Grafén és szénnanocső alapú műanyag kompozitok

A grafént – amely tulajdonképpen egy csupa szénatomból felépülő grafit monoréteg – 2004-ben azonosították, és 2010-ben Nobel-díjjal ismerték el izolálását. Azóta még kiterjedtebben kutatják tulajdonságait, kompozitokban való alkalmazását.

Tárgyszavak: grafén; szénnanocső; nanokompozit; mechanikai tulajdonságok; villamos tulajdonságok; grafit; félvezetőipar.

Mi a grafén és milyen tulajdonságai vannak?

A műanyagok módosításának bevált eszközei a keverés más műanyagokkal (ötvözetek vagy blendek), a töltés (izometrikus töltőanyag-részecskékkel) és az erősítés (szálas és egyéb anizotróp töltő-, ill. erősítőanyagokkal). Ennek segítségével viszonylag kis számú mátrixpolimerből kiindulva hatalmas számú, eltérő feldolgozási és felhasználási tulajdonságot mutató kompaundokat sikerült kifejleszteni. Az adalékok között az egyik legújabb a *grafén, amely tulajdonképpen egy csupa szénatomból felépülő grafit monoréteg.* Az anyag létezésének elvi lehetősége már régóta ismert, de csak 2004-ben azonosították, és *2010-ben adtak Nobel-díjat az izolálásáért.* A gyémánt, a grafit és a londsdaleit (a gyémánt egy hexagonális módosulata) már régen ismertek mint a szén allotrop módosulatai, de a grafén különleges tulajdonságai újabb érdeklődést váltottak ki – különösen azért, mert bevihető műanyagokba, és olcsó nyersanyagokból állítható elő. *A grafén árban és jellemzőiben is versenytársa a szénnanocsöveknek a műanyag kompozitokban, bevonatokban, szenzorokban stb.*

A grafén egyik legismertebb jellemzője a villamos vezetőképesség, azaz hogy az elektronok viszonylag kevés szóródással jutnak át rajta. Az elérhető elektronmozgékonyság 20 000 cm^2/Vs nagyságrendű, ami egy nagyságrenddel nagyobb, mint amelyet a Si-tranzisztorokban el lehet érni – jobb mintakészítéssel valószínűleg még további 25%-os növekedés is elérhető. Az majd csak a jövőben derül ki, hogy problémát jelent-e a tiltott sáv hiánya, és a tiszta (szennyeződésmentes) grafén nagyléptékű előállítása. *Mindenestre nem lehetetlen, hogy a jövőben a grafén átveszi a szilícium helyét a félvezetőiparban.* A grafén vezetőképessége nagyobb a rézénél, miközben sűrűsége annak csupán negyede.

A nanokompozitokban való alkalmazhatóság is a grafén egyedi jellemzőinek köszönhető. *Kiszámították, hogy a hibamentes grafén szilárdsága nagyobb, mint bármilyen ismert anyagé.* Atomerő-mikroszkóppal vizsgálva a grafén monoréteg törőszilárdsága 1770 nN-nak bizonyult. Az anyag nagy (kb. 25%-os) deformációt képes elviselni.

Ennek alapján a hibátlan monoréteg számított szilárdsága 42 N/m, modulusa 1 TPa. Az egyetlen atom vastagságú monoréteg képes meggátolni standard gázok (akár hélium) szivárgását is, ami elvben lehetővé teszi grafénfallal rendelkező mikrotartályok készítését. A grafénnek nemcsak a villamos, hanem a hővezető képessége is nagyobb a rézénél, vagyis segíthet a hő elvezetésében. Egy grafénmembránon kb. 600 W/mK hővezető képességet mértek. Nagy fajlagos felülete miatt (a számított érték 2000 m^2/g nagyságrendű, ami összemérhető a szénnanocsövek 1000–1500 m^2/g értékével) a grafén energiatárolási alkalmazásokban is számításba jön. Kémiailag módosított grafénekkel ultrakondenzátrokat lehet készíteni. Az a tény, hogy a grafének sokkal kevesebb fémszennyeződést tartalmaznak, mint a szénnanocsövek, nagy előnyt jelent pl. megbízható szenzorok készítésénél. Alakja és szerkezete miatt a grafén feltehetőleg kevesebb toxicitási kockázatot is jelent, mint a szénnanocsövek – de ezt még vizsgálják.

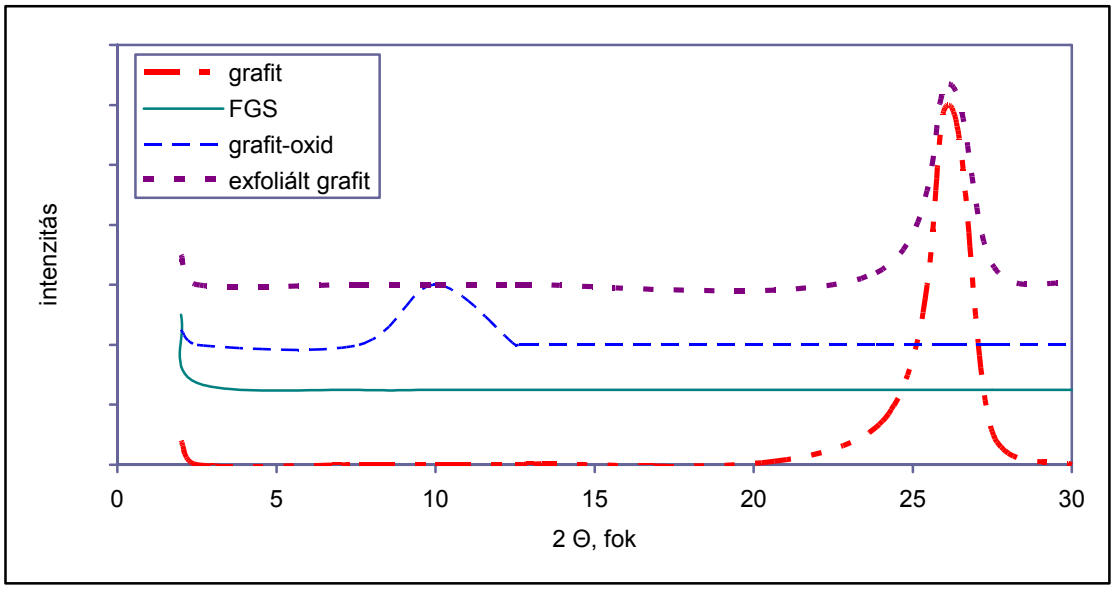
Az ígéretek nagyok, most már a technológián a sor, hogy megmutassa, mennyi valósítható meg belőlük. *A graféntermelés a laboratóriumi léptékről évi 10 tonna körülire nőtt és egy-két éven belül eléri a 100 tonnás nagyságrendet.* A kérdés itt is az, mint a nanoagyag vagy a szénnanocsövek esetében, hogy a nagy fajlagos felület miatt fennálló erős kölcsönhatásokat hogyan lehet felbontani a grafén lemezkék között, és miként lehet azokat egyenletesen eloszlatni a műanyagmátrixban.

A grafén előállítása grafitból

A műszaki irodalom számos módszert ír le a grafén előállítására. Ezek egyike a grafit exfoliációja szuperkritikus szén-dioxid segítségével, de léteznek olyan módszerek is, amelyekben nanocsöveket nyitnak fel grafénlemezekékké, vagy mikromechanikai hasítással állítják elő azokat grafitból. Az utóbbi jelenleg nem alkalmas nagyüzemi termelésre. A szenzorokhoz, ultrakondenzátorokhoz, átlátszó elektródok előállításához jelenleg kolloid diszperziókat használnak, amelyek kémiailag módosított grafénekből vagy erősen redukált grafén-oxidból készülnek. Ez utóbbiak nem tekinthetők teljesen hibamentesnek, a félvezető-fizika értelmében „szennyezettek”. A hibák lehetnek topológiai vagy kémiai jellegűek. A különböző módszerek eltérő tisztaságú és eltérő hibákat tartalmazó graféneket szolgáltatnak. Ilyen „szennyezett” graféneket könnyebb előállítani, és a módszerek léptéknövelése is könnyebben elvégezhető – de sajnos ezek elveszítik vonzó villamos jellemzőiket. Másik oldalról viszont a kémiai hibák potenciális kapcsolódási helyeket is jelentenek a polimermolekulák felé. Az előállítási technológiát tehát a kívánt alkalmazásnak megfelelően kell megválasztani.

A grafén tulajdonképpen a grafit egyetlen, csupa sp^2 állapotú szénatomból álló rétege, amely (a grafithoz hasonlóan) sok érdekes tulajdonságot mutat. A grafit a körülményektől függően viselkedhet oxidáló- és redukálószerként is, képes rétegei közé különféle anyagokat befogadni (interkaláció), aminek alapja az, hogy a grafénrétegek elektrondonorként és elektronakceptorként is képesek viselkedni – anélkül, hogy elveszítenék planaritásukat. Az interkaláció hatására a grafénrétegek közti távolság nő, a van der Waals kölcsönhatás erőssége csökken. Ez a felismerés vezetett a *különálló*

grafénrétegek előállításának egyik technikájához: a kémiai exfoliációhoz. Ennek lényege az, hogy a grafitot erős oxidálószerrel oxidálják grafit-oxiddá, amely számos, különböző oxigéntartalmú csoportot tartalmaz (hidroxil, karbonil, karboxil, epoxi stb.). Ennek alapvető kémiai módszerei 100–150 éve ismertek. A poláris csoportok miatt a grafit hidrofillé válik, légnedvesség hatására duzzad (a rétegek közti távolság reverzibilisen 0,6 nm-ről 1,2 nm-re nő), és könnyen diszpergálható vízben. Ha a reaktív csoportokat pl. szerves izocianátokkal lekötik, az így kapott kémiailag módosított grafén-oxid jól diszpergálható olyan poláris aprotikus oldószerekben, mint a DMF (dimetil-formamid). Ez a diszperzió már egyesíthető olyan poláris polimerekkel, amelyek ugyancsak oldódnak vagy diszpergálhatók poláris aprotikus oldószerekben. Az így módosított grafén azonban elveszti vezetőképességét, amit hőkezeléssel és/vagy kémiai redukcióval részben helyre lehet állítani. A helyreállás azonban soha nem teljes, annak mértékét a vezetőképességgel lehet követni. A redukció hatására azonban ismét csökken a diszpergálhatóság. Ezen funkcionalizálással és elektrosztatikus stabilizálással lehet javítani. Ez a témakör még mindig igen aktívan kutatott terület, ami sok meglepetést hozhat.



1. ábra A grafit, a funkcionalizált nanografén réteg (FGS), a grafit-oxid (GO) és az exfoliált grafit (EG) röntgendiffrakciós felvételeinek sematikus rajza

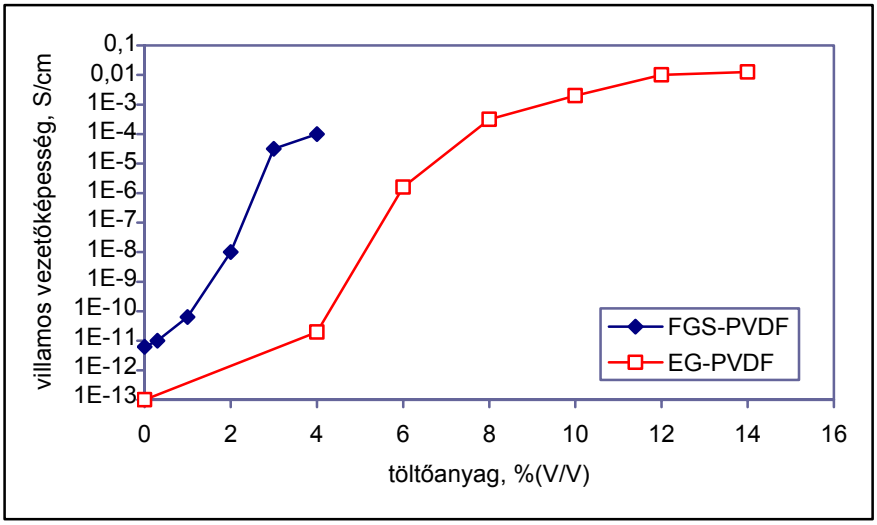
A grafén előállításának másik módszere a grafit-oxid (GO) termikus expanziója. Az ilyen módszerrel exfoliált graféneket funkcionalizált graféntrétegeknek (FGS) nevezik. Ezek tipikusan 2–3 graféntréteget tartalmaznak. Az interkaláció ill. az exfoliáció által okozott rétegtávolság-változást a nanoagyaghoz hasonlóan röntgendiffrakcióval (XRD) és transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) lehet követni. Annak ellenére, hogy itt a síkszerkezet is torzul, az FGS még jelentős vezetőképességet mutat. Meg

kell jegyezni azonban, hogy az expandált grafit (EG) és a féregszerű exfoliált grafit (WEG) nem teljen exfoliáltak, amit a röntgendiffrakciós görbén levő kisebb intenzitású és kisebb szögtartomány felé eltolódó csúcs világosan mutat *(1. ábra)*. A teljesen exfoliált grafénből ez ugyanis hiányzik. A tömbgrafit kémiai exfoliációjára vonatkozó próbálkozások azt mutatták, hogy az, hogy a végtermék hány elemi rétegből áll, attól is függ, hogy milyen a kiindulási grafit kristályossága és a rétegek oldalirányú mérete. Úgy tűnik, hogy mesterséges grafitból kiindulva is lehet egyrétegű grafént előállítani. A hőkezelés hőfoka és időtartama is befolyásolja a termék szerkezetét. Az interkalált grafit hősokk-kezelését többnyire valamilyen mechanikai kezelés is követi. A grafén általában 1–10 rétegnyi vastagságú „paklik" formájában képződik, és a 10-rétegű változat elektronszerkezete már inkább a tömbgrafitéra hasonlít, nem a grafén monorétegére.

Grafénalapú nanokompozitok

A grafit olcsó, a természetben széles körben előforduló alapanyag. A grafit töltőanyagként való használata, erősítő és villamos vezetőképességet kölcsönző tulajdonságai régóta jól ismertek, a problémát a nanotöltőanyagként való alkalmazás jelenti. Az expandált grafit alkoholos szuszpenzióban történő ultrahangos exfoliációja viszonylag régen ismert, és próbálkoztak metil-metakrilát in situ polimerizációjával is. A grafén előállításának és tulajdonságainak jobb megértése fokozatosan használhatóbb kompozitok előállításához vezetett. A grafénrétegek száma mellett fontos azok fajlagos felülete, alakja is. Az úgynevezett alakfaktor vagy nyúlánkság (a lemezátmérő és a vastagság hányadosa) döntő jelentőségű a villamos és a mechanikai tulajdonságok szempontjából is. A grafén diszpergálhatósága szempontjából jelentős akadályt jelent nemcsak az agglomerációs hajlam, hanem a grafén kis felületi energiája is (46,7 mJ/m^2). Az oxidált vagy funkcionalizált grafének (GO) felületi energiája nagyobb (62,1 mJ/m^2), ami ugyan javítja a diszpergálhatóságot, de csökkenti a vezetőképességet. Ipari alkalmazásokban az in situ polimerizációnak kisebb a jelentősége, az oldószeres és még inkább az ömledékalapú módszerek jóval ígéretesebbek. A diszpergálhatóság érdekében (pl. izocianáttal) funkcionalizált grafén-oxidot utólag vegyszeresen (pl. dimetil-hidrazinnal) redukálva helyre lehet állítani a villamos vezetőképességet anélkül, hogy romlana a diszpergáltság mértéke. Ilyen módon előállított polisztirolalapú kompozitban 0,1 %(V/V) körüli perkolációs küszöböt figyeltek meg, ami kb. egyharmada volt a más, lemez alakú töltőanyagot tartalmazó rendszerekben megfigyelt értéknek. Jól diszpergált PMMA alapú kompozitok esetében a szénnanocsövekével összemérhető mechanikai értékeket találtak, amit a funkcionalizálással és a „gyűrődött" lemezszerkezettel hoztak összefüggésbe. 0,1 %(V/V) FGS tartalmú PMMA kompozitokban 30%-os (!) növekedést észleltek a Young modulus értékében, 1 %(V/V) graféntartalomnál pedig 80%-os növekedést a mátrixpolimerhez hasonlítva. A második esetben azonban a szilárdságnövekedés jóval szerényebb, mintegy 20%-os mértékű. Egyszerű grafitot vagy expandált grafitot tartalmazó PMMA kompozitoknál a javulás jóval kevésbé impozáns, mint az exfoliált grafit esetében.

PVDF mátrixban az FGS 2%-os, az EG pedig 5%-os perkolációs küszöböt mutatott *(2. ábra)*, ami az eltérő alaktényezővel hozható összefüggésbe. Az FGS-PVDF kompozitokban negatív hőmérsékleti koefficienst figyeltek meg (azaz az ellenállás csökkent a hőmérséklettel), az EG-PVDF kompozitokban pedig pozitívat. Ugyancsak oldatban feldolgozható funkcionalizált grafénnel készültek politiofén és epoxi kompozitok. A legjobb eloszlást (a legnagyobb modulust) a nyíró eloszlatás biztosította. A mechanikai jellemzők és a villamos vezetőképesség között kompromisszumot kellett kötni, ezért kovalens kötést alakítottak ki az epoxigyanta és a grafén között, aminek hatására öt nagyságrenddel nőtt a vezetőképesség, 30%-kal javult a szilárdság és 50%-kal a merevség a tiszta gyantához képest.



2. ábra Funckionalizált grafént (FGS)
és exfoliált grafént (EG) tartalmazó PVDF kompozitok villamos vezetőképessége
a töltőanyag-tartalom függvényében

0,1 %(V/V) szénnanocsövet (SWNT és MWNT), ill. grafént tartalmazó epoxi nanokompozitokat összehasonlítva kiderült, hogy a grafénalapú kompozitoknak nemcsak a mechanikai jellemzői voltak jobbak, hanem a fáradásállósága is. Ezt a nagyobb fajlagos felülettel és a mechanikai összekapcsolódással magyarázták. Raman spektroszkópiát használva grafén monorétegek és PMMA, ill. epoxigyanta közti kapcsolatot vizsgálva kimutatták, hogy a polimer és a grafén közti kapcsolat kb. 2,3 MPa nyirófeszültségnél szakad meg. Ha nincs kémiai kapcsolat a grafén és a polimermátrix között, hidrogénhidakkal lehet javítani a határfelületi szilárdságot. Így pl. poli(vinil-alkohol)/grafén kompozitok esetében 0,7 %(V/V) GO hozzáadásával 76%-kal nőtt a szakítószilárdság és 62%-kal a modulus. A hidrogénhidas kölcsönhatás más kompozitokban is segít javítani a jellemzőket (pl. kitozán vagy poliuretán/GO kompozitokban).

Egy másik esetben funkcionalizált grafénlemezkéket (FGS) próbáltak szétoszlatni hőre lágyuló poliuretánban (TPU) háromféle módszerrel: oldószeres, ömledékes és közvetlen polimerizációs eljárással, amelyek közül az oldószeres bizonyult a leghatékonyabbnak. Más esetekben pl. PP, PET, HIPS, ABS, PC alapú kompozitoknál az ömledékkompaundálás is kielégítőnek bizonyult, a mechanikai és villamos tulajdonságokon túl javult az égésgátlás és csökkent a gázpermeabilitás is. A termikusan redukált grafén-oxid (TrGO) kis sűrűsége miatt használják az ún. előkeverék (premix) technikát is, amelyet egy második lépésben „hígítanak" fel a végső koncentrációra tiszta polimerrel. A PE-HD esetében kimutatták, hogy a felületaktív anyagokkal való kezelés javít a diszperziós állapoton és a mechanikai jellemzőkön. Grafén/PE-LLD kompozitoknál azt figyelték meg, hogy a grafén paraffinnal való előzetes bevonása ugyancsak drámaian csökkenti a perkolációs küszöböt. Hasonló összetételű PE-HD/grafén és PE-HD/korom kompozitokban a grafénalapúak nemcsak kisebb perkolációs küszöböt mutattak, de jobb volt az ömledékfolyásuk is.

Készült egy összehasonlító vizsgálat *ömledékkompaundálással* előállított GNP (grafit nanolemezke)/PE-HD, CB (korom)/PE-HD, CF (szénszál)/PE-HD és GF (üvegszál)/PE-HD kompozitokról, amelyből az derült ki, hogy a *grafénerősítésű rendszerek hajlítómerevsége és szilárdsága azonos térfogattörtnél alig kisebb, mint az azonos CF kompozitoké és megegyezik a CB és a GF kompozitokéval. A grafénalapú rendszerek ütésállósága viszont szignifikánsan nagyobb volt az összes többinél.*

A grafénalapú kompozitok alkalmazási lehetőségei

A grafén előnyét a szénnanocsövekkel szemben az alapanyag olcsósága jelenti. A lehetséges alkalmazások között szerepel a lézermódus-záróló, termikus és bipoláris lemezek (üzemanyagcellákban), energiatárolás, szenzorok, gázzáró ragasztók stb. A lézeres alkalmazás a gyors és hullámhossztól független elnyelésen alapul, és ez felhasználható fényvezérelt aktuátorok (beavatkozó szervek) készítésénél is. A grafénalapú kompozitok felhasználhatók elektromágneses sugárelnyelőként, de termikus hőátadó felületek anyagaként is. A 200 S/cm fölötti térfogati vezetőképesség alkalmassá teszi ezeket az anyagokat üzemanyagcellák bipoláris lemezeinek gyártására is, de felhasználhatók polimerelektrolit membrán alapú üzemanyagcellák katalizátorhordozó anyagaként is. Biopolimerekkel (pl. kitinalapú polimerekkel) kombinálva a grafén felhasználható glükóz bioszenzorok gyártásához. Különböző elasztomerekkel kombinálva gázzáró membránok készíthetők belőle. Grafénalapú vezető nyomdafestékek olcsóbb alternatívát kínálhatnak pl. RFID antennák gyártásához. Az autóiparban felhasználható sztatikus disszipációra (az üzemanyag-robbanás veszélyének csökkentésére), az autóabroncsok hőleadásának javítására, elektrosztatikus festéssel bevonható alkatrészek (pl. lökhárítóelemek) gyártására. Egyre több cég alakult grafén kísérleti (és később nagyipari) gyártására, és *a nanoanyagokat kínáló cégek közül egyre többen veszik fel kínálatukba a grafént is.* A mérettől, szerkezettől, tisztaságtól, mennyiségtől függően a grafén ára 0,25 és 2000 USD/g között változhat. A piackutatások szerint a 2008-as alig 200 ezer USD értékű eladások 2015-re évi kb. 60 millió USD-ra nőhetnek.

Szénnanocsövek egyidejű bekeverése, feldolgozása

A szénnanocsövek használata nagy figyelmet kíván a keverő-adagoló berendezések kiválasztásánál, mert már 1% bekeverési aránynál is jelentősen növelik a gyanta viszkozitását. Különösen nehéz ez gyorsan kötő, kétkomponensű hőre keményedő gyantáknál. A **Tartler** cég *Nodopur VS* berendezése 0,01–0,5 %(V/V) CNT bekeverésére képes. A keverékeket elsősorban a gépkocsigyártásban és repülőgépgyártásban használják. Ez azzal magyarázható, hogy a szénnanocsövek felhasználásával jelentős tömegcsökkentés érhető el, ami ezekben az iparágakban kulcsfontosságú.

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

Mukhopadhyay, P.; Gupta, R. K.: Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites = Plastics Engineering, 67. k. 1. sz. 2011. p. 32–42.
Verarbeitung von Harzen und Carbon Nanotubes in einem Schritt = www.maschinenmarkt.vogel.de

EU-projekt a biopolimer csomagolások elterjesztésére

Az EU *Eranet Cornet Biopackaging* néven indított kutatás-fejlesztési témája elsősorban a kis- és középvállalatokat kívánja segíteni a biopolimerbázisú csomagolási technológiák tapasztalatainak megszerzésében. A projektben osztrák, német, francia, belga, lengyel és szlovén szervezetek vesznek részt.

A német **Deutsches Kunststoff Institut** (Darmstadt) a kereskedelemben kapható PLA típusokat vizsgálta. Megállapították, hogy a különböző típusok jelentős mértékben különböznek egymástól, pl. némelyik akár 300 ˚C-on feldolgozható degradáció nélkül, míg mások ennél jóval alacsonyabb hőmérsékleten már elszíneződnek. A különbséget valószínűleg a kétféle tejsavmonomer (D és L módosulat) arányában mutatkozó eltérések okozzák. Célul tűzték ki a PLA hőállóságának, keménységének növelését és áteresztőképességének csökkentését.

A projekt keretében vizsgálták a PLA feldolgozhatóságát is. A belga **VKC Vlaams Kunststoff Centrum** fröccsöntési kísérletek során az adagolási sebesség függvényében a torlónyomást vizsgálta. Az osztrák **Schorm** cég sikeresen fröccsöntött PLA söröskorsókat, megjelenésükben teljesen az üveghez hasonlókat. A **Greiner Packaging** tapasztalatai negatívak voltak a PLA joghurtospoharak fröccsöntésénél. A műszaki problémákon túl a magas ár is akadályozná ezen a területen a PLA alkalmazását. A belga **Celabor** cégnél hőformázható lemezeket gyártottak, egyes típusok hegeszthetőségével volt probléma. Az osztrák **Naku** 0,5 l-es palackokat fúvott, ahol a palack megfelelő kupakkal való ellátása okozott problémát. Az 1,5 l űrtartalmú palackoknál pedig már a fúvás is nehézségekbe ütközött.

A PLA elterjedését nehezíti továbbá, hogy a PLA hulladékának – akár a feldolgozási hulladéknak – az újrafeldolgozhatósága sincs még kellően tisztázva.

EU projects on PLA packaging = European Plastics News, 38. k. 1 sz. 2011. p. 13. O. S.