

# Különböző béta-gócképzők hatása az izotaktikus polipropilén kristályosodására

VARGA József<sup>a,\*</sup> és MENYHÁRD Alfréd<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag és Gumiipari Laboratórium Műegyetem rakpart 3 H. Ép.I., 1111 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Az izotaktikus polipropilén (iPP) a szabályos térszerkezetű, az u.n. sztereoreguláris polimerek első és ma is legfontosabb képviselője. Az iPP-t Natta és munkatársai<sup>1</sup> állították elő a Ziegler által felfedezett katalizátor segítségével. Zieglert és Nattát korszakalkotó tudományos felfedezéséért Nobel díjjal tüntették ki. Napjainkban az iPP az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott műanyag. A világ polipropilén gyárainak kapacitása 2007-ben elérte az évi 47 millió tonnát. Hazánkban a Tiszai Vegyi Kombinátban 280 ezer tonna iPP-t állítanak elő évente. Nagy műszaki-gazdasági jelentőségének és tudományos érdekességének köszönhetően az iPP-vel kapcsolatos polimerkémiai és –fizikai, valamint műanyagtechnológiai kutatások rendkívül széleskörűek és szakirodalmuk nagyon gazdag.

### 1.1. Az iPP kristályszerkezete és polimorfija

Szabályos láncszerkezetének köszönhetően az iPP kristályosodásra hajlamos polimer, amelyet kristályos állapotban használnak fel. A kristályos polimerek kétfázisú rendszerek, amelyek a hosszútávú háromdimenziós rendezettségű tartományok mellett rendezetlen amorf területeket is tartalmaznak. Kristályos polimerekben a párhuzamosan elhelyezkedő polimerláncok alakítják ki az elemi cellát és határozzák meg az elemi cella geometriáját, illetve a jellemző kristályrendszert. A kristályos polimerek építőelemei a lamellás vagy a fibrilláris primer krisztallitok, amelyekbe a polimerláncok hajtogatottan épülnek be. Ezek a kristályosodás során különböző geometriai formákban rendeződve hozzák létre u.n. szupermolekuláris képződményeket (szferolit, cilindrit, hedrit stb.).<sup>2</sup>

A kristályos iPP polimorf polimer, amelynek több kristály módosulata ismeretes. Ezek a monoklin ( $\alpha$ ), a trigonális ( $\beta$ ) és az ortorombos ( $\gamma$ ) forma.<sup>3</sup> Laboratóriumi és feldolgozástechnológiai körülmények között az iPP hagyományos típusai alapvetően  $\alpha$ -módosulatban ( $\alpha$ -iPP) kristályosodnak. Elsőként Padden és Keith [4] mutatta ki, hogy az  $\alpha$ -módosulat mellett nagy túlhűtés mellett lejátszódó kristályosodás esetén kisebb-nagyobb mennyiségben  $\beta$ -módosulat is képződik kísérő fázisként. A későbbiekben megfigyelték azt is, hogy a nyírt<sup>5,6</sup> és nyújtott<sup>7</sup> ömledék kristályosodása során a mechanikai igénybevételek környezetében  $\beta$ -módosulatban gazdag tartományok alakulnak ki. Vékony ömledékfilmek hőmérsékletgradiensben végzett kristályosítása során is  $\beta$ -módosulatban gazdag film állítható elő.<sup>8,9</sup> Az iPP  $\gamma$ -módosulatának képződését a random propilén kopolimerek

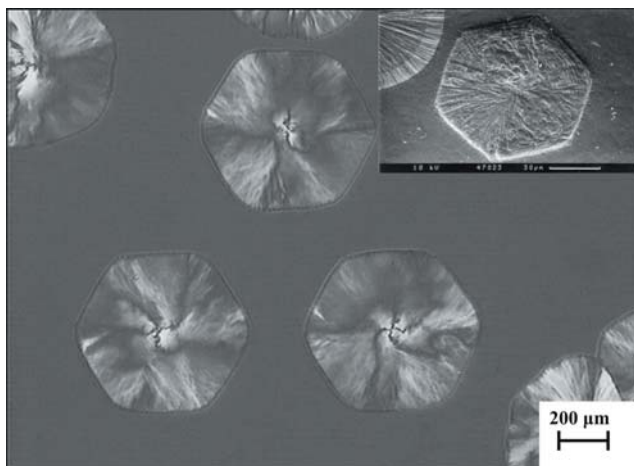
kristályosodása során figyelték meg először.<sup>10</sup> Nagy nyomáson végzett kristályosítással szintén előállíthatók  $\gamma$ -módosulatban gazdag termékek.<sup>11</sup>

### 1.2. Az iPP $\beta$ -módosulatának jellegzetességei

A  $\beta$ -iPP a hagyományos  $\alpha$ -módosulatú termék komplementer típusának tekinthető műanyag. Megállapították ugyanis, hogy a  $\beta$ -iPP több előnyös tulajdonsággal rendelkezik, és néhány speciális alkalmazástechnikai igényt kielégítő műanyag.<sup>3</sup> Az egyik különösen kedvező tulajdonsága a kitűnő ütésállóság.<sup>12,13</sup> Kutatócsoportunk a nyolcvanas évektől kezdve foglalkozik a  $\beta$ -iPP tanulmányozásával. Eredményeinkről rendszeresen beszámoltunk a Magyar Kémiai Folyóiratban a „Polimerek olvadása és kristályosodása I-XXVII”, valamint a Műanyag és Gumiban a „A  $\beta$ -nukleált izotaktikus polipropilén feldolgozása I-V.” közleménysorozatban. Több alkalommal összefoglaló közleményeinkben<sup>2,14-16</sup> tekintettük át a  $\beta$ -iPP-vel kapcsolatos kutatások aktuális helyzetét.

Egyik legújabb összefoglaló munkánkban részletesen bemutattuk az eddig elért legfontosabb eredményeinket,<sup>16</sup> amelyek közül a következőket emelhetjük ki. Elsőként állítottuk elő a  $\beta$ -iPP-t tiszta formában<sup>17</sup> a laboratóriumunkban szintetizált és szabadalmilag védett nagy szelektivitású és hőstabilitású  $\beta$ -gócképzők segítségével.<sup>18</sup> Kimutattuk, hogy a  $\beta$ -iPP képződésének alsó [ $T(\alpha\beta) = 100-105$  °C] és felső [ $T(\beta\alpha) = 140$  °C] kritikus hőmérsékletetára van.<sup>14-16</sup> A  $\beta$ -iPP kristályosodásának, olvadásának és szupermolekuláris szerkezetének jellegzetességeit tanulmányozva néhány, a polimerfizikában eddig ismeretlen, unikális jelenséget ismertünk fel (olvadási és hőkezelési memória effektus,<sup>14,17,19</sup>  $\beta\alpha$ - és  $\alpha\beta$ -növekedési módosulátváltozás).<sup>2,6,20</sup> Mikroszkópos (POM, SEM és AFM) vizsgálatokkal kimutattuk,<sup>2, 18, 21, 22</sup> hogy a  $\beta$ -iPP magas hőmérsékletű kristályosodása során hedrites szerkezet alakul ki (1. ábra). Modellkísérletek segítségével felderítettük a nyíró<sup>6</sup> és nyújtó igénybevételnek<sup>7</sup> kitett ömledékekben lejátszódó kristályosodás alapvető törvényszerűségeit. Részletes feldolgozástechnológiai vizsgálatokat végeztünk  $\beta$ -nukleált iPP granulátumokkal a  $\beta$ -iPP alapú késztermékek előállításának feltételeinek tisztázása érdekében.<sup>23,24</sup> Meghatároztuk a  $\beta$ -iPP alapvető mechanikai jellemzőit és ütésállóságát a feldolgozási paraméterek, illetve a polimorf összetétel függvényében.<sup>24</sup> Elsőként állítottunk elő különféle  $\beta$ -iPP alapú polimer-keverékeket és töltött rendszereket, és meghatároztuk ezek kialakulásának feltételeit.<sup>14,25,26</sup>

\*Varga József, Tel.: +36-1-463-2016, Fax.: +36-1-463-3474, Email: jvarga@mail.bme.hu



1. **Ábra.** A polipropilén  $\beta$ -módosulatának magas hőmérsékletű kristályosodása során kialakuló hedrites szerkezet. Megjegyzés: A fénymikroszkópos felvétel alapján egykristálynak tűnő hedrit a SEM felvétel szerint (jobb felső sarok) lamellás krisztallitok halmaza.

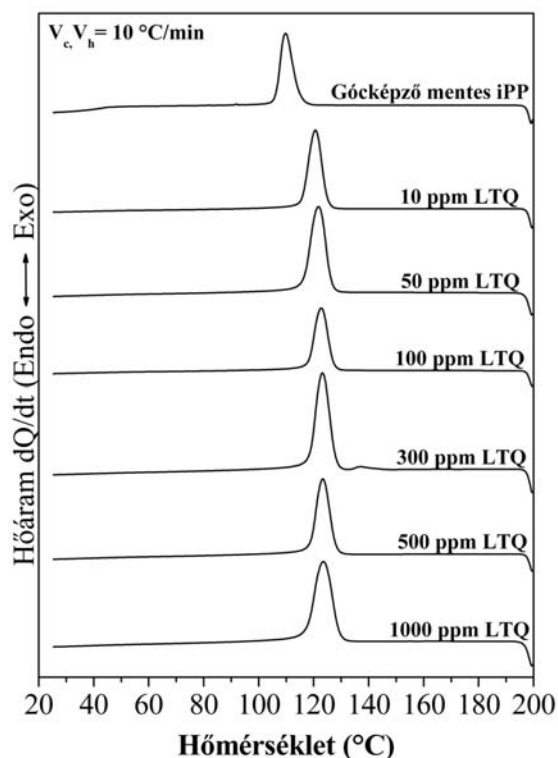
A közelmúltban végzett vizsgálataink két témakörre terjedtek ki. Egyrészt, a korábban ismert és a legújabb  $\beta$ -gócképzők minősítő és összehasonlító vizsgálatával foglalkoztunk.<sup>27-29</sup> Másrészt, a  $\beta$ -iPP alapú keverékek előállításának további lehetőségeit tanulmányozzuk, különös tekintettel a keverékek fázisszerkezetét alapvetően módosító kompatibilizátorok szerepének felderítésére céljából.<sup>30-32</sup> Jelen közleményünkben a  $\beta$ -gócképzőkkel kapcsolatos néhány újszerű megfigyelésünkről számolunk be.

## 2. A $\beta$ -gócképzők összehasonlító vizsgálata

Ipari körülmények között  $\beta$ -módosulatban gazdag termékek nagy hatékonyságú, szelektív  $\beta$ -gócképzők adagolása révén állíthatók elő. A gócképzők a polimerömlédekben szilárd formában fejtik ki hatásukat. A klasszikus termodinamikai megközelítés szerint a hatékony gócképzők esetén a kritikus méretű góccok képződésének szabadentalpiája lecsökken annak következtében, hogy a képződő kristályfázis és a gócképző határfelületén a felületi energia kisebb, mint az ömladék és a képződő kristály határfelületén. A szerkezeti elmélet szerint a gócképző felülete az új fázis epitaxiális növekedését indukálja, aminek a gócképző és a képződő kristályfázis kristálytani szoros illeszkedése (matching) a feltétele. A gócképzők felületén tehát a kristályosodást megindító góccok képződésének termodinamikai (felületi energia) és/vagy szerkezeti (epitaxia) feltételei kedvezőbbek, mint az ömladék tömegében. Ennek köszönhetően növelik a kristályosodás sebességét és a nagyobb gócsűrűség következtében szupermolekuláris szerkezetek méretét is jelentősen lecsökkentik (mikroszferolitos szerkezet kialakulása). Több mint háromezer  $\alpha$ -gócképző hatású adalékanyag ismeretes. A  $\beta$ -gócképzők választéka lényegesen kisebb. Az első nagy szelektivitású  $\beta$ -gócképző a vörös pigmentként alkalmazott lineáris transz- $\gamma$ -kinakridon (LTQ) bizonyult.<sup>33</sup> Shi és munkatársai<sup>34</sup> kalcium-sztearát és pimelinsav keverékének (kétkomponensű  $\beta$ -gócképző) nagy hatékonyságát mutatták ki. Laboratóriumunkban szintetizált  $\beta$ -gócképzők közül a parafasav és a pimelinsav kalcium sója bizonyult a leghatékonyabbnak.<sup>15,18</sup> Nagy szelektivitású és hatékonyságú újabb  $\beta$ -gócképzők az alábbiak: N,N'-diciklo-

tereftámid és származékai,<sup>35</sup> valamint az N,N'-diciklohexil-2,6-naftalin-dikarboxamid.<sup>36</sup> Ez utóbbit NJ Star NU-100 néven forgalmazzák. A gócképzők egy újabb csoportját a trimezinsav-trisz-amidjai alkotják,<sup>37</sup> amelyeket CIBA cégnél fejlesztettek ki. Meglepő módon e vegyületek közül egyesek  $\alpha$ -gócképzők és/vagy az optikai tulajdonságokat javító adalékanyagok („clarifier”), az egyik ciklohexil származék viszont effektív  $\beta$ -gócképző (CG). Megjegyezzük, hogy számos egyéb gyenge vagy mérsékelt aktivitású  $\beta$ -gócképző is ismeretes az irodalomban.

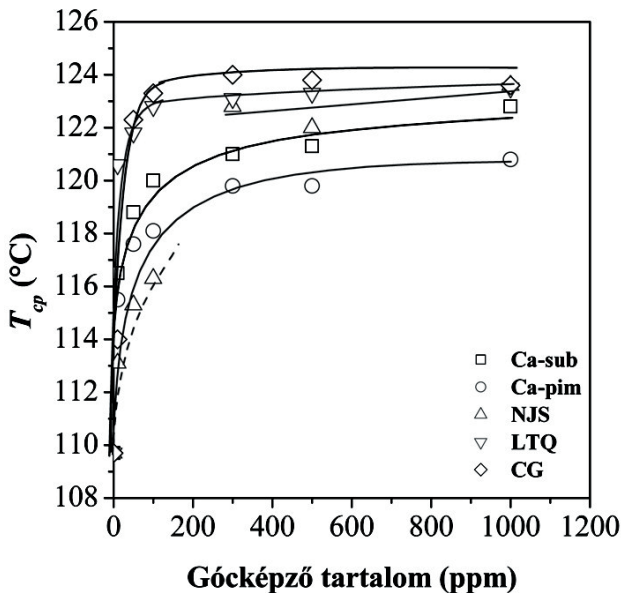
A  $\beta$ -iPP-vel kapcsolatos vizsgálatok során a kutatók a  $\beta$ -gócképzők kristályosodásra gyakorolt hatását különböző iPP típusokon tanulmányozták, amelyek molekuláris jellemzői (móltömeg és polidiszperzitás) eltérőek voltak. A polimerhez adagolt, a feldolgozástechnológiai és az alkalmazástechnikai tulajdonságait módosító segédanyagokról (stabilizátor, csúsztató, stb.) az alapvető információk azonban hiányoztak. A vizsgálati módszerek és a kísérleti körülmények sem voltak egységesek. Ezért az irodalmi adatok meglehetősen ellentmondásosak és alkalmatlanok az egyes  $\beta$ -gócképzők aktivitásának egzakt összehasonlítására. Ezért laboratóriumunkban egy jól jellemzett alappolimeren azonos vizsgálati módszereket és körülményeket alkalmazva hasonlítottuk össze a nagy effektivitású  $\beta$ -gócképzőket, amelyek koncentrációját széles határok között (10-1000 ppm) változtattuk. Vizsgálatainkba a lineáris transz- $\gamma$ -kinakridont (LTQ), a kalcium pimelátot (Ca-pim) és szuberátot (Ca-sub), az N,N'-diciklohexil-2,6-naftalindikarboxamid (NJS) és a trimezinsav-trisz-amidjának egyik származékát (CG) vontuk be.<sup>27,28</sup>



2. **Ábra.** Az LTQ hatása az iPP kristályosodására.

A gócképzők *hatékonyságát* a kristályosodás sebességére gyakorolt hatása alapján minősítik. Ezt legegyszerűbben állandó sebességgel hűtött minták kalorimetriás módszerrel

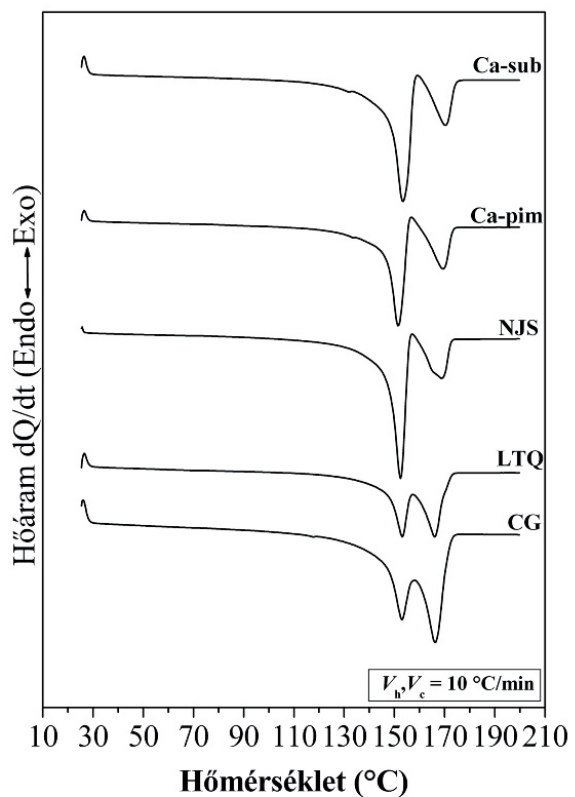
regisztrált kristályosodási görbéinek csúshőmérsékletével ( $T_{cp}$ ) számszerűsítik. A gócképzők a kristályosodás intervallumát a magasabb hőmérséklet tartományokba tolják el, és egyúttal növelik a  $T_{cp}$  értékét. (2. ábra). A vizsgált gócképzők hatékonyságát jellemző  $T_{cp}$  értékek alakulását a gócképző minőségének és mennyiségének függvényében a 3. ábrán mutatjuk be. Megállapítható, hogy a gócképző koncentrációjának függvényében a hatékonyság határértékhez tart. A gócképzők hatékonysági sorrendje: CG > LTQ > NJS > Ca-sub > Ca-pim.



3. Ábra. A kristályosodási csúshőmérséklet alakulása a gócképző koncentrációjának függvényében.

A  $\beta$ -gócképzők *szelektivitása* a jelenlétükben kristályosodott minta  $\beta$ -hányadával jellemezhető. A  $\beta$ -hányadot a röntgendiffraktogramok alapján számítható  $k$  értékkel számszerűsítik, amelyet Turner Jones és munkatársai<sup>38</sup> vezettek be. A  $k$  0 és 1 közötti érték lehet. A polimorf összetétel meghatározható a kalorimetriás olvadási görbék alapján is, amennyiben a fűtési körülményeket megfelelően választjuk meg. A korai vizsgálatok során megfigyelték,<sup>8</sup> hogy a termodinamikailag instabilis  $\beta$ -iPP olvadási folyamata összetett. A szobahőmérsékletre induló felmelegítés esetén a  $\beta$ -iPP parciális olvadása során  $\alpha$ -módosulatba kristályosodik át ( $\beta\alpha$ -átkristályosodás), majd ezt követően olvad meg a képződött, magasabb olvadáspontú  $\alpha$ -forma. Más szóval, a  $\beta$ -iPP endoterm olvadási folyamatára egy exoterm átkristályosodási folyamat ( $\beta\alpha$ -átkristályosodás) szuperponálódik, aminek következtében a regisztrált olvadási görbék bonyolult alakúak (4. ábra) lesznek, és a polimorf összetétel meghatározása ilyen görbék alapján megbízhatatlan. A  $\beta$ -iPP olvadásának egyes részfolyamatai hőmérséklet-modulált kalorimetriás vizsgálattal (TMDSC) szétválaszthatók.<sup>28</sup> Az 5. ábrán bemutatott TMDSC felvétel szemléletesen tükrözi, hogy a  $\beta$ -iPP reverzibilis olvadásával egyidejűleg játszódik le az irreverzibilis exoterm  $\alpha\beta$ -átkristályosodás. A polimorf összetétel meghatározását zavaró  $\beta\alpha$ -átkristályosodás hatása azonban eliminálható, ha a minta kristályosodását követően nem hűtjük le egy kritikus hőmérséklet ( $T_R \sim 100$  °C) alá.<sup>17</sup> Ennek megfelelően

az izoterm kristályosítást követően a mintát a kristályosítás hőmérsékletéről indulva melegítjük fel, illetve az anizoterm kristályosítás esetén a mintát legfeljebb 100 °C-ig hűtjük le (korlátozott visszahűtés). Ebben az esetben a  $\beta$ -módosulat átkristályosodás nélkül, szeparáltan olvad meg, és a vegyes polimorf összetételű minták olvadási görbéin az  $\alpha$ - és a  $\beta$ -módosulat olvadási csúcsai elkülönülten, de egymást részlegesen átfedve jelennek meg (6. ábra). A  $\beta$ -iPP olvadásának jellegét tehát a kristályos minta termikus utóélete jelentősen befolyásolja. Ezt az általunk felismert jelenséget nevezzük olvadási memória effektusnak.<sup>17</sup> Annak ellenére, hogy számos összefoglaló munkánkban és az utóbbi években közölt kéziratunkban is több helyen felhívtuk a figyelmet erre a jelenségre, még jelenleg is találkozhatunk hibás kiértékelési módszerrel.



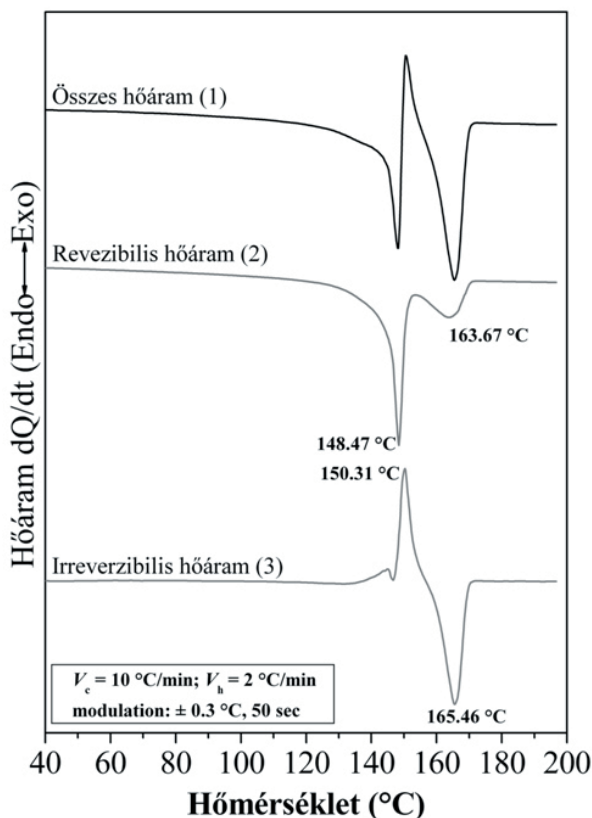
4. Ábra. Szobahőmérsékletre lehűtött  $\beta$ -nukleált minták olvadási görbéi különböző gócképzők jelenlétében (gócképző tartalom 1000 ppm).

Az  $\alpha$ - és a  $\beta$ -olvadási csúcs alatti terület alapján a  $\beta$ -hányad ( $\beta_c$ ) az (1) összefüggés segítségével határozható meg:

$$\beta_c = \frac{\frac{\Delta H_{m,\beta}}{\Delta H_{m,\beta}^0}}{\frac{\Delta H_{m,\alpha}}{\Delta H_{m,\alpha}^0} + \frac{\Delta H_{m,\beta}}{\Delta H_{m,\beta}^0}} = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} \quad (1)$$

Az egyenletben szereplő  $\Delta H_{m,\beta}$  és  $\Delta H_{m,\beta}^0$  az  $\alpha$ - és  $\beta$ -iPP olvadáshője és  $\Delta H_{m,\alpha}^0$  és  $\Delta H_{m,\beta}^0$  pedig az  $\alpha$ - és  $\beta$ -iPP egyensúlyi olvadáshője, amelyre az irodalomból találhatóak adatok,<sup>15,16</sup>  $X_\alpha$  és  $X_\beta$  pedig az  $\alpha$ - és a  $\beta$ -módosulat kristályos hányada.



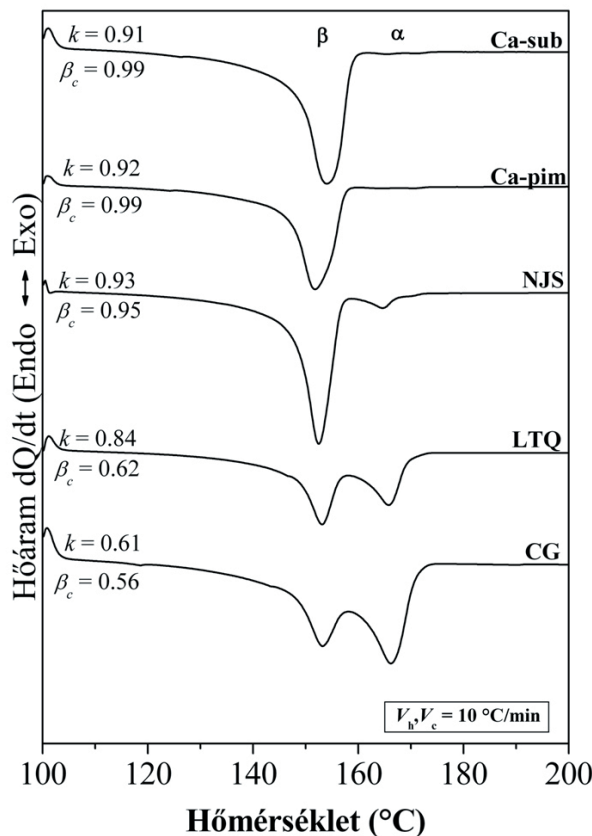


5. Ábra. NJS jelű  $\beta$ -gócképzőt tartalmazó visszahűtött minta olvadásának és  $\beta$ - $\alpha$ -átkristályosodásának TMDSC görbéi 2°C/min fűtési sebesség és adott moduláció mellett (500 ppm).

A polimorf összetételt tükröző oladási görbéken feltüntetjük a szelektivitást jellemző  $\beta_c$  és  $k$  értékeket is (6. ábra) Ezen értékek alapján a szelektivitás az alábbi sorrendben változik: Ca-sub  $\sim$  Ca-pim  $>$  NJS  $>$  LTQ  $>$  CG.<sup>28</sup> A gócképzők koncentrációjának a polimorf összetételre gyakorolt hatását vizsgálva, megállapítottuk, hogy az NJS kivételével már kis koncentrációban (50-100 ppm) adagolva is érvényesül  $\beta$ -gócképző hatásuk.<sup>28</sup> A legnagyobb szelektivitású Ca-sub és Ca-pim adagolásakor a koncentráció növelésével monoton nő a  $\beta$ -hányad és 100 ppm felett gyakorlatilag tiszta  $\beta$ -iPP képződik. Más szóval ezek a gócképzők teljes mértékben szelektívek. Az LTQ és a CG esetében a  $\beta$ -hányad a koncentráció függvényében maximumon halad át.<sup>28</sup> Ez arra utal, hogy ez utóbbiak *duális gócképző hatással* rendelkeznek, azaz mind  $\alpha$ - mind pedig a  $\beta$ -módosulat képződését indukálják.

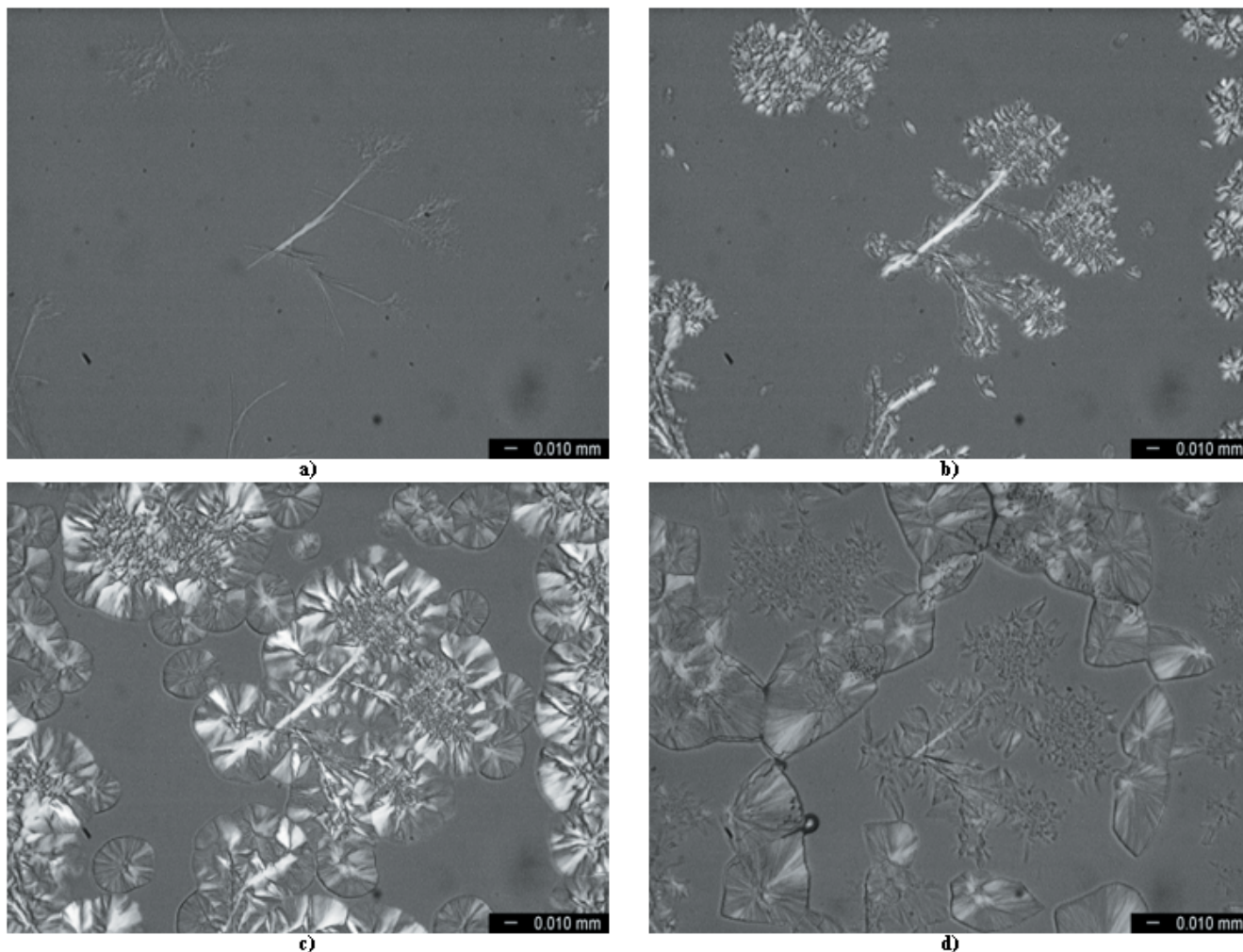
Az NJS azonban csak egy kritikus koncentráció érték ( $\sim$ 300 ppm) felett fejti ki  $\beta$ -gócképző hatását.<sup>28</sup> Ezen túlmenően más anomáliák is megfigyelhetők, amelyek az NJS oldódására vezethető vissza.<sup>29</sup> Fénymikroszkópiás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a koncentrációtól és az ömledék hőmérséklettől függően az NJS részlegesen vagy teljes mértékben oldódik az iPP ömledékben. Az ömledék hűtésekor viszont a hűtési viszonyoktól függően az NJS tűk vagy mikrokristályok formájában kiválik, amelyek felületén különféle szupermolekuláris képződmények növekedhetnek (dendrites, mikrokristályos, transz-kristályos szerkezet).<sup>29</sup> Az NJS oldhatóságának következtében az iPP kristályosodása, polimorf összetétele és szupermolekuláris szerkezetének jellege a kísérleti körülményektől függően

széles határok között változhat. Az elmondottakat a 7. ábrán bemutatott felvételsorozattal illusztráljuk. Látható, hogy az NJS egy része a hűtés során tűk formájában kristályosodott ki, a tűk csúcsának környezetében viszont a gócképző mikrokristályai váltak ki (7.a ábra). A tűk laterális felületén transzkristályos szerkezet, tűk csúcsának környezetében pedig mikrokristályos szerkezet alakult ki. A kristályosodás közbeeső szakaszában virágra emlékeztető képződmény figyelhető meg (7.b ábra). Az NJS kristályok környezetében erősen kettőstörő,  $\beta$ -módosulatban gazdag, vegyes polimorf összetételű tartomány képződik a további növekedés során (7.c ábra). A  $\beta$ -módosulat szeparált kiolvadása után az NJS kristályok környezetében  $\alpha$ -módosulatú krisztallitok maradnak vissza (7.d ábra). Ez azt bizonyítja, hogy az NJS az LTQ-hoz és a CG-hez hasonlóan duális gócképző hatású adalék. A hatékonysági és a szelektivitási jellemzőket összevetve megállapítható, hogy a duális gócképzők hatékonysága ( $T$ -t növelő hatása) meghaladja a szelektívékét. Ez azzal magyarázható, hogy az  $\alpha$ -gócképző hatás az olvadáspont alatti teljes hőmérséklet tartományban érvényesülhet, míg  $\beta$ -gócképződés csak a  $T(\beta\alpha) = 140$  °C hőmérséklet alatt lehetséges.



6. Ábra. A korlátozottan visszahűtött minták oladási görbéi különböző szelektivitású  $\beta$ -gócképzők jelenlétében (1000 ppm). Az oladási görbéből meghatározott  $\beta_c$  és a röntgenifraktogramokból kiértékelt  $k$  értékeket feltüntetjük az egyes gócképzők esetében.

Összefoglalva megállapítható, hogy a vizsgált  $\beta$ -gócképzők eltérő jellegzetességeket mutatnak: egyesek teljesen szelektívek (kalcium pimelát és szuberát), míg másik csoportjuk duális gócképző hatású (LTQ, CG, NJS). A képet tovább bonyolítja az a körülmény, az NJS a polimerömledékben oldódik. Ennek következtében a  $\beta$ -gócképzők szerepét nem lehet egységes hatásmechanizmussal magyarázni. A duális



7. **Ábra.** Az NJS jelű  $\beta$ -gócképző oldódásának következtében kialakuló különleges virágszerű szupermolekuláris képződmény. A gócképző koncentrációja 300 ppm.  $T_c = 135^\circ\text{C}$ , **a)** -  $t_c = 1$  min, **b)** -  $t_c = 7$  min, **c)** -  $t_c = 24$  min, **d)** -  $T = 156^\circ\text{C}$  a  $\beta$ -módosulat olvadása után.

gócképzők hatásmechanizmusnak értelmezésére a termodinamikai és a szerkezeti elmélet alkalmazatlannak tűnik.

### Köszönetnyilvánítás

Munkánk az OTKA ((T 049340) támogatásával készült. A támogatásért a szerzők köszönetüket fejezik ki. Vizsgálatainkban felhasznált új  $\beta$ -gócképzőket K. Stoll (CIBA) bocsátotta rendelkezésünkre, amiért köszönettel tartozunk.

### Hivatkozások

- Natta, G.; Corridini, P. *Nuovo Cimento* **1960**, *15*, (Suppl. 1) 40-51.
- Varga, J. *J. Materials Sci.* **1992**, *27*, 2557-2579.
- Lotz, B.; Wittmann, J. C.; Lovinger, A. J. *Polymer* **1996**, *37*, 4979-4992.
- Padden, F. J.; Keith, H. D. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1479-1484.
- Leugering, H. J.; Kirsch, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1973**, *33*, 17-23.
- Varga, J.; Karger-Kocsis, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* **1996**, *34*, 657-670.
- Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *Polymer* **1996**, *37*, 5959-5963.
- Fujiwara, Y.; *Colloid Polym. Sci.* **1975**, *253*, 273-282.
- Lovinger, A. J.; Chua, J. O.; Gryte, C. C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **1977**, *15*, 641-656.
- Turner Jones, A. *Polymer* **1971**, *12*, 487-508.
- Phillips, P. J.; Mezghani, K. *In The Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL USA, **1996**; Vol. 9, pp. 6637-6649.
- Tjong, S. C.; Shen, J. S.; Li, R. K. Y. *Scripta Metallurgica et Materialia* **1995**, *33*, 503-508.
- Karger-Kocsis, J.; Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2059-2066.
- Varga, J. *Kémiai Közlemények* **1990**, *71*, 285-309.
- Varga, J. *In "Polypropylene: Structure, Blends and Composites"*; Karger-Kocsis, J. Ed.; Chapman and Hall: London, **1995**; Vol. 1, pp. 56-115.
- Varga, J. *J. Macromol. Sci., Phys. B* **2002**, *41*, 1121-1171.
- Varga, J. *J. Thermal Anal.* **1986**, *31*, 165-172.
- Varga, J.; Mudra, I.; Ehrenstein, G. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 2357-2368.
- Varga, J.; Tóth, F. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1986**, *5*, 213-223.
- Varga, J.; Fujiwara, Y.; Ille, A. *Periodica Polytechnica Chem. Eng.* **1990**, *34*, 256-271.
- Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 511-519.
- Trifonova D.; Varga, J.; Ehrenstein, G. W.; Vancso, G. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2000**, *38*, 672-681.
- Varga, J.; Mudra, I.; Ehrenstein, G. W. *SPE, Inc. Technical Papers, XLIV* **1998**, Vol. III. 3492-3496.
- Mudra, I.; Varga, J.; Ehrenstein, G. W. *Műanyag és Gumi*

- 1998, 35, 343-358.
25. Varga, J.; Schulek-Tóth, F. *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, 188, 11-25.
  26. Varga, J.; Garzó, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, 180, 15-33.
  27. Menyhárd, A. Ph.D. disszertáció, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2007
  28. Menyhárd, A.; Varga, J.; Molnár, G. *J. Thermal Anal. Calorim.* **2006**, 83, 625-630.
  29. Varga, J.; Menyhárd, A. *Macromolecules* **2007**, 40, 2422-2431.
  30. Varga, J.; Menyhárd, A. *J. Thermal. Anal. Calorim.* **2003**, 73, 735-743.
  31. Menyhárd, A.; Varga, J.; Liber, Á.; Belina, G. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 669-677.
  32. Menyhárd, A.; Varga, J. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3257-3268.
  33. Leugering, H. J. *Makromol. Chem.* **1967**, 109, 204-216.
  34. Shi, G.; Zhang, X.; Qiu, Z. *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 583-591.
  35. Mathieu, C.; Thierry, A.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **2002**, 40, 2504-2515.
  36. Ikeda, N.; Kobayashi, T.; Killough, L. Poly-propylene '96. World Congress, Zurich, Switzerland, Sept 18-20, 1996.
  37. Blomenhofer, M.; Ganzleben, S.; Hanft, D.; Schmidt, H-W.; Kristiansen, M.; Smith, P.; Stoll, K.; Mäder, D.; Hoffmann, K. *Macromolecules* **2005**, 38, 3688-3695.
  38. Turner Jones, A.; Aizlewood, J. M.; Beckett, D. R. *Makromol. Chem.* **1964**, 75, 134-154.

### The $\beta$ -modification of isotactic polypropylene

The isotactic polypropylene (iPP) is one of the most commodity polymers. Its continuously increasing industrial application accelerates its extensive research on all related fields. iPP is a polymorphic material, which can crystallize in several modifications like the monoclinic  $\alpha$ -, the trigonal  $\beta$ - and the orthorhombic  $\gamma$ -form. iPP crystallizes in the  $\alpha$ -form under traditional processing conditions used in industrial practice. Our Department of Plastics and Rubber Technology at the Budapest University of Technology and Economics has been contributed to pioneering research on iPP since the middle of 80ies. The production of  $\beta$ -iPP is in the focus of attention of the industry due to its high impact resistance compared to traditional  $\alpha$ -form. In industrial practice the application of highly active and selective  $\beta$ -nucleating agents is the most reliable method to prepare iPP rich in the  $\beta$ -modification. This work is dedicated to

introduce our recent results concerning the  $\beta$ -modification on iPP ( $\beta$ -iPP) in nutshell. The results presented in this work relate to a systematic comparative study of several special  $\beta$ -nucleating agents using the same polymer and experimental conditions, because similar study has not been reported. It was found that the selectivity and the efficiency are the crucial parameters of  $\beta$ -nucleating agents. We found several  $\beta$ -nucleating agents, which are not completely selective to the  $\beta$ -form and exert complicated dual effect on iPP. We established that heterogeneous  $\beta$ -nucleating agents may dissolve partially or completely in iPP melt, which modifies their effect. Depending on concentration of  $\beta$ -nucleating agent, on final temperature of heating and on cooling conditions, formations of various supermolecular structures form in the presence of soluble non-selective  $\beta$ -nucleating agents.