

DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Montmorillonit nanolemez, valamint
cellulóz mikro- és nanokristály erősítőanyagok hatása
a politejsav-mátrix tulajdonságaira**

Halász Katalin

Nyugat-Magyarországi Egyetem
Simonyi Károly Műszaki, Faanyagtudományi és Művészeti Kar
Sopron
2014

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Nyugat-magyarországi Egyetem

Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola
Vezető: Prof. Dr. Tolvaj László egyetemi tanár

Doktori program: Rosttechnikai Tudományok
Programvezető: Dr.h.c.Dr. Winkler András

Témavezető: Dr. habil. Csóka Levente

BEVEZETÉS

A doktori kutatás során mátrixként felhasznált műanyag a bioműanyagok csoportjába tartozó, a tejsav polimerizációjával nyert biodegradábilis politejsav (PLA) volt. A PLA fő alkalmazási területei között szerepel az orvostudomány, a gyógyszerészet, de készülnek belőle közszükségleti áruk, sportszerek, műszaki cikkek, egyre jelentősebbek a textilipari, és csomagolóipari alkalmazásai is. A politejsav azonban, számos pozitív tulajdonsága mellett, gyenge tulajdonságokkal is rendelkezik, melyek korlátozzák a szélesebb körben való elterjedését a csomagolóiparban. Ilyen például: a ridegség, a gyenge vízgőz és gázzáró tulajdonságok, a gyenge hőstabilitás vagy a lassú kristályosodás. A PLA tulajdonságai javíthatók más lebomló polimerekkel (PCL, TPS), lágyítókcal (PEG-ek, acetyl-tributyl-citrate, tributyl-citrate) való keverékek, több fázisú rendszerek, kompozitok (erősítő fázisként természetes szálakat, keményítőszemcsét, mikrokristályos cellulózt felhasználva) előállításával vagy akár nanométeres tartományba eső erősítőanyagok (agyagásványok, fénoxid nanorészecskék, cellulóz nanokristály, szénnanocső) alkalmazásával.

A nanoerősítőanyagot tartalmazó heterogén rendszerek különleges tulajdonságai, sokszor nem csak a nanoerősítőanyag jelenlétének (pl. zárótulajdonságok növelése a nanolemezek által létrehozott „labirintus” hatással), hanem a tömbi polimer tulajdonságaitól eltérő, a határfelületi rétegben elhelyezkedő polimernek is tulajdonítható. A nanométeres mérettartományba (<100nm) eső erősítőanyagok nagy fajlagos felületnek köszönhetően a mátrixszal számos helyen jöhet létre határfelületi interakció, ezért a nanoerősítőanyagok látványos modifikáló hatása már egészen kis alkalmazási mennyiségek mellett is tapasztalható. A tulajdonságokat módosító, nagy mennyiségű határfázis csak a nanoerősítőanyagok megfelelő diszpergációja és disztribúciója révén jöhet létre, a részecskék nagy fajlagos felülete, nagy reakcióképessége azonban nehezíti a finomdiszperz rendszer kialakítását, mely gyakorta szükségessé teszi kompatibilizálószerkeket, felületmódosító anyagok alkalmazását. A nanoerősítőanyagok mátrixban való diszpergáltságának, disztribúciójának mértékét a fázisok közötti összeférhetőség és az előállítás paramétereire, mely kiterjed a nanoerősítőanyagok előállítási paramétereire, az erősítőfázis feldolgozhatóságát megkönnyítő előkészítő műveletei, szintén nagymértékben befolyásolják. A nanoerősítőanyagok alkalmazásával javíthatók a mechanikai tulajdonságok, csökkenthető a ridegség, növelhető a szívósság, az ütésállóság, a kristálygőcképző hatásnak köszönhetően növelhető a kristályosság, a kristályosodás sebessége, csökkenthető a szferolitok mérete, így akár növelhető a polimer mátrix átlátszósága, ezek mellett csökkenthető az éghetőség, növelhető a hőstabilitás, javíthatók a zárótulajdonságok.

A KUTATÁS CÉLJA

A doktori kutatás célja a mikrokristályos cellulóz (MCC), a mikrokristályos cellulózból előállított cellulóz nanokristályok, valamint a montmorillonit (MMT) nanolemezek politejsav-mátrixra gyakorolt hatásának vizsgálata, végső soron a politejsav gyenge tulajdonságainak javítása volt.

A kutatás céljai között szerepelt:

- a cellulóz nanokristályok MCC-ből történő előállítása savas hidrolízis nélkül, ultrahangos kezeléssel zöldkémiai eljárással, olyan nem vizes közegben melynek eltávolítása nem szükséges, ezzel küszöbölve ki a közeg eltávolítása során bekövetkező agglomerációt, aggregációt
- Az ultrahanggal kezelt cellulóz és a kiindulási mikrokristályos cellulóz politejsav mátrixra gyakorolt hatásainak összehasonlítása
- Politejsav mechanikai, termikus és zárótulajdonságainak javítása montmorillonit nanolemezek és cellulóz részecskék felhasználásával a transzparencia megőrzése mellett.

FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

A kutatás során felhasznált poli(etilén-glikol) (PEG400) (*Macrogola 400*, 400 g/mol átlagos molekulatömegű, folyadék halmazállapotú) nemcsak mint lágyítószer volt jelen, hanem mint diszpergálást, összeférhetőséget növelő szer, és mint a mikrokristályos cellulóz ultrahangos kezelésének közege.

A politejsav alapú kompozitok előállítása során 20 μ m részecskeméretű nagy tisztaságú mikrokristályos cellulóz (MCC) került felhasználásra (Sigma Aldrich). A mikrokristályos cellulóz részecskeméretének csökkentése ultrahangos kezeléssel zajlott a folyadék halmazállapotú poli(etilén-glikol) közegben. Mivel az ultrahangos rúddal való kezelés (20 kHz, 32 μ m) intenzitása túl nagynek bizonyult és a PEG400 gyors degradációját idézte elő, így a direkt ultrahangos kezelés ideje lerövidült (15 min), és további besugárzás indirekt módon, ultrahangos kádban zajlott (40 min, 25 és 75kHz). A kezelést megelőzően a mikrokristályos cellulóz duzzasztása 24 órán át zajlott (az ultrahangos kezelés nélküli, de PEG400-ban elosztatott mikrokristályos cellulóz esetén is). Az ultrahangos kezelés hatékonyságának vizsgálata érdekében, olyan PLA fóliák előállítása is sor került, melyek az ultrahanggal kezelt MCC-vel azonos mennyiségben tisztán MCC-t, illetve PEG400-at és MCC-t tartalmaztak.

A politejsav módosításához felhasznált másik erősítőfázis organofilizált montmorillonit (Cloisite®30B), mely egy kvaterner ammónium sóval módosított, hosszú alkil láncokkal és hidroxil-csoportokkal rendelkező felületmódosított agyagásvány volt (750g/m² fajlagos felülettel és 70-150 hossz-vastagság aránnyal). Az ömledékes feldolgozás során nagy nehézséget jelent a montmorillonit rétegeinek szétválasztása, azok finom elosztatása a polimer ömledékben. A rétegszétválás megkönnyítésére, a feldolgozást megelőzően, a montmorillonit erősítőfázis duzzasztása

zajlott poli(etilén-glikol)-ban 24 órán át, majd a delaminálódás fokozása érdekében 5 percen át tartó kezelés következett ultrahangos kádban. A szakirodalmak ezidáig nem számoltak be a MMT duzzaszthatóságáról PEG400-ban, azonban a duzzadás nagy mértéke volt megfigyelhető, a nagy mozgékonyaságú poli(etilén-glikol) láncok a montmorillonit rétegek közti terébe jutottak.

A kompozitok előállítása ömledékes eljárással zajlott COLLIN ZK25T típusú négyzónás, ikercsigás laboratóriumi extruderen. A kutatás során az 50 rpm fordulatszám, és a 170-185-190-190°C hőmérsékletprofil bizonyult optimálisnak. Az extrudálása során, a 3 mm átmérőjű furatú extruder szerszámból kilépő politejsav alapú spagetti vízfürdőbe vezetését követően az anyagok granulálása zajlott. A fóliahúzás a granulálást, és szárítást követően LABTECH Scientific négyzónás, egycsigás extruderen (180-185-190-195°C, 45 rpm) és az ahhoz tartozó LBRC – 150, hűtött hengeres fóliahúzóval (4,3 m/min) valósult meg. Az összetételek az 1.táblázatban láthatók.

1.táblázat A kutatás során előállított PLA alapú fóliák összetétele

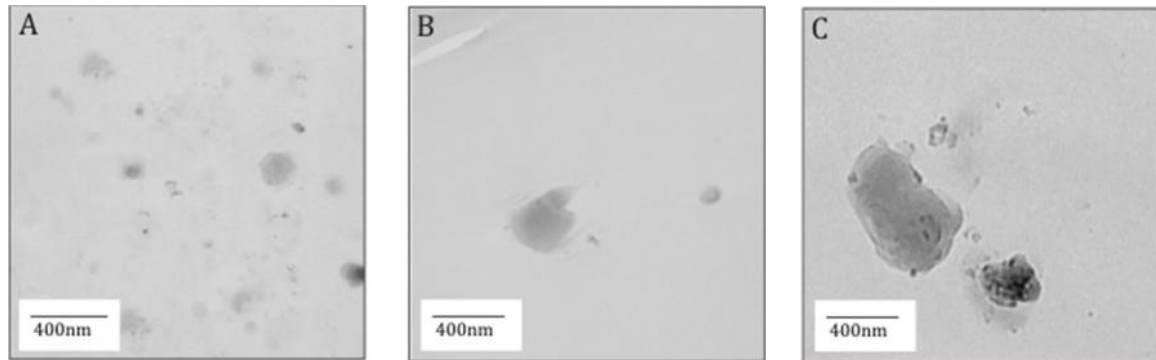
keverék megnevezése	PEG400 (t%)	MCC (t%)	MMT (t%)
tiszta PLA	-	-	-
PEG5	5	-	-
PEG10	10	-	-
1M_P	10	-	1
3M_P	10	-	3
5M_P	10	-	5
1C	-	1	-
3C	-	3	-
5C	-	5	-
1C_P	10	1	-
3C_P	10	3	-
5C_P	10	5	-
1C_P_UH*	10	1	-
3C_P_UH*	10	3	-
5C_P_UH*	10	5	-

* -gal jelölt minták PEG400-ban ultrahanggal kezelt MCC-t tartalmaznak

A poli(etilén glikol)-t, montmorillonitot és cellulózt tartalmazó fóliák jellemzőinek meghatározása különböző vizsgálati módszerekkel történt, úgy mint UV-VIS spektrofotometria, FT-IR spektroszkópia, nagyszögű röntgendiffrakció, differenciális pásztázó kalorimetria, termogravimetria, transzmissziós elektronmikroszkópia, tépőszilárdság, húzási jellemzők vizsgálata, pásztázó elektronmikroszkópia és vízgőzáteresztés.

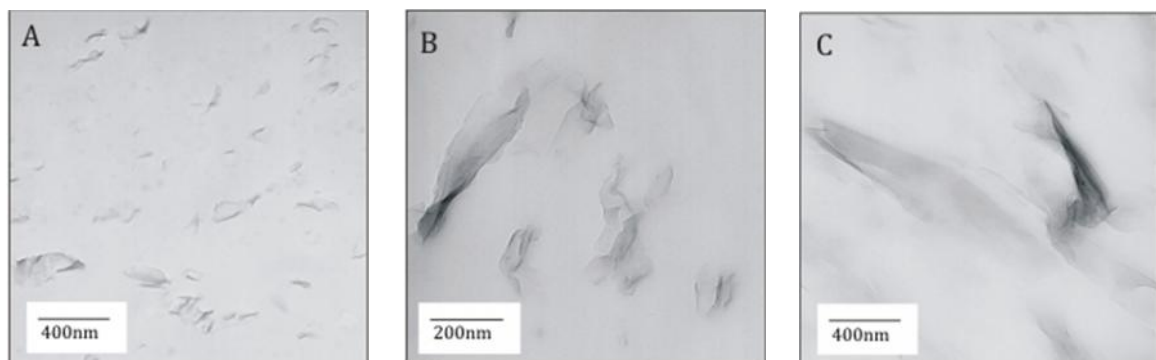
A KUTATÁS EREDMÉNYEINEK ÖSSZEFOGLALÁSA

A TEM felvételekből kiderült (1.ábra), hogy a mikrokristályos cellulóz PEG400-ban való ultrahangos kezelésével, a savas hidrolízist mellőzve is állíthatók elő cellulóz nanokristályok, melyek nagy hatást gyakorolnak a PLA tulajdonságaira.



1.ábra TEM felvételek az ultrahanggal kezelt MCC-t tartalmazó mintákról,
A: 1C_PU, B: 3C_PU, C: 5C_PU

A montmorillonitot tartalmazó fóliák esetén a TEM felvételek alapján (2.ábra) a PEG400 jelenlétével, az alkalmazott feldolgozási paraméterek mellett elérhető a homogén eloszlás és a rétegszilikát agglomerátumok delaminálódása a PLA mátrixban. A legnagyobb mértékű exfoliációt az 1t%-ban MMT-t tartalmazó minta, majd a 3t%-ban MMT-t tartalmazó minta mutatta.



2.ábra TEM felvételek a montmorillonitot és PEG400-at tartalmazó mintákról különböző nagyságokban, A: 1M_P, B: 3M_P, C: 5M_P

Az 5t%-os MMT koncentráció esetén, ahogy az a röntgen diffraktogramról is leolvasható volt, az interkalált és exfoliált szerkezet jött létre. A WAXD alapján az 1 és 3t%-os MMT tartalmú kompozitoknál szintén tartalmaz az anyag nem tökéletesen szétválasztott lemezeket, de azok hányada jóval kevesebb, mint az 5M_P esetén.

A PLA/montmorillonit társítások esetén valódi nanokompozitokról beszélhetünk, míg a PLA/ultrahanggal kezelt cellulóz társítások esetén egy hibrid, nanokristályokat és mikrokristályokat is tartalmazó rendszerről. Az FT-IR spektroszkópia eredményei alapján a politejsav és az erősítőfázisok (mind a cellulóz és a montmorillonit) között

valódi kapcsolat alakult ki, az intermolekuláris kötéseket feltételezhetően H-kötések okozták.

A WAXD és DSC eredményekből kiderült, hogy a feldolgozás során a relatív gyors hűtés eredményeként az anyagban nagy amorf frakció maradt vissza, azonban a DSC vizsgálatok szerint a módosított minták, kivéve a csak MCC-t tartalmazók, az első felfűtés során is nagyobb mértékben voltak képesek a kristályosodásra mint a tiszta PLA, köszönhetően a PEG400 láncmobilizáló hatásának és az erősítő fázis gócképző hatásának. A kristálygócképző hatás a feldolgozáshoz képesti lassabb hűtés után egyértelműbb, ekkor az 5t%-ban montmorillonitot tartalmazó minták kristályossága megközelítette a PLA maximális kristályosságát. A tiszta MCC kivételével az erősítőanyagok nem befolyásolták szembetűnően a mátrix üvegesedési hőmérsékletét. A tiszta MCC feltételezhetően korlátozta a polimerláncok mobilitását, melynek következtében a T_g sorban az erősítőanyag tartalommal: 16,4; 16; és 14,9°C-szal nőtt. A hidegkristályosodás hőmérséklete, hasonló okból kifolyólag, csak a tisztán MCC-t tartalmazó mintáknál nőtt, a lágyítót is tartalmazó mintáknál, a láncok megnövekedett mobilitásának köszönhetően a T_{cc} értéke minden esetben alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott el. Az olvadási hőmérsékletek szintén nem változtak nagymértékben, azonban a tiszta PLA DSC görbájén látható a polimorfia utaló kettős csúcs esetén a domináló olvadási csúcsot kísérő csúcs intenzitásának csökkenése figyelhető meg, különösen az MMT-t tartalmazó mintáknál, de a kezelt, illetve kezeletlen cellulózt és PEG400-at is tartalmazó mintáknál szintén, mely az alacsonyabb számú tökéletlen kristály jelenlétére, a PLA kristályok rendezettebb kristályszerkezetbe való elhelyezkedésére utal. Az UV-VIS eredményekből is kiderült, hogy az 1M_P esetén a legnagyobb fokú a delaminálódás, illetve feltételezhető az MMT lemezek kristálygócképző hatásából létrejövő szferolit méret csökkentő hatás, mivel az a tiszta PLA-hoz (79,7%) képest nagyobb transzparenciájú (82,1%). A cellulózt tartalmazó minták közül a legkisebb transzparencia csökkenést az 1t%-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minta mutatta, mely az ultrahangos kezelés hatásának tulajdonítható. A TG vizsgálat eredményei szerint a bomlás kezdeti hőmérséklete sok, lágyítót is tartalmazó mintánál is, a magasabb hőmérsékletek felé tolódott el, az 1M_P, a 3C_P és a 3C_PU anyagok kivételével. Akárcsak az üvegesedési hőmérséklet esetén, a legjelentősebb változás a tisztán MCC-t tartalmazó anyagoknál figyelhető meg, ahol a bomlás kezdeti hőmérséklete sorban az erősítőanyag tartalommal 28,4; 29,7 és 20,9°C-szal nőtt a módosítatlan politejsav kezdeti bomlási hőmérsékletéhez képest. A legnagyobb növekedést a cellulózt tartalmazó minták után az 5M_P mutatta 12°C-os növekedéssel. A DTG görbék alapján a T_{max} egyedül a 1C és a 3C esetén mutatott növekedést, a többi mintánál a T_{max} csökkenése volt megfigyelhető.

A tépőszilárdsági eredmények alapján mind keresztirányban, mind gyártás irányban nőtt a tépési mutató a politejsav tépési mutatójához képest. A legnagyobb javulás a 3M_P és az 5M_P esetén jelentkezett – gyártásirányban sorban 625 és 717%-os, keresztirányban 142 és 166%-os növekedést mutatva a tiszta politejsavhoz képest. Keresztirányban szintén kimagasló értéket mutatott az 1t%-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó PLA fólia is. A húzóvizsgálat eredményeként kapott feszültség-

nyúlás görbék alapján a politejsav fóliák eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek gyártás és keresztirányban, mely a diszpergált erősítőrészesecskék orientációjával, valamint a politejsav kristályos fázisát alkotó szferolitok és az amorf fázist alkotó polimerláncok orientációjával magyarázható. A húzó- és szakítószilárdság, (valamint a Young-modulus is) a legtöbb esetben csökkent, azonban az azokhoz tartozó nyúlás sok esetben nőtt. A húzószilárdsághoz tartozó nyúlás keresztirányban csaknem minden módosított anyag esetén növekedett, legnagyobb mértékben a PEG10, az 5M_P és a 3C_PU anyagoknál sorban 87,52; 84,77 és 112,84%-kal. A nyúlás növekedése gyártásirányban még nagyobb mértékű volt. A legnagyobb csúcsi nyúlással az ultrahanggal kezelt cellulózt 1 és 3t%-ban tartalmazó minták rendelkeztek, ahol a növekedés mértéke elérte a 105,75 és 97,72%-ot. A húzószilárdsághoz tartozó szakadási nyúlások még nagyobb növekedést mutattak a tiszta PLA-hoz képest. Keresztirányban a legnagyobb javulás a 3M_P és az 5M_P anyagok esetén jelentkezett, ahol a növekedés mértéke elérte a 2847 és 3328 %-ot. Nagymértékű növekedés volt megfigyelhető az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó mintáknál is (a cellulóz mennyiségének növekedésével sorban 444, 235 és 216%). Gyártás irányban minden anyag szakadási nyúlása nőtt, a legkimagaslóbb módon, a szakirodalmakban ez idáig nem regisztrált mértékben, a 3t%-ban (10295%-kal) és az 5t%-ban (13206%-kal) montmorillonitot tartalmazó anyagok esetén, valamint az 1t%-ban (10798%-kal), a 3t%-ban (8211%-kal) és az 5t%-ban (6485%-kal) ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó anyagoknál. A nagy szakadási nyúlással rendelkező polimerekre mind jellemző volt a nyakképződés, mely az egész mintán végig terjedt. A felkeményedés szakasza azonban nem volt erőteljes, melynek oka feltételezhetően a krisztallitokat alkotó lamellák fóliahúzás során létrejött orientáltsága volt. A kezdeti deformációkat a húzás során a nyírási sávok kialakulása okozta, különösképp az MMT tartalmú minták esetén. A montmorillonitot tartalmazó minták fő deformációs mechanizmusa a nyírási folyás (mely mellett a crazing is szerepet kapott), az MCC-t tartalmazó politejsav alapú minták esetén a domináló mechanizmus a crazing (mikroüreg, majd mikrorepedés képződés), míg az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén a kavitáció és a nyírási folyás. A cellulóz PEG400-ban történő ultrahangos kezelésével és a montmorillonit PEG400-ban való duzzasztásával, valamint a megfelelő diszperziót és disztribúciót lehetővé tevő feldolgozási paraméterekkel, a húzó igénybevétellel szemben szívósan viselkedő politejsav alapú fólia nyerhető.

A kutatás során alkalmazott nano-, illetve mikrométeres erősítőanyagok és poli(etilén-glikol) segítségével különböző tulajdonságú és különböző felhasználhatóságú politejsav alapú kompozitok előállítására került sor. A módosításokkal kiszélesíthető a politejsav csomagolóipari alkalmazási köre is. A ridegség csökkentésével hosszabb élettartamú tasakok, táskák, hőformázott csomagolóeszközök alakíthatók ki, elősegíthető a PLA extrúziós bevonatként való alkalmazása. Az erősítőanyagok által nagyobb vízgőzzáró képességet adva az anyagnak, növelhető a nedvességre érzékeny, PLA-ba csomagolt termékek polc ideje is.

TÉZISEK

1. Ultrahangos roncsolással poli(etilén-glikol) ($M_w=400$) közegben, eredményesen állítható elő mikrokristályos cellulózból további vegyszerek adagolása nélkül cellulóz nanokristály. A PEG400-ban való ultrahangos kezeléssel a cellulóz nanokristályok szferolit megjelenésűek lesznek. Az ultrahangos kezelést követően nincs szükség a nanokristályok szuszpenzióból való kinyerésére, azok közvetlenül felhasználhatók a PLA módosításához.
2. A politejsav fólia ridegsége jelentősen csökkenhető kis mennyiségű PEG400-ban ultrahanggal kezelt cellulózzal. Amellett, hogy az ömledékes eljárással előállított hibrid anyag szívóssága nagymértékben javul, az átlátszósága és hőstabilitása kielégítő marad. 1t%-nyi ultrahanggal kezelt cellulózzal mind a lágyított PLA, mind a tiszta PLA fólia vízgőzáteresztése számottevően csökkenthető.
3. Az optikai mikroszkópos felvételek segítségével megállapításra került, hogy míg az ultrahangos kezelés nélküli cellulózt tartalmazó mintáknál a fő deformációs mechanizmus a crazing, addig az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén az üregképződés, melyet azonban nem a határfelületek elválása, vagyis a határfelületi interakciók megszűnése okoz, hanem a cellulóz részecskék kohéziós szakadása.
4. A montmorillonittal való módosítás esetén a PEG400 alkalmazásával ötvözhető az oldószeres és az ömledékes nanokompozit előállítás előnyei. A PEG400-at alkalmazva ugyanis nincs szükség oldószerre, mivel az MMT a folyékony halmazállapotú poli(etilén-glikol)-ban is képes a nagyfokú duzzadásra, mely elősegíti a rétegek szétválását. A PEG400-ban duzzasztott organofilizált montmorillonitot tartalmazó PLA nanokompozit az ömledékes feldolgozást követően exfoliált, illetve interkalált szerkezetű. Az MMT és PEG400 együttes alkalmazásával így jelentősen növelhető a PLA plasztikus deformációja, átlátszósága, kristályossága és csökkenthető a PEG400-zal lágyított PLA vízgőzáteresztése.

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

1. Katalin Halasz, Levente Csoka: Plasticized biodegradable poly(lactic acid) based composites containing cellulose in micro and nano size, JOURNAL OF ENGINEERING 1:(1) pp. 1-9. (2013) *Folyóiratcikk/Szakcikk*
2. Alpár T., Halász K. Fa-cement rendszerek, Politejsav alapú, montmorillonitot és cellulózt tartalmazó nanokompozitok, Sopron: Nyugat-magyarországi Egyetem, 2013. 151 p (ISBN:978-963-359-017-1) *Könyv/Szakkönyv*
3. Katalin Halasz, Levente Csoka, Rita Rakosa: The effect of cellulose on the properties of poly(lactic acid) from the range of nano to micro size, 66th International Convention of Forest Products Society. Konferencia helye, ideje: Washington, Amerikai Egyesült Államok, 2012 pp. 1-4. (előadás) *Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény*
4. Katalin Halasz, Mandar Badve, Levente Csoka: Poly(lactic acid) based hybrid composite films containing cellulose from micro to nano size, Third International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Blends, IPNs and Gels Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales, Konferencia helye, ideje: Kerala, India, 2012.10.26-2012.10.28. p. 139. (előadás) *Egyéb konferenciaközlemény/Absztrakt*
5. Katalin Halasz, Andras Winkler, Levente Csoka, Rita Rakosa: Nanocellulose produced via ultrasonic treatment as a reinforcement for biodegradable poly(lactic acid) matrix, TAPPI International Conference on Nanotechnology for renewable Materials, Konferencia helye, ideje: Montreal, Kanada, 2012.06.04-2012.06.07. Montreal: TAPPI Press, 2012. p. 37. (előadás), (ISBN:978-1-59510-216-4), *Könyvrészlet/Absztrakt*
6. Katalin Halasz, Levente Csoka, Rita Rakosa: Application of nano and micro sized cellulose crystals in poly(lactic acid), The Impact of Urbanization, Industrial and Agricultural Technologies on the Natural Environment : International Scientific Conference on Sustainable Development and Ecological Footprint, Konferencia helye, ideje: Sopron, Magyarország, 2012.03.26-2012.03.27. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó; Nyugat-magyarországi Egyetem, 2012. pp. 1-6. (előadás), (ISBN:978-963-19-7352-5) *Könyvrészlet/Konferenciaközlemény*
7. Halász Katalin, Csóka Levente: Montmorillonittal és polietilén-glikollal módosított politejsav fóliák előállítására és vizsgálatára, PAPIRIPAR 51:(1-2) pp. 3-7. (2011) *Folyóiratcikk/Szakcikk*
8. Halász K., Rakosa R, Csóka Levente: Properties of Poly(Lactic Acid) Based Nanocomposites, Second International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Blends, IPNs and Gels Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales. Konferencia helye, ideje: Kerala, India, 2011.09.24-2011.09.26. p. 28. (előadás) *Egyéb konferenciaközlemény/Absztrakt*
9. Halász K, Csóka L, Rákosa R: Nanométeres mérettartományba eső erősítőanyagok hatása a politejsav mátrixra, MKE 1. Nemzeti Konferencia, Konferencia helye,

- ideje: Sopron, Magyarország, 2011.05.22-2011.05.25., Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete, 2011. p. 88. (előadás) (ISBN:978-963-9970-11-3) *Könyvrészlet/Absztrakt*
10. Halász K, Csóka L, Rákosa R: Cellulose-Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites, 65th International Convention: Forest Products Society, Konferencia helye, ideje: Portland, Amerikai Egyesült Államok, 2011.06.19-2011.06.21. p. 1. (poszter, 1. helyezés) *Egyéb konferenciaközlemény/Absztrakt*
 11. Halász Katalin, Rákosa Rita, Csóka Levente: Politejsav tulajdonságainak javítása nanométeres tartományba eső erősítőanyagok felhasználásával, Regionális Innovációs Kiállítás és Találmányi Vásár, 2010. április 16., (poszter) (2010) *Egyéb konferenciaközlemény/Absztrakt*
 12. Halász Katalin: Politejsav módosítása nanométeres tartományba eső erősítőanyagokkal MTA Műszaki Osztályának Szál- és Kompozittechnológiai Bizottsági Ülés, NYME, 2009. november (2009) (előadás) *Egyéb/Nem besorolt*
 13. Halász Katalin: PLA biopolimer fólia hazai fejlesztése, Csomagolástechnológus és papíros szakmai nap, BMF, 2009. május (előadás) (2009) *Egyéb/Nem besorolt*
 14. Halász K, Rákosa R, Csóka L: Politejsav alapú nanokompozitok vizsgálata, Magyar Kémikusok Egyesülete Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Társaság, Környezetvédelem és élelmiszerminőség a III. évezredben: IX. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Konferencia helye, ideje: Sopron, Magyarország, 2009.10.07-2009.10.09. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete, 2009. p. 68. (előadás)(ISBN:978-963-9970-00-7) *Könyvrészlet/Absztrakt*

EGYÉB PUBLIKÁCIÓK

15. Halász Katalin, Csóka Levente: Improving the barrier properties of poly(lactic acid) bottle by applying Lb-technique, TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, Konferencia helye, ideje: Stockholm, Svédország, 2013.06.25-2013.06.27., USA: TAPPI Press, 2013. p. 117. (előadás) (ISBN:978-1-59510-225-6) *Könyvrészlet/Absztrakt*
16. George Grozdits, Katalin Halasz: Paper Mill Residue Utilization to Make Thinner, Stronger Papers with Targeted Specific Paper Properties: The combination of layer-by-layer nanocoating and molecular mitigation technologies, TAPPI International Conference on Nanotechnology for renewable Materials, Konferencia helye, ideje: Montreal, Kanada, 2012.06.04-2012.06.07., TAPPI Press, 2012. p. 38. (poszter) (ISBN:978-1-59510-216-4) *Könyvrészlet/Absztrakt*
17. Csóka Levente, Halász Katalin: Ultrasound in the Pulp and Paper Industry, Recent advances in high-power ultrasound research in Hungary – a Possible new way of technology, Konferencia helye, ideje: Sopron, Magyarország, 2009.10.22 Sopron: Nyugat-magyarországi Egyetem, 2009. pp. 1-4. (előadás)(ISBN:978-963-988) *Könyvrészlet/Konferenciaközlemény*