

Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola



**A POLI(L-TEJSAV) SZINTÉZISE, A POLITEJSAV
LÁNCOK KAPCSOLÁSA ÉS A TEJSAV TÁRSÍTÁSA
3-HIDROXIADAMANTÁN-1-KARBOXILSAV,
2-ETIL-2-HIDROXIVAJSAV, L-BORKŐSAV ÉS
BOROSTYÁNKŐSAV KOMPONENSEKKEL**

Doktori (PhD) értekezés téziszülete

Horváth Tibor

okleveles anyagmérnök

Tudományos vezetők:

Prof. Dr. Marossy Kálmán
professor emeritus

Dr. Szabó Tamás
egyetemi docens

Miskolc
2022

1. Bevezetés, az értekezés célkitűzései

A polimerek élelmiszeripari felhasználása nagyon széles körű, a papír alapanyagú csomagolásokon kívül műanyagot is használnak. Alapvetően a műanyag konstrukciók az élelmiszerrel való kapcsolatát tekintve két kategóriába sorolhatóak. Direkt kontaktot megvalósító, illetve indirekt kontaktot megvalósító műanyagok. A vizsgált cég esetében az első kategóriába a PET nevezhető meg, míg a PE, PP, PS és a PVC az indirekt kontaktust megvalósító csoportba sorolhatóak. A polisztirol túlnyomórészt műanyag tálcák, illetve biaxiálisan orientált polisztirolból (BOPS) tetőkonstrukciók készülnek, melyek elsődleges célja a termékek pozicionálása. Az anyagra csak minimális igénybevétel hat, teherhordó szerepe alapvetően nincs. A PET-et is többnyire tálcák és bliszterek formájában használják. A tálcák és tetők gyártása esetében az alkalmazott anyagvastagság 250 - 300 μm , és a konstrukciók többnyire vákuumformázással készülnek. A polipropilén önálló alkalmazása a vizsgált területen csekély, többnyire laminált, nyomtatott zsákok réteg összetevőjeként alkalmazzák. A világ vezető élelmiszeripari cégei úttörőként igyekeznek a tudományos újítások gyakorlatba ültetését úgy, hogy azzal alapvetően a fogyasztó biztonságát maximalizálják. Ennek hatására a fosszilis alapanyagú műanyagok alkalmazását igyekeznek a lehetőségek függvényében megújuló forrásból származó és biológiailag lebomló alternatívákra lecserélni. Az édesiparban használt műanyagoknak speciális követelményrendszernek kell megfelelniük, tehát a jelenleg széles körben használt PET helyettesítésére is kizárólag olyan anyag választható, amely eleget tesz az előírásoknak. Ezen felül fontos szempont a „környezetbarát” megközelítés is, amely előnyben részesíti a biológiailag lebomló műanyagokat. A fentiek alapján alternatívaként a politejsavat (PLA) választottam, mint megoldási lehetőséget, hiszen alapanyaga megújuló erőforrásból származik, illetve biológiai úton lebomtható. Multimédia-információk szerint ez az anyag ugyan biológiailag lebomló, azonban a PLA csak megfelelő körülmények között, speciális úton bontható, ami egyelőre nem teszi lehetővé a fogyasztói háztartásban való komposztálhatóságát. A fentiekben említett problémakör feltérképezése és lehetséges megoldások keresése érdekében PhD értekezésemet az alábbi főbb célcsoportok köré szerveztem:

- A PLA és a PET összehasonlító mechanikai vizsgálata, hiszen az anyag mechanikai tulajdonságai alapvetően meghatározzák az alkalmazható alakadási technológiákat.
- A PET és a PLA anyagszerkezetének összehasonlító vizsgálata, a mechanikai eltérések okainak feltérképezése céljából.
- Polikondenzációs és gyűrűfelnylásos módszerekkel politejsav előállítás és lágyítása. Az ROP technológiával végzett szintézistermékek lánckapcsolása diizocianát vegyületekkel a polimer molekulatömegének növelése érdekében.
- Tejsav és politejsav új anyagokkal társítása. Ez kettős célt szolgál. Egyrészt a természetes anyagokkal (L-borkósav, borostyánkósav, 2-etil-2-hidroxivajsav) készített kopolimerek esetében a biodegradáció elősegítése alapvető célkitűzés. A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavval végzett kopolimerizáció pedig a kopolimer kristályosodási hajlamának a csökkentését hivatott megvalósítani.

2. Anyagok és Módszerek

2.1. Alap és adalékanyagok

A polimerszintézisekhez felhasznált alapanyagokat az 1. táblázat ismerteti.

1. Táblázat: A kísérletek során felhasznált anyagok és azok besorolása:

Anyag megnevezése	Besorolása	Szintézis típusa
L-tejsav	Alapanyag	Polikondenzáció, ROP, kopolimerizáció
L-laktid	Alapanyag	ROP
L-borkósav	Társítóanyag	Kopolimerizáció, lánckapcsolás
Borostyánkősav	Társítóanyag	Kopolimerizáció
2-etil-2-hidroxivajsav	Társítóanyag	Kopolimerizáció
3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav	Társítóanyag	Kopolimerizáció
Glicerin-dioleát	Lágyítóanyag	Polikondenzáció
Metilén-difenil-4,4'-diizocianát (MDI)	Lánckapcsolószer	Lánckapcsolás
Tolilén-2,4-diizocianát (TDI)	Lánckapcsolószer	Lánckapcsolás
Hexametilén-diizocianát (HDI)	Lánckapcsolószer	Lánckapcsolás
Izoforon-diizocianát (IPDI)	Lánckapcsolószer	Lánckapcsolás
m-Xililén-diizocianát (m-XDI)	Lánckapcsolószer	Oldatpolimerizációs lánckapcsolás
Ón-oktoát	Katalizátor	Polikondenzáció, ROP

Katalizátorral támogatott polikondenzáció és gyűrűfelnyílásos polimerizációs technikákat alkalmaztam a poli(L-tejsav), illetve a kopolimerek létrehozása során. A polimerláncok összekapcsolása során az MDI, HDI, TDI és IPDI esetében ömledékállapotban elvégzett, az m-XDI esetében oldatpolimerizációs lánckapcsolást végeztem. A kopolimerizációs kísérletek alkalmával a táblázatban bemutatott társítóanyagok felhasználásával L-tejsav alapú kopolimer változatokat szintetizáltam sikeresen.

2.2. Mérési módszerek

2.2.1 Szakítóvizsgálat

Mérőberendezés: INSTRON 5566 univerzális vizsgálóberendezés

Vizsgálati szabvány: ISO 527-1 (ASTM D389 standard)

Próbatest hosszúsága: 100 mm

Próbatest szélessége: 80 mm

Környezeti hőmérséklet: 23 ± 1 °C

Húzósebesség: 10 mm/min

A PET és PLA változatok szakítószilárdságának meghatározására alkalmazott módszer.

2.2.2. Depolarizációs spektroszkópia

Mérőberendezés: SETARAM-TSC II.

Fűtési sebesség: 5 Kmin-1

A vizsgálati módszer lényege a vékony, lemez alakú próbatestet a legmagasabb vizsgálni kívánt átmenet hőmérséklete fölött statikus elektromos térben polarizáljuk. A mintát az elektromos erőterben lehűtjük, majd a hőmérsékletet fokozatosan emelve mérjük a mintából felszabaduló áramot, amely az egyes polarizációs folyamatokra befogott töltések felszabadulásából ered. Az adatok grafikus ábrázolása a hőmérséklet és az áramerősség függvényében történik. A kiindulási adatok felhasználásával a mérési eredmények grafikus ábrázolása szabadon választható grafikus programmal is elvégezhető [1].

2.2.3. Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)

Mérőberendezés:	MetraViB 25
Hőmérséklet tartomány:	30 – 160 °C
A deformáció mértéke:	1,5·10 ⁻⁵ m
Anyagvastagság:	1 mm +0,2/-0,1
Frekvencia:	1 Hz
Fűtési sebesség:	2 °C min ⁻¹

A vizsgálati módszert a minták hőmérsékletfüggő tulajdonságainak meghatározására használtam. A tan δ veszteségi tényező segítségével meghatároztam az anyagok T_g -jét.

2.2.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

Mérőberendezés:	BRUKER Tensor 27
-----------------	------------------

A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia ATR reflexiós módszeren alapuló abszorpciós vizsgálati eljárás. A vizsgálati terület besugárzását követően méri az energiaelnyelés mértékét az adott hullámszámon, mely adatból következtetni lehet az anyag kémiai szerkezetére.

2.2.5. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

Mérőberendezés:	DSC131 Evo
Hőmérséklet tartomány:	0 – 200 °C
Fűtés/hűtés sebessége:	10 °C·min ⁻¹

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) termodinamikai folyamatok mérése révén szolgáltató használatos információt az anyagokban lejátszódó folyamatok kapcsán. Polimerek esetében az üveges tartomány, az üveges átmenet és a nagyrugalmas állapotban lejátszódó folyamatok, mint a kristályosodás, kristályos olvadás és az ezekhez kapcsolódó kémiai folyamatok vizsgálatára alkalmas, melyek beazonosításával és kiértékelésével információ nyerhető a polimer szerkezetét illetően [2].

2.2.6. Molekulatömeg meghatározása viszkozimetriás módszerrel

Eszközök:	UBBELOHDE kapilláris viszkoziméter, stopperóra
-----------	--

Módszer: A láncok nyújtott állapota az oldat viszkozitásának növekedését okozza, amíg a gombolyodott láncok áramlással szembeni ellenállása kisebb tehát a viszkozitásuk alacsonyabb. A térbeli elhelyezkedés mellett a molekulatömeg is jelentős hatással van az oldat viszkozítására, hiszen a nagyobb molekulatömegű láncok viszkozitása is nyilvánvalóan nagyobb. A polimer oldatok reológiai jellemzésére az alábbi mennyiségek használatosak: Relatív viszkozitás (η_{rel}), fajlagos (specifikus) viszkozitás (η_{sp}), redukált viszkozitás (η_{red}), és a jellemző viszkozitás (határviszkozitás) ($[\eta]$). [3].

A számításokat az alábbi metódust követve végeztem el:

Átlag:
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i}{n} \quad (1)$$

Szórás:
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (2)$$

A molekulatömeg meghatározása során a Mark - Houwink összefüggést alkalmazva az alábbi metódust használtam [4]:

Relatív viszkozitás:
$$\eta_{relatív} = \frac{\eta_{oldat}}{\eta_{oldószér}} \quad (3)$$

Specifikus (fajlagos) viszkozitás:
$$\eta_{specifikus} = \eta_{relatív} - 1 \quad (4)$$

Redukált viszkozitás:
$$\eta_{redukált} = \frac{\eta_{specifikus}}{c} = \frac{(\eta_{relatív} - 1)}{c} \quad (5)$$

Határviszkozitás:
$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{specifikus}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (6)$$

Mark – Houwink reláció:
$$[\eta] = KM^a \quad (7)$$

- ahol a c – a koncentráció, a K – anyagfüggő konstans, a – az anyag merevségétől függő skaláris mennyiség.

Ebből a polimer móltömege az egyenlet átrendezésével számítható:
$$M = \sqrt[a]{\frac{[\eta]}{K}} \quad (8)$$

A politejsav minták mérése, illetve a móltömegek meghatározása során a következő Mark – Houwink paramétereket használtam [5]:

$K = 2,48 \cdot 10^{-3} \text{ (ml} \cdot \text{g}^{-1})$ $a = 0,77$ (9)

2.2.7. A szintézis során előállított polimerek molekulatömegének becslése oldat viszkozimetriás mérések alapján

A módszer alapelve, hogy géppermeációs kromatográfiás (GPC) vizsgálattal meghatározott molekulatömegű polimerek oldatának átfolyási idejét bázisértékként felhasználva becslést adok a szintetizált polimerek molekulatömegére. 5 m/m% koncentrációjú alapoldatokat készítettem és mértem az UBBELOHDE kapilláris viszkoziméteren való átfolyási időket. Az átfolyási időszükséglet alapján a becslésem az alábbi összefüggés szerint adtam meg:

$$M_{W_n} = \frac{t_n}{t_b} \cdot M_{W_b} \quad (10)$$

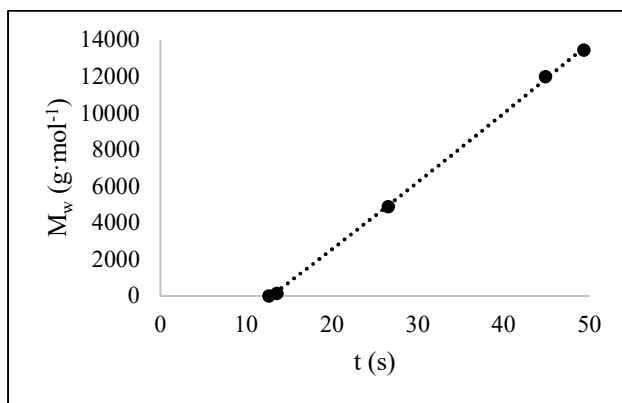
ahol:

- M_{wn} - „n” sorszámú polimer becsült molekulatömege $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ -ban megadva
- M_{wb} - a bázis minta tömeg szerinti átlagos molekulatömege $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ -ban
- t_n - „n” sorszámú polimer 5 %-os kloroformos oldatának átfolyási ideje másodpercben megadva
- t_b - a bázis polimer 5 %-os kloroformos oldatának átfolyási ideje másodpercben

Amennyiben az ismeretlen móltömegű polimer átfolyási ideje jelentősen eltért a bázisként választott anyag paraméterétől, úgy a referenciák GPC mérési eredményeinek grafikus ábrázolása útján létrehozott becsült függvényeket használtam. Az $M < 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alacsony molekulatömeg tartományban a 16. ábrán látható lineáris, az $M > 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ esetében pedig a 17. ábrán látható logaritmus függvény szerint becsültem a molekulatömegeket.

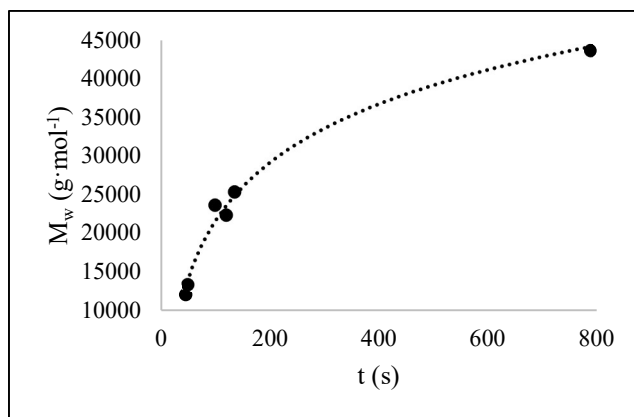
A lineáris illesztés függvénye: $y = 372,27x - 4834,7$ (11)

A becsült logaritmusos függvény: $y = 10918\ln(x) - 28715$ (12)



1. ábra: $M < 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ tartomány becsléshez alkalmazott lineáris függvény.

A fentiekben bemutatott összefüggések alapján számított molekulatömegeket természetesen fenntartásokkal szükséges kezelni, viszont kifejezetten alkalmas munkaközi becslések megtételére.



2. ábra: $M > 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ tartomány becsléshez alkalmazott logaritmusos függvény.

2.2.8. Molekulatömeg meghatározása gélpermeációs kromatográfiával (GPC)

Kromatográf: Waters chromatograph (e2695 Separation Module)

Gáztalanító berendezés: In-line Degasser

Gélkolonna: 4db Styragel kolonna: HR 0.5, HR 1, HR 2, HR 4

Detektor: Waters 2414 Differential Refractometer

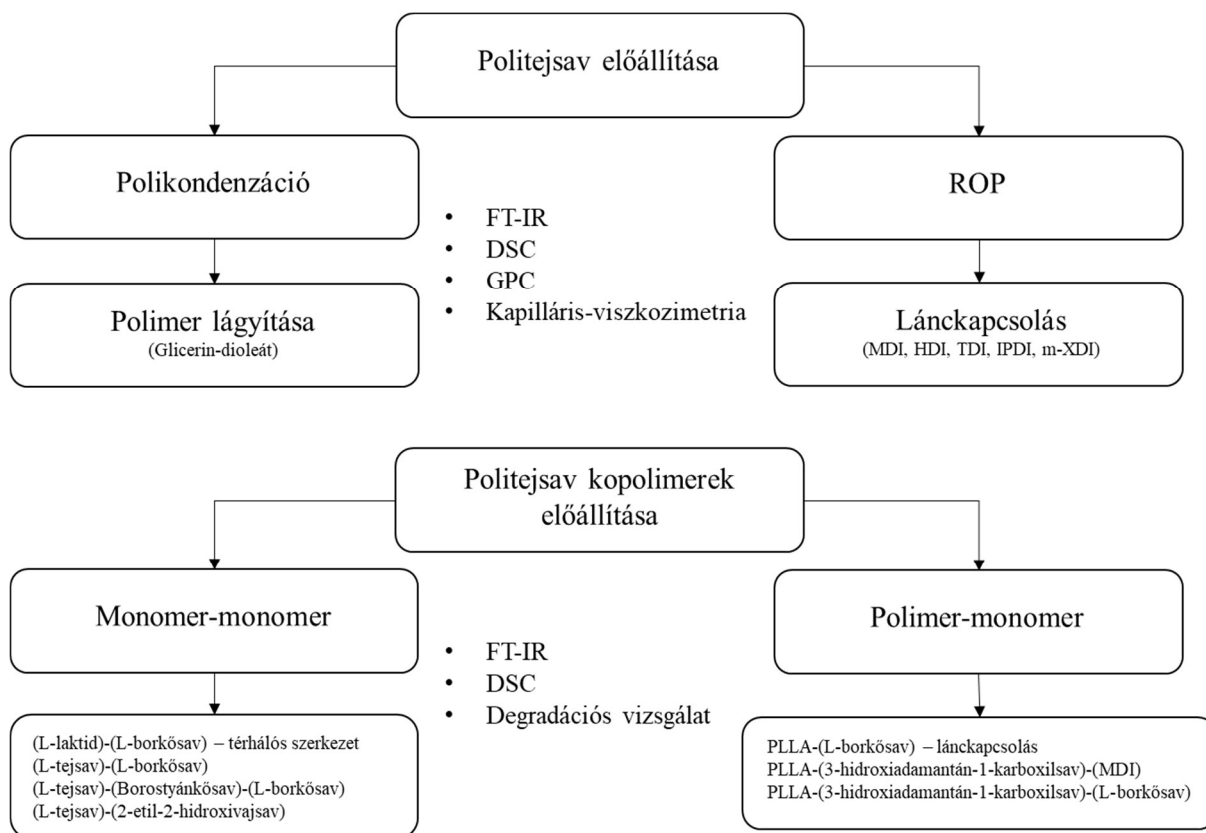
Oldószer: Tetrahydrofuran (C₄H₈O), illetve Kloroform (CHCl₃)

A módszer, az oldott polimer makromolekulák a mérőberendezés kolonnájában található meghatározott porozitású gélen való áthaladási idejét és intenzitását méri, mely adatok alapján számítja az anyagfüggő M_w, M_n és PDI értékeit.

2.3. Elvégzett kísérletek és mérési eredmények

2.3.1. Polimerizációs kísérletek

A polimerizációs kísérleteket két fontosabb csoportba szervezve hajtottam végre (3. ábra). A politejsav előállítás során egyaránt alkalmaztam a polikondenzáció és a ROP módszereket. A polikondenzációs technika segítségével előállított polimer esetében glicerin-dioleát felhasználásával sikeres lágyítást hajtottam végre. Az ROP technológiával előállított poli(L-tejsav) esetében további lánckapcsolással növeltem meg a polimer molekulatömegét. A politejsav kopolimerek előállítása során monomer-monomer, valamint polimer-monomer típusú reakciók keretében hoztam létre kopolimereket, melyeket a 2. táblázat foglal össze.



3. ábra: A kísérletek tervezése és csoportosítása az alkalmazott vizsgálati módszerek jelölésével.

2.3.2. Gyűrűfelnnyílásos és lánckapcsolás jellegű polimerizációs kísérletek

A gyűrűfelnnyílásos kísérletek során alapvetően saját előállítású, illetve kereskedelmi forgalomban lévő laktid alapanyagot használtam. Katalizátorként ön-oktoátot, majd a kiegészítő lánckapcsolási kísérletek során lánckapcsolószerként MDI, HDI, TDI, IPDI és m-XDI diizocianátokat használtam. A termikus kísérletek során alkalmazott berendezésegyüttest az alábbi eszközök kapcsolásával hoztam létre: HEIDOLPH Laborota 4000 Efficient, Vacuubrand ME 1C vákuumszivattyú, illetve a magasabb hőmérsékletű munkafolyamatok (200 - 210 °C) esetében 1260 VELD Arex-6 Digital berendezést is alkalmaztam. Az oldószeres ROP technológia során reflux kondenzátort (Allihn hűtőt) kapcsoltam a reakcióelegyet tartalmazó lombikhoz, illetve 500 és 1000 ml-es FALC MF típusú mágneses keverővel is rendelkező fűtőkosarak segítségével biztosítottam a kívánt hőmérsékletet. 15 különböző alappolimer szintetizáltam, amely során megalkottam a körülményekhez, alapanyagokhoz és berendezésekre optimalizált szintézis receptúrát. Ezen felül sikeres lánckapcsolást hajtottam végre a felsorolt lánckapcsolószer alkalmazásával, melyek közül az m-XDI-t alkalmazva elsőként hajtottam végre sikeres lánckapcsolást poli(L-tejsav) esetében. Széles molekulatömeg eloszlású alappolimer lánckapcsolása során térhálósodást tapasztaltam, mely okaként a lánckapcsolószer trimerizációját valószínűsítettem. Ezen felül rávilágítottam arra is, hogy a diizocianátok közül a TDI inaktív zárt gyűrűt alkothat a di- és trimerizáció eredményeként.

2.3.3. Kopolimerizációs kísérletek

A kopolimerizációs szintézisek során döntően monomer-monomer, illetve polimer-monomer típusú reakciók keretében hozta létre az új kopolimereket. Az alkotók kiválasztása során két fontosabb szempontot érvényesítettem. A felhasznált anyagok egy csoportja a természetes anyagok csoportja, amelybe olyan anyagok tartoznak, mint az L-borkősav, borostyánkősav, illetve a 2-etil-2-hidroxivajsav. Ezen komponensekkel való L-tejsav alapú kopolimerek létrehozásának a célja az volt, hogy olyan társításokat hozzak létre, melyek egyrészt megújuló erőforrásból származó természetes polimereknek tekinthetőek, illetve javítják az alappolimer degradációs képességét. A másik csoportba a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav tartozik, mely anyag felhasználásával a politejsav kristályosodási képességének a csökkentését kívántam elérni. A kísérletek során 500 és 1000 ml-es FALC MF típusú mágneses keverővel is rendelkező fűtőkosarakat, illetve Vacuubrand ME 1C vákuumszivattyút használtam. A kísérletek során inert közegként 5.0-ás Nitrogént és szintén 5.0 tisztaságú Argont használtam.

2. Táblázat: Kopolimerizáció keretében előállított anyagok adatai

Kopolimer megnevezése	Reakció típusa	Anyagszerkezet típusa
Poli(L-tejsav-L-borkősav)	monomer-monomer	Térhálós
Poli(L-tejsav)-(L-borkősav)	polimer-monomer	Lineáris
Poli(L-tejsav-borostyánkősav-L-borkősav)	monomer-monomer	Térhálós
Poli(L-tejsav-2-etil-2-hidroxivajsav)	monomer-monomer	Lineáris
Poli(L-tejsav-3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav)	polimer-monomer	Lineáris
Poli(L-tejsav-3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav-L-borkősav)	polimer-monomer	Részben térhálós

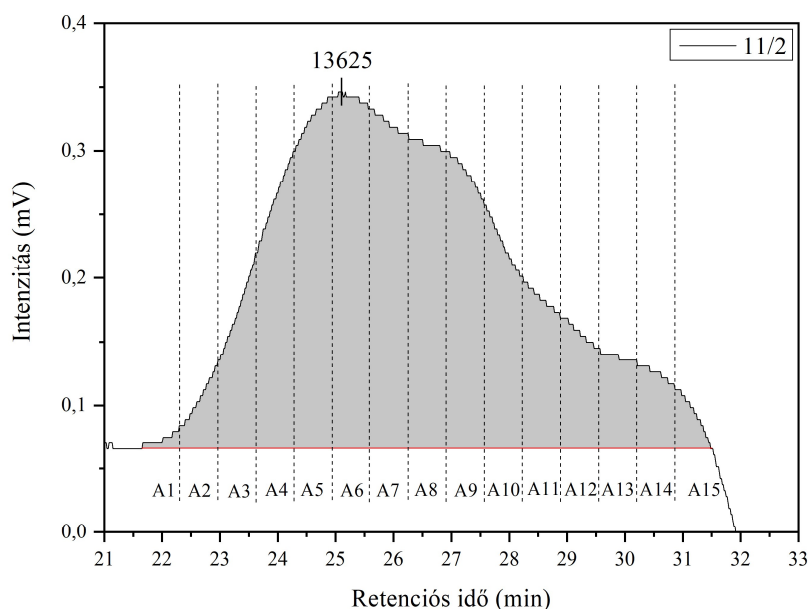
A szintézis termékek esetében a vizsgálati eredmények azt mutatták, hogy a komponensek összekapcsolódása megtörtént, kopolimer jött létre. Az L-tejsav, L-borkósav, borostyánkőssavval létrehozott kopolimerek degradációs kísérletek azt igazolták, hogy a képződött kopolimer jól reagál a közegre.



4. ábra: A Poli(L-tejsav-L-borkósav) minta és hidrolitikus degradációja 3, 60 és 90 nap elteltével.

2.3.4. Lánckapcsoló szer optimális mennyiségének meghatározása GPC kromatogram alapján

A polimerláncok növelése lánckapcsolószerek hozzáadásával is megvalósítható. Azonban nem mindegy, hogy mekkora mennyiségű lánckapcsolószert adagolunk a kiindulási polimerhez. A szükségesnél alacsonyabb mennyiségű additív esetében nem érjük el a kívánt molekulatömeget, a szükségesnél nagyobb mennyiség esetében pedig megnő a lánckapcsolószerek polimerizációjának a valószínűsége, ami a tervezett polimer tisztaságát rontja. Széles molekulatömeg-eloszlás esetében pedig - ahol jelentős mennyiségben lehetnek rövidebb láncok is - a polimerizációs kísérleteim során tapasztalt térhálósodást is előidézhethet. Ehhez társul még az is, hogy a lánckapcsolószerek kifejezetten drágán szerezhetőek be, így azok többletadagolása jelentős költséget jelent a polimer előállításánál.



5. ábra: A 11/2-es minta molekulatömeg-eloszlása, a vizsgálni kívánt területek kijelölésével.

Módszert dolgoztam ki az optimális lánckapcsoló szer mennyiség kiszámítására, amely az alábbi esetekben alkalmazható:

- nem ismert a molekulák száma és a szám szerinti átlagos molekulatömegről sincs adat
- csak a nagyobb molekulatömeg tartományok további használata a cél, és ennek érdekében az alappolimer alacsony molekulatömegű része leválasztásra kerül.

Az anyagspecifikus számítás előnye, hogy a felbontott eloszlásfüggvény területeit százalékos formában használva, a tömeget direkt módon a tervezett sarzs méretéhez igazítva adja meg az anyagszükségletet. A 11/2-es minta teljes molekulatömeg-eloszlás függvényére érvényes számítást az alábbiak szerint végeztem:

- első lépésben a kapott vizsgálati kromatogramot tizenöt egyenlő részre felosztottam
- a kapott függvényszakaszok A1 – A15 területét numerikus integrálással, a trapéz-szabály alkalmazásával meghatároztam

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{f(a)+f(b)}{2} \cdot (b - a) \quad (13)$$

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (f(x_i) + f(x_{i+1})) \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (14)$$

$$A_t = \sum_{i=1}^n A_n \quad (15)$$

- majd meghatároztam a függvényszakaszok területhányadosait:

$$A_{h(n)} = \frac{A_n}{A_t} \quad (16)$$

- a kalibrációs görbe alapján megállapítottam az egyes függvényszakaszok molekulatömeg határait, majd vettem azok egyszerű számtani átlagát M_{wn}
- az egyes szakaszokra kalkulált területhányadosok és átlagos molekulatömegek, valamint a szabadon választható m_n tömegérték alapján meghatároztam a molekulák számát, illetve a szükséges lánckapcsolószerszámát és mennyiségét g-ban megadva:

$$m_{\text{lánckapcsolószerszám}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \dots + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószerszám}} \quad (17)$$

ahol:

A_t :	az eloszlásfüggvény teljes területe mV·min-ben kifejezve
$A_{h(n)}$:	az n-edik függvényszakasz területhányadosa
$m_{\text{lánckapcsolószerszám}}$:	a szükséges lánckapcsolószerszám mennyisége g-ban kifejezve
m_n :	a polimerizációhoz tervezett polimer mennyisége g-ban kifejezve
M_{wn} :	az n-edik függvényszakasz M_w molekulatömege $g \cdot mol^{-1}$ -ben kifejezve
$M_{\text{lánckapcsolószerszám}}$:	a lánckapcsolószerszám moláris tömege $g \cdot mol^{-1}$ -ben kifejezve

3. Új Tudományos Eredmények

Gyűrűfelnnyílásos (ROP) technológia esetében a rendelkezésemre álló alapanyagra és polimerizációs technikai eszközökre optimalizált receptúrát fogalmaztam meg. Az alappolimer előállításán túlmenően, MDI, HDI, TDI, IPDI és – az irodalmi kutatásaim szerint elsőként – m-XDI diizocianátok segítségével sikeresen megnöveltem az alappolimer molekulatömegét. Az eljárás menete ebben az esetben is rögzítésre került. A lánckapcsolási kísérletek során tapasztalt térhálósodás mechanizmusára, a kapcsolószerek trimerizációján alapuló elméletet állítottam fel, amely magyarázatot ad a diizocianátok eltérő viselkedésére a polimerizációs folyamatok során. A lánckapcsolási kísérletek során gélpermeációs-kromatográfiás vizsgálat adatain alapuló új számítási módszert dolgoztam ki a lánckapcsolószerek optimális mennyiségének a meghatározására. A módszer egyaránt alkalmazható a teljes molekulatömeg eloszlás esetében, illetve a molekulatömeg eloszlás egy kitüntetett területére érvényes anyagmennyiség meghatározása során is. Utóbbi jelentősége főként az ipari alkalmazás során lehet mérvadó, hiszen a széles molekulatömeg-eloszlású gyártási sarzsok javíthatóvá válnak a nemkívánatos molekulatömegű részek leválasztását követően. Ehhez kapcsolódik, az oligomerek acetonnal való leválasztásának új módszere is, amely költséghatékony technológiai eljárásként beépíthető az ipari folyamatokba. Ezen felül sikeres kopolimerizációs kísérleteket folytattam L-tejsav monomer, L-laktid és a PLLA alapanyagokkal, valamint különböző társító anyagokkal. Ennek során térhálós szerkezetű poli(L-tejsav-L-borkósav) kopolimert hoztam létre, mellyel degradációs kísérleteket folytattam. A kapott eredmény pozitív, a mintatesteket vízbe helyezve az anyag láthatóan jól reagál a vízre, a degradáció egyértelmű jeleit azonosítottam. A PLA egy stabil polimer, amely háztartási körülmények között jelen ismereteim szerint nem komposztálható, ezért a borkósav beépítése a polimer szerkezetébe a mechanikus tulajdonságok javulása mellett biztosítja a degradáció könnyebb végbemenetelét is. Ezen felül bizonyítottam, hogy az L-borkósav lánckapcsolószerként is alkalmazható a PLLA láncok összekapcsolására. Sikeresen társítottam L-tejsavat, L-borkósavat és borostyánkősavat is szintén térhálós szerkezetet hozva léte. Végezetül irodalmi kutatásaim szerint elsőként kapcsoltam össze sikerrel L-tejsavat, illetve ennek polimerét 2-etil-2-hidroxivajsavval a társított anyag kristályosodási képességének csökkenése mellett. Ugyancsak sikeresen szintetizáltam 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav, illetve L-borkósav alkalmazásával poli(L-tejsav) bázisú kopolimereket úgy, hogy a keletkezett kopolimerek kristályosodási képessége erőteljesen lecsökkent.

1. Tézis

PLLA szintéziséhez egyedi receptúrát dolgoztam ki. Az alapanyagok és berendezések segítségével az alábbi, az alkalmazott körülményekre és eszközökre optimalizált szintézis receptúrát fogalmaztam meg:

- I. 200g laktid és a reakcióedény szárítása légkeveréses szárítószekrényben 50 °C, 10 óra
- II. 1000/1 (lakt/kat) mólarányú ón-oktoát 50 ml fémnátriummal tisztított toluolban oldása
- III. az oldott katalizátor a reakcióedényben előkészített laktidhoz mérése
- IV. a rotaberendezéshez kapcsolt reakcióedény vákuummal gáztalanítása, majd 5.0 tisztaságú nitrogénnel való feltöltése
- V. 90 °C-on 30 perc időtartamban a laktid oldása

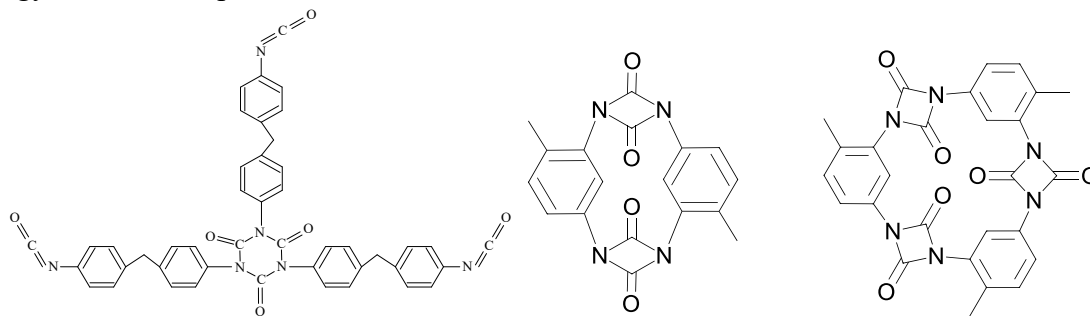
- VI. az elegy $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ütemű melegítése $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletig, az oldószer enyhe 10000 Pa ($0,1\text{ bar}$) vákuumban történő lépcsőzetes eltávolítása mellett
- VII. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten a polimerizáció vezetése 5 óra időtartamban
- VIII. a polimer oldása kloroformban, majd metanolban kicsapása és szűrése
- IX. a polimer tömegállandóságig való szárítása légkeveréses szárítószekrényben $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on

Az így előállított polimert további hexametilén-diizocianát kétfunkciós lánckapcsolószerezrel termikus reakció keretében reagáltatva $48236\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, míg metilén-difenil-4,4'-diizocianátot oldatpolimerizáció formájában alkalmazva $69000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekulatömegű polimereket állítottam elő.

2. Tézis

A PLA szintézise során one pot reakcióban diizocianát jellegű szerekkel lánckapcsolást végeztem. A kísérletek során MDI, HDI, TDI, IPDI és m-XDI anyagokat alkalmaztam. A kísérletsorozat eredményeképpen az alábbi állításokat fogalmaztam meg:

- a.) Elsőként használtam sikerrel m-XDI-t a poli(L-tejsav) láncok összekapcsolására. A szobahőmérsékleten, oldatpolimerizáció formájában vezetett reakció eredményeként keletkezett termék molekulatömegének ellenőrzésével igazoltam a reakció sikerét.
- b.) Széles molekulatömegeloszlású alappolimer lánckapcsolása során, MDI és a HDI alkalmazásával térhálós szerkezetű politejsav alapú polimert állítottam elő. Ugyanazon alapanyag és szintézis körülmények között ez a jelenség TDI használata során egy alkalommal sem jelentkezett. Állításom szerint, a TDI esetében a molekula térbeli szerkezete, illetve az izocianát csoportok térbeli elhelyezkedése lehetővé teszi a zárt, további reakcióra már nem képes dimerek és trimerek kialakulását az alábbi sémák szerint, így azok nem képesek oldalláncot indítani, térhálósodást előidézni.



Nyitott metilén-difenil-4,4'-diizocianát (MDI) trimer (balra), zárt toluén-2,4-diizocianát (TDI) dimer (középen), valamint trimer gyűrű (jobbra).

3. Tézis

Új módszert dolgoztam ki az optimális lánckapcsolószerez mennyiség kiszámítására, amely az alábbi esetekben alkalmazható:

- nem ismert a molekulák száma és a szám szerinti átlagos molekulatömegről sincs adat
- csak a nagyobb molekulatömeg tartományok további használata a cél, és ennek érdekében az alappolimer kis molekulatömegű része leválasztásra kerül.

A számítás alapja a kiindulási anyag GPC vizsgálata és adatai. Módozusa az alábbi:

1. a kapott vizsgálati kromatogram tetszőleges számú, egyenlő időintervallumokra való felosztása: $A_t = A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_n$
2. a kapott függvényszakaszok területeinek meghatározása numerikus integrálással, a trapéz-szabály alkalmazásával: $\int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (f(x_i) + f(x_{i+1})) \cdot (x_{i+1} - x_i)$
3. a függvényszakaszok területhányadosainak meghatározása: $A_{h(n)} = \frac{A_n}{A_t}$
4. a kalibrációs görbe alapján az egyes függvényszakaszok M_{wn} átlagos molekulatömegeinek meghatározása
5. a területhányadosok és átlagos molekulatömegek, valamint a szabadon választható m_n tömegérték (sarzs méret) alapján a molekulák számának, illetve a szükséges lánckapcsolószerszám meghatározása:

$$m_{\text{lánckapcsolószerszám}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \dots + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószerszám}}$$

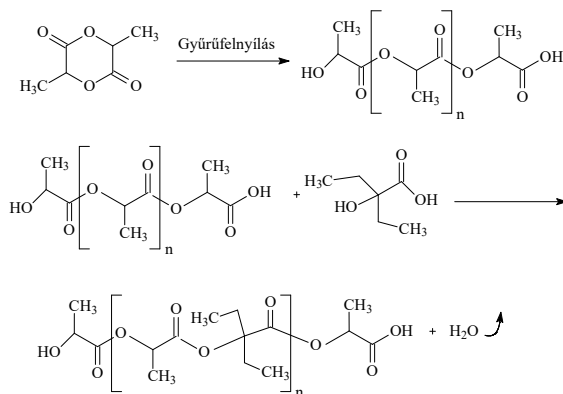
4. Tézis

Új módszert dolgoztam ki a tejsav oligomerek leválasztására. A tejsav polimer acetonban való oldásakor az oligomer fázis $1700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ alatti molekulatömeg tartományba oldódik, a kapott oldatot desztillált vízben keverve az oligomerek szilárd csapadékként leválaszthatóak. A keletkező csapadékot szűrve, illetve szárítva fehér, kristályos anyagként nyerhető ki az oligomerek. Ezzel az eljárással sikeresen választottam le L-tejsav oligomereket, ami nagymértékben csökkentheti azok kinyerésének költségeit.

5. Tézis

Természetes anyagok felhasználásával tejsav alapú kopolimereket hoztam létre ROP, illetve polikondenzációs technológiák segítségével, melyek biodegradációs képessége jobb (a, b, c alpontok), mint a tiszta poli(L-tejsav) anyagé. Elsőként alkalmaztam az alábbi anyagpárosításokat, illetve hoztam létre kopolimereket az alábbiak szerint:

- a.) Poli(L-tejsav-L-borkósav) szintézise szándékosan kialakított térhálós szerkezettel.
- b.) Poli(L-laktid-L-borkósav-borostyánkősav), szándékosan kialakított térhálós szerkezettel.
- c.) Poli(L-tejsav) lánckapcsolása L-borkósav segítségével. Az L-borkósav lánckapcsolószerszámként is alkalmazható.
- d.) Termikusan aktivált szintézissel sikeresen kapcsoltam össze L-laktid és 2-etil-2-hidroxi-vajsavat. Az anyagpárosítás előnye, hogy a vajsav származék etil-csoportjainak köszönhetően kristályosodásra nem hajlamos, amorf tejsav alapú kopolimer nyerhető.

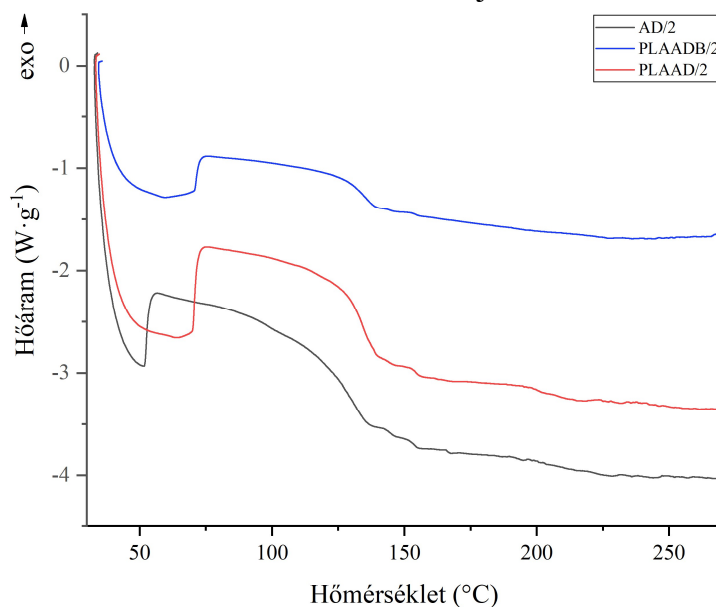


Az L-laktid és a 2-etil-2-hidroxi-vajsav összekapcsolódásának feltételezett mechanizmusa.

6. Tézis

Elsőként hoztam létre sikeresen PLLA alapú kopolimereket 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav anyaggal társítva, olyan katalizált termikus polimerizációs technikát, illetve kísérleti paramétereket alkalmazva, melyek minimalizálták a politejsav termikus degradációját. A szintézis kísérletek során az alábbi új eredményeket értem el:

- Poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav) lineáris kopolimer létrehozása.
- Poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – L-borkősav) részben térhálós kopolimer létrehozása.
- Sikeresen csökkentettem a poli(L-tejsav) kristályosodási képességét az adamantán származékkal való reakciójával.
- A DSC anyagvizsgálatok eredményei alapján kapcsolatot találtam a szintézistermékek között, amely a szerkezetbe beépülő hidroxiadamantán-1-karboxilsavban található adamantán gyűrű szerkezetmódosító hatásának tulajdonítható.



A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav beépülésnek DSC vizsgálattal igazolt sajátos szerkezeti hatása.

4. Összefoglalás

Kutatómunkám célja a hagyományos élelmiszeripari csomagoló anyagok, mint a PE, PP, PS, PVC és PET alternatívájának számító politejsav vizsgálata és továbbfejlesztése. A kísérleteim során összehasonlító anyagvizsgálatokkal igazoltam a leggyakrabban alkalmazott PET, PLA-val történő helyettesítésének életszerűségét. Mivel a PET az esetek többségében direkt és indirekt kontaktot megvalósító kínáló tálcák és bliszterek formájában jelenik meg az élelmiszeriparban, ezért ezen konstrukciók alternatív anyaggal való termo-formázásának folytonossága alapvető szükséglet. Vizsgálatokkal igazoltam, hogy a politejsav nagyobb erőtartományokban formázható, mint a PET. Az ipari alakadási kísérletek során azt tapasztaltam, hogy a releváns konstrukciók politejsav anyagot alkalmazva a meglévő szerszámokkal és berendezésekkel problémamentesen formázhatóak. Polimerizációs kísérleteket folytattam, amely során L-tejsav és L-laktid alapanyagok felhasználásával politejsavat állítottam elő. Ennek során sikerrel alkalmaztam a polikondenzációs, illetve a gyűrűfelfelnyílásos (ROP) technológiákat. Utóbbi esetében a rendelkezésemre álló alapanyagra és polimerizációs technikai eszközökre optimalizált receptúrát fogalmaztam meg. Az alappolimer előállításán túlmenően, MDI, HDI, TDI, IPDI és – az irodalmi kutatásaim szerint elsőként – m-XDI diizocianátok segítségével sikeresen megnöveltem az alappolimer molekulatömegét. Az eljárás menete ebben az esetben is rögzítésre került. A lánckapcsolási kísérletek során tapasztalt térhálósodás mechanizmusára, a kapcsolószerkezet trimerizációján alapuló elméletet állítottam fel, amely magyarázatot ad a diizocianátok eltérő viselkedésére a polimerizációs folyamatok során. A lánckapcsolási kísérletekhez kapcsolódóan egy gélpermeációs-kromatográfiás vizsgálat adataim alapuló számítási módszert dolgoztam ki, amely segít meghatározni a lánckapcsolószerkezet optimális mennyiségét. Ennek a módszernek főként az ipari alkalmazása lehet mérvadó, ugyanis az esetleges széles molekulatömegeloszlású gyártási sarkok javíthatóvá válnak az kis molekulatömegű rész leválasztásával, majd a visszamaradó nagyobb molekulatömegű anyaghányad további polimerizációjával újra kalkulált mennyiségű lánckapcsolószerkezet hozzáadása mellett. Ezt a folyamatot támogatja, az oligomerek acetonnal leválasztásának a lehetősége is, amely során a leválasztott anyagrészek vízzel való csapadékként való kinyerése külön költséghatékony eljárást ad az oligomerek újra hasznosítása során. Megvizsgáltam a lehetőségét az L-tejsav monomer, az L-laktid és a PLLA más anyagokkal való összekapcsolásának a lehetőségét is. Térhálós szerkezetű poli(L-tejsav-L-borkósav) anyagot hoztam létre, mellyel degradációs kísérletet folytattam. A kapott eredmény pozitív, a mintatesteket vízbe helyezve az anyag láthatóan jól reagál a vízre, a degradáció egyértelmű jeleit azonosítottam. Mivel a PLA stabil polimer, amely háztartási körülmények között nem komposztálható, ezért a borkósav beépítése a polimer szerkezetébe a mechanikus tulajdonságok javulása mellett biztosítja a degradáció könnyebb végbemenetelét is. Ezen felül bizonyítottam, hogy az L-borkósav lánckapcsolószerkezetként is alkalmazható a PLLA lánccal összekapcsolására. Sikeresen kapcsoltam össze L-tejsavat, L-borkósavat és borostyánkősavat is szintén térhálós szerkezetet hozva létre. Végezetül irodalmi kutatásaim szerint elsőként kapcsoltam össze sikerrel L-tejsavat, illetve ennek polimerét 2-etil-2-hidroxi-vajsavval a társított anyag kristályosodási képességének csökkenése mellett. Ugyancsak elsőként szintetizáltam sikeresen 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav, illetve L-borkósav alkalmazásával poli(L-tejsav) bázisú kopolimereket, ezzel a keletkezett anyagok kristályosodási hajlamának jelentős csökkenését megvalósítva.

8. Közlemények

Tudományos folyóiratcikk

Horváth T, Marossy K, Szabó T. Ring-opening polymerization and plasticization of poly(L-lactic)acid by adding of glycerol-dioleate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 2221–2227, 2022. (Published: 15 February 2021) DOI: 10.1007/s10973-020-10540-1

Horváth T, Szabó T, Marossy K. Synthesis of Polylactic Acid (PLA) by Polycondensation Method. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING AND MANAGEMENT SCIENCES / MŰSZAKI ÉS MENEDZSMENT TUDOMÁNYI KÖZLEMÉNYEK* 5 (2498-700X): 2 pp, 286-293, 2020. DOI: 10.21791/IJEMS.2020.2.32.

Horváth T, Marossy K, Szabó T. Polylactic Acid as a Potential Alternatives of Traditional Plastic Packagings in Food Industry. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING AND MANAGEMENT SCIENCES / MŰSZAKI ÉS MENEDZSMENT TUDOMÁNYI KÖZLEMÉNYEK* (2498-700X): 5 pp, 123-129, 2020. DOI: 10.21791/IJEMS.2020.2.16.

Horváth T, Marossy K, Szabó T. Experimental Overview of Standard Polycondensation and Ring Opening Polymerization Methods of PLLA. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC* (2063-6792): 45 1 pp, 143-152. 2020. DOI: DOI: 10.32974.mse.2020.014

Horváth T, Marossy K, Szabó T, Román K, Zsoldos G, Szabóné Kollár M. Material structure particularity of polyethylene-terephthalate (PET) and poly-lactic (PLA). *Engineering Journal: Volume-3, 12, 2017*. DOI: 10.25125/engineering-journal-IJOER-DEC-2017-9

Konferencia kiadványban publikált cikkek

Horváth T, Szabó T, Marossy K. Molar mass determination of polylactic acid alternatives by capillary viscometry method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1527, 2020. DOI: 10.1088/1742-6596/1527/1/012008

Horváth T, Szabó T J, Marossy K. Molar mass determination of microwave initiated polycondensation produced PLLA by capillary viscometry method. *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1527, 2020. DOI:10.1088/1742-6596/1527/1/012019

Horváth T, Marossy K, Szabó T, Román K, Zsoldos G, Szabóné Kollár M. The mechanical properties of polyethylene-terephthalate (PET) and polylactic-acid (PDLLA and PLLA), the influence of material structure on forming. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 426, 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/426/1/012018

Horváth T. Műanyagok vákuum és prés lég formázása, az alakítási eljárások összehasonlítása. In: Czél, György (szerk.) *Mechanoplast 2013. Tudományos Konferencia*. Miskolc, Magyarország. Miskolci Egyetem, 2013.

Köszönetnyilvánítás

Tisztelettel szeretnék köszönetet mondani Dr. Marossy Kálmán és Dr. Szabó Tamás témavezetőimnek rendkívüli támogatása, útmutatása és a kutatási munkám segítőkész irányításáért. Szakmai tanácsaik, az elméleti kérdések megvitatásában nyújtott útmutatásuk, önzetlen segítőkészségük rendkívüli mértékben hozzájárultak a tudományos kutatómunkám sikeres befejezéséhez, a disszertációm elkészítéséhez.

Külön szeretnék köszönetet mondani a KISS CÉGCSOPORT tulajdonosainak, Kiss László és Ifj. Kiss László cégvezető uraknak a messzemenő és önzetlen támogatásukért. Köszönettel tartozom a munkáltatóm, az ÉMK Észak-Magyarországi Környezetvédelmi Kft. vezetésének, valamint valamennyi közvetlen és közvetett kollégámnak a rendkívüli támogatásáért. Köszönetem szeretném kifejezni Szabó Szilvia a KISANALITIKA Kft. ügyvezetőjének a laboratóriumi mérések és kísérletek terén nyújtott segítségéért.

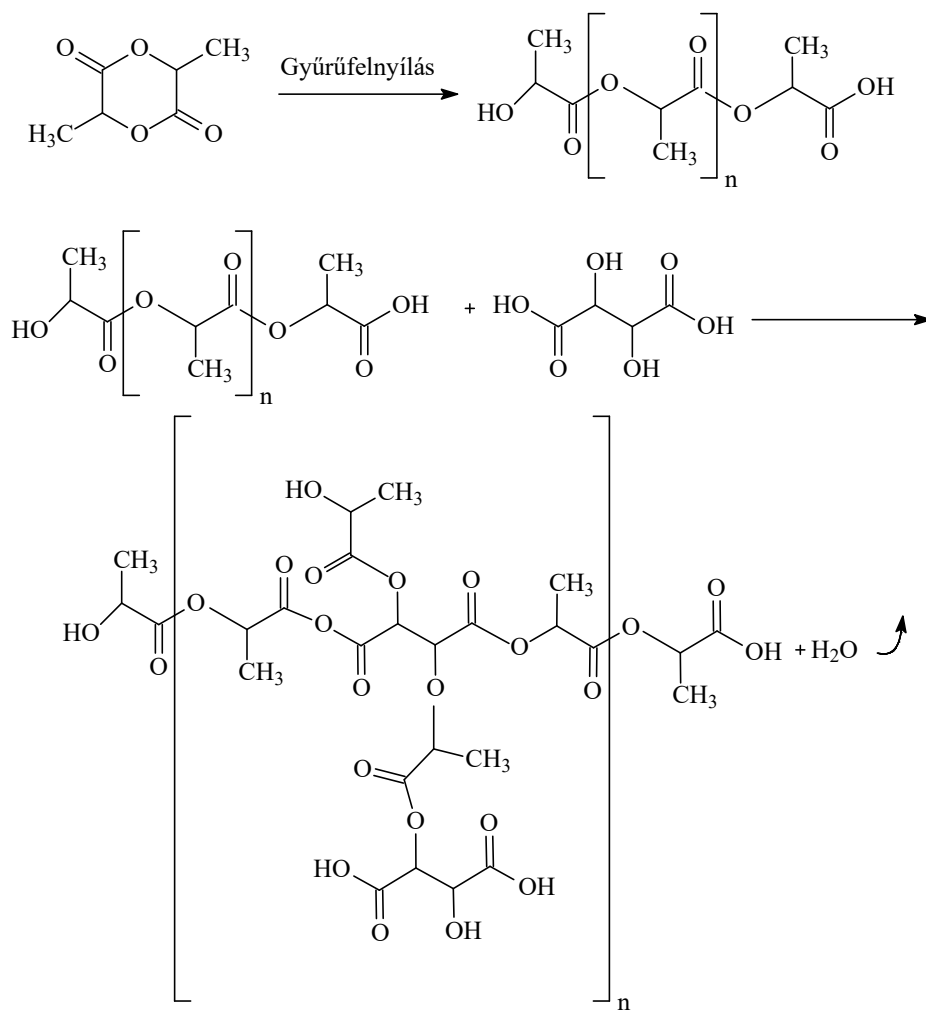
Ezúton is köszönöm a segítségét a Kerámia- és Polimermérnöki Intézet és a Fémtani Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Tanszék minden munkatársának, akik önzetlen segítségükkel és szakmai tanácsaikkal hozzájárultak a kutatómunkám sikeréhez.

Végezetül pedig szeretnék köszönetet mondani a családomnak és barátaimnak azért a békés, szeretetteljes és toleráns környezetért, amely lehetővé tette számomra, hogy ez az álmom valóra váljon.

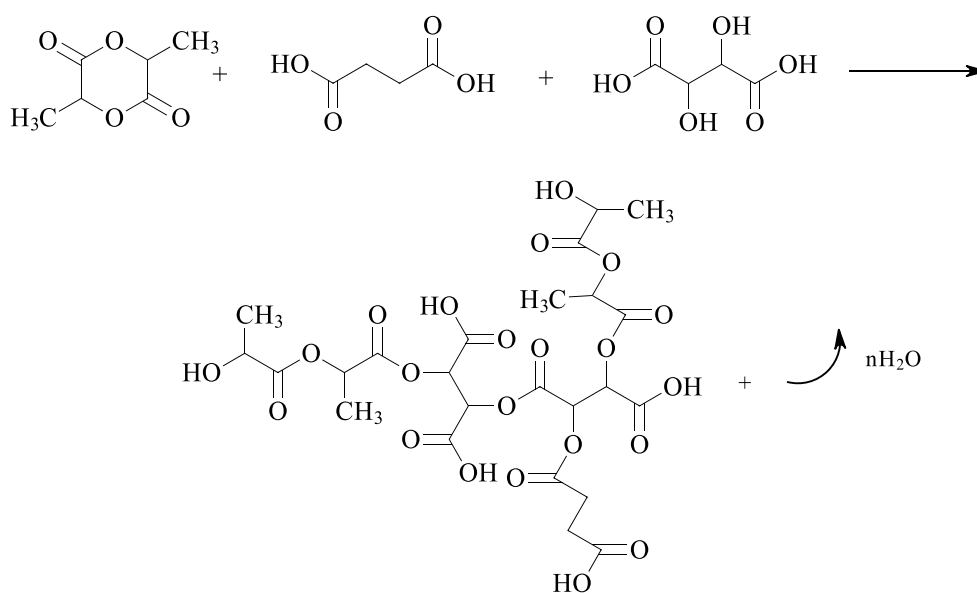
IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Marossy K. Practical approach to Thermally Stimulated Discharge (TSD) method on polymers. J Thermal Anal Calorim, 2017, 129, 161-170.
- [2] Galbács G. Műszaki Analitikai Kémia, Szeged: Szegedi Tudományegyetem, 2010.
- [3] Szakács H, Dr. Varga Cs, Nagy R - Polimerek mérés technikája labor gyakorlatok - Pannon Egyetem, 2012.
- [4] https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Solution_Viscosity.html, letöltve 2019.03.20.
- [5] Mark J E. Polymer Data Handbook. 1st ed. USA: Oxford University Press; 1999. 629 p.

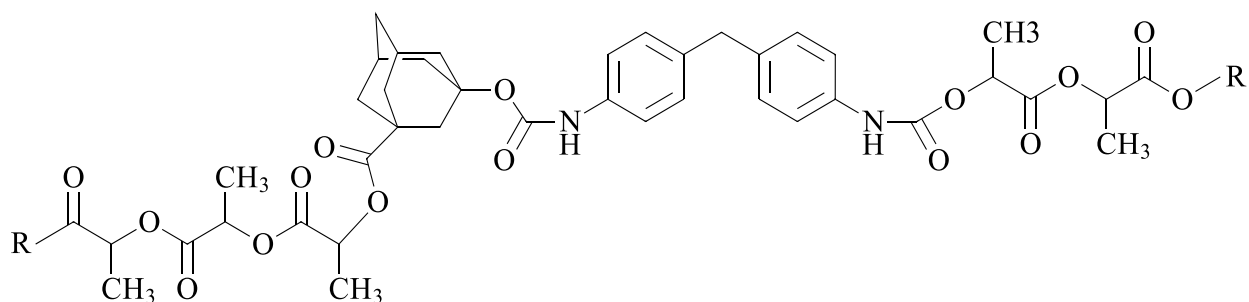
MELLÉKLETEK



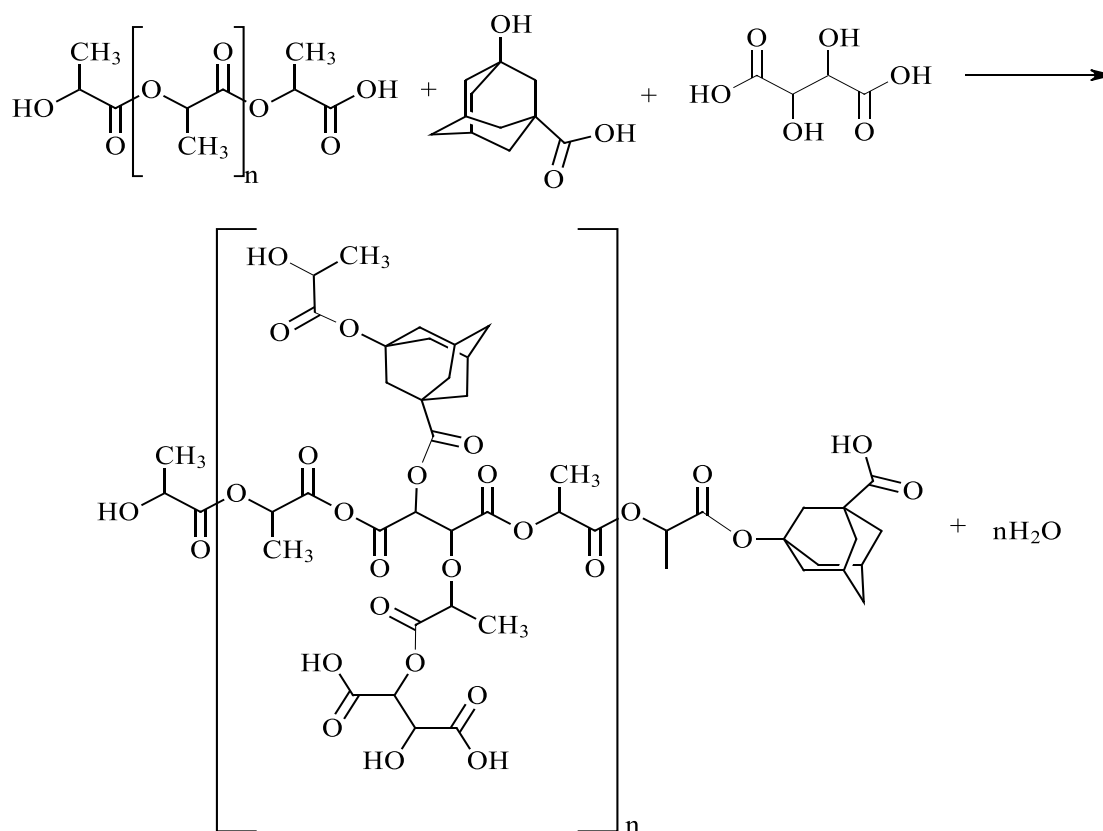
1. ábra: Az L-laktid és az L-borkősav lehetséges összekapcsolódása és térhálósodása.



2. ábra: A poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) szintézisének feltételezett mechanizmusa.



3. ábra: A PLLA, a 3-hidroxiadamanbán-1-karboxilsav és az MDI egy lehetséges összekapcsolódása.



4. ábra: A PLLA, a 3-hidroxiadamanbán-1-karboxilsav és az L-borkósav egy lehetséges összekapcsolódása.