

Нанотрубки: вторая волна?

С.В. Ломов

emeritus professor,

Департамент инженерного материаловедения,

KU Leuven, Бельгия

Центр проектирования, производственных технологий и материалов,

Сколтех, Россия

Online-семинар «Новые материалы – новые возможности»

АНО «еНано»

03.12.2020

Содержание

1. Введение: Исследования и технология нанотрубок: S-кривая
2. Теоретические основы выигрыша в жёсткости, прочности, трещиностойкости нанокompозитов, достижимые пределы
3. Функциональные свойства нанокompозитов (электропроводность, теплопроводность)
4. Возможности нанокompозитов, создаваемых на основе дешёвых маточных смесей, и ограничения, накладываемые технологией смешивания
5. Заключение

1. Введение: Исследования и технология нанотрубок: S-кривая

2. Теоретические основы выигрыша в жёсткости, прочности, трещиностойкости нанокompозитов, достижимые пределы
3. Функциональные свойства нанокompозитов (электропроводность, теплопроводность)
4. Возможности нанокompозитов, создаваемых на основе дешёвых маточных смесей, и ограничения, накладываемые технологией смешивания
5. Заключение

История

Идея

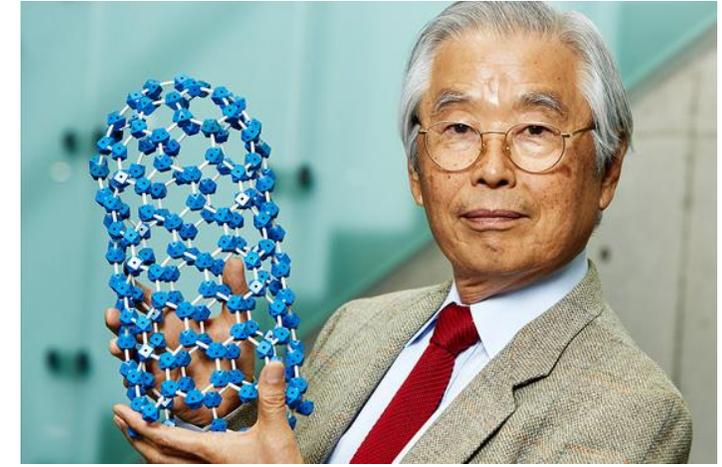
- 1889 Edison: патент на угольные волокна для лампочек
- 1890 Schützenberger, выращивание углеродных волокон из газовой фазы
- 1903 Pelabon, объяснение CVD-процесса

Многостенные УНТ

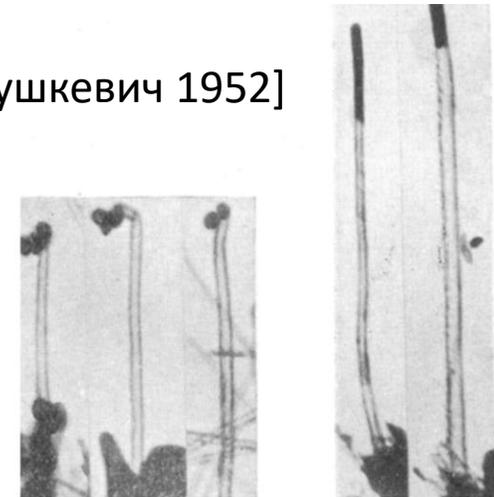
- 1952 Радушкевич, Луканович: первое наблюдение
- 1958 Hillert, Lande: структура углеродных нановолокон

Одностенные УНТ

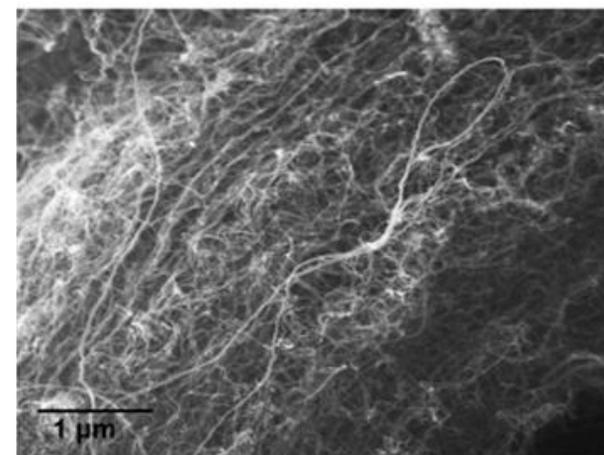
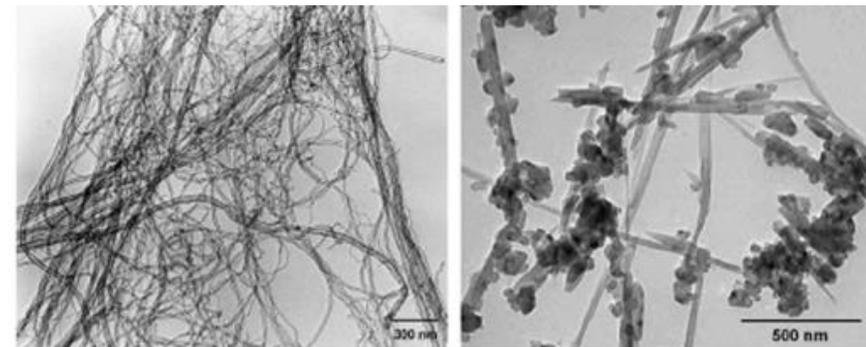
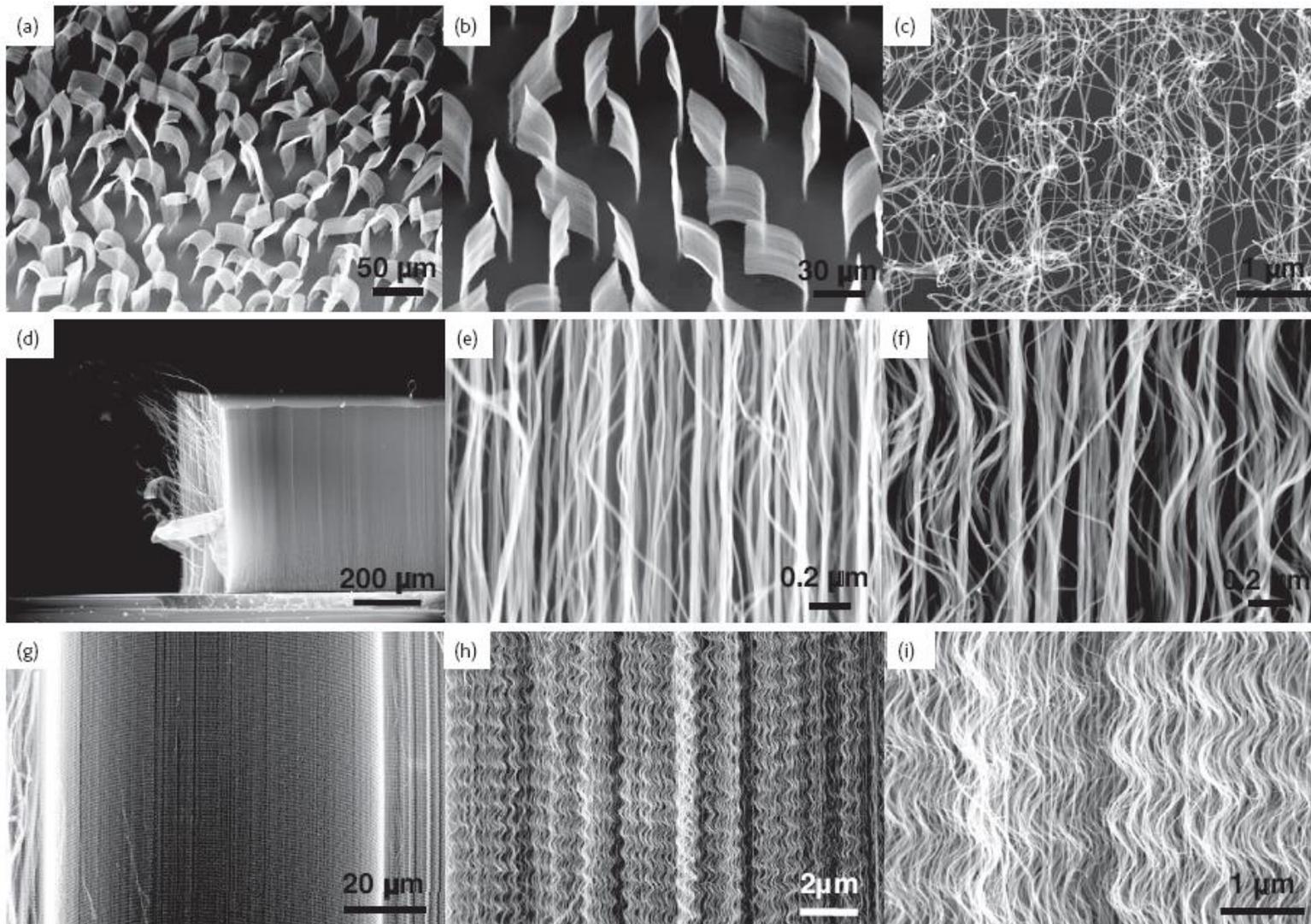
- 1976 Oberlin, Endo: наблюдения
- 1991 Iijima, Ichihashi: "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter" (представлено в *Nature* 23 апреля)
- 1991 Bethune et al: "Cobalt catalysed growth of CNTs with single-atomic-layer walls" (представлено в *Nature* 24 мая)



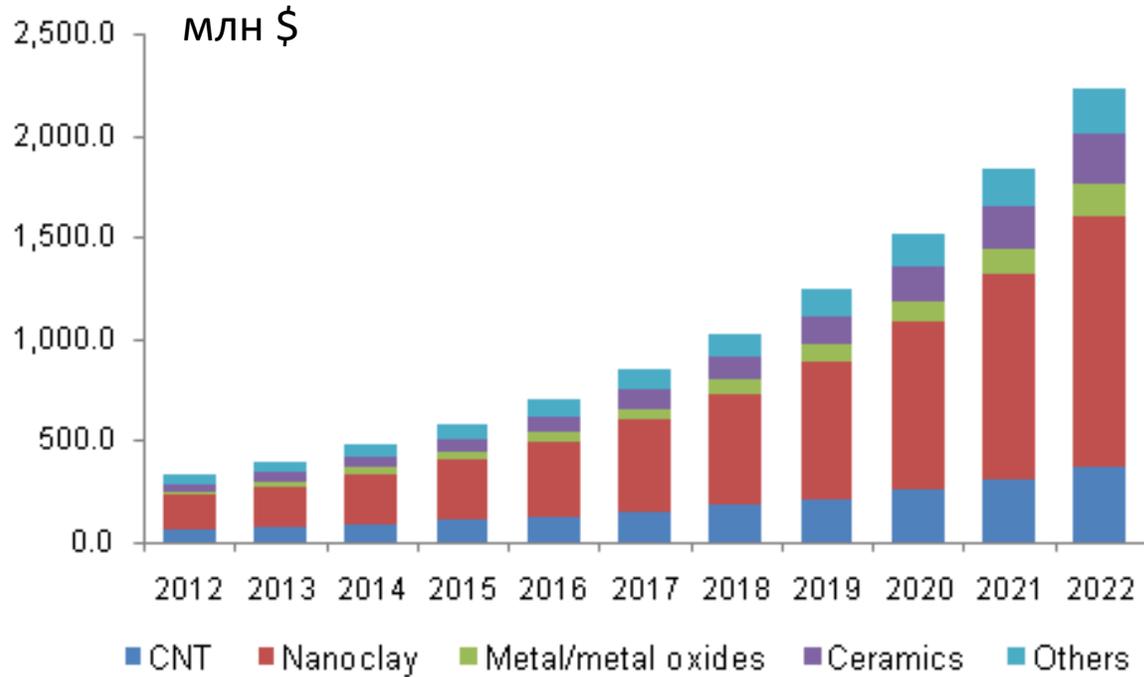
[Радушкевич 1952]



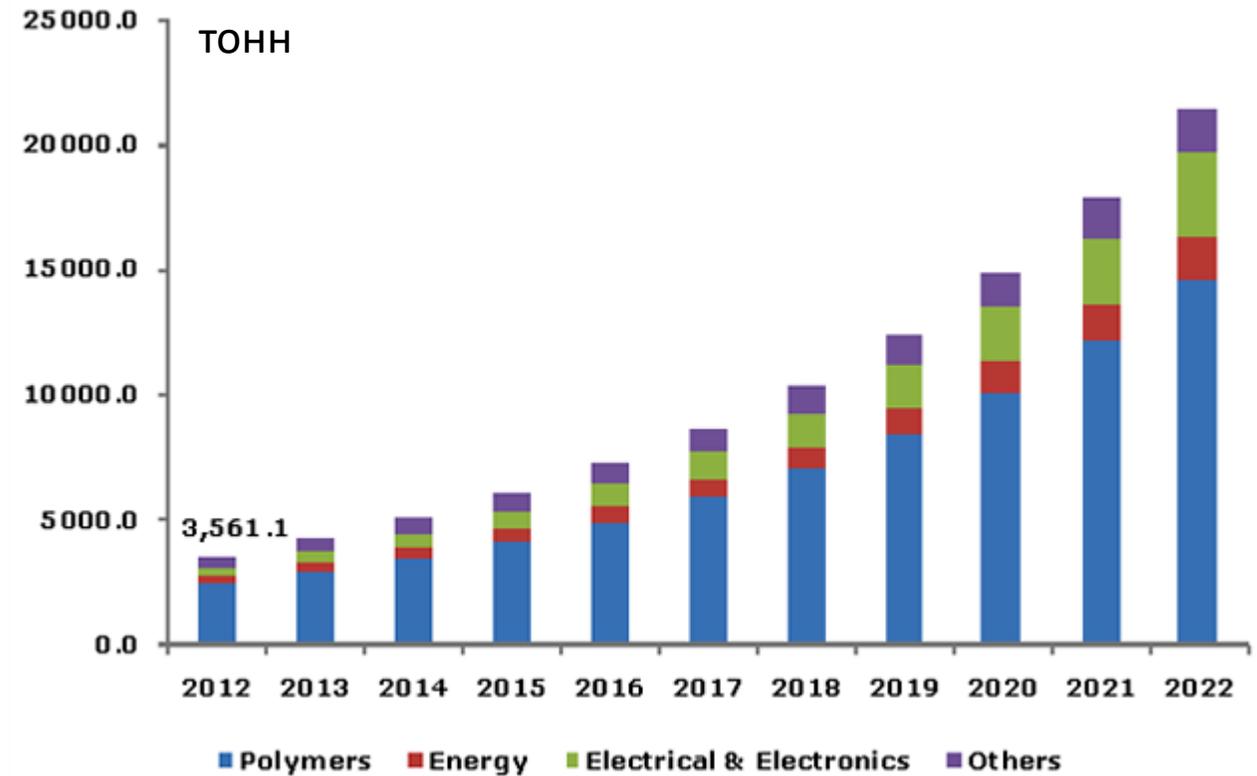
Галерея



РЫНКИ

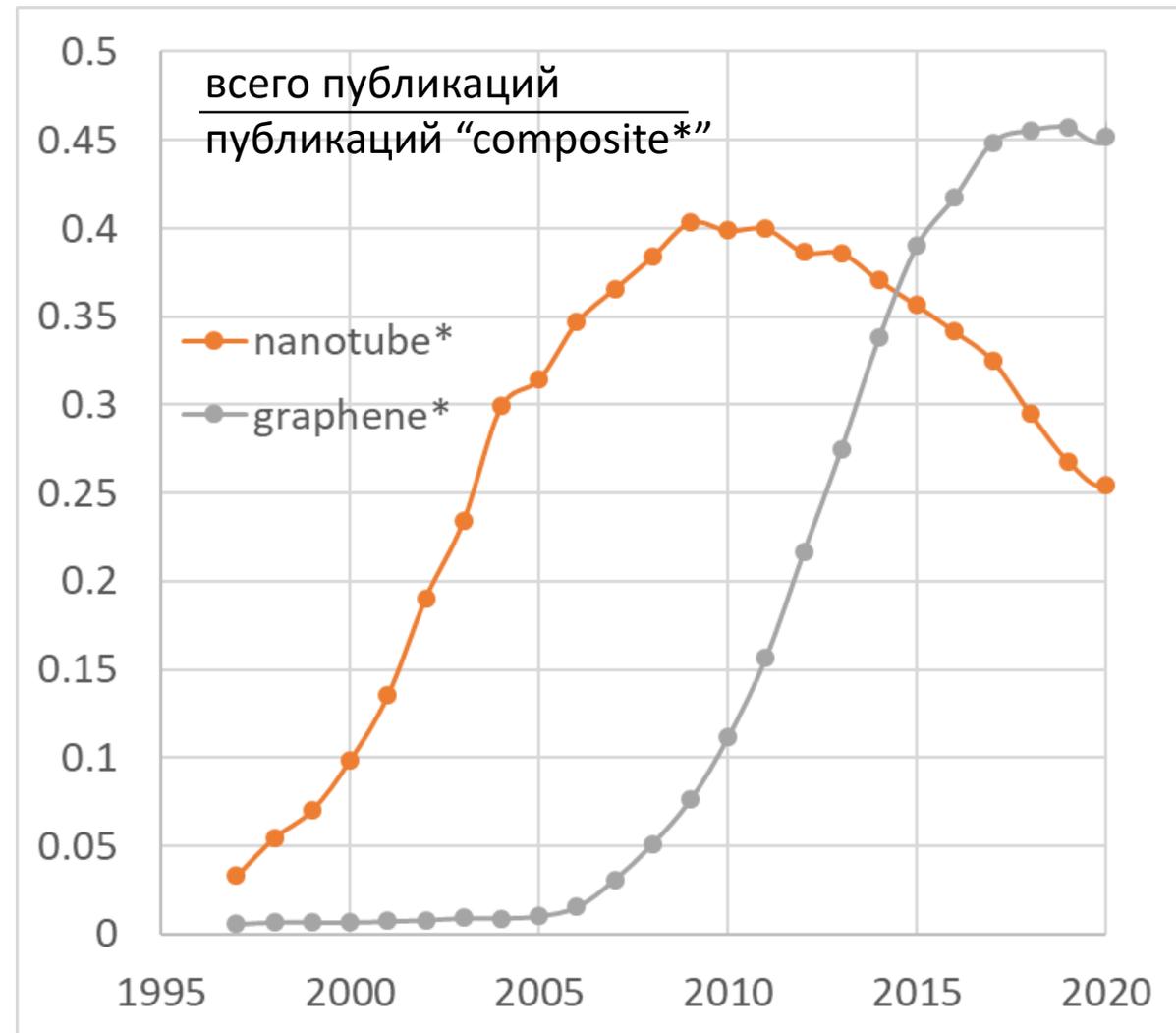
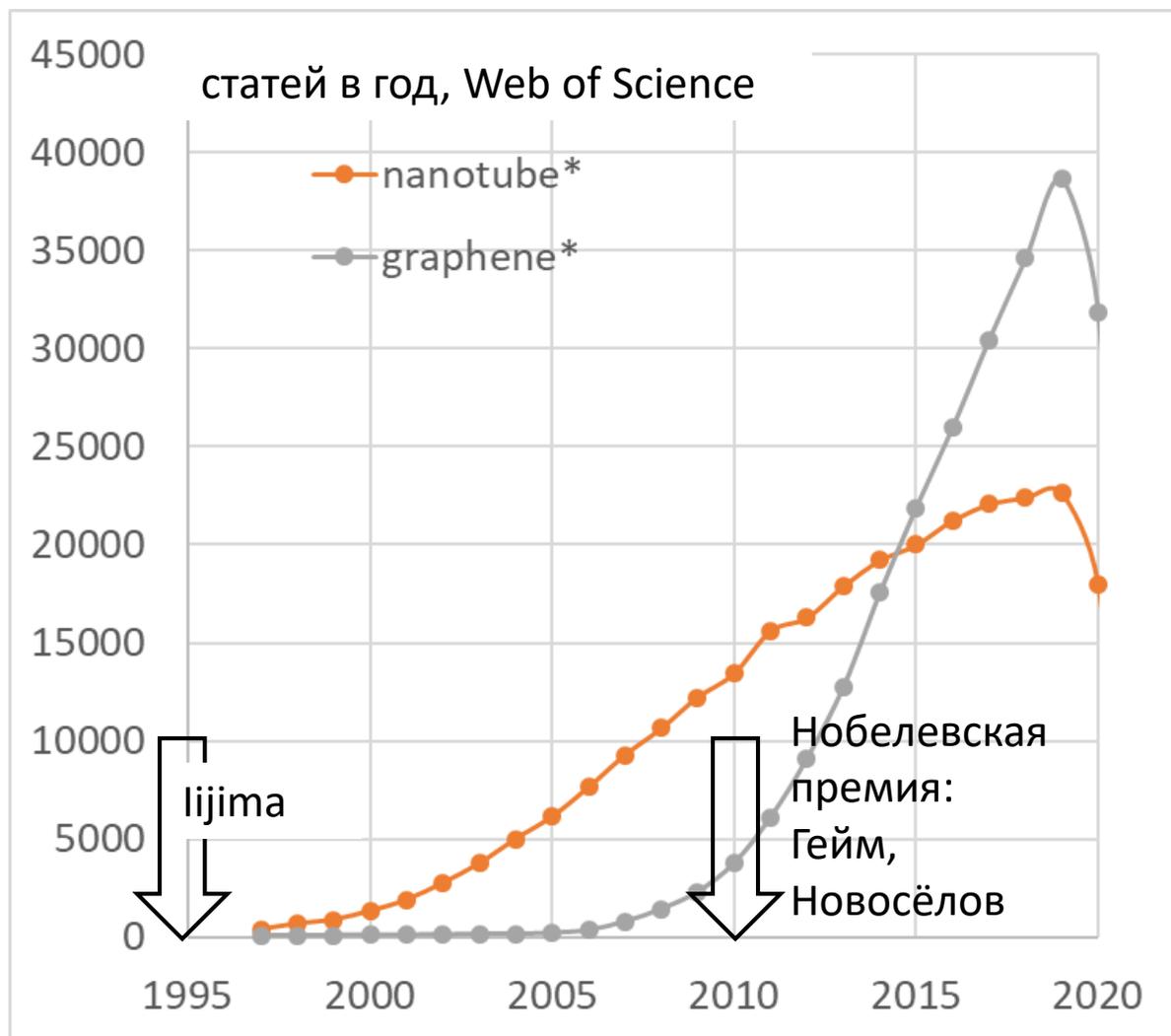


Северная Америка: нанокompозиты



Весь мир: нанотрубки, установленные мощности

Публикации

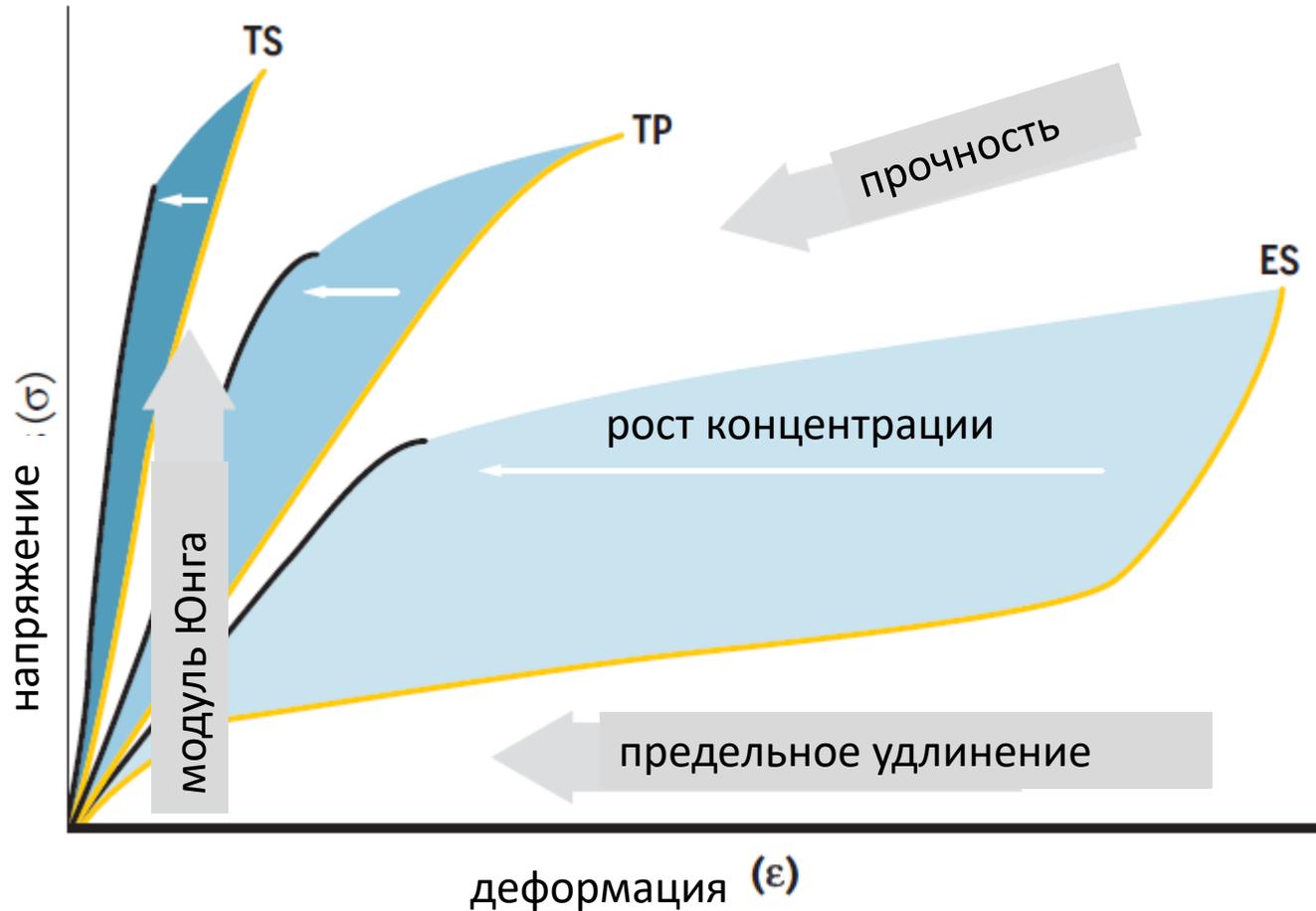


1. Введение: Исследования и технология нанотрубок: S-кривая

2. Теоретические основы выигрыша в жёсткости, прочности, трещиностойкости нанокompозитов, достижимые пределы

3. Функциональные свойства нанокompозитов (электропроводность, теплопроводность)
4. Возможности нанокompозитов, создаваемых на основе дешёвых маточных смесей и ограничения, накладываемые технологией смешивания
5. Заключение

Механические свойства полимерных нанокомпозитов



Параметр	Изменение	Оценка
модуль Юнга	dE/dVF , ГПа	~ 100
Прочность, хрупкие связующие	уменьшение ...	10...20%
Прочность, пластичные связующие	рост ...	2 – 3 раза
Трещиностойкость	рост ...	до 100%

УНТ и графен, хорошо диспергированные

Ограничения прироста жёсткости: изогнутость

полимер, армированный короткими волокнами

$$E_1 = V_f E_f + V_m E_m - V_f E_f \frac{\tanh ns}{ns}$$

$$\frac{1}{E_2} = \frac{1}{E_{fT}} V_f + \frac{1}{E_m} (1 - V_f) \quad n = \sqrt{\frac{2G_m}{E \ln \frac{2R}{d}}} \quad R \approx 10d$$

случайно ориентированные волокна:

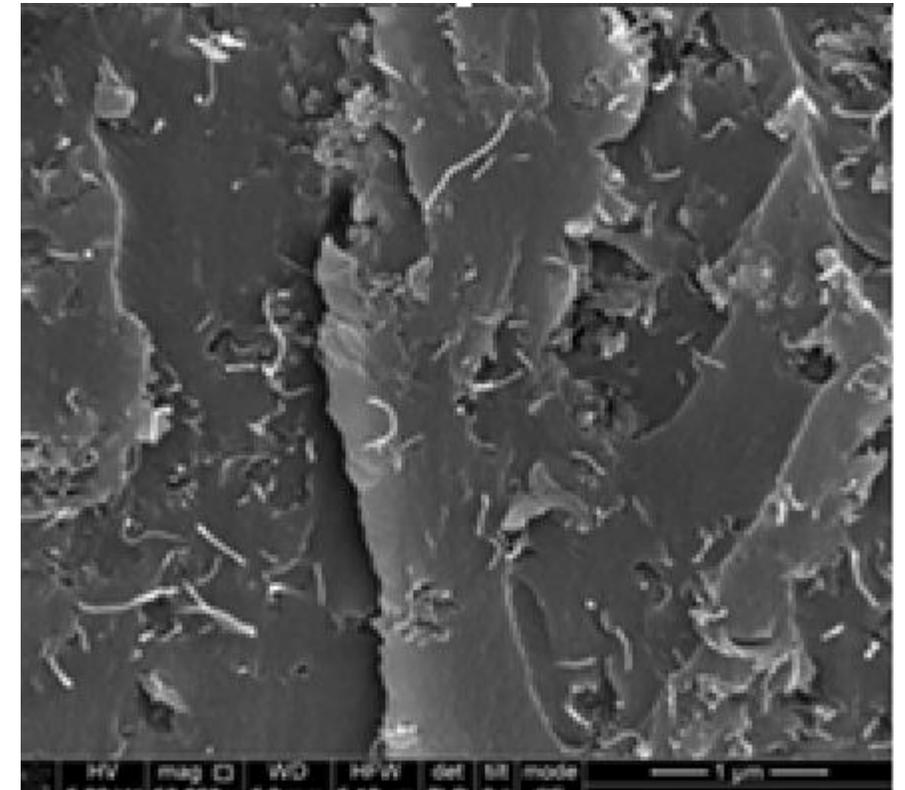
$$E = 3/8 \cdot E_1 + 5/8 \cdot E_2$$

$$\frac{dE}{dVF} = \frac{3}{8} \left[E_{CNT} \left(1 - \frac{\tanh(ns)}{ns} \right) - E_m \right]$$

нанотрубки:

$$E_f = 1000 \text{ GPa} \quad E_m = 1 \dots 3 \text{ GPa}$$

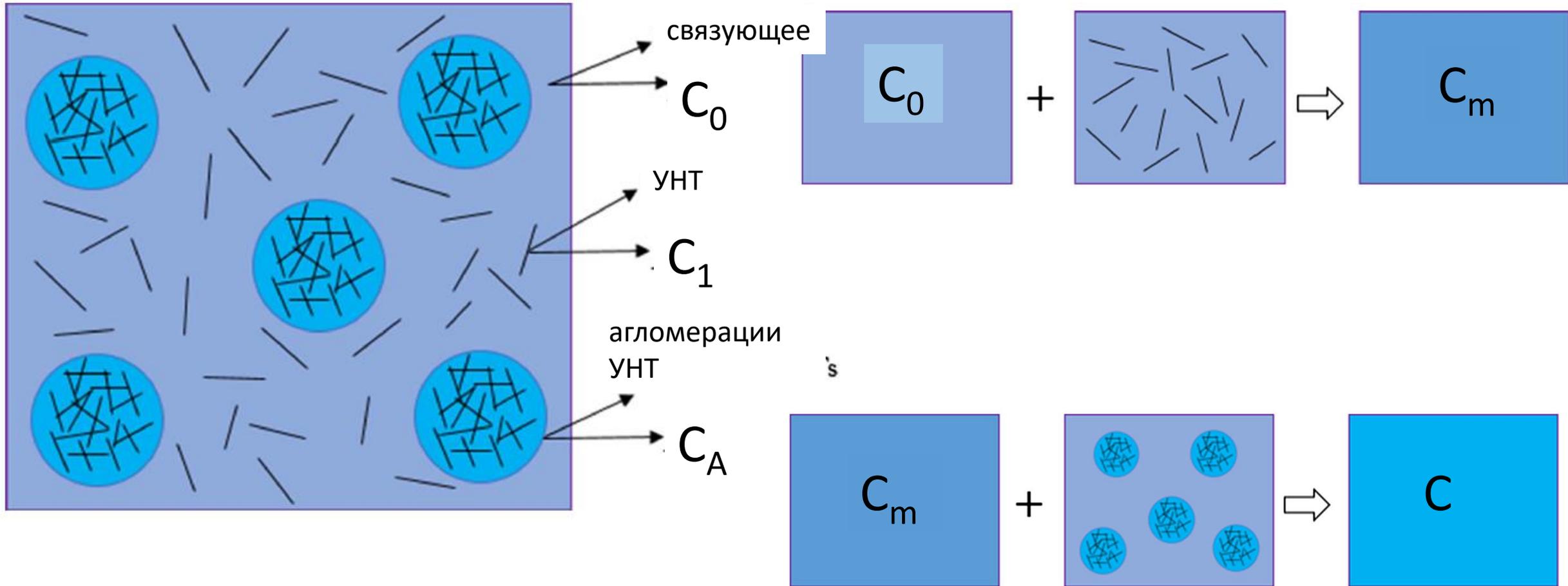
$$s = 50 \text{ (прямой сегмент)}, ns = 1 \dots 2$$



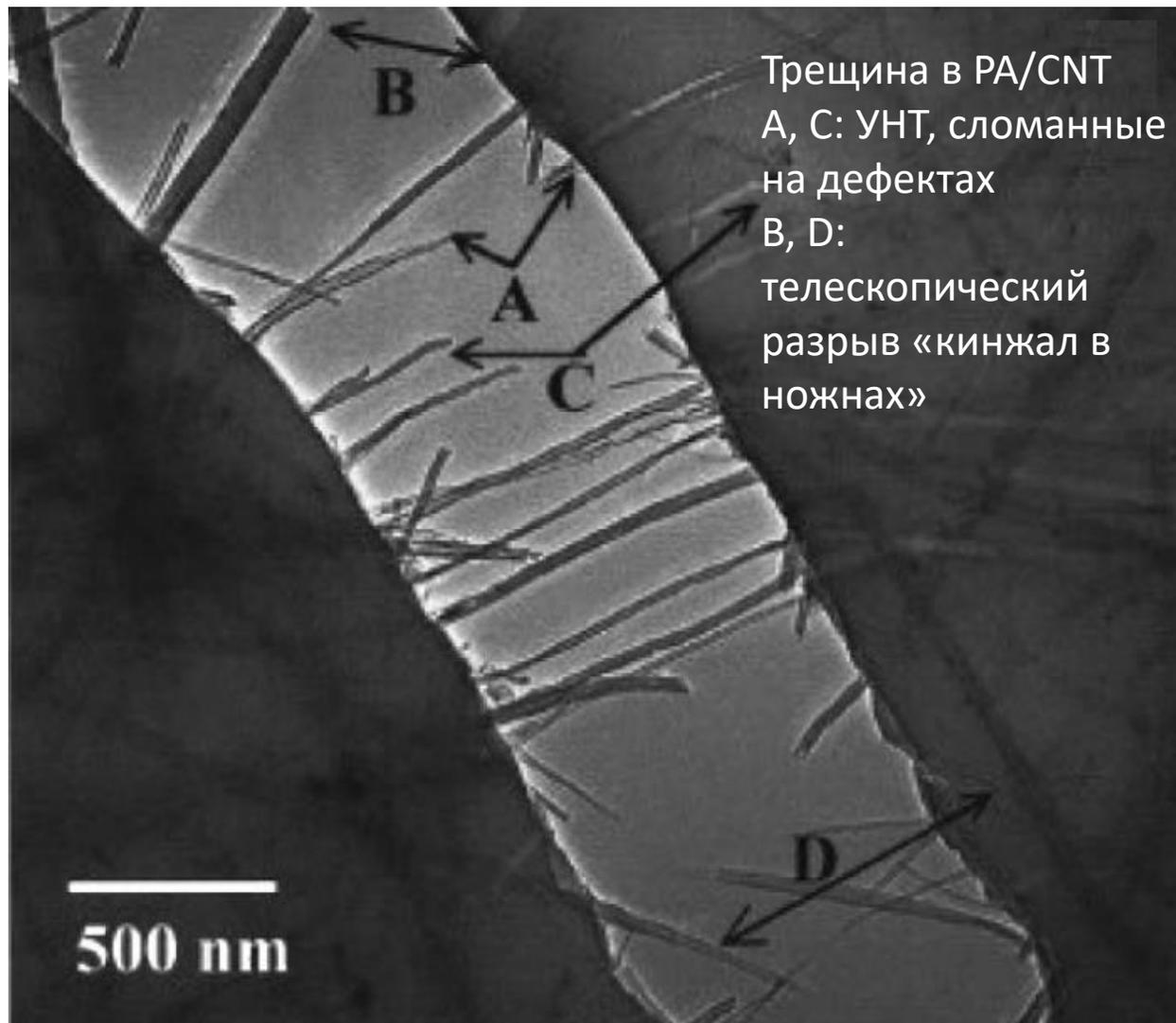
$$\frac{dE}{dVF} = 100 \dots 200 \text{ GPa}$$

$$= 1 \dots 2 \text{ GPa/\%}$$

Диспергированность и агломерации



Прочность полимерных нанокомпозитов

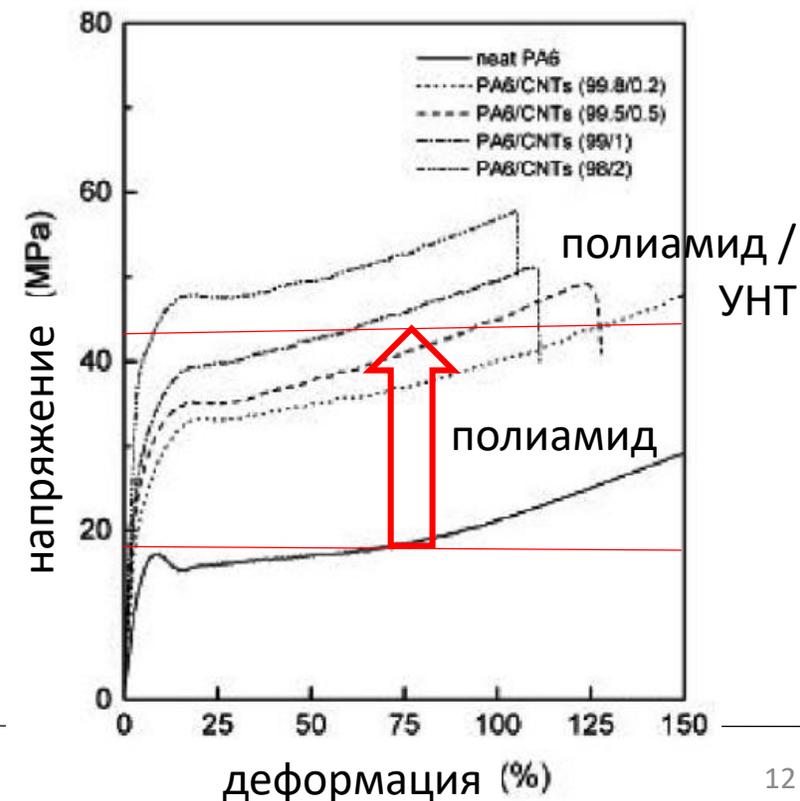


Простая модель прочности, определяемой выдёргиванием:

$$\sigma_C = (\tau l/D - \sigma_m) V_f + \sigma_m$$

$l/D = 50$, прочность интерфейса $\tau = 50$ МПа, прочность связующего 20 МПа, $V_f = 1\%$,

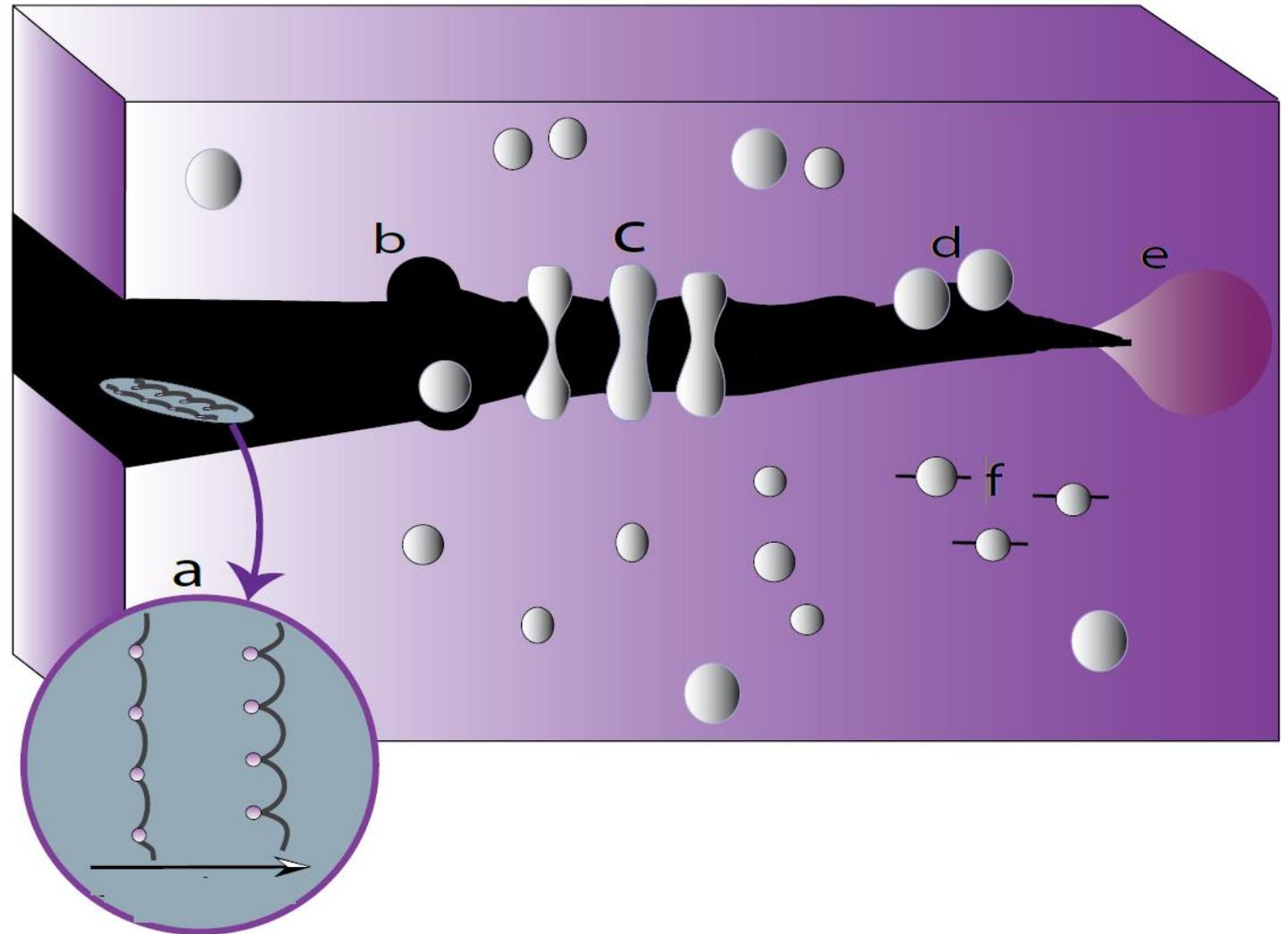
$$\sigma_C = 45 \text{ МПа}$$



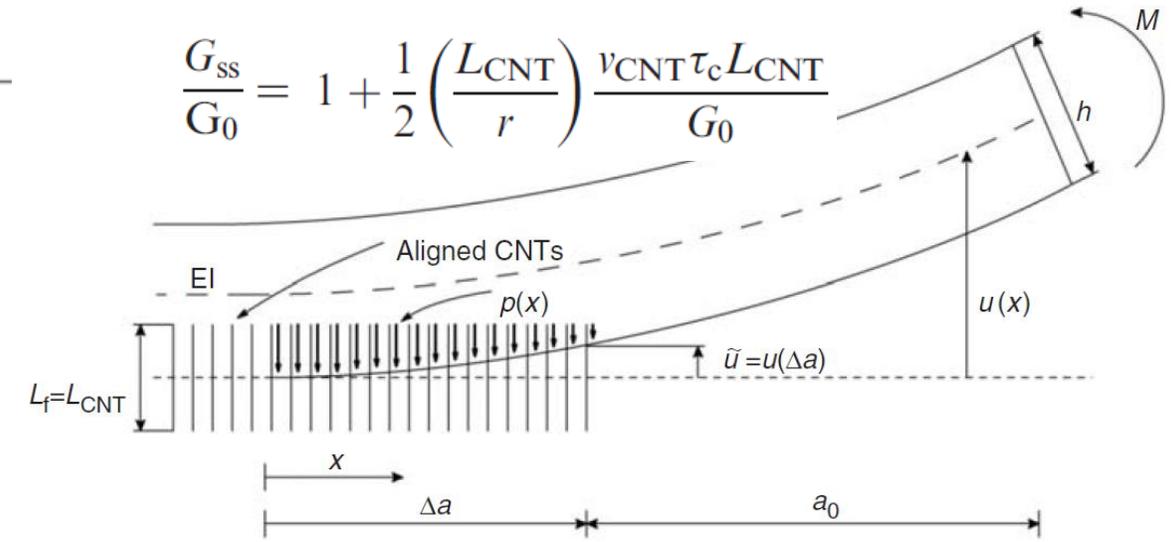
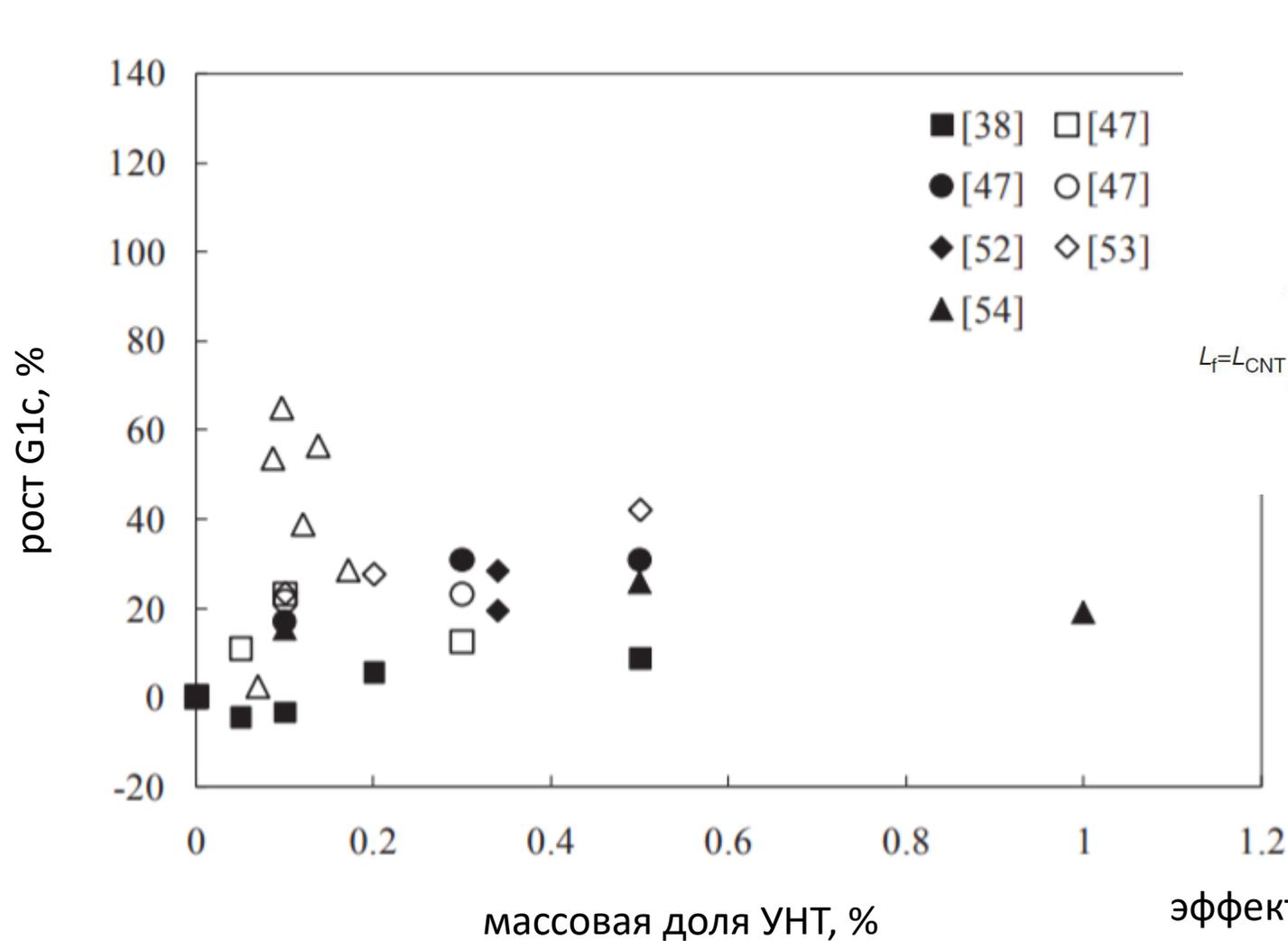
Трещиностойкость: механизмы

Механизмы повышения трещиностойкости в
нано-полимерах:

- a) задержка трещины;
- b) отслоение и рост поры;
- c) связка берегов;
- d) отклонение трещины;
- e) пластическая деформация
- f) микротрещины



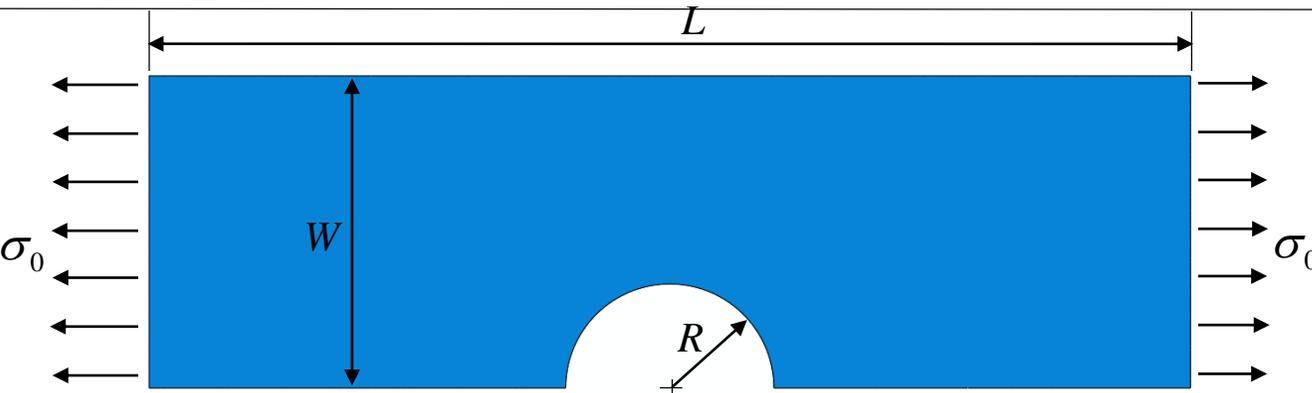
Рост энергии разрушения



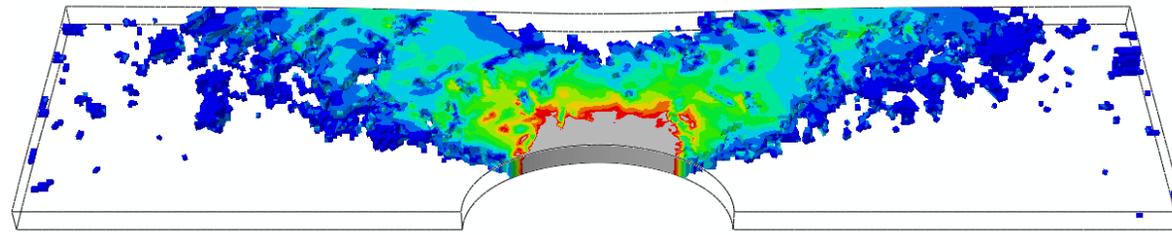
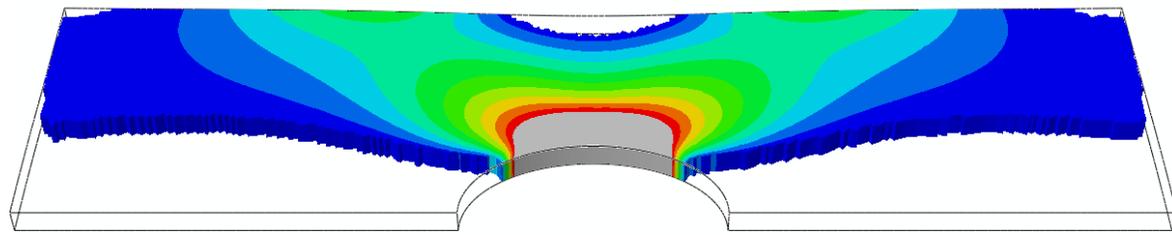
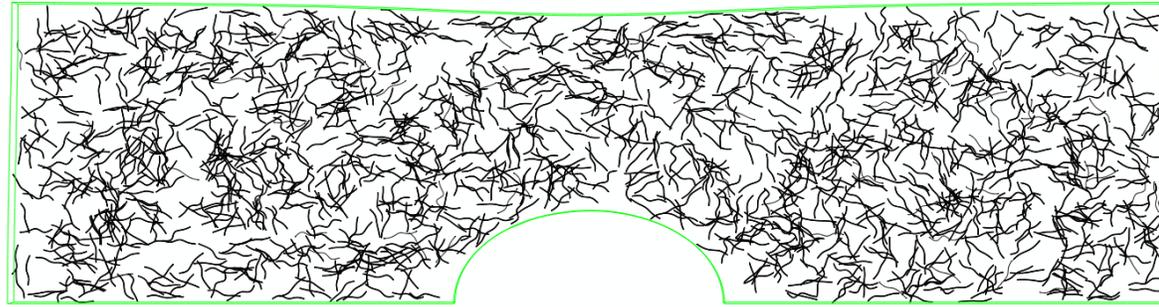
$L_{CNT} = 10 \mu\text{m}$, $r = 10 \text{ nm}$, $v_{CNT} = 1\%$, $\tau_c = 10 \text{ МПа}$
 $dG = 500 \text{ J/m}^2$
 $G_0 = 1000 \text{ J/m}^2$: $G_{ss}/G_0 = 1,5$

эффективность связки берегов снижена из-за низкой прочности телескопического разрыва УНТ

Подавление концентраторов (1)



Равномерное распределение УНТ

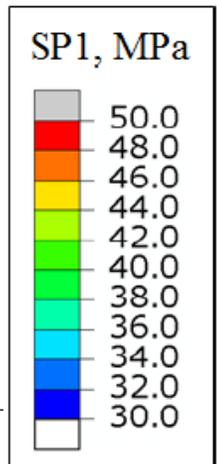


$K=3.44, \lambda=72.14\%$

$K=3.23, \lambda=57.69\%$

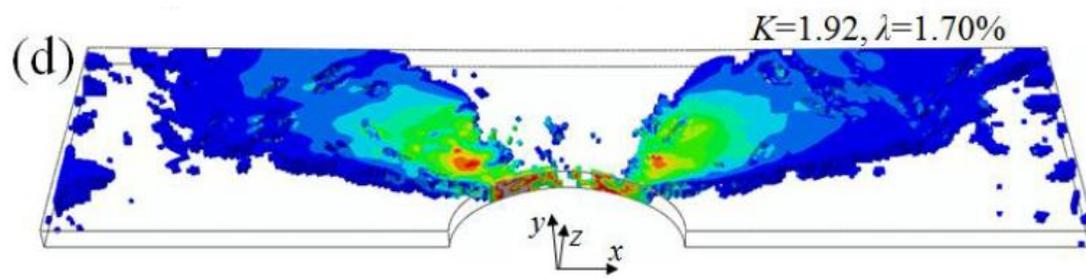
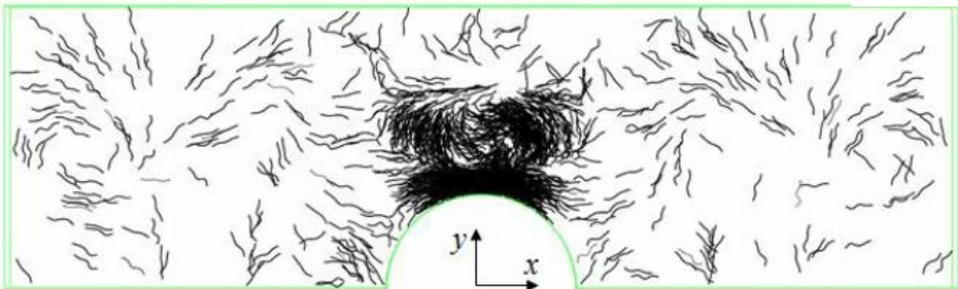
CNTs = 0.15 wt%
 $L_{CNT} = 0.6 \mu m$
 $D_{CNT} = 9.0 nm$

- Коэффициент концентрации напряжений: $K = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0}$
- Перегруженный объём: $\lambda = \frac{V(\sigma \geq \sigma_{th})}{V_{hole}} \times 100\%$

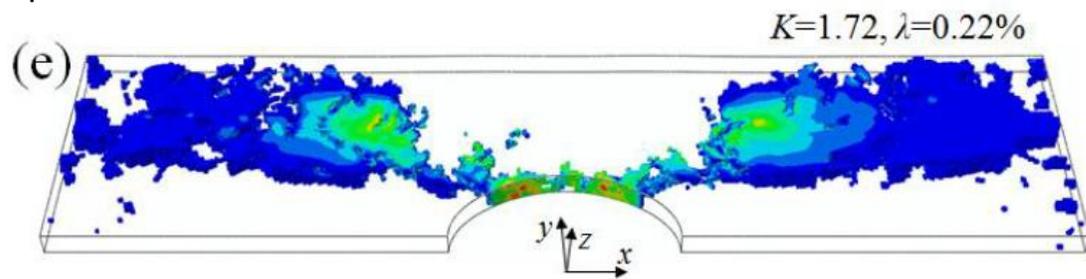
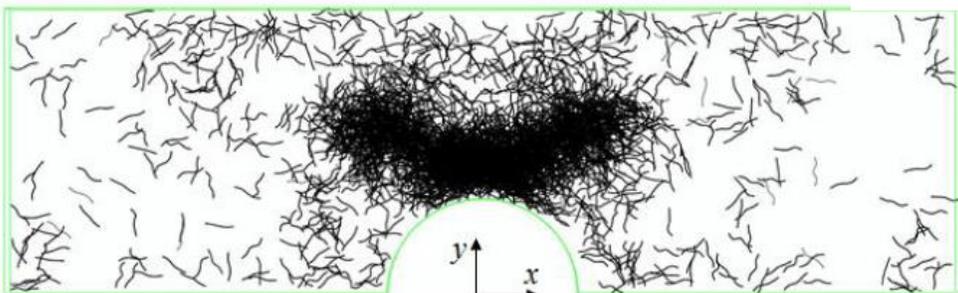


Подавление концентраторов (2)

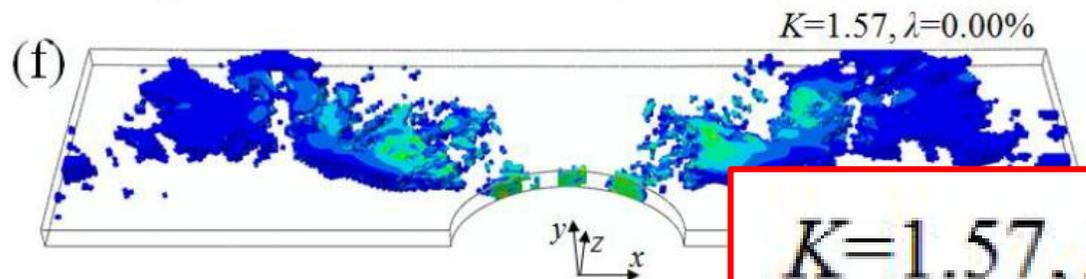
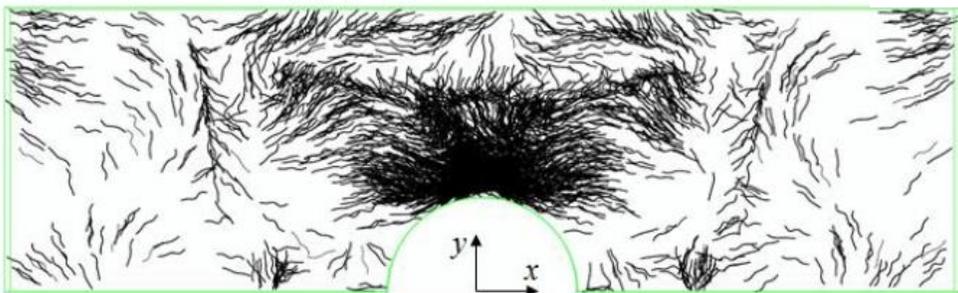
CNTs= 0.15 wt% оптимизация по положению и направлению



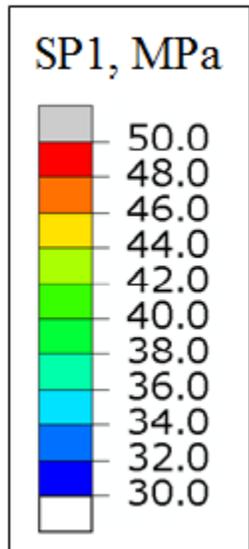
CNTs= 0.30 wt% оптимизация по положению



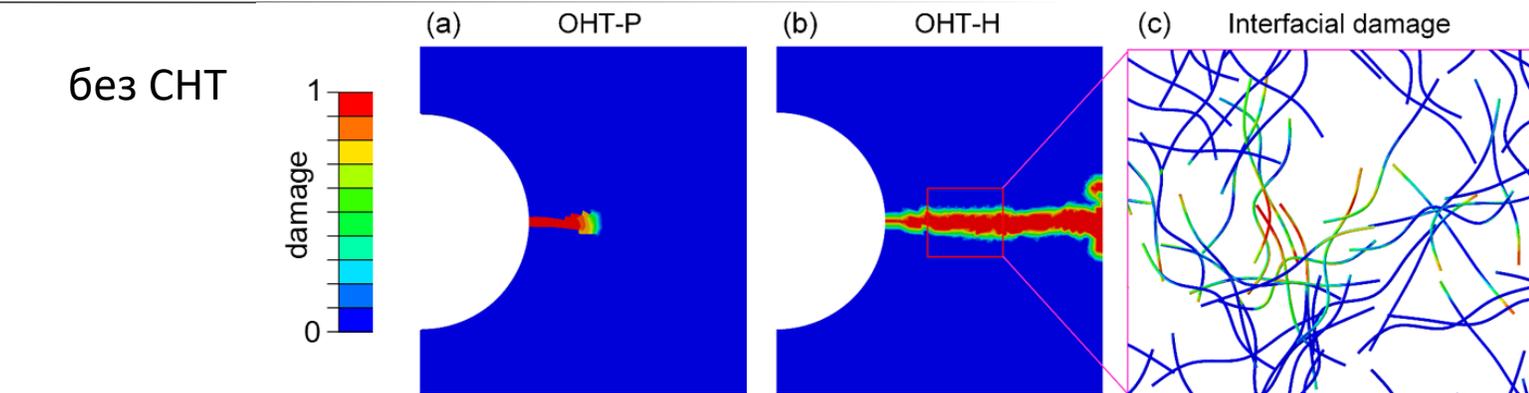
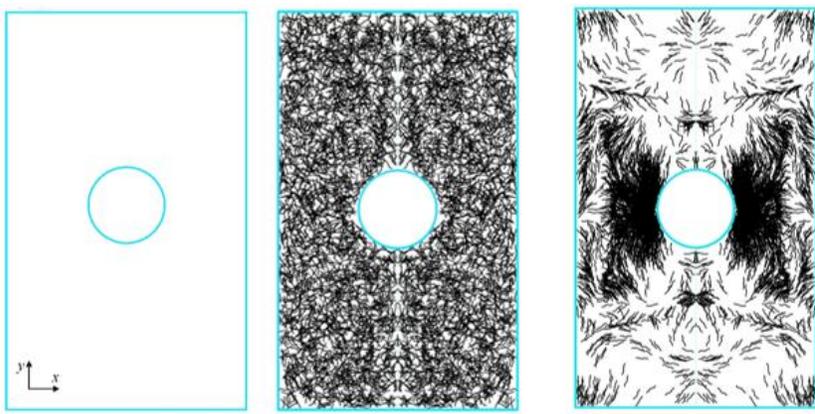
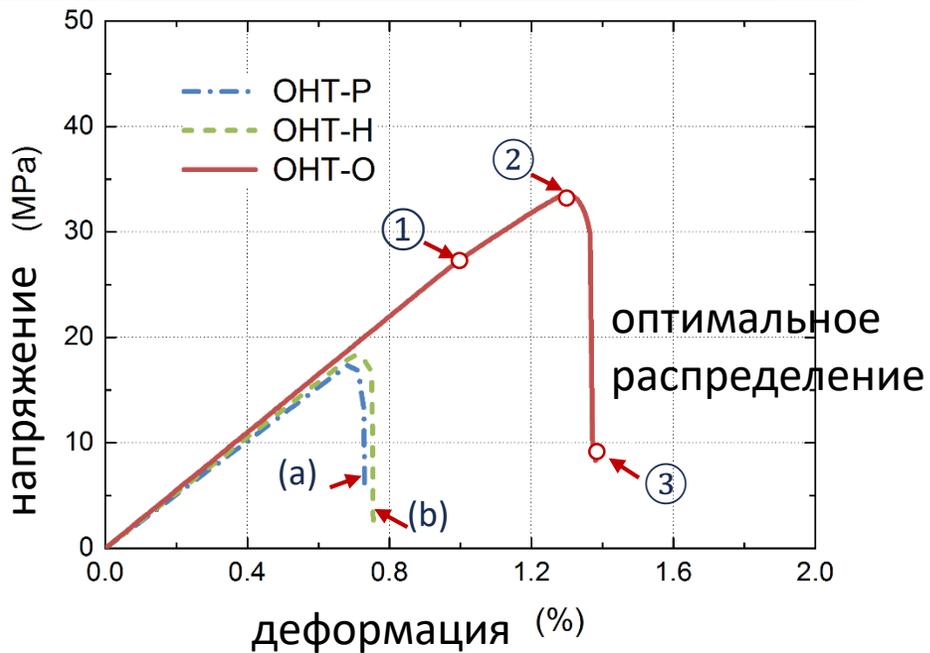
CNTs= 0.30 wt% оптимизация по положению и направлению



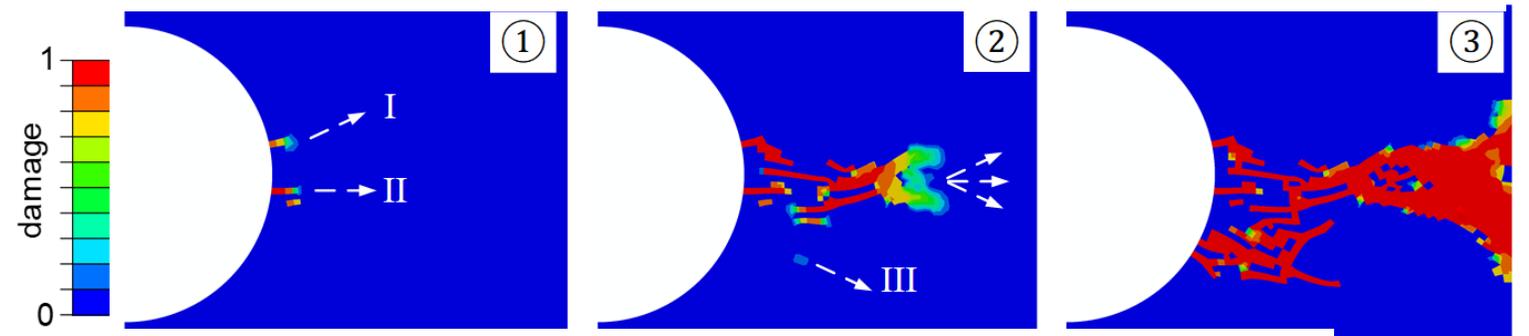
$K=1.57, \lambda=0.00\%$



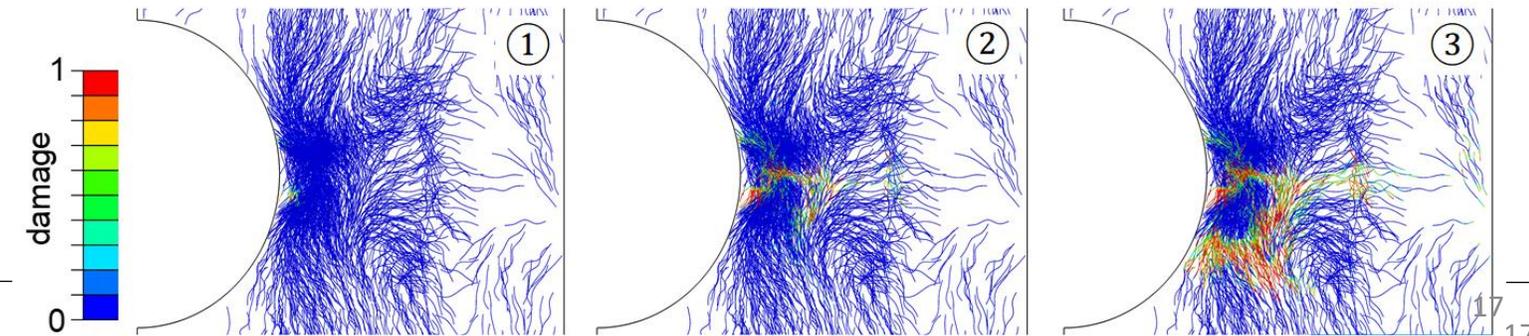
Повышение трещиностойкости



оптимальное распределение, повреждаемость в связующем



оптимальное распределение, интерфейс



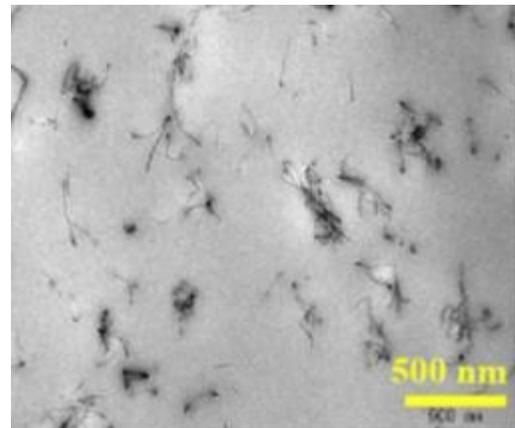
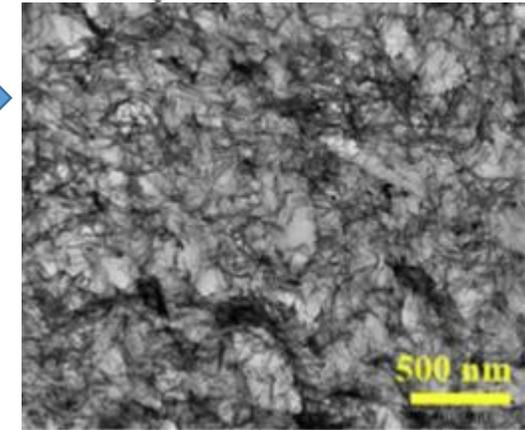
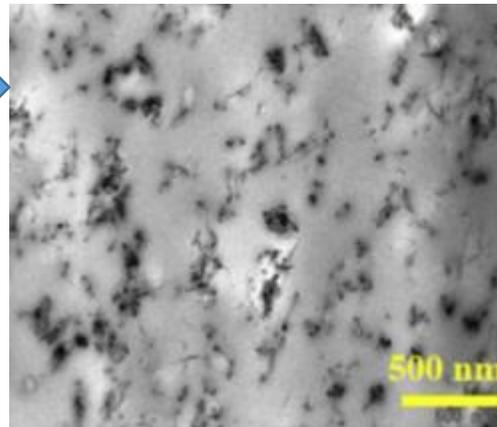
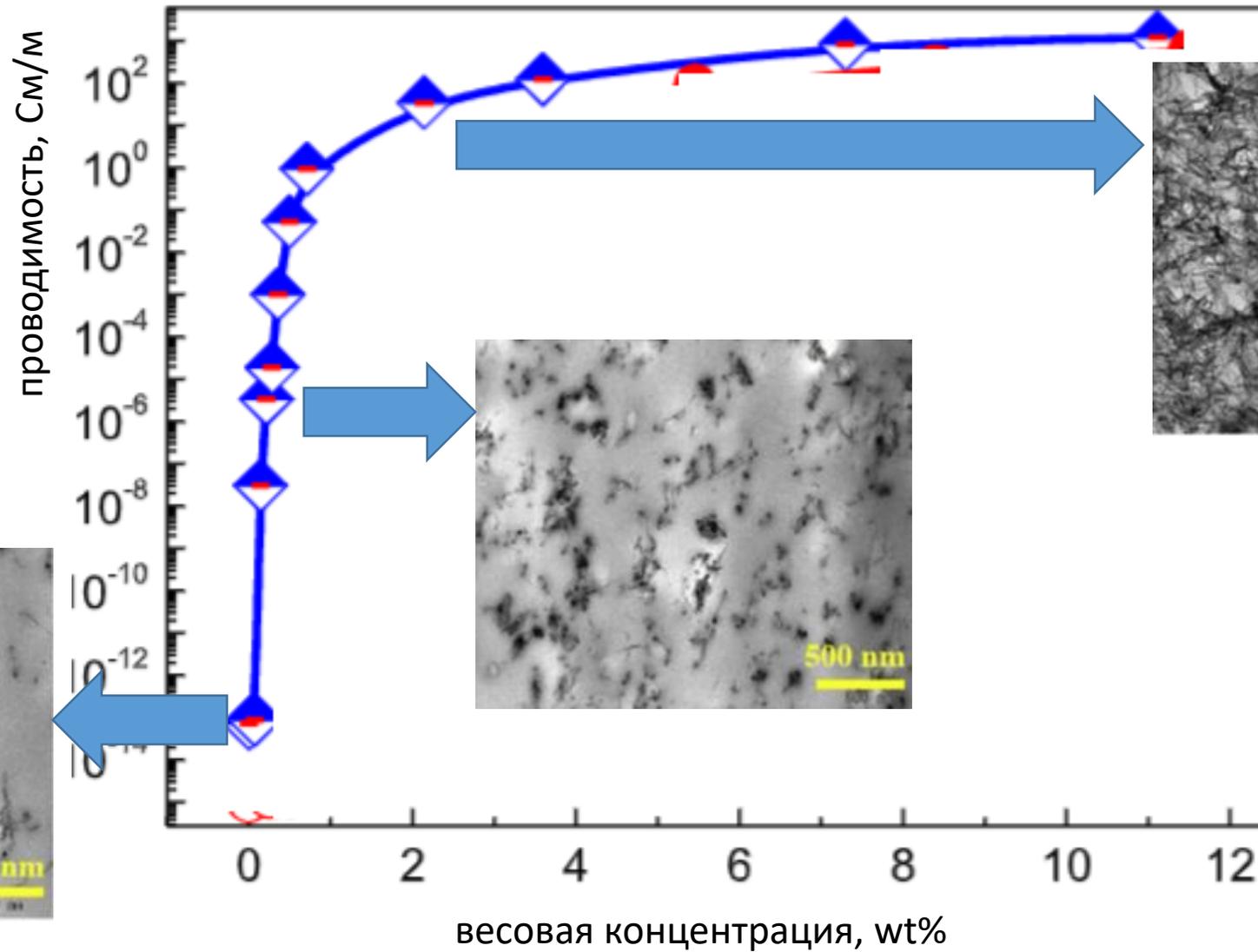
1. Введение: Исследования и технология нанотрубок: S-кривая
2. Теоретические основы выигрыша в жёсткости, прочности, трещиностойкости нанокompозитов, достижимые пределы и практические решения

3. Функциональные свойства нанокompозитов (электропроводность, теплопроводность)

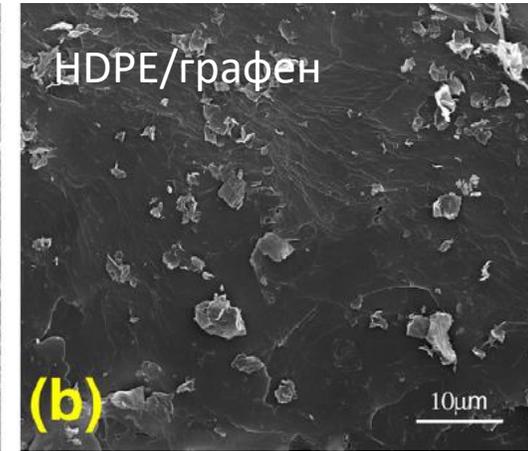
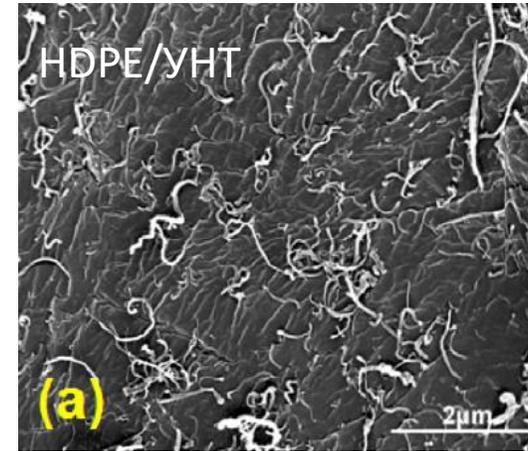
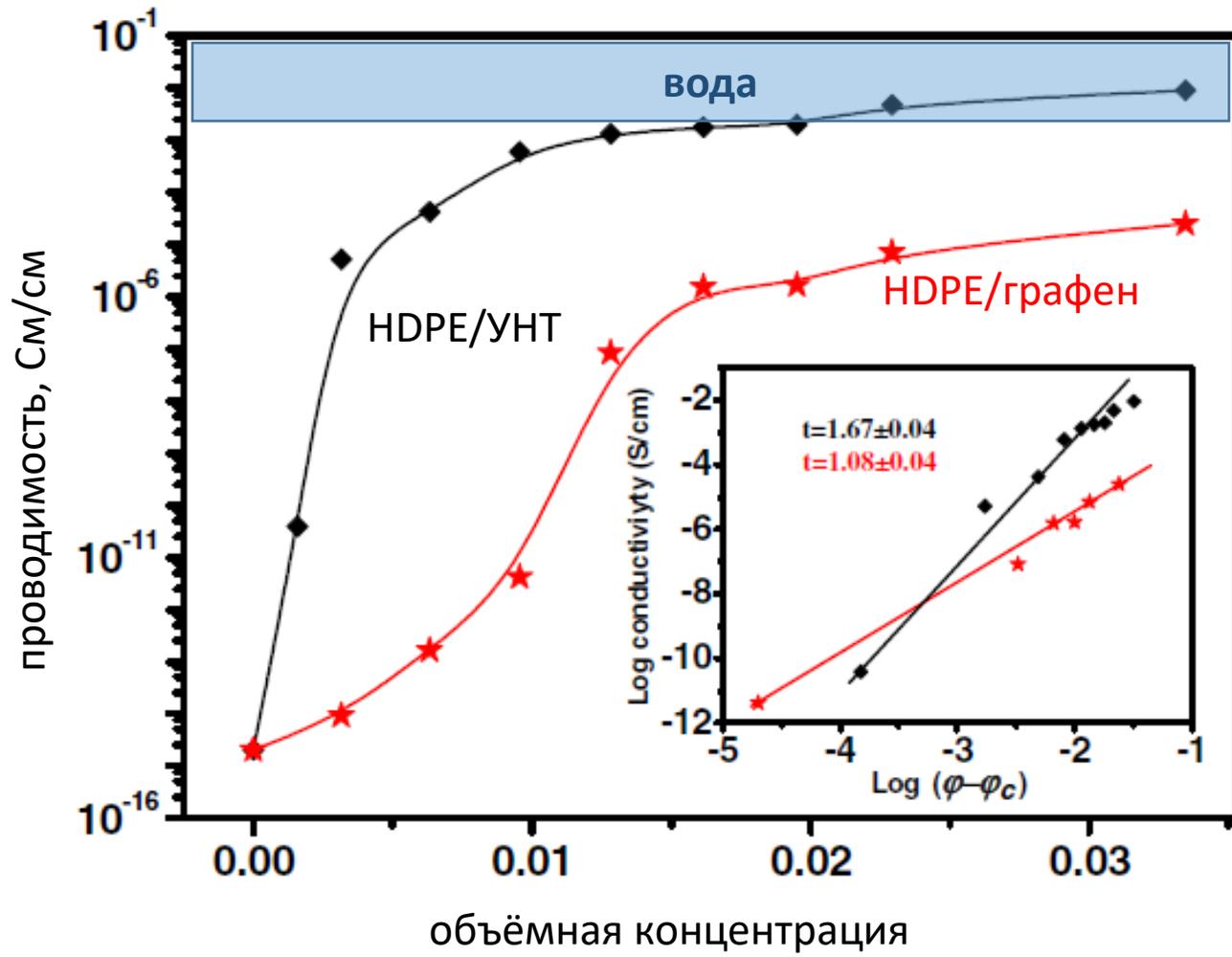
4. Возможности нанокompозитов, создаваемых на основе дешёвых маточных смесей и ограничения, накладываемые технологией смешивания
5. Заключение

Проводимость и перколяция

PLLA/ УНТ



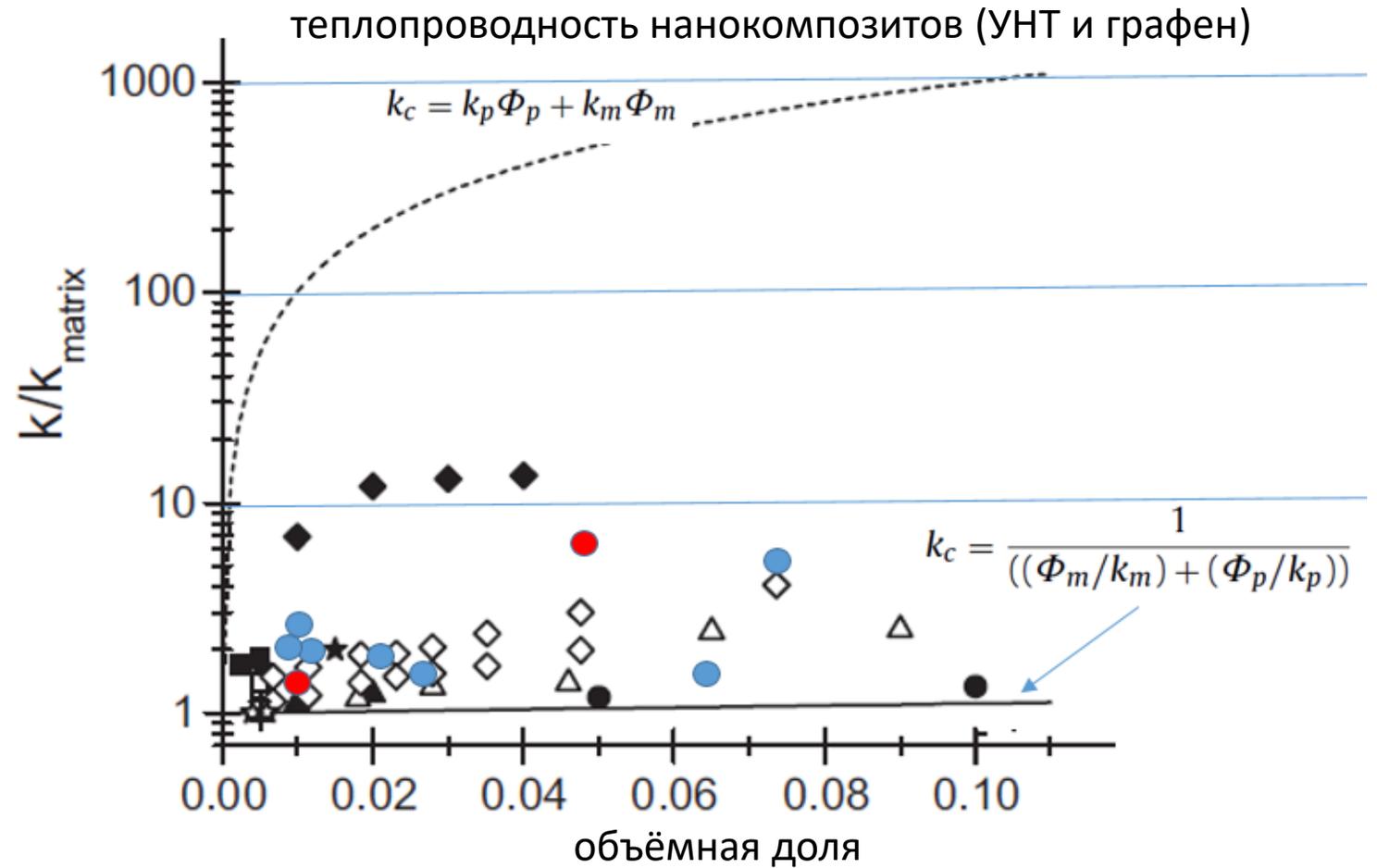
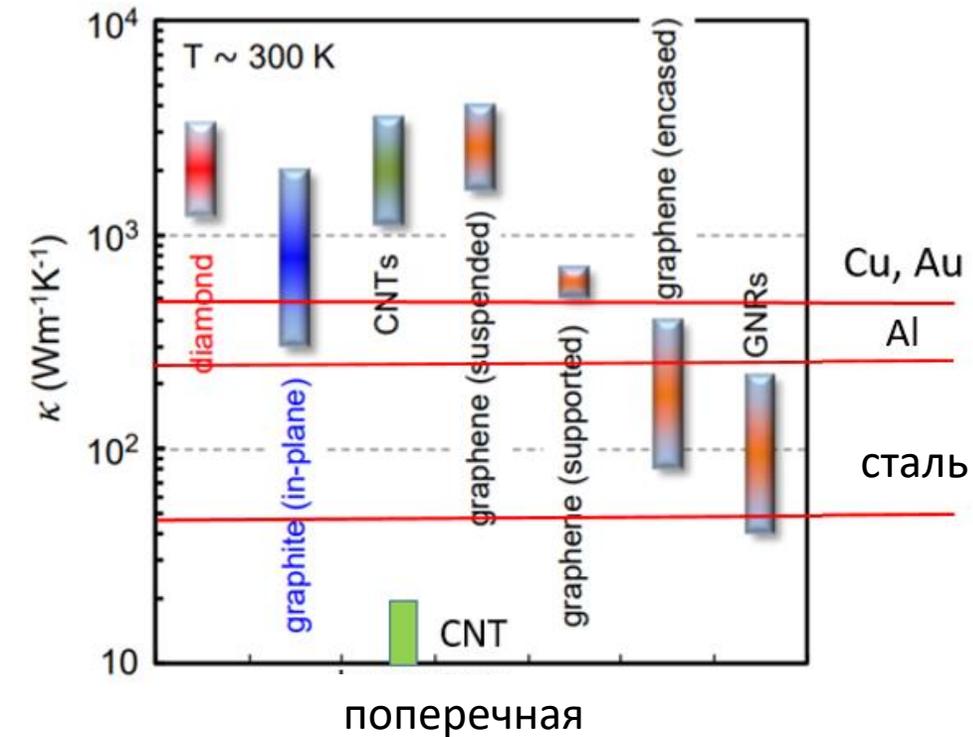
УНТ и графен



$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t.$$

	MWCNT/HDPE	GNS/HDPE
φ_c	0.00142 ± 0.00005	$0.00953 \pm 2.39E-6$
t	1.67 ± 0.04	1.08 ± 0.04

Теплопроводность



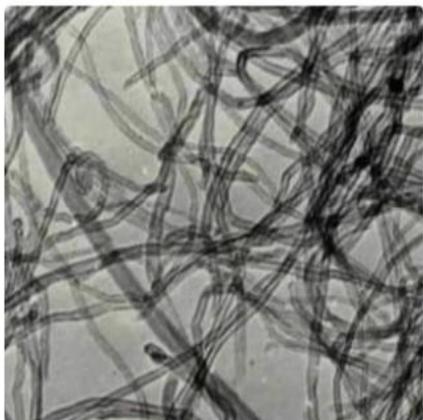
1. Введение: Исследования и технология нанотрубок: S-кривая
2. Теоретические основы выигрыша в жёсткости, прочности, трещиностойкости нанокompозитов, достижимые пределы и практические решения
3. Функциональные свойства нанокompозитов (электропроводность и пьезо-электрический эффект, теплопроводность)

4. Возможности нанокompозитов, создаваемых на основе дешёвых маточных смесей, и ограничения, накладываемые технологией смешивания

5. Заключение

*Butt, H. A., S. V. Lomov, I. Akhatov and S. Abaimov (2020). "Self-diagnostic carbon nanocomposites manufactured from industrial epoxy masterbatches." Composite Structures: 113244.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113244>.*

УТН «в розницу»



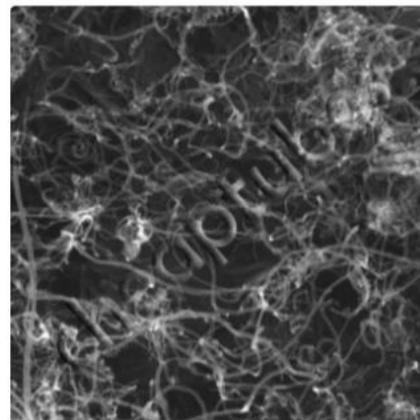
Multi Walled Carbon Nanotubes
10-20nm

\$0.90 - \$15.00 / per gram



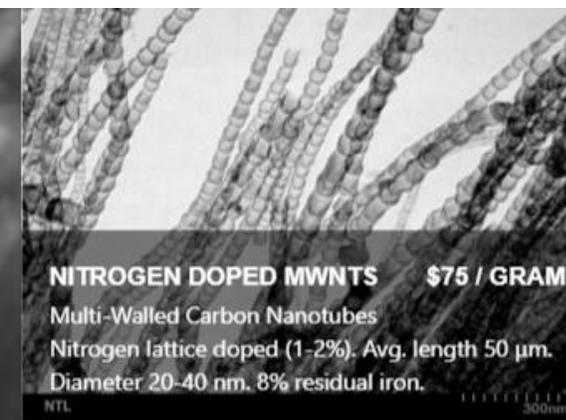
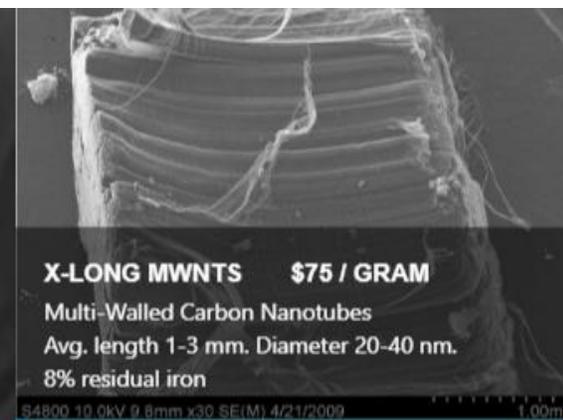
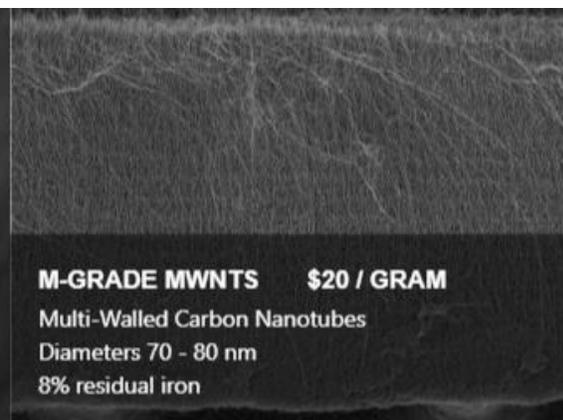
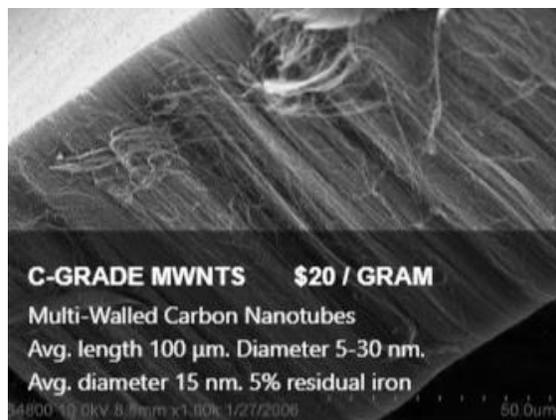
Multi Walled Carbon Nanotubes
20-30nm

\$0.70 - \$10.00 / per gram



Multi Walled Carbon Nanotubes
20nm

\$2.00 - \$25.00 / per gram



Маточные смеси УНТ, обзор

Производитель или продавец	Название	Полимер						
		Ероху	РА	PP	PE	PEEK	Другие термопласты	Эластомеры
CheapTubes (агрегатор)	CNT-PP-20 etc		+	+	+		+	+
Arkema	Graphi-strength	+	+	+	+	+	+	+
Hyperion Catalysis	FIBRIL	+	+	+	+	+	+	+
Nanocyl	EPOCYL	+						
	PLASTICYL		+	+	+		+	
ZYVEX	ZNT	+						+
AMROY	HYBTONITE	+						
CNano	n/a	+	+	+	+		+	
OCSiAl	TUBALL	+					+	+

Использованные маточные смеси

Тип	Название продукта и производитель	Геометрия УНТ (данные производителей)			Весовая концентрация в маточной смеси	Метод изготовления
		длина, μm	наружный диаметр, нм	L/D, оценка		
SWCNT /SW	Tuball 301, OCSiAl, Россия	5	1.6 ± 0.4	2500 – 3200	10	Трёх-валковая мельница
MWCNT /TMW	Custom, NanoTechCenter Ltd., Тамбов, Россия	> 2	10-30	60 – 1000	7	Механическое смешивание
MWCNT /GMW	Graphistrength C S1-25, Arkema, Франция	0.1-10	10-15	6 – 1000	25	Экструзия

Производство образцов



Маточная
смесь



Взвешивание:
0.5, 1.0 and 2.0% wt.



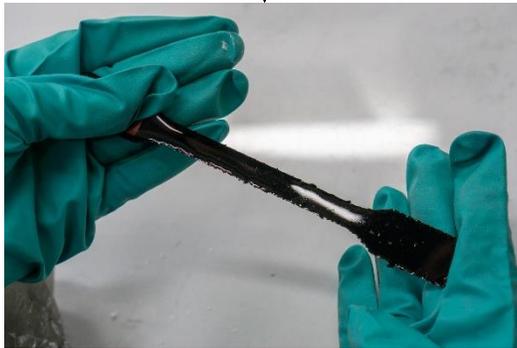
Высокоскоростное
смешивание



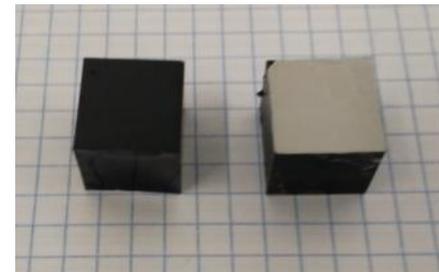
Ультразвук



Вакуумирование



ISO 527 образцы
для испытания на
растяжение

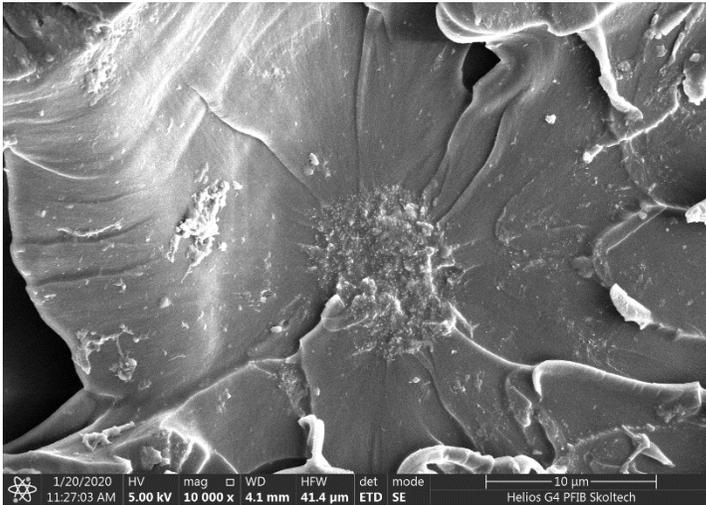


Образцы для измерения
проводимости $1.5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ см}^3$

Отливка
(силиконовые
формы)

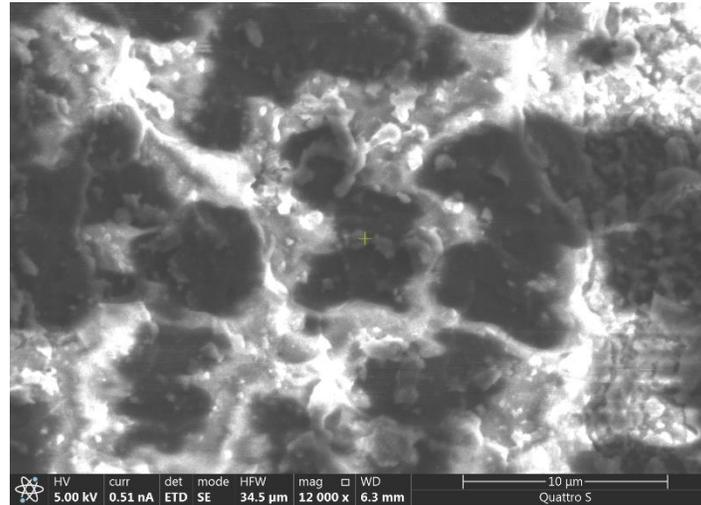
Качество диспергирования

TMW: многостенные УНТ
механическое смешивание



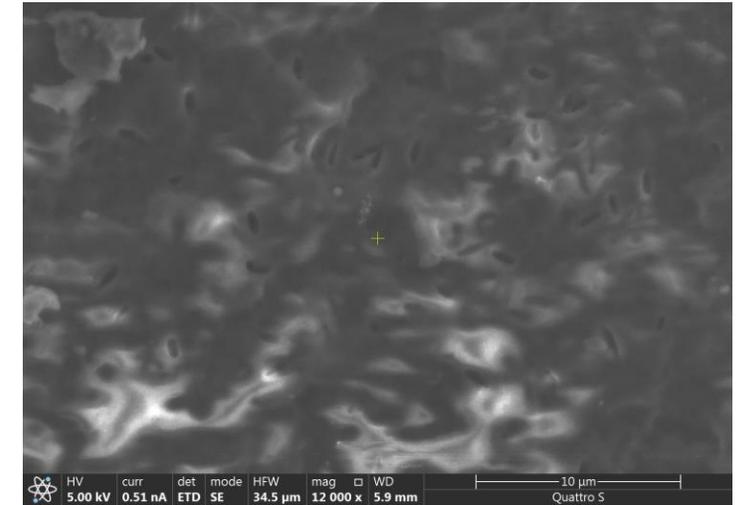
- Большие агломераты
- Редко расположены

GMW: многостенные УНТ
экструзия



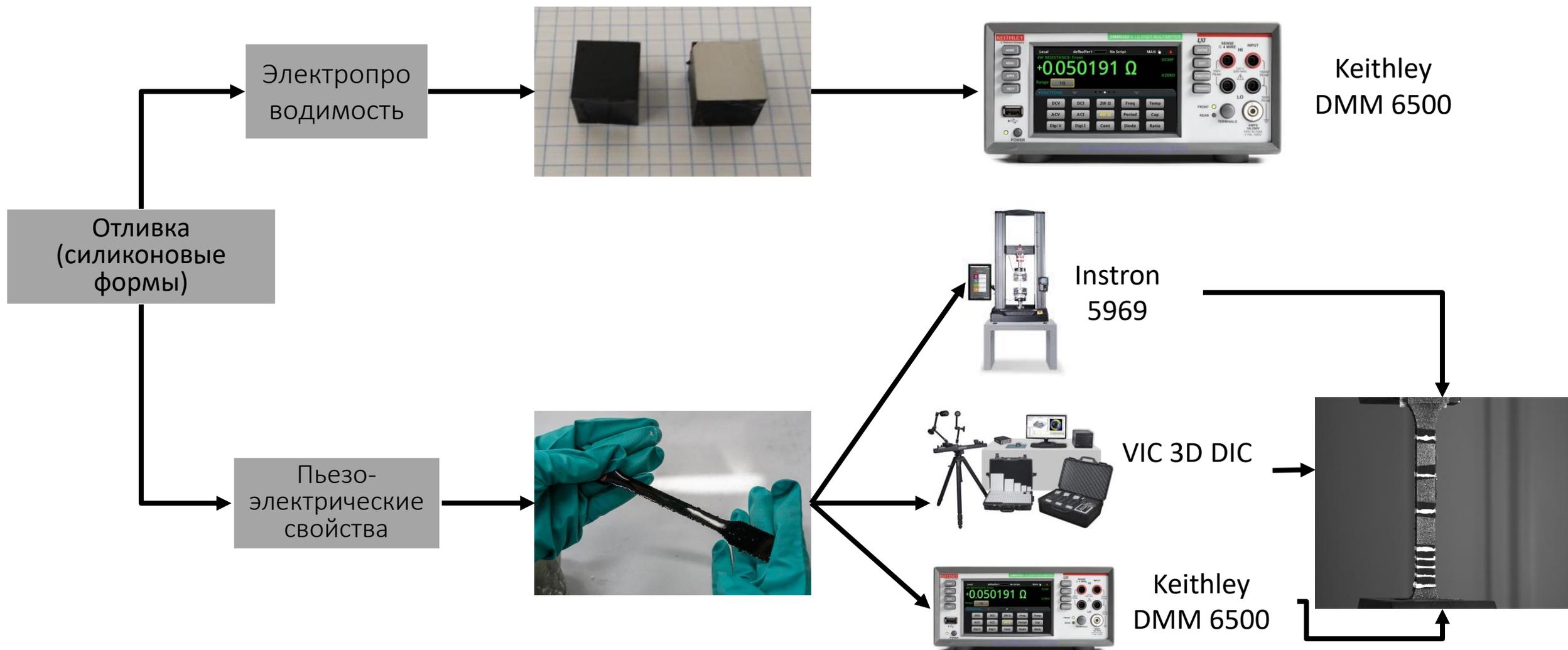
- Агломераты - жгуты
- Тесно расположенные

SW: одностенные УНТ
трёхвалковая мельница

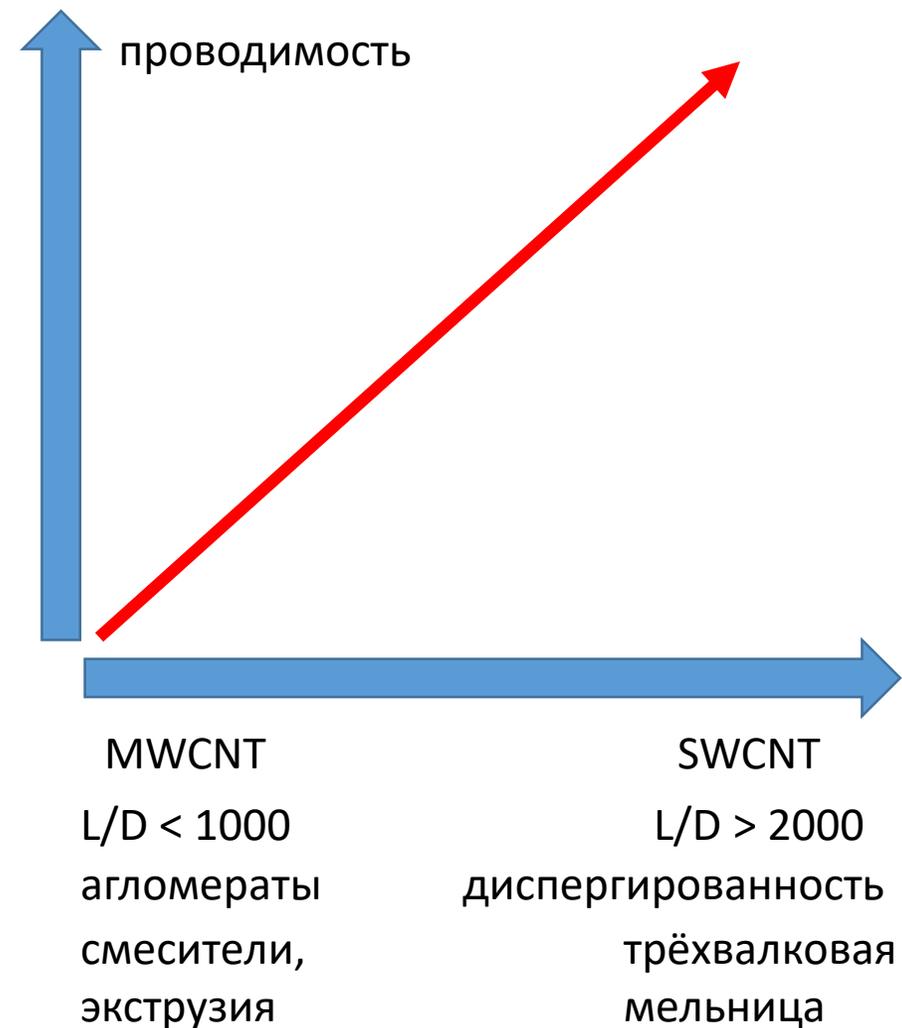
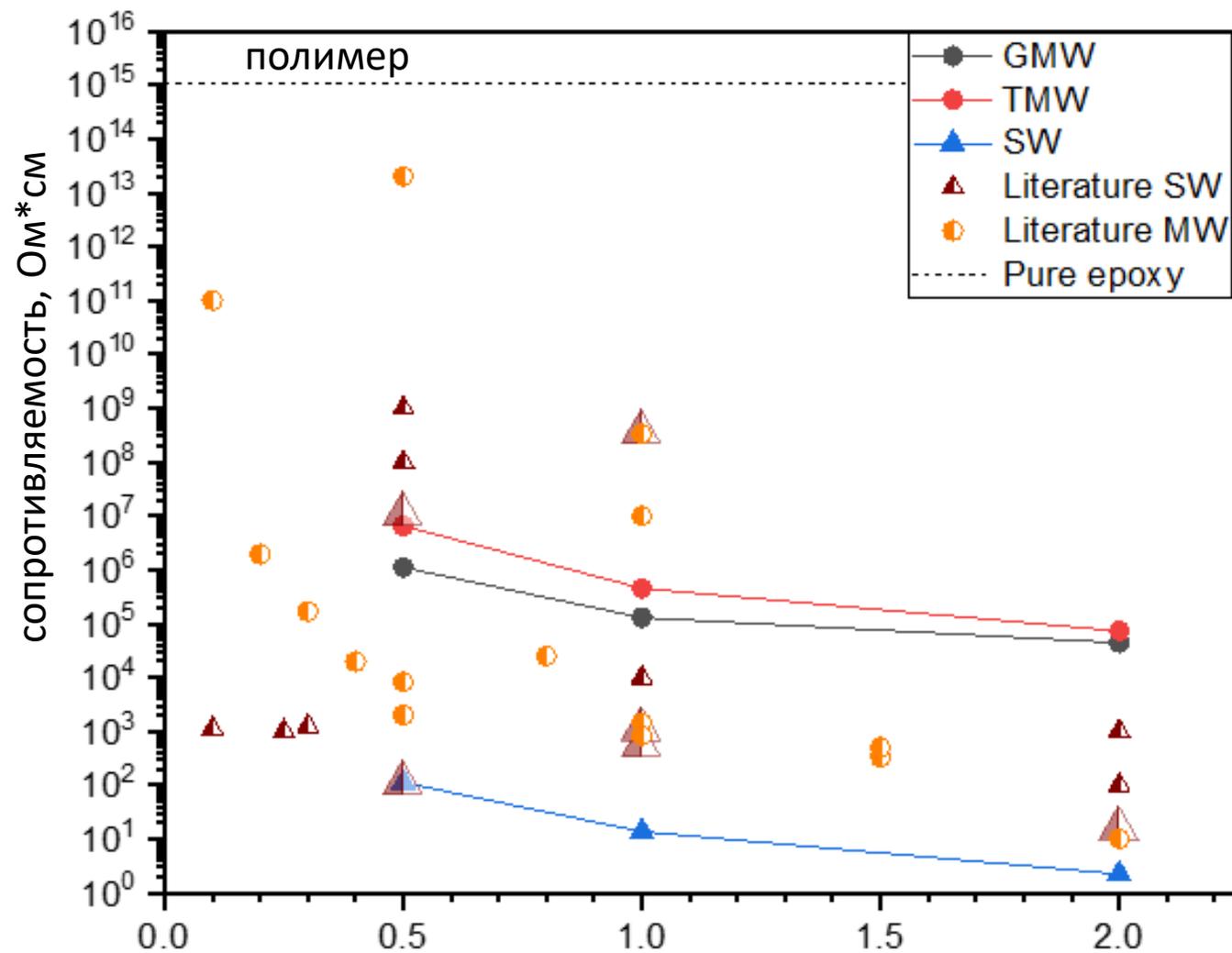


- Нет агломератов
- Равномерное распределение

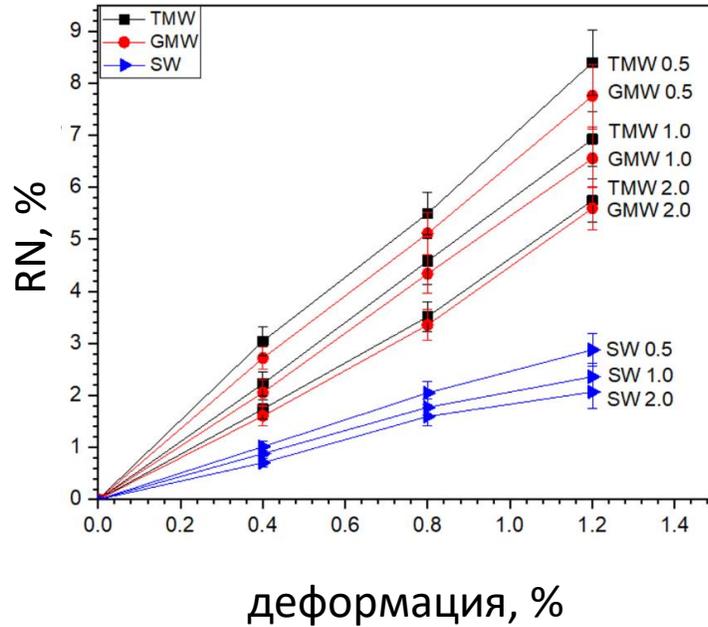
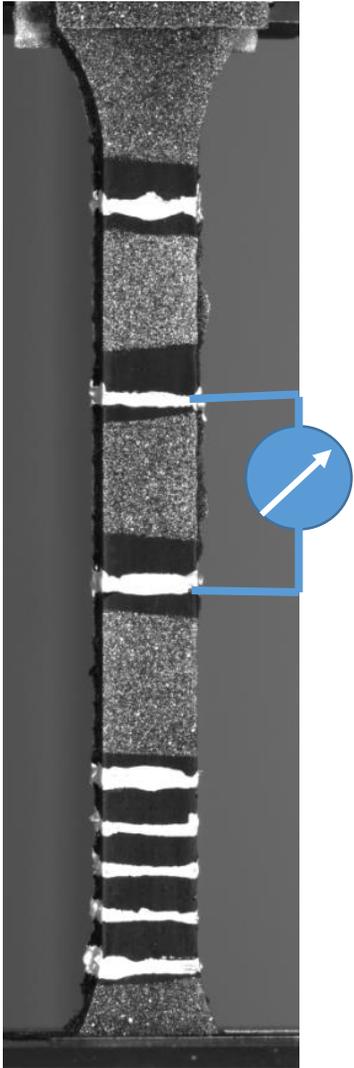
Методы испытания



Сопротивляемость / Проводимость

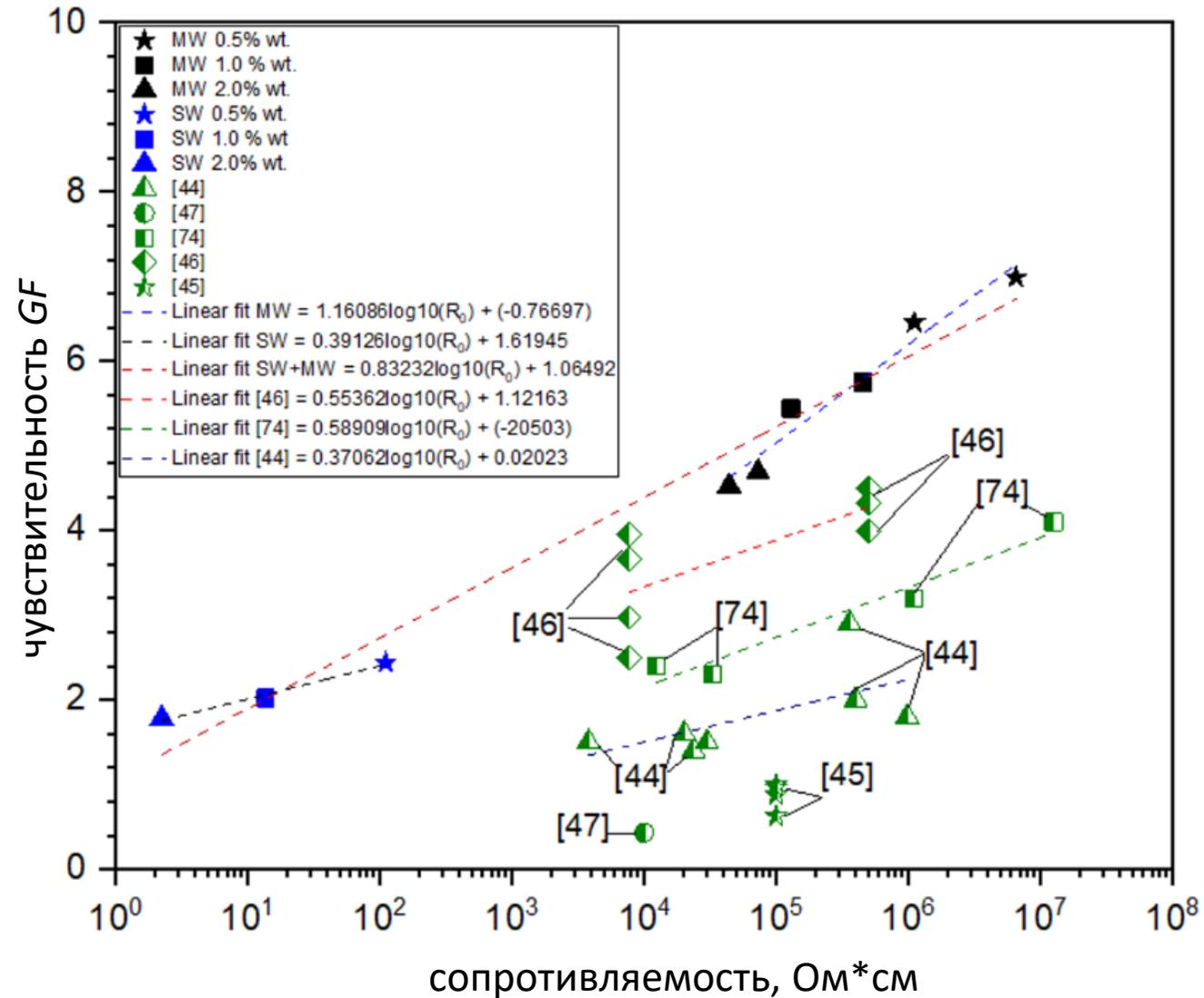


Чувствительность к деформации



$$G_F = \frac{R_N}{\varepsilon};$$

$$R_N(\varepsilon) = \frac{R(\varepsilon) - R_0}{R_0}$$



1. Введение: Исследования и технология нанотрубок: S-кривая
2. Теоретические основы выигрыша в жёсткости, прочности, трещиностойкости нанокompозитов, достижимые пределы и практические решения
3. Функциональные свойства нанокompозитов (электропроводность и пьезо-электрический эффект, теплопроводность)
4. Возможности нанокompозитов, создаваемых на основе дешёвых маточных смесей, и ограничения, накладываемые технологией смешивания

5. Заключение

Заключение

Результаты четверти века исследований:

- Фундаментальные исследования УНТ закончены.
- Пределы достижимых механических и функциональных свойств нано-композитов определены.
- Для успеха применения УНТ ключевым является качество их распределения или ориентации в полимере.

Возможности «второй волны» нанотрубок связаны с «нишевым» промышленным применением.

Приглашение к сотрудничеству



Центр проектирования, производственных технологий
и материалов

Исследовательская группа «Нано- и микромеханика»

к.ф.-м.н., проф. Сергей Германович Абаимов

s.abaimov@skoltech.ru

д.т.н., Степан Владимирович Ломов

stepan.lomov@kuleuven.be

The logo for KU Leuven, consisting of the text "KU LEUVEN" in white, bold, uppercase letters on a dark blue rectangular background.

KU LEUVEN

Департамент инженерного материаловедения
Группа композиционных материалов

em-prof. Stepan Lomov

stepan.lomov@kuleuven.be

ИСТОЧНИКИ

- Aravand, M. A. (2015). Micro and nano structured hierarchical carbon fiber composites, PhD thesis, KU Leuven.
- Butt, H. A., S. V. Lomov, I. Akhatov and S. Abaimov (2020 in print). "Self-diagnostic carbon nanocomposites manufactured from industrial epoxy masterbatches." *Composite Structures*: 113244. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113244>.
- Coleman, J. N., U. Khan, W. J. Blau and Y. K. Gun'ko (2006). "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites." *Carbon* 44(9): 1624-1652.
- Du, J. H., L. Zhao, Y. Zeng, L. L. Zhang, F. Li, P. F. Liu and C. Liu (2011). "Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure." *Carbon* 49(4): 1094-1100.
- Gorbatikh, L., B. L. Wardle and S. V. Lomov (2016). "Hierarchical lightweight composite materials for structural applications." *MRS Bulletin* 41: 672-677.
- Gorbatikh, L. and S. V. Lomov (2016). Nano-engineered carbon fibre-reinforced composites: Challenges and opportunities. The structural integrity of carbon fiber composites. Fifty years of progress and achievement of the science, development, and applications. P. Beaumont and C. Soutis. London, Springer: 117-135. DOI 10.1007/978-3-319-46120-5_6.
- Han, Z. D. and A. Fina (2011). "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review." *Progress in Polymer Science* 36(7): 914-944. 10.1002/pi.4551.
- Kinloch, I. A., J. Suhr, J. Lou, R. J. Young and P. M. Ajayan (2018). "Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook." *Science* 362(6414): 547.
- Liu, Q., S. V. Lomov and L. Gorbatikh (2018). "Spatial distribution and orientation of nanotubes for suppression of stress concentrations optimized using genetic algorithm and finite element analysis." *Materials & Design* 158: 136-146.
- Liu, Q., S. V. Lomov and L. Gorbatikh (2018). "The interplay between multiple toughening mechanisms in nanocomposites with spatially distributed and oriented carbon nanotubes as revealed by dual-scale simulations." *Carbon* 142: 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.005>.
- Monthieux, M. and V. L. Kuznetsov (2006). "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* 44(9): 1621-1623.
- Radushkevich, L. V. and V. M. Lukyanovich (2952). "The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst (О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте)." *Russian Journal of Physical Chemistry (Журнал Физической Химии)* 26: 88-95.
- Shahil, K. M. F. and A. A. Balandin (2012). "Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials." *Solid State Communications* 152(15): 1331-1340.
- Shi, Y.-D., J. Li, Y.-J. Tan, Y.-F. Chen and M. Wang (2019). "Percolation behavior of electromagnetic interference shielding in polymer/multi-walled carbon nanotube nanocomposites." *Composites Science and Technology* 170: 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.033>.
- Qian, D., E. C. Dickey, R. Andrews and T. Rantell (2000). "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites." *Applied Physics Letters* 76(20): 2868-2870.
- Quaresimin, M., K. Schulte, M. Zappalorto and S. Chandrasekaran (2016). "Toughening mechanisms in polymer nanocomposites: From experiments to modelling." *Composites Science and Technology* 123: 187-204.