



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

TDK DOLGOZAT

CSILLAG JESSICA BOGLÁRKA

A PLA ÚJRAHASZNOSÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA:
A LÁNCHOSSZNÖVELŐK HATÁSA A MECHANIKAI
TULAJDONSÁGOKRA ÉS A BIOLÓGIAI LEBONTHATÓSÁGRA

Témavezető:

Dr. Gere Dániel

adjunktus

BUDAPEST, 2024

TARTALOMJEGYZÉK

Tartalomjegyzék	iii
Jelölések jegyzéke.....	v
1. Bevezetés.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Biopolimerek általános ismertetése	3
2.2. A politejsav	6
2.2.1. A politejsav előállítása	7
2.2.2. A politejsav tulajdonságai	8
2.2.3. A politejsav feldolgozása, degradációja.....	10
2.3. A polimerek újrahasznosításának lehetőségei	11
2.3.1. Mechanikai újrahasznosítás	12
2.3.2. Kémiai újrahasznosítás	13
2.3.3. A politejsav újrafeldolgozási lehetőségei	14
2.3.4. A többszöri feldolgozás és az anyagi tulajdonságok kapcsolata.....	15
2.4. Lánchossz-növelő adalékok alkalmazása a polimerek feldolgozása során	18
2.5. A szakirodalom kritikai elemzése, célok megfogalmazása	20
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések.....	22
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	22
3.2. Alkalmazott berendezések, mintakészítés	22
3.2.1. Szárítás	22
3.2.2. Extrúzió, kompaundálás	23
3.2.3. Préselés.....	23
3.2.4. Fröccsöntés.....	24
3.3. Vizsgálati módszerek.....	24
3.3.1. Mechanikai vizsgálatok	24
3.3.2. Határviszkozitás meghatározása	25
3.3.3. Termikus vizsgálatok	25
3.3.4. Komposztálás.....	26
4. Kísérleti/fejlesztési rész	27
4.1. A mechanikai tulajdonságok vizsgálata.....	27
4.2. Termikus tulajdonságok vizsgálata.....	32
4.3. A reológiai tulajdonságok vizsgálata, a határviszkozitás kapcsolata a molekulatömeggel.....	34
4.4. Komposztálási vizsgálat	35

5. Összefoglalás	42
6. További megoldásra váró feladatok	43
7. Felhasznált források.....	46
8. Mellékletek	48

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
a	Mark-Houwink paraméter (Mark-Houwink parameter)	[-]
c	koncentráció (concentration)	g/dl
ΔH_{cc}	hidegkristályosodási entalpia (cold crystallization enthalpy)	J/g
ΔH_m	olvadási entalpia (melt enthalpy)	J/g
ΔH_m^0	elméleti olvadási entalpia (theoretical melt enthalpy)	J/g
E	húzó rugalmassági modulus (tensile modulus)	MPa
K	Mark-Houwink paraméter (Mark-Houwink parameter)	[-]
M_v	viszkózitás szerinti átlagos molekulatömeg (viscosity average molecular weight)	Da
M_w	tömeg szerinti átlagos molekulatömeg (weight average molecular weight)	Da
p	nyomás (pressure)	bar
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T_{cc}	hidegkristályosodási hőmérséklet (cold crystallization temperature)	°C
T_g	üvegesedési átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
T_m	olvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C
V	térfogat (volume)	m ³
X_c	kristályossági fok (degree of crystallinity)	%

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
ϵ_B	szakadási nyúlás (elongation at break)	%
ϵ_M	húzószilárdsághoz tartozó nyúlás (elongation at tensile stress)	%
σ_B	szakítószilárdság (stress at break)	MPa
σ_M	húzószilárdság (tensile strenght)	MPa
η_{rel}	relatív oldatviszkózitás (relative solution viscosity)	[-]
$[\eta]$	határviszkózitás (intrinsic viscosity)	dl/g
Φ_{PLA}	PLA tömegaránya (weight fraction of PLA)	[-]
ρ	sűrűség (density)	g/cm ³

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
DI	bomlási index (degradation index)
DSC	differenciál pásztázó kalorimetria (Differential Scan Calorimetry)
FT-NIR	közeli infravörös Fourier-transzformáció (Fourier Transform Near Infrared)
HDT	behajlási hőmérséklet (Heat Deflection Temperature)
IR	infravörös (infrared)
IV	határviszkozitás (intrinsic viscosity)
LLA	L-laktid (L-lactide)
MFI	Melt Flow Index
MFR	Melt Flow Rate
PBAT	poli(butilén-adipát-kotereftalát) (polybutylene adipate terephthalate)
PBS	polibutilén-szukcinát (polybutylene succinate)
PE	polietilén (polyethylene)
PET	poli(etilén-tereftalát) (poly(ethylene terephthalate))
PHA	poli-hidroxi-alkanoát (polyhydroxyalkanoate)
PHO	polihidroxi-oktanoát (polyhydroxyoctanoate)
PLA	politejsav (polylactic acid)
PLLA	poli(L-tejsav) (poly(L-lactic acid))
PMMA	poli(metil-metakrilát) (poly-methyl-metacrylate)
PP	polipropilén (polypropylene)
PPF	polipropilén-fumarát (propylene fumarate)
PTT	poli-trimetilén-tereftalát (polytrimethylene terephthalate)
ROP	gyűrűfelnyitós polimerizáció (Ring-Opening Polymerization)
rPLA	újrahasznosított politejsav (recycled polylactic acid)
UV	ultra viola (ultraviolet)

1. BEVEZETÉS

Előnyös tulajdonságaik miatt egyre növekvő kereslet alakult ki a polimerek iránt, ezáltal felhasználásuk is egyre széleskörűbbé vált az elmúlt évtizedekben. Míg 1950-ben körülbelül 1,5 millió tonna polimer alapanyagot gyártottak világszerte, napjainkban ez meghaladja az évi 400 millió tonnát is [1]. Az ekkora mennyiségű polimerfelhasználás ugyanakkor magával hozza a keletkező hulladék kezelésének problémáját. Ebből a szempontból kiemelten fontos a csomagolóipar, amely körülbelül 40%-át teszi ki a polimerek felhasználásának. A környezetterhelés csökkentésének lehetőségét nyújthatja a hagyományos, kőolaj alapú polimer alapanyagok felváltása biológiai úton előállított, megújuló erőforrásból származó és biológiai úton lebontható polimerekkel. A biopolimerek felhasználásának növekedése ösztönözte a kutatási és fejlesztési tevékenységeket is, az egyik legrégebb óta ismert és legtöbbet kutatott biopolimer a politejsav (PLA). A PLA előnyös tulajdonságai közé tartozik, hogy komposztálható, biokompatibilis és feldolgozható a hagyományos polimerfeldolgozó eljárásokkal, berendezésekkel. Ezenkívül a többi biopolimerhez képest alacsony az ára (körülbelül 2-3 \$/kg) és viszonylag nagy mennyiségben állítják elő, 2022-ben 350 ezer tonna PLA-t gyártottak [2-4].

Annak ellenére, hogy a biopolimerek piaca egyre nagyobb lesz, a belőlük keletkező hulladék mennyisége viszonylag kicsi. Ugyanakkor belátható, hogy egyre nagyobb figyelmet kell fordítani a biopolimerek hulladékgazdálkodására is. A hulladék kezelésének egyik módja lehet a mechanikai újrahasznosítás. Egyre több kutatás foglalkozik a PLA újrafeldolgozás során tanúsított viselkedésével. Az újrafeldolgozási lépések során a végbemenő degradációs mechanizmusok miatt, a PLA átlagos molekulatömege jelentősen csökken, ami a polimer mechanikai és termikus tulajdonságainak romlásához vezet. Ezen negatív hatások kiküszöbölésére lánchossz-növelő adalékanyagokat alkalmazhatunk, amelyek feldolgozás közben reakcióba lépnek az alapanyaggal. Új kémiai kötések létrehozásával növelik annak molekulatömegét, ezáltal javítva a tulajdonságait [5 - 6].

A dolgozatomban részletesen vizsgálom a PLA viselkedését kis mennyiségben hozzáadott lánchossz-növelő adalék mellett, több újrafeldolgozási ciklusban. Ezenkívül kutatásom során kísérletet teszek olyan bioalapú potenciálisan lánchossz-növelő hatású anyagok alkalmazására, amelyek hatása összehasonlítható a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható adalékanyagokéval.

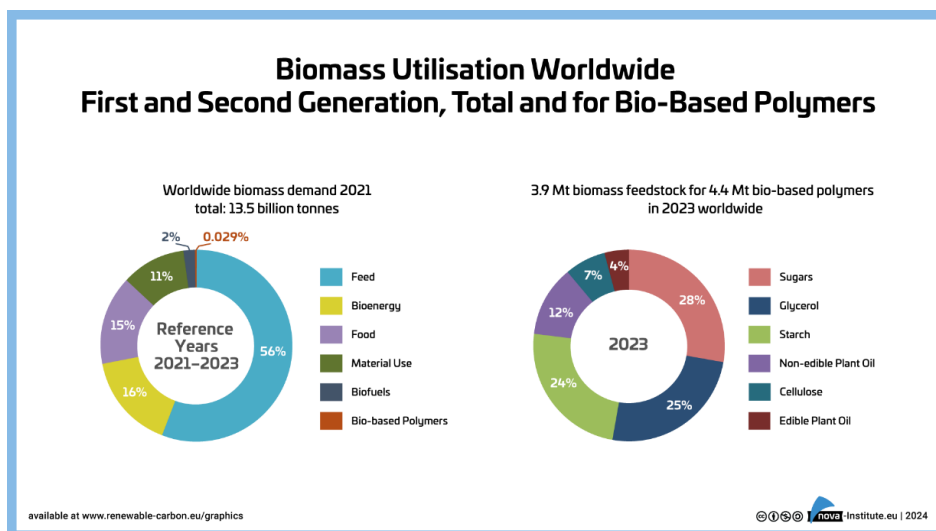
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben általánosan áttekintem a biopolimerek tulajdonságait és felhasználásának helyzetét leíró szakirodalmakat. Ezen belül részletesen bemutatom a politejsavat, mint napjaink egyik legígéretesebb biopolimerét csomagolóipari alkalmazás szempontjából. Megvizsgálom a polimerek újrahasznosításának lehetőségeit, fókuszálva a többszöri újrahasznosításra. Továbbá elemzem a lánchossznövelési lehetőségeket a polimerek feldolgozása során, vizsgálva ezen adalékok hatását az újrafeldolgozott politejsav tulajdonságaira. Végül összegzem a szakirodalomban talált eddigi eredményeket, a jövőbeni fejlesztési irányokat, lehetőségeket, célokat.

2.1. Biopolimerek általános ismertetése

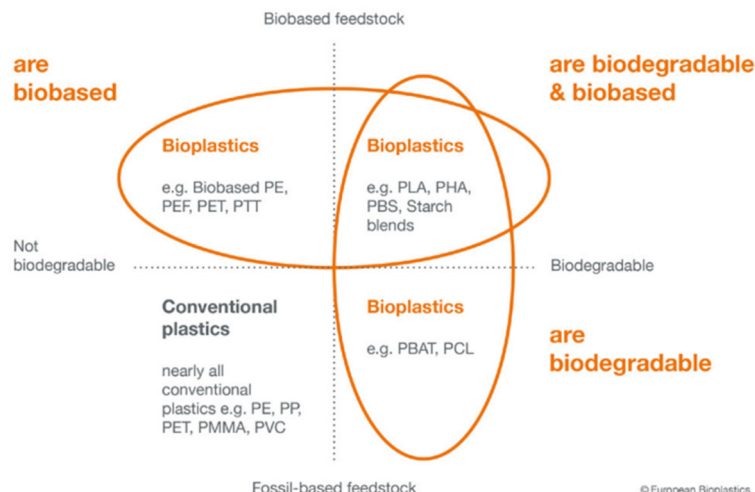
A megújuló erőforrásokból előállított polimerek az elmúlt években az egyik leggyorsabban fejlődő ágazata lett a polimeriparnak. Ennek fő okai a következők: korlátozott fosszilis nyersanyagforrások, fosszilis energiahordozók árának ingadozása, a hagyományos polimerek hulladékkezelési problémái, környeztkárosító hatásuk és hozzájárulásuk az éghajlatváltozáshoz. Az European Bioplastics szervezet és az MSZ EN 16575 szabvány alapján egy polimer alapanyag bio-nak nevezhető, ha bioalapú, biológiailag lebontható vagy egyszerre mindkettő [4]. A bioalapú kifejezés arra utal, hogy a kiindulási anyagok, ezáltal a termék részben vagy teljesen biomasszából származik. A biomassza, amelynek felhasználási lehetőségeit az **1. ábra** mutatja be, olyan anyagok összessége, amelyek biológiai eredetűek (pl.: növények, állatok, mikroorganizmusok), de nem geológiai formába ágyazott, megkövesedett anyagok. A biopolimerek gyártásának gyakori kiindulási anyagai a keményítő, cukrok, természetes rostok vagy egyéb lebomló szerves anyagok. Fontos kiemelni, hogy manapság, ahogy az **1. ábrán** is látható, a biomassza műanyagipari felhasználása csupán 0,029%-a az összfelhasználásnak [5]. A lebontható biopolimerek megoldást kínálnak a hagyományos polimerek hulladékkezelési problémájára, komposztálásukkal javítható a talaj minősége és használatuk csökkentheti a környezetben felhalmozódott műanyag mennyiségét is. Ugyanakkor még sok akadály van a biopolimerek széleskörű felhasználásának. A lebomlás aránya nagyban függ a környezeti hatásoktól és a termék falvastagságától; minél vastagabb a termék, annál lassabban bomlik le. A biodegradáció egy kémiai folyamat, amely során szintetikus adalékanyagok szükségessége nélkül a környezetben lévő mikroorganizmusok lebontják az adott anyagot természetes anyagokra (pl.: víz, szén-dioxid, komposzt). A biopolimerek

mechanikai és termikus tulajdonságai elmaradnak a hagyományos polimerekéhez képest, ezek javítására a gyártók különböző adalékanyagokat alkalmaznak. Továbbá sok biopolimer behajlási hőmérséklet értéke (HDT), ami erősen összefügg az anyag hőállóságával, viszonylag alacsony, emiatt felhasználásuk csupán szűk hőmérsékleti tartományokban lehetséges, műszaki alkalmazhatóságuk korlátozott [6].



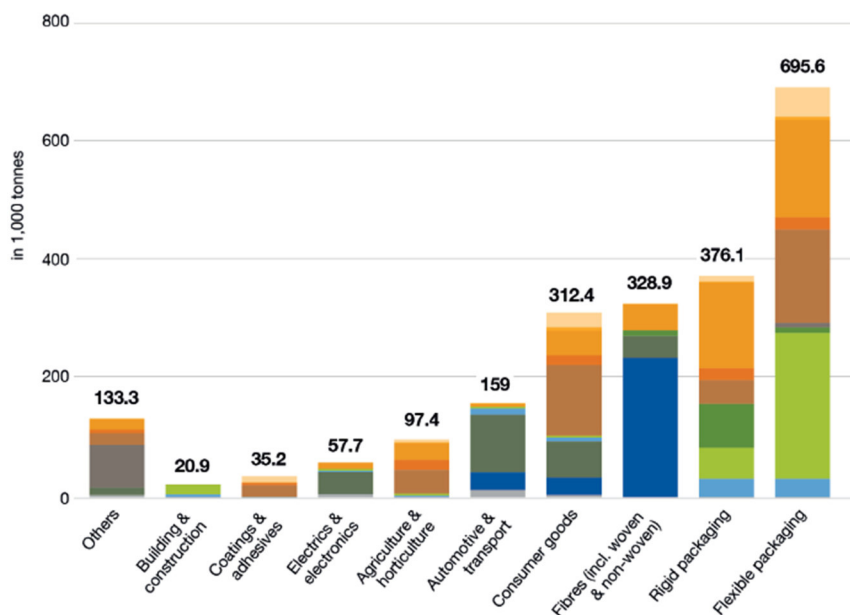
1. ábra -A biomassza felhasználása világszerte 2023-ban [5]

A biopolimerek, a 2. ábrán látható módon, a következő fő csoportokba sorolhatók alapanyaguk és lebonthatóságuk alapján. Bioalapú vagy részben bioalapú, de biológiailag nem lebontható polimerek, pl.: bioalapú polietilén (PE), polipropilén (PP), poli(etilén-tereftalát) (PET). Ezek a polimerek hagyományos, fosszilis alapú társaikkal megegyeznek, csupán előállítási alapanyagukban különböznek, ami általában bioetanol. A következő csoportot a bioalapú és biológiailag lebontható műanyagok alkotják, amely kutatásom középpontjában is áll: PLA, polihidroxialkanoát (PHA) és polibutilén-szukcinát (PBS). Továbbá léteznek olyan kőolaj alapú polimerek, amelyek biológiailag lebonthatóak, ilyen anyag a poli(butilén-adipát-tereftalát) (PBAT) is [4, 7-8].



2. ábra – Műanyagok csoportosítása alapanyaguk és lebonthatóságuk szerint [9]

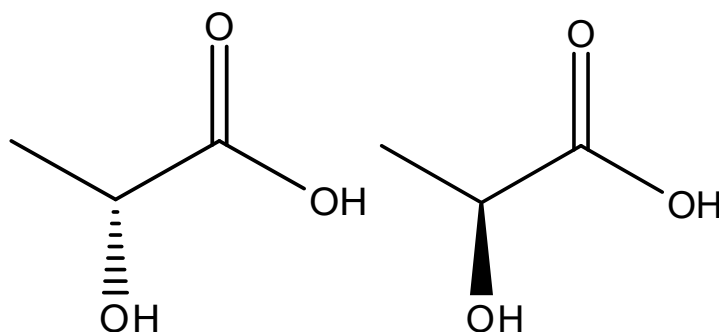
A biopolimerek piacát dinamikus fejlődés jellemzi, az alkalmazott anyagok, a felhasználási lehetőségek és a termékek növekvő száma is ezt támasztja alá. Az elmúlt években nőtt a kereslet a fenntarthatóbb lehetőségek irányába, a kőolaj alapú termékek megítélése általánosan egyre rosszabb. Az European Bioplastics adatai alapján a világszinten gyártott biopolimerek mennyisége 2027-re elérheti a 6,3 millió tonnát is (ez 2022-ben 2,22 millió tonna volt) [4]. Ahogy a 3. ábrán látható a biopolimerek legnagyobb részét a csomagolóipar használja fel. A 2022-ben gyártott bioalapú műanyagok 16,7 tömeg%-a merev csomagolóanyag és 31,4 tömeg%-a hajlékony csomagolóanyag volt. Ezt bizonyítja az is, hogy egyre több nagy márkatulajdonos használja a biopolimereket csomagolóanyagként, mint a Coca-Cola, Tetra Pak, Unilever, de már megtalálhatóak az autóiipari cégeknél is, pl.: Toyota, Ford vagy Mercedes. A biopolimerek egyre nagyobb részét képezik mindennapi életünknek, a csomagolóiparon túl, többek között a mezőgazdaság, az elektronikai ipar és az építőipar is felhasználja őket [4, 6].



3. ábra – Biopolimerek felhasználása a világon 2022-ben [4]

2.2. A politejsav

A PLA napjaink egyik legjelentősebb biopolimere, először 1845-ben állította elő Théophile-Jules Pelouze a tejsav kondenzációjával [10]. A tejsavat Carl Wilhelm Scheele svéd kémikus izolálta 1780-ban először. A tejsav királis molekula és két izomere van, amelyek egymás enantiomerei, azaz olyan konfigurációs izomerek, amik forgatással nem, csak tükrözéssel hozhatók fedésbe. Ezek az L-(+)-tejsav (más jelöléssel (*S*)-tejsav) és a D-(-)-tejsav (vagy másik jelölése az (*R*)-tejsav), amelyek a **4. ábrán** láthatóak. A PLA felhasználása évtizedekig az orvostudomány területére korlátozódott biokompatibilitása és magas ára miatt [11].



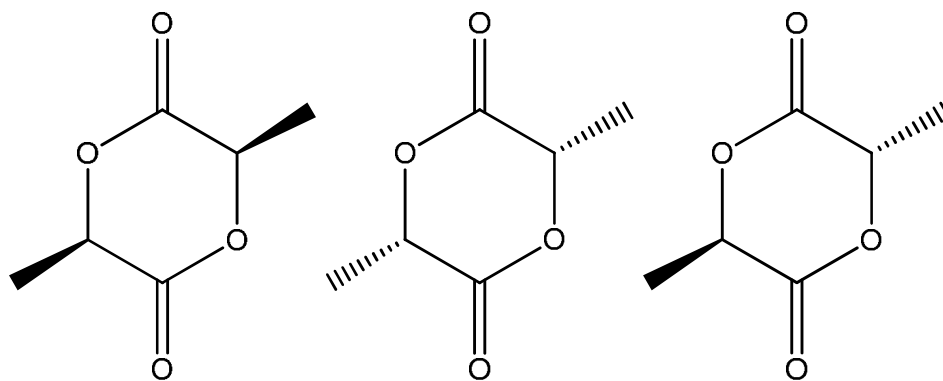
4. ábra – L-tejsav (bal) és D-tejsav (jobb) szerkezeti képlete

A PLA történetének nagy áttörése az volt, amikor 1990-ben a Cargill Inc. szintetizálta a nagy átlagos molekulatömegű PLA-t, addig csak alacsony molekulatömegű polimert tudtak

előállítani, ami kedvezőtlenebb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett [12]. Ezután a Cargill Inc. és a The Dow Chemical Company megkezdte a tömeggyártást, ez jelentette a PLA széleskörű felhasználásának kezdetét. A mai napig a Cargill-Dow Inc. az egyik legnagyobb PLA granulátum gyártó és forgalmazó. A PLA előállításához szükséges tejsav nyersanyag minősége és ára meghatározó jelentőségű. A tejsavat a leggazdaságosabban egyfajta ipari fermentációs eljárással állítják elő, mind az L- és D-tejsav elérhető nagy mennyiségekben a piacon és mindkettő felhasználható PLA gyártásához [11].

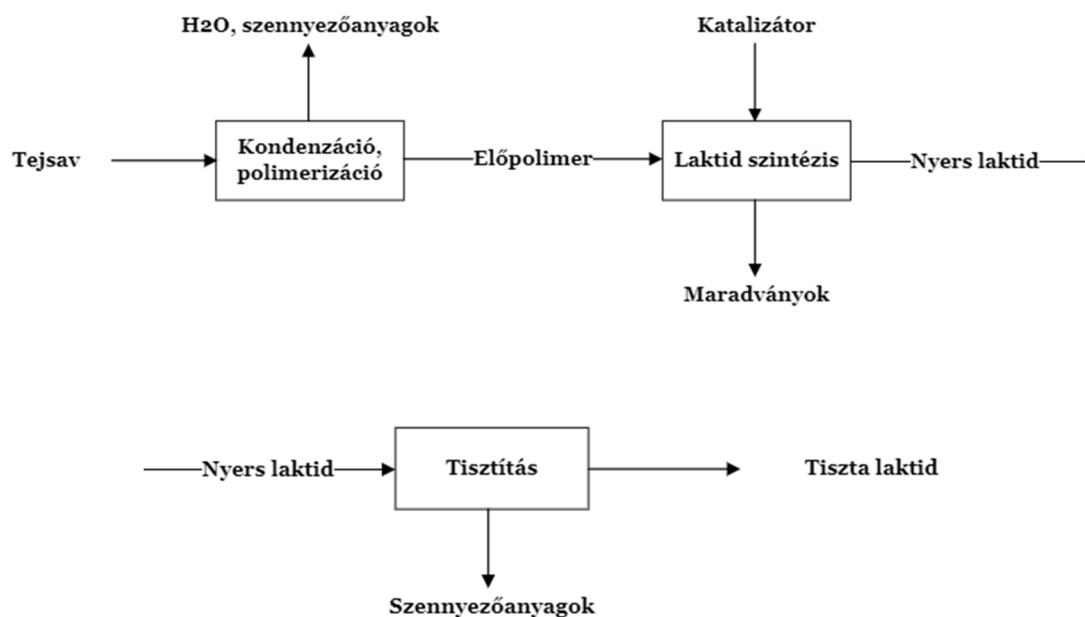
2.2.1. A politejsav előállítása

Ahogy már említésre került a 2.2.-es fejezetben, a PLA kiindulási anyaga a tejsav (4. ábra). A tejsav molekula hidroxil (-OH) és karboxil (-COOH) funkciós csoportja által képes intermolekuláris és intramolekuláris észterezési reakciókra. Két tejsav molekula egyensúlyi kondenzációs reakcióban dimereket képez, amelyek további víz molekula kilépésével gyűrűs dimereket (*L*-laktid, *D*-laktid, *D,L*-laktid) alkotnak, ezek az 5. ábrán láthatók. Ez a reakció tovább tud haladni és képződhetnek oligomerek (10-1000 ismétlődő egységből álló molekulák) is [11].



5. ábra - Az (*R,R*)-laktid vagy *D*-laktid (bal), az (*S,S*)-laktid vagy *L*-laktid (középső) és az (*R,S*)-laktid vagy mezo-laktid (jobb)

Iparilag a tejsavat fermentációval állítják elő, az eljárás során szénhidrátot (pl. D-glükóz) alakítanak át tejsavvá oxigénmentes atmoszférában mikroorganizmusokkal. Az így keletkezett anyagból kondenzációs, polimerizációs eljárással előpolimert szintetizálnak vákuumban 190 °C-on. Ezután az előpolimert egy reaktorba adagolják, ahol katalizátor segítségével laktidot állítanak elő belőle magas hőmérsékleten (>200 °C), amit aztán különböző tisztítási lépések követnek. Ennek a folyamatnak a sematikus illusztrációját a 6. ábra mutatja be [11].



6. ábra – A laktidgyártás folyamata [11]

Különböző eljárások léteznek nagy átlagos molekulatömegű (>100.000 Da) PLA előállítására laktidból, viszont a legkedvezőbb az ömledékben lejátszódó gyűrűfelnýtásos polimerizáció (ROP). A gyűrűfelnýtásos reakcióban lehetőség van a keletkező polimer tulajdonságainak szabályozott változtatására. A polimerizált PLA feldolgozhatóságának érdekében szükséges az anyag utókezelése, mivel a PLA higroszkópos, ömledékstabilitása korlátozott, emiatt degradációs folyamatokra hajlamos. Ennek kiküszöbölésére különböző adalékanyagokat adnak a PLA-hoz, pl. stabilizátorként antioxidánsokat, szerves peroxidokat. Higroszkópossága miatt fontos, hogy feldolgozás előtt szárítsuk a PLA-t. Az ajánlott szárítási paraméterek a következők: $80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13], vákuum, száraz levegős szárító [11].

2.2.2. A politejsav tulajdonságai

A kereskedelmi forgalomban kapható PLA-t általában D- és L-laktid keverékéből (DLA, LLA) állítják elő. A tiszta LLA-ból gyártott poli(L-tejsav) (PLLA) részben kristályos polimer, aminek viszonylag magas üvegesedési (T_g) és olvadási (T_m) hőmérséklete van. Az LLA-t kukoricakeményítő fermentációjával gyártják viszonylag nagy enantiomer szelektivitással. Jó biokompatibilitásának és alacsony toxicitásának köszönhetően a PLLA-t különböző gyógyászati és orvostechnológiai területeken alkalmazzák. Többek között a szövettechnológiában is, mint biodegradálható váz anyag, amin a szöveteket növesztik [11].

A többi biopolimerrel összehasonlítva, a PLA-nak különböző előnyös tulajdonságai vannak. Ahogy már többször is említésre került, a PLA biokompatibilis, bomlástermékei nem veszélyesek az emberi szervezetre, így biztonsággal alkalmazható élelmiszerek csomagolására is. Hőstabilitása nagyobb, így feldolgozható fröccsöntéssel, extrúzióval, termoformázással, különböző szálhúzási eljárásokkal stb. Továbbá előállítás és feldolgozása is gazdaságosabb, mint a többi biopolimeré. Ugyanakkor a PLA önmagában igen rideg anyag, szakadási nyúlása kevesebb, mint 10% [14]. Szakítószilárdsága és modulusa összemérhető a PET-ével, ami az **1. táblázatban** látható, de törékenysége miatt műszaki felhasználhatósága korlátozott. Az elmúlt években nagy hangsúlyt fektettek a kutatók a PLA erősítésére, adalékolására, hogy kémiai, biológiai és mechanikai tulajdonságait javítsák, ezzel elérve a hagyományos polimer anyagok szintjét [14].

1. táblázat – PLA különböző módosulatainak összehasonlítása a PS és a PET egyes mechanikai tulajdonságaival [14]

Tulajdonság	Poli(L- tejsav) (PLLA)	Poli(D- tejsav) (PDLA)	Poli(D,L- tejsav) (PDLLA)	Polisztirol (PS)	Poli(etilén- tereftalát) (PET)
Húzószilárdság [MPa]	59	66	44	45	57
Húzó rugalmassági modulus [MPa]	3800	4100	3900	3200	2800-4100
Szakadási nyúlás [%]	7	4	5	3	300
Izod ütőmunka, bemetszett [J/m ²]	26	66	18	21	59
HDT [°C]	55	61	50	85	65

A PLA tulajdonságainak alakulását elsődlegesen annak tömeg szerinti átlagos molekulatömege (M_w) határozza meg. Az M_w befolyásolja a polimer degradációját, szilárdságát, oldhatóságát és átmeneti hőmérsékleteit (T_g , T_m) is. Az M_w növekedésével nőnek ezek az átmenetek, mivel a molekulaláncok nagyobb mérete akadályozza mozgásukat, tehát több termikus energia szükséges hőmozgásuk megindulásához. A PLA kristályosságát sztereoizomériája határozza meg. A kristályosság a polimer kristályos részarányára utal az amorf részek mellett. A PLA-nak különböző sztereoizomerei léteznek: izotaktikus (tiszt L- vagy D-laktidból) a szénatomok konfigurációja megegyezik, szündiotaktikus, a szénatomok konfigurációja alternál és ataktikus, ahol a szénatomok véletlenszerűen helyezkednek el. A kristályosság befolyásolja a polimer keménységét, szakítószilárdságát, modulusát, olvadási hőmérsékletét is. A PLA-nak három kristálmódosulata létezik, ezek az α , β és a γ típusok. Az

α -kristálymódosulat ömledékből való kristályosításkor vagy hidegkristályosodáskor keletkezik, és ez a legstabilabb. A β -kristályok mechanikai behatások miatt keletkezhetnek, a γ -módosulat pedig általános körülmények közt nem jön létre [15].

A kereskedelemben kapható PLA típusok nagyrésze kristályosság szempontjából LLA és DLA kopolimerének tekinthető (PDLLA), ahol a kisebb arányban résztvevő izomer alkotja az amorf fázist, de léteznek a PLLA és PDLA homopolimerek is. A 90% PLLA tartalomnál nagyobb optikai tisztasággal rendelkező PLA részben kristályos, ha pedig ennél kevesebb, akkor amorf szerkezetű [16]. Az amorf PLA felhasználhatóságát az üvegesedési hőmérséklet adja meg, a részben kristályos PLA-nál mind a T_g ($\sim 58^\circ\text{C}$), mind pedig a T_m ($130\text{-}230^\circ\text{C}$) meghatározó [14]. Az amorf PLA a T_g felett üveges állapotú anyagból gumiszerűvé változik, majd további melegítés hatására viszkózus folyadékként viselkedik. Léteznek a PLA-nak izotaktikus sztereokomplexei (scPLA) is, ami az enantiomertiszta D- és L-PLA együttes kristályosodásával keletkezik. Először Ikada és társai [17] számoltak be a jelenségről, akik azt találták, hogy a létrejött sztereokomplexelek termikus és mechanikai tulajdonságai kiemelkedően jók. Ahogy az **1. táblázatban** is megfigyelhető, a különböző típusú PLA-k mechanikai tulajdonságai is különbözőek. A részben kristályos PLA húzó rugalmassági modulusa 3 GPa körüli, húzószilárdsága pedig 50-70 MPa, szakadási nyúlása pedig $\sim 4\%$ [15].

2.2.3. A politejsav feldolgozása, degradációja

A PLA feldolgozható a hagyományos műanyag feldolgozó eljárásokkal a polimer specifikus tulajdonságainak figyelembevételével. Fontos, hogy megfelelő termikus stabilitással rendelkezzen az anyag feldolgozás közben. A PLA ömledékreológiai tulajdonságait alapvetően befolyásolja a feldolgozás hőmérséklete, a nyírási sebesség és az anyag molekulatömege. A nagymolekulatömegű PLA ömledékviszkozitása 500-1000 Pa·s közé tehető 10-50 s⁻¹ nyírósebesség mellett. A fröccsöntéshez való PLA M_w -e ~ 100.000 Da, amíg filmextrúziós eljárásokhoz ~ 300.000 Da a megfelelő [13]. A PLA reológiai tulajdonságai módosíthatók különböző adalékanyagokkal, amelyek a polimerláncok elágazását, meghosszabbodását okozzák. A PLA degradációja a következő folyamatok által megy végbe: termikus degradáció, hidrolízis, a főlánc tördelődése, inter- és intramolekuláris észterkötések hasadása. Magas hőmérsékleten a bomlási reakcióknak köszönhetően kismolekulájú bomlástermékek keletkeznek a PLA-ból, ilyenek például a szén-monoxid, szén-dioxid, acetaldehid vagy a metilketon [18]. Gyártás során nemkívánatos, hogy a depolimerizáció során laktid képződik,

ami negatívan befolyásolja a PLA ömledék viszkozitását. Továbbá a feldolgozóberendezések füstölését, szennyeződését okozza. A laktid lerakódásának kiküszöbölésére megemelik a berendezések hőmérsékletét, ezáltal csökkentve a kondenzációs hajlamot. A hidrolízis minimalizálására megoldást nyújt az anyag feldolgozás előtti szárítása, amellyel csökkenteni tudjuk a PLA nedvességtartalmát. A szárítási paramétereket (hőmérséklet, idő) a gyártó szolgáltatja az adott alapanyag technikai adatlapján. A PLA bomlási hőmérséklete 200 °C feletti. A degradációt többek között befolyásolják a feldolgozás körülményei: idő, nyírás nagysága, hőmérséklet, továbbá a kis molekulatömegű szennyezőanyagok, a katalizátor maradékok és a szárítás utáni maradék nedvességtartalom jelenléte. A szennyezőanyagok csökkentik a bomlási hőmérsékletet és növelik annak sebességét. A PLA homopolimerek feldolgozása körülbelül 185-190 °C-on optimális. Az olvadási hőmérséklet fölé melegítve a PLA viszonylag gyorsan elveszti termikus stabilitását. A PLLA feldolgozási ablaka mindössze körülbelül 10-12 °C, amíg a PDLLA nagyobb hőmérsékleti tartományban mozog (40 °C). A legtöbb PLA típus feldolgozható az általánosan piacon lévő extrúziós berendezésekkel (ajánlott L/D arány 24-30). A PET-hez alkalmazott csiga konfigurációk a PLA-hoz is megfelelnek, mivel kis nyírófeszültségek mellett biztosítják a kellő ömledék képzést, homogenizálást. Ezenkívül a PLA számára a kisebb (2-3 körüli) kompressziós arány felel meg, mivel a nagyobb kompresszió viszonyok nagyobb hőfejlődéssel járnak, amit a PLA feldolgozása közben minimalizálni szeretnénk [12, 16].

2.3. A polimerek újrahasznosításának lehetőségei

A műanyag hulladékok keletkezésük alapján két csoportba sorolhatók, léteznek a gyártásközi és a végfelhasználói hulladékok. A gyártásközi hulladék általában tiszta és ismert összetételű, jó minőségű homogén hulladék. Ennek köszönhetően általában gazdaságosan és egyszerűen újrahasznosítható. Ezt legtöbbször ledarálva visszavezetik a gyártási technológiába, meghatározott arányban a szűz alapanyaghoz adják. Ezt a folyamatot zárt láncú újrahasznosításnak nevezzük. A műanyag termékektől éltciklusuk végén megszabadulunk és végfelhasználói hulladékká válnak, amit újrafeldolgozásukhoz vissza kell gyűjteni. Ez történhet szelektív gyűjtési vagy pedig betétdíjas rendszerrel. A végfelhasználói hulladék általában ismeretlen összetételű, vegyes műanyagokból áll, ami legtöbbször tartalmaz szerves vagy szervetlen szennyezőanyagokat, színezőanyagokat és különböző töltő- és erősítőanyagokat is. Emiatt újrahasznosításuk sokszor bonyolult és költséges. A műanyag hulladékokat leggyakrabban mechanikai módon hasznosítják újra, de vannak kémiai újrahasznosítási

módszerek is. További opciók a hulladék kezelésére az energetikai újrahasznosítás, azaz a műanyag elégetése, illetve a legkevésbé preferált megoldás, a hulladék lerakása. A 2.3.1.-es és 2.3.2.-es fejezetekben a teljesség igénye nélkül mutatom be az újrahasznosítási eljárásokat a fellelhető szakirodalmak tanulmányozása alapján [19].

2.3.1. Mechanikai újrahasznosítás

A polimerek mechanikai, másnéven anyagában történő újrahasznosítása a következő folyamatokat foglalja magába: a műanyag hulladék összegyűjtése, válogatása, aprítása, mosása, tisztítása és regranulálása. A hulladék eredetétől és összetételétől függően ezek a lépések különböző sorrendben, akár többször is, vagy egyáltalán nem fordulnak elő az újrahasznosítási folyamat során. A gyártásközi hulladékot általában csak darálni kell, további műveletekre nincs szükség. Ezzel szemben a végfelhasználói polimer hulladékot össze kell gyűjteni, szét kell válogatni különböző polimer frakciókra, meg kell tisztítani a különböző szennyeződésektől, továbbá aprítani, és általában regranulálni is kell. A begyűjtött, ismeretlen összetételű műanyag hulladék tartalmazhat különböző fém, fa, üveg és egyéb hulladékokat is, ezért szükséges a hulladék előválogatása. Ez történhet manuálisan vagy automatikus megoldással. A fém hulladékot még aprítás előtt eltávolítják mágneses és örvényáramú szeparátorokkal. A leggyakrabban alkalmazott automatizált válogatási rendszer a közeli infravörös Fourier-transzformáción (FT-NIR) alapul. Az FT-NIR spektroszkópiai módszer, amely lényege, hogy a különböző kémiai szerkezetű polimerek különböző hullámhosszokat nyelnek el, vernek vissza. További spektroszkópiai módszerek is léteznek, amelyek lézeres, optikai, röntgensugaras, ultraviola (UV) vagy pedig infravörös (IR) elven működnek. Az FT-NIR előnye, hogy olcsóbb, mint a kézi szelektálás, de hátránya, hogy sötét anyagokat nem tud elválasztani, mivel elnyelik a fényt. Az előválogatás folyamatában történik a különböző anyagcsaládok részleges szétválasztása és osztályozása is, amely történhet a forma, a sűrűség, a méret, a szín és a kémiai összetétel alapján is [19].

Az előválogatás után a hulladékot egy daráló gépbe vezetik, ahol megtörténik az első aprítási lépés, ezután pedig egy forgó dobos mosó berendezésbe továbbítják. A szerves hulladék eltávolításának céljából szükséges egy második mosási lépés is, majd következik a második aprítás, ahol a hulladék szemcseméretét beállítják az optimális 1-20 mm-esre. A hulladék mosására legtöbbször vizet használnak, ugyanakkor nagymértékű szennyezettségkor szükséges lehet különböző vegyszerek és magasabb hőmérsékletek alkalmazása is. A harmadik mosási

lépést követően a darálékot egy flotációs tartályban sűrűség szerint szeparálják. Az első frakció pl.: PE, PP, úszik a víz felszínén, amíg a második pl.: PET, PS a tartály aljára süllyed. Az így nyert frakciókat szárítják, majd általában extrudálják és regranulálják. Regranulálás során a hulladékaromban maradt szennyezők eltávolításának céljából ömledékszűrőt alkalmaznak az extruderen. A jó minőségű termék regranulátumból történő előállításához az újrahasznosítás során kulcsfontosságú a műanyag hulladék anyagcsaládonkénti szétválogatása. Legtöbbször a tisztítási és mosási fázis után szokott következni a végső szétválasztás és osztályozás, amely általában szín és polimer anyagcsaládok szerint történik. Nehézséget okoz az anyagok típus szerinti elválasztásában, hogy azokat, amelyeknek sűrűsége közel azonos (PE/PP, PET/PVC), sűrűségkülönbségen alapuló szeparációs eljárásokkal nem tudjuk szétválasztani. További nehézség, hogy a hulladékot körülbelül azonos méretűre kell aprítani, hogy a szétválasztási művelet során ne legyen jelentős eltérés a felhajtóerőkben az eltérő geometriai viszonyok miatt [19].

2.3.2. Kémiai újrahasznosítás

A műanyag hulladék értékes kiindulási anyaga lehet több hasznos vegyi anyag (pl. monomerek) előállításának. Egyes polimerek esetében (PET, PUR, PA) léteznek kémiai újrahasznosítási lehetőségek. Ismert eljárások a gázosítás, pirolízis, a fluid-katalitikus krakkolás stb. Például a PET esetében a kémiai újrahasznosítás során az anyag teljesen depolimerizálódik monomerekké (tereftálsav, dimetil-tereftalát és etilén-glikol). A PET-et lehetséges részlegesen depolimerizálni is oligomerekké. A depolimerizáció megvalósítható metanolízissel, glikolízissel, hidrolízissel stb. A PET metanolízisekor a polimert metanollal kezelik 180-280 °C-on és 20-40 atm nyomáson, ennek eredményeként dimetil-tereftalát és etilén-glikol keletkezik. A polimerek depolimerizációjára vagy lebontására továbbá alkalmasak a szuperkritikus folyadékok is. Szuperkritikus fluidok alkalmazásával a reakció gyorsan és szelektíven megy végbe, eredményül pedig a kiindulási monomereket kapjuk. A szuperkritikus fluid egyszerre reaktáns és oldószer ebben az esetben, ez a technológia kompozit anyagoknál is alkalmazható [20]. A PA6, amit ϵ -kaprolaktám gyűrűfelnýtásos reakciójával állítanak elő, hidrolíziséhez, szuperkritikus vizet használnak [19].

Olyan anyagoknál, ahol a depolimerizáció vagy a mechanikai újrahasznosítás nem lehetséges, például PE/PP/PS vegyes hulladék, többrétegű csomagolások, szálerősítésű kompozitok vagy pedig PU építőipari hulladék, pirolízist alkalmaznak. A mechanikai

újrahasznosítással ellentétben a pirolízis során nem fontos, hogy a hulladék szennyezőanyag mentes legyen. A pirolízis magas hőmérsékleten megy végbe (500 °C), 1-2 atm nyomáson oxigénmentes környezetben. A magas hőmérséklet hatására a polimer depolimerizálódik, a láncok tördelődnek. A pirolízis termékek lehetnek gáz, folyékony vagy szilárd halmazállapotúak. Az ismeretlen anyagú, vegyes hulladék égetése során különböző termékek keletkezhetnek, ez megnehezíti az újrahasznosítási folyamatot. A PE és PP hajlamosak a véletlenszerű fragmentálódásra, ugyanakkor a poli(metil-metakrilát) (PMMA) pirolízise során akár 98%-os monomer kihozatal is elérhető. Egyszerűsége ellenére jelenleg csak akkor gazdaságos ez a technológia, ha nagy mennyiségű hulladék áll rendelkezésre. Problémát okozhat ezentúl a hulladékáramba kerülő PVC, ami a tökéletlen szeparációnak köszönhető [18, 20].

2.3.3. A politejsav újrafeldolgozási lehetőségei

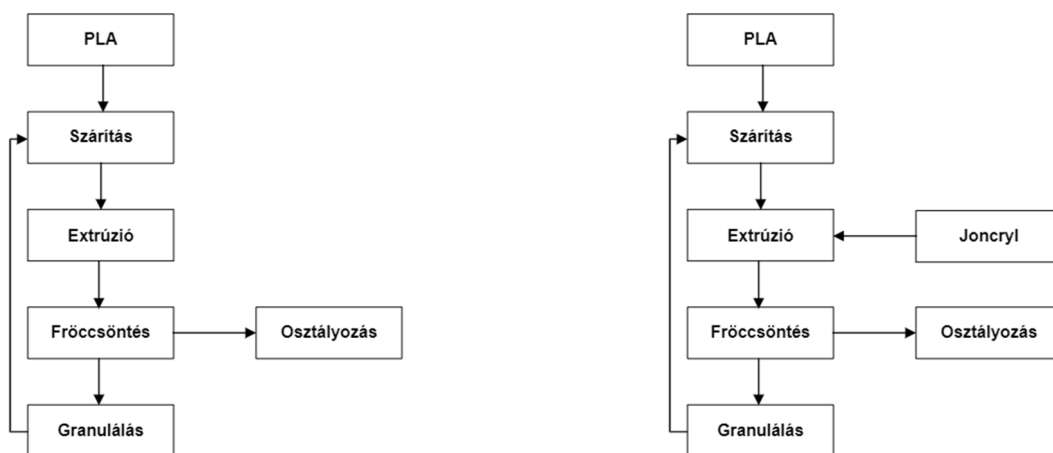
A lebontható biopolimerek, amilyen a PLA is, hulladékkezelésének megoldása lehet a komposztálás, mint újrahasznosítási folyamat. A PLA észterkötéseinek hidrolízise miatt a megfelelő hőmérsékletű nedves környezetben lebontható. A PLA lebonthatóságát befolyásolja többek között a kémiai összetétel, sztereokémia, molekulatömeg és -eloszlás, morfológia, monomerek jelenléte és a környezeti tényezők (hőmérséklet, páratartalom, nyomás, O₂ koncentráció, mikroorganizmusok stb). A lebomlása két részre osztható, először a vízmolekulák abszorbeálódnak, autokatalitikus hidrolízis során az észterkötések felhasadásával a polimerláncok rövidülnek. Tejsav és oligomerek keletkeznek, a PLA molekulatömege drasztikusan csökken. A hidrolízis sebessége függ a molekulatömegtől, kristályosságtól, pH-tól, hőmérséklettől, vízfelvevő képességtől és a katalizátorként ható adalékanyagoktól. A második szakaszban a mikroorganizmusok metabolizálják (megemésztik) az alacsony molekulatömegű oligomereket, ennek eredményeként CO₂ és H₂O képződik [7, 21]. A PLA degradációja komposzt közegben 55-70 °C-on, nagyobb nedvességtartalom mellett felgyorsítható. A lebonthatósági vizsgálatokra több szabvány is létezik, ilyenek az EN 14806 és az ISO 20200 [23].

A hagyományos műanyagokkal szemben a biopolimerek újrahasznosítása további kihívásokkal jár, mivel ezen anyagok rendkívül érzékenyek a magas hőmérsékletekre, oxidációra, nedvességtartalomra és a feldolgozás során fellépő nyíróerőkre. A szakirodalomban találtam kutatásokat a PLA mechanikai és kémiai újrahasznosítására is. Kémiai

újrahasznosítása során a PLA-t depolimerizálják, az így keletkező anyagokat különböző vegyipari célokra használják fel. A PLA újrahasznosítása mechanikai úton ennél relevánsabb napjainkban, mivel viszonylag egyszerű és jól ismert eljárás a hagyományos műanyagok esetében. Számos irodalmi tanulmány foglalkozik a PLA mechanikai újrahasznosítása következtében az anyag reológiai jellemzőinek változásával és ennek hatásával a feldolgozhatóságra. Általánosan elmondható, hogy a PLA alkalmas lehet a többszöri újrahasznosításra, a ciklusok száma pedig az anyag típusától függ.

2.3.4. A többszöri feldolgozás és az anyagi tulajdonságok kapcsolata

Badía és társai [24] munkájukban a PLA mechanikai tulajdonságainak jelentős romlását tapasztalták többszöri feldolgozási ciklusok során. Yarahmadi és társai [25] 80%-os növekedést figyeltek meg a szabványos folyási mutatószámban (MFI) hat extrúziós ciklus után. A PLA stabilitásának növelésére elsődlegesen adalékanyagokat alkalmaznak. Ennek egyik lehetősége társítóanyagok alkalmazása. Például Botta és társai [26] nanoméretű grafén lapokat adott a PLA-hoz, az így kapott kompozit degradációs sebessége csökkent az egyszerű PLA-hoz képest. Egy másik megközelítésben, olyan adalékanyagokat használnak, amik a polimer molekulatömeg csökkenését ellensúlyozzák, ilyenek például a lánchossz-növelő adalékok [27].



7. ábra – Újrahasznosítási ciklusok folyamatábrája lánchossz-növelő adalékanyag nélkül és újrafeldolgozás Joncryl adalékkal

Barletta és társai [27] egy extrúziós minőségű PLA-t vizsgáltak, minden minta 2 tömeg% talkum töltőanyagot tartalmazott. Kísérleteikhez a BASF által forgalmazott Joncryl ADR 4368-as lánchossz-növelő adalékot használták (0,2 tömeg%). A minták elkészítéséhez két különböző receptet alkalmaztak, az egyik tartalmazta a Joncryl ADR 4368-at, a másik nem. Mindkét

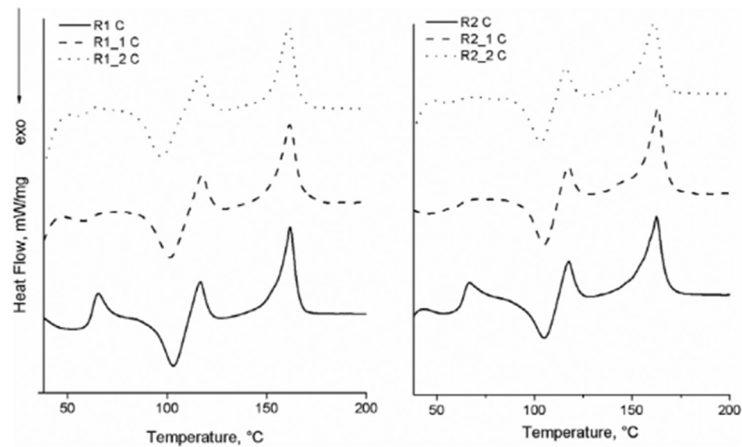
mintacsoportot ikercsigás extrúderrel gyártották, megkülönböztetve az egy, kettő és három extrúziós ciklusnak alávetett anyagokat. A **7. ábra** hasonló feldolgozási ciklusokat mutat be, azzal a különbséggel, hogy itt a próbatesteket fröccsöntéssel gyártották. Az így kapott alapanyagokat granulálták és egy laboratóriumi méretű extrúderrel lemezeket készítettek. Ezeket különböző vizsgálatoknak vetették alá: reológiai tulajdonságok mérésére a MFI-t, a termikus tulajdonságok tanulmányozására és a kristályosság ((2) -es egyenlet) meghatározására a differenciál pásztázó kalorimetriát (DSC) alkalmazták, a mechanikai tulajdonságok vizsgálatát pedig szakítógéppel végezték. Az MFI mérés eredményei azt mutatták, hogy azon mintáknál, amik nem tartalmaztak lánchossz-növelőt, az MFI értéke mérsékelten növekedett a többszöri újrafeldolgozás során. Ennek valószínű oka a PLA degradációja során az anyag molekulatömegének csökkenése. Ennek a degradációnak a nagyságát a bomlási index (*DI*) alapján számszerűsítették [27].

$$DI = \left| \frac{(IF_0 + IF_1 + \dots + IF_n) - (n+1)IF_n}{(n+1)IF_0} \right| \quad (1)$$

Ahol *n* a feldolgozási ciklusok száma (*n* = 0, a szűz *polímer*) és *IF* a polimer MFI-je. A lánchossz-növelő adalékot tartalmazó mintáknál az MFI változása kisebb mértékű volt. A többszöri feldolgozás a PLA termikus tulajdonságait is befolyásolta. A különböző ciklusok során mérsékelten csökkent a polimer *T_g*-je és a kristályosodási hőmérséklete (*T_c*) is, ugyanakkor az olvadási hőmérséklet (*T_m*) változatlan maradt. Ez annak köszönhető, hogy a degradáció során képződő kisebb *M_w*-ű szegmensek mozgékonyabbak, és könnyebben rendeződnek kristályos szerkezetbe. Ez magyarázza az újrafeldolgozott PLA (rPLA) nagyobb kristályos részarányát is. A lánchossz-növelő adalék nem befolyásolja az átalakulási hőmérséklet tartományok alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódását, de azon mintáknál, amik nem tartalmaztak adalékot, a kristályosság nagyobb mértékben nőtt. Ezt szintén a bomlási folyamatok gátlásának tulajdonították [27]. Ezeket az eredményeket a **8. ábra** és a **2. táblázat** foglalja össze.

$$X_c = \frac{\Delta H_m \cdot 100}{\Delta H_m^0 \cdot \phi_{PLA}} \quad (2)$$

Ahol *X_c* (%) a kristályos részek aránya a polimerben, ΔH_m (J/g) a mért olvadási entalpia és ΔH_m^0 (J/g) az elméleti, 100%-ban kristályos anyag olvadási entalpiája (93,0 J/g), ϕ_{PLA} pedig a PLA tömegaránya a műanyagban.

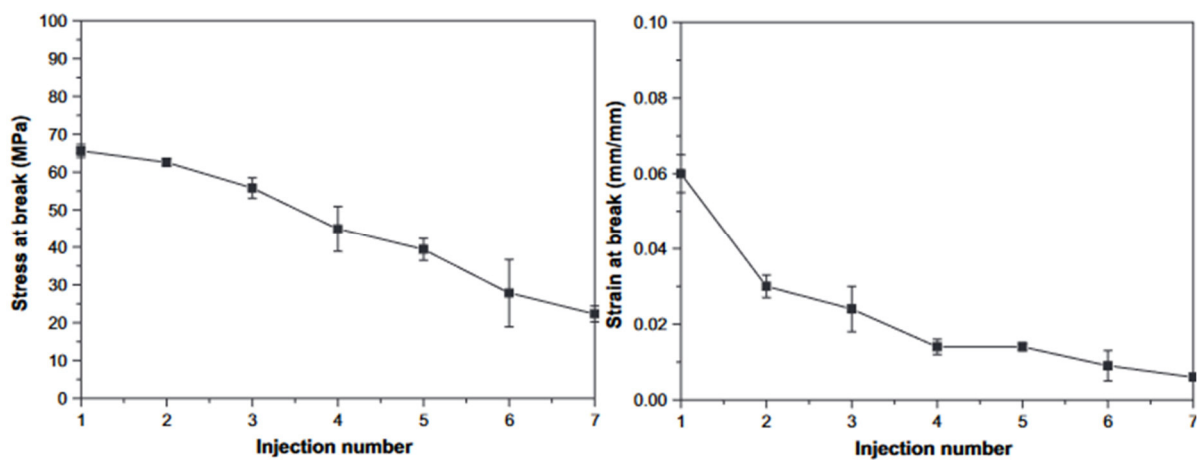


8. ábra – A polimer keverékeken végzett DSC mérések eredményei extrudálás után [27]

2. táblázat – A polimer keverékeken végzett DSC mérésekből kapott eredmények összefoglalása [27]

Minta	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
R1 C	62,3	103,2	161,8	8,1
R1_1 C	62,5	101,2	161,6	10,5
R1_2 C	61,1	97,2	161,2	9,9
R2 C	63,8	105,1	162,5	12,1
R2_1 C	62,8	104,8	163,1	13,6
R2_2 C	62,2	103,2	161,2	12,3

Phillin és társai [3] kutatásuk eredményeként azt találták, hogy a PLA szakítószilárdsága 66 MPa-ról 25 MPa-ra csökkent hét fröccsöntési ciklus során (9. ábra). A szakadási nyúlás pedig 6 %-ról 0,8 %-ra változott (9. ábra).



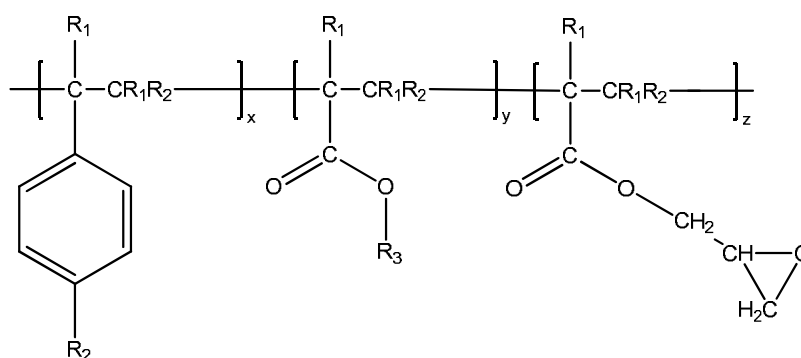
9. ábra – Szakítószilárdság a fröccsöntési ciklusok függvényében (bal) és szakadási nyúlás a fröccsöntési ciklusok függvényében (jobb)

Elmondható tehát, hogy a többszöri feldolgozás során a PLA MFI értéke nő minden ciklussal, ami a polimer molekulatömegének csökkenésével van összhangban. Láncossz-növelő adalékok használatával bizonyított, hogy ez a hatás csökkenthető, a reológiai tulajdonságok akár a szűz polimerét is megközelíthetik. Továbbá ezek az adalékok befolyásolhatják a PLA termikus viselkedését és kristályosságát is. Fontos megemlíteni, hogy ezen tulajdonságok alakulását jelentősen befolyásolja még a választott feldolgozási technológia (lemez extrúzió, reaktív extrúzió, fröccsöntés stb.) és a PLA nedvességtartalma is. Összefoglalva, láncossz-növelő használatával elérhető, hogy a gyártásközi biopolimer hulladék visszaadagolása az előállítási folyamatba, nem jár a termékek minőségének nagymértékű romlásával. Ezenkívül, az újrafeldolgozás lehetséges alternatívát kínál a végfelhasználási hulladék kezelésére az energetikai hasznosítás, komposztálás és a hulladéklerakás mellett [27].

2.4. Láncossz-növelő adalékok alkalmazása a polimerek feldolgozása során

Ahogy az előző fejezetekben (2.2.3., 2.3.4.) részleteztem, a PLA fő hátránya alacsony termikus stabilitása, aminek következtében magas hőmérsékleten történő feldolgozás közben jelentős degradációt szenved. A termikus stabilitás, ezáltal a feldolgozási ablak növelése, megvalósítható polimer keverékek gyártásával, kopolimer szintézissel és adalékanyagok hozzáadásával. Mindenekelőtt a láncossz-növelő adalékok egyszerűen alkalmazhatóak és számos tanulmány foglalkozott hatékonyságukkal. A láncossz-növelők olyan funkcionális tulajdonságokkal rendelkező molekulák, amelyek a kondenzációs polimer molekulákhoz adagolva a hasadt láncokat újra összekapcsolják, azáltal, hogy beépülnek két láncvég közé. A PLA esetében a karboxil és hidroxil csoportokkal reagálnak. Ennek köszönhetően növelve a polimer ömledékszilárdságát, molekulatömegét. Általában ezek kettő vagy több funkciós csoportot tartalmazó (például diizocianát, dianhidrid, diamín vagy epoxi) anyagok. A bifunkciós adalékok két végcsoporttal lépnek reakcióba, ezáltal lineáris szerkezetet eredményezve. Ezzel szemben a többfunkciós molekulák elágazó, térhálós szerkezetet alakítanak ki. Több kutatás is foglalkozik a PET újrafeldolgozása során láncossz-növelők felhasználásával [30-31]. A PET egy lineáris, aromás poliészter, és hasonlóan a PLA-hoz karboxil és hidroxil végcsoportokkal rendelkezik. Néhány alkalmazott láncossz-növelő anyag az 1,6-diizocianát-hexán, 1,4-butándiol-diglicidil-éter, poli(fenilizocianát-koformaldehid), piromellites dianhidrid (PMDA), diepoxidok, epoxidált akril kopolimerek stb [30, 32]. Najafi és társai [31] a *tris*(nonil-fenil)foszfit (TNPP), a polikarbodiimid (PCDI) és egy kereskedelmi

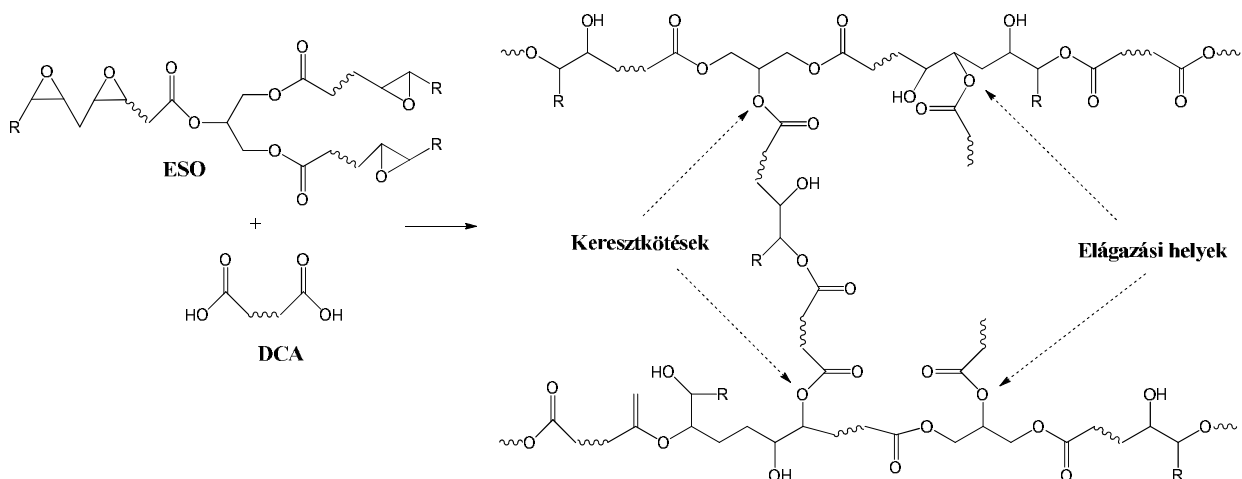
forgalomban kapható multifunkciós epoxidált akril kopolimer alapú adalék (Joncryl ADR-4368) hatását vizsgálták. Arra az eredményre jutottak, hogy a Joncryl ADR-4368 (**10. ábra**) volt a leghatékonyabb. Napjainkra a BASF által előállított kőolaj alapú Joncryl ADR az egyik legtöbbet alkalmazott láncossz-növelő adalékanyaggá vált. Bár rendkívül hatékonynak bizonyult a biopolimerek körében, a Joncryl nem bioalapú és nem is biológiailag lebontható. Emiatt az így gyártott termékek komposztálásakor mikroműanyag részecskék maradnak vissza, tehát nem bomlik le teljesen a biopolimer. Lehetséges bioalapú láncossz-növelő alternatívák lehetnek az epoxidált kardanol-alapú prepolimerek, módosított növényi olajok (hidroxilált szója olaj), olaj-alapú diizocianátok vagy a szerves alkoholok észterei. Az epoxidált növényi olajok (EVO) széleskörűen elérhetőek viszonylag nagy mennyiségben, ugyanakkor hatékonyságuk limitált, mivel kevesebb epoxi csoportot tartalmaznak a kőolaj alapú alternatíváknál [32]. Az olajokat főként lágyítóként adják a PLA-hoz [33].



10. ábra – Joncryl ADR 4368 láncosszabbító adalékanyag, ahol R_1 és R_2 H-t vagy alkil csoportot jelöl

A térhálós bioalapú műanyagokkal kapcsolatos kutatások során bioalapú diizocianátokat és savakat, például csersavat használtak keresztkötések kialakítására epoxidált növényi olajban (EVO) [34]. Az EVO és megújuló forrásból származó savak együttes alkalmazására biopolieészterekben viszonylag kevés példa van az irodalomban. Liu és társai [35] polifenolos csersavval térhálósított epoxidált szójaolajat használtak bambuszrosttal erősített PLA biokompozitok előállításához. Coltelli és társai [32] kutatásukban olyan bioalapú láncossz-növelő adalék kidolgozását célozták meg, amely felválthatja a kőolaj alapúak használatát. A korábban még ezen célból nem vizsgált anyagok az epoxidált szójaolaj (ESO) és két bioalapú dikarbonsav (DCA), az almasav (MA) és a borostyánkősav (SA) volt. Egy PLA/PBSA (60/40) keveréket és rövid szállal erősített PLA mintákat vizsgáltak, amiket reaktív extrúzióval állítottak elő. Annak érdekében, hogy vizsgálják az ESO-ban kialakuló keresztkötéseket a DCA jelenlétében, felvették a kiindulási anyagok FT-IR spektrumát. Majd az ESO/MA, ESO/SA

sztoichiometrikus arányú keverékének spektrumát vizsgálták 190 °C-on, ami a feldolgozás hőmérséklete. A kapott spektrumok bizonyították az ESO és DCA közt 190°C-on történő észteressítési reakciót, ami elsősorban a karboxil csoportok epoxid csoportokkal való nagyfokú reaktivitásának tulajdonítható. Az epoxi gyűrű felnyílása szabad hidroxil csoportokat eredményez, ami új kötések kialakulásával elágazásokat hoz létre a makromolekulákban (**11. ábra**).



11. ábra – Keresztkötések kialakulása az epoxidált szójaolaj (ESO) és dikarbonsav (DCA) reakciója

A kompozit minták esetében az ESO+SA alkalmazása pozitív hatással volt a feldolgozhatóságra és az ömledékstabilitásra. A különböző lánchossz-növelő rendszerek nem befolyásolták jelentősen a mechanikai tulajdonságok alakulását, de viszonylag jó szakadási nyúlás értékeket mutatott az ESO+SA adalékot tartalmazó anyag. Összegezve az ESO+SA rendszer bizonyult a legeredményesebbnek, az epoxid funkciós csoportok számának különbségét figyelembe véve (ESO 4, Joncryl 20), hasonló viselkedést mutatott, mint a Joncryl-t tartalmazó minták [32].

2.5. A szakirodalom kritikai elemzése, célok megfogalmazása

Az irodalmi statisztikai adatok alapján látható, hogy napjainkban egyre nagyobb mennyiségben állítanak elő bioalapú polimereket, amelyekből legnagyobb arányban csomagolóanyagokat gyártanak. Csomagolóipari felhasználás szempontjából a PLA az egyik legígéretesebb biopolimer. A biopolimerek újrahasznosítására hasonló technológiai lehetőségek léteznek, mint a kőolaj alapú műanyagoké. A PLA-nál ezenfelül megoldható a biológiai lebontás is. Ahogy globálisan nő a PLA felhasználása egyre fontosabb, hogy figyelmet fordítsunk a hulladékkezelésre. A mechanikai tulajdonságok javításának céljából a

PLA-t adagolják, a szakirodalomban számos példát találtam a Joncryl ADR 4368 adalékanyag alkalmazására, amik kiemelik hatékonyságát. Többek között emiatt is döntöttem ezen adalék használata mellett kísérleteimben.

Viszonylag sok kutatás vizsgálja a hagyományos módon adalékolt és adalékolatlan PLA tulajdonságainak változását többszöri feldolgozás során. Ezzel szemben a bioalapú adalékok lánc hossz-növelő hatásával csupán kisszámú tanulmány foglalkozik. A jelenlegi kutatási eredmények azt mutatják, hogy a Joncryl bio alternatívái létezhetnek. A bioalapú adalékok felhasználása előnyös lehet a PLA biológiai lebonthatóságára is, hiszen sokszor a kőolaj alapú adalékok gátolják az anyag bomlását. Továbbá, ezen adalékok biológiailag nem bonthatók le, komposztálás során mikroműanyag részecskékként hátramaradhatnak.

A szakirodalom elemzése alapján a következő célokat fogalmaztam meg:

- A PLA mechanikai újrahasznosításának modellezése öt újrafeldolgozási ciklusig ikeresigás extruderrel. Az újrafeldolgozás hatásának elemzése az anyagszerkezetre.
- Lánc hossz-növelő adalékot tartalmazó minták kompaundálása, az adalékolt és adalékolatlan minták mechanikai és reológiai tulajdonságainak vizsgálata, összehasonlítása.
- Biológiai lebonthatósági vizsgálatok végzése termikus analízis segítségével a lánc hossz-növelő adalék hatásának tanulmányozása a lebomlásra.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A dolgozat következő részében a kísérletekhez felhasznált alapanyagokat, berendezéseket és vizsgálati módszereket mutatom be. A kísérletek célja elsősorban a láncossz-növelő adalékanyag hatásának vizsgálata volt a PLA többszöri feldolgozása során. Továbbá komposztálással vizsgáltam, hogyan befolyásolja az adalék a PLA biológiai lebonthatóságát.

3.1. Felhasznált alapanyagok

A kísérlet során használt biológiailag lebontható polimer alapanyagot (PLA) és adalékanyagot a **3. táblázat** tartalmazza.

3. táblázat -A kísérletekhez felhasznált alapanyagok

Jelölés	Márkanév	Gyártó	MFI (g/10 perc)	ρ (g/cm ³)	Molekula- tömeg (g/mol)	Megjegyzés
PLA	Ingeo Biopolymer 2003D	Natureworks LLC. (USA)	6 (210°C, 2,16 kg)	1,24	n.a.	élelmiszeripari csomagolóanyag gyártására ajánlott
J	Joncryl ADR- 4468	BASF (Németország)	n.a.	1,08	7250	molekula láncossz-növelő adalékanyag polikondenzációs polimerekhez

3.2. Alkalmazott berendezések, mintakészítés

Ebben a fejezetben a minták előkészítésekor alkalmazott berendezéseket és paramétereket mutatom be a különböző munkafolyamatok során.

3.2.1. Szárítás

A PLA-t hidrophil jellege miatt szárítani szükséges. Az alapanyagokat Faithful WGLL-125 BE típusú meleg levegős szárítószekrényben szárítottam, 100 °C-on 8 órán keresztül feldolgozás előtt, az alapanyag technikai adatlapjával összhangban.

3.2.2. Extrúzió, kompaundálás

Az anyagokat Labtech Scientific LTE 26-44 moduláris ikercsigás extruder (csigaátmérő: 26 mm, hossz/átmérő (L/D) arány: 44) segítségével extrudáltam. A feldolgozás során az összes minta esetén ugyanazt a csigakonfigurációt alkalmaztam. Az extruder szerszámból kilépő anyagot Labtech LW-100/L vizes hűtőkádron hűtöttem. Majd a lehűlt anyagot Labtech LZ-120/VS típusú berendezéssel granuláltam a további feldolgozáshoz és a fröccsöntött próbatestek gyártásához. A PLA-t öt egymás utáni extrúziós ciklusban dolgoztam fel. A ciklusok során a feldolgozás paraméterei azonosak voltak (**4. táblázat**).

4. táblázat -A többszöri feldolgozás és kompaundálás során alkalmazott feldolgozási paraméterek

	Hőmérsékletprofil (°C)	Csigák forgási sebessége (fordulat/perc)	Hűtés	Ömledék nyomás (bar)
1. ciklus	170-175-180-185-185-190-190- 195-195-200-200	100	hűtőkád	53
2. ciklus				45
3. ciklus				40
4. ciklus				40
5. ciklus				38

Az egyszer, háromszor és ötször extrudált PLA-ból kivettem 1-1 kg-t, amihez szárítás után hozzáadtam a lánchossz-növelő adalékot 1 tömeg% mennyiségben. A kompaundálást ugyanazzal az extruderrel végeztem (paraméterek a **4. táblázatban** láthatók). A továbbiakban az egyes minták elnevezésére rövidítéseket használtam, hogy egyszerűbben tudjak rájuk hivatkozni. A megnevezésben az *r* a *recycled* kifejezésre utal, a szám pedig mindig azt jelzi, hány extrúziós cikluson esett át az adott minta, pl. *rPLA_1x*. A Joncryl adalékanyagot pedig a *J* jelöli az adott minták nevének végén, pl. *rPLA_1xJ*.

3.2.3. Préselés

A komposztálendő minták préseléséhez Collin P 200 E présgépet használtam, 8,0-10,0 g anyagból 180 °C-on 100 bar nyomáson préseltem 500 mm vastag 75 mm x 75 mm-es lemezeket. Később ezekből vágtam ki 25 mm x 25 mm-es próbadarabokat a komposztáláshoz.

3.2.4. Fröccsöntés

Az egyes mintákat Arburg Allrounder 370 S 700-290 típusú fröccsöntőgépen 1A típusú 4 mm x 10 mm keresztmetszetű és 170 mm teljes hosszúságú MSZ EN ISO 527-2:2012 szakítóvizsgálati szabványban [36] meghatározott piskóta alakú próbatesteket fröccsöntöttem. A fröccsöntés paramétereit az **5. táblázat** tartalmazza.

5. táblázat – Fröccsöntéskor alkalmazott feldolgozási paraméterek

Hőmérsékletprofil (°C)	Szerszám hőmérséklet (°C)	Fröccssebesség (cm ³ /s)	Utónyomás (bar)	Utónyomási idő (s)	Hűtési idő (s)
175-180-185-190-190	25	45	350	10	40

3.3. Vizsgálati módszerek

A következő fejezetben a vizsgálataim alatt alkalmazott mérési módszereket ismertetem. Különböző mechanikai vizsgálatokkal elemeztem a többszöri extrúziós ciklusok és az adalékanyagok hatását a PLA mechanikai és reológiai tulajdonságaira, felhasználhatóságára. Továbbá a minták komposztálhatóságát is vizsgáltam.

3.3.1. Mechanikai vizsgálatok

Szakítóvizsgálat

A vizsgálatokat Zwick Z005 típusú univerzális szakítógépen 23 °C-on, 40%-os relatív páratartalom mellett végeztem. A mérési paraméterek a következők: a próbatest hossza 170 mm, keresztmetszete 4 mm x 10 mm, a befogási hossz 115 mm, a szakítási sebesség pedig 20 mm/perc volt. Minden összetétel esetén öt párhuzamos mérést végeztem, majd meghatároztam a kapott eredmények átlagát és szórását. A mérések során a húzási rugalmassági modulust, a húzószilárdságot, a szakítószilárdságot, a húzószilárdsághoz tartozó nyúlást és a szakadási nyúlást határoztam meg. A húzási rugalmassági modulust minden esetben a 0,05 % és 0,25 % relatív nyúlásértékek között számítottam ki.

Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat

A minták ütvehajlító szilárdságát Ceast Resil Impactor Junior típusú ütőművel, 2 J-os kalapáccsal határoztam meg 23 °C-on, 50%-os relatív páratartalom mellett. A méréseket az

MSZ EN ISO 179-1/1eA szabványnak [37] megfelelő 80 mm hosszú, 4 mm x 10 mm keresztmetszetű fröccsöntött próbatesteken végeztem el, amelyeken 2 mm-es bemetszést ejtettem. Minden összetételű mintával tíz párhuzamost mértem, a kapott eredményeket átlagoltam és meghatároztam a szórásukat.

3.3.2. Határviszkozitás meghatározása

A határviszkozitás (IV) meghatározásával információt kapunk az adott alapanyag felhasználhatóságáról. Feldolgozás során az IV csökken a termikus és mechanikai degradációnak köszönhetően. Az anyagok határviszkozitását az ASTM D4603 szabvány [38] szerint, PSL Rheotek RPV-1 típusú, számítógép-vezérelt, optikai szenzoros, automata oldatviszkozitás-mérővel határoztam meg. A mérési paramétereket a **6. táblázat** foglalja össze.

6. táblázat – A határviszkozitás meghatározásának mérési paraméterei

Hőmérséklet	Oldószer	Polimer koncentráció
30 °C	fenol/1,1,2,2-tetraklóretán 60%:40%-os elegye	0,5 g/dl

3.3.3. Termikus vizsgálatok

A komposztálás nyomon követésére termikus vizsgálatokat végeztem.

Differenciális pásztázó kalorimetria

A DSC vizsgálatokat TA Instruments Q2000 típusú berendezéssel végeztem. Az alkalmazott mérési paramétereket a **7. táblázat** mutatja be. A vizsgált minták tömege 5-10 mg volt. A kapott görbéket a TA Universal Analysis 2000 szoftverrel értékeltem ki.

7. táblázat – A DSC vizsgálatnál alkalmazott mérési paraméterek

Mérési ciklus	Hőmérséklet tartomány (°C)	Fűtési sebesség (°C/perc)	Hűtési sebesség (°C/perc)	Mérési atmoszféra, védőgáz
fűt-hűt-fűt	20-200	10	10	nitrogén (50 ml/perc)

Termogravimetrikus analízis

A TGA méréseket TA Instruments Q500 műszeren végeztem. Az alkalmazott mérési paraméterek a **8. táblázatban** láthatók. A vizsgált minták tömege 5-10 mg volt. A regisztrált görbéket a TA Universal Analysis 2000 szoftverrel értékeltem ki.

8. táblázat – A TGA vizsgálatnál alkalmazott mérési paraméterek

Hőmérséklet tartomány (°C)	Fűtési sebesség (°C/perc)	Mérési atmoszféra	Védőgáz
25-600	10	nitrogén (60 ml/perc)	nitrogén (40 ml/perc)

3.3.4. Komposztálás

A préselt 500 mm vastagságú lemezek biológiai lebonthatóságát laboratóriumi körülmények között vizsgáltam az MSZ EN ISO 20200:2016 szabvány alapján [39]. A lemezekből 25 mm x 25 mm-es mintákat vágtam ki. A komposztáláshoz zárható PP dobozokat használtam, oldalukon 5 mm-es szellőzőnyílással. A minták komposztálási vizsgálata Climacell 111 típusú klímakamrában folyt 58 °C-on, 80%-os páratartalom mellett maximum 90 napig. A szabvány szerint a komposzt szárazanyag tartalma 45 tömeg% (fűrészpor (40%), lucerna (30%) %, érett komposzt (10%), kukoricakeményítő (10%), szacharóz (5%), kukoricacsíra olaj (4%), karbamid (1%)), amihez 55 tömeg% desztillált vizet adtam. A komposzt kezelésének előírását a **9. táblázat** tartalmazza.

9. táblázat – A komposzt kezelésére vonatkozó paraméterek

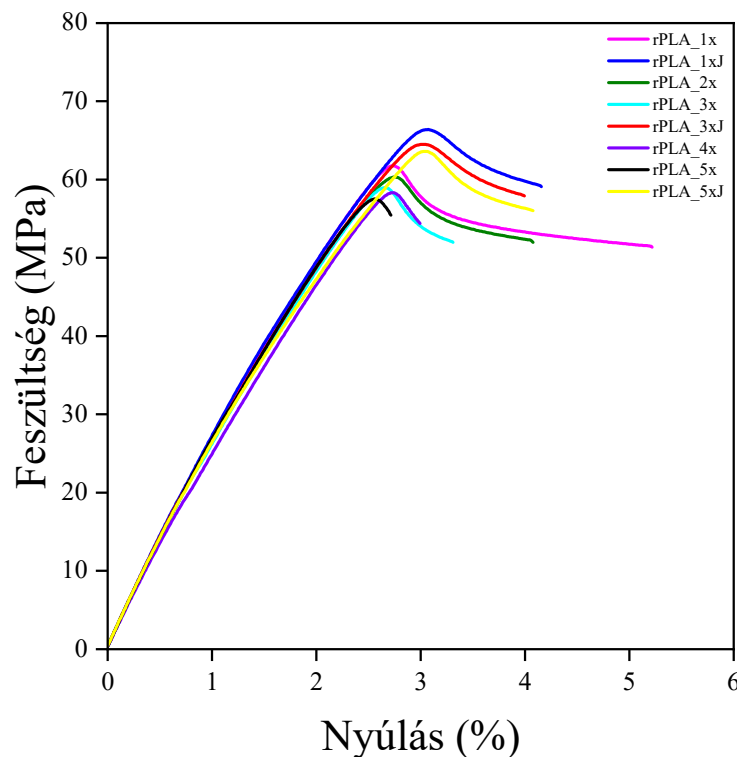
Eltelt napok száma	Feladat
0	komposztálási vizsgálat összeállítása, kiindulási tömeg feljegyzése
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	szükség esetén az elpárolgott víz pótlása és a komposzt megkeverése
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25, 28	szükség esetén az elpárolgott víz pótlása
30, 45	szükség esetén az elpárolgott víz pótlása, hogy a reaktor tömege a kiindulási tömeg 80%-a legyen, a komposzt megkeverése
30 – 60	szükség esetén az elpárolgott víz pótlása, hogy a reaktor tömege a kiindulási tömeg 80%-a legyen
60 – 90	szükség esetén az elpárolgott víz pótlása, hogy a reaktor tömege a kiindulási tömeg 70%-a legyen

4. KÍSÉRLETI/FEJLESZTÉSI RÉSZ

A kísérletek során tanulmányoztam a PLA tulajdonságainak változását többszöri újrafeldolgozás során. Összesen öt extrúziós ciklusig végeztem a vizsgálatokat, a kapott eredményeket értékeltem. Az egyszer, háromszor és ötször feldolgozott alapanyagból lánchossz-növelő adalékanyag hozzáadásával kompaundokat készítettem. Az adalékolt és adalékolatlan minták mechanikai és reológiai tulajdonságait összehasonlítva vontam le következtetéseket a feldolgozhatóságra vonatkozóan. Végezetül az újrafeldolgozás és lánchossz-növelő adalék hatását tártam fel a PLA biológiai lebonthatóságára komposztálással.

4.1. A mechanikai tulajdonságok vizsgálata

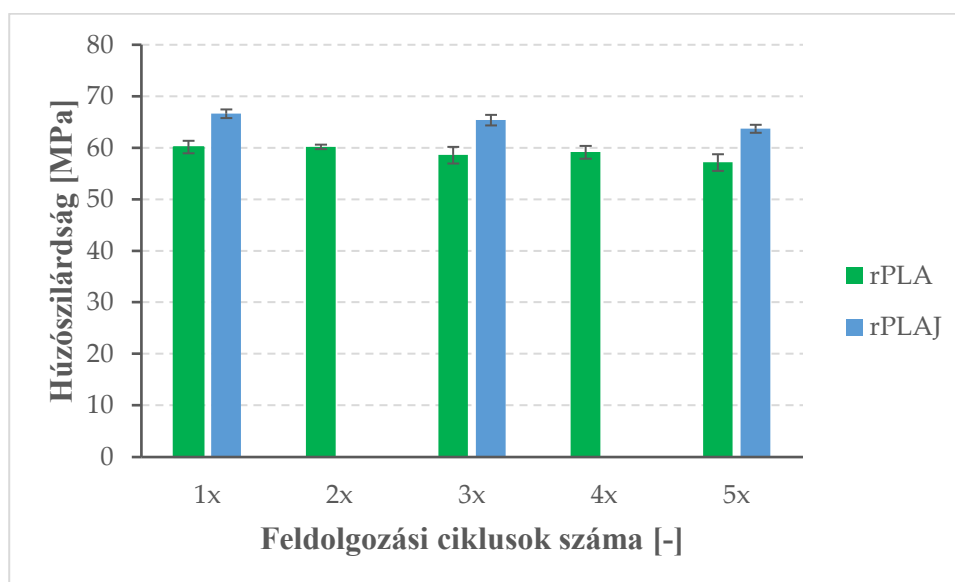
A mechanikai tulajdonságok meghatározására szakító - és Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatot végeztem fröccsöntött próbatesteken. A szakítóvizsgálatok eredményeit a **7. fejezet 1. táblázat** foglalja össze. A többszöri újrafeldolgozás hatása a PLA feszültség-nyúlás görbéire a **12. ábrán** látható (1-1 jellemző görbe).



12. ábra - A többszöri feldolgozás és a lánchossz-növelő adalékanyag hatása a szakítógörbére

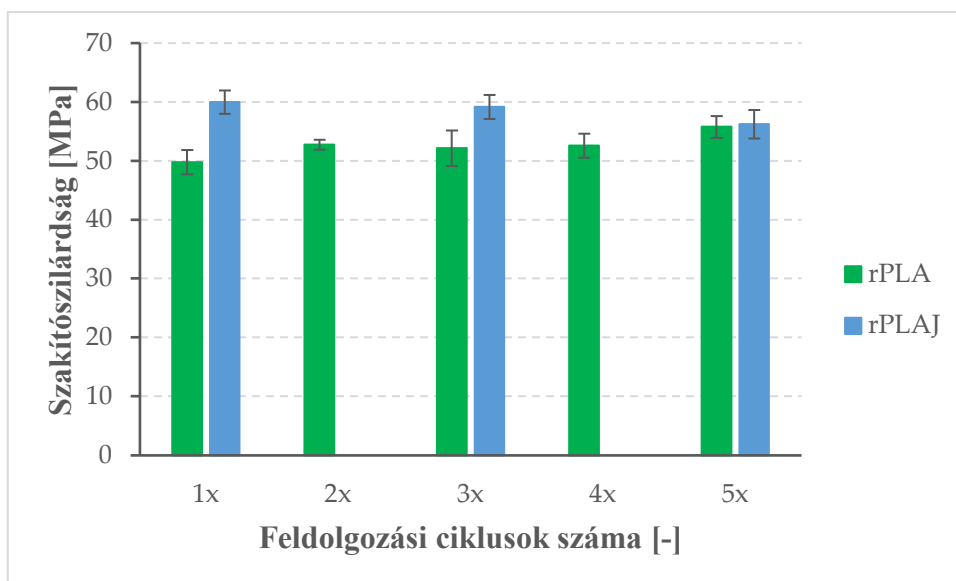
A többszöri extrúzió és a lánchossz-növelő adalék mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását részletesebben a 13 – 17. ábrák segítségével elemeztem. A PLA tipikus rideg viselkedést mutatott a szakítóvizsgálat során, a kapott görbék alakja hasonló. A Joncryl tartalmú mintákat az adalékot nem tartalmazókkal összehasonlítva elmondható, hogy általánosan javultak a mechanikai tulajdonságok (**12. ábra**).

Az adalékolt és adalékotlan PLA próbatestek húzószilárdságát mutatja be a **13. ábra** az újrafeldolgozási ciklusok függvényében. A szakirodalommal összhangban megfigyelhető, hogy az extrúziós ciklusok számának növelésével az első lokális maximális feszültség (húzószilárdság) nem változott. A többfunkciós lánchossz-növelőt tartalmazó minták (*rPLA_1xJ*, *rPLA_3xJ*, *rPLA_5xJ*) húzószilárdság értékei mind meghaladták az adalékanyag nélküli (*rPLA_1x*, *rPLA_3x*, *rPLA_5x*) mintákét.



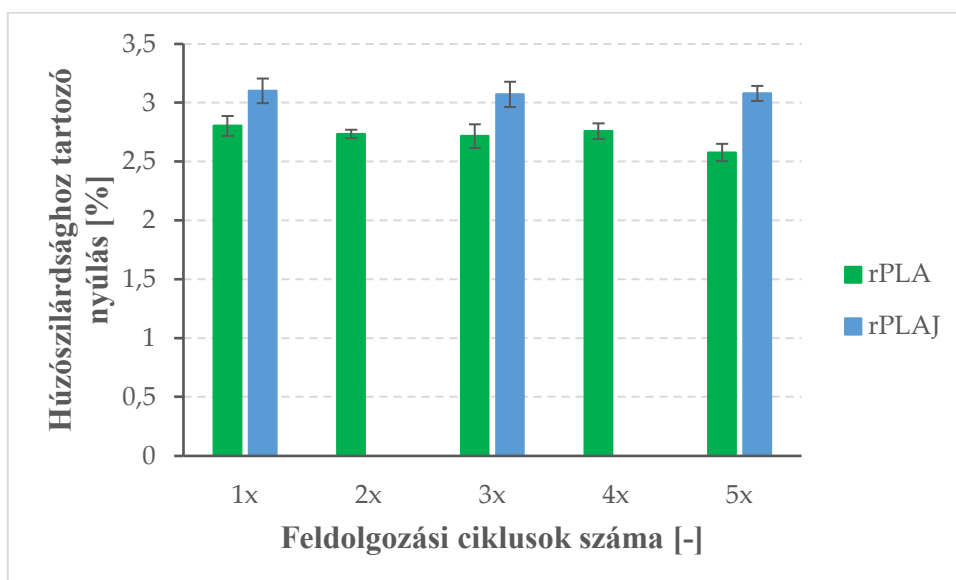
13. ábra – Az adalékolt és adalékotlan PLA próbatestek húzószilárdsága a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az adalékolt és adalékotlan PLA próbatestek szakítószilárdságának változását az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében a **14. ábrán** láthatjuk. A szakadás pillanata előtt fellépő feszültség (szakítószilárdság) jelentős mértékben nem változott a többszöri feldolgozás során, tendencia nem figyelhető meg. Az adalékot tartalmazó minták szakítószilárdság értékei, a húzószilárdsághoz hasonlóan, mind meghaladták az adalékotlanokét.



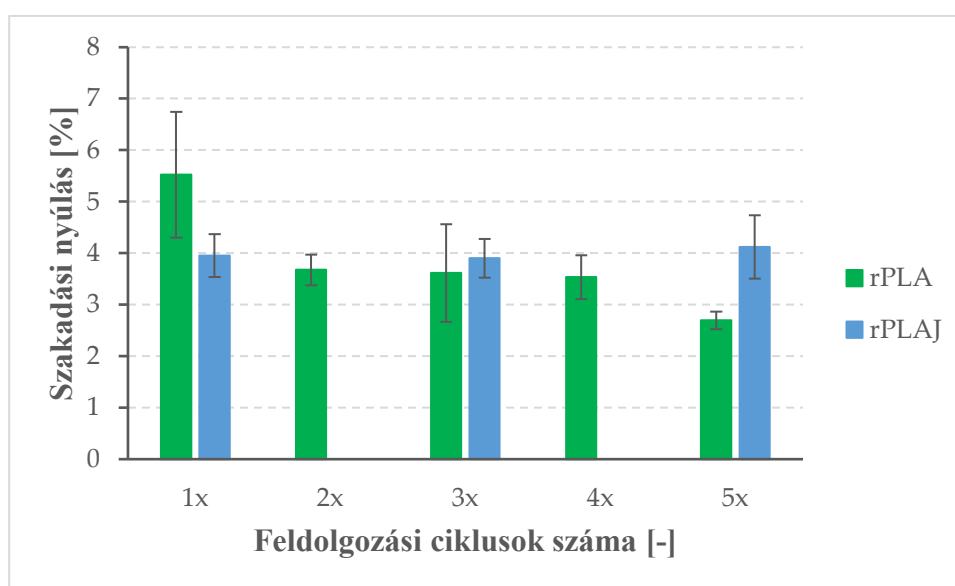
14. ábra – Az adalékolt és adalékoltatlan PLA próbatestek szakítószilárdsága a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az adalékolt és adalékoltatlan PLA húzószilárdsághoz tartozó megnyúlását az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében a **15. ábrán** láthatjuk. Mind az adalékolt, mind az adalék nélküli minták esetében a húzószilárdsághoz tartozó nyúlás értéke az első négy ciklus alatt nem változott. Az adalékanyagot tartalmazó minták nagyobb megnyúlásra voltak képesek.



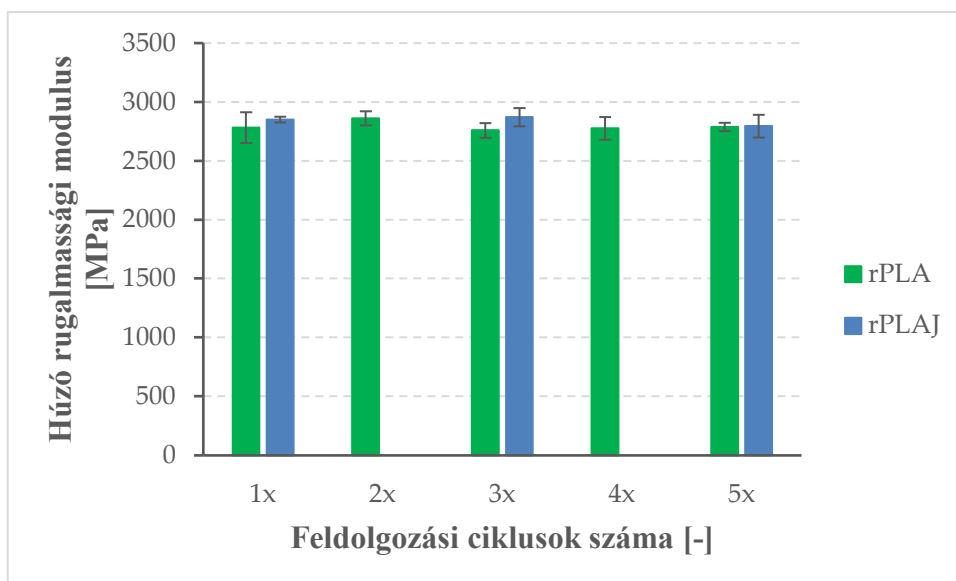
15. ábra – Az adalékolt és adalékoltatlan PLA próbatestek húzószilárdsághoz tartozó megnyúlása a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az adalékolt és adalékoltalan PLA szakadási nyúlása az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében a **16. ábrán** látható. A PLA szakadási nyúlása körülbelül felére csökkent öt extrúziós ciklus alatt (*rPLA_1x* 5,52%, *rPLA_5x* 2,69%-ra). Ennek elsődleges oka az alapanyag degradációja, a polimer láncok töredezése miatt bekövetkező molekulatömeg csökkenés, ezáltal a PLA ridegedése volt. Adalékanyag hozzáadásával az *rPLA_3x* és *rPLA_5x* minta szakadási nyúlása nőtt. Az ötször extrudált minták (*rPLA_5x*, *rPLA_5xJ*) esetében kifejezetten nagy különbség figyelhető meg. Láncossz-növelő hozzáadásával az *rPLA_5xJ* (4,12%) szakadási nyúlása meghaladta az *rPLA_2x*-t is (3,67%). Ugyanakkor az *rPLA_1x*-hez tartozó szakadási nyúlás értékeket nem érte el egyik minta sem.



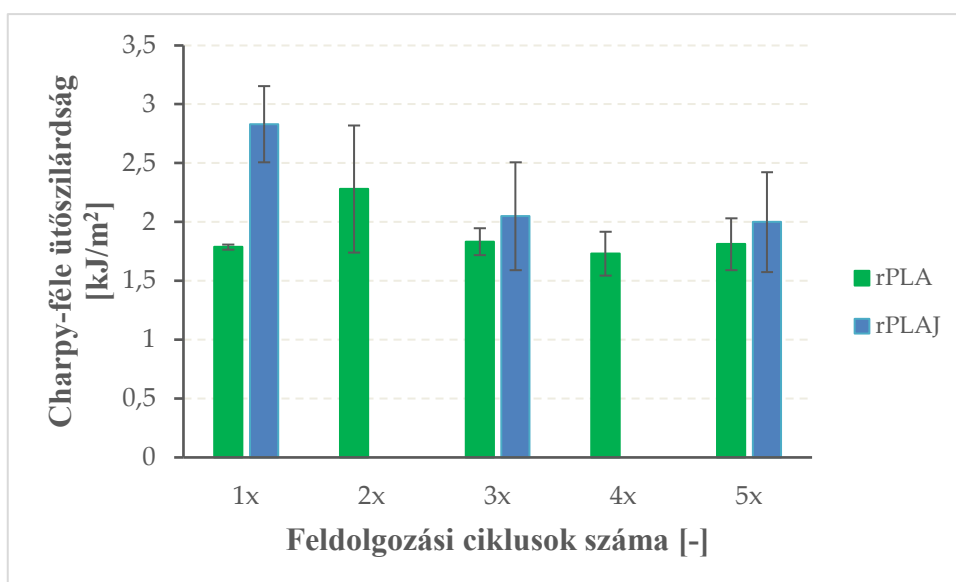
16. ábra – Az adalékolt és adalékoltalan PLA próbatestek szakadási megnyúlása a feldolgozási ciklusok számának függvényében

A **17. ábrán** az adalékolt és adalékoltalan PLA húzó rugalmassági modulus értékei láthatók az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében. A különböző minták húzó rugalmassági modulusai hasonló értékeket mutatnak, ez annak köszönhető, hogy abban a megnyúlás tartományban, ahol a moduluszt vizsgáljuk (0,05% és 0,25%), a kötőszögeknek és kötéstávolságoknak van jelentősége. Emiatt a polimer degradáltságának mértéke nem befolyásolja a modulus értékét.



17. ábra - Az adalékolt és adalékoltatlan PLA próbatestek húzó rugalmassági modulusa a feldolgozási ciklusok számának függvényében

A **18. ábra** a minták Charpy-féle ütőszilárdságát mutatja be az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében. A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat adatait a **7. fejezet 2. táblázat** tartalmazza. Az adalék nélküli minták ütőszilárdság értékeinél nem figyelhető meg tendencia. Ugyanakkor a lánchossz-növelő adalékanyagot tartalmazó minták esetében látható, hogy ütőszilárdság értékük minden esetben meghaladja az adalékoltatlan mintákét. Ennek lehetséges oka a lánchossz-növelő hatására kialakuló hosszabb láncok, keresztkötések.

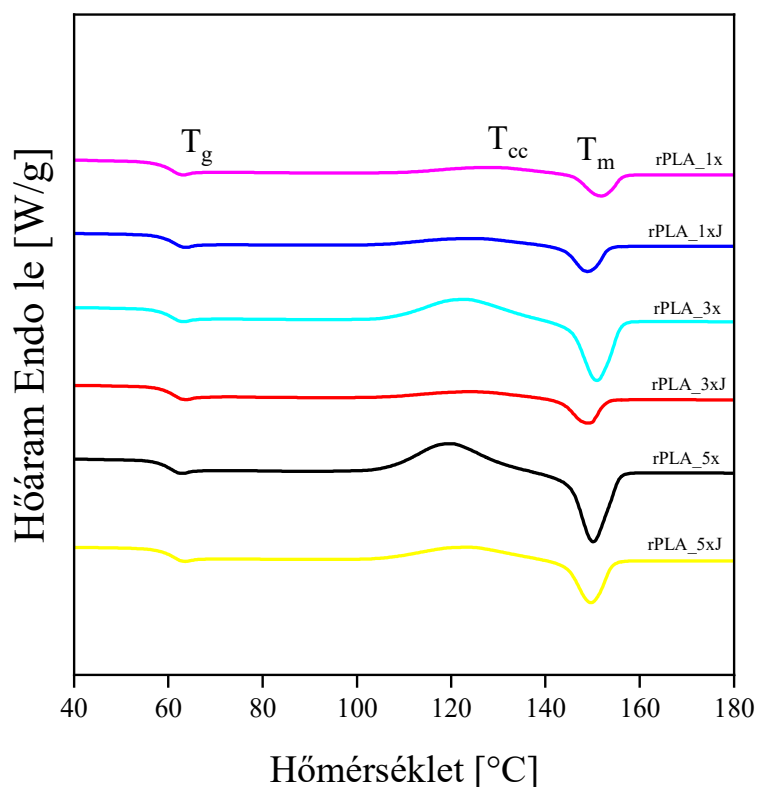


18. ábra – Az adalékolt és adalékoltatlan PLA próbatestek Charpy-féle ütőszilárdsága a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Összefoglalva elmondható, hogy a többszöri újrafeldolgozás során fellépő bomlási folyamatok miatt a PLA ridegebben viselkedik, mechanikai tulajdonságai gyengülnek, feldolgozhatósága romlik. Lánchossz-növelő adalékanyag jelenlétében az újrafeldolgozás negatív hatása kevésbé érvényesül. Az adalék kis mennyiségben (1 tömeg%) is hatékonyan javítja a PLA szakítószilárdságát és szakadási megnyúlását. Ez fontos információ lehet az ipar számára is az újrahasznosítási folyamatok és az újrahasznosított műanyagból gyártott termékek minőségének fejlesztésére.

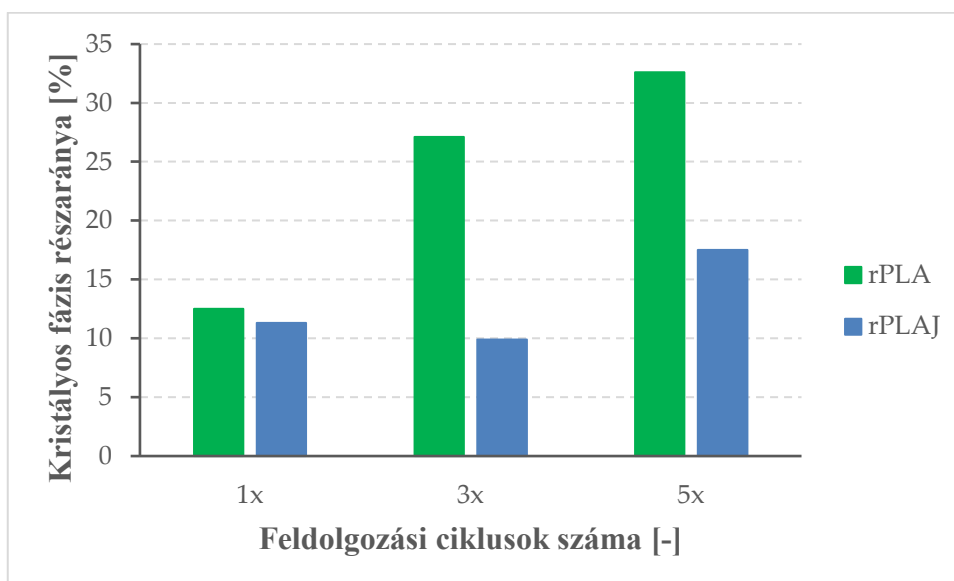
4.2. Termikus tulajdonságok vizsgálata

Az adalékolt és adalék nélküli PLA lemezek termikus tulajdonságait: kristályosodási és olvadási jellemzőit, a jellegzetes fizikai átmenetek hőmérsékleteit DSC-vel vizsgáltam. A kapott eredményeket a **7. fejezet 3. táblázat** és **19. ábra** foglalja össze. A DSC vizsgálatok kiértékeléséhez minden esetben a második felfűtési görbét vettem alapul.



19. ábra – Az adalékolt és adalékoltatlan PLA lemezek DSC görbéi a jellemző hőmérsékletek T_g , T_{cc} , T_m jelölésével

A görbéken körülbelül 58 °C-nál látható az üvegesedési átmenet (T_g), ami után egy az entalpiare relaxációhoz tartozó endoterm csúcs figyelhető meg. Ezt követően 100 °C és 140 °C között a minták hidegkristályosodása és erre szuperponálódva a polimer megömlése (140 °C - 160 °C között) megy végbe. A többszöri újrafeldolgozás hatását elemezve elmondható, hogy jelentősen nem befolyásolta az üvegesedési- és olvadási hőmérsékletet. A T_g és a T_m stabil maradt a vizsgált öt extrúziós ciklus során. A hidegkristályosodási csúcshőmérséklet (T_{cc}) a hozzá tartozó entalpia értékkel (ΔH_{cc}) együtt a kisebb hőmérsékletek felé tolódott, valamint megfigyelhető, hogy az exoterm csúcsok területe is nőtt. Az újrafeldolgozás során fellépő termo-mechanikai degradációs folyamatok miatt a polimer láncok tördelődnek, a kisebb szegmensek mozgékonyabbak, ezáltal könnyebben orientálódnak és rendeződnek kristályos szerkezetekbe. Ezt támasztja alá a kristályos részarány növekedése is: az *rPLA_1x* kristályossága 12,5 %, amíg az *rPLA_5x* kristályossága 32,6 % volt (**20. ábra**). A hidegkristályosodási entalpiával összhangban a kristályolvadási entalpia is nőtt az extrúziós ciklusok számával.



20. ábra – Az adalékolt és adalékoltatlan PLA kristályos fázisának részaránya a feldolgozási ciklusok számának függvényében

A láncossz-növelő adalék hozzáadásának köszönhetően a degradációs folyamatok kevésbé érvényesülnek. A hosszabb láncok létrejötte és keresztkötések kialakulása gátolja a polimerláncok mozgását, az adalékot tartalmazó minták kristályos részaránya kisebb mértékben nőtt, mint az adalék nélkülieké (*rPLA_1xJ* 11,3 %, *rPLA_5xJ* 17,5 %). A PLA molekulatömeg csökkenése kisebb mértékű volt. A többszöri feldolgozás során a termikus tulajdonságokban

végbemenő változások összhangban vannak a mechanikai vizsgálatok eredményeivel. A ΔH_{cc} növekedésével a PLA amorf részaránya csökken, ezáltal a minta ütőszilárdsága is csökkent (**18. ábra**). A molekulatömeg csökkenése pedig negatívan hat mind a szilárdságra mind a rugalmasságra.

4.3. A reológiai tulajdonságok vizsgálata, a határviszkozitás kapcsolata a molekulatömeggel

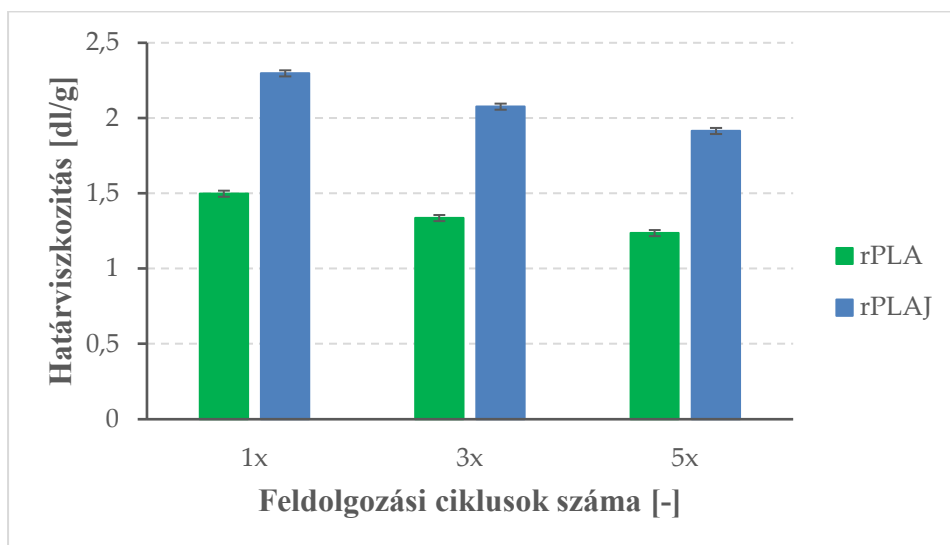
A PLA oldatviszkozitása ((3)-as egyenlet) többek között függ az oldószer fajtájától, a polimer koncentrációtól, hőmérséklettől, az átlagos molekulatömegtől és molekulatömeg eloszlástól [40].

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

Ahol η_{rel} [-] a relatív oldatviszkozitás, t [s] az oldat kifolyási ideje, t_0 [s] pedig az oldószer kifolyási idejét adja meg. A relatív oldatviszkozitás egyszerűen és gyorsan mérhető és felhasználható a PLA határviszkozitásának meghatározására a (4)-es egyenlet alapján [41].

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{rel}^{-1}}{c} \right) \quad (4)$$

Ahol $[\eta]$ [dl/g] a határviszkozitás, c [g/dl] a koncentráció, ami esetemben 0,5 g/dl volt. Az adalékolt és adalékolatlan PLA határviszkozitás értékeit a **21. ábra** mutatja be az extrúziós ciklusok függvényében. A kiértékelést az ASTM D4603-18-as szabvány alapján végeztem [38].



21. ábra - Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatestek határviszkozitása a feldolgozási ciklusok számának függvényében

A diagram alapján megállapítható, hogy a többszöri újrafeldolgozás során végbemenő degradációs folyamatok a PLA esetében jelentős viszkozitáscsökkenést eredményeznek, amely összefüggésben van a molekulatömeg csökkenéssel. Ez különösen fontos az újrahasznosítás és az ipari felhasználás szempontjából. Az 1x és 3x extrudált minták esetében nagyobb mértékű viszkozitáscsökkenés figyelhető meg, mint a 3x és 5x extrudált minták között. Ebből arra következtethetünk, hogy a termo-mechanikai degradáció hatása az első néhány feldolgozási ciklus során intenzívebb. Az adalékanyagot tartalmazó minták esetében magasabb határviszkozitás értékeket kaptam. Az rPLA_1xJ viszkozitása (2,34 dl/g) nagyobb, mint a kezdeti minta viszkozitása (1,50 dl/g), Ez is alátámasztja, hogy az adalékanyag hatékonyan növeli a PLA molekulatömegét, ezáltal javítva feldolgozhatóságát.

A határviszkozitás és az átlagos viszkozitás szerinti molekulatömeg a Mark-Houwink egyenlet szerinti összefüggést mutatja ((5) egyenlet) [40].

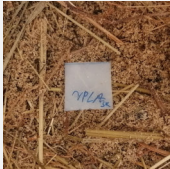
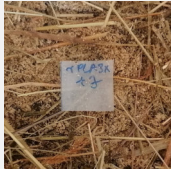
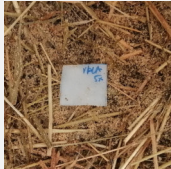
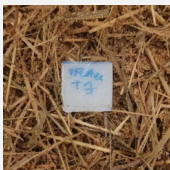
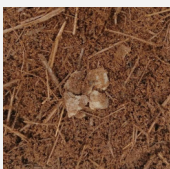
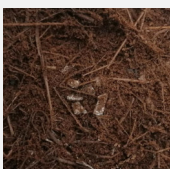
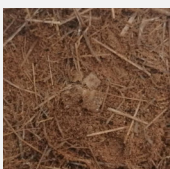
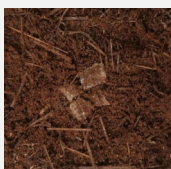
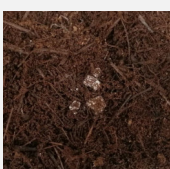
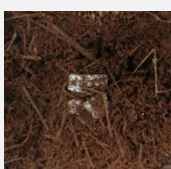
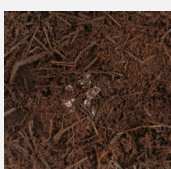
$$[\eta] = KM_v^a \quad (5)$$

Ahol K és a anyag-, oldószer- és hőmérsékletfüggő konstansok [-], M_v pedig az átlagos viszkozitás szerinti molekulatömeg [Da]. Tehát a határviszkozitás és a Mark-Houwink paraméterek ismeretében meghatározható a PLA átlagos viszkozitás szerinti molekulatömege. Ez további hasznos információt szolgáltat a PLA reológiai tulajdonságairól, a molekulatömeg változásáról és a többszöri újrafeldolgozás során lejátszódó degradációs mechanizmusokról.

4.4. Komposztálási vizsgálat

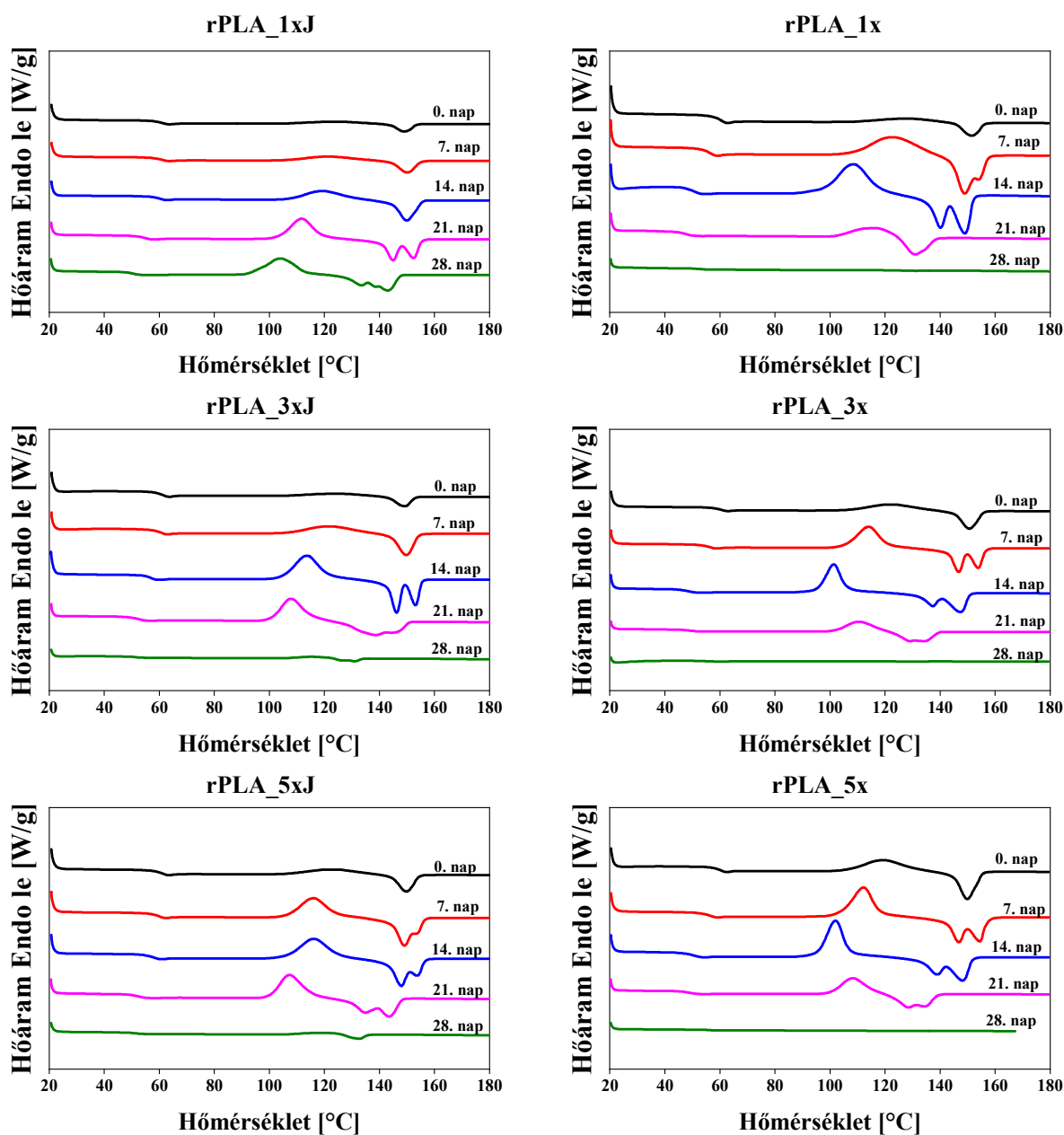
A komposztálási vizsgálat során a lánchossz-növelő adalékanyag és a többszöri újrafeldolgozás okozta molekulatömeg csökkenés hatását vizsgáltam a PLA lebonthatóságára. Az egyszer, háromszor és ötször feldolgozott adalékolt és adalékolatlan minták lebomlását hasonlítottam össze. A komposztálás nyomon követésére a PLA lemezekről hetente kétszer fényképet készítettem, az ebből készített folyamatára **10. táblázatban** látható.

10. táblázat – Az adalékolt és adalékoltalan PLA próbatestek lebomlási folyamata

Idő	Minta					
	rPLA_1x	rPLA_1xJ	rPLA_3x	rPLA_3xJ	rPLA_5x	rPLA_5xJ
0. nap						
7. nap						
14. nap						
21. nap						
25. nap						
34. nap						

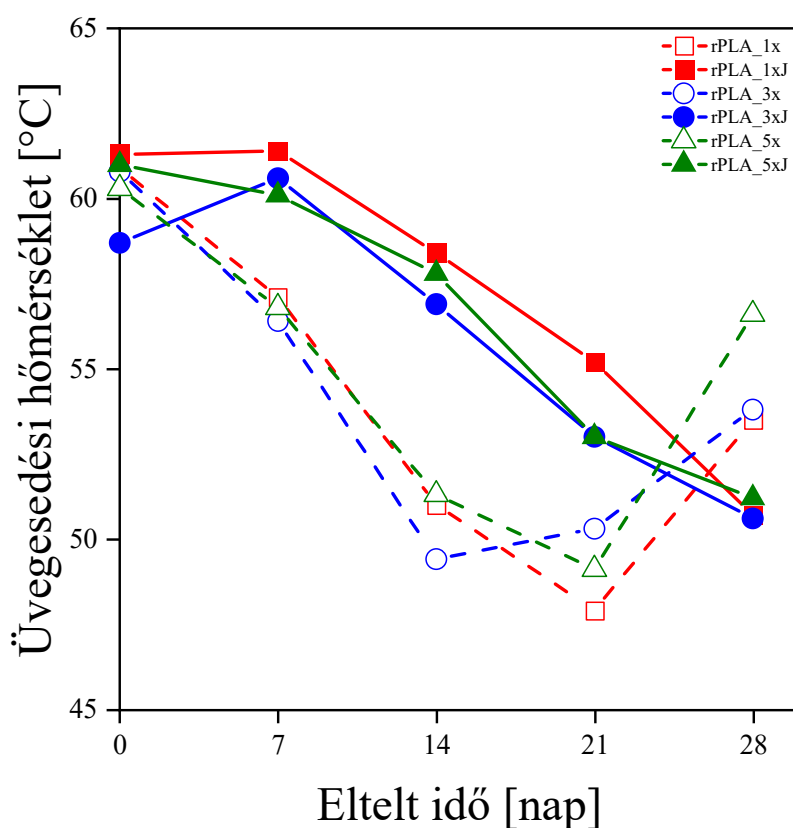
A minták lebomlási folyamata során a polimer törékennyé válik, alakja, mérete és színe is megváltozik. A minták, az 1. napra már kifehéredtek, a 21. napra pedig maguktól kisebb darabokra törtek, az *rPLA_1xJ* kivételével. A minták kifehéredésének oka a kristályos részarány növekedése, valamint a mikrorepedések megjelenése. A töredezés folyamata az adalék nélküli PLA lemezeknél előbb kezdődött, valamint a háromszor és ötször extrudált minták esetében szintén hamarabb volt megfigyelhető a változás. A 34. napra már az *rPLA_1xJ* is magától darabokra tört, a többi minta tovább aprózódott, felületükön fehér bevonat jelent meg, ez feltehetően a mikroorganizmusok, gombák jelenlétére utal. A dolgozatban vizsgált időtartamban a minták teljes szétmállása (az MSZ EN ISO 20200:2016 szabvány [38] által

meghatározott paraméter) még nem következett be. Ennek következtében a kísérletsorozat a jövőben is folytatódik, amíg be nem következik a 100%-os szétmállás. A minta szétmállottnak vehető, ha darabjai átesnek egy 2 mm-es szitán. A lényeges folyamatok, lépések jól megfigyelhetők a vizsgált 34 napban is. A komposztálás folyamán bekövetkező anyagszerkezet-tani és termikus stabilitásbeli változásokat DSC és TGA vizsgálattal elemeztem. A mérésekhez minden héten mintát vettem a komposztból (0. nap, 7. nap, 14. nap, 21. nap és 28. nap). A kapott eredményeket, amelyek összhangban vannak a szakirodalommal [21, 41-42] a 7. fejezet 3. táblázat és a 22. ábra mutatja be.



22. ábra – Az adalékolt és adalékolatlan PLA második felfűtési DSC görbéi a komposztálás során

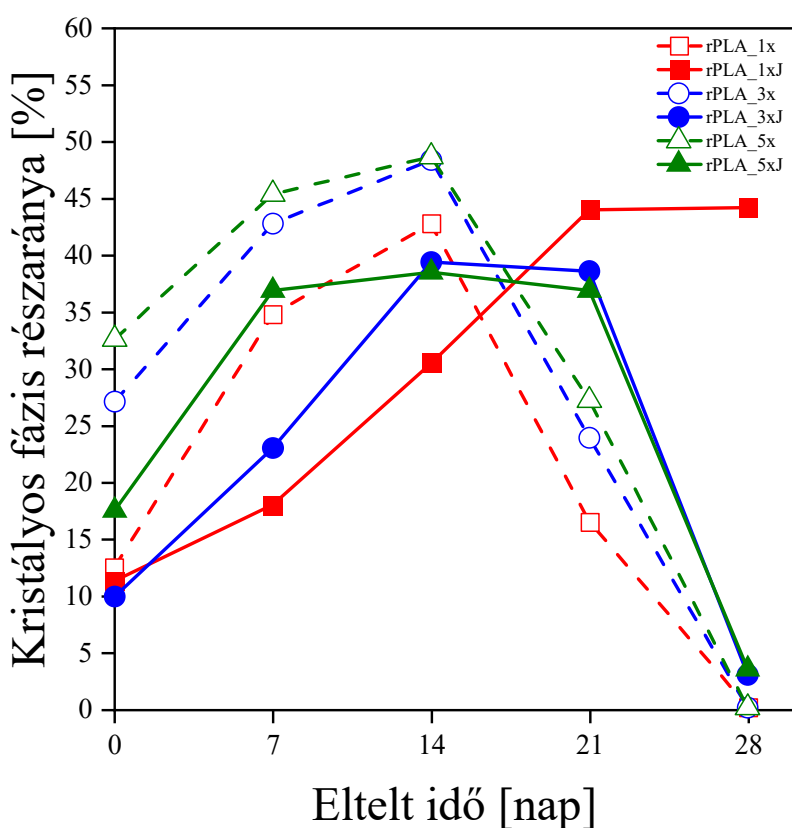
A DSC mérés adatai alapján a komposztálás kezdeti szakaszában az üvegesedési hőmérséklet (T_g) csak kis mértékben csökkent, ami azt mutatja, hogy a biológiai lebomlás még nem indult meg jelentős mértékben. Ugyanakkor a fellépő hidrolízis miatt a polimer láncok tördelődnek, a minták molekulatömege csökken. A második szakaszban a T_g nagyobb mértékben változott, amit a kristályosság növekedése ideiglenesen ellensúlyozhatott. A T_g változását a **23. ábra** mutatja be.



23. ábra – Az adalékolt és adalékolatlan PLA üvegesedési hőmérsékletének alakulása a komposztálás során

A PLA kristályos részarányának vizsgálata alapján (**24. ábra**) azt tapasztaltam, hogy a minták kristályossága a 21. napig jelentősen emelkedett, amit többek között az 58 °C-os hőmérséklet és 80%-os páratartalom melletti hidegkristályosodás okozott. A komposztálás a polimer nagyobb méretű amorf részein indul meg: az idő előrehaladtával a kristályos részek aránya nő. Valamint a töredezett láncok mozgékonyabbá válnak, lehetővé téve a minták átkristályosodását. A komposztálás végén visszamaradó kisebb méretű amorf fázisú

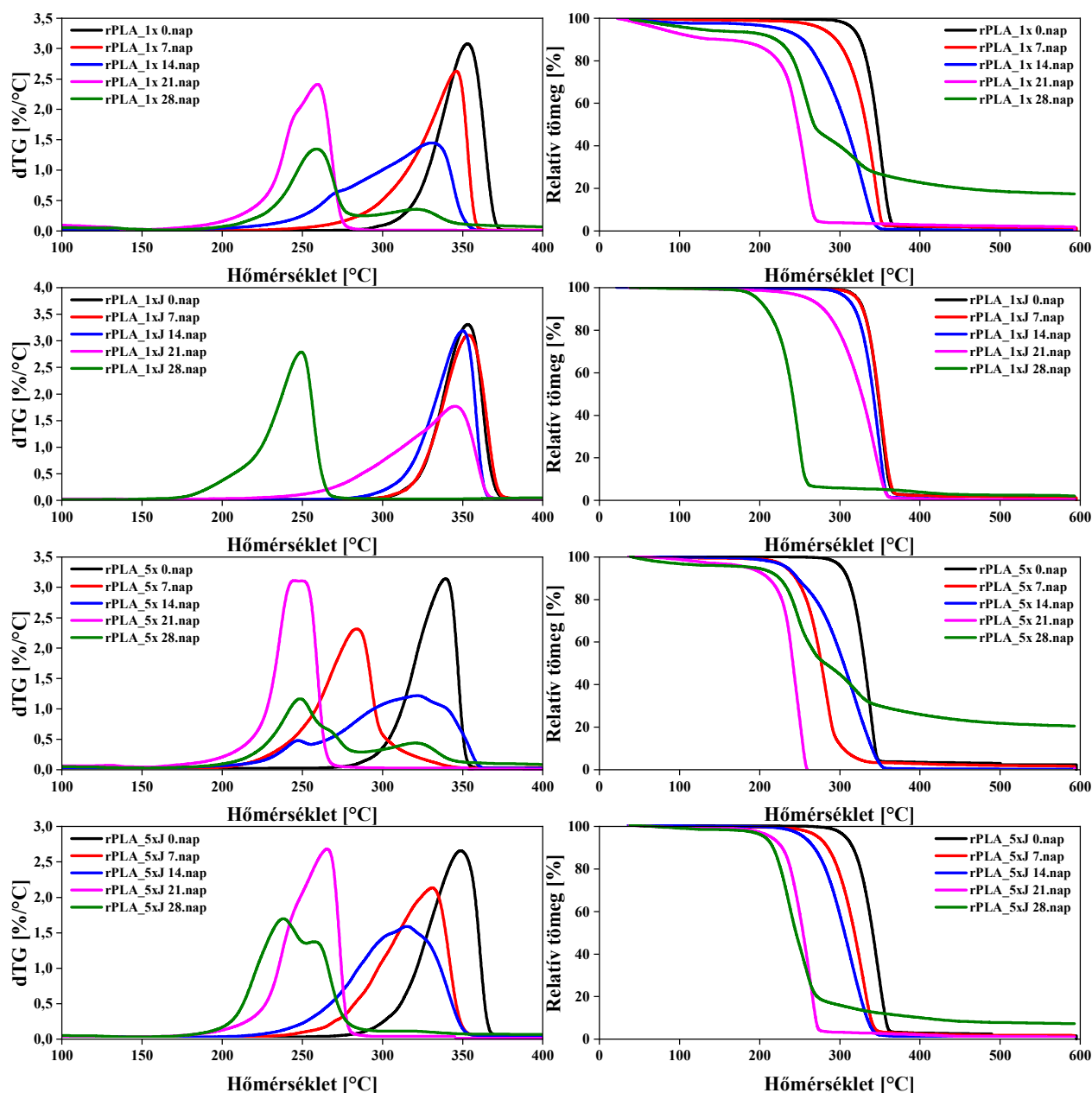
szegmensek lebontása nehezebb, ez okozhatja az adalékot nem tartalmazó minták esetében megfigyelhető enyhe T_g növekedést. A 28. napra a kristályos részarány drasztikusan lecsökkent, ez a lebomlás előrehaladott állapotára utal. A lánchossz-növelő adalékot tartalmazó minták esetében ezek a mechanizmusok később jelentkeztek, és hatásuk mérsékeltebb volt. Ezzel szemben a többszöri újrafeldolgozás során fellépő termo-mechanikai degradációs folyamatok felgyorsították a PLA lebomlását.



24. ábra – Az adalékolt és adalékolatlan PLA kristályos részarányának alakulása a komposztálás során

A 25. ábrán az *rPLA_1x*, *rPLA_1xJ*, *rPLA_5x* és *rPLA_5xJ* jelű minták eredményeit hasonlítom össze. A komposztálási vizsgálat során lezajló folyamatok, tendenciák leírására ezen görbék is elegendő információt szolgáltatnak. A komposztálás során a TGA és dTG görbék az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódtak el. A minták bomlása egyre alacsonyabb hőmérsékleten indult meg. A kezdeti bomlási hőmérséklet A komposztálás végén a minták visszamaradó tömege nőtt, amit a mintákon maradó komposzt részecskék okozhattak.

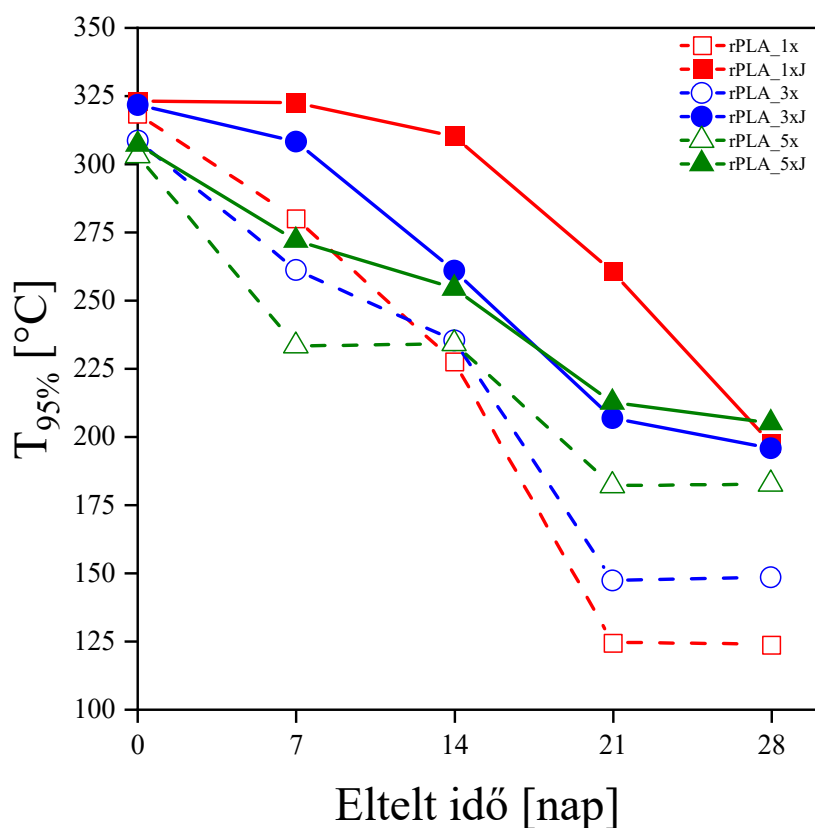
Ezenkívül a TGA görbéken megjelent egy második lépcső is, a dTG-nél csúcskettőződés, a csúcsok területének kiszélesedése látható. Ez a rövidebb PLA láncok megjelenésével magyarázható.



25. ábra – Az adalékolt és adalékoltalan PLA mintákhoz tartozó TGA (jobb) és dTG (bal) görbék a komposztálás során

A kezdeti, 5%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet ($T_{95\%}$) változása a 26. ábrán látható. A komposztálás előrehaladtával a kezdeti bomlási hőmérsékletek az alacsonyabb értékek felé tolódtak el. A komposztálás kezdetén a bomlási hőmérséklet 310-320 °C körüli

volt. A 28. napra jelentős mértékű csökkenés figyelhető meg. Az 1x extrudált minták bomlási hőmérséklete lassabb ütemben változik, mint a 3x és 5x feldolgozott mintáké. A minták kezdeti bomlási hőmérséklete a 14. és 21. nap között mutatták a legintenzívebb változást. Ebből arra következtethetünk, hogy ekkor indult meg a PLA komposztálásának második szakasza.



26. ábra – Az adalékolt és adalékolatlan PLA kezdeti bomlási hőmérséklet változása a komposztálás során

Összefoglalva, megállapítható, hogy a többszöri feldolgozás okozta molekulatömeg-csökkenés kedvezően befolyásolta a lebonthatóságot, ezzel szemben a lánchossz-növelő adalék jelenléte ellenkező hatást mutatott.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjainkban egyre fontosabb szerepet kapnak a biológiai úton előállított, megújuló forrásokból származó és biológiailag lebontható polimerek. Ezek közül kiemelkedő a politejsav, ami ígéretes alternatívája lehet számos kőolaj alapú műanyagnak. Különösen a csomagolóiparban lehet jelentős szerepe felhasználásának, mivel a hagyományos egyszer használatos műanyag csomagolások jelentős környezeti terheléssel járnak. Továbbá az Európai Unió irányelvek is egyre nagyobb mértékben ösztönzik a biopolimerek fejlesztését, felhasználását. Dolgozatomban részletesen vizsgáltam a PLA viselkedését kis mennyiségben hozzáadott láncossz-növelő adalék mellett öt újrafeldolgozási ciklusban.

Először irodalomkutatót végeztem a biopolimerek fajtáiról (**2.1. fejezet**), majd elemeztem a PLA tulajdonságait (**2.2. fejezet**). A szakirodalmi áttekintésben vizsgáltam a PLA újrahasznosításának lehetőségeit (**2.3. fejezet**), és bemutattam a többszöri feldolgozás hatását a PLA anyagszerkezetére. Emellett feltártam a PLA komposztálását, mint biológiai úton történő újrahasznosítási lehetőség. Összefoglaltam a PLA-ban alkalmazható különböző láncossz-növelő adalékokat is (**2.4. fejezet**). Ebből kiemelendő a bioalapú láncossz-növelő adalékok témaköre, amivel még csupán kisszámú tanulmány foglalkozik.

Kutatásom első lépéseként a PLA újrahasznosítását modelleztem öt újrafeldolgozási ciklusig ikercsigás extruderrel. A következő lépésben 1 tömeg% láncossz-növelő adalékanyagot tartalmazó kompaundokat készítettem. Majd fröccsöntött próbatesteken vizsgáltam a többszöri feldolgozás és az adalékolás hatását a PLA mechanikai és reológiai tulajdonságaira. Végetül komposztálási kísérletekkel tanulmányoztam a többszöri feldolgozás és az adalékolás hatását a PLA biológiai lebonthatóságára. Termikus analízis segítségével követtem nyomon a lebomlás folyamatát.

A kutatás eredményei rávilágítanak arra, hogy láncossz-növelő adalék hozzáadásával hatékonyan javíthatók a mechanikai tulajdonságok minimum öt újrafeldolgozási ciklusig. Ugyanakkor a hagyományos kőolaj alapú láncossz-növelők lassítják a PLA lebomlását a komposztban. Továbbá ezen adalékok biológiailag nem bonthatók le, így komposztálás során visszamaradhatnak mikroműanyag részecskék is. A jelen tanulmány eredményei alapján javasolt a jövőben a bioalapú láncossz-növelő adalékanyagok témakörének részletesebb feltárása. Ahhoz, hogy a bio láncossz-növelők felhasználhatók legyenek a biopolimerek (kiemelten a PLA) értéknövelt újrahasznosítása során, további vizsgálatok indokoltak.

6. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

A kutatás során elért eredmények kiváló alapot biztosítanak a PLA többszöri újrafeldolgozása és adalékolása során fellépő mechanizmusok mélyebb megértéséhez. Ugyanakkor számos további feladat merül fel, amelyek meghatározzák a jövőbeni kutatási munkát a témában. Az alábbiakban bemutatok néhány lehetséges kutatási irányt, megoldandó feladatot, amelyekkel kutatásom kiegészíthető és fejleszthető:

Bioalapú lánchossz-növelő adalékok vizsgálata

A szakirodalom elemzése alapján (2.4. fejezet) látható, hogy szükséges a bioalapú lánchossz-növelő adalékok fejlesztése. A 11. táblázatban szereplő potenciálisan lánchossz-növelő tulajdonsággal rendelkező anyagok vizsgálatát tervezem.

11. táblázat -Különböző tervezett összetételek a PLA adalékolására

Alapanyag	Adalékanyag	Arány (tömeg%)
PLA	ESO	99:1
PLA	ESO/MA	99:1
PLA	ESO/SA	99:1
PLA	ESO/MA/SA	99:1

Ahol a rövidítések jelentése: epoxidált szójaolaj (ESO), almasav (MA) és borostyánkősav (SA).

Adalékolás optimalizálása

Az optimális adalékanyag (lánchossz-növelő) mennyiség meghatározása ipari szempontból kiemelkedően fontos, mivel az adalékanyagok fajlagos ára többszöröse lehet a polimerekének. A jövőben érdemes lenne vizsgálni több különböző arányú kompaundot is az optimális formula megtalálására.

Komposztálási vizsgálatok fejlesztése

Az MSZ EN ISO 20200:2016 szabvány [38] által végzett komposztálási vizsgálat remekül felhasználható a PLA lebomlási folyamatának nyomon követésére, ugyanakkor csupán a minta szétmállását határozhatjuk meg vele. Ahhoz, hogy pontosabb adatot kapjunk az adalékolás biológiai lebonthatóságra való hatásáról, hasznos lehet az ISO 14855-1:2012-es szabvány [44] szerint elvégezni a méréseket. A módszer felhasználható a biológiai lebomlás követésére a komposztálás során keletkező CO₂ mennyiségének mérésével. Ezáltal meghatározható a komposztálás végén visszamaradó anyagok, például mikroműanyagok mennyisége és

kiszámítható a teljes anyagmérleg [8]. Azonban a Polimertechnika Tanszéken jelenleg nem áll rendelkezésre ilyen berendezés.

Molekulatömeg változásának vizsgálata

A többszöri újrafeldolgozás és adalékolás hatását vizsgáltam a PLA reológiai jellemzőire. A kísérletek során mért határviszkozitás értékek felhasználhatók a PLA molekulatömeg változásának meghatározására. A molekulatömeg a műanyag feldolgozás egyik alapvető paramétere, ami befolyásolja a választott feldolgozási technológiát, a feldolgozási paraméterek megválasztását, valamint a gyártott termék tulajdonságait is.

A TDK dolgozat a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (BO/00894/23/6) és a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) OTKA PD 146135 pályázatának támogatásával készült.

7. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] „Global plastic production”, Statista. Elérés: 2024. március 5. [Online]. Elérhető: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [2] „What is the cost of polylactic acid? | Gianeco”. Elérés: 2024. március 5. [Online]. Elérhető: <https://www.gianeco.com/en/faq-detail/1/31/what-is-the-cost-of-polylactic-acid>
- [3] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, és Y. Grohens, „Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid)”, *Polym. Degrad. Stab.*, köt. 93, sz. 2, o. 321–328, febr. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.12.005.
- [4] H. Rosenheim, I. De, és S. Hyvedemm, „FREQUENTLY ASKED QUESTIONS ON BIOPLASTICS”.
- [5] P. Skoczinski és mtsai., „Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2023–2028”, nova-Institut GmbH, márc. 2024. doi: 10.52548/VXTH2416.
- [6] M. Niaounakis, „Introduction to Biopolymers”, in *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, Elsevier, 2013, o. 1–75. doi: 10.1016/B978-1-4557-3145-9.00001-4.
- [7] Dániel G., „KŐOLAJ- ÉS BIOALAPÚ POLIMER KEVERÉKEK ÚJRAHASZNOSÍTHATÓSÁGA: ANYAGÁBAN TÖRTÉNŐ ÚJRAHASZNOSÍTÁS ÉS KOMPOSZTÁLÁS”.
- [8] M. T. Zumstein és mtsai., „Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO₂ and microbial biomass”, *Sci. Adv.*, köt. 4, sz. 7, o. eaas9024, júl. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aas9024.
- [9] EUBIO Admin, „Bioplastics”, European Bioplastics e.V. Elérés: 2024. március 12. [Online]. Elérhető: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>
- [10] H. Benninga, *A History of Lactic Acid Making: A Chapter in the History of Biotechnology*. Springer Science & Business Media, 1990.
- [11] R. Auras, Szerk., *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. in Wiley series on polymer engineering and technology. Oxford: Wiley-Blackwell, 2010.
- [12] „US5142023A - Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity - Google Patents”. Elérés: 2024. március 13. [Online]. Elérhető: <https://patents.google.com/patent/US5142023A/en>
- [13] L.-T. Lim, R. Auras, és M. Rubino, „Processing technologies for poly(lactic acid)”, *Prog. Polym. Sci.*, köt. 33, sz. 8, o. 820–852, aug. 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- [14] S. Farah, D. G. Anderson, és R. Langer, „Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, köt. 107, o. 367–392, dec. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [15] M. L. Di Lorenzo, „Crystallization behavior of poly(l-lactic acid)”, *Eur. Polym. J.*, köt. 41, sz. 3, o. 569–575, márc. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.020.
- [16] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, és C. B. Park, „Poly(lactic acid) crystallization”, *Prog. Polym. Sci.*, köt. 37, sz. 12, o. 1657–1677, dec. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
- [17] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, és S. H. Hyon, „Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)”, *Macromolecules*, köt. 20, sz. 4, o. 904–906, ápr. 1987, doi: 10.1021/ma00170a034.
- [18] I. C. McNeill és H. A. Leiper, „Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer”, *Polym. Degrad. Stab.*, köt. 11, sz. 4, o. 309–326, jan. 1985, doi: 10.1016/0141-3910(85)90035-7.
- [19] K. Ragaert, L. Delva, és K. Van Geem, „Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste”, *Waste Manag.*, köt. 69, o. 24–58, nov. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [20] H. Sukanto, W. W. Raharjo, D. Ariawan, és J. Triyono, „Carbon fibers recovery from CFRP recycling process and their usage: A review”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, köt. 1034, sz. 1, o. 012087, febr. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1034/1/012087.
- [21] M. Sadat-Shojai és G.-R. Bakhshandeh, „Recycling of PVC wastes”, *Polym. Degrad. Stab.*, köt. 96, sz. 4, o. 404–415, ápr. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.001.
- [22] G. Gorrasí és R. Pantani, „Hydrolysis and Biodegradation of Poly(lactic acid)”, in *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, köt. 279, M. L. Di Lorenzo és R. Androsch, Szerk., in *Advances in Polymer Science*, vol. 279., Cham: Springer International Publishing, 2017, o. 119–151. doi: 10.1007/12_2016_12.
- [23] Ákos D. K., „LITAUSZKI KATALIN PHD ÉRTEKEZÉS POLITEJSÁV ALAPÚ HÁBOK FEJLESZTÉSE”.
- [24] J. D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, és A. Ribes-Greus, „Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance”, *Polym. Degrad. Stab.*, köt. 97, sz. 4, o. 670–678, ápr. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.019.

- [25] N. Yarahmadi, I. Jakubowicz, és J. Enebro, „Polylactic acid and its blends with petroleum-based resins: Effects of reprocessing and recycling on properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, köt. 133, sz. 36, o. app.43916, szept. 2016, doi: 10.1002/app.43916.
- [26] L. Botta, R. Scaffaro, F. Sutura, és M. Mistretta, „Reprocessing of PLA/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites”, *Polymers*, köt. 10, sz. 1, o. 18, dec. 2017, doi: 10.3390/polym10010018.
- [27] M. Barletta, C. Aversa, és M. Puopolo, „Recycling of PLA -based bioplastics: The role of chain-extenders in twin-screw extrusion compounding and cast extrusion of sheets”, *J. Appl. Polym. Sci.*, köt. 137, sz. 42, o. 49292, nov. 2020, doi: 10.1002/app.49292.
- [28] B. Tuna és G. Ozkoc, „Effects of Diisocyanate and Polymeric Epoxidized Chain Extenders on the Properties of Recycled Poly(Lactic Acid)”, *J. Polym. Environ.*, köt. 25, sz. 4, o. 983–993, dec. 2017, doi: 10.1007/s10924-016-0856-6.
- [29] J. Li, S. Tang, Z. Wu, A. Zheng, Y. Guan, és D. Wei, „Branching and cross-linking of poly(ethylene terephthalate) and its foaming properties”, *Polym. Sci. Ser. B*, köt. 59, sz. 2, o. 164–172, márc. 2017, doi: 10.1134/S1560090417020051.
- [30] R. Khankrua, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, és S. Suttiruengwong, „Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend”, *Polym. Degrad. Stab.*, köt. 108, o. 232–240, okt. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.019.
- [31] F. Iñiguez-Franco és mtsai., „Control of hydrolytic degradation of Poly(lactic acid) by incorporation of chain extender: From bulk to surface erosion”, *Polym. Test.*, köt. 67, o. 190–196, máj. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.02.028.
- [32] M.-B. Coltelli, A. Bertolini, L. Aliotta, V. Gigante, A. Vannozzi, és A. Lazzeri, „Chain Extension of Poly(Lactic Acid) (PLA)-Based Blends and Composites Containing Bran with Biobased Compounds for Controlling Their Processability and Recyclability”, *Polymers*, köt. 13, sz. 18, o. 3050, szept. 2021, doi: 10.3390/polym13183050.
- [33] B. Chieng, N. Ibrahim, Y. Then, és Y. Loo, „Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties”, *Molecules*, köt. 19, sz. 10, o. 16024–16038, okt. 2014, doi: 10.3390/molecules191016024.
- [34] Y. Xia, R. L. Quirino, és R. C. Larock, „Bio-based Thermosetting Polymers from Vegetable Oils”, *J. Renew. Mater.*, köt. 1, sz. 1, o. 3–27, jan. 2013, doi: 10.7569/JRM.2012.634103.
- [35] W. Liu, J. Qiu, T. Chen, M. Fei, R. Qiu, és E. Sakai, „Regulating tannic acid-crosslinked epoxidized soybean oil oligomers for strengthening and toughening bamboo fibers-reinforced poly(lactic acid) biocomposites”, *Compos. Sci. Technol.*, köt. 181, o. 107709, szept. 2019, doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107709.
- [36] „MSZ EN ISO 527-2: Műanyagok. A húzási tulajdonságok meghatározása. 2. rész: A fröccs- és extrúziós műanyagok vizsgálati feltételei”. 2012.
- [37] „MSZ EN ISO 179-1: Műanyagok. A Charpy-féle ütési jellemzők meghatározása. 1. rész: Nem műszeres ütésvizsgálat”. 2010.
- [38] „ASTM D4603: Standard test method for determining inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET) by glass capillary viscometer”. 2018.
- [39] „MSZ EN ISO 20200: Műanyagok. A műanyagok bomlási fokának meghatározása szimulált komposztálási feltételek mellett, laboratóriumi vizsgálattal.” 2016.
- [40] W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, és H. L. Frisch, „Mark–Houwink–Staudinger–Sakurada Constants”, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark, Szerk., New York, NY: Springer New York, 2007, o. 305–318. doi: 10.1007/978-0-387-69002-5_17.
- [41] J. S. Lee, S. C. Kim, és H. K. Lee, „Intrinsic viscosity and unperturbed dimension of poly(dl-lactic acid) solution”, *Macromol. Res.*, köt. 16, sz. 7, o. 631–636, okt. 2008, doi: 10.1007/BF03218572.
- [42] X. Qi, Y. Ren, és X. Wang, „New advances in the biodegradation of Poly(lactic) acid”, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, köt. 117, o. 215–223, febr. 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2017.01.010.
- [43] B. Brüster, F. Addiego, F. Hassouna, D. Ruch, J.-M. Raquez, és P. Dubois, „Thermo-mechanical degradation of plasticized poly(lactide) after multiple reprocessing to simulate recycling: Multi-scale analysis and underlying mechanisms”, *Polym. Degrad. Stab.*, köt. 131, o. 132–144, szept. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.07.017.
- [44] „ISO 14855-1: Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide — Part 1: General method”. 2012.

8. MELLÉKLETEK

6. 1. táblázat – A szakítóvizsgálatok eredményei

Minta	σ_M (MPa)	ε_M (%)	σ_B (MPa)	ε_B (%)	E (GPa)
rPLA_1x	60,17±1,21	2,8±0,08	49,78±2,06	5,52±1,22	2,78±0,13
rPLA_1xJ	66,65±0,85	3,10±0,10	59,97±1,99	3,95±0,42	2,85±0,03
rPLA_2x	60,20±0,43	2,73±0,04	52,76±0,83	3,67±0,30	2,86±0,06
rPLA_3x	58,60±1,62	2,72±0,10	52,15±3,00	3,62±0,95	2,76±0,06
rPLA_3xJ	65,38±1,04	3,07±0,11	59,17±2,05	3,90±0,38	2,87±0,08
rPLA_4x	59,15±1,25	2,76±0,07	52,61±2,04	3,53±0,43	2,78±0,10
rPLA_5x	57,16±1,61	2,58±0,07	55,79±1,86	2,69±0,17	2,79±0,04
rPLA_5xJ	63,71±0,75	3,08±0,06	56,25±2,43	4,12±0,62	2,80±0,10

7. 2. táblázat – A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatok eredményei

	Ütőszilárdság (kJ/m ²)	Szórás (kJ/m ²)
rPLA_1x	1,79	0,02
rPLA_1xJ	2,83	0,32
rPLA_2x	2,28	0,54
rPLA_3x	1,83	0,11
rPLA_3xJ	2,05	0,46
rPLA_4x	1,73	0,19
rPLA_5x	1,81	0,22
rPLA_5xJ	2,00	0,42

8. 3. A termikus vizsgálatok során kapott eredményei

Minta	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T _m [°C]	ΔH_m [J/g]	χ_{kr} [%]
rPLA_1x_0	60,9	128,8	7,1	152,1	11,6	12,5
rPLA_1x_1	57,1	123,4	28,8	149,5	32,4	34,8
rPLA_1x_2	51,0	109,1	38,9	135,5	39,8	42,8
rPLA_1x_3	47,9	116,6	12,1	131,4	15,3	16,5
rPLA_1x_4	53,5	118,4	0,1	131,4	0,2	0,2
rPLA_1xJ_0	61,3	123,9	5,6	149,1	10,5	11,3
rPLA_1xJ_1	61,4	121,7	12,6	150,3	16,7	18,0
rPLA_1xJ_2	58,4	119,6	25,0	150,0	28,4	30,5
rPLA_1xJ_3	55,2	111,8	38,2	145,1	40,9	44,0
rPLA_1xJ_4	50,7	104,1	33,9	143,1	41,1	44,2
rPLA_3x_0	60,8	122,8	18,2	151,0	25,2	27,1
rPLA_3x_1	56,4	114,3	40,8	147,2	39,8	42,8

rPLA_3x_2	49,4	101,7	35,1	147,8	45,0	48,4
rPLA_3x_3	50,3	110,9	19,3	134,5	22,2	23,9
rPLA_3x_4	53,8	118,1	0,2	129,9	0,1	0,1
rPLA_3xJ_0	58,7	124,1	6,9	149,1	9,2	9,9
rPLA_3xJ_1	60,6	122,1	15,8	149,9	21,4	23,0
rPLA_3xJ_2	56,9	113,8	35,2	146,4	36,6	39,4
rPLA_3xJ_3	53,0	107,9	27,1	138,6	35,9	38,6
rPLA_3xJ_4	50,6	115,4	2,1	131,2	2,8	3,0
rPLA_5x_0	60,3	119,7	20,8	150,4	30,3	32,6
rPLA_5x_1	56,8	112,6	38,3	147,3	42,2	45,4
rPLA_5x_2	51,3	102,4	34,7	148,6	45,3	48,7
rPLA_5x_3	49,1	108,7	19,6	129,1	25,3	27,2
rPLA_5x_4	56,6	117,6	$\approx 0,0$	130,3	$\approx 0,0$	0,1
rPLA_5xJ_0	61,0	123,5	12,4	150,0	16,3	17,5
rPLA_5xJ_1	60,1	116,1	29,2	149,2	34,3	36,9
rPLA_5xJ_2	57,8	116,3	32,8	148,1	35,8	38,5
rPLA_5xJ_3	53,0	107,4	29,7	143,7	34,3	36,9
rPLA_5xJ_4	51,2	119,4	3,2	133,0	3,3	3,5