

УДК 678.84

А.М. Шестаков<sup>1</sup>

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92

*Представлены основные типы керамообразующих кремнийорганических полимеров, общие способы их синтеза и физико-химические свойства. Описаны способы формования, отверждения и пиролиза полимеров-прекурсоров и влияние параметров процессов на состав, структуру и свойства керамики. Отдельно рассмотрены модифицирующие наполнители для керамообразующих полимеров, цели и способы их введения в прекурсор, особенности переработки композиций и свойства полученных продуктов.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, карбонитрид кремния, керамика, кремнийорганические полимеры, наполнители, нитрид кремния, отверждение, пиролиз, термоокислительная устойчивость, формование.

А.М. Shestakov<sup>1</sup>

## CERAMICS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS-PRECURSORS: METHODS OF PREPARATION AND PROPERTIES (review)

*The main types of preceramic organosilicon polymers, general methods of their synthesis and physical, and chemical properties are considered. Methods of shaping, curing and pyrolysis of polymers and the influence of process parameters on the composition, structure and properties of ceramics are described. Separately, the work considers modifying fillers for preceramic polymers, the goals and methods of their introduction into the polymer, the features of processing the compositions and the properties of the products obtained.*

**Keywords:** silicon carbide, silicon carbonitride, ceramics, organosilicon polymers, fillers, silicon nitride, curing, pyrolysis, thermal oxidative stability, shaping.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Безоксидная керамика на основе соединений кремния, таких как карбид кремния (SiC), оксикарбид кремния (SiCO), нитрид кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и их производные (SiCN, SiAlON и др.), находит широкое применение, в том числе в изделиях авиационной и ракетно-космической техники, благодаря своим высоким термостойкости и хемостойкости, а также превосходным механическим и электрическим свойствам [1–11]. Другой тип керамики, содержащей кремний в своем составе, – силикатная (оксидная) керамика. Она применяется в промышленности в качестве диэлектриков и в медицинской практике для восстановления (замещения) поврежденных твердых тканей (биокерамика). Традиционные способы получения керамики на основе кремния, основные из которых твердофазный синтез и золь-гель технология, являются либо высокоэнергосодержащими, либо трудоемкими с точки зрения обработки и формования готовых изделий. Так, в промышленности карбид кремния получают в результате твердофазной реакции нефтяного кокса с оксидом кремния (SiO<sub>2</sub>), протекающей при температуре 2000 °С.

Порошок кремния реагирует с азотом с образованием  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  в атмосфере восстановителя при температуре  $>1400$  °С. Золь-гель технология снижает энергозатраты производства, однако не облегчает процесс формования изделий [12, 13]. Такие материалы, как неорганические волокна, керамические защитные покрытия и керамические композиты, удобнее получать на основе керамообразующих полимеров-прекурсоров, используя следующие способы их переработки: литье под давлением, экструзия, прессование, пленочное литье, вытягивание волокон и др.

Кремнийорганические полимеры применяются для получения керамики в течение последних 50 лет [14]. В целом многостадийный процесс изготовления керамики на основе кремнийорганических полимеров включает последовательные стадии отверждения (межмолекулярной сшивки) и пиролиза полимера-прекурсора, а также кристаллизацию полученного керамического остатка. В начале 1970-х гг. уже получены первые неорганические волокна состава  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  на основе кремнийорганических полимеров [14]. В настоящее время наряду с керамикой бинарного состава ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, BN, AlN) на основе полимеров-прекурсоров изготавливают керамику состава SiCO, SiCN, BCN, SiBCN, а также силикатную керамику [15, 16]. Интересен такой факт, что кремнийорганические полимеры могут являться источниками кремния, который, взаимодействуя с активными наполнителями, в процессе пиролиза образует силикатную керамику. Наполнители легче диспергируются в растворе кремнийорганического полимера, чем в твердых высоковязких системах, что в свою очередь облегчает диффузию и снижает, таким образом, энергию активации реакций, приводя к уменьшению температуры спекания.

Керамика, полученная на основе полимеров-прекурсоров (PD-керамика), обладает повышенными термомеханическими свойствами в отношении ползучести, окисления, кристаллизации и фазового разделения до температуры 1500 °С и более. В частности, недавние исследования показали, что керамика состава SiBCN сохраняет свой состав и структуру в инертной среде вплоть до температуры 2200 °С, что обусловлено, как полагают авторы работы [17], ее аморфной структурой и высокими значениями энергий активации процессов кристаллизации и твердофазных реакций нитрида кремния с углеродом.

В данной статье кратко представлена информация о типах и способах синтеза кремнийорганических полимеров, используемых в качестве прекурсоров керамики. Освещены необходимые процессы формования полимеров, отверждения, пиролиза и кристаллизации керамического продукта, а также влияние на структуру и свойства керамики процессов переработки полимеров-прекурсоров. Отдельно рассмотрено применение керамообразующих кремнийорганических полимеров в аддитивных технологиях производства («синтеза») изделий – методе трехмерной печати (3D-печати), а также свойства и возможные области использования керамики различного типа, полученной на основе полимеров-прекурсоров.

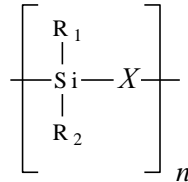
Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### **Керамообразующие (прекерамические) кремнийорганические полимеры**

Молекулярная структура и тип прекерамического полимера-прекурсора влияют не только на состав, но и на число фаз, фазовое распределение и микроструктуру керамического продукта, полученного на его основе. Исходя из этого, весь комплекс химических и физических свойств PD-керамики можно варьировать в широком диапазоне путем выбора прекерамического полимера требуемого состава и молекулярной структуры. Таким образом, синтез прекерамических полимеров является одним из ключевых вопросов в области разработки PD-керамики [18].

Успехи в области получения кремнийсодержащей PD-керамики таких составов, как SiCO и SiCN, обусловлены наличием прочной химической связи между атомами кремния и углерода в молекулах кремнийорганических полимеров, препятствующей удалению углерода в виде низкомолекулярных углеводородов в процессе пиролиза в инертной среде. Следует отметить, что PD-керамика может быть получена при относительно низких температурах, так как процесс пиролиза, а следовательно, и превращение полимера в керамический продукт, как правило, полностью завершается при температуре, не превышающей 1100 °С.

Предельно упрощенно общая формула кремнийорганического полимера, пригодного для использования в качестве прекурсора PD-керамики, выглядит следующим образом:



При этом существует два основных элемента для молекулярного дизайна прекерамического полимера: группа X в основной полимерной цепи и заместители (R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>) при атомах кремния. Изменение группы X позволяет переходить к различным классам кремнийорганических соединений, например от полиорганосиланов (X: Si) к полиорганосилоксанам (X: CH<sub>2</sub>), полиорганосилоксанам (X: O), полиорганосилазанам (X: NH) и полиорганосилилкарбодиимидам (X: [N=C=N]). От типа функциональных групп (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>) при атомах кремния зависят растворимость полимера, его химические, реологические свойства и термостойкость. Обычно заместителями являются водород либо органические алифатические и ароматические группы. Особое значение для успешной переработки кремнийорганического полимера в PD-керамику имеют его растворимость, термостойкость и зависимость вязкости раствора или расплава полимера от температуры. Кроме того, количество углерода, которое будет содержать в своем составе PD-керамика, в значительной степени зависит от типа органических заместителей (боковых групп) при атомах кремния в полимере.

Исходными веществами для синтеза большинства керамообразующих кремнийорганических полимеров являются органохлорсиланы общей формулы R<sub>x</sub>SiCl<sub>4-x</sub> (где x=0–3; R – органический заместитель) из-за их коммерческой доступности и относительно низкой стоимости (рис. 1).

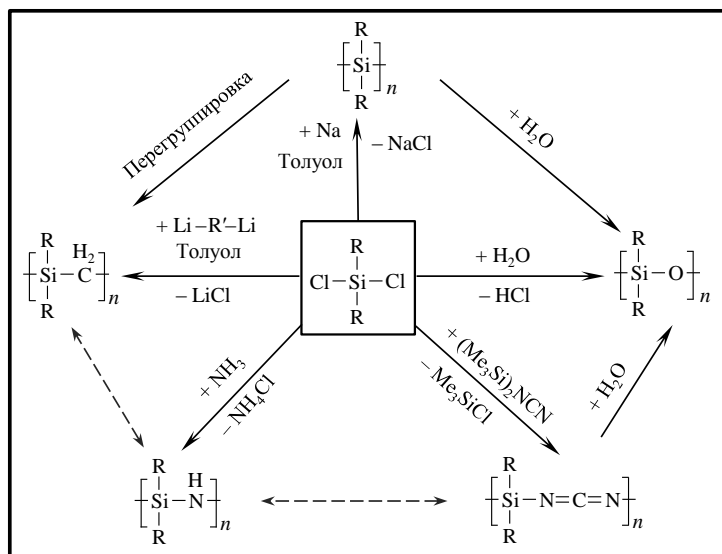


Рис. 1. Синтез керамообразующих кремнийорганических полимеров [18]

Одна из основных стадий процесса перехода от прекерамического полимера к PD-керамике – пиролиз полимера в контролируемой атмосфере, для успешного осуществления которого прекерамический полимер должен иметь: высокую молекулярную массу (для снижения потерь вещества в результате улетучивания низкомолекулярных компонентов); подходящие для формования реологические свойства и реакционноспособные функциональные группы, необходимые для отверждения полимера.

Важной характеристикой PD-керамики является содержание свободного углерода (иногда достаточно высокое) в основной фазе на основе оксида или нитрида кремния, которое определяется типом органических боковых групп у атомов кремния в прекерамическом полимере. Рядом авторов [19, 20] высказано предположение, что наличие избытка углерода негативно отражается на механических свойствах керамики и ее термостойкости, в частности на устойчивости к кристаллизации и окислению. Однако в последние годы установлено, что в определенных условиях при высоком содержании углерода керамика составов SiCO и SiCN проявляет повышенную стойкость к кристаллизации и деструкции [18, 21, 22].

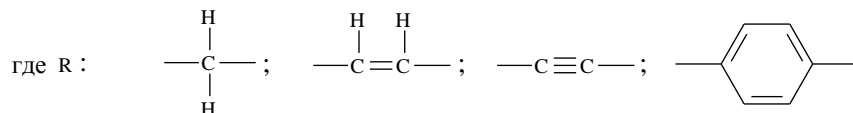
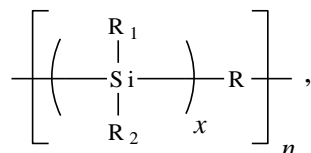
#### *Полиорганосиланы*

Полиорганосиланы – полимеры (олигомеры), основная цепь которых состоит из атомов кремния (связи Si–Si) с боковыми заместителями. Интерес к ним возник относительно недавно в связи с открытием их фотопроводимости, люминесценции и других свойств (наряду с высокой термостойкостью), обусловленных сопряжением химических  $\sigma$ -связей. Полиорганосиланы находят применение в качестве функциональных материалов, таких как полупроводники, фоторезисторы, а также как прекурсоры карбидокремниевой PD-керамики.

Первый синтез полидифенилсилана описан в работах [23, 24] и относится к 1921 г. Полимер синтезирован по реакции Вюрца из дифенилдихлорсилана в присутствии металлического натрия в толуоле. Позднее получен еще ряд гомо- и сополимеров аналогичной структуры. В настоящее время, несмотря на все достижения в области химии полисиланов, метод Вюрца остается наиболее широко используемым для синтеза полимеров такого типа. В работах [25, 26] предложен альтернативный способ синтеза полисиланов, основанный на каталитическом дегидрировании и олигомеризации гидросиланов в присутствии комплексов переходных металлов.

#### *Полиорганокарбосиланы*

Способ синтеза полиорганокарбосиланов из полиорганосиланов путем их термической перегруппировки предложен авторами в работе [27]. Приведем упрощенную общую формулу полиорганокарбосиланов, которые могут использоваться в качестве прекурсоров  $\beta$ -SiC-керамики:



В действительности полиорганокарбосиланы обладают более сложной (часто высокоразветвленной) структурой, содержат, наряду со связями Si–C, связи Si–Si и т. д. Структура полимера во многом определяет и выход керамического продукта.

Синтезированы полимеры, содержащие сопряженные  $\pi$ -связи, путем реакций термической циклополимеризации, полимеризации с раскрытием цикла и др., а также полимеры, содержащие атомы металлов (Hf, Ti, Zr, Al) [18]. Так, в работах [28–30] описан синтез и подробно изучены состав, особенности молекулярной структуры, свойства наногафний- и наноцирконийолигокарбосиланов, которые предназначены не только для получения керамики, но и для стабилизации ее высокопрочной ультрамелкодисперсной структуры при повышенных температурах.

Большой объем исследований проведен в области получения на основе полиорганосилоксанов неорганических карбидокремниевых волокон (SiC-волокон) [18].

### *Полиорганосилоксаны*

Полиорганосилоксаны (силиконы) широко используются в качестве конструкционных материалов и герметиков. Они имеют достаточно низкую стоимость, в большом ассортименте представлены на рынке и обладают ценными химическими, физическими и электрическими свойствами. Основным методом синтеза полисилоксанов – гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов.

Авторами работ [31, 32] получен новый класс полиорганосилоксанов с высоким удельным содержанием кремния путем поликонденсации  $\alpha, \omega$ -функциональных линейных силанов, а также при полимеризации с раскрытием цикла кремнийсодержащих циклических эфиров. Такие материалы сочетают полезные свойства полисиланов и полисилоксанов.

Определенный интерес в качестве прекерамических полимеров представляют разветвленные полиорганосилсесквиоксаны различной структуры.

Последние исследования свойств обогащенной углеродом (содержание углерода не менее 20% (по массе)) керамики состава SiCO, полученной на основе полисилоксанов, показали, что она обладает более высокими термостойкостью и стойкостью к кристаллизации, чем ожидалось первоначально [22].

Сшитые полисилоксаны (кремнийорганические смолы) могут быть получены по золь-гель технологии при гидролитической поликонденсации смесей кремнийсодержащих алкоксидов различного строения [33–35]. Прекурсорами традиционно являются модифицированные кремнийсодержащие алкоксиды общей формулы  $R_xSi(OR')_{4-x}$ , отверждение (сшивка) которых приводит к получению соответствующих кремнийорганических смол:  $R_xSiO_{(4-x)/2}$ , где R – алкильная, аллильная или арильная группа, а R' – как правило,  $CH_3$ - или  $C_2H_5$ -группа. Золь-гель технология позволяет контролировать состав исходной кремнийорганической смолы, полученной на основе различных кремнийорганических алкоксидов, – прекурсора для стехиометрической либо нестехиометрической (обогащенной кремнием или углеродом) SiCO-керамики. Кроме того, золь-гель технология предоставляет возможность гомогенно распределить в прекерамическом полимере атомы Al, Ti или B при использовании алкоксидов соответствующих металлов. Недостатками данной технологии являются слабый контроль вязкости реакционной системы, что ограничивает применение некоторых способов формования композиций (экструзия, литье под давлением и др.), а также значительная усадка композиции в процессе сушки, приводящая к образованию трещин в образце материала [18].

### *Полиорганосилазаны*

Отдельные сообщения о синтезе и свойствах силазанов и полисилазанов периодически появлялись в научной литературе в период с 1885 по 1957 г. Однако все они относились главным образом к получению циклических олигосилазанов. Начиная с 1960-х гг. появляется информация об олиго- и полисилазанах как аналогах силоксанов

и прекурсорах карбонитрида кремния. В настоящее время интерес к силизанам обусловлен, как правило, использованием их в качестве силилирующих агентов в химическом синтезе и прекурсоров для получения керамики путем паро-, жидко- и твердофазного пиролиза [18, 36].

Основной способ синтеза полиорганосилазанов – аммонолиз кремнийорганических хлоридов, предложенный впервые авторами работы [37] в 1964 г., а 10 годами позже другие авторы [38] сообщили о возможности изготовления неорганических волокон на их основе. Эти работы заложили фундамент для новых исследований, направленных на получение полисилазанов и керамических материалов на их основе.

Синтез полисилазанов может осуществляться путем взаимодействия органохлорсиланов с аммиаком или различными первичными аминами, однако оба метода достаточно сложны в отношении разделения полученного полимера и низкомолекулярных твердых продуктов реакции, таких как  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{H}_3\text{NRCI}$ .

Известно [18], что высокая молекулярная масса прекерамического полимера обуславливает высокий выход изготовленной на его основе керамики. В связи с этим предложено несколько методов получения полисилазанов с высокими молекулярной массой и степенью сшивки. Значительное число работ посвящено превращению олигомерных силизанов в нелетучие прекурсоры. Один из таких способов предложен в 1984 г. в работе [39] и заключается в использовании гидрида калия как основного катализатора для депротонирования  $\text{NH}$ -групп, смежных с  $\text{SiH}$ -группами в полисилазане. Другой интересный способ рассмотрен в работах [40, 41]. В его основе лежит сшивка олигосилазанов в присутствии комплексов переходных металлов. Предложена также модификация силизановых олигомеров мочевиной или изоцианатсодержащими соединениями с целью улучшения физико-химических свойств олигосилазанов. Авторы работы [42] получили полимочевиносилазаны в результате реакции взятых в различных молярных соотношениях мочевины и циклоолигосилазана структуры  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{NH}]_n$ , полученного реакцией аммонолиза метилдихлорсилана. Взаимодействием циклического олигометилвинилсилазана с изоцианатами синтезированы полимочевинометилвинилсилазаны. Установлено, что вязкость таких продуктов можно варьировать в широком диапазоне, изменяя количество изоцианата от 2 до 6% (по массе).

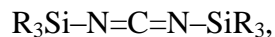
Значительный интерес представляют полиорганосилазаны, имеющие в цепях макромолекул атомы металлов, так как известно, что свойства образующейся на их основе керамики значительно выше, чем свойства карбидной и нитридной керамики на основе кремнийорганических полимеров, их не содержащих [43]. В работе [44] исследован процесс термодеструкции синтезированных полиметилэлементосилазанов с атомами титана и циркония. Установлено, что атомы  $\text{Ti}$  в силизановой матрице ускоряют процесс термодеструкции и способствуют более полному удалению углерода и водорода, что характерно для процессов нитридации и оксидации прекерамических полимеров при их конверсии в неорганические соединения. При наличии атомов  $\text{Zr}$  в полимере одновременно с нитридацией и оксидацией полимера в условиях термодеструкции протекают процессы карбидизации.

В настоящее время ряд полисилазанов и их производных выпускается промышленностью [45]. Они находят применение в качестве высокотемпературных клеев, диэлектриков, антивандалных покрытий и как прекурсоры для получения высокотермостойкой керамики на основе карбонитрида кремния [46–54]. Широко известными производителями полисилазанов являются АО «ГНИИХТЭОС» (Россия) и зарубежные компании Kion Corp. (США), Clariant (Швейцария) и др., чей ассортимент включает продукты таких марок, как «Гидросил-01», «Полисил-01», «Полисил-04», Polysilazane НТТ 1800, Ceraset<sup>®</sup> Polysilazane 20, Ceraset<sup>®</sup> Polyureasilazane [18].

*Полиорганосилилкарбодиимиды*

Полиорганосилилкарбодиимиды являются еще одним типом кремнийорганических полимеров, более термостойких по сравнению с аналогичными полиорганосилазанами, которые позволяют получать керамику состава SiCN. С ранними работами (начиная с 1960-х гг.) по синтезу силилкарбодиимидов можно ознакомиться в обзоре [55]. Первые синтезы полисилилкарбодиимидов, содержащих чередующиеся [Si–N=C=N]-группы, описаны в работах [56, 57].

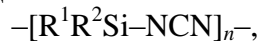
Ряд исследований [58, 59] показал, что бис(триметилсилил)карбодиимид сам по себе является удобным исходным компонентом для синтеза других карбодиимидов по его реакции с органохлорсиланами:



где R=CH<sub>3</sub>.

В 1997 г. впервые опубликована информация о термической деструкции полиорганосилилкарбодиимидов и получении на их основе SiCN-керамики. Способ изготовления SiCN-керамики, включающий карбодиимидолиз органохлорсиланов – одностадийную реакцию в инертной среде, катализируемую пиридином, является достаточно недорогим и дает большой количественный выход целевого продукта. При использовании в процессе синтеза в качестве исходных компонентов органохлорсиланов могут быть получены циклические или линейные полиорганосилилкарбодиимиды, в то время как органотрихлорсиланы обеспечивают получение высокоразветвленных полисилсесквикарбодиимидов. Реакция тетрахлорсилана с бис(триметилсилил)карбодиимидом и последующая термообработка продукта реакции – высокосшитого полимера – приводят к получению карбонитридов составов SiC<sub>2</sub>N<sub>4</sub> и Si<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>.

Относительно недавно [60] появились сведения о синтезе стабильных на воздухе линейных полисилилкарбодиимидов с повышенным содержанием углерода:



где R<sup>1</sup> – фенил; R<sup>2</sup> – фенил, метил, винил или H.

Высокое содержание углерода в полимере, а следовательно, и в керамическом продукте, повышает температурные интервалы деструкции и кристаллизации SiCN-керамики [18]. Авторами работы [61] разработан метод синтеза силилкарбодиимидсилазановых полимеров поликонденсацией бис(триметилсилил)карбодиимид с метилфенилдихлорсиланом и циклосилазанами. Методами ИК- и ЯМР(<sup>1</sup>H)-спектроскопии установлено, что силазановые звенья встраивались в цепи полимеров в виде линейных и напряженных циклодисилазановых фрагментов. Силазановые фрагменты уменьшают потери массы полимеров при термодеструкции на 7–13%. Кроме того, введение таких фрагментов расширяет возможности сшивки полимеров за счет участия более активных заместителей у атомов кремния.

**Керамообразующие полимерные композиции**

Керамообразующие композиции на основе кремнийорганических полимеров различных типов и низкомолекулярных соединений позволяют получать прекурсоры оптимального состава с требуемым комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих удобство их переработки в керамику.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан ряд смесевых керамообразующих композиций на основе кремнийорганических полимеров и низкомолекулярных соединений, используемых

в качестве сшивающих агентов. Так, известны композиции на основе поликарбосилана и олигосилазанов различного химического строения, в том числе содержащих атомы тугоплавких металлов (Ti, Zr) [62–64]. Наличие реакционноспособных функциональных групп в молекулах поликарбосилана и олигосилазана обеспечивает отверждение композиций при температуре 150–300 °С и выход керамического остатка после пиролиза в среде аргона не менее 75% (по массе). По данным рентгенофазового и химического анализа основной фазой полученной керамики является рентгеноаморфный карбид кремния [62].

Следует отметить, что во ФГУП «ВИАМ» получены и прекерамические составы, состоящие из поликарбосилана и мономерно-олигомерной композиции на основе сложных эфиров метакриловой кислоты. Такие составы эффективно отверждаются в диапазоне температур от 150 до 300 °С с образованием сетчатых блок-сополимеров, пиролиз которых приводит к получению аморфной керамики нестехиометрического состава с включениями микрокристаллического карбида кремния [65, 66].

Отверждение поликарбосилана проводят также в его смеси с низкомолекулярными бифункциональными органическими соединениями. В этом отношении исследованы композиции поликарбосилана с 2,2'-диаллилбисфенолом А и бисмалеимидом. В работах [67, 68] представлены результаты исследований процессов отверждения и пиролиза таких композиций, а также элементного и фазового составов полученной керамики, выход которой был на 30% больше выхода пиролизата чистого поликарбосилана и составлял 77–80% (по массе) в зависимости от состава исходной смеси.

Современные исследования направлены на разработку новых методов синтеза, позволяющих получать недорогие функциональные кремнийорганические полимеры, и установление взаимосвязей между молекулярной структурой полимера и свойствами PD-керамики.

Важно отметить, что пиролиз кремнийорганических полимеров в контролируемой атмосфере и заданном температурном режиме является недорогим и удобным способом получения керамических материалов, в том числе композиционных, с заданной микроструктурой и требуемыми физико-химическими свойствами, успех достижения которых определяется главным образом правильным выбором соответствующего кремнийорганического прекурсора [69].

## Переработка керамообразующих полимеров

### *Наполнители для керамообразующих полимеров*

Процесс превращения полимера в керамику сопровождается выделением газов, объемной и линейной (20–30%) усадкой, образованием микро- и макропор (рис. 2). Это обычно приводит к наличию серьезных дефектов в материале, таких как трещины и поры, что делает прямое превращение прекерамического полимера в монолитную керамику практически недостижимым, за исключением тех случаев, когда размер изделия не превышает нескольких сотен микрометров (волокна, покрытия, пены). Отметим, однако, что в 2010 г. предложен особый метод получения бездефектных (монолитных) изделий из PD-керамики. Специально подготовленный материал пропитывали жидким керамообразующим полимером (например, полиорганосилазаном) с целью получения полимерного композиционного материала, который механически обрабатывали для придания ему нужных геометрической формы и размера. Пиролиз полимерного композита приводит к изготовлению монолитной керамики с минимальным количеством пор и иных дефектов. Материал-наполнитель в данном случае обеспечивает беспрепятственное удаление пиролизных газов без создания зон избыточного давления [18].

В настоящее время введение наполнителей остается основным путем, позволяющим получать монолитные изделия, размеры которых ограничены лишь размерами печей для пиролиза. Наполнители, добавляемые в прекерамические полимеры перед их формованием, могут быть различными как по природе (полимерные, металлические, керамические), так и по форме и размеру (нано- и микропорошки, пластины, нанотрубки, нановолокна, рубленые или непрерывные волокна). Введение наполнителей обычно служит нескольким целям и обладает комплексным эффектом. Во-первых, наполнители могут быть инертными, т. е. они не реагируют с прекерамическим полимером, оставаясь в исходном виде в керамическом остатке (рис. 2). Типичный пример таких наполнителей – порошки карбида и нитрида кремния, которые добавляют для уменьшения усадки материала при пиролизе и снижения количества грубых дефектов (трещин и макропор) посредством легкого удаления пиролизных газов. Кроме того, горячее прессование композиции на основе смеси органосилазана с порошком нитрида кремния приводит к формированию микро-/нанокомпозитов, в которых наночастицы карбида кремния локализованы как снаружи, так и внутри кристаллитов.

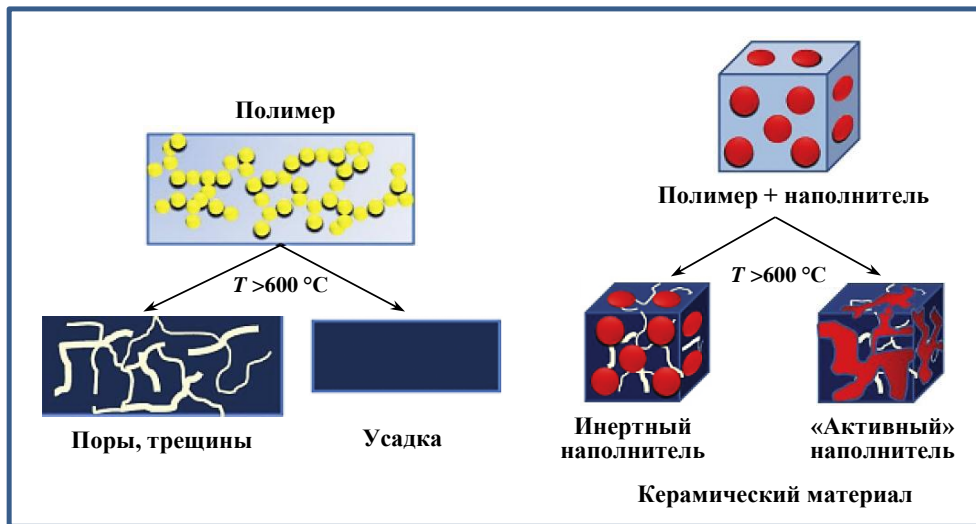


Рис. 2. Модифицирующее действие наполнителей [18]

Керамические порошки могут составлять основной объем конечного материала. В этом случае прекерамический полимер играет роль связующего, обеспечивая за счет высокого выхода керамического остатка достижение в процессе спекания более высокой плотности конечной керамики по сравнению с «традиционными» органическими полимерными связующими. Применение прекерамических полимеров в качестве агентов спекания позволяет снизить величину давления, необходимого в процессе изготовления монолитной керамики на основе нитрида кремния и диборида циркония.

В некоторых случаях присутствие PD-керамики в качестве отдельной фазы между кристаллитами улучшает такие свойства материала, как сопротивление ползучести при высоких температурах, коррозионная стойкость, прочность, за счет ингибирования роста кристаллитов в процессе спекания. В работе [70] показано, что при получении неорганических нановолокон с использованием в качестве связующего прекерамического полимера, образуются пористые структуры с большой удельной площадью поверхности.

Следует также отметить, что введение в прекерамические полимеры порошков металлов позволяет повысить износостойкость и коррозионную стойкость композитов. Функциональные наполнители, такие как дисилицид молибдена и силицид железа,

добавляют с целью придания материалу необходимых свойств, например электропроводности или магнитных свойств. Кроме того, наполнители добавляют для получения керамики с заданным значением температурного коэффициента линейного расширения для ее использования в качестве материала-уплотнителя или покрытия на металлах [71–73].

Второй тип наполнителей для прекерамических полимеров – «активные» наполнители на основе металлов или интерметаллидов, которые могут вступать в химическое взаимодействие с газообразными продуктами пиролиза, газовой средой или керамическим остатком, образуя карбиды, нитриды, оксиды, силициды металлов (рис. 2). В данном направлении проведено большое число исследований [74–76], основная идея которых – получение изделий с минимальными отклонениями от заданной формы, так как образование таких соединений металлов сопровождается объемным расширением (до 50%), что в свою очередь снижает процент усадки материала. Однако показано, что остаточная пористость всегда остается в конечном материале [76]. Изделия сложных форм и больших размеров могут быть получены при достаточно низких температурах (<1500 °С), при этом их свойства в значительной мере зависят от типа и количества введенного «активного» наполнителя и степени протекания химической реакции. Карбиды переходных металлов, такие как NbC, Mo<sub>2</sub>C, WC, образующиеся в процессе пиролиза, существенно улучшают твердость PD-керамики. Добавление графитового порошка к силоксанам приводит, в результате его реакции с кремнием (реакция карбо-термического восстановления), к образованию SiC-керамики.

Наполнители на основе оксидов могут быть как инертными, так и «активными» – в зависимости от среды и температуры пиролиза, а также их размера. В данном случае процесс пиролиза в инертной среде приводит к образованию частиц металлов, силицидов, карбидов и нитридов за счет реакции восстановления с углеродом, присутствующим в прекерамическом полимере. В некоторых случаях предпочтительнее использовать оксиды металлов, так как они не являются пирофорными, в отличие от самого металла, а следовательно, с ними можно безопасно работать на воздухе. Оксидную керамику получают на воздухе, ввиду того, что микропорошок α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остается инертным до температуры 1400 °С, а после его смешения с полисилоксаном образует муллит при температуре >1500 °С. При использовании микропорошка γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакция с диоксидом кремния протекает уже при температуре до 1250 °С и приводит к формированию однофазной керамики на основе муллита при температуре 1350 °С, размеры кристаллитов которой не превышают 300 нм. Таким путем могут быть получены и керамики других составов (SiAlON, волластонит, кордиерит) с высокой степенью контроля микроструктуры конечной кристаллической фазы. Органоглины также используют в качестве наноразмерного реакционноспособного наполнителя, хотя отжиг органической фазы препятствует формированию монолитной керамики. Кроме того, углеродные нановолокна и нанотрубки добавляют в прекерамические полимеры с целью модификации электрических и механических свойств материала. В этом случае возможность переработки прекурсора в расплаве или растворе необходима для обеспечения хорошего диспергирования наполнителя в объеме керамической матрицы.

В качестве наполнителей используют и полимеры, которые служат «жертвенным» материалом, полностью разрушающимся в процессе пиролиза, приводя к образованию пор, размер и количество которых зависят от свойств исходного наполнителя. Особенно интересен в этом отношении способ создания большой объемной пористости, основанный на совмещении расширяющихся полимерных микросфер с силоксанами. При нагревании до температуры, не превышающей, как правило, 150 °С, микросферы, находясь в расплаве кремнийорганической смолы, расширяются, увеличивая свой объем в 4–8 раз [18, 77–79].

*Формование и отверждение*

Описанные в предыдущих разделах прекурсоры керамики являются полимерами и сохраняют комплекс свойств, характерных для полимеров при температуре, позволяющей их переработать в изделия путем формования. К ним могут быть применены различные способы формования, некоторые из которых уникальны для полимеров, другие удобнее применять к полимерам, чем керамическим порошкам или пастам. Использование прекерамических полимеров имеет также важные технологические преимущества перед другими методами, например перед золь-гель технологией. Прекерамические полимеры не создают проблем с сушкой, обычно затрудняющей процесс получения монолитных изделий, могут быть переработаны в расплаве без применения легко воспламеняющихся растворителей, а их растворы устойчивы при хранении. Однако следует отметить, что золь-гель технология широко используется для изготовления керамики состава SiOC, а также удобна при применении методов жидкофазного формования при нанесении покрытий, вытягивании волокон или пропитке различных наполнителей [18, 80].

К преимуществам использования полимерных прекурсоров относится также и то, что механическая обработка изделия происходит до пиролиза, в результате чего устраняются проблемы, связанные с возможным разрушением готового керамического изделия и необходимостью применения специального инструмента. Прекерамические полимеры позволяют легко соединить (склеить) отдельные детали при низкой температуре, упрощая процесс изготовления изделия перед его тепловой обработкой. Таким образом, все способы формования изделий из пластических масс (RTM-технология – resin transfer molding technology, прямое прессование, вытягивание волокон, экструзия, литье под давлением и др.) могут использоваться для формования керамообразующих полимеров (рис. 3).

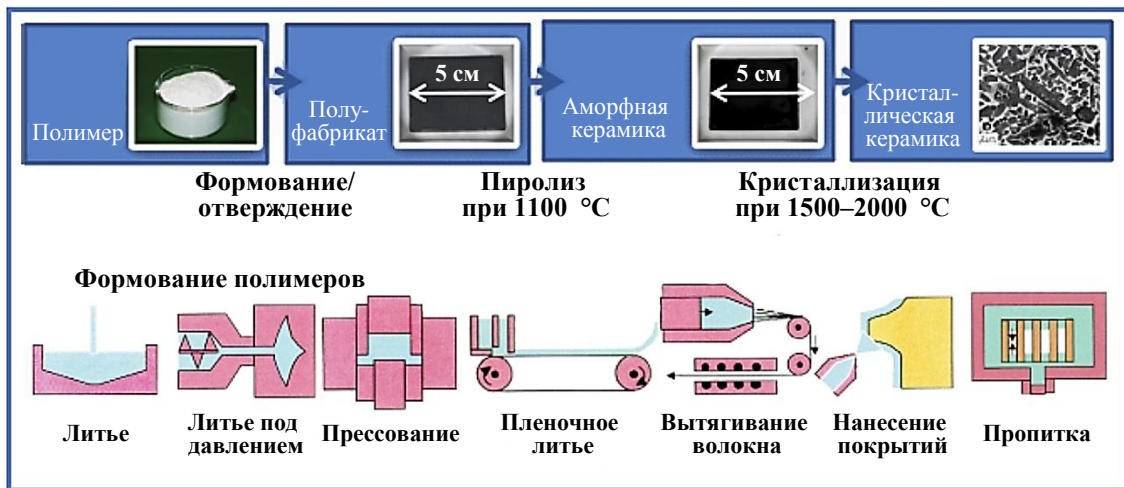


Рис. 3. Способы формования и переработка прекерамических полимеров [18]

Например, вытягивание волокон легко осуществляется путем подбора необходимых реологических свойств полимера модификацией его молекулярной структуры. Силоксаны могут быть насыщены оксидом углерода (IV) – данный процесс используется в промышленности для получения микропористых пластмассовых деталей, а последующий пиролиз приводит к изготовлению высокопористых керамических пен. Керамические композиционные материалы часто получают, применяя полимерную технологию (PIP-процесс), которая значительно проще и экологически безопаснее процесса

химической газофазной инфильтрации (CVI-процесса). Возможность прямого получения определенных наноструктур (нити, ленты, трубки и др.) в процессе пиролиза, содержащих катализатор керамообразующих полимеров, – также одна из важных их особенностей. Даже само формирование большого числа пор в процессе пиролиза используется для создания материалов с высокими адсорбционными свойствами [18, 81–83].

Керамообразующие полимеры могут быть жидкими или твердыми – в зависимости от их молекулярной массы и структуры. В том случае, если полимеры твердые, их растворяют в органических растворителях или расплавляют при достаточно низких температурах (<150 °С). Это позволяет получать более «тонкие», чем в случае применения керамических порошков, детали.

Обычно используются прекерамические полимеры, которые являются либо отверждающимися (способными к межмолекулярной сшивке) жидкостями, либо плавкими и отверждающимися или неплавкими, но растворимыми твердыми веществами. Важное требование, предъявляемое к керамообразующим полимерам и обеспечивающее процесс получения из них готовых изделий, – сформованный полимер должен являться термореактивным материалом, способствующим сохранению формы изделия в процессе пиролиза. С этой целью в состав молекул керамообразующих полимеров включают реакционноспособные функциональные группы (Si–H, Si–OH, Si–винил), придающие термореактивные свойства полимерам посредством протекания реакций поликонденсации или полиприсоединения при температурах, как правило, не более 200 °С (термическая межмолекулярная сшивка). Температуру сшивки можно уменьшить путем введения катализаторов, что также способствует меньшему испарению низкомолекулярных фракций полимера, снижению пористости отвержденного материала и увеличению выхода керамического остатка. Низкое содержание пор также может быть получено в результате процесса отверждения прекурсора при повышенном давлении. Использование катализатора часто позволяет проводить отверждение полимера непосредственно в процессе его формования в изделие. Однако следует отметить, что степень сшивки существенно влияет на реологические свойства прекурсора, поэтому ее необходимо тщательно контролировать, особенно при использовании методов пластического формования. Отверждение лазером успешно применяется для быстрого прототипирования при создании деталей сложных форм [18, 84–87].

Кроме простой термообработки, отверждение сформованного полимера осуществляется и другими способами. Наиболее используемый в этом отношении метод – окислительное отверждение, однако он приводит к значительному накоплению кислорода (~15% (по массе)) в конечной керамике и, как следствие, снижению ее термостойкости. Отверждение под действием электронных или  $\gamma$ -лучей позволяет получить практически бескислородную керамику, но глубина проникания лучей обычно ограничивает применение данного метода для объектов больших геометрических размеров. К основной цепи прекерамического полимера могут быть привиты функциональные группы, реагирующие под действием УФ-излучения. Такие УФ-отверждаемые прекурсоры обычно применяются для получения микроизделий и волокон. Известны способы отверждения полимеров при низких температурах (<200 °С) с использованием реакционноспособных газов, таких как аммиак, тионилхлорид, оксид азота (IV), оксид азота (II), галогенированные или ненасыщенные углеводороды. Дополнительно можно отметить, что некоторые прекурсоры, например кремнийорганические смолы, содержащие SiOH-группы, могут быть отверждены путем помещения сформованного из них изделия в сильнощелочной раствор [18, 88, 89].

Важно отметить, что при введении в прекерамический полимер наполнителя (в случае высоконаполненных композиций) операция отверждения не всегда является

необходимой – очень часто в таких случаях твердые частицы наполнителя меняют реологию композиций настолько, что ограничивают их течение, поддерживая тем самым форму изделия на протяжении всего процесса термообработки.

### Заключения

Рассмотрены основные типы керамообразующих кремнийорганических полимеров, способы их синтеза и физико-химические свойства. Достижения в области синтеза кремнийорганических полимеров способствуют получению продуктов различного строения. Показаны зависимость состава и свойств керамики, а также широкие возможности их регулирования путем подбора необходимого полимерного прекурсора.

Полимерная природа кремнийорганических прекурсоров позволяет применять к ним весь комплекс методов формования, используемых в технологии переработки полимеров, что упрощает процесс получения керамических изделий сложных геометрических форм. Наличие реакционноспособных функциональных групп в молекулах прекурсоров допускает использование различных (как химических, так и физических) способов их отверждения. Состав и структура керамики определяются технологическими параметрами процессов переработки прекурсоров.

Следует отметить опыт использования модифицирующих наполнителей различной природы в керамообразующих композициях, цель применения которых – регулирование макро- и микроструктуры керамики, ее механических и физических свойств.

Обобщая весь опыт отечественных и зарубежных исследований в области PD-керамики, необходимо подчеркнуть, что это особый тип высокотехнологичных керамических материалов с уникальным комплексом свойств, а возможности их «тонкого» регулирования открывают широкий спектр областей применения таких материалов.

### Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.С., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. №6. С. 70–81.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.

9. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №2. С. 5–9.
10. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
11. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
12. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview // Journal of Advanced Ceramics. 2019. Vol. 8. No. 4. P. 457–478.
13. Zhao Zh., Li K., Li W. et al. Preparation, ablation behavior and mechanism of C/C–ZrC–SiC and C/C–SiC composites // Ceramics International. 2018. Vol. 44. No. 7. P. 7481–7490.
14. Colombo P., Riedel R., Soraru G.D., Kleebe H.K. Historical Review of the Development of Polymer Derived Ceramics (PDCs) // Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications. Pennsylvania: DEStech Publications Inc. Lancaster, 2010. P. 1–13.
15. Du B., Hong Ch., Zhang X. et al. Preparation and mechanical behaviors of SiOC-modified carbon-bonded carbon fiber composite with in situ growth of three-dimensional SiC nanowires // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38. No. 5. P. 2272–2278.
16. Zhang L., Pei L., Li H. et al. Preparation and characterization of Na and F co-doped hydroxyapatite coating reinforced by carbon nanotubes and SiC nanoparticles // Materials Letters. 2018. Vol. 218. P. 161–164.
17. Wang Z.-C., Aldinger F., Riedel R. Novel Silicon–Boron–Carbon–Nitrogen Materials Thermally Stable up to 2200 °C // Journal of the American Ceramic Society. 2001. Vol. 84. No. 10. P. 2179–2183.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93. No. 7. P. 1805–1837.
19. Blum Y.D., MacQueen D.B., Kleebe H.-J. Synthesis and Characterization of Carbon-Enriched Silicon Oxycarbides // Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 25. No. 2–3. P. 143–149.
20. Kleebe H.-J., Gregori G., Babonneau F. et al. Evolution of C-Rich SiCO Ceramics. Part I. Characterization by Integral Spectroscopic Techniques: Solid-State NMR and Raman Spectroscopy // International Journal of Materials Research. 2006. Vol. 97. No. 6. P. 699–709.
21. Gregori G., Kleebe H.-J., Blum Y.D., Babonneau F. Evolution of C-Rich SiCO Ceramics. Part II. Characterization by High Lateral Resolution Techniques: Electron Energy-Loss Spectroscopy, High-Resolution TEM and Energy-Filtered TEM // International Journal of Materials Research. 2006. Vol. 97. No. 6. P. 710–720.
22. Kleebe H.-J., Blum Y.D. SiOC Ceramic with High Excess Free Carbon // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. No. 5. P. 1037–1042.
23. Kipping F.S., Sands J.E. XCIII-Organic Derivatives of Silicon. Part XXV. Saturated and Unsaturated Silicohydrocarbons, Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub> // Journal of the Chemical Society Transactions. 1921. Vol. 119. P. 830–847.
24. Kipping F.S. CCCVIII-Organic Derivatives of Silicon. Part XXX. Complex Silicohydrocarbons [SiPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> // Journal of the Chemical Society Transactions. 1924. Vol. 125. P. 2291–2297.
25. Aitken C.T., Harrod J.F., Samuel E. Polymerization of Primary Silanes to Linear Polysilanes Catalyzed by Titanocene Derivatives // Journal of Organometallic Chemistry. 1985. Vol. 279. No. 1–2. P. C11–C13.
26. Aitken C.T., Harrod J.F., Samuel E. Identification of Some Intermediates in the Titanocene-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Primary Organosilanes // Journal of the American Chemical Society. 1986. Vol. 108. No. 14. P. 4059–4066.
27. Shiina K., Kumada M. Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane // Journal of Organic Chemistry. 1958. Vol. 23. No. 1. P. 139–139.

28. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М. и др. Синтез наноцирконийолигокарбосиланов // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. №10. С. 1269–1277.
29. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В. и др. Особенности молекулярной структуры предкерамических наноцирконийолигокарбосиланов // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. №5. С. 605–613.
30. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Стороженко П.А. и др. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. №4. С. 457–464.
31. Chojnowski J., Curyk M., Kurjata J. Organic Polysilanes Interrupted by Heteroatoms // Progress in Polymer Science. 2003. Vol. 28. No. 5. P. 691–728.
32. Kurjata J., Chojnowski J. Equilibria and Kinetics of the Cationic Ring-Opening Polymerization of Permethylated 1,4-dioxo-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane. Comparison with Cyclosiloxanes // Macromolecular Chemistry and Physics. 1993. Vol. 194. No. 12. P. 3271–3286.
33. Chi F.K. Carbon-Containing Monolithic Glasses via the Sol-Gel Process // Proceedings of the 7<sup>th</sup> Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. 1983. Vol. 4. P. 704–717.
34. Babonneau F., Thorne K., Mackenzie J.D. Dimethyldiethoxysilane/Tetraethoxysilane Copolymers: Precursors for the Silicon–Carbon–Oxygen System // Chemistry of Materials. 1989. Vol. 1. No. 5. P. 554–558.
35. Zhang H., Pantano C.G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1990. Vol. 73. No. 4. P. 958–963.
36. Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C. et al. Silazane Derived Ceramics and Related Materials // Materials Science and Engineering: Reports. 2000. Vol. 26. No. 4–6. P. 97–199.
37. Krüger C.R., Rochow E.G. Polyorganosilazanes // Journal of Polymer Science. Part A: General Papers. 1964. Vol. 2. No. 7. P. 3179–3189.
38. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride: pat. US3853567A; filed 02.04.73; publ. 12.12.74.
39. Seyferth D., Stewart R.M. Synthesis and Polymerization of Cyclotetrasilazanes // Applied Organometallic Chemistry. 1997. Vol. 11. No. 10–11. P. 813–832.
40. Blum Y., Laine R.M. Catalytic Methods for the Synthesis of Oligosilazanes // Organometallics. 1986. Vol. 5. No. 10. P. 2081–2086.
41. Laine R.M. Transition Metal Catalysed Synthesis of Oligo- and Polysilazanes // Platinum Metals Review. 1988. Vol. 32. No. 2. P. 64–71.
42. Seyferth D., Strohmam C., Dando N.R., Perrotta A.J. Poly(ureidosilazanes): Preceramic Polymeric Precursors for Silicon Carbonitride and Silicon Nitride. Synthesis, Characterization, and Pyrolytic Conversion to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramics // Chemistry of Materials. 1995. Vol. 7. No. 11. P. 2058–2066.
43. Method for manufacturing a hafnium-containing silazane polymer and a method for manufacturing a ceramic from said polymer: pat. US 5296418; filed 23.10.92; publ. 22.03.94.
44. Котрелев Г.В., Петров В.С., Жданов А.А. и др. Влияние атомов титана и циркония в цепи олигометилсилазанов на процесс их термодеструкции в условиях динамического нагревания в вакууме // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2000. Т. 42. №2. С. 312–319.
45. Рыжова О.Г., Поливанов А.Н., Тимофеев И.А. Полиорганосилазаны: настоящее и будущее // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №10. С. 47–55.
46. Способ получения олигоборсилазанов: пат. RU2546664; заявл. 30.12.13; опубл. 10.04.15.
47. Seyferth D., Plenio H. Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride // Journal of the American Ceramic Society. 1990. Vol. 73. No. 7. P. 2131–2133.
48. Su K., Remsen E.E., Zank G.A., Sneddon L.G. Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-Modified Hydridopolysilazanes: New Polymeric Precursors to Silicon Nitride Carbide Boride (SiNCB) Ceramic Composites // Chemistry of Materials. 1993. Vol. 5. No. 4. P. 547–556.
49. Baldus H.-P., Passing G., Sporn D., Thierauf A. Si-B-(N,C) A New Ceramic Material for High Performance Applications // Ceramic Transactions. High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II / ed. by A.G. Evans, R. Naslain. Westerville: American Ceramic Society, 1995. Vol. 58. P. 75–84.
50. Riedel R., Kienzle A., Dressler W. et al. A Silicoboron Carbonitride Ceramic Stable to 2000 °C // Nature. 1996. Vol. 382. P. 796–798.

51. Srivastava D., Duesler E.N., Paine R.T. Synthesis of Silylborazines and Their Utilization as Precursors to Silicon-Containing Boron Nitride // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1998. Vol. 1998. No. 6. P. 855–859.
52. Schmidt W.R., Narsavage-Heald D.M., Jones D.M. et al. Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites // *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. No. 6. P. 1455–1464.
53. Weinmann M., Schuhmacher J., Kummer H. et al. Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si–B–C–N Ceramic Precursors // *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12. No. 3. P. 623–632.
54. Isocyanate- and isothiocyanate-modified polysilazane ceramic precursors: pat. US4929704A; filed 20.12.88; publ. 29.05.90.
55. Гордцов А.С., Козюков В.П., Востоков И.А. и др. Синтез и свойства кремний-, германий-, олово- и свинецсодержащих карбодиимидов и цианамидов // *Успехи химии*. 1982. Т. 51. №5. С. 848–878.
56. Pump J., Rochow E.G. Silylcarbodiimide. IV. Sila-Polycarbodiimide // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1964. Vol. 330. No. 1–2. P. 101–106.
57. Klebe J.F., Murray J.G. Organosiliconcarbodiimide Polymers and Process for Their Preparation: pat. US3352799A; filed 22.06.66; publ. 14.11.67.
58. Birkofer L., Ritter A., Richter P. N,N'-bis-trimethylsilyl-carbodiimide // *Tetrahedron Letters*. 1962. Vol. 3. No. 5. P. 195–198.
59. Haag P., Lechler R., Weidlein J. Substitution Reactions of Bis(trimethylelement)Carbodiimides of Silicon and Germanium with Metal Chloride and Dimethylmetal Chlorides of Sb, Al, Ga, and In // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1994. Vol. 620. No. 1. P. 112–116.
60. Mera G., Riedel R., Poli F., Müller K. Carbon-Rich SiCN Ceramics Derived from Phenyl-Containing Poly(silylcarbodiimides) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 13. P. 2873–2883.
61. Колесникова А.Б., Митрофанов М.Ю., Грузинова Е.А., Музафаров А.М. Синтез и модификация полисилкарбодиимидов // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2007. Т. 49. №9. С. 1628–1634.
62. Швец Н.И., Минаков В.Т., Папков В.С. и др. Исследование термохимических превращений поликарбосилановых прекурсоров в керамическую матрицу // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. №6. С. 793–799.
63. Шестаков А.М., Швец Н.И., Розененкова В.А., Хасков М.А. Керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и модифицированных полиорганосилазанов // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. №8. С. 1066–1073.
64. Керамикообразующая композиция, керамический композиционный материал на ее основе и способ его получения: пат. RU2190582; заявл. 09.01.01; опубл. 10.10.02.
65. Зайцев Б.А., Храмова Г.И., Цыганкова Т.С. и др. Зависимость физико-механических и термических свойств ненаполненных полимеров и армированных пластиков от состава роливсанов // *Пластические массы*. 2003. №10. С. 23–25.
66. Минаков В.Т., Швец Н.И., Зайцев Б.А. и др. Исследование влияния Роливсана на процесс получения керамической матрицы из поликарбосиланового прекурсора // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. №2. С. 161–167.
67. Шестаков А.М., Минаков В.Т., Швец Н.И. и др. Керамообразующие полимерные прекурсоры на основе поликарбосилана и диаллилбисфенола А // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. №11. С. 1626–1635.
68. Шестаков А.М., Швец Н.И., Хасков М.А. и др. Композиции на основе поликарбосилана и бисмалеимида – прекурсоры керамоматричных композиционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. №9. С. 1339–1347.
69. Шестаков А.М., Хасков М.А., Сорокин О.Ю. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2019. №1 (73). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.
70. Schwartz K.B., Rowcliffe D.J. Modeling Density Contributions in Preceramic Polymer/Ceramic Powder Systems // *Journal of the American Ceramic Society*. 1986. Vol. 69. No. 5. P. C106–C108.

71. Balog M., Kečkėš J., Schöberl T. et al. Nano/Macro-Hardness and Fracture Resistance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Composites with up to 13 wt. % of SiC Nano-Particles // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. No. 5. P. 2145–2152.
72. Schwab S.T., Blanchard C.R., Graef R.C. The Influence of Pre ceramic Binders on the Microstructural Development of Silicon Nitride // *Journal of Materials Science*. 1994. Vol. 29. No. 23. P. 6320–6328.
73. Zhu S., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Enhanced Densification and Mechanical Properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC Processed by a Pre ceramic Polymer Coating Route // *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 59. No. 1. P. 123–126.
74. Greil P., Seibold M. Modelling of Dimensional Changes During Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication // *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 27. No. 4. P. 1053–1060.
75. Greil P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre ceramic Polymers // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 4. P. 835–848.
76. Greil P. Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. Vol. 18. No. 13. P. 1905–1914.
77. Katsuda Y., Gerstel P., Narayanan J. et al. Reinforcement of Precursor-Derived Si-C-N Ceramics with Carbon Nanotubes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. Vol. 26. No. 15. P. 3399–3405.
78. Li Y., Fernandez-Recio L., Gerstel P. et al. Chemical Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes for the Reinforcement of Precursor-Derived Ceramics // *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20. No. 17. P. 5593–5599.
79. Kim Y.-W., Kim S.-H., Kim H.-D., Park C.B. Processing of Closed-Cell Silicon Oxycarbide foams from a Pre ceramic Polymer // *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. No. 18. P. 5647–5652.
80. Sorarù G.D., Kleebe H.-J., Ceccato R., Pederiva L. Development of Mullite-SiC Nanocomposites by Pyrolysis of Filled Polymethylsiloxane Gels // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. No. 14–15. P. 2509–2517.
81. Duperrier S., Gervais C., Bernard S. et al. Design of a Series of Pre ceramic B-Tri(methylamino)borazine-Based Polymers as Fiber Precursors: Architecture, Thermal Behavior, and Melt-Spinnability // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. No. 4. P. 1018–1027.
82. Kim Y.-W., Park C.B. Processing of Microcellular Pre ceramics Using Carbon Dioxide // *Composites Science and Technology*. 2003. Vol. 63. No. 16. P. 2371–2377.
83. Zhu Y., Huang Z., Dong S. et al. Manufacturing 2D Carbon-Fiber-Reinforced SiC Matrix Composites by Slurry Infiltration and PIP Process // *Ceramics International*. 2008. Vol. 34. No. 5. P. 1201–1205.
84. Harshe R., Balan C., Riedel R. Amorphous Si(Al)OC Ceramic from Polysiloxanes: Bulk Ceramic Processing, Crystallization Behavior and Applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. No. 12. P. 3471–3482.
85. Janakiraman N., Aldinger F. Fabrication and Characterization of Fully Dense Si-C-N Ceramics from a Poly(ureamethylvinyl)Silazane Precursor // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 1. P. 163–173.
86. Shah S.R., Raj R. Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. No. 16. P. 4093–4103.
87. Friedel T., Travitzky N., Niebling F. et al. Fabrication of Polymer Derived Ceramic Parts by Selective Laser Curing // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. No. 2–3. P. 193–197.
88. Hasegawa Y. Si-C Fiber Prepared from Polycarbosilane Cured without Oxygen // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 1992. Vol. 2. No. 1. P. 161–169.
89. Perale G., Giordano C., Daniele F. et al. A Novel Process for the Manufacture of Ceramic Microelectrodes for Biomedical Applications // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008. Vol. 5. No. 1. P. 37–43.