

УДК 539.2 539.3

## СЖИМАЕМОСТЬ «ЛЕСА» НАНОТРУБОК

**С.В.Ломов**

Katholieke Universiteit Leuven (Бельгия)

**А.Годара**

Nanosyl (Бельгия)

**А.Варриер**

Katholieke Universiteit Leuven (Бельгия)

Сжимаемость «леса» углеродных нанотрубок оценивается с помощью теории сжимаемости волокнистого материала, учитывающей сопротивление нанотрубок изгибу, случайную ориентацию и множественные контакты между нанотрубками «леса». Рассчитанная диаграмма сжатия используется для оценки давления, необходимого для достижения заданной объёмной доли волокна в композите, армированном углеродными волокнами с «лесом» нанотрубок на поверхности волокна (с. 59–64; ил. 4).

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, волокнистые композиты, сжимаемость.

## COMPRESSIBILITY OF A NANOTUBE «FOREST»

**S.V.Lomov, A.Godara, A.Warrier**

Compressibility of a carbon nanotubes «forest» is evaluated using a theory of compression of fibrous assemblies. The latter accounts for bending resistance of the nanotubes, their random orientation and multiple contacts between the nanotubes in the «forest». The compression diagram is used for estimation of the pressure needed to achieve a given fibre volume fraction in a composite, reinforced with carbon fibres with a nanotube forest on their surface.

*Keywords:* carbon nanotubes, fibre reinforced composites, compressibility.

### Введение

Выращивание «леса» углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхности углеродных волокон – армирование композита – является одним из популярных способов наногибридизации волокнистых композитов [1–4]. Цель такой гибридизации – повышение прочности композита в направлении поперёк армирования и улучшение трещиностойкости композита. Рис. 1 иллюстрирует «лес» УНТ на поверхности углеродного волокна. Нанотрубки располагаются в слое толщиной менее 1 мкм и имеют хаотическую ориентацию. «Лес» выращивается на субстрате из углеродных волокон, например, на углеродной ткани, которая впоследствии используется для армирования композита. Ткань пропитывается смолой посредством того или другого метода, принятого в производстве композитов. Для краткости будем далее называть такой материал «УНТ-В композит».

В рамках экспериментальной программы, проводимой в Katholieke Universiteit Leuven в сотрудничестве с компанией Nanosyl (Бельгия), была обнаружена следующая трудность при изготовлении УНТ-В композитов. УНТ выращивались на поверхности квазиоднонаправленной ткани из углеродных волокон методом химического осаждения (Chemical Vapour Deposition) с использованием катализатора Ni/NiO. Ткань пропитывалась эпоксидной смолой, и пластины композита отверждались в автоклаве при давлении около 1 атм ( $10^5$  Па) (вакуум + массивная алюминиевая плита). Электронная микроскопия срезов показывает, что покрытие волокон нанотрубками сохраняется после пропитки и отверждения смолы. Однако толщина образца с УНТ (5,91 мм) оказывается значительно больше, чем образца без УНТ (3,36 мм), изготовленного при тех же условиях. Соответственно и объёмная доля волокон уменьшается почти вдвое: с 60 до 34%. Увеличение объёмной доли волокон

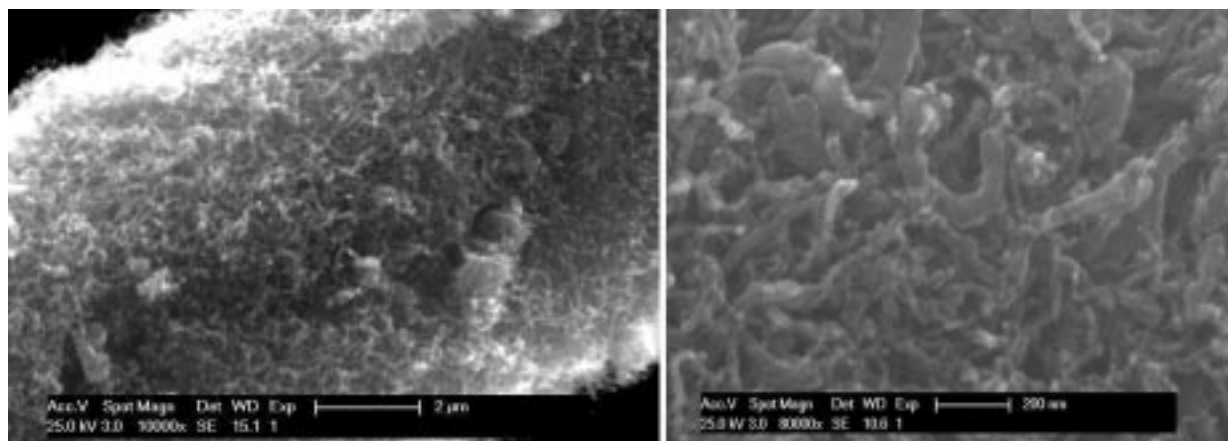


Рис. 1. УНТ на поверхности углеродного волокна  
CNT on the surface of carbon fibre

до требуемых значений (приближение толщины УНТ-В образца к толщине образца без УНТ) возможно лишь при существенном увеличении давления при производстве композита.

Таким образом, многообещающий подход к радикальному повышению трещиностойкости и прочности углеродных волокнистых композитов может привести к необходимости применения чрезмерно высокого давления. Это удорожает, а при некоторых технологиях и вовсе делает невозможным практическое производство УНТ-В композитов. Например, экономичная вакуумная пропитка (VARTM) оказывается невозможной, поскольку давление при этом методе ограничено 1 атм.

Механизм описанного явления понятен: «лес» нанотрубок препятствует сближению углеродных волокон. Для того чтобы оценить, какое давление необходимо для достижения заданной объемной доли волокна в УНТ-В композите, необходимо знать сжимаемость «леса». На первый взгляд кажется, что слой нанотрубок должен слабо сопротивляться сжатию: реально применяемая массовая доля нанотрубок, выращиваемых на поверхности волокна, составляет доли процента, а объемная доля нанотрубок в слое «леса» составляет единицы процентов. Однако приведенный пример показывает, что сопротивление «леса» сжатию может быть значительным.

В настоящей работе представлены расчёт сопротивления сжатию слоя УНТ и оценка давления, необходимого для производства УНТ-В композита с высокой объемной долей волокон. Целью является приближенный расчёт при достаточно схематических предположениях о характере расположения УНТ в слое и об их деформации – более точная оценка должна являться результатом детального анализа конкретных случаев. Соответственно и параметры УНТ, используемые в расчёте, являются оценочными. Тем не менее, полученные результаты позволяют понять, какие факторы могут ограничивать «окно» параметров при производстве УНТ-В композитов.

### Постановка задачи

Рассматривается слой («лес») случайно ориентированных изогнутых УНТ с заданной объемной концентрацией в слое  $c_{CNT_f}$  ( $f$  означает «лес» – forest, или «на волокне» – fibre). Требуется рассчитать сопротивление такого слоя сжатию, т.е. зависимость

$$p = p(v/v_0), \quad (1)$$

где  $p$  – приложенное давление;  $v$  – объем слоя;  $v_0$  – объем слоя в отсутствие давления.

Предполагается, что основным механизмом сопротивления слоя сжатию является сопротивление изгибу нанотрубок, контактирующих друг с другом. Нанотрубки характеризуются диаметром  $d$  и модулем Юнга  $E$ ; принимаются оценочные значения:  $d = 4$  нм,  $E = 1$  ТПа.

Результат решения уравнения (1) используется для проведения следующего расчёта: при заданной объёмной доле волокон  $VF_0$  в композите без УНТ, произведённом при некотором давлении, определить объёмную доли волокон  $VF$  в УНТ-В композите, произведённом при том же давлении, при заданной массовой доле УНТ по отношению к волокнам и толщине «леса» УНТ на волокнах.

### Сжимаемость слоя УНТ

*Подход: сжимаемость волокнистого материала*

Описанная постановка задачи соответствует задаче о сжатии волокнистого материала, хорошо изученной в текстильном материаловедении. При условии равномерного распределения направления волокон в пространстве и малой объёмной доле волокон в слое можно применить классическую модель Van Wyk'a [1] (впоследствии распространённую на случай произвольно заданной функции распределения направления, больших объёмных долей, более точного учёта изогнутой формы волокон и т.д.). Сопротивление сжатию рассчитывается в этой модели как результат сопротивления волокон изгибу в результате действия сил, возникающих в местах контакта изогнутых волокон. Эти силы вычисляются по модели изгиба упругой балки с заданной изгибной жёсткостью, фиксированной в двух точках и нагруженной поперечной силой между ними. Неопределённость расположения точки нагружения (неравномерность расположения контактов на волокне) и непрямая форма волокна между контактами вынуждают записать формулу сопротивления изгибу в виде:

$$F = \frac{kB}{b^3} y, \quad (2)$$

где  $F$  – сила, приложенная к балке;  $B$  – изгибная жёсткость;  $2b$  – пролёт балки ( $b$  – средняя длина волокна между контактами);  $k$  – коэффициент, выражающий неопределённость положения точки приложения силы и возможную кривизну балки. Для прямой балки и силы, приложенной в центре пролёта,  $k = 24$ .

Среднее расстояние между точками контакта на волокне вычисляется Van Wyk'ом исходя из случайной (равномерно распределённой) ориентации участков волокон и случайного расположения волокон в слое. Этот подход приводит к формуле

$$b = \frac{1}{2} \frac{d}{c_{CNT-f}}.$$

Наконец, суммируя все силы (2), действующие на волокна в заданном объёме, и рассчитывая изменение объёма из-за прогиба волокон, Van Wyk получает окончательную формулу для расчёта давления:

$$p = \frac{16}{9\pi} k \frac{B}{d^4} c_{CNT-f}^3 \left( \frac{v_0^3}{v^3} - 1 \right). \quad (3)$$

*Изгибная жёсткость УНТ*

Задавшись модулем Юнга  $E$  и диаметром УНТ  $d$ , вычислять изгибную жёсткость УНТ нужно, учитывая, что модуль  $E$  определён по отношению к полному сечению УНТ, а УНТ представляет собой полую трубку (рис. 2). Толщина стенки этой трубки  $w$  зависит от конкретного типа УНТ (например, одиночная, с двойной стенкой, многостенная). Можно вычислить средний модуль Юнга материала стенки:

$$E_{wall} = E \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{w}{d}\right)^2}; \quad (4)$$

момент инерции сечения:

$$I = \frac{\pi d^3 w}{64} \quad (5)$$

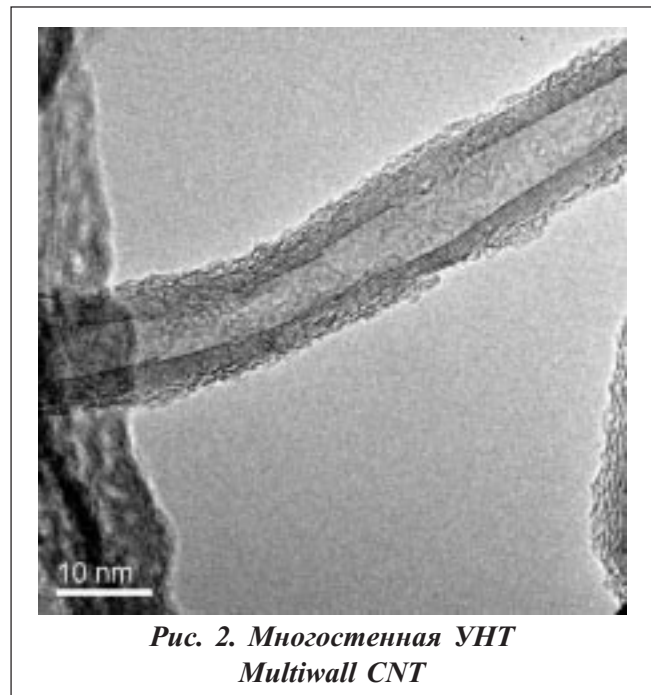


Рис. 2. Многостенная УНТ  
Multiwall CNT

и, поскольку толщина стенки  $w$ , по крайней мере, втрое-вчетверо меньше, чем диаметр УНТ, применить приближённую формулу с точностью  $O(w^2/d^2)$ :

$$B = E_{wall} I = E \frac{\pi d^4}{64} \frac{w/d}{1 - \left(1 - \frac{w}{d}\right)^2} \cong E \frac{\pi d^4}{128}. \quad (6)$$

Для принятых значений  $d = 4$  нм,  $E = 1$  ТПа формула (6) даёт  $B = 6,28 E - 24$  Н·м<sup>2</sup>.

*Сжимаемость «леса» УНТ*

Формулы (3) и (6) позволяют рассчитать сжимаемость слоя УНТ. Принимая  $k = 24$ , получим кривые сжимаемости, показанные на рис. 3. Давление сильно зависит от концентрации нанотрубок в слое. При концентрации 1% для сжатия слоя вдвое требуется давление около 20 атм, что показывает действительно значительное сопротивление слоя сжатию.

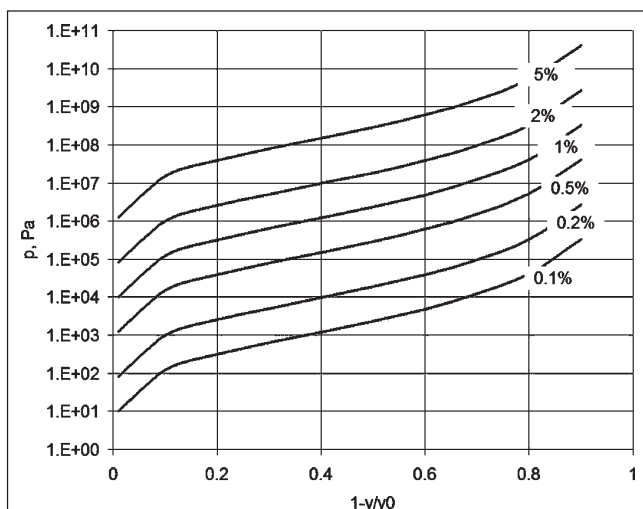
**Давление при производстве УНТ-В композита**

Рассмотрим теперь композит, состоящий из угольных волокон с «лесом» нанотрубок на них. Зададимся диаметром волокон  $D$  и толщиной «леса»  $h$  и примем:  $D = 7$  мкм,  $h = 1$  мкм.

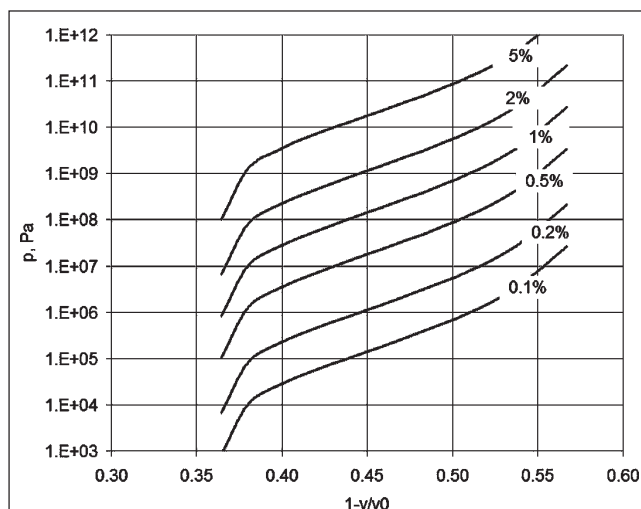
При заданной массовой доле УНТ по отношению к волокнам  $m_{CNT}$  объёмная доля нанотрубок в слое рассчитывается по формуле:

$$c_{CNT-f} = \frac{D^2}{(D+h)^2 - D^2} m_{CNT} \frac{\rho_f}{\rho_{CNT}}, \quad (7)$$

где  $\rho_f$  и  $\rho_{CNT}$  – плотности волокна и УНТ. Принимаем [4]:  $\rho_f = 1,85$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{CNT} = 1,4$  г/см<sup>3</sup>.



**Рис. 3. Сжимаемость «леса» УНТ: зависимость давления от относительного изменения объёма слоя УНТ для различной объёмной концентрации УНТ в слое (цифры на кривых),  $k = 24$**   
*Compressibility of a CNT «forest»: pressure vs relative change of the layer of CNTs for different volume fraction of CNTs in the layer (figures on the curves)*



**Рис. 4. Давление, необходимое для достижения объёмной доли волокон VF в УНТ-В композите для различной массовой доли УНТ по отношению к волокнам (цифры на кривых),  $VF_0 = 60\%$**   
*Pressure necessary for reaching a given fibre volume fraction in hybrid CNT-fibre reinforced composite for different mass fraction of CNT on the fibres (figures in the curves)*

Пусть для данной конфигурации волокон в армировании и при данном давлении  $p$  достижима объёмная доля волокон  $VF_0$  в композите в отсутствие нанотрубок. Рассмотрим теперь УНТ-В композит с той же конфигурацией армирования, изготавливаемый при том же давлении. Эффективный диаметр волокон вместе со слоем УНТ в таком композите будет:

$$D_{f+CNT} = D + 2h \frac{v(p)}{v_0}, \quad (8)$$

где  $v(p)/v_0$  – относительное изменение объёма «леса» нанотрубок при давлении  $p$ , рассчитанное в результате обращения формулы (3). Поскольку конфигурация армирования не изменилась, можно предположить, что объёмная доля волокон вместе со слоем УНТ равна  $VF_0$ . Тогда объёмная доля собственно волокон будет:

$$VF = VF_0 \left( \frac{D}{D_{f+CNT}} \right)^2. \quad (9)$$

Принимая «авиационный стандарт»  $VF_0 = 60\%$  и указанные выше параметры нанотрубок и волокон, по формулам (3)–(9) можно рассчитать зависимость давления, необходимого для достижения определённой объёмной доли волокон в УНТ-В композите (рис. 4). Массовая доля УНТ по отношению к волокнам составляла в наших экспериментах, упомянутых во введении, 0,5%. Рассчитанная объёмная доля волокон при давлении 1 атм, равная 37%, близка к наблюдаемому значе-

нию 35%. Это, впрочем, не удивительно: для совершенно несжимаемого слоя формулы (8), (9) дают  $V_{v/v_0=1}^F = 0,36\%$ . Таким образом, при давлении 1 атм толщина «леса» практически не изменяется, что видно и из кривых рис. 3.

### Выводы

1. Сжимаемость «леса» УНТ может быть малой. Это может привести к высокому уровню давления, необходимому для создания высокой объёмной доли волокон в композите с нанотрубками, выращенными на угольных волокнах.

2. Модель сжимаемости «леса» УНТ, заимствованная из механики текстильных материалов, приводит к правдоподобным предсказаниям, согласующимся с наблюдаемыми в эксперименте величинами давления и объёмной доли волокон.

3. Рассмотренная модель является приближённой и может служить основой для более детальных моделей, например, для случая почти хорошо ориентированного «леса» нанотрубок и для коротких нанотрубок. В этом случае требуемое давление может быть меньше.

*Результаты, изложенные в статье, являются частью исследовательской программы, проводимой в K.U. Leuven в сотрудничестве с компанией Nanocyl (Бельгия). Нанотрубки на углеродной ткани выращены O.Rochez (Nanocyl). Работа частично поддержана Фондом науки и исследований Фландрии (FWO). Идея предложенной модели появилась в результате разработки УНТ-В композитов, в которой участвовали L.Mezzo (Nanocyl), L.Gorbatikh, I.Ivens, A.W. Van Vuure и I. Verpoest (K.U. Leuven).*

### Библиографические ссылки

1. Tan P., Tong L. and Sun X. Effective properties for plain weave composites through-thickness reinforced with carbon nanotube forests // *Composite Structures*. 2008. **84**. P. 1–10.
2. Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Kalinka G. and Shaffer M.S.P. Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: The potential assessed at the single fiber level // *Chemistry of Materials*. 2008. **20**(5). P. 1862–1869.
3. Garcia E.J., Wardle B.L., Hart A.J. and Yamamoto N. Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ // *Composites Science and Technology*. 2008. **68**(9). P. 2034–2041.
4. Garcia E.J., Hart A.J. and Wardle B.L. Long carbon nanotubes grown on the surface of fibers for hybrid composites // *AIAA Journal*. 2008. **46**(6). P. 1405–1412.
5. Van Wyk C.M. Note on the compressibility of wool // *Journal of the Textile Institute*. 1946. **37**. P. T285–T292.

### Сведения об авторах

**Степан Владимирович Ломов**, д-р техн. наук, профессор Katholieke Universiteit Leuven, Бельгия  
Stepan.Lomov@mtm.kuleuven.be

**Ajay Godara**, PhD, научный сотрудник Nanocyl (Бельгия)

**Ashish Warrior**, PhD, post-doctoral researcher, Katholieke Universiteit Leuven, Бельгия