

# МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ОРГАНОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Иванов А.В.<sup>1</sup>, Максимова Н.В.<sup>1</sup>, Авдеев В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия  
key700@mail.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) и материалы на его основе могут использоваться в качестве сорбентов нефти с водной поверхности, уплотнителей и барьерных слоев для жидких сред. ТРГ получают путем интеркалирования графита сильными кислотами Бренстеда ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в присутствии окислителей ( $\text{KCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), последующей промывки водой с образованием окисленного графита (ОГ), содержащего большое количество кислородных функциональных групп, и термообработки полученного ОГ при высокой температуре на воздухе [1]. Ввиду особенностей получения ТРГ, материалы на его основе содержат некоторое количество остаточных кислородных групп, которые сохраняются в структуре ТРГ, после термообработки ОГ. Данные группы приводят к увеличению гидрофильности материалов и повышению их водопоглощения [2]. Это негативно сказывается на эксплуатационных свойствах материалов из ТРГ, так как снижает селективность сорбции нефти в присутствии воды при использовании в качестве сорбента и снижает герметичность по отношению к водным средам и парам воды при использовании в качестве герметизирующего или барьерного материала. Одним из способов повышения гидрофобности материалов являются модификации поверхности при помощи силанов с органическими заместителями [3]. Таким образом, целью работы стало повышение гидрофобности материалов на основе ТРГ путем нанесения функциональных покрытий на основе органозамещенных силоксанов. Данные силоксаны являются продуктами гидролиза и конденсации органозамещенных силанов ( $\text{Cl}_2\text{SiR}_2$ ), которые приводят к образованию полисилоксановой цепи  $[-\text{SiR}_2-\text{O}-]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ). Данные силоксаны конденсируются на остаточных кислородных группах ТРГ, а гидрофобные фенильные и метильные заместители в их составе приводят к уменьшению смачиваемости водой материала на основе ТРГ (рис. 1).

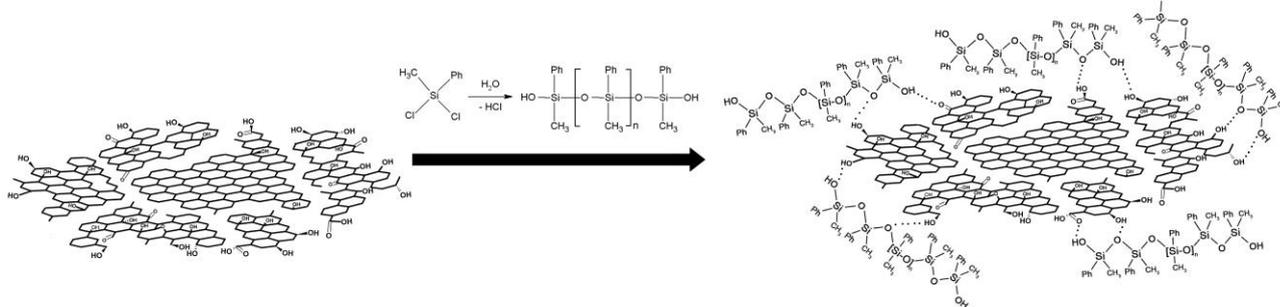


Рис. 1. Схема модификации материалов из терморасширенного графита полисилоксаном на основе дихлорметилфенилсилана.

В качестве исходной матрицы для модификации были выбраны материалы из ТРГ, полученные на основе бисульфата и нитрата графита. Бисульфат графита был получен путем взаимодействия природного графита (чистота 99,9 %, преимущественный размер фракции 200-300 мкм) с 96 % серной кислотой в присутствии дихромата калия. Нитрат графита был получен путем анодного переокисления графита в 60 % азотной кислоте, используемой в качестве электролита, при  $Q = 500$  мА·ч/г. Полученные интеркалированные соединения графита подвергались промывке водой с образованием окисленного графита.

Один тип модификации проводился на стадии получения ОГ. Готовился раствор дихлорметилфенилсилана ( $\text{Cl}_2\text{SiMePh}$ ) в изопропиловом спирте, после чего к нему добавлялся водный раствор аммиака, который инициировал процесс гидролиза-конденсации силана с образованием полисилоксана. После этого к раствору добавлялся ОГ и пропитывался данным раствором в течение суток. В ходе данной пропитки образующийся полисилоксан конденсировался с кислородными группами ОГ. После пропитки ОГ высушивался и подвергался термообработке при температурах 300-500 °С с образованием

ТРГ (Образцы NG-300 и BG-500 – спрессованный материал из ТРГ на основе нитрата и бисульфата графита с температурой получения ТРГ – 300 и 500 °С; NG-300-SiMePh и BG-500-SiMePh – соответствующие модифицированные материалы). Второй тип модификации включал пропитку в аналогичном растворе спрессованного материала из ТРГ, полученного при 800 °С, при этом полисилоксан конденсировался непосредственно с остаточными кислородными группами ТРГ. После пропитки покрытие высушивалось при 300 °С (Образцы NG-800 и BG-800 – спрессованный материал из ТРГ на основе нитрата и бисульфата графита с температурой получения ТРГ – 800 °С; NG-800-SiMePh(300) и BG-800-SiMePh(300) – соответствующие модифицированные материалы).

Для всех полученных материалов были измерены контактные динамические углы смачивания водой, глицерином, формамидом и октаном. Угол смачивания водой немодифицированных материалов составлял менее 60°, что указывает на высокую гидрофильность их поверхности, которая связана с присутствием остаточных гидрофильных кислородных групп в структуре ТРГ. При модификации материалов полисилоксаном с органическими заместителями угол смачивания материала становится выше 90°, т.е. материал становится гидрофобным. На основе углов смачивания различных жидкостей по методу Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кьельбле были рассчитаны полярная ( $\sigma_s^P$ ) и дисперсионная ( $\sigma_s^D$ ) составляющие свободной энергии поверхности полученных материалов. Заметное снижение полярной составляющей для модифицированных материалов (табл. 1) указывает на снижение способности материала смачиваться полярными жидкостями, в первую очередь водой.

**Табл. 1. Полярные и дисперсионные составляющие энергии поверхности для спрессованного материала из терморасширенного графита, модифицированного полисилоксаном.**

Образец	$\sigma_s^P$ , мН/м	$\sigma_s^D$ , мН/м
NG-300	24,0	18,0
NG-300-SiMePh	5,1	24,2
NG-800	19,8	20,1
NG-800-SiMePh(300)	6,4	24,0
BG-500	21,7	18,9
BG-500-SiMePh	2,8	19,1
BG-800	21,4	18,4
BG-800-SiMePh(300)	2,1	25,1

Следует отметить, что оба типа модификации показывают схожую высокую эффективность. Первый тип может применяться в случае получения ТРГ при относительно низких температурах (300-500 °С), при которых полисилоксан, сконденсированный на поверхности ОГ, не разлагается и остается в составе ТРГ после термообработки. Второй способ лучше подходит для модификации материалов из ТРГ, полученных при высоких температурах: в данном случае покрытие наносится уже после получения ТРГ и материала на его основе. Таким образом, нанесение покрытий на основе полисилоксанов с органическими заместителями на материалы из ТРГ приводит к значительному увеличению их гидрофобности, а следовательно, и улучшению их эксплуатационных характеристик.

1. Ivanov A.V. et al. Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures. // Journal of Materials Science. 2021. V. 56. N 6. P. 4197–4211.

2. Ivanov A.V. et al. Exfoliated graphite for sorption of liquid hydrocarbons from the water surface: Effect of preparation conditions on sorption capacity and water wettability. // Adsorption. 2024. V. 30. P. 755-767.

3. Yang X. et al. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.

*Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности»*