

*С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова,  
Н.И. Швеи, Г.А. Ямщикова, И.С. Деев*

## **НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Наноструктурные композиционные материалы на основе кремнийорганических полимеров представляют один из наиболее важных классов новых перспективных с практической точки зрения синтетических материалов [1–3].

Применение элементоорганических керамообразующих полимеров является одним из путей направленного повышения эксплуатационных свойств, а именно рабочей температуры, прочностных характеристик, термостойкости, высокотемпературных стеклокерамических и керамических нанокomпозиционных материалов [4].

В работе рассмотрены перспективные системы получения наноструктурированного полимеркерамического композиционного материала, состоящего из элементоорганических полимеров типа поликарбосиланов и полисилазанов, высокопрочных углеродных волокон УКН-5000, ЛУ-24П и модификаторов – углеродных нанотрубок (НТ) и нановолокон (НВ), обладающих рекордно высокими жесткостью при изгибе (1 ТПа) и модулем Юнга (~1,25 ТПа). Были использованы однослойные углеродные НТ, НВ диаметром 0,3–5,0 нм, устойчивые в вакууме до 2800°C; их теплопроводность в осевом направлении вдвое превышала теплопроводность алмаза и в тысячи раз – электропроводность меди [5].

Для синтеза данного материала проведен выбор основных компонентов, методов их подготовки, технологии получения отдельных компонентов и температурно-временных режимов формирования наноструктурированного керамического композиционного материала (НККМ).

Образование керамической матрицы проводилось путем термических превращений полимера. Характерной особенностью технологического процесса получения карбидокремниевых нанокomпозиционных материалов из полимерных предшественников является твердофазный синтез керамической матрицы, состоящий из двух стадий. Первая – отверждение низкомолекулярного поликарбосилана на стадии формирования и обеспечение благодаря этому требуемой формы и прочности предкерамического материала, и вторая – образование карбидокремниевой матрицы при его (материала) высокотемпературной обработке, в результате термической деструкции сшитого полимера. Высокий выход керамического остатка и минимальное содержание в нем кислорода являются необходимыми условиями для обеспечения высокой окислительной стойкости и прочности получаемого НККМ.

Установлено, что применение в качестве сшивающих агентов полиорганосилазанов (ПОСЗ) разветвленного строения позволяет проводить отверждение и формование материала в бескислородной среде при температуре 200–300°C с образованием сшитого предкерамического полимера (до 90%) практически без потерь массы. Поликарбосилан (ПКС), термообработанный по такому режиму, не претерпевает никаких изменений до температуры 400°C, выше которой начинается процесс деструкции. ПОСЗ при нагревании в аргоне до 300°C образует сшитый полимер (95%), теряя при этом не менее 20% исходной массы.

Вторая стадия – образование керамической матрицы в результате термической деструкции ПКС, отвержденного полисилазаном, – протекает в области температур 400–800°C.

В качестве наполнителей использовались высокомодульное углеродное волокно, нанодисперсные керамические бескислородные модификаторы, углеродные нановолокна, нанотрубки, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Образцы НККМ системы SiC/C были получены пропиткой углеродного наполнителя (волокно УКН-5000, ЛУ-24П) раствором разработанного поликарбосиланового связующего ПКСЗ-21 с введенным порошкообразным модификатором, с последующим формированием, отверждением и пиролизом.

Были проведены рентгеноструктурные исследования\* образцов НККМ с добавками модификаторов и без них. Съёмка дифрактограмм проводилась на дифрактометре D/MAX-2500 японской фирмы «Rigaku», рабочий режим: 40 кВ и 300 мА, диапазон сканирования (2θ) – с 5 до 90 град.

По данным рентгенофазового и химического анализов, матрица образцов НККМ без модификаторов состоит из аморфных фаз SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> состава 2SiC·0,2Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>·0,1SiO<sub>2</sub>; в матрице, полученной с добавками модификаторов НВ и НТ, наблюдается появление кристаллических фаз SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> (рис. 1).

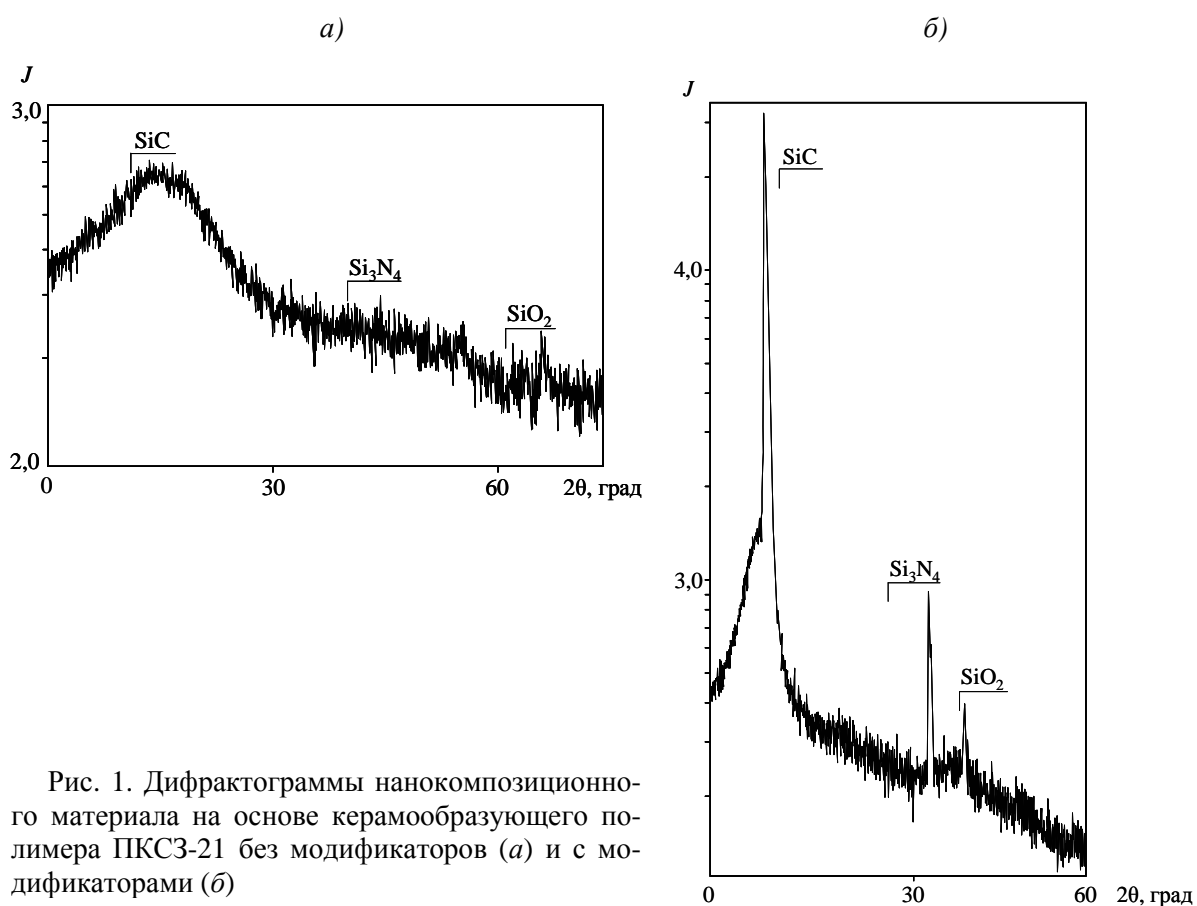


Рис. 1. Дифрактограммы нанокomпозиционно-го материала на основе керамообразующего полимера ПКСЗ-21 без модификаторов (а) и с модификаторами (б)

Полученные данные свидетельствуют, что введение в связующее ПКСЗ-21 науглеродных модификаторов НВ, НТ способствует образованию кристаллических фаз в процессе формирования НККМ.

\* РФА проводился Н.А. Колмыковой.

Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры образцов НККМ с углеродными модификаторами НВ, НТ. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичных электронов при увеличении от  $\times 200$  до  $\times 5000$ .

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлена совместимость компонентов НККМ. Фазовая стабильность сохранялась не только на стадии приготовления материала, но и при его прогреве при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч.

Волокна УКН-5000, ЛУ-24П в НККМ хорошо смачиваются и пропитываются связующим ПКСЗ-21. Скол матрицы имеет мелкозернистую структуру с размером зерна  $\sim 100\text{--}150$  нм. Микроструктура поверхности расщепления НККМ системы С/SiC с модифицирующими добавками НВ, НТ аналогична структуре НККМ без добавок. Растрескивание матрицы НККМ с добавками модификаторов происходит в меньшей степени.

С целью улучшения адгезионных характеристик на границе раздела матрица–армирующий наполнитель были опробованы методы химической и термической очистки армирующих углеродных наполнителей. Установлено, что углеродные волокна УКН-5000, ЛУ-24П, прошедшие химическую или термическую обработку, имеют идентичные адгезионные свойства. Процесс пропитки волокон УКН-5000, ЛУ-24П происходит интенсивнее (на 20–40%), чем у углеродных волокон, поверхность которых не подвергалась термической обработке.

Исследовалось также влияние технологических параметров процесса формирования НККМ на свойства материала. В качестве изучаемых параметров рассматривали температуру, продолжительность выдержки и давление. Исследовано влияние технологических параметров (количество циклов пропитки, концентрация пропиточных растворов) на плотность и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Установлено, что с увеличением концентрации пропиточных растворов, количества циклов (продолжительности) пропитки и модифицирующих добавок пропорционально возрастают значения плотности (рис. 2) и незначительно – ТКЛР материала.

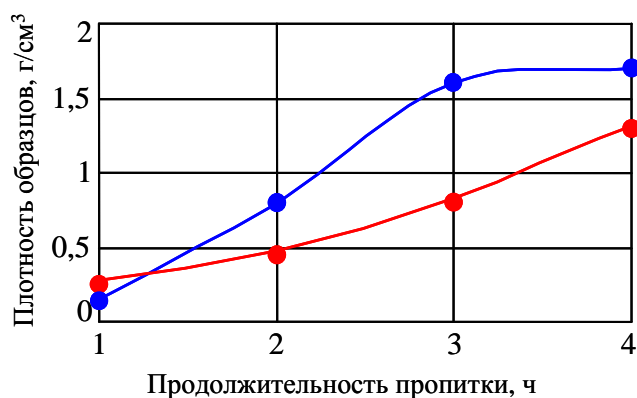


Рис. 2. Влияние концентрации связующего ПКСЗ-21 (● – 40%; ● – 20%) и продолжительности пропитки на плотность образцов НККМ

В результате проведенных исследований установлена зависимость физико-механических характеристик НККМ от температурно-временных и деформационных параметров технологического процесса изготовления материала: с повышением температуры и усилий деформации плотность и прочность нанокompозита возрастают на 10–15% (рис. 3). Полученные данные показывают, что с увеличением давления прочность образцов НККМ при изгибе растет, но увеличение давления свыше 25 МПа приводит к образованию неоднородной структуры из-за выдавливания связующего ПКСЗ-21 и повреждения армирующего наполнителя УКН-5000, ЛУ-24П.

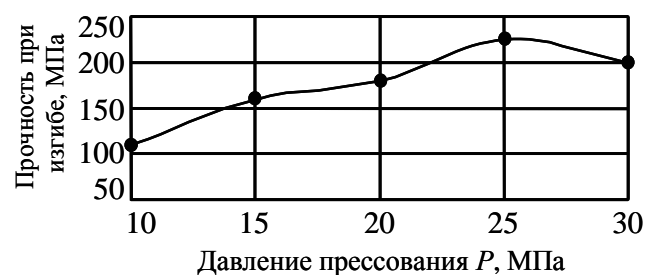


Рис. 3. Влияние давления прессования на прочность при изгибе образцов НККМ

Исследование изломов образцов НККМ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что на границе волокно–матрица наблюдается торможение микротрещин, зарождающихся в наполненной наночастицами матрице. Наглядно видно вытягивание волокон из матрицы (рис. 4).

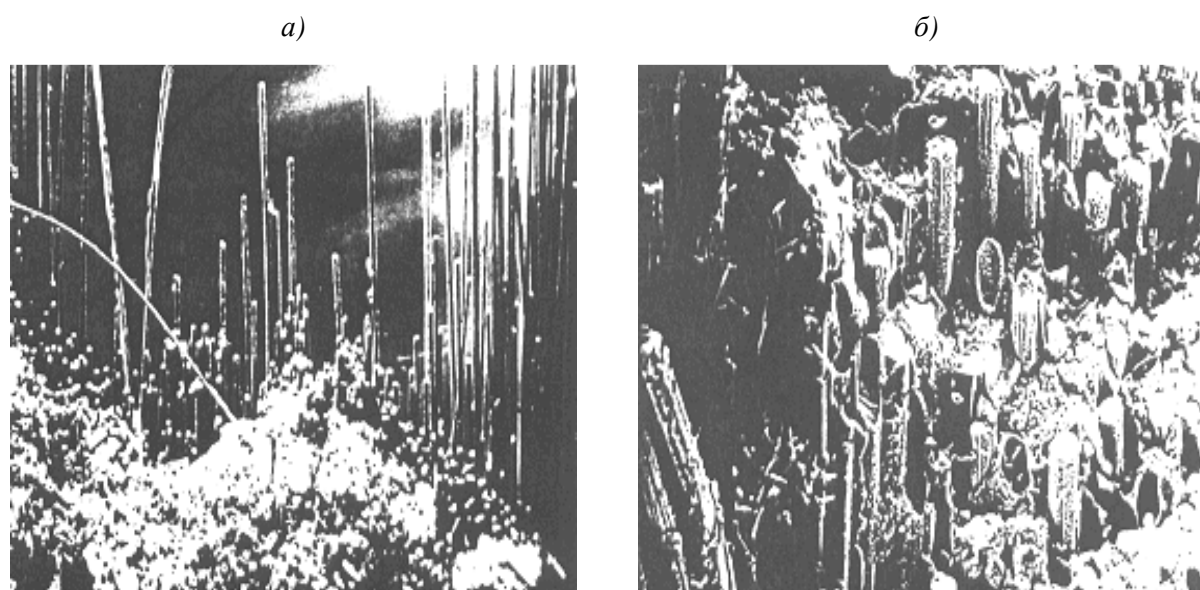


Рис. 4. Структура образца НККМ после испытания на прочность при изгибе:  
а –  $\times 200$ ; б –  $\times 1000$

Указанные эффекты увеличивают усилия деформации, которые затрачиваются на разрушение НККМ, позволяют избежать разрушения образцов и способствуют повышению их прочности.

С учетом установленных закономерностей получены образцы НККМ с прочностью при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}^{20^\circ} = 150\text{--}200$  МПа,  $d = 1,8\text{--}2,0$  г/см<sup>3</sup> с максимальной температуростойчивостью до 1300°C, 1 ч.

Преимущества данного типа материала связаны, прежде всего, с возможностью регулирования его свойств путем подбора составляющих компонентов, их количественного соотношения, а также с помощью равномерного распределения и определенной ориентации наночастиц в объеме наноструктурированного композита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чвалун С.Н. Наноструктурированные полимерные гибридные материалы. Труды VII сессии. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Т. 2. – М.: НИФХИ, 2002, с. 158–184.

2. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. – Успехи химии (РАН), 2000, т. 69, №1, с. 60–89.
3. Романовский Б.В. Наносистемы в молекулярных ситах. Труды VII сессии. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Т. 2. – М.: НИФХИ, 2002, с. 59–77.
4. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты – материалы XXI века. Авиационные материалы. Избранные труды 1932–2002. Юбилейный научно-технический сборник. – М.: МИСИС, ВИАМ, 2002, с. 122–131.
5. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. Успехи химии (РАН), 2000, Т. 69, №1, с. 41–59.

УДК 678.026

*С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова,  
С.В. Гаврилов, Н.И. Швеи, Г.А. Ямицкова*

## **ТЕРМОАРМИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

В настоящее время стоит задача перехода на новую систему шумоглушения двигателя при рабочих температурах 500–1000°C.

Наиболее эффективным средством снижения шума в двигательных установках являются многослойные композитные звукопоглощающие конструкции с неметаллическими сотовыми микропористыми заполнителями, которые имеют повышенные акустические свойства и эксплуатационную надежность, сохраняющиеся в течение длительного времени. В качестве звукопоглощающих слоев исследуются комбинированные, неорганические микропористые продуваемые материалы. Преимуществом микропористых материалов является однородность их акустических свойств по всей поверхности и малая масса материала [1–3].

Для обеспечения стабильной микропористой структуры теплозвукопоглощающих материалов (ТЗПМ), повышения температуроустойчивости и термпрочностных характеристик материала целесообразно применение тонких подвижных герметизирующих слоев термоармирующих покрытий [4–6].

Термоармирующее покрытие (ТАП) представляет собой защитный керамический слой из керамообразующих полимеров, образующийся в результате перехода «органики в неорганику» элементоорганического полимера на поверхности стекловолкна по всему объему мата.

Синтез термоармирующих покрытий проводился на основе кремнийорганических композиций, модифицированных мелкодисперсными порошками SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. ТАП получали в результате процесса пиролитического разложения элементоорганических полимеров типа полисилазанов, поликарбосиланов (ПКС) и полиборэтоксисилоксанов (ПБЭС) с добавками термодинамически устойчивых тугоплавких кислородных и бескислородных соединений сложного состава.

С целью выбора рецептур керамообразующих полимеров, обеспечивающих работоспособность ТЗПМ с ТАП в интервале температур 750–1500°C, проведены исследования свойств связующего двух типов: на основе ПКС с повышенным содержанием силазановой части, и на основе элементосилоксанов (ПБЭС). По данным термогравиметрического анализа