

## Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном

© 2020

*Герасимова Алёна Владимировна*<sup>\*1,2</sup>, исследователь, преподаватель-исследователь

*Меметов Нариман Рустемович*<sup>1,3</sup>, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

*Ткачев Алексей Григорьевич*<sup>1,4</sup>, доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов»

*Ягубов Виктор Сахибович*<sup>1,5</sup>, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

\*E-mail: alyona\_gerasimova\_92@mail.ru

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>

**Аннотация:** Разработка композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных углеродными наноструктурами, является перспективным направлением научных исследований, поскольку их применение позволяет значительно улучшить функциональные свойства полимеров по сравнению с другими модификаторами. Работа посвящена исследованию электропроводящих свойств эпоксидной смолы (ЭС), модифицированной расширенным соединением графита (РСГ), которое предварительно модифицировали фенолформальдегидной смолой (ФФС) путем ультразвуковой обработки в водном растворе. Полученную концентрированную дисперсию РСГ с ФФС флокулировали с помощью уксусной кислоты, фильтровали и промывали водой. Водную пасту РСГ, модифицированного ФФС, вводили в матрицу ЭС методом механического перемешивания на трехвалковой мельнице. Доказано, что модификация РСГ ФФС перед введением в эпоксидную матрицу способствует лучшему распределению углеродного материала, а также уменьшению размеров агрегатов его частиц. Проведены исследования электропроводности композитов, полученных методом горячего отверждения, в результате которых установлено, что максимальной электропроводностью –  $6,2 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$  обладали образцы на основе ЭС, содержащие 9 масс. % графита, модифицированного ФФС, что на 2 порядка выше электропроводности образцов с применением графита без предварительной обработки. Порог перколяции наблюдался при 3 масс. % графита в эпоксидном композите. Полученные результаты доказывают, что использование РСГ, модифицированного ФФС в качестве наполнителя ЭС, позволяет достичь более высоких значений электропроводности, чем с применением необработанного РСГ. Кроме того, применение ФФС для модифицирования РСГ имеет преимущество перед другими ПАВ, поскольку за счет взаимодействия активных молекул ФФС с молекулами ЭС не требуется дальнейшее удаление ПАВ из композита.

**Ключевые слова:** электропроводящие композиты; эпоксидная смола; фенолформальдегидная смола; графен; графеновые нанопластины; ЭС; ЭД-22; ФФС; РСГ; ГНП.

**Для цитирования:** Герасимова А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г., Ягубов В.С. Электропроводящие композиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 19–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-19-25.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка наномодифицированных композиционных материалов является одним из популярных направлений научных исследований [1]. Внедрение проводящих углеродных наноматериалов в изолирующую полимерную матрицу позволяет изготавливать электропроводящие композиты [2], которые могут найти свое применение в электротехнической, автомобильной, аэрокосмической промышленности. За счет высокой теплопроводности их используют для рассеивания тепла [3] и предотвращения накопления статического заряда [4]. В качестве полимерной диэлектрической матрицы при изготовлении композита наиболее часто применяется эпоксидная смола (ЭС). Это обусловлено высокими показателями прочности и адгезией ЭС к различным материалам. Тем не менее ЭС является изолятором,

способным накапливать электрический заряд, что может привести к поражению электрическим током, выходу из строя электронного устройства и даже взрыву. Для повышения электропроводности эпоксидных композитов в их состав вводят наполнители-модификаторы, в качестве которых используют различные порошки металлов, электропроводящие полимеры, такие как полипиррол [5], полианилин [6] и углеродные наноструктуры (углеродные нанотрубки, графен и др.). Последние наиболее применимы в качестве модификаторов, так как углеродные нанотрубки [7], восстановленный оксид графена [8] или графеновые нанопластины (ГНП) даже в малых долях оказывают существенное влияние на электрическую проводимость и другие электропроводящие характеристики композитов [9]. Авторы работы [10] достигали значения электропроводности  $10^{-2} \text{ См/м}$  в композиционном материале из ЭС и нанокремниевых нанотрубок.

модификатора, полученного путем сжатия меламинаовой пены и оксида графена при содержании сухого вещества 5 мг/мл. А. Kernin и его коллеги в своих экспериментах [11] установили, что наилучший результат по повышению электропроводности ЭС до  $10^{-1}$  См/м достигался при введении в ее состав 0,5 масс. % однослойного восстановленного оксида графена. При использовании графена той же формы, но предварительно отожженного в присутствии оксида алюминия, авторы работы [12] получали электропроводящие полимеры на основе ЭС, модифицированной 1,2 масс. % углеродного материала, которые обладали удельной электропроводностью 40,2 См/м.

Хороших результатов также удалось достичь, используя в качестве модификатора композита графеновые нанопластины (ГНП). В работе [13] сообщалось, что при содержании 6 масс. % графена в эпоксидном композите его электропроводность возрастала до  $1,047 \times 10^{-10}$  См/м, при том что чистая ЭС обладала значением  $3,37 \times 10^{-10}$  См/м. В литературе встречаются данные, где электропроводность композитов, модифицированных 1 об. % ГНП, составляла  $10^{-4}$  См/м [14], 3 масс. % –  $10^{-2}$  См/м [15]. Другим материалом для изготовления композитов данного типа является интеркалированный графит, его также называют РСГ. Y.-J. Yim, S.-J. Park в работе [16] изучали влияние модифицирования эпоксидных композитов гибридным наполнителем на основе расширенного соединения графена (РСГ) на электропроводящие свойства. Исходя из результатов измерений удельного объемного сопротивления, вычисляли электропроводность полученных материалов. В результате максимальное значение электропроводности составляло  $45,41 \times 10^{-3}$  См/см. По мнению авторов, увеличения значений электрической проводимости удалось достичь за счет предварительной модификации РСГ, заключающейся в осаждении частиц серебра на его поверхности. Это позволило увеличить число электропроводящих контактов между частицами РСГ в эпоксидном композите. Недостатком данного способа является необходимость применять дорогостоящий металл – Ag, а также сложность и трудоемкость процесса декорирования поверхности РСГ Ag. В исследовании [17] сообщалось об обработке РСГ связующим агентом АП-9307 в бутаноле для последующей модификации ЭС. В результате электропроводность синтезированных композитов была увеличена на 5 порядков относительно исходной ЭС.

Цель работы – исследование влияния применения расширенного соединения графена, модифицированного фенолформальдегидной смолой, на электропроводность композитов на основе эпоксидной смолы.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения электропроводящих композитов на основе ЭС в качестве наполнителя использовали РСГ, а также РСГ, предварительно модифицированное поверхностно-активным веществом (ПАВ). РСГ получали методом расширения графита персульфатом аммония в серной кислоте после его гидролиза и промывки дистиллированной водой. Более подробно методика получения РСГ описана в работе [18].

Микроструктуру РСГ исследовали на сканирующем электронном микроскопе “Cross Beam Neon 40” (“Carl Zeiss”, Германия). Внешне РСГ представляло собой пасту, содержащую 1 масс. % сухого вещества.

В качестве ПАВ использовали ФФС, которое химически связывалось и взаимодействовало с другими молекулами ЭС. Применение ФФС позволило исключить необходимость удаления ПАВ из конечного продукта.

Резольная водорастворимая ФФС «Фенотам-GR-326» получена от промышленной группы ПАО «Крата» (Тамбов, Россия). Ее главными преимуществами являются высокое содержание сухих веществ в составе и пониженное содержание токсичных продуктов (свободного фенола, свободного формальдегида).

Срок годности смол варьируется в зависимости от температуры хранения:

- 1,5 месяца при температуре от +10 до +12 °С;
- 1 месяц при температуре от +10 до +20 °С.

В качестве основы композиционного материала использовали диановую ЭС ЭД-22 (ЗАО «Завод органических продуктов», Дзержинск, Россия). ЭД-22 представляет собой растворимый и плавкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана. Наиболее часто данная марка ЭС используется в электротехнической, радиоэлектронной промышленности, авиа-, судостроении и машиностроении, в строительстве, в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армирования пластиков.

## Методика модифицирования РСГ ФФС

Для модифицирования РСГ в лабораторном стакане емкостью 1200 мл помещали навеску ФФС и РСГ в соотношении 2:1 в расчете на сухие вещества и доводили дистиллированной водой до общей массы смеси 1000 г. Полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой установке ИЛ-10 (ЗАО «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Санкт-Петербург, Россия) мощностью 2 кВт, при частоте 22 кГц в течение 1,5 ч, поддерживая постоянную температуру раствора –40 °С. К полученной смеси добавили 13,10 мл 1 молярного раствора уксусной кислоты путем разбавления химически чистой уксусной кислоты (ООО «Реагент», Саратов, Россия) до нужной концентрации с целью коагуляции раствора. Смесь настаивали в течение 1 ч, а затем фильтровали и промывали дистиллированной водой через микрофильтр ПП-190 (ООО НПФ «Технофильтр», Владимир, Россия). Содержание графита и ФФС в полученной водной пасте составляло 4,86 и 2,43 % соответственно.

## Методика изготовления концентратов для наномодифицированных композитов

Полученную ранее пасту смешивали с ЭС в соотношении графит/ЭД-22 как 1/4 таким образом, чтобы общая масса образца составляла 179,16 г. Композит тщательно перемешивали вручную и оставляли на 24 ч. Это было необходимо для пропитки модификаторов ЭС. После этого смесь подвергалась механическому диспергированию на трехвалковой мельнице “ЕХАКТ 80” (“ЕХАКТ”, Германия) со скоростью вращения валков 120 об/мин. Композит диспергировали в несколько проходов на разных зазорах между валками. Первый проход осуществляли с зазором между валками 60:30 мкм,

а остальные 10 проходов – с зазором 30:15 мкм. При таком типе диспергирования из композита удалялось значительное количество воды, таким образом, масса композита, содержащая 20 масс. % РСГ, составляла 40 г. Затем для удаления остатков воды пасту сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы, которая составляла 33,75 г. Полученная однородная смесь РСГ/ФФС/ЭД-22 использовалась в качестве концентрата для изготовления электропроводящих образцов. Концентрат разбавляли ЭС таким образом, чтобы массовое содержание РСГ/ФФС в готовых образцах составляло 1, 3, 6 и 9 масс. %. Разбавление концентрата в ЭС осуществлялось по методике приготовления концентрата. Для сравнения электропроводящих свойств были приготовлены композиты, наполненные немодифицированным РСГ.

#### Методика исследования распределения частиц РСГ и РСГ/ФФС в эпоксидном композите

Для данного исследования получено 2 образца ЭС с РСГ и РСГ/ФФС. Содержание сухого модификатора (графита) в образцах составляло 20 масс. %. Поскольку полученные образцы содержали большое количество модификатора, для проведения оптического анализа на бинокулярном микроскопе «Микромед-1» (ООО «Наблюдательные приборы», Санкт-Петербург, Россия) 2–3 г каждого полученного образца смешивали с ЭС путем тщательного ручного перемешивания стеклянной палочкой в течение 10–15 мин, затем каплю данной смеси помещали между предметным стеклом размером 60×20 мм и покрывным размером 10×10 мм.

Оценку влияния модификации РСГ ФФС на равномерность его распределения в эпоксидной матрице также проводили с помощью бинокулярного микроскопа.

#### Методика изготовления образцов ЭС, модифицированной РСГ и РСГ/ФФС

Для исследования электропроводности полученные смеси отверждали с помощью изометилгидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) (АО «ЭНПЦЭ Ситал», Россия) по следующей методике. Приготовленные концентраты из РСГ и ЭС прогревали в термощкафу «АКТАН ВТШ-К52-250» (ООО «АКТАН ВАКУУМ», Россия) до 50 °С, затем к ним добавляли ИМТГФА, предварительно модифицированный ускорителем ОП606/2 (2,4,6-Трис [(диметиламино)метил]бензол), при этом соблюдая соотношение ЭД-22:ИМТГФА:ОП606/2 как 100:79,9:1,99, и перемешивали на вертикальной роторной мешалке «WiseStir HT120DX» («DAIHAN Scientific Co», Корея) при скорости 500 об/мин в течение 15 мин. После этого смесь прогревали под вакуумом (давление –0,1 МПа) при 50 °С в течение 30 мин. Разогретую смесь заливали в металлические формы, заранее обработанные разделительным составом «Easy Release 205» («Smooth-On», США), и вновь прогревали под вакуумом в течение 30 мин при 50 °С. Затем отключали вакуумный насос, сначала повышали температуру до 90 °С и выдерживали 30 мин, после – до 120 °С, 80 мин. Таким образом было получено 4 образца композита на основе ЭС с содержанием модифицированного ФФС графита ЭС/РСГ/ФФС 1, 3, 6 и 9 масс. % и 4 образца с аналогичными концентрациями исходного РСГ (ЭС/РСГ). Удельное объемное электрическое сопротивление и пересчет его в электропро-

водность производили согласно методике, представленной в работе [19]. Измерения проводились при постоянном электрическом напряжении с использованием термометра «Е6-13А» («Punane RET», Эстония).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе проведения исследований свойств ФФС установлено, что образцы «Фенотам-GR-326» сохраняли растворимость в воде после 1 года хранения в герметичной упаковке.

На полученных СЭМ-изображениях (рис. 1) видно, что РСГ представляет собой агрегаты ГНП, образующие червеобразные частицы, подобные терморасширенному графиту. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения РСГ, модифицированных ФФС; видно, что поверхность РСГ покрыта тонким слоем ФФС. На рис. 3 показаны изображения образцов ЭС, модифицированной РСГ и РСГ/ФФС, полученных с помощью бинокулярного оптического микроскопа. Проведенный оптический анализ показывает, что предварительная модификация РСГ способствует равномерному распределению материала и уменьшению размеров агрегатов (максимальные из которых имели размерность 10–15 мкм) (рис. 3 а). В образце, полученном с применением РСГ, без предварительной модификации наблюдались более крупные неравномерно распределенные агрегаты в матрице ЭС. Их средний размер составлял около 20 мкм (рис. 3 б).

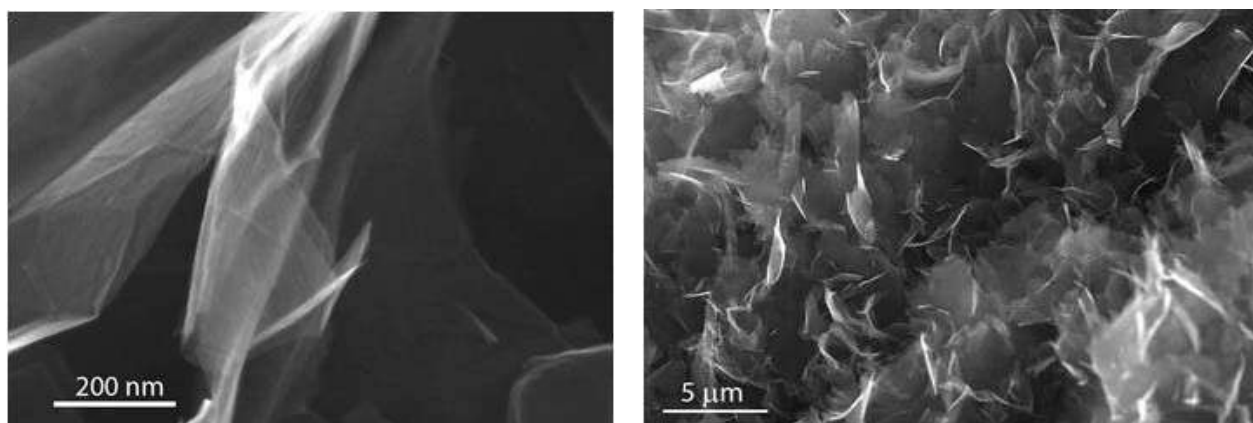
Сравнительный анализ двух изображений, полученных с помощью бинокулярного микроскопа (рис. 3), доказывает, что предварительное модифицирование графена ФФС перед введением его в матрицу полимера позволяет получать наиболее однородные дисперсии РСГ в ЭС. Это обусловлено тем, что фенольные группы ФФС, адсорбированные на поверхности графеновых пластин, взаимодействуют с молекулами ЭС, за счет чего силы Ван-дер-Вальса ослабевают, и РСГ равномерно распределяется в матрице ЭС.

Результаты исследований электропроводности композитов ЭС/РСГ и ЭС/РСГ/ФФС (рис. 4), полученных методом горячего отверждения, показывают, что максимальной электропроводностью –  $6,2 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$  обладают образцы ЭС/РСГ/ФФС, содержащие 9 масс. % РСГ/ФФС, что на 2 порядка выше электропроводности образцов ЭС/РСГ. Следовательно, модификация РСГ ФФС приводит к увеличению электропроводности.

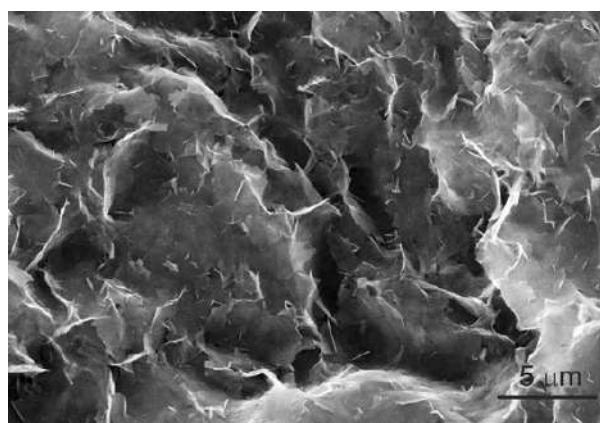
Резкое увеличение электропроводности эпоксидных композитов наблюдалось при увеличении массового содержания РСГ и РСГ/ФФС с 3 до 6 масс. %. Такое увеличение электропроводности соответствует порогу перколяции [20], а критической концентрацией модификаторов в композитах равно 3 масс. %. Для композитов ЭС/РСГ электропроводность возросла до  $2,37 \times 10^{-6} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ , а для ЭС/РСГ/ФФС –  $3,15 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ .

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

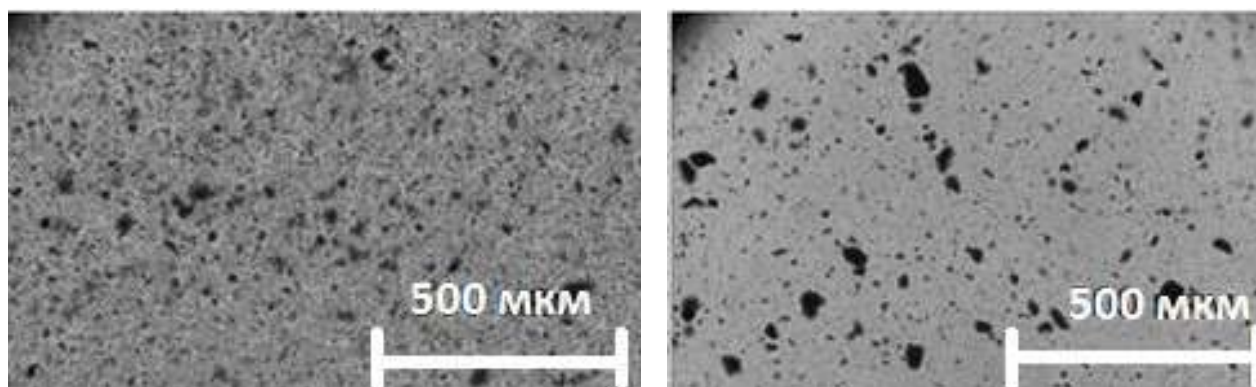
Установлено, что применение ФФС для модифицирования имеет преимущество перед другими ПАВ, поскольку за счет взаимодействия активных молекул ФФС с молекулами полимерной матрицы не требуется



*Рис. 1. СЭМ-изображение РСГ*  
*Fig. 1. SEM-image of EGC*



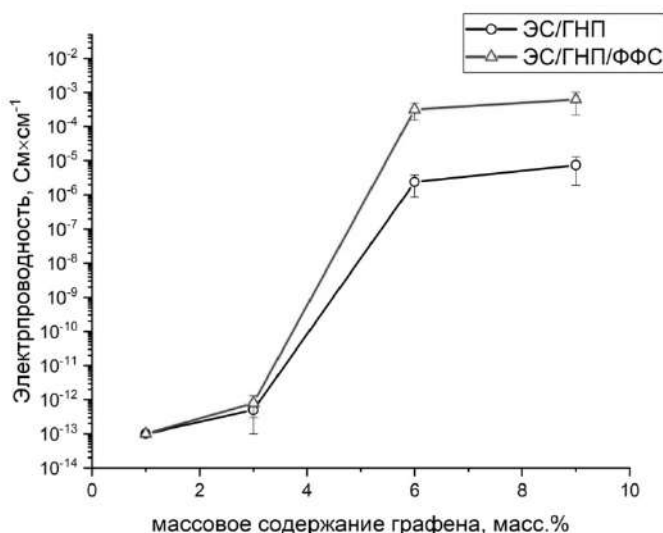
*Рис. 2. СЭМ-изображение РСГ, модифицированных ФФС*  
*Fig. 2. SEM-image of EGC modified with PFR*



*a*

*b*

*Рис. 3. Образцы ЭС с содержанием графита 20 масс. %:*  
*a – ЭС/РСГ/ФФС; b – ЭС/РСГ*  
*Fig. 3. ER specimens with 20 wt.% graphite:*  
*a – ER/EGC/PFR; b – ER/EGC*



**Рис. 4.** Электропроводность композитов на основе ЭС, модифицированной графеном  
**Fig. 4.** Electrical conductivity of composites based on ER modified with graphene

дальнейшего удаления ПАВ из полученной эпоксидной композиции. При использовании обычных ПАВ это является проблемой, поскольку наличие ПАВ существенно ухудшает свойства эпоксидной композиции.

Выявлено, что применение ФФС в качестве модификатора для РСГ приводит к увеличению электропроводящих свойств ЭС на 2 порядка по сравнению с ЭС, содержащей немодифицированное РСГ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов В.А., Русаков С.В., Гилев В.Г. Об электропроводности эпоксидной матрицы с углеродными нанотрубками // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2019. № 3. С. 88–93.  
DOI: 10.15593/PERM.MECH/2019.3.09.
- Bauhofer W., Kovacs J. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites // Composites Science and Technology. 2009. Vol. 69. № 10. P. 1486–1498.  
DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- Fang H., Bai S.-L., Wong C.P. Microstructure engineering of graphene towards highly thermal conductive composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Vol. 112. P. 216–238.
- Araby S., Zhang L., Kuan H.-C., Dai J.-B., Majewski P., Ma J. A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene // Polymer. 2013. Vol. 54. № 14. P. 3663–3670.
- Юрченкова А.А., Федоровская Е.О. Композиты на основе восстановленного оксида графита и электропроводящих полимеров // МНСК-2018: Химия. Новосибирск, 2018. С. 165.
- Лобов И.А., Давлеткильдеев Н.А., Соколов Д.В. Особенности формирования морфологии пленок полианилина и композита полианилин/углеродные нанотрубки, допированных додецилбензолсульфокислотой // Омский научный вестник. 2016. № 4. С. 128–131.
- Garlof S., Fukuda T., Mecklenburg M., Smazna D., Mishra Y.K., Adelung R. Electro-mechanical piezoresistive properties of three dimensionally interconnected carbon aerogel (Aerographite)-epoxy composites // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 134. P. 226–233.
- Yousefi N., Sun X., Lin X., Shen X., Jia J., Zhang B. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding // Advanced Materials. 2014. Vol. 26. № 31. P. 5480–5487.
- Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2017. Vol. 95. P. 229–236.
- Li S., Li Y., Han X., Zhao X., Zh Y. High-efficiency enhancement on thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites with core-shell carbon foam template-coated grapheme // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 120. P. 95–105.
- Kernin A., Wan K., Liu Y., Shi X., Kong J., Bilotti E., Peijs T., Zhang H. The effect of graphene network formation on the electrical, mechanical, and multifunctional properties of graphene/epoxy nanocomposites // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 169. P. 224–231.
- Songa P., Liang C., Wang L., Qiu H., Gu H., Kong J., Gu J. Obviously improved electromagnetic interference shielding performances for epoxy composites via constructing honeycomb structural reduced graphene oxide // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 181. P. 107698.
- Abdullah S.I., Ansari M.N.M. Preparation and characterization of electrical properties of graphene oxide

- (GO)/epoxy composites // *Materials today: Proceedings*. 2020. Vol. 20. P. 474–477.  
DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.169.
- Zheng W., Chen W.G., Zhao Q., Ren S.X., Fu Y.Q. Interfacial structures and mechanisms for strengthening and enhanced conductivity of graphene/epoxy nanocomposites // *Polymer*. 2019. Vol. 163. P. 171–177.
  - Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. Vol. 95. P. 229–236.
  - Yim Y.-J., Park S.-J. Effect of silver-plated expanded graphite addition on thermal and electrical conductivities of epoxy composites in the presence of graphite and copper // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 123. P. 253–259.
  - Miller S.G., Bauer J.L., Maryanski M.J., Heimann P.J., Barlow J.P., Gosau J.-M., Allred R.E. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2010. Vol. 70. № 7. P. 1120–1125.
  - Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplate from peroxosulfate graphite intercalation compounds // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014. Vol. 5. № 2. P. 294–306.
  - Ягубов В.С., Щегольков А.В. Саморегулируемый электронагреватель на основе эластомера, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2018. Т. 80. № 3. С. 341–345.
  - Taherian R., Hadianfard M.J., Golikand A.N. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled polymer composites used for bipolar plates of fuel cells // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. Vol. 128. № 3. P. 1497–1509.
- ### REFERENCES
- Semenov V.A., Rusakov S.V., Gilev V.G. About electrical conductivity of the epoxy matrix with carbon nanotubes. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 2019, no. 3, pp. 88–93.  
DOI: 10.15593/PERM.MECH/2019.3.09.
  - Bauhofer W., Kovacs J. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites. *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498.  
DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
  - Fang H., Bai S.-L., Wong C.P. Microstructure engineering of graphene towards highly thermal conductive composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, vol. 112, pp. 216–238.
  - Araby S., Zhang L., Kuan H.-C., Dai J.-B., Majewski P., Ma J. A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 14, pp. 3663–3670.
  - Yurchenko A.A., Fedorovskaya E.O. Composites based on reduced graphite oxide and electrically conductive polymers. *MNSK-2018: Khimiya*. Novosibirsk, 2018, p. 165.
  - Lobov I.A., Davletkildeev N.A., Sokolov D.V. Features of morphology formation of polyaniline and polyaniline/carbon nanotubes composite films doped with dodecylbenzenesulfonic acid. *Omsky nauchny vestnik*, 2016, no. 4, pp. 128–131.
  - Garlof S., Fukuda T., Mecklenburg M., Smazna D., Mishra Y.K., Adelung R. Electro-mechanical piezoresistive properties of three dimensionally interconnected carbon aerogel (Aerographite)-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2016, vol. 134, pp. 226–233.
  - Yousefi N., Sun X., Lin X., Shen X., Jia J., Zhang B. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 31, pp. 5480–5487.
  - Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 95, pp. 229–236.
  - Li S., Li Y., Han X., Zhao X., Zh Y. High-efficiency enhancement on thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites with core-shell carbon foam template-coated graphene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 120, pp. 95–105.
  - Kernin A., Wan K., Liu Y., Shi X., Kong J., Bilotti E., Peijs T., Zhang H. The effect of graphene network formation on the electrical, mechanical, and multifunctional properties of graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 169, pp. 224–231.
  - Songa P., Liang C., Wang L., Qiu H., Gu H., Kong J., Gu J. Obviously improved electromagnetic interference shielding performances for epoxy composites via constructing honeycomb structural reduced graphene oxide. *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 181, pp. 107698.
  - Abdullah S.I., Ansari M.N.M. Preparation and characterization of electrical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *Materials today: Proceedings*. 2020, vol. 20, pp. 474–477.  
DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.169.
  - Zheng W., Chen W.G., Zhao Q., Ren S.X., Fu Y.Q. Interfacial structures and mechanisms for strengthening and enhanced conductivity of graphene/epoxy nanocomposites. *Polymer*, 2019, vol. 163, pp. 171–177.
  - Li Y., Zhang H., Porwal H., Huang Z., Bilotti E., Peijs T. Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 95, pp. 229–236.
  - Yim Y.-J., Park S.-J. Effect of silver-plated expanded graphite addition on thermal and electrical conductivities of epoxy composites in the presence of graphite and copper. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 123, pp. 253–259.
  - Miller S.G., Bauer J.L., Maryanski M.J., Heimann P.J., Barlow J.P., Gosau J.-M., Allred R.E. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no. 7, pp. 1120–1125.

18. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplate from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 294–306.
19. Yagubov V.S., Shchegolkov A.V. Self-regulating electric heater based on elastomer, modified with multilayer carbon nanotubes. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2018, vol. 80, no. 3, pp. 341–345.
20. Taherian R., Hadianfard M.J., Golikand A.N. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled polymer composites used for bipolar plates of fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 128, no. 3, pp. 1497–1509.

## Electrically conductive composites based on epoxy resin modified with graphene

© 2020

*Alyona V. Gerasimova*<sup>\*1,2</sup>, researcher, lecturer-researcher

*Nariman R. Memetov*<sup>1,3</sup>, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

*Aleksey G. Tkachev*<sup>1,4</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor,

Head of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

*Viktor S. Yagubov*<sup>1,5</sup>, postgraduate student of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

<sup>1</sup>*Tambov State Technical University, Tambov (Russia)*

\*E-mail: [alyona\\_gerasimova\\_92@mail.ru](mailto:alyona_gerasimova_92@mail.ru)

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5099-9682>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>

**Abstract:** The development of composite materials based on polymers modified with carbon nanostructures (CNS) is a promising area of scientific research as their application allows one to more efficiently improve the functional properties of polymers in comparison with other modifiers. The paper deals with the study of the electrically conductive properties of an epoxy resin modified with the expanded graphite compound (EGC), which was previously modified with the phenol-formaldehyde resin (PFR) by ultrasonic treatment in an aqueous solution. The authors flocculated the resulting concentrated dispersion of EGC with PFR with the acetic acid, filtered and washed with water. The PFR-modified EGC aqueous paste was introduced into the ER matrix by the mechanical stirring in a three-roll mill. The study proved that the modification of RSF with FFS before introduction into the epoxy matrix contributes to the better distribution of the carbon material, as well as to the decrease in the size of its particle aggregates. The authors carried out the investigations of the electrical conductivity of the composites obtained by hot curing, according to which they found that samples based on epoxy resin containing 9 wt.% graphite modified with PFR had the maximum electrical conductivity of  $6.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , which was 2 orders of magnitude higher than the electrical conductivity of samples using graphite without preliminary processing. The percolation threshold was observed at 3 wt.% graphite in the epoxy composite. The obtained results prove that the use of EGC modified with PFR as the epoxy resin filler allows achieving higher electrical conductivities than when using untreated EGC. Moreover, the use of PFR for the EGC modification has an advantage over other surfactants as, due to the interaction of active PFR molecules with the epoxy resin molecules, there is no need in further removal of the surface-active substance (SAS) from a composite.

**Keywords:** electrically conductive composites; epoxy resin (ER); phenol-formaldehyde resin (PFR); graphene; graphene nanoplatelets (GNP); ED-22 resin; expanded graphite compound (EGC).

**For citation:** Gerasimova A.V., Memetov N.R., Tkachev A.G., Yagubov V.S. Electrically conductive composites based on epoxy resin modified with graphene. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 19–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-19-25.