

ZÁRÓJELENTÉS

T 04934 „Béta-polipropilén alapú keverékek előállítása és szerkezet-tulajdonság összefüggések meghatározása” című témában végzett kutatásról

Az előzmények áttekintése

A polipropilén béta kristálmódosulata (β -iPP) a hagyományos alfa-módosulatú polipropilén (α -iPP) komplementer típusa. A β -iPP ütésállósági értékei lényegesen meghaladják, mint a hagyományos α -iPP-én mértéket. Elsősorban ez a körülmény teszi indokolttá a β -iPP kapcsolatos kutatásokat. Kutató csoportunk a β -iPP-vel kapcsolatos kutatásokban nemzetközi szinten is úttörő szerepet játszott és játszik. Így, laboratóriumunkban elsőként állítottuk elő a β -iPP-t tiszta formában a szabadalmi szinten védett szelektív béta-gócképzőink (Ca-pimelát és -szuberát) segítségével. Számos, újszerű polimerfizikai jelenséget ismertünk fel (olvadási és hőkezelési memória effektus, a kristálynövekedés során fellépő módosulátváltás, stb.) a β -iPP vizsgálata során. A β -iPP alapú társított rendszerek (kompozitok) és polimerkeverékek előállítása és tulajdonság vizsgálata terén prioritásunk a szakirodalomban általánosan elfogadott. Korábbi eredményeikre alapozva, jelen kutatási munkánkat a β -iPP alapú többalkotós rendszerekre (iPP/polimeradalék/béta-gócképző/kompatibilizátor) terjesztettük ki. *Jelen (T-049340) és korábbi kutatásainkat (T34230) az OTKA támogatta, amiért is ez úton mondok köszönetet.* Itt szeretném megragadni az alkalmat, hogy ezen a tématerületen OTKA támogatással végzett korábbi kutatómunkánk (T34230) értékelésére reflektáljak, mivel a jelenlegi rendszerben nincs más lehetősége kutatóknak, hogy a felkért Bírálók ítéletére érdemben válaszolhassanak. Konkrétan, korábbi zárójelentésem értékelésében az alábbi ítélet hangzott el, miszerint „átütően új tudományos eredmények nem születtek”. Tisztelettel meg kívánom említeni, hogy a T34230 pályázatunk keretében végzett kutatásunk alapján összeállított összefoglaló közleményünk (J. Varga: β -Modification of Isotactic Polypropylene: Preparation, Structure, Processing, Properties, Application. J. Macromolecular Sci., Phys. B, 41 (2002) 1121-1171.) ma már közel hetven hivatkozás van az irodalomban. A WEB of Science tanúsága szerint, a kétezres években megjelent hazai polimerfizikai közlemények között ez a leggyakrabban hivatkozott munka. A fentiekben összefoglalt és történelmi áttekintésnek tűnő, meglehetősen szubjektív gondolatsort az a körülmény motiválta, hogy végleges nyugdíjazásom miatt a tématerület további művelésére már nem leszek módomban.

A kutatómunka eredményeinek összefoglalása

A Pályázatban benyújtott kutatási tervünk a következő tématerületeket foglalta magában:

1. Az izotaktikus polipropilén (iPP) béta-módosulatát tartalmazó keverékek előállítása
2. Béta-iPP alapú polimerkeverékek előállítására alkalmas gócképzők összehasonlító vizsgálata
3. A maleinsavanhidriddel módosított polipropilén (MAPP) alapú kompatibilizátorok béta-kristályosodási hajlamának jellemzése

ad 1. **Béta-polipropilén alapú keverékkel kapcsolatos vizsgálatok eredményei.** Az alábbi gócképzőmentes és béta-nukleált keverékeket állítottuk elő: iPP/random iPP,

iPP/szűndiotaktikus polipropilén, iPP/poli(vinilidén-fluorid), iPP/Poliamid-6 és iPP/MAPP. A keverékek teljes összetétel-tartományban meghatároztuk a keverékek kristályosodási és olvadási jellemzőit kalorimetriás (DSC) módszerrel. A béta-hányad alakulásáról az olvadási görbék alapján és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nyertünk információt. A keverékek szupermolekuláris és fázisszerkezetének jellegzetességeit polarizációs optikai mikroszkópia (POM) és pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) segítségével tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy a kémiai szerkezet tekintetében az iPP-hez közálló adalékpolicimerek (random iPP, szűndiotaktikus polipropilén, MAPP) ömledékállapotban korlátlanul elegyednek az iPP-vel, a lehűtés során azonban különálló kristályfrakciót képeznek. A iPP/poli(vinilidén-fluorid) és a iPP/poliamid-6 keverékek ömledék állapotban heterogén szerkezetűek, azaz a komponensek inkompatibilisek. Kimutattuk, hogy β -polipropilén alapú keverékek problémamentesen állíthatók elő, ha az adalék polimernek nincs alfa-gócképző hatása (iPP/rPP, iPP/sPP, iPP/MAPP keverékek). Az erős alfa-gócképző hatású adalékpolicimerek, azonban részben (iPP/PA-6 alapú keverék) vagy teljes mértékben (iPP/polivinilidén-fluorid alapú keverék) elnyomják a β -iPP képződését. Ezekben a keverékekben a diszpergált adalékpolicimer cseppjeinek felületén jelentős mennyiségben képződik α -módosulatú transzkristályos szerkezet az α -szferolitok párhuzamos képződése mellett. (1. ábra)

Kimutattuk, hogy az iPP/PA-6 alapú keverékek esetén a komponensek bekeverésének sorrendje alapvető szerepet játszik a polimorf összetétel alakulásában. β -iPP csak abban az esetben képződött, ha a gócképzőt alacsony hőmérsékleten, a poliamid-6 kristályosodása után adagoltuk a még ömledék állapotban lévő iPP-hez. Ez a megfigyelés arra hívta fel figyelmünket, hogy a β -gócképző a heterogén szerkezetű ömledék fázisai között eltérő mértékben oszlik meg. Szélső esetben a poláris komponens teljes mértékben szelektíven enkapszulálhatja a gócképzőt, és ennek következtében megakadályozza a β -iPP képződését. Ez realizálódik az iPP/PA-6 alapú keverékek esetén is. Munkánk egyik fontos eredménye az, hogy egy harmadik komponens, nevezetesen kompatibilizátorok, adagolásával sikerült a gócképző teljes enkapszulációja megakadályozni, illetve fázisonkénti eloszlását módosítani. Ennek eredményeképpen β -módosulatban gazdag iPP/poliamid-6 keverékeket előállítottunk elő. Kompatibilizátor adagolásával poliamid-6 ismert alfa-gócképző hatása is mérsékelhető. Kompatibilizált keverékekben nem figyeltük meg transzkristályos szerkezet kialakulását a diszpergált poliamid-6 cseppek felületén. A fent említett polimerkeverékekkel kapcsolatos kutatási eredményeinkről több közleményben és előadásban számoltunk be (lásd „Közlemények jegyzéke” és „Előadások jegyzéke”).

Az elmúlt évben újabb iPP alapú keveréket állítottunk elő, és a korábban felsorolt vizsgálati módszereinkkel a kutatási tervünknek megfelelően jellemeztük ezeket is. A két újabb keverék az iPP/poli(trimetilén-tereftalát) és az iPP/szűndiotaktikus polisztirol pár volt. Ezen keverékek újszerűsége az, hogy az adalékpolicimer az iPP-hez hasonlóan polimorf polimer. Az adalékpolicimerek polimorfiáját röntgendiffrakciós, kalorimetriás és Raman spektroszkópiás módszerrel tanulmányoztuk. A fenti két keverékben a komponensek inkompatibilisek, és heterogén fázisszerkezet alakul ki. Mindkét adalék polimer α -gócképző hatású adaléknak bizonyult.

Az iPP/poli(trimetilén-tereftalát) keverék jellegzetességei sok hasonlóságot mutat az iPP/poliamid-6 keverékkel. A poli(trimetilén-tereftalát) már kis mennyiségben (1-3 tömeg %) adagolva is elnyomja a β -iPP képződését. Több megfigyelésünk utal arra, hogy a gócképző a poli(trimetilén-tereftalát) fázisban enkapszulálódik az iPP/poliamid-6 keverékekhez hasonlóan. A β -hányad növelésére megfelelő kompatibilizátorok adagolása útján kínálkozik kézenfekvő lehetőség. Ezt egy jelenleg folyó diplomamunka keretében ellenőrizzük

kísérletileg. Az előzetes eredmények megerősítik azon általánosítható feltételezésünket, hogy a poláris természetű béta-gócképző enkapszulációjával azon az iPP alapú keverékek esetében kell számolnunk, amelyekben az adalékpolymer polaritása lényegesen nagyobb, mint a polipropiléné.

A heterogén fázis szerkezetű β -nukleált iPP/szúndiotaktikus polisztirol keverékekben az adalékpolymer α -gócképző hatást gyakorol az iPP kristályosodására. Ezt a diszpergált szúndiotaktikus polisztirol cseppek felületén kialakuló α -módosulatú transzkristályos polipropilén kristály front képződése egyértelműen bizonyítja. Ennek következtében vegyes polimorf összetételű (α - és β -iPP együttesen tartalmazó) termék alakul ki a keverékben. A β -gócképző szelektív enkapszulálódására utaló jeleket ezen keverék esetén nem figyeltünk meg. Kimutattuk, hogy a szúndiotaktikus polisztirol polimorf módosulatainak képződésére az iPP vonatkozásában szelektív β -gócképző hatású Ca-szuberát nem gyakorol hatást.

Az iPP/poli(trimetilén-tereftalát) és az iPP/szúndiotaktikus polisztirol keverékkel kapcsolatos előzetes eredményeink azonban közlésre még nem érettek meg, mivel a kutatás során felmerült néhány problémát (pl. az adalékpolymer polimorf módosulatainak képződési feltételei a keverékekben, kompatibilizált keverékek jellegzetességei) és nyitott kérdést kell tisztázni. (Zárójelben megjegyzem, hogy ha egy *alaptudományi kutatás* többéves távlatban előre tervezhető, akkor az rutin jellegű munkának tekinthető. Sokéves kutatási tapasztalatom alapján állíthatom, hogy újszerű eredmények akkor születnek, ha vizsgált objektum a tervezettől eltérően viselkedik.)

Jelen kutatási eredményeink a β -iPP alapú keverékek képződési feltételeinek meghatározásához szolgáltatottak újabb ismereteket. Lehetőség nyílt a β -nukleált iPP alapú keverékekkel kapcsolatos ismeretek rendszerezésére. A β -nukleált polimerkeverékek egyik csoportját az *iPP/amorf adalékpolymer* alapú keverékek alkotják. Korábbi munkáinkban kimutattuk, hogy β -módosulatban gazdag termékek ebben az esetben problémamentesen állíthatók elő. A β -iPP alapú keverékek másik csoportjába β -nukleált *iPP/szemikristályos polimer* alapú keverékek sorolhatók be. Ezen csoporton belül több alcsoport jelölhető ki. Speciális alcsoportnak tekinthető az a viszonylag kis számú β -nukleált iPP alapú keverék, amelyekben az adalékpolymer (random iPP, szúndiotaktikus polipropilén, MAPP) az iPP-hez kémiaiilag közelálló szerkezetűek, és ömledékállapotban korlátlanul elegyednek az iPP-vel. Ezen keverékek kristályosodásakor az iPP mátrix β -módosulata képződik. Külön alcsoportba sorolhatók azok a β -nukleált keverékek, amelyekben a β -módosulat képződése gátolt. Erős vagy mérsékelt α -gócképző hatású adalékpolymer csökkenti a β -hányadot, vagy teljes mértékben megakadályozza a β -fázis kialakulását a keverékekben. Ebbe az alcsoportba tartoznak azok a keverékek is, amelyben az adalékpolymer szelektíven enkapszulálja az alkalmazott β -gócképzőt. Ai iPP/poliamid-6 alapú keverékek példáján bemutattuk, hogy ezekben a keverékekben a β -hányad kompatibilizátorok segítségével jelentősen megnövelhető, mivel a kompatibilizátor a β -gócképző fázisonként megoszlást módosíthatja, és alapvetően befolyásolja a keverékek polimorf összetételét.

ad 2. A β -gócképzők összehasonlító vizsgálata. A béta-gócképzőkkel kapcsolatos összehasonlító vizsgálatokba több ismert béta-gócképzőt (Ca-szuberát és -pimelátot, valamint a kereskedelmi forgalomban is beszerezhető két béta-gócképzőt - így, az első hatékonynak minősített béta-gócképzőt, a lineáris-*transz*- γ -kinakridont (LTQ) és az NJ Star NU 100 (NJS) márkanév alatt reklámozott N',N'-diciklohexil-2,6-naftalin-dikarbonsavamidot (NJS) - vontuk be. Vizsgálatinkat kiterjesztettük két kifejlesztés alatt lévő kísérleti termékekre,

nevezetesen egy *trisz*-benzamid alapú, CGS 220 jelű gócképzőre és egy stabilizátorként alkalmazott Irganox típusú adalékanyagra, is. A gócképzők koncentrációját 10-1000 ppm tartományban változtattuk. A nukleált minták kristályosodásának jellegzetességeit kalorimetriás módszerrel (DSC) segítségével tanulmányoztuk állandó sebességű hűtés mellett (anizoterm kristályosítás), valamint izoterm körülmények között 100-145 °C hőmérséklet-intervallumban. A gócképző koncentrációjának és a kristályosítás körülményeinek a polimorf összetételre gyakorolt hatását az olvadási görbék alapján határoztuk meg, és ezzel minősítettük a *gócképzők szelektivitását*.

A kalorimetriás (DSC, MDSC) összehasonlító vizsgálata során megállapítottuk, hogy a laboratóriumunkban előállított szabadalmilag védett béta gócképzők (Ca-pimelát és szuberát) rendelkeznek a legnagyobb szelektivitással. Ezek már kis mennyiségben adagolva (50ppm) is nagyon hatékonyak, és jelenlétükben 100-140 °C hőmérséklet-tartományban gyakorlatilag tiszta β -iPP képződik. A LTQ és a CG-220 gócképző szelektivitása mérsékelt, mivel jelenlétükben a béta-módosulattal összemérhető mennyiségű alfa-fázis is képződik. Ezen gócképzők koncentrációjának függvényében a béta-fázis mennyisége maximumos görbe szerint változik. A kristályosodás sebességét már kis koncentrációkban is jelentősen - a szelektív béta gócképzőként meghaladó mértékben - növelik. Mindez azt igazolja, hogy a LTQ és a CG-220 gócképzők jelentős alfa-gócképző hatással is rendelkeznek. Kimutattuk, hogy *gócképző hatékonyság* növekedésével, ami a kristályosodás csúcshőmérsékletével jellemezhető mennyiségileg, a béta-szelektivitás csökken.

Újszerű megfigyelésünk, hogy egy kereskedelmi béta-gócképző (NJ Star-NU 100) parciálisan oldódik az iPP ömledékben. A parciális oldódásnak a béta-kristályosodásra és szupermolekuláris szerkezetre gyakorolt hatását kísérletileg demonstráltuk. Mivel a heterogén gócképzők parciális vagy teljes oldódása a polimerömledékben újszerű jelenség, ennek a kérdésnek a tanulmányozása nem szerepelt eredeti munkatervünkben. Így ennek következtében kutatómunkánk volumene lényegesen kibővült. Polarizációs optikai mikroszkópia (POM) segítségével kimutattuk, hogy rendkívül változatos szerkezetek alakulhatnak ki az NJS gócképző jelenlétében. A kialakuló szerkezet a gócképző koncentrációjától, a minták kimelegítésének véghőmérsékletétől, hűtési viszonyoktól és a kristályosítás körülményeitől függ. Kalorimetriás (DCS) vizsgálataink azt is igazolták, hogy a fenti tényezők számottevően befolyásolják a polimorf összetételt is. Ezek az anomális jelenségek az NJS parciális vagy totális oldódására és a lehűtés alatti újrakristályosodására vezethető vissza. Az említett tényezőktől függően az alábbi jellegzetes szerkezet kialakulását figyeltük meg:

- *transzkristályosodás* a gócképző felületén
- *dendrites* jellegű szerkezetek képződése
- *mikrokristályos* halmazok kialakulása
- *virágszál* jellegű képződmények

A szupermolekuláris szerkezet kialakulási folyamatának leírására egy modellt javasoltunk, amely az NJS duális gócképző hatását azzal magyarázza, hogy gócképző túlkristályainak laterális felülete parciális α -gócképző tulajdonsággal rendelkezik. Az NJS β -gócképző alkalmazása során néhány szokatlan jelenséget figyeltek egyes kutatók, amelyek nem voltak összhangban más β -gócképzők esetén tapasztalt törvényszerűségekkel. Az NJS parciális oldódásának ismeretében egyértelmű szerkezeti magyarázatot adtunk a megfigyelt anomáliák okára.

ad 3. A kompatibilizátorok β -kristályosodási hajlamának és összeférhetőségének vizsgálata. Az inkompatibilis polimerkeverékek tulajdonságainak javítása és módosítása céljából különféle kompatibilizátorokat adagolnak a keverékekhez néhány százalékban. A kompatibilizátorok elősegítik az adalékpolymer finom diszperziójának és egyenletes méreteloszlásának kialakulását a polimer mátrixban, és növelik a fázistapadás mértékét. iPP alapú keverékekben széleskörűen alkalmazzák a maleinsav anhidriddel ojtott polipropilént (MAPP). A korábbiakban rámutattunk arra, hogy a kompatibilizátorok a fentiekben kifejtett alapvető feladatukon túlmenően módosíthatják a göcképzők polimerfázisonkénti megoszlását a β -nukleált iPP alapú keverékekben. A kompatibilizátor szerepének jobb megértése céljából tanulmányoztuk a MAPP típusú kompatibilizátorok β -kristályosodási hajlamát és ennek függését a maleinsavanhidrid tartalomtól. A maleinsavanhidrid beépítése a polimerláncba megbontja annak szabályosságát. Általános törvényszerűség, hogy a láncszabályosság csökkenésével fokozatosan csökken a kristályosodási hajlam: a kristályosodás sebessége, az elérhető kristályossági fok és a kísérleti olvadáspont. A három eltérő maleinsavanhidrid tartalmú MAPP esetén is érvényesül ez a törvényszerűség. Ezen túlmenően a β -nukleált MAPP esetén csökken a β - kristályosodási hajlam is. Megállapítottuk, hogy a három β -nukleált MAPP típus közül csak a legkisebb maleinsavanhidrid tartalmú (0,5 tömeg %) minta kristályosodik β -módosulatban. A β -módosulatú MAPP szferolitos szerkezete és a primer lamellák térbeli elrendeződése megegyezik az iPP megfigyeléssel. A 1-3 tömeg % maleinsavanhidrid tartalom felett megszűnik a β -kristályosodási hajlam, és a nagy szelektivitású Ca-szuberát jelenlétében nyomokban sem képződik β -fázis. Ez jó összhangban azzal a megfigyelésünkkel, hogy a szabálytalanabb lánc szerkezetű propilén random kopolimerek β -kristályosodási hajlama a komonomer tartalom növekedésével csökken. Ezen túlmenően a nagy komonomer tartalmú random kopolimerekben megjelenik a γ -kristályosodási hajlam. A MAPP típusokban azonban röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nem detektáltunk γ -módosulatot a nagy maleinsavanhidrid tartalmú MAPP mintákban sem. Megállapítottuk, hogy mind három MAPP típus hatékony kompatibilizátorként alkalmazható a β -nukleált iPP/MAPP keverékekben, annak ellenére, hogy a nagy maleinsavanhidrid tartalmú mintáknak nincs β -kristályosodási hajlama. A Nishi-Wang egyenlet segítségével meghatároztuk a Flory-Huggins kölcsönhatási paramétereket (χ_{12}) az iPP/MAPP keverékekben. A kölcsönhatási a MAPP maleinsavanhidrid tartalom növekedésével növekszik, és a kompatibilizáló hatékonyság mennyiségi jellemzésére szolgálhat.

A kutatásaink eredményeiről négy közleményben számoltunk be, amelyek magas impakt faktorú folyóiratokban jelentek meg (lásd „Közlemények” melléklet). A publikációs listát egy közlésre elfogadott kézirat, (Gábor Faludi, Alfréd Menyhárd, József Varga: Beta-Crystallisation Tendency of Polypropylene Grafted by Maleic Anhydride and its Interaction with Polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008) és a tématerülethez áttételesen kapcsolódó, szerkezet-tulajdonság összefüggést demonstráló közlemény ((J. Varga, G.W. Ehrenstein, A.K. Schlarb: Vibration Welding of alpha- and beta-isotactic Polypropylenes: Mechanical Properties and Structure. *Express Polymer Letters*, Vol. 2 (2008) 148-156.) egészíti ki. A közlés óta eltelt rövid idő ellenére közleményeinknek jó az irodalmi visszhangja (lásd *Hivatkozások listája*). Kutatási eredményeinkről számos hazai és nemzetközi konferencián számoltunk be (lásd *Konferencia előadások és posztterek*).

Kutatómunkánkban egy doktoráns és három egyetemi hallgató is részt vett. Ennek eredményeképpen egy PhD értekezés (Menyhárd Alfréd) és az oktatás és kutatás harmóniájának jegyében három diplomamunka (Liber Ádám, Molnár Gábor, Faludi Gábor) készült el az adott témában. Faludi Gábor a XXVIII Országos Tudományos Diákköri

Konferencián a témakörben készített pályamunkájával második helyezést szerzett a Kémia és Vegyipar szekcióban.

Kutató munkánk egyik gyakorlati hasznosulása az, hogy felkérték kutatócsoportunk a β -iPP alapú termékek ipari előállítására irányuló termékfejlesztésben való közreműködésre. Kutatási tapasztalaink révén az üzemi gyártás során felmerült problémákat sikeresen megoldottuk.

A kutatómunkánk keretében készült közleményeinkre való hivatkozások listája:

A. Menyhárd, J. Varga, Á. Liber, G. Belina:
Polymer Blends Based on the β -Modification of Polypropylene
European Polymer J., 41 (2005) 669-677.

1. Z. Chai, S. Guo, J. Feng, D. Zheng: Advances in Modification of Ethylene Propylene Random Copolymer. Petrochemical Technology 35 (2006/5) 499-504.
2. G. Romhány, T. Barany, J. Karger-Kocsis, T. Czigan: Polymer Adv. Technol., 17 (2006) 818-824.
3. Y.G. Shangguan, L. Zhao, L.Y. Tao, Q. Zheng: J. Polymer Sci. Part-B Polym. Phys., 45 (2007) 1704-1712.
4. S. Kriptomou, L. Apekis, C. Rapti, K. Vartzeli-Nikaki, P. Pissis, M. Mravckova, M. Omastova: Int. J. Polym. Mater. 56. 865-884. (2007)
5. R.H. Zhang, D. Shi, S. C. Tjong, R. K. Y. Li: J. Polymer Sci. Part B Polym. Phys., 45 (2007) 2674-2681.
6. W.H. Ruan, Y.L. Mai, X.H. Wang, M.Z. Rong, M.Q. Zhang: Composites Sc.Technol., 67 (2007) 2747B2756.
8. Q. Dou: J. Macromolecular Sci., Part B-Phys., 47 (2008) 127-138.
9. Y. Tao, Y. Pan, Z. Zang, K. Mai: Eur. Polymer J., (2008) in press
10. Y.F. Zhang: J. Polymer Sci. Part-B Polymer Phys., (2008) in press

A. Menyhárd, J. Varga, G. Molnár:
Comparison of Different beta Nucleator for Isotactic Polypropylene, Characterisation by DSC and Temperature-Modulated DSC (TMDSC) Measurement
J. Thermal Anal. Calorimetry, 83 (2006) 625-630.

1. N. Mohmeyer, H.W. Schmidt, P. M. Kristiansen, V. Altstadt: Macromolecules, 39 (2006) 5760-5767.
2. J. Vychopnova, V. Habrova, M. Obadal, R. Cermak, R. Cabla: J. Thermal Anal. Calorim., 86 (2006) 687-691.
3. S. Borysiak: J. Thermal Anal. Calorimetry., 88 (2007) 455-462.
4. Y.P. Yuan, B. Chen, X.Q. Zhang: Polymer 48 (2007) 5480-5483.
5. L. Danyadi, T. Janecska, Z. Szabo, G. Nagy, J. Moczo, B. Pukanszky: Composites Sci. Technol., 67 (2007) 2838-2846.
6. D. Libster, A. Aserin, N. Garti: Polymer Adv. Technol., 18 (2007) 685-695.
7. J. Vychopnova, R. Cermak, M. Obadal, V. Verney, S. Commereuc: Effect of Nucleation on Thermal Behaviour of Photodegraded Polypropylene. Antec, Conference Proceedings, Cincinnati OH, (2007) pp. 308-312.
8. J. Vychopnova, R. Cermak, M. Obadal, M. Raab, V. Verney, S. Commereuc: Polymer Degradation Stability, 92 (2007) 1763-1768.

9. J. Vychopovna, R. Cermak, M. Obadal, V. Verney, S. Commereue: J. Thermal Anal. Calorimetry, (2008) in press
10. W.C. Xiao, P.Y. Wu et. al, Eur Polymer J (2008) in press
11. Y. Tao, Y. Pan, Z. Zang, K. Mai: Eur. Polymer J., (2008) in press

A. Menyhárd, J. Varga

The Effect of Compatibilizers on the Crystallisation, Melting and Polymorphic Composition of Nucleated Isotactic Polypropylene and Polyamide-6 Blends
European Polymer J., 42 (2006) 3257-3268.

1. Y.G. Shangguan, L. Zhao, L.Y. Tao, Q. Zheng: J. Polymer Sci. Part-B Polym. Phys., 45 (2007) 1704-1712.
2. C. Pandis, E. Logakis, M. Chorianopoulos, M. Spanoudaki, A. Kyritsis, V. Peoglos P. Pissis, M. Micusik, I. Krupa, M. Omastova, J. Pionteck, P. Potschke: *Thermal and Electrical Characterization of Polypropylene/ Carbon Nano Tube Nanocomposites*. NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show - NSTI Nanotech **2007**, Technical Proceedings,
3. Q. Dou: J. Macromolecular Sci., Part B-Phys., 47 (2008) 127-138.
4. Y. Tao, Y. Pan, Z. Zang, K. Mai: Eur. Polymer J., (2008) in press

J. Varga, A Menyhárd:

Effect of Solubility and Nucleating Duality of N,N=-Dicyclohexyl-2,6-naphthalene-dicaroxamide on the Supramolecular Structure of isotactic Polypropylene
Macromolecules, 40 (2007) 2422-2431.

1. J. Vychopnova, R. Cermak, M. Obadal, V. Verney, S. Commereue: J. Thermal Anal. Calorim., (2008) in press
2. W.C. Xiao, P.Y. Wu et. al, Eur Polymer J (2008) in press

Nemzetközi és hazai konferencián elhangzott előadások jegyzéke

1. A. Menyhárd, G. Molnár, J. Varga: *Characterization and Comparison of Different β -nucleants for Isotactic Polypropylene by DSC and MDSC Measurements*. European Conference on Calorimetry and Thermal Analysis for Environment (ECCTAE 2005) September 6-11 2005.
2. A. Menyhárd, J. Varga: *Influence of the Partial Dissolution of a β -Nucleating Agent on the Crystallisation and the Structure of Isotactic Polypropylene*. European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC 9) August 27-31 2006. Krakow.
3. A. Menyhárd, J. Varga: *New Aspects of β -Nucleating Agents for Isotactic Polypropylene: Solubility, Selectivity and Efficiency*. 8th Austrian Polymer Meeting, Sept. 20-22, 2006. Linz
4. A. Menyhárd, J. Varga, G. Faludi, *The Effect of Compatibilizers on the Crystallization, elting and Polymorphic Composition of β -Nucleated Isotactic Polypropylene and Polyamide 6 Blends* Eurofillers 2007, August. 26-30, 2007. Zalakaros, Hungary
5. A. Menyhárd, J. Varga, G. Faludi, *Supramolecular structure and β -nucleation tendency of polypropylene grafted by maleic anhydride* The 9th Polish Seminar to the Memory of St. Bretsznajder. September 26-28, 2007. Plock, Poland

6. Molnár G., Menyhárd A., Varga J., *Heterogén β -gócképző parciális oldódásának hatása az iPP polimorf összetételére* MTA Természetes Polimerek és Műanyag Munkabizottságainak ülése. 2005. április 26.
7. Molnár G., Menyhárd A., Varga J.: *A polipropilén béta-gócképzői hatékonyságának összehasonlító vizsgálata termoanalitikai módszerekkel* MTA Termoanalitikai Munkabizottság ülése. 2005. május 2.
8. Faludi G., Menyhárd A., Varga J., *Maleinsavval ojtott polipropilén β -nukleált változatának oladási és kristályosodási jellegzetességei* MTA Termoanalitikai Munkabizottság ülése. 2007. február 20.