

Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров

© 2020

Щегольков Александр Викторович^{*1,4}, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Комаров Фадей Фадеевич^{2,5}, доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий лабораторией элионики

Парфимович Иван Дмитриевич^{2,6}, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории элионики

Мильчанин Олег Владимирович^{2,7}, старший научный сотрудник лаборатории элионики

Щегольков Алексей Викторович^{1,8}, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Хробак Анастасия Витальевна^{1,9}, магистрант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Семенкова Анастасия Вадимовна^{3,10}, магистрант кафедры «Химические технологии»

¹Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

²Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск (Беларусь)

³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск (Россия)

*E-mail: Energynano@yandex.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8292-8942>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5922-6333>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8300-1070>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1838-3842>

⁹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9732-763X>

¹⁰ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0796-5222>

Аннотация: В технологии электропроводящих полимерных композитов актуальным направлением является применение модификаторов с наноразмерными геометрическими параметрами. Такими материалами являются углеродные нанотрубки, как одностенные, так и многостенные. Использование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в качестве добавок к полимерам позволяет добиваться хороших результатов, связанных с проявлением электропроводности, при невысоких процентных соотношениях вводимых МУНТ. В проводимых исследованиях было рассмотрено 2 разных типа полимеров: эпоксидная смола и силикон. Для модификации использовались многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Для силикона было проведено исследование электропроводности при механических деформациях, а именно при кручении с разными углами закручивания (от 0 до 90°). Рассмотрено влияние МУНТ, обладающих различной насыпной плотностью, на электропроводность композитов. На частотах измерений 100 Гц для одинаковых концентраций добавок с 1, 2, 4 и 8 вес. % в композитах с МУНТ «Таунит-М» удельная электропроводность примерно на 2 порядка выше, чем в композитах с МУНТ «Таунит». Полимер, модифицированный МУНТ с удельной поверхностью 202,3 м²/г, обладает меньшим удельным сопротивлением ($3,8 \times 10^5$ Ом×см). Модификатор МУНТ с удельной поверхностью 202,3 м²/г, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью 42,6 кг/м³ позволяет получить наименьшее электрическое сопротивление. МУНТ с высокой удельной поверхностью 541,5 м²/г обеспечивает формирование электропроводности на 2 порядка ниже, чем МУНТ с удельной поверхностью 202,3 м²/г. Установлено, что электрическое сопротивление при кручении (от 0 до 90°) наномодифицированного эластомера с концентрациями МУНТ 1 и 2 масс. % меняется скачкообразно.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; эпоксидный полимер; композитный материал; удельная электропроводность.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-00032 Бел. а.

Для цитирования: Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Мильчанин О.В., Щегольков А.В., Хробак А.В., Семенкова А.В. Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 65–72. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-65-72.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются эффективными нанонаполнителями, которые позволяют улучшить электропроводность полимеров [1; 2]. Добавление УНТ

в полимерную матрицу изменяет ее электрические свойства, что связано с явлением перколяции [1–3]. Перколяция реализуется с помощью электропроводящих сетей. Формирование электропроводящих сетей основано на условии близкого расстояния между

отдельными частицами дисперсного наполнителя, потому что проводимость между частицами невозможна, когда нанонаполнители разделены более чем на несколько нанометров [4; 5]. Эмпирическое выражение для аппроксимации доли перколированных УНТ было предложено в работе [5]. Тем не менее это выражение не было представлено в качестве определения эффективности вводимой электропроводящей составляющей и не были изучены его ограничения.

Для определения эффективной доли УНТ, которые активно участвуют в создании проводящей сети, может быть использована концепция репрезентативного элемента объема (RVE). В этом случае RVE определяется по электрической проводимости, что позволяет сравнивать шкалы «морфологических» и «функциональных» RVE. Кроме того, устанавливается связь между свойствами частиц и сети (такими как эффективность, проводимость УНТ и сопротивление соединения) и проводимостью композитов УНТ / полимеров [6].

В работе [7] установлено влияние УНТ на энергию активации процесса вулканизации. Углеродные наноструктуры активно используются в технологиях получения эпоксидных композитов [8; 9]. Распределение УНТ в эпоксидной матрице затруднено из-за склонности УНТ к самоагрегации [10; 11]. На распределение УНТ в полимерных матрицах влияет технология смешивания [12–14]. В работе [12] использована технология механического перемешивания. Может быть использовано ультразвуковое диспергирование [13]. Еще один метод описан в работе [14], где аэрогель из нанонаполнителя полиакрилонитрила (PAN) был изготовлен методом термического разделения фаз (NIPS/TIPS) и использован в качестве каркаса (трехмерной сетки) для создания эпоксидного нанокompозита. По сравнению с обычным перемешиванием этот метод привел к значительному увеличению прочности на сжатие (около 500 %) и порога электрической перколяции при объемной доле УНТ 0,0028 и нановолокон 0,019 об. %.

В работе [15] исследован гибридный наполнитель на основе нанокompозитов, армированных измельченными углеродными волокнами (УВ) – (УНТ). Рассмотрено изменение электропроводности как функция расстояния туннелирования, аспектных соотношений УНТ и УВ и собственной электропроводности для различных объемных долей УНТ. Нанокompозит проявляет порог перколяции при содержании УНТ менее 0,2 об. %.

В работе [16] для обеспечения лучшего распределения УНТ в эпоксидной матрице используется технология функционализации. Следующим методом, который может оказать влияние на распределение УНТ в эпоксидных матрицах, является использование воздействия электрических полей [17]. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) / эпоксидные композиты отверждались под воздействием внешних электрических полей модифицированного полимера.

В исследованиях, проведенных авторами [18], электропроводность композитных пленок ОУНТ/РЕМА (полимер) увеличена до 8500 См/см благодаря добавкам AuCl₃, что связано с хемосорбцией легирующих примесей на поверхностях ОУНТ.

В работе [19] композиты с эпоксидной матрицей были изготовлены путем функционализации нанонаполнителей УНТ и графеновых нанопластинок с использо-

ванием меламинового наполнителя и технологии механического перемешивания в шаровой мельнице. Нековалентная функционализация предотвращает агрегацию нанонаполнителя и создает прямые связи СН с эпоксидной матрицей. По сравнению с нативными УНТ функционализированные УНТ продемонстрировали значительно более высокую прочность на разрыв и вязкость разрушения в составе наномодифицированного композита. Промышленное применение проводящих полимерных композитов с УНТ требует разработки математических методов прогнозирования электрических свойств, в частности, может быть использован физически ориентированный анализ с применением метода конечных элементов и технологии нейронных сетей [20]. В работе [21] на основе математической модели электропроводности предполагается, что эффективная проводимость напрямую зависит от длины УНТ, концентрации наполнителя, межфазной толщины, процентного содержания УНТ в сетях и диаметра контакта. Авторы предполагают, что радиус УНТ, удельное сопротивление туннелирования и расстояние туннелирования увеличивают эффективную проводимость. Кроме того, различные значения некоторых параметров, включая проводимость УНТ, волнистость и межфазную проводимость, не могут обеспечить эффективную проводимость.

Цель работы – исследование влияния углеродных нанотрубок на электропроводность композитных материалов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика изготовления образцов из эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок

Для получения композитных образцов использован двухкомпонентный полимер марки “SpeciFix-20” (эпоксидная смола + отвердитель) – реактопласт.

Диспергирование МУНТ в эпоксидном полимере проводилось в течение 2–4 ч при температуре 65 °С с целью снижения вязкости смолы. Процесс включал «быстрое» гидромеханическое перемешивание (до 2000 об/мин) компонентов и одновременное ультразвуковое (35 кГц) воздействие. Композитные образцы были изготовлены с различным содержанием вес. % МУНТ. Максимальное значение добавок МУНТ в матрицу “SpeciFix-20” для «Таунита» составило 16 вес. %, а для «Таунита-М» – 8 вес. %. Толщина сформированных образцов составляла 15±1 мм.

Для проведения сравнительных исследований в качестве добавок в полимерный материал были выбраны 2 типа МУНТ, имеющие различные геометрические параметры.

Методика измерений электрофизических параметров

Для определения электрофизических характеристик композитного материала использовали измерительную установку для частотной диэлектрической спектроскопии нанокompозитов и полупроводников, которая основана на методе измерений электрической проводимости на переменном токе [22]. Измерения проводили в диапазоне частот 50 Гц – 5 МГц.

Исследование электрического сопротивления наномодифицированных силиконов в зависимости от угла скручивания проводилось на образцах в форме полос с размерами $10 \times 5 \times 1,5$ мм.

Методика изготовления образцов из наномодифицированного эластомера

В качестве полимерной матрицы использовали двухкомпонентный литевой силикон (Силагерм 8030) (ООО «Элемент 14», Москва, Россия) – эластомер. Электропроводящий наполнитель – МУНТ «Таунит-М» синтезирован по технологии CVD. Использованы 4 типа МУНТ «Таунит-М», которые отличаются удельной насыпной плотностью и удельной поверхностью (таблица 1) и один вариант «Таунит». Для удаления крупных агломератов в МУНТ использовали многофункциональную вихревую мельницу “WF-20B” (YUEYUEHONG, Чжэцзян, Китай) на частоте вращения лопастей – 25000 об/мин в течение 10–20 мин с 5-минутными перерывами после каждых 2 мин вращения лопастей. Для удаления влаги МУНТ сушили в вакуумном термощкафу «ВТШ-К52-250» при 120 °С в течение 5 ч. Компонент (А) кремнийорганический компаунд (силикон) и МУНТ смешивали на механической мешалке “WiseStir HT 120DX” (DAIHAN Scientific, Сеул, Южная Корея) при 250 об/мин в течение 15–20 мин. После этого в смесь вводили (компонент В) (силикон) с перемешиванием в течение 20 мин при температуре 22 °С. Далее готовый композит вакуумировали в вакуумном термощкафу «ВТШ-К52-250» и формовали образцы в виде плоских пластин.

Методика исследования электрического сопротивления при кручении образцов из наномодифицированного силикона

Кручение образцов из силикона, модифицированного МУНТ, производили на устройстве, которое включало в себя удерживающую пластину (выполненную из текстолита) и комплект удерживающих измерительных электродов.

Направление кручения образцов осуществлялось по часовой стрелке с шагом в 180°.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты измерений зависимости удельной электропроводности от частоты (при температуре 25 °С)

композитов на основе полимера “SpeciFix-20” с добавками наноматериалов МУНТ «Таунит» и «Таунит-М» представлены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что для небольших концентраций МУНТ в композите наблюдается такая же зависимость удельной электропроводности от частоты, как и для исходного полимера: с ростом частоты измерений происходит заметный рост удельной электропроводности, что характерно для поляризованных диэлектриков. Для больших концентраций добавок эта зависимость менее выражена. В образце с 8 вес.% материала «Таунит-М» на частотах измерений до 10 кГц значение удельной электропроводности имеет постоянное значение порядка 10^{-7} См/см.

Подобное поведение наблюдается и для композитного материала с 16 вес. % МУНТ «Таунит»: значение удельной электропроводности остается постоянным ($\sim 10^{-5}$ См/см) во всем измеряемом частотном диапазоне. Подобное поведение удельной электропроводности композитного материала в зависимости от частоты может свидетельствовать о формировании в композите электропроводящих структур.

С увеличением концентрации МУНТ в материале наблюдается увеличение электропроводности, особенно это выражено в низкочастотном диапазоне измерений. При минимальной частоте в 50 Гц наблюдается рост удельной электропроводности на 8 порядков при использовании 16 вес. % МУНТ «Таунит» и на 5 порядков для 8 вес. % МУНТ «Таунит-М» (рис. 2).

В результате сравнения частотной зависимости удельной электропроводности для композитов (“SpeciFix-20”) с разными концентрациями МУНТ «Таунит» и «Таунит-М» можно выделить ряд особенностей:

- при одинаковых вес. % добавок МУНТ «Таунит» и «Таунит-М» в композитах на частотах измерений порядка 1 МГц значения удельной электропроводности сравнимы;

- на частотах измерений 100 Гц для одинаковых концентраций добавок с 1, 2, 4 и 8 вес. % в композитах с МУНТ «Таунит-М» удельной электропроводности примерно на 2 порядка больше, чем в композитах с материалом «Таунит».

Электрофизические характеристики полимера с различным типом МУНТ «Таунит-М» (при содержании 3 мас. % наполнителя) и результаты исследований по измерению удельной поверхности и насыпной плотности МУНТ «Таунит-М» представлены в таблице 2.

Таблица 1. Физические характеристики полимера с различным типом МУНТ «Таунит-М»
Table 1. Physical characteristics of a polymer with various types of “Taunit-M” MCNT

№	Наномодифицированный полимер	МУНТ	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г
1	П1	МУНТ 1	32,0	233,8
3	П2	МУНТ 2	31,5	328,1
5	П3	МУНТ 3	48,9	541,5
6	П4	МУНТ 4	42,6	202,3

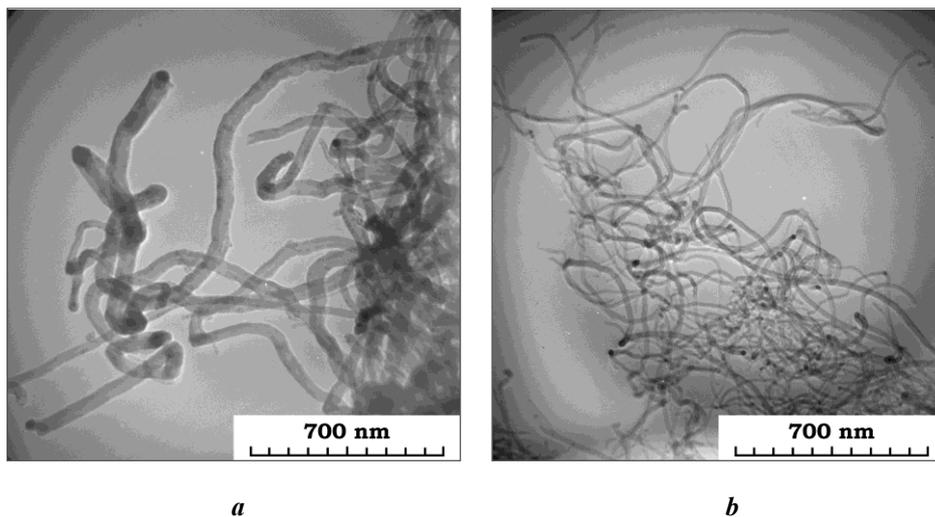


Рис. 1. ПЭМ МУНТ: *a* – «Таунит»; *b* – «Таунит-М»
 Fig. 1. TEM of an MCNT: *a* – “Таунит”; *b* – “Таунит-М”

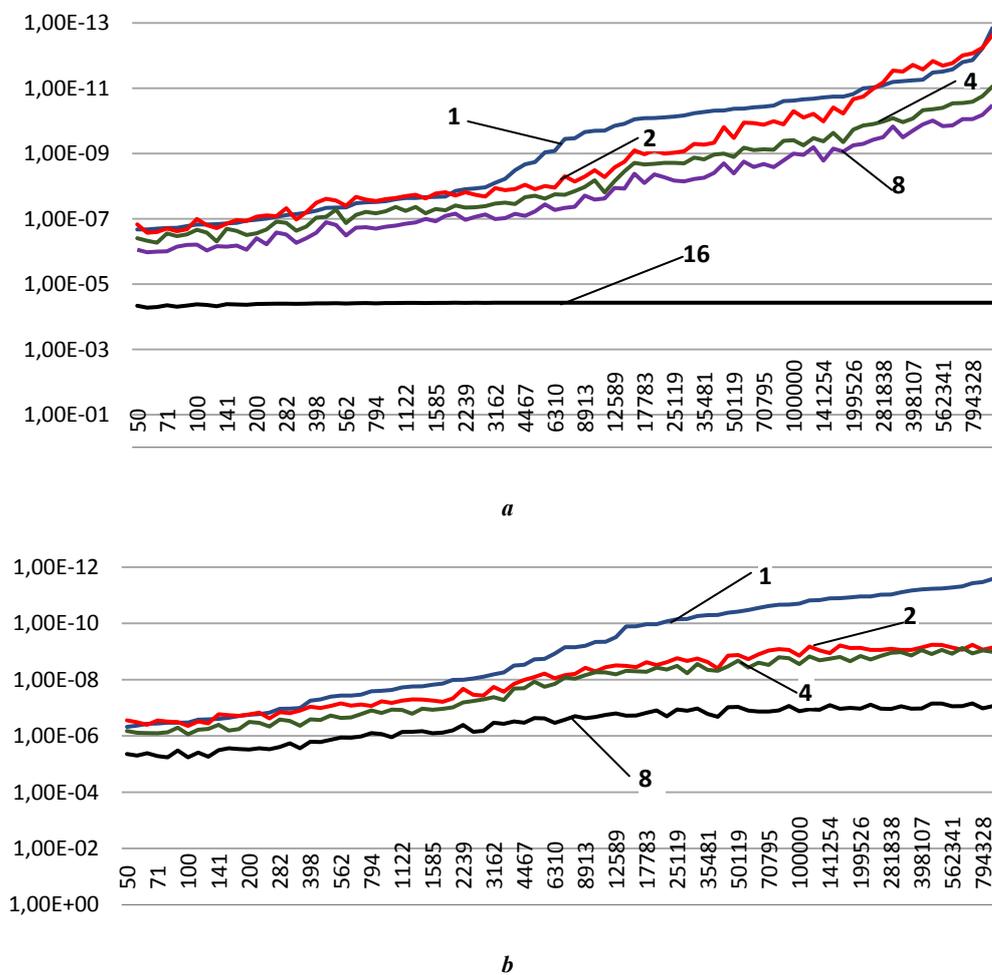


Рис. 2. Графики частотной зависимости удельной электропроводности для композитов с МУНТ
a – «Таунит»; *b* – «Таунит-М»:

1 – 1 вес. % УНТ; 2 – 2 вес. % УНТ;
 4 – 4 вес. % УНТ; 8 – 8 вес. % УНТ; 16 – 16 вес. % УНТ

Fig. 2. The diagrams of frequency dependence of specific conductivity for composites with MCNT
a – MCNT “Таунит”; *b* – MCNT “Таунит-М”:

1 – 1 wt. % CNT; 2 – 2 wt. % CNT;
 4 – 4 wt. % CNT; 8 – 8 wt. % CNT; 16 – 16 wt. % CNT

Таблица 2. Электрофизические характеристики полимера с различным типом МУНТ «Таунит-М»
Table 2. Electrophysical characteristics of a polymer with various types of “Taunit-M” MCNT

№	Наномодифицированный полимер	МУНТ	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Удельное объемное сопротивление, Ом×см			
					Точка измерения			
					1	2	3	4
1	П1	МУНТ 1	32,0	233,8	1×10 ⁶	6,3×10 ⁵	1,67×10 ⁶	5,02×10 ⁵
3	П2	МУНТ 2	31,5	328,1	9,6×10 ⁵	1,1×10 ⁶	4,2×10 ⁵	3,8×10 ⁶
5	П3	МУНТ 3	48,9	541,5	5×10 ⁷	4,2×10 ⁷	3,4×10 ⁷	2,1×10 ⁷
6	П4	МУНТ 4	42,6	202,3	4,2×10 ⁵	3,8×10 ⁵	3,8×10 ⁵	3,8×10 ⁵

Полимер П4, модифицированный МУНТ 4, обладает меньшим удельным сопротивлением ($3,8 \times 10^5$ Ом×см). МУНТ 4 с удельной поверхностью $202,3$ м²/г, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью $42,6$ кг/м³ позволяет получить наименьшее электрическое сопротивление. Полимер П3, модифицированный МУНТ 3 с высокой удельной поверхностью ($541,5$ м²/г), имеет на 2 порядка меньше по сравнению с П4 (МУНТ 4) сопротивление. Для МУНТ 2 характерно придание электропроводности модифицируемому П2 на уровне П4, при этом МУНТ 2 обладает удельной поверхностью $328,1$ м²/г.

Проведенные исследования показывают, что электрическое сопротивление при кручении наномодифицированного эластомера с концентрациями МУНТ 1 и 2 масс. % меняется скачкообразно, что характерно при

углах скручивания от 0 до 900° (рис. 3). Однако при массовом содержании МУНТ в полимере от 3 до 6 масс. % электрическое сопротивление увеличивается без явно выраженных резких скачков (рис. 3).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На электрофизические параметры композитов с МУНТ существенное влияние оказывают геометрические свойства самих нанотрубок (длина, диаметр, количество структурных дефектов). Установлено, что использование МУНТ с меньшим диаметром позволяет более низкими концентрациями по отношению к массе полимерной матрицы создавать сопоставимую электропроводность. Геометрические размеры нанотрубок определяют такие их характеристики, как объемная плотность,

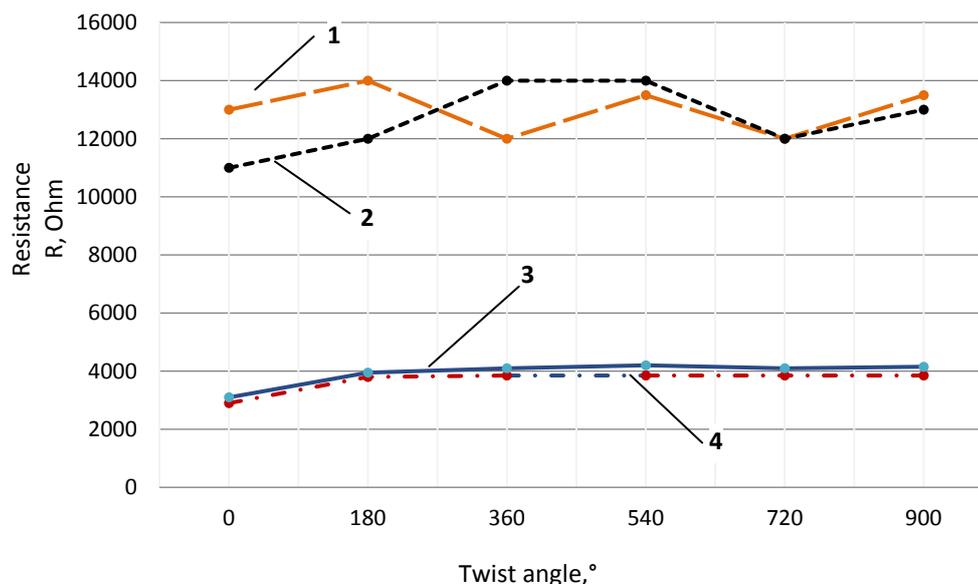


Рис. 3. Зависимость сопротивления композитов при кручении:
 1 – 1 % МУНТ; 2 – 2 % МУНТ; 3 – 3 % МУНТ; 4 – 4 % МУНТ
Fig. 3. The dependence of composites' resistance at torsion:
 1 – 1 % MCNT; 2 – 2 % MCNT; 3 – 3 % MCNT; 4 – 4 % MCNT

удельная площадь поверхности, что, в свою очередь, определяет и способность данных включений к электрическому переносу в матрице композита.

Полимер, модифицированный МУНТ с удельной поверхностью $202,3 \text{ м}^2/\text{г}$, обладает меньшим удельным сопротивлением ($3,8 \times 10^5 \text{ Ом} \times \text{см}$). Модификатор МУНТ с удельной поверхностью $202,3 \text{ м}^2/\text{г}$, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью $42,6 \text{ кг}/\text{м}^3$ позволяет получить наименьшее электрическое сопротивление. Применение МУНТ с высокой удельной поверхностью $541,5 \text{ м}^2/\text{г}$ формирует электропроводность полимера на 2 порядка ниже по сравнению с МУНТ, для которого удельная поверхность составляет $202,3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлено, что электрическое сопротивление при кручении наномодифицированного эластомера с концентрациями МУНТ 1 и 2 масс. % меняется скачкообразно, что характерно при углах скручивания от 0 до 90° .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wernik J.M., Meguid S.A. Recent developments in multifunctional nanocomposites using carbon nanotubes // *Applied Mechanics Reviews*. 2010. Vol. 63. № 5. P. 050801.
- Winey K.I., Kashiwagi T., Mu M. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers // *MRS Bulletin*. 2007. Vol. 32. № 4. P. 348–353.
- Kennel E.B. Electrical properties of nanoparticle-filled polymers // *Polymer nanocomposites handbook*. CRC Press, 2009. Chapter 16.
- Li C., Thostenson E.T., Chou T.-W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. № 22. P. 223114.
- Deng F., Zheng Q.-S. An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. № 7. P. 071902.
- Mora A., Han F., Lubineau G. Estimating and understanding the efficiency of nanoparticles in enhancing the conductivity of carbon nanotube/polymer composites // *Results in Physics*. 2018. Vol. 10. P. 81–90. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.05.019.
- García D.B., Mansilla M.A., Crisnejo M., Farabollini H., Escobar M.M. Effect of carbon nanotubes content on the vulcanization kinetic in styrene-butadiene rubber compounds // *Polymer Engineering and Science*. 2019. Vol. 59. № S2. P. E327–E336.
- Yedra Á., Gutiérrez-Somavilla G., Manteca-Martínez C., González-Barriuso M., Soriano L. Conductive paints development through nanotechnology // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 95. P. 85–90.
- Shen W., Feng L., Liu X., Luo H., Liu Z., Tong P., Zhang W. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 90. P. 139–146.
- Putz K.W., Compton O.C., Palmeri M.J., Nguyen S.T., Brinson L.C. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly // *Advanced Functional Materials*. 2010. Vol. 19. № 19. P. 3322–3329.
- Huang Y.Y., Terentjev E.M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // *Polymers*. 2012. Vol. 4. № 1. P. 275–295.
- Kugler S., Kowalczyk K., Spychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 111. P. 196–201.
- Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., Guy L. Payne effect in silica-filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2007. Vol. 45. № 3. P. 286–298.
- Dourani A., Haghgoo M., Hamadani M. Multi-walled carbon nanotube and carbon nanofiber/polyacrylonitrile aerogel scaffolds for enhanced epoxy resins // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 176. P. 107299. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107299.
- Haghgoo M., Ansari R., Hassanzadeh-Aghdam M.K., Nankali M. Analytical formulation for electrical conductivity and percolation threshold of epoxy multiscale nanocomposites reinforced with chopped carbon fibers and wavy carbon nanotubes considering tunneling resistivity // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 126. P. 105616. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105616.
- Chen S., Chen L., Wang Y., Wang C., Miao M., Zhang D. Preparation of nanocomposites with epoxy resins and thiol-functionalized carbon nanotubes by thiol-ene click reaction // *Polymer Testing*. 2019. Vol. 77. P. 105912. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.105912.
- Morais M.V.C., Oliva-Avilés A.I., Matos M.A.S., Tagarielli V.L., Pinho S.T., Hübner C., Henning F. On the effect of electric field application during the curing process on the electrical conductivity of single-walled carbon nanotubes-epoxy composites // *Carbon*. 2019. Vol. 150. P. 153–167. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.04.087.
- Mo J.-H., Kim K.C., Jang K.-S. Well-dispersed carbon nanotube/polymer composite films and application to electromagnetic interference shielding // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. Vol. 80. P. 190–196. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.07.048.
- Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 162. P. 283–288. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.011.
- Matos M.A.S., Pinho S.T., Tagarielli V.L. Predictions of the electrical conductivity of composites of polymers and carbon nanotubes by an artificial neural network // *Scripta Materialia*. 2019. Vol. 166. P. 117–121. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.03.003.
- Zare Y., Rhee K.Y. Calculation of the electrical conductivity of polymer nanocomposites assuming the interphase layer surrounding carbon nanotubes // *Polymers*. 2020. Vol. 12. № 2. P. 404. DOI: 10.3390/polym12020404.
- Koltunowicz T.N. Test station for frequency-domain dielectric spectroscopy of nanocomposites and

semiconductors // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015. Vol. 82. № 4. P. 653–658.

REFERENCES

- Wernik J.M., Meguid S.A. Recent developments in multifunctional nanocomposites using carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews*, 2010, vol. 63, no. 5, p. 050801.
- Winey K.I., Kashiwagi T., Mu M. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers. *MRS Bulletin*, 2007, vol. 32, no. 4, pp. 348–353.
- Kennel E.B. Electrical properties of nanoparticle-filled polymers. *Polymer nanocomposites handbook*. CRC Press, 2009, chapter 16.
- Li C., Thostenson E.T., Chou T.-W. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, no. 22, p. 223114.
- Deng F., Zheng Q.-S. An analytical model of effective electrical conductivity of carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, no. 7, p. 071902.
- Mora A., Han F., Lubineau G. Estimating and understanding the efficiency of nanoparticles in enhancing the conductivity of carbon nanotube/polymer composites. *Results in Physics*, 2018, vol. 10, p. 81–90. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.05.019.
- García D.B., Mansilla M.A., Crisnejo M., Farabollini H., Escobar M.M. Effect of carbon nanotubes content on the vulcanization kinetic in styrene-butadiene rubber compounds. *Polymer Engineering and Science*, 2019, vol. 59, no. S2, pp. E327–E336.
- Yedra Á., Gutiérrez-Somavilla G., Manteca-Martínez C., González-Barruso M., Soriano L. Conductive paints development through nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 95, pp. 85–90.
- Shen W., Feng L., Liu X., Luo H., Liu Z., Tong P., Zhang W. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 90, pp. 139–146.
- Putz K.W., Compton O.C., Palmeri M.J., Nguyen S.T., Brinson L.C. High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 19, no. 19, pp. 3322–3329.
- Huang Y.Y., Terentjev E.M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 275–295.
- Kugler S., Kowalczyk K., Spychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes. *Progress in Organic Coatings*, 2017, vol. 111, pp. 196–201.
- Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., Guy L. Payne effect in silica- filled styrene-butadiene rubber: Influence of surface treatment. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2007, vol. 45, no. 3, pp. 286–298.
- Dourani A., Haghgoo M., Hamadani M. Multi-walled carbon nanotube and carbon nanofiber / polyacrylonitrile aerogel scaffolds for enhanced epoxy resins. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 176, p. 107299. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107299.
- Haghgoo M., Ansari R., Hassanzadeh-Aghdam M.K., Nankali M. Analytical formulation for electrical conductivity and percolation threshold of epoxy multiscale nanocomposites reinforced with chopped carbon fibers and wavy carbon nanotubes considering tunneling resistivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 126, p. 105616. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105616.
- Chen S., Chen L., Wang Y., Wang C., Miao M., Zhang D. Preparation of nanocomposites with epoxy resins and thiol-functionalized carbon nanotubes by thiolene click reaction. *Polymer Testing*, 2019, vol. 77, p. 105912. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.105912.
- Morais M.V.C., Oliva-Avilés A.I., Matos M.A.S., Tagarielli V.L., Pinho S.T., Hübner C., Henning F. On the effect of electric field application during the curing process on the electrical conductivity of single-walled carbon nanotubes-epoxy composites. *Carbon*, 2019, vol. 150, pp. 153–167. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.04.087.
- Mo J.-H., Kim K.C., Jang K.-S. Well-dispersed carbon nanotube/polymer composite films and application to electromagnetic interference shielding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, vol. 80, pp. 190–196. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.07.048.
- Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 162, pp. 283–288. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.11.011.
- Matos M.A.S., Pinho S.T., Tagarielli V.L. Predictions of the electrical conductivity of composites of polymers and carbon nanotubes by an artificial neural network. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 166, pp. 117–121. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.03.003.
- Zare Y., Rhee K.Y. Calculation of the electrical conductivity of polymer nanocomposites assuming the interphase layer surrounding carbon nanotubes. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 2, p. 404. DOI: 10.3390/polym12020404.
- Koltunowicz T.N. Test station for frequency-domain dielectric spectroscopy of nanocomposites and semiconductors. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2015, vol. 82, no. 4, pp. 653–658.

The influence of carbon nanotubes on the electric conductivity of thermosetting plastics and elastomers

© 2020

*Aleksandr V. Shchegolkov**^{1,4}, PhD (Engineering),
assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Fadey F. Komarov^{2,5}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Head of the Laboratory of elionics
Ivan D. Parfimovich^{2,6}, postgraduate student, junior researcher of the Laboratory of elionics
Oleg V. Milchanin^{2,7}, senior researcher of the Laboratory of elionics
Aleksey V. Shchegolkov^{1,8}, postgraduate student
of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”
Anastasiya V. Khrobak^{1,9}, graduate student
of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”
Anastasiya V. Semenkova^{3,10}, graduate student
of Chair “Chemical Technologies”

¹Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

²A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University, Minsk (the Republic of Belarus)

³M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk (Russia)

*E-mail: Energynano@yandex.ru

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8292-8942>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5922-6333>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8300-1070>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1838-3842>

⁹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9732-763X>

¹⁰ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0796-5222>

Abstract: In the technology of electricity-conducting polymer composites, the up-to-date topic is the application of modifiers with nanoscale geometric parameters. Such materials are both single-wall and multi-wall carbon nanotubes. The use of multi-wall carbon nanotubes as additives to polymers allows achieving good results associated with the electrical conductivity manifestation at the low percentage ratios of the introduced carbon nanotubes. The study considered two different types of polymers: epoxy resin and silicone. For modification, the authors used the multilayer carbon nanotubes (MCNT). For silicone, the authors studied the electrical conductivity at the mechanical deformations, in particular, at torsion with different twist angles. The study considered the influence of MCNT with different bulk density on the electrical conductivity of composites. At the 100 Hz measurement frequencies for identical additive concentrations with 1, 2, 4, and 8 wt.% in composites with the “Taunit-M” MCNT, the conductivity is about by 2 orders of magnitude larger than in composites with “Taunit” MCNT. A polymer modified by an MCNT with a specific surface area of 202.3 m²/g has a lower specific resistivity (3.8×10^5 Ohm×cm). The MCNT modifier with a specific surface area of 202.3 m²/g, which is smaller in comparison with other types of MCNT, and a bulk density of 42.6 kg/m³ allows obtaining the lowest electrical resistivity. An MCNT with a high specific surface area of 541.5 m²/g causes the formation of electrical conductivity by 2 orders of magnitude lower than an MCNT with a specific surface area of 202.3 m²/g. The study identified that at the mass content of MCNT 1.5 and 2 mass.%, the composites are characterized by an increase in electrical resistivity at torsion angles from 0 to 90°.

Keywords: multi-wall carbon nanotubes; epoxy polymer; composite material; specific conductivity.

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research and conducted within the scientific project No. 18-53-00032 Bel_a.

For citation: Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D., Milchanin O.V., Shchegolkov A.V., Khrobak A.V., Semenkova A.V. The influence of carbon nanotubes on the electric conductivity of thermosetting plastics and elastomers. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 65–72. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-65-72.