

Szénnanocsövek: gyakorlati alkalmazások és érdekeségek

A szénnanocsövek és -nanoszálak alkalmazási lehetőségeit a műanyagiparban intenzíven kutatják. Ennek eredményeként egyre több cég lép be a piacra gyártóként, feldolgozóként vagy alkalmazóként. A szereplők abban bíznak, hogy a szénnanocsövek és -szálak ára tovább fog csökkenni, ami az alkalmazhatóságuk korlátait mérsékelni fogja.

Tárgyszavak: szénnanocső; szénnanoszál; nanoanyag; vezetőképesség; műszaki műanyagok; kompozitok; piaci adatok; árak.

Piaci bevezetés – az ár függvényében

A szénelapú vezető nanoméretű töltőanyagok (szénnanocsövek és -nanoszálak) piaci alkalmazásának komoly akadályát jelenti a rendkívül magas ár és a szűkös kínálat – de mindkét probléma területén haladás történt a megoldás irányába. A piaci alkalmazás még a szénnanocsöveknél sokkal olcsóbb nanoanyagok esetében is lassúbb volt annál, mint amelyet a szakértők vártak. A *nanoanyagok* elsősorban szerkezeti erősítőanyagokként és diffúziógátló adalékként jönnek számításba, a *nanocsövek* viszont erősítőanyagként, valamint villamos és hővezető képességet javító adalékként. A legnagyobb erőfeszítéseket jelenleg a *többszálú nanocsövek (MWNT)* műanyagokban történő alkalmazására fordítják, amelyek kb. 15 réteget tartalmaznak és szerkezeti emelvényként az ún. szén nanoszálakra (CNF). Az *egyrétegű szénnanocsövek (SWNT)*, amelyek mindössze egyetlen szénrétegből állnak, szerkezeti izgalmasabbak, de magas árak miatt sokkal távolabb állnak a kereskedelmi alkalmazásoktól. Az SWNT-k ára 50–100-szor nagyobb, mint az MWNT vagy a CNF típusoké. Ahogy az igény és a termelőkapacitás nő, úgy csökken az ár, és az ördögi kört megszakítva fokozatosan nőni fog a felhasználás.

Ami a szén nanocsöveket illeti, a gőzfázisból növesztett szerkezetek tulajdonképpen henger formában feltekeredett grafit (ún. grafén) rétegek, amelyeket végükön gömbsüveghez hasonló félfullerén szerkezetek zárnak le. (A fullerén 60–70 szénatomból álló, alakilag a focilabdához hasonló szénváltozat.) Az elemi szálak az átmérőhöz képest igen hosszúak (a tipikus L/D arány 1000 körül van), merevek, és egymásba gabalyodottak. Vannak olyan előállítási módok is, ahol a szálak szálkötegekké állnak össze, majd ezek a szálkötegek alkotnak egy vattaszerű halmazt.

Az SWNT átmérője 1–2 nm, az MWNT külső átmérője 8–12 nm. Hosszuk többnyire 10 és 100 µm között változik. Az SWNT-k szakítószilárdsága 10–50-szer na-

gyobb, mint a rozsdamentes acélé (20–100 GPa a 2 GPa helyett), hővezető képességük ötször nagyobb a rézénél. Műanyagokhoz adva legalább egy nagyságrenddel kisebb koncentrációban növelik annak villamos és hővezető képességét, mint a fém- és a komadalékok. A kompaundálók azonban azt is tudják, hogy ezeket az elképesztő jellemzőket nagyon nehéz átvinni a műanyagkompozitokra. Ez több jelenséggel hozható kapcsolatba. Egyrészt a vezetőképességet (különösen a hővezető képességet) legalább olyan mértékben befolyásolja a nanocsövek közti kontaktus minősége, mint a nanocsövek saját vezetőképessége, másrészt – ami a mechanikai erősítés lehetőségét illeti – a nanocsövek és a mátrix között igen gyenge a kapcsolat, és a nanocsövek rendkívül hajlamosak az aggregációra a diszpergált állapot helyett (vagyis inkább egymáshoz vonzódnak, mint a mátrixanyaghoz). A diszpergálást elősegítő módszerek és adalékok (felületi funkciók kialakítása, kompatibilizálószerkezetek, felületaktív anyagok) viszont sokszor épp hogy rontják a villamos jellemzőket, adott esetben a mechanikaiakat is. Ennek az oka vagy az, hogy az aktív csoportok bevitele megszakítja a grafénrétegek folyamatos konjugációját, vagy az, hogy a diszperziós segédanyagok megszüntetik a villamos kontaktust a nanocsövek között. Mindennek következtében eddig nem sikerült olyan nanocsővel erősített kompozitokat előállítani, amelyek felvették volna a versenyt a hagyományos üvegszálalás vagy szénszálalás kompozitokkal. A szénnanoszálalás annyiban különbözik a hagyományos MWNT szerkezetektől, hogy bennük a grafénrétegek a szál tengelyével mintegy 25°-os szöget zárnak be, tehát inkább egymásba csúszott kúp-részletekről vagy egy feltekereselt lapról lehet beszélni. Ez hozza létre a jellegzetes „halszálkás” szerkezetet az elektronmikroszkópos felvételeken. A nanoszálalás legkülső rétege egy amorf szénréteg, amely pl. a funkcionálisálásnál előnyt jelent.

Szénalapanyagú nanocsöveket gyártók és kapacitásaik

Tekintettel arra, hogy az egyik első technológiafejlesztő és termelő, a **Hyperion Catalysis** cég szén nanocsövekre vonatkozó szabadalma lejárt, sokan próbálkoznak azzal, hogy belépjenek erre a sokat ígérő piacra. A Hyperion saját termelőkapacitását (amelynek nagyságát pontosan nem közlik) kereskedelmi léptékre növelte, és szénnanoszövek mellett gyantába bedolgozott mesterkeverékeket is kínál. A **Bayer MaterialsScience** tavaly jelentette be, hogy *Baytubes* néven nagy léptékben MWNT-t állít elő, amelyet elsősorban az elektrosztatikusan szórható műanyag formadarabok és antisztatikus csomagolóanyagok előállításához kínál az elektronika számára, esetleg elektromágneses árnyékoláshoz személyi számítógépek, mobiltelefonok és egyéb eszközök számára. A Bayer a termelőüzem kapacitását 30 t/évről 60 t/évre növelte, a következő években 200 t/év, 2011–2012-ben pedig a valóban ipari méretű 3000 tonnás értéket szeretnék elérni.

A francia **Arkema Graphistrength** néven hozta piacra saját MWNT termékeit, amelyeket egyelőre egy 10 t/éves kapacitású kísérleti üzemben gyártanak. Ők 2010–2011-ben kívánják áttérni az évi néhány 100 tonnás nagyságrendre. A belga **Nanocyl** cég 5 t/év kapacitású kísérleti üzemet működtet, de hamarosan megnyit egy 35 t/év

kapacitású félüzemet. A kereslet azonban úgy nő, hogy hamarosan újabb léptéknövelésen gondolkoznak.

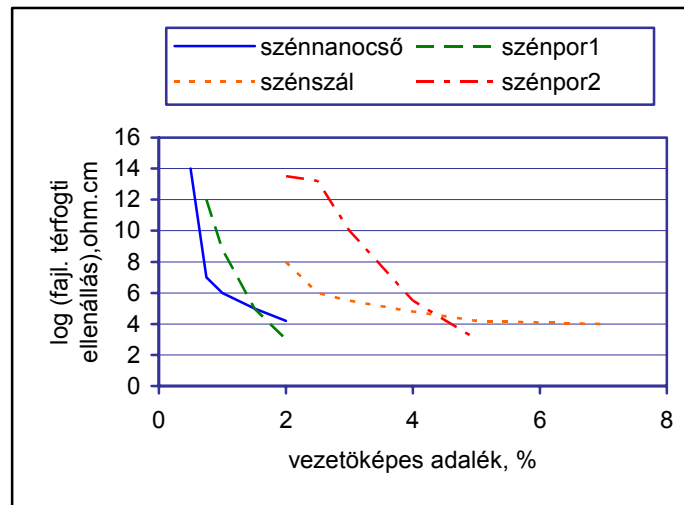
Az amerikai **Pyrograf Products** 2009-re 100 t/évre akarja növelni jelenlegi 25 t/éves kapacitását, 2012-re pedig 500 t/évre. Vannak olyan új jelentkezők is, akikről eddig nem lehetett hallani. A San Diegó-i **Ahwahnee Inc.** állítólag olyan gazdaságos technológiát fejlesztett ki, hogy most erősített és vezető kompozitok alkalmazásához keres partnereket. Egy dél-korai cég, a **Carbon Nanomaterial Technology** ugyancsak Amerikában keres partnereket technológiájához, amely állítólag a jelenlegi technológiák költségének mindössze 20–30%-át teszi ki. Az ugyancsak dél-koreai **Iljin Nanotech** viszonylag olcsón kínálja SWNT és MWNT termékeit. A japán **Showa Denka** cég 2008-ban tervezi 40 t/év gyártókapacitásának több mint duplájára emelését, és Amerikában CNF és MWNT termékeket vezetett be. Van még számos további kisebb cég, akikről csak a későbbi verseny és az összeolvadások folyamán fog kiderülni, hogy versenyképesek-e.

Csökkenő árak

A fentiek fényében nem csoda, hogy az árak, ha lassan is, de csökkenőben vannak. A **Nanocyl** MWNT árai pl. 2006-ban 40%-kal csökkentek, 200 USD/kg alá a korábbi 275 USD/kg értékről. Az **Arkema** képviselője szerint a 6 évvel ezelőtti árakhoz képest a mostani árak felükre-harmadukra csökkentek, jelenleg kb. 300 USD/kg körül vannak. A **Zywex** cég stratégiai szövetséget kötött az Arkema-val, és ugyancsak kínál mesterkeverékeket *Nanosolve* néven. A **Hyperion Catalysis** 100 USD/kg körüli áron kínálja *Fibril* nevű MWNT mesterkeverékeit – attól függően, hogy milyen drága az alapanyag és milyen nehéz a kompaundálás. A **Pyrograf Products** cég *Pyrograf II* nevű nanoszén-szálainak az ára 200–300 USD/kg. Úgy néz ki, hogy az MWNT és a szénnanoszálak termelékenysége megnövelhető olyan szintre, mint amivel ma a kormokat gyártják, és ez jelentős árcsökkenést hozhat. A 100–120 USD/kg ár már a nem túlságosan távoli jövőben is beállhat. A **Premix Thermoplastics** kompaundáló cég szénnanoszálakkal, MWNT, ill. SWNT szén-szálakkal készült mesterkeverékei jelenleg 200, 500 és 1000 USD/kg körüli árakon kaphatók. Az SWNT szén-szálakat még egy ideig csak rendkívül különleges helyeken (pl. az űriparban) használhatják, ahol az anyagár másodlagos a tulajdonságokhoz képest, hiszen ott nem ritkán olyan anyagokat használnak, amelyekből 1 gramm 500–600 USD-be kerül. Ahhoz, hogy nagyobb volumenű gyakorlati alkalmazásokról beszélhessünk, a *kész kompaundok ára nem lehet magasabb 5–50 USD/kg-nál.*

A legfontosabb gyakorlati alkalmazás természetesen a *műanyagok vezetőképessé tétele*, azon belül is az ún. sztatikusan disszipatív rendszerek kialakítása, ami pl. az üzemanyag-továbbító rendszereknél életbevágóan fontos. A **Hyperion** MWCNT szálaikat bevitték különböző mátrixokba (poliamid 12, acetál, fluorpolimer, fluoelasztomer, PPS stb.), és pl. a PA12 kompozitokat az USA autóiipara kiterjedten használja. A csatlakozásoknál ugyancsak vezető fluorelasztomer O-gyűrűket használnak a folyamatos vezetőképesség biztosítása érdekében. Az üzemanyag-szivattyúkban és a hozzá tartozó

szűrőkben acetál vagy PA12 alapú nanocsöves kompozitokat használnak. Ezekben az alkalmazásokban 5 %(m/m)-nál kevesebb nanocsőre van szükség, ami fele-harmada a vezetőképes korom mennyiségének (1. ábra).



1. ábra A fajlagos térfogati ellenállás változása különböző vezetőképes adalékok hatására Lexan polikarbonát kompaundokban

Nagy előrelépést jelentett a szénnanocsövek használatának bevezetése az *elektrosztatikusan festhető autókarosszéria-elemek* gyártásába. Ezeknek az elemeknek megfelelő mértékben vezetőnek kell lenniük ahhoz, hogy földelhetők legyenek, ugyanakkor nem lehetnek ridegek alacsony hőmérsékleten. Vezető korom hozzáadására egy polimer szakadási nyúlása az eredeti érték 3–4%-ára csökken, szén nanocsövekkel vezetővé tett rendszereknél viszont csak 50%-ára, és ez utóbbi már megfelelő érték a szívósság szempontjából. A szénnanocsövek mérete és mennyisége olyan kicsi, hogy az autóiparban megkívánt „A” felületminőség” sem kerül veszélybe. Jelenleg két olyan cég is van, amely ilyen célra kínál nanocsöves kompozitokat: a **GE Plastics** PPO (Noryl)/poliamid alapon, a **Lanxess** pedig poliamid (Triax)/ABS alapon. Nagy értékű műszaki műanyagokból (PEEK, PEI, PC) készült kompozit elemeket használnak pl. elektronikai gyártásban, nagy tisztaságú környezetben. A tisztaság szempontjából a nanocsövek nagy előnyben vannak az őrlt szénszálakkal szemben, és sokkal egyenletesebb a kompozitok vezetőképesége is. A műanyagok mechanikai erősítését viszont még nem sikerült megoldani a szénnanocsövekkel: a modulus csak 15–20%-kal nőtt a várható 100–200%-os emelkedés helyett. Az ok a gyenge határfelületi adhézió a nanocsövek és a mátrix között.

Szélesedő alkalmazási terület

A **Nanocyl** cég becslése szerint az antistatikus alkalmazás kb. 50–50%-ban oszlik meg az autóipar és az elektronika között. Ugyanez a cég kifejlesztett egy kettős falú

szénnanocsövet is, amelynek gyártástechnológiája az MWNT-re, tulajdonságai azonban inkább az SWNT-re emlékeztetnek. Ha pedig ez így van, akkor nagy reményeket lehet fűzni hozzá a mechanikai jellemzők javítása területén is. Egy kísérlet során 50–60 % (m/m) szénszálat tartalmazó epoxigyantához 0,5% kettős falú nanocsövet adtak, aminek hatására a modulus és a szilárdság 10–15%-kal, az interlamináris (rétegek közötti) nyírószilárdság pedig 25–30%-kal javult. A vizsgálatok arra is rámutattak, hogy az MWNT-k azon túl, hogy növelik a villamos és hővezető képességet, pozitív hatással vannak a halogénmentes égésgátlókra, és az olcsóbb nanoanyagokkal kombinálva is jelentős égésgátló hatást fejtenek ki.

Az **Arkema** a **Zyvex Corporation**-nel fogott össze: együtt gyártják a *Nanosolve* márkanevű, koncentrált MWNT-töltésű termékeket. A megoldás kulcsa a *Zyvex Kentera* nevű technológiája, amely egyik oldalon „beburkolja” a nanocsöveket, másik oldalon viszont kapcsolódik a mátrixgyantához. A kezelés hatására a nanocsökök felbomlanak, ami jobb diszperziót eredményez a mátrixban. A *Zyvex* főként hőre keményedő gyantákkal, epoxi- és poliuretángyantákkal foglalkozott, amelyeket pl. golfütők nyelének és fejének gyártásához használtak fel. Az epoxi prepregekhez 0,5–1,5% *Nanosolve* adalékot adnak, és így is jelentős javulást érnek el. A másik jelentős alkalmazási terület a repülőgépgyártás és az űripar. Folytak kísérletek hőre lágyuló műanyagokkal is: pl. egy PP alapú golyóálló páncél vagy elektromágnesesen árnyékoló PC alkatrészek gyártását célozták meg.

A **Pyrograf** cég szénnanoszálait felhasználó cégek két csoportba oszthatók: a **General Motors** szakemberei pl. tömegpolimerek (PP) mechanikai jellemzőit próbálják jelentősen javítani velük, mások viszont (az árra való tekintettel) inkább csak a legértékesebb műszaki műanyagokkal (pl. PEEK) próbálják meg kombinálni. A **NanoSpurse** cég a szénnanoszálakat jelenleg elsősorban hőre keményedő gyantákba dolgozza be, de kísérletek folynak hőre lágyuló mátrixokkal is.

Az **Unidym** cég új, érdekes alkalmazásokat próbál ki SWNT nanocsövekre építve: átlátszó, vezető fóliákat fejleszt pl. érintő képernyők számára. A közepesen drága műanyagmátrixokban (PC, PEEK, PEI) komplex minőségjavulás várható: a vezetőképesség mellett a hőállóság (HDT), a húzó- és hajlítószilárdság, valamint az ütésállóság is javul.

Természetesen a nagy kompaundálók is „ráálltak” a kereskedelmi termékek kifejlesztésére. Az **RTP** már hat éve kijött nanocsőalapú kompaundokkal, és idén PC, PBT, PETG, PPS, és PEEK alapú MWNT újabb termékekkel jelent meg a piacon. Ezeknek a kompaundoknak a fajlagos felületi vezetőképessége 10^3 – 10^{10} ohm között mozog. A legfőbb alkalmazási terület az elektronika, pl. merevlemez-meghajtó egységek gyártása.

A másik nagy kompaundáló, a GE Plastics által felvásárolt **LNP** a *StatKon* márkanevű vezetőképes kompaundjainak egy részében használt fel szénnanocsöveket a vezetőképesség javítására. Az LNP az elsők között volt, akik sztatikusan disszipatív szén nanocsőalapú kompaundokat hoztak ki PEEK és PEI alapon, de most már PC és PPO/PA alapú, olcsóbb mátrixokra építő kompaundjaik is vannak.

A **PolyOne** cég is inkább a tisztaságban, mint magában a vezetőképességben látja a szénnanocsövek előnyét a más szénalapú vezető kompaundokkal szemben, ami főleg a félvezetőiparban fontos. A PolyOne még nem látja érettnek az időt kereskedelmi kompaundokkal előállni, noha egyedi megrendelésekre képes ilyenek gyártására.

A **Premix Thermoplastics** cég MWNT, SWNT és szénnanoszál alapon is képes mesterkeverékek előállítására, PEEK PEI és más drága műszaki műanyag mátrixokkal.

„Gekko-effektus” szénnanoszálakkal

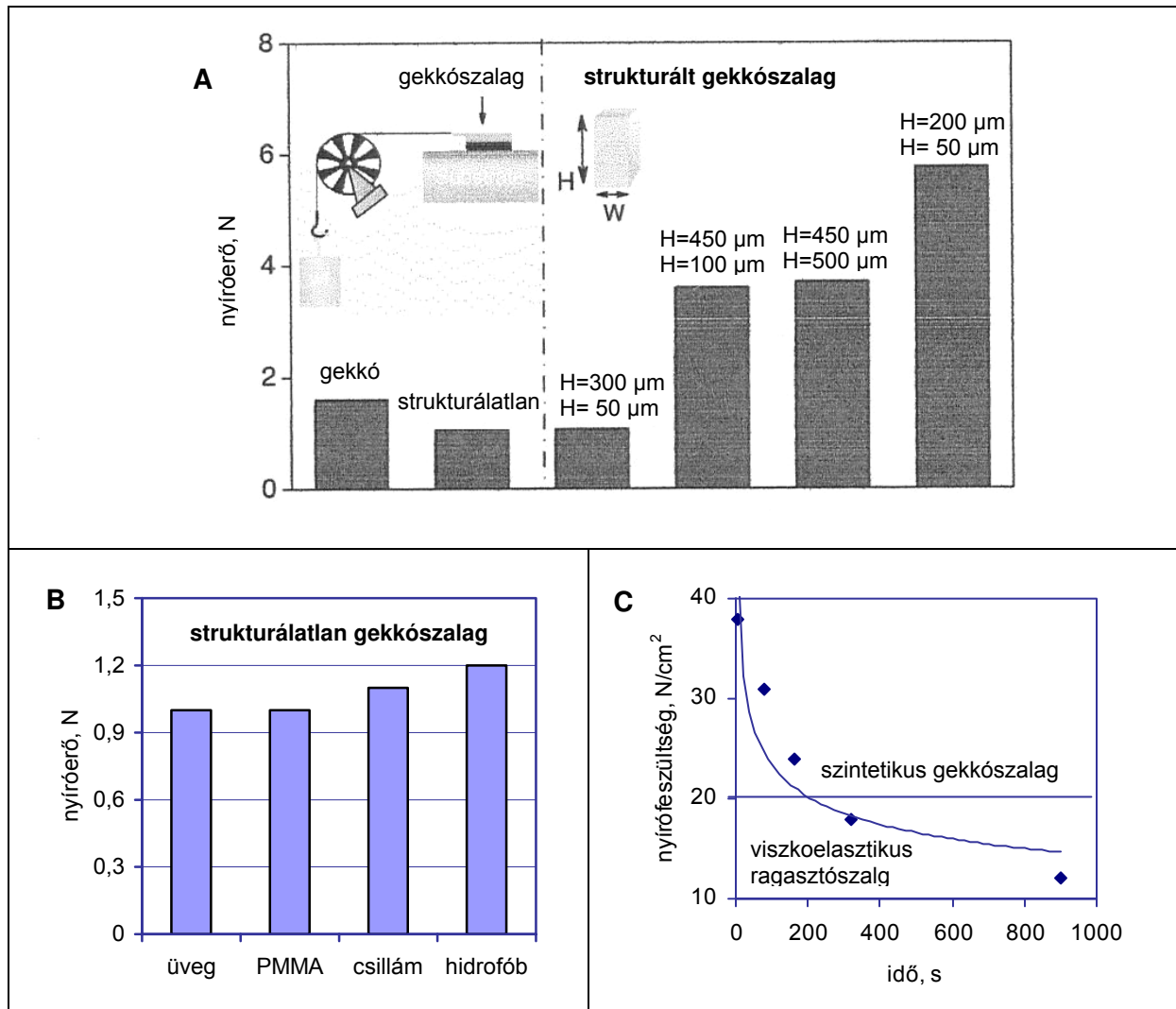
A szénnanocsövek különleges tulajdonságaira építve hétköznapiak nem mondható alkalmazásokat is kipróbálnak, amelyekben nem a vezetőképesség és a mechanikai szilárdság áll a középpontban.

Rugalmas ragasztószalagokat sokféle célra használnak, de pl. porózus felülethez nem tapadnak, mert a tapadóerő időfüggő. Ugyanígy nem működnek vákuumban vagy olyan esetekben, ahol ismételt tapadást kell elérni („tépőzárás” rendszerek). Érdekes a természethez fordulni, amely „kitalált” olyan tapadó felületeket, amelyek nem „ragadós”, viszkoelasztikus folyadékokkal működnek. A falon futkosó gyíkok (gekkó) talpán olyan szőrök vannak, amelyek maguk milliányi apróbb szerkezetre, ún. „spatulákra” oszlanak, és a felülettel történő érintkezéskor ez utóbbiak deformálódnak, és igen nagy felületen molekuláris érintkezést alakítanak ki a felülettel – így a gyenge másodlagos erők is elegendőek a megfelelő adhéziós erő létrehozásához. A műszaki életben is megpróbálkoztak ilyen hierarchikus szerkezetek kialakításával, de eddig nem sikerült olyan hatékony megoldást kialakítani, mint a gekko talpa – ennek egyik oka, hogy a mesterséges polimerekből készült nagy hossz/vastagság aránnyal készült szerkezetek mechanikailag nem olyan stabilak, mint a szőrszálakban levő keratin.

Kutatóknak a legutóbbi időben sikerült kialakítaniuk olyan szerkezeteket, amelyben mind a spatulákat, mind az azokat hordozó „szőröket” szénnanocsövekkel helyettesítették, és kiderítették, hogy mindkét struktúrára szükség van a nyíróerők kompenzálása miatt. Az így készített „gekkószalag” 1 cm²-s felülete 36 N tömeg hordozására képes. Az eközben fellépő nyíróerők négyszer nagyobbak, mint a természetes gekkószőrök esetében és tízszer akkora, mint amelyet szintetikus polimer szerkezetekkel meg lehetett valósítani. Hasonló erőket mértek hidrofil (nagy energiájú, pl. üveg vagy csillám) és hidrofób (kis energiájú, pl. Teflon) felületeken. Ezzel a megoldással száraz, vezető, reverzibilis ragasztószalagokat lehet kialakítani mikroelektronikai, robotikai vagy űrhajózási alkalmazásokra.

A technológiában a kötegszerűen elrendeződő szénnanocsövekből mikrolitográfiás eljárással alakítják ki a „szőröket”. A szilíciumfelületre a litográfiásan meghatározott minta szerint vitték fel a nanocsövek növekedéséhez szükséges katalizátorokat, majd gázfázisból ezekre a felületre ránövesztették a nanocsövekből felépülő „oszlopokat”, amelyeknek magasságát (hosszát) a reakcióidővel tudták szabályozni. Az eredményeket a 2. ábra foglalja össze. Az (A) ábrán a gekko természetes tapadását

vetik össze strukturálatlan és különböző magasság (H) és vastagság (W) arányú strukturált felületeken mért adatokkal, csillámfelületen.



2. ábra A „gekkószalag” által megtartott tömeg nagysága a gekkó 0,16 cm²-s talpméretéből számított erővel összehasonlítva

A (B) ábra a strukturálatlan gekkószalag tapadási erejét veti össze különböző felületekkel szemben. Az üveg és a csillám felületi energiája >100 mJ/m², a PMMA-é kb. 40 mJ/m², a hidrofób felületé 20–25 mJ/m².

A (C) ábra azt mutatja be, hogy míg a viszkoelasztikus ragasztószalaggal megtartható tömeg erősen függ az időtől (minél nagyobb a tömeg, annál rövidebb ideig képes azt megtartani), addig a „gekkószalag” adhéziós ereje (adott tömeghatárig) nem függ az időtől.

Az eredmények igazolták, hogy ezzel a speciális szerkezeti megoldással a hagyományos ragasztószalagoknál jóval hatékonyabb, reverzibilisen kötődő, hosszú ideig stabil tapadó felületeket lehet kialakítani.

Várható, hogy a szénnanocsövek árának csökkenésével számos további, eddig végig sem gondolt műszaki megoldás is napirendre kerül.

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

Sherman, L. M.: Carbon nanotubes. Lots of potential if the price is right. = *Plastics Technology*, 53. k. 7. sz. 2007. p. 68–73, 83.

L. Ge, S. Sethi, L., stb.: Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. = *PNAS*, 104. k. 26. sz.. 2007. p. 10792–10795.

([http:// www.rpi.edu/locker/38/001238/pdfs/gecko%20tapes.pdf](http://www.rpi.edu/locker/38/001238/pdfs/gecko%20tapes.pdf))

Röviden...

Őszi áremelési hullám

Jó néhány gyártó áremeléseket jelentett be október 1-jétől:

- a **BASF** PA kompaundjai (*Ultramid*, *Miramid*, *Capron*) és PBT anyagai tonnánként 150 EUR-ral drágultak. A habosított PP (*Neoplen P*) tonnájának ára 300 EUR-ral nőtt,
- a **Dow** Európában PE típusainak árát az augusztusi 60 EUR, a szeptemberi 50 EUR emelés után újabb 40 EUR-ral emelte tonnánként, elsősorban a rekordmagas olajára hivatkozva,
- a **Dow** a *Versify* elasztomerek árát is emelte tonnánként 80 EUR-ral,
- a **Ticona** *Hostaform* POM-ja 150 EUR-ral, PBT, PET és TPE típusai 200 EUR-ral, a Celstran és a Compel LFT 100 EUR-ral kerül többé október 1-től; a folyadékkristályos *Polymer Vectra* LCP ára már júliustól, ill. augusztustól az USA-ban 650 EUR-ral, Európában 450 EUR-ral drágult,
- az **Altuglas International** PMMA típusai 100 EUR-ral drágultak.

E sorok írásakor, november elején az olajár hordónként már a 100 USD határt ostromolja, és ezért a műanyag-feldolgozóknak további áremelésekkel kell majd szembesülniük a közeljövőben.

K-Zeitung, 38. k. 20. sz. 2007. p. 2.

O. S.