



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Oláh György Doktori Iskola

Nanotöltőanyagok: jellemzésük, felületmódosításuk és alkalmazásuk

A PhD értekezés tézisei

Szerző: Hegyesi Nóra
Témavezető: Pukánszky Béla

Polimerfizikai Kutatócsoport
Anyag és Környezetkémiai Intézet
Természettudományi Kutatóközpont

Műanyag és Gumiipari Laboratórium
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem



2020

1. Bevezetés

A rétegszilikátok, elsősorban a szmektitek, három évtizeddel ezelőtt kaptak először nagyobb figyelmet, amikor a Toyota a Starlet modelljében a vezérműsúly burkolatot montmorillonit/poliamid-6 kompozitból készítette^{1,2}. A kiemelkedő tulajdonságokkal rendelkező anyag mind az ipari, mind az akadémiai kutatók érdeklődését felkeltette. A mi kutatócsoportunk 1998-ban szintén bekapcsolódott ezekbe a kutatásokba és ezidáig négy Ph. D. dolgozat született az elért eredményekből. Első célunk annak felderítése volt, hogy mely tényezők határozzák meg a rétegszilikát kompozitok tulajdonságait. Ezt követően a szilikátok felületi jellemzőit, a határfelületi kölcsönhatásokat, valamint a feldolgozási körülmények szerkezetre és tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgáltuk.

Heterogén polimer rendszerek tulajdonságait alapvetően négy tényező határozza meg³. Ezen négy tényező közé tartoznak a határfelületi kölcsönhatások, melyeknek kiemelt jelentősége van nanokompozitokban, a nanotöltőanyagok óriási fajlagos felülete miatt. A nanokompozitoktól már sokkal kisebb töltőanyagtartalom mellett várják a nagymértékű merevség növekedést, erősítő és alaktartó hatást, mint a hagyományos töltőanyagokból készült kompozitok, vagy szálaerősítésű kompozitok esetén. Ugyanakkor az úgynevezett exfoliált szerkezet kialakulása, azaz a szemcsék egyedi lemezekké történő lebontása, szükséges feltétele a várt tulajdonságoknak, hiszen a nagy fajlagos felület az egyedi lemezek, nem pedig a szemcsék tulajdonsága.

Az exfoliált szerkezet kialakítására polimer mátrixban alapvetően két olyan megközelítés van, ami a tömegműanyagok nagy része esetén alkalmazható. Az in-situ interkalatív polimerizáció volt az első eljárás, melyet a Toyota kutatói szabadalmaztattak. Módszerükben először a szilikát lemezek közötti térbe ϵ -kaprolaktámot juttattak, majd gyűrűfelnyílásos polimerizációval állították elő a polimert, ami így a lemezek

¹ Kurauchi T, Okada A, Nomura T, Nishio T, Saegusa S, Deguchi R. *SAE Tech. Pap.*, (1991)

² Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, Sugiyama S, et al., *US4739007A* (1988)

³ Pukánszky B. In: Karger-Kocsis J, editor. *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*. London: Chapman and Hall; 1995. p. 1-70.

közötti térben keletkezett^{1,2}. A módszert azóta számos egyéb monomere is alkalmazták, pl.: olefinek^{4,5}, sztirol⁶, különböző akrilátok^{7,8}. Mivel a legtöbb tömegműanyagot ömledék állapotban dolgozzák fel, érthető módon megjelent az igény, hogy a nanotöltőanyagokat a hagyományos kompozitoknál alkalmazott technológiákkal keverjék a polimer mátrixba. Az erre tett kísérletek eredményei azonban azt mutatják, hogy a szilikát szemcsék ezen az úton gyakorlatilag nem bonthatók le egyedi lemezekké^{9,10}. Ha a két módszert összehasonlítjuk, az látszik, hogy az in-situ interkalatív polimerizációval előállított kompozitokban nagyobb az exfoliáció mértéke, és így azoknak a tulajdonságai is előnyösebbek^{5,6,11}. Ömledék állapotban az egyedi lemezekké történő lebontás gátja elsősorban az erős szilikát/szilikát kölcsönhatás, ami egyrészt a szilikátok nagy felületi energiájából¹², másrészt 2D-s szerkezetéből ered¹³. A felületi energia csökkenthető, amennyiben alifás aminokkal felületkezeljük a szilikátokat, ugyanakkor a felületi energia csökkenése nem csak a szilikát/szilikát kölcsönhatás, hanem a kompozitban kialakuló szilikát/polimer kölcsönhatás gyengüléséhez is vezet^{14,15}.

Kutatócsoportunk korábbi munkájában bizonyította, hogy a réteg-szilikátok erősítő hatása csak egy nagyon szűk összetétel tartományban tudja felülmúlni a hagyományos töltőanyagokat, mivel nem exfoliálódnak a szemcsék, és mivel általában a kialakuló szerkezet nem is szabá-

⁴ Asensio M, Herrero M, Núñez K, Gallego R, Merino JC, Pastor JM. *Eur. Polym. J.*, **100**:278-289, (2018)

⁵ Rong J, Jing Z, Li H, Sheng M. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**:329-334, (2001)

⁶ Zeng QH, Wang DZ, Yu AB, Lu GQ. *Nanotechnology*, **13**:549-553, (2002)

⁷ Lee DC, Jang LW. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**:1117-1122, (1996)

⁸ Herrera NN, Persoz S, Poutax J-L, David L, Bourgeat-Lami E. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**:421-431, (2006)

⁹ Kato M, Usuki A, Okada A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**:1781-1785, (1997)

¹⁰ Laus M, Francescangeli O, Sandrolini F. *J. Mater. Res.*, **12**:3134-3139, (2011)

¹¹ Tung J, Gupta RK, Simon GP, Edward GH, Bhattacharya SN. *Polymer*, **46**:10405-10418, (2005)

¹² Heinz H, Koerner H, Anderson KL, Vaia RA, Farmer BL. *Chem. Mater.*, **17**:5658-5669, (2005)

¹³ Chiu C-W, Huang T-K, Wang Y-C, Alamani BG, Lin J-J. *Prog. Polym. Sci.*, **39**:443-485, (2014)

¹⁴ Kádár F, Százdi L, Fekete E, Pukánszky B. *Langmuir*, **22**:7848-7854, (2006)

¹⁵ Pukánszky B, Fekete E, Tüdös F. *Macromol. Symp.*, **28**:165-186, (1989)

lyozható¹⁶. Az elmúlt évtizedekben alkalmazott módszerek tehát nem vezettek a várt tulajdonságokhoz, a felületkezelet nem segítette a lemezek elválást, és az ömledék állapotú feldolgozásban gyakorlatilag nem lehet rétegszilikátból valódi nanokompozitot előállítani. Ez azt jelenti, hogy a korábbi elképzelések helyett új megközelítésre van szükség, hogy kihasználhassuk a nanotöltőanyagokban rejlő lehetőségeket. Ehhez a töltőanyagokat speciális tulajdonságokkal kell felruházni, mellyel funkcionális felhasználásra szánt kompozitokat lehet előállítani, ahol a termékek magasabb ára is elfogadható. A nanotöltőanyagok sokszínű felületi fizikájának és nagy fajlagos felületének köszönhetően különböző vegyületek megkötésére képesek, így alkalmazhatóak a víz-tisztításban¹⁷, de alkalmazhatóak hordozóként antimikrobiális bevonatokban¹⁸, vagy szabályozott hatóanyag leadásra, rosszul oldódó vegyületek esetén¹⁹.

A fentiek figyelembevételével úgy döntöttünk, hogy a doktori munka során a szintetikus laponittal, illetve halloysit nanocsövekkel (HNT) fogunk dolgozni. Ezek tulajdonságai funkcionális alkalmazások szempontjából előnyösebbek a montmorillonit-hoz képest. A munka első fázisában részletesen jellemeztük a laponitot, majd vizsgáltuk két felületkezelési módszer hatását a szilikát szerkezetére, illetve a tulajdonságaira. Végül a halloysitnek egy funkcionális alkalmazási lehetőségét vizsgáltuk. Az értekezésemben az elvégzett munka legjelentősebb tudományos eredményeit és következtetéseit, valamint a további lehetőségeket foglalom össze.

¹⁶ Hári J, Horváth F, Móczó J, Renner K, Pukánszky B. *Express Polym. Lett.*, **11**:479-492, (2017)

¹⁷ González B, da Silva TH, Ciuffi KJ, Vicente MA, Trujillano R, Rives V, et al., *Microporous Meso-porous Mat.*, 253:112-122, (2017)

¹⁸ Tornuk F, Sagdic O, Hancer M, Yetim H. *Food Res. Int.*, 107:337-345, (2018)

¹⁹ Hári J, Sárközi M, Földes E, Pukánszky B. *Polym. Degrad. Stab.*, 147:229-236, (2018)

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A kísérleti munka során négy különböző rétegszilikáttal dolgoztunk. A natrium montmorillonitot (NaMt, kationcsere kapacitása, CEC: 1.16 meq/g), Laponite XLG-t (CEC =0.55 meq/g) illetve a Laponite XLS-t (CEC: n. a.) a Byk Additives and Instruments-től vásároltuk. Az enzimhordozóként alkalmazott halloysit nanocsöveket (HNT, New Zealand CC Ultrafine H) az Imerys Ceramics-tól szereztük be.

A fajlagos felületek meghatározásához metilénkék trihidrátot használtunk. A laponit éleit etoxi-trimetil-szilánnal (ETMS), a lapjait metil-metakriláttal (MMA) módosítottuk egy ioncserés reakciót követően [2-(akriloiloxi)-etil]-trimetilammónium kloriddal (AETAC).

A politejsav (PLA), illetve poli- ϵ -kaprolakton (PCL) enzimatis degradációját *Candida rugosa* lipáz, *Burkholderia Cepacia* lipáz (Amano Lipase PS), illetve *Tritirachium Album* proteáz (Proteinase K) biokatalizátorok alkalmazásával végeztük.

2.2. Mérési módszerek

A metilénkék, a Bradford reagens, illetve az enzimatis degradáció során keletkező termékek mennyiségét UV-Vis spektroszkópiával mértük. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiát (FTIR) alkalmaztunk a felületkezelt rétegszilikátok kémiai szerkezetének felde-ritésére. A töltőanyagok víztartalmát, illetve a felületkezelést követően a szervesanyag tartalmukat termogravimetria (TGA) segítségével határoztuk meg.

A szilikátok rétegszerkezetét, illetve rétegtávolságát röntgen diffrakcióval (XRD) vizsgáltuk. A kártyavár szerkezet kialakulását rotációs viszkozimetria segítségével igazoltuk. A rögzített polimer üvegesedési hőmérsékletét differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) határoztuk meg. A kompozitok morfológiáját pásztázó elektron mikroszkópiával (SEM) vizsgáltuk.

3. Eredmények

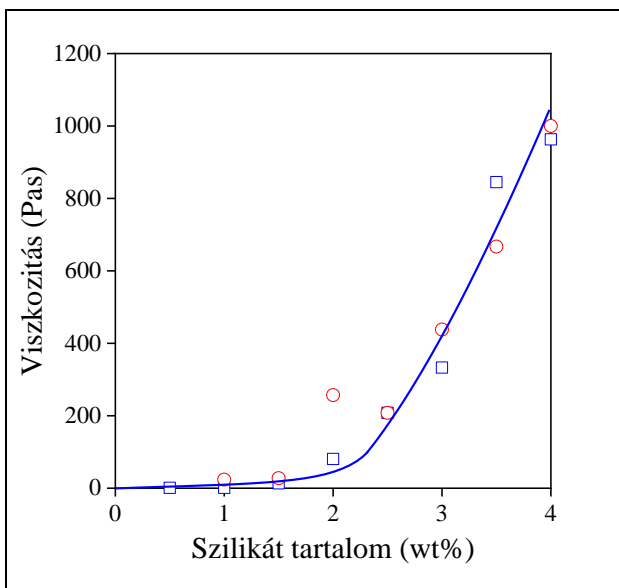
3.1. Rétegszilikátok fajlagos felületének meghatározására alkalmazott módszerek összehasonlítása

Három különböző rétegszilikát fajlagos felületét két különböző módszerrel mértük meg, majd a kapott eredményeket összevetettük a szilikátok geometriája és sűrűsége alapján becsült elméleti értékekkel. A mérések eredményei és az elméleti értékek egy része egyezett, azonban egy részüknél ellentmondásokat tapasztaltunk. Metilénkéssel történő meghatározásnál, amennyiben a metilénkéek molekulák ionosan kötődnek a szilikátok felületéhez és azok monomolekuláris borítottságban, a felülettel párhuzamosan rendeződve helyezkednek el, jól egyeznek a becsült, illetve a mért eredmények. A kisebb méretű és nem túl nagy kationcsere kapacitású laponit esetén az elméletinél kisebb fajlagos felületet kaptunk a metilénkéek módszerrel, mivel a megkötődő metilénkéek molekulák mennyisége függött a pH-tól. A metilénkéek hozzáadásának hatására csökken a szilikát szuszpenzió pH-ja, ami zeta potenciál mérések alapján a szilikát lemezek pozitív töltését eredményezi. A pozitív felületi töltés pedig akadályozza a metilénkéek kationok felületi adszorpcióját. A laponit módosítása, vagy puffer alkalmazása esetén a metilénkéek módszerrel kapott eredmények megegyeztek az elméleti, geometriai fajlagos felülettel. Olyan szilikát esetén, ahol a szilikát kationcsere kapacitása nagy volt (NaMt, CEC = 1.16 meq/g), a metilénkéek molekulák az adszorpciót követően nem a felülettel párhuzamosan rendeződtek, hanem azzal szöveget zártak be, így a megkötődő molekulák mennyiségéből számolt érték nagyobb volt, mint az elméleti.

3.2. Módosítás az éleken

A laponit éleit sikeresen módosítottuk egy monofunkciós alkoxi-szilán vegyülettel. A reakciót többféle módszerrel bizonyítottuk, valamint a felületi borítottságra is adtunk egy becslést. Rámutatunk, hogy az oldatfázisú FTIR mérés alapján számolt reagensfogyást óvatosan kell kezelni, mert mellékreakció is lejátszódik, ami szintén a reaktáns fogyásával jár. A szilán elhidrolizál (dimer vegyület nem keletkezik), ami az oxigént tartalmazó csúcsokhoz tartozó abszorbanciák-

ból számított megkötődő mennyiséget szisztematikusan torzította. Ezek alapján a megkötődő szilán mennyisége kizárólag a $-\text{SiCH}_3$ -hoz tartozó elnyelésekből számítható, ami alapján kb. 50 mg szilán vegyület kötődik meg 1 g szilikát felületén. Az XRD mérések alapján a szilán a laponit élein kötődik meg és nem lép be a lemezek közötti térbe. Ennek ismeretében meg tudtuk határozni a 100%-os felületi borítottsághoz tartozó szilán mennyiségét, ami jó egyezést mutatott az FTIR mérésekből kapott eredménnyel. Kezeletlen laponit, illetve módosított laponit vizes szuszpenzióinak reometriai vizsgálatával megállapítottuk, hogy a módosítás nem befolyásolja a szmektitekre jellemző, úgynevezett kártyavár szerkezet kialakulását (1. ábra), ami egyben azt is jelenti, hogy a szilikát élein található szilanol csoportok nem játszanak szerepet a kártyavár szerkezet kialakulásában. Ehelyett vélhetően a szintén az éleken található $-\text{MgOH}$ csoportokról vizes közegben hidroxid ionok távoznak, ezáltal élek össztöltése pozitív.



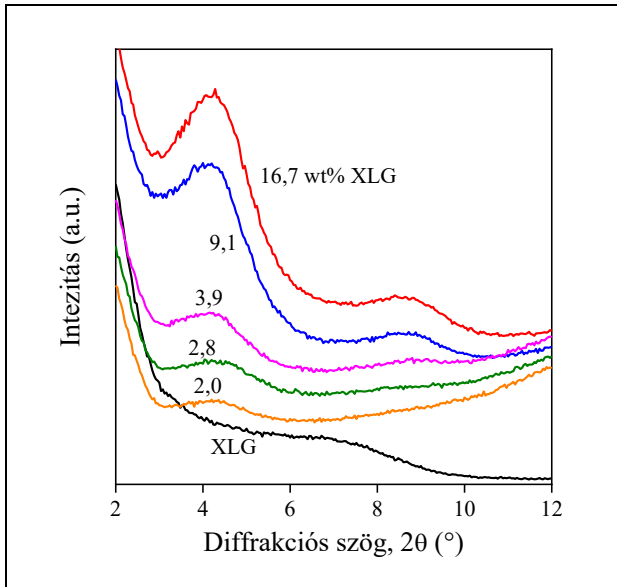
1. ábra A kártyavár szerkezet kialakulása nem függ az élek módosításától. Szimbólumok: (□) 0 mmol, (○) 1 mmol ETMS/g szilikát.

Ezek alapján, az éleken történő módosítás elősegítheti az exfoliációt, vagy segíthet a szilikát funkcionális alkalmazásánál, de nem

előzi meg a térháló kialakulását és nem befolyásolja a reológiai tulajdonságokat.

3.3. Laponit felületkezelése poli(metil-metakriláttal)

Sikeresen rögzítettünk hosszúlánú poli(metil-metakrilát)-ot (PMMA) felületén AETAC kötőagens segítségével. A polimer felvitelét vizes közegben végeztük és a polimer molekulatömege 40 és 110 kDa között változott. A rögzített polimer mennyisége, illetve a polimerlánc hossza mind a kötőagens mennyiségétől, mind az adagolt MMA monomer mennyiségétől függött. A felületkezelt szilikátokon közvetlenül preparálás után, illetve acetonos extrakciót követően TGA méréseket végeztünk, ami alapján csaknem az összes polimer megkötődött a szilikát felületén. A rétegtávolság a felületkezelés hatására növekedett (2. ábra).

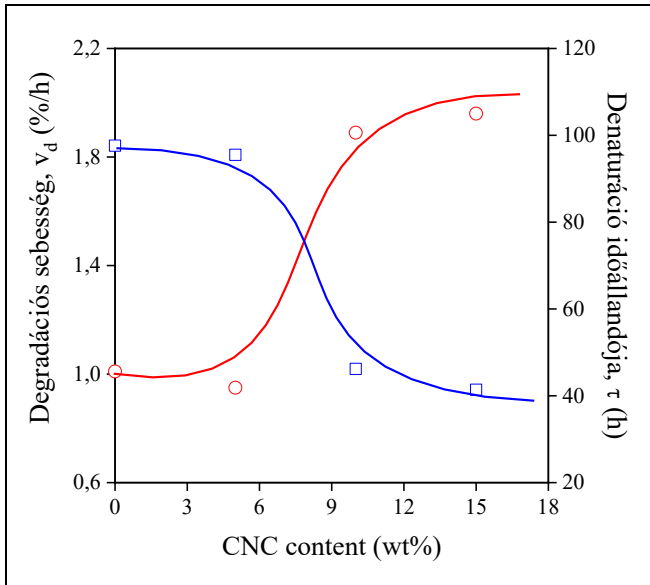


2. ábra Különböző mennyiségű PMMA-val felületkezelt laponite röntgen diffraktogramjai

Modell számolások alapján a polimer egy része a rétegek közötti téren kívül helyezkedik el, míg a lemezek közötti térben lévő polimer molekulák a lemezekkel párhuzamosan rendeződnek és két polimerréteg helyezkedik el két lemez között. A párhuzamos rendeződést, illetve ebből következően a polimer csökkent mozgékonyágát az erős polimer/szilikát kölcsönhatás okozza, ami a szilikát nagy felületi energiájának tudható be. A polimer üvegesedési hőmérséklete nő, míg a fajlagos hőkapacitása csökken a PMMA mennyiségének csökkenésével, illetve a lánc rövidülésével. Erősítő hatás, illetve az ebből a felületkezelt szilikátból készült kompozitok esetén a tulajdonságok javulása csak abban az esetben várható, ha a szilikát felületére felvitt polimerlánc hosszú.

3.4. PLA/CNC nanokompozitok enzimatis degradációja

Első kísérleteinkben megállapítottuk, hogy a *Candida rugosa* lipáz nem bontja a politejsavat, ugyanakkor a Proteinase K hatékonynak bizonyult. A degradáció során keletkező termék, a tejsav egy, a szerves savak közül erősnek számító sav, ezért a degradációs közeg pH-jának csökkenését okozza, ez pedig az enzim denaturálódásához vezet. 6,5-es pH alatt az enzim denaturálódik, így vagy a degradációs közeget kell cserélni, vagy növelni kell a degradációs közeg pufferkapacitását. A degradációs reakciót nem csak a pH, hanem a degradációs közeg ionerőssége is befolyásolja, kisebb ionerősség mellett a Proteinase K hatékonyabb. A kompozitokban található erősítőanyag, a CNC növelte a degradáció sebességét és a minták nagyon gyorsan szétetek. A szétett minták tömegének mérése gyakorlatban nem megoldható, így egy kerestünk egy olyan módszert, amellyel az oldatban található reakcióterméket lehet nyomon követni. A tejsav vas(III) klorid hexahidrattal az UV-Vis tartományban elnyelő komplexet képez, így alkalmas a tejsav mennyiségének kvantitatív meghatározására. A degradáció során kapott eredmények értelmezéséhez felállítottunk egy modellt, ami az enzim reakciók kinetikájának hosszú időtávlatban való leírására alkalmas. A modell figyelembe veszi a polimer degradációját és az enzim denaturálódását. A modell eredményei egyeztek a kísérleti úton tapasztaltakkal, azaz a CNC tartalommal nőtt a degradáció sebessége (3. ábra). A modell alapján számolt paraméterek tervezhetővé teszik az alifás poliészterek, illetve azok kompozitjainak degradációja.



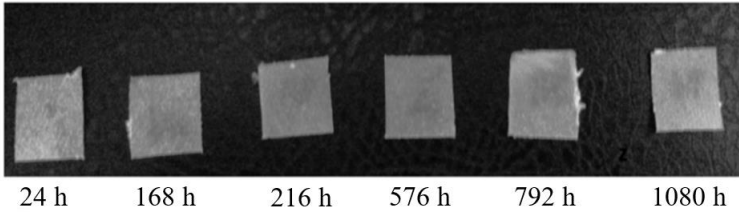
3. ábra CNC tartalom hatása a degradáció sebességére (\circ), illetve a denaturálódás időállandójára (\square) PLA/CNC nanokompozitok degradációja során.

3.5. PCL/HNT kompozitok enzimatis degradációja

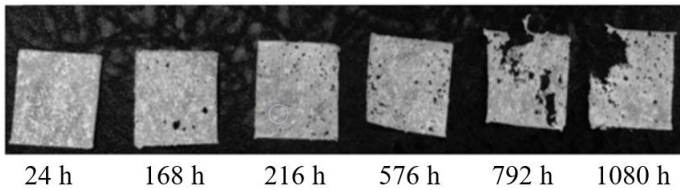
Sikeresen kötöttünk meg *Burkholderia cepacia* lipázt HNT felületén, majd az enzimet tartalmazó nanocsöveket PCL mátrixban diszpergáltuk. A nanocsöveken az enzimszorcpiót követően enzimaktivitás méréseket végeztünk, ami alapján az enzim az adszorpciót követően nem csak, hogy megőrizte aktivitását, de a hordozott enzimen mérhető enzimaktivitás egyes mintáknál meg is haladta az enzimkészítmény enzimaktivitását. A polimerbe kevert töltőanyagon rögzített enzim hatékonyan bontotta a polimert foszfát pufferben (4. ábra). A degradáció kinetikáját a 3.4. pontban már említett kinetikai modell segítségével jellemeztük. A degradáció sebessége függött a megkötött enzim mennyiségétől. A denaturáció időállandójának ismeretében lehetőségessé válik a degradáció kimenetelének szabályozása. Irodalmi kutatásaink alapján ez az első alkalom, hogy polimerek bontásának vizsgálata során

az enzim nem a degradációs közegben volt, hanem magában a bontandó polimerben diszpergálják egy hordozón. Ez az eljárás lehetővé teszi az így kapott rendszer lebomló vázanyagként történő alkalmazását.

a) Enzim nélkül készült HNT/PCL kompozit



b) 3,8 U/g enzim aktivitású nanocsővel töltött kompozit



4. ábra *Enzimet nem tartalmazó halloysitből készült PCL kompozitok pufferbe helyezve megőrzik formájukat (a). Az enzimet hordozó, 3,8 U/g enzimaktivitású halloysittel töltött PCL kompozitok bomlani kezdenek (b.).*

4. Új tudományos eredmények

1. Elsőként mutattunk rá olyan tényezőkre, melyek rétegszilikátok fajlagos felületének metilénkéekkel történő meghatározásánál a valóditól eltérő fajlagos felület értékeket adnak. A metilénkék adagolásának hatására csökken a szilikát szuszpenzió pH-ja, így a mért fajlagos felület kisebb lehet a valóságosnál, míg a szilikát nagy kationcserre kapacitása esetén a metilénkék molekulák az adszorpciót követően szőget zárnak be a felülettel, így a mérés egy látszólag nagyobb fajlagos felület eredményt ad. [P1]
2. Rétegszilikát lemezek éleit sikeresen módosítottuk egy monofunkciós szilán vegyülettel, hogy megakadályozzuk a kártyavár szerkezet kialakulását. Várakozásainkkal ellentétben, a módosítás nem gátolta meg a szerkezet kialakulását. Rámutattunk arra, hogy vizes közegben a kártyavár szerkezet kialakulásáért az oktahedrális réteg élein található magnéziumhoz kapcsolódó hidroxid ionok távozása a felelős, míg a szilanol csoportoknak nincs szerepe a folyamatban. [P2]
3. Hosszú láncú poli(metil-metakrilát) molekulákat rögzítettünk teljesen exfoliált állapotú laponit felületén vizes oldatban. A polimerlánc hosszát sikeresen változtattuk a reakcióelegy összetételének változtatásával. [P3, 5. fejezet]
4. Mérések és modell számítások segítségével igazoltuk, hogy laponit felületén rögzülő poli(metil-metakrilát) láncok a lemezek felületével párhuzamosan rendeződnek és két-két lemez között két-két polimerlánc helyezkedik el. Az adszorpció és a párhuzamos rendeződés csökkenti a megkötődött láncok mozgékonyágát. [5. fejezet]
5. Politejsav/nanokristályos cellulóz kompozitokat készítettünk és vizsgáltuk az enzimatis degradációjukat Proteináz K jelenlétében. Elsőként mutattunk rá, hogy a degradáció sebessége mind a degradációs közeg pH-jától, mind annak ionerősségétől függ. [P4]
6. Enzimet kötöttünk meg halloysit nanocső felületén, majd az így kapott rendszert poli- ϵ -kaprolakton mátrixban diszpergáltuk. A töl-

tőanyagokon megkötött enzim katalizálta a mátrix polimer lebomlását, a lebomlás sebessége pedig a megkötött enzim mennyiségével szabályozható volt. Ez az első alkalom, hogy polimerek degradációjának vizsgálata során az enzim nem a polimert körülvevő oldatban, hanem magában a polimer mátrixban volt, ami lehetőséget biztosít szabályozott élettartamú orvosi eszközök fejlesztésére. [P5]

7. Felállítottunk egy modellt, ami leírja az alifás poliészterek hosszú-távú degradációjának kinetikáját. Igazoltuk, hogy a modell alkalmas mind polimerek, mind heterogén polimer rendszerek degradációjának leírására. [P4, P5]

5. Lehetséges alkalmazás

A nanotöltőanyagok jelenlegi árai mellett kizárólag speciális, illetve funkcionális alkalmazás esetén van létjogosultsága a nanokompozitoknak. Ezek a töltőanyagok változatos felületi tulajdonságaik, illetve nagy fajlagos felületüknek köszönhetően számos vegyületet képesek nagy mennyiségben adszorbeálni. Az alifás poliészterek ígéretes műanyagok orvosi célú alkalmazásra, azonban normál esetben fiziológiai körülmények között nem képesek lebomlani. A degradáció enzimek segítségével elősegíthető, míg a degradáció sebessége szabályozhatóvá válik, illetve olyan helyen is megvalósulhat, ahol nem lenne jelen az enzim, amennyiben az enzimet valamilyen hordozón, pl.: nanotöltőanyagban, magába a polimerben diszpergáljuk. Egy ilyen rendszer lebomló vázanyagok esetén bírhat különös jelentőséggel, ahol a vázanyag lebomlási idejét a regenerálódó szövet újjáépüléséhez kell igazítani.

6. Publikációk

6.1 A dolgozat alapját képező közlemények:

(IF: impakt faktor, IC: független hivatkozás)

1. N. Hegyesi, RT. Vad, B. Pukánszky, Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge, *Appl. Clay Sci.*, 146 (2017) 50-55. DOI: 10.1016/j.clay.2017.05.007 (IF = 3,641; IC: 19)
2. N. Hegyesi, N. Simon, B. Pukánszky, Silane modification of layered silicates and the mechanism of network formation from exfoliated layers, *Appl. Clay Sci.*, 171 (2019) 74-81. DOI: 10.1016/j.clay.2019.01.023 (IF = 3,890, IC: 2)
3. N. Hegyesi, B. Pukánszky, Poli(metil-metakrilát) rögzítése ionosan rétegszilikátok felületén nanokompozit töltőanyagként való alkalmazásra, *Műanyag és Gumi*, 51 (2014) 476-480. (IF: -; IC: 0)
4. N. Hegyesi, Y. Zhang, A. Kohári, P. Polyák, X. Sui, B. Pukánszky, Enzymatic degradation of PLA/cellulose nanocrystal composites, *Ind. Crops Prod.*, 141 (2019) 111799. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111799 (IF = 4,191; IC: 0)
5. N. Hegyesi, E. Hodosi, P. Polyák, G. Faludi, D. Balogh-Weiser, B. Pukánszky, Controlled degradation of poly- ϵ -caprolactone for resorbable scaffolds; *Colloids Surf. B, Biointerfaces*, 186 (2020) 110678. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.110678 (IF = 3,973; IC: -)

6.2. Kéziratok

6. N. Hegyesi, Sz. Pongrácz, RT. Vad, B. Pukánszky, Coupling of PMMA to the surface of a layered silicate by intercalative polymerization: processes, structure and properties.

6.3. További publikációk

7. X. Li, N. Hegyesi, Y. Zhang, Z. Mao, X. Feng, B. Wang, B. Pukánszky, X. Sui, Poly(lactic acid)/lignin blends prepared with the Pickering emulsion template method, *Eur. Polym. J.*, 110 (2019) 378-384. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.12.001 (IF = 3,621; IC: 7)
8. A. Selim, A.J. Toth, E. Haaz, D. Fozer, A. Szanyi, N. Hegyesi, P. Mizsey, Preparation and characterization of PVA/GA/Laponite membranes to enhance pervaporation desalination performance, *Sep. Purif. Technol.*, 221 (2019) 201-210. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.084 (IF = 5,107; IC: 4)
9. B. Gyarmati, N. Hegyesi, B. Pukánszky, A. Szilágyi, A colourimetric method for the determination of the degree of chemical cross-linking in aspartic acid-based polymer gels, *Express Polym. Lett.*, 9 (2015) 154-164. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.16 (IF = 2,965; IC: 5)

6.3. Saját szóbeli előadások

1. E. Hodosi, N. Hegyesi, D. Weiser, B. Pukánszky, Controlled bulk degradation of poly - ϵ -caprolactone by the entrapment of lipase enzyme into Halloysite nanotubes *8th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry*. **2017. szeptember 6-8**, Prága, Csehország
2. RT. Vad, N. Hegyesi, B. Pukánszky, Comparing of various methods for the determination of the specific surface area of layered silicate polymer fillers *BYPOS 2017*. **2017. június 12-16.**, Széles-tó, Szlovákia
3. Cs. Balázs, N. Hegyesi, B. Pukánszky, Estimation of interfacial interactions in polymer/layered silicate composites *BYPOS 2016*. **2016. március 15-19.**, Zsár, Szlovákia

4. N. Hegyesi, B. Pukánszky, Attachment of poly(methyl methacrylate) to laponite for the preparation of PMMA/layered silicate nanocomposites, *DVSPM 2015*, **2015. május 11-13.**, Gmunden, Ausztria