



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

KONČAR
INSTITUT
za elektrotehniku

Ante Jukić i Stjepan Car

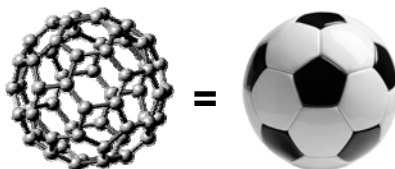
Nanotehnologija i primjena nanomaterijala

S A D R Ž A J

UVOD U NANOTEHNOLOGIJU

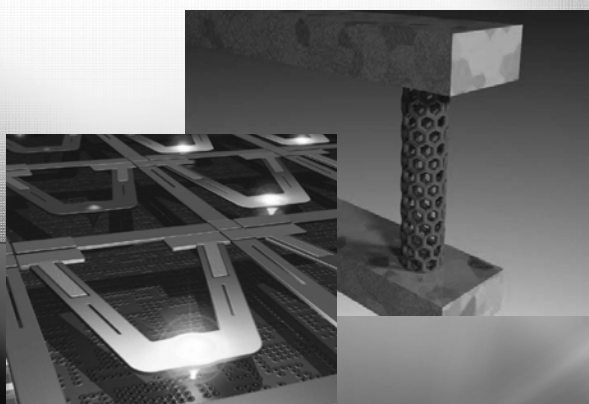
UGLJIKOVE NANOCIJEVI

POLIEPOKSIDI I POLIMERNI NANOKOMPOZITI



KONČAR d.d., Zagreb, listopad 2008.

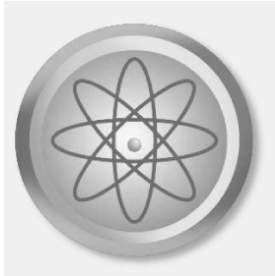
UVOD U NANOTEHNOLOGIJU



Nanotehnologija

Znanost i tehnologija na nanometarskoj skali –
nanometar = milijarditi dio metra

(1 nm = 10^{-9} m; 1 mm = 1 000 000 nm).



pojedinačni atomi =
do nekoliko desetina nm



deset H atoma = 1 nm;
širina molekule DNA = 2,5 nm



ljudske stanice - eritrociti =
više tisuća nm

Ljudska kosa: promjer 50.000 – 80.000 nm, brzina rasta ~10 nm / s
(~600 nm svake minute)

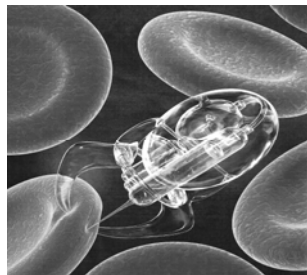
Nanotehnologija

**Rukovanje na razini pojedinačnih atoma i molekula,
što omogućava izradu materijala, struktura i uređaja
novih svojstava**

veličine ljudske stanice, pristupom “od dna”

(e. from the bottom up).

- **cilj:** proizvesti materijal / uređaj željenih svojstava



Nanotehnologija

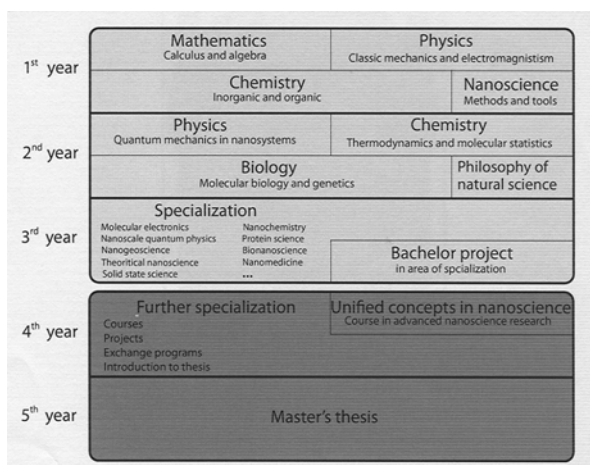
Svojstva materijala na nanometarskoj razini mogu biti znatno drugačija od svojstava materijala na većim razinama:

- nanomaterijali imaju znatno veću površinu u usporedbi s istom masom materijala veće razine
 - kemijska reaktivnost, utjecaj na fizikalna svojstva;
- u ponašanju materijala na nano razini prevladavaju kvantni efekti te utječu na elektromagnetska i optička svojstva.

Nanotehnologija

**- izrazito višedisciplinarna:
matematika, fizika, kemija + područje primjene**

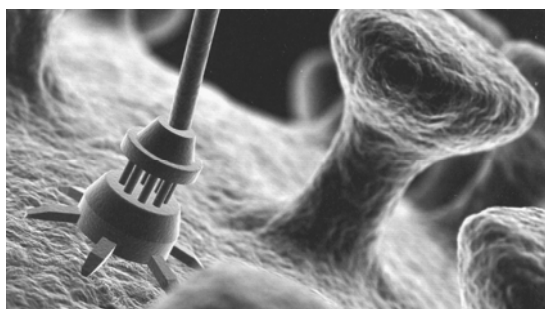
(elektronika, biologija, medicina, materijali...)



Obrazovni program /
Nano-Science Center,
University of Copenhagen

Nanotehnologija

Zbog jedinstvenih mogućnosti, nanotehnologija zadire u sva područja ljudske djelatnosti, od računala i elektronike, robotike, novih lijekova do tekstilne industrije.

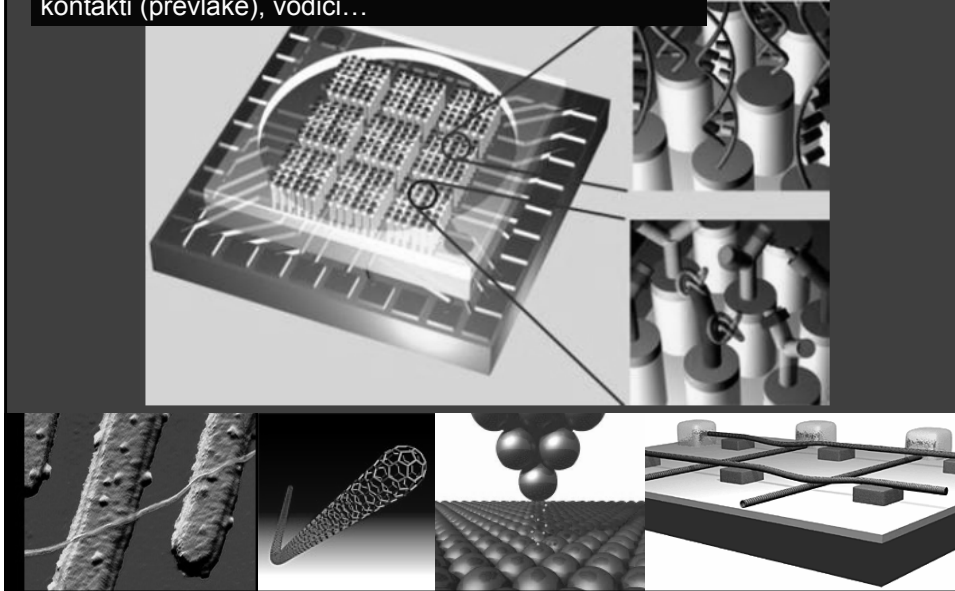


Nanotehnologija – područja istraživanja

- **Funkcionalni nano-materijali**
Nano-prevlake, nano-kompoziti, keramike, polimeri, nano-vlakna, dizajn materijala na razini atoma
- **Nano-materijali u energetici**
Kataliza, skladištenje energije, solarne ćelije, termoelektrični materijali
- **Nano-medicina**
Isporuka i dizajn lijekova, dijagnostika, biokompatibilni materijali
- **Samo-složive molekularne nano-strukture**
DNA nanostrukture, 2D molekularne površinske strukture
- **Nano-hrana**
Biosenzori, bio-zaštitne površine, funkcionalna hrana
- **Nano-elektronika i nano-fotonika**
Poluvodički nanokristali i fotonički elementi

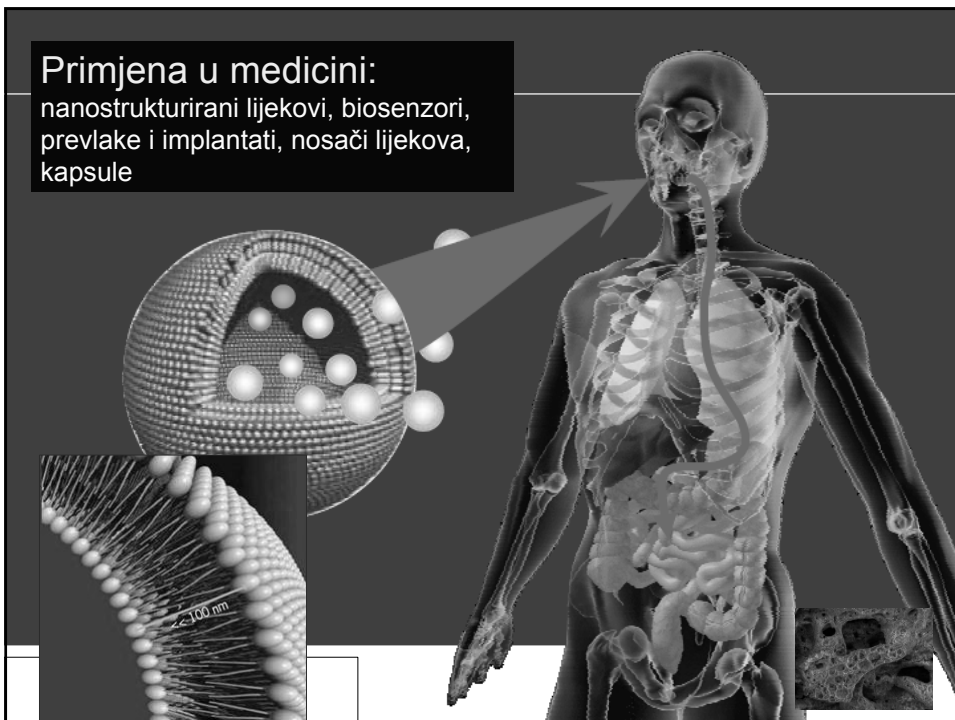
Primjena u elektronici:

nanoelektronika, čipovi, memorijske jedinice, senzori, kontakti (prevlake), vodiči...



Primjena u medicini:

nanostrukturirani lijekovi, biosenzori, prevlake i implantati, nosači lijekova, kapsule



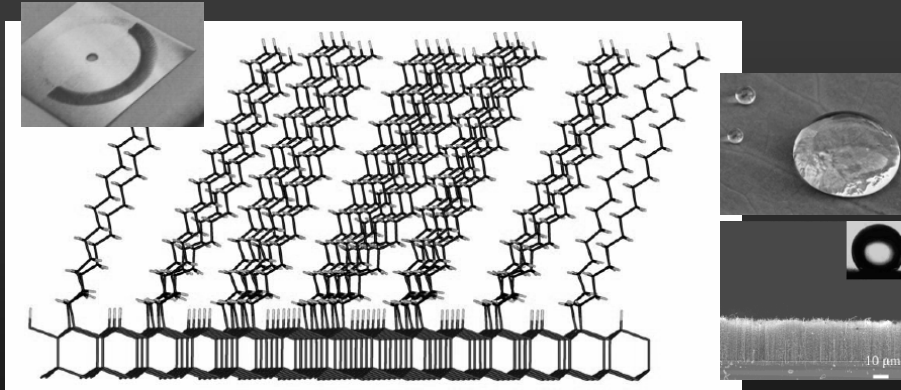
Primjena – funkcionalni nanomaterijali:

nanokompoziti, nanoprevlake i vlakna;

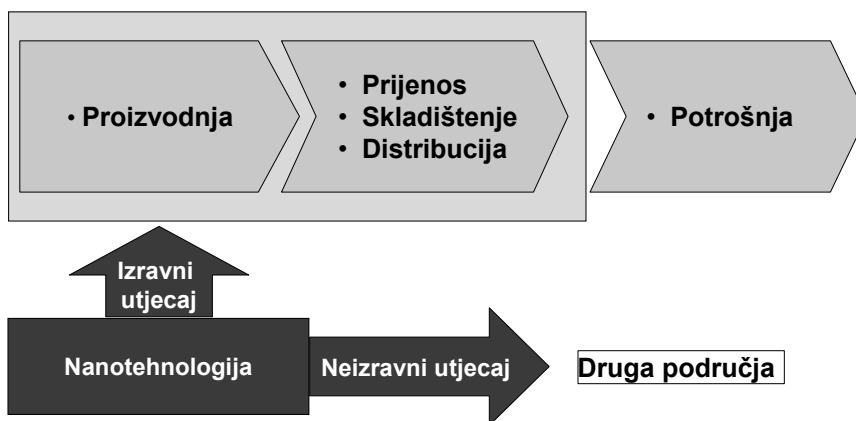
bolja mehanička, tribološka, korozijska svojstva, lakši, posebna svojstva

Organski monosloj na siliciju

(otpornost prema habanju i koroziji, svojstvo “samo-čišćenja”)

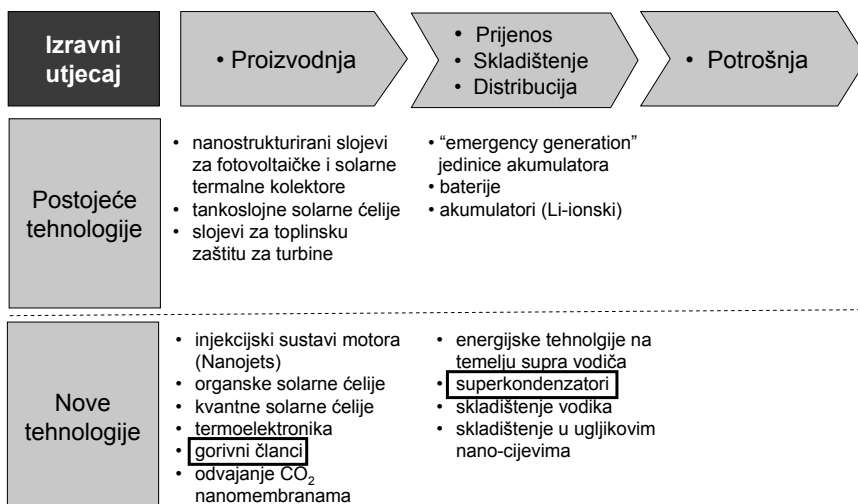


Nanotehnologija u energetici



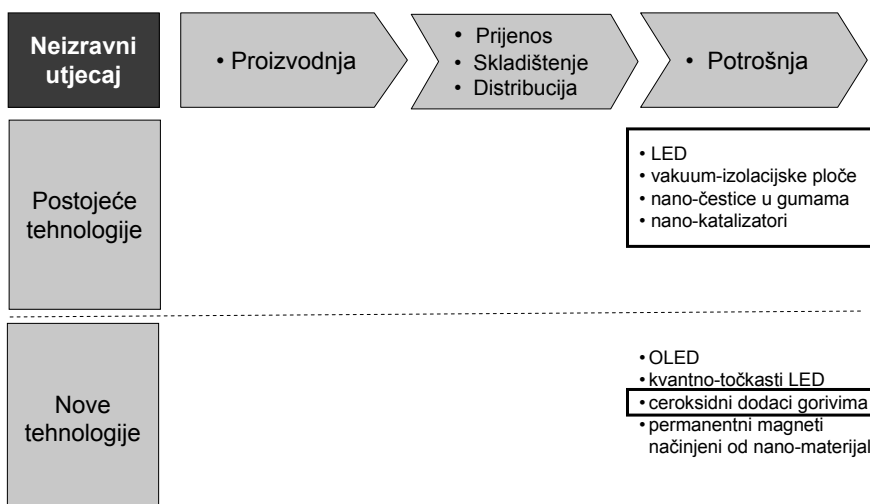
Izvor: Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung

Primjer izravnog utjecaja



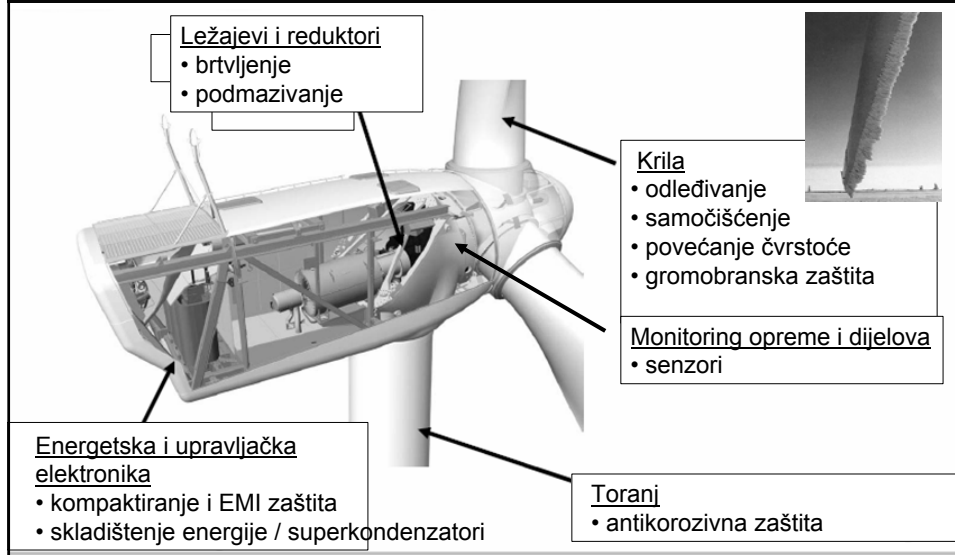
Izvor: Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung

Primjer neizravnog utjecaja



Izvor: Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung

Moguća područja primjene nanotehnologije na vjetroagregatima



Zašto nanotehnologija?

Nove tehnologije i proizvodi:

~ 1000 \$ mlrd / god (2015 g.)

Materijali: \$ 340 mlrd/god

Elektronika: > \$ 300 mlrd/god

Farmaceutika: \$ 180 mlrd/god

Kemikalije (katalizatori): \$100 mlrd/god

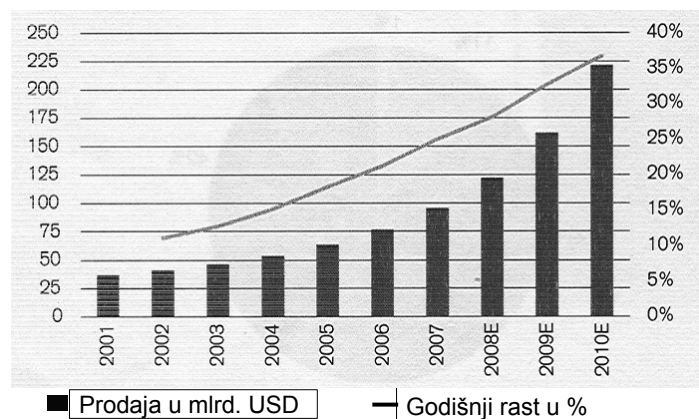
Aeroindustrija: ~\$ 70 mlrd/god

Alati (tehnikе): ~\$ 22 mlrd/god

Nova radna mjesta: ~2 mil.

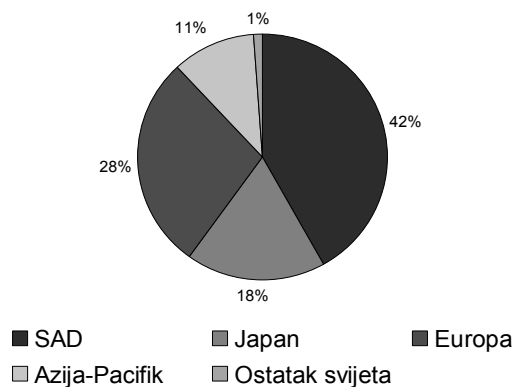
Izvor: NSF, SAD

Predviđanja rasta tržišta za nanotehnologiju do 2010.



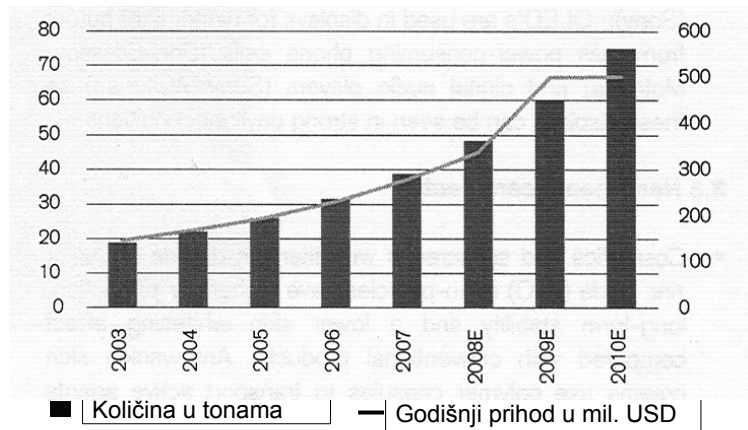
Izvor: Credit Suisse, GIA

Učešće pojedinih tržišta za nanotehnologiju u 2008. godini



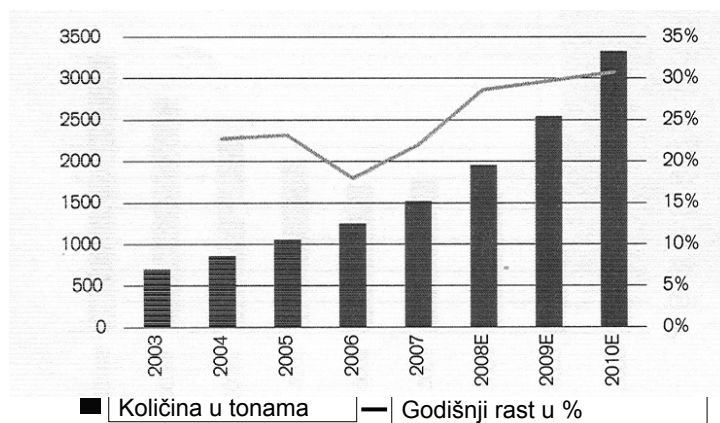
Izvor: Credit Suisse, GIA

Predviđanja rasta tržišta nanomaterijala do 2010.



Izvor: Frost & Sullivan, Credit Suisse

Predviđanje rasta tržišta za ugljikove nano-cijevi (CNT)



Izvor: Frost & Sullivan, Credit Suisse

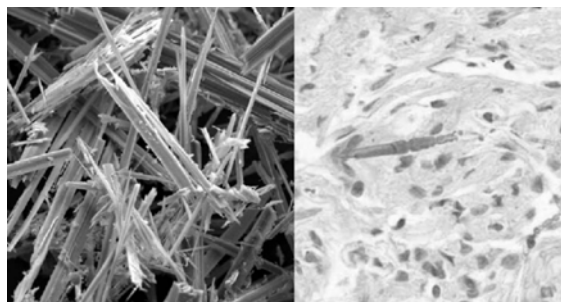
Zapreke širenju nanotehnologija

1. Otpor prema novim i nedovoljno poznatim tehnologijama
2. Visoki troškovi rada i ulaganja u infrastrukturu
- opremu i radni prostor (e. "clean rooms")

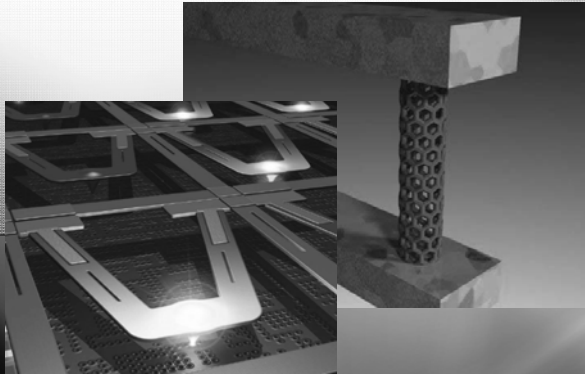


Zapreke širenju nanotehnologija

3. Neistraženi utjecaji na zdravlje i okoliš
(i nepostojanje odgovarajućeg zakonodavstva)
- nanočestice u organizmu - plućne bolesti; oštećenja kože, mozga, DNA...
 - nanočestice mogu dospjeti u okoliš i izgaranjem materijala koji ih sadrže kao punilo
- Uvođenje novih materijala u primjenu zahtijeva procjenu sigurnosti i razumijevanje utjecaja na (bio)okoliš i ljudsko zdravlje.

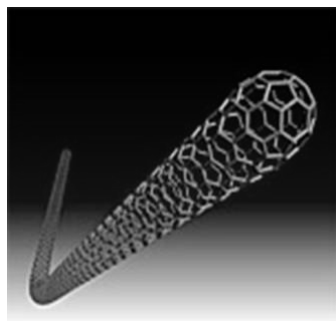


UGLJIKOVE NANOCIJEVI



UGLJIKOVE NANOCIJEVI

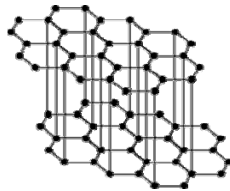
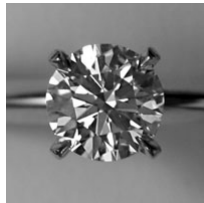
- 1991. g. Sumio Iijima, NEC
- sačinjene od ugljika (C)
- "list" grafita savinut u cilindar vrlo malog promjera (planarna mreža heksagonalnih prstenova ugljikovih atoma)



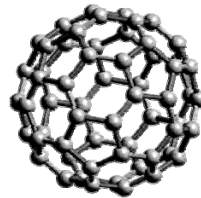
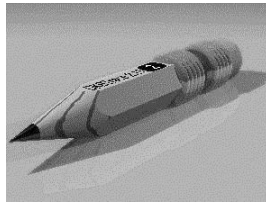
Ugljikove nano-strukture / materijali



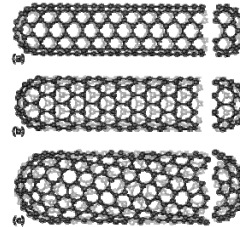
dijamant



grafit



fulereni



nanocijevi

Karakteristična svojstva ugljikovih nanocijevi:

Promjer: 0,6 do 1,8 nm

Duljina: 1 μm do 1 mm

Gustoća: 1,33 do 1,40 g / cm^3

Čvrstoća na istezanje: najmanje 10 puta veća od čvrstoće legiranog čelika

Čvrstoća na pritisak: dva reda veličine veća nego kod dosad najčvršćih vlakana Kevlar

Tvrdoća: prosječno oko 2000 GPa, što je skoro dva puta više nego kod dijamanta, dosad najtvrdjeg materijala

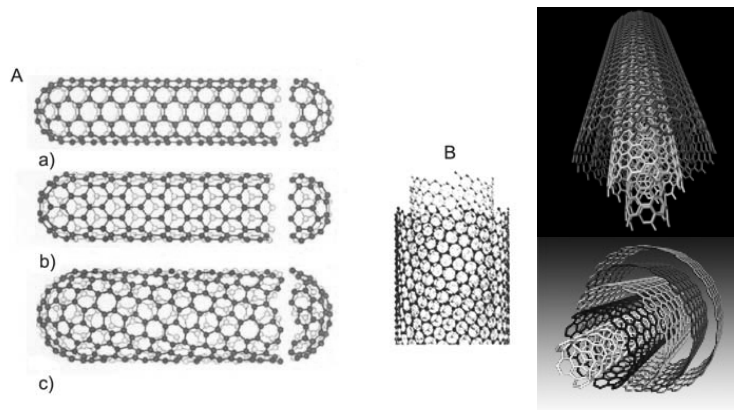
Elastičnost: mnogo veća nego kod metala ili ugljičnih vlakana

Toplinska vodljivost: veća od 6000 W / m K (čisti dijamant 3320 W / m K)

Temperaturna stabilnost: u vakuumu do 2800 °C, na zraku do 750 °C
(za usporedbu: metalni vodovi u čipovima tale se između 600 i 1000 °C)

Električna vodljivost: procjenjuje se na 1 mlrd A / cm^2
(bakrena žica "izgori" pri 1 mil A / cm^2)

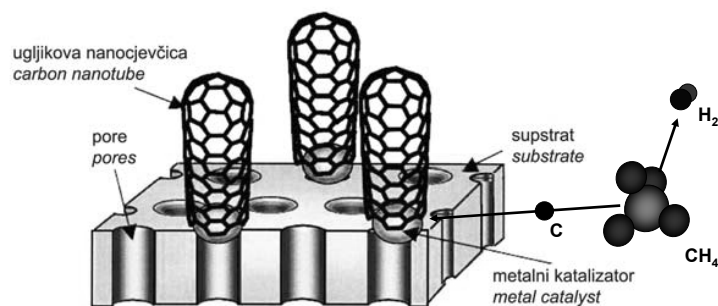
Cijevi mogu imati jednu ili više stijenki, mogu biti usukane ili ravne = različita svojstva

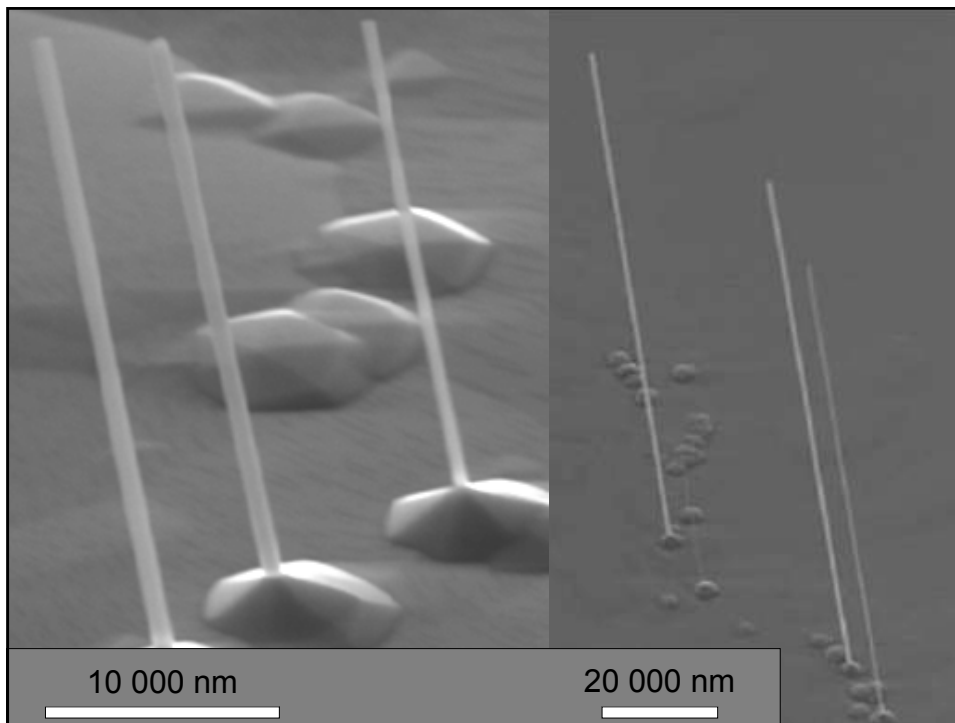


A - shematski prikaz *zamotavanja* heksagonskih grafenskih listova u nanocijevi različitih morfologija:
 a) *stolica*, b) cik-cak c) kiralna;
 B - shematski prikaz višestijene nanocijevi

Proizvodnja ugljikovih nanocijevi:

Tri su glavna postupka dobivanja ugljikovih nanocijevi:
 (1) postupak s električnim lukom, (2) laserska ablacija i
 (3) kemijska depozicija iz parne faze (slika)
 (kemijsko napanje, e. *Chemical Vapor Deposition, CVD*).
 Prvi i drugi postupak uključuju isparavanje ugljika (s grafitnih elektroda,
 odnosno štapova) i njegovu rekombinaciju u nanocijevčice.





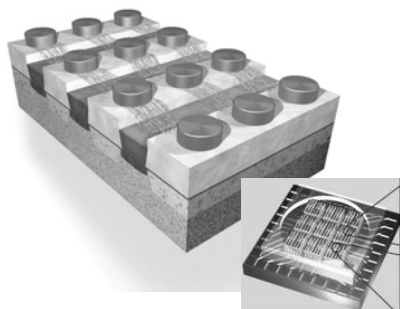
Primjena ugljikovih nanocijevi

Zbog mnogih atraktivnih svojstava nanocijevi vrlo je velik interes za njihovu primjenu u mnogim područjima industrije.

Od njihovog otkrića razmatrala se njihova upotreba u kočionim diskovima, gorivnim člancima, kabelima, vodljivim polimerima...

Neke od ovih primjena su već ostvarene, a predviđa se intenzivan razvoj na području nanoprevlaka i nanokompozita.

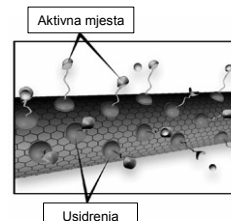
ELEKTRONIČKI ELEMENTI



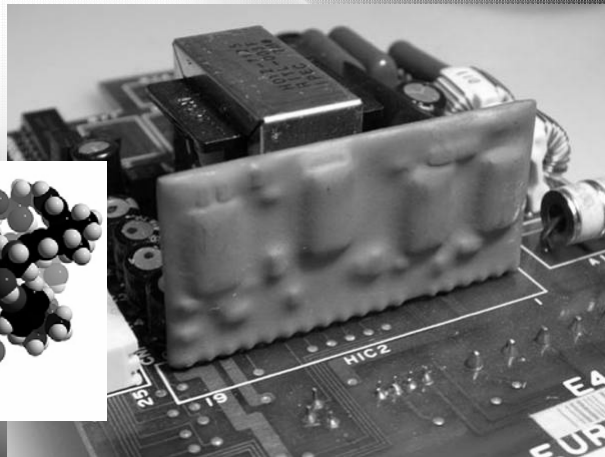
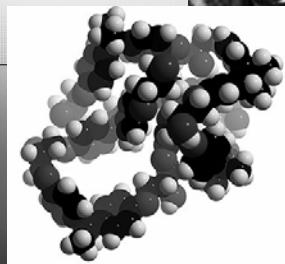
NANOKOMPOZITI I PREVLAKE



NANOSENZORI

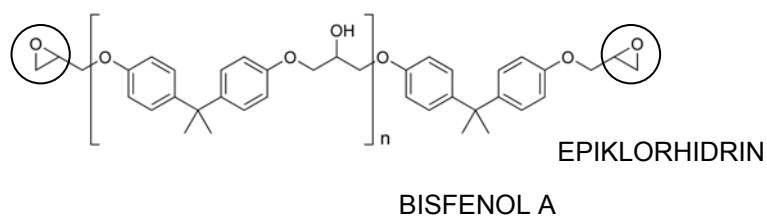


EPOKSIDNI POLIMERI



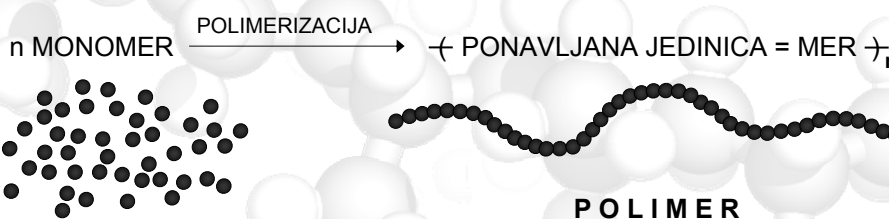
EPOKSIDNI POLIMERI

- polimeri s najmanje dvije epoksidne / oksiranske funkcionalne skupine

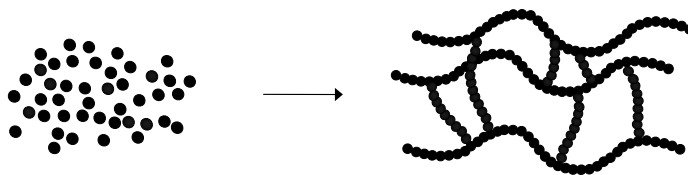


POLIMERI = velike molekule sastavljene od istovrsnih ponavljanih jedinica.
Jöns Jakob Berzelius: poli (grč. πολυ) = mnogo; meros (grč. μέρος) = dio (1833 g.)

MAKROMOLEKULE = visokomolekulni spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama; molne mase u rasponu od nekoliko 1000 do više 1000000 g mol⁻¹, stoga i velikih promjera 10...1000 nm.



Epoksidni polimeri – duroplasti ili termoseti –
polimerizacija uz umreživanje:



Jednom očvrnuti duromeri ne mogu se rastaliti;
pri dovoljno visokim temperaturama degradiraju
(za usporedbu, plastomeri se mogu više puta zaredom taliti,
oblikovati, hladiti uz neznatnu degradaciju).

- velike toplinske i kemijske postojanosti
- dobra mehanička svojstva i svojstva adhezivnosti
- vrlo dobri električni izolatori u širokom temperaturnom rasponu
- dobra preradljivost

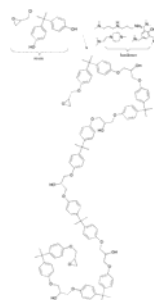
Primjena:

antikorozijska zaštita i prevlačenje metala,
automobilska i elektronička industrija,
veziva i ljepila,
kompozitni materijali
(ojačavala: staklena, kevlar, boronska i ugljična vlakna)

Elastični poliepoksidi – materijali sa svojstvom prigušivanja vibracija i zvuka

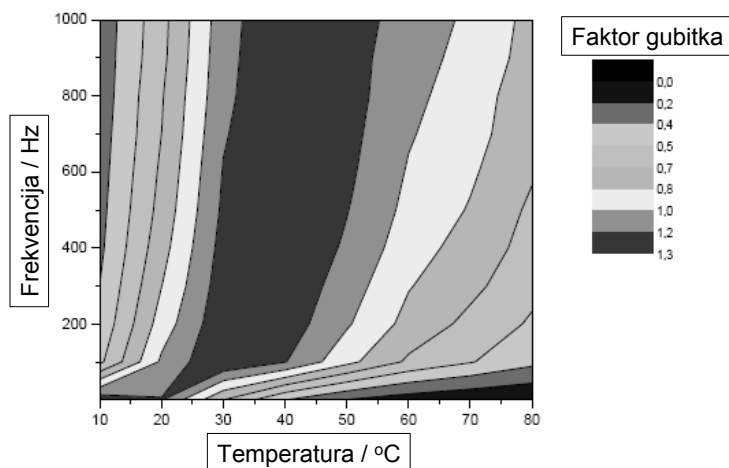


V T T, Finska



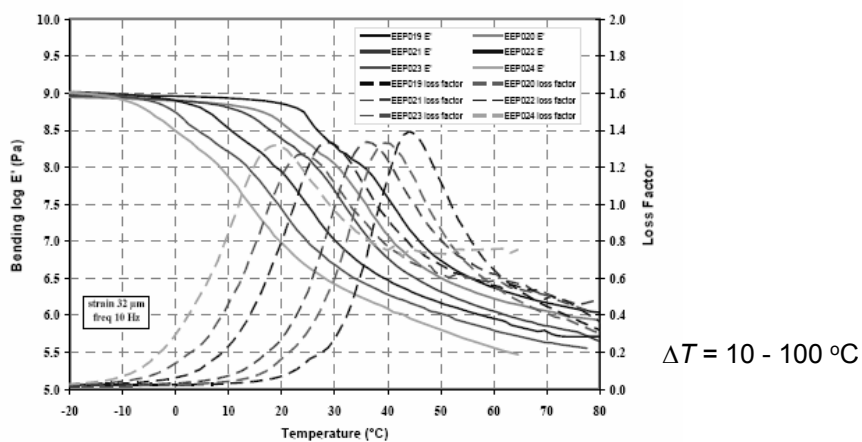
Maksimalna vrijednost faktora gubitka može se optimirati prema određenoj, radnoj temperaturi i području frekvencija.

Elastični poliepoksidi – postignut **faktor gubitka > 1** u širokom području temperatura na visokim frekvencijama.



Faktor gubitka – mjera unutarnjeg prigušivanja vibracija određenog materijala – pretvorbe mehaničke energije u toplinu.

Najveće prigušenje događa se u temperaturnom području staklastog faznog prijelaza polimera, koji se može namjestiti mijenjanjem sastava reakcijske mase: monomera / umrežavala / očvršćivača (katalizatora) / ubrzivača / inhibitora / punila i aditiva.



Primjer sastava polimerne prevlake za apsorpciju / prigušenje zvučnih vibracija:

10 - 50 mas. % fleksibilne epoksidne smole
(na temelju polietera)

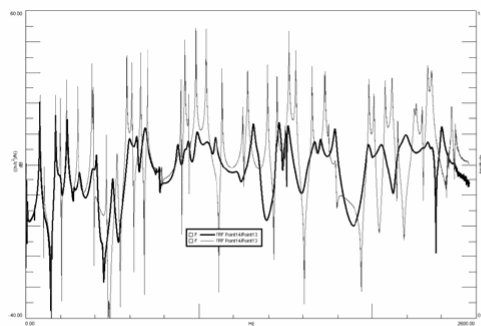
5 - 40 mas. % krute epoksidne smole
(na temelju bisfenola)

0,5 - 5 mas. % umrežavala i katalizatora
(anhidridi, katalizator: urea, imidazol)

sferična punila, ojačavala (poboljšavanje mehaničkih svojstava)

Prevlaka se na materijal nanosi raspršivanjem,
a zatim se inicira očvršćivanje povišenjem
temperature.

Primjer djelovanja materijala sa svojstvom prigušivanja



Ravna čelična ploča 500 x 400 x 5 mm
Ploča s 500 x 50 x 5 mm zonom
prigušivanja

POLIMERNI NANOKOMPOZITI



Nanokompoziti - materijali u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije, $< 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$.

- novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose *istinski novim svojstvima* koja ne posjeduju klasični kompoziti ili čiste komponente.

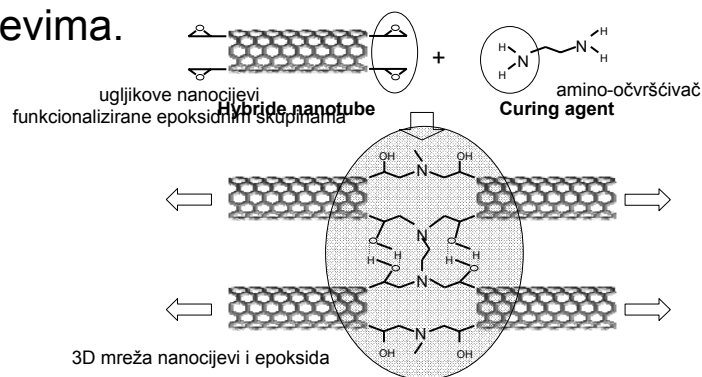
Polimerni nanokompoziti - tvorevine kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici.

Tipična nanopunila / ojačavala uključuju:

- (1) *slojevita punila* (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom kao što su npr. 2:1 alumino-silikati),
- (2) *vlaknasta ojačavala* (uglikove nanocijevi i nanovlakna) i
- (3) *nanočestice* (čadža, SiO_2 čestice nanometarskih dimenzija, poliedrijski silseskvioksani i sl.).

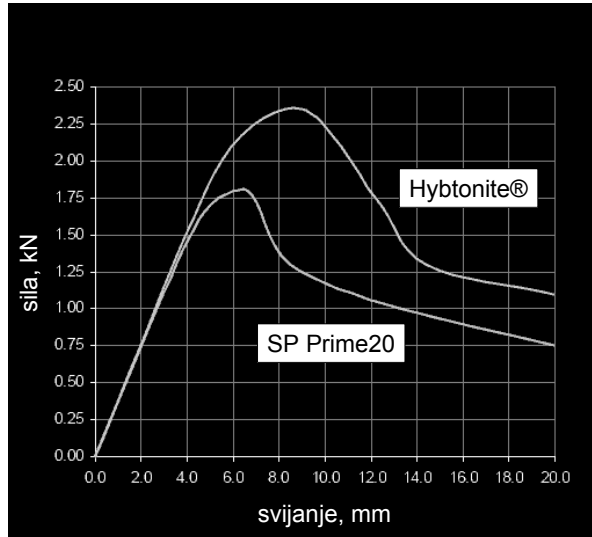
HYBTONITE® Amroy Europe Oy

Nanokompozitni materijal = poliepoksidna matrica ojačana višestjenim ugljikovim nanocijevima.



- termodinamička mješljivost i homogenost sustava postignuta kemijskom vezom između sastavnica preko funkcionalnih skupina nanocijevi i polimera

Prestižna mehanička svojstva
= poboljšani tvrdoća, čvrstoća i žilavost



Komercijalni laminatni materijali – ugljikova vlakna u matrici poliepoksida

Istraživanja pokazuju da se već pri dodatku 0,1 % ugljikovih nanocijevi modul elastičnosti epoksidnih kompozita povećava za 20 %, a pri dodatku od 1 % povećanje modula elastičnosti iznosi 100 %.

Također je utvrđeno da ugljikove nanocijevi sprječavaju širenje pukotina u materijalu tako da ih premošćuju.

Što se tiče sposobnosti prigušivanja vibracija, dodatak višezidnih (višestjenih) nanocijevi povećava prigušivanje za 200 % .

Primjena:

- vjetroelektrane
- sportska oprema
- brodogradnja
- smole...



Karte intenziteta zvuka mjerene u gluhoj komori:
bez i s polimernom nanokompozitnom prevlakom

Total Sound Power: 50,4 dB
Intensity Spectrum - CFB Analyzer - B A
100 - 1 Hz

1919

Total Sound Power: 48,2 dB
Intensity Spectrum - CFB Analyzer - B A
100 - 8,3kHz

Mikrografije SEM nanostrukturiranih polimernih kompozita različitog udjela višestjenih ugljikovih nanocijevi

www.fkit.hr/nanfun

