

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88

**ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
ПУТЕМ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВАННЕ
Часть 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА**

А.В. Бутузов¹, А.В. Семина¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

***Аннотация.** В первой части обзора рассмотрены основные типы предкерамических кремнийорганических полимеров и типы образующихся в ходе их пиролиза керамических материалов. Проведен анализ научно-технических литературных и патентных источников информации по методам синтеза, химической модификации, физико-химическим свойствам, основным производителям и областям применения кремнийорганических полимеров. Описаны основные структурные факторы предкерамических полимеров, позволяющие варьировать в большом диапазоне весь комплекс физико-химических свойств керамического материала.*

***Ключевые слова:** предкерамические полимеры, фотополимеризация в ванне, полиорганосилоксаны, полиорганосилилкарбодиимиды, полиорганокарбосиланы, полиорганосилазаны, керамика на основе полимерных прекурсоров*

Для цитирования: Бутузов А.В., Семина А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 1. Способы получения и свойства // Труды ВИАМ. 2025. № 3 (145). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.

Scientific article

**PRECERAMIC POLYMERS
FOR THE PRODUCTION OF CERAMIC PRODUCTS
BY VAT PHOTOPOLYMERIZATION
Part 1. METHODS OF PRODUCTION AND PROPERTIES**

A.V. Butuzov¹, A.V. Semina¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

***Abstract.** The first part of the review considers the main types of preceramic organosilicon polymers and the types of their polymer derived ceramics formed during pyrolysis. An analysis of scientific-technical literature and patent sources of information on methods of synthesis, chemical modification, physico-chemical properties, main manufacturers and areas of application of organosilicon polymers is carried out. The main structural factors of preceramic polymers are described, which make it possible to vary the entire complex of physico-chemical properties of a ceramic material in a wide range.*

***Keywords:** preceramic polymers, vat photopolymerization, polyorganosiloxanes, polyorganosilylcarbodiimides, polyorganocarbosilanes, polyorganosilazanes, polymer derived ceramics*

For citation: Butuzov A.V., Semina A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 1. Methods of production and properties. *Trudy VIAM*, 2025, no. 3 (145), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.

Введение

В современном мире керамические материалы приобрели широкое распространение в самых разных областях промышленности, особенно в конструкциях авиационно-космической техники, вследствие высоких термической стойкости и устойчивости к влиянию агрессивных сред, а также превосходным прочностным и электрофизическим свойствам [1, 2]. В настоящее время существует много методов изготовления керамических изделий – например, таких, как литье под давлением, прессование, экструзия и другие. Несмотря на эффективность этих способов, производство конструкций сложной геометрической формы из керамических материалов осложняется необходимостью в дорогостоящих и трудоемких процессах изготовления литьевых форм с заданными геометрическими размерами и необходимой механической обработкой. При этом жесткая механическая обработка может привести к снижению качества изготавливаемого изделия, так как при проведении работ могут появляться сколы или трещины, что обусловлено высокой хрупкостью и низкой трещиностойкостью керамических материалов [3].

В связи с этим внимание исследователей сместилось от традиционных методов получения керамических изделий к использованию методов аддитивного производства [4–6]. Наиболее многообещающим из них является метод фотополимеризации в ванне, который позволяет изготавливать керамические изделия сложной конфигурации с высоким разрешением, а также дает возможность получать совсем небольшие изделия [4]. Кроме того, это один из немногих процессов аддитивного производства, который позволяет производить высокоэффективную керамику, детали с относительной плотностью >99 % [7] и свойствами, сравнимыми со свойствами деталей, полученных традиционными методами [8].

Для получения керамических изделий путем фотополимеризации в ванне обычно используют суспензии или пасты с высоким содержанием керамических частиц (>40 % (объемн.)) [9, 10]. Однако применение данных высоконаполненных керамических суспензий в этом процессе связано с рядом сложностей и недостатков. Так, увеличение количества керамического наполнителя в суспензии приводит к снижению ее текучести, что в свою очередь существенно затрудняет процесс формирования тонкого слоя для проведения фотоотверждения [9]. В то же время размер и форма керамических частиц, а также неоднородность самой суспензии могут существенно ограничивать ее пригодность для изготовления структур с гораздо меньшими размерами элементов, т. е. разрешением печати. Кроме того, значительные отличия в значениях показателей преломления керамического наполнителя и фотоотверждаемой среды приводят к существенному уменьшению глубины отверждения. Данные, а также другие [9–11] технические сложности и недостатки непосредственно связаны с применением керамических частиц в качестве наполнителя в фотоотверждаемых суспензиях. Для решения вышеуказанных проблем многие авторы [9, 11] предлагают использовать в составах фотополимеризуемых композиций жидкие предкерамические полимеры.

В настоящее время исследования 3D-печати с использованием предкерамических полимеров на основе процессов аддитивного производства керамики все еще находятся на начальной стадии изучения [9]. Однако, как можно видеть из данных статистического исследования количества общемировых публикаций, проведенного на основе литературных научно-технических источников мультидисциплинарной платформы Scencedirect компании Elsevier, интерес исследователей к методам

фотополимеризации в ванне с получением керамики на основе предкерамических полимеров за последние 10 лет (2014–2024 гг.) значительно возрос, что подтверждается увеличением количества публикаций в 10 раз со следующими ключевыми маркерами: фотополимеризация в ванне (VP), стереолитография (SLA), цифровая обработка светом (DLP), двухфотонная полимеризация (TPP) – для керамики из предкерамических полимеров (рис. 1).

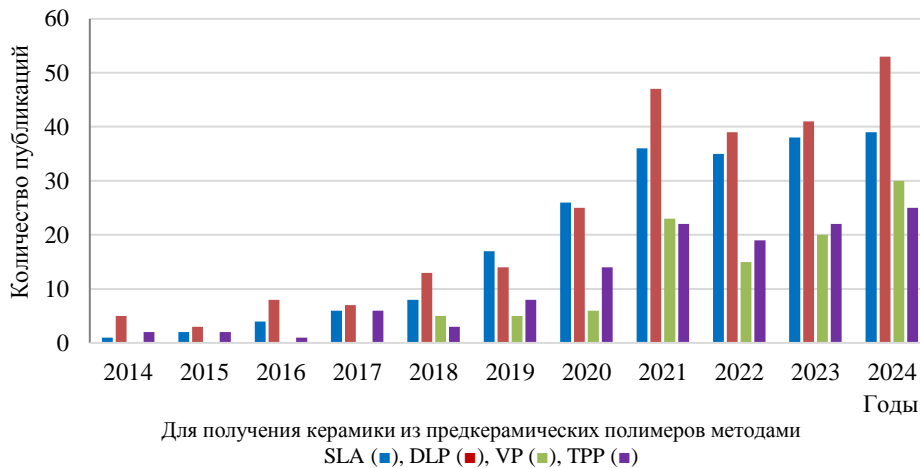


Рис. 1. Распределение научно-технических публикаций с 2014 по 2024 г. по сведениям портала Sciencedirect

В первой части данного обзора подробно рассмотрена информация о наиболее важных типах предкерамических полимеров, применяемых для изготовления керамических материалов на основе полимерных прекурсоров. Описаны распространенные способы синтеза и сферы использования кремнийорганических соединений. Освещены особо значимые структурные факторы, оказывающие влияние на физико-химические свойства получаемой керамики.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Предкерамические полимеры

Первая работа, посвященная получению керамики из предкерамических полимеров, опубликована еще в 1960 г. [12]. Спустя чуть более десяти лет другими авторами представлены результаты работ по получению $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ и SiC керамических волокон, полученных в результате пиролиза кремнийорганических полимеров и готовых к применению при высоких температурах [13, 14]. С тех пор предкерамические полимеры повсеместно широко используются для получения современных керамических материалов не только бинарного (Si_3N_4 , SiC , SiO_2), но и трех-, четырехкомпонентного (SiOC , SiCN , SiBOC , SiBCN , SiAlOC , SiAlCN и др.) составов. Благодаря своим физическим и химическим свойствам предкерамические полимеры стали применяться в нескольких ключевых областях [11], таких как авиация, транспорт, оборона, энергетика, медицина и другие.

В основном в качестве предкерамических полимеров используются кремнийорганические соединения. Основные типы данного класса соединений, а также образующиеся в результате их пиролиза и кристаллизации керамические материалы представлены схемой на рис. 2. В качестве R_1 , R_2 , R_3 , R_4 в химических формулах кремнийорганических соединений могут присутствовать различные органические заместители или

функциональные группы, от типа которых будут зависеть физико-химические свойства полимеров [15], такие как растворимость, термостойкость, реология, устойчивость к воздействию окружающей среды и другие. В зависимости от типа данных заместителей и функциональных групп также будет определяться такая важная характеристика керамического материала, как наличие свободного углерода в составе основной фазы. Несколькими авторами [16, 17] выдвинуто предположение, что содержание избыточного количества углерода отрицательно сказывается на прочностных свойствах керамического материала и его термоустойчивости, в особенности на стабильности к окислению и кристаллизации. Тем не менее в последнее время установлено [18], что при специальных условиях высокое наличие углерода в керамических материалах SiOC и SiCN позволяет повысить стойкость керамики к процессам деструкции и кристаллизации.

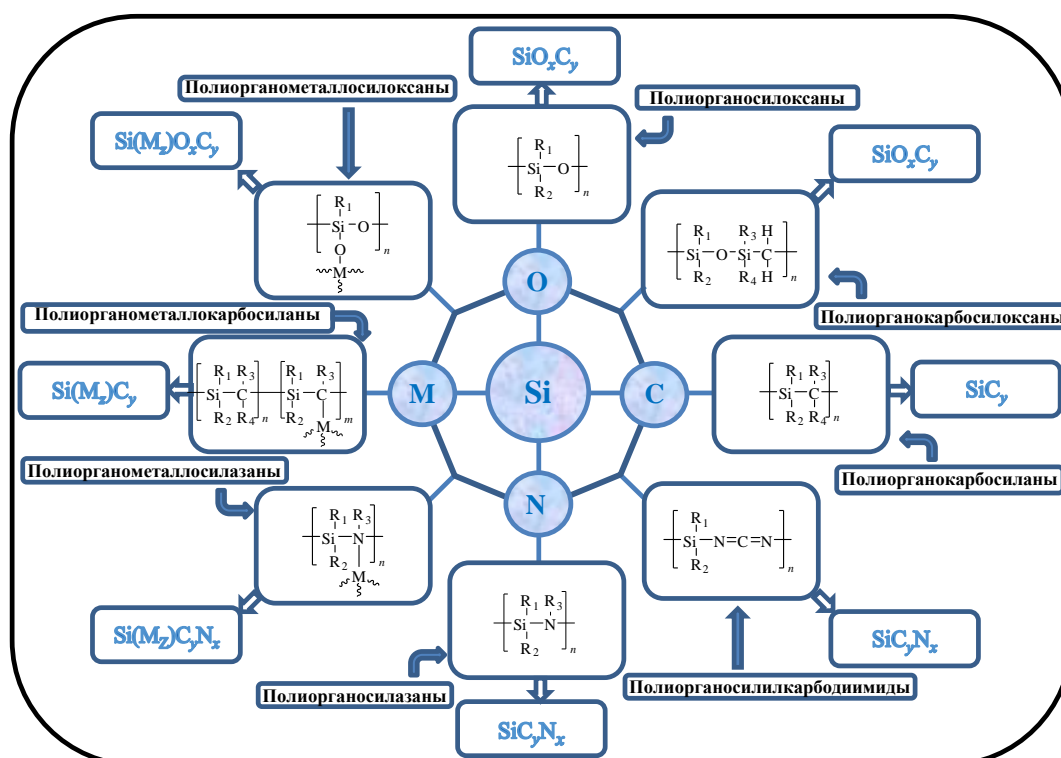


Рис. 2. Схема основных предкерамических полимеров и формирующихся на их основе керамических материалов (M: B, Mo, Zr, Hf, Ti, Al и др.)

Важное значение для проведения эффективного преобразования кремнийорганических соединений в готовую керамику имеют их термостойкость, растворимость, а также реологические свойства расплавов и растворов, зависящие от температуры. Благодаря тому, что кремнийорганические высокомолекулярные соединения в большинстве случаев являются жидкими или твердыми смолами, которые с легкостью способны смешиваться в широком диапазоне концентраций с различными типами растворителей и фоточувствительных мономеров, многими авторами отмечена перспективность их применения в качестве исходных компонентов для переработки в керамические материалы путем фотополимеризации в ванне [9, 11].

Следует отметить, что такие характеристики, как микроструктура, состав, фазовое распределение и количество фаз керамического материала, в значительной степени зависят от молекулярной структуры и типа предкерамических соединений [18]. Таким образом, путем подбора требуемого состава и молекулярной структуры предкерамического полимера можно варьировать в большом диапазоне полный комплекс химических и физических

свойств керамического материала. В связи с этим синтез кремнийорганических предкерамических полимеров является первой из ключевых задач при исследовательских разработках керамических материалов из предкерамических полимерных прекурсоров.

Особо важным фактором для керамообразующих полимеров-прекурсоров является природа функциональной группы, которая определяет способность любых предкерамических полимеров к фотополимеризации. Наиболее часто используемые для фотополимеризации в ванне кремнийорганические соединения имеют такие фотореактивные функциональные группы, как винильная, аллильная, акрилатная, метакрилатная, эпоксидная и др. Более подробное описание механизмов фотополимеризации, способов синтеза фотоотверждаемых предкерамических полимеров, модификации коммерческих кремнийорганических полимеров с целью прививки фотореактивных функциональных групп и способов получения фотоотверждаемых полимерных композиций будет представлено во второй части обзора.

Полиорганосилоксаны

Полиорганосилоксаны – это гетероцепные высокомолекулярные соединения, главные цепи макромолекул которых состоят из чередующихся группировок атомов кислорода и кремния (силоксановой связи Si–O–Si) с органическими радикалами или функциональными группами у атома кремния (–R) [19]. Номенклатура предложенных на рынке полиорганосилоксанов достаточно широкая, что обусловлено их низкой стоимостью, а также комплексом высоких химических, теплофизических и диэлектрических свойств. Изменение структуры силоксанового каркаса, строения органических заместителей, а также природы концевых функциональных групп предоставляет возможность получения полиорганосилоксанов с необходимыми особенностями свойств, что позволяет удовлетворять сложные требования различных отраслей техники [20]. Так, полиорганосилоксаны часто применяются в качестве гидрофобизирующих жидкостей, масел, лаков, герметиков, резин, высокотемпературных клеев, связующих для полимерных композиционных материалов на основе стеклотканей, а также предкерамических полимеров в таких отраслях, как самолетостроение, авиакосмическая техника, приборостроение, медицина и т. д. [20–22]. Наиболее известными производителями полиорганосилоксанов являются АО «ГНИИХТЭОС» (Россия), ООО «Химпродукт» (Россия) и иностранные организации Momentive Performance Products (США), Gelest (США), Kaneka Corp. (Япония), Shin-Etsu Chemical Co Ltd (Япония), Dow Corning Corp. (США), Wacker Chemie AG (Германия), Elkem Silicones (Норвегия) и другие. [23].

Существует множество разнообразных методов синтеза полиорганосилоксанов (рис. 3) – например, таких, как полимеризация органоциклосилоксанов (1) [24], гетерофункциональная конденсация функциональных силанов (2) [19], ацидогидролитическая поликонденсация (3) [25], взаимодействие органохлорсиланов с диметилсульфоксидом (ДМСО) (4) [19] и другие.

Однако основным и наиболее изученным методом получения полиорганосилоксанов является гидролитическая поликонденсация (ГПК) органо(хлор-, ацилокси-, алкокси-)силанов [19, 20, 26, 27]. Гидролитическая поликонденсация функциональных органосиланов относится к классу поликонденсационных процессов, в которых образование реакционных центров происходит *in situ*. Общеизвестно, что такие типы мономеров, как органохлорсиланы, органоацилоксисиланы, органоалкоксисиланы представляют собой химические соединения со скрытой функциональностью, гидролиз функциональных групп которых приводит к образованию молекул, имеющих два типа реакционных центров –Y (–Cl, –OCOR', –OR') и –ОН ((5) и (6)). Вследствие взаимодействия этих реакционных центров происходит образование силоксановой связи по следующим направлениям (рис. 4): путем гомофункциональной (8)–(10) и гетерофункциональной конденсации (7) и (13)–(15) продуктов гидролиза $R_pSiY_{4-p-k}(OH)_k$ [20]. При этом также

возможно прохождение обменных реакций (11), (12) и (16) между гидрокси- и Y-содержащими интермедиатами, а также реакции внутримолекулярной гетеро- и го-мофункциональной конденсации (циклизации) ((17) и (18)).

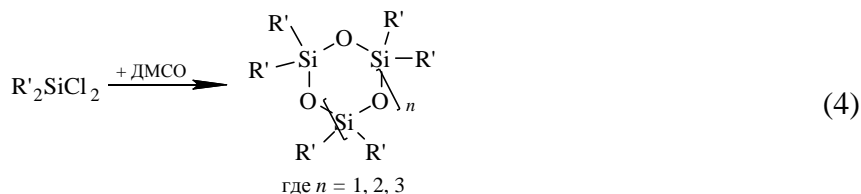
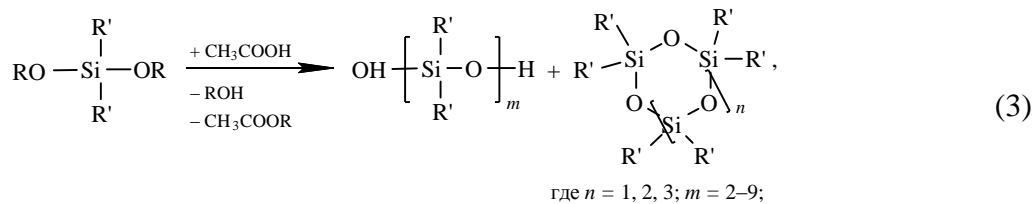
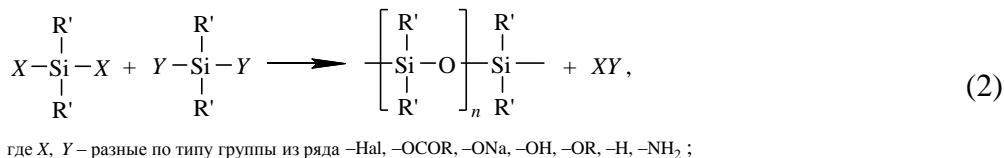
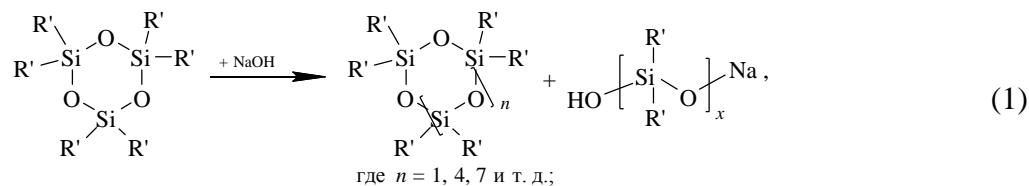


Рис. 3. Схемы синтеза полиорганосилоксанов

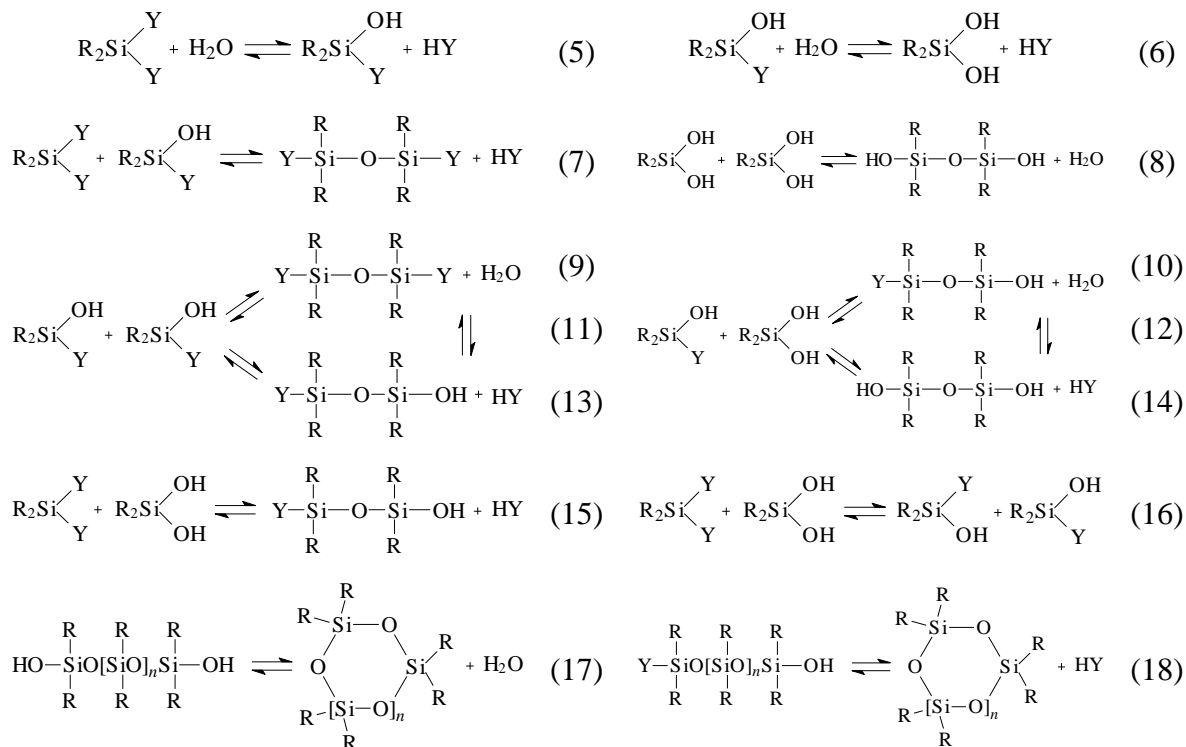
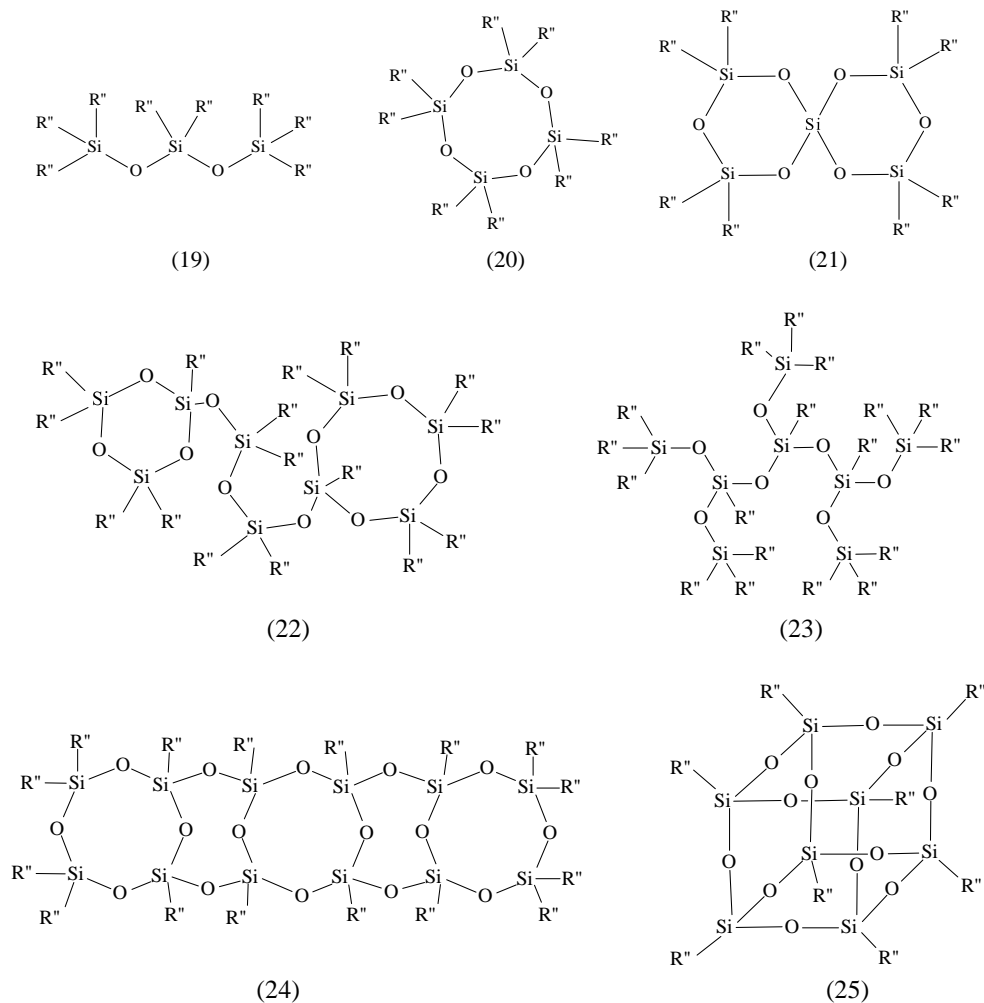


Рис. 4. Схема основных реакций гидролитической поликонденсации функциональных органосилоксанов

Следует отметить, что в случае проведения ГПК орваноалкоксисиланов для прохождения реакций гидролиза и поликонденсации требуется дополнительное введение катализатора, концентрация и тип которого будут существенным образом влиять на длительность проведения процесса и конечный состав продуктов реакций. В случае же использования орванохлорсиланов или орваноацилорксисиланов для проведения ГПК дополнительно введение катализатора не требуется благодаря их высокой реакционной способности, а также выделяющимся в результате химических реакций кислотам, которые выступают в качестве катализатора [24].

Структура полученных полиорганосилоксанов, в зависимости от методов, условий синтеза, функциональности исходных мономеров, а также их реакционной способности, может быть разной (рис. 5): линейной (19), циклической (20), спироциклической (21), циклолинейной (22), разветвленной (23), лестничной (24), полиэдрической (25) либо сочетанием тех и других структур [28].



где R'': -H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₆H₅, -Cl, -OCOCH₃, -OCH₃, -OH и др.

Рис. 5. Структуры полиорганосилоксанов

Полиорганосилоксаны, полученные путем ГПК смесей мономеров, имеющих среднюю функциональность >2, представляют собой сложные, трехмерные макромолекулы со значительной долей циклических и сильно разветвленных циклических фрагментов. Для более удобного описания таких полиорганосилоксанов обычно используют обозначения (рис. 6), принятые впервые в компании General Electric [29].

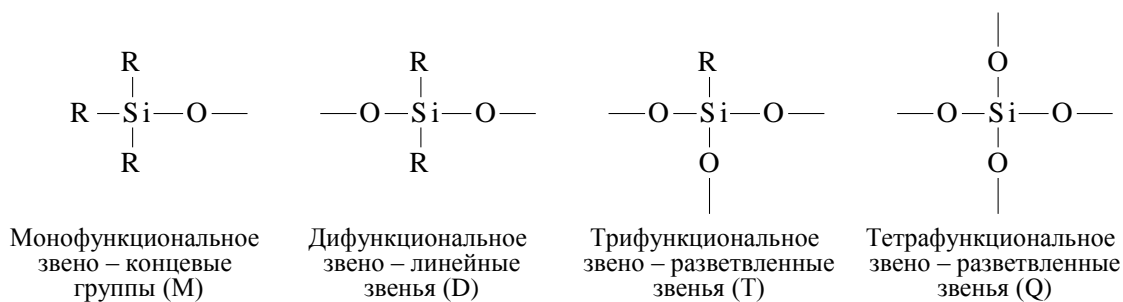


Рис. 6. Основные обозначения полиорганосилоксановых структурных звеньев

Важными структурными факторами, оказывающими влияние на свойства полиорганосилоксанов [23] и произведенной в результате их пиролиза керамики SiOC, являются: соотношение органических заместителей к атомам кремния (R/Si), тип органических заместителей у атома кремния (R), молекулярная масса, а также наличие и природа функциональных групп полиорганосилоксана.

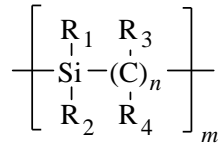
Общеизвестно, что более сшитые структуры полиорганосилоксанов позволяют получать керамические материалы SiOC с более высоким выходом керамики [30]. Снижение соотношения R/Si в синтезируемом полиорганосилоксане (при условии высокой конверсии по функциональным группам) приводит к увеличению числа связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в молекулах, что характеризует их структуру, как более сшитую. Однако с увеличением количества таких сшивок меняется молекулярная масса, структура и особенно реологические свойства полимера (от вязких жидкостей – к твердым смолам), что более важно для аддитивного производства. Как правило, наиболее выпускаемые промышленностью кремнийорганические смолы характеризуются соотношением R/Si, равным от 1,0 до 1,7 [28]. Тип органических радикалов у атома кремния в первую очередь будет определять такую важную характеристику керамического материала, как наличие свободного углерода в составе основной фазы. Таким образом, в зависимости от условий проведения пиролиза, увеличение размера органического радикала у атома кремния будет обуславливать снижение выхода керамического пиролитического остатка и увеличение количества свободного углерода.

Гидролитическая поликонденсация орваноалкоксисиланов с алкоксидами других металлов позволяет вводить дополнительные элементы (Al, B, Zr, Ti) в структуру полиорганосилоксанов [31]. Данный метод позволяет синтезировать или модифицировать кремнийорганический полимер для изготовления керамики со структурными фазами, такими как SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN и SiAlCO.

Полиорганокарбосиланы

Полиорганокарбосиланы – это гетероцепные высокомолекулярные соединения, главные цепи макромолекул которых состоят из чередующихся $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ звеньев. Как правило, учеными приводится их упрощенная обобщенная структурная формула (рис. 7), но в действительности полиорганокарбосиланы характеризуются сложной структурой, состоящей из линейных, высокоразветвленных, полициклических и других участков, а также имеющей в своей основной цепи, наряду со звеньями Si–C, звенья Si–Si [15, 18, 32].

Типичная структура полиорганокарбосилана со значительно разветвленными линейно-циклическими молекулами с большим количеством перекрестных связей и активных боковых звеньев представлена на рис. 8.



где R_1, R_2, R_3, R_4 : $-CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7, -C_4H_9, -C_6H_5, -H$ и другие;
 $(C)_n$: $(-CH_2-), -CH_2-CH_2-, (-CH_2-)_n$ (где $n > 3$), $-CH=, -CH=CH-$,
 арилены, ксилилены и другие

Рис. 7. Общая структурная формула полиорганокарбосилана

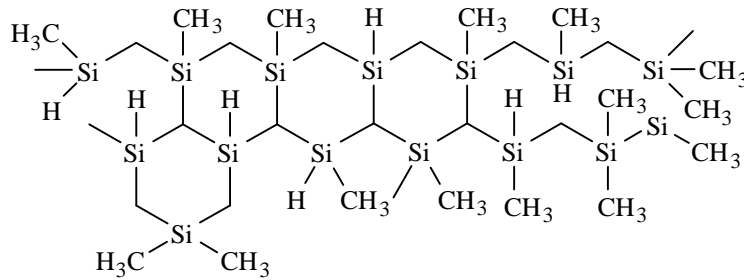
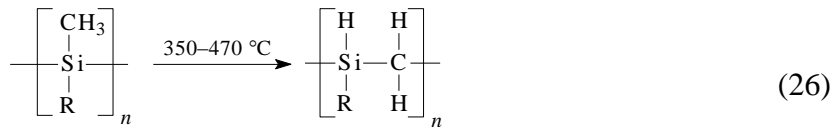


Рис. 8. Структура полиорганокарбосилана

В качестве основных методов их синтеза можно выделить (рис. 9): термическое разложение с последующей перегруппировкой полиорганосиланов при температурах 350–470 °С при повышенном или атмосферном давлении (26) [33, 34], полимеризация циклических карбосиланов (27) [18], гидросилилирование органосиланов (28) [15] и другие.



линейные и/или циклические

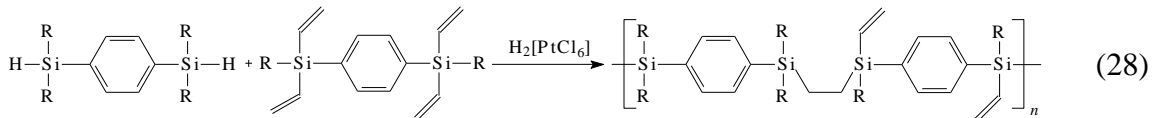
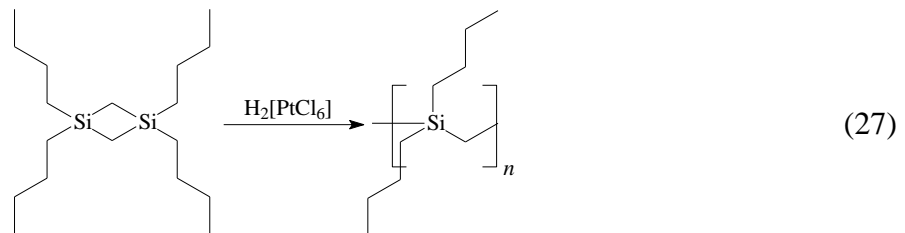


Рис. 9. Методы получения полиорганокарбосиланов

В настоящее время полиорганокарбосиланы широко применяются для производства электро- и фотопроводников, фоторезисторов, нелинейных оптических материалов, а также для прекерамических прекурсоров при получении SiC-волокон, порошков, усов, композитов и наноматериалов [35, 36]. Наибольшее распространение среди поликарбосиланов нашли полисилметилены [32], в которых в качестве мостиков присутствуют метиленовые группы. При их термическом разложении происходит образование

состава SiC-керамики, наиболее близкого к стехиометрическому. При этом боковые метильные заместители предоставляют избыточный углерод, больше половины которого удаляется при термическом разложении и не входит в состав конечного керамического материала.

При разработке новых типов поликарбосиланов, предназначенных для высокотемпературных композиционных материалов, предложено модифицировать поликарбосилановую матрицу путем введения в нее различных элементов. Так, с конца 1990-х гг. проводились исследования [32, 37–39] с целью изготовления бескислородных кремнийорганических олигомеров, содержащих наночастицы соединений тугоплавких металлов (Al, Hf, Mo, Zr, Ti). Обнаружено, что при пиролизе металлополикарбосиланов эти металлы превращаются в наноразмерные частицы силицидов, нитридов и карбидов, которые оказывают стабилизирующее действие на структуру керамического материала, удерживая ее на наноразмерном уровне вплоть до температур 1600–1700 °С.

Полиорганосилазаны

Полиорганосилазаны – это гетероцепные высокомолекулярные соединения, главные цепи макромолекул которых состоят из повторяющихся группировок атомов кремния и азота (силазановой связи $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{Si}\equiv$), при этом у атома кремния в качестве заместителей, как правило, имеются органические радикалы, а атом азота имеет чаще всего атом водорода или также органический радикал [24]. В последнее время описаны многие полиорганосилазаны различной структуры, преимущественно содержащие в полимерных цепях циклические фрагменты, некоторые из них производятся в промышленном и опытно-промышленном масштабе и находят практическое применение благодаря комплексу ценных свойств [40]. Полиорганосилазаны – это превосходные пленкообразующие соединения, необходимые для создания защитных покрытий, за счет своей высокой стойкости к окислению и коррозии, высокой твердости, гидрофильности, теплостойкости, прозрачности и устойчивости к ультрафиолетовому излучению, а также устойчивости к атмосферным воздействиям. Благодаря высокой степени адгезии к широкому спектру различных материалов (таких как металлы, графит, стекло, древесина, композиционные и керамические материалы) они успешно применяются в качестве прозрачных термостойких, антипригарных, антинакипных, защитных/антикоррозионных, антивандальных (антиграфити), антибликовых, автомобильных покрытий и прочих. Полиорганосилазаны также широко внедряются в промышленность в качестве связующих для изготовления полимерных композиционных материалов, отверждающих добавок для эпоксидных и эпоксидно-кремнийорганических олигомеров, высокотермостойких клеев, модификаторов кабельных резин, гидрофобизирующих жидкостей, а также предкерамических полимеров для получения высокотемпературостойких керамических материалов из карбонитрида кремния и др. [15, 18, 41]. Наиболее всемирно известными разработчиками и изготовителями полиорганосилазанов являются АО «ГНИИХТЭОС» (Россия) и иностранные организации Merck KGaA (Германия), Kion Corp. (США), IOTA Silicone Oil Co Ltd (Китай), Clariant (Швейцария), DNF Co Ltd (Корея) и другие, в производственный ассортимент которых входят полиорганосилазаны таких марок, как «Полисил-01», «Полисил-04», «Гидросил-01», Durazane 2200, Durazane 1066, Polysilazane НТТ 1800, DFC-02A, DHC-18A, Ceraset Polysilazane 20, Organic Polysilazane IOTA 9150A, Organic Polyborosilazane IOTA 9120 и др.

Один из основных методов синтеза полиорганосилазанов основан на прохождении реакций аммонолиза или аминолиза органохлорсиланов (29) – впервые предложен авторами работы [42] в 1964 г. Однако при проведении процесса в основном образуются

низкомолекулярные органоаминосиланы и олигоорганосилазаны, которые являются достаточно летучими соединениями, что мешает использовать их в качестве предкерамических полимеров [18, 24]. Поэтому эти соединения используются в качестве мономеров, из которых могут получаться соответствующие высокомолекулярные полиорганосилазаны на основе реакций каталитической поликонденсации олигоорганосилазанов (29) и термической конденсации органоаминосиланов (30), представленных на рис. 10. Следует отметить, что при синтезе линейных полиорганосилазанов возникает ряд трудностей в связи с тем, что у этого класса соединений повышенная (по сравнению с такими соединениями, как полиорганосилоксаны) склонность к циклизации [24].

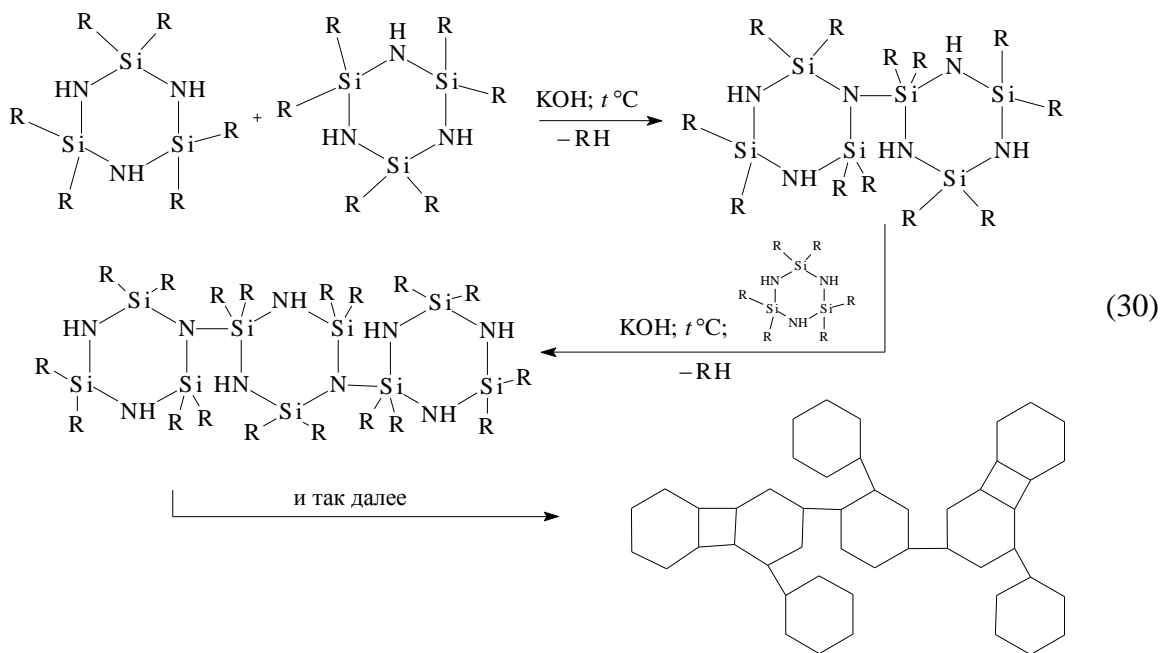
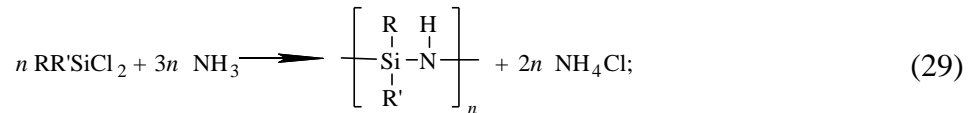


Рис. 10. Способы получения полиорганосилазанов

Термическая конденсация органоаминосиланов (31), содержащих три или более аминогрупп, сопровождается активной циклизацией и приводит к образованию термоактивных полимеров, способных отверждаться при нагревании, и циклических продуктов пространственной структуры (рис. 11).

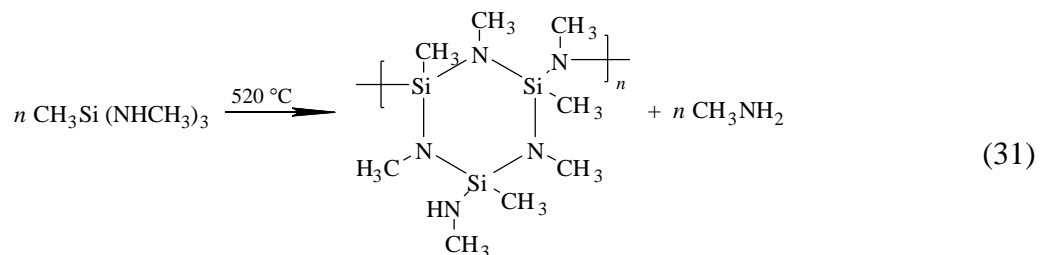


Рис. 11. Схема синтеза полиорганосилазана путем термической конденсации органоаминосиланов

Полиорганосилилкарбодиимиды

Полиорганосилилкарбодиимиды – это гетероцепные высокомолекулярные соединения, главные цепи макромолекул которых состоят из повторяющихся звеньев –Si–N=C=N–. По сравнению с полиорганосилазанами они представляют собой класс более термоустойчивых кремнийорганических соединений, из которых можно изготавливать трехкомпонентные керамические составы SiCN [15, 18]. Благодаря строению основной цепи полиорганосилилкарбодиимидов соотношение N/Si в их молекулах приближено к 2, что позволяет изготавливать обогащенные азотом керамические материалы в результате процесса пиролиза как в среде аммиака, так и в инертной атмосфере. С самыми первыми работами (с начала 1960-х гг.), посвященными получению силилкарбодиимидов, можно подробно ознакомиться в обзорной статье [46].

В настоящее время многие исследования [47–49] показали, что для проведения синтеза полиорганосилилкарбодиимидов (рис. 14) в качестве наиболее подходящего исходного сырья выступает N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид. Его синтез обычно осуществляется по реакции взаимодействия гексаметилдисилазана с цианогуанидином (34).

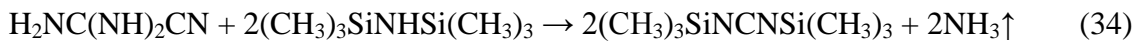
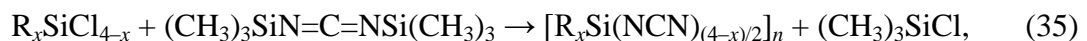


Рис. 14. Схема синтеза N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида

Полиорганосилилкарбодиимиды синтезируют по реакции поликонденсации ор-ганохлорсиланов с N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимидом (35) при температурах 20–230 °С (рис. 15) [47–49]. При этом установлено, что поликонденсацию нельзя проводить очень быстро, особенно на начальных стадиях, а следует достаточно медленно осуществлять нагрев и отбор выделяющегося триметилхлорсилана. Недостатки данного метода синтеза проявляются в необходимости избавления от концевых функциональных групп (атомов хлора) в уже синтезированном полиорганосилилкарбодиимиде, а также в применении весьма токсичных ор-ганохлорсиланов. Недостаточно полное устранение атомов хлора при проведении процесса обуславливает гидролитическую нестабильность продуктов реакций поликонденсации [47].



где R: –Cl, –CH₃, –C₂H₅, –C₃H₇, –C₄H₉, –C₆H₅ и другие; n = 2–4

Рис. 15. Схема синтеза полисилилкарбодиимида по реакции конденсации ор-ганохлорсиланов с N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимидом

В работах [48, 50] показано, что можно обойтись без применения ор-ганохлорсиланов, а вместо них использовать органосиланы с алкоксильными и ацилоксильными функциональными группами, представляющими собой соединения R_nSi(OR')_{4-n} и R_nSi(OC(O)CH₃)_{4-n}, где n = 2–4; R: –CH₃, –C₆H₅, CH₂CH₂CF₃; R': –OCH₃, –OC₂H₅. Оказалось, что взаимодействие N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида с ор-ганоалкоксисиланами (36) и ор-ганоацилоксисиланами (37) проходит достаточно легко (рис. 16).

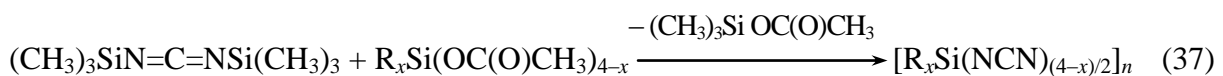
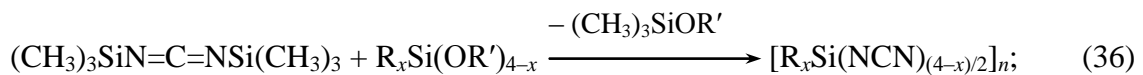


Рис. 16. Схемы синтеза полисилилкарбодиимида путем реакций конденсации функциональных органосиланов с N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимидом

О завершении прохождения реакций синтеза полиорганосилилкарбодиимидов судили по окончании выделения соответствующих побочных продуктов, таких как триметилалкоксисилан или триметилацилоксисилан. В полученном полимере атомы хлора отсутствовали, а в качестве концевых групп (в зависимости от соотношения исходных реагентов) присутствовали триметилсилильные или алкильные группы.

Заключения

Среди существующих технологий аддитивного производства одной из наиболее широко используемых является фотополимеризация в ванне благодаря простоте изготовления керамических изделий, имеющих сложные геометрические очертания и высокое разрешение. Применение предкерамических полимеров позволяет устранить ряд технических сложностей и недостатков традиционных методов аддитивного производства керамических материалов, непосредственно связанных с применением керамических частиц в составах фотоотверждаемых композиций. Отмечена перспективность применения кремнийорганических полимеров в качестве исходного сырья для изготовления керамических материалов путем фотополимеризации в ванне благодаря таким их особенностям, как высокий выход керамики; возможность синтеза полимеров, содержащих в своей структуре фотоотверждаемые группы; возможность модификации полимеров фотоотверждаемыми группами и введением дополнительных элементов, а также способность легко смешиваться с различными типами растворителей и фотоотверждаемых мономеров.

В первой части обзора представлены и рассмотрены основные типы предкерамических кремнийорганических полимерных прекурсоров и керамических материалов, образующихся при их пиролизе. Анализ научно-технических литературных и патентных источников позволил выявить большое разнообразие кремнийорганических предкерамических полимеров, которые можно синтезировать или модифицировать для применения в методах фотополимеризации.

Список источников

1. Pature N.P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion // *Nature Materials*. 2016. No. 15. P. 804–809. DOI: 10.1038/nmat4687.
2. 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.
3. Elsayed H., Carraro F., Agnoli S. et al. Direct ink writing of silica-carbon-calcite composite scaffolds from a silicone resin and fillers // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 5200–5207. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.049.
4. Gailevicius D., Padolskyte V., Mikoliunaite L. et al. Additive-manufacturing of 3D glass-ceramics down to nanoscale resolution // *Nanoscale Horizons*. 2019. Vol. 4. No. 3. P. 647–651. DOI: 10.1039/C8NH00293B.
5. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
6. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
7. Tumbleston J.R., Shirvanyants D., Ermoshkin N. et al. Continuous liquid interface production of 3D objects // *Science*. 2015. Vol. 347. P. 1349–1352. DOI: 10.1126/science.aaa2397.
8. Малаев И.А., Пивоваров М.Л. Аддитивные технологии: применение в медицине и фармации // *Вестник фармации*. 2019. № 2 (84). С. 98–107.

9. Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A., Branciforti M.C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 11906–11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.
10. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии // *Труды ВИАМ*. 2023. № 9 (127). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
11. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // *APL Materials*. 2023. Vol. 11. P. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
12. Ainger F.W., Herbert J.M. The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids. *Special Ceramics: Proceedings of a Symposium held at the British Ceramic Research Association, 1960*. Vol. 1. P. 168–182.
13. Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride: pat. 3853567 US; appl. 19.04.72; publ. 02.04.73.
14. Yajima S., Hayashi J., Imori M. Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength // *Materials Science, Chemistry*. 1975. Vol. 4. No. 9. P. 931–934. DOI: 10.1246/cl.1975.931.
15. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
16. 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. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.019.
17. 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. DOI: 10.1515/ijmr-2006-0115.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-derived ceramic: 40 years of research and innovation in advanced ceramics // *Journal American ceramic society*. 2010. Vol. 93. P. 1805–1837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
19. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.–Л.: Гос. энерг. изд-во, 1959. 200 с.
20. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. и др. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985. 264 с.
21. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. 528 с.
22. Ширякина Ю.М., Китаева Н.С., Афанасьева Е.А., Бутузов А.В. Амфифильные соединения и гидрофобизация (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 09. URL: <http://www.viamworks.ru> (дата обращения: 01.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-99-115.
23. Шитов Р.О., Бутузов А.В. Промышленные кремнийорганические смолы (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2023. № 2 (120). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.
24. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров. М.: КолосС, 2011. 439 с.
25. Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В. и др. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов // *Доклады Академии наук*. 2009. Т. 424. № 2. С. 200–204.
26. Тарасова Е.М., Бутузов А.В., Черкасова А.А., Иванов П.В. Изучение химической сборки макромолекул в поликонденсации дифункциональных диметилсиланов // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 1. С. 59–66.

27. Способ получения полиорганосилоксанов: пат. 2547827 Рос. Федерация; заявл. 16.07.13; опубл. 10.04.15.
28. Baney R.H., Maki I., Akihito S., Toshio S. Silsesquioxanes // *Chemical Reviews*. 1995. Vol. 95. No. 5. P. 1409–1430.
29. Hurd C.B. Studies on siloxanes. 1. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution // *Journal of the American Chemical Society*. 1946. Vol. 68. No. 3. P. 364–370.
30. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review // *Journal of advanced ceramics*. 2021. Vol. 10. No. 3. P. 442–471.
31. 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.
32. Стороженко П.А., Цирлин А.М., Губин С.П. и др. Новые бескислородные предкерамические полимеры – нано-металлополикарбосиланы и наноразмерные наполнители – уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики // *Критические технологии. Мембраны*. 2005. № 4 (28). С. 68–74.
33. Способ получения поликарбосилана: пат. 2108348 Рос. Федерация; заявл. 30.09.96; опубл. 10.04.98.
34. Цирлин А.М., Флорина Е.К., Попова Н.А. и др. Основные закономерности синтеза волокнообразующих поликарбосиланов и технические требования к ним // *Химические волокна*. 1992. № 4. С. 16–18.
35. Li H.B., Zhang L.T., Cheng L.F. et al. Polymer–ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics // *Journal of materials science*. 2008. Vol. 43. P. 2806–2811. DOI: 10.1007/s10853-008-2539-8.
36. Wang Y.C., Xiao P., Zhou W. et al. Microstructures, dielectric response and microwave absorption properties of polycarbosilane derived SiC powders // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 3606–3613. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.101.
37. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М. и др. Синтез наноцирконийолигокарбосиланов // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42. № 10. С. 1269–1277.
38. Щербакова Г.И., Блохина М.Х., Стороженко П.А. и др. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 4. С. 457–464.
39. Gubin S.P., Moroz E.M., Boronin A.I. et al. Nanoparticles of Ti and Zr in organosilicon polymer ceramic precursors // *Mendeleev Communication*. 1999. Vol. 9. No. 2. P. 59–61. DOI: 10.1070/MC1999v009n02ABEH001040.
40. Рыжова О.Г., Поливанов А.Н., Тимофеев И.А. Полиорганосилазаны: настоящее и будущее // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2010. № 10. С. 47–55.
41. Способ получения олигоборсилазанов: пат. 2546664 Рос. Федерация; заявл. 30.12.13; опубл. 10.04.15.
42. Krüger C.R., Rochow E.G. Polyorganosilazanes // *Journal of Polymer Science. Part A: General Papers*. 1964. Vol. 2. No. 7. P. 3179–3189. DOI: 10/1002/pol.1964.100020717.
43. Seyferth D., Stewart R.M. Synthesis and Polymerization of Cyclotetrasilazanes // *Applied Organometallic Chemistry*. 1997. Vol. 11. No. 10–11. P. 813–832.
44. Method for manufacturing a hafnium-containing silazane polymer and a method for manufacturing a ceramic from said polymer: pat. US 5296418; appl. 23.10.92; publ. 22.03.94.
45. 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 нагрева в вакууме // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2000. Т. 42. № 2. С. 312–319.
46. 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.
47. 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.

48. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Шелудяков В.Д., Шамина М.Г., Стороженко П.А. Синтез бесхлорных олигоорганосилилкарбодиимидов для создания Si/C/N-керамики // Пластиче-ские массы. 2010. № 11. С. 36–38.
49. 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.
50. Способ получения полиорганосилилкарбодиимидов: пат. 2412214 С2 Рос. Федерация; заявл. 03.02.09; опубл. 20.02.11.

References

1. Padture N.P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, no. 15, pp. 804–809. DOI: 10.1038/nmat4687.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Elsayed H., Carraro F., Agnoli S. et al. Direct ink writing of silica-carbon-calcite composite scaffolds from a silicone resin and fillers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 5200–5207. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.049.
4. Gailevicius D., Padolskyte V., Mikoliunaite L. et al. Additive-manufacturing of 3D glass-ceramics down to nanoscale resolution. *Nanoscale Horizons*, 2019, vol. 4, no. 3, pp. 647–651. DOI: 10.1039/C8NH00293B.
5. Kablov E.N. The Present and Future of Additive Technologies. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
6. Kablov E.N. Additive Technologies – the Dominant of the National Technological Initiative. *Intellekt i tekhnologii*, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
7. Tumbleston J.R., Shirvanyants D., Ermoshkin N. et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, 2015, vol. 347, pp. 1349–1352. DOI: 10.1126/science.aaa2397.
8. Malaev I.A., Pivovarov M.L. Additive technologies: application in medicine and pharmacy. *Vestnik farmatsii*, 2019, no. 2 (84), pp. 98–107.
9. Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A., Branciforti M.C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 11906–11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.
10. Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Belyachenkov I.O., Prokofiev V.A. Obtaining of ceramic materials by stereolithography method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 13, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
11. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications. *APL Materials*, 2023, vol. 11, pp. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
12. Ainger F.W., Herbert J.M. The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids. *Special Ceramics: Proceedings of a Symposium held at the British Ceramic Research Association*. 1960, vol. 1, pp. 168–182.
13. *Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride*: pat. 3853567 US; appl. 19.04.72; publ. 02.04.73.
14. Yajima S., Hayashi J., Imori M. Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength. *Materials Science, Chemistry*, 1975, vol. 4, no. 9, pp. 931–934. DOI: 10.1246/cl.1975.931.
15. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: methods of preparation and properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 9. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 06, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
16. 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, pp. 143–149. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.019.

17. 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, pp. 699–709. DOI: 10.1515/ijmr-2006-0115.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-derived ceramic: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal American ceramic society*, 2010, vol. 93, pp. 1805–1837. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
19. Sokolov N.N. *Methods of synthesis of polyorganosiloxanes*. Moscow–Leningrad: State Energy Publ. House, 1959, 200 p.
20. Sobolevsky M.V., Skorokhodov I.I., Grinevich K.P. et al. *Oligoorganosiloxanes. Properties, production, application*. Moscow: Khimiya, 1985, 264 p.
21. Mukhametov R.R., Petrova A.P. *Thermosetting binders for polymer composite materials: a tutorial*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, 2021, 528 p.
22. Shiriakina Yu.M., Kitaeva N.S., Afanaseva E.A., Butuzov A.V. Amphiphilic compounds and hydrophobization (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 7 (113), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 01, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-99-115.
23. Shitov R.O., Butuzov A.V. Commercial silicone resin (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 06, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.
24. Chernyshev E.A., Talanov V.N. *Chemistry of organoelement monomers and polymers*. Moscow: KolosS, 2011, 439 p.
25. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V. et al. Polycondensation of alkoxy silanes in an active medium – a universal method for obtaining polyorganosiloxanes. *Doklady Akademii nauk*, 2009, vol. 424, no. 2, pp. 200–204.
26. Tarasova E.M., Butuzov A.V., Cherkasova A.A., Ivanov P.V. Study of chemical assembly of macromolecules in polycondensation of difunctional dimethylsilanes. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 59–66.
27. *Method for producing polyorganosiloxanes*: pat. 2547827 Rus. Federation; appl. 16.07.13; publ. 10.04.15.
28. Baney R.H., Maki I., Akihito S., Toshio S. Silsesquioxanes. *Chemical Reviews*, 1995, vol. 95, no. 5, pp. 1409–1430.
29. Hurd C.B. Studies on siloxanes. 1. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution. *Journal of the American Chemical Society*, 1946, vol. 68, no. 3, pp. 364–370.
30. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review. *Journal of advanced ceramics*, 2021, vol. 10, no. 3, pp. 442–471.
31. Zhang H., Pantano C.G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, no. 4, pp. 958–963.
32. Storozhenko P.A., Tsirlin A.M., Gubin S.P. et al. New oxygen-free pre-ceramic polymers – nano-metal polycarbosilanes and nanosized fillers – unique materials for increasing the strength and oxidation resistance of carbon graphites and stabilizing high-strength and high-temperature ceramics. *Kriticheskie tekhnologii. Membrany*, 2005, no. 4 (28), pp. 68–74.
33. *Method for producing polycarbosilane*: pat. 2108348 Rus. Federation; appl. 30.09.96; publ. 10.04.98.
34. Tsirlin A.M., Florina E.K., Popova N.A. et al. Basic patterns of synthesis of fiber-forming polycarbosilanes and technical requirements for them. *Khimicheskie volokna*, 1992, no. 4, pp. 16–18.
35. Li H.B., Zhang L.T., Cheng L.F. et al. Polymer–ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics. *Journal of materials science*, 2008, vol. 43, pp. 2806–2811. DOI: 10.1007/s10853-008-2539-8.
36. Wang Y.C., Xiao P., Zhou W. et al. Microstructures, dielectric response and microwave absorption properties of polycarbosilane derived SiC powders. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 3606–3613. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.101.

37. Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M. et al. Synthesis of nanozirconium oligocarbosilanes. *Neorganicheskiye materialy*, 2006, vol. 42, no. 10, pp. 1269–1277.
38. Shcherbakova G.I., Blokhina M.Kh., Storozhenko P.A. et al. Pre-ceramic nanohafnium oligocarbosilanes. *Neorganicheskiye materialy*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 457–464.
39. Gubin S.P., Moroz E.M., Boronin A.I. et al. Nanoparticles of Ti and Zr in organosilicon polymer ceramic precursors. *Mendeleev Communication*, 1999, vol. 9, no. 2, pp. 59–61. DOI: 10.1070/MC1999v009n02ABEH001040.
40. Ryzhova O.G., Polivanov A.N., Timofeev I.A. Polyorganosilazanes: present and future. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2010, no. 10, pp. 47–55.
41. *Method for producing oligoborosilazanes*: pat. 2546664 Rus. Federation; appl. 30.12.13; publ. 10.04.15.
42. Krüger C.R., Rochow E.G. Polyorganosilazanes. *Journal of Polymer Science. Part A: General Papers*, 1964, vol. 2, no. 7, pp. 3179–3189. DOI: 10/1002/pol.1964.100020717.
43. Seyferth D., Stewart R.M. Synthesis and Polymerization of Cyclotetrasilazanes. *Applied Organometallic Chemistry*, 1997, vol. 11, no. 10–11, pp. 813–832.
44. *Method for manufacturing a hafnium-containing silazane polymer and a method for manufacturing a ceramic from said polymer*: pat. US 5296418; appl. 23.10.92; publ. 22.03.94.
45. Kotrelev G.V., Petrov V.S., Zhdanov A.A. et al. Effect of titanium and zirconium atoms in the chain of oligomethylsilazanes on the process of their thermal destruction under dynamic heating in vacuum. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser. A*, 2000, vol. 42, no. 2, pp. 312–319.
46. Gordetsov A.S., Kozyukov V.P., Vostokov I.A. et al. Synthesis and properties of silicon-, germanium-, tin-, and lead-containing carbodiimides and cyanamides. *Uspekhi khimii*, 1982, vol. 51, no. 5, pp. 848–878.
47. Kolesnikova A.B., Mitrofanov M.Yu., Gruzina E.A., Muzafarov A.M. Synthesis and modification of polysilylcarbodiimides. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser. A*, 2007, vol. 49, no. 9, pp. 1628–1634.
48. Kirilin A.D., Gavrilova A.V., Sheludyakov V.D., Shamina M.G., Storozhenko P.A. Synthesis of chlorine-free oligoorganosilylcarbodiimides for the creation of Si/C/N ceramics. *Plasticheskie massy*, 2010, no. 11, pp. 36–38.
49. 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, pp. 112–116.
50. *Method for producing polyorganosilylcarbodiimides*: pat. 2412214 C2 Rus. Federation; appl. 03.02.09; publ. 20.02.11.

Информация об авторах

Бутузов Александр Владимирович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Семина Анна Владимировна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander V. Butuzov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anna V. Semina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.10.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.10.2024.

The article was submitted 21.10.2024; approved and accepted for publication after reviewing 24.10.2024.