

---

**НОВЫЕ БЕСКИСЛОРОДНЫЕ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ –  
НАНО-МЕТАЛЛОПОЛИКАРБОСИЛАНЫ И НАНО-РАЗМЕРНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ  
– УНИКАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И  
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ УГЛЕГРАФИТОВ И СТАБИЛИЗАЦИИ  
ВЫСОКОПРОЧНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ**

*П.А. Стороженко, А.М. Цирлин, С.П. Губин, Ш.Л. Гусейнов, Е.К. Флорина, Г.И. Щербакова, Б.И. Шемаев, Е.А. Измайлова*

ФГУП ГНИИХТЭОС ГНЦ РФ, Москва, Россия

Освещены основные вопросы химии и технологии предкерамических полимеров класса поликарбосиланов. Эти полимеры, позволяющие путем формования из расплавов и растворов с последующей термохимической обработкой получать керамические изделия с наноразмерной структурой, являются типичными представителями наукоемких химических соединений. Их активно изучают и разрабатывают в связи с приоритетной проблемой создания высокоэффективных технологий новых перспективных высокотемпературных окислительностойких керамических композиционных материалов (ККМ) (в первую очередь типа SiC/SiC), а также новых углеграфитовых материалов. Представлены результаты разработки отечественных поликарбосиланов, их использования с помощью высокоэффективной «полимерной» технологии получения керамических компонентов ККМ, синтеза и исследования свойств предложенных авторами нано-металлополикарбосиланов, получаемых с помощью металлоорганических соединений или нано-порошков карбидов кремния и бора.

*Ключевые слова:* предкерамические полимеры (к), нано-металлополикарбосиланы (к), компоненты керамических композиционных материалов (н).

The basic questions of chemistry and technology for preceramic polymers of polycarbosilane (PCS) class are treated. These polymers give possibility to fabricate ceramic items with nanostructure by spinning and other formation technique from melts and solutions with thermochemical processing afterwards. They are typical representatives of science-based chemical compounds. Active R&D of these polymers is a part of resolving a priority problem leading to creation of critical technologies of new advanced ceramic matrix composites (CMC) with very high temperature and oxidizing resistance and new carbographites. The first place belongs to the CMC of SiC/SiC type. The results of home development of PCS, their usage with the effective “polymer” technology to fabricate composites components for CMC are represented. The results of the syntheses and characterization of original nanometalpolycarbosilanes, which are fabricated from organometallic compounds or nano-powders of siliceous and boron carbides, are demonstrated.

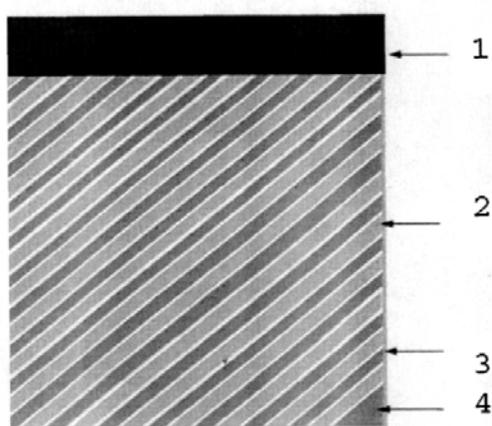
*Key words:* preceramic polymers (k), nano-metalpolycarbosilanes (k), components of ceramic composites (n).

### I. Введение

Поликарбосиланы (ПКС), позволяющие путем формования из расплавов и растворов с последующей термохимической обработкой полу-

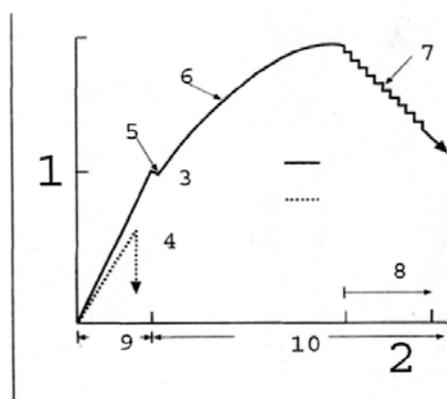
чать керамические изделия конструкционного назначения с наноразмерной структурой, являются типичными представителями наукоемких химических соединений.

Исследования в области наукоемких химических материалов конструкционного назначения с наноразмерными структурами связаны с решением приоритетной задачи в материаловедении: созданием нового поколения перспективных высокотемпературных высокоокислительностойких керамических и углеграфитовых композиционных материалов [1-4]. Эти материалы должны преодолеть склонность хрупкой массивной керамики к катастрофическому разрушению. Армирование керамической матрицы высокопрочными высокомодульными керамическими волокнами, на которые нанесено комплексное межфазное покрытие (рис. 1), при-



**Рис. 1.** Основные компоненты композиционных материалов.

- 1- наружное барьерное покрытие;
- 2- армирующие волокна;
- 3- межфазное покрытие;
- 4- матрица



**Рис. 2.** Кривые "напряжение (1) - деформация (2) керамического композиционного материала (3) и массивной керамики (4). Появление микротрещин в матрице (5), дальнейшее разрушение матрицы при обходе трещинами волокон (6); разрушение волокон (7), вытягивание волокон из матрицы (8); линейное распространение деформации (9); перегрузка матрицы (10).

ближает прочностные характеристики керамики к характеристикам пластичных материалов (рис. 2) и должно обеспечить выполнение очень высоких требований по прочности и длительности работы (до 10000 ч) при температурах до 1400<sup>0</sup>С в окислительных средах [4].

Для углеграфитовых материалов внешняя и внутренняя защита карбидом кремния должна повысить коэффициент трещиностойкости до 6,0-8,0 МПа·м<sup>1/2</sup> (вместо 3,0-4,0), прочность - до 600-700 МПа (вместо 300-400), окислительную стойкость - до 750<sup>0</sup>С (вместо 450).

По специальной «полимерной» технологии из поликарбосиланов изготавливают такие важные компоненты ККМ, как бескерновые карбидокремниевые волокна, матричные карбидокремниевые материалы, отдельные слои комплексных межфазных покрытий и наружных барьерных покрытий [5, 6].

Появление ККМ активизировало развитие химии, технологии и применения ПКС. Получение керамики через предкерамические полимеры позволяет легче и эффективнее решать многие из задач создания компонентов ККМ, по сравнению с формованием их осаждением из газовой фазы, экструзией паст, пропиткой жидким кремнием с последующей карбонизацией. Этот метод не требует сложного оборудования, высокой температуры, производителен. При защите поверхности и внутренних пор углеграфитовых материалов он позволяет вводить предкерамический полимер в углеродную массу на разных стадиях ее переработки и получать совершенно новые углерод-карбидокремниевые материалы. Путем легирования ПКС металлами и модифицирования другими полимерами можно создать керамику различного состава и структуры.

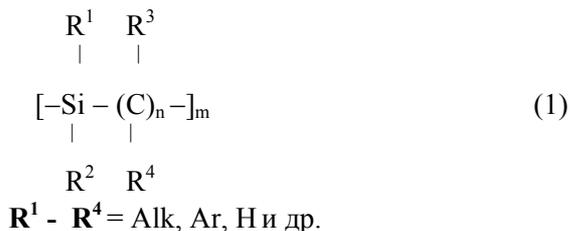
Одно из наиболее важных направлений использования предкерамических полимеров и полимерной технологии открывают разработанные в последние годы в ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС совместно с ИОНХ РАН нано-металлополимеры класса поликарбосиланов [7, 13]. Они содержат гомогенно распределенные на молекулярном уровне металлосодержащие нано-частицы, которые, оставаясь в структуре керамики в виде силицидов, нитридов и карбидов, позволяют стабилизировать нано-размерную структуру керамики до более высоких рабочих температур.

Это свойство является ценным для всех ранее перечисленных керамических компонентов ККМ и углеграфитовых материалов.

**II. Химия и технология поликарбосилана.**

Пионерская разработка химии и технологии ПКС была проведена группой профессора S.Yajima в Японии в начале 70-х гг. прошлого века [14,15]. В последующие годы фирмой Nippon Carbon Co., Ltd. было создано его производство. Полимер был применен для получения высокопрочных высокомодульных термостойких бескерновых карбидокремниевых волокон. Nicalon, Hi-Nicalon и Hi-Nicalon типа S. Наряду с этим, как самостоятельный товарный продукт, ПКС продается в ведущие западные страны.

Состав поликарбосиланов представлен формулой (1). Они могут иметь линейную, разветвленную, циклическую или полициклическую структуры. Основные цепи ПКС состоят из атомов кремния и дифункциональных органических групп, соединяющих атомы кремния между собой.



$(C)_n = (-CH_2-), -CH_2-CH_2-, (-CH_2-)_n (n > 3), -CH=, -CH=CH-, -C \equiv C-, -CH_2 - C \equiv C - CH_2-,$  арилены, ксиллены и др.

Большую часть используемых ПКС представляют собой полисилметилены (ПСМ), в которых роль мостиков выполняют метиленовые группы. При их пиролизе образуется наиболее

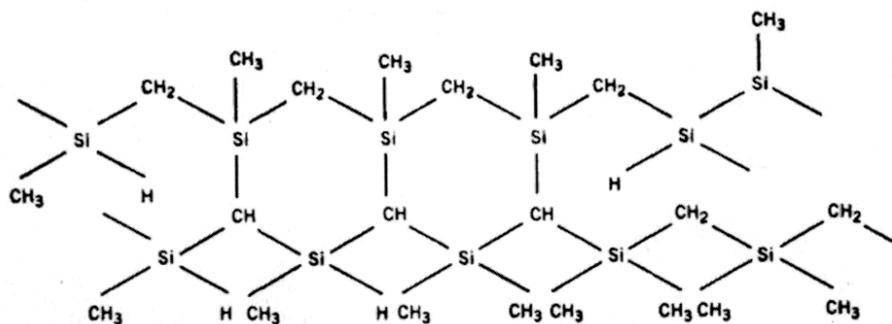
близкий к стехиометрическому составу карбид кремния. Боковые метильные группы поставляют избыточный углерод, однако более половины его удаляется в ходе процесса пиролиза и не попадает в керамику.

Структура ПКС, как правило, характеризуется сравнительно небольшими, но сильно разветвленными линейно-циклическими молекулами с большим количеством перекрестных связей и активных боковых звеньев (рис. 3). Средняя молекулярная масса находится в пределах 800 – 2000 (иногда до 10000) при полидисперсности 2,0-3,5. Некоторые ученые предлагают называть эти соединения олигомерами, но вопрос этот однозначно не решен. Молекулы ПКС, в основном, содержат связи Si-C. Наличие связей Si-Si, свободного углерода и кремния, а также кислорода, внедряющихся в структуру, уменьшает термостойкость полимера и увеличивает его способность присоединять кислород.

S. Yajima исследовал несколько основных способов получения ПКС, в основном, методами термической перегруппировки и поликонденсации:

1. Получение ПКС с применением высокого давления из диметилдихлорсилана (натриевый синтез по реакции Вюртца).

При 210<sup>0</sup>С ПДМС начинает разлагаться, а при 420 ÷ 470<sup>0</sup>С практически полностью превращается в смесь низкомолекулярных силанов и карбосиланов. Под действием высоких температур и давления происходит термическая перегруппировка ПДМС с образованием в течение 10-40 ч полимера карбосилановой структуры. Пиролиз силанов и внутримолекулярная перегруппировка протекают, по-видимому, по радикально-цепному механизму.



**Рис. 3.** Структура поликарбосилана.

## 2. Получение ПКС с применением высокого давления из додекаметилциклогексасилана, полученного с использованием металлического лития

В присутствии металлического лития ДМДХС образует додекаметилциклогексасилан, который перерабатывается в ПКС в автоклаве по аналогичной предыдущему способу схеме. После растворения, удаления растворителя и легких фракций при 680<sup>0</sup>С (1 мм рт. ст.) выделяют желто-коричневый стеклообразный полимер. Этот метод характеризуется более низким выходом и более высокими рабочими температурами.

## 3. Получение ПКС без давления с применением инициаторов.

ПДМС пиролизуется в присутствии иницирующих добавок. Японские исследователи провели подбор модифицирующих добавок для проведения пиролиза без повышенного давления при более низких температурах. Одним из инициаторов является полибородифенилсилоксан (ПБДФСО) –  $[-Ph_2Si-O_3B-]_n$ , термическое разложение которого происходит при 350 ÷ 410<sup>0</sup>С. Однако, помимо основных групп  $[-(H)Si(CH_3)-CH_2-]$ , продукт синтеза содержит звенья  $[-(C_6H_5)Si(CH_3)-]_n$ ,  $[-(CH_3)Si(CH_3)-]_n$  и  $[-O-(C_6H_5)Si(C_6H_5)-CH_2-]_n$  (n = 2 ÷ 8), что увеличивает отклонение от стехиометрии по углероду и вводит дополнительный кислород. Это несколько ухудшает качество продукта, по сравнению с автоклавным методом.

Как показал опыт японских фирм, что было также подтверждено в ГНИИХТЭОС, первый вариант достаточно технологичен для осуществления производства. Однако, технологический процесс трудоемок, длителен, имеет сравнительно невысокий выход (не более 40%) и высокую материалоемкость (3,5 кг исходного сырья и 9-10 кг отходов на 1 кг керамики), сложен в аппаратурном оформлении. В результате ПКС был и остается достаточно дорогим (до 600 долл./кг). Выход керамической фазы при пиролизе ПКС составляет без предварительной сшивки около 60-62% и при окислительной сшивке – около 80%. Однако в последнем случае, кроме 15-25% свободного углерода, в керамике остается до 10% кислорода.

Расширение значимости и использования ПКС заставляет искать новые пути синтеза, но-

вые технологические подходы, проводить усовершенствование отдельных технологических стадий получения ПКС и его модификаций. В основном исследователи стремятся достичь стехиометрического соотношения между углеродом и кремнием в керамике, максимального уменьшения содержания кислорода, исключения из схемы синтеза стадии получения промежуточного полимера и получения конечного полимера с более определенной структурой, чтобы облегчить изучение и оптимизацию процесса пиролиза [16-20].

Накопленный опыт показывает, что принципиально технологический процесс получения ПКС через полидиметилсилан до сих пор остается экономически более эффективным, в сравнении с другими разработками. В связи с этим, усилия ГНИИХТЭОС в направлении создания производства ПКС направлены, в основном, на усовершенствование этого процесса и разработку новых модификаций ПКС. В результате проведенных исследований нами разработан собственный вариант химии и технологии синтеза волокнообразующего ПКС термическим разложением ПДМС без применения высокого давления и инициаторов [21, 22].

В предложенном способе сначала проводится термическое разложение и перегруппировка ПДМС без введения каких-либо добавок при 350 ÷ 425<sup>0</sup>С (программный подъем температуры) и избыточном давлении 1,5 ÷ 6 атм. Затем - поликонденсация в течение 30 ÷ 40 часов под вакуумом 1-4 мм рт. ст. при 390 ÷ 420<sup>0</sup>С с отбором легкокипящих компонентов. Необходимо отметить, что процесс проводится в типовой химической аппаратуре.

Получаемый полимер имеет среднюю молекулярную массу  $M_n = 800-1200$ , полидисперсность 2,0-2,8, эмпирическую формулу  $Si_3C_{1,77}H_{3,70}O_{0,03}$  (для керамики  $SiC_{1,40}H_{0,05}O_{0,04}$ , плотность 2,75г/см<sup>3</sup>), температуру размягчения 190-210<sup>0</sup>С, температуру формования 250-280<sup>0</sup>С. Полученный по методу ГНИИХТЭОС поликарбосилан не уступает по качеству ПКС из Японии, образуемому при высоком давлении. В то же время, разработанный нами процесс более технологичен, и целевой продукт примерно вдвое дешевле.

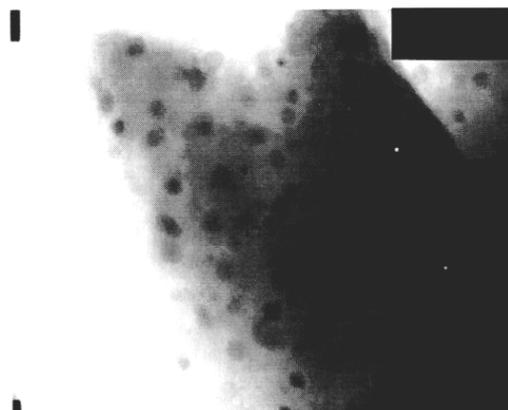
### III. Пути модификации поликарбосилана.

#### Нано-металлополикарбосилан

Керамика, полученная из предкерамических полимеров, имеет естественную наноразмерную поликристаллическую структуру. Исходный размер кристаллитов не превышает 5-10 нм. Эта структура обладает большой прочностью. Однако выдержка при повышенных температурах инициирует рост кристаллитов, который становится заметным после нескольких десятков часов при 1200-1300<sup>0</sup>С (до 20 нм) и резко прогрессирует после 1300-1400<sup>0</sup>С (до 40-100 нм и более). Начало быстрого роста кристаллитов может быть сдвинуто по температуре до 1600-1700<sup>0</sup>С введением в структуру керамики гомогенно распределенных гетерогенных частиц тугоплавких металлов.

Для достижения этой цели авторами была разработана модификация ПКС металлоорганическими соединениями (МОС), которые в ходе синтеза теряют органические лиганды, оставляя в полимере гомогенно распределенные наночастицы и химически связанные атомы тугоплавких металлов, таких как Zr, Ti, Mo и др. Эти металлы при термической обработке превращаются в нано-размерные частицы карбидов, силицидов и нитридов, которые стабилизируют структуру керамики, удерживая ее на наноразмерном уровне до 1600-1700<sup>0</sup>С. Таким образом, был создан новый тип предкерамических полимеров - нано-металлополикарбосилан (н-МПКС) [7, 13].

Для наиболее отработанного в части синтеза и технологии нано-цирконийполикарбосилана (н-ЦПКС) было показано, что процессы образования нано-металлополимеров на базе кремнийорганической бескислородной полимерной матрицы существенно отличаются от разработанных ранее [23] процессов получения металлополимеров с углеводородными матрицами (полиэтилена, полипропилена и политетрафторэтилена). Благодаря высокой химической активности кремнийорганической матрицы, кластеры (металлосодержащие наночастицы) удерживают в своем составе наиболее активные элементы лигандов, такие как хлор и азот [24]. В н-МПКС фрагменты МОС, в отличие от углеводородного металлополимера, по-видимому, лишь частично располагаются в свободных микрообъемах субструктуры полимерных молекул в виде класте-



**Рис. 4.** Поверхность керамики из н-ZrПКС. Равномерно распределенные частицы Zr размером 20-30 нм (ПЭМ-фотография, x200 000)

ров. Основная их часть вступает в химическое взаимодействие с молекулами полимера, интенсифицируя процессы поликонденсации, содействуя формированию разветвленных структур, но одновременно затрудняя гомогенизацию распределения частиц в объеме полимера. Это видно по данным быстрого формирования бимодального молекулярно-массового распределения по мере увеличения степени поликонденсации. Рост средней молекулярной массы н-МПКС по ходу синтеза происходит медленнее, чем в немодифицированном ПКС. Возможно, что в присутствии металла равновесие между процессами присоединения и разложения смещается в пользу последних. Однако выход керамики по сравнению с немодифицированным ПКС увеличивается на 6-8%. Влияние концентрации металла проявляется резко до 3,5 %. Для синтеза полимера со структурой, обладающей волокнообразующей способностью, требуется разработка программно осуществляемого температурного режима. Тем не менее, по данным ПЭМ, даже химически не связанные частицы удается распределить гомогенно (рис. 4).

При изучении особенностей поведения формирования металлосодержащих наночастиц были исследованы следующие классы мономерных металлосодержащих прекурсоров: циклопентадиенилы, циклопентадиенилхлориды, бензильные производные, хлориды и алкиламины циркония и титана. Наилучшие результаты были получены при применении в качестве пре-

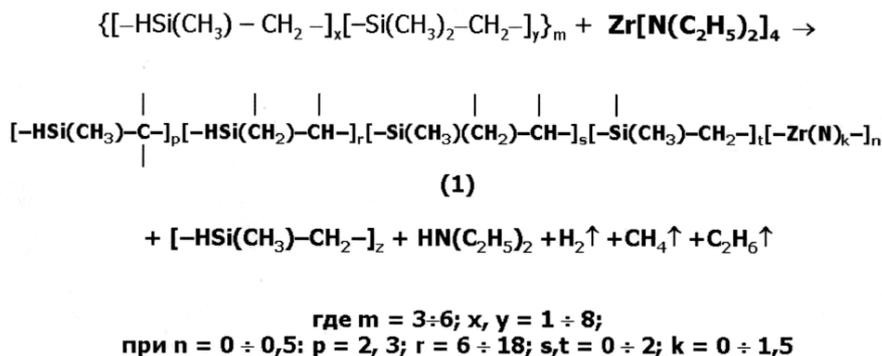


Рис. 5. Реакция поликонденсации и химическая модель n-ZrПКС (1).

курсора-модификатора тетраакс(диэтиламида) циркония (рис. 5) [13, 23]. В этом случае в металлополимер, кроме циркония, вводится «полезный» (до определенного предела) азот. В керамике он переходит в nano-частицы карбонитрида циркония, создавая комплексную nano-структуру. Nano-ЦПКС обладает хорошими волоконобразующими свойствами, технологичен и экономичен в производстве. Сокращение длительности синтеза в 3 - 5 раз, увеличение выхода керамики и использование находящейся на стадии разработки химической сшивки (более дешевой, чем радиационная) должно полностью окупить затраты на модификатор и более дорогую защитную газовую атмосферу [25].

В развитие модификации ПКС проводятся поисковые работы по изучению возможности и целесообразности применения более дорогих соединений – полиборокарбосилазанов [26], как бор-азот-содержащих присадок к ПКС. Изучается ввод в ПКС в гомогенизированной распределенном виде неорганических nano-порошков тугоплавких соединений, например, карбида и нитрида кремния. Получение таких непирофорных порошков разработано в ГНИИХТЭОС и осуществлено на плазменной опытной установке. Они могут быть получены с удельной поверхностью от 60 до 300 м<sup>2</sup>/г, правильной и сложной форм с чистотой по примесям, определяемой только чистотой исходного сырья и техническими требованиями. Введение в ПКС тугоплавких nano-порошков позволит удешевить n-МПКС и более технологично решить процесс легирования полимерной матрицы наноматериалами, обеспечивающими способность керамической матрицы к «самозалечиванию»

[27] (nano-порошки карбида бора). Кроме того, можно ожидать существенного уменьшения усадки полимерных волокон при пиролизе.

### Литература

1. 26<sup>th</sup> Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: Hua-Tay Lin, Mrityunjay Singh Editors. Ceram. Eng. Sc. Proc. 23, Issue 3 and 4, 2002. The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA. – 884 + 884 p.
2. 27<sup>th</sup> International Coca Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: Waltraub M. Kriven, Hua-Tay Lin Editors. Ceram. Eng. Sc. Proc. 24, Issue 3 and 4, 2003. The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA. – 653+630 p.
3. The proceedings from the 5th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites-NTCMC5, 6-12 Sept. 2004. CD-ROM, 104 p.
4. 4.CERAMIC FIBERS and COATINGS, Advanced Materials for the Twenty-First Century, Nat. Mater. Adv. Board, Publ. NMAB-494, p.54, Nat. Acad. Press, Washington, D.C. 1998.
5. A.M. Tsirlin Inorganic Silicon Carbide, Tiranno and Silicon Nitride Fibers without Substrate. Soviet Advanced Composite Technology Series (Eds. J.N. Fridlyander and I.H. Marshal), v.5, Fibre Science and Technology, Ch. 5, pp. 457-556. Chapman & Hall, London, 1995.
6. R.R. Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, Composites, Part A, 29A (1998) 1145-1155.
7. Патент России № 2125579 от 27 янв. 1999: «Кремнийорганические полимеры, содержащие металлические кластеры, и способ их получения».
8. V.G. Gerlivanov, N.A. Popova, Ye.K. Florina, Yu.Ye. Pronin. Ceramic - forming Polymetalcarbosilanes with Low Oxygen Content and Oxygen Free Methods of Polycarbosilanes Curing. Composite Materials, Technology and Automatization of Product Manufacturing. Proc.of the II-d Moscow Int. On

- Composites Conf. (MICC-II). "Istina i Zhizn", Moscow, 1997, pp.45-60.
9. *A.M. Tsirlin, V.G. Gerlivanov, N.A. Popova, S.P. Gubin, E.K. Florina, B.I. Shemaev*, "Stabilization of composite ceramics structure at high temperatures via nanopolymetallocarbosilanes", Proc. of Europ. Conf. on Composite Materials, ECCM-8, 3-6 June 1998, Naples, Italy. V. 4. pp. 137-144.
  10. *S. Gubin, E. Moroz, A. Boronin, V. Kriventsov, D. Zyuzin, N. Popova, E. Florina, A. Tsirlin*, "Nanoparticles of Ti and Zr in organosilicon polymer ceramic precursors", *Mendeleev Commun.*, №2, 1999, pp. 59-61.
  11. *V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, S.V. Bogdanov, E.M. Moroz, S.P. Gubin, A.M. Tsirlin*, "EXAFS and X-ray RED study of polymetalcarbosylanes", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A*, 1999, №3,1-4.
  12. *Н.А. Попова, Н.Н. Молоткова, М.Г. Кузнецова, Т.В. Кириллова, А.М. Цирлин, Л.Л. Борисенко*, Синтез азотсодержащих поликарбосиланов. Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2004, том 46, № 6, С. 963-972.
  13. *A.M. Tsirlin, E.K. Florina, N.A. Popova, G.I. Shcherbakova, S.P. Gubin, E.M. Moroz, R. Riedel, E. Kroke*. Nano-Structured Metal Containing Polymer Precursors for High Temperature Non-Oxide Ceramics and Ceramic Fibers – Syntheses, Pyrolyses and Properties. *J. of the European Ceramic Society*, V. 22, nos. 14-15 (2002) pp.2577-2585.
  14. *Yajima S., Hayashi J.*//*Chem.lett.* 1975. № 3. pp. 931-934.
  15. *Yajima S.*, Strong fibres, in: *Handbook of composites*. North-Holland, Amsterdam. 1985, pp. 207-237.
  16. *A.Tazi Hemida, M. Birot, J.P. Pillot, J. Dunogues, R. Pailler, R. Naslain*, Synthesis and characterization of new precursors to nearly stoichiometric SiC ceramics. Part II: A homopolymer route. *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3485-3490.
  17. *B. Boury, R. Corriu, M. Enders, S. Huille, D. Leclercq, L. Lutsen, J. Moreau, H. Mutin, J-M. Planeix, A. Vioux*. Synthesis, Properties and Ceramisation studies of Polycarbosilanes Containing Functional Groups.
  18. *R.J.-P. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin, and B. Henner*, Organosilicon Polymers with Bis-acetylenic Units: Conductivity and Ceramisation Studies. The Proc. of Symp., organized by the RSC Macro Group, Univ. of Kent, Canterbury, UK, July 6-8, 1994. The Royal Society of Chemistry, 1995.
  19. *L.V. Interrante, I. Rushkin and Q. Shen*. Linear and Hyperbranched Polycarbosilanes with Si-CH<sub>2</sub>-Si Bridging Groups: A Synthetic Platform for the Construction of Novel Functional Polymeric Materials, *Appl. Organometallic Chemistry*, 12, 695-705(1998).
  20. *A. Idesaki, M. Sugimoto, S. Tanaka, Y. Morita, M. Narisawa, K. Okamura, and M. Itoh*, Fine Silicon Carbide Fiber Synthesized from a Silicon-Based Polymer Blend Using radiation Curing, in: *Proceedings of the ICM International Congress on High Temperature Ceramic Matrix Composites*, ed by W. Krenkel, R. Naslain, and H. Schneider, Wiley-Vch (2001), pp.35-40.
  21. Патент России № 2108348 от 10 апр.1998 (приор. от 30 сент. 1996): "Способ получения поликарбосилана".
  22. *А.М. Цирлин, Е.К. Флорина, Н.А. Попова и др.* Основные закономерности синтеза волоконобразующих поликарбосиланов и технические требования к ним. *Химические волокна*, 1992 г., №4, С. 16 - 18.
  23. *С.П. Губин, И.Д. Кособудский*. Однофазные металлополимеры. *ДАН СССР*, Т. 272, №5, С. 1155-1158.
  24. *С.П. Губин, А.М. Цирлин, Н.А. Попова, Е.К. Флорина, Э.М. Мороз*. Кластеры в полимерной матрице. IV. Формирование Zr или Ti-содержащих наночастиц в процессе превращения олигокарбосилана в поликарбосилан, их строение и взаимодействие с матрицей. *Неорг. матер. РАН*, 2001, Том 37, № 11, С. 1317 - 1326.
  25. *M. Takeda, A. Saeki, J. Sakamoto, Y. Imai, and H. Ichikawa*. Effect of Hydrogen Atmosphere on Pyrolysis of Cured Polycarbosilane Fibers. *J.Am.Ceram. Soc.*, 83 [5] 1063-69 (2000).
  26. *E. Kroke, Y.-L.Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel*. Silazane derived ceramics and related materials. *Materials Science & Engineering*, R26, Nos. 4-6 (2000).- 199 p.
  27. *K.L. Luthra*, Oxidation resistant fiber coatings for non-oxide ceramic composites. *J. Amer.Ceram.Soc.*, 80(12)1997, p.3253-3257.