

# Nanocomposites

רונית ברד  
תכנית רוטשילד- ויצמן  
מכון ויצמן למדע  
בהנחיית: פרופ' רשף טנא  
ודר' רון בלונדר

שם הקורס: Introduction to material and nanotechnology

# הגדרות

- חומרים מרוכבים הם שילוב מקרוסקופי של שני חומרים שונים או יותר, אשר קיימת התאמה בשטח הפנים שלהם.
- חומרים המכילים משריינים כמו סיבים או חלקיקים, הנתמכים על ידי חומר מאגד- מטריצה.
- מוצק רב פאזות, כאשר לאחת הפאזות יש אחד, שניים או שלושה מימדים בגודל קטן מ 100 ננומטר.

# מאז ועד היום

- " ולא יכלה עוד להצפינו ותיקח לו תיבת גומא ותחמרה בחימר ובזפת ותשם בה את הילד"

שמות ב' פסוק ג'



dreamliner



B2



# בואינג 787 דרימלינר



- חומרים מרוכבים מכילים בדרך כלל פאזה של סיבים או חלקיקים בלתי רציפים בעלי חוזק וקשיחות העולים על אלה של הפאזה הרציפה שבתוכה הם נמצאים.

- בחומרים המרוכבים במאקרו חלקיקים התכולה הנפחית של החומר המשריין צריכה להיות בין 10% - 65% מכלל החומר על מנת להשיג את השיפור הרצוי בתכונות.

- בחומרים המרוכבים בנוו חלקיקים ניתן להשיג תכונות אלו ואף טובות יותר בתכולה נפחית של 2%.



חומרים מרוכבים פותחו  
מפני שאף חומר  
הומוגני אחר לא הפיק צרוף  
תכונות רצוי עבור יישום נדרש.

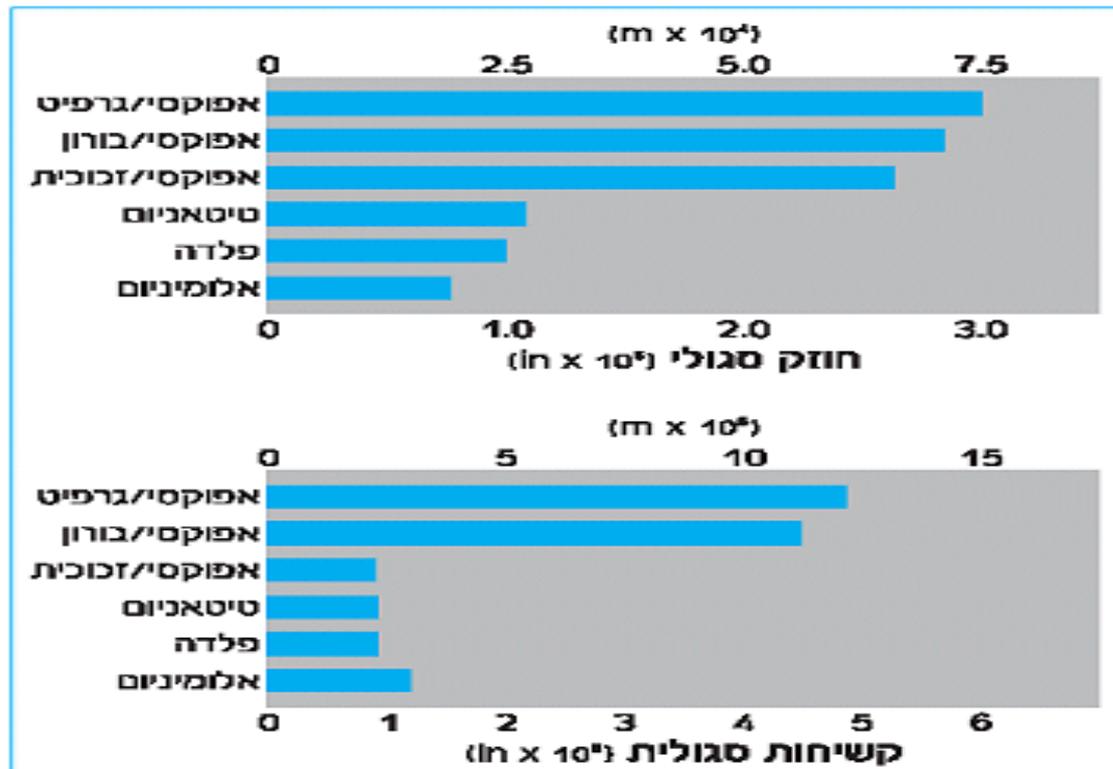
הם פותחו תחילה עבור עולם התעופה והיו משוריינים בסיבי  
זכוכית (סוסיתא עשויה מפולימר מחוזק בסיבי זכוכית  
פיברגלאס).

חומרים מרוכבים על בסיס סיבי זכוכית משמשים היום במגוון  
עצום של יישומים פשוטים כגון: סירות, רהיטים, חלקי  
מכוניות, רכבות, מוצרי בניין, גשרים ועוד...

# יתרונות החומרים המרוכבים

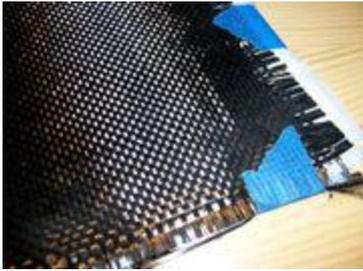
- משקל מוצר נמוך.
- תכונות מכאניות מובחרות, כגון חוזק וקשיחות.
- עמידות מצוינת בקורוזיה ואווירה ימית.
- אפשרות ל-**Tailor making**: ניתן לבחור את התכונות והכיוונים שלהם באזורים הנדרשים.
- ניתן לייצר מהם חלקים בעלי צורות גיאומטריות מורכבות ביותר.
- רוב חומרי המבנה האחרים שהם בעלי חוזק וקשיחות גבוהים, מגיעים לכשל עקב היווצרות פגמים או סדקים. בעיה זו קטנה בהרבה בחומרים מרוכבים מכיוון שאם קיים פגם בסיב, הוא נעצר בשטח הפנים ולא עובר לסיב הבא. ובאותה דרך עוצרים הסיבים פגמים הקיימים במטריצת הפולימר.

חוזק וקשיחות סגוליים (תכונה/צפיפות) של חומרים מרוכבים לעומת חומרים אחרים.



# חסרונות החומרים המרוכבים

- עלות חומר גלם גבוהה יחסית.
- עלות ייצור גבוהה בסדרות קטנות (כיום נכנסות לשוק טכנולוגיות ייצור זולות יותר).
- נדרשת התמחות מיוחדת הן בתכנון והן בייצור.
- גישות שמרניות בעולם התעופה מעכבות את השימוש בהם לחלקי מבנה עיקריים.



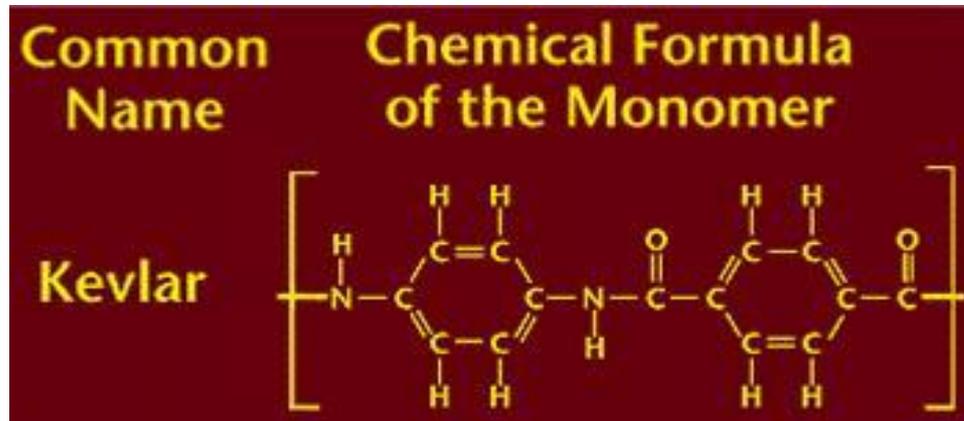
# סוגי הסיבים



- **סיבי פחמן.** לסיבים אלו תכונות של חוזק וקשיחות בדרגה גבוהה יותר, ולכן הם משמשים בעיקר בחלקים מבניים נושאי עומס כמו בתעשיית התעופה, או בחלקים נושאי עומס בתחבורה או ימאות. במקרים מסוימים סיבי הפחמן עוברים תהליך תרמי נוסף והופכים ל**סיבי גרפיט** לצורך קבלת תכונות מיוחדות כמו עמידות תרמית גבוהה או יציבות ממדים טובה.



- **סיבי ארמיד:** סיבים אורגניים פוליאמידים ארומטיים **הקבלר** של חברת Du Pont. לסיבים אלו חוזק גבוה משל סיבי הזכוכית וכן תכונה מיוחדת של כושר ספיגת אנרגיה גבוהה מאוד, ולפיכך הם משמשים גם במכלי לחץ ובתעשיית ההגנה הבליסטית, באפודי מגן, בקסדות, בלוחות הגנה בפני כדורים ורסיסים וכדומה.



# Nanocomposites

- חומרים בהם החומר המוסף לפאזה העיקרית הוא בעל מימד ננומטרי אחד לפחות.
- השיפור בתכונות המכניות של החומר המרוכב הוא גדול יותר מזה המתקבל בחומרים מרוכבים המכילים חלקיקים מיקרוסקופיים מאותו חומר. ולכן ניתן להשיג מהם איכויות ושימושים שלא ניתן לקבל בדרכים אחרות.
- לדוגמא: אם יש הבדל במקדמי השבירה האופטיים של הסיבים והמטריצה המחזיקה אותם נקבל חומר אטום. אבל אם משתמשים בסיבים שהקוטר שלהם קטן בהרבה מאורך הגל של האור הנראה, נקבל חומר שקוף.

- במושגים מכניים חומרי ננו מרוכבים שונים מהמרוכבים הקונבנציונליים בגלל היחס הגדול בין שטח הפנים לנפח.

$$\text{Surface} \setminus \text{volume} = d^2 \setminus d^3 = 1 \setminus d$$

- השינויים מתרחשים בעיקר בקרבת חומר החיזוק, ככל שהיחס בין שטח הפנים לנפח גדול יותר, שטח המגע בין החלקיקים למטריצה המכילה אותם גדול יותר והשינוי בתכונות משמעותי יותר.

- שטח פנים גדול כל-כך גורם לזה שכמות קטנה של ננו חלקיקים יכולה להשפיע על תכונות ברמה מקרוסקופית.

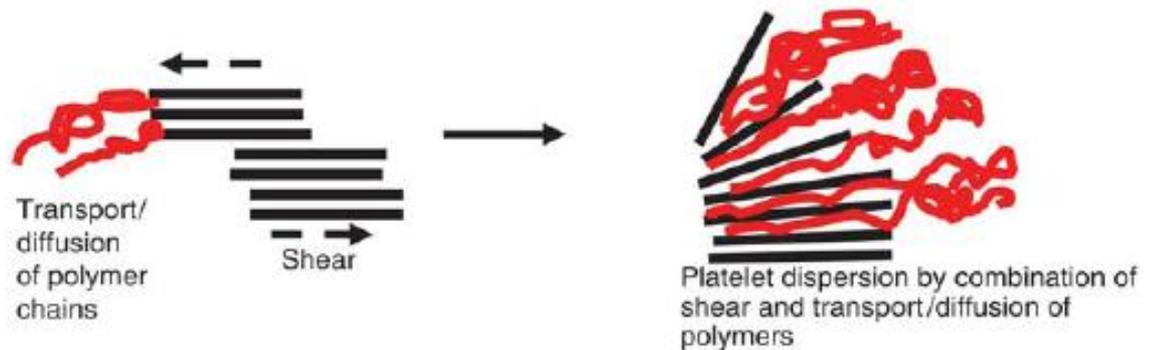
- Carbon nanotubes משפרים את המוליכות החשמלית ומוליכות החום. ננו חלקיקים אחרים ישפיעו על תכונות אופטיות, תכונות דיאלקטריות, עמידות לחום, תכונות מכניות כמו קשיחות, חוזק, עמידות לנזקים.

- בדרך כלל חומרי החיזוק מפוזרים בתוך החומר במהלך הייצור. והתוצאות המתקבלות תלויות בחוזק האינטראקציה בין שטח הפנים של המילוי והמטריצה הפולימרית.

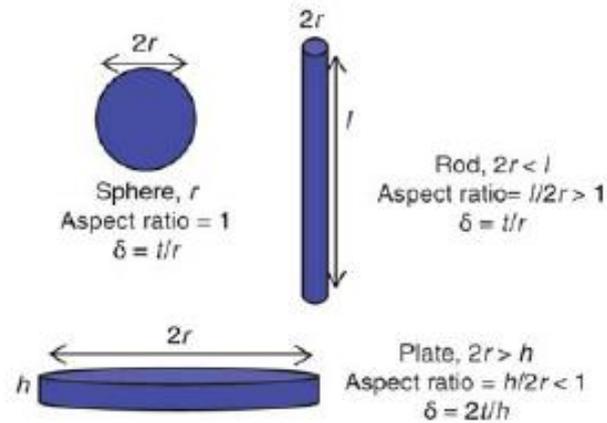
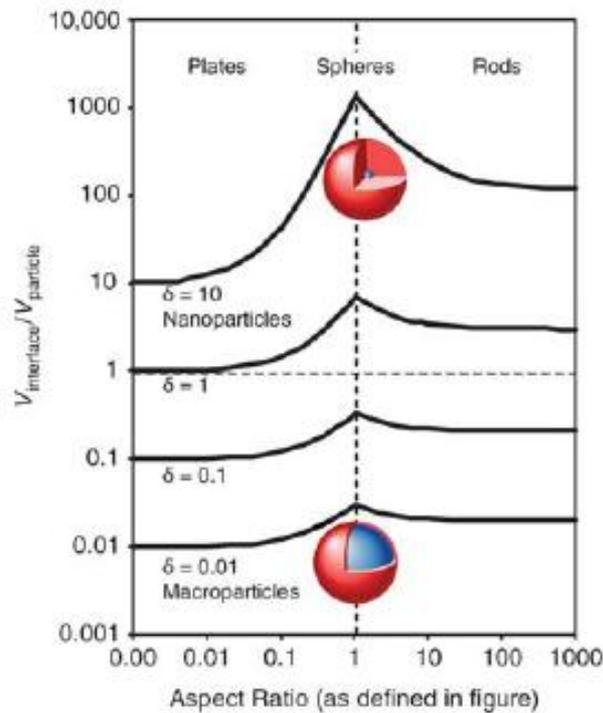


תמונת TEM של סיליקטים המפוזרים במטריצת פולימר

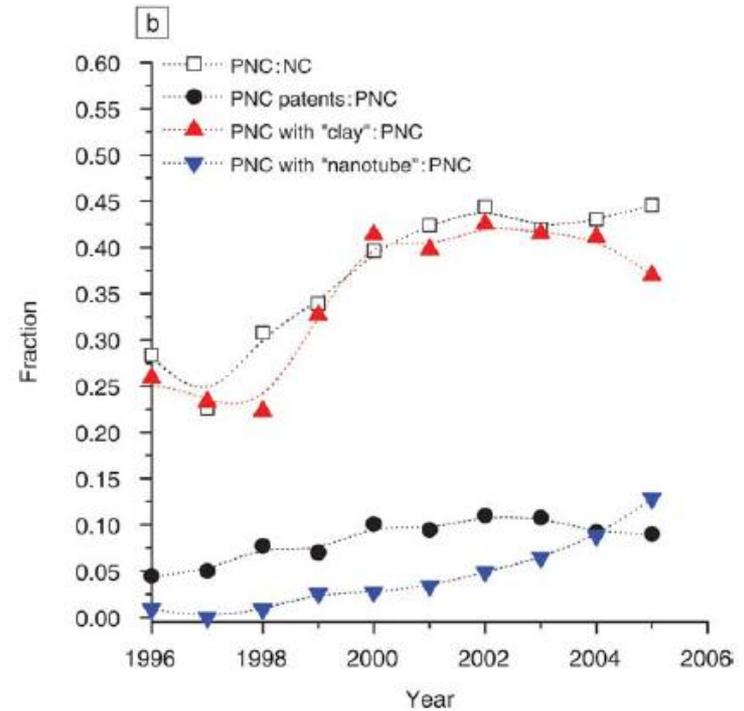
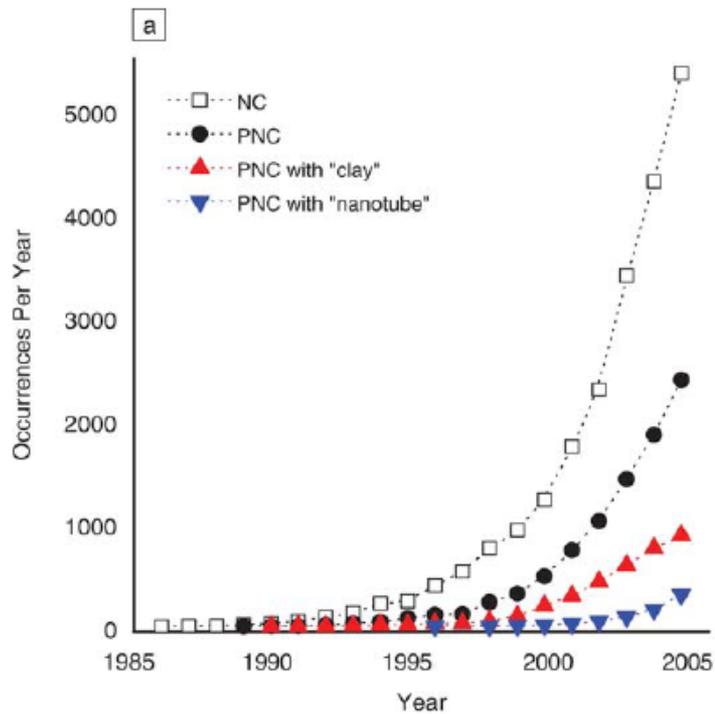
Ramanan Krishnamoorti



# היחס $V_{\text{interface}} / V_{\text{particle}}$ כפונקציה של aspect ratio



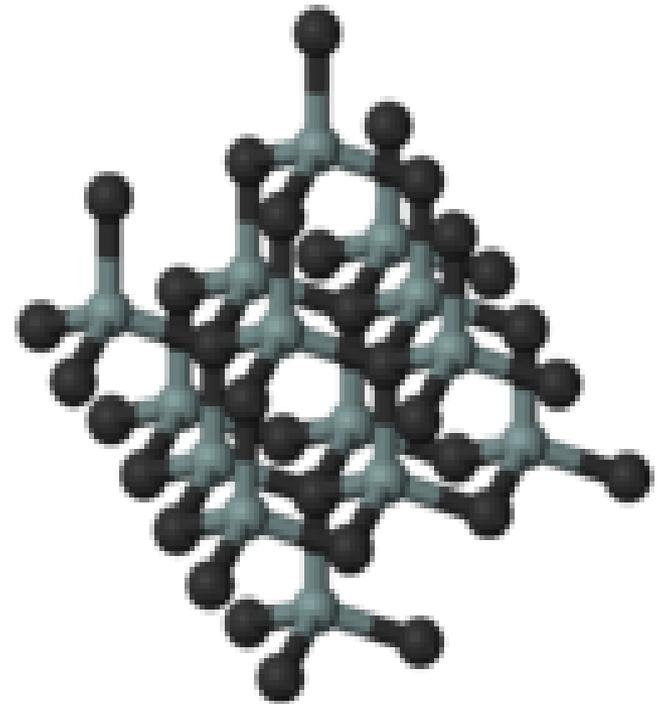
# פרסומים בנושא

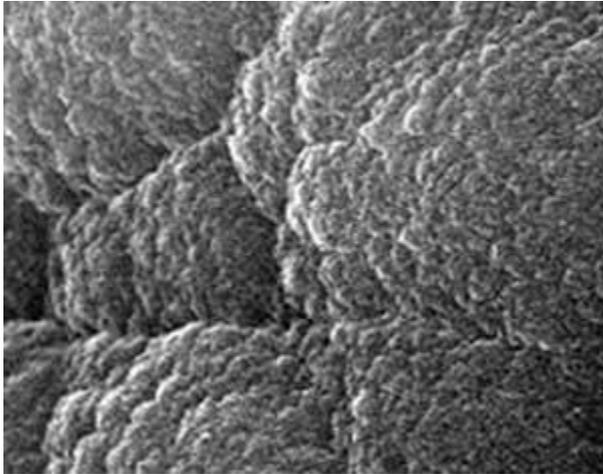


# סיליקון קרביד SiC

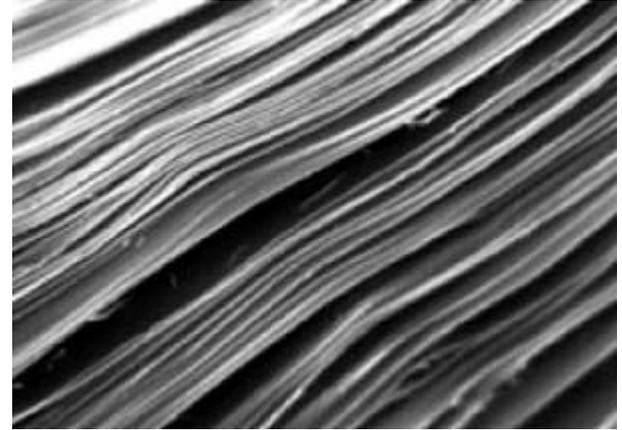


המבנים פותחו ע"י דוקטורנט  
במכללת קימברידג'. הוא  
טיפטף טיפה של גליום נזלי  
על משטח סיליקון בנוכחות  
גז מתאן. הצורות  
המתקבלות תלויות בלחץ  
ובטמפרטורה בתהליך.  
המבנים האלה נבדקים  
לציפויים דוחי מים וכבסיס  
לתאים סולריים

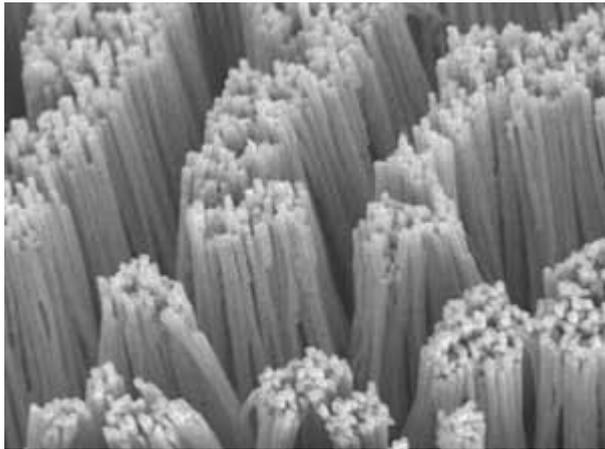




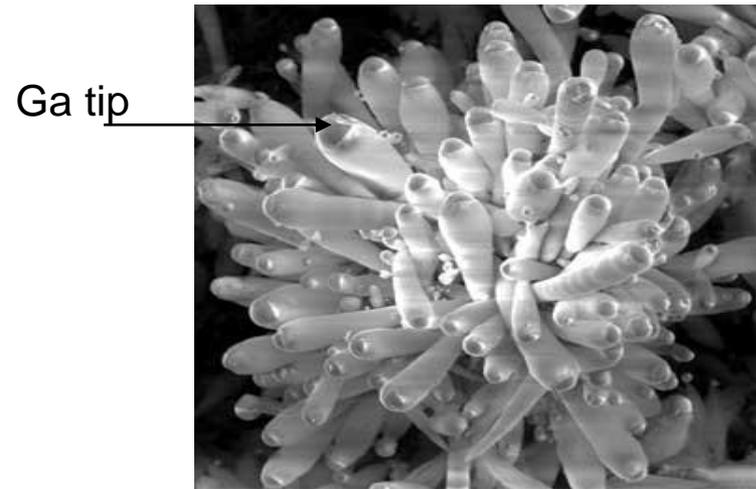
פילם של סיליקון קרביד



חומר פולימרי שעשוי משכבות ננומטריות של סיליקון קרביד



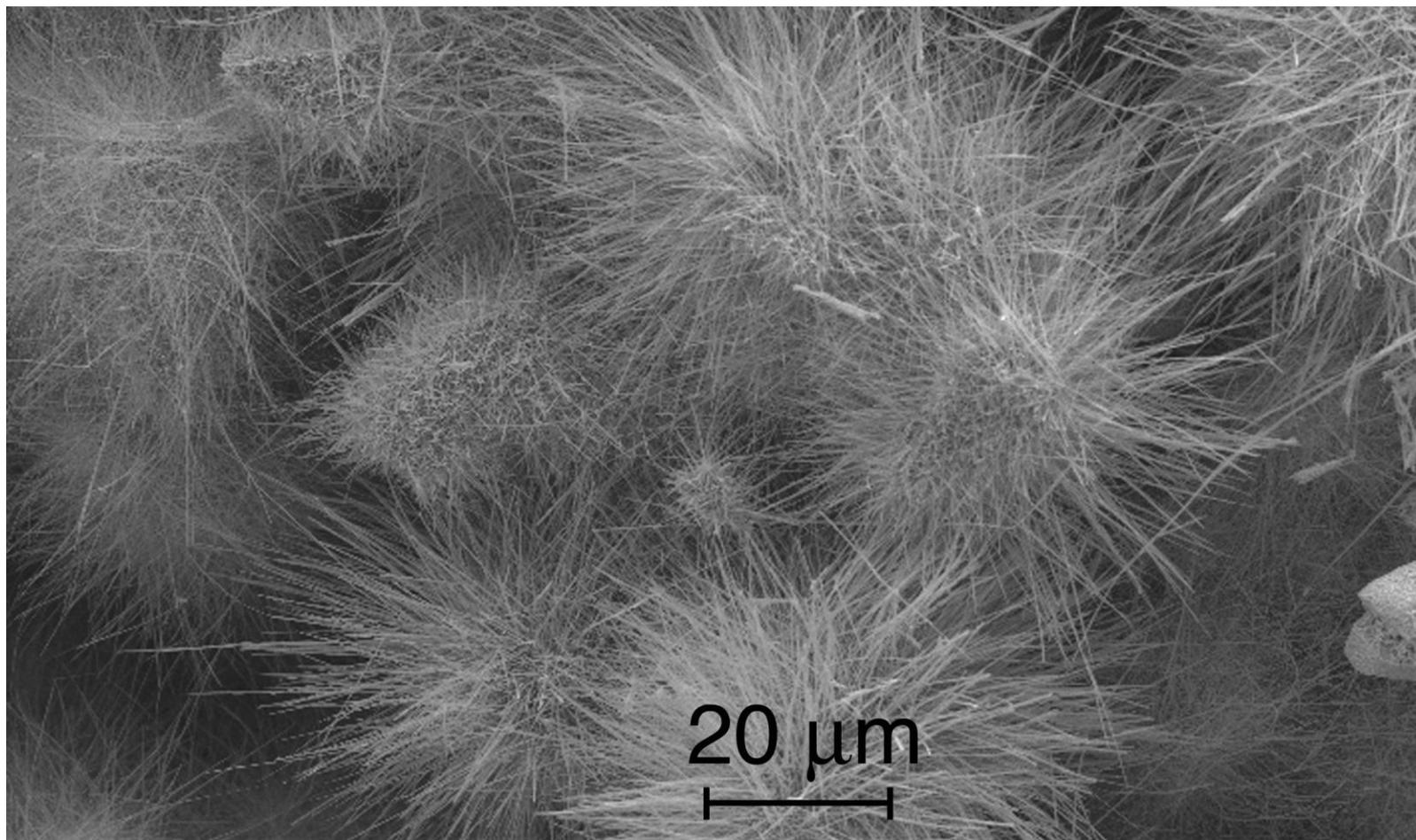
ננוחוטים המיוצרים על ממברנת אלומיניום



גזרים של סיליקון קרביד המיוצרים עם גליום  
VLS growth

# ננוצינוריות של טונגסטן די סולפיד $WS_2$

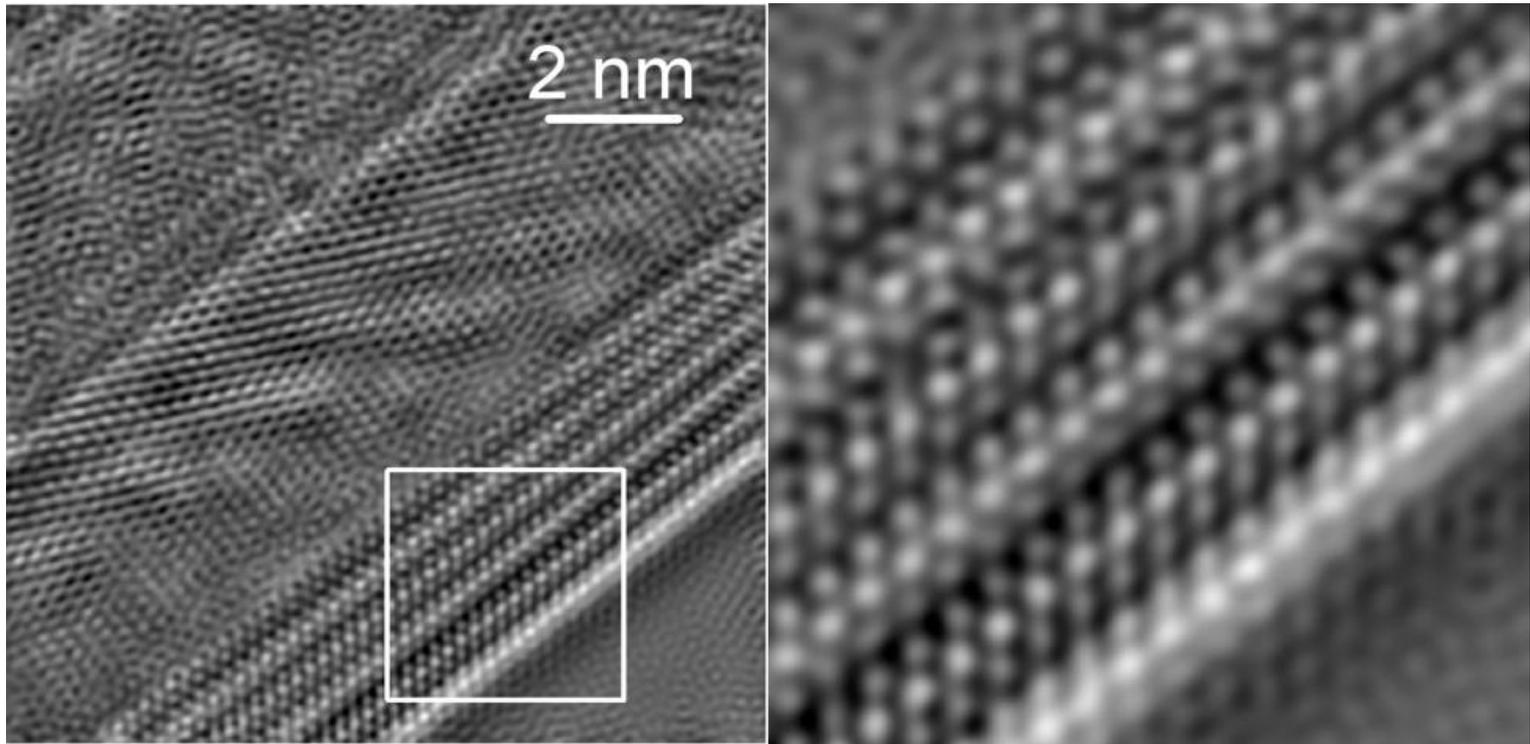
תמונת SEM ברזולוציה אולטרה גבוהה



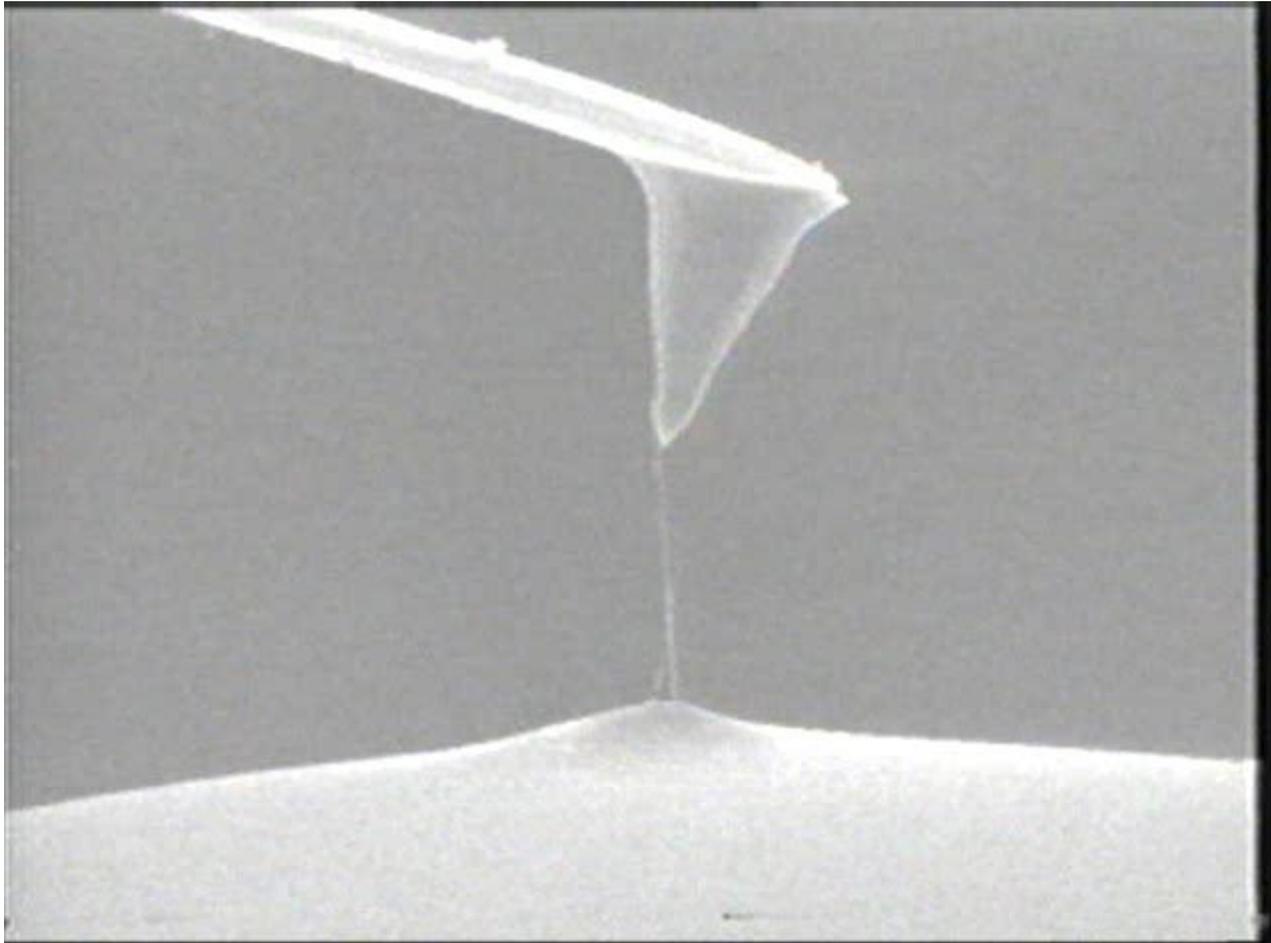
ננוצינוריות של טונגסטן די סולפיד

ws<sub>2</sub>

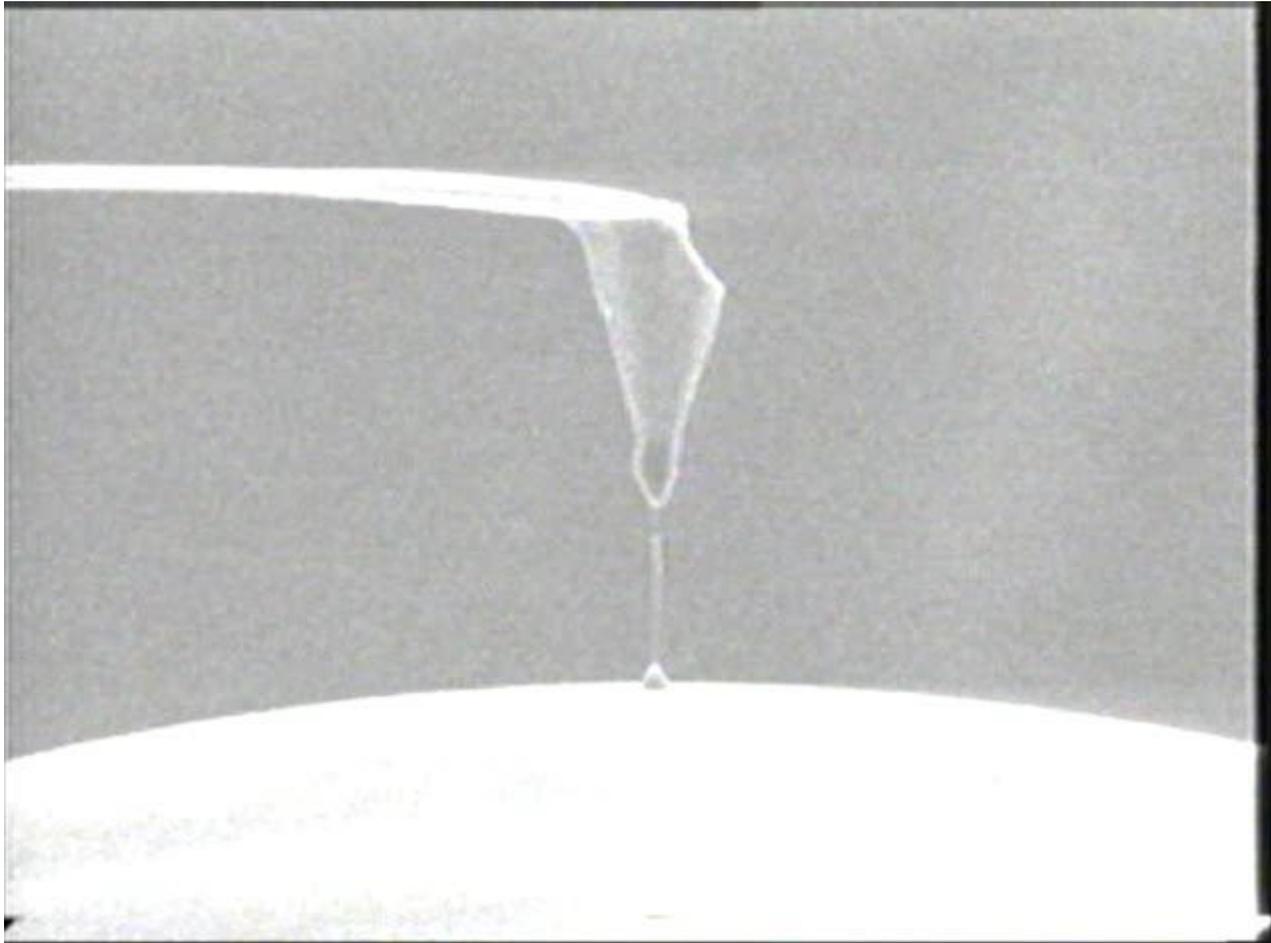
תמונת TEM,



# CNT



# CNT



# מטריצת הפולימר

- פולימרים תרמופלסטיים- מתרככים בחימום מעל  $T_g$  ניתכים מעל  $T_m$  ובקרוור מתקשים מחדש.
- פולימרים תרמוסטיים- אינם מתרככים בחימום ואינם ניתנים להתכה. מכילים קשרי צילוב.
- אלסטומרים- יכולים להימתח עד פי 10 מאורכם ההתחלתי.
- מתכווצים במהירות וחוזרים למידות ההתחלתיות עם הסרת המאמץ המופעל עליהם.
- מתארכים ומתכווצים מספר רב של פעמים
- במצב מתוח מגלים חוזק והתנגדות לעיוות נוסף (מודול אלסטיות גבוה). מכילים מעט קשרי צילוב.

# שיטות ייצור

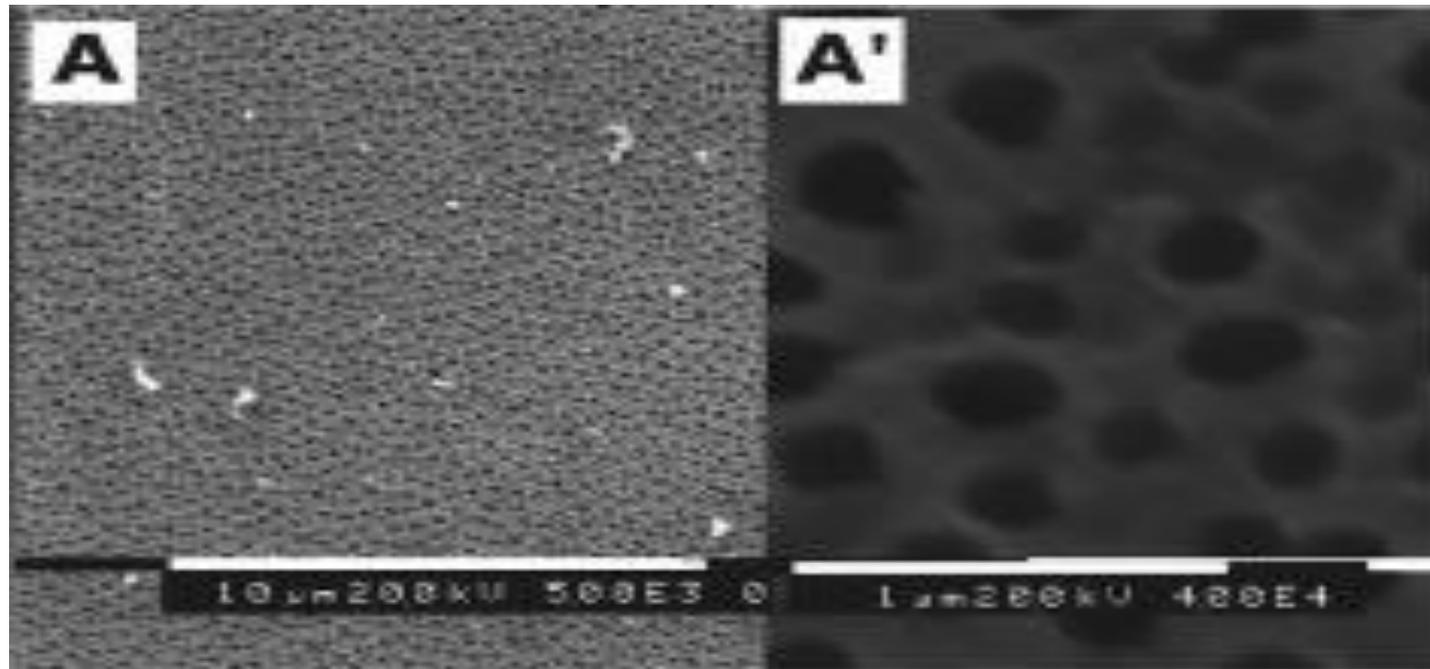
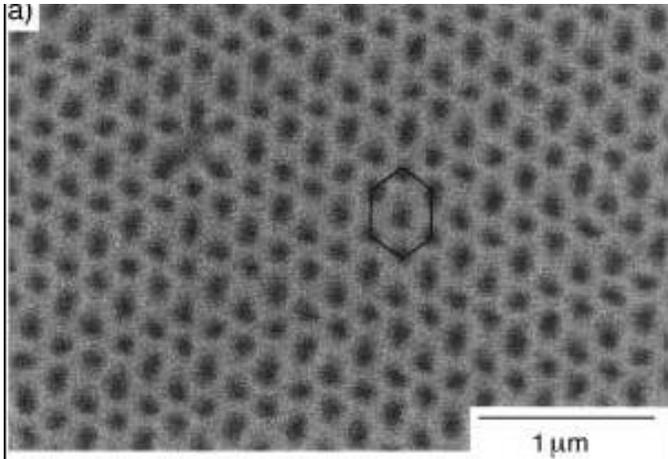
Electrospinning •

Drawing •

Template synthesis •

# Template synthesis

תמונת SEM של ממברנת האלומינה  
בהגדלות שונות



- בשיטה זו ניתן לייצר ננו חלקיקים על בסיס של תבנית שמכילה חללים בסידור מדויק ובעלי קוטר אחיד.
- ניתן לייצר מבנים בצורת tubes או סיבים מחומרים שונים: פולימרים, מתכות, תחמוצות של מתכות, פחמן וכו..
- חומרי המוצא מגוונים מאד וכך גם התוצרים האפשריים, אבל לא ניתן לקבל סיבים בודדים. מקבלים "יער".
- ישנן שיטות רבות של ייצור ננו חלקיקים על תבנית ממברנלית.

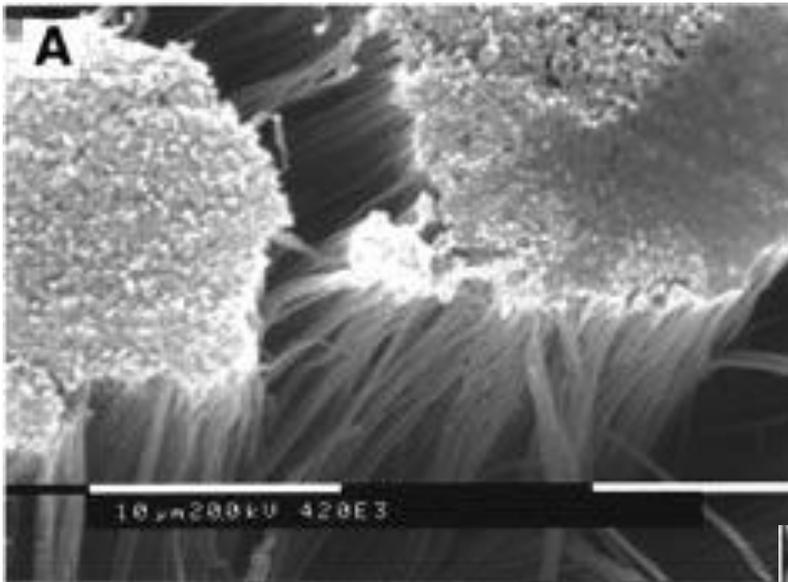
# CVD

## Chemical Vapor Deposition

- תהליך מגוון שבו מולקולות בפאזה גזית מתפרקות לצורות פעילות ומגיעות למשטח גדילה.
- בשיטה זו ניתן לייצר תחום רחב של מוליכים, מוליכים למחצה ומבודדים.
- ההתפתחות המשמעותית בשנים האחרונות היא בפיתוח ממברנות גדילה לננו חומרים.
- היתרונות העקריים הם בשליטה האפשרית בתוצר המתקבל ובאחידות השכבה המתקבלת, גם אם היא בסדרי גודל ננומטריים.

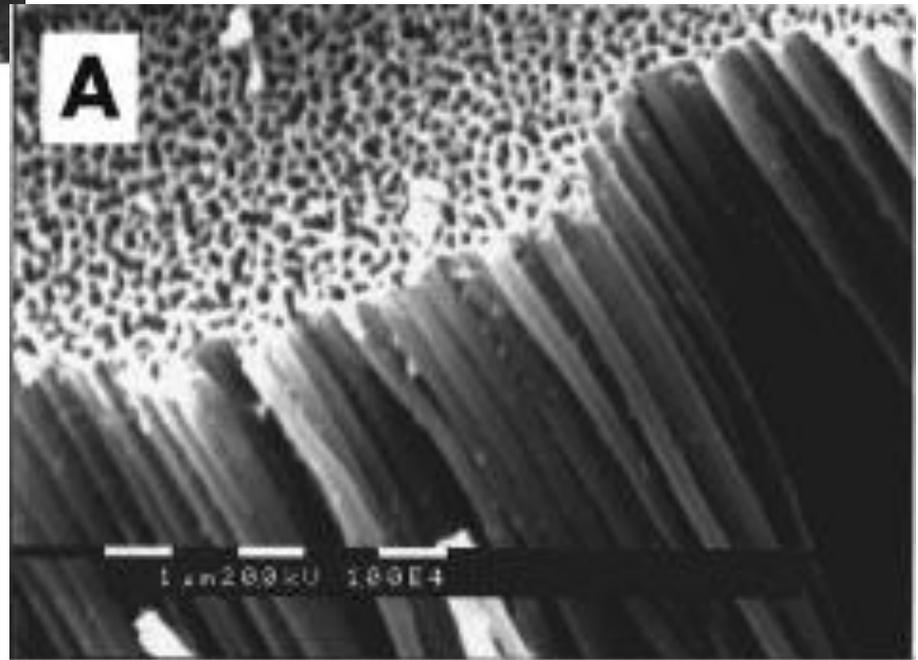
# ייצור ננוטיוב וננו סיבים של גרפיט

- התבנית הממברנלית עשויה מאלומיניום אוקסיד וניתן לקבל תוצרים ללא שימוש בזרזים בטמפרטורה של  $900^{\circ}\text{C}$ , או בנוכחות זרזים מתכתיים כמו: ניקל, ברזל, פלטינה וכו.. בטמפרטורה של  $500^{\circ}\text{C}$
- השימוש בזרזים מאפשר גם שליטה בגודל ובמורפולוגיה של המבנה הנוצר מהתפרקות של פחמן.

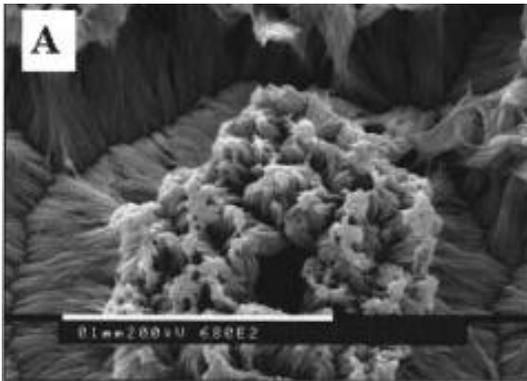


תמונת SEM של ננו סיבים של פחמן  
לאחר 40 דקות של ייצור

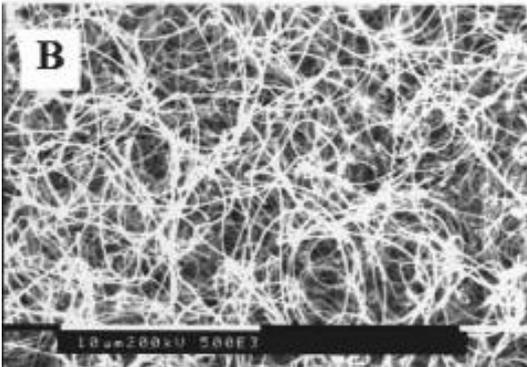
תמונת SEM של nanotubes של פחמן  
לאחר 10 דקות של ייצור.



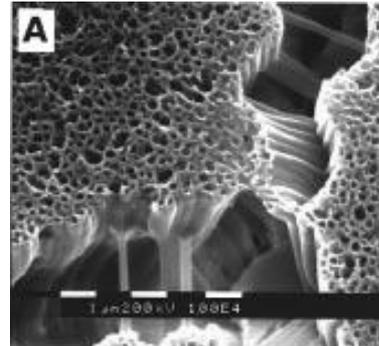
# בנוכחות זרזים שונים



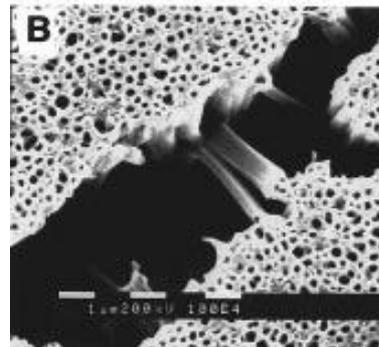
קובלט



ברזל



תמיסת ניקל  
בריכוז 1.4%

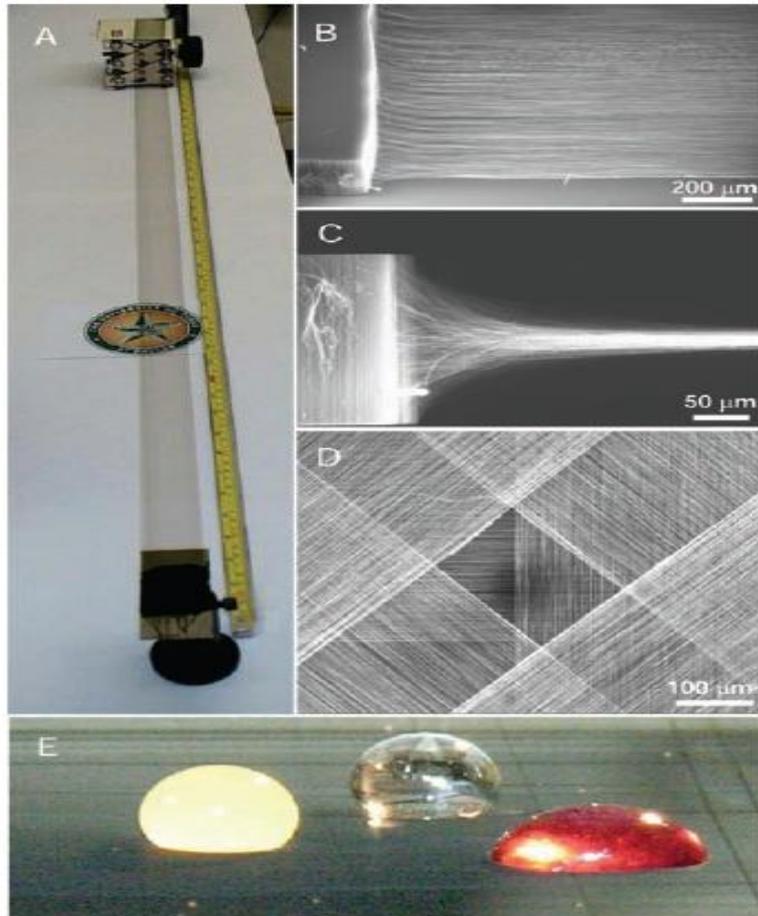


תמיסת ניקל  
בריכוז 3.1%



תמיסת ניקל  
בריכוז 9.4%

# Yarns of Carbon Nanotubes



- MWNT
- A – פיסה ברוחב של 3.4 ס"מ ובאורך של מטר, שנאספה מיער של ננוטיוב בקצב של 1 מ' לדקה.

- B, C - תמונות SEM בזוויות שונות: איסוף של ננוטיוב ליריעות.

- D- תמונת SEM, מבנה חיזוק שעשוי מ 4 יריעות המונחות בזווית של  $45^{\circ}$  אחת לשנייה.

- E- יריעות של ננוטיוב עליהן מונחות טיפות של מים, מיץ תפוזים ומיץ אפרסק. המסה של כל טיפה גדולה פי 50,000 ממסת פיסת הננוטיוב איתה היא באה במגע.

על ידי יצירת פיתול בתהליכי טוויה של MWCNT מ "יער" של ננוטיובס מקבלים חוטים מפותלים עם חוזק גדול מ 460 מגה פסקל. מעבר לתכונות המכניות חוזק וקשיחות (כמו לסיבים המשמשים לאפודי מגן) יש לחוטים האלה תכונות מיוחדות: הם אינם מאבדים מחזקם בקשירה, הם שומרים על החוזק והגמישות שלהם גם אחרי חימום באוויר בטמפרטורה של  $450^{\circ}\text{C}$  ואחרי שנטבלו בחנקן נוזלי

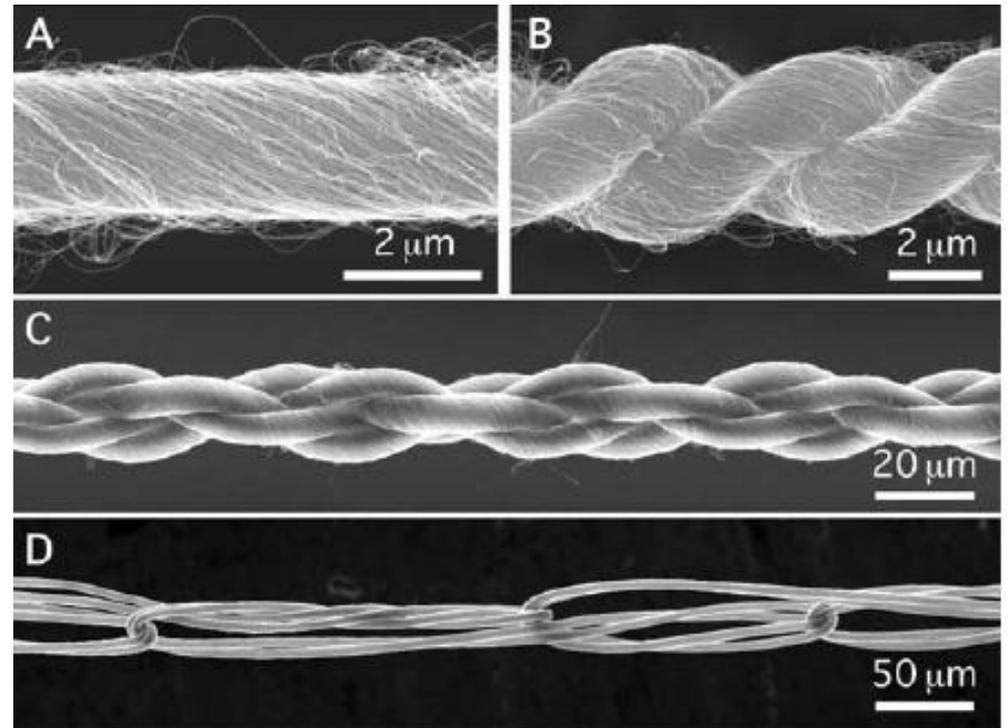
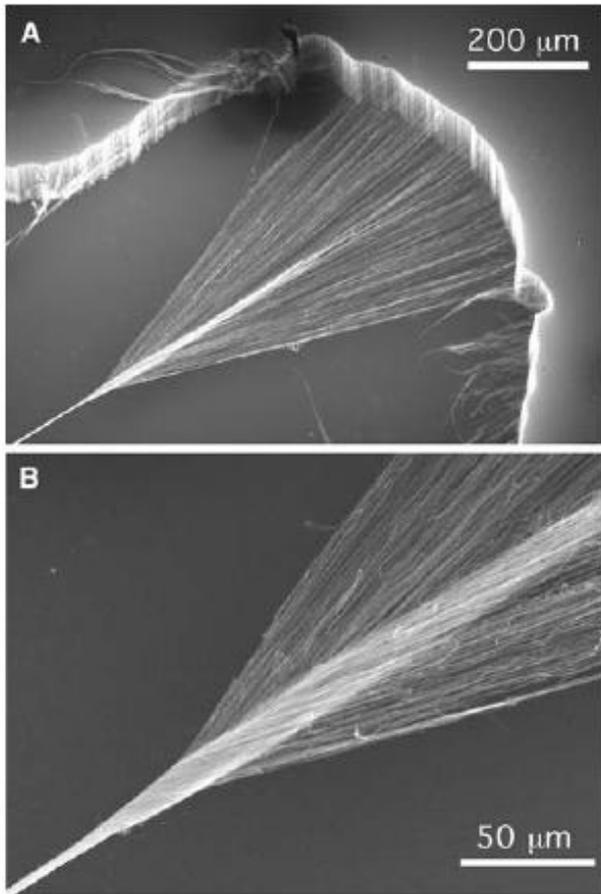
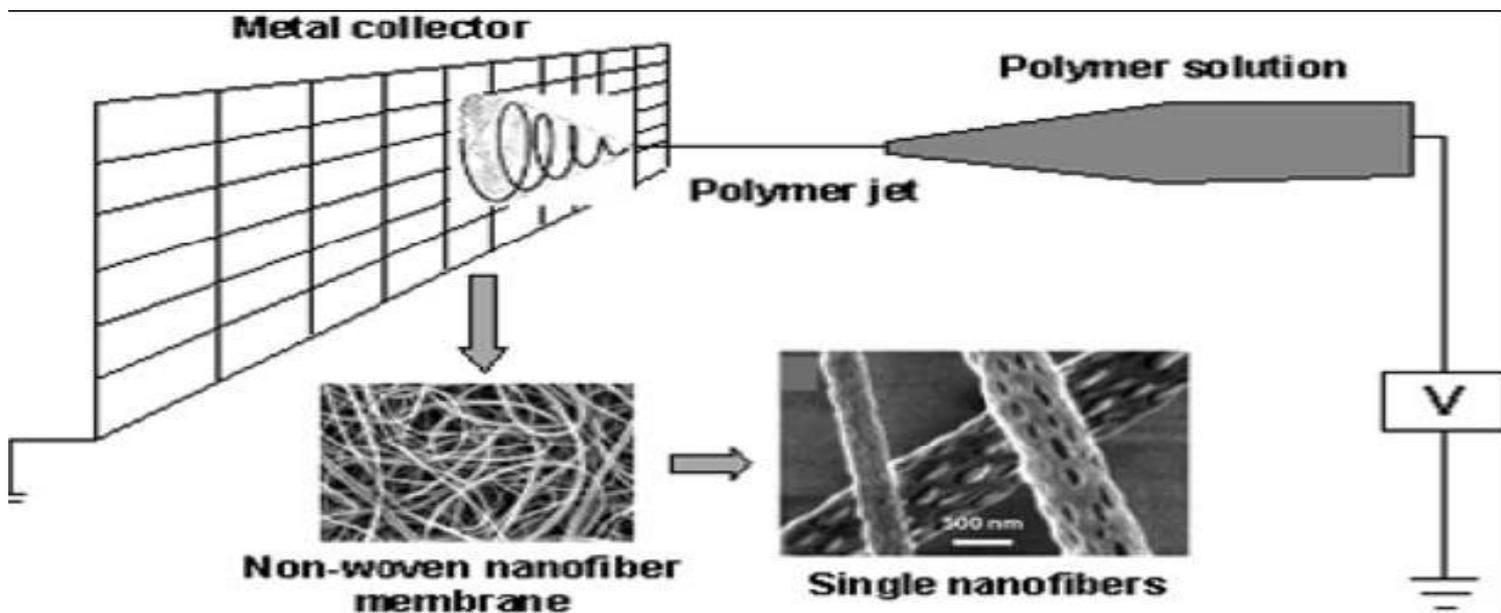


Fig. 2. SEM images of (A) singles, (B) two-ply, and (C) four-ply MWNT yarns, as well as (D) knitted and (E) knotted MWNT yarns.

Ray H. Baughman

# Electrospinning

- אחת השיטות הטובות יותר על מנת לייצר כמויות גדולות של ננו סיבים בודדים מסוגים שונים של פולימרים.



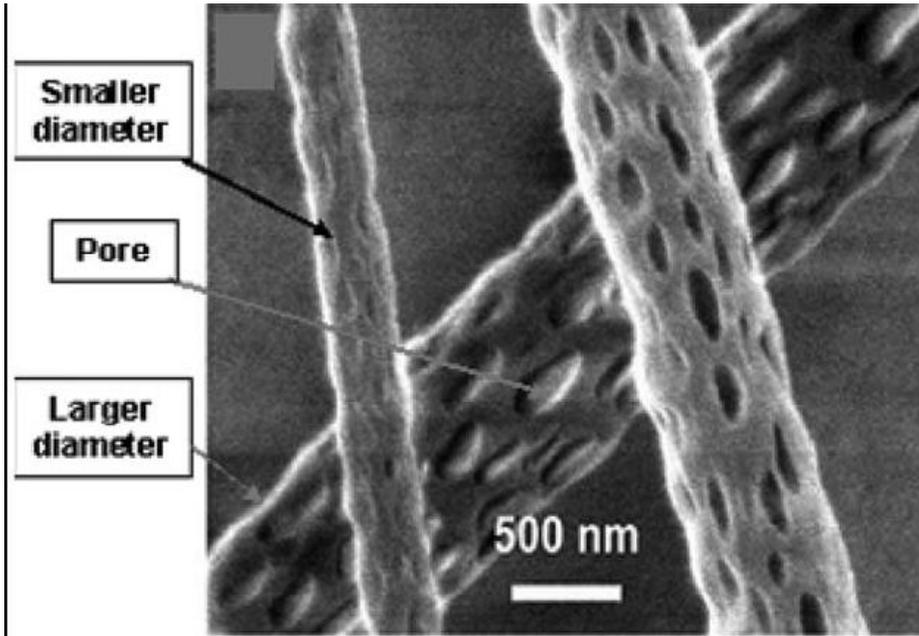
- מאז 1980 ובעיקר בשנים האחרונות תהליך זה זוכה להרבה תשומת לב ומקבל תאוצה בעיקר לשימושים רפואיים וננוטכנולוגיה מכיוון שניתן לקבל בעזרתו מבנים מושלמים בעיקר בקוטר ננומטרי.

- היום מוכרים תהליכים עבור ייצור ננו סיבים באיכות גבוהה, ממאה פולימרים שונים, רובם מתמיסות ומיעוטם מנוזל.

# בתהליך electrospinning השאיפה היא להשיג שלוש מטרות:

- קוטר סיבים קבוע ונשלט.
  - שטח פנים ללא פגמים או יכולת שליטה בפגמים.
  - איסוף ננו סיבים בודדים.
- נסיונות מראים שאף אחת מהמטרות אינה קלה להשגה.

# קוטר הסיבים תלוי ב:



Polylactic acid nanofibers with different diameters and pores

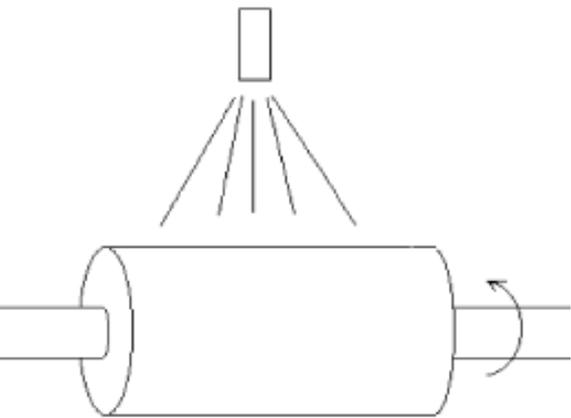
- גודל ה jet
- מרכיבי הפולימר ב jet
- התפצלות ה jet לסיבים בעלי קוטר שונה.
- צמיגות התמיסה\ריכוז הפולימר. ככל שריכוז הפולימר גבוהה יותר הקוטר שיתקבל יהיה גדול יותר. (לא ביחס ישר, הקוטר המתקבל פרופורציוני לריכוז בחזקת 3)
- המתח החשמלי: ככל שהמתח גדול יותר מוזרקת יותר תמיסה מהפיפטה ולכן הקוטר המתקבל הוא גדול יותר.

# איסוף וסידור הסיבים

אסוף וארגון הסיבים חשוב מאד על מנת שנוכל להשתמש בתוצרי השיטה ליצירת חומרים מרוכבים לשימושים שונים ומגוונים.

לצורך כך פותחו מספר שיטות ולא מעטות נחקרות.

\* קולקטור בצורת צילינדר שמסתובב במהירויות של אלפי סיבובים לדקה.



A schematic rotating collector for electrospun ultrafine f

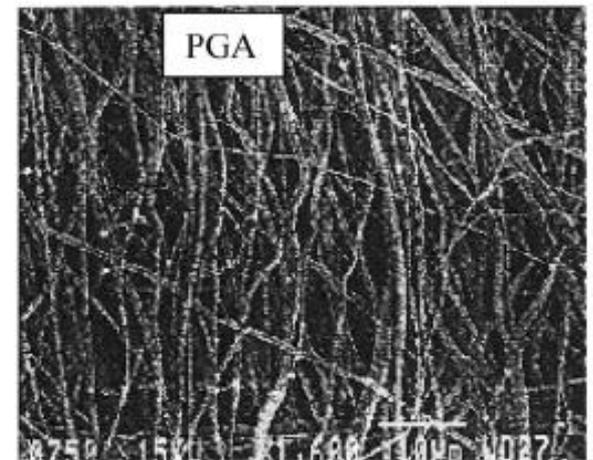
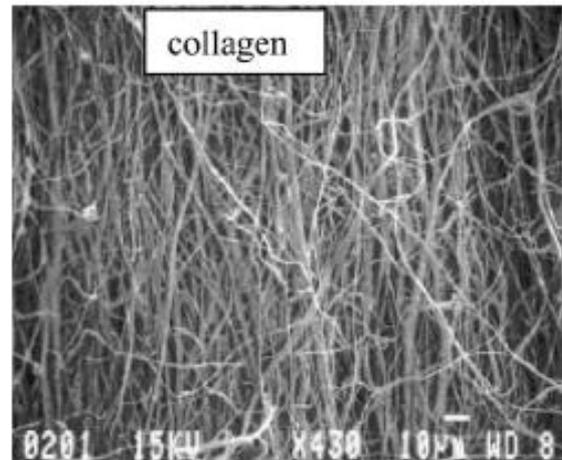


Fig. 8. Aligned collagen [113] and PGA [11] electrospun nanofibers.

# שיטה נוספת: בעזרת שדה חשמלי חיצוני.

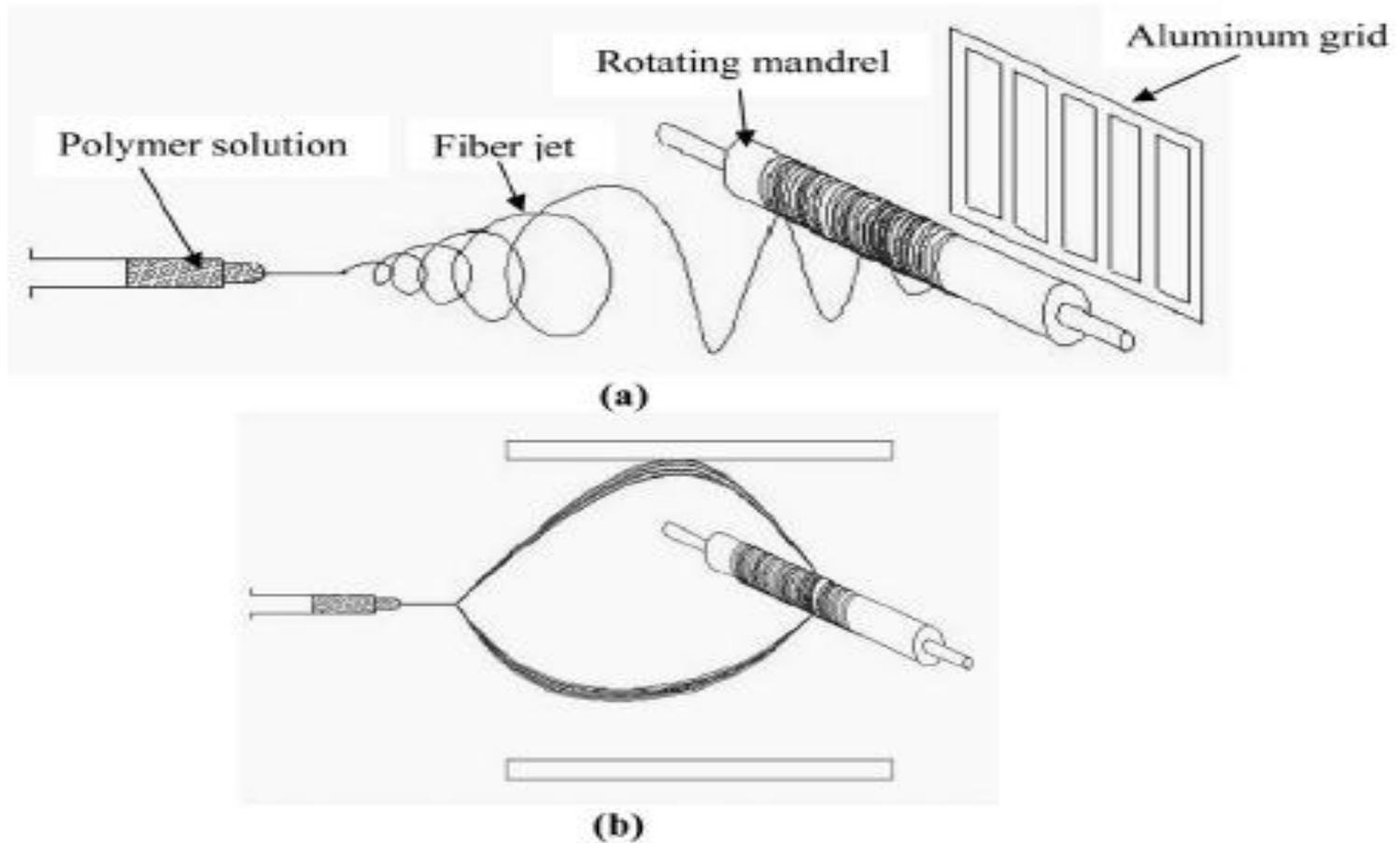
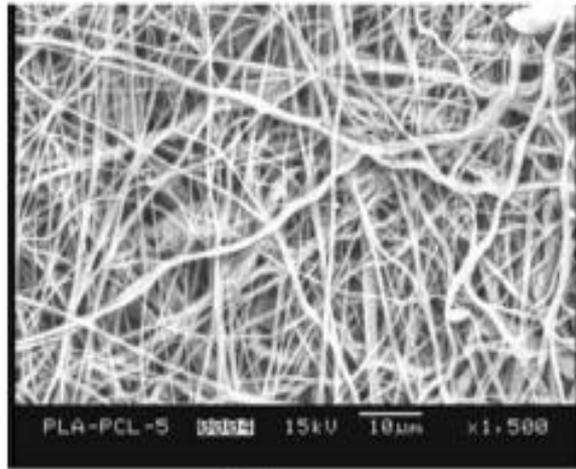
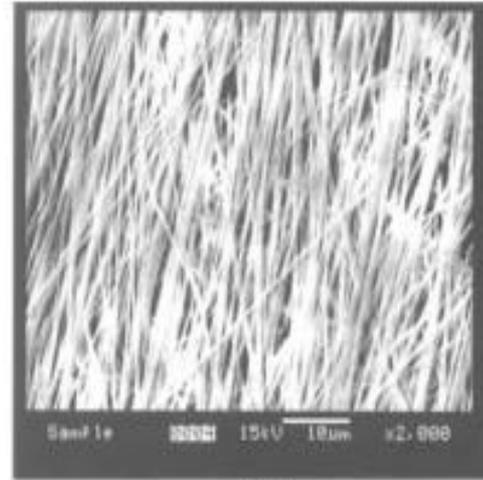


Fig. 9. Aligning electrospun fibers with an auxiliary electrical field.



**(a)**



**(b)**

g. 10. Comparison between polymer [a copolymer of PLA-PCL (75:25)] nanofiber depositions: (a) without and (b) with an auxilliary

# שיטה שלישית נפוצה ויעילה ביותר

• סיבי פוליאתילן אוקסיד בקוטר של 100-400 ננומטר שנאספים במרווח של 1-2 מיקרון ביניהם.

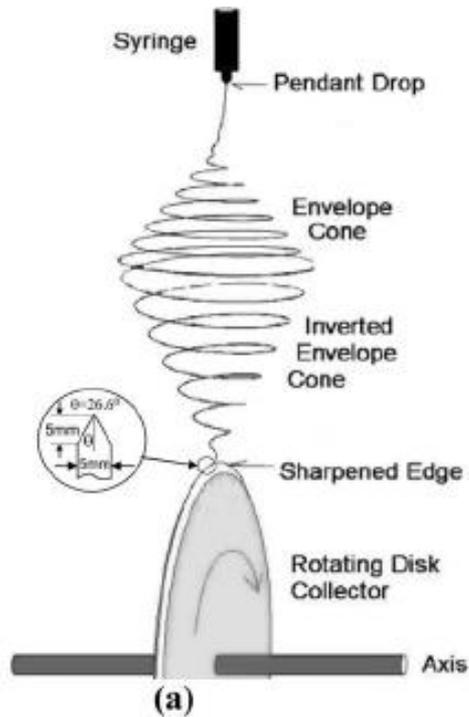


Fig. 11. (a) A set up used to collect uniaxial nanofibers, (b) PEO fibers thus obtained [149].

# Composite application

- השימוש בסיבים שיוצרו בשיטת האלקטרוספינינג בחומרים מרוכבים הוא קטן יחסית לאחרים. הסיבים נאספים כ non-woven ומוכנסים בצורה זו למטריצה. בשנים האחרונות נעשים יותר ויותר נסיונות לשלב סיבים אלו בחומרים מרוכבים. בניסויים שנעשו מצליחים להשיג שיפור משמעותי בתכונות מסוימות ופחות באחרות (זה משתנה בין צרופי החומרים) אבל בכל מקרה זה מושג עם אחוז משקלי קטן יותר מזה שנדרש לאותו שינוי עם סיבים בקוטר גדול יותר.
- היחס הגבוהה בין שטח הפנים לנפח מתאים על מנת לשפר בצורה משמעותית את החוזק הבין שכבתי של החומר המרוכב והוא חשוב מאד להרבה אפליקציות.
- SWNT של פחמן בצורת ננו סיבים שנעשו באלקטרוספינינג מיועדים לשימוש בחלליות.
- השימושים העיקריים של ננוסיבים משיטה זו הם פילטרים, בגדי מיגון, הנדסת רקמות.

# מחקרים בעקבות קורי העכביש

Professor Gareth McKinley, worked at MIT's Institute for Soldier

- כיום ניתן לייצר חומרים שהם מאד חזקים או מאד נמתחים, אבל קשה להשיג את השילוב של שתי התכונות באותו חומר. בטבע ניתן למצוא את השילוב של שתי התכונות בקורי העכביש.
- בשנים האחרונות המדענים שחקרו את קורי העכביש במטרה לסנתז חומר בעל תכונות דומות מצאו שבקורי העכביש ניתן לראות קריסטלים קטנים- ננוחלקיקים. שנצמדים בחוזקה לחלבונים ומפוזרים ביניהם ואלה מהווים עבורם את מטריצת הפולימר.
- צוותי המחקר ניסו לחקות את המבנה והסידור של קורי העכביש ולייצר מבנים סינתטיים דומים. ההתחלה הייתה לנסות מרכיבים שונים של פלסטיק מותך עם חלקיקי חיזוק, אבל השינוי המשמעותי היה כאשר הם השתמשו בתמיסה של אלסטומר פולואורתן nanoclaysi .
- הם התחילו עם דיסקים קטנים של clays , עובי של 1 ננומטר וקוטר של 25 ננומטר. הדיסקים מסודרים בערמות כמו צ'יפים של משחק ובעזרת ממס מתאים הם נפרדים. בתהליך ממסים את הצ'פים במים על מנת לגרום להפרדה ולאחר מכן מחליפים את המים לאט לאט בממס שיכול להמיס גם את הפוליאורתן. ממסים את הפולימר בתערובת שנוצרה ולבסוף מרחיקים את הממס. התוצאה הסופית היא ננוחלקיקים של clay קשיח שמפוזרים במטריצת פולימר נמתחת ועכשיו היא גם חזקה יותר.

- חשוב להדגיש שהדיסקיות של ה-clay מופיעות בחומר בצורה רנדומלית, המבנה דומה לזה שנוצר כאשר מנסים לאסוף חזרה לקופסת הגפרורים גפרורים שהתפזרו.
- בגלל המבנה הלא מסודר החיזוק נעשה בכל הכיוונים ולחומר יש עיוות קטן אפילו אם מחממים אותו מעל  $150^{\circ}\text{C}$
- השימושים: ממברנות קלות ועמידות בפני חדירת גזים ובטמפ' גבוהות לתאי דלק. שימושים צבאיים באפודי מגן, יריעות בדים שעמידים בפני קריעה, ואמצעי אריזה קלים וחזקים לציד ומזון. בתעשיית הטקסטיל, כל שימוש עם סיבים נמתחים כמו נילון וליקרה רק עם תכונות מכניות משופרות.

# מבט לעתיד

- מה הלאה?
- היכן תהיה פריצת הדרך?
- תלוי בהבנה של התחום הגדול והמורכב :
- הסיכונים הבריאותיים, היכולת למחזר, טיפול בפסולת רעילה.
- שליטה בכל שלב ברצף מבנה- תכונה- תהליך.
- היכולת לצפות תכונות מקרוסקופיות ממבנה מיקרוסקופי התלוי בתכונות הפולימר והמילוי.