

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 678.01.53:537.87:623.62:620.22:661.66

СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Соловьянчик Л.В.^{1*}, Шашкеев К.А.^{1*}, Солдатов М.А.²

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
ул. Радио, 17, Москва, 105005, Россия*

² *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
ИСП РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393, Россия*

* *e-mail: kompozity@inbox.ru*

Настоящая работа посвящена электропроводящим полимерным композициям на основе эпоксидной смолы с нековалентно модифицированными углеродными нанотрубками. Эти композиции могут быть использованы в качестве связующих или покрытий для гибридных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Нековалентную модификацию углеродных нанотрубок выполняли путем добавления в композицию статистического фторкремнийорганического блок-сополимера — модификатора, частично совместимого с эпоксидными олигомерами.

Целью исследования было разработать способ управления электропроводящими свойствами полимерных композиций, не влияя на их механические характеристики, путем управления пространственным распределением электропроводящих частиц, содержащихся в композициях.

Проведены экспериментальные исследования по разработке полимерной композиции на основе эпоксидной матрицы и нековалентно модифицированных углеродных нанотрубок. Изучено влияние концентрации модификатора на электропроводящие и реологические свойства композиций. Приведены значения электропроводности композиций, оцененные по измерениям потерь СВЧ-отражения, а также микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и результаты элементного анализа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электропроводящие полимерные композиции, электропроводящие полимерные композиционные материалы, нековалентная функционализация, нанокомпозиты.

Введение

В настоящее время в материаловедении проявляется большой интерес к композиционным материалам (КМ), применение которых более эффективно, чем применение простых (однофазных) материалов. Современная техника зачастую требует сочетания в одном КМ как функциональных (электропроводящих), так и конструктивных свойств [1].

Такие материалы перспективны для создания конкурентной авиационной и ракетной техники. В первую очередь, это важно для придания специальных функциональных свойств конструкционным полимерным композиционным материалам (ПКМ), уже нашедших применение в различных отраслях техники [1–3].

Для многих ПКМ характерно накопление статического электричества, что может привести к возникновению пожара или инициировать возникновение молниевых разрядов [4]. Например, воздействие молниевых разрядов на металлическую обшивку приводит к обгоранию покрытия и образованию вмятины, а в случае конструкции из угле- или стеклопластика происходит ее частичное разрушение и потеря несущей способности [5].

С другой стороны, придание ПКМ радиозащитных свойств позволяет повысить надежность работы бортовой радиоаппаратуры в условиях воздействия мощного электромагнитного импульса естественного [6] или искусственного [7] происхождения.

Таким образом, ПКМ, применяемый для внешней обшивки фюзеляжа, должен обладать малым удельным весом, высоким уровнем конструктивных характеристик и набором функциональных свойств (антистатическая защита, экранирование электромагнитных волн в широком диапазоне, сохранение несущей способности при воздействии молниевых разрядов).

Задача создания композиционных материалов конструкционного назначения с электропроводящими свойствами может быть решена введением в полимерную систему проводящих частиц, например углеродных нанотрубок [8–10, 16]. Однако данный метод имеет свою специфику, так как придание материалам необходимого уровня функциональных свойств не должно приводить к падению их физико-механических и эксплуатационных характеристик [11, 12]. Также увеличение количества проводящего наполнителя приводит к повышению вязкости полимерной системы, что, в свою очередь, ухудшает ее технологические свойства и эксплуатационные характеристики ПКМ, изготовленных на базе этой системы.

В обзоре [13], посвященном электропроводящим наноккомпозитам с углеродными нанотрубками (УНТ), показано, что одним из факторов, которые определяют значение электропроводности, является характер распределения нанотрубок в матрице. Локализация УНТ в объеме одной из фаз или на границе между ними в многофазной системе приводит к уменьшению расстояния между УНТ, что существенным образом влияет на проводимость. Данный метод может быть реализован путем введения в систему различных модификаторов, в том числе фторкремнийорганических.

Как показано в [14], увеличение содержания фторкремнийорганического модификатора выше 3% приводит к фазовому распаду системы эпоксидный олигомер/модификатор. Возможность регули-

рования взаимодействия модификатор/матрица в ряду фторкремнийорганических модификаторов позволяет исследовать функциональные свойства наноккомпозита при различных вариантах локализации УНТ в матрице.

Таким образом, задача исследования способа управления электропроводящими свойствами полимерного композита путем пространственной локализации УНТ в объеме полимерной системы, которая не снижает ее технологические свойства, является крайне актуальной.

Экспериментальные результаты

В качестве электропроводящего наполнителя использовали углеродные нанотрубки «Таунит-М» (производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Для модифицирования УНТ использовали фторкремнийорганический модификатор МС-51, описанный ранее [14], содержащий аминные группы. В качестве полимерной матрицы использовали эпоксидную смолу ЭД-20 и отвердитель диаминодифенилсульфон (ДАДФС) с суммарным соотношением эпоксидных компонентов в конечном составе 1/0,32.

Для изготовления композиций необходимое количество УНТ и модификатора (от 0 до 10%) смешивали в ацетоне. Приготовленная смесь подвергалась диспергированию в ультразвуковой (УЗ) ванне «Сапфир» в течение 40 мин. В полученную дисперсию добавляли компоненты эпоксидной композиции и совместно диспергировали в УЗ ванне в течение 20 мин. Далее дисперсию выпаривали при постоянном перемешивании при температуре 60 °С с использованием магнитной мешалки, после чего полученный состав выдерживали в течение 48 ч при нормальных условиях.

Для измерения электропроводности полученные составы прессовали в металлических рамках толщиной 1 мм при постоянном давлении по режиму: 60 мин $T = 120$ °С и 180 мин $T = 180$ °С [13].

Для сравнения реологических характеристик модифицированной и исходной матриц изготавливали образцы раствора эпоксидного связующего (ЭД20 + ДАДФС) по тем же технологическим режимам, что и для модифицированных образцов.

Методики измерений функциональных характеристик

Неравномерность распределения углеродных нанотрубок по поверхности наноккомпозита не позволяет определить поверхностное сопротивление контактными способами с достаточной точностью, поэтому проводимость измеряли тремя методами:

— методом четырехточечного зонда с помощью установки с измерительной четырехзондовой головкой по ГОСТ Р 56189-2014;

— методом Ван-Дер-Пау [15] с использованием измерителя Eсорia HMS-3000;

— расчетным методом с использованием коэффициента отражения электромагнитных волн на частотах 20 ГГц, 26 ГГц, 30 ГГц и 35 ГГц от пластины нанокompозита на металлической подложке при помощи векторного анализатора Anritsu MS4647A.

Вязкость композиции измеряли с использованием вискозиметра CAP 2000+ по ГОСТ 25271-93.

Для исследования поверхности и определения ее элементного состава использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU8000 с системой для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments X-Max.

Для оценки удельной электропроводности была произведена подгонка параметров ϵ' и σ для простейшей модели следующего вида:

$$\epsilon = \epsilon' - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0}, \tag{1}$$

где ϵ' и σ — варьируемые параметры (вещественная часть диэлектрической проницаемости и электропроводность).

Мощностной коэффициент отражения рассчитывали по формуле

$$R = \frac{\left| \sqrt{\epsilon} - i \tan(\omega\sqrt{\epsilon}h/c) \right|^2}{\left| \sqrt{\epsilon} + i \tan(\omega\sqrt{\epsilon}h/c) \right|^2}, \tag{2}$$

где h — толщина образца.

Далее, путем минимизации целевой функции, определяли пары значений взаимозависимых параметров полупроводникового слоя (ϵ', σ), при которых теоретическая частотная зависимость коэффициента отражения электромагнитного излучения наиболее близка к измеренной. Минимизируемая целевая функция $S(\sigma, \epsilon')$ представляла собой сумму квадратов разностей расчетного и фактического коэффициента отражения:

$$S(\sigma, \epsilon') = \sum_{i=0}^n \left[R_{\text{расчет}}(\omega_i, \sigma, \epsilon') - R_{\text{эксп}}(i) \right]^2, \tag{3}$$

где ω_i — частота падающего ЭМИ; $R_{\text{расчет}}(\omega_i, \sigma, \epsilon')$, $R_{\text{эксп}}(i)$ — расчетные и экспериментально измеренные коэффициенты отражения.

Для корректного определения минимума расчет значений целевой функции проводили в большом диапазоне значений параметров, для определения электропроводности использовали параметры, соответствующие абсолютному минимуму целевой функции на физически корректном множестве параметров.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры отражения электромагнитного излучения (ЭМИ) в диапазоне 20—35 ГГц для образцов нанокompозитов, содержащих различное количество модификатора MC-51. Концентрация УНТ для всех образцов была постоянной и составляла 2%. Видно, что по сравнению

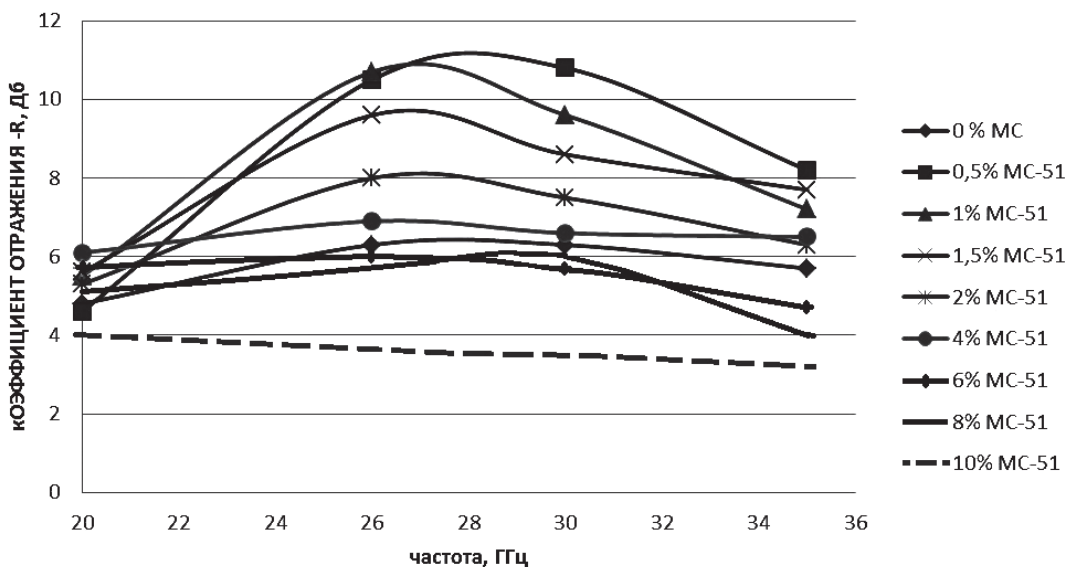


Рис. 1. Частотная зависимость коэффициента отражения ЭМИ в диапазоне 20—35 ГГц для образцов нанокompозитов с различным содержанием модификатора MC-51. Концентрация УНТ во всех образцах составляет 2%

с исходным образцом нанокompозита без модификатора, добавки МС-51 в концентрации 0,5–1% приводят к уменьшению коэффициента отражения от уровня минус 6,5 дБ до уровня меньше минус 10 дБ в частотном диапазоне 26–30 ГГц. Дальнейшее увеличение концентрации модификатора приводит к увеличению коэффициента отражения, и при концентрации МС-51 10% коэффициент отражения становится больше минус 4 дБ во всем исследованном диапазоне частот.

На рис. 2 представлены пример расчетов значения целевой функции (а) и сравнение спектральных характеристик коэффициента отражения ЭМИ в спектральном диапазоне 20–35 ГГц, полученных расчетным путем и измеренных экспериментально (б).

Проведение расчетов целевой функции в широком диапазоне параметров (действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости σ) позволяет корректно выбрать пару значений ϵ' и σ , обеспечивающих минимальное значение целевой функции. Как видно из представленных результатов, выбранная расчетная модель, несмотря на её упрощенный характер, обеспечивает хорошее согласие экспериментальных и расчетных зависимостей коэффициента отражения от частоты падающего ЭМИ.

В табл. 1 приведены данные о зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' (расчетное значение из измерений коэффициента

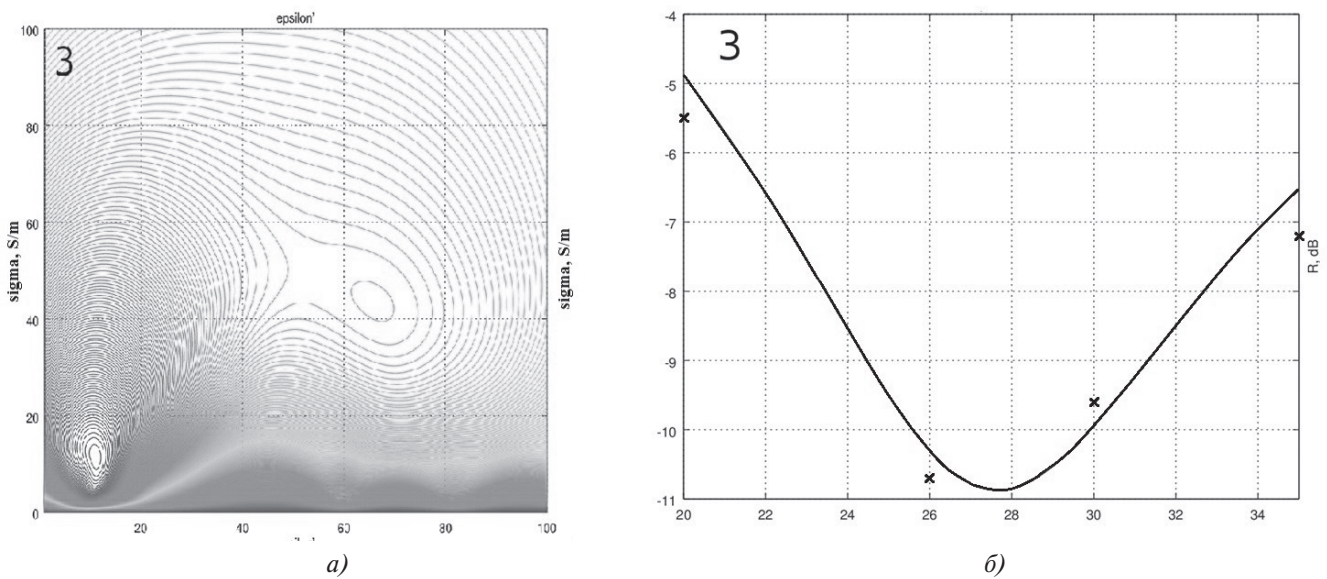


Рис. 2. Расчеты целевой функции (а) (меньшие значения располагаются в левом нижнем углу); сравнение спектральных характеристик коэффициента отражения ЭМИ, полученных расчетным путем (сплошная кривая) и измеренных экспериментально (крестики) (б). Концентрация модификатора 1%, концентрация УНТ 2%

Таблица 1

Состав и функциональные свойства нанокompозитов на основе УНТ с фторкремнийорганическим модификатором МС 51

№	Концентрация модификатора, %	ϵ'	Электропроводность, См/м		
			Расчетный метод с использованием коэффициента отражения ЭМИ	Метод Ван-Дер-Пау	4-зондовый метод
1	0	11,3	18,0	11,0	3,8
2	0,5	10,7	11,2	3,1	1,5
3	1,0	11,1	11,5	4,0	2,4
4	1,5	11,1	12,6	4,3	2,2
5	2,0	12,7	15,3	6,4	5,5
6	4,0	13,2	15,5	7,3	6,9
7	6	13,7	18,3	13,8	5,3
8	8	13,3	18,8	13,7	8,1
9	10	15,5	27,5	18,6	9,8

отражения ЭМИ) и электропроводности, измеренной тремя различными способами, от количества модификатора в исследованных образцах нанокompозитов.

Как видно из табл. 1, методы по определению удельной электропроводности в тангенциальном направлении дают результаты, расходящиеся менее чем на порядок (максимальное расхождение составило четыре раза). При этом найденные зависимости удельной электропроводности от концентрации модификатора качественно совпадают (рис. 3).

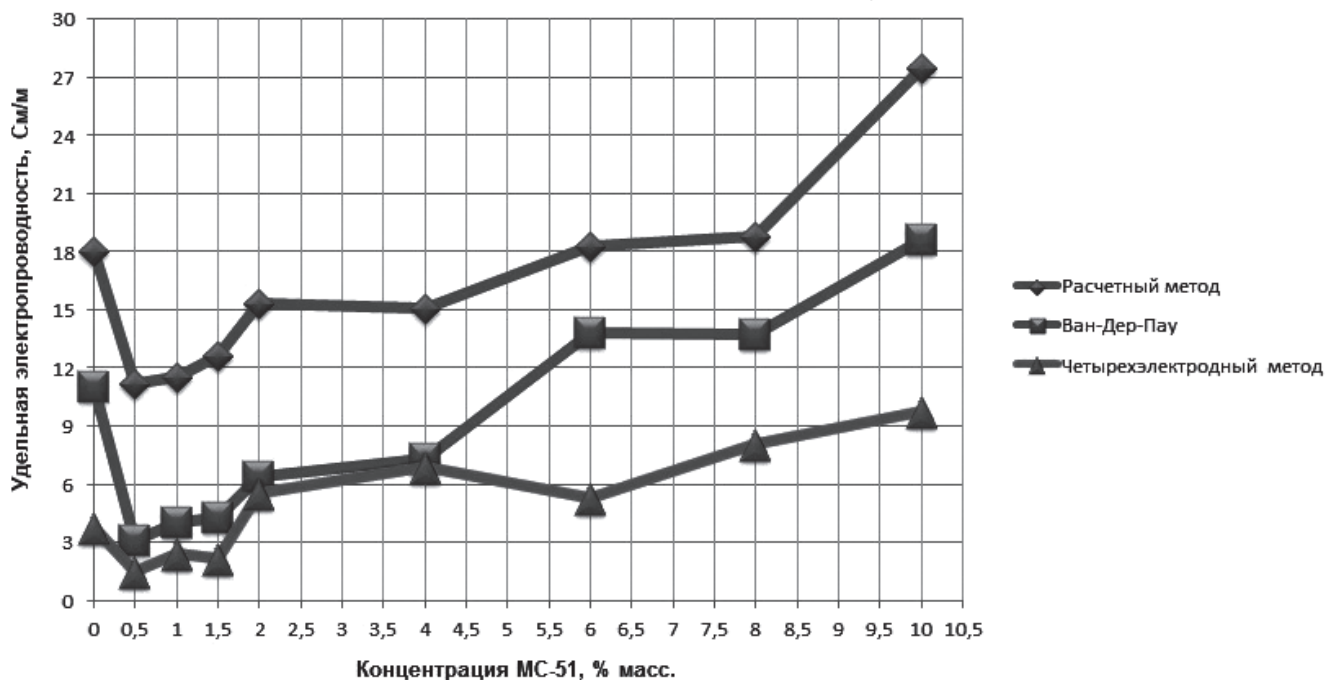


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от массовой концентрации МС-51

Введение в состав нанокompозита 0,5 % фторкремнийорганического модификатора приводит к падению проводимости относительно образца, не содержащего модификатор. Увеличение концентрации модификатора приводит к росту проводимости. При концентрации 6% модификатора проводимости исходных и модифицированных образцов сравниваются. А при концентрации модификатора 10% электропроводность, измеренная методом Ван-Дер-Пау, в 1,7 раз выше, чем у исходного нанокompозита, не содержащего фторкремнийорганический модификатор.

На рис. 4 приведены микрофотографии поверхности изломов нанокompозитов, содержащих различное количество модификатора.

Как видно из представленных фотографий, во всех трех случаях распределение углеродных нанотрубок по объему нанокompозита является неравномерным — УНТ собраны в кластеры. Добавка 0,5% модификатора приводит к уменьшению плот-

ности упаковки УНТ внутри кластера по сравнению с образцом, не содержащим модификатор. Границы кластеров становятся более четко очерченными. Еще более высокий уровень локализации нанотрубок внутри электропроводящих кластеров достигается при более высоких концентрациях модификатора.

На рис. 5 представлены микрофотографии и элементный анализ поверхности изломов образцов, содержащих 0,5 % МС-51 (а) и 6 % МС-51 (б). Видно, что в случае малых концентраций модифика-

тора максимальная концентрация углерода, фтора и кремния локализована в области кластеров, содержащих УНТ, что может считаться доказательством локализации модификатора на поверхности нанотрубок.

При увеличении концентрации модификатора до 6% в матрице появляются области, содержащие максимальные концентрации фтора и кремния и минимальное количество углерода и серы, что свидетельствует о выпадении фторкремнийорганического сополимера в отдельную фазу. Стоит отметить, что максимальные концентрации углерода на границе фазового раздела не превышают средних концентраций углерода по матрице, не содержащей кластеров УНТ, что позволяет предположить, что расположение электропроводящих кластеров не связано с границей фаз МС-51.

Сделанный вывод подтверждают данные элементного картирования поверхностей излома образ-

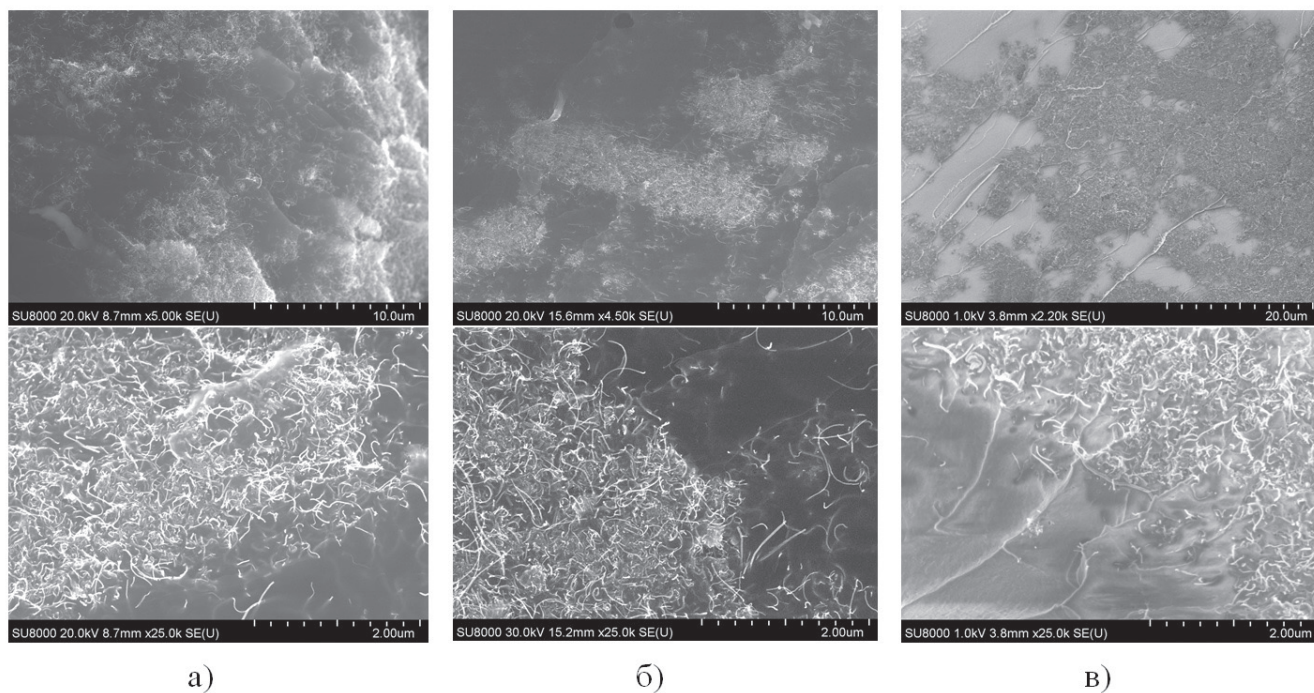


Рис. 4. Поверхности излома нанокompозитов, содержащих: а — 0% MC-51; б — 0,5% MC-51; в — 6% MC-51

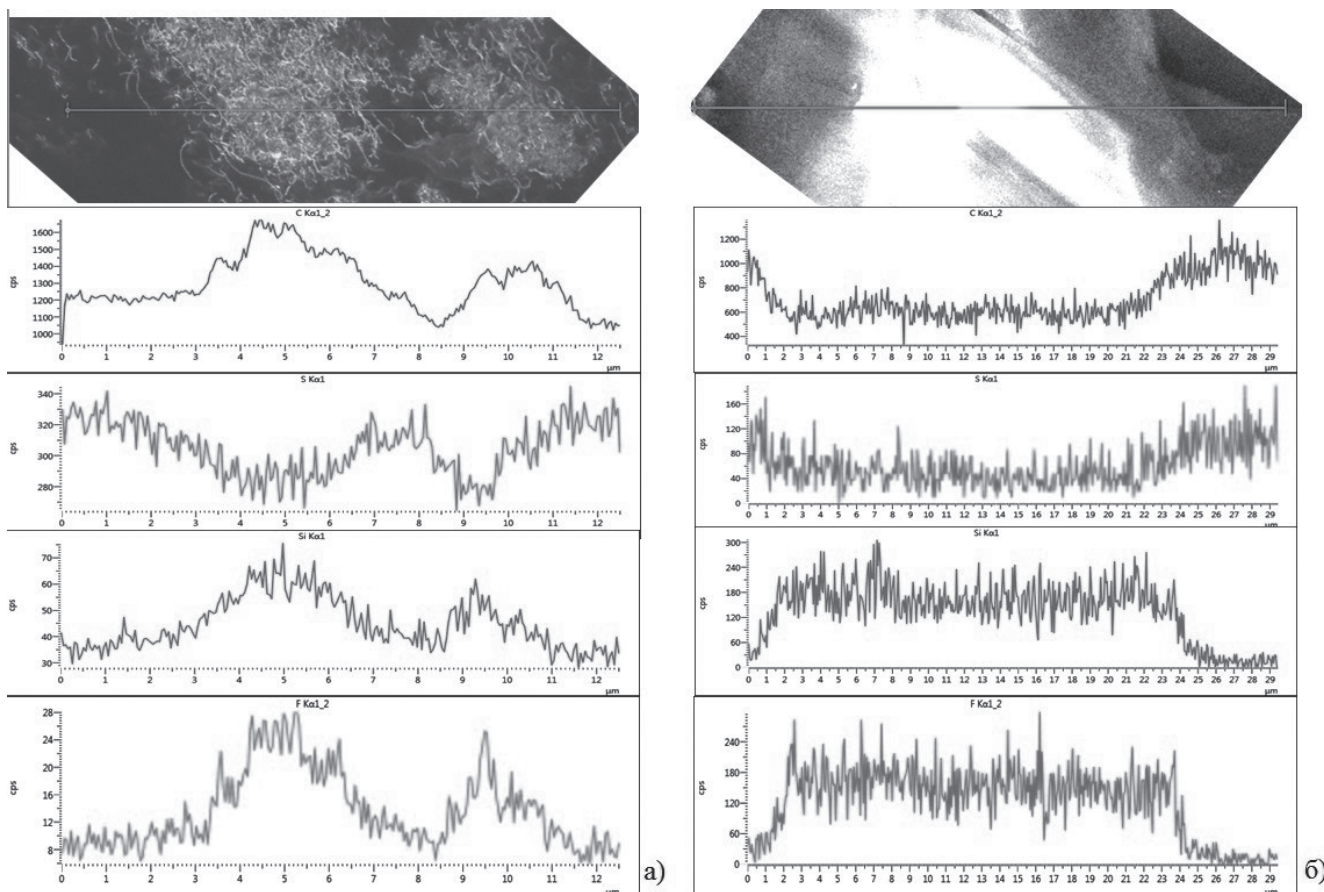


Рис. 5. Микрофотографии и элементное картирование поверхности образцов нанокompозита с различным содержанием фторкремнийорганического модификатора: а — 0,5%; б — 6%

пов нанокompозита, содержащих 6% и 10% MC-51 (рис. 6).

Как видно из представленных фотографий на поверхности излома образца, содержащего 10%

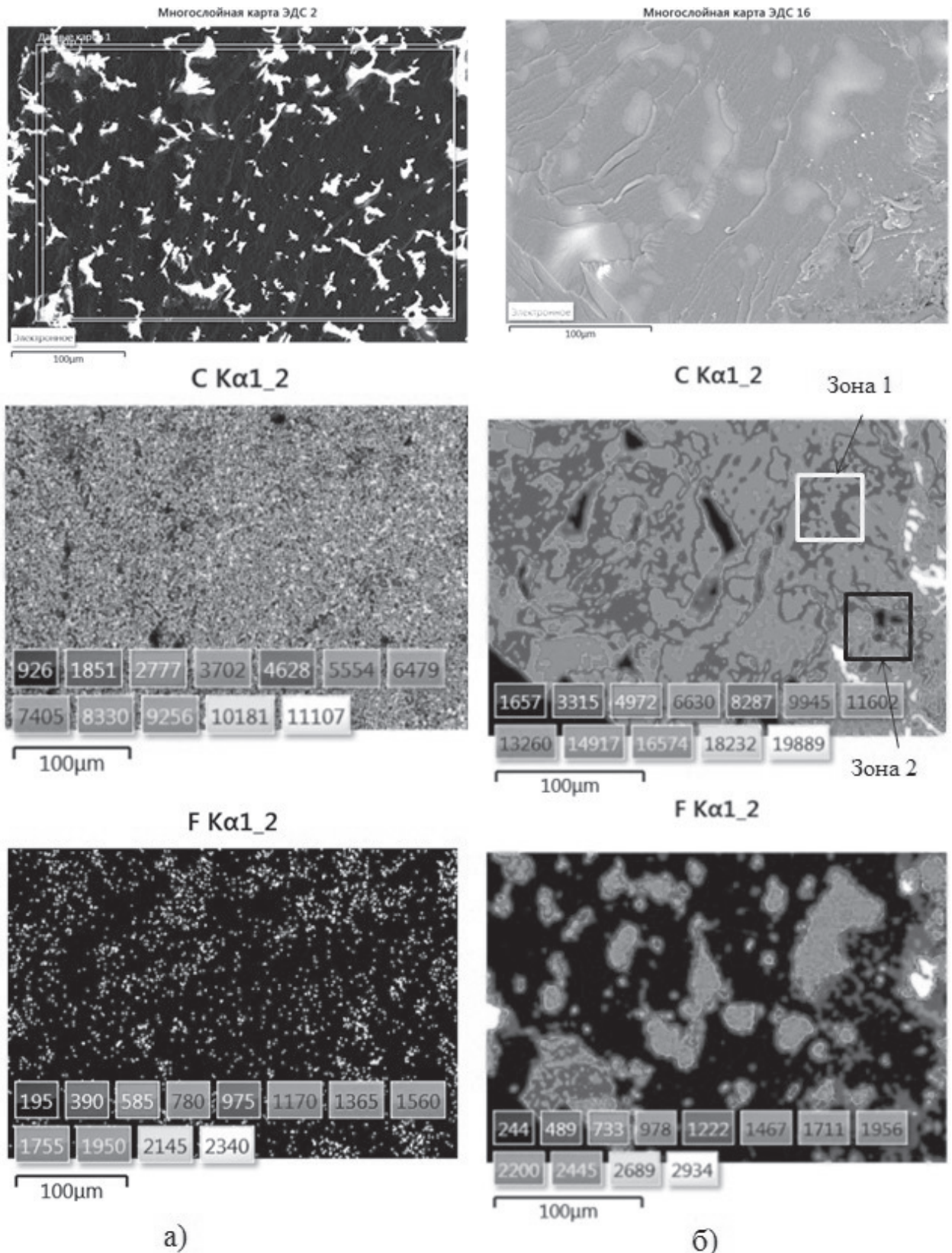


Рис. 6. Поэлементное картирование поверхностей излома образцов нанокompозита, содержащих 6% (а) и 10% (б) MS-51

модификатора, зоны (например, зона 1) с максимальной концентрацией фтора и кремния не связаны с зонами с максимальным содержанием углерода (зона 2). При этом в зонах с повышенным со-

держанием углерода наблюдается более высокая (в 2—3 раза) концентрация фтора. Сравнение карт нанокompозитов с 6% и 10% модификатора показывает, что с увеличением концентрации MS-51

укрупняются зоны с максимальной концентрацией углерода. Таким образом, при увеличении концентрации МС-51 в результате фазового распада образуются три фазы: эпоксидная композиция с небольшим количеством растворенного в ней модификатора МС-51, фаза МС-51 и эпоксидная матрица с УНТ, поверхность которых модифицирована фторкремнийорганическим сополимером.

Одним из факторов, который определяет возможность переработки высоконаполненного связующего в готовое изделие, является его вязкость. Поэтому, наряду с функциональными свойствами отвержденных нанокompозитов, исследовали зави-

симость вязкости неотвержденных эпоксидных связующих, содержащих УНТ, от концентрации модификатора (табл. 2, рис. 7).

Из представленных данных видно, что изменение вязкости связующих с нековалентно модифицированными УНТ происходит симбатно с изменением электропроводности отвержденных образцов нанокompозита. При малых добавках МС-51 (2%) вязкость композиции резко уменьшается от 1,172 Па·с до значения 0,366 Па·с и становится сравнимой с вязкостью эпоксидного связующего без УНТ (0,24 Па·с). Дальнейшее увеличение количества МС-51 (от 2 до 6%) приводит к незначитель-

Таблица 2

Зависимость вязкости и электропроводности от концентрации модификатора МС-51

№	Состав нанокompозита, %			Электропроводность (отвержденный нанокompозит) σ , См/м (метод Ван-Дер-Пау)	Вязкость (неотвержденный состав), Па·с	
	УНТ	Эпоксидная композиция	МС-51		80°С	90°С
1	2	98	0	11,0	1,219	1,172
2	2	97,5	0,5	3,1	-	-
5	2	96	2	6,4	0,497	0,366
6	2	94	4	7,3	0,534	0,394
7	2	92	6	13,8	0,634	0,431
8	2	90	8	13,7	0,97	0,85
9	2	88	10	18,6	2,25	1,46
10	0	100	0	-	0,356	0,243

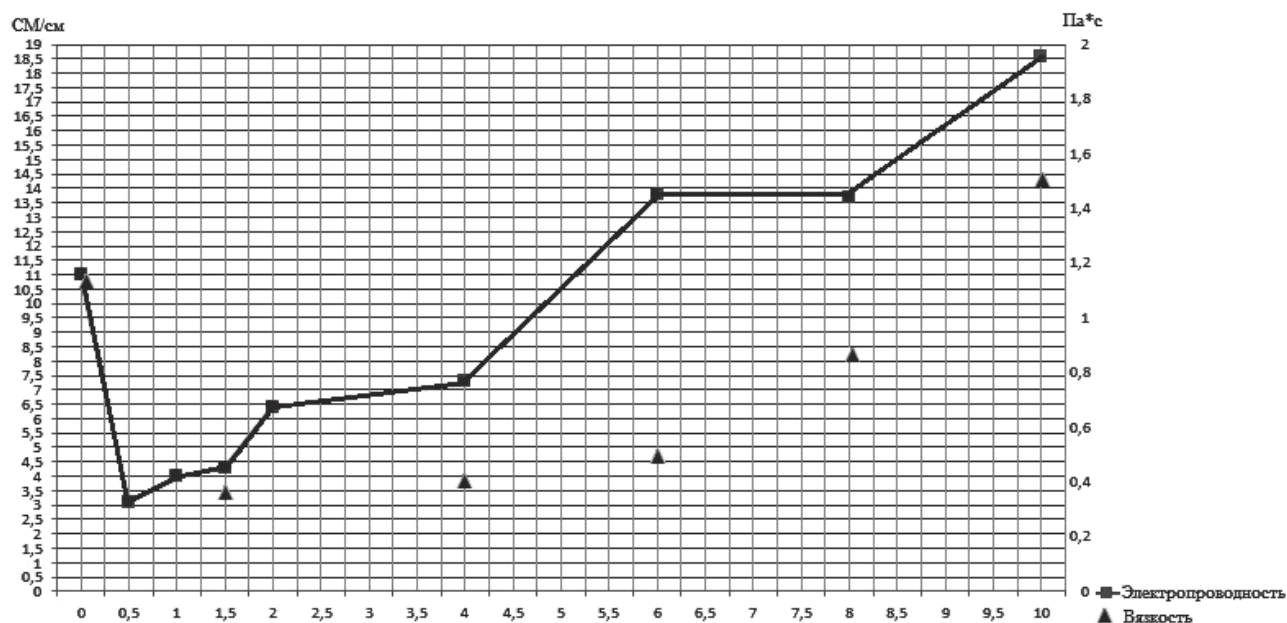


Рис. 7. Сравнительный график зависимости значений электропроводности и вязкости композиции от концентрации модификатора МС-51

ному увеличению вязкости. При дальнейшем увеличении количества модификатора вязкость растёт и при 10% МС-51 достигает 1,46 Па·с.

Если считать, что изменение вязкости в связующем связано с силой взаимодействия УНТ друг с другом, то полученные результаты свидетельствуют о зависимости этого взаимодействия от концентрации модификатора: при малых концентрациях МС-51 взаимодействие УНТ друг с другом ослабляется, при увеличении концентрации — усиливается.

На основании совокупности полученных результатов можно предположить, что при малых концентрациях модификатора он локализуется на поверхности УНТ. Наличие в составе модификатора МС-51 аминных групп обеспечивает его взаимодействие с эпоксидной смолой и увеличивает степень диспергируемости нанотрубок по матрице. Расстояние между УНТ в кластерах увеличивается, что приводит к увеличению контактного сопротивления и, следовательно, к уменьшению электропроводности.

На основании данных поэлементного картирования можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации МС-51 в матрице нанокompозита происходит фазовый распад. Одна из фаз содержит чистый модификатор, вторая содержит эпоксидную матрицу с УНТ и фторкремнийорганический статический сополимер. Также в составе композита присутствует фаза эпоксидной матрицы с небольшими количествами модификатора МС-51.

Наличие в составе модификатора гидрофобных групп позволяет предположить, что в фазе с УНТ взаимодействие молекул модификатора с нанотрубками будет более слабым по сравнению с взаимодействием в системе нанотрубка/эпоксидная смола, а потому в меньшей степени компенсирует взаимодействие УНТ друг с другом и позволяет нанотрубкам сблизиться. Вероятно, этот эффект обуславливает наблюдаемое увеличение проводимости при увеличении концентрации модификатора.

Увеличение вязкости связующего, содержащего 10% модификатора, по сравнению со связующим без модификатора также свидетельствует о более высоком уровне взаимодействия нанотрубок при высокой концентрации модификатора.

Выяснение причины, по которой при увеличении концентрации МС-51 нековалентно функционализированные УНТ образуют отдельную фазу, требует проведения дополнительных исследований по количественному определению сил взаимодействия в системах УНТ/модификатор, УНТ/матрица.

Возможная причина наблюдаемого эффекта — особенности фазового распада композиции ЭД-20/

ДАДФС/УНТ/ МС-51. При малых концентрациях модификатор локализуется на поверхности УНТ, аминные группы обеспечивают его взаимодействие с эпоксидной смолой и увеличивается степень диспергируемости нанотрубок по матрице. Расстояние между УНТ в кластерах увеличивается, что приводит к увеличению контактного сопротивления и, следовательно, к уменьшению электропроводности. При увеличении концентрации модификатора происходит фазовый распад, с образованием в эпоксидной матрице двух фаз. Одна из фаз содержит чистый модификатор, а вторая УНТ — нековалентно модифицированные МС-51. Более сильное взаимодействие УНТ друг с другом в этой фазе обеспечивает ее более высокие электропроводящие свойства.

Выводы

Изменение концентрации фторкремнийорганического модификатора МС-51 позволяет эффективно регулировать электропроводность нанокompозита ЭД-20/ДАДФС/МС-51/УНТ и вязкость модифицированных связующих при постоянной концентрации углеродных нанотрубок. Концентрационные зависимости вязкости и электропроводности имеют минимум в области малых концентраций модификатора.

Малые (0,5%) добавки МС-51 приводят к резкому уменьшению электропроводности нанокompозита. Увеличение концентрации модификатора приводит к росту проводимости. При концентрации 6% модификатора проводимости исходных и модифицированных образцов сравниваются. А при концентрации модификатора 10% электропроводность превышает референсный уровень в 1,5—2,5 раз в зависимости от метода измерения.

При малых добавках МС-51 (2%) вязкость композиции резко уменьшается от 1,172 до 0,366 Па·с и становится сравнимой с вязкостью немодифицированного эпоксидного связующего (0,24 Па·с). Дальнейшее увеличение количества МС-51 (от 2 до 6%) приводит к незначительному увеличению вязкости, при дальнейшем увеличении количества модификатора вязкость растёт и при 10% МС-51 достигает 1,46 Па·с.

Результаты исследования могут быть применены для производства ПКМ с контролируемой электропроводностью и хорошими механическими характеристиками.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» в рамках договора № 7605ГУ2015 от 22.09.2015.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34) С. 3-33.
2. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы — основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. № 1. С. 64-67.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. №3-4. С. 24-42.
4. Анисимов А.В., Стржелинский О.А. Зарубежный опыт решения проблемы молниестойкости авиационной техники // *Технологии электромагнитной совместимости*. 2010. №1. С. 89-98.
5. Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю., Сорокин К.В. Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ // *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ»*. 2013. №4. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=30
6. Бурутин А.Г., Комягин С.И., Осоловский В.С. Молниезащита, электромагнитная стойкость и молниестойкость военных объектов // *Технологии электромагнитной совместимости*. 2010. №1. С. 99-107.
7. Yukhanov Y.V., Privalova T.Y., Yukhanov A.Y., Andrianov V.I., Ostrovsky A.G., Los V.F. Peculiarities of videopulse Scanning Antenna Array desing // *Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals*. 2006. Sevastopol, pp. 85-89.
8. Fan-Long J., Soo-Jin P. A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer composites // *Carbon Letters*. 2011. Vol. 12. No. 2, pp. 57-69.
9. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 5-11.
10. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ (обзор) // *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ»*. 2016. №5. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=960
11. Кондрашов С.В., Гуняева А.Г., Шашкеев К.А., Баранов Д.Я., Солдатов М.А., Шевченко В.Г., Музафаров А.М. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок // *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ»*. 2016. №2. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=926
12. Vauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69, pp. 1486-1498.
13. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ»*. 2016. №3. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=935
14. Солдатов М.А., Наумкин А.В., Переяславцев А.Ю., Серенко О.А., Перцин А.И. Поверхностная модификация эпоксидной смолы амфифильными фторорганосилоксановыми сополимерами // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. № 4. С. 1116-1118.
15. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. — М.: Советское радио, 1974. — С. 278-328 (328 с.).
16. Прокофьев М.В., Смольникова О.Н., Бибииков С.Б., Кузнецов А.М. Влияние условий термообработки на структуру и свойства покрытий, полученных из коллоидно-графитовых дисперсий // *Вестник Московского авиационного института*. 2010. Т. 17. № 2. С. 78-86.

CONTROL METHOD FOR ELECTRICALLY CONDUCTING PROPERTIES OF POLYMER COMPOUND

Solov'yanchik L.V.^{1*}, Shashkeev K.A.^{1*}, Soldatov M.A.²

¹ All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials,
17, Radio str., Moscow, 105005, Russia

² Institute of Synthetic Polymeric Materials named after N.S. Enikolopov, a foundation of the Russian Academy of Sciences
ISPM RAS, 70, Profsoyuznaya str., Moscow, 117393, Russia

* e-mail: kompozity@inbox.ru

Abstract

This article subject of research are electrically conducting polymer compounds based on epoxy binder with non-covalently modified carbon nanotubes

(CNTs). Such compounds can be applied as binders to create hybrid functional polymer composites. Fluoroorgano-silicon block copolymer was used as CNTs' modifier, which is organically compatible with epoxy

oligomers. It allows regulate the interaction of the modifier with polymer matrix and study the nano-composite's functional properties under various distribution of the carbon tubes.

The goal of this research consists in developing a method to control electrical conductivity of polymer nano-composites by controlling the spatial distribution of CNTs in the bulk of the binder under development to create hybrid polymer composite materials with functional properties.

In the course of this work execution the experimental research on the development of a method of preparation of electrically conducting binder based on epoxy resin and non-covalently modified CNTs. Measurements of electric conductivity of hardened composition were performed. Since the non-uniformity of the CNTs' distribution over the nano-composite surface does not allow determine the value of the surface resistance with adequate accuracy by contact methods of conductivity measuring, the non-contact method was used based on measuring the electromagnetic wave reflection coefficient within the range of 20–35 GHz. The authors measured also the viscosity of the binder and determined the spatial distribution of nano-particles in the bulk of composition by scanning electronic microscopy and determination of element composition.

The effect of the modifier concentration on electrical conductivity and rheological properties of the binder was studied. It was established that the modifier concentration variation allows regulate electric conductivity of nano-composite and viscosity of modified binders under the constant concentration of CNTs. In the course of this work we obtained the values of electric conductivity of about 7.3 S/m with the viscosity of the developed binder comparable to the basic binder.

The results of the study allow solve technological problem of decreasing the viscosity of epoxy binder modified by carbon nano-particles, to produce electrically conducting hybrid polymer composite materials under conductivity preserving.

Keywords: carbon nanotubes, electrically conducting polymer compositions, electrically conducting polymeric composite materials, non-covalent functionalization, nanocomposites.

References

1. Kablov E.N. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33.
2. Kablov E.N. *Voprosy materialovedeniya*, 2006, no. 1, pp. 64–67.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 3–4, pp. 24–42.
4. Anisimov A.V., Strzhelinskii O.A. *Tekhnologii elektromagnitnoi sovместimosti*, 2010, no. 1, pp. 89–98.
5. Gulyaev I.N., Gunyaeva A.G., Raskutin A.E., Fedotov M.Yu., Sorokin K.V. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal "Trudy VIAM"*, 2013, no. 4, available at: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=30
6. Burutin A.G., Komyagin S.I., Osolovskii V.S. *Tekhnologii elektromagnitnoi sovместimosti*, 2010, no. 1, pp. 99–107.
7. Yukhanov Y.V., Privalova T.Y., Yukhanov A.Y., Andrianov V.I., Ostrovsky A.G., Los V.F. Peculiarities of videopulse Scanning Antenna Array desing. *Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals*, 2006, Sevastopol, pp. 85–89.
8. Fan-Long J., Soo-Jin P. A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer composites, *Carbon Letters*, 2011, vol. 12, no. 2, pp. 57–69.
9. Gulyaev G.M., Kablov E.N., Aleksashin V.M. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 5–11.
10. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Solov'yanchik L.V. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal "Trudy VIAM"*, 2016, no. 5, available at: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=960
11. Kondrashov S.V., Gunyaeva A.G., Shashkeev K.A., Barinov D.Ya., Soldatov M.A., Shevchenko V.G., Muzafarov A.M. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal "Trudy VIAM"*, 2016, no. 2, available at: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=926
12. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, pp. 1486–1498.
13. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Solov'yanchik L.V. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal "Trudy VIAM"*, 2016, no. 3, available at: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=935
14. Soldatov M.A., Naumkin A.V., Pereyaslavtsev A.Yu., Serenko O.A., Pertsin A.I. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2016, no. 4, pp. 1116–1118.
15. Kuchis E.V. *Metody issledovaniya effekta Kholla* (Hall effect research techniques), Moscow, Sovetskoe radio, 1974, pp. 278–328.
16. Prokof'ev M.V., Smol'nikova O.N., Bibikov S.B., Kuznetsov A.M. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*, 2010, vol. 17, no. 2, pp. 78–86.