



Doctoral Thesis

Bioinspired composites with controlled alignment and distribution of anisotropic reinforcing particles

Author(s):

Nicolosi Libanori, Rafael Augusto

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010005968> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 21281

**Bioinspired composites with controlled alignment and distribution of
anisotropic reinforcing particles**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Rafael Augusto Nicolosi Libanori
M.Sc. Materials Engineering, Federal University of São Carlos

Born on 26.01.1983
citizen of Brazil

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. André R. Studart, examiner
Prof. Dr. Helmut Cölfen, co-examiner
Prof. Dr. Ralph Spolenak, co-examiner

2013

Summary

Composite materials have replaced metallic materials in many structural components due to their high specific strength, cost-effectiveness and potential added functionalities. Despite their increasing importance in load-bearing applications, composites still present several limitations, particularly low resistance against wear, delamination and impact. In contrast, biological composites perform extremely well in abrasive environments and under impact loads even though they are comprised of relatively weak building blocks. As the availability of chemical elements in living organisms is rather limited, these materials had to evolve intricate microstructures through natural selection processes in order to compensate for the use of weak components. Replicating the microstructural design of biological systems enables the fabrication of bioinspired composites that exhibit unusual combination of mechanical properties. In this context, the primary goal of this thesis is the development of processing routes to manufacture synthetic materials that replicate design principles found in many natural materials. We mainly focus on the development of bioinspired composites with local mechanical properties tailored through the precise control over the orientation and distribution of reinforcing platelets within a polymeric matrix. Such general design principle is a hallmark of many biological composites, including mollusk shells, bone, teeth and plants.

A synthetic framework to manufacture polyurethane-based composites exhibiting a wide range of elastic modulus and mechanical strength is first developed to enable the fabrication of heterogeneous composites with locally tunable elastic modulus. Such wide range of properties is achieved by reinforcing a soft polyurethane matrix with hard molecular domains, nanoplatelets and microplatelets at progressively higher hierarchical levels. Control over the reinforcement spatial distribution and full entanglement of the polymer phase across the heterogeneous composite are obtained by solvent-welding individual layers with different concentrations of reinforcing elements. The deposition of patches of the multilayered composites on an elastomeric substrate at different preselected locations enables the creation of composites with tunable elastic modulus profiles in the in-plane and out-of-plane directions. To demonstrate the potential of these materials in combining unusual properties, such as stretchability with local surface stiffness, we fabricated single-patched elastomeric substrates with elastic modulus tuned to gradually increase from the bottom to the top of the patch. Remarkably, the strains experienced at the top of

the patch are reduced by two orders of magnitude as compared to the global strain applied in the substrate. The strain minimization mechanism exhibited by the graded composites is very effective in protecting brittle electronic components that are attached onto the patch surface, while keeping the underlying substrate highly stretchable.

Controlling the orientation of micron-sized reinforcing platelets to produce tailored 3D composite architectures is crucial to maximize the mechanical response of synthetic composites. In this thesis, we developed a robust and versatile processing technique to remotely program the orientation and arrangement of micron-sized alumina platelets in polymeric matrices using ultralow magnetic fields. Magnetization of alumina platelets is performed by adsorbing minimal amounts of superparamagnetic iron oxide nanoparticles on their surface. Alignment of the reinforcing platelets in the direction of externally applied load enhances significantly the mechanical properties of polymer-based composites. Steric effects and the rheological behavior of fluids containing platelet concentrations above a percolation threshold reduce our ability to obtain a high degree of platelet alignment. Such problem is tackled by supplying an additional energy in the form of mechanical vibration while the platelets are manipulated with the magnetic fields. This enables the creation of bulk platelet-reinforced composites exhibiting remarkable mechanical properties and alignment degree that approaches that of highly textured thin films made by the laborious layer-by-layer approach.

The knowledge gained on the control of the orientation and surface chemistry of alumina platelets for reinforcing purposes was also exploited to create multifunctional 2D particles with combined magnetic response and tunable optical properties. This was accomplished by developing a simple method to add further functionalities to magnetically-responsive alumina platelets. To illustrate the method, a fluorescent moiety is covalently attached onto the surface of silica-coated magnetic platelets through conventional silane chemistry. These multifunctional platelets enable spatial and temporal control over the emission of light from the particle surface, making them potential candidates for the assembly of smart optical devices.

In summary, this thesis shows the benefits of using a bioinspired approach to design high performance platelet-reinforced composites. The processing methods described here are relatively simple and can be easily adapted to current technologies for the large-scale production of composite materials.

Zusammenfassung

Verbundwerkstoffe haben wegen ihrer hohen spezifischen Festigkeit, der hervorragenden Kosteneffizienz und ihrer funktionellen Anpassungsfähigkeit Metalle in vielen strukturellen Komponenten ersetzt. Trotz dieser wachsenden Bedeutung in lasttragenden Anwendungen weisen Verbundwerkstoffe noch einige Einschränkungen vor, vor allem aufgrund ihrer tiefen Abrieb- und Schlagfestigkeit sowie der limitierten Beständigkeit gegen Delamination der Verbundschichten. Im Gegensatz dazu zeichnen sich biologische Verbundmaterialien durch ausgezeichnete Eigenschaften in eben diesen Bereichen aus, obwohl sie oft aus relativ schwachen Einzelkomponenten bestehen. Der Einsatz solch schwacher Grundbausteine ist zum Teil der beschränkten Anzahl chemischer Elemente geschuldet, die in lebenden Organismen zur Verfügung stehen. Um das schwache Ausgangsmaterial zu kompensieren haben sich daher durch natürliche Selektion komplexe Mikrostrukturen entwickelt. Die Nachgestaltung solch natürlicher Designs zu „bio-inspirierten“ Verbundwerkstoffen ermöglicht Materialien mit aussergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften. Das Hauptziel dieser Arbeit war es Herstellungsverfahren für künstliche Materialien zu entwickeln, die es erlauben die Designprinzipien natürlicher Stoffe zu kopieren. Dabei fokussierten wir uns hauptsächlich auf bio-inspirierte Verbundwerkstoffe mit lokalen mechanischen Eigenschaften, welche realisiert wurden durch präzise Kontrolle von Orientierung und Verteilung verstärkender Plättchen in Polymeren. Dieses Prinzip ist eine Besonderheit von vielen biologischen Verbunden wie zum Beispiel Muschelschalen, Knochen, Zähnen oder Pflanzen.

Zuerst wurde ein synthetisches Verfahren entwickelt für die Herstellung von Polyurethan-Verbundwerkstoffen mit einer breiten Palette von mechanischen Eigenschaften, das es uns erlaubt heterogene Verbundwerkstoffe mit lokal einstellbarem Elastizitätsmodul zu realisieren. Solch vielseitige Eigenschaften werden durch Verstärken einer weichen Polyurethan-Matrix mit harten molekularen Domänen, Nanoplättchen und Mikroplättchen auf einem jeweils höheren hierarchischen Level erreicht. Quellschweissen von Schichten mit unterschiedlichen Konzentrationen der Verstärkungsphasen erstellt eine komplette Verflechtung der Polymerphase im heterogenen Verbundwerkstoff und gute Kontrolle über die räumliche Verteilung der Verstärkungsphase. Das Anbringen einzelner Elemente dieser Schichtverbunde auf einem elastomeren Substrat an ausgewählten Stellen

ermöglicht die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit horizontal und vertikal einstellbaren Elastizitätsprofilen. Mit diesem Ansatz können spezifische, oft gegenläufige Eigenschaften, wie Dehnbarkeit und lokale Oberflächensteifigkeit, kombiniert werden. Um dies zu illustrieren haben wir einzelne elastomerische Elemente hergestellt, deren Elastizitätsmodul graduell von der Unterseite zur Oberseite des Elements zunimmt. Bemerkenswerterweise wird die Deformation auf der Oberseite des um zwei Größenordnungen reduziert im Vergleich zur globalen Deformation des Elements. Der Mechanismus zur Minimierung der Deformation dieser abgestuften Verbundwerkstoffe ist extrem effektiv für den Schutz von spröden elektronischen Komponenten die auf dem Element angebracht werden können, während das Substrat sehr flexibel bleibt.

Kontrolle über die Orientierung von Mikrometergrossen Verstärkungsplättchen in dreidimensionalen Verbundwerkstoffen ist entscheidend für die Maximierung der mechanischen Eigenschaften der Materialien. Im Rahmen dieser Arbeit haben wir eine zuverlässige und vielseitige Methode entwickelt, um sowohl die Orientierung als auch die Anordnung von Mikrometergrossen Aluminiumoxid Plättchen in Polymeren mittels tiefen Magnetfeldern zu programmieren. Die Aluminiumoxidplättchen werden durch Adsorption von kleinsten Mengen superparamagnetischer Eisenoxidpartikeln magnetisiert. Die Ausrichtung der Plättchen in Richtung der angelegten Spannung verbessert die mechanischen Eigenschaften der Polymerverbunde deutlich. Allerdings beschränken sterische Effekte und die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen mit Plättchenanteilen über der Perkolationsgrenze die Qualität der Anordnung. Dies kann gelöst werden durch Einsatz von zusätzlicher Energie in Form von mechanischer Vibration während des magnetischen Ausrichtens. So können auch grosse Mengen von Verbundwerkstoffen mit erstaunlichen Eigenschaften hergestellt werden, deren verstärkende Plättchen eine ähnliche Qualität aufweisen wie aufwändige layer-by-layer Ansätze.

Basierend auf unserer Fähigkeit, die Orientierung und Oberflächenchemie von Aluminiumoxidplättchen zu kontrollieren, wurde eine einfache Methode entwickelt um diese weiter zu funktionalisieren, was die Herstellung von multifunktionalen Plättchen mit kombinierten magnetischen und optischen Eigenschaften erlaubt. Zur Illustration der Methode wurde durch Silan-Chemie eine fluoreszierende Schicht kovalent auf die Oberfläche von mit Siliziumoxid beschichteten magnetischen Plättchen angefügt. Diese multifunktionalen Plättchen erlauben räumliche und zeitliche Kontrolle über die Emission von Licht von der

Partikeloberfläche, was diese zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Herstellungen von intelligenten, optischen Komponenten macht.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit die Vorteile von bio-inspirierten Designs für Hochleistungsverbundwerkstoffe. Die hier beschriebenen Herstellungsverfahren sind relativ einfach umzusetzen und können deshalb leicht auf existierende Methoden für die industrielle Produktion von Verbundwerkstoffen angepasst werden.