

BIOLÓGIAILAG LEBOMLÓ MŰANYAGOK TULAJDONSÁGJAVÍTÁSA

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**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

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Napjaink egyik fő kihívásává vált környezetünk védelme, melyet a kitűzött fenntarthatósági célok is magukba foglalnak. A környezetvédelem egyik alappillére a felgyülemelő műanyag hulladékok mennyiségének csökkentése és képződésük megszüntetése, valamint a globális a CO₂ kibocsátás csökkentése. Praktikusan két módszer vezethet a célok eléréséhez, vagy a keletkező hulladékok újrahasznosítása (kémiaiilag, vagy termikusan, illetve regranulálás mechanikai újrahasznosítással), mellyel jelentősen csökkenthető a hulladék mennyiség, vagy a biológiailag lebomló műanyagok, illetve kompozitok piacra történő bevezetése, mely egyrészt hozzájárul a hulladék képződés megelőzéséhez, másrészt a csaknem semleges szénkörforgással a CO₂ kibocsátás csökkentéséhez. A hagyományos műanyagok alternatívájaként bevezethető biológiailag lebomló műanyagok alkalmazásában rengeteg potenciál rejlik és a megfelelő műszaki tulajdonságok kialakításával tömegműanyagok, illetve specifikus alkalmazási területeken használatos nem megújuló forrásból származó műanyag használati eszközök alternatívájaként szolgálhat.

Az előzőek arra motiváltak, hogy olyan biológiailag lebomló polimer kompozitot fejlesszek, amely azon felül, hogy alap komponensei megújuló forrásból származnak, a tömegműanyagokkal szemben támasztott műszaki követelményeket kielégíti, illetve reológia tekintetében megfelel a műanyagfeldolgozó iparban használatos eszközök nyírósebesség tartományaiban elvárt paramétereknek. Ezekon túl fontos kritériumnak határoztam meg a bázis komponensekre jellemző biológiai lebonthatóság megőrzését.

Célkitűzésem megvalósítása érdekében politejsavból és natív kukoricakeményítóből alkottam kompozitokat 10-50% kukoricakeményítő tartalommal. A két polimer közötti kedvezőtlen elegyedés következtében a műszaki tulajdonságok nem bizonyultak megfelelőnek. Kiküszöbölve az antagonisztikus hatásokat, a határfelületi adhéziót kívántam növelni olyan adalékokkal, amelyek képesek az elegyedési határt kiterjeszteni és stabilizálni. Az adalékok szintetizálásához többféle reaktív/funkciós csoporttal rendelkező, zsírsavösszetételükben jelentősen eltérő növényolajat választottam. A kedvező reakciók propagálása érdekében jelentős hangsúlyt fektettem az adalékszintézis reakcióparamétereinek optimalizálására, valamint a reakcióközegként alkalmazott oldószer szükségességének szintéziseken keresztüli megállapítására annak jelentős költsége, illetve karcinogén hatása miatt.

2. KÍSÉRLETEK ÉS MÉRÉSI MÓDSZEREK

2.1. Adalékszintézis

Az adalékszintézis gömblombikban, elektromos fűtéssel és keverővel ellátva valósult meg. 120-200 °C közötti hőmérséklet között vizsgáltam meg a reakciók lejátszódását, a keverési sebesség 120 1/perc volt. A kísérletet különböző típusú növényolajjal végeztem el: ricinus-, repce- és napraforgóolajjal, a növényolaj és a maleinsavanhidrid molaránya 1:1 volt. Oldószerként xilolt alkalmaztam. A gyökös reakciók lejátszódásához di-terc-butyl-peroxidot alkalmaztam iniciátorként. Mivel szerves oldószer nélkül történő adalékgyártást is tanulmányoztam, olyan adalékszintézisre is sor került, melynél az oldószert kihagytam a reakcióközeg összeállításakor. A reakcióidőt követően az illékony anyagokat és az oldószert vákuum bepárló segítségével távolítottam el a reakcióközezből.

2.2. Adalékszintézis nyomon követése és az adalékok vizsgálati módszerei

Az adalékszintézis folyamatát klasszikus analitikai és nagyműszeres minősítő módszerek alkalmazásával követtem nyomon. A klasszikus analitikai mérésekkel meghatároztam az adalékszintézis előrehaladását, illetve a reakciótermékek minőségét. A savszámot, a jódbrom számot és a reakciótermékekben megmaradó elreagálatlan maleinsavanhidrid tartalmat klasszikus titrálós technikával határoztam meg. Fourier-transzformáció infravörös spektroszkópia alkalmazásával germánium kristályon megvizsgáltam a közép-infravörös tartományban (azaz 400-4000 cm^{-1} között) a rotációs-vibrációs rezgéseket, a hullámszám függvényében ábrázolt abszorbancia alapján következtethettem a reakció végbemenetelére. Az adalékok reológiai viselkedését dinamikus nyíróreométerrel jellemeztem 0,01-1000 1/s nyírósebesség tartományban. Továbbá az adalékok minősítését kiegészítettem az előállított minták termogravimetriai tulajdonságának vizsgálatával is (10 °C/perc fűtési sebességgel, nitrogén atmoszférában (20 ml/perc)).

2.3. Kompozitok minősítése, adalékhatás vizsgálat

Az adalékhatás vizsgálatához az adalékokat mesterkeverék formában - magas hatóanyag tartalmú PLA keverék – használtam fel, mely egyszerűbb és pontosabb bemérést tett lehetővé. A kompozitok minősítését minden esetben Fourier-transzformáció infravörös spektroszkópia (cink-szelenid kristályon) és termogravimetriai tulajdonságok meghatározásával is elvégeztem,

kiegészítve a kompozitok kristályosodási jellemzőinek megismerésével és meghatározásával, amelyet differenciális pásztázó kalorimetriás analízissel nitrogén atmoszférában, 10 °C/perc fűtési/hűtési sebességgel tanulmányoztam. A differenciális pásztázó kalorimetriás 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 200 °C-ra történő melegítési fázisra került sor. Az eredmények kiértékelésénél a második melegítési szakaszt vettem figyelembe. A kompozitok reológiai jellemzését kapilláris reométerrel követtem nyomon az 5-10000 1/s nyírósebesség tartományban. A mechanikai tulajdonságokat univerzális szakítógéppel határoztam meg, 75 mm/perc keresztfej elmozdulási sebességgel a húzóvizsgálatoknál és 5 mm/perc sebességgel a hajlítóvizsgálatok esetében. A Charpy-féle ütőszilárdságot 1J-os kalapács alkalmazásával határoztam meg, „A” típusú bemetszéssel ellátott próbatesteken. A morfológiai szerkezet vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkópos felvételek tanulmányozásával (HV: 5–10 kV, mag: 80–20 000×) végeztem el.

2.4. Próbatestek előállítása

Három eltérő technikával, préseléses technikával, kalanderes feldolgozással és fröccsöntéssel előállított próbatestek műszaki tulajdonságait határoztam meg a kísérleti munkám megvalósítása során. A préseléses technika 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 próbatesteket vágtam ki. A kalanderes feldolgozás során 160-180 °C hőmérsékletprofil és 125 1/perc extrúziós csigasebességet alkalmazva állítottam elő fóliamintát, amelyből 100 mm x 20 mm x 0,06 mm méretű fólia próbatesteket alakítottam ki. A fröccsöntést tekintve a kukoricakeményítő tartalom befolyásolta a hőmérséklet profilt: míg a legnagyobb arányban kukoricakeményítőt tartalmazó minta (50/50 politejsav/kukoricakeményítő) esetében a 160 °C hőmérsékletről induló profil volt kedvező a gyártás szempontjából, a legkisebb kukoricakeményítő tartalmú (90/10 politejsav/kukoricakeményítő) blend esetében szükség volt a 180 °C fröccsöntési hőmérsékletre. 5 mm x 75 mm x 2 mm méretű próbatesteket fröccsöntöttem.

2.5. A próbatestek komposztálási kísérletei és azok nyomon követése

A próbatestek biológiai lebonthatóságra való hajlamát különböző komposzt közegbe helyezve (MSZ EN ISO 20200:2016 szabvány szerinti komposzt, α -amiláz, illetve lipáz enzim tartalmú komposzt), vizsgáltam meg az amorf és kristályos fázis arányváltozásainak (differenciális pásztázó kalorimetria) meghatározásán és morfológiai vizsgálatokon (optikai mikroszkópia és pásztázó elektronmikroszkópia) keresztül.

3. TÉZISPONTOK

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 napra-, repce, illetve ricinusolaj és a maleinsavanhidrid közötti reakció optimális hőmérséklete oldószeres adalékszintézis esetében 120 °C a vizsgált 120-200 °C hőmérséklettartományban [4.1].

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 [4.1]. 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 [4.1].

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

3.2.1 Megállapítottam, hogy a préselt PLA/kukoricakeményítő próbatetek 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 [4.2].

A húzóvizsgálatok alapján rámutattam arra, hogy a préselt próbatetek esetében sem a PLA-g-MA, sem az általam 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált növényolaj alapú adalékok nem növelték a húzószilárdság értékét [4.2]. 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 [4.2]. Továbbá megállapítottam, hogy az azonos koncentrációban alkalmazott referencia PLA-g-MA alkalmazása hatékonyabb volt a préselt próbatetek

hajlítómodulusainak növelése szempontjából, mint az általam 140 °C hőmérsékleten xilol jelenlétében szintetizált adalékok [4.2].

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 [4.3]. 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) [4.3].

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 [4.3].

3.2.3 Ráműtattam, 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 [4.1].

3.3 Biolebonthatóság változásának vizsgálata kukoricakeményítőtartalom, 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 biobonthatóssági vizsgálatokat követően a próbatestek degradációja miatt nem tudtam mechanikai vizsgálatokat végezni.

3.3.3 Az α -amiláz enzimmel végzett komposztálási kísérletek során megfigyelt kristályossági fokok és elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítottam, hogy az α -amiláz keverék bekeverésével a 10% kukoricakeményítőt és az oldószermentesen szintetizált ricinusolaj alapú adalékot tartalmazó fröccsöntéssel előállított próbatestek biobonthatósságára 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 biobonthatóssági vizsgálatot követően.

3.3.4 Összehasonlítva a referencia (szabványos komposzt), az α -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 biobonthatóssági vizsgálatot követően mind a xilol jelenlétében szintetizált ricinusolaj alapú adalékot, mind a xilolmentesen szintetizált adalékot tartalmazó 50/50 PLA/kukoricakeményítő próbatest esetében magasabb kristályossági fokokat mértem, mint az enzimet tartalmazó komposztokban.

4. A PhD DOLGOZAT ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

Folyóiratban megjelent cikkek

- 4.1 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 & Products* 191 (2023) 116025. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116025. (IF = 5,363, JCR alapján)
- 4.2 B. Nagy, N. Miskolczi, Z. Eller: Improving Mechanical Properties of PLA/Starch Blends Using Masterbatch Containing Vegetable Oil Based Active Ingredients, *Polymers* 2021, 13, 2981. DOI: 10.3390/polym13172981. (IF = 4,967, JCR alapján)
- 4.3 B. Nagy, N. Miskolczi, Z. Eller: Evaluation of the Effect of Castor Oil-Based Experimental Additives on Pla/Starch Foils, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 2023, 51 (2). DOI: 10.33927/hjic-2023-16. (IF: -)

Konferencia részvételek

- 4.4 Bianka Nagy, Norbert Miskolczi: Investigation of films made of biodegradable components in the presence of vegetable oil-based additives, Ph.D. Workshop of 2022 Silk Road International Symposium on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research and Applications of Energy & Chemicals
- 4.5 Nagy Bianka, Miskolczi Norbert: Kukoricakeményítóből és politejsavból előállított kompozitok összeférhetőségének javítása növényi olaj alapú agenssel, 50. Műszaki Kémiai Napok, 2022.04.26-28.
- 4.6 Bianka Nagy, Norbert Miskolczi: Vegetable oils for the modification of polylactic acid: opportunities and challenges, 10th IconSWM-CE 2020, 2-5 December 2020, Jadavpur University, Kolkata, West Bengal, India

5. A PhD DOLGOZAT TÉMATERÜLETÉT ÉRINTŐ KÖZLEMÉNYEK

Folyóiratban megjelent cikkek

- 5.1 B. Nagy, Cs. Varga, L. Simon-Stöger, K.Kontos: Remarkable Role of Experimental Olefin-Maleic-Anhydride Copolymer Based Compatibilizing Additives in Blends of Waste PET Bottles and Polyamide, Waste and Biomass Valorization, 2020, 12, 3035-3047. DOI: 10.1007/s12649-020-01253-5.
- 5.2 L. Simon-Stöger, Cs. Varga, E. Greczula, B. Nagy: A journey into recycling of waste elastomers via a novel type of compatibilizing additives, Express Polymer Letters, 13, 443-445, 2019. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2019.37.
- 5.3 Nagy Roland, Hartyányi Máté, Nagy Bianka, Varga Csilla: Szabad dietanolamin tartalom meghatározása, Műszaki Tudományos Közlemények, 13, 2020. DOI: 10.33895/mtk-2020.13.32; 10.33894/mtk-2020.13.32.

Konferencia részvételek

- 5.4 Nagy B., Varga Cs.: PET/PA blendek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok jelenlétében, Műszaki Kémiai Napok 2019. 04. 16-18.
- 5.5 B. Nagy, Cs. Varga: Remarkable role of experimental olefin-maleic-anhydride copolymer based compatibilizing additives in PET bottle recycling, 16th International Conference on Environmental Science and Technology CEST2019, 4-7 September 2019

6. TUDOMÁNYMETRIAI ADATOK

Összes közlemények száma: 6 db

A PhD dolgozat alapját képező közlemények száma: 3 db

összesített hatástényező: 10,33

Független hivatkozások száma: 34 db

Veszprém, 2025. 08. 13.