D. Seyferth, C. Strohmam, N.R. Dando, A.J. Perrotta, J.P. Gardner // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – V. 327. – P. 191-199.
9. Пат. US 6.329.487 B1, МПК7 C08E77/08. Silazane and/or polysilazane compounds and methods of making / A. Abel, T. Kruger, R. Mouk – заявлено 12.11.1999; опубл. 11.12.2001
10. Ramakrishnam, P.A. Silicorbon-carbonitride ceramics: A class of high-

temperature, durable electronic materials / P.A. Ramakrishnam, Y.T. Wang, D. Balza // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 20.

11. Weimer, A.W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing / A. W. Weimer // London; New York: Chapman & Hall, 1997. – 671 p.

12. Gnesin, G.G. Basic trends in research and development of non-oxide ceramic materials / G. G. Gnesin // *Refract. Ind. Ceram.* – 2000. – V. 41. – P. 155-159.

13. Rice, R.W. Ceramic fabrication technology / R.W. Rice // New York: Marcel Dekker, 2003. – 376 p.

14. Riedel, R. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation / R. Riedel, H. Kleebe, H. Schonfelder, F. Aldinger // *Nature.* – 1995. – V. 374, № 6522. – P. 526-528.

15. An, L. Newtonian viscosity of amorphous silicon carbonitride at high temperature / L. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.J. Kleebe, R. Raj // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81, № 5. – P. 1349-1352.

16. Riedel, R. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000°C / R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger // *Nature.* – 1996. – V. 382, № 6594. – P. 796-798.

17. Wang, Z. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200°C / Z. Wang, F. Aldinger, R. Riedel // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84, № 10. – P. 2179-2183.

18. Kumar N.-V.R. Crystallization and creep behavior of Si–B–C–N ceramics / N.-V.R. Kumar, S. Prinz, Y. Cai, A. Zimmermann, F. Aldinger, F. Berger, K. Müller // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53, № 17. – P. 4567-4578.

19. Рахаман, М.Н. Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание: учебное пособие / М.Н. Рахаман, [пер. с англ.]; под ред. В.Н. Чувильдеева, М.С. Болдина, Д.А. Пермина. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 741 с.

20. Riedel, R. Non-oxide silicon-based ceramics from novel silicon polymers / R. Riedel, A. Kienzle, M. Friess; Edited by J.F. Harrod, R.M. Laine // NATO Science Series E. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. – 1995. – V. 297. – P. 155-171.

21. Lukacs, A. Polysilazane precursors to advanced ceramics / A. Lukacs // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2007. – V. 86, № 1. – P. 9301-9306.

22. Mainzer, B. Characterization and application of a novel low viscosity polysilazane for the manufacture of C- and SiC-fiber reinforced SiCN ceramic matrix composites by PIP process / B. Mainzer, C. Lin, R. Jemmali, M. Friess, R. Riedel, D. Koch // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – V. 39, № 2-3. – P. 212-221.

23. Рыжова, О.Г. Органосилазаны и их роль в создании перспективных наноструктурных композиционных и керамических материалов /О.Г. Рыжова, А.Н. Поливанов, П.А. Стороженко, С.В. Жукова, А.А. Григорьев // XI Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». Тезисы докладов. – Москва, 2010. – С. 75.

24. Тимофеев, И.А. Комбинированная (PIP+CVI) технология получения керамических SiCN матриц конструкционных материалов / И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.Г. Рыжова, С.В. Жукова // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Тезисы докладов. – Суздаль, 2012. – С. 289-290.

25. Ainger, F. W. The Preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids / F.W. Ainger, J.M. Herbert; Edited by P. Popper // In Special Ceramics. Academic Press, New York, 1960. – P. 168-182.

26. Chantrell, P. G. Inorganic polymers and ceramics / P. G. Chantrell; Edited by P. Popper // In Special Ceramics. Academic Press, New York, 1965. – P. 87-103.

27. Krüger, C. R. Polyorganosilazanes / C. R. Krüger, E. G. Rochow // J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap. – 1964. – V. 2, № 7. – P. 3179-3189.

28. Пат. US 3853567, МПК1 C04B 35/56. Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride / W. Verbeek – заявлено 02.04.1973; опубли. 10.12.1974.

29. Riedel, R. Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications - A Review / R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klönczynski // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2006. – V. 114, № 1330. – P. 425-444.

30. Пат. US 4.937.304A, МПК5 C08G77/04. New polysilazane and process for production of the same / К. Ayama, К. Noake – заявлено 10.06.1988; опубликовано 26.06.1990.

31. Schutzenberger, P. Silicon / P. Schutzenberger, A. Colson // C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. – 1885. – V. 93. – P. 1508-1511.

32. Crosbie, G.M. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing / G.M. Crosbie; Edited by A.W. Weimer // Liquid Phase Reaction Processes, Chapter 15. – Chapman & Hall, London, 1997. – P. 391-407.

33. Lange, H. Silicon nitride - from powder synthesis to ceramic materials / H. Lange, G. Woëtting, G. Winter // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1991. – V. 30, № 12. – P. 1579-1597.

34. Заявка WO 1991019688 A1, МПК5 C04B35/58. Silicon Nitride precursor polymer / D. L. Delaet. - заявлено 28.05.1991; опубликовано 26.12.1991.

35. Рыжова, О.Г. Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, К.Н. Герасимов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, К.А. Князев, Д.Р. Гумеров, А.О. Куришев // IV Всероссийская научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». Тезисы докладов. – Москва, 2020. – С. 42-65.

36. Рыжова, О.Г. Получение высокотермостойкой нитридо, карбонитридо-кремниевой нанокерамики на основе пропитывающих олигомеров класса органосилазанов / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, И.А. Тимофеев // Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». Тезисы докладов. – Москва, 2012. – С. 6.

37. Рыжова, О.Г. Олигоэлементоорганосилазаны - прекурсоры нитридо-кремниевой нанокерамики, самоармируемой нанотрубками / О. Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, И.А. Тимофеев, А.И. Драчев // Росс.-франц. симпозиум по композиционным материалам. Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 157

38. Zhukova, S.V. Новые олигоэлементосилазановые пропитывающие составы / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.A. Grigorev // XIII International Scientific Conference «High Chemical Engineering-2010»-«High-Tech-2010». Тезисы докладов. – Суздаль, 2010. – С. 384.

39. Жукова, С.В. Термостойкие наполненные олигоэлементосилазаны и керамика на их основе / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, М.Г. Кузнецова, А.О. Куришев // VIII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Тезисы докладов. – Суздаль, 2020. – С. 123-125.

40. Ryzhova, O.G. Novel saturating oligoorganoelement-silazanes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.A. Grigorev, M.G. Kuznetsova // XI Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, Properties, Applications». Тезисы докладов. – Moscow, 2010. – С. 95.

41. Kroke, E. Silazane derived ceramics and related materials / E. Kroke, Y.-Li Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel // Mater. Sci. Eng. – 2000. – V. 26. – P. 97-199.

42. Brewer, S.D. Alkylsilazanes and some related compounds / S.D. Brewer, C.P. Haber // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, № 11. – P. 3888-3891.

43. Bailey, D.L. Some reactions of trialkylaminosilanes / D.L. Bailey, L.H. Sommer, F.C. Whitmore // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, № 1. – P. 435-436.

44. Wannagat, U. Über das silizium-analogon von kristallviolett/ U. Wannagat, F. Brandmair // ZAAC. – 1955. – V. 280, № 4. – P. 223-240.

45. Goetze, H.-J. Vibrational properties of tris(trimethylsilyl)silylamine and t-butyl-substituted Group IV organoelementamines / H.-J. Goetze, B. Bartylla, M.

Ismeier // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 1993. – V. 49, № 4. – P. 497-502.

46. Ebsworth, E.A.V. The preparation and donor properties of some silylamines / E.A.V. Ebsworth, H.J. Emeleus // *J. Chem. Soc., London.* – 1958. – P. 2150-2156.

47. Wannagat, U. Trisilyl-substituierte amine / U. Wannagat // *Fortschr. Chem. Forsch.* – 1967. – V. 9 – P. 102-144.

48. Andrianov, K.A. Ammonolysis of triorganochlorosilanes / K.A. Andrianov, A.M. Kononov, A.K. Klimov, G.I. Tikhonova // *Bull. Acad. Sci. USSR, div. Chem. Sci.* – 1969. – V. 18, № 3. – P. 551-558.

49. Weinmann, M. Stoichiometric silicon nitride/silicon carbide composites from polymeric precursors / M. Weinmann, A. Zern, F. Aldinger // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 1704-1708.

50. Bill, J. Structure analysis and properties of Si-C-N ceramics derived from polysilazanes / J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. DuÈrr, J. Canel, B.Z. Janos, A. Jalowiecki, A. Sauter, S. Schempp, H.P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger // *Phys. Stat. Solidi (a).* – 1998. – V. 166, № 1. – P. 269-296.

51. Liu, T. Preparation of spherical Si₃N₄ particles from polysilazane by ultrasonic spray pyrolysis technique / T. Liu, O. Sakurai, N. Kieda, M. Kato, N. Mizutani // *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi.* – 1989. – V. 97, № 10. – P. 1321-1325.

52. Seyferth, D. High-Yield Synthesis of Si₃N₄/SiC ceramic materials by pyrolysis of a novel polyorganosilazane / D. Seyferth, G.H. Wiseman // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1984. – V. 67. – P. C132-C133.

53. Пат. US 7.842.774 B2, МПК C08G77/62. Preceramic silazane polymer for ceramic materials / М. А. Кметз – заявлено 24.07.2007; опубликовано 30.11.2010.

54. Lavedrine, A. Pyrolysis of polyvinylsilazane carbonitride precursors to silicon / A. Lavedrine, D. Bahloul, E. Goursat // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 8. – P. 221-227.

55. Seyferth, D. Stoichiometric and catalytic ring opening of hexaalkyl-

cyclodisilazanes by organoalkali reagents / D. Seyferth, J.M. Schwark // *Organometallics*. – 1989. – V. 8. – P. 1980-1986.

56. Duguet, E. High molar mass polysilazane: a new polymer / E. Duguet, M. Schappacher, A. Soum // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25. – P. 4835-4839.

57. Bruzaud, S. Anionic ring-opening polymerization of cyclodisilazanes, 1. General aspects / S. Bruzaud, A. Soum // *Macromol. Chem. Phys.* – 1996. – V. 197. – P. 2379-2391.

58. Bruzaud, S. Anionic ring-opening polymerization of cyclodisilazanes, 2. Influence of additives on the kinetics of polymerization / S. Bruzaud, A.-F. Mingotaud, A. Soum // *Macromol. Chem. Phys.* – 1997. – V. 198. – P. 1873-1884.

59. Cazalis, C. Anionic ring-opening polymerization of cyclodisilazanes, 3. Influence of the silicon substituent on the kinetics of polymerization / C. Cazalis, A.-F. Mingotaud, A. Soum // *Macromol. Chem. Phys.* – 1996. – V. 198. – P. 3441-3450.

60. Bouquey, M. Ring-opening polymerization of nitrogen-containing cyclic organosilicon monomers / M. Bouquey, C. Brochon, S. Bruzaud, A.F. Mingotaud, M. Schappacher, A. Soum // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – V. 521. – P. 21-27.

61. Blum, Y.D. Catalytic Methods for the Synthesis of Oligosilazanes / Y.D. Blum, R.M. Laine // *Organometallics*. – 1986. – V. 5. – P. 2081-2086.

62. Mooser, J.P. Über umsilylierungen an disilazanen / J.P. Mooser, H. Nöth, W. Tinhof // *Z. Naturforsch.* – 1974. – V. 29. – P. 166-173.

63. Laine, R.M. Catalytic synthesis of novel polysilazanes including precursors to silicon nitride / R.M. Laine., Y.D. Blum, A. Chow, R.D. Hamlin, K.B. Schwartz, D.J. Rowcliffe // *Polym. Prep.* – 1987. – V. 28. – P. 393-395.

64. Youngdahl, K.A. New catalytic routes to preceramic polymers: ceramic precursors to silicon nitride and silicon-carbide nitride / K.A. Youngdahl, R.M. Laine, R.A. Kennish, T.R. Cronin, G.G. Balavoine // *MRS Online Proceedings Library*. – 1988. – V. 121. – P. 489-496.

65. Blum, Y.D. New structures of preceramic polysilazanes synthesized by transition metal catalysis / Y.D. Blum, K.B. Schwartz, E.J. Crawford, R.D. Hamlin //

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1988. – V. 121. – P. 565-570.

66. Schubert, U. Synthesis of Inorganic Materials / U. Schubert, N. Hüsing // Wiley-VCH, Weinheim, Ch. 5, 2004. – 430 p.

67. Рыжова, О.Г. Предкерамические мономеры для получения нитрида и карбонитрида кремния методами химического осаждения из газовой фазы. / О.Г. Рыжова, А.А. Григорьев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, Т.И. Шулятьева, И.А. Тимофеев, Е.А. Богачев // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 51-57.

68. Рыжова, О.Г. Защитные покрытия на основе мономеров класса силазанов и аминосиланов получаемые методом CVD / О.Г. Рыжова, А.А. Григорьев, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов // XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2010». Тезисы докладов. – Суздаль, 2010. – С. 23.

69. Seyferth, D. Organosilicon polymers as precursors for silicon-containing ceramics / D. Seyferth; Edited by R.M. Laine // NATO Science Series E. – 1988. – V. 141. – P. 133-154.

70. Motz, G. Design of SiCN-precursors for various applications / G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler // In: Heinrich JG, Aldinger F. Ceramic materials components for engines. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. – 2001. – P. 581-585.

71. Motz, G. Synthesis of SiCN-precursors for fibres and matrices / G. Motz // Adv. sci. technol. – 2006. – V. 50. – P. 24-30.

72. Flores, O. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres / O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann, G. Motz // J. Mater. Chem. A. – 2013. – V. 1. – P. 15406-15415.

73. Пат. 2 767 238 С1 RU, МПК С04В 35/571. Способ получения предкерамических волокнообразующих олигоорганосилазанов / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, П.А. Тимофеев, К.Н. Герасимов, А.О. Куришев, К.А. Князев. - № заявки 2021107603; заявлено 23.03.2021; опубликовано 17.03.2022

74. Riedel, R. Handbook of ceramic hard materials / R. Riedel // Hoboken (NJ): WILEY-VCH. – 2000. – V. 2. – 1120 p.

75. Zawada, L. Ceramic matrix composites for aerospace turbine engine exhaust nozzles / L. Zawada, G. Richardson, P. Spriet // Proceed. 5-th Int. Conf. on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC 5. Seattle. – 2004. – P. 491-498.

76. Baldus, H.P. Synthesis of advanced ceramics in the system Si-B-N and Si-B-N-C employing novel precursor compounds / H.P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1992. – V. 271. – P. 821-826.

77. Пат. US 5312942 A, МПК5 C07F 7/02. Silicon boron nitride ceramic and precursor compounds, a process for their preparation and their use / M. Jansen, H.-P. Baldus, O. Wagner – заявлено 20.05.1993; опубликовано 17.05.1994.

78. Ruwisch, L.M. Synthese und Hochtemperaturverhalten borhaltiger Siliciumcarbonitride: Ph.D. Thesis / L. M. Ruwisch. Aachen: Shaker, 1998. –190 p.

79. Riedel, R. Ceramics / R. Riedel, L.M. Ruwisch // McGraw-Hill yearbook of science & technology, New York. 1999. – P. 70-73.

80. Narula, C.K. Synthesis of boron nitride ceramics from poly(borazinylamine) precursors / C.K. Narula, R. Schaeffer, R.T. Paine // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109. – P. 5556-5557.

81. Ruwisch, L.M. Synthesis of silyl substituted organoboranes by hydroboration of vinylsilanes / L.M. Ruwisch, P. Durichen, R. Riedel // Polyhedron. – 2000. – V. 19. – P. 323-330.

82. Bernard, S. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, meltspinning, curing and ceramic conversion / S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele, F. Aldinger // J. Mater. Chem. – 2005. – V. 15, № 2. – P. 289-299.

83. Ji, X. The high-temperature corrosion behavior of SiBCN fibers for aerospace applications / X. Ji, S. Wang, C. Shao, H. Wang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – V. 10, № 23. – P. 19712–19720.

84. Wenhua, L. Preparation of hollow Si-B-N ceramic fibers by partial curing and pyrolysis of polyborosilazane fibers / L. Wenhua, J. Wang, Z. Xie, H. Wang, Y. Tang // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 78. – P. 1-3.

85. Aldinger, F. Precursor-derived Si-B-C-N Ceramics / F. Aldinger, M. Weinmann, J. Bill // *Pure Appl.Chem.* – 1998. – V. 70, № 2. – P. 439-448.

86. Weinmann, M. Synthesis and thermal behavior of novel Si-B-C-N ceramic precursors / M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H.J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, № 3. – P. 623-632.

87. Seyferth, D. Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride / D. Seyferth, H. Plenio // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73, № 7. – P. 2131-2133.

88. Noth, H. The Cleavage of the Si-N Bond by Lewis-Acidic Boron Compounds (in Ger.) / H. Noth // *Z. naturforsch., B. Anorg. Chem., Org. Chem.* – 1961. – V. 16. – P. 618-621.

89. Schmidt, W.R. Poly(borosilazane) precursors to ceramic nanocomposites / W.R. Schmidt, D.M. Narsavage-Heald, D.M. Jones, P.S. Marchetti, D. Raker, G.E. Maciel // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11, № 6. – P. 1455-1464.

90. Müller, A. Si-B-C-N ceramic precursors derived from dichlorodivinylsilane and chlorotrivinylsilane. 1. Precursor synthesis / A. Müller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, № 8. – P. 3398-3405.

91. Müller, A. Si-B-C-N ceramic precursors derived from dichlorodivinylsilane and chlorotrivinylsilane. 2. Ceramization of polymers and high-temperature behavior of ceramic materials / A. Müller, J. Peng, H. J. Seifert, J. Bill, F. Aldinger // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14, № 8. – P. 3406-3412.

92. Riedel, R. Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500 °C / R. Riedel, L.M. Ruswisch, L. An, R. Raj // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81, № 12. – P. 3341-3344.

93. Weinmann, M. Tris(hydridosilylethyl)boranes: highly reactive synthons for polymeric silicon compounds / M. Weinmann, T.W. Kamphowe, P. Fisher, F.

Aldinger // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – V. 592. – P. 115-127.

94. Пат. DE 19741459, МПК C07F 5/02. Polymeric ceramic precursor containing B, N, Si, H and C / M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger – заявлено 19.09.1997; опубликовано 25.03.1999.

95. Loiffelholz, J. Novel access to polyboro- and polyalumosilazanes suitable as precursors for ternary nitride ceramics / J. Loiffelholz, M. Jansen // *Adv. Mater.* – 1995. – V. 7, № 3. – P. 289-292.

96. Lee, J. Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic / J. Lee, D.P. Butt, R.H. Baney // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – V. 351. – P. 2995-3005.

97. Yu, Z. Synthesis and ceramic conversion of a novel processible polyboronsilazane precursor to SiBCN ceramic / Z. Yu, C. Zhou, R. Li // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38. – P. 4635-4643.

98. Su, K. Synthesis, characterization, and ceramic conversion reactions of borazine-modified hydridopolysilazanes: new polymeric precursors to SiNCB ceramic composites / K. Su, E. Remsen, G. Zank // *Chem. Mater.* – 1993. – V. 5. – P. 547-556.

99. Wideman, T. Second-generation polymeric precursors for BN and SiNCB ceramic materials / T. Wideman, P.L. Fazen, K. Su, E.E. Remsen, G.A. Zank, L.G. Sneddon // *Appl. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 12. – P. 681-693.

100. Thomas, W. Secondgeneration polymeric precursors for BN and SiNCB ceramic materials / W. Thomas, J.F. Paul, S. Kai, E.R. Edward, A.Z. Gregg, G.S. Larry // *Appl. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 12, № 10-11. – P. 681-693.

101. Wideman, T. Reactions of monofunctional boranes with hydridopolysilazane: synthesis, characterization, and ceramic conversion reactions of new processible precursors to SiNCB ceramic materials / T. Wideman, E. Cortez, E.E. Remsen, G.A. Zank, P.J. Carroll, L.G. Sneddon // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, № 10. – P. 2218-2230.

102. Kienzle, A. Darstellung und verarbeitung borhaltiger elementorganischer vorstufen zur herstellung keramischer materialien in den systemen SiCB und SiCBN, PhD Thesis, University of Stuttgart. – 1994.

103. Пат. US 4.801.439, МПК C01B35/14. Catalytic process for making compounds having a non-Lewis acid/base bond between a group IIIA metal and group VA nonmetal / Y.D. Blum, R.M. Laine – заявлено 15.09.1986; опубликовано 31.01.1989.

104. Пат. US 5.017.529, МПК C04B 35/58. Process for making ceramic materials / Y.D. Blum, Laine., R.M. - № заявки 449,495; заявлено 01.12.1989; опубликовано 21.05.1991.

105. Weinmann, M. Desing of polymeric Si-B-C-N ceramic precursors for application in fiber-reinforced composite materials / M. Weinmann, T.W. Kamphowe, J. Schumacher // Chem. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 2112-2122.

106. Пат. 000019741460 DE, C07F 5/02. Polymeric ceramic precursor preparation / Blum Weinmann, M., Kamphowe, T.W., Bill, J., and Aldinger, F. - № заявки 19741460; заявлено 19.09.1997; опубликовано 25.03.1999.

107. Weinmann, M. Boron-containing polysilylcarbodi-imides: a new class of molecular precursors for Si-B-C-N ceramics / M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, F. Aldinger, J. Schuhmacher, K. Muller // J. Organomet. Chem. – 1997. – V. 541. – P. 345-353.

108. Weinmann, M. Boron-modified polysilylcarbodi-imides as precursors for Si-B-C-N ceramics: synthesis, plastic-forming and high-temperature behavior / M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, M.D. Guire, F. Aldinger // Appl. Organomet. Chem. – 1998. – V. 12. – P. 725-734.

109. Schuhmacher, J. Solid-state NMR studies of the preparation of Si-C-N ceramics from polysilylcarbodiimide polymers / J. Schuhmacher, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Muller // Chem. Mater. – 1998. – V. 10. – P. 3913-3922.

110. Balestrat, M. In-situ synthesis and characterization of nanocomposites in the Si-Ti-N and Si-Ti-C systems / M. Balestrat, A. Lale, A.V.A. Bezerra, V. Proust, E.W. Awin, R.A.F. Machado, P. Carles, R. Kumar, C. Gervais, S. Bernard // Mol. – 2020. – V. 25. – P. 5236.

111. Пат. 6.544.657 США, B32B 27/28. Synthesis of oligosilazane-containing

compounds for the production of a ceramic-like material / G. Motz, F. Stenzel, G. Ziegler. – № заявки 09/685.776; заявлено 10.10.2000; опубликовано 04.08.2003.

112. Пат. 5.436.398 США, C08L 83/04. Polymetalosilazane, process of producing same, silicon nitride based ceramic, and process of oreparing same / Yasuo Shimizu, Hirohiko Nakahara, Tomoko Aoki. – № заявки 223.866; заявлено 04.06.1994; опубликовано 06.25.1995.

113. Пат. 5.886.860 США, C08F 283/00. Polymetalosilazane and process for preparing same / Mikiro Arai, Osamu Funayama, Yuuji Tashiro. № заявки 326.399; заявлено 03.17.1989; опубликовано 12.12.1989

114. Wang J. Metal-containing ceramic nanocomposites synthesized from metal acetates and polysilazane / J. Wang, V. Schölch, O. Görke, G. Schuck, X. Wang, G. Shao, S. Schorrb, M.F. Bekheet, A. Gurlo // Open Ceramics. – 2020. – V.1. – P. 100001.

115. Пат. 4.945.072 США, C04B 35/56. Preceramic metallopolysilanes / G.T. Burns, G.A. Zank. - № заявки 19890457120; заявлено 11.12.1989; опубликовано 31.07.1990.

116. Пат. 0.367.497 EP, C04B 35/571. Preceramic metallopolysilanes / G.T. Burns, G.A. Zank. - № заявки 19890311051; заявлено 26.10.1989; опубликовано 09.05.1990.

117. Пат. 5.183.875 США, C08G77/04 528/33. Method for manufacturing a hafnium-containing silazane polymer and a method for manufacturing a ceramic from said polymer / Yoshihumi Takeda, Akira Hayashida. - № заявки 630063; заявлено 19.12.1990; опубликовано 02.02.1993.

118. Пат. 5.296.418 США, C04B 35/36 501/95. Method for manufacturing a hafnium-containing silazane polymer and a method for manufacturing a ceramic from said polymer / Yoshihumi Takeda, Akira Hayashida. - № заявки 951571; заявлено 23.10.1992; опубликовано 22.05.1994.

119. Пат. 0.304.697 EP, C04B 35/571. Process for the preparation of preceramic metallopolysilanes and the polymers therefrom / G. Chandra, G.A. Zank. -

№ заявки 19880112677; заявлено 04.08.1988; опубликовано 01.03.1989.

120. Гордон, А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А Гордон., Р. Форд // М: Мир, 1976. – 541 с.

121. Справочник химика, Т. 2 / Под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – 1072 с.

122. Рыжова, О.Г. Предкерамические олигоборсилазаны для получения борнитридокремниевой нанокерамики / О. Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев // Наноматериалы и нанотехнологии. – 2012. – № 2. – С. 37-46.

123. Жукова, С.В. Получение и свойства предкерамических олигоборсилазанов / С.В. Жукова, П.А. Стороженко, О.Г. Рыжова, А.И. Драчев, М.Г. Кузнецова, П.А. Тимофеев // Неорган. материалы. – 2021. – Т. 57, № 12. – С. 1365-1372.

124. Пат. RU 2546664 С1, МПК С07F 5/02. Способ получения олигоборсилазанов / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, С.В. Жукова, А.Н. Поливанов, Э.Л. Гуркова, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев. № заявки 2013158911/04; заявлено 30.12.2013; опубл. 10.04.2015.

125. Ryzhova, O.G. Novel boron-modified oligosilazanes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, E.L. Gurkova // 1st Munich Forum on Functional Materials «Frontiers in Silicon Chemistry 2011». Book of abstracts. – Germany, Munich. – 2011. – P. 77.

126. Жукова, С.В. Новые бормодифицированные олигосилазаны / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, Э.Л. Гуркова // Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементарорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 112.

127. Стороженко, П.А. Синтез и физико-химические свойства амминборана / П.А. Стороженко, Р.А. Свицын, В.А. Кецко, А.К. Буряк, А.В.

Ульянов // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 7. – С. 1066–1071.

128. Frueh, S. Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride / S. Frueh, R. Kellett, C. Mallery, T. Molter, W.S. Willis, C. King'ondu, S.L. Sui // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 783–792.

129. Жукова, С.В. Исследование структурных особенностей предкерамических олигоорганосилазанов / С.В. Жукова, О.Г. Рыжова, М.Г. Кузнецова, П.А. Стороженко // VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Тезисы докладов. – Новочебоксарск, 2020. – С. 172.

130. Файнер, Н.И. Тонкие пленки карбонитридов кремния и бора: синтез, исследование состава и структуры / Н.И. Файнер, М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев // *Рос. хим. журн.* – 2001. – Т. 45, № 3. – С. 101–108.

131. Плеханов, А.Г. Получение высокопрозрачных пленок $\text{SiC}_x\text{NyO}_z\text{:H}$ плазмохимическим разложением газовой смеси 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилазана, кислорода и азота / А.Г. Плеханов, Н.И. Файнер, Е.А. Максимовский, В.Р. Шаяпов, И.В. Юшина, М.Н. Хомяков // *ЖОХ.* – 2019. – Т. 89, № 11. – С. 1786-1791.

132. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич // *Справочные материалы. МГУ имени М.В. Ломоносова, хим. факультет, кафедра органической химии.* – Москва. – 2012.

133. Hamada, K. Raman, Infrared and $^1\text{H-NMR}$ Spectra of hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane / K. Hamada, H. Morishita // *Spectrosc. Lett.: An Int. J. Rapid Commun.* – 2006. – P. 717-729.

134. Riedel, R. Chemical formation of ceramics / R. Riedel, W. Dressler // *Ceram. Int.* – 1996. – V. 22, № 3. – P. 233–239.

135. Galusek, D. In-situ carbon content adjustment in polysilazane derived amorphous SiCN bulk ceramics / D. Galusek, S. Reschke, R. Riedel, W. Dressler, Sajgalk, Z. Lenčėš, J. Majling // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19. – P. 1911-1921.

136. Blum, Y.D. Preceramic polymer pyrolysis, part 1: pyrolytic properties of

polysilazanes / Y.D. Blum, K.B. Schwartz, R.M. Laine // *J. Mater. Sci.* – 1989. – V. 24. – P. 1707-1718.

137. Ryzhova, O.G. Structural peculiarities of oligoboronsilazanes and nanoceramics on their basis / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, M.G. Kuznetsova, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, E.L. Gurkova. // 6TH European silicon days. Books of abstracts. – France, Lyon, 2012. – P. 172.

138. Shaw, W.J. In situ multinuclear NMR spectroscopic studies of the thermal decomposition of ammonia borane in solution / W.J. Shaw, J.C. Linehan, N.K. Szymczak, D.J. Heldebrant, C. Yonker, D.M. Camaioni, R.T. Baker, T. Autrey // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 7493-7496.

139. Stephens, F.H. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence / F.H. Stephens, V. Pons, R.T. Baker // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2613–2626.

140. Noth, H. ^{11}B NMR spectra of boranes with substituents of elements of the first period of the periodic system (in Ger.) / H. Noth, H. Vahrenkamp // *Chem. Ber.* – 1966. – V. 99. – P. 1049-67.

141. Noth, H. The cleavage of the Si-N bond by lewis-acidic boron compounds (in Ger.) / *Z. Naturforsch., B Anorg. Chem., Org. Chem.* – 1961. – V. 16, № 9 ю – P. 618-621.

142. Rzepa, H.S. An accessible method for DFT calculation of ^{11}B NMR shifts of organoboron compounds / H.S. Rzepa, S. Arkhipenko, E. Wan, M.T. Sabatini, V. Karaluka, A. Whiting, T.D. Sheppard // *J. Org. Chem.* – 2018. – P. 1-17.

143. Yeo, S. Promotional effects of oxygen-containing additives on ammonia borane dehydrogenation for polymer electrolyte membrane fuel cell applications / S. Yeo, Y. Kim, J.H. Lee, K. Kim, J.H. Jang, S.-A. Hong, S.-W. Nam, C.W. Yoon // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – P. 21786-21795.

144. Li, S.F. Polyacrylamide blending with ammonia borane: a polymer supported hydrogen storage composite / S.F. Li, Z.W. Tang, Y.B. Tan, X.B. Yu // *J. Phys. Chem.* – 2012. – V. 116. – P. 1544-1549.

145. Zhou, C. Dimethylaminoborane-modified copolysilazane as a novel

precursor for high-temperature resistant SiBCN ceramics / C. Zhou, H. Min, L. Yang, M. Chen, Q. Wen, Z. Yu // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34. – P. 3579-3589.

146. Weinmann, M. Synthesis and thermal behavior of novel Si-B-C-N ceramic precursors / M. Weinmann, T.W. Kamphowe, J. Schumacher // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 623-632.

147. Рыжова, О.Г. Исследование термической стабильности борнитридокремниевой керамики / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.В. Алексеенко // Менделеевский съезд XIX. Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – С. 543.

148. Ryzhova, O.G. Thermal stability study of oligoboronsilazanes and boron nitride silicon-containing ceramics on their basis / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev // *Proceedings 2011 World Congress on Engineering and Technology. Book of abstracts.* – China, Shanghai, 2011. – V. 3. – P. 285-288.

149. Song, Y.C. Synthesis and pyrolysis of polysilazane as the precursor of Si₃N₄/SiC ceramic / Y.C. Song, Y. Zhao, C. X. Feng, Y. Lu // *J. Mater. Sci.* – 1994. – V. 29. – P. 5745-5756

150. Жукова, С.В. Получение олигоборсилазанов для формирования аморфных керамических матриц SiBCN композиционных материалов // С.В. Жукова, М.Г. Кузнецова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко // XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. – Суздаль, 2022. – Т. 2. – С. 118.

151. Рыжова, О.Г. Цирконийолигометилгидридсилазан и нанокерамика на его основе / О.Г. Рыжова, А.И. Драчев, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова. // Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений, посвященный 90-летию академика М. Г. Воронкова». Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 110.

152. Ryzhova, O.G. New heat-resistant oligoorganoelementsilazanes with a

tantalum-, hafnium fragments / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, S.V. Petukhov. // 9th International Workshop on Silicon-based Polymers. Books of abstracts. – Moscow, 2013. – P. 89.

153. Ryzhova, O.G. Oligomethylhydridezirconium silazane - precursor for silicon nitride nanotubes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, A.I. Drachev, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, R.A. Sadykov. // 6TH European silicon days. Books of abstracts. – France, Lyon, 2012. – P. 173.

154. Gupta R.R. Chemical shifts and coupling constants for Silicon-29 / R.R. Gupta, M.D. Lechner // Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series. – 2008. – V. 35F. – 476 p.

155. Schraml, J. ^{29}Si NMR spectroscopy of trimethylsilyl tags / J. Schraml // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. – 1990. – V. 22. – P. 289-234.

156. Hoebbel, D. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigations on Si-O-Ti bonds in solutions of diphenylsilanediol and titanium-tetra-isopropoxide // D. Hoebbel, T. Reinert, H. Schmidt // JSST. – 1996. – V. 6. – P. 139-149.

157. Coleman, W.M. Determination of hydroxyl-containing compounds in synthetic fuels by silicon – ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry / W.M. Coleman, A.R. Boyd // Anal. Chem. – 1982. – V. 54. – P. 133-134.

158. Babonneau, F., Sorarù, G.D. & Mackenzie, J.D. ^{29}Si MAS-NMR investigation of the conversion process of a polytitanocarbosilane into SiC-TiC ceramics / F. Babonneau, G.D. Sorarù, J.D. Mackenzie // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. – P. 3664-3670.

159. Bechelany, M.C. In situ controlled growth of titanium nitride in amorphous silicon nitride: a general route toward bulk nitride nanocomposites with very high hardness / M.C. Bechelany, V. Proust, C. Gervais, R. Ghisleni, S. Bernard, P. Miele // Adv. Mater. – 2014. – P. 1-5.

160. Рыжова, О.Г. Титанолигометилсилазаны – перспективные прекурсоры высокотермостойкой мультикерамики / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, М.Г. Кузнецова, С.В. Петухов // XII

Андреановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». Тезисы докладов. – Москва, 2011. – С. 69.

161. Пат. 5171736 A US, МПК5 C04B 35/56. Preceramic organosilicon-boron polymers / D. Seyferth, H. Plenio. - № заявки 421,586; заявлено 16.10.1989; опубликовано 15.12.1992

162. Рыжова, О.Г. Полиорганосилазаны - настоящее и будущее / О.Г. Рыжова, А.Н. Поливанов, И.А. Тимофеев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2010. – № 10. – С. 47-56.

163. Тимофеев, П.А. Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов методом жидкофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами / П.А. Тимофеев, С.В. Резник, И.А. Тимофеев // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – Т. 137, № 1. – С. 26-29.

164. Сметюхова, Т.Н. Высокотемпературные коррозионностойкие керамические композиционные материалы на основе соединений системы (Si-B-C-N) (обзор) / Т.Н. Сметюхова, А.А. Бармин, Л.Е. Агуреев, Р.И. Рудштейн, И.Н. Лаптев, А.В. Иванов, Б.С. Иванов // Перспективные материалы. – 2022. – № 1. – С. 5-21.

165. Пат. RU 2603330 C2, МПК C04B 35/596. Способ получения многофункциональных керамоматричных композиционных материалов / И.А. Тимофеев, Е.А. Богачев, О.Г. Рыжова, С.В. Соколов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, Е.С. Сафонова. № заявки 2015108788/03; заявлено 13.03.2015; опубл. 27.11.2016.

166. Тимофеев, И.А. Особенности синтеза и свойства керамических SiBCN матриц композиционных материалов / И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.Г. Рыжова, С.В. Жукова // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Тезисы докладов. – Суздаль, 2012. – С. 289.

167. Timofeev, I.A. SiCN-nanowhiskers self-reinforcing CMC quasi-3D structure forming by PIP / I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, K.V. Mikhailovski, O.G.

Ryzhova, S.V. Zhukova // High Temperature Ceramic Matrix Composites 8. - Ceramic Transactions. – 2014. – V. 248. – P. 203-208.

168. Шестаков, А.М. Керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и модифицированных полиорганосилазанов / А.М. Шестаков, Н.И. Швец, В.А. Розененкова, М.А. Хасков // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 8. – P. 1066-1073.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Акционерное общество «КОМПОЗИТ»

Пионерская ул., д. 4, г. Королев, Московская область,
Россия, 141070

Телеграф БЕРЕЗА

тел. (495) 513-2028, 513-2329
канцелярия 513-2256, факс (495)516-0617

E-mail: info @ kompozit-mv.ru

ОКПО 56897835, ОГРН 1025002043813, ИНН / КПП 5018078448 / 501801001

08.08.23 исх. № 02-223

В Диссертационный совет 74.1.001.01
(Д 217.033.01)

105118, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38

Справка о внедрении результатов исследования

Использование пропитывающих олигометилгидридборосилазанов, синтезированных в диссертационной работе Жуковой С.В. на тему «Керамообразующие пропитывающие олигоорганосилазаны для нитридокремниевой и карбонитридокремниевой керамики: синтез, физико-химические исследования и разработка основ технологии», для создания керамических SiBCN матриц · углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) по PIP-технологии позволило получить материалы с высокими физико-механическими характеристиками и стойкостью к термоциклированию. Созданные УККМ превосходят ранее разработанные материалы с матрицей SiC по стойкости к термоциклическим нагрузкам и стойкости к окислительным воздействиям при температурах до 1300 °С, тогда как SiC матрица не обеспечивает в этих условиях защиту углеродной преформы. Например, образец УККМ с SiBCN матрицей после 120 термоциклов при температурах до 1300 °С полностью сохранил свою целостность. После проведения термоциклических испытаний не выявлено изменения геометрических размеров и локальных выкрашиваний, сколов, каверн на поверхности испытываемых образцов.

На основе проведенных в диссертационной работе Жуковой С.В. исследований также были созданы волокнообразующие олигоорганометаллосилазаны, которые стали прекурсорами при изготовлении керамических волокон состава SiCN, что говорит о возможности использования результатов диссертационной работы для будущего развития смежных направлений материаловедения.

Заместитель генерального директора,
кандидат технических наук



И.А. Тимофеев