

# **Újszerű Raman mikroszkópiai alkalmazások összetett anyagok technológiájában**

Ph.D. értekezés tézisei

*Készítette:*

**Nagyné Szép Andrea**

*okl. vegyészmérnök*

*Témavezető:*

**Dr. Marosi György**

*egyetemi tanár*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szerves Kémiai Technológia Tanszék

2006

# 1. Bevezetés, előzmények és célkitűzések

A Raman vizsgálati módszerek közvetlen, mintaelőkészítés-mentes alkalmazhatósága, a pontos kémiai azonosítás lehetősége, a mikroszkópos technika mikrométeres nagyságrendű térbeli felbontása a Raman (mikro)spektroszkópia elterjedését igen változatos területeken tették lehetővé. Újszerű alkalmazásokat keresve azt kívántuk vizsgálni, hogy a korszerű (pl. gyógyszer- és műanyagipari) technológiák támogatására a hagyományos analitikai eljárások mellett a Raman mikroszkóp mennyiben és milyen módszerekkel szolgáltathat többlet információt. A disszertáció tehát nem analitikai alaptudomány jellegű, hanem elsősorban technológiai megközelítést alkalmaz, amely azt kívánja bemutatni, hogy a technológiai fejlesztésekkel szorosan együttműködő analitikai módszer olyan esetekben is előnyös lehet, amikor a vizsgált rendszerek bonyolultsága az egzakt analitikai megközelítést nem teszi lehetővé.

A disszertáció gondolatmenete és előzményei ennek megfelelően a következőkben foglalhatók össze:

1. Technológiák megtervezésének elősegítése kvalitatív és kvantitatív Raman vizsgálatokkal - gyógyszerkészítmény-technológiai példákon bemutatva.

A Raman (mikro)spektroszkópia a gyógyszeriparban még korántsem annyira elterjedt, mint a közeli-, illetve közép IR abszorpciós spektroszkópiák, azonban néhány területen - pl. a polimorf módosulatok vizsgálatában - már kivívta egyedi helyét. Ugyanakkor a szilárd gyógyszerformák átfogó - technológiai módszerek azonosítására is kiterjedő - Raman vizsgálata, ami a disszertáció egyik célkitűzése volt, tudomásunk szerint még előzmény nélküli.

2. Technológiai folyamatok megvalósítását, illetve megértését szolgáló „off line” és „on line” Raman vizsgálatok - égésgátolt polimer rendszerek példáján bemutatva.

A polimer-technológiák területén a Raman mikroszkópia alkalmazása elterjedt, lehetőségei ennek ellenére távolról sincsenek kihasználva. Vizsgálataink célja néhány olyan új terület feltárása volt, ahol a Raman módszerekkel újszerű technológiai és tudományos előnyök érhetők el. Az égésgátolt polimer rendszerek technológiájához kapcsolódó - előzmények nélküli - Raman vizsgálatokat pl. az iparilag legjelentősebb rendszer, a fémhidroxiddal égésgátolt etilén-vinilacetát kopolimer, valamint felhabosodó adalékrendszer esetében terveztünk. Az adalékrendszer alkalmazását többrétegű kompozit-technológiával kombinálva - a polimer hulladékok értéknövelő újrahasznosításához is hozzá kívántunk járulni.

### 3. Technológiai optimalást lehetővé tevő Raman vizsgálatok és módszerek - a szén nanocsövek példáján bemutatva.

A legújabb kutatások szerint a szén nanocsövek - amellett, hogy hatékony eszközei pl.: a polimerekben deformáció hatására kialakuló feszültségeloszlás Raman spektrum alapú, egyszerű és gyors feltérképezésének, - hatással vannak a polimerek vezetőképességére, termikus stabilitására, égésgátlására és egyéb tulajdonságaira is. A szén nanocsöveket tartalmazó nanokompozitok termikus stabilitásának Raman spektrum alapú vizsgálatához elengedhetetlen az alkalmazásra kerülő nanocsövek alapos Raman spektroszkópiai jellemzése. Annak ellenére ugyanis, hogy a szén nanocsövek rendezett szerkezete egyszerű Raman spektrumot eredményez, a strukturális változások igen karakterisztikusan leképeződnek a Raman sávok jellemzőiben és ez potenciálisan a gyártástechnológiában is felhasználható. Az eddig felderített - gyakran vita tárgyát képező - összefüggések viszont még korántsem teszik kiszámíthatóvá a gyakorlatban alkalmazott, általában vegyes szerkezetű nanocső rendszerek Raman spektrumát, illetve annak változásait. Vizsgálatainkkal az összefüggések tisztázását és a technológia támogatását tűztük ki célul.

### 4. Technológiát megalapozó alap kutatás Raman vizsgálatok segítségével - (fluid-) gázzárványok vizsgálatának példáján bemutatva.

A szálerősített kompozitok ásványi (pl.: bazalt) szálainak alapanyagában, illetve egyéb kőzetekben képződő fluidzárványok vizsgálata a geológia területén hozzájárul a földtani folyamatok megértéséhez. Mikro-Raman vizsgálatok - sajátos módszerek alkalmazásával - az utóbbi időben egyre értékesebb információt szolgáltatnak, ugyanakkor számos módszertani szempont még ma is tisztázatlan. Ehhez kapcsolódó Raman vizsgálataink célja egy speciális gázelegy vizsgálati lehetőségeinek és korlátainak

feltárása mellett az volt, hogy segítsük az ásványkincseken alapuló technológiák, illetve földrengés elleni védekezés technológiájának tervezését.

A disszertáció általános célja, hogy az újszerű vizsgálati lehetőségek széles körére kiterjedő bemutatásával előmozdítsa a Raman mikroszkópia technológiaközeli alkalmazását és ezáltal jobban kontrollált, ellenőrzött és biztonságosabb technológiák elterjedését.

## 2. Kísérleti metodika

Raman vizsgálatokat a Jobin Yvon cég által gyártott, Labram típusú Raman mikroszkópon végeztük. A vizsgálatok során 3-féle gerjesztő fényforrást, He-Ne (633 nm), frekvenciakettőzött Nd:YAG (532 nm) és dióda (785 nm) lézert alkalmaztunk. A gerjesztett mintatérfogatot cserélhető objektívekkel [10× (NA 0,25); 50× (NA 0,7 / NA 0,5); 100× NA 0,9; makrolencse (fókusz távolság: 40 mm)] az egyes vizsgálatok jellegének megfelelően változtattuk. (A legnagyobb laterális felbontás 0,7  $\mu\text{m}$  (100×), a legkisebb  $\sim 500 \mu\text{m}$ .) A minta roncsolódásának elkerülése érdekében a gerjesztő fény teljesítményét szükség esetén semleges szűrők segítségével csökkentettük. A spektrális felbontást 1800 és 950 gr/mm vonalsűrűségű rácossal tudtuk megválasztani. A Raman fotonok detektálása CCD detektorral történt. A berendezéshez száloptikai rendszert, illetve hőmérséklet-programozható tárgyasztalt csatlakoztattunk kémiai reakciók, illetve hőmérsékletfüggő változások nyomon követéséhez.

A felvett spektrumok kiértékelése LabSpec 4.14, a spektrumok digitális adatgyűjteményekből történő visszakeresése pedig a SpectralID szoftverrel történt.

### 3. Eredmények összegzése

A Raman (mikro)spektroszkópiai módszerek újszerű alkalmazásával a gyógyszer-, polimer-, nanocső- és geotechnológiák területén elért eredményeket a következő tézisek foglalják össze:

#### Tézisek:

3. 1. Igazoltuk, hogy a Raman mikroszkóp alkalmas szilárd gyógyszerformák teljes minőségi és mennyiségi meghatározására és ezáltal a formálási technológiák fejlesztésének hatékony segítésére az alábbiak szerint:

- Az alkotók lokális Raman mikroszkópos vizsgálatok alapján a gyógyszerforma megbontása nélkül kémiai, morfológiailag és szemcseméretre kiterjedően meghatározhatók és így – akár forgalmazók szerint is – azonosíthatók;
- egy gyógyszerforma alkotóinak egymáshoz viszonyított elrendezése (a másodlagos szerkezet) kémiai térképeken alapuló meghatározásával azonosítható a gyógyszerformálási technológia;
- egy szilárd gyógyszerforma Raman vizsgálatával felderített elsődleges minőségi jellemzők alapján összeállított rekonstrukciós modell rendszerek minimális (2-3) iterációs lépésen keresztül az eredeti szilárd gyógyszerforma minden részletre kiterjedő - kvalitatív és kvantitatív - azonosítását is lehetővé teszik.
- modellkeverékek csomagolóanyagon keresztüli Raman vizsgálataival és mennyiségi jellemzésével megmutattuk a Raman módszerek alkalmazhatóságát a minőségbiztosítás on-line eszközeként.

#### Továbbá:

- makro- és mikrolencse alkalmazásával modellrendszereken alapuló vizsgálatok segítségével kimutattuk a térkitöltés és szemcseméret hatását a Raman spektrum alapú mennyiségi meghatározásra;
- megállapítottuk a  $\text{TiO}_2$  mint standard alkalmasságát a szilárd gyógyszerformák mennyiségi meghatározásában;
- forgó mintatartót szerkesztettünk a homogenitási problémák megoldására.

3. 2. Lehetővé tettük a Raman mikro-spektroszkópia újszerű alkalmazását a polimer-technológiák területén, egyrészt a hagyományosan alkalmazott analitikai (pl.: SEM, Röntgen, stb. ) módszerek hatékony kiegészítőjeként, másrészt speciális feladatok megoldására egyedülállóan alkalmazható technikaként:

- Raman mélységprofil felvételekkel elsőként mutattuk ki sugárzó hő hatására fellépő termikus degradáció gradiens jellegét a minta roncsolása nélkül EVA kopolimer minták felületi rétegében, s erre alapozva technológiát dolgoztunk ki az égésgátló adalékok gazdaságos felhasználására mag-héj szerkezetek kialakításával;
- kimutattuk, hogy a Raman mikroszkóp érzékenysége lehetővé teszi a gyártástechnológia során fellépő változások (pl.: degradáció) nyomon követését száloptikai kivezetésen keresztül;
- igazoltuk a Raman mikroszkópia egyedüli alkalmazhatóságát egyes technológiai/anyagi jellemzők meghatározására - mint pl. agyagásvány eloszlás és göcképzés - olyan esetekben, amikor a hagyományos analitikai módszerek a zavaró hatások (pl. egyéb adalékok) miatt már alkalmatlannak bizonyulnak;
- Raman mikroszkópiai módszerekkel kimutattuk a tűzhatás következtében fellépő változásokat a polipropilén szilárd fázisban ható (intumescent) égésgátló rendszere esetén (pl.: a bóroxosziloxán átalakulása és nanorétegszilikát részecskék indukált migrációja);
- technológiához köthető jellemző eltéréseket mutattunk ki a Raman vizsgálatok alapján rétegelt szerkezetű (un. mag-héj elrendezésű) kompozitok réteghatáraiban;
- kimutattuk, hogy a laboratóriumi (ill. ipari) kémiai reakciók Raman spektroszkópos követését megalapozó vizsgálatok kivitelezésében alkalmazott alumínium mikroreaktorok hatékonyabb detektálást, illetve követést tesznek lehetővé, mint a hagyományos üveg reaktorok.

3. 3. Összetett egy- és többfalú nanocső mintákon végzett Raman vizsgálatainkkal összefüggéseket határoztunk meg a nanocső minták jellemzői, a vizsgálati paraméterek (lézer teljesítmény, illetve energia) hatása és ezek spektrális következményei között az alábbiak szerint:

- Rámutattunk a rezonancia, a csövek között ható kölcsönhatások és a méréstartományból származtatható átmérő-meghatározási problémákra;
- meghatároztuk a nanocső rendszerek hőmérsékletemelés hatására bekövetkező spektrális változásait, amely alapján azonosítottuk a Raman vizsgálatok során lézergesztes hatására fellépő reverzibilis és irreverzibilis változásokat a spektrumban, illetve a mintában; megállapítottuk, hogy a lézeres gerjesztés hasonló átalakulást idéz elő a mintában, mint a felfűtés (megadtuk ennek kvantitatív korrelációját), ugyanakkor az átmérő hatásának a szakirodalomtól eltérő jellegét figyeltük meg a nanocsövek RBM frekvenciájának hőmérsékletfüggésében;
- megállapítottuk, hogy a nanocsövek előállítási technológiájából visszamaradt katalizátorszennyezés lézerbesugárzás hatására a környezetében lévő nanocsövek átalakulását a rendeződés (pl.: új cső szintézis) irányába segíti elő;
- megállapítottuk, hogy a többfalú nanocsövek a mérési paraméterekre az egyfalú nanocsöveknél érzékenyebbek, emellett az átalakulási sebességük is differenciáltabb az egyfalúakénál.

3. 4. Meghatároztuk természetes kőzetekben rekedt (fluid állapotú) gázzárványok összetételét, ami a zárványok keletkezésének körülményeire utal, s ezért ezen adatok a földfelszín alatt zajló folyamatok modellezésében a geológiai, illetve geofizikai számítások fontos kiindulási paraméterei:

- A fluid állapotú gázzárványok mikro-Raman vizsgálatával arra az újszerű megállapításra jutottunk, hogy a vizsgált alsókéregbeli zárványok széndioxid mellett a legtöbb esetben szénmonoxidot is tartalmaznak;
- a várakozásokkal ellentétben egyik vizsgált zárványban sem találtunk metánt, vagy más szénhidrogéneket, ami a metán gyakoriságára vonatkozó előzetes szakirodalmi feltételezéseket is megkérdőjelezi;
- a kénhidrogén, a nitrogén, és a szén karakterisztikus Raman sávjait azonban számos esetben sikerült azonosítanunk a zárványok spektrumaiból;
- a szén *in situ* képződésének kizárása alapján megállapítottuk, hogy a szén lebegő szemcsék formájában már a vizsgálatokat megelőzően jelen lehetett az egyes zárványokban; valamint
- kimutattuk a tartós lézergusugárzás hatására fellépő zárványreakciókat is, amelyek hatására a lebegő széntartalom

átgrafítizálódva egy új, rendezettebb, grafit vékonyréteget képez a zárvány falán.

#### **4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása**

Az eredmények konkrét ipari technológiákban, ipari laboratóriumi metodikákban és prediktív matematikai módszerek kidolgozásában hasznosultak az alábbiak szerint:

- A Richter Gedeon Gyógyszergyárban gyógyszerkészítmény-technológiai fejlesztésekben,
- a PEMŰ Rt-ben égésgátolt polimer rendszerek technológiájának kidolgozásában,
- a Nanofire EU-6 projekt keretében a belga Nanocyl cégnél a nanocsőgyártás technológiájának és minőségellenőrzésének fejlesztésében,
- a Bacomp Széchenyi projekt keretében a Toplan cég tapolcai gyárában a bazaltgyártás fejlesztésében, valamint áttételesen az ELTE Közzettani és Geokémiai Tanszékén végzett geológiai modellszámításokon keresztül

realizálódtak a disszertációban vázolt eredmények.

#### **5. Közlemények az értekezés témaköréből**

- [I] A. Szép, Gy. Marosi, B. Marosfői, P. Anna, I. Mohammed-Ziegler, M. Virágh: Quantitative Analysis of Mixtures of Drug Delivery System Components by Raman Microscopy *Polymers for Advanced Technologies* 14(11-12) 784-789 (2003)
- [II] I. Csontos, S. Keszei, B. Marosfői, A. Szép, P. Anna, Gy. Marosi: Direct synthesis of polymer emulsion/montmorillonite nanostructures for controlled drug release, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 25(1) S75-S77 (2005)
- [III] A. Szép, B. Marosfői, Gy. Bertalan, P. Anna, Gy. Marosi: Analysis of multicomponent polymer systems by Raman microscopy *Macromolecular Symposia* 202, 269-279 (2003)



- [IV] A. Szép, A. Szabó, N. Tóth, P. Anna, Gy. Marosi: Role of Montmorillonite in Flame Retardancy of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer *Polymer Degradation and Stability* 91(3) 593-599 (2006)
- [V] Gy. Marosi, A. Márton, P. Anna, Gy. Bertalan, B. Marosfői, A. Szép: Ceramic precursor in flame retardant systems *Polymer Degradation and Stability* 77(2) 259-265 (2002)
- [VI] Gy. Marosi, A. Márton, A. Szép, I. Csontos S. Keszei, E. Zimonyi, A. Tóth, X. Almeras: Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer *Polymer Degradation and Stability* 82(2) 379-385 (2003)
- [VII] Sz. Matkó, P. Anna, Gy. Marosi, A. Szép, S. Keszei, T. Czigány, K. Pölöskei: Use of Reactive Surfactants in Basalt Fiber Reinforced Polypropylene Composites *Macromolecular Symposia* 202, 255-267 (2003)
- [VIII] A. Márton, P. Anna, Gy. Marosi, A. Szép, Sz. Matkó, I. Rácz, P. Hornsby, A. Ahmadnia: Use of Layered Structures in Recycling of Polymers *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 20(1) 97-104 (2004)
- [IX] A. Szép, P. Anna, I. Csontos, Gy. Marosi, Sz. Matkó, Gy. Bertalan: Micro Raman and AFM Analysis of Naturally Aged PE *Polymer Degradation and Stability* 85(3) 1023-1027 (2004)
- [X] P. Anna, Gy. Marosi, Gy. Bertalan, A. Márton, A. Szép: Structure-property relationship in flame retardant polymers *Journal of Macromolecular Science Part B- Physics* B41(4-6)1321-1330 (2002)
- [XI] Gy. Marosi, A. Márton, I. Csontos, Sz. Matkó, A. Szép, P. Anna, Gy. Bertalan, É. Kiss: Reactive surfactants – new type of additive for multicomponent polymer systems *Progress of Colloid Polymer Science* 125, 189-193 (2004)
- [XII] P. Anna, E. Zimonyi, A. Márton, A. Szép, Sz. Matkó, S. Keszei, Gy. Bertalan, Gy. Marosi: Surface treated cellulose fibres in flame retarded polypropylene composites *Macromolecular Symposia* 202, 245-254 (2003)

[XIII] B. B. Marosfői, Gy. Marosi, A. Szép, P. Anna, S. Keszei, J. B. Nagy, H. Martvonova, I. E. Sajo: Complex activity of clay and CNT particles in flame retarded EVA *Polymers for Advanced Technologies* (elfogadva)

[XIV] K. Török, J. Dégi, A. Szép, Gy. Marosi: Reduced carbonic fluids in mafic granulite xenoliths from the Bakony-Balaton Highland Volcanic Field *Chemical Geology* 223(1-3) 93-108 (2005)

#### Egyéb közlemények:

1. K. István, G. Keresztury, A. Szép: Normal Raman and surface enhanced Raman spectroscopic experiments with thin layer chromatography spots of essential amino acids using different laser excitation sources *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59(8) 1709-1723 (2003)
2. I. Ravadits, A. Tóth, Gy. Marosi, A. Márton, A. Szép: Organosilicon Surface Layer on Polyolefins to Achieve Improved Flame Retardancy through an Oxygen Barrier Effect *Polymer Degradation and Stability* 74(3) 419-422 (2001)
3. A. Szép, A. Szabó, Gy. Marosi, M. Bálint, A. Bódis, L. Csernák: Micro-Raman spectroscopy for quantitative chemical mapping *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 25(1) S194-S196 (2005)
4. Gy. Marosi, S. Keszei, A. Márton, A. Szép, M. Le Bras, R. Delobel, P. Hornsby: Flame Retardant Mechanisms Facilitating Safety in Transportation *Fire retardancy of polymers: new application of mineral fillers* The Royal Society of Chemistry, Ed: Le Bras pp.347-360 (2005)

#### Proceeding:

1. Gy. Marosi, P. Anna, A. Márton, Sz. Matkó, A. Szép, S. Keszei, I. Csontos, B. Marosfői: Mechanism of interactions in flame retarded polymer nanocomposites, *Proceedings of the 12th International*

- Conference on Additives*, San Francisco, **2003** April, Vol. 12, (ed. by C. Wilkie, S. Al-Malaika) ECM Ltd., 203
2. Gy. Marosi, I. Ziegler, A. Szép, P. Anna: Raman Analysis of Multiphase Systems of Controlled Transport Properties, *Proceedings of the 18th International Conference on Raman Spectroscopy*, Budapest, **2002** August, in *International Conference on Raman Spectroscopy*, Vol. 18, (ed. by J. Mink, Gy. Jalsovszky, G. Keresztury) John Wiley & Sons Ltd., 223
  3. A. Szép, I. Csontos, B. Marosfői, Gy. Marosi: Raman Monitoring of Polymerization and Polymer Analogue Reactions, *Proceedings of the 40th International Symposium on Macromolecules*, Paris, **2004** July, (Eds.: J.P. Vairon, Chairman, J.-F. Joanny, A. Fradet), e-Polymers
  4. Gy. Marosi, A. Szép, P. Anna, Gy. Bertalan: Convergent Concepts in Advanced Polymer Technologies, *Proceedings of the 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, **2005**, Budapest, e-Polymers
  5. I. Csontos, A. Szép, S. Keszei, B. Marosfői, P. Anna, Gy. Marosi: Polymer nanostructures for controlled drug release, *Proceedings of the 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, **2005**, Budapest, e-Polymers
  6. A. Szép, Gy. Marosi, M. Bálint, A. Bódis: Micro-Raman spectroscopy of Solid Pharmaceuticals, *Proceeding of the 8th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, **2005**, Budapest, e-Polymers

#### Szabadalom:

Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Szép A., Bánhegyi Gy.: Recyclable crosslinked polymers with saturated main chain and thermally reversible urethane crosslink points

*Magyar Szabadalmi Bejelentés*, Bejelentési szám: P 02 03 632 (október 25. **2002.**), Hivatkozási szám: 75 338/SZE, FURUKAWA ELECTRIC Technológiai Intézet

#### Előadások:

1. P. Anna, Gy. Marosi, Gy. Bertalan, A. Márton, A. Szép: Structure-property relationship in flame retardant polymers, *EPS konferencia*, Eger, 2001 szept.

2. Gy. Marosi, P. Anna, A. Márton, A. Szép: Flame Retarded Polyolefin Systems of Controlled Interphase, *PAT konferencia*, Eilat, 2001 szept.,
3. Szép A., Marosi Gy., Marosfői B., Szabó G., Tóth K., Bálint M.: Raman mikroszkóp gyógyszeripari alkalmazásai, *BME Ipari Nyílt Napok előadássorozat*, Budapest, 2002 (*poszteres előadás*)
4. Gy. Marosi, I. Mohammed-Ziegler, A. Szép, P. Anna: Raman Analysis of Multiphase Systems of Controlled Transport Properties, *XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy*, 25-30 August, 2002, Budapest, Hungary
5. P. Anna, Gy. Marosi, A. Szép, A. Márton, I. Rácz, P. Hornsby: Use of Layered Structures in Recycling of Polymers, *2nd MoDeSt International Conference*, Budapest, 2002
6. Gy. Marosi, A. Márton, P. Anna, A. Szép, Gy. Bertalan, S. Keszei: Surface/Interface Approach to Fire Retardancy, *2nd MoDeSt International Conference*, Budapest, 2002
7. I. Csontos, A. Szép, Gy. Marosi, Sz. Matkó, Gy. Bertalan: Micro TA and micro Raman Analysis of Aging of Polymers, *2nd MoDeSt International Conference*, Budapest, 2002 (*poszteres előadás*)
8. P. Anna, Gy. Marosi, A. Szép, I. Csontos, A. Márton, S. Keszei, A. Tóth: Surface Analysis of Nanocomposite Systems, *2nd MoDeSt International Conference*, Budapest, 2002 (*poszteres előadás*)
9. P. Anna, Gy. Marosi, A. Szép, S. Keszei, Gy. Bertalan: Comparison of various metal hydroxide flame retardant grades, *2nd MoDeSt International Conference*, Budapest, 2002 (*poszteres előadás*)
10. A. Szép, Gy. Marosi, I. Mohammed-Ziegler, P. Anna, Gy. Bertalan: Micro Raman Analysis of Cellulose and their Compounds, *2nd MoDeSt International Conference*, Budapest, 2002 (*poszteres előadás*)
11. Szép A., Marosi Gy., Mohammedné Ziegler I., Anna P.: Többkomponensű rendszerek tanulmányozása Raman-mikroszkópiai módszerekkel, *XXV. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2002
12. Szép A., Marosi Gy., Mohammedné Ziegler I., Anna P.: Összetett rendszerek vizsgálata Raman-mikroszkóppal, *VIII. Nemzetközi Vegyész Konferencia*, Kolozsvár, 2002
13. Szép A., Marosi Gy., Anna P., Póti J., Marosfői B.: Összetett polimer rendszerek vizsgálata Raman mikroszkóppal, *46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Szeged, 2003
14. Szép A., Marosi Gy., Anna P.: Gyógyszeripari segédanyagok mennyiségi meghatározása és többkomponensű rendszerek szerkezetvizsgálata Raman mikroszkóp alkalmazásával, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2003 (*poszteres előadás*)

15. A. Szép, A. Tóth, Gy. Marosi, P. Anna: Raman microscopic and XPS characterization of interfaces in multicomponent polymer systems; Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials (*A Merged Meeting of ICCI and IPCM*) October 5 - 8, 2003, Balatonfüred, Hungary (*poszteres előadás*)
16. Szép A., Marosi Gy., Anna P., Póti J.: Összetett rendszerek vizsgálata Raman mikroszkóppal, *Doktoráns Konferencia*, BME 2003
17. A. Szép, Gy. Marosi, P. Anna: Analysis of Multicomponent Polymer Systems by Raman microscopy, *V. Winter School – Nanocomposites with Special Properties*, Keszthely, 2004
18. A. Szép, I. Csontos, B. Marosfői, Gy. Marosi: Raman Monitoring of Polymerization and Polymer Analogue Reactions, *40th International Symposium on Macromolecules*, Paris, **2004** July (*poszteres előadás*)
19. Szép A., Marosfői B. B., Póti J., Marosi Gy.: Kémiai reakciók mikro-Raman analízise, *47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Balatonföldvár, 2004
20. A. Szép, A. Szabó, B. Marosfői, P. Anna, Gy. Marosi: Role of nanoparticles in thermal stability of polyolefins, *3rd MoDeSt International Conference*, Lyon, 2004
21. I. Csontos, S. Keszei, B. Marosfői, A. Szép, P. Anna, Gy. Marosi: Direct synthesis of polymer emulsion/montmorillonite nanostructures for controlled drug release, *6th Central European Symposium on Pharmaceutical Technology and Biotechnology*, May 25-27, 2005, Siófok, Hungary (*poszteres előadás*)
22. A. Szép, A. Szabó, Gy. Marosi, M. Bálint, A. Bódis, L. Csernák: Micro-Raman spectroscopy for quantitative chemical mapping, *6th Central European Symposium on Pharmaceutical Technology and Biotechnology*, May 25-27, 2005, Siófok, Hungary (*poszteres előadás*)
23. A. Szép, Gy. Marosi, M. Bálint, A. Bódis: Micro-Raman Spectroscopy of Solid Pharmaceuticals, *8<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, 2005, Budapest, Hungary (*poszteres előadás*)
24. I. Csontos, A. Szép, S. Keszei, B. Marosfői, P. Anna, Gy. Marosi: Polymer nanostructures for controlled drug release, *8<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, 2005, Budapest, Hungary (*poszteres előadás*)
25. Gy. Marosi, A. Szép, P. Anna, Gy. Bertalan: Convergent Concepts in Advanced Polymer Technologies, *8<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, 2005, Budapest, Hungary

26. A. Szabó, A. Szép, Sz. Matkó, P. Anna, Gy. Marosi: Raman microscopic investigation of polymer composites, *International Conference on Interfaces & Interphases in Multicomponent Materials*, September 12-14, 2005 - Centre Culturel Villeurbanne - Lyon, France (poszteres előadás)