

## 2. NANOKOMPOZITOK

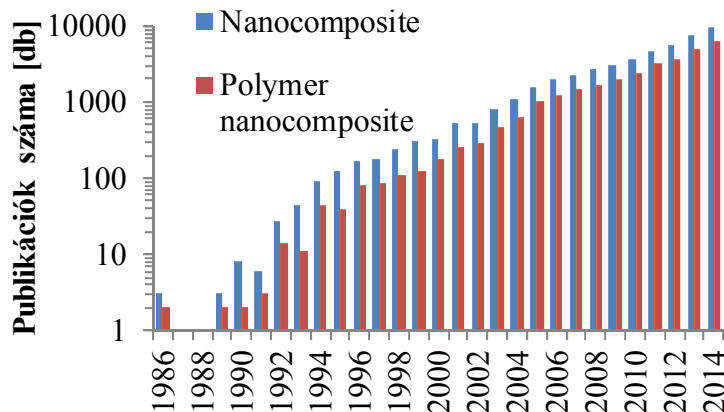
### 2.1. POLIMER NANOKOMPOZITOK

Szerző: Hargitai Hajnalka

#### 2.1.1. Bevezetés

##### 2.1.1.1 Nanotechnológia

A nanotechnológiával és nanoszerkezetű anyagok fejlesztésével foglalkozó tudományos kutatások az utóbbi két évtizedben egyre növekvő figyelmet és érdeklődést vívtak ki, és az ipari fejlesztésekben is meghatározó szerepet kaptak. Az intenzíven növekvő tudományos érdeklődést és aktivitást jól mutatja a 2.1.1. ábra, ahol a *Science direct* publikációs adatbázisban [1] a „nanocomposite” és „polymer nanocomposite” kulcsszavakkal történő keresés eredményeként megjelenített tudományos közlemények száma látható évek szerinti bontásban. Az első publikációk közel 30 éve, 1986-ban jelentek meg, évi tízes nagyságrendről pedig csak 1992-től beszélhetünk.



2.1.1. ábra: A megjelent publikációk száma a science direct publikációs adatbázisban évek szerinti bontásban a „nanocomposite” és „polymer nanocomposite” keresőszavak esetén

A nanotechnológiai kutatásokban a magyarországi kutatóhelyek is intenzíven részt vesznek, nemcsak a műszaki területeken, de többek között fizikai, biológiai, kémiai és orvosi kutatásokat is említhetünk. A témában számos átfogó tanulmány, illetve szakkönyv született. „Nanotechnológia – az átalakulások tudománya” címmel 2003-ban megjelent írások jó áttekintést adnak a fontosabb hazai kutatási irányokról [2]. Azóta több magyar nyelvű szakkönyv is megjelent ezen a tudományterületen, melynek szerzői maguk is a nanoszerkezetű anyagok kutatásával, illetve vizsgálatával foglalkoznak [3, 4].

A nanotechnológiai kutatásokban nanorészecskéknek a legalább egyik dimenziójában 100 nm-nél kisebb méretekkel rendelkező anyagokat nevezzük. Különlegességük abban rejlik, hogy ebben a nanométeres tartományban méreteffektusok lépnek fel, például, amikor valamely

fizikai mennyiség jellegzetes hossza (pl. az elektronok átlagos szabad úthossza, doménméret, stb.) összemérhetővé válik a tanulmányozott anyag geometriai méretével [3].

A globális nanokompozit piac számára a legnagyobb hajtóerőt a járműbiztonság és a tömegcsökkentés jelenti. Ugyancsak jelentős piaci részesedéssel bír az építőipar és az elektronikai ipar [5].

### **2.1.1.2 Polimer nanokompozitok**

Napjainkban a műanyagok jelentős szerepet töltenek be a műszaki életben, így a járműgyártás területén is. Alkalmazásuk jelentős előnyt jelent például a tömegcsökkentésben, mely az egyik leghatékonyabb módja az energiatakarékosság növelésének és ebből kifolyólag az egyre szigorodó környezetvédelmi előírásoknak való megfelelésre. Manapság egy átlagos alsó középkategóriás autó tömegének kb. 20%-át a polimer alapanyagú alkatrészek adják [6].

A műanyagok mechanikai és fizikai tulajdonsága jelentős mértékben növelhető mikroméretű erősítőanyagok bekeverésével. Az így előállított kompozitok legnagyobb felhasználója az 1960-as évekig a tengerészet volt, ezt azonban hamarosan felváltotta az autóipar és pozícióját ma is tartja [7]. A XX. század végén új lendületet vett a polimer kompozit szerkezeti anyagok fejlődése, a nanoméretű erősítőanyagokkal való társított szerkezetek révén.

A műanyag nanokompozitokban nanoméretű fémeket, oxidokat, szén-nanoszerkezeteket (szén nanocső, grafén) és különböző anyagásványokat, többnyire rétegszilikátokat alkalmaznak különböző mechanikai és /vagy fizikai tulajdonságok optimalizálására. A cél lehet a fényáteresztés (átlátszóság), vezetőképesség, égésgátlás növelése, gázzárás, mágneses tulajdonságok és korrózióállóság javítása vagy a mechanikai tulajdonságok (szilárdság, modulusz), hőalaktartósság növelése. Sok esetben ezek az anyagok jelentős tulajdonság javulást eredményeznek a hagyományos kompozitokhoz vagy a műanyagokhoz képest.

A 2.1. fejezet műanyag nanokompozitokkal foglalkozik, különös tekintettel a járműiparban alkalmazható anyagok fejlesztésében elért eredményekre és az alkalmazási lehetőségekre.

### **2.1.2. Polimer nanokompozitok erősítő anyagai**

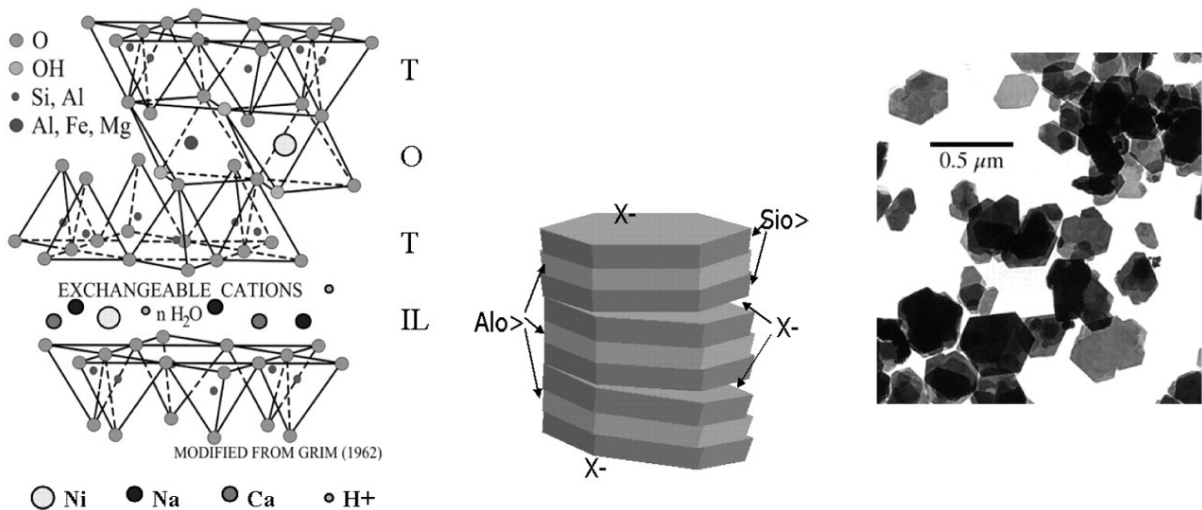
A nanoméretű részecskék erősítőanyagként történő alkalmazása elsősorban a nagy felület/térfogat arányuk miatt kedvező. Minél kisebb egy részecske egyik dimenziója, annál nagyobb lesz a felület/térfogat aránya, amely biztosítja a terhelés átadást az erősítőanyag és a polimer mátrix között, tehát növekszik az erősítő hatás, nő az erősítés hatékonysága.

A különféle nanorészecskék közül a fém oxidok, szén nanocsövek és a réteges szerkezetű agyagásványok (montmorillonit, szepiolit) alkalmazása a legelterjedtebb. A járműipari alkalmazásokban leggyakrabban montmorillonittal, illetve szén nanocsövekkel erősített polimer nanokompozitokkal találkozhatunk.

#### **Montmorillonit**

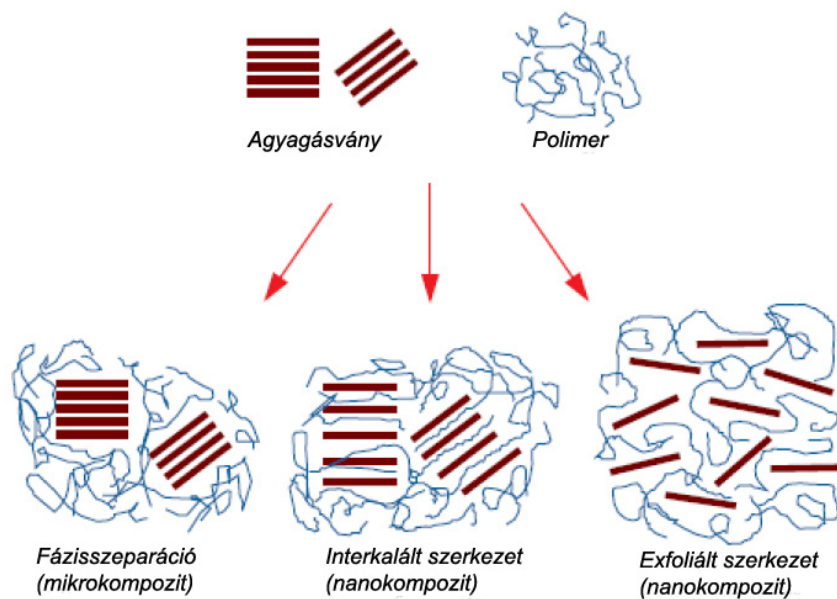
A réteges szerkezetű agyagásványok a legrégebben (1940-es évek óta) és kezdetben a legintenzívebben kutatott nanoméretű erősítőanyagok. Műanyagok erősítésére leggyakrabban





2.1.3. ábra: A montmorillonit HEW szerkezete, sematikus modellje és TEM képe [9]

Ahhoz, hogy a korábban felsorolt előnyös tulajdonságok jelentkezzenek, a polimerláncoknak be kell hatolniuk a szilikátlemezék közé (interkaláció) és végül a lemezeknek egymástól elkülönülten kell diszpergálódniuk a polimerben (exfoliáció). Ha a rétegszilikátok rétegei nem oszlanak el a mátrixanyagban és aggregátumokat alkotnak, akkor hagyományos mikrokompozit rendszer jön létre (2.1.4. ábra).



2.1.4. ábra: A réteges szilikátok beépülése a polimerekbe [10]

A kulcskérdés tehát az agglomeráció elkerülése, melyet a nanorétegek közötti távolság növelésével lehet elérni, a szervetlen ionok szerves ionokra történő cseréjével. Ezáltal csökkenthető a részecskék felületi energiája, mely elősegíti a részecskék elosztatását a polimer mátrixban. Az ún. organofilizálás során a rétegeket szerves kationtartalmú vegyületekkel kezelik, az ioncserét általában alkil ammónium sókkal (nátrium ion cseréje alkil-ammónium

ionokra) végzik. A feldolgozás során ez által a rétegek könnyebben elnyírhatók, eltávolíthatóak egymástól. A rétegszilikátokat egyaránt alkalmazzák hőre lágyuló és hőre nem lágyuló polimer mátrixban is.

A rétegtávolság növelésére számos kísérletet végeztek mechanikai őrléssel, melyek eredményeibe a 2.1.3. fejezet ad betekintést.

Ahogy a hagyományos kompozitokban, úgy a nanokompozitokban is a megfelelő fázis szeparáció mellett a másik kulcskérdés a jó határfelületi adhézió kialakítása, azaz az erősítőanyag és a polimer mátrix közötti kompatibilitás növelése [11]. A kompozit gyártás során a megfelelő funkciós csoporttal rendelkező kapcsolóanyagok kémiai kötést hoznak létre a montmorillonit és a polimer között (2.1.4. fejezet).

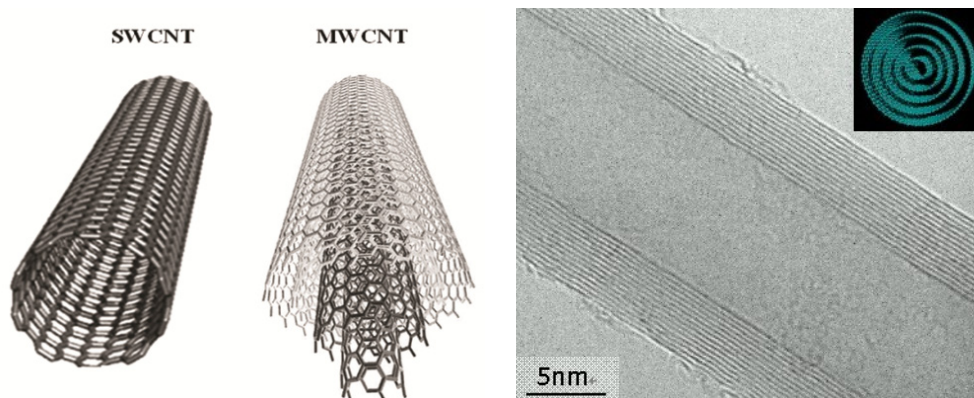
### **Szén nanocsövek**

A szén nanocsövek kiváló mechanikai és fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért 1991-ben történt felfedezésük óta számos tudományterületen foglalkoznak a felhasználási lehetőségeinek feltárásával. A szén nanocsövek előállítási lehetőségeit, ez irányú kutató-fejlesztő munka eredményeit számos szakirodalom tárgyalja, többek között a könyv 4.2.1. fejezete, azonban jelen fejezet a polimerek erősítésének szempontjából lényeges jellemzőit mutatja be.

A szén nanocsövek szakítószilárdsága akár 60 GPa, rugalmassági modulusza 1 TPa is lehet, melyhez nagy szívósság párosul [12, 13]. Elektromos vezetőképessége megközelíti a réz értékét, és rendkívül nagy hővezető képességgel rendelkezik. A polimer nanokompozitokban elérhető kiváló mechanikai tulajdonságok kulcsa azonban nem csak a felsorolt különleges tulajdonságokban rejlik, hanem a méreteiből adódó nagy fajlagos felület is eredményezi.

Az átlagosan 5-8  $\mu\text{m}$  átmérőjű szénszálhoz képest több nagyságrenddel nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik a kb. 4-30 nm átmérőjű szén nanocső, ugyanakkor ez utóbbi kizárólag rövid szálerősítéses kompozitok előállítására alkalmas, a maximálisan néhány mikrométeres hosszúsága miatt.

Bár gyártanak egyfalú szén nanocsöveket is (SWCNT), polimerek erősítésére többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) alkalmaznak (2.1.5. ábra), melyek atomi vastagságú grafitsíkokból feltekert koncentrikusan egymásban elhelyezkedő csövek [3].



2.1.5. ábra: Az egyfalú és a többfalú szén nanocső sematikus képe [14] és a többfalú szén nanocső TEM felvétele [15]

A legnagyobb kihívást ezeknél a nanoméretű erősítő anyagoknál is az egyenletes eloszlítás jelenti, mely nagyban javítható a nanocsövek felületének kémiai módosításával [3].

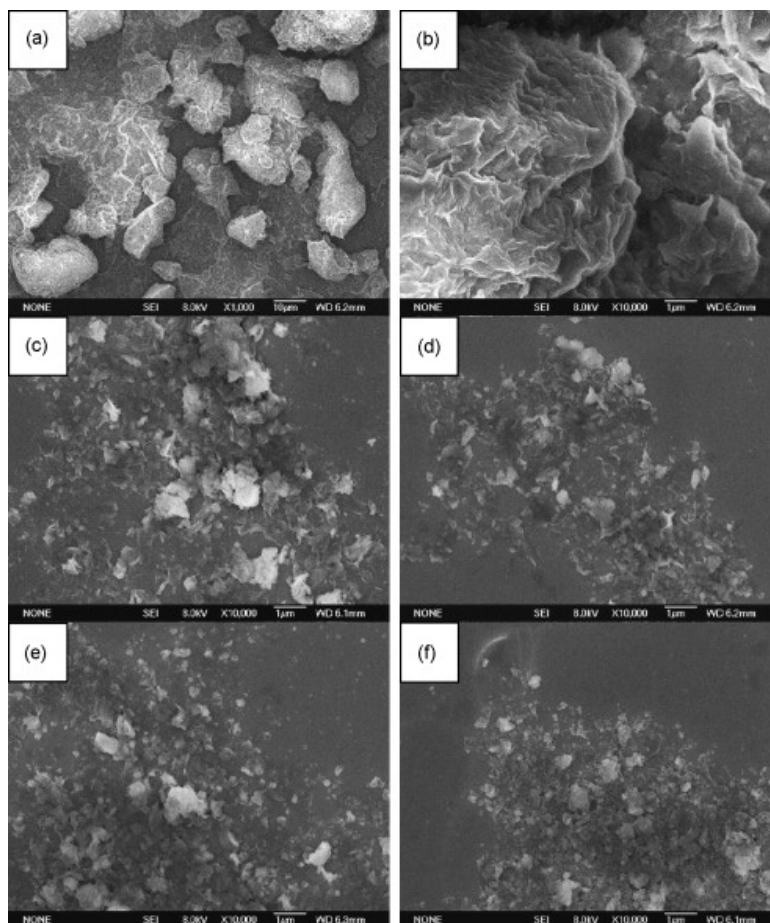
### 2.1.3. A mechanikai őrlés hatása az agyagásványok szerkezetére

A mechanikai őrlést már régóta alkalmazzák az ipar számos területén. A legújabb kutatások a részecskeméret nagyságrendekkel történő csökkentésére, a nanoméret elérésére irányulnak, illetve nanoszerkezetű anyagok előállítását célozzák [16]. Különösen nagy hangsúlyt kapott az utóbbi időben az amorf szerkezetű fémötvözetek előállítása mechanikai ötvözés útján [3].

Az utóbbi évtizedben számos kutatás fókuszált az agyagásványok szerkezet módosítására nagy energiájú őrléssel [17-23]. A mechanikai őrlés egyaránt hatékony technológiának bizonyult a méret csökkentésben, szerkezet módosításban és tulajdonságok optimalizálásában [17].

Mangiacapra és csoportja golyós malommal végezte a kísérleteit és szilárd fázisban pektin és montmorillonit együttes őrlésével állított elő nanokompozitokat [24]. Frost és munkatársai kaolinit vizsgálatával foglalkoztak, és azt tapasztalták, hogy az interkaláció mértéke csökkent az őrlési idő növelésével [25], egy másik tanulmányban pedig az agyagásvány részecskék aggregációját figyelték meg [26].

Xia és kutatócsoportja ugyanakkor montmorillonit nedves őrlése után azt tapasztalta, hogy a d001 síkban a rétegtávolság 1,22nm-ről 1,52 nm-re nőtt [27]. A kísérlet során a golyó-por arány (*BTP ratio*) 40:1 volt, az őrlési idő pedig az 1-4 h tartományban változott. A legjobb tulajdonságok (megfelelő réteg távolság és legkevesebb sérülés) 1 óra őrlés után voltak tapasztalhatók (2.1.6. ábra) [27].

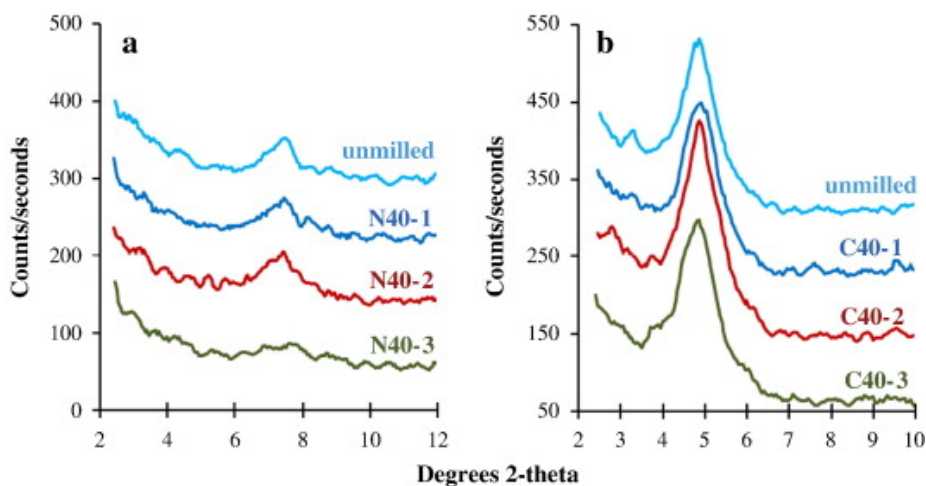


2.1.6. ábra: FESEM felvételek: montmorillonit az őrlés előtt (a és b), 1 h őrlés után (c), 2 h őrlés után (d), 3 h őrlés után (e) és 4 h őrlés után (f) [27]

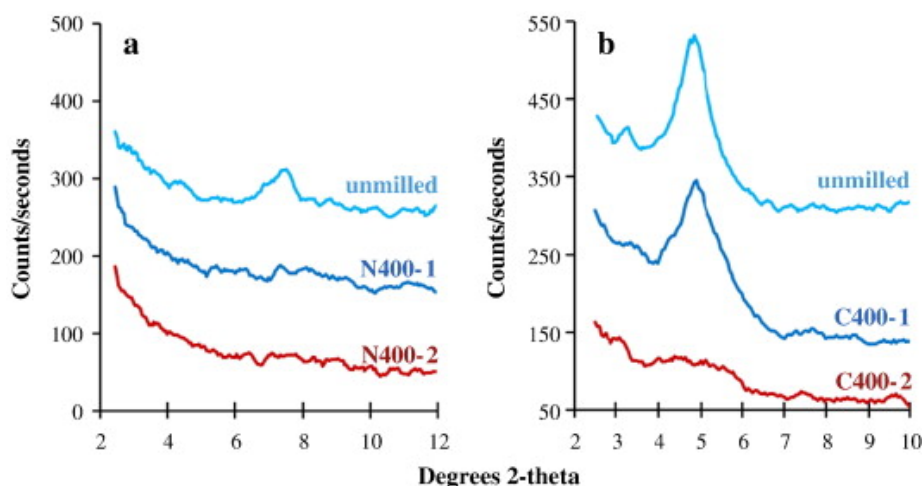
Ramadan és kutató társai ugyancsak a golyós őrlés hatását vizsgálták két különböző típusú montmorillonit (Na-MMT és Cloisite 30B) szerkezetére [28]. Kísérleteikben a fordulatszám, az őrlési idő és a BTP arány hatását vizsgálták (40 rpm / BTP 20:1 / 1,2,3 h; 400 rpm / BTP 5:1 / 1,2 h).

A röntgen diffrakciós vizsgálatok eredményei alapján megállapították, hogy a különböző montmorillonitok szerkezetére eltérő hatást gyakorolt az őrlés. Míg az Na-MMT ásványnál eltűnik a reflexió 40 ford/perc/3h őrlés után (N40-3) (2.1.7. ábra), és 1 h után 400 rpm esetén (N400-1) (2.1.8. ábra), addig a Cloisite 30B ásványnál ugyanez 400 ford/perc/2 h őrlés után látszik (2.1.8. ábra) [28].





2.1.7. ábra: XRD diffraktogramok a bázis reflexiót mutatják különböző őrlési idő és fordulatszám esetén (40 ford/perc, BPT 20:1) Na-MMT (a), és Cloisite 30B (b) [28]

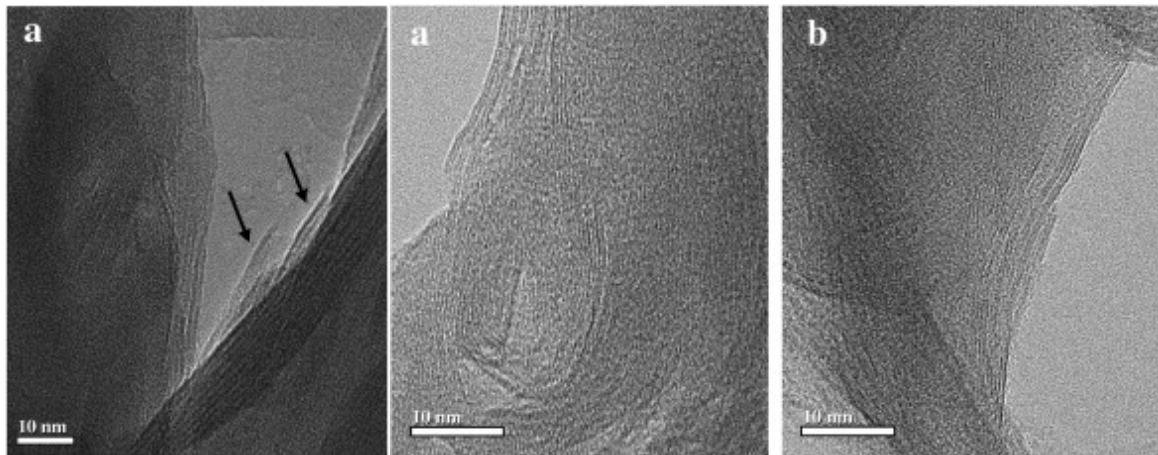


2.1.8. ábra: XRD diffraktogramok a bázis reflexiót mutatják különböző őrlési idő és fordulatszám esetén (400 ford/perc, BPT 20:1) Na-MMT (a), és Cloisite 30B (b) [28]

A rétegek reflexiójának intenzitás csökkenése az agyagásvány rétegek szétválását jelzi, és az eltűnését széles körben az exfoliáció jeleként azonosítják [29-32].

A rétegszilikátok szerkezetének változása az őrlés hatására jól látható a TEM felvételeken. A kisebb energiájú őrlés hatására a felületi rétegek az agyagásvány részecske bizonyos részein kis mértékben felszakadoznak, amely csak kismértékű, gyakorlatilag jelentéktelen rendezetlenséget eredményez (2.1.9. ábra) [28].





2.1.9. ábra: Na-MMT felületi rétegeinek felszakadozása 40 rpm (20:1 BPT/2h) (a) és a szerkezete 400 rpm (5:1 BTP/2h) őrlés után - egyedileg szétvált rétegek; eltorzult szerkezet (b), széttörözött rétegek (c) [28]

A nagyobb fordulatszámú (400 rpm) őrlés nagyobb rendezetlenséget eredményez, mely elsősorban a rétegszétválásban és a rétegek fragmentációjában, azaz az egyes rétegek kisebb szegmensekre történő töredezésében mutatkozik meg. A 2.1.9. ábra felvételein (b és c) az is jól látszik, hogy a vizsgált montmorillonit minták nagyrészt különálló rétegekből állnak.

Bár a nagyobb energiájú őrlés hatására a nanoanyagok kisebb részekre töredezték szét, az őrlés hatására klaszterekben agglomerálódtak [28].

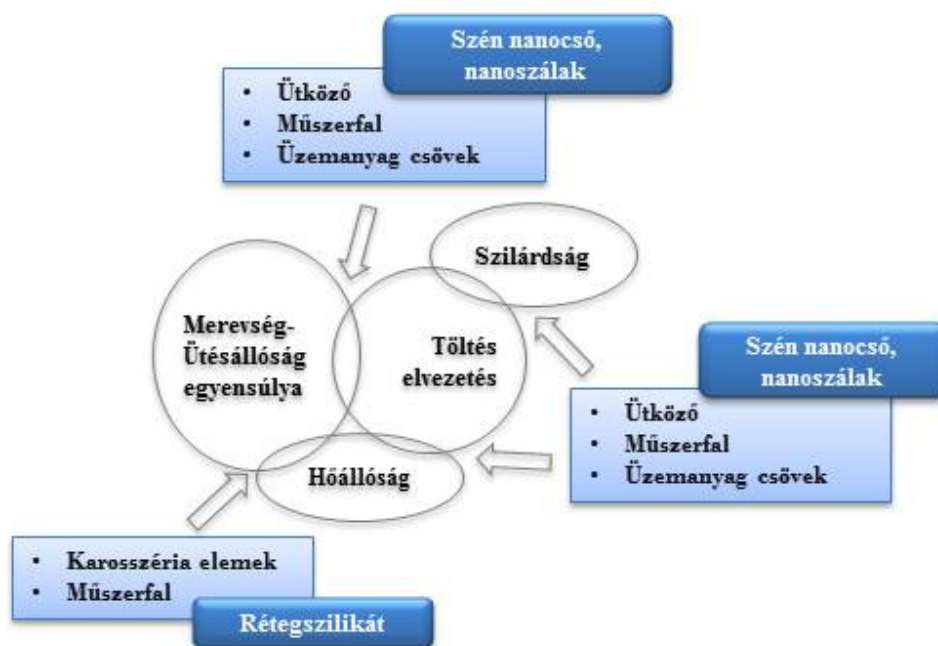
Ramadan és csoportja kísérleteik során megállapította, hogy a nagyobb energiájú őrlés az exfoliáció elősegítésének hatékony módszere lehet elsősorban polimer mátrixú nanokompozitok előállításánál, azon belül is a hőre nem lágyuló kompozitok esetében, ahol a gyártás során kisebb nyíróerők lépnek fel.

#### 2.1.4. Polimer nanokompozitok alkalmazása a járműiparban

A nanoméretű erősítőanyagokat ma már széles körben alkalmazzák, és kereskedelmi forgalomban nagy mennyiségben hozzáférhetőek. A legelterjedtebbek a réteges szerkezetű nanoszilikátok, elsősorban a montmorillonit. Ehhez köthető az első autóiipari alkalmazás is, melyet a Toyota cég mutatott be 1991-ben. Polyamid-6/montmorillonit nanokompozitból készített vezérműszíjat. Mindössze 4,2 tömeg% nanorészecskével 40%-os növekedést értek el a szakítószilárdságban, 68 %-kal nőtt a Young modulusz és több mint kétszeresére nőtt a hajlító modulusz. A hőalaktartósság is jelentős mértékben javult az alap polimerhez képest, a HDT hőmérséklet 65°C-ról 152°C-ra növekedett. Ettől kezdve számos autóiipari cég használt PA-6 és PP mátrixú nanokompozit alkatrészt [11]. Közel egy időben mutatták be a Mitsubishi GDI motorok fröccsöntött fedelét hasonló anyagból. 10 évvel később a General Motors is elkezdte gyártani a 3% montmorillonitot tartalmazó poliolefin nanokompozit fellépő küszöböt, és ajtóelemeket is készített.

Kültéri elemek alapanyagául elsősorban a MMT nanokompozitokat használják, de tömegcsökkentés céljából alkalmaznak szén nanocsövet is például a lökhárító, vagy a sárvédő elemekben [33].

Az agyagásvány nanokompozitokban a megnövekedett merevség és a kis sűrűség kisebb falvastagságot tesz lehetővé, ami tömegcsökkenést jelent. Mindemellett a termék karcállósága és a hőállósága is javul. A szén nanocsövek egyértelműen javítják a polimer kompozitok felületi minőségét és szívósságát és kompozitjaikból vékonyabb panelek gyárthatók. A közelmúltban megjelent új anyag típusok ütésállósága és merevsége tehát a „nanokompozitalás” következtében jóval kiegyensúlyozottabb a korábbiakénál, és hőtágulásuk is jóval kisebb, ami megkönnyíti a nagy darabok összeillesztését. A nanokompozitok lehetséges autóiipari alkalmazásait a 2.1.10. ábra mutatja be.



2.1.10. ábra: A nanokompozitok lehetséges autóiipari alkalmazásai [33]

Az elmúlt évtizedben a nanokompozitok gyártása és felhasználása jelentősen megnövekedett. Az autóiipar számos alkalmazásban tudja kihasználni a nanokompozitok előnyös tulajdonságait [34]:

- motor és hajtáslánc,
- felfüggesztés és fékrendszer,
- kipufogó rendszer és katalizátor,
- váz és karosszéria elemek,
- festékek és bevonatok,
- kenés,
- gumibroncsok,
- valamint az elektromos és elektronikus berendezések.

Az 1990-es években a Toyota kutatóintézete Japánban (TCRDL) számos eljárást fejlesztett ki rétegszilikát/PA6 nanokompozitok előállítására. Ezen kívül egyéb polimer mátrix anyagokra is kidolgoztak alkalmas gyártástechnológiát. Attól kezdve széleskörű tudományos kutató fejlesztő munka indult meg ezen a területen, melyet a 2.1.1. ábra is jól illusztrál.

Az un. organofilizált agyagásványok (organoclay) a legszélesebb körben alkalmazott nano erősítőanyagok, de a szén nanocsövek jelentősége is egyre növekszik. A két legnagyobb gyártó termékei Cloisite, illetve Nanomer márkanéven kerültek forgalomba.

A szén nanocsövek növelik az elektromos és hővezető képességet, melyek lehetővé teszik az elektrosztatikus festést és poliamidba keverve az üzemanyag rendszert megvédik az elektrosztatikus feltöltődéstől [34, 35]. A 2.1.11. ábra a nanokompozitok lehetséges autóiipari alkalmazásait mutatja be.



2.1.11. ábra: Nanokompozitok autóiipari alkalmazásai [36, 37]

A 2.1.1. táblázat néhány kereskedelmi forgalomban lévő nanokompozit és erősítőanyag legfontosabb jellemzőit és alkalmazási területeit mutatja be. Az autóiiparban ezeket az anyagokat alapvetően belső burkolati elemekben, külső és motorháztető alatti alkalmazásokban, bevonatokban és az üzemanyag rendszerben találhatjuk meg, de az alkalmazások köre egyre bővül.

2.1.1. Táblázat: Autóipari nanokompozitok és nano erősítőanyagok előnyös tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei [34]

| ELŐNYÖK   | ALKALMAZÁS  |
|---|---|
| <b>POLIOLEFIN NANOKOMPOZITOK</b>  |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• A PA nanokompozitok árának fele</li> <li>• Nem igényel szárítást</li> <li>• Könnyebben recikálhatóság</li> <li>• megnövekedett égésgátlás</li> <li>• könnyebb</li> <li>• megnövekedett hőállóság és merevség</li> <li>• nagyon jó dinamikus tulajdonságok (ütésállóság)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• fellépő küszöb</li> <li>• nagy teherbírású elektromos szekrény</li> <li>• ajtókeret</li> <li>• üléstámla</li> <li>• szelepfedél</li> <li>• műszerfal elemei</li> <li>• belső borítóelemek</li> <li>• szellőző rács</li> <li>• sárvédő</li> </ul> |
| <b>POLIAMID NANOKOMPOZITOK</b>  |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Megnövekedett modulusz és szilárdság</li> <li>• Nagyobb terhelés alatti behajlás hőmérséklet /HDT (jobb hőalaktartósság)</li> <li>• jobb barrier tulajdonságok (gázzárás)</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• vezérműszíj burkolat</li> <li>• motortéri burkoló elemek</li> <li>• üzemanyag csövek, tömlők</li> <li>• szelepek</li> <li>• üzemanyag tartály</li> </ul>   |
| <b>ELASZTOMER NANOKOMPOZITOK</b>  |   |
| <b>(EPDM /AGYAGÁSVÁNY; TERMÉSZETES GUMI/AGYAGÁSVÁNY)</b>  |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• magasabb</li> <li>• kisebb tömeg</li> <li>• könnyebb feldolgozhatóság</li> <li>• jó gázzáró bevonatok</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• autóabroncs</li> </ul>   |
| <b>NANOANYAG RÉTEGSZILIKÁT</b>  |   |
| <b>(NANOCLAY)</b>   |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• alacsonyabb ár</li> <li>• organofilizált</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• adalék- és erősítőanyag</li> </ul>   |
| <u>Polimer mátrixban:</u>   |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• megnövekedett hajlító modulusz és szilárdság</li> <li>• égésgátlás</li> <li>• barrier tulajdonságok</li> </ul>   |   |

## SZÉN NANOCSŐ

- nagy elektromos és hővezetőképesség
- kis hőtágulási együttható
- adalék- és erősítőanyag
- antisztatikus bevonatok
- Mágneses árnyékolás

Az elasztomerek esetében a könnyebb gyárthatóságot (hengerlés), a megnövekedett tartósságot és a zajcsökkentést szükséges kiemelni. Például kamionokban a hagyományos belső bélés anyagát agyagásvány nanokompozitúra cserélve a gázáteresztő képesség 50%-ra csökken a labirintushatás (barrier-effektus) miatt, mely 2%-kal növeli az üzemanyag hatékonyságot [34].

### Polimer nanokompozitok legfőbb előnyei és kihívások

A nanokompozitok legfőbb előnye a hagyományos kompozitokhoz képest a már korábban megfogalmazott mechanikai és egyéb fizikai jellemzők javulásában rejlik (jobb elektromos jellemzők, hővezető képesség növekedése, gázzárás, HDT hőmérséklet növekedése, növelt égésgátlás) mindössze általában 3-5 tömeg% (wt%) nano erősítőanyag bekeverésével. Hagyományos mikro kompozitok esetében az erősítőanyag tartalom 10-50 wt%.

A nanokompozitok további előnye, hogy az alap polimer zsugorodását és vetemedését, a viszkozitását és az optikai tulajdonságait nem befolyásolják jelentősen

A nanokompozitokban a megfelelő tulajdonságok csak abban az esetben érhetők el, ha a diszpergálás kellően hatékony és a rétegek egymástól eltávolodva homogén módon elkeverednek a polimer mátrixban, a lehető legnagyobb felületen történő kapcsolódást biztosítva, ún. exfoliált szerkezetben. A szén nanocsövet alapvetően olyan alkalmazásokban találhatjuk meg, ahol a mechanikai jellemzők javulása mellett az elektromos vezetőképesség is fontos [34, 35].

### Hátrányok, kihívások

A nanokompozitok gyártásának és alkalmazásának jelenleg számos korlátja van, ami komoly kihívások elé állítja a kutatókat [34, 35]:

- A legtöbb polimer a nanoanyagokkal, köztük az agyagásványokkal és a szén nanoszerkezetekkel nem kompatibilis, azaz a komponensek határfelületein nem alakul ki megfelelően erős kapcsolat, ami gátolja a tulajdonságmódosító hatást.
- A műanyag mátrix és a nanoanyagok közötti kompatibilitás növelése, a megfelelő elosztatás és az exfoliáció elérése gyártás során.
- A nanoanyagok viszonylag magas ára, különösen a szén nanocsövek tekintetében egyelőre erős korlátot szab az alkalmazásoknak.
- A sorozatgyártásban a reprodukálhatóság és megbízhatóság tekintetében kritikus tényező lehet a nanoanyagok méret eloszlása, melynek ellenőrzése és kontrollálása szintén nehéz feladat.
- Egy új összetétel engedélyeztetése a járműgyártóknál (OEM) és kereskedelmi forgalomba hozása nagy átfutási időt igényel.

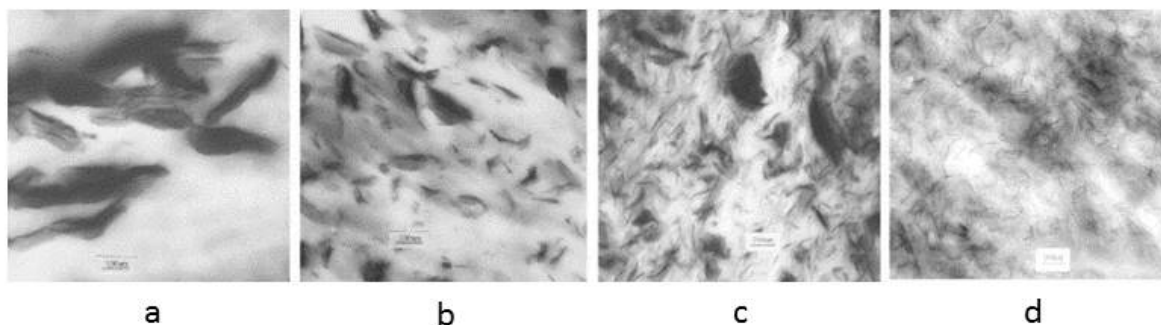
- Az elterjedten alkalmazott nanoásványok hőstabilitása alacsony a rétegek között lévő fém kationok szerves ammónium sókkal történő cseréjének köszönhetően, melynek eredményeként akár már alacsony feldolgozási hőmérsékleten (170° C-on) is degradálódhatnak. Az organofilizált agyagásványok ezért nem alkalmasak a legtöbb hőre lágyuló polimerben, az ömledékes feldolgozás miatt.

Az ömledékkeveréses eljárással előállított kompozitokban a tulajdonságokat leginkább az befolyásolja, hogy rendszerint valamilyen módon kémiaiilag kezelt agyagásványok bekeverése során milyen mértékű interkaláció, illetve exfoliáció valósult meg, és milyen mértékben sikerült a polimer mátrixban homogén diszperz módon elkeverni.

### **Kémiai kompatibilitás és elosztatottság növelésének lehetőségei polimer nanokompozitokban**

A polimer nanokompozitok előállításának számos technológiája ismert, attól függően, hogy a mátrixanyag monomer, oligomer, vagy polimer formában van jelen, de legelterjedtebben három eljárást alkalmaznak. Az in situ polimerizáció [38] és az oldószeres eljárás [39] mellett a legszélesebb körben alkalmazott eljárás az ömledékes technológia [11, 40].

Polimer mátrix anyag esetén a nanokompozitok gyártására leggyakrabban az ömledékes technológiát alkalmazzák, melynek során a nanorészecskéket a polimer ömledékben létrehozott nagy nyíróerő választja szét egymástól. Általában ikercsigás, nyíró-, illetve homogenizáló elemeket is tartalmazó extruderekkel, vagy belső keverőkkel végzik a kompaundálást. Dennis és társai különböző csiga konfigurációk alkalmazásával vizsgálták a nyíróerő hatását egycsigás és kétszigás extrudálással előállított PA6/MMT nanokompozitokban. A TEM felvételei egyértelműen igazolják, hogy a nyíróerő növelésével a diszperzió mértéke javul [41].

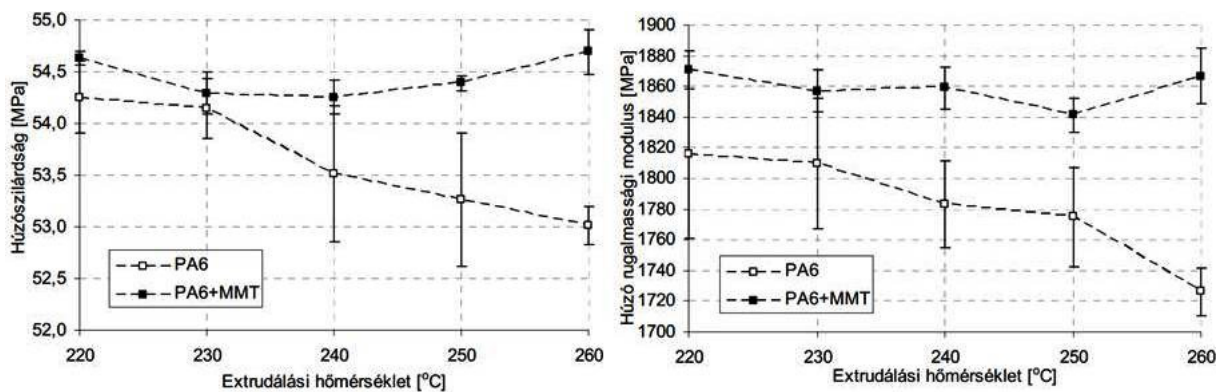


2.1.12. ábra: MMT/PA6 nanokompozitok TEM felvételei különböző extruderek és csigakonfiguráció alkalmazásával (a képek szélessége ~1  $\mu\text{m}$ ) [41]

a) egycsigás extruder, b) kétszigás extruder-együttforgó csigák-alacsony nyíróerő, c) kétszigás extruder-együttforgó csigák-közepes nyíróerő, d) kétszigás extruder-ellentétes irányba forgó, egymásba hatoló csigák-közepes nyíróerő

Mészáros és társai az extrudálási hőmérséklet hatását vizsgálták montmorillonit erősítéses PA6 kompozitokban. 1% nanorészecske tartalom mellett öt különböző hőmérséklet programon dolgoztak. A hőmérséklet jelentősebb mértékben húzó mechanikai jellemzőket befolyásolta

(2.1.13. ábra). Az alacsonyabb extrudálási sebesség jobb mechanikai tulajdonságokat eredményezett, és a kedvezőbb eloszlásra utal, hogy a legalacsonyabb hőmérsékleten extrudált nanokompozitnál nyakképződés volt megfigyelhető [42].



2.1.13. ábra: Az extrudálási hőmérséklet hatása PA6/MMT (1wt%) nanokompozit húzási jellemzőire [42]

## Organofilizálás

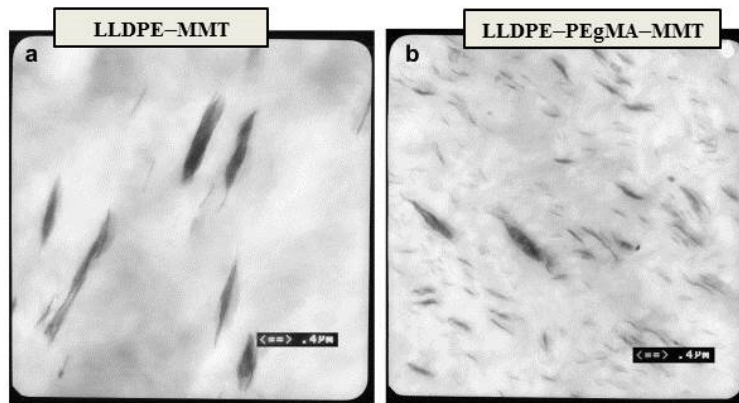
A nanokompozitokban a delamináció elősegítésére a montmorillonitot organofilizálják, mely növeli a nanorétegek távolságát és csökkenti az agyagásvány hidrophil jellegét, mely által növekszik a hidrophil nanoanyag és a hidrophób polimer közötti kompatibilitás. A szerves kationok csökkentik a felületi energiát és növelik az agyagásvány nedvesíthetőségét a polimer mátrixban [43].

A kereskedelmi forgalomban lévő montmorillonit típusok közül a legismertebbek a Cloisite és a Nanomer márkanéven kapható termékek. A kémiai kezeléstől függően a rétegtávolság háromszorosára növelhető. Például a természetes montmorillonit rétegeinek távolsága ( $d_{001}$ ) 11,7 Å a Cloisite 93A típusban 23,6 Å, a Cloisite 20A-ban pedig 31,5 Å ( $1\text{nm}=10\text{Å}$ ).

## Kompatibilizálás

A kompatibilitás, azaz a polimer mátrix és a nanoásvány összeférhetőségének növelésére kémiai kapcsolóanyagot adalékolnak az ömledékkeverési lépésben. A kompatibilizálószer általában egy polimer mely a mátrixszal és a nanoanyaggal egyaránt jó kémiai kapcsolatot tud kialakítani és elősegítheti az exfoliációt (2.1.14. ábra) [44]. A legelterjedtebben alkalmazott kapcsolóanyagokat maleinsav-anhidrid csoport polimer láncre történő ojtásával állítják elő. A legnagyobb volumenben polietilén és polipropilén ojtásával előállított PEGMA és PPgMA kapcsolóanyagokat használják, kereskedelmi forgalomban számos típusa létezik (pl. Polybond, Hostaprime, Epolene). A kémiai kapcsolóanyagok hatékonyságát nagyban befolyásolja a molekulatömeg, a maleinsav-anhidrid tartalom (funkciós csoportok mennyisége), az adalékolt mennyiség az agyagásványhoz képest és a kompaundálási eljárás [45].





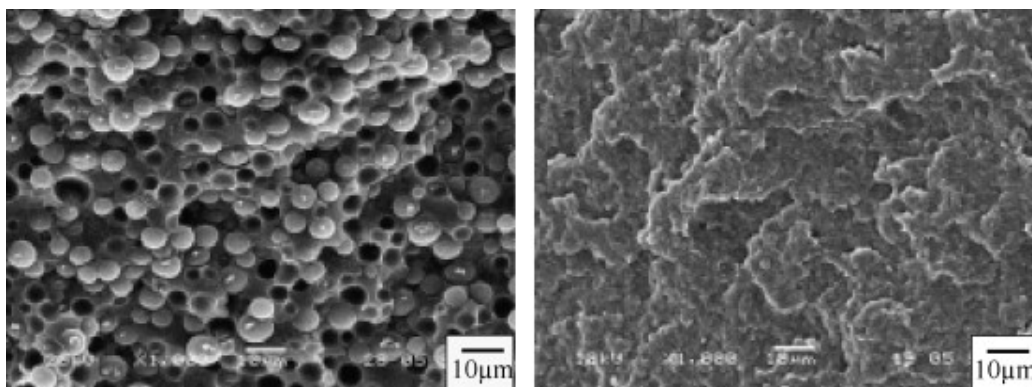
2.1.14. ábra: A kompatibilizálás hatása az exfoliációra extrudálással előállított montmorillonittal erősített polietilén nanokompozitokban PEgMA kapcsolóanyag alkalmazásával (TEM felvételek) [44]

Mikro és nanorészecskéket együttesen adalékolva, ún. hibrid kompozitok előállításával mutatott ki Mészáros és csoportja szinergetikus hatást bazaltszál és montmorillonit poliamid 6 mátrixanyagba történő bekeverésével. A mechanikai tulajdonságok jelentős növekedése mellett a rövid bazaltszál segíti a montmorillonit elosztatását és ezzel növeli a diszperzió mértékét [46].

### 2.1.5. Polimer blend nanokompozitok

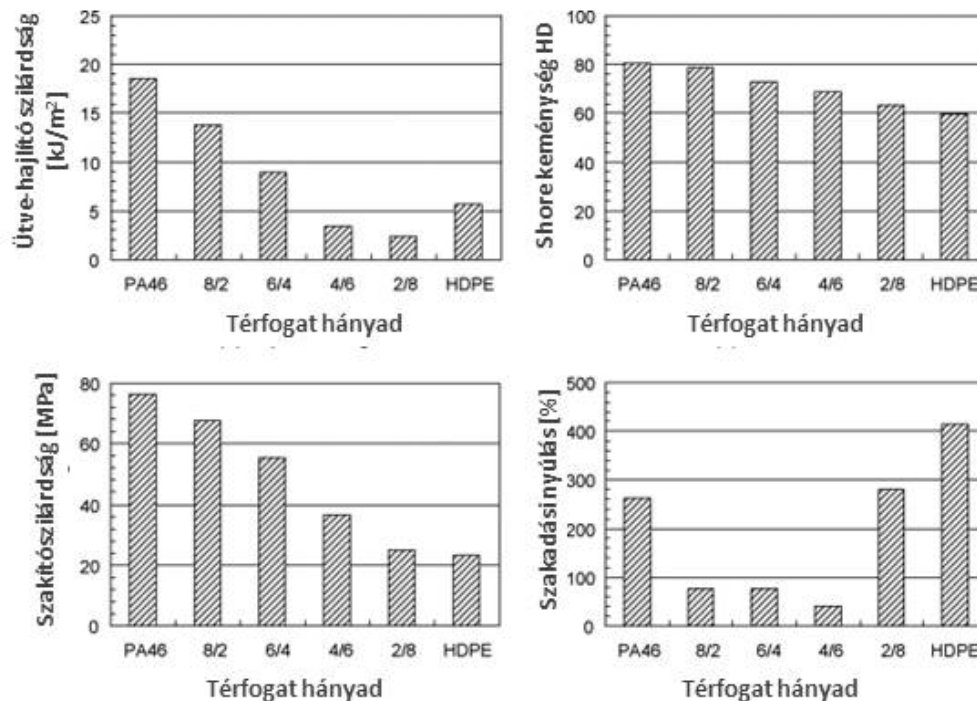
#### Szakirodalmi eredmények

A polimer blendek előállításával a műanyagok tulajdonságai kémiai szintézis nélkül is módosíthatók. Ezáltal ötvözhetjük különböző műanyagok tulajdonságait, javulhat a feldolgozhatóság és csökkenhet az ár. A különböző komponensekből álló polimer-polimer keverékek lehetnek kémiaiilag összeférhetőek (egymással elegyednek), azaz kompatibilisek és nem összeférhetőek, azaz inkompatibilisek. A kompatibilis műanyagok lehűlés után homogén keveréket, azaz egy fázist alkotnak, és a blendnek egy üvegesedési hőmérséklete ( $T_g$ ) van. Inkompatibilis műanyagokat ömledék állapotban összekeverve, lehűlés után fáziselválás, szétkeveredés tapasztalható, ahogy ezt 2.1.15. ábra bal oldali képe is szemlélteti [47].



2.1.15. ábra: PA66/HDPE (8/2) blend kapcsolóanyag nélkül (bal) és 5 tömeg% HDPE-g-MA kapcsolóanyaggal (jobb) SEM felvételei [47]

A polimer blendek nagy előnye, hogy a komponensek és azok megfelelő arányainak megválasztásával a rendszer tulajdonságai nagymértékben változtathatók (2.1.16. ábra). A keverékek tulajdonságait elsősorban a komponensek között kialakuló kölcsönhatás erőssége és az előállítás körülményei határozzák meg [47].



2.1.16. ábra: Különböző arányú PA46/HDPE blendek mechanikai tulajdonságai [47]

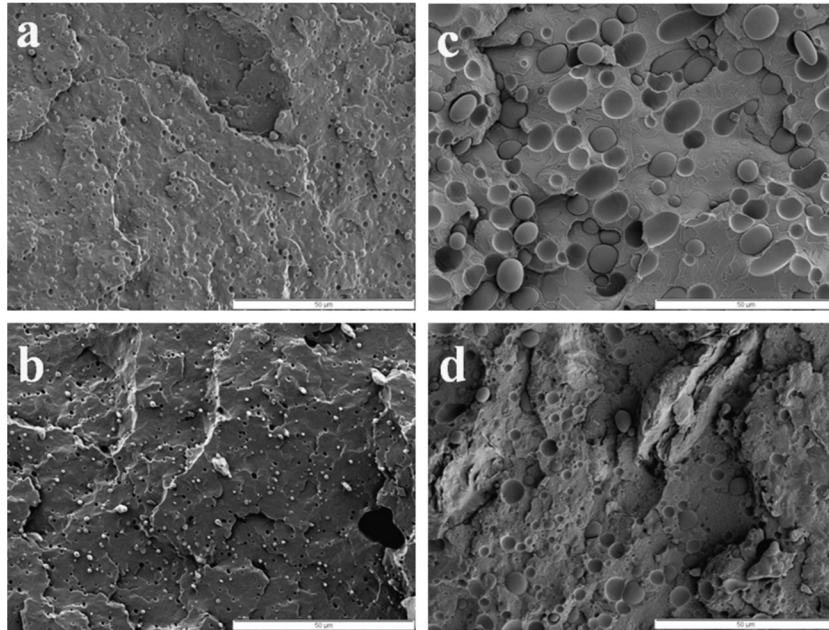
A polimer blendek tulajdonságainak módosítására további lehetőséget kínál a műanyag keverékek társítása mikro- és nanoméretű erősítőanyagokkal [7, 48].

Mallick és társai [49] ömledék keverékes eljárással készült, agyagásvány tartalmú polimer blend nanokompozitokat állítottak elő, kompatibilizálószerként maleinsav anhidriddel ojtott polietilént (PEgMA) használtak. Megállapították, hogy kis mennyiségű (1 tömeg%) PEgMA növelte a szakítószilárdságot és a blend rugalmassági modulusát, de az adalékanyag arányának növelésével mindkét paraméter csökkent.

Számos kutató tett megfigyeléseket a nanoásvány tulajdonságmódosító hatására vonatkozóan nanokompozit blendekben attól függően, hogy a folytonos, vagy a diszperz fázisban helyezkedik el. Például (PP)/PA6 nem elegyedő blendekben a diszperz poliamid fázisban lévő nanoszilikát a merevséget és a szívósságot is egyaránt növeli [50], míg PP/ EVAgMA / organofilizált MMT nanokompozitokban a nagyrészt a folytonos fázisban lévő montmorillonit ugyancsak nagyobb merevséget, de kisebb szívósságot eredményezett [51]. A nanoszilikátok módosítják a nem elegyedő blendek morfológiáját és erősítik a polimer fázisok határfelületi adhézióját [52, 53].

Calgagno és társai PP/PET blendekben azt tapasztalták, hogy a határfelületeken és diszperz fázisban (gömbszerű kiválás) jelenlévő montmorillonit csökkentette a PET kiválások méretét. A PET kristályosodási sebessége lecsökkent és a szakadási nyúlás nőtt az alap blendéhez képest

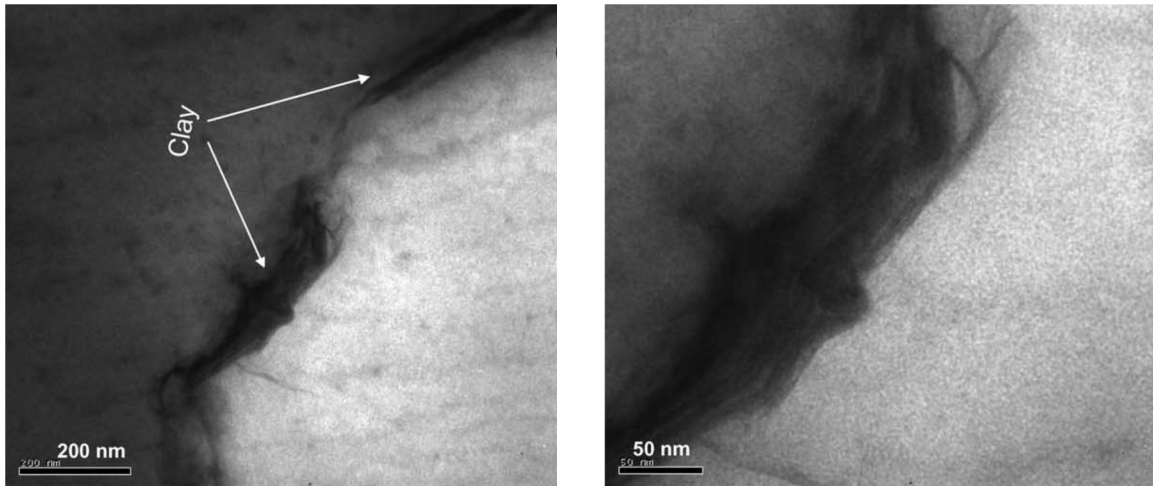
[54]. Entezam és csoportja ugyancsak PP/PET (10/90 és 90/10) nanokompozitokat vizsgált, és megállapították, hogy a montmorillonit (1 és 5 wt%) göcképzőként hat a PET fázis kristályosodásában. A 90/10 PP/PET + 5wt% MMT kivételével a PET fázisban kristályosság növekedést eredményezett a nanoásvány bekeverése. A nanokompozit blendekben azonban a szakítószilárdság csökkent és a modulusz is csak kisebb mértékben növekedett. Ezt azzal magyarázták, a PET fázisban lévő az exfoliáció nem ment végbe maradéktalanul, és nem alakult ki erős kapcsolat a PET és az organofilizált montmorillonit között (2.1.17. ábra) [48].



2.1.17. ábra: PP/PET blendek és nanokompozitjaik:

(a) 90/10 PP/PET blend (b) 90/10 PP/PET + 5wt% MMT,  
(c) 10/90 PP/PET blend, (d) 10/90 PP/PET + 5wt% MMT (SEM felvételek) [48].

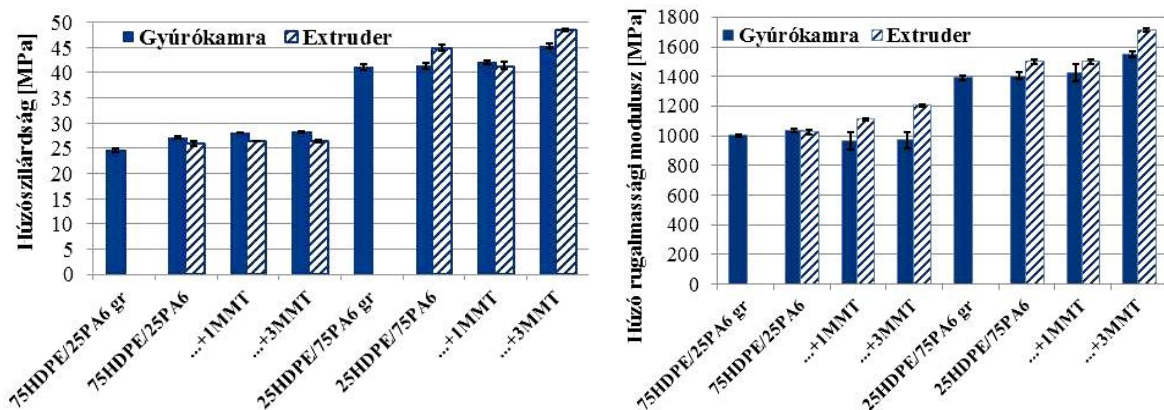
Montmorillonittal (Cloisit 20A) erősített PS/PP blend (20/80) határfelületéről készült világos látóterű TEM felvételen jól látszik, hogy a szilikátrétegek a két polimer fázis határfelületén helyezkednek el (2.1.18. ábra). Ennek vélhetően az a magyarázata, hogy egyik polimerrel sem jön létre erős határfelületi kapcsolat, de mindkét polimer beékelődik a szilikát rétegek közé, interkalált szerkezetet kialakítva [55].



2.1.18. ábra: 17,5PS / 77,5PP / 5 C20A nanokompozit blend TEM felvételei különböző nagyításban (interkalált montmorillonit a két polimer fázis határfelületén) [55]

### Saját kutatási eredmények

Kutatásainkban réteges szerkezetű nanoszilikátot, montmorillonit alkalmaztunk PA6 / HDPE polimer blendek erősítésére és vizsgáltuk az ömledék keverési technológia hatását, gyúrókamrában, illetve kétcsigás extruderben történő kompaundálással, 25/75 és 75/25 tömegszázalékos arányban alkalmazva a mátrix komponenseket. Ezt követően fröccsöntéssel előállított próbatestek mechanikai jellemzőit mértük és hasonlítottuk össze. A 2.1.19. ábra a szakítóvizsgálattal meghatározott mechanikai tulajdonságokat mutatja be. A belső keverőben történő kompaundálás során a nagy nyíróhatás következtében hatékony diszpergálás érhető el. A nanokompozitok mechnaikai tulajdonságai alapján megállapítottuk, hogy a kétcsigás extruderrel történő kompaundálás közel hasonló keverési hatékonysággal rendelkezik [56].



2.1.19. ábra: Húzószilárdság és Young modulusz eredmények (jelölés értelmezése: gr=polimerek granulátumból a fröccsöntőgépből kompaundálva, 1MMT=1tömeg% montmorillonit) [56]

Egy másik kísérletsorozatban ugyancsak HDPE / PA6 blendeket állítottunk elő, de ezekben kompatibilizálószerként maleinsav anhidriddel ojtott polietilént (PEgMA) használtunk. A blendekhez különböző nanoméretű erősítőanyagokat adalékolunk. Réteges szerkezetű

montmorillonitot és tús szerkezetű szepiolitot alkalmaztunk különböző koncentrációban és vizsgáltuk hatásukat a mechanikai tulajdonságokra és a feldolgozhatóságra [57, 58]. Az agyagásványok jelenléte ugyan növekedést eredményezett a húzó és hajlító tulajdonságokban, de a mindössze 18-20%-os növekedés arra utal, hogy az exfoliáció csak részleges lehetett. A nanoszlikátokban a rétegtávolság növelését céloztuk meg a montmorillonit mechanikai őrlésével. A montmorillonitot az ömledékkeverési lépés előtt 10-30-120 percig őrltük attritorban (420 1/perc /30:1 golyó-por arány) (2.1.20. ábra).



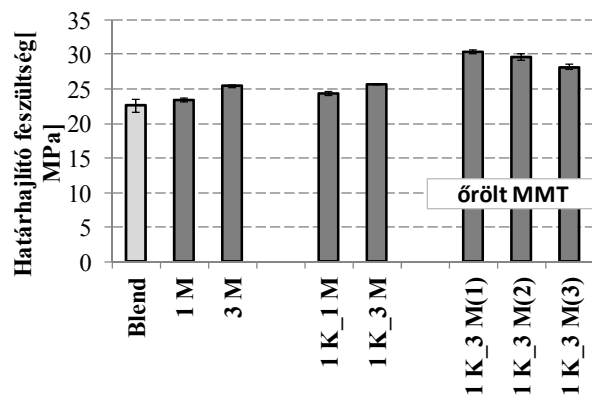
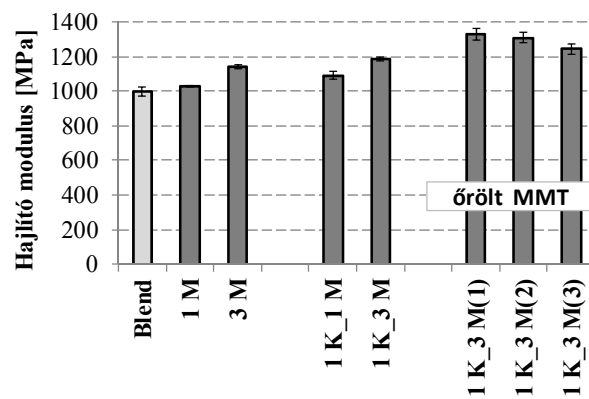
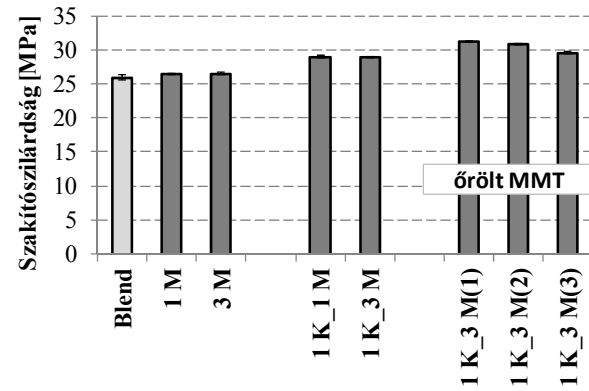
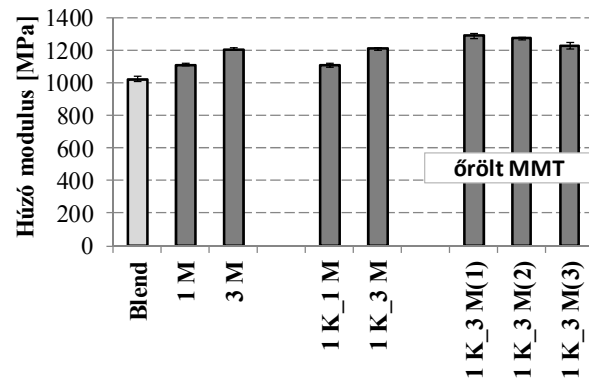
2.1. 20. ábra: A montmorillonit őrléséhez alkalmazott UP-HD/HDDM-01 típusú attritor és a sematikus képe

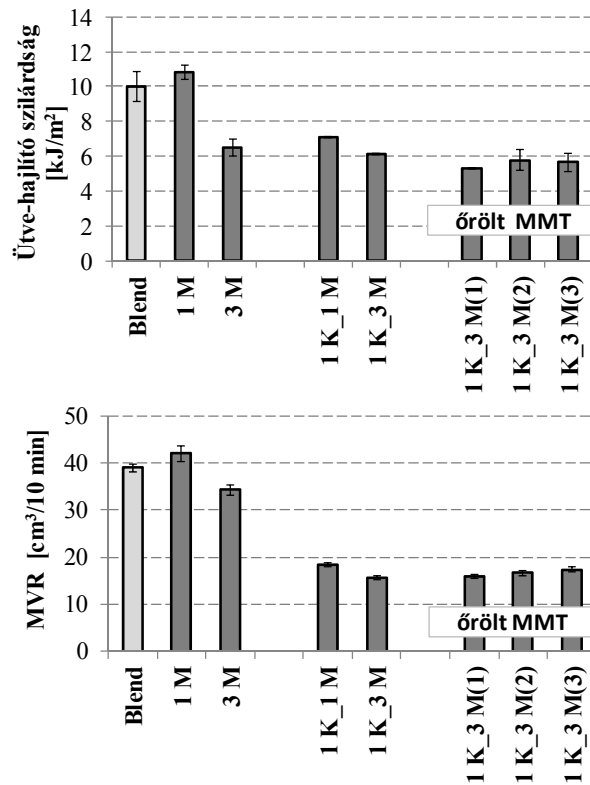
A polimer alapanyagokat (75HDPE/25PA6), a montmorillonitot és a kémiai kapcsolóanyagot laboratóriumi kétszigás keverőben kompaundáltuk a 2.1.2. táblázatban megadott összetételekben.

2.1.2.Táblázat: A különböző összetételű nanokompozitok jelölésrendszere

| Összetétel      | 75HDPE / 25PA6 |                |                     |
|-----------------|----------------|----------------|---------------------|
|                 | MMT<br>[wt%]   | PEgMA<br>[wt%] | Őrlési idő<br>[min] |
| <b>Blend</b>    | 0              | 0              | -                   |
| <b>1M</b>       | 1              | 0              | 0                   |
| <b>3M</b>       | 3              | 0              | 0                   |
| <b>1K 1M</b>    | 1              | 1              | 0                   |
| <b>1K 3M</b>    | 3              | 1              | 0                   |
| <b>1K 3M(1)</b> | 3              | 1              | 10                  |
| <b>1K 3M(2)</b> | 3              | 1              | 30                  |
| <b>1K 3M(3)</b> | 3              | 1              | 120                 |

A blendek mechanikai vizsgálatai alapján megállapítottuk, hogy a rövid idejű őrlés kedvezően befolyásolja a montmorillonit tulajdonságmódosító hatását, 8-16%-kal növelte a húzó tulajdonságokat és 12-18% javulást eredményezett a hajlító jellemzőkben (2.1.21. ábra) [59].

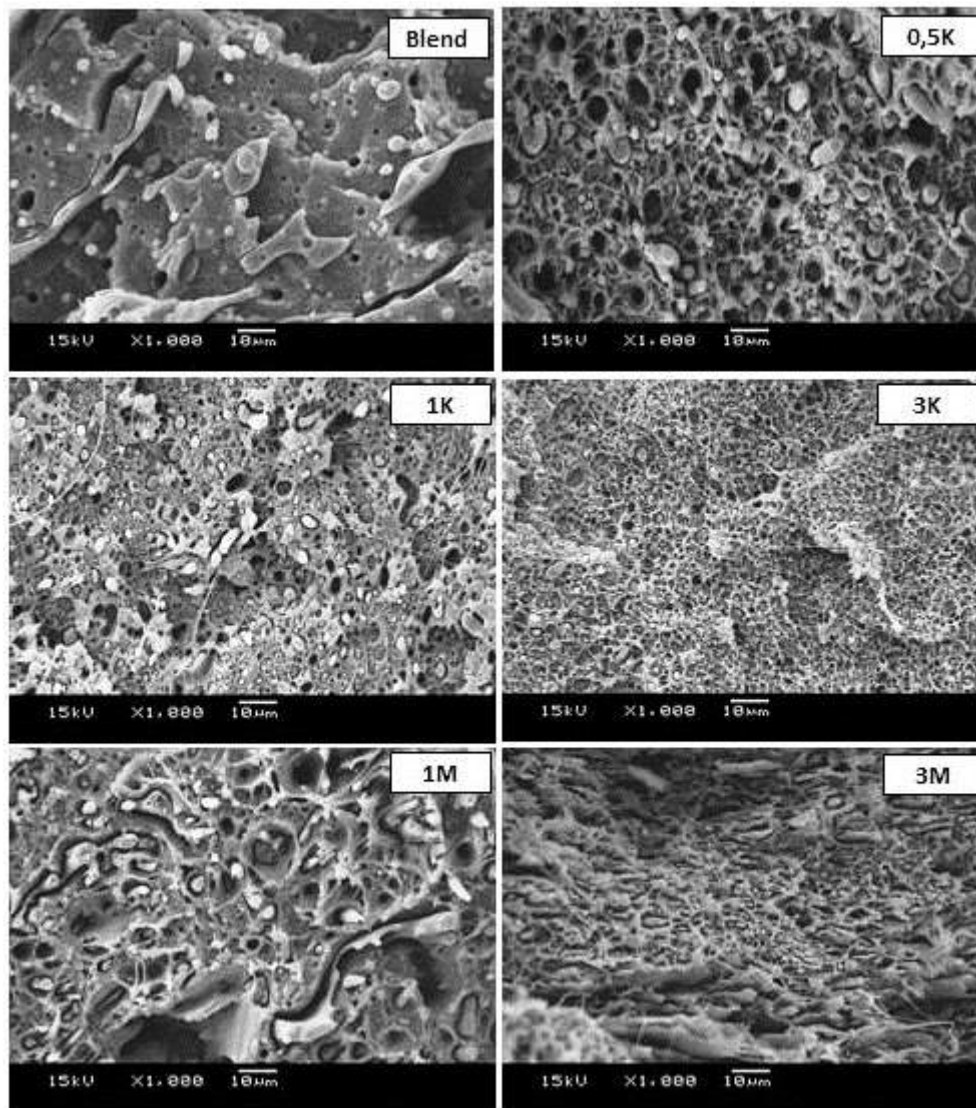




2.1.21. ábra: 75HDPE/25PA6 mátrixú blendek mechanikai jellemzői és folyóképessége [59]  
 (K: PEgMA, M: montmorillonit, őrlési idő: (1)-10 min, (3)-30 min, (3)-120 min)

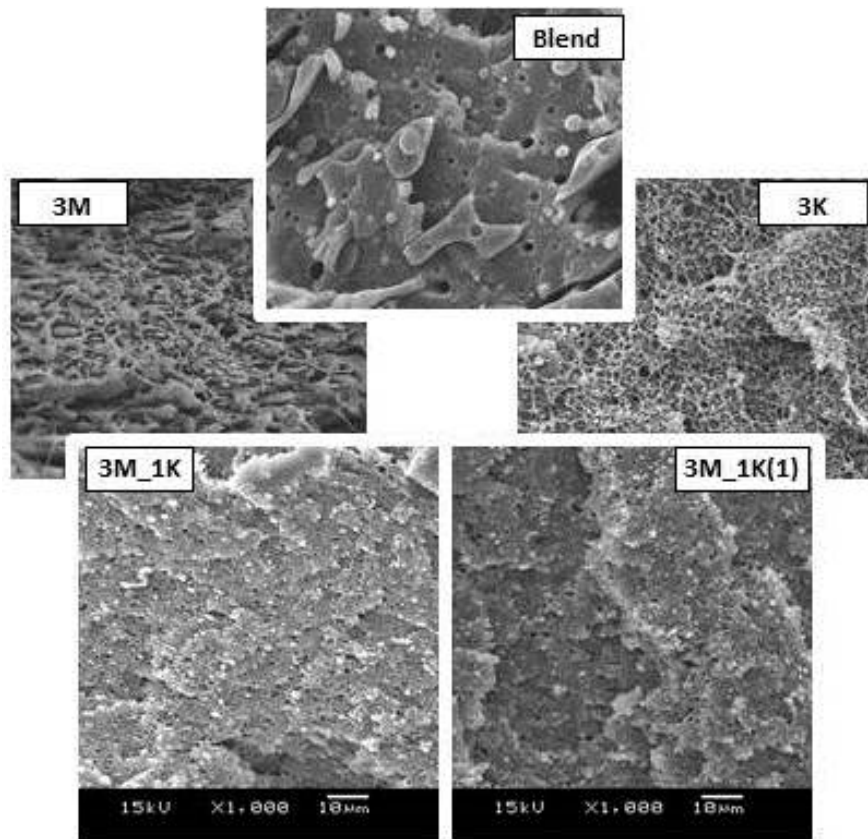
Mind a kapcsolóanyag, mind pedig a montmorillonit nagymértékben befolyásolja a nanokompozitok mikroszerkezetét. A különböző összetételű blendek töretfelületéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket a 2.1.22. ábra mutatja be.





2.1.22. ábra A PEgMA (K) és a montmorillonit (M) hatása HDPE/PA6 blendek morfológiájára

A morfológiára mind a kapcsolóanyag, mind pedig a montmorillonit jól megfigyelhető hatást gyakorol, az adalékanyagok mennyiségének növelésével a szerkezet finomodik. A két anyag együttes alkalmazásával további szerkezet finomodás érhető el (2.1.23. ábra).



2.1.23. ábra A PEGMA és a montmorillonit együttes alkalmazása, valamint az őrlés hatása a blendék szerkezetére

Bár a montmorillonit őrlése a kompaundálást megelőzően a nanokompozit mechanikai tulajdonságaiban jól mérhető javulást eredményez, a mikroszerkezetben nem látszik szembetűnő változás az őrlés nélkül adalékolt kompozit rendszerhez képest.

### 2.1.6. A mechanikai tulajdonságok elméleti modellezése nanokompozitokban

Polimer kompozitok húzó rugalmassági modulusának közelítésére számos mikromechanikai modell létezik, melyek egy része a nanokompozitok rendszerekre is alkalmazható [48]. Dayma és társai összehasonlítottak több modellt, vizsgálták a Halpin-Tsai modellt, a Takayanagi modellt, a Hui-Shia modellt, a Voigt szabályt és a Reuss szabályt alkalmazhatóságát a rugalmas alakváltozás tartományában [60].

#### Halpin-Tsai modell

A Halpin-Tsai modellel sokoldalúan használható, különböző erősítőanyag geometriák, köztük nem folytonos struktúrák (szálszerű, lemezes) mellett is becsülni lehet a kompozit rugalmassági modulusát.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f}, \quad (1)$$

ahol

$$\eta = \left( \frac{E_f}{E_m} - 1 \right) / \left( \frac{E_f}{E_m} + \zeta \right) \quad (2)$$

$E_c$ ,  $E_f$ ,  $E_m$  a kompozit, az erősítőanyag és a mátrix polimer rugalmassági modulusz értékei.  $\phi_f$  az erősítőanyag tartalom térfogatszázalékban,  $\zeta$  az alaki tényező (szálaknál:  $\zeta=2(l/d)$ ,  $\zeta=2(l/t)$  lemezes anyagoknál, ahol  $l$ ,  $d$ ,  $t$  az erősítőanyagok hossz, átmérő és vastagság értékei). A montmorillonit esetében Dayma kísérleteiben az alaki tényezőt becsült értéke 100.

A lemezes szerkezetű erősítőanyagoknál egy redukciós tényezővel egészítik ki a modellt, mely a nevező második tagjában egynél kisebb szorzótényezőt jelent (módosított Halpin-Tsai modell) [60].

### Voigt szabály

A Halpin-Tsai modell egyik szélsőértékét kapjuk, amikor  $\zeta \rightarrow \infty$ . Ebben az esetben, a mátrixban a szálak egymással párhuzamosan, egy irányban helyezkednek el és a terhelés a szálak irányával párhuzamos. Ez az erősítés hatékonyságának felső határértékét adja meg. A Voigt szabály (ROM / *Rule of Mixtures*) az alábbi összefüggéssel írható le [60]:

$$E_C = \phi_f E_f + (1 - \phi_f) E_m \quad (3)$$

### Reuss szabály

Ha  $\zeta \rightarrow 0$ , akkor az erősítési hatékonyság alsó határértékét kapjuk. A párhuzamos szálakkal egyirányban erősített kompozitban a szálakra merőleges igénybevétel esetén a kompozit rendszer rugalmassági modulusza az un. Reuss szabállyal (inverz keverési szabály: IROM) közelíthető [60].

$$\frac{1}{E_C} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{(1 - \phi_f)}{E_m} \quad (4)$$

### Hui-Shia modell

A Hui-Shia modell a kompozitok húzó rugalmassági moduluszának közelítésében azon a feltevésen alapul, hogy a polimer mátrix és az erősítőanyag lemezkéi között tökéletes határfelületi kapcsolat van. A modulusz az alábbi összefüggéssel számítható.

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_f}{4} \left( \frac{1}{\xi} + \frac{3}{\xi + \Lambda} \right)} \quad (5)$$

$$\xi = \phi_f + \frac{E_m}{E_f - E_m} 3(1 - \phi_f) \left[ \frac{(1-g)\alpha^2 - \frac{g}{2}}{\alpha^2 - 1} \right] \quad (6)$$

$$g = \frac{\pi}{2} \alpha \quad (7)$$

$$\Lambda = (1 - \phi_f) \left[ \frac{3(\alpha^2 + 0,25)g - 2\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right] \quad (8)$$

ahol  $\alpha$  a diszpergált erősítőanyag inverz alakú tényezője és  $\alpha=t/l$  lemezes erősítőanyag esetén ( $\alpha \leq 0,1$ ) [60].

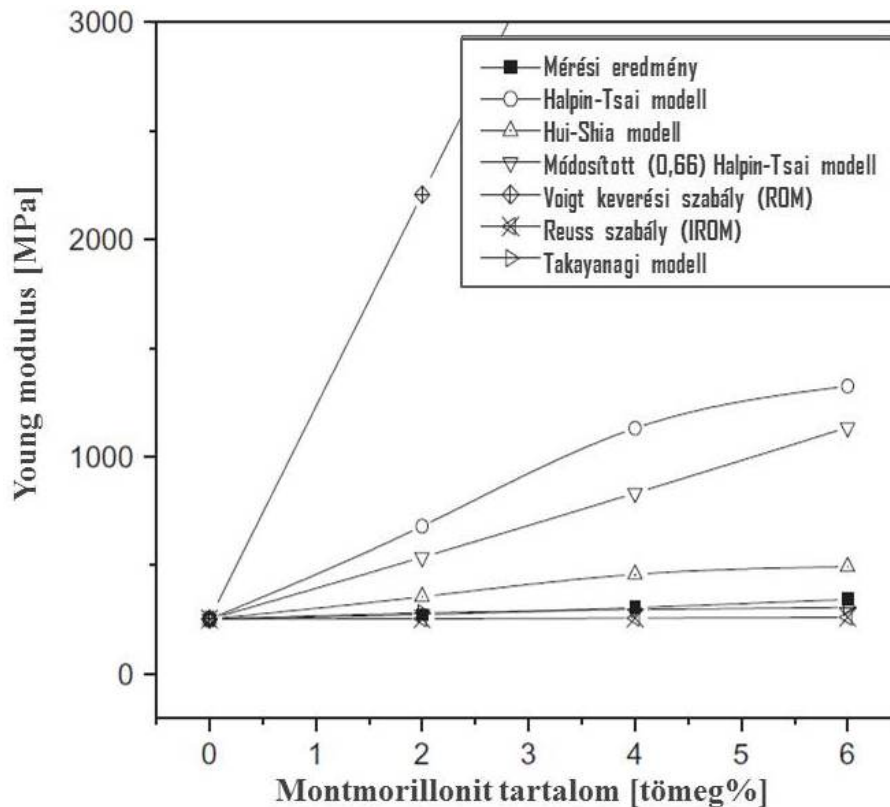
### Takayanagi modell

A Takayanagi modell szintén kétfázisú rendszerekben alkalmazható, de ebben a közelítésben a határfelület hatását elhanyagolják ( $t=0$ ). A számítás alulbecsüli a Young modulusz értékét, mivel a határfelületi kapcsolatot, amelynek meghatározó szerepe van a terhelés átadásban, figyelmen kívül hagyja.

$$E = E_0 \left[ (1 - \beta) + \frac{\beta}{(1-\beta) + \beta \frac{E_1}{E_0}} \right]^{-1} \quad (9)$$

ahol  $\beta = \sqrt{\phi_f}$  ( $\phi_f$  a nanolemezek térfogatszázalékos aránya) [60].

A különböző modellek közelítő értékeit és a mért értékeket a 1.2.24. ábra mutatja.



1.2.24. ábra: A rugalmassági modulusz elméleti modellezése különböző mikromechanikai és kompozit elméleti egyenletek / modellek alkalmazásával [60]

A mérési eredmények legjobban a Reuss szabály és a Takayanagi modellel becsülhetők, melyek alsó közelítést adnak. A Hui-Shia modell szintén jó közelítést ad, láthatóan felső becsléssel [60].

### 2.1.7 Összegzés

A műanyagok napjaink egyik meghatározó szerkezeti alapanyagai, jelentőségük a járműiparban is folyamatosan növekszik. A jelen kor igényei szükségessé teszik ezeknek az anyagoknak a tulajdonság módosítását, a jobb fajlagos mechanikai jellemzők és egyes fizikai tulajdonságainak jelentős változtatása érdekében. A tulajdonságainak módosítására számos lehetőség kínálkozik, kombinálhatunk különböző polimereket, erősíthetjük a mátrixot nemcsak a hagyományos mikro-, de nanoszerkezetű erősítőanyagokkal is, melyek alkalmazása szintén számos előnyt tartogat. A szálerősítés előnyeit azonban csak abban az esetben tudjuk maximálisan kihasználni, ha biztosítani tudjuk az erősítőanyagok homogén eloszlását a polimer (blend) mátrixanyagban, és egyidejűleg a komponensek között jó kapcsolatot, megfelelő határfelületi adhéziót sikerül kialakítani.

### Irodalom

- [1] [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) (2015.01.31.)
- [2] Gyulai J. (ed): Nanotechnologia, Magyar Tudomány 2003/9
- [3] Csanády Á, Hargitai H, Konczos G: Kompozitok-nanokompozitok II.2.1. fejezet, Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába (szerk: Csanády A, Kálmán E, Konczos G), ISBN: 9789 6328 4053 6, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (2009) 41-50
- [4] Mojzes I, Molnár L. M: Nanotechnológia, Műegyetemi Kiadó, Budapest (2007)
- [5] <http://www.transparencymarketresearch.com/nanocomposites-market.html> (2015.01.31.)
- [6] Bredeau S, Peeterbroeck S, Bonduel D, Alexandre M, Dubois P: From carbon nanotube coatings to high-performance polymer nanocomposites, *Polym. Int.* 57 (2008) 547-553
- [7] Hargitai H, Rácz I: Applications of Macro- and Microfiller-Reinforced Polymer Composites, *Polymer Composites (Vol.1)*, T. Sabu et al. (szerk) ISBN: 978-3-527-32624-2, Wiley-VCH, Weinheim (2012) 749-791
- [8] Grim R. E: *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York (1962)
- [9] Kulik D. A: Thermodynamic Concepts in Modeling Sorption at the Mineral-Water Interface, *Rev. Mineral. Geochem.* 70/(1) (2009) 125-180
- [10] Okada A, Usuki A: Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2007) 1449-1476
- [11] Anadão P: Polymer/ Clay Nanocomposites: Concepts, Researches, Applications and Trends for The Future Nanocomposites, *New Trends and Developments*, Ebrahimi F. (szerk.) ISBN 978-953-51-0762-0, InTech (Pub.) (2012)
- [12] Yu M.-F, Lourie O, Dyer M. J, Moloni K, Kelly T. F, Ruoff R. S: Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science* 278 (2000) 637-640
- [13] Li C, Chou T.-W: Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1517–1524
- [14] Choudhary V, Gupta A: *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites in Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, Yellampalli S. (szerk) ISBN 978-953-307-498-6, InTec (Pub), 2011
- [15] <http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/research/cnt/composit.html> (2015.01.31.)

- [16] Kakuk Gy., Csanády Á., Sajó I., Papp K., Németh P., Hargitai H., Sztaniszláv A: The influence of high-energy ball milling parameters on the traditional W-type Ba-hexaferrite properties, *Mat. Sci. Forum* 589 (2008) 397-402
- [17] Wei D, Craig I.K: Grinding mill circuits. A survey of control and economic concerns, *Int. J. Miner. Process.* 90/1-4 (2009) 56-66
- [18] Dellisanti F, Valdré G: Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite, *Appl. Clay Sci.* 28/1-4 (2005) 233-244
- [19] Dellisanti F, Minguzzi V, Valdrè G: Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear, *Appl. Clay Sci.* 31(2006) 282–289
- [20] Hrachová J, Madejová J, Billik P, Komadel P, Fajnor V. Š: Dry grinding of Ca and octadecyltrimethyl ammonium montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 316/2 (2007) 589-595
- [21] Christidis G. E, Makri P, Perdikatsis V: Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers, *Clay Minerals* 39 (2004) 163–175
- [22] Barabaszová C, Valášková K. M: Characterization of vermiculite particles after different milling techniques, *Powder Technol.* 239 (2013) 277-283
- [23] Vdović N, Škapin J. I, Srečo D, Sondi I: The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling, *Appl. Clay Sci.* 48/4 (2010) 575-580
- [24] Mangiacapra P, Gorrasi G, Sorrentino A, Vittoria: Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites, *Carbohydr. Polym.* 64/4 (2006) 516-523
- [25] Frost R. L, Horvath E, Mako E, Kristof J, Cseh T: The effect of mechanochemical activation upon the intercalation of a high-defect kaolinite with formamide, *J. Colloid Interface Sci.* 265 (2003) 386–395
- [26] Mani G, Fan Q, Ugbole S.C, Eiff I.M: Size reduction of clay particles in nanometer dimensions, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (2003) p. 740
- [27] Xia M, Jiang Y, Zhao L, Li F, Xue B, Sun M, Liu D, Zhang X: Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite, *Colloids Surf., A.* 356/1–3. (2010) 1-9
- [28] Ramadan A.R, Esawi A.M.K, Gawad A. A: Effect of ball milling on the structure of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B), *Appl. Clay Sci.* 47/3–4 (2010) 196-202
- [29] Chen B: Polymer-clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms, *Br. Ceram. Trans.* 103 (2004) 241–249
- [30] LeBaron P.C, Wang Z, Pinnavaia T.J: Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 11–29
- [31] Usuki A, Hasegawa N, Kato M: Polymer-clay nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.* 179 (2005) 135–195
- [32] Giannelis E. P: Polymer layered silicate nanocomposites, *Adv. Mater.* 8 (1996) 29–35
- [33] Njuguna J, Silva F, Sachse S: Nanocomposites for Vehicle Structural Applications (Ch. 19), *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications*, Tong Lin (szerk.), ISBN 978-953-307-420-7, InTech (Pub.) 2011

- [34] Polymer Nanocomposites in the Automotive Sector: The Driving Force for Industrial Opportunity, Newsletter – Nanotech Insights, 2012
- [35] Vivek Patel, Yashwant Mahajan: Polymer Nanocomposites: Emerging Growth Driver for the Global Automotive Industry, Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, Performance and Application, Volume A: Layered Silicates, ISBN 978-3-642-38649-7, Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London (2014) 511-538
- [36] [http://www.unitika.co.jp/plastics/e/applications/app01\\_car/list01.html](http://www.unitika.co.jp/plastics/e/applications/app01_car/list01.html) (2015.01.31.)
- [37] <http://phys.org/news/2014-11-nanocomposites-aerospace-automotive-industries.html> (2015.01.31.)
- [38] Alexandre M., Dubois P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. Eng., R. 28 (2000) 1-63.
- [39] Ludueña L. N, Alvarez V. A, Vazquez A: Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites, Mater. Sci. Eng., A. 460-641 (2007) 121-129.
- [40] Friedrich K, Fakirov S, Zhang Z: Polymer Composites From Nano- to Macro-Scale, Springer-Verlag, New York, 2005
- [41] Dennis H. R, Hunter D. L, Chang D, Kim S, White J. L, Cho J. W, Paul D. R: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay - based nanocomposites, Polymer 42 (2001) 9513-9522
- [42] Mészáros L, Oláh L, Ronkay F, Czvikovszky T, The Influence of the Extrusion Temperature on the Mechanical Properties of MMT Filled PA 6 Composite, Polym. Polym. Comp. 19(7) (2011) 567-572.
- [43] Pavlidou S, Papispyrides C. D: A review on polymer-layered silicate nanocomposite, Prog.Polym. Sci. 33 (2008) 1119
- [44] Dintcheva N.Tz, Al-Malaika S, La Mantia F.P: Effect of extrusion and photo-oxidation on polyethylene/clay nanocomposites, Polym. Degrad. Stab. 94/9 (2009)1571-1588
- [45] Wang Y, Chen F.-B, Li Y.-C, Wu K-C: Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers, Composites Part B. 35/ 2 (2004) 111-124
- [46] Mészáros L, Deák T, Balogh G, Czvikovszky T, Czigány T: Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite, Compos. Sci. Technol.75/11 (2013) 22-27
- [47] Cong P, Xiang F, Liu X, Li T: Effect of crystalline form on the tribological properties of PA6/HDPE polyblends, Wear 265/7-8 (2008) 1106-1113
- [48] Entezam M, Khonakdar H. A, Yousefi A. A, Jafari S. H, Wagenknecht U, Heinrich G: On nanoclay localization in polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends: Correlation with thermal and mechanical properties, Mater. Des. 45 (2013) 110-117
- [49] Mallick S, Khatua B. B: Morphology and properties of nylon6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay, J. Appl. Polym. Sci. 121/1 (2011) 359-368
- [50] Motamedi P, Bagheri R: Investigation of the nanostructure and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites. Mater. Des. 31 (2010) 1776- 1784
- [51] Martins C. G, Laroca N. M, Paul D. R, Pessan L.A: Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends, Polymer 50 (2009) 1743-1754



- [52] Ray S. S, Pouliot S, Bousmina M, Utracki L.A: Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene / polypropylene blends, *Polymer* 45 (2004) 8403-8413
- [53] Sanjania N. S, Alipoura A, Nikfarjama N: Study of Morphology and Physical-Mechanical Properties of HDPE/PA6 and HDPE-g-MAH/PA6 Nanocomposites with Two Types of 30B and 15A Nanoparticles Prepared via Melt Compounding, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 52/13 (2013) 1343-1352
- [54] Clacagno C. I. W, Mariani C. M, Teixeira S. R, Mauler R. S: Morphology and crystallization behavior of the PP/PET nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 29-36
- [55] Ray S. S, Pouliot S, Bousmina M, Utracki L. A: Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer* 45/25 (2004) 8403-8413
- [56] Hargitai H, Ibriksz T, Csizmazia Fné: Nanokompozit polimer blendek fejlesztése, XX. Nemzetközi Gépészeti Találkozó - OGÉT 2012 konferencia kiadványa (2012) 165-168
- [57] Hargitai H, Dogossy G, Sági E, Ibriksz T, Stifter J: Műanyag nanokompozitok előállítása és vizsgálata, *Magyar Tudomány Július* (2012) 4-14
- [58] Hargitai H, Ibriksz T, Stifter J, Andersen E: Development of PA6/HDPE Nanocomposite Blends, *Mater. Sci. Forum* 729 (2013) 216-221
- [59] Hargitai H, Ibriksz T: Reinforcing And Compatibilizing Effect of Nano Size Montmorillonite on High Density Polyethylene - Polyamide 6 Composites, *Proceedings of 19th International Conference on Composite Materials Montreal, Kanada*, ISBN 9781629931999 (2013) 8162-8169
- [60] Dayma N, Satapathy B. K: Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites, *Mater. Des.* 33 (2012) 510-522