



---

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

Biopolimerek módosítása –  
Kémia, kölcsönhatások, szerkezet és tulajdonságok

Tézisfüzet

Szerző: Imre Balázs  
Témavezető: Pukánszky Béla

Magyar Tudományos Akadémia  
Természettudományi Kutatóközpont  
Polimerfizikai Osztály



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



2013.

## 1. Bevezetés

A társadalom növekvő környezettudatossága az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb hatást gyakorolt a törvényhozásra, kereskedelemre és az iparra, ezáltal pedig a kutatás-fejlesztésre<sup>1,2</sup>. Hasonló folyamat figyelhető meg a műanyagiparban is. Mivel a biopolimerek felhasználása folyamatosan és növekvő mértékben bővül, így ezen anyagok tulajdonságainak feltérképezése is elengedhetetlen. Az alkalmazási területtől függően a “biopolimer” kifejezés is többféleképpen értelmezhető. Az általánosan elfogadott meghatározás szerint olyan polimerekre alkalmazzák, amelyek vagy megújuló forrásból állíthatók elő, vagy biológiai úton lebonthatók, esetenként mindkettő. A biopolimer felhasználásában rejlő lehetőségek és előnyeik mellett néhány hátránnyal is rendelkeznek. A növekvő termelőkapacítások ellenére áruk jellemzően magasabb a tömegműanyagokénál, míg tulajdonságaik is gyakran elmaradnak a műanyag-feldolgozók, illetve felhasználók elvárásaitól. A piaci igények kielégítése érdekében tehát mindenképpen szükséges a biopolimerek módosítása. Különböző töltőanyagokkal, kis vagy nagy mólsúlyú komponensekkel való társítása ígéretes módszer lehet a tulajdonságok javítására és speciális felhasználási területek követelményeinek kielégítésére.

A Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumának (BME) és az MTA TTK Polimerfizikai Osztálya közös kutatócsoportjának fő kutatási területe a szerkezet-tulajdonság összefüggések vizsgálata különböző polimer alapú heterogén rendszerekben. A műanyagok területén egyrészt a nemzetközi kutatási trendek másrészt ipar megkereséseknek köszönhetően számos biopolimerekhez vagy természetes alapú anyagok-

---

<sup>1</sup> Jiang L, Zhang J. In: Kutz M, editor. Applied Plastics Engineering Handbook. Oxford: William Andrew; 2011. p. 145-158.

<sup>2</sup> Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. *J Polym Environ* 2002;**10**(1-2):19-26.

hoz köthető projektet indított a Laboratórium az elmúlt években. Ez az értekezést is a fenti folyamatok iniciálták és a heterogén biopolimer alapú rendszerekben a kölcsönhatás és szerkezet közötti kapcsolatot valamint ezek fizikai és kémiai módosításának lehetőségeit vizsgálja.

Számos eljárás ismert, melyekkel a biopolimerek tulajdonságai az adott alkalmazási terület követelményeinek megfelelően alakítható: lágyítás, töltő- vagy erősítőanyaggal történő társítás, más polimerekkel keverékek készítése, ütésállósítás. Új polimer és az hozzá szükséges polimerizációs eljárás kifejlesztésével szemben a társítás és heterogén polimer rendszer létrehozása egy relatív gyors és olcsó módja a műanyagok megfelelő tulajdonságainak kialakítására. A biopolimerek versenyképességének javításában a társításnak a fentiek miatt kiemelt szerepe lehet.

Töltőanyag és erősítőanyag biopolimerekbe történő bekeverése új biokompozitokat eredményez. Bár hagyományos, ásványi eredetű töltőanyagot is alkalmazhatnak<sup>3</sup> a legtöbb tanulmány természetes lignocellulóz szálak, mint faliszt, szizál, len természetes<sup>4</sup> vagy kereskedelmi polimerrel való társítására fókuszál. A határfelületi kölcsönhatás kulcsszerepet játszik a kompozit tulajdonságainak meghatározásában, befolyásolja egyrészt a kialakuló szerkezetet másrészt a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokat<sup>5</sup> is. Következésképpen a kutatások fő célja a kölcsönhatás jellemzése és módosítása. Az adhézió jellege és erőssége is széles határok között változhat. A másodlagos erők legtöbbször gyenge kölcsönhatást eredményeznek, míg kapcsolóanyag alkalmazása kovalens kötést hoz létre a komponensek között.

---

<sup>3</sup> Imre B, Keledi G, Renner K, Móczó J, Murariu M, Dubois P, Pukánszky B. *Carbohydr Polym* 2012;**89**(3):759-767.

<sup>4</sup> Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. *J Polym Environ* 2002;**10**(1-2):19-26.

<sup>5</sup> Renner K. Budapest: Laboratory of Plastics and Rubber Technology, 2013

Elsősorban a feldolgozhatóság javítása érdekében használnak lágyítókat biopolimerek módosításra, de a lágyítás egyéb a felhasználás szempontjából fontos tulajdonságaikat is befolyásolhatja. A lágyító a polimer láncok közötti intermolekuláris kölcsönhatásokat cseréli le a lágyító molekula és a makromolekula közötti kölcsönhatásra ezáltal elősegítve a láncok konformáció változását aminek eredményeképpen csökken az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) és növekszik a biopolymer deformálhatósága. A kölcsönhatások határozzák meg az oldhatóság mértékét is, ami lágyítás esetén különösen fontos. A lágyító hajlamos a termék felületére migrálni ami környezeti és egészségügyi aggályokat vet fel valamit megváltoztatja az anyag makroszkópos tulajdonságait is, mivel változik a migráció miatt változik a lágyítótartalma. A folyamat megakadályozható a lágyító molekulatömegének növelésével, ami valóban lassabb diffúziót eredményez, de csökkenti az odahatóságot és a lágyítás hatékonyságát is egyúttal<sup>6</sup>. A fenti probléma egy újszerű megoldása lehet a lágyító molekula polimer láncra történő ojtása reaktív feldolgozással, vagyis a belső lágyítás<sup>7,8</sup>.

Biopolimerek más polimerrel történő társítása, vagyis keverék készítése szintén alkalmas lehet kívánt tulajdonságok kombinációjával rendelkező új anyagok létrehozására. A célok különbözőek lehetnek a  $T_g$  változtatásától, a törési ellenállás vagy a hajlékonyság növelésén keresztül a feldolgozhatóság javításán túl cél lehet az optikai tulajdonságok javítása vagy az égésgátlás. Az előbbi esetekben mindazonáltal a keveréknek hasonló tulajdonságokat kell kínálnia a kiindulási anyagéhoz csökkentett költségek mellett vagy magasabb hozzáadott értékkel kell rendelkeznie. Ha lehetséges, kölcsönhatások még nagyobb szerepet játszanak a keverékek esetén, mint kompozitokban. Mivel ezek határozzák meg a fázisok egymással való elegyíthetőségét, a határréteg

---

<sup>6</sup> Liu H, Zhang J. *J Polym Sci B Polym Phys* 2011;**49**(15):1051-1083.

<sup>7</sup> Hassouna F, Raquez J-M, Addiego F, Toniazzo V, Dubois P, Ruch D. *Eur Polym J* 2012;**48**(2):404-415.

vastagságát és tulajdonságait továbbá a keverék szerkezetét. Következésképpen a kölcsönhatások megfelelő és lehetőleg mennyiségi jellemzése rendkívül fontos a keverékek tulajdonságainak előrejelzésében. A legtöbb polimer keveréke kis oldhatósággal és csak gyenge kölcsönhatással, így korlátozott tulajdonságokkal rendelkezik, ezért ritkán alkalmazzák a gyakorlatban megfelelő kompatibilizálás nélkül. Az adalék kompatibilizáló hatását legtöbbször erősebb kölcsönhatással és a diszperz fázis kisebb szemcseméretével azonosítják, ami a mechanikai tulajdonságok javulását eredményezi. A kompatibilizálást is többféle módszerrel lehet kifejteni. Nem-reaktív kezelés esetén amfifil komponens például blokk kopolimert adagolnak a keverékhez, aminek egyik alkotója vagy blokkja a keverék egyik komponensével elegyíthető, míg a másik a keverék második komponensével. Mindazonáltal a biopolimerek sokszor tartalmaznak funkciós csoportokat, ami miatt a reaktív kompatibilizálásuk is könnyen kivitelezhető. A módszerben számottevő lehetőség rejlik, mivel a szerkezet és a tulajdonságok széles tartományban relatív könnyen kontrollálhatóak a kezelőszel, a keverék összetételének és a feldolgozási körülmények megfelelő megválasztásával<sup>9,10</sup>. Ebben esetben a kompatibilizálást elősegítő blokk szerkezet in situ alakul ki a keverék készítése során. A módszer magában foglalja funkciós csoporttal rendelkező polimerek<sup>11,12</sup>, vagy kis mólsúlyú vegyületek<sup>13,14</sup> alkalmazását a kompatibilizáló hatás kialakításához. Másik lehetőség a kölcsönhatás javítására az egyik komponens kémiai módosítás során reaktív cso-

---

<sup>8</sup> Vidéki B, Klébert Sz, Pukánszky B. *Eur Polym J* 2005;**41**(8):1699-1707.

<sup>9</sup> Zhang J-F, Sun X. *Biomacromolecules* 2004;**5**(4):1446-1451.

<sup>10</sup> Yao M, Deng H, Mai F, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q. *Expr Polym Lett* 2011;**5**(11):937-949.

<sup>11</sup> Huneault MA, Li H. *Polymer* 2007;**48**(1):270-280.

<sup>12</sup> Juntuek P, Ruksakulpiwat C, Chumsamrong P, Ruksakulpiwat Y. *J Appl Polym Sci* 2012;**125**(1):745-754.

<sup>13</sup> Jang WY, Shin BY, Lee TJ, Narayan R. *J Ind Eng Chem* 2007;**13**(3):457-464.

<sup>14</sup> Yao M, Deng H, Mai F, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q. *Expr Polym Lett* 2011;**5**(11):937-949.

portok létrehozása<sup>15,16</sup>. Tipikus példa a polimer telítetlen anhidriddel történő gyökös ojtása ami szabad anhidrid vagy sav csoportot eredményez. A keményítő kompatibilizáláshoz gyakran használt reaktív polimerek nagyszámú hidroxil csoportot tartalmaznak. Többek között anhidriddel ojtott PCL<sup>17</sup>, PLA<sup>18</sup> és PHB<sup>19</sup> keverékei készültek így keményítővel. Más funkciós csoportok, mint például epoxi<sup>12</sup> vagy izocianát csoportok<sup>20</sup> szintén alkalmasak lehetnek kapcsolásra biopolimer alapú rendszerekben.

A reaktív keverékek egy külön kategóriát képviselnek a kompatibilizált biopolimer keverékeken belül is. Ezeket az anyagokat az egyik polimer szintézisével állítják elő a másik polimer jelenlétében. A gyűrűs észterek gyűrűnyitások polimerizációját (ROP) iniciálhatja olyan biopolimerek hidroxil csoportja, mint például keményítő<sup>21</sup>, dextrans<sup>22</sup> vagy részlegesen szubsztituált cellulóz acetát (CA)<sup>8</sup> amely reakció alkalmas lehet blokk kopolimerek reaktív feldolgozás során történő előállítására. Számos kutatócsoport igazolta, hogy az erősebb adhézió, megfelelő szerkezet és jobb mechanikai tulajdonságok érhetők el ezzel az eljárással.

A bevezetőben említett tényezők miatt a biopolimerek a figyelem középpontjában kerültek, gyártásuk és felhasználásuk is folyamatosan bővül. Ennek ellenére számos ellentmondás övezi már az elnevezésüket is, ami tisztázásra szorul. Társítás megfelelő módja lehet a biopolimerek gyenge tulajdonságainak javítására. További vizsgálatok szükségesek az ilyen heterogén rendsze-

---

<sup>15</sup> Shin BY, Jang SH, Kim BS. *Polym Eng Sci* 2011;**51**(5):826-834.

<sup>16</sup> Gao HL, Hu S, Su FH, Zhang J, Tang GN. *Polym Compos* 2011;**32**(12):2093-2100.

<sup>17</sup> Avella M, Errico ME, Laurienzo P, Martuscelli E, Raimo, Rimedio R. *Polymer* 2000;**41**(10):3875-3881.

<sup>18</sup> Li H, Huneault MA. *J Appl Polym Sci* 2011;**122**(1):134-141.

<sup>19</sup> Liao H-T, Wu CS. *Des Monomers Polym* 2007;**10**(1):1-18.

<sup>20</sup> Zeng J-B, Jiao L, Li Y-D, Srinivasan M, Li T, Wang Y-Z. *Carbohydr Polym* 2011;**83**(2):762-768.

<sup>21</sup> Dubois P, Krishnan M, Narayan R. *Polymer* 1999;**40**(11):3091-3100.

---

rekben az elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggések meghatározására, ami a módosításban rejlő további lehetőségek kiaknázását biztosíthatja. Reaktív technológiák sokoldalúak és segítségükkel hatékonyvá válik a módosítás és kompatibilizálás. A biopolimerek kémiai szerkezete szintén alátámasztja a fenti megközelítés létjogosultságát. Az alapul szolgáló molekuláris folyamatok és a reakció mechanizmusa, valamint hatásuk a makroszkópos tulajdonságokra még nem tisztázott, így további kutatás szükséges ezen a területen. Az értekezés fő célja, hogy átfogó képet adjon a biopolimerek különböző módosítási eljárásairól. Mind fizikai mind kémiai módszereket vizsgáltunk kiemelt figyelmet fordítva a kölcsönhatásokra, szerkezetre és tulajdonságokra, valamint az ezeket befolyásoló különböző tényezőkre.

## 2. Kísérleti rész

PLA alapú biokompozitokat készítettünk felületkezelt és kezeletlen kalcium-szulfát töltőanyagokkal széles összetételi tartományban. A töltőanyag szemcseméret eloszlását fényszórás, míg felületi jellemzőit inverz gázkromatográfia segítségével határoztuk meg. A komponenseket kétszigás keverő extruderen homogenizáltuk, majd szabványos próbatesteket fröccsöntöttünk a kompozitokból. A kalcium-szulfát felületkezelésére használt és a töltőanyag felületén megkötődött sztearinsav mennyiségét a feldolgozás előtt és a kompozitban infravörös (FTIR) spektroszkópia diffúz reflexiós feltétellel (DRIFT) hasonlítottuk össze. A kompozitok mechanikai tulajdonságait szakító- és törési vizsgálatokkal jellemeztük. A határfelület kölcsönhatás erősségét modell számítás segítségével mennyiségileg is meghatároztuk. A mikromechanikai deformáció folyamatokat akusztikus emisszió (AE) és térfogati deformáció (VOLS) módszerekkel jellemeztük. A szerkezetéről valamint a deformációs folyamatokról pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével készítettünk

---

<sup>22</sup> Dubois P, Narayan R. *Macromol Symp* 2003;**198**(1):233-243.

felvételeket.

A PLA fizikai és reaktív keverékei valamint a cellulóz acetát ojtási kísérletei egyaránt belső keverőben készültek, majd az anyagokból lapokat préseltünk. A PLA módosítására számos polimer használtunk (polisztirol, polikarbonát, poli(metil-metakrilát) és poliuretán), és  $\epsilon$ -kapolaktont a cellulóz acetát belső lágyítására. PLA alapú keverékek esetén a kölcsönhatást oldószerfelvételi vizsgálatokkal jellemeztük. A keverékek üvegesedési hőmérsékletét és reológiai tulajdonságait szintén meghatároztuk. Szilárd fázisú  $^1\text{H}$  mágneses magrezonancia spektroszkópiát alkalmaztunk az ojtott és blokk kopolimerek kémiai szerkezetének meghatározására cellulóz-acetát és PLA esetén is. A keverékek szerkezetét SEM segítségével vizsgáltuk, továbbá a PLA alapú poliuretán keveréknél atomerő-mikroszkópot is használtunk. A mechanikai tulajdonságokat szakító vizsgálatok segítségével jellemeztük.

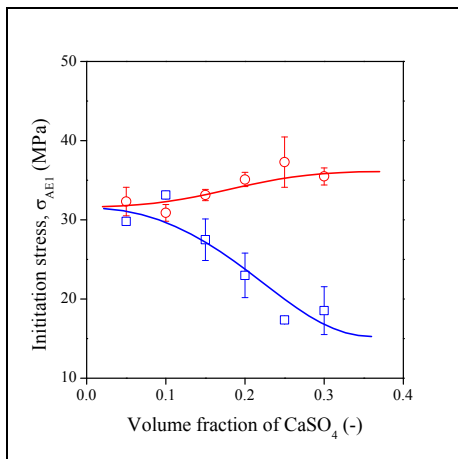
### 3. Eredmények

Az első kutatás során kezeletlen  $\text{CaSO}_4$ -ból és ugyanezen töltőanyag sztearinsavval felületkezelt változatából készítettünk és hasonlítottuk össze PLA alapú kompozitokat. Mivel a szerkezetüket már korábban<sup>23</sup> részletesen vizsgáltuk, így a töltőanyagok felületi jellemzésére, a határfelületi kölcsönhatások meghatározására és a deformációs mechanizmusokra helyeztünk nagyobb hangsúlyt. Az eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy a határfelületi adhézió mértéke kétszer nagyobb a kezeletlen töltőanyagot tartalmazó kompozitokban, mint a felületkezelt töltőanyagot tartalmazókban. Határfelületek elválását azonosítottuk, mint domináló deformációs mechanizmust mindkét esetben. A felületek elválásához szükséges feszültséget vagyis az iniciálási feszültséget akusztikus emisszió segítségével határoztuk meg. Összetételfüggé-

---

<sup>23</sup> Molnár K, Móczó J, Murariu M, Dubois Ph, Pukánszky B. *Express Polym Lett* 2009;3:49-61.





**1. ábra** Töltőanyag tartalom és felületkezelésének hatása PLA/CaSO<sub>4</sub> kompozitok akusztikus emisszióval meghatározott elválási feszültségére; (○) kezeletlen, (◻) felületkezelt töltőanyag.

se, ahogy az 1. ábra mutatja, lényegesen különbözik a két töltőanyag esetében. Az elválásra jellemző feszültség kismértékben növekszik a töltőanyag-tartalommal kezeletlen CaSO<sub>4</sub> esetén. Ezt a jelenséget korábban az átlapoló feszültségmezők kölcsönhatásával magyarázták<sup>24</sup>, ami csökkenti a lokális feszültséget. Másfelől a felületkezelés egyértelműen megkönnyíti az elválást. A meghatározott feszültségek összetételfüggése

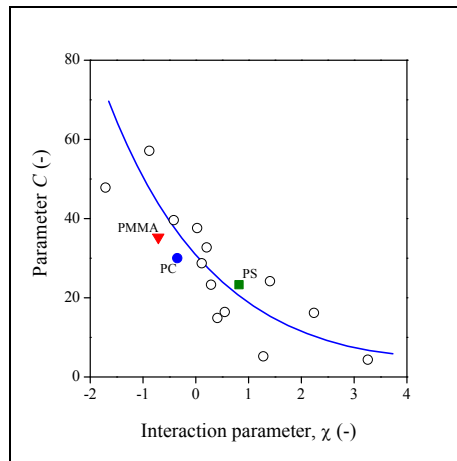
mindazonáltal nem magyarázható ennek az egy tényezőnek a segítségével, mivel a határfelületi kölcsönhatás azonos minden töltőanyag tartalom esetén. Kimutattuk, hogy a lokális plasztikus deformáció nagyobb a felületkezelt részecskék környezetében, ami arra enged következtetni, hogy a sztearinsav beoldódhat a polimerbe és megváltoztatja annak tulajdonságait. A sztearinsav lágyító hatása és a szemcsék közötti távolság változása egyaránt csökkenti az elváláshoz szükséges feszültséget, nagymértékben megváltoztatva a makroszkópos tulajdonságokat is. A kompozitok tulajdonságai egyértelműen a terhelés hatására kialakuló mikromechanikai deformációs folyamatoktól függenek: az elválástól és azt követő plasztikus deformációtól.

Teljes mértékben lebontható PLA keverékeket a csomagolóiparban és a mezőgazdaságban használhatnak, de műszaki felhasználások esetén tartósabb

<sup>24</sup> Pukánszky B, Vörös G. *Polym Compos* 1996;17:384-392.

és hosszabb élettartamú anyagokra van szükség. Ennek következtében a politejsavat gyakran társítják műszaki műanyagokkal. Az ilyen anyagok még mindig rendelkeznek környezeti előnyökkel, mivel jelentősen csökkentik a termékhez kapcsolódó széndioxid-kibocsátást. A felhasználási területnek megfelelő tulajdonságokkal rendelkező PLA alapú műszaki keverékek előállítását csak akkor lehetséges, ha a komponensek elegyíthetősége szabályozható és az elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggések ismertek. A fentieknek megfelelően célunk a kölcsönhatás, a szerkezet és a tulajdonságok vizsgálata volt PLA és kereskedelmi polimerek keverékeiben. A három különböző kémiai szerkezetű (polisztirol, polikarbonát, poli(metil-metakrilát) polimerrel készült keverék mindegyikében heterogén szerkezet alakult ki, de a diszperz fázis mérete között egy nagyságrend különbség volt megfigyelhető a különböző

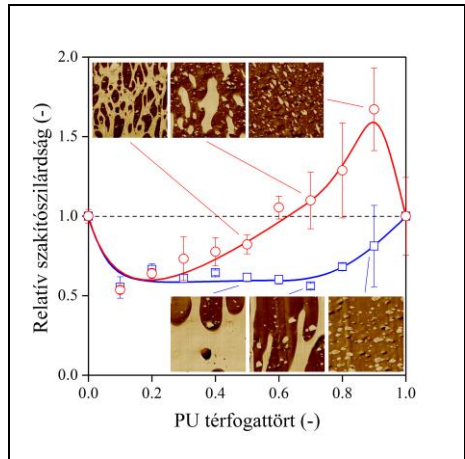
kölcsönhatások eredményeképpen. A komponensek közötti kölcsönhatásokat három különböző módszer segítségével határoztuk meg: a fázisok mérete alapján, a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter ( $\chi$ ) meghatározásával oldószerfelvételi vizsgálatokból és a szakítószilárdság mennyiségi elemzésével ( $C$  paraméter). Ahogy a 2. ábra mutatja, általános összefüggést állítottunk fel a kölcsönhatás és a keverékek mechanikai tulajdonságai között.



**2. ábra** A komponensek közötti kölcsönhatás ( $\chi$ ) és mechanikai tulajdonságok ( $C$  paraméter) közötti összefüggés számos polimer keverékre; (○) korábbi eredmények.

A PLA gyors fizikai öregedése egy rideg anyagot eredményez kis ütésállósággal, ezért számos vizsgálat célja ennek javítása vagy lágyítás, vagy elasztomerrel történő társítás segítségével. Bár a poliuretán (PU) elasztomerek kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, valamint a legtöbb polimerénél lényegesen jobb biokompatibilitásuk alkalmassá teszi őket orvosi felhasználásokra is, meglepően kevés esetben történt próbálkozás politejsavval történő társításukra. Célunk a PLA tulajdonságainak javítása volt szegmentált poliuretán elasztomerrel. A keverék komponenseinek kompatibilizálása érdekében egy újszerű reaktív feldolgozási eljárást dolgoztunk ki. A PU szintézisét a politejsav ömledékében végeztük el. Az izocianát és aktív hidrogént tartalmazó csoportok arányát optimalizáltuk a feldolgozás alatti ömledék viszkozitás és a szakító vizsgálatok alapján. Az NMR vizsgálatok megerősítették, hogy az izocianát komponens reagál a PLA hidroxil végcsoportjával, és PLA-b-PU kopolimer képződik. Amid és acilurea csoportok képződését a karboxil végcsoportokon nem detektáltunk.

Politejsav/poliuretán reaktív és fizikai keverékeit különböző módszerek segítségével hasonlítottuk össze: mikroszkópia, rotációs viszkozimetria, termikus és mechanikai vizsgálatok. A reaktív keverékek egyértelműen jobbnak bizonyultak a fizikai keverékekénél. A kétfajta keverék szakítószilárdsága lényegesen eltér. A PU tartalom függvényében ábrázoltuk a 3. ábrán, ahol az AFM felvételek a



**3. ábra** Poliuretán elasztomer hatása PLA mechanikai tulajdonságaira. Fizikai és reaktív keverék összehasonlítása. A szerkezet változása az AFM felvételeken követhető nyomon.; (□) fizikai (PLA/PU), (○) reaktív (PLA-b-PU) keverék.

megfelelő keverék szerkezetét is mutatja. A tulajdonságok nagyon hasonlóak kis PU tartalom mellett és jelentős mértékben eltérnek a felső összetételi tartományban, 90 térfogatszázalékos összetétel melletti maximummal. A reaktív keverék esetén a diszperz fázis finomabb eloszlását és egyfajta egymásba hatoló szerkezet kialakulását mutatja az AFM kép. A szerkezet, a makroszkopikus tulajdonságok és a határfelületi kölcsönhatások mennyiségi elemzése egyaránt igazolta, hogy a reaktív feldolgozás hatékony, valamint mindegyik szabályozható ennek hatására. Eredményeink arra utalnak, hogy szubmikronos szerkezet alakul ki, ami előnyösen befolyásolja a reaktív keverék tulajdonságait nagy PU tartalomnál.

Hasonló reaktív feldolgozási eljárást alkalmaztunk a cellulóz acetát belső lágyítására. Számos tanulmány foglalkozik a CA ojtási reakciójával  $\epsilon$ -kapolaktonnal reaktív feldolgozás során, de a katalizátor-tartalom hatását a reakció mechanizmusára és a végtermék tulajdonságaira ritkán tárgyalják. A vizsgálataink során  $\epsilon$ -kapolaktonnal lágyított cellulóz acetátot állítottunk elő különböző katalizátor (ón(II)-bisz-(2-etilhexanoát) koncentrációk mellett. Eredményeink egyértelműen igazolták a katalizátor-tartalom kritikus hatását az ojtási és homopolimerizációs reakciókban. Mind az iniciálási idő mind pedig a reakció sebességét ez a tényező határozta meg. A reakció körülményeitől függően a katalizátor-tartalomnak optimuma van, ami nagy ojtási hatékonyságban követhető nyomon, és kisszámú, de hosszú láncú elágazásokat eredményezett a CA főláncán. Utóbbi a feldolgozás és biodegradálhatóság szempontjából egyaránt előnyös.

#### 4. Új tudományos eredmények

1. PLA/CaSO<sub>4</sub> kompozitok előállítása számos környezeti előnnyel rendelkezik. A töltőanyagok felületkezelésére gyakran alkalmaznak sztearinsavat a

---

szemcsék homogén eloszlásának segítésére és a feldolgozhatóság javítására. Három független módszer segítségével első alkalommal igazoltuk, hogy a határfelületi adhézió mintegy kétszer erősebb a felületkezelés nélkül készített kompozitok esetében, mint ha felületkezelést alkalmazunk.

2. Felületkezelt és kezeletlen PLA/CaSO<sub>4</sub> kompozitokban fellépő deformációs és tönkremeneteli folyamatok részletes analízise által bizonyítottuk, hogy a felületkezelésre használt sztearinsav beoldódik a polimer mátrixba, és lokálisan megváltoztatja annak tulajdonságait. Bár minden esetben a határfelületek elválása a meghatározó mikromechanikai deformációs folyamat, a lokális plasztikus deformáció nagyobb mértékű a felületkezelt töltőanyagot tartalmazó kompozitokban. A kompozit makroszkopikus tulajdonságai nagymértékben függenek a terhelés hatására fellépő mikromechanikai deformációs folyamatoktól, a határfelületek elválásától és az ezt követő plasztikus deformációtól.
3. Három különböző kémiai felépítésű, kereskedelemben kapható termoplasztikus polimerrel készített PLA keverékek vizsgálata során megállapítottuk, hogy azok szerkezete és tulajdonságai széles skálán változnak. A komponensek közötti kölcsönhatást három különböző módszerrel, a diszpergált fázis méretének meghatározása, a keverékek oldószerfelvételéből számolt Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter, valamint a szakítószilárdság összetételfüggésének mennyiségi értékelése alapján jellemeztük, és bizonyítottuk, hogy a PLA/PMMA polimerpár esetében erős, PLA/PC kombinációnál gyengébb, míg PLA és PS keverékeiben alakulnak ki a leggyengébb kölcsönhatások. Általános összefüggést mutattunk ki a kölcsönhatások és a keverékek mechanikai jellemzői között, és bizonyítottuk, hogy ezek biopolimer hibrid blendekben is érvényesek.

4. A reaktív feldolgozás igen alkalmas technológia új polimer alapú anyagok biopolimerekből történő előállítására. NMR spektroszkópia segítségével igazoltuk PLA-b-PU blokk kopolimerek sikeres előállítását politejsav ömledékben. Első alkalommal mutattuk ki, hogy a diizocianát komponens reagál a PLA hidroxil végcsoportjaival, ugyanakkor a karboxil végcsoportokkal nem, így nem keletkeznek amid és acilurea csoportok.
5. A poliuretán elastomerek igen ígéretes alapanyagok a PLA ütésállóságának növelésére, a keverékek tulajdonságai széles skálán változtathatók, emellett nagy előnyt jelent biokompatibilitásuk. Hagyományos fizikai, illetve reaktív PLA-PU keverékek szerkezete és a tulajdonságai összetétel-függésének részletes elemzése, valamint a határfelületi adhézió mennyiségi jellemzése segítségével bizonyítottuk, hogy a nagy poliuretántartalomnál kialakuló szubmikronos szerkezet előnyösen befolyásolja a tulajdonságokat. Kémiai kötések kialakítása a fázisok között előnyösebb morfológiát eredményez, és a reaktív keverékek szilárdsága a teljes összetételi tartományon meghaladja a fizikai keverékekét.
6. Szintén reaktív feldolgozást alkalmaztunk a cellulóz-acetát  $\epsilon$ -kapolaktonnal történő belső lágyítására. A katalizátor koncentrációját széles skálán változtatva bizonyítottuk, hogy az ón-oktoát katalizátor mennyisége jelentősen meghatározza az ojtási és homopolimerizációs reakciók iniciálási idejét és sebességét. Az ón-oktoát koncentrációját megfelelően optimalizálva kialakítható kisszámú hosszú oldalláncot tartalmazó, a lágyítás szempontjából előnyösnek tekintett szerkezet. A katalizátortartalom csak elhanyagolható mértékben befolyásolja a degradációt, amennyiben a PCL láncok nagyobb móltömege megnövekedett viszkozitást és frikciós hőt eredményez.

## 5. Publikációk

### 5.1 A dolgozat alapját képező közlemények

1. Imre B, Pukánszky B. Recent advances in bio-based polymers and composites: Preface to the BiPoCo 2012 Special Section. *Eur Polym J* 2013 In Press (IF: 2.739)
2. Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur Polym J* 2012; In Press (IF: 2.739)
3. Imre B, Keledi G, Renner K, Móczó J, Murariu M, Dubois Ph, Pukánszky B. Adhesion and micromechanical deformation processes in PLA/CaSO<sub>4</sub> composites. *Carbohydr Polym* 2012;**89**(3):759-767. (IF: 3.628)
4. Imre B, Renner K, Pukánszky B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. accepted in *Express Polym Lett* (IF: 1.769)
5. Bedő D, Imre B, Domján A, Schön P, Vancsó GJ, Pukánszky B. Coupling of poly(lactic acid) with a polyurethane elastomer by reactive processing. submitted to *Macromolecules*
6. Imre B, Bedő D, Domján A, Schön P, Pukánszky B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing. accepted in *Eur Polym J* (IF: 2.739)
7. Imre B, Kiss EZ, Domján A, Pukánszky B. The effect of catalyst concentration on the grafting of cellulose acetate with  $\epsilon$ -caprolactone by reactive processing. submitted to *Cellulose*

### 5.2 Egyéb publikációk

1. Imre B, Dominkovics Z, Pukánszky B. A feldolgozási körülmények hatásának vizsgálata rétegszilikát/polipropilén nanokompozitokban, *Műanyag és Gumi* 2008;**45**(12):490-496.
2. Gábor Á, Faludi G, Imre B, Renner K, Móczó J, Pukánszky B. Mikromechanikai deformációs folyamatok politejsav alapú biokompozitokban. *Műanyag és Gumi* 2009;**46**(12):445-448.
3. Kiss EZ, Imre B, Pukánszky B. Cellulóz-acetát reaktív lágyítása  $\epsilon$ -kaprolaktonnal – a katalizátor-tartalom hatása az ojtási reakcióra. *Műanyag és Gumi* 2010;**47**(4):156-159.

4. Pataki P, Imre B, Földes E, Pukánszky B. Természetes anyagok a műanyagiparban – alapanyagok és adalékok. *Műanyag és Gumi* 2012;**49**(1):12-18.
5. Imre B, Renner K, Pukánszky B. A politejsav módosítása – PLA alapú társított rendszerek. *Műanyag és Gumi* 2013;**50**(3):104-108.

### 5.3 Konferencia előadások

1. Imre B, Molnár K, Móczó J, Murariu M, Dubois P, Pukánszky B. Development of PLA based biodegradable composites. 2nd Bratislava Young Polymer Scientists workshop, Krompachy, February 5<sup>th</sup> 2009.
2. Imre B, Bányai F, Móczó J, Pukánszky B. A PLA fizikai öregedése. Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, October 24<sup>th</sup> 2010.
3. Imre B, Bedő D, Renner K, Móczó J, Pukánszky B. Impact modification of poly(lactic acid) with polyurethane elastomers. 19th Annual BEPS Meeting, Vienna, September 29<sup>th</sup> 2011.
4. Imre B, Móczó J, Pukánszky B. Poly(lactic acid) – investigation and modification of mechanical behavior. Eurotec 2011 Conference, Barcelona, November 14<sup>th</sup> 2011.
5. Imre B, Pukánszky B. Biopolymer blends: miscibility, compatibility, performance. International Conference on Bio-based Polymers and Composites 2012, Siófok, May 28<sup>th</sup> 2012.
6. Imre B, Molnár K, Móczó J, Murariu M, Dubois P, Pukánszky B. Interfacial adhesion, micromechanical deformations and performance in PLA/CaSO<sub>4</sub> composites. 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, June 7-10<sup>th</sup> 2010. (poszter)
7. Imre B, Faludi G, Renner K, Móczó J, Pukánszky B. Micromechanical deformation processes in PLA based biocomposites, 6th Modification, Degradation and Stabilization of Polymers, Athens, September 5-9<sup>th</sup> 2010. (poszter)
8. Imre B, Bedő D, Renner K, Móczó J, Pukánszky B. Modification of poly(lactic acid) via reactive processing with polyurethane elastomers. International Conference on Bio-based Polymers and Composites 2012, Siófok May 27-31<sup>st</sup> 2012. (poszter)
9. Imre B, Renner K, Móczó J, Pukánszky B. Characterization of PLA/wood “green” composites: Structure, physical ageing, micromechanics, and performance, ISPAC 2012, Kerkrade June 11-13<sup>rd</sup> 2012



- 
10. Bedő D, Imre B, Pukánszky B. Impact modification of PLA with polyurethane elastomers, Polymeric Materials 2012, Halle September 12-14<sup>th</sup> 2012.
  11. Imre B., Renner K, Menyhárd A, Móczó J, Pukánszky B. Physical ageing of poly(lactic acid) – molecular processes and macroscopic properties, Polymeric Materials 2012, Halle September 12-14<sup>th</sup> 2012. (poszter)