

*Водорастворимый нанокластер углерода, способ его получения и его применения*



## ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ

PATENTS FOR INVENTIONS

---

### **ВОДРАСТВОРИМЫЙ НАНОКЛАСТЕР УГЛЕРОДА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ (Заявка: 2011117848/05)**

### **WATER SOLUBLE CARBON NANOCUSTER, A METHOD TO PRODUCE AND APPLY IT**

---

**Изобретение может быть использовано для модификации углеродных волокон и тканей в качестве модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающего их пластифицирующие и водоредуцирующие свойства.**

**The invention can be used to modify carbon fibers and fabric as a modifier of concrete plasticizers improving plasticizing and water reducing properties of concretes.**

**Ключевые слова:** нанокластер углерода, модификатор пластификаторов к бетонам.

**Key words:** carbon nanocluster, modifier of concrete plasticizers.

## **ВОДРАСТВОРИМЫЙ НАНОКЛАСТЕР УГЛЕРОДА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Изобретение может быть использовано для модификации углеродных волокон и тканей в качестве модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающего их пластифицирующие и водоредуцирующие свойства. Сначала каменноугольную смолу обрабатывают серной кислотой при температуре 60–70°C. Непрореагировавшие ароматические углеводороды последовательно отмывают толуолом и ацетоном, а непрореагировавшую серную кислоту и образовавшиеся ароматические сульфокислоты отмывают водой до рН 6,5–7,0. Полученную массу сушат и методом последовательной промывки толуолом и ацетоном в аппарате Сокслетта удаляют остатки ароматических углеводородов. Затем водой экстрагируют водорастворимую часть в виде водного раствора, содержащего, как полисульфопроизводное нанокластера углерода, так и гидроксильное производное нанокластера углерода, которое осаждают карбонатом или гидроксидом кальция. Отфильтрованный раствор выпаривают на ротационном испарителе до получения сухого целевого продукта – водорастворимого полисульфопроизводного нанокластера углерода, представляющего собой порошок жёлто-коричневого цвета с плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>. Размер кластеров порядка 1–2 нм, молекулярная масса – 2000–3000.

### **Область изобретения**

Настоящее изобретение относится к области химии углерода и в частности к получению новых продуктов на основе каменноугольной смолы и их применениям.

Каменноугольная смола – это продукт коксования (пиролиза) каменного угля. Каменноугольную смолу получают в процессе коксования каменного угля и дальнейшим улавливанием продуктов коксования. Основными компонентами каменноугольной смолы являются многоядерные конденсированные ароматические и гетероциклические соединения, продукты их полимеризации и поликонденсации. Каменноугольная смола представляет собой вязкую черную жидкость с характерным фенольным запахом, плотность 1120–1250 кг/м<sup>3</sup>. Ка-

менноугольная смола является сложной смесью ароматических, гетероциклических соединений и их производных, выкипающих в широких пределах температур. Состав каменноугольной смолы разных заводов однотипен, он мало зависит от состава угля, в большей степени от режима коксования.

Каменноугольная смола применяется главным образом для получения каменноугольных пеков, которые в свою очередь используются для получения электродного кокса, в качестве связующего при брикетировании твердых топлив, как сырье для получения волокон либо как гидроизоляционный материал.

В последнее время нанокластеры углерода находят все большее применение в промышленности. В качестве широко известных углеродных нанокластеров можно указать сажу, фуллерены, нанотрубки, графены.

Фуллероиды – это класс гомологов наноуглерода, имеющих каркасную криволинейную сферическую (фуллерен), каркасную криволинейную несферическую структуру (нанотрубки), луковичную структуру (многослойные фуллерены) и др. Фуллероиды широко исследуются, но их получение на данный момент является преимущественно результатом применения тонких плазменных технологий и весьма дорогостоящим процессом.

Задачей данного изобретения является получение водорастворимых производных нанокластеров углерода альтернативными (химическими) методами, а также исследование продуктов, которые могут быть получены при химической обработке каменноугольной смолы, в частности при ее обработке серной кислотой, и их возможные применения.

Представленный в данном изобретении водорастворимый нанокластер углерода представляет собою мелкодисперсный порошок желто-коричневого цвета с плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ , имеющий размер кластеров порядка  $10\text{--}20 \text{ \AA}$  ( $1\text{--}2 \text{ нм}$ ) с молекулярной массой  $2000\text{--}3000 \text{ АЕМ}$  (АЕМ – атомные единицы массы) и характеризующийся ИК-спектром, изображенным на рис. 1.

К водорастворимым нанокластерам углерода относятся и фуллеренолы (полигидроксигированные фуллерены). Однако фуллеренолы относятся к классу фенолов, а представленный в данном изобретении водорастворимый нанокластер углерода относится к классу сульфокислот. Свойства фенолов и сульфокислот значительно отличаются, как по химическим свойствам, так и по физико-химическим свойствам.

В частности, растворимость фенолов в воде на порядок ниже растворимости в воде сульфокислот. Так, растворимость фуллеренола C<sub>60</sub> не превышает 0,5–1,0 г/л, в то время как растворимость в воде представленного в данном изобретении водорастворимого нанокластера углерода составляет 300м400 г/л, что минимум на 3 порядка больше растворимости фуллеренола.

### Сущность изобретения

Указанная задача решается тем, что предложено водорастворимое полисульфопроизводное нанокластера углерода, представляющее собой растворимый в воде компонент продукта взаимодействия смолы с серной кислотой, а также способ получения водорастворимого полисульфопроизводного нанокластера углерода, при котором каменноугольную смолу обрабатывают серной кислотой, непрореагировавшую кислоту отмывают и затем отделяют компоненты, растворимые в воде.

При осуществлении предложенного способа изменяется структура компонентов смолы, в результате чего образуются частицы, имеющие конденсированную гиперароматическую структуру, содержащие функциональные сульфоновые группы. Серная кислота в данном способе является не только окислителем, но и катализатором гиперциклизации.

Каменноугольная смола содержит компоненты, способные в большом количестве образовывать нанокластеры углерода. Автором изобретения обнаружено, что при обработке каменноугольной смолы серной кислотой образуется продукт, который представляет собой гиперароматический нанокластер углерода, функционизированный сульфогруппами.

Обнаруженный автором гиперароматический водорастворимый нанокластер углерода, являющийся полисульфопроизводным нанокластера углерода, может быть использован для низкотемпературной карбонизации в процессах герметизации различных устройств и при подготовке наполнителей композиционных материалов, а также может быть использован в качестве модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающим их пластифицирующие свойства.

## Подробное описание изобретения

Для осуществления изобретения может быть взята смола любого коксохимического производства. В частности, использовали смолу нижнетагильского и новокузнецкого коксохимических производств.

Для обработки может быть использована серная кислота с концентрацией, по крайней мере, 80%. Нагревание смолы с серной кислотой осуществляют при температуре 60–70°C. Реакция экзотермическая и происходит только за счет саморазогрева при интенсивном перемешивании под вытяжкой. Реакцию заканчивают, когда реакционная смесь сильно густеет, а ее температура снижается до 30–35°C. Остатки непрореагировавших ароматических соединений удаляют путем последовательного отмывания толуолом, ацетоном, а непрореагировавшую серную кислоту и образовавшиеся ароматические сульфокислоты отмывают водой. Полученный водорастворимый компонент может быть выделен экстракцией воды. Параллельно с водорастворимым полисульфопроизводным нанокластера углерода образуется некоторое количество гидроксильного производного нанокластера углерода, которое осаждают из водного раствора в нерастворимый в воде комплекс карбонатом кальция (мелом) или гидроксидом кальция и затем выделяют компонент, растворимый в воде, представляющий собой только полисульфопроизводное нанокластера углерода. После фильтрации раствор, содержащий только полисульфопроизводное нанокластера углерода, упаривают до сухого остатка и получают дисперсный порошок желто-коричневого цвета.

Как обнаружено автором, полученный порошок содержит компонент, растворимый в воде и в некоторых полярных растворителях, в частности в диметилформамиде (ДМФА). Он может быть отделен от остатков ароматических соединений отмывкой толуолом, например, в аппарате Сокслетта. Вклад данного изобретения в уровень техники заключается в том, что из обработанной серной кислотой смолы извлекают особый компонент – водорастворимое полисульфопроизводное нанокластера углерода, для которого обнаружены полезные свойства.

Себестоимость функционально замещенных водорастворимых фуллереновых нанокластеров выше себестоимости водорастворимого нанокластера углерода, полученного методом обработки каменноугольной смолы серной кислотой, минимум на 4 порядка. Из-за высокой себесто-

имости функционально замещенные фуллереновые кластеры получают только в препаративных количествах, и для промышленного использования они не имеют перспективы.

### *Пример 1. Получение продукта*

Отмеряют каменноугольную смолу нижнетагильского производства в количестве 500 мл, помещают ее в кварцевый стакан и заливают 250 мл серной кислоты под вытяжкой при постоянном перемешивании. Реакционная смесь саморазогревается до температуры 60–70°C. Процесс окисления партии смолы проводят в течение 30–40 мин. По окончании процесса полученную массу декантируют и освобождают от остатков кислоты и образовавшихся ароматических сульфокислот, затем отмывание непрореагировавших ароматических углеводородов последовательно осуществляют толуолом и ацетоном, а остатки серной кислоты отмывают водой до достижения уровня активности водородных ионов (рН) 6,5–7,0.

Полученную таким образом массу сушат и помещают в аппарат Сокслетта, и методом последовательной промывки толуолом и ацетоном удаляют остатки ароматических углеводородов, затем водой экстрагируют водорастворимую часть в виде водного раствора, содержащего как полисульфопроизводное нанокластера углерода, так и некоторое количество гидроксильного производного нанокластера. Гидроксильное производное нанокластера осаждают в виде нерастворимого в воде кальциевого комплекса карбонатом кальция. Отфильтрованный раствор выпаривают на ротационном испарителе до получения сухого водорастворимого полисульфопроизводного нанокластера углерода.

### *Пример 2*

Из водорастворимой части в виде водного раствора, содержащего как полисульфопроизводное нанокластера углерода, так и некоторое количество гидроксильного производного нанокластера, полученной в Примере 1, гидроксильное производное нанокластера осаждают в виде нерастворимого в воде кальциевого комплекса гидроксидом кальция. Отфильтрованный раствор выпаривают на ротационном испарителе до получения сухого водорастворимого полисульфопроизводного нанокластера углерода.

Полученный целевой продукт сохраняет свойства растворимости в воде и некоторых полярных растворителях (например, ДМФА) при нагревании до 160°C и выше. При нагревании же до температуры 200°C и выше практически все водорастворимое полисульфопроизводное нанокластера углерода десульфировается до наноуглеродного кластера, и свойство растворимости теряется. Таким образом достигается возможность низкотемпературной карбонизации при заполнении пористых тел и модификации поверхности углеродных волокон и тканей с целью повышения их физико-механических характеристик.

Введение полученного целевого продукта в количестве от 1 до 10 мас. % в состав пластификаторов бетонных смесей повышает эффективность их действия. Так, введение 3 мас. % полученного целевого водорастворимого нанокластера углерода в гиперпластификатор Melflux 1641F позволяет обеспечить переход от показателя удобоукладываемости бетонной смеси П1 до показателя удобоукладываемости П5 при водоцементном отношении 0,27 и количестве пластификатора, не превышающем 0,12 мас. % относительно количества вяжущего. Таким образом, водорастворимое полисульфопроизводное нанокластера углерода по изобретению может применяться в качестве модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающего их пластифицирующие и водоредуцирующие свойства, и согласно изобретению предлагается также новый модификатор пластификаторов к бетонам.

### Формула изобретения

1. Водорастворимое полисульфопроизводное нанокластера углерода, представляющее собой растворимый в диметилформамиде (ДМФА) компонент продукта взаимодействия каменноугольной смолы с серной кислотой.

2. Водорастворимое полисульфопроизводное нанокластера углерода по п. 1, где серная кислота имеет концентрацию, по крайней мере, 80%.

3. Способ получения водорастворимого полисульфопроизводного нанокластера углерода, при котором каменноугольную смолу обрабатывают серной кислотой, непрореагировавшие ароматические углеводороды последовательно отмывают толуолом и ацетоном, а непрореагировавшую серную кислоту и образовавшиеся ароматические сульфокислоты отмывают водой до достижения уровня активности во-

дородных ионов (рН) 6,5–7,0. Полученную таким образом массу сушат и помещают в аппарат Сокслетта и методом последовательной промывки толуолом и ацетоном удаляют остатки ароматических углеводов, затем водой экстрагируют водорастворимую часть в виде водного раствора, содержащего, как полисульфопроизводное нанокластера углерода, так и некоторое количество гидроксильного производного нанокластера, затем гидроксильное производное нанокластера углерода осаждают карбонатом или гидроксидом кальция в виде нерастворимого в воде кальциевого комплекса, и затем отфильтрованный раствор, содержащий только полисульфопроизводное нанокластера углерода, выпаривают на ротационном испарителе до получения сухого водорастворимого полисульфопроизводного нанокластера углерода.

4. Способ по п. 3, при котором обработку смолы серной кислотой осуществляют при температуре 60–70°C.

5. Способ по п. 3, где серная кислота имеет концентрацию, по крайней мере, 80%.

6. Способ по п. 3, при котором отмывание непрореагировавших ароматических углеводов последовательно осуществляют толуолом и ацетоном, а остатки серной кислоты отмывают водой до достижения уровня активности водородных ионов (рН) 6,5–7,0.

7. Способ по п. 3, при котором гидроксильное производное нанокластера углерода осаждают карбонатом кальция (мелом).

8. Способ по п. 3, при котором гидроксильное производное нанокластера углерода осаждают гидроксидом кальция.

9. Способ по п. 3, при котором полисульфопроизводное нанокластера углерода является водорастворимым и растворимым в диметилформамиде (ДМФА).

**Патентообладатель:** *Козеев Александр Алексеевич.*

*Более подробную информацию, включая использованные в описании патента источники информации, можно найти на сайте <http://www.findpatent.ru>*

---

Свои мнения по содержанию данной рубрики редакция просит присылать с пометкой «Рубрика ПАТЕНТЫ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ» по e-mail: [info@nanobuild.ru](mailto:info@nanobuild.ru)