



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Hőmérséklet-érzékeny hidrogél – szén nanorészecske kompozitok

Tézisfüzet

Szerző: Berke Barbara

Témavezetők: Czakkel Orsolya

László Krisztina



2017

1. Bevezetés

A rezponzív hidrogélek alkalmazási lehetőségeinek (pl.: szenzorika, aktuátorok, mikrofluidika, irányított hatóanyag-leadás, stb.) száma tovább bővíthető kompozitok rendszerek készítésével¹. Szén nanorészecskéket (carbon nanoparticles - CNP) széles körben alkalmaznak polimer nanokompozitok erősítő fázisaként. Rezponzív nanokompozitok készítésekor nemcsak erősítő fázisként szolgálhatnak, hanem egyedi tulajdonságaik (szerkezet, IR érzékenység, hangolható vezetőképesség) révén, új vagy módosított rezponzivitást is biztosíthatnak e komplex rendszereknek. A különböző nanorészecskék eltérő erősségű kölcsönhatásokat alakíthatnak ki a polimer mátrixszal, emiatt az előállított kompozitok tulajdonságai várhatóan hangolhatóak is lesznek.

A poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNIPAM) alapú kompozitok vizsgálatakor az irodalomban eltérő keresztkötő-sűrűséget, komonomereket és szintéziskörülményeket alkalmaznak²⁻⁴, ily módon a nanorészecskék hatásának direkt összehasonlítására nincs lehetőség, hiszen az alak, a méret, a felületkémia, a koncentráció és az előállítási módszer egyaránt befolyásolja a kapott rendszer tulajdonságait.

PhD munkám során célom volt szisztematikusan tanulmányozni a gélbe juttatott különböző alakú és felületkémiajú CNP-k hatását a kompozit rendszerek tulajdonságaira. A vizsgált nanorészecskék két fő csoportja a kis mértékben oxidált, de jellegében hidrofób szén nanocső (carbon nanotube – CNT) illetve a hidrofil grafén-oxid (GO). Magas oxigén tartalmának köszönhetően a GO fizikai tulajdonságai jelentősen elmaradnak a grafénétől. Vizsgáltam tehát az enyhe körülmények között végbemenő aszkorbinsavas redukció hatását a kapott redukált grafén-oxidra (RGO) és a belőle két úton előállított kompozitok tulajdonságaira.

Az alak, a méret, a felületkémia, a koncentráció és a készítési módszer egyaránt befolyásolja az előállított anyag jellemzőit. Dolgozatommal célom meghatározni, hogy mely paraméterek rendelkeznek szignifikáns hatással, majd feltérképezni a köztük fennálló kapcsolatot. Az előállított rendszerek szerkezetét és dinamikai tulajdonságait vizsgáltam makroszkópikus és mikroszkópikus szinten.

¹ Kopecek. *Biomaterials* **28**, 5185–92 (2007).; Ionov. *Mater. Today* **17**, 494–503 (2014).

² Li et al.. *Soft Matter* **8**, 3139 (2012).

³ Lo et al. *Soft Matter* **7**, 5604 (2011).

⁴ Ma et al. *Eur. Polym. J.* **49**, 389–396 (2013).

2. Kísérleti rész

A PNIPAM polimer gél előállítását az irodalomból jól ismert szabad gyökös polimerizációval történt 20 °C-on⁵. A CNT, GO vagy RGO-tartalmú PNIPAM gélikompozitokat azonos körülmények között, ill. az RGO esetében a GO-tartalmú rendszer utólagos redukciójával is állítottam elő⁶⁻⁸.

A gélek mechanikai tulajdonságait az egytengelyű összenyomással meghatározott szilárdságukkal és rugalmassági modulusukkal jellemeztem.

A hőmérsékletérzékenységük vizsgálatára egyrészt a különböző hőmérsékleteken meghatározott egyensúlyi duzzadásfokukat és a differenciális pásztázó mikrokalorimetriával (DSC) meghatározott görbéjüket alkalmaztam. A fázisátalakulás időfüggő zsugorodás kinetikájának leírásához 20 °C-on egyensúlyban lévő gélikorongot tettem 40 vagy 50 °C-os vízbe, majd a tömeg változását követtem az idő függvényében. A szén nanorészecskék polimermátrixszal kialakított kölcsönhatásait termikus analízissel és szilárd NMR spektroszkópiával tanulmányoztam.

A szerkezet mikroszkópikus leírásához az egymást kiegészítő, kis szögű neutron és röntgenszórást (small-angle neutron and X-ray scattering – SANS ill. SAXS) alkalmaztam. A SANS-szal mért jel szinte teljes egészében a polimer mátrixból ered a nanorészecskék által biztosított gyenge kontraszt miatt. Ezzel ellentétben a SAXS intenzitás túlnyomó részben a nanorészecskék jelének tulajdonítható.

3. Eredmények

3.1. Makroszkópikus jellemzés

A tiszta gélszerek duzzadási és mechanikai tulajdonságai az irodalmi eredményekkel összhangban^{5,9} nagymértékben függenek a keresztkötő sűrűségétől (1. ábra). A GO-tartalom nagymértékben növelte meg a gélmátrix rugalmassági modulusát, míg csökkentette annak duzzadásfokát. Ezek a tulajdonságok jelentősen függenek a GO mennyiségétől, és megőrződtek az utólagos redukció során is. A keresztkötő-sűrűség változtatásának hatásával ellentétesen a változás nem szigorúan monoton, mindkét érték esetében telítésbe hajlik. Ezen különbségek azt sugallják, hogy

⁵ László et al. *Macromolecules* **37**, 10067–10072 (2004).

⁶ Manek et al.. *Express Polym. Lett.* **10**, 710–720 (2016).

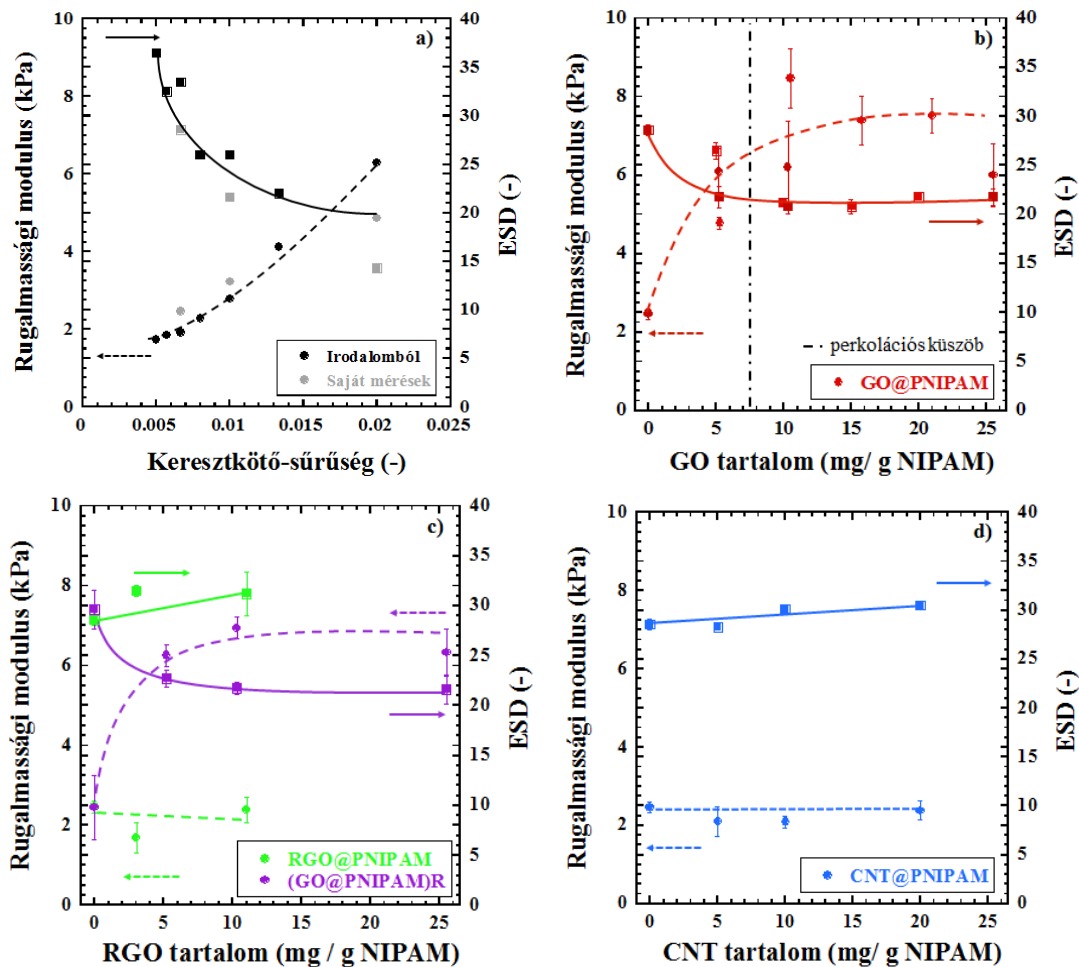
⁷ Berke et al. *European Polymer Journal*, **93**, 717-725 (2017).

⁸ Berke et al. *Soft Matter*, **12** 7166 (2016).

⁹ Chetty et al.. *Express Polym. Lett.* **7**, 95–105 (2013).

a GO hatása a gélstruktúrára jóval összetettebb, mint egy egyszerű kémiai keresztkötőé. Az RGO direkt szintézissel történő gélbevitel a nanorészecske csökkent hidrofilitása miatt igencsak limitált koncentráció-tartományt tesz elérhetővé. Az RGO és a CNT aggregációra való hajlama miatt a gélrendszer szerkezetét csak kis mértékben befolyásolja, a duzzadási és rugalmassági tulajdonságaik szinte megegyeznek a CNP-mentes gélével.

Mindegyik fajta nanorészecske beépítése növelte a rendszer szilárdságát az üres géléhez képest.

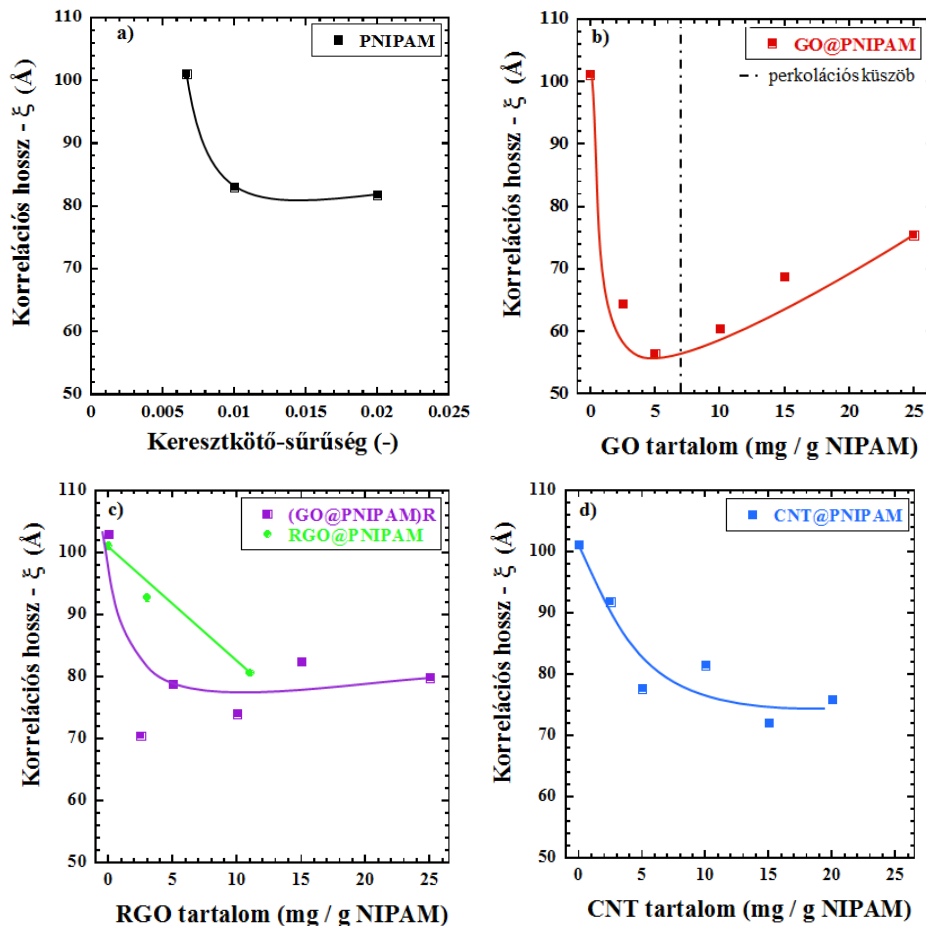


L.ábra Rugalmas modulus (négyzetek) és egyensúlyi duzzadásfok (ESD) értékek 20 °C-on (körök): a) nanorészecske-mentes PNIPAM a keresztkötő-sűrűség függvényében és b-d) GO, RGO és CNT-tartalmú kompozitok. A folytonos és szaggatott vonalak szemvezetőik.

A makroszkópikus megfigyelésekkel összhangban a termogravimetriás és NMR vizsgálatok is erős kölcsönhatások jelenlétére utaltak a GO és a polimer mátrix között, amelyet az utólagos redukció sem módosított. Azonban az eredményeink alapján a kovalens kötések jelenléte még nem bizonyított. Az RGO és a CNT ezzel szemben csak gyenge másodrendű kölcsönhatásokat alakít ki a gélben.

3.2. Szerkezeti összehasonlítás a mikroszkópikus mérettartományban

A 25 °C-on végzett SANS mérésekből kapott polimer-polimer statikus korrelációs hossz (ξ), mely a keresztkötések közti karakterisztikus hossz leírására használatos, csökken a keresztkötő-sűrűség növelésével köszönhetően (2. ábra).



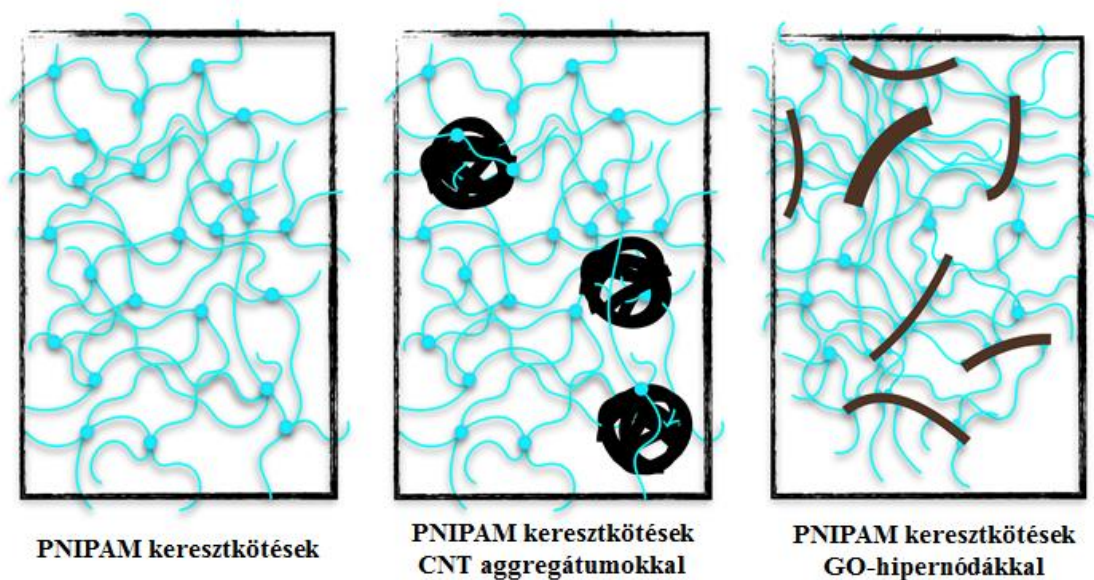
2.ábra. A SANS görbékre illesztett Ornstein-Zernike model alapján meghatározott polimer-polimer korrelációs hossz értékek. A folytonos vonalak szemvezetőik.

A GO@PNIPAM rendszer esetében egy U-alakú görbét találtam, de még a legmagasabb GO-koncentráció esetében kapott ξ érték is kisebb a CNP-mentes gélhez tartozó korrelációs hosszánál. A GO mennyiségének növelésével látható ξ növekedés annak tudható be, hogy a GO nanolemezek összeérnek és/vagy összetapadnak, ezáltal kisebb effektív koncentrációt eredményeznek. Ez összhangban van a makroszkópikus eredményekkel és a perkolációs elmélettel is.

Az utólagos redukciós kezelés hatására a korrelációs hossz növekedett a teljes GO koncentráció-tartományban, míg ennek hatására az üres gél esetében nem mutatkozott szignifikáns hatás. Ebből arra következtethetünk, hogy a polimer mátrixot, vagyis a

kémiai keresztkötéseket nem befolyásolta a redukció. RGO és CNT közvetlen beépítésének következményeképpen a CNP mennyiségének növelésével a ξ csökken. SAXS mérések segítségével a bevitt nanorészecskékről nyerhetünk információt. Eredményeim alapján a GO nanorészecskék és CNT aggregátumok morfológiája már a gélesedés előtt, a szuszpenzióban kialakul, és főként az adott CNP fizikokémiai tulajdonságain és az oldószerrel kialakított kölcsönhatásokon múlik, nem pedig annak koncentrációján.

VPTT felett a gél zsugorodása megváltoztatja a szerkezetet. A gélek belső szerkezetének megváltozásával a belőlük adódó szórási jel is szignifikánsan megváltozik. A fellépő fázisszeparáció miatt nő a térbeli inhomogenitás, ami megnövelte a felületi szórás intenzitását. Az e rendszerekből kinyert korrelációs hosszok (Θ) a szerkezeti inhomogenitás jellemzésére szolgálnak, melyek karakterisztikus méretei jelentősen nagyobbak a VPTT alatt talált ξ értékénél. A SAXS vizsgálatok segítségével a nanorészecskék karakterisztikus méreteinek változása szintén jól követhető. Összegzésként a szerkezeti vizsgálatok alapján a kompozitok javasolt szerkezete a 3. ábrán látható.



3. ábra. A CNP-tartalmú kompozitok és az üres gélek javasolt szerkezete

3.4. A hőmérséklet hatása

3.4.1. Statikus tulajdonságok

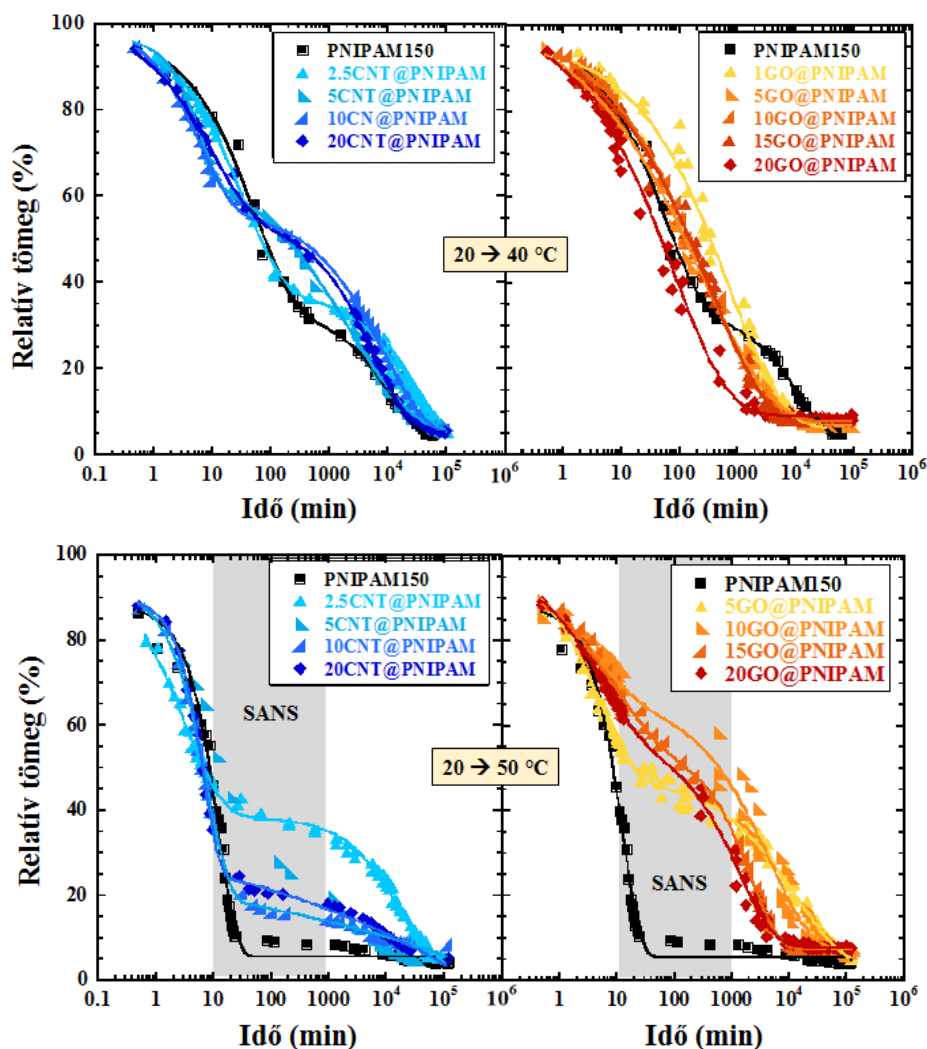
A VPTT-t nem befolyásolta szignifikánsan a nanorészecskék gélbevitel, a CNT@PNIPAM és RGO@PNIPAM gélek hőmérsékletfüggő duzzadási tulajdonságai lényegében megegyeznek az üres gélével. Ezzel ellentétben, az azonos VPT értékek ellenére, a GO@PNIPAM kompozitok az üres gelnél kevésbé zsugorodtak a VPTT alatti hőmérsékleteken. Ez valószínűleg a GO lemezek hidrofilitásának következménye, amely kompenzálhatja a hőmérséklet növelésével a polimer mátrixban erősödő hidrofób jelleget.

3.4.2. Dinamikus jellemzők

Jelentős különbségek voltak megfigyelhetők az egyes rendszerek hőmérséklet-változásra adott válasz időfüggésében (4. ábra). A tiszta PNIPAM gélben 50 °C-on a VPT során a hidrophil-hidrofób átalakulás a polimerláncok hirtelen összezáródását eredményezi, amely gátolja ezek mozgását, az ún. „jamming” jelenség, azaz torlódás lép fel. Alacsonyabb végső hőmérséklet kisebb hajtóerőt eredményez, amely lassítja a zsugorodást és nem okoz torlódást sem.

A CNT hidrofób karaktere elősegíti a vízkilökést a folyamat korai szakaszában, azonban a CNT aggregátumok egyfajta távtartóként is funkcionálnak, így fizikai gátat állítanak a polimerláncok, tehát a zsugorodás elé. Magasabb koncentráció esetén a gátló hatás erősebben érvényesül, és ahogy 50 °C-on a torlódás a polimer láncok hirtelen válaszát idézi elő, a CNT-által kiváltott lassítás is jelentősebbé válik.

A GO két dimenziós szerkezettel és hidrophil karakterrel rendelkezik, amely elősegíti a vízkilökést 40 °C-on, amikor a zsugorodás torlódás nélkül játszódik le. 50 °C-on azonban az első néhány percben nem látszik az általa kiváltott hatás, majd egy jelentős lassulás figyelhető meg. A GO@PNIPAM rendszerek szerkezete eltér a CNT@PNIPAM rendszerekétől, a GO esetében jól nagyobb felület hozzáférhető a polimerláncok számára. Ezek rátapadhatnak a nanolemezekre, ezzel gátolva, hogy azok kifejtsék a hidrophil hatásukat, illetve ezzel együtt a polimer láncok mozgásuk során magukkal kell húzzák a relatív nagy méretű GO lemezeket is, ami szignifikáns lassulást okoz. Hasonló folyamat játszódik le a CNT@PNIPAM rendszerekben is, de a hatás kevésbé jelentős a kisebb számú rátapadt polimer lánc miatt.



4. ábra. Hőmérsékletgurás ($20 \rightarrow 40 \text{ }^\circ\text{C}$ és $20 \rightarrow 50 \text{ }^\circ\text{C}$) által előidézett zsugorodás-kinetika görbék: PNIPA (fekete), CNT@PNIPA (kék) és GO@PNIPA (piros).

Az RGO@PNIPAM és (GO@PNIPAM)R rendszerek vizsgálata mélyítheti tudásunkat a hidrofilitás és az elérhető felület haásával kapcsolatban. Az RGO@PNIPAM gélben aggregátumok vannak jelen, ami limitálja az elérhető felület nagyságát. Ennek eredményeképpen a megfigyelt zsugorodás a CNT@PNIPAM kompozitokéhoz hasonlít.

Ha a GO a polimermátrix belsejében volt redukálva, az elérhető felület nem változik jelentősen az eredeti GO@PNIPAM gélhez képest, azonban a CNP hidrofilitása jelentősen különbözik. Ezen rendszerek zsugorodása volt a leglassabb az összes vizsgált gél közül.

4. Tézispontok

1. Megállapítottam, hogy a különböző alakú és felületkémiájú szén nanorészecskék (kis mértékben felületmódosított CNT, nagy oxigén-tartalmú GO és RGO) felhasználásával előállított kompozitok általam vizsgált *egyensúlyi* tulajdonságait mindhárom vizsgált CNP beépítése megváltoztatja, ám hatásuk eltérő. [1-4]
2. A CNT vizes közegben aggregátumokat képzett már a gél szintézisét megelőzően, az aggregátumok jelenléte pedig inhomogén CNP eloszlást eredményezett. Ez nem volt szignifikáns hatással az előállított kompozitok elasztikus moduluszára és duzzadási tulajdonságaira, de a CNT-koncentrációval arányosan növelte a törési szilárdságot és csökkentette a polimer-polimer korrelációs hosszt duzzadt állapotban. [4]
3. A GO gélbe juttatásakor egy jóval homogénebb rendszert találtam. A GO-tartalom egy plató értékig csökkenti a gél duzzadásfokát és növeli annak rugalmassági modulusát és törési szilárdságát. Eredményeim alapján a belső gélstruktúra erősen függ a GO koncentrációjától, a szerkezetváltozás jellege pedig perkolációs küszöb jelenlétére utal. [3,4]
4. A GO redukcióját hatékonyan el tudtam végezni aszkorbinsav jelenlétében már szobahőmérsékleten is. Az általam vizsgált tulajdonságok alapján (mechanikai és duzzadási jellemzők ill. mikroszkópikus szerkezet) ez a módszer nem roncsolja a PNIPAM mátrixot, így ily módon a GO a gélen belül is redukálható. [2]
5. Makroszkópikus, termogravimetriás és szilárd fázisú NMR mérések erős kölcsönhatások jelenlétét mutattam ki a GO és a polimer mátrix között, amelyek megőrződnek az utólagos redukciós kezelés alatt is. Nem találtam azonban egyértelmű bizonyítékot kovalens kötések jelenlétére. A GO@PNIPAM kompozitok duzzadási és mechanikai tulajdonságait kevéssé befolyásolta a redukció. Az RGO és CNT gélbe juttatása esetén azonban csak gyenge kölcsönhatások kialakulását figyeltem meg, így a gélben csak kismértékű szerkezet-módosítást hajtanak végre. [2]

6. A kinetika tanulmányozása során a mikroszkópikus és makroszkópikus megfigyeléseim egyaránt azt bizonyítják, hogy a rendszer hőmérsékletváltoztatásra adott válasza a hőmérséklet-gradienssel, a vizsgált szén nanorészecskék alakjával, felületkémiaiájával (hidrofil/hidrofób jellegével) és koncentrációjával egyaránt hangolható. A zsugorodás kinetikáját a töltőanyag mennyisége, alakja és hidrofilitása komplex módon befolyásolja. [1]

7. A különböző CNP-tartalmú rendszerekről kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a polimerizáció során a GO lemezek nem csak töltőanyagként vannak jelen, hanem gócképzőként hatnak, a polimer láncok kapcsolódnak a GO felületéhez. Növekvő GO mennyiséggel a gél egyre jobban erősödik, a mátrix szerkezetét pedig egyre inkább az ún. hipernódák uralják az egyszerű kémiai keresztkötések rovására. Az RGO és CNT gélbe juttatása esetén aggregátumok alakulnak ki, így a gélben csak kismértékű szerkezet-módosítást hajtanak végre. [1]

5. Alkalmazási lehetőségek

A termoreszponzív hidrogélek nagy potenciállal rendelkeznek számos alkalmazási területen pl.: szenzorika, aktuátorok, mikrofluidika, irányított hatóanyagleadás. Tényleges alkalmazásuk azonban gátolt főként gyenge mechanikai tulajdonságaiknak és a szabályozatlan hőmérsékletre adott válasznak köszönhetően.

Eredményeink bizonyítják, hogy a bevitt nanorészecskék javítják a gélek szilárdságát, néhány esetben a rugalmassági modulust is, ami a teherbírást igénylő alkalmazások esetén fontos.

Szenzorika és hatóanyagleadás fókuszó alkalmazások szempontjából fontos, hogy a bevitt nanorészecskék mind a felületkémiajuk mind a mennyiségük megváltoztatásával befolyásolhatjuk a kapott kompozitok által adott választ.

A hangolható jellemzőkkel rendelkező rendszerek óriási jelentőséggel bírnak a mikrofluidikában. Ezen alkalmazáshoz gyorsabb válaszidők szükségesek, ami a gélek méretének csökkentésével érhető el.

6. Közlemények

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

1. **B. Berke**, L. Porcar, O. Czakkel, K. László: Correlation between structure and responsivity in PNIPAM based nanocomposites: a combined nano- and macroscale view. *European Polymer Journal*, 99 (2018) 180-188. - IF: 3.531 (2016/2017) I:-
2. **B. Berke**, L. Sós, V. Bérczes, A. Domján, L. Porcar, O. Czakkel, K. László: Graphene-derivates containing responsive hydrogels: Effect of concentration and surface chemistry. *European Polymer Journal*, 93 (2017) 717-725. - IF: 3.531 (2016/2017) I:-
3. **B. Berke**, O. Czakkel, L. Porcar, E. Geissler, K. László: Static and dynamic behaviour of responsive graphene oxide - poly (N-isopropyl acrylamide) composite gels. *Soft Matter*, 12 (2016) 7166-7173. - IF: 3.889 I:2
4. E. Manek, **B. Berke**, N. Miklósi, M. Sajbán, A. Domán, T. Fukuda, O. Czakkel, K. László: Thermal sensitivity of carbon nanotube and graphene oxide containing responsive hydrogel composites. *Express Polym. Lett.* 10 (2016) 710–720. - IF: 2.983 I:5

Egyéb közlemények

1. N. Justh, **B. Berke**, K. László, I. M. Szilágyi: Thermal analysis of the improved Hummers' synthesis of graphene oxide. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2017) accepted DOI: 10.1007/s10973-017-6697-2
2. M. Szabó, **B. Berke**, K. László, Zs. Osváth, A. Domján: Non-covalent interactions between Poly(N-isopropylacrylamide) and small aromatic probe molecules studied by NMR spectroscopy. *European Polymer Journal*, 93 (2017) 750-760. IF: 3.531 (2016/2017) I:-
3. K. Voitko, A. Tóth, E. Demianenko, G. Dobos, **B. Berke**, O. Bakalinska, A. Grebenyuk, E. Tombácz, V. Kuts, Y. Tarasenko, M. Kartel, K. László: Catalytic performance of carbon nanotubes in H₂O₂ decomposition: experimental and quantum chemical study. *Journal of Colloid and Interface Science* 437 (2015) 283-290. - IF: 3.782 I:9
4. P. Podkościelny, A. Tóth, **B. Berke**, K. László, K. Nieszporek: Heterogeneity of multiwalled carbon nanotubes based on adsorption of simple aromatic compounds from aqueous solutions. *ADSORPTION*, 20 (5-6) (2014) 789-800. - IF: 1.771 I:3

Konferencia előadások

1. **B. Berke**, O. Czakkel, L. Porcar, K. László: Thermoresponsive hydrogel nanocomposites with tuneable deswelling kinetics. *International Conference on Neutron Scattering 2017* (2017. 07. 9-13. Daejeon, Dél-Korea)
2. **B. Berke**, O. Czakkel, L. Porcar, E. Geissler, K. László: Effect of graphene oxide loading on the thermal responsiveness of PNIPA based hydrogels. *3rd International Conference on Bio-based Polymers and Composites* (2016.08. 28-09.01. Szeged, Magyarország)
3. **B. Berke**, O. Czakkel, K. László: Carbon nanoparticle containing responsive hydrogel composites. *All You Need Is Neutrons Seminar*, Institut Laue-Langevin (2016.05.17. Grenoble, Franciaország)
4. L. Sós, **B. Berke**, K. László: Poly(N-isopropyl-acrylamide) based reduced graphene oxide containing hydrogels – the effect of the reduction route. *13th International Conference „Students for Students”* (2016.04.13-17. Kolozsvár Románia)
5. **B. Berke**, L. Sós, O. Czakkel, K. László: Szén nanorészecske tartalmú rezponzív gélikompozitok. *Oláh György doktoráns konferencia* (2016.02.11. Budapest, Magyarország)
6. **B. Berke**: Carbon nanoparticles and their composites. *BEST (Board of European Students of Technology) summer course: DARE to DATE new MATERials - Discover the world of materials sciences!* (2015.07.15. Budapest, Magyarország)
7. **B. Berke**: Synthesis and characterization of copper containing lignocellulosic porous carbons. *Students for Students International Conference 7th Edition* (2010.04.23-25. Kolozsvár Románia)
8. **B. Berke**: Szén tartalmú lignocellulóz alapú pórusos szenek előállítása és jellemzése. *XXX. Országos Tudományos Diákköri Konferencia* (2011.04.27-29. Pécs, Magyarország) – **1. díj**
9. **B. Berke**: Szén tartalmú lignocellulóz alapú pórusos szenek előállítása és jellemzése. *Egyetemi Tudományos Diákköri Konferencia* (2009.11.18. Budapest, Magyarország) – **2. díj**

Posztterek

1. **B. Berke**, L. Porcar, O. Czakkel, K. László: Carbon nanoparticle containing hydrogel nanocomposites with enhanced IR sensitivity. *Carbon 2017* (2017.07.23-28. Melbourne, Ausztrália)
2. **B. Berke**, L. Sós, V. Bérczes, A. Domján, L. Porcar, O. Czakkel, K. László: Graphene-derivative containing responsive hydrogels: effect of concentration and surface chemistry. *European Polymer Federation Congress 2017* (2017.07.2-7. Lyon, Franciaország)
3. **B. Berke**, L. Porcar, O. Czakkel, K. László: Thermoresponsive hydrogel nanocomposites with tuneable deswelling kinetics. *APME2017: The 12th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering* (2017.05.21-25. Ghent, Belgium)
4. **B. Berke**, O. Czakkel, L. Porcar, E. Geissler, K. László: Effect of graphene oxide loading on the mechanical and thermoresponsive properties of PNIPA based hydrogels. *4th International Soft Matter Conference* (2016.09.12-16. Grenoble, Franciaország)
5. L. Sós, **B. Berke**, O. Czakkel, K. László: Reduced graphene oxide containing responsive hydrogels. *3rd International Conference on Bio-based Polymers and Composites* (2016.08.28-09.01. Szeged, Magyarország)
6. **B. Berke**, L. Sós, O. Czakkel, K. László: Effect of surface chemistry of graphene oxide on its compatibility with organic matrix. *CARBON Conference* (2016.07.10-15. Pennsylvania, USA)
7. **B. Berke**, O. Czakkel, L. Porcar, E. Geissler, K. László: Effect of carbon nanoparticle loading on the mechanical and thermoresponsive properties of PNIPA based hydrogels. *24th Journées de la Diffusion Neutronique* (2016.05.2-4. Carqueiranne, Franciaország)
8. V. Bérczes, **B. Berke**, O. Czakkel, K. László: PNIPA-based responsive hydrogels – Effect of the cross-linker. *13th International Conference „Students for Students”* (2016.04.13-17. Kolozsvár, Románia)
9. **B. Berke**, O. Czakkel, L. Porcar, E. Geissler, K. László: Effect of graphene oxide loading on the mechanical and thermoresponsive properties of PNIPA based hydrogels. *Hercules School* (2016.04.01. Grenoble, Franciaország)

10. E. Manek, **B. Berke**, N. Miklósi, M. Sajbán, K. László: Improvement of hydrogel biomedical potentials by the incorporation of carbon nanoparticles. *International Symposium on Amphiphilic polymers, networks, gels and membranes* (2015.08.30-09.02. Budapest, Magyarország)
11. E. Manek, **B. Berke**, N. Miklósi, M. Sajbán, T. Fukuda, M. Trenikhin, T. Maekawa, Y.G. Kryazhev, K. László: Nanoparticle containing soft hybrid materials. *The Fourth Symposium on Future Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials* (2015.03.16-18. Nagano, Japán)
12. **B. Berke**, D. Ábrahám, L. Sós, B. Pócze, G. Dobos, K. László: Effect of temperature on thermal reduction of graphene oxide. *George Oláh Annual Phd Conference* (2015.02.05. Budapest, Magyarország)
13. E. Manek, **B. Berke**, N. Miklósi, M. Sajbán, T. Fukuda, M. Trenikhin, T. Maekawa, Y.G. Kryazhev, K. László: Kinetics of temperature induced phase transition of poly(N-isopropylacrylamide)-carbon nanoparticle hybrid hydrogels. *ENSOR workshop* (2015.03.1-3. Brighton, UK)
14. **B. Berke**, D. Ábrahám, L. Sós, B. Pócze, G. Dobos, K. László: Thermal reduction of graphene oxide. *ENSOR workshop* (2015.03.1-3. Brighton, UK)
15. **B. Berke**, A. Tóth, G. Dobos, M. Heggen, T. Igricz, K. László: Preparation and characterization of surface modified carbon nanotubes. *10th Conference on Colloid Chemistry* (2012.08.27-29. Budapest, Magyarország)
16. **B. Berke**, A. Tóth, T. Kulik, B. Palyanytsya, O. Dudik, V. Gun'ko, K. László: A comparative TPD-MS investigation of MWCNT samples. A new method for the chlorination of MWCNT under mild conditions. *10th Conference on Colloid Chemistry* (2012.08.27-29. Budapest, Magyarország)
17. **B. Berke**, A. Tóth, Gy. Samu, G. Dobos, M. Heggen, T. Igricz, K. László: Characterization of surface modified carbon nanotubes. *Precarbon Conference* (2012.06.16-18. Budapest, Magyarország)
18. A. Tóth, K. Voitko, **B. Berke**, O. Bakalinska, M. Kartel, E. Lőcsei, K. László: Morphology and surface chemistry of air-treated carbon. *Precarbon Conference* (2012.06.16-18. Budapest, Magyarország)
19. **B. Berke**, A. Pilbáth, G. Dobos, Gy. Onyestyák, K. László: Transition metal doped lignocellulosic porous carbons for ammonia removal. *4th International*

Conference on Carbons for Energy Storage/ Conversion and Environment Protection (2011.09.24-29. Vichy, Franciaország)

20. A. Tóth, B. Berke, K. V. Voitko, O. Bakalinska, V. Gun'ko, K. László: Nitrogen, propane and water vapour adsorption on O-and N-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Modern Problems of Chemistry and Physics of Surface (2011.05.11-13. Kijev, Ukrajna)*
21. B. Berke, A. Tóth, Gy. Onyestyák, K. László: Synthesis and characterisation of copper containing lignocellulosic porous carbon. *Modern Problems of Chemistry and Physics of Surface (2011.05.11-13. Kijev, Ukrajna)*