

УДК 678.072; 678.01; 66.08  
DOI: 10.17223/24135542/5/2

**Е.А. Яковлев<sup>1</sup>, Н.А. Яковлев<sup>1</sup>,  
И.А. Ильиных<sup>2</sup>, И.Н. Бурмистров<sup>1,2</sup>, Н.В. Горшков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина  
(г. Саратов, Россия)*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(г. Москва, Россия)*

## **Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов**

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта № 02. G25.31.0123 и Государственного фонда ФСИ по программе «УМНИК» №6195ГУ/2015 в рамках реализации инновационного проекта.

*Приведены результаты испытаний механических и электрофизических свойств эпоксидных композитов, наполненных карбоксилированными углеродными нанотрубками марки «Таунит-М». Показана возможность существенно повышения прочностных характеристик термореактивных композитов при введении малых добавок углеродных нанотрубок и обоснована большая эффективность их функционализированной карбоксильными группами формы. Исследованы частотные зависимости проводимости эпоксидных композитов, наполненных нанотрубками в диапазоне концентраций от 0,1 до 10% масс., и предложены различные механизмы проводимости в зависимости от содержания наноуглеродного наполнителя.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки; функционализация; электропроводность; электропроводные материалы; нанокompозиты.

### **Введение**

Полимерные композиты с показателями электро- и теплопроводности, сопоставимыми с металлами, являются весьма перспективными материалами для различных электротехнических и электронных устройств [1].

Для обеспечения электропроводности полимерных материалов в их состав в большинстве случаев вводятся электропроводящие микродисперсные наполнители (сажа, графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) [2, 3]. Такие композиты применяются в производстве антистатических изделий, электромагнитных защитных покрытий, высокоомных резисторов, электрических неметаллических нагревателей и токопроводящих лаков. Также они могут использоваться для производства радиоэкранирующих оболочек. Эксплуатацион-

ные характеристики таких изделий, как правило, увеличиваются с ростом электропроводности полимерного материала [4,5], а это требует достижения высоких степеней наполнения или обеспечения большего перколяционного порога.

Для придания композитам высоких тепло- и электропроводных характеристик при введении традиционных наполнителей необходимо обеспечение высоких степеней наполнения до 70% масс. и более. Для снижения порога перколяции чаще всего используют наполнители с высокими значениями удельной электропроводности (мелкодисперсное серебро, палладий, золото), что значительно увеличивает стоимость материала [5, 7]. Использование наполнителей, обеспечивающих только аддитивный эффект, при высоких степенях наполнения может снижать физико-механические свойства, которые являются одной из важнейших характеристик помимо тепло- и электропроводности.

Решением указанной проблемы может быть введение нанодисперсных наполнителей, а особенно наполнителей с квазиодномерными наночастицами, например углеродных нанотрубок (УНТ). Однако применение таких наполнителей сопряжено с проблемами агрегации и обеспечения их равномерного распределения [8].

В предшествующих работах нами были рассмотрены экспериментальные аспекты обеспечения равномерного распределения нанокерамических наполнителей в эпоксидных композитах путем сочетания обработки наполнителя аппретами с применением методов ультразвуковой обработки [9]. С использованием данного опыта в представленной работе исследована возможность обеспечения равномерного распределения функционализированных УНТ при УЗ обработке в эпоксидном связующем, что позволяет получить композиты с повышенной тепловой и электрической проводимостью.

### **Объекты и методы**

В качестве связующего использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-3) и отвердитель – триэтилентетрамин (ТЭТА, ТУ 6-09-3207-66). Для обеспечения теплоэлектропроводящих свойств композиции применяли многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки «Таунит-М» производства ООО «Нанотехцентр».

Для обеспечения более эффективного взаимодействия МУНТ с полимерным связующим они были обработаны концентрированной азотной кислотой, обеспечивающей формирование функциональных карбоксильных групп на поверхности трубок по методике [10].

Для повышения адгезии поверхности нанотрубок к углеводородным радикалам использовали ПАВ – изопропокситристеароксититанат марки TTS Titanium (рис. 2).

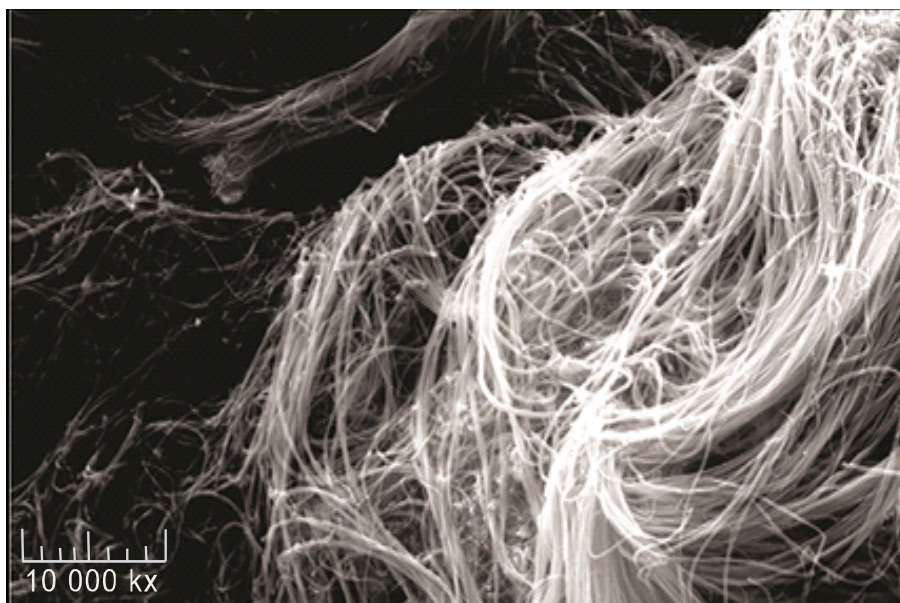


Рис. 1. Структура МУНТ марки «Таунит-М» ( $\times 10\,000$ )

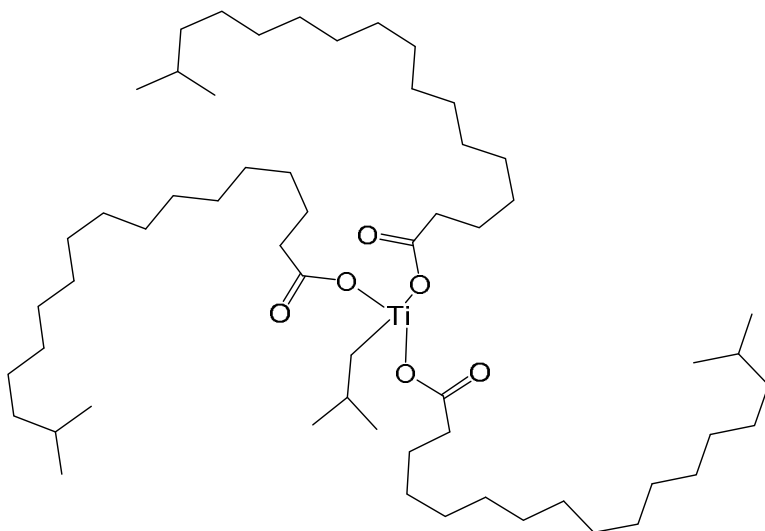


Рис. 2. Структура изопропокситристеароксититаната

Для обеспечения равномерного распределения функционализированных УНТ в эпоксидном связующем применяли ультразвуковую обработку согласно условиям, описанным в работе [9].

## Результаты и их обсуждение

Таблица 1

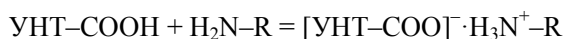
### Физико-механические характеристики эпоксидных композитов модифицированных УНТ и ОУНТ

| Содержание<br>«Таунит-М», % масс. | Механические характеристики      |                          |             | Электропроводность,<br>Sm/cm            |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------------------|
|                                   | $a_{уд}$ ,<br>кДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_{изгб}$ ,<br>МПа | HBW,<br>МПа |                                         |
| ЭД-20, по паспорту                | 16                               | 60                       | 110         | $1 \times 10^{-12}$                     |
| —                                 | 12                               | 54                       | 110         | $1 \times 10^{-11}$                     |
| 10% УНТ                           | —                                | —                        | 150         | 0,0521                                  |
| <b>10% ОУНТ</b>                   | —                                | —                        | <b>157</b>  | <b>0,0879</b>                           |
| 1% УНТ                            | 8                                | 36                       | 141         | 0,0012                                  |
| <b>1% ОУНТ</b>                    | <b>8</b>                         | <b>39</b>                | <b>144</b>  | <b>0,0278</b>                           |
| 0,1% УНТ                          | 8                                | 46                       | 128         | $0,95 \times 10^{-4}$                   |
| <b>0,1% ОУНТ</b>                  | <b>9</b>                         | <b>52</b>                | <b>125</b>  | <b><math>0,55 \times 10^{-4}</math></b> |
| 0,01% УНТ                         | 16                               | 74                       | 110         | —                                       |
| <b>0,01% ОУНТ</b>                 | <b>19</b>                        | <b>97</b>                | <b>110</b>  | —                                       |
| 0,005% УНТ                        | 24                               | 125                      | 110         | —                                       |
| <b>0,005% ОУНТ</b>                | <b>33</b>                        | <b>130</b>               | <b>110</b>  | —                                       |

Как видно из результатов механических испытаний, эпоксидные композиты, модифицированные малыми добавками (0,005%; 0,01%), как окисленных, так и нативных УНТ, показывают прочностные характеристики, существенно превосходящие свойства ненаполненной композиции и достигающие ударной вязкости до 33 кДж/м<sup>2</sup> и разрушающего напряжения при изгибе до 130 МПа.

Следует отметить, что свойства композитов на основе функционализированных нанотрубок (ОУНТ) выше свойств на основе нативных при всех исследованных концентрациях.

Данный эффект может быть связан с привитыми к МУНТ карбоксильными группами, которые обеспечивают более эффективную адсорбцию эпоксидных олигомеров, а также, взаимодействуя с группами отвердителя, положительно влияют на стабилизацию и свойства композита [10]. Механизм взаимодействия карбоксилатов ОУНТ и ТЭТА:



Применение в качестве ПАВ для МУНТ TTS Titanium (далее TTS) позволяет дополнительно повысить физико-механические характеристики

композита (табл. 2). Так, при обработке 0,001% TTS при концентрации УНТ и ОУНТ 0,01% в композите, удается достичь показателей  $a_{уд.} = 32 \text{ кДж/м}^2$ ,  $\sigma_{изгиб.} = 124 \text{ МПа}$ .

Таблица 2

**Физико-механические характеристики эпоксидных композитов  
модифицированных УНТ и ОУНТ, обработанные ПАВ**

| Содержание «Та-унит-М» и TTS Titanium, % масс. | $a_{уд.} \text{ кДж/м}^2$ | $\sigma_{изгиб.} \text{ МПа}$ | HBW, МПа |
|------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------|
| 0,1% УНТ+0,001% TTS                            | 28                        | 112                           | 161      |
| 0,1% ОУНТ+0,001% TTS                           | 32                        | 124*                          | 161      |
| 1% УНТ+0,01% TTS                               | 14                        | 69                            | 150      |
| 1% ОУНТ+0,01% TTS                              | 18                        | 75                            | 145      |

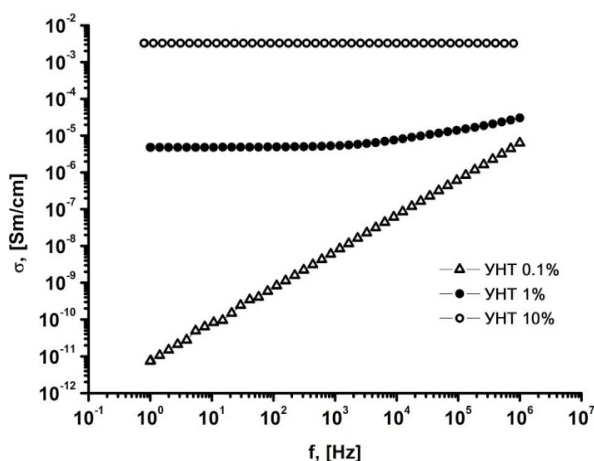
\*Образец не разрушается, прогиб 1,5 толщины образца.

Такое повышение механических характеристик может достигаться за счет уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз МУНТ и эпоксидного олигомера. Разница полярности ПАВ и наполнителя и слабое броуновское движение в сочетании с малой скоростью диффузии, характерные для высокомолекулярных и лиофильных активных веществ, позволяет более обособленно распределяться МУНТ по объему связующего, при этом менее интенсивно образовывать агрегаты спутанных клубков нанотрубок в процессе формирования сетчатой структуры реактопласта.

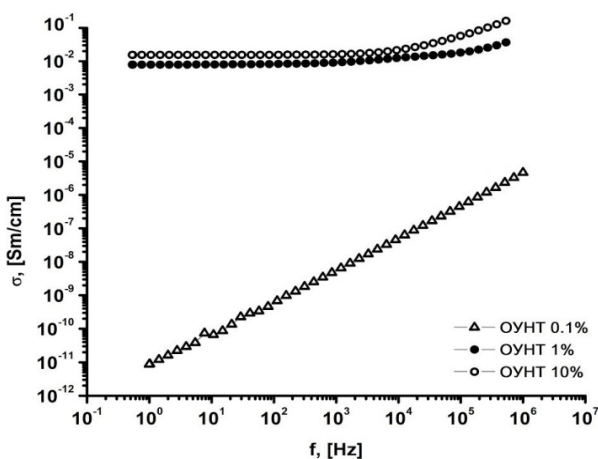
Исследование частотной зависимости электропроводности композитов с различным содержанием МУНТ (рис. 3) показало возможность повышения проводимости эпоксидного композита при постоянном токе ( $\sigma_{DC}$ ) не менее, чем на 12 порядков (до  $9 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ ). При этом ОУНТ также показали более высокую эффективность при повышении проводимости по сравнению с немодифицированными МУНТ.

Частотная зависимость электропроводности композитов, содержащих 0,1% УНТ или ОУНТ, характеризуется закономерным увеличением проводимости при повышении частоты, что свидетельствует о прыжковом механизме электропроводности, характеризующемся относительно высоким активационным потенциалом.

При повышении концентрации УНТ до 1% формируются два участка проводимости: частотно-зависимый, при высоких частотах (более  $10^3 \text{ Гц}$ ), и частотно-независимый (менее  $10^3 \text{ Гц}$ ). Частотно-зависимый участок характерен для полупроводникового типа материалов, а линейный, частотно-независимый – для проводников, в структуре которых присутствует большое количество узлов перколяции, обеспечивающих высокую проводимость.



а



б

Рис. 3. Электрическая проводимость УНТ (а), ОУНТ (б)

В результате проведенных исследований установлена возможность существенного повышения прочностных характеристик нативных и функционализированных МУНТ, в частности при малых добавках (0,005% масс.) ударная вязкость и разрушающее напряжение при изгибе возросли более чем в 2 раза.

### Выводы

В результате проведенных исследований показана эффективность функционализации (карбоксилирования) МУНТ методом окисления азот-

ной кислотой с последующим образованием карбоксильных групп на поверхности МУНТ.

Установлена эффективность влияния обработки МУНТ изопропокситристеарокситанатом на прочностные характеристики композита, при этом ударная вязкость возрастает на 40%, а разрушающее напряжение при изгибе – на 60%.

Установлены частотные зависимости проводимости и показано, что введение УНТ позволяет повысить электрическую проводимость (УНТ 0,0521 См/см, ОУНТ 0,0879 См/см), получая при этом из диэлектрика электропроводный материал.

Выявлены механизмы проводимости и показано, что при изменении концентрации нативных и функционализированных МУНТ в ПКМ могут формироваться 2 участка проводимости, характерные для полупроводников и проводников.

### *Литература*

1. Singjai P., Changsam S., Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method // *Materials Science and Engineering*. 2007. Vol. 443. P. 42–46.
2. Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E. Anshin S., Mazov I., Issi J.-P., Kusnezov D. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT // *Composites Science and Technology*. 2016. Vol. 129. P. 79–85.
3. Ilinykh I.A., Muratov D.S., Gorshkov N.V., Burmistrov I.N., Kuznetsov D.V., Yakovlev E.A. Influence of MWCNT concentration on electrical conductivity of ethylene-1-octene composites // *Nanomechanics Science and Technology*. 2014. Vol. 5, № 3. P. 223–228.
4. Михайлин Ю.А. Электропроводящие полимеры и их применение // *Химическая промышленность сегодня*. 2007. № 5. С. 2–4.
5. Дьячкова Т.П., Редкозубова Е.П., Леус З.Г. и др. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8. С. 1081–1086.
6. Соколов Ю.И. Риски высоких технологий. М. : ФГУ ВНИИ ГОЧС, 2009. С. 312.
7. Яковлев Е.А., Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Исследование влияния физико-химических методов модификации наполненной клеевой эпоксидной композиции // *Дизайн. Материалы. Технология*. 2013. № 5 (30). С. 149–152.
8. Ивановский С.К., Мельниченко М.А. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы // *Молодой ученый*. 2015. № 15. С. 91–93.
9. Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N., Panova L.G. Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. 88 (1). С. 129–137.
10. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М. : Издательский дом «Спектр», 2013. С. 152.
11. Глазырин А.Б. Электропроводящие полимерные материалы для 3d-печати / А.Б. Глазырин, М.И. Абдуллин, А.А. Басыров, Н.В. Колтаев, Ю.А. Кокшарова // *Вестник Башкирского университета*. 2016. № 1. С. 81–85.

12. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Мостовой А.С., Панова Л.Г. Структура и свойства эпоксидных термореактопластов // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 57–62.

**Авторский коллектив:**

**Яковлев Егор Алексеевич**, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: Reddeade@gmail.com

**Яковлев Николай Алексеевич**, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: Reddeade@rambler.ru

**Ильиных Игорь Алексеевич**, инженер 1-й категории, аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва, Россия). E-mail: ilinyh.igor@gmail.com

**Бурмистров Игорь Николаевич**, д-р техн. наук, доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва, Россия), доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: glas100@yandex.ru

**Горшков Николай Вячеславович**, канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: navigator03@rambler.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2016, 3 (5), 15-23. DOI: 10.17223/24135542/5/2

---

**Е.А. Yakovlev<sup>1</sup>, N.A. Yakovlev<sup>1</sup>, I.A. Ilyinykh<sup>2</sup>, I.N. Burmistrov<sup>1,2</sup>, N.V. Gorshkov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Saratov State Technical University YA Gagarin (Saratov, Russia)*

<sup>2</sup>*National University of Science and Technology MISiS (Moscow, Russia)*

**Investigation of the influence of functionalized multiwalled carbon nanotubes on electrical conductivity and mechanical properties of epoxy composite**

*The results of testing of mechanical and electrical properties of epoxy composites filled with modified carbon nanotubes brand Taunit-M was presented. The possibility of significant improvement of the mechanical strength of thermoset composites modified with the small amounts of carbon nanotubes was shown. It should be noted that functionalized carbon nanotubes have a greater efficiency of mechanical properties improvement. The frequency dependence of the conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes (the concentrations range of 0.1 to 10 wt. %) was studied, and various mechanisms of conductivity filler was proposed.*

**Keywords:** carbon nanotubes; functionalization; conductivity; conductive materials; nanocomposites.

**Information about authors:**

**Yakovlev Egor A.**, PhD student of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: Reddeade@gmail.com

**Yalovlev Nikolay A.**, PhD student of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: Reddeade@rambler.ru

**Ilyinykh Igor A.**, engineer, PhD student of the National University of Science and Technology MISiS, Institute for New Materials and Nanotechnologies, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (Moscow, Russia). E-mail: [ilinyh.igor@gmail.com](mailto:ilinyh.igor@gmail.com)

**Burmistrov Igor N.**, Ph.D, docent, lecturer, of the National University of Science and Technology MISiS, Institute for New Materials and Nanotechnologies, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (Moscow, Russia), docent, lecturer of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: [glas100@yandex.ru](mailto:glas100@yandex.ru)

**Gorshkov Nikolay V.**, PhD, docent, lecturer of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: [navigator03@rambler.ru](mailto:navigator03@rambler.ru)