

ISSN 2686-7230

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

ИНЭОС OPEN SELECT

2019

УДК 547:547.1

ББК 2.24.237.24.7

И57

И57 «ИНЭОС OPEN SELECT» – Москва: ИНЭОС РАН, 2019.

«ИНЭОС OPEN SELECT» – ежегодный рецензируемый сборник кратких научных сообщений по химии элементоорганических соединений и полимеров. **Учредитель и издатель** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

© ИНЭОС РАН, 2019

© Макет, оформление Айсин Р.Р.,
Алексян Д.В., 2019



**ОТКРЫТЫЙ КОНКУРС-КОНФЕРЕНЦИЯ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО ХИМИИ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ**

Москва, 16–19 декабря 2019 г.

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ И ФЕНОЛ/КРЕЗОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕР/ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ

М. А. Хасков, А. М. Шестаков, О. Ю. Сорокин, С. Д. Синяков, Е. А. Давыдова,
Е. А. Сульянова, А. И. Гуляев, М. И. Валуева, И. В. Зеленина

Всероссийский институт авиационных материалов
E-mail: khaskov@mail.ru

Проведено комплексное исследование условий формирования на границе раздела углеродная матрица–углеродное волокно равномерного непрерывного защитного интерфазного покрытия состава Si-N-C, получаемого из керамообразующих полимеров (поликарбосиланы и олиговинилсилазаны). Изучен процесс получения углеродной матрицы с оптимальной структурой, заданными характеристиками массопереноса инфильтранта и реакционной способностью к процессам карбидообразования. Проведённые исследования позволяют создать научные основы формирования оптимальной границы раздела фаз «армирующий наполнитель/матрица», а также синтезировать матрицы с заданными свойствами для получения различных классов композиционных материалов, например, конструкционных керамоматричных композиционных материалов, получаемых методом реактивной инфильтрации расплавом, углерод-углеродных композитов, модифицируемых с использованием метода газофазной инфильтрации и др.

Ключевые слова: керамообразующие полимеры; интерфазное покрытие; фенол/крезолформальдегидные системы; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; карбидообразование.

Возможность получения углерод-углеродных прекурсоров (УУП) с контролируемой пористостью и характеристиками массопереноса углеродной матрицы и заданными защитными свойствами армирующего углеродного наполнителя позволяют получать методом реактивной инфильтрации карбидообразующим расплавом керамоматричные композиционные материалы (ККМ) с низкой пористостью, используемые как конструкционные материалы в условиях агрессивных коррозионно-активных сред и повышенных температур [1]. Газофазная инфильтрация УУП с развитой пористой структурой углеродной матрицы позволяет получать низкоплотные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), используемые в качестве элементов теплозащиты, высокоэффективных фрикционных материалов, биопротезов и т.д. [2].

В настоящее время известно несколько способов нанесения на углеродное армирующее волокно защитного интерфазного покрытия (ЗИП), включающих в себя методы газофазного осаждения, золь-гель технологии и т.д. [1]. Нанесение ЗИП из растворов керамообразующих полимеров, например, поликарбосиланов, является более экологически безопасным и менее трудоёмким процессом по сравнению с нанесением интерфазного покрытия методом газофазного осаждения и приводит к меньшей усадке и растрескиванию покрытия по сравнению с золь-гель технологией. Известно, что чистый поликарбосилан при отверждении в инертной атмосфере склонен к образованию летучих циклических соединений, что существенно понижает выход керамического остатка. Добавление в ПКС при отверждении соединений с неопределёнными углерод-углеродными связями позволяет повысить выход керамического остатка на 20–30% по сравнению с чистым поликарбосиланом. Коэффициент термического расширения карбида кремния, который является одним из продуктов отверждения и высокотемпературного пиролиза поликарбосилана, выше, чем КЛТР

углеродного волокна вдоль его направления. Температурное расширение как карбонитрида кремния, так и нитрида кремния, уменьшает разницу КЛТР защитной керамической матрицы и углеродного волокна, что позволяет предположить о возможности использования в составе интерфазного покрытия соединений азота для уменьшения возникновения напряжений и растрескиваний на границе волокно-интерфаза при термоциклировании ККМ. Таким образом, одними из перспективных материалов для получения керамических ЗИП являются композиции на основе поликарбосиланов, олиговинилсилазанов (содержащие как двойные С=C связи, так и азот) и роливсанов (смесь производных метакрилатов, содержащих двойные С=C связи) [3].

Химические превращения при отверждении и пиролизе керамообразующих композиций на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и роливсана изучали методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии. Было показано, что химическими реакциями, участвующими в процессах отверждения, могут быть радикальная полимеризация двойных углерод-углеродных связей, термически индуцированное гидросилилирование двойных углерод-углеродных связей и карбонильных групп, нуклеофильное присоединение вторичного амина, включая реакцию Михаэля на метилметакрилат роливсана и другие [3]. Проведённые термокинетические расчеты позволили оптимизировать температурно-временные условия отверждения и пиролиза керамообразующих композиций для равномерного тепловыделения и потери массы, что необходимо для предотвращения растрескивания ЗИП. Измерения вязкости, плотности и контактного угла смачивания, а также данные рентгеноспектрального (электронно-зондового) микроанализа и растровой электронной микроскопии были использованы для оптимизации параметров обработки инфильтрации углеродного волокна растворами керамообразующих композиций, условий отверждения и пиролиза. Было показано, что использование керамообразующих композиций с концентраций выше 3 мас.% приводит к образованию избыточных керамических сгустков и неровных покрытий на волокнах. Следы кислорода в инертной атмосфере во время отверждения и пиролиза керамообразующих композиций приводят к отслаиванию покрытия и удалению из его состава азота. Одностадийный процесс отверждения и пиролиза, выбранный из рассчитанных температурно-временных режимов, позволяет получить однородные интерфазные покрытия, которые повышают термоокислительную стабильность углеродных волокон. Продукты сгорания углеродного волокна с керамическим покрытием представляют собой полые SiO₂-структуры с нанометровой толщиной стенки [3].

Для получения ККМ методом реактивной инфильтрации расплавом или УУКМ методом газофазной инфильтрации, углеродная матрица должна обладать требуемыми транспортными свойствами для равномерного распределения инфильтруемого реагента внутри образца, а также обладать определённой пористостью для уменьшения структурных напряжений или нежелательных пустот внутри образца после инфильтрации [4]. В большинстве случаев, в качестве матрицы УУП используют углеродный каркас, получаемый пиролизом смол с высоким коксовым остатком, таких как акриловые или фенолформальдегидные смолы. При отверждении и пиролизе таких смол, выделяется большое количество газообразных продуктов, поэтому для получения равномерной углеродной структуры с гомогенным распределением пористости необходимо контролировать химические реакции, лежащие в основе данных процессов. Одним из методов, позволяющих формировать пористую структуру при относительно мягких

условиях, является метод, в основе которого лежит микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией (МРИП) [5]. В процессе МРИП порообразующие органические добавки выделяются в отдельную фазу, которая после процессов пиролиза полностью удаляется из матрицы, оставляя микропоры и обеспечивая углеродной матрице повышенные транспортные свойства [6].

Для получения углеродной матрицы с повышенными характеристиками массопереноса была выбрана система резольная смола/этиленгликоль/катализатор низкотемпературной поликонденсации (пара-толуолсульфохлорид), в которой при определённых условиях могут происходить процессы МРИП. В работе были синтезированы резольные смолы с использованием формальдегида, фенола и других ароматических спиртов. Изучена кинетика отверждения резольных смол и показана возможность управления их реакционной способностью посредством использования заместителей в фенольном кольце с положительным индуктивным эффектом. Впервые показано, что использование замещённых фенолов (крезолов и бисфенола А) приводит к понижению порядка реакции отверждения, вероятно, вследствие стерических затруднений. Показано, что ключевым фактором формирования заданной структурной морфологии в выбранной системе являются условия проведения стадии МРИП. Показано, что размеры макропор в отверждённой матрице понижаются с повышением скорости поликонденсации термореактивной основы, что может быть обусловлено как повышением температуры МРИП, так и повышением реакционной способности резольной смолы (частичное замещение фенола мета-крезолом). Уменьшение скорости поликонденсации термореактивной составляющей (понижение температуры МРИП или частичная замена фенола пара-крезолом в резольной смоле) приводит к увеличению размера макропор. Впервые показано, что в исследуемой системе на стадиях МРИП и доотверждения, вероятно, происходит поликонденсация этиленгликоля, который при нагреве деполимеризуется с выделением 1,4-диоксана. Методом термoporометрии показано, что с увеличением реакционной способности термореактивной составляющей системы повышается суммарный объём мезопор, что может быть обусловлено в том числе и образованием полиэтиленгликоля [6]. Показано, что при пиролизе образцов происходит асимбатное уменьшение массы и объёмная усадка образца, что приводит к флуктуирующему изменению плотности. На основании термокинетических расчётов [7] был предложен режим пиролиза для равномерного изменения плотности. Впервые показано, что недостаточное время процесса МРИП приводит к образованию неустойчивого к пиролизу каркаса. При недостаточном времени микрофазового разделения, поры, образованные на стадии МРИП, при пиролизе «схлопываются», а плотность образца остается на уровне плотности исходного неотверждённой композиции. При использовании времени МРИП существенно больше, чем время гелеобразования композиции удаётся получить материал с варьируемой пористостью в зависимости от типа используемой композиции (содержание этиленгликоля, состав резольной смолы) и условий микрофазового разделения. Показано, что продуктами пиролиза исследуемых связующих являются рентгеноаморфный материал с включениями кристаллического графита с повышенной дефектностью упаковки слоев и с размерам кристаллитов в несколько десятков нанометров как вдоль кристаллографической оси С, так и вдоль кристаллографической оси А гексагонального графита. Процессы МРИП и сформированная пористая структура также понижают температуру начала карбидообразования. Так, гомогенная смесь эвтектического состава $ZrSi_9$ с продуктами пиролиза композиции на основе резольной смолы после процессов МРИП начинает активно

взаимодействовать с выделением тепла ($T_{\text{ONSET}} = 1317 \text{ }^{\circ}\text{C}$) до начала плавления ZrSi_9 ($T_{\text{ONSET}} = 1358 \text{ }^{\circ}\text{C}$). В случае продуктов пиролиза резольной смолы, отверждённой без стадии МРИП, экзотермическая реакция смещается в высокотемпературную область ($T_{\text{MAX}} = 1386 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [8].

Возможность варьирования реакционной способности углеродной матрицы в УУП по отношению к расплаву на основе Si позволит оптимизировать процессы инфильтрации путём управляемого изменения скоростей массопереноса и химического взаимодействия. Как известно, реакционная способность элементного углерода зависит как от типа гибридизации валентных орбиталей атомов, так и от количества и типа дефектов в структуре. Для варьирования дефектности углеродной матрицы, получаемой после пиролиза системы резольная смола/этиленгликоль/катализатор низкотемпературной поликонденсации, была исследована частичная замена в резольной смоле фенола на другие ароматические спирты со стерическими барьерами поликонденсации [8]. Показано, что замена фенола на мета-крезол, пара-крезол и бисфенол А приводит к уменьшению выхода по углероду при пиролизе отверждённых композиций, что может быть связано как с неполной поликонденсацией (меньшей степенью сшивки) других ароматических спиртов по сравнению с фенолом, так и удалению углеводородных заместителей в фенольном кольце при пиролизе. Согласно данным рентгенографического анализа замена фенола другими ароматическими спиртами не приводит к существенному изменению степени турбостратности (дефектность упаковки графеновых слоёв), а также размеров кристаллической фазы графита. Показано, что замена фенола другими ароматическими спиртами со стерическими барьерами поликонденсации позволяет варьировать температуру начала карбидообразования. Например, частичная замена 33 мол. % фенола мета-крезолом уменьшает температуру начала процесса карбидообразования с эвтектическим расплавом состава ZrSi_9 на $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (с $T_{\text{ONSET}} = 1317 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $T_{\text{ONSET}} = 1302 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [8].

Таким образом, в работе изучены процессы отверждения и пиролиза керамообразующих композиций на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, а также оптимизированы условия для нанесения на их основе защитного интерфазного покрытия на углеродные волокна. Использование процессов микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, и варьирование состава резольных смол позволило получить углеродные матрицы с контролируемой пористостью и реакционной способностью по отношению к карбидообразованию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 17-03-01163.

Список литературы

1. *Department of defense handbook composite materials handbook, Ceramic matrix composites, 2002.*
2. N. Cao, Q.-X. Wang, J.-W. Dong et al, *New Carbon Materials*, **2010**, 25 (3), 232.
3. M. A. Khaskov, A. M. Shestakov, O. Yu. Sorokin et al., *Mater. Today: Proc.*, **2018**, 5, 26046.
4. E. S. Nelson, P. Colella, *NASA Technical Report*, **2000**, 209802, 1.
5. K. Nakanishi, in: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer, Cham, **2016**.
6. M. A. Khaskov, A. I. Gulyaev, S. D. Sinyakov et al., *Mater. Chem. Phys.*, **2019**, 233, 236.
7. S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado et al., *Thermochim. Acta*, **2011**, 520, 1.
8. M. Khaskov, V. Valueva, I. Zelenina et al., *5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference, Book of Abstracts*, **2019**, 247.