
На правах рукописи

ПОХОРЕНКО АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА

**КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ
ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ ИЛИ
КРЕМНИЕМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПИРОЛИЗ**

Специальность: 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Акционерном обществе «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (АО «ГНИИХТЭОС»)

Научный руководитель: **Щербакова Галина Игоревна**
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий
научный сотрудник лаборатории специальных волокон и
компонентов композиционных материалов АО «ГНИИХТЭОС»

Официальные оппоненты: **Плетнева Мария Владимировна**
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и
технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
РТУ МИРЭА
Перевислов Сергей Николаевич
доктор технических наук, профессор кафедры химической
технологии тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов СПбГТИ (ТУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов» Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» -
ВИАМ)

Защита состоится «___» _____ 2026 года в ____ часов на заседании Диссертационного совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу:
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38: <http://www.eos.su>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета 74.1.001.01,
кандидат химических наук

Н.И. Кирилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интенсивное развитие техники связано с использованием разнообразных конструкционных материалов, в том числе способных работать в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь и сохраняя высокие показатели механических и теплофизических свойств. Изделия из таких материалов должны обладать высокой термической устойчивостью, оцениваемой количеством термоциклов «нагрев-охлаждение». Одним из основных факторов, определяющих стойкость изделий к термоудару, является величина температурного коэффициента линейного расширения материала (ТКЛР). Наибольший интерес для получения термостойких изделий представляют керамические материалы с низким ТКЛР.

Актуальной задачей, стоящей перед исследователями многих стран мира на сегодняшний день, является разработка нового класса высокотемпературных материалов на основе ситаллов и стеклокерамики, композиционных материалов, армированных непрерывными или дискретными волокнами, а также дисперсно-упрочненных материалов.

Преимущество ККМ состоит в их способности к эксплуатации в условиях высоких температур и коррозионно-активных сред без существенных изменений механических свойств в течение заданного времени. Однако, техническая керамика, получаемая методом спекания оксидных порошков, обычно имеет низкую прочность и термостойкость. Эти недостатки связаны с присутствием крупных зерен, диаметром более нескольких микрометров, структурными фазовыми переходами, которые происходят при температурах выше 1000 °C, а также с неоднородностью состава с грубыми включениями. Следует отметить, что в настоящее время материалы, полученные традиционным способом, не способны удовлетворить повышенные технические требования, которые предъявляются при создании различного рода изделий, работающих в экстремальных условиях. Поэтому первостепенной задачей становится создание новых высокофункциональных материалов, обладающих комплексом свойств значительно превосходящих физико-механические показатели существующих материалов. Таким образом, на первый план выходят химические методы подготовки масс и синтеза прекурсоров, последующее спекание которых гарантирует получение высокоплотной оксидной керамики с однородной структурой, обеспечивающей воспроизводимость эксплуатационных свойств.

Цель работы: синтез и изучение свойств керамообразующих органоэлементоксан-магнийоксаналюмоксановых олигомеров – предшественников компонентов (связующие; покрытия; волокна; порошки) оксидных керамокомпозитов модифицированного Zr, Hf или Cr шпинельного и магнийалюмосиликатного составов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ литературы по методам получения и областям использования элементоксановых соединений и керамики оксидного состава: кордиерита, модифицированной шпинели;

- подобрать и исследовать ФХ методами исходные соединения для синтеза керамообразующих олигомеров;
- синтезировать олигомеры заданного состава и определить оптимальные условия проведения синтезов;
- изучить физико-химические свойства синтезированных олигомеров;
- исследовать волокнообразующую способность олигомеров;
- изучить процесс термохимической трансформации олигомеров в высокотемпературные оксидные фазы.

Научная новизна полученных результатов

- Разработаны способы синтеза олигомерных органомагнийоксаналюмоксансиликсанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов соконденсацией магнийоксаналюмоксановых олигомеров с ТЭОС, ЭТС-40 и ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf или Cr).
- Предложена структура основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксансиликсанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов. Разработаны расчетные модели их олигомерного состава.
- Изучены процессы термотрансформации олигомерных органомагнийоксаналюмоксансиликсанов и органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ синтеза керамообразующих органоZr(Hf)оксанмагнийоксаналюмоксанов; органохромомоксанмагнийоксаналюмоксанов, органомагнийоксаналюмоксансиликсанов.
2. Определено, что спиртовые растворы синтезированных олигомеров могут быть использованы в качестве связующих при изготовлении керамических композиций.
3. Установлено, что керамические порошки модифицированного шпинельного состава, получаемые в результате пиролиза органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов с заданным мольным отношением, могут применяться для создания оптически прозрачной керамики.
4. Показано, что на основе волокнообразующих органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов методом расплавного формования, могут быть получены непрерывные полимерные волокна - предшественники керамических волокон шпинельного состава, модифицированного тугоплавкими металлами (Zr, Hf, Cr).
5. Определено, что образцы керамики на основе органохромомоксанмагнийоксаналюмоксанов обладают низкой теплопроводностью. Высокие температуры плавления и низкая теплопроводность позволяют рассматривать такие олигомеры, как предшественники керамики для создания высокотермостойких огнеупоров, способных противостоять тепловым ударам.

Данные исследования проводились в рамках внебюджетных работ ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (2019 – 2025 гг.) и по гранту Президента РФ МК-39.2019.3.

Новизна и практическая значимость работы подтверждены патентами РФ 2726365 (2020), 2755706 (2021).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров.
2. Результаты физико-химических исследований, полученных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов.
3. Особенности молекулярной структуры органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров.
4. Процесс термохимической трансформации синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов в керамические фазы.

Достоверность полученных данных и обоснованность положений и выводов диссертации подтверждается всей совокупностью современных физико-химических методов, использованных для характеристики синтезированных соединений [спектроскопия ЯМР и ИК, элементный анализ, термогравиметрический анализ (ТГА/ДТА), сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский элементный микроанализ, рентгеновская дифрактометрия], а также тем, что описанные методики хорошо воспроизводятся, а полученные данные и выводы взаимно согласованы и не противоречат друг другу.

Апробация работы и публикации. По результатам исследования опубликовано 6 статей в научных журналах (в том числе 5 из них в научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ) и получено 2 патента РФ.

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 10 Всероссийских и Международных конференциях и выставках: The 23rd international electronic conference on synthetic organic chemistry session polymer and supramolecular chemistry (2019г.); «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2020г.); VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Сузdalь, 2020г.); Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ» (Тверь, 2020г.); Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, 2020г.); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, Республика Беларусь, 2021г.); Всероссийская научная конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022г.); XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2024г.); IV Научная конференция "Динамические процессы в

химии элементоорганических соединений" (Казань, 2024г.); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024г.).

Личный вклад автора. Автор лично синтезировал исходные органомагнийоксан-алюмоксаны и органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры на их основе; участвовал в исследовании физико-химических свойств и интерпретации особенностей молекулярной структуры синтезированных олигомеров; в изучении процесса термохимической трансформации полученных соединений, а также в проведении физико-химических исследований полимерных волокон на их основе; в подготовке публикаций по теме диссертации; в формулировке выводов; в выступлениях на Всероссийских конференциях с международным участием.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 162 страницах, содержит 35 таблиц и 57 рисунков. Список литературы включает 290 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

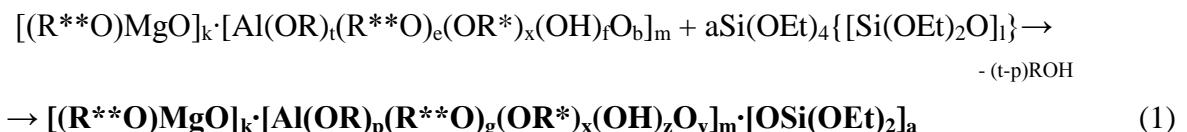
Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы исследования, цель и задачи работы, её научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор содержит анализ публикаций, по теме диссертационного исследования: методы получения и области использования элементоксановых соединений и керамики оксидного состава (кордиерита, сапфира, «классической» алюмомагниевой шпинели и модифицированной тугоплавкими металлами).

Глава 2. Экспериментальная часть посвящена описанию экспериментальных подходов и методов, которые применялись в работе. Представлены способы получения, по которым наработан ряд исходных органомагнийоксаналюмоксанов с мольным отношением $Al/Mg = 1,7-2,5$. Они были тщательно проанализированы различными физико-химическими методами.

Глава 3. Результаты и обсуждения. Основной этап работы посвящен изучению процесса соконденсации органомагнийоксаналюмоксанов с ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr , Hf , Cr) или с ТЭОС, ЭТС-40 и изучению процесса термохимической трансформации синтезированных олигомеров в высокотемпературные оксидные фазы. В результате проведенных экспериментов отработаны параметры соконденсации (температура, время проведения реакции, скорость дозирования исходных соединений).

Олигомерные органомагнийоксаналюмоксансиликсаны (МАС) получали соконденсацией органомагнийоксаналюмоксанов (ОМА) с кремнийорганическими соединениями (КОС), задавая определенное мольное отношение компонентов. Синтез проводили при $60-70$ °C в органическом растворителе (этиловый спирт) (схема 1).



где $k = 1,3-2,7$, $m = 4-5$, $a = 0,7-12$;

$$k/m + t + e + x + 2b + f = 3; k/m + a/m + p + g + x + 2y + z = 3;$$

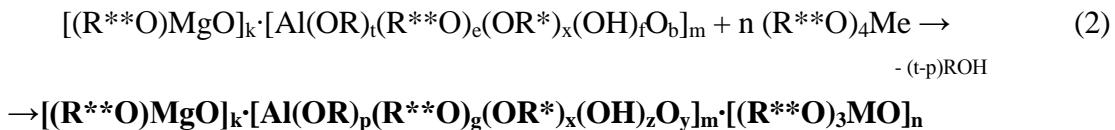
$$R - C_2H_5, s-C_4H_9; R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5; R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$$

Получены олигомерные органомагнийоксаналюмоксансиликсаны с разным мольным отношением Al/Mg и Al/Si (таблица 1).

Таблица 1 – Элементный анализ и керамический остаток МАС (теория, по ТГА, экспериментально после пиролиза олигомера при 1300 °C в атмосфере воздуха)

Анализ данных таблицы 1, показал, что олигомеры по составу близки к заданному отношению Al/Mg и Al/Si, однако, в образцах 1-3 содержание Si оказалось в ~ 2-2,5 раза меньше, что указывало на неполноту прохождения реакции с ТЭОС, наличие которого в отгоне было подтверждено спектроскопией ЯМР ^{29}Si . Взаимодействие ЭТС-40 с ОМА осуществлялось за счет наличия силанольных групп. Однако, в случае ТЭОС, который является мономерным соединением и содержит только алкокси- группы, для полного взаимодействия, вероятно, требуются более «жесткие условия» синтеза.

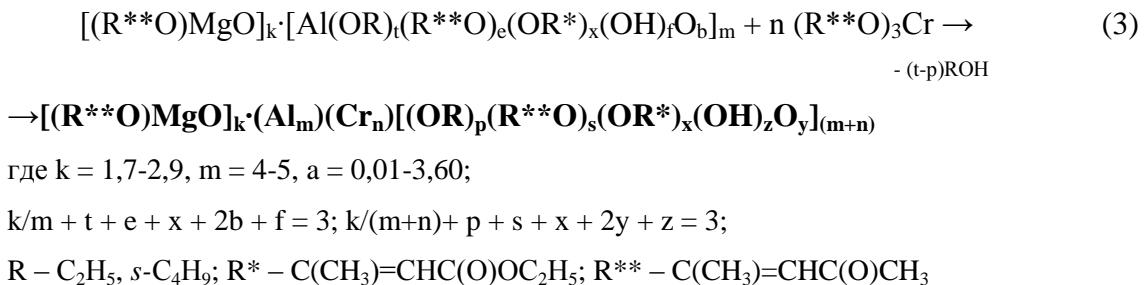
Олигомерные органометаллоксаналюмоксаны (м-ОМА) получали соконденсацией органомагнийоксаналюмоксанов (ОМА) с ацетилацетонатами тугоплавких металлов (цирконий; гафний; хром), задавая определенное мольное отношение компонентов. Синтез проводили при 70 °C в этиловом спирте (схема 2, 3).



где k = 1,7-2,9; m = 4-5; n = 0,01-0,25; M = Zr, Hf

$$\text{k/m} + \text{t} + \text{e} + \text{x} + 2\text{b} + \text{f} = 3; \text{k/m} + \text{n/m} + \text{p} + \text{g} + \text{x} + 2\text{y} + \text{z} = 3;$$

R – C₂H₅, s-C₄H₉; R* – C(CH₃)=CHC(O)OC₂H₅; R** – C(CH₃)=CHC(O)CH₃.



Получены олигомерные органометаллоксаналюмоксаны (м-ОМА) с разным мольным отношением Al/M (таблица 2).

Вероятно, что реакция ОМА с ацетилацетонатами металлов (Zr, Hf, Cr) идет по гидроксильным группам с образованием связей M-O-Al при этом выделяется ацетилацетон, который, обладая кислотными свойствами, при нагревании реакционной массы реагирует с алкокси- группами ОМА с выделением спирта (смеси спиртов), что было показано спектроскопией ЯМР ^{13}C и ГЖХ отгонов, полученных по окончании синтеза.

Таблица 2 – Элементный анализ и керамический остаток м-ОМА (теория, по ТГА, экспериментально после пиролиза олигомера при 1500 °С в атмосфере воздуха)

№ синтеза	Соотношение задано; моль/моль		Элементный состав, мас.%						Соотношение по анализу; моль/моль	K.O. (теор.) мас.%	K.O. (TGA 1100 °C) мас.%	K.O. (1500 °C) мас.%	
	Al/Mg	Al/M	C	H	Mg	Al	M*	OH					
1	2,00	150,0	43,10	6,03	6,18	12,04	0,29	4,20	1,73	139,93	28,70	29,95	29,66
2	2,00	80,0	47,00	7,00	4,25	10,13	0,38	0,90	2,12	88,91	29,28	28,15	26,02
3	2,00	50,0	45,90	6,70	4,82	10,71	0,86	2,80	1,98	41,97	28,27	33,50	26,75
1	2,00	300,0	43,30	5,60	4,85	10,88	0,27	3,85	2,00	266,47	28,95	28,60	28,84
2	2,00	80,0	42,90	6,40	4,09	11,00	1,07	1,08	2,39	67,96	28,86	30,85	26,32
3	2,00	50,0	38,50	5,50	5,61	12,54	1,59	3,10	1,99	52,24	34,91	34,26	27,11
4	2,00	40,0	43,32	5,70	4,98	11,30	1,99	3,20	2,02	37,54	31,99	31,26	28,02
5	2,00	30,0	43,10	6,60	3,24	7,89	2,02	2,50	2,16	25,82	26,69	26,02	26,12
6	2,00	20,0	41,50	6,50	4,86	11,17	3,45	3,10	2,04	21,40	33,27	33,21	30,52
1	2,00	150,0	40,80	7,00	7,19	17,42	0,26	3,10	2,15	129,04	27,24	28,47	26,88
2	2,00	150,0	36,70	5,70	6,18	13,83	0,21	1,40	1,99	126,84	27,64	25,61	24,43
3	2,00	100,0	40,50	6,90	5,95	11,68	0,22	3,23	1,74	101,65	28,25	23,70	27,97
4	2,00	100,0	40,20	7,00	5,70	11,49	0,29	1,80	1,79	76,28	26,18	24,26	26,40
5	2,00	100,0	39,70	7,10	6,36	13,95	0,27	3,10	1,95	99,51	27,92	28,82	29,85
6	2,00	50,0	42,63	7,20	6,43	13,36	0,52	3,05	1,85	49,48	30,66	31,43	29,04
7	1,74	1,40	49,50	6,30	3,75	7,47	8,97	3,20	1,77	1,60	33,47	17,52	19,27

M = Zr, Hf, Cr

Особенностью молекулярной структуры различных органоэлементоксаналюмоксанов является то, что они состоят из широкого набора олигомерных алюмоксановых и элементоксаналюмоксановых фрагментов (рисунок 1). Рентгеноаморфность синтезированных соединений не позволяет установить реальную молекулярную структуру их олигомерных фрагментов, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле подтверждается данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ИК, СЭМ, ТГА и элементного анализа.

Кроме этого, стоит отметить ещё одну интересную особенность: известно, что хром может заменять алюминий в $(\text{acac})_3\text{Al}$ с образованием $\text{Al}_{0.916}\text{Cr}_{0.084}(\text{acac})_3$. Исходя из данного факта, предположили, что хром частично замещает алюминий в молекулярной структуре ОМА, не нарушая их пространственную конфигурацию.

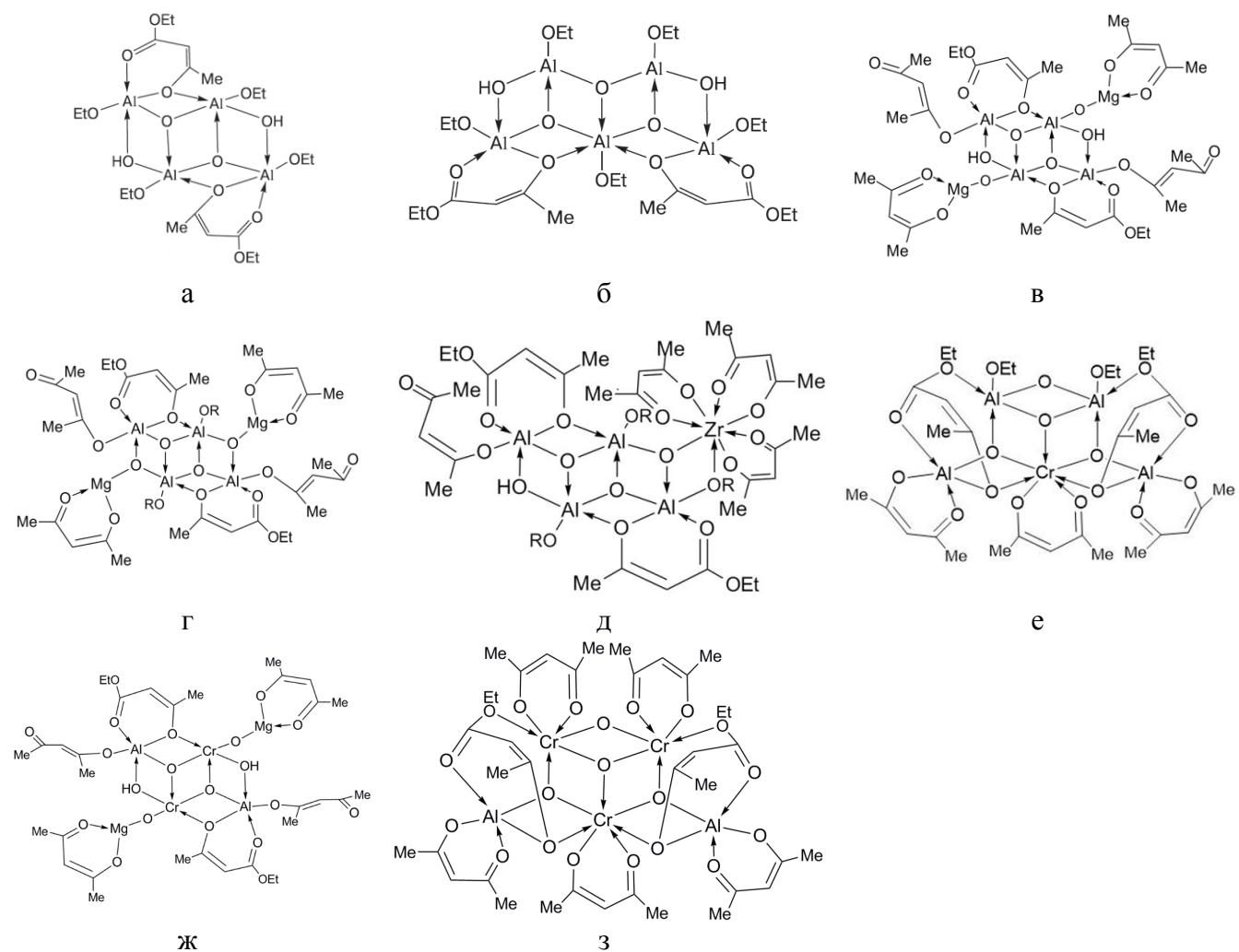


Рисунок 1 – Вероятные структуры основных органоэлементоксаналюмоксановых фрагментов: а – $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$; б – $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$; в – $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$; г – $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$; д – $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_{21}\text{Al}_4\text{Zr}$; е – $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{O}_{18}\text{Al}_4\text{Cr}$; ж – $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mg}_2$; 3 – $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Cr}_3$; стрелочками показаны дополнительные координационные связи.

Для синтезированных соединений, на основе элементного состава, полученного экспериментальным путем, было вычислено вероятное содержание предложенных олигомерных фрагментов (таблица 3, 4).

Таблица 3 – Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов МАС с $\text{Al/Mg} \sim 2$, $\text{Al/Si} \sim 0,8$

Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов	Химический состав МАС, вычислено, мас.%						C мас.%
	C	H	Al	Mg	Si	OH	
$\text{C}_{44}\text{H}_{87}\text{O}_{30}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5$	37.96	6.25	7.76	3.45	10.06	0.00	41.98
$\text{C}_{42}\text{H}_{83}\text{O}_{30}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5$	36.98	6.09	7.92	3.52	10.27	1.25	42.85
$\text{C}_{47}\text{H}_{89}\text{O}_{31}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5$	39.03	6.16	7.47	3.32	9.69	0.00	40.41
$\text{C}_{46}\text{H}_{93}\text{O}_{33}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_6$	36.87	6.21	7.21	3.21	11.22	1.14	43.02
$\text{C}_{51}\text{H}_{99}\text{O}_{34}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_6$	38.76	6.27	6.84	3.04	10.64	0.00	40.78
$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_{30}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_5$	36.29	5.90	9.72	3.46	10.08	0.00	45.72
$\text{C}_{56}\text{H}_{107}\text{O}_{38}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_6$	38.67	6.16	7.77	2.76	9.67	0.98	39.99
$\text{C}_{46}\text{H}_{92}\text{O}_{33}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_6$	36.24	6.04	8.86	3.15	11.03	0.00	45.63
$\text{C}_{53}\text{H}_{105}\text{O}_{37}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Si}_6$	37.77	6.24	8.02	2.85	9.98	1.01	41.27

Таблица 4 – Вычисленные данные химического состава вероятных олигомерных фрагментов м-ОМА

№	Содержание, мас.%	Химический состав, мас.%						C, мас.% (ТГА)
		C	H	Al	Mg	M*	OH	
1	Zr-OMA-1	43,10	6,03	12,04	6,18	0,29	4,20	29,95
% Вычисленные эмпирические формулы								
4	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$	39,22	6,54	17,65	-	-	5,56	33,34
93	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
3	$\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{O}_{22}\text{Al}_5\text{Zr}$	40,49	5,34	12,65	-	8,53	1,59	35,41
100	Ср. знач. $\text{Al/Mg}=2,18$; $\text{Al/Zr}=156,46$	42,20	5,36	12,07	4,92	0,26	3,75	31,35
2	Zr-OMA-2	47,00	7,00	10,13	4,25	0,38	0,90	26,02
% Вычисленные эмпирические формулы								
4	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{Al}_4$	39,22	6,54	17,65	-	-	5,56	33,34
91	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$	44,81	5,81	11,20	4,98	-	0	29,46
5	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_{21}\text{Al}_4\text{Zr}$	43,30	5,89	10,26	-	8,64	1,59	35,41
100	Ср. знач. $\text{Al/Mg}=2,24$; $\text{Al/Zr}=89,43$	44,51	5,84	11,41	4,53	0,43	0,30	29,68
3	Hf-OMA-2	42,90	6,40	12,40	3,78	1,07	1,08	33,21
% Вычисленные эмпирические формулы								
18	$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_{16}\text{Al}_5$	38,71	6,3	19,79	-	-	0	37,38
75	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{20}\text{Al}_4\text{Mg}_2$	44,81	5,81	11,2	4,98	-	0	29,46
7	$\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{O}_{22}\text{Al}_5\text{Hf}$	37,4	4,94	11,69	-	15,5	1,47	40,32
100	Ср. знач. $\text{Al/Mg}=2,06$; $\text{Al/Hf}=127,43$	43,29	5,88	12,40	3,74	1,09	1,10	30,92

№	Содержание, мас.%	Химический состав, мас.%						C, мас.% (ТГА)
		C	H	Al	Mg	M*	OH	
4	<i>Hf-OMA-1</i>	43,30	5,60	10,88	4,85	0,27	3,85	28,60
%	Вычисленные эмпирические формулы							
9	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39,22	6,54	17,65	-	-	5,56	33,34
45	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
44	C ₃₆ H ₅₆ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	44,81	5,81	11,20	4,98	-	0	29,46
2	C ₃₈ H ₆₂ O ₂₁ Al ₄ Hf	39,96	5,43	9,47	-	15,7	1,49	36,70
100	Ср. знач. Al/Mg=2,23; Al/Hf=253,99	43,07	5,58	11,91	4,74	0,31	2,31	30,77
1	<i>Cr-OMA-2</i>	36,70	5,70	13,83	6,18	0,21	1,40	25,61
%	Вычисленные эмпирические формулы							
97	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42,29	5,29	11,89	5,29	-	3,74	31,28
3	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	42,81	5,64	12,43	-	5,98	-	40,96
100	Ср. знач. Al/Mg=2.06; Al/Cr=127.43	42,31	5,30	11,91	5,13	0,18	3,63	31,57
2	<i>Cr-OMA-6</i>	42,63	7,20	13,36	6,43	0,52	3,05	31,43
%	Вычисленные эмпирические формулы							
94	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42.29	5.29	11,89	5.29	-	3.74	31.28
2	C ₃₁ H ₄₉ O ₁₈ Al ₄ Cr	42.81	5.64	12.43	-	5.98	-	40.96
4	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₂ Cr ₂ Mg ₂	40.08	5.01	5.64	5.01	10.86	3.55	50.75
100	Ср. знач. Al/Mg=2.0; Al/Cr=40.05	42.21	5.29	11.65	5.17	0.55	3.66	32.25
3	<i>Cr-OMA-7</i>	49.50	6.30	7.47	3.75	8.97	3.20	19.27(17.52)
%	Вычисленные эмпирические формулы							
23	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₄ Mg ₂	42.29	5.29	11.89	5.29	-	3.74	31.28
47	C ₃₂ H ₄₈ O ₂₀ Al ₂ Cr ₂ Mg ₂	40.08	5.01	5.64	5.01	10.86	3.55	37.80
30	C ₃₇ H ₅₃ O ₂₀ Al ₂ Cr ₃	43.23	5.16	5.26	-	15.19	-	54.34
100	Ср. знач. Al/Mg=1.73; Al/Cr=1.39	41.53	5.12	6.96	3.57	9.66	2.53	47.33

* M – Zr, Hf, Cr

Термогравиметрический анализ образцов показал, что синтезированные олигомеры стабильны при нагревании до температуры ~ 150-200 °C. При повышении температуры до 500 °C удалялось органическое обрамление, после чего керамический остаток практически не изменялся (рисунок 2). Керамический выход м-ОМА составил ~ 30 мас.%, а для МАС ~ 40 мас.%, что соответствовало теоретическим значениям, представленным в таблицах 3 и 4.

Для синтезированных олигомеров был исследован процесс термотрансформации в керамические фазы. РФА керамических порошков, полученных в результате пиролиза органомагнийоксаналюмоксансиликсанов на воздухе с мольным отношением Al/Mg ~ 1,5-2 и Al/Si ~ 0,8-1,0, показал, что термообработка при 1300 °C приводит к образованию фазы кордиерита, а для образцов с мольным отношением Al/Mg ~ 2,5-3 и Al/Si ~ 4-6 – сапфира.

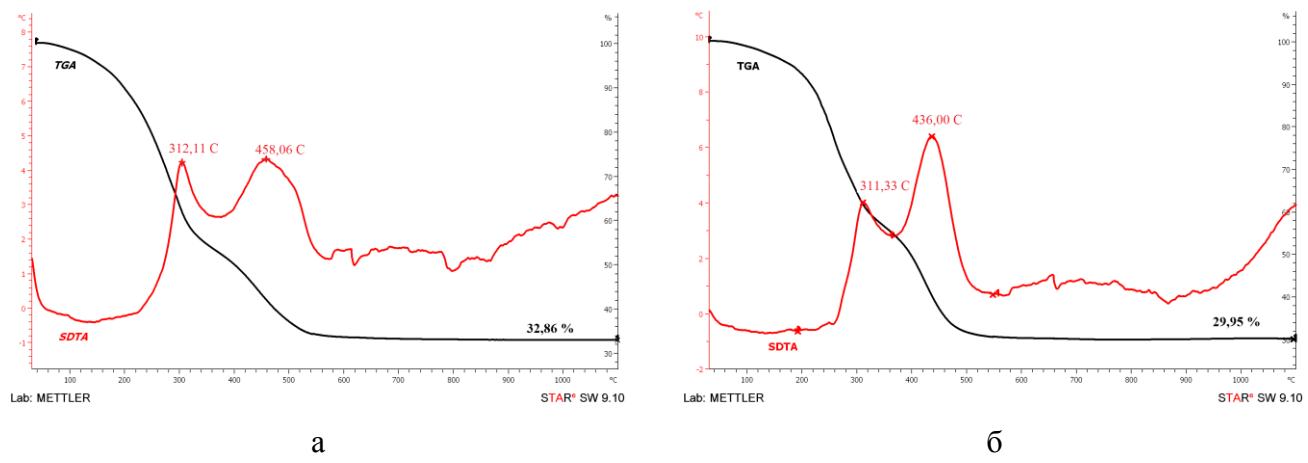


Рисунок 2 – Типичные кривые ТГА и ДТА: а – МАС; б – м-ОМА

Однако при повышении температуры до 1450-1610 °С происходит термодеструкция с образованием муллита и алюромагниевой шпинели в качестве основной фазы. Температуры термообработки, результаты РФА образцов керамики с заданным отношением $\text{Al/Mg} \sim 1,5\text{-}2$ и $\text{Al/Si} \sim 0,8\text{-}1,0$ представлены в таблице 5, а с $\text{Al/Mg} \sim 2,5\text{-}3$ и $\text{Al/Si} \sim 4\text{-}6$ в таблице 6.

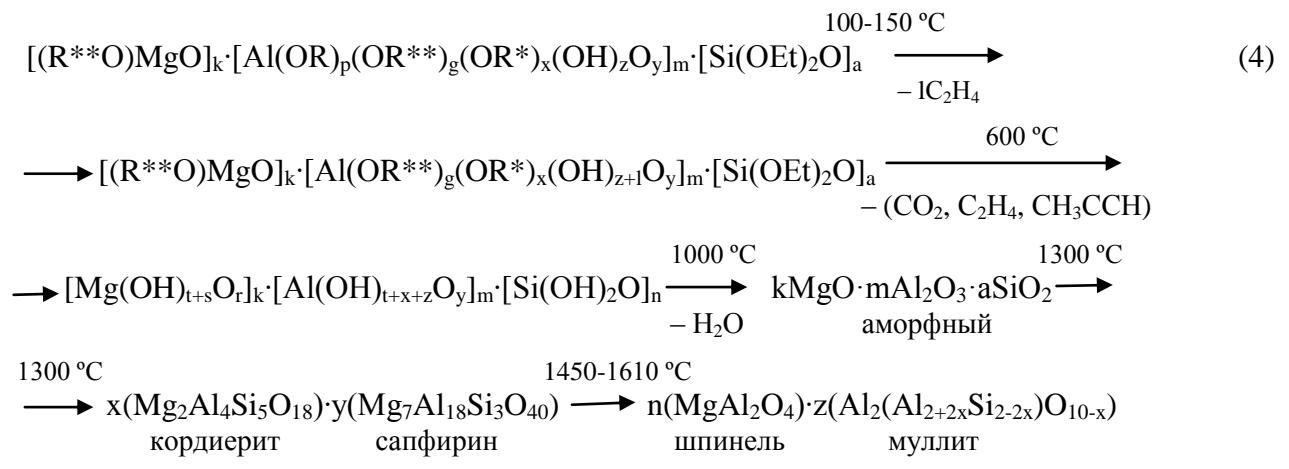
Таблица 5 – Результаты РФА образцов керамики на основе МАС с мольным отношением $\text{Al/Mg} \sim 1,5\text{-}2$ и $\text{Al/Si} \sim 0,8\text{-}1,0$

Температура пиролиза, °С	Кристаллическая фаза	Фазовый состав, мас.%	PDF-карта
1300	$\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$	100	85-1722
1450	$\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$	100	89-1487
1500	$\text{Al}_{2,33}\text{Si}_7\text{O}_{4,85}$	25	74-2419
	аморфная	75	
1610	$\text{Al}_{4,95}\text{Si}_{1,05}\text{O}_{9,52}$	основная	79-1450

Таблица 6 – Результаты РФА образцов керамики на основе МАС с мольным отношением $\text{Al/Mg} \sim 2,5\text{-}3$ и $\text{Al/Si} \sim 4\text{-}6$

Температура пиролиза, °С	Кристаллическая фаза	Фазовый состав, мас.%	PDF-карта
1300	$\text{Mg}_{3,5}\text{Si}_{1,5}\text{Al}_9\text{O}_{20}$	основная	71-3198
1450	$\text{Mg}_{3,78}\text{Si}_{1,91}\text{Al}_{8,31}\text{O}_{20}$	48	76-0536
	MgAl_2O_4	28	84-0377
	$\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$	24	76-1794
1500	MgAl_2O_4	93	75-1795
	$\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$	7	15-0776
1610	MgAl_2O_4	97	73-1959
	SiO_2	3	83-2465

Исходя из результатов РФА, общая схема термохимической трансформации представлена следующим образом:



где $k = 1,3-2,7$, $m = 4-5$, $a = 0,7-12$;

$$k/m + t + e + x + 2b + f = 3; k/m + a/m + p + g + x + 2y + z = 3;$$

$$R - C_2H_5, s-C_4H_9; R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5; R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3.$$

Результаты СЭМ (рис. 3 и 4) показали, что пиролиз МАС при $T > 1300$ °C приводит к образованию высокочистой микрокристаллической многокомпонентной оксидной системе на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}\text{--SiO}_2$ (кордиерит и сапфирин) с равномерным распределением элементов (рис. 5).

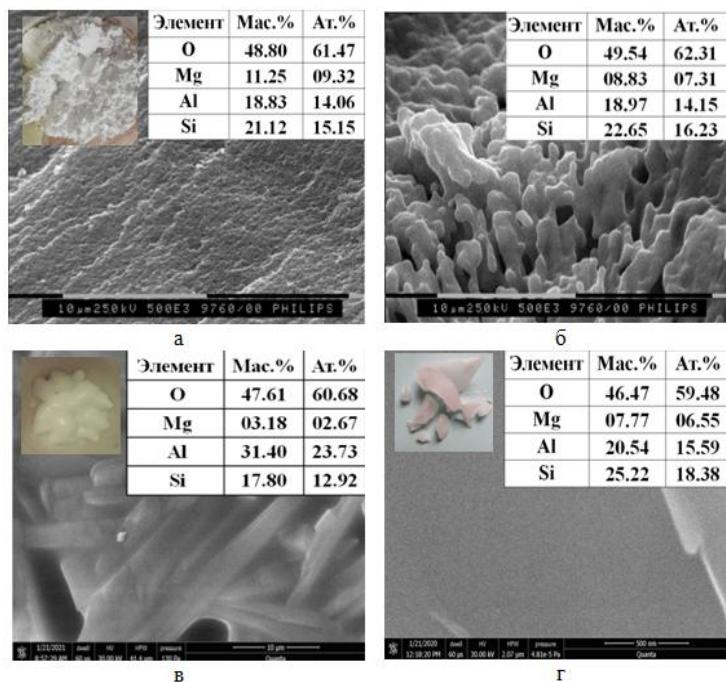


Рисунок 3 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ керамического порошка, полученного после пиролиза MAC с мольным соотношением $\text{Al}/\text{Mg} \sim 1,5\text{-}2$ и $\text{Al}/\text{Si} \sim 0,8\text{-}1,0$
при: а – 1300 °C; б – 1450 °C; в – 1500 °C; г – 1610 °C

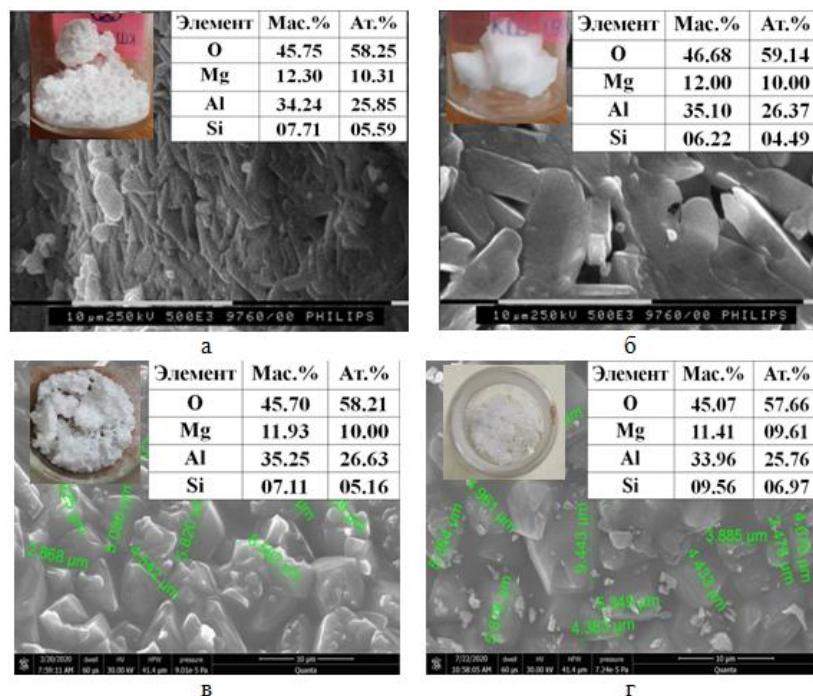


Рисунок 4 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ керамического порошка, полученного после пиролиза МАС с мольным отношением $\text{Al}/\text{Mg} \sim 2,5\text{-}3$ и $\text{Al}/\text{Si} \sim 4\text{-}6$
при: а – $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$; г – $1610\text{ }^{\circ}\text{C}$

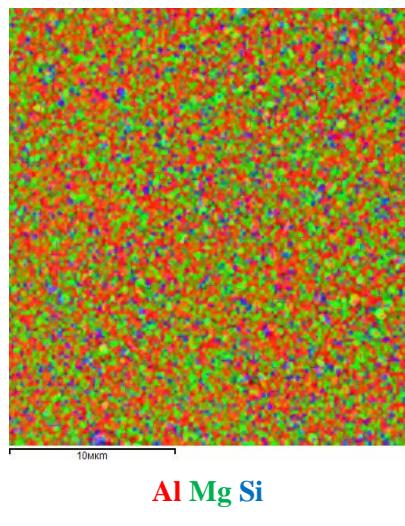


Рисунок 5 – Карттирование с наложением элементов на одной карте образца керамического порошка, пиролизованного при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Дифрактограммы керамических порошков, полученных в результате пиролиза Zr(Hf)-ОМА, показали, что термообработка Zr-ОМА при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию алюмомагниевой шпинели (COD-1010124), с гранецентрированной кубической решеткой: $\text{sg}=Fd\text{-}3m/2$; $a=8,085\text{ \AA}$, модифицированной ZrO_2 (COD 1521753) с гранецентрированной кубической решеткой: $\text{sg}=Fm\text{-}3m/2$; $a = 5,127\text{ \AA}$; термообработка Hf-ОМА при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию алюмомагниевой шпинели (PDF 86-2258), с гранецентрированной кубической решеткой, модифицированной HfO_2 (PDF 74-1506).

СЭМ было показано, что образующаяся оксидная система является наноразмерной (рисунок 6), где все элементы распределены равномерно (рисунок 7). Полученные результаты хорошо согласовывались с заданными отношениями, представленными в таблице 2.

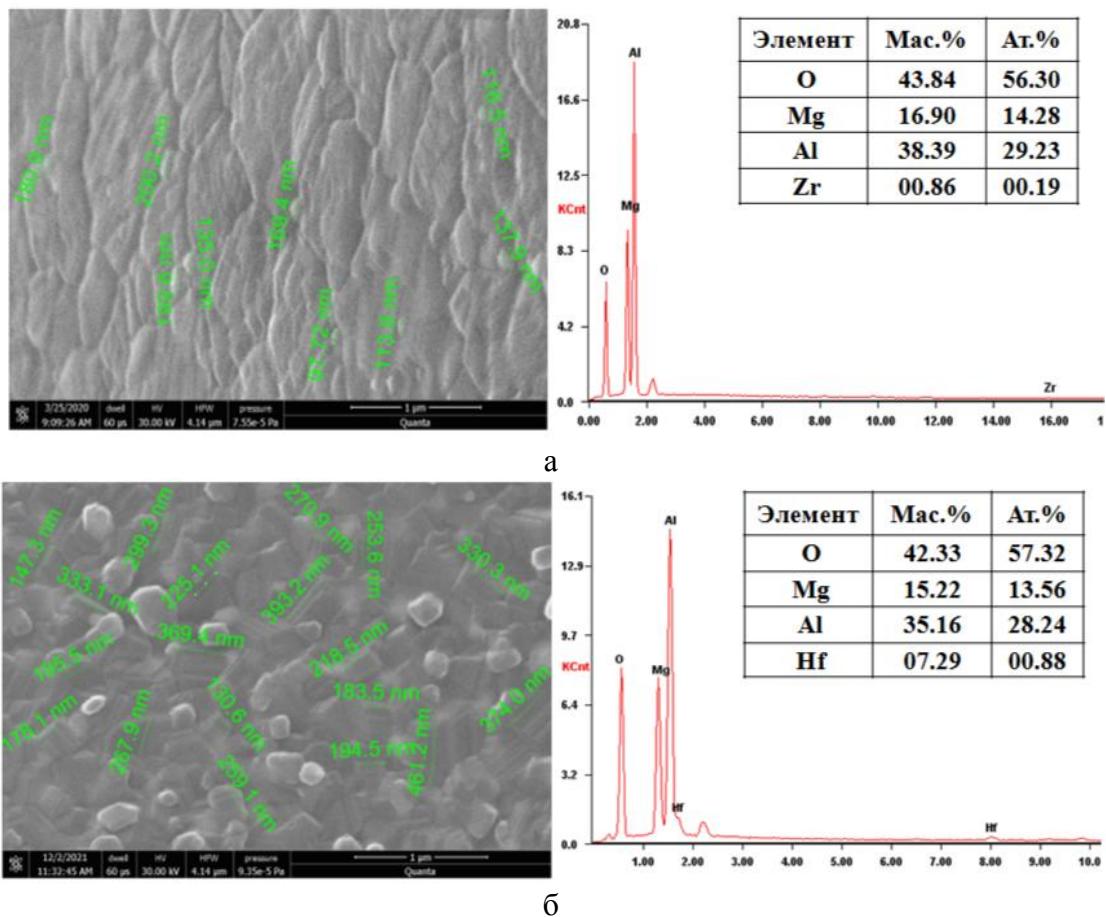


Рисунок 6 – СЭМ-изображение и элементный микролитерализ образцов порошков, полученных при 1500 °C: а – Zr-OMA-1-1500; б – Hf-OMA-1-1500

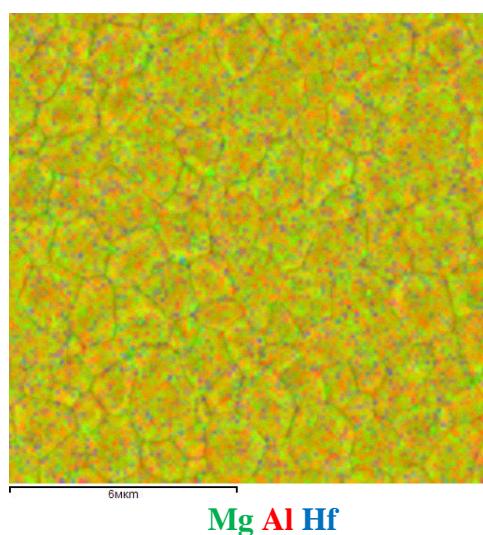
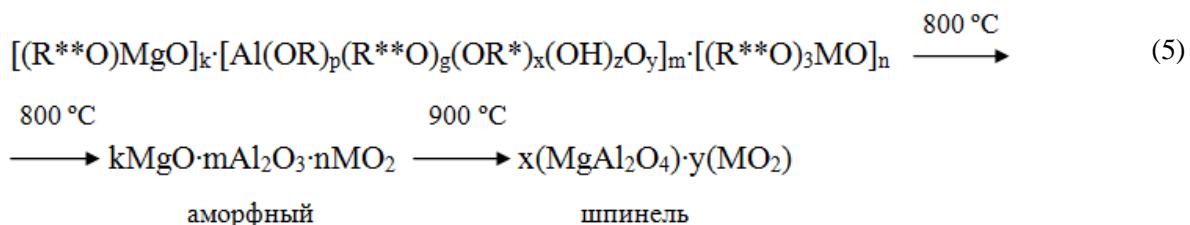


Рисунок 7 – Карттирование с наложением элементов на одной карте образца Hf-ОМА-1-1500

Общая схема термохимической трансформации Zr(Hf)-ОМА представлена следующим образом:



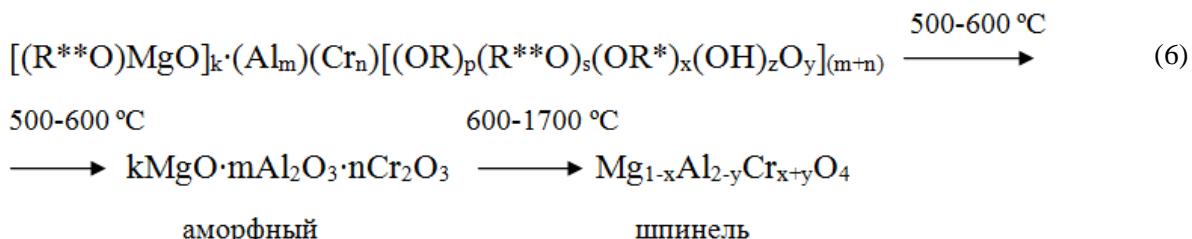
где Me – Zr, Hf;
 $R - C_2H_5$; $s-C_4H_9$; $R^* - C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$

Детальное исследование процесса пиролиза Cr-OMA-6 и Cr-OMA-7 показало, что образуются магний-хром-алюминиевые шпинели с гранецентрированной кубической решеткой $\text{sg}=Fd\text{-}3m/2$ ранее не описанного состава: Cr-MAS-6 – $\text{Mg}_{0,967}\text{Al}_{1,985}\text{Cr}_{0,048}\text{O}_4$ и Cr-MAS-7 – $\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{1,3125}\text{Cr}_{0,9375}\text{O}_4$.

Для образца Cr-ОМА-6 с малым содержанием хрома, процесс кристаллизации начинался при 700 °C: наблюдалось образование кристаллитов размером 3 ± 1 нм. Пиролиз при 1500 °C приводил к росту размера кристаллитов (14 ± 2 нм), при дальнейшем повышении температуры до 1700 °C рост размера кристаллитов стабилизировался (14 ± 2 нм).

Для образца Cr-OMA-7, содержащего большее количество хрома, образование кристаллитов (4 ± 1 нм) начиналось при 600 °C, которое полностью завершалось при нагреве образца до температуры 900 °C. При этом при повышении температуры до 1500 °C, с ростом размеров кристаллитов (12 ± 3 нм) происходило уменьшение периода элементарной ячейки. При дальнейшем повышении температуры до 1700 °C продолжался рост размера кристаллитов (36 ± 4 нм), а период элементарной ячейки стабилизировался, что характерно для достаточно больших структур, когда значения объемной энергии значительно превышают поверхностную энергию.

Следовательно, процесс термохимической трансформации органохромоксан-магнийоксаналюмоксанов можно представить следующей схемой:



Кроме того, результаты СЭМ подтвердили, что образующаяся оксидная система является наноразмерной (рисунок 8) с равномерным распределением элементов (рисунок 9). Полученные результаты хорошо согласуются с заданными отношениями, представленными в таблице 2.

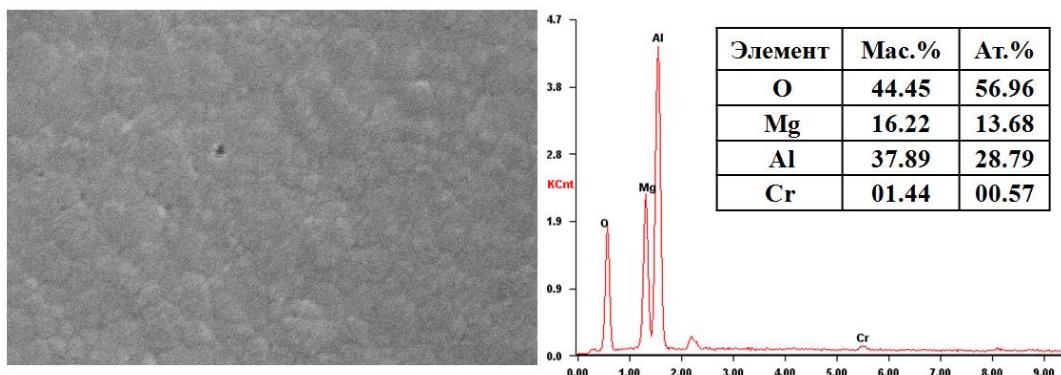


Рисунок 8 – СЭМ-изображение, элементный микроанализ образца Cr-MAS-6-1500

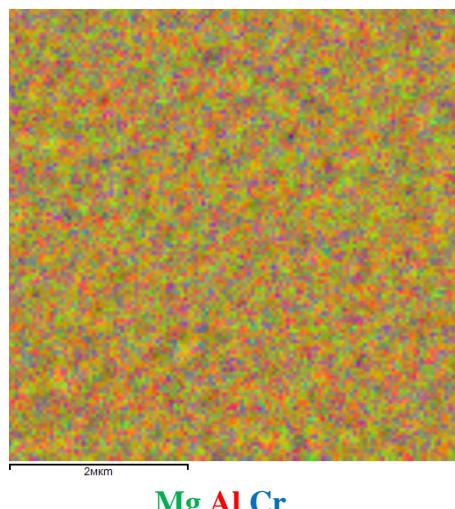


Рисунок 9 – Карттирование с наложением элементов на одной карте образца Cr-MAS-6-1500

Вероятные области использования

Синтезированные органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны в зависимости от условий синтеза, представляли собой вязкие, либо хрупкие стеклообразные вещества, растворимые в органических (спиртовых и углеводородных) растворителях, реагирующие с кислотами и щелочами. Хорошая растворимость в органических растворителях позволит использовать их для приготовления пленкообразующих и пропиточных растворов.

Определены волокнообразующая способность и технологические температуры синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов. Показана возможность получения полимерного (сырого) волокна, отверждением которого может быть получено керамическое. Подобные керамические волокна востребованы при конструировании композиционных керамических материалов, способных выдерживать высокие температуры в окислительной среде.

Показано, что введение второй фазы в алюмомагниевую шпинель приводит к ингибированию роста ее зерен, что было показано БЭТ анализом, где наблюдалось увеличение площади поверхности порошка относительно «классической» алюмомагниевой шпинели. Данный фактор может указывать на возможность использования модифицированных органомагнийоксаналюмоксанов для получения оптически прозрачных материалов.

Исследование теплопроводности керамических образцов, полученных на основе хромсодержащих органомагнийоксаналюмоксанов, показало, что теплопроводность образцов уменьшается с ростом температуры. Такую керамику с высокой температурой плавления и низкой теплопроводностью используют в качестве высокотермостойких огнеупоров, способных противостоять тепловым ударам.

Следовательно, синтезированные органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры являются предшественниками компонентов (матриц, волокон, покрытий, порошков) керамокомпозитов.

Таким образом, предполагается, что использование синтезированных соединений позволит решить ряд сложных задач в создании керамокомпозитов специального назначения.

ВЫВОДЫ

1. Соконденсацией ОМА с ацетилацетонатами тугоплавких металлов (Zr, Hf, Cr) или с ТЭОС, или ЭТС-40 синтезированы органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны, которые являются керамообразующими олигомерами.
2. Предложена вероятная структура основных олигомерных фрагментов синтезированных органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксанов, вероятное строение которых было подтверждено современными физико-химическими методами (ЯМР, ИК, СЭМ, ТГА и элементный анализ).
3. Установлено, что синтезированные органоэлементоксанмагнийоксаналюмоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами.
4. Показано, что термотрансформация синтезированных олигомеров приводит к образованию оксидной керамики состава: кордиерита, сапфира, модифицированной оксидом Zr(Hf) алюромагниевой шпинели, хромсодержащей алюромагниевой шпинели.
5. Синтезированные олигомеры являются предшественниками компонентов высокотермостойких ККМ (матриц, волокон, покрытий, порошков).

Публикации, отражающие основное содержание работы:

1. Shcherbakova, G.I. Synthesis of preceramic organomagnesium oxanealumoxane siloxanes / G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko // Proceedings. – 2019. – V. 41, № 52. – P. 12.
2. Щербакова, Г.И. Магнийоксаналюмоксансиликсаны: синтез, свойства, термотрансформация / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, П.А. Стороженко, А.И. Драчев, М.Г. Кузнецова, М.С. Варфоломеев, А.А. Ашмарин // Журн. неорган. химии. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 30-40.
3. Gumennikova, E.A. Sintering mechanism and activation energy of $MgAl_2O_4$ synthesized by preceramic organomagnesiumoxanealumoxan / E.A. Gumennikova, D.D. Titov, G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko, A.S. Lysenkov, A.A. Konovalov, K.D. Danilin, Yu. F. Kargin, M.O. Senina // J. Phys. Conf. Ser. – 2021. – V. 1942, № 1. – P. 012043.
4. Титов, Д.Д. Влияние добавки Sm_2O_3 на процесс спекания $MgAl_2O_4$ из предкерамического Al,Mg -олигомера / Д.Д. Титов, Г.И. Щербакова, Е.А. Гуменникова, А.С. Похоренко, А.С. Лысенкова, М.Г. Фролова, Ю.Ф. Каргин // Журн. неорган. химии. – 2021. – Т. 66, № 8. – С. 1032–1039.
5. Щербакова, Г.И. Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюромагниевой керамики / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, П.А. Стороженко, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, Д.Д. Титов, А.А. Ашмарин // Журн. неорган. химии. – 2022. – Т. 67, № 5. – С. 1–12.
6. Щербакова, Г.И. Хромсодержащие магнийоксаналюмоксаны: свойства олигомеров, особенности синтеза и термотрансформации / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Известия АН Серия Хим. – 2026. – Т. 75, № 1. – С. 1773–1784.
7. Пат. RU 2726365 C1, МПК C08G79/14. Способ получения органомагнийоксаналюмоксансиликсанов, связующие и пропиточные материалы на их основе / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев, Е.А. Новоковская, П.А. Стороженко. – заявлено 20.06.2019; опубл. 13.07.2020. Бюл. № 20. – С. 11.
8. Пат. RU 2755706 C1, МПК C08G79/10. Способ получения органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко. – заявлено 02.07.2020; опубл. 20.09.2021. Бюл. № 26. – С. 12.
9. Shcherbakova, G.I. Synthesis of preceramic organomagnesiumoxane alumoxane siloxanes / G.I. Shcherbakova, A.S. Pokhorenko // Book of Abstracts of the 23rd international electronic conference on synthetic organic chemistry session polymer and supramolecular chemistry. – 2019. – Р. 12.

10. Похоренко, А.С. Оксидная керамика $x\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ на основе органомагнийоксаналюмоксансиликсанов / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев // Тезисы докладов международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, Республика Белорусь, 2020. С. 341–344.
11. Похоренко, А.С. Zr, Hf- содержащие магнийоксаналюмоксаны - прекурсоры модифицированной алюмомагниевой шпинели / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, Д.Д. Титов, М.С. Варфоломеев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Сузdalь, Россия, 2020. – С. 363–365.
12. Титов, Д.Д. Влияние добавок LiF и HFO₂ на реологические свойства алюмомагнезиальной шпинели / Д.Д. Титов, Е.А. Гуменникова, К.Д. Данилин, А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, А.С. Лысенков, М.Г. Фролова, Н.В. Петракова, Ю.Ф. Каргин // Тезисы докладов VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Сузdalь, Россия, 2020. – С. 87–89.
13. Похоренко, А.С. Керамические композиционные материалы на основе органомагнийоксаналюмоксансиликсановых олигомеров / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев // Тезисы докладов восьмой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ». – Тверь, Россия, 2020. – С. 228.
14. Щербакова, Г.И. Металлоксанмагнийоксаналюмоксаны - предшественники модифицированной алюмомагниевой керамики / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, Д.Д. Титов, А.А. Ашмарин // Тезисы докладов шестого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". – Москва, Россия, 2020. – С. 296-301.
15. Похоренко, А.С. Синтез Zr, Hf - содержащих органомагнийоксаналюмоксанов / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова // Тезисы докладов международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – Минск, Республика Беларусь, 2021. – С. 469 – 471.
16. Похоренко, А.С. Керамообразующие органометаллоксанмагнийоксаналюмоксаны и оптические свойства алюмомагниевой керамики на их основе / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, Д.Д. Титов, М.С. Варфоломеев, П.А. Стороженко // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ, Россия, 2022. – С. 406-407.

17. Похоренко, А.С. Взаимодействие органоалюмоксанов с ацетилацетонатами магния и хрома / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, Ю.Б. Лебедь // Тезисы докладов XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием): – Нижний Новгород, Россия, 2024. – С. 190.
18. Щербакова, Г.И. Элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов высокотермостойких керамокомпозитов / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024. – С. 320.
19. Похоренко, А.С. Керамообразующие органомагнийоксаналюмоксаны, модифицированные гафнием и кремнием: синтез, свойства, пиролиз / А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024. – С. 527.
20. Щербакова, Г.И. Хромсодержащие магнийоксаналюмоксаны: синтез, свойства, термотрансформация / Г.И. Щербакова, А.С. Похоренко, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, А.А. Ашмарин, П.А. Стороженко // Тезисы докладов IV Научной конференции "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений". – Казань, Россия, 2024. – С. 155.