Széntartalmú műanyag nanokompozitok

A szénnanocsöveket már 20 éve felfedezték, de nagyléptékű ipari felhasználásuk még várat magára. A gyártási technológiák és az alkalmazások fejlesztése azonban töretlen. Az alábbiakban ezekről az újabb eredményekről olvashatnak.

Tárgyszavak: kompozitok; hőre keményedő műanyagok; szénnanocsövek; grafén; repülőgépipar; szélturbina.

Szénnanocsövek alkalmazása szélturbinákban

Felfedezésük után 20 évvel a szénnanocsövek (CNT) még mindig csak szárnyukat bontogató, inkább tudományos, mint műszaki érdeklődést kiváltó anyagok. Az már eddig is jól ismert volt, hogy *a CNT adalékok javítják a kompozit villamos és hővezető képességét*, most többek között azzal foglalkoznak, hogy kellően jól eloszlatott (diszpergált) nanocsövek segítségével *javítsák a fáradásállóságot is.* Ez olyan alkalmazásokban lehet fontos, mint a szélturbinák lapátjai, horgászbotok és egyéb sporteszközök, golyóálló páncélzatok, ütésálló elektromágnesesen árnyékoló bevonatok. Ahhoz azonban, hogy nagyobb léptékben lehessen ilyen megoldásokat kidolgozni, tovább kell csökkenteni a szénnanocsövek piaci árát.

A 2012-es ANTEC konferencián, amelyet a floridai Orlandoban tartottak, számos új kutatási eredményt mutattak be. A széllapát alkalmazásokban a nanocsövek nagyon ígéretesnek bizonyultak, de jelenleg magas áruk miatt nem komoly versenytársai a hagyományos szénszálaknak. A **Case Western Reserve University** kutatói a **Bayer MaterialScience** megbízásából először azt vizsgálták, hogy a hőre keményedő poliuretánok mennyire versenyképesek az epoxigyantákkal és vinilészterekkel kompozit alkalmazásokban. Ezt követte annak vizsgálata, hogy a szénnanocsövek mennyiben javítják a kompozit széllapátok fáradásállóságát, mert ez az egyik kritikus jellemző. A megvizsgált poliuretán fáradásállósága jobbnak bizonyult a mostanában használt epoxigyantákénál, és a szénnanocsövek alkalmazásával ez a tulajdonság még tovább javítható. *Az ideális megoldást a hibrid erősítőanyag (tehát üveg vagy szénszál és nanocső együttes alkalmazása) jelenti.* A CNT tartalmú kompozitok fáradási élettartama és ütésállósága nyolcszorosa volt a versenytársakénak. Ugyanakkor a CNT töltőanyag megnöveli a hőre keményedő mátrixgyanta térhálósodás előtti viszkozitását, ami megnehezíti az impregnálást. A CNT tartalom felső határa 0,4% körül van, ezért most vizsgálják annak a lehetőségét, hogy a nanocsöveket fátylak formájában használják bekeverés helyett az üvegszálak részleges helyettesítésére. A mechanikai tulajdon-

ságok javulása szab határt a nanocsövek alkalmazásának: a perkolációs küszöb felett ugyanis már nem javulnak, hanem romlanak bizonyos mechanikai jellemzők. A perkolációs küszöb értéke azonban megfelelő funkcionalizálással és diszpergálással kitolható. A vezetőképesség a perkolációs küszöb elérése után már nem nagyon változik, a hővezető képesség növekedése pedig egészében nem túl jelentős.

Ahhoz, hogy a szénnanocsöveket be lehessen dolgozni hőre keményedő (többnyire folyékony) gyantákba, mesterkeveréket kell készíteni belőlük, és a diszperzió mértékét fenn kell tartani, sőt növelni kell a gyantában szétoszlatás során. Hőre lágyuló polimerek esetében már kapni lehet olyan granulátum formájú mesterkeverékeket, amelyek diszpergált állapotban tartalmazzák a CNT adalékot, amelyet csak hozzá kell adni az alappolimerhez a feldolgozás során. A hőre keményedő gyantáknál a mesterkeverék nagy viszkozitású folyadék (paszta), amelyet szét kell oszlatni a kis viszkozitású gyantában. A felhasznált diszpergálószerek kiválasztásában segíthet pl. a centrifugás módszer. A fejlesztésekhez iparilag gyártott diszpergálószereket alkalmaznak, mert csak ezzel biztosítható az adott módszer léptéknövelése.

Az adott fejlesztésben a Bayer *Baytube* márkanevű termékeit használták. A korábban bevezetett *C150P* jelű termék felhasználhatósága annyiban korlátozott, hogy az egymásba gabalyodó nanocsövek csak töredezés után oszlathatók szét a polimermátrixban, így a hossz/átmérő arány csökken a kiinduláshoz képest. Az újabb *C70P* jelű anyag már kedvezőbb, mert kisebb a kiindulási sűrűsége és könnyebben szétoszlatható, mint a *C150P*. Elméletben a legkedvezőbb az egyfalú szénnanocsövek (SWCNT) alkalmazása lenne, de ezek rendkívül nehezen diszpergálhatók és drágák (akár 1000–2000 USD/g). A Bayer több, a szélturbinákhoz kapcsolódó területen (mátrixok, erősítő anyagok) is aktívan fejleszt, a szénnanocsövek mellett vizsgálják a grafének és a grafit erősítő tulajdonságainak alkalmazhatóságát is.

A felületkezelés fontossága

A houstoni **NanoRidge Materials** cég szerint is a CNT erősítés kritikus pontja a megfelelő diszpergálhatóság. Ennek hiányában ugyanis a tulajdonságok még romolhatnak is, nemhogy javulnának. A cég egyik fő célja a jó diszperzió elérése, de fontosnak tartják a szál/mátrix kapcsolatok kialakítását is, mert anélkül még jó diszperzió esetében sem javul lényegesen a szilárdság, hiszen nincs erőátadás a mátrix és az erősítőszál között. *A feldolgozók jó része nincs tisztában azzal, hogy a nanocsövek milyen erősen tapadnak egymáshoz, ezért a hagyományos diszpergálási módszerek, amelyek pl. korom esetében beválnak, nem túl sikeresek.* Ha egy SWCNT hat másikkal érintkezik, az olyan energiát jelent, amely 1000 C–C egyes kötés felbontásához elegendő, pedig nincs is köztük elsődleges kémiai kötés, csak *másodlagos van der Waals* erők.

A jól szétoszlatott, valóban erősítő hatású nanocsövek fő felhasználója a repülőgépipar és az űrhajózás lehetne – mind a katonai, mind a polgári repülésben. Ha a szénnanocsövet pl. üvegszállal vagy szénszállal erősített epoxigyantához akarják adni, a kapcsoláshoz fel lehet használni a jól ismert amin-epoxi reakciót. Ha ilyen csoportokat ültetnek a nanocső felületére, azzal nemcsak a diszperziót javítják (hiszen a

nanocsövek már nem tudnak egymáshoz simulni), hanem a nanocsövet szinte beépítik a mátrixba (integrált kompozit). A cég egyik fő fejlesztési területe a golyóálló páncélzat fejlesztése, ahol többnyire már létező, *Kevlar*, polietilén- vagy kerámiaalapú kompozitokba építik be a nanocsöveket. *A nanocsövek beépítése 10–20%-kal javította a golyóállóságot.* Az új kompozitok előnye, hogy nemcsak gyorsabb lövedékeket képesek megállítani, de hátoldaluk is kevésbé deformálódik a becsapódás során.

Újfajta többfalú szénnanocsövek

Az előbb említett fejlesztőcég egyik szénnanocsövet szállító partnere az Oklahomabeli **South West Nano Technologies**, amely *SMW200* és *SMW210* márkanéven speciális többfalú nanocsöveket dobott piacra, amelyek könnyebben diszpergálhatók és kisebb mennyiséget kell felhasználni belőlük adott hatás eléréséhez. A hibamentes nanocsövek előállításához a cég *CoMoCAT* elnevezésű CNT eljárását használja, amelyhez a 2008-ban épített 10 m magas reaktorát használja. A módszer egyik titka a magas hőmérsékleten is igen pontos (1 °C-on belüli) hőmérsékletszabályozás. A fluidágyas reaktorba szén-monoxidot vezetnek, amely reagál a fém-oxid katalizátorokkal, és átalakul szén-dioxiddá és szénné – amely nanocsövek formájában válik le. A kisebb hibatartalom azt jelenti, hogy az így előállított szénnanocsövek egyenesebbek, kevesebb bennük az elhajlás, elágazás, ezért kevesebb elég belőlük a perkoláció eléréséhez. A fejlesztés egyik útja lehet a szénnanocsövek kombinációja más vezető nanotöltőanyagokkal, pl. grafénnel vagy ezüst nanodrótokkal – ez ugyanis mindkét anyag előnyeit kihozhatná.

Mikor lépnek a nanokompozitok a tömegtermelés korszakába?

Az **European Plastics News** folyóirat által szervezett, nanokompozitokkal foglalkozó konferencia előadóit legjobban foglalkoztató kérdés az volt, hogy annyi vajúdás után mikor érik el a nanokompozitok a tömegtermelés fázisát? Annak ellenére, hogy a szénnanocsövekkel kapcsolatos nem publikált eredmények az 1950-es évekig, a publikáltak pedig az 1970-es évekig vezethetők vissza, *a nagy áttörés műszaki és gazdasági értelemben is várat magára. Ma az egyik legérdekesebb potenciális alkalmazási terület az úgynevezett intelligens anyagoké.* Ilyenek lehetnek pl. az intelligens szövetek és a bevonatok. A szénnanocsövek a szövetet alkotó szálakba is bevihetők. Az ilyen szövetekkel, a vezető tulajdonságot kihasználva, pl. észlelni lehet, ha egy egyedülálló idős ember elesik a lakásban. A jelenlegi felügyeleti rendszerek többnyire valamilyen beavatkozást várnak a megfigyelt személy részéről, pl. egy gomb megnyomását, de egy eszméletét vesztett személy erre sem képes.

A grafének fejlesztése is további előnyöket hozhat a felhasználók számára. A grafén különleges adalék, ez az elképzelhető legvékonyabb anyag (vastagsága a hajszálának százezred része), amely ugyanakkor meglehetősen merev (szilárdsága kétszázszorosa az acélának), ugyanakkor nagymértékben deformálható, mielőtt tönkremenne. Villamos és hővezető képessége rendkívüli, (egy rétegben) átlátszó, és síkjára

merőlegesen meggátolja a gázok áramlását. A nagyléptékű alkalmazásnak azonban mindmáig hatékony akadálya volt a magas ár.

Az EU 10 év alatt kb. 1 milliárd EUR-t kíván költeni a grafén kutatására és ipari bevezetésére. A grafén monorétegek izolálása 2004-ben sikerült Geim és Novoselov vezetésével Oroszországban, amiért 2010-ben Nobel díjat kaptak. A grafén, mint multifunckiós töltőanyag bizonyos értelemben egyesíti a rétegelt szilikátok és a szénnanocsövek előnyeit, és már igen kis mennyiségben javítja a polimermátrixok tulajdonságait. Jelenleg számos mechanikai, termikus és kémiai módszer áll rendelkezésre grafén előállítására grafitból vagy grafén-oxidból, valamint a grafén eloszlatására polimerekben, és mindegyiknek megvannak a maga előnyei és hátrányai. A szénnanocsövektől eltérően a grafének esetében nem kell tartani a spagettiszerű összetekeredéstől, itt inkább a rétegek egymáshoz tapadása okozhat gondot (nem teljes az exfoliáció). A nanocsövekhez hasonlóan a graféntípusok is előállíthatók úgy, hogy maradnak rajtuk a kémiai kötéshez, módosításhoz felhasználható funkciós csoportok (pl. hidroxil, epoxid, karboxil). A rétegek összetapadását felületaktív anyagokkal vagy polimeres keveréssel próbálják megakadályozni, sokszor még az előtt, hogy a grafén-oxidot visszaalakítanák grafénné.

A legnagyobb kihívást egy nagyléptékű gyártástechnológia kidolgozása jelenti. Jelenleg is beszerezhetők minták különböző forrásokból, de csillagászati áron. Az amerikai **Vorbeck** cég, amely a **BASF**-fel működik együtt, *Vor-x* néven tonnás nagyságrendben is képes grafént előállítani, tisztán és mesterkeverék formájában is. A grafén felhasználható nemcsak vezető műanyagkompozitok, hanem pl. vezető tinták készítésére is, amelyek olcsóbbak pl. az ezüst alapúaknál. Az amerikai **Cabot**, a világ legnagyobb koromgyártója ugyancsak kínál grafént.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Giordano, G.: Proper dispersion of nanofillers improves polymer durability = Plastics Engineering, 68. k, 8. sz. 2012. 30–34.
Osborne, J.: Looking for the killer nano app = European Polymer News, 39. k. 5. sz. 2012. p. 36.
Stokes, R.: Graphene developers seek routes out of the lab = European Plastics News, 39. k. 5. sz. 2012. p. 34–35.