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

A kölcsönhatások, a szerkezet és a tulajdonságok kapcsolata lignin alapú polimer keverékekben és hibrid rendszerekben

Tézisfüzet

Szerző: György Pregi Emese

Témavezető: Pukánszky Béla

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

Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
HUN-REN Természettudományi Kutatóközpont

2025

1. Bevezetés

A lignin sokoldalú és nagy mennyiségben elérhető biopolimer, amely különféle funkciós csoportokat tartalmaz, valamint rendkívül változatos szerkezeti felépítéssel rendelkezik. Emiatt már évtizedek óta intenzív kutatás zajlik annak érdekében, hogy a lignin a műanyagiparban is hasznosíthatóvá váljon. Habár más ipari szektorokban előfordul néhány sikeres alkalmazási példa, a lignin műanyagipari felhasználásában még nem történt áttörés, mivel a lignin egyedi és összetett tulajdonságai jelentős kihívásokat jelentenek a fejlesztésben. A legtöbb kutatásban csupán kis mennyiségekben adják a lignint a polimerhez, és a szisztematikus mintakészítés, valamint a megfelelően széles összetételi tartományok vizsgálatának hiánya miatt nehezen vonhatók le releváns következtetések az eredményekből. Ennek következtében minden kutatási projektben több nyitott kérdés marad és gyakoriak az egymásnak ellentmondó eredmények is.

A szerkezet, a tulajdonságok, valamint a komponensek közötti határfelületi kölcsönhatások kapcsolatának megértése kulcsfontosságú a lignin alapú rendszerek fejlesztésében is. Kutatócsoportunk már számos tanulmányt publikált a polimer/lignin keverékekben kialakuló diszperziós, π elektronos, hidrogén-hidas és ionos kölcsönhatásokkal kapcsolatban. Azonban még szisztematikus vizsgálatok mellett is nagy kihívást jelent a keverékek viselkedésének teljes körű feltárása. Különösen sok a nyitott kérdés a hidrogénhidas és az ionos kölcsönhatások tulajdonságokra gyakorolt hatása terén. Nem mellesleg érdekes kihívásokat rejt a lignin viselkedésének tanulmányozása hibrid polimer rendszerekben. A dolgozat fókuszában ennek megfelelően a lignin alapú polimer keverékek és hibrid rendszerek tulajdonságainak mélyebb megértése, valamint a kölcsönhatások, a szerkezet és a tulajdonságok közötti komplex összefüggések feltárása áll.

2. Elméleti háttér

A lignin egy bonyolult szerkezetű szerves polimer, amely meghatározó szerepet játszik a növényi sejtfal összetételében, hiszen kémiai és fizikai kapcsolatot biztosít a másik két fő komponens – a cellulóz és a hemicellulóz – között. Ez a vegyület különböző mennyiségben található az egyes növénytípusokban; a legtöbb a fásszárú növényekben található. A lignin szerkezeti sokszínűségét a három alapvető monomer egység (*p*-hidroxifenil, guaiacil, és sziringil) különféle összekapcsolódási módjai adják, létrehozva a

komplex polimer szerkezetet. Funkciós csoportjai között megtalálhatók a fenolos és alifás hidroxil-, karbonil- és metoxi-csoportok. Ezek aránya a növény típusától és az extrakciós eljárástól függően eltérő lehet[1].

A technikai ligninek különféle előkezelési vagy feldolgozási eljárások melléktermékei, amelyek a lignocellulóz alapú biomassza feldolgozása során, például a papíriparban vagy a másodgenerációs bioetanol előállítás során keletkeznek. Ezek a kereskedelmi ligninek két fő kategóriába sorolhatók a kinyerési eljárás szerint: kéntartalmú ligninek (például kraft lignin, lignoszulfonátok) és kénmentes ligninek (például szóda lignin, organoszolv lignin). A globálisan előállított technikai ligninek 80%-a lignoszulfonát, 15%-a kraft lignin, a fennmaradó 5%-ot a hidrolízis és a szóda lignin teszi ki. A kraft lignin a kraft eljárás kéntartalmú melléktermére, amely jelentős fenolos-hidroxil tartalommal rendelkezik, ám közvetlen alkalmazását nehezítik a maradék cukrok és a kén is. A lignoszulfonátok vízoldható, szulfonált származékok, amelyek nagyobb molekulatömegűek, több kén és hamut tartalmaznak, szerkezetük pedig elágazó és többfunkciós[2].

Az előállított lignin 98–99%-át közvetlenül vagy közvetetten energiaforrásként hasznosítják, míg csupán 1–2%-át alkalmazzák speciális vegyületek és termékek előállítására[3]. Bár a lignin nagy mennyiségben elérhető alapanyag, jelentős kutatási háttérrel rendelkezik és számos potenciális felhasználási lehetőséget kínál, ipari alkalmazása még mindig korlátozott. Ennek több akadálya is van, többek között az inhomogén szerkezet, a speciális kémiai reakcióképesség, valamint a különféle szerves és szervetlen szennyezők jelenléte[4]. Ráadásul a feltárási eljárások során kihívást jelent jó minőségű, tiszta ligninek kinyerése is.

Az elmúlt évtizedekben számos publikáció foglalkozott már a lignin műanyagipari alkalmazásával például antioxidáns- vagy égésgátló adalékként, hőre keményedő és hőre lágyuló polimerek alapanyagaként. A keverékkészítés elterjedt és hatékony módszer új, különleges tulajdonságokkal rendelkező anyagok fejlesztésére. A ligninből már különféle

1. Calvo-Flores, F.G., Dobado, J.A., Isac-García, J., Martín-Martínez, F.J., Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, **2015**.
2. Chung, H., Washburn, N.R., in: Faruk, O. (Ed.), Lignin Polym. Compos., Elsevier, Oxford, **2016**, pp. 13–25.
3. Patel, R., Dhar, P., Babaei-Ghazvini, A., Nikkhah Dafchahi, M., Acharya, B., *Bioresour. Technol. Reports*, 22, **2023**, 101463.
4. Vishtal, A., Kraslawski, A., *BioResources*, 6, **2011**, 3547–3568.

természetes és szintetikus polimerekkel is készítettek keverékeket[5]. A lignin alapú polimer keverékek költséghatékony, részben karbonsemleges alternatívák lehetnek, ám ezek döntő többsége részlegesen elegyedő, heterogén szerkezetű anyag. A lignin mennyiségének növekedése a legtöbb esetben a keverékek szakítószilárdságának csökkenéséhez vezetett[6].

Az ilyen heterogén polimer rendszerek tulajdonságait négy fő tényező határozza meg: a komponensek jellemzői, az arányuk, vagyis az összetétel, a kialakuló szerkezet, illetve a komponensek között fellépő határfelületi kölcsönhatások[7]. A kölcsönhatások különösen fontosak a keverékek esetén, mivel befolyásolják az elegyíthetőséget, a határfázis vastagságát és tulajdonságait, végső soron pedig a keverék szerkezetét is. Emellett a részlegesen elegyedő keverékek szerkezetére és tulajdonságaira a feldolgozási paraméterek is hatással vannak, amelyek a makroszkopikus tulajdonságokból vagy a kialakult szerkezetből levont következtetéseket is befolyásolhatják[8]. A lignin számos poláris funkciós csoporttal rendelkezik, így a molekulák közötti intra- és intermolekuláris kölcsönhatások nagyon erősek. Ezek a kölcsönhatások pedig meghatározó szerepet töltenek be a polimer/lignin keverékek szerkezetének és tulajdonságainak kialakításában. Ennek ellenére még mindig kevés tanulmány foglalkozik az elegyíthetőség, a szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolatok elemzésével és kvantitatív jellemzésével, pedig ezek az összefüggések kulcsfontosságúak a fejlesztések során.

Az elvárt, egyedi tulajdonságkombinációk sokszor nem érhetők el a kétkomponensű polimer/lignin keverékek létrehozásával. A lignin alapú hibrid polimer rendszerek koncepciójának bevezetése ígéretes lehetőséget kínál arra, hogy leküzdjük a lignin polaritásából és számos funkciós csoportjából eredő korlátokat, amelyek akadályozzák egyenletes eloszlatását és a megfelelő határfelületi kölcsönhatások kialakulását a legtöbb polimer mátrixban. A hibrid rendszerekben egy polimer mátrixot két vagy töltőanyaggal, vagy szállal erősítünk, egy erősítő anyagot keverünk több polimer keverékébe, illetve ezen megközelítések kombinációja is előfordul. E hibrid rendszerek létrehozásának eredeti célja az volt, hogy az egyedi komponensek potenciális szinergetikus hatásait kihasználva

5. Bajwa, D.S., Pourhashem, G., Ullah, A.H., Bajwa, S.G., *Ind. Crops Prod.*, 139, **2019**, 111526.
6. Kun, D., Pukánszky, B., *Eur. Polym. J.*, 93, **2017**, 618–641.
7. Imre, B., Pukánszky, B., *Eur. Polym. J.*, 49, **2013**, 1215–1233.
8. Fekete, E., Pukánszky, B., Peredy, Z., *Angew. Makromol. Chemie*, 199, **1992**, 87–101.

jelentős javulást érjenek el a célzott mechanikai tulajdonságokban[9]. Gyakorlati tapasztalat azonban, hogy ilyen szinergizmus nem mindig jön létre és a hibrid kompozitok teljesítménye elmarad az elvárásokhoz képest. Lényegében a hibridizáció a különböző komponensek keverését jelenti azzal a céllal, hogy a végső anyag tulajdonságai célzottan alakíthatók legyenek. A lignin egyéb társító vagy ütésállóság-növelő adalékokkal – például szálakkal, töltőanyagokkal vagy elasztomerekkel – való kombinálása lehetővé teszi az anyag szerkezetének és tulajdonságainak hatékonyabb szabályozását, ezáltal szélesebb körű alkalmazhatóságot biztosítva a polimer rendszerek számára.

3. Alapanyagok és vizsgálati módszerek

Kétkomponensű keverékeket készítettünk etilén-vinil-alkohol (EVOH) kopolimerekből és Bretax SRO2 típusú lignoszulfonátból, hogy tanulmányozzuk a keverékek szerkezetét befolyásoló tényezőket. A kopolimerek vinil-alkohol (VOH) tartalma 52 és 76 mol% között változott, ami a kölcsönhatások változását eredményezte. Referenciaként kissűrűségű polietilént (PE-LD) használtunk, amelynek VOH tartalma zérus volt. Ionomereket etilén-akrilsav (EAA) kopolimerből állítottunk elő, amelyet Na_2CO_3-tal semlegesítettünk. Az EAA kopolimerek közömbösítési foka 0, 17, 33, 50 és 67% volt, amelyeket Bretax CRO2 típusú lignoszulfonáttal homogenizáltunk. A lignin mennyisége ezekben a keverékekben 0 és 50, vagy 0 és 60 v/v% között változott 10 v/v% lépésekben.

Két- és háromkomponensű keverékeket készítettünk politejsav (PLA), Indulin AT kraft lignin és poli(butilén-adipát-tereftalát) (PBAT) felhasználásával. A PLA/lignin keverékek lignintartalma 0 és 50 v/v% között változott, míg a PBAT/lignin keverékekben 0 és 70 v/v% között mozgott, mindkét esetben 10 v/v% lépésekben. Kétkomponensű PLA/PBAT keverékeket is készítettünk a teljes összetételi tartományban, 10 v/v% lépésközzel. A hibrid keverékek 10, 20 és 30 v/v% lignint tartalmaztak, PBAT tartalmuk pedig 0 és 80 v/v% között változott. A PLA és a másik két komponens közötti kölcsönhatás javítása érdekében a diszpergált komponens mennyiségéhez viszonyítva 10 m/m% maleinsav-anhidriddel ojtott PLA (MAPLA) kapcsolóanyagot adtunk a keverékekhez. Az összetevőket belső keverőben homogenizáltuk. A feldolgozás során regisztráltuk a forgatónyomatékot és a hőmérsékletet, amelyeket további elemzéshez használtunk fel. A

9. Czigány, T., in: Polym. Compos., Springer, Boston, **2005**, pp. 309–328.

homogenizált keverékből 1 mm vastag lemezeket préseltünk, majd próbatesteket készítettünk a további vizsgálatokhoz.

A heterofázisú etilén-propilén kopolimert (rPP) extruderben homogenizáltuk SRO2 lignoszulfonáttal és lenszállal. A lignin tartalom a hibrid kompozitokban 10 és 50 v/v% között, a lentartalom pedig 10 és 30 volt% között változott, mindkettő 10 v/v% lépésekben. Referenciaként kétkomponensű rPP/len és rPP/lignin rendszereket is előállítottunk. A maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén (MAPP) mennyisége mindig 10 m/m% volt, amelyet a természetes társítóanyagok (len és lignin) összmennyiségéhez számoltuk. Az extrudálást követően a szabványos próbatesteket fröccsöntéssel állítottuk elő.

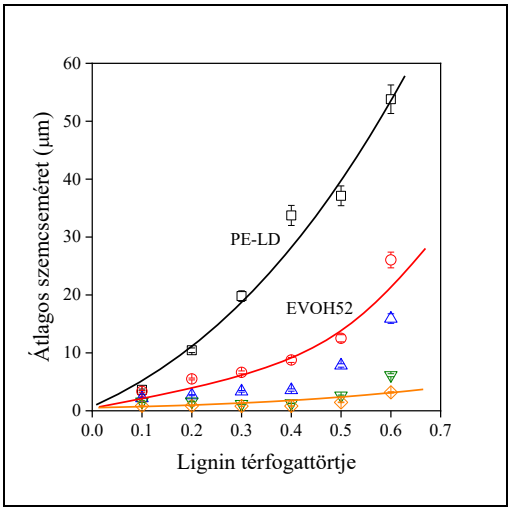
Homogenizálás előtt az összetevőket szárítottuk a nedvességtartalom eltávolítása érdekében, és a kész mintákat 23 °C és 50% relatív páratartalom mellett egy hétig pihentettük a vizsgálatok előtt.

A PLA/lignin/PBAT keverékek relaxációs átmeneteit és üvegesedési hőmérsékletét (T_g) dinamikus termomechanikai analízissel (DMTA) vizsgáltuk húzó igénybevétel mellett. Az átmeneteket differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) is tanulmányoztuk, két fűtési és egy hűtési ciklus során. A szálakat tartalmazó hibrid kompozitok reológiai jellemzőit a folyásindex mérésével (MFR) jellemeztük. A mechanikai tulajdonságokat húzóvizsgálattal határoztuk meg, miközben a lokális deformációs folyamatokat akusztikus emissziós mérésekkel követtük nyomon. A Charpy ütésállóságot bemetszett próbatesteken vizsgáltuk, továbbá műszerezett törési vizsgálatokat is végeztünk. A keverékek szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) elemeztük. Az 1 mm vastag lemezekből vékony metszeteket vágtunk, majd a lignoszulfonátot desztillált vízben való áztatással oldottuk ki. A kraft lignint aceton és desztillált víz 70:30 térfogatarányú keverékében történő áztatással távolítottuk el. A diszpergált lignin részecskék átlagos méretét és méreteloszlását képanalízissel határoztuk meg. SEM képeket készítettünk a szakítási felületekről is, valamint az anyagok szerkezetét digitális optikai mikroszkóppal (DOM) is tanulmányoztuk. Az EAA/lignin és ionomer/lignin keverékekben kialakuló kölcsönhatásokat klasszikus molekuladinamikai szimulációk segítségével elemeztük.

4. Eredmények

4.1 EVOH/lignin keverékek szerkezetének vizsgálata

A diszpergált részecskék mérete jelentősen befolyásolja a polimer keverékek tulajdonságait. Tudomásunk szerint ezekben a keverékekben a szerkezetet befolyásoló tényezőket korábban még nem elemezték, ezért érdemesnek tartottuk mélyebben megvizsgálni ezt a kérdést (**1. közlemény**). Ennek megfelelően különböző lignin tartalmú EVOH/lignin keverékeket állítottunk elő. Annak ellenére, hogy a komponensek között hidrogén-hidas kölcsönhatások jönnek létre, a lignin molekulák közötti erős kölcsönhatások miatt a lignin és az EVOH kopolimerek heterogén keverékeket alkotnak. A komponensek nem elegyednek, emiatt a lignin részecskék formájában diszpergálódik az EVOH fázisban, még akkor is, ha a lignin tartalom eléri a 60 v/v%-ot. Két rosszul elegyedő polimer keverékében a diszpergált részecskék méretét termodinamikai és kinetikai tényezők határozzák meg. A kinetikai hatások, főként a homogenizálás közben fellépő nyírófeszültségek, amelyek a nagyobb részecskék méretének csökkenését eredményezik, míg gyenge kölcsönhatások és a diszpergált komponens nagy mennyisége a részecskék egyesüléséhez (koaleszcenciához) vezethetnek. Megfigyeltük, hogy az eredeti, körülbelül 80 μm méretű lignin részecskék mérete jelentősen csökken a feldolgozás során; nagy VOH-tartalmú mintákban akár 1 μm alatti részecskeméretek is kialakulnak (**1. ábra**). Igazoltuk, hogy a vizsgált rendszerekben a termodinamikai tényezők dominálnak a kinetikai tényezőkkel szemben, mivel a nyírófeszültség változása nem befolyásolta jelentősen a részecskeméretet. A részecskék koaleszcenciáját az összetétel és a komponensek közötti kölcsönhatások határozzák meg, amelyeket egy egyszerű félempirikus



1. ábra *A polimer/lignin keverékek átlagos szemcseméretе az összetétel függvényében. A VOH-tartalom hatása. Szimbólumok:* (□) *PE-LD,* (○) *EVOH52,* (△) *EVOH62,* (▽) *EVOH68,* (◇) *EVOH76.*

modellel írtunk le a következő összefüggés alapján:

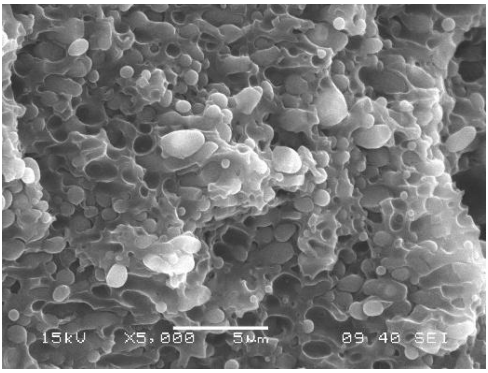
$$d = k_3 \chi^{1/2} + k_4 \chi \varphi^2 \tag{4.1}$$

ahol d a diszpergált fázis átmérője, χ a Flory–Huggins kölcsönhatási paraméter, φ a diszpergált fázis térfogataránya, k_3 és k_4 pedig állandók. A $k_3\chi^{1/2}$ paraméter a kritikus részecskeméretnek felel meg, míg a $k_4\chi$ a koaleszcencia valószínűségét tartalmazza. A modell jó egyezést mutatott a kísérleti adatokkal. Mivel a diszpergált lignin részecskék mérete erőteljesen befolyásolja a keverékek tulajdonságait, arra a következtetésre jutottunk, hogy a termodinamikai tényezők szabályozásával jobb tulajdonságú keverékek készíthetők.

4.2 Ionomer/lignin keverékek tulajdonságai és szerkezete

A szintetikus polimerek között az ionomerek jelentős hasonlóságokat mutatnak a lignoszulfonátokkal. A legtöbb kereskedelmi forgalomban elérhető ionomer etilén-akrilsav vagy etilén-metakrilsav kopolimere, amelyekben a savcsoportokat részben semlegesítették, azaz deprotonált só formájában vannak jelen. Az ionomerekben a protont egy fémion, leggyakrabban nátrium vagy cink helyettesíti, ami ionos és hidrogén-hidas kölcsönhatások kialakulását eredményezi, ami a lignoszulfonátokra is jellemző. Kutatócsoportunk korábban elsőként állított elő keverékeket lignoszulfonátból és kereskedelmi forgalomban kapható ionomerekből[10]. Az ionomerek és a lignoszulfonát funkciós csoportjai hidrogén-hidas és ionos kölcsönhatásokat képezhetnek egymással, így keverékük határfelületén erős kölcsönhatások alakulhatnak ki. A kereskedelmi ionomerek esetében azonban számos paraméter – például a monomerek típusa, a molekulatömeg, az ellenion, illetve a karboxil- és karboxilát-csoportok koncentrációja – egyszerre változott, ezért nem volt lehetséges az ionos és hidrogén-hidas kölcsönhatások közti kompetíció pontos, kvantitatív vizsgálata. Ezért etilén-akrilsav kopolimerből (EAA) ionomereket készítettünk úgy, hogy a savcsoportokat nátrium-karbonáttal különböző arányban semlegesítettük (**2. közlemény**). Így a karboxil- és karboxilát csoportok koncentrációját szisztematikusan változtattuk a kopolimerekben, hogy tanulmányozzuk az ionos és hidrogén-hidas

10. Szabó, G., Kun, D., Renner, K., Pukánszky, B., *Mater. Des.*, 152, **2018**, 129–139.

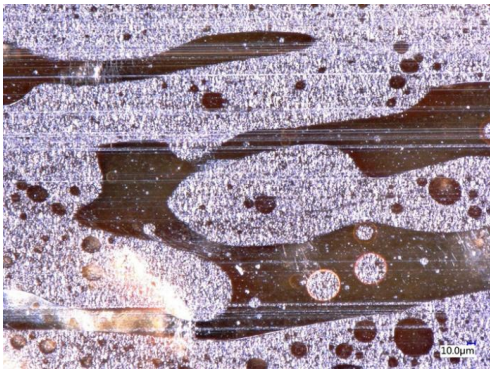


2. ábra *Egy ionomer/lignin keverék szerkezete és a határfelületek elválása. Lignin tartalom: 30 v/v%. Közömbösítési fok: 50%.*

kölcsönhatások szerepét. A kölcsönhatásokat a lokális deformációs folyamatok, a szerkezet (**2. ábra**) és a húzószilárdság összetételfüggésének függvényében vizsgáltuk, továbbá az eredményeket megfelelő modellek segítségével számszerűsítettük is. Várakozásainkkal ellentétben azonban azt tapasztaltuk, hogy az ionomer savcsoportjainak nagyobb mértékű semlegesítése – azaz a karboxilát csoportok számának növekedése – gyengébb határfelületi kölcsönhatást eredményez, mint az EAA kopolimer/lignin keverékekben. Molekuláris dinamikai szimulációk rámutattak, hogy az ionos egységek a komponensek között erősen kölcsönhatnak egymással, ezért az adhézió csökkenésének hátterében egyéb tényezők állhatnak. A szimulációk eredményein végzett Voronoi- és doménelemzés kimutatta, hogy az ionomer mátrix az ion klaszterek erős kölcsönhatása miatt „kiszorítja” a lignin molekulákat. Az ionomer csökkenő karboxilcsoport-tartalma kevesebb hidrogén-hidas kölcsönhatást tesz lehetővé az ionomer és lignin között. Emellett az ionomer karboxilát csoportjai inkább klaszterekben halmozódnak fel, mintsem a komponensek közti határfelületen. Ezen eredmények alapján az optimális közömbösítési fok megtalálása – amely a kölcsönhatások egyensúlyát állítja be – lehetővé teszi olyan szerkezeti anyagok előállítását ionomer/lignin keverékekből, amelyek körülbelül 30 v/v% lignint tartalmaznak, és elfogadható merevséggel, szilárdsággal és szakadási nyúlással rendelkeznek.

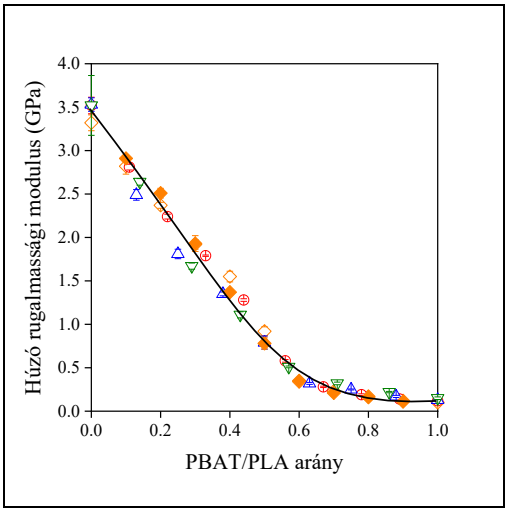
4.3 PLA/lignin/PBAT hibrid keverékek tulajdonságai

Korábban már számos kísérlet történt a lignin felhasználására PLA/lignin keverékekben, hogy csökkentsék a költségeket, esetleg javítsák a mechanikai tulajdonságokat és mérsékeljék a végtermék szénlábnyomát. A PLA/lignin keverékek nagy merevsége, de kis szilárdsága, deformálhatósága és ütésállósága azonban akadályozza gyakorlati



3. ábra *A 30 v/v% lignin és 30 v/v% PBAT tartalmú PLA/lignin/PBAT keverék DOM felvétele. A keverék MAPLA kapcsolóanyagot is tartalmazott.*

alkalmazásukat. A hibridizáció azonban megoldást kínálhat a heterogén keverékek és kompozitok szerkezetével és tulajdonságaival kapcsolatos problémákra. Emiatt célul tűztük ki annak feltérképezését, hogy javíthatók-e a PLA/lignin keverékek mechanikai tulajdonságai, különösen gyenge ütésállósága, ha harmadik komponensként elasztomert (PBAT) adunk a rendszerhez (**3. közlemény**). Elméleti megfontolások és a termikus vizsgálatok alapján azonban arra következtettünk, hogy a komponensek között gyenge határfelületi kölcsönhatások jönnek létre; a komponensek egymással rosszul elegyednek. A PBAT és a lignin közötti kölcsönhatás kissé erősebb, mint a PLA és a másik két komponens között. A MAPLA kapcsolóanyag hatása csekély volt, érdemben nem változtatott a kölcsönhatásokon. A szerkezet vizsgálata is megerősítette a komponensek rossz elegyíthetőségét; a keverékek szerkezete minden összetétel esetén heterogén volt. Diszpergált szerkezet alakult ki, ha az egyik komponens koncentrációja kicsi volt, míg a lignin tartalomtól függően egymásba hatoló háló szerkezet (IPN) (**3. ábra**) fejlődött ki és fázisinverzió is végbement. Az IPN szerkezet összetételi tartománya viszonylag szűk volt, ami szintén gyenge kölcsönhatásokra utal. A lignin főként a PBAT fázisban helyezkedett el. Bebizonyítottuk, hogy a tulajdonságokat a PBAT és a PLA relatív aránya határozza meg (**4. ábra**), és a lignin

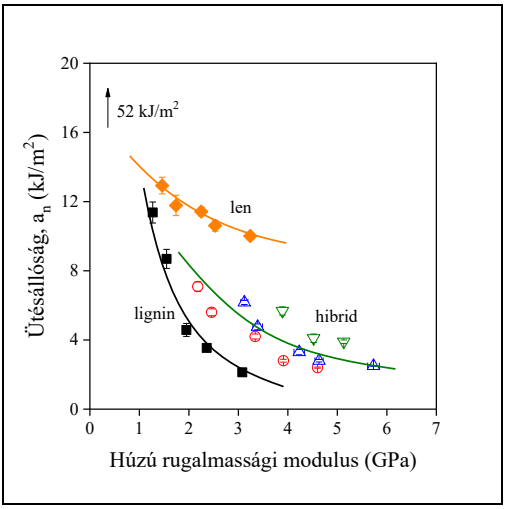


4. ábra *A PBAT/PLA arány hatása a keverékek húzó rugalmassági modulusára. Szimbólumok: (◆) PLA/PBAT; lignin tartalom a hibrid keverékekben: (○) 10, (△) 20, (▽) 30 v/v%. Az üres szimbólummal jelölt minták MAPLA-t is tartalmaztak.*

hozzáadása rontja a keverékek tulajdonságait, főként a deformálhatóságukat. A tulajdonságok várt javulása nem következett be. Ezek az eredmények azonban hozzájárulnak a lignin-alapú hibrid keverékek szerkezet–tulajdonság összefüggéseinek pontosabb megértéséhez, amely elősegítheti a többkomponensű polimer rendszerek tervezését.

4.4 PP/lignin/len hibrid kompozitok fejlesztése

A PP nagy mennyiségben felhasznált polimer, amelyet az utóbbi években egyre gyakran módosítanak természetes anyagokkal, például faliszttel, ligninnel vagy természetes rostokkal, például lennel és kenderrel. A természetes összetevők alkalmazása növeli a PP merevségét és méretstabilitását, de gyakran csökkenti az ütésállóságot. Az ilyen természetes anyagok használata csökkenti a fosszilis alapanyagok felhasználását, csökkenti a szénlábnyomot és a termék árat. A kívánt tulajdonságokat azonban sokszor egyetlen társítóanyag hozzáadásával nem lehet elérni. A közelmúltban egyre több kísérlet történt hibrid PP anyagok előállítására, amelyek két polimert és egy társító komponenst vagy PP mátrixot és két különböző szálat tartalmaznak. Munkánk célja olyan PP kompozit előállítása volt, amely a lehető legnagyobb mennyiségű természetes anyagot tartalmazza, miközben a tulajdonságok megfelelő kombinációját kínálja (**4. közlemény**). Hibrid kompozitokat készítettünk egy PP reaktorblendből (rPP), ligninből és lenből. A határfelületi kölcsönhatásokat funkcionalizált PP (MAPP) kapcsolóanyaggal javítottuk. A kompozitok feldolgozhatóságát a folyásindex (MFR) mérésével, míg mechanikai tulajdonságait húzási és törési vizsgálatokkal jellemeztük. Bemutattuk, hogy a lignin és a lenrost kombinálása kedvezően befolyásolja a mechanikai jellemzőket, a végtermék pedig jelentősen csökkentett szénlábnyommal és elfogadható árral



5. ábra *A merevség és az ütésállóság összefüggése két- és három komponensű PP rendszerekben, MAPP kapcsolóanyag alkalmazása mellett. A hibridizáció kedvező hatása. Szimbólumok:* (■) *lignin,* (◆) *len, hibrid kompozitok* (○) *10,* (△) *20, és* (▽) *30 v/v% len tartalommal.*

rendelkezhet. Bizonyítottuk, hogy a lenrost hozzáadása kompenzálja a lignin deformálhatóságra és különösen az ütésállóságra gyakorolt negatív hatását. Jelentős javulás érhető el továbbá a merevség és szilárdság terén is (**5. ábra**). A kívánt tulajdonságok eléréséhez azonban elengedhetetlen kapcsolóanyag alkalmazása, mivel a PP és a természetes adalékok közötti kölcsönhatás gyenge. Eredményeink alapján a kidolgozott kompozitok versenyképesek lehetnek a piacon kínált természetes szálerősítésű kompozitokkal szemben.

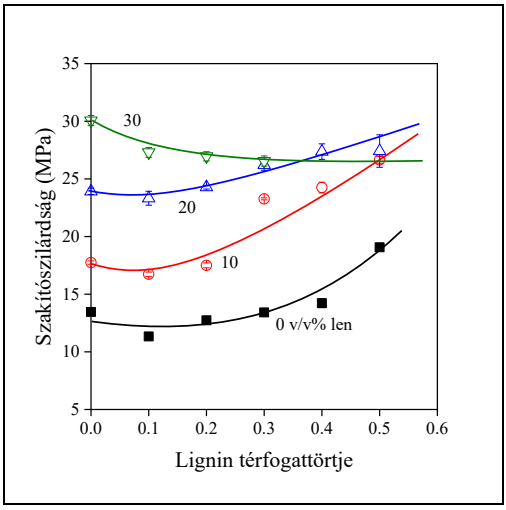
4.5 PP/lignin/len hibrid kompozitok tulajdonságainak modellezése

Számos irodalmi forrás számol be arról, hogy többkomponensű rendszerek létrehozásával kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező anyagok állíthatók elő. A hibrid anyagokkal kapcsolatos kísérleteikről beszámoló szerzők gyakran szinergizmus kialakulását állítják. Ez azt jelenti, hogy két vagy több komponens előnyös kombinációja olyan anyagokat eredményez, amelyek tulajdonságai meghaladják a komposensek egyedi vagy additív tulajdonságait. Ugyanakkor ezek a megállapítások majdnem kivétel nélkül csupán a kísérleti eredmények vizuális megfigyelésén alapulnak, és ritkán támaszkodnak kvantitatív elemzésre. A hibridizáció számos kérdést vet fel; ha ezeket nem kezeljük kellő körültekintéssel, akkor előfordulhat, hogy a várt tulajdonságbeli javulás nem valósul meg. Figyelembe véve a természetes anyagok iránti növekvő igényt, valamint az előbb említett bizonytalanságokat és ellentmondásokat, úgy döntöttünk, hogy kvantitatívan elemezzük az rPP/lignin/len hibrid kompozitokban fellépő esetleges szinergizmust, a lignin feltételezett fázisközvetítő hatását (**5. közlemény**). A korábban társítóanyagot tartalmazó rendszerekre kidolgozott modelleket kiterjesztettük a hibrid anyagokra is, hogy leírjuk a húzószilárdság és az ütésállóság összetételfüggését. A húzószilárdság összetételfüggése két társítóanyaggal rendelkező kompozit esetén a következőképpen fejezhető ki:

$$\sigma_T = \sigma_{Tm}\,\lambda^n \frac{1-(\varphi_1+\varphi_2)}{1+2.5\,(\varphi_1+\varphi_2)} \exp(B_1\,\varphi_1 + B_2\,\varphi_2 + B_{12}\,\varphi_1\,\varphi_2) \tag{4.2}$$

ahol σ_T a hibrid rendszer valódi szakítószilárdsága, σ_{Tm} a mátrix valódi szakítószilárdsága, λ a relatív megnyúlás, n az orientációs szilárdságnövekedésre jellemző mennyiség, φ_1 és φ_2 a társítóanyagok térfogattörtje, B_1 és B_2 pedig a társítóanyagok teherhordó képességét fejezik ki, míg B_{12} a kölcsönhatásokat veszi figyelembe, mint amilyen például a beágyazódás, a preferált adszorpció vagy a kapcsolás. A mért adatok és a modell előrejelzései

közötti egyezés kiváló volt. A len hozzáadása az rPP/lignin keverékek esetén előnyösnek bizonyult, mivel a len nagyobb mértékben erősíti a polimert, mint a lignin (**6. ábra**), továbbá javítja az ütésállóságot is. Megmutattuk, hogy a két társítóanyag hatása egymástól függetlenül, additív módon érvényesül; szinergizmust nem észleltünk. A kiterjesztett modellek lehetővé teszik a szinergetikus vagy antagonisztikus hatások azonosítását és ellenőrzését, és sikerrel alkalmaztuk őket más irodalomban közölt adatokon is. Összességében bizonyítottuk, hogy a hibrid anyagok egyedi komponenseinek hatása csak kvantitatív elemzés és modellezés segítségével értékelhető megbízható módon.



6. ábra *A szakítószilárdság függése a lignin és a len tartalomtól rPP/MAPP/lignin/len hibrid kompozitokban. Szimbólumok:* (■) *0,* (○) *10,* (△) *20 és* (▽) *30 v/v% len.*

5. Alkalmazási lehetőségek

Az eredményeinkből levont konklúziók elősegítik a fenntartható, olyan lignin alapú polimer keverékek és hibrid rendszerek fejlesztését, amelyek tetszés szerint beállítható tulajdonságokkal rendelkeznek. A kölcsönhatások és az összetétel szisztematikus szabályozásával olyan anyagokat lehet előállítani, amelyek nagy merevséggel, megfelelő szilárdsággal és csökkentett szénlábnyommal bírnak. Ezek a jellemzők különösen fontosak szerkezeti anyagként történő alkalmazásukban, például az autóiparban, építőiparban, csomagolástechnikában és egyéb fogyasztói termékekben. Kvantitatív modellezésünk és empirikus egyenleteink megbízható alapot nyújtanak a szerkezet és tulajdonságok kapcsolatának előrejelzéséhez, lehetővé téve optimális anyagösszetételek tervezését már konkrét alkalmazási célokra.

6. Új tudományos eredmények

1. Bemutattuk, hogy az EVOH kopolimerek heterogén keverékeket képeznek ligninnel. Bizonyítottuk, hogy a keverékekben a diszpergált lignin részecskék méretét inkább termodinamikai mintsem kinetikai tényezők befolyásolják. A termodinamikai paraméterek szabályozása így kulcsfontosságú a lignin alapú keverékek tulajdonságainak javítása érdekében. Kidolgoztunk egy egyszerű, félempirikus modellt, amely által első alkalommal írtuk le a részecskék koaleszcenciáját EVOH/lignin keverékekben, és bizonyítottuk, hogy ez a jelenség elsősorban a keverék összetételétől és a komponensek kölcsönhatásától függ (a tézis **3. fejezete**, **1. közlemény**).

2. Egyedülálló kísérleti, modellezési és szimulációs módszerek kombinációjával igazoltuk, hogy bár az ionomer/lignin keverékekben erős ionos kölcsönhatások alakulnak ki mind a fázisokon belül, mind pedig a fázishatáron, a keverék tulajdonságainak meghatározásában a hidrogén-hidas kölcsönhatások szerepe meghatározóbb, mint az ionos kölcsönhatásoké (a tézis **4. fejezete**, **2. közlemény**).

3. PLA/lignin/PBAT keverékek szisztematikus vizsgálata alapján rámutattunk, hogy a komponensek közötti kölcsönhatások gyengék. A gyenge kölcsönhatások rossz elegyíthetőséghez és heterogén szerkezet kialakulásához vezetnek. Termodinamikai okok miatt a lignin főként a PBAT fázisban helyezkedik el, ezért a keverék tulajdonságaira csak korlátozott mértékben hat. A vizsgált hibrid rendszerek tulajdonságait elsősorban a PBAT és a PLA relatív aránya határozza meg (a tézis **5. fejezete**, **3. közlemény**).

4. Kivételesen nagy természetes társítóanyag tartalommal rendelkező PP/len/lignin hibrid kompozitokat állítottunk elő, és szisztematikus vizsgálataink által igazoltuk, hogy a len alkalmazása ellensúlyozza a lignin deformálhatóságra és ütésállóságra gyakorolt kedvezőtlen hatását. Len hozzáadásával jelentősen javítható a merevség és a szakítószilárdság is (a tézis **6. fejezete**, **4. közlemény**).

5. Bebizonyítottuk, hogy a hibridizáció előnyös is lehet, hiszen a lignin és len együttes alkalmazása PP kompozitokban kedvező tulajdonságokkal és jelentősen csökkentett szénlábnyommal rendelkező anyagokat eredményez, elfogadható ár mellett. A

kifejlesztett kompozitok sikeresen versenyezhetnek a piacon kapható természetes szálerősítésű anyagokkal is (a tézis **6. fejezete**, **4. közlemény**).

6. Ellentétben az irodalomban gyakran előforduló, kísérleti eredmények csupán vizuális megfigyelésén alapuló szinergizmusra vonatkozó állításokkal, polipropilén kompozitokban részletes, számszerű elemzést végeztünk a lignin és a len együttes hatásáról az általunk továbbfejlesztett modellek segítségével. Bizonyítottuk, hogy a két társótóanyag hatása független egymástól, csak additivitás figyelhető meg. A kétkomponensű anyagokra kidolgozott modelleket elsőként terjesztettük ki legalább három komponensből álló hibrid rendszerekre, és sikerrel alkalmaztuk ezeket a szinergizmus vagy antagonizmus azonosítására és igazolására más hibrid kompozitokban is. Irodalomból származó eredmények elemzése alapján megállapítottuk, hogy a szinergizmusra vonatkozó állítások többsége téves, és az egyes komponensek hatása a várakozásokkal ellentétben inkább antagonisztikus (a tézis **7. fejezete**, **5. közlemény**).

7. Publikációk

6.1 A dolgozat alapját képező közlemények

1. Pregi, E., Kun, D., Vu, V., Pukánszky, B., Structure Evolution in Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol)/Lignin Blends: Effect of Interactions and Composition, *Eur. Polym. J.,* 111*,* **2019**, 74–81, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.11.040 (IF: 3.862, IC: 4)
2. Pregi, E., Blasius, J., Kun, D., Hollóczki, O., Pukánszky, B., Effect of Competitive Interactions on the Structure and Properties of Blends Prepared from an Industrial Lignosulfonate Polymer, *Int. J. Biol. Macromol.*, 254, **2024**, 127694., DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127694 (IF: 7.7, IC: 1)
3. Pregi, E., Romsics, I., Várdai, R., Pukánszky, B., Interactions, Structure and Properties of PLA/Lignin/PBAT Hybrid Blends, *Polymers (Basel)*, 15, **2023**, 3237, DOI: 10.3390/polym15153237 (IF: 4.7, IC: 15)
4. Pregi, E., Faludi, G., Kun, D., Móczó, J., Pukánszky, B., Three-Component Polypropylene/Lignin/Flax Composites with High Natural Additive Content for Structural Applications, *Ind. Crops Prod.*, 182, **2022**, 114890, DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114890 (IF: 5.9, IC: 15)
5. Pregi, E., Kun, D., Faludi, G., Móczó, J., Pukánszky, B., Modeling the Mechanical Properties of Polypropylene/Lignin/Flax Hybrid Composites, *Mater. Des.*, 220, **2022**, 110833, DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110833 (IF: 8.4, IC: 12)

6.2 A dolgozathoz kapcsolódó közlemény

1. Pregi, E., Kun, D., Wacha, A., Pukánszky, B., The Role of Ionic Clusters in the Determination of the Properties of Partially Neutralized Ethylene-Acrylic Acid

Ionomers, *Eur. Polym. J.,* 142*,* **2021**, 110110, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110110 (IF: 5.546, IC: 19)

6.3 A dolgozathoz nem kapcsolódó közlemények

1. Tátraaljai, D., Tang, Y., Pregi, E., Vági, E., Pukánszky, B., Pomegranate Extract for the Processing Stabilization of Polyethylene, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2021**, 1–10, DOI: 10.1002/vnl.21874 (IF: 2.229, IC: 6)
2. Horváth, F., Bodrogi, D., Hilt, B., Pregi, E., Menyhárd, A., Organogelators with Dual β- and α-Nucleating Ability in Isotactic Polypropylene, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 147, **2022**, 9451–9468, DOI: 10.1007/s10973-022-11203-z (IF: 4.4, IC: 8)
3. Tátraaljai, D., Tang, Y., Pregi, E., Vági, E., Horváth, V., Pukánszky, B., Stabilization of PE with Pomegranate Extract: Contradictions and Possible Mechanisms, *Antioxidants*, 11, **2022**, 418, DOI: 10.3390/antiox11020418 (IF: 6.6, IC: 2)
4. Takács, K., Tátraaljai, D., Pregi, E., Huszthy, P., Pukánszky, B., Synthesis and Evaluation of a Novel Natural-Based Phosphine Antioxidant for the Thermal Stabilization of Polyethylene, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 147, **2022**, 12513–12522, DOI: 10.1007/s10973-022-11421-5 (IF: 4.4, IC: 5)
5. Takács, K., Pregi, E., Vági, E., Renkecz, T., Tátraaljai, D., Pukánszky, B., Processing Stabilization of Polyethylene with Grape Peel Extract: Effect of Extraction Technology and Composition, *Molecules*, 28, **2023**, 1011, DOI: 10.3390/molecules28031011 (IF: 4.2, IC: 6)
6. Ferdinánd, M., Jerabek, M., Várdai, R., Pregi, E., Lummerstorfer, T., Gahleitner, M., Faludi, G., Móczó, J., Pukánszky, B., Factors and Processes Determining the Impact Resistance of PP Impact Copolymers with Multi-Phase Structure, *Express Polym. Lett.*, 18, **2024**, 406–419, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2024.30 (IF: 2.7, IC: 0)
7. Takács, K., Slezák, E., Pregi, E., Plachi, D., Vági, E., Tátraaljai, D., Pukánszky, B., Stabilization of Polyethylene with Grape Pomace Extract: Effect of Natural Oil Content, *Polym. Degrad. Stab.*, 221, **2024**, 110678, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110678 (IF: 6.3, IC: 4)
8. Várdai, R., Romsics, I., Pregi, E., Faludi, G., Móczó, J., Pukánszky, B., Engineering Material from Flexible Food Packaging Waste: Property Profile and Feasibility, *Polym. Compos.*, 45, **2024**, 16796–16805, DOI: 10.1002/pc.28931 (IF: 4.8, IC: 3)
9. Romsics, I., Várdai, R., Pregi, E., Faludi, G., Hegyesi, N., Móczó, J., Pukánszky, B., Fiber Reinforced Structural Material from the Waste of a Multilayer Food Packaging Film: Interactions, Structure, Properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 193, **2025**, 108821, DOI: 10.1016/j.compositesa.2025.108821 (IF: 8.9, IC: 1)

6.4 Konferencia előadások

1. Pregi, E., Horváth, E., Faludi, G., Pukánszky, B., Development of hybrid PP composites containing lignin and flax, 4th International Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2018. szeptember 2–6., Balatonfüred, Magyarország
2. Pregi, E., Faludi, G., Pukánszky, B., Lignint és lent tartalmazó hibrid polipropilén kompozitok fejlesztése, Fiatal Diplomások Fóruma, 2018. december 4., Budapest, Magyarország
3. Pregi, E., Faludi, G., Pukánszky, B., Lignin és lent tartalmazó hibrid polipropilén

kompozitok fejlesztése, XXXIV. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Kémiai és Vegyipari szekció, 2019. március 21–22., Budapest, Magyarország

4. Pregi, E., Faludi, G., Pukánszky, B., Development of hybrid PP composites containing lignin and flax, 8th Bratislava Young Polymer Scientist Conference, 2019. március 25–28., Oščadnica, Szlovákia
5. Pregi, E., Faludi, G., Pukánszky, B., Lignint és lent tartalmazó hibrid polipropilén kompozitok fejlesztése, MTA TTK AKI Polimerfizikai Olsztályának Szemináriuma, 2019. április 9., 2019, Budapest, Magyarország
6. Pregi, E., Faludi, G., Pukánszky, B., Effect of fiber content on the properties of hybrid PP composites containing lignin and flax, 1st Olah George Conference, 2019. szptember 23., Budapest, Magyarország
7. Pregi, E., Kovács, N., Faludi, G., Pukánszky, B., Structure and properties of multicomponent films based on lignin, The 10th Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials, 2019. október 9–11., Riga, Lettország
8. Pregi, E., Gottscháll, R, Pukánszky, B., A lignin típusának hatása a polimer/lignin keverékek szerkezetére és tulajdonságaira, XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2019. október 24–26., 2019, Kolozsvár, Románia
9. Tátraaljai, D., Pregi, E., Vági, E, Renkecz, T., Székely, E., Pukánszky, B., Processing stabilization of polyethylene with natural extracts from grape pomace, 1st Greenering International Conference, 2021. február 15–16., Costa da Caparica, Portugália (online)
10. Vági, E, Szentirmai, A., Khasawneh, B., Amanor, R., Molnár, M., Tátraaljai, D., Pregi, E., Pukánszky, B., Székely, E., A biorefinery concept for valorisation of pomegranate peel and seed using green technologies, 29th European Biomass Conference & Exhibition, 2021. április 26–29., Marseille, Franciaország (online)
11. Kanyar, B., Pregi, E., Várdai, R., Bartos, A., Faludi, G., Pukánszky, B., Kinetic study of polyurethane formation using cycloaliphatic isocyanate, 33rd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, 2022. június 5–8., Milánó, Olaszország
12. Pregi, E., Romsics, I., Kanyar, B., Várdai, R., Faludi, G., Pukánszky, B., Structure-property correlations in three-component PLA/PBAT/lignin blends, 33rd International Symposium on Polymer Analysis and Characterization, 2022. június 5–8., Milánó, Olaszország
13. Pregi, E., Romsics, I., Ferdinánd, M. L., Imre, B., Pukánszky, B., Structure and properties of three component PLA/PBAT/lignin blends, 19th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries, 2023. május 31–június 2., Riga, Lettország
14. Ferdinánd, M. L., Pregi, E., Imre, B., Pukánszky, B., Poly(lactic acid) reinforced with synthetic polymer fibers: Interactions, structure and properties, 19th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries, 2023. május 31–június 2., Riga, Lettország
15. Pregi, E., Bartos, A., Várdai, R., Bolgár, J., Pukánszky, B., Effect of fibre attrition and interfacial adhesion on the properties of natural fiber-reinforced polypropylene composites, 3rd International Conference on Materials and Nanomaterials, 2024. július 29–31., Lisszabon, Portugália

16. Várdai, R., Romsics, I., Schäffer, Á., Ferdinánd, M. L., Faludi, G., Pregi, E., Bartos, A., Móczó, J., Pukánszky, B., Structure and Property Correlations in Natural Fiber Reinforced Composites, 3rd International Conference on Materials and Nanomaterials, 2024. július 29–31., Lisszabon, Portugália
17. Pregi, E., Budai, J. E., Bridge H. E., Tofani, G., Imre, B., Pukánszky, B., Synthesis and properties of lignin-based polyurethane elastomers: The effect of lignin type, 5th Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2024. szeptember 1–5., Esztergom, Magyarország
18. Várdai, R., Romsics, I., Schäffer, Á., Ferdinánd, M. L., Faludi, G., Pregi, E., Bartos, A., Móczó, J., Pukánszky, B., Structure and property correlations in natural fiber reinforced composites, 5th Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2024. szeptember 1–5., Esztergom, Magyarország
19. Fehér, A., Zarbali, A., Pregi, E., Imre, B., BOOST4BIOEAST – Enhancing national bioeconomy through BIOEAST HUBs, 5th Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2024. szeptember 1–5., Esztergom, Magyarország
20. Modrovics, J., Kota, I., Cserta, L., Rácz, L. R., Várdai. R., Romsics, I., Pregi, E., Faludi, G., Development of outdoor fitness park elements using advanced composite materials and functional coatings (2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00205), 5th Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2024. szeptember 1–5., Esztergom, Magyarország
21. Budai, J. E., Pregi, E., Imre, B., ROBUST – Valorisation of recycled polyurethane foam components, 5th Conference on Bio-based Polymers and Composites, 2024. szeptember 1–5., Esztergom, Magyarország
22. Budai, J. E., György Pregi, E., Imre, B., Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Glycolysis: Toward a More Sustainable Polyol Recovery, 3rd Conference on Green Chemistry and Sustainable Coatings, 2025. június 16–18., 2025, Pisa, Olaszország