

Российская Академия наук  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

УДК 546.271:661.655

ИВАНОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ БОРОВОДОРОДЫ В СИНТЕЗЕ  
БОРСОДЕРЖАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ**

(02.00.01 — неорганическая химия)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1993 г.

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научные руководители: член-корреспондент РАН **Н. Т. Кузнецов**; доктор химических наук **К. А. Солнцев**.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, чл.-корр. АЕН РФ **А. Т. Каверов**; доктор химических наук, профессор **Г. М. Ларин**.

Ведущая организация: Межотраслевой научно-исследовательский центр технической керамики.

Защита состоится «16» марта 1993 г. в 10 часов на заседании специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 02.00.01) в институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский пр., 31, ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН.

Автореферат разослан 16 февраля 1993 г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета,  
кандидат химических наук

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**

## ОТЧЕЛ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интенсивное развитие автомобильной, авиационной и ракетной техники, а также атомной энергетики и других областей новой техники требует создания новых жаропрочных и химически стойких неорганических неметаллических материалов, характеризующихся высокой чистотой, низким удельным весом в сочетании с высокой прочностью и твердостью. В решении этих проблем важное место занимает разработка новых способов получения высокотемпературной конструкционной и коррозионностойкой боросодержащей керамики, главным образом карбида, нитрида бора и различных материалов на их основе. Несмотря на то, что способы получения карбида и нитрида бора из оксидных соединений бора достаточно известны и давно используются для их промышленного получения, переход к гидридам позволяет существенно повысить чистоту продуктов и создает возможность получения изделий сложной конфигурации, в том числе волокон, нитей, покрытий, пленок и т.д. Для получения таких материалов гидридным способом уже делались попытки использования ряда производных борводородов с открытой структурой, в основном пента- и декаборана, однако возникающие при этом технологические трудности, связанные с очень высокой токсичностью и чрезвычайно низкой химической и термоокислительной устойчивостью этих соединений обуславливают бесперспективность этих процессов. Поэтому весьма актуальным представляется изучение возможности получения карбида, нитрида бора и других материалов на их основе термическим разложением полиэдрических борводородов, соединения которых отличаются нетоксичностью, высокой химической и термоокислительной стабильностью. Кроме того, структуры наиболее стабильного полиэдрического аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  и карборана  $C_2B_{10}H_{12}$  аналогичны икосаэдрическим структурным фрагментам элементарного бора и кар-

бида бора, что предопределяет образование последних из икосаэдрических боранов в более мягких условиях, чем из других реагентов.

Цель работы. Разработка способов получения боробдержавшей неоксидной керамики, включающей карбид бора, нитрид бора, волокна и нетканые волокнистые материалы на их основе путем термической деструкции полиэдрических бороводородов и их композиций с карбонизирующимися полимерами. Оценка перспективности этих способов и определение возможных областей применения.

Научная новизна. Показана принципиальная возможность образования фаз карбида бора при пиролитических превращениях алкиламмониевых солей с полиэдрическими борановыми анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , а также при термическом разложении карборана  $C_2B_{10}H_{12}$  в газовой фазе; гексагональной модификации нитрида бора при взаимодействии  $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$  и  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  с газообразным аммиаком.

Впервые установлен твердофазный переход весьма стабильных полиэдрических анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$  в икосаэдрический  $B_{12}H_{12}^{2-}$  при относительно низких температурах (200°С для триэтиламмониевых солей). Предложено объяснение различной термической устойчивости анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  в солях алкиламмония, основанное на разных возможностях борного остова этих анионов к донированию электронов. —

Показана принципиальная возможность введения анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{11}NH_3^-$  в состав анионообменных волокнистых материалов на основе сополимеров полиакрилонитрила и целлюлозы с 5-винил 2-метилпиридином методом ионного обмена из водных и органических растворов.

Впервые исследованы процессы пиролиза композиций полиакрилонитрила и целлюлозы с соединениями полиэдрических бороводородов и показано, что взаимодействие борных кластеров с продуктами дест-

рукции полимеров затрудняет выгорание углерода и увеличивает выход угольного остатка.

Практическое значение работы. Разработаны:

- новый способ газофазного синтеза карбида бора, который имеет ряд преимуществ перед известными за счет использования малотоксичного, твердого в обычных условиях и стабильного на воздухе карборана.

- новый способ получения нитрида бора BN из  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , который позволяет получать покрытия из нитрида бора, не содержащего примесей кислорода, на углеродных волокнах и различных керамических материалах по достаточно простой технологии.

- новый способ получения боруглеродных волокнистых нетканых материалов с достаточно высоким содержанием бора (до 45%) без использования высокотоксичных и нестабильных на воздухе реагентов.

Определены условия формования и ориентационной вытяжки полимерных волокон, содержащих полиакрилонитрил и соединения полиэдрических бороводородов. Показана возможность получения боруглеродного волокна термообработкой таких волокон.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на ежегодной конференции молодых ученых ИОНХ РАН (1992г.), на V Всесоюзной конференции по неорганическим гидридам (Душанбе, 1991г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи, 1 тезис докладов, получено 1 авторское свидетельство.

Объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 126 наименований. Работа иллюстрирована 11 таблицами и 40 рисунками, ее объем составляет 149 страниц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Первая глава посвящена обзору литературы и включает современные представления о строении и особенностях химической связи в полиэдрических бороводородах; сведения по синтезу и свойствам солей с наиболее стабильными полиэдрическими анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . С точки зрения оценки перспективности использования гидридов бора рассмотрены способы получения бора, карбида, нитрида бора и борсодержащих керамических материалов, как по традиционной - оксидной, так и по гидридной технологии. Представлены основные области применения этих соединений и материалов и определены направления, в которых гидридная технология более перспективна и, в некоторой степени, уникальна. В выводах из литературного обзора показаны существенные преимущества использования полиэдрических бороводородов в гидридной технологии получения борсодержащей керамики и определены задачи настоящего исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены методики синтезов и очистки исходных веществ; методы исследования и анализ соединений и продуктов пиролиза; данные по термической устойчивости алкиламмониевых солей с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$ , химическому и фазовому составу продуктов их пиролиза на разных стадиях в интервале температур 20-1900°C. Представлены результаты изучения взаимодействий  $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$  и  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  с газообразным аммиаком (20-1000°C) и реакции термического разложения  $m-O_2B_{10}H_{12}$  на нагретой нити в проточном вакуумном реакторе (900-1500°C). Описаны способы получения боруглеродных волокнистых нетканых материалов пиролизом полимерных анионообменников на основе полиакрилонитрила и целлюлозы, а также боруглеродных волокон пиролизом полимерных волокон, сформированных из растворов в ДМФА полиакрилонитрила и соединений полиэдрических бороводородов. Приведе-

ны данные по определению емкости анионообменников по анионам  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{11}NH_3^-$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$ ; результаты исследований по формированию, вытяжке и термообработка полимерных волокон.

В третьей главе (обсуждение результатов) описаны особенности термических преобразований в дека- и додекагидроборатах аммония и алкиламмония в атмосфере аргона и аммиака, предложено объяснение различным механизмам разложения дека- и додекагидроборатов в этих атмосферах, основанное на разных возможностях борного остова анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  к допированию электронами. Рассмотрены особенности получения боруглеродных волокнистых материалов на основе термопревращений в композициях карбонизирующихся полимеров с полиэдрическими бороводородами. Проведено сравнение газофазных способов синтеза карбида бора из  $m-O_2B_{10}H_{12}$  и систем, содержащих галогениды бора и углеводороды либо диборан и углеводороды. Показана перспективность использования  $m$ -карборана.

#### Синтез исходных веществ. Методы исследования.

Исходные соединения были синтезированы: додекагидро-клого-додекаборат триэтиламмония - из декаборана-14 и триэтиламинборана; дека- и додекабораты щелочных металлов из дека- и додекабората триэтиламмония соответственно при взаимодействии со щелочами; алкиламмониевые соли с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  через кислотную форму с последующим добавлением соответствующего основания; тетраалкиламмониевые соли взаимодействием калиевых солей с галогенидами тетраалкиламмония; триэтиламмониевые соли с анионами  $B_{20}H_{18}^{2-}$  и  $B_{20}H_{19}^{3-}$  окислением  $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$  сульфатом церия  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ; цезиевая соль аниона  $B_{20}H_{18}^{2-}$  окислением  $K_2B_{10}H_{10}$  сульфатом церия (IV).

Анализ анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{11}NH_3^-$  проводили гравиметрическим методом осаждением в виде тетрафенилфосфониевых солей. Бор в полимерных композициях и продуктах пиролиза определяли после перевода его в раствор алкалиметрическим титрованием образующейся борной кислоты с d-маннитом. Для перевода в раствор бора и его тугоплавких соединений их сплавливали с персульфатом калия при  $750^{\circ}C$  в течение 1,5 ч. Плав выщелачивали горячей водой. Углерод, водород и азот определяли на приборе CHNS-O EA 1108 Elemental analyzer.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в толуоле с использованием прецизионных весов фирмы "Sartorius". Микротвердость изучали на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 200 г. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с катодом Cu- $\alpha$ . Колебательные спектры были получены на приборе "Specord-75IR". Спектры ядерного магнитного резонанса получены на спектрометре "Bruker AM-300", частота 96 МГц на ядрах  $^{11}B$ . Термические исследования проводились на дериватографе системы Паулик-Эрдей Q - 1500Д на воздухе и в атмосфере аргона со скоростью 5 и  $10^{\circ}C/мин$  в интервале температур 20-1000 $^{\circ}C$ .

Термические превращения аммонийных и алкиламмониевых солей с полиэдрическими борновыми анионами. Получение на их основе карбида и нитрида бора.

На основании дифференциально-термических и спектральных исследований в качестве критерия термической устойчивости соединений была выбрана температура начала необратимых экзотермических эффектов, сопровождающихся изменением массы веществ. Экзотермические эффекты наблюдались при нагревании соединений на воздухе и в



инертной атмосфере в интервале 160-350°C, а их температура не зависит от реакционной среды. На рис. 1 графически показано влияние типа катиона и аниона на термическую устойчивость соединений  $(R_n NH_{4-n})_2 B_{10} H_{10}$  и  $(R_n NH_{4-n})_2 B_{12} H_{12}$ , где  $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, n=0, 1, 2, 3, 4$ . Устойчивость солей в основном определяется стабильностью органического катиона и в большинстве случаев влияние типа катиона на термическую устойчивость солей с анионами  $B_{10} H_{10}^{2-}$  и  $B_{12} H_{12}^{2-}$  совпадает с общепринятым для алкиламмониевых солей с бескислородными анионами. Так, наиболее высокая устойчивость аммиачной и тетраалкиламмониевых солей объясняется высокой симметрией катионов, а температуры разложения остальных алкиламмониевых солей уменьшаются с увеличением количества алкильных групп, а в рядах с одинаковыми  $n$  уменьшаются с увеличением размера катиона. Роль стерического фактора особенно сильно сказывается на термической устойчивости бутиламмониевых солей. Исключение наблюдается в декагидроборатах метиламмония. В этом случае устойчивость триметиламмониевой соли превышает устойчивость моно- и диметиламмониевых, хотя ионы триалкиламмония менее стабильны, чем ионы диалкил-, и отчасти, чем и ионы моноалкиламмония. Это объясняется стабилизирующим влиянием сильных водородных связей по типу  $N...H-B$ ,  $N-H...B$  между анионом и катионом в этой молекуле. По данным ИК-спектроскопии и ДТА анализа прочность этих связей в декаборате триметиламмония по сравнению с остальными алкиламмониевыми солями максимальна. В додекагидроборате триметиламмония прочность этих взаимодействий существенно ниже и термическая устойчивость этого соединения несколько меньше, чем у  $((CH_3)_3 NH)_2 B_{12} H_{12}$  и  $((CH_3)_2 NH)_2 B_{12} H_{12}$ .

Устойчивость соединений с анионом  $B_{12} H_{12}^{2-}$  в рядах с одинаковыми катионами превышает устойчивость солей с анионом  $B_{10} H_{10}^{2-}$ .

Это связано как с более высокой симметрией самого аниона, так и с более высокой долей ионной связи в додекагидроборатах по сравнению с декагидроборатами. Анион  $B_{12}H_{12}^{2-}$  в отличие от  $B_{10}H_{10}^{2-}$  не способен выступать в качестве донора электронов, поэтому его влияние на атом водорода, связанный с азотом в катионе, несущественно. Устойчивость солей с этим анионом определяется практически полностью свойствами катиона. Интересно сравнить и температуры разложения триэтиламмониевых солей с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Для трех первых анионов, содержащих в своем составе десятивершинный остов, температуры разложения практически одинаковы и составляют 200, 195, 190° соответственно, а температура разложения  $(Et_3NH)_2B_{12}H_{12}$  значительно выше и равна 285°.

Для изучения структурных преобразований, происходящих в соединениях при температурах экзотермических эффектов в инертной атмосфере, алкиламмониевые соли с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  прогревали при этих температурах в течение 1 часа в аргоне. Изучение  $^{11}B$  ЯМР спектров продуктов пиролиза (рис. 2) показало, что разложение алкиламмониевых солей с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$  сопровождается переходом этих анионов в октаэдрический  $B_{12}H_{12}^{2-}$  с образованием полимеров на основе его азотзамещенных. Деструкция катиона в алкиламмониевых солях с анионом  $B_{12}H_{12}^{2-}$  не вызывает разложение полиэдрического аниона.

Для объяснения таких превращений, процесс разложения дека- и додекагидроборатов алкиламмония можно рассмотреть по аналогии с процессами разложения алкиламмониевых солей с другими бескислородными анионами, например хлорида триэтиламмония:  $Et_3NHCl \rightarrow Et_3N + HCl$ . Очевидно, что такие реакции на первой стадии сопровождаются переходом протона к кислотообразующему аниону и выделением амина. Сложность строения и особенности химической связи в анионах

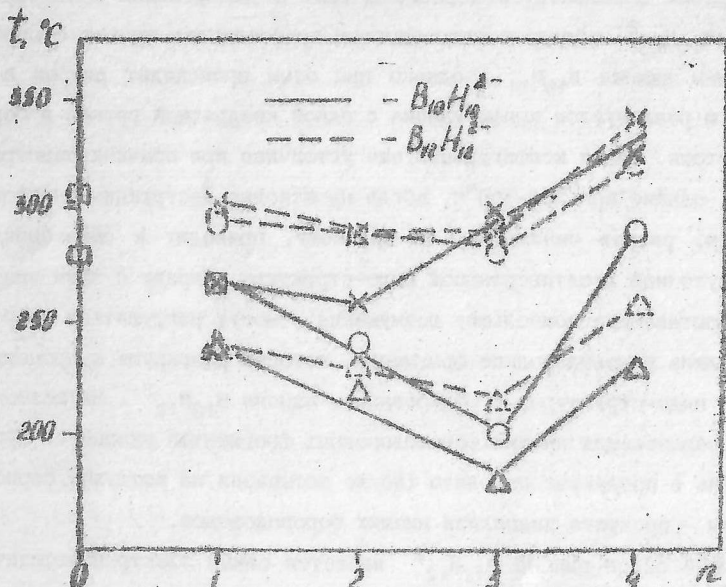


рис. 1 Температуры разложения соединений  $(n, \text{NH}_{4-n})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и  $(n, \text{NH}_{4-n})_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , где n =  $\text{NH}_3$  (X),  $\text{O}_2\text{H}_5$  (O),  $\text{O}_4\text{H}_9$  (Δ), n=0,1,2,3,4.

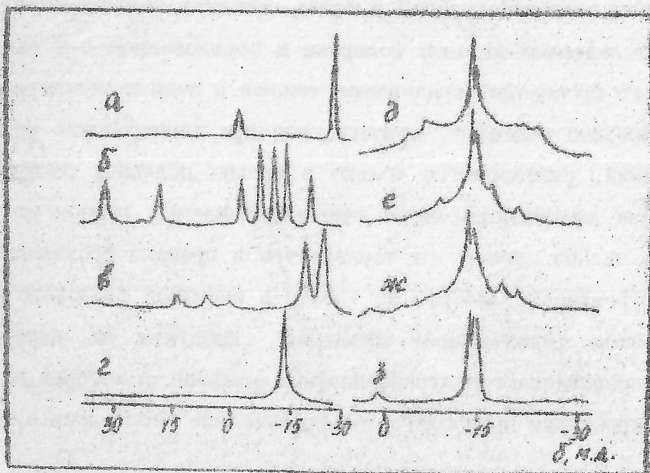


рис. 2 Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  в (и) солей  $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (а),  $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (б),  $(\text{Et}_3\text{NH})_3\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (в),  $(\text{Et}_3\text{NH})_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (г) и продуктов их пиролиза (д-з).

$B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  наследуют на этот процесс ряд особенностей. Вследствие возможностей борного остова к донированию электронов анион  $B_{10}H_{10}^{2-}$  обладает способностью присоединять протон с образованием аниона  $B_{10}H_{11}^-$ , однако при этом происходит разрыв В-В связи и реализуется конфигурация с одной квадратной гранью в борном остове. Такая конфигурация еще устойчива при обычных температурах, однако при 200-300°C, когда происходит деструкция октаэдрического катиона, разрыв связи В-В, по-видимому, приводит к образованию промежуточной десятивершинной нидо-структуры. Наряду с этим анионы, испытывающие наибольшие возмущения, могут разрушаться на более мелкие борводородные фрагменты, которые реагируют с промежуточной нидо-структурой с образованием аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . На возможность образования низших борводородных фрагментов указывает присутствие в продуктах пиролиза (после остывания на воздухе) борной кислоты - продукта гидролиза низших борводородов.

Борный остов аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  является самым электронодефицитным в ряду полиэдрических гидроборатных анионов и не способен к присоединению протона. Поэтому, этот анион реагирует на воздействие протона трансформацией в более выгодную конфигурацию  $B_{12}H_{11}^-$ .  $H_2$  с последующим отрывом водорода и образованием В-Н связей, за счет чего происходит связывание анионов в цепи и полимеризация.

Полимерные вещества, образующиеся при температурах разложения соединений, растворяются только в сильно полярных растворителях таких как диметилформамид и диметилсульфоксид, причем их растворимость сильно зависит от температуры и времени протекания реакций. Нагревание полимеров до 1000°C в инертной атмосфере не сопровождается термическими эффектами. Продукты их пиролиза до 1000°C представляют рентгеноаморфные порошки, в которых по данным ИК спектроскопии предполагается присутствие икосаэдров  $B_{12}$ . Высо-

коте температурному пиролизу (1900°C) подвергали монометиламмониевые, этилендиаммониевые и аммонийные соли, компактированные в таблетки. Следует отметить отсутствие макротрещин и растрескивания образцов после пиролиза. Плотность образцов после пиролиза составляла 2,05-2,15 г/см<sup>3</sup>. Продукты пиролиза до 1900° в аргоне (NH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> имеют состав B<sub>12</sub>O<sub>2,2</sub>N<sub>1,6</sub> и B<sub>12</sub>N<sub>1,1</sub> и характеризуются ромбоэдрической решеткой со следующими параметрами: а = 0,567, с = 1,212 и а = 0,553 и с = 1,212 нм соответственно, что согласуется с параметрами решетки карбидов бора. Азот полностью не удаляется из продуктов пиролиза, однако однозначно доказать присутствие в них нитрида бора BN методами РФА и ИК спектроскопии не удается. По-видимому атомы азота занимают вакантные места в межикосаэдрических цепях ромбоэдрических фаз карбида бора или бора в случае аммонийных солей, что не препятствует применению ряда дека- и додекагидроборатов алкиламмония в качестве связующих для карбида бора, бора и других борсодержащих тугоплавких соединений.

С целью изучения возможности получения нитрида бора BN исследованы реакции (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> с газообразным аммиаком в интервале температур 20-1000°C. Обе реакции в конечном итоге приводят к образованию нитрида бора, однако протекают различным образом. Декагидроборат аммония начинает реагировать с NH<sub>3</sub> уже при температуре своего разложения (280-300°C), а около 320°C прирост массы почти прекращается. Резкое снижение скорости реакции вызвано спеканием частиц. Реакция

$$(NH_4)_2B_{10}H_{10} + 8NH_3 \xrightarrow{NH_3} 10BN + 21H_2$$

протекает на поверхности спека с низким химическим выходом, а для его увеличения необходимо проведение многостадийного процесса синтеза с предварительным измельчением полупродуктов на каждой

его сталин. Полному протеканию реакции препятствует сложный ее механизм. Вероятно, при нагревании  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  в атмосфере аммиака разложение этой соли на первой стадии протекает аналогично разложению в инертной атмосфере и сопровождается образованием реакционноспособной десятивершинной нидо-структуры и низших борводородных фрагментов. Нидо-бороводороды проявляют высокую химическую активность по отношению к  $\text{NH}_3$ , поэтому образование более стабильного аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  не наблюдается, а реакция с увеличением массы начинается практически одновременно с разложением  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . По данным ЯМР  $^{11}\text{B}$  и ИК спектроскопии можно предположить, что эта реакция протекает через образование промежуточных полимерных боразотных соединений, содержащих B-H и B-N связи.

В отличие от аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  икосаэдрический остов аниона  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  устойчив к воздействию аммиака вплоть до температур порядка  $500^\circ\text{C}$  - температур, при которых начинается пиролизический отрыв атомов водорода от борного остова и формирование структур бора. Реакция  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} + 10\text{NH}_3 = 12\text{BN} + 25\text{H}_2$  не сопровождается спеканием частиц протекает без образования побочных продуктов, а степень превращения  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в нитрид бора при достаточном избытке аммиака определяется размером частиц. В этом случае  $\text{NH}_3$  реагирует фактически с аморфным бором в момент его образования, что способствует полному протеканию реакции с высоким химическим выходом. При температурах до  $1000^\circ\text{C}$  образуется турбостратный нитрид бора BN, а при дальнейшем нагревании в инертной атмосфере происходит упорядочение структуры и формирование кристаллического нитрида бора с гексагональной решеткой. Возможность одностадийного получения нитрида бора без примесей кислорода и углерода по реакции  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  с аммиаком, а также хорошая растворимость этой соли в воде и некоторых органических растворителях создают

отличные перспективы для использования этой реакции в процессах нанесения покрытий из нитрида бора на оксидные и углеродные волокна. Такие волокна, покрытые нитридом бора широко используются в композитах с металлическими матрицами.

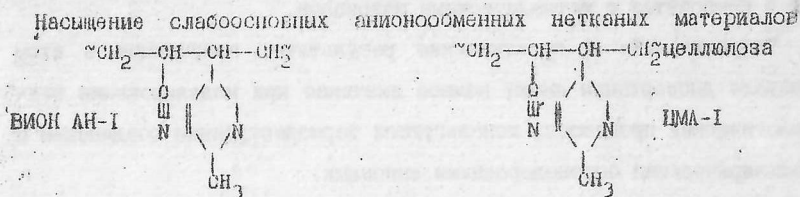
Теоретические и практические результаты, полученные в этом разделе диссертации имеют важное значение при моделировании технологических процессов, использующих термодеструкцию соединений с полиэдрическими бороводородными анионами.

Получение боруглеродных волокнистых материалов на основе термопревращений в композициях полимеров с полиэдрическими бороводородами.

Для изучения возможности использования соединений с полиэдрическими бороводородными анионами в процессах получения боруглеродных волокон были рассмотрены два различных способа формирования их композиций с карбонизируемыми полимерами. В первом, разработанном нами способе эти соединения вводились в состав анионообменников на основе полиакрилонитрила и целлюлозы методом ионного обмена с использованием кислот с полиэдрическими бороводородными анионами:  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$ ;  $B_{12}H_{11}NH_3^-$ , а во втором, полимерные волокна формовали из растворов полиакрилонитрила (ПАН) и  $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$  либо полимера на основе полиэдрических бороводородов в диметилформамиде.

В качестве анионообменников предложены нетканые волокнистые материалы, представляющие собой слабоосновные аниониты на основе сополимеров акрилонитрила и целлюлозы с 5-винил-3-метилпирридином. При использовании одноступенчатых сильноосновных анионитов, обладающих более сложной жесткоцепной сшитой структурой, ионного обмена почти не наблюдали, по-видимому, вследствие отсутствия диффузии бо-

проводородных анионов со значительными ионными радиусами к активным ионогенным группам.



проводили в водных растворах полиборановых кислот либо в растворах ацетонитрил-трифторуксусная кислота с использованием безводных солей этих кислот. В процессе исследования варьировали временем обработки и концентрациями реагентов. В водных растворах равновесие ионного обмена устанавливается в течение 2-3 часов, а в органических в течение 1 ч. В водных растворах влияние концентраций кислот на обменную емкость анионитов отмечено только для  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_{20}\text{H}_{18}$ . С увеличением концентрации кислоты от 0,25 до 3,12% (по аниону) наблюдается увеличение обменной емкости с 1,5 до 2,1 мг-экв/г. В органических растворах увеличение концентрации ТФУК до 0,4 моль/л способствует увеличению содержания борводородных анионов в материалах, а при более высоких концентрациях ион  $\text{BF}_3\text{SO}_3^-$  также сорбируется анионообменниками. Максимальное содержание бора в полимерных композициях достигается при насыщении гидратцеллюлозных анионообменников димером  $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$  из водных растворов (табл. I). Сорбируемость материалов на основе полиакрилонитрила выше в кислых ацетонитрильных растворах, в которых набухание ПАН протекает более интенсивно. Для целлюлозных материалов переход к растворам  $\text{CH}_3\text{CN}$  - ТФУК позволяет существенно повысить обменную емкость только при насыщении анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ . Это объясняется протонированием декагидроборатного аниона до однозарядного  $\text{B}_{10}\text{H}_{11}^-$ , эквивалент бора в котором в два раза выше.



Термическая обработка полученных полимерных композиций в инертной атмосфере позволяет получать боруглеродные волокнистые материалы. При пиролизе ПАН материалов основной стадией является стабилизация на воздухе при температурах 200-300°C, в результате чего структура термоэластичных волокон превращается в трехмерную сшитую структуру и полимерные волокна теряют способность плавиться. Изучение термического разложения на воздухе полиакрилонитрильных анионообменных материалов, переведенных в бороводородную форму показало, что в этом случае экзотермический эффект, связанный с циклизацией линейного полимера не имеет ярко выраженного максимума, а его начало сдвинуто на 20-30°C в сторону более высоких температур (около 260°C). Окисление волокна с выделением газообразных продуктов начинается около 450°C, а окисление бороводородных анионов происходит в интервале 530-620°C. На основе термического анализа и спектральных исследований образцов после стабилизации были выбраны режимы термообработки ПАН материалов, содержащих полиэдрические бороводородные анионы. При проведении пиролиза в следующем технологическом режиме: 1°C/мин до 240°C, 4ч. при 240°C на воздухе, 5- 10°C/мин до 1000°C в аргоне, - удается сохранять исходную макроструктуру волокон и получать боруглеродные нетканые волокнистые материалы. В материалах, карбонизованных при 1000°C основное количество бора находится в форме нитрида. При отжиге в аргоне до 1900°C происходит существенная потеря веса (табл. I) за счет удаления азота и соответственно частично углерода. При этих температурах формируются кристаллические фазы графита и карбида бора.

Процессы пиролиза целлюлозных материалов, насыщенных полиэдрическими бороводородными анионами также имеют ряд особенностей. Для материала LMA-I в исходной форме процессы дегидратации с пос-

ледующей деструкцией начинаются при 130°C и завершаются при 500-600°C образованием твердого остатка с выходом 18%. Для материала в  $B_{10}H_{10}^{2-}$ , насыщение которого проводили в водной среде, аналогичные процессы смещаются в сторону более высоких температур, а в материалах, насыщенных в среде  $CH_3CN-TMUK$ , деструкция полимера протекает практически сразу после удаления сорбируемой влаги, однако в обоих случаях выделение газообразных продуктов почти прекращается уже около 400°C. Таким образом, при температурах 500-1000°C карбонизация целлюлозы, содержащей в своем составе гидроборатные анионы, протекает не полностью, что совершенно не характерно для целлюлозных материалов в исходной форме. По-видимому, при термодеструкции таких композиций бороводородные кластеры первоначально реагируют с продуктами деструкции целлюлозы, замещая ими концевые атомы водорода в полиэдрах. Дальнейшее нагревание до 1000°C приводит к образованию оксидкарбидов бора, в которых по данным ИК спектроскопии присутствует икосаэдри бора  $B_{12}$ . При температурах 1100-1900°C происходит удаление кислорода и частичное выгорание углерода. Содержание бора и потери массы на разных стадиях термообработки полиакрилонитрильных и целлюлозных материалов представлены в табл. I.

Формование полимерных волокон из растворов в диметилформамиде полиакрилонитрила и алкиламмониевых солей с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  (либо продуктов их пиролиза при 200-300°C) проводили на лабораторных стендах в объединении "Химволокно" (г. Мытищи). Сухой способ, в котором формование волокон осуществляется за счет испарения растворителя в обогреваемой шахте, оказался малоэффективным главным образом вследствие низкой термоокислительной стабильности выбранных соединений, хотя при обогреве шахты инертным газом он может быть использован. Волокна формовали мокрым способом, в ко-

Таблица 1

Содержание бора в нетканых материалах после их насыщения бороводородными анионами и термообработки в инертной атмосфере.

Анионная форма	Растворитель на стадии насыщения	Содержание аниона в материале после насыщения		Пиролиз при 1000		Пиролиз при 1950°	
		мг-экв	вес. %	Остаток после пиролиза, вес. % от иск.	Содержание бора в остатке, вес. %	Остаток после пиролиза, вес. % от иск.	Содержание бора в остатке, вес. %

Анионообменные материалы на основе полиакрилонитрила

$B_{10}H_{10}^{2-}$	$H_2O$	1,5	9,0	60,4	13,3	41,2	18,8
$B_{12}H_{12}^{2-}$	$H_2O$	1,3	9,4	62,2	13,8	41,4	19,6
$B_{12}H_{11}NH_3^-$	$H_2O$	1,3	20,5	72,5	21,4	44,5	31,6
$B_{10}H_{10}^{2-}$	$CH_3CN$	2,1	12,8	63,8	18,1	42,2	26,3
$B_{12}H_{12}^{2-}$	$CH_3CN$	1,8	13,0	64,6	18,2	42,5	26,9
$B_{20}H_{18}^{2-}$	$CH_3CN$	1,5	17,5	71,2	22,4	44,1	34,2

Анионообменные материалы на основе целлюлозы

$B_{10}H_{10}^{2-}$	$H_2O$	2,3	14,0	64,0	20,0	41,5	30,5
$B_{12}H_{12}^{2-}$	"	2,2	15,9	58,3	26,5	40,5	32,6
$B_{12}H_{12}^{2-*}$	"	0,3	2,1	24,5	7,0	18,8	9,1
$B_{20}H_{18}^{2-}$	"	2,1	25,1	76,3	29,5	44,2	45,3
$B_{10}H_{10}^{2-}$	$CH_3CN$	3,2	19,2	71,0	24,6	42,0 <sup>†</sup>	39,6
$B_{12}H_{12}^{2-}$	"	1,6	11,5	-	-	-	-
$B_{20}H_{19}^{3-}$	"	1,8	11,8	-	-	-	-
$B_{20}H_{18}^{2-}$	"	1,3	15,4	63,9	22,1	41,2	33,0

\* - приведены результаты по насыщению сильноосновного анионита.

тором придильный раствор продавливается через фильтры в осадительную ванну, где протекает коагуляция и образование волокон. В качестве осадителя наиболее эффективен изопропанол, в котором

кристаллизация происходит со значительно меньшей скоростью, чем в других прядильных ваннах и создаются дополнительные возможности для проведения эффективной ориентационной вытяжки свежесформованных волокон. В результате исследований, проведенных с использованием  $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ , были установлены основные технологические параметры процесса формирования, ориентационной вытяжки и определения условия сушки ПАН волокон, модифицированных соединениями поливдрических борводородов. Максимальное содержание бора, которое достигается при модификации  $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$  составляет около 18%. Формование волокон из растворов ПАН и полимера I, получаемого пиролизом  $(NH_4)_2B_{10}H_{10}$  в аргоне при  $300^\circ C$  (14), позволяет повысить содержание бора в полимерном волокне. Основные характеристики таких волокон приведены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические свойства полимерных модифицированных волокон.

Соотношение ПАН/полимер в растворе	Диаметр, * элементарного волокна, d, мм	Удельная * прочность, $\sigma_{вл}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Плотность, $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	Содержание бора в волокне, масс. %
2:1	49,7 (13,8)	28,5 (27,3)	1,19	20,6
1:1	54,8 (18,2)	17,3 (32,6)	1,16	29,2

\* — в скобках указан коэффициент вариации, %.

Пиролизом таких полимерных волокон в следующем технологическом режиме:  $1^\circ C/мин$  до  $250^\circ C$ , 2 ч при  $250^\circ C$  на воздухе;  $5-10^\circ C/мин$  до  $1100^\circ C$  в аргоне, — получено боруглеродное волокно со следующими характеристиками:  $d_{вл.} = 29,3$  мкм;  $\sigma_{вл.} = 35,1$  кгс/мм<sup>2</sup>;  $\gamma = 1,78$  г/см<sup>3</sup>. Удельная прочность полученных боруглеродных волокон на порядок ниже, чем у высокопрочных углеродных волокон, однако они обладают более высокой термоокислительной устойчивостью. Методом ИК

спектроскопии показано, что при эквивалентном содержании бора и азота в исходном волокне, на стадии пиролиза до  $1100^{\circ}\text{C}$  бор находится только в виде нитрида бора. Азот постепенно удаляется только при длительном отжиге при температурах более  $1700^{\circ}\text{C}$  и происходит кристаллизация графита и ромбоэдрического карбида бора. Вероятно, присутствие в волокнах фаз с совершенно различными кристаллическими решетками является причиной низких механических свойств волокон. Улучшения механических свойств волокон можно ожидать при совершенствовании всех технологических режимов, что позволит повысить содержание бора в волокне и получить волокна, содержащие только фазу карбида бора.

#### Газофазный синтез карбида бора из м-карборана $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$

Для синтеза карбида бора кристаллизацией из газовой фазы наше внимание привлёк полиэдрический карборан  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ . В настоящее время для этих целей применяются системы, содержащие галогениды бора и углеводороды, и реже, диборан и углеводороды. Галогениды бора легко гидролизуются на воздухе с образованием токсичных галогеноводородов, поэтому работа с ними требует специального оборудования, а получаемые покрытия довольно часто содержат в качестве примесей кислород. Кроме того, высокая скорость осаждения из таких систем наблюдается только при температурах выше  $1700^{\circ}\text{C}$ . В отличие от этих систем, осаждение карбида бора из смеси  $\text{B}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_2$  позволяет получать продукт, свободный от примесей, с высокой скоростью осаждения, однако диборан - чрезвычайно токсичный и взрывоопасный газ, воспламеняющийся на воздухе, что значительно усложняет технологический процесс. В этой связи икосаэдрический карборан  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  представляет большой интерес с точки зрения его относительно высокой химической и термической стабильности, малой

токсичности и высокой летучести. Кроме того молекула  $C_2B_{10}H_{12}$  представляет собой кластер с соотношением В/С = 5, а для наиболее распространенных фаз карбида бора  $B_{13}C_2$  и  $B_{12}C_3$  соотношение В/С составляет соответственно 6,5 и 4.

Из трех изомеров карборана был выбран мета-изомер  $C_2B_{10}H_{12}$ , который более летуч, чем орто-карборан. Синтез пара - карборана, обладающего максимальным давлением паров, представляет большую сложность. Термическое разложение м- $C_2B_{10}H_{12}$  изучали в кварцевом проточном реакторе ( $P=10^{-2}$  мм.рт. ст.). Осаждение проводили на нагреваемую электрическим током вольфрамовую нить  $d = 0,2$  и  $L = 20$  мм. При удельном массовом расходе карборана ( $Q$ )  $> 4$  г/см<sup>2</sup>мин реакция протекала в кинетической области, поэтому изучение влияния температуры на скорость осаждения проводили при  $5 < Q < 9$  г/см<sup>2</sup> мин (см. табл.3). Энергия активации изучаемого процесса составила

Таблица 3.

Влияние температуры синтеза на скорость осаждения

$t, ^\circ C$	1050	1110	1260	1350	1430	1500
$V_{ос}, \text{мм/ч}$	0,6	1,0	3,0	4,7	6,7	13,1

$127 \pm 13$  кДж/моль. Соотношение В/С в осадке уменьшается с ростом температуры и соответственно наблюдается увеличение плотности и микротвердости продукта. При температурах ниже  $1200^\circ C$  осаждаются рентгеноаморфные осадки, в структурах которых по данным ИК спектроскопии присутствует икосаэдр  $B_{12}$ . При более высоких температурах осаждаются кристаллические осадки. Параметры ромбоэдрического карбида бора (В/С = 5,6), полученного в конденсированной фазе при  $1500^\circ C$ , равны:  $a_{\text{гек.}} = 0,563$  и  $c_{\text{гек.}} = 1,212$  нм.

Проведенные исследования показали, что применение карборана

позволяет получать плотные осадки карбида бора ( $2,49\text{г/см}^3$  при  $1500^\circ\text{C}$ ) даже при очень высоких скоростях осаждения ( $13\text{ мм/ч}$ ). Несмотря на более высокую стоимость  $\text{O}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , по сравнению с дибораном, и особенно галогенидами бора, его использование очень перспективно и, по-видимому, быстро найдет применение для нанесения покрытий из карбида бора на элементы конструкций, не выдерживающие нагрев выше  $1000^\circ\text{C}$ , при получении карбида бора в тлеющем разряде при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$ , а также при проведении малых объемов работ, когда установка сложного оборудования для работы с галогенидами бора и дибораном нецелесообразна.

#### ВЫВОДЫ.

1. На основе предложенной концепции использования полиазрических бороводородов, обладающих готовыми структурными икозаэдрическими фрагментами для формирования элементарного бора и карбида бора, разработаны удобные методы синтеза карбида и нитрида бора, а также процессы получения боруглеродных волокон и нетканых волокнистых материалов.

2. Установлено, что в инертной атмосфере при температурах  $180\text{--}340^\circ\text{C}$  деструкция алкиламмониевых катионов в солях с анионами  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$  и  $\text{B}_{20}\text{H}_{19}^{3-}$  вызывает переход последних в наиболее стабильный икозаэдрический бороводородный анион  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , который реагирует с продуктами деструкции онневых катионов и образует полимер на основе его азотзамещенных.

3. Показано, что при пиролизе в атмосфере аммиака соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  превращаются в нитрид бора. Вн при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Установлено, что вследствие особенностей строения и химической связи в анионах  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  в первом случае сложный механизм реакции препятствует полному ее

протеканию, а реакция  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  с  $\text{NH}_3$  протекает без образования побочных продуктов с высоким химическим выходом и перспективна для получения покрытий из нитрида бора.

5. Разработан новый способ получения боруглеродных материалов, включающий ионнообменное насыщение анионообменных волокон на основе сополимеров акрилонитрила и целлюлозы с 5-винил 2-метилпиридином анионами:  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2^-$ , - с последующим пиролизом таких волокон до  $1000-1900^\circ\text{C}$ . Способ позволяет получать нетканые волокнистые боруглеродные материалы с содержанием бора до 45 масс. %.

6. Показана возможность формования мокрым способом полимерных волокон, содержащих полиакрилонитрил и соединения полиэдрических бороводородов, установлены основные технологические параметры процесса. Пиролизом сформированных волокон получено боруглеродное волокно с содержанием бора около 44% и следующими физико-механическими характеристиками:  $d_{\text{вл.}} = 29,3 \text{ мкм}$ ;  $\gamma = 1,78 \text{ г/см}^3$ ;  $\sigma_{\text{вл.}} = 35,1 \text{ кгс/мм}^2$ .

6. Показано, что введение соединений полиэдрических бороводородов в состав полимерных композиций на основе полиакрилонитрила и целлюлозы, затрудняет процесс выгорания углерода в интервале от  $500$  до  $1000^\circ\text{C}$  и увеличивает выход угольного остатка ввиду взаимодействия борных кластеров с продуктами деструкции полимеров.

7. Изучен процесс химического газофазного осаждения карбида бора из м-карборана  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  на нагретой нити в проточном вакуумном реакторе. Определена энергия активации разложения м- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  -  $127 \pm 13 \text{ кДж/моль}$ , показано увеличение содержания углерода в осадке от 10,3 до 15,6 масс.%, микротвердости и плотности карбида бора с увеличением температуры от  $900$  до  $1500^\circ\text{C}$ . На основе этого разработан перспективный способ газофазного синтеза карбида бора.



Основные результаты диссертации  
опубликованы в следующих работах:

1. С. В. Иванов, К. А. Солнцев, Н. Т. Кузнецов. О пиролитических превращениях алкиламмониевых солей с анионами  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{18}^{2-}$ ,  $B_{20}H_{19}^{3-}$ .— Сб. тезисов докладов на V Всесоюзной конференции «Химия гидридов». Душанбе, 1991, с. 9

2. N. T. Kuznetsov, K. A. Solntsev, Vinitski D. M., S. V. Ivanov. «Development of Boron-containing ceramic materials in the Soviet Union», Proceeding of Korea USSR Joint symposium on ceramics 91, Seol, Korea, 1991, p. 86—93.

3. Е. А. Малинина, Л. В. Гоева, С. В. Иванов, К. А. Солнцев, Н. Т. Кузнецов. Дека- и додекабораты этилендиаммония.— Координац. химия, 1992, т. 18, № 4, с. 378—381.

4. С. В. Иванов, Е. А. Малинина, К. А. Солнцев, Н. Т. Кузнецов. Пиролитические превращения аммониевых и алкиламмониевых солей с полиэдрическими гидроборатными анионами.— Координац. химия, 1992, т. 18, № 4, с. 394—400.

5. С. В. Иванов, К. А. Солнцев, Н. Т. Кузнецов. Химическое газо-фазное осаждение карбида бора из карборана  $C_2B_{10}H_{12}$ .— Журнал неорган. химии, 1992, т. 37, № 11, с. 2413—2416.

6. С. В. Иванов, К. А. Солнцев, Н. Т. Кузнецов. Способ получения борсодержащего углеродного волокна. Заявка на изобретение № 4949276/05 с приоритетом 25.05.1991. Положительное решение от 27.05.1992.