

Polimer alapú szorbensek adszorpciós/deszorpciós tulajdonságainak vizsgálata

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette:
Virág Lilla

Témavezetők:
Dr. Bocsi Róbert (adjunktus)
Dr. Pethő Dóra (egyetemi docens)

Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola
Veszprém
2024

1. Bevezetés, célkitűzés

A mindennapi élet minden területén alkalmazunk különböző műanyagokat. A polimerek sokféleségét és tulajdonságaik sokoldalúságát olyan termékek széles skálájának előállítására használják fel, amelyek orvosi és technológiai fejlesztéseket, energiamegtakarítást és más társadalmi előnyöket hoznak. Azonban a fosszilis eredetű polimerek környezetre gyakorolt káros hatásai miatt az iparban egyre nagyobb jelentőséggel bírnak a biológiailag lebomló- és a lebontható műanyagok. Manapság már szinte minden fosszilis-alapú hagyományos műanyaghoz és alkalmazási területhez létezik egy-egy alternatíva bioműanyag formájában. Ezek a bioműanyagok hasonló tulajdonságokkal bírnak, mint a hagyományos műanyagok, azzal az előnnyel, hogy a karbonlábnyomuk kisebb.

Mind a fosszilis-alapú polimerek, mind a biopolimerek esetében, a polimer és a környezete között kialakuló kölcsönhatások befolyásolják annak alkalmazhatóságát. Például csomagolóanyagok esetén a környezettel vagy a becsomagolt anyaggal való érintkezés következtében megváltozhatnak a polimer mechanikai tulajdonságai (szakító szilárdsága szakadási nyúlás), áteresztőképessége, oldhatósága, degradációja. Az itt fellelhető anyagrendszerek között végbemenő folyamatokat tekintve elsősorban adszorpciós és diffúziós folyamatok a meghatározók, így fontos megvizsgálni a polimerek adszorpciós és diffúziós tulajdonságait ezen vonatkozásban.

Kutatómunkám során egy biopolimer, a politejsav (PLA, polylactic-acid) adszorpciós tulajdonságainak a vizsgálatával foglalkoztam. A különböző méretű, szerkezetű és összetételű PLA szemcsehalmazok, granulátumok és mikroszemcsék adszorpciós tulajdonságait vizsgáltam különböző adalékok, növényekből (*Melissa officinalis*, *Foeniculum vulgare*, *Thymus vulgaris*) kinyert illóolajokkal. A polimer és az illóolaj között kialakuló kölcsönhatások következtében megváltoznak a szemcsék mechanikai és fizikai-kémiai tulajdonságai, ennek okán kutatómunkám során meghatároztam, hogy milyen kapcsolat van az adszorpciós tulajdonságok és a polimer oldhatóságát jellemző Hansen-féle oldhatósági paraméterek között, valamint az oldószer és az illóolaj adszorpció hogyan befolyásolja a granulátumok, és a mikroszemcsék termikus tulajdonságait.

2. Kísérletek és mérési módszerek

2.1. Granulátumok vizsgálata

Megvizsgáltam különböző típusú, más-más felhasználási célra, 3D nyomtató monofilamentumok, illetve biaxiálisan orientált filmek előállítására gyártott PLA granulátumok illóolaj és oldószer adszorpciós tulajdonságait. Meghatároztam, hogy az olyan különböző anyagi összetételű illóolajok, mint citromfű-, majoránna-, kakukkfű-, borsmenta- és édeskömény illóolajok adszorpciója révén hogyan változik meg a granulátumok oldószerfelvétele és az oldószeradszorpciós tulajdonságok milyen kapcsolatban állnak a polimer Hansen-féle oldhatósági paraméterével (δ_i a teljes oldhatósági paraméter) valamint annak együtthatóival (például a δ_p a polaritást jellemző paraméter).

Az adszorpciós vizsgálatokhoz az előkezet granulátumot adott koncentrációjú (1 m/m%, 1,5 m/m% és 2 m/m%) illóolaj-oldatokban áztattam 1 napig. A szemcséket az oldatoktól szűrővel elválasztottam, a szűrlet összetételét gázkromatográfiás módszerrel elemeztem meg.

2.2. Mikroszemcsék vizsgálata

Megvizsgáltam oldószer elpárologtatásos emulziós módszerrel előállított PLA mikroszemcse halmazok adszorpciós tulajdonságait. Meghatároztam a szemcsék illóolaj (citromfű-, kakukkfű- és édeskömény illóolaj) felvételét különböző koncentrációjú (0,25 mg/ml, 0,5 mg/ml és 1 mg/ml) illóolaj oldatokból, különböző típusú granulátumokból előállított, azonos méretű mikroszemcse halmazokon, valamint megvizsgáltam a szemcseméret (50, 100 és 200 μm) és a szemcse belső szerkezetének- és porozitásának hatását is a PLA mikroszemcsék illóolaj felvételére nézve. Ezzel összefüggésben megvizsgáltam az adszorpciós tulajdonságok és az oldatósági paraméter kapcsolatát.

Mikroszemcse halmazok előállítására oldószer elpárologtatásos emulziós módszereket alkalmaztam. A mikroszemcsék előállítása során 2,5 m/m%, 5 m/m% vagy 7,5 m/m% koncentrációban, megfelelő oldószer (diklórmetán vagy kloroform) felhasználásával elkészített PLA-oldatot adagoltam 1 m/m%-os vizes PVA-oldathoz.

Az vizsgálatokhoz A mikroszemcse halmazok adszorpciós tulajdonságait immerziós módszerrel adott koncentrációjú (0,25 mg/ml, 0,50 mg/ml és 1,00 mg/ml) illóolaj-oldatokban 1 napig. A szemcséket az oldatoktól szűrővel választottam el, a szűrlet illóolaj-koncentrációjának meghatározásához UV-VIS spektrofotometriát alkalmaztam, mely során felvettem a minták abszorbancia spektrumát 200 és 800 nm között.

2.3. Vizsgálatok szuperkritikus állapotú fluidumban

Megvizsgáltam a PLA mikroszemcse halmazok illóolaj (citromfű-, kakukkfű- és édeskömény illóolaj) adszorpciós tulajdonságait szuperkritikus állapotú fluidumban (szuperkritikus állapotú széndioxidban, scCO₂) is 100 bar, 150 bar és 200 bar nyomáson, a különböző szemcseméretű és porozitású mintákon.

A polimer adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatához szuperkritikus kromatográfot (Jasco) használtam. A mérést 100 bar, 150 bar és 200 bar nyomáson és 40 °C-on végeztem. Oldószerként szén-dioxidot és abszolút etanol koszolvenst alkalmaztam. Az oldószer áramot 0,5 ml/percben határoztam meg, amelybe 5 v/v% koszolvenst adagoltam. Az elkészített PLA szemcsehalmazokat egy kromatográfiás oszlopba (4,6×120 mm) helyeztem, és 10 µl 0,5 mg/ml etanolos illóolajoldatot injektáltam az oszlopra. Az illóolaj kimutatását UV-detektorral végeztem.

2.4. Termikus tulajdonságok meghatározása

Mind a granulátumok, mind a mikroszemcse halmazok esetében megvizsgáltam a minták termikus tulajdonságait. Vizsgáltam hogyan változik a szemcsehalmazok üvegesedési átmeneti hőmérséklete, olvadáspontja, hidegkristályosodási tulajdonsága, illetve kristályossági foka a szemcsehalmaz összetétele, mérete, szerkeze függvényében. Megvizsgáltam, hogy hogyan változnak meg az említett termikus tulajdonságok illóolaj adszorpció következtében.

A polimer szemcsehalmazok termikus tulajdonságainak a meghatározásához differenciális pásztázó kalorimetriát (DSC) alkalmaztam, NETZSCH DSC 214 Polyma készüléken. A méréseket 60 ml/perc N₂ áramlási sebesség mellett végeztem két fűtési-hűtési cikluson keresztül 20-200°C között, 10 °C/perc fűtési és hűtési sebességet alkalmazva.

2.5. Hansen-féle oldhatósági paraméter meghatározása

Az illóolajok Hansen-féle oldhatósági paraméterének meghatározásához a Hoftyzer-Van Krevele-módszert alkalmaztam. A Hoftyzer-Van Krevele-módszer segítségével az illóolajok fő összetevőinek oldhatósági paramétereit becsültem meg, az illóolaj komponens szerkezeti képlete alapján.

3. Tézispontok

- I. Megvizsgáltam politejsav granulátumok oldószer és illóolaj adszorpciós tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a granulátum típusának (összetételének és kristályossági fokának) függvényében a két granulátum oldószer adszorpciója között 50%-os különbség van. Az egyik (4043D típusú) granulátum oldószerfelvétele átlagosan 2,2 m/m%-ot csökkent, addig a másiké (3D850 típusú granulátum) átlagosan 1,6 m/m%-mértékben nőtt. A kristályosabb, 3D850 típusú granulátum esetében illóolaj jelenlétében az oldószer adszorpció nő, mely citromfű, kakukkfű, borsmenta és édeskömény illóolajok esetében egyenesen arányos az adszorbeált illóolaj mennyiségével. A granulátumok oldószerfelvétele és illóolaj felvétele az illóolajok δ_i értékével összefüggésbe hozható. Minél nagyobb az adott illóolaj δ_i értéke, annál kisebb mértékű az oldószerfelvétel.

- II. Megvizsgáltam különböző granulátumból előállított mikroszemcsék illóolaj adszorpciós tulajdonságait az illóolaj koncentrációjának függvényében. Megállapítottam, hogy az illóolajok felvételét etanolos oldatban elsősorban a szemcsék tulajdonságai közötti különbségek, mint a kristályossági fok vagy a granulátum anyagi minősége (tisztasága, vagy az L:D izomerek aránya), és nem az oldatokban lévő illóolajok típusa okozza. Metanolos oldószer használata esetén az illóolaj fajtája is meghatározó. Az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nem azonos az egyes illóolajokra nézve (1,2-0,8 mg EO/g PLA), és az illóolaj koncentráció csökkenésével csökkent. Az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége elsősorban az illóolajok polaritásától függ, a $\Delta\delta_p$ paraméterrel hozható összefüggésbe. Minél közelebb esik az illóolaj δ_p értéke a PLA δ_p értékéhez, vagyis minél kisebb a $\Delta\delta_p$ annál nagyobb az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége.

- III. Megvizsgáltam PLA mikroszemcse halmazok esetében a szemcseméret, valamint az előállítási paraméterek függvényében kialakuló szerkezet és porozitás hatását az illóolaj adszorpciós tulajdonságokra nézve. Megállapítottam, hogy az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nem változott jelentősen a szemcseméret változásával, de függ az illóolajok típusától. A diklórometán oldószer felhasználásával előállított szemcsék illóolaj felvétele nagyobb, mint a kloroformmal előállított szemcséké. A szemcsék oldószerfelvétele és az illóolaj felvétel is nő a szemcse porozitás növelésével. Minden

esetben azt lehetett megállapítani, hogy az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége elsősorban az illóolajok polaritásának a függvénye. Az adszorbeált illóolaj mennyisége az illóolajok $\Delta\delta_p$ paraméterével hozható összefüggésbe. A diklórmetán oldószer felhasználásával előállított szemcsék esetében minél kisebb a $\Delta\delta_p$ annál nagyobb a szemcsék által adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége.

- IV. Megvizsgáltam PLA mikroszemcse halmazok adszorpciós tulajdonságait szuperkritikus állapotú fluidumban. Megállapítottam, hogy szuperkritikus szén-dioxidban a PLA mikroszemcsék visszatartják az illóolajokat. A nyomás, illetve a szemcseméretcsökkenése kedvező az illóolajok visszatartására és szétválasztására nézve. A nyomás és a szemcseméret csökkentésével nő az illóolajok retenciója a szemcsehalmazokon. Kakukkfű illóolaj esetén szétválasztás is megvalósítható az 50 μm -es szemcsehalmazokon. Az illóolaj polaritása határozza meg a retenciót. Az illóolajok $\Delta\delta_p$ paraméterének növekedésével nő az illóolaj retenciójának mértéke.
- V. Megvizsgáltam PLA mikroszemcse halmazok termikus tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságait az előállítási módszer során használt oldószer típusa befolyásolja. Az előállítási módszer során használt PLA-oldat koncentrációja, amely elsősorban a szemcseméretre van hatással, nem befolyásolja a termikus tulajdonságokat. DSC vizsgálatokkal igazoltam, hogy a mikrorészecskék termikus tulajdonságait maradandóan nem változtatta meg az illóolajok adszorpciója sem folyadékból történő adszorpció, sem szuperkritikus állapotú fluidumból történő adszorpció esetén. A DSC vizsgálatok bizonyították, hogy az illóolajok adszorpciója, illetve a scCO_2 -etanol oldószerrel kialakított kölcsönhatás befolyásolja a PLA termikus tulajdonságait. A referencia mintákhoz képest a szemcsehalmazok üvegesedési átmenetének hőmérséklete átlagosan 8°C -kal csökken, a szemcsék kristályossági foka pedig akár 5%-kal is nőhet.

4. Publikációk

Folyóiratban megjelent cikkek

1. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Adsorption Properties of Essential Oils on Polylactic Acid Microparticles of Different Sizes. *Materials* 2022, 15, 6602. <https://doi.org/10.3390/ma15196602>
2. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Method for the Determination of Solvent Sorption of Polylactic Acid and the Effect of Essential Oils on the Sorption Properties. *Crystals* 2022, 12, 1525. <https://doi.org/10.3390/cryst12111525>
3. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Study on adsorption of essential oils on polylactic acid microparticles. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 2022, 50(2), 43-49. DOI: 10.33927/hjic-2022-17

Konferencia részvételek

1. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Kén-hidrogén adszorpciója módosított felületű szén alapú szorbenssel, PhD hallgatók anyagtudományi napja XXIX, 2018. november, Veszprém, Magyarország
2. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Kén-hidrogén adszorpciója módosított felületű szén alapú szorbenssel, Műszaki Kémiai Napok, 2019. április, Veszprém, Magyarország
3. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Polylactid acid-based film preparation for gas separation, 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, 2019. május, Tatranke Matliare, Slovakia
4. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Politejsav alapú filmek előállítására gáz szeparációs célra, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIX, 2019. december, Veszprém, Magyarország
5. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Polylactid acid-based granule properties for solvent sorption, XIII Meeting of Young Chemical Engineers, 2020. február, Zágráb, Horvátország
6. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Illóolajok hatása politejsav szemcsehalmaz felvételére, Műszaki Kémiai Napok, 2021. április, Online konferencia
7. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Illóolajok adszorpció tulajdonságainak vizsgálata politejsav szemcséken, PhD hallgatók anyagtudományi napja XXI, 2021. november, Veszprém, Magyarország
8. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Illóolajok hatása politejsav szemcsehalmazok illóolaj adszorpció tulajdonságaira, 50. Műszaki Kémiai Napok Jubileumi Konferencia, 2022. április, Veszprém, Magyarország