

Szénnanocsövek: bővülő alkalmazás, bővülő kínálat

A szénnanocsövekkel készülő kompozitok piacának nagysága még mindig kicsi, mégis egyre több szereplő véli úgy, hogy a szénnanocsövek a 21. század technológiai fejlődésének élvonalát jelentik. Újabb és újabb vállalatok fejlesztenek ki szénnanocsöveket és szénnanoszálakat tartalmazó termékeket, amelyek tulajdonságai jobbak a hagyományos összetételű termékeknél.

Tárgyszavak: szénnanocső; piaci adatok; nanokompozitok; szénnanoszál; elektronika; autóipar; sporteszközök.

Fokozatosan csökken a nanocsövek ára

A **Frost and Sullivan** piackutató cég becslése szerint 2006-ban a szénnanokompozitok globális piacának nagysága 20 millió EUR volt, de 2013-ra 90 millió EUR-t várnak. A tanulmány szerint a *nanocsöveket 80%-ban az elektrosztatikus töltések elvezetésére használják*. A 2008/8/EC irányelv bizonyos vékony csövekre is olyan vezetőképeséget ír elő, amelyet hagyományos, vezető kormokra építő, koextrúziós technológiával nem lehet előállítani, itt a nanokompozitok hoznak megoldást. Igazi áttörés a vezető kormokkal szemben azonban csak akkor várható, ha a nanocsövek ára 50 EUR/kg körülire csökken, hiszen a vezető kormok ára jelenleg kb. 20 EUR/kg. A világ jelenlegi gyártókapacitása nanocsövekből mindössze 300–500 tonna, aminek jelentősen nőnie kell ahhoz, hogy az árak a kívánt mértékben csökkenhessenek.

2006-ban két olyan hír is megjelent, amely azt vetítette előre, hogy meglódulhat az olcsóbb szénnanocsövek (CNT) gyártása és felhasználása. Az egyik az volt, hogy az amerikai **Hyperion Catalysis** cégnek fontos, mások „beszállását” gátló szabadalmi jártak le, másrészt a **Bayer MaterialScience** cég bejelentette, hogy olcsó technológiát dolgozott ki szénnanocsövek gyártására. Gyors árcsökkenésre ugyan nem lehet számítani, de tagadhatatlan tény, hogy a *szénnanocsövek kínálati oldalán jelentős előrelépés történt a 21. század elején*.

A szénnanocsövek olyan apró csövecskék, amelyeket a *grafit kétdimenziós formának, az ún. grafén* hengerré alakításával kapnak; ennek átmérője szinte az atomi dimenziókkal mérhető. A nanocsövek belső átmérője kb. 2 nm, külső átmérője pedig attól függ, hogy hány réteg alkotja a csövet. Mivel a nanocsövek hossza általában 10–20 µm, a hossz/átmérő arány rendkívül nagy (mintha egy szívószál 250 m hosszú lenne). Az egyrétegű nanocsövek (angol rövidítésük SWNT a „single wall nanotube” alapján) tulajdonságai vonzóbbak, mint a többrétegű nanocsöveké (MWNT a „multi-

wall nanotube” kifejezés alapján), de tekintettel arra, hogy árak sokkal magasabb, *az ipari alkalmazásokat célzó fejlesztések szinte kizárólag az MWNT felhasználásával indultak meg.* Az SWNT eloszlata a műanyagban jóval nagyobb nehézségbe ütközik, és a jelenlegi technológiákkal csak alig jobb tulajdonságokat biztosít a kompozitokban, mint az MWNT.

Az anyagi összetétel és rétegezett grafitszerkezet rendkívüli tulajdonságokat kölcsönöz a nanocsöveknek: *a szakítószilárdság eléri a 150 GPa, a modulus pedig meghaladja az 1000 GPa (1 TPa) értéket.* Ahhoz azonban, hogy ezek a fantasztikus jellemzők megjelenjenek a kompozitokban, arra van szükség, hogy jó tapadás alakuljon ki a nanocső és a mátrix között. Ezt a problémát ma még csak részben sikerült megoldani. A nanocsövek hozzáadásával a műanyagok mechanikai, villamos vezetőképességi, hőállósági, sőt lángállósági tulajdonságait is sikerült jelentősen javítani, még hozzá jóval kevesebb töltő/erősítőanyag hozzáadásával, mint amit a versenytársak anyagai lehetővé tesznek. A Bayer MaterialScience cég *Baytubes* néven hozta forgalomba saját MWNT termékét, amely 15-nél kevesebb grafénréteget tartalmaz. A cég technológiája lehetővé teszi, hogy ipari méretekben, 95%-os tisztasággal, a korábbi árak töredékéért állítsanak elő nanocsöveket. A korábbi árak 1000 EUR/kg körül voltak, és a minőség ingadozott – ez megakadályozta az ipari alkalmazások elterjedését. A Bayer azt állítja, hogy versenytársaival szemben nagyobb tisztaságot ér el – egyes olcsóbb nanocsövek koromtartalma elérheti a 30%-ot is. A versenytársak viszont azt hangsúlyozzák, hogy más is képes 1000 EUR/kg-s árnál lényegesen olcsóbban, ipari méretben előállítani a nanocsöveket.

A Bayer termelése az első évben 30–60 t körül volt, ami a 2008–2009-es esztendőben 200 tonnára nő, 2011–2012-ben pedig már egy 3000 tonnás üzem átadását tervezik. A Bayer számos kompaundáló céggel működik együtt annak érdekében, hogy miként lehet a nanocsöveket hőre lágyuló, hőre keményedő és elasztomermátrixokba hatékonyan bevinni – azaz úgy, hogy a nanocsövek minél kevésbé tapadjanak össze és aggregálódjanak.

Ami a gyakorlati alkalmazásokat illeti, eddig pl. nanocsővel erősített epoxigyantából előállítottak már olyan golfütőket, amelyek ütésállósága 60–70%-kal nagyobb, mint a normál szénszállal erősített változatoké. Kilátás van arra is, hogy szélérőművek lapátjainak gyártásánál is jelentősen le lehet csökkenteni az alkatrészek tömegét. Az autóiparban előnyös, hogy a kis mennyiségű szénnanocsövet tartalmazó borítóelemek (pl. sárhányók) vezetőképessége következtében azok minden további előkezelés nélkül elektrosztatikus szórással festhetők. Az amerikai Hyperion Catalysis cég már évekket ezelőtt nyilvánosságra hozta, hogy az akkori **General Electric Plastics** (ma **Sabic Innovative Plastics**) az ő CNT-ít használja *Noryl GTX* márkanévű poliamid/poli(fenilén-oxid) keverékeinek vezetővé tételére. Ezt az anyagot ugyancsak külső gépkocsielemek gyártására használják. Jelenleg ilyen elemeket viszonylag kevés gyártó alkalmaz nagy tömegben gyártott gépkocsitípusaihoz – de potenciálisan hatalmas piacról van szó. Az elektronikai ipar nem csak a sztatikus töltések elvezetése miatt kedveli a szénnanocsövet és nanoszálakat tartalmazó kompozitokat, hanem jó hővezető képességük miatt is, mert segítenek elvezetni az elektronika által megtermelt hőfelesleget.

Erős verseny a gyártók között

Az iparág „nagy öregje” a Hyperion Catalysis cég, amelyik már 25 évvel ezelőtt árulta *Fibril* márkanévű termékét, még mielőtt a nanokompozit elnevezés elterjedt volna. A lejáró szabadalom miatt bizonyára nőni fog a gyártott anyag mennyisége, ami növeli a versenytársak számát és csökkenti az egységárat. A versenyt az fogja eldönteni, hogy ki tud hatékonyabban jobb minőséget gyártani. A Hyperion termékeinek legnagyobb részét mesterkeverék vagy kompaund formában értékesíti. A legfontosabb alkalmazási terület a *sztatikusan disszipatív műanyagok* gyártása, a legnagyobb felhasználók az autóipar és az elektronikai ipar. A szén nanocsövek előnye a tradicionálisan használt vezető kormokkal szemben az, hogy kevesebb adalékra van szükség adott vezetőképességi szint eléréséhez, ezért kisebb mértékben romlanak a mechanikai jellemzők és kisebb a „kiporzás” veszélye is. Ez utóbbi különösen az elektronikában jelent nagy veszélyt, ahol az ultratiszta környezet könnyen elszennyeződik és a vezető részecskék könnyen rövidre zárhatják az érzékeny nyomtatott áramköröket. A sztatikusan disszipatív műanyagok egyik legfontosabb alkalmazása a merevlemezes tárolók gyártása, ahol a növekvő adatsűrűség miatt az eszközök egyre érzékenyebbek a sztatikus töltések jelenlétére. A merevlemezgyártás során használt tálcákat és alkatrészeket szívesen készítik szénnanocsővel töltött polikarbonátból és PEEK-ből. A Hyperion *Fibrils* tartalmú termékei fontos szerepet játszanak egy másik autóipari területen is: az üzemanyaggal érintkező alkatrészek gyártásában, ahol érthető módon ugyancsak kerülni kell a sztatikus töltések felhalmozódását. Elvben a repülőgépipar is érdeklődik a nanocsövek iránt az ultrakönnyű szerkezeti elemek gyárthatóságával kapcsolatban, de eddig a nanocsővel erősített epoxigyantáknál csak 10–15%-os szilárdságnövekedést sikerült elérni, nem 100–200%-osat, mint amit elvárnának tőlük, és amire elvben lehetőség is lenne. A várakozásoktól elmaradó tulajdonságjavulás oka az, hogy (a szénszálakhoz hasonlóan) jóval nehezebb erős tapadást elérni az elemi szén/polimer határfelületen, amit az üvegszálaknál a szilán kapcsolóanyagokkal már sikerült megvalósítani.

Alkalmazások a sport és szabadidőeszközök területén

A **Zyvex Corporation** ezen a tapadási problémán próbál segíteni. Meghatározott beszállítóktól (főként a francia **Arkema** cégtől) vásárolják a szénnanocsöveket és szabadalmazott technológiájuk (*Kentera*) segítségével funkcionalizálják őket, hogy összeférhetővé váljanak különböző polimermátrixokkal. *NanoSolve* néven kínálnak mesterkeverékeket és kompaundokat (ez utóbbiakat egyelőre epoxi- és poliuretánalapon). A Zyvex büszkén jelentette, hogy *NanoSolve* segítségével legyártották az első olyan árbocot, amely 30%-kal merevebb az azonos tömegű hagyományos kompozitnál. Az új árbochoz is szénszálal szövetet használtak, csak az epoximátrixba még nanocsövet is tettek. A *NanoSolve* anyagokat más sporteszközökhöz (kerékpár, hokiütő, baseballütő, golfütő) is alkalmazzák.

Az **Arkema** 2006-ban kezdte meg *Graphistrength* nevű MWNT termékeinek gyártását 10 tonnás nagyságrendben. Hőre lágyuló és hőre keményedő gyantákhoz, bevonatokhoz és elasztomerekhez egyaránt ajánlják, a megcélzott piacok az akkumulátorok, üzemanyagcellák. Az Arkema nem csak beszállítója a Zyvex-nek, hanem licencet kapott rá, hogy Európában használja és terjessze a *Kentera* diszperziós technológiát. Az Arkema egy másik nanotechnológiai céget, a francia Nanoledge céget is ellátja nyersanyaggal. A **Nanoledge** cég *Nano In* márkanévű termékei elsősorban a sporteszközök piacán jelennek meg. A Zyvexhez hasonlóan a Nanoledge is a határfelületi tapadást és a gyantákkal való kompatibilitást próbálja javítani. A cég szerint a *Nano In* technológia segítségével az alapgyanták mechanikai jellemzőinek 2,5-szeres javulását lehet elérni. Epoxigyanta-alapú termékeik 0,1–5% nanocsövet tartalmaznak, és lamiálással, transzferöntéssel és infúziós technológiával dolgozhatók fel. Poliészter- és poliuretánalapú termékeik jelenleg fejlesztés alatt állnak, és dolgoznak hőre lágyuló mátrixú nanocső mesterkeverékek fejlesztésén is.

A **NASA Goddard** űrrepülési központja a szokottnál olcsóbb technológiát dolgozott ki SWNT gyártására, amelyre licencet adott két induló vállalkozásnak is, hogy félüzemi vagy üzemi gyártást indítsanak. *Az MWNT ára 300 USD/kg-tól felfelé kezdődik, az SWNT-é 300–500 USD/g (vagyis 50–100-szor nagyobb).* A NASA technológiájától azt remélik, hogy ezt kb. 50%-kal csökkenteni képes. Ezt a „csökkentett” árat is csak olyan iparágak képesek elviselni (korlátozott mennyiségben), mint az orvosi vagy az optikai ipar. A NASA eljárása katalizátor nélkül tud SWNT nyalábokat előállítani, méghozzá nagyobb kihozattal és tisztábban, mint a versenytársak technológiái. A fémkatalizátoros technológiákat többek között éppen a katalizátormaradék eltávolítása tette drágává. Ha ez a művelet elmarad, csökken a feldolgozás ideje (nő a hatékonyság) és csökkennek a költségek is. Az így kapott SWNT-eket minimális átalakítás után be lehet dolgozni a műanyagmátrixba. A 95%-os tisztaságú SWNT-k tipikus hossza 10–15 μm , átmérője 1 nm. A technológia másik előnye, hogy a létrejövő nanocsövek szabályozható mennyiségű és fajtájú funkciós csoportot tartalmaznak, nincs szükség utólagos funkcionálizálásra. Tekintettel a 10 000-es nagyságrendű hossz/átmérő arányra, már 0,5% nanocső hozzáadásával el lehet érni a kompozitokban a perkolációs küszöböt. Ez a rendkívül alacsony adalékolási szint bizonyos mértékig kompenzálja a magas anyagárat.

Nanoszálak

Az SWNT átmérője jellemzően 1 nm, az MWNT-é kb. 5 nm, míg az úgynevezett „nanoszálak” átmérője 70–200 nm között van. A nanoszálak már nem egyszerűen grafénrétegekből épülnek fel, mint a nanocsövek, hanem bonyolultabb morfológiát mutatnak, de mindkét anyagcsoportot lényegében hasonló módszerekkel, gőzből csapják ki. A nanoszálak tulajdonságai a nanocsövek és a normál szénszálak között vannak, *a kompozitok tipikusan 3–8 % (m/m) nanoszálakat tartalmaznak.* Az egyik legfontosabb nanoszálgyártó az amerikai **Pyrograf Products**, amelyhez nem rég csatlakozott az osztrák **Electrovac** cég. Az utóbbi kizárólag mesterkeverékeket és kompaundokat

ad el PE, PP, EVA, SAN, ABS, PA6, PA12, PC, TPU, TPE, POM és PET alapon, elsősorban autóiipari és elektronikai alkalmazásokra. A mátrix lehet különböző amorf vagy részben kristályos polimer. A kompaundok vezetőképessége a sztatikusan disszipatívától az árnyékoló alkalmazásokig terjed, a mechanikai jellemzők jobbak a tiszta mátrixpolimerekénél. A nanoszálak a fokozott kátrányképződés miatt az éghetőséget is csökkentik, javul a hőállóság, jók a folyási jellemzők és a felületminőség. *A 20% nanoszálakat tartalmazó mesterkeverékek ára először 100 EUR/kg körül volt, de 2008-ra már 30 EUR/kg-ra csökkent.*

A szénnanoszálak villamos vezetőképessége jobb a rézénél, de vannak félvezetőként viselkedő nanoszálak is. Hővezető képességük összemérhető a fémekével vagy a gyémántéval. A gyártást korlátozta a szakaszos technológia, és a katalizátormaradékok miatt a minőség sem volt elég egyenletes. Az Electrovac technológiája annyiban jelent újdonságot, hogy folyamatos gőzkicsapásra épül, automatizálható, és a korábinál tisztább végterméket eredményez.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Mapleston, P.: Carbon nanotubes – today's future technology? = *Plastics Engineering*, 63. k. 5. sz. 2007. p. 20–24.

Sherman, L. M.: Carbon nanotubes improve in properties, purity and price. = *Plastics Technology*, 53. k. 11. sz. 2007. p. 51. 53. 81.

Vink, D.: Carbon competence. = *European Plastics News*, 35. k. 5. sz. 2008. p. 38.

Röviden...

Nanoanyagokkal foglalkozó kutatási projekt Németországban

A norvég **Jackon AS** Wismarban (Németország) egy 70000 t/év kapacitású habosított polisztirol (EPS) üzemet működtet. Ez a leányvállalat is részt vesz abban a kutatási projektben, amelynek célja, hogy az EPS nyomószilárdságát és hőszigetelő képességét 50%-kal növeljék nanorészecskék (szén, szilícium, grafit) bekeverésével. A kísérleteket a wismari főiskola (**Hochschule Wismar**) különböző intézetei (**Institut für Oberflächen- und Dünnschichttechnik, Institut für Polymertechnologien**) végzik. A tartomány 2 millió EUR-ral (több mint 500 millió Ft!) támogatja a projektet.

14. 11. 2008. KI (212235)

O. S.

www.quattroplast.hu

A Borealis a Közel-Kelettel kooperál

A **Borealis** elsősorban az infrastruktúra következő fontos területeihez kínál alapanyagokat: csőgyártás, kábel- és vezetékgyártás, autógyártás, igényes csomagolás. A cég **Borouge** néven 2001-ben közös vállalatot alapított az Egyesült Arab Emírségben az **Abu Dhabi National Company**-val (ADNOC). Az Abu Dhabi-ban lévő közös vállalat nagyon sikeres, ezért ezt jelentősen bővítik. 2010-ben indul meg a termelés a **Borouge 2**-nek elnevezett üzemben, ahol a Borealis cég *Borstar* technológiáját fogják alkalmazni. A bővítéssel az Egyesült Arab Emírátságban lévő komplexum polietilén-gyártó kapacitása majdnem megháromszorozódik, és eléri a 2 millió t/év-et, és megkezdik itt a polipropilén előállítását is. Ennek az üzemnek a termékeit elsősorban a közel-keleti és az ázsiai országokban forgalmazzák majd. A cég hozzáférése a stratégiai gázforrásokhoz erősen megnöveli a versenyképességét.

A Borealis Európát sem hanyagolja el. Összes munkatársaik kb. 10%-a dolgozik a cég három innovációs központjában: az ausztriai Linzben, a finnországi Porvoóban és a svédországi Stenungsundban.

Az európai gyárakban is jelentős fejlesztések lesznek. A burghauseni gyárban (Németország) 200 millió EUR beruházással 80%-kal (300 t/év kapacitással) bővítik a *Borstar* technológiával üzemelő PP-gyárat, amely elsősorban igényes csomagolóanyagokhoz (átlátszó öntött és fűjt fóliák élelmiszer- és gyógyszer-csomagoláshoz; vékony háztartási és szállítási fóliák; átlátszó palackok tisztítószer- és kozmetikumok forgalmazásához; szálak higiéniai eszközökhöz) kínál alapanyagot.

A schwechati telephelyen (Ausztria) 370 millió EUR beruházással 350 ezer t/év kapacitású PE-LD gyárat építenek, ez Észak-Európát fogja ellátni kábelipari és csomagolóipari műanyaggal. Ugyanitt a krakkolót is bővítik, és egy metatézis-technológiával dolgozó egységet is létesítenek. Ugyancsak itt 30 millió EUR-ért létesítenek egy kísérleti berendezést, amelyben *Borstar-PP technológiával* multimodális PP-k előállítási módját tanulmányozzák.

Finnországban 155 millió EUR beruházással krakkolót, PP-üzemet és fenolgyárat bővítenek.

P. G.

Innovation für die Kunststoffwelt. Borealis setzt auf leistungsstarke, kosteneffektive und differenzierte Polymere. = KunstStoff Trends, 7. k. 6. sz. 2007. p. 26–28.

Wachstum mit Polyolefinen. Borealis kündigt erhebliche Investitionen in Anlagen und F+E weltweit an. = K-Zeitung, 38. k. 23. sz. 2007. p. 6.