



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR

***BIODEGRADÁBILIS TEJSAV ALAPÚ MÓDÓSÍTOTT
POLIMER CSOMAGOLÓANYAG SZERKEZETI ÉS
MORFOLÓGIAI VIZSGÁLATA***

TDK DOLGOZAT

Décsi Pál Patrik

*IV. évfolyamos élelmiszermérnök BSc
hallgató*

Témavezető(k):

Pappné Dr. Sziládi Katalin

főiskolai docens

Dr. Heiner Zsuzsanna

kutatócsoport vezető

SZEGED

2022.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	2
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
1.1. Biodegradábilis polimerek	3
1.2. Tejsav	4
1.3. Politejsav tulajdonságai.....	5
1.4. Politejsav előállítása.....	6
1.5. Raman spektroszkópia alapja.....	7
1.6. Nanoindentáció	8
1.7. Atomerő-mikroszkópia	9
2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	11
2.1. Politejsav minta módosítása.....	11
2.2. Raman spektroszkópiai vizsgálatok	12
2.3. Nanoindentációs vizsgálatok.....	13
2.3.1. Mintakészítés a nanoindentációs vizsgálatokhoz.....	13
2.4. Atomerő-mikroszkópos vizsgálatok.....	16
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	17
3.1. A Raman spektroszkópiai vizsgálat eredményei.....	17
3.1.1. A spektrumok szelektálása főkomponens analízissel	21
3.2. Mechanikai tulajdonságok meghatározása nanoindentációval	21
3.3. Politejsav felszínének morfológiai vizsgálata.....	24
4. ÖSSZEFOGLALÁS.....	26
IRODALOMJEGYZÉK.....	27

BEVEZETÉS

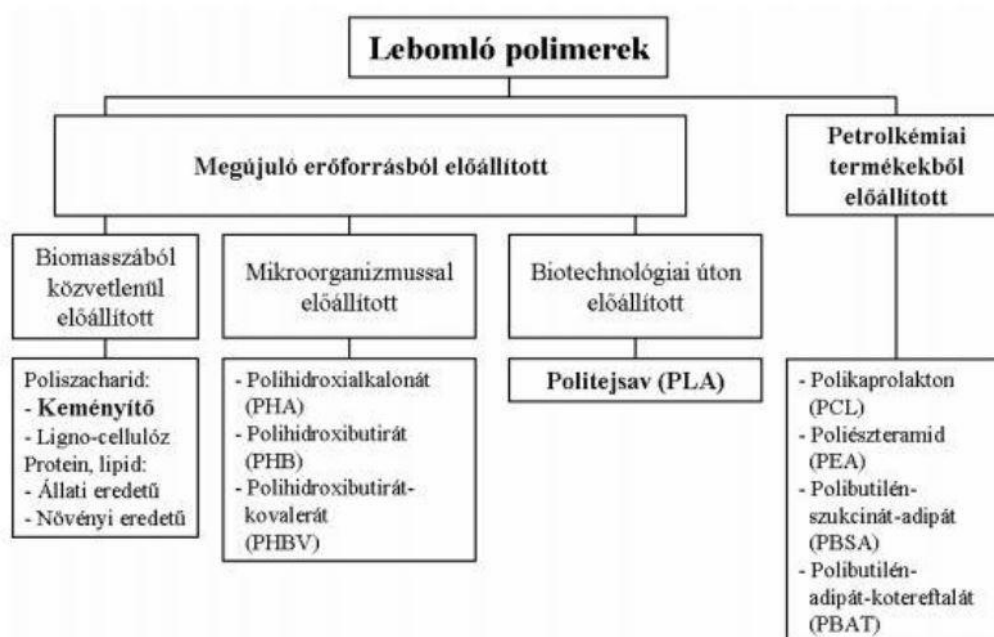
Az élelmiszeripari csomagolástechnikában a tejsav alapú biopolimerek jó alternatívaként szolgálhatnak a jövőben a kőolaj származékokból készült műanyagokkal szemben. A biopolimer csökkentheti a nem biológiai úton lebomló műanyagok túlzott felhasználását, amelynek óriási jelentősége van a jövőnk környezetvédelmében. Hatalmas előnyt jelent a politejsav biológiai úton való lebomlása, de ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy ez a folyamat specifikus baktériumok jelenlétében történik meg, ezért lényeges, hogy megfelelő környezeti körülményeket biztosítsunk a lebomláshoz. Továbbá, a polimer lebomlásának feltételeit mindig ismertetni kell a fogyasztókkal, így érdemes tüzetesebben tanulmányozni mind magát a lebomlás folyamatát, mind a lebomlását segítő folyamatokat. A felhasználás szempontjából nagyon fontos, hogy a tejsav alapú csomagolóanyag készítését minél szélesebb körben használjuk, hiszen csomagolóanyagokat rendkívül nagy mennyiségben használunk fel a mindennapokban nem csak az élelmiszeriparban, hanem például az elektronikai eszközök és textil ipari termékek esetében is. E gyorsan lebomló biopolimer alapú alternatívával nagyban tudnánk csökkenteni a kőolaj származékokból készült műanyag csomagolások környezeti terhelését. Napjainkban már egyre több biodegradábilis polimerből készült csomagolóanyag jelenik meg, pl. cellulóz alapú, de jelenleg nem rendelkeznek még olyan stabilitással, mint a napi használatban lévő petrokémiai termékekből előállított csomagolások. Éppen ezért kutatási célul tűztem ki tejsav alapú csomagoló anyagok fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálatát. Kutatásaim során Raman spektroszkópiát használtam, amely a kémiai összetételről és szerkezetről ad információt. Ezen vizsgálataimat kiegészítettem nanoindentációs és atomerő-mikroszkópiai módszereket alkalmazva, amelyek a mechanikai és morfológiai tulajdonágok vizsgálatát teszik lehetővé. Ezen belül, tanulmányoztam, hogy az alkalmazott kémiai kezelés milyen hatással van a csomagolóanyag szerkezetére, rugalmasságára és morfológiájára. Ez alapján lehetőség nyílt különféle anyagok keménységének jellemzésén túl számos egyéb anyagi mérőszám közvetett meghatározására, továbbá az anyagi viselkedés komplexebb elemzésére, mint például a rugalmas-képlékeny sajátosságok vizsgálatára. Eredményeim a jövőben közvetlenül hozzájárulhatnak a tejsav alapú csomagoló anyagok szélesebb körű és változatosabb felhasználásához.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Biodegradábilis polimerek

A polimerek olyan makromolekulák melyeket akár több ezer alapegység (monomer) épít fel. Általában kétféle csoportba sorolhatjuk őket: természetes, illetve mesterséges polimerek. Dolgozatomban a biodegradábilis, vagyis biológiai úton lebomló polimerek kerülnek a középpontba. Definíálásukra a Nemzetközi Szabványügyi Szervezet (ISO) definícióját választottam, amely szerint: a biodegradábilis polimerek olyan polimerek, melyek specifikus körülmények között (hőmérséklet, páratartalom, mikroorganizmusok) jelentős kémiai szerkezetváltozást szenvednek el (Nair & Laurencin, 2007). Fontos, hogy ezen folyamat során olyan molekulákká alakuljanak, melyek az élővilágban is előfordulnak. Abban az esetben nevezhetünk egy polimert biopolimernek, ha megfelel az MSZ EN 13432 szabványban rögzített feltételeknek. (Kertész, 2006)

Ezen polimerek előállítása történhet természetes alapú megújuló erőforrásból, illetve petrokémiai alapanyagokból. A biodegradábilis polimerek csoportosítása történhet a lebonthatóság, erőforrás szerint (George et al., 2020), amely besorolást az 1.ábra foglalja össze.

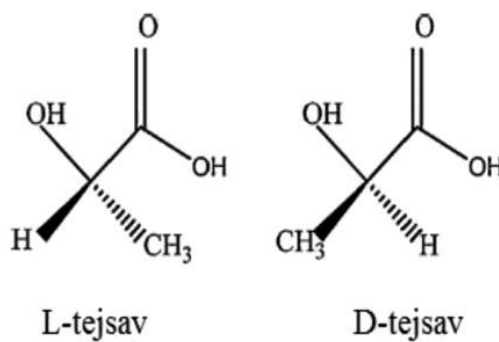


1.ábra Biodegradábilis polimerek csoportosítása erőforrásuk szerint (Avérous, 2004)

1.2. Tejsav

A tejsav, 2-hidroxipropionsav, egy szerves sav. A molekula felépítését tekintve tartalmaz a karboxil csoporton felül egy hidroxil csoportot is. Ez teszi lehetővé, hogy víz molekula kilépésével egy észter kötés alakuljon ki a monomer molekulák között.

A tejsavat széles körben használják az élelmiszer-, kozmetikai, gyógyszer- és vegyiparban, illetve a politejsav (PLA) prekurzora. (de Albuquerque et al.,2021) Előállítása korábban szintetikus úton történt, mely igen költséges eljárás volt. Az előállításnak nagy hátránya, hogy -mivel a molekula tartalmaz egy aszimmetrikus szénatomot, ezért - a reakció során a tejsav mindkét enantiomere keletkezni fog: L-tejsav és D-tejsav is (2.ábra). Ebben az esetben racém tejsavat kapunk, mivel egyenlő arányban keletkezik az L- és D-tejsav.



2.ábra Tejsav enantiomerek

A tükörképi párok minden tulajdonságukban megegyeznek, kivételt képez azonban, hogy a síkban poláros fény síkját ellenkező irányba forgatják. A későbbiekben ez befolyásolja a polimerizáció során keletkezett termék fizikai és kémiai tulajdonságait. Napjainkban a tejsavat biotechnológiai úton állítják elő. Ennek komoly előnye, hogy mikrobiális úton optikailag tiszta L- illetve D-tejsavat lehet előállítani. Az L-tejsav fermentációs eljárással történő előállítására nagy volt a kereslet, azonban a D-tejsav iránt kevés érdeklődés mutatkozott. Az elmúlt 10 évben gyarapodott (Klotz et al.,2016) az igény a D-tejsav iránt, mert egyre szélesebb körben használták fel például az autóiparban, különböző textíliák gyártása során, és a csomagolóipar által is nőtt a kereslet iránta. Mára már a világ tejsavtermelésének mintegy 90%-át bakteriális fermentációval, míg a fennmaradó részt szintetikusan, laktonitril-hidrolízissel állítják elő. (de Albuquerque et al.,2021)

1.3. Politejsav tulajdonságai

A PLA egy biokompatibilis termoplasztikus alifás poliészter, amelyet tejsav monomer egységek építenek fel. Nagyszámban biotechnológiai úton állítható elő megújuló természetes erőforrásokból, például kukoricakeményítő és cukornád felhasználásával (Mahendra et al., 2021). Általában a PLA acetaldehid és a szénhidrát fermentációval nyert tejsav kémiai szintézisével és polimerizációs folyamatával állítható elő, először Scheele svéd kémikus szintetizálta 1780-ban (Butbunchu & Pathom-Aree, 2019). Adalékanyagok hozzáadásával, például fémek, fémoxidok, antibiotikumok, enzimek és természetes vegyületek beépítésével ez a polimer számos alkalmazási területen hozzáadott funkciót kaphat, ilyen például az antibakteriális aktivitás (Shetty & Shetty 2019). Ez a polimer fontos szerepet játszik jó mechanikai teljesítménye és alacsony immunogenitása miatt (Ma et al., 2015), előnyös lehet az élelmiszersomagolásban és az orvosbiológiai eszközökhöz használt fóliák készítéséhez. Továbbá komposztálhatósága további előnyben részesíti széleskörű felhasználását. A PLA előnyös tulajdonságain túl nem szabad megfeledkezni, hogy melyek azok a paraméterek, amik még javításra szorulnak (ld. 1. táblázat). A legfontosabb ezek közül, hogy mechanikailag merev, gyenge kristályosodást mutat, és hőmérsékletileg meglehetősen instabil.

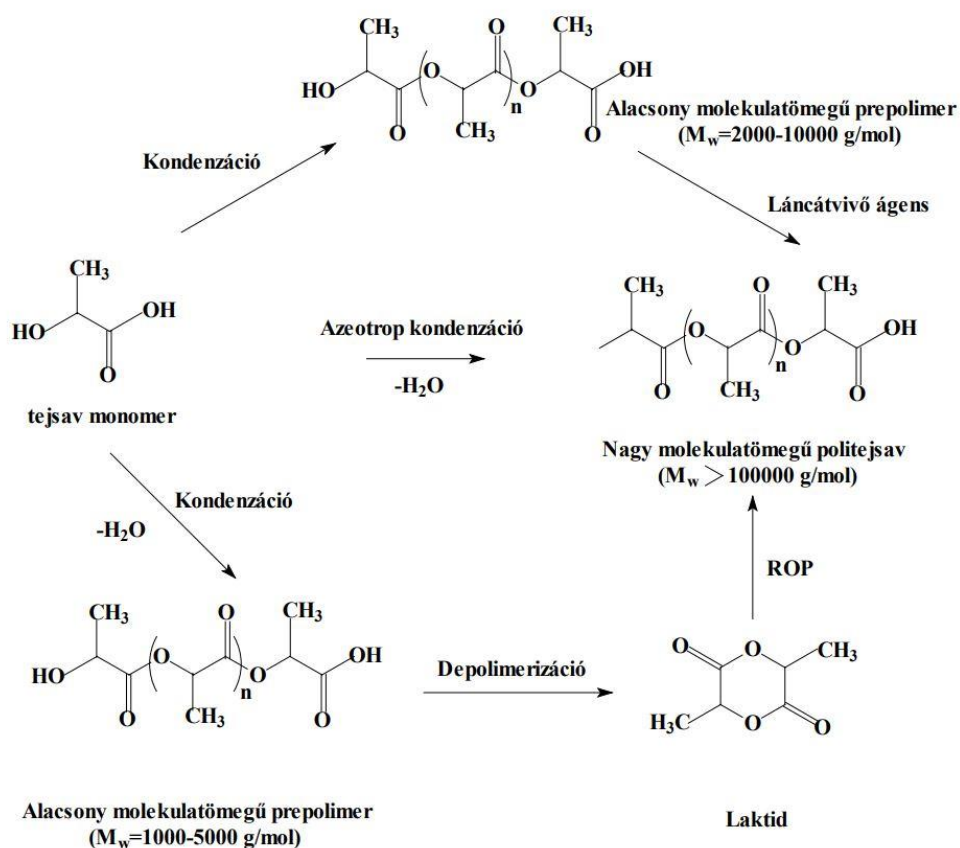
Előnyös tulajdonságok	Hátrányos tulajdonságok
• komposztálható	• rideg
• megújuló erőforrásból készül	• gyenge gázzáró képesség
• alacsony immunogenitás	• gyenge kristályosodás
• jó fényáteresztő képesség	• termikusan instabil

1. táblázat PLA tulajdonságai (Imre et al., 2013)

A politejsav hidrofil, azaz víz-kedvelő, tulajdonságát figyelembe tartva a feldolgozás előtt minden esetben szárítani szükséges. Erre a paraméterre a gyártók kitérnek a termék adatlapján. A nedvesség károsítja a polimer tulajdonságait a feldolgozás közben, mivel a feldolgozással járó magas hőmérséklet megindítja a hidrolízist. Említett hátrányos tulajdonságok javítása, kiküszöbölése után a legígéretesebb biopolimerek egyike lehet, mellyel nagyban tudnánk csökkenteni a petrolkémiai alapanyagokból készült műanyagok környezet terhelését.

1.4. Politejsav előállítása

A politejsav előállítása alapvetően három lépésre osztható: első lépésben mikrobiális fermentációval kinyerik a szükséges tejsavat, majd a második lépésben elválasztják az optikailag tiszta monomert, ezt követően létrehozzák a ciklikus dimerjét (laktid). A polimerizáció történhet a megtisztított tejsav polikondenzációjával, illetve a kialakult laktid gyűrű felnyitások polimerizációjával. (Singhvi et al., 2019) A reakciókat a 3. ábrán mutatom be.

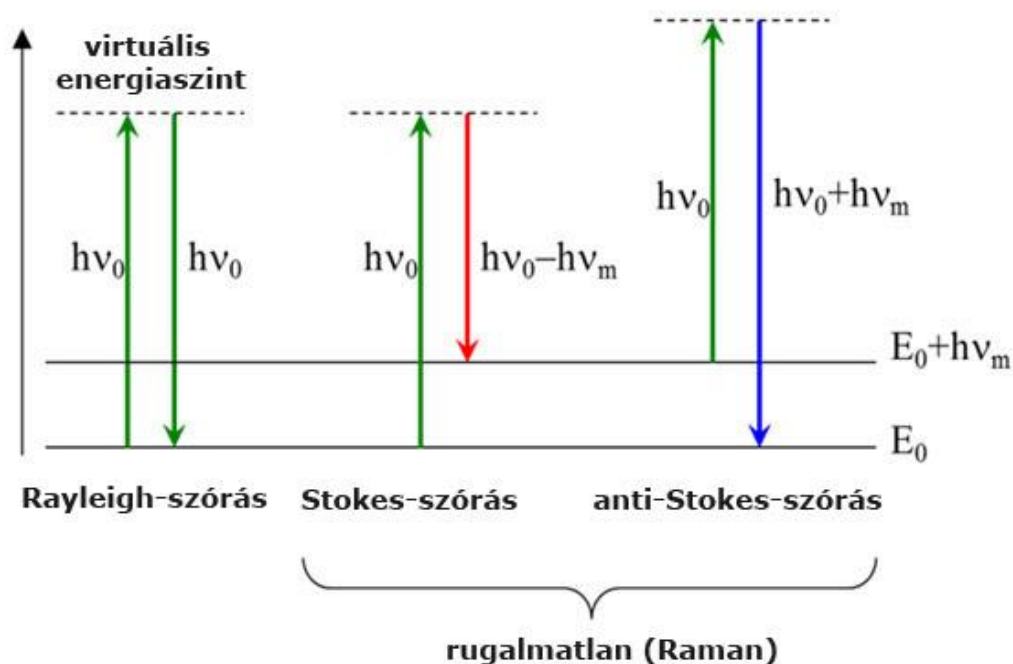


3. ábra Politejsav előállításának lehetőségei (Lunt, 1998)

A 3. ábrán jól látszik, hogy a polikondenzáció során kis és közepes átlagos moláris tömegű polimer keletkezik. Ez javítható a keletkezett PLA depolimerizációjával, amely során laktid (Gupta et al. 2007) keletkezik. Ennek gyűrűfelnyitások polimerizációjával viszont már nagy molekulatömegű polimer keletkezik. A politejsav monomerje két sztereoizomerrel rendelkezik, amelyek egymásnak térbeli tükörképei, amelyeket az L és a D elnevezéssel jelölnek. Tehát függ a végtermék térbeli szerkezete a kiindulási anyagétól, melyek a polimerizáció végére a következők lehetnek: poli-L-tejsav (PLLA), poli-D-tejsav (PDLA) vagy poli-D,L-tejsav(PDLLA) (Griffith, 2000).

1.5. Raman spektroszkópia alapja

A Raman spektroszkópia roncsolásmentes mérési módszer, amely során kvázi-monokromatikus (spektrálisan keskeny sávú) fény kölcsönhat a vizsgálandó anyaggal. A kölcsönhatás fényszóródásként írható le. Alapvetően a fényszóródásnak két típusát különböztetjük meg. A rugalmas fényszórás (Rayleigh-szórás) során a gerjesztett fotonok energiája megegyezik a gerjesztő fotonok energiájával (lásd 4. ábra). Amennyiben a gerjesztés során megváltozik a kisugárzott foton energiája a gerjesztő fényforráshoz képest, akkor rugalmatlan fényszórásról, azaz Raman-szórásról beszélünk. A fotonok általi Raman-szóródást először Smekal jósolta meg a klasszikus kvantumelmélet segítségével 1923-ban (Roston et al., 2016), majd Raman és Krishnan 1928-ban kísérletileg egymástól függetlenül megfigyelte. A 4. ábrán látható, hogy a Raman-szórást meg szokás különböztetni az alapján, hogy a kibocsájtott fotonenergia nő (anti-Stokes eltolódás) vagy csökken (Stokes eltolódás) a gerjesztő lézer fotonenergiájához képest. Ha a közegből származó szórt fény spektrumát megvizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy a vizsgált közegre, azaz a molekulaszervezetre, utaló információkat rejtene a rezgési spektrumban megjelenő ún. Stokes illetve anti-Stokes vonalak, melyek az alkalmazott gerjesztő fény hullámhosszának két oldalán szimmetrikusan helyezkednek el (ld. 4. ábra). A Raman-spektrum ezen okból kifolyólag nem a tipikus intenzitásváltozás a hullámhossz függvényében, hanem mindig a gerjesztő fény frekvenciájától (vagy hullámhosszától) mért különbséget (Raman-eltolódás, vagy Raman-shift) szokás a szórt intenzitás függvényében ábrázolni. A Raman spektrum egy rezgési spektrum, amely alapján a molekula kémiai összetételéről, szerkezetéről, illetve orientációjáról kaphatunk információt.



4. ábra A rugalmas és rugalmatlan fényszórás sematikus ábrázolása (ún. Jablonski-diagram).
(Cialla-May et al., 2019)

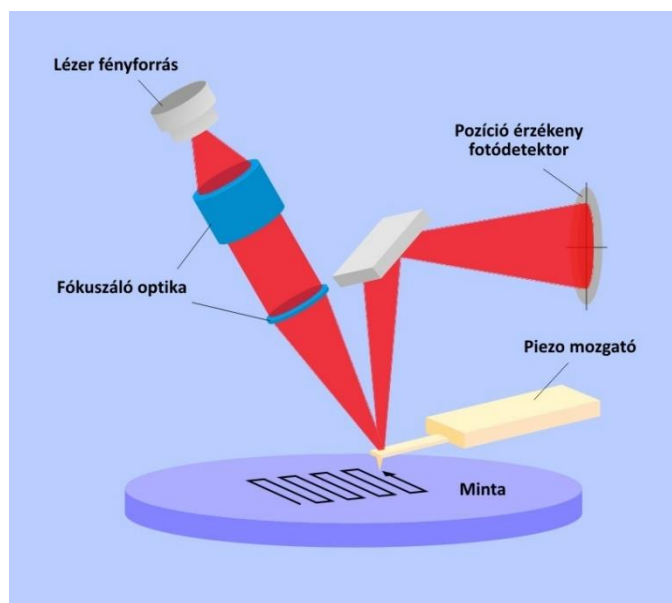
1.6. Nanoindentáció

A nanoindentáció egy keménység mérésen alapuló módszer, amely lényege, hogy a vizsgálandó anyagon, amelynek mechanikai tulajdonságait nem ismerjük, mint például a rugalmassági modulus és a keménység, egy olyan anyaggal végzünk benyomást, amelynek tulajdonságai ismertek. A technika eredete visszavezethető a Mohs-féle 1822-es keménységi skálára, amelyet aszerint állítottak fel, hogy a keményebb anyag, amely képes maradandó karcolást hagyni egy nála puhábban, azt magasabbra sorolták. Így a gyémánt a skálán a maximálisan elérhető 10-es értéket kapta. Az egyéb keménységmérési módszerek - mint például a Brinell-, Knoop-, Vickers- és Rockwell-tesztek – során egy behatolótestet nyomnak a minta felszínébe majd a keletkezett lenyomatot optikai mikroszkóp segítségével mérik meg. A nanoindentáció egy olyan behatolásvizsgálat, amelyben a behatolást nanométerben (10^{-9} m) mérik, nem pedig a tipikus mikron (10^{-6} m) vagy milliméter (10^{-3} m) egységekben, mint az a hagyományos keménység vizsgálatokban szokásosak. Az elmozdulás skálájától eltekintve, a legtöbb nanoindentációs vizsgálat jellemzője, hogy a behatolótest és a vizsgált anyag közötti érintkezési felületet közvetetten méri. A hagyományos eljárások során ez közvetlenül történik

A nanoindentációs vizsgálatoknál a keletkező lenyomat mérete tipikusan a mikrométeres tartományba esik, ebből adódóan túl kicsi ahhoz, hogy közvetlenül mérni lehessen. Ezért az érintkezési felületet a behatolás mélységének mérésével szokás meghatározni. Ezt, az ismert geometria ismeretében, közvetett módon tudjuk megtenni a maximális terhelő erő és benyomódás ismeretében. (Fischer-Cripps & Nicholson, 2004)

1.7. Atomerő-mikroszkópia

Az atomerő-mikroszkóp (Atomic force microscope, AFM) egy mechanikai képalkotási módszer mely során a mintafelszín morfológiáját tudjuk feltérképezni nagyon jó nanométer (10^{-9} m) felbontásban (Meyer, 1992). Az AFM széleskörben alkalmazott technika, mivel elődje esetében (pásztázó alagút mikroszkóp) használatának feltétele volt, hogy a mérendő minta elektromosan vezető legyen. A mérésekhez egy nagyon hegyes, néhány nanométer görbületi sugarú tűt használnak, amely egy rugólapkára van rögzítve. Anyagát tekintve leggyakrabban szilícium, illetve szilícium nitrid felhasználásával készül. A tű mozgását egy piezokerámia végzi. A rugólapka elhajlásának mértékéből tudunk következtetni a tű és a minta között fellépő erőre. (Meyer, 1992) A módszer alapját a rugólapkában ébredő erő mérése jelenti. Ehhez egy lézergyűjtő fényét a rugólapkára fókuszálják, és a visszaverődött fény egy pozíció-érzékeny, többszegmenses fotódetektorban kerül feldolgozásra. Az AFM mérőfejének működését a 5. ábra mutatja.



5. ábra Atomerő-mikroszkóp sematikus felépítése (<http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch08s03.html>)

A vizsgálat során két üzemmódot különböztetünk meg egymástól (6. ábra). Az egyik a kontakt mód, amely során a tűvel szinte megérintjük a felületet. Ilyenkor a tű és a mintafelszín között ébredő taszító erőt közel állandó értéken tartjuk a rugólapka folyamatos mozgásával. Ennek módszernek komoly hátránya, hogy a taszító erő mellett jelentős súrlódás alakul ki, s ebből kifolyólag a minta károsodhat. A módszer kiküszöbölésére fejlesztették ki az ún. non-kontakt üzemmódot. Ebben az esetben a tűt rezgetjük a rugólapka rezonanciafrekvenciájának közelében (ld. 6.ábra).

Kontakt mód



Non-kontakt mód



6. ábra AFM üzemmódok sematikus ábrája

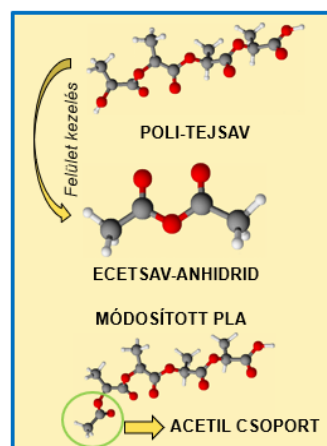
(<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/atomic-force-microscope>)

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Politejsav minta módosítása

Vizsgálataim során Ingeo PLA 4043D típusú 3D nyomtatásra is alkalmas granulátumot használtam, amelyet mechanikailag préseltem. A polimerizáció során a molekulában tipikusan marad szabadon lévő funkciós csoport. Ebből adódóan a módosítás során ezen csoportokat kihasználva végcsoport reakciót végeztem. Ez azt jelenti, hogy a molekula a későbbiekben már nem lesz alkalmas további módosításokra, mivel nem marad több támadható, illetve szabadon lévő funkciós csoportja. Az általam alkalmazott kezeléshez ecetsav-anhidridet, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, használtam szobahőmérsékleten. A reakció kiválasztása során figyelembe kellett vennem, hogy a PLA viszonylag hőinstabil. Ezért olyan reakció partnert használtam, ami kellően reaktív ahhoz, hogy szobahőmérsékleten is alkalmazható legyen. Az 7.ábrán látható a kezelés hatására feltételezett kémiai reakció sematikus összefoglalója.

A mintaválasztás során fontos szempont volt számomra, hogy bizonyos mérésekhez egyenletes mintafelületre van szükségem. A granulátum préselése mechanikailag történt. Két acél hasábot megtisztítottam acetonnal, majd ezt követően közé helyeztem a préselni kívánt mintát és csavarok segítségével összeszorítottam. Körülbelül 1 mm vastagságú mintákat kaptam eredményül. Mivel a granulátumot nem tudtam megfelelően egyenletesre és síkra préselni, ezért a kezeléseket elvégeztem előre legyártott élelmiszeripari csomagolásra alkalmas



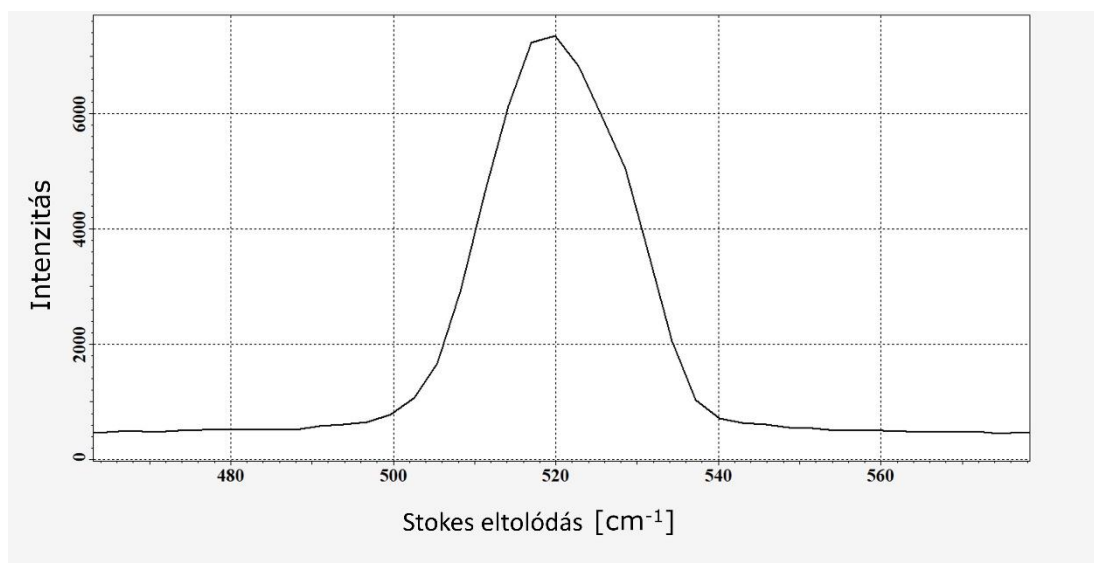
7. ábra A PLA-kezelés feltételezett reakciója

PLA doboz fedőkön is (Ökosys Zft). A fedőből 2 x 4 cm nagyságú, kb. 200 μm vastagságú darabokat vágtam ki, amelyeket 20 cm^3 tömény ecetsav-anhidrid oldatba helyeztem. A kezeléseket mindkét esetben öt mintán végeztem el egyszerre, és mindezt háromszor ismételt meg. A mintakezelés időtartama 5 nap volt. A minták ecetsav-anhidrid mentesítését 99% etanollal majd di-etiléterrel végeztem. Ezt követően a mintákat 80 °C fokos vákuum szárítóba helyeztem 24 órára. A szárítást tömegállandóságig végeztem. Minden tömegmérés között újabb 30 perces szárítás történt.

2.2. Raman spektroszkópiai vizsgálatok

Raman spektroszkópiás vizsgálataim során a Szegedi Biológiai Kutatóközpont NT-MDT Ntegra Spectra II-es típusú ún. konfokális RAMAN mikrospektroszkópját használtam. A mérésekhez a gerjesztő fényforrás 633 nm és 785 nm hullámhosszúságú folytonos diódalézer volt. A fény egy fókuszáló optikai rendszeren keresztül jut a mintára és ott szóródik, amely esetben egy mikroszkóp objektív volt.

A minta felszínéről visszaszóródott fotonokat 150 vonal/mm diffrakciós ráccsal bontottuk fel a minél szélesebb spektrális tartomány rögzítése végett. A fény-anyag kölcsönhatása során megváltozott hullámhosszúságú, azaz a Raman-szóródott fotonokat (a Stokes oldalon) hűtött CCD kamerára képeztük le, melynek felbontása 1600 x 200 pixel volt. A minták mérése előtt a mérési berendezést minden esetben spektrálisan kalibráltam, hogy a Raman-szóródás mértékét kellő pontossággal meg tudjam határozni cm^{-1} egységben. A kalibrációt az irodalom (Vano-Herrera et al.,2015) szerint végeztük a szilícium 520 cm^{-1} rezgési sávjára (8. ábra). Méréseim során a spektrumok felbontása 2 cm^{-1} volt.



8. ábra Diffrakciós rács kalibrálása az 520 cm^{-1} -nél található rezgési csúcsra

Ezt követően behelyeztem a mintát a mikroszkóp 100x nagyítású, 0.9 numerikus apertúrával rendelkező objektíve alá, ahol homogén, egyenletes felszínt kerestem a mikroszkóp optikai képalkotása (brightfield kép) alapján. A megfelelőnek tartott helyen egy területet jelöltem ki ($\sim 50 \times 27 \mu\text{m}$ nagyságú volt tipikusan), ahonnan a Raman-spektrumokat lépésről-lépésre rögzítettem (ún. Raster-scanning). A mérések során fontos, hogy a minta folyamatosan fókuszban legyen. Mivel a Raman jel intenzitása igen kicsi, ezért, ha nem tud minden foton az adott pixelre jutni, akkor csökkenni fog a detektálható jel intenzitása. Minden egyes minta

esetében az integrációs időt 1 másodperc/spektrumnak választottam. A mikroszkóp térképek felvétele során 1 μm -es lépésközzel haladva minden egyes térbeli pontban egy Raman spektrumot rögzítettem. Ezt követően a térképekhez átlag spektrumokat számoltam, s ezen átlag spektrumokat használtam a minták jellemzése során. A felvett térképek spektrumainak összeátlagolásához, valamint az egyes mintákat jellemző spektrumok összehasonlításához egy MatLab-alapú saját fejlesztésű algoritmust használtam.

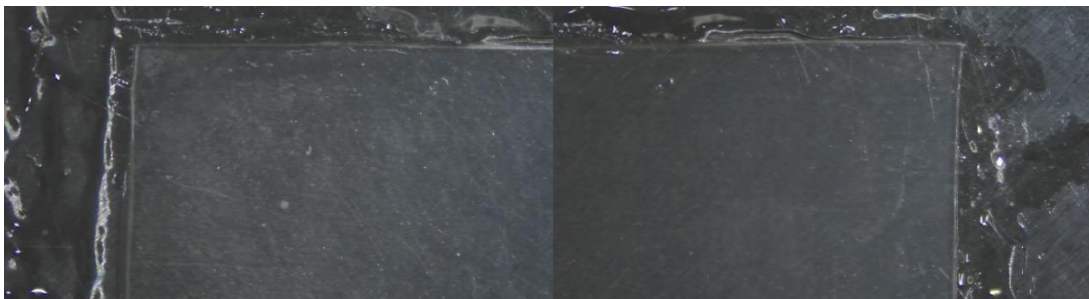
2.3. Nanoindentációs vizsgálatok

Nanoindentációs méréseimhez a Semilab IND-1500 típusú Nanonindenter berendezését használtam. A nanoindenter berendezés méréstechnikai elve, hogy fokozatosan alkalmazott terhelés közben folyamatosan méri a behatolótest elmozdulását.(Németh & Marosné, 2013) A hagyományos keménységmérő eljárásokkal szemben nagy előnye, hogy a behatolási mélység függvényében képes meghatározni az anyagi jellemzőket, csupán néhány mikrométer mérettartományba eső lenyomatot hagyva a vizsgált anyagban, továbbá kis méretű minták és vékonyrétegek vizsgálatára is használható.(Olasz et al.,2020) A mérés kétféle üzemmódban végezhető, (i) az egyik, amikor előre meghatározott terhelőerő elérését mérjük a benyomódás függvényében, (ii) illetve történhet meghatározott maximális benyomódás elérésig. A polimer mintáim vizsgálati során minden esetben a maximális terhelőerő elérésig történt az erő-benyomódási görbék felvétele. Jelen módszert azért választottam elsősorban, mert alkalmas kis rétegvastagságú anyagok vizsgálatára, hiszen a mintáim vastagsága csupán kb. 200 μm volt. A hagyományos Rockwell-típusú keménységmérési módszer terhelési tartománya túlzottan magas lett volna ahhoz, hogy ilyen vékony rétegek vizsgálatához eredményesen tudjam használni. További módszer lehetne az ún. AFM indentálás is, ami segítségével molekuláris szintű (nanométer) információt tudunk gyűjteni, de esetemben a terhelési tartomány olyan alacsony, hogy a Rockwell-módszerhez hasonlóan nem lenne eredményes.

2.3.1. Mintakészítés a nanoindentációs vizsgálatokhoz

A nanoindentációs mérések elvégzéséhez nagyon nagy hangsúlyt fektettem a mintáim megfelelő előkészítésére. A minták előkészítésekor fontos szempont volt számomra, hogy azok szilárdan rögzítve legyenek, a felületük merőleges legyen a behatolótest mozgásának irányára, továbbá a vizsgálandó felület sík legyen. A minta rögzítése hőre lágyuló műgyantával történt egy rozsdamentes acél pogácsára. A minta

rögzítésére szolgáló rozsdamentes acél pogácsát felmelegítettem 90-100 °C fokra, és a felszínét vékonyan bekentem ragasztóval. A minta ragasztása komolyan befolyásolja a mérési eredményeket, ezért fontos odafigyelni a ragasztó mennyiségére, illetve a polimer esetében a hőmérsékletnek is jelentősége van, mivel viszonylag hőinstabil. Éppen ezért a melegítés végeztével a rögzítő pogácsát alumínium hasábra helyeztem, és a PLA minta nem ragasztott felszínét is egy alumínium lappal nyomtam le. Az alumínium lapok jó hővezetési tulajdonságuk miatt nemcsak hűtik a mintát, hanem biztosítják is a ragasztó egyenletes eloszlását, az egyébként könnyen deformálható PLA lemezek alatt. Megfelelő ragasztás esetén tulajdonképpen egyenletes a minta alatt a ragasztó réteg vastagsága. Szemléltetésképpen a 9.ábrán látható egy megfelelően felragasztott minta jobb, illetve bal oldali sarka.



9. ábra Megfelelően ragasztott polimer

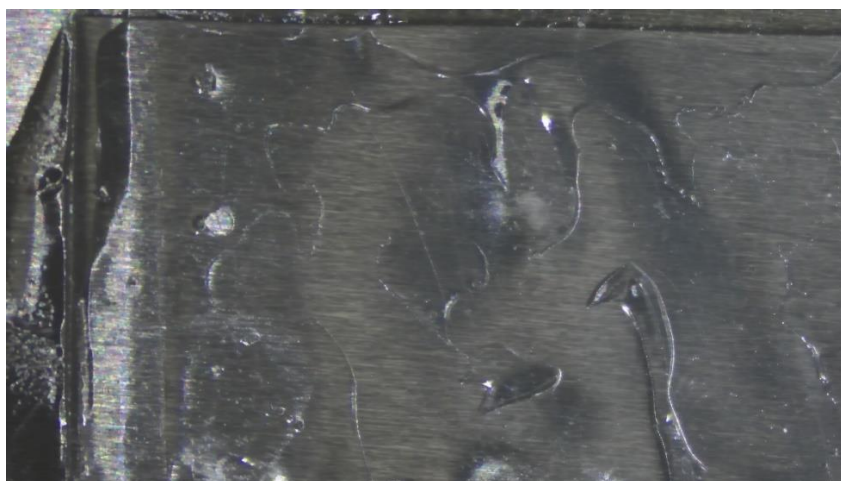
A helytelenül ragasztott minta esetében már szemmel jól látható a mintát rögzítő, rozsdamentes acélpogácsa és a polimer közé szoruló levegő (10. ábra), ami a későbbiekben már nem távolítható el. A minta részlegesen használható, ha olyan helyen végezzük az indentációt, ahol nincs levegő a minta alatt, ugyanakkor a minél pontosabb eredmények érdekében érdemes a minta preparálást többször megismételni. Egy ilyen, helytelenül felragasztott minta próbamérésekre alkalmas, vagyis feltérképezhetjük, a maximális behatolás mértékét különböző terhelések mellett, így meg tudjuk választani az alkalmazandó terhelési tartományt, ugyanakkor megbízható, reprodukálható mérések végzésére nem alkalmas. Ahhoz, hogy mérés során csak a behatolótesttel közvetlenül érintkező réteg fizikai tulajdonságait mérjük, figyelembe kell venni egy ökölszabályt, miszerint a maximális behatolási mélység a minta rétegvastagságának 10%-a lehet. Ennél nagyobb behatolási mélység esetén a felső réteg alatti további rétegek deformációja kihat a mérési eredményekre. Esetünkben a mérendő PLA minta tekinthető a mérendő rétegnek, az alatta lévő ragasztóréteg, illetve a mintát rögzítő acélpogácsa olyan további rétegek, amelyek hatásai kerülendőek. A 10.ábrán jól látszik, hogy a minta és a mintát rögzítő

rozsdamentes acélpogácsa közé levegő szorult, illetve, hogy a polimer felgyűrődött. Ezeken a területeken ezért nem használható mérési eredményeket fogunk kapni.



10. ábra Részlegesen használható minta

Az összes mintakészítés során előforduló eset szemléltetéseképpen a 11. ábrán egy szándékosan rosszul ragasztott mintát láthatunk. Ebben az esetben mindenképp meg kellett ismételni a ragasztást.



11. ábra Helytelenül ragasztott minta

Az ismétlés során először a mintát eltávolítottam melegítéssel, majd a pogácsán maradt ragasztót acetonnal lemostam. A hiba elkerülése végett alacsonyabb hőmérsékletre melegítettem a pogácsát és kevesebb ragasztót használtam, így könnyebb volt a levegő eltávolítása. Ennek eredményéül már egy homogén, a további mérésekre használható mintát kaptam (ld. 9. ábra).

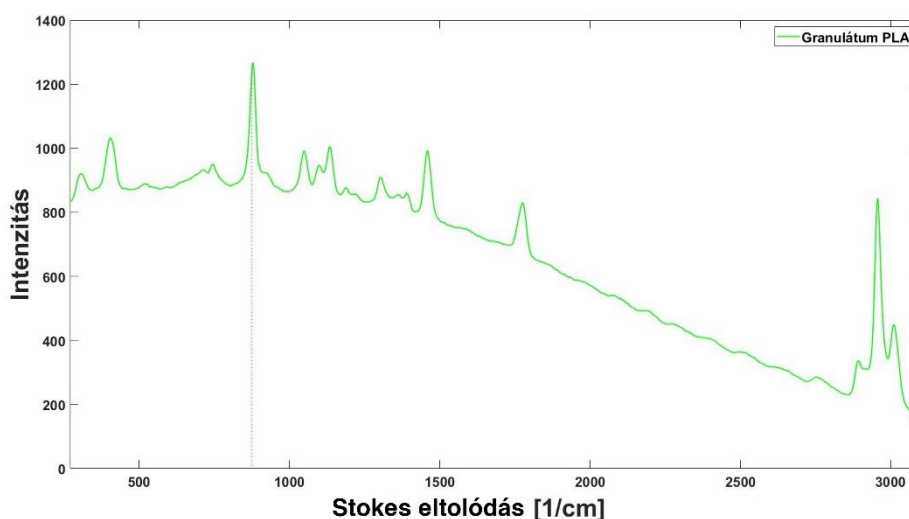
2.4. Atomerő-mikroszkópos vizsgálatok

AFM méréseim során a Semilab AFM-Proberstation 1000 típusú atomerő-mikroszkópot használtam. Az indentációt követően a mintát az atomerő-mikroszkóp alá helyeztem és egy optikai mikroszkóp segítségével megkerestem a minta felszínét. Ebben segítséget nyújtott az indentálás során 300 mN terhelőerővel készített jelölő lenyomat, melynek mérete kellően nagy ahhoz, hogy optikai mikroszkóp alatt megtaláljuk. Ezt követően beállítottam a vizsgálandó terület méretét, ami maximálisan $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ lehet, 512×512 pixeles felbontással. A méréseket minden esetben non-kontakt üzemmódban végeztem, amelyhez megkerestem először a rezonanciafrekvenciát. Azt választottam, amelynek a legmagasabb a jósaági tényezője (Q-faktor), mindezt szoftveresen végeztem. Ezután állítottam egy offset értéket, ami 10%-kal kevesebb volt, mint a rezonancia frekvencia. Erre azért van szükség, mertamennyiben pontosan a rezonancia frekvencián mérnénk, túlságosan érzékeny lenne a rugólapka. Amint elkezdjük közelíteni a tűt a minta felszínéhez, az offset frekvencia eltolódik, ami amplitúdó csökkenéshez vezet. Azért, hogy ne tudjon a tű a mintába csapódni, az amplitúdó csillapodásának mértékét 40%-kal kisebb értékre állítottam. Tehát addig közelítettem a minta felszínéhez, amíg az adott frekvencián a mért amplitúdó elérte 60 %-ot. Ezt követően $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ nagyságú mintaterületeken AFM térképeket rögzítettem.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. A Raman spektroszkópiai vizsgálat eredményei

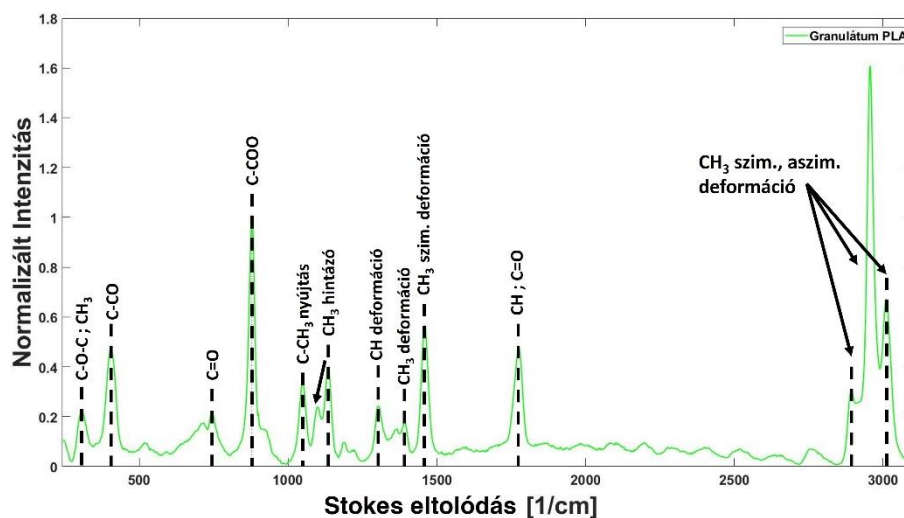
A minta módosítása során bekövetkező kémiai szerkezetváltozást Raman spektroszkópiás mérésekkel követtem nyomon. A vizsgálat első lépéseként minden kezelés előtt álló mintáról felvettem egy referencia spektrumot (amelyet a Raman-térképek átlagolásából kaptam), hogy a későbbiekben minden mintát önmagához tudjam hasonlítani. Erre azért volt szükség, mert a próbaméréseim során olyan fluoreszcens jellegű háttér jelenlétét tapasztaltam, amiről nem tudtam egyértelműen eldönteni, hogy a kezelésből származik-e, vagy esetleg a mintában jelenlévő szennyeződés okozza. Kezdetben a spektrumok felvételét a granulátumból készült mintákon végeztem el 633 nm hullámhosszúságú lézer használatával. A 12. ábra a mérés során közvetlenül felvett átlag spektrumot mutat PLA granulátum esetében a $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ közötti spektrális tartományon.



12. ábra Granulátum minta nyers spektruma

Ahhoz, hogy a későbbiekben összehasonlításra alkalmas legyen a felvett spektrum, háttérkorrekciót végeztem a következőképpen. A kiértékelésre fejlesztett algoritmus megvizsgálja egyesével az összes spektrumot, amely a térkép készítése során rögzítésre került. Majd minden egyes spektrumra egy polinomiális függvény illesztése történik. A görbe alatti terület, azaz a háttér, minden egyes mért spektrum esetében egyesével levonásra kerül, és ezt követően az átlag spektrum kiszámolása következik. Jelen korrekciót azért választottam, mivel a mérések során azt tapasztaltam, hogy a különböző pontokban felvett spektrumok háttére nagyon eltérő. A háttérkorrekció végeztével azonosítottam a csúcsokhoz tartozó rezgéseket az

irodalomban fellelhető adatok segítségével. (Cuiffo et al.,2017) Eredményeimet a 13. ábra foglalja össze.



13. ábra A PLA granulátum háttérkorrekció utáni Raman spektruma a rezgések azonsításával

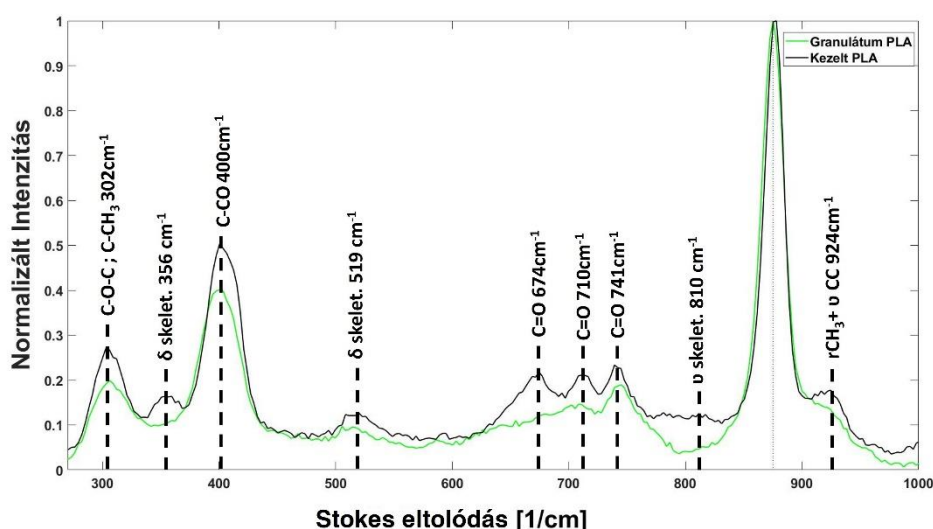
Az általam azonosított különböző kötésekhez tartozó rezgési frekvenciákat az alábbi 2.táblázatban foglaltam össze.

Raman rezgések [cm ⁻¹]	
C-O-C; CH ₃	302
C-CO	405
C=O	741
C-COO	877
C-CH ₃	1046
CH ₃ hintázó	1097
	1129
CH def.	1300
CH ₃ def.	1388
CH ₃ szim def.	1457
CH nyújtás/C=O	1772
CH ₃ szim., aszim. nyújtás	2887
	2952
	3007

2. táblázat Azonosított kötések rezgési frekvenciája

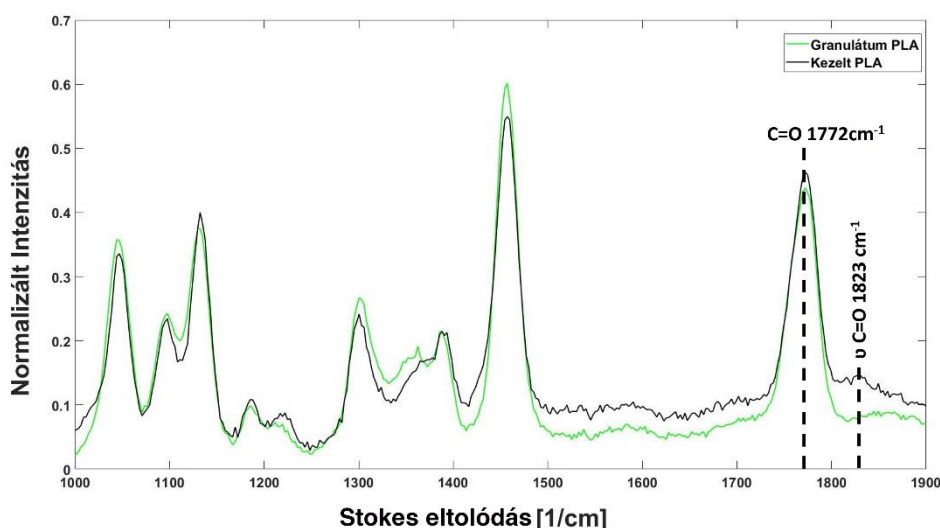
Az összehasonlítás során a Raman spektrumokat normalizáltam a 877 cm⁻¹ -nél található C-COO rezgés intenzitására. Ehhez a csúcshoz hasonlítottam a többi rezgés intenzitását, mivel ez a molekula gerincének tekinthető. Stabilitásából adódóan nehezen változtatható meg. A könnyebb elemzés érdekében a későbbiekben a Raman spektrumok egy adott spektrális

tartományát mutatom be. A következő tartományokat azért választottam, mert az általam végzett módosítás határa történő változások a $270\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, valamint az $1000\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ intervallumokon voltak várhatóak. A referencia spektrumok felvétele, feldolgozása és azonosítása után következett a kémiaailag módosított PLA minták vizsgálata. A $270\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományon kapott eredmények a 14. ábrán láthatóak, ahol közvetlenül összehasonlítom a kezeletlen és kezelt minták Raman spektrumait.



14. ábra Kezelt és kezeletlen PLA minták Raman spektrumai a $270\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ tartományon háttérkorrekció után

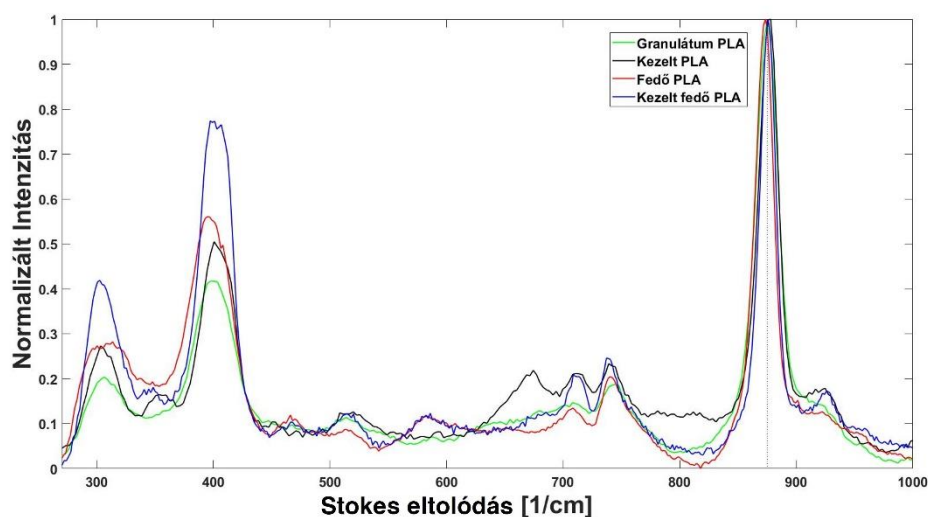
A spektrum vizsgálatokor figyelembe vettem, hogy a módosítás során olyan funkciós csoportok beépülését vártam, amelyek már eredetileg is megtalálhatóak a polimerben. Ezért elsősorban a rezgések közötti intenzitás különbségek tartalmaznak fontos információt. Ha megvizsgáljuk a 302 cm^{-1} -nél lévő észter kötések rezgésének intenzitását, akkor láthatjuk, hogy a kezelést követően intenzitás növekedést tapasztaltam (ld. 14. ábra). Továbbá, a 400 cm^{-1} -nél található C-CO kötések intenzitása is változott. E két változás arra enged következtetni, hogy a reakció során újabb észter kötések alakulhattak ki a polimerben. Olyan rezgés megjelenését is tapasztaltam, mint például a 356 cm^{-1} és 519 cm^{-1} -nél található δ skeletal, illetve 810 cm^{-1} -es ν skeletal rezgési módus, melyek az ecetsav-anhidridre jellemzőek. (Mirone et al.,1970) További változásokat tapasztaltam az $1000\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ spektális tartományon is, amely eredményeket a 15. ábrán foglaltam össze.



15. ábra Spektrumok a 1000-1900 cm^{-1} tartományon háttérkorrekció után

Az 1772 cm^{-1} -en megtalálható rezgés esetében szintén intenzitás különbség alakult ki, illetve, 1823 cm^{-1} -nél egy nagyon kis intenzitással bíró rezgés megjelenését figyeltem meg. Ezen változások mind az ecetsav-anhidriddel való módosítás sikerességét támasztják alá.

A fedőből készült PLA mintákon is elvégeztem a Raman spektroszkópiai vizsgálatokat mind a kezelések előtt, mind pedig a kezelések után. Ezen eredményeim jól korrelálnak a granulátum esetében megfigyelt változásokkal, mint azt a 14-15. ábra is mutatja. Amennyiben megvizsgáljuk a fedők esetében rögzített spektrumokat (16. ábra) akkor a következőket tapasztaljuk: Nagyobb lett a háttér intenzitása a granulátumhoz képest ugyanakkor az eddig változásként azonosított csúcsok között nincs számottevő különbség.

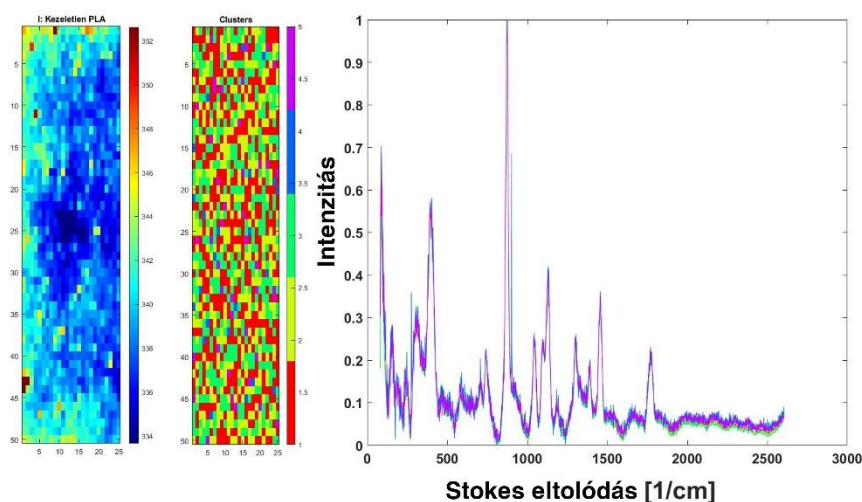


16. ábra Fedő PLA és a granulátum PLA összehasonlítása

Ezen újabb Raman mérések elvégzését alapvetően az indokolta, hogy további vizsgálatokhoz elengedhetetlennek tartottam a sík mintafelszínt, így a későbbiekben csak a fedőből készült PLA minták vizsgálatát végeztem el.

3.1.1. A spektrumok szelektálása főkomponens analízissel

A kiértékeléshez használt átlag spektrum összesen 1350 db Raman spektrumból áll elő. Ezért szükség volt a spektrumokat valamilyen szempont szerint szeparálni. A folyamat során az algoritmus összehasonlítja az összes spektrumot és csoportosítja. Az ilyen csoportokat ún. clusternek nevezzük. Ezen csoportok számát lehetőségünk van előre definiálni az analízis során (17.ábra). A clusterek az eljárás során hasznos információt tartalmaznak a minta homogenitását tekintve, illetve a spektrumok közötti eltérések könnyebben elemezhetőek a módszer segítségével.

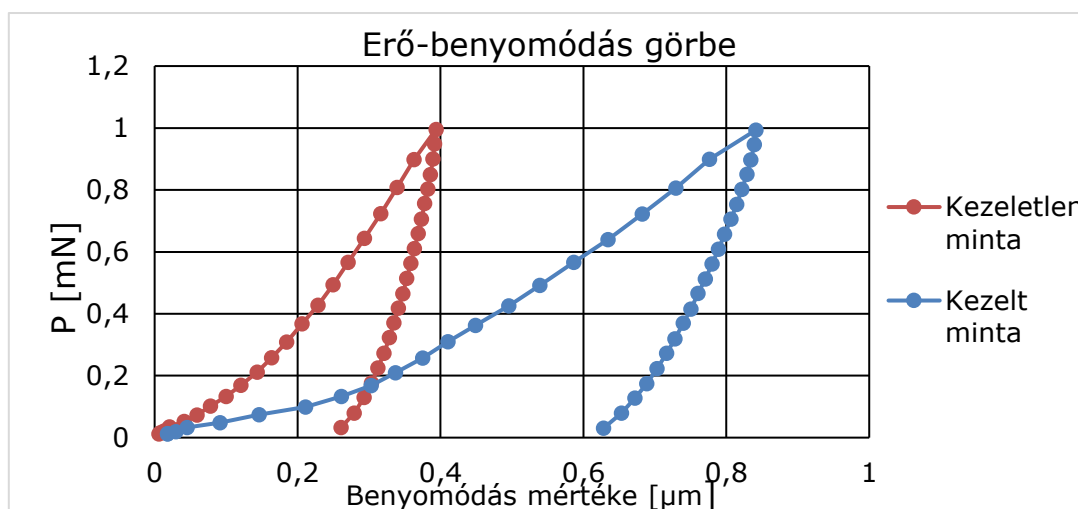


17. ábra Spektrumok szelektálása főkomponens analízissel

A szelektálás során öt csoportra bontottam a kapott spektrumokat (ld. 17.ábra). Megfigyelhető, hogy a csúcsok pozíciója között nincs különbség, azonban az eltérő háttér zajának mértéke nem volt állandó.

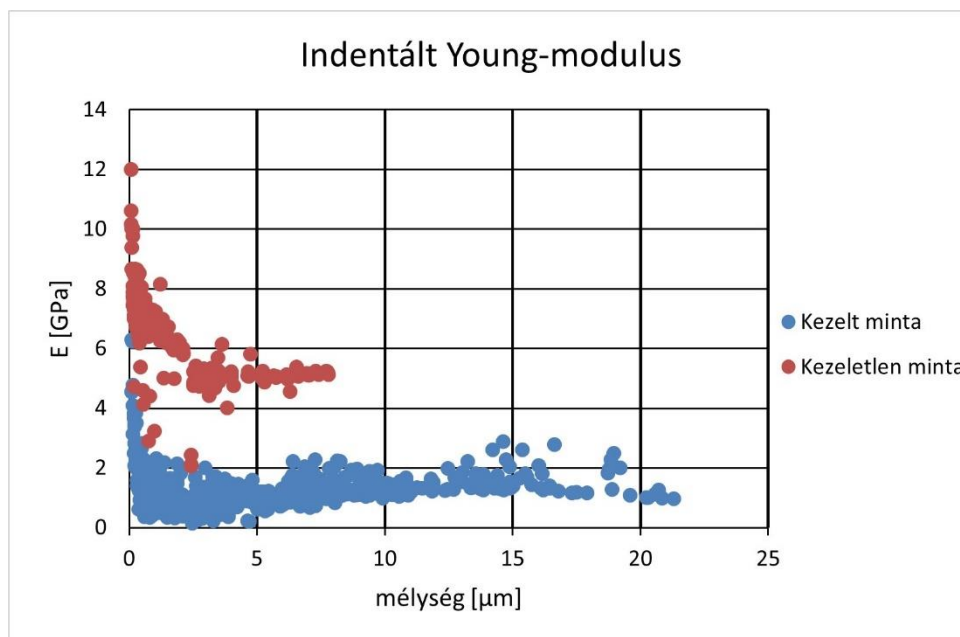
3.2. Mechanikai tulajdonságok meghatározása nanoindentációval

A nanoindentációs méréseim során felvettem a kezelt és kezeletlen minták ún. erő-benyomódás görbéit, amelyeken már szemmél is jól látható a különbség (18. ábra). Ugyanakkora maximális terhelő erő alkalmazása mellett azt tapasztaltam, hogy a behatolótest körülbelül kétszer olyan mélyre jutott a kezelt mintában, mint a kezeletlenben.



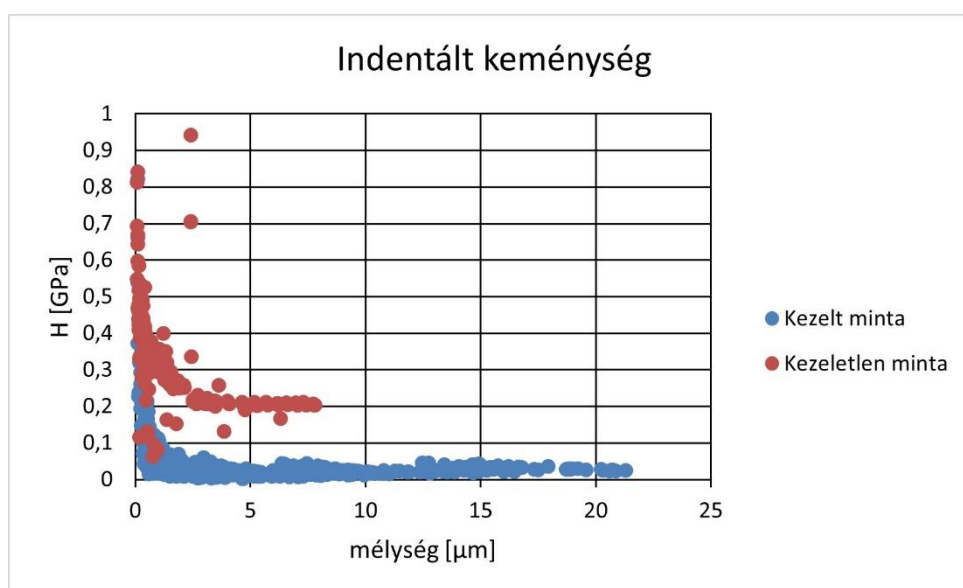
18. ábra Erő-benyomódási görbék összehasonlítása

A mérések során több különböző maximális terheléssel is felvettem az erő-benyomódás görbéket. A vizsgálat során a cél az volt, hogy összehasonlítsam a kezelt és kezeletlen polimer mechanikai tulajdonságait. A méréseket összesen 4 db mintán végeztem el állandó maximális terhelő erő mellett, illetve folyamatosan változó maximális terhelő erőket is használtam. A lenyomatok készítése során 0,15 mN és 220 mN között változtattam a maximális terhelést. Ennek oka az volt, hogy megnézzem, hogy a mintának mélységfüggő-e a keménysége, valamint a Young-modulusa. Az erőtartomány tekintetében fontos volt a benyomódás mértéke, ezért először próbamérések segítségével meghatároztam ezt az optimális intervallumot a nem tökéletesen előkészített mintákon. Receptúránkként 100 mérési pontot vettem fel a minél átfogóbb vizsgálat érdekében. A kisebb terhelőerők esetében a pontok szórása nagyobb volt, amit a környezet, illetve a készülék zaja okozott. A kezeletlen minta keménysége és Young-modulusa egyaránt mélységfüggetlen értékeket mutatott. A kezelést követően a minta felszínének struktúrája inhomogén lett, amit a minta kifehéredése is mutatott. Az eredményeimen látható a pontok nagyobb mértékű szórása, illetve, hogy a Young-modulus értékek esetében 5 – 20 μm tartományban mélységfüggés alakult ki (19.ábra).



19. ábra Indentált Young-modulus a mélység függvényében

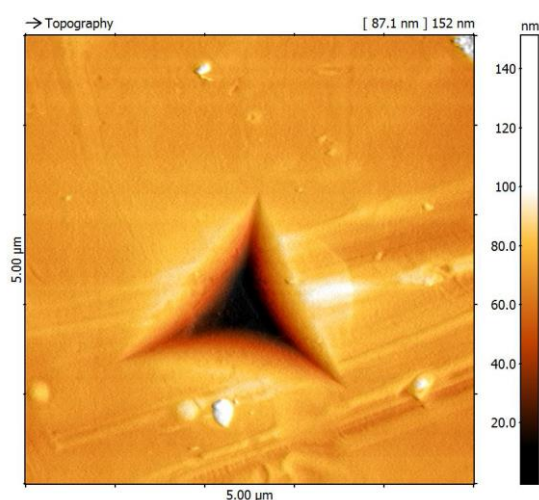
Az ábrázoláshoz kiszámoltam a kezeletlen minta Young-modulus értékeinek átlagát, amely 6,42 GPa adódott, míg ez az érték a kezelt minta esetében csak 1,29 GPa lett. A szignifikáns változást mind a kiszámolt átlagértékek, mind pedig a mérési eredmények is jól mutatják. A vizsgálataim során a kapott keménység értékeket is ábrázoltam a benyomódási mélység függvényében (20. ábra), amelyen hasonló mértékű változást találtam. Az átlagérték a 0,32 GPa kezdeti keménységről 0,048 GPa-ra változott a kezelés hatására. A mérések során kapott eredményekre a kezelések miatt bekövetkező molekulaszervezeti változások adhatnak egyértelmű magyarázatot.



20. ábra Indentált keménység a mélység függvényében

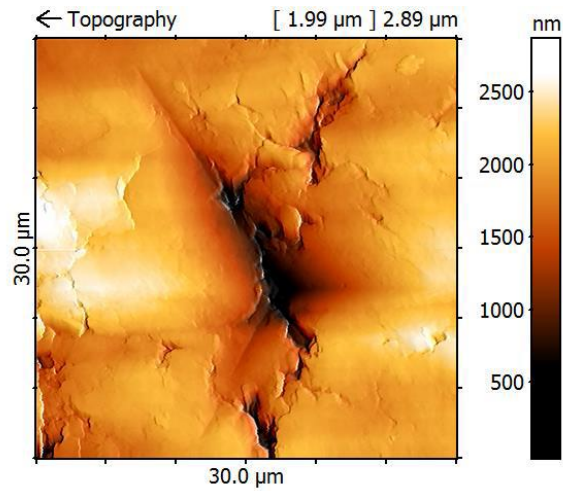
3.3. Politejsav felszínének morfológiai vizsgálata

A polimer felszínének tanulmányozásához atom-erő mikroszkópiás vizsgálatokat végeztem. A mérések elvégzését az indokolta, hogy a kezelést követően szemmel látható színváltozást tapasztaltam a mintákon. A felszíni térképek, azaz a topográfia, további információval szolgálhatnak a módosított minta felületi struktúrájáról. Mivel a méréseket az indentációt követően végeztem, ezért lehetőségem volt nem csak közvetlenül a minta felszínéről, hanem a lenyomat belsejéről is információt gyűjteni. Az eredmények kiértékelését és a szükséges korrekciókat a Gwyddion szoftver segítségével végeztem. Elsőként a kezeletlen minta morfológiáját térképeztem fel, amely a 21.ábrán látható.



21. ábra Kezeletlen minta

A minta felszíne kisebb szennyeződések kivételével síknak és homogénnek tekinthető, illetve az indentáció során keletkezett lenyomat a behatolótest geometriájának ismértében jól azonosítható. A háromszög oldalainál az anyag az alkalmazott terhelő erő miatt felgyűrődött. A korábban említett sík mintafelszínnek köszönhetően a mérés könnyedén kivitelezhető volt. Ez azonban a kezelt minta esetében már nem mondható el. A kezelt minta vizsgálata már sokkal körülményesebb volt. A felszín keresésére szolgáló optikai mikroszkóppal nem találtam a jelölést szolgáló lenyomatokat. Továbbá komoly kihívást jelentett a később azonosított inhomogén mikrostruktúrájú mintafelszín (22.ábra).



12. ábra Kezelés hatására kialakult mikrostruktúra

A felszíni egyenletlenségek kialakulása miatt a mérés több esetben is félbeszakadt, ez indokolja a nagyobb alapterületű AFM felvétel készítését (ld. 22.ábra, 30 x 30 μm). A lenyomat körüli felgyűrődés nem látható, ami a mechanikai tulajdonságok változásának tudható be. Fontos itt figyelembe venni, hogy a nehéz azonosítás miatt nem sikerült a kezelt, illetve kezeletlen mintán egyforma méretű lenyomatot rögzítenem.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Eddigi vizsgálataim eredményeit összefoglalva elmondható, hogy az alkalmazott ecetsav-anhidrides kezelés hatására a politejsav minta kémiai szerkezete megváltozott, amit a Raman spektroszkópiai vizsgálatok eredményei alátámasztanak. A kezelés hatására létrejött változásról kapott szerkezeti információk ismeretében a kezelt és kezeletlen minták mechanikai tulajdonságaira irányuló vizsgálatokat is végeztem. Az indentációs eredményeimből látszik, hogy a szerkezetbeli változás kihatott a minta mechanikai tulajdonságaira is. A polimer keménysége és rugalmassági modulusának értékei szignifikáns változást mutatnak. Megállapítható, hogy az alkalmazott nanoindentációs mérés technikai módszer sikeresen alkalmazható az említett fizikai paraméterek meghatározására a vizsgált minták esetében. Mind az indentált minták felszínéről készített AFM morfológiai felvételek - amelyeken a lenyomatok jól azonosíthatóak - mind pedig a kezeletlen minta felszíne ami teljesen homogénnek tekinthető. A kezelt minta esetében ez már nem mondható el, a felszín struktúrája megváltozott, és réteges szerkezetű mikrostruktúra alakult ki. Eredményeim a jövőben közvetlenül hozzájárulhatnak a tejsav alapú csomagolóanyagok szélesebb körű és változatosabb felhasználásához. A későbbiekben a kapott mérési eredményeimet komposztálással és UV sugárzással történő vizsgálatok elvégzésével tervezem kiegészíteni. Hiszen fontos nyomon követni, hogy a kezelt minta esetében a kezelés milyen mértékben befolyásolja a komposztálhatósági tulajdonságokat.

IRODALOMJEGYZÉK

Averous, L. (2004): Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.

Butbunchu, N., & Pathom-Aree, W. (2019): Actinobacteria as promising candidate for polylactic acid type bioplastic degradation. *Frontiers in microbiology*, 10, 2834.

Cialla-May, D., Schmitt, M., & Popp, J. (2019): Theoretical principles of Raman spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(6).

Cuiffo, M. A., Snyder, J., Elliott, A. M., Romero, N., Kannan, S., & Halada, G. P. (2017). Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. *Applied Sciences*, 7(6), 579.

de Albuquerque, T. L., Júnior, J. E. M., de Queiroz, L. P., Ricardo, A. D. S., & Rocha, M. V. P. (2021). Polylactic acid production from biotechnological routes: A review. *International journal of biological macromolecules*, 186, 933-951.

Fischer-Cripps, A. C., & Nicholson, D. W. (2004): Nanoindentation. Mechanical engineering series. *Appl. Mech. Rev.*, 57(2)

George, A., Sanjay, M. R., Srisuk, R., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2020): A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 329-338.

Griffith, L. G. (2000): Polymeric biomaterials. *Acta materialia*, 48(1), 263-277.

Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. (2007): Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science*, 32(4), 455-482.

Imre, B., Renner, K., & Pukánszky, B. (2013): A politejsav módosítása–PLA alapú társított rendszerek. *Műanyag és Gumi*, 50(3), 104-108.

Kertész B. (2006): Magyarázatos szabványgyűjtemény a Csomagolások megfelelőségének igazolására

Klotz, S., Kaufmann, N., Kuenz, A., & Prüße, U. (2016): Biotechnological production of enantiomerically pure d-lactic acid. *Applied microbiology and biotechnology*, 100(22), 9423-9437.

Lunt, J. (1998): Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer degradation and stability*, 59(1-3), 145-152.

Ma, H., Shen, J., Yang, Q., Zhou, J., Xia, S., & Cao, J. (2015): Effect of the introduction of fish collagen on the thermal and mechanical properties of poly (lactic acid). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(43)

Mahendra, I. P., Nghia, P. T., Phuong, N. T. H., Hang, T. T., Alias, N. F., & Ismail, H. (2021): Poly (L-lactic acid)/deproteinized natural rubber blends with enhanced compatibility. *Polimery*, 66(2), 105-111.

Meyer, Ernst. (1992): Atomic force microscopy. *Progress in surface science*, 41(1), 3-49.

Mirone, P., Fortunato, B., & Canziani, P. (1970): Infrared and Raman spectra, conformation and vibrational assignment of acetic and perdeuteroacetic anhydrides. *Journal of Molecular Structure*, 5(4), 283-295.

Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007): Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in polymer science*, 32(8-9), 762-798.

Németh A. K., Marosné B.M: A műszerezett keménységmérés és felhasználási lehetőségei tanulmány (2013)

Olasz, D., Lendvai, J., Szállás, A., Gulyás, G., & Chinh, N. Q. (2020): Extended applications of the depth-sensing indentation method. *Micromachines*, 11(11), 1023.

Rostron, P., Gaber, S., & Gaber, D. (2016): Raman spectroscopy, review. *laser*, 21, 24.

Shetty, S. D., & Shetty, N. (2019): Investigation of mechanical properties and applications of polylactic acids—a review. *Materials Research Express*, 6(11), 112002.

Singhvi, M. S., Zinjarde, S. S., & Gokhale, D. V. (2019): Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. *Journal of applied microbiology*, 127(6), 1612-1626.

Vano-Herrera, K., Misiun, A., & Vogt, C. (2015): Preparation and characterization of poly (lactic acid)/poly (methyl methacrylate) blend tablets for application in quantitative analysis by micro Raman spectroscopy. *Journal of Raman spectroscopy*, 46(2), 273-279.

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/atomic-force-microscope>

2022.11.20

<http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch08s03.html>

2022.11.20

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek Pappné Dr. Sziládi Katalinnak és Dr. Heiner Zsuzsannának, hogy teljeskörű bizalmukkal, iránymutatásukkal, építő jellegű kritikáikkal láttak el a dolgozatom elkészítése során. Szeretném megköszönni Dr. Végh Attila Gergelynek a Szegedi Biológiai Kutatóközpontból a Raman spektroszkópiás vizsgálatokban nyújtott segítségét. A dolgozatom nem jöhetett volna létre immáron kollégáim Cseszkóné László Alexandra és Gulyás Gábor áldozatos és segítőkész munkája nélkül, akik az AFM, illetve nanoindentációs vizsgálatok során láttak el hasznos tanácsokkal.