



**BIOLÓGIAILAG LEBOMLÓ MŰANYAGOK  
TULAJDONSÁGJAVÍTÁSA**

**DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS**

DOI:10.18136/PE.2025.972

*KÉSZÍTETTE:*

**NAGY BIANKA**  
OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

*TÉMAVEZETŐK:*

**DR. HABIL. MISKOLCZI NORBERT**  
EGYETEMI DOCENS

**DR. ELLER ZOLTÁN**  
OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

PANNON EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI  
ISKOLA  
VESZPRÉM

2025

## BIOLÓGIAILAG LEBOMLÓ MŰANYAGOK TULAJDONSÁGJAVÍTÁSA

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem  
Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Bio-, környezet- és vegyésszmérnöki tudományok tudományágban

Írta: Nagy Bianka

Témavezetők: Dr Habil. Miskolczi Norbert  
Dr. Eller Zoltán

Elfogadásra javaslom: igen / nem.

.....  
témavezető

Elfogadásra javaslom: igen / nem.

.....  
témavezető

Az értekezés bírálatra bocsátható.

.....  
TDHT elnök

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján ..... %-ot ért el.

A bíráló Bizottság tagjai:

elnök:.....

bírálók:.....

tagok:.....

Veszprém,

.....  
Bíráló Bizottság elnök

A doktori (PhD) oklevél minősítése:.....

Veszprém,

.....  
EDHT elnök

## Tartalomjegyzék

KIVONAT.....	I
ABSTRACT.....	II
AUSZUG.....	III
JELÖLÉSJEGYZÉK.....	IV
BEVEZETÉS.....	1
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	2
1.1 Biopolimerekben rejlő lehetőségek.....	2
1.1.1 Európai Unió törekvései a műanyag szennyezés megelőzésére.....	2
1.1.2 Biopolimerek definiálása és csoportosítása.....	6
1.1.3 Biopolimerek felhasználása és piaca.....	8
1.1.4 Biopolimerek kihívásai.....	11
1.1.5 Biopolimerek életciklusa.....	12
1.1.6 Természetes forrású anyagokkal előnyösen módosított biolebmlő polimer rendszerek.....	14
1.1.7 Keményítővel módosított biológiailag lebmlő polimer.....	20
1.2 Komponensek közötti összeférhetőség, elegyedési tulajdonságok.....	26
1.2.1 Termodinamikai elegyedés és összeférhetőség.....	26
1.2.2 Kompatibilizálás.....	28
1.3 Összeférhetőséget javító kompatibilizáló ágensek PLA/keményítő keverékekhez.....	30
1.3.1 Nem növényolaj alapú adalékok.....	31
1.3.2 Növényolaj alapú adalékok.....	33
1.3.3 Növényolaj alapú adalékok szintetizálása maleinsavanhidriddel.....	34
1.4 Szakirodalomból levont következtetésem.....	43
2. KÍSÉRLETI MUNKA.....	48
2.1 Alapanyagok.....	49
2.2 Adalékszintézis gyakorlata, mesterkeverék és PLA/kukoricakeményítő próbatetek előállítása, minősítő vizsgálatok.....	49
2.2.1 Adalékszintézis gyakorlata.....	49
2.2.2 Mesterkeverékek és PLA/kukoricakeményítő próbatetek előállítási módszerei.....	52
2.2.3 Vizsgálati és kiértékelési módszerek az adalék- és annak hatásvizsgálata során.....	53
2.3 Adalékszintézis eredményei, adalékhatás vizsgálat a mesterkeverékek tulajdonságain keresztül.....	56
2.3.1 Előkészítő vizsgálatok: adalékszintézis egy meghatározott hőmérsékleten.....	56
2.3.2 Adalékszintézis paramétereinek optimalizálása.....	60
2.3.2.1 Köztermékek és végtermékek minősítése.....	61
2.3.3 Adalék szelekció.....	67
2.3.4 Adalékok PLA mátrixba történő beépítésének alkalmazhatósága és a mesterkeverékek minősítése.....	68
2.3.4.1 Ricinusolaj alapú mesterkeverékek minősítése.....	69

2.4	Próbatest készítés, a kukoricakeményítő tartalom és a szintetizált adalékok hatásainak vizsgálata .....	71
2.4.1	PLA és kukoricakeményítő között kialakuló korlátozott elegyedés hatása.....	71
2.4.2	Adalékolt PLA/keményítő blendék mechanikai-, folyási- és morfológiai jellemzői .....	77
2.4.2.1	140 °C hőmérsékleten szintetizált adalékok PLA/kukoricakeményítő blendekre gyakorolt hatása .....	77
2.4.2.2	Ricinusolaj alapú adalék hatásvizsgálata.....	87
2.5	ÖSSZEFOGLALÁS .....	117
	MELLÉKLETEK .....	123
	IRODALOMJEGYZÉK.....	158

# BIOLÓGIAILAG LEBOMLÓ MŰANYAGOK TULAJDONSÁGJAVÍTÁSA

NAGY BIANKA

MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Pannon Egyetem

## KIVONAT

Napjainkban elengedhetlenné vált környezetünk védelme, amelynek egyik alapfeltétele a felgyülemelő műanyag hulladékok mennyiségének csökkentése, amely a fenntarthatósági célok között szerepel. Két út vezethet a műanyag hulladékok csökkentéséhez, vagy a keletkező hulladékok újrahasznosítása (kémiai, vagy termikus, illetve regranulálás mechanikai újrahasznosítással), vagy keletkezésük megelőzése, melyhez kiváló alternatívát nyújtanak a biológiailag lebomló műanyagok.

A megismert tények az irányba motiváltak, hogy olyan megújuló/megújítható forrásból származó, biológiailag lebomló polimer kompozitot alkossak, melynek reológiai tulajdonságai a műanyagfeldolgozó iparban használatos eszközök nyírósebesség tartományainak megfelel, illetve teljesíti a tömegműanyagokkal szemben támasztott műszaki követelményeket.

PhD dolgozatom kiemelt kutatási és vizsgálati része politejsavból és kukoricakeményítóből műszakilag versenyképes kompozitok előállítására oly módon, hogy a két komponens között fellépő korlátozott elegyedés kiterjeszhető legyen úgy, hogy az alap polimerek megőrizték biobonthatóságukat.

Tanulmányoztam a kukoricakeményítő politejsavra gyakorolt hatását és meghatároztam a kompozitok optimális keményítő koncentrációját 10-50% keményítő tartalom között. A határfelületi adhézió növeléséhez különböző funkció csoporttal rendelkező, szerkezetükben eltérő (a zsírsavláncok telítettségükben is) növényolaj alapú ágenseket szintetizáltam és mesterkeverék formában használtam fel. Tanulmányoztam az adalékszintézis során lejátszódó reakciókat és meghatároztam az optimális reakciókörülményeket, valamint megfigyeltem és rávilágítottam arra, hogy szerves oldószer nélkül előállítható olyan ricinusolaj alapú adalék, melynek hatásaként szinergia alakul ki a PLA és a kukoricakeményítő kompozitokban. Ezt mind reológiai- és mechanikai-, mind ipari kompozitban történő biobonthatósági vizsgálatokkal bizonyítottam.

**Kulcsszavak:** biológiai lebonthatóság, kukoricakeményítő, politejsav, lágyító ágens, polimer elegyedés

# IMPROVING THE PROPERTIES OF BIODEGRADABLE PLASTICS

BIANKA NAGY

MOL Department of Hydrocarbon and Coal Processing  
University of Pannonia

## ABSTRACT

Nowadays, it has become essential to protect our environment, one of the basic conditions of which is to reduce the amount of accumulated plastic waste, which is among the sustainability goals. There are two ways to reduce plastic waste, either the recycling of the generated waste (chemically or thermally, or regranulation with mechanical recycling), or the prevention of their creation, for which biodegradable plastics provide an excellent alternative.

The potential inherent in the latter option prompted me to create a biodegradable polymer composite from a renewable source, whose rheological properties correspond to the shear rate ranges of equipment used in the plastic process technology, and fulfill the technical requirements for commodity plastics. The central element of my PhD thesis is the production of technically competitive composites from polylactic acid and corn starch in such a way that the limited miscibility that occurs between the two components can be improved so that the basic polymers retain their biodegradability.

I studied the effect of starch on polylactic acid and determined the optimal starch concentration of the composites between 10-50% starch content. To increase the interfacial adhesion, vegetable oil-based agents with different functional groups and differing in their unsaturation were synthesized and used in the form of a masterbatch. Among other things, I studied the process of additive synthesis and determined the optimal reaction conditions, as well as highlighted that castor oil-based additives can be produced without organic solvents, which demonstrate the synergistic effect of PLA and corn starch as a composite. I proved this with both rheological and mechanical tests as well as biodegradability tests in industrial compost.

**Keywords:** biodegradability, corn starch, polylactic acid, plasticizing agent, polymer miscibility

# VERBESSERUNG DER EIGENSCHAFTEN VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN KUNSTSTOFFEN

BIANKA NAGY

MOL Lehrstuhl für Mineralöl und Kohleverarbeitung  
Pannonische Universität

## AUSZUG

Heutzutage ist Umweltschutz unerlässlich. Eine der Grundvoraussetzungen dafür ist die Reduzierung der Menge von anfallenden Kunststoffabfällen, die zu den Nachhaltigkeitszielen gehört. Die Reduzierung von Kunststoffabfällen kann man auf zweierlei Weise erreichen: entweder durch das Recycling von Abfällen (chemisch, thermisch beziehungsweise mechanisch durch Regranulierung) oder durch die Vermeidung von Abfällen, wozu biologisch abbaubare Kunststoffe eine hervorragende Alternative bieten.

Ausgehend von den Potentialen der letztgenannten Option war das Ziel der vorliegenden Doktorarbeit, ein aus erneuerbaren Quellen stammendes, biologisch abbaubares Polymerkomposit zu schaffen, dessen rheologische Eigenschaften dem Schergeschwindigkeitsbereich der in der kunststoffverarbeitenden Industrie verwendeten Geräte erfüllen, sowie die den technischen Anforderungen an serienmäßig hergestellte Kunststoffe entsprechen. Im Mittelpunkt der vorliegenden Doktorarbeit steht die Herstellung von technisch konkurrenzfähigen Verbundwerkstoffen aus Polylactiden und Maisstärke, um die eingeschränkte Mischbarkeit der beiden Verbundwerkstoffe zu erweitern, während die biologische Abbaubarkeit der Basispolymere erhalten bleibt.

Es wurde die Wirkung von Stärke auf Polylactide studiert und die optimale Stärkekonzentration für Verbundwerkstoffe, d. h. ein Stärkegehalt zwischen 10 und 50 % ermittelt. Zur Erhöhung der Grenzflächenadhäsion wurden Agenzien auf Pflanzenölbasis aus verschiedenen Funktionsgruppen und unterschiedlicher Unsättigung synthetisiert, und diese Mischung wurde als Master-Batch verwendet. Unter anderem wurde der Vorgang der Zusatzstoffsynthese beobachtet, und die optimale Reaktionsumgebung festgestellt. Außerdem wurde verdeutlicht, dass man einen Zusatzstoff auf Rizinusölbasis ohne organisches Lösungsmittel herstellen kann, wobei die synergistische Wirkung von PLA und Maisstärke als Verbundwerkstoff demonstriert wird. Dies wurde sowohl durch rheologische und mechanische Tests als auch durch Prüfungen zur biologischen Abbaubarkeit im industriellen Kompost nachgewiesen.

**Schlüsselwörter:** biologische Abbaubarkeit, Maisstärke, Polylactide, weichmachende Agenzien, Polymermischung

## JELÖLÉSJEYZÉK

RÖVIDÍTÉS	ANGOL	MAGYAR
AA	acrylic acid	akrilsav
ABS	acrylonitrile butadiene styrene	akrilnitril-butadién-sztirol
ATR	attenuated total reflection	csillapított teljes reflekcó
BIOPC	bio-polycarbonate	biopolikarbonát
BIOPE	bio-polyethylene	biopoliétilén
BPI	Biodegradable Products Institute	-
C	Charpy impact strength	Charpy-féle ütőszilárdság
CEAP	circular economy action plan	körforgásos gazdaságra vonatkozó cselekvési terv
CEN	European Committee for Standardization (Comité Européen de Normalisation)	Európai Szabványügyi Bizottság
CFF	chicken feather fiber	csirketoll-szál
CO-120	-	ricinusolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 120 °C hőmérsékleten
CO-120-X	-	ricinusolaj alapú adalék xilol jelenlétében szintetizálva 120 °C hőmérsékleten
CO-140	-	ricinusolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 140 °C hőmérsékleten
CO-140-MB	-	xilol nélkül 140 °C hőmérsékleten szintetizált ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó mesterkeverék
CO-140-X	-	ricinusolaj alapú adalék xilol jelenlétében szintetizálva 140 °C hőmérsékleten
CO-140-X-MB	-	xilol jelenlétében 140 °C hőmérsékleten szintetizált ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó mesterkeverék
CO-160	-	ricinusolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 160 °C hőmérsékleten
CO-180	-	ricinusolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 180 °C hőmérsékleten
CO-200	-	ricinusolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 200 °C hőmérsékleten
CO <sub>2</sub>	carbon dioxide	szén-dioxid
CO-MA-MB	-	ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó mesterkeverék
COVID-19	coronavirus disease 2019	koronavírus-betegség 2019
CT	computed tomography	komputertomográf
DSC	differential scanning calorimetry	differenciális pásztázó kalorimetria
DTBP	di-tert-butyl-ether	di-terc-butil-éter
EB	-	Európai Bizottság
EGD	European Green Deal	Európai Zöld Megállapodás
EJO	epoxidized jatrophia oil	epoxidált jatrophaolaj
ENSZ	-	Egyesült Nemzetek Szervezete
ESO	epoxidized sesame oil	epoxidált szezámolaj
EU	European Union	Európai Unió

RÖVIDÍTÉS	ANGOL	MAGYAR
<b>EUBP</b>	European Bioplastics	-
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
<b><math>\Delta G_M</math></b>	Gibbs free energy	Gibbs szabadenergia
<b>GPC</b>	gel chromatography	gélkromatográfia
<b>GWP</b>	Global Warming Potential	Globális Felmelegedési Potenciál
<b>H</b>	enthalpy	entalpia
<b><math>\Delta H_{CC}</math></b>	enthalpy associated with cold crystallization temperature	hidegkristályosodási hőmérséklethez tartozó entalpia
<b><math>\Delta H_M</math></b>	enthalpy change	entalpiaváltozás
<b><math>\Delta H_M^0</math></b>	fusion enthalpy of virgin PLA	virgin PLA fúziós entalpiája
<b><math>H_2SO_4</math></b>	sulfuric acid	kénsav
<b>HAM</b>	-	hajlítómodulusz
<b>HCL</b>	hydrogen chloride	hidrogén-klorid
<b>HDPE</b>	high-density polyethylene	nagysűrűségű polietilén
<b>HF</b>	hydrogen fluoride	hidrogén-fluorid
<b>HI</b>	hydrogen iodide	hidrogén-jodid
<b>HSZ</b>	-	húzószilárdság
<b>ICT</b>	information and communication technology	információs és kommunikációs technológia
<b>ISO</b>	International Organization for Standardization	Nemzetközi Szabványügyi Szervezet
<b>KBR</b>	-	kálium-bromid
<b>KG CFC-11 EQ</b>	trichlorofluoromethane equivalents	triklór-fluor-metán ekvivalens
<b>KG CO<sub>2</sub> EQ</b>	carbon dioxide equivalents	szén-dioxid ekvivalens
<b>KG C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> EQ</b>	ethylene equivalents	etilén ekvivalens
<b>KG PO<sub>4</sub> EQ</b>	phosphate equivalent	foszfát ekvivalens
<b>KG SB EQ</b>	antimony equivalent	antimon ekvivalens
<b>KG SO<sub>2</sub> EQ</b>	sulfur dioxide equivalents	kén-dioxid ekvivalens
<b>KG 1,4-DB EQ</b>	1,4-dichlorobenzene equivalent	1,4-diklór-benzol ekvivalens
<b>LCA</b>	Life Cycle Assessment	életciklus elemzés
<b>LDPE</b>	low-density polyethylene	kissűrűségű polietilén
<b>M</b>	-	húzómodulusz
<b>MDI</b>	methylene diphenyl diisocyanate	metilén-difenil-diizocianát
<b>MFI</b>	melt flow index	folyásindex
<b>MJ</b>	megajoule	-
<b><math>M_N</math></b>	-	számátlagos molekulatömeg
<b>MSA</b>	-	maleinsavanhidrid

RÖVIDÍTÉS	ANGOL	MAGYAR
<b>M<sub>w</sub></b>	-	tömegátlagos molekulatömeg
<b>NO<sub>x</sub></b>	nitrogene oxides	nitrogén oxidok
<b>NH<sub>3</sub></b>	ammonia	ammónia
<b>ODP</b>	ozone depletion potential	ózonréteg kimerülési potenciál
<b>OH</b>	hydroxyl group	hidroxil csoport
<b>PA</b>	polyamide	poliamid
<b>PBAT</b>	polybutylene adipate terephthalate	poli(butilén-adipát-tereftalát)
<b>PBS</b>	polybutylene succinate	poli(butilén-szukcinát)
<b>PBT</b>	polybutylene terephthalate	polibutilén-tereftalát
<b>PC</b>	polycarbonate	polikarbonát
<b>PCL</b>	polycaprolactone	polikaprolakton
<b>PDLLA</b>	poly(DL-lactide)	poli-D,L-tejsav
<b>PE</b>	polyethylene	polietilén
<b>PEI</b>	polyetherimide	poliéterimid
<b>PET</b>	polyethylene terephthalate	poli(etilén-tereftalát)
<b>PHA</b>	polyhydroxyalkanoates	polihidroxi-alkanoátok
<b>PHB</b>	polyhydroxybutyrate	polihidroxi-butilát
<b>PIB</b>	polyisobutylene	poliizobutilén
<b>PID</b>	proportional integral derivative	-
<b>PLA</b>	polylactic acid	politejsav
<b>PLA-G-AA</b>	acrylic acid grafted polylactic acid	akrilsavval ojtott politejsav
<b>PLA-G-MA</b>	maleic anhydride grafted polylactic acid	maleinsavanhidriddel ojtott politejsav
<b>PLA-G-VTMS</b>	vinyltrimethoxysilane grafted polylactic acid	vinil-trimetoxi-szilánnal ojtott politejsav
<b>PLC</b>	public limited company	nyilvánosan működő részvénytársaság
<b>PO</b>	polyolefin	poliolefin
<b>PP</b>	polypropylene	polipropilén
<b>PS</b>	polystyrene	polisztirol
<b>PTT</b>	polytrimethylene terephthalate	politrimetilén-tereftalát
<b>RO-120</b>	-	repceolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 120 °C hőmérsékleten
<b>RO-120-X</b>	-	repceolaj alapú adalék xilol jelenlétében szintetizálva 120 °C hőmérsékleten
<b>RO-140</b>	-	repceolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 140 °C hőmérsékleten
<b>RO-140-X</b>	-	repceolaj alapú adalék xilol jelenlétében szintetizálva 140 °C hőmérsékleten
<b>RO-160</b>	-	repceolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 160 °C hőmérsékleten
<b>RO-180</b>	-	repceolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 180 °C hőmérsékleten

RÖVIDÍTÉS	ANGOL	MAGYAR
RO-200	-	repceolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 200 °C hőmérsékleten
RO-MA-MB	-	repceolaj alapú adalékot tartalmazó mesterkeverék
ROP	ring-opening polymerization	gyűrűnyitó polimerizáció
S	entropy	entrópia
$\Delta S_M$	entropy change	entrópiaváltozás
SEM	scanning electron microscope	pásztázó elektronmikroszkóp
SO-120	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 120 °C hőmérsékleten
SO-120-X	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol jelenlétében szintetizálva 120 °C hőmérsékleten
SO-140	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 140 °C hőmérsékleten
SO-140-X	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol jelenlétében szintetizálva 140 °C hőmérsékleten
SO-160	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 160 °C hőmérsékleten
SO-180	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 180 °C hőmérsékleten
SO-200	-	napraforgóolaj alapú adalék xilol nélkül szintetizálva 200 °C hőmérsékleten
SO <sub>2</sub>	sulfur dioxide	kén-dioxid
SO-MA-MB	-	napraforgóolaj alapú adalékot tartalmazó mesterkeverék
SZNY	-	szakadási nyúlás
T	temperature	hőmérséklet
T <sub>CC</sub>	cold crystallization temperature	hidegkristályosodási hőmérséklet
T <sub>K</sub>		kezdeti hőmérséklet
T <sub>MAX</sub>		maximális hőmérséklet
T <sub>V</sub>		vég hőmérséklet
T <sub>G</sub>	glass transition temperature	üvegesedési hőmérséklet
T <sub>M</sub>	melting temperature	olvadási hőmérséklet
TPS	thermoplastic starch	hőre lágyuló keményítő
ÜHG	-	üvegházhatású gáz
VTMS	vinyl trimethoxysilane	vinil-trimetoxi-szilán
$\Omega$	-	kompozitok PLA tartalom aránya
$\chi_c$	-	kristályossági fok
XRD	X-ray diffraction	röntgendiffrakció

## BEVEZETÉS

Az elmúlt években a bioműanyagok a fenntartható és körforgásos biogazdaság megteremtésében betöltött potenciális szerepük miatt kaptak figyelmet [1, 2]. Annak ellenére, hogy a fosszilis alapú polimer gazdaságosabb alternatíva, a biolebomló bioműanyagok iránti érdeklődés lényegesen megnövekedett a CO<sub>2</sub>-kibocsátás csökkentése, valamint a műanyag hulladékok környezeti felhalmozódásának negatív hatásai miatt [1,3,4]. A biopolimerekben rejlő lehetőségek azon alapulnak, hogy a közel semleges szénkörforgás elérésével - lezárva a szén ciklust - képesek csökkenteni a CO<sub>2</sub>-kibocsátást [5]. Minden 100 kg fosszilis alapanyagból előállított poliolefin, illetve poliészter nettó 314 kg, illetve 229 kg CO<sub>2</sub>-ot eredményez hasznosítatlanul kikerülve a környezetbe, míg a bioalapú alternatívák esetében a körforgás-életciklusa alatt ez megközelítően 0 [6]. A COVID-19 világjárvány sürgős keresletet teremtve az egyszer használatos műanyag védőfelszereléseknek, súlyosbította a negatív hatást, ugyanis az egyszer használatos műanyagokra vonatkozó tilalmakat ideiglenesen visszavonták és helyenként a hagyományosan újrahasznosítható műanyag élelmiszersomagolásokat is veszélyesnek minősítették a felmerülő patogén szennyeződések miatt [7]. A bioműanyagok fejlesztésének fő hajtóereje a szigorodó környezetvédelmi szabályozás mellett a folyamatosan bővülő tőkebefektetés és az ökológiát támogató monetáris politika [3,4,5,8]. Dolgozatom alappillére olyan biolebomló módosított polimer (biner) kompozitok előállítása, amelyek homogenizálhatóak a polimer feldolgozási nyírósebesség tartományokban és bizonyos mechanikai specifikációknak eleget tesznek, miközben az alap komponensekre jellemző biológiai lebonthatóságukat megőrzik. Ezen célból politejsavat és kukoricakeményítőt elegyítettem. A két polimer között kedvezőtlen elegyedést tapasztaltam, ennek eredményeképpen a terméktulajdonságok előnytelennek bizonyultak. Ezért növelni kívántam a határfelületi adhéziót, így olyan ágenseket (adalékokat) hoztam létre, amelyek képesek a kompatibilitási problémákat csökkenteni. Az adalékok szintetizálásához különböző funkciós csoporttal rendelkező, egymástól telítetlenségükben eltérő növényolajat választottam. A lejátszódó reakciók elősegítése érdekében jelentős hangsúlyt fektettem az adalékszintézis optimális reakcióparamétereinek, valamint a reakcióközegként alkalmazott oldószer szükségességének feltérképezésére annak magas költsége, illetve karcinogén hatása miatt. Az általam készített próbatestek minősítési vizsgálatait a mechanikai tulajdonságok (húzóvizsgálatok, Charpy-féle ütőszilárdság) és ipari kompozitban történő biolebonthatósági tesztek alkották. Dolgozatom következő fejezetében a biopolimerekre vonatkozó szakirodalmakat foglalom össze, melynek alapján feltárom a szakirodalmi hiányterületeket.

# 1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

## 1.1 Biopolimerekben rejlő lehetőségek

### 1.1.1 Európai Unió törekvései a műanyag szennyezés megelőzésére

Napjainkban az EU élen jár a környezet- és az emberi egészség védelmét biztosító politikai jogszabályok és kvóták megalkotásában [9]. Az iparosodás óta megnőtt a fosszilis tüzelőanyagok iránti kereslet, a fogyasztás 1950 óta körülbelül nyolcszorosára nőtt, 1980 óta pedig nagyjából megkétszereződött [3,10]. Ennek következtében a légkörben jelenlévő üvegházhatású gázkoncentráció emelkedett [3]. Több, mint 190 ország fogadta el az ENSZ 2015-ös klímaváltozási konferenciáján a globális üvegházhatású gázok kibocsátásának jelentős csökkentését [12]. Az éghajlatváltozás a COVID-19 világvárvány mellett a 21. század egyik legveszélyesebb fenyegetése [13]. Az EU jelenlegi fő prioritása egy „zöldebb” és fenntartható Európa megalkotása. A 2015-ben megvalósult történelmi ENSZ-csúcstalálkozón 17 fenntartható fejlődési célt fogadtak el, hogy irányítsák a következő 15 évben végbemenő fejlődést (2015-2030), megteremtve egy fenntarthatósági irányt [14]. Az uniós költségvetés a 2021–2027 közötti időszakra több, mint kétmilliárd Euróval járul hozzá a világvárvány utáni EU újjáépítésének elősegítésére, mellyel párhuzamosan felgyorsul a fenntartható fejlődési célok megvalósítása [15]. A fenntartható fejlődés központba helyezi az emberek életszínvonalának javítását, a valódi választási lehetőségeket, valamint a támogató környezet megteremtését, a tudás terjesztését és a megfelelő tájékoztatást [9]. A körforgásos gazdaságra való átállás és a fenntarthatóság megvalósítása környezeti, gazdasági és társadalmi szinten egyre fontosabbá válik a fejlődő országokban, ráadásul az új termékfejlesztési ciklusok során már elsődleges szemponttá vált a biológiai lebonthatóság is [2,16]. Ezeket a tényeket bizonyítja, hogy a műanyag újrahasznosítási piac mérete a 2023-as adathoz képest (41,71 milliárd dollár) az előrejelzések szerint 45,16 milliárd dollárra nő 2024-re, 8,3%-os összetett éves növekedési rátával (CAGR) [17]. Az Európai Unióban 2012-ben 28,46 kg volt az egy főre jutó műanyag csomagolási hulladék mennyisége, melynek 37,6%-a került újrahasznosításra. Ez az arány 2022-ben már 40,7%-ra emelkedett [19]. Az adatokat az 1. melléklet illusztrálja. Az előrejelzések szerint 2029-re a bioalapú és biodegradálható műanyagok előállítása elérheti a közel 3,8 millió tonna mennyiséget, amely a 2023-as adatokhoz képest 2,8 millió tonna növekedést jelentene [18]. A részletes adatokat a 2. melléklet tartalmazza. Az EU célkitűzése, hogy az ENSZ által 2030-ig meghatározott teljesítési és a fenntartható fejlődés céljaival

(1. ábra) összhangban karbon- és klímasemleges, erőforrás-hatékony és biológiai sokféleséggel rendelkező gazdaságra térhessen át [9].

### *Fenntartható fejlődési célok*

- |  |   |
|--|---|
| 👉 Szegénység felszámolása ( <i>COVID-19 hatás: bevételkiesés, több szegénység</i> )            | 👉 Ipar, innováció és infrastruktúra   |
| 👉 Éhezés megszüntetése ( <i>COVID-19 hatás: élelmiszer-termelés és -elosztás zavarai</i> )     | 👉 Egyenlőtlenségek csökkentése  |
| 👉 Egészség és jóllét ( <i>COVID-19 hatás: pusztító egészségügyi következmények</i> )           | 👉 Fenntartható városok és közösségek ( <i>COVID-19 hatás: nagy népsűrűségű kitétség</i> ) |
| 👉 Minőségi oktatás ( <i>COVID-19 hatás: iskolabezárások, kevésbé hozzáférhető távoktatás</i> ) | 👉 Felelős fogyasztás és termelés  |



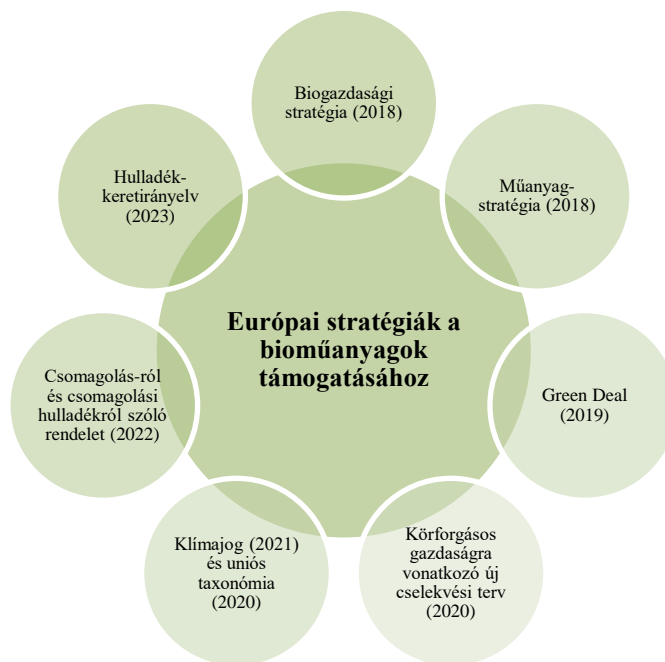
- |  |   |
|--|---|
| 👉 Nemek közötti egyenlőség ( <i>COVID-19 hatás: a nők gazdasági nyeresége veszélyben</i> )                                 | 👉 Éghajlat-politikai fellépés ( <i>COVID-19 hatás: kevesebb elkötelezettség a globális fellépés mellett</i> ) |
| 👉 Szárazföldi élet   | 👉 Vízi élet   |
| 👉 Megfizethető és tiszta energia ( <i>COVID-19 hatás: áramellátási zavarok</i> )   | 👉 Tiszta víz és közegészségügy ( <i>COVID-19 hatás: ellátási zavarok és nem megfelelő hozzáférés</i> )        |
| 👉 Tisztességes munka és gazdasági növekedés ( <i>COVID-19 hatás: munkanélküliség</i> )                                     | 👉 Béke, jogérvényesülés és erős intézmények ( <i>COVID-19 hatás: több konfliktus, polgári nyugtalanság</i> )  |
| 👉 Partnerség a célok megvalósítása érdekében ( <i>COVID-19 hatás: globalizáció elleni reakció, növekvő nacionalizmus</i> ) |   |

**1. ábra** A 2030-ig megvalósítandó fenntartható fejlesztési tervhez tartozó 17 fenntartható fejlődési cél, illetve a COVID-19 világjárvány hatásai [22,24,25]

Azonban a COVID-19 világjárvány kirobbanásával megjelenő globális egészségügyi válság lelassította az ENSZ fenntartható fejlődési céljainak megvalósítását és azok mértékét, mindemellett a globális ellátási lánc zavarai és az orosz-ukrán háborúból eredő energiaválság tovább fokozta a helyzetet [14,15,20,21]. A világjárvány a 17 célból 12-t befolyásol hátrányosan és lassítja a célok elérését (1. ábra)[22]. A tartós katonai konfliktus nemcsak az érintett két félnek, hanem világszerte okozott problémákat, amelyek negatív hatást gyakoroltak a fenntarthatóságra – például a sérült infrastruktúrák, a gazdasági tevékenységek zavarai és a kényszerű migráció [23]. A műanyagokkal kapcsolatos CO<sub>2</sub>-kibocsátás nagy része a nyersanyag-kitermelésből (61%) és a polimergyártásból (30%) származik, míg csak 9%

kötődik az élelciklus végét jelentő szakaszhoz [7]. Mivel a műanyagok legnagyobb szénlábnyoma a gyártásukhoz kapcsolódik, a meglévő folyamatok megújuló/megújítható energiaforrásra váltása 62%-kal csökkenthetné a műanyaggal kapcsolatos kibocsátást [7].

Az EU elismerte, hogy a biopolimerek kereskedelmi forgalomba vezetése fontos szerepet játszana a fenntartható és körforgásos gazdaság felé való átmenetben. Ezért az Európai Bizottság (EB) számos cselekvési terve és stratégiája foglalkozik a biopolimerek előállításával, felhasználásával és élettartamának végével kapcsolatos szakpolitikai következményekkel és a várható politikai változásokkal, azonban ezek nem adnak egyértelmű szabályozási irányutat a biopolimerek előállítását és forgalmazását tekintve [26]. A EUBP, amely több, mint 80 tagvállalat érdekeit képviseli az EU-ban, számos erőfeszítést tesz a bioalapú, újrahasznosítható és biológiailag lebomló/komposztálható műanyagok fejlesztését és elterjedését célzó európai jogszabályi keret biztosítására, ennek érdekében szorosan együttműködik az EU intézményeivel [27, 28]. A bioműanyagok támogatását számos európai stratégia bemutatja és hivatkozza (2. ábra).



2. ábra Európai stratégiák a bioműanyagok elterjedésének támogatásához [27]

A biogazdasági stratégia támogatja a fosszilis alapú anyagok bioalapú helyettesítőinek fejlesztését, amelyek újrahasznosíthatóak és képesek sós vízi környezetben természetes úton szennyezők keletkezése nélkül lebomlani [29]. Az EU 2019/904 irányelv megvalósítja az EU műanyagstratégiáját, amely fontos eleme az EU körforgásos gazdaságának. Piaci korlátozásokat vezetett be a fenntarthatóbb alternatívával és megfizethető áron helyettesíthető

egyszer használatos műanyagokra: többek között az evőeszközökre, tányérokra, szívószálakra habosított polisztirolból készült élelmiszer-tárolóedényekre, oxo-lebomló műanyagból készült termékekre, stb [30]. Az EU mind a 27 tagállama, valamint Izland, Norvégia és Svájc elfogadta a 2019-ben bemutatott Európai Green Deal-t, azaz az üvegházhatású gázok kibocsátásának legalább 55%-os csökkentését 2030-ra az 1990-es szinthez képest a gazdaság valamennyi kulcsfontosságú ágazatára kiterjedően [13,26,32]. A 3-6. mellékletek mutatják be 1990-2022-ig az Európai Unió (EU-27 + Izland, Norvégia és Svájc) nettó ÜHG kibocsátási értékeinek változását [31]. A szén-dioxid-mentesítési célkitűzést minden ágazatban érvényesíteni kívánják, az ipartól az energetikán át a közlekedésig és a mezőgazdaságig [32,34]. A Green Deal célja összhangban van a Párizsi Megállapodás célkitűzésével, miszerint a globális átlaghőmérséklet-növekedést 2 °C hőmérséklet alatt kell tartani az iparosodást megelőző szinthez képest, valamint törekedni kell az 1,5 °C emelkedés elérésére [13,35]. Az EGD fő célja, hogy 2050-re Európa legyen az első klímasegélyes kontinens, valamint az EU erőforrás hatékony és versenyképes gazdasággá történő átalakítása [26,36,37]. Nagy hangsúlyt fektet a fenntarthatóbb mezőgazdasági és élelmiszer-rendszerre való átállásra, de lényeges eleme a szilárdhulladék kezelés is, illetve két szakpolitikai területe érinti különösen a biopolimereket: átállás körkörös gazdaságra és hulladék mentességre [26,38,39]. 2020-ban elfogadásra került az EU-ban a körforgásos gazdaságra vonatkozó cselekvési terv (CEAP), amely a fenntartható erőforrás-használatra helyezi a hangsúlyt, illetve az európai és a globális piacok számára biztosít olyan termékeket, amelyek alapfeltétele a fenntarthatóság [13,36]. A CEAP hét nagyhatású ágazatot azonosít: elektronika és ICT (információs és kommunikációs technológia), akkumulátorok és járművek, csomagolás, műanyagok, textíliák, építés és épületek, étel és víz [40]. A cselekvési terv a csomagolóipar tekintetében megállapította, hogy 2021-ig csökkenteni kell a túlcsomagolás és a csomagolásból származó hulladék mértékét, mivel ezzel fokozható a virgin (újonnan körforgásba kerülő) fosszilis eredetű anyagokkal szemben a másodlagos, újrahasznosított anyagok kompetenciája [40].

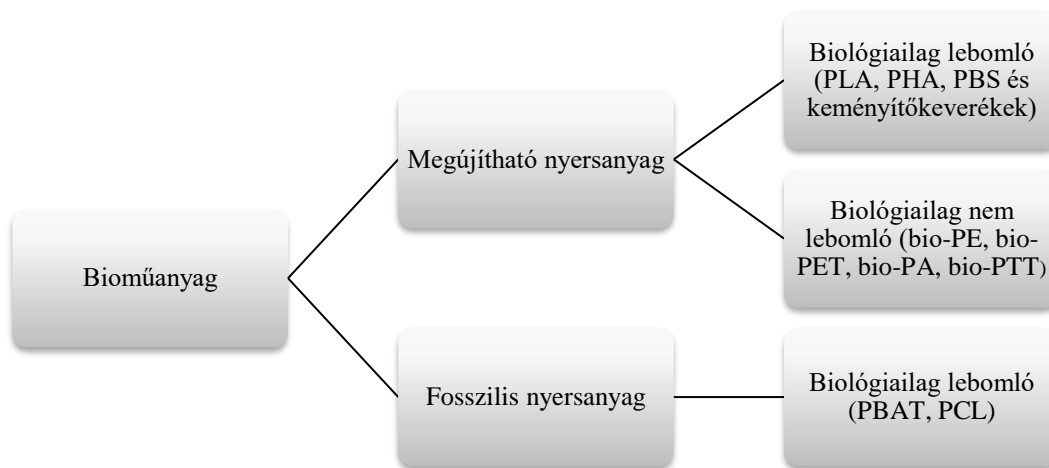
Az Európai Bizottság kötelezettséget vállalt arra, hogy 2030-ig a EU piacán jelenlévő műanyag csomagolások gazdaságilag életképes módon újra felhasználhatók vagy újrahasznosíthatóak lesznek, hiszen cselekvés nélkül 2030-ra a csomagolási hulladék 46%-os növekedése lenne tapasztalható az EU-ban [9,41]. A CEAP meghatározta, hogy elő kell írni az újrahasznosított műanyagtartalom és a műanyag hulladék csökkentésének arányát, korlátozni kell a mikroműanyagok környezetbe történő kijutását, szakpolitikai keretet kell biztosítani a bioalapú műanyagokra és a biológiailag lebomló vagy komposztálható műanyagokra vonatkozóan, mindemellett a nem újrahasznosított műanyag hulladékokra adót kell kivetni [40].

Összegezve, a cselekvési terv a biopolimerekre vonatkozóan két célt fogalmaz meg: azokra az ágazatokra kell összpontosítani, amelyek a legtöbb alapanyagot használják fel, és ahol nagy a körforgás lehetősége - például a műanyag ágazatban és kevesebb hulladékot kell biztosítani [26]. Habár egyes jogszabályok (EU taxonómiája, az egyszer használatos műanyagokról szóló irányelv, a műanyag zacskókról szóló irányelv, a csomagolásról és a csomagolási hulladékokról szóló irányelv, valamint a hulladékokról szóló keretirányelv) tárgyalják és javaslatokat tesznek a bioalapú, biológiailag lebomló és komposztálható műanyagok helyzetére, azonban bioműanyagokra vonatkozó uniós jogszabály jelenleg nincs érvényben [27]. Ennek ellenére úgy gondolom, hogy a biopolimerek kereskedelmi forgalomba történő bevezetésével a globális műanyag hulladék mennyisége csökkenthető, így a biopolimer termékfejlesztési folyamatok elengedhetetlenek. Szakirodalmi áttekintésem során azt tapasztaltam, hogy a biopolimer elnevezés gyakran eltérő jelentéssel rendelkezik, ezért a következő alfejezet tárgya a biopolimerek terminológiája.

### ***1.1.2 Biopolimerek definiálása és csoportosítása***

A bioműanyagra vonatkozó terminológia nem konszenzuson alapul, több és egymást átfedő jelentéssel bírnak: az olyan kifejezéseket, mint a biopolimerek, a bioműanyagok és a biológiailag lebomló műanyagok, bizonyos összefüggésekben szinonimaként használják, azonban mindegyiknek egyedi jelentése van [3,5,7,12,16]. A biopolimer főként ismétlődő kovalens kötésű egységekből, például nukleotidokból, aminosavakból vagy monoszacharidokból álló hosszú láncokból épül fel [4]. Az EB (bioműanyagok előállításával és alkalmazásával foglalkozó vállalatok európai szövetsége) meghatározása szerint a bioműanyagok olyan műanyagok, amelyek biológiailag lebomlóak és/vagy bioalapúak [1]. A CEN a bioalapú műanyagokat biomasszából származó műanyagként definiálja [16]. A bioalapú műanyagok részben vagy egészben biológiai erőforrásból származnak, nem feltétlenül biológiailag lebonthatók vagy komposztálhatók, míg a biológiailag lebomló és komposztálható műanyagok készülhetnek biológiai erőforrásokból vagy fosszilis nyersanyagokból [42]. Egy polimer biológiai lebonthatósága azt jelzi, hogy a kémiai szerkezetét a mikroorganizmusok metabolizálhatják-e, tehát a biológiailag lebomló anyagok azok az anyagok, amelyek fizikai kémiai tulajdonságai mikroorganizmusok, aerob vagy anaerob folyamatok hatása révén teljesen leromlanak és lebomlanak és többnyire közti termékként halmozódnak fel, majd a természetben ismételten hasznosulnak [4,5]. A biológiai lebonthatóság kizárólag a kémiai szerkezettől, a funkciós csoport természetétől és a molekulaszérettől függ, független a felhasznált nyersanyagoktól és a monomerek

eredetétől [3,4]. Az EN 13432, EN 14995 és ISO 17088 szabványok (7. melléklet) alapján a biolebonthatóság egyik kritériuma, hogy hat hónapon belül a polimer CO<sub>2</sub>-dá, vízzé és biomasszává történő átalakulást/degradációt mutasson [43]. A másik kritérium, hogy minden egyes szerves alkotórészben lévő szerves szén 90 %-ának CO<sub>2</sub>-dá kell alakulnia a vizsgálati időszak végére a pozitív kontrollhoz képest (pl. cellulóz) [43]. Ezzel szemben az ASTM 6400 (7. melléklet) szabvány a hat hónapon keresztül tartó vizsgálat során csupán 60 %-os biológiai lebomlást határoz meg homopolimerek vagy random kopolimerek esetében és 90 %-os lebomlást kopolimerek és polimer keverékek esetében [43]. A komposztálhatóság a komposztközegben bekövetkező biológiai lebonthatóságot jelenti [16]. A komposztálhatóság tekintetében az EN 13432 szabvány szerint a komposztálható műanyagok 12 hét után aprózódnak, majd hat hónap után mikrobiális átalakulásuk teljes [16,44]. A biopolimerek kombinálhatók különböző erősítő anyagokkal, például ásványi részecskékkel vagy természetes szálakkal, így biopolimer kompozit áll elő [5]. A bioműanyagok előállíthatók elsődleges alapanyagokból (ehető poliszacharid forrásokból, valamint ehető növényolajokból származó, könnyen fermentálható cukrokból), illetve etikailag életképesebb másodlagos alapanyagokból, nem ehető biohulladékokból is [2,7]. A bioműanyagok alapvető csoportosítását a 3. ábra foglalja össze.



3. ábra Bioműanyagok egy lehetséges csoportosítása [2,3,16]

Összességében a biopolimerekre vonatkozó terminológia gyakran keveredik és szinonimaként használja a szakirodalom (biopolimer, biológiaiilag lebomló polimerek és bioműanyag kifejezések) és a biolebonthatóságra való hajlamot többféleképpen értelmezi. A pontos terminológia és biolebonthatósági hajlam ismerete a felhasználás és a piaci terjeszkedés miatt rendkívül fontos. A következő alfejezetben bemutatom, hogy milyen ipari alkalmazásokhoz nyújt lehetőséget egy biopolimer termék.

### 1.1.3 Biopolimerek felhasználása és piaca

A biopolimerek különböző ágazatokban történő alkalmazásának előrehaladása a biokompatibilitás és a biológiai lebonthatóság miatt drasztikusan megnőtt [4]. Ennek eredményeképpen számos ipari területen fellelhetőek, például a csomagolóiparban, az orvostudományban, a mezőgazdaságban, a textilgyártásban, az autóiparban és az energiaátalakításban (4. ábra) [3,12,45]. A biológiailag lebomló orvosi implantátumok területe az egyik leggyorsabban növekvő terület az ortopédiai iparban, beleértve az ízületi pótlásokat, a törésrögzítő lemezeket, a csonthibák töltőanyagait, a mesterséges inakat és szalagokat, valamint a csontokat [16].



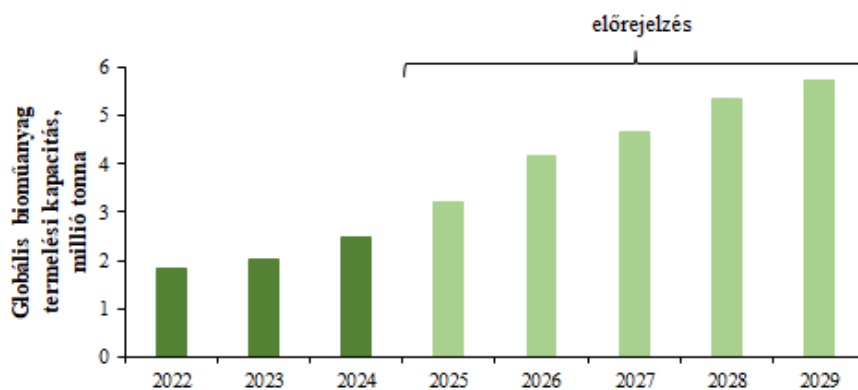
4. ábra Biopolimerek felhasználási területei [48]

A jelenleg kereskedelmi forgalomba kerülő legérdekesebb biológiailag lebomló műanyagok közül a szintetikus polimerek, mint a polivinil-alkohol, poliészterek, poliészteramidok, valamint a megújuló/megújítható erőforrásokból származók, mint a keményítő és keményítőszármazékok, cellulóz, polihidroxialkanoátok és a politejsav kaptak figyelmet [8]. 2019-ben a globális bioműanyag-termelés közel 35%-át a PLA és a keményítő keverékei tették ki [11, 12]. A keményítő alapú bioműanyagokat hőre lágyuló keményítő és szintetikus polimerek keverésével állítják elő, amely a Novamont Mater-Bi® védjegyének példája, ahol a hőre lágyuló keményítőt biológiailag lebomló poliészterekkel keverik vagy ojtják, hogy növeljék a rugalmasságot és a nedvességgel szembeni ellenállást [46]. Jelenleg a piacon a két legfontosabb bioműanyag a PLA és a Mater-Bi®, amelyek részben természetes forrásból származó, könnyen feldolgozható termoplasztikus polimerek [12,47]. A Mater-Bi típusok közötti fő különbségek az összetételükben és az eltérő tulajdonságaikban rejlenek. A Mater-Bi Y keményítő és cellulóz-acetát keveréke, a Mater-Bi Z polikaprolaktont tartalmaz, míg a Mater-Bi N poli(butilén-adipát-ko-tereftalátot) tartalmaz a szintetikus poliészter

helyett [8]. A PLA-t a hagyományos műanyagok, mint például a PP, az ABS, a HDPE, az LDPE, a PET vagy a PS részleges helyettesítőjeként tartják számon [2,12]. A kukorica alapú PLA a PHA-ok mellett kereskedelmi státuszt ért el és óriási lehetőségeket kínál a „zöld” autóalkatrészekben való kutatásban [45]. Emellett a PLA biokompatibilitása a szövetmérnöki és biomedicinális alkalmazások élvonalába került [2]. A biopolimerek közvetlenül biogén töltőanyagként, vagy természetes erősítőszálként is alkalmazhatók, melynek előnye, hogy a megfelelő biopolimert közvetlenül, fokozott energiabevitel nélkül használják fel (kivéve az extrakciót). Például a natív keményítőt töltőanyagként alkalmazva PLA mátrixban energia- és költséghatékonyság érhető el. [3]. Mindazonáltal azokban az alkalmazásokban, amelyekben a tartósság döntő fontosságú, a bioalapú polimerek felhasználása még kevésbé feltárt [7].

Míg a fosszilis alapú polimerek az 1920-as évektől történő elterjedésének köszönhetően már számos technológiai fejlesztésen átestek, addig a biopolimerek fejlesztése még kezdeti szakaszban jár, rengeteg az elvárás és sok szempontot kell értékelni ahhoz, hogy az adott eljárás kereskedelmileg életképes legyen [5,16]. A biopolimer piac bővülésének egyik korlátozó tényezője, hogy az egyszer használatos hordtáskák betiltásáról szóló stratégián kívül az EU-ban nincs még egyelőre a bioműanyag iparra vonatkozó rendelet, csak javaslat, illetve a körforgásos gazdaság létrehozására irányuló stratégia a műanyagok újrahasznosítására összpontosít [1,2], melynek következtében marketingproblémák léptek fel az alapanyag-ellátásban és az árképzésben [2]. Azonban a növekvő környezettudatosság lehetővé tette a „bioszemléletű” vállalatok számára termékeik eladásait a fosszilis alapú polimerek kedvezőbb árainak ellenére [1,3,16]. Számos vállalat és szervezet vállalt kötelezettséget fenntarthatóbb műanyagok kifejlesztésére [7]. 2017-ben a Danone és a Nestlé Waters, a világ két legnagyobb palackozott vizet gyártó cége az Origin Materials vállalattal karöltve megalapította a NaturALL Bottle Alliance kutatási konzorciumot, melynek célja egy 100 százalékban bioalapú, megújuló/megújítható forrásból származó PET palack kifejlesztése és piacra történő bevezetése [49]. A Nestlé 2020-ban közölte, hogy 2 milliárd svájci frankot fektet be élelmiszer minőségű újrahasznosított műanyagok és fenntartható műanyag technológiák fejlesztésére [7,50]. Továbbá 2021 márciusában a Nestlé bejelentette, hogy cukornádból és annak melléktermékéből készült növényi alapú csomagolásnak minősülő fedőket és merőkanalakat vezet be a csecsemők és gyermekek számára készült termékeihez [51]. A Peugeot Citroën SA autógyártó ígéretet tett arra, hogy műanyagainak 20%-át megújuló/megújítható alapúvá teszi. A Toyota elkötelezte magát amellett, hogy a Braskem braziliai üzem bioPE-termelésének 25%-át megvásárolja, ami 30–50%-os felárral jár a fosszilis alapú PE-hez képest [7]. A japán

Denso Corporation, a vezető autóiipari technológiák, rendszerek és alkatrészek vezető szállítója bejelentette, hogy egyes termékeihez keményítóből és ricinusolaj alapú uretánból készült bio-PC-ot használ [52]. Jelenleg nagyon kevés piaci előrejelzés áll rendelkezésre a bioműanyagokra vonatkozóan, melynek oka számos tényező bizonytalansági foka, mint például a fosszilis alapú műanyagok fenntartható alternatíváit támogató politikák, a hagyományos műanyagok árának alakulása, a technológiai fejlődés, a méretgazdaságosság vagy a nyersanyagköltségek [1]. Az új fűrészi technológiák továbbra is lehetővé teszik az egyre távolabbi olajtározók kitermelését, és az olajárak várhatóan az elkövetkező évtizedekben is versenyképesek maradnak [7]. A globális bioműanyag-termelési kapacitás a 2,02 millió tonnáról (2023) 2029-re 5,73 millió tonnára várható (5. ábra) [53]. Fontos kiemelni, hogy ezen adatok termelési kapacitást jelölnek és nem tényleges termelést. Ugyanis a European Bioplastics adatai alapján 2024-ben a bioműanyag ipar 60%-os kapacitással termelt, az átlagos kihasználtsági arány 2024-ben 58% volt [53]. Mivel a bioműanyagok megújuló/megújítható forrásból származnak, a műanyaggyártáshoz felhasznált kőolaj felhasználása 2025-re várhatóan 15-20%-kal csökken [16]. 2025-re Ázsia és Európa lesz vezetői szerepben a bioműanyagok piacán, Ázsia részesedése 32%, míg Európa részesedése 31% lesz a teljes piacból, ezt követi az Egyesült Államok 28%-kal [16].



5. ábra Globális bioműanyag termelési kapacitás [53]

A szakirodalom alapján tehát megállapítható, hogy habár egyértelmű jogszabály nem vonatkozik a biopolimerek kereskedelmi forgalomba hozatalának kötelezettségére, számos nagyvállalat elköteleződött amellelt, hogy termékeik biopolimer tartalommal rendelkezzenek a biopolimer piac jelentős ingadozásai és bizonytalanságai ellenére. Számos kihívással néz szembe a biopolimer piac, a következőkben bemutatom, hogy mi ennek az oka.

#### **1.1.4 Biopolimerek kihívásai**

A biopolimerek környezetbarátsága, biológiai kompatibilitása és lebonthatósága ellenére van néhány jól kimutatható/mérhető alkalmazástechnikai korlát [54,60,61,62]. Széleskörű elfogadásuk előtt álló egyik legnagyobb technikai kihívás a hagyományos polimerekkel összehasonlítható mechanikai és záró tulajdonságok elérésének nehézsége a biológiai lebonthatóság megőrzése mellett, valamint gyenge a nedvességállóságuk, a méretstabilitásuk, a hőbomlási hőmérsékletük, a tűz-, UV- és biológiai ellenállóképességük a hagyományos műanyagokhoz képest [62,63]. Míg a hagyományos műanyagok csomagolóiparban történő felhasználását könnyű kezelhetőségük, költséghatékonyságuk, rugalmasságuk és vízben való oldhatatlanságuk megkönnyíti, a bioalapú polimerek költségesek és általában hidrofilek [60]. A biopolimerek és a szintetikus műanyagok előállítási költségei jelentős különbséget mutatnak tömegük alapján; a biopolimerek sűrűsége nagyobb, mint a szintetikus műanyagoké [54]. Az egyik legismertebb biológiailag lebomló polimer, a politejsav egyik legnagyobb hátránya a magas ára [63]. A PLA gyártási költségek nagyon széles tartományban változnak, amit jelentősen befolyásol az alapanyag típusa és a gyártástechnológia, ráadásul a polimerizációhoz megfelelő optikai izomer előállításához komoly elválasztási és tisztítási műveletek szükségesek. A gyártási technológia különbözőségéből adódóan (alapanyag kiválasztás-amely a nyersanyagbevitelhez kapcsolódó költségeken túl megváltoztatja a folyamatlánc későbbi lépéseit is, gyártási folyamatra vonatkozó feltételezések, energiafelhasználás, adalékanyagok és a hulladék ártalmatlanításának költségei) a költségstruktúrák eltérnek. A költségbecsléseket vizsgáló tanulmányok szerint a PLA gyártási költsége egészen 844 \$/t-től 3558 \$/t-ig terjedhet [64]. Sanaei és Stuart munkájuk során a búza és a rozs hibridjeként előálló tritikálé takarmánynövényből történő PLA gyártási költségét tanulmányozták a teljes tőkebefektetési-, a biomassza- és az energiaköltségek alapján, 910,9-1313,7 \$/tonna tartományt becsültek [65]. Chiarakon és munkatársai [66] összehasonlították a manióka alapú PLA gyártási és a HDPE teljes gyártási költségeit (1. táblázat), jelentős különbséget állapítottak meg az előállítási, a beruházási, valamint ÜHG emisszió költségeiben: a teljes költséget tekintve a HDPE gyártási költsége legalább 257 millió USD-ral kevesebbnek adódott 100000 t termékre vetítve.

A fentebb felsorolt hátrányokon túlmenően a biopolimerek elterjedése hatással lehet a mezőgazdasági szektorra, ugyanis eutrofizációt és a talaj vagy a víz elsavasodását idézhetik elő. A gyorsabb lebomlás túlzott tápanyaghoz juttathatja a növényeket, ami kedvezőtlen növekedéshez és termésvesztéshez vezethet [54]. Az a következtetés vonható le, hogy egyes bioműanyagok jelentősen hozzájárulhatnak a globális felmelegedéshez, a környezetszennyezéshez és a földhasználat drasztikus megváltozásához.

1. táblázat PLA és HDPE gyártási költségeinek összehasonlítása 100000 t termékre vonatkoztatva [66]

Termék		Manióka gyökér alapú PLA (millió USD)	Manióka keményítő alapú PLA (millió USD)	HDPE (millió USD)
Közvetlen költség	előállítás	225	246	77
	beruházás (tőke és technológia + telek)	330+0,74	330+0,74	108+0,74
Közvetett költség	ÜHG emisszió	30	20	143
	telek alternatív költsége	0,92	0,92	0,92
Teljes költség		586,66	597,66	329,66

Habár számos tanulmány tárgyalja a bioműanyagokat, kevés foglalkozik egyidejűleg a felhasználás környezetre gyakorolt pozitív és negatív aspektusaival (2. táblázat) [74]. Mint minden polimer termék esetében, a biopolimerek esetében is kulcsfontosságú tényező az életcikluselemzés.

2. táblázat Biopolimerek alkalmazásának előnyös és hátrányos következményei

<ul style="list-style-type: none"> <li>-fosszilis erőforrásoktól való mentesség</li> <li>-hatékony körkörös gazdaság</li> <li>-megújulóság/megújíthatóság</li> <li>-nem toxikusak a környezetre</li> <li>-biológiailag kompatibilisek</li> <li>-gyorsan lebonthatók</li> <li>-műanyag hulladékok mennyiségének csökkentése</li> <li>-ÜHG kibocsátás csökkenés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-gyenge méretstabilitás, hőbomlási hőmérséklet, tűz-, UV- és biológiai ellenállóképesség</li> <li>-hidrofilítás</li> <li>-magas ár</li> <li>-eutrofizáció és víz/talaj savasodás</li> <li>-növények túlzott tápanyag-felvétele</li> </ul>
--	--

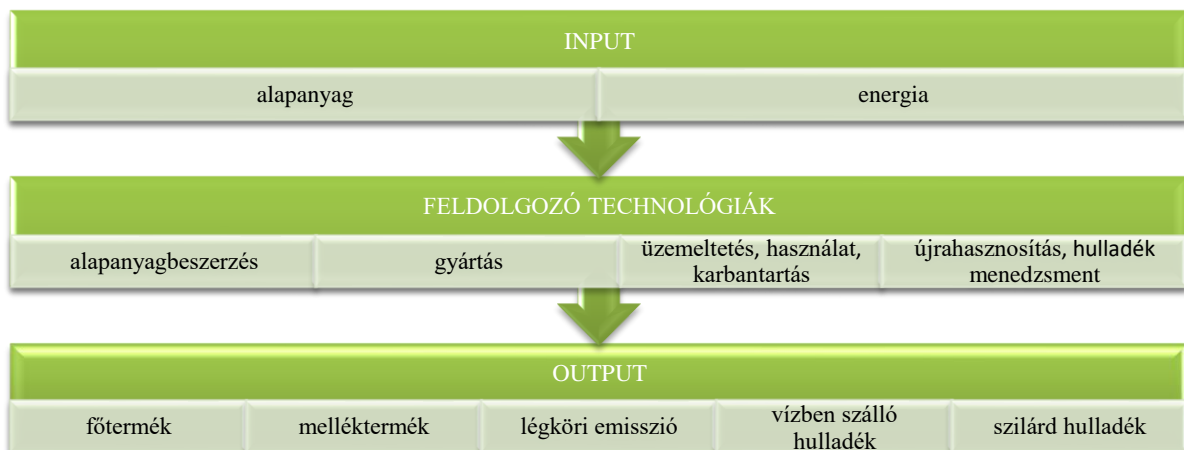
### 1.1.5 Biopolimerek életciklusa

Az életciklus-elemzés (LCA) a legelterjedtebb környezetvédelmi elszámolási és menedzsment megközelítés [67,68]. Célja, hogy felmérje a vizsgált rendszer által okozott környezeti hatásokat az ipari rendszerhez kapcsolódó erőforrás felhasználás és környezeti kibocsátások összegzésével annak teljes életciklusa során [68,69]. Az LCA a teljes termékrendszer tanulmányozására összpontosít, mivel nem csak egyetlen folyamatot, hanem a teljes gyártási láncot és élettartamot is tanulmányozza, azaz a nyersanyagok kitermelésétől a különféle összetevők hulladékkezeléséig [67]. Lényegében a vizsgált rendszer az anyag- és energiaegyensúlyaként írható le, integrálva a bemenetek (anyag- és energiafogyasztás) és a kimenetek (vízbe, talajba és levegőbe történő kibocsátások) lehetséges környezeti hatásait

(6. ábra) [69,70]. Az LCA módszerét és alkalmazásait a Nemzetközi Szabványügyi Szervezet (ISO) által meghatározott szabványok (ISO 14040 és az ISO 14044 (7. melléklet) összegzik [67,68,69,71]. Az ISO által meghatározott LCA-keretrendszer a következők iteratív folyamatát tartalmazza: cél és tárgykör meghatározása, leltárelemzés, hatáselemzés és interpretáció [67,70,71,72].

A biopolimerek életcikluselemzése nem egyszerű feladat az egységes gyártási technológia és a biológiailag lebomló műanyagok újrahasznosítási infrastruktúrájának hiánya miatt [73]. Ráadásul az elérhető szakirodalmi források LCA vizsgálati módszertanai sem azonosak, ugyanis számtalan esetben nem veszik figyelembe a hulladékká vált termék sorsát. Továbbá az LCA eredményeket az alapanyag típusa és beszerzése, a folyamattervezés és az átalakítási technológia, valamint a végső ártalmatlanítás módja egyaránt befolyásolja, ráadásul határt szab az adatbizonytalanság is [67,71,73]. Tekintve a PLA gyártást, az ÜHG-kibocsátás azt mutatja, hogy a bioforrások tejsavvá, majd PLA-vá történő átalakítása energiaigényes folyamat, a felszabaduló CO<sub>2</sub> több mint 50%-a (2,8 kg CO<sub>2</sub>/kg PLA) a PLA átalakulásának köszönhető [12,73].

A 8. melléklet LCA hatás szempontjából összehasonlítja 1 kg PLA és 1 kg PP gyártását [67].



6. ábra Az életciklus elemzéshez szükséges információk [70]

Az összehasonlító tanulmány alapján látható, hogy nem minden hatástényező esetében jár előnnyel a PLA gyártás a PP gyártáshoz képest, például 0,01 kg SO<sub>2</sub> egyenértékkel magasabb savasodási faktort, 1,14 kg CO<sub>2</sub> egyenértékkel magasabb globális felmelegedést, 1725 kg 1,4-diklórbenzol egyenértékkel magasabb tengervízi ökototoxicitást, vagy 1,3 1,4-diklórbenzol egyenértékkel magasabb emberi toxicitási potenciált mutatott ki az elemzés [67]. A polimerizáció/polimergyártás feldolgozási energiáját tekintve sem mutatnak jelentős

előnyöket általában a biopolimerek a hagyományos műanyagokhoz képest. Például a polihidroxi-alkanoát vagy polilaktid fermentációs gyártása szinte pontosan megfelel a PET feldolgozási energiájának [67]. A PLA-alapú termékek élettartamukat követően többnyire hulladéklerakókba kerülnek vagy komposztálják őket, mivel a PLA feldolgozásához szükséges megfelelő infrastruktúra hiánya korlátozza az újrahasznosítást [12]. Továbbá bizonytalanságot jelent az LCA elemzésben a PLA kristályossági fokától függő eltérő biolebonlási sebesség. A PLA (magas lebomlási sebesség) hulladéklerakóba való elhelyezése nagyobb globális felmelegedési hatásokat okoz, mint a komposztálási alternatíva [71]. Amennyiben a PLA nem bomlik le bizonyos hulladéklerakási körülmények között, degradáció hiányában a hulladéklerakás természetesen nem jár kibocsátással [71]. A kukorica felhasználásával előállított PLA és TPS nagyobb hatást gyakorol a savasodásra és az eutrofizációra, mint bármelyik fosszilis alapú műanyag [71]. Ezek a hatások a mezőgazdaságban alkalmazott műtrágyákban használt foszfor, nitrogén és kén (pl. diammónium-foszfát, karbamid és ammónium-nitrát), valamint a keményítőgyártás során keletkező elfolyó hulladékok következményei [71]. A biopolimerek gyártásával, illetve alkalmazásával kapcsolatban tehát számos kérdés/kihívás merül fel. A hátrányok elkerülése érdekében (pl. alapanyagköltség csökkentés) a kompozitképzés, illetve a biopolimer tulajdonságainak módosítása különböző típusú természetes forrásból származó erősítőanyaggal megoldást nyújthat.

### ***1.1.6 Természetes forrással anyagokkal előnyösen módosított biolebonló polimer rendszerek***

A kompozitok kettő, vagy több kémiai és fizikailag különböző fázisból állnak, amelyeket határfelület választ el egymástól [75]. A cél, hogy előnyösebb szerkezeti, vagy funkcionális tulajdonságú rendszer jöjjön létre – a komponensek szinergikus hatást idéznek elő, hogy a szükséges mechanikai teljesítményt biztosítsák; az adalékok és módosító komponensek támogathatják a polimer mátrix feladatait, javíthatják a feldolgozhatóságot, vagy meghosszabbíthatják a kompozit tartósságát [75,76]. A kompozitokban két fázis különíthető el, egy elsődleges, folytonos fázis (mátrix) és egy másodlagos, diszpergált fázis (erősítő fázis) [75,77,78]. A mátrix a kompozit fő alkotóeleme, amely meghatározott formát ad, védelmet nyújt a szálaknak vagy töltőanyagoknak a kopás és a környezeti terhek ellen, illetve összetartja azokat, javítja a szívósságot, és szilárdságot biztosít a kompozitnak azáltal, hogy a feszültség alatti deformáció révén energiát vesz fel és átvezeti a kompozitra ható terhelést az erősítő fázisra [77,78]. Az erősítő fázis különböző textúrából épülhet fel, kedvező határfelületi adhézió esetében fokozza a kompozit szilárdságát, merevségét és egyéb mechanikai tulajdonságait; jó

hőtágulási együtthatóval, vezetőképességgel és hőtranszporttal rendelkezik [78]. A polimer mátrix sokféle töltőanyaggal (részecskék, szálak vagy lemezek, szintetikus vagy természetes, szerves vagy szervetlen) megerősíthető bármilyen léptékben (makró, mikro vagy nano). A végtermék teljesítménye szinergetikusan függ a töltőanyag és a befogadó anyag jellemzőitől [77]. A kompozitok tulajdonságait az alkotóelemeken túl a köztük kialakuló határfelületi adhézió mértéke is befolyásolja; a kedvező mechanikai tulajdonságok eléréséhez a határfelületi adhézió erősnek kell lennie. A mátrixmolekulák kémiai kötésekkel vagy adszorpcióval kapcsolódnak az erősítő anyag felületéhez [75]. Megfelelő erősítést, homogén diszperziót és kielégítő határfelületi kölcsönhatást biztosítva megfelelő fajlagos szilárdság, törésállóság, jó kopás-, ütés- és korrózióállóság, jó fárasztásos terheléssel szembeni ellenállóság, valamint alacsony előállítási költség érhető el [75,77].

Általában az összetevők származásától függően a bioalapú kompozitok részben környezetbarát vagy zöld kategóriába sorolhatók. A zöld kompozit azt jelenti, hogy minden alkotóelem megújuló/megújítható erőforrásokból származik, míg a részben környezetbarát azt jelenti, hogy az egyik fázis, akár az erősítő, akár a mátrix, nem megújuló/megújítható forrásokból ered [83]. A biokompozitokhoz olyan hőre lágyuló műanyagok használhatók, amelyek feldolgozási hőmérséklete nem haladja meg a 230°C-ot, tehát az efeletti feldolgozási hőmérsékletet igénylő műszaki műanyagok nem használhatók biokompozitok előállítására [78].

#### ***1.1.6.1 Természetes szálak***

Az utóbbi években jelentősen megnőtt az érdeklődés a természetes szálak iránt azok 100%-ban történő biológiai lebonthatóságuk, megújuló/megújítható forrásuk, kedvező áruk és alacsony előállítási energiaigényük miatt – továbbá bizonyítja előnyüket, hogy az üveg és a szénszállal szemben kis sűrűségűek és bőséges a rendelkezésre állásuk [75,78,83,86,87]. Egyes növényi fehérjéket is felhasználnak erősítőanyagként, ilyen például a búzaglutén, amellyel magas viszkoelasztikus tulajdonságokkal rendelkező kompozit nyerhető [78]. Habár a természetes szálak általában olcsóbbak, mint a szintetikus szálak, erős áringadozás van a szál típusától függően [83]. A 3. táblázat összehasonlítja a természetes forrásból származó erősítő szálak és a hagyományos erősítő szálak költségét és az előállítási energiáját. Minden olyan ipari ágazatban megjelent a természetes szálak iránti érdeklődés, ahol a cél a fosszilis energiától való függőség csökkentése (pl. autó-, építő-, energia-, repülőgépipar) [83,90]. Henry Ford már 1940-ben előállította az első kompozit alkatrészeket kenderrost felhasználásával a következő mottóval: „tízszer erősebb, mint az acél” [83,90]. Az európai autóipar a szigorú

környezetvédelmi követelmények miatt a természetes szálak kompozitokat széles körben elkezdte használni a karosszériák kül- és belterében egyaránt [75].

3. táblázat Természetes forrásból származó erősítő szálak és hagyományos erősítő szálak összehasonlítása a költség és az előállítási energia szempontjából 1 tonna mennyiségre [88]

erősítő szál típusa	költség, USD/t	előállítási energia, kWh/t
természetes forrásból származó erősítőszál	200-1000	~1100
<b>hagyományos erősítőszálak</b>		
üvegszál	1200-1800	~8300
szénszál	12500	~36100

Annak ellenére, hogy az építőipar általában konzervatívabb, a szálerősített polimer utat talált a hídépítésben is: a Future Systems Architects felismerte az új formák előállításához a fröccsöntési technikában rejlő lehetőségeket, és futurisztikus szálerősített házakat és szerkezeteket fejlesztettek ki [90]. A biokompozitok alkalmazásával elérhető súlycsökkentés támogatja az Európai Gépjárműgyártók Szövetségének és az Európai Bizottságnak a CO<sub>2</sub>-kibocsátás csökkentésére irányuló célját (pl. EURO 6 kategória bevezetése), mivel a természetes szálak kompozitok hozzájárulhatnak az autóalkatrészek 20%-os költség- és 30%-os súlycsökkentéséhez [83,89]. Annak ellenére, hogy a bioszálaknak számos előnye ismert, vannak bizonyos hátrányaik, amelyek korlátozzák alkalmazásukat [78,83,89]. Gyakori a szál és a mátrix közötti kompatibilitás hiánya, a csökkent nedvesíthetőség, a szál hidrofilitása (melynek következtében gyengül a nedvességállóság), a mátrix hidrofób jellege, valamint a polaritásbeli különbség miatt kialakult aggregáció [75,78,89]. A cellulóz alapegységében jelenlévő hidroxil csoportok képesek intramolekuláris hidrogénkötéseket kialakítani, ahol a kötés a makromolekulán belül van, vagy két különböző cellulóz makromolekula között, és/vagy hidrogénkötéseket hoznak létre a légköri nedvesség által jelenlévő hidroxil csoportokkal [78]. A természetes szálak egyik problémája a fizikai és mechanikai tulajdonságaik fluktuációja, amely annak köszönhető, hogy a gyártók és felhasználók nem rendelkeznek technológiai előírásokkal a természetes szálak begyűjtésének, kezelésének, feldolgozásának és utófeldolgozásának módszereivel kapcsolatban, jellemzőik nagymértékben függenek a felhasznált növény típusától, a termesztési területtől, a növény botanikai korától és az alkalmazott extrakciós protokolltól [78,83]. Továbbá jelentős problémát okoz az ellátási logisztikai probléma, az extrakció, a feldolgozás és az alacsony hőstabilitás [89]. A szál hidrofób tulajdonsága felületmódosítással (felületkezelés) növelhető, javítható a két fázis közötti határfelületi kölcsönhatás, valamint a nedvesíthetőség [75,78]. A hidrofób mátrixok felülete poláris csoportok beépítésével módosítható, például a lúgos kezeléssel már 1935-ben bebizonyosodott, hogy hatékony módszer a szálfelület módosítására [75]. Noha a növényi és

állati eredetű szálak nagy figyelmet keltettek a mérnöki és a biomérnöki terméktervezés területén, valamint az elmúlt években átfogó kutatáson mentek keresztül, számos tényező, például az erős határfelületi adhézió kialakítása egyelőre nem biztosítható [84].

A természetes szálak növényi, állati és ásványi anyag eredetűek lehetnek (7. ábra) [78,83,87]. A növényi szálak a legelterjedtebbek, mivel az állati vagy ásványi eredetű (azbeszt) szálak korlátozottan alkalmazhatók, vagy törvény tiltja felhasználásukat. Továbbá a természetben való széleskörű elérhetőségükből adódóan versenyképesek a szintetikus szálakkal, például az üvegszállal szemben, másrésztől rövid a növekedési idejük és megújulásra képesek [84,83]. Az állati eredetű szálakat nehéz összegyűjteni a vadon élő állatoktól, ezért általában tenyészetekből (például pókok és bábok) szerezhetőek be [84].

NÖVÉNYI	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mag (pl. pamut), gyümölcs (pl. kókuszrost), hánccs/szár (pl. len, kender, juta, kenaf), levél (pl. abaca, szizálkender), fa, nád (pl. bambusz, cukor), fű (pl. eszpartófü, sabei, phragmites)</li> </ul>
ÁLLATI	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gyapjú/szőr (pl. bárány gyapjú, kasmír, jak), selyem (pl. tussah, eperfa)</li> </ul>
ÁSVÁNYI	<ul style="list-style-type: none"> <li>• azbeszt, wollastonit, brucit</li> </ul>

7. ábra Természetes szálak csoportosítása származásuk alapján [78,83,87,91]

### 1.1.6.2 Növényi eredetű szálak

A legtöbb növényi szál a gyapot kivételével cellulózból, hemicellulózokból, ligninből, viaszokból és számos vízoldható vegyületekből áll, melyek szárból, levélből, magból, gyümölcsből, fából, hánccsból és fűből/nádból vonhatók ki [83,87]. A szálak alapvetően egy merev, kristályos cellulóz mikrofibrillummal megerősített amorf ligninből és/vagy hemicellulóz mátrixból állnak. A cellulóz természetes homopolimer, amelyben a D-glükopiranoz gyűrűk  $\beta$ -(1-4) glikozidos kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz [87]. A növényi szálak fontos tulajdonsága, hogy a cellulóz higroszkópos tulajdonsága miatt viszonylag nagy mennyiségben képesek abszorbeálni a nedvességet a légtérből, ezzel megnehezítve a felhasználást a csúcskategóriás műszaki termékekben és szerkezetekben [84,87]. Magas páratartalom és hőmérséklet mellett mindegyiküket könnyedén megtámadják a különféle organizmusok, ami rothadáshoz és penészedéshez vezet [87]. Bizonyos esetekben a műanyagok feldolgozási hőmérséklete a szálak hóbomlását (általában 200 °C és 500 °C közötti hőmérsékleten bomlanak le hemicellulózoktól ligninig) okozhatja, ami lényegesen csökkenti a kompozitok mechanikai szilárdságát [84]. Shinji Ochi [92] kenaf/PLA kompozitok biodegradációs képességének négy hétig tartó komposztálási vizsgálata során bizonyította, hogy a kenaf/PLA kompozitok biodegradálhatók, a szakítószilárdságuk pedig 91%-kal, míg

tömegük 38%-kal csökkent. Kamarudin és munkatársai [93] a PLA/kenaf biokompozitokhoz 3% epoxidált jatrophaolaj (EJO) megújuló/megújítható lágyító ágenszt adott, mellyel sikerült javítaniuk a kompozit mechanikai tulajdonságait. Seong Ok Han és munkatársai [94] kenaf szállal erősített PLA és PP kompozitokat hasonlított össze és megállapította, hogy a PLA kompozitok nagyobb hajlítoszilárdságot, moduluszt és tárolási moduluszt mutattak a PP kompozitokhoz képest, illetve azt, hogy a kenaf szálak mindkét polimerben magképző ágensként funkcionáltak. Mazzanti és munkatársai [95] a 3 és 6 %(m/m) rövid kenderszállal erősített PLA vizsgálata során figyelemre méltó különbségeket találtak a mechanikai viselkedésben annak függvényében, hogy a kenderszálat kezeletlen, vagy lúggal kezelt formájában használták fel. Ugyanakkor azt is megállapították, hogy a szál-mátrix határfelületi viszonyt csak kismértékben befolyásolta a lúgos kezelés [95]. Sawpan és munkatársai [96] kémiaileg kezelt kenderszállal erősített PLA kompozitok mechanikai tulajdonságaival kapcsolatban megállapították, hogy a rövid kenderszál erősítésű PLA kompozitok szakítoszilárdsága, Young-modulusza és ütőszilárdsága a száltartalom növelésével nőtt. A lúgos- és a szilán szálkezelések javították a húzó tulajdonságokat és az ütésállóságot, ami a szál és a PLA mátrix közötti előnyös adhéziónak, valamint a fokozott mátrix kristályosságának tulajdonítható [96].

Fontos megemlíteni, hogy világszerte jelentős figyelmet kapott a farost erősítésű műanyag kompozit (WPC), melynek alkalmazási területei rohamosan bővülnek, az autóipari belső terektől kezdve a nyílászárókon keresztül a padlóburkolatokig, tereprendezésig [97]. A WPC alapvető összetevői a hőre lágyuló műanyagok, mint például a polietilén (PE), a polipropilén (PP), vagy a polivinil-klorid (PVC), valamint a természetes farostok, pl. faliszt, bambuszliszt, kenderrostok, termésszárak (rizsszalma, kukoricaszár, földimogyoró héja) [97]. Ezenkívül az ásványi kötésű fa kompozitok is jelentős felhasználással rendelkeznek. Ugyanis cementmátrixban a farost erősítőanyagként alkalmazható, mely építőpanelként funkcionál és többek között Durisol<sup>TM</sup> márkanéven lelhető fel a kereskedelmi forgalomban [98,99,100].

### ***1.1.6.3 Állati eredetű szálak***

Az állati szálak magas fehérje tartalmuk miatt alkalmasak orvosi biológiai alkalmazásokban, különösen implantátumszerkezetek, helyettesítő szívbillentyűk és mesterséges szívek, mesterséges csípő- és térdízületek, fogimplantátumok, belső és külső törésrögzítők tervezésére. A pók- és selyemhernyóból nyert selymek jó erősítőnek számítanak a háromdimenziós szövet vázszerkezet kompozitok előállításában [84]. A háromdimenziós vázszerkezetek

(ún. „scaffoldok”) lehetővé teszik az olyan sejt-polimer konstrukciók in vitro tenyésztését, amelyek könnyen kezelhetők, alakíthatók és rögzíthetők a hibahelyen [84]. Seves és munkatársai [101] felfedezték, hogy a selyem-szericin polimerekkel történő blendelésével környezetbarát, biolebomló polimerek állíthatók elő. Nomura és munkatársai [102] azt tapasztalták, hogy a szericint tartalmazó poliuretán habok kiváló nedvesség abszorpciós és deszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek. Hatakeyama [103] kitűnő mechanikai és termikus tulajdonságokkal rendelkező szericin tartalmú poliuretánt állított elő. Park és munkatársai, valamint Kweon és munkatársai [104,105] bemutatták a selyemfibroin/kitozán keverékek, mint lehetséges biomedicinális kompozit ötletét, mivel a selyemfibroin kristályossága és mechanikai tulajdonságai a kitozán tartalom növekedésével nagymértékben fokozhatók voltak. Továbbá Katori és Kimura [106], valamint Lee és munkatársai [107] a selyem/poli(butilén-szukcinát) (PBS) biokompozitokban kedvező határfelületi kölcsönhatást észleltek a selyemszálak és a PBS mátrix között. Cheung és munkatársai [108] bizonyították, hogy a selyemszál PLA megerősítésére történő felhasználása 40%-kal, illetve 53%-kal növelheti annak rugalmassági moduluszát, valamint megállapították, hogy a selyemszál/PLA kompozitok biológiai lebonthatósága megváltozott a kompozitokban lévő selyemszál tartalom hatására. Ez azt tükrözi, hogy az emberi testben felhasznált biokompozitok felszívódhatósága szabályozható. Ez a kompozit legfontosabb paramétere a csontlemez fejlesztésben [84]. A csirke toll-szál (CFF) a közelmúltban középpontba került és fokozatosan egyre nagyobb figyelmet kapott alkalmazása a polimer alapú biológiailag lebomló anyagok erősítőjeként [84]. Cheng és munkatársai [109] CFF szállal erősített PLA-t vizsgáltak és megállapították, hogy az 5 % (m/m) CFF-tartalmú kompozit 35,6 %-os növekedést mutatott a rugalmassági moduluszban a referencia mintához viszonyítva, ám a kompozit szakítószilárdsága csökkent [84].

#### ***1.1.6.4 Ásványi eredetű szálak***

Általában a szervesetlen részecskékkel töltött polimer kompozitok erősítő és szívósságnövelő hatásai jobbak, mint más részecskékkel azonos körülmények között erősített polimer kompozitoké. A szervesetlen töltőanyagok közül a wollastonit kiemelkedő tulajdonságai miatt figyelemre méltó, ez egyfajta szál, tüskés szerkezetű szervesetlen ásvány, három szilícium-dioxid tetraéder csoportot tartalmaz, elméleti összetétele 48,28% CaO és 51,72% SiO<sub>2</sub> [110,111]. Előnyös tulajdonságai közé tartozik, hogy hőre lágyuló kompozitokba történő beépítésével növelhető a húzószilárdság, valamint a hőstabilitás és az égésgátlás. Ezáltal helyettesíthető lenne a többi hagyományos töltőanyag is, például az üvegszál és a talkum [112].

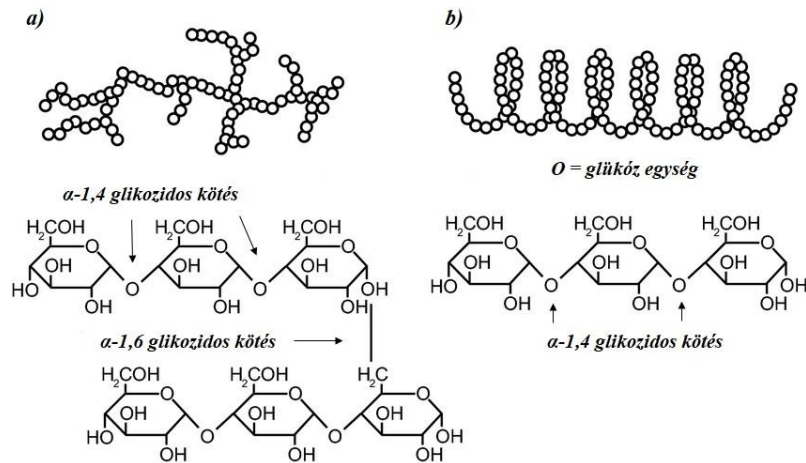
Kiváló biológiai aktivitása, lebonthatósága, kémiai kompatibilitása és antibakteriális tulajdonságai miatt érdeklődést váltott ki a polimer- és bevonatos alkalmazásokban, valamint alternatívaként olcsó biokerámia az orvosi alkalmazásokhoz is (szövettechnika, csontjavítás). Saravana és munkatársai [111] kísérleti munkájuk során megállapították, hogy a wollastonit hatására a PLA kristályossági foka növelhető volt, és a PLA/wollastonit biokompozitok kezdeti és végső bomlási hőmérséklete késleltethető volt a virgin PLA-hoz képest. Ennek az erősítő hatás lehetőség az oka. A töltőanyag túszerű alakja a kristályos részt maximális szintre emeli, melynek lehetséges oka pedig a wollastonitban lévő szilícium-dioxid tartalom rejlik [111]. Xu és munkatársai [113] poli-D,L-tejsav (PDLLA)/wollastonit kompozitok mechanikai tulajdonságainak és biokompatibilitásának tanulmányozása során arra a megállapításra jutottak, hogy a 15% wollastonitot tartalmazó PDLLA kompozit hasonló mechanikai tulajdonságokat mutatott, mint a virgin PDLLA, továbbá az in vitro sejtenyésztési kísérletük bizonyította a PDLLA/wollastonite kompozit jó biokompatibilitását az oszteoblaszt sejtek növekedése szempontjából.

### ***1.1.7 Keményítővel módosított biológiailag lebomló polimerek***

A keményítő számtalan lehetőséget kínál környezetbarát termékek előállítására, amelyek tömeges kereskedelmi felhasználásra alkalmasak [114]. Széles körben elterjedt alkalmazása az élelmiszer-, a polimer-, a papír-, a textil- és a bioüzemanyag-gyártásban egyaránt [115,116,117]. A műanyagiparban környezetbarát és költséghatékony kompozitokhoz jelent alkalmas töltőanyagot, ezzel alternatívát kínálva a mezőgazdaságban széles körben használt poliolefin helyettesítőjeként [115].

#### ***1.1.7.1 Keményítő***

A keményítő számos növény domináns szénhidrát tartaléka, leggyakrabban a kukoricából, vagy a burgonyából előállított formáit használják fel és vizsgálják, de számos tudományos közlemény foglalkozik rizs, banán és tápióka keményítővel egyaránt [117,118]. Félkristályos homopolimer, amely nagy fokú szupramolekuláris szemcsékké szerveződik, 20-40%-os kristályossági fokkal [115]. A keményítő főként ezres nagyságrendű monomerből, amilóz és amilopektin egységekből, valamint lipidből, fehérjéből és kisebb mennyiségű ásványi anyagokból épül fel (8. ábra) [115,116,117,118,119].



8. ábra Amilopektin (a) és amilóz (b) molekula szerkezete [129]

Míg az amilóz lineáris, az amilopektin elágazó szerkezetben összekapcsolt glükóz egységekből épül fel [120]. Az amilóz és az amilopektin félkristályos szerkezetbe szerveződik, amorf és kristályos zónákkal [121]. Az amilóz poláris és nem poláris szerves ligandumokkal kristályos, polimorf komplexeket képez [122]. Az amilopektin rövid láncai kettős hélixeket alkotnak, amelyek kristályosodnak, és hozzájárulnak a keményítőszemcsék félig kristályos természetéhez [123]. A botanikai eredettől függően változik mind az amilóz, mind az amilopektin molekula mérete, alakja, szerkezete és polidiszperzitása [116,124]. A legtöbb keményítőben az amilopektin alkotja a fő komponens tömegét, míg az amilóz 15–30%-ot; azonban sok kivétel létezik [123]. Például a viaszos keményítők egyáltalán nem, vagy nagyon kevés amilózt tartalmaznak [123]. Az amilózon és amilopektinen kívül egyes keményítők, különösen a génkezelt/hibrid növényekből származó keményítők, különböző mennyiségben tartalmazhatnak lipideket, fehérjéket és ásványi anyagokat [123,125,126]. Alacsony koncentrációjuk ellenére jelenlétük a keményítő szerkezetében létrejövő kölcsönhatásaik révén jelentős befolyással bírnak a keményítő viselkedésére, pl. a zselatinizációra, a retrogradációra, a duzzadásra, vagy a viszkozitásra [126]. Ritkán fordulnak elő lipidek a gyökér- és gumókeményítőkből, de a gabonafélékben szabad zsírsavak vagy lizofosfolipidek formájában lelhetők fel, zárványkomplexeket képezve az amilózzal [123,124,127,128]. A lipidek pozitív korrelációt mutatnak az amilóz frakcióval, a lizofosfolipidek a keményítő tömegének legfeljebb 2%-át teheti ki (a magas amilóztartalmú gabonakeményítőkből) [124]. Ezenfelül a keményítő felületi lipidekkel is szennyezett lehet, melyek triglicerideket, glikolipideket, foszfolipideket és szabad zsírsavakat tartalmaznak [124,127]. A lipidtartalmú granulátumokban lévő amilóz frakció egy része amilóz zárványkomplekként jelenik meg, ahol a zsírsavláncok egy hidrofób magot foglalnak el, amely az egyetlen amilóz hélixben helyezkedik el. A lipideket tartalmazó amilóz mennyisége a gabonakeményítők amilózfrakciójának 15-55%-át teszik ki

[124]. A keményítőmolekulák spirális üregeibe bejutó lipid jelenléte kiemelkedően fontos, mert módosítani képes a keményítő reológiai tulajdonságait [122]. Három különböző típusú keményítő felületéről és a szemcsék belsejéből kivont lipidek mennyiségét vizsgálták extrakcióval W. Błaszczyk és munkatársai [126] és bizonyították, hogy botanikai eredettől függ a lipid tartalom, a felületi lipid koncentráció a burgonya- és búzakeményítőben, míg a lizofosfolipid tartalom a kukoricakeményítőben volt a legmagasabb (4. táblázat).

4. táblázat Búza, kukorica és burgonya keményítő lipid tartalma [126]

Keményítő típusa	Felületi lipid tartalom, % (m/m)	Lizofosfolipid tartalom, % (m/m)	Teljes lipid tartalom, % (m/m)
Búza	0,308 ± 0,014	0,880 ± 0,020	1,188 ± 0,039
Kukorica	0,157 ± 0,002	0,717 ± 0,011	0,874 ± 0,011
Burgonya	0,323 ± 0,008	0,214 ± 0,092	0,537 ± 0,017

A tisztított keményítők a nedves eljárás hatékonyságától függően 0,3-0,6% fehérjét is tartalmaznak, melyek a felületi lipidekhez hasonlóan a felszínen fordulnak elő és beágyazódnak a granulátum mátrixába (az eredettől függetlenül) [124]. Ez azért fontos, mert mind a keményítő lipidek, mind a fehérjék mérsékelhetik a keményítő funkcionalitását. A keményítők kis mennyiségben (~0,4%) tartalmaznak ásványi anyagokat (kalciumot, magnéziumot, foszfort, káliumot és nátriumot) [124]. A foszfor kivételével csekély funkcionális jelentőséggel bírnak. A foszfor három fő formában jelenhet meg, foszfát-monoészterekként, foszfolipidekként és szerves foszfátokként [124]. A kereskedelemben háromféle formában jelenik meg a keményítő: natív, módosított és fermentált [130]. Élelmiszerforrású eredete élelmezési problémát okozhat, mivel csökkenti a keményítő elérhetőségét, ezért a más, nem ehető forrásokból származó ipari keményítők jelentik a bioműanyagok kereskedelmileg életképes helyettesítőit [115].

A natív keményítők amorf részük miatt gyenge mechanikai tulajdonságokkal (szakítószilárdság, szakadási nyúlás, ridegség stb), hőstabilitással és nagyfokú nedvesség abszorpcióval rendelkeznek. Határfelületi (barrier) tulajdonságai általában gyengébbek, mint amit a műanyagoktól megkövetelnek, ezért feldolgozási problémákat okoznak, emellett ridegségük miatt sem alkalmasak mérnöki célokra [114,115,116,117,130,131,132]. A natív keményítő számos hidrophil tulajdonságú hidroxil csoportot tartalmaz, ami nedvességérzékenységet eredményez [116]. Vízoldhatósága erősen korlátozott a nagy molekulatömege és a keményítőláncok közötti erős hidrogénkötések miatt, de nagy mennyiségben való rendelkezésre állása, alacsony költsége, biológiai lebonthatósága, a felületi funkcionalitása és a belőle készített termék stabilitására tett jótékony hatása módosított formáiban (kémiai módosítások, a felület funkcionálizálása - az üres hidroxil csoportok

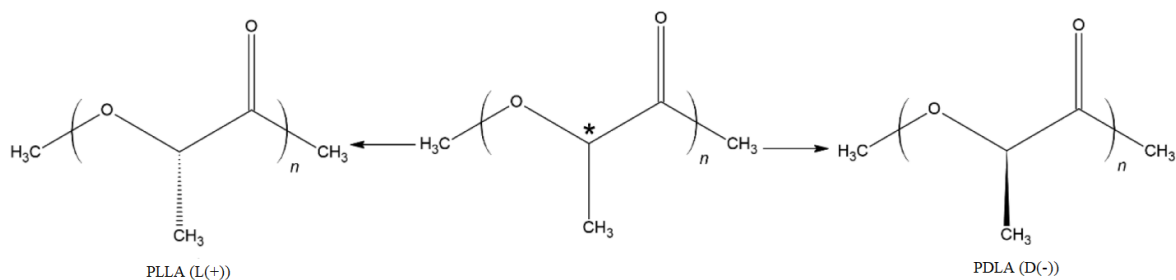
reakcióhelyeket biztosítanak, blendelési technikák) közkedvelt polimerré teszi [115,116,118]. Rugalmassága és nedvességtűrő képessége szintetikus (de biodegradábilis) polimerekkel való kompozit képzéssel növelhető [118]. Ezen okból kifolyólag a tulajdonságok javításának céljából a keményítőket más anyagokkal szükséges keverni, ezért számos erőfeszítést tettek a keményítő és a biológiailag lebontható polimerek keverékeinek fejlesztésére, hogy széles körű alkalmazási területre bővítsék felhasználásukat [114,117].

A keményítővel történő kompozitképzés célja a gyártási költségek csökkentése, a barrier tulajdonságok és a méretstabilitások javítása, a keményítő hidrophil jellegének csökkentése és a kompozit biológiai lebonthatóságának javítása [114]. Alacsony molekulatömegű lágyítószerrel, például glicerinnel, glükózzal, szorbittal, karbamiddal és etilén-glikollal folytonos fázisú, hőre lágyuló keményítő (TPS) nyerhető, amelyet a keményítő félkristályos szerkezetének spontán roncsolódása, valamint a lágyító és a keményítő közötti hidrogénkötések képződése jellemez [114,116,117]. Ennek következtében a keményítő a magas hőmérséklet és a nyíróerők hatására lágyulni és folyni kezdhet, ami alkalmassá teszi fröccsöntésre, extrudálásra, vagy fűvásos formázásra, hasonlóan a legtöbb hagyományos szintetikus hőre lágyuló polimerhez [114,117]. A keményítővel történő blendelési technika legújabb fejleményei közé tartozik a TPS és a biológiailag lebomló polimerek keverése, főleg az élelmiszer-csomagolás területén [114]. Azonban a keményítő kedvezőtlen felületi kémiája, mint például a felület gyenge nedvesíthetősége és hidrophil tulajdonsága fázisszétváláshoz és rossz eloszlású diszpergált fázishoz, valamint gyenge határfelületi kölcsönhatásokhoz vezethet a kompozitokban [115]. A keményítőt tartalmazó kompozitok tulajdonsága kompatibilizáló ágensek, technológiai segédanyagok és lágyítók használatával javítható [115].

### ***1.1.7.2 Keményítő/politejsav***

A PLA/keményítő blendek vonzó alternatívát kínálnak, mivel a két komponens kombinálásával számos előny elérhető a gazdaságosság, a mechanikai tulajdonságok és a biológiai lebonthatóság szempontjából [114,133,134,135]. A PLA általában jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, szilárdsága összehasonlítható például a poli(etilén-tereftalát)-tal és a polisztirollal [114]. Azonban a szakadási nyúlása nem haladja meg a 10 %-ot, hátrányos a törékenysége, a kis ütésállósága, a talajban viszonylag lassú lebomlási sebessége és a kőolaj alapú versenytársaihoz képesti magasabb gyártási költsége, amely széles tartományban változhat a nyersanyagok típusától és a gyártási folyamattól függően [114,133,134,135,136,137]. A PLA ipari alkalmazása mára magában foglalja többek között a csomagolóanyagokat (pl. rugalmas fóliák és merev csomagolás), az evőeszközöket, a hideg

italos poharakat, a palackokat, a fröccsöntött termékeket, az extrudált bevonatokat, a mezőgazdaságban használt fóliákat (újszerű és növekvő jelentőségű a tervezett lebomlásuk és degradációjuk), valamint az orvosi alkalmazásokat protézisek, érrendszeri eszközök és ortopédiai eszközök formájában [138]. A PLA egy alifás poliészter, amely tejsav vagy 2-hidroxi-propánsav blokkokból áll [138]. A tejsav (2-hidroxi-propánsav vagy  $\alpha$ -hidroxi-propánsav), a PLA-ban jelenlévő egyetlen típusú monomer, fermentációval vagy kémiai szintézissel nyerhető. Kétféle sztereoizomer formában van jelen, az L(+) és D(-) formákban (9. ábra) [138]. A monomer előállítására bakteriális fermentációt alkalmaznak, ez lehet homofermentatív vagy heterofermentatív a folyamatban használt *Lactobacillus* típusától függően [138]. A tejsav ipari előállítása fermentációval, nem pedig kémiai szintézissel történik (magas előállítási költségek és nem lehet csupán csak a kívánt L(+) tejsav sztereoizomereket előállítani) [138].

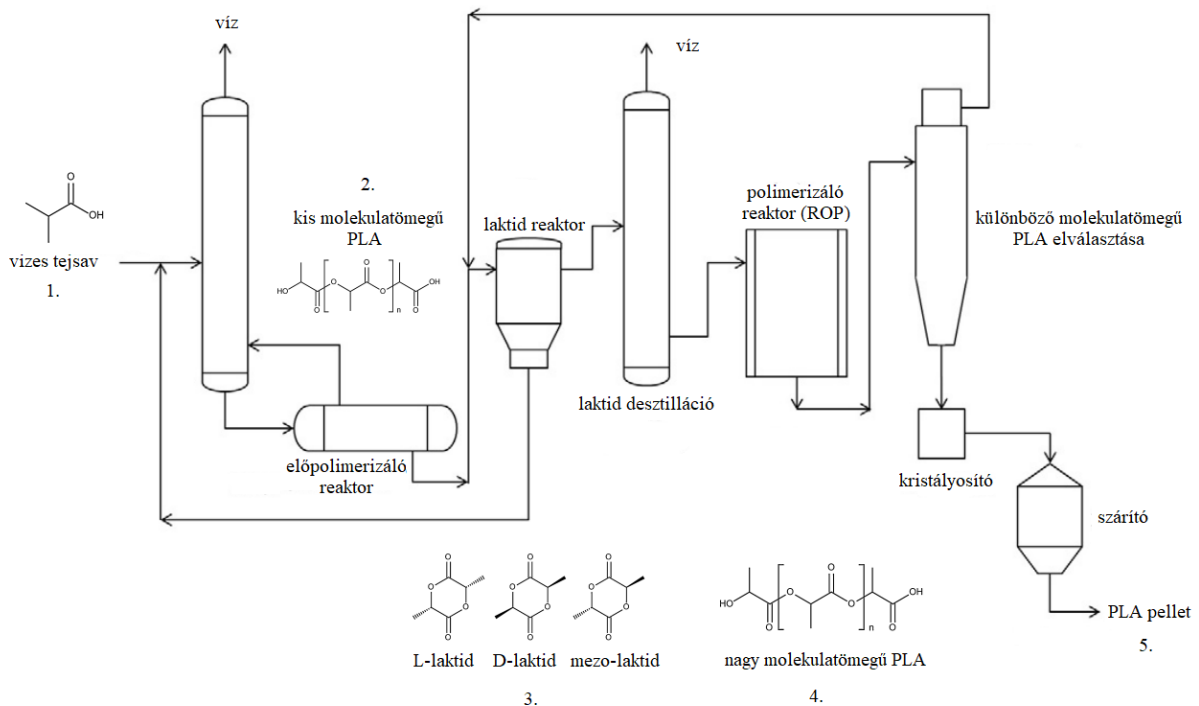


9. ábra Királis PLA molekula [138]

A PLA előállítás folyamatát mutatja be a 10. ábra. A tejsavat kondenzációs eljárással kis molekulatömegű PLA prepolimerré ( $M_w = 1000-5000$ ) alakítják, majd depolimerizálják, melynek eredményeképpen ciklikus dimer, azaz laktid forma alakul ki [139,140]. L-laktid, D-laktid és mezo-laktid keveréke jön létre, melynek összetétele függ az izomer alapanyagától, a reakció hőmérsékletétől és a katalizátor típusától [140]. Ezt követően fém katalizátor alkalmazásával megvalósul a laktid gyűrűnyitó polimerizációja (ROP) és nagy molekulatömegű PLA ( $M_w > 100000$ ) áll elő [139,140]. A kapott polimer vagy amorf vagy különböző kristályosságú lesz a D-L-izomerek arányától függően, ami befolyásolja a lebomlást és a mechanikai jellemzőket [139].

A PLA hátrányainak kiküszöbölésére a leggazdaságosabbnak és legtöbbet tanulmányozott módszernek számít a hőre lágyuló keményítővel való fizikai keverés, valamint a PLA sok kis molekulájú észterrel, például asztrietil-citráttal vagy tributil-citráttal történő lágyítása [134,141,142]. Ezek a módosítók azonban aláássák a PLA egyik fontos környezeti előnyét, mivel gyakran biológiailag nem lebonthatók, nem bioalapú anyagok, amelyek fosszilis erőforrásokat igényelnek [143]. A PLA és a keményítő keverésével ötvözhető a PLA jó

mechanikai tulajdonsága és a keményítő jó biodegradációs tulajdonsága, valamint alacsony gyártási költsége [133,134,135,144]. Wilfred és munkatársai [145] különböző arányú PLA/burgonyakeményítő keverékek lebomlását vizsgálták 14 és 28 napon keresztül. Az eredmények azt mutatták, hogy a burgonyakeményítő hatására a keverék termikus stabilitása csökkent és törékenyebbé vált, valamint érzékenyebbé vált a lebomlás.



10. ábra PLA előállítás fő szegmensei [139,140]

A keményítő hidrophil és a PLA hidrofób tulajdonságai miatt korlátozott elegyedés alakul ki a két komponens között. Termodinamikailag nem elegyednek egymással, melynek következtében fázisszeparáció, illetve gyenge felületi adhézió mutatkozik blendjeikben [114,134,144,149]. A kompatibilitás hiánya gyenge mechanikai jellemzőket kölcsönöz a keményítő/PLA blendeknek, a keveréket még a PLA-nál is ridegebbé tehetik a merev keményítőrészek [134]. Számos tanulmány bizonyítja a gyenge mechanikai tulajdonságokat. 45% búzakeményítő hozzáadását követően Zhank és Sun [147] a tiszta PLA-hoz képest 322,2 kg/cm<sup>2</sup>-rel kisebb szakítószilárdságot mért, míg Hu és munkatársai [148] azt tapasztalták, hogy a virgin PLA-ba történő 30% kukoricakeményítő bekeverésével a szakítószilárdság a közel 720 kg/cm<sup>2</sup>-ről 562 kg/cm<sup>2</sup>-re csökkent. A mechanikai tulajdonságok javítása érdekében a kompatibilizálás nélkülözhetetlen feladat, ezért a sikeres kölcsönhatás fokozásához előnyös blendelési technikákra és kompatibilizáló ágens hozzáadására van szükség, azaz amfifil molekulák vagy kapcsoló ágens kialakulásához

[114,136,149]. Mivel a kompozitképzés alapja a báziskomponensek közötti elegyedés mértéke, így a következő fejezetben átfogó képet adok az összeférhetőségre vonatkozó információkról.

## 1.2 Komponensek közötti összeférhetőség, elegyedési tulajdonságok

A polimer blend legalább két polimer, vagy kopolimer keveréke, mely szinergikus hatásokat mutat [149,150,151]. A szinergikus hatások szigorúan meghatározott és reprodukálható komponensbeli méretet és diszperziót követelnek a blend különálló fázisainak jó adhéziójával és kompatibilitásával egyaránt [149]. A kereskedelmi polimer keverékek az alábbi három kategória egyikébe tartoznak [152]: amorf/amorf polimerek keverékei, kristályos/amorf polimerek keverékei, kristályos/kristályos polimerek keverékei. A polimer keverékekre a 5. táblázat ipari példákat mutat be.

5. táblázat Példák a kereskedelmi forgalomban fellelhető polimer keverékekre [156, 157]

Keverék típusa	Összetétel	Gyártó	Márkanév
Amorf/amorf	ABS/PC	Dow	Pulse®
	PEI/PC	General Electric	Ultem UT350®
	ABS/PVC	General Electric	Cycovin®
Kristályos/amorf	PA/ABS	Monsanto	Triax 1000®
	HDPE/PIB	Paxon Polymer Co.	Pax-Plus 3200®
	PET/PC	Mobay, General Electric, Polysar, Eastman, Dow Chemical	Makroblend UT®, Xenoy 2230®, Petsar PD 8100®, Ektar EA-001®, Sabre 1647, 1664®
Kristályos/kristályos	PA/PP	D&S Int.	Dexlon®, Dexpro®
	PBT/PET	General Electric, Hoechst Celanese	Valox 815®, 830®, Celanex 5200®, 5300®
	PLA/PBAT	Polye Materials Co.	DEG-100D

A polimer keverékekben a szerkezet bonyolultabb, mint a homopolimereknél, mivel általában jelen van egy diszpergált fázis, egy folytonos fázis és a kettő közötti határfelület [152]. A polimer blendek gyakran teljesítenek olyan specifikációkat, amelyeket a jelenleg elérhető virgin polimerek nem tudnak kielégíteni [151]. A blendelés egyszerű és hatékony módszer, ráadásul gazdaságilag előnyösnek tekinthető, hiszen segítségével új tulajdonságkombinációkat lehet elérni, amelyek felülmúlják a kívánt tulajdonságokkal rendelkező polimer kutatásának, fejlesztésének és gyártásba történő bevezetésének szükségességét, amely időigényes és költséges lehet [153,154]. Blendeléssel javítható a feldolgozhatóság, a termék egyenletesség, lehetőséget biztosít egy termék gyors megváltoztatására, növeli az üzem rugalmasságát és nagy termelékenységet biztosít [155].

### 1.2.1 Termodinamikai elegyedés és összeférhetőség

Egy polimer blend fejlesztése során kulcsfontosságú tényező, hogy a komponensek milyen mértékben elegyednek egymással. Általános értelemben a polimer/polimer elegyíthetőség nem

létezik, ugyanis mindig fennáll egy „elegyedési határ”, ami megszabja az elegyedési tartomány kiterjedését és független változókra korlátozódik, mint például az összetétel, a molekulatömeg, a hőmérséklet, a nyomás stb. [152,158]. A polimer rendszerek elegyíthetőségét termodinamikai és kinetikai tényezők egyaránt befolyásolják [153] és számos tényezőt figyelembe kell venni: a morfológiát, a kristályos fázist, az intermolekuláris kölcsönhatásokat és a felületi feszültség csökkenését [151]. A polimer blendeket három különböző típusa ismeretes: nem elegyedő, részben elegyedő és teljesen elegyedő [159]. Az elegyíthetőség egy termodinamikai fogalom, amely egy polimerpár viselkedését írja le a keveréskor kialakuló fázisok számának és összetételének megadásával [160]. Egy elegyedő polimer blend egy molekuláris szintig homogén polimer keverék, amely a keveredés szabad energiájának negatív értékéhez kapcsolódik [161]. A polimer blendek területén az elegyíthetlenség dominál. A legtöbb polimer nem elegyedő keverékeket képez, ezért kompatibilizálást igényelnek, mert a kedvezőtlen fázisszétválásuk gyenge mechanikai teljesítményt és rossz reprodukálhatóságot, valamint változatos mikrostruktúrákat eredményez [152,153,159,161].

A polimer keverékek első és legegyszerűbb termodinamikai modelljét Flory és Huggins dolgozta ki [150,162]. Minden polimer részben elegyedik és bizonyos mértékben oldódik egymásban. A kölcsönös oldhatóság a kölcsönhatásoktól függ, amelyeket például a Flory–Huggins kölcsönhatási paraméterrel lehet jellemezni [160]. A kölcsönhatások bonyolultak és a paraméter meglehetősen komplex, mivel az különféle összetevőkből áll. A megközelítés gyakorlati szempontból a legegyszerűbbnek számít és széles körben használják a keverhetőség becslésére [160].

A rácselmélet kitér mind az elegyítési entalpia, mind az entrópia meghatározására. Az elmélet alapja egy rács feltételezése, amelynek pontjaiban a makromolekulák elemei helyezkednek el. Az elhelyezkedés módja az entrópiát, a rácselemek közti kölcsönhatás pedig az entalpia mértékét határozza meg, illetve ezek mennyiségi megváltozását. Egy makromolekula nem csak egy, hanem több rácselemet foglal el, melyek szoros kapcsolatban vannak egymással, ami korlátozza a lehetséges elrendezések számát [163]. Tehát a termodinamika szabályozza a keverhetőséget, amelyet a keveredés Gibbs-szabad energiája ( $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ ) határoz meg [155]. Két polimer abban az esetben hajlamos a teljes elegyedésre (ez az ideális rendszer rendkívül ritka), ha a keverék Gibbs-szabadenergiája negatív (azaz H értéke alacsony és S magas), és a komponensek közötti határfelületi feszültség közel nulla, ami homogén egyfázisú terméket eredményez [155,159]. Azonban a leggyakrabban olyan rendszer jön létre, amely a komponensek közötti taszító kölcsönhatás miatt teljes fázisszétválást mutat. A keveredés kedvezőtlen entrópiája miatt a polimerek gyakran csak

korlátozott mértékben alkotnak termodinamikailag stabil keveréket [153,155,162]. Két polimer keverékével való teljes keverhetőséghez a következő feltétel teljesülése is szükséges [155]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$$

A keverhetőség akkor érhető el, ha  $\Delta H_m \approx 0$ , azaz nagyon hasonló kémiai szerkezetű rendszerek esetén, illetve, ha hidrogénkötés, vagy dipól-dipól kölcsönhatások lépnek fel a keverék komponensei között, ami negatívvá teszi a  $\Delta H_m$  és  $\Delta G_m$  értékeket, ez ugyanis kedvez a keverhetőségnek [154]. Mivel keveredéskor növekszik a rendszer rendezetlensége, azaz az entrópia,  $T\Delta S_m$  értéke mindig pozitív, ennek eredményeképpen  $\Delta G_m$  előjele mindig a  $\Delta H_m$  keveredési entalpia értékétől függ. A polimer párok csak abban az esetben alkotnak egyetlen fázist, ha az entrópiikus hozzájárulás a szabad energiához meghaladja az entalpiikus hozzájárulást [154,155]. Míg a keverhetőség termodinamikai definíciója egyértelmű, a gyakorlatban a polimerkeverékek keverhetőségének kísérleti meghatározása kétértelmű lehet: a blend homogenitásának kísérleti meghatározása a kísérleti módszertől függ, és ebből következően bár egy rendszer egyfázisúnak tűnhet, ha kellően nagy skálán vizsgáljuk, molekuláris szinten ugyanakkor előfordulhat, hogy nem elegendik igazán [154].

### **1.2.2 Kompatibilizálás**

Mivel a legtöbb polimer termodinamikailag nem elegyíthető egymással korlátlanul, így keverékeik sem alakulhatnak ki spontán módon kis keveredési entrópiájuk miatt (a jellemző hosszú láncú molekulák miatt) [158]. Kompatibilitás során egy nem elegyedő polimer keverékben, vagy egy polimer kompozitban az egyes összetevők képesek kedvező határfelületi adhéziót mutatni [164]. A kompatibilitás/összeférhetőség egy olyan szakkifejezés, amely egy blend végső tulajdonságaira utal, meghatározza a keverék tulajdonságprofilját [159,160]. Kompatibilisnek nevezhető az a nem elegyedő polimer keverék, amely makroszkopikusan egységes fizikai tulajdonságokat mutat [164]. Ha a tulajdonságok kombinációja előnyös és megfelel az elvárásoknak, akkor a szóban forgó polimerek összeférhetősége jó; és összeférhetetlenek, ha a tulajdonságok nem elfogadhatóak [160]. A kedvezőtlen kompatibilitás korlátozza a polimer keverékek használhatóságát [150]. Ezért két polimer komponens keverésekor gyakran alkalmaznak olyan harmadik komponenst, amely, ha termodinamikai értelemben vett kompatibilitást nem, de stabil diszperziót tesz lehetővé [165].

Különböző módszereket fejlesztettek ki a polimer-polimer elegyíthetőség fokozására, például olyan funkciós csoportok beépítését, amelyek képesek erős specifikus kölcsönhatást létrehozni a polimer komponensek között [154]. Az előnyös tulajdonságú polimer blendek

előállításának nélkülözhetetlen előfeltétele a hatékony kompatibilizálás [158,165,166]. A polimerpárok kompatibilitását gyakran fizikai (kompatibilizáló ágensek, blokk kopolimerek) vagy kémiai (pl. reaktív eljárás) módszerekkel módosítják [160]. Kompatibilizáláskor az ágensek a határfelületen helyezkednek el, csökkentve a határfelületi feszültséget és gátolva a diszperz fázis koaleszcenciáját, javítva a határfelületi adhéziót és létrehozva egy termodinamikailag stabil szerkezetet [167]. Összességében a kompatibilizálásnak három követelményt kell kielégítenie: csökkenteni a felületi feszültséget, ezáltal finomabb diszperziót biztosítva, stabilizálni a morfológiát a termikus, vagy nyíró hatásokkal szemben a feldolgozási lépések során, valamint biztosítani kell a felületi adhéziót szilárd állapotban, megkönnyítve a feszültségátvitelt, ezáltal javítva a termék mechanikai tulajdonságait [152,161].

A kompatibilizációs stratégiákra vonatkozóan Helfand elmélete három fontos következtetést von le: mindkét polimer láncvégei a határfelületen koncentrálnak, bármely kis molekulatömegű harmadik komponenst a termodinamikai erők a határfelületre kényszerítenek, és a határfelületi feszültség együtthatója a molekulatömeggel aszimptotikus értékig növekszik [152]. A biopolimer keverékekben való kompatibilitás hatékonyan megoldható ex situ, amikor az ágensek intermolekuláris vonzó erők (pl. van der Waals vagy hidrogénkötés) révén hatnak az anyagok polaritása alapján (nem reaktív kompatibilizáció), vagy in situ, vagyis kémiai reakción keresztüli hatással (reaktív kompatibilizáció) módszerekkel egyaránt [152,168]. Alapvetően négy általános kompatibilizálási módszer ismeretes: kopolimerek alkalmazása, reaktív kompatibilizálás, nanorészecskék alkalmazása, és „gyökös” feldolgozás [167,169,170]. A nem reaktív kompatibilizálás esetében az amfifil ágenseket már kész, meghatározott szerkezetű blokk vagy ojtott kopolimert alkalmaznak [171,172]. Ez azonban egy kétlépcsős stratégia, amely ipari szempontból általában előnytelen és csak olyan speciális polimerekhez alkalmas, ahol a gyártás és a kopolimer alkalmazásának költsége gazdaságilag megvalósítható [168].

A biopolimer blendek nem reaktív kompatibilizációjának legígéretesebb lehetősége a blokk-kopolimerek bekeverése [160,171]. A nem reaktív kompatibilizálás sikertelenségének egyik fő oka, hogy a reaktív módszerek kényelmesebbek és hatékonyabbak [160,171,172]. Ebben az esetben a határfelületeken in situ blokk, vagy ojtott kopolimert alakítanak ki kompatibilizálóként [152,160,171,173]. A reaktív kompatibilizálás során polimereket, oligomereket és többfunkciós csoportokat tartalmazó adalékokat (például anhidrid, epoxi, izocianátok stb.) alkalmaznak, amelyek az ömledékfeldolgozás során képesek reagálni a feldolgozandó polimer megfelelő funkciós csoportjaival [168]. Az in situ képződött kopolimer emulgeáló hatásával a diszpergált részecskék szubmikrométeres méretűre

csökkenthetők és javítható a határfelületi adhézió [152]. A biopolimerek gyakran számos reaktív csoportot tartalmaznak, amelyek kiváló lehetőséget kínálnak blendjeik reaktív kompatibilizálására [160]. A biopolimer keverékek in situ kompatibilizálása kis molekulatömegű adalékanyagokkal, például reaktív oligomerekkel és olajokkal viszonylag alacsony koncentrációjú, jellemzően 5% alatti kompatibilizáló ágens alkalmazását foglalja magába [168]. Egy másik lehetőséget kínál az egyik komponens kémiai módosítása, ezzel a komponensen reaktív csoportok jönnek létre [160].

### **1.3 Összeférhetőséget javító kompatibilizáló ágensek PLA/keményítő keverékekhez**

Számos tényező és tulajdonság lehet felelős a PLA/keményítő blendek kedvezőtlen mechanikai tulajdonságaiért. Egyrészt a PLA egyik hiányossága, hogy rideg, ezt bizonyítja a viszonylag alacsony szakítószilárdsága, szívóssága és ütőszilárdsága [174,175]. Másrészt a natív keményítő merev, 10-200 µm részecskeátmérőjű szemcsés szerkezetében keresendő az ok, ami tovább növeli a PLA ridegségét. Mivel a hidrofób PLA és a hidrofil keményítő közötti termodinamikai elegyedés nem kielégítő, a PLA mátrixokban diszpergált keményítőszemcsék a keverék meglehetősen nagy ridegségét eredményezik [174,176]. Számos kísérlet bizonyítja a PLA és a keményítő közötti korlátozott elegyedés negatív hatását a blendek mechanikai tulajdonságaira.

A kompatibilitás javítására két általános módszer ismeretes: kompatibilizáló ágensek alkalmazása és a keményítő lágyítása a PLA mátrixba történő diszpergáláshoz [175]. A kompatibilizátorok lehetnek „reaktívak” (kémiaiilag reagálnak a két polimer közül legalább az egyikkel) vagy „nem reaktívak” (másodlagos kölcsönhatásban vannak mindkét polimerrel) [177]. A keményítőhöz lágyítószerként például vizet, glicerint, szorbitot, karbamidot és citromsavat használnak, ezzel megszakítva a keményítő erős hidrogénkötéseit és módosítva a kristályosságot [174,175]. Habár az erős intermolekuláris hidrogénkötések felhasadnak és helyükbe a kis molekulatömegű lágyítószer és a poliszacharidlánc közötti intramolekuláris hidrogénkötések lépnek fel, a kis molekulájú hidrofil lágyítószerek gyorsítják a PLA hidrolitikus leépülését a blendelés során [174,175]. Ráadásul ezek a lágyítók csak hidrogénkötésen keresztül kapcsolódnak a keményítőhöz és idővel könnyen kivándorolnak a TPS mátrixból, melynek eredményeként a keményítő retrogradációja következik be, ami a PLA/keményítő blendek mechanikai tulajdonságainak romlását okozhatja [174,175]. Mivel kísérleti munkám során az egyik fő célom az volt, hogy maleinsavanhidriddel reagáltatott növényolaj alapú ágensek beépítésével fokozzam a PLA és a kukoricakeményítő közötti

összeférhetőséget, ezért az erre vonatkozó információkra és azok összefoglalására helyezem a hangsúlyt a következő irodalmi alfejezetekben.

### ***1.3.1 Nem növényolaj alapú adalékok***

A kompozitok határfelületi adhéziójának javítására és morfológiájának szabályozására gyakran alkalmaznak reaktív kapcsoló ágenseket (például maleinsavanhidridet, akrilsavat, vagy metilén-difenil-diizocianátot) [174,175]. Ezek képesek in situ blokkok, vagy ojtott kopolimerek képződését létrehozni a határfelületen [174]. Nagy reaktivitásuk és hozzáférhetőségük miatt a difunkcionális molekulákat, például a diizocianátokat a keményítő és a polimer mátrixok közötti kémiai kapcsoló ágensként alkalmazzák, melynek eredményeképpen kompatibilizáló hatású ojtott kopolimer nyerhető [182]. A metilén-difenil-diizocianát (MDI) rendkívül reaktív a hidroxil- és a karboxilcsoportokkal egyaránt és képes uretán kötést kialakítani [178,179]. Wang és munkatársai [180] megállapították, hogy a 0,5 % (m/m) MDI-t tartalmazó blend a Young-modulusz kivételével a tiszta PLA jellemzőihez hasonló tulajdonságokat mutatott. Myilsamy és munkatársai [181] rávilágítottak arra, hogy a 0,25 és 0,5 % (m/m) MDI javította az 55/45 PLA/búzakeményítő kompozit szilárdságát. Fontos megjegyezni, hogy az MDI-t továbbra is káros anyagként rögzíti az EU 2008/C 34/01 bizottsági közleménye, és nem használható fel élelmiszersomagolási alkalmazásokban [176].

Bár az ojtás javítja a keményítőtartalmú kompozitok tulajdonságait, az ojtási eljárás általában bonyolult kísérleti berendezéseket, drága katalizátorokat, viszonylag hosszú reakcióidőt és nagy mennyiségű oldószert igényel, korlátozott hőmérséklet tartományban működik, valamint elengedhetetlen a végtermékek tisztítása. Kedvezőbb az a módszer, melynek során a polimer mátrixot módosítják egy poláris csoport ojtásával, amely reakcióba léphet a keményítővel [182]. Az MSA és az epoxicsoport ojtása hatékony módja a PLA/keményítő keverékek kedvező kompatibilitásának [169]. A PLA-ra és/vagy keményítőre ojtott maleinsavanhidrid határfelületi adhézióra gyakorolt hatását számos tanulmány vizsgálta [176]. A PLA lánc funkcionálizálására a legelterjedtebben használt reagens a poláris maleinsavanhidrid, melynek jó a kémiai reaktivitása, alacsony a toxicitása és kedvező a szintézis során mutatott stabilitása [177,184]. A PLA láncre történő ojtásával az anhidrid funkciós csoport jelenléte miatt reaktív kompatibilizáló ágens eredményez [177]. A maleinsavanhidriddel történő funkcionálizálás kivitelezése 120-200 °C között extrúderben zajlik gyökös iniciátorokkal. Erre az egyik leggyakrabban használt peroxid-iniciátor a 2,5-bisz(terc-butil-peroxi)-2,5-dimetil-hexán [177,185]. A PLA-g-MA kopolimerekről bebizonyosodott, hogy a PLA/természetes rost kompozitok hatékony kompatibilizátora [186].

A PLA/keményítő blendéhez alkalmazott PLA-g-MA a határfelületet azáltal képes javítani, hogy csökkenti a diszpergált fázis méretét [187]. Chauhan és munkatársai [188] arra az eredményre jutottak, hogy a 30 és 50% TPS-t tartalmazó PLA blendék mechanikai tulajdonságának legnagyobb mértékű javulása 10% PLA-g-MA hozzáadásával volt elérhető. Huneault és Li [189] kísérletében a PLA-g-MA-t tartalmazó TPS/PLA blendék a módosítatlan blendével szemben sokkal finomabb diszpergált fázisméretet (1-3 mm-es tartomány) és drámai javulást mutattak a rugalmasságban. A PLA lánc akrilsavval (AA) történő ojtásával nyert PLA-g-AA ojtott kopolimer szintén ismeretes [177]. Általában szabad gyökös körülmények között 6 órán át 95 °C hőmérsékleten állítható elő [177]. A PLA-g-MA-hoz hasonlóan a PLA-g-AA is bír kompatibilizáló hatással a természetes cellulózvegyületeket tekintve, mint például a szizálrost, a faliszt, vagy a kukoricakeményítő [177]. C-S. Wu [186] tanulmányában bizonyította a PLA-g-AA hatásosságát, ugyanis észtercsoportok képződését figyelte meg a keményítő hidroxil csoportjai és a PLA-g-AA karboxilcsoportjai közötti reakciók során. Ez jelentősen megváltoztatta a kompozit anyag szerkezetét, valamint a PLA-g-AA hatására csökkent a keményítő fázis mérete és javult a szakítószilárdság. Egy korábbi tanulmányában [190] pedig arra a következtetésre jutott, hogy a PLA-g-AA/keményítő vízállósága jobb volt, mint a PLA/keményítő blendé, valamint a PLA-g-AA/keményítő enzimikus környezetben történő biológiai lebomlása lassabb volt. Xiao és munkatársai [191] is alátámasztották, hogy a PLA-g-AA/keményítő kompozitokban a két fázis között híd kötés alakult ki a PLA-g-AA hatására, mely a felületi adhézió javulását eredményezte.

A szilán kapcsoló ágens két különálló reaktív funkciós csoportot tartalmaz a molekulán belül; az egyik funkciós csoport (például alkoxicsoprot) kémiaiilag kapcsolódhat a szerves töltőanyag felületén lévő funkciós csoportokhoz, míg egy másik szerves funkciós csoport kémiaiilag kötődhet, vagy kölcsönhatásba léphet a polimer mátrixszal [193]. A klórpropil-trimetoxi-szilán, csak úgy mint a  $\gamma$ -metakril-oxi-propil-trimetoxi-szilán és a vinil-trimetoxi-szilán alkalmazása hatékony módszer a mechanikai és termikus teljesítmény javítására [192]. A keményítő módosítása során a szilán kovalens kötések képez a keményítővel, ami fokozott nyírósilárdságot és tárolási stabilitást eredményez [192]. Jariyasakoolroj és Chirachanchai [194] azt tapasztalták, hogy a 3-klór-propil-trimetoxi-szilánnal kapcsolt 10/90 összetételű keményítő/PLA kompozit üvegesedési hőmérséklete csökkent, kristályossági foka és szakítószilárdsága nőtt a referencia blendéhez képest. Silva és munkatársai [195] összehasonlították a maleinsavanhidrid, a citromsav és a 3-metakril-oxi-propil-trimetoxi-szilán hatását a PLA és a keményítő közötti kompatibilitás javításában. A referencia mintához képest a szilán típusú ágens eredményezte

a legnagyobb szakítószilárdságot, mely annak tudható be, hogy elősegítette a kovalens kötések a PLA láncban és az észterezési reakciókat a keményítőben.

### ***1.3.2 Növényolaj alapú adalékok***

A polimerek kompatibilitásának növelése céljából számos tanulmány foglalkozott a növényolajok módosításával, mert a növényolajok figyelemre méltó alternatívát biztosítanak a fosszilis eredetű adalékanyagok helyett és emiatt alkalmazásuk is egyre növekszik [146,196]. A PLA/keményítő blendékhez finomított/előkezelt növényolajokat adva, a PLA és az olajok külön fázist képeznek [144]. Néhány zsírsav az egyszeres, vagy többszörös telítetlenségéből adódóan különböző kémiai módosításokat tesz lehetővé, melynek eredményeképpen a módosított növényolajok a funkciós csoportoknak köszönhetően betöltheti a kompatibilizáló ágens szerepét a polimer blendékben [144,146,196]. A növényolajok maleinizálási és epoxidációs folyamatai nagyobb reakciókészséget biztosítanak az olajnak, és nagyobb hőstabilitást biztosítanak a módosítatlan olajokhoz képest, melynek következtében javul az olajok PLA-val való kompatibilitása és fokozódik a lágyító hatás [197]. Napjainkban ipari célú maleinsavanhidriddel módosított, epoxidált és akrilezett-epoxidált növényolajok ismeretese [196].

#### ***1.3.2.1 Maleinsavanhidriddel módosított növényolajok***

A ciklikus anhidridek, azaz az itakon-, a ftálsav-, a maleinsavanhidrid (MSA) és a származékaik könnyebben reagálnak a hidroxilcsoportokkal szemben [198]. A maleinizáció egy egyszerű kémiai módosítás, melynek során a maleinsavanhidrid molekulák főként „ene” reakcióval, vagy allil csoport bevezetésével, bizonyos esetekben konjugált C-C kettős kötések jelenlétében egyetlen lépésben épülnek be a triglicerid láncba [198,199]. Az MSA-val módosított növényolajok reakcióképessége az MSA polaritása miatt sokkal nagyobb, mint a módosítatlan növényolajoké [200]. Perez Nakai és munkatársai [199] megállapították, hogy függetlenül attól, hogy az MSA-val módosított brazíldiómagolajat, vagy kendermagolajat keverték a PLA-hoz, szignifikáns növekedést tapasztaltak a szakadási nyúlásban a virgin PLA-hoz képest, miközben az olajok fokozták a PLA kristályosodását, így a mechanikai ellenálló képesség nem csökkent. Ferri és munkatársai [200] bemutatták, hogy a maleinizált lenolaj pozitívan befolyásolta a PLA láncok mobilitását az üvegesedési hőmérséklet 6,5 °C csökkentésével, valamint a hidegkristályosodás változásával. Quiles-Carrillo és munkatársai [198] bizonyították a maleinizált kendermagolaj PLA-ra gyakorolt kismértékű lágyító hatását, ugyanis az üvegesedési hőmérséklet 2-3 °C hőmérséklettel csökkent, illetve a szakadási nyúlás 4,97%-ról 11,6%-ra nőtt 10 %(m/m) maleinizált

kendermagolaj hatására. Szintén maleanizált kendermagolajat keverve a 80/20 arányú PLA/TPS blendhez az elnyelt ütési energia tekintetében 65%-kal magasabb értéket, míg a szakadási nyúlásban 155% javulást mértek Lerma-Canto és munkatársai [142] a referencia blendhez képest. Zhu és munkatársai [174] bizonyították a tungolaj-anhidrid PLA és keményítő közötti kompatibilitásra gyakorolt pozitív hatását a tungolaj láncon lévő MSA és a keményítő hidroxilcsoportjának reakciója révén.

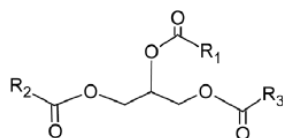
### ***1.3.2.2 Epoxidált növényolajok***

Lágyítószerként gyakran használatosak az epoxidált olajok, vagy azok kis molekulatömegű alkoholokkal történő átészterezésének termékei [199,200]. Bohórquez-Ayala és munkatársai [141] igazolták az epoxidált szezámolaj lágyító és kapcsoló hatását PLA/TPS keverékben. A rugalmassági moduluszban 259 MPa, a szakítószilárdságban közel 7 MPa növekedést tapasztaltak az epoxidált szezámolajmentes referencia blendekhez képest. Xiong és munkatársai [175] a 10% epoxidált szójaolaj hatásaként az ütőszilárdság és a szakadási nyúlás növekedését, míg a húzómodulusz- és szilárdság csökkenését tapasztalták a 90/10 PLA/natív keményítő blendek esetében. Ortega Toro és munkatársai [201] a 75/25 PLA/TPS blendekhez kevert 1,5 és 3 % epoxidált szezámolaj (ESO) hatásaként megállapították, hogy csökkent a szakítószilárdság és a rugalmassági modulusz, míg a megnyúlás és az üvegesedési hőmérséklet növekedett. Bár a citrátokhoz, adipátokhoz és polimer glikolokhoz viszonyítva az epoxidált növényolajok lágyító hatása kevésbé jelentős, PLA-hoz keverve fő előnyük a szívósságra gyakorolt jelentős pozitív hatásuk és a hőstabilitás észrevehető növekedése [198]. Az epoxidált növényolajok és származékaik egyszerű reakciókkal kémiai módon módosíthatók, egyik ilyen megközelítés egy olyan reaktív akril polimer előállítására, amely hidroxil- és savas funkciókat egyaránt tartalmaz. Behera és Banthia [203] epoxidált szójababolaj oxiráncsoportjának akrilsavval történő reagáltatásával szintetizált epoxidált szójaolaj-akrilátot [202,203].

### ***1.3.3 Növényolaj alapú adalékok szintetizálása maleinsavanhidriddel***

Az előző fejezetben bemutatott kísérleti eredmények alapján növényolajok kémiai módosításával olyan kompatibilizáló ágensek nyerhetők, amelyek mindamelllett, hogy lágyító hatást biztosíthatnak a polimer kompozitok számára, a kedvező funkciók közötti reakciók révén növelhetik a fázisok közötti adhéziót, melynek eredményeképpen javíthatják a kompozit kompatibilitását. A természetben előforduló növényolajok és zsírsavak származékai a legfontosabb megújuló/megújítható alapanyagoknak tekinthetők a bioalapú funkcionális polimerek területén [204]. Bár a növényolajok többségét elsősorban élelmiszer- és

takarmány célra állítják elő, a kisebb jelentőségű növényolajokat, mint a ricinus- és lenmagolaj, szinte kizárólag ipari célokra használják [204]. A növényolajok fő összetevői a trigliceridek [204], melynek jelentős része zsírsav [204,205,206]. A triglicerid molekulák három zsírsavláncból állnak, melyek észtercsoportokkal kapcsolódnak a glicerinnel (11. ábra) [204]. Amennyiben a kettős kötések nem konjugáltak, akkor nem elég reaktív ahhoz, hogy szabad gyökös, vagy kationos polimerizációval új molekulákat hozzanak létre [204]. A növényolajokban lévő zsírsavak típusa és tartalma eltérő, és olajonként változó [205]. A triglicerid molekulák hidrolízissel vagy átészterezéssel, a zsírsavláncokban jelenlévő telítetlen kötések reagáltatásával kémiai módon módosíthatók [204]. A különböző módon átalakított növényolajokat, mint például az epoxidált (epoxidált szójabab-, lenmag-, karanja-, jatropha- és pálmaolaj) és MSA-val módosított növényolajokat (pl. MSA-val módosított gyapotmag- vagy lenmagolaj) sikeres PLA lágyítóként, illetve a polimer kompozitok kompatibilizáló ágenseként tartják számon, mivel a komponensekkel összekapcsolódva „kémiai hidat” képez [142]. Az olajok kémiai tulajdonságainak többségét a kettős kötés mértéke és természete, valamint bármely más zsírsavláncban lévő funkcionális csoport, mint például az epoxicsoporthatár, vagy a hidroxilcsoport határozza meg [206]. Számos növényolaj alapú makromonomer szintetizálható telítetlen növényolaj és MSA reakciójával [207]. Az ojtott anhidrid funkcionális csoport további reakcióba léphet hidroxil-, amin-, tiol-, oxirán- vagy más funkcionális vinil-monomerekkel [207].



11. ábra Triglicerid szerkezet (R=zsírsav lánc) [204]

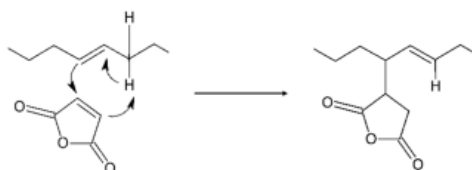
### 1.3.3.1 Maleinizáció

Az általában egyetlen lépésben végrehajtott maleinizáció során a konjugált szén-szén kettős kötések jelenlétében MSA molekulák épülnek be a trigliceridekbe [199]. Erre a célra több módszer is ismeretes: az „Ene” reakció, a Diels-Alder addíció és az észterezés [199,207,208].

#### 1.3.3.1.1 „Ene” reakció a maleinsavanhidrid és a növényolaj között

A fent említett módszerek közül az „Ene” reakció (12. ábra) a legkedvezőbb, amely körülbelül 200 °C hőmérsékletet igényel [199]. Az „Ene” reakció egy allil hidrogént tartalmazó alkén (ene) és egy többszörös kötést tartalmazó molekula (enofil) között következhet be, melynek során Lewis-savra és/vagy magas hőmérsékletre (>200 °C) van szükség a nagy

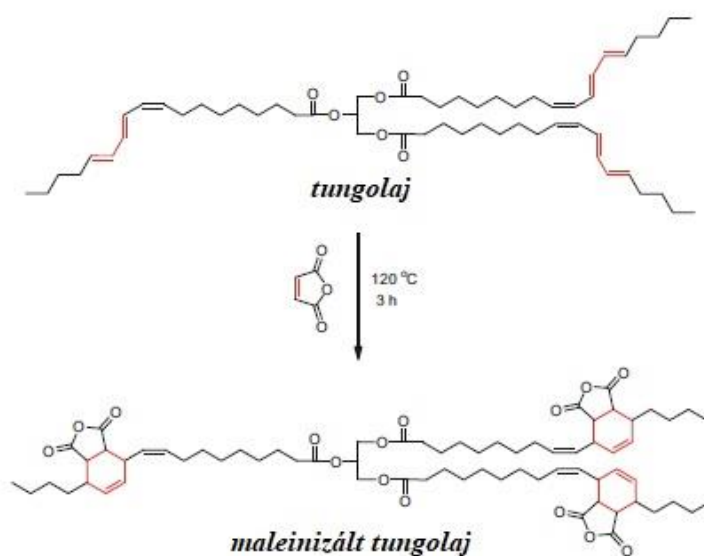
aktiválási energia biztosítására. Ehhez az ene kettős kötés migrációjával és az allil-hidrogén enofilre való átvitelével egy kötés jön létre a két telítetlen vég között [199,207]. Az MSA reaktív enofilként vesz részt a folyamatban, kettős kötése elektronhiányos alkén. „Ene” reakciója a növényolajjal magába foglalja az MSA beépülését a kettős kötést hordozó szénatomokra (azaz az „ene” részre), így a kettős kötés a szomszédos szénatomra allokálódik ( $\pi$  elektron shift), miközben a régi helyén új kovalens ( $\sigma$ ) kötés jön létre a két molekula között [209].



12. ábra „Ene” reakció [209]

#### 1.3.3.1.2 Diels-Alder reakció a maleinsavanhidrid és a növényolaj között

Az MSA, mint dienofil, könnyen reagálhat a növényolaj zsírsavláncában lévő konjugált diénnel, vagy poliénnel, így lehetőség nyílik a Diels–Alder reakcióra (13. ábra). A konjugált diént tartalmazó növényolajok közé tartozik például a tungolaj, vagy a dehidratált ricinusolaj. Magasabb hőmérsékleten előfordulhat, hogy a Diels–Alder reakció mellett „Ene” reakció is fellép. A konjugált dién Diels–Alder reakciója alacsonyabb hőmérsékleten (<150 °C) előnyös. A Diels–Alder reakciónak a peroxid-iniciátor jelenléte, míg a versengő „Ene” reakciónak a Lewis-savkatalizátorok és a magasabb hőmérséklet (>200 °C) kedvez [207].

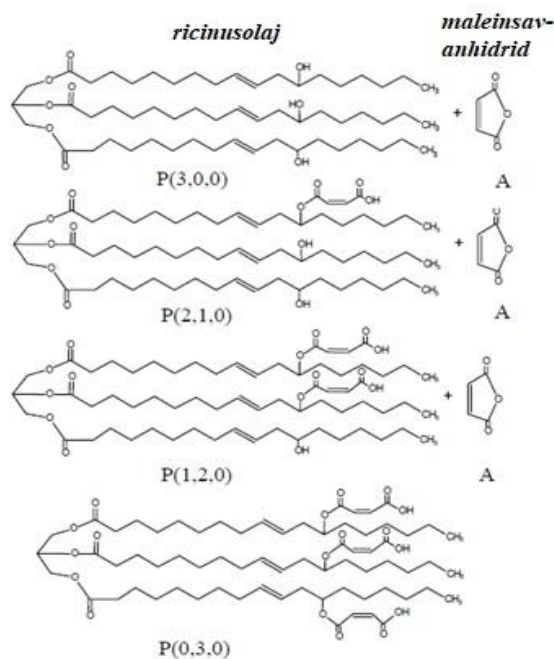


13. ábra Tungolaj eleosztearinsav trigliceridjének (Diels-Alder) reakciója MSA-val [207]

### ***1.3.3.1.3 A növényolaj maleinsavanhidriddel történő észterezése***

Az olajok anhidridekkel történő észterezési reakciójában az anhidridnek gyűrűnyitási reakción kell átesnie a reakciót megelőzően, ami az anhidrid hidrolízisével, vagy a molekula protonálódásával jöhet létre. A reakció gyorsabb, ha az anhidrid protonálódik és nem hidrolízisen megy keresztül [210]. Számos növényolaj esetében, az MSA és a termék („olaj-maleát”) közötti kémiai egyensúly fordítottan arányos a hőmérséklettel, általában 80 °C hőmérsékletnél magasabb hőmérsékletet igényel a reakció, amelynél nem lehet 95%-nál nagyobb hozamot elérni a kémiai egyensúly miatt [210]. A reakciótermékben maradó olaj mennyisége jelentéktelen, ha a reaktánsok sztöchiometrikus arányban kerülnek beadagolásra [210]. A ricinusolaj értékes a magas ricinolsav tartalma miatt, mivel a 12. szénatomon hidroxil csoport van, így reakcióképes lehet bizonyos ágensekkel. Szerkezete révén szekunder alkoholokhoz hasonlóan reagál, azaz eliminálható vagy észterezhető [207,211,212]. Ennek eredményeként a ricinusolaj MSA-val történő átészterezésével (14. ábra) nyerhető maleinizált ricinusolajat széles körben vizsgálták a biológiailag lebomló polimerek módosító anyagaként [213]. Hagyományosan homogén ásványi savakat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, vagy HI) alkalmaznak katalizátorként az MSA-ban lévő karbonil-oxigén protonálására, a hidroxilcsoport nukleofil támadásának elősegítésére a gyűrű felnyílásához és a félészter hatékonyabb előállításához. Az átészterezés azonban katalizátor nélkül is kivitelezhető a karbonsavak gyenge savassága miatt, de ekkor a reakció jelentősen lassabb [207,213]. Az irodalomban beszámoltak a katalitikus szerves savak alternatívájaként a mikrohullámú melegítés alkalmazásáról is, melynek előnye a reakciósebesség fokozása a mikrohullámú besugárzás okozta magasabb reakcióhőmérséklet miatt [207].

Mazo és munkatársai [208] megállapították, hogy az MSA-ból és a ricinusolaj szekunder hidroxilcsoportjából nyert észterezési reakció során az anhidridkoncentráció alapján a reakció elsőrendű kinetikát követ. Maia és munkatársai [210] a ricinusolaj-maleát hozamának növelése céljából a hőmérséklet hatását vizsgálták az észterezési reakció sebességére és azt, hogy a di-terc-butil-peroxid katalizátorként javíthatja-e a reakció sebességét egy anhidrid gyök létrehozásával, amely hasonló módon és olyan gyorsan megy át a gyűrűnyíláson, mint az anhidrid protonálódása. A kísérlet eredménye, hogy alacsony hőmérsékleten (120 °C-ig) a di-terc-butil-peroxid alkalmazása növelte a reakciósebességet és a hozamot, míg a reakciót 160 °C hőmérsékleten tartva a hő hatása dominált az iniciátor kémiai hatásával szemben. Az MSA és a ricinusolaj 1:1 molarányú reagáltatásával az optimális körülményeket 120 °C hőmérsékleten, 1:200 molarányú peroxid/ricinusolaj, katalizátor alkalmazásával 90 perc tartózkodási idővel tapasztalták, mellyel a ricinusolaj-maleát termékhozam 90,2 %.



14. ábra Ricinusolaj trigliceridjének észterezése MSA-val [208]

Maia egy másik kísérletében [214] benzoil-peroxid katalizátort vizsgált és arra a következtetésre jutott a ricinusolaj-maleát szintetizálás kinetikáját tekintve, hogy a katalizátor nélküli eljáráshoz képest 120 °C hőmérsékleten 1:1 molarányú reagáltatás mellett a szabad gyökös benzoil-peroxid katalizátor 0,005 % (m/m) koncentrációban történő alkalmazása növelte a reakciósebességet és 90 %-os termékhozamot eredményezett. Továbbá megállapította, hogy 80 °C hőmérsékleten a szabad gyökös mechanizmus reakciósebessége magasabb volt, mint az autokatalizált reakció reakciósebessége.

### 1.3.3.2 MSA és növényolaj reagáltatásának laboratóriumi kivitelezése

Perez-Nakai és munkatársai [199] a brazíldió- és a kendermagolaj maleinizálásához egy háromnyakú, keverővel ellátott 500 ml gömblombikban 300 fordulat/perc sebességgel 9 g maleinsavanhidridet 3 adagban adagoltak 100 g növényolajhoz három hőmérsékleti lépcsőben: 180, 200 és 220 °C. Az alkalmazott maleinizációs arány 2,4:1 volt. Végül az elegyet szobahőmérsékletre hűtötték. Lerma-Canto és munkatársai [142] a kendermagolaj és az MSA reagáltatását 3 órán keresztül végezték 500 ml gömblombikban: 300 g kendermagolajat 200 1/perc keverési sebességgel 180 °C hőmérsékletre melegítették. Az első szakaszban 100 g olaj : 9g MSA aránynak megfelelő MSA-t adagoltak, majd ugyanezt megismételték egy óra múlva 200 °C hőmérsékleten, majd még egy óra múlva 220 °C hőmérsékleten. Az alkalmazott maleinizációs arány szintén 2,4:1 volt. Quiles-Carrillo és munkatársai [198] a kendermagolaj maleinizálását egy mágneses keverővel, fűtőköppennyel és egy 1,5 1/perc áramlási sebességű nitrogén gáz adagolóval ellátott inert atmoszférájú (hogy

elkerüljék az olaj oxidációját) reaktorban 200 °C hőmérsékleten négy órán keresztül végezték el, illetve az MSA veszteségének minimalizálása céljából egy visszafolyó kondenzátort is csatlakoztattak. 100 g kendermagolajhoz 20 g MSA-t adagoltak a sztöchiometrikus arány miatt. Mazo és munkatársai [213] a MSA-t (32,70 g) és a ricinusolajat (311 g) 1:1 molarányban szintén egy keverővel ellátott nitrogén atmoszférájú gömblombikban reagáltatták folyamatos kevertetés mellett 80, 87 és 100 °C hőmérsékleten. Maia kísérletében [210] a ricinusolaj-maleát szintézise szintén a sztöchiometrikus 1:1 molarányban, 22 °C/perc fűtési sebességű szakaszos reaktorban valósult meg három órán keresztül 0,005-0,010 %(m/m) di-terc-butyl-peroxid jelenlétében, illetve anélkül 80-160 °C közötti hőmérsékleten.

### ***1.3.3.3 Reakciótermékek minősítési lehetőségei***

A növényolajok különböző vizsgálati módszerekkel jellemezhetők, többek között a telítetlenség mértékét meghatározó jódszámmal, a savszámmal, az elszappanosítási számmal, az avasságot, vagy a frissességet jellemző peroxidértékkel, színméressel, viszkozitással, molekulatömeg eloszlással, valamint hidroxilszámmal [205,206]. Számos tanulmány, melynek tárgya a növényolajok MSA-val történő reagáltatása, az MSA beépülését klasszikus analitikai, míg a reakciótermék minősítését nagyműszeres vizsgálatokkal követi nyomon. Az MSA beépülésének sikeressége a „maleinizációs fok” megadásával bizonyítható, amely savszám meghatározásával kapható [208, 213, 142, 199].

Perez-Nakai kísérletében [199] a sárga színű növényolaj a maleinizáció során vöröses színűvé változott, Ernzen kísérletében [216] a szójababolaj színe a 30 perc időtartamú maleinizálást követően sárgából narancs színűvé vált. A növényolajok maleinizálásával foglalkozó tanulmányok a klasszikus analitikai vizsgálatok szempontjából két meghatározási módszerrel, a savszám és a hidroxilszám meghatározásával következtettek a reakció végbemenetelére [142,199,208,212,213]. A reakciótermékek molekulaszervezetét mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) vizsgálatokkal támasztották alá a releváns szakirodalmak [210,212,213,214]. Az olajok FTIR spektrális adatai kötéstípusok/funkciós csoportok jelenlétét jelzik, mint például az észtercsoportokat, a kettős kötések vagy a jellemző rezgési csúcsokat [206]. Az FTIR technikánál a 400-4000, illetve 900-4000  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban ajánlatos összegyűjteni az FTIR spektrumokat 4, illetve 1  $\text{cm}^{-1}$  spektrális felbontással [208,210,213,214].

A maleát termék FTIR spektrumában jelentőséggel bírnak az 3400  $\text{cm}^{-1}$  - 3450  $\text{cm}^{-1}$  és az 1645  $\text{cm}^{-1}$  - 1657  $\text{cm}^{-1}$  hullámhosszok, mivel előbbi az -OH sáv csökkenését, utóbbi a C=C kettőskötés jelenlétét bizonyíthatja [213,214]. Például a ricinusolaj maleinizálási

reakciója során a hidroxilcsoport mennyisége csökken, a C=C kötések pedig nőnek, ami a maleinsavanhidrid beépülését jelzi [214]. Maia és munkatársai [210,214] kísérleteikben a reakció hozamának nyomonkövetésére a ciklikus anhidridnek megfelelő  $1780\text{ cm}^{-1}$  hullámszámú abszorbanciát vették figyelembe. Ha a reakció során a maleinsavanhidrid beépül, az  $1780\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál mért abszorbancia csökken és a maleinsavanhidrid teljes beépülése, azaz fogyása akkor következik be, ha az abszorbancia ebben a sávban megegyezik a tiszta ricinusolaj abszorbanciájával [210]. A tisztított/finomított növényolajok különböző zsírsavak elsősorban triglicerid-észterei, összetételük kromatográfiai technikákkal határozható meg [206]. A maleinizációval foglalkozó tanulmányok a reakciótermék molekulatömegét géelpermeációs kromatográfias (GPC) módszerrel határozták meg tetrahidrofurán oldószert alkalmazva, mivel a teljes észterezési terméket a GPC profil többszörös csúcsai igazolhatják [207,213].

#### ***1.3.3.4 A reakciótermékek polimer kompozitok kompatibilitására gyakorolt hatása***

A természetes forrású, biológiailag lebontható polimerek elegyedését ritkán vizsgálják kellő részletességgel. A fázisdiagramokat és az összetevők kölcsönös oldhatóságát nem határozzák meg, csak azt a tényt állapítják meg, hogy homogén, vagy heterogén keverék formák jelennek meg [160]. A polimer-polimer elegyíthetőség megállapításának legelterjedtebb kísérleti módszere az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) meghatározása, amely tükrözi az elegyíthetőséget, vagy annak hiányát [151,155]. Minden olyan analitikai technika, amely a  $T_g$  meghatározására használható, felhasználható abban az esetben az elegyedő és nem elegyedő keverékrendszerek megkülönböztetésére, ha a két alkotó komponens  $T_g$ -je kellően távol van egymástól, azaz a  $T_g$  értékek közötti különbség elég nagy (több, mint  $20\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$ ) [154,160]. A két  $T_g$  egyetlen relaxációs folyamattá egyesülése azt jelenti, hogy a polimer láncok molekuláris szinten keverednek. Ezzel szemben egy nem elegyedő rendszer két különálló  $T_g$ -t jelenít meg, amelyek megfelelnek a tiszta összetevők átmeneteinek, jelezve ezzel a két különálló fázis létezését [154,155]. Egy blendben lévő polimer komponens kristályosodási viselkedését várhatóan megváltoztatja a második keverékkomponens jelenléte, függetlenül attól, hogy mindkettő teljesen, vagy részben elegyedő, vagy egyáltalán nem elegyedő [152]. A folyamat a  $T_g$ -re gyakorolt keverési hatásoktól és a lánc mobilitásától függ. Ha a második komponens amorf, jelenléte csökkentheti vagy növelheti az első alkotó komponens kristályosodási hajlamát, ha az amorf komponens  $T_g$  értéke alacsonyabb, mint a félkristályosé, a kristályosodási burok megnő, és a kristályosodás elősegíthető [152]. Ellenkező esetben egy amorf komponens hozzáadása növeli a keverék  $T_g$  értéket, csökkenti a kristályosodási burkot,

és így akadályozza a kristályosodást [152]. Azonban az elegyedés és a kristályosodás közötti kapcsolat nem mindig egyértelmű. Az alifás poliészterek, különösen az PLA-val alkotott elegyei, gyakran alacsony  $T_g$ -értékűek és lassan kristályosodnak, ami a minták hidegkristályosodását eredményezi a DSC-mérések során [160]. Mivel a minták gyakorlati körülmények között amorfak, a hidegkristályosodásnak nincs jelentősége az elegyedés és a tulajdonságok szempontjából [160]. Az FTIR egy jól alkalmazható analitikai módszer, amelyet a polimer(ek) kémiai szerkezetének vizsgálatára/nyomon követésére is használnak, különösen az adott funkciós csoportokhoz kapcsolódó rezgési átmenetek megfigyelése révén [154]. Sajnos a biopolimer keverékekben lévő komponensek közötti kölcsönhatások általában nem elég erősek ahhoz, hogy kimutassák a változásokat a jellegzetes csoportok abszorpciós sávjában [160]. A H-kötések elég erősek a méréséhez, de csak korlátozott számú polimerpárban vannak jelen. Még akkor is, ha a kölcsönhatásokat spektroszkópiás technikákkal mutatják ki, nehéz kapcsolatba hozni őket a kölcsönhatás paraméterével, szerkezetével vagy tulajdonságaival [160]. Az elegyedési korlát befolyásolja a blendék mechanikai tulajdonságait is: mind az alacsony alakváltozási sebességben (húzó-, nyomó- vagy hajlítóvizsgálatok) mind a nagy sebességű ütési vizsgálatokban megmutatkozik [152]. Az elegyíthetőség a morfológia meghatározásán keresztül is tanulmányozható, mivel a blend komponenseinek elegyíthetősége befolyásolja a morfológiát [161]. A morfológia a keverék koncentrációjától függ: bármely komponens kis koncentrációja esetén a diszpergált fázis közel gömb alakú cseppeket képez, míg nagyobb koncentráció esetében henger, szál és lap forma képződik [161]. Az optimális morfológiának mátrixban diszpergált kis cseppekből kell állnia [159]. A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM), a transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és a polarizált fénymikroszkópia közvetlen eszközt kínálnak a fázisok morfológiájának vizualizálásra [154]. Optikai mikroszkóppal az olvadékból származó polimer kristályok szferulitos felépítése tanulmányozható, mellyel információ nyerhető a morfológia és a kristálynövekedési sebesség közötti kapcsolatról [151]. A TEM-hez hasonlóan a SEM is jobb felbontást kínál a fénymikroszkópiához képest [154]. Alapvetően a keverék morfológiája két tényezőtől függ: az alkalmazott polimerek keverhetőségétől és kompatibilitásától [159].

A szakirodalmi összefoglaló készítése során részletesen bemutattam az Európai Unió fenntarthatósági célkitűzéseit és a műanyag hulladékok mennyiségének csökkentésére irányuló szabályozásokat, a biopolimerekre vonatkozó javaslatokat, a biopolimer ágazatra vonatkozó terminológiát, illetve a bioműanyagok piaci helyzetét. Számos szakirodalom tárgya

a PLA/keményítő kompozit tulajdonságjavítása, azonban ezek jelentős része TPS (termoplasztikus keményítő) formában vizsgálja a keményítő hatását PLA mátrixban. A szakirodalomban bemutattam a PLA/keményítő (TPS) kompozitokra vonatkozó információkat, valamint a két komponens közötti kompatibilitás növelésének lehetőségét. A kompatibilizálásra alkalmas ágensek közül a maleinizált növényolaj ágensek bizonyulhatnak előnyösnek azok megújuló/megújítható forrásaik, illetve lágyító hatásuk miatt. A maleinizált növényolaj alapú ágensek szintézisét habár tárgyalta néhány szakirodalmi publikáció, azonban az 1:1 molarányú MSA:növényolaj szintézis optimális hőmérsékletét, a szintézis oldószermentességének lehetőségét, illetve a növényolaj típus (triglicerid lánc eltérései) befolyásoló hatását nem tárgyalták. A következő fejezetben összefoglalom a szakirodalmi konzekvenciáimat.

## 1.4 Szakirodalomból levont következtetésem

Az alábbi kritikai következtetéseket vontam le az irodalmak feldolgozása és rendszerezése során:

1. Habár környezetünk védelmében számos törekvés tapasztalható az EU stratégiájában -Párizsi Egyezmény, Európai Green Deal, a CEAP cselekvési terv, a célként kitűzött 17 fenntartható fejlődési cél, a körkörös gazdaságra történő átállási terv, illetve az EU 2019/904 számú irányelve - a biopolimerekre vonatkozóan egyértelmű szabályozást nem hoztak nyilvánosságra, viszont számos tanulmány és európai stratégia tárgyalja és támogatja a biopolimerekre vonatkozó kutatásokat. Sajnálatos módon a COVID-19 világjárvány, az ellátási lánc bizonytalansága és az orosz-ukrán háborús konfliktus globális és többszintű elmélyülése veszélyezteti és lassítja az EU által meghatározott célokat (a 17 fenntartható fejlődési célból 12-nek a teljesülését korlátozza/lassítja).
2. A szakzsargon tekintetében a szakirodalmi tanulmányok gyakran szinonimaként használják a bioműanyag, a biopolimer és a biológiailag lebomló műanyag jelentését, nincs egyértelmű konszenzus a nevezéktanban. Véleményem szerint a fent említett szavak nem használhatók szinonimaként. Úgy vélem, a biopolimer kifejezés egy gyűjtőfogalom, amelynek része a bioműanyag, ami egyaránt lehet biológiailag lebontható és nem lebontható. A bioműanyag a természetben nem található meg, mindig külső hatás eredményeképpen hozható létre.
3. A biopolimerek kereskedelmi forgalomban történő megjelenésének fő hajtóereje a biokompatibilitási és a biolebomhatósági tulajdonságaikban rejlik. A kereskedelemben vagy teljes egészében, illetve a fosszilis műanyagok részleges helyettesítőiként, vagy biogén/természetes töltő-, vagy erősítőanyagként jelennek meg. Habár piacuk még volatilis, számos nagyvállalat köteleződött el a bioműanyagok felhasználására vonatkozóan (élelmiszeripar, autóipar).
4. A jelenlegi környezetvédelmi problémák egyik jelentős eleme az óriási mennyiségű műanyag hulladék, melynek mennyisége évről évre gyarapszik, ráadásul jelentős mennyiségű üvegházhatású gázkibocsátáshoz járul hozzá. Habár számos stratégia korlátozza mennyiségüket és követeli meg bizonyos mértékben reciklálásukat és újrafelhasználásukat, még mindig jelentős mértékű a jó esetben ellenőrzött lerakókban történő elhelyezésük. Ennek többek között oka, hogy nincs teljesen hatékony módszer a óriási mennyiségű hulladék feldolgozására/hasznosítására. A hagyományos műanyagok életciklusa szempontjából kedvező lenne ugyan a mechanikai újrahasznosítás, azonban az eltérő típusú műanyagok szelektálása, szennyeződése (ragasztóanyag, címkézés),

a gyártónként eltérő típusú adalék alkalmazása, stb. korlátozza a lehetőségeket. A biológiailag lebomló műanyagok bevezetésével csökkenne az üvegházhatású gázok kibocsátása és kevesebb energiaigénnyel állíthatók elő, azonban hátrányok is fellelhetők: gyenge a mechanikai- és a barrier tulajdonságaik, általában hidrophilek, hozzá járulhatnak az eutrofizációhoz, a talaj és víz elsavasodásához, túlzott tápanyaghoz juttathatja a növényeket, mindemellett költséges az előállításuk számos fosszilis alapú műanyaghoz képest.

5. A „zöld”, illetve részben környezetbarát bioműanyagok mechanikai tulajdonságait gyakran kompozitképzéssel fokozzák, melynek alapfeltétele az elsődleges folytonos (mátrix) és a másodlagos diszpergált fázis közötti erős határfelületi adhézió. Ezenfelül a bioműanyagok felhasználhatósága az erősítő/töltőanyagtól és a befogadó mátrix fizikai-kémiai és alkalmazástechnikai tulajdonságaitól egyaránt függ. A keményítő a műanyag kompozitok költséghatékony és környezetbarát töltőanyagát jelentheti, azonban natív formájában nagy a nedvesség abszorpciója és kedvezőtlen a mechanikai tulajdonsága. Habár abszorbeálja a nedvességet, a hidroxil csoportjának tulajdoníthatóan felülete többféleképpen módosítható. Magas hőmérsékletű és nyírósebességű feldolgozásához lágyítószer használata terjedt el, pl. TPS formában. Azonban a fosszilis eredetű lágyítók rontják a keményítő egyik legnagyobb előnyét, a bio eredetet. Blendeléssel, szinergikus hatások biztosításával javítható a keményítő tulajdonsága: PLA-val blendelve ötvözhető a PLA-ra jellemző mechanikai szilárdság és a keményítőre jellemző biolebonthatóság mellett a gazdaságosság is. Fő kritériuma a blendelésnek, hogy a kompatibilitás biztosítása kapcsoló ágensek alkalmazásával biztosítható legyen.
6. Az eltérő típusú polimerek elegyedése független változókra korlátozódik. Gyakran előfordul, hogy a polimer komponensek korlátozott elegyedési tartományt mutatnak, azaz a komponensek között taszító kölcsönhatás alakul ki, melynek eredményeképpen fázisszétválás és a keveredés kedvezőtlen entrópiája tapasztalható, tehát nem alakul ki termodinamikailag stabil keverék. Abban az esetben alakulna ki egyetlen fázis, ha a szabad energiához való hozzájárulása az entrópiának meghaladja az entalpiikus hozzájárulást. A polimer elegyedést vagy a kompatibilizálást tárgyaló tanulmányokban, illetve a gyakorlatban a keverhetőségre vonatkozó információk gyakran kétértelműek a blendék homogenitását becsülő kísérleti módszerek különbözősége miatt. A hatékony kompatibilizálás alapvetően megköveteli a felületi feszültség csökkentését, a finomabb diszperziót, a termikus- és nyíróerőkkel szembeni morfológia stabilizációt, az erős felületi adhézió biztosítását javítva a feszültségátvitelt. Hatékony kompatibilizálási módszer

az in situ kompatibilizálás, melynek során javasolt 5 %(m/m) alatti koncentrációban kompatibilizáló ágenszt alkalmazni.

7. A hidrofób PLA ridegsége és a 10-200  $\mu\text{m}$  átmérőjű hidrofil keményítő szemcsés szerkezete -melyek korlátozott elegyedést mutatnak– kedvezőtlen tulajdonságú keveréket alkotnak. Kedvező tulajdonságú PLA/keményítő kompozit vagy a keményítő lágyításával, vagy kompatibilizáló ágens alkalmazásával nyerhető. A hidrofil lágyítók hátránya többek között, hogy a blendelés során gyorsítják a PLA hidrolitikus degradációját, illetve, hogy habár hidrogén-kötéssel kapcsolódnak a keményítőhöz, könnyen kivándorolnak a TPS mátrixból, ami a diszpergált fázis retrogradációjához vezet.
8. A fosszilis adalékok helyett kiváló alternatívát kínálnak a növényolajok, melyekben a zsírsavláncok telítettségükben különböznek és módosíthatóak. A funkcionizálatlan trigliceridek alkalmazása előnytelen, a PLA és az olaj külön fázis szeparációt mutat. Maleinizációval „Ene” reakción keresztül, vagy allil csoportok bevezetésével, bizonyos esetekben konjugált C-C kettős kötés jelenlétében egy lépésben képes az MSA a triglicerid láncra beépülni. Az MSA polaritása miatt a maleinizált növényolajok reakcióképesebbek a módosítatlan növényolajokhoz képest. Ezen növényolajok lágyító, illetve a PLA/keményítő rendszerekre gyakorolt hatásait az üvegesedési hőmérséklet csökkenésén, a PLA láncok mobilitásán, vagy a kristályossági fokban és a mechanikai tulajdonságokban történő változásokon keresztül tanulmányozhatók.
9. A minősítési vizsgálatokat tekintve szükségesnek bizonyul mind a klasszikus analitikai módszerek, mind a nagyműszeres technikák alkalmazása. A szakirodalmat tekintve az MSA beépülésének obszervációjára a leggyakrabban alkalmazott módszer a klasszikus technikával meghatározható savszám- és hidroxilértékek nyomonkövetése, míg a reakciótermék molekulaszervezetének (a termékek proton és szénatommag eltérései, vagy az észter, illetve a szén-szén kettőskötésekre jellemző rezgési csúcsok) feltérképezéséhez az NMR és az FTIR eljárás mód jelenti az előrevető utat. A szintetizált reakciótermékek, azaz az adalékok biopolimer blendékbe történő beépülésének kompatibilizáló hatását általában a fázis homogenitásának vizsgálatával bizonyítják. Ehhez gyakran az üvegesedési hőmérséklet meghatározása, illetve a kristályosodási viselkedés változása nyújt segítséget, azonban gyakran nincs egyértelmű összefüggés a kristályosodás és a polimer komponensek elegyedése között. Habár megoldást jelentene az adott funkciócsoportokhoz tartozó rezgési átmenet ismerete, a kölcsönhatások gyakran nem elég erősek az abszorbancia sávban történő változtatásra. Tekintve a mechanikai igénybevételeket mérő technikákat - mind a kis alakváltozási sebességű húzó- és hajlítóvizsgálatok, mind

a nagy sebességű ütővizsgálatok – és ezzel párhuzamosan elemezve a kompozit morfológiáját, átfogó kép nyerhető az adalék beépülésének előnyeiről, vagy éppen annak hátrányairól alkalmazástechnikai szempontból.

A szakirodalomból levont konklúzióm alapján hiányterületnek állapítható meg egyrészt a növényolaj alapú adalékszintézis optimális hőmérsékletének vizsgálata, illetve egy környezetbarát szintézis módszer kidolgozása (azaz karcinogén tulajdonságú oldószer nélküli szintézis lehetősége). Az adalékszintézis optimális hőmérsékletének megállapítása a gyártástechnológiai folyamatban energetikai költségcsökkentést (indokolatlanul magas reakcióhőmérséklet elkerülése), az adalékszintézis oldószermentessége az energetikai költségcsökkentésen kívül (oldószer eltávolításának költsége) biztonságtechnikai kockázatcsökkentést is jelentene. További hiányterületként azonosítható, hogy a növényolaj bázisú adalékok szintézise során a növényolaj típusok hatása nem került összehasonlításra. Továbbá hiányterületnek tartom a natív keményítő feldolgozására irányuló kutatásokat, mivel a PLA/keményítő rendszerek tanulmányozása során valamely szakirodalmi kutatás termoplasztikus keményítő hatását és nem natív formájában vizsgálta a keményítő hatását a PLA mátrixban.. Közvetlenül a natív keményítő feldolgozásával kihagyhatóvá válna egy technológiai lépés, nevezetesen a kompozitképzést megelőző natív keményítő lágyítása.

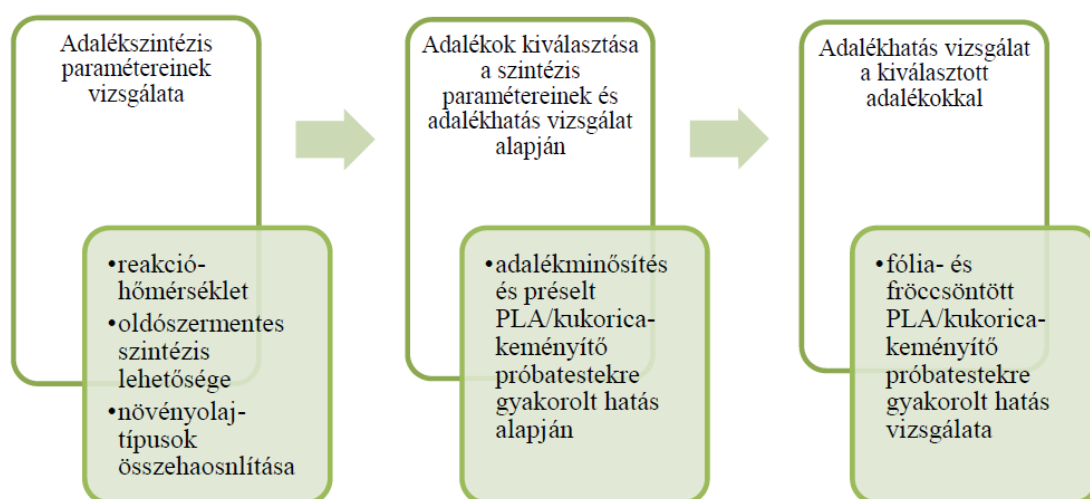
A megállapított hiányterületek miatt kísérleti munkám célkitűzése volt, hogy különböző típusú növényolajjal (telítetlenség mértékében és funkciós csoportban való eltérések) és MSA-val adalékokat szintetizáljak és megállapítsam az optimális reakcióhőmérsékletet, illetve megvalósítsam oldószer jelenléte nélkül is az adalékszintézist. Mivel fontosnak tartom a keményítő natív formájában történő közvetlen feldolgozását (a szakirodalom jelentős része a TPS feldolgozását tárgyalja), ezért olyan kompozitok előállítását tűztem ki célul, amelyek PLA-ból és natív formában lévő kukoricakeményítóből állnak. A PLA/natív kukoricakeményítő kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítása céljából az általam szintetizált adalékokat alkalmaztam kompatibilizáló ágensként. Az általam szintetizált adalékok hatását a kompozit próbatestek mechanikai tulajdonságain, kristályosodási tulajdonságaik változásán és a morfológiai struktúráján keresztül határoztam meg. Az adalékok hatásaként a PLA és a kukoricakeményítő közötti határfelületi adhézió növekedése, illetve lágyító hatása várható. Változásra lehet számítani a kompozitok kristályos és amorf fázisainak arányában, mivel a növényolaj alapú ágensek hatással lehetnek a polimer láncok mobilitására, ezáltal befolyásolhatják a kristályosodási folyamatokat. Annak függvényében, hogy a növényolaj alapú ágensek reaktív funkciós csoportjai (pl. anhidrid) milyen mértékben tudnak

kialakítani kémiai kötéseket a PLA és a kukoricakeményítő funkciós csoportjaival, illetve hogy a kompozitokba kevert 0,1% aktív adalék tartalom milyen mértékű lágyítóhatást vált ki, elsősorban változásra számítok a húzószilárdság és szakadási nyúlás, illetve az ütőszilárdság értékeiben egyaránt. Abban az esetben, ha a lágyító hatás dominál a kompatibilizáló hatással szemben, az amorf tartomány növekedése várható a kristályos fázissal szemben, emiatt a kompozit ütéssel szembeni ellenállóképességében és rugalmasságában (szakadási nyúlás) egyaránt növekedés várható, míg a húzószilárdságban csökkenés (a kevésbé rendezett szerkezet miatt). Mindemellett az amorf fázis növekedése befolyásolhatja a biolebonthatóságot azáltal, hogy általában könnyebb hozzáférhetőseget nyújt a mikroorganizmusok számára az amorf hányad. Ha kompatibilizáló hatást fejt ki a növényolaj alapú adalék, akkor a homogénebb szerkezet és a jobb határfelületi kapcsolat eredményeként mind az ütőszilárdságban, mind a húzószilárdságban (feszültségátvitel javul) növekedés várható. Ebben az esetben a szakadási nyúlásban nem várható növekedés lágyító hatás nélkül.

## 2. KÍSÉRLETI MUNKA

A biológiailag lebomló, megújuló/megújítható forrásból származó műanyag kompozitok piacra történő bevezetése jelentős előnyt biztosíthat a környezetvédelmi problémák és a fenntartható célok elérésének tekintetében. Azonban ahhoz, hogy széleskörben terjedhessen alkalmazásuk, versenyképes előállítási költséggel (mind alapanyagokra, mind gyártástechnikai paraméterekre vonatkozóan) és megfelelő paraméterekkel kell rendelkeznie a kompozitnak. Arra fókuszáltam, hogy olyan alapanyagokból állítsak elő próbatesteket, amelyek mindamelllett, hogy megújuló/megújítható forrásból származnak, biológiailag lebonthatók legyenek és kielégítsék azon mechanikai- és reológiai tulajdonságokat, melyeket mind a műanyagfeldolgozó technológia, mind az alkalmazástechnika megkövetel.

Kísérleti munkám fő szegmensei a növényolaj alapú adalékszintézis és az általam szintetizált adalék hatásvizsgálata PLA/kukoricakeményítő kompozit próbatesteken. A bemutatott szakirodalmi hiányterületek miatt egyrészt a növényolaj alapú adalékszintézis optimális reakcióhőmérsékletének vizsgálatára és az oldószermentes szintézis lehetőségére, másrészt az általam szintetizált adalékokkal történő PLA és natív kukoricakeményítő közötti kompatibilitás javítására összpontosítottam. Kísérleti munkámat a 15. ábra foglalja össze. A következő fejezetekben bemutatom a kísérleti munkámhoz felhasznált alapanyagokat, feldolgozási módszereket, illetve minősítési vizsgálatokat. A felhasznált alapanyagok főbb tulajdonságait, az alkalmazott mérési módszereket és paramétereket, valamint a kísérleti berendezéseket a 9. melléklet-13. melléklet táblázatai foglalják össze.



15. ábra Kísérleti munkám fő szegmensei

## 2.1 Alapanyagok

Kísérleti munkámban olyan alapanyagokat választottam ki, amelyek regionálisan könnyen hozzáférhetőek. Mivel a PLA biolebontósága mellett kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, egyik fő alapanyagként PLA-t választottam. Különböző módszerrel előállított próbatesteken végeztem el az adalékok hatásvizsgálatát (préselés, kalanderes feldolgozás és fröccsöntés), ezért az általános feldolgozási célra ajánlott Ingeo TM Biopolymer 4043D típusú kereskedelmi minőségű PLA-t használtam fel, tulajdonságait a 9. melléklet mutatja be. A PLA hátránya, hogy magas az ára, ezért elsősorban célul tűztem ki a natív keményítővel történő blendelést, annak széleskörű elérhetősége és alacsony költsége miatt. A blendelés lehetőséget nyújt arra, hogy a PLA alapanyagköltsége csökkenjen, mivel annak bizonyos része keményítővel kiváltható, mindeközben a biolebonlási hajlandósága fokozható. A maximális kukoricakeményítő tartalom, ami még homogenizálható volt a PLA mátrixban, 50% volt. A szakirodalomban nem találtam olyan kutatást, melyben a kukoricakeményítő tartalmat széles spektrumon vizsgálták volna. Emiatt 10, 20, 30, 40 és 50% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitokat vizsgáltam meg és hasonlítottam össze. A kukoricából származó keményítőt a Hungrana Kft. (Szabadegyháza, Magyarország) biztosította, melynek jellemzői a 10. mellékletben találhatóak.

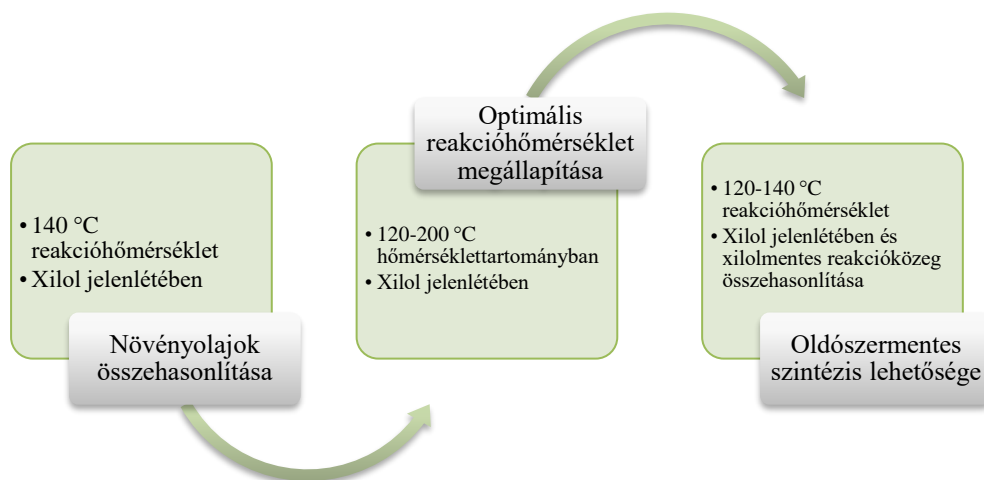
A PLA és a kukoricakeményítő közötti kompatibilitási problémát a kísérleti munkám kezdetén megerősítettem, ezért növényolaj alapú adalékokat szintetizáltam és azok bekeverésével javítani kívántam a diszperz (kukoricakeményítő) fázis és a PLA mátrix közötti felületi adhéziót. A növényolajokat az elérhetőségük, az áruk, a funkciós csoportjaik és a telítetlenségük alapján választottam ki. Három különböző minőségű növényolajra esett választásom, napraforgóolajra (Mw = 880 g/mol, Bunge Ltd., Budapest, Magyarország), repceolajra (Mw = 888 g/mol, Bunge Ltd., Budapest, Magyarország) és ricinusolajra (Mw = 933 g/mol, Alfa Aesar Company, Haverhill, MA, USA). A kísérleti munkám során szintetizált adalékok és az előállított blendék összetételeit a jobb átláthatóság miatt a 2.2.1, a 2.3.1, a 2.3.4 és a 2.4.1 alfejezetekben foglaltam össze.

## 2.2 Adalékszintézis gyakorlata, mesterkeverék és PLA/kukoricakeményítő próbatestek előállítása, minősítő vizsgálatok

### 2.2.1 Adalékszintézis gyakorlata

Az adalékszintézis nyújtotta a kísérleti munkám egyik alappillért, mivel adalék(ok) nélkül nem lehet olyan PLA/kukoricakeményítő kompozitot előállítani, melynek alkotó komponensei

szinergiát mutatnak a kedvező mechanikai tulajdonságaikkal. Az adalékszintézis lényegi eleme a megfelelő reakcióhőmérséklet megállapítása mellett az oldószer nélkül történő adalékgyártás lehetőségének bizonyítása, illetve a kedvező növényolajtípus meghatározása (16. ábra).



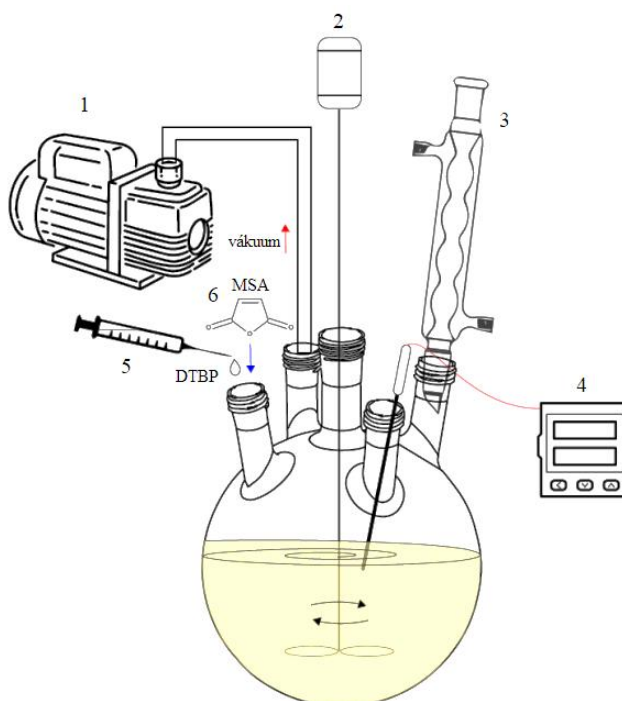
16. ábra Az adalékszintézis célkitűzései

120-200 °C közötti hőmérséklet tartományban vizsgáltam meg a reakciók lejátódását és állapítottam meg a kedvező reakcióhőmérsékletet. Az oldószermentes szintézis lehetőségének vizsgálatához olyan adalékszintézisre is sort kerítettem, amelynél az oldószer egyszerűen kihagytam a reakcióközeg összeállításakor. Az oldószer forráspontja miatt 120 és 140 °C reakcióhőmérséklet esetében hasonlíthattam össze az oldószeres és oldószermentes adalékszintézis eredményeit (6. táblázat). Mindent egybevetve az adalékszintézis sikerességének fő kritériuma volt, hogy az MSA oldószer jelenléte nélkül teljesen épüljön be a növényolaj láncra, ezáltal olyan főláncot képezve, amely több típusú funkciós csoporttal bír, így biztosítva a határfelületi kölcsönhatások növelését a kompozitokban. A növényolaj alapú adalékok szintetizálására a Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén került sor (17. ábra). Az adalékszintézis egy elektromos fűtéssel és keverővel ellátott négynyakú gömblombikban játszódott le 120 1/perc keverési sebességgel. A növényolaj és az MSA molaránya 1:1 volt, amelyet korábbi tanszéki kísérleti eredményekre alapoztam. Oldószerként xilolt alkalmaztam. A gyökös reakciók lejátódásához di-terc-butyl-peroxid (DTBP, Merck KGaA) iniciátort alkalmaztam. A szintézis során az MSA-t és a DTBP-ot négy egyenlő részben adtam a reakcióközeghez: az első adag MSA-t akkor adagoltam, amikor a reakcióközeg elérte a kívánt hőmérsékletet, majd 10 perc elteltével injektáltam a DTBP-ot. Ugyanezt a műveletet óránként ismételtam. Egy óra vákuumozást követően az illékony anyagokat és az oldószeret vákuummal távolítottam el a reakcióközegekből.

6. táblázat Adalékszintetizálás összetételei és hőmérséklet paraméterei

Reakcióközeg		Hőmérséklet, °C	Adalék jele
Növényolaj típusa	Oldószer		
Ricinusolaj	✓/✗	120	CO-120-x/ CO-120
	✓/✗	140	CO-140-x/ CO-140
	✗	160	CO-160
	✗	180	CO-180
	✗	200	CO-200
Repceolaj	✓/✗	120	RO-120-x/RO-120
	✓/✗	140	RO-140-x/RO-140
	✗	160	RO-160
	✗	180	RO-180
	✗	200	RO-200
Napraforgóolaj	✓/✗	120	SO-120-x/ SO-120
	✓/✗	140	SO-140-x/ SO-140
	✗	160	SO-160
	✗	180	SO-180
	✗	200	SO-200

Az adalékok xilolmentességét nyílttéri lobbanáspont méréssel (Marcusson szerint) ellenőriztem. Xilolmentesnek tekintetem az adalékot, ha az alkalmazott növényolaj lobbanáspontja és a mért lobbanáspont közötti eltérés a vizsgálati tűrés ( $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kétszeresénél kisebb volt. A teljes reakcióidő 3 óra 40 perc, illetve 1 óra vákuumozás volt. Mintavételezésre minden adag MSA és DTBP injektálást követő 30. percben került sor, illetve közvetlenül vákuumozás előtt és azt követően.

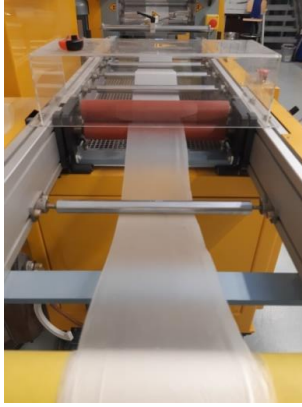


17. ábra Kísérleti munkám során alkalmazott adalék szintetizálási módszer ábrája (1:vákuumszivattyú, 2: keverőmotor, 3:golyós hűtő, 4: PID szabályozó termoelemmel, 5: DTBP adagolás manuálisan, fecskendővel, 6: MSA adagolás manuálisan)

### **2.2.2 Mesterkeverékek és PLA/kukoricakeményítő próbatetek előállítási módszerei**

Mivel a szintetizált adalékok viszkózusak voltak, pontos bemérésük a feldolgozás során nem volt kivitelezhető. Ezért az adalékokat PLA-val homogenizáltam LRM-100 típusú laboratóriumi hengerszéken 150-165 °C hőmérsékleten. Levegőn történő hűtést követően darálással aprítottam a mesterkeveréket, ezáltal szilárd, könnyen bemérhető magas hatóanyagtartalmú mesterkeverékeket nyertem. A feldolgozást megelőzően az összes polimert 80 °C hőmérsékleten kondicionáltam négy órán át, hogy minimálisra csökkentsem a hidrolitikus degradáció lehetőségét.

A blendék keményítőtartalma 10, 20, 30, 40 és 50% volt. A PLA, a kukoricakeményítő és a mesterkeverék hengerszéken történő homogenizálását és darálását követően olyan próbateteket állítottam elő, melyeken mechanikai tulajdonságok határozhatók meg. Három különböző technikával előállított próbatest tulajdonságait határoztam meg: préseléses eljárással (CARVER 3853-0, Carver, Inc.), kalanderes feldolgozással (Ikercsigás extruder kalanderrel, LabTech LTE 20-40 és Chill Roll LCR300) és fröccsöntéssel (Mikromold 5.01) előállított próbatetek műszaki tulajdonságait. Erre azért volt szükség, hogy megvizsgáljam, az egyes eljárásokra jellemző nyírósebesség és hőmérsékleti viszonyok korlátozzák-e a kompozitok gyakorlati felhasználását a feldolgozás során fellépő polimer degradáció miatt. A préseléses eljárás során 170 °C hőmérsékleten, 10 percen át tartottam a kompozit darálékot 11 tonna terhelés alatt, melynek eredményeképpen 170 mm × 170 mm × 2 mm méretű kompozit lapokat alakítottam ki. Ezután a lapokból 10 mm széles és 50 mm hosszú próbateteket vágtam ki. A kalanderes feldolgozás során kukoricakeményítő tartalomtól függetlenül 160-180 °C hőmérsékletprofil és 125 1/perc extrúziós csigasebességet alkalmazva állítottam elő fóliamintát, amelyből 10 cm x 2 cm x 0.006 cm méretű fólia próbateteket vágtam ki ( 18. ábra). A fröccsöntést tekintve a keményítő tartalom befolyásolta a hőmérsékletprofil: míg a legnagyobb arányban (50%) kukoricakeményítőt tartalmazó minta esetében a 160 °C hőmérsékletről induló profil volt kedvező a gyártás szempontjából, a legkisebb (10 %) kukoricakeményítő tartalmú blend 180 °C hőmérsékletet igényelt. 5 mm x 75 mm x 2 mm méretű próbatestet fröccsöntöttem ( 19. ábra). Az alkalmazott feldolgozó berendezéseket a 13. melléklet mutatja be.



18. ábra Kalanderes feldolgozás



19. ábra Fröccsöntött próbatestek

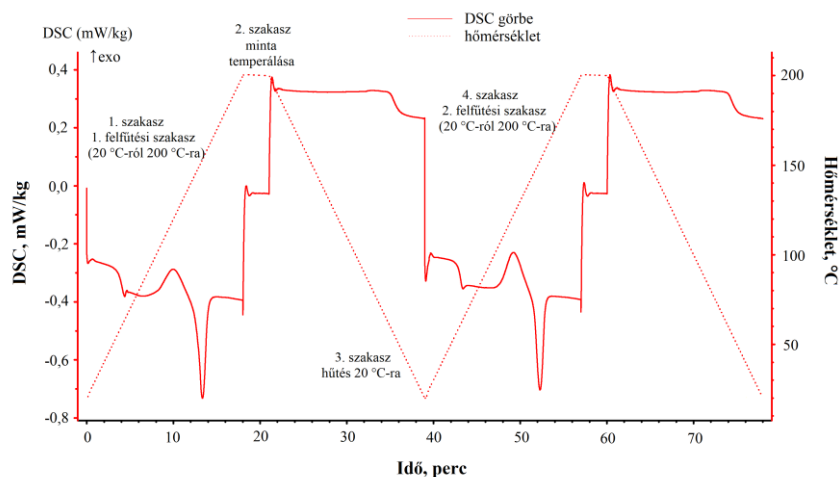
### ***2.2.3 Vizsgálati és kiértékelési módszerek az adalék- és annak hatásvizsgálata során***

Ahhoz, hogy összehasonlítsam a különböző reakcióközeggel és paraméterekkel előállított adalékokat és azok hatásait PLA/kukoricakeményítő kompozitokra, szükség volt egy minősítő rendszer implementálására. Az adalékszintézis nyomon követésére klasszikus analitikai és nagyműszeres minősítő módszereket használtam fel (20. ábra). A klasszikus analitikai mérésekkel nyomon követtem az adalékszintézis előrehaladását, illetve a reakciótermékek minőségét. A savszámot, a jódbrom számot és a reakciótermékekben megmaradó elreagálatlan MSA tartalmat klasszikus titrálós technikával határoztam meg, mivel ezek mindamelllett, hogy egyszerűen kivitelezhető titrálások, nagyon informatívak is. FTIR analízissel (Bruker Tensor 27 szabványos KBr nyalábosztóval) germánium kristályon vizsgáltam meg a közép-infravörös tartományban (azaz  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) a rotációs-vibrációs rezgéseket, a hullámszám függvényében ábrázolt abszorbancia alapján következtettem a reakció végbemenetelére. Az adalékszintézis minősítését a minták NETZSCH TG 209 F1 Libra típusú műszerrel ( $10\text{ °C/perc}$  fűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában ( $20\text{ ml/perc}$ )) történő termogravimetriai tulajdonságainak meghatározásával egészítettem ki. Az adalékok reológiai viselkedését (önmagukban és mesterkeverék formában egyaránt) Anton Paar MCR301 dinamikus nyíróreométerrel jellemeztem  $0,01-1000\text{ s}^{-1}$  nyírósebesség tartományban azért, hogy az adalékok lágyító hatását összehasonlíthassam.



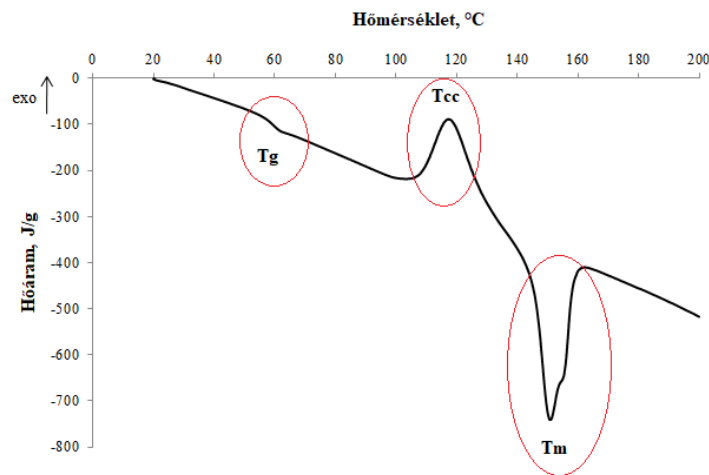
20. ábra Adalékszintézis során alkalmazott minősítési vizsgálatok

A szintetizált adalékokat 10% hatóanyagtartalmú mesterkeverék (PLA bázis) formában kevertem be a PLA/kukoricakeményítő kompozitokba 10% koncentrációban, azaz az aktív adaléktartalom 0,1% volt. Ahhoz, hogy összehasonlítható legyen az adalékok folyási tulajdonságokra gyakorolt hatása (lágyítóhatás), a mesterkeverékek folyásindex értékét MFI méréssel határoztam meg. Az MFI érték, azaz a mérőhengerből 10 perc alatt távozó ömledék tömege egyrészt a viszkozításra, másrészt a molekulatömegre is utalhat. Az FTIR (cink-szelenid kristályon) és termogravimetriai tulajdonságokon túl a mesterkeverékek/kompozitok kristályosodási jellemzőit differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) analízissel (DSC 214 Polyma) nitrogén atmoszférában, 10 °C/perc fűtési/hűtési sebességgel határoztam meg. A DSC analízis négy szakaszban valósult meg: az első melegítési szakaszban 20 °C-ról 200 °C-ra nőtt a hőmérséklet, majd a második szakaszban a minta temperálása valósult meg 200 °C-on három percen keresztül, a harmadik szakaszban a 20 °C-ra történő hűtés, majd a negyedik szakaszban a második 20 °C-ról 200 °C-ra történő melegítési fázisra került sor (21. ábra).



21. ábra DSC mérés 4 szakasza

Az eredmények kiértékelésénél a második melegítési szakaszt vettem figyelembe, mivel az első melegítés a minta „történelmi” hőjének kiküszöbölésére szolgál [225]. A főbb tulajdonságokat, mint az üvegesedési hőmérséklet, a hidegkristályosodási hőmérséklet és az oladási hőmérséklet, úgy határoztam meg, hogy a kijelölt csúcsterületeket a hidegkristályosodási és oladási entalpiába integráltam. A 22. ábra bemutatja a DSC kiértékelés során figyelembe vett változásokat.



22. ábra DSC kiértékelés során figyelembe vett változások

A kristályossági fokokat a következő egyenlettel számítottam ki [226]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega \cdot \Delta H_m^0} * 100$$

Ahol  $\omega$  jelöli a kompozitok PLA tartalmát, és  $\Delta H_m^0$  a virgin PLA oladási entalpiáját, ami szakirodalmi adat alapján 93 J/g [226].

A PLA/kukoricakeményítő kompozitok reológiai jellemzését CEAST Smart RHEO 2000 kapilláris reométerrel követtem nyomon a 5-10000 s<sup>-1</sup> nyírósebesség tartományban. A reológiai méréseket megelőzően a kompozitokat négy órán keresztül 80 °C hőmérsékleten kondicionáltam annak érdekében, hogy a kompozitok nedvességtartalma ne befolyásolja a folyási tulajdonságokat. A PLA/kukoricakeményítő próbatetek mechanikai tulajdonságait INSTRON 3345 univerzális szakítógéppel határoztam meg, 75 mm/perc keresztfej elmozdulási sebességgel a húzóvizsgálatoknál és 5 mm/perc sebességgel a hajlítóvizsgálatok esetében. Öt párhuzamos mérést végeztem és a próbateteket különböző hőfokon tartottam (-25 °C, 80 °C, illetve 25 °C). A minták Charpy-féle ütőszilárdságának ismeretéhez egy CEAST Resil Impactor berendezéssel (1J kalapács) határoztam meg az ütőmunkát „A” típusú bemetszéssel ellátott próbatetekeken. Végezetül a próbatetek morfológiáját SEM felvételek

tanulmányozásával (SEM Apreo S LoVac, Waltham, MA, USA, HV: 5–10 kV, mag: 80–20 000×) elemeztem és CT felvételekkel hasonlítottam össze a próbatestek struktúráját. A próbatestek minősítését követően, azok biológiai lebonthatóságát különböző komposzt közegbe helyezve vizsgáltam meg, a biolebonthatóságra való hajlamot az amorf és kristályos fázis arányváltozásaival (DSC) és morfológiai vizsgálatokkal (optikai mikroszkópia és pásztázó elektronmikroszkópia) bizonyítottam. A 23. ábra összefoglalja az adalékhatás vizsgálatához alkalmazott minősítési módszereket.



23. ábra Adalékhatás vizsgálat során alkalmazott minősítési vizsgálatok

Az alkalmazott berendezéseket és minősítő módszereket a 11. melléklet-13. melléklet mutatja be.

## 2.3 Adalékszintézis eredményei, adalékhatás vizsgálat a mesterkeverékek tulajdonságain keresztül

### 2.3.1 Előkészítő vizsgálatok: adalékszintézis egy meghatározott hőmérsékleten

Az adalékok mesterkeverékként való alkalmazhatóságához és a kompozitokra kifejtett hatásvizsgálatához 140 °C hőmérsékleten szintetizáltam ricinus-, repce- és napraforgóolaj alapú adalékot oldószeres reakcióközegben (7. táblázat).

7. táblázat Az előkísérlet során vizsgált adalékszintézis paraméterei és növényolaj típusai

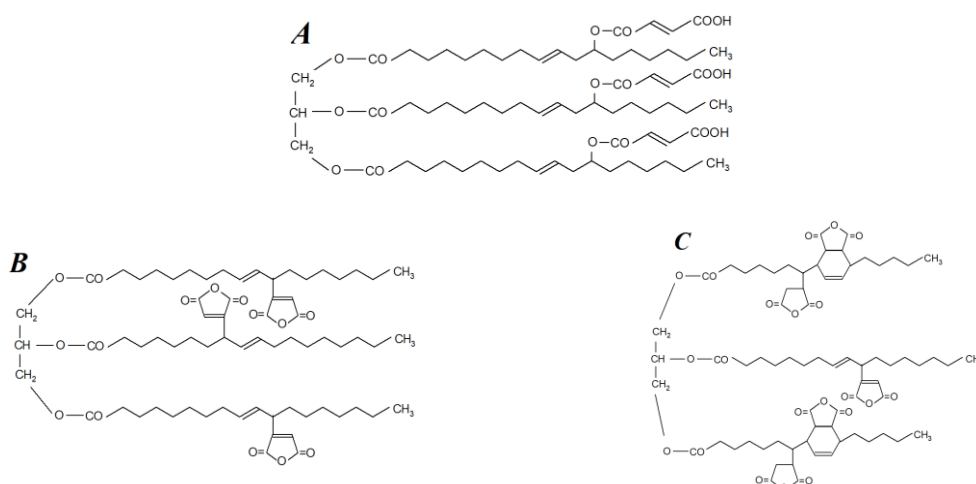
Reakcióközeg	Oldószer	Hőmérséklet, °C	Adalék jele
Ricinusolaj	✓	140	CO-MA-MB
Repceolaj	✓	140	RO-MA-MB
Napraforgóolaj	✓	140	SO-MA-MB

Az adalék szintetizálásához felhasznált adalékotlan, növényolajok zsírsav összetételét a 8. táblázat foglalja össze irodalmi adatok alapján.

8. táblázat Felhasznált növényolajok összetétele [232,233,234]

Komponensek, zsírsavak, (m/m)%	Ricinusolaj	Napraforgóolaj	Repceolaj
Palmitinsav	0,8-1,1	6,55	3,5
Sztearinsav	0,7-1,0	3,67	0,9
Olajsav	2,2-3,3	<b>32,0</b>	<b>64,4</b>
Linolsav	4,1-4,7	<b>56,03</b>	<b>22,3</b>
Linolénsav	0,5-0,7	-	8,2
Ricinolsav	<b>87,7-90,4</b>	-	-
Egyéb	-	~2	-

A ricinusolaj trigliceridjének fő zsírsava a ricinolsav (8. táblázat), amely a kettős kötésen kívül hidroxilcsoporttal is rendelkezik [229]. A hidroxilcsoport lehetővé teszi az MSA beépülését a molekulába, lehetővé téve a ricinusolaj kémiai módosítását e funkciós csoport maleát félészterekké történő észterezésén keresztül [207]. A reakció előfeltétele az MSA gyűrű felnyílása, mely azt eredményezi, hogy a kapott molekula több lépésben reagál a ricinolsav hidroxil csoportjával [208,237]. A napraforgóolaj trigliceridjei leginkább linolsavból épülnek fel (8. táblázat), amely több kettős kötést tartalmaz, mint a ricinolsav vagy az olajsav [230]. 1 mol nem konjugált linolsavval az MSA „Ene” adduktot képezhet, ami konjugált dién képződését eredményezi, amely Diels-Alder szintézissel tovább funkcionálizálható [207]. A repceolaj fő összetevője az olajsav (8. táblázat), amely nem tartalmaz hidroxilcsoportot, és kevesebb C=C kettős kötést tartalmaz, mint a linolsav [231]. Az olajsav MSA-val „Ene” reakciómechanizmus szerint reagál [207]. Mivel az olajsav a napraforgóolajban szintén fellelhető, ezért a repceolaj és a napraforgóolaj MSA-val történő reagáltatásával a reakciómechanizmusok hasonlóan feltételezhetők (24. ábra).



24. ábra Ricinus- (A), repce- (B) és napraforgóolaj (C) maleinsavanhidriddel 1:1 molarányban történő reakciójából származó feltételezhető főtermékek

Magas olajsav tartalom esetén az „Alder-Ene” mechanizmus szerint lejátszódó reakcióhoz allil-hidrogént tartalmazó „Ene” komponensre és  $\pi$ -kötésű enofil reagensre van szükség [229,238].

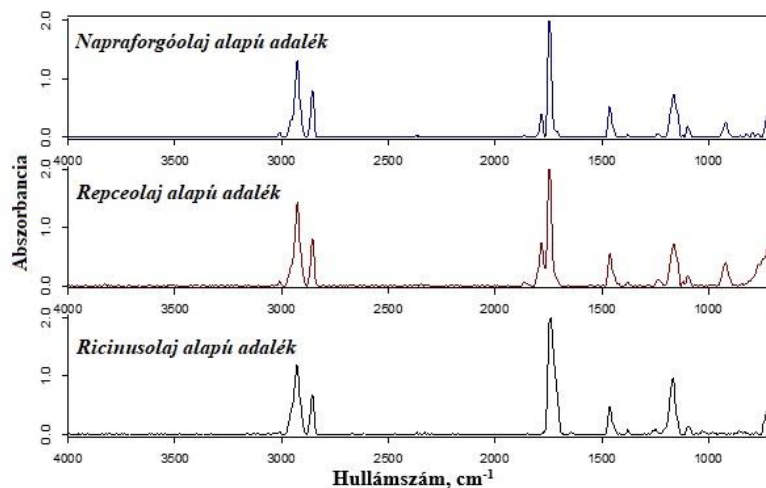
Ez a reakció magasabb hőmérsékleten (>180 °C) valószínűbb. Magas linolénsav esetében (napraforgóolaj) az MSA Diels-Alder reakción keresztül lép reakcióba a növényolajjal. A linolsav diénként, az MSA pedig dienofil reagensként viselkedik [238,239].

Az általam szintetizált adalékok titrimetriás és GPC eredményeit a 9. táblázat foglalja össze.

9. táblázat A szintetizált adalékanyagok savszáma, jódbrom száma és MSA-tartalma

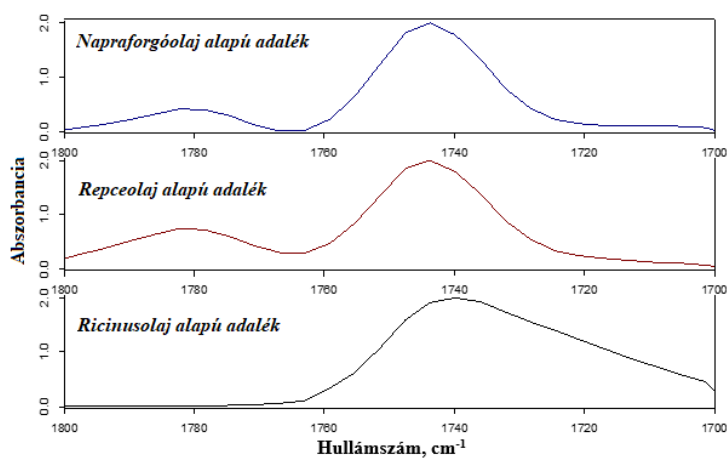
Tulajdonságok	Ricinus- olaj	Ricinus- olaj alapú adalék	Repe- olaj	Repe- olaj alapú adalék	Napraforgó- olaj	Napraforgó- olaj alapú adalék
<b>Mw, g/mol</b>	-	1191	-	968	-	836
<b>Mn, g/mol</b>	-	828	-	657	-	630
<b>Polidiszperzitás</b>	-	1,25	-	1,36	-	1,30
<b>Savszám, <math>\frac{mg\ KOH}{g\ minta}</math></b>	2,9	45,4	8,6	46,2	3,3	54,1
<b>Jódbrom szám, <math>\frac{mg\ jód}{100\ g\ minta}</math></b>	93	76	101	76	107	85
<b>Szabad MSA tartalom, <math>\frac{mg\ MSA}{g\ minta}</math></b>	-	1,6	-	1,5	-	1,4

A reakciótermékek szám szerint vett molekulatömege (Mn) 630-828 g/mol között volt, míg a tömeg szerinti molekulatömege (Mw) 836 és 1191 g/mol között változott. A polidiszperzitást tekintve a ricinusolaj alapú adaléké a legalacsonyabb, míg a repceolaj alapú adaléké a legmagasabb. Ez az eredmény arra utal, hogy a repceolaj tartalmú adalékban volt a legtöbb eltérő szerkezetű komponens. Összességében az adalékok MSA tartalma közel azonos volt (1,4-1,6 mg MSA/g minta), tehát az MSA beépülésének aránya mindegyik növényolaj esetében hasonló volt. A savszámot tekintve a napraforgóolaj alapú adaléknak volt a legmagasabb savszáma (54,1 mg KOH/g minta), tehát ez tartalmazta a legtöbb szabad karboxil funkció csoportot. Ezzel szemben a repce- és ricinusolaj alapú adalékanyagok savszáma közel azonos volt (46,2 és 45,4 mg KOH/g minta). A telítetlenség mértékét tekintve a telítésre leginkább hajlamos adalék a napraforgóolaj alapú, a repce- és ricinusolaj alapú adalékok jódbrom száma azonos volt. Az adalékok szerkezetének/funkciós csoportjainak összehasonlításához szükséges FTIR spektrumokat germánium ATR kristályon vizsgáltam meg (25. ábra).



25. ábra 140 °C hőmérsékleten szintetizált növényolaj alapú adalékok abszorbanáciája a hullámszám függvényében

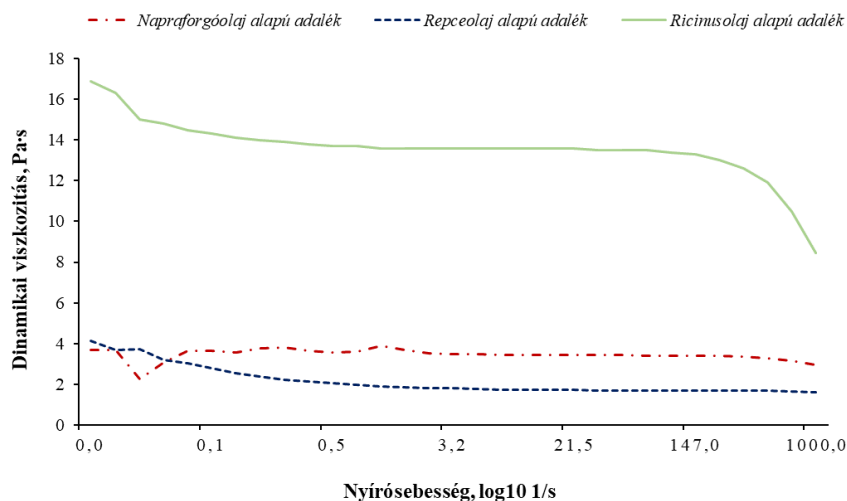
A 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban a metil- és metilénsoportok aszimmetrikus és szimmetrikus nyújtórezgései [228] figyelhetők meg, melyek alifás szénhidrogének jelenlétére utalnak. A szintetizált adalékok közötti különbség az 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban figyelhető meg (26. ábra), mely tartomány a karbonsavakban, anhidridekben és észterekben lévő karbonil csoport jelenlétére utal.



26. ábra 140 °C hőmérsékleten szintetizált növényolaj alapú adalékok abszorbanáciája a hullámszám függvényében 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  tartományban

Míg az 1760-1720  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban mindhárom adalék esetében, az 1800-1760  $\text{cm}^{-1}$  tartományban csak a repce- és napraforgóolaj alapú adalékok esetében jelent meg csúcs. Ez arra utal, hogy a ricinusolajban lévő ricinolsav zsírsavláncán lévő hidroxilcsoport miatt más típusú reakció ment végbe a repce- és napraforgóolajhoz képest, így nem alakult ki olyan C=O csoportot, ami az 1800-1760  $\text{cm}^{-1}$  tartományban mutat rezgést.

A szintetizált adalékok dinamikai viszkozitását 25 °C hőmérsékleten Anton Paar MCR301 műszerrel vizsgáltam meg az 1-1000  $\text{s}^{-1}$  nyírósebesség tartományban (27. ábra).



27. ábra Adalékok dinamikai viszkozitása a nyírósebesség függvényében logaritmikus skálán

A dinamikai viszkozitás változása alapján megállapítható, hogy a ricinusolaj tartalmú adalék esetében a legmagasabb a dinamikai viszkozitás. Az eltérést egyrészt az egyes növényolajok szénhidrogén oldalláncának hosszának hatása okozta, másrészt a növényolajok fő összetevőinek eltérő szerkezete.

### 2.3.2 Adalékszintézis paramétereinek optimalizálása

Mivel az adalékelőkészítési vizsgálatok során kedvező savszám és elreagálatlan MSA tartalmat határoztam meg, ezért az adalékszintézis egyes paramétereit, illetve a lejátszódó reakciókat részletesen megvizsgáltam annak érdekében, hogy tovább javítsam a szintézis eredményességét. Az adalékszintézis optimális reakcióhőmérsékletének megválasztásához 120-200 °C hőmérséklet tartományban állítottam elő a három növényolaj felhasználásával adalékokat és vizsgáltam meg a közti- és végtermékeket. A 10. táblázat összefoglalja a paraméter vizsgálatokhoz előállított adalékok fő gyártási tulajdonságait. A vizsgált hőmérséklet tartományban megállapítottam a szintézis legkedvezőbb hőmérsékletét. A hőmérséklet paraméterén túl meghatároztam, hogy valóban szükséges-e az oldószer alkalmazása reakcióközegként, melynek azért tulajdonítottam nagy jelentőséget, mert a xilolt az EU ártalmas komponensként tartja nyilván (különösen a gyógyszer- és élelmiszer termékek csomagolóanyagainál). A szintézis során óránként mintát vettem, tehát egy szintézisen belül négy köztitermék és egy végtermék tulajdonságait vizsgáltam és hasonlítottam össze. Összességében az adalékszintézist három aspektusból vizsgáltam meg: az előnyös reakcióhőmérséklet, az oldószer szükségessége, illetve a növényolaj típus szempontjából.

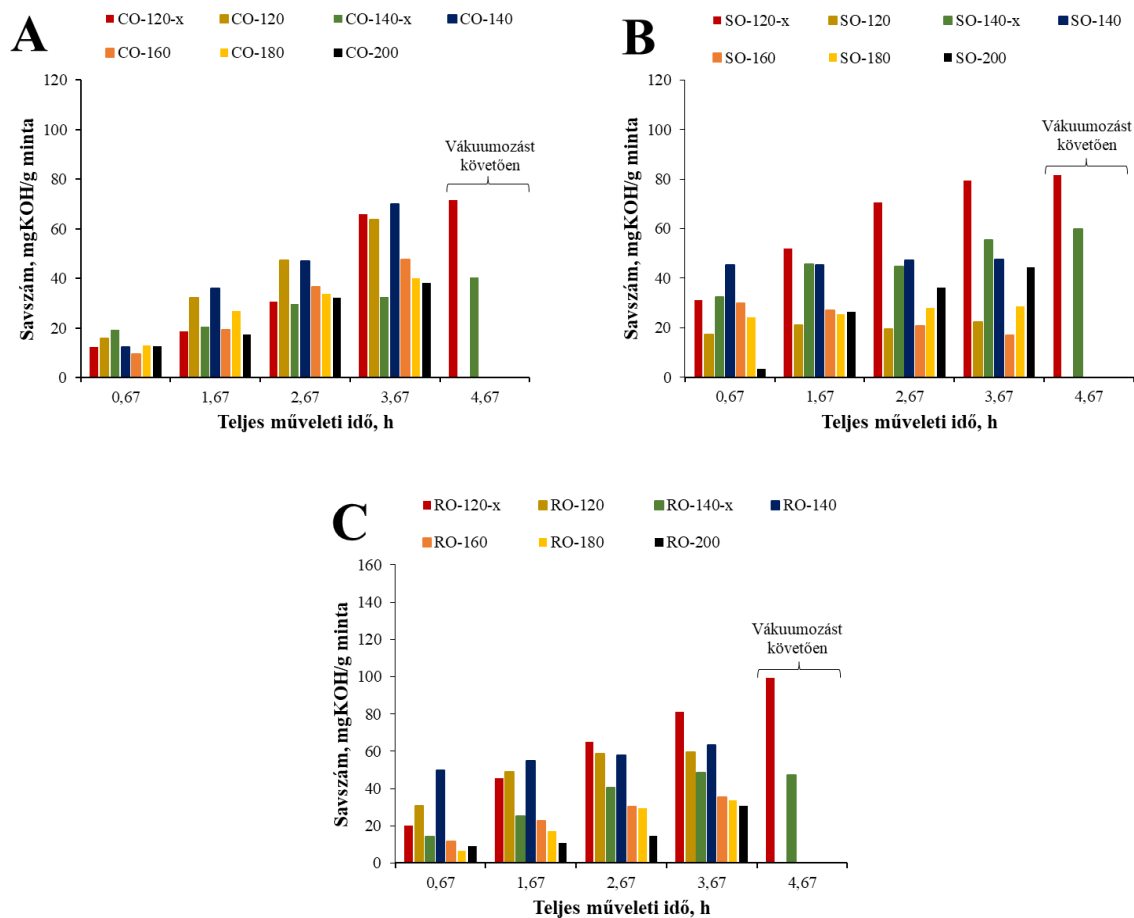
10. táblázat Adalékszintézis paramétereinek vizsgálatához előállított minták

Reakcióközeg		Hőmérséklet, °C	Adalék jele
Növényolaj típusa	Oldószer		
Ricinusolaj	✓/✗	120	CO-120-x/CO-120
	✓/✗	140	CO-140-x/CO-140
	✗	160	CO-200
	✗	180	CO-200
	✗	200	CO-200
Repceolaj	✓/✗	120	RO-120-x/RO-120
	✓/✗	140	RO-140-x/RO-140
	✗	160	RO-200
	✗	180	RO-200
	✗	200	RO-200
Napraforgóolaj	✓/✗	120	SO-120-x/SO-120
	✓/✗	140	SO-140-x/SO-140
	✗	160	SO-200
	✗	180	SO-200
	✗	200	SO-200

### 2.3.2.1 Közttermékek és végtermékek minősítése

A 28. ábra és 29. ábra mutatja be a reakciótermékek savszámát és az elreagálatlan MSA tartalmat a reakcióidő függvényében. A xilolt is tartalmazó reakcióelegyek esetében az utolsó mintavételezési pont (4,67 óra) a termékek egy órán át emelt hőmérsékleten történő vákuumozását követő eredményeit mutatja.

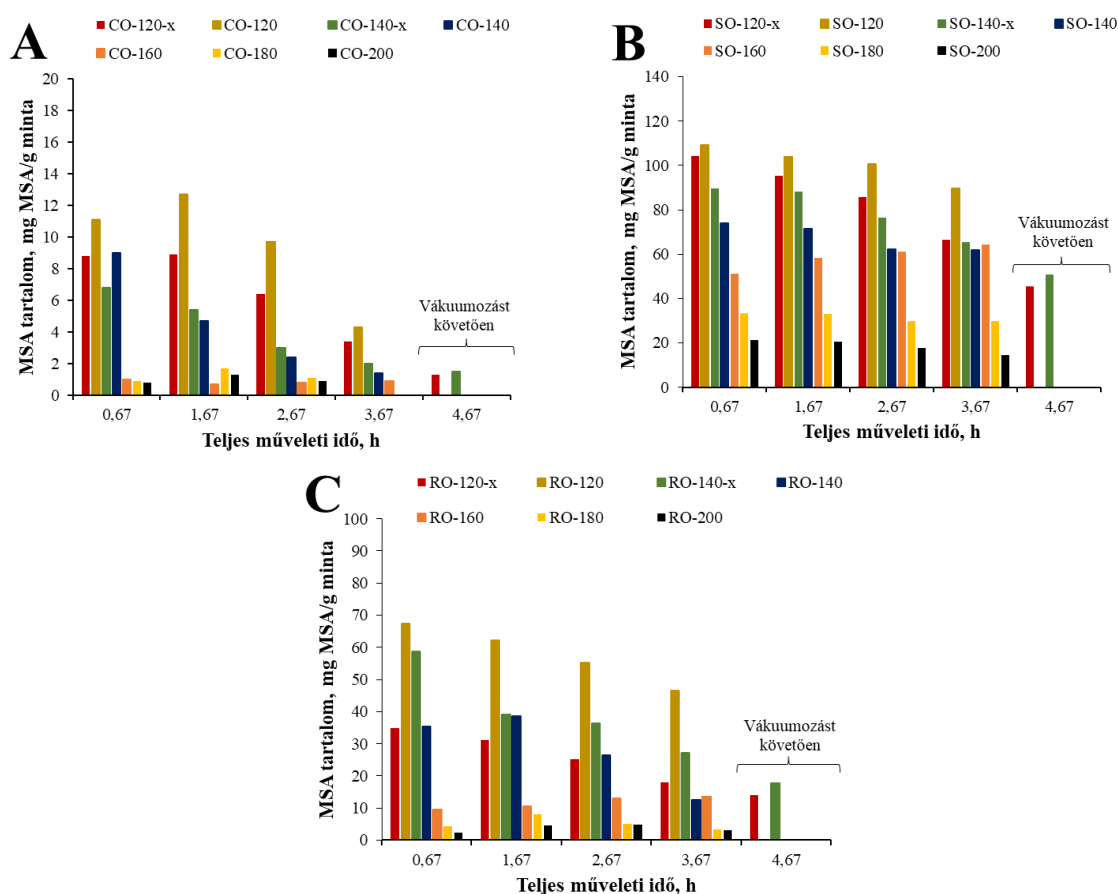
A legtöbb esetben azt tapasztaltam, hogy a savszám értékek a reakcióidő függvényében nőttek, mindazonáltal a reakció során alkalmazott hőmérséklet és a xilol oldószer egyaránt jelentős hatással volt a savszámra, sőt, az elreagálatlan MSA-tartalomra is. Megállapítottam, hogy az alacsonyabb reakcióhőmérsékletek magas savszám értékeket eredményeztek. A savszám szempontjából a reakciótermékeket figyelembe véve a 120 °C reakcióhőmérséklet és a xilol oldószer alkalmazása eredményezte a legkedvezőbb esetet. Mindazonáltal nem lehet eltekinteni attól, hogy a xilol oldószer elhagyásával 120 és 140 °C hőmérsékleten a ricinus- és a repceolaj alapú reakciótermékek egyaránt magas savszámot mutattak.



28. ábra Savszám eredmények a teljes műveleti idő függvényében A: ricinusolaj alapú adalék, B: repceolaj alapú adalék, C: napraforgóolaj alapú adalék esetében

A ricinusolaj alapú adalék eredményeit vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált minták, valamint a repceolaj alapú adalékok többségében elreagálatlan MSA-t mértem a szintetizálást követően. Ebből arra következtettem, hogy az MSA kevésbé tudott beépülni a ricinus- és repceolajok szerkezetébe. A napraforgóolaj alapú adalékok mért értékei több hasonlóságot is mutattak repceolaj alapú adalékok által mutatott eredményekkel. Ennek oka a két olaj összetételének hasonlósága: kétszeresen telítetlen zsírsavakat (pl. linolsavat) tartalmaznak, amelyek Diels-Alder reakcióban reagálnak az MSA-val, ezenfelül - habár a napraforgóolaj olajsavtartalma alacsonyabb, mint a repceolajé-, az olajsav és az MSA között létrejöhet az „Alder-Ene” reakciómechanizmus, aminek 200-220 °C kedvez. A minták elreagálatlan MSA tartalma minden esetben a reakcióidő függvényében csökkent, ami arra utal, hogy a reakcióelegyben lévő MSA folyamatosan be tudott épülni az olajsav lánc szerkezetébe a reakció során. A legmagasabb szabad MSA értékeket a napraforgóolaj alapú termékeknél, a legalacsonyabbat a ricinusolaj alapú termékeknél mértem. Jól látható, hogy a hőmérséklet függvényében a szabad MSA-tartalom és annak aránya is

jelentősen csökkent. A reakcióhőmérsékletet 140 °C-ról 160 °C-ra növelve a ricinusolaj és a repceolaj felhasználásával szintetizált minták MSA tartalma jelentősen csökkent. A savszám értékek alapján azonban ez nem az MSA szerkezetbe való beépülésének volt köszönhető, hanem feltehetően az MSA reakcióelegyből történő kipárolgása (magas hőmérséklet és vákuum hatására) okozta. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a DTBP, elvesztette iniciátor képességét a 140 °C feletti reakcióhőmérséklet alkalmazásakor. Ennek oka az lehet, hogy a tiszta DTBP exoterm kezdeti bomlási hőmérséklete 150 °C [240].

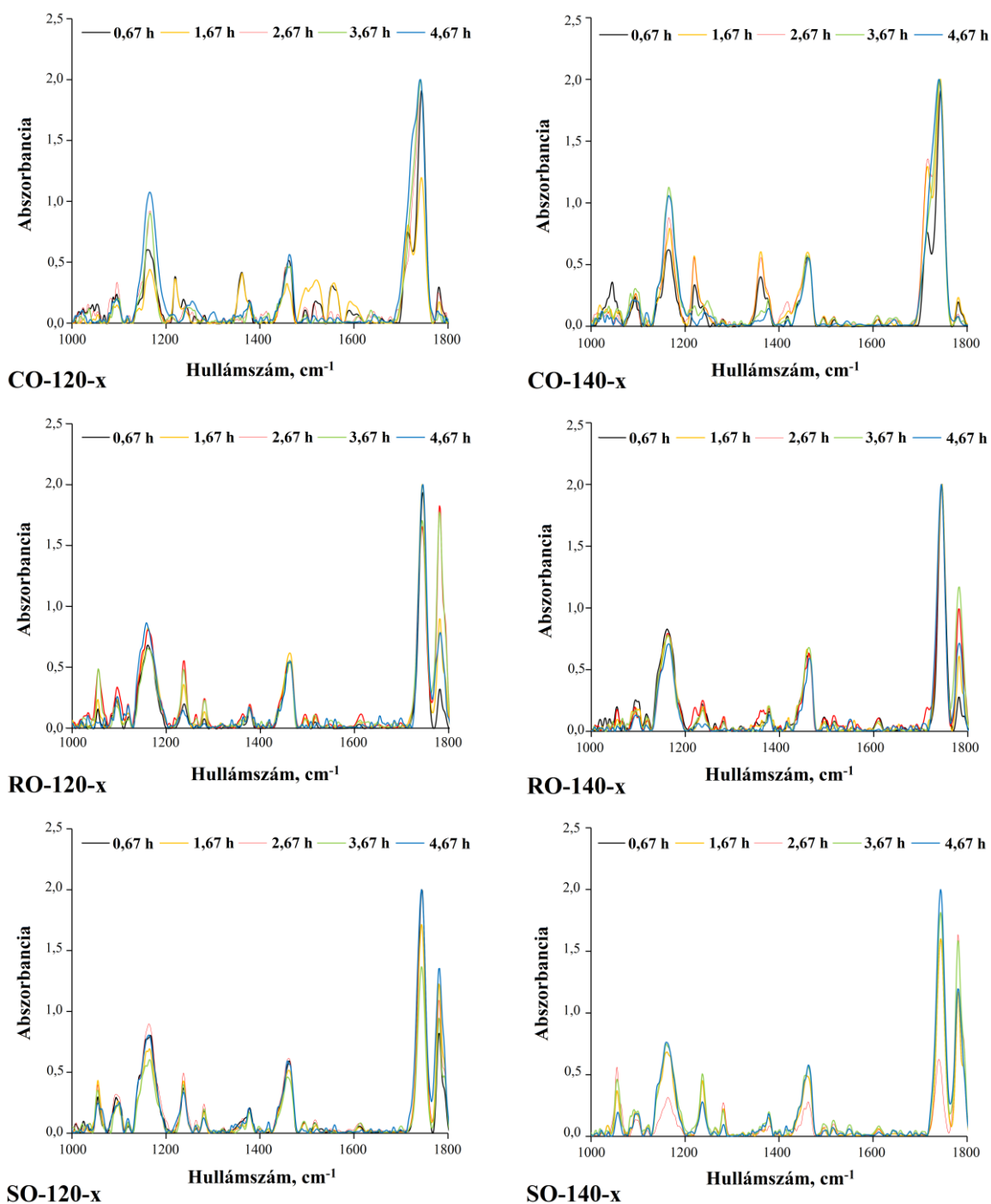


29. ábra Elreagálatlan MSA tartalom eredmények a teljes műveleti idő függvényében A: ricinusolaj alapú adalék, B: repceolaj alapú adalék, C: napraforgóolaj alapú adalék esetében

Az adalékszintézis során lejátszódó kémiai reakciókban képződő intermedierek és végtermékek szerkezetét germánium kristályon FTIR vizsgálattal követtem nyomon. Az eltérő növényolajokból és eltérő reakcióhőmérsékleteken szintetizált adalékok FTIR spektrumait a 30. ábra mutatja a reakcióidő előrehaladásával. Jellemző abszorbanancia sávok figyelhetők meg a 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban, amelyek a metil- és metilénsoportok szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgéseire utal. Mindemellett az észterek, anhidridek, karbonsavak, illetve alkének jelenlétére utaló jellemző abszorbanancia sávok az 1000 és 2000  $\text{cm}^{-1}$  között voltak megfigyelhetők: a C=O kötésre az 1650–1800  $\text{cm}^{-1}$ , a

C-H kötésre az  $1350\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , a C=C kettős kötésre az  $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , a C-O kötésre az  $1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , míg a CO-O-CO kötésre az  $1050\text{ cm}^{-1}$  vegyérték és deformációs rezgési abszorpciós sávok utalnak. A karbonsavakban, anhidridekben és észterekben található C=O kötésre jellemző rezgés erős infravörös aktivitást mutatott. Az alacsony hőmérsékleten, xilollal szintetizált reakciótermékek abszorbancia sávjait összehasonlítva jól látható volt, hogy a sávban két csúcs jelent meg, amelyek közül a második csúcs a CO-120-x és CO-140-x termékek esetében a reakció előrehaladtával eltűnt. A csúcshéledés igazolja a C=O kötés kialakulásának nagyfokú előrehaladását, mely alátámasztja a mintákon mért magas savszám értékeket. Fontos megfigyelés, hogy a három különböző növényolajat tartalmazó reakcióterméknél az infravörös sáv abszorbancia aránya  $\sim 1785\text{ cm}^{-1}$  és  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál jelentősen eltér. A CO-120-x és CO-140-x termékek esetében nagyon alacsony az arány, mert az  $\sim 1785\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál lényegesen alacsonyabbak az abszorbancia értékek, mint a másik két növényolaj esetében. Megállapítottam, hogy a reakcióidő növelésével a sáv intenzitása a legtöbb esetben nőtt. A  $140\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérséklet feletti szintetizálás esetében megfigyeltem, hogy az abszorbancia értékek csökkentek. Az infravörös aktivitás az  $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$  és az  $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál az alkiláncban lévő C-H kötéseknek és a telítetlen vegyületeknek, míg az  $\sim 1170\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál megjelenő sáv az észterekben és alkoholokban lévő C-O kötéseknek tulajdonítható.

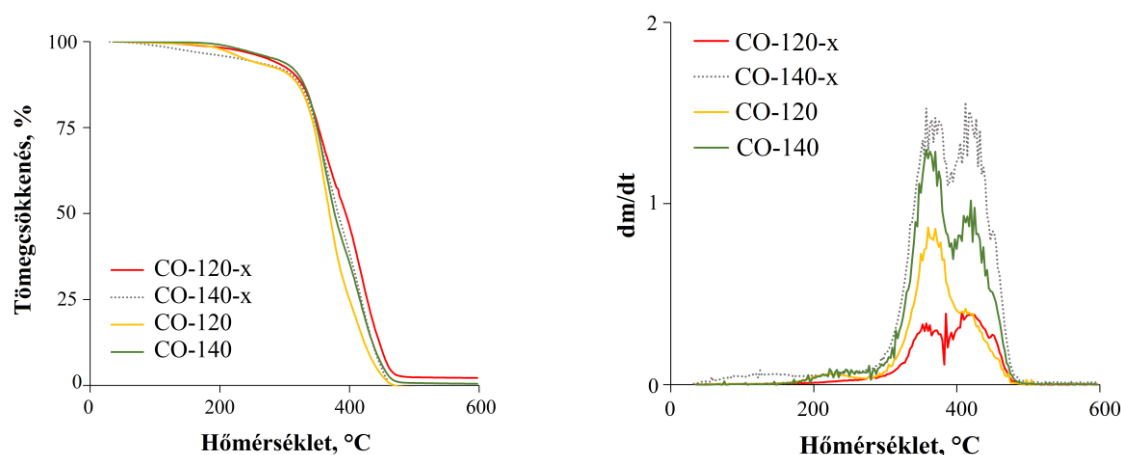
Összehasonlítottam az alacsony és magasabb hőmérsékleten előállított adalékokat, és azt állapítottam meg, hogy a ricinusolaj alapú termékek esetében az átészterezési reakciók aránya jelentősen megnőtt a reakcióidő előrehaladásával  $120\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten történő szintetizáláskor, ez igaz volt xilol jelenlétében és anélkül is.  $140\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékletet biztosítva a reakcióknak azonban ennek a sávnak az intenzitása csak kis mértékben változott, ami arra utal, hogy a fent említett átészterezési reakcióknak az alacsonyabb hőmérséklet kedvez. A napraforgó- és repceolaj alapú reakciótermékek esetében az anhidridekre jellemző sávok (CO-O-CO ( $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ ) és C=O ( $\sim 1818\text{ cm}^{-1}$ ) intenzitása szignifikánsan magasabb volt, mint a ricinusolaj alapú termékek esetében. Ennek oka az volt, hogy az MSA gyűrű nem hasadt fel a reakcióelegyben, hanem „Alder-Ene” vagy Diels Alder reakción keresztül reagált a növényolaj hosszú zsírsav láncával. Ezen sávok intenzitása a hőmérséklet függvényében csökkent, míg a reakcióidő függvényében jelentősen nőtt.



30. ábra Xilollal 120 és 140 °C hőmérsékleten szintetizált ricinus- (CO-120-x és CO-140-x), repce- (RO-120-x és CO-140-x), illetve napraforgóolaj (SO-120-x és SO-140-x) alapú adalékok abszorbancia sávja a hullámszám függvényében

Az előállított növényolaj származékok termogravimetriás méréseinek eredményeit a 31. ábra, a 32. ábra és a 33. ábra foglalja össze. A termogravimetriás vizsgálatok célja az volt, hogy megállapítsam a tömegcsökkenési lépcsőket, bomlási hőmérsékleteket és a maradványtartalmakat. Az adalékszintézis során bekövetkező kémiai szerkezet módosulás miatt, azaz az MSA triglicerid lángra történő beépülésével csökkenő illékonyság (molekulatömeg növekedés) és a polaritás növekedése (anhidrid csoportok) várható, melynek

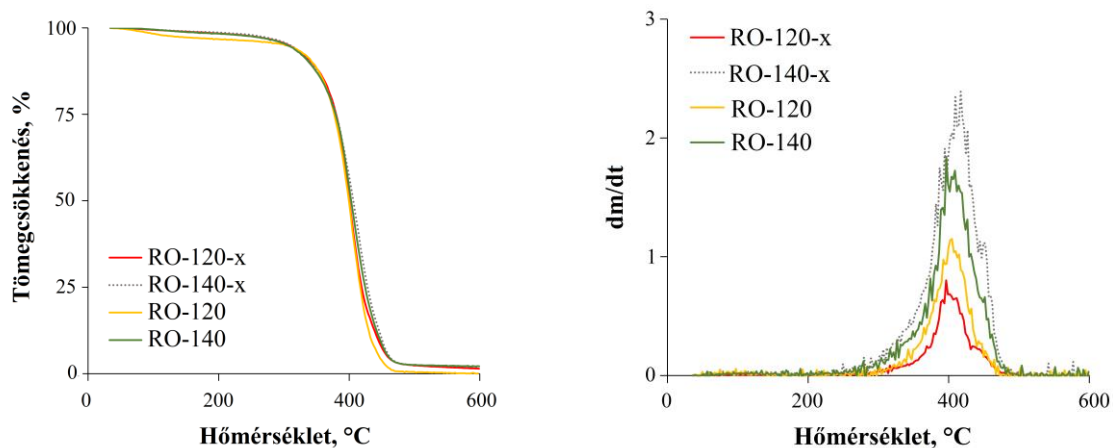
hatására a hőbomlási folyamatok változnak, például a bomlás magasabb hőmérsékletén veszi kezdetét.



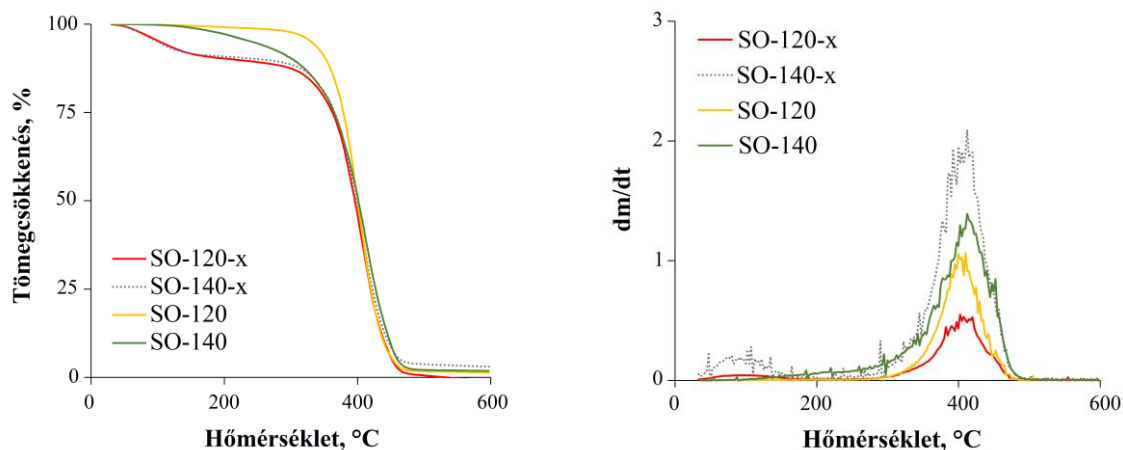
31. ábra 120 és 140 °C hőmérsékleten xilollal és anélkül szintetizált ricinusolaj alapú adalékok TG eredményei

A 120 °C hőmérsékleten oldószermentes közegben, ricinusolajból szintetizált adalék reakciótermékei esetében lényegesen alacsonyabb maximális  $dm/dt$  lokális maximális értékeket figyeltem meg. Ezekben az esetekben a reakciótermékek tömegének változása kb. 180 °C hőmérsékleten kezdődött és ~500 °C körül ért véget több lépésben. 180 és 290 °C hőmérséklet tartományban egy alacsony  $dm/dt$  lokális maximális érték figyelhető meg, majd a 290-390 °C tartományban egy intenzív bomlási lépés jelent meg, amelynek maximális értéke ~360 °C volt. Az utolsó lépést a 390–500 °C hőmérséklettartományban figyeltem meg. A repceolaj alapú származékok tömegváltozása eltér az előző esettől, mivel ezek az adalékok 250 és 500 °C (~390 °C) közötti maximális tömegváltozást mutattak. A napraforgóolajból készült adalékok esetében a xilollal előállított mintáknál a 200 °C alatti tartományban is észlelhető egy bomlási lépés. Ennek oka az lehet, hogy a xilol nem tudott eltávozni a reakcióelegyből, továbbá, hogy a többi adalékhoz képest kisebb molekulatömegű termékek keletkeztek. A fő tömegváltozás ebben az esetben is 300 és 500 °C között volt.

A  $dm/dt$  görbék sorrendje minden esetben a következő volt: 140 °C hőmérsékleten oldószer jelenlétében szintetizált adalék, 140 °C hőmérsékleten oldószermentesen szintetizált adalék, 120 °C hőmérsékleten xilolmentesen előállított adalék, illetve oldószerrel 120 °C hőmérsékleten előállított adalék.



32. ábra 120 és 140 °C hőmérsékleten xilollal és anélkül szintetizált repceolaj alapú adalékok TG eredményei



33. ábra 120 és 140 °C hőmérsékleten xilollal és anélkül szintetizált napraforgóolaj alapú adalékok TG eredményei

### 2.3.3 Adalék szelekció

A szintézis során feltételezett és bekövetkezett molekulaszervezeti módosítások az alkalmazott analitikai vizsgálatokkal nyomon követhetők. Arra a következtetésre jutottam, hogy az észterezési reakciók nagy része végbement, azonban az eltérő növényolaj komponensek következtében a reakciótermékek szerkezete eltért. Magas olajsavtartalom esetében (repceolaj) valószínűsíthető az „Alder-Ene” mechanizmussal, míg magas linolénsav tartalom esetében (napraforgóolaj) a „Diels-Alder” reakcióval kapott szerkezet. Magas ricinolsav tartalom esetében annak hidroxilcsoportja kulcsszerepet töltött be a reakciók lejátszódása során. A hőmérséklet paramétert vizsgálva megállapítottam, hogy habár a savszám változások alapján a 120 °C hőmérsékleten xilollal előállított termék volt a legkedvezőbb a vizsgált tartományban, a 120-140 °C hőmérséklet tartományban előállított ricinus- és napraforgóolaj alapú adalékok xilolmentes előállítására is előnyösnek bizonyult, mivel oldószer nélkül is magas savszámokat tapasztaltam. Összességében a ricinusolaj alapú termék bizonyult

legkedvezőbbnek, mivel azonfelül, hogy oldószermentesen és alacsony hőmérsékleten szintetizálva a savszáma magas volt, a három növényolaj származék közül legalacsonyabbnak mutatkozott az elreagálatlan MSA tartalma. A szabad MSA tartalom a napraforgóolaj alapú adalékok esetében volt a legnagyobb. Az analitikai vizsgálatok eredményei alapján fontosnak találtam a 140 °C hőmérsékleten oldószer jelenlétében és anélkül szintetizált ricinusolaj alapú adalék hatását összehasonlítani PLA/kukoricakeményítő rendszerekben.

#### ***2.3.4 Adalékok PLA mátrixba történő beépítésének alkalmazhatósága és a mesterkeverékek minősítése***

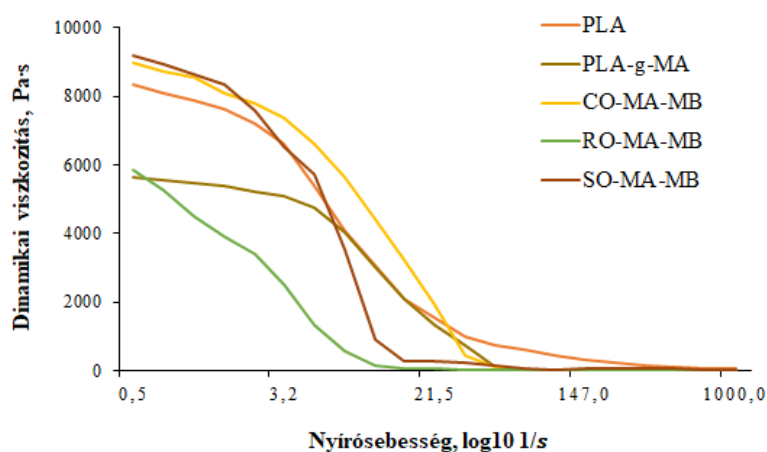
Az adalékok alkalmazása és vizsgálata - azok viszkozitása, nehéz adagolhatóságuk/kezelhetőségük miatt - mesterkeverék formájában valósult meg. Annak érdekében, hogy a kompozit ne tartalmazzon a keményítőt, a PLA-n és az adalékokon kívül semmilyen egyéb összetevőt, a mesterkeverékek mátrixanyagaként a kompozit előállítás során is felhasznált PLA típust választottam. A szintetizált adalékokat tartalmazó mesterkeverékeket hengerszékes feldolgozással (LabTech Engineering Ltd., LRM-100) állítottam elő 150-165 °C hőmérséklet-tartományban, 32,8:19,3 arányú frikcióval. Habár extrúziós eljárással hatékonyabb lett volna a mesterkeverékek előállítása, de az ikercsigás extruder oldaladagolója nem volt fűthető, így ezzel a módszerrel nem volt bemérhető az adalék. A hatóanyagot 10 % (m/m) koncentrációban kevertem be a mátrixba, ugyanis ez volt a legmagasabb koncentráció, amely a PLA mátrixba volt építhető. Magasabb adalék koncentráció azért nem volt bekeverhető a PLA mátrixba, mert a hőmérséklet hatására az adalék viszkozitása csökkent és nem tapadt meg a mátrix felületén.

A növényolajok befolyásoló hatásának megismeréséhez referencia adalékként az iparban is elterjedt MSA-val ojtott PLA-t használtam fel. Az elkészített mesterkeverékeket folyásindex meghatározásával hasonlítottam össze, ezzel kimutatható volt a folyóképességet növelő (lágyító) hatás, mely mind a feldolgozás, mind a kompozitok mechanikai tulajdonságainak szempontjából fontos hatás. Abban az esetben, ha lágyító hatást fejtenek ki az adalékok, a kompozitok ütőszilárdsága és megnyúlása várhatóan növekedni fog. Az MFI értékeket tekintve jól látható (11. táblázat), hogy a legalacsonyabb értéket a PLA-g-MA, míg a legmagasabb értéket a napraforgóolaj alapú mesterkeverék (SO-MA-MB) esetében mértem. A kísérletileg szintetizált növényolaj alapú adalékok MFI értékei között azonban nem volt szignifikáns különbség. A PLA granulátumok folyásindexének ismeretében (8,819 g/10 perc) megállapítható, hogy minden növényolaj komponens mutatott folyóképességet befolyásoló (lágyító) hatást, míg a PLA-g-MA esetében ez nem volt tapasztalható.

11. táblázat Mesterkeverékek összetétele és MFI értékei

Mesterkeverék típusa	PLA-g-MA	CO-MA-MB	RO-MA-MB	SO-MA-MB
Ágens típusa	maleínsav anhidriddel ojtott PLA	ricinusolaj alapú adalék	repceolaj alapú adalék	napraforgóolaj alapú adalék
Hatóanyag koncentráció, %(m/m)	10	10	10	10
MFI érték, $\frac{g}{10\text{ perc}}$ (5,00 kg; 190 °C)	8,6	10,1	10,3	10,7

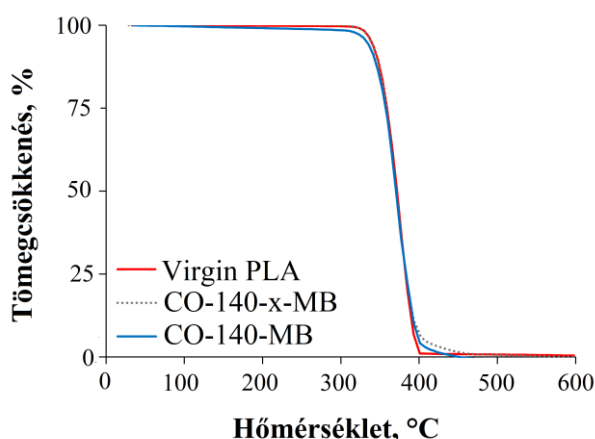
A mesterkeverékek dinamikai viszkozitását vizsgálva (34. ábra) az látszik, hogy azok nem változtak jelentősen egészen a  $0,2\text{ s}^{-1}$  nyírósebességig. Ezt a nyírósebesség határt elérve a dinamikai viszkozitás jelentősen csökkenni kezdett. Ez a változás arra enged következtetni, hogy új molekuláris szerkezetváltozás nem következhetett be. Az eredményeket tekintve a repceolajat tartalmazó mesterkeveréknek volt a legnagyobb lágyító hatása a mérési tartományban.



34. ábra Mesterkeverékek dinamikai viszkozitása

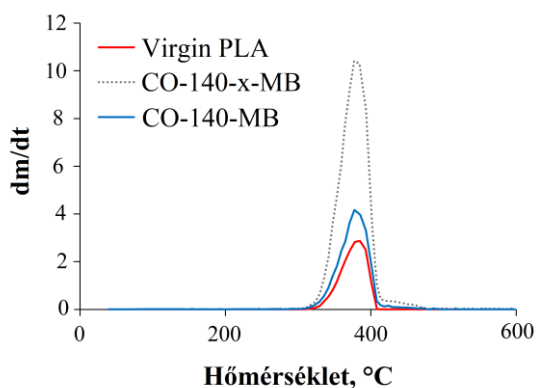
### 2.3.4.1 Ricinusolaj alapú mesterkeverékek minősítése

A tiszta PLA és a mesterkeverékek TG vizsgálatának eredményeit a 35. ábra és a 36. ábra foglalja össze. Látható, hogy a tiszta PLA és a mesterkeverékek hasonló tömegcsökkenést mutattak (35. ábra). Látható, hogy a tiszta PLA fő tömegcsökkenési lépése  $322\text{ °C}$  hőmérsékleten kezdődött, ami  $400\text{ °C}$  hőmérsékleten fejeződött be. A xilol jelenlétében szintetizált adalékanyagból készült mesterkeverék  $420\text{ °C}$  hőmérsékleten indult bomlásnak, amely  $466\text{ °C}$  hőmérsékleten fejeződött be, míg a xilolmentesen szintetizált adalékanyagot tartalmazó mesterkeverék  $\sim 3\%$ -át veszítette tömegéből  $325\text{ °C}$  hőmérsékleten, amikor a bomlási lépés megkezdődött. A bomlás  $424\text{ °C}$  hőmérsékletig tartott (a TG mérés szerint).



35. ábra Ricinusolaj alapú mesterkeverékek tömegsökkenése a hőmérséklet függvényében

A  $dm/dt$  változás (36. ábra) azt mutatta, hogy a tiszta PLA bomlása a legalacsonyabb, míg a xilol oldószer jelenlétében szintetizált adalék képviselte a legmagasabb értéket. Utóbbi esetben 400 °C és 466 °C hőmérséklet között kis, laposodó csúcsot mutató degradációs lépés is megfigyelhető, amit valószínűleg az oldószer jelenlétében kialakuló eltérő szerkezetű csoportok okoztak.

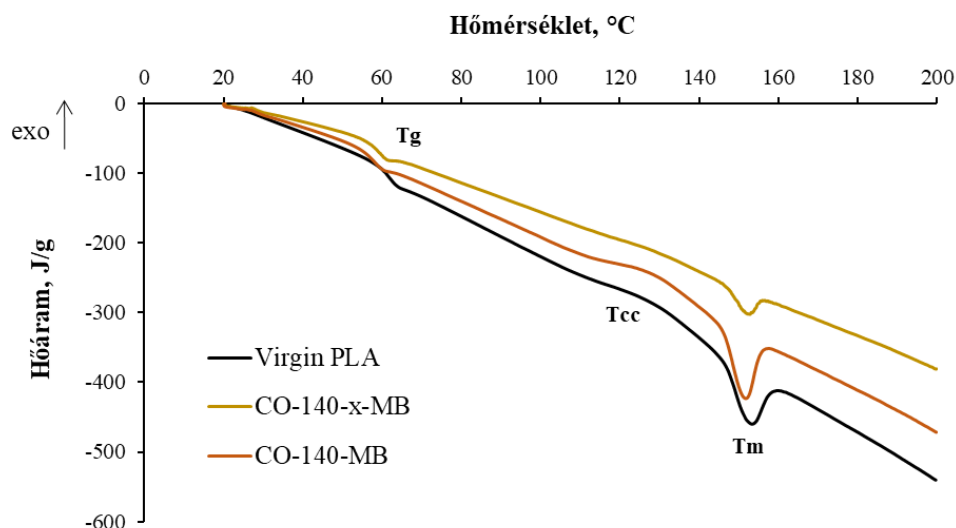


36. ábra Ricinusolaj alapú mesterkeverékek  $dm/dt$  értéke a hőmérséklet függvényében

A tiszta PLA és a mesterkeverékek DSC eredményei alapján meghatároztam a második hevítési görbe alapján azok üvegesedési hőmérsékleteinek ( $T_g$ ), a hidegkristályosodási hőmérsékleteinek ( $T_{cc}$ ), illetve az olvadási hőmérsékleteinek ( $T_m$ ) értékét (37. ábra). Az olvadási csúcs alapján meghatároztam az olvadási entalpiát, amely felhasználható volt a kristályossági fok/mérték számításához.

A virgin PLA és a mesterkeverékek üvegesedési hőmérsékletét (12. táblázat) összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a mesterkeverékek üvegesedési hőmérséklete 2,9 °C, illetve 4,7 °C hőmérséklettel csökkent a tiszta PLA-hoz viszonyítva. Ez arra utal, hogy az adalékanyagok lágyító hatással voltak a tiszta PLA-ra. A kristályossági adatok alapján megállapítottam, hogy a mesterkeverékek kristályossági foka attól függően változott, hogy

oldószeres, vagy oldószermentes kémiai reakciókban szintetizált adalékokat tartalmaztak-e. Az oldószer jelenlétében szintetizált adalék növelte, míg az oldószermentesen szintetizált adalék csökkentette a kristályossági fokot. Ennek valószínűleg az adalékszintézis során mintában maradó xilol oldószer az oka, mert az oldószer elősegíti a polimerláncok kristályos formába rendeződését azáltal, hogy a polimerláncok mobilitását támogatja.



37. ábra Virgin PLA és a ricinusolaj alapú adalékokat tartalmazó mesterkeverékek hőárama a hőmérséklet függvényében

12. táblázat Virgin PLA és a ricinusolaj alapú adalékokat tartalmazó mesterkeverékek DSC eredményei

Minta	Virgin PLA	CO-140-x-MB	CO-140-MB
T <sub>g</sub> , °C	60,5	57,6	55,8
T <sub>cc</sub> , °C	124,9	111,5	125,8
ΔH <sub>cc</sub>	3,4	0,9	3,9
T <sub>m</sub> , °C	152,9	152,5	151,5
ΔH <sub>m</sub>	4,7	3,0	4,6
X <sub>c</sub> , %	1,4	2,4	0,9

## 2.4 Próbatétel készítés, a kukoricakeményítő tartalom és a szintetizált adalékok hatásainak vizsgálata

### 2.4.1 PLA és kukoricakeményítő között kialakuló korlátozott elegyedés hatása

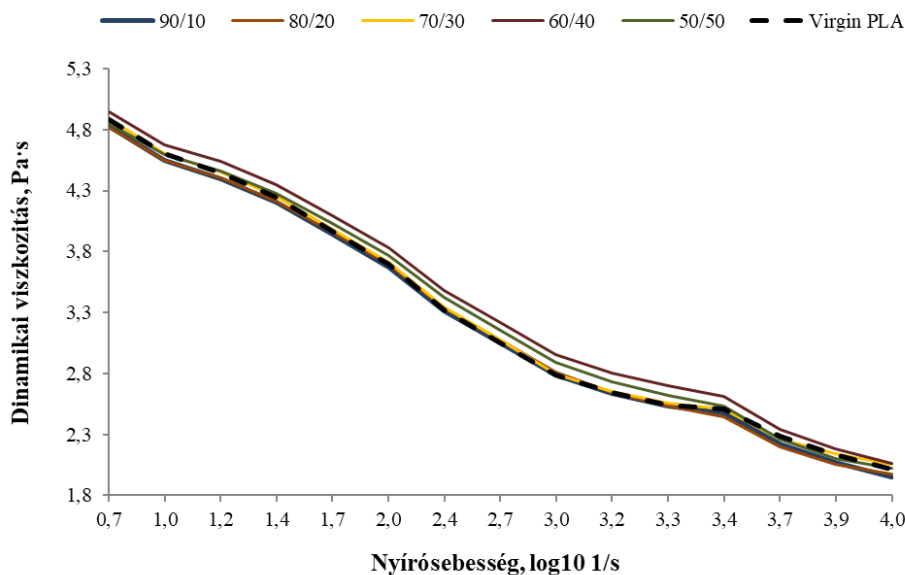
Kísérleti munkám során tanulmányoztam, hogy a PLA és a natív kukoricakeményítő közötti elegyedési tartomány hogyan befolyásolja a blendék műszaki/alkalmazási tulajdonságait. A befolyásoló hatást préseléses eljárással előállított próbatesteken, mechanikai-, reológiai-, illetve morfológiai tulajdonságokon keresztül vizsgáltam meg öt különböző keményítő tartalommal (10-50 %) (13. táblázat). A szobahőmérsékletű próbatestek mellett megmértem 80 °C hőmérsékleten négy órán át tartó kondicionálást követően is a próbatestek mechanikai

tulajdonságait. Erre azért volt szükség, mert a kompozitok hajlamosak a légköri nedvességet megkötni, emiatt a szakadási nyúlásban, az ütőszilárdságban és a húzószilárdságban eltérés mutatkozhat. Habár az MFI mérési technika a legelterjedtebb és legegyszerűbb módszer, kevés információt ad az ömledék folyási tulajdonságainak változásáról a feldolgozás során [227], ezért a keverékek dinamikai viszkozitásainak változását kapilláris reométerrel állapítottam meg, 5-10000 s<sup>-1</sup> nyírósebességtartományban (magasabb nyírósebességtartományt azért nem vizsgáltam, mert az afölötti nyírósebesség (10000-20000 s<sup>-1</sup>) a fröccsöntéses technikára jellemző, nem releváns a préseléses eljárásnál).

13. táblázat Keményítő hatásvizsgálata során elkészített PLA/keményítő összetételek

Minta jele	PLA tartalom, %	Kukoricakeményítő tartalom, %
Virgin PLA	100	0
90/10	90	10
80/20	80	20
70/30	70	30
60/40	60	40
50/50	50	50

A 38. ábra logaritmikus skálán mutatja be a 10-50% keményítő tartalmú keverékek dinamikai viszkozitását, referenciaként virgin PLA-t használtam fel.



38. ábra Különböző arányú PLA/keményítő blendék dinamikai viszkozitása logaritmikus skálán 5-10000 s<sup>-1</sup> nyírósebesség tartományban

A vizsgált nyírósebesség tartományban a görbék stabilak, tehát sem molekula kiépülésre, sem degradációra nem lehet következtetni. Ezenfelül a stabil görbék utalhatnak arra, hogy a keverékek homogének voltak, illetve arra, hogy a kukoricakeményítő nem volt gócképző hatással. A legmagasabb dinamikai viszkozitás értékeket a 40 és 50% keményítő tartalmú

keverékek mutatták a 25-2500 s<sup>-1</sup> (log1,4-log3,4) tartományban. Jelentős különbséget nem mértem a készített minták között, ebből arra következtettem, hogy a vizsgált nyírósebesség tartományban a feldolgozást (hengersizékes homogenizálás és préseléses eljárás) nem gátolja a keményítő tartalom növelése/mennyisége.

A második felfűtési szakaszhoz tartozó DSC görbéket és a kristályos részarányok változását a 39. ábra és a 14. táblázat mutatja be. A próbatesteken végzett DSC mérésekkel céлом az volt, hogy vizsgáljam és megfigyeljem a kukoricakeményítőben esetlegesen fellépő göcképződés hatását, habár a dinamikai viszkozitások változása erre nem utaltak (38. ábra). Amennyiben mégis göcképzőként funkcionál a kukoricakeményítő, gyorsabb kristályosodás, azaz nagyobb kristályos részarány tapasztalható [217].

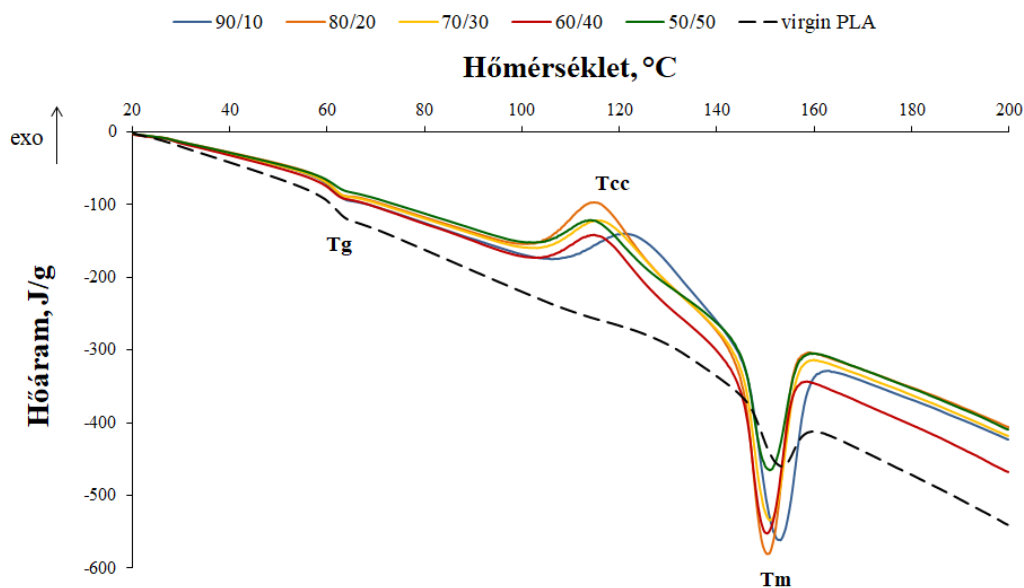
PLA esetében négy kristályos forma fejleszthető ki az összetételtől és a kristályosítási körülményektől függően [219]. A leggyakoribb kristályszerkezet az  $\alpha$  forma, amely nyugalmi körülmények között kristályosodik az olvadékból [219]. A rendezetlen  $\alpha$  forma az  $\alpha'$ , amely olvadékból alacsonyabb hőmérsékleten (100 °C - 120 °C) jön létre [219, 220]. A  $\beta$  forma általában nagy nyíróerők és hőmérséklet hatására jön létre [219]. A  $\gamma$ -kristály főként a hexametil-benzol szubsztrátból nyerhető, ritkán figyelhető meg más körülmények között.

A DSC görbéken az adott arányokhoz egy-egy üvegesedési hőmérséklet jelent meg, amelyeket összehasonlítva nem tapasztaltam jelentős változást. A DSC görbéken az egyetlen  $T_g$  érték észlelése közvetetten jelzi a komponensek közötti kompatibilitás meglétét [218,221,222], mindazonáltal a molekuláris komplexitás következtében bizonyos nanostruktúrák lokálisan heterogén összetételűek lehetnek, és bizonyos fokú szegregáció vagy felosztás tapasztalható. Ebben az esetben az üvegesedési hőmérséklet egyetlen széles átmenetként jelenik meg [223].

14. táblázat Különböző arányú PLA/keményítő blendek üvegesedési hőmérséklete, hidegkristályosodási- és kristályolvadási entalpiája, illetve a kristályos részaránya

<i>PLA/keményítő arány</i>	$T_g, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{cc}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}, \frac{\text{J}}{\text{g}}$	$T_m, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \frac{\text{J}}{\text{g}}$	$\chi_c, \%$
90/10	60,0	122,3	16,17	152,5	18,17	2,39
80/20	59,7	115,6	17,14	150,2	19,26	2,85
70/30	60,0	115,1	17,67	151,6	19,11	2,21
60/40	60,0	116,1	11,56	149,9	16,17	8,26
50/50	60,4	115,1	9,98	150,4	14,30	9,30

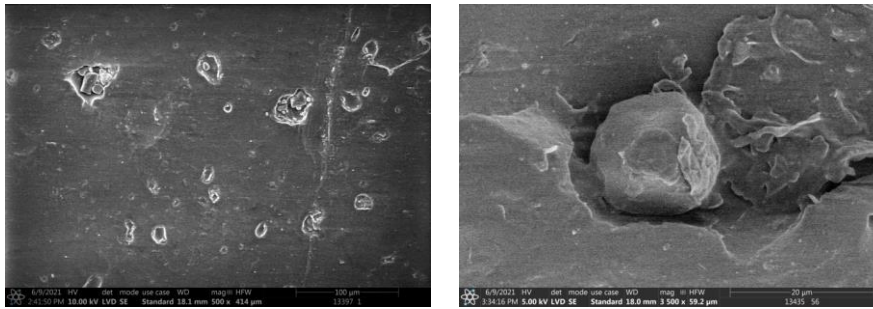
A DSC görbéken látható, hogy a kukoricakeményítő tartalomtól függetlenül egy kristálymódosulathoz tartozó endoterm csúcs jelent csak meg (39. ábra).



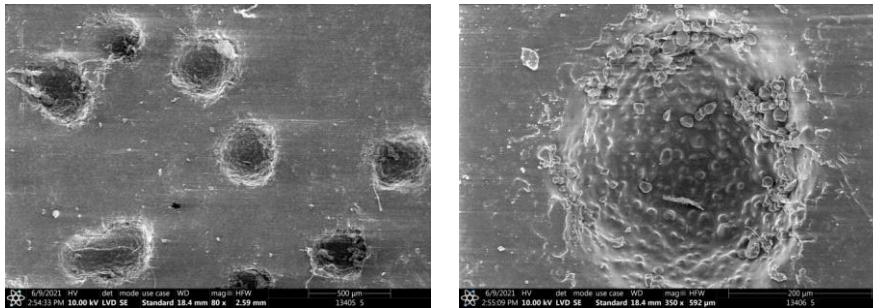
39. ábra Különböző arányú PLA/kukoricakeményítő blendek DSC görbéje

Az exoterm csúcsokat tekintve látható, hogy a virgin PLA kivételével minden minta esetében, ami tartalmazott kukoricakeményítőt, megjelent egy-egy exoterm csúcs. A kristályolvadási entalpia és a hidegkristályosodási entalpia különbsége a 40 és 50% keményítő tartalmú próbatestek esetében a legnagyobb, tehát a kristályossági fok is, ami annak a következménye lehet, hogy a keményítő 40 és 50% mennyiségben történő bekeverése a PLA mátrixba göcképződést válthatott ki [217,224], ezt azonban a reológiai vizsgálatok során tapasztalt stabil görbék nem erősítik meg.

A morfológiát vizsgálva (40. ábra és 41. ábra) látható, hogy egyértelműen elkülöníthető a folytonos fázisként jelenlévő PLA és a diszperz fázist alkotó kukoricakeményítő attól függetlenül, hogy milyen arányban vannak jelen a blendben. A SEM felvételeken jól látható a fázis szeparáció, ráadásul a keményítőszemcsék egyenetlen eloszlása a PLA mátrixban tovább rontja a próbatestek alkalmazástechnikai tulajdonságait. Megfigyelhető volt, hogy az 50% keményítő tartalmú minta esetében sokkal nagyobb tér részt foglal el a diszperz fázis, illetve jellemzőbb a keményítőszemcsékből álló aggregátum. Összességében a struktúrában észlelhető fázis szétválás, illetve a morfológiai egyenetlenség arra utaltak, hogy a PLA és a keményítő fázisok közötti keveredés korlátozott volt, melyből adódóan a komponensek keveréke inkompatibilis, tehát a mechanikai tulajdonságokban várhatóan alkalmazhatósági romlás következik be.

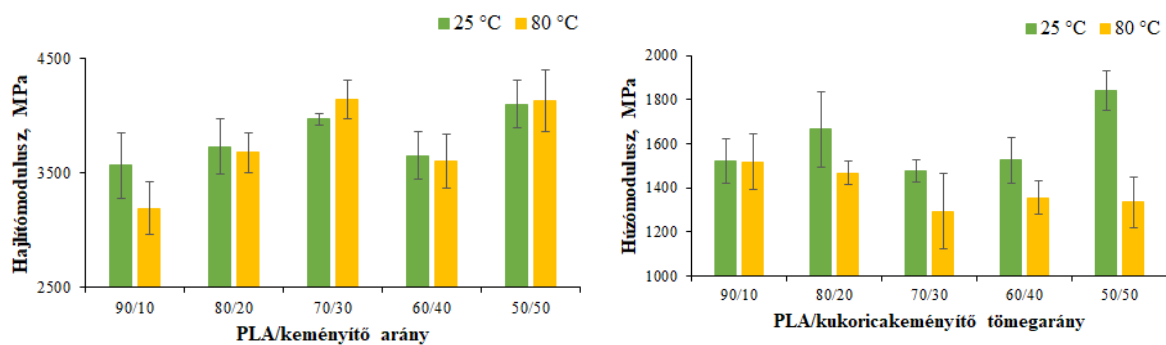


40. ábra 90/10 összetételű PLA/keményítő blend morfológiája



41. ábra 50/50% összetételű PLA/keményítő biner (adalékmentes) blend morfológiája

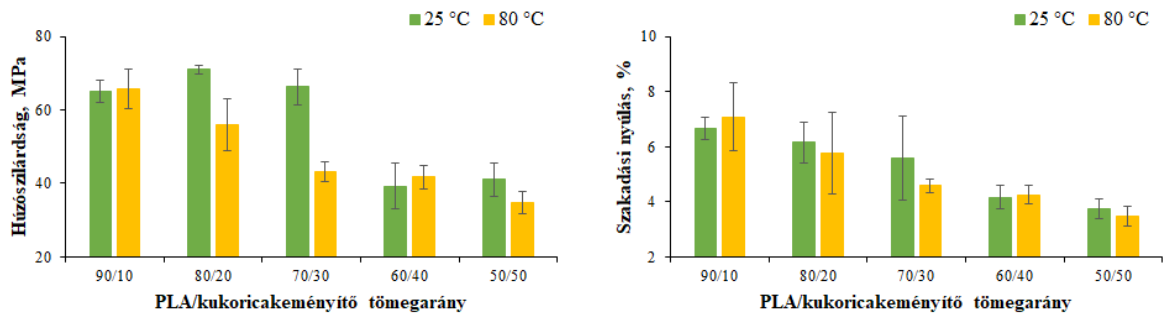
A 42. ábra, a 43. ábra és a 44. ábra mutatja a kukoricakeményítő tartalom növelésének hatására bekövetkező mechanikai tulajdonságok változásait. A mért adatokat a 14. melléklet foglalja össze. Az egyenetlen morfológia és a diszperz fázisból összetevődő aggregátumok ellenére nem változott nagymértékben sem a hajlító-, sem a húzómodulusz értéke (42. ábra) a növekvő kukoricakeményítő tartalommal, tehát ezen tulajdonságokban nem lehet összefüggést megállapítani a próbatestek arányát tekintve. A kondicionálás a hajlítómodulusz értékét nem befolyásolta, a húzómodulusz értékét kismértékben csökkentette, valamint észrevehető, hogy a keményítő tartalom növelésével a kondicionálás hatása jelentősebb.



42. ábra PLA/kukoricakeményítő blendek hajlító-, és húzómodulusza szórásokkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

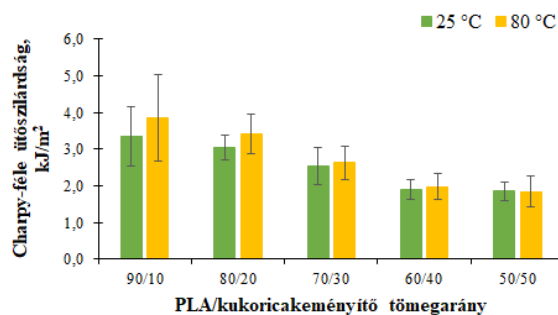
Mind a húzószilárdság és a szakadási nyúlás (43. ábra), mind a Charpy-féle ütőszilárdság (44. ábra) értékeit tekintve egyértelműen mérhető az antagonisztikus hatás a növekvő kukoricakeményítő tartalom bekeverésével. A szobahőmérsékleten és a 80 °C hőmérsékleten

kondicionált minták esetében, a 90/10 összetételű blend a legelőnyösebb a vizsgált tulajdonságok szempontjából, hiszen a húzószilárdsága a kondicionált esetben 31 MPa értékkel, szakadási nyúlása 3,5%-kal, míg Charpy-féle ütőszilárdsága 2 kJ/m<sup>2</sup> értékkel magasabb az 50/50 összetételű próbatesttel szemben.



43. ábra PLA/kukoricakeményítő blendek húzószilárdsága és szakadási nyúlása szórásokkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

A szilárdsági minősítő vizsgálatokból arra következtettem, hogy a vizsgált nyírósebesség tartományban nem jelent problémát a növekvő keményítőtartalom, azonban diszperz fázisként rontja a morfológiai struktúra egységességét, azaz a fázisszeparáció jelenléte egyértelmű, továbbá befolyásolta a Charpy-féle ütőmunka, a húzószilárdság és a szakadási nyúlás értékeit.



44. ábra PLA/kukoricakeményítő blendek Charpy-féle ütőszilárdsága szórásokkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Tehát az egységesebb morfológia kialakulásához és a megfelelő mechanikai teljesítmény biztosításához a PLA mátrix és a kukoricakeményítő közötti gyenge határfelületi adhézió növelése elengedhetetlen. Az egységesebb morfológia azáltal nyerhető, hogy a kukoricakeményítő felülete és a mátrix közötti erősebb kölcsönhatás kialakulásának eredményeképpen a mátrix képes „körülvenni” a gömb alakú diszperz fázist. Kutató-kísérleti munkám kiemelt és jelentős része, hogy megfelelő szerkezetű kompatibilizáló adalék típusok bekeverésével a komponensek felületi adhéziója növelhető legyen annak érdekében, hogy a keményítőtartalmat az általam vizsgált (koncentráció) tartományban lokálisan

maximalizálhassam anélkül, hogy a próbatestek mechanikai-szilárdsági tulajdonságai ne csökkenjenek.

## ***2.4.2 Adalékolt PLA/keményítő blendek mechanikai-, folyási- és morfológiai jellemzői***

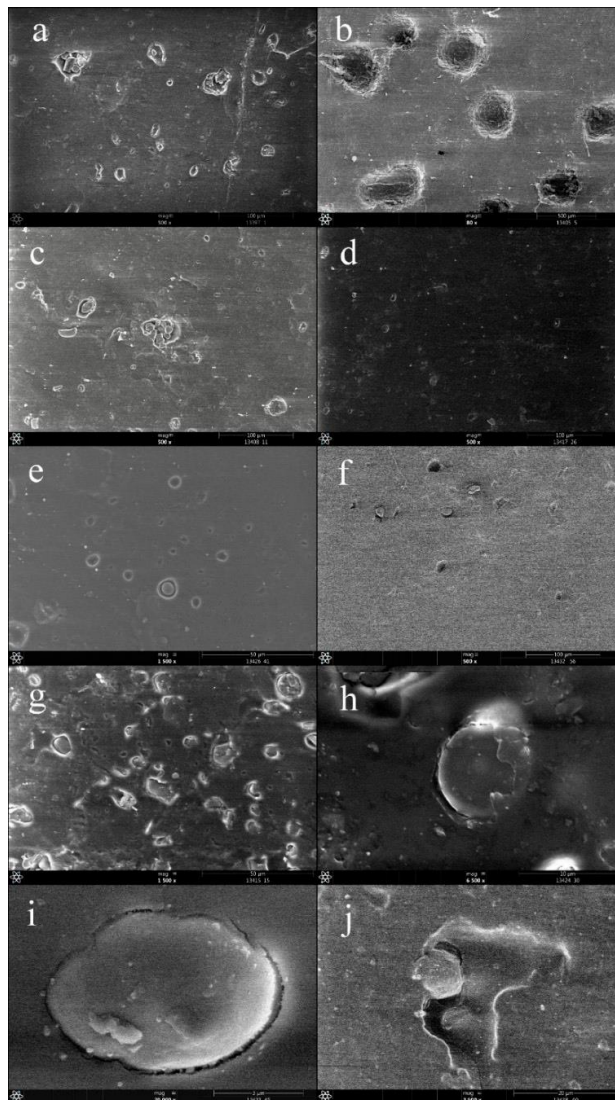
### ***2.4.2.1 140 °C hőmérsékleten szintetizált adalékok PLA/kukoricakeményítő blendekre gyakorolt hatása***

A 140 °C hőmérsékleten szintetizált adalékok (7. táblázat) hatásait összehasonlítottam a következő alfejezetekben bemutatott morfológiai, mechanikai és reológiai jellemzők alapján. Referenciaként az adalékmentes PLA/kukoricakeményítő blendet tekintettem. Az adalékokat 10% hatóanyag koncentrációjú mesterkeverék formában kevertem be a PLA/kukoricakeményítő kompozitokhoz 10%-ban, így az aktív adaléktartalom minden kompozit esetében 0,1% volt.

#### ***2.4.2.1.1 Morfológiai struktúra változása az adalékolást követően***

Az adalékhatás vizsgálatához első lépésben a préseléssel előállított próbatestek morfológiai képét vizsgáltam meg pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) a legalacsonyabb és a legmagasabb keményítő tartalmú minták esetében (10 és 50% keményítőtartalom) (45. ábra). A vizsgálat célja annak megállapítása volt, hogy a morfológiai struktúra módosult-e mesterkeverék hozzáadásával azért, hogy kiderüljön, valóban hatékony-e a kompatibilizálás ezen módja. A 90/10 és 50/50 összetételű, adalékanyag nélküli PLA/keményítő keverékek morfológiáját tekintve megállapítottam, hogy a két fázis elegyedése egymással csupán részleges volt, függetlenül attól, hogy 10%, vagy 50% keményítőt adtam a PLA-hoz. A korlátozott elegyedésre abból lehet következtetni, hogy a kukoricakeményítő diszpergált fázisként, míg a PLA folytonos fázisként jelenik meg a morfológiában. A felvételeken jól látható a fázisszétválás, ráadásul a keményítőszemcsék egyenetlenül oszlottak el a PLA mátrixban. Az 50/50 PLA/keményítő keverék szerkezete egyenetlenebb volt, mint a 90/10 PLA/keményítő arányú kompozité. A 90/10 összetételű minták morfológiáját tekintve azt tapasztaltam, hogy a repceolaj alapú adalékanyagot tartalmazó blend esetében volt a legegyenletesebb felület. Azonban a ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó blendnél a diszpergált fázis ezen esetben is részleges szegregációt/szeparációt mutatott a PLA mátrixban. A napraforgóolaj alapú adalékanyagot tartalmazó minta szerkezete egységesebb, mint a ricinusolaj tartalmú mintáé, azonban a diszpergált keményítőfázis szétválása a SEM felvételeken itt is jól látszik. Habár a PLA-g-MA mesterkeveréket tartalmazó minták szerkezete

strukturáltabb, a diszpergált fázis ez esetben is többé-kevésbé elválik a PLA mátrixtól. Összességében az adalékoltan blendékhez képest a ricinusolajat tartalmazó keverék kivételével minden esetben homogénebb eloszlást, jobb diszperziót figyeltem meg, vagyis javult a diszpergált fázis eloszlása és beépülése a mátrixba. Mindazonáltal teljesen homogén struktúra nem volt elérhető az adalékok bekeverésével, csak javítható volt a morfológiai kép.



**45. ábra a) adalékmentes 90/10 PLA/keményítő, b) adalékmentes 50/50 PLA/keményítő, c) 90/10 PLA/keményítő ricinusolaj alapú mesterkeverékkel, (d) 90/10 PLA/keményítő repceolaj alapú mesterkeverékkel, e) 90/10 PLA/keményítő napraforgóolaj alapú mesterkeverékkel, f) 90/10 PLA/keményítő PLA-g-MA-val, (g) 50/50 PLA/keményítő ricinusolaj alapú mesterkeverékkel, h) 50/50 PLA/keményítő repceolaj alapú mesterkeverékkel, i) 50/50 PLA/keményítő napraforgóolaj alapú mesterkeverék, j) 50/50 PLA/keményítő PLA-g-MA mesterkeverékkel.**

Az 50% keményítőt tartalmazó blendék esetében a diszpergált keményítő szemcsék teljesen elváltak a mátrix anyagától, ami látványos inhomogén anyagszerkezetet eredményezett. Az adalékot tartalmazó blendék szerkezetében két fontos változás figyelhető meg: az egyik, hogy a diszpergált fázisok kisebb méretűek és kisebb aggregátumképződés volt tapasztalható, az

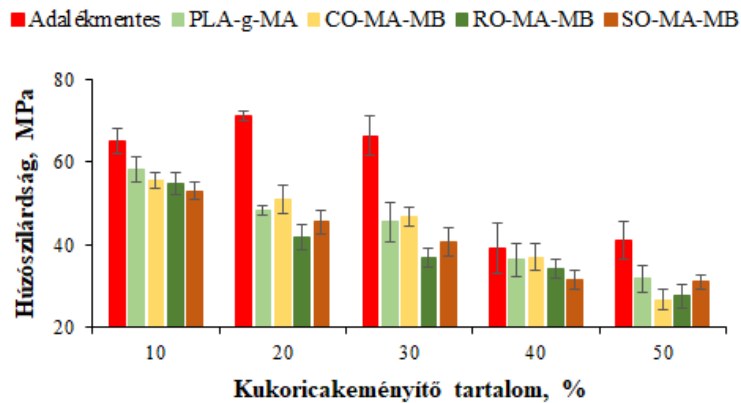
eloszlásuk pedig egyenletesebb lett. A másik, hogy a mátrixanyag nagyobb mértékben ölelte körül a diszpergált szemcséket, ezáltal növelte a folytonosság kialakulásának esélyét. Ez a pozitív hatás a ricinusolajat tartalmazó mintáknál volt a legjobban megfigyelhető, a legkevésbé pedig a PLA-g-MA mesterkeveréket tartalmazó blendéknél.

#### **2.4.2.1.2 Blendek mechanikai jellemzőinek változása adalékolást követően**

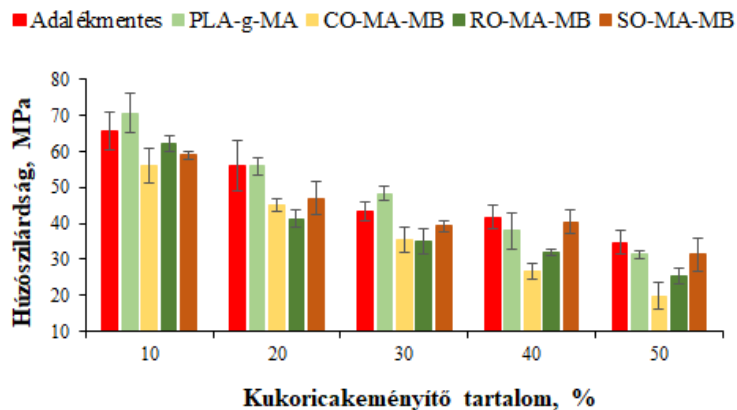
A PLA/kukoricakeményítő próbatesteken végzett mechanikai vizsgálatok egyik célja az volt, hogy meghatározzam azt a határt, amíg a blendek keményítőtartalma növelhető anélkül, hogy mechanikai teljesítményük romlana. A másik cél a próbatestek mechanikai tulajdonságaiban bekövetkezett változások nyomon követése volt a nedvességtartalmuk függvényében. Emiatt a próbatestek tulajdonságait szobahőmérsékleten (25 °C) és az alapanyagok szárítási hőmérsékletén (80 °C) történő kondicionálást követően határoztam meg. Vizsgáltam, hogy az általam szintetizált adalékok hogyan befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat, annak függvényében, hogy szobahőmérsékleten egyensúlyi, vagy a 80 °C kondicionálást követően különböző nedvesség tartalommal rendelkeztek. A következőkben bemutatott eredményeket és a köztük lévő eltéréseket a 15. melléklet-24. melléklet foglalja össze.

A húzószilárdság eredményei (46. ábra és 47. ábra) alapján az látszik, hogy értéke a kukoricakeményítő tartalom növelésével csökkent mind a kondicionálatlan, mind a kondicionált próbatestek esetében függetlenül attól, hogy az adalékolat, vagy az adalékolatlan minták eredményeit hasonlítottam össze. A kondicionált PLA-g-MA mesterkeveréket tartalmazó (10-40% keményítőtartalmú) próbatesteket összehasonlítva elmondható, hogy a húzószilárdság nőtt a kondicionálatlan mintákhoz képest. A kondicionálatlan minták esetében a növényolaj alapú adalékokat tartalmazó kompozitok húzószilárdsága alacsonyabb volt az adalékolatlan PLA/kukoricakeményítő, illetve a PLA-g-MA mesterkeveréket tartalmazó PLA/kukoricakeményítő mintákhoz képest. Ezt az eltérést elsősorban a növényolaj alapú adalékok lágyító hatásának tulajdonítottam, illetve annak, hogy erős határfelületi kölcsönhatás nem alakult ki a diszperz fázis és a mátrix között. A próbatestek húzószilárdságát összehasonlítva megállapítottam, hogy a mesterkeverék nélküli PLA/kukoricakeményítő blendek mutatták a legnagyobb húzószilárdságot (39-71 MPa). Megállapítottam, hogy az adalékmentes PLA/kukoricakeményítő blendek húzószilárdsága a kondicionálást követően minden esetben alacsonyabb volt, míg a PLA/kukoricakeményítő/PLA-g-MA minták húzószilárdsága a kondicionálást követően növekedett. Kondicionálás nélkül az adalékmentes próbatestek húzószilárdsága előnyösebbnek bizonyult az adalékolat PLA/kukoricakeményítő

blendékhez képest. A 80 °C hőmérsékletű kondicionálás eredményeképpen a PLA-g-MA mesterkeveréket tartalmazó próbatetek húzószilárdsága magasabb volt (kb. 70 MPa 10%, és 50 MPa 30% keményítőt tartalmazó blendék esetében (ez 5 MPa növekedést jelent az adalékmentes mintákhoz képest). A mért adatokat és a közöttük lévő eltéréseket a 15. melléklet és 16. melléklet tartalmazza.



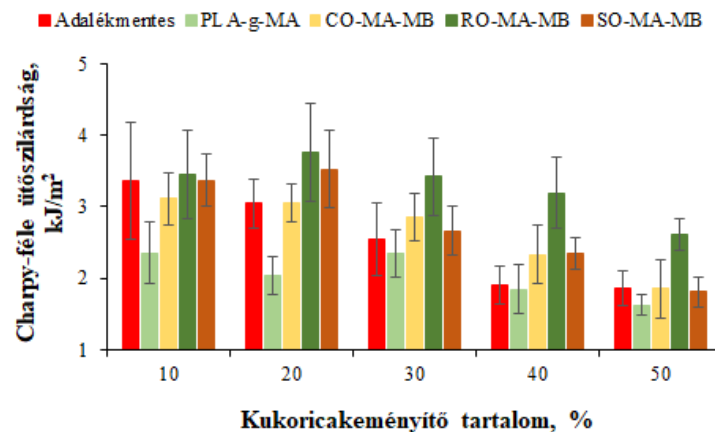
46. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek húzószilárdsága szórással szobahőmérsékleten (25°C)



47. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek húzószilárdsága szórással 80 °C hőmérsékleten

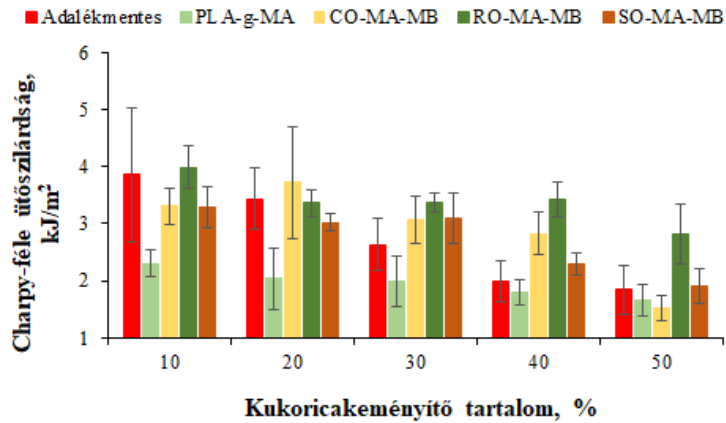
A Charpy-féle ütőszilárdság meghatározásakor azt tapasztaltam, hogy a kukoricakeményítő tartalom növelésével kondicionálástól függetlenül kismértékben csökkentek az értékek (48. ábra és 49. ábra). A mért adatokat és a közöttük lévő eltéréseket a 17. melléklet és a 18. melléklet tartalmazza. A növényolaj alapú adalékot tartalmazó kompozitok esetében megállapítható, hogy a Charpy-ütőszilárdság folyamatosan csökkent a kukoricakeményítő mennyiségének növelésével. Ugyanez a tendencia tapasztalható az adalékanyagmentes minták esetében is, tehát kijelenthető, hogy az ütőszilárdság a keményítőtartalom növelésével csökkent. A PLA-g-MA többnyire kompenzálni tudta a hőkezelés negatív hatását, mert a két eset között nem volt mérhető különbség. A kondicionálatlan, 20%, 30% és 40%

kukoricakeményítőt tartalmazó mintáknál nagyobb Charpy-ütőszilárdságot tapasztaltam az adalékok alkalmazásakor, mint anélkül. Ugyanez a jelenség a kondicionált minták esetében is elmondható a 70/30 és 60/40 arányú blendek esetében, így ezen összetételeknél azt tapasztaltam, hogy a kondicionálás nem befolyásolta a vizsgált adalékok hatását.



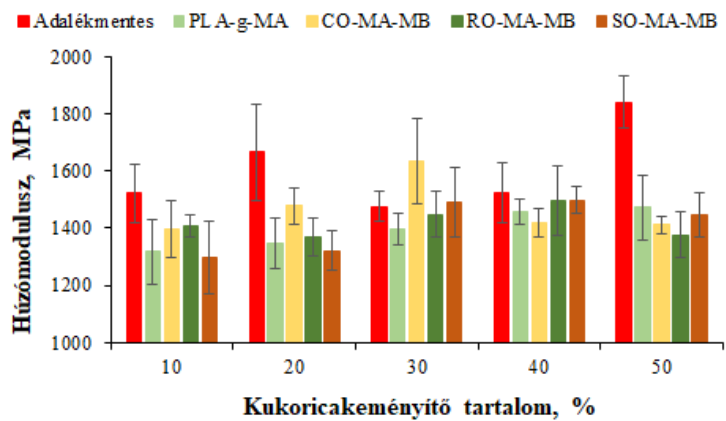
48. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek Charpy-féle ütőszilárdsága szórással szobahőmérsékleten (25°C)

A repceolaj alapú adalékot tartalmazó próbatetek eredményeiből megállapítható, hogy a kondicionálás hatására nőtt az ütőszilárdság a 90/10 arányú próbatest esetében. Mind a kondicionálatlan, mind a kondicionált minták esetében általában kismértékben ugyan, de magasabb ütőszilárdságot mértem növényolaj alapú adalékok használatával (kivéve a 10% kukoricakeményítőt tartalmazó PLA blendet). A napraforgóolaj alapú adalékok hatását tekintve a 30, 40 és 50% keményítő tartalmú próbatetek eredményei azt mutatták, hogy a 80 °C-os kondicionálást követően az adalékmentes blendekhez képest magasabb az ütőszilárdságuk. A növényolaj alapú adalékok hatásának eredményeiből megállapítottam, hogy csak bizonyos összetételeknél érhető el növekedés az adalék alkalmazásának hatására mind a kondicionálatlan, mind a 80 °C hőmérsékleten kondicionált próbatetek esetében egyaránt. Ez alól kivételt jelent a repceolaj alapú adalékanyag, mivel bármely összetételt vizsgálva nagyobb ütőszilárdság értéket mértem az adalékotlan és a PLA-g-MA mesterkeveréket tartalmazó próbatetekhez képest kondicionálástól függetlenül. Ennek valószínűleg az oka, hogy a repceolaj rendelkezik a leghosszabb karbonsav láncokkal.



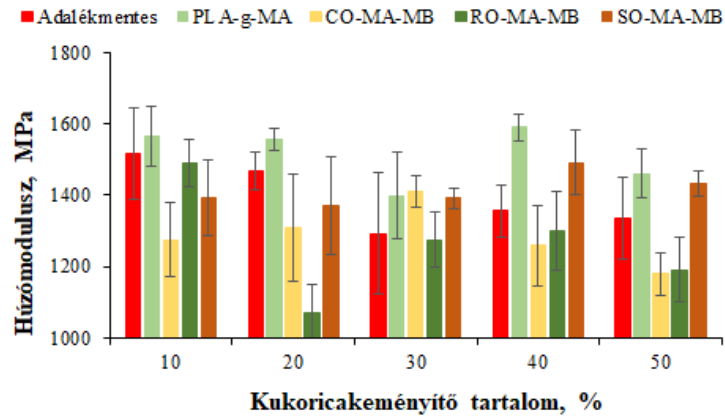
49. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek Charpy-féle ütőszilárdsága szórással 80 °C hőmérsékleten

A húzómoduluszt tekintve (50. ábra és 51. ábra) nem állapítható meg a keményítőtartalom növekedésével arányos trend. A mért adatok és a közöttük lévő eltérés a 19. mellékletben és a 20. mellékletben található.



50. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek húzómodulusza szórással szobahőmérsékleten (25°C)

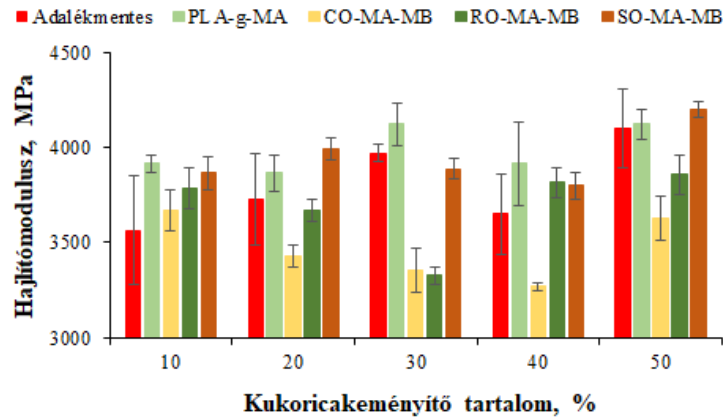
A legmagasabb húzómoduluszt a kondicionálatlan adalékmentes PLA/kukoricakeményítő kompozitok esetében találtam (kivéve a 70/30 arányú PLA/kukoricakeményítő kompozitokat). Az eredményeket összevetve megállapítottam, hogy a kondicionálatlan minták közül az adalékmentes 50/50 PLA/kukoricakeményítő minta rendelkezik a legmagasabb húzómodulusszal. A kondicionálás eredményeként a húzómodulusz csökkent, a legmagasabb értéket (kb. 1500 MPa) a 90/10 PLA/keményítő próbatest mutatta. A 70/30 PLA/kukoricakeményítő keverék húzómodulusza mind kondicionálatlan, mind kondicionált esetekben növelhetőnek bizonyult ricinusolaj alapú adalék alkalmazásával.



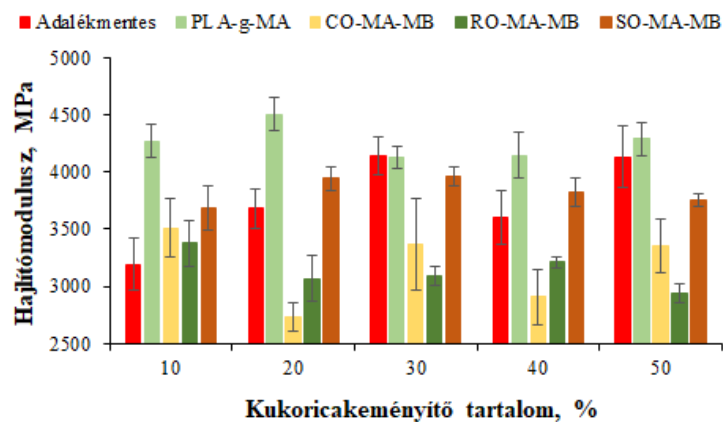
51. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek húzómodulusza szórással 80°C hőmérsékleten

A repceolaj alapú mesterkeveréket tartalmazó minták húzómodulusza egyik arány esetében sem mutatott növekedést az adalékoltalan mintákhoz képest. Bár a napraforgóolaj alapú adalékot tartalmazó mesterkeverék nem minden esetben tudta kompenzálni a 80 °C-os kondicionálás negatív hatását, a 10%-os és a 20%-os kukoricakeményítő tartalmú próbatetek esetében sikeres volt, mert a kondicionálatlan mintákhoz képest nagyobb húzómoduluszt mértem. Az adalékmentes mintákhoz viszonyítva azonban ez még mindig alacsonyabbnak minősült. A 60/40 és 50/50 összetételeknél magasabb értéket mértem az adalékmentes blendhez képest a hőkezelést követően. A ricinusolaj alapú mesterkeveréket tartalmazó 30/70 PLA/keményítő mintákhoz hasonlóan ezen összetételt tekintve a húzómodulusz mindkét hőmérsékleten javult. A PLA-g-MA hatását tekintve megállapítható, hogy szinte minden összetétel esetében (10-40% keményítőtartalom) az eredmények kedvezőbbek voltak kondicionálás után, amit sem az adalékoltalan próbatetek esetében, sem egyik növényolaj alapú adalék esetén nem figyeltem meg. A kondicionálatlan mintáknál nem volt pozitív hatás az adalékoltalan blendekhez képest, azonban a kondicionált mintáknál pozitív (49,2-234,9 MPa) eltérést mértem az összetételtől függően az adalékolt minták esetében. A kondicionálás hatását valamely vizsgált összetételű próbatestnél csak PLA-g-MA alkalmazása esetén tudtam kiküszöbölni.

A 90/10 arányú PLA/kukoricakeményítő próbatetek kondicionálatlan esetben szignifikáns javulást mutattak az adalékmentes PLA/kukoricakeményítő blendek hajlítómoduluszához (52. ábra és 53. ábra, illetve a 21. melléklet és a 22. melléklet) a) képest (például 90/10 PLA/kukoricakeményítő összetétel esetén 260 MPa növekedést mértem). A napraforgóolaj alapú adalék hatását vizsgálva azt tapasztaltam, hogy majdnem az összes összetétel esetében növelte a hajlítómoduluszt. Minden 10% kukoricakeményítő tartalmú mesterkeverék esetében – a kondicionált és kondicionálatlan mintáknál is – növekedett a hajlítómodulusz.

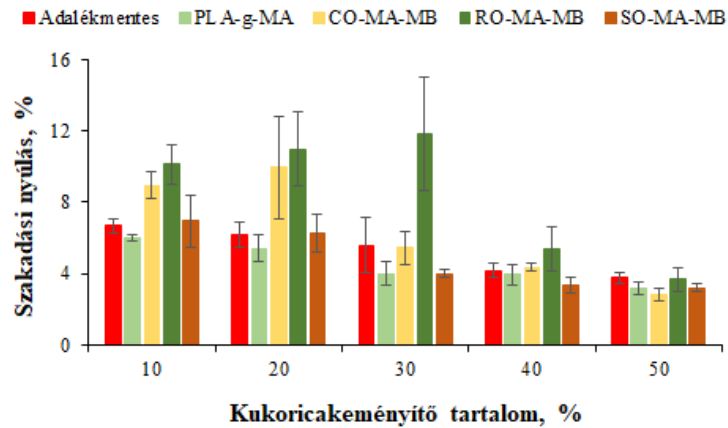


52. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek hajlítómódulusza szórással szobahőmérsékleten (25°C)

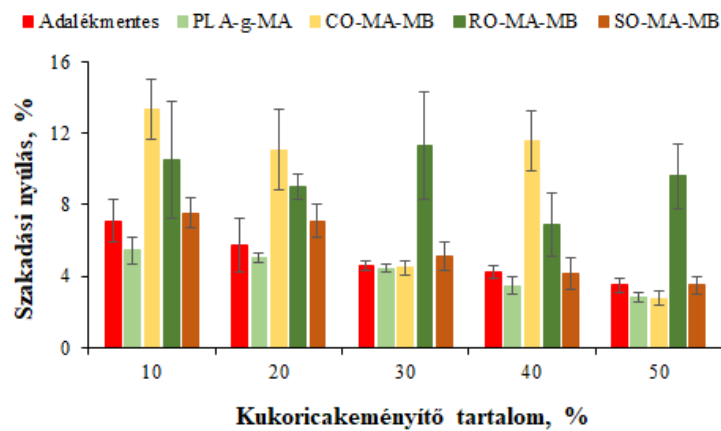


53. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek hajlítómódulusza szórással 80°C hőmérsékleten

A kompozitok kukoricakeményítő tartalmának növelése a szakadási nyúlás csökkenését okozta mind a kondicionálatlan, mind a kondicionált próbateteknél (54. ábra és 55. ábra, illetve a 23. melléklet és a 24. melléklet). Ezt a tendenciát kisebb eltérésekkel megfigyeltem a mesterkeveréket tartalmazó mintasorozatban is. A kondicionálás hatása nem okozott nagymértékű változást a szakadási nyúlásban. A legnagyobb változást az adalékmentes 30/70 PLA/kukoricakeményítő kompozit mutatta, melynek esetében az 5,6%-os szakadási nyúlás 4,6%-ra csökkent. PLA-g-MA alkalmazásával a szakadási nyúlás csökkenést figyeltem meg mindkét hőmérsékleten. A repceolaj alapú adalék hatását vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a szakadási nyúlás összetételtől és kondicionálástól függetlenül növekedett minden mérési pont/minta esetében.



54. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek szakadási nyúlása szobahőmérsékleten (25°C)



55. ábra 10-50 % kukoricakeményítő tartalmú próbatetek szakadási nyúlása 80 °C hőmérsékleten

A ricinus- és napraforgóolaj alapú adalékok a 10% és 20% kukoricakeményítő tartalmú blendék esetében növelték a megnyúlást kondicionálástól függetlenül.

Az adalékhatás előzetes vizsgálata során mért mechanikai tulajdonságokkal kapcsolatos főbb változásokat és hatásokat a 15. táblázat foglalja össze. A kondicionálatlan próbatetek eredményei alapján megállapítottam, hogy a húzószilárdság volt az egyetlen olyan tulajdonság, amelyet egyik növényolaj alapú adalék alkalmazásával sem lehetett jelentősen növelni, ez a megállapítás helytálló a PLA-g-MA mesterkeverék alkalmazásakor is. A PLA-g-MA és a napraforgóolajból szintetizált adalék tudta csupán csak a kondicionált minták húzószilárdságát (90/10 és 70/30 összetétel) kismértékben növelni.

A PLA-g-MA mesterkeverék a Charpy ütőszilárdságot egyáltalán nem tudta növelni, ezzel szemben a növényolajat tartalmazó adalékok mindegyike növelte azt, többek között a 30% és 40% kukoricakeményítőt tartalmazó próbatetek esetében, kondicionálástól függetlenül. A hajlítómódulus szempontjából egyértelműen a PLA-g-MA bizonyult a leghatékonyabbnak kondicionálástól függetlenül. A napraforgóolaj alapú adalékanyag azonban majdnem minden

próbatétel esetében megközelítette a PLA-g-MA hatását. A szakadási nyúlás tekintetében minden esetben a repceolaj alapú adalékanyaggal készült blendék bizonyultak a leghatékonyabbnak. A 10% kukoricakeményítőtartalmú blendék esetében a hajlítómódulusz növelése mellett a szakadási nyúlás is növekedett a növényolaj alapú adalékanyagok alkalmazásával, sőt a repceolaj alapú adalék használatával a Charpy-féle ütőszilárdság is növekedett.

15. táblázat Adalékhatás mechanikai vizsgálatának összefoglalása az adalékmentes próbatétek eredményeihez viszonyítva (HSZ=húzószilárdság, C=Charpy-féle ütőszilárdság, M=húzómodulusz, HM=hajlítómódulusz, SZ=szakadási nyúlás)

PLA/keményítő arány	T <sub>25</sub> °C					T <sub>80</sub> °C				
	HSZ, MPa	C, $\frac{kJ}{m^2}$	M, MPa	HM, MPa	SZ, %	HSZ, MPa	C, $\frac{kJ}{m^2}$	M, MPa	HM, MPa	SZ, %
<b>PLA-g-MA</b>										
90/10	x	x	x	✓	x	✓	x	✓	✓	x
80/20	x	x	x	✓	x	x	x	✓	✓	x
70/30	x	x	x	✓	x	✓	x	✓	✓	x
60/40	x	x	x	✓	x	x	x	✓	✓	x
50/50	x	x	x	✓	x	x	x	✓	✓	x
<b>CO-MA-MB</b>										
90/10	x	x	x	✓	✓	x	x	x	✓	✓
80/20	x	x	x	x	✓	x	✓	x	x	✓
70/30	x	✓	✓	x	x	x	✓	✓	x	✓
60/40	x	✓	x	x	✓	x	✓	x	x	✓
50/50	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>RO-MA-MB</b>										
90/10	x	✓	x	✓	✓	x	✓	x	✓	✓
80/20	x	✓	x	x	✓	x	x	x	x	✓
70/30	x	✓	x	x	✓	x	✓	x	x	✓
60/40	x	✓	x	✓	✓	x	✓	x	x	✓
50/50	x	✓	x	x	✓	x	✓	x	x	✓
<b>SO-MA-MB</b>										
90/10	x	x	x	✓	✓	✓	x	x	✓	✓
80/20	x	✓	x	✓	✓	x	x	x	✓	✓
70/30	x	✓	✓	x	x	✓	✓	✓	✓	✓
60/40	x	✓	x	✓	x	x	✓	✓	✓	x
50/50	x	x	x	✓	x	x	✓	✓	✓	x

A 20% kukoricakeményítőt tartalmazó keverékek/kompozitok esetében a szakadási nyúlás növekedett az adalékolatlan próbatételhez képest; függetlenül a növényolaj típusától kondicionálatlan és kondicionált minták esetében egyaránt. A hajlítómóduluszt a szakadási nyúlás mellett a napraforgó alapú adalékanyag is növelte a 90/10 és 80/20 összetételeknél. 30%-os kukoricakeményítő tartalom esetén azt tapasztaltam, hogy a Charpy-ütőszilárdság és a húzómodulusz együttesen javítható volt a ricinusolaj vagy a napraforgóolaj alapú adalékok alkalmazásával kondicionálástól függetlenül, míg a repceolaj alapú adalékanyag használatával az ütéssel szembeni ellenállás volt fokozható a szakadási nyúlással párhuzamosan. A 60/40 PLA/kukoricakeményítő próbatétek ütéssel szembeni ellenállását mindhárom típusú

növényolaj alapú adalékkal lehetett növelni még a hőkezelést követően is, a hajlítómodulusz pedig a napraforgóolaj alapú adalékkal volt leginkább növelhető. A préselt próbatestek mechanikai tulajdonságai alapján azt állapítottam meg, hogy habár a kompozitok húzószilárdsága nem volt javítható egyik növényolaj alapú adalék bekeverésével sem, az ütőterheléssel szembeni ellenállás és a szakadási nyúlás növelhető volt.

A további adalékhatás vizsgálatokhoz (fröccsöntött és fólia mintákon) egyetlen típusú növényolaj alapú adalékot választottam ki és fejtem ki a következő alfejezetekben. A kiválasztás alapját nemcsak a mechanikai tulajdonságok és az adalékszintetizálás minőségének eredményei, hanem etikai megfontolás is befolyásolta. Habár a préselt próbatestek mechanikai tulajdonságaira összességében a repceolaj alapú adalék bekeverése volt a legkedvezőbb hatással, mégis a ricinusolaj alapú adalék hatásvizsgálatát választottam. Ennek oka egyrészt az oldószermentes és 140 °C hőmérsékleten történő adalékszintézis lehetősége (magas savszám értékek és alacsony elreagálatlan MSA tartalom, 2.3.3 alfejezet), illetve az extrúzió és a fröccsöntés nyírósebesség tartományában való kedvezőbb feldolgozhatósága (mesterkeverék dinamikai viszkozitása magasabb és MFI értéke kisebb a másik két növényolaj alapú mesterkeverékhez képest, 2.3.4 alfejezet) volt, másrészt a ricinusolaj nem élelmiszer célú növényolaj, így feldolgozása nem veszélyezteti a fenntarthatósági célok etikai szempontját (éhezés megszüntetése, felelős fogyasztás és termelés, 1. ábra).

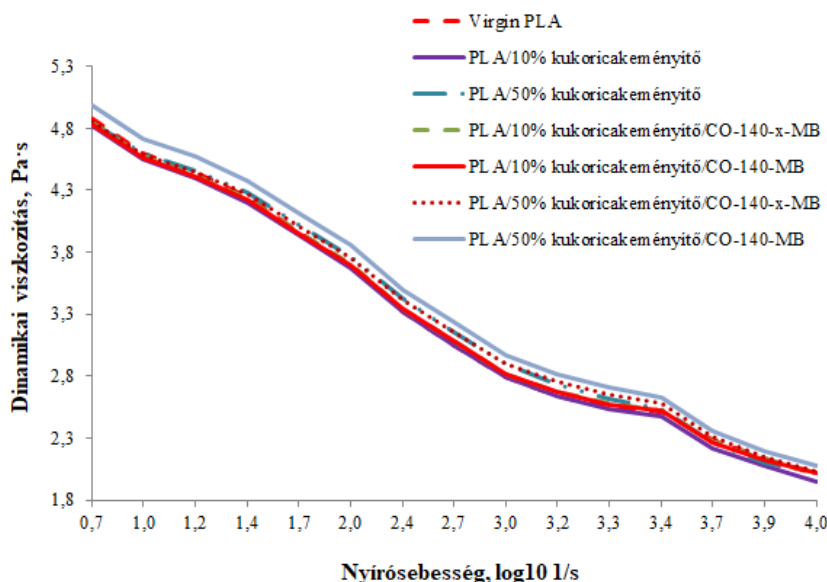
#### **2.4.2.2 Ricinusolaj alapú adalék hatásvizsgálata**

Az oldószeres és oldószermentes technikával előállított adalékokat is PLA bázisú mesterkeverék formájában kevertem be 10%-ban a PLA/kukoricakeményítő blendék kompatibilitásának növeléséhez. Az aktív adaléktartalom 0,1% volt. Ebben a fejezetben mérésekkel alátámasztva összehasonlítom, hogy a ricinusolaj alapú adalékok milyen hatást fejtenek ki a PLA/kukoricakeményítő kompozitok mechanikai és reológiai tulajdonságaira. Két ricinusolaj alapú adalék hatását hasonlítom össze: a 140 °C hőmérsékleten oldószer jelenlétében, illetve az anélkül szintetizált adalékokét (2.3.4.1 alfejezet).

##### **2.4.2.2.1 PLA/kukoricakeményítő keverékek tulajdonságainak változása feldolgozásukat megelőzően**

A 80 °C hőmérsékleten négy órán keresztül kondicionált virgin PLA és vizsgált blendjeik 5-10000 s<sup>-1</sup> nyírósebesség tartományban mért (210 °C, 2 perc előfűtési idő) átlagos dinamikai viszkozitásainak változása (56. ábra) alapján azt tapasztaltam, hogy a nyírósebesség növelésével folyamatosan csökkent a viszkozitás. A virgin PLA dinamikai viszkozitásához képest a 10% kukoricakeményítő tartalmú keverékek mutatták a legkisebb eltérést a vizsgált

nyírósebesség tartományban. 50% keményítő tartalom esetében magasabb dinamikai viszkozitást tapasztaltam a többi mintához képest, az adalékmentes 50/50 összetételű keverék dinamikai viszkozitásváltozása kismértékben tért el a CO-140-x-MB mesterkeveréket tartalmazó mintához képest, azonban xilolmentes mesterkeverék alkalmazásával nagyobb dinamikai viszkozitás volt tapasztalható. A görbék alakja nagyon hasonló,  $2500 \text{ s}^{-1}$  (vagyis  $\log(\dot{\gamma})=3,4$ ) nyírósebességnél egy kis törés látható a görbéken, de ettől eltekintve stabil lefutásúak. A stabil lefutású görbék kedvező feldolgozásra és homogenitásra utalnak. Habár az adalékok hatása nem mutatkozott meg jelentős mértékben a dinamikai viszkozításban, a magasabb kukoricakeményítő bekeverési arány hatása azonban megjelent. A CO-140-MB jelű mesterkeverék alkalmazásával az egész  $5-10000 \text{ s}^{-1}$  (azaz  $\log(\dot{\gamma})=0,7-4,0$ ) nyírósebesség tartományban, az adalékmentes és a CO-140-x-MB mesterkeveréket tartalmazó blendek esetében a  $25-2500 \text{ s}^{-1}$  (azaz  $\log(\dot{\gamma})=1,4-3,4$ ) tartományban mutatkozott meg. Megállapítottam, hogy a xilolmentes mesterkeverék kismértékben növelte a dinamikai viszkozitást, az oldószerrel előállított adalék viszont nem okozott változást a dinamikai viszkozításban a vizsgált nyírósebességtartományban. Mivel a görbék lefutása nem változott jelentős mértékben, azaz nem következtem a dinamikai viszkozítás alapján új molekula kiépülésre, sem leépülésre, ezért ezen vizsgálat alapján megállapítottam, hogy a vizsgált nyírósebesség tartományban a keverék feldolgozás  $10000 \text{ s}^{-1}$  nyírósebességig kivitelezhető alacsonyabb és magasabb keményítő koncentráció esetében egyaránt.



56. ábra PLA/keményítő keverékek dinamikai viszkozitása a nyírósebesség függvényében logaritmikus skálán

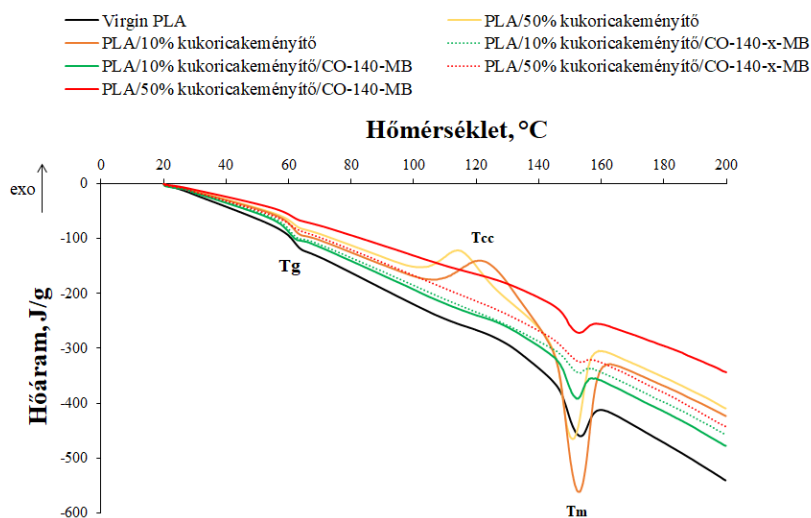
A kompozitok üvegesedési hőmérsékletében sem mutatkozott jelentős változás (16. táblázat), ami alapján megállapítottam, hogy a ricinusolaj alapú adalék jelenléte nem

befolyásolta szignifikánsan a PLA láncmobilitását (minden esetben közel 60 °C üvegesedési hőmérsékletet tapasztaltam).

16. táblázat PLA/keményítő kompozitok üvegesedési hőmérséklete, hidegkristályosodási- és olvadási csúcs értékei, illetve kristályossági foka

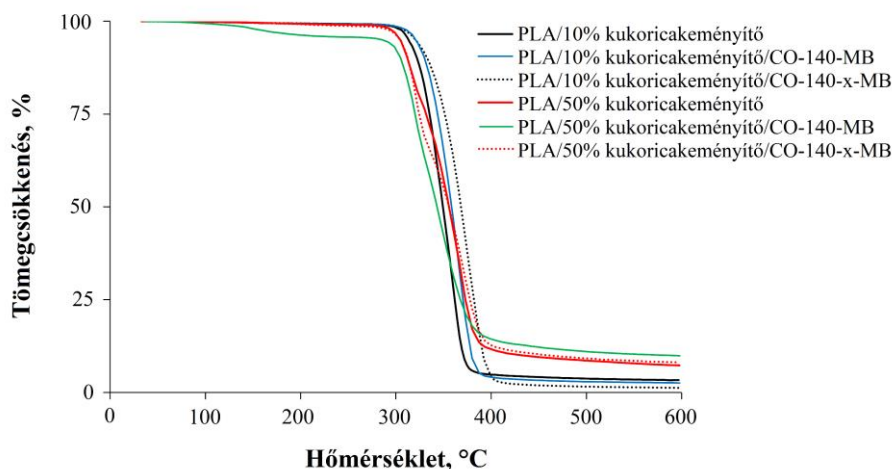
Minta neve	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>cc</sub> , °C	ΔH <sub>cc</sub>	T <sub>m</sub> , °C	ΔH <sub>m</sub>	X <sub>c</sub> , %
Virgin PLA	60,5	124,9	3,4	152,9	4,7	1,4
PLA/10% keményítő	60,0	122,3	16,2	152,5	18,2	2,4
PLA/10% keményítő/CO-140-x-MB	59,0	115,6	0,8	151,6	2,0	1,4
PLA/10% keményítő/CO-140-MB	58,7	126,6	2,23	152,0	2,8	0,7
PLA/50% keményítő	58,5	115,1	11,2	150,4	13,1	4,1
PLA/50% keményítő/CO-140-x-MB	59,0	-	-	152,5	1,6	3,4
PLA/50% keményítő/CO-140-MB	59,6	123,3	1,5	152,3	2,0	1,2

A hidegkristályosodási tulajdonságok alapján belátható, hogy a tiszta PLA és az adalékolt kompozitok elnyújtott hidegkristályosodási csúcsokat mutattak, amit a lassú és enyhe kristályosodási viselkedésnek tulajdonítottam a 16. táblázat alacsony ΔH<sub>cc</sub> értékei alapján. A DSC görbék (57. ábra) hidegkristályosodási hőmérsékleteit valamely minta esetében az olvadáspont (T<sub>m</sub>) követte 150°C körül. Továbbá tapasztaltam az adalékolt kompozitok kristályossági fokának csökkenését a tiszta PLA-hoz képest, kivéve az oldószerrel szintetizált adalékot tartalmazó kompozitokat. Ennek oka valószínűleg az adalékszintézis során mintában maradó xilol volt, ami befolyásolhatta a kristályosodási folyamatot. A 10% kukoricakeményítőt és oldószeresen szintetizált adalékot tartalmazó kompozitok esetében azonos kristályosságot mértem, a magasabb kukoricakeményítő tartalmú és oldószermentes adalékot tartalmazó kompozitok esetében pedig kristályosság növekedést tapasztaltam. Fontos megemlítenem, hogy a legkisebb kristályossági fokokat azon mesterkeverékek felhasználásával tapasztaltam, melyek xilolmentes technikával előállított ricinusolaj bázisú adalékot tartalmaztak.



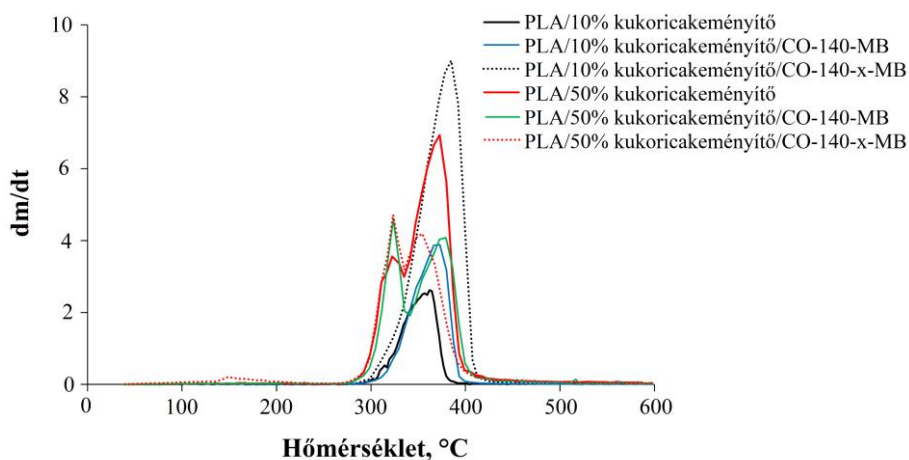
57. ábra PLA/kukoricakeményítő keverékek DSC eredményei

A növényolaj alapú adalékokat tartalmazó PLA/kukoricakeményítő kompozitok TG eredményeit az 58. ábra és 59. ábra foglalja össze.



58. ábra Kompozitok TG eredménye: tömegsökkenés a hőmérséklet függvényében

A lefutások és az adatok alapján megállapítottam, hogy 10% kukoricakeményítő tartalom alkalmazásával csak egy csúcs, míg 50% kukoricakeményítő tartalom esetében két jól elkülönülő csúcs jelent meg a  $dm/dt$  görbéken. A mért görbe alapján az első csúcs 323 és 325°C között volt, míg 50% keményítőtartalom esetében 354 °C (PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB), 372 °C (PLA/50% kukoricakeményítő) és 379 °C (PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB). Vagyis a xilollal előállított adalék hatása kimutathatóan növelte, a xilol nélkül szintetizált adalék pedig csökkentette a csúcs helyét. Az első csúcs a mintában lévő kukoricakeményítőnek volt tulajdonítható. 10%-os keményítőtartalomnál is látszik egy kiugrás, de a kis mennyiségű keményítő miatt nem tudott kiemelkedni a PLA okozta csúcstól.



59. ábra Kompozitok TG eredménye:  $dm/dt$  változása a hőmérséklet függvényében

A 17. táblázatban a PLA/kukoricakeményítő kompozitok 1. és 2. fázisban meghatározott TG eredményeit foglaltam össze. A dm/dt görbéken a csúcsok kezdeti és végétértékei között jelentősebb eltérések mutatkoztak, amelyek részben megegyeznek az előzőkkel. A maximum értékeket jelentősen növelte a növényolaj alapú adalékok bekeverése, különösen xilol oldószer alkalmazása esetén.

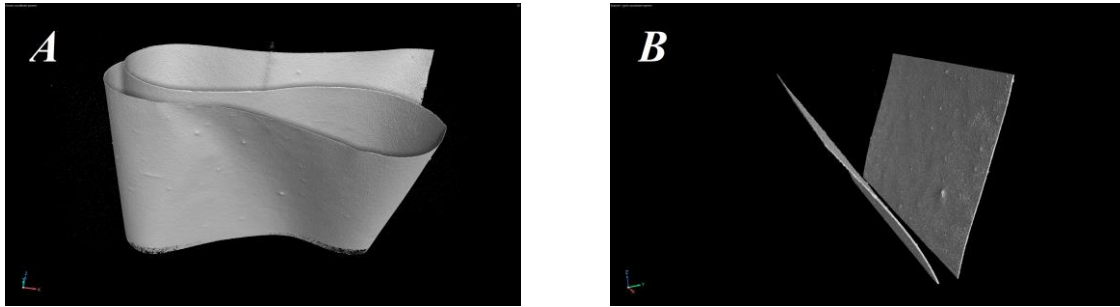
17. táblázat PLA/kukoricakeményítő kompozitok TG eredményei

Minta neve	1. fázis			2. fázis		
	T <sub>k</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	T <sub>v</sub> , °C	T <sub>k</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	T <sub>v</sub> , °C
PLA/10% keményítő	298	364	395	-	-	-
PLA/10% keményítő/CO-140-x-MB	285	384	467	-	-	-
PLA/10% keményítő/ CO-140-MB	297	372	411	-	-	-
PLA/50% keményítő	273	323	335	335	372	451
PLA/50% keményítő/CO-140-x-MB	273	325	341	345	379	489
PLA/50% keményítő/ CO-140-MB	272	232	345	341	354	475

#### 2.4.2.2.2 PLA/kukoricakeményítő fóliák mechanikai tulajdonságainak változása

Habár a szintetikus műanyagokkal kevert élelmiszer-hulladékok újrahasznosítására és újrafelhasználására nincs hatékony módszer, a műanyag csomagolások nélkülözhetetlenek, mivel a teljes megszüntetésükkel az élelmiszer-pazarlás növekedése rosszabb környezeti hatást eredményezne (közvetve), mint maga a műanyag csomagolásé, valamint az sem utolsó szempont, hogy könnyű tömegük miatt szállításuk energiatakarékosabb [4,6]. 2022 novemberében az egész EU-ra kiterjedő csomagolási szabályokra vonatkozó javaslat - mint például az egyértelmű címkézés, az újrahasználat és az újrahasznosítás előmozdítása, valamint a bioalapú, biológiailag lebomló és komposztálható műanyagokra való átállás - fogalmazódott meg [50]. Ezen okból kifolyólag kísérleti munkám során fontosnak tartottam meghatározni a PLA/kukoricakeményítő rendszerek fóliaként történő alkalmazhatóságának vizsgálatát. A fólia mintákat 10, 20, 30, 40 és 50 % keményítő tartalommal állítottam elő kalanderes technikával. A különböző kukoricakeményítő tartalmú keverékek ugyanazon feldolgozási paraméterekkel voltak feldolgozhatók, 160-180 °C zónahőmérséklet profillal. A feldolgozás során 125 l/perc extrúziós csigasebességet állítottam be. Az előállított fóliagöngyölegből 11cm x 3cm méretű próbatesteket vágtam ki. A fóliaminták vastagsága 0,06 mm volt. A kalanderes feldolgozás során a virgin PLA granulátumot, a kukoricakeményítőt és a darált mesterkeveréket előzetesen hengerszéken homogenizáltam, majd darált állapotban a kalanderhez csatlakoztatott extrúder homogenizálta. A fólia minták szerkezetéről CT felvételek formájában informálódtam. A felvételeken jól látható (60. ábra), hogy a fóliák struktúrájába apró szemcsék épültek be, gátolva a minta folytonosságát. Mivel ezek a részecskék csökkentik a fólia homogenitását, ezért a mechanikai tulajdonságokban a várhatónál nagyobb értékű szórásokat vártam. A fóliamintákat

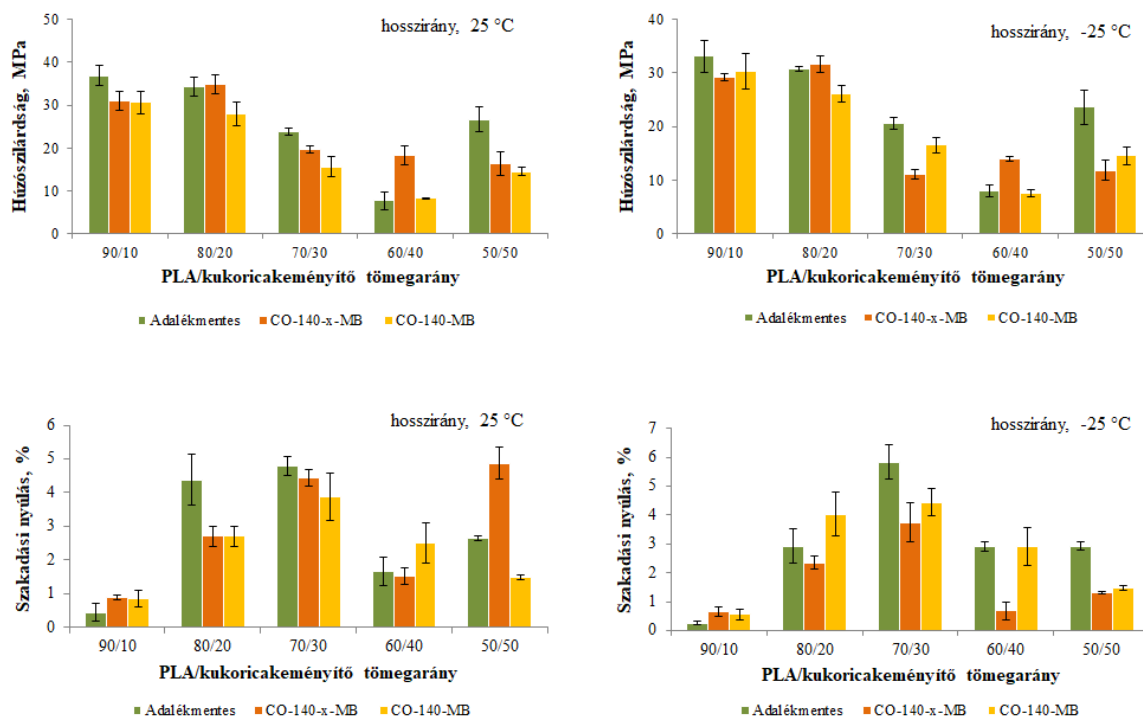
a vizsgálatokat megelőzően  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten tartottam négy órán keresztül. Meghatároztam húzó tulajdonságaikat (húzószilárdság és szakadási nyúlás) hossz- és keresztirányú mintákon egyaránt. Azért volt szükség a mindkét irányból vett minták vizsgálatára, mert a kristályosodás, illetve az orientáció befolyásolhatja a mechanikai tulajdonságok alakulását, továbbá átfogóbb képet adnak az eredmények a mechanikai tulajdonságok homogenitásáról az egész keresztmetszetet tekintve.



60. ábra 10% (A) és 50% (B) keményítő tartalmú fóliaminta CT felvétele

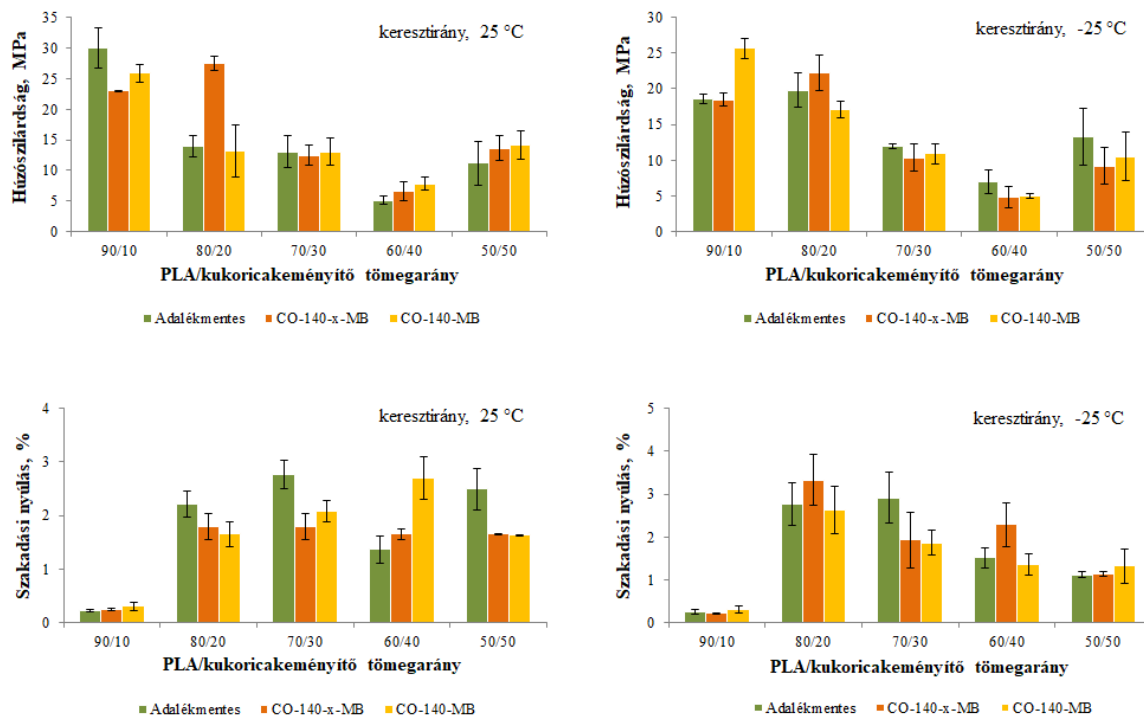
A minősítő vizsgálatokat megelőző kondicionálások alkalmával azzal szembesültem, hogy  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten a fóliák egy órán belül a hő hatására lágyulni kezdtek, így a húzóvizsgálatok elvégzésére alkalmatlannak bizonyultak. A következőkben bemutatom a fóliákra vonatkozó mechanikai tulajdonságokat, illetve azok egymással való összehasonlítását (61. ábra és 62. ábra). A mért adatokat és a közöttük lévő eltéréseket hosszirányú próbatestek esetében a 25. melléklet és a 26. melléklet mutatja be, keresztirányú próbatestek esetében a 27. melléklet és a 28. melléklet.

A húzószilárdság értékei alapján (61. ábra és 62. ábra) kijelenthető, hogy a kukoricakeményítő tartalom vizsgálati tartományában a 10% és 20% kukoricakeményítő tartalmú minták esetében a legmagasabb az érték, 30% keményítőtartalomtól, illetve afelett a húzószilárdság jelentősen csökkent. Ez a megállapítás a hossz- és keresztirányú mintákra, egyaránt vonatkozik hőmérséklettől függetlenül ( $-25^{\circ}\text{C}$  és  $25^{\circ}\text{C}$ ). Az eredmények alapján egyértelmű, hogy a húzószilárdságot az adalékok alkalmazása a legtöbb esetben csökkentette függetlenül az iránytól és a vizsgálati hőmérséklettől. Ez az adalékok lágyító hatásának eredménye. Néhány próbatestnél azonban növekedést tapasztaltam: az oldószeres technikával szintetizált adalékanyagot tartalmazó 80/20 és 60/40 PLA/kukoricakeményítő összetétel esetében a hosszirányú mintákat tekintve mindkét vizsgált hőmérsékleten nőtt a húzószilárdság.



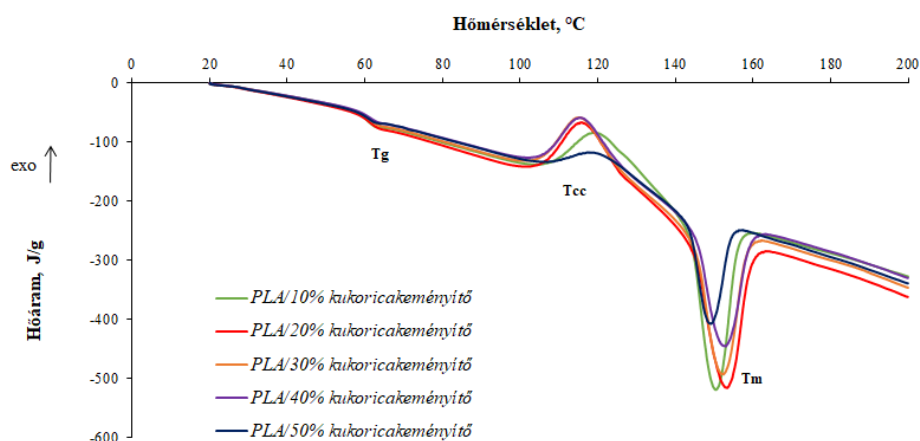
61. ábra Hosszirányú fólia próbatetek húzószilárdsága és szakadási nyúlása szórással szobahőmérsékleten és -25 °C hőmérsékleten

A 60/40 összetételű összetételnél a referenciamintához képest a hosszirányú próbatest szakítószilárdsága 25 °C hőmérsékleten kb. 10 MPa értékkel, míg a fagyasztott minta esetében közel 6 MPa értékkel nőtt az adalékok bekeverésével. A keresztirányú mintákat tekintve megfigyelhető, hogy 25 °C hőmérsékleten az adalékok kismértékben növelték a húzószilárdságot a 40 és 50% kukoricakeményítőt tartalmazó kompozitok esetében, mindazonáltal -25 °C hőmérsékleten nem volt mérhető növekedés. A hosszirányú próbatesteket tekintve mindkét vizsgálati hőmérsékleten megállapítható, hogy a szakadási nyúlás értékek az adalékolás hatására csökkentek a 90/10 összetétel kivételével. A kukoricakeményítő tartalom hatását figyelembe véve megállapítható, hogy hossz- és keresztirányban egyaránt a 80/20 és 70/30 összetételű fóliák szakadási nyúlása volt a legnagyobb. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a szakadási nyúlást nem növelte az adalékok bekeverése - kivéve néhány esetet, habár a növekedés nem volt szignifikáns. Mivel a felhasználás módja és körülményei szabják meg a műszaki követelményeket, ezért alkalmazástechnikai megfontolás, hogy a fólia próbatest esetében előnyösnek, vagy hátrányosnak számít a megnyúlás növekedése, illetve csökkenése.



62. ábra Keresztirányú fólia próbatestek húzószilárdsága és szakadási nyúlása szórással szobahőmérsékleten és -25 °C hőmérsékleten

Mivel a fóliák mechanikai tulajdonságain túl az átlátszóságukat is befolyásolja a kristályossági fok, azaz az amorf és kristályos fázis aránya, ezért fontosnak tartom ezek vizsgálatát. A kompozit fóliákat a virgin PLA-ból készült fólia mintával hasonlítottam össze. A referencia PLA/kukoricakeményítő fóliák második felfűtési szakaszának termogramjait az 63. ábra mutatja be, az üvegesedési hőmérsékleteket és kristályossági fokokat a 18. táblázatban foglaltam össze. A kizárólag PLA-ból készült fólia üvegesedési hőmérsékletéhez képest (59,9 °C) a kukoricakeményítőt tartalmazó keverékek üvegesedési hőmérséklete szűk tartományban maradt: 58,4 °C - 60,2 °C. Ezen értékek alapján megállapítottam, hogy a kukoricakeményítő PLA mátrixba történő beépülése nem befolyásolta jelentős mértékben az üvegesedési hőmérsékletet. A hidegkristályosodási adatok alapján a 10 és 50% kukoricakeményítőt tartalmazó kompozitok hidegkristályosodási csúcsai megnyúltak, melyet a lassú és enyhe kristályosodási viselkedés okozhatott. A részben kristályos polimer miatt az olvadási hőmérsékletet ( $T_m$ ) relevánsnak kell tekinteni [241]. A  $T_m$  értékek 148,8-152,8 °C tartományban jelentek meg, a virgin PLA esetében ez az érték 151,1 °C volt, tehát a kukoricakeményítő szinte nem gyakorolt mérhető hatást a  $T_m$  értékek változásában sem.



63. ábra Adalékmentes PLA/kukoricakeményítő kompozitok termogramjai

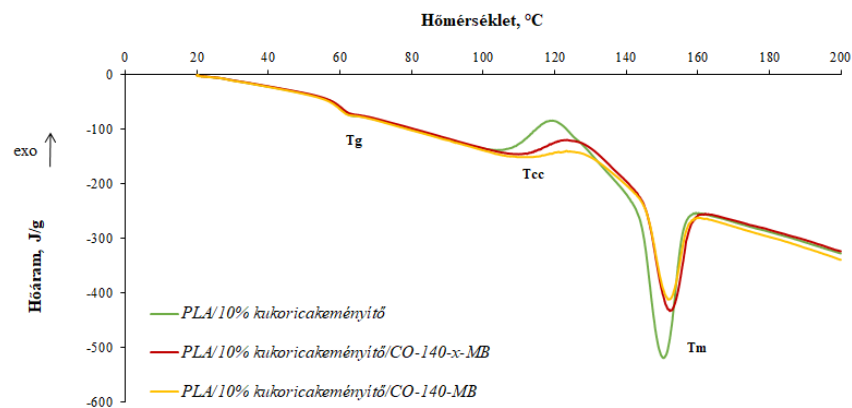
Az adalékmentes és adalékolt fóliák kristályossági fokát a 18. táblázat, illetve 63-67. ábrák mutatják be.

18. táblázat PLA/keményítő fóliák üvegesedési hőmérsékletei, hidegkristályosodási- és olvadási entalpiái, illetve a számított kristályossági fokaik

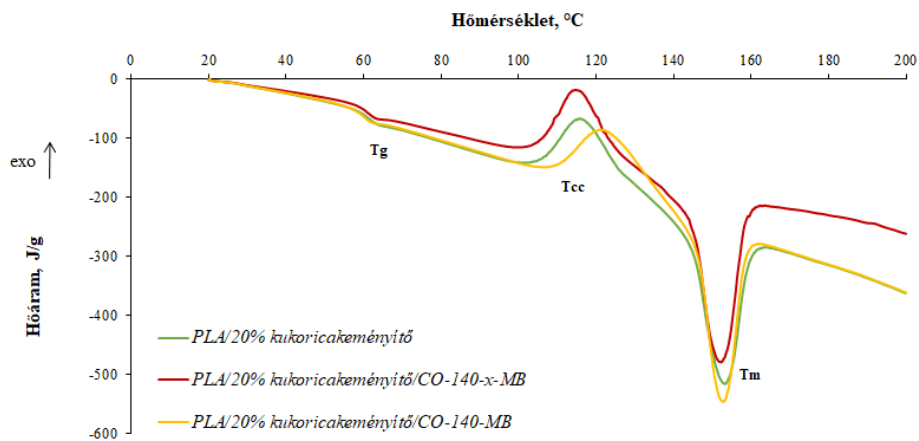
Kompozit összetétele	$T_g$ , °C	$dH_{cc}$ , J/g	$dH_m$ , J/g	$X_c$ , %
PLA	59,9	20,91	22,92	2,16
PLA/10% keményítő	59,8	16,16	18,13	2,35
PLA/10% keményítő/CO-140-x-MB	58,7	11,35	13,21	2,22
PLA/10% keményítő/CO-140-MB	58,3	15,06	17,58	3,01
PLA/20% keményítő	60,2	18,65	20,82	2,92
PLA/20% keményítő/CO-140-x-MB	60,0	18,99	22,24	4,37
PLA/20% keményítő/CO-140-MB	58,1	17,93	19,34	1,90
PLA/30% keményítő	59,5	17,36	19,28	2,95
PLA/30% keményítő/CO-140-x-MB	60,1	17,40	20,01	4,01
PLA/30% keményítő/CO-140-MB	59,2	14,20	16,19	3,06
PLA/40% keményítő	59,8	15,69	17,58	3,39
PLA/40% keményítő/CO-140-x-MB	59,2	11,26	13,25	3,57
PLA/40% keményítő/CO-140-MB	59,0	9,83	11,78	3,49
PLA/50% keményítő	58,4	5,20	6,79	3,44
PLA/50% keményítő/CO-140-x-MB	59,5	3,58	5,69	3,23
PLA/50% keményítő/CO-140-MB	59,0	4,79	5,71	1,98

Az adalékmentes fóliák kristályossági fokát összehasonlítva (18. táblázat, 63-67. ábra) megállapítottam, hogy a kristályossági fok a kukoricakeményítő tartalom növelésével nőtt. Ebből arra következtettem, hogy a kukoricakeményítő a kompozitokban lévő PLA kristályosodási folyamatát és szerkezetét módosította, amit Deling Li és munkatársai is megállapítottak azzal a különbséggel, hogy nem natív keményítőt, hanem termoplasztikus keményítőt tartalmazó PLA kompozitokat vizsgáltak [242]. Az adalékolt mintákon mért

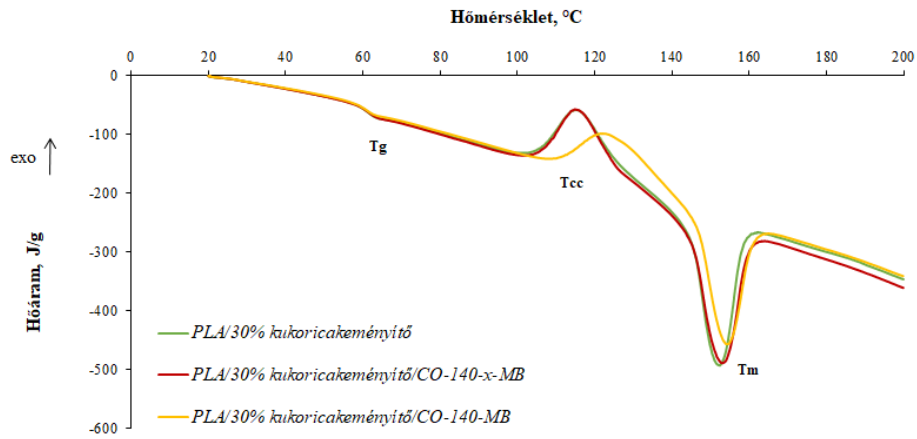
üvegesedési hőmérsékletek között csekély mértékű eltérést tapasztaltam, 58,1-60,1°C közötti értékeket mértem. A virgin PLA üvegesedési hőmérsékletéhez (59,9°C) képest a legnagyobb változás 1,7°C volt (PLA/30% kukoricakeményítő/CO-140-MB), így arra következtettem, hogy az adalékok nem befolyásolták a PLA lánc mobilitását. A hidegkristályosodási csúcsokban nagyobb különbséget figyeltem meg. A T<sub>cc</sub> értékek több esetben a magasabb hőmérséklet irányába tolódtak el az adalékmentes referencia mintákhoz képest. A kristályossági fokokat az oldószermentes technikával előállított ágens (CO-140-MB) a 80/20 és 50/50 összetételű kompozitok kivételével, míg az oldószeres közegben előállított adalék (CO-140-x-MB) a 90/10 és 50/50 összetételek kivételével növelte.



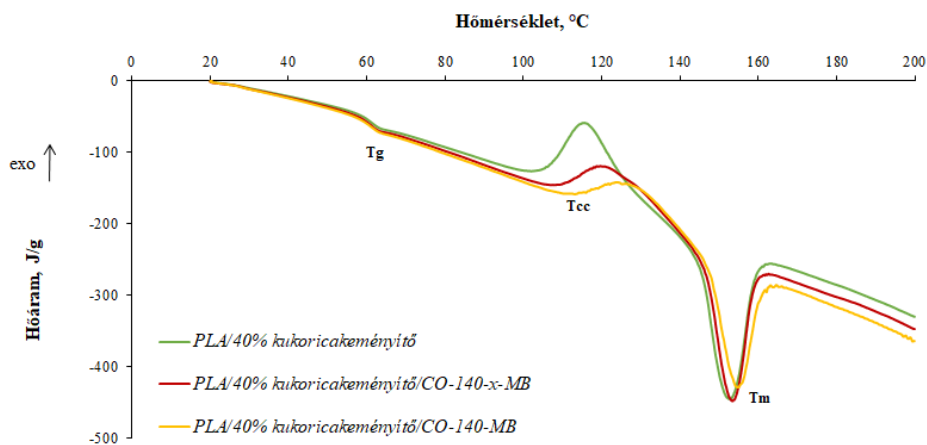
64. ábra 10% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC eredményei



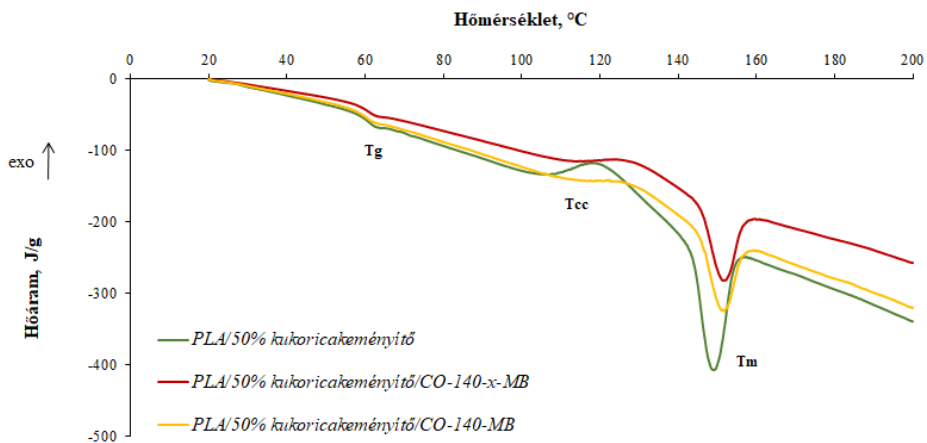
65. ábra 20% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC eredményei



66. ábra 30% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC eredményei

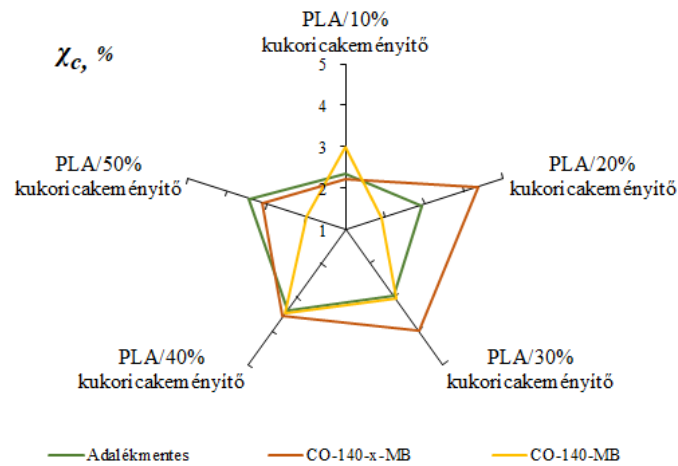


67. ábra 40% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC eredményei



68. ábra 50% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC eredményei

Összehasonlítva a vizsgált fóliák kristályossági fokait (69. ábra) megállapítottam, hogy a 80/20 és 70/30 PLA/kukoricaeményítő összetételű minták kristályossági fokára az oldószer jelenlétében szintetizált adalék (barnával kiemelve) volt a legjelentősebb hatással.

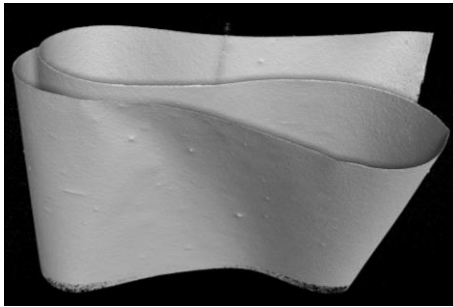


69. ábra Adalékmentes és adalékolt fóliaminták kristályossági foka

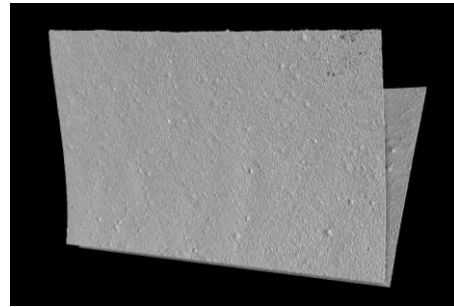
### 2.4.2.2.3 *PLA/kukoricakeményítő fröccsöntött próbatetek mechanikai tulajdonságainak változása*

A különböző technikával előállított PLA/kukoricakeményítő próbatetek szerkezeti homogenitását CT felvételek készítésével ellenőriztem és hasonlítottam össze (70. ábra). Mivel a préseléses eljárással előállított próbatetek inhomogenitást mutattak, csakúgy mint a fólia próbatetek, ezért a nagyobb homogenitású fröccsöntött próbatetekben végeztem további mechanikai- és DSC vizsgálatokat. Az egyes próbatetekről készült CT felvételek (70. ábra) alapján látható, hogy míg a fólia próbatest esetében volt olyan rész, ami nem tudott meglágyulni és ömledék állapotba jutni, ezért önálló aggregátumként volt jelen a mintában, addig a préseléses eljárással előállított próbatetek esetében buborék formájában tapasztaltam inhomogenitást, amely annak a következménye lehetett, hogy a 175 °C préshőmérséklet és 11 tonna nyomás nem volt elegendő a minták szerkezeti homogenitásának biztosításához. Fröccsöntés esetében szerkezetileg teljesen homogén mintákat tudtam előállítani, ami arra enged következtetni, hogy a három feldolgozási módszer közül a fröccsöntési eljárás a legkedvezőbb homogenizáló módszer/homogenitást biztosító módszer.

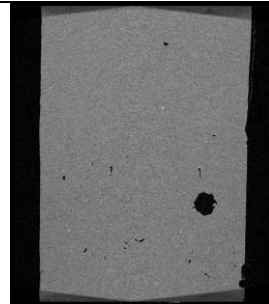
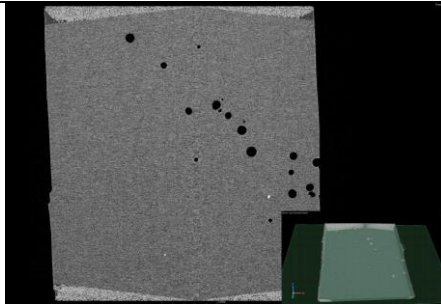
*10% keményítő tartalom*



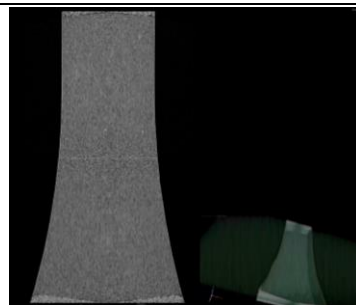
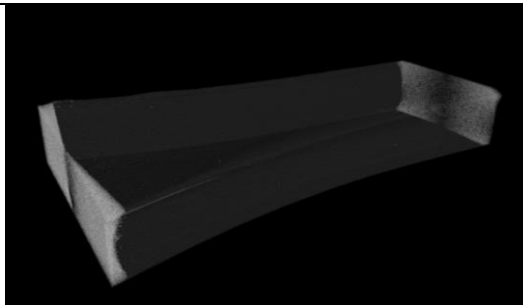
*50% keményítő tartalom*



*Fólia minta*



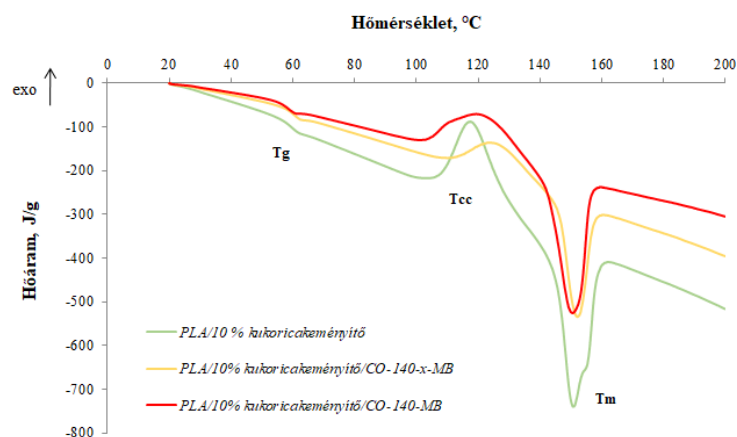
*Préselt próbatest*



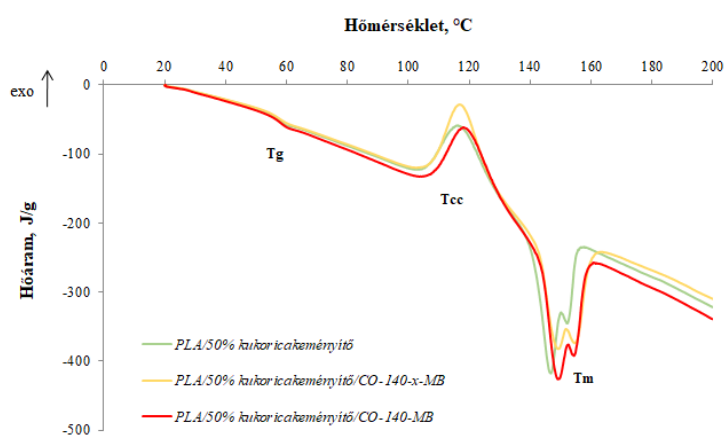
*Fröccsöntött próbatest*

**70. ábra Kalanderes-, préseléses- és fröccsöntött-eljárással előállított 10 és 50% kukoricakeményítő tartalmú PLA próbatestek CT felvételei**

A fröccsöntött próbatestek DSC eredményeit a 71. ábra és a 72. ábra szemlélteti, míg az adatokból számított kristályossági fokokat a 19. táblázat foglalja össze. A hidegkristályosítást tekintve látható, hogy a tiszta PLA és az adalékot tartalmazó kompozitok elnyúlt hőmérsékletű hidegkristályosodási csúcsokat mutatnak, ami a lassú és enyhe kristályosodási viselkedésnek tulajdonítható. A lassú és enyhe hidegkristályosodást az alacsony  $\Delta H_{cc}$  értékek támasztják alá. A hidegkristályosodási hőmérsékleteket 150 °C körül az olvadáspont ( $T_m$ ) követte minden esetben.



71. ábra 10% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC görbéi



72. ábra 50% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok DSC görbéi

Összehasonlítva a 10 és 50 % kukoricakeményítő tartalmú minták DSC görbéit, megállapítható, hogy a magasabb kukoricakeményítő tartalmú minták két endoterm csúcsot mutattak szemben az alacsony kukoricakeményítő tartalmú mintákkal, melyek esetében csupán egy csúcs követte a hidegkristályosodást. Az üvegesedési hőmérsékleteket (19. táblázat) összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy egyetlen csúcsként jelent meg a DSC görbéken, ezenfelül függetlenül a kukoricakeményítő koncentrációtól és az adalékok alkalmazásától alig volt mérhető különbség (55,9-58,1 °C).

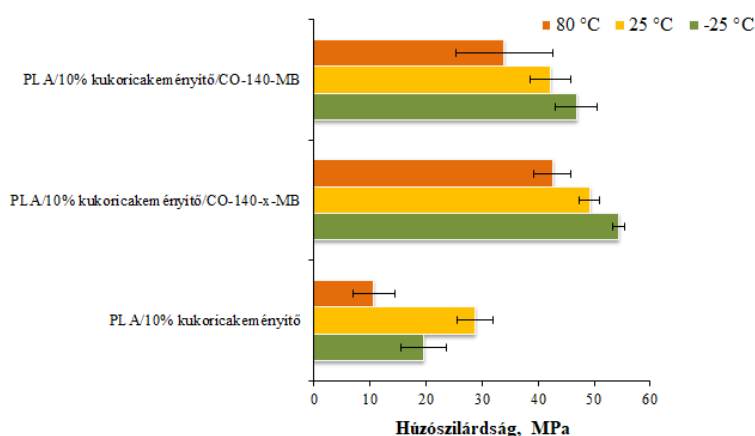
A PLA mátrixba történő kukoricakeményítő bekeverésével a kristályossági fok függetlenül a szintetizált adalék típus alkalmazásától, megnövekedett (kivéve a PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB próbatestet). Fontos eredmény, hogy a xilolmentes technikával szintetizált adalék alkalmazásával mind a 10, mind az 50% kukoricakeményítő tartalmú próbatest esetében kisebb kristályossági fokot határoztam meg szemben az oldószer jelenlétében szintetizált adalék alkalmazásával. Ez a megfigyelés rámutatott, hogy xilol maradhatott az adalékszintézis során a mintában és befolyásolhatta a kristályosodási kinetikát.

Összefoglalva a fröccsöntött próbatetek kristályosodását nem a kukoricakeményítő koncentrációja (hiszen mindkét esetben azonos kristályossági fokot számítottam), hanem a vizsgált adalékok szintetizálási körülményei (oldószer jelenlétében, illetve anélkül szintetizált adalék) határozták meg.

19. táblázat 10 és 50% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött próbatetek kristályossági fokai

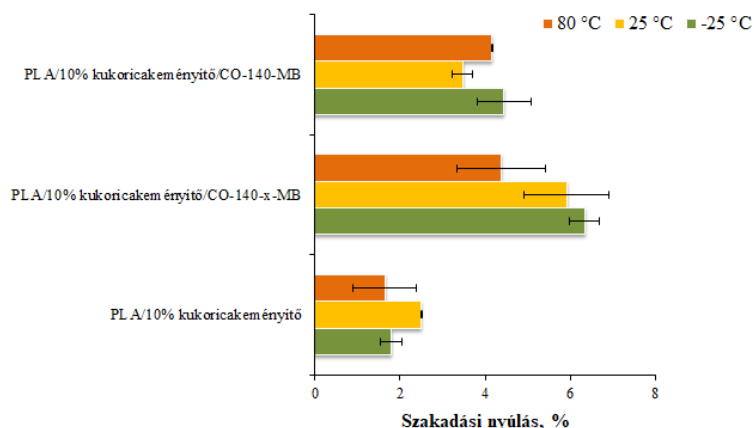
Próbatest összetétele	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>cc</sub> , °C	ΔH <sub>cc</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>	X <sub>c</sub> , %
PLA/10% kukoricakeményítő	58,1	117,5	27,0	150,6	28,9	1,9
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	57,5	125,5	10,46	152,0	16,7	7,5
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB	56,9	120,0	20,83	150,5	22,2	1,6
PLA/50% kukoricakeményítő	55,9	116,3	14,58	150,2	15,47	1,9
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	56,5	117,0	15,4	148,9	18,94	7,6
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB	56,7	118,1	15,5	154,3	17,0	3,2

Összehasonlítva a feldolgozást megelőző keverékeken és a fröccsöntött próbatetekeken mért adatokat (16. táblázat és 19. táblázat) megfigyelhető, hogy fröccsöntés hatására a kristályossági fok az alacsonyabb kukoricakeményítőtartalmú mintáknál 0,5%-kal, míg a magasabb keményítőtartalmú próbateteknél 2,2%-kal csökkent. Ezzel ellentétben a fröccsöntést követően az adalékolt próbatetek esetében nőtt a kristályossági fok. A kristályossági jellemzők változásai alapján arra következtettem, hogy a mechanikai tulajdonságokban is prediktálható különböző mértékű változás az adalék bekeverés hatására. A húzóvizsgálatok azt mutatták (73. ábra, 29. melléklet és 30. melléklet), hogy egyaránt az oldószer jelenlétében, illetve anélkül szintetizált adalékok bekeverésével növelhető volt a húzószilárdság a 10% kukoricakeményítőt tartalmazó kompozitok esetében. A két adalék hatását tekintve az oldószerrel szintetizált adalék hatékonyabbnak bizonyult: a húzószilárdságot -25°C hőmérsékleten 34,9 MPa-lal, 25°C hőmérsékleten 20,5 MPa-lal, míg 80°C hőmérsékleten 31,9 MPa-lal tudta növelni.



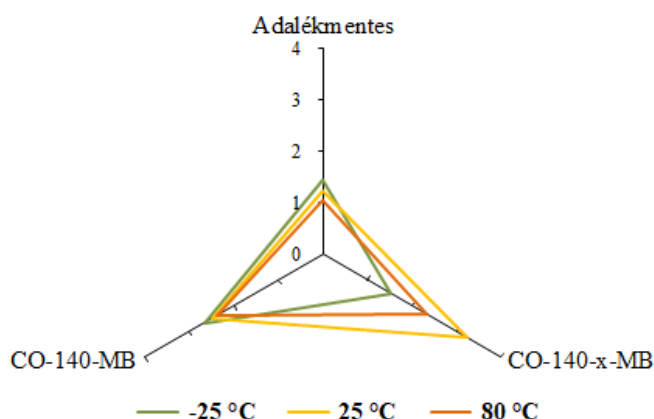
73. ábra 10% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött PLA kompozitok húzószilárdsága szórással

A szakadási nyúlásban is jelentős változást mértem (74. ábra, 31. melléklet, 32. melléklet): 4,55%-kal (-25 °C), 3,4%-kal (25 °C), illetve 2,7%-kal (80 °C) növekedett az értéke.



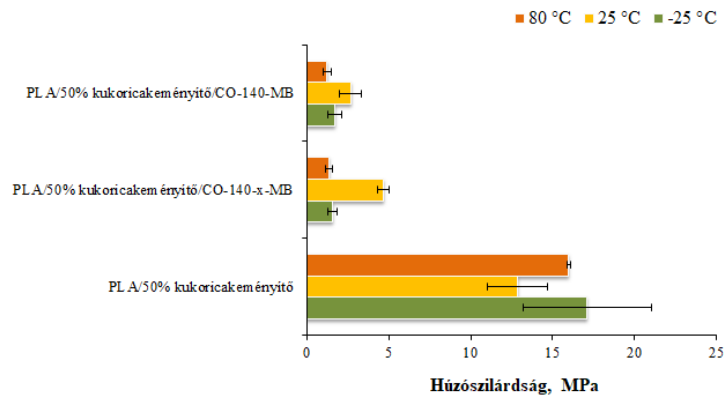
74. ábra 10% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött PLA kompozitok szakadási nyúlása szórással

A Charpy-féle ütőszilárdság (75. ábra) 25°C hőmérsékleten 1,98 kJ/m<sup>2</sup> és 80°C hőmérsékleten mérve 1,28 kJ/m<sup>2</sup> értékkel nöött az oldószerrel szintetizált adalék bekeverésének hatására, azonban a -25°C-os próbatestek esetében nem volt mérhető változás. Az oldószermentes technikával előállított adalékot alkalmazva -25°C hőmérséklet esetében 1,2 kJ/m<sup>2</sup>-rel, 25°C hőmérsékleten 1,26 kJ/m<sup>2</sup>-rel és 80°C hőmérsékleten 1,3 kJ/m<sup>2</sup>-rel magasabb Charpy ütőszilárdságot mértem.

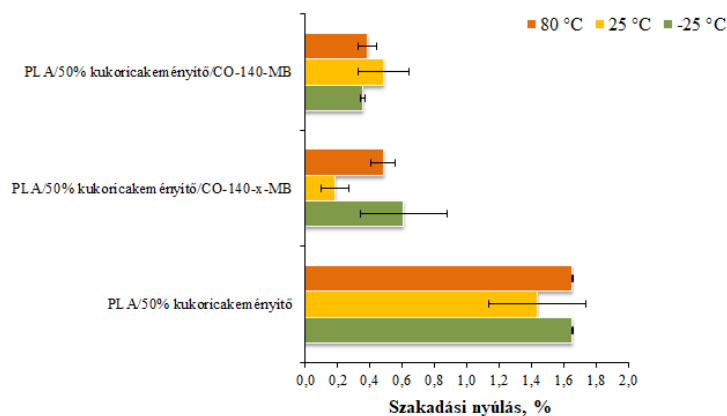


75. ábra 10% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött PLA kompozitok Charpy-féle ütőszilárdsága szórással

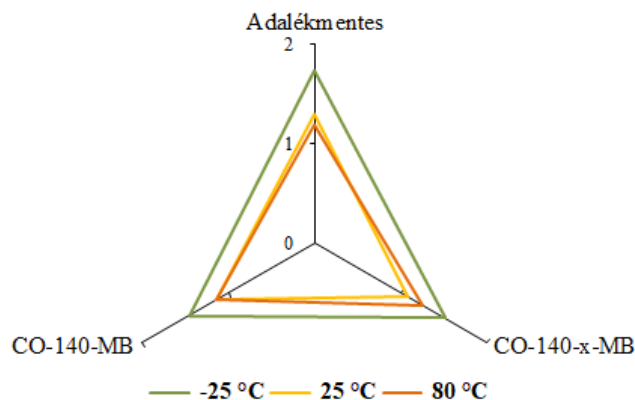
Az 50% kukoricakeményítőt tartalmazó minták húzószilárdsága és Charpy-féle ütőszilárdsága nem növekedett egyik típusú adalék bedolgozásával sem, illetve a szakadási nyúlásban sem tapasztaltam változást (76. ábra-78. ábra).



76. ábra 50% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött PLA kompozitok húzószilárdsága szórással



77. ábra 50% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött PLA kompozitok szakadási nyúlása szórással

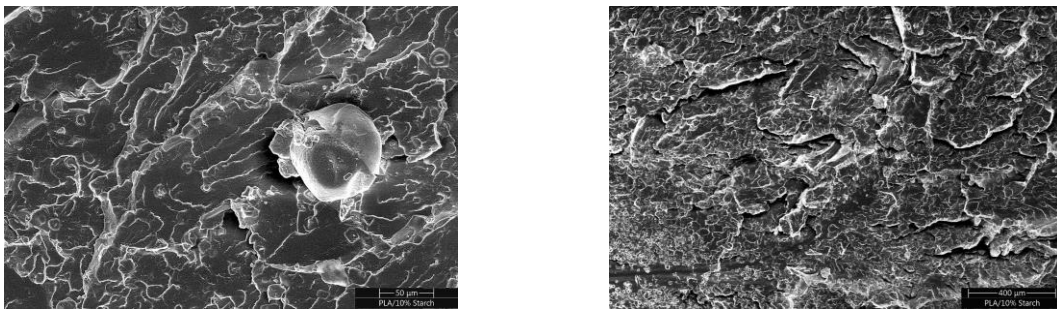


78. ábra 50% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött PLA kompozitok Charpy-féle ütőszilárdsága szórással

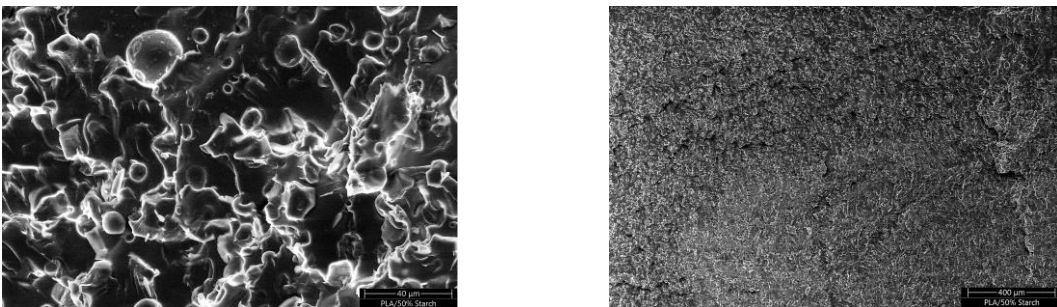
A korábban tárgyalt SEM felvételek készítéséhez hasonlóan a fröccsöntött próbatesteket is vékony aranyréteggel kellett bevonni a felület feltöltődésének megakadályozása miatt. Az adalékmentes próbatestekről többféle nagyításban készült felvételek ez esetben is azt mutatták, hogy a kukoricakeményítő gömb alakú diszpergált fázisként jelent meg a PLA folytonos fázisában (79. ábra). A kukoricakeményítő szemcsék mérete 4,4 és 17,1  $\mu\text{m}$  között volt. Független attól, hogy a fröccsöntött PLA kompozit 10, vagy 50% kukoricakeményítőt

tartalmazott, a morfológia egyenetlen struktúrát mutatott, illetve a kukoricakeményítő tartalom növelésével ahogy azt vártam– az egyenetlenség fokozódott. Ugyanakkor a nagyobb arányú kukoricakeményítő nem eredményezett aggregátumokat a mátrixban, ami a mechanikai tulajdonságok, illetve a homogenitás szempontjából kedvezőnek hat. A fröccsöntés során az adalékok hatásaként változást vártam: egyrészt azt, hogy az adalékok lágyító hatásának (azaz az ömledék dinamikai viszkozitásváltozása) következtében a fröccsöntési paraméterek változzanak (pl. a feldolgozási hőmérséklet csökkenjen). Másrészt azt, hogy az adalék kompatibilizáló hatást váltson ki, vagyis, a próbatetek mechanikai igénybevétellel szembeni ellenálló képességének növekedését vártam.

PLA/10% kukoricakeményítő

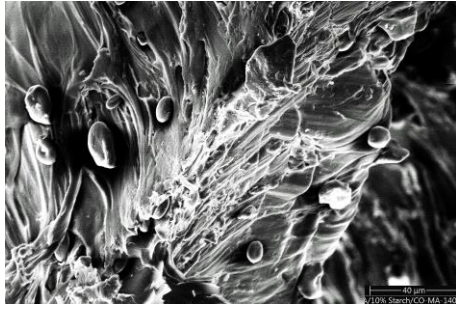


PLA/50% kukoricakeményítő

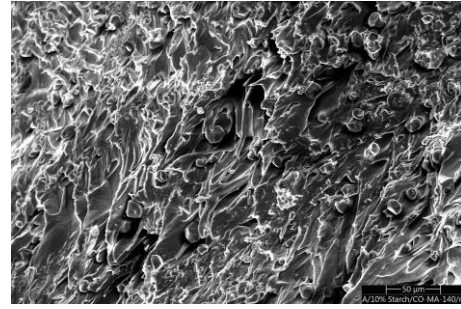


79. ábra Adalékoltalan 10 és 50% kukoricakeményítőtartalmú fröccsöntött PLA próbatest SEM felvételei

A 80. ábra a 10% keményítő tartalmú, adalékolt (xilolos és xilolmentes technikával előállítva) próbatetek morfológiáját mutatja be. Mindkét esetben azt tapasztaltam, hogy a fázisszeparáció fennmaradt, tehát az adalék nem volt képes változtatni a struktúrán, mindazonáltal - többek között a lágyítóhatásuk következtében - a mechanikai tulajdonságokban javulás volt mérhető valamely kondicionálási körülmény mellett (73. ábra-75. ábra). Ezek alapján arra következtettem, hogy habár kiemelkedően fontos a morfológia homogenitása és a fázisok között kialakuló felületi adhézió, a mechanikai tulajdonságok növelhetőek voltak az adalékok kompatibilizáló hatásának hiányában.



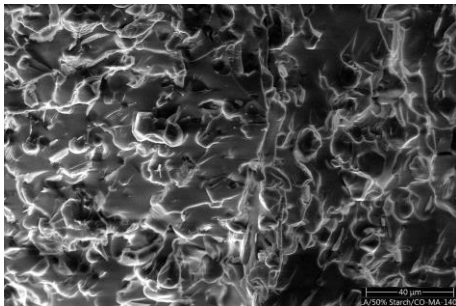
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB



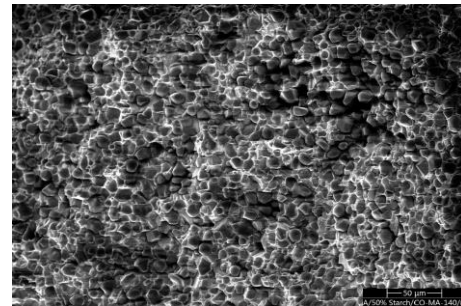
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB

80. ábra Adalékolt, 10% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött próbatest SEM felvételei

Az 50% kukoricakeményítő tartalmú próbatestek esetében sem találtam jelentős különbséget a morfológiában az adalékolást követően (81. ábra). Ezesetben sem tapasztaltam aggregátum képződésre való hajlamot, a diszperz fázis ugyanúgy elkülönült a folytonos fázistól, mint adalékolatlan esetben. A 90/10 összetételű PLA/kukoricakeményítő kompozitok mechanikai tulajdonságaival ellentétben adalékolással nem volt növelhető sem a szakadási nyúlás értéke (ennek jósági foka természetesen függ az alkalmazástechnikai követelményektől), sem a Charpy-féle ütő-, vagy a húzószilárdság értéke (76. ábra-78. ábra).



PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB



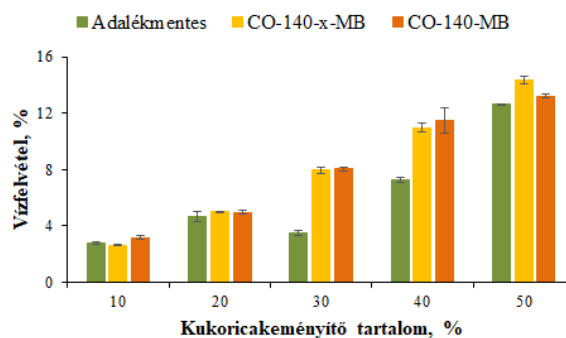
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB

81. ábra Adalékolt, 50% kukoricakeményítő tartalmú fröccsöntött próbatest SEM felvételei

#### 2.4.2.2.4 *PLA/kukoricakeményítő kompozitok mechanikai jellemzőinek változása a nedvességtartalommal*

A biológiailag lebomló műanyag kompozitok fontos tulajdonságai közé tartozik, hogy különböző nedvességtartalmú közegben milyen vízmegkötő hajlamot mutatnak. Azért, hogy megállapíthassam a nedvességmegkötésre való hajlamot, a préseléses eljárással előállított próbatesteket (10 mm x 50 mm x 2 mm) vízben tartottam nyomon követve a tömegváltozásukat. A kísérleteket 20 °C hőmérsékleten, egy fedett üvegtartályban végeztem el, amibe desztillált vizet (vezetőképessége  $\leq 4.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ , pH értéke 6,8-7,0) öntöttem és ebben tartottam a próbatesteket. A kísérlet során nem alkalmaztam kevertetést. A tömegmérést a tömegállandóságuk eléréséig folytattam, ami 33 napig tartott. A próbatestek vízfelvevőképessége a kukoricakeményítő tartalom növelésével a várható módon alakult: minél

nagyobb hányadú a kukoricakeményítő bekeverése a mintákban, annál nagyobb a hajlam a nedvességmegkötésre (82. ábra). A nedves környezet a 10% kukoricakeményítő tartalmú minták esetében okozhat legkevésbé eltérést, és az 50% kukoricakeményítő bekeverés jár a legnagyobb vízfelvétellel. Adalékolás hatására különbség figyelhető meg. Függetlenül attól, hogy xilol jelenlétében, vagy anélkül szintetizált adalék került bedolgozásra a keverékekbe, 30%, illetve afeletti kukoricakeményítő tartalom esetében nőtt a próbatestek vízmegkötő képessége. Tehát azt a megállapítást vontam le a próbatestek nedvességmegkötésével és az adalékolásuk kapcsolatát tekintve, hogy 10% kukoricakeményítő tartalom esetében nem mutat eltérést az adalék alkalmazásával, illetve annak hiányával mért eredmény, azonban a 20% keményítőtartalmú minták esetében kedvezőnek bizonyult az adalékolás, hiszen 4%-kal kisebb volt a vízfelvétel mértéke. Ugyanakkor nem tudta biztosítani a 10% keményítőtartalmú keverékek vízfelvétel értékeit. Alkalmazástechnikai szempontból a próbatestek vízzel szembeni ellenállósága nem bizonyult kedvezőnek, 10% kukoricakeményítő tartalom esetében volt a legkisebb mért változás, azaz 4% alatti vízfelvétel.

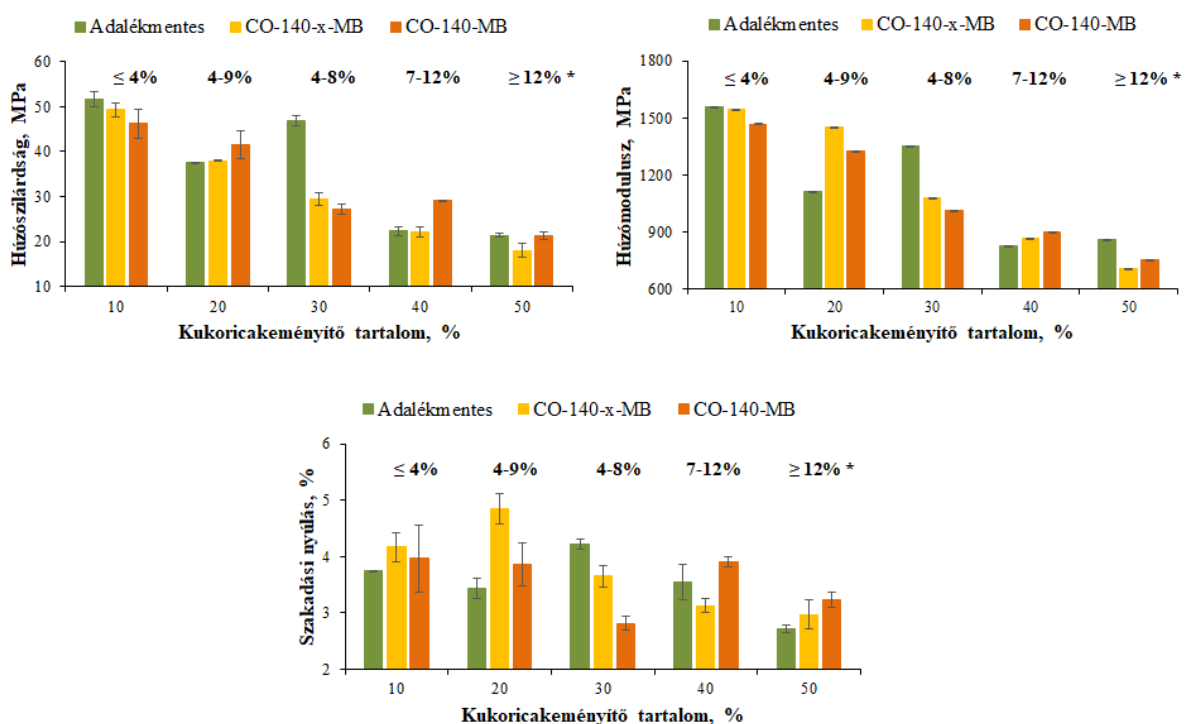


82. ábra Próbatestek vízfelvétele a kukoricakeményítő és az adalék függvényében

Tehát a próbatestek attól függően, hogy milyen arányban tartalmaztak kukoricakeményítőt, különböző arányban kötötték meg a vizet: 90/10 PLA/keményítő arány esetében kevesebb, mint 4%, 80/20 arány esetében 4-9%, 70/30 esetében 4-8%, 60/40 arányú kompozitok esetében 7-12%, míg 50/50 tömegarány esetében több, mint 12% volt a vízfelvétel (83. ábra). Mivel alkalmazástechnikai oldalról is jelenthet kritikus kérdést a vizes közegben mutatott műszaki teljesítmény, ezért gyakorlati szempontból a mechanikai tulajdonságok ismerete elengedhetetlen, ugyanis a vízzel való érintkezés, illetve a vizes fázisban történő hosszas tárolás okozta mechanikai tulajdonságváltozás nagymértékben korlátozhatja a kompozitok ipari mértékű elterjedését és alkalmazását.

A vízben áztatott kompozitok húzószilárdságát tekintve (83. ábra) a kukoricakeményítő hatása érvényesült: minél nagyobb arányú volt a keményítő bekeverése, annál kisebb

húzószilárdság értéket tapasztaltam. Adalékolást tekintve nem mértem jelentős különbséget egyik próbatest esetében sem. Ugyanezt a tapasztaltam a húzómodulusz szempontjából. Ezzel szemben a szakadási nyúlás függetlenül a kukoricakeményítő- vagy az adaléktartalomtól, 3-5% tartományban mozgott. A kukoricakeményítő egyik legfőbb előnye, azaz a fokozott vízfelvételi képesség indukálta biodegradáció egyúttal a legnagyobb hátrányát is jelenti a kompozitok alkalmazástechnikai oldalát tekintve, hiszen minél nagyobb arányban kevertem be a kukoricakeményítőt a PLA mátrixba, nagyobb mennyiségű vizet, párhuzamosan pedig nagyobb mértékű húzószilárdság- és modulusz értékvesztéseket tapasztaltam.



\*a próbatestek által felvett nedvességtartalom

83. ábra PLA/keményítő kompozitok húzóvizsgálatainak eredménye 41 nap áztatást követően

#### 2.4.2.3 PLA/kukoricakeményítő kompozitok biológiai lebonthatósága különböző közegben

A PLA/kukoricakeményítő kompozitok alkalmazásának fontos eleme a biolebonthatóság. A biolebonthatóságot meghatározott összetételű kompozitban, adott hőmérsékleten, aerob körülmények között két hónapon át vizsgáltam. A kompozit összetételét az MSZ EN ISO 20200:2016 szabvány szerint állítottam össze. A kompozit szárazanyag tartalma 45% volt, amely 40% fűrészporból, 30% lucernából, 10% érett komposztból, 10% kukoricakeményítóből és 5 % szacharózból tevődött össze. A kompozit folyadék fázisa 4% kukoricaolajból, 1% karbamidból és a szárazanyagtartalomhoz viszonyítva 55% desztillált

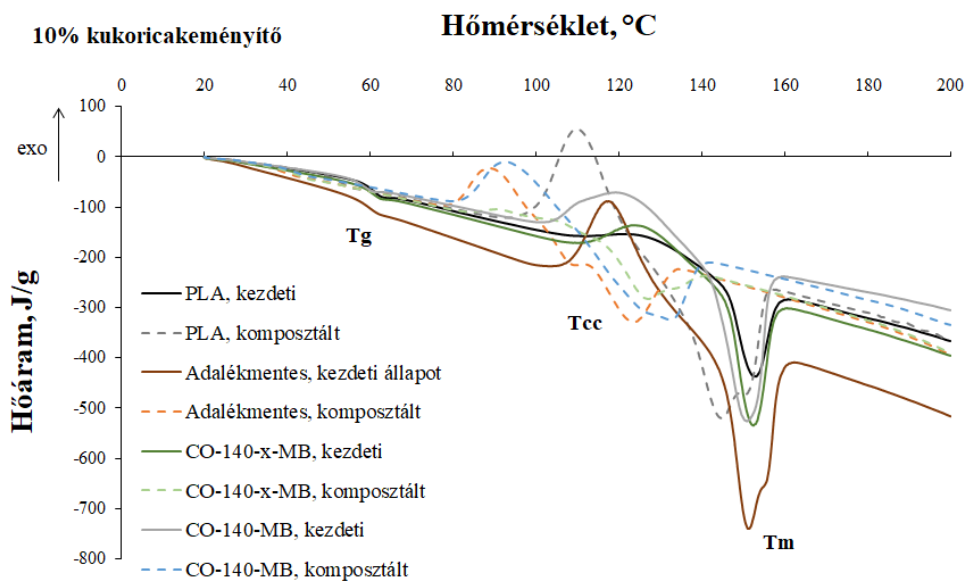
vízből állt. Annak érdekében, hogy a biodegradáció nagy valószínűséggel bekövetkezzen, két különböző enzimmel bekevert komposzt közeget is előállítottam. Az egyik enzim  $\alpha$ -amiláz (egy specifikus enzim a keményítő hidrolízisében [243]) keverék volt, a másik lipáz (vagyis triacil glicerín hidrolázok, amelyek a vízoldható szubsztrátok észterkötéseit hidrolizálják [244]). A biodegradációs folyamat eredményének kiértékelését két fő szegmensre osztottam: kristályosság vizsgálatra és a morfológiában történő változások nyomonkövetésére. A kristályosságra nagy hangsúlyt fektettem, mivel az amorf hányadok kedvezőbb hozzáférhetőséget biztosítanak a mikroorganizmusoknak, ennek eredményeképpen lehetőség nyílik a véletlenszerű amorf részek degradációjának gyorsabb kimenetelére. Tehát a kristályossági fok növekedéséből következtetni lehet a biolbonthatóság változására. A kompozitok morfológiája szintén fontos tényező a lebbonthatóság vizsgálatakor: az oligomerekre való degradálhatóság kevésbé tömör és kevésbé egységes felületet eredményez. A vizsgálatokat fröccsöntött, 10% és 50% kukoricakeményítő tartalmú adalékoltalan és adalékolt próbatesteken (140 °C hőmérsékleten szintetizált ricinusolaj alapú adalék xilollal (CO-140-x-MB) és xilolmentesen (CO-140-MB)) végeztem. Azért választottam a fröccsöntött próbatestek vizsgálatát, mert a három eljárással készített próbatest közül a fröccsöntött próbatest bizonyult a legegységesebb szerkezetűnek a CT felvételek alapján (70. ábra). A 10% és 50% kukoricakeményítőtartalmú minták kiválasztását a homogenizált keverékek kristályossági fokukban való különbözőségük indokolta (10% kukoricakeményítő tartalom esetében 2,4%, míg 50% esetében 4,1% volt a kristályossági fok, 16. táblázat), mivel a biolbonthatóságot nagymértékben befolyásolja az amorf/kristályos hányad aránya.



**84. ábra** Próbatestek enzimmentes környezetben történő komposztálást követően (balról jobbra: adalékmentes 90/10 összetételű, CO-140-MB mesterkeveréket tartalmazó 90/10 összetételű, CO-140-x-MB mesterkeveréket tartalmazó 90/10 összetételű, adalékmentes 50/50 összetételű, CO-140-MB mesterkeveréket tartalmazó 50/50 összetételű, CO-140-x-MB mesterkeveréket tartalmazó 50/50 összetételű PLA/kukoricakeményítő kompozit)

Látható, hogy a magasabb kukoricakeményítő koncentrációjú (50%) próbatestek függetlenül az adalékolástól, vizuálisan tekintve (84. ábra) sokkal nagyobb arányban bomlottak le a 10% keményítő tartalmú mintákhoz viszonyítva. Ugyanakkor az alacsony

kukoricakeményítő koncentrációjú kompozitok esetében is látható a nagymértékű változás. Mivel a minták érintés hatására folyamatosan aprózódtak, és szétmálltak, ezért tömegváltozásukat nem sikerült meghatároznom. Mivel a biolebomlás esetében meghatározó az amorf és a kristályos fázis aránya, ezért a DSC görbék, illetve a számított kristályossági fokok ismerete elengedhetetlen volt. A 10% kukoricakeményítőt tartalmazó próbatestek DSC eredményeit összehasonlítva a virgin PLA próbatest eredményével (85. ábra) megállapítható, hogy több kristálmódosulathoz is tartozó endoterm csúcsok jelentek meg a komposztálást megelőző és az azt követő adalékmentes PLA/kukoricakeményítő, a komposztált CO-140-x-MB és a komposztálás utáni virgin PLA próbatestek esetében.



85. ábra Enzimmentes komposztálás előtti és utáni próbatestek (referencia PLA és PLA/10% kukoricakeményítő kompozitok) DSC görbéi

A kiterjedt többszörös olvadási viselkedés lehet a fröccsöntési hőmérsékleten kialakuló eredeti kristályok összeolvadásának eredménye, amelyben egyesül  $\alpha$ , illetve a hidegkristályosodási folyamat során kialakuló  $\alpha'$  módosulat [245]. Az  $\alpha'$  módosulatok meglehetősen lassú melegítés hatására alakulnak stabil  $\alpha$  kristályokká 150 °C feletti hőmérsékleten [246]. Az olvadási entalpiához tartozó csúcsok előtt minden egyes minta mutatott hidegkristályosodási csúcsot, amely a minták összességét tekintve széles hőmérsékleti tartományban helyezkednek el. Az adalékmentes próbatesten mértem a legelnyújtottabb csúcsot komposztálást követően. A DSC eredményeket a 20. táblázat összesíti. A kristályos részarány növekedésével következtetni tudtam a degradáció (képeség) növekedésére, melyet az amorf fázis gyorsabb lebomlása generál [247]. Lipáz és amiláz keverékkel oltott kompozitban is megvizsgáltam a próbatestek biolebomthatóságát, mivel a biodegradációra való

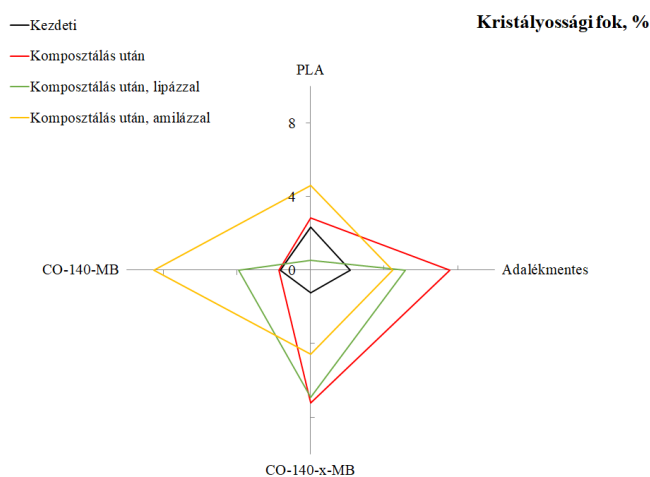
hajlam nemcsak a biopolimer kémiai szerkezetétől függ, hanem a körülötte lévő környezettől, illetve környezeti kondícióktól egyaránt [247].

Összehasonlítva a virgin PLA  $T_{cc}$  és  $T_g$  értékeit, látható, hogy az enzim használatától függően más-más értéket mértem. A legalacsonyabb  $T_{cc}$  értékeket közel minden próbatest esetében az enzim nélküli kompozztban lévő próbatesten mértem, ugyanez igaz a  $T_g$  értékekre is. A kristályosági fokokat összesíti a 86. ábra. A kristályosági fok igen fontos tényezőt jelent a biole bomlás vizsgálata során, mert a polimerlánc mikroorganizmusok általi hozzáférhetőségét jelentősen képes befolyásolni. Az amorf hányadok az enzim hatásnak sokkal jobban kitettek, emiatt nagyobb fokú biodegradáció alakulhat ki [248]. Ráadásul a biole bomlás során bekövetkező hidrolízis és a kristályoság között összefüggés van: a hidrolízis okozta láncfelhasadás a polimerláncoknak extra mozgást biztosít a kristályosodáshoz, mellyel a kristályos fázis részaránya ellenállóbbá válik a további hidrolízissel szemben [249].

20. táblázat 90/10 PLA/kukoricakeményítő arányú kompozitok DSC eredményei kompozttalást követően

Kompozst	Próbatest	$T_g$	$T_{cc}$	$\Delta H_{cc}$	$T_m$	$\Delta H_m$
Szabványos	PLA	50,6	109,8	34,2	144,7	36,9
	Adalékmentes	38,5	88,6	17,1	122,6	23,4
	CO-140-x-MB	41,7	92,3	5,5	126,1	11,6
	CO-140-MB	38,3	92,6	2,6	123,0	4,0
Lipázzal	PLA	52,6	111,6	32,0	147,3	32,5
	Adalékmentes	42,0	97,0	24,0	132,3	28,4
	CO-140-x-MB	50,0	104,3	32,1	141,2 & 149,1	37,9
	CO-140-MB	41,1	92,5	22,0	127	25,2
Amilázzal	PLA	55,4	117,6	26,6	149,5	30,9
	Adalékmentes	43,2	93,6	15,8	125,1	19,5
	CO-140-x-MB	44,3	95,4	25,9	137,1	29,7
	CO-140-MB	44,0	104,7	16,8	135,2	24,0

A 86. ábra bemutatja, hogy a kezdeti, kompozttalást megelőző próbatestek kristályosági foka számos esetben alacsonyabb a kompozttalást követően mért értékekhez képest. Ebből arra tudtam következtetni, hogy bármely kompozstközeget alkalmazva a biole bomlási folyamat elindítható volt. A kompozttalást követően mért kristályosági fokok eltéréséből a biodegradáció sebességére tudtam következtetni. Eszerint az adalékmentes 90/10 próbatest és a CO-140-x-MB mesterkeveréket tartalmazó próbatest esetében a sorrend azonos volt; a legalacsonyabb biodegradációs képességtől kezdve az alábbi: amilázos kompozst<lipázos kompozst<szabvány szerinti kompozst. CO-140-MB mesterkeveréket alkalmazva pedig az alábbi: szabvány szerinti kompozst<lipázos kompozst<amilázos kompozst. Tehát az enzim biodegradációra gyakorolt hatása attól függően változott, hogy a próbatest tartalmazott-e adalékot.

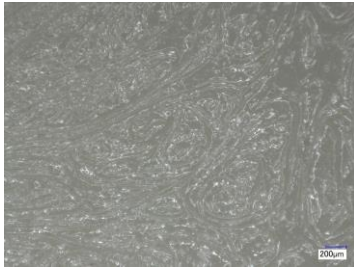


**86. ábra 90/10 arányú PLA/kukoricakeményítő kompozitok kristályossági foka komposztálást megelőzően és azt követően**

A komposztált mintákat fénymikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal tanulmányoztam (87. ábra).

A 10% kukoricakeményítő tartalmú minták morfológiájában a kezdeti, komposztálást megelőző állapothoz képest jelentősen eltérő morfológiát tapasztaltam függetlenül az adalékolástól. A komposztálást megelőzően a morfológia egységességet mutattak, ezzel szemben komposztálást követően a szerkezetük szétesett és kevésbé volt kompakt, illetve különálló frakciókat tapasztaltam mind a fénymikroszkóppal, mind az elektronmikroszkóppal készített felvételeken. A lebomlás szisztematikusnak mutatkozott, hasonló egységekre bomlott a szerkezet. A morfológiai egységességet elveszítve az oligomerekre történő bomlásra lehet következtetni [248]. A morfológia szempontjából az enzim alkalmazása nem okozott jelentős eltérést, tehát ezen próbatetek esetében az enzimmel történő oltás feleslegesnek bizonyult az alkalmazott komposztálási körülmények között. Az eredmények alapján arra következtettem, hogy a PLA lánc mobilitására hatással volt már 10% kukoricakeményítő is függetlenül az adalékolástól (2 hónap komposztálást követően magasabb kristályossági fok), valamint a biolebonthatóság sebességét is képes volt befolyásolni: már alacsony koncentrációban is képes volt gyorsítani a polimerláncok degradációját. A komposztban alkalmazott enzimek a megfigyeléseim alapján nem gyorsították a 90/10 arányú PLA/kukoricakeményítő kompozitok biolebonthatóságát. Ennek valószínűsíthető oka, hogy nem volt optimális a komposzt környezet (hőmérséklet, pH) az enzimeknek.

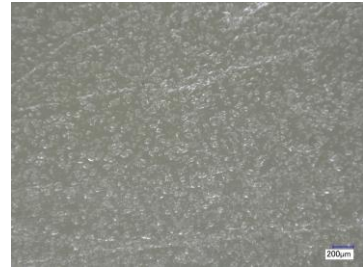
*Adalékmentes kompozit  
kezdeti állapot*



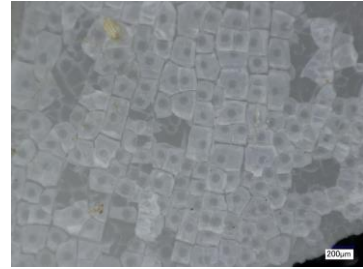
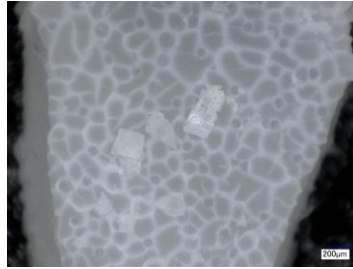
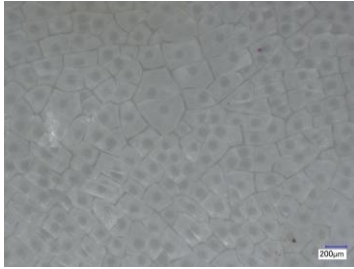
*CO-140-x-MB tartalmú kompozit*



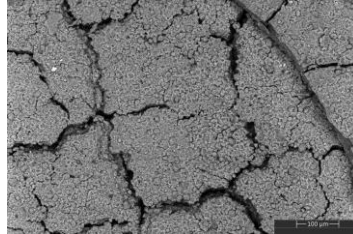
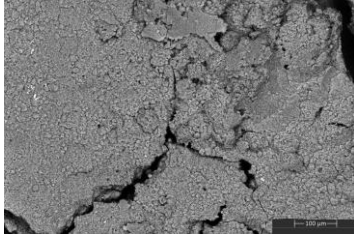
*CO-140-MB tartalmú kompozit*



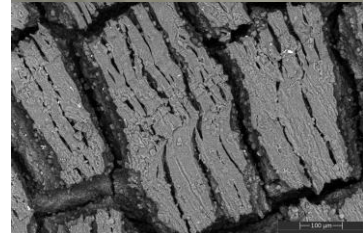
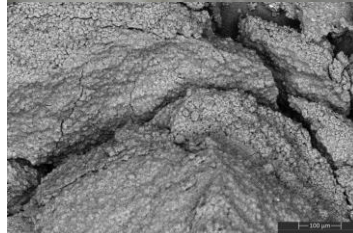
*komposztálást követően*



*komposztálást követően, amiláz enzim jelenlétében*

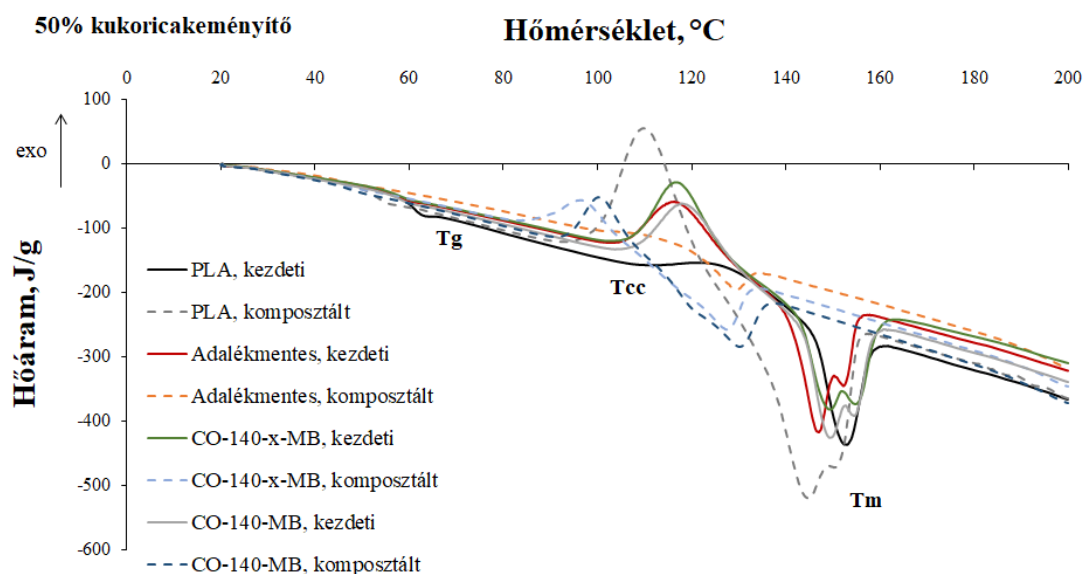


*komposztálást követően, lipáz enzim jelenlétében:*



**87. ábra 10% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitokról készült fénymikroszkópos és SEM (250-szeres nagyítással) felvételei komposztálást követően enzim nélkül, lipázzal és amiláz keverékkel**

Az 50% kukoricakeményítő tartalmú minták DSC eredményeit is összevettem (88. ábra és 21. táblázat).



88. ábra Enzim mentes komposztálás előtti és utáni próbatetek (referencia PLA és PLA/50% keményítő kompozitok) DSC görbéi

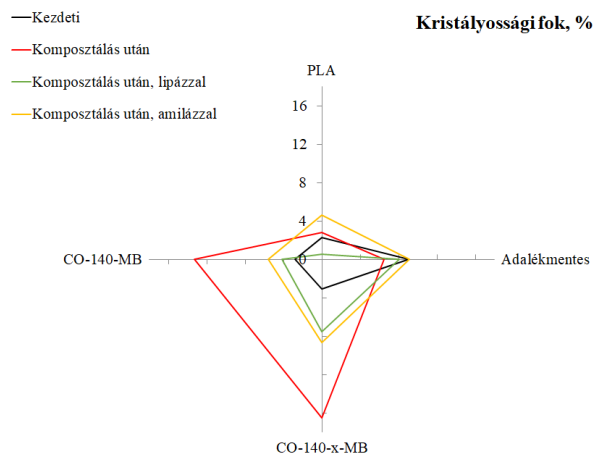
Azt tapasztaltam, hogy ezekben is voltak olyan próbatetek, amelyek mutattak  $\alpha$  és  $\alpha'$  kristálmódosulatokat egyaránt: az adalékmentes kezdeti, a CO-140-MB, a PLA komposztált és a CO-140-x-MB próbatetek.

21. táblázat 50/50 PLA/kukoricakeményítő arányú kompozitok DSC eredményei komposztálást követően

Komposzt	Próbatest	T <sub>g</sub>	T <sub>cc</sub>	ΔH <sub>cc</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>
Szabványos (enzimmentes)	PLA	50,6	109,8	34,2	144,7	36,9
	Adalékmentes	44,8	110,3	0,7	128,3	3,7
	CO-140-x-MB	43,2	95,0	6,3	127,3	13,9
	CO-140-MB	46,2	108,3	7,7	128,5	13,9
Lipázzal	PLA	52,6	111,6	32,0	147,3	32,5
	Adalékmentes	44,0	107,1	0,7	127,9	4,4
	CO-140-x-MB	45,2	106,5	2,9	128,4	6,3
	CO-140-MB	45,6	111,1	0,8	129,5	2,7
Amilázzal	PLA	55,4	117,6	26,6	149,5	30,9
	Adalékmentes	49,0	103,8	29,4	137,9 & 145,4	9,1
	CO-140-x-MB	45,0	108,5	1,0	128,6	8,7
	CO-140-MB	45,2	97,1	10,1	125,4	5,6

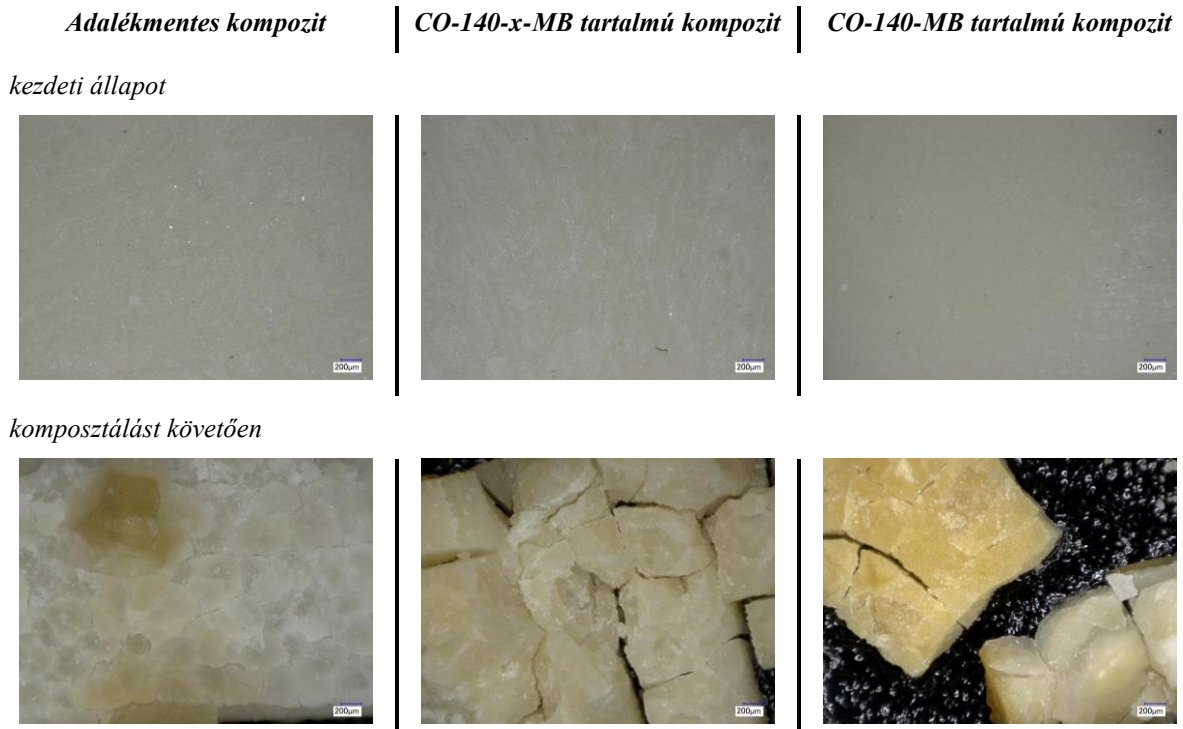
Az üvegesedési hőmérsékleteket tekintve az enzimés komposztálást követően magasabb értékeket tapasztaltam. A hidegkristályosodási adatok ezekben is azt mutatták, hogy a hidegkristályosodási csúcsok megnyúltak a lassúbb és enyhébb kristályosodási viselkedés következtében. A T<sub>m</sub> értékeket tekintve is az látható, hogy mind a szabványos, mind bármelyik enzimet tartalmazó komposztban lévő próbatetek közül a PLA-é volt a legmagasabb, ez a

tendencia megfelel a 90/10 arányú kompozitok esetében mért eredményekkel. A 89. ábra összefoglalja a 50/50 tömegarányú PLA/kukoricakeményítő kompozitok kristályossági fokait. Ahogy az alacsony kukoricakeményítő tartalmú mintáknál is tapasztaltam, a PLA mutatta a legkisebb kristályos részarányt. Az adalékmentes próbatestek kivételével minden komposztált kompozit és a virgin PLA is, magasabb kristályossági fokú volt. Ezesetben is arra következtettem, hogy függetlenül az enzim jelenlététől, a próbatestek biodegradációja megkezdődött.



**89. ábra 50/50 arányú PLA/kukoricakeményítő kompozitok kristályossági foka komposztálást megelőzően és azt követően**

A próbatestek kezdeti állapotáról, fénymikroszkóppal készített felvételek (90. ábra, 91. ábra és 91. ábra) jól mutatják a struktúra egységességét: nem tapasztalható két fázis és nincsenek törések a felületen. Ezzel szemben a komposztált mintákon már egyértelműen tapasztalható volt vizuálisan is az egységek szétesése. A 10% kukoricakeményítő tartalmú minták szerkezetével összehasonlítva a fénymikroszkópos felvételeket látható, hogy a magasabb kukoricakeményítő tartalmú minták esetében a próbatest teljesen szétesett, míg az alacsonyabb kukoricakeményítő koncentráció esetében csak a lebomlási fázis korábbi szakasza volt észlelhető. A SEM felvételek (91. ábra) is alátámasztották a fénymikroszkóppal készített felvételek megfigyeléseit. A morfológiai változásban attól függően, hogy enzimmel oltott komposztban voltak a próbatestek, vagy a szabványos komposztban, nem tapasztaltam különbséget: minden esetben sikeresek voltak a két hónapon át tartó biolebonthatósági kísérletek. Ezek alapján megállapítottam, hogy az enzim alkalmazása az 52 °C hőmérsékleten történő aerob komposztálás esetében elhagyható, mivel nem befolyásolja jelentősen a polimerláncok bomlását.



**90. ábra 50% keményítő tartalmú PLA kompozitokról készült fénymikroszkópos és SEM (250-szeres nagyítással) felvételei komposztálást követően enzim nélkül**

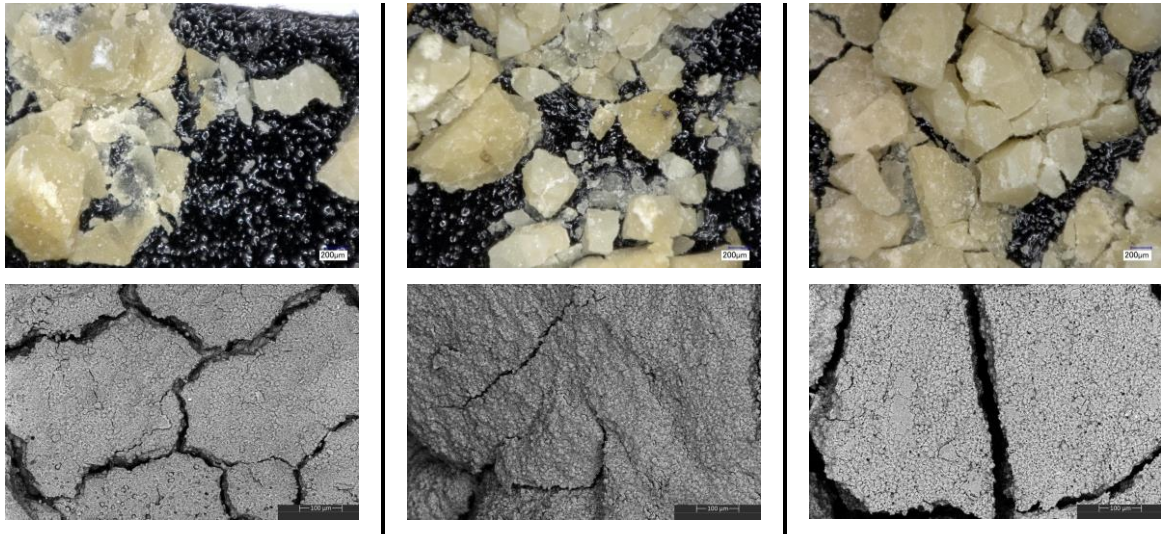
Összességében mindkét kukoricakeményítő tartalom esetében sikeres volt a biolebonthatósági kísérlet, a nagyobb arányban kukoricakeményítőt tartalmazó kompozitok esetében nagyobb fokú bomlást, szerkezetváltozást tapasztaltam a két hónapos komposztálást követően. Ez egyrészt a morfológiában, másrészt a kristályos fázis részarányában is megfigyeltem. Az alkalmazott komposztálási körülmények (52 °C hőmérsékleten végzett aerob komposztálás MSZ EN ISO 20200:2016 szabványnak megfelelő komposztban) esetében sem az  $\alpha$ -amiláz keverék, sem a lipáz enzim nem fejtett ki előnyös/pozitív hatást az enzimmentes komposztokkal összehasonlítva. A biolebonthatósági vizsgálatot sikeresnek ítéltm, a próbatestek már a külsejükben is különböztek a komposztálás hatására (84. ábra és 91. ábra).

*Adalékmentes kompozit*

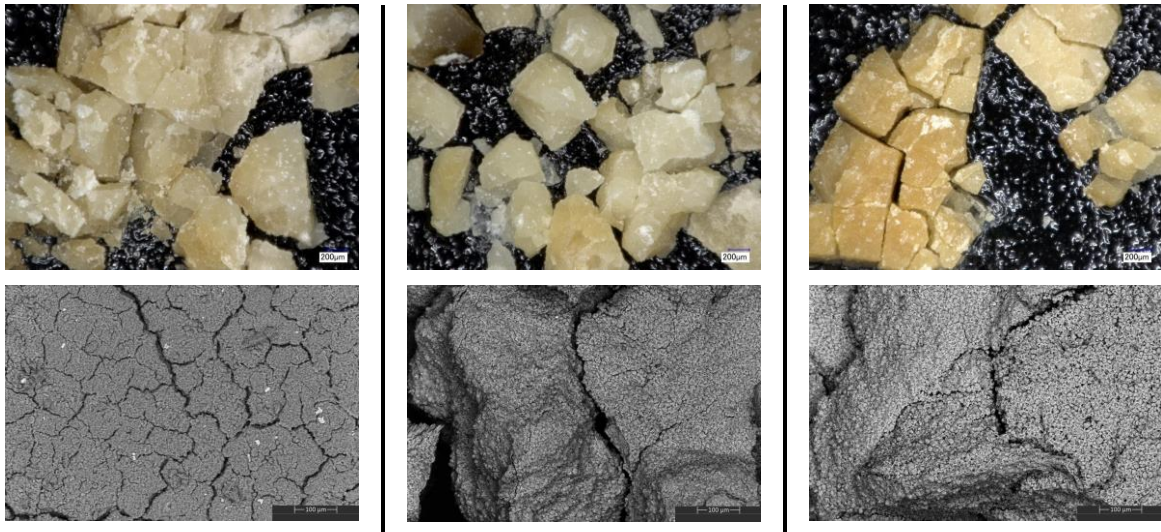
*CO-140-x-MB tartalmú kompozit*

*CO-140-MB tartalmú kompozit*

*komposztálást követően, amiláz enzim jelenlétében*



*komposztálást követően, lipáz enzim jelenlétében*



**91. ábra** 50% keményítő tartalmú PLA kompozitokról készült fénymikroszkópos és SEM (250-szeres nagyítással) felvételei komposztálást követően lipázzal és amiláz keverékkel

## 2.5 ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatási témám egyik fő hajtóereje az EU fenntarthatósági céljainak támogatása, illetve a tömeges gyártású, fosszilis erőforrásból származó műanyag hulladék keletkezésének csökkentésére ható irányelvek támogatása volt. Ezért kísérleti munkám fő célja, megújítható és könnyen elérhető forrásokból származó, biodegradációra hajlamos kompozitok előállításának és mechanikai tulajdonságjavítása volt. Céljaim teljesülése érdekében a kompozitok egyik alapanyagaként politejsavat választottam annak kiváló mechanikai- és biobonthatósági tulajdonságai miatt. Azonban magas ára miatt kukoricából származó keményítővel kevertem, annak versenyképes ára, könnyű elérhetősége és kiváló biobonthatósága miatt. Ezzel gazdaságilag előnyösebb alapanyag költséget biztosítva a kompozitoknak. A kukoricakeményítő és a PLA közötti kedvezőtlen összeférhetőség miatt a közöttük lévő határfelületi adhéziót három, összetételükben jelentősen eltérő növényolaj alapú (napraforgó-, ricinus- és repceolaj) adalékkal kívántam javítani. Kísérleti munkám során titrimetriás és nagyműszeres vizsgálatokkal megállapítottam az adalékszintézis optimális reakcióhőmérsékletét 120-200 °C tartományban, meghatároztam az oldószermentes (xilolmentes) adalékszintézis lehetőségét, valamint megállapítottam a növényolaj típus befolyásoló hatását az adalékszintézisre.

Az alkalmazástechnika miatt három különböző polimerömladék feldolgozási módszerrel (préseléses eljárás, fröccsöntés és kalanderes fóliagyártás) állítottam elő próbatesteket politejsavból, kukoricakeményítőből és az általam szintetizált adalékokból. A próbatesteket DSC mérésekkel, morfológiai, reológiai- és húzóvizsgálatokkal, illetve Charpy-féle ütővizsgálatokkal minősítettem. A próbatestek előállítása során kiemelt figyelmet fordítottam a kompozitok megfelelő homogenitására, amelyet hengerszékes feldolgozással, illetve darálási művelettel biztosítottam azok feldolgozását megelőzően. A mechanikai tulajdonságok eredményeiből azt a következtetést vontam le, hogy a kompozitok (fólia, fröccsöntött és préseléses eljárással készült próbatestek) ipari méretben történő alkalmazásához az adalékolás elengedhetetlen, mert önmagukban az adalékmentes kompozitok nem képesek gyakorlati szempontból releváns mechanikai specifikációk, illetve követelmények kielégítésére. A fröccsöntött kompozitok biodegradációs vizsgálatai alapján a próbatestek biobonthatósága egyértelmű bizonyítást nyert 10% és 50% kukoricakeményítő tartalmú PLA kompozitok esetében egyaránt. Ezzel a kísérleti munkám egyik fő célkitűzését sikerült alátámasztanom. Sikerült olyan PLA/kukoricakeményítő összetételű találmányt (90/10 PLA/kukoricakeményítő kompozit), amelyből az általam szintetizált adalék felhasználásával (140 °C hőmérsékleten szintetizált ricinusolaj alapú adalék xilol közegben és xilolmentesen) és iparilag elterjedt feldolgozási technikával (fröccsöntés) olyan próbatest volt előállítható, amely kedvező

mechanikai tulajdonságokat mutatott (73. ábra, 74. ábra, 75. ábra) úgy, hogy az alapanyagok biodegradálhatóságát sikerült megőrizni (87. ábra).

Vizsgálataim eredményei alapján a préseléses eljárással készített, a fröccsöntött és a fólia próbatestek egyaránt csak alacsony nedvességtartalmú környezetben használhatók, vizes közegben nem, mivel az hidrolitikus degradációhoz vezethet. Fontos megállapítás, hogy a 80 °C hőmérsékletnél magasabb kitettség a próbatestek túlzott lágyulásához vezetett, ami alapján a vizsgált tartományban a kompozitok felhasználási/alkalmazási hőmérséklete 25-70 °C lehet.

### 3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

#### **3.1 Adalékszintézis körülményeinek vizsgálata és optimalizálása a hőmérséklet mint paraméter, az oldószer és a növényolaj típusán keresztül**

**3.1.1** Megállapítottam titrimetriás vizsgálatok (savszám értékek és elreagálatlan maleinsavanhidrid tartalom) alapján, hogy a napraforgó-, repce, illetve ricinusolaj és a maleinsavanhidrid közötti reakció optimális hőmérséklete oldószeres adalékszintézis esetében 120 °C a vizsgált 120-200 °C hőmérséklettartományban [250].

**3.1.2** Arra a következtetésre jutottam, hogy ricinusolaj esetében a 140 °C hőmérsékleten xilol oldószer nélkül is reakcióba lép a maleinsavanhidrid és a ricinusolaj trigliceridje [250]. A reakcióból származó termék jelenlétét Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia alkalmazásával és titrimetriás vizsgálatokkal (savszám és elreagálatlan maleinsavanhidrid tartalom) igazoltam. A megállapítás környezetvédelmi, valamint élelmiszerbiztonsági és egészségügyi szempontok alapján rugalmasságot ad az adalékszintézisnek.

**3.1.3** Savszám és elreagálatlan maleinsavanhidrid tartalom alapján bebizonyítottam, hogy a napraforgó-, a repce, illetve a ricinusolaj és a maleinsavanhidrid közötti reakció során a maleinsavanhidrid beépülése a ricinusolajat felhasználva bizonyult legnagyobb mértékűnek, míg a legkisebb mértékű beépülést a napraforgóolaj felhasználásával tapasztaltam [250].

## **3.2 A szintetizált adalékok politejsav/kukoricakeményítő kompozitokra gyakorolt hatásainak szerkezeti és műszaki tulajdonságainak vizsgálata**

**3.2.1** Megállapítottam, hogy a préselt PLA/kukoricakeményítő próbatestek esetében a referencia politejsavval ojtott maleinsavanhidrid (PLA-g-MA) adalék hatásához képest a 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált adalékok a növényolaj típustól (ricinus-, repce- és napraforgóolaj) és kondicionálástól függetlenül szignifikánsan növelték a Charpy-féle ütőszilárdság értékét [251].

A húzóvizsgálatok alapján rámutattam arra, hogy a préselt próbatestek esetében sem a PLA-g-MA, sem az általam 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált növényolaj alapú adalékok nem növelték a húzószilárdság értékét [251]. Mérésekkel alátámasztottam, hogy a szakadási nyúlás növelése minden esetben a 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált repce-, illetve ricinusolaj alapú adalékkal, préseléses eljárással készült kompozitok esetében érhető el [251]. Továbbá megállapítottam, hogy az azonos koncentrációban alkalmazott referencia PLA-g-MA alkalmazása hatékonyabb volt a préselt próbatestek hajlítómoduluszainak növelése szempontjából, mint az általam 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált adalékok [251].

**3.2.2** Kalanderes technikával előállított fóliákon végzett differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a kukoricakeményítő hatással volt a készített keverékek mátrixaiban a politejsav kristályosodására. A kristályossági fok a kukoricakeményítő bekeverési arányának növelésével emelkedett [252]. Továbbá megállapítottam, hogy a 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében és anélkül szintetizált ricinusolaj alapú adalékok nem befolyásolták a politejsav lánc mobilitását, mivel az üvegesedési hőmérsékletek között nem volt szignifikáns különbség (58,1-60,2 °C) [252].

A fólia minták húzóvizsgálatai alapján meghatároztam, hogy a húzószilárdság és a megnyúlás egyaránt csökkent a 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében és anélkül szintetizált ricinusolaj alapú adalékok bekeverésével [252].

**3.2.3** Rámutattam, hogy az 50% kukoricakeményítőt tartalmazó fröccsöntött próbatestek mechanikai tulajdonságai (húzó- és ütővizsgálatok) nem javíthatók sem a 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében sem az anélkül szintetizált ricinusolaj alapú adalékok bekeverésével. Ugyanakkor ezen adalékok bekeverésével a 10% kukoricakeményítőt tartalmazó fröccsöntött próbatestek esetében mind a húzószilárdság, mind az ütési próbával szembeni ellenállás szignifikánsan növelhető volt. Ezenfelül a próbatestek szakadási nyúlását is fokozták függetlenül attól, hogy az adalékszintézis oldószerrel, vagy anélkül valósult meg [250].

### **3.3 Biolebonthatóság változásának vizsgálata kukoricakeményítő tartalom, ricinusolaj alapú adalék és enzimek hatására**

**3.3.1** A fröccsöntött próbatestek differenciális pásztázó kalorimetriai vizsgálatai alapján megállapítottam, hogy függetlenül az adalékolástól, a 10% és az 50% kukoricakeményítő tartalom egyaránt befolyásolta a politejsav lánc mobilitását, következésképp a biolebonthatóság sebességét: a kukoricakeményítő alacsony koncentrációban történő bekeverése fokozta a tejsav polimerláncainak degradációját, mivel a kristályos részarány a komposztálás során nőtt a referencia virgin politejsavhoz képest. Ezt bizonyítja, hogy a PLA/kukoricakeményítő próbatesteken a szabványos komposztban végzett biolebonthatósági vizsgálatot követően magasabb kristályossági fokot állapítottam meg a referencia PLA próbatesthez képest.

**3.3.2** Az 50/50 politejsav/kukoricakeményítő fröccsöntött próbatesteket vizsgálva a komposztálást követően megfigyelt magasabb kristályossági fok (a referencia mintához viszonyítva) alapján megállapítottam, hogy gyorsabb lefutású biodegradációs folyamatot tett lehetővé a ricinusolaj bázisú adalék, ugyanis az adalékmentes referencia PLA/kukoricakeményítő próbatesthez képest növekedett a kristályossági fok a xilol oldószer jelenlétében, illetve anélkül szintetizált ricinusolaj alapú adalékok bekeverésével. Ez a megállapítás az adalékolt 90/10 politejsav/kukoricakeményítő próbatestek esetében nem igaz a próbatestek referencia PLA próbatesthez viszonyított alacsonyabb kristályossági fokai alapján. A biolebonthatósági vizsgálatokat követően a próbatestek degradációja miatt nem tudtam mechanikai vizsgálatokat végezni.

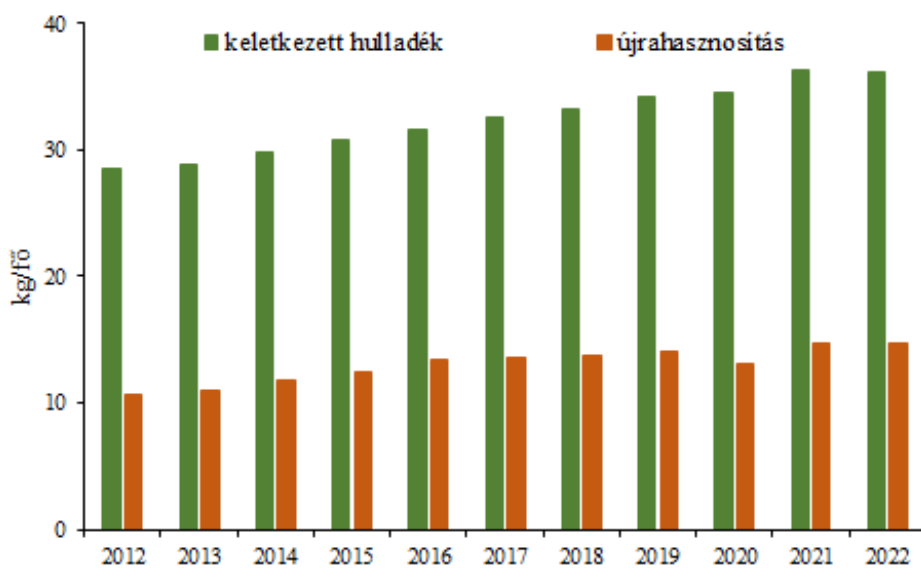
**3.3.3** Az  $\alpha$ -amiláz enzimmel végzett komposztálási kísérletek során megfigyelt kristályossági fokok és elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottam, hogy az  $\alpha$ -amiláz keverék bekeverésével a 10% kukoricakeményítőt és az oldószermentesen szintetizált ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó fröccsöntéssel előállított próbatestek biolebonthatóságára kedvező hatást fejtett ki. A referencia, adalékmentes 90/10 PLA/kukoricakeményítő próbatest kristályossági fokához képest magasabb értéket mértem az oldószermentesen szintetizált ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó 90/10 PLA/kukoricakeményítő próbatestek esetében a biolebonthatósági vizsgálatot követően.

**3.3.4** Összehasonlítva a referencia (szabványos komposzt), az  $\alpha$ -amilázt, illetve a lipázt tartalmazó komposztolás során megfigyelt struktúrákat és kristályossági fokokat arra következtettem, hogy a vizsgált magasabb kukoricakeményítő tartalmú kompozitok/blendek esetében az enzim bekeverésével a kristályossági fok nem volt növelhető a vizsgált körülmények között. Ugyanis az enzimmentes szabványos komposztban történő biolebonthatósági vizsgálatot követően mind a xilol jelenlétében szintetizált ricinusolaj alapú

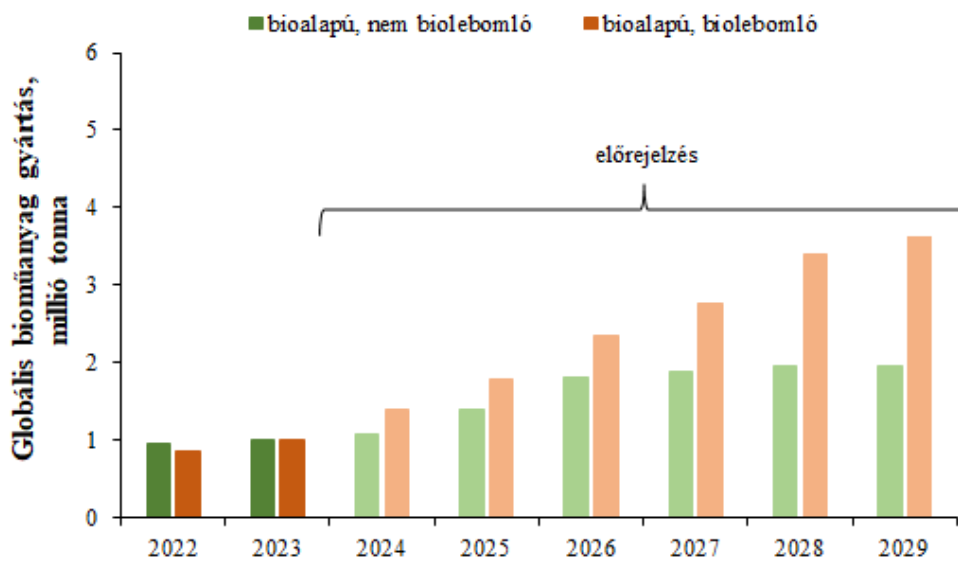
adalékokat, mind a xilolmentesen szintetizált adalékokat tartalmazó 50/50 PLA/kukoricakeményítő próbatest esetében magasabb kristályossági fokokat mértem, mint az enzimet tartalmazó komposztokban.

## **MELLÉKLETEK**

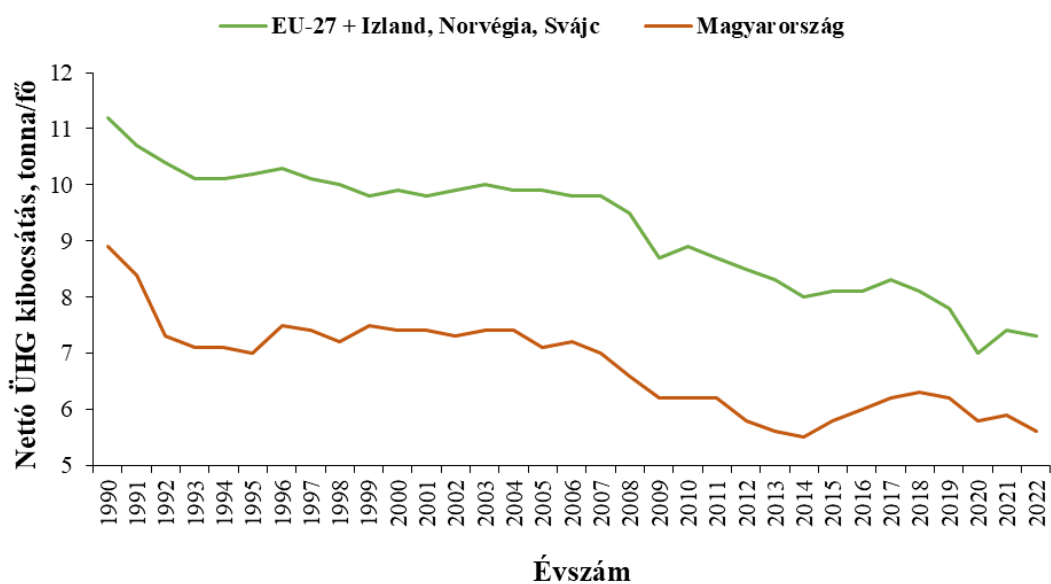
1. melléklet Egy főre jutó műanyag csomagolási hulladék és újrahasznosítás mértéke [19]



2. melléklet Globális műanyaggyártás 2022-2023 között és várható mennyisége 2024-2029 között [18]



3. melléklet EU 27 tagállamának és három EFTA tag (Izland, Norvégia, Svájc) nettó ÜHG kibocsátása [31]



4. melléklet EU 27 tagállamának és három EFTA tag (Izland, Norvégia, Svájc) nettó ÜHG kibocsátása 1990-2000 között [31]

Évszám	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
<b>EU-27 + Izland, Norvégia, Svájc (EFTA tagok)</b>	11,2	10,7	10,4	10,1	10,1	10,2	10,3	10,1	10,0	9,8	9,9
Belgium	14,7	14,9	14,8	14,6	15,0	15,2	15,6	14,8	15,2	14,7	14,8
Bulgária	9,4	7,4	6,9	6,9	6,4	6,6	6,8	6,4	6,0	5,2	5,0
Csehország	18,7	16,8	16,1	15,4	14,7	14,5	14,9	14,6	14,0	13,0	14,0
Dánia	15,6	17,5	16,5	16,6	17,2	16,6	18,9	17,1	16,3	15,8	14,9
Németország	16,3	14,9	14,1	13,9	13,7	13,7	13,8	13,4	13,1	12,6	12,8
Észtország	22,4	20,8	15,0	11,1	11,9	10,5	11,2	11,0	10,2	10,1	10,0
Írország	17,5	17,6	17,4	17,7	18,0	18,6	18,9	19,0	19,5	19,7	20,3
Görögország	10,2	10,1	10,1	10,0	10,2	10,3	10,6	11,0	11,5	11,4	11,7
Spanyolország	6,6	6,8	7,1	6,7	7,1	7,5	7,2	7,6	7,8	8,3	8,6
Franciaország	9,1	9,5	9,3	8,9	8,7	8,7	8,9	8,7	8,9	8,7	8,8
Horvátország	5,5	3,9	3,5	3,5	3,2	3,3	3,5	4,0	4,1	4,2	4,5
Olaszország	9,2	9,0	9,0	9,1	8,8	9,1	9,0	9,3	9,6	9,5	9,6
Ciprus	10,6	11,4	11,8	11,7	11,9	11,7	12,0	12,0	12,3	12,6	13,0
Lettország	5,2	4,4	2,4	1,1	-0,8	-0,9	-0,9	-0,4	-0,2	1,0	-0,7
Litvánia	11,7	12,1	7,1	5,0	4,8	4,9	6,8	6,4	4,5	3,9	2,9
Luxemburg	34,4	35,4	33,3	32,9	31,0	24,7	24,6	22,8	21,1	22,0	22,9
Magyarország	8,9	8,4	7,3	7,1	7,1	7,0	7,5	7,4	7,2	7,5	7,4
Málta	7,9	7,3	7,5	9,0	8,5	8,0	8,2	8,2	8,1	8,2	7,9
Hollandia	15,6	16,0	15,9	15,9	15,9	15,8	16,5	15,9	15,8	15,0	14,8
Ausztria	8,9	8,4	8,7	7,7	8,7	7,8	8,3	7,8	8,1	7,7	8,5
Lengyelország	11,8	11,6	11,8	11,5	11,4	11,1	11,0	10,7	9,8	9,6	9,4
Portugália	6,8	6,0	5,8	5,5	5,7	6,0	5,9	6,1	6,6	7,3	8,0
Románia	10,0	8,0	7,4	6,9	6,8	7,1	7,3	7,0	6,1	5,4	5,0
Szlovénia	7,2	6,4	6,3	6,5	6,6	6,9	6,9	7,1	6,8	6,5	6,3
Szlovákia	12,2	10,3	9,1	8,5	8,1	8,2	8,2	8,2	7,9	7,8	7,4
Finnország	9,9	6,9	7,8	8,0	10,4	9,9	9,9	10,5	10,1	10,0	9,7
Svédország	2,5	2,5	2,5	3,0	3,1	3,0	3,2	2,5	2,5	2,2	1,9
Izland	44,9	43,6	42,7	42,5	41,9	42,2	42,3	42,6	42,9	43,3	43,0
Norvégia	9,5	8,6	8,3	8,5	9,2	8,7	10,3	9,6	9,3	8,3	8,7
Svájc	8,2	7,9	8,1	7,5	7,6	7,6	7,4	7,5	7,8	8,0	8,8

5. melléklet EU 27 tagállamának és három EFTA tag (Izland, Norvégia, Svájc) nettó ÜHG kibocsátása 2001-2012 között [31]

Évszám	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
<b>EU-27 + Izland, Norvégia, Svájc (EFTA tagok)</b>	9,8	9,9	10,0	9,9	9,9	9,8	9,8	9,5	8,7	8,9	8,7	8,5
<b>Belgium</b>	14,6	14,4	14,4	14,5	14,1	13,7	13,3	13,3	12,0	12,6	11,5	11,2
<b>Bulgária</b>	5,8	5,5	6,3	6,1	6,1	6,7	7,1	7,2	6,0	6,5	7,7	7,1
<b>Csehország</b>	14,0	13,7	14,0	14,2	14,0	14,2	14,3	13,6	12,6	12,9	12,6	12,2
<b>Dánia</b>	15,1	15,1	15,9	14,8	13,9	15,4	14,5	13,5	12,7	12,5	11,4	10,4
<b>Németország</b>	12,9	13,0	12,8	12,5	12,4	12,5	12,1	12,0	11,2	11,6	11,5	11,5
<b>Észtország</b>	10,9	11,3	13,4	13,1	12,1	10,9	12,6	10,9	7,7	12,4	13,6	14,0
<b>Írország</b>	20,9	20,0	20,0	19,1	19,2	18,7	17,7	17,0	15,3	15,4	14,2	14,1
<b>Görögország</b>	11,7	11,7	12,1	12,1	12,4	12,0	12,4	11,9	11,2	10,6	10,4	10,1
<b>Spanyolország</b>	8,5	8,8	8,8	9,1	9,2	8,9	9,1	8,2	7,3	6,9	6,9	6,8
<b>Franciaország</b>	8,6	8,3	8,2	8,2	8,1	7,9	7,8	7,7	7,5	7,5	7,1	7,0
<b>Horvátország</b>	4,6	4,8	5,4	5,3	5,4	5,5	6,1	5,9	5,4	5,3	5,6	5,3
<b>Olaszország</b>	9,5	9,5	9,9	9,9	9,8	9,6	9,8	9,2	8,2	8,2	8,1	7,9
<b>Ciprus</b>	12,9	13,0	13,5	13,5	13,3	13,5	13,7	13,5	12,8	12,1	11,4	10,6
<b>Lettország</b>	-0,6	0,1	0,4	2,0	2,4	2,3	2,7	2,4	3,5	4,9	4,5	3,8
<b>Litvánia</b>	3,7	4,1	4,5	4,9	5,5	5,8	6,0	5,5	4,0	3,4	3,5	3,7
<b>Luxemburg</b>	24,0	25,7	26,6	29,3	29,5	28,7	27,4	26,7	25,0	26,1	25,0	23,7
<b>Magyarország</b>	7,4	7,3	7,4	7,4	7,1	7,2	7,0	6,6	6,2	6,2	6,2	5,8
<b>Málta</b>	8,4	8,4	8,9	8,6	8,1	8,1	8,4	8,2	7,7	7,9	7,9	8,2
<b>Hollandia</b>	14,8	14,5	14,5	14,6	14,2	13,9	13,8	13,7	13,2	13,9	13,0	12,6
<b>Ausztria</b>	7,1	9,3	9,6	8,7	9,3	10,1	10,2	9,3	8,9	8,1	8,3	9,1
<b>Lengyelország</b>	9,6	9,1	9,4	9,2	9,2	9,8	9,9	9,8	9,3	9,8	9,6	9,4
<b>Portugália</b>	7,3	7,7	8,4	7,8	8,7	7,8	7,4	6,6	6,2	6,2	6,4	6,4
<b>Románia</b>	5,2	5,5	5,7	5,7	5,6	5,8	5,9	5,8	5,0	4,5	4,8	4,6
<b>Szlovénia</b>	6,9	6,5	6,5	6,6	6,7	6,8	6,7	7,2	6,1	6,2	6,2	5,9
<b>Szlovákia</b>	8,0	7,7	7,8	7,9	8,7	8,1	7,8	8,1	7,4	7,7	7,4	6,7
<b>Finnország</b>	10,6	10,8	12,1	11,1	8,8	10,2	11,7	9,7	6,6	10,2	8,9	7,5
<b>Svédország</b>	1,9	1,9	2,2	2,4	1,9	1,4	1,3	1,1	0,7	1,0	0,7	0,4
<b>Izland</b>	41,9	41,8	41,5	41,7	40,7	42,0	41,7	42,0	40,7	40,5	39,7	39,6
<b>Norvégia</b>	7,8	7,2	7,4	7,4	6,7	7,7	7,7	6,2	5,9	6,1	6,0	6,0
<b>Svájc</b>	8,2	7,6	7,7	7,5	7,6	7,9	7,5	7,5	7,2	7,2	6,9	6,9

6. melléklet EU 27 tagállamának és három EFTA tag (Izland, Norvégia, Svájc) nettó ÜHG kibocsátása 2013-2022 között [31]

Évszám	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
<b>EU-27 + Izland, Norvégia, Svájc (EFTA tagok)</b>	8,3	8,0	8,1	8,1	8,3	8,1	7,8	7,0	7,4	7,3
<b>Belgium</b>	11,1	10,5	10,9	10,7	10,7	10,7	10,6	9,6	9,9	9,3
<b>Bulgária</b>	6,7	7,0	7,6	7,1	7,4	6,9	6,8	5,9	6,9	7,7
<b>Csehország</b>	11,8	11,5	11,7	11,9	12,1	12,4	12,4	11,6	12,0	11,4
<b>Dánia</b>	10,6	9,9	9,2	9,7	9,2	9,4	8,6	7,7	7,7	7,4
<b>Németország</b>	11,7	11,2	11,2	11,1	10,9	10,6	9,9	9,0	9,4	9,3
<b>Észtország</b>	16,3	16,3	14,4	16,4	17,2	17,9	13,6	9,5	10,2	10,7
<b>Írország</b>	14,2	13,9	14,5	14,6	14,8	14,5	13,8	12,9	13,2	13,0
<b>Görögország</b>	9,5	9,4	8,8	8,5	8,9	8,6	7,9	6,7	7,1	7,4
<b>Spanyolország</b>	6,3	6,3	6,5	6,3	6,5	6,4	6,0	4,9	5,3	5,5
<b>Franciaország</b>	6,9	6,4	6,5	6,6	6,8	6,4	6,4	5,6	5,9	5,7
<b>Horvátország</b>	4,9	4,8	5,0	5,2	5,7	5,4	5,4	5,1	5,2	5,5
<b>Olaszország</b>	7,0	6,6	6,8	6,8	7,1	6,6	6,6	6,0	6,7	6,7
<b>Ciprus</b>	9,8	10,3	10,4	11,1	11,2	11,0	10,9	9,6	10,1	10,2
<b>Lettország</b>	4,4	6,4	5,8	4,9	4,3	5,9	5,1	6,0	7,0	8,3
<b>Litvánia</b>	3,6	3,8	4,3	4,6	4,9	5,2	5,2	5,0	5,3	4,6
<b>Luxemburg</b>	21,9	20,8	19,9	19,1	19,5	20,0	19,6	16,2	16,7	14,5
<b>Magyarország</b>	5,6	5,5	5,8	6,0	6,2	6,3	6,2	5,8	5,9	5,6
<b>Málta</b>	7,4	7,4	5,7	4,9	5,2	5,2	5,2	4,4	4,5	5,0
<b>Hollandia</b>	12,5	12,1	12,5	12,5	12,2	11,8	11,4	10,1	10,2	9,5
<b>Ausztria</b>	9,0	8,4	8,7	8,6	9,3	9,8	9,6	7,8	7,5	7,8
<b>Lengyelország</b>	9,2	9,1	9,2	9,4	9,7	9,8	9,7	9,2	10,2	9,4
<b>Portugália</b>	6,3	5,9	6,5	6,8	9,3	6,6	6,2	5,3	5,0	5,2
<b>Románia</b>	4,0	3,5	3,5	3,3	3,6	3,7	3,6	3,2	3,5	3,3
<b>Szlovénia</b>	6,4	8,4	8,5	9,0	9,0	8,9	7,9	7,4	7,5	7,3
<b>Szlovákia</b>	6,5	6,5	6,6	6,7	6,9	7,0	6,4	5,5	6,3	5,5
<b>Finnország</b>	8,8	7,8	8,0	9,2	9,1	11,0	9,4	7,8	9,4	9,3
<b>Svédország</b>	0,1	0,1	0,3	0,5	1,0	1,6	1,2	0,4	0,5	0,6
<b>Izland</b>	39,3	39,1	39,2	39,2	39,1	38,6	36,4	34,0	34,3	34,6
<b>Norvégia</b>	6,7	7,1	7,9	7,9	7,3	7,8	8,2	6,3	7,0	6,7
<b>Svájc</b>	7,0	6,5	6,3	6,3	6,2	6,2	6,0	5,2	5,3	5,3

7. melléklet Szakirodalomban felhasznált szabványok rövid ismertetése

Szabvány neve	Szabvány megnevezése	Szabvány rövid leírása
UNE-EN 13432:2001	Komposztálással és biodegradációval lebontható csomagolóanyag minőségi követelmények. Vizsgálati rendszer és értékelési kritériumok a csomagolóanyag végleges átvételéhez.	Követelményeket és eljárásokat határoz meg a csomagolóanyagok komposztálhatóságának és anaerob kezelhetőségének négy jellemző figyelembevételével: 1) biológiai lebonthatóság, 2) szétesés a biológiai kezelés során, 3) a biológiai kezelési folyamatra gyakorolt hatás és 4) a kapott komposzt minőségére gyakorolt hatás.
UNE-EN 14995:2007	Műanyagok - Komposztálhatóság értékelése - Vizsgálati séma és előírások	Hasonlóan a UNE-EN 13432:2001 szabványhoz, követelményeket és eljárásokat határoz meg a műanyagok komposztálhatóságának vagy anaerob kezelhetőségének négy jellemző figyelembevételével: 1) biológiai lebonthatóság, 2) szétesés a biológiai kezelés során, 3) hatás a biológiai kezelési folyamatra és 4) hatás a keletkező komposzt minőségére.
ISO 17088:2021	Műanyagok - Szerves újrahasznosítás - A komposztálható műanyagokra vonatkozó előírások	A szabvány eljárásokat és követelményeket határoz meg azokra a műanyagokra és a műanyagból készült termékekre, amelyek alkalmasak szerves újrahasznosítással történő hasznosításra. A következő négy szemponttal foglalkozik: a) szétesés komposztálás közben; b) végső aerob biológiai lebomlás; c) a komposztnak nincs káros hatása a szárazföldi élőlényekre; d) az összetevők ellenőrzése. Ez a négy szempont alkalmas az ipari komposztálási folyamatra gyakorolt hatások felmérésére. Ez a dokumentum a komposztálható műanyagok és termékek címkézési rendszereinek és állításainak alapjául szolgál.
ASTM D6400-23	A városi vagy ipari létesítményekben aerob komposztálásra tervezett műanyagok címkézésének szabványos előírásai	Olyan műanyagokra és műanyagból készült termékekre vonatkozik, amelyeket úgy terveztek, hogy aerob körülmények között komposztálják települési és ipari aerob komposztáló létesítményekben, ahol termofil feltételek érhetők el. Célja, hogy meghatározza az anyagok és termékek, beleértve a műanyagból készült csomagolóanyagokat, „aerob települési és ipari komposztáló létesítményekben komposztálható” címkézésére vonatkozó követelményeket.
UNE-EN ISO 14040:2006	Környezetgazdálkodás - Életciklus-értékelés - Alapelvek és keretrendszer	A szabvány meghatározza az életciklus-értékelés (LCA) elveit és keretrendszerét, beleértve a) az LCA céljának és hatályának meghatározása, b) az életciklus-készletelemzés fázisa, c) az életciklus-hatásvizsgálat szakasza, d) az életciklus-értelmezési szakasz, e) az LCA jelentése és kritikus felülvizsgálata, f) az LCA korlátozásai, g) kapcsolat az LCA fázisok között, és h) az értékválasztás és a választható elemek használatának feltételei. Ez a nemzetközi szabvány életciklus-értékelési (LCA) és életciklus-leltári tanulmányokra vonatkozik. Nem írja le részletesen az LCA technikát, és nem határoz meg módszertanokat az LCA egyes fázisaihoz.
UNE-EN ISO 14044:2006	Környezetgazdálkodás - Életciklus-értékelés - Követelmények és irányelvek	Ez a nemzetközi szabvány követelményeket határoz meg és iránymutatásokat ad az életciklus-értékeléshez (LCA) beleértve a) az LCA céljának és hatályának meghatározása, b) az életciklus-készletelemzés (LCI) fázisa, c) az életciklus-hatásvizsgálat (LCIA) szakasza, d) az életciklus-értelmezési szakasz, e) az LCA jelentése és kritikus felülvizsgálata, f) az LCA korlátozásai, g) kapcsolat az LCA fázisok között, és h) az értékválasztás és a választható elemek használatának feltételei.

7. melléklet folytatása Szakirodalomban felhasznált szabványok rövid ismertetése

Szabvány neve	Szabvány megnevezése	Szabvány rövid leírása
<b>EN ISO 20200:2016</b>	Műanyagok szétesési fokának meghatározása komposztálási körülmények között laboratóriumi méretű vizsgálatban	A szabvány módszert határoz meg a műanyagok szétesési fokának meghatározására laboratóriumi méretű komposztálási környezetben. A módszer nem alkalmazható műanyagok komposztálási körülmények közötti biológiai lebonthatóságának meghatározására. További vizsgálatok szükségesek a komposztálhatóság megállapításához.

8. melléklet 1 kg PLA és 1 kg PP gyártásának összehasonlítása LCA hatás szempontjából [67]

Hatáskategória	Egység	PLA	PP
Abiotikus kimerülés	kg Sb eq	0,03	0,04
Savasodás	kg SO <sub>2</sub> eq	0,02	0,01
Eutrofizáció	kg PO <sub>4</sub> eq	0,01	0,00
Globális felmelegedés (GWP100)	kg CO <sub>2</sub> eq	4,51	3,37
Ózonzéveg kimerülés (ODP)	kg CFC-11 eq	0,00	0,00
Emberi toxicitás	kg 1.4-DB eq	2,06	0,76
Édesvízi ökototoxicitás	kg 1.4-DB eq	1,48	0,53
Tengervízi ökototoxicitás	kg 1.4-DB eq	2796,00	1071,00
Szárazföldi ökototoxicitás	kg 1.4-DB eq	0,03	0,01
Fotokémiai oxidáció	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq	0,00	0,00
Kumulatív energiaigény	MJ	109,00	105,00
Nem megújuló, fosszilis	MJ	63,62	91,91
Nem megújuló, nukleáris	MJ	16,68	11,13
Megújuló, biomassza	MJ	25,91	1,13
Megújuló (szél, nap, geotermikus)	MJ	0,30	0,13
Megújuló, víz	MJ	2,02	1,10

9. melléklet Kísérleti munkához felhasznált PLA granulátum (INGEO™ Biopolymer 4043D) adatlapja

<b>Mechanikai tulajdonságok (amorf fröccsöntött mintákra értendő)</b>		
<b>Fizikai tulajdonságok</b>	<b>Ingeo polimer</b>	<b>ASTM módszer</b>
Fajsúly, g/cm <sup>3</sup>	1,24	D792
MFI, g/10 min (210 °C, 2,16 kg)	6,0	D1238
Relatív viszkozitás (1 g/dl kloroformban 30 °C-on)	4,0	D5225
Tisztaság	átlátszó	-
Olvasási csúcshőmérséklet, °C	145-160	D3418
Üvegesedési hőmérséklet, °C	55-60	D3418
<b>Mechanikai tulajdonságok</b>		
Húzószilárdság, MPa	60	D882
Húzószilárdság töréskor, MPa	53	D882
Szakadási nyúlás, %	6,0	D882
Hajlítószilárdság, MPa	83	D790
<b>Feldolgozási hőmérséklet profil</b>		
Olvasási hőmérséklet, °C	210	-
Adagológarat hőmérséklet, °C	45	-
Beadagolási hőmérséklet, °C	180	-
Kompressziós szakasz, °C	190	-
Szerszám hőmérséklet, °C	200	-
3D nyomtatás, °C	190-230	-

10. melléklet Kísérleti munkához felhasznált natív kukoricakeményítő jellemzői

<b>Vizsgált jellemző</b>	<b>Érték</b>
Alkalmazási terület	élelmiszeripar
Külső (vizuális)	fehér-krémszínű homogén por
Nedvességtartalom, %(m/m)	10,0-14,0
pH	4,0-7,0
Fehérje tartalom, %(m/m)/száraz anyag	max 0,5
SO <sub>2</sub> koncentráció, ppm	max 9,9
Savtartalom, ml/100g	10-20
Hamu tartalom, %	max 0,2
Laza sűrűség, g/l	520-570
Szita analízis > 0,2 mm, %	max 10,0
Csúcsviszkozitás, BU	min. 900



11. melléklet

Klasszikus analitikai módszerek meghatározása



Vizsgált jellemző	Alkalmazott szabványos és nem szabványos módszerek	
Savszám	-	<p>Közvetlen titrálással határozandó meg a savszám, 50 cm<sup>3</sup> toluolban feloldottam a mintát és 0,1 mólos KOH-dal metil-alkoholos fenolftalein indikátorral titráltam.</p> $\text{Savszám} = \left( \frac{V * f * 0,1 * 56,11}{\text{bemérés}} \right) * 2$ <p>/mgKOH/g V=fogyás f=faktor</p>
Szabad MSA tartalom	-	<p>1g mintát 15ml xilollal melegítéssel homogenizáltam, 50 ml desztillált vizet adtam hozzá és 50 °C-ra 10 percen keresztül, majd 70 °C-ra melegítettem. Ezt követően 5 ml xilollal átöblítettem a lombikot. Az egész anyagot 100 ml-es elválasztó tölesérbe öntöttem, majd 10-15 perc állást követően az alsó fázist leengedtem. Ebből 5 ml-t kipipettáztam és alkoholos fenolftalein indikátor jelenlétében 0,01 mólos alkoholos KOH-dal piros színig titráltam.</p> $\text{MSA} = \frac{V * f * 4,9}{\text{bemérés}}$ <p>/mgMSA/g V=fogyás f=faktor</p>
Jódbromszám	-	<p>Csiszolatot Erlenmeyer lombikba mértem a vizsgálandó mintát és 10ml kloroformban oldottam. Az oldathoz 25 ml 0,1 mólos kálium-bromát-oldatot pipettáztam és 0,5 g kálium-bromidot oldottam hozzá, majd a lombik alját fekete kendőbe burkolva a lombik tartalmát 10 ml 10 %-os HCl-dal savanyítottam. Összeráztam és sötét helyen 30 percen át állni hagytam. A félóra brómozási idő eltelte után 0,5g káliumjodidot tettem a lombika és az oldatot összerázva a kivált jódot 0,1 nátrium-tioszulfát oldattal halványsárga színűre titráltam, majd az oldathoz keményítő oldatot adtam és színtelenedésig titráltam.</p> $\frac{J_2}{100} = \frac{(A - B) * f * 1,269}{G}$ <p>A: Vak fogyása B: minta fogyása f: faktor (Nátrium-tioszulfát) G: bemért minta (g)</p>

12. melléklet



Mérési módszerek, berendezések típusa és mérési paraméterek

Vizsgált jellemző	berendezés típusa	mérési paraméterek
<p><b>Húzószilárdság, húzó- és hajlítómodulusz, szakadási nyúlás</b></p>	<p>INSTRON 3345 univerzális szakító gép</p>	<p>75 mm/perc (húzószilárdság, húzómodulusz és szakadási nyúlás), illetve 5 mm/perc keresztfej elmozdulási sebesség (hajlítóvizsgálatok), befogások közötti távolság 30 mm.</p>
		
<p><b>Charpy-féle ütőszilárdság</b></p>	<p>CEAST Resil Impactor berendezés (1J kalapács)</p>	<p>„A” típusú bemetszéssel ellátott próbatestek</p>
		



folytatása a 12. mellékletnek Mérési módszerek, berendezések típusa és mérési paraméterek

Vizsgált jellemző	berendezés típusa	mérési paraméterek
<b>Dinamikai viszkozitás</b>	CEAST Smart RHEO 2000 kapilláris reométer	5-10000 s <sup>-1</sup> nyírósebesség tartomány, 180 °C
		
<b>Dinamikai viszkozitás</b>	Anton Paar MCR301 dinamikus nyíróreométer	0,01-1000 s <sup>-1</sup> nyírósebesség tartomány, 160 °C
		


folytatása a 12. mellékletnek Mérési módszerek, berendezések típusa és mérési paraméterek

Vizsgált jellemző	berendezés típusa	mérési paraméterek
<b>FT-IR analízis</b>	Bruker Tensor 27 szabványos KBr nyalábosztóval	germánium és cink-szelenid ATR kristály, közép-infravörös tartomány (400-4000 cm <sup>-1</sup> )
		
<b>Differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) jellemzők</b>	DSC 214 Polyma	nitrogén atmoszférában, 10 °C/perc fűtési/hűtési sebességgel
		

folytatása a 12. mellékletnek Mérési módszerek, berendezések típusa és mérési paraméterek



Vizsgált jellemző	berendezés típusa	mérési paraméterek
Termogravimetriai jellemzők	NETZSCH TG 209 F1 Libra típusú műszer	10 °C/perc fűtési sebesség, nitrogén atmoszféra (20 ml/perc)
		
Morfológia	SEM Apreo S LoVac, Waltham, MA, USA,	HV: 5–10 kV, mag: 80–20 000×
		

folytatása a 12. mellékletnek Mérési módszerek, berendezések típusa és mérési paraméterek



Vizsgált jellemző	berendezés típusa	mérési paraméterek
<p><b>Folyásindex (ISO 1133-2:2011:</b>  Műanyagok. A hőre lágyuló műanyagok  olvadék tömegáramának (MFR) és  olvadéktérfogat-áramlási sebességének  (MVR) meghatározása. 2. rész: Módszer  idő-hőmérsékletre és/vagy nedvességre  érzékeny anyagokhoz)</p>	<p>MFI mérő készülék</p>	<p>165 °C, 2,16 kg terhelés</p>
		

13. melléklet

Alapanyag feldolgozó módszerek berendezései, a feldolgozás műveleti paramétereit


Feldolgozó módszer	berendezés típusa	berendezés műszaki paramétereit
Hengerszéken történő homogenizálás	LabTech Engineering Ltd., LRM-100	150-165 °C, frikció: 32,8:19,3
		
Darálás	-	rosta átmérő: 5 mm
		

folytatása a 13. mellékletnek Alapanyag feldolgozó módszerek berendezései, a feldolgozás műveleti paramétereit

Feldolgozó módszer	berendezés típusa	berendezés műszaki paramétereit
Préseléses eljárás	CARVER 3853-0, Carver, Inc.),	170 °C, 10 perc tartózkodási idő, 11 tonna terhelés, kompozit lapok mérete: 170 mm × 170 mm × 2 mm, melyből 10 mm × 50 mm próbatesteket készítettem
		
		

folytatása a 13. mellékletnek Alapanyag feldolgozó módszerek berendezései, a feldolgozás műveleti paramétereit

Feldolgozó módszer	berendezés típusa	berendezés műszaki paramétereit
Fröccsöntés	Mikromold 5.01 típusú berendezés	160-180 °C, 5 mm x 75 mm x 2 mm méretű próbatest



14. melléklet Adalékmentes PLA/kukoricakeményítő minták mechanikai tulajdonságainak értéke szórásukkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

PLA/kukoricakeményítő tömegarány	Hajlítómodulusz, MPa				Húzómodulusz, MPa			
	25 °C		80 °C		25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10	3565,5	289,2	3193,1	232,7	1521,5	100,5	1517,1	127,0
80/20	3730,6	241,2	3678,4	175,3	1664,7	169,6	1466,7	51,9
70/30	3969,9	46,8	4145,8	166,0	1476,3	50,5	1292,8	171,5
60/40	3649,1	208,0	3601,5	238,4	1524,3	104,6	1355,1	74,6
50/50	4100,4	207,8	4130,8	272,5	1839,5	90,4	1334,3	115,5
PLA/kukoricakeményítő tömegarány	Húzószilárdság, MPa				Szakadási nyúlás, %			
	25 °C		80 °C		25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10	65,1	3,0	65,8	5,4	6,7	0,4	7,1	1,2
80/20	71,1	1,2	56,0	7,0	6,2	0,7	5,7	1,5
70/30	66,4	4,9	43,1	2,6	5,6	1,5	4,6	0,2
60/40	39,3	6,1	41,7	3,3	4,2	0,4	4,3	0,3
50/50	41,0	4,6	34,7	3,1	3,7	0,3	3,5	0,4
PLA/kukoricakeményítő tömegarány	Charpy-féle ütőszilárdság, kJ/m <sup>2</sup>							
	25 °C		80 °C					
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás				
90/10	3,4	0,8	3,9	1,2				
80/20	3,0	0,3	3,4	0,5				
70/30	2,5	0,5	2,6	0,4				
60/40	1,9	0,3	2,0	0,3				
50/50	1,9	0,2	1,8	0,4				

15. melléklet Préselt próbatestek húzószilárdság értékei szórásukkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	Húzószilárdság, MPa			
	25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10/adalékmentes	65,1	3,0	65,8	5,4
80/20/adalékmentes	71,1	1,2	56,0	7,0
70/30/adalékmentes	66,4	4,9	43,1	2,6
60/40/adalékmentes	39,3	6,1	41,7	3,3
50/50/adalékmentes	41,0	4,6	34,7	3,1
90/10/CO-MA-MB	55,4	1,9	56,0	4,8
80/20/CO-MA-MB	51,0	3,4	44,9	1,8
70/30/CO-MA-MB	46,7	2,4	35,3	3,5
60/40/CO-MA-MB	37,0	3,3	26,5	2,2
50/50/CO-MA-MB	26,7	2,6	19,7	3,8
90/10/RO-MA-MB	54,7	2,7	62,1	2,2
80/20/RO-MA-MB	41,9	3,1	41,2	2,4
70/30/RO-MA-MB	36,9	2,4	35,0	3,4
60/40/RO-MA-MB	34,1	2,4	32,0	0,9
50/50/RO-MA-MB	27,6	2,7	25,4	2,2
90/10/SO-MA-MB	53,0	2,0	59,0	1,0
80/20/SO-MA-MB	45,5	2,9	47,0	4,5
70/30/SO-MA-MB	40,7	3,4	39,2	1,6
60/40/SO-MA-MB	31,6	2,3	40,4	3,2
50/50/SO-MA-MB	31,0	1,7	31,3	4,6
90/10/PLA-g-MA	58,1	3,0	70,6	5,5
80/20/PLA-g-MA	48,2	1,0	55,8	2,5
70/30/PLA-g-MA	45,4	4,8	48,2	2,0
60/40/PLA-g-MA	36,4	4,0	37,9	5,2
50/50/PLA-g-MA	31,8	3,3	31,3	1,1

16. melléklet Préselt próbatetek húzószilárdság értékeinek változása 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

<b>Húzószilárdság értékeinek változása</b>		
<b>PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus</b>	<b>eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, MPa</b>	<b>eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, MPa</b>
90/10/adalékmentes	-	-
80/20/adalékmentes	-	-
70/30/adalékmentes	-	-
60/40/adalékmentes	-	-
50/50/adalékmentes	-	-
90/10/CO-MA-MB	-9,7	-9,8
80/20/CO-MA-MB	-20,1	-11,1
70/30/CO-MA-MB	-19,7	-7,8
60/40/CO-MA-MB	-2,3	-15,2
50/50/CO-MA-MB	-14,3	-15,0
90/10/RO-MA-MB	-10,4	-3,7
80/20/RO-MA-MB	-29,2	-14,8
70/30/RO-MA-MB	-29,5	-8,1
60/40/RO-MA-MB	-5,2	-9,7
50/50/RO-MA-MB	-13,4	-9,3
90/10/SO-MA-MB	-12,1	-6,8
80/20/SO-MA-MB	-25,6	-9,0
70/30/SO-MA-MB	-25,7	-3,9
60/40/SO-MA-MB	-7,7	-1,3
50/50/SO-MA-MB	-10,0	-3,4
90/10/PLA-g-MA	-7,0	4,8
80/20/PLA-g-MA	-22,9	-0,2
70/30/PLA-g-MA	-21,0	5,1
60/40/PLA-g-MA	-2,9	-3,8
50/50/PLA-g-MA	-9,2	-3,4

17. melléklet Préselt próbatetek ütőmunka értékei szórásukkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	Ütőmunka, kJ/m <sup>2</sup>			
	25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10/adalékmentes	3,4	0,8	3,9	1,2
80/20/adalékmentes	3,0	0,3	3,4	0,5
70/30/adalékmentes	2,5	0,5	2,6	0,4
60/40/adalékmentes	1,9	0,3	2,0	0,3
50/50/adalékmentes	1,9	0,2	1,8	0,4
90/10/CO-MA-MB	3,1	0,4	3,3	0,3
80/20/CO-MA-MB	3,1	0,3	3,7	1,0
70/30/CO-MA-MB	2,8	0,3	3,1	0,4
60/40/CO-MA-MB	2,3	0,4	2,8	0,4
50/50/CO-MA-MB	1,9	0,4	1,5	0,2
90/10/RO-MA-MB	3,4	0,6	4,0	0,4
80/20/RO-MA-MB	3,8	0,7	3,4	0,2
70/30/RO-MA-MB	3,4	0,5	3,4	0,2
60/40/RO-MA-MB	3,2	0,5	3,4	0,3
50/50/RO-MA-MB	2,6	0,2	2,8	0,5
90/10/SO-MA-MB	3,4	0,4	3,3	0,4
80/20/SO-MA-MB	3,5	0,5	3,0	0,1
70/30/SO-MA-MB	2,7	0,3	3,1	0,4
60/40/SO-MA-MB	2,3	0,2	2,3	0,2
50/50/SO-MA-MB	1,8	0,2	1,9	0,3
90/10/PLA-g-MA	2,3	0,4	2,3	0,2
80/20/PLA-g-MA	2,0	0,3	2,0	0,5
70/30/PLA-g-MA	2,4	0,3	2,0	0,4
60/40/PLA-g-MA	1,8	0,3	1,8	0,2
50/50/PLA-g-MA	1,6	0,1	1,7	0,3

18. melléklet Préselt próbatestek ütőmunka értékeinek változása 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Ütőmunka értékeinek változása		
PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, kJ/m <sup>2</sup>	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, kJ/m <sup>2</sup>
90/10/adalékmentes	-	-
80/20/adalékmentes	-	-
70/30/adalékmentes	-	-
60/40/adalékmentes	-	-
50/50/adalékmentes	-	-
90/10/CO-MA-MB	-0,3	-0,6
80/20/CO-MA-MB	0,1	0,3
70/30/CO-MA-MB	0,3	0,5
60/40/CO-MA-MB	0,4	0,8
50/50/CO-MA-MB	0,0	-0,3
90/10/RO-MA-MB	0,0	0,1
80/20/RO-MA-MB	0,8	0,0
70/30/RO-MA-MB	0,9	0,8
60/40/RO-MA-MB	1,3	1,4
50/50/RO-MA-MB	0,7	1,0
90/10/SO-MA-MB	0,0	-0,6
80/20/SO-MA-MB	0,5	-0,4
70/30/SO-MA-MB	0,2	0,5
60/40/SO-MA-MB	0,4	0,3
50/50/SO-MA-MB	-0,1	0,1
90/10/PLA-g-MA	-1,1	-1,6
80/20/PLA-g-MA	-1,0	-1,4
70/30/PLA-g-MA	-0,1	-0,6
60/40/PLA-g-MA	-0,1	-0,2
50/50/PLA-g-MA	-0,3	-0,1

19. melléklet Préselt próbatestek húzómodulusz értékei szórásukkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	Húzómodulusz, MPa			
	25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10/adalékmentes	1521,5	100,5	1517,1	127,0
80/20/adalékmentes	1664,7	169,6	1466,7	51,9
70/30/adalékmentes	1476,3	50,5	1292,8	171,5
60/40/adalékmentes	1524,3	104,6	1355,1	74,6
50/50/adalékmentes	1839,5	90,4	1334,3	115,5
90/10/CO-MA-MB	1394,9	100,0	1274,2	103,4
80/20/CO-MA-MB	1478,1	64,6	1308,7	152,1
70/30/CO-MA-MB	1634,8	147,9	1411,1	45,1
60/40/CO-MA-MB	1419,4	50,2	1257,9	111,1
50/50/CO-MA-MB	1411,9	30,0	1179,2	59,5
90/10/RO-MA-MB	1409,1	39,8	1489,7	68,0
80/20/RO-MA-MB	1368,2	64,7	1068,5	82,7
70/30/RO-MA-MB	1448,3	80,2	1274,4	76,3
60/40/RO-MA-MB	1495,0	121,0	1299,8	111,1
50/50/RO-MA-MB	1376,7	81,7	1191,1	90,9
90/10/SO-MA-MB	1295,9	126,5	1392,4	104,7
80/20/SO-MA-MB	1319,6	68,9	1369,8	137,8
70/30/SO-MA-MB	1489,8	122,8	1391,0	29,0
60/40/SO-MA-MB	1497,5	47,1	1491,7	89,1
50/50/SO-MA-MB	1447,4	77,3	1432,2	37,0
90/10/PLA-g-MA	1316,7	111,8	1566,3	84,2
80/20/PLA-g-MA	1346,6	86,4	1556,1	31,3
70/30/PLA-g-MA	1395,8	54,3	1398,9	121,7
60/40/PLA-g-MA	1457,0	41,7	1589,9	38,0
50/50/PLA-g-MA	1471,2	115,9	1460,0	69,9

20. melléklet Préselt próbatestek húzómodulusz értékeinek változása 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

<b>Húzómodulusz értékeinek változása</b>		
<b>PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus</b>	<b>eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, MPa</b>	<b>eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, MPa</b>
90/10/adalékmentes	-	-
80/20/adalékmentes	-	-
70/30/adalékmentes	-	-
60/40/adalékmentes	-	-
50/50/adalékmentes	-	-
90/10/CO-MA-MB	-126,6	-242,9
80/20/CO-MA-MB	-186,6	-158,0
70/30/CO-MA-MB	158,5	118,3
60/40/CO-MA-MB	-104,9	-97,2
50/50/CO-MA-MB	-427,6	-155,1
90/10/RO-MA-MB	-112,4	-27,4
80/20/RO-MA-MB	-296,5	-398,2
70/30/RO-MA-MB	-28,0	-18,4
60/40/RO-MA-MB	-29,3	-55,3
50/50/RO-MA-MB	-462,8	-143,2
90/10/SO-MA-MB	-225,6	-124,7
80/20/SO-MA-MB	-345,1	-96,9
70/30/SO-MA-MB	13,5	98,2
60/40/SO-MA-MB	-26,8	136,6
50/50/SO-MA-MB	-392,1	97,9
90/10/PLA-g-MA	-204,8	49,2
80/20/PLA-g-MA	-318,1	89,4
70/30/PLA-g-MA	-80,5	106,1
60/40/PLA-g-MA	-67,3	234,8
50/50/PLA-g-MA	-368,3	125,7

21. melléklet Préselt próbatestek hajlítómódulusz értékei szórásukkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	Hajlítómódulusz, MPa			
	25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10/adalékmentes	3565,5	289,2	3193,1	232,7
80/20/adalékmentes	3730,6	241,2	3678,4	175,3
70/30/adalékmentes	3969,9	46,8	4145,8	166,0
60/40/adalékmentes	3649,1	208,0	3601,5	238,4
50/50/adalékmentes	4100,4	207,8	4130,8	272,5
90/10/CO-MA-MB	3668,3	105,0	3511,7	260,1
80/20/CO-MA-MB	3430,4	58,8	2730,0	128,0
70/30/CO-MA-MB	3356,1	117,5	3366,7	403,8
60/40/CO-MA-MB	3269,0	20,1	2904,6	240,9
50/50/CO-MA-MB	3626,9	116,0	3349,8	236,0
90/10/RO-MA-MB	3783,7	106,3	3374,8	198,7
80/20/RO-MA-MB	3673,0	58,4	3069,6	195,7
70/30/RO-MA-MB	3327,4	47,5	3094,6	84,8
60/40/RO-MA-MB	3815,6	80,7	3209,9	46,2
50/50/RO-MA-MB	3857,9	102,8	2935,8	79,3
90/10/SO-MA-MB	3866,4	87,0	3682,1	196,6
80/20/SO-MA-MB	3995,3	58,2	3941,8	99,4
70/30/SO-MA-MB	3888,9	52,6	3963,0	81,0
60/40/SO-MA-MB	3801,0	70,2	3824,0	119,3
50/50/SO-MA-MB	4199,5	42,7	3754,7	54,4
90/10/PLA-g-MA	3916,5	45,4	4271,2	138,8
80/20/PLA-g-MA	3867,5	95,5	4505,8	149,9
70/30/PLA-g-MA	4122,3	113,8	4123,3	99,7
60/40/PLA-g-MA	3916,0	220,9	4143,2	198,0
50/50/PLA-g-MA	4122,6	80,1	4289,9	146,3

22. melléklet Préselt próbatestek hajlítómodulusz értékeinek változása 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

<b>Hajlítómodulusz értékeinek változása</b>		
<b>PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus</b>	<b>eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, MPa</b>	<b>eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, MPa</b>
90/10/adalékmentes	-	-
80/20/adalékmentes	-	-
70/30/adalékmentes	-	-
60/40/adalékmentes	-	-
50/50/adalékmentes	-	-
90/10/CO-MA-MB	102,8	318,6
80/20/CO-MA-MB	-300,2	-948,4
70/30/CO-MA-MB	-613,8	-779,1
60/40/CO-MA-MB	-380,1	-696,9
50/50/CO-MA-MB	-473,5	-781,0
90/10/RO-MA-MB	218,2	181,7
80/20/RO-MA-MB	-57,6	-608,8
70/30/RO-MA-MB	-642,5	-1051,2
60/40/RO-MA-MB	166,5	-391,6
50/50/RO-MA-MB	-242,5	-1195,0
90/10/SO-MA-MB	300,9	489,0
80/20/SO-MA-MB	264,7	263,4
70/30/SO-MA-MB	-81,0	-182,8
60/40/SO-MA-MB	151,9	222,5
50/50/SO-MA-MB	99,1	-376,1
90/10/PLA-g-MA	351,0	1078,1
80/20/PLA-g-MA	136,9	827,4
70/30/PLA-g-MA	152,4	-22,5
60/40/PLA-g-MA	266,9	541,7
50/50/PLA-g-MA	22,2	159,1

23. melléklet Préselt próbatetek szakadási nyúlás értékei szórásukkal 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	Szakadási nyúlás, %			
	25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
90/10/adalékmentes	6,7	0,4	7,1	1,2
80/20/adalékmentes	6,2	0,7	5,7	1,5
70/30/adalékmentes	5,6	1,5	4,6	0,2
60/40/adalékmentes	4,2	0,4	4,3	0,3
50/50/adalékmentes	3,7	0,3	3,5	0,4
90/10/CO-MA-MB	8,9	0,8	13,3	1,7
80/20/CO-MA-MB	9,9	2,9	11,0	2,3
70/30/CO-MA-MB	5,4	0,9	4,5	0,4
60/40/CO-MA-MB	4,3	0,2	11,6	1,7
50/50/CO-MA-MB	2,8	0,4	2,7	0,4
90/10/RO-MA-MB	10,1	1,1	10,5	3,3
80/20/RO-MA-MB	11,0	2,1	9,0	0,7
70/30/RO-MA-MB	11,8	3,2	11,3	3,0
60/40/RO-MA-MB	5,4	1,2	6,9	1,8
50/50/RO-MA-MB	3,7	0,7	9,6	1,8
90/10/SO-MA-MB	6,9	1,5	7,5	0,8
80/20/SO-MA-MB	6,3	1,1	7,1	0,9
70/30/SO-MA-MB	4,0	0,2	5,1	0,8
60/40/SO-MA-MB	3,3	0,4	4,2	0,9
50/50/SO-MA-MB	3,2	0,2	3,5	0,5
90/10/PLA-g-MA	6,0	0,2	5,4	0,7
80/20/PLA-g-MA	5,4	0,7	5,0	0,3
70/30/PLA-g-MA	4,0	0,7	4,4	0,2
60/40/PLA-g-MA	3,9	0,6	3,5	0,5
50/50/PLA-g-MA	3,2	0,3	2,8	0,3

24. melléklet Préselt próbatestek szakadási nyúlás értékeinek változása 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Szakadási nyúlás értékeinek változása		
PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, %	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, %
90/10/adalékmentes	-	-
80/20/adalékmentes	-	-
70/30/adalékmentes	-	-
60/40/adalékmentes	-	-
50/50/adalékmentes	-	-
90/10/CO-MA-MB	2,2	6,2
80/20/CO-MA-MB	3,7	5,3
70/30/CO-MA-MB	-0,2	-0,1
60/40/CO-MA-MB	0,1	7,3
50/50/CO-MA-MB	-0,9	-0,8
90/10/RO-MA-MB	3,4	3,4
80/20/RO-MA-MB	4,8	3,3
70/30/RO-MA-MB	6,2	6,7
60/40/RO-MA-MB	1,2	2,6
50/50/RO-MA-MB	0,0	6,1
90/10/SO-MA-MB	0,2	0,4
80/20/SO-MA-MB	0,1	1,4
70/30/SO-MA-MB	-1,6	0,5
60/40/SO-MA-MB	-0,9	-0,1
50/50/SO-MA-MB	-0,5	0,0
90/10/PLA-g-MA	-0,7	-1,7
80/20/PLA-g-MA	-0,8	-0,7
70/30/PLA-g-MA	-1,6	-0,2
60/40/PLA-g-MA	-0,3	-0,8
50/50/PLA-g-MA	-0,5	-0,7

25. melléklet Hosszirányú fólia próbatetek húzószilárdság értékei szórásukkal és a köztük lévő eltérések 25 °C és 25 °C hőmérsékleten

<i>Hosszirányú fólia próbatetek</i>					
PLA/keményítő tömegarány	Húzószilárdság, MPa				eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, MPa
	-25 °C		25 °C		
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	
<i>adalékmentes</i>					
90/10	33,2	3,0	36,9	3,0	-
80/20	30,8	0,4	34,3	0,7	-
70/30	20,6	1,1	23,8	2,4	-
60/40	8,0	1,1	7,7	1,8	-
50/50	23,7	3,2	26,6	0,7	-
<i>CO-140-x-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	29,2	0,7	31,0	2,3	-3,9
80/20	31,6	1,6	34,9	2,3	0,8
70/30	11,1	0,8	19,6	0,8	-9,5
60/40	14,0	0,4	18,3	2,1	6,0
50/50	11,8	1,9	16,3	2,9	-11,9
<i>CO-140-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	30,3	3,3	30,6	2,6	-2,9
80/20	26,0	1,5	27,9	2,7	-4,7
70/30	16,5	1,4	15,5	2,4	-4,1
60/40	7,5	0,7	8,2	0,1	-0,4
50/50	14,5	1,6	14,4	1,0	-9,1

26. melléklet Hosszirányú fólia próbatetek szakadási nyúlás értékei szórásukkal és a közöttük lévő eltérések -25 °C és 25 °C hőmérsékleten

<i>Hosszirányú fólia próbatetek</i>					
PLA/keményítő tömegarány	Szakadási nyúlás, %				eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, Mpa
	-25 °C		25 °C		
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	
<i>adalékmentes</i>					
90/10	0,3	0,1	0,4	0,3	-
80/20	2,9	0,6	4,4	0,8	-
70/30	5,8	0,6	4,8	0,3	-
60/40	2,9	0,2	1,7	0,4	-
50/50	2,9	0,1	2,6	0,1	-
<i>CO-140-x-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	0,7	0,2	0,9	0,1	0,4
80/20	2,4	0,2	2,7	0,3	-0,6
70/30	3,7	0,7	4,4	0,2	-2,1
60/40	0,7	0,3	1,5	0,2	-2,2
50/50	1,3	0,1	4,9	0,5	-1,6
<i>CO-140-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	0,6	0,2	0,9	0,2	0,3
80/20	4,0	0,8	2,7	0,3	1,1
70/30	4,4	0,5	3,9	0,7	-1,4
60/40	2,9	0,7	2,5	0,6	0,0
50/50	1,5	0,1	1,5	0,1	-1,4

27. melléklet Keresztirányú fólia próbatetek húzószilárdság értékei szórásukkal és a közöttük lévő eltérések -25 °C és 25 °C hőmérsékleten

<i>Keresztirányú próbatetek</i>					
PLA/keményítő tömegarány	Húzószilárdság, MPa				eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, Mpa
	-25 °C		25 °C		
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	
<i>adalékmentes</i>					
90/10	18,6	0,7	29,9	3,3	-
80/20	19,8	2,4	13,9	1,8	-
70/30	11,9	0,3	13,1	2,6	-
60/40	7,0	1,7	5,2	0,7	-
50/50	13,3	4,0	11,2	3,6	-
<i>CO-140-x-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	18,5	0,9	23,0	0,1	-0,1
80/20	22,2	2,5	27,5	1,2	2,4
70/30	10,4	1,9	12,4	1,6	-1,6
60/40	4,8	1,5	6,6	1,5	-2,2
50/50	9,2	2,6	13,6	2,0	-4,1
<i>CO-140-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	25,7	1,5	25,9	1,5	7,1
80/20	17,1	1,2	13,2	4,2	-2,7
70/30	10,9	1,4	13,0	2,2	-1,0
60/40	5,1	0,3	7,8	1,0	-1,9
50/50	10,5	3,4	14,1	2,3	-2,8

28. melléklet Keresztirányú fólia próbatetek szakadási nyúlás értékei szórásukkal és a köztük lévő eltérések -25 °C és 25 °C hőmérsékleten

<i>Keresztirányú próbatetek</i>					
PLA/keményítő tömegarány	Szakadási nyúlás, %				eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, Mpa
	-25 °C		25 °C		
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	
<i>adalékmentes</i>					
90/10	0,3	0,0	0,2	0,0	-
80/20	2,8	0,5	2,2	0,2	-
70/30	2,9	0,6	2,8	0,3	-
60/40	1,5	0,2	1,4	0,3	-
50/50	1,1	0,1	2,5	0,4	-
<i>CO-140-x-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0
80/20	3,3	0,6	1,8	0,2	0,6
70/30	1,9	0,7	1,8	0,2	-1,0
60/40	2,3	0,5	1,7	0,1	0,8
50/50	1,1	0,1	1,7	0,0	0,0
<i>CO-140-MB adalék tartalmú minták</i>					
90/10	0,3	0,1	0,3	0,1	0,0
80/20	2,6	0,6	1,7	0,2	-0,1
70/30	1,9	0,3	2,1	0,2	-1,1
60/40	1,4	0,2	2,7	0,4	-0,1
50/50	1,3	0,4	1,6	0,0	0,2

29. melléklet Fröccsöntött próbatetek húzószilárdság értékei szórásukkal -25 °C, 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Minta jele	Húzószilárdság, MPa					
	- 25°C		25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
PLA/10% kukoricakeményítő	19,6	4,0	28,7	3,2	10,7	3,7
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	54,4	1,0	49,2	1,8	42,5	3,3
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB	46,8	3,8	42,2	3,6	34,0	1,3
PLA/50% kukoricakeményítő	17,1	3,9	12,8	1,8	16,0	0,1
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	1,6	0,3	4,6	0,4	1,4	0,2
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB	1,7	0,5	2,7	0,7	1,2	0,3

30. melléklet Fröccsöntött próbatetek húzószilárdság változásai -25 °C, 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Húzószilárdság értékeinek változása			
PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, -25 °C, MPa	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, MPa	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, MPa
PLA/10% kukoricakeményítő	-	-	-
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	34,8	20,5	31,8
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB	27,2	13,5	23,3
PLA/50% kukoricakeményítő	-	-	-
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	-15,5	-8,2	-14,6
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB	-15,4	-10,1	-14,8

31. melléklet Fröccsöntött próbatetek szakadási nyúlás értékei szórásukkal -25 °C, 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Minta jele	Szakadási nyúlás, %					
	- 25°C		25 °C		80 °C	
	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás	mért értékek átlaga	szórás
PLA/10% kukoricakeményítő	1,8	0,2	2,5	0,0	1,6	0,7
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	6,3	0,4	5,9	1,0	4,4	1,1
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB	4,4	0,6	3,5	0,2	4,2	0,0
PLA/50% kukoricakeményítő	1,7	0,0	1,4	0,3	1,7	0,0
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	0,6	0,3	0,2	0,1	0,5	0,1
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB	0,4	0,0	0,5	0,2	0,4	0,1

32. melléklet Fröccsöntött próbatetek szakadási nyúlás változásai -25 °C, 25 °C és 80 °C hőmérsékleten

Szakadási nyúlás értékeinek változása			
PLA/kukoricakeményítő tömegarány/adalék típus	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, -25 °C, %	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 25 °C, %	eltérés az adalékmentes referencia mintához képest, 80 °C, %
PLA/10% kukoricakeményítő	-	-	-
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	4,5	3,4	2,8
PLA/10% kukoricakeményítő/CO-140-MB	2,6	1,0	2,6
PLA/50% kukoricakeményítő	-	-	-
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-x-MB	-1,1	-1,2	-1,2
PLA/50% kukoricakeményítő/CO-140-MB	-1,3	-0,9	-1,3

## IRODALOMJEGYZÉK

- 1 N. Döhler, C. Wellenreuther, A. Wolf, Market dynamics of biodegradable bio-based plastics: Projections and linkages to European policies, *EFB Bioeconomy Journal* 2 (2022) 100028. DOI: 10.1016/j.bioeco.2022.100028.
- 2 S. S. Ali, E.A. Abdelkarim, T. Elsamahy, R. Al-Tohamy, F. Li, M. Kornaros, A. Zuorro, D. Zhu, J. Sun, Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the art review, *Environmental Science and Ecotechnology* 15 (2023) 100254. DOI: 10.1016/j.ese.2023.100254.
- 3 A. Al-Mamun, J.Y. Chen, *Industrial Applications of Biopolymers and their Environmental Impact*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2020, pp. 1-94.
- 4 S. Singh, W. Chunglok, *Biopolymers Towards Green and Sustainable Development*, Bentham Books Imprint, 2022, pp. 1-28.
- 5 A. Rudin, P. Choi, *Biopolymers*, in *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Elsevier Inc., 2013, pp. 521-534. DOI: 10.1016/B978-0-12-382178-2.00013-4.
- 6 S.A. Ashter, *Safety, Recycling and Environmental Issues of Thermoforming and its Products: Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, William Andrew Imprint, 2014, pp. 211–228. DOI:10.1016/b978-1-4557-3172-5.00009-8
- 7 J-G. Rosenboom, R. Langer, G. Traverso, Bioplastics for a circular economy, *Nature Reviews Materials* 7 (2022) pp. 117–137. DOI: 10.1038/s41578-021-00407-8.
- 8 K. E. Borchani, C. Carrot, M. Jaziri, Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi-type bioplastic: Morphology, mechanical and thermal properties, *Composites: Part A* 78 (2015) pp. 371–379. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.08.023.
- 9 Európai Bizottság, Vitaanyag: Fenntartható Európa 2030-ra, Európai Bizottság COM (2019) 22., 2019. január 30., Rue de la Loi/Wetstraat, 200 1040 Bruxelles/Brussels. doi:10.2775/820328.
- 10 H. Ritchie, P. Rosado, *Fossil fuels* (2017), publikálva: OurWorldinData.org. Online forrás: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>.
- 11 14. European Bioplastics Conference: Bioplastics market development update 2019, online elérhetőség: [Report\\_Bioplastics-Market-Data\\_2019\\_short\\_version.pdf](#).
- 12 C. Venancio, I. Lopes, M. Oliveira, Bioplastics: known effects and potential consequences to marine and estuarine ecosystem services, *Chemosphere* 309 (2022) 136810. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136810.
- 13 M. Smol, Is the green deal a global strategy? Revision of the green deal definitions, strategies and importance in post-COVID recovery plans in various regions of the world, *Energy Policy* 169 (2022) 113152. DOI:10.1016/j.enpol.2022.113152.
- 14 R.M. Elavarasan, R. Pugazhendhi, G.M. Shafiullah, N.M. Kumar, M.T. Arif, T. Jamal, S.S. Chopra, J. Dyduch, Impacts of COVID-19 on Sustainable Development Goals and effective approaches to maneuver them in the post-pandemic environment, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022) 33957–33987. DOI:10.1007/s11356-021-17793-9.

- 15 EU Voluntary Review on progress in the implementation of the 2030 Agenda, Luxembourg, Publications Office of the European Union, 2023, European Union. DOI: 10.2792/343208.
- 16 S.A. Ashter, Introduction to Bioplastics Engineering, Plastics Design Library (PDL), William Andrew Imprint, 2016, pp. 81-92.
- 17 Plastic Recycling Market Report 2024-2033: Production analysis, Growth Strategy, Industry Insights And Major Players, 05-02-2024 06:52 AM CET, Advertising, Media Consulting, Marketing Research, online elérhetőség: <https://www.openpr.com/news/3481917/plastic-recycling-market-2024-2033-production-analysis>.
- 18 European Bioplastics, Bioplastics market development update 2024, European Bioplastics e.V., online elérhetőség: [EUBP\\_Market\\_Data\\_Report\\_2024.pdf](#).
- 19 Eurostat, Packaging waste by waste management operations, utolsó frissítés: 23/10/2024 23:00. online elérhetőség: [Statistics | Eurostat](#). DOI: 10.2908/env\_waspac.
- 20 P.K. Rai, C. Sonne, H. Song, K-H. Kim, The effects of COVID-19 transmission on environmental sustainability and human health: Paving the way to ensure its sustainable management, *Science of the Total Environment* 838 (2022) 156039. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156039.
- 21 M. Ranjbari, Z.S. Esfandabadi, M.C. Zanetti, S.D. Scagnelli, P-O. Siebers, M. Aghbashlo, W. Peng, F. Quatraro, M. Tabatabaei, Three pillars of sustainability in the wake of COVID-19: A systematic review and future research agenda for sustainable development, *Journal of Cleaner Production* 297 (2021) 126660. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126660.
- 22 E.B. Barbier, J.C. Burgess, Sustainability and development after COVID-19, *World Development* 135 (2020) 105082. DOI: 10.1016/j.worlddev.2020.105082.
- 23 J.P. Costa, A.L. Silva, D. Barcelò, T. Rocha-Santos, A. Duarte, Threats to sustainability in face of post-pandemic scenarios and the war in Ukraine, *Science of The Total Environment* Volume 892 (2023) 164509. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.164509.
- 24 The Sustainable Development Goals Report 2021, United Nations Publications, 300 East 42nd Street, New York, NY, 10017, United States of America.
- 25 Malaysian Sustainable Palm Oil: 9 UNSDG Goals Reinforced by MSPO, online elérhetőség: <https://www.spanopoulos-group.com/activities/environmental-protection>.
- 26 M. Mense, W. Kootwijk, Biopolymers from a regulatory perspective, A study on the relevant European and Dutch legislation impacting the production and use of biopolymers, *Ecomatters B.V.*, 2021. Online elérhetőség: <https://www.instm.it/public/02/48/Report%20Biopolymers.pdf>.
- 27 European Commission, Communication from the commission to the European Parliament, the council, the European economic and social Committee and the Committee of the regions, EU policy framework on biobased, biodegradable and compostable plastics, Statement of European Bioplastics, COM (2022) 682, Brussels,

- 30.11.2022. online elérhetőség: [https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-12/COM\\_2022\\_682\\_1\\_EN\\_ACT\\_part1\\_v4.pdf](https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-12/COM_2022_682_1_EN_ACT_part1_v4.pdf).
- 28 European Bioplastics, Relevant EU Policies, online elérhetőség: <https://www.european-bioplastics.org/policy/>
- 29 European Commission, Bioeconomy: the European way to use our natural resources, Action plan 2018, European Union. DOI:10.2777/79401.
- 30 Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council, online elérhetőség: <https://www.legislation.gov.uk/eudr/2019/904>
- 31 Eurostat, Statistics for the European Green Deal, online elérhetőség: <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/egd-statistics/>.
- 32 D.V. Almeida, V. Kolinjivadi, T. Ferrando, B. Roy, H. Herrer, M.V. Gonçalves, G.V. Hecken, The “Greening” of Empire: The European Green Deal as the EU first agenda, *Political Geography* 105 (2023) 102925. DOI: 10.1016/j.polgeo.2023.102925.
- 33 European Commission, Climate action and the Green Deal, online elérhetőség: [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/climate-action-and-green-deal\\_en](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/climate-action-and-green-deal_en).
- 34 European Commission, Delivering the European Green Deal, On the path to a climate-neutral Europe by 2050.
- 35 M. Salman, X. Long, G. Wang, D. Zha, Paris climate agreement and global environmental efficiency: New evidence from fuzzy regression discontinuity design, *Energy Policy* 168 (2022) 113128. DOI: 10.1016/j.enpol.2022.113128.
- 36 L. Thormann, U. Neuling, M. Kaltschmitt, Opportunities and challenges of the European Green Deal for the chemical industry: An approach measuring circularity, *Cleaner and Circular Bioeconomy* 5 (2023) 100044. DOI: 10.1016/j.clcb.2023.100044.
- 37 M.A. Garito, A. Caforio, A. Falegnami, A. Tomassi, E. Romano, Shape the EU future citizen. Environmental education on the European Green Deal, *Energy Reports* 9 (2023) 340–354. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.06.001.
- 38 H. Pamukçu, P.S. Yapıcıoğlu, M. İ. Yesilnacar, Investigating the mitigation of greenhouse gas emissions from municipal solid waste management using ant colony algorithm, Monte Carlo simulation and LCA approach in terms of EU Green Deal, *Waste Management Bulletin* 1 (2023) 6–14. DOI: 10.1016/j.wmb.2023.05.001.
- 39 C. Boix-Fayos, J. Vente, Challenges and potential pathways towards sustainable agriculture within the European Green Deal, *Agricultural Systems* 207 (2023) 103634. DOI: 10.1016/j.agsy.2023.103634.
- 40 Circular Economy Action Plan (CEAP) 2020 summary for business Implications and next steps, World Business Council for Sustainable Development, online elérhetőség: [https://docs.wbcsd.org/2020/11/WBCSD\\_Circular\\_Economy\\_Action\\_Plan\\_2020%E2%80%93Summary\\_for\\_business.pdf](https://docs.wbcsd.org/2020/11/WBCSD_Circular_Economy_Action_Plan_2020%E2%80%93Summary_for_business.pdf)
- 41 Safe Food Advocacy Europe, Revision of the Packaging and Packaging Waste Directive (2022), online elérhetőség: <https://www.safefoodadvocacy.eu/7043-2/>.

- 42 European Commission, Biobased, biodegradable and compostable plastics, online elérhetőség:  
[https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en)
- 43 A. Folino, D. Pangallo, P.S. Calabrò, Assessing bioplastics biodegradability by standard and research methods: Current trends and open issues, 11(2) (2023) 109424. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109424
- 44 EN13432 szabvány
- 45 M. Misra, S. Vivekanandhan, A.K. Mohanty, J. Denault, Nanotechnologies for Agricultural Bioproducts. Comprehensive Biotechnology, in: M. Moo-Young (Ed.), Comprehensive Biotechnology, Ed(2), Pergamon Press, pp. 111-119. DOI: 111–119. DOI:10.1016/b978-0-08-088504-9.00260-9.
- 46 J.P. Lopez, F. Vilaseca, L. Barberí, R.J. Bayer, M.A. Pělach, P. Mutjé, Processing and properties of biodegradable composites based on Mater-Bi® and hemp core fibres, Resources, Conservation and Recycling 59 (2012) 38– 42. DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.06.006.
- 47 T.C. Basso, G. Perotto, C. Musacchio, A. Merlone, A. Athanassiou, D. Tordella, Evaluation of Mater Bi and Polylactic Acid as materials for biodegradable innovative mini-radiosondes to track small scale fluctuations within clouds, Materials Chemistry and Physics 253 (2020) 123411. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.123411.
- 48 S. Thomas, S. Gopi, A. Amalraj, Biopolymers and Their Industrial Applications From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products, Elsevier Imprint, 2020, pp. 1-19. DOI: 10.1016/C2018-0-05189-0.
- 49 European Bioplastics, Danone and Nestlé Waters commit to 100 percent bio-based PET, 30 march 2017, online elérhetőség: <https://www.european-bioplastics.org/danone-and-nestle-waters-commit-to-100-percent-bio-based-pet/>.
- 50 Bioplastics Magazine, Nestlé launches fund to boost packaging innovation. 16. Jan. 2020, online elérhetőség: <https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20200116-Nestle-launches-fund-to-boost-packaging-innovation.php>
- 51 Nestlé, Nestlé launches bio-based lids and scoops made from renewable resource, 15 March 2021, online elérhetőség: <https://www.nestle.com/media/news/launch-bio-based-lids-scoops-renewable-resource>.
- 52 Bioplastics Magazine, DENSO using highly functional plant-derived plastics for Toyota part, 27 March 2017, online elérhetőség: <https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20170327-DENSO-uses-highly-functional-biobased-materials-to-product-Toyota-part.php>.
- 53 European Bioplastics, Bioplastics market development update 2024, online elérhetőség: [https://docs.european-bioplastics.org/publications/market\\_data/2024/EUBP\\_Market\\_Data\\_Report\\_2024.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2024/EUBP_Market_Data_Report_2024.pdf).
- 54 M. Yusuf, S.A. Khan, Biomaterials in Food Packaging, Taylor & Francis Group, Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, (2022) pp. 1-48.

- 55 A. Krishnamurthy, P. Amritkumar, Synthesis and characterization of eco-friendly bioplastic from low-cost plant resources, *SN Applied Sciences* 1 (2019) 1432. DOI: 10.1007/s42452-019-1460-x.
- 56 N. Gürler, S. Pasa, M.H. Alma, H. Temel, The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties, *European Polymer Journal* 127 (2020) 109588.
- 57 K. Babaremu, O.P. Oladijo, E. Akinlabi, Biopolymers, A suitable replacement for plastics in product packaging, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 6 (2023) 333-340. DOI: 10.1016/j.aiepr.2023.01.001
- 58 A.H.D. Abdullah, A.K. Fikriyyah, O.D. Putri, P.P.P. Asri, Fabrication and Characterization of Poly Lactic Acid (PLA)-Starch Based Bioplastic Composites, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 553 (2019) 012052. DOI: 10.1088/1757-899X/553/1/012052.
- 59 A.T. Nguyen, L. Parker, L. Brennan, S. Lockrey, A consumer definition of eco-friendly packaging, *Journal of Cleaner Production* 252 (2020) 119792. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119792.
- 60 S. Roy, J.-W. Rhim, Advances and Challenges in Biopolymer-Based Films, *Polymers* 14(18) (2022) 3920. DOI: 10.3390/polym14183920.
- 61 P. T. Benavides, U. Lee, O. Zaré-Mehrjerdi, Life cycle greenhouse gas emissions and energy use of polylactic acid, bio-derived polyethylene, and fossil-derived polyethylene, *Journal of Cleaner Production* 277 (2020) 124010. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124010.
- 62 B. Aaliya, K.V. Sunooj, M. Lackner, Biopolymer composites: a review, *International Journal of Biobased Plastics*, 3(1) (2021) 40–84. DOI: 10.1080/24759651.2021.1881214.
- 63 K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8493-8501. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
- 64 C. Wellenreuther, A. Wolf, N. Zander, Cost structure of bio-based plastics, A Monte-Carlo-analysis for PLA," *HWWI Research Papers* 197, Hamburg Institute of International Economics (HWWI).
- 65 S. Sanaei, P.R. Stuart, Systematic assessment of triticale-based biorefinery strategies: techno-economic analysis to identify investment opportunities, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 12 (2018) (Suppl. 1):S46–S59. DOI: 10.1002/bbb.1499.
- 66 S. Chiarakorn, C.K. Permpoonwiwat, P. Nanthachatchavankul, Cost benefit analysis of bioplastic production in Thailand, *Economics and Public Policy* 3 (2011) (6):56-85.
- 67 A.D. La Rosa: Life cycle assessment of biopolymers, in: F. Pacheco-Torgal, V. Ivanov, N. Karak, H. Jonkers (Ed.), *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*. Woodhead Publishing, 2016, pp. 57-78. DOI: 10.1016/B978-0-08-100214-8.00004-X.

- 68 S. Spierling, V. Venkatachalam, M. Mudersbach, N. Becker, C. Herrmann, H.-J. Endres, *Resources* 9(7) (2020) 90. DOI: 10.3390/resources9070090.
- 69 A. Bala, S. Arfelis, H. Oliver-Ortega, J.A. Méndez, Life cycle assessment of PE and PP multi film compared with PLA and PLA reinforced with nanoclays film, *Journal of Cleaner Production*, 380(1) (2022) 134891. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134891.
- 70 Interreg MED Green Growth Community, Reinwaste Project, online elérhetőség: <https://reinwaste.interreg-med.eu/>.
- 71 T.A. Hottle, M.M. Bilec, A.E. Landis, Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment, *Resources, Conservation and Recycling*, 122 (2017) 295-306. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.03.002.
- 72 S.S.Ali, E.A. Abdelkarim, T. Elsamahy, R. Al-Tohamy, F. Li, M. Kornaros, A. Zuorro, D. Zhu, J. Sun, Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review, *Environmental Science and Ecotechnology*, 15 (2023) 100254. DOI: 10.1016/j.esse.2023.100254.
- 73 P.T. Benavides, U. Lee, O. Zaré-Mehrjerdi, Life cycle greenhouse gas emissions and energy use of polylactic acid, bioderived polyethylene, and fossil-derived polyethylene, *Journal of Cleaner Production*, 277 (2020) 124010. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124010.
- 74 G. Atiwesh, A. Mikhael, C.C. Parrish, J. Banoub, T.-A.T. Le, Environmental impact of bioplastic use: A review, *Heliyon* 7 (2021) e07918. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07918.
- 75 J.P. Jose, S.K. Malhotra, S. Thomas, K. Joseph, K. Goda, M.S. Sreekala, Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities, in: S. Thomas, J. Kuruvilla, S. K. Malhotra, K. Goda, M. S. Sreekala (Ed.), *Polymer Composites*, 21 March 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 1-16. DOI: 10.1002/9783527645213.ch1.
- 76 R. Petre, N. Petrea, G. Epure, T. Zecheru, Polymer composite materials and applications for chemical protection equipments, *International Conference Knowledge-based organization*, 21(3) (2015). DOI: 10.1515/kbo-2015-0148.
- 77 G. Mittala, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stankovića, D. Huib, Reinforcements in multi-scale polymer composites: Processing, properties, and applications, *Composites Part B* 138 (2018) 122-139. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.11.028.
- 78 K.M. Bhat, J. Rajagopalan, R. Mallikarjunaiah, N.N. Rao, A. Sharma, Eco-Friendly and Biodegradable Green Composites, in Brajesh Kumar, *Biocomposites*, 30 March 2022, 10.5772/intechopen.92504. DOI: 10.5772/intechopen.986872.
- 79 S. Maiti, Md R. Islam, M. A. Uddin, S. Afroj, S.J. Eichhorn, N. Karim, Sustainable Fiber-Reinforced Composites: A Review, *Advanced Sustainable Systems* 6 (2022) 2200258. DOI: 10.1002/adsu.202200258.
- 80 B. Aaliya, K.V. Sunooj, M. Lackner, Biopolymer composites: a review, *International Journal of Biobased Plastics*, 3(1) (2021) 40–84. DOI: 10.1080/24759651.2021.1881214.
- 81 D.K.K. Cavalcanti, M.D. Banea, J.S.S. Neto, R.A.A. Lima, L.F.M. da Silva, R.J.C. Carbas, Mechanical characterization of intralaminar natural fibre-reinforced hybrid

- composites, *Composites Part B* 175 (2019) 107149. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107149.
- 82 P. Naik, S. Pradhan, P. Sahoo, S.K. Acharya, Effect of filler loading on mechanical properties of natural carbon black reinforced polymer composites, *Materials Today: Proceedings* 26 (2020) 1892–1896, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.414.
- 83 P. Peças, H. Carvalho, H. Salman, M. Leite, Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review, *Journal of Composites Science*, 2 (2018) 66. DOI: 10.3390/jcs2040066.
- 84 A. K. Lau, A. P-Y. Hung, *Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites*, Woodhead Publishing, 2017.
- 85 H. Singh, T. Singh, Effect of fillers of various sizes on mechanical characterization of natural fiber polymer hybrid composites: A review, *Materials Today: Proceedings* 18 (2019) 5345–5350. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.560.
- 86 V. SN. CH. Dattu, M. Lokesh, A. Kumar, M. Rajkumar, M.S. Aezhisai Vallavi, A.S.F. Britto, Mechanical characterization of polymer composite reinforced with Bio-fillers, *Materials Today: Proceedings* 69 (2022) 695–699. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.07.126.
- 87 H.M. Akil, M.F. Omar, A.A.M. Mazuki, S. Safiee, Z.A.M. Ishak, A. Abu Bakar, Kenaf fiber reinforced composites: A review, *Materials and Design* 32 (2011) 4107–4121. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.04.008.
- 88 M.S. Huda, L.T. Drzal, D. Ray, A.K. Mohanty, M. Mishra, Natural-fiber composites in the automotive sector, in: K.L. Pickering, *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, Woodhead Publishing, 2008, pp. 221–268. DOI:10.1533/9781845694593.2.221.
- 89 J.J. Andrew, H.N. Dhakal, Sustainable biobased composites for advanced applications: recent trends and future opportunities – A critical review, *Composites Part C* 7 (2022) 100220. DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100220.
- 90 J. Smits, Fiber-Reinforced Polymer Bridge Design in the Netherlands: Architectural Challenges toward Innovative, Sustainable, and Durable Bridges, *Engineering* 2 (2016) 518–527. DOI: 10.1016/J.ENG.2016.04.004 .
- 91 H.M. Akil, M.F. Omar, A.A.M. Mazuki, S. Safiee, Z.A.M. Ishak, A.A. Bakar, Kenaf fiber reinforced composites: A review, *Materials and Design* 32 (2011) 4107–4121. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.04.008.
- 92 S. Ochi, Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites, *Mechanics of Materials* 40 (2008) 446–452. DOI: 10.1016/j.mechmat.2007.10.006.
- 93 S. H. Kamarudin, L. C. Abdullah, M. M. Aung, C.T. Ratnam, A study of mechanical and morphological properties of PLA based biocomposites prepared with EJO vegetable oil based plasticiser and kenaf fibres, *Materials Science and Engineering* 368 (2018) 012011. DOI: 10.1088/1757-899X/368/1/012011.
- 94 S.O. Han, M. Karevan, I. N. Sim, Md. A. Bhuiyan, Y. H. Jang, J. Ghaffar, K. Kalaitzidou, Understanding the Reinforcing Mechanisms in Kenaf Fiber/PLA and Kenaf Fiber/PP Composites: A Comparative Study, *International Journal of Polymer Science* (2012) 1–8, DOI:10.1155/2012/679252.

- 95 V. Mazzanti, R. Pariente, A. Bonanno, O. Ruiz de Ballesteros, F. Mollica, G. Filippone, Reinforcing mechanisms of natural fibers in green composites: Role of fibers morphology in a PLA/hemp model system, *Composites Science and Technology* 180 (2019) 51–59. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.05.015.
- 96 M.A. Sawpan, K.L. Pickering, A. Fernyhough, Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites, *Composites: Part A* 42 (2011) 310–319. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.12.004.
- 97 Z. Zhao, Z. Zhang, H. Wang, C. Li, L. Le, M. Liu, Functional wood-plastic composites: A review of research progress on flame retardancy, weather resistance and antimicrobial properties, *Industrial Crops and Products*, 223 (2025) 120196. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.120196.
- 98 H.T. Sahin, Y.S. Türker, Mineral-Bonded Wood Composites: An alternative Building Materials, in: M. Gong, *Engineered Wood Products for Construction*, Intechopen, 2022, 358. DOI: 10.5772/intechopen.98988.
- 99 EcoBrix UK, <https://durisol.uk/why-durisol/material/>.
- 100 S. Frybort, R. Mauritz, A. Teischinger, U. Müllera, Cement bonded composites - A mechanical review, *BioResources* 3(2) (2008) 602-626, DOI: 10.15376/biores.3.2.602-626.
- 101 A. Seves, M. Romanó, T. Maifreni, S. Sora, O. Ciferri, The microbial degradation of silk: a laboratory investigation, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 42(4), pp. 203-211, 1998. DOI: 10.1016/S0964-8305(98)00050-X.
- 102 M. Nomura, Y. Iwasa, H. Araya, Moisture absorbing and desorbing polyurethane foam and its production, Japan Patent 0-292240A, 1995.
- 103 H. Hatakeyama, Biodegradable sericin-containing polyurethane and its production, Japan Patent 08-012738A, 1996.
- 104 S. J. Park, K. Y. Lee, W.S. Ha, S. Y. Park, Structural changes and their effect on mechanical properties of silk fibroin/chitosan blends, *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999) 2571-2575. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2571::AID-APP2>3.0.CO;2-A.
- 105 H. Kweon, H. C. Ha, I.C. Um, Y. H. Park, Physical properties of silk fibroin/chitosan blend films, *Journal of Applied Polymer Science*, (2001) 80:928-34, DOI: 10.1002/app.1172.
- 106 S. Katori, T. Kimura, Injection moulding of silk fiber reinforced biodegradable composites, in: *High Performance Structures and Composites*, CA Brebbia and WP de Wilde (Editors), WIT Press, Ashurst Lodge, Southampton, SO40 7AA, UK, 2002, pp. 97-105.
- 107 S. M. Lee, D. Cho, W. H. Park, S. G. Lee, S. O. Han, L. T. Drzal, Novel silk/poly(butylenes succinate) biocomposites: the effect of short fiber content on their mechanical and thermal properties, *Composites Science and Technology* 65(3-4) (2005) 647-657. DOI: 10.1016/j.compscitech.2004.09.023.
- 108 H-Y. Cheung, K-T. Lau, X-M. Tao, D. Hui, A potential material for tissue engineering: silkworm silk/PLA Biocomposite, *Composites Part B: Engineering* 39 (6) (2008) 1026-1033. DOI: 10.1016/j.compositesb.2007.11.009.

- 109 S. Cheng, K. T. Lau, T. Liu, Y. Q. Zhao, P.M. Lam, M.P. Ho, Preparation and mechanical properties of poly(lactice acid) composites containing chicken feather fibers, *Composites: Part B*, 40 (2009) 650-654, DOI: 10.1016/j.compositesb.2009.04.011.
- 110 J-Z. Liang, J-Q. Ruan, B. Li, Effects of the surface treatment of wollastonite on the tensile and flow properties for reinforced polypropylene composites, *Journal of Polymer Engineering* 34(7) (2014) 649-655. DOI: 10.1515/polyeng-2013-0307.
- 111 S. Saravana, R. Kandaswamy, Investigation on the Mechanical and Thermal Properties of PLA/Calcium Silicate Biocomposites for Injection Molding Applications, *Silicon* 11 (2019) 1143–1150. DOI: 10.1007/s12633-018-9926-9.
- 112 J. F. Wong, J. X. Chan, A. Hassan, Z. Mohammad and N. Othman, Thermal and flammability properties of wollastonite-filled thermoplastic composites: a review, *Journal of Materials Science* (2020) 56(2):1-40. DOI: 10.1007/s10853-020-05255-5.
- 113 L. Xu, R. Sun, L-F. Zhang, D-J. Yang, Y-F. Tan, C-D. Xiong, Studies on Poly(D,L-lactic acid)/Wollastonite Composites as a Biomaterial, *Iranian Polymer Journal* 17 (6) (2008) 407-418.
- 114 K. Encalada, M. B. Aldás, E. Proano, V. Valle, An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability, *Ciencia e Ingeniería*, 39(3) (2018) 245-258.
- 115 A. Gamage, A. Liyanapathirana, A. Manamperi, C. Gunathilake, S. Mani, O. Merah, T. Madhujith, Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture, *Sustainability* 14 (2022) 6085. DOI: 10.3390/su14106085.
- 116 S.M. Amaraweera, C. Gunathilake, O.H.P. Gunawardene, N.M.L. Fernando, D.B. Wanninayaka, R.S. Dassanayake, S.M. Rajapaksha, A. Manamperi, C.A.N. Fernando, A.K. Kulatunga, A. Manipura, Development of Starch-Based Materials Using Current Modification Techniques and Their Applications: A Review, *Molecules* 26 (2021) 6880. DOI: 10.3390/molecules26226880.
- 117 S. Temesgen, M. Rennert, T. Tesfaye, M. Nase, Review on Spinning of Biopolymer Fibers from Starch, *Polymers* 13 (2021) 1121. DOI: 10.3390/polym13071121.
- 118 I. Sebe, B. Szabó, R. Zelkó, Természetes alapú gyógyszerészeti polimerek, kémiai módosításuk lehetőségei és a módosított segédanyagok alkalmazhatósága, *Acta Pharmaceutica Hungarica* 82 (2012) 138-154.
- 119 R. Rendón-Villalobos, A. Ortiz-Sánchez, E. Tovar-Sánchez, E. Flores-Huicochea, The Role of Biopolymers in Obtaining Environmentally Friendly Materials, in M. Poletto, *Composites from Renewable and Sustainable Materials*, Intechopen, (Chapter 8), 2016. DOI: 10.5772/65265.
- 120 T. Zhou, Q. Wang, Z. Hu, J. Huang, X. Zheng, Y. Tang, D. Xiang, L. Peng, Y. Sun, L. Zou, C. Xia, Y. Wan, The composition, internal interactions, auxiliary preparation methods, and applications of type five resistant starch: A review, *Food Hydrocolloids*, 160(2) (2025) 110835. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2024.110835.
- 121 P.A. Magallanes-Cruz, P.C. Flores-Silvia, L.A. Bello-Perez, Starch Structure Influences Its Digestibility: A review, *Journal of Food Science* 82 (2017) 9. DOI: 10.1111/1750-3841.13809.

- 122 J. Singh, N. Singh, S.K. Saxena, Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch, *Journal of Food Engineering* 52(1) (2022) 9-16. DOI: 10.1016/S0260-8774(01)00078-4.
- 123 E. Bertoft, Understanding Starch Structure: Recent progress, *Agronomy* 7(3) (2017) 56. DOI: 10.3390/agronomy7030056.
- 124 R.F. Tester, J. Karkalas, X. Qi, Starch – composition, fine structure and architecture, *Journal of Cereal Science* 39(2) (2004) 151-165. DOI: 10.1016/j.jcs.2003.12.001.
- 125 R. Hoover, Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review, *Carbohydrate Polymers* 45(3) (2001) 253-267. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00260-5.
- 126 W. Baszczak, J. Fornal, Lipids of wheat, corn and potato starch, *Journal of Food Lipids* 10(4) (2007) 301-312. DOI: 10.1111/j.1745-4522.2003.tb00023.x.
- 127 W.R. Morrison, Lipids in cereal starches: A review, *Journal of Cereal Science* 8(1) (1988) 1-15. DOI: 10.1016/S0733-5210(88)80044-4.
- 128 M. Yamashita, Starch Complexing Formation of Lysophospholipids, *Oleoscience* 2(3) (2002) 137-142,128. DOI: 10.5650/oleoscience.2.137.
- 129 A. Willfahrt, E. Steiner, J. Hötzel, X. Crispin, Printable acid-modified corn starch as non-toxic, disposable hydrogel-polymer electrolyte in supercapacitors, *Applied Physics A* (2019) 125:474. DOI: 10.1007/s00339-019-2767-6.
- 130 S. Acosta, C. Moreira, J.A. Pinos, Study of the biodegradability behavior in films of starch with added rice-dust vs. films of Polylactic acid with corn starch in a controlled composting system, 20th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Education, Research and Leadership in Post-pandemic Engineering: Resilient, Inclusive and Sustainable Actions”, Hybrid Event, Boca Raton, Florida- USA, July 18 - 22, 2022.
- 131 M. Evstatiev, N. Nicolov, S. Fakirov: Morphology of microfibrillar reinforced composites PET/PA6 blend *Polymer* 37(20) (1996) 4455-4463.
- 132 B. Imre, B. Pukánszky: Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends *European Polymer Journal* 49 (2013) 1215-1233. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019.
- 133 M. Esmaili, G. Pircheraghi, R. Bagheri, V. Altstädt. Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymers of Advanced Technologies* (2018) 1-13. DOI:10.1002/pat.4517.
- 134 J. J. Koh, X. Zhang, C. He, Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. *International Journal of Biological Macromolecules* 109 (2018) 99-113. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048.
- 135 T. Ohkita, S-H. Lee, Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 3009-3017. DOI: 10.1002/app.23425.
- 136 J. Muller, C. González-Martínez, A. Chiralt, Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. *Materials* 10 (2017) 952. DOI:10.3390/ma10080952.

- 137 C. Wellenreuther, A. Wolf, N. Zander, Cost structure of bio-based plastics: A Monte-Carlo-Analysis for PLA. HWWI Research Paper 197, 2021.
- 138 N.G. Khouri, J.O. Bahú, C. Blanco-Lamero, P. Severino, Polylactic Acid (PLA): Properties, Synthesis, and Biomedical Applications – A review of the Literature, *Journal of Molecular Structure* (2024) 1309(3):138243. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.138243.
- 139 S.S. Ali, E.A. Abdelkarim, T. Elsamahy, R. Al-Tohamy, F. Li, M. Kornaros, A. Zuorro, D. Zhu, J. Sun, Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review, *Environmental Science and Ecotechnology* 15 (2023) 100254. DOI: 10.1016/j.ese.2023.100254.
- 140 J.E. Yang, S.Y. Choi, J.H. Shin, S.J. Park, S.Y. Lee, Microbial production of lactate-containing polyesters, *Microbial Biotechnology*, John Wiley & Sons and Society for Applied Microbiology 6 (2013) 621-636. DOI: 10.1111/1751-7915.12066.
- 141 M. Bohórquez-Ayala, D. Rojano-Quiroz, R. González-Cuello, L. García-Zapateiro, R. Ortega-Toro, Application of modified vegetable oil for improvement of biodegradable materials based on thermoplastic starch and polylactic acid. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 20 (2021) 423-433. DOI: 10.24275/rmiq/Poly2164.
- 142 A. Lerma-Canto, J. Gomez-Caturla, M. Herrero-Herrero, D. Garcia-Garcia, V. Fombuena, Development of Polylactic Acid Thermoplastic Starch Formulations Using Maleinized Hemp Oil as Biobased Plasticizer. *Polymers* 13 (2021) 1392. DOI: 10.3390/polym13091392.
- 143 A. Ruellan, A. Guinault, C. Sollogoub, G. Chollet, A. Ait-Mada, V. Ducruet, S. Domenek, Industrial vegetable oil by-products increase the ductility of polylactide. *Express Polymers Letters* 9, (2015) 1087-1103. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.98.
- 144 S. Li, J. Xia, Y. Xu, X. Yang, W. Mao, K. Huang, Preparation and characterization of Acorn starch/Poly(lactic acid) composites modified with functionalized vegetable oil derivatives, *Carbohydrate Polymers* 142 (2016) 250-258. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.01.031.
- 145 O. Wilfred, H. Tai, R. Marriott, Q. Liu, V. Tverezovskiy, Biodegradation of Polylactic Acid and Starch Composites in Compost and Soil, *International Journal of Nano Research* 1(2) (2018) 1-11.
- 146 A. Carbonell-Verdu, J. M. Ferri, F. Dominici, T. Boronat, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, L. Torre, Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives, *Express Polymer Letters* 12(9) (2018) 808-823. DOI:10.3144/expresspolymlett.2018.69.
- 147 J.-F. Zhang, X. Sun, Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules* 5 (2004) 1446-1451. DOI: 10.1021/bm0400022.
- 148 H. Hu, A. Xu, D. Zhang, W. Zhou, S. Peng, X. Zhao, High-Toughness Poly(lactic Acid)/Starch Blends Prepared through Reactive Blending Plasticization and Compatibilization. *Molecules* 25 (2020) 5951. DOI: 10.3390/molecules25245951.
- 149 M. Evstatiev, N. Nicolov, S. Fakirov, Morphology of microfibrillar reinforced composites PET/PA6 blend, *Polymer*, 37 (20) (1996) 4455-4463.

- 150 A.Z. Liang, Z. Li, S. Zhou, Y. Sun, J. Yuan, C. Zhang, Machine-learning exploration of polymer compatibility, *Cell Reports Physical Science* 3 (2022) 100931.
- 151 A. E. Al-Rawajfeha, H.A. Al-Salahb, I. Al-Rhaelc, Miscibility, Crystallinity and Morphology of Polymer Blends of Polyamide-6/ Poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate), *Jordan Journal of Chemistry* 1.(2) (2006) 155-170.
- 152 G. Groeninckx, C. Harrats, M. Vanneste, V. Everaert, Crystallization, Micro- and Nano-structure, and Melting Behavior of Polymer Blends, L.A. Utracki, C.A. Wilkie (eds.), *Polymer Blends Handbook*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. DOI: 10.1007/978-94-007-6064-6\_5.
- 153 N. Panapitiya, S. Wijenayake, D. Nguyen, C. Karunaweera, Y. Huang, K. Balkus Jr., I. Musselman, J. Ferraris, Compatibilized Immiscible Polymer Blends for Gas Separations, *Materials* 9 (2016) 643. DOI:10.3390/ma9080643.
- 154 V. Arrighi, J.M.G. Cowie, S. Fuhrmann, A. Youssef, Miscibility Criterion in Polymer Blends and its Determination, *Encyclopedia of Polymer Blends*, Vol.1: Fundamentals, Edited by Avraam I. Isayev, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010, pp. 153-189.
- 155 K.F. Chasib, B.M. Kadhim, Prediction of The Behavior for Polymer Blends Using Thermodynamic Model, *Recent Advances in Petrochemical Science* 6(5) (2019) 555699. DOI: RAPSCI.MS.ID.555699.
- 156 M.K. Akkapeddi, Commercial Polymer Blends, in: Utracki LA, editor. *Polymer Blends Handbook*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2003, p. 1023–115. DOI: 10.1007/0-306-48244-4\_15.
- 157 <https://www.polyemat.com/product/biobased-pbat-compound/>
- 158 L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 2002, pp. 12-174.
- 159 R.G. Arribada, F. Behar-Cohen, A.L.B. de Barros, A. Silva-Cunha, The Use of Polymer Blends in the Treatment of Ocular Diseases, *Pharmaceutics* 14 (2022) 1431. DOI: 10.3390/pharmaceutics14071431.
- 160 B. Imre, B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, *European Polymer Journal* 49 (2013) 1215-1233. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019.
- 161 L.A. Utracki, C.A. Wilkie, *Polymer Blends Handbook*, Second Edition, Springer Science+Business Media Dordrecht 2014, pp. 19.39. DOI: 10.1007/978-94-007-6064-6.
- 162 S.J. Higgins, J.E.G. Lisbon, R.P. White, A simple approach to polymer mixture miscibility, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 368 (2010) 1009–1025. DOI:10.1098/rsta.2009.0215.
- 163 M. Kollár, G. Zsoldos, I. Kállai, Heterogén polimerrendszerek elméleti jellemzése és összeférhetőségének vizsgálata termoanalitikai módszerekkel, *Műanyagipari Szemle*, január 2013.
- 164 F. Sabzi, A. Boushehri, Compatibility of Polymer Blends. I. Copolymers with Organic Solvents, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 492–498, Wiley Periodicals, Inc.. DOI: 10.1002/app.23092.

- 165 E. Manias, L.A. Utracki, *Thermodynamics of Polymer Blends*, Springer Netherlands, 2014, pp. 172-193.
- 166 Dr. Bánhegyi György: Kompatibilizálószerrek és töltőanyagok szerepe a nanokompozitokban, online elérhetőség: <https://quattroplast.hu/wp-content/uploads/2023/05/0203-8.pdf>.
- 167 Y. Ding, W. Feng, D. Huang, B. Lu, P. Wang, G. Wang, J. Ji, Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers. *European Polymer Journal* 118 (2019) 45-52. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2019.05.036.
- 168 L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, J. M. Lagaron, R. Balart, S. Torres-Giner, In Situ Compatibilization of Biopolymer Ternary Blends by Reactive Extrusion with Low-Functionality Epoxy-Based Styrene–Acrylic Oligomer, *Journal of Polymers and the Environment* 27 (2019) 84–96. DOI: 10.1007/s10924-018-1324-2.
- 169 A.R. Ajitha, T. Sabu. Introduction, polymer blends, thermodynamics, miscibility, phase separation, and compatibilization. in A.R. Ajitha, T.Sabu, *Compatibilization of Polymer Blends, Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization and Properties*, 1st ed., Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 2020, 1-29. DOI: 10.1016/B978-0-12-816006-0.00001-3.
- 170 S. Seier, S. Stanic, T. Koch, V-M. Archodoulaki, Effect of Different Compatibilization Systems on the Rheological, Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends. *Polymers* 12 (2020) 2335. DOI:10.3390/polym12102335.
- 171 X. Sui, X-M. Xie, Creating super-tough and strong PA6/ABS blends using multi-phase compatibilizers, *Chinese Chemical Letters*, 30(1) (2019) 149-152. DOI: 10.1016/j.ccllet.2018.04.035.
- 172 V. Subramanian, D. Varade, Thermoelectric Properties of Biopolymer Composites, in: K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, J-J. Cabibihan, M.A. Almaadeed, *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier Inc., 2017, pp. 155-183. DOI: 10.1016/B978-0-12-809261-3.00005-X.
- 173 J. K. Fink, *Compatibilization, in Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*, Elsevier Inc., 2018, pp. 497-546. DOI: 10.1016/B978-0-12-814509-8.00016-6.
- 174 Z. Xiong, C. Li, S. Ma, J. Feng, Y. Yang, R. Zhang, J. Zhu, The properties of poly(lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride, *Carbohydrate Polymers* 95 (2013) 77– 84. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.054.
- 175 Z. Xiong, Y. Yang, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, Z. Tang, J. Zhu, Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate, Polymers* 92 (2013) 810-816. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.09.007.
- 176 J. Muller, C. González-Martínez, A. Chiralt, Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. *Materials*, 10 (2017) 952. DOI: 10.3390/ma10080952.
- 177 J. Coudane, H.V.D. Berghe, J. Mouton, X. Garric, B. Nottelet, Poly(Lactic Acid)-Based Graft Copolymers: Syntheses Strategies and Improvement of Properties for

- Biomedical and Environmentally Friendly Applications: A Review, *Molecules*, 27 (2022) 4135. DOI: 10.3390/molecules27134135.
- 178 T. Ke, X.S. Sun, Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch/Methylenediphenyl Diisocyanate Blending with Triethyl Citrate, *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 2947–2955. DOI: 10.1002/app.12112.
- 179 H. Pan, Z. Li, J. Yang, X. Li, X. Ai, Y. Hao, H. Zhang, L. Dong, The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends, *The Royal Society of Chemistry Advances*, 8 (2018) 4610–4623. DOI: 10.1039/c7ra10745e.
- 180 H. Wang, X. Sun, P. Seib, Strengthening Blends of Poly(lactic acid) and Starch with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1761–1767. DOI: 10.1002/app.2018.
- 181 D. Myilsamy, S. Gowtham, J. Saravanakumar, D. Rajendran, Studies on Blending Properties of Poly Lactic Acid and Starch with Methylene Diphenyl Diisocyanate, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology* 5(9) (2018). DOI: 10.17148/IARJSET.2018.5915.
- 182 V.H. Orozco, W. Brostow, W. Chonkaew, B.L. López, Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride + Starch Blends, *Macromolecular Symposia*. 277 (2009) 69–80. DOI: 10.1002/masy.200950309.
- 183 H. Yang, B. Hu, F. Chang, L. Chen, X. Cao, G. He, Improved compatibility of PLA/Starch blends with Binary functional monomers through UV-induced reactive extrusion, *Industrial Crops & Products* 197 (2023) 116635. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116635.
- 184 Sukeewan Detyothin, Susan E. M. Selke, Ramani Narayan, Maria Rubino, Rafael A. Auras: Effects of molecular weight and grafted maleic anhydride of functionalized polylactic acid used in reactive compatibilized binary and ternary blends of polylactic acid and thermoplastic cassava starch, *J. APPL. POLYM. SCI.* 2015, DOI: 10.1002/APP.42230.
- 185 S. Detyothin, S.E.M. Selke, R. Narayan, M. Rubino, R. Auras, Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2697e2708. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.001.
- 186 C-S. Wu, Polylactide-based renewable composites from natural products residues by encapsulated film bag: Characterization and biodegradability, *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 583– 591. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.05.081.
- 187 A. Raj, C. Samuel, K. Prashantha, Role of Compatibilizer in Improving the Properties of PLA/PA12 Blends, *Frontiers in Materials* (2020) 7:193. DOI: 10.3389/fmats.2020.00193.
- 188 S. Chauhan, N. Raghu, A. Raj, Effect of maleic anhydride grafted polylactic acid concentration on mechanical and thermal properties of thermoplasticized starch filled polylactic acid blends, *Polymers and Polymer Composites* (2021) 1–11. DOI:10.1177/09673911211004194.

- 189 M.A. Huneault, H. Li, Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends, *Polymer* 48 (2007) 270e280. DOI:10.1016/j.polymer.2006.11.023.
- 190 C-S. Wu, Improving Polylactide/Starch Biocomposites by Grafting Polylactide with Acrylic Acid –Characterization and Biodegradability Assessment, *Macromolecular Bioscience* 5 (2005) 352–361. DOI: 10.1002/mabi.200400159.
- 191 Y. Xiao, J. Che, A. Bergeret, C. Mao, J. Shen, Hydrodegradation of starch incorporated polylactic acid with acrylic acid as interfacial linker, *e-Polymers* 10(1) (2010) 008, DOI: 10.1515/epoly.2010.10.1.57.
- 192 R. V. Gadhav, P. Sheety, P.A. Mahanwar, P.T. Gadekar, B.J. Desai, Silane Modification of Starch-Based Wood Adhesive: Review, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 9, (2019) 53-62. DOI: 10.4236/ojpcem.2019.93005.
- 193 C. Deetum, C. Samthong, S. Choksrivichit, A. Somwangthanaroj, Isothermal cold crystallization kinetics and properties of thermoformed poly(lactic acid) composites: effects of talc, calcium carbonate, cassava starch and silane coupling agents, *Iranian Polymer Journal* (2020) 29:103–116. DOI: 10.1007/s13726-019-00778-4.
- 194 P. Jariyasakoolroj, S. Chirachanchai, Silane modified starch for compatible reactive blend with poly(lactic acid), *Carbohydrate Polymers* 106 (2014) 255–263. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.02.018.
- 195 S.C. da Silva, B. M. Simões, F. Yamashita, F.A. de Carvalho, Compatibilizers for biodegradable starch and poly(lactic-acid) materials produced by thermoplastic injection, *Research, Society and Development*, 11(14) (2022) e476111436521. DOI: 10.33448/rsd-v11i14.36521.
- 196 M. J. Garcia-Campo, L. Quiles-Carrillo, J. Masia, M. J. Reig-Pérez, N. Montanes, R. Balart, Environmentally Friendly Compatibilizers from Soybean Oil for Ternary Blends of Poly(lactic acid)-PLA, Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-PCL and Poly(3-hydroxybutyrate)-PHB, *Materials* 10 (2017) 1339. DOI:10.3390/ma10111339.
- 197 J. Sempere-Torregrosa, J. M. Ferri, H. de la Rosa-Ramírez, C. Pavon, M. D. Samper, Effect of Epoxidized and Maleinized Corn Oil on Properties of Polylactic Acid (PLA) and Polyhydroxybutyrate (PHB) Blend, *Polymers* 14 (2022) 4205. DOI: 10.3390/polym14194205.
- 198 L. Quiles-Carrillo, M.M. Blanes-Martínez, N. Montanesa, O. Fenollar, S. Torres-Giner, R. Balart, Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil, *European Polymer Journal* 98 (2018) 402–410. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.039
- 199 A. Perez-Nakai, A. Lerma-Canto, I. Dominguez-Candela, D. Garcia-Garcia, J.M. Ferri, V. Fombuena, Comparative Study of the Properties of Plasticized Polylactic Acid with Maleinized Hemp Seed Oil and a Novel Maleinized Brazil Nut Seed Oil. *Polymers*. 13 (2021) 2376. DOI: 10.3390/polym13142376.
- 200 J.M. Ferri, D. Garcia-Garcia, N. Montanes, O. Fenollar, R. Balart, The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based formulations, *Polymer International* 6(66) (2017) 882-891. DOI: 10.1002/pi.5329.

- 201 R. Ortega-Toro, A.Lopez-Cordoba, F. Avalos-Belmontes, Epoxidised sesame oil as a biobased coupling agent and plasticiser in polylactic acid/thermoplastic yam starch blends, *Heliyon* 7 (2021) e06176. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06176.
- 202 T.S. Omonov, J.M. Curtis, Plant Oil-Based Epoxy Intermediates for Polymers in Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites, in: S.A. Madbouly, C. Zhang, M.R. Kessler, *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites*, William Andrew, 2016, pp. 99-125. DOI: 10.1016/B978-0-323-35833-0.00007-4.
- 203 D. Behera, A. K. Banthia, Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate, *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 2583–2590. DOI: 10.1002/app.28350.
- 204 N.B. Samarth, P.A. Mahanwar, Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review, *Open Journal of Organic Polymer Materials* 5 (2015) 1-22. DOI: 10.4236/ojopm.2015.51001.
- 205 M.R. Islam, M.D.H. Beg, S.S. Jamari, Development of Vegetable-Oil-Based Polymers, *Journal of Applied Polymer Science* (2014). DOI: 10.1002/APP.40787.
- 206 N. Karak, *Vegetable oil-based polymers: Properties, processing and applications*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 54-93.
- 207 F. Wu, O.M. Musa, Vegetable Oil–Maleic Anhydride and Maleimide Derivatives: Syntheses and Properties. In *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Synthesis, Properties and Application*, Springer International Publishing Switzerland, Berlin/Heidelberg, Germany, 2016, pp. 151–210.
- 208 P.C. Mazo, D. Estenoz, L.A. Ríos, Kinetics of the esterification of maleic anhydride with castor oil. *Latin American Applied Research* 41 (2011) 11-15.
- 209 F. Lanero, B.M. Bresolin, A. Scettri, M. Nogarole, E. Schievano, S. Mammi, G. Saielli, A. Famengo, A. Semenzato, G. Tafuro, P. Sgarbossa, R. Bertani, Activation of Vegetable Oils by Reaction with Maleic Anhydride as a Renewable Source in Chemical Processes: New Experimental and Computational NMR Evidence, *Molecules* 27 (2022) 8142. DOI: 10.3390/molecules27238142.
- 210 D.L.H. Maia<sup>1</sup>, A.N.F. Fernandes, Production of castor oil maleate using di-tert-butyl peroxide as free radical catalyst, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35(02) (2018) 699-708. DOI: 10.1590/0104-6632.20180352s20160125.
- 211 V.R. Patel, G.G. Dumancas, L.C.K. Viswanath, R. Maples, B.J.J. Subong, Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production, *Lipid Insights* 9 (2016) 1–12. DOI:10.4137/LPIS40233.
- 212 M.A. Saied, S.H. Mansour, M. Eweis, M.Z. El-Sabee, A.L.G. Saad, K.N.A.Nour, Some biophysical properties of castor oil esterified with some acid anhydrides, *European Journal of Lipid Science and Technology* 110 (2008) 926–934. DOI: 10.1002/ejlt.200800001.
- 213 P. Mazo, D. Estenoz, M. Sponton, L. Rios, Kinetics of the Transesterification of Castor Oil with Maleic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating, *Journal of the American Oil Chemist’s Society* 89 (2012) 1355–1361. DOI: 10.1007/s11746-012-2020-3.

- 214 D.L.H. Maia, E.G.A. Filho, A.F. Barros Jr., F.A.N. Fernandes, Kinetics of the Production of Castor Oil Maleate through the Autocatalyzed Thermal Reaction and the Free Radical Reaction, *International Journal of Chemical Kinetics* 50(2) (2017) 112-121. DOI:10.1002/kin.21145
- 215 ASTM D4274-05 szabvány
- 216 J.R. Ernzen, F. Bondan, C. Luvison, C.H. Wanke, J.De N. Martins, R. Fiorio, O. Bianchi, Structure and properties relationship of melt reacted polyamide 6/malenized soybean oil, *Journal of Applied Polymer Science* (2016) 133. DOI: 10.1002/APP.43050, DOI: 10.1002/app.43050.
- 217 K.S. Kang, S.I. Lee, T.J. Lee, R. Narayan, B.Y. Shin, Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid), *Korean Journal of Chemical Engineering* 25(3) (2008) 599-608. DOI: 10.1007/s11814-008-0101-7.
- 218 D. Li, C. Luo, J. Zhou, L. Dong, Y. Chen, G. Liu, S. Qiao, The Role of the Interface of PLA with Thermoplastic Starch in the Nonisothermal Crystallization Behavior of PLA in PLA/Thermoplastic Starch/SiO<sub>2</sub> Composites, *Polymers*, 15 (2023) 1579. DOI: 10.3390/polym15061579.
- 219 P. Gao, S. Alanazi, D. Masato, Crystallization of Polylactic Acid with Organic Nucleating Agents under Quiescent Conditions, *Polymers* 16 (2024) 320. DOI: 10.3390/polym16030320.
- 220 J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, A.J. Domb, Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC, *Macromolecules* 41 (2008) 1352-1357. DOI: 10.1021/ma0706071.
- 221 A. Askadskii, T. Matseevich, M. Popova, V. Kondrashchenko, S. Qi, Calculation method for predicting polymer compatibility. Estimation of microphase compositions from glass transition temperatures, *Advanced Materials Research* 1033-1034 (2014) 948-953. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1033-1034.948.
- 222 W. Brostow, R. Chiu, I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers, *Materials Letters* 62 (2008) 3152–3155. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.02.008.
- 223 S.P. Espíndola, B. Norder, G.J.M. Koper, S.J. Picken, The Glass Transition Temperature of Heterogeneous Biopolymer Systems, *Biomacromolecules* 24 (2023) 1627–1637. DOI: 10.1021/acs.biomac.2c01356.
- 224 G.C. Kabakci, O. Aslan, E. Bayraktar, Toughening Mechanism Analysis of Recycled Rubber-Based Composites Reinforced with Glass Bubbles, Glass Fibers and Alumina Fibers, *Polymers* 13 (2021) 4215. DOI: 10.3390/polym13234215.
- 225 M. Zhang, Y. Zhang, C. Li, N. Jing, S. Shao, F. Wang, H. Mei, K.M. Rogers, X. Konga, Y. Yuan, Identification of biodegradable plastics using differential scanning calorimetry and carbon composition with chemometrics, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10 (2023) 100260. DOI: 10.1016/j.hazadv.2023.100260.
- 226 S. Chapple, R. Anandjiwala, S.S. Ray, Mechanical, thermal, and fire properties of polylactide/starch blend/clay composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 113 (2013) 703-712. DOI: 10.1007/s10973-012-2776-6.

- 227 G. Tóth, A. Bata, Zs. Dugár, T. Dugár, T. Szabó, Polymer melt viscosity measuring by an injection machine, *Gradus* 1(1) (2014) 112-117.
- 228 B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application*, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, NJ, USA, 2004, pp. 71–74.
- 229 T. Prakash, V.E. Geo, L.J. Martin, B. Nagalingam, Effect of ternary blends of bio-ethanol, diesel and castor oil on performance, emission and combustion in a CI engine, *Renewable Energy* 122 (2018) 301–309. DOI: 10.1016/j.renene.2018.01.070.
- 230 M. Monfreda, L. Gobbi, A. Grippa, Blends of olive oil and sunflower oil: Characterisation and olive oil quantification using fatty acid composition and chemometric tools, *Food Chemistry* 134 (2012) 2283–2290.
- 231 J.M. Encinar, A. Pardal, N. Sánchez, S. Nogales, Biodiesel by Transesterification of Rapeseed Oil Using Ultrasound: A Kinetic Study of Base-Catalysed Reactions, *Energies* 2018, 11 (2018) 2229. DOI: 10.3390/en11092229.
- 232 [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-composition-of-castor-oil-17\\_tbl2\\_348204091](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-composition-of-castor-oil-17_tbl2_348204091).
- 233 [https://www.researchgate.net/figure/Rapeseed-oil-fatty-acid-profile-and-properties\\_tbl1\\_327257933](https://www.researchgate.net/figure/Rapeseed-oil-fatty-acid-profile-and-properties_tbl1_327257933).
- 234 [https://www.researchgate.net/figure/Fatty-acid-composition-of-the-sunflower-oil-sample-used-in-preparing-the-blends\\_tbl3\\_235739743](https://www.researchgate.net/figure/Fatty-acid-composition-of-the-sunflower-oil-sample-used-in-preparing-the-blends_tbl3_235739743).
- 235 T. Ke, X. Sun, Effects of Moisture Content and Heat Treatment on the Physical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 81 (2001) 3069–3082. DOI: :10.1002/app.1758.
- 236 T. Ke, X. Sun, Physical Properties of Poly(Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios, *Cereal Chemistry* 77 (2000) 761–768. DOI: 10.1094/CCHEM.2000.77.6.761.
- 237 D.L.H. Maia, F.A.N. Fernandes, Production of castor oil maleate using di-tert-butyl peroxide as free radical catalyst. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 35 (2018) 699-708. DOI: 10.1590/0104-6632.20180352s20160125.
- 238 M.R. Lange, S.L. Bartley, C.G. Ollinger, J.M. Hogan, Maleated vegetable oils and derivatives as self-emulsifying lubricants in metalworking. European Patent Office, EP1704214A1, 2005.
- 239 M. Moreno, M.V. Gomez, C. Cebrian, P. Prieto, A. Hoz, A. Moreno, Sustainable and efficient methodology for CLA synthesis and identification. *Green Chem.* 14 (2012) 2584. DOI: 10.1039/c2gc35792e.
- 240 L. Jiayu, C. Wanghua, C. Liping, T. Yingtao, S. Xin: International Symposium on Safety Science and Engineering in China, 2012 (ISSSE-2012). *Procedia Engineering* 43 ( 2012 ) 312 – 317. DOI:10.1016/j.proeng.2012.08.054
- 241 W. Brostow, R. Chiu, I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers. *Materials Letters* 62 (2008) 3152–3155, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.02.008.
- 242 D. Li, C. Luo, J. Zhou, L. Dong, Y. Chen, G. Liu, S. Qiao, The Role of the Interface of PLA with Thermoplastic Starch in the Nonisothermal Crystallization Behavior of

- PLA in PLA/Thermoplastic Starch/SiO<sub>2</sub> Composites, *Polymers* 15 (2023) 1579. DOI: 10.3390/polym15061579.
- 243 M. Karimi, D. Biria, The promiscuous activity of alpha-amylase in biodegradation of low-density polyethylene in a polymer-starch blend, *Scientific Reports* 9 (2019) 2612. DOI: 10.1038/s41598-019-39366-0.
- 244 A.M. Martins, Q.P. Pham, P.B. Malafaya, R.A. Sousa, M.E. Gomes, R.M. Raphael, F.K. Kasper, R.L. Reis, A.G. Mikos, The role of lipase and alpha-amylase in the degradation of starch/poly(epsilon-caprolactone) fiber meshes and the osteogenic differentiation of cultured marrow stromal cells, *Tissue Engineering Part A* 15(2) (2009) 295-305. DOI: 10.1089/ten.tea.2008.0025.
- 245 L. Aliotta, P. Cinelli, M.B. Coltelli, M.C. Righetti, M. Gazzano, A. Lazzeri, Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of Poly (lactic acid) (PLA), *European Polymer Journal* 93 (2017) 822-832. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.041.
- 246 R. Androsch, C. Schick, M.L. Di Lorenzo, Melting of Conformationally Disordered Crystals ( $\alpha'$ -Phase) of Poly( L -lactic acid), *Macromolecular Chemistry and Physics* 215(11) (2014) 1134-1139. DOI: 10.1002/macp.201400126.
- 247 J.R.A. Pires, V.G.L. Souza, P. Fuciños, L. Pastrana, A.L. Fernando, Methodologies to Assess the Biodegradability of Bio-Based Polymers-Current Knowledge and Existing Gaps, *Polymers (Basel)* 14(7) (2022) 1359, DOI: 10.3390/polym14071359.
- 248 R. Pantani, A. Sorrentino, Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (5) (2013) 1089-1096. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005.
- 249 X. Han, J. Pan, A model for simultaneous crystallisation and biodegradation of biodegradable polymers, *Biomaterials*, 30(3) (2009) 423-430. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.001.
- 250 B. Nagy, F. Török, Sz. Tomasek, N. Miskolczi, Vegetable oil based additives to enhance the properties of PLA/Starch composites: The effect of reaction parameters, *Industrial Crops and Products, Part B* 191, (2023) 116025. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116025.
- 251 B. Nagy, N. Miskolczi, Z. Eller, Improving Mechanical Properties of PLA/Starch Blends Using Masterbatch Containing Vegetable Oil Based Active Ingredients, *Polymers* 13 (2021) 2981. DOI: 10.3390/polym13172981.
- 252 B. Nagy, N. Miskolczi, Z. Eller, Evaluation of the Effect of Castor Oil-Based Experimental Additives on Pla/Starch Foils, 51(2) (2023) *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*. DOI: 10.33927/hjic-2023-16.

## **Köszönetnyilvánítás**

PhD tanulmányaim során rengeteg impulzus ért szakmailag és emberileg egyaránt, melyek hozzájárultak és jelentős hatást fejtettek ki fejlődésekre és gondolkodásmódomra.

Doktori tanulmányaimat megelőzően betekintést nyerhettem a polimerfeldolgozás világába, melynek során számtalan segítséget nyújtott akkori kollégám, Heller Balázs tanszéki mérnök, akinek rendkívül hálás vagyok szakmai segítségéért és örülök, hogy ma már a barátaim között tudhatom.

Hálás köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. habil. Miskolczi Norbertnek és Dr. Eller Zoltánnak, akik iránymutatásaikkal kitartásra, motivációjukkal lelkesedésre készítettek. Rengeteg szakmai tanáccsal láttak el az elmúlt években, melyeket kamatoztathattam disszertációm elkészítése során. Nélkülük dolgozatom biztosan nem készült volna el.

Köszönetemet szeretném kifejezni a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék dolgozóinak, akik támogatták kísérleti munkámat mind az adalékszintézis, mind a polimerfeldolgozás folyamatában.

Továbbá hálás vagyok a Hungrana Keményítő- és Izocukorgyártó és Forgalmazó Kft. vállalatnak, amiért kukoricakeményítőt biztosított a kísérleti munkámhoz.

S végül, de nem utolsósorban, szeretném hálámat kifejezni Családomnak, akik támaszt nyújtottak a nehéz időszakok eredményes átvészeléséhez.