

Синтез прекерамического прекурсора на основе органических солей алюминия для стереолитографической 3D-печати корундовой керамики

**Н. К. Орлов, П. В. Евдокимов, П. А. Милькин, А. А. Тихонов, С. А. Тихонова,
Е. С. Климашина, Д. М. Зуев, О. О. Капитанова, В. И. Путляев**

Апробированы разные варианты синтеза акрилатов алюминия, в том числе замещенных гидроксоакрилатов, а также аддукта изопропилата алюминия с аллиламином с целью разработки смеси, которую возможно формовать методом фотополимеризации, с последующим отжигом с сохранением формы керамики, для дальнейшего использования в стереолитографической 3D-печати. Фотополимеризацией полимерного прекурсора на основе акрилатной суспензии синтезированного *in situ* алюмоксана типа $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ изготовлена корундовая керамика заданной формы. Негомогенность полимерного прекурсора не является препятствием для его использования в технологии. Значительный процент потери массы при термообработке полимерного прекурсора предполагает его возможное использование в качестве связки при наполнении его дисперсным порошком оксида алюминия. Наиболее сильная усадка керамического изделия происходит в диапазоне температур 200 – 400 °С; требуется разработка специальной программы нагревания изделия до температуры спекания с целью минимизации последствий сильной усадки. При термообработке сформованного изделия в инертной атмосфере усадка меньше, чем при отжиге на воздухе, поскольку при пиролизе остается большое количество аморфного углерода. Отжиг такой керамики с аморфным углеродом в атмосфере азота перспективен для проведения процесса карбонитридации при получении нитрида и оксинитрида алюминия.

Ключевые слова: керамика, оксид алюминия, стереолитографическая 3D-печать, прекерамический прекурсор, акрилат алюминия, алюмоксан

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-4-67-80

Введение

В настоящее время создание керамических изделий сложной формы представляет собой длительный процесс, включающий разработку компьютерной модели, изготовление соответствующих пресс-форм или форм для шликерного литья (и другой оснастки), последующее формование заготовки и ее спекание в готовое изделие. Современные методы аддитивных технологий позволяют избавиться от некоторых этапов производственного процесса. Помимо сокращения времени производственного цикла и стоимости изделия малой серии, методы аддитивных технологий позволяют создавать изделия с закрытой

пористостью необходимой многосвязной архитектуры и сложным внутренним строением детали, что невозможно сделать другими классическими методами без использования трехмерной печати. Стереолитографическая 3D-печать, обладающая лучшим на сегодня латеральным разрешением, наиболее перспективна для производства качественных керамических изделий [1, 2].

Интерес к изготовлению керамических изделий из полимерных прекурсоров литографическими методами со времен появления работы [3], в которой изготовили и испытали прототипы микроэлектромеханических систем (МЭМС, microelectromechanical systems — MEMS) многослойной литографией (не 3D-печатью) на основе

SiCN керамики из соответствующих прекурсоров, не спадает [4]. В последние годы появляются работы, посвященные изготовлению SiOC-керамики из карбосиланов и силоксанов [5, 6]. В свете подобных работ заметна ниша в области стереолитографической 3D-печати алюмооксидной и алюмоксинитридной керамики из полимерных алюмосодержащих прекурсоров, которая помимо приоритетного аспекта имеет серьезный фундаментальный и практический интерес. Так, макропористая керамика со сложной проницаемой архитектурой может представлять интерес в качестве биоинертных костных имплантатов [2].

Недостаточно работ по теме алюмосодержащих металлорганических прекурсоров керамики. Прежде всего это работы по синтезу керамообразующих органоалюмоксанов (связка АЛЮМОКС) $[Al(OR)_s(OR^*)_x(OH)_pO]_{q-m}$, где $R-C_nH_{2n+1}$, $n=2-4$; $R^*-C(CH_3)=CHC(O)OC_nH_{2n+1}$ [7, 8]. Несмотря на наличие радикала с двойной связью, потенциально пригодного для сшивки, в работах для формования волокон и объемной керамики используется, фактически, золь-гель процесс. Такой вариант использования алюмосодержащих прекурсоров несовместим со стереолитографическим методом.

Строение прекурсора должно обеспечивать достаточно высокую плотность “сшивки” молекул мономера или олигомера при радикальной полимеризации для создания достаточно прочного полимера, то есть должны присутствовать винильные или аллильные радикалы (в принципе, плотность сшивки может быть повышена за счет введения дополнительного сшивающего агента, например, диакрилата). Это требование, по-видимому, легко удовлетворить в случае алюмосодержащих жидких веществ, в силу малого атомного веса и, следовательно, плотности соответствующего прекурсора. Следует отметить, что элементарноорганические соединения алюминия (равно как и безводные соли алюминия) являются жесткими кислотами Льюиса, поэтому для введения способных к фотополимеризации двойных связей в молекулу мономера можно использовать две стратегии: 1) введение винильного или аллильного радикала в алюмосодержащую молекулу $CH_2=CH-CH_2- \{ Al$, 2) получение донорно-акцепторного аддукта типа $R_3Al \leftarrow \Delta - CH_2-CH=CH_2$ (где $\Delta = N, O$), содержащего двойные связи в донорной ветви. В этой связи синтез прекурсора для изготовления керамики из Al_2O_3 может выглядеть следующим образом: фотополимеризация раствора акрилата алюминия $Al(CH_2=CH-COO)_3$ в акриловой кислоте или другом акриловом мономере, возможно

с добавлением диакрилатных мономеров для увеличения плотности поперечной сшивки. В дальнейшем проводится пиролиз полимеризованной модели в окислительной атмосфере. Фактически речь идет об обычной акрилатной полимеризации, но только мономера, содержащего растворенный льюисовский комплекс. Кроме того, в качестве исходного алюмосодержащего компонента используют акрилат или изопропилат алюминия $Al(i-OPr)_3$ ($i-OPr = CH_3-CH(O-)-CH_3$), а двойная связь вводится за счет создания льюисова аддукта с непредельным амином, например, аллиламином $N_2N-CH_2-CH=CH_2$.

Для получения алюмонитридных фаз (AlN , $AlON$) рассматривают алазановые соединения вида $[R_1-N-Al-R_2]_n$, синтезируемые при нагревании из алюмоиминов $R_1-N=Al-R_2$ [9]. В основе приведенных реакций лежат присущие соединениям алюминия (безводным) свойства сильных кислот Льюиса. Необходима дополнительная работа по адаптации существующих подходов в создании алюмосодержащих керамических полимеров для целей стереолитографической печати, однако, очевидно, что для получения нитридной и оксинитридной керамики могут быть использованы подходы, описанные выше.

Цель данной работы — апробация различных прекерамических прекурсоров для их формования методом фотополимеризации для последующего изготовления керамики на основе оксида алюминия. Исследования включали в себя 1) выбор фотоинициатора радикальной фотополимеризации; 2) выбор акрилатных мономеров и диакрилатных сшивающих агентов; 2) поиск алюмосодержащего прекурсора, способного к полимеризации или сополимеризации с выбранными акрилатными мономерами. Апробированы различные варианты синтеза акрилатов алюминия, в том числе замещенных гидроксоакрилатов, а также аддукта изопропилата алюминия с аллиламином с целью разработки смеси, которую возможно формовать методом фотополимеризации, с последующим отжигом с сохранением формы керамики, имея в виду дальнейшее формование с помощью стереолитографической 3D-печати.

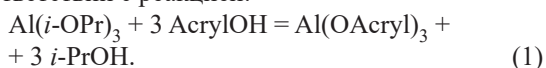
Материалы и методы исследования

Методы синтеза прекурсоров и получения керамики

Для получения триакрилата алюминия 1 г алюминиевой пудры (размер частиц ~ 100 мкм)

был добавлен к 8 г акриловой кислоты. Также в качестве источника алюминия была использована алюминиевая фольга, предварительно обработанная абразивной бумагой. Для ускорения прохождения реакции раствор подогревали до 100 °С, была добавлена медная стружка. Активирование с помощью соединений ртути (как при синтезе изопропилата алюминия) было решено не применять из-за сложности последующего отделения ртутьсодержащих соединений от твердого акрилата.

Кроме того, были сделаны попытки синтезировать триакрилат алюминия альтернативным способом — путем замещения изопропиловых групп в изопропилате алюминия акриловыми группами. Для этого в стаканчике смешивали 1,17 г изопропилата алюминия (АО НЦ “Малотоннажная химия”, осч.) и 1,24 г акриловой кислоты (Sigma-Aldrich (Германия), чистота 99 %) и подвергали перемешиванию на магнитной мешалке. Синтез протекал в соответствии с реакцией:



Избыток растворителя (акриловая кислота, в некоторых экспериментах продукт промывали изопропиловым спиртом) из свежесинтезированного продукта отгоняли при 100 °С в вакууме (не хуже 10 мм рт. ст.). Учитывая, что в ходе данной реакции выделяется изопропиловый спирт, была проверена растворимость изопропилата алюминия в изопропиловом спирте. Для этого смесь 1,17 г изопропилата алюминия и 6 мл изопропилового спирта нагрели при перемешивании на магнитной мешалке при постоянном перемешивании до температуры 75 °С. После этого были добавлены 1,24 г акриловой кислоты. В таком виде смесь оставили перемешиваться на мешалке при комнатной температуре в течение ночи.

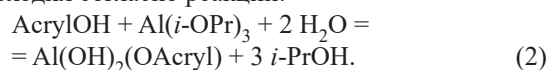
Эксперимент по получению триакрилата алюминия путем замещения изопропиловых групп акрилатными проводили в разных вариантах. Так, для увеличения количества акрилатных групп те же 1,17 г изопропилата алюминия предварительно тщательно перемешивали в 2 мл таких мономеров как лаурилакрилат (Sigma-Aldrich (Германия), 90 %), 1,6-ГДДА (Sigma-Aldrich (Германия), 80 %) или бутилметакрилат (Sigma-Aldrich (Германия), 90 %), после чего добавляли 1,24 г акриловой кислоты.

Также перемешивание после добавления акриловой кислоты проводили как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере аргона. Атмосферу аргона создавали путем пропускания аргона через смесь реагентов в течение 15 мин, вытесняя таким образом

воздух из сосуда, в котором проводили реакцию. После этого плотно закрывали крышку пузырька.

Кроме того, были проведены эксперименты по изучению влияния количества добавленной акриловой кислоты на консистенцию получаемой смеси. Для этого указанные выше 1,24 г акриловой кислоты были разделены на 5 частей, каждую из которых добавляли через 5 – 10 минут после добавления предыдущей порции. Для подавления процесса гелирования (полимеризации) в смеси мономера и акриловой кислоты в одном из экспериментов был добавлен ингибитор полимеризации 4-метоксифенол в количестве 0,008 г.

Моноакрилат алюминия синтезировали путем последовательного добавления к смеси 1,17 г изопропилата алюминия, 2 мл бутилметакрилата и 0,4133 г акриловой кислоты, а затем количество воды, необходимое для замещения двух изопропиловых групп в изопропилате алюминия. Синтез проходил согласно реакции:



Данную реакцию также проводили в двух вариантах. Так было исследовано влияние порядка добавления воды и акриловой кислоты на конечную консистенцию смеси. Во втором из экспериментов к смеси 1,17 г изопропилата алюминия и 2 мл бутилметакрилата добавляли необходимое для замещения двух изопропиловых групп количество воды, а затем, после тщательного перемешивания, добавляли 0,4133 г акриловой кислоты.

Синтез аддукта $[\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3][\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2]$ проводили путем смешения 1,17 г изопропилата алюминия в 2 мл бутилметакрилата и 0,3269 г аллиламина (Sigma-Aldrich (Германия), 98 %). В одном из экспериментов для большей степени полимеризации и сохранения отлитой формы к полученной смеси добавили 0,0327 г 1,6-ГДДА.

Полимеризацию полученных смесей осуществляли с использованием фотоинициатора Irgacure 819 (I819) (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид) (Ciba®, > 99 %). Количество фотоинициатора рассчитывали в количестве 1 масс. % относительно количества акриловых групп. Отлитые в силиконовые формы смеси полимеризовали воздействием УФ-излучения в течение 30 мин.

Методы исследования продуктов синтеза и керамических материалов

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термо-

анализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения осуществляли в атмосфере воздуха или аргона в интервале температур от комнатной до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Навески образцов составляли до 100 мг. Для проведения эксперимента использовали алундовые тигли.

Качественный рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку выполняли в режиме на отражение (геометрия Брегга – Брентано) с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ излучения (длина волны $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$). Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPOW при использовании базы данных ICDD PDF-2.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-спектрофотометре (Frontier Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts) в режиме зеркального отражения в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} .

Линейную усадку прессованных образцов измеряли в горизонтальном dilatометре DIL 402 C (Netzsch, Германия). Режим спекания состоял из удаления органической части путем нагрева до 700 °С со скоростью 1 °С/мин, а затем — до 1000 °С со скоростью 2 °С/мин, и спекания при температуре 1600 °С (5 °С/мин) в течение 1 ч.

Исследование микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе FIB-системы NVision 40 (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 3 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $\times 50000$ при помощи детектора типа InLens. Для исследования на образцы был нанесен слой хрома (напылительная установка Quorum Technologies, QT-150T ES, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

При синтезе триакрилата алюминия из алюминиевой пудры и акриловой кислоты в реакционном сосуде никаких изменений, в том числе выпадение белого порошка, в растворе при различных температурах не наблюдалось на протяжении трех суток. Исходя из чего был сделан вывод, что синтез триакрилата алюминия простым смешиванием алюминия с акриловой кислотой невозможен. В дальнейшем триакрилат получали путем замещения изопропильных групп в изопропилате алюминия акриловой кислотой.

При синтезе триакрилата алюминия из изопропилата алюминия и акриловой кислоты без

добавления мономера при смешении исходных реагентов происходило значительное выделение тепла. Порошок изопропилата не растворялся полностью в акриловой кислоте, поэтому внешне протекание реакции можно было обнаружить только по повышению температуры реакционного сосуда. Конечный продукт представлял собой взвесь белых частиц в прозрачном растворе; с течением времени (более 6 ч) происходило загустевание (гелеобразование) смеси. Избыток растворителя (акриловая кислота и изопропиловый спирт) из свежесинтезированного продукта отгоняли при 100 °С в вакууме (не хуже 10 мм рт. ст.). Согласно РФА продукт был рентгеноаморфен.

Следует отметить, что, хотя в литературе (как в научной, так и в патентной) освещен синтез триакрилата алюминия взаимодействием активированного порошка алюминия, гидроксида алюминия и основных солей, алколюлятов с акриловой кислотой [10], собственно, структурных данных в отношении акрилатов алюминия фактически нет. Растворы, в которых проводят синтез, претерпевают гелеобразование с образованием органогелей. Причин может быть несколько: 1) гидролиз по катиону с образованием многоядерных гидроксоакрилатов алюминия, относящихся к классу органоалюмоксанов — это может происходить в присутствии достаточного (не следового) количества воды, 2) полимеризация акриловой кислоты по радикальному или анионному механизму, 3) сшивка имеющихся или образующихся олигомеров полиакриловой кислоты ионами алюминия [11 – 13]. Для оценки вклада радикальной полимеризации в возможное гелирование раствора, из которого синтезируют акрилаты алюминия, были проведены синтезы с продувкой раствора аргоном (для удаления кислорода) и добавлением ингибитора радикальной полимеризации 4-метоксифенола. Также проведены синтезы с последовательным добавлением акриловой кислоты и синтезы, в которых добавляли порционные количества воды, чтобы вызвать частичный гидролиз по катиону с образованием гидроксоакрилатов алюминия (фактически, органоакрилатных алюмоксанов).

Присутствие в системе акриловых групп неизменно приводило к образованию гелеобразного продукта, независимо от атмосферы, в которой происходила полимеризация (атмосфера воздуха или аргона). Согласно ТГ/ДТА (рис. 1), характер разложения запolyмеризованного продукта заметно отличается от характера разложения изопропилата алюминия. Также, как и добавление ингибитора полимеризации в данном случае не

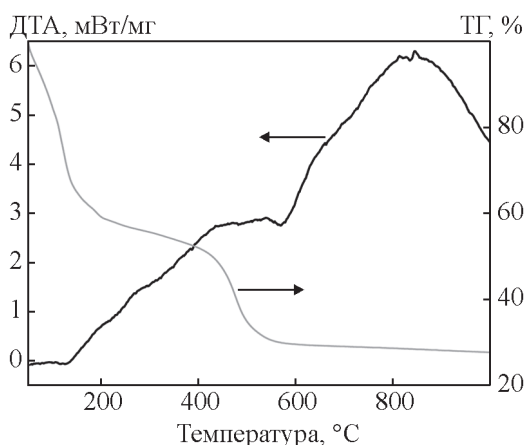


Рис. 1. Результаты ТГ/ДТА продукта синтеза акрилата алюминия из изопропилата алюминия в среде акриловой кислоты в атмосфере аргона.

Fig. 1. TG/DTA results of aluminum acrylate synthesized from aluminum isopropylate in acrylic acid in an argon atmosphere.

способствовало значительному замедлению гелеобразования.

Для оценки влияния изопропилового спирта на реакцию между изопропилатом алюминия и акриловой кислотой была проверена растворимость изопропилата в изопропиловом спирте, который выделяется в ходе реакции обмена. Смесь изопропилата алюминия и изопропилового спирта нагрели при перемешивании на магнитной мешалке при постоянном перемешивании до температуры 75 °С. Порошок изопропилата алюминия даже после продолжительного интенсивного перемешивания не перешел полностью в раствор, образуя белую взвесь. После этого была добавлена акриловая кислота. В таком виде смесь оставили перемешиваться на мешалке при комнатной температуре. Через 8–10 часов такого перемешивания смесь расслоилась — был замечен слой на некоторой высоте столба жидкости, в котором концентрация частиц была выше.

Добавление мономера к смеси изопропилата алюминия и акриловой кислоты было обусловлено повышением эффективности полимеризации за счет увеличения количества акриловых групп. Были апробированы различные гидрофобные акрилатные мономеры — бутилакрилат (БА), бутилметакрилат (БМА), лаурилакрилат (ЛА), как в чистом виде, так и в виде растворов в разных органических растворителях — 1-бутаноле, 1-нонаноле, 1-гексадеканоле, олеиновой кислоте. В последнем случае использован термин органогель (по аналогии с гидрогелем — полимеризованного водного

раствора гидрофильного мономера). В качестве сшивающих агентов были использованы различные ди(мета)акрилаты: полипропиленгликоль диметакрилат (ППГДМА) $M_n = 560$, этиленгликоль диметакрилат (ЭДМА), диэтиленгликоль диметакрилат (ДЭГДМА), триэтиленгликоль диметакрилат (ТЭГДМА), 1,6-гександиолдиакрилат (ГДДА).

При выборе растворителя, помимо очевидных факторов, таких, как растворимость фотонициатора и мономеров, температура плавления которых ниже, чем условия синтеза необходимо учитывать следующие параметры: температура кипения, которая определяет летучесть растворителя и помогает избежать испарения среды в условиях синтеза (в том числе, от локальных экзотермических эффектов в ходе полимеризации); вязкость — параметр, определяющий подвижность и стабильность радикалов, а значит, влияющий на скорость полимеризации; токсические свойства — в случае потенциального использования геля для биомедицинских целей. Для использования в УФ-полимеризации “идеальный” растворитель должен быть оптически прозрачен в диапазоне источника излучения, то есть выше 350 нм. Большинство из них прозрачны в области излучения используемого в работе источника излучения, однако олеиновая кислота частично поглощает излучение, вероятно, из-за наличия кратной связи.

Поскольку сшивающие диакрилаты обладают большей скоростью полимеризации по сравнению с акрилатами [14], то с точки зрения уравнения Джейкобса:

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E}{E_c} \right), \quad (3)$$

где D_p — фоточувствительность смеси (глубина, на которой интенсивность УФ-излучения уменьшается в e раз по сравнению с его значением на поверхности смеси), E_0 — энергия (интенсивность) падающего пучка, E_c — критическая энергия полимеризации (минимальное значение энергии, необходимое для начала полимеризации смеси); сшивающие агенты изменяют в основном фоточувствительность раствора D_p , и, тем самым, изменяют параметры 3D-печати — время засветки, толщину слоя. При экспериментальном определении параметров уравнения Джейкобса было найдено, что для всех рассмотренных сшивающих агентов фоточувствительность лежит в узком диапазоне $D_p = 0,5 - 0,9 (\pm 0,1)$ мм. Основное различие используемых сшивающих агентов лежит в длине и подвижности углеводородной цепи, которые определяют такие важные, но не существенные для

настоящей работы свойства, как вязкоупругость органогеля и его набухание. Был выбран 1,6-ГДДА, как один из наиболее часто используемых в качестве реакционного разбавителя мономера в силу своей низкой вязкости.

Для предварительного исследования эффективности полимеризации раствором на основе разных мономеров и растворителей была проведена предварительная оценка скорости полимеризации с помощью теста “перевернутой пробирки” после облучения раствора-прекурсора в УФ-лампе с длиной волны 365 нм. В результате теста было обнаружено, что прекурсоры на основе бутилметакрилата и лаурилметакрилата не полимеризовались до состояния сшитого, нерастворимого органогеля в течение одного цикла работы лампы (900 с), вне зависимости от растворителя (сравнивали бутанол, нонанол, гексадекан, олеиновую кислоту). Такие времена полимеризации нецелесообразны для использования прекурсора в проекционной стереолитографической печати, где засветка фотосмеси происходит послойно, что и так сильно увеличивает время получения органогеля по сравнению с засветкой всего объема прекурсора в УФ-лампе.

В связи с этим, выбор мономера был сделан в пользу лаурилметакрилата, для которого скорость полимеризации слоя толщиной 5 мм составляла порядка 1 мин (что подтверждала ИК-спектроскопия прекурсоров). Это связано с увеличением стабильности инициированных на начальном этапе полимеризации радикалов в ряду ММА (метилметакрилата) – БМА (бутилметакрилата) – ЛМА (лаурилметакрилата), при этом для акрилатов

и метакрилатов скорости полимеризации были сравнимы. Дополнительными преимуществами лаурилметакрилата являются высокая эластичность и гибкость получаемых полимеров, а также низкая токсичность мономера ($LD_{50} = 12800$ мг/кг).

Для характеристики полимеров используют степень конверсии $C = C$, определить которую можно с помощью ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Степень конверсии отражает эффективность проведенной полимеризации и влияние на нее различных факторов: содержание мономеров и сшивающих агентов. Поскольку в ходе полимеризации происходит уменьшение числа связей $C = C$, а число связей $C = O$ остается неизменным, то логично проведение количественного анализа площадей полос поглощения, соответствующих колебаниям связи $C = C$ и сравнение их с колебанием $C = O$. В ходе полимеризации происходит раскрытие двойных связей винильных групп мономера и сшивающего агента под действием свободных радикалов фотоинициатора, обеспечивающее разветвленный рост и сшивание цепочек сополимера. Таким образом, характеристическими были выбраны колебания $C = C$ акрилатных групп (пики при $1638, 1620$ cm^{-1}), из значений площадей под данными полосами была построена концентрационная зависимость поглощения. Для получения калибровочной прямой и дальнейшей оценки содержания низкомолекулярных фрагментов в гелях использовали спектры поглощения растворов лаурилметакрилата в нонаноле (рис. 2) от 0 % (чистый растворитель) до 100 % (чистый мономер).

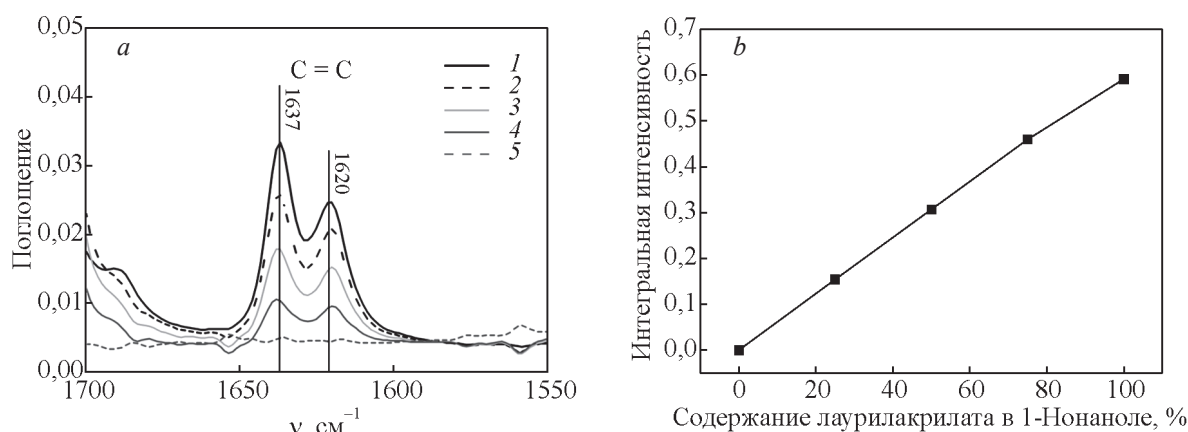


Рис. 2. *a* — колебания винильных групп в ИК-спектрах лаурилметакрилата (100LA) и его растворов в 1-Нонанол: 1 — 100 LA, 2 — 75 LA, 3 — 50 LA, 4 — 25 LA, 5 — nonanol; *b* — калибровочная прямая.

Fig. 2. *a* — vibrations of vinyl groups in the IR spectra of lauryl acrylate (100LA) and its solutions in 1-Nonanol: 1 — 100 LA, 2 — 75 LA, 3 — 50 LA, 4 — 25 LA, 5 — nonanol; *b* — calibration line.

На рис. 2а представлены ИК-спектры поглощения растворов до полимеризации и органогелей после печати ($\lambda \approx 405$ нм) и полимеризации в УФ-лампе ($\lambda \approx 365$ нм). Интенсивность полосы поглощения $C=C$ в образце ЛА-80 %- ГДДА-1-Нонанол после полимеризации значительно уменьшается, со степенью конверсии, равной как минимум 92,5 % (содержание винильных групп согласно калибровочному графику равно 8,5 %). Примечательно то, что степень конверсии для органогеля на основе олеиновой кислоты (рис. 2b), что указывает на существующее влияние растворителя на процессы полимеризации. Предположительно, наличие двойной связи олеиновой кислоты могло сказаться и негативно на процессе полимеризации, так как кратная связь растворителя могла взаимодействовать с инициатором, ингибируя его активность при образовании радикалов, или с растущими цепочками мономеров, приводя к обрыву цепи. Однако, по-видимому, за счет длинных алифатических цепочек происходит экранирование двойной связи. Однако и по исследованиям глубины полимеризации, и по результатам ИК-спектроскопии видно, что олеогели полимеризуются быстрее и с большим выходом, чем органогели. В результате главным воздействием растворителя на процесс полимеризации является повышенная вязкость, которая положительным образом сказывается на стабильности образующихся свободных радикалов. Отличия в степенях конверсии органогеля того же состава, полимеризованного под УФ-лампой и полученного с помощью печати, объясняет тот факт, что при печати органогеля свет от источника излучателя подается на раствор вертикально снизу-вверх, а при полимеризации объемного образца в УФ-лампе свет на раствор распространяется со всех сторон, к тому же, степени конверсии слоев напечатанного органогеля могут несколько отличаться, поскольку на разные слои воздействие происходит в течение разного времени.

С учетом использования изопропилата алюминия (который растворим при повышенных температурах в изопропиловом спирте, то есть в не слишком гидрофобных растворителях) в качестве возможных мономеров были выбраны булметакрилат (БМА) и лаурилакрилат (ЛА), поскольку последний перспективен в плане создания органогелей.

Добавление к смеси 2 мл БМА приводит к полимеризации смеси в течение ночи. Характер термического разложения запolyмеризованной смеси с БМА схож с характером разложения смеси без мономера. Замена мономера БМА на другие

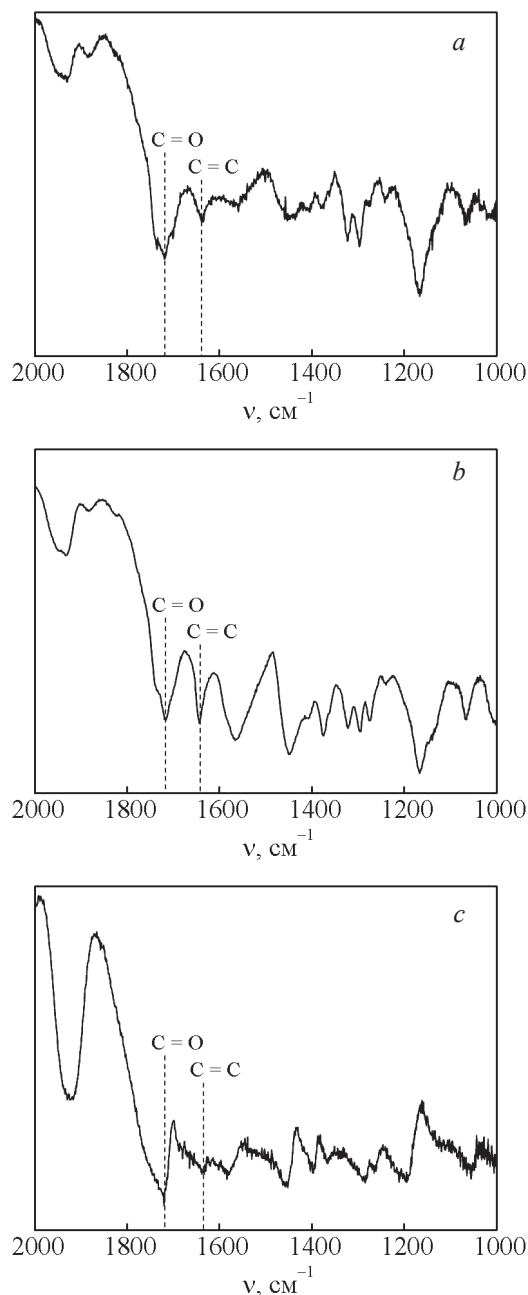


Рис. 3. Результаты ИК-спектроскопии продукта синтеза акрилата алюминия из изопропилата алюминия и акриловой кислоты в среде: *a* — бутилметакрилата, *b* — лаурилакрилата, *c* — 1,6-ГДДА.

Fig. 3. IR spectroscopy results of aluminum acrylate synthesized from aluminum isopropylate and acrylic acid in a medium of: *a* — butyl methacrylate, *b* — lauryl acrylate, *c* — 1,6-HDDA.

акрилатсодержащие мономеры, такие как ЛА и 1,6-ГДДА, не приводили к значительным изменениям, например, времени полимеризации. Однако,

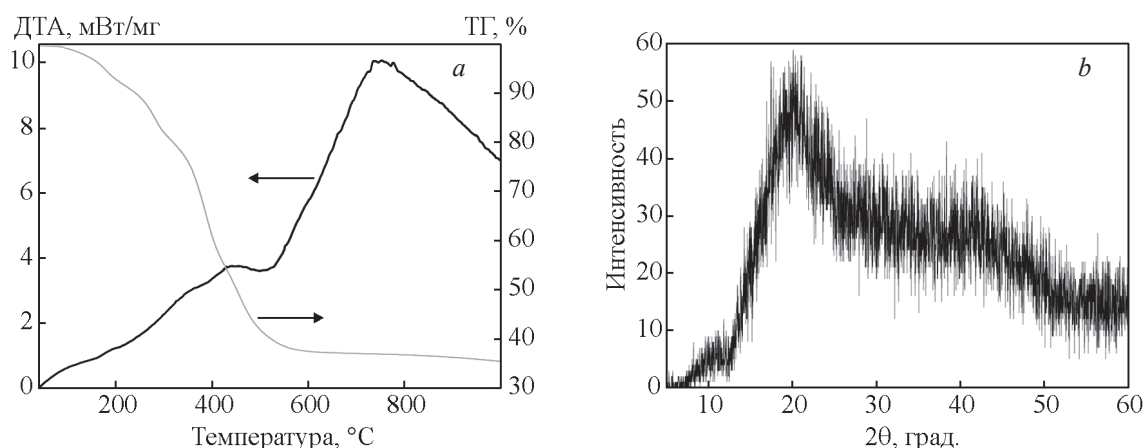


Рис. 4. Продукт синтеза $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAcryl})$: *a* — ТГ/ДТА, *b* — РФА (добавлен фотоинициатор).

Fig. 4. *a* — TG/DTA, *b* — XRF (photoinitiator added) for $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAcryl})$.

растворимость изопропилата алюминия в ЛА и 1,6-ГДДА гораздо хуже в сравнении с растворимостью в БМА.

Исследование заполимеризованных смесей методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показало разную степень полимеризации смесей. Так, для смеси, содержащей БМА степень полимеризации составила 46 %, для ЛА — 4 6%, а для 1,6-ГДДА — 85 %.

Интересно отметить, что скорость добавления акриловой кислоты имеет принципиальное значение. Так при постепенном добавлении акриловой кислоты к раствору изопропилата алюминия в БМА сначала происходит загустевание смеси вплоть до остановки магнитной мешалки, а затем, при дальнейшем прибавлении акриловой кислоты и ручном перемешивании возвращается к относительно жидкой консистенции с белыми хлопьями.

При синтезе моноакрилата алюминия наблюдали те же эффекты: в случае добавления сначала акриловой кислоты в количестве, необходимом для замещения одной изопропиловой группы, раствор гелировался в течение первых 5 мин. При дальнейшем добавлении необходимого количества воды раствор снова частично переходил в жидкое состояние, в котором, тем не менее, наблюдалось присутствие белых хлопьев. В то же время, при первоначальном добавлении необходимого количества воды, а затем акриловой кислоты, раствор не менял своей консистенции, оставаясь чуть мутной взвесью белого порошка. Полученный продукт был анализировали методами ДТА и РФА (рис. 4).

Таким образом, изменение вязкости смеси при добавлении акриловой кислоты свидетельствует о возможной роли количества алюминия в геле-

образовании, то есть смесь акриловой кислоты (и, возможно олигомеров) с соединениями алюминия представляет собой систему с ионотропным гелеобразованием (так же, как и известная система, например, альгинат натрия – соль кальция).

Для получения азотосодержащих соединений были предприняты попытки синтеза льюисова аддукта изопропилата алюминия с аллиламином вида $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{NH}_2 \rightarrow \text{Al}(i\text{-OPr})_3$, для чего к изопропилату алюминия добавлялся аллиламин. Эксперименты по определению растворимости изопропилата алюминия в аллиламине показали достаточно низкую растворимость, раствор оставался белой взвесью. Стоит отметить, что во всех вариантах синтеза (независимо от порядка добавления реагентов, наличия или отсутствия дополнительных мономеров типа БМА) раствор оставался прозрачным.

Полимеризацию полученных алюмоорганических смесей проводили в присутствии фотоинициатора под УФ-излучением. Среди распространенных коммерчески доступных фотоинициаторов радикальной полимеризации были рассмотрены Irgacure 819 (I819) (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид), ТРО (дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид) и APi-180 (2-гидрокси-1-[3-(гидроксиметил)фенил]2-метил-1-пропанона). Основным критерий выбора — значительное поглощение (рис. 5а) при длинах волн, соответствующих используемым источникам УФ: а) УФ-лампы (365 нм), б) светодиодный источник стереолитографического 3D-принтера Ember (406 нм, рис. 5b). С этой точки зрения был выбран инициатор Irgacure 819 (I819).

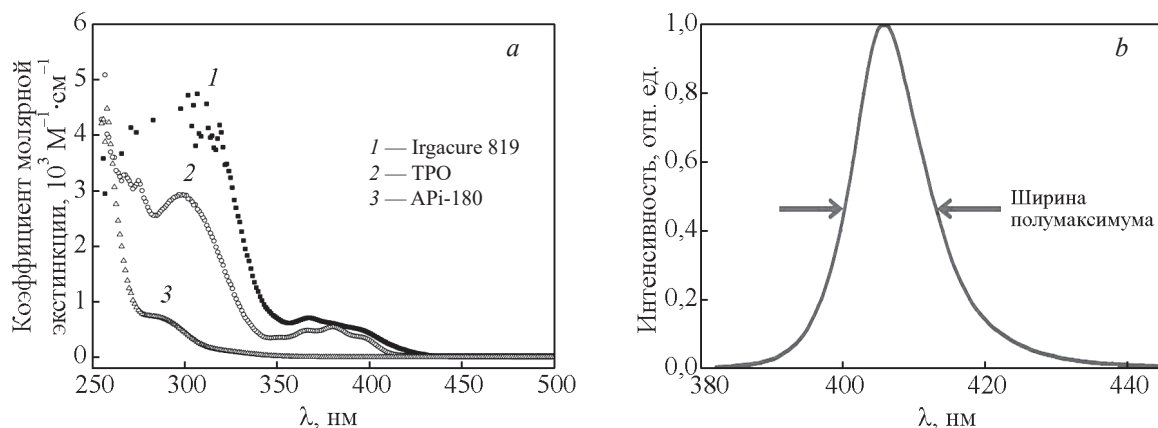


Рис. 5. *a* — УФ-видимый спектр рассмотренных фотоинициаторов радикальной полимеризации, *b* — спектр светодиодов CBT-39-UV LEDs принтера Ember (по данным производителя).

Fig. 5. *a* — UV-visible spectra of the considered photoinitiators of radical polymerization, *b* — Spectrum of CBT-39-UV LEDs of the Ember printer (according to the manufacturer's data).

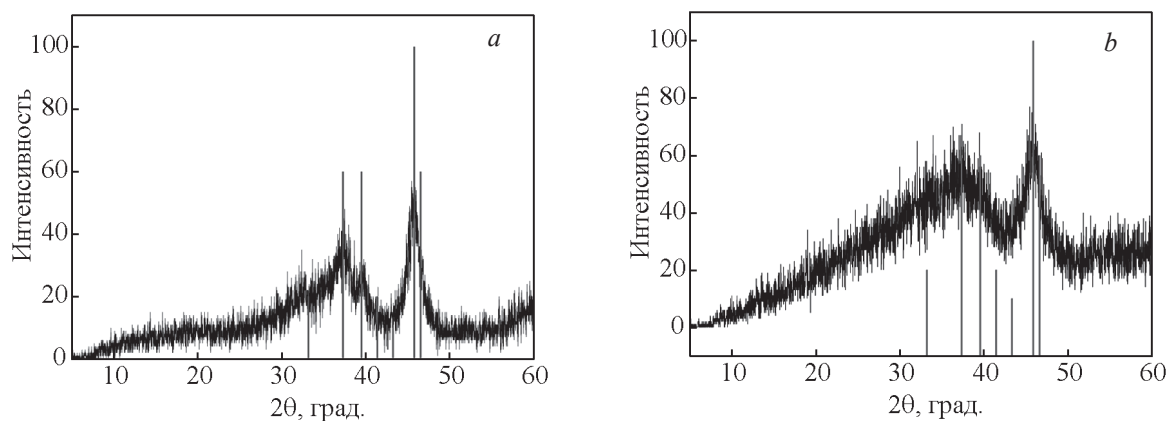


Рис. 6. РФА керамики из $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAcryl})$, отожженной при 1000°C , 1 ч, скорость нагревания 1 K/min : *a* — на воздухе, *b* — в аргоне.

Fig. 6. XRD analysis of ceramics from $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAcryl})$, annealed at 1000°C , 1 hour, heating rate 1 K/min : *a* — in air, *b* — in argon.

Смеси на основе моноакрилата алюминия после полимеризации сохраняли свою форму и были достаточно легко извлекаемы из формы. Напротив, образцы, отлитые из смеси изопропилата алюминия с аллиламином, не сохраняли своей формы в процессе полимеризации из-за значительного испарения аллиламина. Извлечь такие образцы из формы не представлялось возможным. Образцы на основе моноакрилата нагрели до температуры 1000°C со скоростью 1°C/min в атмосфере аргона и воздуха. Таблетка после отжига в атмосфере воздуха оставалась достаточно прочной, в то время как после отжига в аргоне таблетка рассыпалась даже

при небольшом воздействии. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что основной фазой является оксид алюминия, несмотря на аморфность (рис. 6).

Также одну из таблеток спекали при температуре 1600°C . Эксперимент проводили в dilatометре, в связи с чем образец в процессе спекания был зажат между двумя корундовыми дисками. Такой контакт мешал равномерной усадке, в результате чего образец не сохранил свою форму. Однако, рентгенофазовый анализ керамических остатков показал наличия единственной хорошо закристаллизованной фазы корунда (рис. 7).

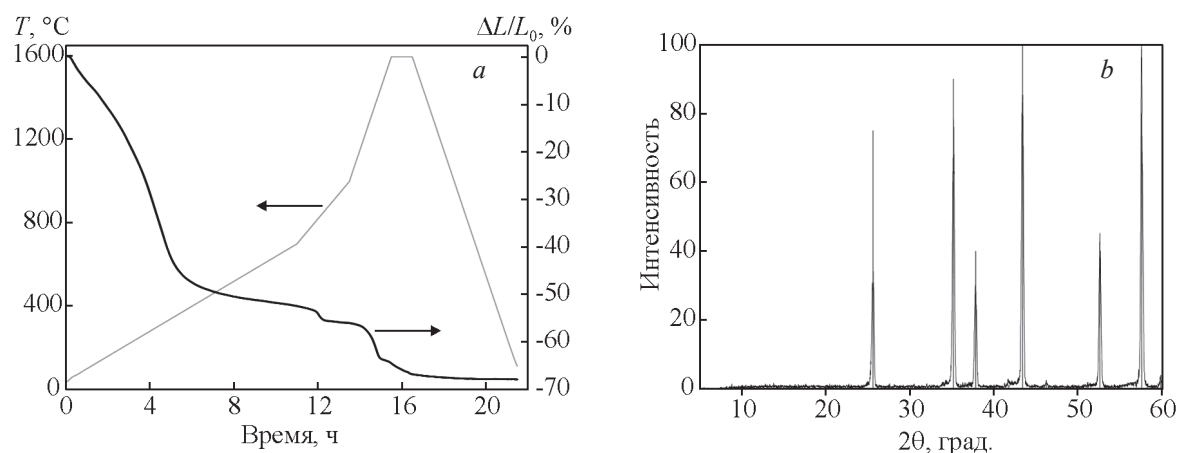


Рис. 7 *a* — результаты дилатометрии (воздух), *b* — РФА керамики после дилатометрии.

Fig. 7. *a* — dilatometry results (air), *b* — XRF of ceramics after dilatometry.

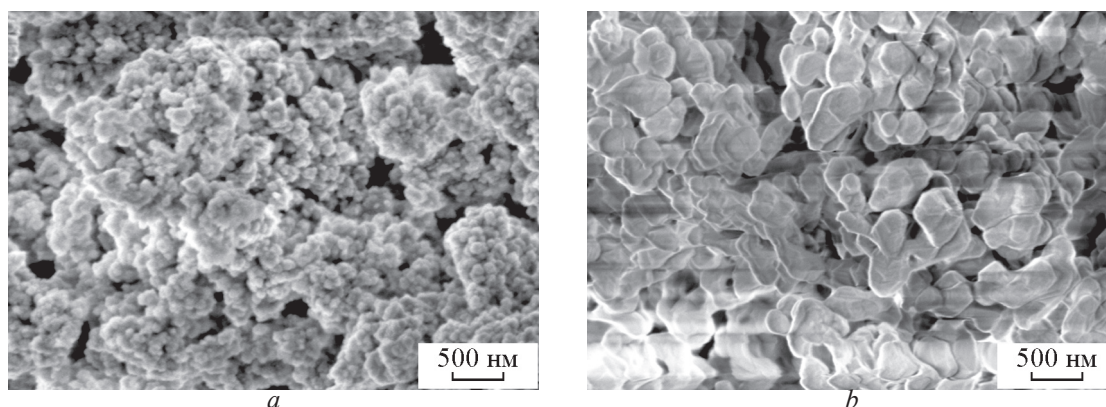


Рис. 8. СЭМ изображения структуры: *a* — после отжига на воздухе при 1000°C, 1 ч; *b* — после спекания в дилатометре (атмосфера воздуха) при 1600°C, 1 ч.

Fig. 8. SEM images of the structure: *a* — after annealing in air at 1000 °C, 1 h; *b* — after sintering in a dilatometer (air atmosphere) at 1600 °C, 1 h.

Исследование микроструктуры таблетки (рис. 8*a*, 8*b*), отожженной при 1000 °C в атмосфере воздуха, и полученной при 1600 °C керамики показало субмикронный размер частиц оксида алюминия в прекерамическом образце и нанометровые зерна в спеченной керамике. Несмотря на достаточно низкую плотность, заметна рекристаллизация исходных частиц, что говорит о начавшемся процессе спекания, которое, к тому же, не приводит к значительному росту зерен. Дальнейшее же увеличение плотности возможно за счет изменения режима спекания, в частности, увеличение времени выдержки, или переход к многостадийному спеканию с понижением температуры на 50 – 200 °C, что позволит избежать значительной рекристаллизации с сохранением процессов уплотнения.

Выводы

В качестве полимеризуемого растворителя для алюмосодержащего прекурсора целесообразно использовать смесь моноакрилатов, а в качестве сшивающих агентов — смесь диакрилатов. Тем самым обеспечивается быстрая кинетика начальной полимеризации для малого времени УФ-экспозиции при стереолитографической 3D-печати. С точки зрения времени экспозиции оптимально использование в качестве моноакрилатного мономера лаурилкарилата.

Основная особенность синтеза прекерамического алюмосодержащего прекурсора — плохая растворимость использованных соединений алюминия (алкоголятов, акрилатов, алкоголят-ами-

ных аддуктов) в среде акрилатных мономеров. Во всех случаях не образуется истинного раствора, а происходит солубилизация твердой фазы прекурсора. Наилучшим образом (с точки зрения высокой дисперсности) этот процесс идет в бутилметакрилате.

Определенную проблему вызывает значительное увеличение вязкости раствора (суспензии) мономеров при синтезе в них акрилатов алюминия, поскольку это затрудняет или вовсе исключает возможность обычной стереолитографической 3D-печати. Повышение вязкости суспензии (гелеобразование) происходит, по-видимому, вследствие процессов поликонденсации при гидролизе по катиону алюминия и сшивания ионами алюминия олигомеров акриловой кислоты (акрилатов). Решение проблемы заключается в добавлении избытка акриловой кислоты (и, соответственно, к правильному порядку добавления реагентов при синтезе).

Основная проблема прекерамических алюмосодержащих прекурсоров — значительный процент потери массы при термообработке. Так, для изопропилата и триакрилата алюминия — это 75,03 % и 78,78 %, соответственно. С учетом содержания акрилатных мономеров, потери полимеризованной массы при термообработке для получения керамики будут превышать 80 %. Это означает, что и линейная усадка изделия будет достигать 70 %. Частичное решение этой проблемы заключается в уменьшении молекулярной массы заместителей при алюминии с сохранением хотя бы одной функциональной группы, имеющей кратную связь и, следовательно, способной к полимеризации (переход от $\text{Al}(\text{OAcryl})_3$ к $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAcryl})$ за счет частичного гидролиза триакрилата). Использование в качестве прекурсора аддукта алиламина и изопропилата алюминия не выявило каких-либо преимуществ, напротив, сильная усадка при полимеризации препятствовала сохранению формы изделия.

Частичный гидролиз $\text{Al}(\text{OAcryl})_3$ до $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAcryl})$ и дальнейшая полимеризация позволили получить сформованную модельную керамику из корунда. Наиболее сильная усадка происходит в диапазоне 200 – 400 °С. При термообработке отливки в инертной атмосфере усадка меньше, чем при отжиге на воздухе, поскольку при пиролизе остается большое количество аморфного углерода. Представляется интересным проведение отжига такой керамики с аморфным углеродом в атмосфере азота для проведения процесса карбонитридации, который применяют при получении

нитрида и оксинитрида алюминия. Кроме того, использование органических солей алюминия в качестве прекерамического полимера позволило получить частицы Al_2O_3 менее 100 нм и керамику с размером зерен менее 200 нм

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-03-00940 А, №19-38-60063 и №20-33-70264.

Литература

1. Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Günster J. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, v. 98, pp. 1983 – 2001. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
2. Ievlev V.M., Putlyaev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V. Additive technologies for making highly permeable inorganic materials with tailored morphological architectonics for medicine. *Inorg. Mater.*, 2015, v. 51, pp. 1297 – 1315. <https://doi.org/10.1134/S0020168515130038>.
3. Liew L.A., Liu Y., Luo R., Cross T., An L., Bright V.M., Dunn M.L., Daily J.W., Raj R. Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of preceramic polymer. *Sensors Actuators A Phys.*, 2002, v. 95, pp. 120 – 134.
4. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, v. 93, pp. 1805 – 1837.
5. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T.A. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, v. 351, pp. 58 – 62.
6. Hazan Y.D., Penner D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, v. 37, pp. 5205 – 5212.
7. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П. Органоалюксилосиликаты и бескремнеземное связующее на их основе. *Неорганические Материалы*, 2007, т. 43(3), с. 373 – 382.
8. Новаков И.А., Радченко Ф.С. Наноразмерные алюмоксановые частицы-прекурсоры органо-неорганических гибридных полимерных композиций. *Известия ВолГТУ*, 2013, № 4 (107), с. 5 – 20.
9. Baixia L., Yinkui L., Yi L. Preparation of aluminium nitride from organometallic/polymeric precursors. *J. Mater. Chem.*, 1993, no. 3, pp. 117 – 127.
10. Finmans P., Hoel D., Nickel E., Gramse E. Al: Process for preparing metal salts of unsaturated, short-chain carboxylic acids and use thereof. Патент №US 2007/0287747, 2007.
11. Czech Z., Wojciechowski M. The crosslinking reaction of acrylic PSA using chelate metal acetylacetonates. *Eur. Polym. J.*, 2006, v. 42, pp. 2153 – 2160.

12. Harada T., Sato H., Hirashima Y., Igarashi K., Suzuki A., Goto M., Kawamura N., Tokita M. Swelling behavior of poly(sodium acrylate) gels crosslinked by aluminum ions. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2008, v. 38, pp. 209 – 212.
13. Zhong M., Liu Y.T., Liu X.Y., Shi F.K., Zhang L.Q., Zhu M.F., Xie X.M. Dually cross-linked single network poly(acrylic acid) hydrogels with superior mechanical properties and water absorbency. *Soft Matter*, 2016, no. 12, pp. 5420 – 5428.
14. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mulhaupt R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chem.Rev.*, 2017, no. 117, pp. 10212 – 10290.
15. Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E., Tikhonova S., Karpushkin E., Scherbakov I., Dubrov V., Putlayev V. Stereolithographic fabrication of three-dimensional permeable scaffolds from CaP/PEGDA hydrogel biocomposites for use as bone grafts. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2020, v. 110, no. 103922.
7. Storodjenko P.A., Scherbakova G.I., Cirlin A.M., Murkina A.S., Varfolomeev M.S., Kuznecova M.G., Polyakova M.V., Trokhachenkova O.P. Organoalkoksi-alyumosilikati i beskremnezemnie svyazuyushee na ikh osnove [Organoalkoxyaluminosilicates and silica-free binder based on them]. *Neorg. Mater. — Inorg. Mater.*, 2007, vol. 43, pp. 373 – 382.
8. Novakov I.A., Radchenko F.S. Nanorazmernie alyumoksanovie chastici – prekursori organo-neorganicheskikh gibridnich polimernikh kompozitsiy [Nanosized alumoxane particles as precursors for organic-inorganic hybrid polymer compositions]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta – Izvestia VSTU*, 2013, vol. 4, pp. 5 – 20.
9. Baixia L., Yinkui L., Yi L. Preparation of aluminium nitride from organometallic/polymeric precursors. *J. Mater. Chem.*, 1993 vol. 3, pp. 117–127.
10. Finmans P., Hoel D., Nickel E., Gramse E. Process for preparing metal salts of unsaturated, short-chain carboxylic acids and use thereof. Patent US 2007/0287747 A1, 2007.
11. Czech Z., Wojciechowiec M. The crosslinking reaction of acrylic PSA using chelate metal acetylacetonates. *Eur. Polym. J.*, 2006, vol. 42, pp. 2153 – 2160.
12. Harada T., Sato H., Hirashima Y., Igarashi K., Suzuki A., Goto M., Kawamura N., Tokita M. Swelling behavior of poly(sodium acrylate) gels crosslinked by aluminum ions. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, vol. 38, pp. 209–212.
13. Zhong M., Liu Y.T., Liu X.Y., Shi F.K., Zhang L.Q., Zhu M.F., Xie X.M. Dually cross-linked single network poly(acrylic acid) hydrogels with superior mechanical properties and water absorbency. *Soft Matter*, 2016, vol. 12, pp. 5420 – 5428.
14. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mulhaupt R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chem. Rev.*, 2017, vol. 117, pp. 10212–10290.
15. Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E., Tikhonova S., Karpushkin E., Scherbakov I., Dubrov V., Putlayev V. Stereolithographic fabrication of three-dimensional permeable scaffolds from CaP/PEGDA hydrogel biocomposites for use as bone grafts. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2020, vol. 110, art. 103922.

References

1. Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Günster J. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 98, pp. 1983 – 2001, <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
2. Ievlev V.M., Putlyaev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V., Additive technologies for making highly permeable inorganic materials with tailored morphological architectonics for medicine. *Inorg. Mater.*, 2015, vol. 51, pp. 1297 – 1315, <https://doi.org/10.1134/S0020168515130038>.
3. Liew L.A., Liu, Y. Luo R., Cross T., An L., Bright V.M., Dunn M.L., Daily J.W., Raj R. Fabrication of SiCN MEMS by photopolymerization of preceramic polymer, *Sensors Actuators A: Physical*, 2002, vol. 95, pp. 120 – 134.
4. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-derived ceramics: 40 Years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, pp. 1805 – 1837.
5. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T.A. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, vol. 351, iss. 6268, pp. 58 – 62.
6. Hazan Y., De, Penner D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified

Статья поступила в редакцию — 2.09.2020 г.
после доработки — 16.10.2020 г.
принята к публикации — 19.10.2020 г.

Орлов Николай Константинович — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), аспирант, младший научный сотрудник, специалист в области биокерамики, спекания фосфатов кальция. E-mail: nicolasorlov174@gmail.com.

Евдокимов Павел Владимирович — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), кандидат химических наук, специалист в области биокерамики, спекания фосфатов кальция, 3D-печати. E-mail: pavel.evdokimov@gmail.com.

Милькин Павел Алексеевич — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), магистрант, специализируется в области материаловедения биокерамики, спекания фосфатов кальция. E-mail: volandmilkin@gmail.com.

Тихонов Андрей Александрович — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), аспирант, специалист в области спекания фосфатов кальция, 3D-печати. E-mail: andytikhon94@gmail.com.

Тихонова Снежана Алексеевна — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), аспирант, инженер, специалист в области спекания фосфатов кальция, 3D-печати. E-mail: kurbatova.snezhana@yandex.ru.

Климашина Елена Сергеевна — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), кандидат химических наук, специалист в области материаловедения. E-mail: alenakovaleva@gmail.com.

Зуев Дмитрий Михайлович — Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), аспирант, специалист в области материаловедения. E-mail: zuev.dmitri@gmail.com.

Капитанова Олеся Олеговна — Московский физико-технический институт (141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области двумерных углеродных материалов, ИК- и КР-спектроскопии. E-mail: olesya.kapitanova@gmail.com.

Путляев Валерий Иванович — Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова (119191, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3), кандидат химических наук, доцент, специалист в области материаловедения. E-mail: valery.putlayev@gmail.com.

Synthesis of preceramic precursor based on organic aluminum salts for stereolithographic 3D printing of corundum ceramics

**N. K. Orlov, P. V. Evdokimov, P. A. Milkin, A. A. Tikhonov, S. A. Tikhonova,
E. S. Klimashina, D. M. Zuev, O. O. Kapitanova, V. I. Putlayev**

Various options for the synthesis of aluminum acrylates, including substituted hydroxoacrylates, as well as an adduct of aluminum isopropylate with allylamine, have been tested in order to develop a mixture that can be formed by photopolymerization, followed by annealing while maintaining the shape of the ceramics, meaning further molding using stereolithographic 3D printing. By photopolymerization of a polymer precursor based on an acrylate suspension of in situ synthesized alumoxane of the $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, corundum ceramics of a given shape were prepared. The inhomogeneity of the polymer precursor is not an obstacle to its use in technology. A significant percentage of weight loss during heat treatment of a polymer precursor suggests its possible use as a binder when filled with dispersed aluminum oxide powder. The strongest shrinkage of a ceramic product occurs in the range of 200 – 400 °C; it is necessary to develop a special program for heating the product to the sintering temperature in order to minimize the consequences of severe shrinkage. When a molded product is heat treated in an inert atmosphere, the shrinkage is less than when annealed in air, since a large amount of amorphous carbon remains during pyrolysis. Annealing such ceramics with amorphous carbon in a nitrogen atmosphere is promising for carrying out the carbonitridization process in the preparation of aluminum nitride and oxynitride.

Keywords: ceramics, aluminum oxide, stereolithographic 3D printing, pre-ceramic precursor, aluminum acrylate, alumoxane.

Orlov Nikolai — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), post graduate student, specialist in the field of material science. E-mail: nicolasorlov174@gmail.com.

Evdokimov Pavel — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), PhD (Chem.), assistant professor, specialist in the field of material science. E-mail: pavel.evdokimov@gmail.com.

Milkin Pavel — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), master student, specialist in the field of material science. E-mail: volandmilkin@gmail.com.

Tikhonov Andrey — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), post graduate student, specialist in the field of material science. E-mail: andytikhon94@gmail.com.

Tikhonova Snezhana — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), post graduate student, specialist in the field of material science. E-mail: kurbatova.snezhana@yandex.ru.

Klimashina Elena — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), PhD (Chem.), assistant professor, specialist in the field of material science. E-mail: alenakovaleva@gmail.com.

Zuev Dmitriy — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), post graduate student, specialist in the field of material science. E-mail: zuev.dmitri@gmail.com.

Kapitanova Olesya — The Moscow Institute of Physics and Technology (141701, Dolgoprudny, Moscow Region, Institutskiy per., 9), PhD (Chem.), senior researcher, specialist in the field of 2D-carbon materials, IR- and Raman spectroscopy. E-mail: olesya.kapitanova@gmail.com.

Putlayev Valery — Lomonosov Moscow State University (119191, Moscow, Leninskiye Gory 1, bld. 3), PhD (Chem.), associated professor, specialist in the field of material science. E-mail: valery.putlayev@gmail.com.