УДК 541.64:684.82

# ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ СМОЛ ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2023 г. Хань Ци Цянь<sup>а</sup>, Бо Цзян<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Харбинский технологический институт Школа химии и химической инженерии.

Ключевая лаборатория МИИТ по технологии критических материалов для преобразования и хранения новой энергии 150001 Китай, Харбин

> \*e-mail: jiangbo5981@hit.edu.cn Поступила в редакцию 16.03.2023 г. После доработки 30.06.2023 г. Принята к публикации 07.07.2023 г.

Силиконовые смолы, обладающие превосходной термостойкостью, химической стабильностью и адгезией, служат незаменимыми компонентами в покрытиях, устойчивых к высокой температуре. Представлен всесторонний обзор и обобщены данные разработок в области термостойких покрытий на основе кремния. Показано влияние термостойкости модифицирующих сегментов основной и боковых цепей силиконовой смолы. Рассмотрены физические и химические свойства неорганического наполнителя в сочетании с силиконовой смолой с целью керамизации и дальнейшего повышения степени термостойкости. Обсуждены проблемы и будущие возможности термостойких покрытий на основе силиконовых смол.

DOI: 10.31857/S2308114723700450, EDN: GZTZDS

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Термостойкие и теплоизоляционные материалы в современном мире весьма популярны, так как обладают незначительным весом, долговечны, способны выдерживать резкие перепады температуры, что особенно актуально в экстремальных условиях [1–5]. Материалы для нанесения покрытий [6–9] могут быть использованы для повышения стойкости подложки к агрессивным факторам окружающей среды. Вместе с тем, за счет изменения характеристик поверхности покрытия или даже в качестве фактора дизайна можно придать системе специфические функции.

Покрытия, устойчивые к высоким значениям температуры, делятся на металлические, керамические и органические. Металлические и керамические покрытия [10–15] наиболее подходят для длительного применения в средах с температурой выше 800°С. Покрытия, полученные методами термического напыления [16], осаждением из паровой фазы (PVD, CVD) [17, 18] и с проведением термохимических реакций, обладают высокой термостойкостью, достигаемой с помощью термостойких покрытий на основе смол. Однако металлические покрытия отличаются сложностью обработки, более высокой стоимостью, недостаточными антикоррозийными свойствами и защитой от окисления [19], в то время как керамические покрытия проявляют хрупкость при высокой температуре [20]. Органические покрытия [21] демонстрируют преимущества экономичности материала, обработки и простого процесса формования, при этом не только выполняют функцию термозащиты, но и играют роль буфера деформации от напряжения, возникающего в материале оболочки. Таким образом, органические покрытия хороши в качестве термостойких лакокрасочных материалов.

Органические термостойкие покрытия в основном используют для стойкости к абляции при пиролизной карбонизации органических полимеров для защиты от высокой температуры внешней среды. Покрытия на основе силиконов [22-25] отличаются более высокой термо- и химической стойкостью. С одной стороны, основная цепь силиконового полимера состоит из неорганических связей Si-O с энергией связи 452 кДж/моль, что на 96 кДж/моль выше, чем у связи С-С (356 кДж/моль). Между тем, высокая полярность связи Si-O может эффективно предотвращать окисление присоединенной к атому кремния алкильной группы. С другой стороны, боковая цепь силиконового полимера может быть модифицирована различными органическими группами, с присущими ей характеристиками как органических, так и неорганических веществ. Кроме того, алкильные группы покрытий на основе кремния окисляются с образованием сверхсшивающих связей Si-O-Si при высокой температуре, которые благоприятно



**Рис. 1.** Структура силиконового полимера с модификацией гетероатомами. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

влияют на стабильность структуры. Более того, неорганический слой  $SiO_2$ , формирующийся на поверхности покрытия, также играет защитную роль для внутренней полимерной части. Таким образом, термостойкое покрытие на основе кремния было разработано на самом современном уровне в области термостойких материалов.

В соответствии с принципом термостойкости покрытия на основе силиконов можно разделить на три категории [26]: термостойкие, неабляционные изоляционные и абляционные изоляционные. К термостойким обычно относят покрытия по характеристикам теплозащиты, достигаемым благодаря превосходной термостойкости матричной смолы. Хотя связующая сила молекулярной цепи силиконовой смолы все еще слаба, сегмент ее цепи разрывается с образованием небольших летучих молекул, что приводит к нестабильности структуры смолы [27]. Следовательно, необходимо усилить термостойкость силикона путем введения гетероатомов в структуру основной цепи (B, N, F и т.д.) [28] или жестких групп в боковую цепь (эпоксидных, фенильных, полиэдральных олигомерных силсесквиоксановых и других). В дополнение к модификации силиконовой смолы, относящейся к неабляционным изоляционным покрытиям, физические свойства наполнителей или их специальная структура могут дополнительно препятствовать теплопередаче [29]. Примечательно, что неорганические наполнители способны эффективно уменьшать контакт между органической матрицей и внешней высокотемпературной средой, в то же время введение пустот, пузырьков и других полых структур [30] в покрытие может эффективно снижать его плотность и улучшать термостойкие свойства. Кроме того, улавливание свободных радикалов эффективно замедляет процесс деградации. Тем не менее поверхность покрытия на основе силикона [31–34] имеет тенденцию к измельчению в условиях высокой температуры, что приводит к нарушению термозащитных характеристик. Следовательно, абляционные изоляционные покрытия за счет образования плотного керамического защитного слоя на поверхности при высокой температуре могут не только минимизировать проникновение кислорода, предотвращая окисление находящегося внутри полимера, но и снижать теплопередачу к внутреннему слою для достижения превосходной термостойкости.

В настоящей работе представлено краткое описание разработки термостойких покрытий на основе силиконов, где особое внимание уделено модификации сегментов цепи и структурному дизайну силиконовой смолы. Для дальнейшего повышения термостойкости покрытия и улучшения характеристик керамизации разобраны способы введения неорганического наполнителя в покрытие на основе силиконов. Также рассмотрены методы индивидуальной керамизации покрытия на основе силиконов и их вклад в придание покрытию свойств устойчивости к высоким значениям температуры. Проанализированы проблемы и перспективы разработки средне- и высокотемпературных покрытий на основе силиконовых смол.

## СТРУКТУРНЫЙ ДИЗАЙН СИЛИКОНОВОЙ СМОЛЫ

В термостойких полимерах для покрытий на основе силиконов обычно преобладает полисилоксан, который состоит из неорганических связей Si–O и функционализированных органических боковых групп. В частности, окислительное разрушение боковых групп и перегруппировка цепей Si–O–Si считаются основными причинами термического разложения силиконовой смолы. Следовательно, крайне важно изучить модификацию основной или боковой цепи полисилоксана.

#### Модификация силоксановой основной цепи

Конденсация гидроксильных групп кремния на конце молекулярной цепи с образованием летучих малых молекул является основной причиной разрушения силиконовой смолы [35]. В конечном счете, органическую матрицу трудно преобразовать в неорганический слой для защиты внутреннего материала, что приводит к быстрому снижению эксплуатационных характеристик полимера. Как показано на рис. 1, в молекулярную

2023

№ 2



**Рис. 2.** Керамические (полимерные) композиты с непрерывным градиентом: а – схематическая иллюстрация процесса приготовления и изменения состава градиентного материала; б – фотографии срезов материала в разных положениях; в – СЭМ-изображения градиентного материала сверху вниз. Рисунок публикуется с разрешения издательства "Elsevier" [38]. Авторское право защищено 2020.

цепь силиконовой смолы вводятся различные виды гетероатомов для перестройки ряда структур в соответствии с требованиями к термостойкости.

Основная цепочка силиконовой смолы состоит из взаимных связей Si-O, которые не только обладают превосходной гибкостью, но и могут использовать различную степень сшивания между молекулярными цепями для повышения термостойкости. Интересно, что гетероатомы обладают более высокой энергией связей (например, B-O, N=O и C=O - 515, 607 и 728 кДж/моль соответственно), а это может эффективно уменьшать перемещение молекулярных цепей и тем самым образовывать плотный защитный слой при высокой температуре. Например, высокотермостойкое гидроксилсодержащее бор-силиконовое винилиденовое масло образуется путем гиперконъюгации между атомом бора и винильной группой в молекулярных цепях [36]. Благодаря более высокой энергии связи В–О, такое масло обладает превосходной термостойкостью, и его температура термического разложения достигает 515°С. Аналогичным образом L. Li с соавторами [37] сообщили об экологически чистом методе некаталитического синтеза сверхразветвленных полиметилвинилборосилоксанов (PMVBS) и использовали его для улучшения термостабильности обычных силиконов, отверждаемых добавками. PMVBS они синтезировали путем поликонденсации диметоксиметилвинилсилана и борной кислоты при температуре 80-130°С с использованием 1.4-диоксана или диэтиленгликоля в качестве растворителя. Полученный ими PMVBS состоял из сегментов Si-O-Si и Si-O-B, а также некоторых непрореагировавших групп В-ОН, выход керамики при 900°С достигал 65.97%. Кроме того, было выявлено, что по сравнению со связями В-О, связи N=О не только обладают более высокой энергией, но и могут эффективно улучшать свои противоэрозионные характеристики при высоком тепловом потоке.

Таким образом, неорганическую керамику SiCN, синтезированную из полисилазана при высокой температуре, можно комбинировать с углеродным волокном и другими армирующими материалами для интегрированных теплозащитных покрытий. Керамико-полимерный градиентный теплозащитный материал (рис. 2) получают путем



**Рис. 3.** Принципиальная схема общего процесса формирования трехмерной керамики SiBCN из модифицированных бором полиорганосилазанов. Рисунок публикуется с разрешения издательства "John Wiley & Sons, Inc." [39]. Авторское право защищено 2017.

погружения полисилазана в ткань из углеродного волокна и отверждения при температуре 300°С [38]. Зона градиентного преобразования керамико-полимерного градиентного теплозащитного материала составляет 55 мм, а изменение состава с керамики SiCN на полимер позволяет выдерживать воздействие теплового потока мощностью 0.3 MBт/м<sup>2</sup>. При этом конечная плотность пиролизного слоя изменяется от 1.43 до 1.76 г/см<sup>3</sup>.

Действительно, в цепочку силиконовой смолы может быть включено более одной высокоэнергетической структуры. Например, использование модифицированного бором полисилазана для получения керамики из карбонитрида бора (атомы азота и бора которой введены в одну и ту же структуру [39]) не только улучшает термостойкость органической структуры, но он также может быть преобразован в керамику SiBCN со стабильной структурой при более высокой температуре (рис. 3).

В дополнение к модификации гетероатомов, циклические структуры, действующие как энергетический канал, также могут предотвращать разрушение структуры основной цепи. Например, 1,5-диметил-1,5-дивинил-3,3,7,7,7-тетрафенилцикло-тетрасилоксан и α,ω-бис-(диметилсилоксил)полидифенил-силоксановый олигомер были использованы в качестве исходных материалов для циклолинейного полисилоксана с высоким содержанием фенила по реакции гидросилилирования [40]. Циклически линейная структура с высоким содержанием фенила может эффективно ингибировать термическое разложение силоксановых цепей. Это исследование показало, что циклолинейная структура с высоким содержанием фенила может ингибировать термическое разложение силоксановых цепей даже при низкой плотности сшивания.

Кроме того, полиэдрический олигомерный силсесквиоксан (POSS) имеет жесткую кубическую структуру, состоящую из неорганического



**Рис. 4.** Устойчивый к абляции силиконовый материал, армированный мультиэтокси-POSS: а – схематическое изображение мультиэтокси-POSS–HPDMS; б – исходные компоненты и неотвержденные образцы; в – кислородно-ацетиленовое пламя; г – отвержденные образцы для тестирования на абляцию; д – содержание геля в мультиэтокси-POSS–HPDMS; е, ж – плотность сшивок и *M*<sub>c</sub> мультиэтокси-POSS–HPDMS. Рисунок публикуется с разрешения издательства "Elsevier" [47]. Авторское право защищено 2020.

ядра в центре и органических групп на восьми вершинах [41–43]. В отличие от неорганическоорганической гибридной структуры плоских молекул, POSS обладает значительной термостойкостью и химической стабильностью благодаря жестким многогранным структурам [44–46]. Например, как показано на рис. 4, мультиэтокси-POSS, содержащий вторичный амин и гидроксильную цепочку, получают реакцией глицидил– POSS и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана при 80°C в безводной и инертной атмосфере [47]. За счет введения крупной жесткой структуры мультиэтокси-POSS в полидиметилсилоксан с гидроксильными концевыми группами (**HPDMS**) можно эффективно повысить механическую прочность материала. Вторичные амины и гидроксильные группы, образующиеся в результате реакции с мультиэтокси-POSS, могут увеличивать межмолекулярные силы, что делает молекулярные цепи плотно расположенными и не склонными к скольжению. Также с увеличением плотности сшивания полисилоксана движение молекулярной цепи ограничивается, что значительно повышает термостойкость и теплоизоляционные характеристики. Тем временем органическая фаза переходит в неорганическую при абкислородно-ацетиленовым ляции пламенем (2350°С). Интересно, что с появлением внешнего слоя из SiC с высокой температурой плавления, который в сочетании со структурой SiO образует



**Рис. 5.** Композиты из силиконового эластомера с привитыми карбоксильными группами, содержащие функционализированный эпоксидной смолой наполнитель TiO<sub>2</sub>. Рисунок публикуется с разрешения издательства "Elsevier" [50]. Авторское право защищено 2020.

керамику SiOC, он начинает играть определенную роль в защите внутренней матрицы. Таким образом, POSS мог бы значительно повысить термостойкость покрытия, но процесс синтеза POSS является сложным и дорогостоящим, что не подходит для изготовления покрытий в больших масштабах.

#### Модификация боковых групп

Действительно, боковые цепи также будут влиять на стабильность силиконовой смолы [48], например введение жесткой структуры бензольного кольца, эпоксидных и аминных активных групп в боковую цепь посредством химических реакций для улучшения термостойких свойств. Кроме того, водородные связи, силы ван-дер-ваальса и координация металлов способны улучшить межмолекулярные силы и термическую стабильность, повышая тем самым термостойкость силиконового покрытия. Так, термостойкость метилфенилсиликонового каучука с различным содержанием фенильных групп значительно выше по сравнению с метилсиликоновым каучуком. Помимо того, атомы углерода бензольного кольца являются sp<sup>2</sup>-гибридными и могут образовывать π-π-взаимодействия с углеродными нанотрубками для улучшения совместимости и термостойкости силиконовых композитов [49].

В дополнение к введению макромолекулярных структур, другие неорганические наполнители могут быть объединены с силиконовой смолой путем обработки поверхности. На рис. 5 видно, что эпоксидные группы модифицируются на поверхности диоксида титана TiO<sub>2</sub> путем гидролизной конденсации, а затем объединяются с PDMS, содержащим карбоксильные боковые группы [50]. Наконец, силиконовое покрытие, модифицированное TiO<sub>2</sub>, получают по реакции этерификации при 180°С. Теоретически, введение полярных групп усиливает дипольную поляризацию основной цепи и улучшает химическое связывание на границе раздела. Между тем, синергетический эффект одновременно улучшает механические, диэлектрические и приводные свойства силиконового покрытия.

В частности, силиконовая смола и другие ее составляющие материалы относятся к полимерам, и все они обладают хорошей совместимостью. Таким образом, путем химической прививки между полимерами формируются прочные химические связи [51], что облегчает достижение синергетического эффекта между компонентами. Одна из стратегий заключается в прививке акрилатного мономера к полидиметилсилоксан-сометилгидридсилоксану (PDMS–PHMS) для синтеза трех различных сополимеров [52]. Сравнивая

теплопроводность и механические свойства модифицированных и немодифицированных композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SR, в качестве нового сополимера для достижения однородной дисперсии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и улучшения теплопроводности и механических свойств был выбран 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат, привитый на PDMS–PHMS. Кроме того, преобразование фурановой смолы в метилфенилсиликоновую смолу с гидроксилированными концевыми группами посредством реакции альдольной конденсации [53] решило проблему совместимости. При температуре ниже 200°С гидроксильные группы при атоме кремния могут быть обезвожены и конденсированы, а разница заключается в том, что фурановое кольцо может быть полимеризовано с раскрытием кольца при температуре выше 200°С.

Однако даже в случае других длинноцепочечных полимеров или жестких боковых групп, связанных химическими реакциями в боковые цепи, исходная основная цепочка кремний-кислород все еще легко разрушается при определенных условиях. Введение более стабильной химической структуры или гетероатомов с высокой энергией связи в основную цепь силиконовой смолы, по существу, устраняет проблему разрушения структуры силиконовой смолы, тем самым значительно повышая термостойкость. Основываясь на приведенных выше исследованиях и анализе, введение более стабильной химической структуры в структуру основной цепи силиконовой смолы является более эффективным способом повышения ее термостойкости.

## МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НАПОЛНИТЕЛЯ

Эффект изменения молекулярной структуры смолы для достижения термостойкости ограничен, и органическая матрица все равно будет подвергаться термическому разложению при более высоких значениях температуры, что приведет к повреждению структуры и ухудшению эксплуатационных характеристик материала [54]. Следовательно, оправдано добавление в силиконовую смолу неорганических нанонаполнителей с более высокой термостойкостью для образования покрытия на основе силиконов [55, 56]. Неорганические частицы, хорошо диспергированные в матрице из силиконовой смолы, могут не только уменьшить контакт между органическими компонентами и внешней средой, но и служить физическими точками пересечения.

#### Оксиды металлов

Механизм разложения силиконовой смолы при высокой температуре заключается, главным образом, в том, что молекулярная цепь проявляет огромную активность при высокой температуре. Вызванный несколькими активными веществами разрыв основной цепи или боковой группы может привести к образованию свободных радикалов, которые в дальнейшем будут катализировать разложение силиконовой смолы. Значит, при добавлении неорганических наполнителей для улавливания свободных радикалов процесс растрескивания силиконовой смолы при высокой температуре будет замедлен, что может эффективно предотвратить разрушение силиконового покрытия. Оксиды металлов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и т.д.) не только обладают высокой термостойкостью, но также могут образовывать комплексы или уничтожать свободные радикалы путем взаимодействия с промежуточными продуктами реакции, затрудняя проведение следующей реакции, которая может более эффективно повысить термостойкость силиконовой смолы. Как правило, оксид железа(III) широко применяется в термостойкой силиконовой смоле в качестве эффективной термостойкой добавки. В работе [57] были изучены различные кристаллические структуры оксида железа(III) на силиконовом каучуке. Так, ү-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказался более эффективной термостойкой добавкой, чем α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поэтому углеродные нанотрубки, модифицированные γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладают большей термостойкостью по отношению к силиконовому каучуку. Некоторые специальные оксиды металлов также используются для повышения термостойкости силиконовых смол. Например, как показано на рис. 6, свободные радикалы, образующиеся при пиролизе поли(3,3,3трифторпропил)метилсилоксана (PTFPMS) при высокой температуре, улавливаются оксидом церия СеО<sub>2</sub> [58]. Добавление церия ингибирует окислительное расщепление фторсиликонового каучука, вместе с тем использование наполнителей нанометрового размера позволяет избежать неэффективного применения наполнителей. Таким образом, значительно улучшается термостойкость фторсиликонового каучука.

#### Наполнители на основе углерода

Теоретически углеродные нанотрубки, оксид графена, МХепе и другие могут улучшить термостойкость покрытия [59]. Так, силанизация оксида графена может быть проведена в матрице метилфенилсиликоновой смолы путем сополимеризации [60]. Благодаря большому расстоянию между нанолистами модифицированного оксида графена, его можно лучше диспергировать в воде или органических растворителях. По сравнению с начальной температурой разложения чистой силиконовой смолы (340°С) начальная температура разложения силиконовой смолы, модифицированной оксидом графена, увеличивается на 19°С, и полученные материалы для покрытия остаются



**Рис. 6.** Влияние нанокерамики на повышение термостойкости фторсиликонового каучука: а – механизм модификации поверхности CeO<sub>2</sub>; б – кривые изотермической потери веса фторсиликонового каучука на воздухе при температуре 350°C; в – термическое разложение PTFPMS в азоте и на воздухе. Рисунок публикуется с разрешения издательства "John Wiley & Sons, Inc." [58]. Авторское право защищено 2016.

стабильными при высокой температуре. Кроме того, MXene, ввиду обилия кислородсодержащих групп на их поверхности, совместимы с водой или некоторыми полярными органическими растворителями. На рис. 7 видно, что полисилазан был привит к MXene реакцией конденсации для обеспечения равномерной дисперсии в матрице силиконовой смолы (SR) [61]. Между тем, значительно улучшилась термостойкость композитов MXene/SR. Введение углеродного наполнителя в сочетании с другими неорганическими компонентами также приводит к эффекту повышения термостойкости. Например, при введении каолина и оксида титана в графит начальная температура разложения системы повышается практически на 30°С [62]. Благодаря взаимодействию между компонентами наполнителя, повышающему прочность карбонизированного слоя, покрытие может выдерживать высокую температуру в 500°С более 37 мин, толщина покрытия при этом увеличивается в 20 раз по сравнению с первоначальной, а структура поверхности становится однородной и плотной.

В отличие от оксидов металлов, принцип повышения термостойкости наполнителей на основе углерода определяется их превосходной теплопроводностью. Следовательно, количество наполнителя оказывает большое влияние на тепловые характеристики покрытия. Так как введение значительного количества наполнителей повышает качество покрытия, то особенно важно найти наполнитель с пониженной плотностью и теплопроводностью.

## Наполнители для полых конструкций

Обычно улучшение теплоизоляционных характеристик покрытия может эффективно повысить показатели теплозащиты [63]. Таким образом, пустоты, пузырьки и другие полые структуры могут эффективно снижать плотность покрытия и улучшать характеристики термостойкости. Покрытия на основе силиконов, изготовленные из полых микросфер, являются широко применяемым термостойким покрытием с полой структурой благодаря простому методу нанесе-

Nº 2



**Рис.** 7. Схемы получения композитов MXene (а), MP (б) и MP–SR (в). Рисунок публикуется с разрешения издательства "Elsevier" [61]. Авторское право защищено 2021.

ния. Например, различные покрытия на основе силиконов получают с использованием стеклянных полых микросфер, фенольных полых микросфер и полых микросфер из сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом [64]. Полые микросферы значительно увеличивают долю остатка и линейную скорость абляции силиконовых покрытий, что также эффективно снижает температуру нижней части подложки.

Полые микросферы не только снижают плотность и теплопроводность покрытия, но и обладают отличным теплоизоляционным эффектом. Вместе с тем, полые микросферы также способствуют преобразованию керамической структуры матрицы при высокой температуре, что дополнительно улучшает теплоизоляционные характеристики материала [65, 66]. Легкие теплоизоляционные материалы успешно получают из функционализированного винильными группами полиборосилоксана (BSiO) и полых стеклянных микросфер (**HGM**) при высокой температуре [66] (рис. 8). Анализ превращений керамики показывает, что BSiO-2 имеет тенденцию образовывать неорганические нанокомпозиты SiBOC при высокой температуре.

Термостойкое покрытие с полой структурой состоит из полимерной матрицы, стенки пор полой микросферы и воздуха внутри нее. Из-за низкой теплопроводности воздуха тепловое излучение при повышенной температуре можно не учитывать, а значит, теплопередача материала в основном определяется теплопроводностью твердого тела. Чтобы повысить термостойкость полимерных покрытий, армированных полыми микросферами, была разработана серия термостойких покрытий из полых микросфер с использованием конструкции соединения полых микросфер точка-к-точке, которая может значительно ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ СМОЛ



**Рис. 8.** а – Схематическая иллюстрация процесса изготовления полых стеклянных микросфер, привитых к KH550. б – СЭМ-изображения полых стеклянных микросфер: в – предварительно обработанных, г – привитых к KH550. д – XPS-спектры полых стеклянных микросфер: е – С ls XPS-спектр предварительно обработанных, ж – N ls XPSспектр привитых к KH550. Рисунок публикуется с разрешения издательства "Springer Nature" [66]. Авторское право защищено 2020.

увеличить предельное количество полых микросфер. В результате, объемное содержание полых микросфер может достигать 88.5%, при этом теплопроводность снижается до 0.0452 Вт/(м К) [65].

В частности, аэрогелевый материал с пористостью более 90% является перспективным легким термостойким покрытием. Например, эластомерные материалы для термоинтерфейса получают с использованием силиконовой резины в качестве матрицы и трехмерного взаимосвязанного графенового аэрогеля в качестве нанонаполнителя [67]. Результаты рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии подтверждают уменьшение и даже полное устранение дефектов трехмерной непрерывной графеновой сетки, ускоряя тем самым рассеивание тепла. Что еще более важно, теплопроводность достигает 1.26 Вт/(м К) при чрезвычайно низкой загрузке графенового аэрогеля — 0.50 мас. %, что на 448% выше, чем у чистого силиконового каучука (0.23 Вт/(м К)). Значит, трехмерный сшитый графеновый аэрогель служит эффективной подложкой для улучшения характеристик рассеивания тепла в современных материалах для управления температурой.

Действительно, аэрогелевые композитные покрытия на основе силоконов имеют сложный процесс приготовления и высокую стоимость, что затрудняет их широкое применение в покрытиях, устойчивых к высоким значениям температуры.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИМЕРА В КЕРАМИКУ

Для дальнейшего повышения термостойкости покрытий на основе силиконов на поверхности органической матрицы при высокой температуре может быть сформирован плотный керамический защитный слой. Керамический слой может не только изолировать проникновение кислорода, предотвращая окисление внутренней смолы, но и уменьшить теплопередачу к внутреннему слою, так что внешняя среда в меньшей степени влияет на внутреннюю температуру. Таким образом, органические компоненты, защищенные керамическим слоем, всегда находятся в условиях умеренной температуры и бескислородной среды, что обеспечивает высокую термостойкость материалов покрытия.

#### Керамические полимеры

Полимеры на основе керамики могут подвергаться пиролизу при высокой температуре с образованием аморфной керамики. Как правило, предшественники полисилоксанов, полиборосилоксанов и поликарбосилоксанов способны подвергаться пиролизу с образованием керамических слоев SiO<sub>2</sub> и SiBCN. Так, L. Guo с соавторами [68] получили керамическую структуру из карбида кремния (SiOC) после абляции при 1000°С в инертной среде, используя полиметилсилоксан в качестве прекурсора (рис. 9). Систематическое изучение состава и структуры керамики SiOC, полученной из метилсиликоновой смолы в различных средах, и эволюционное поведение при высокой температуре показало, что в инертной среде перегруппировка связей Si-C и Si-O происходит в диапазоне температуры 1200–1500°С, а углеводы керамики SiOC активируются термическим восстановлением при 1500°С. В воздушной среде реакция окисления сетки Si [(O, C)4] и свободного углерода происходила на поверхности и стенках открытых пор образцов SiOC при высокой температуре, что приводило к образованию SiO<sub>2</sub> на поверхности, который играет защитную роль внутри керамики SiOC.

Для того чтобы прояснить механизм эволюции высокотемпературного керамического покрытия, как показано на рис. 10, J. Yang с сотрудниками [69] приготовили керамифицируемый кремниевый композиционный материал, процесс термической конверсии которого подтверждался анализом изменения состава выделяющегося газа и остаточного твердого вещества. Таким образом, был продемонстрирован новый механизм фазовой эволюции с градиентом температуры, согласно которому изменение фазового состава и микроструктуры керамики, сформированной при высокой температуре, может способствовать адгезии остатков.

#### Упаковка из неорганической керамики

В дополнение к характеристикам керамического превращения самой смолы при высокой температуре имеется также эффективный и удобный способ формирования компактного керамического слоя с термостойкостью при высокой температуре за счет использования превосходного взаимодействия между полимерной матрицей неорганическим наполнителем. Например, и стремясь к улучшению характеристик легкого растрескивания композитов с полимерной матрицей при высокой температуре, на поверхность микросфер наносят слой оксида железа, а в нитриловый каучук вволят полые микросферы [70]. Покрытие из оксида металла может катализировать превращение полых микросфер в керамический слой при высокой температуре, предотвращая дальнейшее удаление пламени и диффузию кислорода внутрь, тем самым повышая его термостойкость.

Керамические теплозащитные покрытия содержат сложные компоненты, которые обычно состоят из матричной смолы, текучего агента, силикатного наполнителя, вспомогательного агента и антипирена. Они обладают отличными технологическими характеристиками при повышенных значениях температуры и могут быть преобразованы в керамическую структуру при высокой температуре, демонстрируя превосходную термостойкость. Таким образом, стабильность и механическая прочность керамической структуры является ключом к получению керамических термостойких покрытий. Кроме того, большое влияние на систему оказывают содержание силикатного наполнителя, тип текучего агента и температура нагревания.

В результате, для образования покрытия со стабильной керамической структурой при высокой температуре необходимо учитывать следующие факторы [71]. Во-первых, между кремнеземом и наполнителем должна быть отличная связь. Во-вторых, требуется высокое содержание наполнителя, чтобы гарантировать, что покрытие имеет достаточное количество керамического остатка при высокой температуре. В-третьих, в ходе реакции между наполнителями может образоваться новая фаза, повышающая механическую прочность покрытия при высокой температуре. В-четвертых, использование наполнителей с низкой температурой плавления, таких как стеклянный порошок или оксид бора, может способствовать плотному соединению компонентов при температуре 300-500°С. Наконец, в-пятых, сти-



**Рис. 9.** Показаны исходный (а), сшитый (б) и пиролизованный образец (в), а также морфология образца силиконовой смолы (г). СЭМ-изображения керамики SiOC, отожженной в инертной атмосфере (д–ж), среде с пониженным давлением (з–к) и воздушной среде (л–н) при 1200, 1400 и 1600°С соответственно. Рисунок публикуется с разрешения издательства "Elsevier" [68]. Авторское право защищено 2021.

мулирование сшивания полимерной матрицы при высокой температуре может уменьшить образование пор внутри остатка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовление термостойких покрытий с использованием силикона в качестве матричной смолы — важный способ достижения термостойкости. Учитывая множество известных данных и практическое применение, текущая исследовательская стратегия в области повышения термостойкости силиконовой смолы в основном базируется на трех методах: разработка молекулярной структуры силиконовой смолы; добавление неорганического наноразмерного наполнителя; структурное преобразование, происходящее при высокой температуре, с образованием керамического защитного слоя. Кроме того, одному компоненту термостойкого покрытия на основе кремния обычно трудно соответствовать фактическим требованиям производства и срока службы. Добавление функционального армирующего наполнителя является более эффективным способом для

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С том 65 № 2 2023



**Рис. 10.** Демонстрация процесса термического превращения керамифицируемых силиконовых композитов: (а–в), (ж–и) – оптические микрофотографии, (г–е), (к–м) – СЭМ-микрофотографии формованной керамики при температуре 600–1600°С; н – схема образования керамики с повышением температуры. Рисунок публикуется с разрешения издательства "Elsevier" [69]. Авторское право защищено 2021.

улучшения эксплуатационных характеристик покрытия. Функциональный наполнитель не только придает покрытию свои собственные характеристики, но и обладает синергетическим эффектом с другими компонентами, замедляя теплопередачу и повышая стабильность покрытия. Чтобы в будущем соответствовать требованиям защиты в более суровых условиях абляции, в органических теплозащитных покрытиях существует тенденция сочетать модификацию матрицы покрытия и синергетическое повышение теплозащитных характеристик покрытий с различными функциональными компонентами для реализации дизайна многофункциональной интегрированной структуры. При этом, по-прежнему, необходимо решить ряд проблем.

Во-первых, хотя однослойное термостойкое силиконовое покрытие обладает высокой степенью сохранения массы после абляции при высокой температуре, обычно образовавшейся плотной структуре трудно обеспечить теплоизоляционный эффект. Чтобы повысить его термостойкость, необходимо вводить наполнители, такие как вспученный вермикулит, полые стеклянные шарики и т.д., и использовать их в сочетании с другими высокотемпературными пенообразующими смолами (фенольная смола, бензоксазиновая смола и другие). Если коэффициент теплового расширения между подложкой и покрытием сильно отличается, то покрытие подвержено таким дефектам, как проникающие трещины, что ослабляет его защитную способность или даже выводит из строя.

Во-вторых, для улучшения комплексного защитного эффекта необходимо разработать керамическое термостойкое покрытие на основе силиконов. С одной стороны, такое покрытие моослабить проникновение и диффузию жет кислорода и повысить стойкость к окислению, что может быть использовано в качестве переходного покрытия, а с другой – при высокой температуре на поверхности такого покрытия образуется плотный керамический защитный слой, который не только изолирует от проникновения кислорода, предотвращая окисление внутренней смолы, но и уменьшает теплопередачу к внутреннему слою. Таким образом, внешняя среда незначительно влияет на внутреннюю температуру, а органические компоненты, защищенные керамическим слоем, всегда находятся в гипотемпературной и бескислородной среде, обеспечивая термическую стабильность материала.

В заключение следует отметить, что разработка покрытия на основе кремния может быть использована в качестве перспективной технологии в области теплозащиты. В будущем, чтобы улучшить комплексный защитный эффект покрытия, необходимо создать многослойную термостойкую интегрированную структуру покрытия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Li Z., Pradeep K.G., Deng Y., Raabe D., Tasan C.C.* Nature. 2016. V. 534. № 7606. P. 227.
- 2. *Huang E.W., Liaw P.K.* MRS Bulletin. 2019. V. 44. P. 847.
- Li C., Li A., Luo Z., Zhang J., Chang X., Huang Z., Wang T., Gong J. Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 129. № 15. P. 4214.
- 4. Zhu S.-P., Huang H.-Z., Peng W., Wang H.-K., Mahadevan S. Reliab. Eng. Syst. Saf. 2016. V. 146. P. 1.
- Miao Y., Zhang F.N., Yang Z.H., Jia D.C., Zhou Y., J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 1078.
- *Zhang D.D., Peng F., Liu X.Y.* J. Alloys Compd. 2021. V. 853. P. 157010.
- 7. Huang Y.B., Jiang S.H., Liang R., Sun P., Han Y., Zhang L. Chem. Eng. J. 2021. V. 391. P. 123621.
- Sudagar J., Lian J.S., Sha W. J. Alloys Compd. 2013. V. 571. P. 183.
- Jiang B., Shi X.R., Zhang T., Huang Y. Chem. Eng. J. 2022. V. 435. P. 134843.
- Liu Z., Gong Y., Zhou W., Ma L., Yu J., Idrobo J.C., Jung J., MacDonald A.H., Vajtai R., Lou J., Ajayan P.M. Nature Commun. 2013. V. 4. P. 2541.
- 11. *Kim H.-G., Kim I.-H., Jung J.-I., Park D.J., Park J.-Y., Koo Y.-H.* J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 531.
- Chen L., Li B.H., Guo J., Zhu Y., Feng J.J. Adv. Ceram. 2021. V. 11. № 4. P. 556.
- 13. Zhang Y.Y., Yu L.H., Fu T., Wang J., Shen F., Cui K., Wang H. Surf. Coat. Technol. 2022. V. 431. P. 128037.
- 14. *Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O.* Electrochim. Acta. 2013. V. 112. P. 111.
- Ni D.W., Cheng Y., Zhang J., Liu J.-X., Zou J., Wu H., Li H., Dong S., Han J., Zhang X., Fu Q., Zhang G.J. J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. № 1. P. 1.
- 16. *Cheng W.L., Zhang W.W., Chen H., Hu L.* Renew. Sust. Energy Rev. 2016. V. 55. P. 614.
- 17. *Kamalisarvestani M., Saidur R., Mekhilef S., Javadi F.S.* Renew. Sustain. Energy Rev. 2013. V. 26. P. 353.
- Shah K.A., Tali B.A., Mater. Sci. Semicond. Proc. 2016. V. 41. P. 67.
- 19. Jiang D., Xia X., Hou J., Cai G., Zhang X., Dong Z. Chem. Eng. J. 2019. V. 373. P. 285.
- Hong S., Wu Y., Wu J., Zhang Y., Zheng Y., Li J. Lin J., Renew. Energy. 2021. V. 164. P. 1089.
- 21. Zvonkina I.J., Soucek M.D. Curr. Opin. Chem. Eng. 2016. V. 11. P. 123.
- Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Mater J. Chem. A. 2019. V. 7. № 5. P. 1936.
- 23. Jiang B., Shi X.R., Zhang T., Huang Y. Chem. Eng. J. 2022. V. 435. P. 134843.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С

- 24. Kroke E., Li Y.L., Konetschny C., Lecomte E., Fasel C., Riedel R. Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2000. V. 26. № 4–6. P. 97.
- 25. Zhang T., Yang J., Jiang B., Huang Y. Compos. Sci. Technol. 2018. V. 165. P. 347.
- 26. Narisawa M. Materials. 2010. V. 3. № 6. P. 3518.
- 27. *Jiang B., Zhang K.Y., Cai Q.F.* Soft Mater. 2016. V. 14. Nº 4. P. 288.
- 28. *Aziz T., Fan H., Cheng L.* Polym. Bull. 2019. V. 76. № 4. P. 2129.
- 29. *LiJ.H.* Mater. Res. Express. 2022. V. 9. № 1. P. 012001.
- 30. Wu S.H., Mou C.Y., Lin H.P. Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 9. P. 3862.
- 31. *Dhoke S.K., Bhandari R., Khanna A.S.* Prog. Organ. Coat. 2009. V. 64. № 1. P. 39.
- 32. *Mirchandani G., Waghoo G., Ghosh S.K.* Prog. Organ. Coat. 2009. V. 65. № 4. P. 444.
- 33. Zielecka M., Rabajczyk A., Pastuszka L., Jurecki L. Coatings. 2020. V. 10. № 5. P. 479.
- 34. Ma Z.F., Wu Y., Xum R., Liu Y., Li Z., Liu J., Pei X., Bu W., Zhou F. Prog. Organ. Coat. 2021. V. 154. P. 106171.
- 35. Zielecka M., Rabajczyk A., Cygańczuk K., Pastuszka Ł., Jurecki L. Materials. 2020. V. 13. № 21. P. 4785.
- 36. *Zhou Z., Shen H., Ren F., Ma H., Xu W., Zhou S.* J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 132. P. 1825.
- Li L., Zhao J., Li H., Zhao T. J. Nuclear Mater. 2013. V. 27. P. 723.
- 38. *Hu Z., Meng S., Li J., Xie W., Niu J., Zhou Y.* Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact. 132, 105799 (2020).
- Viard A., Fonblanc D., Schmidt M., Lale A., Salameh C., Soleilhavoup A., Wynn M., Champagne P., Cerneaux S., Babonneau F., Chollon G., Rossignol F., Gervais C., Bernard S. Chem. A: Eur. J. 2017. V. 23. № 38. P. 9076.
- 40. Fan X.P., Cao X.Y., Shang X.X., Zhang X., Huang C., Zhang J., Zhen K., Ma J. Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 5149.
- 41. Yu B., Yuen A.C.Y., Xu X., Zhang Z.-C., Yang W., Lu H., Fei B., Yeoh G.H., Song P., Wang H. Hazard J. Mater. 2021. V. 401. P. 123342.
- 42. Mantz R.A., Jones P.F., Chaffee K.P., Lichtenhan J.D., Gilman J.W., Ismail I.M.K., Burmeister M.J. Chem. Mater. 1999. V. 8. № 6. P. 1250.
- 43. Xu Y., Long J., Zhang R., Du Y., Guan S., Wang Y., Huang L., Wei H., Liu L., Huang Y. Polym. Degrad. Stabil. 2020. V. 174. P. 109082.
- 44. Niu Z., Xin Y., Wang L., Shen S., Ma X., Chen B., Wang C., Chen G., Zhang C., Hou X. Mater J. Sci. Technol. 2023. V. 141. P. 199.
- 45. *Pang B., Liu Y., Cao R., Zhang W.* ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 5. P. 7042.
- 46. Xu W.-H., Yan S.-J., Zhao J.-Q. RSC Adv. 2022. V. 12. № 14. P. 8559.
- 47. *Liu H., Zhu G., Zhang C.* Compos. Part B: Eng. 2020. V. 190. P. 107901.
- 48. Jiang B., Zhang K.Y., Zhang T., Xu Z.M., Huang Y.D. Compos. Part B. 2017. V. 121. P. 1.
- 49. *Li Z., Bai L., Zheng J.* Therm J. Anal. Calorim. 2018. V. 131. № 3. V. 2503.

том 65 № 2 2023

- 50. Liu X., Sun H., Liu S., Jiang Y., Yu B., Ning N., Tian M., Zhang L. Chem. Eng. J. 2020. V. 393. P. 124791.
- 51. *Jiang B., Zhang T., Huang Y.D.* Compos. Sci. Technol. 2017. V. 140. P. 39.
- 52. Song J.N., Peng Z.L., Zhang Y. Chem. Eng. J. 2020. V. 391. P. 12347.
- Zhang L., Shi Z., Hu W., Zhang X., Zhu H., Zhao G., Wang Z. Polym. Adv. Technol. 2018. V. 29. № 7. P. 1913.
- 54. Fu G., Yuan L., Liang G., Gu A. J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 11. P. 4232.
- 55. Ghelich R., Mehdinavaz Aghdam R., Jahannama M.R. J. Compos. Mater. 2018. V. 52. № 9. P. 1239.
- 56. Zhang T., Jiang B., Huang Y.D. Compos. Part B. 2018. V. 140. P. 214.
- 57. *Li H., Tao S., Huang Y., Su Z., Zheng J.* Compos. Sci. Technol. 2013. V. 76. P. 52.
- Xu X., Liu J., Chen P., Wei D., Guan Y., Lu X., Xiao H. J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 42. P. 44117.
- 59. Lai F., Tian F.-X., Xu B., Ye W.-K., Gao Y.-Q., Chen C., Xing H.-B., Wang B., Xie M.-J., Hu X.-J. Chem. Eng. J. 2022. V. 428. P. 132088.
- Huang J., Dun Y., Wan Q., Wu Z., Zhao X., Tang Y., Zhang X., Zuo Y. J. Alloys Comp. 2022. V. 929. P. 167283.
- 61. *Liu X., Yang J., Wang J., Zhang Y., Wu J., Yang F.* Mater. Lett. 2021. V. 304. P. 130639.

- Mastalska-Popławska J., Kadac K., Izak P., Gierej M., Stempkowska A., Góral Z. J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 9. P. 49914.
- 63. Saito A., Obata S., Nishina Y. Appl. Surf. Sci. 2022. V. 573. P. 151483.
- 64. *Tian J., Yan L., Zhang H., Zhou S., Xia S., Zou H.* Polymers. 2022. V. 14. P. 3846.
- 65. Zhang Y.-L., Zang C.-G., Jiao Q.-J., She-li Y.-F. J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 29. P. 14264.
- 66. Wang S., Niu Y., Wang C., Wang F., Zhu Z., Sun H., Liang W., Li A. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 36. P. 42803.
- 67. *Zhang W.Y., Kong Q.Q., Tao Z., Wei J., Xie L., Cui X., Chen C.M.* Adv. Mater. Interfaces 2019. V. 6. № 12. P. 1900147.
- 68. *Guo L., Ma Q.S., Hu Z.Y., Xu C.* Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 21815.
- 69. Yang J., Xu Y., Jiang W., Huang Y. Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21276.
- Rybiński P, Syrek B., Bradło D., Żukowski W., Anyszka R., Imiela M. J. Compos. Mater. 2018. V. 52. № 20. P. 2815.
- Serrano A., Garcia-Martin E., Granados-Miralles C., Granados-Miralles C., Lopez-Sanchex J., Corni G., Quesada A., Fernandez J.F. J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 3. P. 1014.