



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49370 (13) A

(51) 6 C01B31/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГРАФІТУ, ЩО ТЕРМОРОЗШИРЮЄТЬСЯ

1

2

(21) 2001117978

(22) 22 11 2001

(24) 16 09 2002

(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р

(72) Ярошенко Олександр Павлович, Савоськін Михайло Віталійович, Магазинський Олександр Миколайович, Шологон Віктор Іванович, Панченко Борис Васильович

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ІМ Л.М. ЛИТВИНЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином хромового ангідриду, концентрованою сірчаною кислотою, подальшу обробку окисненого графіту водою у стаціонарному, а потім у динамічному режимах та сушіння промитого водою окисненого графіту, який відрізняється тим, що сухий продукт додатково оброблюють полівінілацетатом у кількості до 10 вагових частин на 100 вагових частин сухого окисненого графіту

Винахід відноситься до технології одержання сполук інтеркалювання графіту акцепторного типу, які є здатними до спучення (термічного розширення) при нагріванні. Більш конкретно винахід відноситься до способу одержання сполук інтеркалювання графіту з сірчаною кислотою - залишкових бісульфатів графіту, які є здатними до термічного розширення при нагріванні. Одержані згідно пропонуваному способу продукти можуть бути використані у галузі протипожежного захисту, зокрема, у складі вогнезахисних фарб, покриттів, мастик, замазок та інших вогнезахисних матеріалів, що спучуються. Продукти можуть бути також використані для вогнезахисту горючих полімерних матеріалів, а також у якості компоненту матеріалів, які спучуються при нагріванні та використовуються у металургійному виробництві. Одержувані за пропонуванним способом продукти можуть бути використані для виробництва спученого графіту та гнучкого графіту з нього. Вони можуть бути також використані для одержання спучених графітових сорбентів, призначених для видалення нафти та нафтопродуктів з поверхні води.

Є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає послідовну обробку порошку природного графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50%мас, концентрованою сірчаною кислотою, промивку окисненого графіту водою у динамічному режимі на вакуумному фільтрі та сушку кінцевого продукту при 100-110°C до постійної ваги [1]. Відомий спосіб

[1] характеризується високою економічністю та технологічністю, які обумовлені тим, що для обробки графіту інтеркалюючий розчин (водний розчин хромового ангідриду та концентрована сірчана кислота) використовують у кількості, яка забезпечує його повне утримання на поверхні часток графіту та викликає утворення у реакційній масі вільної рідкої фази. Недоліком цього відомого способу є те, що одержувані при його реалізації продукти мають коефіцієнт спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання ( $K_{c900уд}$ ) не більш ніж 180см<sup>3</sup>/г та коефіцієнт спучення при 900°C в лінійному режимі нагрівання ( $K_{c900лш}$ ) не більш ніж 115см<sup>3</sup>/г.

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [2], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [2] включає послідовну обробку порошку природного графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією хромового ангідриду 50%мас протягом 10хв, концентрованою сірчаною кислотою протягом 10 хв, додавання у реакційну масу води, витримання одержаної суміші у стаціонарному стані (без перемішування) на протязі 24год, промивку окисненого графіту водою у динамічному режимі на вакуумному фільтрі до рН промивних вод 6-7 та сушку промитого водою окисненого графіту при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас. Спосіб-прототип [2] зберігає високу економічність та технологічність відомого способу [1] та дозволяє одержати

(13) A

(11) 49370

(19) UA

ржувати продукти з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання у діапазоні від 200 до 380 см<sup>3</sup>/г та з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання у діапазоні від 120 до 250 см<sup>3</sup>/г

Основним недоліком способу-прототипу [2] є неможливість одержання продуктів з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання, що виходять за верхні межі вказаних діапазонів. Однак для більш ефективного використання графітів, що спучуються при нагріванні, у протипожежній обороні та інших галузях необхідно мати більш високі значення вказаних параметрів [3-5]

В основу способу, що пропонується, покладено задачу одержання графіту, що терморозширюється, зі значеннями коефіцієнту спучення при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання, які перевищують значення вказаних параметрів для продуктів одержуваних за відомим способом-прототипом [2] максимально у 1,32 та 1,8 рази, відповідно

Задача, поставлена у способі, що пропонується, вирішується за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [2], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту 50%мас водним розчином хромового ангідриду та концентрованою сірчаною кислотою в умовах, які виключають утворення у

реакційній масі вільної рідкої фази, додавання у реакційну масу, яка містить окислений графіт та відпрацьований інтеркалюючий розчин, води та витримування одержаної суміші у стаціонарних умовах (без перемішування) на протязі 24 год, видалення твердої фази на фільтрі, промивку твердого продукту водою на фільтрі до рН промивних вод 6-7 та сушку при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас, сухий продукт додатково оброблюють полівінілацетатом у вигляді його водної дисперсії, яку беруть у кількості до 10 вагових частин (у розрахунку на суху речовину) на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту (далі - окисленого графіту), та сушать одержану суміш до постійної ваги

Істотною відмінною способу, що заявляється, від способу-прототипу [2] є додаткова обробка окисленого графіту полівінілацетатом

Реалізація способу, що заявляється, дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, який характеризується значеннями коефіцієнту спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання ( $K_{c900ud}$ ) до 500 см<sup>3</sup>/г, тобто до 1,32 рази вище максимального значення цього параметру для продуктів, які одержують за способом-прототипом [2], що забезпечує досягнення технічного ефекту винаходу, що заявляється, за вказаним параметром. Досягнення технічного ефекту винаходу, що заявляється, також забезпечується й по параметру коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання значення вказаного параметру становлять до 450 см<sup>3</sup>/г, що до 1,8 рази вище, ніж максимальне значення для продуктів, одержаних за способом-прототипом [2]. Обробка окисленого графіту додатковим реагентом - полівінілацетатом у вигляді його водної дисперсії є простим змішу-

ванням двох компонентів, не потребує значних витрат часу та використання спеціального технологічного обладнання

Таким чином, технічні ефекти, що досягаються при реалізації пропонованого винаходу, повністю вирішують задачі, які покладено у його основу

Експериментальним шляхом визначено, що витрати полівінілацетату (у розрахунку на суху речовину), який використовують для обробки окисленого графіту, не повинні перевищувати 10 вагових частин на 100 вагових частин окисленого графіту. Збільшення витрат полівінілацетату у діапазоні від 0 до 10 вагових частин на 100 вагових частин окисленого графіту веде до лінійного зростання коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється. Максимальне підвищення коефіцієнту спучення при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання становить у 1,32 та 1,8 рази, відповідно, що забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу за вказаними параметрами. Збільшення витрат полівінілацетату більш ніж 10 вагових частин на 100 вагових частин окисленого графіту є недоцільним, оскільки викликає різке зниження значень коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється, при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання проти значень, що досягаються

Результати, що одержано при реалізації пропонованого винаходу, можна пояснити наступним чином. У результаті обробки окисленого графіту додатковим реагентом - полівінілацетатом - утворюється компаунд, у якому кожна частка окисленого графіту покрита полівінілацетатною оболонкою. При нагріванні такого компаунду відбувається займання та подальше повне спалювання полімерної оболонки, в результаті чого виділяється додаткова кількість тепла. При цьому нагрівання кожної частки окисленого графіту здійснюється як за рахунок тепла, яке підводиться до неї від зовнішнього нагрівача, так і за рахунок додаткового тепла, яке виділяється безпосередньо навколо частки окисленого графіту за рахунок спалювання оболонки з полівінілацетату. Наслідком такого режиму підведення тепла є збільшення швидкості нагрівання часток окисленого графіту, що, у свою чергу, веде до істотного збільшення коефіцієнту спучення продукту

Для реалізації пропонованого способу використовували природний лускатий графіт марки ГТ-1 за Держстандартом СРСР 4596-75 виробництва Звільєвського графітового комбінату (Україна), концентровану сірчану кислоту кваліфікації «хч» з концентрацією 95,8%мас ( $d=1,835\text{ г/см}^3$ ) за Держстандартом СРСР 4204-77, хромовий ангідрид марки А кваліфікації «технічний» за Держстандартом СРСР 2248-77. Водяні розчини хромового ангідриду з концентрацією 50%мас ( $d=1,5\text{ г/см}^3$ ) готували шляхом розчинення наважок хромового ангідриду у дистильованій воді. Для обробки окисленого графіту використовували воду з мережі побутового водопостачання з температурою (20±5)°C. Для обробки окисленого графіту використовували водну дисперсію полівінілацетату марки ПВА-М за ТУ 6-05761672 виробництва Северодонецького заводу «Полімерпобутхім» «Об'єднання Азот». Вміст

полівінілацетату у складі дисперсії ПВА-М визначали за методикою, аналогічно наведений у Держстандарті СРСР 18982-80, шляхом нагрівання наважок полівінілацетатної дисперсії у сушильній шафі при 105°C протягом 15хв. Експериментальне встановлено, що вміст полівінілацетату у складі дисперсії ПВА-М, що використовували, становить 33,39%мас.

Синтез окисленого графту здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300см<sup>3</sup>, який обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю 100±10хв<sup>-1</sup>. Для перемішування реакційної маси використовували універсальний лабораторний змішувач MPW 309. Завантаження вихідного графту у всіх випадках було постійним й становило 25г. Опісля завантаження графту у реактор починали перемішування та додавали до графту визначену кількість водного розчину хромового ангідриду. Через 10хв перемішування у реакційну масу додавали визначену кількість концентрованої сірчаної кислоти та продовжували перемішування реакційної маси ще протягом 10хв. Потім перемішування припиняли, вводили у реактор 200см<sup>3</sup> води та усереднювали отриману суміш перемішуванням на протязі 1хв. Потім вміст реактору переносили у скляний стакан, змиваючи суспензію водою (300см<sup>3</sup>). Одержану суміш окисленого графту з водою залишали у стаціонарному стані (без перемішування) на 24год. Потім тверду фазу відфільтровували на паперовому фільтрі у вакуумі водострумного насосу з використанням лімки Бюхнера та колби Бунзена. Опісля цього промивали окислений графіт на фільтрі з використанням 2дм<sup>3</sup> води. Промитий водою окислений графіт сушили у лабораторній шафі до вологості не більш ніж 1,0%мас.

Додаткову обробку окисленого графту дисперсією ПВА-М здійснювали у тій же установці, де вели окислення графту. Завантаження окисленого графту у реактор у всіх випадках було постійним й становило 25г. У реактор завантажували наважки окисленого графту та дисперсії ПВА-М й усереднювали одержану суміш перемішуванням на протязі 10хв. Одержані суміші переносили у чашки Петрі та витримували їх у сушильній шафі при 105°C протягом 15хв.

Коефіцієнт спучення ( $K_c$ ) продуктів, що одержано за пропонуваним способом та за способом-прототипом [2], у режимі теплового удару при 900°C ( $K_c^{900\text{уд}}$ ) визначали наступним чином. У розігріту до температури 900°C муфельну піч (СНОЛ 1,6 2,5 1/9-13) встановлювали кювету з нержавіючої сталі місткістю 150см<sup>3</sup>. Наважку продукту масою  $m=(0,2-0,3)\text{г}$  вносили у розігріту кювету, встановлену у печі, й тримали там до повного спучення протягом 60с. У результаті нагрівання у режимі теплового удару відбувалося спучення продукту. Кювету з одержаним спученим графітом виймали з печі, обережно переносили й вміст у скляний вимірвальний циліндр й вимірювали об'єм ( $V, \text{см}^3$ ), зайнятий спученим графітом. Значення коефіцієнту спучення визначали з співвідношення  $K_c^{900\text{уд}}=V/(m\alpha)$  (де  $\alpha$  - частина окисленого графту у його суміші з полівінілацетатом) як середнє ариф-

метичне з трьох паралельних вимірювань. Допустима розбіжність між паралельними визначеннями параметру  $K_c^{900\text{уд}}$  становила 5 %. Визначення коефіцієнту спучення одержаних продуктів при 900°C у лінійному режимі нагрівання ( $K_c^{900\text{ліній}}$ ) проводили аналогічним шляхом, але наважку вносили у холодну кювету й потім витримували її у муфельній печі при 900°C протягом 2хв.

Винахід далі ілюструється прикладами.

Приклад 1 (порівняльний, за способом-прототипом [2])

У реактор завантажують 25 г природного лускатого графту, вмикають перемішування та додають 3см<sup>3</sup> (12см<sup>3</sup> на 100г вихідного графту) водного розчину хромового ангідриду з концентрацією 50%мас. Через 10хв у реактор додають 8см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти (32см<sup>3</sup> на 100г вихідного графту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200см<sup>3</sup> води та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Опісля цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300см<sup>3</sup> води. Вміст стакану залишають на 24год у стаціонарному стані (без перемішування). Потім твердий залишок відфільтровують на паперовому фільтрі та промивають його 2дм<sup>3</sup> води. Окислений графіт сушать у сушильній шафі при 100-110°C до вологості 0,5%мас. Одержують графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання 250см<sup>3</sup>/г та з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання 160см<sup>3</sup>/г.

Приклади 2-6 (порівняльні, за способом-прототипом [2])

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 1, але при цьому варіюють кількість водного розчину хромового ангідриду та концентрованої сірчаної кислоти. Витрати реагентів (водного розчину хромового ангідриду та концентрованої сірчаної кислоти) та характеристики одержаних продуктів наведено у табл. 1.

Приклад 7

У реактор завантажують 25г природного лускатого графту, вмикають перемішування та додають 3см<sup>3</sup> (12см<sup>3</sup> на 100г вихідного графту) водного розчину хромового ангідриду з концентрацією 50%мас. Через 10хв у реактор додають 8см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти (32см<sup>3</sup> на 100г вихідного графту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200см<sup>3</sup> води та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Опісля цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300см<sup>3</sup> води. Вміст стакану залишають на 24год у стаціонарному стані (без перемішування). Потім твердий залишок відфільтровують на паперовому фільтрі та промивають його 2дм<sup>3</sup> води. Промитий водою окислений графіт сушать у сушильній шафі при 100-110°C до вологості 0,5%мас. До 25г одержаного окисленого графту додають 1,6г дисперсії ПВА-М (2,14 вагових частин сухого полівінілацетату на 100 вагових частин окисленого графту), усереднюють одержану суміш шляхом перемішування в лабораторному змішувачі протягом 10хв та потім сушать її при

105°C протягом 15хв. Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено у табл

2

Таблиця 1

Характеристики графіту, що терморозширюється, який одержано за способом-прототипом [2]

№ прикладу	Витрати реагентів на стадії окислення графіту, см <sup>3</sup> /100г графіту		K <sub>c</sub> <sup>900</sup> , см <sup>3</sup> /г, ударний режим нагрівання	K <sub>c</sub> <sup>900</sup> , см <sup>3</sup> /г, лінійний режим нагрівання
	CrO <sub>3</sub> <sup>(a)</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>(b)</sup>		
1	12	32	250	160
2	12	28	200	120
3	12	40	265	170
4	10	40	200	120
5	10	44	229	147
6	18	44	380	250

<sup>(a)</sup> Водний розчин з концентрацією CrO<sub>3</sub> 50%мас  
<sup>(b)</sup> Сірчана кислота з концентрацією 95,8%мас

#### Приклади 8-12

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 7, але при цьому варіюють кількість дисперсії ПВА-М, яку використовують для обробки окисленого графіту. Характеристики одержаних графітів, що терморозширюються, наведено у табл 2

#### Приклад 13

До 25г окисленого графіту, який одержано у

прикладі 2, додають 7,49г дисперсії ПВА-М (10 вагових частин сухого полівінілацетату на 100 вагових частин окисленого графіту), усереднюють одержану суміш перемішуванням у лабораторному змішувачі протягом 10хв та потім сушать її при 105°C протягом 15хв. Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено у табл 3

Таблиця 2

Порівняння характеристик графіту, що терморозширюється, який одержано за пропонованим способом (приклади 7-12) та за способом-прототипом [2] (приклад 1)

№ прикладу	Витрати сухого полівінілацетату (вагові частини на 100 вагових частин окисленого графіту)	K <sub>c</sub> <sup>900</sup> , см <sup>3</sup> /г, ударний режим нагрівання <sup>(a)</sup>	K <sub>c</sub> <sup>900</sup> , см <sup>3</sup> /г, лінійний режим нагрівання <sup>(a)</sup>
1	0 <sup>(b)</sup>	250	160
7	2,14	303	187
8	3,09	305	195
9	4,03	308	205
10	6,85	320	245
11	10,00 <sup>(b)</sup>	330	288
12	12,11 <sup>(r)</sup>	270	232

<sup>(a)</sup> Значення коефіцієнту спучення визначено у розрахунку на вагу окисленого графіту, який знаходиться у 1г його суміші з полівінілацетатом,  
<sup>(b)</sup> За способом-прототипом [2], (в Гранично припустима витрата полівінілацетату,  
<sup>(r)</sup> Поза межню витрати полівінілацетату

Порівняння даних, які наведено у табл 2, показує, що додаткова обробка окисленого графіту дисперсією ПВА-М у кількості до 10 вагових частин (у розрахунку на суху речовину) на 100 вагових частин окисленого графіту (порівняння даних прикладу 1 та прикладів 7-11) веде до зростання коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється, при 900°C у ударному та лінійному режимах нагрівання максимально у 1,32 та 1,8 рази, відповідно, що забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу за вказаними параметрами. Дані для зразка графіту, що терморозширюється, який одержано у прикладі 12 (при поза межній витраті полівінілацетату), ілюструють недоцільність використання полівінілацетату у кількості більш чим 10 вагових частин на 100 вагових

частин окисленого графіту

#### Приклад 14

До 25г окисленого графіту, який одержано у прикладі 3, додають 7,49г дисперсії ПВА-М (10 вагових частин сухого полівінілацетату на 100 вагових частин окисленого графіту), усереднюють одержану суміш перемішуванням у лабораторному змішувачі протягом 10хв та потім сушать її при 105°C протягом 15хв. Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено у табл 3

#### Приклад 15

До 25г окисленого графіту, який одержано у прикладі 4, додають 7,49г дисперсії ПВА-М (10 вагових частин сухого полівінілацетату на 100 вагових частин окисленого графіту), усереднюють

одержану суміш перемішуванням у лабораторному змішувачі протягом 10хв та потім сушать її при 105°C протягом 15хв. Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено у табл 3

#### Приклад 16

До 25г окисненого графіту, який одержано у прикладі 5, додають 7,49г дисперсії ПВА-М (10 вагових частин сухого полівінілацетату на 100 вагових частин окисненого графіту), усереднюють одержану суміш перемішуванням у лабораторному змішувачі протягом 10хв та потім сушать її при 105°C протягом 15хв. Характеристики одержаного

графіту, що терморозширюється, наведено у табл 3

#### Приклад 17

До 25г окисненого графіту, який одержано у прикладі 6, додають 7,49г дисперсії ПВА-М (10 вагових частин сухого полівінілацетату на 100 вагових частин окисненого графіту), усереднюють одержану суміш перемішуванням у лабораторному змішувачі протягом 10хв та потім сушать її при 105°C протягом 15хв. Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено у табл 3

Таблиця 3

Характеристики графіту, що терморозширюється, який одержано за пропонованим способом

№ прикладу	Витрати сухого полівінілацетату (вагові частини на 100 вагових частин окисненого графіту)	$K_c^{900}$ , см <sup>3</sup> /г, ударний режим нагрівання <sup>(а)</sup>	$K_c^{900}$ , см <sup>3</sup> /г, лінійний режим нагрівання <sup>(а)</sup>
13	10	264	216
14	10	350	306
15	10	264	216
16	10	302	265
17	10	500	450

<sup>(а)</sup> Значення коефіцієнту спучення визначено у розрахунку на вагу окисненого графіту, який знаходиться у 1г його суміші з вінілацетатом

Порівняння даних, які наведено у табл 2-3, показує, що додаткова обробка окисненого графіту полівінілацетатом, який взято у кількості до 10 вагових частин на 100 вагових частин окисненого графіту, дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у ударному режимі нагрівання до 500см<sup>3</sup>/г та з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання до 450см<sup>3</sup>/г

#### Джерела інформації

1 Пат. 20513 А Україна, МПК6 С 01 В/31/04 Спосіб одержання сполуки, що терморозширюється, на основі графіту /О.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, М.В. Савоськін, В.О. Кучеренко, О.А. Серпінко (ІНФОВ НАН України), Заявл. 01.03.95, №95030972, Опубл. 27.02.98

2 Пат. 21167 А Україна, МПК6 С 01 В/3 1/04

Спосіб одержання графіту, що терморозширюється /О.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, В.О. Кучеренко, О.А. Серпінко, С.Б. Любчик, В.Д. Кассов (ІНФОВ НАН України), Заявл. 15.02.93, №93050430, Опубл. 27.02.98 (Прототип)

3 Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита //Ж. прикл. химии, 1994, Т. 67, №2 С 204-211

4 Toyoda M., Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution //Carbon, 2000, V. 38, № 2 P 199-210

5 Reynolds R.A., Greinke R.A. Influence of expansion volume of intercalated graphite on tensile properties of flexible graphite //Carbon, 2001, V. 39, №3 P 479-481

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71