



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLOGIA TANSZÉK

LUKÁCS NÓRA
TDK DOLGOZAT
POLITEJSAV REAKTÍV SZÍVÓSÍTÁSA

Témavezető:

Dr. Bordácsné Dr. Bocz Katalin

Konzulensek:

Dr. Ronkay Ferenc, Dr. Molnár Béla

BUDAPEST, 2021

TARTALOMJEGYZÉK

Jelölések jegyzéke.....	iv
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	4
2.1. Biopolimerek.....	4
2.2. A politejsav	5
2.2.1. Szerkezete	5
2.2.2. Előállítása	7
2.2.3. Felhasználási területei.....	8
2.2.4. Tulajdonságai.....	9
2.3. A politejsav ütőszilárdság növelésének lehetőségei.....	10
2.3.1. Szívósítás módszerei	10
2.3.2. Lágyítókkal.....	10
2.3.3. Kopolimerizációval.....	11
2.3.4. Töltőanyagok használatával	12
2.3.5. Ömledék keveréssel	12
2.3.6. Reaktív kevertetés elasztomerekkel.....	14
2.3.7. Az ütőszilárdság növelése terpolimerekkel	16
2.4. Szakirodalmi előzmények összefoglalása, célkitűzés	19
3. Felhasznált anyagok, mintakészítése és vizsgálati módszerek	20
3.1. A felhasznált kísérleti anyagok.....	20
3.1.1. Politejsav.....	20
3.1.2. EBA-GMA.....	20
3.2. Vizsgálati mintakészítés	21
3.2.1. Kompaundálás.....	21
3.2.2. Fröccsöntés	22
3.3. Vizsgálati módszerek	22
3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC).....	22
3.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)	23
3.3.3. Optikai mikroszkópia	24
3.3.4. Izod ütővizsgálat.....	24
3.3.5. MFI mérés	24
3.3.6. Rotációs reometria	24
3.3.7. Nyomatékvételezés ömledékkeverés során	24
3.3.8. Termikusan stimulált polarizációs árammérés (TSC).....	25
4. Kísérleti eredmények és értékelésük	26
4.1. Az EBA-GMA tartalom mennyiségének hatása az ütőszilárdságra	26
4.2. A kompaundálási hőmérséklet hatása az ütőszilárdságra.....	27
4.2.1. Optikai mikroszkópia	29

4.2.2.	SEM	30
4.2.3.	Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC).....	32
4.2.4.	Rotációs reometria	34
4.2.5.	Nyomatékmérés	35
4.2.6.	MFI mérés	37
4.2.7.	Termikusan stimulált polarizációs árammérés (TSC).....	38
5.	Összefoglalás	41
6.	Köszönetnyilvánítás	43
7.	ábrajegyzék	44
8.	Felhasznált források	45

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _g	üvegesedési átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
T _m	olvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C
M _w	moláris tömeg (molar mass)	g/mol
X _c	kristályos részarány (crystallinity)	%
ΔH _m	olvadási entalpia (crystal melting enthalpy)	J/g
ΔH _{cc}	hidegkristályosodási entalpia (cold crystallization enthalpy)	J/g
ΔH _f	tökéletes kristály olvadási entalpiája	J/g

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
η*	komplex viszkozitás (complex viscosity)	Pas
α	adaléktartalom	-

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
PLA	politejsav
EBA-GMA	etilén-N-butyl-akrilát-glicidil-metakrilát
bio-PE	bio-polietilén
bio-PP	bio-polipropilén
PBS	polibutilén-szukcinát
PCL	polikaprolakton
PBAT	polibutilén-adipát-tereftalát
PHB	polihidroxibutirát
PLLA	poli-L-tejsav
PDLA	poli-D-tejsav
PEG	polietilén-glikol
PHA	polihidroxioalkanoát
PS	polisztirol
PET	polietilén-tereftalát
OLA	oligomer tejsav
TPP	trifenil-foszfát
PE	polietilén
EMAA-Zn	etilén-metakrilsav Zn ionomere
AP	amilopektin
TPU	poliuretán elasztomer
EBA	etilén-N-butyl-akrilát
EGMA	etilén-glicidil metakrilát
TMC	trimetilén-karbonát
DMA	dinamikus mechanikai analízis
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria
MFI	foltyásindex
TSC	termikusan stimulált polarizációs árammérő
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp

1. BEVEZETÉS

Mai világunk már szinte elképzelhetetlen lenne műanyag használati tárgyak és műszaki cikkek nélkül. A műanyagok már a 20. század elején megjelentek, elterjedésük azonban a második világháború alatt és ezt követően volt robbanásszerű. Az ipari technológiák fejlődése lehetővé tette, hogy előállításuk egyre olcsóbbá váljon, ezáltal jelentősen kiszélesedett a felhasználásuk. A társadalom széles rétegének elérhetővé vált a számítógépek, elektronikai eszközök vagy modern orvostudományi műszerek használata. Teret hódítottak az eldobható, egyszer használatos műanyag eszközök és csomagolóanyagok is [1]. Ezzel párhuzamosan a műanyag hulladék mennyiségének exponenciális növekedése az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb problémát jelent. 2018-ban az összes gazdasági tevékenység és háztartás által keletkezett hulladék az Európai Unióban 2337 millió tonna volt [2], amelynek jelentős hányada műanyag.

A leggyakrabban alkalmazott műanyagfajták nem lebomló anyagok, hulladékká válásuk után szemétlерakó telepeken halmozódnak fel, csökkentik a talaj termőképességét és veszélyt jelentenek a környék lakói számára [3]. Annak érdekében, hogy csökkenteni tudjuk a lerakott műanyag hulladék mennyiségét, mivel a tárolási hely is véges, különböző eljárásmodokat fejlesztettek ki [4]. Az Európai Unió 2018-ban a keletkező hulladékok 54,6 % - át hasznosította: 37,9 % került újrahasznosításra, 10,7 % feltöltésre/tájrendezésre, 6 % energia visszanyerésre (az adat nem tartalmazza az exportált hulladék mennyiségét) [2]. Az anyagok elégetésével bár csökkenteni lehet az elfoglalt helyet, a keletkező hő pedig energiaforrásként fel tudjuk használni, a műanyagok nagy része újrahasznosítható lehetne. Ennek feltétele a megfelelő gyűjtés, továbbá a szétválogatás meglehetősen költségessé teszi, valamint az újonnan előállított termékek minőségét gyakran adalékanyagokkal kell javítani [4]. A folyamatot tovább nehezíti, hogy a háztartási hulladék szelektív gyűjtése még meglehetősen kezdetleges, a visszamaradó étel- és más maradék miatt az újrafelhasználás sok esetben nem valósulhat meg. Emberi mulasztás vagy helytelen hulladékgazdálkodás folytán a műanyagok bekerülhetnek a természetes vizeinkbe, fenyegetve az élővilágot: tengeri fajok elfogyaszthatják vagy beleakadhatnak a hulladékokba [5]. Egy másik súlyos probléma, hogy az általunk használt termékek többsége még mindig fosszilis, nem megújuló forrásból származik.

Ezek a környezetvédelmi megfontolások, a csökkenő kőolajforrás és a gazdasági kihívások arra ösztönözték a kutatókat, hogy új alternatívákat keressenek a petrolkémiai alapanyagok részleges, illetve teljes helyettesítésére [6]. A kőolajszármazékokon alapuló polimerek

érzékenyek az olaj piaci árára, emellett az üvegházhatást növelik a gyártási folyamatok során keletkezett termékekkel. Napjainkban a környezetbarát polimerek fejlesztése és alkalmazása került a középpontba. A cél olyan anyagok előállítása, melyek, ha kikerülnek a környezetbe, természetes úton lebomlanak nem mérgező anyagokra. A gyártási folyamatok nyomon követésével, valamint a termékek karbon lábnyom és életciklus elemzésével nyomon követhetjük a polimerek visszaforgatását a körkörös gazdaságba [7].

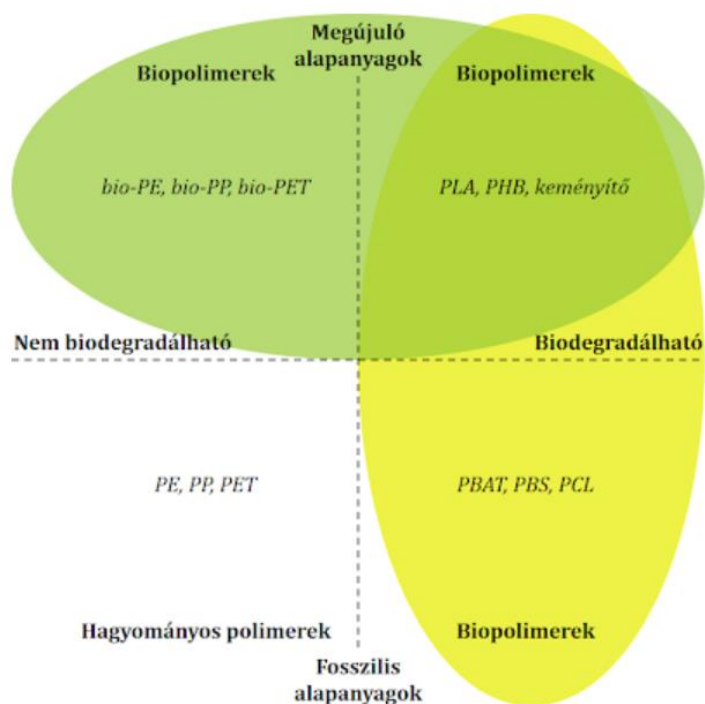
A politejsav (PLA), amely egy alifás, hőre lágyuló poliészter, biológiai lebonthatóságának és megújuló forrásának köszönhetően az egyik legnépszerűbb biopolimer napjainkban. Számos kitűnő mechanikai jellemzővel rendelkezik (úgy, mint szilárdság, merevség), azonban bizonyos tulajdonságai (úgy, mint ridegsége) korlátozzák a felhasználását. Annak érdekében, hogy szélesebb körben tudjuk felhasználni, szívósságát javítani kell, melyet módosításokkal tudunk elérni.

Kutatómunkám során etilén-butil-akrilát glicidil-metakrilátot (EBA-GMA) - mint potenciálisan reaktív szívósító adalékot - alkalmaztam különböző összetétel arányban, annak érdekében, hogy javítani tudjam a politejsav ütőszilárdságát. Habár a politejsav feldolgozási hőmérséklete általában 190 °C körül van, egy korábbi kísérleti eredményre alapozva magasabb gyártási hőmérsékleteket is alkalmaztam, s közben figyeltem, hogy ez milyen hatással van a termék ütőszilárdságára. Különböző módszerekkel vizsgáltam, hogy a keverék fázisszerkezetében milyen változások mennek végbe a gyártási hőmérséklet növelésének hatására. Az összetétel illetve gyártástechnológiai paraméterek optimalizálásával várakozásaim szerint a megnövelt ütőszilárdságú politejsav termékek gyártása gazdaságosabbá válhat, nagyban növelve ezáltal a biopolimer alapú termékek térhódítását, illetve versenyképességét a kőolaj alapú versenytársakkal szemben.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Biopolimerek

Biopolimernek nevezzük azt a polimert, mely megújuló nyersanyagforrásból származik és/vagy biológiai úton lebontható [8],[9]. Biodegradáció alatt olyan kémiai folyamatot értünk, amely során a környezetben fellelhető mikroorganizmusok hatására vízzé, szén-dioxiddá és biomasszává képes lebomlani a polimer. A lebomlás folyamata nagymértékben függ a környezeti tényezőktől, mint például a hőmérséklet vagy páratartalom [10].



1. ábra Műanyagok egy lehetséges csoportosítása [8]

Biopolimer alatt nem csak egy anyagot értünk, a név magába foglal különböző polimereket változatos tulajdonsággal és alkalmazási lehetőséggel [10]. Biológiai lebonthatóság és felhasznált alapanyag szerint a biopolimereket három alapvető csoportba sorolhatjuk, a csoportosítást az 1. ábra szemlélteti:

- Megújuló nyersanyagforrásból származó, de nem biodegradálható műanyagok. Ilyen például a bio-polietilén (bio-PE), bio-polipropilén (bio-PP). Ezen anyagok tulajdonságai megegyeznek a kőolajszármazékokból előállított termékekével, ezért alkalmazhatók a tömegműanyagok helyett. Ugyanakkor ez a lehetőség nem biztosít hosszú távú megoldást, hiszen a lebonthatóság hiánya miatt a hulladékkezelés problémáját meg kell oldani.

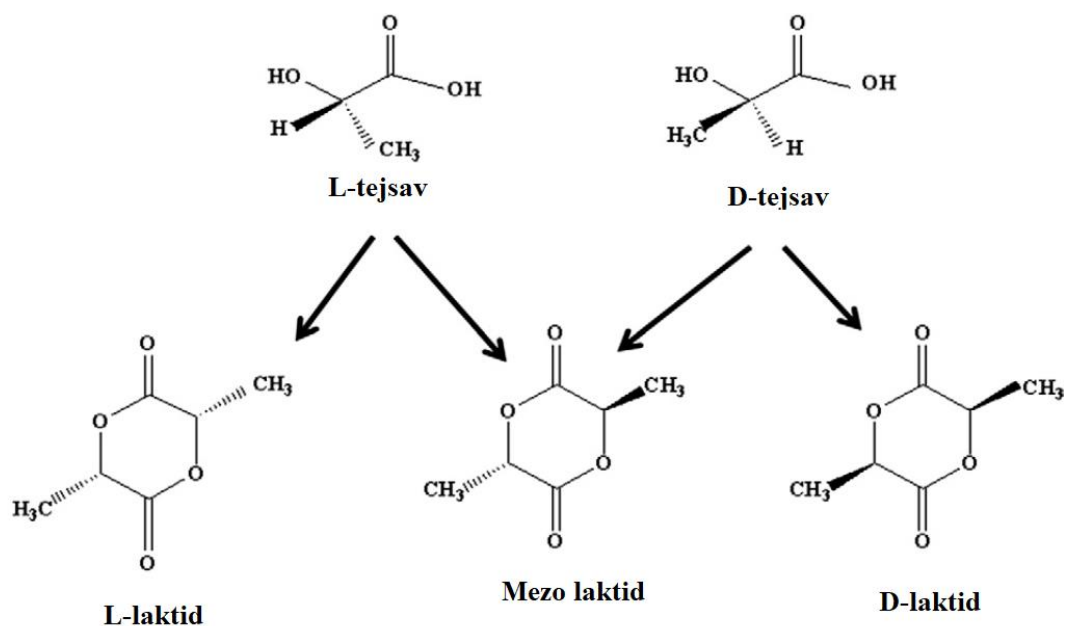
- Biodegradálható polimerek fosszilis nyersanyagforrásból. Ilyen anyag például a polibutilén-szukcinát (PBS), polikaprolakton (PCL) vagy a polibutilén-adipát-tereftalát (PBAT). Hátrányuk, hogy a fosszilis energiakészlettől függnék.
- Megújuló nyersanyagforrásból származó, biológiailag lebontható műanyagok. Ilyen például a politejsav (PLA), keményítő, polihidroxibutirát (PHB). Előállításuk független a kőolaj tartalékoktól, valamint lebomlásuknak köszönhetően kisebb környezeti terhelést jelentenek.

A biopolimereket kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően egyre szélesebb körben használják fel, egyik legkeresettebb képviselőjük a politejsav (PLA), amely egy alifás poliészter. Előnye, hogy természetes anyagokból is előállítható, biokompatibilis, valamint könnyen lebontható termikus hidrolízissel [11].

2.2. A politejsav

2.2.1. Szerkezete

A politejsav (PLA) alifás poliészter, monomerje, a tejsav (2-hidroxi-propionsav), a természetben is előforduló szerves sav. Az emberi szervezet is képes tejsavat termelni, előállítható fermentáció során vagy kőolajszármazékokból is [11]. Királis vegyület, két, optikailag aktív izomerét különböztetjük meg: L-tejsav és D-tejsav. Ezek egymással fedésbe nem hozható molekulák, enantiomerek. Ezekből az izomerekből, laktid formán keresztül különböző szerkezetű politejsav állítható elő. A laktid forma egy ciklikus dimer, mely két tejsavmolekula kondenzálásával keletkezik. Két L-tejsav összekapcsolódásával L-laktid keletkezik, D-tejsavak kondenzálásával D-laktid forma jön létre. Egy L- és egy D-tejsav kombinálásával mezo-laktid formát kapunk. Az irodalom megkülönböztet racém-laktid elegyet is, ebben az esetben ekvimolárisan kevernek össze L- és D- laktid formákat [12]. A laktid forma szerkezetének köszönhetően optikailag inaktív, a lehetséges formákat a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra A laktid lehetséges sztereóformái [13]

A politejsav mechanikai és degradációs tulajdonságait nagymértékben meghatározza a kristályosság mértéke és típusa. A sztereokémiai tisztaság, az enantiomerek aránya befolyással van a kristályosság kialakulására, ezért az előállítási folyamat elején szükséges a tisztítás. Ennek köszönhetően széles spektrumban alkalmazott termékek állíthatók elő politejsavból [7]. A tiszta enantiomerek polimerizációja során poli-L-tejsavat (PLLA) vagy poli-D-tejsavat (PDLA) kapunk. A kereskedelmi forgalomban legnagyobb mennyiségben kapható PLA poli-L-tejsav és poli-D,L-tejsav kopolimerből áll. A keverék nagyobb része L izomert tartalmaz, mivel a baktériumok a fermentációs folyamatokban főként ezt termelik. Az enantiomerek arányának függvényében, három különböző kristályformáról beszélhetünk a PLA esetében (α , β és γ). Ezek közül az α kristályforma a legstabilabb.

PLA anyagok, melyekben nagyobb az L-enantiomer aránya 90 %-nál főként szemikristályosak, míg azok, amelyeknél kisebb az optikai tisztaság, amorfok. Az L-enantiomer tartalom csökkenésével csökken az üvegesedési hőmérséklet (T_g), az olvadási hőmérséklet (T_m), a kristályosodás sebessége és mértéke is [14].

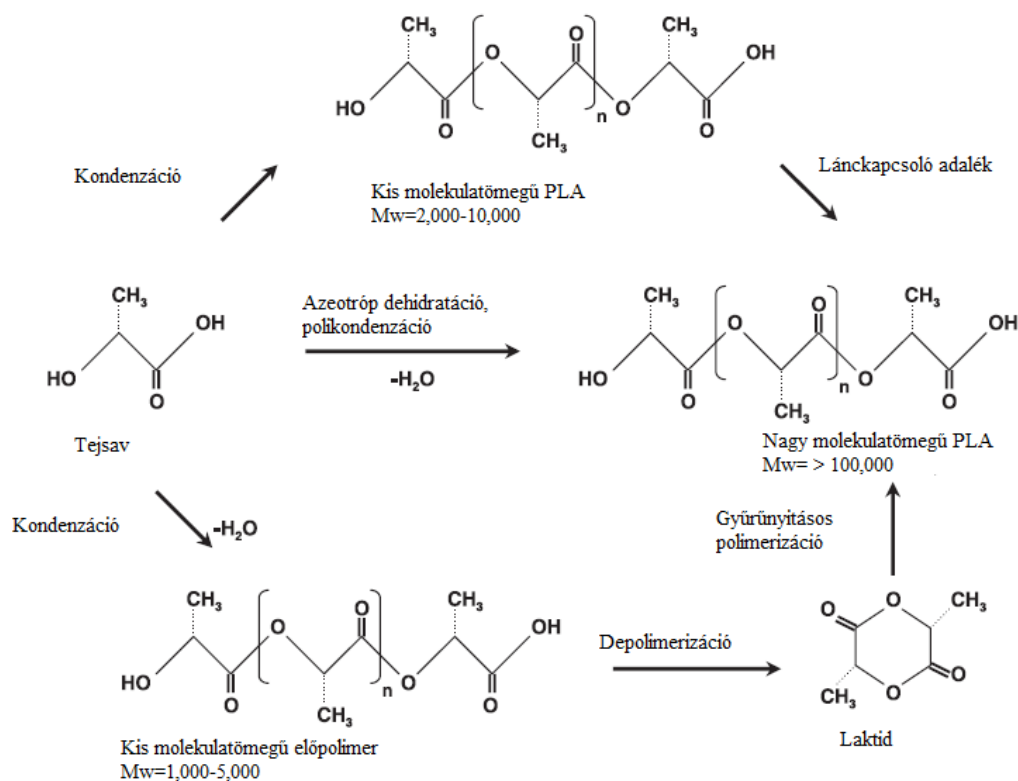
A PLA üvegesedési hőmérséklete 60–70 °C tartományban található, a tiszta PLLA és PDLA olvadási hőmérséklete, szennyezettségtől függően 170–180 °C-os tartományban van. Emiatt az ajánlott feldolgozási hőmérséklet 185–190 °C, magasabb hőmérsékleten lánc-tördelődés menne végbe, mely molekulatömeg veszteséghez vezetne. Megfigyelték, hogy a PDLA és PLLA 1:1 arányú összekeverésével sztereokomplex politejsavat (racém kristályokat) állíthatunk elő, melynek olvadáspontja körülbelül 230 °C, mely jóval magasabb, mint a homopolimereké [15].

2.2.2. Előállítása

A tejsav (2-hidroxi-propionsav) előállítható fermentáció vagy kémiai reakciók során. Az utóbbi időben a fermentáción keresztüli előállítás vált a legnépszerűbbé, ami során szénhidrátokat alakítanak át *Lactobacillus* nemzetség megfelelő törzseit használva [16]. Alapanyagként szolgálhat például kukorica, nádcukor, búza vagy burgonya.

Először a politejsavat az 1800-as években szintetizálták, amikor Pelouze egy vizes desztillációs folyamat során tejsavat kondenzáltatott, ezáltal kis molekula tömegű PLA keletkezett. Wallace Carothers és társai egy évszázaddal később, 1932-ben, laktid vákuum alatti melegítésével állított elő politejsavat, azonban a tisztaság még nem volt megfelelő, nem tudták ipari méretekben gyártani az anyagot. 1997-ben a Cargill és Dow Chemical megalapították a Cargill Dow Polimer LLC nevű vállalatot az általuk előállított politejsav értékesítésére [7].

Jelenleg három polimerizációs technológiát alkalmaznak a politejsav előállítására: azeotróp dehidratív kondenzáció, közvetlen polikondenzáció és polimerizáció laktid formán keresztül. A 3. ábra bemutatja a lehetséges szintézisutak fő lépéseit. Ezek közül a gyűrűfelnyílásos, laktid formán keresztüli polimerizáció a leginkább elterjedt manapság. Ennek során dextrózból - ami egy keményítő származék - fermentáció során tejsavat állítanak elő, majd egy elő-polimerizációs lépésben kis molekulatömegű politejsavat állítanak elő. Ezt követően kis nyomás és katalizátor használata mellett depolimerizálják az anyagot, miközben laktid sztereoizomerek keletkeznek. Vákuumdesztilláció segítségével tisztítják a laktid keveréket, majd végbemegy a katalitikus gyűrűfelnyílásos polimerizáció [12]. A folyamat kivitelezésében nagyon fontos szerepet játszik a laktid tisztítási lépése vákuumdesztillációval. A gyűrűfelnyílásos polimerizáció során nehézfém alapú katalizátorokat alkalmaznak (például ón- és cink-oxid vagy cink- és ón-klorid) [17].



3. ábra A politejsav lehetséges szintézisútjai [11]

Azeotróp dehidratív kondenzációval nagy molekulatömegű politejsav állítható elő, egy lépésben, vízkilépéssel. Közvetlen polimerizáció létrejöhet ömledék vagy oldószeres formában, kivitelezése a legolcsóbb a módszerek között. Hátránya, hogy csak kis molekulatömegű politejsav állítható elő vele. Az oldószeres folyamat során csökkentett nyomáson és magas hőmérsékleten desztillálják a tejsavas elegyet, majd a desztillációs terméket katalizátor hozzáadása mellett reaktorba vezetik és melegítik. A keletkező politejsavat metanolba vezetik, csapadék formájában nyerhetjük ki a folyamat végén. Leggyakrabban ón (II)-klorid katalizátort alkalmaznak, mely a művelet végén regenerálható [18].

2.2.3. Felhasználási területei

Az utóbbi két évtizedben megnőtt az érdeklődés a biopolimerek iránt, emiatt számos alkalmazási területen tanulmányozták a politejsavat is. Régebben kifejezetten orvosi célokra alkalmazták magas ára és nehéz elérhetősége miatt, például implantátumként vagy felszívódó varratoknál. A politejsav bomlástermékei nem mérgezőek az emberi szervezet számára, ezért az orvostudomány előszeretettel alkalmazza gyógyszerhatóanyagok szervezetbe juttatására is, ahol a hatóanyag homogén módon van elosztatva a lebomló polimer mátrixban [13], [19].

Napjainkban már az új gyártási technológiáknak köszönhetően nagy mennyiségben is előállítható gazdaságosan, ezért a használati köre ki tudott szélesedni. A biopolimereket kezdetben főként a csomagolástechnikában alkalmazták. Mivel a PLA megfelelő körülmények között biológiai úton lebomlik, komposztálható, ezért előszeretettel gyártanak belőle eldobható evőeszközöket, poharakat, ételcsomagolásokat, komposztáló tasakokat. Felhasználható kárpitok, eldobható ruhadarabok, pelenkák vagy női higiéniai termékek gyártásához. Feldolgozható a megszokott termoplasztikus műanyagipari módszerekkel: fröccsöntés, termoformázás, film extrúzió, szálképzés. Ilyenkor a politejsavat ömledék formájában dolgozzák fel; az olvadási pont fölé melegítik a polimert, formázzák a kívánt alakra és visszahűtik. Az így készült PLA termékek lehetnek termoformázott tartódobozok, filmek, textíliák és fűvott palackok [20]. Annak érdekében, hogy a mechanikai tulajdonságait javítani tudjuk a jobb felhasználhatóság érdekében módosíthatjuk a szerkezetét kopolimerizációval, keverékekkel vagy például lágyítókkal.

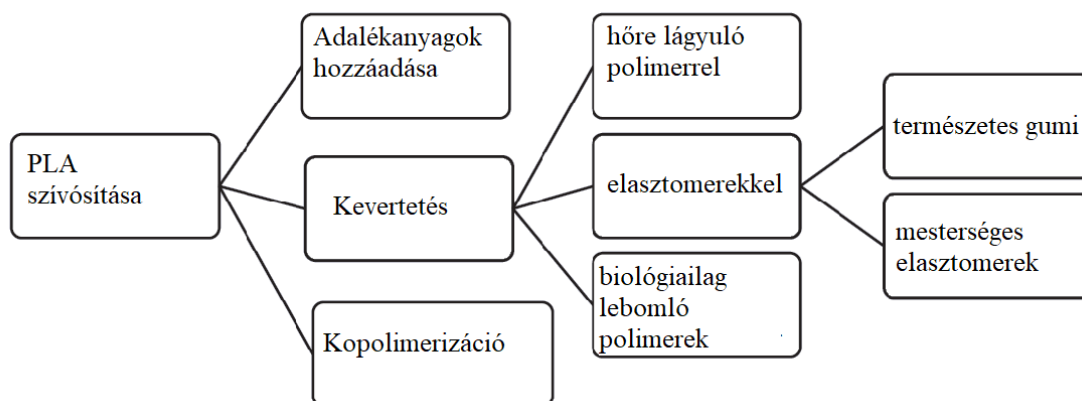
2.2.4. Tulajdonságai

A PLA népszerűségét rengeteg előnyének köszönheti: lebonthatóság, biokompatibilitás, valamint jó feldolgozhatóság. Remek mechanikai, optikai és fizikai tulajdonságokkal rendelkezik. A hasonló biopolimerekhez képest, mint például a polietilén-glikol (PEG), polikaprolakton (PCL), polihidroxialkanoát (PHA), sokkal jobb a termikus feldolgozhatósága [20]. Azonban a sok előnyös tulajdonság mellett néhány hátrány korlátozza a felhasználhatóságát: eredendően törékeny, gyenge az ütésállósága, alacsony szívósság jellemezi. Habár a szakítószilárdsága és rugalmassági modulusa összehasonlítható a polietilén-tereftaláttal (PET) és a polisztiroléval (PS), kicsi szívóssága miatt korlátozott a felhasználása ipari és orvosi területeken [6],[21]. A politejsav viszonylag hidrofób, emiatt gyulladásos választ válthat ki a befogadó szervezetben [22]. A politejsavnak nincs reaktív mellék-lánca, ezért kémiaiilag igen inert, nehézséget okozhat a módosítása [20]. Az évek során számtalan kísérletben foglalkoztak a politejsav szívósításával, különböző módszerekkel igyekeztek javítani a tulajdonságait a jobb felhasználhatóság érdekében.

2.3. A politejsav ütőszilárdság növelésének lehetőségei

2.3.1. Szívósítás módszerei

Mivel a politejsav rideg anyagnak számít, ezért ahhoz, hogy a megfelelő szívósságot elérjük, ötvözni kell a szilárdságot és a duktilitást az anyagban. A szívósság megmutatja, hogy egy anyag mennyi energiát képes elnyelni, ha igénybevételnek van kitéve. Általánosan két típusát különböztetjük meg: szakítószilárdság és ütésállóság. A szakítószilárdság megmutatja a képességet, hogy az anyag mennyi energiát nyel el nyújtás közben, míg az ütésállóság az ütés energiájának elnyelésének mértékét mutatja meg [6]. A szívósítás gyakran a szakítószilárdság és/vagy a modulus csökkenésével jár, kihívást jelent tartós szívósság elérése úgy, hogy a többi tulajdonság számottevően ne romoljon [23].



4. ábra Lehetséges megoldások PLA szívósítására [24]

Liu kutatásai során [25] összefoglalta az eddig alkalmazott módszereket a PLA szívósítására, a következőkben ezeket fogom ismertetni. A szívósítás néhány lehetséges megoldását a 4. ábra mutatja be.

2.3.2. Lágyítókkal

A lágyítószerkezetek úgy hatnak a polimer rendszerben, hogy kötéseket alakítanak ki a polimer láncokkal. Az új kötések száma kevesebb, erősségük gyengébb az eredetihez képest, ezáltal sokkal mozgékonyabb, mobilisebb lesz a lánc. Lágyítók alkalmazása segíti az adott anyag feldolgozhatóságát, emellett növelheti az anyag rugalmasságát és nyújthatóságát. Hatékonyságuk abban nyilvánul meg, hogy csökkentik az üvegesedési hőmérsékletet és javítják a szakítószilárdságot [26]. Hatásosságuk azonban nagy mértékben függ az elegyíthetőségtől. Alkalmazhatunk monomereket, oligomereket vagy polimereket is erre a célra. A kis molekulájú

anyagok általában hatásosabbak, főként az üvegesedési hőmérséklet csökkentésében. Előfordulhat azonban, hogy a lágyító – kis molekulatömege miatt – idővel elkezd migrálni, emiatt csökkenhet a várt hatás. Élelmiszeriparban jelentős gondot okozhat ez a jelenség, ugyanis szennyeződhet maga az élelmiszer is, valamint a politejsav is visszanyerheti eredeti ridegségét. Az alkalmazott kis molekulájú és oligomer lágyítók közül a tejsav, citrát észterek és a polietilén-glikol a legelterjedtebbek [25].

Az összeférhetetlenség miatt csak kis mennyiségben, 10–20 százalékban tudják az anyagokat hozzáadni a PLA-hoz. A lágyítószer növelése fokozza a lánc mobilitását, ami miatt a hidegkristályosodás gyorsabban végbe mehet. Megoldást jelenthet nagyobb molekulatömegű, politejsavhoz hasonló kémiai szerkezetű anyagok használata, ezáltal javulhat az elegyíthetőség, csökkenhet a migráció és a negatív hatások jelentősége. Burgos munkája során oligomer tejsavat (OLA) szintetizált három különböző körülmény között, majd ezeket hozzákeverte a PLA-hoz, melyből aztán filmeket gyártottak és a mechanikai tulajdonságokat, valamint a felhasználási lehetőségeket vizsgálta. Sikerült teljesen lebomló, környezetbarát filmeket előállítani és a hajlékonyság is növekedett a lágyító alkalmazásával [27]. Jacobsen és Fritz polietilén-glikolt (PEG) ($M_w = 1500$ g/mol), glükóz monoésztert és zsírsav észtereket használtak a PLA lágyítására, közben vizsgálták hatásukat a szakítószilárdságon és az ütésállóságon. A mintákat 2,5 és 10 tömegszázalék közötti összetételnek megfelelően készítették el. A nyújtó vizsgálatok és a be nem hornyolt Charpy ütővizsgálatok eredményei is azt mutatták, hogy a polietilén-glikol 10 m%-os aránynál jelentős növekedést ért el [28].

2.3.3. *Kopolimerizációval*

Kopolimerizáció alatt olyan folyamatot értünk, amely során két vagy több, különböző monomer egységet polimerizálnak. A kopolimerizáció során egy monomer elreagálhat saját magával vagy egy másik monomerrel is [29]. Szerkezetüket és elrendezésüket tekintve megkülönböztetünk random, alternáló, csillag- vagy lineáris blokk, illetve ojtott kopolimerizációt. A módszert olyan esetekben alkalmazzák, amikor a várt tulajdonság homopolimer által elérhetetlen. A politejsav esetében a kopolimerizáció megvalósítható tejsav polikondenzációval más monomerekkel együtt, miközben kis molekulatömegű polimer keletkezik, vagy laktid és egy másik monomer, például glikolid, kaprolakton vagy etilénglikol gyűrűfelnylással járó kopolimerizációja során. Kondenzációs kopolimerizáció megvalósítható diolokkal és dikarbonsavakkal, a keletkező kopolimer hidroxil vagy karboxil végcsoporttal rendelkezik. Habár kis molekulatömegű anyagok keletkeznek, nagy előnyt jelent, hogy a

láncvégek a gyártási folyamat során jól szabályozhatók [21]. A politejsav esetében gyakran alkalmaznak poliésztereket, ϵ -kaprolakton és trimetilén-karbonát a két legnépszerűbb ezek közül. Grijpma kutatásai során [30] nagy molekulatömegű polimert állított elő gyűrűfelníylásos kopolimerizáció során L-politejsav és kaprolakton, valamint trimetilén-karbonát (TMC) használatával ón(II)-2-etil-hexanoát katalizátor jelenlétében, emellett vizsgálta az összetétel arány és a gyártási körülmények hatását a mechanikai tulajdonságokra. A kaprolaktonnal történő kopolimerizáció hatására a kristályosság és az olvadási hőmérséklet lecsökkent. A minták ütésállósága növekedni kezdett, amikor a kaprolakton összetétel elérte a 10 mólszázalékot a rendszerben és az üvegesedési hőmérséklet megközelítette a szobahőmérsékletet, azonban a modulus jelentősen csökkent. Trimetilén-karbonát esetében más volt megfigyelhető, itt 1 mólszázalék összetételnél egy éles felugrás volt tapasztalható az ütésállóságban, majd 30 mólszázalékos összetételnél ugrott újra fel az ütőszilárdság.

2.3.4. *Töltőanyagok használatával*

A politejsav szívósítása rugalmas anyagokkal gyakran áldozatokkal jár a szilárdság és modulus terén. Ezzel ellentétben az ásványi töltőanyagok adagolása növeli a moduluszt és általában csökkenti az ütőszilárdságot, valamint a nyúlást. Annak érdekében, hogy megtalálják az egyensúlyt az ilyen kompozitokban, néhány kísérletet végeztek olyan rendszereken, melyek egyszerre tartalmaznak rugalmas polimereket és rideg, szervetlen töltőanyagokat is. Chen és csoportja 10 m% epoxi funkcionáliszt szerves agyagot (TFC) alkalmazott L-politejsav és polibutilén-szukcinát (PBS) keverékben. A keverék megtartotta magas húzó modulusát, emellett a nyúlás is növekedett 118 %-kal [31].

2.3.5. *Ömledék keveréssel*

Ömledékkeverés alkalmazása műanyagok előállítására sokkal gazdaságosabb és egyszerűbb megoldás, mint új polimereket szintetizálni. Egyszerű fizikai keverés során az adalék közvetlenül megolvad, összekeveredik a politejsavval és diszpergálódik az extruder vagy a keverő nyíró erejének hatására. Egyszerű kevertetéssel nehéz PLA keverékeket előállítani, mivel a legtöbb esetben az adott polimer nem összeférhető a politejsavval, gyenge határfelületi kötések alakulnak ki a komponensek között. A polimerek jelentős része nem elegyedik egymással, ezek heterogén, több fázisú rendszert alkotnak. A fázismorfológiának nagy befolyása van a blendék tulajdonságaira [6].

2.3.5.1. Az összeférhetőség és elegyíthetőség jelentősége

Az elegyíthetőség olyan tulajdonság, ami hatással van a fázis morfológiára és a fázisok viselkedésére. Termodinamikai szempontból az elegyíthetőség a komponensek közötti kapcsolatot jellemezi molekuláris szinten. Polimer blendek lehetnek elegyedők és nem elegyedők. Homogén rendszer molekuláris diszperzióval és termodinamikai stabilitással elérhető bármilyen keverési arány mellett. Polimer keverékek egymással elegyíthetőek, ha a szabadentalpia változás negatív, azonban a legtöbb polimerre csak gyenge Van der Waals kötési energia a jellemző és a határfelületi feszültség a komponensek között magas [6]. Nem elegyedés esetében fázis szeparáció áll fenn, minden alkotó üvegesedési hőmérséklete és/vagy olvadási hőmérséklete megmutatkozik a blend jellemzőin. Az anyag viselkedése függ a komponensek tulajdonságaitól és az összetétel arányától, valamint a fázisok szerkezetétől, a fázishatárok közötti kölcsönhatásoktól. Annak ellenére, hogy két polimer termodinamikai értelemben nem elegyedik egymással, a közös rendszer tulajdonságai előnyösebbek lehetnek a tiszta polimerhez képest. A határfelületi feszültség csökkenthető az összeférhetőség javításával, a komponensek közötti kölcsönhatások módosításával [32]. A polimer blendek tulajdonságai javíthatók azáltal, hogy megváltoztatjuk a keverékek hányadát, viszkozitásuk arányát és a gyártási folyamatok paramétereit, mint például a hőmérsékletet, időt. Ezáltal jobb mechanikai tulajdonságok érhetőek el [6]. Az összeférhetőség növelése többféleképpen is megvalósulhat:

- Harmadik komponens adagolása, mely mindkét anyaggal elegyedik
- Reaktív anyagok alkalmazása kompaundálás során, melynek köszönhetően ojtott vagy blokk kopolimerek képződnek
- Mag-héj kopolimer alkalmazása
- Kevertetés, amely során kötések felszakadnak és az új kötések által újabb kopolimerek képződnek [33]

Annak érdekében, hogy a kompatibilitás megfelelő legyen a részecskék mérete 0,1 és 1 μm tartományban kell, hogy legyen [26]. A határfelületi kompatibilitás elengedhetetlen a politejsav mátrix és a szívósító anyag között annak érdekében, hogy a szívósítás megvalósulhasson. A túl erős kötések kialakítása azonban nem kedvez az ütésállóság növelésének. Zhong és Al-Saigh [34] kutatásaik során az elegyíthetőséget és összeférhetőséget vizsgálták PLA és amilopektin (AP) keverékeken, melyből azt a következtetést vonták le, hogy a kölcsönhatások és paramétereik függenek a keverék összetételétől. Egy bináris elegy esetében az elegyedés a

hőmérséklet és az összetétel függvényében meghatározható, a fázisdiagram tartományai megmutatják, hogy adott körülmények között az elegy egy vagy két fázisú.

Ahogy fentebb már említettem, kis molekulájú, reaktív adalékanyagok hozzáadása elősegíti az elegyíthetőséget a két anyag között. Wang munkája során trifenil-foszfát (TPP) katalizátort alkalmazott politejsav és polikaprolaktám kevertetése során, az eredmények nagyobb nyúlást és szakító modulust mutattak a keverékek esetében a tiszta PLA-hoz képest, de a szakítószilárdság csökkent. Megfigyelték, hogy a reakció időnek és a PCL molekulatömegének fontos szerepe van a mechanikai tulajdonságok kialakulásánál [35].

Kopolimerek alkalmazása szintén hatékony módszer lehet az összeférhetőség javítására. Broz és társai [36] PLA/PCL blendeket vizsgáltak, ahol csak 60 m%-os polikaprolakton tartalom felett nőtt meg a szakadási nyúlás, viszont a szakítószilárdság lecsökkent. Azonban kis mennyiségű, 4 m%-os PLA-PCL-PLA triblokk kopolimer hozzáadása elősegítette a polikaprolakton szétosztatását, növelve a rugalmasságot. A polikaprolakton (PCL) mellett rengeteg más lebomló módosítót alkalmaznak, ilyen például a polibutilén-szukcinát (PBS) és kopoliészterei, polihidroxialkanoát (PHA) és kopoliészterei és alifás-aromás kopoliészterek.

2.3.6. *Reaktív kevertetés elasztomerekkel*

Fizikai kevertetéssel a legtöbb politejsav/polimer rendszerben csak a szakítószilárdság növekszik meg, az ütésállóság javulása igen korlátozott, különösen hornyolt eseteknél. További hátránya még, hogy a diszpergált részecskék aggregálódhatnak, elégtelen lehet az elosztatás, kompatibilitás. Annak érdekében, hogy növeljék az elegyíthetőséget és a határfelületi adhéziót a mátrix és a diszpergált fázis között, reaktív kevertetést alkalmaznak. A módszer során különböző funkciós csoportok elreagálnak egymással, új kötéseket kialakítva, növelve a kompatibilitást. Reaktív kevertetésre és dinamikus vulkanizációra azért van szükség, hogy tovább növelhessük az ütőszilárdság értékét. Vulkanizáció alatt olyan folyamatot értünk, amely során egy elasztomert kevertetünk egy nem vulkanizálódó polimerrel, kialakítva két fázist. Az elosztatott fázis lesz az elasztomer, amely keresztkötéseket alakíthat ki a polimer mátrixban [37],[6].

Mivel a politejsav egy rideg, hőre lágyuló anyag, önmagában ritkán alkalmazható olyan területen, ahol mechanikai terhelésnek van kitéve. Rideg törés esetén az anyag kevésbé tud ellenállni az őt ért hirtelen terhelésnek, kevésbé tudja elosztatni az energiát a teljes rendszeren keresztül. Ezen tulajdonság javítására az elasztomerekkel történő keverés hatékony és

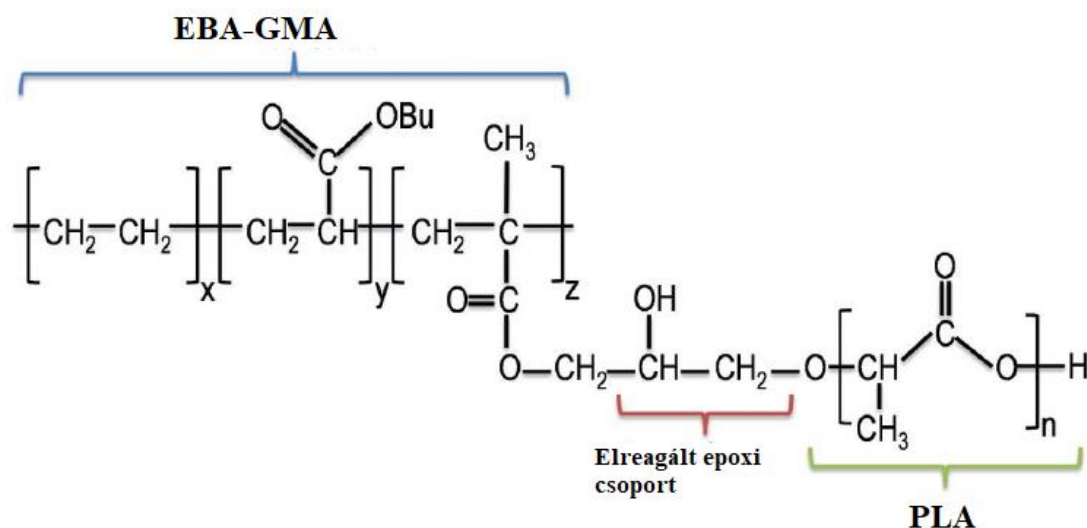
gazdaságos módszer lehet. Az elasztomer részecskék jelentős deformációra képesek. Szétoszlatva a polimer mátrixban, növelik a szívósságot és nyújthatóságot. Szerkezetüket tekintve a termoplasztikus elasztomerek egy kemény és egy lágy, rugalmas részből állnak. A kemény szegmensek felelnek a láncok közötti keresztkötések fizikai kialakításáért, megtartják a szilárdságot és a modulust. A rugalmas részek a mozgásban játszanak fontos szerepet, növelik a rugalmasságot és elősegítik a szívósítást. Politejsav szívósítására alkalmazhatunk termoplasztikus poliészter, poliolefin, poliamid vagy poliuretán elasztomert [6],[32].

Ezek a blendék keresztülmehetnek a leggyakoribb szívósítási mechanizmusokon. Az energia elnyelése és szétoszlatása egyaránt fontos bármilyen anyagnál. Merz [38] volt az első, aki javasolta a mikrorepedések általi szívósítás mechanizmusát egy elasztomerrel szívósított rideg polimerre. Évtizedek kutatásai és fejlesztései után kialakult a nyíró igénybevétel és repedés elve, valamint a kettő együttes mechanizmusa. Repedési mechanizmus akkor indulhat be az anyagban, ha a feszültség egy adott ponton koncentrálódik, például valamilyen hibahely, elasztomer részecske, bevágás miatt. Igénybevétel hatására a meglévő mikroszálak elszakadnak, a mikroüregekből repedések keletkeznek. Másik esetben a nyíró igénybevételnek köszönhetően helyben kialakult feszültség hatására az anyag lokálisan megfolyik, végbe megy a deformáció. Az üveges, amorf polimerekre, mint például a PS, a törési folyamatnál a repedési mechanizmus lesz a jellemző. A meghatározó mechanizmus rideg, kristályos anyagoknál, mint például a PA a nyíró igénybevétel [6],[26],[24].

Feng és társai [39] poliuretán elasztomert (TPU) alkalmaztak politejsav szívósítására, reaktív kevertetés mellett, vizsgálva a rendszer mechanikai és morfológiai tulajdonságait. A poliuretánt 0–30 m%-os arányban keverték a politejsavhoz, a minták előállításához préselést alkalmaztak 175 °C gyártási hőmérséklet és 10 MPa nyomás mellett. A szakadási nyúlás 350 %-os lett, a hornyolt ütőerő pedig 25 kJ/m² 80/20 m%-os PLA/TPU összetétel esetében anélkül, hogy a szakítószilárdság jelentősen csökkent volna. Az ütőszilárdság 70/30 m%-os PLA/TPU minta esetében tovább nőtt, értéke 58 kJ/m² volt. Dinamikus mechanikai analízis (DMA) eredményeiből kiderült, hogy a keverékek üvegesedési hőmérséklete eltolódott, feltehetően hidrogén kötések alakultak ki a molekulák között. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken a kerekded TPU fázisok homogén módon voltak eloszlatva a mátrixban.

2.3.7. Az ütőszilárdság növelése terpolimerekkel

A terpolimerek három különböző monomer kopolimerizációjával keletkeznek. A glicidil-metakrilát polimerek gyakori keverő komponensek polimer blendeknél. Általánosan elfogadott, hogy a glicidil-metakrilát epoxi csoportja reagál a poliészter karboxil vagy hidroxil csoportjával. A politejsav karboxil csoportja és/vagy a hidroxil csoportja reagálhat az epoxi csoporttal nukleofil szubsztitúcióként a megfelelő körülmények között, ezáltal javítva az összeférhetőséget és a mechanikai tulajdonságokat. Az akrilát kettős kötése igen reaktív, segítségével végbe mehet kopolimerizáció más monomerekkel. A kevertetés hőmérsékletének emelése növeli a keresztkötések kialakulásának esélyét, valamint reaktív kompatibilizáció is végbemehet [37]. A 5. ábra egy lehetséges reakció megvalósulását mutatja be a PLA és egy terpolimer között.



5. ábra Politejsav és EBA-GMA reakciójának szerkezeti képlete. Látható, hogy a hidroxil csoport reagált el az epoxi csoporttal [40]

Oyama és társai [41] reaktív etilén-glicidil metakrilátot (EGMA) használtak a PLA szívósítására, a kutatás során vizsgálták a kristályosság és a szárítás hatását a keverék tulajdonságaira nézve. 80/20 m%-os PLA/EGMA arány mellett az ütőszilárdság csak 2–3-szoros volt az adalékolatlan politejsavhoz képest. A kész blendeket ezután 90 °C-on, 2,5 órán keresztül szárították, mellyel a Charpy ütőszilárdság körülbelül 50-szeresére (72 kJ/m²) nőtt az adalékolatlan PLA-hoz képest (1,5 kJ/m²). A reaktív kevertetés során a két fázis határfelületén PLA-EGMA kopolimerek keletkeztek, javítva az összeférhetőséget, az elosztatott részecskék mérete 100–300 nm között volt, szintén elősegítve a kompatibilizációt. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) mérések során azt tapasztalták, hogy a kristályos rész aránya 6 %-ról

szárítás után 40 %-ra emelkedett. A szerzők ezt a növekedés kulcsfontosságúnak tartották az ütőszilárdság megnövekedésében [42].

Liu és társai [37] PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn rendszereket vizsgáltak. A keverékekben a politejsav arányát 80 m%-on rögzítették. Fröccsöntés előtt az anyagokat 80 °C-on, 12 órán keresztül szárították, a gyártás során két különböző hőmérséklet profilt alkalmaztak: 185 °C és 240 °C. Bemetszett próbatesteket Izod ütőtesztnek vetették alá, a mérések eredményeit az 1. táblázat foglalja össze. A PLA/EBA-GMA 80/20 m%-os elegy ütőszilárdsága nem mutatott jelentős eltérést a két gyártási hőmérséklet között. Az alacsony hőmérsékleten gyártott háromkomponensű PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 80/10/10 összetételű rendszer ütőállósága hasonló volt a kétkomponensű PLA/EBA-GMA rendszerhez. Annak érdekében, hogy megmutassák az epoxi funkciós csoport szerepét a reaktív kompatibilizációban, az egyik összetételnél az EBA-GMA-t etilén-N-butyl-akriláttal (EBA) helyettesítették. Az ütőállóság és a szakítószilárdság jelentősen lecsökkent az eredeti összetételhez képest. Ebből arra a következtetésre jutottak, hogy a szuperszívósság, jelentősen megnövekedett ütőszilárdság eléréséhez az epoxi csoportok kompatibilizációs reakciói kulcsfontosságú szerepet játszanak. Nyomaték mérés eredményei azt mutatták, hogy az EMAA-Zn hozzáadása elősegítette a keresztkötések kialakulását, valamint katalizálta a reakciókat EBA-GMA-val. Magasabb gyártási hőmérsékleten (240 °C) ez a hatás még inkább számottevő volt. A PLA/EBA-GMA és PLA/EMAA-Zn keverékek vizsgálata során semmi sem utalt térhálósodás kialakulására. DSC vizsgálatok elvégzésével a szerzők megállapították, hogy a különböző gyártási hőmérsékletek hatása a kristályosságra nem jelentős.

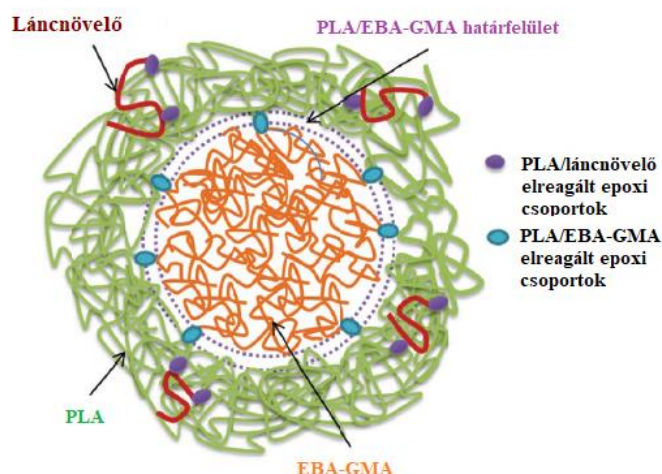
Összetétel arányok	Extrúzió hőmérséklete °C	Szakítószilárdság (MPa)	Szakítómodulus (GPa)	Szakadási nyúlás (%)	Bemetszett ütőszilárdság (J/m)
kezeletlen PLA	185	58.2 ± 1.1	3.5 ± 0.03	5.5 ± 1.0	38.0 ± 3.0
	240	61.2 ± 0.4	3.4 ± 0.1	4.5 ± 0.4	24.6 ± 4.7
PLA/EBA-GMA (80/20)	185	33.5 ± 0.4	2.3 ± 0.0	5.7 ± 1.6	102.9 ± 8.7
	240	35.4 ± 0.7	2.3 ± 0.0	10.2 ± 0.8	101.9 ± 13.9
PLA/EMAA-Zn (80/20)	185	44.3 ± 0.6	2.6 ± 0.1	3.7 ± 0.2	43.4 ± 1.9
	240	46.7 ± 0.6	2.6 ± 0.0	4.5 ± 0.9	45.8 ± 4.7
PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn (80/10/10)	185	37.6 ± 0.2	2.3 ± 0.1	212.7 ± 7.6	94.5 ± 12.0
	240	36.2 ± 0.5	2.2 ± 0.0	229.1 ± 12.8	777.2 ± 65.8
PLA/EBA-GMA/EMAA-H (80/10/10)	240	35.6 ± 0.5	2.2 ± 0.1	217.2 ± 5.2	97.4 ± 9.9
PLA/EBA/EMAA-Zn (80/10/10)	240	36.5 ± 0.2	2.4 ± 0.1	4.1 ± 0.3	42.5 ± 5.3

1. táblázat Kétkomponensű és háromkomponensű keverékek mechanikai tulajdonságai [37]

Liu egy későbbi munkájában [43] a gyártási hőmérséklet hatását és az EBA-GMA/EMAA-Zn arány hatását vizsgálta PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn rendszerek esetében. A PLA tartalmat ebben az esetben is 80 m%-on rögzítették, a gyártási hőmérsékletek 170 °C–255 °C tartományban voltak. Az eredmények egy éles rideg-szívós átmenetet mutattak

azoknál a mintáknál, ahol az EBA-GMA/EMAA-Zn arány egy, vagy annál nagyobb volt. Az ún. szalámi-szerű szerkezet a hőmérséklettől függetlenül megfigyelhető volt. A keverési hőmérséklet növelésével a határfelületi kompatibilizáció javult, valamint keresztkötések kialakulása volt megfigyelhető az EBA-GMA-val, ennek hatására növekedett az ütésállóság. Feltételezték, hogy magasabb hőmérsékleten már a politejsav degradálódott, ami szintén befolyásolta a végső tulajdonságait a terméknek.

Yuryev [40] munkája során politejsavat etilén-N-butil-akrilát-glicidil-metakrilát (EBA-GMA) elasztomerrel szívosított epoxi-alapú lánchossznövelőszer jelenlétében. Az EBA-GMA komponenst 10–25 m%-os tartományban alkalmazta. A minták kompaundálása 180 °C és 270 °C közötti hőmérséklet tartományban történt. Azt találták, hogy a lánchossznövelő segítségével a PLA kevésbé degradálódik, javul a határfelületi kompatibilizáció, növekszik a politejsav molekulatömege. A feltételezett szerkezet sematikus ábrázolását az 6. ábra szemlélteti. A hőmérséklet emelésével nem csak a degradáció mértéke növekszik, de a reakciók lejátsszódása is. Túlságosan magas hőmérséklet azonban bomláshoz, kötések felszakadásához, melléktermékek képződéséhez, ezáltal a kompatibilizáció csökkenéséhez vezethet. Hornyolt Izod ütésteszteket végezve 20 m%-os EBA-GMA tartalom esetében 180 °C-ról 270 °C-ra emelve a gyártási hőmérsékletet az ütőszilárdság 9-szeresére nőtt. Morfológiai vizsgálatok során megfigyelték, hogy a hőmérséklet emelésével csökkent a fázisok mérete, javult az eloszlásuk.



6. ábra Feltételezett reakciók a PLA és EBA-GMA, valamint a PLA/EBA-GMA határfelület sematikus ábrázolása [40]

2.4. Szakirodalmi előzmények összefoglalása, célkitűzés

A környezetbarát, biológiailag lebomló polimerek alkalmazása az utóbbi években, évtizedekben egyre népszerűbb lett, a felhasználók és gyártók körében is előtérbe került a környezetvédelem, az emberek egyre tudatosabban vásárolnak, új értékeket helyeznek előtérbe. Jelenleg a legelterjedtebb és legintenzívebben kutatott biopolimer a politejsav (PLA). A politejsav számos kitűnő fizikai és mechanikai tulajdonsággal rendelkezik, azonban ridegség jellemzi, az elterjedtebb használat érdekében szívósítani kell. Tulajdonságainak fejlesztése és javítása aktuális kutatási téma, elengedhetetlen ahhoz, hogy a felhasználási területeit még jobban ki tudjuk szélesíteni.

A szakirodalomban több módszert is találtam a PLA ütőszilárdságának javítására, azonban, ha a gazdasági és energiatakarékossági tényezőket is figyelembe veszem, az elasztomerekkel történő reaktív kevertetés tűnik az egyik legjobb megoldásnak. Megfelelő módszer és alapanyag kiválasztásával el tudjuk érni, hogy egy magas ütőszilárdságú terméket kapjunk, amellet, hogy egyéb tulajdonságok ne változzanak jelentősen. A szakirodalomban található releváns forrásokat áttanulmányozva arra jutottam, hogy a polaritásbeli különbségek miatt a szívósítás megvalósítása érdekében szükség van reaktív kompatibilizáció alkalmazására. Azt találtam, hogy a glicidil-metakrilát tartalmú elasztomerek alkalmasak lehetnek erre a célra, funkciós csoportjaiknak köszönhetően végbe tud menni a reaktív kompatibilizáció. A szakirodalom szerint a gyártási hőmérséklet megválasztása jelentős hatással bír a szívósítás hatékonyságára. A gyártási hőmérséklet növelése elősegítheti az összeférhetőséget, valamint az elasztomer térhálósodásának lehetőségét is növeli, míg alacsonyabb feldolgozási hőmérsékleten a PLA-EBA-GMA kompatibilizációs kötések száma jóval kevesebb.

Munkám során PLA/EBA-GMA rendszereken kísérlettervezési módszerekkel terveztem vizsgálni a keverékképzés hőmérsékletének hatását a termékek ütőszilárdságára. Mivel a terméktulajdonságok változásai várakozásaim szerint elsősorban a fázis- és a kristályos szerkezet módosulásával, illetve a kompatibilizációs reakció hatékonyságával hozhatók összefüggésbe, ezért a termékeket széleskörű morfológiai, termoanalitikai és reológiai vizsgálatoknak vetettem alá. A vizsgálati mintákat ikercsigás extruderrel történő kompaundálást követő fröccsöntéssel terveztem előállítani.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, MINTAKÉSZÍTÉSE ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1. A felhasznált kísérleti anyagok

3.1.1. Politejsav

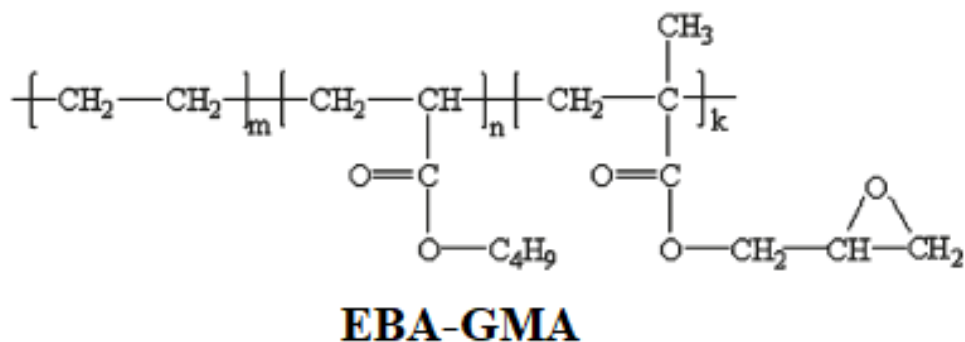
A kísérletekhez a NatureWorks LLC által gyártott Ingeo™ Biopolymer 3100HP típusú PLA granulátumot használtam. Felhasználás előtt minden esetben 80 °C-on egy éjszakán keresztül szárítottam az anyagot. A politejsav fontosabb tulajdonságait a 2. táblázat foglalja össze.

Fizikai tulajdonságok	Módszer (ASTM)	Érték
MFI (g/10perc)	D1238 (210°C, 2,16 kg)	24
Mechanikai tulajdonságok	Módszer (ASTM)	Érték
Bemetszett Izod teszt (J/m)	D256	0,34
Hajlítószilárdság (MPa)	D790	16200
Hajlító modulusz (MPa)	D790	520 000
Tisztaság	-	áttetsző

2. táblázat A3100HP típusú polimer fontosabb tulajdonságai [44]

3.1.2. EBA-GMA

Munkám során Dow Chemical Company által gyártott Elvaloy™ PTW típusú granulátumot alkalmaztam adalékanyagként. Az anyag nevezéktani elnevezése etilén-N-butil-akrilát-glicidil-metakrilát (EBA-GMA) Ez egyfajta etilén terpolimer, melyet polimerek szívósítására, rugalmasságuk növelésére alkalmaznak. Előszeretettel alkalmazzák polietilén-tereftalát (PET) illetve politejsav (PLA) szívósítására. Műszaki adatlapja szerint [45] olvadási hőmérséklete 72 °C, üvegesedési hőmérséklete -55 °C. Az anyag 28 % akrilát monomert tartalmaz. A 7. ábra szemlélteti az EBA-GMA szerkezeti képletét.

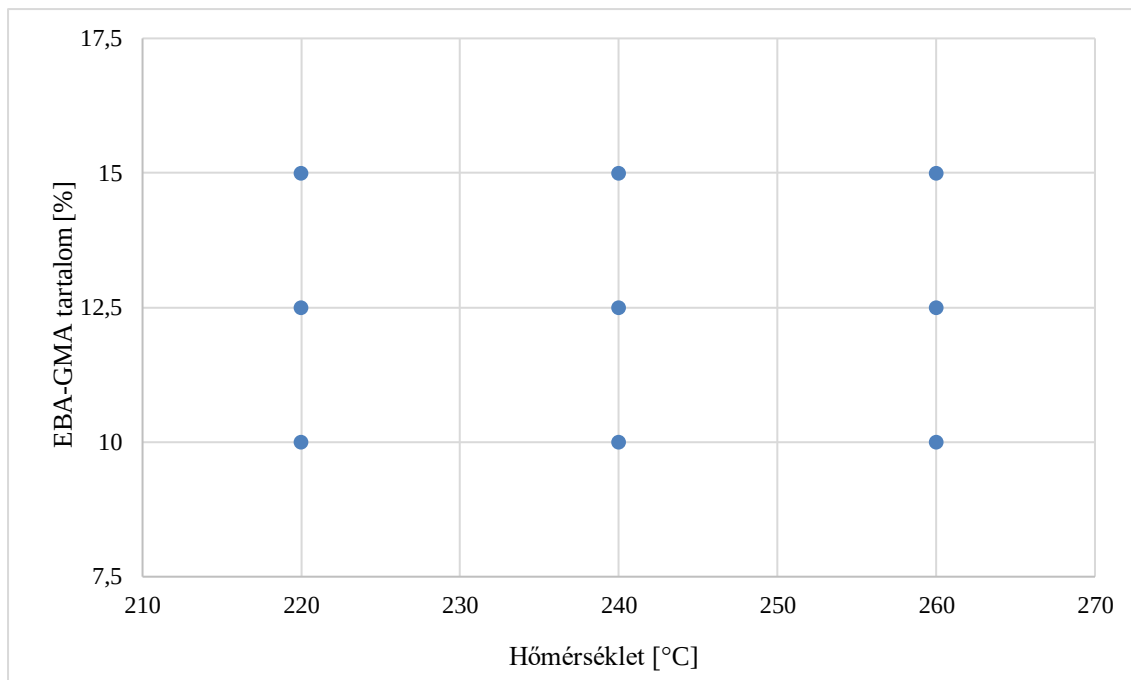


7. ábra EBA-GMA szerkezeti képlete [37]

3.2. Vizsgálati mintakészítés

3.2.1. Kompaundálás

A felhasznált alapanyagok extrúziója minden esetben LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering, Thaiföld) ikercsigás, moduláris csigaszerkezetű 44 L/D arányú extruderrel történt. Az extrudálás során a hőmérséklet, mint paraméter összetételenként változott. Három különböző hőmérséklet profilt alkalmaztam a gyártás során, hőmérsékletenként változtatva a minták összetételét. A felvett mérési pontokat a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra Mérési pontok ábrázolása diagramon hőmérséklet-összetétel függvényében

A feldolgozás során alkalmazott zónahőmérsékleteket a 3. táblázat foglalja össze. A csigafordulatszám minden esetben 60 rpm volt. Feldolgozás előtt a politejsavat 80 °C-on,

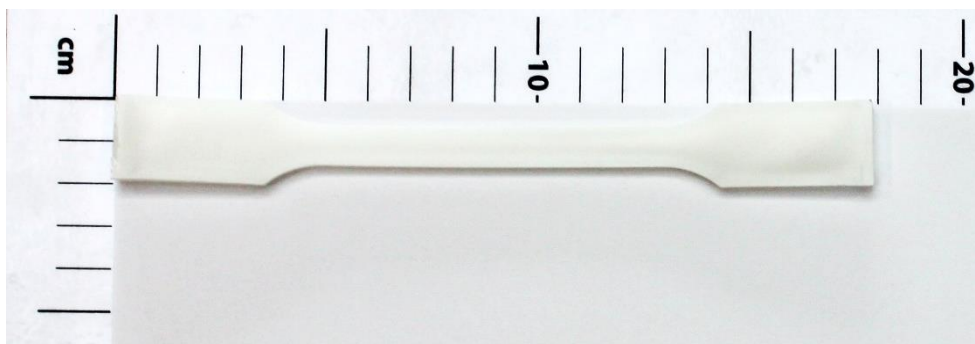
legalább 12 órán keresztül szárítottam minden mérés előtt. Kompaundálás során adagoló helyett manuálisan, mérőpohár segítségével valósítottam meg a beadagolást. Az anyagokat az előzetesen kiszámolt összetételeknek megfelelően mértem ki, folyamatos kevertetés mellett adagoltam be az extruderbe, ügyelve az összetétel homogenitására. A művelet során hűtőkádat alkalmaztam, a zsinórterméket granuláló berendezés segítségével aprítottam granulátummá.

3. táblázat Extruder zónahőmérsékletei

Extruder zónahőmérsékletek [°C]					
	1-3. zóna	4-6.zóna	7-9.zóna	10-11.zóna	szerszám
220 °C-os gyártás	205	210	215	220	220
240 °C-os gyártás	225	230	235	240	240
260 °C-os gyártás	245	250	255	260	260

3.2.2. Fröccsöntés

Fröccsöntés során piskóta formájú próbatesteket gyártottam, vastagságuk 4 mm, hosszúságuk 180 mm volt. Az alkalmazott ömledékhőmérséklet 200 °C volt, a szerszámhőmérséklet 60 °C, az utónyomás nagysága 3 MPa. A folyamat előtt az extrudálás során legyártott granulátumokat 80 °C-on, egy éjszakán keresztül szárítottam. Minden összetételből 26 darab piskóta formájú próbatestet gyártottam (9. ábra) a gyártási folyamat végén a csatornamaradék eltávolítását kézzel végeztem.



9. ábra Fröccsöntött piskóta próbatest

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A DSC vizsgálatok Setaram DSC131 EVO (Setaram, Franciaország) berendezéssel történtek. A vizsgálatokat nitrogén atmoszférában, 10 °C/perc fűtési idővel végeztem, 30–200 °C-os tartományban. A mérésekhez fűtés-hűtés-fűtés ciklust alkalmaztam. A minták

tömege 5–8 mg között volt, a piskóta formájú próbatest nyakrészéből kivájva. Minden mérést 3 párhuzamos mintán végeztem el. A méréseknél az első felfűtésnél a hidegkristályosodási csúcs hőmérsékletét és entalpiáját, valamint az olvadási csúcs hőmérsékletét és entalpiáját határoztam meg, a két entalpiaérték különbségéből pedig kezdeti kristályosságot számoltam. A kristályos részarány számolásánál figyelembe vettem az Elvaloy PTW adalékanyag részarányát is. A hűtésnél a kristályosodás hőmérsékletét és entalpiáját határoztam meg. A második felfűtésnél szintén a hidegkristályosodási csúcs és az olvadási csúcs értékeit határoztam meg. Számításaim folyamán a 100 %-os politejsav olvadási entalpiáját 93 J/g értéknek vettem, irodalmi adatoknak megfelelően [46]. A mérések kiértékelése a Setaram Calisto processing nevű szoftverének használatával történt.

3.3.2. *Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)*

A próbatestek szerkezetének vizsgálatát Zeiss EVO MA 10 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. A méréshez az előzetesen elvégzett hornyolt Izod-féle ütővizsgálat során eltört mintadarabokat használtam. Az adott próbatesteket NX MET XF10 típusú akril műgyantába ágyaztam mintatartó edény és mintatartó csipesz segítségével. A gyanta térhálósodási ideje körülbelül húsz perc volt, a kész formákat sorjázás után Remet LS Twin típusú polírozó berendezéssel felcsiszoltam. A csiszolás során egyre finomabb, kisebb érdességű csiszolópapírt alkalmaztam. A mintákat kétoldalú ragasztó segítségével rögzítettem a mintatartóhoz, majd aranyozó berendezés segítségével learanyoztam (10. ábra). A felvételek készítésénél 15,75 kV gyorsítófeszültséget alkalmaztam.



10. ábra Learanyozott, beágyazott próbatestek

3.3.3. *Optikai mikroszkópia*

Az Izod ütővizsgálat során eltört próbatestek töretfelületét Zeiss Axio Imager M2m optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltam. Nem csak töretfelületek, hanem a mintadarabok fáziseloszlásának a vizsgálatára is alkalmaztam a mikroszkóp használatát. Az eltört próbatesteket a már bemutatott módon beágyaztam és felpolíroztam, majd a tárgylemezre helyeztem és különböző nagyításban, számítógép segítségével képeket készítettem.

3.3.4. *Izod ütővizsgálat*

Az Izod-féle ütővizsgálatok során az alkalmazott műszer 5113.100/01 típusú (Zwick, Németország) berendezés volt. A vizsgálatokat MSZ EN ISO 180:2001 szabvány szerint, bemetszett próbatesteken, 2,75 J-os kalapáccsal, szobahőmérsékleten végeztem el. Minden minta esetén 10-10 próbatestet vizsgáltam. A méréshez szükséges mintaelőkészítés során a piskóta alakú próbatestekből körülbelül 80 mm hosszú darabot fűrészeltem le, majd a mintadarab közepén kb. 2 mm-es szabványos V-alakú hornyot vágtam be.

3.3.5. *MFI mérés*

A mérést egy Dynisco LMI-5000 típusú MFI mérő berendezésen hajtottam végre. A művelet elvégzése előtt az előállított granulátumokat szárítószekrényben 80 °C-on, 2 órán keresztül szárítottam. Az alkalmazott hőmérséklet 190 °C volt, a terhelés 2,16 kg, a vágási idő 10 s.

3.3.6. *Rotációs reometria*

A méréseket egy TA AR 2000 típusú rotációs reométeren végeztem el, 25 mm átmérőjű párhuzamos lemezgeometriával. Dinamikus frekvenciasöprést végeztem 190 °C-on, vizsgálva a komplex nyírási viszkozitás változását a frekvencia változtatásával 0,1–100 Hz tartományban.

3.3.7. *Nyomatékfelvétel ömledékkeverés során*

A nyomaték mérését egy Brabender Plasti-Corder típusú belső keverővel végeztem. A keverőkamra mérete 50 cm³-es volt, melybe 50 g anyagot mértem ki összetételenként. A készüléket felfűtöttem a gyártási hőmérsékletre. A komponenseket a mérés megkezdése előtt összekevertem és együtt adagoltam be a mérés elején. A kevertetés négy és fél percen keresztül

tartott, közben folyamatosan rögzítettem a forgatónyomaték változását. A fordulatszám minden esetben 50 rpm volt, a politejsavat a mérés megkezdése előtt szárítószekrényben 80 °C-on szárítottam.

3.3.8. *Termikusan stimulált polarizációs árammérés (TSC)*

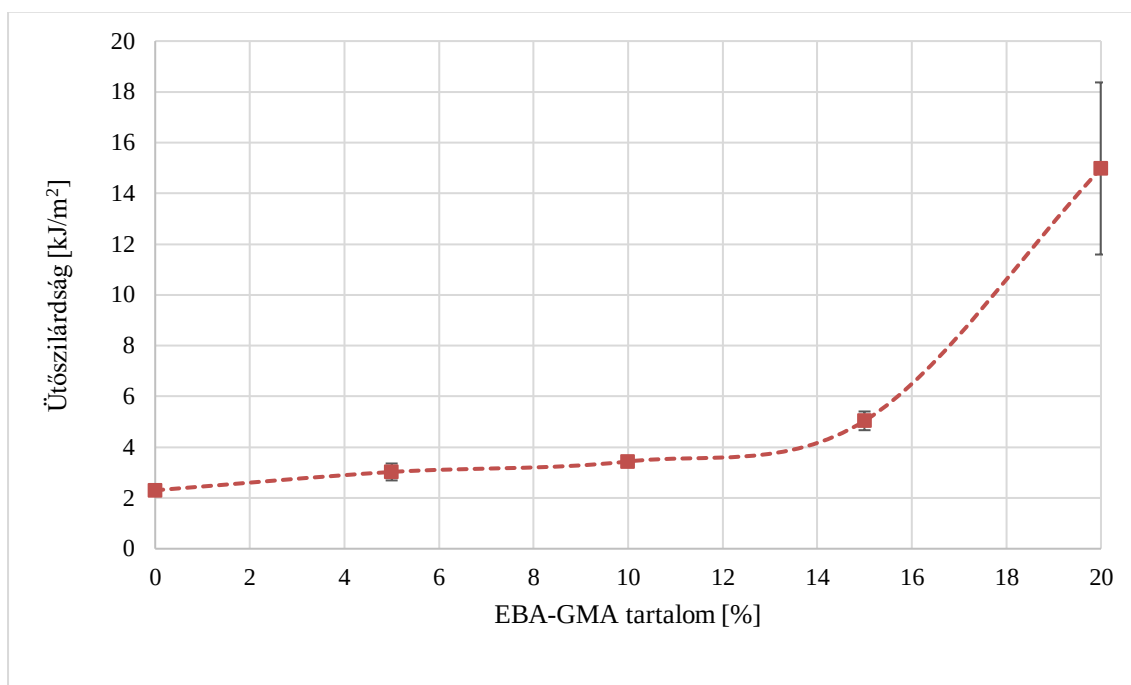
A vizsgálatok Setaram TSC II termikusan stimulált polarizációs árammérő berendezéssel történtek. A mérésekhez a mintaelőkészítés Labtech hidraulikus présgéppel történt. A kompaundálás során keletkezett granulátumokat két fémlap és egy keret segítségével, 200 °C-on lepréseltem, majd 1 cm átmérőjű korongokat vágtam ki a keletkezett formából. A TSC vizsgálat megkezdése előtt a minták vastagságát lemértem, méretük 0,3–0,5 mm között volt, ennek függvényében állítottam be az elektromos térerősséget, úgy, hogy a feszültség 300 V körüli értéket vegyen fel. Az alkalmazott hőmérséklet tartomány -80–0 °C között volt.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEKELÉSÜK

4.1. Az EBA-GMA tartalom mennyiségének hatása az ütőszilárdságra

Első lépésként az elasztomer mennyiségének hatását szerettem volna megfigyelni az ütőszilárdságra, ezért egy normál, a politejsavra jellemző maximális gyártási hőmérsékletet (200 °C) kiválasztva végeztem el a gyártást. Az ütővizsgálat eredményeit a 11. ábra szemlélteti, ezekből látszik, hogy a növekvő EBA-GMA tartalom nagyobb ütőszilárdságot eredményezett. Jelentős felugrás tapasztalható 20 m% EBA-GMA tartalomnál, ekkor a próbatest jóval több energiát képes elnyelni. Azt találtam, hogy legalább 20 m% terpolimer adagolása szükséges, hogy az eredendően ridegen törő PLA már szívós viselkedést mutasson. Ez a terpolimer részarány megegyezik a szakirodalmi adatokkal [40].

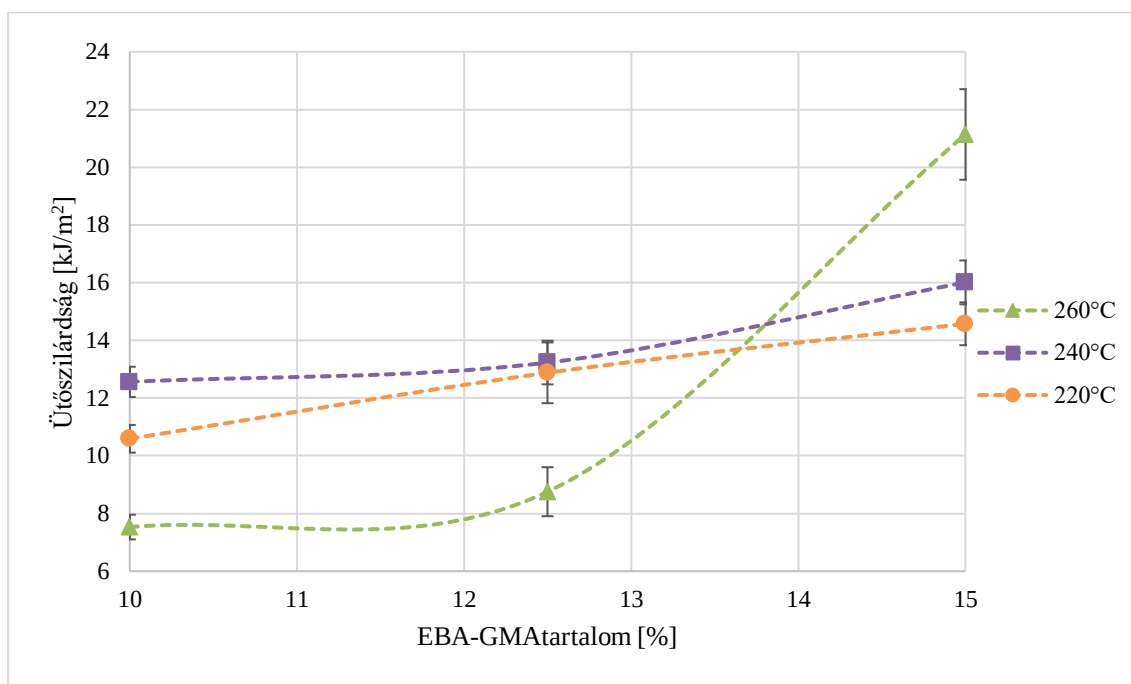
Az előkísérletek során 2 mm vastagságú lapka formájú próbatesteket gyártottam, azonban annak érdekében, hogy megfigyeljük a mérethatás jelentőségét, 4 mm vastag piskóta formájú próbatestekre váltottam, a további méréseket ezzel az elrendezéssel végeztem. Az optikai mikroszkóp képei, valamint az ütmunka értékei is arra engedtek következtetni, hogy piskóta formájú próbatestek esetében jobb az eloszlás, mint lapkák esetében, ezért a továbbiakban ezt a formát alkalmaztam.



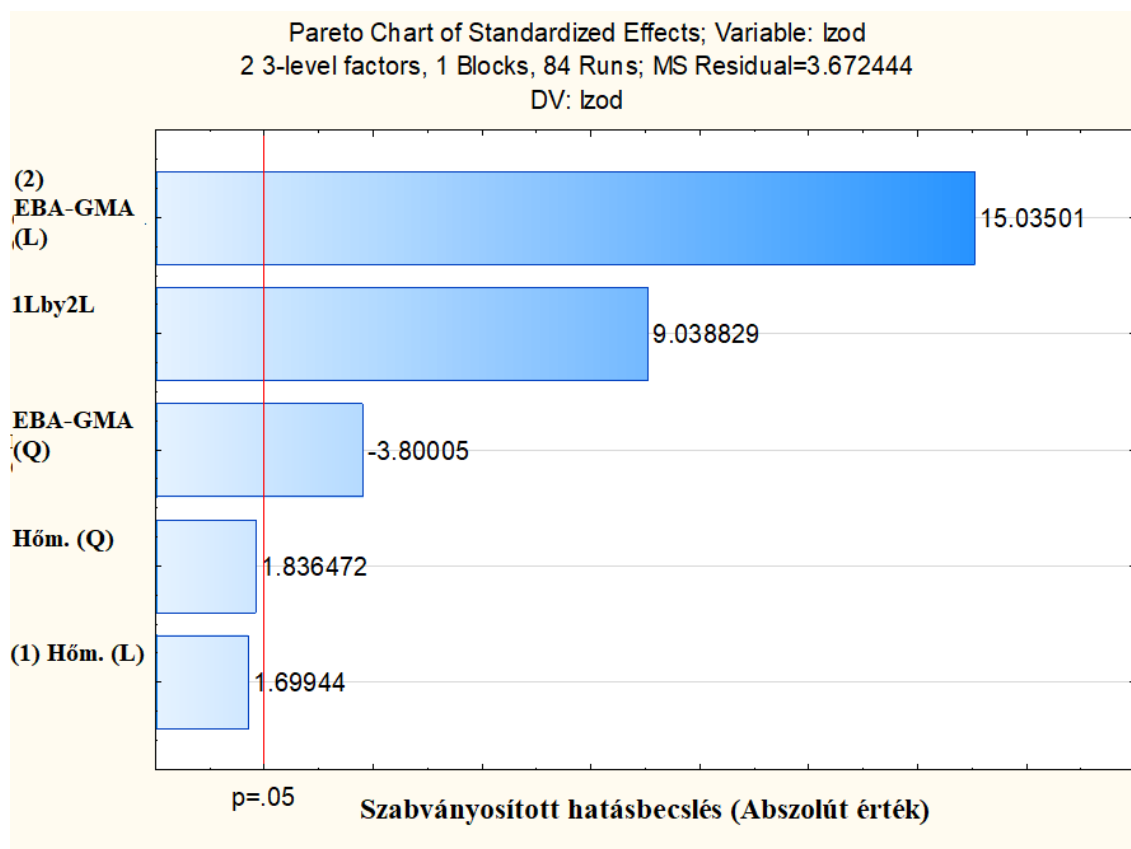
11. ábra 200 °C-on gyártott lapka próbatestek ütőszilárdsága az EBA GMA tartalom függvényében

4.2. A kompaundálási hőmérséklet hatása az ütőszilárdságra

A továbbiakban a szívós viselkedéshez szükséges 20 m%-nál kisebb EBA-GMA tartalmak esetében terveztem vizsgálni a szokásosnál magasabb hőmérsékleten ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) végzett keverékképzés hatását a termékek ütőszilárdságára. Ennek érdekében felállítottam egy kísérleti tervet (lásd 8. ábra), mely alapján három különböző kompaundálási hőmérséklet ($220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) és három különböző EBA-GMA részarány (10,0%, 12,5% és 15,0%) mellett vizsgáltam a termékek ütőszilárdságát. A bemetszett próbatesteken elvégzett Izod ütővizsgálatok eredményeit a 12. ábra szemlélteti. A kísérleti terv értékelését a 13. ábra és a 14. ábra mutatja be.

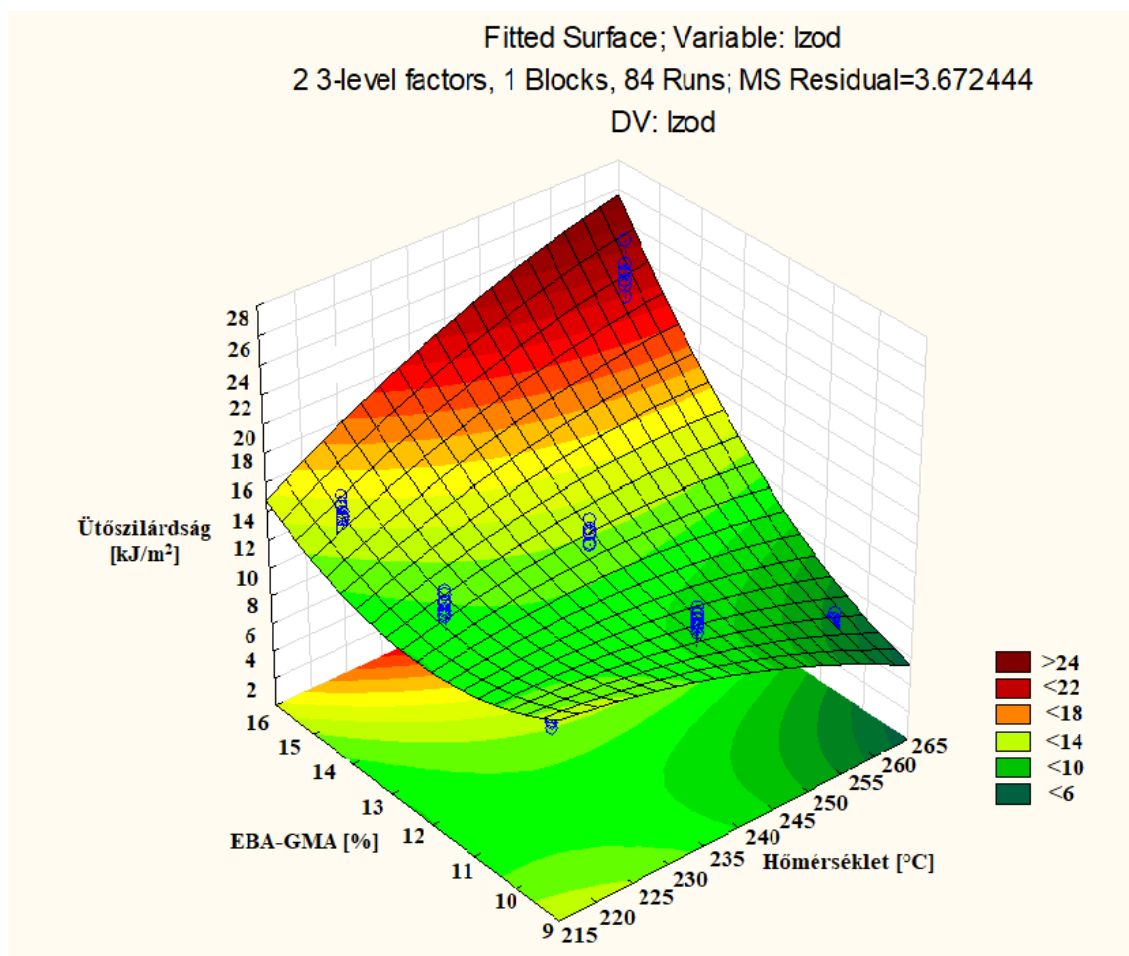


12. ábra Izod-féle ütőszilárdság a gyártási hőmérsékletek szerint, piskóta formájú próbatesteken



13. ábra Pareto-diagram, ami a befolyásoló tényezők (EBA-GMA tartalom, hőmérséklet) fő- és kölcsönhatásait szemlélteti

Az eredményekből látszik, hogy kisebb EBA-GMA tartalom mellett (10,0 m%) a magas hőmérséklet nem volt kedvező, az ütőszilárdság romlott az alacsonyabb hőmérsékleten gyártott próbatestekéhez képest. A 220 °C-on gyártott próbatestek esetében a növekedés az elasztomer tartalom növekedésével szinte lineáris volt, 260 °C-on gyártottak esetében viszont hirtelen felugrás volt tapasztalható a 15,0 m% EBA-GMA tartamú minta ütőszilárdságában. Látható, hogy a 220 °C-on gyártott 15,0 m%-os mintákhoz képest (14,57 kJ/m²) – ami már szintén egy nem szokványos, magasabb hőmérséklet – a 260 °C-on gyártott próbatestek ütőszilárdsága körülbelül másfélszeres (21,14 kJ/m²). A Pareto-diagramról (13. ábra) jól látszik, hogy az EBA-GMA-nak van a legnagyobb hatása, utána pedig a hőmérséklet és EBA-GMA tartalom kölcsönhatásának.

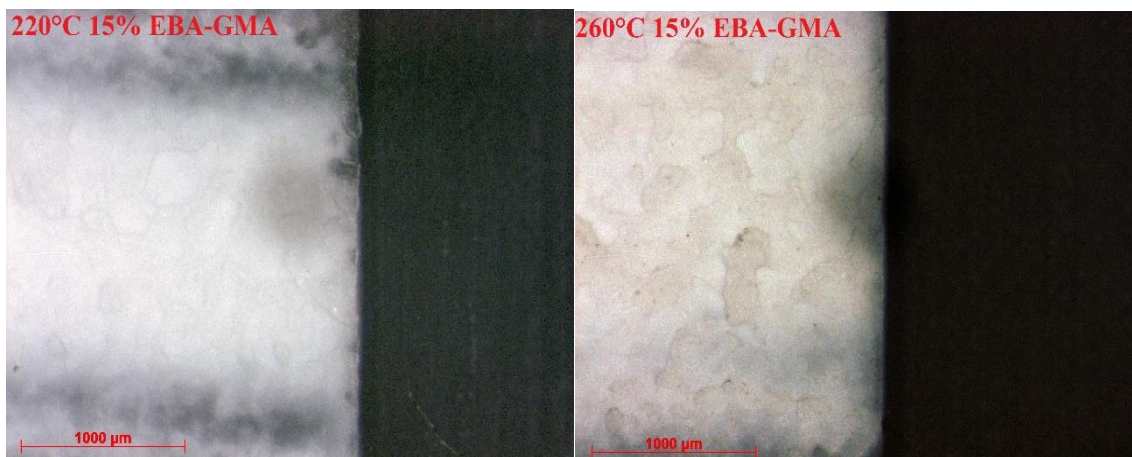


14. ábra Felület illesztés a kapott értékekre háromdimenziós koordináta-rendszerben

4.2.1. Optikai mikroszkópia

A vizsgált mintáink két, egymással nem elegyedő komponensből tevődnek össze, ezért a termék tulajdonságainak meghatározásakor fontos a fáziseloszlás és a szemcseméret vizsgálata. Annak érdekében, hogy alaposabb betekintést kapjak az anyag szerkezetéről optikai mikroszkópos felvételeket készítettem az eltört mintadarabok töretfelületéről. Mivel 15,0 m%-os EBA-GMA tartalom mellett volt jelentősebb felugrás az ütőmunkánál, ezért elsősorban ezt az összetételt vizsgáltam 220 °C és 260 °C-on, a képeket a 15. ábra mutatja be.

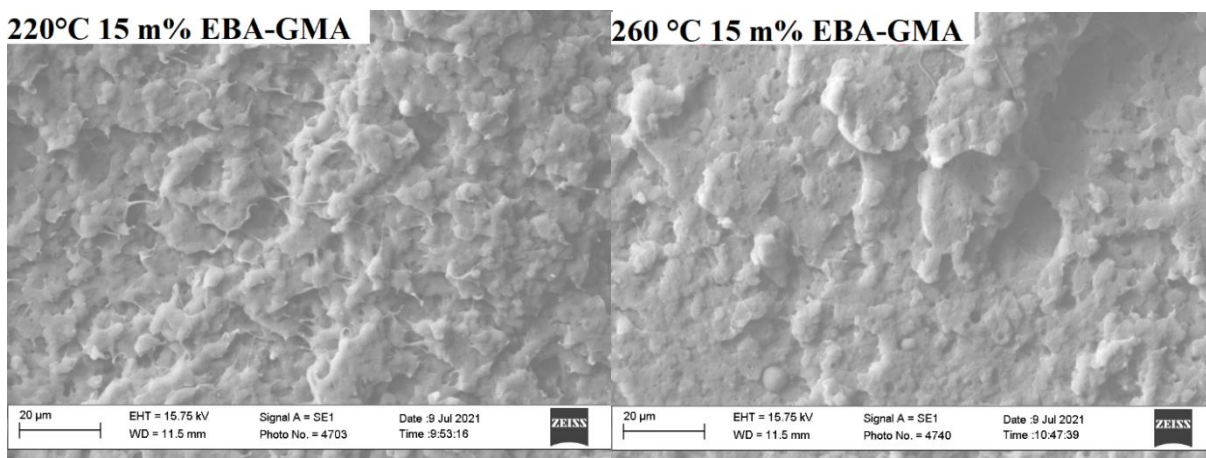
Sajnos az optikai mikroszkópos felvételeken nem látszódott egyértelműen a fázisszerkezet, ezért egy másik módszer, pásztázó elektronmikroszkóp alkalmazásával készítettem új felvételeket a töretfelületről, melyet a következőkben mutatok be.



15. ábra Töretfelületek vizsgálata 220 °C és 260 °C gyártási hőmérsékleten PLA+ 15 %-os EBA-GMA tartalom mellett, az ábrán a skála 1000 µm léptékű

4.2.2. SEM

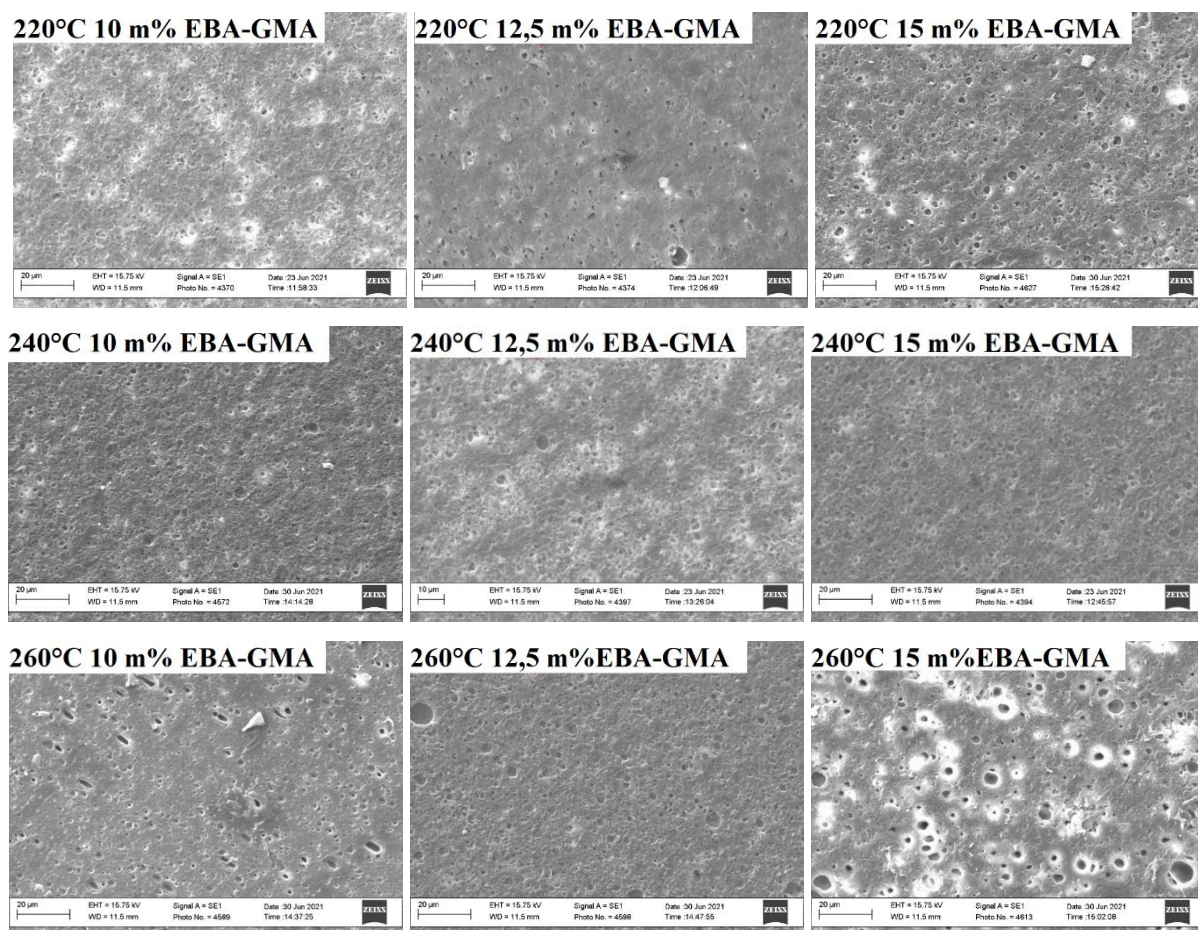
A pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített felvételeket a 16. ábra szemlélteti. A 260 °C-on gyártott próbatetek inkább a szívós törés jellemzőit mutatják, a felület egyenetlen, tagolt, szakadozott. Azonban a mintákon apró lyukak láthatók mindkét esetben, ezek meglehetősen utalhat a nem megfelelő határfelületi kötődésre/adhézióra a keverékekben.



16. ábra SEM képek a töretfelületről 220°C és 260 °C gyártási hőmérsékleten PLA + 15%-os EBA-GMA tartalom mellett, a képeken a skála 20 µm léptékű

Széleskörű morfológiai vizsgálat céljából a próbateteket gyantába ágyaztam, felpolíroztam, majd aranyozás után pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettem a próbatetekről. Először kioldás nélkül készítettem felvételeket, azonban a fázishatárok nem voltak jól

elkülöníthetők a felvételeken, ezért a következőkben szelektív oldást alkalmaztam. Toluolban, 23 °C-on 1 órán keresztül oldottam a beágyazott próbatesteket elszívó berendezés alatt, oldás után a felületet vízzel és izopropil-alkohollal tisztítottam, az oldószermaradványok gyorsabb elpárolgása érdekében vákuumszáritószekrényben szárítottam vizsgálat előtt a mintákat 80 °C-on, 50 mbar nyomáson. A kioldott minták képeit a 17. ábra foglalja össze.



17. ábra SEM képek toluolban 23 °C-os 1 órás szelektív oldás után 2000x nagyításban, a képeken a skála minden esetben 20 µm léptékű

A képeken látható, hogy az EBA-GMA tartalom növelésével az elosztatott fázis mennyisége nő, kisebb távolságok vannak a fázisok között, vékonyabb közöttük a mátrixréteg. Úgy tűnik, az adalékmenyiség növelésével a diszpergált fázisok mérete is nő. A 260 °C-on gyártott, 10,0 m%-os EBA-GMA tartalmú próbatest ütőszilárdsága a többi mintához képest meglehetősen kicsi ($7,53 \text{ kJ/m}^2$), szerkezetében is jelentősen eltér a többi mintától, az elosztatott fázisok hosszúkásak, ovális formájúak. Ezzel ellentétben a többi mintában az elosztatott fázisra a szabályos, kerekded forma az, ami inkább jellemző. A felvételek alapján úgy tűnik, hogy magasabb hőmérsékleten a diszpergált fázisok mérete nem egységes, méretbeli különbségek vannak, a többi próbatesthez képest ennél az összetételnél számos, nagyobb

EBA-GMA fázis alakult ki, melyek akár az 5–10 µm-es tartományt is elérhetik. A nagyobb méret kisebb határfelülettel jár együtt, ami a kompatibilizációnak nem kedvez, a jobb ütőmunka eléréséhez kisebb, jól elosztott részecskéket várnánk, ez azonban nem valósult meg. Emiatt a 260 °C-on gyártott 15,0 m% EBA-GMA tartalmú minta nagyobb ütőmunkája nem magyarázható egyértelműen a szemcsemérettel és a fáziseloszlással.

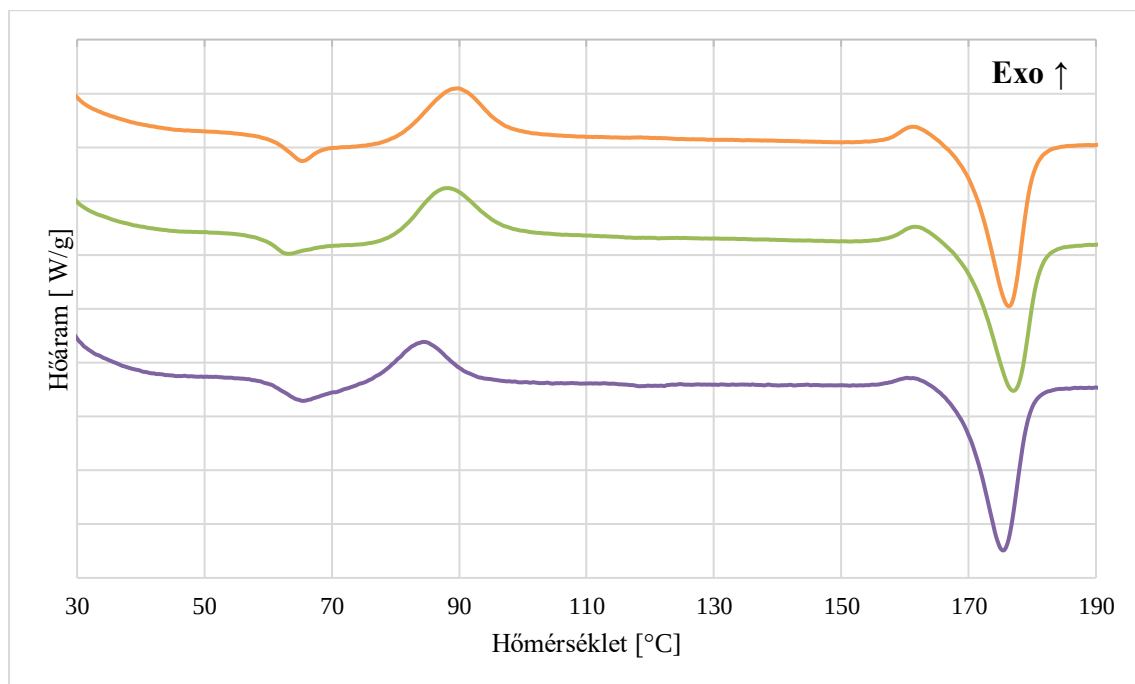
4.2.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A minták termikus elemzésére differenciális pásztázó kalorimetriát (DSC) használtam. A kapott DSC görbék segítségével meghatároztam az anyagok kristályos részarányát (X_c) a következő összefüggéssel:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \cdot (1 - \alpha)} \cdot 100 [\%]$$

ahol ΔH_m [J/g] a kristályok olvadási entalpiája (endoterm csúcs, leolvasható a görbéről), ΔH_{cc} [J/g] a hidegkristályosodási entalpia (exoterm csúcs, görbe alatti területtel egyenlő), ΔH_f [J/g] a 100 %-os, tökéletes PLA kristály olvadási entalpiája, melyet 93 J/g-nak vettem, α [-] a mintában található EBA-GMA arányát mutatja meg.

A 18. ábra tipikus, PLA/EBA-GMA rendszerre jellemző DSC görbék láthatók, az üvegesedési hőmérséklet 59–63 °C-os tartományban mozog, az olvadási hőmérséklet pedig 176 °C-os érték körül mozog.



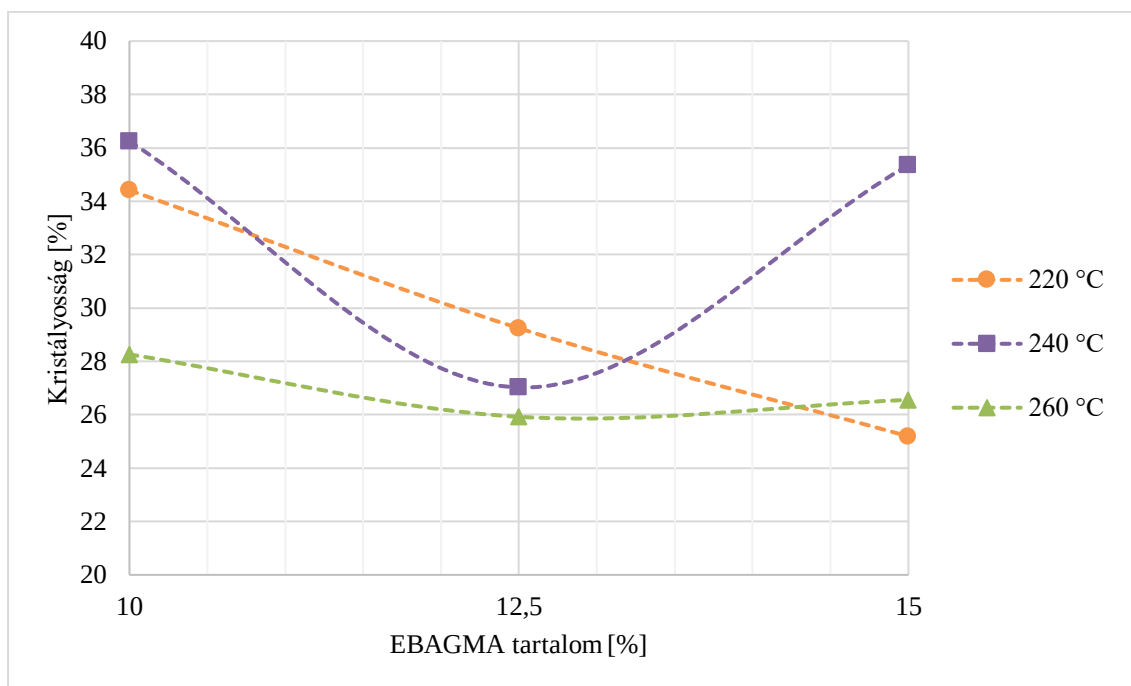
18. ábra PLA/EBA-GMA rendszer DSC görbéi

A kiértékelt termikus jellemzőket a 4. táblázat foglalja össze. A táblázatban külön feltüntettem az első és második felfűtés során kapott eredményeket. Míg előbbi főként a gyártástechnológia hatásairól szolgáltat információt, utóbbi független lesz az anyag előéletétől, az anyag jellemzőit mutatja. Az eredményekből az látszik, hogy az üvegesedési és olvadási hőmérséklet meglehetősen kis tartományban változnak, függetlenül a gyártási hőmérséklettől és az EBA-GMA tartalomtól.

gyártási hőmérséklet [°C]	EBA-GMA tartalom [%]	T _{g1} [°C]	X _{c1} [%]	T _{m1} [°C]	T _{g2} [°C]	X _{c2} [%]	T _{m2} [°C]
220	10,0	61,2	34,4	175,8	61,7	30,7	176,2
	12,5	63,8	29,2	176,4	61,8	23,7	176,5
	15,0	62,0	25,2	176,8	61,6	27,1	176,6
240	10,0	61,3	36,2	175,8	63,0	41,3	176,3
	12,5	61,2	27	176,5	61,0	31,2	176,6
	15,0	63,4	35,4	175,8	59,3	36,3	176,2
260	10,0	61,7	28,3	175,8	61,8	28,3	176,0
	12,5	61,8	25,9	176,5	61,3	21,3	176,4
	15,0	60,9	26,6	176,1	61,2	25,7	176,2

4. táblázat DSC eredmények összesítése

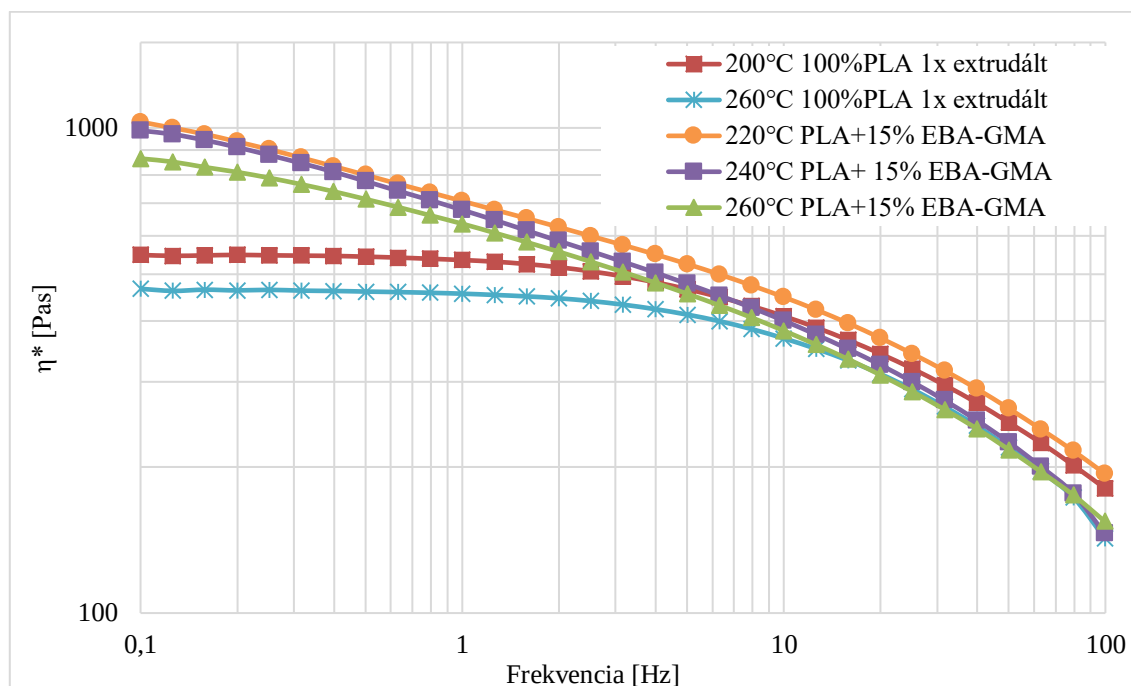
A 19. ábraán a kezdeti kristályosságot ábrázoltam az elasztomer tartalom függvényében, az esetek többségében az EBA-GMA tartalom növelésével a kristályosság csökkent, a feldolgozási hőmérsékletek növelése pedig szintén a kristályos részarány csökkenését idézte elő. Vizsgálati eredményeim alapján így Liu és társaihoz [37] hasonló következtetésre jutottam, vagyis, hogy a különböző gyártási hőmérsékletek hatása a kristályosságra nem jelentős. A kristályos szerkezetbeli különbségek - Oyama és társai eredményeivel ellentétben [41] - esetünkben nem hozhatók egyértelmű összefüggésbe a minták ütőszilárdsági eredményeivel.



19. ábra Kezdeti kristályosság az EBA-GMA tartalom függvényében mért DSC eredményekből

4.2.4. Rotációs reometria

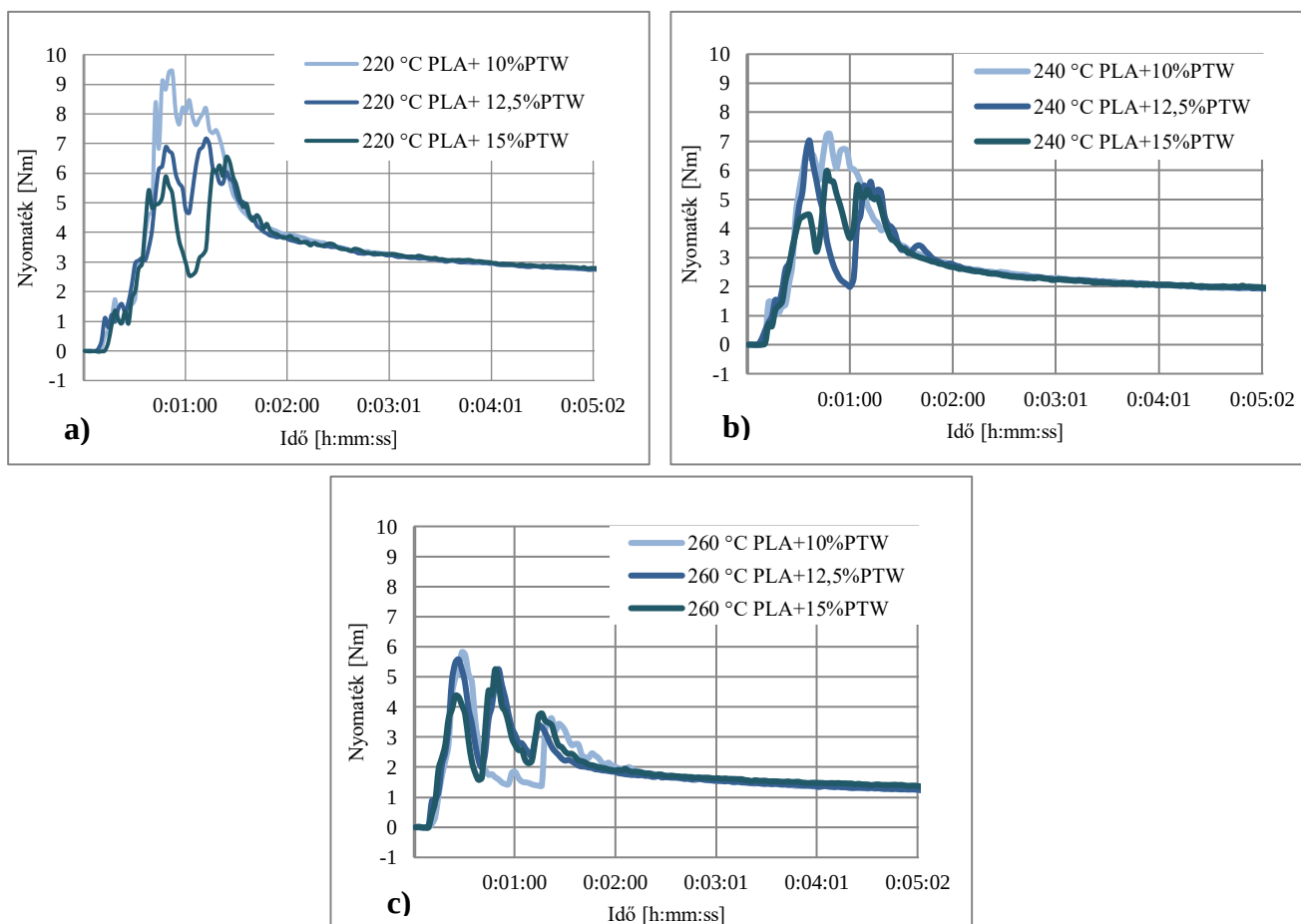
A különböző összetételű keverékek reológiai tulajdonságait rotációs reométer segítségével vizsgáltam. A vizsgálatok eredményeit a 20. ábra szemlélteti. Kisebb nyírósebesség tartományban a kezeletlen politejsavhoz (100 %PLA) képest jól látható, hogy a hozzáadott EBA-GMA tartalom növelte a viszkozitást. A 220 °C-nál magasabb hőmérsékleten gyártott adalékolt minták esetében már kis nyírósebességeknél megfigyelhető némi viszkozitáscsökkenés, ami a PLA magas feldolgozási hőmérsékleten bekövetkező degradációjára, molekulatömeg-csökkenésére utal. A különböző gyártási hőmérsékletek közül a 260 °C-on gyártott minták komplex viszkozitása a legalacsonyabb, viszont nincs túl nagy eltérés a különböző hőmérsékleten gyártott keverékek között. Feltehetően a magas hőmérséklet miatt a PLA degradálódott, a töredezett láncok elősegítették a reakció végbemenetelét a két komponens között, új kötések tudtak kialakulni a rendszerben. Előfordulhat az is, hogy ez a csökkenés a polimerek viszkozitásának a hőmérsékletfüggésével van összefüggésben.



**20. ábra PLA és PLA+ EBA-GMA keverékek komplex viszkozitása a frekvencia függvényében
190 °C-on**

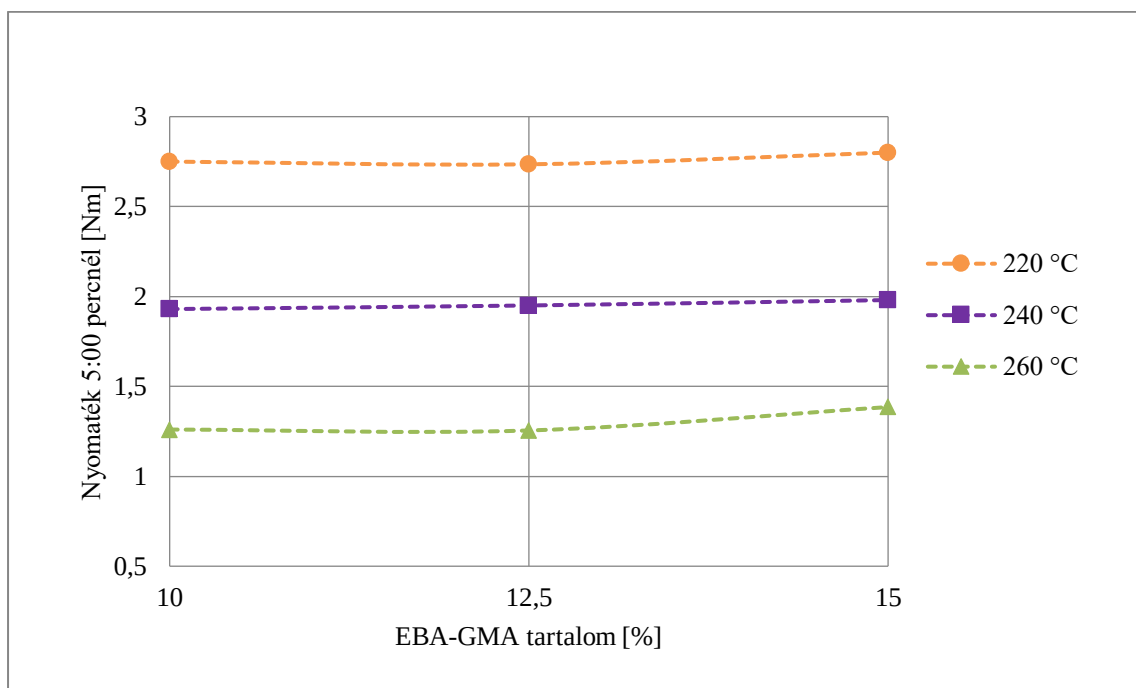
4.2.5. Nyomatékmérés

A morfológiai változások nyomon követésére keverés közbeni nyomatékmérést alkalmaztam. A mérési elrendezés szerint a komponenseket egyszerre adagoltam be, előzetesen összekevertem az adott összetételnek megfelelő mennyiségű EBA-GMA-t és politejsavat. A rögzített nyomaték értékek változását az idő függvényében a 21. ábra szemlélteti. A különböző hőmérsékleten végzett keverések eredményeit külön diagramon ábrázoltam. A granulátum beadagolását a mérés során nem sikerült egyszerre megvalósítani, a magas hőmérséklet miatt az anyag ragadóssá vált, időbe telt, amíg a teljes mennyiség bekerült a keverőkamrába, ez a diagram görbéin is látható.



21. ábra Nyomaték rögzítése az idő függvényében a két komponens együttes beadagolása mellett a) 220 °C gyártási hőmérséklet b) 240 °C gyártási hőmérséklet c) 260 °C gyártási hőmérséklet mellett.

Azért, hogy egységesen tudjam értékelni a kapott értékeket egy meghatározott időpontban néztem meg az összes minta eredményét, a 22. ábra 5 percnél mutatja a kapott nyomaték értékeket. Az eredményekből az látszik, hogy a magasabb gyártási hőmérséklet kisebb viszkozitást eredményezett, emellett az EBA-GMA tartalom növelésével a viszkozitás nagyjából lineárisan változik, kivéve a 260 °C-on gyártott minták esetében. 260 °C-os, 15,0 m% EBA-GMA tartalmú keverék nyomaték eredménye nem simul bele teljesen a várt görbébe, nagyobb mértékben változik a viszkozitás, mint a többi esetben. Magasabb hőmérsékleten az anyag viszkozitása csökken, a polimer láncok sokkal mobilisabbak, emellett az EBA-GMA reakcióképessége is fokozódik [40], melyek eredményeként nagyobb valószínűséggel mehet végbe kompatibilizációs reakció. A PLA-EBA-GMA reaktív kompatibilizáció mértékének növekedése magyarázhatja a 260 °C-on gyártott keverék viszkozitásának növekedését.



22. ábra Rögzített nyomaték értékek 5:00 percenél az EBA-GMA tartalom függvényében a két komponens együttes beadagolása mellett

4.2.6. MFI mérés

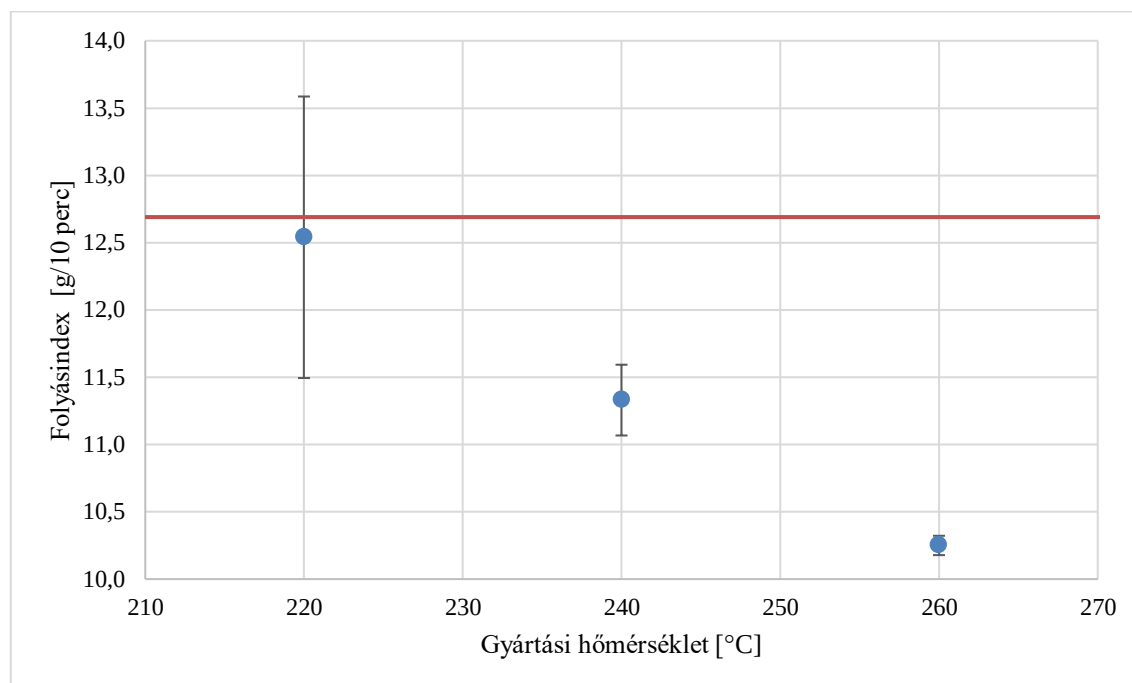
Az MFI értékek segítségével következtethetünk a feldolgozás közben végbement esetleges degradáció mértékére, illetve a komponensek közti reakciókra. A mérést az ikercsigas extruderrel végzett kompaundálással gyártott granulátumokon, valamint a kiindulási adalékon végeztem. Az eredményeket az 5. táblázat foglalja össze.

Minta neve	Folyásindex [g/10 perc]	Szórás
EBA-GMA	12,79	0,4
100% PLA x1 extrudált	12,67	0,5
220°C 85% PLA+15% EBA-GMA	12,54	1,0
240°C 85% PLA+15% EBA-GMA	11,33	0,3
260°C 85% PLA+15% EBA-GMA	10,25	0,1
Keverési szabállyal meghatározott érték	12,69	-

5. táblázat Mért folyásindexek összefoglalása

Az alkotók MFI értékeinek kimérése után, keverési szabály segítségével meghatároztam a várt, elméleti folyásindex értékét. A 23. ábra folytonos vonallal jelöltem ezt az elméleti folyásindexet, mellette ábrázolva a különböző hőmérsékleteken gyártott 15,0 m% EBA-GMA tartalmú keverékek értékeit. Ebből látható, hogy a gyártási hőmérséklet emelésével csökkent a keverékek viszkozitása, 260 °C-os minta esetében a legkisebb, a várt értéktől ez tér el

leginkább. Az alkotók keverékszabály alapján várt MFI értéknél kisebb folyási mutatószám a komponensek közti reakcióra utal. Eredményeim arra utalnak, hogy e kompatibilizációs reakció a keverékképzés hőmérsékletének emelésével egyre intenzívebbé válik - feltehetően az adalék magas hőmérsékleten mutatott nagyobb reakciókészsége illetve a polimer láncok megnövelt mozgékonyságának köszönhetően. A hatékony határfelületi kompatibilizáció magyarázhatja a 260 °C-on gyártott 15,0 m% EBA-GMA tartalmú PLA termék kiemelkedő ütőszilárdságát. Hasonló megállapításra jutottak Liu és társai 80 m% PLA részarányú PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn rendszerek vizsgálata alapján [37]. Fontos megjegyezni, hogy a szakirodalmi ismeretek alapján a kompatibilizációs reakciók szinte minden esetben társulnak a terpolimer térhálósodásával is [47].



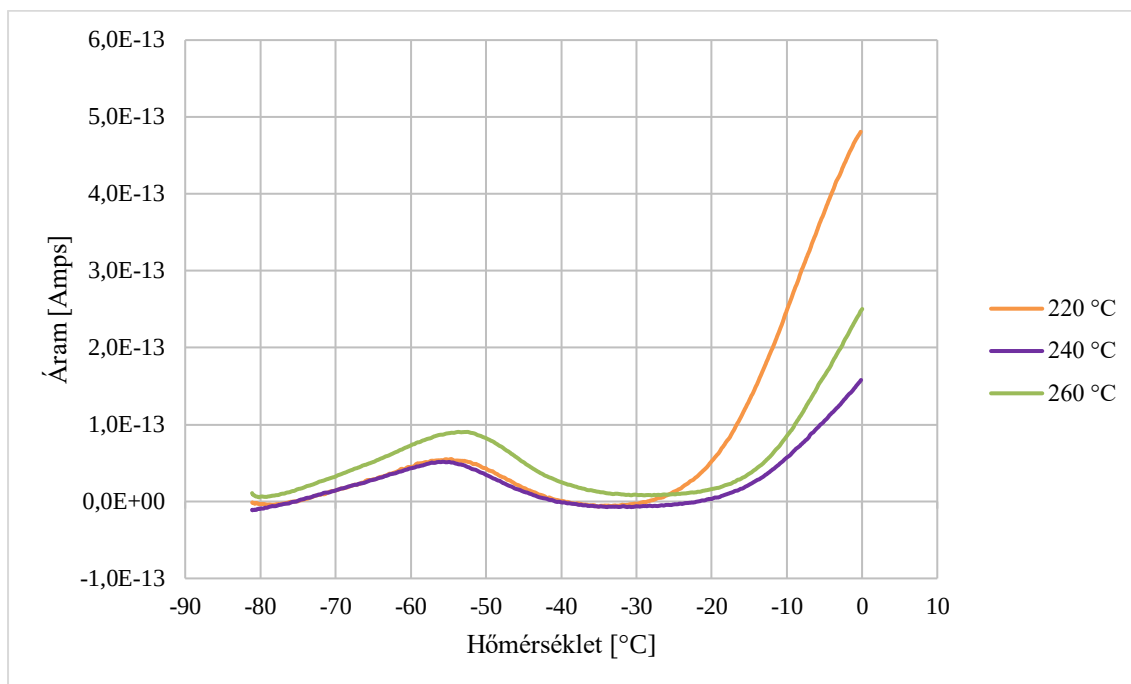
23. ábra Folyásindexek különböző gyártási hőmérsékleten, valamint a keverési szabálynak megfelelő folyásindex, mely folytonos vonallal van jelölve az ábrán

4.2.7. Termikusan stimulált polarizációs árammérés (TSC)

Szakirodalmi ismeretek alapján a kompatibilizációs reakciók szinte minden esetben társulnak a terpolimer térhálósodásával is [47]. Térhálósodás esetén az elasztomer üvegesedési hőmérsékletének emelkedésére számíthatunk. A hipotézisem igazolására – mely szerint az ütőszilárdság növekedés a magas hőmérsékleten bekövetkező hatékony PLA-EBA-GMA kompatibilizációval hozható összefüggésbe – ezért TSC vizsgálati módszer segítségével

határoztam meg a különböző hőmérsékleten gyártott keverékekben az EBA-GMA adalékanyag üvegesedési hőmérsékletét.

A méréshez a 15,0 m% EBA-GMA tartalmú granulátumokat használtam fel, valamint a kezeletlen EBA-GMA és PLA granulátumokat, melyekből préselés segítségével készítettem elő a mintadarabokat. A 24. ábra a mért áramot ábrázolja a hőmérséklet függvényében, a görbéről leolvasott üvegesedési hőmérsékleteket pedig a 6. táblázatban foglaltam össze.



24. ábra EBA GMA üvegesedési hőmérsékletének meghatározása különböző hőmérsékleteken gyártott PLA+ 15% EBA GMA összetételű minták esetében

Irodalmi adatok szerint [48] az EBA-GMA üvegesedési hőmérséklete -55 °C . Az eredmények azt mutatják, hogy az elasztomer üvegesedési hőmérséklete nem változott számottevően a különböző gyártási hőmérsékletek során. A keverési hőmérséklet 260 °C -ra történő emelésével kis mértékben nőtt ($-55,5\text{ °C}$ -ról $-53,7\text{ °C}$ -ra) az elasztomer üvegesedési hőmérséklete, amiből keresztkötések kialakulására következtethetünk. Ez a megállapítás összefüggésbe hozható a keverékek fázisszerkezetéről készített SEM képekkel kapcsolatos megfigyeléseinkkel (lásd 4.2.2). A térhálósabb szerkezetű elasztomer eloszlata a polimer mátrixban nehezebb, ezért nagyobb a diszpergált fázis jellemző szemcsemérete a 260 °C -on gyártott keverék esetében (lásd 17. ábra).

Az üvegesedési hőmérséklet eltolódása bár a várt mértéktől elmaradt, a TSC vizsgálat eredményei így is megerősítették azt a feltételezésünket, hogy a kompaundálási hőmérséklet növelésével a határfelületi kompatibilizáció javul, valamint az elasztomerben keresztkötések

alakulnak ki, amelyek hatására a vártnál kisebb EBA-GMA részaránynál (20,0 m% helyett 15,0 m%) az ütőszilárdság jelentős növekedését tapasztalhatjuk.

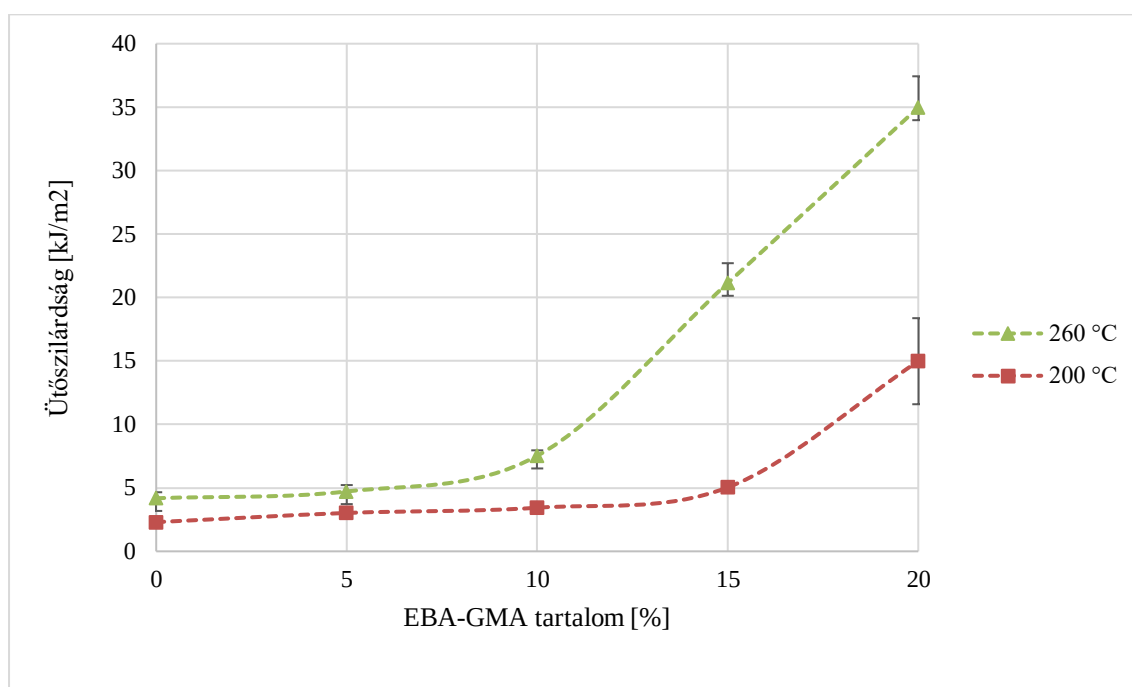
	220 °C-os gyártás	240 °C-os gyártás	260 °C-os gyártás
TSC mérés [°C]	-54,6	-55,5	-53,7

6. táblázat TSC mérés eredményeinek összefoglalása, EBA-GMA üvegesedési hőmérsékletének meghatározása

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során politejsav ütőszilárdságát szerettem volna növelni EBA-GMA típusú - potenciálisan reaktív - elasztomer használatával. Kísérleteim során az extrúziós hőmérséklet, valamint az elasztomer mennyiségének hatását vizsgáltam a PLA termékek ütőszilárdságára, illetve a keverékek morfológiai, reológiai és termikus tulajdonságaira.

Eredményeim azt mutatják, hogy csupán azáltal, hogy a szokásosnál magasabb gyártási hőmérsékleten, 260 °C-on végezzük a kompaundálást, a termékek ütőszilárdsága nagymértékben megnövelhető. A 25. ábra növekvő EBA-GMA részarányú PLA keverékek ütőszilárdságának alakulását hasonlítottam össze 200 °C-on, valamint 260 °C-on gyártott keverékek esetében.



25. ábra Izod-féle ütőszilárdság EBA GMA tartalom függvényében a 260 °C-on gyártott PLA mátrixban

Látható, hogy például 15,0 m%-os elasztomer tartalom esetén a 260 °C-on gyártott termék ütőszilárdsága több mint négyszerese ($21,1 \text{ kJ/m}^2$) a 200 °C-on gyártottéhoz képest ($5,0 \text{ kJ/m}^2$). Ha feltételezem azt, hogy a felugrás után nagyjából lineárisan változik mindkét esetben az ütőszilárdság az adalék mennyiséggel, akkor lineáris extrapolációval kiszámolható, hogy 200 °C-on ahhoz, hogy elérjünk 20 kJ/m^2 -es ütőmunkát 22,5 m% EBA-GMA tartalomra van szükség. Míg ez az ütőszilárdsági célérték 260 °C-os gyártási hőmérsékletet alkalmazva már 15,0 m% elasztomer tartalommal elérhető, sőt, meg is haladható. Ha számításba vesszük a

politejsav (5,0 EUR/kg) és az EBA-GMA adalékanyag (9,5 EUR/kg) piaci árát, akkor 1 kg termékhez az alapanyag ár a következők szerint alakul:

- Normál gyártási hőmérsékleten, 22,5 % adalékanyag mellett: 6,01 EUR/kg
- Magasabb hőmérsékleten 15 % adalékanyag mellett: 5,68 EUR/kg

Ez kis mennyiségek esetében nem tűnik jelentős különbségnek, de folyamatos gyártás esetén gazdaságos megoldásnak bizonyulhat.

Az ütővizsgálati eredmények alapján azt feltételeztem, hogy a gyártási hőmérsékletnek jelentős szerepe van az ütőmunka megnövekedésében, magasabb keverékképzési hőmérséklet hatására a reaktív szívosítás hatékonysága megnőtt. Az elmélet bizonyítására különböző szerkezeti, reológiai és morfológiai vizsgálatokat végeztem el. Habár az elektronmikroszkópos felvételeken az látszik, hogy az elosztatott adalékanyag nagyobb fázisokat alkot magasabb hőmérsékleten, - feltehetően a térhálósabb szerkezet miatt - az ütőszilárdság mégis növekedett a hatékony kompatibilizációnak köszönhetően. A jelenség a politejsav szerkezetével lehet összefüggésben: a politejsav viszonylag hosszú molekulalánccal rendelkezik, emiatt a láncvégi hidroxil csoportok száma korlátozott, kicsi a valószínűség, hogy az EBA-GMA epoxi csoportjával el tudjon reagálni. Magasabb gyártási hőmérsékleten a polimer láncok degradálódtak, emellett a láncok mobilitása elősegítette a reakciók végbemenetelét, feltehetően több epoxi csoport tudott elreagálni a politejsav hidroxil csoportjával, valamint az adalék térhálósodásának a valószínűsége is növekedett.

Bízom benne, hogy munkám hasznosítható lesz az új, szívós politejsav termékek gyártási technológiájának fejlesztésében.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Bordácsné Dr. Bocz Katalinnak és konzulensemnek, Dr. Ronkay Ferencnek, akik számtalan segítő tanáccsal láttak el. Külön köszönet illeti a Jász-Plasztik Kft. Laboratóriumának dolgozóit, név szerint Dr. Molnár Bélát és Földi Jánost, akik nagy szakértelemmel, idejüket és energiájukat nem kímélve segítették munkám megvalósulását. Emellett köszönetet szeretnék mondani a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék, valamint a Polimertechnika Tanszék valamennyi dolgozójának, akik segítségemre voltak a mérések kivitelezésében.

7. ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra Műanyagok egy lehetséges csoportosítása [8].....	4
2. ábra A laktid lehetséges sztereoformái [13].....	6
3. ábra A politejsav lehetséges szintézisútjai [11].....	8
4. ábra Lehetséges megoldások PLA szívósítására [24].....	10
5. ábra Politejsav és EBA-GMA reakciójának szerkezeti képlete. Látható, hogy a hidroxil csoport reagált el az epoxi csoporttal [40]	16
6. ábra Feltételezett reakciók a PLA és EBA-GMA, valamint a PLA/EBA-GMA határfelület sematikus ábrázolása [40]	18
7. ábra EBA-GMA szerkezeti képlete [37].....	21
8. ábra Mérési pontok ábrázolása diagramon hőmérséklet-összetétel függvényében.....	21
9. ábra Fröccsöntött piskóta próbatest	22
10. ábra Learanyozott, beágyazott próbatestek	23
11. ábra 200 °C-on gyártott lapka próbatestek ütőszilárdsága az EBA GMA tartalom függvényében	26
12. ábra Izod-féle ütőszilárdság a gyártási hőmérsékletek szerint, piskóta formájú próbatesteken.....	27
13. ábra Pareto-diagram, ami a befolyásoló tényezők (EBA-GMA tartalom, hőmérséklet) fő- és kölcsönhatásait szemlélteti	28
14. ábra Felület illesztés a kapott értékekre háromdimenziós koordináta-rendszerben	29
15. ábra Töretfelületek vizsgálata 220 °C és 260 °C gyártási hőmérsékleten PLA+ 15 %-os EBA-GMA tartalom mellett, az ábrán a skála 1000 µm léptékű	30
16. ábra SEM képek a töretfelületről 220°C és 260 °C gyártási hőmérsékleten PLA + 15%-os EBA-GMA tartalom mellett, a képeken a skála 20 µm léptékű.....	30
17. ábra SEM képek toluolban 23 °C-os 1 órás szelektív oldás után 2000x nagyításban, a képeken a skála minden esetben 20 µm léptékű.....	31
18. ábra PLA/EBA-GMA rendszer DSC görbéi.....	32
19. ábra Kezdeti kristályosság az EBA-GMA tartalom függvényében mért DSC eredményekből	34
20. ábra PLA és PLA+ EBA-GMA keverékek komplex viszkozitása a frekvencia függvényében 190 °C-on	35
21. ábra Nyomaték rögzítése az idő függvényében a két komponens együttes beadagolása mellett a) 220 °C gyártási hőmérséklet b) 240 °C gyártási hőmérséklet c) 260 °C gyártási hőmérséklet mellett.....	36
22. ábra Rögzített nyomaték értékek 5:00 percnél az EBA-GMA tartalom függvényében a két komponens együttes beadagolása mellett	37
23. ábra Folyásindexek különböző gyártási hőmérsékleten, valamint a keverési szabálynak megfelelő folyásindex, mely folytonos vonallal van jelölve az ábrán.....	38
24. ábra EBA GMA üvegesedési hőmérsékletének meghatározása különböző hőmérsékleteken gyártott PLA+ 15% EBA GMA összetételű minták esetében.....	39
25. ábra Izod-féle ütőszilárdság EBA GMA tartalom függvényében a 260 °C-on gyártott PLA mátrixban.....	41

8. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

1. <https://www.sciencehistory.org/the-history-and-future-of-plastics> (2021.10.05.)
2. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Total_waste_generation (2021.10.05.)
3. Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3: . <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
4. Shahnawaz Mohd, Sangale MK, Ade AB (2019) Plastic Waste Disposal and Reuse of Plastic Waste. In: *Bioremediation Technology for Plastic Waste*. Springer Singapore, Singapore, pp 21–30
5. <https://www.eea.europa.eu/hu/jelzesek/jelzesek-2014/cikkek/hulladek-problema-vagy-eroforras> (2021.10.05.)
6. Zhao X, Hu H, Wang X, Yu X, Zhou W, Peng S (2020) Super tough poly(lactic acid) blends: A comprehensive review. *RSC Advances* 10:13316–13368
7. Sin LT, Rahmat AR, Rahman WAWA (2013) Overview of Poly(lactic Acid). In: *Polylactic Acid*, 1st ed. Elsevier, Oxford
8. <https://sites.google.com/site/plasticehungary/bioplastics> (2021.10.05.)
9. Renner K, Imre B, Pukánszky B (2015) Természetes és biológiai lebontható polimerek módosítása: kölcsönhatás, szerkezet, tulajdonságok. *Magyar Kémiai Folyóirat* 121.:68–72
10. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (Fact Sheet) (2021.10.05.)
11. Gupta B, Revagade N, Hilborn J (2007) Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* (Oxford) 32:455–482 . <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>
12. Auras R, Harte B, Selke S (2004) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* 4:835–864 . <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
13. Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP (2010) An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* 101:8493–8501 . <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
14. Lim LT, Auras R, Rubino M (2008) Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* (Oxford) 33:820–852 . <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
15. Garlotta D (2001) A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* 9:63–84 . <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
16. Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M (2000) Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. *Journal of Polymers and the Environment* 8:1–9 . <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1010185910301>
17. Cheng Y, Deng S, Chen P, Ruan R (2009) Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: A review. *Frontiers of Chemistry in China* 4:259–264 . <https://doi.org/10.1007/s11458-009-0092-x>
18. Hamad K, Kaseem M, Yang HW, Deri F, Ko YG (2015) Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express Polymer Letters* 9:435–455 . <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42>

19. Susheel K, Avérous L (2011) Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications. In: James E.R. C, Richard Erdlac (eds). Scrivener Publishing, Salem, pp 210–217
20. Rasal RM, Hirt DE (2009) Toughness decrease of PLA-PHBHHx blend films upon surface-confined photopolymerization. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 88:1079–1086 . <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32009>
21. Rasal RM, Janorkar A v., Hirt DE (2010) Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* (Oxford) 35:338–356 . <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
22. Ratner BD (1995) Surface modification of polymers: chemical, biological and surface analytical challenges. *Biosensors and Bioelectronics* 10:797–804 . [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(95\)99218-A](https://doi.org/10.1016/0956-5663(95)99218-A)
23. Krishnan S, Pandey P, Mohanty S, Nayak SK (2016) Toughening of Polylactic Acid: An Overview of Research Progress. *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 55:1623–1652 . <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098698>
24. Alias NF, Ismail H (2019) An overview of toughening polylactic acid by an elastomer. *Polymer-Plastics Technology and Materials* 58:1399–1422 . <https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563118>
25. Liu H, Zhang J (2011) Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 49:1051–1083 . <https://doi.org/10.1002/polb.22283>
26. Kfoury G, Raquez J-M, Hassouna F, Odent J, Toniazzi V, Ruch D, Dubois P (2013) Recent advances in high performance poly(lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding. *Frontiers in Chemistry* 1: . <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00032>
27. Burgos N, Tolaguera D, Fiori S, Jiménez A (2014) Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers. *Journal of Polymers and the Environment* 22:227–235 . <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0628-5>
28. Jacobsen S, Fritz HG (1999) Plasticizing polylactide - the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* 39:1303–1310 . <https://doi.org/10.1002/pen.11517>
29. Pukánszky B, Móczó J (2011) Polimerizáció. In: Műanyagok. Typotex, Budapest, pp 22–34
30. Grijpma DW, Nijenhuis AJ, van Wijk PGT, Pennings AJ (1992) High impact strength as-polymerized PLLA. *Polymer Bulletin* 29:571–578 . <https://doi.org/10.1007/BF00296720>
31. Chen G-X, Kim H-S, Kim E-S, Yoon J-S (2005) Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(l-lactide)/poly(butylene succinate) blends. *Polymer* 46:11829–11836 . <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.056>
32. Meyva Y (2014) Toughening of polylactide by blending with various elastomeric materials, Diploma, The Graduate School of Natural and Applied Sciences Middle East Technical University, Polymer Science and Technology
33. Kollár M (2010) PVC-alapú polimer keverékek előállítása és vizsgálata (Poláris-apoláris polimer keverékek előállítása és vizsgálata), Ph.D értekezés, Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar

-
34. Zhong B, Al-Saigh ZY (2012) Characterization of biodegradable polymers by inverse gas chromatography. III. Blends of amylopectin and poly(L-lactide). *Journal of Applied Polymer Science* 123:2616–2627 . <https://doi.org/10.1002/app.34516>
 35. Wang L, Ma W, Gross RA, McCarthy SP (1998) Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability* 59:161–168 . [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00196-1)
 36. Broz M (2003) Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Biomaterials* 24:4181–4190 . [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00314-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00314-4)
 37. Liu H, Chen F, Liu B, Estep G, Zhang J (2010) Super toughened poly(lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. *Macromolecules* 43:6058–6066 . <https://doi.org/10.1021/ma101108g>
 38. Merz EH, Claver GC, Baer M (1956) Studies on heterogeneous polymeric systems. *Journal of Polymer Science* 22: . <https://doi.org/10.1002/pol.1956.1202210114>
 39. Feng F, Ye L (2011) Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 119:2778–2783 . <https://doi.org/10.1002/app.32863>
 40. Yuryev Y, Mohanty AK, Misra M (2016) A New Approach to Supertough Poly(lactic acid): A High Temperature Reactive Blending. *Macromolecular Materials and Engineering* 301:1443–1453 . <https://doi.org/10.1002/mame.201600242>
 41. Oyama HT (2009) Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. *Polymer* 50:747–751 . <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.025>
 42. Song W, Liu H, Chen F, Zhang J (2012) Effects of ionomer characteristics on reactions and properties of poly(lactic acid) ternary blends prepared by reactive blending. *Polymer* 53:2476–2484 . <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.050>
 43. Liu H, Guo L, Guo X, Zhang J (2012) Effects of reactive blending temperature on impact toughness of poly(lactic acid) ternary blends. *Polymer* 53:272–276 . <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.12.036>
 44. https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3100HP_injection-molding_pdf.pdf (2021.09.28.)
 45. <https://www.dow.com/en-us/pdp/elvaloy-ptw-copolymer.1891889z.html> (2021.10.24.)
 46. Fischer EW, Sterzel HJ, Wegner G (1973) Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 251: . <https://doi.org/10.1007/BF01498927>
 47. Bocz K, Ronkay F, Decsov KE, Molnár B, Marosi G (2021) Application of low-grade recyclate to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 185: . <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505>
 48. http://www.lookpolymers.com/polymer_DuPont-Elvaloy-PTW-EthyleneN-Butyl-AcrylateGlycidyl-Methacrylate-Copolymer.php (2021.10.05.)