

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПИРОЛИЗ ОРГАНОАЛЮМОКСАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2023 г. Г. И. Щербакова^{1,*}, А. С. Похоренко¹, Н. С. Кривцова¹, М. С. Варфоломеев²,
Т. Л. Апухтина¹, А. И. Драчев¹, А. А. Ашмарин³, П. А. Стороженко¹

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов 38, Москва, 105118 Россия

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, 125080 Россия

³ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова, Москва, 119334 Россия

*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступило в редакцию 10 октября 2023 г.

После доработки 20 октября 2023 г.

Принято к печати 20 октября 2023 г.

Синтезированы органоалюмоксановые олигомеры, модифицированные тугоплавкими металлами: цирконием, гафнием или хромом. Изучены их физико-химические и волокнообразующие свойства. Предложены модели группового и элементного состава олигомерных молекул органоалюмоксанов, содержащих цирконий, гафний или хром. По результатам рентгеновского элементного микроанализа (СЭМ) и РФА установлено, что пиролиз металлосодержащих органоалюмоксанов при 1500°C в атмосфере воздуха приводит к образованию микрокристаллических керамических порошков корундового состава, модифицированных оксидами тугоплавких металлов.

Ключевые слова: органоалюмоксаны, ацетилацетонаты циркония, гафния и хрома, керамообразующие и волокнообразующие металлосодержащие органоалюмоксаны, микрокристаллические керамические порошки

DOI: 10.31857/S0044460X23110148, EDN: PCXQTX

Год от года возрастает потребность в высокоэффективных керамоматричных композиционных материалах, основными компонентами которых являются матрицы, армирующие волокна или порошки, межфазные и барьерные покрытия [1,2].

Оксидные керамические волокна в качестве армирующих материалов для керамоматричных композиционных материалов представляют огромный интерес для высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как аэрокосмическая и энергетическая, из-за их отличной стойкости в окислительных и в агрессивных средах [2, 3].

Синтезированные в Государственном научно-исследовательском институте химии и тех-

нологии элементоорганических соединений хелатированные алкоксигидроксиалюмоксановые олигомеры [3, 4], в частности этилацетоацетаталкоксигидроксиалюмоксаны, являются предшественниками высокочистых компонентов (связующие для матриц, пленкообразующие растворы для покрытий, порошки в качестве наполнителей) для получения керамокомпозитов алюмооксидного состава [4–7].

Известно, что оксид хрома Cr_2O_3 является эффективной спекающей добавкой для повышения плотности керамики $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также значительно увеличивает тугоплавкость, химическую стабильность, ударную вязкость, механические свойства [8] и препятствует росту зерна [9–11].

В последние годы значительное внимание уделяется разработкам, направленным на создание твердотельных лазеров. Были предприняты попытки замены монокристаллов прозрачной поликристаллической керамикой. Поликристаллическая керамика из оксида алюминия обеспечивает пониженную стоимость и более высокую вариативность форм и размеров, чем у монокристаллов, при этом обладает превосходным качеством, улучшенными механическими и оптическими характеристиками, сравнимыми с монокристаллом [9, 12]. Методом шликерного литья и последующим высокотемпературным спеканием была получена непористая и полностью плотная прозрачная керамика из суспензии, содержащей мелкодисперсный оксид алюминия и нано- Cr_2O_3 [9], а также прозрачная керамика из смеси коммерческих порошков Al_2O_3 и Cr_2O_3 [12].

Допирование бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) 3d-элементами, в частности Cr^{3+} , приводит к появлению у материала поглощения в видимой области, что позволяет использовать его как пигмент [13].

Композитные нановолокна $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ диаметром 50–300 нм были изготовлены обжигом электроформованных нановолокон на основе $\text{PVA}/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [14]. Нановолокна получали по золь-гель технологии с последующим электропрядением. Малые диаметры волокна и пористая структура электроформованных волокон приводят к высокой удельной площади поверхности, что выгодно в различных областях применения: электрооптические устройства, высокочувствительные датчики, высокоактивные катализаторы в реакциях дегидрирования, полимеризации олефинов, реакций дегидроциклизации, окислительно-восстановительных реакций и окисления CO [14].

Волокна из поликристаллического оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония (ZTA), были приготовлены из водных растворов $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Волокна получали методом сухого прядения. Поливинилпирролидон использовали в качестве вспомогательного средства для прядения. Поликристаллические волокна ZTA были получены прокаливанием полимерных волокон с последующим спеканием на воздухе при определенных температурах. Керамические волокна имели диаметр 10 мкм и среднюю прочность на разрыв 1010 (± 363) МПа [15].

Волокно Nextel 650 представляет собой непрерывное волокно, изготовленное по технологии золь-гель. Волокно имеет средний диаметр ~ 11 мкм и состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 10% ZrO_2 , стабилизированного 1% Y_2O_3 . Цирконий был добавлен для увеличения прочности на разрыв и ограничения роста зерен оксида алюминия. Волокно Nextel 650 обладает высокой стойкостью к термическому удару, устойчивостью к нехрупкому разрушению и хорошей прочностью до 1200°C [16].

Введение в алюмооксидную матрицу тетрагонального твердого раствора диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) способствует повышению термостабильности и трещиностойкости керамических композиций, одновременно $t\text{-ZrO}_2$ выступает и как ингибитор роста кристаллитов фаз оксида алюминия, что дает возможность получать керамику с достаточно высокой плотностью [17].

Композитная керамика $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ является важным конструкционным и функциональным материалом, поэтому приготовление высококачественного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ является ключевым шагом к удовлетворению требований практического применения [18–20].

Проведено исследование по изучению влияния различных кристаллических структур ZrO_2 на композиты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, в частности, на кинетику микроволнового спекания. Установлено, что при добавлении $t\text{-ZrO}_2$ композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ обладает повышенной трещиностойкостью [19].

Эвтектическую фазу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (6.0%) использовали в качестве связующих для жидкофазного спекания карбидов вольфрама. Твердость композита $\text{WC--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ снижалась, а вязкость разрушения при вдавливании увеличивалась. Композиты $\text{WC--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ обладают максимальной ударной вязкостью ~ 10.5 МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ и значением твердости 22.29 ГПа [20].

Диоксид гафния обладает более высокой химической стабильностью, чем ZrO_2 . Это позволяет использовать материалы на основе гафния при низком парциальном давлении кислорода и более высоком вакууме по сравнению с материалами на основе диоксида циркония. Коэффициент теплового расширения HfO_2 ниже, чем у ZrO_2 , поэтому HfO_2 можно использовать для разработки материалов, более устойчивых к тепловым ударам, на-

Схема 1.

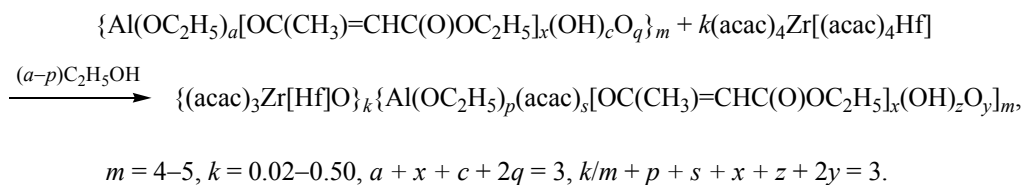
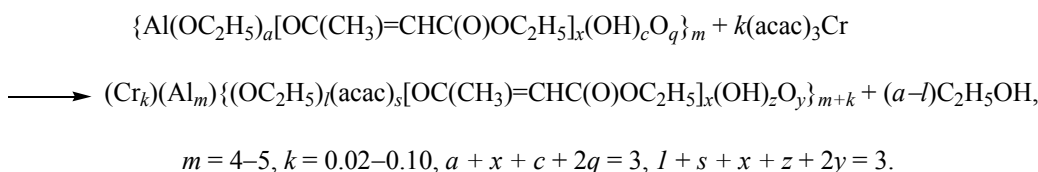


Схема 2.



пример нагревательные элементы, тигли для выпаривания активных металлов [21].

Нами синтезированы олигомерные органоалюмоксаны, модифицированные тугоплавкими металлами: цирконием, гафнием или хромом, которые обладают керамообразующими свойствами и могут быть использованы в качестве предшественников для получения компонентов (связующие, пропиточные композиции, волокна, порошки) высокотермостойких керамокомпозитов бинарного состава: корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и оксида циркония или гафния (ZrO_2 , HfO_2), либо хромсодержащего корунда $\alpha\text{-Al}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{O}_3$.

Органоалюмоксаны, модифицированные тугоплавкими металлами (Zr, Hf, или Cr) получали взаимодействием хелатированных этоксиалюмоксанов [4, 22] с ацетилацетонатами: $(\text{acac})_4\text{Zr}$, $(\text{acac})_4\text{Hf}$ или $(\text{acac})_3\text{Cr}$ в среде органического растворителя (этиловый спирт или толуол) с последующей отгонкой растворителя сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до 170°C по схемам 1, 2.

Мы полагаем, что реакция хелатированных этоксиалюмоксанов [4, 22] с ацетилацетонатами циркония и гафния идет по гидроксильным группам с образованием связей Zr–O–Al (Hf–O–Al), при этом выделяется ацетилацетон, который, обладает кислотными свойствами и при $65\text{--}80^\circ\text{C}$ (температура реакционной массы) реагирует с $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -группами хелатированных этоксиалю-

моксанов с образованием этилового спирта, что подтверждается отсутствием в спектрах ЯМР ^{13}C отгона, полученного после синтеза органоцирконий(гафний)оксаналюмоксанов в толуоле, сигналов ^{13}C , характерных для функциональных групп ацетилацетона, а наблюдаются сигналы ^{13}C этилового спирта: углерода метильной группы при 18.5 м. д. и углерода метиленовой групп при 57.9 м. д.

Ранее было показано, что характерной чертой молекулярной структуры органоэлементоксаналюмоксанов [5, 23] является то, что они состоят из олигомерных фрагментов исходных органоалюмоксанов [4, 22] и органоэлементоксаналюмоксанов [5, 23].

Методом молекулярной механики (ММ) [24] осуществляли визуализацию вероятных молекулярных структур олигомерных фрагментов этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов, модифицированных Zr (рис. 1а) (вероятно, для Hf аналогично) и модифицированных Cr (рис. 1б) [23].

Известно, что хром может заменять алюминий в $(\text{acac})_3\text{Al}$ с образованием $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$ [25]. Исходя из данного факта можно предположить, что хром встраивается в молекулярную структуру органоалюмоксанов, не нарушая их пространственную конфигурацию. Следовательно, вполне вероятно наличие хромсодержащих олигомерных фрагментов $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{O}_{18}\text{Al}_4\text{Cr}$ (рис. 1б) [23].

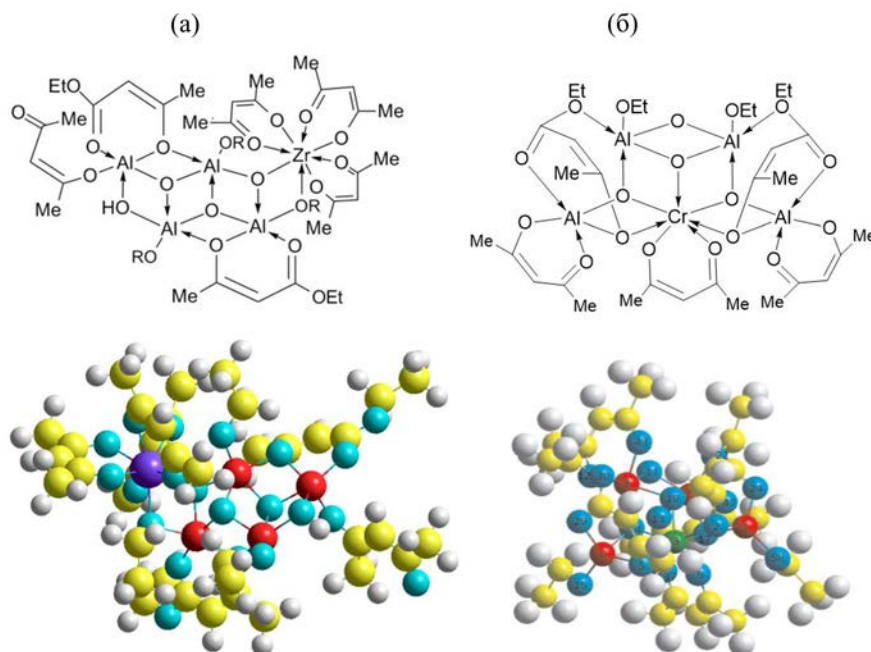


Рис. 1. Вероятная молекулярная структура олигомерных фрагментов металлсодержащих этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов $C_{38}H_{62}O_{21}Al_4Zr$ (а) и $C_{31}H_{49}O_{18}Al_4Cr$ (б). Al – красный, O – бирюзовый, C – желтый, H – серый, Zr – фиолетовый, Cr – зеленый.

Органометаллоксаналюмоксаны, в зависимости от вводимого металла и мольного отношения Al:M (M = Zr, Hf) представляют собой стеклообразные вещества от желтого до оранжевого цвета, а при M = Cr от сиреневого до зеленого цвета, растворимые в органических растворителях, реагирующие с кислотами и щелочами.

Данные элементного анализа для модифицированных тугоплавкими металлами (Zr, Hf или Cr) этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов приведены в табл. 1. Они достаточно хорошо совпадают с вычисленными значениями по элементному составу для рассчитанных эмпирических формул (табл. 1).

ИК спектры органометаллоксаналюмоксанов схожи с ИК спектрами исходных олигомерных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов, ацетилацетонатов циркония, гафния и хрома (рис. S1, см. Дополнительные материалы). Но, необходимо отметить, что в ИК спектрах синтезированных органометаллоксаналюмоксанов (рис. S2, см. Дополнительные материалы) наблюдаются новые полосы поглощения: 508, 606 и 644; 517,

593 и 646; 528, 548 и 616 cm^{-1} , которые можно отнести к колебаниям связей M–O, Al–O (возможно, M–O–Al) в органометаллоксаналюмоксанах.

СЭМ-Изображение, данные рентгеновского элементного микроанализа и внешний вид органометаллоксаналюмоксанов представлены на рис. 2. Типичные термограммы для органометаллоксаналюмоксанов представлены на рис. S3 (см. Дополнительные материалы). Для всех олигомеров кривая ТГА показывает, что при нагревании до 70–90°C олигомеры начинают терять массу (менее 1%). На термограммах (кривая ТГА) наблюдается двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~ 65%), причем основная потеря массы происходит в интервале температур с 200°C до 500°C (керамический остаток составляет ~35%), далее керамический остаток изменяется мало и при 1100°C составляет для органоалюмоксанов, модифицированных: цирконием – 35.21% (табл. 1, образец 1, рис. S3а), гафнием – 36.51% (табл. 1, образец 3, рис. S3б), хромом – 33.71% (табл. 1, образец 4а, рис. S3в), что соответствует суммарному содержанию оксида алюминия и оксида тугоплав-

Таблица 1. Результаты элементного и термогравиметрического анализов, модифицированных тугоплавкими металлами (Zr, Hf, Cr) органоалюмоксанов и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов

№	Содержание, мас%	Вычисленная эмпирическая формула	Химический состав, мас%					C, мас% (ТГА)
			C	H	Al	Zr, Hf, Cr	OH	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ (HfO ₂ или Cr ₂ O ₃)
1	Органоалюмоксан, модифицированный цирконием, Al/Zr ≈ 30							
			38.10	6.28	17.14	3.40	6.70	35.21
	15	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.65	—	5.56	33.34
	10	C ₁₆ H ₃₂ O ₁₄ Al ₄	34.53	5.76	19.42	—	12.23	36.68
	55	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	—	4.86	36.44
	20	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr	43.30	5.89	10.26	8.64	1.61	35.41
	100	Усредненное значение Al/Zr = 33.54	38.73	6.27	17.25	1.73	5.05	34.92
2	Органоалюмоксан, модифицированный цирконием, Al/Zr ≈ 10							
			39.67	6.25	14.19	3.59	4.20	31.05
	25	C ₁₆ H ₃₂ O ₁₄ Al ₄	34.53	5.76	19.42	—	12.23	36.68
	20	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	—	4.86	36.44
	55	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Zr	43.30	5.89	10.26	8.64	1.61	35.41
	100	Усредненное значение Al/Zr = 10.18	39.99	5.97	14.60	4.75	4.92	33.54
	3	Органоалюмоксан, модифицированный гафнием, Al/Hf ≈ 10						
			40.09	6.70	14.15	8.60	2.00	36.51
20		C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.65	—	5.56	33.34
30		C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40.56	6.62	19.01	—	0	35.91
50		C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf	39.96	5.43	9.47	15.69	1.49	36.35
100		Усредненное значение Al/Hf = 11.77	39.99	6.01	13.97	7.85	1.86	35.61
4а		Органоалюмоксан, модифицированный хромом, Al/Cr ≈ 100						
		Синтез в толуоле	39.50	7.10	17.90	0.31	2.20	33.71
	39	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.65	—	5.56	33.34
	55	C ₂₄ H ₄₇ O ₁₅ Al ₅	40.56	6.62	19.01	—	0	35.91
	6	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	42.81	5.64	12.43	5.98	0	40.96
	100	Усредненное значение Al/Cr = 97.07	40.17	6.53	18.08	0.36	2.17	35.21
	4б		Синтез в спирте	38.69	6.50	19.80	0.37	6.62
9		C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.65	—	5.56	33.34
20		C ₁₆ H ₃₂ O ₁₄ Al ₄	34.53	5.76	19.42	—	12.23	36.68
65		C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	—	4.86	36.44
6		C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	42.81	5.64	12.43	5.98	0	40.96
100		Усредненное значение Al/Cr = 100.68	37.52	6.26	18.76	0.36	6.11	36.48

Таблица 2. Характеристические температуры^а волокнообразующих органоалюмоксанов, модифицированных цирконием или гафнием

Олигомер	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C
1	60–90	110–145	150
2	Неволокнообразующий		
3	80–110	123–165	170

^а T₁ – температура размягчения, T₂ – температура волокнообразования, T₃ – температура каплепадения.

кого металла. Экспериментально, после пиролиза органоалюмоксанов при 1500°C, выход керамического остатка составил соответственно для органоалюмоксанов, модифицированных: цирконием – 34.80%; гафнием – 34.86%; хромом – 32.42%.

Органоалюмоксаны, модифицированные Zr или Hf, в отличие от хромсодержащих органоалюмоксанов, могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температу-

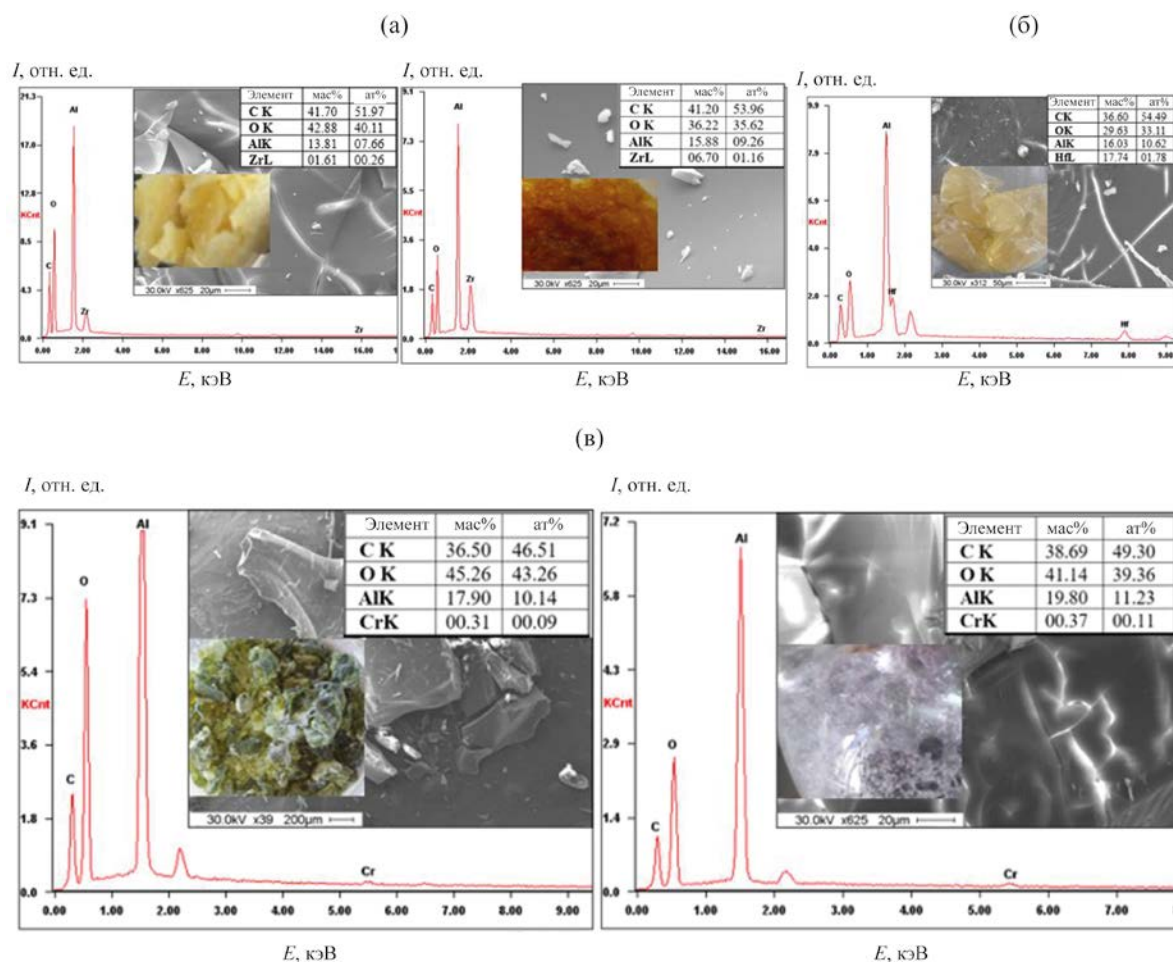


Рис. 2. СЭМ-Изображения, данные рентгеновского элементного микроанализа и внешний вид органоалюмоксанов, модифицированных Zr (а), Hf (б), Cr (в).



Рис. 3. Фото сформованных вручную полимерных волокон из органоалюмоксана, модифицированного гафнием (табл. 2, образец 3).

ры приведены в табл. 2). На рис. 3 представлена фотография полимерных волокон, сформованных вручную из органоалюмоксана, модифицированного гафнием (табл. 1, образец 3).

Методами СЭМ (рис. 4, 5) и РФА (рис. 6) исследовали керамические порошки, полученные в результате пиролиза органометаллоксаналюмоксанов. Методом дифрактометрии показано, что пиролиз Zr- или Hf-содержащих органоалюмоксанов при 1500°C в атмосфере воздуха приводит к образованию микрокристаллических керамических порошков (1.0–7.5 мкм) корундового состава, модифицированных наночастицами (50–370 нм) оксидов циркония (рис. 4а, 6а) или гафния (рис. 4б, 6б).

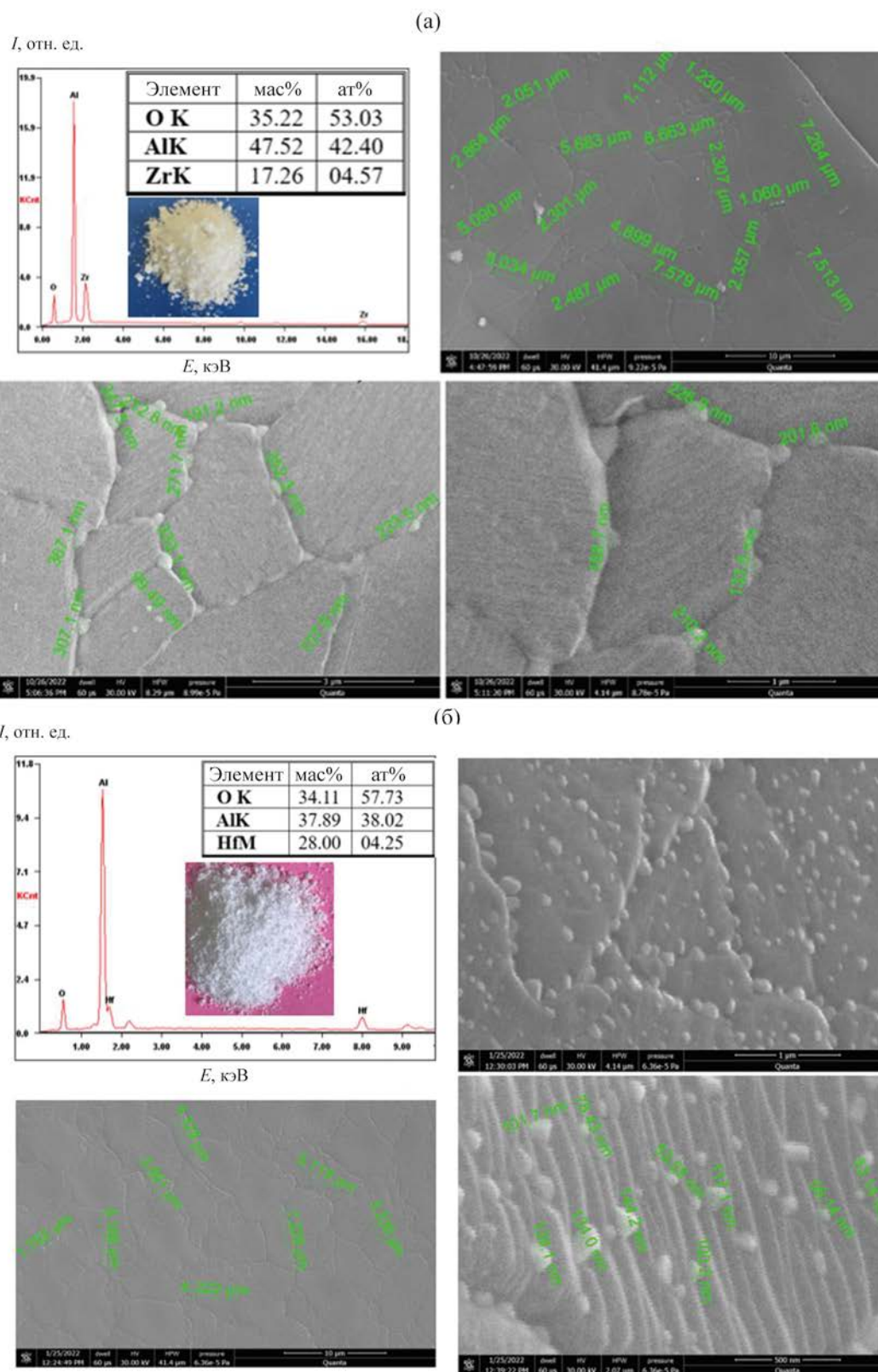


Рис. 4. СЭМ-Изображения, данные рентгеновского элементного микроанализа и внешний вид керамических порошков, полученных в результате пиролиза при 1500°C органоалюмоксанов, модифицированных Zr (а) и Hf (б).

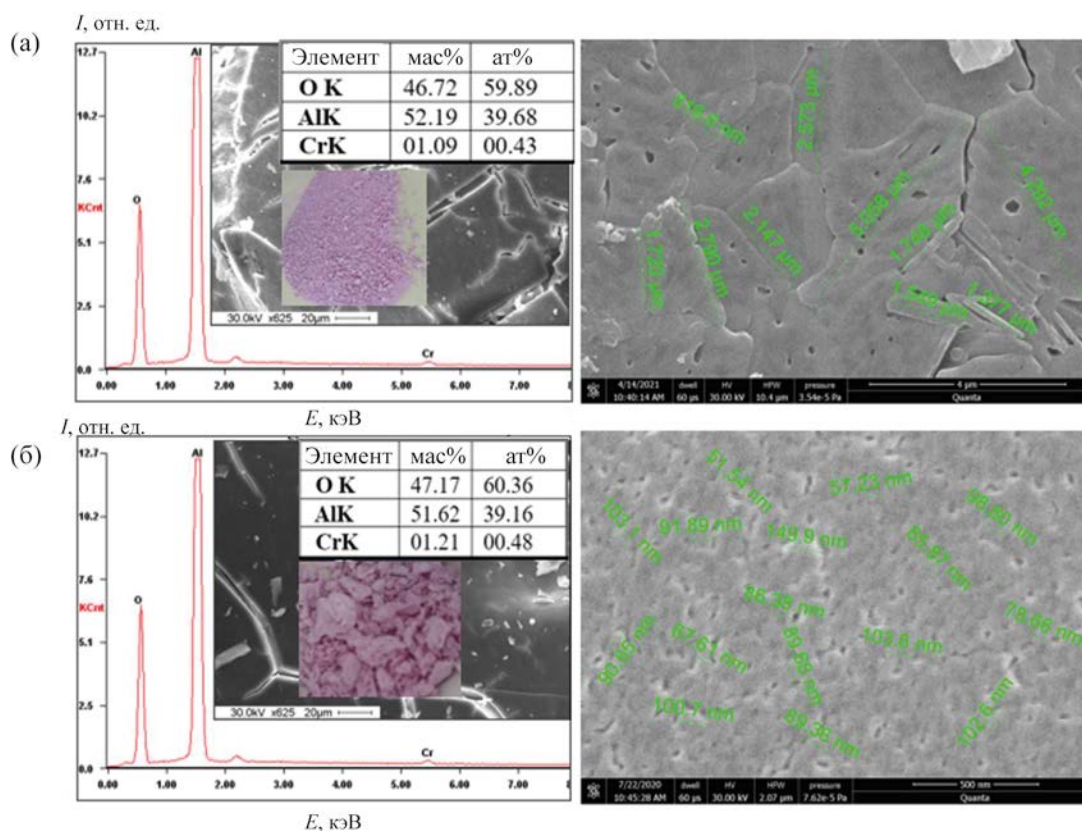


Рис. 5. СЭМ-Изображение, данные рентгеновского элементного микроанализа и внешний вид керамических порошков, полученных в результате пиролиза органоалюмоксанов, модифицированных хромом при 1500 (а) и 1300°С (б).

В составе керамического порошка, полученного в результате пиролиза органоцирконийоксаноалюмоксана (табл. 1, образец **2**) при 1500°С, найдено три кристаллические фазы (рис. 6а): основная фаза (81 мас%) – корунд α - Al_2O_3 с параметрами решетки a 4.755 Å, c 12.986 Å, (PDF-2 [74-1081]), вторая кристаллическая фаза (~17 мас%) – тетрагональный t - ZrO_2 (PDF-2 [79-1769]), третья кристаллическая фаза (~2 мас%) – моноклинный m - ZrO_2 (PDF-2 [80-0966]). Следовательно, мольное отношение $\text{Al}/\text{Zr} \approx 10$ такое же как, в исходном олигомере (табл. 1, образец **2**).

В составе керамического порошка, полученного в результате пиролиза органогафнийоксаноалюмоксана (табл. 1, образец **3**) при 1500°С, найдено две кристаллические фазы (рис. 6б): основная фаза (71 мас%) – корунд α - Al_2O_3 с параметрами решетки a 4.757 Å, c 13.007 Å, (PDF-2 [74-1081]), вто-

рая кристаллическая фаза (~29 мас%) HfO_2 (PDF-2 [74-1506]). Следовательно, мольное отношение $\text{Al}/\text{Hf} \approx 10$ такое же, как в исходном олигомере (табл. 1, образец **3**).

Пиролиз хромосодержащих органоалюмоксанов проводили в атмосфере воздуха при 1300 и 1500°С. Показано, что в результате пиролиза при 1500°С образуется 100 мас% корунда α - Al_2O_3 с параметрами решетки a 4.759 Å, c 12.990 Å (PDF-2 [78-2427], рис. 6в).

Однако известно, что оксиды α - Al_2O_3 и α - Cr_2O_3 кристаллизуются в структуре корунда. Причем в каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} или Cr^{3+} , а вероятность их нахождения зависит от степени замещения алюминия на хром [26]. Если рассматривать структуру в целом, то можно предположить, что каждая из них занята усредненным ионом, который имеет какие-то промежуточные свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} , именно

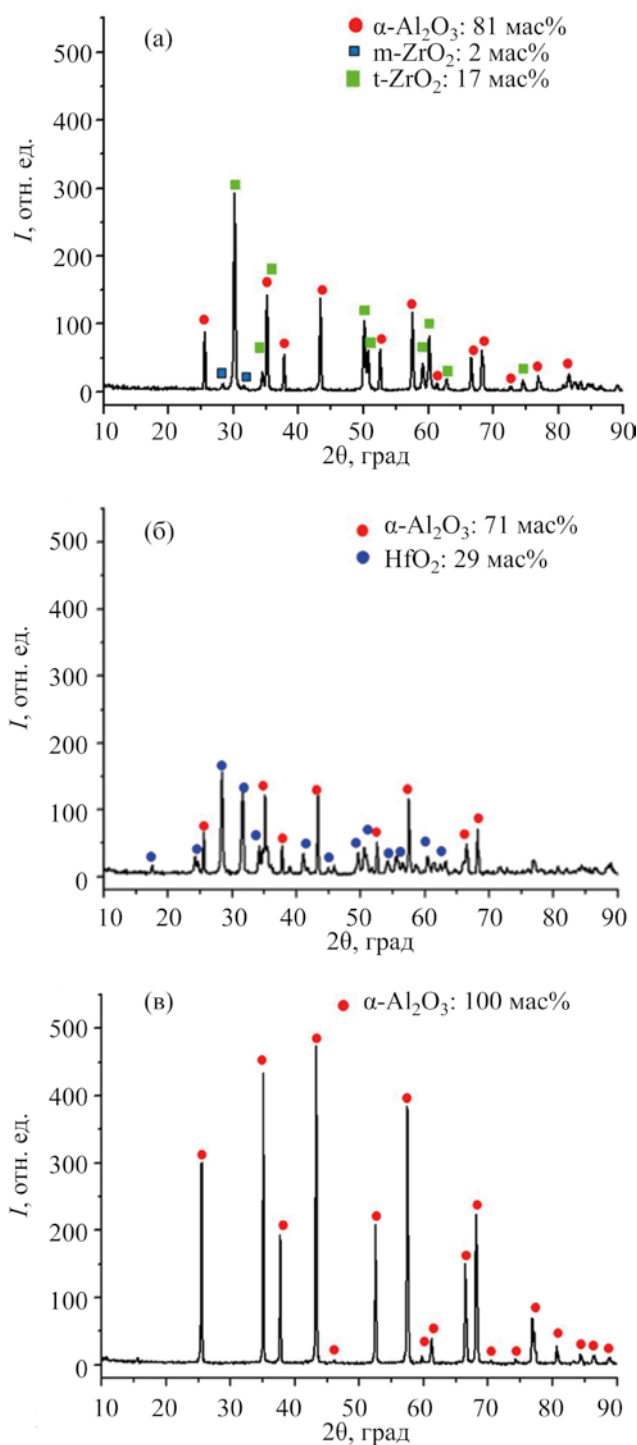


Рис. 6. Дифрактограммы образцов, полученных в результате пиролиза при 1500°C органоалюмоксанов, модифицированных (а) Zr (табл. 1, образец 2), (б) Hf (табл. 1, образец 3), (в) Cr (табл. 1, образец 4).

поэтому на рис. 6в отсутствуют дифракционные максимумы, относящиеся отдельно к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Наличие хрома подтверждается результатами рентгеновского элементного микроанализа (рис. 5).

Следовательно, по данным РФА и СЭМ, в результате пиролиза хромосодержащих органоалюмоксанов при 1500°C образуется микрокристаллический хромосодержащий корунд (рис. 5а), а пиролиз при 1300°C приводит к образованию наноразмерных (50–150 нм) порошков корунда, модифицированного хромом (рис. 5б).

Таким образом, соконденсацией хелатированных этоксиалюмоксанов [4, 22] с ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf, Cr) синтезированы керамообразующие органометаллоксаналюмоксаны. Исследованы физико-химические свойства и способность синтезированных олигомеров к волокнообразованию. Определены модели группового и элементного состава олигомерных молекул органоалюмоксанов, содержащих цирконий, гафний или хром. Установлено, что термохимическая трансформация металлсодержащих органоалюмоксанов при 1500°C в атмосфере воздуха приводит к образованию микрокристаллических керамических порошков корундового состава, модифицированных оксидами тугоплавких металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана [4, 22] с ацетилацетонатом тугоплавкого металла $\{[\text{CH}_3(\text{O})\text{CSH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_4\text{M}$, где M = Zr, Hf или $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CSH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Cr}\}$ проводили в среде органического растворителя с последующей отгонкой растворителя сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном давлении и температуре до 170°C, охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробы синтезированного органометаллоксаналюмоксана на анализ (ИК спектроскопия, ТГА, СЭМ, элементный анализ) и для проведения пиролиза с целью получения керамических порошков.

ИК спектры исходных этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана и ацетилацетонатов тугоплавких металлов (Zr, Hf, Cr) регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 cm^{-1} с

помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз). ИК спектры синтезированных органометаллоксаналюмоксидов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 в интервале $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью универсальной приставки однократного НПВО (кристалл – алмаз). Содержание алюминия определяли трилонометрически. Содержание тугоплавкого металла (Zr, Hf и Cr) определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM. Содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом – сжиганием навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп определяли газометрическим методом. Термогравиметрический анализ (ТГА) органометаллоксаналюмоксидов проводили на приборе ТГА/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха до 1100°C .

Изучение морфологии поверхности и элементного состава металлосодержащих органоалюмоксидов и образцов керамики на их основе осуществляли с использованием сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M. В связи с высокими диэлектрическими свойствами исследуемых образцов проводили их напыление золотом.

Пиролиз органометаллоксаналюмоксидов проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 1300 или 1500°C в атмосфере воздуха. Рентгенофазовый анализ образцов керамики выполняли на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178\text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали с помощью банка данных ICDD PDF-2 2003 г. Определение характеристических температур – размягчения (T_1), волокнообразования (T_2), расплава (T_3) проводили по методу [27], разработанному в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного научно-исследовательского ин-

ститута химии и технологии элементоорганических соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S00444460X23110148 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krenkel W. Ceramic Matrix Composites. Wiley-VCH: Weinheim, 2008. P.440.
2. Lee S-H., Lun F., Chung K. // Composites. 2017. Vol. 30. N 2. P. 94. doi 10.7234/composres.2017.30.2.094
3. Schawaller D., Clauß B., Buchmeiser M.R. // Macromol. Mater. Eng. 2012. Vol. 297. N 6. P. 502. doi 10.1002/mame.201100364
4. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П. // Неорг. матер. 2007. Т. 43. № 3. С. 373; Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M., Murkina A.S., Varfolomeev M.S., Kuznetsova M.G., Polyakova M.V., Trokhachenkova O. P. // Inorg. Mater. 2007. Vol. 43. N 3. P. 320. doi 10.1134/s002016850703020x
5. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В., Варфоломеев М.С., Блохина М.Х., Кутинова Н.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875; Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V., Varfolomeev M.S., Blokhina M.Kh., Kutinova N.B. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 5. P. 875. doi 10.1007/s11172-020-2844-1
6. Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Шатунов В.В. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 1. С. 86. doi 10.7868/S0002337X15010200; Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Shatunov V.V. // Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 1. P. 76. doi 10.1134/S0020168515010203.
7. Баранова Т.Ф., Валиахметов С.А., Гоголев Г.В., Шункина Н.И., Варфоломеев М.С., Щербакова Г.И., Вартамян Г.А. // Новые огнеупоры. 2016. № 8. С. 3; Baranova T.F., Valiakhmetov S.A., Gogolev G.V., Shunkina N.I., Varfolomeev M.S., Shcherbakova G.I., Vartanyan G.A. // Refractories and Industrial Ceramics. 2016. Vol. 57. N 4. P. 3. doi 10.1007/s11148-016-9981-y

8. Han S.C., Yoon D.Y., Brun M.K. // *Acta Metal. Mater.* 1995. Vol. 43. N 3. P. 977. doi 10.1016/0956-7151(94)00306-3
9. Parya T.K., Banerjee S., Sana M.B. // *J. Indian Chem. Soc.* 2012. Vol. 89. N 4. P. 533.
10. Singh B.K., Mondal B., Mandal N. // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. N 2. P. 3338. doi 10.1016/j.ceramint.2015.10.128
11. Manor E. // *Nanostruct. Mater.* 1997. Vol. 8. N 3. P. 359. doi 10.1016/s0965-9773(97)00176-1
12. Drdlikova K., Klement R., Drdlik D., Galusek D., Maca K. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. N 7. P. 2573. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010
13. Губина Н.В., Маркарян А.А., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // *ЖОХ* 2021. Т. 91. № 10. С. 1637. doi 10.31857/S0044460X2110022X; Gubina N.V., Markarian A.A., Kolokolov D.S., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Osmolovskaya O.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 10. P. 2118. doi 10.1134/S1070363221100224
14. Yang X., Shao C., Liu Y. // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. N 20. P. 8470. doi 10.1007/s10853-007-1769-5
15. Pfeifer S., Demirci P., Duran R., Stolpmann H., Renfilden A., Nemrava S., Niewa S., Clauß B., Buchmeiser M.R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. N 3. P. 725. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028
16. Poulon-Quintin A., Berger M.H., Bunsell A.R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. N 9. P. 2769. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.08.011
17. Морозова Л.В. // *Неорг. матер.* 2019. Т. 55. № 3. С. 322. doi 10.1134/S0002337X19030138
18. Zhou J., Cao W., Zhang Y., Omran M., Chen G., Gao L., Zhang F., Tang J. // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. Vol. 24. N 7. P. 6762. doi 10.1016/j.jmrt.2023.04.229
19. Khalid M.W., Kim Y.I., Haq M.A., Lee D., Kim B.S., Lee B. // *Ceram. Intern.* 2020. Vol. 46. N 7. P. 9002. doi 10.1016/j.ceramint.2019.12.147
20. Li J., Li X., Xia X. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 276. P. 125330. doi 10.1016/j.matchemphys.2021.125330
21. Lakiza S.M., Tishchenko Y.S., Red'ko V.P., Lopato L.M. // *Powder Metalurgy and Metal Ceramics.* 2009. Vol. 48. N 3–4. P. 225. doi 10.1007/s11106-009-9106-y
22. Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д., Стороженко П.А., Похоренко А.С. // *ЖОХ* 2021. Т. 91. № 2. С. 283. doi 10.31857/S0044460X21020128; Shcherbakova G.I., Shaukhin M.K., Kirilin A.D., Storozhenko P.A., Pokhorenko A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 235. doi 10.1134/S1070363221020122
23. Щербакова Г.И., Шаухин М.К., Кирилин А.Д., Стороженко П.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 7. С. 1275; Shcherbakova G.I., Shaukhin M.K., Kirilin A.D., Storozhenko P.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 7. P. 1275. doi 10.1007/s11172-021-3211-6
24. Atkins P.W., Friedman R.S. *Molecular quantum mechanics.* New York: Oxford University Press Inc., 2005, p. 288.
25. Fahlman B.D., Bott S.G., Barron A.R. // *Chem. Crystallogr.* 2000. Vol. 30. N 1. P. 65. doi 10.1023/A:1009554301560
26. Zhang B., Sun F., Zhou Q.L., Liao D.M., Wang N., Xue L.H., Li H.P., Yan Y.W. // *Fusion Eng. Des.* 2017. Vol. 125. P. 577. doi 10.1016/j.fusengdes.2017.05.028
27. Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.В., Стороженко П.А. // *Неорг. матер.* 2015. Т. 51. № 3. С. 253. doi 10.7868/S0002337X15030148; Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S., Varfolomeev M.S., Sidorov D.V., Storozhenko P.A. // *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. № 3. P. 206. doi 10.1134/S0020168515030140

Synthesis, Properties, and Pyrolysis of Organoalumoxanes Modified with Refractory Metals

G. I. Shcherbakova^{a,*}, A. S. Pokhorenko^a, N. S. Krivtsova^a, M. S. Varfolomeev^b,
T. L. Apukhtina^a, A. I. Drachev^a, A. A. Ashmarin^c, and P. A. Storozhenko^a

^a State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

^b Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125080 Russia

^c A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: galina7479@mail.ru

Received October 10, 2023; revised October 20, 2023; accepted October 20, 2023

Organoalumoxane oligomers modified with refractory metals (zirconium, hafnium or chromium) were synthesized. Their physico-chemical and fiber-forming properties were studied. Models of the group and elemental composition of oligomeric molecules of organoalumoxanes containing zirconium, hafnium or chromium were proposed. Based on the results of X-ray elemental microanalysis (SEM) and X-ray diffraction, it was found that pyrolysis of metal-containing organoalumoxanes at 1500°C in air results in the microcrystalline ceramic powders of corundum composition, modified with refractory metal oxides.

Keywords: organoalumoxanes, zirconium acetylacetonates, hafnium and chromium acetylacetonates, ceramic- and fiber-forming metal-containing organoalumoxanes, microcrystalline ceramic powders