

Válasz

**Dr. Móczó János, Természettudományi kutatóközpont, tudományos
főmunkatárs**

**Virág Lilla: „Polimer alapú szorbensek adszorpció/szorbpció/
deszorpció tulajdonságainak vizsgálata” című doktori (PhD) értekezéséről készített
opponensi véleményére**

Mindenekelőtt szeretném megköszönni Dr. Móczó Jánosnak a gondos és lelkiismeretes opponensi munkáját, előremutató, segítő szándékú megjegyzéseit.

Dr. Móczó Jánosnak már volt alkalma megismerkedni az értekezéssel a házi védés alkalmával. A műhelyvitát megelőzően készített dokumentum bírálata során a munka hiányosságait feltáró észrevételeivel nagymértékben hozzájárult a disszertáció színvonalának növeléséhez. A dokumentum véglegesítését a műhelyvita előtt érkezett bírálat és az ott felmerült észrevételek figyelembevételével készítettem el.

Az opponensi véleményben felmerülő kérdésére a következőkben válaszolok.

1. *„A 3 oldalon a Jelölt azt írja, hogy „További kedvező tulajdonsága közé sorolható, hogy széleskörű a termikus feldolgozhatósága (feldolgozható fröccsöntéssel, extrudálással, fúvással, hőkezeléssel, szál és filmképzéssel) és hőkezelhetősége”. Miért tartja a jelöl PLA hőkezelhetőségét fontosnak? Ezek szerint más polimereket nem lehet hőkezelni?”*

Természetesen más polimereket is lehet hőkezelni és termikus módszerekkel feldolgozni. A kiemelt mondatban azt hangsúlyoztam, hogy a biopolimerek közül a PLA termikus feldolgozására lehet talán a legtöbbféle célt és módszert fellelni szakirodalomban. A hőkezelést azért tartottam különösen fontosnak, mert ekkor megváltoznak a fizikai-kémiai és a mechanikai tulajdonságai, amely által tulajdonképpen ezeknek a tulajdonságoknak a finomhangolására lehet módot találni.

2. *„Miért kedvezőtlen a reaktív oldalcsoportok hiánya? Ezt kétszer is kiemeli a Jelölt.”*

Reaktív oldalláncok hiányában egyrészt nehezen oldható meg a polimer felületének módosítása vagy tömbfázisbeli módosítása. Ennek következtében egyes alkalmazási területeken kompromisszumok árán vagy egyáltalán nem alkalmazható a PLA. Példa lehet erre különböző szeparációs műveletekben való alkalmazása. E területeken való alkalmazáshoz a PLA módosítása, kompozitként való alkalmazása szükséges.

3. *„Az 1. táblázat véleményem szerint túlságosan általános. Nagyon szélesek a tulajdonság tartományok.”*

A PLA tulajdonságait meghatározza a polimer molekulatömege. A táblázathoz hivatkozott szakirodalmak a molekulatömegekről azonban nem adtak pontos információt. A táblázat adatai különböző forrásokból lettek összegyűjtve. A táblázatban feltüntetett adatok valószínűleg adott molekulatömeg tartományokra értendők, emiatt ilyen szélesek.

Hivatkozott szakirodalmak:

- S. Farah, D. D. Anderson és R. Lander, „Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, kötet 107, pp. 367-392, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- K. M. Nampoothiri, N. R. Nair és R. P. John, „An overview of the recent developments in polylactide (PLA),” *Bioresource Technology*, kötet 101, pp. 8493-8501, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- K. Van de Velde, P. Kiekens, „Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications.” *Polymer testing*, kötet 21(4), pp. 433-442, 2002. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>

4. *„Azt is furcsának tartom, hogy a táblázat szerint az amorf PDLA sűrűsége nagyobb, mint a kristályos PLA-é.”*

A szakirodalmi hivatkozást ellenőrizve, az adatok nem kerültek elírásra, a hivatkozott irodalomban az szerepel, hogy az amorf PDLA sűrűsége nagyobb, mint a kristályos PLA. Azonban más szakirodalmat is megvizsgálva a PLA sűrűségéről azt lehet elmondani, hogy az amorf és a kristályos PLLA sűrűsége 1,248-1,290 g/ml. A kristályos és az amorf PLA sűrűsége rendre 1,36 g/cm³ és 1,25 g/cm³. A PLA-nak mind a sűrűségét, mind a mechanikai tulajdonságait meghatározza egyrészt a

polimerben lévő izomerek aránya, mind pedig a polimer molekulatömege. A hivatkozott szakirodalmak a molekulatömegekről nem adtak pontos információt. Valószínűnek tartom, hogy a közölt adatokat a közlemény szerzője különböző molekulatömegű termékek tulajdonságaiból képezte.

Szakirodalmak:

- S. Farah, D. D. Anderson és R. Lander, „Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, kötet 107, pp. 367-392, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- K. M. Nampoothiri, N. R. Nair és R. P. John, „An overview of the recent developments in polylactide (PLA),” *Bioresource Technology*, kötet 101, pp. 8493-8501, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>

5. *„Végzett-e vizsgálatokat a DSC mérések hűtési, illetve fűtési sebességének függvényében? Miért pont 10 °C/perc hűtési és fűtési sebességet használt?”*

A fűtési-, illetve hűtési sebesség függvényében nem vizsgáltam a termikus tulajdonságokat. A 10 °C/perc fűtési- és hűtési sebességet szakirodalom alapján választottam.

Szakirodalmi hivatkozások:

- F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. Santana és M. MasPOCH, „Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties,” *Polymer Degradation and Stability*, kötet <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>
- A. Saiter, N. Delpouve, E. Dargent és J. M. Saiter, „Cooperative rearranging region size determination by temperature modulated DSC in semi-crystalline poly (L-lactide acid),” *European Polymer Journal*, kötet 43(11), PP. 4675-4682, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.07.039>

6. *„Próbálta-e valamilyen módszerrel a szemcsék „belső” szerkezetét jellemezni? Lehetséges lett volna például metszetkészítés ilyen mintákon?”*

A mikroszemcsék előállításánál voltak olyan szemcsék melyek széttöredeztek. A széttöredezett szemcsékről készült fénymikroszkópos és elektronmikroszkópos felvételek értékelése alapján következtettem a szemcsék „belső” szerkezetére.

Beágyazásos metszetkészítéssel minden bizonnyal lehetőség lett volna a belső szerkezet objektívebb megítélésre, de az ahhoz szükséges anyagok, eszközök hiánya miatt nem került sor az ilyen mintelőkészítésre irányuló módszerfejlesztésre. Talán a kriogén őrlés is hasonlóan a minták objektívebb megítélését tette volna lehetővé, bár a szemcsék széttörése nehézségeket tartogathat különösen azért, mert a mechanikai igénybevétel során keletkező hő és az egyenetlen hőáramok miatt a szemcsék lágyulhatnak és ennek következményeként nem széttörnek, hanem deformálódnak.

7. *„Az 57. oldalon azt írja a Jelölt, hogy: A PLA_K szemcsék esetében a hidegkristályosodási csúcs $96,7 \pm 0,6^\circ\text{C}$ -on jelent meg, míg a PLA_{DKM} részecskék esetében $104,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$ -on.” Mi lehet ennek az oka?”*

A méréseim során megállapítottam, hogy a különböző oldószerrel elkészített PLA mikroszemcsék az előállítás során eltérő sebességgel szilárdultak meg, tehát a kristályosodás sebességét az befolyásolta, hogy milyen oldószer volt jelen a rendszerben. A jelen lévő oldószer valószínűleg befolyásolta továbbá a kialakuló szemcse szerkezetét, sűrűségét. Mivel ezek a paraméterek a DSC mérés során hatással vannak a kristályosodás sebességére, így hatással lehetnek a hidegkristályosodási hőmérsékletre is.

8. *„A 23. ábra alapján megállapítja, hogy a „Az első felfűtési szakasz eredményei alapján megállapítottam, hogy a PLA_{DKM} szemcsehalmazok esetében a szemcseméret növelésével a T_m értéke nem változik ($177,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$), de a T_g növekszik. A T_g értéke az $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$ és $200\ \mu\text{m}$ szemcseméretű halmazok esetében rendre $61,3^\circ\text{C}$, $78,1^\circ\text{C}$ és $85,9^\circ\text{C}$.” Hogyan határozta meg a kérdéses T_g értékeket?”*

A DSC görbe kezdeti szakaszában bekövetkező lépcsőzetes változás jelzi az üvegesedési átmenetet. A készülék programja segítségével határoztam meg a változáshoz tartozó hőmérséklet értéket. Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet meghatározása a programban a közép- vagy inflexiós pont meghatározásán alapul, melyet az alábbi szabványok alapján végez a program: ASTM E1356-08, ASTM D3418 – 82, DIN 51007, DIN EN ISO 11357-2. A T_g meghatározása során a görbe kezdeti szakaszában bekövetkező lépcsőzetes változás alapvonalai közötti görbeszakasz inflexiós pontját határozza meg a program.

9. *„Az 58. oldalon a Jelölt a következőt állítja „A szemcseméret függvényében PLA_{DKM} szemcsehalmazok esetén elsősorban T_g értéke változik, mely a szemcseméret növelésével nő.” Nem értek egyet a kijelentéssel. Mire alapozza ezt?”*

A mérések során meghatároztam, hogy a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetén a T_g értéke az 50 µm, 100 µm és 200 µm szemcseméretű halmazok esetében rendre 61,3°C, 78,1°C és 85,9°C volt az első felfűtési szakasz során. Figyelembe véve a módszer és a készülék mérési bizonytalanságát, ezek között az értékek között szignifikáns különbséget állapítottam meg.

10. *„Mérte az oldószerfelvételt az idő függvényében?”*

Az oldószerfelvétel vizsgálata során 1 nap, valamint 1 hét után mértem a minták tömegváltozását. A mérési adatok értékelése során megállapítottam, hogy a szemcsék tömegváltozása 1 napos referenciaértékhez képest nem szignifikáns, így arra a következtetésre jutottam, hogy a szemcsék 1 nap elteltével telítődnek és az oldószerfelvétel az egyensúlyi oldószerfelvételnek felel meg.

11. *„A 60. oldalon a Jelölt azt írja: „...egy napos áztatáshoz képest, ami alapján arra következtettem, hogy a szemcsehalmazok egy nap alatt eléri, vagy megközelíti az egyensúlyi oldószerfelvétel értékét.” Mivel csak megközelíti ez azért hordoz némi hibát véleményem szerint. A 26. ábrán, ahol a granulátumszemcsék átmérőjének változását mutatja be, van olyan minta, aminek a mérete még egy hét után is változott.”*

Köszönöm az észrevételt! A mérési adatok értékelése során megállapítottam, hogy a szemcsék méretbeli változása 1 hét elteltével nem szignifikáns, így arra a következtetésre jutottam, hogy a szemcsék 1 hét elteltével a duzzadás megközelíti az egyensúlyi értéket.

12. *„Csak kikövetkeztetni tudom, hogy a 24. ábra mérési eredményei 1 napos mérések eredményei.”*

Köszönöm az észrevételt, egyetértek. Az ábra feliratról lemarad az időtartam feltüntetése.

13. *„A 26. ábra alapján néhány esetben tovább kellett volna mérni a granulátum szemcsék átmérőjének változását. Az acetón, az etil-acetát és az ecetsav esetében még nem egyensúlyi duzzadáserőértéket adott meg.”*

Köszönöm az észrevételt! Igaz az egyensúlyi értéket nem érte el a duzzadás, de a granulátumok méretbeli változásának intenzitása csökkent. Az idő előrehaladtával a növekvő mérési bizonytalanság növekménye várhatóan elfedi a várható változást. Ennek kiküszöbölésére további módszerfejlesztési irány lehet az, hogy ezt a hibát csökkentjük.

14. *„A 60. oldalon a Jelölt azt írja: „Az alkoholok nem sorolhatók a PLA oldószerei közé, ennek megfelelően kisebb mértékű oldószer felvételt és duzzadást egyáltalán nem tapasztaltam.” Értelmezné a mondatot.”*

Az oldhatósági index alapján megállapítottam, hogy az alkoholok a PLA-nak nem jó oldószerei. Ezzel összefüggésben a mérési adatok alapján arra következtetésre jutottam, hogy a PLA alkoholfelvétele a vizsgált mintákban (több, mint 10%-kal) elmarad más oldószerekhez képest.

15. *„Jellemezte valamilyen módon az oldószerfelvétel sebességét?”*

Az oldószerfelvétel vizsgálatára két időpontban mintavételes vizsgálatot alkalmaztam, amelyek a vizsgált időpontokban történő állapotmeghatározásra voltak alkalmasak. Ezekből tehát oldószerfelvételre 1 napos átlagos és 1 hetes átlagos oldószerfelvételi sebességet lehet számolni. Az alkalmazott oldószer függvényében az 1 napos átlagos oldószerfelvétel 1 g PLA mintára vonatkoztatva 0,25-0,2 g/nap között változott. A végrehajtott vizsgálatok alapján a jövőben hasznos fejlesztési útnak látszik dinamikus oldószerfelvételi sebesség meghatározására olyan metódus kifejlesztése, amely alkalmas arra, hogy a lehető legkisebb mennyiségű minta felhasználása mellett a lehető legkisebb időfelbontással fel lehet deríteni az oldatfelvétel dinamikáját.

16. *„72. oldal, 34. ábra. Ha jól értelmezem, akkor egy nem egyensúlyi értéket (illóolaj felvétel) hasonlít össze egy egyensúlyra jellemző értékkel, mert egy 24 órás mérés eredményeiből vont le következtetéseket.”*

A szemcsehalmazokon tiszta oldószerekkel végzett előzetes mérések alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a vizsgált szemcsehalmazok 24 óra elteltével feltételezhetően már telítődnek, tehát az egyensúlyi értéket érik el az illóolaj felvétellel nézve.

17. „69. oldal. A jelölt azt írja „P granulátum PLA-tartalma 94%, az F granulátumé pedig 89%, míg a kristályossági fokok rendre 12,4% és 1,0%.” Ez mit jelent? Mit tartalmazott még a granulátum? A 12,4% és 1,0% kristályosság a kiindulási granulátumra vonatkozik. Az oldószerből kicsapott minták kristályossága megegyezik ezzel?”

A vizsgált granulátumokat különböző végfelhasználási célra gyártották, ennek következtében feltételezhetően különböző mértékben tartalmazhatnak adalékokat, melyek mennyiségét és minőségét a gyártó nem közölte, így sajnos nem ismert.

A különböző granulátumokból előállított mikroszemcsék kristályossági foka nem teljesen egyezik meg az adott granulátum kristályossági fokával, de mind a granulátum, mind pedig a belőle előállított mikroszemcséket megvizsgáltam. A mikroszemcsék kristályossági foka nőtt a kiindulási granulátum kristályossági fokához képest. A 12,4% kristályossági fokú granulátumból gyártott mikroszemcsék kristályossági foka 16,1%, az 1,0% kristályossági fokú granulátumból gyártott mikroszemcsé kristályossági foka pedig 1,2%. (A DSC mérés második felfűtési szakaszának eredményei alapján.)

18. „85. oldal. A 49. ábra alapján látszik, hogy vannak különbségek a leadás sebességében? Lehetett volna valahogy mennyiségileg jellemezni a sebességbeli különbségeket?”

Az oldószerleadás vizsgálata során több időpontban mintavételes vizsgálatot alkalmaztam, amelyek a vizsgált időpontokban történő állapotmeghatározásra voltak alkalmasak. Ezekből a vizsgált időtartamokra nézve egy átlagsebességet lehetett számolni. Továbbá a mért adatok felhasználásával kísérletet lehetett volna tenni a diffúziós állandók becslésére, mely egy olyan jelzőszám lett volna, ami jobban megmutatja az illóolajok leadása közötti különbséget.

19. „79 oldal. 46. ábra. Nagyon előremutatónak találom a megközelítést, hogy minden lehetséges kombinációt megvizsgálva jutott arra a következtetésre, hogy az adszorbeált fajlagos mennyiség a HSP paraméter δ_p komponensével hozható összefüggésbe.”

Köszönöm szépen az észrevételt. A méréseim során külön-külön vizsgáltam a HSP paraméter komponenseinek a hatását. Az eredményeim alapján jutottam arra a következtetésre, miszerint az adszorbeált fajlagos mennyiség a HSP paraméter δ_p

komponensével hozható összefüggésbe. Azonban természetesen ez nem jelenti azt, hogy a többi paramétertől teljesen független a polimer által adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége, a HSP paraméter komponensei, a szemcse szerkezeti tulajdonságai, vagy a vizsgálati körülmények, mind befolyásolják az adszorpciót. Azonban fontos fejlesztési iránynak tekintem a módszerfejlesztésnek azt az irányát, ami további statisztikai módszerek felhasználásával mélyebb összefüggések felderítésére is lehetőséget ad a jelenlegi mérési adatok vagy esetleg a paramétertartományok további bővítése útján.

Végezetül ismételten megköszönöm Dr. Móczó János alapos munkáját, a munka folytatására vonatkozó megjegyzéseket, javaslatokat és kérem válaszaim elfogadására.

Veszprém, 2024. július 31.

Tisztelettel:



Virág Lilla

PhD jelölt