

УДК 546.62+546.64+546.75

М.К. Шаухин¹, Г.И. Щербакова², О.Н. Абрамов², А.А. Флотский²
(¹МИРЭА-Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
²ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»)

ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ

Хромсодержащие иттрийоксаналюмоксановые олигомеры [1], общей формулой $(Cr_k)(Al_m)(Y_n)[(OR)_p(OR^{**})_s(OR^*)_x(OH)_zO_y]_{(k+m+n)}$ синтезированные соконденсацией органоиттрийоксаналюмоксанов [2] с ацетилацетонатом хрома, могут обладать волокнообразующими свойствами. Характеристические температуры хромсодержащего иттрийоксаналюмоксанового олигомера с мольным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристические температуры волокнообразующих органохромоксанииттрийоксаналюмоксанов.

Олигомер, моль	*T ₁ , °C	**T ₂ , °C	*** Область волокнообразования, °C	****T ₃ , °C
Al/Y ≈ 2 Al/Cr ≈ 100	119	160	165–175	>205

*T₁ – температура размягчения

**T₂ – температура начала волокнообразования

***Область волокнообразования – хорошо формуется тонкое непрерывное волокно

****T₃ – температура затвердевания

Изучен процесс расплавного формования хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с мольным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$. Эксперименты по формованию волокон проводили на машине формования Spinning System KS42 “FOURNE” с экструдером шнекового типа.

Экструзия считается непрерывным процессом производства, таким образом, во время процесса формования все основные параметры, такие как температура и давление расплава, должны быть неизменными и постоянными. Точность нагнетающего действия расплава на фильеру, обеспечивается применением в конструкции экструдера шестеренчатого насоса. Подача расплава шестеренчатым насосом дос-

тигается принудительно, в результате – хорошая стабильность величины производительности.

Принципиальная схема применяемого экструдера для формования многофиламентного полимерного волокна из хромсодержащих иттрийоксаналюмоксановых олигомеров с мольным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ представлена на рисунке 1.

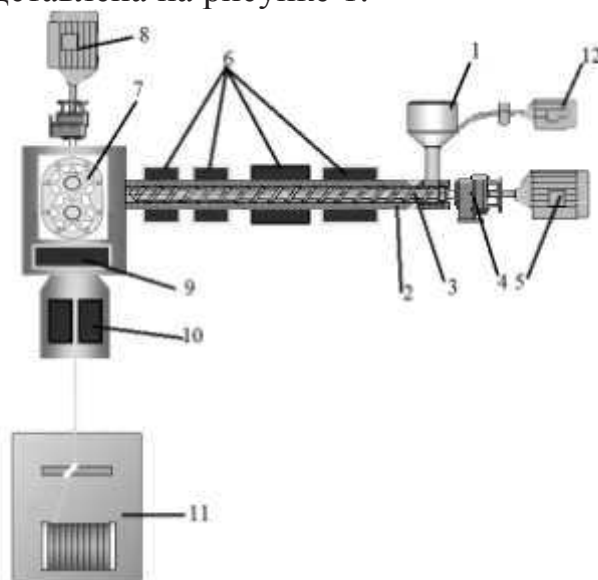


Рисунок 1 – Узел формования (экструзионно-формовочный узел): 1 – загрузочный бункер; 2 – материальный цилиндр; 3 – шнек; 4 – муфта; 5 – привод экструдера; 6 – нагревательные элементы; 7 – шестеренчатый насос; 8 – привод шестеренчатого насоса; 9 – фильтрный комплект; 10 – подфильрная печь; 11 – устройство намотки волокна; 12 – вакуумный насос.

Перед формованием, обязательно определяли оптимальную температуру волокнообразования (таблица 1). Далее заранее включали формовочную машину FOURNE и настраивали нагрев рабочих частей с учетом данной температуры.

Хромсодержащий иттрийоксаналюмоксан в количестве ≈ 200 г загружали в измельченном состоянии малыми порциями в бункер машины формования, бункер продували инертным газом, при необходимости бункер вакуумировали. Затем запускали вращение шнека и шестеренчатого насоса и подбирали параметры формования, необходимые для работы в автоматическом режиме. Первые 10-20 минут происходил подбор необходимых параметров: скорости вращения шестеренчатого насоса; давления расплава, создаваемого шнеком; температуры расплава. Только после того, как добивались оптимального течения расплава, вращение экструдера и шестеренчатого насоса останавливали, излишки расплава удаляли с места крепления филь-

ры, устанавливали фильерный комплект, предварительно нагретый на 50 °С выше, чем температура формования. Затем немного выдерживали, чтобы уравнивать температуры фильерного комплекта и рабочих частей машины формования. На поверхность фильеры, при необходимости, можно наносить вакуумную смазку, препятствующую залипанию волокна на фильере. Затем запускали экструдер и шестеренчатый насос, выставляли заранее подобранные параметры.

В таблице 2 приведены оптимальные параметры формования хромсодержащих иттрийоксанолюмоксановых олигомеров с молярным отношением $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ с целью получения полимерных волокон.

Таблица 2. Оптимальные условия формования хромсодержащих органииттрийоксанолюмоксанов.

Температура формования, С°	Давление, bar	Параметры формования	Примечание
160	0→45	$V_{\text{поршня}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ $V_{\text{намотки}} = 50 \text{ об/мин}$	Есть течение расплава, ломается на приемке
165 - 175	0	$V_{\text{поршня}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ $V_{\text{намотки}} = 50 \text{ об/мин}$	Хорошее формование
180	0	$V_{\text{поршня}} = 0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$	Нет течения расплава, началось газовыделение (деструкция)

На рисунке 2 представлены фильерный комплект (рисунок 2а) и приемное устройство (рисунок 2б).

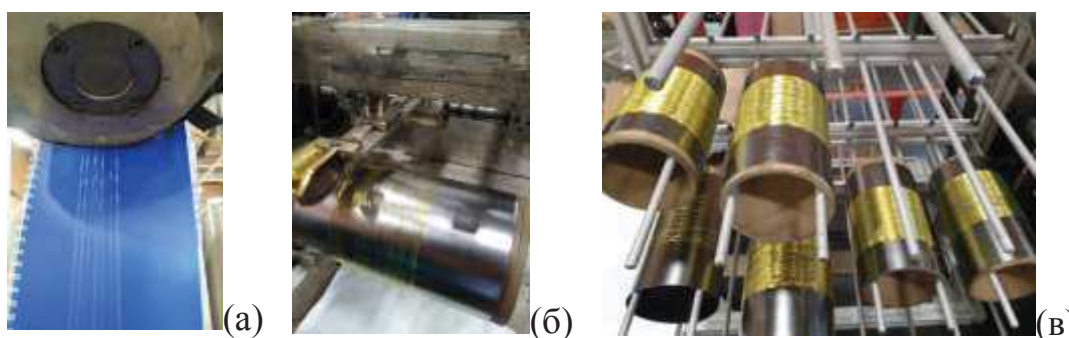
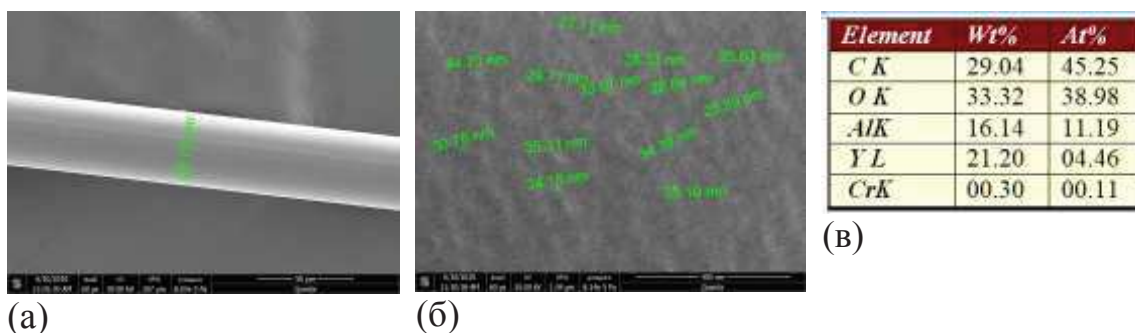


Рисунок 2 – Формование полимерного волокна: а - фильерный комплект; б - приемное устройство; в - шпули с волокном.

Морфология поверхности полимерных волокон (по результатам СЭМ) ровная, гладкая, волокна имеют цилиндрическую форму. Диаметр волокна ~ 40 мкм (рисунок 3а). Структура торцевой поверхности волокна имеет мелкозернистый характер, размер зерна от 25 нм до 45 нм (рисунок 3б). Элементный состав волокна представлен на рисунке 3в.



Таким образом методом расплавного формования хромсодержащих иттрийоксаноалюмоксанов с $Al/Y \approx 2$, $Al/Cr \approx 100$ изготовлены полимерные волокна - предшественники керамических алюмоиттриевых волокон гранатового состава, модифицированных хромом $Y_3(Cr_xAl_{1-x})_5O_{12}$ [3].

Такие керамические волокна могут быть использованы для создания принципиально новых высокотемпературных керамокомпозитов конструкционного и функционального назначения, перспективных образцов летательной техники, ядерного материаловедения и высокотемпературной электроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, Д.В. Сидоров, М.С. Варфоломеев, М.Г. Кузнецова, М.В. Полякова, А.Е. Чернышев, А.И. Драчев, Г.Ю. Юрков. Синтез иттрийсодержащих органоалюмоксанов. Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1187-1192.
2. Г.И. Щербакова, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, П.А. Стороженко. Органохромоксанииттрийоксаноалюмоксановые олигомеры: синтез, свойства, пиролиз. Изв. АН Сер. хим. 2020. Т. 69. № 8. С. 1492-1502.
3. G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, T.L. Apukhtina, N.B. Kutinova, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, A.A. Ashmarin. Organoelementoxanealumoxanes – precursors of ceramic fibers of oxide composition. XV International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1347. (2019) 012049.