К. х. н. **М. С. Манылов¹ (**), **С. В. Филимонов¹**, к. х. н. **О. Н. Шорникова^{1, 2}**, к. х. н. **А. П. Малахо^{1, 2}**, д. х. н. **В. В. Авдеев^{1, 2}**

 ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия
ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

УДК 546.26.-162; 541.66

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОГРАФИТА

Путем одноосного прессования пенографита с его последующей пропиткой ацетоновым раствором пропаргилированной новолачной смолы и коксованием были получены низкоплотные теплопроводящие углерод-углеродные материалы с содержанием кокса от 2,8 до 40 мас. % и плотностью, варырующейся в диапазоне от 0,065 до 0,081 г/см³. Показано, что механическая прочность полученных образцов растет пропорционально содержанию в них кокса в диапазоне от 17 до 40 мас. %, при этом теплопроводность практически не меняется и находится в пределах 2,5-3,2 Вт/(м·К).

Ключевые слова: *пенографит, коксование, углерод-углеродные композиты, теплопроводящие материалы.*

введение

Низкоплотные материалы на основе терморасширенного графита обладают рядом важных технических качеств: высокими химической и термической стойкостью (выдерживают нагрев до 3000 °С в инертной атмосфере) и пористостью, простотой формования, позволяющей получать компакты с широким варьируемым интервалом теплопроводности [1–3], что определяет возможность их применения в различных сферах производства как в качестве высокотемпературной изоляции, так и в качестве теплораспределителя. В частности, такие материалы нашли применение в производстве теплораспределяющих панелей для потолочных систем обогрева и кондиционирования помещений [4, 5].

Повышение механической прочности теплораспределяющих низкоплотных графитовых плит (НГП) является важной задачей, поскольку их деформация в процессе производства и эксплуатации существенно влияет на технические характеристики, в том числе на теплопроводность.

Целью данной работы являлось определение эффективности пропитки НГП раствором полимерного связующего с его последующим отверждением и коксованием для объемного упрочнения теплопроводящих материалов.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрат графита V ступени синтезировали из природного очишенного графита (чистота 99.8 %. размер частиц 250-350 мкм) по методике, описанной в работе [6]. Номер ступени интеркалированного соединения графита подтвержден данными рентгенофазового анализа, период идентичности составил 21,22 Å, что согласуется с литературными данными [6]. Нитрат графита гидролизовали для получения окисленного графита, который затем вспенивали при 1000 °С. Время термоудара не превышало 3 с. Насыпная плотность полученного терморасширенного графита (ТРГ) составила 4,7 кг/м³. Пенографитовые компакты плотностью 63 кг/м³ формовали в пресс-форме с точно известными геометрическими параметрами.

Для пропитки НГП была выбрана пропаргилированная новолачная смола со степенью замещения пропаргилом 50 % (PN-50) [7, 8]. Смола PN-50 отличается от фенолоформальдегидной повышенной стойкостью к термическому окислению и отсутствием содержания летучих компонентов (фенола и формальдегида). Это является критическим фактором, поскольку, во-первых, выделение летучих веществ при отверждении пропитанного низкоплотного графитового материала приводит к нарушению его структуры, а во-вторых, фенол и формальдегид являются токсичными соединениями, негативно влияющими на организм человека. Синтез смолы проводили по методике, описанной в работе [7]. Контроль содержания смолы в НГП осуществляли путем определения ее концентрации в растворе при фиксированном времени пропитки (до насыщения). С этой целью

готовили растворы смолы в ацетоне с концентрациями 0,5, 5, 10, 15, 20 и 25 мас. %. Образцы НГП размерами 150×150×20 мм помещали в ванну с раствором смолы и выдерживали в течение 1 ч для полного насыщения. Затем образцы сушили при 60 °С в течение 12 ч. Отверждение пропитанных образцов НГП проводили при 250 °С в течение 5 ч.

Коксование образцов осуществляли в вакуумной печи при 600 °С в течение 6 ч.

Плотность образцов определяли весовым методом, измеряя их массу на лабораторных весах «OHAUS Adventurer» с погрешностью 0,001 г и геометрические размеры с помощью штангенциркуля FIT-19856 с погрешностью 0,01 мм. Плотность образцов р рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{m}{a \, b \, c} \,, \tag{1}$$

где *т* — масса образца; *a*, *b* и *с* — линейные размеры образца.

Для оценки механических свойств определяли модуль упругости и предел прочности при изгибе на настольной разрывной электромеханической машине «TiniusOlsen (Hounsfield) H5KS».

Модуль упругости при сжатии определяли на образцах в форме параллелепипедов размерами 20×20×40 мм со скоростью 2 мм/мин. При этом измеряли нагрузку на образец и смещение каретки разрывной машины. По тангенсам угла наклона начальных линейных участков полученных кривых сжатия рассчитывали модуль Юнга:

$$E = \frac{Fl}{Sx}, \qquad (2)$$

где *E* — модуль упругости, МПа; *F* — приложенная сила, H; *l* — высота образца, мм; *S* — площадь основания образца, мм²; *x* — деформация образца, мм.

Предел прочности при изгибе НГП определяли трехточечным методом [9] на образцах в виде параллелепипедов размерами 150×15×15 мм. Скорость перемещения индентора составляла 20 мм/мин. Предел прочности при изгибе рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2},\tag{3}$$

где σ — предел прочности при изгибе, МПа; *F* — приложенная сила, H; *l* — рабочая длина, мм; *b* — ширина образца, мм; *h* — толщина образца, мм.

Предел прочности при изгибе определяется максимумом на кривой зависимости нагрузки от перемещения индентора.

Коэффициент температуропроводности измеряли методом лазерной вспышки с использованием прибора флешанализатора «NETZSCH LFA 457 MicroFlash» при 25 °C на образцах размерами 10×10×4 мм. При расчете коэффициента температуропроводности с помощью встроенного программного обеспечения использовали математическую модель, учитывающую радиальные потери тепла.

Измерение удельной теплоемкости образцов проводили в платиновых тиглях на приборе синхронного термического анализа «NETZSCH STA Jupiter 449С» при скорости нагрева 10 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 70 мл/мин. В качестве образца сравнения использовали сапфир.

Теплопроводность рассчитывали с использованием полученных значений удельной теплоемкости и плотности образцов по формуле

$$\lambda = 10^{-2} \alpha C_p \rho, \tag{4}$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м·К); α — коэффициент температуропроводности, мм²/с; C_p удельная теплоемкость, Дж/(г·К); ρ — плотность образца, кг/м³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате пропитки и отверждения были получены образцы ПНГП с содержанием связующего до 51 мас. %. В процессе удаления растворителя и отверждения смолы изменения геометрических размеров образцов не происходило. В результате коксования были получены образцы КНГП с содержанием связующего (продукта термолиза смолы PN-50) до 40 %, коксовый остаток составил (62±4) мас. %. В процессе термолиза в результате выделения газообразных веществ произошло увеличение размеров образцов низкоплотного материала пропорционально содержанию связующего в ПНГП, однако трещин и полостей в материале не наблюдалось. Кривые зависимости плотности материалов от содержания связующего (смолы PN-50 в ПНГП и кокса в КНГП) представлены на рисунке, а. Плотность образцов ПНГП растет равномерно с увеличением массовой доли смолы, в свою очередь, снижение плотности КНГП связано с расширением материала при коксовании.

Согласно результатам механических испытаний, увеличение массовой доли смолы PN-50 в ПНГП от 23 до 51 мас. % приводит к равномерному повышению его прочностных характеристик: предела прочности при изгибе $\sigma_{\rm H3T}$ и модуля упругости при сжатии $E_{\rm cm}$ (рисунок, б, в). В то же время пропитка 0,5 %-ным раствором PN-50 приводит к разрушению связей между частицами компактированного пенографита [10], в результате чего нарушается структура материала. Такой эффект вызван быстрым испарением ацетона с поверхности, причем 5 %-ного содержания смолы недостаточно даже



Зависимость плотности ρ (*a*), предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (*b*), модуля упругости при сжатии E_{cm} (*b*), теплопроводности λ (*c*) графитовых плит от содержания в них связующего ω_{cm}

для сохранения исходной прочности компактированного пенографита. После коксования $\sigma_{\rm изг}$ КНГП падает вдвое по сравнению с показателями соответствующих образцов ПНГП с содержанием смолы 23–51 мас. %, что можно связать как с деструкцией и уменьшением количества связующего, так и с понижением плотности материала. Тем не менее прочность КНГП с содержанием кокса от 33 до 40 мас. % вдвое превосходит предел прочности при изгибе исходного материала. Модуль упругости низкоплотного материала после коксования претерпевает меньшие изменения.

На рисунке, г представлен график зависимости рассчитанной по уравнению (4) теплопроводности низкоплотных графитовых плит от содержания в них связующего. Из-за значительного увеличения плотности и удельной теплоемкости образцов ПНГП с содержанием смолы более 20 мас. % их теплопроводность возрастает, достигая значения 5,0 Вт/(м·К). Как и в случае с механической прочностью, падение теплопроводности в результате пропитки 0,5 %-ным раствором объясняется разрушением связей и снижением удельного числа контактов между частицами пенографита в НГП. В результате коксования теплопроводность образцов КНГП падает и находится в диапазоне 2,5–3,2 Вт/(м·К), что примерно соответствует значению для исходного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате пропитки низкоплотных пенографитовых компактов ацетоновым раствором пропаргилированной новолачной смолы с последующим коксованием были получены образцы теплораспределяющего углерод-углеродного материала с содержанием кокса от 2,8 до 40 мас. % и плотностью, изменяющейся в диапазоне от 0,065 до 0,081 г/см³ в зависимости от содержания смолы в пропиточном растворе. Показано, что представленный в работе метод позволяет повысить механическую прочность (на изгиб и сжатие) теплораспределяющего материала пропорционально содержанию в нем кокса при сохранении его теплопроводности в пределах 2,5-3,2 Вт/(м·К).

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 5 июня 2014 г. Уникальный идентификатор соглашения — RFMEFI57914X0028).

* * *

Библиографический список

1. **Bonnissel, M.** Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium / *M. Bonnissel, L. Luo, D. Tondeur //* Carbon. — 2001. — Vol. 39. — P. 2151–2161.

2. *Wang, L. W.* Anisotropic thermal conductivity and permeability of compacted expanded natural graphite / *L. W. Wang, Z. Tamainot-Telto, S. J. Metcalf* [et al.] // Appl. Therm. Eng. — 2010. — Vol. 30. — P. 1805–1811.

3. **Po-Hsiu, Chen**. Thermal and electrical conduction in the compaction direction of exfoliated graphite and their relation to the structure / *Chen Po-Hsiu, D. D. L. Chung //* Carbon. — 2014. — Vol. 77. — P. 538–550.

4. **Yong-Li, Yuan**. Experimental Study of Heat Performance on Ceiling Radiant Cooling Panel / Yuan Yong-Li, Zhou Xiang, Zhang Xu // Proc. Engineering. — 2015. — Vol. 121. — P. 2176–2183.

5. *Wilkins, C. K.* Cool ceiling system. A European airconditioning alternative / *C. K. Wilkins, R. Kosonen //* ASHRAE J. — 1992. — Vol. 39. No. 4. — pp. 41–45.

6. **Авдеев, В. В.** Синтез соединений внедрения графита с HNO₃ / В. В. Авдеев, Н. В. Сорокина, О. А. Тверезовская [и др.] // Вестник Московского университета. — 1999. — Т. 40, № 6. — С. 422-425. 7. *Bulgakov, B.* Synthesis and characterization of cured allyl/propargyl ether novolac resins / *B. Bulgakov, D. Kalugin, A. Babkin* [et al.] // J. Chem. Eng. — 2013. — Vol. 7. — P. 1131–1135.

8. **Bulgakov**, **B**. Propargylated novolac resins for fibrereinforced plastics: processing aspects / *B*. *Bulgakov*, *D*. *Kalugin*, *A*. *Babkin* [et al.] // Can. J. Chem. Eng. — 2015. — Vol. 94, № 1. — P. 46–52.

9. **Филимонов, С. В.** Теплофизические свойства высокопористых монолитов на основе пенографита / *С. В. Филимонов, Н. Е. Сорокина, Н. В. Ященко* [и др.] // Неорганические материалы. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 352–358.

10. **Yang, Leng.** Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite / *Leng Yang, Gu Jialin, Cao Wenquan, Zhang Tong-Yi* // Carbon. — 1998. — Vol. 36, № 7/8. — P. 875–881.

Получено 09.08.16 © М. С. Манылов, С. В. Филимонов, О. Н. Шорникова, А. П. Малахо, В. В. Авдеев, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

