



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

для служебного пользования ЭКЗ №

(19) **SU** (11) **1619638 A2**

(51) **С 01 В 31/04**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПАТЕНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(61) 1566659
(21) 4717293/26
(22) 07.07.89
(71) Институт химии поверхности АН УССР
(72) А.В. Мележик, И.В. Монахов и А.А. Чуйко
(53) 661.666.2 (08.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1566659, кл. С 01 В 31/04, 1988 (непублик.).

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОЧЕШУЙЧАТОГО ГРАФИТА

(57) Изобретение относится к химической технологии дисперсных наполнителей ком-

2

позиционных материалов, а именно графитовых наполнителей с высоким коэффициентом формы частиц. Изобретение является дополнительным к авт св № 1566659 и позволяет увеличить диспергируемость сухого продукта в органических средах. Микрочешуйчатый графит, полученный по основному изобретению, промывают неполярным органическим растворителем, затем образуют органилборатом при содержании органилбората от 0,05 до 0,9 мас.ч. на 1 мас.ч. графита. Полученный продукт имеет в среднем на 40% большую диспергируемость в неполярных и малополярных органических средах. 1 табл.

Изобретение относится к химической технологии дисперсных наполнителей композиционных материалов, конкретно к технологии получения графитового наполнителя с высоким коэффициентом формы частиц (отношением длины или диаметра чешуек к толщине), до 10^2 – 10^3 , и является усовершенствованием известного способа, описанного в авторском свидетельстве № 1566659.

Цель – улучшение диспергируемости сухого продукта в органических средах.

В коническую колбу емкостью 1,5 л помещают 100 г 30%-ного раствора пероксодисульфата аммония в безводной серной кислоте, добавляют 10 г графита и перемешивают до образования однородной суспензии. Через 10 мин колбу с образовавшимся пероксодисульфатным соединением графита, которое уже начинало расширяться, помещают на 20 мин в сушильный шкаф с температурой 100°C. Полученную объем-

ную массу расширенного соединения графита, состоящую из чересовидных частиц серо-зеленого цвета, диспергируют порциями по 5 г с помощью диспергатора, представляющего собой стеклянный цилиндрический сосуд с внутренним диаметром 20 мм, в который сверху входит вращающийся (900 об/мин) тефлоновый ротор диаметром 19,6 мм и длиной 45 мм. По мере погружения ротора расширенная масса выдавливается вверх и диспергируется, проходя через зазор между ротором и стенками сосуда. В результате диспергирования получают дисперсное соединение графита в виде густой пасты перламутрово-синего цвета, состоящей из микрочешуек соединений графита и серной кислоты. Эту пасту суспендируют в воде, в результате чего происходит гидролитическое отщепление внедренных в графит сульфатных групп и цвет суспензии переходит в черный. Продукт отфильтровывают, промывают водой, затем

№ SU (11) 1619638 A2

для ускорения удаления следов кислоты замачивают в водном растворе аммиака и снова промывают водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Получают суспензию дисперсного графита, состоящего из микрочешуек удлиненной формы — микрочешуйчатый графит (МЧГ).

Обработку МЧГ модифицирующим реагентом проводят следующим образом.

Суспензию МЧГ, полученную, как описано выше, отфильтровывают, промывают на фильтре ацетоном, затем неполярным органическим растворителем (например, бензол, толуол, ксилол, диоксан).

Смешивают МЧГ с органилборатом в среде неполярного органического растворителя, доводят до кипения. После охлаждения отфильтровывают полученный модифицированный МЧГ, промывают его гексаном и высушивают 2 ч при 100°C.

Диспергируемость высушенных образцов исходного и модифицированного МЧГ оценивают по величине оптической плотности суспензии МЧГ в неполярном растворителе. Известно, что для суспензий или аэрозолей с одинаковой массовой концентрацией оптическая плотность тем больше, чем меньше размер частиц. В случае МЧГ установлена линейная зависимость между значениями оптической плотности и концентрации, что дает возможность использовать в качестве критерия диспергируемости величину коэффициента поглощения $K_{\text{погл}}$, определяемого как отношение оптической плотности суспензии к массовой концентрации МЧГ (г/л) при толщине кюветы 1 см.

Предварительным экспериментом — методом седиментации — установлено, что водно-аммиачная суспензия МЧГ содержит практически неагрегированные микрочешуйки. Поэтому в качестве характеристики диспергируемости МЧГ в неполярных и малополярных органических растворителях применяют отношение коэффициента поглощения исследуемой суспензии к коэффициенту поглощения водно-аммиачной суспензии МЧГ. Поскольку наибольшая величина $K_{\text{погл}}$ 6,00 л/г · см наблюдалась для водно-аммиачной суспензии исходного МЧГ, где агрегация не имеет места, отношение $K_{\text{водн}}/K_{\text{орг}}$ можно рассматривать как меру агрегированности микрочешуек в данном органическом растворителе.

Для определения оптических плотностей суспензий навеску МЧГ астрихивают в мерной колбе емкостью 250 мл в течение 10 мин с 200 мл растворителя, после чего доводят до объема 250 мл, тщательно перемешивают и быстро измеряют оптическую плотность полученной суспензии. Экспериментальная

проверка оптической плотности суспензии МЧГ при различных длинах волн показывает, что в интервале длин волн 440–540 нм $K_{\text{погл}}$ имеет постоянное значение. Во всех последующих опытах измерения осуществляют при длине волны 440 нм.

Пример 1. 100 мл водной суспензии МЧГ, полученной согласно основному изобретению, с содержанием сухого вещества 2 г отфильтровывают, промывают на фильтре пять раз ацетоном, затем два раза неполярным органическим растворителем (толуолом). Осадок суспензируют в толуоле (общий объем суспензии 100 мл).

В колбочку емкостью 50 мл помещают 20 мл суспензии с 0,4 г МЧГ в толуоле и прибавляют 5 мл раствора трифенилбората в толуоле с концентрацией 0,8 г/л. При этом на 1 мас.ч. графита приходится 0,01 мас.ч. трифенилбората. Присоединяют обратный холодильник, нагревают до кипения. После охлаждения отфильтровывают, промывают гексаном и сушат. Полученный продукт характеризуется величинами $K_{\text{водн}}/K_{\text{орг}} = 1,5$ в толуоле и 2,8 в изоктане.

Примеры 2–8. Осуществляют так же, как пример 1, за исключением того, что изменяют введенное количество трифенилбората. В таблице приведены количества трифенилбората и величины $K_{\text{водн}}/K_{\text{орг}}$ для полученных образцов модифицированного МЧГ. В пределах заявляемого интервала (примеры 2–7) поставленная цель достигается, величины $K_{\text{водн}}/K_{\text{орг}}$ меньше чем для прототипа (пример 18), а следовательно, диспергируемость лучше. Если вводят меньше чем 0,05 мас.ч. трифенилбората на 1 мас.ч. графита, то величина $K_{\text{водн}}/K_{\text{орг}}$ полученного образца (пример 1) совпадает с прототипом, т.е. поставленная цель не достигается. Введение модификатора больше заявляемого предела (пример 8) не приводит к заметному улучшению и, следовательно, не рационально, так как приводит к излишней затрате модификатора.

Примеры 9–11. Осуществляют так же как в примере 1, но в качестве модификатора используют триметилборат. Причем на 1 мас.ч. МЧГ берут 0,05; 0,6; 0,8 мас.ч. триметилбората (примеры 9, 10 и 11 соответственно). Соотношение $K_{\text{водн}}/K_{\text{орг}}$ в толуоле и изоктане ниже, чем для прототипа, т.е. поставленная цель достигается.

Примеры 12–14. В них показано влияние модификатора трибутилбората, а в примерах 15–17 — триметоксибороксина. В заявленном интервале поставленная цель достигается.

Пример 18. В нем приведены данные по диспергируемости МЧГ, полученного по

способу-прототипу, переведенного в толуольную суспензию и высушенного, как описано выше, но без обработки органилборатом.

Результаты примеров приведены в таблице.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет получить МЧГ, характеризующийся улучшенной диспергируемостью в органических средах.

Формула изобретения

Способ получения микрочешуйчатого графита по авт.св. № 1566659, отличающийся тем, что, с целью улучшения диспергируемости сухого продукта в органических средах, микрочешуйчатый графит дополнительно промывают органическим растворителем и обрабатывают органилборатом в количестве 0,05–0,8 мас.ч. на 1 мас.ч. графита.

Пример	Модифицирующий реагент	Введено модификатора из расчета на 1 мас.ч. графита, мас.ч.	Кводн/Корг	
			в толуоле	в изооктане
1	Трифенилборат	0,01	1,5	2,8
2	То же	0,05	1,4	2,6
3	—	0,1	1,4	1,9
4	—	0,2	1,3	1,9
5	—	0,4	1,2	1,8
6	—	0,6	1,2	1,7
7	—	0,8	1,2	1,7
8	—	1,0	1,2	1,6
9	Триметилборат	0,05	1,4	1,7
10	То же	0,6	1,2	1,7
11	—	0,8	1,2	1,7
12	Трибутилборат	0,05	1,4	1,8
13	То же	0,6	1,3	1,8
14	—	0,8	1,3	1,5
15	Триметоксибороксин	0,05	1,3	2,5
16	То же	0,6	1,2	1,6
17	—	0,8	1,3	1,6
18	Способ-прототип	—	1,5	2,8

Редактор Л.Курасова

Составитель Н.Ярмолук
Техред М.Моргентал

Корректор Л.Пилипенко

Заказ 126/ДСП

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

