

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-KARBOXILSÁV,
2-ETIL-2-HIDROXIVAJSÁV, L-BORKŐSÁV ÉS
BOROSTYÁNKŐSÁV KOMPONENSEKKEL**

Doktori (PhD) értekezés

Horváth Tibor
okleveles anyagmérnök

Tudományos vezetők:
Prof. Dr. Marossy Kálmán
professor emeritus

Dr. Szabó Tamás
egyetemi docens

Miskolci Egyetem

2022.

Témavezetői ajánlás

Horváth Tibor doktori munkáját a politejsav (PLA) alkalmazástechnikai vizsgálatával kezdte, a PLA csomagolástechnikai alkalmazásával kapcsolatban. Ehhez akkori munkahelye biztosította a technikai háttérrel, a kutatást anyagilag is támogatta. Ekkor születtek az első eredményei a PLA fóliák feldolgozási problémáiról. A témában elkészült az első publikáció is. A jelölt az időközben megváltozott körülmények okán új munkáltatónál igyekezett kamatoztatni a tudását, így érthető módon az addig biztosított technikai háttér is megszűnt, a témát a tervezett módon nem lehetett folytatni. A doktori munka emiatt hosszabb időre szünetelt.

Horváth Tibor -érthető módon- nem akarta veszni hagyni az addig elvégzett munkát. Ehhez olyan kutatási irányt kellett választani, amely kapcsolódik az addig elért eredményekhez. A folytatás lehetőségét maga a jelölt vetette fel, az alapanyag előállításának, szerkezetének kutatásával. Új, kémiai technológiával is foglalkozó munkahelyet talált, amely megfelelő technikai háttérrel, támogatást és segítséget biztosított. Így a Miskolci Egyetem infrastruktúráját is használva jelentős eredményeket ért el a politejsav szintézise és kémiai szerkezetmódosítása területén.

Horváth Tibor a munkája során nagy önállóságot és kreativitást mutatott. Összeállította kísérleti terveit, kísérleti berendezéseit. Végrehajtotta a tervezett reakciókat, értékelte a reakciók során megfigyelteket. Külső kapcsolatokat talált azokhoz a vizsgálatokhoz, amelyekhez sem a munkahelyén, sem a Miskolci Egyetemen nem álltak rendelkezésre az eszközök.

Ugyancsak önállóan állította össze publikációit, azok szerkezetét, majd a társszerzőkkel kiegészítette, megvitatta.

Horváth Tibor doktori cselekménye során önálló kutatómunkát végzett, erre való alkalmasságát bizonyította.

Elért eredményei és kutatói képessége alapján a doktori cím odaítélését messzemenően támogatom.

Prof. Dr. Marossy Kálmán
professzor emeritus
témavezető

Kazincbarcika, 2022. augusztus 14.

Témavezetői ajánlás

Horváth Tibor doktori munkája az élelmiszeripari csomagolások területe iránti érdeklődéséből fakadóan a jelenleg környezetvédelmi és fenntarthatósági/hulladékkezelési problémákra egyre jobban elterjedő politejsav (PLA) kutatásához kapcsolódik. A munkát előzetes tapasztalatait felhasználva az alapanyag alkalmazástechnikai vizsgálatával kezdte. Itt elsődlegesen saját motivációból az akkori munkahelyéhez kapcsolódó technológiákat és termékeket vizsgált. Ehhez akkori munkahelye támogatást és technikai háttérrel is biztosított. Első eredményei, és a belőlük készült publikációi ekkor születtek meg a PLA fóliák feldolgozási problémáihoz kapcsolódóan.

A körülmények szerencsétlen alakulása folytán azonban a munkáltató más prioritásokat állított fel, így a kutatási munka felfüggesztésre került, míg Tibor új munkahelyet nem talált, ahol értékelték motivációját a PhD megszerzésére. Az új munkahelye bár támogatta törekvéseit, nem az élelmiszeriparban azok csomagolótechnikájával foglalkozott, így a doktori munka emiatt hosszabb időre szünetelt.

Hosszas tervezési periódus után, mivel érthető módon az eddigi munka és energia, ami a területbe be lett fektetve elvesztése nagy pazarlás lett volna, sikerült egy olyan kutatási irányt választani, amely kapcsolódik az addig elért eredményekhez és az új, kémiai technológiával egyaránt foglalkozó munkahelye is megfelelő technikai háttérrel és segítséget tudott biztosítani a megvalósításhoz. A folytatás lehetőségét maga a jelölt vetette fel, az alapanyag előállításának, szerkezetének kutatásával. A saját maga által megjelölt úton haladva mind a Miskolci Egyetem, mind munkahelye infrastruktúráját is használva, Tibor jelentős eredményeket ért el a politejsav szintézise, vizsgálata és szerkezetének kémiai módosítása területén.

Munkája során Horváth Tibor kiemelkedő önállóságot és kreativitást mutatott, valamint megfelelő rugalmasságot arra, hogy a zsákutcák tapasztalatait felhasználva, ha szükséges segítséget kérve új utakon folytassa kutatását. Mind a kísérleti terveit, berendezéseit, az alapanyagokat saját maga önállóan választotta ki minimális témavezetői kontroll mellett, és sikeresen hajtotta végre a tervezett reakciókat. Nagy önállóságot mutatott a reakciók során megfigyeltek és a termékek vizsgálati eredményeinek kiértékelése során is. Azon vizsgálatokhoz, amelyekhez sem a munkahelyén, sem a Miskolci Egyetemen nem álltak rendelkezésre az eszközök, saját erőből talált külsős lehetőségeket.

Önállóan dolgozott publikációin, azok szerkesztésénél, majd a kiegészítésénél a társszerzőkkel egyeztetve haladt és megvitatta a tartalmi részeket, a legcélszerűbb formátumot és nyelvezetet.

Horváth Tibor doktori tanulmányai és kutatása során önálló kutatómunkát végzett, erre való alkalmasságát meggyőzően bizonyította.

Elért eredményei és kutatói képességéből kifolyólag a doktori cím odaítélését teljes mértékben javaslom és támogatom.

Dr. Szabó Tamás József
egyetemi docens
témavezető

Miskolc, 2022. augusztus 15.

Tartalom

1. Bevezetés és célkitűzés	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1 A tejsav felhasználása	7
2.2 A tejsav előállítása	8
2.3 A tejsav kémiai szintézise	9
2.4 A tejsav fermentációs előállítása.....	10
2.4.1 A fermentáció alapanyaga.....	10
2.4.2 A fermentáció során használt mikroorganizmusok.....	11
2.4.3 A fermentáció folyamata.....	12
2.4.4 Elválasztás és tisztítási folyamatok.....	14
2.5 A politejsav előállítása	15
2.6 A politejsav előállítása polikondenzációs eljárással	17
2.6.1 Kondenzációs polimerizáció	17
2.6.2 Azeotróp dehidratációs kondenzáció	18
2.7 A politejsav előállítása gyűrűfelnyílásos polimerizációval.....	19
2.7.1 Kationos gyűrűfelnyílásos polimerizáció.....	20
2.7.2 Anionos gyűrűfelnyílásos polimerizáció.....	21
2.7.3 Koordinációs gyűrűfelnyílásos polimerizáció.....	22
2.7.4 Enzimatis gyűrűfelnyílásos polimerizáció	23
2.8 A politejsav szintézis során alkalmazott iniciátorok és katalizátorok	24
2.8.1 Fémbázisú katalizátorok	24
2.8.2 Kationos katalizátorok	26
2.8.3 Organikus katalizátorok	26
2.9 A politejsav tulajdonságai.....	28
2.9.1 A politejsav általános tulajdonságai.....	28
2.9.2 A politejsav fizikai és mechanikai tulajdonságai.....	28
2.9.3 A politejsav biodegradációja.....	30
3. Kísérletek során felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek	33
3.1 A kísérletek során felhasznált anyagok.....	33
3.2 Vizsgálati módszerek és eszközök	35
4. Kísérleti és vizsgálati rész	41
4.1 A kereskedelmi PET, PDLLA és PLLA polimerváltozatok szakítóvizsgálata	41
4.2 A kereskedelmi PET és PLA polimerváltozatok DMA vizsgálata	44
4.2.1 A kereskedelmi PET minta DMA vizsgálata és eredménye	44
4.2.2 A kereskedelmi PDLLA minta DMA vizsgálata és az eredmények kiértékelése	45
4.3 Kereskedelmi PET minta és PLA változatok DSC vizsgálata	46

4.3.1 Kereskedelmi PET minta DSC vizsgálata és az eredmények kiértékelése	46
4.3.2 Kereskedelmi PDLLA minta DSC vizsgálata és az eredmények kiértékelése.....	47
4.3.3 Kereskedelmi PLLA minta DSC vizsgálata és az eredmények kiértékelése.....	48
4.4 Kereskedelmi PLA polimerváltozatok TSD vizsgálata.....	49
4.5 Polikondenzációs kísérletek	51
4.5.1 Polikondenzációs kísérletek berendezései és paraméterei	51
4.5.2 Politejsav előállítása polikondenzációs eljárással, szintézis és lágítási kísérletek	52
4.5.3 A polikondenzációs eljárással készült polimerminták DSC és FT-IR vizsgálata és az eredmények kiértékelése	53
4.5.4 A polikondenzációval előállított PLLA molekulatömegének meghatározása viszkozimetriás módszerrel.....	54
4.6 PLLA előállítása gyűrűfelnylásos polimerizációval	56
4.6.1 A gyűrűfelnylásos polimerizációs kísérletek berendezései és paraméterei.....	56
4.6.2 L-laktid szintézise	57
4.6.3 A PLLA szintézise, gyűrűfelnylásos polimerizációs kísérletek.....	61
4.6.4 A PLLA oldószeres ROP polimerizációja	66
4.7 A politejsav molekulatömegének növelése lánckapcsolószerek alkalmazásával.....	69
4.7.1 A térhálós szerkezet kialakulásának okai.....	71
4.7.2 Izoforon-diizocianát alkalmazása lánckapcsolószerként.....	74
4.7.3 Az m-xililén-diizocianát alkalmazása lánckapcsolószerként.....	75
4.7.4 Kiegészítő oldószeres lánckapcsolás.....	77
4.7.5 Lánckapcsolószerek optimális mennyiségének meghatározása GPC kromatogram alapján	77
4.7.6 A lánckapcsolószerek mennyiségének hatása a polimerláncok növekedésére	84
4.8 Térhálós szerkezetű poli(L-tejsav – L-borkősav) szintézise	86
4.9 Poli(L-tejsav - L-borkősav) előállítása L-tejsav és L-borkősav monomerek összekapcsolásával	89
4.10 Poli(L-tejsav) lánckapcsolása L-borkősav segítségével.....	90
4.11 Térhálós szerkezetű poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) szintézise	92
4.12 Poli(L-tejsav – 2-etil-2-hidroxi-vajsav) szintézise	95
4.13 Poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav) szintézise.....	97
4.14 Poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – L-borkősav) szintézise	100
4.15 A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav alkalmazásának szerkezetmódosító hatása.....	102
Összefoglalás.....	105
Tudományos eredmények.....	108
IRODALOMJEGYZÉK.....	113
Melléklet	121

1. Bevezetés és célkitűzés

A polimerek élelmiszeripari felhasználása nagyon széles körű, a papír alapanyagú csomagolásokon kívül műanyagot is használnak. Mivel ezek a polimerek az alkalmazott konstrukció függvényében közvetlen kapcsolatba is kerülhetnek az élelmiszerekkel, ezért a felhasználásra kerülő anyagoknak minden esetben meg kell felelniük a hatályos jogszabályoknak, előírásoknak – ezzel is minimalizálva a nem kívánt mellékhatások kockázatát. A műanyaggyártás túlnyomórészt petrokkémia alapanyagokat használ, ezért az EU jogszabályokkal harmonizált hatályos rendelkezések szigorúan megszabják, mely műanyagok használhatóak az élelmiszeriparban (A Magyar Élelmiszerkönyv 1-2-2002/72 számú előírása az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő műanyagok és műanyag tárgyokról), valamint egyes típusok esetében meghatározott migrációs küszöbértékek mellett engedélyezik csak az aktuális anyag felhasználását. Alapvetően a polisztirol (PS), a polipropilén (PP), a polietilén (PE), a poli-vinilklorid (PVC) illetve a poli-etilén-glikol-tereftalát (PET) dominál az érintett ipari szegmensben alkalmazott műanyagok felhasználása terén. Azonban az ezeket az anyagokat érintő szabályozások megváltozása, illetve a tudományos kutatásokon alapuló ajánlások hatására napjainkban a PET alkalmazása került előtérbe. Alapvetően a műanyag konstrukciók az élelmiszerekkel való kapcsolatát tekintve két kategóriába sorolhatóak, direkt, 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. Polisztirolból 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. Túlnyomórészt színezett és transzparens kivitelben, de speciális esetekben fémgőzölt PET lemezekből is készülnek csomagolóanyag termékek. 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 PVC ugyan elfogadott anyag, azonban a lágyító anyagok kioldódásának veszélyére való tekintettel elsődleges csomagolóanyagként való használata erősen szabályozott, sok esetben tiltott. Főként műanyag logisztikai hengerekként (gyűjtőcsomagolás) való felhasználásra korlátozódott. Szükséges megjegyezni, hogy vannak olyan nyújtható fóliák (Folpack), melyek eredendően

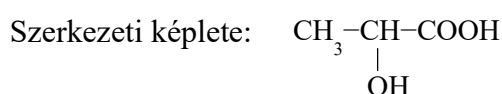
bio-lágyítóval készülnek így alkalmazhatóak elsődleges csomagolóanyagként. A világ vezető élelmiszeripari cégei úttörőként igyekeznek a tudományos újdonságok gyakorlatba ültetését úgy, hogy azzal alapvetően a fogyasztó biztonságát maximalizálják. Ennek hatására a fosszilis alapanyagú műanyagok alkalmazását igyekeznek a lehetőségek függvényében megújuló forrásból származó és biológiailag lebomló alternatívákra lecserélni. Kutatásom témája a „környezetbarát” erőforrásokat használó alternatív műanyagok fejlesztése, illetve az alternatív anyagok alkalmazhatóságának vizsgálata. 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 lebontható. 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 gyűrűfelnyílásos módszerekkel politejsav előállítás.
- Tejsav és politejsav új anyagokkal társítása.

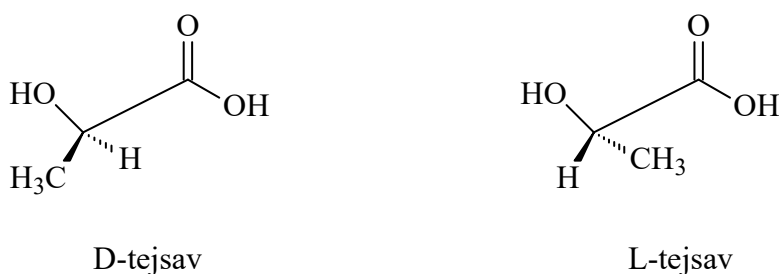
A kopolimerek alkotóinak kiválasztása során döntően a környezetbarát, megújuló erőforrásból származó természetes anyagok alkalmazása volt a cél, melyek összekapcsolhatóak a tejsav vagy a politejsav anyagával. Ennek a kritériumnak felelt meg a 2-etil-2-hidroxi-vajsav, az L-borkősav, valamint a borostyánkősav. A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav pedig a poli(L-tejsav) kristályosodási hajlamának csökkentése érdekében került kiválasztásra.

2. Irodalmi áttekintés

A politejsav (PLA) az egyik legelterjedtebb megújuló forrásból származó és biológiai úton bontható polimer. Alkotóeleme a tejsav ($C_3H_6O_3$) a kereskedelemben számos néven ismert, így például 2-hidroxi-propionsav, illetve 1-hidroxiétán-1-karboxilsav. Királis vegyület, melynek köszönhetően megkülönböztetjük a D és az L izomer változatát. Ennek megfelelően a kereskedelmi megnevezése is specializálódott, így az L-tejsav (S)-2-hidroxi-propionsavként, illetve a D-tejsav (R)-2-hidroxi-propionsavként is ismert. A tejsav molekulatömege $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Az optikai sztereoizomerek szerkezeti képletét az 1. ábra szemlélteti. Az L és a D izomer vízben és alkoholban rendkívül jól oldódik, éterben kevésbé, illetve kloroformban oldhatatlan. Az izomerek forgatással nem hozhatóak fedésbe (tükörképi párok), az optikai forgatás iránya eltérő. A két izomer közül az L (+) tejsav a szervezetben megtalálható természetes molekula, a glikolízis melléktermékeként döntően az izomszövetben keletkezik. Ez az alapvető tulajdonsága teszi lehetővé az anyag gyógyászati célú alkalmazását. A teljesen tiszta tejsav szintelen, erősen nedvszívó kristályokat alkot, azonban a kereskedelmi forgalomban lévő anyag inkább sárgás árnyalatú, enyhe illatú, szirupsűrűségű, savas folyadék. Ezek a fizikai jellemzők az előállítás módszere, illetve a felhasznált anyagok függvényében változhatnak. A tejsav hidroxilcsoportja savakkal, a karboxilcsoportja pedig alkoholokkal észtereket alkot. A tejsav monomerek hajlamosak gyűrűs összekapcsolódás útján dimert alkotni. Az így létrejövő gyűrűs dimer a laktid [1].



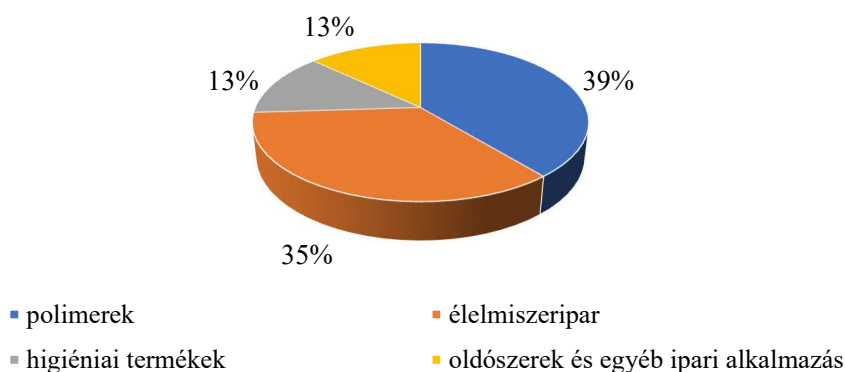
1. ábra: A tejsav izomerjei [2].

A politejsav alkalmazása rendkívül széleskörű. Tasakok, zsákok, zacskók, árutároló edények és kosarak készíthetők belőle, de egyéb általános alkalmazásuk is ismert, mint például a mobiltelefonok műanyag házának, vagy padlóburkoló elemek alapanyaga. Az egyik specifikus felhasználási területe az élelmiszeripar, ahol tálcák, bliszterek, fóliák formájában alkalmazzák [3]. Ez a felhasználási terület azonban, még fejlesztésre szorul, hiszen a politejsav konstrukciók általában merevek, könnyen adnak szilánkos töretet, ami fogyasztóbiztonsági szempontból kifogásolható. A politejsav kompozitként is használható. A politejsav rendszerint a mátrix anyagát adja, amelyhez szerves és/vagy szervesetlen töltőanyagot adnak. A töltőanyag függvényében organikus (bio-kompozitok), illetve anorganikus kompozitok állíthatók elő. A bio-kompozitok töltőanyaga szerves bázisú, mint például a manióka és az ananászliszt [4], de persze bármilyen kevésbé egzotikus anyag is használható a megcélzott tulajdonság javítása érdekében. Az anorganikus kompozitok töltőanyagaként például kalcium-karbonátot, bárium-szulfátot, csillámpalát, talkumot, vagy zeolitot használnak [5]. Természetesen az anyagok felhasználását itt is az alkalmazás célja, az elérni kívánt anyagi tulajdonság határozza meg. A másik specifikus alkalmazási terület a politejsav gyógyászati célú felhasználása. A PLA egy alifás poliészter, melyet keményítőből származó tejsavból (2-hidroxi-propánsav) szintetizálnak. Sokoldalú tulajdonságai miatt a legfontosabb biológiailag lebontható anyaggá vált, elsősorban az emberi szervezetben könnyen felszívódó tulajdonsága miatt az orvosi és gyógyszerészeti területeken. A politejsav sokoldalú polimer melynek az oka az, hogy aszimmetrikus szénatomokkal rendelkezik, így három különböző polimertípus keletkezhet mint, az izotaktikus és optikailag aktív kristályos poli(L-tejsav) (PLLA) és a poli(D-tejsav) (PDLA), valamint a két izomer racém keveréke a poli(D,L-tejsav) (PDLLA). A PDLLA többnyire ataktikus, optikailag inaktív, amorf szerkezetű anyag [6,7]. Az L-izomerből felépülő polimer erősen kristályos szerkezetű, ezért meglehetősen magas az olvadási hőmérséklete (körülbelül 180 °C). Jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint a többi izomer alkotta polimer, és nehezebben hidrolizálható. A nagy molekulatömegű PLLA akár 5 évig is megmarad anélkül, hogy élő szervezetbe történő beültetése esetén felszívódna, ezért használják többek között csont rögzítőszerként (például a Fixsorb néven forgalmazott termék) is [8]. A tisztán D-izomerből felépülő politejsav szintén kristályos szerkezetű, de a D-izomer, az L-izomerrel ellentétben nem kompatibilis az emberi szervezettel, így ennek az anyagnak a fejlődése kevésbé számottevő. A tejsav D- és L-izomerjeinek racém keveréke amorf polimer, ezért nagyon könnyen lebomlik az enzimatis és hidrolitikus folyamatok együttes hatására. Ez azt jelenti, hogy az anyag lebomlási ideje

körülbelül egy év, ezért folyamatosan kutatják az alkalmazhatóságát gyógyszerek adagolására felhasznált filmek, illetve a szövettechnikában, valamint a felszívódó műtéti varratok és ideiglenes implantátumok formájában. A politejsavból előállított termékek élettartamával kapcsolatban viszont óvintézkedéseket kell tenni, mivel biológiailag lebontható polimerként az anyagon bizonyos gombák rövid idő alatt megtelepednek, illetve beindítják az anyag degradációját.

2.1 A tejsav felhasználása

A tejsavat Carl Wilhelm Scheele svéd vegyész fedezte fel 1780-ban. Kutatása során aludttejet vizsgálva sikerült kimutatnia és kinyernie a tejsavat [9]. 1857-ben Pasteur arra az eredményre jutott, hogy a tejsav tulajdonképpen nem a tej része, hanem pusztán egy metabolit, amelyet bizonyos mikroorganizmusok fermentáció útján termelnek [10]. Fermy 1881-ben elsőként végzett tejsav fermentációt különböző szénhidrátok, mint a cukor, tej, keményítő és dextrin felhasználásával [11]. Az elmúlt évtizedek során lényegesen megnövekedett a kereslet a politejsav, ezáltal a tejsav iránt is. A becsült globális igény 2013-ban 714,2 ezer tonna volt, amely a kalkulációk szerint 2020-ra elérte 1,96 millió tonnát [12]. Médiainformációk szerint 2021-ben már több mint 2,4 millió tonna volt a kereslet. A jelenlegi trendet feltételezve 2026-ra a kereslet meghaladhatja a 7,5 millió tonnát. A három legnagyobb felvevőpiacot az USA, Kína és az EU adja. A három legnagyobb gyártó vállalat pedig a Purac cégcsoport, a Cargill cégcsoport és a Henan Jindan Lactic Acid Technology Co., melyek együttes gyártói kapacitása 505 ezer tonna volt 2013-ban. A tejsav felhasználásának megoszlását a 2. ábra szemlélteti. Látható, hogy 2013-ban a tejsav kapacitások 13 - 13 %-át a higiéniai termékek gyártására, illetve egyéb ipari célú felhasználásokra fordították. Élelmiszeripari célokra 35 %-ot, valamint a polimergyártás érdekében a teljes keret 39 %-át használták fel [13].



2. ábra: A tejsav felhasználásának megoszlása 2013-ban [13].

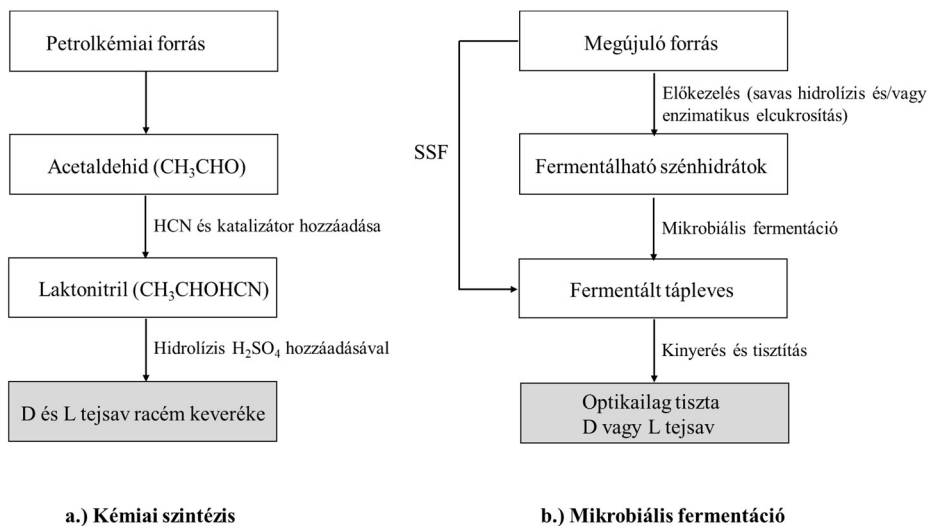
Az élelmiszeriparban E270-es adalékként számos területen alkalmazzák a tejsavat például savanyító és tartósítószerként, de használják még pH szabályozóként, illetve az élelmiszeripar számos egyéb területén inhibitorként is. Ezen felül esszenciális összetevőként is használják fermentációs élelmiszerek – mint például a joghurtok, vajak és zöldségkonzervek – előállításánál. Ezen kívül alkalmazzák még a bőriparban is a nyers bőr cserzésére, vagy a textiliparban szín-stabilizátorként. A vegyiparban főként konverziós alapanyagként használatos, amely során etanolt, propilén-glikolt és akril-polimereket gyártanak. Továbbá a tejsav sóit és észtereit oldószerként, emulgeálószerként és lágyítóként is alkalmazzák [14]. Ahogyan erről már korábban is volt szó, az egészségügyi felhasználása rendkívül széleskörű, hiszen implantátumokban, gyógyszerek burkolataként, sebészeti varratokban is használják. A kozmetikaiparban a tejsavat hidratáló, antimikrobiális és bőrfiatalító hatása miatt higiéniai és kozmetikai termékek gyártásánál használják [15]. Polimerként – ahogyan korábban már említettem – PLLA, PDLA és PDLLA típusok szerint gyárthatóak a tisztán tejsavból készült alappolimerek és műanyagtermékek. Ezen felül a tejsav számos kopolimer változata ismert, mint például az alábbi típusok [16]:

- **Citozán bázisú kopolimer:** citozán-g-oligo(L-tejsav) (CS-g-PLLA)
- **Cellulóz bázisú kopolimer:** cellulóz-diacetát-g-(L-tejsav) (CDA-g-PLLA)
- **Keményítő bázisú kopolimer:** politejsav-g-maleát termoplasztikus keményítő (PLA-g-MTPS), karboximetil-keményítő-g-politejsav (CMS-g-PLA)
- **Polietilén-glikol bázisú kopolimer:** politejsav-g-poli(etilén-glikol) (PLA-g-PEG)
- **Vinil bázisú kopolimer:** poli(L-tejsav)-g-poli(vinil-alkohol) (PLLA-g-PVA), poli(vinil-alkohol)-g-tejsav (PVA-g-LA)
- **Lignin bázisú kopolimer:** lignin-g-politejsav (lignin-g-PLA)
- **Dextrán bázisú kopolimer:** politejsav-g-dextrán (Dex-g-PLA)
- **Metil-metakrilát bázisú kopolimer:** poli(metil-metakrilát)-g-politejsav (PMMA-g-PLA)
- **Maleinsavanhidrid bázisú kopolimer:** PLA-g-maleinsavanhidrid (PLLA-g-MAH)
- **Grafén-oxid bázisú kopolimer:** poli(L-tejsav)-g-grafén-oxid (PLLA-g-GO)

2.2 A tejsav előállítása

A tejsav alapvetően mikrobiális fermentáció, illetve kémiai szintézis útján állítható elő. A természetes fermentáció felfedezését követően a kémiai szintézis kifejlesztésére a korai

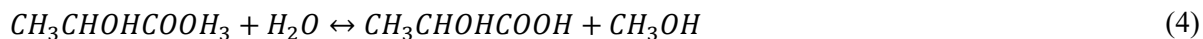
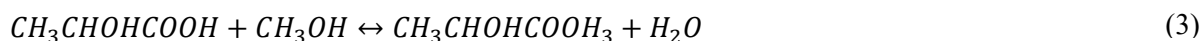
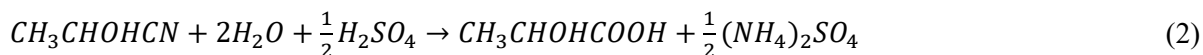
hatvanas évekig kellett várni. A kémiai szintézis folyamatának megalkotását a sütőipar hőstabil tejsav iránti igénye tette szükségessé. A két alapvető folyamat során azonban eltérő minőségű tejsav állítható elő (3. ábra), amely szerint a kémiai szintézis során pusztán a D és az L tejsav racém keveréke, amíg fermentáció útján optikailag tiszta L (+) vagy D (-) tejsav állítható elő igény szerint [17].



3. ábra: A tejsav gyártási lehetőségeinek áttekintése. Az a.) kémiai szintézis, és a b.) mikrobiális fermentáció lépéseinek ismertetése. Az SSF a szimultán elcukrosítást és fermentációt reprezentálja [17].

2.3 A tejsav kémiai szintézise

A folyamat alapvetően a laktonitril hidrolízisén alapul. 1863-ban Wislicenus figyelte meg, hogy az akrilnitril gyártása során melléktermékként laktonitril keletkezik, az alábbi egyenletekkel kifejezett lépések szerint [10]:



A fenti egyenletek alapján vázolt folyamat első lépésében hidrogén-cianidot (HCN) adnak a folyékony acetaldehidhez (CH₃CHO), ahol a bázikus katalizátor és a magas munkanyomás hatására laktonitril (CH₃CHOHCN) keletkezik. Az így keletkező laktonitrilt a második lépés során leválasztják, desztillálással tisztítják majd kénsav (H₂SO₄) hozzáadásával hidrolizálják. A hidrolizálás eredményeként tejsav (CH₃CHOHCOOH) és ammónium só ((NH₄)₂SO₄)

keletkezik. A képződött tejsavat metanollal észterezik. Az így nyert metil-laktátot ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3$) leválasztják és desztillálással tisztítják majd enyhén savas víz hozzáadásával hidrolizálják. A hidrolizálás során tejsav és metanol keletkezik, amely szeparáltan kinyerhető. Számos kémiai eljárás, illetve eljárás variációk léteznek a tejsav előállítására, azonban összetettségük és a folyamatok érzékenysége, illetve magas költségszintjük miatt alkalmazásuk erősen kérdéses. A leghatékonyabb és legkisebb költségszinten a fentiekben vázolt folyamat valósítható meg. Ennek ismeretében érthető, hogy sok, eredetileg kémiai eljárással tejsavat előállítani kívánt cég (például a Mushasino Chemical Laboratory Ltd.) miért váltotta le a technológiáját és állt át a termelékenyebb fermentációs eljárás alkalmazására [14] [18-20].

2.4 A tejsav fermentációs előállítása

2.4.1 A fermentáció alapanyaga

Az alapanyag első és talán az egyik legfontosabb tulajdonsága az ára. Nyilván az olcsón beszerezhető alapanyag nagymértékben hozzájárul a gazdaságos termék-előállítás eléréséhez, de azt is figyelembe kell venni, hogy az eltérő alapanyagok feldolgozása anyagfüggően diverzifikált lehet. Szintén kritikus az anyag tisztasága is, hiszen minél kevesebb az előkezelés igénye, annál kevesebb költséget jelentő lépésből áll a teljes előállítás folyamata. A másik fontos szempont az alapanyagok kapcsán, hogy a legjobb hozam mellett a lehető legkisebb legyen a melléktermék képződés aránya. Ez belátható, hiszen a kisebb szennyezőanyag tartalom a köztitermék kevesebb utókezelését igényli, ezáltal is költség takarítható meg – ami szintén a folyamat gazdaságosságát növeli [21]. Alapanyagként gyakorlatilag bármilyen növényi eredetű anyag használható, melynek magas a keményítőtartalma. Például a kukorica, burgonya, rizs, és búzakeményítő. A cellulóz tartalmú növények, mint például a fa vagy nádfélék is használhatóak, ráadásul a cellulóz bőséges mennyiségben és viszonylag olcsón áll rendelkezésre [22-24]. A keményítőtartalmú anyagok alapvetően α 1,4 és α 1,6 kötésű glükózt tartalmaznak. A cellulóz tartalmú anyagok pedig többnyire β 1,4 glükánt, lignint és arabinint, galaktánt és xilánt. Számos alapanyagot teszteltek az elérhető legjobb fermentáció kihozatal elérése érdekében, így olyan anyagokat is számításba vettek, mint a cukorcirok, melynek a cukortartalma megközelítőleg 10 m/m%. A növény cukortartalmát a fermentációt megelőzően forróvizes extrakcióval vonták ki, majd az oldat töménységét vákuumbepárlás útján 90 – 100 g·l⁻¹ értékre állították be. Persze a tisztított

szénhidrátokon (glükóz, szacharóz, és keményítő) túl megvizsgálták a csicsóka, kukorica és egyéb gabonafajtákban komplex formában megtalálható szénhidrátok alkalmazhatóságát is. A konzervatív források mellett sikeresen tesztelték az olyan tejipari melléktermékek, mint a tejsavó, vagy a permeátum, illetve a lakossági hulladékok (főként papír, és egyéb keményítő tartalmú hulladékok), valamint a melasz felhasználhatóságát is [25-28].

2.4.2 A fermentáció során használt mikroorganizmusok

A mikroorganizmusoknak kulcsfontosságú szerepe van a fermentáció során, ezért könnyen elérhetőnek és olcsón beszerezhetőnek kell lennie. Tejsavtermelő mikroorganizmusok közé sorolják a baktériumokat, gombákat és az élesztőket, azonban a legtöbb ipari alkalmazás során tejsavtermelő baktériumokat alkalmaznak [29-31]. Habár a gombák *Rhizopus* fajának megvan az az előnyös tulajdonsága, hogy glükózból képes aerob módon tejsavat előállítani, azonban a folyamat termelékenysége a tömegáramok korlátozottsága miatt alacsony mértékű, így gazdaságtalan az ipari méretű felhasználása. Napjainkban már a géntechnológia tudományát is igénybe veszik, hogy minél nagyobb kihozatal és optikai tisztaság legyen elérhető [32, 33].

1. táblázat: Az alapanyag és mikroorganizmus hatáskapcsolata a tejsavtermelés kihozatalára. Krishna és társai 2018, 1. táblázat [34].

Alapanyag	Mikroorganizmus típusa	Tejsav kihozatal
Kukorica	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	63,5 g/L
Búza	<i>Lactococcus lactis</i> ssp. <i>lactis</i> ATCC 19435	106,0 g/L
	<i>Enterococcus faecalis</i> RKY1	102,0 g/L
Melasz	<i>Lactobacillus delbrueckii</i> NCIMB 8130	90,0 g/L
Cellulóz	<i>Lactobacillus coryniformis</i> ssp. <i>Torquens</i> ATCC 25600	24,0 g/L
Tejsavó	<i>Lactobacillus helveticus</i> R211	66,0 g/L
	<i>Lactobacillus casei</i> NRRL B-441	46,0 g/L
Rizs	<i>Lactobacillus</i> sp. RKY2	129,0 g/L
Fa	<i>Lactobacillus delbrueckii</i> NRRL B-445	108,0 g/L
Almacsutka	<i>Lactobacillus rhamnosus</i> ATCC 9595	32,5 g/L
Glicerin	<i>E. coli</i> AC- 521	56,8 g/L
Lignocellulózból származó cukor	<i>Enterococcus mundtii</i> QU 25	129 g/L
Édesburgonya	<i>Lactobacillus paracasei</i> & <i>Lactobacillus coryniformis</i>	198,3 g/L

A fenti megállapításokat támasztja alá az 1. táblázatban bemutatott kísérleti eredmények összefoglalása is. Gyakorlatilag a kihozatal mértékére alapvető hatással bír a kiválasztott

alapanyag, illetve a fermentációs folyamat során alkalmazott mikroorganizmus típusa. Természetesen egyéb, a folyamat irányításának részét is képező paraméterek szintén hatással vannak a kihozatalra, azonban az alapanyag és a mikroorganizmus – és azok ideális hatáskapcsolatát is figyelembe vevő – korrekt megválasztása már eredendően prognosztizálja a kihozatal várható mértékét.

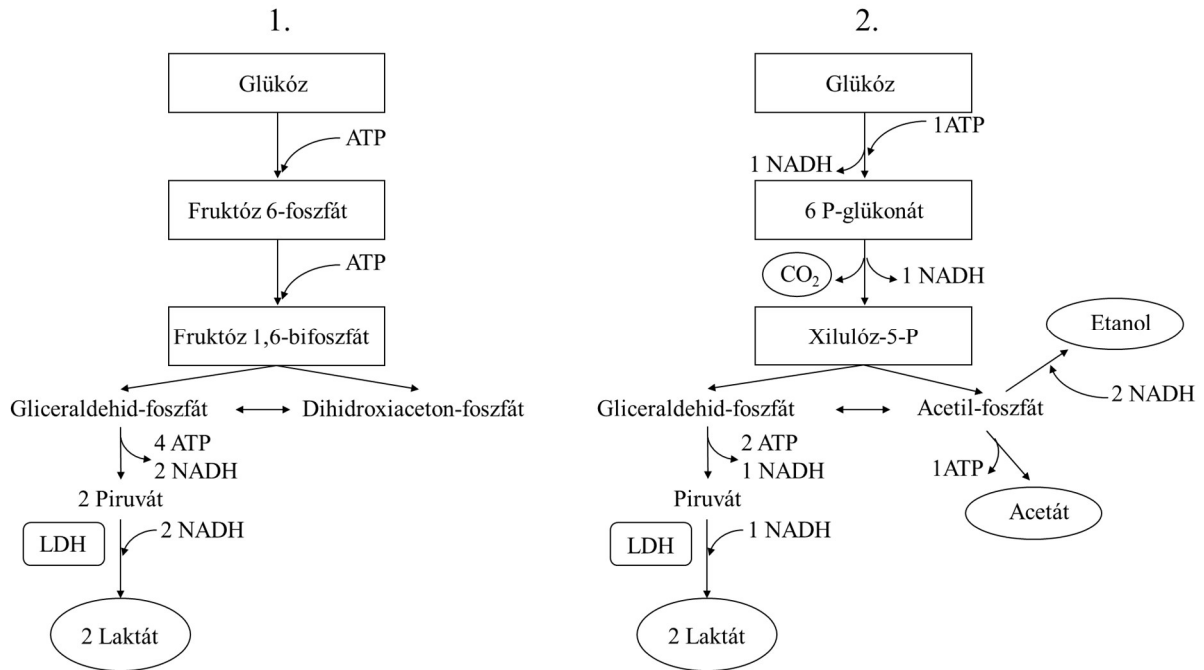
2.4.3 A fermentáció folyamata

A világ tejsavtermelésének mintegy 90 %-át a mikrobiális fermentációs technológiával előállított tejsav teszi ki. A fermentáció folyamata a glükóz szubsztrátum biológiai degradációján alapszik, amely során etanol, citromsav és tejsav képződik. A folyamatnak számos előnye van a kémiai szintézissel szemben, mint például a megújuló forrásból származó alapanyag, illetve az előállított tejsav sztereokémiai tisztasága [28, 35]. Természetesen a folyamat gazdaságosságára számos tényező van hatással. Ezek közül az egyik és talán a legfontosabb, az alapanyag elérhetősége, illetve annak a beszerzési ára. Az elérhető alapanyagok közül a legnagyobb előnye a keményítőtartalmú anyagoknak van (mint például a búza, kukorica, manióka, burgonya, rizs, zab, árpa), hiszen ezek esetében nem lép fel a túlzott koncentrációjú glükóz a tejsav baktérium tenyészet növekedésére gyakorolt inhibáló hatása [36-39].

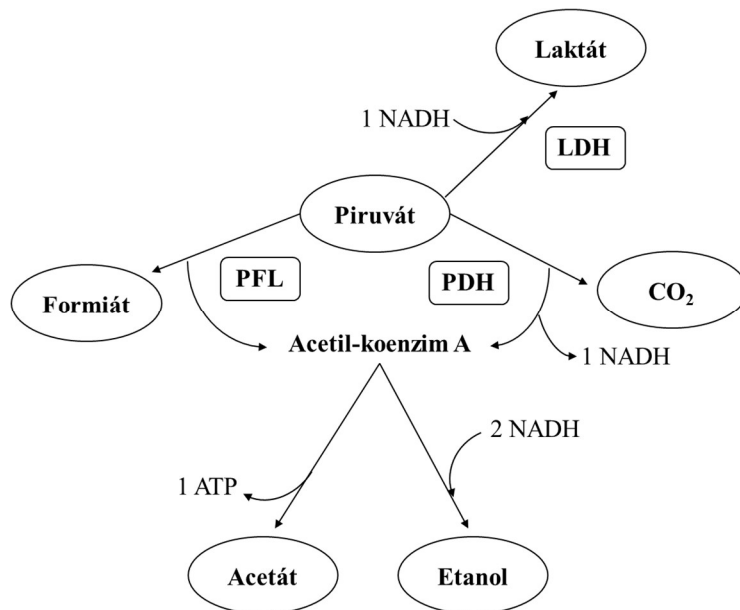
A fermentációs folyamat esetében megkülönböztetünk:

- homo
- heterofermentív eljárásokat.

A *homofermentív* folyamat során fő metabolitként tejsav keletkezik úgy, hogy a folyamat nem jár gáz vagy egyéb termék képződésével. Ezzel szemben a *heterofermentív* eljárás során a fő termék a tejsav, de mellette egy vagy több, szignifikáns mennyiségben előállított termék is keletkezik. Ilyen termékek lehetnek; CO₂, ecetsav, propánsav, acetaldehid, és etil-alkohol [39]. Az eljárások elvi vázlatait a 4. ábra, illetve az 5. ábra szemlélteti. Az ábrán feltüntetett rövidítések az alábbiakat jelölik: ATP - *Adenozin-trifoszfát*; LDH - *Laktát dehidrogenáz*; NADH - *Nikotinamid-adenin-dinukleotid*; P - *foszfát*; PFL - *Piruvát-formiát liáz* és PDH - *Piruvát-dehidrogenáz* [28].



4. ábra: Katabolikus lehetőségek a tejsav fermentációjára. 1. Homofermentáció, 2. Heterofermentáció [28].



5. ábra: A tejsav izomerek keverékét előállító fermentáció [28].

A folyamat egyik kulcsparamétere a hőmérséklet, hiszen jelentős hatással van a baktérium tenyészet növekedésére, illetve a növekedés kinetikájára, melyek alapvetően befolyásolják a fermentáció hatékonyságát, valamint a kihozatal mértékét. A vonatkozó szakmai irodalmak döntő többsége a 30 – 43 °C tartományt jelöli meg a fermentációs folyamatok ideális hőmérsékleteként [40].

2.4.4 Elválasztás és tisztítási folyamatok

A kinyert termék tisztasága rendkívül fontos a tovább felhasználás szempontjából, emiatt a szeparációs és tisztítási folyamatok a vegyipari és kapcsolódó iparágak esetében is lényegesek. Költségük jelentős, viszont csak ezek árán érhető el a kívánt minőségű termék.

2. táblázat: A tejsav visszanyerése során alkalmazható szétválasztási folyamatok, előnyei és hátrányai [44].

Szeparációs folyamat	Előnyök	Hátrányok
Kémiai kicsapás	<ul style="list-style-type: none"> • Ipari környezetben könnyen alkalmazható • Egyszerűen üzemeltethető 	<ul style="list-style-type: none"> • Magas a folyamat kénsavigénye • A folyamat közben keletkező gipszet el kell helyezni • A termék szennyezett
Folyadék-folyadék extrakció	<ul style="list-style-type: none"> • Nincs gipszképződés • Csökken a termikus bomlás kockázata 	<ul style="list-style-type: none"> • Az extraháló anyagot regenerálni szükséges desztilláció vagy visszaextrahálás útján • A termék enyhén szennyezett • A hagyományos extrahálószerkezetek nagyon kedvezőtlen eloszlási együtthatóval rendelkeznek
Membrán folyamatok	<ul style="list-style-type: none"> • A termelés méretéhez rugalmasan igazítható • Magas szelektivitás • Nagy tisztaság • A hagyományos fermentorokkal való integrálhatóság, csökkenti a berendezés beruházási költségeit 	<ul style="list-style-type: none"> • A membránok magas költsége • Membrán szennyezése • Polarizációs problémák • Méretezési problémák
Molekuláris desztilláció	<ul style="list-style-type: none"> • Csökken a termikus degradáció kockázata • Rendkívül hatékony tisztítás • Nem használ oldószert • További tisztítás nem szükséges 	<ul style="list-style-type: none"> • Méretezési problémák • Erős vákuum szükséges
Reaktív desztilláció	<ul style="list-style-type: none"> • A reakció és a szeparáció integrációja egyazon apparátusban • Rendkívül hatékony tisztítás • Alacsonyabb energiafelhasználás 	<ul style="list-style-type: none"> • Összetett folyamat • Kifejezetten a folyékony fázisban lévő reverzibilis kémiai reakciókhoz alkalmazható • Alkalmazása olyan rendszerekre korlátozódik, amelyekben a reakciósebesség meglehetősen magas, és nincs olyan hőmérséklet eltérés, amely a reakció és az elválasztás számára kedvezne • Korróziós és szétválasztási problémák a homogén katalizátor alkalmazása következtében

Ez természetesen igaz a tejsav előállítás esetében is, hiszen az elválasztás hatékonysága – ezzel a termék tisztasága – jelentősen befolyásolja a termék kereskedelmi árát, így a piacképességét. Külön nehézséget okoz a tejsav víztől való elválasztása, hiszen a tejsav affinitása a vízzel szemben eredendően nagy. A másik probléma, hogy a tejsav oldat

víztelenítése során, az oldat töménységének növekedésével egyenes arányban megnő a laktid képződés valószínűsége is. Ez pedig rontja az anyag monomerszintű tovább felhasználásának minőségét. A tisztítási folyamat során klasszikus leválasztási módok, mint a kicsapás, konvencionális szűrés, acidifikáció, karbon adszorpció vagy a kristályosítás is használatosak [18] [41-43]. Természetesen a különböző módszerek előnyei és hátrányai eltérőek, így ezek figyelembevételével szükséges megtervezni a technológiát, illetve meglévő üzem esetében az alapfolyamatokhoz legjobban illeszkedő, leghatékonyabb technológiát érdemes a rendszerbe kapcsolni. A lehetőségeket az előnyök és a hátrányok ismertetés mellett a fenti, 2. táblázat foglalja össze.

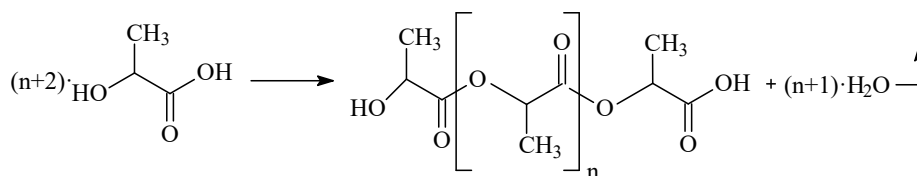
2.5 A politejsav előállítása

A politejsav szintézise egy többlépcsős folyamat, amely gyakorlatilag a tejsav előállításával kezdődik és a politejsav szintézisével fejeződik be [45-47].

A politejsav előállítása általában két alapvető módszerrel történik [48]:

- a) Polikondenzáció
- b) Gyűrűfelnylásos polimerizáció (ROP)

A polikondenzáció esetében a magas polimerizációs fok elérése rendkívül időigényes folyamat. L tejsavból készült polimer esetében az $M_w > 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ átlagos molekulatömeg elérése még a katalizált folyamat esetében is eléri a több 10 órás időtartamot. Viszonylag egyszerűnek tekinthető folyamat, hiszen alapvetően ugyanazon reakció ismétlődik, melyet az alábbi 6. ábra szemléltet.



6. ábra: A politejsav előállítása polikondenzációval [48].

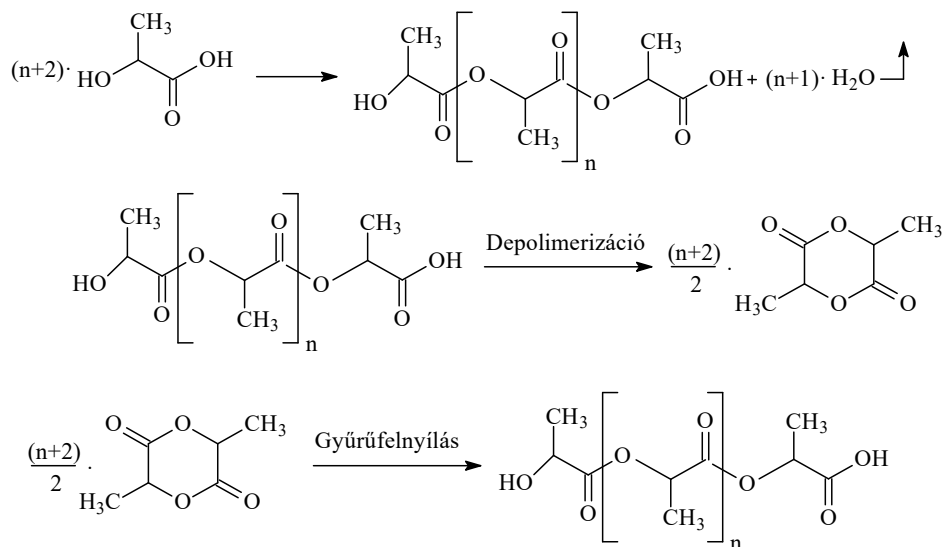
A polikondenzáció időszükséglete jelentős, hiszen az idő előrehaladtával egyre nehezebben választható le a kondenzátum, így a kívánt mértékű konverziós fok elérése rendkívül időigényes folyamat. Ezt az összefüggést írja le a Carothers egyenlet, ahol a DP a polimerizációs fok változása a ξ konverziós fok függvényében [49]:

$$DP = \frac{1}{1-\xi} \quad (5)$$

3. táblázat: Polimerizációs fok (DP) a Carothers egyenletből különböző ξ értékeknél.

ξ	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,998	0,999
DP	2	5	10	20	100	500	1000

A 3. táblázat adatai alapján is látható, hogy magas polimerizációs fokú polimer csak rendkívül magas konverziós fok mellett érhető el. A konverzió viszont jelentős mértékben lelassul 90 %-os konverziós fok felett. Ezzel szemben a gyűrűfelylítés módszer segítségével a jelzett átlagos molekulatömeg a polikondenzáció időszükségletének töredékével megvalósítható.



7. ábra: A polilajsav előállítás gyűrűfelylítéses (ROP) polimerizációval [48].

A 7. ábra szemlélteti a gyűrűfelylítéses polimerizáció három fő lépését. Az első lépés során víz és az oldószerek leválasztásával prepolimer (oligomerek) állítható elő. Második lépésben a polikondenzáció során képződött oligomerek depolymerizációjával laktid nyerhető ki. A kinyert laktid gyűrűk felylítésével és a felylített dimerek összekapcsolásával szintetizálható a magas molekulatömegű polimer a befejező lépésben. Az alkalmazott hőmérséklet optimális megválasztása az egyik kulcsa a módszer hatékony alkalmazásának. A dehidratáció során olyan hőmérsékletet célszerű választani, amely lehetőséget ad a víz, illetve az alkalmazott oldószerek kinyerésére, viszont a folyamat során esetleg képződő laktidok és oligomerek még nem távoznak a leválasztott anyagokkal [45-49].

$$T_{\text{dehidratáció}} (^{\circ}\text{C}) < T_{\text{forr. (tejsav)}} (^{\circ}\text{C}) \quad (6)$$

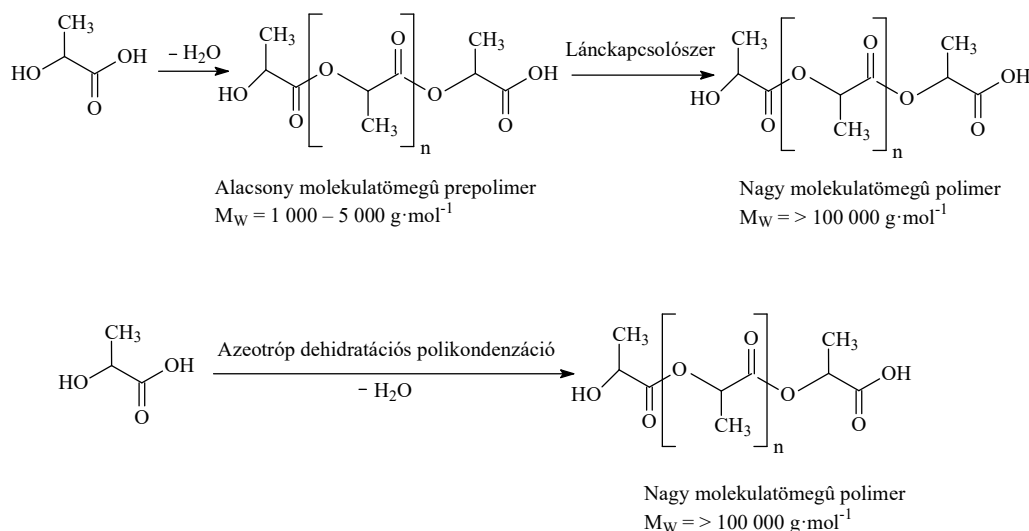
A hatékony depolimerizáció érdekében relatív magas (200 - 210 °C), a hőbomlás veszélyét is figyelembe vevő munkahőmérsékletet szükséges alkalmazni.

$$T_{\text{forr. (tejsav)}} (^{\circ}\text{C}) < T_{\text{depolimerizáció}} (^{\circ}\text{C}) < T_{\text{dekompozíció}} (^{\circ}\text{C}) \quad (7)$$

2.6 A politejsav előállítása polikondenzációs eljárással

A politejsav polikondenzációs eljárással történő előállítása alapvetően a 8. ábrán szemléltetett két folyamat típusra bontható [50]:

- Direkt kondenzációs polimerizáció
- Azeotróp dehidratációs kondenzáció



8. ábra: Direkt kondenzációs polimerizáció és azeotróp dehidratációs kondenzáció [46].

2.6.1 Kondenzációs polimerizáció

A kondenzációs polimerizáció a legkevésbé költséges folyamat, viszont ezzel nagyon nehéz nagy molekulatömegű polimert elérni. A szükséges lánchossz, ezzel a nagyobb molekulatömeg kizárólag lánckapcsolószer, illetve észterképző, észterképződést támogató vegyszerek hozzáadásával érhető el. A lánckapcsoló ágens reagál a tejsav hidroxil- és karboxil csoportjával, ezzel telekelikus polimert eredményezve. Ez viszont rontja a folyamat költséghatékonyágát, illetve növeli annak komplexitását. Az eleinte egyszerű, egy lépéses

metódus könnyen komplex, multilépésűs folyamattá válik. A lánckapcsoló ágensek és az észterező anyagok esetében fontos megemlíteni, hogy használatukkal nagytisztaságú termék érhető el, amely mentes a katalizátor maradéktól, illetve az oligomerektől, amelyek kedvezőtlenül befolyásolják a termék minőségét. Hátránya, hogy sokszor többletköltséget jelentő bonyolult lépéseken keresztül lehet csak megoldani a vegyszermaradékok, illetve az adalékanyagok hatására kialakuló melléktermékek leválasztását [47, 51, 52]. Ezzel szemben láncnövelő anyagok hozzáadásával lehet még elérni a polimerlánc növekedését. Ez a megközelítés kedvezőbb, hiszen kisebb mennyiség adagolása elegendő, valamint ömledékállapotban is alkalmazható, nincs szükség külön technológiai lépcső beiktatására, valamint alkalmazása a kopolimerizációra is kedvezően hat. Hátránya viszont, hogy a katalizátor fémtartalma szennyezőként sok esetben visszamarad, illetve szükség esetén külön tisztítási lépést kell a folyamathoz kapcsolni. Ezen túlmenően egyes lánckapcsoló szerek a kinyert polimerek biodegradabilitását is kedvezőtlenül befolyásolják, illetve az izocianátok esetében ökotoxikus hatásuk is hátrányos. Láncnövekedést támogató kapcsolószerek lehetnek például a savanhidridek, epoxidok, és az izocianátok [45, 53].

2.6.2 Azeotróp dehidratációs kondenzáció

Az azeotróp kondenzáció olyan metódus, amellyel hosszú polimerláncok érhetőek el a lánchosszt, így a molekulatömeget növelő adalékanyagok hozzáadása nélkül. Mivel a kívánt molekulatömegű láncok eléréséhez nincs szükség a segédanyagokra így azok esetleges hátrányos hatásaival sem kell számolni. A Mitsui Chemicals Japán cég szabadalmaztatta azt az eljárást, amely során a tejsavat katalizátor jelenlétében azeotróp körülmények között dehidratáltak refluxált, magas forráspontú oldószerben, csökkentett nyomás alatt. A folyamat eredményeként előállított PLA átlagos molekulatömege $M_w > 300\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nagyságot is meghaladta [54]. Az általános folyamat során első lépésben csökkentett nyomásviszonyok mellett a tejsavat 130 °C-on, 2 - 3 órán át desztillálják, annak érdekében, hogy a lehető legnagyobb mennyiségben kondenzátumként leválasszák a kilépő vizet. Ezt követően a reakcióelegyhez adják a katalizátort, illetve a difenil-étert, majd egy speciális, molekuláris szűrőbetéttel ellátott kiegészítő elemet kapcsolnak a reakcióedényhez. A rendszert 130 °C-ra felmelegítik és a reakciót 30 - 40 órán át futtatják. A folyamat során a refluxáló oldószert a szűrőszakaszon keresztül visszavezetik a reakcióedénybe, ezzel tisztítva a keletkező politejsavat [55]. A folyamat hátránya, hogy magas arányú visszamaradó katalizátor

szennyezi a terméket, viszont a katalizátor jelenléte szükséges a folyamat időszükségletének csökkentése érdekében. A szennyezők pedig a későbbi feldolgozás során okozhatnak degradációs és hidrolitikus folyamatokban realizálódó problémákat. Ezen túlmenően az orvostudományban alkalmazott politejsav – de bármely bioműanyag esetében is – a katalizátorok toxikus tulajdonsága komoly kockázatot jelenthet. Nyilvánvalóan a szintézis végén a katalizátor deaktiválható különböző vegyszerek – például foszforsav – hozzáadásával, vagy leválasztható kémiai kicsapás révén erős savak (például kénsav) segítségével, majd szűréssel eltávolítható. Az így tisztított politejsavban is még mindig marad vissza katalizátor, azonban ennek a mértéke mindössze néhány ppm nagyságrendű. Természetesen folyamatosan kutatják a politejsav előállításának hatékonyabb és költségtakarékosabb módját. Mivel a kondenzáció alapvető paramétereinek, mint a hőmérséklet, a nyomás, illetve a reakcióidő megválasztása, továbbá a kiindulási anyag minősége és tisztasága, illetve a reakciót támogató és befolyásoló adalékok egyaránt hatással vannak a végtermékre, így számos lehetséges kísérleti rendszer tervezhető. Egyes kutatások például vizsgálták a tiszta, tehát oldószer, katalizátor és iniciátor mentes polikondenzáció lehetőségét. A kísérletek során a reakció támogatása, illetve a reakcióidő optimalizálása érdekében a polikondenzáció hőmérsékletét (p_p) 150 – 250 °C között szabadon változtatták, valamint a rendszer nyomását (p_p) 0,013 bar-ra (10 mm Hg) csökkentették. A polikondenzációt 96 órán át folytatva, majd az eredmények összehasonlító vizsgálatával bizonyították az önkatalizáló folyamat eredményességét [56].

2.7 A politejsav előállítása gyűrűfelnylásos polimerizációval

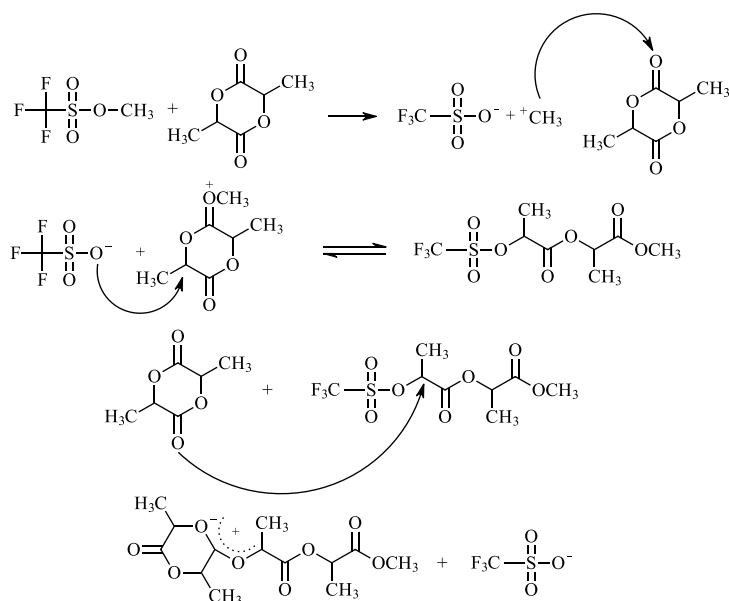
A nagy molekulatömegű politejsav előállításának leghatékonyabb módja a gyűrűfelnylásos polimerizáció (ROP). Ezzel gyakorlatilag $M_w > 100\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ átlagos molekulatömegű politejsav készíthető. Az ROP technológiát első ízben Carothers demonstrálta 1932-ben, bár nagymolekulatömegű termék keletkezése akkor még nem volt megfigyelhető, mivel a kellő tisztaságú laktid kinyerés hatékony módszerének kifejlesztésére csak 1952-ben került sor DuPont által. Ezt követően a polimerizációt már sikeresen véghez tudták vinni különböző módszereket igénybe véve, mint az oldat, tömb, ömledék vagy szuszpenziós polimerizáció [57, 58]. A polimerizációs kísérletek többsége során katalizátorként többnyire sikeresen alkalmazták az ón(II), illetve az ón(IV) különböző sóit, a gyakorlatban azonban az ón(II)-oktoát és az ón(IV)-klorid (SnCl_4) a legelterjedtebb [59].

A gyűrűfelníylásos polimerizáció alapvetően lehet:

- Ionos polimerizáció
 - Kationos
 - Anionos
- Enzimatis polimerizáció
- Koordinációs polimerizáció

2.7.1 Kationos gyűrűfelníylásos polimerizáció

A laktidok gyűrűfelníylásos polimerizációja (9. ábra) megvalósítható alkilező, acilező szerek, Lewis savak és protikus savak felhasználásával. Kricheldorf és munkatársai publikációi szerint a nyolcvanas években sikeresen alkalmazták a metil-trifluormetánszulfonátot ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$) alkilező ágensként különféle laktonok, mint a β -propiolakton (PL), ϵ -kapolakton (CL), valerolakton (VL) glikolid (GA) és a laktid (LA) polimerizálása során [60-63].



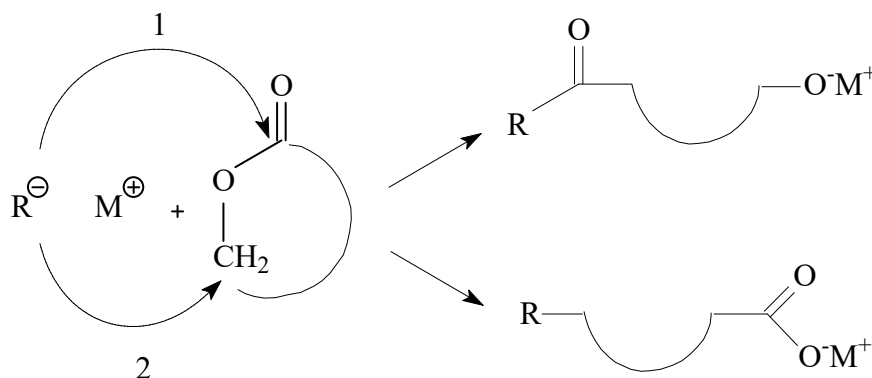
9. ábra: A kationos polimerizáció mechanizmusa [45].

Acilező adalékkal pedig Hofman állított elő ROP technikával β -propiolaktont és ϵ -kapolaktont. De különböző Lewis savakkal is sikeresen szintetizáltak előpolimereket tömb és oldat kationos ROP technológiával [64-66]. A 9. ábra a metil-trifluormetánszulfonát hatására bekövetkező reakciót szemlélteti. A vegyület metil csoportja reagál a karbonil szén oxigénjével, amely során a laktid gyűrűn töltés momentum keletkezik. Az anion az alkil-

oxigén kötésre betámadva idézi elő a gyűrű felnyílását. A kationos gyűrűfelnyílásos polimerizációt nehéz kontrollálni, és az esetek többségében csak kis molekulatömegű polimerek alakulnak ki a szintézis során. Például az 1,5-dioxepán-2-on (DXO) kationos iniciátorokkal történő tömb és oldatpolimerizációja esetén is mindössze pár tízezres molekulatömeg érhető csak el [67-70].

2.7.2 Anionos gyűrűfelnyílásos polimerizáció

Az anionos gyűrűfelnyílásos polimerizációt kevésbé vizsgálták, mint a koordinációs polimerizációt. A ciklikus észter monomerek anionos gyűrűfelnyílásos polimerizációja egy negatív töltésű iniciátor nukleofil támadása hatására megy végbe. Ennek során az iniciátor vagy a karbonil csoport karbonjával reagál, vagy acil-oxigén kötés-hasadást eredményez. A reakció elvi folyamatát a 10. ábra szemlélteti. Az ionos szaporító láncvég tulajdonságaitól, valamint az oldószertől függően, a reagáló komplex teljesen ionos és majdnem kovalens is lehet. Az anionos polimerizáció poláros oldószerben végrehajtva nagy molekulatömegű polimert eredményez [71, 72].

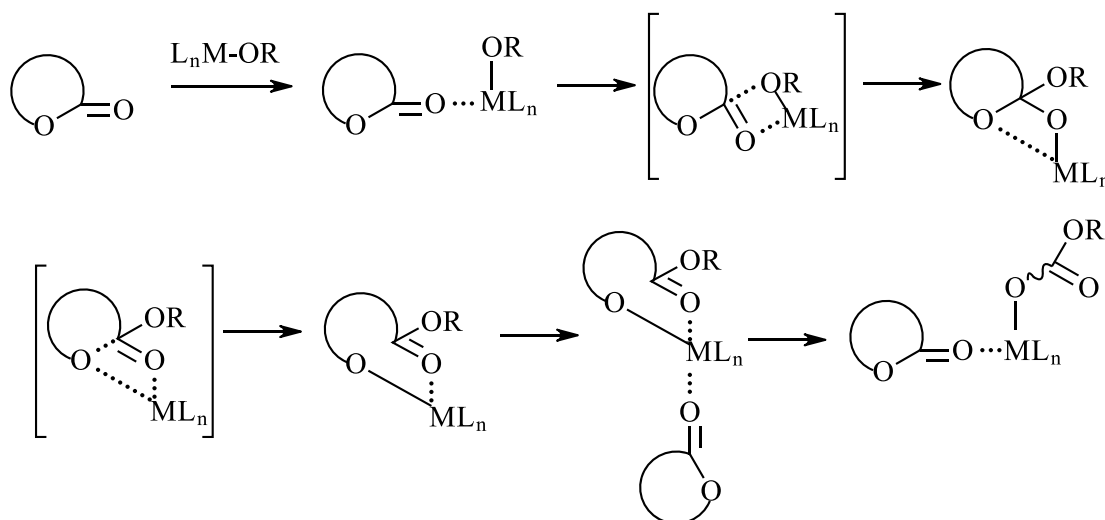


10. ábra: Ciklikus észter gyűrűfelnyílásos polimerizációjának mechanizmusa [83].

Az anionos gyűrűfelnyílásos polimerizációval számos publikáció foglalkozik. A Jedlinski csoport kifejlesztette a 4- és az 5-tagú gyűrűs laktonok élő anionos ROP módszerét, amellyel nagy molekulatömegű polimerek és kopolimerek állíthatóak elő [73]. A négytagú gyűrűk (β -laktonok) anionos gyűrűfelnyitása karbonil-szén-oxigén vagy acil-oxigén kötés-hasadáson keresztül megy végbe, így a folyamat karboxilátot vagy alkoxidot eredményez. A nagyobb laktonok, mint az ϵ -kaprolakton vagy a laktid, az anion által a karbonil-csoport szénatomjának támadása esetén reagálnak karbonil-szén-oxigén hasadással, valamint alkoxid képződésével a folyamat előrehaladtával [74-77].

2.7.3 Koordinációs gyűrűfelnylásos polimerizáció

A ciklikus észterek gyűrűfelnylásos polimerizációja, rendkívül népszerű téma a kutatók körében. A lineáris alifás poliészterek egyes típusai, mint például a polilaktonok, a polilaktidok, a polikarbonátok, a poli(1,4-dioxán-2-one) és a poli(etilén-foszfát) szintetizálhatók a megfelelő ciklikus monomerek katalitikus gyűrűfelnylásos polimerizációjával. Napjainkig számos tanulmány foglalkozott a kérdéskörrel, megvizsgálva és összehasonlítva különböző ROP módszereket, illetve a folyamatban használt kulcsfontosságú katalizátorokat [78-80].



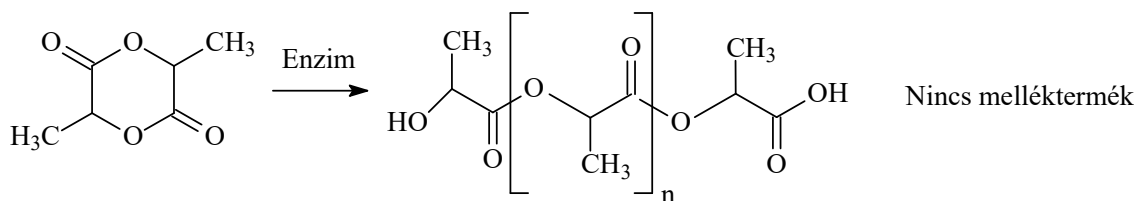
11. ábra: A ciklikus észterek koordinációs ROP közelítő mechanizmusa fém-alkoxid iniciátor használata esetében [81].

Habár a folyamat elsőre rendkívül bonyolultnak és nehézkesnek tűnik, a módszert a legegyszerűbben a stacionárius pontok (SP) és az átmeneti állapotok közös sorrendjére épülő keretrendszerként, koordinációs-beillesztési mechanizmusként lehet leírni [82-84]. A fématomok a ciklikus észtermolekulákat koordináló elektrofil katalitikus központ szerepét töltik be. Ez a koordináció a ciklikus észtereknél a karbonilcsoport szénatomjának aktiválását, illetve ciklikus foszfátok esetében a foszfor atom aktiválását eredményezi. Az iniciátorok (mint például az alkoxi, amino, alkil stb.) pedig közvetlenül hozzákapcsolódhatnak a fématomokhoz, vagy csak szabályozzák azokat a koordináló fématomok. Az ilyen duális, monomer és iniciátor koordináció reakciókomplexet eredményez. Az iniciálási folyamat kezdő lépése egy nukleofil reakció, amely során tetraédes szén (vagy pentaédes foszfor) keletkezik, melyet az exociklusos oxigén koordinációja követ. A második lépés a gyűrűfelnylás, majd a befejező lépés során a gyűrűfelnylással előállított termék karbonil-

(vagy foszfát) csoport oxigénatomjának koordinációja szűnik meg azáltal, hogy a ciklikus szubsztrát molekula egyidejűleg vagy szubszekventálisan koordinálódik a fématomon. A propagációs szakaszban az alkoxi-fragmentum tölti be az iniciátor szerepét [81] [85, 86]. A koordinációs-beillesztés típusú polimerizáció, ahogyan már említésre került egy alaposan kutatott és tanulmányozott terület, mivel az élő polimerizációnak köszönhetően tiszta poliésztereket eredményezhet. Abban az esetben, ha két hasonló reakcióképességű monomert használunk, blokk-kopolimerek állíthatók elő ezzel a módszerrel az „élő” rendszerek egymást követő hozzáadása révén [87, 88].

2.7.4 Enzimatis gyűrűfelnyílásos polimerizáció

A lipázok az élet szinte minden területén, így a növényi és az állati eredetű organizmusokban egyaránt megtalálható enzimek. A lipázok olyan észterázok, amelyek képesek a triglicerideket vagy az észtereket glicerinekké és zsírsavakká hidrolizálni a víz-olaj határfelületen. Többek között ezen hidrolizáló képességük dominál a zsíros élelmiszerek lebontása során is, de alkalmazzák még az orvostudományban, detergensként zsíros szennyezők eltávolítására, valamint katalizátorként speciális vegyi anyagok előállítására és polimerek szintézisére is. Azonban bizonyos esetekben a lipáz-katalizált hidrolízis vízmentes közegben könnyen megfordítható, hogy észter-szintézist vagy átésztereződést eredményezzen, amely gyakorlatilag lehetővé teszi bizonyos polimerek, például poliészterek szintézisét. A lipázok katalizálják a kisebb és nagyobb lakton gyűrűk, a ciklikus diészterek (laktidok), valamint a ciklikus karbonátok gyűrűfelnyílásos polimerizációját, melynek eredményeképpen alifás poliészterek vagy polikarbonátok jönnek létre [89] [90, 91]. Jellegénél fogva jó példa a „zöld polimerkémia” területére, hiszen teljesen környezetbarát szintézis útján állítható elő biopolimer. Az általánosan használt fémorganikus katalizátorok (Zn, Al, Sn, Ge) rendkívül toxikusak, és a bioműanyagok élelciklusa végén, a polimer teljes degradációját követően koncentrálnak a környezetbe jutnak [92, 93]. Az enzim-katalizált reakciók számos rendszerparamétere befolyásolható az enzim immobilizációjával, melyet a lipázok és a hordozó közötti hidrofób kölcsönhatások révén létrejövő adszorpció útján érnek el. A kialakuló enzimatis kötés nagymértékben függ a határfelület természetétől, illetve az ionos interakciók, a fizikai adszorpció, a hidrofób kölcsönhatások és a Van der Waals erők, illetve ezek kombinációjának eredménye [95-97]. Az enzimatis ROP polimerizáció elvi sémáját mutatja be a 12. ábra.



12. ábra: A politejsav enzimatiskus ROP módszerrel való szintézisének mechanizmusa [94].

Az immobilizált lipázok közül a leggyakoribb és előnyösebb rendszer a *Candida antarctica* lipáz B (CALB) fizikailag gátolt változata, amely kereskedelmi forgalomban Novozyme-435 néven ismert. Ez a hatékony és sokoldalú katalizátor enzimhordozó porózus akrilgyantára van felhordva. Más enzimek pedig a kitint és a kitozánt részesítik előnyben, de vizsgálják a biopolimer bázisú anyagok felhasználhatóságát is, ezzel is növelve a polimerizációs folyamat hatékonyságát [94, 98].

2.8 A politejsav szintézis során alkalmazott iniciátorok és katalizátorok

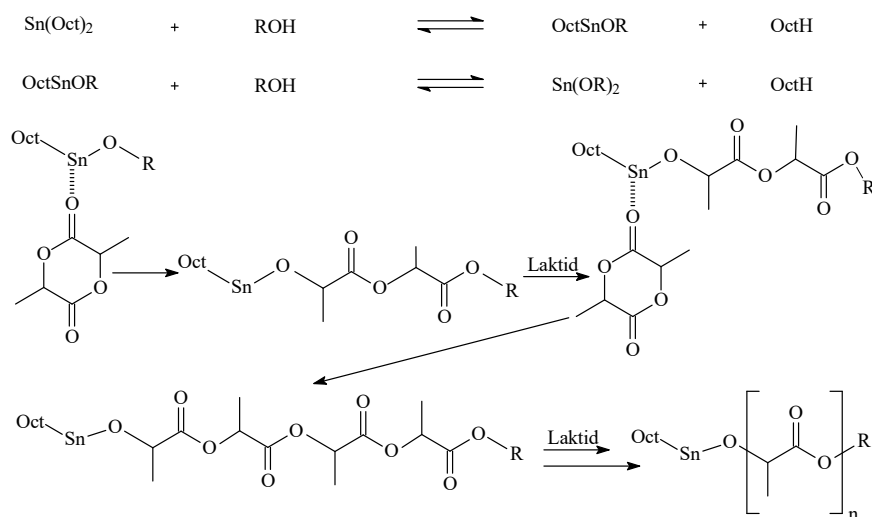
A politejsav szintézise katalizátorok alkalmazásával is optimalizálható. Ennek érdekében a fémorganikus vegyületek számos változatát, mint a fém-alkoxidokat és a fém-karboxilátokat tanulmányozták az évek során a hatékony polimer szintézis megvalósítása érdekében. A fémkomplexek által katalizált reakciók többsége rendkívül specifikus. A fém, illetve a ligandumok gondos megválasztásával érhetőek el a kívánt polimer szerkezetet biztosító reakciók [99-101]. Az alábbi felsorolás a leggyakrabban alkalmazott katalizátorok főbb csoportjait mutatja be:

- Fémbázisú katalizátorok
- Kationos katalizátorok
- Organikus katalizátorok

2.8.1 Fémbázisú katalizátorok

Az alumínium, magnézium, cink, kalcium, ón, vas, ittrium, szamárium, lutécium, titán és cirkónium fémkomplexei széleskörűen használatosak a különböző laktonok (a laktidot is beleértve) gyűrűfelnyílásos polimerizációja során. Az ón(II)-2-etilhexanoát, melyet a publikációk többsége ón-oktoátként [Sn(Oct)₂] említ, az egyik legelterjedtebben alkalmazott katalizátor a laktonok és a laktidok gyűrűfelnyílásos polimerizációjában, amelyhez gyakran adagolnak Lauryl-alkoholt (1-dodekanol) is iniciátorként [102-105]. A katalizátor

rendszereknek számos kedvező előnye van, hiszen rendkívül jól oldódnak szerves oldószerekben, valamint ömledék állapotú laktidban, illetve szilárd fázisú anyagként könnyen tárolhatóak. Ugyanakkor a tejsav esetében kiváló katalitikus aktivitást mutatnak, így felhasználásukkal nagy móltömegű polimerek szintetizálhatóak. Talán az egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy az ón-oktoát empirikus tapasztalatok alapján biológiailag biztonságosnak minősített, így engedélyezett élelmiszeripari és orvosi alkalmazású anyagok előállításánál is [106-107]. A laktid ón-katalizált polimerizációjának mechanizmusát már hosszú ideje vitatják. A nyitott kérdés az, hogy a polimerizációt „koordinációs mechanizmus” vagy „monomer aktivációs mechanizmus” indukálja. Duda és Penzek egy átfogó, komplex koordinációs polimerizációs sémát javasolt a kérdés feloldására. A laktid szokásos polimerizációja során ón-oktoátot és tényleges iniciátorként hidroxil-vegyületet, többnyire alkoholt adnak. Az alkohol első lépésben az ón-oktoáttal reagál ón-alkoxid kötést létrehozva, melyet a laktid egyik exociklusos karbonil-oxigénatomjának az alkoxid katalizátor ónatomjával való ideiglenes koordinációja követi (13. ábra). A következő lépésben bekövetkezik a laktid gyűrű karbonil csoportjának és az endociklusos oxigén atom közötti acil-oxigén kötés felszakadása úgy, hogy a felszakadt gyűrűből kialakult nyitott lánc a katalizátor ón-oxigénnel alkoxid kötés létrehozására alkalmas. Gyakorlatilag a láncnövekedés során is ez a folyamat ismétlődik [108-112]. A folyamat „élő polimerizáció” jellege miatt a molekulatömeg viszonylag jól kontrollálható, azonban a szintézis befejező szakaszában körültekintően kell eljárni, mivel a reakcióelegy szignifikánsan alacsony monomertartalma miatt számolni kell a gyökös átrendeződéssel (backbiting), illetve a láncátadással, melyek egyértelműen a molekulatömeg-eloszlás kibővülését eredményezik [114]. Azonban a tejsav polimerekben visszamaradó katalizátor és monomer problémát jelenthet, mivel a polimer degradációját okozhatja az ömledék-feldolgozás során meginduló láncördelődés. Ezt a jelenséget, az ROP befejező szakaszában a reakcióelegyhez deaktivátor (például nátrium-foszfónát) hozzáadásával lehet kiküszöbölni [115, 116]. Az ón-oktoát mellett, alumínium-alkoxidokat használnak még az iparban effektív katalizátorként. Legnépszerűbb változata az alumínium-izopropoxid $[Al(O^iPr)_3]$, melynek trimer (A_3) és tetramer (A_4) változata ismert [117]. További fém-alkoxidok is hatékonyan használhatóak a laktidok gyűrűfelnylásos polimerizációja során, amelyek a nyitott koordinációs helyüktől függően aktiválhatják a monomert a karbonil-csoportozóhoz való kötésük révén.



13. ábra: A laktid ón-oktoáttal katalizált koordinációs ROP polimerizációjának mechanizmusa [113].

Mivel a politejsav felhasználása rohamosan emelkedik az élelmiszeripar, a gyógyászat és orvostudomány, valamint a mikroelektronika számos területén, ezért erőteljes kutatások folynak a bio-kompatibilitás terén kedvezőbb fém, illetve fémmentes organikus katalizátorok kifejlesztése és ipari alkalmazása érdekében [92, 118].

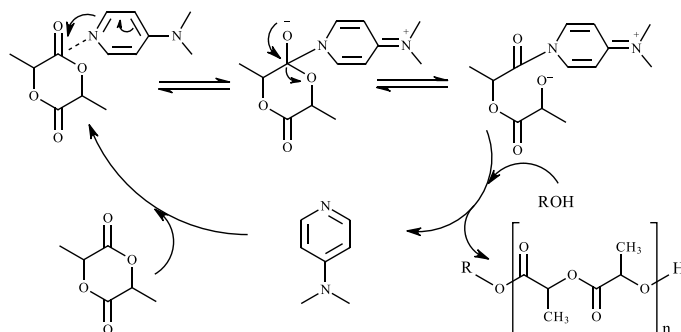
2.8.2 Kationos katalizátorok

A laktidok gyűrűfelnyílásos polimerizációja megindulhat erős savak hatására is. A kezdő lépésben a protonációval aktivált gyűrűs dimer karbonil csoportját az alkohol iniciátor megtámadja, melynek hatására a gyűrű felnyílik. A folyamat során a proton visszarendeződése útján laktil-alkohol keletkezik, amelyre a további protonált dimerek a fenti módszer szerint reagálnak. Gyakorlatilag ez a folyamat adja a láncnövekedés módszerét. A savas katalizátor nem épül be a polimerláncba emiatt könnyen eltávolítható. Ez adja a fémkatalizátorokkal szembeni előnyét, hiszen a fémkatalizátorok esetében azok a láncnövekedés során a lánchoz kapcsolódnak [119, 120]. A politejsav savkatalizált ROP módszerei közül a trifluormetánszulfonsav (triflinsav) alkalmazása és alkohol iniciátorok jelenléte esetén a polimerizációs folyamat jól kontrollálható [111].

2.8.3 Organikus katalizátorok

Korábban már említésre kerültek azok a törekvések, amelyek a fémkatalizátorok, bio-kompatibilis szerves katalizátorokkal való kiváltásának lehetőségét kutatják. Azonban fontos,

hogy olyan alternatíva kerüljön megalkotásra, melynek az aktiválási kapacitása - ezzel költséghatékonysága – elérje a hagyományos katalizátorokét. 2001-ben laktid élő gyűrűfelnnyílásos polimerizációja során elsőként alkalmaztak organikus katalizátort di-(alkil)amino-piridin (DMAP) és poli-pirrol (PPY) formájában. A DMAP nemcsak átészterezési folyamatokban bizonyult hasznosnak, de az olyan folyamatokban, mint az alkiláció, aciláció és a nukleofil szubsztitúció is jól teljesített. Ennek okán került az előtérbe a DMAP alkalmazhatóságának vizsgálata [121].



14. ábra: A DMAP acilációs mechanizmusa [122].

További hatékony organikus katalizátorokat is vizsgáltak, így a következőkben felsorolásra kerülő anyagok alkalmazhatósága már bizonyított. A laktidok gyűrűfelnnyílásos polimerizációjában szintén effektívek az N-heterociklusos karbének (NHC-k), melyek jobb bázikus tulajdonsággal rendelkeznek, mint a DMAP. Például az arilcsoporttal helyettesített karbén az IMes, kifejezetten aktív a laktid dimerek polimerizációja során, viszont kevésbé hatékony a poli-kaprolakton szintézise esetében. Viszont az IMes későbbi alternatívái az Me₂IME és az Me₂IPr már bázikusabb tulajdonságúak, így mind a laktid mind az ε-kaprolakton esetében egyaránt hatékonyak [123]. A guanidin és amidin származékok, mint az N-metil-1,5,7-triazabicyklododecén (MTBD) és a di-azabicyklododecén (DBU) hasonló katalitikus aktivitást mutatnak a laktid szintézise során [124, 125]. Az 1,1,2,2,3,3-hexa-alkil-guanidinium-acetát (HAG·OAc) és a kreatinin-laktát kiváló katalitikus aktivitást mutat, így ROP módszerrel PLA polimer állítható elő PDI <1,1 polidiszperzítási index mellett [126]. A tiokarbamid (TU) és a terciér amin (TA) kombinációja is aktív katalizátort eredményez a laktid gyűrűfelnnyílásos polimerizációjához, amely esetében a katalizátor aktivitásának mértéke a tiokarbamid mennyiségével szabályozható, illetve módosítható. Tiokarbamid alapú katalizátorként ismertek még a TU/MTBD és a TU/DBU keverékek is, amelyek sikerrel alkalmazhatóak a laktid esetében is [127] [128]. Ciklikus monomerek esetében a biciklusos guanidin az 1,5,7-triazabicyklododecén (TBD) sokkal nagyobb aktivitást mutat, mint a DBU

vagy az MTBD, valamint a telített N-heterociklusos karbének (NHC-k) alkil- és alkohol adduktumait szintén használják a laktid gyűrűfelynyílásos polimerizációjában. Utóbbi esetben az NHC katalizátorokat in-situ módon állítják elő 65-144 °C hőmérsékleten, hogy alkohol iniciátor jelenlétében a laktid polimerizációja is végbemenjen [129-131].

2.9 A politejsav tulajdonságai

2.9.1 A politejsav általános tulajdonságai

A tejsav monomerekből szintetizált polimerek tulajdonságait számos tényező befolyásolja. A PLA-t felépítő izomerek típusa, azok aránya, az alkalmazott szintézis típusa, a kialakult M_w molekulatömeg, a későbbi feldolgozás típusa, illetve annak termikus viszonyai mind hatással vannak a polimer tulajdonságaira. Az anyag sztereokémiai összetétele, illetve a termikus életútja is alapvető meghatározó elemek, melyek legnagyobb hatással talán a politejsav kristályszerkezetének kialakulására vannak. Az anyag kristályossága, illetve az amorf részek aránya döntő jelentőségű a politejsav keménysége, modulusa, szakítószilárdsága, merevsége és olvadáspontja esetében. A polimerkristályoknak alapvetően három módosulata létezik: α , β , és γ , amelyek különböző hélix konformációval és cella szimmetriával rendelkeznek. A kristálymódosulatok kialakulásának az oka az eltérő termikus és mechanikai behatások, melyek felléphetnek egyrészt a szintézis, másrészt az alakadási műveletek során is. Az α kristálymódosulat az ömledék vagy a hidegkristályosodás eredménye, ezzel szemben a β módosulat az anyag (pontosabban az α módosulatot tartalmazó politejsav) mechanikai nyújtása hatására alakul ki, illetve a γ módosulat, amely hexametil-benzol szubsztrátum alkalmazásával állítható elő. A PLA kristályossága az L-tejsav arányával szabályozható. Amennyiben az anyag L-tejsavból felépülő része nagyobb, mint 90 % a polimer hajlamos a kristályosodásra. Ha ettől kevesebb, úgy optikailag tiszta, amorf polimer változatot ad. Az L-tejsav mennyiségének csökkenésével arányosan csökken a polimer olvadási (T_m), illetve az üvegesedési hőmérséklete (T_g) is [132].

2.9.2 A politejsav fizikai és mechanikai tulajdonságai

A politejsav fizikai tulajdonságai, mint a sűrűsége, hőkapacitása, valamint a mechanikai és reológiai tulajdonságai függenek az anyag üvegesedési hőmérsékletétől (T_g). Ez főként az amorf politejsav változatok esetében érvényes, hiszen itt nem a kristályos szegmensek

tulajdonsága a domináns, ennél fogva hangsúlyos a molekulaláncok T_g közelében (illetve nyilvánvalóan az azt meghaladó hőmérséklet esetében) kialakuló mobilitása [132].

4. táblázat: PLA változatok fizikai és mechanikai tulajdonságai (am^b-amorf ezért nincs olvadáspontja) [133].

Tulajdonság	Mértékegység	PLA	PLLA	PDLLA
Sűrűség (ρ)	g/cm ³	1,21 - 1,25	1,24 - 1,30	1,25 - 1,27
Szakítószilárdság (σ)	MPa	21 - 60	15,5 - 150	27,6 - 50
Rugalmassági modulus (E)	GPa	0,35 - 3,5	2,7 - 4,14	1 - 3,45
Nyúlás (ϵ)	%	2,5 - 6	3,0 - 10,0	2,0 - 10,0
Specifikus szakítószilárdság (σ^*)	Nm/g	16,8 - 48,0	40,0 - 66,8	22,1 - 39,4
Specifikus rugalmassági modulus (E*)	kNm/g	0,28 - 2,80	2,23 - 3,85	0,80 - 2,36
Üvegesedési hőmérséklet (T_g)	°C	45 - 60	55 - 65	50 - 60
Olvadási hőmérséklet (T_m)	°C	150 - 162	170 - 200	am ^b

A 4. táblázat összehasonlítása alapján látható az eltérés a politejsav alapváltozatainak tulajdonságai között. A PLA az L és D izomerek keveréke, amely annyiban tér el a PDLA változattól, hogy utóbbi szüdiotaktikus polimer. Az alapvető paraméterek mellett az anyag sűrűsége is fontos, hiszen egyrészt információval szolgál az anyag várható fizikai és mechanikai tulajdonságait illetően, viszont a túl magas sűrűségű anyag közvetett kereskedelmi költsége is magasabb, hiszen magasabb szállítási költség mellett, illetve megnövekedett károsanyag-kibocsátás árán transzportálható. Ahogyan az már említésre került, a tejsav alapú polimerek részben kristályos és amorf szerkezetűek lehetnek. A részben kristályos polimerek esetében az anyagnak megvannak a szabályos ismétlődő egységei, amelyek lehetővé teszik a polimerláncok számára a jobb helykitöltésű rendeződést (felhajtogatódást), azaz a kristályok kialakítását. Ezek a kristályok mintegy „fizikai térhálóként” erősítik az anyag szerkezetét, nagyobb szakítószilárdságot és nagyobb modulust, keménységet eredményezve. Ezzel szemben az amorf polimerek esetében nincs meg a részben kristályos polimerek szerkezet merevítő hatása, emiatt esetükben az említett tulajdonságok gyengébbek [134]. A polimerek jellemző hőmérsékleteinek meghatározására sokféle eljárás ismeretes és használatos, azonban a DSC (differential scanning calorimetry) azaz a differenciális pásztázó kalorimetria a leggyakrabban alkalmazott módszer. Segítségével a T_g és a T_m is meghatározható, illetve további fontos adat és – a kapcsolódó számítások segítségével – információ nyerhető. Az amorf polimerek flexibilitása drasztikusan romlik az üveges átmenet zónája alá csökkentve az anyag hőmérsékletét. Ebben az esetben már nincs szegmensmozgás, bármilyen méretbeli, tehát az alakváltozást az elsődleges vegyértékkötések

ideiglenes torzulása teszi lehetővé. Az olyan amorf polimerek, mint a mindkét sztereoiszomert tartalmazó PDLLA a T_g alatt is jól teljesítő polimerek közül való, de például az elasztomerek szigorúan csak az üvegesedési hőmérsékletük felett használhatóak. Tehát a T_g egyfajta határ is, amelyet meghaladva a termoplasztikus polimerek mechanikai tulajdonságai jelentősen csökkennek, amit fontos az alkalmazástípus anyaghoz rendelése során figyelembe venni. A T_m olvadási hőmérséklet szintén egy kulcsparaméter. Ezt az anyagfüggő határhőmérsékletet meghaladva a teljes polimerlánc mobilissá válik, ezzel az anyag mechanikai tulajdonságai virtuálisan zéróra csökkennek. Ez gyakorlatilag együtt jár az anyag viszkozitásának drasztikus lecsökkenésével, ami alapján egyes feldolgozási, alakadási technológiák (mint például a fröccsöntés, fröccsfúvás) alkalmazhatóvá válnak. Természetesen az említett alakadási technológiák hőmérsékleti zónái jóval magasabban vannak a T_m -nél hiszen csak itt csökken le annyira az anyag viszkozitása, hogy problémamentesen feldolgozható legyen. A PLLA és a PDLLA esetében a T_g jellemzően 50 - 60 °C között van, illetve a részben kristályos PLLA esetében a T_m 170 - 190 °C tartományban található. Ezek persze nagymértékben függenek a polimer sztereokémiai összetételétől, a primer struktúrájától és a molekulatömegétől [1] [135-136]. A tejsav alapú polimerek mechanikai tulajdonságai széles tartományban változnak, a lágy és elasztikus műanyagoktól a merev és nagy szilárdságú anyagokig. A részben kristályos politejsav előnyösebb az amorf polimerhez képest, már amennyiben a nagyobb mechanikai tulajdonságok a kívánatosak. A részben kristályos PLLA húzási modulusa hozzávetőlegesen 3 GPa, szakítószilárdsága 50–70 MPa, hajlítási modulusa 5 GPa, hajlítószilárdsága 100 MPa, valamint szakadási nyúlása körülbelül 4 % [51, 116].

2.9.3 A politejsav biodegradációja

A polimerek degradációja végbemehet hidrolízis, oxidáció, radioaktív besugárzás, napsugárzás (annak főként az ultraibolya spektruma), termikus és biológiai aktivitás hatására. Maga a degradáció a fő vagy az oldalláncon megindulva megy végbe [137]. A politejsav biodegradabilitását eredően meghatározza az adott környezet, mely hatásainak a polimer ki van téve. Emberi és állati szervezetben a politejsav alapvetően hidrolitikusan bomlik, majd az így képződött monomereket a sejtek metabolizálják. A környezetben lerakott politejsav pedig első lépésben kisebb oligomerekre bomlik hidrolízis útján, majd az így keletkezett kis molekulatömegű oligomereket a természetben előforduló mikroorganizmusok CO_2 -re és H_2O -ra bontják [138]. A környezetben nem túl gyakori eloszlásúak azok a mikroorganizmusok, amelyek képesek az alifás poliészterek, így a politejsav bontására. Éppen emiatt jelent

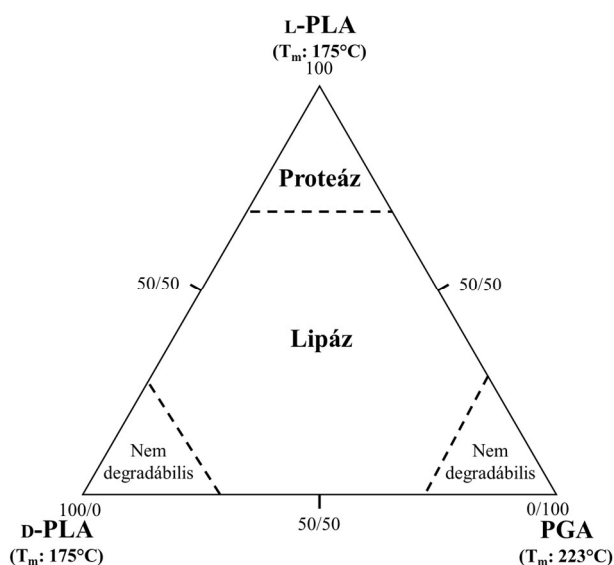
problémát a politejsav háztartási komposztálhatósága is, hiszen a degradációs feltételek az esetek csak elenyésző számában adóttak ahhoz, hogy a PLA csomagolóanyagok, eszközök degradációja maradéktalanul végbemenjen.

5. táblázat: PLA degradációs kísérletek során alkalmazott bontó mikroorganizmusok, azok enzimjei, az alkalmazott szubsztrátum és a detektálás módszere. Tokiwa és Calabria 2006, 1. táblázat [139].

Törzs	Enzim típusa	Szubsztrátum	PLA degradáció detekciós módszere
Amycolatopsis sp. törzs HT 32	Proteáz	L-PLA	Film-tömegvesztés, monomer produkció
Amycolatopsis sp. törzs 3118	Proteáz	L-PLA	Film-tömegvesztés, monomer produkció
Amycolatopsis sp. törzs KT-s-9	Proteáz	Selyem fibroin, L-PLA	Tiszta-zóna módszer
Amycolatopsis sp. törzs 41	Proteáz	L-PLA, selyem por, kazein, Suc-(Ala) ₃ -pNA	Film-tömegvesztés, monomer produkció
Amycolatopsis sp. törzs K104-1	Proteáz	L-PLA, kazein, fibrin	Fényszórás mérése
Lentzea waywayandensis (korábban Saccharothrix waywayandensis)	Proteáz	L-PLA	Film-tömegvesztés, monomer produkció
Kibdelosporangium aridum	Proteáz	L-PLA	Film-tömegvesztés, monomer produkció
Tritirachium album ATCC 22563	Proteáz	L-PLA, selyem fibroin, elasztin	Film-tömegvesztés, monomer produkció
Brevibacillus (korábban Bacillus brevis)*	Proteáz	L-PLA	Molekulatömeg és viszkozitás változás
Bacillus stearothermophilus*	Proteáz	D-PLA	Molekulatömeg és viszkozitás változás
Geobacillus thermocatenulatus*	Proteáz	L-PLA	Molekulatömeg és viszkozitás változás
Bacillus sinithii törzs PL 21*	Lipáz (észteráz)	L-PLA, pNP-zsírsav észterek	Molekulatömeg és viszkozitás változás
Paenibacillus amylolyticus törzs TB-13	Lipáz	DL-PLA, PBS, PBSA, PES, PCL, triolein, tributyrin	Fényszórás mérése
Cryptococcus sp. törzs S-2	Lipáz	L-PLA, PBS, PCL, PHB	Fényszórás mérése

Egyes kísérletek azonban rámutattak, hogy komposzt környezetben megvalósítható a degradáció, amennyiben a PLA hirdolitikus bomlásához a feltételek adóttak (45 - 60 nap, 50 - 60 °C), ezt követően a komposzt környezet mikroorganizmusai már képesek az oligomerek degradációjára. Természetesen az anyag szerkezete is hatással van a degradáció sebességére, hiszen az erősen kristályos, jobb helykitöltésű anyagba a víz, illetve a mikroorganizmusok nehezebben juthatnak be, ezáltal a degradáció is lassabban megy végbe, szemben a döntően amorf szerkezetű tejsavval [139, 140]. Az enzimatis degradáció során a mikroorganizmusok képesek lebontani a polimerláncokat. A folyamat során első lépésben az

enzim adszorpciója megy végbe a szubsztrát felületén, melyet az észterkötések hidrolízise követ. A lipáz az egyik leggyakrabban vizsgált enzim, melyet a degradáció mechanizmusa és az abban betöltött szerepe vonatkozásában tanulmányoztak a politejsav és kopolimerjei esetében. [141-143]. Az 5. táblázatban került összefoglalásra a politejsav degradációs mechanizmusának vizsgálata során alkalmazott mikroorganizmus törzsek, enzimek, szubsztrátok és a kapcsolódó vizsgálati módszerek. Az enzimek közül a proteáz, valamint a lipáz kapcsán végeztek kísérleteket, illetve mutatták ki az enzim-politejsav degradációs kapcsolatát. A detektálási módszerek esetében a tömegvesztésen, a molekulatömeg és viszkozitás változás, a tiszta-zóna, illetve a fényszórás mérésén alapuló módszerekkel azonosították a degradációs kapcsolatokat.



15. ábra: Az enzimatis bomlási viselkedés sematikus ábrázolása L-PLA, D-PLA és PGA homopolimerek és kopolimerjeik esetén [139].

A 15. ábra szemlélteti a PLLA, PDLA, és a PGA homopolimerek, illetve az azok által alkotott kopolimerek degradációs tulajdonságait. Ismeretes, hogy a proteáz képes bontani a PLLA-t, viszont a PDLA-t nem. A kutatások során bizonyítottá vált, hogy a lipáz képes hidrolizálni a kis molekulatömegű PLLA-t, valamint az olyan random kopolimereket, mint a PDLLA, a PLLGA [poli(L-laktid-ko-glikolid)], illetve a PDLGA [poli(D-laktid-ko-glikolid)], viszont nem képes bontani a PDLA-t, a PGA (poliglikolid) és a nagyömegű PLLA-t sem [141] [144-147]. A kopolimerek fogékonyabbak a degradációra, hiszen az anyagszerkezetük jellemzően amorf, kristályos hányaduk csekély. Ez pedig kedvez az enzimatis bomlási reakciók lejárásának, azonban az alkotók aránya befolyásolhatja a kopolimer degradációra való hajlamát. Ez is látható a fenti ábrán, a politejsav kopolimerjei esetében a degradációra való hajlam csökken a PDLA, illetve a PDLGA arány növekedésével.

3. Kísérletek során felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

Alapvető célként a kereskedelmi forgalomban lévő PET és a PLLA polimerek összehasonlító elemzését, majd PLLA és társított polimerek készítését tűztem ki. A fenti kettős alapfeladat elvégzést az alábbi főbb pontok köré szerveztem:

- A PET és a PLA változatok mechanikai elemzése
- A PET és a PLA változatok anyagvizsgálata termoanalitikai módszerekkel
- PLLA szintézise és lágyítása
- PLLA molekulatömegének növelése MDI, HDI, TDI, IPDI, m-XDI lánckapcsolószerek hozzáadásával
- Társított L-tejsav polimerek szintézise
- PLLA minták molekulatömegének meghatározása viszkozimetriás módszerekkel
- PLLA és a társított polimerek mintáinak anyagvizsgálata termoanalitikai és spektrometriás módszerekkel

A polimerszintézis során nagymolekulatömegű polimer elérése volt a cél, hiszen az ipari alkalmazások alapvetően a kereskedelmi politejsav polimerek esetében a $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekulatömeget meghaladó anyagokat részesítik előnyben. Ennek érdekében a kísérletek során többfajta módszerrel készítettem PLLA polimereket. Az alábbi technológiákat alkalmaztam a szintézisek során:

- polikondenzáció
- gyűrűfelnylásos polimerizáció
- molekulatömeg növelése lánckapcsolószerek hozzáadásával.

3.1 A kísérletek során felhasznált anyagok

a.) L és D tejsav

A polimerek előállításához > 90 %-os tisztaságú L, és > 90 %-os tisztaságú D tejsavat használtam, melyeket a Musashino Chemical Laboratory Ltd. cég bocsájtott a rendelkezésemre. Az anyagok sztereokémiai tisztasága $> 99\%$. Az alapanyagokat 25 kg-os PE hordóban kiszerelve szereztem be.

b.) kereskedelmi L-laktid

A gyűrűfelnylásos polimerizáció során kereskedelmi forrásból származó L-laktidot is alkalmaztam. A $96 - 98$ °C olvadáspontú fehér, kristályos porként beszerzett anyag

nedvességtartalma < 1000 ppm, illetve a tisztasága $> 99,5$ %. Az L-laktidot a Haihang Industry CO., LTD. biztosította.

c.) szintetizált L-laktid

L-laktidot polikondenzáción alapuló módszerrel is előállítottam, melyet ROP szintézis és a lánckapcsolásos polimerizációs kísérletek során használtam fel.

d.) Monomerek a kopolimerizációs kísérletekhez

A kopolimerizációs kísérletekhez a Merck Life Science Kft.-től beszerzett L-borkősavat ($C_4H_6O_6$), 2-etil-2-hidroxiavsavat ($C_6H_{12}O_3$), borostyánkősavat ($C_4H_6O_4$), valamint 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavat ($C_{11}H_{16}O_3$) használtam.

e.) Katalizátor

Katalizátorként ón-oktoátot ($C_{16}H_{30}O_4Sn$) használtam. Ezt egyrészt a Miskolci Egyetem bocsájtotta a rendelkezésemre, illetve a nagyobb tisztaságú változatait – a Sigma-Aldrich Co. által forgalmazott (tisztaság $> 92,5$ %), valamint a Thermo Fischer Scientific (Alfa Aesar GmbH & Co KG) által forgalmazott (tisztaság $> 95,5$ %) – a KISANALITIKA Kft. biztosította. Ón(II)-klorid-dihidrát ($SnCl_2 \cdot H_2O$) katalizátorral (tisztaság $> 98\%$) is folytattam kísérleteket. Ezt a Scharlab Magyarország Kft. által forgalmazott katalizátor típust szintén a KISANALITIKA Kft. bocsájtotta rendelkezésemre.

f.) Oldószer

Laboratóriumi (G.C. minőség, tisztaság > 99 %) tisztaságú etanollal stabilizált kloroformot ($CHCl_3$) alkalmaztam a szintézisek során, valamint a kereskedelmi minták, illetve a polimerizációs kísérletek mintáinak anyagvizsgálati célú előkészítésére (forgalmazó Scharlab Magyarország Kft.). A laktidok és az oligomerek hatékony oldással való leválasztása érdekében $99,98$ %-os tisztaságú, Molar Chemicals Kft.-től beszerzett acetont (CH_3COCH_3) használtam. Az oldószerként felhasznált vegyszereket a KISANALITIKA Kft. támogatásában szereztem be. A gyűrűfelnyílásos polimerizáció során a prepolimert > 99 % tisztaságú toluolban oldottam, majd oldatpolimerizációs technikával folytattam a kísérletet. A Merck KGaA-által forgalmazott oldószerként használt toluolt a Miskolci Egyetem Kémiai Intézete szolgáltatta.

g.) Kicsapószer

A polimerizációs kísérletek során a polimereket kloroformban oldottam, majd metanolban (CH_3OH) választottam le szilárd formában. A Molar Chemicals Kft. által forgalmazott $99,82$ % tisztaságú metanolt a KISANALITIKA Kft. biztosította. Az acetonban oldott laktidok és oligomerek kicsapása során ipari és desztillált vizet alkalmaztam.

h.) Lágyítóanyagok

A szintézis eredményeként előállított politejsav lágyítási kísérletei során glicerin-dioleátot ($C_{32}H_{72}O_5$, $536 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) használtam, melyet szintén a Miskolci Egyetem biztosított.

i.) Lánckapcsolószer

A szintézis kísérletek alatt lánckapcsolószert alkalmaztam a polimerek molekulatömegének növelése érdekében. A folyamat során metilén-difenil-4,4'-diizocianátot (MDI, $C_{15}H_{10}N_2O_2$) használtam, melyet a Miskolci Egyetem bocsátott a rendelkezésemre. Ezen kívül tozilén-2,4-diizocianát (TDI, $C_9H_6N_2O_2$), hexametilén-diizocianát (HDI, $C_8H_{12}N_2O_2$; $OCN(CH_2)_6NCO$), valamint izoforon-diizocianát (IPDI, $C_{12}H_{18}N_2O_2$), illetve m-xililén-diizocianát (m-XDI, $C_{10}H_8N_2O_2$) vegyszereket is alkalmaztam a lánckapcsolási kísérletek során, mely anyagokat a Merck Life Science Kft.-től szereztem be.

j.) Politejsav polimerek

Az összehasonlító vizsgálatok esetében a $300 \mu\text{m}$ anyagvastagságú kereskedelmi PET és PLA fóliákat a Pro-Form Kft. biztosította, az $50 \mu\text{m}$ vastagságú PLLA fólia pedig a Goodfellow Cambride Ltd. cég gyártmánya.

k.) Inert gázok

Az gyűrűfelnylásos kísérletek, valamint a lánckapcsolásos polimerizációs kísérletek során 5.0 tisztaságú nitrogén (N_2) és 5.0 tisztaságú argon (Ar) gázokat alkalmaztam inert közegként. Mindkét gáztípust a Linde Gáz Magyarország Zrt.-től szereztem be.

3.2 Vizsgálati módszerek és eszközök

a.) Szakítóvizsgálat

Mérőberendezés:	INSTRON 5566 univerzális vizsgálóberendezés
Vizsgálati szabvány:	ISO 527-1 (ASTM D389 standard)
Próbatest hosszúsága:	100 mm
Próbatest szélessége:	80 mm
Környezeti hőmérséklet:	$23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
Húzósebesség:	10 mm/min

A PET és PLA változatok szakítószilárdságának meghatározására alkalmazott módszer.

b.) 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 [148].

c.) Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)

Mérőberendezés:	MetraviB 25
Hőmérséklet tartomány:	30 – 160 °C
A deformáció mértéke:	$1,5 \cdot 10^{-5}$ 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.

d.) 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.

e.) Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

Mérőberendezés:	DSC131 Evo
Hőmérséklet tartomány:	0 – 270 °C
Fűtés/hűtés sebessége:	10 °C·min ⁻¹

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) termodinamikai folyamatok mérése révén szolgáltat hasznos 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 [149].

f.) Molekulatömeg meghatározása viszkozimetriás módszerrel

Eszközök: UBBELOHDE kapilláris viszkoziméter, stopperóra

Módszer: A makromolekulák oldatainak reológiai viselkedését számos paraméter befolyásolja. Nyilván az oldat koncentrációja az egyik legfontosabb tényező, de emellett az olyan tulajdonságok is szerepet játszanak, mint a makromolekula szerkezete, relatív molekulatömege, valamint az alkalmazni kívánt oldószer és a makromolekula kölcsönhatása. A környezeti hatások közül a hőmérséklet tekinthető kulcsparaméternek, hiszen a viszkozimetriás mérések eredményei a hőmérséklet függvényében változhatnak, ezért is fontos ennek is a kontrollálása. A reológiai vizsgálattal információt nyerhetünk a molekulák mérete és szerkezete kapcsán, hiszen az oldatban levő makromolekula láncok, azok oldószer hatására felvett térbeli állapota az oldatuk viszkozitásának megváltozását eredményezi. 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 viszkozítása 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) ($[\eta]$). [150].

A számításokat az alábbi metódust követve végeztem el:

$$\text{Átlag:} \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i}{n} \quad (8)$$

$$\text{Szórás:} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (9)$$

A molekulatömeg meghatározása során a Mark - Houwink összefüggést alkalmazva az alábbi metódust használtam [151]:

$$\text{Relatív viszkozitás:} \quad \eta_{relatív} = \frac{\eta_{oldat}}{\eta_{oldószer}} \quad (10)$$

$$\text{Specifikus (fajlagos) viszkozitás:} \quad \eta_{specifikus} = \eta_{relatív} - 1 \quad (11)$$

$$\text{Redukált viszkozitás:} \quad \eta_{redukált} = \frac{\eta_{specifikus}}{c} = \frac{(\eta_{relatív} - 1)}{c} \quad (12)$$

$$\text{Határviszkozitás:} \quad [\eta] = \left(\frac{\eta_{specifikus}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (13)$$

$$\text{Mark – Houwink reláció:} \quad [\eta] = KM^a \quad (14)$$

- ahol a c – a koncentráció $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ -ben kifejezve, a K – anyagfüggő konstans, a – az anyag merevségétől függő skaláris mennyiség.

$$\text{Ebből a polimer móltömege az egyenlet átrendezésével számítható: } M = \sqrt[a]{\frac{[\eta]}{K}} \quad (15)$$

A politejsav minták mérése, illetve a móltömegek meghatározása során a következő Mark – Houwink paramétereket használtam [152]:

$$K = 2,48 \cdot 10^{-3} (\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}) \quad a = 0,77 \quad (16)$$

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

A módszer alapelve, hogy gélpermeációs 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:

$$Mw_n = \frac{t_n}{t_b} \cdot Mw_b \quad (17)$$

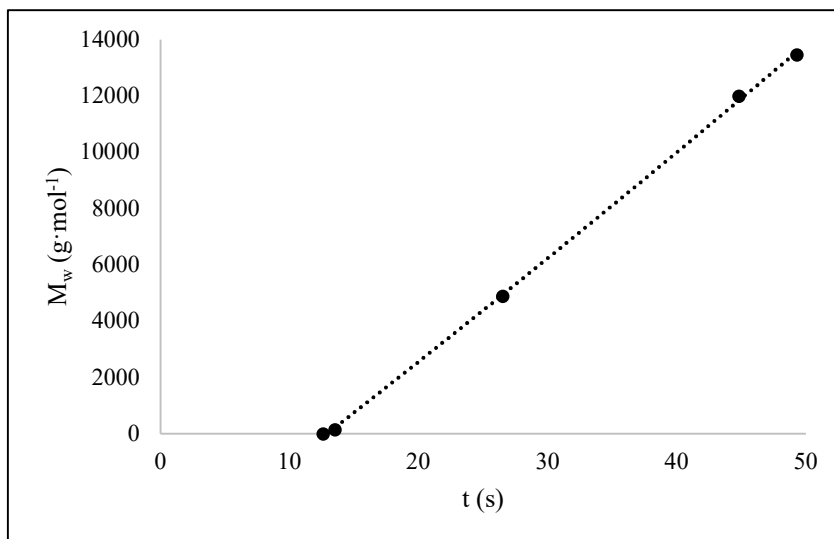
ahol:

- Mw_n - „n” sorszámú polimer becsült molekulatömege $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ -ban megadva
- Mw_b - 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 $M < 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ kis 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.

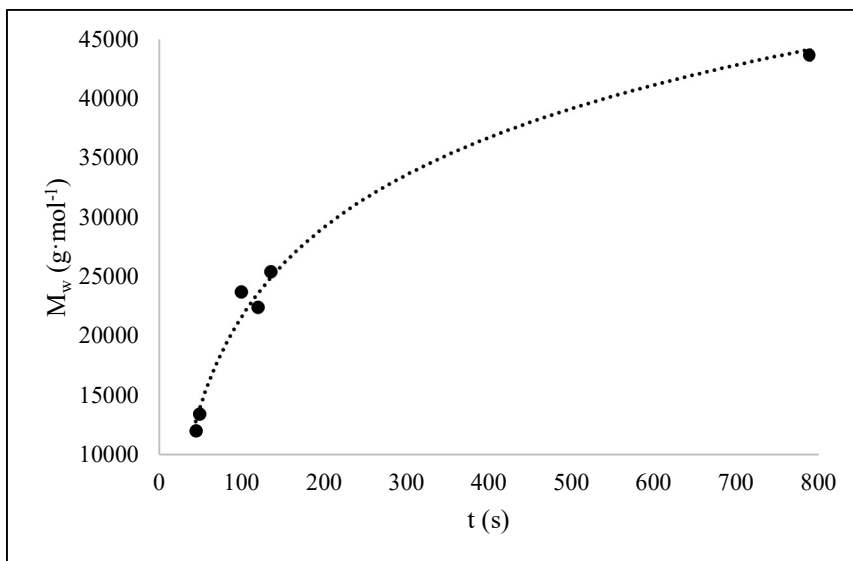
A lineáris illesztés függvénye: $y = 372,27x - 4834,7 \quad (18)$

A becsült logaritmikus függvény: $y = 10918\ln(x) - 28715 \quad (19)$



16. 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.



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

A módszer pusztán a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg becslésére alkalmas. A szám szerinti molekulatömeg meghatározására nem használható, illetve a polidiszperzítás sem állapítható meg ezzel a módszerrel. Pusztán a kísérleti szakaszban ad rendkívül hasznos támpontot, amennyiben egy adott molekulatömeg szint elérése a kitűzött cél, valamint egzakt mérési módszer és technológia nem áll rendelkezésre.

h.) 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: Tetrahidrofurán (C₄H₈O), illetve Kloroform (CHCl₃)

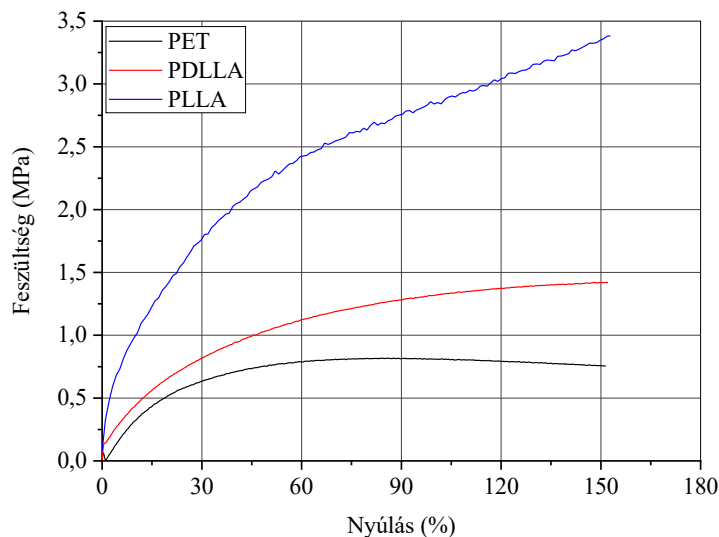
A módszer, az oldott polimer makromolekulák a mérőberendezés kolonnájában található meghatározott porozitású gélen való áthaladási idejét és intenzitását méri, mely adatok alapján számítja az anyagfüggő M_w , M_n és PDI értékeit.

Minden sikeres kísérletet ismétléssel igazoltam. A szükséges méréseket is természetesen újra elvégeztem.

4. Kísérleti és vizsgálati rész

4.1 A kereskedelmi PET, PDLLA és PLLA polimerváltozatok szakítóvizsgálata

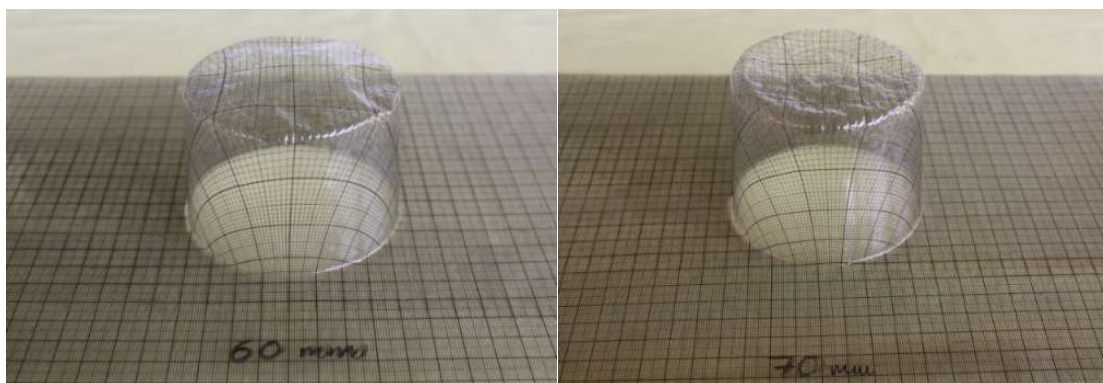
A polimerek mechanikai tulajdonságai roppant fontosak, hiszen vákuumformázással állítják elő az élelmiszeripari kínálóanyagok többségét, így a jelenlegi PET alternatívája csak olyan anyag lehet, amelynek tulajdonságai közel azonosak. Ennek oka, hogy a gyártóberendezések és az azokhoz tartozó szerszámpark jelentős költséget képvisel, így az anyag kiváltása csak olyan alternatívával lehetséges, mellyel problémamentesen lehet legyártani a kívánt csomagolóanyagokat a meglévő körülmények között. Ennek érdekében vizsgáltam meg a jelenlegi és a tervezett anyagok mechanikai tulajdonságait is. A 80 x 100 mm-es vizsgálati minták alapanyagként szitanyomtatással 1 mm-osztásközű felületi hálóval ellátott kereskedelmi beszerzésből származó 300 µm vastagságú víztiszta PET fóliát, és 10 mm-osztásközű felületi hálóval ellátott 300 µm vastagságú víztiszta PDLLA, illetve 50 µm vastagságú PLLA fóliát használtam. A mintákat egytengelyű húzóigénybevételnek kitéve vizsgáltam. Az igénybevétel mértékeként pedig az eredeti próbatest hosszmeretének 150 %, 200 % és 250 %-os növelését határoztam meg. A mérési eredményeket a húzófeszültség és a deformáció függvényében ábrázolva, illetve a függvények elemzését követően hoztam meg a következtetéseimet (18. ábra).



18. ábra: PET, PDLLA és PLLA fóliák szakítóvizsgálati diagramja 250 %-os deformáció esetében.

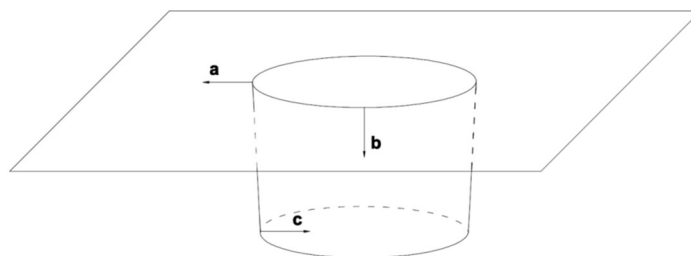
A vizsgálati diagramok tanulmányozása során nyilvánvalóvá vált, hogy a PDLLA és a PLLA esetében a vizsgált minták nagyobb erőtartományban voltak formázhatóak a PET-hez képest. Ez az eltérés az anyagszerkezetek különbözőségének tulajdonítható. A PET esetében a

formázás már viszonylag kis erőtartományban is a molekulaláncok tartós folyását okozta, addig a PDLLA és a PLLA esetében a minták nagyobb erőket is képesek voltak felvenni folyás nélkül. Ez hosszabb molekulaláncokra, illetve az amorf részek jobb térkitöltésére utal, mivel a jobb térkitöltésű amorf molekuláknak, illetve a hosszabb molekulaláncoknak (valamint a kristályos részeknek egyaránt) nagyobb erőre van szüksége az orientációs átrendeződéshez. Az ipari alkalmazhatóság szempontjából vizsgálva az anyagokat a következtetés az, hogy a PLA húzószilárdsága nagyobb, mint a jelenleg alkalmazott PET-é, tehát az anyag vastagsága csökkenthető (ezzel a PLA alapanyag magasabb ára egy bizonyos mértékig kompenzálható), amennyiben a PET teherbírása a mérvado követelmény. Ez a paraméter főleg az anyag alakítása szempontjából fontos, hiszen a tálcák és bliszterek specifikus geometriája gyakran az egyes területek túlzott mértékű igénybevételét követeli meg a csomagolóanyagok termoformázása során. Mivel az alakadás alatt az anyag igénybevétele nem egyenletes, ezért is fontos az anyag húzószilárdságának ismerete, ellenkező esetben nagyarányú gyártási selejttel kell számolni a túlformázott részek szakadása miatt. A vázolt negatív hatás vizsgálata kapcsán elvégeztem egy kísérletet, amely során szitanyomással ellátott 300 µm vastagságú PET fóliát formáztam pozitív kúpos mintaszerszámokon. A mintaszerszámok kialakításának köszönhetően 10, 20, 30, 40 és 50 mm-es fészekmélységű formázott mintákat hoztam létre, majd vizsgáltam a formázás hatásait. A hatások látványosabb szemléltetése érdekében 60 és 70 mm fészekmélységű túlformázott mintákat is készítettem (19. ábra).



19. ábra: Egyszerű kúpos mintaszerszámmal kialakított 60 mm (bal oldali fotó) és 70 mm mélységű fészkek.

Az anyag vastagságában bekövetkező változásokat három kitüntetett irányban mértem. Ezeket a kitüntetett irányokat szemlélteti a 20. ábra. A normál, egylépéses pozitív/negatív szerszámgeometria esetében a 6. táblázat szemlélteti az anyagvastagságok irányfüggő változásait.



20. ábra: A vizsgálati irányok meghatározása

A formázás megkezdésekor a szerszámüreg felé kerülő melegített anyag az alkalmazott vákuum hatására „beszívódik” a szerszámüregbe.

6. táblázat: A mintafólia anyagvastagságának megváltozása.

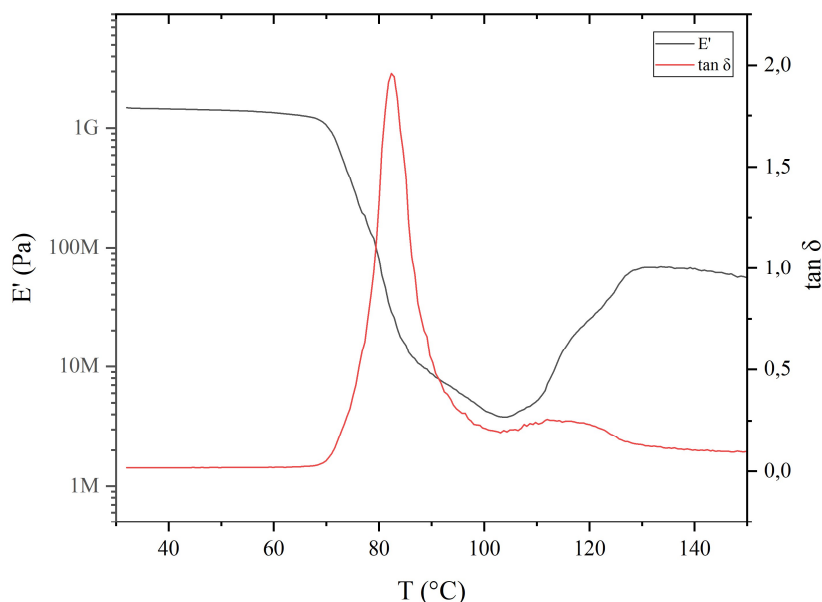
Fészekmélység (mm)	Anyagvastagság a - irányban (µm)	Anyagvastagság b - irányban (µm)	Anyagvastagság c - irányban (µm)
10	263,8	223	225,6
20	270,6	195,2	192,2
30	264,6	173	154,8
40	271,8	160	117
50	264,8	143,2	99,8
60	270,8	138,6	75,2
70	271	114,8	52,2

Az anyag igénybevétele a fészek mélységével arányosan nő. Az anyag vastagságától, valamint a szerszámüreg geometriai kialakításától függően minden esetben van egy kritikus formázási mélység, amelyet elérve az anyag fizikai jellemzőiben szakadásszerű változás következik be. Ezt a mélységet meghaladva az anyag már elveszíti a rugalmasságát, mikro repedések, szakadások alakulnak ki. Az anyag igénybevétele kapcsán a mérési eredményekből látható, hogy a „b” és a „c” irányokban jelentős az anyag vastagságának megváltozása, az alapfólia „a” irányú igénybevétele minimális. A kísérleti rendszer esetében az 50 mm feletti formázási mélység tekinthető kritikusnak a jelentős „c” irányban tapasztalt méretváltozások miatt. Összetettebb, több szintű formázások során az anyag igénybevétele már erősebben jelentkezik mindhárom irányban. Nagyobb szerszámmélység esetén, viszont az üreg felé kerülő anyag már nem képes kitölteni a szerszámüregét sérülések nélkül (rögzített fólia esetében), így a szükséges anyag többlet elhúzások árán jut a szerszámüregbe. Ezek az elhúzóerők azonban a termék ráncosodását eredményezik, melyek többnyire használhatatlanná teszik azokat.

4.2 A kereskedelmi PET és PLA polimerváltozatok DMA vizsgálata

4.2.1 A kereskedelmi PET minta DMA vizsgálata és eredménye

Az anyag üveges állapotában nagyrészt energiarugalmas alakváltozást szenvedett, Young modulusa a hőmérséklet növekedésével párhuzamosan csökkent (21. ábra). A T_g megadására a veszteségi tényező maximumához tartozó hőmérsékletet szokás használni, ahol a relaxációs idő $\tau = 1/\omega$. Ez a vizsgált anyag esetében $82,35\text{ }^\circ\text{C}$ -ra adódott. A további melegítés hatására megindult az újrakristályosodás, melyet a Young modulus növekedése is jelez. A veszteségi tényezőt vizsgálva látható, hogy az üveges tartományban a deformációba fektetett energia vissza nem nyerhető (hővé alakuló) része viszonylag alacsony mértékű.

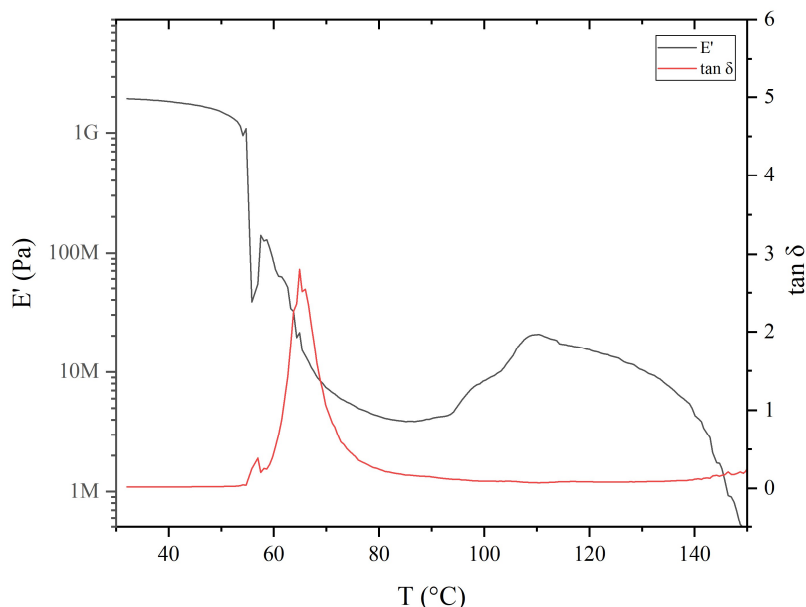


21.ábra: A PET Young modulusának és $\tan \delta$ veszteségi tényezőjének változása a hőmérséklet függvényében.

A hőmérséklet emelésével azonban ez fokozatosan növekszik, hiszen a vizsgálati minta belső energiája - a hőközlés és a szintén belső hővé alakuló mechanikai munka együttesének hatására - lehetővé teszi az alacsonyabb energiagátú láncoknak a szegmensmozgások megindulását. Ez a folyamat a hőmérséklet emelkedésével arányosan egyre dominánsabb, ahogy már a nagyobb molekulák is rendre elérik a szükséges energiaállapotot. A veszteségsúcs a T_g hőmérsékletén jelentkezett majd ezt átlépve tovább csökkent. Később az újrakristályosodás miatt átmenetileg növekedett, majd a kristályos hányad olvadásával szinkronban a veszteségi tényező ismét csökkenni kezdett.

4.2.2 A kereskedelmi PDLA minta DMA vizsgálata és az eredmények kiértékelése

A rugalmassági modulus a politejsav esetében is a hőmérséklet emelkedésével drasztikusan csökkent (22. ábra). Az E' görbe T_g -közeli szakaszában tapasztalható törés valószínűsíthetően az extrudálás, illetve a nagy erőtartományban végzett alakadás során bevitt és befagyasztott feszültségek relaxációjának köszönhető. A veszteségi tényező első jelentős emelkedése a $T_g = 56,95$ °C-nál jelentkezett. A PDLA $\tan \delta$ függvény másik kiugró értékét pedig 64,9 °C hőmérsékleten mértem, amely a feszültségek relaxációja által módosult szerkezetre utal. Ezt követően a rugalmassági modulus és a veszteségi tényező is csökkent. A Young modulus görbét megvizsgálva megállapítható, hogy a politejsav már viszonylag alacsony hőmérsékleten, illetve hőmérséklet-változásra is jelentős szilárdságcsökkenéssel reagált.



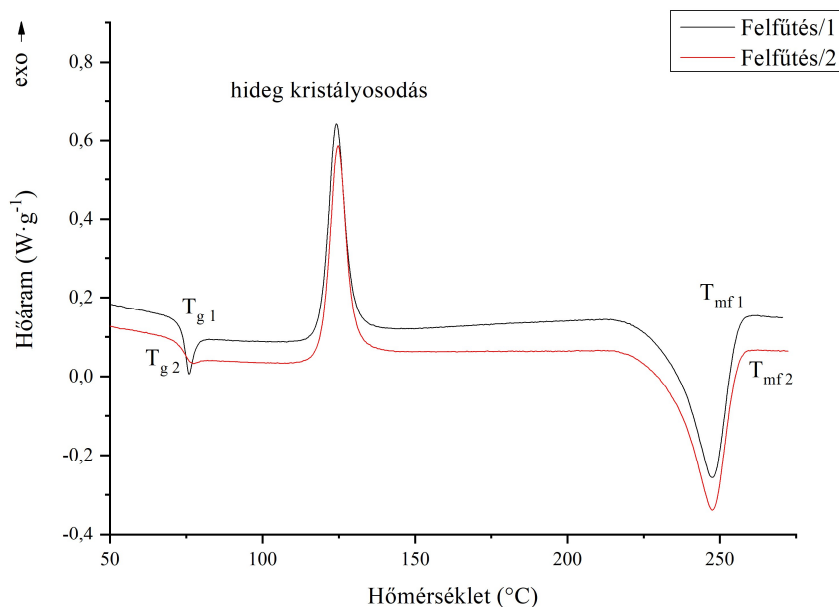
22.ábra: A PDLA Young modulusának és $\tan \delta$ veszteségi tényezőjének változása a hőmérséklet függvényében.

Ez az alkalmazhatóságát tekintve rendkívül fontos információ, hiszen az élelmiszeriparban, sok esetben követelmény a magas hőmérséklet a gyártási műveletek során, ami esetenként a PDLA-ból készült csomagolóanyag károsodásához vezethet. A vizsgálat további részében mind a Young modulus, mind a veszteségi tényező folyamatos csökkenése volt tapasztalható.

4.3 Kereskedelmi PET minta és PLA változatok DSC vizsgálata

4.3.1 Kereskedelmi PET minta DSC vizsgálata és az eredmények kiértékelése

A DSC diagramon látható (23. ábra), hogy az első mérés felfűtése során már relaxálódott anyagban jóval kisebb mértékű formázási feszültségek maradtak vissza. A második felfűtés során kisebb volt a minta hőfelvétele, valamint a felvett hőmennyiség nagy része már az üveges átmenet szerkezet változásait támogatta. Ezzel szemben az első felfűtés során a kezdeti szakaszban felvett hőmennyiség az orientáció, ezzel a formázás során bevitt feszültségek felszabadítására fordítódott. Ezzel magyarázható a T_g görbék 70 - 80 °C közötti eltérése. A T_g felett, a nagyrugalmas állapotban megindult az anyagok átkristályosodása. Ezt bizonyítják a 115 – 140 °C hőmérsékleti zónában tapasztalható exoterm csúcsok, majd a hőmérséklet növelésével a T_m olvadási hőmérséklet tartománya következik, ahol a kristályos hányad bomlását tapasztaltam.



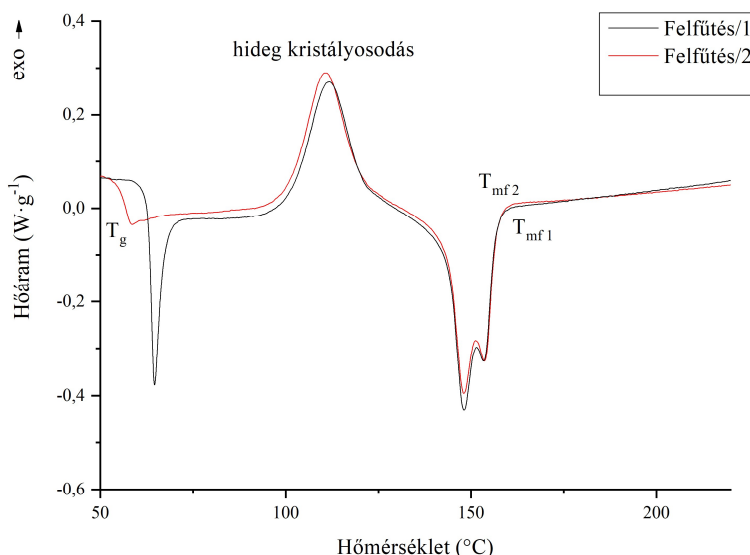
23. ábra: Kereskedelmi forgalomban lévő PET minta DSC görbéi.

Szintén DSC vizsgálatnak vettem alá a 150, 200 és 250 %-ban (a kiindulási mérethez képest) előzetesen egytengelyű nyújtással alakított mintákat is. Mindhárom minta DSC görbéje (melléklet) alapvetően megegyezik az alakítás nélküli minta vizsgálati eredményével, azonban a görbék jellemző szakaszainak (T_g , hideg kristályosodás, kristályos bomlás) egyfajta pozitív hőmérsékletű eltolódását tapasztaltam. Ez az eltolódás pedig az előzetes nyújtás hatására elszenvedett orientációnak tulajdonítható, hiszen az orientáció foka nagymértékben

befolyásolja a hőmérséklet növelés hatására bekövetkező kristályosodást is. A T_g minimálisan növekedett, viszont a rekristallizáció már alacsonyabb hőmérsékleten megindult – köszönhetően a polimerláncok „nyújtott” állapotának.

4.3.2 Kereskedelmi PDLA minta DSC vizsgálata és az eredmények kiértékelése

A PET-hez hasonlóan a politejsav mintája is nagyobb hőmennyiséget emésztett fel a befagyasztott feszültségek relaxációjára a T_g átmeneti tartományában az első felfűtés során. Ez a folyamat játszódott le a minta mérési görbéjén (24. ábra) 64 °C-nál látható endoterm csúcs esetében. Oka a PLA fóliagyártás sajátosságában rejlik. A politejsav fólia gyártását nagy alakadási erőtartományban végzik, majd az alakadás végeztével az anyagot gyorsan lehűtik, meggátolva az anyagszerkezet visszarendeződését.



24. ábra: Kereskedelmi PDLA minta DSC görbéje.

Ennek hatására hatalmas feszültségek fagynak be az anyagba, amelyek az üveges átmenet hőmérséklet zónájában felszabadulnak. Azonban a nagyrugalmas, az újrakristályosodás és az olvadási szakaszokban az anyagok között jelentős eltérés már nem mutatkozott. Az olvadási tartomány endoterm görbéje alapvetően két görbe eredője, amely a nagyobb méretű kristályos frakció, illetve az eltérő kristály módosulatok jelenlétére utal. A politejsav esetében is megvizsgáltam a 150, 200 és 250 %-ban előzetesen nyújtással alakított mintákat. Gyakorlatilag a PET-hez hasonlóan ebben az esetben is megállapítható volt a DSC görbék jellemző szakaszainak pozitív hőmérsékletű eltolódása, ami szintén a fentiekben már ismertett okokra vezethető vissza. A PDLA esetében ellenőriztem a kristályosodás megváltozását a nyújtás függvényében. Ennek érdekében az ismert összefüggést alkalmazva,

illetve a 100%-ban kristályosnak tekintett tejsav 93 J/g értékű olvadáshőjének ismeretében végeztem el a szükséges számításokat [153]:

$$X_{\%} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{kr}} \cdot 100 \quad (20)$$

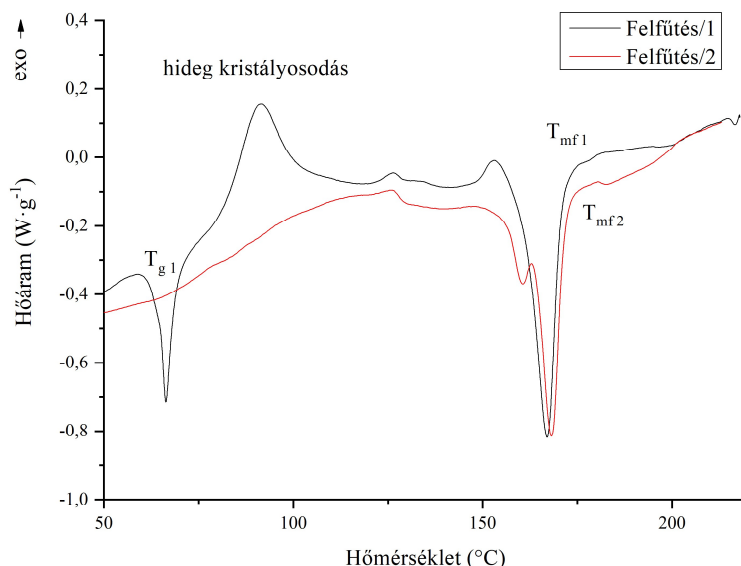
7. táblázat: Az egytengelyű nyújtás hatása a PDLLA kristályos hányadának alakulására.

Minta megnevezése	Nyújtás mértéke (%)	Kristályos hányad (%)	Amorf hányad (%)	A minta kiindulási kristályossága (%)	Tényleges kristályosodás (%)
PDLLA (100%)	0	28,1	71,9	3,4	24,70
PDLLA (150%)	50	28,2	71,8	4	24,20
PDLLA (200%)	100	27,2	72,8	1,2	26,00
PDLLA (250%)	150	26,7	73,3	1,4	25,30

A 7. táblázat adataiból látszik, hogy a növekvő mértékű, egytengelyű nyújtás hatásának kitett anyag kristályosodási képessége minimálisan javult, ami az orientációnak tulajdonítható, azonban a túlzott mértékű alakítás már csökkenti ezt a hatást, hiszen a molekulaláncok szakadhatnak, illetve a rövidebb láncok tömegközéppontjának elmozdulásával járhat a folyamat, ami a kristályosodásra szintén kedvezőtlenül hat.

4.3.3 Kereskedelmi PLLA minta DSC vizsgálata és az eredmények kiértékelése

Az első felfűtés során a tisztán L izomerekből felépülő politejsav jelentős hőmennyiséget emésztett fel a befagyasztott feszültségek relaxációjára a T_g átmenet zónájában. Ezt jeleníti meg a 60 - 75 °C hőmérséklet tartományban tapasztalt endoterm csúcs (25. ábra). Ennek az oka – hasonlóan a PDLLA fóliához - a PLLA esetében is a fóliagyártás sajátosságában rejlik. A fólia gyártását szintén nagy alakadási erőtartományban végzik, illetve az alakadás végeztével az anyagot gyorsan lehűtik, gátolva az anyagszerkezet visszarendeződésének megindulását. Ennek hatására jelentős mértékű feszültségek fagynak be az anyagba, amelyek már viszonylag alacsony hőmérsékleten relaxálódnak. A relaxációt követően a további hőközlés hatására megindult az anyag átmeneti kristályosodása, majd magasabb hőmérsékleten már a kristályos olvadás következett be. A hideg kristályosodás jelentős csökkenése annak tulajdonítható, hogy az első vizsgálati ciklus (viszonylag lassú felfűtés – hűtés) kedvező feltételeket biztosított a körülményekhez legjobban igazodó kristályos szerkezet kialakulásához.

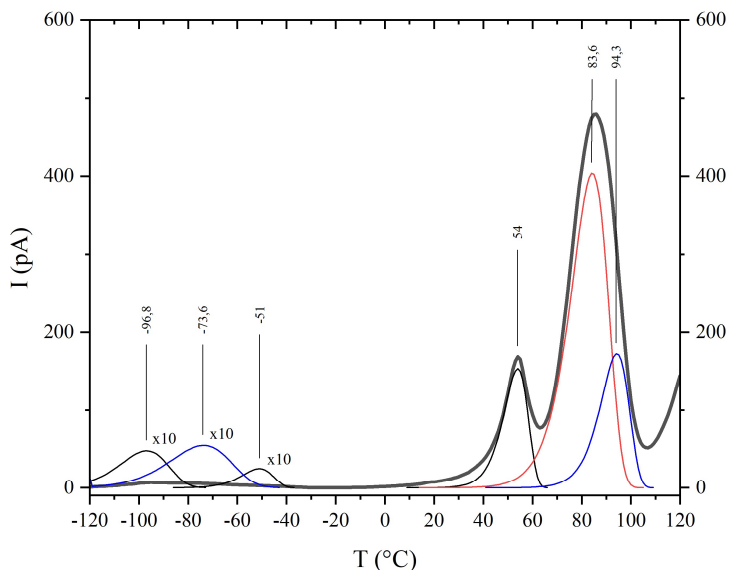


25. ábra: Kereskedelmi PLLA minta DSC görbéje.

Ennek következtében a második felfűtés során a kristályosodás már jóval kisebb mértékű. Az előzőekben bemutatott számítási módszert alkalmazva kiszámítottam a kristályos hányad mértékét. A minta kristályossága az első felfűtés során 60 %-nak, míg a második felfűtés során 69 %-nak adódott.

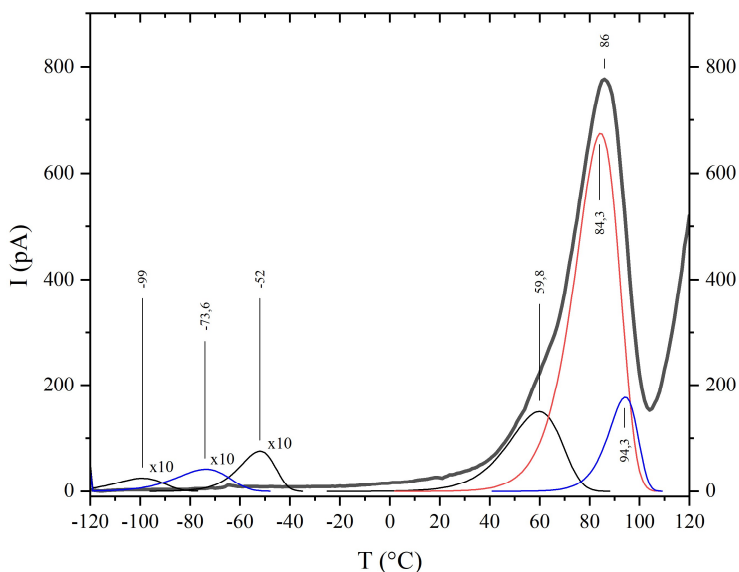
4.4 Kereskedelmi PLA polimerváltozatok TSD vizsgálata

TSD méréssel a PDLLA (26. ábra) és a PLLA (27. ábra) anyagok finomszerkezeti tulajdonságait és sajátosságait vizsgáltam. Mivel a kutatásom során a PLA anyag vizsgálatára, annak sajátos anyagszerkezetére koncentráltam, ezért a PET esetében nem tartottam szükségesnek a TSD vizsgálat elvégzését. A vizsgálat során a kilágyított anyag poláris csoportjai elektromos tér hatására orientálódtak, majd a hőmérséklet gyors csökkentésével ez a gerjesztett állapotot rögzítésre került. Ezt követően a hőmérséklet lassú emelése mellett mérhetővé vált a felszabaduló elektromos áram mértéke, amely a hőmérséklet emelés hatására bekövetkező konformációs mozgások következménye [148]. Mindkét anyag esetében már alacsony hőmérsékleten, viszonylag kevés betáplált hő hatására megindultak ezek a mozgások (26-27. ábrák). A hőmérséklet további emelésével a hőmozgások, illetve ezzel arányosan a mérhető áramerősség is egyre nagyobb mértékű volt. Az ábrákon látható vastagon szedett vizsgálati görbe a közvetlenül mért, a többi pedig a számított részfolyamatokat jeleníti meg.



26. ábra: PDLA fólia felbontott TSD görbéje

Az áramerősség maximuma az anyag üveges átmenet tartományában, illetve a hideg kristályosodás tartományában volt mérhető. Ez a DSC vizsgálatok eredményével egybevág és érthető is, hiszen a láncok konformációs mozgásának már megvan a lehetősége ezen az energiaszinten.



27. ábra: PLLA fólia felbontott TSD görbéje

Ennek az oka a molekulaláncok termikusan gerjesztett energiaállapota, amely nagytömegű visszarendeződést, ezzel nagyarányú elektromos energia felszabadulását tette lehetővé. Ez érthető is, hiszen ebben a szakaszban már elegendő energia áll rendelkezésre a főláncban elhelyezkedő poláris csoportok számára is a visszarendeződésre.

4.5 Polikondenzációs kísérletek

4.5.1 Polikondenzációs kísérletek berendezései és paraméterei

A standard polikondenzáció során HEIDOLPH Laborota 400 efficient típusú Rotációs desztilláló berendezést, illetve az ahhoz kapcsolt Vacuubrand ME 1C vákuumszivattyút használtam (28. ábra). A polimerizációs kísérletek során különböző hőmérsékleti lépcsőket használtam (8. táblázat) az alapvető folyamatok elkülönítésére. A dehidratációs fázis esetében 80 – 100 °C-t választottam desztillációs hőmérsékletként, majd a maradék víz, illetve a magasabb forráspontú oldószerek leválasztása érdekében megemeltem a munkamenet hőmérsékletét 120 °C-ra.

8. táblázat: A polikondenzációs kísérletek paraméterei.

Művelet	ϑ (°C)	t (min)	t (h)	p (Pa)
I. desztilláció	80 - 100	40	-	10000
II. desztilláció	120	40	-	10000
Polimerizáció	150 - 180	-	72 – 100	10000

A polimerizációs kísérletek során 150 – 180 °C hőmérséklettartományt alkalmaztam. Az említett változatok indoka pedig az, hogy az alkalmazott hőmérséklet ugyan nagymértékben befolyásolja a polimerizáció teljes időszükségletét (hiszen alacsonyabb hőmérsékleten csökken a reakció során termelődő víz leválasztásának hatékonysága, ezzel nő a folyamat időszükséglete), viszont magasabb hőmérsékleten megnő a hosszabb láncok degradációjának, majd a gyűrűképződés valószínűsége, ami kedvezőtlenül befolyásolja a keletkezett polimer minőségét. A rendszer munkanyomását a vákuumszivattyú berendezés műszaki specifikációja határozta meg, így az összes érintett munkafolyamat során 10000 Pa mértékű enyhe vákuumot alkalmaztam.



28. ábra: A polikondenzációs kísérletek során használt berendezés együttes.

4.5.2 Politejsav előállítás polikondenzációs eljárással, szintézis és lágyítási kísérletek

A tiszta L tejsavból készült prepolimer előállítása során üveglombikba előre meghatározott mennyiségű tejsavat mértem be. A desztilláló berendezés üzemeltetése során hőközvetítő közegként háztartási pálmaolajat választottam, mivel költséghatékonysága, illetve magas munkahőmérséklete mellett ez a típus nyílt terű felhasználásra is alkalmas. A specifikus ásványi olajok csak zárt rendszerekben való használatra ajánlottak.



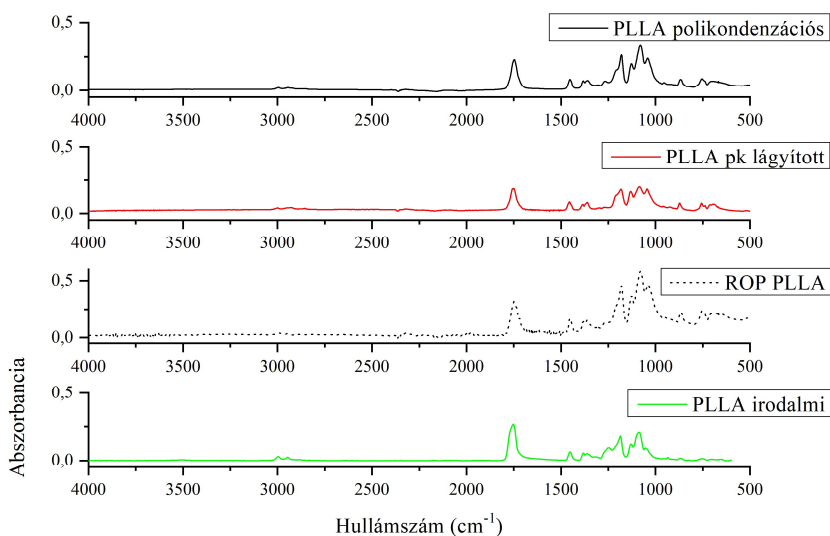
29. ábra: Az óraüvegen lehűtött kis molekulatömegű PLLA minta.

Mivel a desztilláló berendezés nem alkalmas a fűtőközeg hőmérsékletének előre megírt program szerinti szabályozására ezért három, manuálisan kontrollált hőmérsékleti szakaszra osztottam a folyamatot. A bemérést követően a lombikot a rotációs desztilláló berendezéshez kapcsoltam. A folyamat során az oldatból elsőként a könnyen leválasztható alacsony forráspontú oldószerek és víz távozott a 80 - 100 °C-os hőmérsékleti zónában. A második 120 °C-os lépcső célja a maradék oldószerek eltávolítása volt úgy, hogy minél kevesebb tejsav lépjen gőzfázisba, és jelenjen meg a kondenzátumban. A harmadik lépcsőben magasabb hőmérsékletet (180 °C) választottam, hogy a polikondenzáció folyamata, és az azt kísérő víz kilépése felgyorsuljon. A polikondenzáció további szakaszában a reakcióelegyhez 1 V/V%-ban meghatározott mennyiségű katalizátort (ón-oktoátot [$C_{16}H_{30}O_4Sn$]) adtam, majd alacsonyabb szintre beállítva a hőmérsékletet (160 °C) folytattam a szintézist. A reakcióelegyből időnként mintát véve vizsgáltam a polimer fizikai jellemzőit (29. ábra). A polimerizáció időtartamának növekedésével arányosan nőtt a polimer molekulatömege is, melyet az anyag viszkozitásának megnövekedése is jelzett. Számos egymást követő sikeres kísérletet végeztem ígéretes eredményekkel, azonban egy-két esetben az eredmény elmaradt a várthoz képest, melyet a viszkozimetriás módszerrel meghatározott, illetve gélpermeációs kromatográfiával is igazolt molekulatömeg alacsony szintje is megerősített. A megismételt kísérletek során mindössze 0,1 V/V% katalizátort adva a rendszerhez, illetve a polimerizáció

hőmérsékletét is alacsonyabb értékre állítva ($\vartheta = 150 \text{ }^\circ\text{C}$) végeztem a politejsav minták szintézisét, amely hatékonyságát viszkozimetriás mérésekkel igazoltam [154]. Mivel a poli(L-tejsav) egy többnyire kristályos, rideg, üvegszerűen törékeny anyag, ezért a fizikai tulajdonságainak, illetve a feldolgozhatóságának javítása érdekében megvizsgáltam a polimer lágyíthatóságát is, amely során 2 m/m% mennyiségben bemért glicerín-dioleátot ($\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{O}_5$, $536 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) használtam egy kisebb molekulatömegű polimer esetében [155].

4.5.3 A polikondenzációs eljárással készült polimerminták DSC és FT-IR vizsgálata és az eredmények kiértékelése

A polikondenzáció során előállított anyag szerkezetét FT-IR módszerrel vizsgáltam. A politejsav jellemző kötéstípusait az alábbi, 9. táblázat tartalmazza. A 30. ábrán látható, hogy a polikondenzáció során előállított polimer, illetve annak lágyított változatának spektruma egyezést mutat az irodalmi spektrum értékeivel. A tejsav jellemző kötéstípusai a szintetizált minták esetében is megjelentek a várt hullámszám tartományban, emiatt indokoltnak tartom a politejsav irodalmi szerkezetével való szerkezeti egyezés megállapítását.



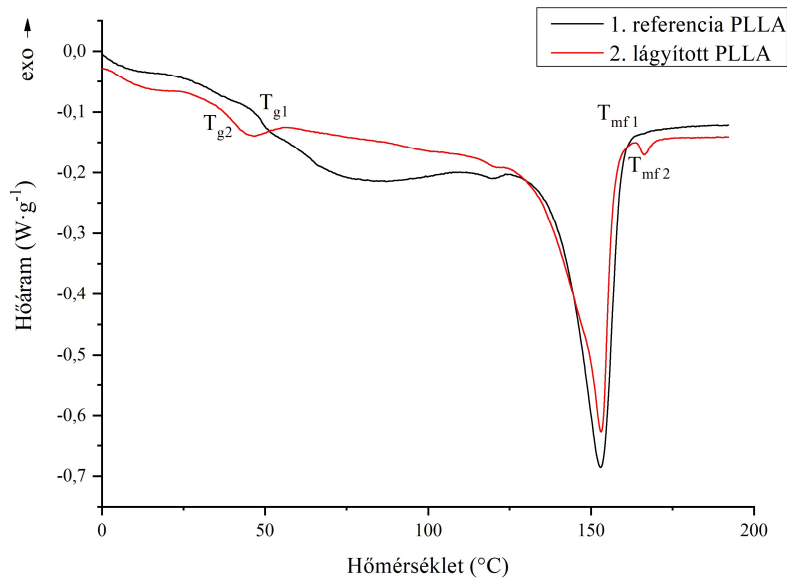
30.ábra: PLLA változatok FT-IR spektruma.

A minta DSC vizsgálata (31. ábra) során a tiszta L-tejsav monomerből polikondenzációval előállított PLLA esetében, az anyag T_g -jét $48,8 \text{ }^\circ\text{C}$ -on már a minta első felfűtése során meghatároztam. A vizsgálati görbét szemügyre véve megjegyezhető, hogy – mivel nincsenek befagyott formázási feszültségek – az anyag egyensúlyi állapotban van, hiányzik a relaxációs szakasz. Az anyag kristályosodási képességét illetően pedig a minta első felfűtésének entalpia adatai alapján $43,4 \%$, a második során pedig $41,2 \%$ kristályos hányadot számítottam.

9. táblázat: A politejsav jellemző kötéseinek hullámszámai [156].

Hullámszám cm⁻¹	2800 - 3000	1752,45	1452,38	1382,37	1363,9	1248,23	1185,42
Kötések	telített szénhidrogének (CH ₃)	CH és a C=O kötésnyúlású rezgések	CH ₃ szimmetrikus vegyérték rezgése	CH ₃ deformációs vegyérték rezgése	CO-CH ₃ kötésnyúlású rezgések	CH ₃ rezgések	C-CH ₃ kötésnyúlású rezgések
Hullámszám cm⁻¹	1130,07	1086,98	1052,45	934,44	865,9	750,92	655,75
Kötések	C=C=O kötések rezgése	Váz rezgések	C-O-C kötések rezgése	OH rezgés, karboxil és hidroxil csoportok	C-COO kötés rezgések	=CH aromás vegyületek	Aromás vegyületek vázrezgése

Ez gyakorlatilag önmagában mutatja az anyag kristályosodási képességét a szintézis és a vizsgálat során alkalmazott közel azonos 10 °C·min⁻¹ hűtési sebesség függvényében. A lágyított politejsav esetében a T_g 41,9 °C-ra adódott, a kristályossága pedig az első felfűtés során 31,7 %, a második felfűtés során pedig 37,4 % volt. A lágyítóval kezelt minta T_g-jének közel 7 °C-os csökkenése egyértelműen a glicerín-dioleát lágyítóhatásának tulajdonítható, hiszen kitöltve a polimerláncok közötti teret, növeli a szegmensek mozgékonyágát, csökkenti a relaxációs időket. Gyakorlatilag ez a folyamat jelent meg a T_g csökkenésében.



31. ábra: A polikondenzációval előállított PLLA (1.), illetve a lágyított változatának (2.) DSC görbéi.

4.5.4 A polikondenzációval előállított PLLA molekulatömegének meghatározása viszkozimetriás módszerrel

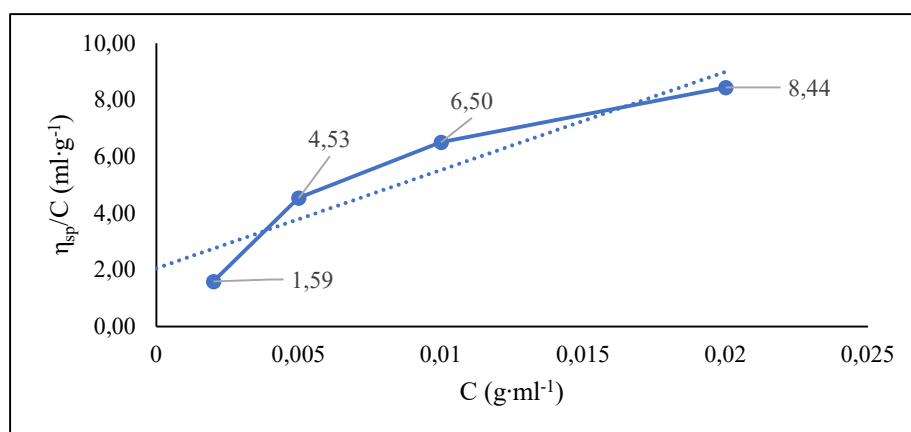
A vizsgálat során első lépésben meghatároztam az oldószer, illetve az oldott politejsav minták relatív, fajlagos és redukált viszkozitását. Ennek érdekében mértem az oldószer (kloroform),

illetve a 2 %-os, 1 %-os, 0,5 %-os, valamint 0,2 %-os töménységű mintaoldatok átfolyási idejét, hiszen ezen adatok alapján számítható az anyag relatív viszkozitása. Nagyobb koncentráció esetén a koncentráció-viszkozitás kapcsolata nem lineáris, viszont a határviszkozitás meghatározása lineáris illesztéssel a legpontosabb.

10. táblázat: A polikondenzációval előállított PLLA mérésről és számításról meghatározott adatai.

Hígítás (%)	c_p (g·ml ⁻¹)	\bar{X} (s)	Viszkozitás		
			$\eta_{relatív}$	$\eta_{specifikus}$	$\eta_{redukált}$ ml·g ⁻¹
2	0,02	14,59	1,17	0,17	8,44
1	0,01	13,30	1,07	0,07	6,50
0,5	0,005	12,77	1,02	0,02	4,53
0,2	0,002	12,52	1,0032	0,0032	1,59
X → 0	X → 0	-	-	-	2,05

A másik probléma az idő mérésében rejlik, hiszen a manuális mérés jelentős bizonytalanságot hordoz magában. A számítás során az „y = 347x + 2,0543” becsült függvényt alkalmaztam.



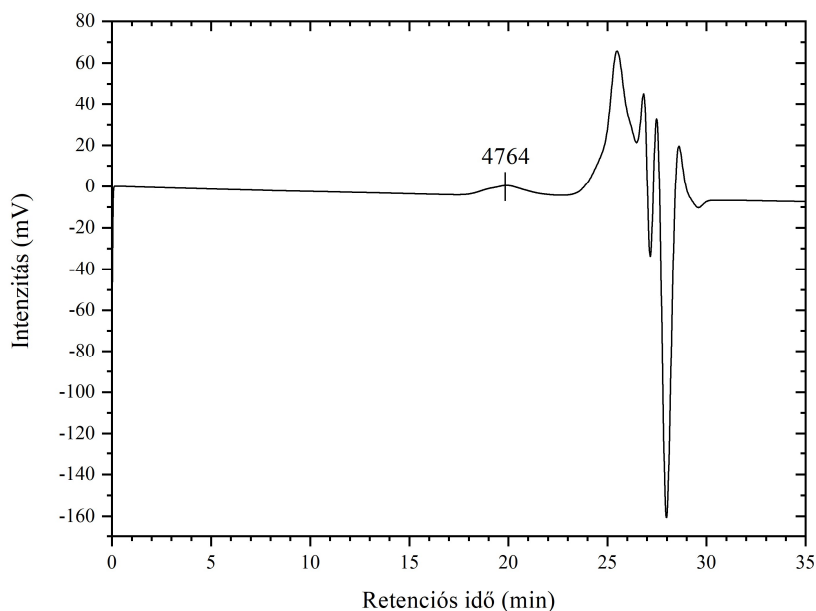
32. ábra. A polikondenzációval előállított PLLA minta határ-viszkozitásának meghatározása grafikus extrapoláció segítségével.

A 10. táblázat adatai alapján grafikus extrapolációval (32. ábra) meghatároztam az anyag határ-viszkozitását, amely segítségével a polimer M_v viszkozimetriás móltömegét a Mark-Houwink összefüggés segítségével számszerűsítettem (10-16).

$$M_v (PLL A) = 6,16 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A szintetizált politejsav molekulatömege gélpermeációs kromatográfiai vizsgálattal is ellenőrzésre került. A THF-ben oldott PLLA minta esetében az intenzitás maximuma 4764 g·mol⁻¹ molekulatömegnél jelentkezett (33. ábra). Az anyag számszerinti molekulatömege $M_n = 3883 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, míg a tömeg szerinti molekulatömege a mérések alapján

$M_w = 5918 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Az anyag polidiszperzitása viszonylag szűk eloszlású, értéke 1,524. A kapott tömeg szerinti molekulatömeg közel áll a viszkozimetriás mérés eredményéhez ($M_v = 6,16\cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).



33. ábra: A polikondenzációval előállított 1. PLLA minta GPC kromatogramja (oldószer: THF).

4.6 PLLA előállítása gyűrűfelnnyílasos polimerizációval

4.6.1 A gyűrűfelnnyílasos polimerizációs kísérletek berendezései és paraméterei

A kísérletek során HEIDOLPH Laborota 4000 Efficient, Vacuubrand ME 1C vákuumszivattyút, illetve a magasabb hőmérsékletű munkafolyamatok (200 - 210 °C) esetében 1260 VELP Arex-6 Digital berendezés-együttest 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. A korábbiakban már tárgyalásra került, hogy a gyűrűfelnnyílasos polimerizáció alapvetően három szakaszra bontható. A polikondenzáció során képződő oligomerek depolimerizációjával nyert laktidok (11. táblázat), valamint a kinyert laktid gyűrűk felnyitásával és összekapcsolásával állítható elő a polimer ebben a technológiában. A folyamat egyik kulcsparamétere a lépéseket kísérő hőmérsékleti profilok és az ahhoz kapcsolódó időszükségletek optimális megválasztása, hiszen a kezdő lépésként alkalmazott dehidratáció során az alkalmazott oldószer leválasztása a cél, úgy, hogy tejsav és az esetleg már az alapkeverékben meglévő laktidok ne távoznak a kondenzátummal.

11. táblázat: A laktid előállítás paramétereit.

Az első desztillációs lépcső hőmérséklete	ϑ (°C)	80 - 100
A második desztillációs lépcső hőmérséklete	ϑ (°C)	120
Polimerizáció hőmérséklete	ϑ (°C)	160
Gyűrűs laktid előállításának hőmérséklete	ϑ (°C)	180 - 210
Az első desztillációs lépcső időtartama	t (min)	40
A második desztillációs lépcső időtartama	t (min)	40
Polimerizáció időtartama	t (h)	2
Gyűrűs laktid előállításának időtartama	t (h)	12
A kísérleti rendszer munkanyomása	p (Pa)	10000

A depolimerizációs folyamat során pedig arra kell ügyelni, hogy a munkahőmérséklet a dekompozíciós hőmérséklet alatt maradjon, ellenkező esetben az anyag részleges vagy teljes tönkremenetelével kell számolni.

4.6.2 L-laktid szintézise

A prepolimer előállítása során 200 ml tiszta L tejsavat használtam. A rotadesztillátor esetében transzfer közegként ebben az esetben is pálmaolajfürdőt használtam, mivel ez az olajtípus magas hőmérsékletű, illetve nyílt fűtőterű alkalmazásokhoz javasolt. A polimerizáció hőmérsékletét $\vartheta = 160$ °C-ban határoztam meg, illetve a folyamatot 10000 Pa enyhe vákuumban (0,1 bar) nyomáson 2 órán keresztül vezettem. A prepolimer előállítását követően a hőmérsékletet 180 °C-ra emeltem, hogy a képződött oligomerek termikus degradációja során laktid keletkezzen, amely kondenzátumként leválasztható (34. ábra). Mivel az olajfürdő hőmérsékletét az alkalmazott berendezés fűtőképessége 180 °C-ban maximálta, ezért a laktid kinyerése lassú folyamat volt. 12 óra időtartamban 9,5 grammnyi anyagot (0,79 g/óra) sikerült leválasztanom. A hatékonyság növelése érdekében a későbbiekben egy nagyobb hőteljesítményű 1260 VELP Arex-6 Digital kiegészítő berendezést alkalmaztam.



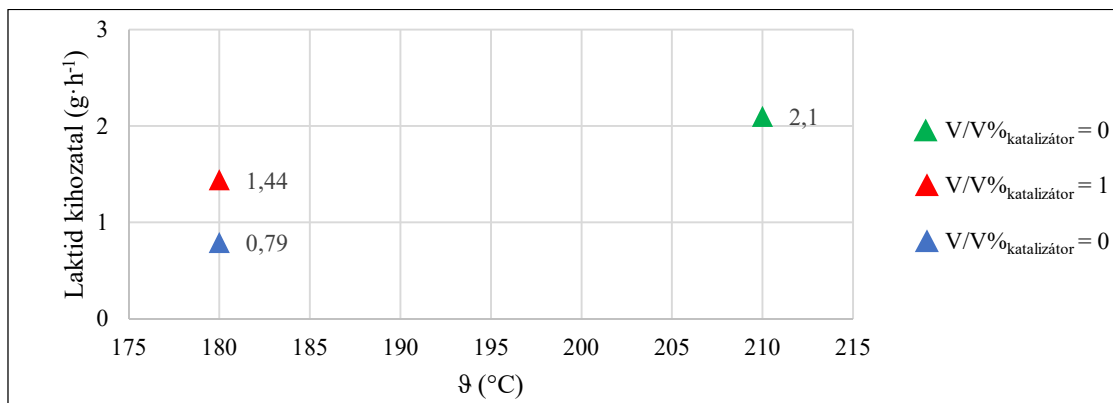
34. ábra: Petri-csészébe összegyűjtött kristályos laktid a szárítást követően.

Ez kombinálva a rotadesztillátorral már olyan berendezésegüttest alkotott, amely képes volt a 200 - 210 °C-os munkahőmérsékletű feladatok elvégzésére, amely során a leválasztás hatékonysága is megnőtt (2,1 g/óra). A kinyerést követően a laktidot szárítószekrényben 40 °C-on 2 órán keresztül szárítottam. A laktid kinyerés hatékonyságát az alapfolyamatok (dehidratálás, polimerizáció, depolimerizáció) hőmérsékletviszonyai, valamint a katalizátor mennyisége együttesen befolyásolják.

12. táblázat: Laktid szintézis alternatív beállításokkal.

L-tejsav V (ml)	Katalizátor (ón-oktoát) V/V% (%)	Dehidratáció			Polimerizáció			Depolimerizáció		
		t (h)	g (°C)	p (Pa)	t (h)	g (°C)	p (mb)	t (h)	g (°C)	p (Pa)
100	1	0,5/1	80/120	10000	6	160	100	18	180	10000

Emiatt a paraméterek megválasztása jelentős hatással bír a folyamat hatékonyságára, valamint a szintetizált anyag tulajdonságaira. Ennek igazolása érdekében a 12. táblázatba foglalt adatok felhasználásával megismételtem a laktid szintézisét. Az adatokból látható, hogy a teljes folyamat időszükségletének döntő hányadát a laktid depolimerizációs előállítás és kinyerése adta. A laktid leválasztásához választott hőmérséklet ebben az esetben is 180 °C volt, mivel ezen a viszonylag alacsony hőmérsékleten csekély az anyag tönkremenetelének kockázata.



35. ábra: Laktid kinyerés hatékonysága a hőmérséklet és a katalizátor mennyiségének függvényében.

A folyamat gyorsítása érdekében 1 V/V% ón-oktoátot adtam a reakcióelegyhez. Ebben az esetben a laktid előállítás hatékonysága a korábban szintén 180 °C-on végzett kísérlethez viszonyítva 82 %-kal megnőtt (35. ábra), azonban még így sem érte el a magasabb hőmérsékleten elvégzett alternatív folyamat hatékonyságát (5,77 g 4 óra alatt; 1,44 g/h hozam). Ez gyakorlatilag a duplája a korábban tapasztalt k hozatalnak. A reakcióedénybe

bedermedt anyag eltávolítása érdekében pedig a polimer oldását, majd a polimer oldatból való kicsapását választottam. Oldószerként kloroformot, illetve acetont használtam. A kloroform ismeretesen jó oldószere a politejsavnak, az aceton pedig oldja a politejsav oligomereket, valamint olcsó. Két alapvető leválasztási módszert alkalmaztam:

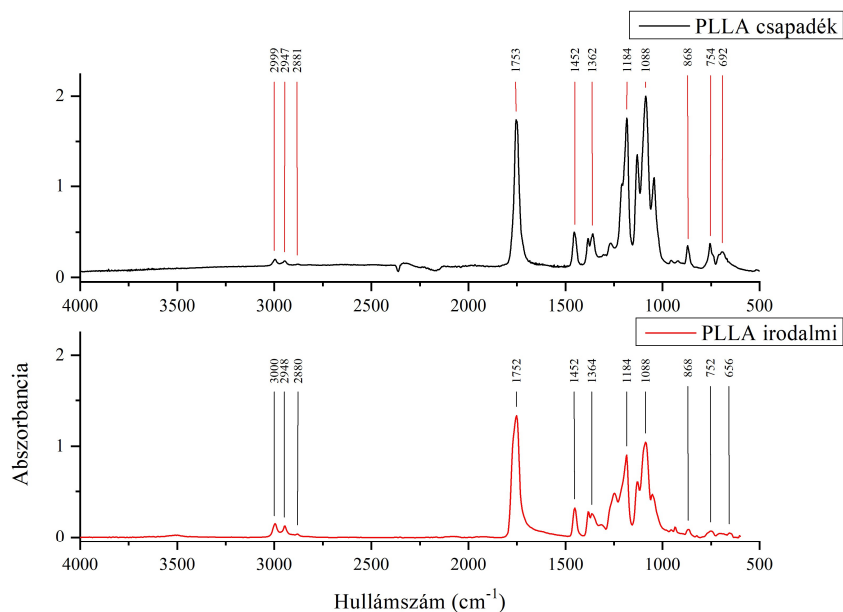
- a.) Az oldatot vízfürdőben melegítve vákuum alatt leválasztottam az oldószert, majd a visszamaradó anyagot szárítószekrényben szárítottam. Sajnos az anyagból rendkívül nehézkesen lehet eltávolítani az oldószert, emiatt a prepolimer eltávolítása ebben az esetben is nehézkes volt, hiszen az üvegedény falára feltapadó erősen viszkózus rétegek leválasztását nem lehetett maradéktalanul elvégezni.
- b.) A politejsav oldatot a politejsav szemszögéből nézve rossz oldószerbe csepegtetve csapadékként választottam le a polimert, majd a szűrést követően szárítószekrényben szárítottam. Ennek a módszernek jó a hatásfoka, viszont a hátránya a fajlagosan magas vegyszerigénye főként a kloroform-metanol rendszer esetében lehet jelentős.

Az acetonban való oldás során, az előállított oldatot desztillált vízbe keverve, majd a keletkező csapadékot szűrve, illetve szárítva fehér, kristályos anyagként nyerhetőek ki az oligomerek (36. ábra). Ezzel az eljárással sikeresen választottam le L-tejsav oligomereket, ami nagymértékben csökkentheti azok kinyerésének költségeit. Elegendő itt csak a kloroform és a metanol beszerzési árára gondolni, illetve azokat összevetni az aceton árával. A kapott anyagok vizsgálatát FT-IR módszerrel elvégezve eredményként azt kaptam, hogy az előállított anyag PLLA-ként azonosítható (37. ábra), viszont a DSC mérés eredménye (38. ábra) egyértelműen bizonyítja, hogy az anyag polimernek nem tekinthető, inkább az oligomerekre jellemző tulajdonságokat mutatja.



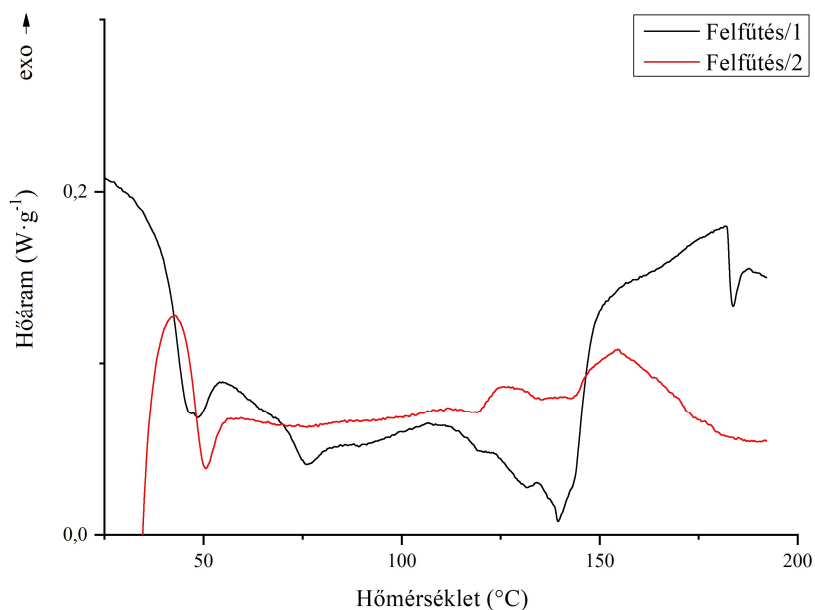
36. ábra: Acetonban oldott politejsav kicsapása.

A kinyert anyag további polimerizációban felhasználható, tárolása egyszerűbb, illetve az anyag stabil formában marad meg.



37. ábra: Acetonban oldással majd vízben kicsapott PLLA oligomerek és a referencia PLA FT-IR spektruma.

Különösen fontos az is, hogy az esetek többségében a laktidok termikus leválasztása rendkívül nehézkesen és időigényesen megvalósítható. Ezzel a módszerrel azonban az oligomerek könnyen kinyerhetőek, de meg kell jegyezni, hogy a dimerek mellett – szemben a laktid termikus kinyerésével – hosszabb láncú oligomerek is jelen vannak a leválasztott anyagban, ami azonban nem gátolja a későbbi polimerizációt. Az így előkészített anyaggal végzett későbbi polimerizáció kulcsa az alapanyag megfelelő víztelenítése. Ezért javasolt a kinyert anyagot 50 °C-on szárítószekrényben tömegállandóságig szárítani.



38. ábra: Acetonban oldott, majd vízben kicsapott PLLA oligomerek DSC vizsgálati eredménye.

A folyamat ellenőrzése érdekében elvégeztem egy kísérletet, amely során egy ismert molekulatömeg-eloszlású mintát (11/2 számú minta) vizsgáltam. 5 g porított mintához 300 ml acetont adtam, majd a keveréket 48 órán keresztül reagáltattam. Ezt követően ülepitéssel, szűréssel (0,25 μm -es szűrőpapíron átszűrve), valamint centrifugálással leválasztottam az oldhatatlan részeket. A folyamat végén az alábbi tömegeloszlást kaptam.

$$m_{\text{oldhatatlan hányad}} = 4,25 \text{ g}$$

$$m_{\text{kolloid hányad}} = 0,20 \text{ g}$$

$$m_{\text{oldott hányad}} = 0,55 \text{ g}$$

Az aceton elvileg csak a kis molekulatömegű tejsav oligomereket képes oldani, ennél fogva az acetonnal leválasztott kolloid és az oldatban lévő polimer részek mennyiségét a kisebb molekulatömeg tartományban szükséges vizsgálni. A kapott eredményeket összevetve a polimer molekulatömeg-eloszlás függvényével, illetve az ahhoz rendelt molekulatömeg tartományokkal az alábbi információkat kaptam:

- a 0,20 g kolloid hányad a 1100 – 1700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekulatömeg tartományból származik
- a 0,55 g oldott hányad a 200 – 1100 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekulatömeg tartományból származik

A fenti eredmények is azt igazolják, hogy az oligomerek leválasztása aceton segítségével megvalósítható.

4.6.3 A PLLA szintézise, gyűrűfelnylásos polimerizációs kísérletek

A laktid szintézis során előállított kristályos anyagot egy 500 ml-es gömblombikba mértem be. Hozzáadva az 1,5 m/m% mennyiségben előre kimért ón-oktoátot, valamint a polimerizációs hőmérsékletet 160 °C-ra beállítva 4 óra időtartamban, vákuum rákapcsolásával vezettem a reakciót. A kapott polimert lehűtöttem, majd kloroformban feloldva távolítottam el a lombikból. A polimeroldatot metil-alkoholba csepegtetve szilárd csapadékként választottam le a politejsavat, majd az anyagot szárítószekrényben 40 °C-on tömegállandóságig szárítottam. Azonban az 1,5 m/m%-ban hozzáadott laktid mennyisége túl soknak bizonyult, melynek következtében a polimer M_w molekulatömege kis, mindössze 4883 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mértéket ért el. Ez gyakorlatilag 30 - 40 monomeregység összekapcsolódásával keletkezett láncokat jelent. A molekulatömeg növelése érdekében elvégzett további kísérletek során jóval kisebb mennyiségű katalizátort alkalmaztam (laktid/katalizátor aránya 1000/1), hiszen a friss

kutatások is azt igazolták, hogy a katalizátor túlzott mértékű felhasználása, illetve a relatív magas hőmérsékleten végzett polimerizáció egyaránt negatívan befolyásolja a molekulatömeg növekedését [154]. A megismételt gyűrűfelnylásos polimerizációs kísérletek során szakaszosan alkalmazott vákuumot, valamint inert közegként nitrogéngázt választottam, utóbbival folyamatosan átöblítve a rendszert. A kísérlet során előzetesen szárítószekrényben szárított, majd toluolba kevert L-laktidot használtam. Ehhez adtam hozzá az 1000/1 laktid/katalizátor mólarányú ón-oktoátot, majd az előkészített reakcióelegyet vákuum, majd nitrogén rávezetése mellett rotadesztillátor segítségével lépcsőzetesen 150 °C-ig melegítettem. A lépcsőzetes melegítés során az oldószer leválasztásra került. A kisebb laktid mennyiséggel (átlagosan 20 g laktid / 500 ml lombik), 150 °C hőmérsékleten elvégzett polimerizációs kísérletek 2, 4 és 5 óra időtartamban voltak vezetve, amely során az anyagok viszkozitásának erős megnövekedése volt tapasztalható. A lombik jobb helykitöltését biztosító nagyobb, 160 - 190 g mennyiségű laktid felhasználása során viszont azt tapasztaltam, hogy a tervezett 5 óra reakcióidő nem volt tartható, mivel a képződött polimer 4 óra elteltével „befagyott”, kikristályosodott, tehát a képződött polimer T_m olvadási hőmérséklete már meghaladta a polimerizációs hőmérsékletet (39. ábra).



39. ábra: 150 °C-on megszilárdult PLLA a gyűrűfelnylásos polimerizáció során – 15. számú minta.

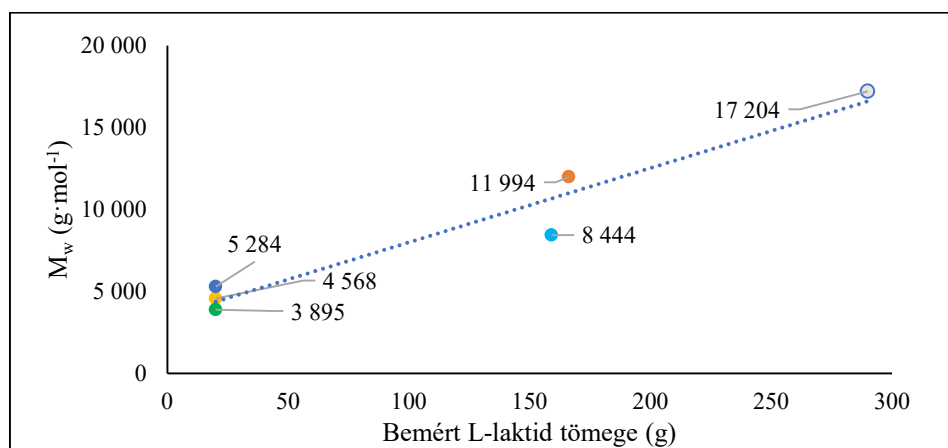
Ez a jelenség két hatás eredője. Mivel teljesen vízmentes környezetet nem állt módomban a kísérletekhez biztosítani, ezért az alapos szárítás ellenére is a visszamaradó minimális mennyiségű víz zavaró hatása a nagyobb tömeggel végzett polimerizáció során fajlagosan kisebb mértékben érvényesült. A keletkezett molekulatömeg is nagyobb, melyet igazolt a 11. számú minta esetében mért $M_w = 11994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ is. Ehhez társult még az oldószerbe bemért katalizátor hatékonyabb eloszlása is. A kísérlet során alkalmazott komponensek paramétereit a 13. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adatait megvizsgálva látható, hogy a

reakcióedénybe adagolt nagyobb tömegmennyiség esetén a szintetizált polimer molekulatömege is megnőtt.

13. táblázat: Gyűrűfelnylásos polimerizáció alternatív paraméterei és a molekulatömegek alakulása.

Minta sorszáma	Laktid tömege m (g)	Katalizátor típusa	Katalizátor tömege m (g)	Katalizátor aránya (L/K)	Polimerizáció ϑ (°C)	Polimerizáció t(h)	M_w (g·mol ⁻¹)
8.	20,0893	Sn(Oct) ₂	0,0567	1000 / 1	120 - 150	4	4568
9.	20,046	Sn(Oct) ₂	0,061	1000 / 1	130 - 150	4	3895
10.	20,1425	Sn(Oct) ₂	0,0584	1000 / 1	140 - 150	5	5284
11.	166,22	Sn(Oct) ₂	0,4918	1000 / 1	150	5	11994
14.	159	Sn(Oct) ₂	0,4445	1000 / 1	150	4	6914
15.	289,9	Sn(Oct) ₂	0,8	1000 / 1	150	4,5	16741

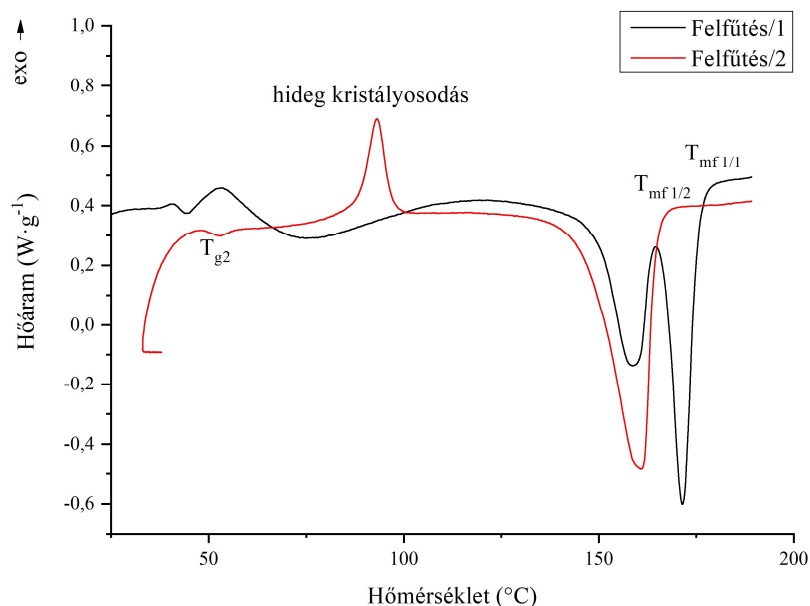
Ez pedig a reakcióelegybe szennyezőként bekerülő víz fajlagos mennyiségének tulajdonítható, hiszen a laktid és a lombik előkészítése is minden esetben azonos módon történt. 50 °C-on 4 órán keresztül való szárítás, valamint exsikkátorban történő pihentetés. Ez persze laboratóriumfüggő, hiszen például inert gázzal feltölthető kesztyűsfülke esetén minimalizálható a szennyező víz mennyisége. Ezt az összefüggést szemlélteti a 40. ábra.



40. ábra: A helykitöltés hatása az M_w molekulatömeg alakulására.

A kísérlet során előállított anyagokat minden esetben FT-IR és DSC vizsgálatokkal ellenőriztem. A DSC vizsgálatok eredménye (41. ábra) alapján elmondható, hogy az összes mintaváltozat esetében megvan a kritikus szegmenshossz. Megtalálhatóak a termoplasztikus polimerekre jellemző szakaszok, így azonosíthatóak az üveges átmenetek, a hideg kristályosodás és a kristályos olvadás jellemző függvényszakaszai egyaránt. Az ábrán megjelenített 11-es minta első felfűtése során látható kettős kristályos bomlás félrevezető,

mivel az alacsonyabb hőmérsékleten lezajlott folyamat pusztán a polimerben visszamaradó oldószer távozásának tulajdonítható.



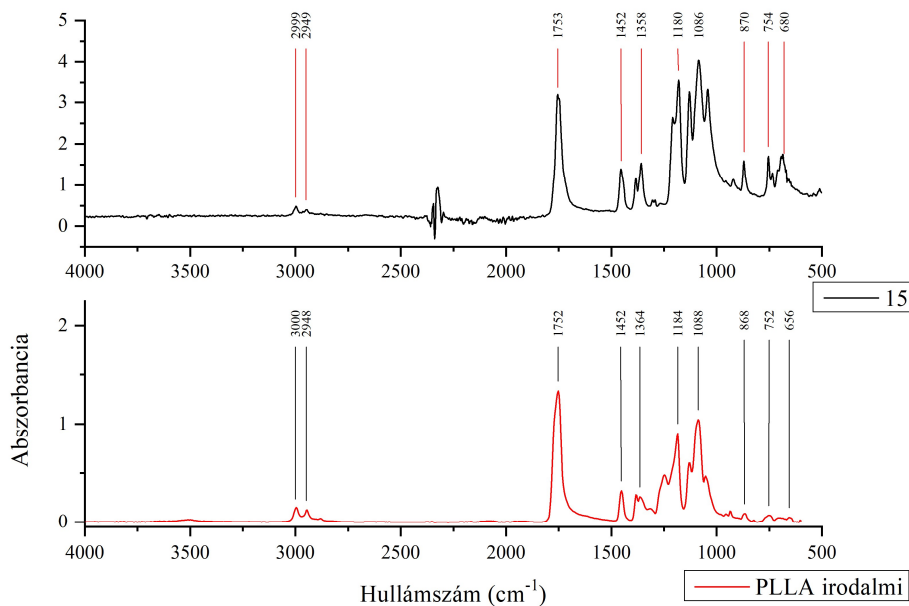
41. ábra: Az ROP polimerizációval előállított PLLA, 11-es sorszámú minta DSC görbéi.

Ebben az esetben ugyanis a jobb keveredés érdekében a katalizátort és a laktidot egyaránt előzetesen toluolban oldva és összemérve végeztem el a polimerizációt, melyet a későbbiekben vákuum ráadásával igyekeztem eltávolítani. Mivel a reakció során megszilárdult polimer a szintézist követően nem volt tisztítva, ezért alakult ki ez a jelenség. A második felfűtés már jóval szabályosabb kristályos bomlást mutat. A DSC vizsgálat adatait és a polimerek számított kiindulási kristályosságát a 14. táblázat tartalmazza.

14. táblázat: ROP kísérletsorozat során előállított PLLA minták adatai.

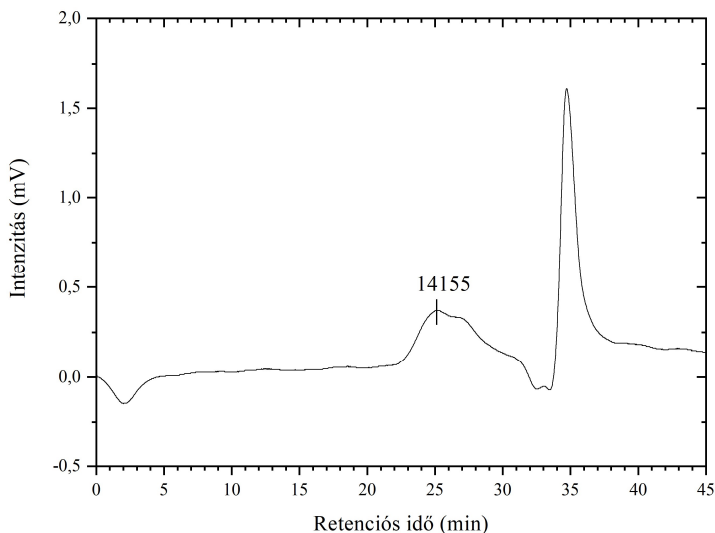
Minta sorszáma	T _g (°C)	T _{olv. csúcs} (°C)	H _{olv} (J·g ⁻¹)	H _{olv-PLA} (J·g ⁻¹)	Minta kristályossága (%)
8.	46,7	148,6	47,2	93	50,8
9.	52	157,8	53,9		58
10.	51,4	159	36,1		38,8
11.	59,1	160,8	84,4		90,8
15.	53,6	165,2	45,4		48,8

A polimerváltozatok FT-IR vizsgálatát elvégezve minden esetben megállapítottam a szerkezeti egyezőséget, tehát a szintézistermékek PLLA-ként azonosíthatóak. Persze a mérés a molekula alapvető szerkezeti egyezőségén alapuló azonosítására alkalmas, független a molekulalánc méretétől (42. ábra). A 2300 cm⁻¹ hullámszámnál megjelent csúcs nem a vizsgált mintához kapcsolódik, hanem a környezetben megtalálható CO₂ zavaró hatása.



42. ábra: 15. számú minta FT-IR spektruma.

A 11. számú minta GPC mérési eredményét mutatja be a 43. ábra. A kromatogram alapján nyilvánvaló, hogy az alappolimer molekulatömeg eloszlása viszonylag széles, valamint a magas retenciók kis molekulatömeget valószínűsítenek.



43. ábra: A ROP polimerizációval előállított PLLA, 11-es sorszámú minta GPC kromatogramja.

A csúcshintenzitáshoz ugyan 14155 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekulatömeg tartozik, azonban a kisebb molekulatömeg dominál. Az $M_n = 3036 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 11994 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, és ami rendkívül fontos, hogy a PDI polidiszperzitás 3,95. Természetesen az anyag molekulatömege növelhető a polidiszperzitás csökkenése mellett, melynek az egyik lehetséges technikája a lánckapcsolásos polimerizáció. Az ezzel kapcsolatos kísérleteimet a későbbiekben mutatom be.

Az alappolimer előállítása kapcsán a rendelkezésemre álló eszközökre, valamint 200 g alapanyagra optimalizált ideális szintézis receptúráját az alábbiakban fogalmazom meg:

- I. 200 g 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 vákuumal gáztalanítása majd 5.0 tisztaságú nitrogénnel való feltöltése
- V. 90 °C-on 30 perc időtartamban a laktid oldása
- VI. az elegy 1 °C·min⁻¹ ütemű melegítése 150 °C hőmérsékletig, az oldószer enyhe 10000 Pa (0,1 bar) vákuumban történő lépcsőzetes eltávolítása mellett
- VII. 150 °C hőmérsékleten a polimerizáció vezetése 5 óra időtartamban
- VIII. a polimer oldása kloroformban, majd metanolban kicsapása és szűrése
- IX. a kinyert polimer tömegállandóságig való szárítása légkeveréses szárítószekrényben 90 °C-on

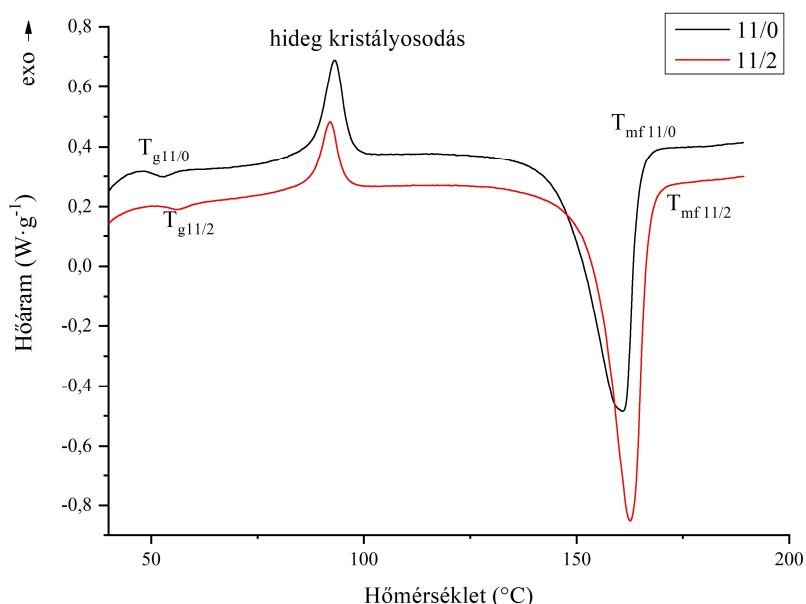
4.6.4 A PLLA oldószeres ROP polimerizációja

A módszer lényege, hogy a laktid kristályokat, vagy a termikus ROP segítségével előállított prepolimert oldószeres közegben egy előre meghatározott hőmérsékleten (jellemzően 80 – 140 °C tartományban) polimerizálok. A melegítés hatására kilépő oldószert reflux-kondenzátor segítségével visszavezetem a reakcióelegybe. A polimerizációs kísérletek során oldószerként toluolt alkalmaztam.

15. táblázat: Az oldószeres polimerizáció hatása a polimerek molekulatömegére.

Minta száma	Laktid tömege (g)	Oldószer	Oldószer mennyisége (ml)	Reakció 9 (°C)	Reakció t (h)	M _n (g·mol ⁻¹)	M _w (g·mol ⁻¹)	PDI
8	20,09	-	-	150	1	308	4568	14,8
8/2	-	Toluol	15	80 - 110	20	1534	7055	4,6
9	20,07	-	-	150	4	283	3895	13,8
9/2	-	Toluol	15	80 - 110	20	569	5449	9,6
10	20,14	-	-	150	5	376	5284	14,1
10/2	-	Toluol	15	80 - 120	20	604	5570	9,2
11	166,2	-	-	150	5	3036	11994	3,9
11/2	-	Toluol	15	80 - 120	20	4401	12100	2,7
*12	80,56	Toluol	100	80 - 120	65	-	*10 834	-

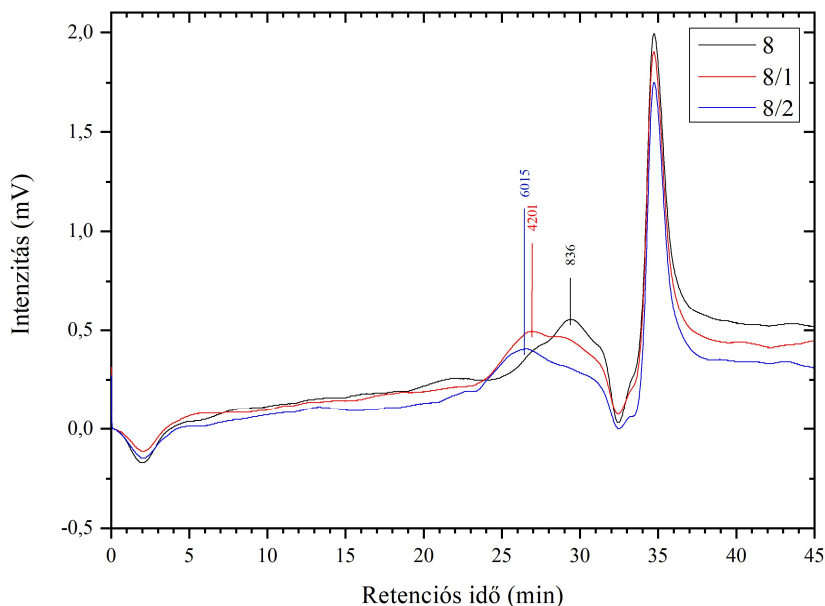
Azt azonban fontosnak tartom megjegyezni, hogy a polimer toluolban való oldását célszerű magasabb hőmérsékleten, közel a toluol 110,6 °C-os forráspontjához végezni, mert alacsonyabb hőmérsékleten a nagyobb molekulaláncok oldása rendkívül lassú. A 15. táblázat az oldatpolimerizációval kezelt polimerek molekulatömeg növekedését, illetve a polidiszperzitások csökkenését mutatja. Tehát a toluolban oldott alappolimer 80 – 120 °C munkahőmérsékleten tovább volt polimerizálható. A módszer ugyan időigényes, de kisebb a termikus degradáció kockázata, ahogyan a víz zavaró hatása is kevésbé érvényesül. A *12-es minta esetében az oldószeres polimerizáció prepolimer előállításával, közvetlenül a dimer kristályok felhasználásával készült. Ebben az esetben a molekulatömeg viszkozimetriás mérésen alapuló becsléssel lett meghatározva. A folyamat roppant időigényes, valamint ez a molekulatömeg szint 150 °C-on végzett gyűrűfelnnyílásos polimerizációval 4,5 óra alatt elérhető.



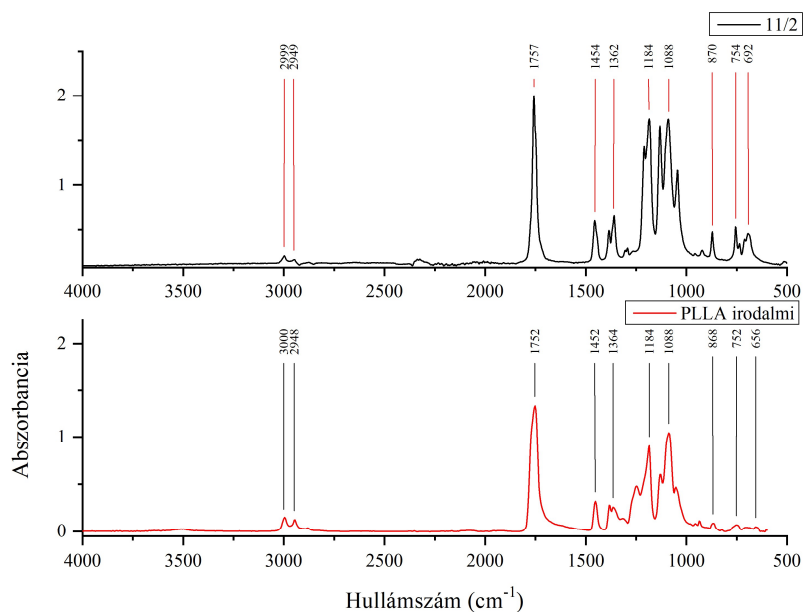
44. ábra: A 11-es sorszámú PLLA minta kiindulási és 20 órás toluolos oldatpolimerizációval előállított változatának DSC görbéi.

A 44. ábrán a 11-es sorszámú minta DSC mérési eredménye látható. Ebben az esetben is igazolt az anyag termoplasztikus jellege, illetve látható, hogy a kiegészítő toluolos oldatpolimerizáció hatására a kristályos olvadási hőmérséklet magasabb tartományba tolódott. A 45. ábra szemlélteti a 8-as számú polimerváltozat molekulatömegének, illetve a molekulatömeg-eloszlás változását, amely a kiegészítő oldószeres polimerizáció hatására következett be. Látható, hogy a molekulatömeg a kiindulási állapothoz képest jelentősen megnőtt. A polidiszperzitás pedig érthető módon a folyamat előrehaladtával, így a kisebb molekulatömegű oligomerek fogyásával arányosan csökkent. Az oldószeres kiegészítő

polimerizáció ugyan biztonságos lehetősége a molekulatömeg növelésének, azonban rendkívül időigényes folyamat.



45. ábra: A ROP polimerizációval előállított 8-as PLLA minta GPC kromatogramjai.



46. ábra: Az ROP polimerizációval előállított PLLA, 11-es sorszámú minta FT-IR spektruma.

Szerkezetvizsgálat gyanánt ismét FT-IR módszerrel ellenőriztem az anyagokat, amely minden esetben igazolta a PLA szerkezetét (46. ábra). A szoftveres ellenőrzés automatikus egyezőséget állapított meg, de a jellemző hullámszámok tanulmányozása alapján azok azonosíthatósága nem kérdéses.

4.7 A politejsav molekulatömegének növelése lánckapcsolószerek alkalmazásával

A politejsav előállításának egyik alapvető negatívuma, hogy a nagy molekulatömegű polimer csak nehézkes és időigényes folyamatokon keresztül alakítható ki. A polimer láncok növelésének egyik gyakran alkalmazott módja a rövidebb láncok összekapcsolása. A politejsav esetében lánckapcsolószerként olyan anyagok jöhetnek számításba, amelyek reagálnak az alapanyag hidroxil és karboxil csoportjával. Ennek a követelményrendszernek a metilén-difenil-4,4'-diizocianát (MDI, $C_{15}H_{10}N_2O_2$), a toлилén-2,4-diizocianát (TDI, $C_9H_6N_2O_2$) és a hexametilén-diizocianát (HDI, $C_8H_{12}N_2O_2$) egyaránt megfelel, viszont azt is figyelembe kellett venni a kísérletek során, hogy az MDI és bizonyos katalizátorok kombinációja az alappolimer nemkívánt térhálósodását okozhatja. A kísérletek során ón-oktoáttal katalizált ROP módszerrel előállított PLLA alappolimereket használtam, amelyhez különböző mértékű lánckapcsolószert adagoltam. Vizsgáltam mindhárom lánckapcsolószert, így az MDI, TDI és a HDI hatását. A 14-es számú alappolimer esetében a reakcióidőt 10-20 perc idő intervallumban terveztem, hogy elkerüljem a nemkívánt termikus degradációt.

16. táblázat: A 14. alappolimer lánckapcsolása MDI, TDI és HDI segítségével.

Minta azonosító	Lánckapcsolószertípusa	m/m% lánckapcsolószert (%)	ϑ lánckapcsolás (°C)	t lánckapcsolás (min)	\bar{t} átfolyási idő (s)	M _{becsült} (g·mol ⁻¹)
14.	-	-	-	-	31,56	6914
D1	MDI	5	175	20	57,05	15437
D2	MDI	20	175	10	Térhálósodás	-
D3	MDI	20	175	15	Térhálósodás	-
D4	MDI	50	175	10	Térhálósodás	-
D5	MDI	50	175	15	Térhálósodás	-
D8	TDI	5	175	20	50,02	14000
D9	TDI	20	175	10	41,92	12072
D10	TDI	50	175	15	34,58	8038
D11	HDI	5	175	20	66,63	17132
D15	HDI	20	175	10	Térhálósodás	-
D16	HDI	50	175	15	Térhálósodás	-

A munkahőmérsékletet 175 - 180 °C-ban határoztam meg. A lánckapcsolás során nitrogénöblítést és az oldószer eltávolítása érdekében a folyamat befejező szakaszában vákuumot is alkalmaztam. Ennek az adatait a 16. táblázat tartalmazza. A 15-ös számú alappolimer esetében a reakcióidő szintén 10 - 20 percként volt kitűzve, azonban az csak 180 °C-on volt ömledék állapotba vihető, emiatt a lánckapcsolást is ezen a hőmérsékleten vezettem.

17. táblázat: A 15. alappolimer lánckapcsolása MDI, TDI és HDI segítségével.

Minta száma	Lánckapcsolószer típusa	m/m% izocianát (%)	Θ lánckapcsolás (°C)	t _l lánckapcsolás (min)	\bar{t} átfolyási idő (s)	M _{becsült} (g·mol ⁻¹)	M _{w-GPC} (g·mol ⁻¹)
15.	-	-	-	-	64,29	16741	-
F1	MDI	5	180	20	167,69	27208	-
F2	MDI	10	180	20	99,75	21537	23718
F3	MDI	15	180	20	135,57	24887	25442
G1	TDI	5	180	22	120,155	23569	22441
G2	TDI	10	180	30	80,04	19133	-
G3	TDI	15	180	20	72,98	18125	-
E1	HDI	5	180	15	118,27	23396	-
E2	HDI	10	180	20	219,28	30137	-
E3*	HDI	7	180	30	168,64	27270	-
E4	HDI	15	180	20	114,41	23034	-
E5*	HDI	20	180	20	135,74	24900	-
E6	HDI	20	180	20	115,86	23171	-
E7**	HDI	5	180	20	461,01	38250	48236

*Lánckapcsolószer toluolban oldva.

** Polimer és lánckapcsolószer toluolban oldva.

A kísérlet adatait a 17. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adatait vizsgálva látható, hogy egyes minták esetében nem lehetett meghatározni az átfolyási időket. Ez gyakorlatilag egy nem várt jelenség, a vonatkozó minták esetében térhálós szerkezet alakult ki. Ennek kézzelfogható bizonyítéka a viszkozimetriás méréshez szükséges oldat előállításánál jelentkezett. A minta kloroformba való bemérését követően az anyag két fázisra vált szét, annak ellenére, hogy a kloroform a politejsav legjobb oldószere.

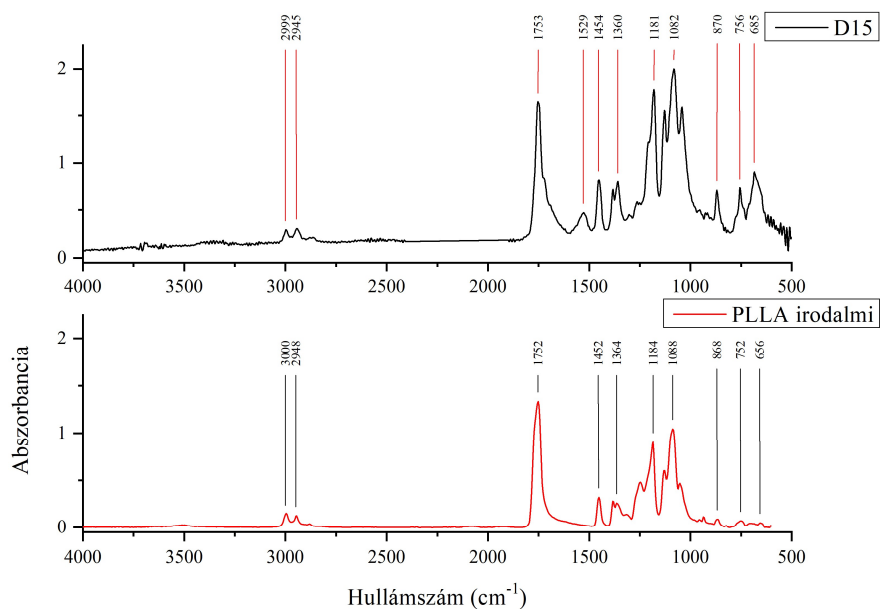


47. ábra: Oldószerben duzzadt térhálós szerkezetű PLLA.

A képződött kocsonyás állagú anyag (47. ábra) mellett megtalálható volt az oldószeres fázis is. Az anyag csak részben oldódott, többnyire duzzadt, ami a térhálós polimerek alapvető tulajdonsága. Ezt a térhálós szerkezetet sikerült úgy elérnem, hogy nagytisztaságú bifunkciós lánckapcsolószereket használtam. Meg kell azonban jegyezni, hogy ezt a jelenséget döntően a 14-es minta esetében tapasztaltam, melynek a becsült móltömege kevesebb mint 10000 g·mol⁻¹ volt.

4.7.1 A térhálós szerkezet kialakulásának okai

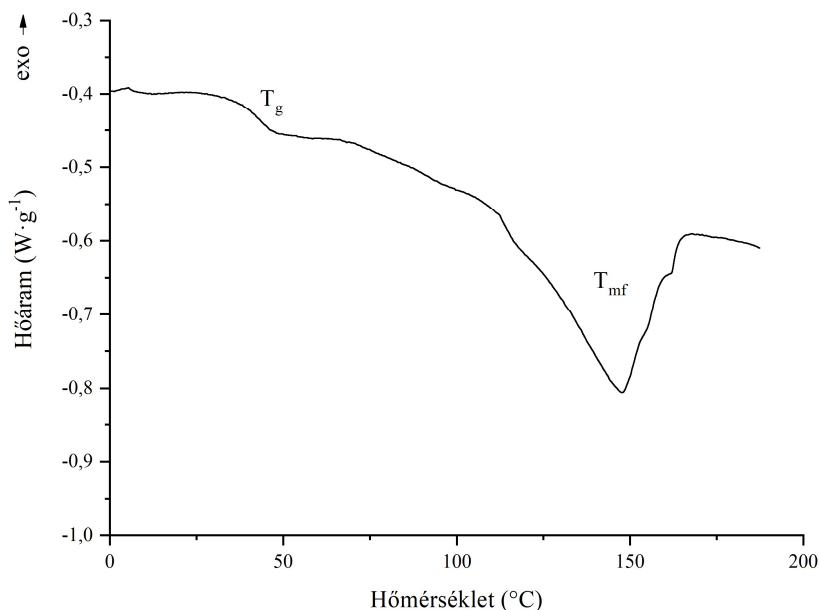
Edlund és Albertsson már felhívta a figyelmet az izocianát csoportokat tartalmazó anyagok alkalmazása kapcsán a térhálósodás lehetőségére. Munkájukban biuret képződésére épülő reakciót valószínűsítettek, melynek kísérő jelensége a szén-dioxid termelődése [157]. Vákuumban fejeztem be a reakciókat, hogy a visszamaradó oldószert eltávolítsam. Ez viszont a gázképződéssel kapcsolatos megfigyeléseimet nehezítette, valamint a keletkező gázok azonosítására sem álltak rendelkezésemre a szükséges eszközök. Az inert közegben végzett lánckapcsolási kísérletek során nem tapasztaltam megfigyelhető mennyiségű gázképződést. Ezen túlmenően térhálósodást csak olyan esetben észleltem, ahol a kiindulási anyag molekulatömege kicsi, molekulatömeg-eloszlása vélhetően széles volt, ahol az kisebb molekulatömegű, de a nagyobb szám szerinti hányad hatása dominált. Kizárólag az MDI és a HDI alkalmazása kapcsán találkoztam ezzel a nemkívánatos jelenséggel, a TDI esetében térhálósodás nem következett be. A D15 és D16-os HDI-vel előállított anyagok térhálósodása, illetve a kialakulás okának tisztázása, valamint a feltételezett mechanizmus igazolása érdekében megvizsgáltam az érintett mintákat. Az 48. ábrán látható, hogy a D15 minta esetében 1529 cm^{-1} hullámszámnál jól mérhető csúcs jelent meg a kromatogramon, amely amid-kötéseket igazolnak. Ugyanezt tapasztaltam a D16-os minta esetében is minimális eltérés mellett, 1531 cm^{-1} hullámszámnál.



48. ábra: A térhálós D15 minta és a referencia PLLA FT-IR spektruma.

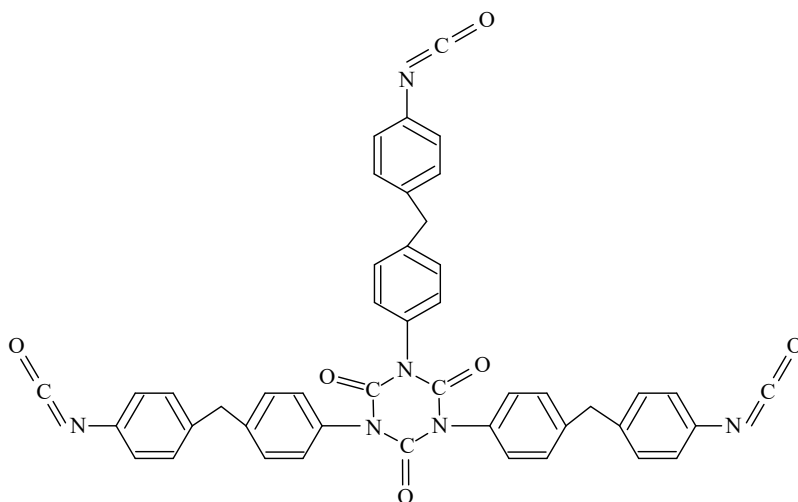
Az anyag termikus viselkedése kapcsán elvégzett DSC vizsgálat (49. ábra) azonban láthatóvá tette, hogy a térhálós szerkezet kialakult. A keresztkötések aránya azonban alacsony, mivel az

anyag kristályosodásra még hajlamos, tehát megvan a láncoknak az a szabadságfoka, amely a lamellák kialakulását lehetővé teszi. Ez pedig csak abban az esetben fordulhat elő, ahol a láncokat összekapcsoló és merevítő térháló kellően ritka, a kristályosodáshoz szükséges szegmenshossznál nagyobb a keresztkötések távolsága. Ezt a feltevést igazolja a D15-ös minta vizsgálati eredménye is.



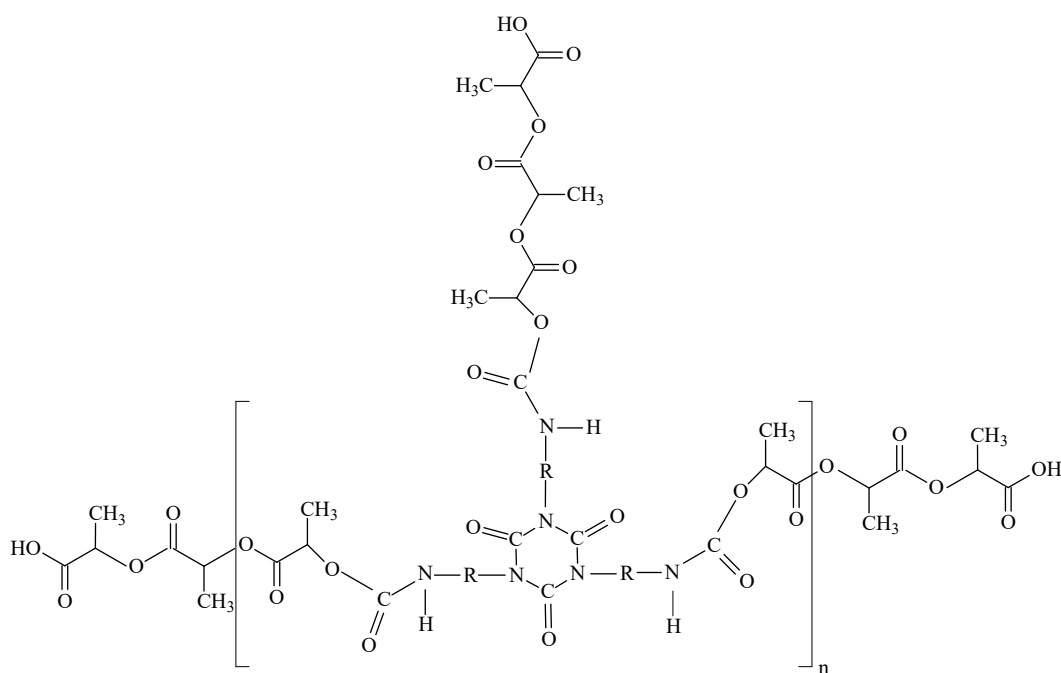
49. ábra: A térhálós D15 minta DSC vizsgálati görbéje.

A lánckapcsolási reakciók során 5, 10 és 15 m/m% mennyiségű, egy dózisban beadott kapcsolószert alkalmaztam. A kísérleteket 175 és 180 °C-on nitrogén, illetve argon rávezetése mellett 10 - 20 perc közötti időtartamban variálva folytattam. Véleményem szerint a problémát a lánckapcsolószert monomerek esetleges összekapcsolódása eredményezi.



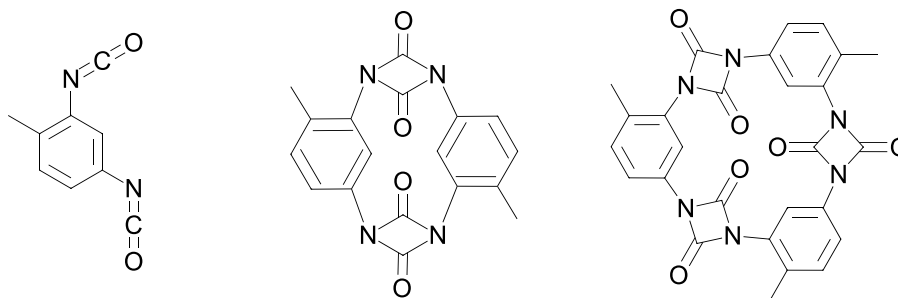
50. ábra: Az MDI trimer szerkezete.

A képződő dimerek továbbra is a lineáris láncok kialakításában vesznek részt, térhálósodást okozó oldallánc építése nem indul meg hiszen a lánckapcsoló dimerizációs reakciója során nem marad olyan plusz funkciós csoport, ami ezt lehetővé tenné. Véleményem szerint a problémát a trimerek keletkezése okozza, melyet az MDI esetében az 50. ábra szemléltet. A reakció során a monomerek izocianát csoportjai gyűrűt alkotva hozzák létre azt az oldalágat, amelyen keresztül a térhálósodást adó lánccépités elindulhat. Ennek eredményeként képes a kísérletek során tapasztalt térhálós szerkezet kialakulni (51. ábra). A TDI esetében azonban egyik esetben sem jelentkezett a fentiekben vázolt térhálósodás. Meglátásom szerint a toluilén-2,4-diizocianát esetében, annak szerkezeti sajátossága okán olyan mechanizmus szerint mehet végbe a di- és trimer képződése, amelynek már nincs oldalláncot indító funkciós csoportja.



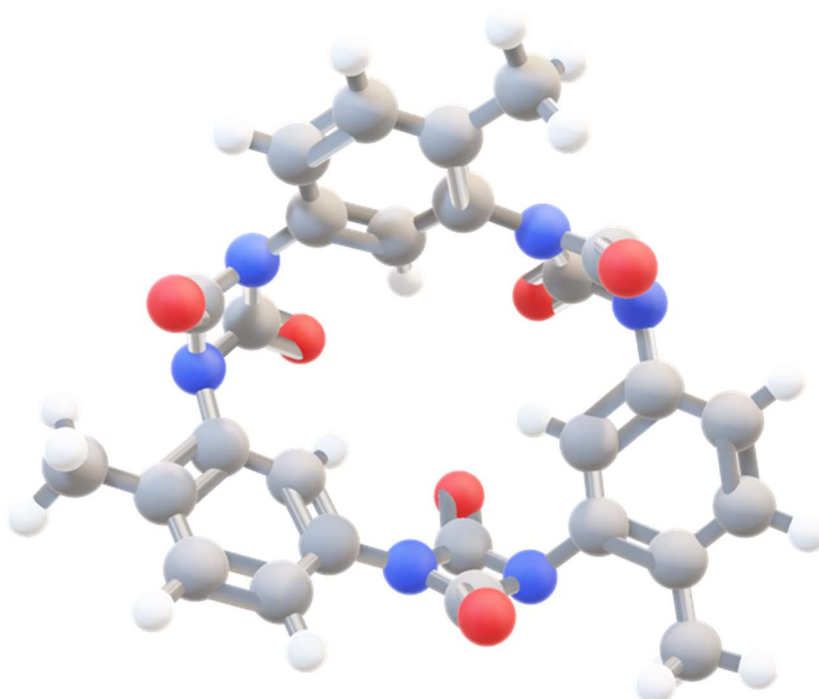
51. ábra: Oldalláncok feltételezett kialakulása a HDI trimerek esetében.

Ez csak egy esetben következhet be, amennyiben a TDI lánckapcsoló monomerek gyűrűvé kapcsolódnak. Ennek az elvi lehetőségét vázolja az 52. ábra. A trimerek kialakulásának kisebb a valószínűsége, azonban a reakció végbemehet, amelynek a következménye szintén zárt gyűrűt eredményez. Ez azonban azt is jelenti, hogy a TDI lánckapcsoló képessége a tejsav esetében korlátozott is, melyet az izocianát csoportok 2,4 térébeli elhelyezkedése indokol. Persze azt is szem előtt kell tartani, hogy a hosszabb láncok kapcsolása esetén a térháló kialakulásának eredendően kisebb az esélye, hiszen az oldalláncok, illetve a láncok aktív csoportjai térben már viszonylag távol helyezkednek el egymástól, így csökken azok összekapcsolódásának a valószínűsége.



52. ábra: TDI monomer, zárt dimer és trimer gyűrű.

Az 53. ábra segítségével szemléltetem a zárt TDI trimer gyűrű lehetséges térbeli szerkezetét.

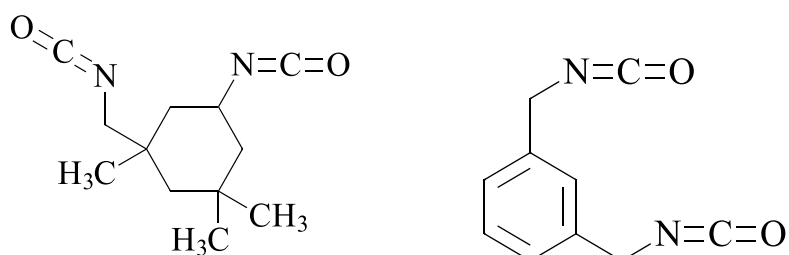


53. ábra: TDI trimer lehetséges térbeli szerkezete.

4.7.2 Izoforon-diizocianát alkalmazása lánckapcsolószerként

A lánckapcsolószerk közül a diizocianátok a leggyakrabban alkalmazott vegyszerek a politejsav esetében. Ezek egyik új változata az izoforon-diizocianát (IPDI) és az m-xililén-diizocianát (m-XDI). A két anyag szerkezete az 54. ábrán látható. Az IPDI ritkán alkalmazott anyag, mivel a forráspontja 158 °C, ezért termikus lánckapcsolás csak abban az esetben lehetséges, amennyiben az alappolimer olvadáspontja ez alatt van. Esetemben a lánckapcsolási tesztekhez használt 15-ös alap politejsav T_m hőmérséklete 171,4 °C, ezért a kísérlet során már előre látható volt, hogy a beadott lánckapcsolószer egy része távozni fog a

reakcióelegyből. Ebben az esetben 5g alappolimerhez mértem be 5, 10 és 15 m/m% IPDI-t, majd 175 - 180 °C-on 15 percen folytattam a reakciót az anyag folyamatos keverése mellett. A reakciótermékeket kloroformban oldottam, majd a polimereket metanolban kicsapva választottam le, melyet egy tömegállandóságig tartó szárítás követett. A kísérlet során előállított anyagok 5 %-os oldatának átfolyási idejét Ubbelohde kapilláris viszkoziméteren mérve és az adatokat összevetve hoztam meg a következtetéseimet. Az 18. táblázat adatai alapján látható, hogy a kiindulási polimer molekulatömege a lánckapcsolószer egy részének elforrása ellenére is növekedett, ami mindenképpen azt jelzi, hogy az IPDI is használható a politejsav láncok összekapcsolására.



54. ábra: Az izoforon-diizocianát (IPDI) és az m-xililén-diizocianát (m-XDI) molekulák szerkezete.

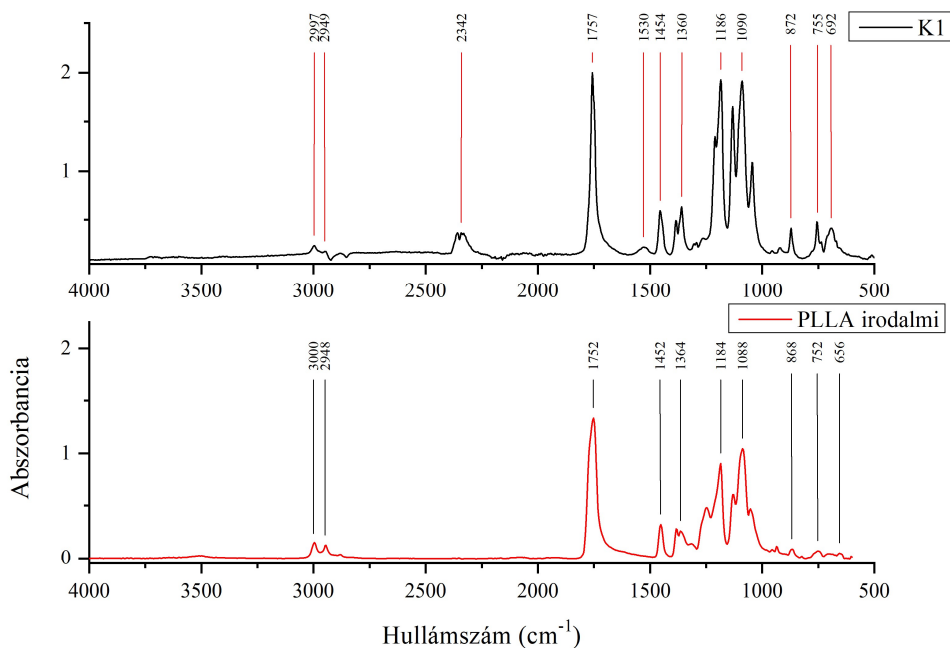
Az izocianát csoportok térbeli elhelyezkedése bár elviekben lehetővé teszi mind az zárt, mind a térhálósodást okozó trimerek kialakulását, azonban a szintézis során előállított termék oldásakor nem tapasztaltam térhálós szerkezetre utaló jeleket.

18. táblázat: Az IPDI és az m-XDI hatása a molekulatömeg növekedésére.

Minta megnevezése	Oldat koncentráció (m/m%)	\bar{t} átfolyási idő (s)	$M_{\text{becsült}}$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
15 polimer (E)	-	64,3	16741
J1 (15+5% IPDI)	5	88,6	20243
J2 (15+10% IPDI)	5	103,8	21971
J3 (15+15% IPDI)	5	86,9	20031
K1 (15+10% m-XDI)	5	121,58	23698

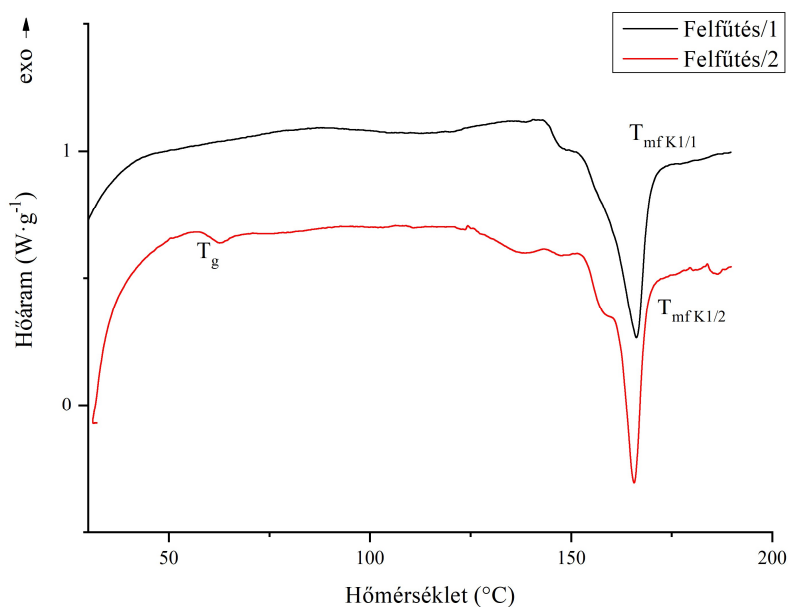
4.7.3 Az m-xililén-diizocianát alkalmazása lánckapcsolószerként

Az m-XDI esetében az anyag 88 - 90 °C-os alacsony forráspontja miatt a termikusan támogatott lánckapcsolás nem volt lehetséges, ezért oldatpolimerizációs technikát alkalmaztam. Ennek során a szárítással előkészített 5 g anyagot 50 ml kloroformban oldottam, majd bemértem 10 m/m% mennyiségű m-XDI lánckapcsolószert. A reakciót folyamatos keverés mellett 16 óra időtartamban, 25 °C-os környezeti hőmérsékleten vezettem. A reakciótermék molekulatömegét ellenőrizve növekedést tapasztaltam (18. táblázat).



55. ábra: A 15 PLLA minta m-xililén-diizocianáttal kezelt változatának (K1) FT-IR spektruma.

A 55. ábrán látható FT-IR spektrum igazolja, hogy a K1 minta esetében is kialakultak a lánckapcsolószerek hatására azok az amid-kötések, amelyek a politejsav láncok összekötéséért felelősek. Ez látható a 1530 cm^{-1} hullámszámnál. A 2342 cm^{-1} tapasztalt ikersúcs pedig a környezeti szennyező CO_2 következtében jelent meg.



56. ábra: A K1 sorszámú minta DSC görbéi.

A mintát DSC vizsgálattal ellenőrizve, annak üvegesedési hőmérsékletét $60,6\text{ °C}$ -ként azonosítottam, amely a kiindulási minta $T_g = 50,9\text{ °C}$ -hoz képes jelentős javulás, illetve az is

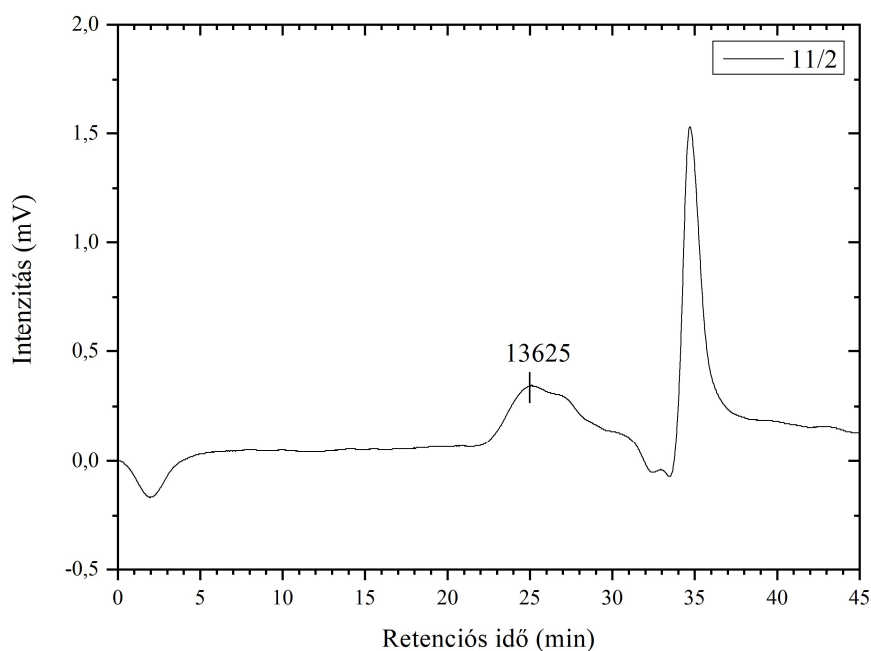
látható, hogy az anyag kristályszerkezete – hasonlóan az alapanyaghoz – szintén legalább két különböző frakcióra bontható (56. ábra). Irodalmi kutatásaim szerint m-xililén-diizocianáttal még nem végeztek poli(L-tejsav) esetében lánckapcsolást, így elsőként bizonyítottam a nevezett anyag sikeres alkalmazhatóságát.

4.7.4 Kiegészítő oldószeres lánckapcsolás

Egy termikusan támogatott lánckapcsolással előkezelt mintával további molekulatömeg növelést hajtottam végre. Ennek során 1,64 g F4-es mintaszámú ($M_{\text{becsült}} = 23656 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) politejsavat 10 ml kloroformban oldottam. Majd 25 °C-on folyamatos keverés mellett két lépésben 10 + 10 m/m% MDI-t adagoltam az elegyhez, melyet 7 + 7 óra időtartamban folyamatos keverés mellett reagáltattam. A kapott termék viszkozitása olyan mértékben megnőtt, hogy a molekulatömeg becsléséhez szükséges viszkozimetriás mérést csak 0,2 %-os oldattal lehetett elvégezni. Az oldás során oldhatatlan hányadot, térhálós anyagrészeket nem tapasztaltam. Referenciaként egy ismert móltömegű ($M_w = 258000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) PLLA polimer szintén 0,2 %-os oldatának átfolyási idejéhez viszonyítva azt kaptam, hogy a 14 órában, oldószeres lánckapcsolással kezelt minta becsült molekulatömege elérte a $69000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ értéket.

4.7.5 Lánckapcsolószer optimális mennyiségének meghatározása GPC kromatogram alapján

A polimerláncok növelése lánckapcsolószeres hozzáadásával is megvalósítható. Azonban nem mindegy, hogy mekkora mennyiségű lánckapcsolószert adagolunk a kiindulási polimerhez. A szükségesnél kisebb mennyiségű additív esetében nem érjük el a kívánt molekulatömeget, a szükségesnél nagyobb mennyiség esetében pedig megnő a lánckapcsolószeres 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 előidézhetsz. Ehhez társul még az is, hogy a lánckapcsolószeres kifejezetten drágán szerezhetőek be, így azok többletadagolása jelentős költséget jelent a polimer előállítása során. Ezek figyelembevételével az adagolás mennyiségét optimalizálni szükséges, amelynek az alapja a polimer láncok számának ismerete, hiszen a politejsav esetében általánosan használt bifunkciós kapcsolószeres mennyiségét ehhez mérten szükséges meghatározni.



57. ábra: A 11/2-es minta gélpermeációs kromatogramja.

A pontos kapcsolószer mennyiségi meghatározásához a molekulák számával szükséges kalkulálni. A számítás alapadatát a kiindulási alappolimer molekulatömegének GPC mérési eredménye szolgáltatja. A 11-es minta alappolimerét vizsgálva az alábbi átlagos molekulatömegeket, és molekulatömeg-eloszlást kaptam (57. ábra), illetve a molekulatömeg jellemzők az alábbiak:

$$M_w = 12426 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad M_n = 2149 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad MP = 13625 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad PDI = 5,78$$

A kromatogram alapján megállapítható, hogy az anyag molekulatömeg-eloszlása viszonylag széles. Emiatt alul becsült lánckapcsolószer mennyiség esetén nagyobb valószínűséggel a rövidebb láncok kapcsolódnak össze, hiszen azok száma jóval nagyobb, mint a nagy molekulatömegű láncoké. Ez természetesen kedvezően hat a polimer polidiszperzítésára, azonban a nagyobb láncok molekulatömeg növekedése nem, vagy az csak nagyon kis mértékben következik be.

A 11/2-es minta $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alatti és a $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ számított aránya 240:1, tehát a kisebb molekulatömegű részek 240-szeres mennyiségben találhatóak meg a polimerben. A molekulák száma szerinti alapon megfogalmazható egy számítás, amely további befolyásoló tényezőt nem vesz figyelembe. Így annak a valószínűsége, hogy a 30 %-ban beadott lánckapcsolószer a kisebb molekulaláncokhoz kapcsolódik:

$$n_{Mw < 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 240$$

$$n_{Mw > 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1$$

$$n_{\text{lánckapcsoló}} = 72$$

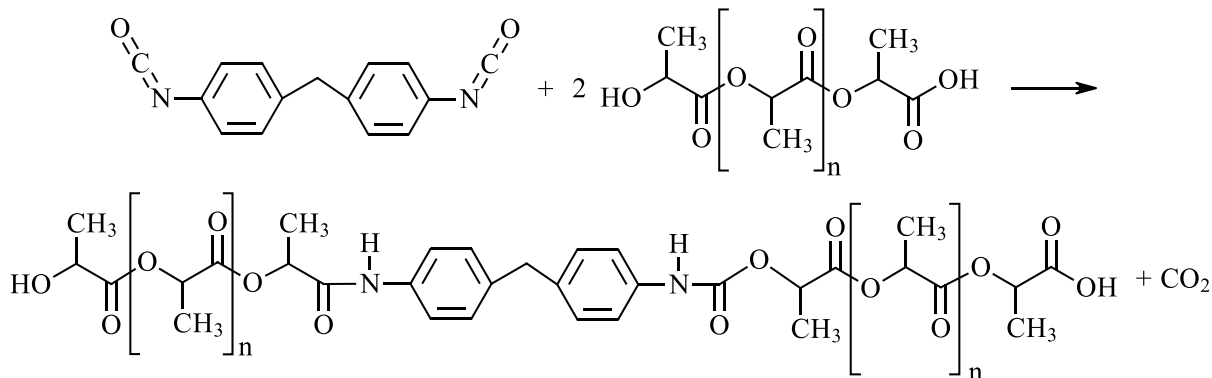
$$n = \left(\frac{n_{Mw < 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} + n_{Mw > 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{n_{\text{lánckapcsoló}}} \right), \quad n = \left(\frac{241}{72} \right); \quad (21)$$

$$k = \left(\frac{n_{Mw < 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{n_{\text{lánckapcsoló}}} \right), \quad k = \left(\frac{240}{72} \right); \quad (22)$$

$$P = \left(\frac{k}{n} \right) \quad (23)$$

$$P = \left(\frac{2}{2,0084} \right) = 0,7012 \quad P = 0,7012$$

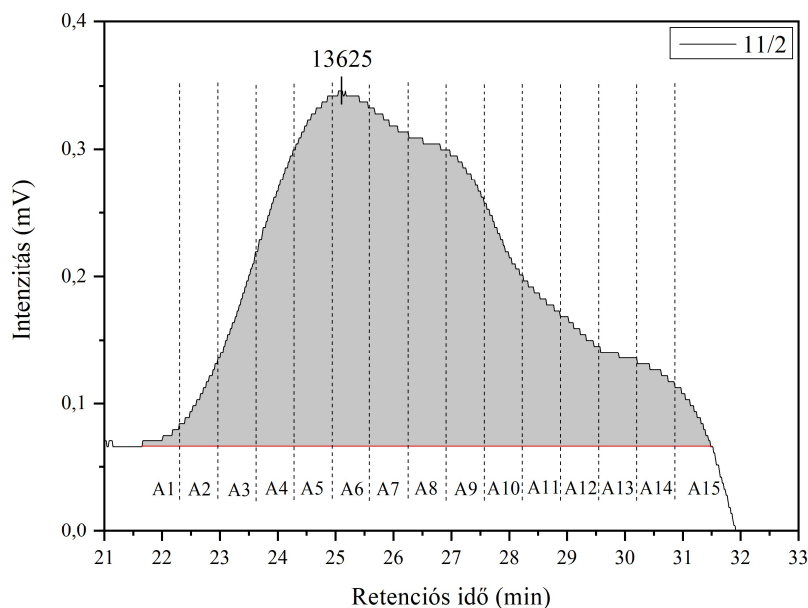
Tehát annak a valószínűsége, hogy a szám szerinti szükséglet mindössze 30 % százalékát kitevő mennyiségben hozzáadott láncapcsoló a rövidebb, tehát a 10000 g·mol⁻¹ alatti láncokkal találkozik 70,12 %. A láncapcsoló a láncvégi karboxil és hidroxil csoportokkal reagál (58. ábra), emiatt nyilvánvalóan a láncapcsoló mennyiségét a láncok számának függvényében kell meghatározni, amely lehetővé teszi a kisebb arányú, de nagyobb móltömegű láncok további építését is.



58. ábra: A metilén-difenil-4,4'-diizocianát (MDI) láncapcsolási mechanizmusa.

Ennek egy módja, hogy a kromatogram adatai alapján területszámításos módszerrel meghatározom a polimerben lévő molekulák számát. Ez abban az esetben fontos, amennyiben eredendően nem ismert a molekulák száma, illetve az M_n szám szerinti átlagos molekulatömegről sincs adat. A számítás első lépésében ki kell jelölni a molekulatömeg-eloszlás vizsgálni kívánt tartományát. Ezt követően az eloszlásfüggvényt n -számú területegységre kell felbontani (59. ábra), majd a függvényszakaszok integrálásával meghatározhatóak az egyes vizsgálati szelvények területhányadosait. Mivel az eloszlási függvény összterülete korrelál a minta tömegével, így elegendő csak a területszázalékok

meghatározása. Fontos megjegyezni, hogy minél több területegységre bontjuk fel az eloszlásfüggvényt, annál pontosabb eredményt kapunk a molekulák számának meghatározása során.



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

Az adott területszázalék és az m_n vonatkoztatási tömeg szorzata megadja a vizsgált tartomány résztömegét, melyet a kalibrációs függvény vonatkozó retenció idejéhez tartozó átlagos molekulatömeggel elosztva megkapjuk a molekulák számát. Az egyes szakaszok eredményeinek összegzését követően a lánckapcsolószert a móltömegével kalkulálva határozzuk meg a szükséges adagolási mennyiséget. A vázolt összefüggést az alábbi egyenlet formájában adom meg:

$$A_t = A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_n \quad (24)$$

$$A_{h(n)} = \frac{A_n}{A_t} \quad (25)$$

$$m_{\text{lánckapcsolószert}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \dots + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószert}} \quad (26)$$

ahol:

A_t : az eloszlásfüggvény teljes területe $mV \cdot \text{min}$ -ben kifejezve

$A_{h(n)}$: az n -edik függvényszakasz területhányadosa

$m_{\text{lánckapcsolószert}}$: a szükséges lánckapcsolószert mennyisége g -ban kifejezve

m_n : a polimerizációhoz tervezett polimer mennyisége g -ban kifejezve

M_{wn} : az n -edik függvényszakasz M_w molekulatömege $g \cdot \text{mol}^{-1}$ -ben kifejezve

$M_{\text{lánckapcsolószert}}$: a lánckapcsolószert moláris tömege $g \cdot \text{mol}^{-1}$ -ben kifejezve

Persze a lánckapcsolószer tisztaságát is célszerű figyelembe venni, azzal szükség szerint korrigálni az eredményként kapott mennyiséget. Ez a módszer alkalmazható abban az esetben is, amennyiben csak a nagyobb molekulatömegű tartomány további használata a cél, és ennek érdekében az alappolimer kis molekulatömegű része leválasztásra kerül. Ebben az esetben a lánckapcsolószer mennyiségi meghatározásokor nyilvánvalóan csak az eloszlásfüggvény érintett szakaszának felbontásával kalkulálva szükséges meghatározni a polimerláncok számát. 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 trapézszabály alkalmazásával meghatároztam
- majd meghatároztam a függvényszakaszok területhányadosait
- a kalibrációs görbe alapján megállapítottam az egyes függvényszakaszok molekulatömeg határait, majd vettem azok egyszerű számtani átlagát
- az egyes szakaszokra kalkulált területhányadosok és átlagos molekulatömegek, valamint a szabadon választható tömegérték alapján meghatároztam a molekulák számát, illetve a szükséges lánckapcsolószer számát és mennyiségét g-ban megadva.

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{f(a)+f(b)}{2} \cdot (b - a) \quad (27)$$

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (f(x_i) + f(x_{i+1})) \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad (28)$$

$$A_1 = \int_{21,6333}^{22,3167} f(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [(0 + 0,00468) \cdot (21,6666 - 21,6833)] + \dots;$$

$$A_1 = \int_{21,6333}^{22,3167} f(x)dx \approx 0,00530 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_2 = \int_{22,3167}^{22,9833} f(x)dx \approx 0,02726 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_3 = \int_{22,9833}^{23,6167} f(x)dx \approx 0,06857 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_4 = \int_{23,6167}^{24,2833} f(x)dx \approx 0,13032 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_5 = \int_{24,2833}^{24,9333} f(x)dx \approx 0,16854 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_6 = \int_{24,9333}^{25,60} f(x)dx \approx 0,18349 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_7 = \int_{25,60}^{26,25} f(x)dx \approx 0,16640 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_8 = \int_{26,25}^{26,9167} f(x)dx \approx 0,15989 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_9 = \int_{26,9167}^{27,5833} f(x)dx \approx 0,14459 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_{10} = \int_{27,5833}^{28,2167} f(x)dx \approx 0,10227 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_{11} = \int_{28,2167}^{28,90} f(x)dx \approx 0,08109 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_{12} = \int_{28,90}^{29,55} f(x)dx \approx 0,05940 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_{13} = \int_{29,55}^{30,20} f(x)dx \approx 0,04735 \text{ mV} \cdot \text{min}; \quad A_{14} = \int_{30,20}^{30,8833} f(x)dx \approx 0,04068 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_{15} = \int_{30,8833}^{31,5167} f(x)dx \approx 0,01739 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

Az integrálszámítás eredményeként kapott területeket összegezve:

$$A_t = \sum_{i=1}^n A_n \quad (29)$$

$$\begin{aligned} A_t = \sum_{i=1}^n A_n = & 0,00530 + 0,02726 + 0,06857 + 0,13032 + 0,16854 + 0,18349 + 0,16640 \\ & + 0,15989 + 0,14459 + 0,10227 + 0,08109 + 0,05940 + 0,04735 + 0,04068 \\ & + 0,01739 \end{aligned}$$

$$A_t = 1,40261 \text{ mV} \cdot \text{min}$$

A területarányok a teljes terület függvényében a (25) egyenlet szerint:

$$A_{h(n)} = \frac{A_n}{A_t} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} A_{h(1)} &= 0,003782234; & A_{h(2)} &= 0,019439113; & A_{h(3)} &= 0,048890888; \\ A_{h(4)} &= 0,092913043; & A_{h(5)} &= 0,120167838; & A_{h(6)} &= 0,130819961; \\ A_{h(7)} &= 0,118638420; & A_{h(8)} &= 0,113994689; & A_{h(9)} &= 0,103091519; \\ A_{h(10)} &= 0,072919177; & A_{h(11)} &= 0,057817117; & A_{h(12)} &= 0,042354979; \\ A_{h(13)} &= 0,033761607; & A_{h(14)} &= 0,029005959; & A_{h(15)} &= 0,012403455; \end{aligned}$$

Ezzel a lánckapcsolószert mennyisége (26), ahol $m_n = 100 \text{ g}$ és $M_{MDI} = 250,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$m_{\text{lánckapcsolószert}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \dots + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószert}} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} m_{MDI} = & \left[\left(\frac{100 \text{ g} \cdot 0,003782234}{93104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,019439113}{60663 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,048890888}{40115 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right. \right. \\ & + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,092913043}{26640 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,120167838}{17542 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,130819961}{11577 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ & + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,118638420}{7623 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,113994689}{5031 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,103091519}{3299 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ & + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,072919177}{2181 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,057817117}{1443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,042354979}{944 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ & \left. \left. + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,033761607}{626 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,029005959}{411 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,012403455}{270 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \right. \\ & \left. - 1 \right] \cdot 250,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,5478 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m_{MDI} = 9,5478 \text{ g}$$

$$n_{\text{molekulaláncok}} = 0,038153013 \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

Tehát 100 g tömegű 11/2-es mintaanyag láncnöveléséhez, a molekulaláncok n számát figyelembe véve optimális esetben 9,55 g (azaz 9,55 m/m%) MDI lánckapcsolószert szükséges. Amennyiben csak a nagymolekulatömegű polimerrészekkel kívánunk dolgozni, úgy a számítást meg kell ismételni, de csak azokkal a függvényszakaszok adataival szükséges kalkulálni, ahol megvalósul a megfogalmazott kritérium, ami esetemben $M_w > 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ez a feltétel a A1 – A6 területek esetén teljesül. Így a (25) számítást újra elvégezve:

$$A_{h(n)} = \frac{A_n}{A_t} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} A_{h(1)} &= 0,00909162; & A_{h(2)} &= 0,04672717; & A_{h(3)} &= 0,11752248; \\ A_{h(4)} &= 0,22334164; & A_{h(5)} &= 0,28885591; & A_{h(6)} &= 0,31446118; \end{aligned}$$

A kapott értékekkel behelyettesítve a tömegmennyiség számítási formulájába (26):

$$m_{\text{lánckapcsolószert A1-A6}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószert}} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} m_{MDI} &= \left[\left(\frac{100 \text{ g} \cdot 0,00909162}{93104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,04672717}{60663 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,11752248}{40115 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,22334164}{26640 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,28885591}{17542 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,31446118}{11577 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) - 1 \right] \cdot 250,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$m_{MDI \text{ A1-A6}} = 1,40 \text{ g}$$

$$n_{\text{molekulaláncok A1-A6}} = 0,005581102 \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

Tehát a méretkizárásos módszerrel leválasztott nagyobb molekulatömegű polimer 100 g mennyiségéhez 1,40 g (azaz 1,4 m/m%) MDI lánckapcsolószert szükséges adni. A fenti összefüggések alkalmazásával a TDI és a HDI optimális mennyisége is meghatározható. A számításokat a $TDI = 174,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ és $HDI = 168,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, valamint az $IPDI = 222,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ adataival az alappolimerre elvégezve az alábbi eredményeket kaptam:

$$m_{TDI} = 6,64 \text{ g} \quad m_{HDI} = 6,42 \text{ g} \quad m_{IPDI} = 8,48 \text{ g}$$

A leválasztott molekulatömegű sarzsra is átszámolva:

$$m_{TDI \text{ A1-A6}} = 0,97 \text{ g} \quad m_{HDI \text{ A1-A6}} = 0,94 \text{ g} \quad m_{IPDI \text{ A1-A6}} = 1,24 \text{ g}$$

4.7.6 A lánckapcsolószer mennyiségének hatása a polimerláncok növekedésére

A fentiekben kifejtett összefüggés vizsgálata érdekében a 11/2-es alappolimeren elvégeztem egy kísérletet, amelynek során lánckapcsolást végeztem az optimalizált 9,5 m/m% és a durván felüladagolt 50 m/m%-ban hozzáadott MDI segítségével. Mindkét esetben a polimerizáció időtartamát 20 percen határoztam meg, a reakciókat 180 °C-on vezetem. A kapott polimerekkel 5 m/m%-os kloroformos oldatokat készítettem, majd vizsgáltam az Ubbelohde viszkoziméteren való átfolyás időszükségleteit. Az alábbi átlagosított eredményeket kaptam:

$t_{11/2} =$	40,97 s;	100 %
$t_{11/2+9,5m/m\%MDI} =$	61,33 s;	153 %
$t_{11/2+50m/m\%MDI} =$	50,49 s;	123 %

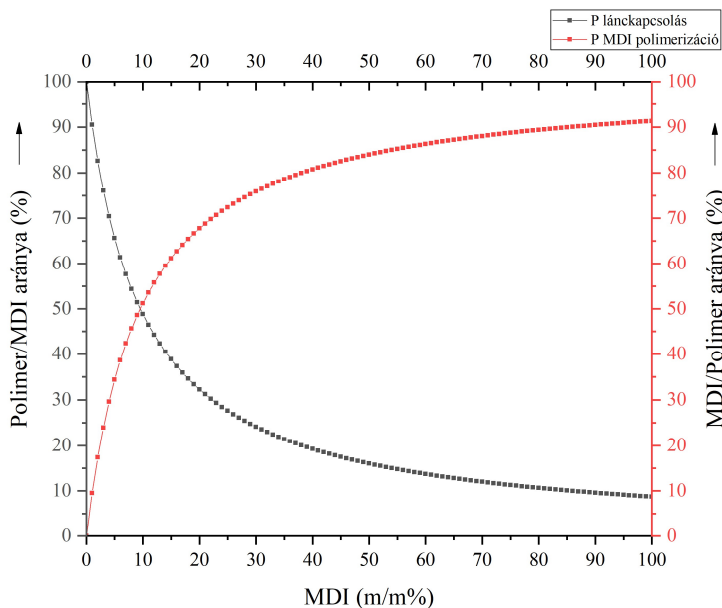
Gyakorlatilag látható, hogy bár mindkét esetben növekedett a molekulaláncok mérete, mégis a legjobb eredményt az optimalizált mennyiségű lánckapcsolószer adta. Az eredmények szerint a túlzott mértékben beadott lánckapcsolószer esetében az MDI monomerek egy része nagyobb valószínűséggel alkot dimereket, trimereket, mint hogy a tejsav láncokhoz kapcsolódva növeljék annak molekulatömegét. Ezt az alábbi, számszerűsített aktív láncok és szám szerinti kapcsolószer mennyiségek összefüggése alapján valószínűsítem:

$$n_{polimer\ molekulalancok\ 11/2} = 0,038073373 \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

$$n_{9,5m/m\%MDI} = 0,038073373 \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

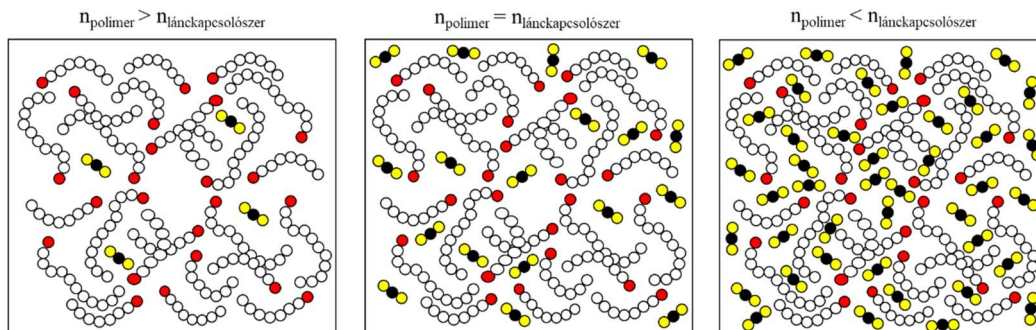
$$n_{50m/m\%MDI} = 0,1998002 \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

A 60. ábra szemlélteti a polimer/MDI, illetve az MDI/polimer molekulák számának arányait. Nyilván itt is megjelenik az a számított optimum, amely a molekulaláncok szám szerinti lánckapcsolószer szükségletét mutatja. Ez az optimum a két görbe metszéspontjában található, és amelyhez 9,5 m/m% MDI érték tartozik. Ez alatt alul becsült, felette pedig túlzott mértékű a kapcsolószer mennyisége. Az optimum alatt, ahogy csökken a beadott MDI mennyisége úgy nő a polimerlánc-lánckapcsolószer reakciók valószínűsége, viszont a lánckapcsolás hatásfoka arányosan csökken. Ezzel szemben az optimum felett ugyan nő a lánckapcsolás valószínűsége, viszont a többlet MDI hatására a lánckapcsolószer-lánckapcsolószer típusú reakciók esélye is megnő. Utóbbi azért is problémás, mert egyfelől olyan izocianát dimerek és trimerek és további rövidláncú oligomerek keletkezhetnek, amelyek nem vesznek részt a polimerláncok építésében, hanem szennyezőként visszamaradva növelik a kis molekulatömegű láncok arányát (61. ábra).



60. ábra: A Polimer és az MDI molekulák aránya az MDI mennyiségének függvényében.

Ezen felül abban az esetben, ha az alapanyag egy olyan polimer, amelynek széles a molekulatömeg-eloszlása, és az $M < 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ molekulatömeg tartomány dominál, térhálós szerkezet alakulhat ki. Az ezzel kapcsolatos észrevételeimet külön, a 4.7.1 *A térhálós szerkezet kialakulásának okai* fejezetben tárgyaltam.



61. ábra: Alul becsült, optimális és túladagolt láncapcsolószer eloszlása az alappolimerben.

A fenti sematikus ábra jól szemlélteti az alapfelvetést, miszerint:

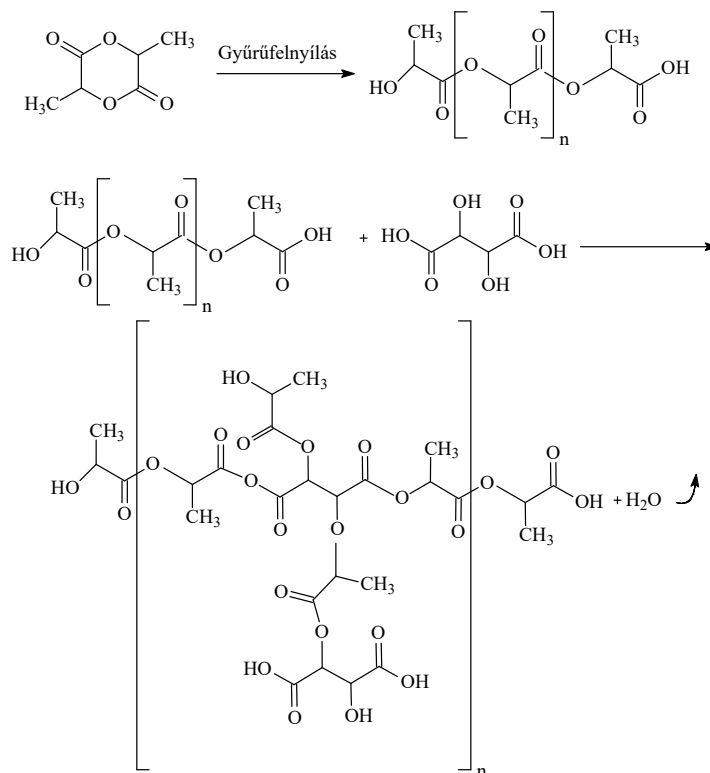
1. $n_{\text{polimer}} > n_{\text{láncapcsolószer}}$: kicsi a láncapcsolás mértéke, a láncapcsolószer polimerizációjának a valószínűsége $P_{\text{láncapcsolószer polimerizációja}} < 50 \%$
2. $n_{\text{polimer}} = n_{\text{láncapcsolószer}}$: a láncapcsolás és a láncapcsoló anyag polimerizációjának a valószínűsége $P = 50 - 50 \%$.
3. $n_{\text{polimer}} < n_{\text{láncapcsolószer}}$: a láncapcsolás valószínűsége $P_{\text{láncapcsolás}} < 50 \%$, a láncapcsolószer polimerizációjának a valószínűsége $P_{\text{láncapcsolószer polimerizációja}} > 50 \%$.

4.8 Térhálós szerkezetű poli(L-tejsav – L-borkősav) szintézise

Tervezetten térhálós szerkezetű poli(L-tejsav-L-borkősav) anyagot is előállítottam. A polimerizáció során L-laktidot, illetve L-borkősavat használtam. A borkősav gyakorlatilag négy kötés kialakítására képes funkciós csoporttal rendelkezik, amely megfelelő viszonyok között aktiválható. Ezek figyelembevételével a tejsav polimerek térhálósítására alkalmas. A kísérletem során ezt a feltevést igazoltam. A szintézist a laktid miatt ROP, majd polikondenzáció szerint vezettem az alábbi, a 19. táblázatban foglalt paraméterek alkalmazása mellett.

19. táblázat: L-laktid és L-borkősav polimerizációs kísérlet adatai.

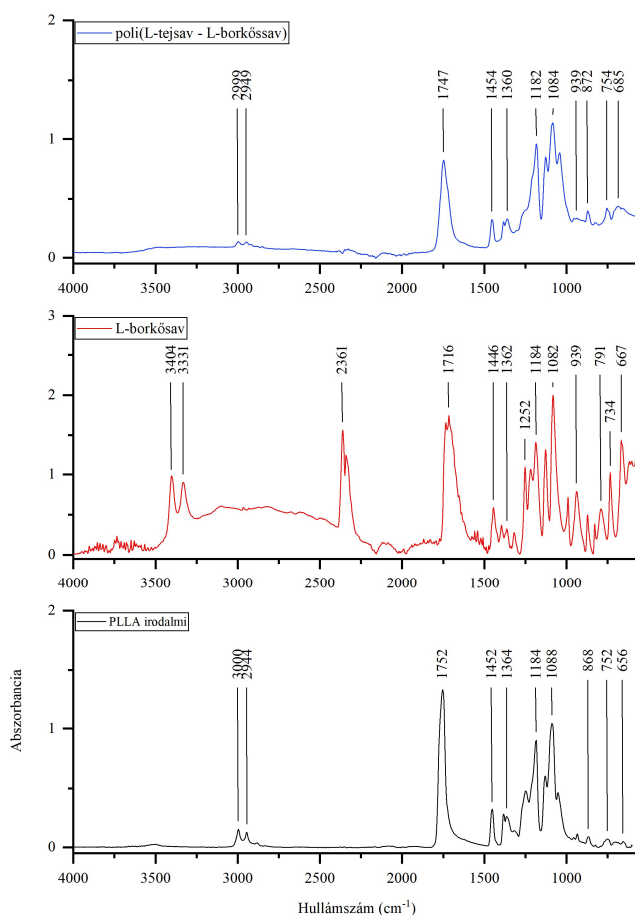
Minta sorszáma	L-laktid (V/V%)	L-borkősav (V/V%)	Katalizátor típusa	Katalizátor (L/C)	Polimerizáció θ (°C)	Polimerizáció t(h)
L/B-1	70	30	Sn(Oct) ₂	1000/1	150 - 180	3,5



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

A kísérletet toluolban oldott katalizátor és az alapanyagok (5 g L-laktid + 30 V/V% L-borkősav) lombikba mérésével 120 °C-on kezdtem folyamatos vákuum ráadása mellett, hogy a polimerizáció során képződő vizet eltávolítsam. 30 perc elteltével a hőmérsékletet 150 °C-ra, majd újabb 30 percet követően 170 °C-ra emeltem. A homogén ömledék állapot elérését

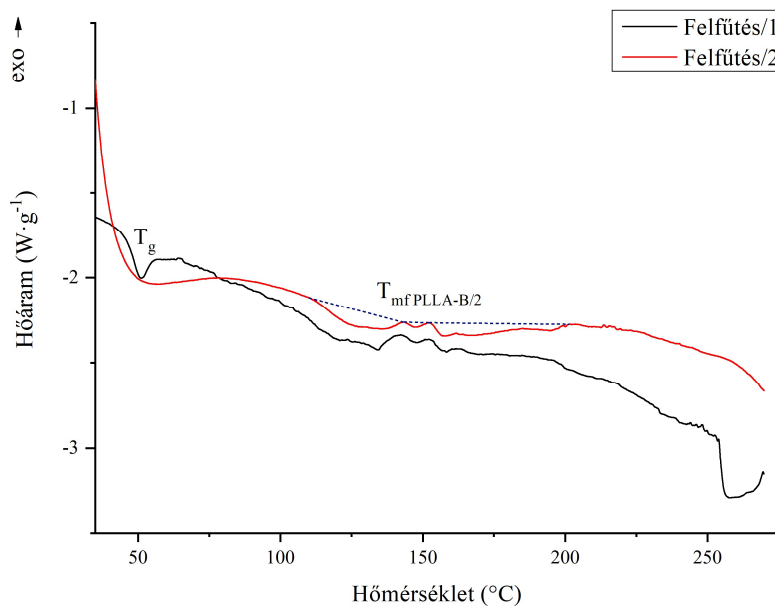
követően 160 °C-ra hűtöttem a reakcióelegyet és folytattam a szintézist. 2,5 óra elteltével – mivel csak közepesen viszkózus volt az anyag – 180 °C-on folytattam a reakciót. Ezen a hőmérsékleten erős buborékképződés volt megfigyelhető, ezért 20 percet követően ismét 160 °C-ra állítottam a rendszert. Egy óra elteltével az anyag a lombikban megszilárdult. A kapott polimer jellemzően borostyánszínű, ömledék állapotba 180 °C-on sem volt vihető. Egy anyagdarabkát kloroformba rakva oldódást nem tapasztaltam, inkább gélesedésre utaló jeleket azonosítottam. Természetesen az L-borkósav kloroformban nem oldódik, azonban az arányok L-laktid javára történő eltolása okán, illetve a kémiai kötések kialakulásának hiányában az anyag részleges oldása következett volna be. Erre utaló jelet nem tapasztaltam. A térhálósodás mechanizmusa a fenti 62. ábra szerint ment végbe feltételezésem szerint. Gyakorlatilag az L-laktid gyűrűk felnyílása és összekapcsolódása 150 °C-on megindult. Erre enged következtetni, hogy kezdetben az ömledék mindössze laktidból állt és a borkósav szilárd szemcsés fázist adott.



63. ábra: A poli(L-tejsav - L-borkósav), L-borkósav és PLLA referenciák FT-IR spektrumai.

A későbbi 170 °C hőmérséklet hatására már az L-borkósav is megömlött, így az anyagok összekapcsolódása megindulhatott. A folyamatos víz kilépése, illetve annak 180 °C-on

tapasztalt megnövekedett intenzitása arra engedett következtetni, hogy a tejsav és a borkósav molekulák összekapcsolódása bekövetkezett. A nagyobb mennyiségű víz kilépése alapján pedig valószínűsítettem a térhálós szerkezet épülését is, hiszen a borkósavnak kettő karboxil és kettő hidroxil csoportja van és a megnövekedett intenzitás a kötésképes csoportok intenzív reakciójára utal. Nyilván a térhálósodás mértéke a borkósav mennyiségével szabályozható. A poli(L-tejsav – L-borkósav) szerkezete esetében (63. ábra) a politejsav irodalmi FT-IR spektrumához képest nem tapasztaltam jelentős eltérést, ami érthető is, hiszen a tejsav és a borkósav szerkezeténél fogva is erős hasonlóságot mutat. A két anyag a hidroxil és karboxil csoportjain keresztül kapcsolódik, így nem jelenik meg kötéstípus. Az alap L-borkósav esetében a 3404 és 3331 cm^{-1} hullámszámnál tapasztalt intenzív csúcsok a O-H kötések vegyértékrezgése, ami nagyarányú OH csoport jelenlétére utal. Ez érthető is, hiszen a borkósav monomer OH csoportjai még nem léptek reakcióba. A szintézis során a hidroxil és a karboxil csoportokon keresztül ment végbe a molekulák összekapcsolódása, ennek köszönhető, hogy a társított polimer spektrumában már nem láthatók O-H vegyértékrezgések.



64. ábra: A poli(L-tejsav - L-borkósav) DSC vizsgálati görbéje.

Az anyagot DSC módszerrel vizsgálva annak T_g -je meghatározható volt, illetve kristályos bomlást is tapasztaltam. A 64. ábrán látható, hogy az első felfűtés során 250 °C feletti hőmérsékleten az anyag részleges degradációja is végbement, ami a politejsav láncok leépülését jelenti. A kristályos bomlás esetében azt meg kell jegyeznem, hogy különböző kristályos szerkezet alakulhat ki az anyagban, hiszen a felfűtések során a kristályos bomlások döntően három elkülöníthető szakaszra szeparálhatóak. Mivel a zónák hőmérséklettartománya és az entalpia mértéke is hasonló, ezért három kristálytípus meglétét valószínűsítem. Ez

gyakorlatilag az L-laktid és az L-borkősav molekulák véletlenszerű összekapcsolódásának az eredménye. A DSC vizsgálat jellemzőit az alábbi, 20. táblázat tartalmazza.

20. táblázat: Poli(L-tejsav – L-borkősav) minta DSC vizsgálatának eredményei.

Felfűtés	T _g (°C)	T _{m1} zóna (°C)	H _{m1} zóna (J·g ⁻¹)	T _{m2} zóna (°C)	H _{m2} zóna (J·g ⁻¹)	T _{m3} zóna (°C)	H _{m3} zóna (J·g ⁻¹)
1.	48,6	104,4 - 138,1	18,2	144,2 - 151,1	0,9	153,5 - 162,2	5,4
2.	-	112,7 - 142,1	11,8	144,1 - 151,6	0,7	153,1 - 200,9	13,5

Az alkotók arányának megválasztásával, illetve a reakció paramétereinek kontrollálásával a kialakuló kapcsolódások irányíthatók, azonban a munkám során ezt a kérdést nem vizsgáltam.

4.9 Poli(L-tejsav - L-borkősav) előállítása L-tejsav és L-borkősav monomerek összekapcsolásával

Poli(L-tejsav - L-borkősav) társítást L-tejsav és L-borkősav monomerek összekapcsolása révén is létrehoztam. A reakciót 90 % L-tejsav és 10 % L-borkősav monomerarány és $\vartheta = 180 - 210$ °C mellett vezettem. Az alábbi polimerizációs technológiai folyamatokat alkalmaztam:

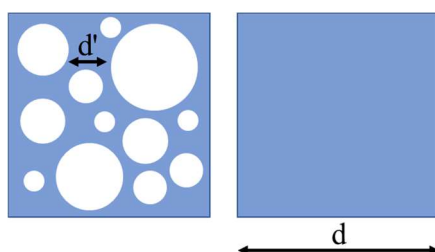
- (1.) Normál polikondenzáció 20 óra időtartamban
- (2.) Az (1) pont reakciótermékének lánckapcsolása 10 m/m% HDI hozzáadásával, 20 perc reakcióidővel
- (3.) Sn(Oct)₂ hozzáadásával (1000/1 monomerarány), 10 óra időtartamban.

A normál polikondenzáció eredményeként egy enyhén sárgás színezetű, homogén anyagot kaptam (1.). A HDI-vel kapcsolt változata esetében a heves reakció során képződő gázbuborékok fagytak az anyagba (2.). Az ón-oktoáttal katalizált változat esetében (3.) a katalizátor és a túlzottan magas hőmérséklet hatására, a képződött polimer részben degradálódott. Fekete, szilárdnak tűnő anyag keletkezett. Mivel a korábbi tapasztalatok azt mutatták, hogy a borkősavval társított rendszerek hidrolitikus degradációs mechanizmus szerint könnyen bomlanak, így ezt a mintát degradációs vizsgálattal is ellenőriztem (65. ábra).



65. ábra: Poli(L-tejsav-L-borkősav) minta és hidrolitikus degradációja 3, 60 és 90 nap elteltével

Azt tapasztaltam, hogy a degradáció a felületi rétegekre korlátozódik. Ezzel szemben a korábbi minták, melyekben buborékok formájában gáz zárványok maradtak vissza, jóval rövidebb időn belül degradálódtak. Ez pedig az üregtényező következménye, hiszen az üregeknek köszönhetően az anyagdarab térkitöltése, ezzel a sűrűsége – jóval kisebb, mint a tömör anyag esetében. Azonos térfogat mellett kevesebb anyagnak kell lebomlania, illetve a hidrolízissel érintett felületek is megnövekednek, hiszen a degradáció során ezek az üregek összekapcsolódnak, tovább növelve a reakcióképes felületeket. A bemutatott összefüggések az okai a cellás szerkezetű anyag esetében tapasztalt gyorsabb degradációnak (66. ábra).



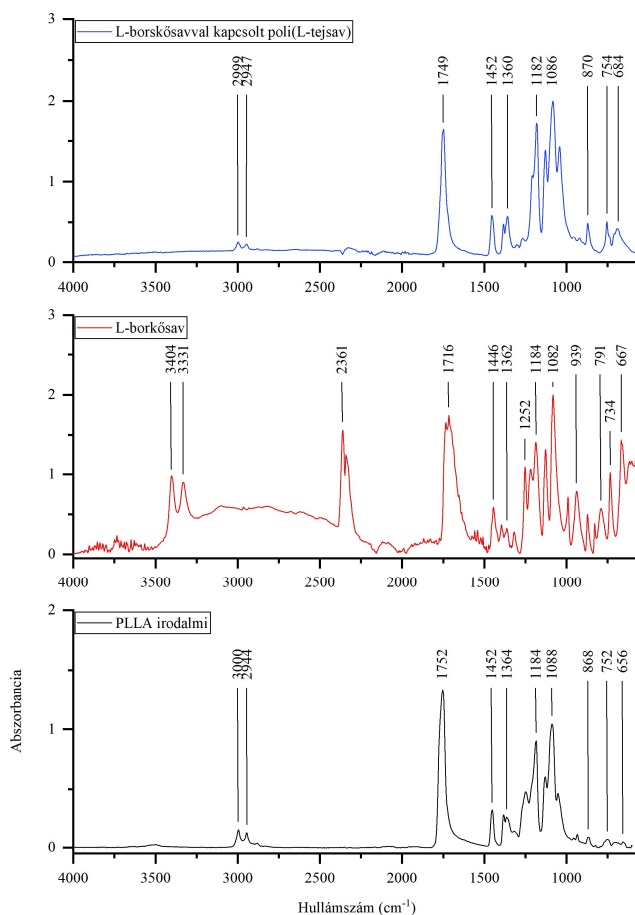
66. ábra: Cellás és tömör szerkezetű poli(L-tejsav - L-borkósav) anyagszerkezeti sémája. $d' \ll d, A' \gg A$

Az anyagok szerkezetét FT-IR és DSC vizsgálatokkal is ellenőriztem. A spektrumok alapján ismét bizonyított a poli(L-tejsav – L-borkósav) közös szerkezete. Eltérésként a (3)-as módszerrel készített minta degradációt igazoló csúcsai, illetve a (2)-es, lánckapcsolószerral módosított mintában az amid-kötések megjelenése említhető. A DSC görbéket vizsgálva a HDI tartalmú minta T_g -jét tudtam beazonosítani 47,4 °C-on. Ez a közös szerkezet egyik alapvető igazolása, hiszen nincsenek külön megjelenő T_g -k. Enyhe kristályosodás, illetve kristályos bomlás is megfigyelhető. A kristályos olvadás esetében sem tapasztaltam az anyagokra jellemző elkülönült olvadási tartományokat, ezért igazoltnak tartom a komponensek összekapcsolódását. A vizsgálatok ábrái a melléklet részét képezik

4.10 Poli(L-tejsav) lánckapcsolása L-borkósav segítségével

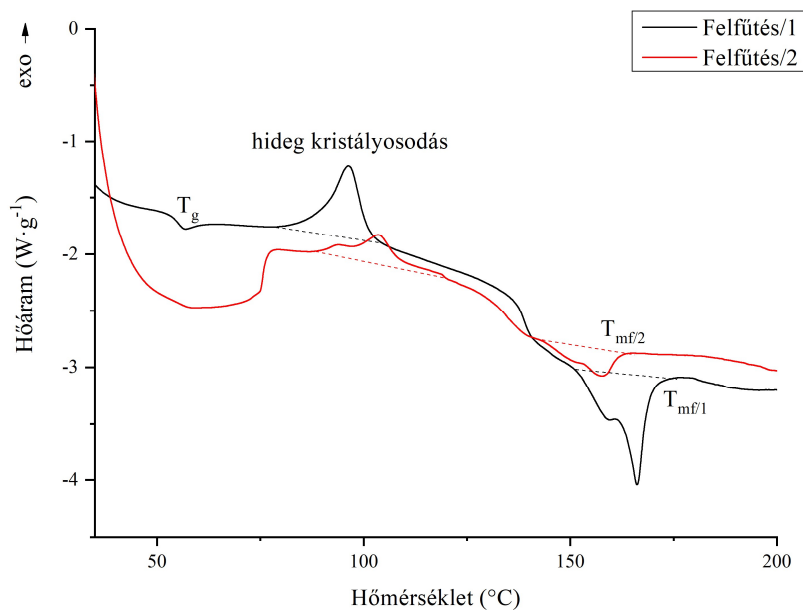
A korábbi kísérleteim már bizonyították, hogy a tejsav összekapcsolható a borkósavval. Azonban monomerszintről indítva a reakciót, illetve katalizátor jelenlétében, nagy valószínűséggel térhálós szerkezetű anyag képződik, melyet a kísérleteim igazoltak. Ezzel szemben, nagyobb molekulaláncok esetében már csökken a valószínűsége annak, hogy az esetleg keletkező elágazások térben összekapcsolódva kialakítsák a térhálós szerkezetet. Ennek érdekében az alábbi kísérletet végeztem. 2 g 15PLLA alappolimeret ömledékállapotig

melegítettem, amihez 10 m/m% L-borkósavat mértem. A reakciót időszakosan vákuum ráadása mellett folytattam 200 °C-on 40 perc időtartamban. A folyamatot a jelzett idő elteltével leállítottam, mert egyrészt erősen megnőtt az anyag viszkozitása, másrészt megindult a termék elszíneződése, ami a polimerláncok degradációjára utalhat. A szintézisterméket FT-IR (67. ábra) és DSC (68. ábra) vizsgálatokkal ellenőriztem. Ebben az esetben is megállapítható, hogy az L-borkósav OH csoportjai az intermolekuláris kapcsolódások során elreagáltak, miközben a poli(L-tejsav) szerkezete nem változott meg.



67. ábra: Az L-borkósavval kapcsolt poli(L-tejsav), az L-borkósav és a PLLA FT-IR spektrumai.

A minta DSC vizsgálata sem mutatott eltérést, a kiindulási politejsav mintához képest, tehát nem várt reakcióra utaló nyomot nem találtam. A DSC vizsgálat során 55,2 °C-on jelentkezett az anyag T_g hőmérséklete. Kristályosodásra képes anyag jött létre, 72 %-ban kristályos szerkezettel, amely közelít a kiindulási anyag 77 %-os kristályosságához. A fentiek alapján igazoltnak tartom, hogy lánckapcsolószerként is sikerrel alkalmazható a borkósav a vizsgált $M_n = 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ molekulatömegű polimerek esetében, azonban azt is figyelembe kell venni, hogy a beépülő L-borkósav szegmensek víz hatására könnyen lebomlanak. Ellenőrzési céllal 1 g mintát kloroformban, 0,3 g mintát pedig desztillált vízben oldottam.



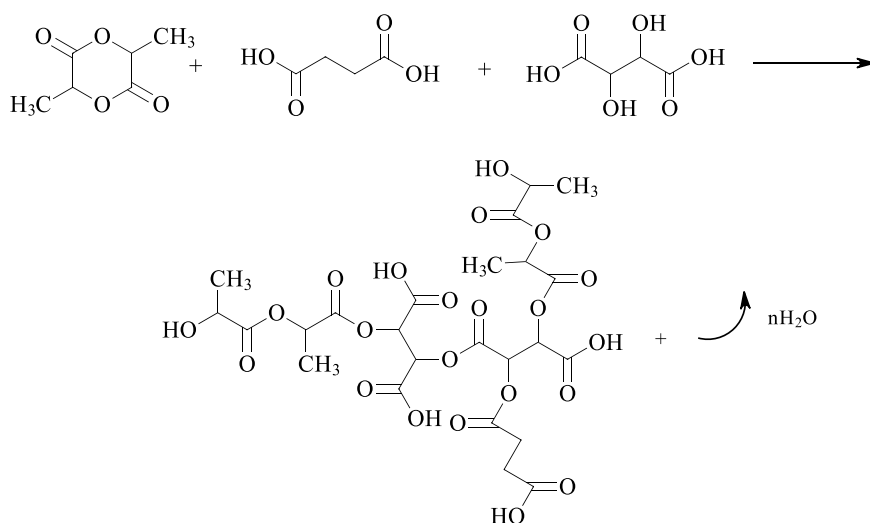
68. ábra: Az L-borskősavval kapcsolt poli(L-tejsav) DSC vizsgálati eredménye.

A kloroformba helyezett minta 6 óra elteltével, szilárd szennyező visszamaradása mellett oldódott. Az oldhatatlan hányadot ($m_{\text{oldhatatlan}} = 0,08 \text{ g}$) FT-IR vizsgálattal ellenőriztem. Ennek eredményeként arra a következtetésre jutottam, hogy a visszamaradó anyag is tartalmazza mindkét alkotót, viszont a politejsav a borkősav hálóba épülve már nem tudott oldódni. Ezzel szemben a desztillált vízbe helyezett minta esetében az L-borkősav szegmensek hidrolízisén keresztül végbemenő degradációt vizsgáltam. 6 óra elteltével a szilárd minta szétesését tapasztaltam, amelynek visszamért szárított tömege 0,25 g. Az FT-IR vizsgálat eredményeként pedig a politejsav megmaradása vált igazolttá. Abban az esetben, amikor az L-borkősav az alappolimer oligomer tartományú részeivel reagált, a képződött random kapcsolódású szegmensek könnyebben hidrolizálódtak, mint a nagyobb molekulaláncú polimer – borkősav – polimer variáció esetében. Gyakorlatilag a könnyen hidrolizálható szegmensek beépítésével elérhetővé válik a polimerláncok háztartási körülmények közötti bonthatósága. Persze ez nem teszi lehetővé a polimerláncok rövid időhorizontú teljes és monomeregységig tartó bomlását, viszont a rövid időn belül bekövetkező lánc-tördelődés mindenképpen jelentős lépést jelenthet a gyors bonthatóság elérése terén.

4.11 Térhálós szerkezetű poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) szintézise

5 + 5 g borostyánkősav és L-laktid került kimérésre. A borostyánkősavhoz még hidegen hozzá lett adva a toluol többletben (10 ml) oldott ón-oktoát, majd a lombikban előkészített

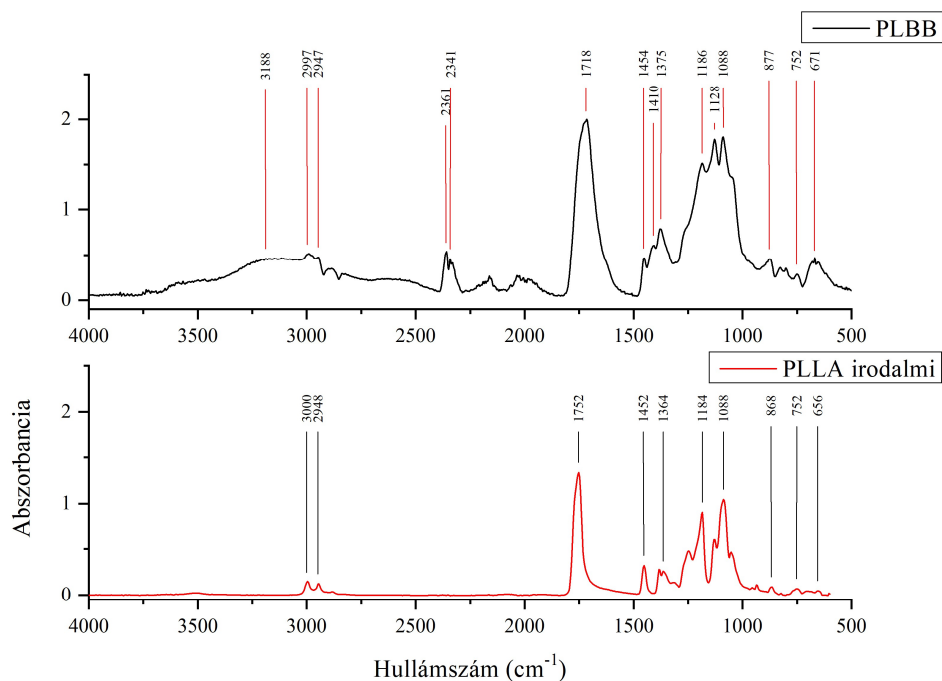
elegyet 120 °C-tól folyamatosan melegítve vákuum alatt leválasztottam a toluolt. Mivel 180 °C-on sem értem el a borostyánkősav ömledék állapotát, ezért az elegyhez adtam az előzetesen 60 °C-on 3 óra időtartamban légkeveréses szárítószekrényben szárított L-laktidot, és 180 °C hőmérsékleten a komponenseket egymásban oldva értem el az ömledékállapotot. Ezt követően 165 - 172 °C-on 1 óra 20 perc időtartamban folytattam a reakciót. Az így előkészített alapkeverékből levettem 2,72 g anyagot, amelyhez 1,36 g L-borkősavat adagoltam ezzel 1/3 - 1/3 - 1/3 L-laktid/borostyánkősav/L-borkősav arányt biztosítva. A hőmérsékletet 180 °C-ra állítva, majd 10 percet követően 155 °C-ra csökkentve, vákuum mellett vezettem a polimerizációt 4 óra időtartamban.



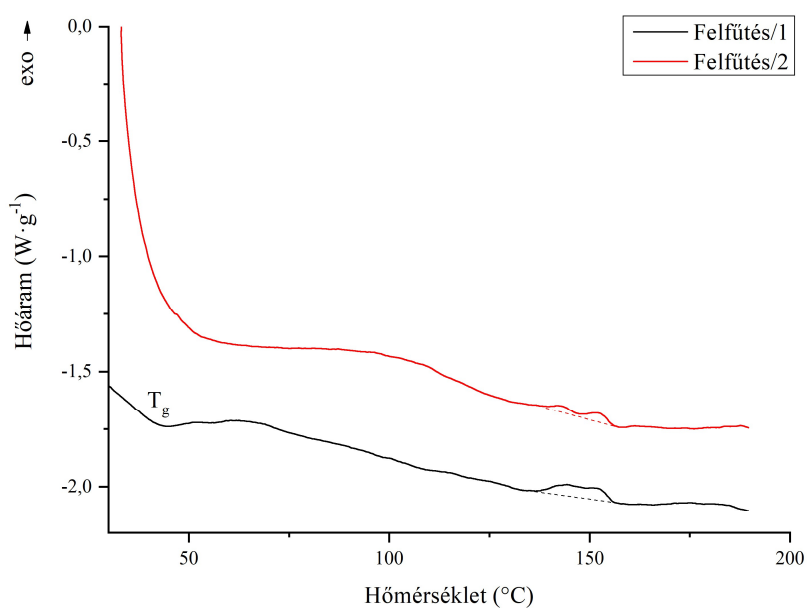
69. ábra: A poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) szintézisének feltételezett mechanizmusa.

A szintézis során nyert anyagból mintát véve elvégeztem a kloroformban való oldhatóság ellenőrzését. Ebben az esetben is csak az anyag duzzadását tapasztaltam, ami a térhálós szerkezet kialakulásának tulajdonítható, hiszen mindhárom alkotó esetében megvannak azok a karboxilcsoportok, melyeken a láncépülés megindulhat (69. ábra). A kísérleti elegy esetében ismét a borkősav az a komponens, amely a térhálós szerkezet kialakulásért felelős, hiszen a két karboxilcsoport mellett megtalálható két hidroxilcsoport is, így a láncok épülése két irányban is megindulhat. Az oldási kísérlet pedig részben alátámasztja az állítást, hiszen egyszerű anyagkeverék esetében nem duzzadást, hanem az egyes komponensek oldódását, illetve a nem oldódó részek visszamaradását kellett volna tapasztalnom. Persze a 69. ábrán vázolt szerkezet csak a lehetséges változatok egyike. Mivel a rendszer három komponenset tartalmaz, ezért az összekapcsolódás-variánsok száma magas. Az FT-IR spektrum vizsgálata során látható, hogy a poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) esetében a 2341 cm⁻¹ és 2361 cm⁻¹-es csúcsok a háromszoros kovalens kötések és a kumulált kettős kötések

tartományába ($2400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) esnek, amik ebben az esetben a szennyezőként megjelenő CO_2 -hoz tartozhatnak (70. ábra). A 3188 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő váll is az O-H vegyértékrezgések tartományába esik, ami az OH csoportok jelenlétére utal. $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál pedig a CH_3 és a CH_2 vegyértékrezgései jelennek meg. Az anyag három komponense, és azok véletlenszerű összekapcsolódása miatt a $\text{C}=\text{O}$ vegyérték kötésnyúlások maximuma, illetve tartománya egy picit eltolódott, amely visszamaradó dimerek jelenlétére is utalhat, viszont a C-H és az O-H kötéstorzulások rendre azonosíthatóak.



70. ábra: A poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) (PLBB) és a PLLA IR spektrumai.

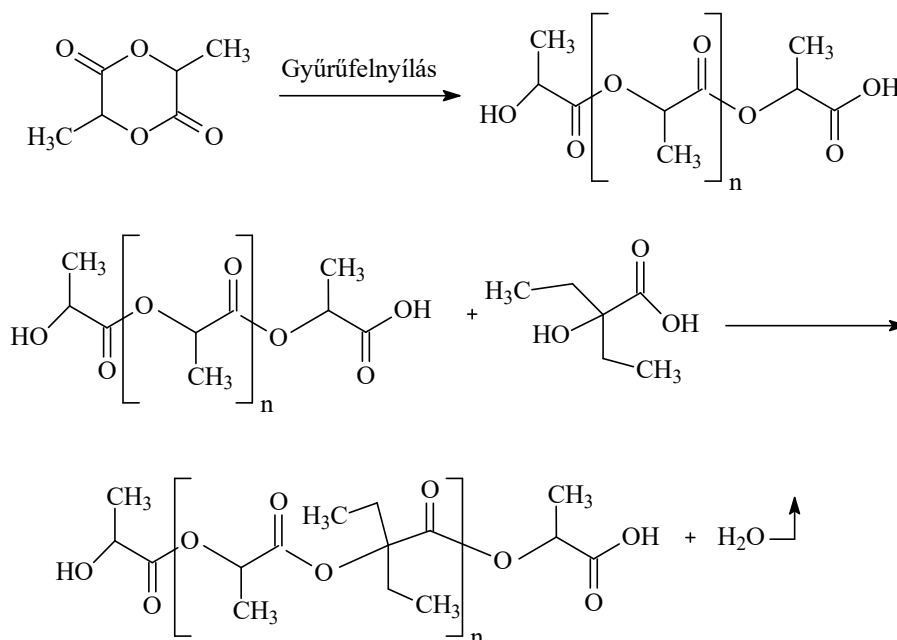


71. ábra: A poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkősav) (PLBB) DSC vizsgálati eredménye.

A DSC vizsgálat során sikerül meghatározni az anyag üvegesedési hőmérsékletét (71. ábra), amely $T_g = 36,5$ °C-ra adódott, viszont ez a tejsav-borkősav esetében tapasztalt $48,6$ °C-os értéket alulmúlja. Azonban ez is mutatja, hogy a három komponensű polimerben a lineáris láncot adó alkotók alacsony aránya miatt csak rövidláncú homogén tejsav és borostyánkősav polimerek tudtak kialakulni, melyeket a térhálósításért felelős borkősav részben összekapcsolt. A minta első felfűtése során 137 °C-on meginduló kismértékű polimerizációt is azonosítottam, amely a második felfűtés során is megjelent, bár már kisebb mértékben. Tehát az L-tejsav, a borostyánkősav és az L-borkősav összekapcsolható, viszont az L-borkősav miatt, illetve annak alkalmazási arányának függvényében gyengébb vagy erősebb térhálós szerkezet alakul ki. Ebben az esetben erős térhálósodás következett be. Ezt igazolja a kristályos bomlás hiánya.

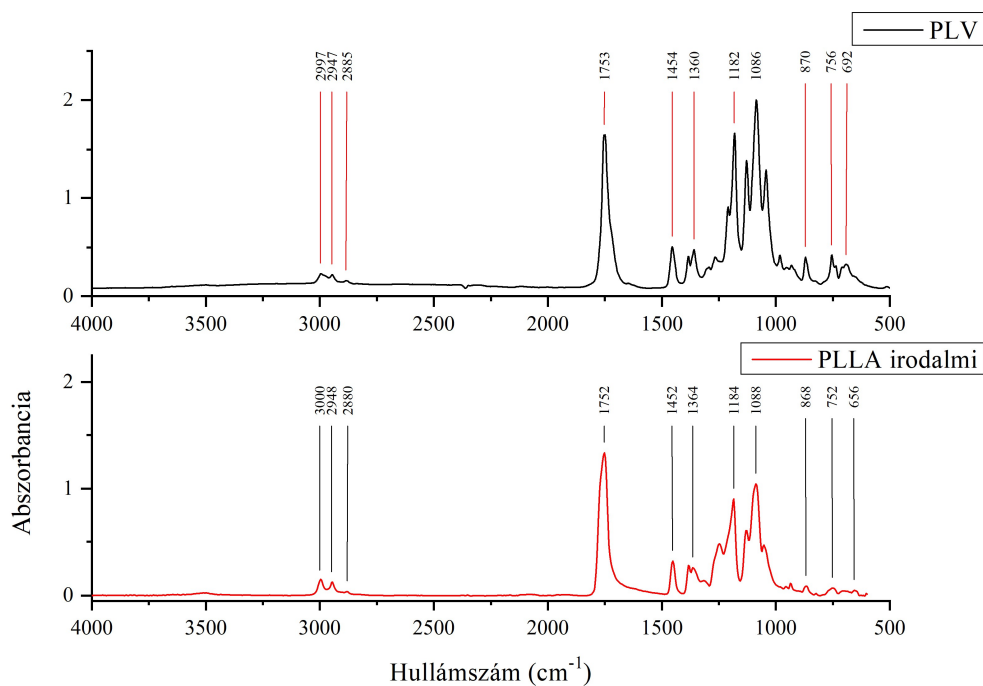
4.12 Poli(L-tejsav – 2-etil-2-hidroxi-vajsav) szintézise

A lefolytatott reakció a polikondenzáció és az ROP egyfajta keveréke, hiszen a tejsavat a szintézis során gyűrűs molekulaként alkalmaztam. A $2,5 - 2,5$ g tejsavat és 2-etil-2-hidroxi-vajsavat ($C_6H_{12}O_3$) lombikba bemérve, illetve az 1000/1 arányban 10 ml toluolba adagolt katalizátort hozzáadva a reakcióelegyhez 120 °C-on kezdtem meg a szintézist. A szilárd alkotók oldódását követően a reakciót $145 - 150$ °C-on folytattam.



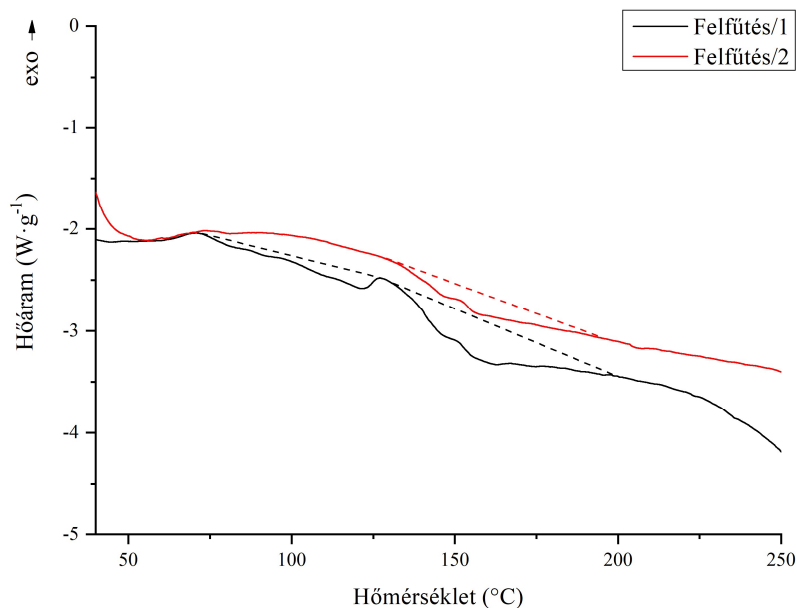
72. ábra: Az L-tejav oligomerek és a 2-etil-2-hidroxi-vajsav összekapcsolódásának feltételezett mechanizmusa.

Az alkotók összekapcsolódása feltételezésem szerint az előző, 72. ábrán jelölt reakció szerint mehetett végbe. Látható, hogy a vajsav módosulatnak is megvan az a karboxil és hidroxil csoportja, amely segítségével a felnyílt laktid gyűrűkhöz kapcsolódva részt tud venni a polimerlánc építésében. Azonban azt is fontos megjegyezni, hogy a tejsav gyűrű felnyílását követően a két komponens összekapcsolódása során a szintézis gyakorlatilag egyfajta polikondenzációvá alakul, hiszen a folyamatos láncépítés során víz keletkezik. Ez viszont a polimerizációs folyamat időszükségletét növeli, hiszen az egy bizonyos polimerizációs fok felett rendkívüli mértékben lelassul, köszönhetően a reakcióképes láncvégek fogyásának. A szintézis termék FT infravörös spektroszkópiás spektruma (73. ábra) alapján kijelenthető, hogy a vajsavra is jellemző 3200 - 3700 cm^{-1} hullámszámon jelentkező, elreagálatlan OH csoportok O-H vegyértékrezgései a szintetizált polimer esetében már nem dominálnak.



73. ábra: A poli(L-tejsav – 2-etil-2-hidroxivajsav) (PLV) és a PLLA FT-IR spektrumai.

Ez gyakorlatilag igazolja az OH csoportokon keresztül végbement reakciókat, tehát az észterkötések kialakulását. A további tartományok többsége a két komponens hasonlósága miatt többnyire árnyékolja egymást. A DSC vizsgálatok (74. ábra) eredményeit kiértékelve a sikeresen létrehozott kétkomponensű polimer üvegesedési hőmérséklete $T_g = 41,1$ °C-on jelentkezett. A magasabb záró hőmérsékletű vizsgálat első felfűtése során 71 - 127 °C-on látható egy endoterm folyamat, amely a szintézis során használt és a rendszerben visszamaradt toluol felszabadulását jeleníti meg.



74. ábra: A poli(L-tejsav – 2-etil-2-hidroxiavajsav) DSC vizsgálati eredménye.

Ezt követi a kristályos olvadás a 129 - 195 °C tartományban. A második felfűtés során már csak a kristályos olvadás zónája jelenik meg, ami érthető is hiszen az első felfűtés kezdetén megjelenő endoterm folyamat – lévén az oldószermaradványok korábban már távoztak az anyagból – itt már hiányzik.

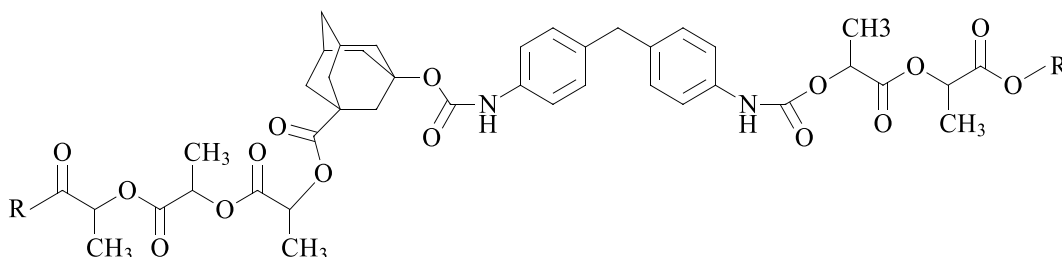
4.13 Poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav) szintézise

Mivel a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavnak viszonylag magas az olvadáspontja (204 - 208 °C), illetve kielégítő hatásfokú közös oldószert egyelőre nem találtam, ezért laktiddal indított termikusan támogatott polimerizációt nem volt értelme használni, hiszen a laktid ebben a hőmérsékleti tartományban már jelentős mértékben képes gőzfázisban kilépni a reakcióelegyből. Mivel az alapanyag rendkívül drágán beszerezhető, ezért egy szűk molekulatömeg-eloszlású és elfogadható molekulatömeggel rendelkező polimerrel, valamint 10 m/m%-ban beadott lánckapcsolószerral is biztosítva a reakciót terveztem összekapcsolni az alappolimert a kísérleti anyaggal. A 15PLLA alappolimerből 1 g, illetve a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavból 0,5 g komponenseket szobahőmérsékleten összemértem, majd a lombikot 5.0-ás argonnal feltöltöttem. A keveréket 204 - 230 °C tartományban ömledék állapotba vittem. A homogén ömledékállapot elérését követően az elegyet hőntartás és folyamatos keverés mellett 1 órán keresztül reagáltattam, majd hozzáadtam a kloroformban oldott MDI-t. A reakció 15 perces folytatását követően leállítottam a kísérletet. Az anyagok összekapcsolódása véletlenszerű, hiszen mind a

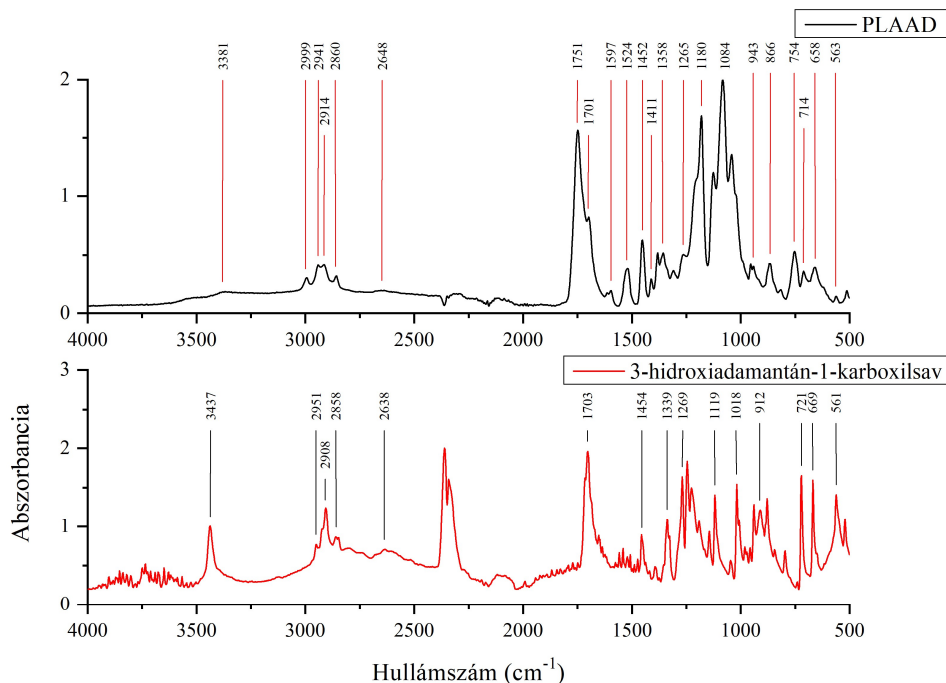
politejsav, mind a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav egyaránt rendelkeznek hidroxil és karboxilcsoportokkal, amelyek az összekapcsolódást lehetővé teszik. Az összekapcsolódás jellegét tekintve az alábbi hat, közel azonos valószínűséggel lejátszódó alapeset különböztethető meg, melyek számos további variációt adhatnak:

1. politejsav – politejsav
2. politejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav
3. politejsav – MDI
4. 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav
5. 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – MDI
6. MDI – MDI

A kísérlet célja a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav politejsavval való összekapcsolása volt. Az MDI hozzáadásával pedig a komponensek összekapcsolásának valószínűségét igyekeztem növelni. A vizsgálatok azt igazolják, hogy a két anyag sikeresen összekapcsolódott (75. ábra).



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

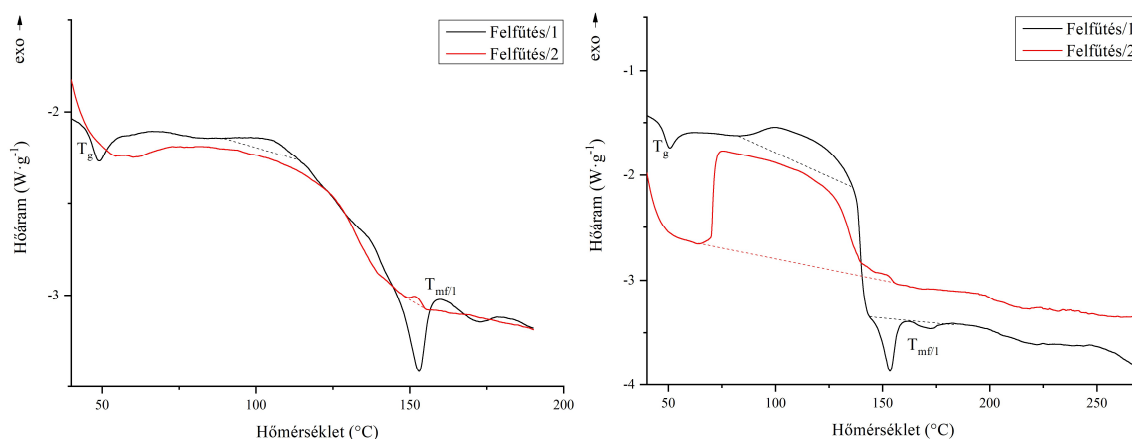


76. ábra: A poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav) (PLAAD) szintézistermékének és a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav FT-IR spektrumai.

A 76. ábrán látható spektrum elemzésekor az alábbi megállapítások születtek:

- A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavnál 3437 cm^{-1} hullámszámon tapasztalt O-H vegyértékrezgések a szintézis termék esetében lecsökkentek, amelyek a szabad OH csoportok fogyását, így a molekulákat összekötő kötések kialakulását igazolják.
- A CH_2 vegyértékrezgések minimálisan eltolódtak.
- $2285 - 2388\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban megjelenő intenzív csúcs (2360 cm^{-1}) CO_2 szennyeződés következménye.
- A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav jellemző kötésrezgései megjelennek a szintézis termék spektrumában. Ennek egy részét a politejsav rezgései árnyékolják.
- Az 1597 cm^{-1} hullámszámnál megjelenik az amid kötéstípus, ami az alkalmazott MDI lánckapcsolószert beépülésének tulajdonítható.

A szintézis termék DSC vizsgálataival (80. ábra) további információt kaptam az anyag szerkezetéről. A két DSC vizsgálat között az alapvető különbség a vizsgálat befejező hőmérséklete volt ($T_{\text{max.1}} = 180\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{max.2}} = 270\text{ }^\circ\text{C}$). Érdekes megjegyezni, hogy az egyetlen T_g random kopolimer kialakulására utal. Mindkét vizsgálat során egyetlen T_g volt megállapítható, ami arra enged következtetni, hogy a két fő alkotó összekapcsolódott, hiszen abban az esetben, ha csak heterogén rendszerű anyagkeverék keletkezett volna, úgy mindkét komponens olvadási hőmérsékletének, és T_g -jének meg kellett volna jelennie (15PLLA: $172 - 182\text{ }^\circ\text{C}$; 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav: $204 - 210\text{ }^\circ\text{C}$). Ezt igazolták az egymástól független vizsgálatok is. Az első felfűtések során a kristályos bomlások mindkét esetben megfigyelhetők. Azonban a második felfűtések esetében már jelentős eltérések adódtak. A magasabb vizsgálati hőmérsékletű mérés során $70 - 138\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet tartományban megjelent egy határozott eltérés, amely vélhetően az első felfűtés során alkalmazott magas befejező hőmérséklet és az 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav alkalmazásának együttese okozhatja.



77. ábra: A poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav) szintézis termék DSC vizsgálatainak eredményei.

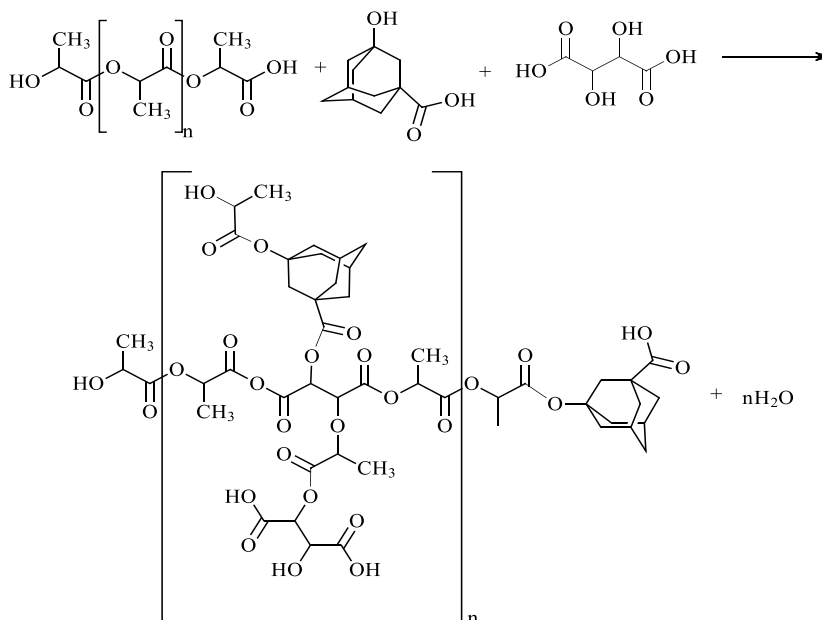
Ezt támasztja alá a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav, illetve a poli(L-tejsav - 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav - L-borkősav) szintézistermékek DSC vizsgálata is, melyek eredményeit a 5.11 fejezetben ismertetem. A szintézistermék DSC vizsgálatának kiértékelése (77. ábra) alapján a megállapításaim a következők:

- A kétkomponensű polimer T_g -je 47 °C.
- 146 - 157 °C tartományban kristályos olvadás ment végbe.
- második felfűtés esetén nincs kristályos olvadás, az anyag kristályosodásra nem képes.

A PLLA alappolimer kristályos hányada 48,8 % volt, azonban a kétalkotós polimer esetében ez a kalkulációm szerint mindössze 18 %. Ez sztérikusan gátolt láncok jelenlétére is utalhat, hiszen a random beépülő 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav kondenzált gyűrűi, illetve a lánckapcsoló MDI gyűrűi gátolhatják a láncok felhajtogatódását, ezzel az anyag kristályosodását.

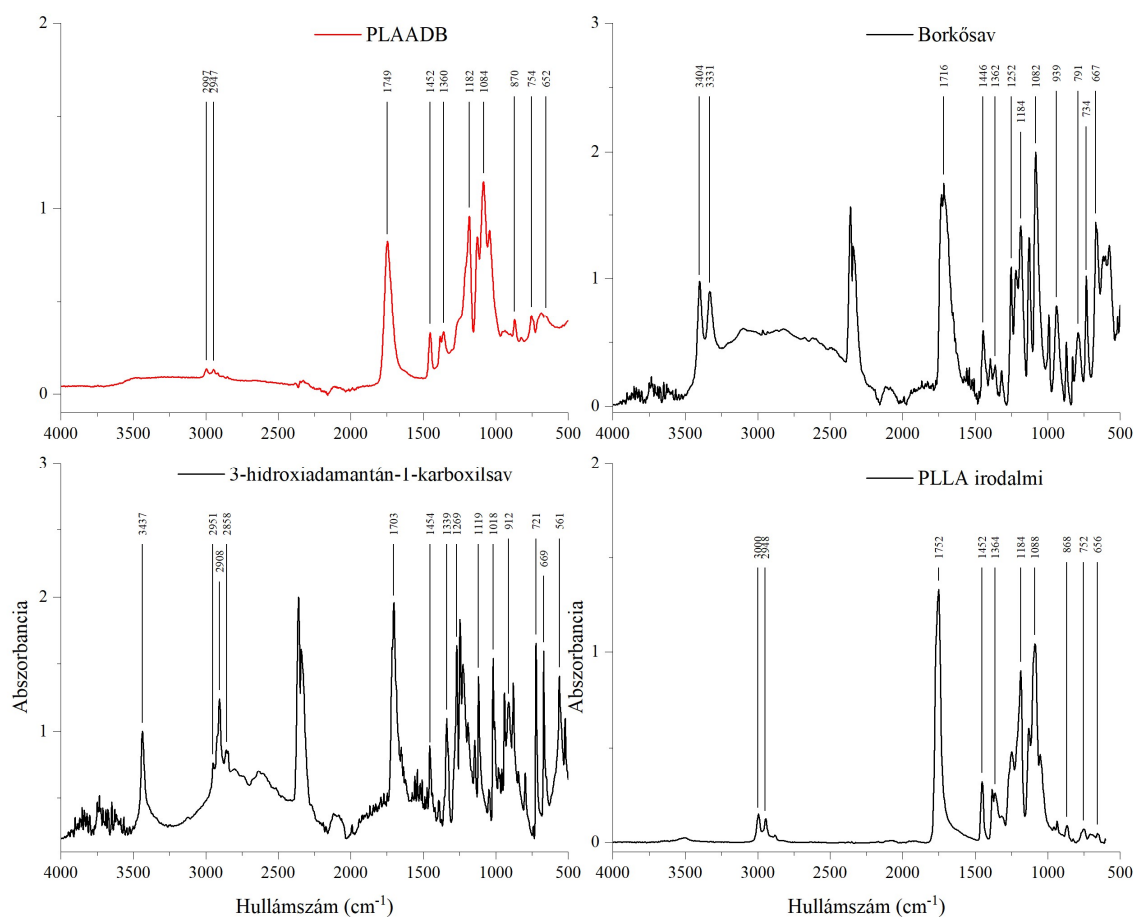
4.14 Poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – L-borkősav) szintézise

A kísérlet során a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav egy szűk molekulatömeg-eloszlású és elfogadható molekulatömeggel rendelkező tejsav polimerrel való összekapcsolhatóságát vizsgáltam.



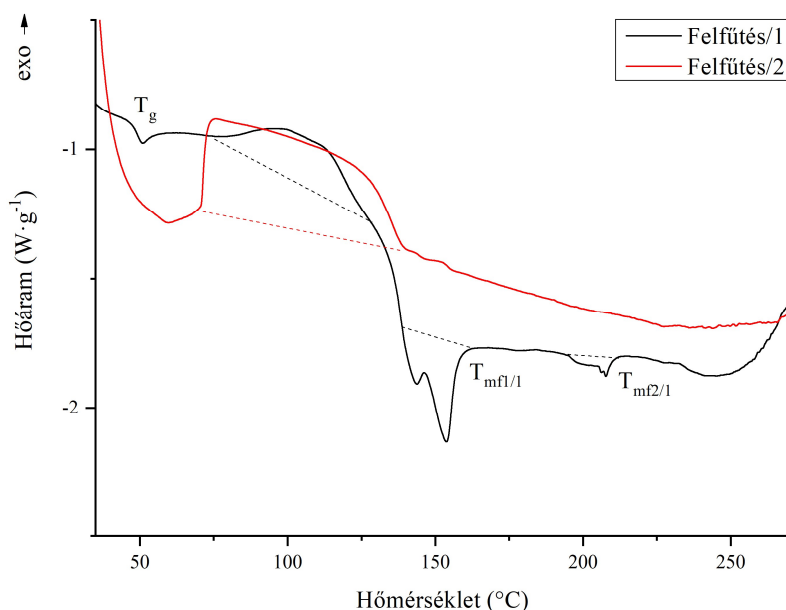
78. ábra: A PLLA, a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav és az L-borkősav egy lehetséges összekapcsolódása.

Ebben az esetben viszont L-borkósavat is alkalmaztam az anyagok összekapcsolódásának biztosítása érdekében. Természetesen a keverék térhálósítása is célkitűzés volt, így kézenfekvő megoldást jelentett az L-borkósav ismételt alkalmazása. A reakció során az alábbi beméréseket alkalmaztam: 1 g 15PLLA alappolimer, 0,5 g 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav, 0,5 g L-borkósav. Első lépésben a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavat ömledékállapotba vittem 205 - 215 °C hőmérsékleten és hozzáadtam a porrá őrölt politejsavat. A reakcióelegyet folyamatos keverés mellett 10 percig reagáltattam. Majd hozzáadva az L-borkósav és a katalizátort (ón-oktoát 0,0005 g) keverékét, vákuum ráadásával tovább vezettem a reakciót. A szintézis 40 percet követően önmagától leállt, mivel az anyag megszilárdult. A poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – L-borkósav) (PLAADB) kialakulásának, tehát az anyagok összekapcsolódásának egy lehetséges elvi vázlatát a 78. ábra szemlélteti. A szerkezet kialakulása ebben az esetben is a komponensek hidroxil és karboxil csoportjainak reagálásán keresztül ment végbe.



79. ábra: A PLAADB szintézistermék, a referencia PLLA, 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav és az L-borkósav FT-IR spektrumai.

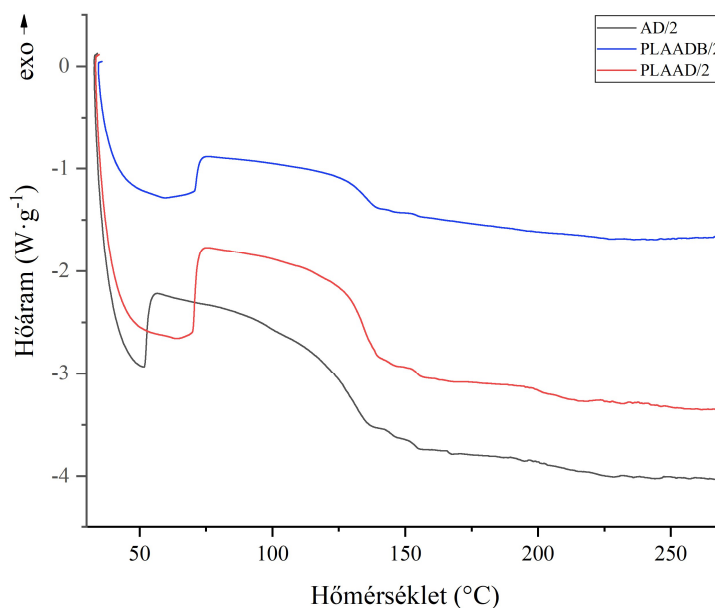
Az anyagok összekapcsolása kismértékben irányított, hiszen a politejsav és a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav reakciója még az L-borkósav hozzáadását megelőzően bekövetkezhetett, emiatt az L-borkósav túlnyomórészt a politejsav és 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav közös láncával reagálhatott. A szintézis termék FT-IR vizsgálati spektruma, illetve a releváns alapanyag spektrumok (79. ábra) tanulmányozása alapján kijelenthető, hogy a komponensek random kapcsolódása megvalósult. Ezt főként a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav és az L-borkósav OH csoportjainak fogyása alapozza meg, hiszen pontosan ezeken a hidroxil és karboxil OH csoportokon keresztül kialakuló észter és éterkötések útján kapcsolódhatnak össze a komponensek. A 80. ábrán látható DSC vizsgálat eredményeként a T_g -t $49\text{ }^\circ\text{C}$ -ként azonosítottam, illetve az első felfűtés során a kristályos bomlás is egyértelműen mérhető volt. Azonban a második felfűtés során itt is megjelent egy $142,5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ entalpiával járó exoterm folyamat, valamint a kristályos bomlás is hiányzik, amely az L-laktid – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav esetében is tapasztalt jelenségre erősen hasonlít. Így ez ebben az esetben is az adamantán vegyület és a magas mérési hőmérséklet hatásának együttes következménye.



80. ábra: A poli(L-tejsav - 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav - L-borkósav) (PLAADB) DSC vizsgálati eredménye.

4.15 A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav alkalmazásának szerkezetmódosító hatása

A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsavval végzett kísérletek során, a keletkező termékek DSC vizsgálata (81. ábra) egy érdekes összefüggésre világított rá.



81. ábra: A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav DSC vizsgálatok során jelentkező szerkezeti sajátossága.

A tiszta 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav (AD), a poli(L-tejsav - 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav - L-borkősav) (PLAADB), illetve az MDI-vel is támogatott poli(L-tejsav - 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav) szintézis termék (PLAAD) második felfűtése során jól körülhatárolható, szerkezeti változásra utaló exoterm folyamatok mentek végbe. A jelenség vizsgálata során egyértelművé vált, hogy az adamantán vegyületnek tulajdonított folyamat entalpiaváltozása és a folyamat intenzitása a tömeghányad, illetve a feltételezett kapcsolódás függvényében változik.

21. táblázat A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav alkalmazásának hatása.

	AD	PLAADB	PLAAD
T_{zóna} (°C)	52 – 135	71 - 140	70 – 138
H (J·g⁻¹)	-302	-142,5	-288,5
m/m%_{AD} (%)	100	25	34
H aránya (%)	100	47,5	95,5

Ezek az összefüggések nevesíthetők a 21. táblázat adatai alapján. Ennek a feltételezett okai:

- A 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav kondenzált gyűrűje egyfajta szterikus gátja a polimerláncok szoros lamellizálódásának. Gyakorlatilag ezért nem látható újrakristályosodás a második felfűtések során.
- 50 - 140 °C tartományban megjelent egy, az adamantán vegyületnek tulajdonított jelenség, amely valamilyen molekulaszervezeti átrendeződést takarhat. Kristályosodás egyértelműen nem lehet, mert hiányzik a kristályos olvadás szakasza, amely a 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav esetében 204 - 208 °C.

- A társított polimerek esetében (tejsav, borkósav) az adamantán vegyület átrendeződése részben gátolt. Ezt egyrészt a jelenséget kísérő exoterm zóna közel 20°C-os eltolódása, másrészt a folyamat során tapasztalt, eltérő entalpiaváltozás is megmagyaráz. Ez viszont azt is igazolja, hogy az adamantán vegyület összekapcsolódott a társkomponensekkel.
- A tejsavval alkotott rendszer esetében (PLAAD) – lévén a képződött közös polimerlánc továbbra is lineárisnak tekinthető – kevésbé gátolt az adamantán vegyület szerkezetváltozása.
- A tejsav-adamantán-borkósav társítás (PLAADB) esetében ez a hatás kisebb mértékben érvényesült, hiszen a szintézistermékben lévő borkósav által indított térhálósodás már képes erősebb gátat vetni ennek az átrendeződésnek.

A fentiekben igazolt állításokon felül kétséget kizáróan kijelenthető, hogy a vázolt rendellenesség az adamantán gyűrűt tartalmazó 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav hatása. Lényegében olyan szerkezetváltozást indukál, pontosabban olyan közös molekulaszervezet jön létre, amely az anyag kristályosodási képességét gyakorlatilag megszünteti. És ez a hatás rendkívül figyelemreméltó egy olyan erősen kristályosodásra képes alkotó esetében, mint a poli(L-tejsav).

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 bliszeterk 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. Ezen felül ipari alakadási kísérleteket is folytattam, amely során azt tapasztaltam, hogy a releváns konstrukciók politejsav anyagot alkalmazva a meglévő szerszámparkkal és berendezésekkel is problémamentesen formázhatóak. Nyilván a munkaparaméterek (felfűtés/lehűtés sebessége, munkahőmérséklet, alakadás időtartama és sebessége) beállítását szükséges a politejsav anyagához igazítani. Polimerizációs kísérleteket folytattam, amely során L-tejsav és L-laktid alapanyagok felhasználásával politejsavat állítottam elő. Ennek során sikerrel alkalmaztam a polikondenzációs, illetve a gyűrűfelnylásos (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 kapcsolószerek trimerizációján alapuló elméletet állítottam fel, amely magyarázatot ad a diizocianátok eltérő viselkedésére a polimerizációs folyamatok során. A lánckapcsolási kísérletekhez kapcsolódóan egy gélpermeációs-kromatográfiás vizsgálat adatain alapuló számítási módszert dolgoztam ki, amely segít meghatározni a lánckapcsolószerek optimális mennyiségét. Ennek a módszernek főként az ipari alkalmazása lehet mérvadó, ugyanis az esetleges széles molekulatömeg-eloszlású gyártási sarzsok javíthatóvá válnak az kis molekulatömegű rész leválasztásával, majd a visszamaradó nagyobb molekulatömegű anyaghányad további polimerizációjával újra kalkulált mennyiségű lánckapcsolószerek 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. Ebben a munkaszakaszban térhálós szerkezetű poli(L-tejsav-L-borkősav) anyagot hoztam létre. Az előállított anyaggal 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 borkősav beépítése a polimer szerkezetébe a mechanikus tulajdonságok javulása mellett biztosítja a degradáció könnyebb végbemenetelét is. Ezen felül bizonyítottam, hogy az L-borkősav lánckapcsolószerként is alkalmazható a PLLA láncok összekapcsolására. Sikeresen kapcsoltam össze L-tejsavat, L-borkősavat 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 elsőként szintetizáltam sikeresen 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav, illetve L-borkősav alkalmazásával poli(L-tejsav) bázisú kopolimereket, ezzel a keletkezett anyagok kristályosodási hajlamának jelentős csökkenését megvalósítva.

Summary

The scope of my work is the analysis and further development of polylactic acid a material being a possible alternative of the traditional food-industrial packaging raw materials like PE, PP, PS, PVC and PET. During my experiences and comparative material tests & analysis the applicability of PLA as the potential alternative of the most frequently used PET has been confirmed. As the PET mostly used in the food-industry as thermoformed trays and blisters with direct and indirect food contact, therefore the continuous thermoforming (production) of the recent construction with alternative material is a basic requirement. The forming of polylactic acid on higher stress levels have been confirmed by test results. Above this I have carried out industrial scaled tests with polylactic-acid which resulted that the scoped packaging construction can be formed with polylactic acid without any issue on the recent tool sets. Obviously, the production parameters (speed of heating/cooling, forming temperature, forming time and speed) need to be adjusted to the specific material related requirements of polylactic-acid. I also ran numerous experiments to produce polylactic acid from L-lactic monomer and L-lactide dimer raw materials. During these experiments I have successfully applied polycondensation and ring-opening (ROP) techniques. In case of ROP

technique, I have formulated an optimized synthesis recipe for the available raw and additive materials and equipment. Over the production of basic polymer (pre-polymer) with application of chain extenders like MDI, HDI, TDI, IPDI and m-XDI diisocyanate I have successfully increased the molar mass of the basic polymer. Based on my literature research, the successful chain extension of PLLA with m-XDI has been done here at the first time. The procedure of this technique was also recorded. I have created a trimer-based mechanism theory of cross-linking effect that was experienced during the chain-extension experiments. This theory gives explanation for different reactivity/behaviour of various diisocyanates in the cross-linking processes. In connection of chain-extension experiments I have created a gel permeation chromatography (GPC) based calculation form to define the optimized amount of chain-extender agent. The most significant importance of the application of this method is the ability to use it at industrial scale. In that case if the molar mass distribution of produced polymer is too wide, the produced batch can be corrected. During this process the extremely low molar mass segment of scrap need to be separated then the polymerisation can be repeated with addition of recalculated quantity of chain-extendors. The mentioned separation task can be supported by the application of acetone as shown in this work. The lactic acid oligomers can be dissolved in acetone then the polylactic acid oligomers can be precipitated in solid form by adding distilled water. This technique is a cost-efficient solution for separation of low molar mass segments of a polylactic-acid. I have been also focused on the possibility of coupling L-lactide and PLLA with other materials. In this section I have intentionally produced poly(L-lactic-L-tartaric acid) with a partially cross-linked structure. The produced material has been tested for degradation with positive result because the sample that was immersed in water apparently reacted well to the water and I could easily identify clear signs of degradation. As the PLA is a stable polymer usually it cannot be composted under household circumstances within an appropriate time frame, the incorporation of L-tartaric acid into the structure of PLA or creation a common structure with lactic-acid is a promising way to get easily biodegradable PLLA co-polymer. I have proved that the L-tartaric acid can be also applied as chain-coupling agent in case of PLLA. I also successfully have coupled L-lactic-acid with both L-tartaric and succinic acids, resulting in a partially cross-linked structure. Finally based on my literature research I have successfully produced a coupled polylactic-acid polymers with application of 2-ethyl-2-hydroxybutyric acid and 3-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid first, which resulted materials having low crystallization ability even if the basic component is L-lactic acid or PLLA.

Tudományos eredmények

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 °C·min⁻¹ ütemű melegítése 150 °C hőmérsékletig, az oldószer enyhe 10000 Pa (0,1 bar) vákuumban történő lépcsőzetes eltávolítása mellett
- VII. 150 °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 °C-on

Az így előállított polimert további hexametilén-diizocianát kétfunkciós lánckapcsolószerezrel termikus reakció keretében reagáltatva 48236 g·mol⁻¹, míg metilén-difenil-4,4'-diizocianátot oldatpolimerizáció formájában alkalmazva 69000 g·mol⁻¹ molekulatömegű polimereket állítottam elő.

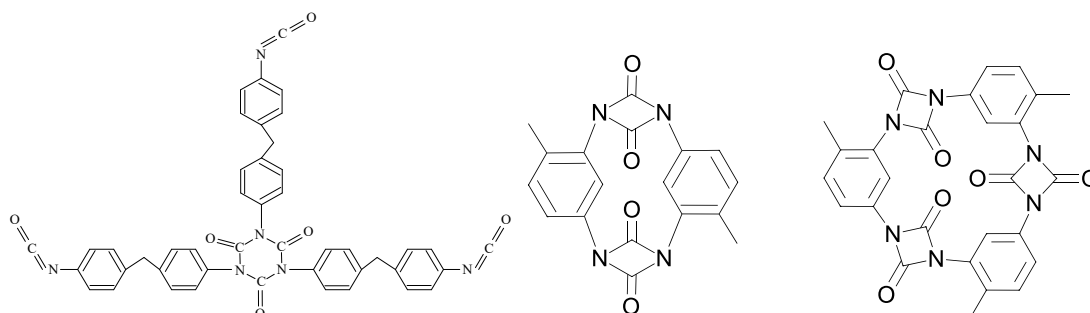
2. Tézis

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 toluilén-2,4-diizocianát (TDI) dimer (középen), valamint trimer gyűrű (jobbra).

3. Tézis

Új módszert dolgoztam ki az optimális lánckapcsolószerszám 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. Metódusa 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 molekulatömeg, valamint a szabadon választható m_n tömegérték (sársz méret) alapján a molekulák számának, illetve a szükséges lánckapcsolószerszám meghatározása:

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

A módszer részletes leírása az 4.7.5 Lánckapcsolószer optimális mennyiségének meghatározása GPC kromatogram alapján fejezetben, illetve a mellékletek 6. számú pontjában található.

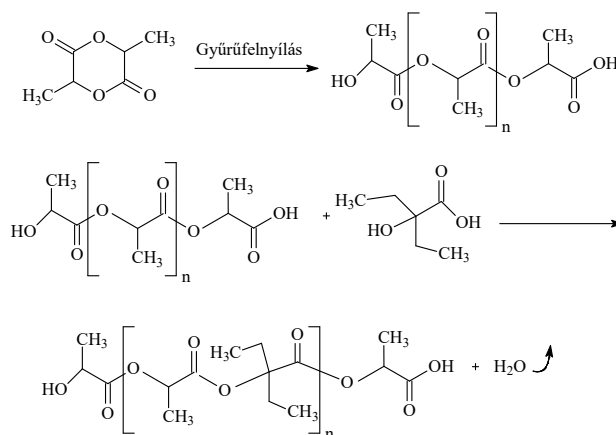
4. Tézis

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 tartománya oldódik, a kapott oldatot desztillált vízben keverve az oligomerek szilárd csapadékként leválaszthatóak. A keletkező csapadékot szűrve, illetve szárítva fehér, kristályos anyagként nyerhetőek 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:

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

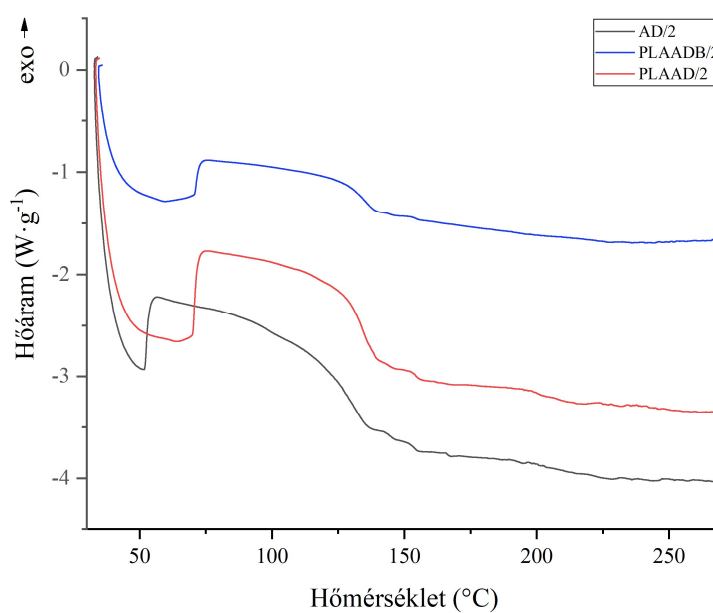


Az L-laktid és a 2-etil-2-hidroxivajsav összekapcsolódásának feltételezett mechanizmusa.

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.

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] Bodnár I. - Potenciálisan biodegradábilis, politejsav bázisú polimerek szintézise és vizsgálata - Doktori (Ph. D.) értekezés Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék, Debrecen 2002.
- [2] Sin L. T. - Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications, William Andrew 2013.
- [3] Babu R. P, O'Connor K, Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*; 2013.
- [4] Kim K W, Lee B H, Kim H J, Sriroth K, Dorgan J R. Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 2012.
- [5] Vidović E, Faraguna F, Jukić A. Influence of inorganic fillers on PLA crystallinity and thermal properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 2017.
- [6] Bouapao L, Tsuji H, Tashiro K, Zhang J, Hanesaka M. Crystallization, spherulite growth, and structure of blends of crystalline and amorphous poly(lactide)s. *Polymer*; 2007.
- [7] Madhavan K; Nimisha N; Rojan J. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*; 2010, no. 101, p. 8493–8501
- [8] Bret, D; Lakshmi, N; Cato, L. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *Journal of Polymer Science part b: polymer physics*; 2011, no.49, p. 832–864
- [9] Lima, U. A., Aquarone, E., Borzani, W., and Schmidell, W. *Biotechnologia Industrial Processos Fermentativos e Enzimáticos*. Blucher; 2001, São Paulo, Brazil.
- [10] Benninga H A. *A History of Lactic Acid Making*, Kluwer Academic Publishers; 1990, Dordrecht, Netherlands.
- [11] Holten, C. H., Müller, A., Rehbinder, D., and Ilra, S. *Lactic Acid: Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives*. Chemie; 1971, Weinheim, Germany.
- [12] Abdel-Rahman, M. A., and Sonomoto, K. (2016). "Opportunities to overcome the current limitations and challenges for efficient microbial production of optically pure lactic acid," *J. Biotechnol.* 236, 176-192. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2016.08.008
- [13] Komesu A., Oliveira J. A. R. d., Martins L. H. d. S., Wolf Maciel M. R., Maciel Filho R. Lactic acid production to purification: A review. *BioRes*; 2017, 12(2). 4364-4383.
- [14] Trindade M. C. *Estudo da Recuperação de Ácido Láctico Proveniente Do Soro De Queijo pela Técnica de Membranas Líquidas Surfactantes*, MSc Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais; 2002, Minas Gerais, Brazil.
- [15] Castillo Martinez, F. A., Balciunas, E. M., Salgado, J. M., González, J. M. D., Converti A., and Oliveira, R. P. S. (2013). "Lactic acid properties, applications and production: A review," *Trends Food Sci. Tech.* 30(1), 70-83. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.11.007
- [16] Maharana T, Pattanaik S, Routaray A, Nath N, Sutar A K. Synthesis and characterization of poly(lactic acid) based graft copolymers. *React. Funct. Polym.*; 2015, Vol. 93. 47-67.
- [17] Wee Y-J, Kim J-N, Ryu H-W. Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. *Food Technol. Biotechnol*; 2006. 44 (2) 163–172
- [18] Pal P, Sikder J, Roy S, Giorno L. Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes, *Chem. Eng. Process. Intens*; 2009. 48(11-12), 1549-1559.
- [19] Sara M, Brar S K, Blais J F. Production of Drop-In and Novel Bio-Based Platform Chemicals. *Platform Chemical Biorefinery*; 2016, 249–283. doi:10.1016/b978-0-12-802980-0.00014-6
- [20] John, R P, Anisha G S, Nampoothiri K M, Pandey A. Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production. *Biotechnol. Adv.*; 2009, 27(2), 145-152.
- [21] John R P, Nampoothiri K M, Pandey A. Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*; 2007.
- [22] Richter K, Berthold C. Biotechnological conversion of sugar and starchy crops into lactic acid. *J. Agric. Eng. Res*; 1998. 71.

- [23] K.V. Venkatesh (1997), Simultaneous saccharification and fermentation of cellulose to lactic acid, *Bioresour. Technol.*
- [24] C. Åkerberg, G. Zacchi (2000), An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour, *Bioresour. Technol.*
- [25] Hofvendahl K, Hahn-Hägerdal B. L-lactic acid production from whole wheat flour hydrolysate using strains of *Lactobacilli* and *Lactococci*, *Enzyme Microb. Technol.*; 1997.
- [26] Richter K, Träger A. L(+)-lactic acid from sweet sorghum by submerged and solid-state fermentations, *Acta Biotechnol.*; 1994.
- [27] Litchfield J H. Microbiological production of lactic acid, *Adv. Appl. Microbiol.*; 1996.
- [28] Hofvendahl K, Hahn-Hägerdal B. Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources, *Enzyme Microb. Technol.*; 2000.
- [29] Cui F, Li Y, Wan C. Lactic acid production from corn stover using mixed cultures of *Lactobacillus rhamnosus* and *Lactobacillus brevis*. *Bioresour. Technol.*; 2011, 102:1831e6.
- [30] Kleerebezem R, van Loosdrecht M C M. Mixed culture biotechnology for bioenergy production. *Curr Opin Biotechnol.*; 2007, 18:207–12.
- [31] Nancib A, Nancib N, Boudrant J. Production of lactic acid from date juice extract with free cells of single and mixed cultures of *Lactobacillus casei* and *Lactococcus lactis*. *World J Microbiol Biotechnol.*; 2009, 25:1423–9.
- [32] Park E Y, Kosakai Y, Okabe M. Efficient production of L(+)-lactic acid using mycelial cotton-like flocs of *Rhizopus oryzae* in an air-lift bioreactor; 1998, *Biotechnol. Progr.*
- [33] Okano K, Tanaka T, Ogino C, Fukuda H, Kondo A. Biotechnological production of enantiomeric pure lactic acid from renewable resources: recent achievements, perspectives, and limits. *Appl Microbiol Biotechnol.*; 2010, 85:413–23.
- [34] Krishna B S, Nikhilesh G S S, Tarun B, Narayana Saibaba K V, Gopinadh R. Industrial production of lactic acid and its applications. *International Journal of Biotech Research.*; 2018. Vol. 1.
- [35] Silveira M S. Utilização do Suco de Caju Clarificado para Produção de Ácido Láctico pelo *Lactobacillus casei* B-442, MSc Thesis, Universidade Federal do Ceará, Ceará, Brazil, 2009.
- [36] Abdel-Rahman M A, Tashiro Y, Sonomoto K. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes, *Biotechnol. Adv.*, 2013, 31(61), 877- 902.
- [37] Wang L, Zhao B, Liu B, Yu B, Ma C, Su F, Hua D, Li Q, Ma Y, Xu P. Efficient production of L-lactic acid from corncob molasses, a waste by-product in xylitol production, by a newly isolated xylose utilizing *Bacillus* sp. strain, *Bioresour. Technol.*, 2010, 101(20), 7908-7915.
- [38] Nakano S, Ugwu C U, Tokiwa Y. Efficient production of D(-)-lactic acid from broken rice by *Lactobacillus delbrueckii* using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a neutralizing agent, *Bioresour. Technol.*, 2012, 104, 791-794.
- [39] Prückler M, Lorenz C, Endo A, Kraler M, Dürschmid K, Hendriks K, Da Silva F S, Auterith E, Kneifel W, Michlmayr H. Comparison of homo- and heterofermentative lactic acid bacteria for implementation of fermented wheat bran in bread, *Food Microbiology* 49, 2015, 211-219.
- [40] Abdel-Rahman M A, Tashiro Y, Sonomoto K. Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits, *J. Biotechnol.*, 2011, 156(4), 286-301.
- [41] Wankat P C. *Equilibrium Staged Separations*, Prentice Hall, 2007, New York, NY.
- [42] Lunelli B H, Andrade R R, Atala D I P, Wolf Maciel M R, Mauger Filho F, Maciel Filho R. Production of lactic acid from sucrose: Strain selection, fermentation and kinetic modeling, *Appl. Biochem. Biotech.*, 2010, 161(1), 227-237.
- [43] Järvinen M, Myllykoski L, Keiski R, Sohlo J. Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction, *Bioseparation* 9(3), 2000, 163-166.
- [44] Komesu A, Wolf Maciel M R, Oliveira J, Martins L H S, Maciel Filho R. Purification of lactic acid produced by fermentation: Focus on non-traditional distillation processes, *Separation & Purification Reviews*, 2016.
- [45] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.*, 9(2), 2002, 63–84.
- [46] Hartmann H. High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources*, Ed.: Kaplan D.L., 1st edition, Springer-Verlag, Berlin, 1998, 367–411.

- [47] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.*, 4, 2004, 835–864.
- [48] Milena S L, André L J, Rubens M F. Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications ,*Chemical Engineering Transactions*, 2014, VOL. 38.
- [49] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J. - A polimertechnika alapjai Műegyetemi Kiadó, 2007.
- [50] Avérous L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier Science, 2008, 433-450.
- [51] Sodergard A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2002, 1123–1163.
- [52] Hiltunen K, Harkonen M, Seppala J V, Vaananen T. Synthesis and characterization of lactic acid based telechelic pre- polymers, *Macromolecules*, 29(27), 1996, 8677–8682.
- [53] Hiltunen K, Seppala J V, Harkonen M. Lactic acid based poly(ester-urethanes): Use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1997, 1091-1100.
- [54] Yahia L. Shape Memory Polymers for Biomedical Applications, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Elsevier, 2015, 198-199.
- [55] Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K, Yamaguchi A. The basic properties of poly lactic acid produced by the direct conden- sation polymerisation of lactic acid, *J. Environ. Polym. Degrad.*, 3(8), 1995, 225–234.
- [56] Feerzet A, Kenji Y, Shi Q, Takao K. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal* 151, 2009, 342–350.
- [57] Mehta R, Kumar V, Bhunia H, Upahyay S N. Synthesis of poly(lactic acid): A review, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 45, 2005, 325–349.
- [58] Stridsberg K.M., Ryner M., Albertsson A.C., Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macro- molecular architecture, *Adv. Polym. Sci.*, 157, 2001, 41–65.
- [59] Kricheldorf H R, Sumbel M. Polymerization of L, L-lactide with tin(II) and tin(IV) halogenides, *Eur. Polym. J.*, 25(6), 1989, 585–591.
- [60] Kricheldorf H R, Jonté J M, Dunsig R. Polylactones, 7. The mechanism of cationic polymerization of β -propiolactone and ϵ -caprolactone, *Macromol. Chem. Phys*, 187, 1986, 771-785.
- [61] Kricheldorf H R, Dunsig R, Serra A. Polylactones, 10. Cationic polymerization of δ -valerolactone by means of alkylating reagents, *Macromolecules*, 1987, 20, 9, 2050-2057.
- [62] Kricheldorf H R, Dunsig R. Polylactones, 8. Mechanism of the cationic polymerization of L,L -dilactide, *Macromol. Chem. Phys*, 187, 1986, 1611–1625.
- [63] Kricheldorf H R, Kreiser I. Polylactones, 11. Cationic copolymerization of glycolide with L ,L -dilactide, *Macromol. Chem. Phys*, 188, 1987, 1861–1873.
- [64] Hofman A, Szymański R, Słomkowski S, Penczek S. Structure of active species in the cationic polymerization of β -propiolactone and ϵ -caprolactone, *Macromol. Chem. Phys*, 185, 1984, 655–667.
- [65] Mathisen T, Masus K, Albertsson A C. Polymerization of 1,5-dioxepan-2-one.2. Polymerization of 1,5-dioxepan-2-one and its cyclic dimer, including a new procedure for the synthesis of 1,5-dioxepan-2-one, *Macromolecules*, 1989, 22, 3842
- [66] Johns D B, Lenz R W, Luecke A. Lactones, in “Ring-opening polymerization” Eds. Ivin K J, Saegusa T., Elsevier, London, 1984, Vol. 1, 464
- [67] Rozenberg B. A., Cationic polymerization of ϵ -caprolactone in the presence of diols via activated monomer mechanism, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 60, 177-188.
- [68] Albertsson A C, Palmgren R, Cationic polymerization of 1,5-dioxepan-2-one with Lewis acids in bulk and solution, *J. Macromol. Chem., Pure Appl. Chem.*, 1996, A33(6), 747-758.
- [69] Cherdron H, Ohse H, Korte F, Die polymerization von lactonen, Teil 1: Homopolymerization 4-, 6- und 7-gliedriger lactone mit kationischen initiatoren, *Macromol. Chem.*; 1962, 56, 179-186.
- [70] Jérôme R, Teyssié Ph, in “Comprehensive polymer science”, Eds. Eastmond G C, Ledwith A, Russo S, Sigwalt P, 1989, Vol. 3, Part 1, 501

- [71] Penczek S, Slomkowski S. Progress in anionic ring-opening polymerization, in “Recent advances in anionic polymerization”, Eds. Hogen-Esch T. and Smid J., Elsevier, New York, 1987, Chap. 19, 275.
- [72] Stridsberg K M. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture, Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2000.
- [73] Jedlinski Z, Kurcok P, Kowalczyk M. Polymerization of β -lactones initiated by potassium solutions, *Macromolecules*, 1985, 18, 26.
- [74] Hofman A, Slomkowski S, Penczek S. Structure of the active centers and mechanism of the anionic polymerization of lactones, *Macromol. Chem.*, 1984, 185, 91.
- [75] Jedlinski Z, Walach W, Kurcok P, Adamus G. Polymerization of lactones, 12. Polymerization of L-dilactide and D,L-dilactide in the presence of potassium methoxide, *Macromol. Chem.*, 1991, 192, 2051
- [76] Sipos L, Zsuga M, Kelen T. Living ring-opening polymerization of L,L-lactide initiated with potassium t-butoxide and its 18-crown-6 complex, *Polym. Bull.*, 1992, 27, 495.
- [77] Ito K, Hashizuka Y, Yamashita Y. Equilibrium cyclic oligomer formation in the anionic polymerization of ϵ -caprolactone, *Macromolecules*, 1977, 10, 821.
- [78] Lecomte P, Jérôme C. Recent Developments in Ring-Opening Polymerization of Lactones. *Adv. Polym. Sci.* 2012, 245, 173–218.
- [79] Arbaoui A, Redshaw C. Metal catalysts for ϵ -caprolactone polymerisation. *Polym. Chem.* 2010, 1, 801–826.
- [80] Wang, Y.-C.; Yuan, Y.-Y.; Du, J.-Z.; Yang, X.-Z.; Wang, J. Recent progress in polyphosphoesters: From controlled synthesis to biomedical applications. *Macromol. Biosci.* 2009, 9, 1154–1164.
- [81] Nifant'ev I, Ivchenko P. Coordination Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: A Critical Overview of DFT Modeling and Visualization of the Reaction Mechanisms, *Molecules*, 2019, 24(22), 4117.
- [82] Dagorne S, Normand M, Kirillov E, Carpentier J F. Gallium and indium complexes for ring-opening polymerization of cyclic ethers, esters and carbonates, *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 1869–1886.
- [83] Wu J, Yu T L, Chen C T, Lin C C. Recent developments in main group metal complexes catalyzed/initiated polymerization of lactides and related cyclic esters, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 602–626.
- [84] O’Keefe B J, Hillmyer M A, Tolman W B. Polymerization of Lactide and Related Cyclic Esters by Discrete Metal Complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2215–2224.
- [85] Guerin W, Diallo A K, Kirilov E, Helou M, Slawinski M, Brusson J M, Carpentier J F, Guillaume S M. Enantiopure Isotactic PCHC Synthesized by Ring-Opening Polymerization of Cyclohexene Carbonate. *Macromolecules* 2014, 47, 4230–4235.
- [86] Arbaoui A, Redshaw C. Metal catalysts for ϵ -caprolactone polymerisation. *Polym. Chem.*, 2010, 1, 801–826.
- [87] Mecerreyes D.; Jérôme R.; Dubois Ph., Novel macromolecular architectures based in aliphatic polyesters: Relevance of the “coordination-insertion” ring-opening polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, 1999, 147, 1
- [88] Löfgren A.; Albertsson A.-C.; Dubois Ph.; Jérôme R.; Teyssié Ph., Synthesis and characterization of biodegradable homopolymers and block copolymers based on 1,5-dioxepan-2-one, *Macromolecules*, 1994, 27, 5556.
- [89] Schmid R, Verger R. Lipases: Interfacial enzymes with attractive applications. *Angew Chem Int Ed* 37, 1998, 1608–1633.
- [90] Albertsson A C, Srivastava R K. Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization, *Adv Drug Deliv*, 2008, Rev 60, 1077–1093.
- [91] Varma I K, Albertsson A C, Rajkhowa R, Srivastava R K. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters, *Prog Polym Sci* 30, 2005, 949–981.
- [92] Albertsson A C, Varma I K. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications, *Biomacromolecules*, 2003, 4, 1466–1486.

- [93] Schwach G, Coudane C, Engel R, Vert M. Zn lactate as initiator of D,L-lactide ring opening polymerization and comparison with Sn octoate, *Polym Bull*, 1996, 37, 771–776.
- [94] Omay D, Guvenilir Y. Synthesis and characterization of poly(d,l-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase, *Biocatalysis and Biotransformation*, 2013; Early Online: 1–9
- [95] Gitlesen T, Bauer M, Adlercreutz P A. Adsorption of lipase on polypropylene powder, *Biochem Biophys Acta*, 1997, 1345, 188–196.
- [96] Blanco R M, Terreros P, Perez M F, Otero C, Gonzalez G. Functionalization of mesoporous silica for lipase immobilization characterization of the support and the catalysts, *J Mol Catal B Enzym*, 2004, 30, 83–93.
- [97] Kennedy J F, White C A, Melo E H M. Modern trends in enzyme engineering, *Interbiotech 87 Enzm. Technol*, 1988, 4, 53–58.
- [98] Matsumura K, Kasuya Y, Ohtaka M, Tsukamoto K, Ikeda Y. Liposome immobilization on peptide modified quartz crystal microbalance electrodes for kinetic analysis of interactions on membrane surfaces. *Chem. Letters* 37, 2008, 588–589.
- [99] Lundberg R D, Cox E F. Lactones, in “Ring-Opening Polymerization”. Ed. Frish K. and Reegen S., Marcel Dekker, New York, 1969, Vol. 2, 247.
- [100] Spassky N, Wisniewski M, Pluta C, Le Borgne A. Highly stereoselective polymerization of rac-(D,L)-lactide with a chiral Schiff’s base/aluminium alkoxide initiator, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 2627.
- [101] Ovitt T M, Coates G W. Stereoselective ring-opening polymerization of mesolactide: synthesis of syndiotactic poly(lactic acid), *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 4072.
- [102] Grijpma D W, Zondervan G J, Pennings A J. High-molecular weight copolymers of L-lactide and ϵ -caprolactone as biodegradable elastomeric implant materials, *Polym. Bull.*, 1991, 25, 327.
- [103] Kricheldorf H, Meier-Haack J. Poly lactones. 22. ABA triblock copolymers of L-lactide and poly(ethylene glycol) *Macromol. Chem.*, 1993, 194, 715.
- [104] Löfgren A, Albertsson A C. Synthesis and characterization of poly(1,5-dioxepan-2-one-co-L-lactide) and poly(1,5-dioxepan-2-one-co-D,L-lactide), *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1995, A32(1), 41.
- [105] Albertsson A C, Gruvegård M. Degradable high-molecular weight random copolymers based on ϵ -caprolactone and 1,5-dioxepan-2-one, with non-crystallizable unite inserted in the crystalline structure, *Polymer*, 1995, 36, 1009.
- [106] Gupta A P, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique, *Eur. Polym. J.*, 2007, 43, 4053-4074.
- [107] US Food and Drug Administration, Code of Federal Regulations Title 21.
- [108] Kowalski A, Duda A, Penczek S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. Polymerization of l,l-Dilactide, *Macromolecules*, 2000, 33, 7359-7370.
- [109] Kricheldorf H R, Serra A. Poly lactones, *Polymer Bulletin*, 1985, vol. 14, 497–502.
- [110] Shinno K, Miyamoto M., Kimura Y, Hirai Y, Yoshitome H. Solid-State Postpolymerization of l-Lactide Promoted by Crystallization of Product Polymer: An Effective Method for Reduction of Remaining Monomer, *Macromolecules*, 1997, 30, 21, 6438–6444.
- [111] Bero M, Dobrzyński P, Kasperczyk J. Synthesis of disyndiotactic polylactide, *Polymer Chemistry*, 1999, 37, 22, 4038-4042.
- [112] Ryner M, Stridsberg K, Albertsson A C, von Schenck H, Svensson M. Mechanism of Ring-Opening Polymerization of 1,5-Dioxepan-2-one and l-Lactide with Stannous 2-Ethylhexanoate. A Theoretical Study, *Macromolecules* 2001, 34, 12, 3877–3881.
- [113] Masutani K, Kimura Y. Chapter 1:PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, Polymer Chemistry Series, 2014, 1-36.
- [114] Penczek S, Szymanski R, Duda A, Baran J. Living polymerization of cyclic esters – a route to (bio)degradable polymers. Influence of chain transfer to polymer on livingness, *Macromol. Symp.*, 2003, 201, 1, 261-270.

- [115] Fana Y, Nishida H, Moria T, Hoshiharaa S, Fana Y, Shirai Y, Endo T. Thermal stability of poly (l-lactide): influence of end protection by acetyl group, *Polymer Degrad. Stabil.*, 2004, 84 , 143-149.
- [116] Jacobsen S, Fritz H G. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties *Polymer Eng. Sci.*, 1999, 39 , 1303-1310.
- [117] Kowalski A, Duda A, Penczek S, Baran J. Polymerization of l,l-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer Macromolecules, 1998, 31, 2114-2122.
- [118] Kricheldorf H R. Syntheses of Biodegradable and Biocompatible Polymers by Means of Bismuth Catalysts, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5579-5594.
- [119] Saegusa Angew T. Spontaneous Alternating Copolymerization via Zwitterion Intermediates *Chem. Int. Ed.*, 1977, 16, 826-835.
- [120] Bourissou D, Moebis-Sanchez S, Martin-Vaca B. Recent advances in the controlled preparation of poly(α -hydroxy acids): Metal-free catalysts and new monomers *C. R. Chimie*, 2007, 10 , 775-794.
- [121] Vedejs E, Diver S T. Tributylphosphine: A remarkable acylation catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115 (8), 3358–3359.
- [122] Dubey S P, Abhyankar H A, Marchante V, Brighton J L, Blackburn K. Chronological Review of the Catalytic Progress of Polylactic Acid Formation through Ring Opening Polymerization, *IRJPAC*, 2016, 12 (3), 1-20.
- [123] Kamber N E, Jeong W, Gonzalez S, Hedrick J L, Waymouth R M. N-Heterocyclic Carbenes for the Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Macromolecules, 2009, 42, 1634-1639.
- [124] Pratt R C, Lohmeijer B G, Long D A, Waymouth R M, Hedrick J L, Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 4556-4557.
- [125] Lohmeijer B G G, Pratt R C, Leibfarth F, Logan J W, Long D A, Dove A P, Nederberg F, Choi J, Wade C, Waymouth R M, Hedrick J L, Guanidine and Amidine Organocatalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters Macromolecules, 2006, 39, 8574-8583.
- [126] Li H, Zhang S, Jiao J, Jiao Z, Kong L, Xu J, Li J, Zuo J, Zhao X. Controlled Synthesis of Poly lactides Using Biogenic Creatinine Carboxylate Initiators *Biomacromolecules*, 2009, 10, 1311-1314.
- [127] Dove A P, Pratt R C, Lohmeijer B G G, Waymouth R M, Hedrick J L. Thiourea-Based Bifunctional Organocatalysis: Supramolecular Recognition for Living Polymerization *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13798-13799.
- [128] Zhang L, Pratt R C, Nederberg F, Horn H W, Rice J E, Waymouth R M, Wade C G, Hedrick J L. Acyclic Guanidines as Organic Catalysts for Living Polymerization of Lactide, *Macromolecules*, 2010, 43, 1660-1664.
- [129] Kiesewetter M K, Scholten M D, Kirn N, Weber R L, Hedrick J L, Waymouth R M. Cyclic Guanidine Organic Catalysts: What Is Magic About Triazabicyclodecene? *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 9490-9496
- [130] Nyce G W, Csihony S, Waymouth R M, Hedrick J L. A General and Versatile Approach to Thermally Generated N -Heterocyclic Carbenes, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 4073-4079.
- [131] Csihony S, Culkin D A, Sentman A C, Dove A P, Waymouth R M, Hedrick J L. Single-Component Catalyst/Initiators for the Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Lactide *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9079-9084.
- [132] Di Lorenzo M L, Crystallization behavior of poly(l-lactic acid), *Eur. Polym. J.*, 2005, 41, 569–575.
- [133] Farah S, Anderson D G, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2016, 107, 367-392.
- [134] Van de Velde K, Kiekens P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications, *Polym. Test.* 2002, 21, 433–442.
- [135] Middleton J C, Tipton A J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, *Biomaterials* 21 (2000) 2335–2346.

- [136] Farah S, Anderson D G, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2016, 107, 367-392.
- [137] Muller R, in: A. Steinbchel (Ed.) *Biopolymers, General Aspects and Special Applications*, vol. 10, Wiley Publishers, 2008, 366–388.
- [138] Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59, 145–152.
- [139] Tokiwa Y, Calabia B P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2006, 72, 244–251.
- [140] Kun É, Marossy K. Effect of crystallinity on PLA's microbiological behaviour, *Mater. Sci. Forum*, 2013, 752, 241-247.
- [141] McDonald R T, McCarthy S, Gross R A. Enzymatic degradability of poly(lactide): effects of chain stereochemistry and material crystallinity. *Macromolecules*, 1996, 29, 7356–7361.
- [142] Moon S I, Urayama H, Kimura Y. Structural characterization and degradability of poly(L-lactic acid)s incorporating phenylsubstituted alpha-hydroxy acids as comonomers. *Macromol Biosci*, 2003, 3, 301–309.
- [143] Tsuji H, Ishizaka T. Preparation of porous poly(δ -caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(Llactide), *Macromol Biosci*, 2001, 1, 359–365.
- [144] Reeve, M S, McCarthy S P, Downey M J, Gross R A. Polylactide stereochemistry: effect on enzymatic degradability. *Macromolecules*, 1994 27, 825–831.
- [145] Lim H A, Raku T, Tokiwa Y. Hydrolysis of polyesters by serine proteases. *Biotechnol Lett*, 2005, 27, 459–464.
- [146] Fukuzaki H, Yoshida M, Asano M, Kumakura M. Synthesis of copoly(D,L-Lactic acid) with relatively low molecular weight and in vitro degradation. *Eur Polym J*, 1989, 25, 1019–1026.
- [147] Lim H A, Raku T, Tokiwa Y. A new method for the evaluation of biodegradable plastic using coated cellulose paper. *Macromol Biosci*, 2004, 4, 875–881.
- [148] Marossy K. Practical approach to Thermally Stimulated Discharge (TSD) method on polymers. *J Thermal Anal Calorim*, 2017, 129, 161-170.
- [149] Galbács G. *Műszaki Analitikai Kémia*, Szeged: Szegedi Tudományegyetem, 2010.
- [150] Szakács H, Dr. Varga Cs, Nagy R - *Polimerek mérés technikája laborgyakorlatok - Pannon Egyetem*, 2012.
- [151] https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Solution_Viscosity.html, letöltve 2019.03.20.
- [152] Mark J E. *Polymer Data Handbook*. 1st ed. USA: Oxford University Press; 1999. 629 p.
- [153] Kamathai S, Magaraphan R. Thermal and mechanical properties of polylactic acid (PLA) and bagasse carboxymethyl cellulose (CMCB) composite by adding isosorbide diesters, *AIP Conference Proceedings*, 2015, 1.
- [154] Kricheldorf H R, Weidner S M. High molar mass cyclic poly(L-lactide) obtained by means of neat tin(II) 2-ethylhexanoate. *Polym. Chem.*, 2020, 11, 5249-5260.
- [155] Xiao L, Wang B, Yang G, Gauthier M. *Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications*, Biomedical Science, Engineering and Technology, 2012, 247-28.
- [156] Földes E. *Infravörös spektroszkópia*, MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet 1998.
- [157] Edlund U, Albertsson A-C. Polyesters based on diacid monomers, *Adv Drug Deliv Rev*, 2003, 55, 4, 585-609.

Publikációs tevékenység az MTMT alapján

1. 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
2. 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
3. Horváth T, Szabó T, Marossy K. Synthesis of Polylactic Acid (PLA) by Polycondensation Method. *International Journal of Engineering and Management Sciences*, 5, 286-293, 2020. DOI: 10.21791/IJEMS.2020.2.32.
4. 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*, 5, 123-129, 2020. DOI: 10.21791/IJEMS.2020.2.16.
5. 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.
6. 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
7. Román K, Horváth T, Szabó T J, Zsoldos G, Marossy K. Analysis of mechanical properties of aged foamed PVC/PMMA blend. *Global Journal of Engineering Science and Research Management*, (2349-4506): 5, 4 pp 38-43, 2018. DOI: 10.5281/zenodo.1222138
8. Román K, Horváth T, Szabó T J. Mechanical Properties and Strength Aged PVC/CPE Blends. *Global Journal of Engineering Science and Research Management*, (2349-4506): 5, 4 pp, 9-11, 2018. DOI: 10.5281/zenodo.1215966
9. 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
10. 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
11. 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.

Melléklet

Rövidítések jegyzéke

AD	3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav
ATP	adenozin-trifoszfát
BOPS	biaxiálisan orientált polisztirol
CALB	Candida antarctica lipáz-B
CDA-g-PLLA	cellulóz-diacetát-g-(L-tejsav
CL	ϵ -kaprolakton
CMS-g-PLA	karboximetil-keményítő-g-politejsav
CS-g-PLLA	citozán-g-oligo(L-tejsav)
DBU	di-azabiciklodecén
Dex-g-PLA	politejsav-g-dextrán
DMA	dinamikus mechanikai analízis
DMAP	di-(alkil)amino-piridin
DP	polimerizációs fok
DSC	differentiális pásztázó kalorimetria
DXO	1,5-dioxepán-2
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GA	glikolid
GPC	gélpermeációs kromatográfia
HAG·OAc	1,1,2,2,3,3-hexa-alkil-guanidinium-acetát
HCN	hidrogén-cianid
HDI	hexametilén-diizocianát
IPDI	izoforon-diizocianát
LA	laktid
LDH	laktát-dehidrogenáz
lignin-g-PLA	lignin-g-politejsav
m-XDI	m-xililén-diizocianát
MDI	metilén-difenil-4,4'-diizocianát
MTBD	N-metil-1,5,7-tri-azabiciklododecén
NADH	nikotinamid-adenin-dinukleotid
NHC	N-heterociklusos karbének
PDH	piruvát-dehidrogenáz
PDLA	poli(D-tejsav)
PDLGA	poli(D-tejsav-ko-glikolid)

PDLLA	poli(D,L-tejsav)
PE	polietilén
PET	poli(etilén-glikol-tereftalát)
PFL	piruvát-formát liáz
PGA	poliglikolid
PL	β -propiolakton
PLA	politejsav
PLAAD	poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav)
PLAADB	poli(L-tejsav – 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav – L-borkósav)
PLA-g-PEG	politejsav-g-poli(etilén-glikol)
PLBB	poli(L-tejsav – borostyánkősav – L-borkósav)
PLLA	poli(L-tejsav)
PLA-g-MTPS	politejsav-g-maleát termoplasztikus keményítő
PLLA-g-GO	poli(L-tejsav)-g-grafén-oxid
PLLA-g-MAH	poli(L-tejsav)-g-maleinsavcangidrid
PLLA-g-PVA	poli(L-tejsav)-g-poli(vinil-alkohol)
PLLGA	poli(L-tejsav-ko-glikolid)
PLV	poli(L-tejsav – 2-etil-2-hidroxivajsav)
PMMA-g-PLA	poly(metil-metakrilát)-g-politejsav
PPY	polipirrol
PS	polisztirol
PVA-g-LA	poli(vinil-alkohol)-g-tejsav
PVC	poli(vinilklorid)
ROP	gyűrűfelnyílásos polimerizáció
Sn(Oct) ₂	ón-oktoát
TA	tercier-amin
TBD	1,5,7-tri-aza-biciklododecén
TDI	tolilén-2,4-diizocianát
T _g	üvegesedési hőmérséklet
THF	tetrahidrofurán
TSD	depolarizációs spektroszkópos vizsgálat
TU	tiokarbamid
VL	valerolakton

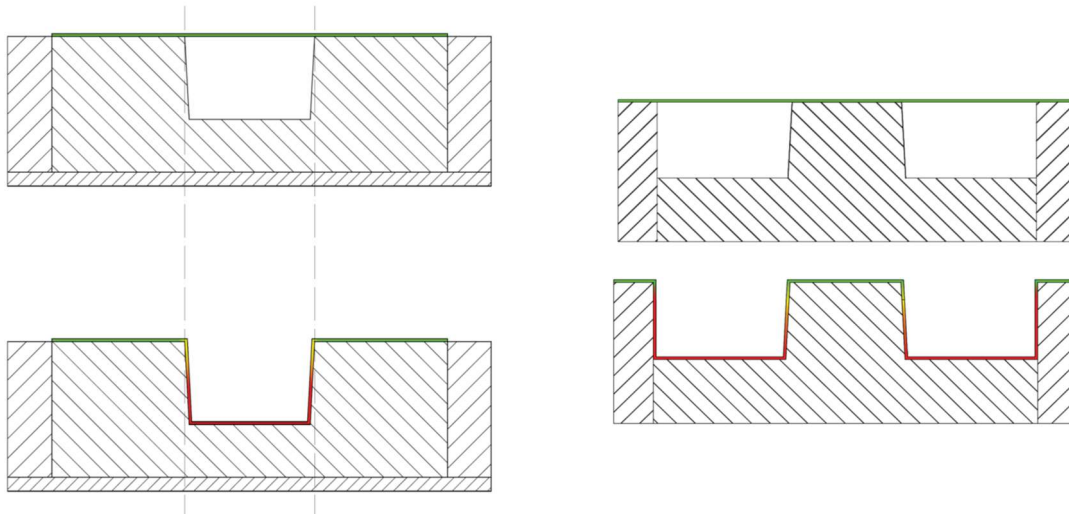
Jelölések jegyzéke

$A_{h(n)}$	az n-edik függvényszakasz területhányadosa	[-]
A_t	az eloszlásfüggvény teljes területe ben kifejezve	[mV·min]
dT/dt	vizsgálat fűtési - hűtési sebessége	[°C·min ⁻¹]
DP	polimerizációs fok	[-]
E	rugalmassági modulus	[GPa]
E*	specifikus rugalmassági modulus	[kJm·g ⁻¹]
H_c	kristályosodás entalpiája	[J/g]
H_{lit}	kristályos szerkezetű PLA olvadáshője	[J/g]
H_m	kristályos bomlás entalpiája	[J/g]
K_i	vizsgált polimer kristályossága	[%]
K_n	polimer típustól függő skalár anyagállandó	[ml·g ⁻¹]
m	vizsgálati anyag tömege	[g]
$m_{l\grave{a}nckapcsol\acute{o}szer}$	a lánckapcsolószer mennyisége	[g]
m_n	polimerizációhoz tervezett polimer mennyisége	[g]
M_n	szám szerinti átlagos molekulatömeg	[g·mol ⁻¹]
M_p	csúcsintenzitáshoz tartozó molekulatömeg	[g·mol ⁻¹]
M_v	viszkózitásátlagos molekulatömeg	[g·mol ⁻¹]
M_w	tömeg szerinti átlagos molekulatömeg	[g·mol ⁻¹]
n^a	Mark – Houwink hatványkitevő	[-]
p	nyomás	[bar]
PD	polidiszperzítás	[-]
pH	kémhatás	[-]
t	idő	[s]
T	hőmérséklet	[°C]
T_c	kristályosodás hőmérséklete	[°C]
T_g	üvegesedési hőmérséklete	[°C]
T_m	kristályos olvadás hőmérséklete	[°C]
$\eta_{relat\acute{i}v}$	relatív viszkózitás	[-]
η_{spec}	specifikus (fajlagos) viszkózitás	[-]
$\eta_{reduk\acute{a}lt}$	redukált viszkózitás	[ml·g ⁻¹]
ε	nyúlás	[%]
[η]	határviszkózitás	[ml·g ⁻¹]
ρ	sűrűség	[g·cm ⁻³]
σ	feszültség	[MPa]

σ^*	specifikus szakítószilárdság	[Nm·g ⁻¹]
α	deformáció mértéke	[m]
ϑ	szintézis folyamatok hőmérséklete	[°C]
\bar{X}	viszkozimetriás átlagos átfolyási idő [s]	[s]

1. számú melléklet

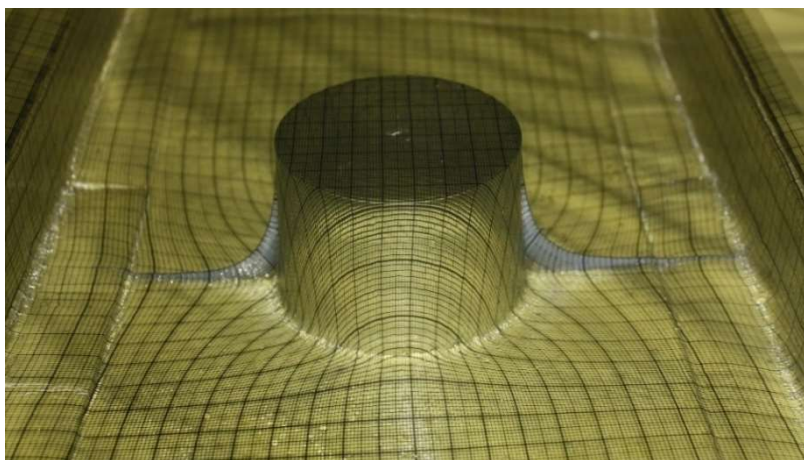
A vákuumformázás anyagszükségletének sajátosságai



1. ábra. A fólia igénybevétele egyszerű negatív/pozitív, és komplex geometriájú termoformázás esetében.

1. táblázat: A mintafólia anyagvastagságának megváltozása a vizsgálat iránya és a fészekmélység függvényében összetett szerszám esetében.

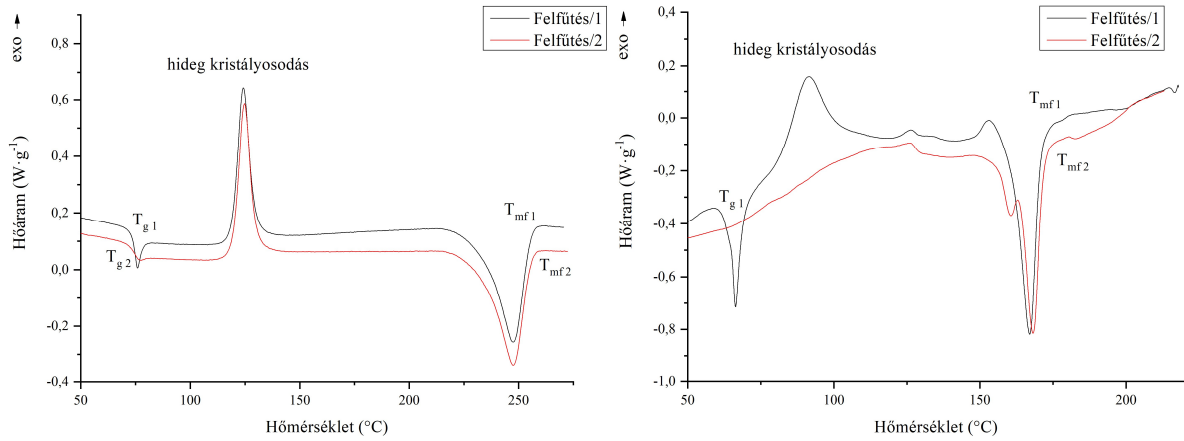
Fészekmélység (mm)	Anyagvastagság a - irányban (μm)	Anyagvastagság b - irányban (μm)	Anyagvastagság c - irányban (μm)
10	237,8	228,8	289,6
20	248,2	225	287,6
30	196,6	178,8	287,2
40	194,2	197,6	288,2
50	188,6	193	294,8
60	179,4	181,8	279,6



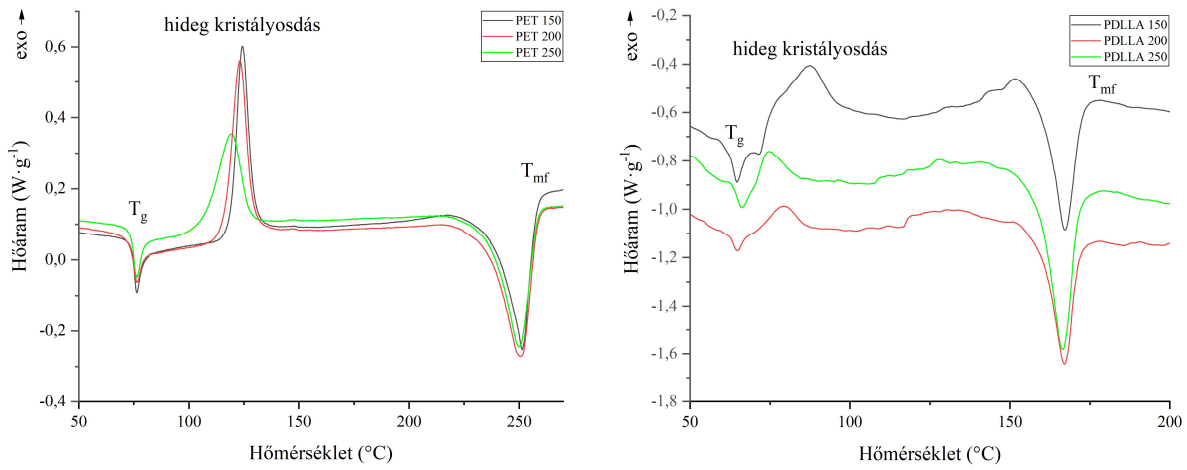
2. ábra. Összetett kúpos szerszámmal formázott 60 mm fészek és a túlhúzás következtében kialakuló ráncok.

2. számú melléklet

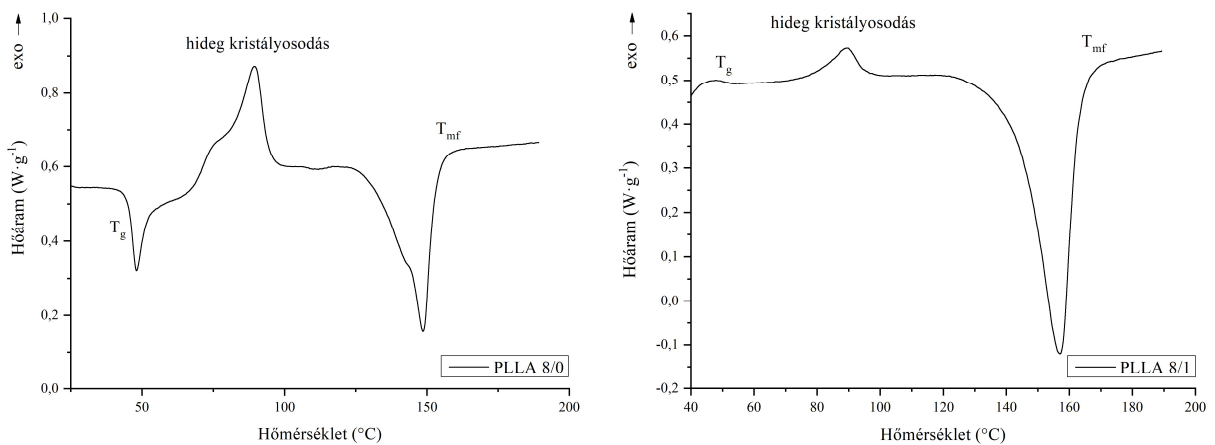
DSC mérések eredményei



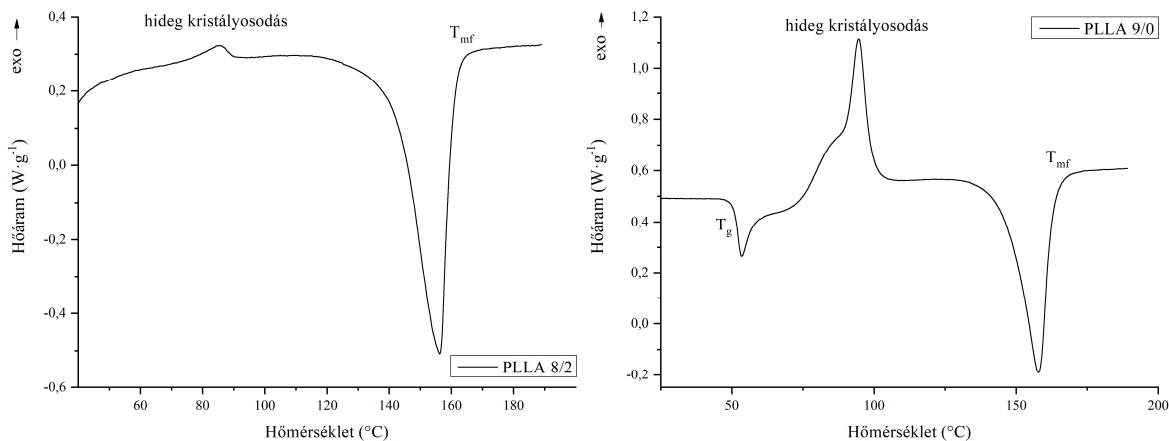
3. ábra. Kereskedelmi PET (balra) és PLLA (jobbra) minta DSC vizsgálat eredménye.



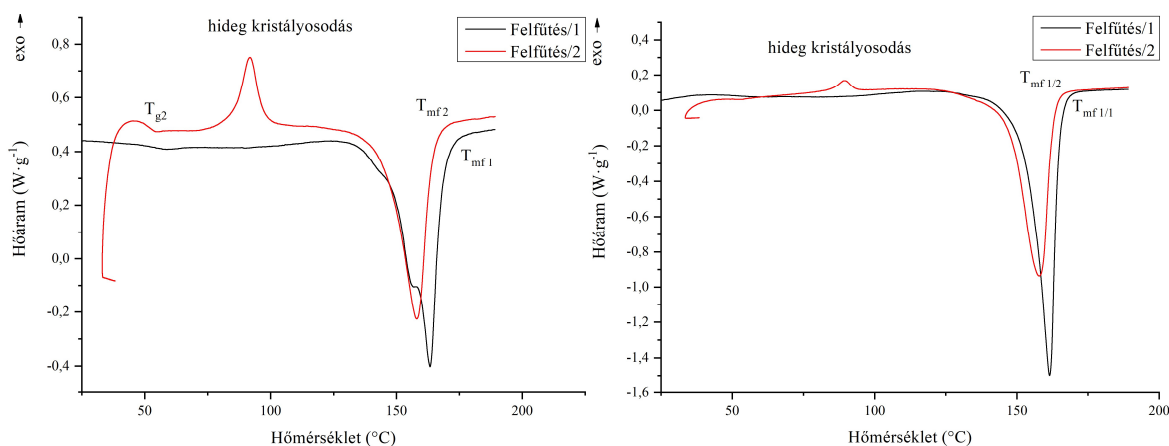
4. ábra. PET és PLLA 150, 200, 250%-ba nyújtott minták DSC vizsgálati eredménye.



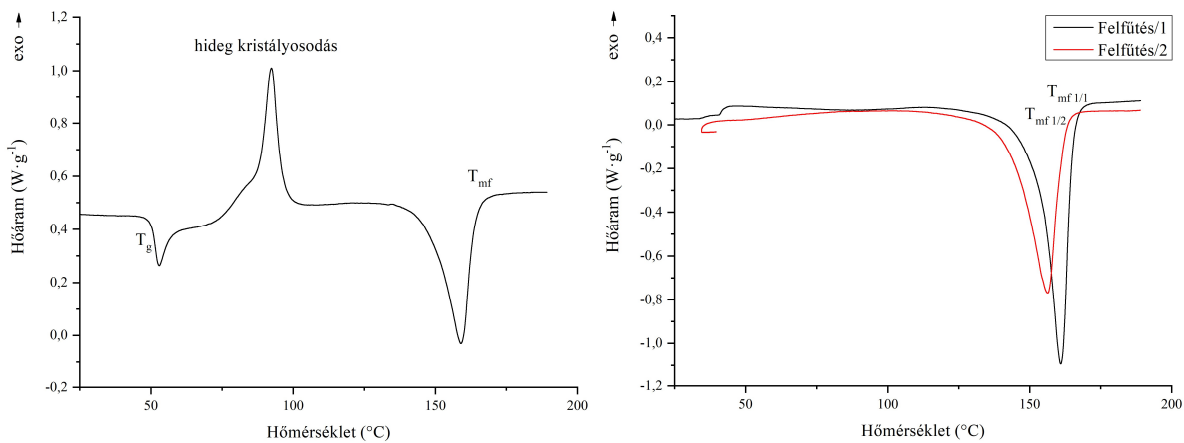
5. ábra. 8. minta és a 10 órás toluolban végzet oldatpolimerizációs mintájának DSC vizsgálati eredménye.



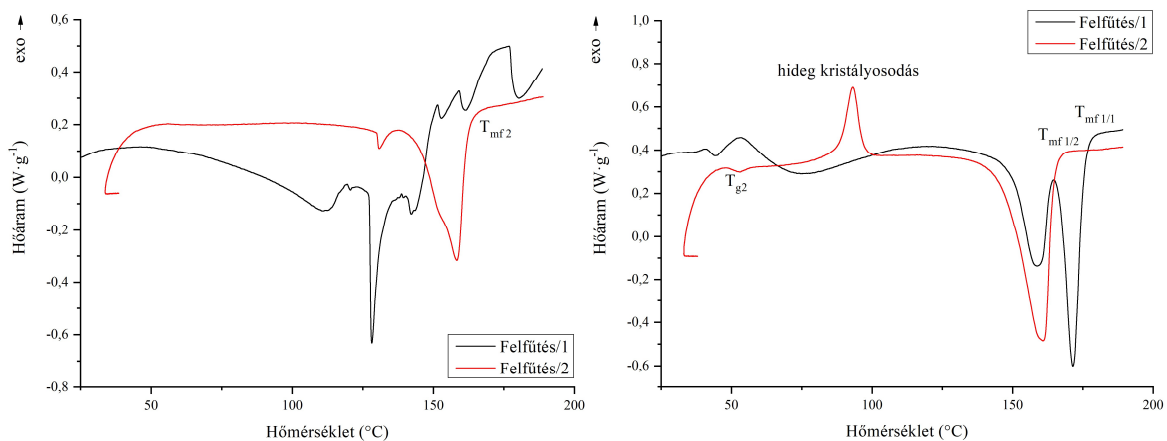
6. ábra. 8-as PLLA minta 20 órás toluolban végzet oldatpolimerizációs változatának, valamint a 9-es PLLA minta DSC vizsgálati eredménye.



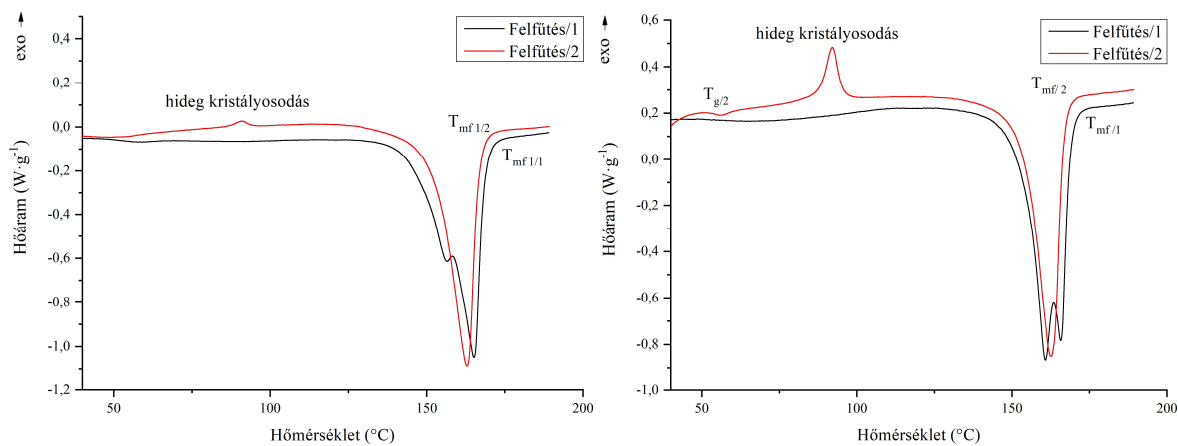
7. ábra. 9-es PLLA 10 és 20 órás toluolban végzet oldatpolimerizációs mintáinak DSC vizsgálati eredménye.



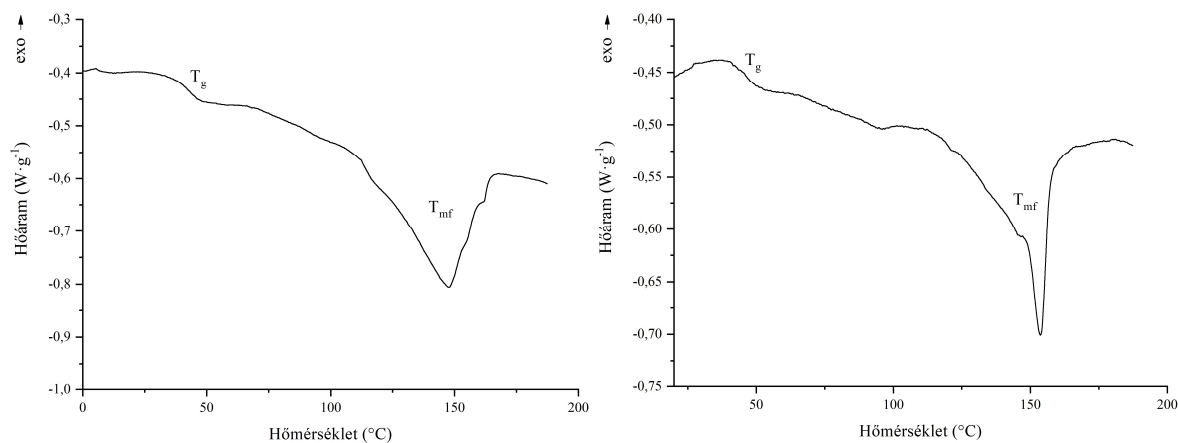
8. ábra. 10-es PLLA minta, illetve annak 10 órás oldatpolimerizációs változatának DSC vizsgálati eredménye.



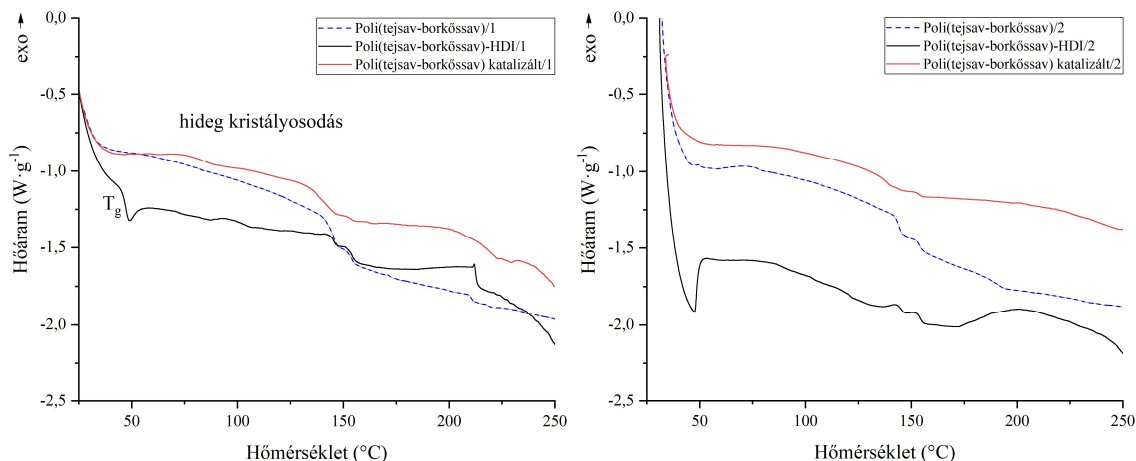
9. ábra. 10-es PLLA 20 órás toluolban végzet oldatpolimerizációs mintájának, illetve a 11-es alppolimer DSC vizsgálati eredménye.



10. ábra. 11-es PLLA 10 és 20 órás toluolban végzet oldatpolimerizációs mintáinak DSC vizsgálati eredménye.



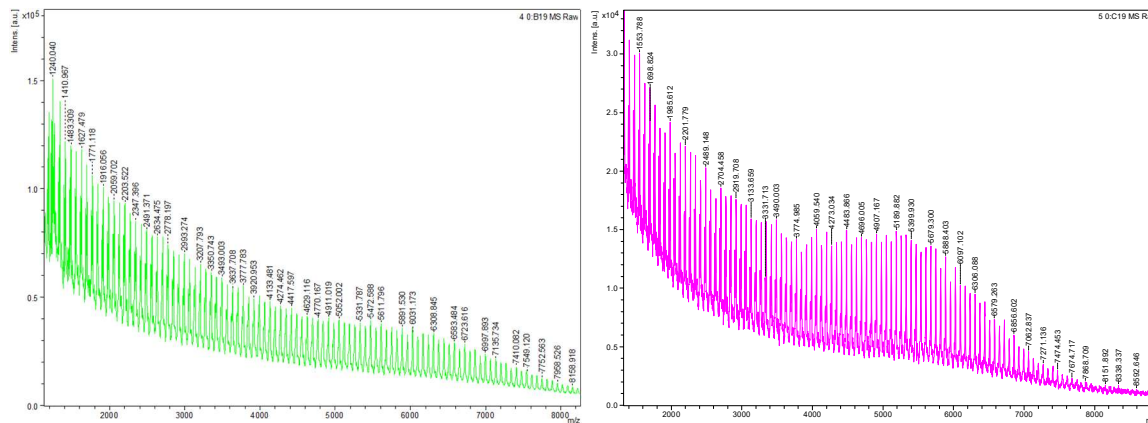
11. ábra. D15 és D16-os, térhálós szerkezetű PLLA minták DSC vizsgálati eredménye.



12. ábra. L-tejsav és borkőssav monomerek összekapcsolásából nyert anyagok DSC vizsgálati eredményei.

3. számú melléklet

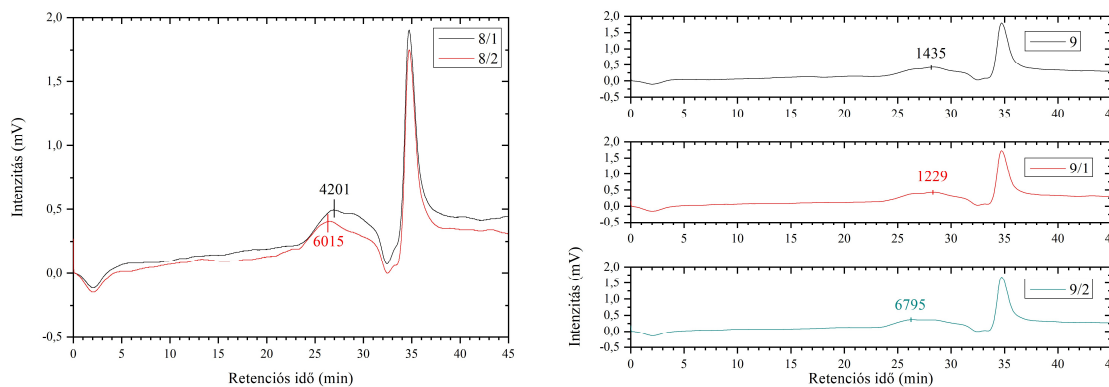
PLLA molekulatömegének meghatározása tömegspektrometria (MS) alkalmazásával.



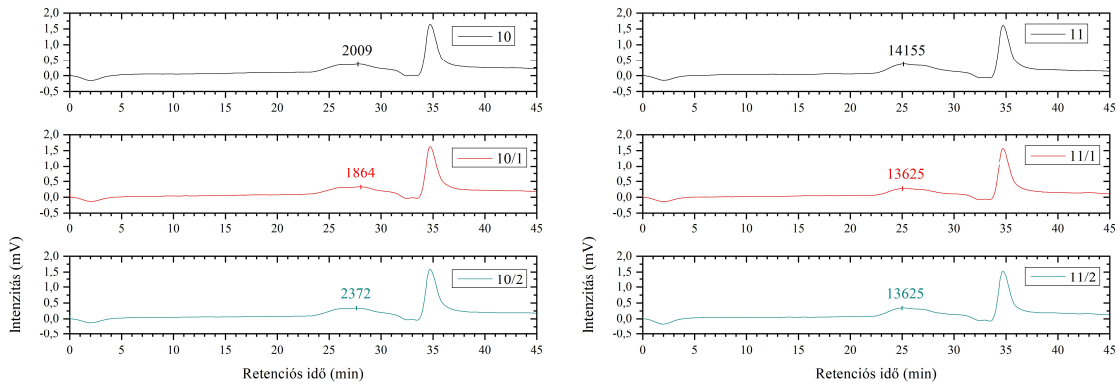
13. ábra. Ön-klorid-dihidráttal katalizált ROP, és az 1m/m% MDI lánc kapcsolószerrel előállított PLLA minták molekulatömegének eloszlása.

4. számú melléklet

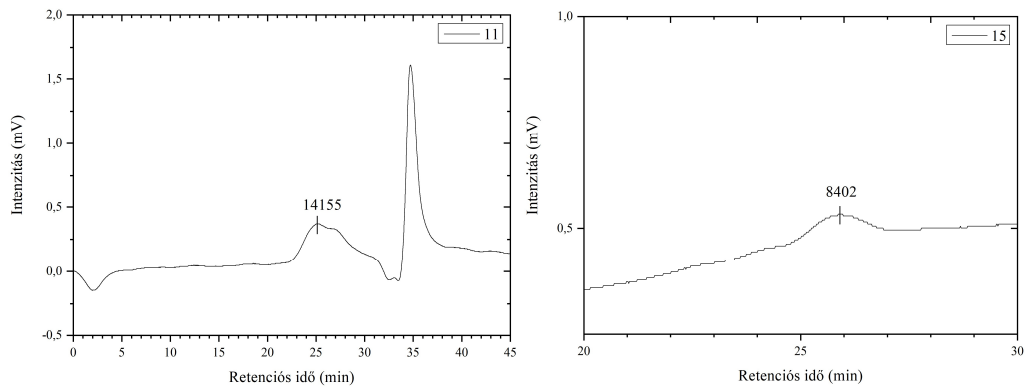
A PLLA minták molekulatömegének meghatározása gélpermeációs kromatográfia (GPC)



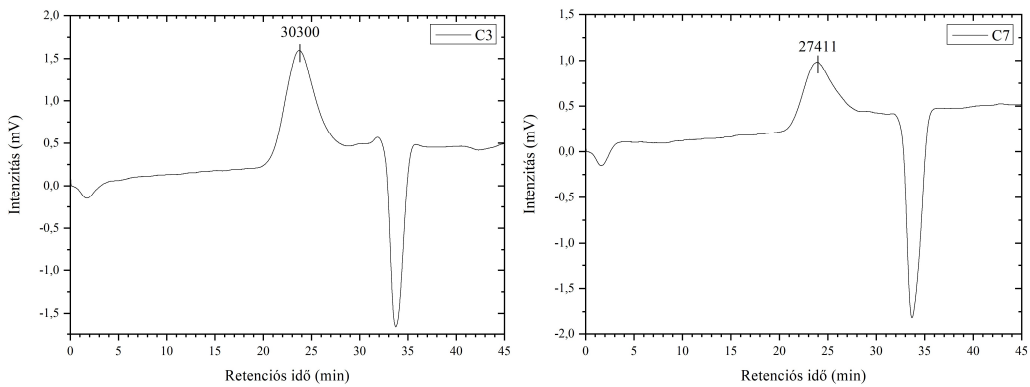
14. ábra. 8-as PLLA minta 10 és 20 órás oldószeres polimerizációs minták (balra), illetve a 9-es PLLA minta eredeti, 10 és 20 órás oldószeres polimerizációs minták GPC kromatogramjai.



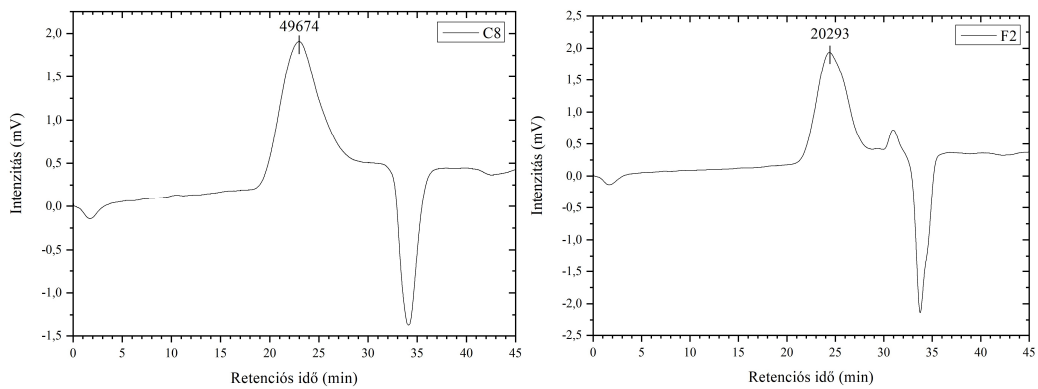
15. ábra. 10-es (balra) és a 11-es (jobbra) PLLA minták eredeti, 10 és 20 órás oldószeres polimerizációs változatainak GPC kromatogramjai.



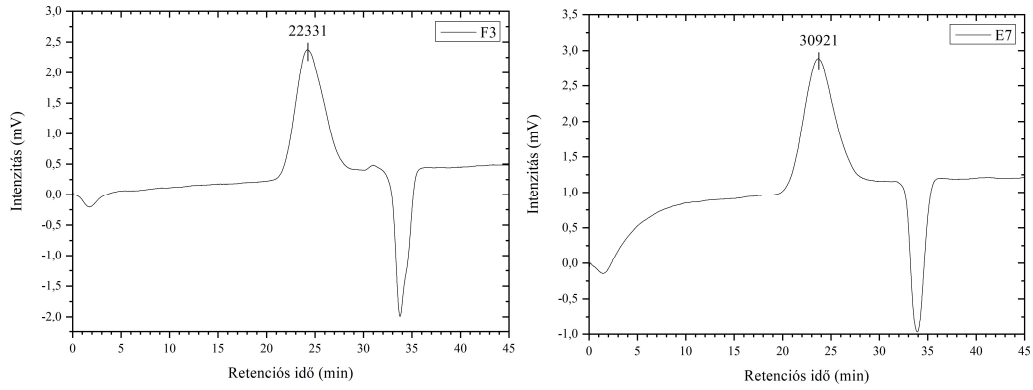
16. ábra. 11-es és 15-ös alappolimer GPC kromatogramjai.



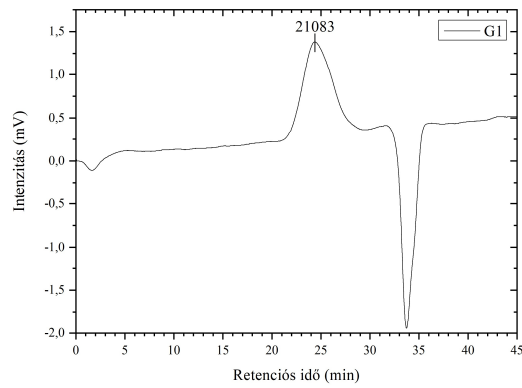
17. ábra. A C3-as és C7-es PLLA minták GPC kromatogramjai.



18. ábra. A C8-as és F2-es PLLA minták GPC kromatogramjai.



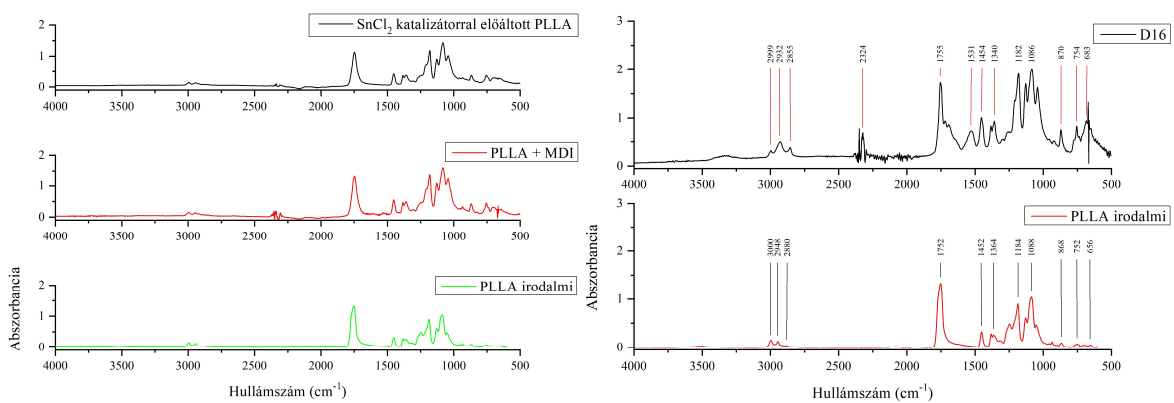
19. ábra. Az F3-as és E7-es PLLA minták GPC kromatogramjai.



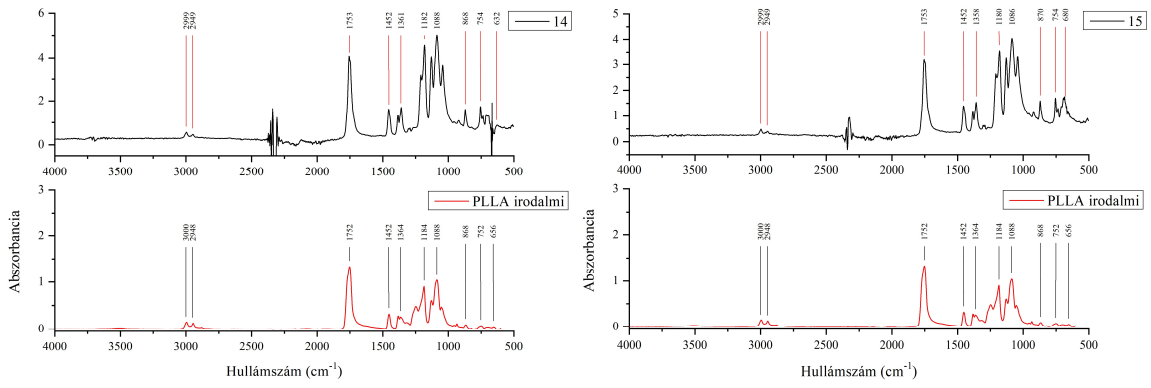
20. ábra. A G1-es PLLA minta GPC kromatogramja.

5. számú melléklet

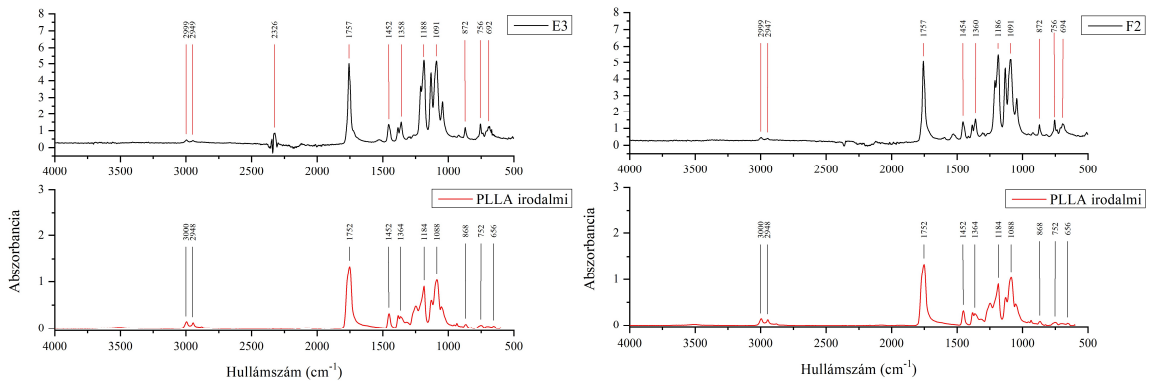
FT-IR vizsgálati spektrumok



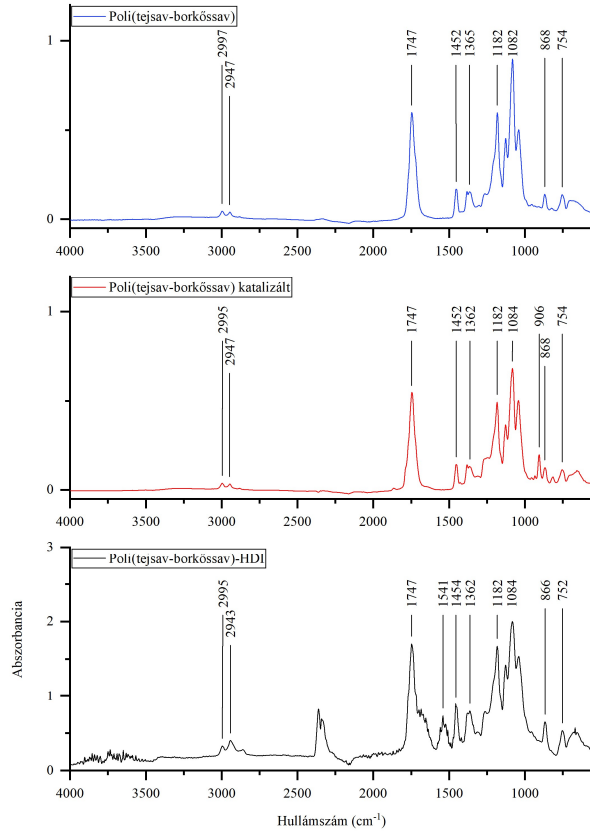
21. ábra. Politejsav változatok, illetve a D16-os minta FT-IR spektrumai.



22. ábra. 14-es és 15-ös PLLA szintézistermékek FT-IR spektruma.



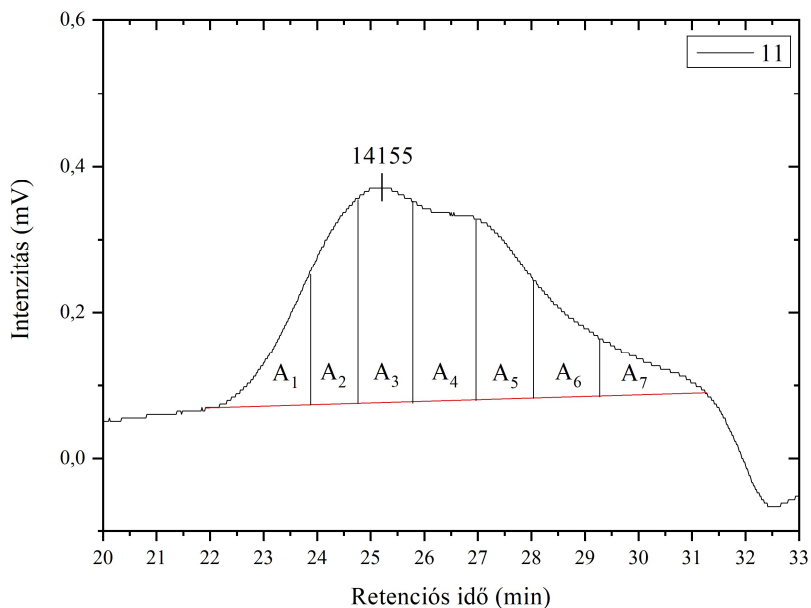
23. ábra. 15-ös PLLA HDI-vel (E3) és MDI-vel (F2) kapcsolt változatának FT-IR spektruma.



24. ábra. L-tejsav és borkőssav monomerek összekapcsolásából nyert anyagok spektrumai.

6. számú melléklet

Optimális lánckapcsolószert mennyiségének meghatározása a 11-es minta esetében



25. ábra. A 11-es minta molekulatömeg-eloszlása, a vizsgálni kívánt területek kijelölésével.

Szám szerinti arányok:

$$n_{Mw < 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 140$$

$$n_{Mw > 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1$$

$$n_{\text{lánckapcsolószert } 30\%} = 21$$

$$n = \left(\frac{n_{Mw < 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} + n_{Mw > 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{n_{\text{lánckapcsolószert}}} \right), \quad n = \left(\frac{141}{42} \right);$$

$$k = \left(\frac{n_{Mw < 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{n_{\text{lánckapcsolószert}}} \right), \quad k = \left(\frac{140}{42} \right);$$

$$P = \left(\frac{k}{n} \right)$$

$$P = \left(\frac{2}{2,0084} \right) = 0,8510 \quad P = 0,8510$$

A valószínűsége, hogy a szám szerinti szükséglet mindössze 15% százalékát kitevő mennyiségben hozzáadott lánckapcsolószert a rövidebb, tehát a $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ móltömeg alatti láncokkal találkozik 85,1%.

A terület és a területhányadosok meghatározása:

$$A_t = A_1 + A_2 + A_3 \dots + A_n$$

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

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

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

Az integrálszámítást szoftveresen elvégezve majd a részterületeket összegezve a teljes terület:

$$A_1 = \int_{22,27}^{23,87} f(x)dx \approx 0,11655 \text{ mV} \cdot \text{min}; A_2 = \int_{23,87}^{24,76} f(x)dx \approx 0,21238 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_3 = \int_{24,76}^{25,77} f(x)dx \approx 0,29356 \text{ mV} \cdot \text{min}; A_4 = \int_{25,77}^{26,96} f(x)dx \approx 0,31302 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_5 = \int_{26,96}^{28,03} f(x)dx \approx 0,23301 \text{ mV} \cdot \text{min}; A_6 = \int_{28,03}^{29,27} f(x)dx \approx 0,15586 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_7 = \int_{29,27}^{31,42} f(x)dx \approx 0,10789 \text{ mV} \cdot \text{min};$$

$$A_t = \sum_{i=1}^n A_n = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7$$

$$A_t = \sum_{i=1}^n A_n = 0,11655 + 0,21238 + 0,29356 + 0,31302 + 0,23301 + 0,15586 + 0,10789$$

$$A_t = 1,43227 \text{ mV} \cdot \text{min}$$

A területhányadosok a teljes terület függvényében:

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

$$A_{h(1)} = 0,081374322; A_{h(2)} = 0,148282098; A_{h(3)} = 0,204961355; A_{h(4)} = 0,218548179;$$

$$A_{h(5)} = 0,162685806; A_{h(6)} = 0,108820264; A_{h(7)} = 0,075327976$$

Lánckapcsolószer mennyiségének meghatározása:

$$m_{\text{lánckapcsolószer}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \frac{m_n \cdot A_{h(3)}}{M_{w3}} + \dots + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószer}}$$

ahol:

A_t: az eloszlásfüggvény teljes területe mV·min-ben kifejezve

A_{h(n)}: az n-edik függvényszakasz területhányadosa

m_{lánckapcsolószer}: a szükséges lánckapcsolószer mennyisége g-ban kifejezve

m_n: a polimerizációhoz tervezett polimer mennyisége g-ban kifejezve

M_{wn}: az n-edik függvényszakasz M_w molekulatömege g·mol⁻¹-ben kifejezve

Ezzel a lánckapcsolószert mennyisége, ahol $m_n = 100 \text{ g}$ és $M_{MDI} = 250,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$m_{\text{lánckapcsolószert}} = \left[\left(\frac{m_n \cdot A_{h(1)}}{M_{w1}} + \frac{m_n \cdot A_{h(2)}}{M_{w2}} + \frac{m_n \cdot A_{h(3)}}{M_{w3}} + \dots + \frac{m_n \cdot A_{h(n)}}{M_{wn}} \right) - 1 \right] \cdot M_{\text{lánckapcsolószert}}$$

$$m_{MDI} = \left[\left(\frac{100 \text{ g} \cdot 0,081374322}{51377 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,148282098}{21502 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,204961355}{11908 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,218548179}{6037 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,162685806}{2913 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,108820264}{1429 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g} \cdot 0,0075327976}{561 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) - 1 \right] \cdot 250,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,21 \text{ g}$$

$$m_{MDI} = 8,21 \text{ g}$$

$$n_{\text{molekulaláncok}} = 0,032809209 \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

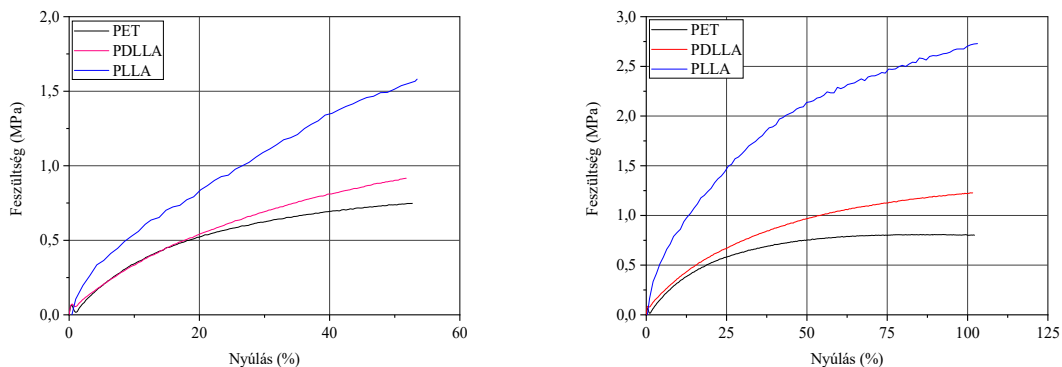
Ennek értelmében, 100g 11-es mintaanyag láncnöveléséhez a molekulaláncok n számát figyelembe véve, optimális esetben 8,21g (azaz 8,21 m/m%) MDI lánckapcsolószert szükséges.

A számításokat a TDI = 174,2 g·mol⁻¹ és HDI = 168,2 g·mol⁻¹, illetve a IPDI = 222,3 g·mol⁻¹ adataira is kiszámítva:

$$m_{TDI} = 5,71 \text{ g} \quad m_{HDI} = 5,52 \text{ g} \quad m_{IPDI} = 7,30 \text{ g}$$

7. számú melléklet

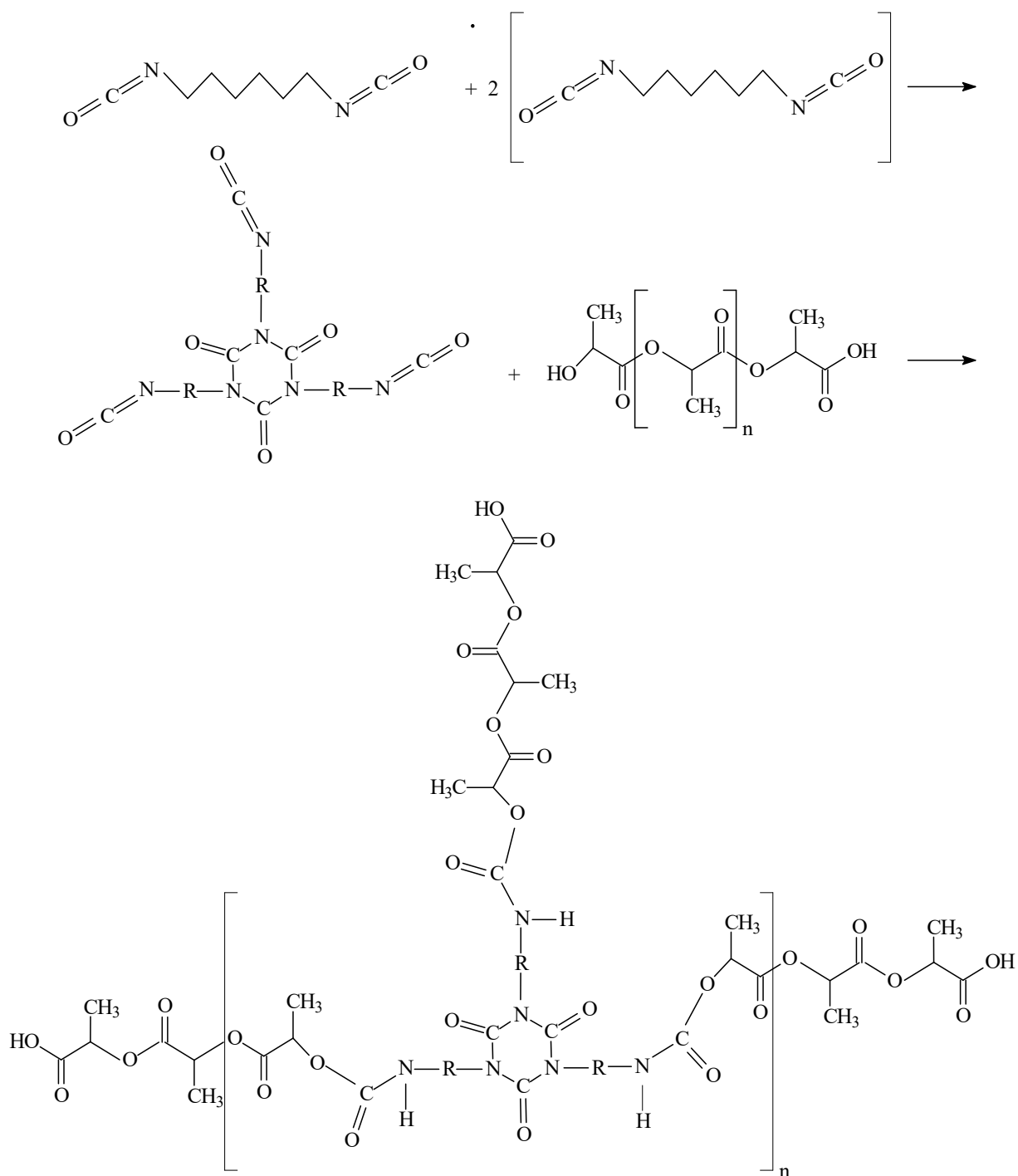
Kereskedelmi forgalomban lévő polimerek összehasonlító szakítóvizsgálata



26. ábra: PET, PDLLA és PLLA fóliák szakítóvizsgálata 150 (balra) és 200%-os (jobbra) deformációk esetében.

8. számú melléklet

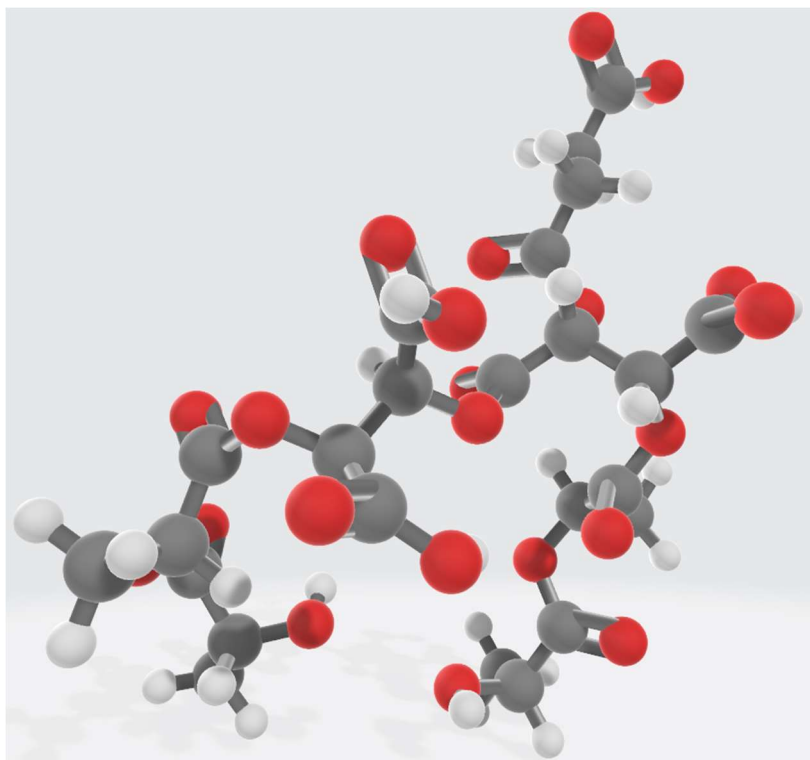
HDI trimer kialakulása, szerepe a politejsav térhálósodásában



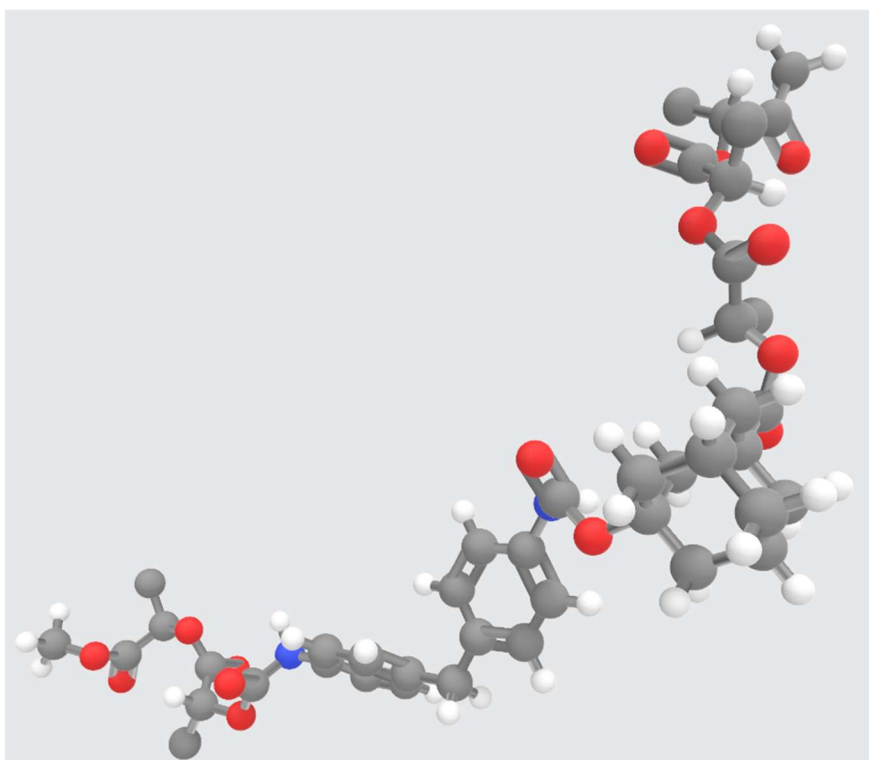
27. ábra. A politejsav térháló szerkezetének kialakulása diizocianát trimerek hatására.

9. számú melléklet

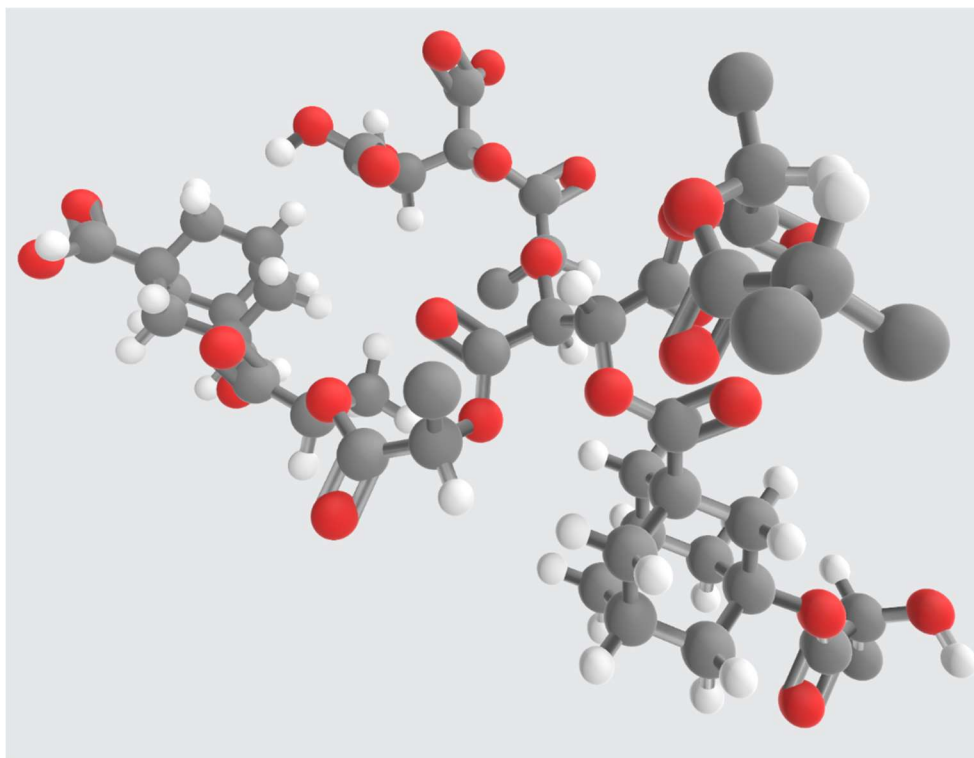
Anyagtársítások lehetséges térbeli szerkezetei



28. ábra. PLLA, borkósav és borostyánkősav összekapcsolódásával létrehozott lehetséges molekulaszervezet.



29. ábra. PLLA, 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav és MDI összekapcsolódásával létrehozott lehetséges molekulaszervezet.



30. ábra. PLLA, 3-hidroxiadamantán-1-karboxilsav és borkósav összekapcsolódásával létrehozott lehetséges molekulaszervezet.

10. számú melléklet

Magas molekulatömegű PLLA szintézis termék



31. ábra. Szálas PLLA csapadék eltávolítása.



32. ábra. Lánckapcsolással előállított magas molekulatömegű PLLA.



33. ábra. Lánckapcsolással előállított magas molekulatömegű PLLA szálcsapadék.