



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Oláh György Doktori Iskola

Polimer/lignin keverékek: kölcönhatások, szerkezet, tulajdonságok

Tézisfüzet

Szerző: Kun Dávid
Témavezető: Pukánszky Béla

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

Polimer Fizikai Kutatócsoport
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Természettudományi Kutatóközpont
Magyar Tudományos Akadémia



2019

1. Bevezetés

A lignin a növények egyik fő összetevője, és a cellulóz után a második legnagyobb mennyiségben előforduló természetes polimer a Földön. A piacon elérhető lignint elsősorban a bioetanol- és papíripar állítja elő, ahol az értéket hordozó cellulóz kinyerése során melléktermékeként keletkezik. Úgy becsülik, hogy a világ lignintermelő kapacitása 50 millió t/év, azonban ennek nagyjából 98 %-át azonnal elégetik, hogy a cellulózyártáshoz szükséges hőt és áramot előállítsák. 2014-ben a kereskedelmi forgalomban elérhető, izolált lignin mennyisége csupán 1,1 millió tonna volt¹.

A ligninben rejlő lehetőségeket jól mutatja, hogy a jellemzéséről, módosításairól és lehetséges alkalmazásairól szóló publikációk száma töretlenül növekszik. A kutatók nagy érdeklődést mutatnak más természetes polimerek, leginkább a cellulóz és a keményítő iránt is, amelyekről még több publikáció jelenik meg évről évre. Ennek oka, hogy az előbb említett két természetes polimerben több alkalmazási lehetőség rejlik, illetve hogy a lignin értéknövelése nagyon nehéz és összetett feladat tudományos, műszaki és gazdasági szempontból egyaránt. A lignin kezelhetőségének és tulajdonságainak javításával, valamint a feldolgozására alkalmas technológiák fejlesztésével minden kétséget kizáróan tovább növekedne az iránta mutatott érdeklődés.

Mivel a lignin egy viszonylag nagy mennyiségben és alacsony áron elérhető melléktermék, a hasznosítása bármilyen hozzáadott értékkel rendelkező alkalmazásban jelentős gazdasági haszonnal járna. A műanyagipar az egyik erre alkalmas iparág lehetne, ahol a lignin kézenfekvő hasznosítási lehetőségének tűnik, hogy polimerek társítóanyagaként használják fel előnyös tulajdonságokkal bíró új anyagok előállítására.

A Műanyag- és Gumiipari Laboratórium és a Polimer Fizikai Kutatócsoport által alkotott közös laboratóriumnak tekintélyes szakmai tapasztalata van a polimer keverékek és kompozitok kölcsönhatásainak, szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálatában. A polimerekkel foglalkozó tudományok és iparágak nemzetközi trendjeit követve, a közös laboratóriumban több olyan projekt is elindult, illetve véget ért az elmúlt években, amely természetes polimerekkel foglalkozik. A doktori dolgozatom fő célja az volt, hogy egy átfogó képet adjon a polimer/lignin keverékekről, különös tekintettel a kölcsönhatások, szerkezet és tulajdonságok között fennálló összefüggésekre.

¹ Zion Research. *Lignin Market (Lignosulfonates, Kraft Lignin and Others) for Concrete Additive, Animal Feed, Dye Stuff, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast 2014 – 2020*; Market Research Store: Deerfield Beach, 2015.

2. A kutatás háttere

2.1. Keverék vagy kompozit?

A szakirodalomban komoly zavar van a polimer/lignin rendszerek besorolásával kapcsolatban, ugyanis egyes szerzők kompozitnak, mások pedig keveréknek hívják a publikációkban. Olykor az is előfordul, hogy tévesen használnak együtt fogalmakat. Erre példa, amikor az anyagi rendszert kompozitként definiálják, miközben a komponensek elegyíthetőségét tárgyalják. Egy keverék legalább két polimer összekeverésével jön létre, amelyek interdiffúzió keresztül lépnek egymással kölcsönhatásba; ezzel szemben a kompozitban a polimer és a töltőanyag közötti kölcsönhatás egy adott felületen létrejövő adszorpció keresztül jön létre. A komponensek közötti kölcsönhatás, a kölcsönös elegyíthetőség határozza meg az interdiffúzió mértékét, ezáltal pedig a határfázis vastagságát és a diszpergált szemcsék méretét^{2,3,4}.

A kompozitban a polimer hajlékony láncai adszorbeálódnak a töltőanyagok jól meghatározott felületén. Általában ásványi töltőanyagokat vagy szálakat oszlatnak el társítóanyagként a kompozitokban, azonban polimerek, mint például a lignin, is viselkedhetnek töltőanyagként. A térhálós polimerek nem ömlenek meg, ezáltal megőrzik a méretüket és a jól definiált felületüket. Ennek a feltételnek egy üveges polimer is megfelelhet az üvegesedési hőmérséklete (T_g) alatt. A töltőanyag felületén a mátrix polimer adszorpciója hozza létre a határfázist. A határfelületi adhéziót, valamint a határfázis vastagságát a komponensek felületi energiája határozza meg⁵.

Az előbb említett definíciók egyértelműnek tűnnek, mégis nehéz eldönteni, hogy a lignin töltőanyagként viselkedik, vagy keveréket hoz létre. A lignin eredetileg egy nagy molekulatömegű, térhálós vagy elágazott szerkezetű polifenol, ezáltal általában lehetetlen kinyerni a lignint a molekuláiban lévő kötések elhasítása nélkül. A legtöbb kereskedelmi forgalomban kapható lignint a cellulózforrás erélyes feltáráásával állítják elő, ami jelentősen lecsökkenti a lignin molekulatömegét. Ezen ligninek főleg elágazott láncokból állnak, és a legtöbb lignin típus oldódik valamilyen oldószerben. Továbbá a lignin T_g -je általában kisebb a lineáris polimerek jellemző feldolgozási hőmérsékleténél. Eszerint a legtöbb esetben keveréket eredményez a lignin diszpergálása lineáris polimerekben.

² Kammer, H. W. Z. *Phys. Chem. (Leipzig)* **1977**, 258, 1149–1161.

³ Taylor, G.I. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1934**, 146, 501–523.

⁴ Fortelný, I.; Kamenická, P.; Kovar, J. *Angew. Makromol. Chem.* **1988**, 164, 125–141.

⁵ Móczó, J.; Fekete, E.; Pukánszky, B. *J. Adhesion* **2002**, 78, 861–875.

2.2. Lignin keverékek

Számos különféle polimert társítottak már ligninnel, a természetestől a szintetikusig. Mivel a lignin molekulák közötti intra- és intermolekuláris kölcsönhatások nagyon erősek a poláris funkciók csoportok nagy mennyiségének köszönhetően, a kölcsönhatásoknak meghatározó szerepe van a polimer/lignin keverékek szerkezetének és tulajdonságainak kialakításában. Mindemellett sok ellentmondás olvasható a kölcsönhatásra, az összeférhetőségre és az elegyíthetőségre vonatkozóan az irodalomban.

A poliolefinnek olyan tömegműanyagok, amelyeket nagy mennyiségben alkalmaznak az ipari gyakorlatban. A poliolefinnek általában eléggé apolárisak, ezáltal legfeljebb csak gyenge diszperziós kölcsönhatásokat tudnak létrehozni más polimerekkel. A lignin molekulájában előforduló poláris funkciók csoportok nagy koncentrációja miatt arra számíthatunk, hogy a poliolefinekkel egyáltalán nem elegyednek, azonban ennek ellentmond néhány irodalmi hivatkozás. Emellett ezen eredményekből sokféle következtetést vonnak le az összeférhetőségre vonatkozóan is. Pouteau et al.⁶ gyenge összeférhetőséget állapítottak meg a kissűrűségű polietilén (LDPE), illetve a polipropilén (PP) és a Kraft lignin között. Ezzel szemben Košíková et al.⁷ szerint a PP összeférhetősége kielégítően jó organoszolv, illetve előhidrolizált ligninnel, míg Jeong et al.⁸ megállapították, hogy a lignin teljesen elegyedek LDPE-vel, PP-vel, polisztirolal (PS) és poli(etilén-tereftalát)-tal (PET) is. Sajnos ezeket a megállapításokat kevés kísérleti bizonyítékkal támasztották alá. Ezen kijelentések ellenére csupán gyenge kölcsönhatásokra és nagyon rossz elegyíthetőségre érdemes számítani a poliolefin/lignin keverékekben, amit az is bizonyít, hogy már számos próbálkozás irányult kémiaiilag módosított lignin, valamint kapcsolóanyagok alkalmazására.

Az aromás gyűrűvel rendelkező polimerek már erősebb, π elektronos kölcsönhatásokat is képesek kialakítani, ezáltal jobb összeférhetőséget, részleges elegyedést és jobb tulajdonságokat várunk a keverékekben. Ez esetben is találkozhatunk a poliolefin/lignin keverékeknel ismertetett ellentmondásokkal. A PS csupán gyenge diszperziós kölcsönhatásokat tud létrehozni a π elektronos kölcsönhatások mellett a poliaromás ligninnel. Ez alapján korlátozott összeférhetőséget és viszonylag gyenge kölcsönhatásokat várunk a keverékekben, és

⁶ Pouteau, C.; Baumberger, S.; Cathala, B.; Dole, P. C. *R. Biologies* **2004**, 327, 935–943.

⁷ Košíková, B.; Demianová, V.; Kačuráková, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47, 1065–1073.

⁸ Jeong, H.; Park, J.; Kim, S.; Lee, J.; Cho, J.W. *Fiber. Polym.* **2012**, 13, 1310–1318.

ezzel összhangban Barzegari et al.⁹ eredményei azt mutatják, hogy minden mechanikai tulajdonság, beleértve a modulust, a szilárdságot és a szakadási nyúlást is, romlott a lignin hozzáadásakor. A Pucciariello et al.¹⁰ által előállított PS/lignin keverékek tulajdonságai szintén gyengék voltak. Egy másik kísérletben Pouteau et al. hozzáadott Kraft lignint számos polimerhez, közöttük PS-hez is, és azt találták, hogy a PS sokkal jobb összeférhetőséget mutat a ligninnel a többi polimerhez képest, amit részleges elegyedéssel, illetve a komponensek között lejátszódó kémiai reakciókkal magyaráztak.

A lignint társították számos egyéb, aromás gyűrűvel rendelkező polimerrel is, és a következtetések itt is széles skálán mozogtak. Például Canetti et al.¹¹ azt figyelték meg, hogy a lignin diszpergálhatósága nagyon jó volt PET-ben, míg Kadla and Kubo¹² azt állapította meg, hogy a két komponenst egyáltalán lehet elegyíteni, amit azzal magyaráztak, hogy jóval kevesebb hidrogén hidas kölcsönhatás alakult ki közöttük, mint a poli(etilén-oxid) (PEO) keverékeiben. Ezzel szemben Jeong et al. azt állapította meg, hogy a PET és lignin teljes mértékben elegyednek egymással.

A hidrogén hidas kölcsönhatások jóval erősebbek, mint a van der Waals és π elektronos kölcsönhatások, ezáltal jobb összeférhetőséget és tulajdonságokat várunk azokban a keverékekben, amelyekben hidrogén hidak is létrejöhetnek a komponensek között. Kadla és Kubo azt állapította meg a PEO/lignin keverékek Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrumainak elemzéséből, valamint a T_g változásából az összetétel függvényében, hogy a komponensek elegyednek egymással. A következtetésüket leginkább arra építették, hogy a keverékeknek csupán egy mérhető üvegesedési átmenete volt. A hidrogén hidas kölcsönhatások szerepét övező ellentmondásokat jól szemlélteti a poli(vinil-alkohol) (PVOH)/lignin keverékek példája. Ezen keverékekről azt állították, hogy heterogén szerkezetűek¹³, ami meglepő annak tükrében, hogy az aktív OH csoportok száma jelentős a PVOH-ban. Csak az oldhatná fel az ellentmondásokat a lignin keverékek kölcsönhatásaival, összeférhetőségével és elegyíthetőségével kapcsolatban, ha számos mérési módszert és kvantitatív elemzést együtt alkalmaznának. Még a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) sem feltétlenül szolgáltat bizonyítékot az elegyíthetőségről, ugyanis az esetleges mintaelőkészítési hibák és a nem megfelelő nagyítás eltorzíthatják az eredményeket.

⁹ Barzegari, M.R.; Alemdar, A.; Zhang, Y.; Rodrigue, D. *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 353–361.

¹⁰ Pucciariello, R.; Villani, V.; Bonini, C.; D'Auria, M.; Vetere, T. *Polymer* **2004**, *45*, 4159–4169.

¹¹ Canetti, M.; Bertini, F. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3151–3157.

¹² Kadla, J.F.; Kubo, S. *Composites Part A* **2004**, *35*, 395–400.

¹³ Kubo, S.; Kadla, J.F. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 561–567.

2.3. Elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggések

Az elegyíthetőséget általában mikroszkópia, differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vagy FTIR spektroszkópia segítségével állapítják meg. Mindhárom módszernek vannak előnyei és hátrányai, és a kapott eredményeket is ezek figyelembevételével kell kezelni. Elsőre úgy tűnhet, hogy a mikroszkópia egyértelműen alkalmas az elegyíthetőség vizsgálatára, azonban a diszpergált szemcsék nagyon aprók is lehetnek, tehát az elérhető felbontóképességnek megfelelőnek kell lennie, illetve természetesen az esetleges mintaelőkészítési hibák is megnehezíthetik a felvételek elemzését.

A DSC görbék értékelésekor egy gyakran elkövetett hiba, hogy azt az általános szabályt követik, hogy egymással elegyedő komponenseknek egy T_g -jük van, míg a legfeljebb részlegesen elegyedőknek két T_g -jük van¹⁴. A legtöbb ipari lignin rövid és merev molekulákból áll, azaz a T_g -jük meghatározása nagyon nehéz vagy akár lehetetlen, különösen, ha hígítva vannak jelen a keverékekben. Következésképpen a nem elegyedő komponensekből álló polimer/lignin keverékeknek is gyakran csak egy T_g -jük van, ami a lineáris polimer által alkotott mátrixhoz tartozik.

Az FTIR spektrum jellemző csúcsainak látszólagos eltolódása is vezethet téves következtetésekhöz. A polimer/lignin keverékekről több olyan publikáció is megjelent, amelyekben egy funkciós csoport, például hidroxil vagy karbonil, abszorpciós csúcsának eltolódását annak tulajdonítják, hogy a komponensek erős kölcsönhatásokat alakítanak ki egymással, vagy akár homogén rendszert hoznak létre. Sajnos ezeket a kijelentéseket ritkán igazolják az abszorpciós csúcsok dekonvolúciójával. Ezáltal sok esetben egy keverék infravörös spektruma csupán a komponensek egyedi spektrumainak eredője.

A sok napvilágot látott, ellentmondásos következtetés ellenére is világosan látszik, hogy az elegyíthetőséget, szerkezetet és tulajdonságokat elsősorban a komponensek közötti kölcsönhatások befolyásolják. Jóllehet a kölcsönhatások kulcsfontosságúak, mégis kevés publikációban tárgyalják az összefüggéseket ezen tényezők között, és még kevesebben teszik ezt kvantitatív módszerek segítségével. Egy ritka kivétel Pouteau et al. munkája, amely során Kraft lignint adagoltak számos polimerhez, majd a komponensek elegyíthetősége és a keverékek szerkezete közötti összefüggést vizsgálták. Adott összetételnél az optikai mikroszkópos felvételeken látható ligninszemcsék által elfoglalt területet ábrázolták a polimerek Hildebrand-féle oldhatósági paraméterének függvényében, és egy minimummal rendelkező görbét tudtak az adatokra illeszteni. A minimumhely nagyon közel volt a Kraft lignin oldhatósági paraméteréhez.

¹⁴ Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: New York, 1979.

2.4. Kölcsönhatások módosítása

A kölcsönhatások módosítására számos lehetőség kínálkozik, mint például a lágyítás, a lignin kémiai módosítása vagy a kapcsolóanyagok alkalmazása. A lágyítás egyszerű és gazdaságos módja annak, hogy a lignin molekulák között ható erős kölcsönhatásokat gyengébbekre cseréljük, ezáltal pedig javítjuk a lignin diszpergálhatóságát. Feldman et al.¹⁵ azt vizsgálták, hogy különböző anyagok milyen hatékonyan lágyítják a vinil-klorid és vinil-acetát kopolimerének ligninnel alkotott keverékeit. Az eredmények alapján szoros összefüggés van a keverék homogenitása, valamint a lágyító Hildebrand-féle oldhatósági paramétere között.

A lignint gyakran módosítják kémiai úton, hogy javítsák a diszpergálhatóságát a polimer mátrixban, illetve növeljék az elegyíthetőségét a polimerekkel. A lignin molekulára ojtott alifás vagy kevésbé poláris láncok gyengítik az intra- és intermolekuláris kölcsönhatásokat, azonban ezzel együtt nem feltétlenül javítják az elegyíthetőséget vagy összeférhetőséget a polimerekkel. A módosítás eredménye attól függ, hogy a keverékben versengő kölcsönhatások végül milyen egyensúlyi állapotot alakítanak ki. Gordobil et al.¹⁶ acetilezett és módosítatlan alkáli lignint társított politejsavval (PLA) különböző összetételi arányok mellett. A felvételekről készített mikroszkópos felvételek alapján az acetilezett lignin szemcsemérete jelentősen kisebb volt, mint a módosítatlan ligniné. Az eredményekből azt a következtetést vonták le, hogy az acetilezett lignin erősebb határfelületi kölcsönhatásokat alakít ki a PLA-val, azonban ha figyelembe vesszük azt, hogy az acetilezés során nagyon poláris hidroxil csoportokat cseréltek ki kevésbé poláris észter csoportokra, akkor a diszpergálhatóság javulását inkább a lignin molekulák között ható gyengébb kölcsönhatásokhoz kell kötni, nem pedig az erősebb mátrix-lignin kölcsönhatásokhoz.

A határfelületi kölcsönhatások módosítását célzó kapcsolóanyagok alkalmazásával is javíthatjuk a keverékek tulajdonságait. Luo et al.¹⁷ két mintasorozatot készítettek LDPE keverékekből: az egyikhez adagoltak maleinsavanhidriddel ojtott polietilént (MAPE), a másikhoz pedig nem. A MAPÉ-t nem tartalmazó keverékben a szilárdság monoton csökkent, míg a kapcsolóanyagot tartalmazó keverékekben monoton nőtt a lignintartalom függvényében. Eszerint a kapcsolóanyag egyértelműen növelte a határfelületi adhéziót és a diszpergált lignin szemcsék teherviselő-képességét az LDPE/lignin keverékekben.

¹⁵ Feldman, D.; Banu, D. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, *17*, 2065–2083.

¹⁶ Gordobil, O.; Delucis, R.; Egüés, I.; Labidi, J. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *108*, 330–338.

¹⁷ Luo, F.; Ning, N.; Chen, L.; Su, R.; Cao, J.; Zhang, Q.; Fu, Q. *Chin. J. Polym. Sci.* **2009**, *27*, 833–842.

3. Kísérleti rész

A kutatásaink során kereskedelmi forgalomban elérhető nátrium- és kalcium-lignoszulfonátokat alkalmaztunk a keverékek lignin komponenseként. Mindegyik felhasznált termék a papírgyártás mellékterméke, és különböző mennyiségű szénhidrátokkal és szervesetlen sókkal szennyezettek. A továbbiakban a lignin kifejezést a lignoszulfonát szinonimájaként alkalmazzuk.

A lignint különféle típusú lineáris polimerekkel társítottuk, köztük PP-vel, PS-sel, glikol-módosított PET-tel (PETG), PC-vel, PLA-val, PMMA-val és ionomerrel. A PP/lignin keverékek kölcsönhatásait maleinsav-anhidriddel ojtott PP-vel (MAPP) módosítottuk. LDPE-t és különböző vinil-alkoholtartalmú etilén-vinil-alkohol kopolimereket (EVOH) szintén felhasználtunk mátrix polimerként. Továbbá az ionomer/lignin keverékeket is részletesebben tanulmányoztuk, amihez kereskedelmi forgalomban elérhető, nátrium és cink sókkal részlegesen közömbösített etilén-metakrilsav kopolimereket alkalmaztunk.

A komponenseket belső keverőben homogenizáltuk, miközben a nyomaték és hőmérséklet adatokat folyamatosan rögzítettük. A lignin mennyiségét 10 v/v%-onként 0-tól 60 vagy 70 v/v%-ig változtattuk a keverékekben. Ezt követően 1 mm vastag lapokat préseltünk a homogenizált anyagokból. Végül próbatesteket martunk ki a lapokból a további vizsgálatokhoz.

A polimerek relaxációs átmeneteit és az üvegesedési hőmérsékletét húzó módban végzett dinamikus termomechanikai analízissel (DMTA) határoztuk meg. Az átmeneteket DSC-vel is tanulmányoztuk két felfűtési és egy hűtési lépésben.

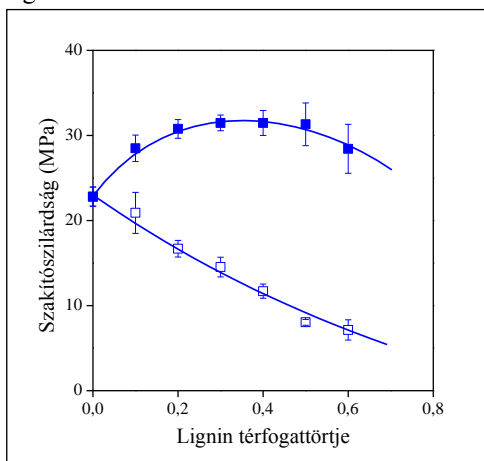
A mechanikai tulajdonságokat szakítóvizsgálattal határoztuk meg, miközben a mikromechanikai deformációs folyamatokat akusztikus emisszió méréssel követtük nyomon. A szakítóvizsgálat során létrejött szakadási felületekről SEM felvételeket készítettünk, hogy megállapítsuk a deformációs és tönkremeneteli folyamatokat.

A keverékek szerkezetét szintén SEM-mel tanulmányoztuk. Ehhez vékony szeleteket vágunk le az 1 mm vastag lapokból, majd a lignin kioldásához desztillált vízben áztattuk őket. A diszpergált lignin szemcsék átlagos méretét, valamint a méret-eloszlását egy képelemző program segítségével határoztuk meg. A keverékekből préselt fóliákon FTIR spektroszkópiás méréseket végeztünk a funkciós csoportok vizsgálatára.

4. Eredmények

4.1. Összeférhetőség javítása polipropilén/lignin keverékekben

A kutatómunkánk első szakaszában megállapítottuk, hogy a PP/lignin keverékek szerkezete úgy alakul ki, hogy a homogenizálás magas hőmérsékletén a lignin szemcsék meglágyulnak, ami az aprózódásukhoz vezet a belső keverőben ébredő nyíróerők hatására. Ez minden kétséget kizáróan igazolja, hogy a ligninnel társított polimereket valóban a keverékek közé kell sorolni. Korábban számos véleményt megfogalmaztak a poliolefinék és a lignin elegyíthetőségéről, illetve összeférhetőségéről, azonban a kutatásainkban minden eredmény arról tanúskodik, hogy gyenge kölcsönhatások alakulnak ki a PP és a lignin között. A lignin molekulák között ható intra- és intermolekuláris kölcsönhatások jóval erősebbek, ami gátolja a komponensek keveredését, ezáltal heterogén szerkezet alakul ki a vizsgált összetételi tartományban. A határfelületi adhézió közelítőleg egy nagyságrenddel növelhető MAPP alkalmazásával. A határfelületi kölcsönhatások meghatározzák a keverékek mikromechanikai deformációs folyamatait, ezáltal a jellemző tönkremeneteli folyamat a határfelületek elválása vagy a lignin szemcsék tördelődése. Emellett szoros összefüggés van a szakítószilárdság, valamint a mikromechanikai deformációs folyamatok megindulását jelző feszültség között. Az MAPP növeli a PP/lignin keverékek merevségét és még inkább a szilárdságát (**1. ábra**), azonban a keverékek deformálhatósága így is csekély, különösen nagy lignintartalomnál, ami jelentősen korlátozza a gyakorlati alkalmazhatóságukat.

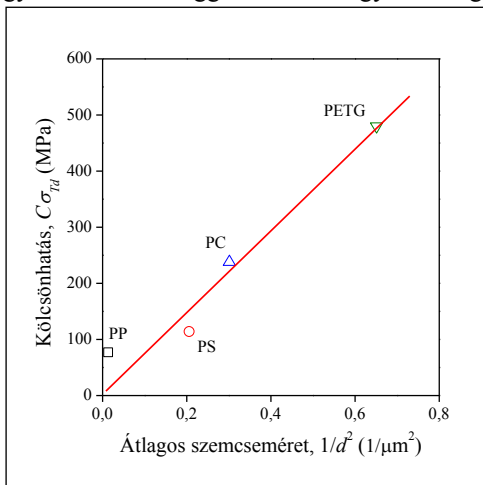


1. ábra. PP/lignin keverékek szakítószilárdsága a lignin térfogattörtjének függvényében; (□) MAPP nélkül, (■) MAPP-val.

4.2. Kompetitív kölcsönhatások aromás polimer/lignin keverékekben

A ligninben számtalan aromás gyűrű található, ami lehetőséget teremt arra, hogy a polimer/lignin keverékekben kihasználjuk a π elektronos kölcsönhatásokat. A kísérleteink során a lignint háromféle aromás gyűrűt tartalmazó polimerrel (PS, PC, PETG) társítottuk. Az eredmények alapján a π elektronos

kölcsönhatások jelentősen javítják az összeférhetőséget a PP/lignin keverékben fellépő gyenge diszperziós kölcsönhatásokhoz képest. A csupán aromás gyűrűket és más egyéb funkciók csoportot nem tartalmazó PS hozza létre a leggyengébb kölcsönhatásokat a PP után. A PC, valamint a PETG már hidrogén hidak kialakítására is képesek, ezáltal a keverékben létrejövő kölcsönhatások még erősebbek. A **2. ábra** igazolja, hogy szoros összefüggés van az elegyíthetőség, szerkezet és tulajdonságok között, ezért kijelenthetjük, hogy a kompetitív kölcsönhatások együttesen befolyásolják a keverékek szerkezetét és tulajdonságait. Jóllehet erősebb kölcsönhatások alakulnak ki a lignin és a vizsgált aromás polimerek között, mégis heterogén szerkezet alakul ki, amelyben a lignin szemcsék alkotják a diszperz fázist. A domináló mikromechanikai deformációs folyamat a határfelületek elválása a PP-ben, viszont erősebb kölcsönhatásoknál főleg szemcsetördelődés játszódik le. Az itt vizsgált keverékek szakadási nyúlása csekély, továbbá az anyagok nagyon törekenyek.

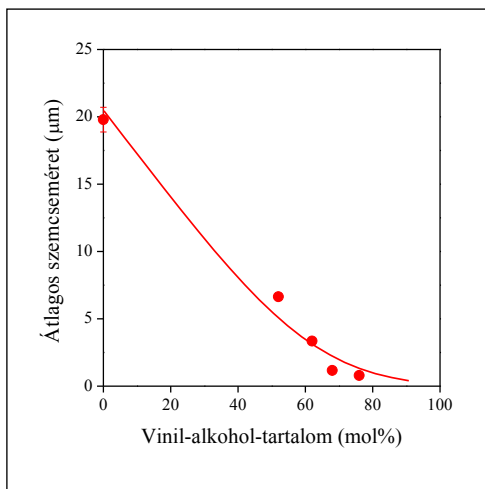


2. ábra. Összefüggés a szakítószilárdságot (C paraméter) és a heterogén szerkezetet (szemcseméret, d) jellemző mennyiségek között, amelyeket a kölcsönhatások határoznak meg. Lignin-tartalom: 30 v/v%.

4.3. Hidrogén hidas kölcsönhatások EVOH/lignin keverékekben

A lignin számos poláris funkciók csoportot tartalmaz, amelyek hidrogén hidak kialakítására képesek. A hidrogénkötések szerepét az összeférhetőség és szerkezet kialakításában az EVOH/lignin keverékekre vizsgáltuk meg részletesebben. Az eredmények egyértelműen alátámasztották, hogy valóban erős hidrogén hidas kölcsönhatások jönnek létre a komponensek között. A relaxációs hőmérsékletek eltolódása, a krisztallit-méret és a kristályossági fok csökkenése a lignintartalom függvényében mind erős kölcsönhatások kialakulását igazolják. Az erős kölcsönhatások ellenére heterogén szerkezet jön létre a vizsgált keverékekben, ugyanis a tiszta komponenseken belül az intra- és

intermolekuláris kölcsönhatások szintén nagyon erősek. A keverékek szerkezetét a kompetitív kölcsönhatások alakítják ki, ezáltal az EVOH növekvő vinil-alkohol-tartalma egyre kisebb méretű lignin szemcséket eredményez (**3. ábra**). A kölcsönhatások versengő jellegét jól mutatja, hogy a mátrix polimer láncainak mozgékonyága növekszik, a keverékek viszkozitása pedig csökken bizonyos összetételeknél. Mivel a hidrogénkötések nagyon erősek, a vizsgálataink során felhasznált ligninből valószínűleg csak akkor lehetne homogén keveréket előállítani, ha lágyítást vagy kémiai módosítást is alkalmaznánk.



3. ábra. A vinil-alkohol-tartalom hatása a diszpergált lignin szemcsék átlagos méretére polimer/lignin keverékekben 30 v/v% lignin-tartalomnál.

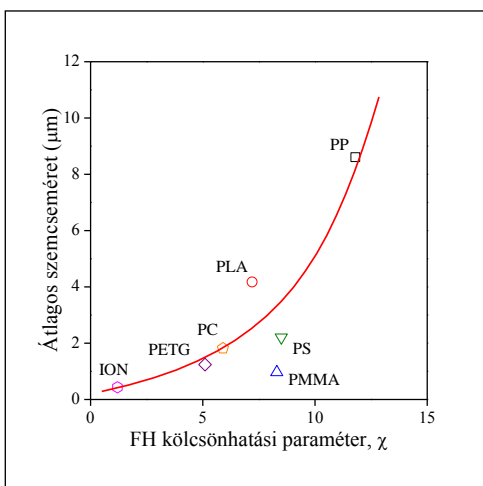
4.4. Kompetitív kölcsönhatások ionomer/lignin keverékekben

A lignoszulfonát egy különleges lignin típus, amely ionos kölcsönhatások kialakítására alkalmas funkciós csoportokat is tartalmaz. Ipari ligninből és ionomerekből az első alkalommal állítottunk elő keverékeket, hogy tanulmányozzuk az ionos kölcsönhatások szerepét és fontosságát. A keverékek összes tulajdonsága azt jelzi, hogy erős kölcsönhatások alakulnak ki a komponensek között, különösen a referencia anyagként használt LDPE/lignin keverékekben létrejövő gyenge diszperziós kölcsönhatásokhoz képest. Az erős kölcsönhatások a szilárdság növekedését, a deformálhatóság csökkenését, a mátrix polimer relaxációs hőmérsékletének eltolódását, valamint az olvadáspont és az olvadáshő csökkenését eredményezik. Az ionomerek előállítása során nem közömbösítik az összes savcsoportot, ezáltal a hidrogén hidas és ionos kölcsönhatások együtt stabilizálják a nagyon kicsi, csupán pár tized mikrométeres lignin szemcséket. Teljes elegyedés itt sem érhető el. Továbbá egyértelmű összefüggéseket nem lehet felállítani az ionomerek összetétele, a közömbösítésükhöz felhasz-

nált ellenionok, a lignin ellenionja, valamint a keverékek szerkezete és tulajdonságai között. Látszólag a hidrogénkötések nagyobb mértékben hozzájárulnak a komponensek közötti kölcsönhatások és az összeférhetőség javításához, mint az ionos kölcsönhatások. A keverékek tulajdonságai széles tartományban változnak. A mérsékelt lignin-tartalmú keverékek a vizsgált tulajdonságok elfogadható kombinációját hordozzák magukban, különösen a többi lineáris polimer ligninnel alkotott keverékeihez képest.

4.5. Elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggések polimer/lignin keverékekben

Az itt bemutatott kutatómunka végső célja az volt, hogy általános következtetéseket vonjunk le a kölcsönhatások szerepéről polimer/lignin keverékekben. Ennek érdekében a korábbi projekteinkből származó adatokat egyesítettük újonnan előállított anyagok adataival. A ligninben különféle funkciócsoportok vannak, amelyek különböző kölcsönhatásokat hoznak létre más polimerekkel. Csupán gyenge diszperziós kölcsönhatások tudnak kialakulni a PP-ben, ezért ezek a keverékek gyenge tulajdonságokkal bírnak. Az aromás, π elektronos kölcsönhatások már erősebbek, és hidrogén hidas kölcsönhatásokkal együttesen már elfogadható mértékű összeférhetőséget és mechanikai tulajdonságokat eredményeznek. A legjobb tulajdonságokat az ionomer mátrixú keverékekben értük el, amelyekben a hidrogén hidas és ionos kölcsönhatások kombinációja jó összeférhetőséget és tulajdonságokat eredményez. Kielégítően szoros összefüggéseket találtunk az elegyíthetőség, szerkezet és tulajdonságok között, amelyeket egyszerű elméletek alkalmazásával kvantitatív módon is jellemezni tudtunk (4. ábra). Jóllehet az ionomer felhasználásával olyan keverékeket tudtunk előállítani, amelyek elfogadható tulajdonságokkal rendelkeznek, mégis a legtöbb keverék alkalmazhatóságát súlyosan limitálja a gyenge deformálhatóságuk. A lignin lágyításával, illetve kémiai módosításával ez a probléma kiküszöbölhető lehet.



4. ábra. Összefüggés a diszpergált lignin szemcsék átlagos mérete és a kölcsönhatások (Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter) között. Lignin-tartalom: 30 v/v%.

5. Új tudományos eredmények

1. Több független módszerrel bizonyítottuk, hogy a polipropilén/lignoszulfonát keverékekben legfeljebb gyenge van der Waals kölcsönhatások alakulnak ki. Ezen kölcsönhatások energiája jelentősen kisebb, mint a lignoszulfonát molekulák intra- és intermolekuláris kölcsönhatásainak energiája. Maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén alkalmazásával a határfelületi adhézió közelítőleg egy nagyságrenddel növelhető, ezáltal a komponensek összeférhetősége is javítható [2].
2. A szerkezet és tulajdonságok tanulmányozása alapján megállapítottuk, hogy a π elektronos kölcsönhatások jelentősen javítják az aromás gyűrűt tartalmazó polimerek és a lignoszulfonát összeférhetőségét a polipropilén/lignoszulfonát keverékekhez képest. Amennyiben a polimer éter vagy észtercsoportot is tartalmaz, hidrogén hidas kölcsönhatások is létrejöhetnek, amelyek tovább növelik az összeférhetőséget [3].
3. Vizsgálatainkkal igazoltuk, hogy a különböző etilén-vinil-alkohol kopolimerek lignoszulfonáttal alkotott keverékeinek szerkezetét és tulajdonságait a létrejövő hidrogén hidas kölcsönhatások határozzák meg. A kopolimer növekvő vinil-alkohol tartalma növeli a hidrogén hidas kölcsönhatások kialakítására képes funkciós csoportok koncentrációját, ezáltal a keverék komponenseinek elegyíthetősége javul. Teljes elegyedés azonban nem érhető el, mivel a határfelületen kialakuló kölcsönhatások energiája kisebb, mint a lignoszulfonát inter- és intramolekuláris kölcsönhatásainak energiája [4].
4. Első alkalommal bizonyítottuk, hogy az ionomer/lignoszulfonát keverékek határfelületén létrejövő hidrogén hidas és ionos kölcsönhatások jelentősen növelik a komponensek összeférhetőségét a kissűrűségű polietilén/lignoszulfonát keverékekhez képest, amelyekben legfeljebb gyenge van der Waals erők jönnek létre. Az elegyíthetőséget és összeférhetőséget leginkább az ionomer savcsoportjainak mennyisége határozza meg, azaz elsősorban a hidrogén hidas kölcsönhatások határozzák meg a tulajdonságokat, az ionos kölcsönhatás szerepe pedig másodlagos [5].
5. A lineáris polimerek lignoszulfonáttal alkotott keverékeinek részletes analízisével megállapítottuk, hogy szoros összefüggés áll fenn a komponensek között létrejövő kölcsönhatások, a keverékek szerkezete, valamint tulajdonságai között, amit egyszerű modellek segítségével kvantitatív módon jellemezhetünk. Ezen modellek egyesítésével megállapítható, hogy a vizsgált keverékekben a polipropilén hozza létre a leggyengébb kölcsönhatásokat

(van der Waals erők), míg az ionomer a legerősebbeket (hidrogén hidas és ionos kölcsönhatások). Következésképpen, a legkisebb mértékű erősítés a polipropilénben, a legnagyobb mértékű pedig az ionomerben érhető el [6].

6. Lehetséges alkalmazások

Egy német kompaundáló vállalat, a TECNARO már hasznosította a lignint hőre lágyuló műanyagban, amit extrúzióval, fröccsöntéssel vagy akár termoformázással is fel lehet dolgozni. Az ARBOFORM® márkanéven forgalomba hozott termékük természetes szálakat, természetes polimereket és viaszokat tartalmaz. Az ARBOFORM® alapanyagra gyakran „fröccsönthető fáként” hivatkoznak, ugyanis fahatású termékeket lehet belőle előállítani, valamint megömleszthető. Ezt az alapanyagot már alkalmazzák az építőiparban, az elektronikában, valamint ékszerek, bútorok és hangszerek gyártására.

Az átfogó tanulmányunk számos értékes eredményt szolgáltatott a polimer/lignin keverékekről, különös tekintettel az elegyíthetőség, szerkezet és tulajdonságok között fennálló összefüggésekről. Úgy hisszük, hogy ezek az eredmények elősegíthetik a „fröccsönthető fához” hasonló termékek kifejlesztését a jövőben.

7. Publikációk

7.1. A dolgozat alapjául szolgáló publikációk

(IF: impakt faktor, IC: független hivatkozás)

1. Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, application. *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 618-641. (IF: 3.741, IC: 25)
2. Bozsódi, B.; Romhányi, V.; Pataki, P.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Modification of interactions in polypropylene/lignosulfonate blends. *Mater. Des.* **2016**, *103*, 32-39. (IF₂₀₁₆: 4.364, IC: 21)
3. Szabó, G.; Romhányi, V.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Competitive Interactions in Aromatic Polymer/Lignosulfonate Blends. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 410-419. (IF: 6.140, IC: 6)
4. Podolyák, B.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Hydrogen bonding interactions in poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/lignin blends. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *107A*, 1203-1211. (IF: 3.909, IC: 3)

5. Szabó, G.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Structure, properties and interactions in ionomer/lignin blends. *Mater. Des.* **2018**, *152*, 129-139. (IF: 4.525, IC: 1)
6. Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Correlations among Miscibility, Structure and Properties in Thermoplastic Polymer/Lignin Blends. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 14323-14331. (IF: 6.140, IC: 0)

7.2. Egyéb publikációk

1. Szabó, G.; Romhányi, V. Pataki, P.; Horváth, Zs.; Kun, D.; Pukánszky, B. A szerkezet és a kölcsönhatások szerepe lignoszulfonáttal társított polipropilénben. *Műanyag és Gumi* **2013**, *50*, 443-448.
2. Szabó, G.; Kun, D.; Pukánszky, B. Ionomer/lignoszulfonát keverékek: tulajdonságok, szerkezet, kölcsönhatás. *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv* **2015**, *13*, 42-48.
3. Bozsódi, B.; Szabó, G.; Romhányi, V.; Pataki, P.; Kun, D.; Pukánszky, B. Határfelületi kölcsönhatások jellemzése polimer/lignin keverékekben. *Po-limerek* **2016**, *2*, 64-68.
4. Fekete, E.; Kun, D.; Móczó, J. Thermoplastic starch/wood composites: Effect of processing technology, interfacial interactions and particle characteristics. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2018**, *62*, 129-136. (IF: 0.877, IC: 1)
5. Nagy, S.; Csiszár, E.; Kun, D.; Koczka, B. Cellulose nanocrystal/amino-aldehyde biocomposite films. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *194*, 51-60. (IF: 5.158, IC: 1)
6. Móczó, J.; Kun, D.; Fekete, E. Desiccant effect of starch in polylactic acid composites. *Express Polym. Lett.* **2018**, *12*, 1014-1024. (IF: 3.064, IC: 0)

7.3. Konferencián tartott szóbeli előadások

1. Kun, D.; Pukánszky, B. Lignin felhasználása társított polimer rendszerekben. *AKI szeminárium*, **2013. június 11.**, Budapest, Magyarország
2. Renner, K.; Imre, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Improving the property profile of poly(lactic acid) by modification with biofillers and elastomers. *Eurofillers 2013*, **2013. augusztus 25-29.**, Pozsony, Szlovákia
3. Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Physicochemical Characterization of Lignin/polymer Blends. *YoungChem2013 International Congress of Young Chemists*, **2013. október 9-13.**, Poznan, Lengyelország
4. Romhányi, V.; Pataki, P.; Kun, D. Pukánszky, B. A kölcsönhatások szerepe termoplasztikus polimer/lignin keverékek tulajdonságainak meghatározásában. *XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, **2013. október 28-30.**, Szeged, Magyarország
5. Dénes, P.; Kun, D.; Horváth, Zs.; Pukánszky, B. Lignoszulfonátok felhasználása polimer keverékekben. *Fiatal Diplomások Fóruma*, **2013. november 20.**, Budapest, Magyarország
6. Bozsódi, B.; Dénes, P.; Kun, D.; Pukánszky, B. Polypropylene/lignin blends: Comparison of reactive and physical processing. *SMLKI X Meeting of Young Chemical Engineers*, **2014. február 20-21.**, Zágráb, Horvátország
7. Szabó, G.; Kun, D.; Pukánszky, B. Lignin filled polymers: Composites or blends? *X International Conference 'Students for Students'*, **2014. április 9-13.**, Kolozsvár, Románia
8. Romhányi, V.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Thermoplastics/lignin blends: interactions, structure, properties. *BPPAI4*, **2014. május 19-21.**, Budapest, Magyarország
9. Romhányi, V.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Thermoplastics/lignin blends: interactions, structure, properties. *BiPoCo 2014*, **2014. augusztus 24-28.**, Visegrád, Magyarország
10. Szabó, G.; Kun, D.; Horváth, Zs.; Pukánszky, B. Interactions, structure and properties in ionomer/lignosulfonate blends. *MoDeSt 2014*, **2014. augusztus 31-szeptember 4.**, Portorož, Szlovénia

11. Kárpáti Z.; Kun, D.; Faludi, G.; Móczó, J. Természetes töltőanyagok határfelületi kölcsönhatásainak vizsgálata politejsav alapú polimer kompozitokban. *XXXVII. Kémiai Előadói Napok*, **2014. november 3-5.**, Szeged, Magyarország
12. Szabó, G.; Kun, D.; Horváth, Zs.; Pukánszky, B. Mikromechanikai deformációs folyamatok ionomer/lignin keverékekben. *Fiatál Diplomások Fóruma*, **2014. november 25.**, Budapest, Magyarország
13. Szabó, G.; Kun, D.; Horváth Zs.; Pukánszky, B. Ionomer/lignoszulfonát keverékek: kölcsönhatás, szerkezet, tulajdonságok. *Kálmán Erika Doktori Konferencia*, **2014. december 10-12.**, Budapest, Magyarország
14. Szabó, G.; Bozsódi, B.; Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Ionomer/lignoszulfonát keverékek: tulajdonságok, szerkezet, kölcsönhatás. *Oláh György Doktoráns Konferencia*, **2015. február 5.**, Budapest, Magyarország
15. Romhányi, V.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Competitive interactions in polymer/lignin blends. *Eurofillers and Polymer Blends 2015*, **2015. április 26-30.**, Montpellier, France
16. Józó, M.; Bozsódi, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Ethylene glycol-lignin block copolymers: preparation and characterization. *BiPoCo 2016*, **2016. auguszt 28-szeptember 1.**, Szeged, Magyarország
17. Szabó, G.; Romhányi, V.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. The role of π electron interactions in polymer/lignin blends. *MoDeSt 2016*, **2016 szeptember 4-8.**, Krakow, Lengyelország

7.4. Konferencián bemutatott posztterek

1. Szabó, G.; Kun, D.; Pukánszky, B. Lignin/polymer Blends: Interactions and Mechanical Properties. *15. Österreichische Chemietage 2013 - Joint Meeting of the Hungarian and Ausztrian Chemical Societies*, **2013. szeptember 23-26.**, Graz, Ausztria
2. Szabó, G.; Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Lignin/ionomer Blends: Preparation and Characterization. *YoungChem2013 International Congress of Young Chemists*, **2013. október 9-13.**, Poznan, Lengyelország

-
3. Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Lignoszulfonát szerkezetének szerepe polimer keverékekben. *Oláh György Doktoráns Konferencia, 2014. február 6., Budapest, Magyarország*
 4. Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Lignosulfonate/polymer blends: experimental design and optimization of processing, *SMLKI X Meeting of Young Chemical Engineers, 2014. február 20-21., Zágráb, Horvátország*
 5. Szabó, G.; Kun, D.; Pukánszky, B. Utilization of lignin in polymer blends, *SMLKI X Meeting of Young Chemical Engineers, 2014. február 20-21., Zágráb, Horvátország*
 6. Bozsódi, B.; Dénes, P.; Kun, D.; Pukánszky, B. The effect of reactive coupling on the mechanical properties of polypropylene/lignin blends, *ChemCYS 2014 Chemistry Conference for Young Scientists, 2014. február 27-28., Blankenberge, Belgium*
 7. Szabó, G.; Romhányi, V.; Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. The role of structure and interfacial adhesion in lignosulfonate filled polymers, *ChemCYS 2014 Chemistry Conference for Young Scientists, 2014. február 27-28., Blankenberge, Belgium*
 8. Szabó, G.; Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Correlation between the micromechanical deformation processes and tensile properties of polymer/lignin blends, *ChemCYS 2014 Chemistry Conference for Young Scientists, 2014. február 27-28., Blankenberge, Belgium*
 9. Bozsódi, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. The effect of methylene diphenyl diisocyanate on the properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin blends. *XI International Conference 'Students for Students', 2014. április 9-13., Kolozsvár, Románia*
 10. Parázsó, J.; Józó, M.; Kun, D.; Pukánszky, B. Rheological characterization of polymer/lignin melts. *XI International Conference 'Students for Students', 2014. április 9-13., Kolozsvár, Románia*
 11. Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Structure and interactions in polymer/lignin blends. *XI International Conference 'Students for Students', 2014. április 9-13., Kolozsvár, Románia*
 12. Podolyák, B.; Szabó, G.; Kun, D.; Pukánszky, B. Characterization of structure and interfacial adhesion in ionomer/lignin blends. *XI International Conference 'Students for Students', 2014. április 9-13., Kolozsvár, Románia*

-
13. Romhányi, V.; Kun, D.; Faludi, G.; Renner, K.; Pukánszky, B. Interfacial interactions in lignin and wood flour filled polylactic acid. *BPPA14*, **2014. május 19-21.**, Budapest, Magyarország
 14. Bozsódi, B.; Dénes, P.; Kun, D.; Pukánszky, B. The effect of coupling on the structure, interfacial interactions and mechanical properties of polypropylene/lignin blends. *BiPoCo 2014*, **2014. augusztus 24-28.**, Visegrád, Magyarország
 15. Szabó, G.; Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Ionomer/lignosulfonate blends: interaction and mechanical properties, *BiPoCo 2014*, **2014. augusztus 24-28.**, Visegrád, Magyarország
 16. Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/lignin blends: structure, interaction, properties, *BiPoCo 2014*, **2014. augusztus 24-28.**, Visegrád, Magyarország
 17. Romhányi, V.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Micromechanical deformation processes in polymer/lignosulfonate blends – effect of interfacial adhesion, *BiPoCo 2014*, **2014. augusztus 24-28.**, Visegrád, Magyarország
 18. Bozsódi, B.; Dénes, P.; Kun, D.; Pukánszky, B.: The effect of coupling on the structure, interfacial interactions and mechanical properties of polypropylene/lignin blends. *Bimate Conference*, **2015. április 15-17.**, Slovenj Gradec, Szlovénia
 19. Kárpáti, Z.; Kun, D.; Faludi, G.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: Interfacial interactions in poly(lactic acid)/lignocellulosic composites. *Bimate Conference*, **2015. április 15-17.**, Slovenj Gradec, Szlovénia
 20. Szabó, G.; Bozsódi, B.; Romhányi, V.; Kun, D.; Pukánszky, B.: Polymer/lignin blends: structure, interaction, properties. *Bimate Conference*, **2015. április 15-17.**, Slovenj Gradec, Szlovénia
 21. Szabó, G.; Bozsódi, B.; Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B.: Ionomer/lignosulfonate blends: interaction, structure, properties. *Bimate Conference*, **2015. április 15-17.**, Slovenj Gradec, Szlovénia
 22. Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. The role of hydrogen bonding in polymer/lignin blends. *BiPoCo 2016*, **2016. augusztus 28-szeptember 1.**, Szeged, Magyarország

-
23. Szabó, G.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. The effect of moisture content on the structure and properties of polypropylene/lignosulfonate blends. *BiPoCo 2016*, **2016. augusztus 28-szeptember 1.**, Szeged, Magyarország
 24. Józó, M.; Bozsódi, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Ethylene glycol-lignin block copolymers: preparation and characterization. *BiPoCo 2016*, **2016. augusztus 28-szeptember 1.**, Szeged, Magyarország
 25. Podolyák, B.; Kun, D.; Pukánszky, B. Poly(vinyl alcohol-co-ethylene)/lignin blends: interaction, structure, properties. *MoDeSt 2016*, **2016. szeptember 4-8.**, Krakow, Lengyelország

