

Doktori (PhD) értekezés
Nyugat-magyarországi Egyetem
Simonyi Károly Műszaki, Faanyagtudományi és Művészeti Kar
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskola
Vezető: Prof. Dr. Tolvaj László egyetemi tanár

Doktori program: Rosttechnikai Tudományok
Programvezető: Dr.h.c.Dr. Winkler András
Tudományág: anyagtudomány és technológiák

**MONTMORILLONIT NANOLEMEZ, VALAMINT CELLULÓZ
MIKRO- ÉS NANOKRISTÁLY ER SÍT ANYAGOK HATÁSA A
POLITEJSAV-MÁTRIX TULAJDONSÁGAIRA**

Készítette: Halász Katalin

Témavezető: Dr. habil. Csóka Levente

Sopron
2014

**MONTMORILLONIT NANOLEMEZ, VALAMINT CELLULÓZ MIKRO- ÉS
NANOKRISTÁLY ER SÍT ANYAGOK HATÁSA A POLITEJSAV-MÁTRIX
TULAJDONSÁGAIRA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

*a Nyugat-magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák
Doktori Iskolája Rosttechnika Tudományok programja

Írta:

Halász Katalin

**Készült a Nyugat-magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudomány és
Technológiák Doktori Iskola Rosttechnika Tudományok programja keretében

Témavezet : Dr. habil. Csóka Levente

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton% -ot ért el,

Sopron,

.....
Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Els bíráló (Dr.) igen /nem

.....
(aláírás)

Második bíráló (Dr.) igen /nem

.....
(aláírás)

(Esetleg harmadik bíráló (Dr.) igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Sopron,

.....
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél min sítése.....

.....
Az EDT elnöke

KIVONAT

Montmorillonit nanolemez, valamint cellulóz mikro- és nanokristály erősítőanyagok hatása a politejsav-mátrix tulajdonságaira

A doktori kutatás célja a mikrokristályos cellulóz (MCC), a mikrokristályos cellulózból ultrahangos kezeléssel előállított cellulóz nanokristályok, valamint a montmorillonit (MMT) nanolemezek politejsav-mátrixra gyakorolt hatásának vizsgálata, végső soron a politejsav gyenge tulajdonságainak javítása volt.

A politejsav alapú kompozitok előállítása ömledékes eljárással, ikercsigás extruderen, majd a módosított PLA továbbfeldolgozása fóiahúzással zajlott. A kompozit alkotói közötti kompatibilitás növelése poli(etilén-glikol)-lal (PEG400) történt. A PEG400 nemcsak mint összeférhetőséget növelő anyag került felhasználásra, hanem mint lágyító, mint a cellulóz nanokristály előállításának reakcióközege, valamint az MMT nanolemezek delaminációját elősegítő anyag is. A poli(etilén glikol)-t, montmorillonitot és cellulózt tartalmazó fóliák jellemzőinek meghatározása különböző vizsgálati módszerekkel történt, úgy mint UV-VIS spektrofotometria, FT-IR spektroszkópia, nagyszögű röntgendiffrakció, differenciális pásztázó kalorimetria, termogravimetria, transzmissziós elektronmikroszkópia, tépőszilárdság, húzási jellemzők vizsgálata, pásztázó elektronmikroszkópia és vízgőzáteresztés.

A vizsgálati eredmények alapján a PEG400-ban duzzasztott organofilizált montmorillonitot tartalmazó PLA nanokompozit az ömledékes feldolgozást követően exfoliált, illetve interkalált szerkezetű. Az MMT és PEG400 együttes alkalmazásával jelentősen növelhető a PLA plasztikus deformációja, átlátszósága, kristályossága és csökkenthető a PEG400-zal lágyított PLA vízgőzáteresztése. Az eredmények tanúsága szerint a PEG400 közegben ultrahanggal kezelve az MCC-t, abból eredményesen állítható elő, további vegyszerek adagolása nélkül szferolit cellulóz nanokristály. Az ultrahangos kezelést követően nincs szükség a nanokristályok poli(etilén-glikol)-os szuszpenzióból való kinyerésére, azok közvetlenül felhasználhatók a PLA módosításához. Habár az ultrahangos kezelés után maradtak vissza mikrométeres MCC részecskék is, a PLA-PEG400-MCC társítással nagy szívósságú, jó vízgőzzárású, megfelelő átlátszóságú és hőstabilitású kompozit nyerhető csupán 1%-nyi ultrahanggal kezelt cellulóz alkalmazása mellett.

ABSTRACT

Effect of montmorillonite nanoplatelet, cellulose micro- and nanocrystal on the properties of poly(lactic acid) matrix

The aim of the research was to investigate the effect of montmorillonite nanoclay, cellulose micro- and nanocrystal (which was obtained from the ultrasonic treatment of the MCC) on the properties of the poly(lactic acid).

The composite films were prepared by twin screw extrusion followed by film extrusion. To improve the compatibility between the reinforcements and the matrix poly(ethylene glycol) (PEG400) was used. PEG400 was applied not only as compatibilizer but also as plasticizer, as cellulose nanocrystal preparation media and as a delamination improver in case of MMT. The manufactured PLA based films were characterized by several kinds of methods like UV-VIS spectrophotometry, FT-IR spectroscopy, wide angle powder X-ray diffraction (WAXD), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), tensile and tear test, scanning electron microscopy (SEM) and water vapor transmission rate test.

According to the results composites containing montmorillonite, swelled in PEG400, had exfoliated and intercalated structure. Applying MMT together with PEG400 can improve the plastic deformation, the transmittance, the crystallinity and the water vapor barrier properties of the PLA-matrix. As the results showed spherical cellulose nanocrystals formed after the ultrasonic treatment in PEG400 media. Although the nanocrystal formation was not complete and bigger particles remained after the treatment, small amounts (1 wt%) of ultrasonically treated cellulose in PEG400 was enough to reduce remarkably the rigidity of the PLA and to create a tough material with good optical and thermal properties and with highly improved water vapor barrier properties.

TARTALOMJEGYZÉK

1	BEVEZETÉS	6
2	SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	7
2.1	A POLITEJSAV MONOMERE, EL ÁLLÍTÁSA.....	7
2.2	A POLITEJSAV TULAJDONSÁGAI, FELDOLGOZÁSA, FELHASZNÁLÁSA.....	8
2.3	POLITEJSAV MÓDOSÍTÁSÁNAK LEHET SÉGEI	12
2.3.1	KOPOLIMERIZÁCIÓ, LÁGYÍTÁS, KEVERÉKEK GYÁRTÁSA.....	12
2.3.2	KOMPOZITOK	13
2.4	NANOKOMPOZITOK	15
2.4.1	NANORÉSZECSKÉK.....	15
2.4.1.1	MONTMORILLONIT	16
2.4.1.2	CELLULÓZ, MINT ER SÍT FÁZIS	19
2.4.2	AZ ER SÍT FÁZIS ÉS A POLIMER MÁTRIX KÖZÖTT KIALAKULÓ HATÁRFÁZIS	23
2.4.3	NANOKOMPOZITOK EL ÁLLÍTÁSA	25
2.4.4	NANOER SÍT ANYAGOK HATÁSA A POLIMER MÁTRIXRA....	28
2.4.4.1	KRISTÁLYOSSÁG, OPTIKAI TULAJDONSÁGOK.....	28
2.4.4.2	ÜVEGESEDÉSI H MÉRSÉKLET.....	29
2.4.4.3	MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK.....	31
2.4.4.4	ZÁRÓTULAJDONSÁGOK.....	33
2.4.4.5	H STABILITÁS, ÉGHET SÉG.....	35
2.4.5	POLITEJSAV MÓDOSÍTÁSA NANOER SÍTÓANYAGOKKAL	37
2.4.5.1	PLA/MONTMORILLONIT NANOKOMPOZITOK.....	37
2.4.5.1.1	LÁGYÍTOTT PLA/MONTMORILLONIT NANOKOMPOZITOK 42	
2.4.5.2	POLITEJSAV/CELLULÓZ NANOKRISTÁLY NANOKOMPOZITOK	46
2.5	IRODALMI RÉSZ ÖSSZEGZÉSE, CÉLKIT ZÉSEK	50
3	KÍSÉRLETI RÉSZ	55
3.1	FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK.....	55
3.1.1	FELHASZNÁLT ANYAGOK	55
3.2	ALKALMAZOTT MÓDSZEREK.....	58
3.2.1	ANYAGE KÉSZÍTÉS ÉS FELDOLGOZÁS.....	58
3.2.2	VIZSGÁLATI ELJÁRÁSOK.....	62

3.3	KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	68
3.3.1	NAGYSZÖG RÖNTGENDIFFRAKCIÓ (WAXD).....	68
3.3.2	TRANZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSKÓPIA (TEM).....	70
3.3.3	UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIA.....	73
3.3.4	INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA.....	74
3.3.5	DIFFERENCIÁLIS PÁRSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC).....	81
3.3.6	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	84
3.3.7	TÉPÉSI MUTATÓ.....	88
3.3.8	HÚZÁSI JELLEMZ K.....	89
3.3.9	PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPIA (SEM).....	101
3.3.10	VÍZG ZZÁRÁS, VÍZG Z SZORPCIÓ.....	107
4	ÖSSZEFOGLALÁS.....	110
5	TÉZISEK.....	113
6	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	114
7	RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE.....	115
8	IRODALOMJEGYZÉK.....	118

1 BEVEZETÉS

Az első valódi, fosszilis alapú szintetikus polimer, a bakelit 1907-ben történt felfedezésével kezdetét vette a „műanyag kor”, mely napjainkban is virágzik különböző tulajdonságú és felhasználási célú műanyag kifejlesztésével, melyek nélkül mára elképzelhetetlen mindennapi életünk.

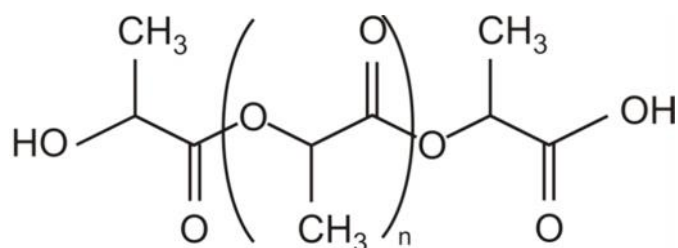
A hagyományos, belátható időn belül lebomlani nem képes műanyagok akár több száz (vagy épp ezer) éves élettartama, viszont többnyire rövid használati ideje (kiváltképp az egyszer használatos, egyutas csomagolások esetén) nehezen egyeztethető össze. 2012-es adatok alapján az EU műanyag hulladékának 61,9%-a kerül hasznosításra (26,3% újrahasznosításra, 35,6% energetikai hasznosításra), 38,1%-a (9,6 millió tonna) továbbra is lerakókban kötött ki (PLASTICSEUROPE 2013). A műanyag termékekből keletkező hulladék mennyiségének csökkentése továbbra is egy megoldandó feladat. A biológiai úton lebomlani képes, komposztálható bioműanyagok alkalmazása alternatívát nyújt a probléma megoldására. Elterjedésüket a hagyományos műanyagokhoz viszonyított magasabb árak (mely bár egyre csökkenő tendenciát mutat) és egyes gyenge tulajdonságaik (záró, termikus, mechanikai tulajdonságok) egyelőre akadályozzák.

A bioműanyagok (szűkebben a lebomló poliészterek) egyike a tejsav polimerizációjával nyert politejsav (PLA) is. A PLA fő alkalmazási területei között szerepel az orvostudomány, a gyógyszerészet, de készülnek belőle közszükségleti áruk, sportszerek, műszaki cikkek, jelentősek a textilipari, és csomagolóipari alkalmazásai is. A PLA nagy előnye, hogy a paraméterek pontos beállítását követően feldolgozható hagyományos műanyagfeldolgozási technológiákkal, így extrudálással, extrúziós fúvással, fröccsöntéssel, fröccsfúvással, hőformázással. A politejsav azonban, számos pozitív tulajdonsága mellett, gyenge tulajdonságokkal is rendelkezik, ilyen például: a ridegség, a gyenge záró tulajdonságok és hőstabilitás vagy a lassú kristályosodás. A széleskörű elterjedést nehezítő tulajdonságok javíthatók egyéb polimerekkel, lágyítókkal keverékek, kompozitok előállításával vagy akár nanométeres tartományba eső erősítőanyagok alkalmazásával, vagyis politejsav alapú nanokompozitok gyártásával.

2 SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A POLITEJSAV MONOMERE, ELŐÁLLÍTÁSA

A politejsav (PLA) (**1.ábra**) az egyik legnépszerűbb, piacon is fellelhető, évente megújuló nyersanyagforrásból származó, biodegradábilis és komposztálható bioműanyag.



1.ábra A politejsav szerkezeti képlete

A PLA monomer egysége a tejsav, amely előállítható vegyi szintézissel vagy biokémiai úton, tejsavbaktériumok segítségével. A tejsavbaktériumos fermentáció során a kiindulási anyag lehet különböző megújuló nyersanyag pl. kukorica, búza, cukorrépa, cukornád, de mezőgazdasági, illetve ipari melléktermék is, úgy mint burgonyarost, törköly, papíripari iszap (SREENATH et al. 2001, ODA et. al.2002, RIVERA et. al. 2007, MARQUES et al. 2008). A tejsav optikailag aktív vegyület, a 2. szénatomja királis, így a kötés térszerkezete alapján megkülönböztetünk D- és L-tejsavat, ill. (-)- és (+)-tejsavat. A tejsavból polikondenzációs (PC) és gyűrűfelnýtásos polimerizációjával (ROP) állítható elő politejsav. A kiindulási tejsavtól (L vagy D), illetve a laktidtól (L, D vagy mezo) függően a politejsav lehet: PLLA, PDLA, és PDLLA. Az L-izomerből kapott poli(L-tejsav) (PLLA) kristályos, míg a D-izomerből előállított poli(D-tejsav) (PDLA) amorf szerkezetű. A poli(L,D-tejsav) (PDLLA) kristályossága függ az L/D aránytól (GARLOTTA 2001). A polikondenzáció előnye, hogy nem igényel nagy tisztaságú monomert, kevésbé költséges, mint a ROP, azonban nehezebben állítható elő vele nagy molekulatömegű polimer (GUPTA-KUMAR 2007). NAGAHATA et al. (2007) és BODNÁR et al. (2002) továbbfejlesztve a termikus polikondenzációs eljárást, mikrohullámú aktiválással állított elő politejsavat. BODNÁR et al. (2002) szerint az új módszerrel még katalizátor alkalmazása nélkül is, a termikus iniciálással kapott PLA-hoz hasonló molekulatömegű politejsav nyerhető. PC során a vízmolekulák eltávolításának hatékonysága befolyásolja a keletkező anyag molekulatömegét. A PC-val kapott makromolekulát általában politejsavnak, a ROP-val szintetizáltat polilaktidnak is szokás nevezni (MAHARANA et al. 2008).

2.2 A POLITEJSAV TULAJDONSÁGAI, FELDOLGOZÁSA, FELHASZNÁLÁSA

A molekulatömeg, a makromolekuláris szerkezet és a kristályossági fok nagyban függ a kiindulási monomertől, a reakció paramétereitől és a polimerizációs eljárástól. A politejsav átlagos molekulatömege ~100.000-tól 300.000-ig változik (ennél kisebb és nagyobb molekulatömegű PLA is nyerhető). A molekulatömeg növekedésével párhuzamosan nő a mechanika szilárdság, az üvegesedési (T_g) és olvadási hőmérséklet (T_m), valamint az oldószerekkel szembeni ellenállás (BASTIOLI 2005, MAHARANA et al. 2008), ahogy az a **1. táblázat** értékeiből kiolvasható. A termikus tulajdonságokra vonatkozóan hasonló összefüggés figyelhető meg. A politejsav relatív alacsony üvegesedési hőmérsékletű ($T_g \sim 50-60^\circ\text{C}$), és könnyen degradálódik a T_g feletti hőfokon magas nedvesség tartalmú közegben.

1.táblázat PLLA és PDLA tulajdonságai különböző molekulatömegek mellett (MAHARANA et al. 2008)

	molekula- tömeg Mw	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	szakítószilárdság (MPa)	szakadási nyúlás (%)	Young- modulus (MPa)
PLLA	50 000	54	170	28	6.0	120
PLLA	100 000	58	159	50	3.3	2700
PLLA	300 000	59	178	48	2.0	3000
PDLA	20 000	50	-	n/a	n/a	n/a
PDLA	107 000	51	-	1900	6.0	1900
PDLA	550 000	53	-	2400	5.0	2400

A legtöbb poliészterre jellemző, így a PLA-ra is, hogy jó az ellenállása alifás vegyületekkel (pl. ásványolajokkal) szemben, nem oldják az alkoholok, az alkánok, a benzin, a víz, korlátozottan oldja az acetont, a piridin, az etil-acetát, és a metil-etil-ketont, jól oldja viszont a kloroform, a dioxán és a furán (BELGACEM-GANDINI 2008). A PLA optikai tulajdonságok szintén függenek az előállítás alkalmazott hőmérsékletétől, katalizátorától, idejétől stb. Minél alacsonyabb a kristályosság foka, annál jobb a PLA átlátszósága, a nagymértékben kristályos politejsav rosszabb optikai tulajdonságú. A PLA jó aroma és íztartó, olajjal és zsírral szemben ellenálló. A PP-vel és a PET-tel összehasonlítva jobban higroszkópos, ezért körütekintően kell kezelni a tárolás és feldolgozás során. Összehasonlítva a hagyományos műanyagokkal a politejsav nagymértékben átengedi a vízgőzt, és egyéb gázokat, mint az O_2 és a CO_2 (BAOA et al. 2006, BELGACEM-GANDINI 2008). Jóllehet a gyenge vízgőzzáró képesség előnyös lehet olyan termékek csomagolásánál, ahol ez a tulajdonság kedvezően hat, például a konfekciós termékek esetén (CHEN et al. 2006), mégis a legtöbb csomagolóipari alkalmazásnál ez a tulajdonság inkább hátrányként mutatkozik meg. Lineáris alifás szerkezetének köszönhetően a politejsav jól tűri az UV-sugárzást. A PLA könnyen nyomtatható,

könnyen vonható be fémmel és könnyen színezhető. Nyomtathatósága hasonló a PET-hez és jobb, mint a PE vagy a PP műanyagoké. Az **2. táblázat** a politejsav és más lebomló, illetve nem lebomló műanyag egyes tulajdonságait tartalmazza.

A PLA a szervezetben, illetve a természetben vagy komposztáló közegben abiotikus vagy biotikus úton is képes lebomlani. A degradációs mechanizmustól függően keletkezhet CO₂ (CH₄), víz, humusz és akár az ismét polimerizálható tejsav (MOHAN-SIRVASTAVA 2010). A politejsav abiotikus lebomlása két fő úton zajlik le: termikus vagy hidrolitikus úton. A politejsav bomlási hőmérséklete 230-és 260 °C között mozog. A karbonil szén-oxigénkötés könnyen felszakad izotermikus hevítésre, mely a polimer gyors bomlását eredményezi. A termikus bomlás különböző reakciók következménye lehet úgy mint: termikus hidrolízis, termo-oxidatív bomlás vagy átészterezési reakciók (BALCOM et al. 2002, TOKIWA-CALABIA 2006). A PLA abiotikus lebomlása a termikus lebomlás mellett főként hidrolízissel megy végbe (NARAHANAN et al. 2004, GUPTA-KUMAR 2007). A hidrolitikus degradációt befolyásolja a PLA szerkezete, a molekulatömege és a molekulatömeg eloszlása, a politejsav kristályossága, az előállítás és a feldolgozás módja, a minták alakja. A hidrolízis foka a nedvességtartalom mennyiségének és a hőmérséklet növekedésével nő, melyet a PLA láncvégeken lévő szabad karboxil-csoportok is katalizálnak (BALCOM et al. 2002). A lánchasadás meggyorsítható különböző katalizátorok: savak, lúgok alkalmazásával is. A politejsav biotikus degradációját is gyakran előzi meg hidrolízis (AIJOKA et al. 1998, MEHTA 2004). A hidrolízis során keletkező rövidebb szénláncok, már könnyen feldolgozhatók a különböző mikroorganizmusok által. A politejsav fragmentumok biotikus degradációjával aerob körülmények között CO₂, H₂O és humusz keletkezik, anaerob körülmények mellett metán is fejlődhet. A biotikus lebomlást, csakúgy, mint a hidrolitikus degradációt, szintén befolyásolják a politejsav fizikai és morfológiai tulajdonságai, illetve biológiai lebomlás körülményei (LUNT 1997, TOKIWA-CALABIA 2006, OZKOC-KEMALOGU 2009).

A politejsav nagy előnye, hogy feldolgozható már meglévő polimerfeldolgozási technológiákkal, így extrudálással, fröccsöntéssel, extrúziós- és fröccsfúvással és egyéb hőformázással. A forgalomban lévő politejsav feldolgozható hagyományos extruder berendezésen.

2. táblázat A PLA erősségei és gyengeségei

erősségek	gyengeségek
- természetes alapú	- korlátozott hőállóságú
- komposztálható	- rideg, törékeny
- jól nyomtatható	- gyenge gáz- és vízgőzzáró képességű
- nagyméretkben transzparens	- lassú kristályosodású
-olaj- és zsírálló, UV-álló	
- széleskörűen feldolgozható	
- vízre nem érzékeny	

3.táblázat PLA és más műanyagok tulajdonságai (SHORGEN 1997, CZVIKOVSKY et al. 2006, GROSS-KARLA 2002, MOHEE et al. 2008)

tulajdonság	PLA	PHBV	PCL	LDPE	HDPE	PP	PET	PVC	PS
sűrűség (g/cm ³)	1,23-1,26	1,25	1,11-1,22	0,92	0,95-0,96	0,8-0,9	1,32-1,41	1,46-1,52	1,02-1,06
Young-modulus (MPa)	336 - 9500	900	200-600	200	600-1500	926-1850	1671-3430	2300-2820	2830-3590
szakítószilárdság (MPa)	13,0-71,0	-	5,17-29,0	10	2,0-240	21,4-40,8	23,0-258	44,4-62,1	18,7-55,9
szakadási nyúlás (%)	1,0-9,0	15	650-800	400	1,0-1000	1,0-26	2,0-170	3,5-5,5	1,0-21
felületi energia (mN/m)	50	n/a	51	25-36	28-34	30,1	44,6	41,5	40,7
Rockwell keménység	84-115	n/a	n/a	10	50-60	89-111	88-120	112-117	58-122
vízgőz áteresztés (g/m ² /nap)	125-325	20	177	18	5-10	3-19	14-27	14-40	78-160
oxigén áteresztés (cm ³ /m ² /nap)	300-350	n/a	n/a	4000	600	860	60	150	5500
szén-dioxid áteresztés (cm ³ /m ² /nap)	3000-3600	n/a	n/a	1400	220	200	15-25	56	880
biodegradáció (%)	100	100	100	-	-	-	-	-	-

PHBV- poli(hidroxi-butirát-kovaleriát), PCL – poli(ε-kaprolakton), LDPE – kissűrűségű polietilén, HDPE – nagy sűrűségű polietilén, PP – polipropilén, PET – poli(etilén-tereftalát), poli(vinil-klorid), PS - polisztirol

A politejsavból extrudálással kialakíthatók fóliák, lemezek, talajtakarófóliák, zsugorfóliák, címkék, szalagok. Extrúziós fúvással: tasakok, táskák, zsákok. Fröccsöntéssel tárolók (merev és félmerevfallú), különböző közszükségleti cikkek, implantátumok állíthatók elő. Fröccsfúvással a PLA-ból üregeztettek (elsősorban palackok) készíthetők. A politejsavból hőformázással lebomló tálcák, blister csomagolás is kialakítható. A **4. táblázat** a különböző feldolgozási technikákkal előállított politejsav termékeket foglalja össze. A feldolgozás előtt, akárcsak sok más hagyományos műanyag feldolgozásakor, a PLA esetén is szükséges a szárítás alkalmazása, a hidrolízis (a molekulatömeg csökkenésének) illetve a nedvesség okozta mechanikai jellemzők romlásának, felületi hibák elkerülésének érdekében.

4.táblázat Különböző feldolgozási módokkal előállított PLA termékek

feldolgozási mód	felhasználás
extrúzió	fólia, lemez, zsugorfólia, talajtakaró fólia, címke, szalag
extrúziós fúvás	szemeteszsák, tasak, táska
fröccsöntés	merev- és félmerevfallú konténerek, közszükségleti cikkek (evőeszköz, csésze, pohár, pohártető stb.), implantátumok
fröccsfúvás	palackok, egyéb üreges testek
melegalakítás	tálcák, merev- és félmerevfallú tárolók
szálképzés	szőtt és nemszőtt textíliák (higiéniai termékek, védőruházat, „lélegző” textíliák, szűrők), sebvarrócérnák
habosítás	mozgáscsillapító elemek

A PLA fő felhasználója az orvostudomány és a csomagolóipar. Gyárthatók belőle fecskendő, vér tárolására alkalmas zsákok, katéterek, sebészeti varrócérnák, implantátumok, műszervek, égési sérüléseket szenvedett betegeknél bőrpótló szövet (tissue engineering), továbbá előnyösen használhatók a gyógyszerészetben is, pl. szabályozott gyógyszerhatóanyag kioldódású gyógyszerekhez (BODNÁR 2003). A csomagolási és egészség megőrző alkalmazások mellett már a gépjármű és elektronikai iparban is találkozhatunk politejsav termékekkel.

2.3 POLITEJSAV MÓDOSÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI

2.3.1 KOPOLIMERIZÁCIÓ, LÁGYÍTÁS, KEVERÉKEK GYÁRTÁSA

A tejsav és glikolsav kopolimerek (DATTA et al. 1995, BASTIOLI 2005) voltak az első forgalmazott biodegradábilis polimerek, melyeket fokozott degradációs tulajdonságaik miatt elsősorban az orvostudományban és a gyógyszerészetben alkalmaztak, mint sebvarró cérnák, implantátumok és szabályozott hatóanyag kibocsátású gyógyszerek. A politejsav lebomlása, kristályossága, termikus és mechanikai tulajdonságai az L-, D- és mezo-laktid sztereo kopolimerek előállításával is hatékonyan szabályozható (KOLSTAD 1996, DRUMRIGHT et al. 2000, BARATIAN et al. 2001, OTHMAN et al. 2012). E-kaprolakton kopolimerek előállításával (polikondenzációval vagy laktidból kiindulva ROP-pal) szintén növelhető a lebomlási sebesség és csökkenthető a politejsav ridegsége (FUKUZAKI et al. 1990, JEONG et al. 2004, FERNANDEZ et al. 2013). BORDA et al. (2006) szerint jó szakítótulajdonságú, de egyben rugalmas anyagok nyerhetők poli(tejsav- ϵ -kaprolakton)-2,6-toluilén-diizocianát-poli(etilén-glikol) előállításával is.

Különböző lágyítók PLA-ra gyakorolt hatását vizsgálta MARTIN és AVÉROUS (2001). Kutatásuk során nem-toxikus és biokompatibilis glicerint, citrátésztert, három fajta poli(etilén-glikol)-t (PEG400, PEG 1500, PEG monolaurát) és oligotejsavat alkalmaztak a politejsav képlékennyé tételére. Általánosságban igaz, hogy a lágyítók kristályosodást idéztek elő a PLA-ban, emellett az üvegesedési hőmérséklet (T_g) alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott el a PEG400 és az oligomer tejsav esetén. A mechanikai tulajdonságokból kiderül, hogy a legnagyobb moduluszbeli csökkenés, 53 % és 65 %, 20 t% PEG400 és OLA tartalom esetén volt tapasztalható. Ezzel egyidőben a szakadási nyúlás a lágyító tartalom növelésével nőtt, legnagyobb mértékben 8%-ról 200%-ra 20t% OLA és 160%-ra PEG400 alkalmazásakor. A vizsgálatok során MARTIN és AVÉRIOUS megállapította, hogy a glicerinn volt a politejsav legkevésbé hatékony lágyítója, míg a PEG400 és az oligotejsav a leghatékonyabb plasztifikálónak bizonyult.

BAIARDO et al. (2003) szintén különféle molekulatömegű poli(etilén-glikol)-t (PEG400, PEG900, PEG1500, PEG2000, PEG3400, PEG10000) és acetyl-tributil-citrátot (ATBC) használt fel politejsav lágyításához. A szakadási nyúlást a lágyítók közül legjobban 20t%-nyi ATBC növelte, 1,8%-ról 298%-ra. A PEG-ek közül a legnagyobb plasztifikáló hatással a 20t%-nyi PEG1500 bírt, 235%-ra növelve a szakadási nyúlás értékét. A legkisebb adagolási mennyiségben a PEG400 tette lehetővé a ridegség csökkentését, 10t%-nyi PEG400-zal a szakadási nyúlás 140%-ra nőtt. BAIARDO et al. megállapította, hogy a PLA elegyíthetősége a PEG-ekkel a molekulatömeg növekedésével csökken, PEG400 esetén 30t%, PEG 10000 esetén 15t% elegyíthető jól a PLA-val. A lágyított politejsav minták mindegyike alacsonyabb üvegesedési hőmérsékletet, szakítószilárdságot és Young-modulust mutatott, mint a tiszta PLA.

LJUNGBERG és WESSLÉN (2002) öt féle lágyítót – triacetin, tributil-citrát, acetyl-tributil-citrát, trietil-citrát, acetyl-trietil-citrát – vizsgált a PLA képlékenysége tételére. A lágyítók mennyisége a következőképp alakult: az első kompaundálás során mind az öt lágyító esetén 15 és 85 t%, a második kompaundálásnál a triacetin és a tributil-citrát alkalmazásakor 20, 25 és 30 t%. A vizsgálati eredményekből kiderült, hogy triacetin és a tributil-citrát hatására jelentős csökkenés következett be az üvegesedési hőmérsékletben. A lágyító tartalommal szinte egyenes arányban csökkent a T_g , 25 t% esetén $\sim 10^\circ\text{C}$ -kal. Hasonló tendenciát mutatott a lágyító fázis szeparációja a minták 50°C -os hőkezelését követően. A lágyítók mennyiségét növelve nőtt a PLA kristályossági foka, míg az olvadási hőmérséklet 10°C -kal csökkent a lágyító mennyiségétől függetlenül.

LJUNGBER és WESSELÉN (2003) következő kutatásának tárgyát a tributil-citrát (TbC) oligomerek PLA lágyítóként való felhasználása képezte. Az oligomereket TbC és dietilén-glikol (DEG) átészterezésével állították elő. A kutatók megfigyelték, hogy a PLA – oligomer TbC rendszerek esetén csökkent az üvegesedési hőmérséklet, valamint, hogy a plasztifikáló hatás nagyobb volt nagy molekulatömegű lágyító alkalmazása esetén. Vizsgálataik alapján megállapítható, hogy a PLA bizonyos mennyiségű lágyító tartalom esetén telítetté válik, minél nagyobb a lágyító molekulatömege, annál kisebb a telítettségi koncentráció.

A politejsav rugalmasságának növelésére egy lehetséges megoldás a termoplasztikus keményítővel (TPS) való módosítás összeférhetőséget növelő szerek alkalmazása mellett. A TPS hatására nőhet a PLA szilárdsága, rugalmassági modulusa, szakadási nyúlása és a biodegradáció sebessége is (MARTIN és AVÉROUS 2001, HUNEALUT és LI 2007, REN et al. 2009, TÁBI 2010). Intenzíven kutatott terület a politejsav poli(e-kaprolakton)-nal (PCL) való keverése, kompatibilizáló anyag alkalmazásával a PCL növeli a PLA rugalmasságát (SINHA et al. 2004, SEMBA et al. 2006, TAKAYAMA et al. 2006, CHEN et al. 2010, TUBA et al. 2011, , TAKAYAMA et al. 2011). Az irodalomban található példák PLA/kitozán (SUYATMA et al. 2004), PLA/poli(hidroxi-alkanoátok) (NODA-SATKOWSKI 2004), PLA/poli(vinil-acetát) (GAJRIA et al. 1996) PLA/poliuretán (LI-SHIMIZU 2007), PLA/kis sűrűségű polietilén (ANDERSON et al. 2003, BALAKRISHNAN 2010) PLA/poli(metil-metakrilát) (ZHANG et al. 2003) keverékekre is.

2.3.2 KOMPOZITOK

A politejsav módosításának, a tulajdonságainak javításának egy másik útja erősítő anyagok alkalmazása, azaz politejsav alapú kompozitok gyártása. A kompozit előállítás történhet már meglévő polimerfeldolgozási technológiákkal, például extruderen, belsőkeverőben. Az erősítőanyagok alkalmazásával a politejsav felhasználhatóságának spektruma kiszélesíthető egészen a csomagolóipari alkalmazásoktól a műszaki alkalmazásokig. A PLA esetén leggyakrabban tárgyalt mikrométeres, milliméteres tartományba eső erősítőanyagok a természetes szálak (pl. len, kender, kenaf – OKSMAN ET AL. 2003,

BAX-MÜSSIG 2008, LE DUIGOU ET AL. 2009 GRAUPNER ET AL. 2009, BLEDZKI ET AL. 2009, ISLAM ET AL. 2010, SAWPAN ET AL. 2011) és a keményítő szemcsék, melyet általában valamilyen kompatibilizáló szerrel (pl. PHEE, MDI) kombinálva alkalmaznak (GARLOTTA et al. (2003), SHOGREN et al. (2003), WANG et al. (2003), YEW et al. (2005)). Természetes szálakkal elsősorban a PLA szilárdsági tulajdonságai növelhetők. A PLA/keményítő kompozitok előállításával fokozható a PLA lebonthatósága, a keményítő szemcsék kapcsolószerek, lágyító nélkül azonban gyakran növelik a PLA rigiditását, merevségét.

A cellulóz részecskék is ígéretes erősítőanyagai lehetnek a PLA-nak, melyek szintén növelhetik a PLA szilárdsági jellemzőit, noha a politejsav mikrométeres cellulóz szemcsékkel való módosításával jóval kevesebb kutató foglalkozik mint a PLA keményítővel vagy a természetes szállal való módosításával. MATTHEW et al. (2004) 10-15 μm -es részecskeméretű mikrokristályos cellulózzal faliszttel (20-30 μm) és farosttal (150-750 μm) módosított poli(L-tejsavat). A kompozitokat ömledékes eljárással, ikercsigás extruderen állították elő, a vizsgálati próbatesteteket fröccsöntéssel alakították ki. A húzószilárdsági mérések alapján legnagyobb mértékben a mikrokristályos cellulóz (10,15,20,25t%), de a faliszt (45,2t%) és a farost (45,2t%) jelenléte is csökkentette a politejsav szakítószilárdságát, csakúgy mint a szakadási nyúlását. A Young-modulus ellenben minden esetben nőtt, legnagyobb mértékben a farost alkalmazása esetén, ahol a modulusz 3,6 GPa-ról 6,3 GPa-ra nőtt.

SUCHAIYA és AHT-ONG (2011) banánszárból előállított (BS) (27 μm) és kereskedelmi forgalomban kapható (Avicel PH101, 50 μm) MCC hatását vizsgálata a politejsav mechanikai és kristályossági tulajdonságaira. A különböző MCC tartalmú (10, 20, 30 és 40 t%) kompozitokat ikercsigás extruderen (10-150-180-180°C, 32 rpm, L/D:40) állították elő, majd a vizsgálati minták kialakítása hőprésszel valósult meg. A húzóvizsgálati eredmények alapján mindkét típusú mikrokristályos cellulóz alkalmazása esetén, de a BS MCC esetén nagyobb mértékben, nőtt a szakítószilárdság és a Young-modulus, melyek további növekedést mutattak az MCC tartalom emelkedésével (legnagyobb, 50%-os javulás a 40t% BS MCC tartalom mellett jelentkezett). A szakadási nyúlás ellenben csökkent a tiszta PLA-hoz képest, az MCC mennyiségének növekedésével. Az XRD mérések szerint a BS MCC nagyobb mértékben növelte a PLA kristályosságát, mint az Avicel PH101.

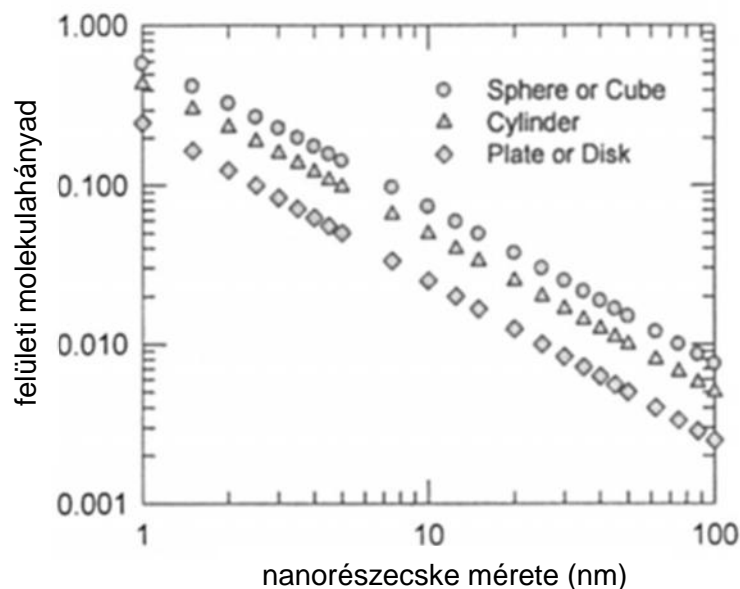
A politejsav egyes gyenge tulajdonságainak javítása nemcsak mikrométeres tartományba eső erősítőanyagokkal lehetséges, hanem nanométeres tartományba eső részecskékkel, szálakkal, lemezekkel is. A következő alfejezetek mutatják általánosságban be a nanoerősítőanyagok hatását a polimer mátrixokra, majd az azt követő fejezetek tárgyalják a PLA alapú, montmorillonitot és nanocellulózt tartalmazó nanokompozitokat.

2.4 NANOKOMPOZITOK

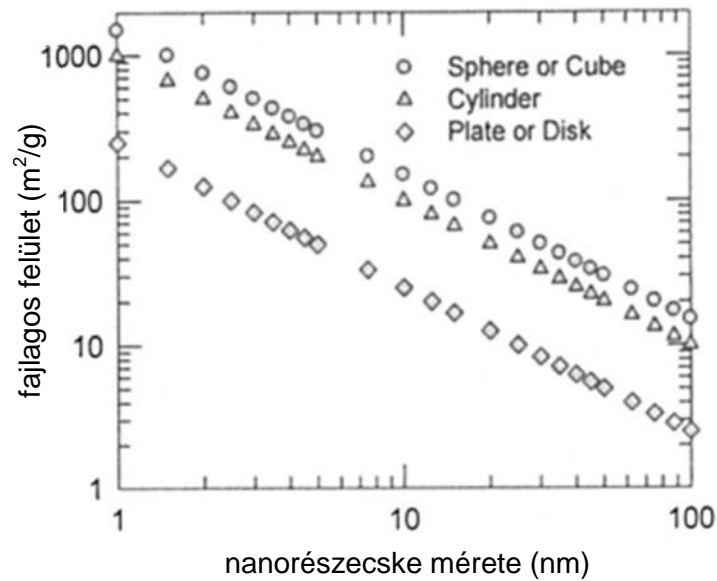
2.4.1 NANORÉSZECSKÉK

A klasszikus polimer kompozitok esetén a diszpergált fázis méretei, -átmérője, vastagsága hosszúsága egyaránt a mikrométeres/milliméteres tartományba esik. Ezzel szemben a nanokompozitok erősítőanyagai 2-3 nagyságrenddel kisebbek, méreteik a nanométeres tartományban helyezkednek el. Nanokompozitokról akkor beszélünk, ha a kompozitot alkotó komponensek legalább egyikének valamely dimenziója (vastagság vagy átmérő) 1-100nm-es tartományba esik (PUKÁNSZKY 2002, LEHOCZKI 2000, GACITUA et al. 2005, KOVÁCS 2005).

A nanokompozitok során alkalmazott nanorészecskék lehetnek a nagy hossz/vastagság aránnyal rendelkező nanolemezek (pl montmorilonit, szaponit, hektorit vagy szén nanolemezek), az átmérőjükben nanométeres nanoszálak (pl cellulóz nanofibrilla) és nanocsövek (pl. szén nanocső), valamint a mindhárom dimenzióban nanométeres részecskék (pl. nanométeres fém-, fém-oxid szemcsék) A kis méretnek köszönhetően a nanoerősítőanyagok nagy fajlagos felülettel és nagy mennyiségű atom-/molekulahányaddal rendelkeznek a felületen. NAGARAJAN et al. (2008) számításai alapján a nanorészecskék mérete fordítottan arányos a felületen található molekulahányaddal és a fajlagos felülettel (**2. és 3.ábra**).



2.ábra A nanorészecskék felületén lévő molekulahányad a részecskeméret és a részecske alak függvényében (NAGARAJAN et al. 2008)



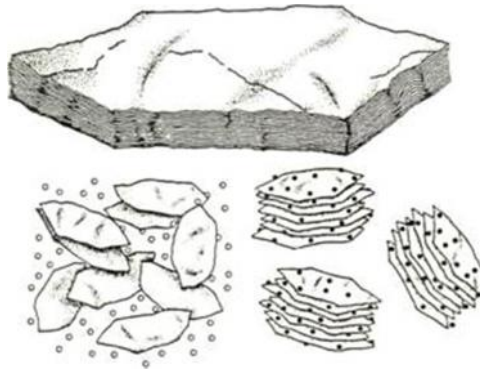
3.ábra A nanorészecskék fajlagos felülete a részecskeméret és a részecske alak függvényében (NAGARAJAN et al. 2008)

Jelen disszertáció a rétegszilikátok közé tartozó montmorillonitra és a cellulózra, mint nanoerősítőanyagokra fókuszál, így a rétegszilikátok és a cellulóz nanorészecskék, szálak ismertetése kerül sor részletesebben a következő két alfejezetben.

2.4.1.1 MONTMORILLONIT

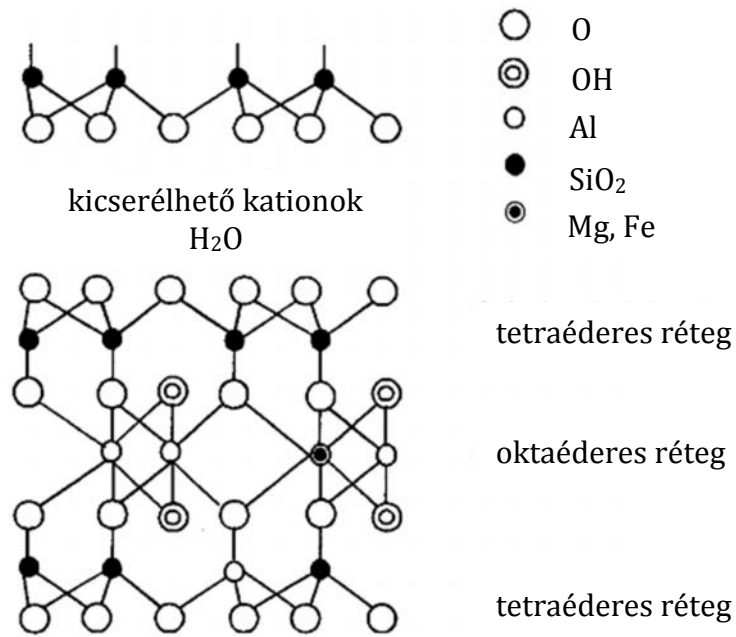
A polimerek nanokompozitok esetén az egyik leggyakrabban alkalmazott nanoerősítőanyag a montmorillonit (MMT), mely a szmektitek csoportjába tartozó monoklin kristálytípusú rétegszilikát (agyagásvány) (CHEN 2004, ANANDHAN-BANDYOPADHAY 2011). A rétegszilikátok (más néven filloszilikátok) a földkéreg 5%-át felépítő magmás, metamorf és üledékesközet uralkodó kőzetalkotói, valamint ezek mállása során nagy mennyiségben képződő szilikátok (SZAKÁLL 2011). A rétegszilikátok kristályrácsát, a SiO_4 -tetraéderek háromirányú összekapcsolódása révén felépülő, $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ gyökű rétegek alkotják. A tetraéderek kationja a Si^{4+} mellett leginkább az Al^{3+} lehet. (SZAKÁLL 2011) Az így létrejött ún. tetraédes réteghez a negatív töltésének kiegyenlítésére oktaédesen koordinált kationok rétegének, a töltésegyensúly miatt gyakran további rétegek kapcsolódnak. Ilyen módon a tetraédes és az oktaédes rétegek együtteséből többféle ún. réteggkomplexum jöhet létre, a réteggkomplexumok között gyenge kötőerők (pl. van der Wals) hatnak (ANANDHAN-BANDYOPADHAY 2011). A rétegszilikátok közös tulajdonságai: réteges szerkezet, réteggkomplexumokkal párhuzamosan kitűnő hasadás, kis keménység és kis sűrűség. Kristályaik megjelenése a szerkezetnek

megfelelően lemezes, vékony táblás (**4.ábra**). Azokat a rétegszilikátok melyek kristálymérete rendkívül kicsi pásztázó elektronmikroszkóppal látható réteges szerkezete agyagásványoknak nevezzük. Az agyagásványok rétegvastagsága kb. 1 nm. A rétegek egyéb méretei mikrométer nagyságrendűek, ezért a töltőanyag hossz/vastagság aránya nagy, sokszor több mint 1000. A rétegek szorosan, kis rést hagyva helyezkednek el egymás mellett.



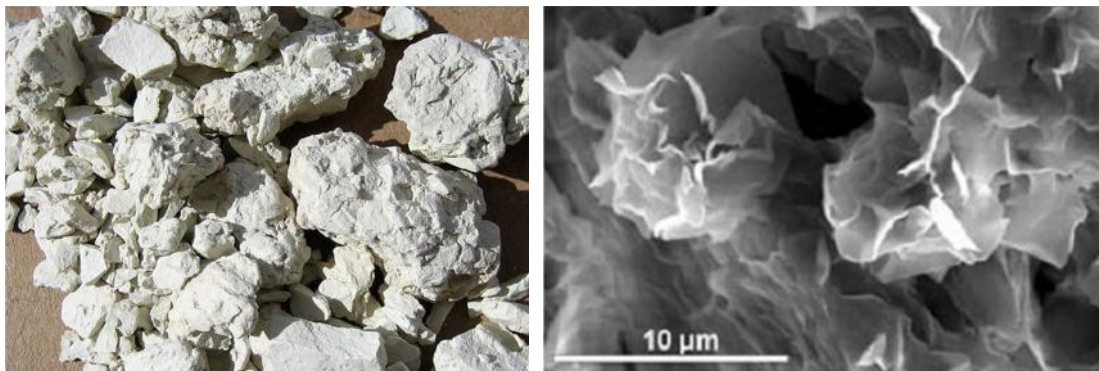
4.ábra Rétegszilikátok lemezei

A montmorillonit a következő összegképlettel írható le: $(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Az MMT rétegei között kicserélhető ionok (Na^+ , Ca^+ , Mg^+) és a hidratációs víz található (**5. ábra**). Ezeknek az ionoknak a jellege alkálifém, vagy alkáliföldfém, de főleg kalcium és nátrium. A szmektit csoport tagjainak, így a montmorillonitnak is két különlegesen fontos tulajdonságuk van. Az egyik ilyen jellemzőjük, hogy a rétegek közötti kationok és részben a vízmolekulák sokféle kationnal kicserélhetők (növelhető a rétegek közötti távolság). A másik speciális tulajdonságuk a reverzibilis duzzadó képesség (NORRISH 1954). Ha a montmorillonitot magas páratartalmú közegbe helyezünk, a MMT képes a légköri nedvesség rétegek közötti részben való adszorbeálására. A duzzadás során az adott nyomáshoz tartozó egyensúlyi szeparációig válnak el egymástól a rétegek. A rétegek szétválásának mértékét a rétegek között elhelyezkedő kationok határozzák meg (például az általuk meghatározott taszítóerők). Vízzel alkotott kolloidja stabil, tixotrop sajátságú, a rétegek közötti víz mennyisége jelentősen megnövelhető vagy lecsökkenthető anélkül, hogy a szerkezet összeomlana. A víz mellett egyéb a szerves és szervetlen anyagok adszorptív megkötésére való hajlam és az ioncserélőképesség is jellemzi a szmektit csoportot. (LUCKHAM-ROSSI 1999)



5.ábra Montmorillonit kristályszerkezete (LUCKHAM-ROSSI 1999)

A montmorillonitot földes, porszerű vagy összeállóbb vaskos tömegek alkotják (**6. ábra**). (SZAKÁLL 2011) Fizikai megjelenését tekintve lehet szürkésfehér, szürkészöld, halvány rózsaszín; fénytelen vagy viaszfényű; zsíros tapintású. Magyarországon az Alföldön és a Dunántúlon egyaránt fellelhető a montmorillonit (KOCH 1985). A montmorillonitot főként a cserép és téglagyártáshoz használják fel, emellett egyéb kerámiaipari, papíripari, kozmetikai ipari, gyógyszeripari (kontakt dermatitisz kezelésére, nehézfémek megkötésére), valamint más alkalmazásai is jelentősek – biogazdálkodásokban mint hordozóanyagot, élelmiszeriparban a gyümölcslevek, mustok, borok derítésére használják. A kereskedelmi forgalomban kapható, papíripari és műanyagipari célokat szolgáló montmorillonitok gyártóit, elnevezéseit és felületmódosítóanyagait az **5.táblázat** tartalmazza.



6.ábra Montmorillonit agyagszerű megjelenése, és görbült pikkelyes kristályai (SEM felvétel) (SZAKÁLL 2011)

5.táblázat Kereskedelmi forgalomban kapható montmorillonitok

gyártó	név	anion	felületmódosító anyag
Southern Clay	Cloisite 10A	klorid	dimetil, benzil, dehidrogenizált zsírsav, kvaterner ammónium só
	Cloisite 15A	klorid	dimetil, dehidrogenizált zsírsav, kvaterner ammónium só
	Cloisite 20A	klorid	dimetil, dehidrogenizált zsírsav, kvaterner ammónium só
	Cloisite 30B	klorid	metil, zsírsav, bisz-2-hidroxietyl, kvaterner ammónium só
	Cloisite 93A	HSO ₄	metil, dehidrogenizált zsírsav kvaterner ammónium só
	Cloisite CA++	klorid	természetes montmorillonit
	Nanofil 5	NA	dimetil, dehidrogenizált zsírsav, kvaterner ammónium só
	Nanofil 15	klorid	dimetil, dehidrogenizált zsírsav, kvaterner ammónium só
Nanocor	Nanomer I. 44 P	NA	dimetil-dialkil (C14-C18) amin
	Nanomer I.34MN	NA	metil dihidroxietyl hidrogenizált zsírsav alumínium
	Nanomer I.28E	NA	trimetil-sztearil ammónium
	Nanomer I.31PS	NA	amino-propil-trietoxiszilán, oktadecilamin

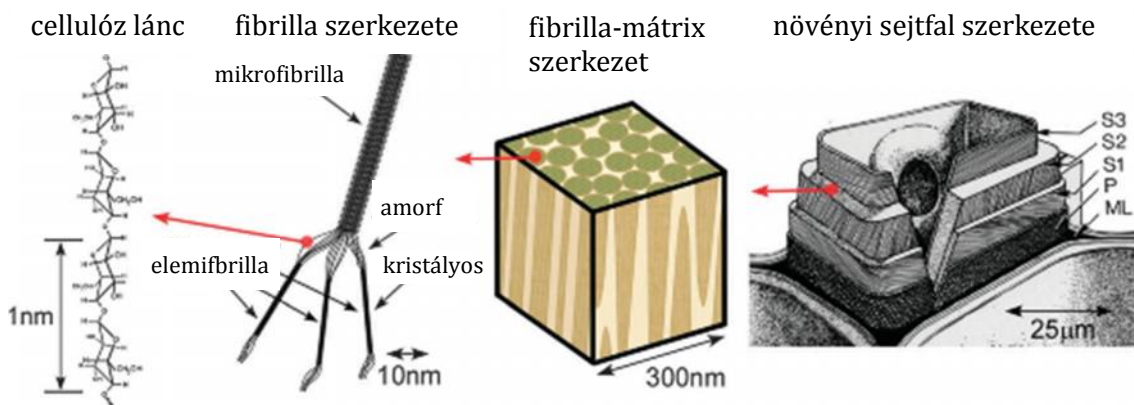
2.4.1.2 CELLULÓZ, MINT ERŐSÍTŐFÁZIS

A tudomány jelenlegi állása szerint a cellulóz a legnagyobb mennyiségben előforduló szerves polimer a Földön, melyből évi $1,5 \times 10^{12}$ tonna termelődik, így a cellulóz csaknem kifogyhatatlan nyersanyagforrása a környezetbarát, biokompatibilis termékeknek (KLEMM et al. 2005). Noha a cellulózt a legnagyobb mennyiségben fából nyerik ki, a cellulóz egyéb növényekben (gyapotban, a lenben, a kenderben) szintén jelentős mennyiségben fellelhető, mint fő szerkezet erősítő anyag, emellett a cellulózt nemcsak növények képesek előállítani, hanem algák, baktériumok és zsákállatok is.

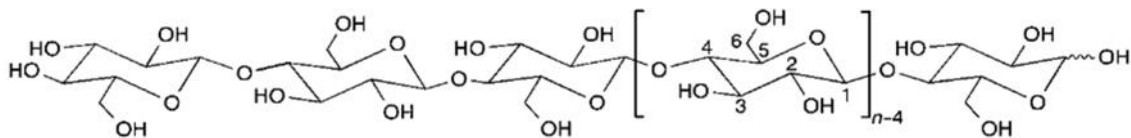
A cellulóz szubmikroszkópos szerkezete látható a **7.ábrán**. Az elemi fibrillákat alkotó cellulóz lánc β -1,4 kötéssel kapcsolódó D-glükóz alapegységekből épül fel (**8.ábra**). Az elemi fibrillák mikrofibrillákat alkotnak, ahol a cellulóz láncok inter- és intramolekuláris hidrogénkötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A mikrofibrillák nem homogének, megtalálhatók bennük rendezetlen amorf és nagy

rendezettségű kristályos részek egyaránt. A természetes cellulóz (cellulóz I) legalább két kristályos módosulatból áll (cellulóz I α és cellulóz I β – utóbbi nagyobb mennyiségben megtalálható), amik a szilárd fázisban megjelenő polimorf módosulatok (BÉNYEI 2003).

A cellulóz fehér színű, szilárd polimer, nem oldódik vízben, szerves oldószerben, híg savakban, híg lúgokban, alkoholban. Bomlási hőmérséklete ~230°C. A cellulóz elsődleges felhasználója a papíripar, de élelmiszeripari alkalmazásai is jelentősek. E460i néven térfogatnövelőként és stabilizátorként használják.



7.ábra A cellulóz szubmikroszkópos szerkezete (MOON et al. 2010)



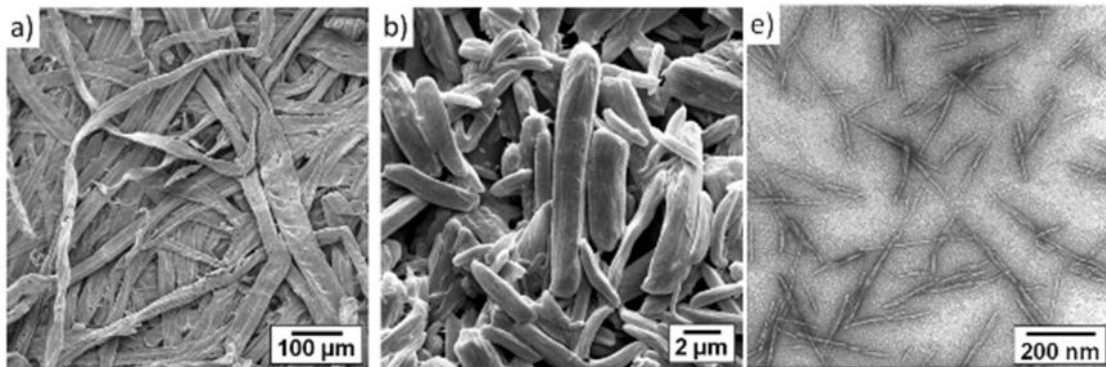
8.ábra A cellulózlánc felépítése (KLEMM et al. 2005)

A cellulóz erősítőanyagként való alkalmazása különböző polimer mátrixokban számos előnnyel jár. SAMIR et al. (2006) a következő érveket sorolja fel a cellulóz mellett: megújuló természet, nem élelmiszer alapanyag, alacsony feldolgozási energia igény, alacsony ár, alacsony sűrűség, nagy szilárdság és modulus, relatív reaktív felület, szerves erősítőanyagokkal szemben alacsonyabb keménység, így nem okoz sérüléseket, kopást a feldolgozó berendezéseken, mely lehetővé teszi a nagy hányadban való alkalmazást is. Jól lehet a cellulóz alkalmazásának számos pozitívuma van, mégis néhány nehézséggel is számolni kell a cellulóz felhasználása során. Mivel a cellulóz poláris és hidrophil természetű annak kompaundálása olyan apoláris és hidrofób polimerekkel, mint a legtöbb hőrelágyuló műanyag gyakran nehézségekbe ütközik. A létrejövő kompozitban a cellulóz részecskék sokszor nem tudnak megfelelően eloszlni,

végeredményben gyenge tulajdonságokkal rendelkező anyag keletkezik. (WANG-DRAZAL 2012) A cellulóz nagyfokú nedvességmegkötő képessége szintén problémát jelenthet mind a gyártás során, mind a késztermék alaktartóssága esetén. Az ömledékes eljárással kialakított kompozitok mátrixául szolgáló műanyagok körét szűkíti a cellulóz termikus degradációs hőmérséklete, mivel a cellulóz hőbomlása relatív alacsony, 230°C körüli hőmérsékleten bekövetkezik. (SAMIR et al. 2006)

A feldolgozási paraméterek és a mátrix optimális megválasztásával a többnyire növényi sejtfalból kinyert cellulóz részecskék különféle formákban alkalmazhatók mint erősítőfázis a kompozitokban, nanokompozitokban. Ilyen például a mikrokristályos (MCC), a mikrofibrillált (MFC), a nanofibrillált (NFC) cellulóz és a cellulóz nanokristály (CNC) (9.ábra).

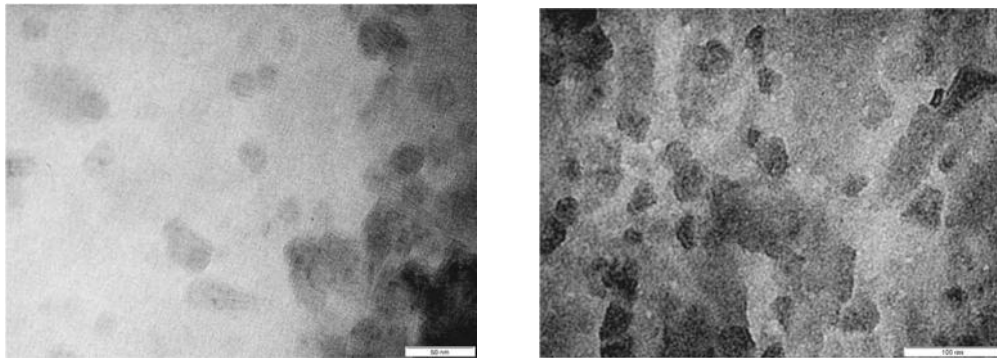
A mikrokristályos cellulóz (MCC) (9.ábra/b) α -cellulózból állítható elő ásványi savak segítségével, melyek kioldják a cellulóz mikrofibrillák amorf régióit, visszahagyva a mikrokristályos szegmenseket. Az MCC magas cellulóz tartalmú, és nagy kristályosságú anyag, melynek szemcsemérete többnyire 10-50 μ m között mozog. A szemcsék között ható erős hidrogénkötésnek köszönhetően cellulóz mikrofibrillákba aggregálódnak, a kompozitok kialakítása során 1-10 μ m-es pálcikaszerű elemekre bomlanak fel (MOON et al. 2011). A cellulózhoz hasonlóan vízben, acetonban, etanolban, toluolban, higsavakban és lúgokban nem oldódik. Az MCC engedélyezett élelmiszer adalék, emellett gyógyszerek és kozmetikumok összetevője is. Mind a cellulóz mind a mikrokristályos cellulóz mennyiségi korlátozások nélkül alkalmazható a különféle élelmiszerekben.



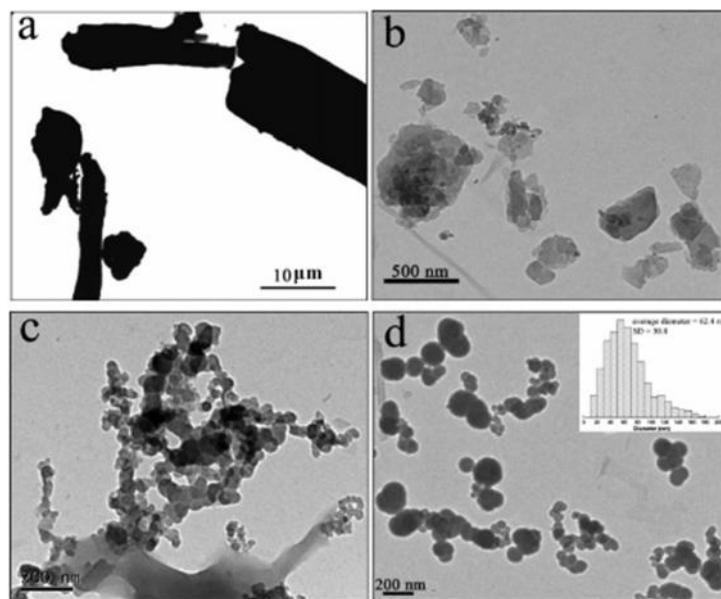
9.ábra Különféle cellulóz részecske típusok, facellulóz rost (a), MCC (b), CNC (c), (MOON et al. 2011)

A cellulóz nanokristályokat (CNC) (9.ábra/c) (vagy más néven nanokristályos cellulóz (NCC), cellulóz tűkristály (CW), cellulóz nanotűkristály (CNW)) elsősorban savas (H_2SO_4 , HCl) hidrolízissel állítják elő (SAMIR et al. 2004, BONDESON et al. 2006, ELAZZOUZI-HAFRAOUI 2008, HASANI et al. 2008, MAJOINEN et al. 2012) mikrokristályos, mikrofibrillált vagy nanofibrillált cellulózból. A cellulóz

nanokristály ~100%-ban cellulózból áll, magas kristályosságú (54-88%), és nagy arányban (68-94%) tartalmaz I β kristályfrakciókat. A CNC jellemzően pálcika, illetve tűkristály alakú, nagy hossz-vastagság arányú, ahol a vastagság 3-5 nm, hosszúság pedig 50-500 nm. A CNC négyzetes keresztmetszetű és leginkább az elemi fibrilla kristályos részeihez hasonló. A cellulóz nanokristályok a jellegzetes tűkristály megjelenés mellett gömbszerű alakot is ölthetnek. FILSON et al. (2009) és WANG et al (2008) cellulóz nanoszférolitokat állított elő ultrahangos kezeléssel. FILSON et al.(2009) reciklált papírrostból és Avicell márkanevű MCC-ből hozott létre desztillált vizes közegben ultrahangos kezeléssel (1500W, 20kHz, 5/10 min) cellulóz nanorészecskéket. A 10 perces kezelés eredményei láthatók a **10.ábrán**, ahol az ultrahangos kezelés hatására a cellulóz nanokristályok gömbszerű nanorészecskékké fragmentálódtak. Az Avicelből előállított nanorészecskék átlagos átmérője 21 nm, a reciklált rostból nyert nanorészecskék átlagos átmérője 23 nm volt. WANG et al. (2008) kénsav, sósav és desztillált víz keverékével (3:1:6 v/v) és ultrahang (50 kHz) segítségével állított elő cellulóz nanokristályokat MCC-ből. A különböző ultrahangozási idők mellett létrejött cellulóz nanokristályok láthatók a **11.ábrán**. 10 órás kezelést követően a cellulóz nanorészecskék megjelenésükben leginkább a fém/fémoxid nanorészecskékre hasonlítanak.



10.ábra 10 perces ultrahangos kezelés során keletkezett gömbszerű cellulóz nanokristályok, balra: Avicel, jobbra: reciklált rost (FILSON et al. 2009)



11.ábra TEM felvételek a mikrokristályos cellulóizról (a), sav keverékkel hidrolizált és ultrahanggal 2 órán át (b), 4 órán át (c) és 10 órán át (d) kezelt cellulóizról (WANG et al. 2008c)

2.4.2 AZ ERŐSÍTŐFÁZIS ÉS A POLIMER MÁTRIX KÖZÖTT KIALAKULÓ HATÁRFÁZIS

A nanométeres tartományba eső erősítőanyagot tartalmazó nanokompozitok tulajdonságait, csakúgy mint a hagyományos kompozitokéit, négy fő jellemző határozza meg: az összetétel, a mátrix és töltőanyag szerkezete, fázisok tulajdonságai és a fázisok határfelületén fellépő kölcsönhatások (RITTIGSTEIN et al. 2007, DÁNYÁDI 2009, PARVAIZ et al. 2010). Ez utóbbi a nanokompozitok esetén különösen nagy jelentőséget kap, hiszen erősítőanyagaik óriási fajlagos felülettel rendelkeznek, így az interakciós zóna nagyságrendekkel nagyobb, mint a mikrométeres tartományba eső erősítőanyagokat tartalmazó kompozitok esetén. A nanoerősítőanyagot tartalmazó heterogén rendszerek sajátos tulajdonságai a részecskék nagy fajlagos felületéből adódó speciális tulajdonságoknak, a mátrix és a részecskék között kialakuló kölcsönhatásoknak, a határfelületi rétegben elhelyezkedő polimernek köszönhető.

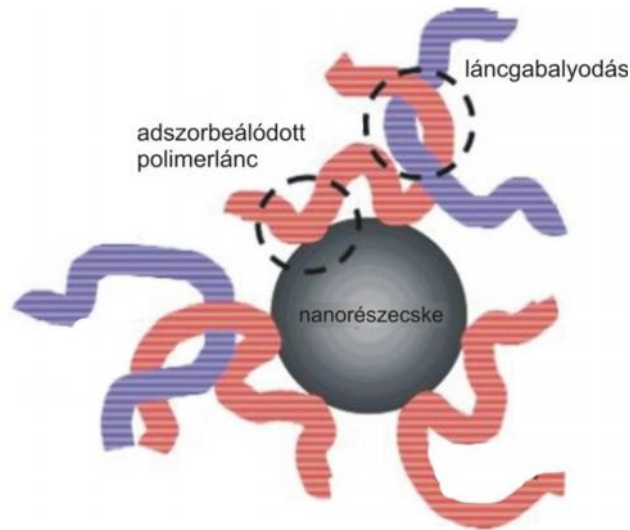
A határfelület első közelítésben kétdimenziósnak tűnhet, azonban a valóságban egy véges vastagságú réteg, ezért gyakran a határfelület elnevezés helyett a határfázis elnevezés az alkalmazott (AJAYAN et al. 2005). Számos modell próbálja leírni a határfázis kialakulását, minőségét polimer mátrix esetén. Ilyen például a LEWIS-, a TSAGAROPOULOS- vagy a TANAKA-MODELL. A **12.ábrán** CIPRARI et al. (2006) határfázis ábrázolása látható. A határfázis adszorbeált flexibilis vagy korlátozott mozgású polimerláncokból és nem adszorbeálódott szegmensekből áll,

mely szegmensek a környezetükben lévő, adszorbeált láncokba gabalyodnak. A határfázis vastagsága egy adott részecske-polimer rendszerben nem egy konstans érték, és bár a határfelület egy véges vastagságú réteg, a határfázisnak nincs egy jól meghatározható határa a tömbi polimerben. A határfelületi réteg vastagsága függ a láncok mobilitásától, az adszorpciós energiától és a felületen megkötött láncokba gabalyodott láncok mennyiségétől, ezeket a jellemzőket meghatározzák a polimer és a nanorészecske felületi energiái (CIPRARI et al. 2006). Bár a modellek a jelenség leírásában kissé eltérnek, abban megegyeznek, hogy a határfelületek (vagy határfázisok) módosult régiók, melyeknek szignifikáns hatása van a polimer mátrix tulajdonságaira. (PITSA et al. 2011). A határfelületi rétegben, a polimer erős felületi kötődése esetén, a tömbpolimer jellemzőitől eltérő tulajdonságú anyag jön létre (BÁNHEGYI 2007).

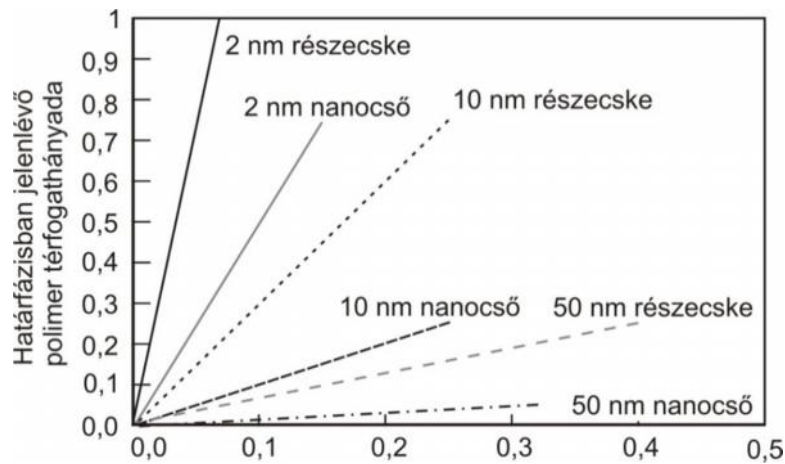
A határfázis hatásának erősségét a kompozit tulajdonságaira befolyásolja, hogy az milyen mértékben van jelen és tulajdonságai mennyire térnek el a tömbanyagok jellemzőitől, melyet a határfázisok kialakulásának mechanizmusa és a komponensek egymáshoz viszonyított jellemzői döntenek el (AJAYAN et al. 2005). A határfelület nagysága összefüggésben van a töltőanyag fajlagos felületével, ami fordítottan arányos a részecske méretével (PITSA et al. 2011). A határfázisban jelenlévő polimer mennyisége nemcsak a részecske méretétől, hanem a részecske mennyiségétől is függ (**13.ábra**) (SCHADLER et al. 2007).

A mátrixként alkalmazott polimer és a töltőanyag is a legkülönbözőbb fizikai és kémiai szerkezetű lehet, ennek köszönhetően más és más kölcsönhatások léphetnek fel köztük. Létrejöhethet: kovalens kötés, mely azonban mégis ritkán alakul ki spontán, viszont speciális felületkezeléssel elősegíthető; vagy az ennél gyengébb másodrendű, van der Waals kötések. A gyakorlatban a kölcsönhatások erőssége valahol kovalens kötés (60-80kJ/mol) és a van der Waals kötés (20-40kJ/mol) kötési energiája között van, vagyis a két kötés közötti átmenetet képező H-kötés is kialakulhat. Ezen kötések mellett számos más faktor befolyásolhatja a kölcsönhatást, ilyen például az adhéziós kötés is. (MOCZÓ-PUKÁNSZKY 2008) Ahhoz, hogy számos helyen jöjhessen létre a tömbi anyagtól eltérő tulajdonságokat lehetővé tevő határfázis, elengedhetetlen a nanorészecskék megfelelő diszpergációja és disztribúciója az anyagban. A részecskék nagy fajlagos felülete, nagy reakcióképessége gyakran megnehezíti a finomdiszperz rendszer kialakulását. Az aggregálódott/agglomerálódott részecskék gyenge pontként (feszültség koncentráló helyekként) lehetnek jelen az anyagban, a mátrix és az agglomerátum között az agglomerátum felületi érdessége miatt kialakuló üregek tovább ronthatják a kompozit tulajdonságait (PITSA et al. 2011). A mátrix és a töltőanyag közötti kölcsönhatás fokozása, illetve a töltőanyagot alkotó elemek közötti kölcsönhatás, az agglomeráció fékezése különféle felületmódosítással érhető el. Az erősítőanyagok tulajdonságain felül a polimer/részecske interakciókat befolyásolja a polimer láncok mobilitása és konformációja (PITSA et al. 2011, BÁNHEGYI 2007). A nanoerősítőanyagok mátrixban való diszpergáltsági

fokát a fázisok közötti összeférhetőség, de nagymértékben az előállítás paramétereit is meghatározzák.



12.ábra Határfázis a mátrix és a nanorészecske között (CIPRARI et al. 2006)



13.ábra A nanorészecskék térfogathányadának hatása az határfázisban jelenlévő polimer térfogathányadára (SCHADLER et al. 2007)

2.4.3 NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA

A nanoméretű részecskék a mátrixban való tökéletes diszpergálása a méret csökkenésével egyre nehezebben valósítható meg, így több módszert is kifejlesztettek a részecskék homogén elosztatására a szintetikus polimerben. Ezek: in-situ eljárás, oldószer és ömledékes módszer.

Az in-situ eljárás során a polimer folyékony monomerében vagy annak oldatába diszpergálják az erősítőfázist. A homogenizálást követően megy végbe a

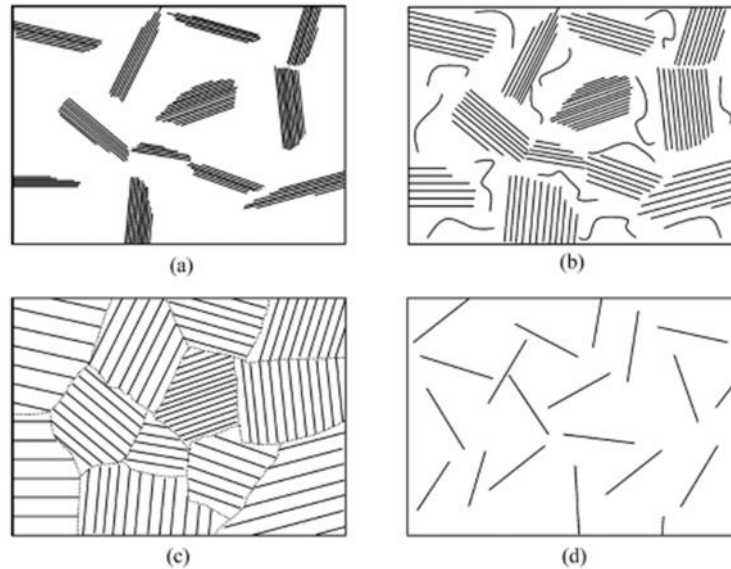
polimerizáció hő, sugárzás vagy iniciátor hatására. Az in-situ eljárás jól alkalmazható rétegszilikátok esetén, melyek a diszpergálás során képesek a monomerben való duzzadásra. A duzzadás során a monomer a rétegek közé vándorol és így a polimerizáció a rétegek között is lejátszódik, eltávolítva, immár végérvényesen a lemezeket egymástól (SINHA RAY-OKAMOTO 2003, SCHULENBURG 2004).

Oldószeres módszer esetén a polimeroldatot és az oldat oldószerében diszpergált erősítőfázist elegyítik. Az eljárás során ultrahangos kezeléssel segíthető az erősítőfázis eloszlása az oldószerben, illetve a polimer oldatban. Amennyiben az erősítőanyag rétegszilikát, az oldószerben való duzzadás képessége ez esetben is nagymértékben elősegíti a rétegek szétválását (ALEXANDRE-DUBOIS 2000). Az oldószer emellett növeli a láncok mobilitását melyek könnyebben jutnak be a rétegek közötti térbe (ANANDHAN-BANDYOPADHAY 2011). Az elegyítést követően az oldószer elpárologtatásával alakítható ki a polimer alapú nanokompozit. A módszer nagy hátránya a nagymennyiségű (és általában agresszív, környezetre káros) oldószer szükséglet és a nanokompozit előállításának időigényessége. Előnye, hogy kismennyiségű polimer esetén is alkalmazható, végrehajtható alacsony hőmérsékleten és lehetőséget nyújt kis polaritású vagy egyáltalán nem poláris polimer alapú nanokompozitok előállítására (OKSMAN-MATHEW 2007).

Ömledékes eljárás során a nanotöltőanyag a megömlött polimerbe keveredik. A feldolgozást elsősorban belsőkeverőkben, ikercsigás extruderek segítségével végzik, melyek elég nagy nyíróerőt képesek kifejteni ahhoz, hogy az agglomerálódott részecskék szét tudjanak válni (SINHA RAY-OKAMOTO 2003, ANANDHAN-BANDYOPADHAY 2011). A módszer előnye, hogy nem szükséges oldószer használata, hátránya hogy a nanoerősítőanyagok homogén eloszlása nehezebb feladat mint a két fent említett eljárás esetén. Az ömledékes eljárás jól alkalmazható az iparban - megfelelő paraméterek mellett, nagy nyíró erejű termikus feldolgozással sikeresen gyárthatók nanokompozitok, akár nagy mennyiségben is.

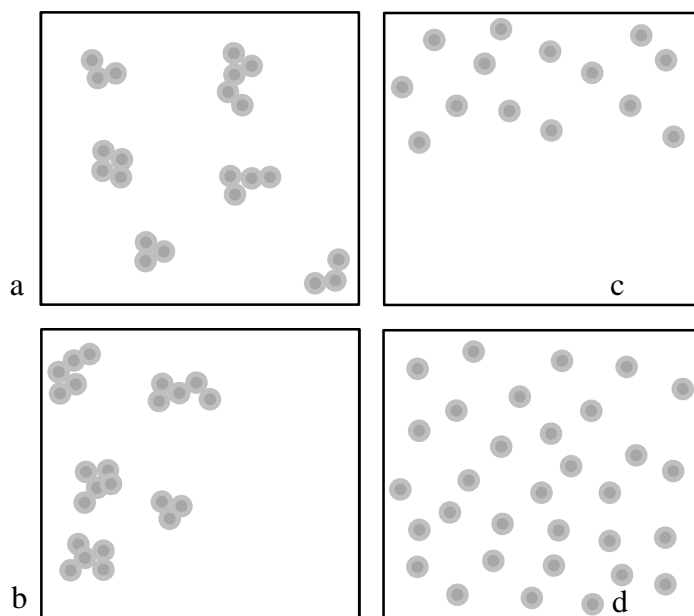
A feldolgozási eljárások, paraméterek, nem utolsósorban a részecske felületi tulajdonságai és összeférhetősége alapján különféle szerkezetek jöhetnek létre. Nanolemezek esetén négy féle szerkezet alakulhat ki (LUO-DANIEL 2003), ahogy az a **14.ábrán** látható. A 14/a ábra azt az esetet szemlélteti, amikor a lemezek nem válnak el egymástól, vagyis taktoidok vannak jelen az anyagban. Ekkor tulajdonképpen hagyományos kompozit előállítása valósul meg, taktoidként az MMT nem teszi lehetővé a tulajdonságok javítását (FARKAS 2006), úgy ahogy azt lemezeire szétváltan képes lenne. A (c) esetben interkalált szerkezet jött létre, vagyis a polimer láncok a lemezek közé jutottak, létrehozva egy kristallográfiailag rendezett szerkezetet. Az interkaláció függ a polimer és szilikát közötti termodinamikai kapcsolattól, valamint attól, hogy mennyire képesek a polimer láncok az ömledékből a szilikátrétegek közé vándorolni. A 14/d ábrán az exfoliált (delaminált) szerkezet látható. A rétegszilikát ~1 nm vastag lemezei ekkor teljesen szétváltak és tökéletesen diszpergálódtak a folytonos mátrixban. A tökéletes

rétegszétválás a gyakorlatban ritkán valósul meg, legtöbbször a (b) ábrán látható szerkezethez hasonló struktúra jön létre, mely egyaránt tartalmaz interkalált és exfoliált részeket.



14.ábra Lehetséges szerkezetek polimer/rétegszilikát társítások esetén (LUO-DANIEL 2003)

A rétegszilikátok esetén rétegek szétválása, illetve a felületek összeférhetőségének növelése segíthető a rétegek közti szerves kationok más kationokkal történő helyettesítésével. Az alkil-ammónium felület aktív anyagok például növelik a rétegek közötti távolságot, és csökkentik a töltőanyag felületi energiáját is. A felületaktív anyagokkal módosított szerves agyagásvány lemezek rétegszétválása fokozottabban végbemegy, jobb összeférést mutatnak a polimerrel, ezzel megkönnyítve a mátrixban való homogén eloszlást. A mindhárom dimenzióban nanométeres részecskék esetén szintén kulcsfontosságú a diszpergáció és a disztribúció mértéke, mely a rétegszilikátokhoz hasonlóan felületmódosítással javítható (AJAYAN et al. 2005). A nanorészecskék jó és gyenge eloszlását mutatja be a **15.ábra**. A 15/a ábrán a gyenge disztribúció, de jó diszpergáció, a 15/b ábrán a gyenge disztribúció és gyenge diszpergáció, a 15/c ábrán a jó disztribúció, de gyenge diszpergáció, és a 15/d ábrán a jó disztribúció és a jó diszpergáció esete figyelhető meg. Adott részecskemennyiség esetén, elérve a megfelelő diszpergációt és disztribúciót, egy perkolációs háló jöhet létre, mely tovább módosíthatja a polimer mechanikai, termikus és (vezető részecskék esetén) elektromos vezetőképességbeli tulajdonságait.



15.ábra Jó és gyenge disztribúció és diszpergáció sematikus ábrája (AJAYAN et al. 2005)

Bármelyik úton is legyen előállítva a nanokompozit elengedhetetlen a tulajdonságok javításához, módosításához a megfelelő finom diszperz rendszer létrehozása, az előző alfejezetben bemutatott határfelület nagy mennyiségben való jelenléte érdekében.

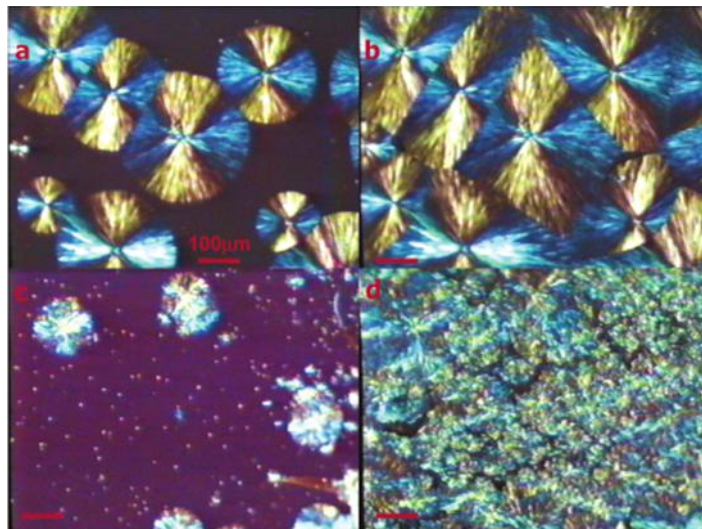
2.4.4 NANOERŐSÍTŐANYAGOK HATÁSA A POLIMER MÁTRIXRA

2.4.4.1 KRISTÁLYOSSÁG, OPTIKAI TULAJDONSÁGOK

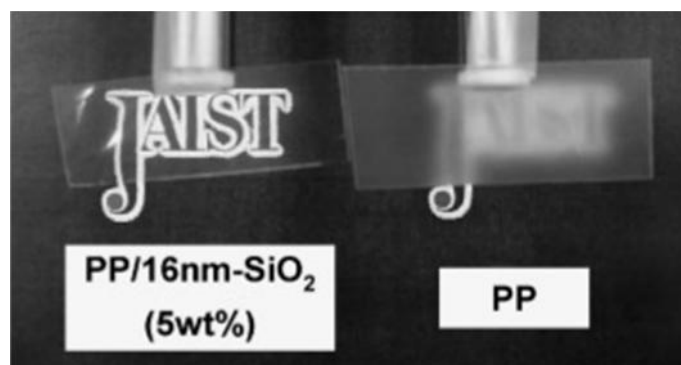
A legtöbb irodalom a nanométeres tartományba eső erősítőanyagok kristálygócképzőként való jelenlétéről, a kristályosság és a kristályosság sebességének növekedéséről, valamint a polimer szferolitok méretének csökkenéséről számol be, különösképpen kis erősítőfázis koncentrációk esetén (SAUJANYA-RADHAKRISHNAN 2001, NAM et al. 2003, TJONG 2006, SCHADLER et al. 2007). Rétegszilikátok esetén a kristálygócképző hatás 1-5t% között érvényesül, ezen érték felett a lemezek akadályozhatják a polimer láncok mozgását, gátolva ezzel a szferolitok kialakulását (TJONG 2006, PAUL-ROBESON 2008). Jól megfigyelhető 5t% montmorillonit poli(etilén-oxid) (PEO) kristálymorfológiájára gyakorolt hatása a **16.ábrán**. Az ábrán látható (a) és (c) állapot a kristályosság kezdeti, a (b) és (d) a kristályosodási folyamat végén kialakult állapotát szemlélteti.

A mikrométeres részecskék jellegzetesen szórják a látható tartományban lévő sugárzást, melynek következményeként az átlátszó polimer opálössé válik. Ha a nano-erősítőanyagok nem állnak össze agglomerátumokká/aggregátumokká és

eloszlásuk egyenletes, kis (fény hullámhosszánál kisebb) méretükből adódóan nem vagy csak kis mértékben szórják a fényt, így azok alkalmazásával nagy transzparenciájú anyag nyerhető (BEECROFT-OBER 1997, WANG et al. 2005, LAGASHETTY -VENAKATARAMAN 2005, PARLAK 2011.). Az átlátszóság sokszor nemcsak a kis méretből származtatható, hanem a nanorészecskék, nanolemezek, nanocsövek fent bemutatott szferolit méret csökkentő hatásból is (TJONG 2006). Nanoerősítőanyagok alkalmazásával akár olyan műanyagok is átlátszóvá tehetőek, mint az opálos átnézetű polipropilén (17.ábra).



16.ábra Kereszt-polarizációs optikai mikroszkóp felvételek a tiszta PEO (a,b) és az 5t% montmorillonitot tartalmazó PEO (c,d) kristályosodásáról (STRAHECKER-MANIAS 2003)

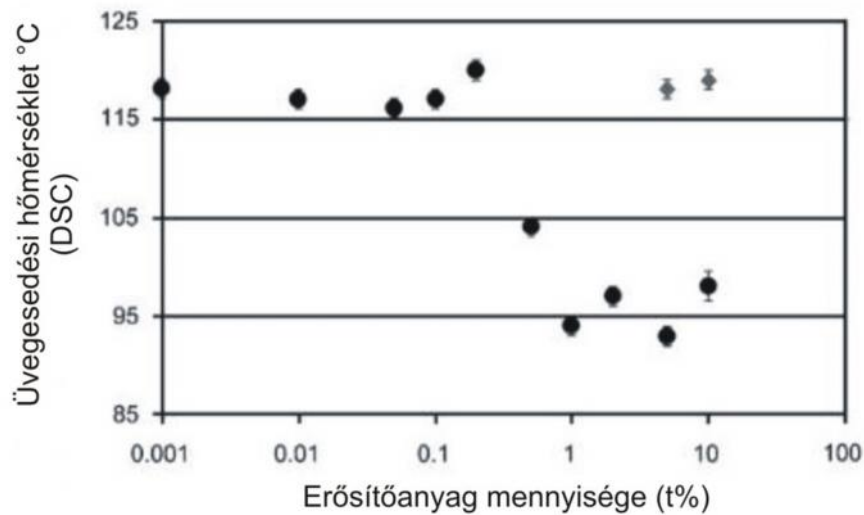


17.ábra 200µm vastagságú PP fóliák átlátszósága SiO₂ részecske tartalom mellett és anélkül (ASUKA et al. 2006)

2.4.4.2 ÜVEGESEDÉSI HŐMÉRSÉKLET

A nano-erősítőanyagok és a mátrix anyag közötti interakciók nagy jelentőséggel bírnak a polimerláncok mozgékonyságának és relaxációs dinamikájának megváltoztatásában. Ha az alkotók között erős kapcsolat alakul ki,

korlátozódnak a szegmensmozgások, nő az üvegesedési hőmérséklet (T_g). Ha a komponensek között csak gyenge határfelületi kölcsönhatás alakul ki, gyakran az üvegesedési hőmérséklet csökkenése tapasztalható. Ezt figyelte meg BECKER et al. és ASH et al. (2002) PMMA alapú nanokompozitok esetén, ahol szilícium-dioxid és alumíniumoxid nanorészecskéket alkalmaztak. ASH et al. azt is megállapította, hogy egy bizonyos erősítőanyag tartalomnál a T_g csökkenése következhet be (**18.ábra**).



18.ábra PMMA nanokompozitok üvegesedési átmeneti hőmérséklete különböző Al_2O_3 tartalmak mellett (ASH et al. 2002)

Ezt a csökkenést a vékonyfilm jelenséggel magyarázta, mely szerint, ha a részecskék közti távolság elég kicsi és az interakció nem megfelelő, a köztük elhelyezkedő polimer egy vékony filmként kezd el viselkedni. A vékony filmek esetén a vastagság csökkenésével csökkenő üvegesedési hőmérséklet tapasztalható.

TSAGAROPOULOS et al. (1995) DMA vizsgálattal azt is megállapította, hogy a tömbi polimertől eltérő tulajdonságú határfázis jelenléte kettős üvegesedési hőmérsékleti átmenetet is okozhat, amennyiben a határfázis nagy mennyiségben van jelen a mátrixban. A **6.táblázatban** a különböző nanorészecskék különböző mátrixok üvegesedési hőmérsékletére gyakorolt hatásai láthatók.

6.táblázat Üvegesedési hőmérsékletek változása különféle nanoerősítőanyagok különböző mátrixokba való diszpergálását követően

mátrix	nanoerősítőanyag	változás (°C)	referencia
epoxi	SiO ₂ (40 t%)	-30	SUN et al. (2004)
poli(dimetil-sziloxán)	SiO ₂ (9,7-23,6t%)	nincs (T _g lépcső alaki változása)	FRAGIADAKIS et al. (2005)
poli(ε-kaprolakton)	CNW (30 t%) CNW-g-PCL (30t%)	+1,69 + 2,63	HABIBI et al. (2008)
poli(metil-metakrilát)	SiO ₂ (13 t%)	-5	KASHIWAGI et al. (2003)
poli(metil-metakrilát)	TiO ₂ (3,5-17 t%)	+12-16	KHALED et al. 2007)
poli(propilén-karbonát)	organofilizált MMT (4t%)	+13	SHI – GAN (2007)
poli(vinil-klorid)	organofilizált MMT	-1 – -3	XU et al. (2004)
polisztirol	arany (1 t%)	+10	OH - GREEN (2009)
polisztirol	SWCNT	+3	PHAM et al. (2003)
politejsav	CNW (1t%) CNW (5t%)	+2 +3	LUIZ DE PAULA et al. (2011)

TiO₂ - titándioxid, SiO₂ - szilíciumdioxid, MMT-montmorillonit, SWCNT - egyfalú szénnanocső, CNW- cellulóz túkristály, CNW-g-PCL - poli(ε-kaprolakton)-nal ojtott cellulóz túkristály

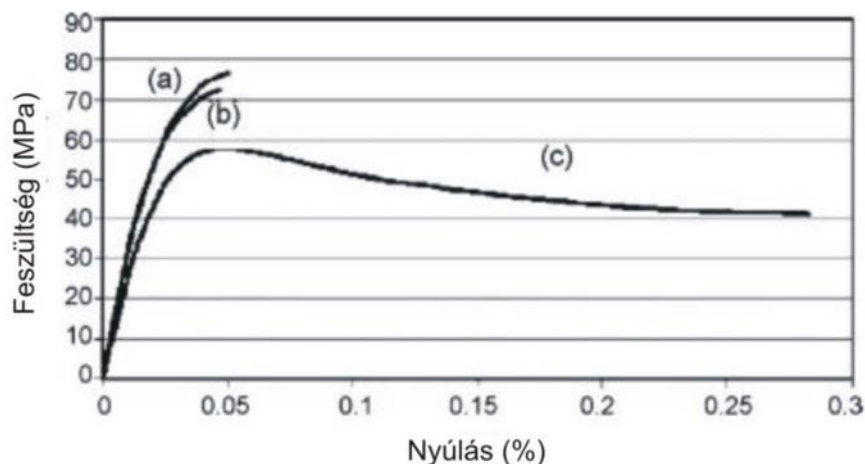
2.4.4.3 MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK

A külső terhelés hatására a többféle alkotóból álló kompozit heterogenitásainak környezetében koncentrálnak a feszültségek, melynek nagysága függ az erősítőanyag alakjától, az összetevők rugalmas jellemzőinek relatív nagyságától, valamint a két vagy több komponens között kialakuló kölcsönhatás erősségétől (RENNER et al. 2005). A heterogén feszültség-eloszlás és a kompozitban létrejövő helyi feszültség koncentrációk jelentősen befolyásolják. A nanokompozitoknál alkalmazott erősítőanyagok körül, azok kis méretéből adódóan, nem alakulnak ki nagy feszültség koncentrációk, így a nanokompozitok rugalmassági modulusa, szilárdsága, szívóssága egyaránt nőhet (SCHADLER et al. 2007,RENNER et al. 2008). A nanokompozitok modulusa valahol az erősítőanyag és a polimer modulusa között helyezkedik el a nanoerősítőanyagok homogén eloszlásának, valamint az erősítőanyag és a mátrix közötti kölcsönhatás erősségének függvényében. A szilárdsági tulajdonságok (pl. hajlító-, húzó-, tépőszilárdság) a kompozitok esetén a mátrix és a részecske közti feszültség transzfer hatékonyságán múlik (FU et al. 2008). A nanokompozitok esetén a

feszültség transzfer a nagy fajlagos felület miatt sokkal hatékonyabb, mint a nagyságrendekkel nagyobb erősítőfázist tartalmazó hagyományos kompozitok esetén. A nanokompozitok szilárdsága a részecskeméret csökkenésével nő. (FU et al. 2008).

Az erősítő anyagok mátrixra gyakorolt erősítő hatását a mikrokompozitok esetén számos elmélet írja le. A legelterjedtebb MORI-TANAKA -, HALPIN-TSAI -, VOIGT - és REUSS-, valamint az ezekre épülő elméletek. Ezeknek az elméleteknek nanokompozitokra való átültetése nem egyszerű feladat. LUO és DANIEL (2003) MORI-TANAKA modelljét alakította át montmorillonitot tartalmazó nanokompozit esetére, melyet háromfázisú rendszerként vizsgál, ahol a fázisok: a mátrix, az exfoliált és az interkalált rétegszilikát. Bár az általuk alkalmazott összetétel mellett az új modell jól használható volt az eredmények megbecslésére, valószínűsíthetően nem minden mátrix/rétegszilikát nanokompozitok esetén alkalmazható, hiszen az interkalált rétegszilikát fázisnál a rétegek közé interkalálódott polimer tulajdonságai a tömbi polimer tulajdonságaitól eltérő, az eltérés leírása pedig matematikailag meglehetősen nehéz feladat.

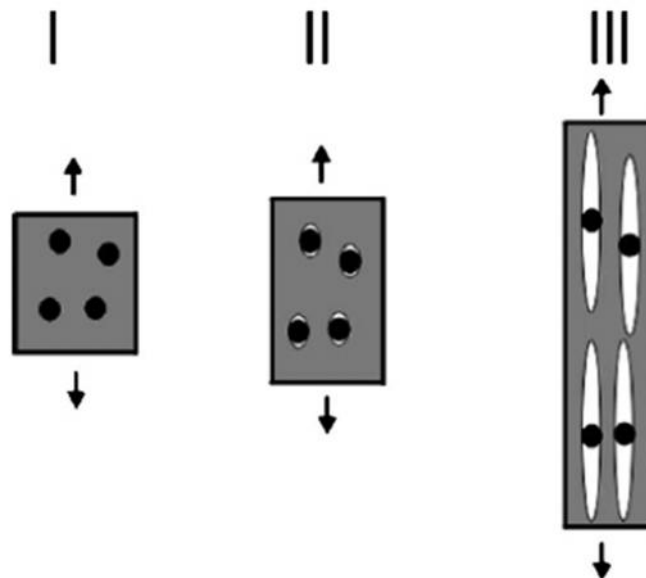
A nanoerősítőanyagok hatása a szakadási nyúlásra is különféle lehet. A szakadási nyúlás többnyire csökken az erősítőanyag tartalom növekedésével (FORNES et al. 2001, DUFRENSE et al. 2002, ISIK et al. 2003, JIANG et al. 2007), de olykor, főként a mindhárom dimenzióban nanométeres részecskék esetén, ennek ellenkezője is jelentkezhet (ZORAN et al. 2000, ASH et al. 2000, YAO et al. 2002, JIANG et al. 2007). ASH et al. (2000) ~40 nm átmérőjű alumínium-oxid részecskékkel módosított poli(metil-metakrilát) (PMMA) mátrixot. 5t%-os erősítőfázis jelenléte csökkentette a polimer Young-modulusát, azonban drasztikusan, 800%-kal megnövelte a PMMA szakadási nyúlását (**19.ábra**).



19.ábra PMMA/alumínium-oxid (5wt%) nanokompozit és a tiszta PMMA feszültség-nyúlás diagramja (ASH et al. 2000)

A gyakorta megfigyelhető rideg, merev részecskék szívósság növelő hatását ZUIDERDUIN et al. (2003) a következő mikromechanizmusoknak tulajdonítja **(20.ábra)**:

- I. Feszültség koncentráció: a mátrixtól eltérő elasztikus tulajdonságokkal rendelkező, a részecskék feszültség koncentráló elemekként viselkednek
- II. Határfelületi elválás: a feszültség koncentráció hatására triaxiális feszültségek jönnek létre a részecske körül, mely hatására a részecske-polimer határfázis felbomlik.
- III. Nyírási folyás: A határfelületek elválása során létrejött üregek megváltoztatják az üreg körüli mátrix polimer feszültség állapotát, mely lecsökkenti a crazing kialakulásának esélyét, de elősegíti a nyírási folyás létrejöttét.



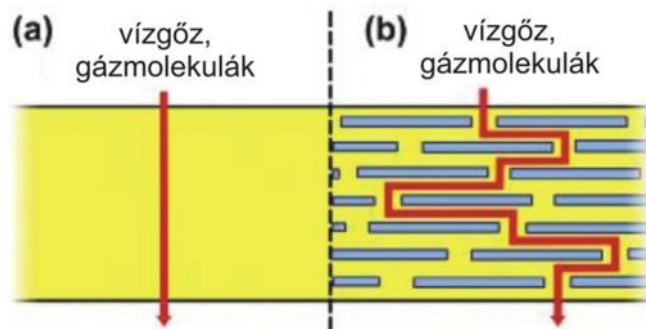
20.ábra Szívósság növelő hatás mechanizmusa rideg részecskék alkalmazása esetén (ZUIDERDUIN et al. 2003)

A nanoerősítőanyagok nemcsak a húzó igénybevétellel szemben tehetik ellenállóbbá a polimert. Az ütészilárdság, a tépőszilárdság, a behajlási hőmérséklet, a tárolási modulus szintén javítható alkalmazásukkal (KUROKAVA ET AL. 1997, SCHMIDT ET AL. 2002, CHANG ET AL. 2002, CHEN 2004, YANG ET AL. 2006, YUAN-MISRA 2006).

2.4.4.4 ZÁRÓTULAJDONSÁGOK

Nanométeres tartományba eső erősítőanyagokkal csökkenthető a polimer által áteresztett vízgőz és gáz (pl. O_2 és CO_2) mennyisége. A nanoerősítőanyagok közül a rétegszilikátok a legtöbbet vizsgált zárótulajdonságot növelő adalékok. Ha a rétegek megfelelően szétváltak és homogéne eloszlottak a mátrixban,

úgynevezett labirintus szerkezet alakul ki, ahogy azt a **21.ábra** illusztrálja. A vízgőz és gáz molekulák útját megnövelik az anyagban lévő fizikai akadályok, lassul a diffúziójuk az anyagon át.

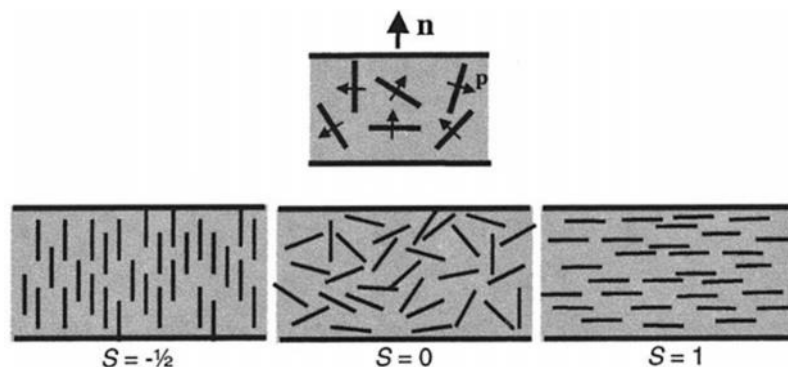


21.ábra A vízgőz és gáz molekulák útja az erősítőanyagot nem tartalmazó (a) és a rétegszilikátot tartalmazó mátrix esetén (b) (DUNCAN 2011)

Nielsen (1967), aki az elsők között írta le a rétegszilikátot tartalmazó polimer vízgőz- és gázzáró tulajdonságának változását a labirintus faktort bevezetésével, azt is megállapította, hogy a rétegszilikát lemezek csak abban az esetben tudják drasztikusan javítani a zárótulajdonságokat, ha a nanolemezek teljes delaminálódást mutatnak és oly módon orientálódnak a mátrixban, hogy a felületük párhuzamos a minta felületével. BHARADWAJ (2001) a lemezek orientáltságával (S) (**26.** és **27.ábra**) módosította Nielsen (1) egyenletét:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{1 + \frac{L}{2W} \phi_s \left(\frac{2}{3}\right) (S + \frac{1}{2})} \quad (1)$$

Ahol P_s a nanokompozit, P_p a tiszta mátrix permeabilitása, d a legrövidebb út, amelyet a molekulának meg kell tennie (tkp. a minta vastagsága), d' a lemezek közti távolság, L és W a nanolemez hossza és vastagsága, ϕ_s a nanolemezek hányada a kompozitban, S a nanolemezek orientáltsága (**22.ábra**).



22.ábra A nanolemezek rendezettségi fokai (BHARADWAJ 2001)

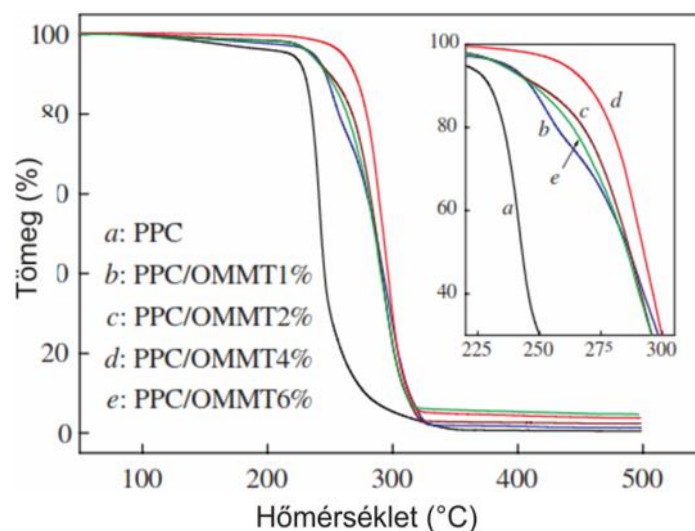
NIELSEN és BHARADWAJ modellein túl FREDERICKSON és BICERANO (1999), GUSEV és LUSTI (2001), LAPE et al. (2004) is felállítottak egyenleteket a rétegszilikátot tartalmazó polimerek permeabilitásának meghatározására. A rétegszilikáttal módosított polimerek zárótulajdonságait ezek alapján öt fő faktor határozza meg: a nanolemezek hányada, eloszlása, orientációja és hossz/vastagság aránya és exfoliáltsága (PAUL-ROBESON 2008, DUNCAN 2011, THOMAS et al. 2012). A rétegszilikátok esetén elsősorban a labirintus szerkezet felelős a zárótulajdonságok javulásáért, azonban a lemezek és a mátrix között kialakult határfázisnak is nagy hatása van a nanokompozit permeabilitására (DUNCAN 2011). Ha a polimer és a nanorészecske (mindhárom dimenzióban nanométeres részecske esetén is) között erős határfelületi interakciók jönnek létre, a részecskék körül a polimer láncok részlegesen immobilissá válhatnak, mely következményeként a lyukszerű szabad térfogat mérete lecsökken, alakja megváltozik, a határfázison áthaladó kis molekulák egyik lyukról a másikra való ugrása korlátozottabbá válik (DUNCAN 2011, WANG et al. 2005). A szabadtérfogat csökkentésével csökkenthető a kis molekulák permeabilitása, azonban emellett az ütésállóság is gyakran csökkenést mutat (BÁNHEGYINÉ 2002).

A nanokompozitok zárótulajdonságainak megjósolása szintén meglehetősen nehéz feladat, mert a fent említett paraméterek mellett a nanoerősítőanyagok okozta kristályosság változás (DUNCAN 2011), valamint a különféle felületmódosítóanyagok, lágyítók zárótulajdonságmódosító hatásával is számolni kell.

2.4.4.5 HŐSTABILITÁS, ÉGHETŐSÉG

A polimerek adott hő hatására bomlásnak indulnak, a keletkező illékony gáznemű anyagok távozása során a polimer tömegvesztése, bomlása jelentkezik. BLUMSETEIN már 1965-ben megfigyelte, hogy montmorillonit poli(metilmetakrilátba) (PMMA) való keverésével nagymértékben növelhető a polimer termikus stabilitása. Azóta is számos irodalom foglalkozik a nanoerősítőanyagok (elsősorban a rétegszilikátok és a szénnanocsövek) hőstabilitás növelő hatásával polimer nanokompozitok esetén. QIN et al. (2004) kutatásai során megállapította, hogy a polipropilén hőbomlásának hőmérséklete 50°C-szal növelhető 5t% organofilizált montmorillonit (OMMT) alkalmazásával. SHI et al. (2007) hasonló hatást tapasztalt poli(propilén-karbonát) (PPC)/OMMT társítás esetén (**23.ábra**). LI et al. (2005) csakugyan a termikus stabilitás növekedését tapasztalta organofilizált MMT polisztirol mátrixba való diszpergálását követően, ahol a legnagyobb T_{ons} -beli (bomlás kezdeti hőmérséklete) növekedés elérte a 46°C-t. HAPUARACHCHI et al. (2013) szepiolit és többfalú szénnanocső (MWCNT) polipropilén hőbomlási tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálta. Nitrogén atmoszférában a bomlás kezdeti hőmérsékletét a szepiolit csökkentette,

legnagyobb mértékben 49°C-kal, 10t%-ban alkalmazva. Levegő atmoszférában hasonló csökkenést tapasztaltak. A szénnanocső ezzel szemben kimagasló módon növelte a bomlás kezdeti hőmérsékletét, nitrogén atmoszférában már 0,5 t% alkalmazása esetén 25°C-os növekedés volt megfigyelhető. A MWCNT tartalom növelésével a kezdeti hőmérséklet tovább növekedett, 10t% esetén 45°C-szal. Oxigént tartalmazó atmoszférában a MWCNT jelenléte (0,5t%-nál) először csökkentette bomlás hőmérsékletét, azonban növelve a MWCNT tartalmat a bomlási hőmérséklet magasabb értékek felé tolódott el – 10t% esetén 53°C-szal. A kutatók nemcsak a hőstabilitást növekedését figyelték meg, hanem az éghetőség csökkenését is az MWCNT és a szapiolit együttes alkalmazása esetén, ahol a maximális hőkibocsátás (HRR) 82%-kal csökkent.



23.ábra PPC/OMMT nanokompozitok TG görbéje (N₂ atmoszférában) (SHI et al. 2007)

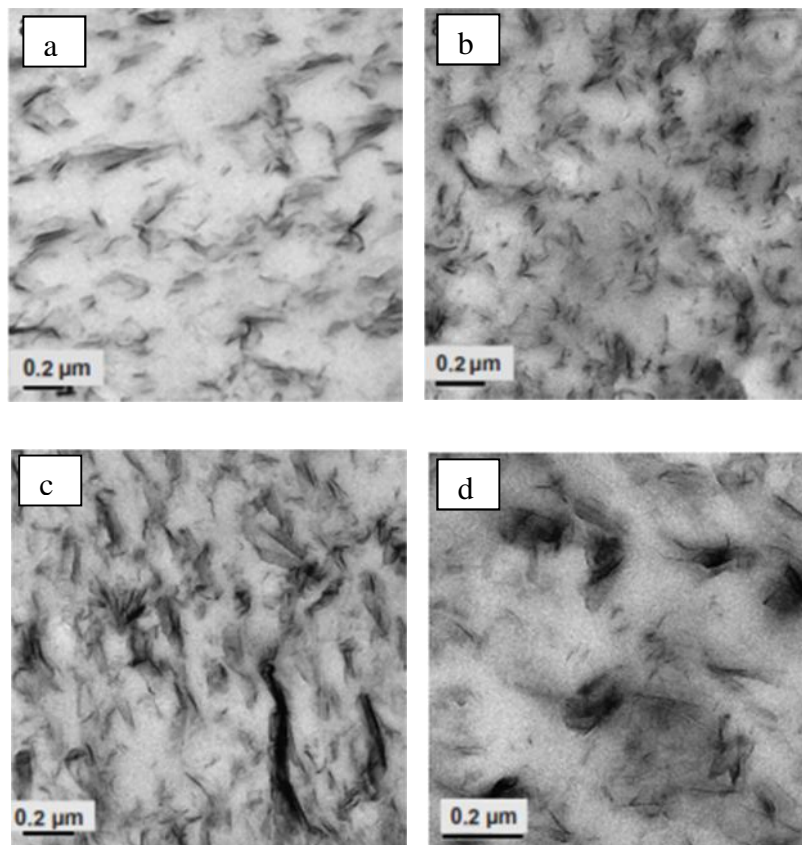
HAPUARACHCHI et al. (2013) tudományos cikkéhez hasonlóan sok irodalom számol be a termikus stabilitás növekedése mellett az éghetőség csökkenéséről különféle nanoerősítőanyagok alkalmazásakor (PORTER et al. 2000, YOUSEFI et al. 2011, LU et al. 2011, HUANG et al. 2012). A nanokompozitok jobb hőstabilitása, fékezettebb éghetősége a molekula láncok mobilitásának korlátozottságának, az illékony komponensek diffúziójának gátlásának és a nanokompozit felületén a nanoerősítőanyag által létrehozott védőrétegnek tulajdonítják (BLUMSTEIN 1965, SHI et al. 2007, PORTER et al. 2000). A nanoéghetőség gátlók alkalmazása kedvező az ipar számára, hiszen azok kis mennyiségben is jelentős javulást idéznek elő a hőstabilitásban, valamint éghetőség csökkentésében, a termék így olcsóbb, könnyebb és gazdaságosabban dolgozható fel. A nanokompozitokkal kiküszöbölhetők a hagyományos éghetőség gátló rendszerek hátrányai – költségesség,

nagy mennyiségben való alkalmazás szükségessége, sűrűség növelő hatás, átlátszóság és mechanikai tulajdonságok rontása.

2.4.5 POLITEJSAV MÓDOSÍTÁSA NANOERŐSÍTŐANYAGOKKAL

2.4.5.1 PLA/MONTMORILLONIT NANOKOMPOZITOK

Az irodalomban számos példa van a politejsav rétegszilikátokkal történő módosítására irányuló kutatásokra. Az első politejsav alapú nanokompozitok, melyek oldószeres eljárással készültek OGATA (1997) nevéhez fűződnek, a kezdeti kutatások során azonban a rétegszilikátok interkalációja nem valósult meg, így nem volt szignifikáns különbség a mechanikai tulajdonságokban sem.



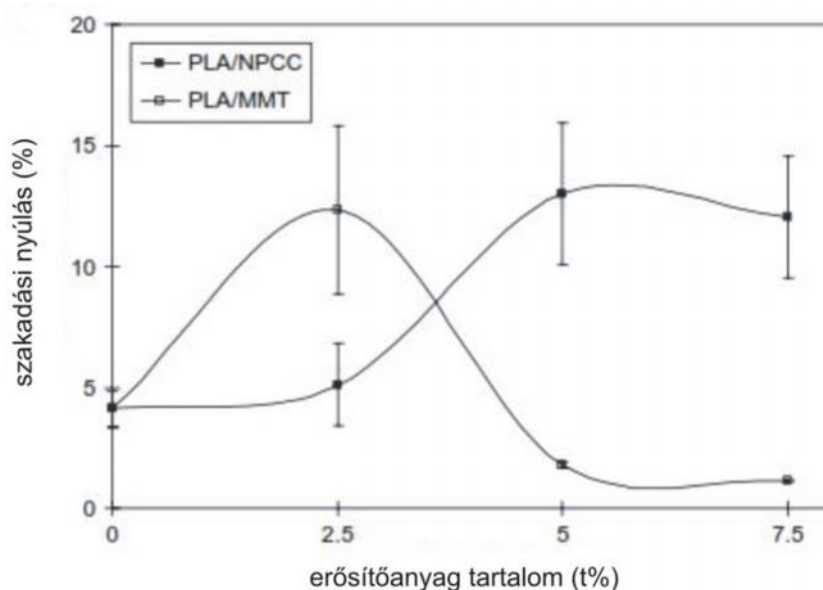
24.ábra TEM felvételek a különböző extruder beállításokkal (nyírási sebesség, tartózkodási idő) kapott PLA/MMT nanokompozitok szerkezetéről, (a) 25 rpm, 5 min, (b) 25 rpm, 15min, (c) 100 rpm, 5 min, (d) 100 rpm, 15 min

Cloisite 30B elnevezésű organofilizált montmorillonittal módosított politejsavat állított elő BOURBIGOT et al. (2008). A PLA/MMT nanokompozitok ez esetben is ömledékes eljárással készültek, extruder segítségével. A politejsav

granulátumot DSM mikroextruder segítségével hozták ömledék állapotba és változtatva a nyíróerőt (25, 50 és 100 rpm) alakították ki a PLA/MMT nanokompozitot 185°C-on, a következőképpen: az extruderbe táplálták a PLA/MMT keveréket 100 rpm csigafordulatszámot alkalmazva minimalizálva a betáplálási időt (~1min) (kis nyírással a betáplálás 5 percet is igénybe vehet), ezután beállították a kívánt nyírási sebességet, mely alapján az extruderben töltött idő 1, 5, 10, 15 min volt. A TEM-mel készült felvételekből (**24.ábra**) megállapították, hogy a nagy mechanikus energia rövid idejű (~1min) alkalmazása, melyet gyengébb nyírás követ (~ 5 min), az agyagásvány rétegeinek delaminálódását eredményezte, magas homogenitási fokkal (97%). Hosszabb tartózkodási idők és nagyobb nyíróerő használata újra-agglomerálódáshoz vezetett.

MAITI et al. (2002) felület módosított szaponitot, montmorillonitot és szintetikus csillámot alkalmazott PLA alapú nanokompozitok töltőanyagául. Tanulmányozták a rétegszilikátok diszpergálhatóságát, interkalálódását. Megállapították, hogy az n-dodecil-tri-n-butyl-foszfónium-bromiddal organofilizált szmektit jobban növeli a PLA moduluszát, mint a hasonló anyaggal kezelt csillám, mivel az utóbbi esetén a csillám rétegei nem váltak el egymástól. A nanokompozitok O₂ zárása jelentősen javult, 4t% alkalmazása mellett MMT és szmektit esetén ~40%-kal, a csillám esetén 28%-kal.

Ömledékes eljárással, ikercsigás extruderrel készített politejsav/NPCC (nanométeres kicsapatott kalcium-karbonát) és politejsav/montmorillonit nanokompozitokat JIANG et al. (2007). A nanokompozitok előállítása Leistritz típusú extruderrel zajlott, melynek csigaátmérője 17.8 mm volt az L/D aránya pedig 40. Az extruder nyolc állítható hőmérsékletű zónával rendelkezett. A hőmérséklet profilt a 150°C (behúzási zóna) és 190°C tartományra állították be. A csigasebessége a művelet során 150 rpm volt. Az extrudálást megelőzően a PLA granulátum az NPCC és a MMT 12 órán át 90°C-on volt szárítva. A mechanikai tulajdonságok vizsgálatához szükséges próbatesteket fröccsöntéssel állították elő. A transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) készült felvételekből kitűnt, hogy az erősítőanyagokat ≤5 t%-nál jól tudták diszpergálni a PLA mátrixba, viszont mennyiségük növelésével agglomerátumok is megjelentek. A mechanikai tulajdonságok terén eltérést mutatott a két kompozit. Például az NPCC tartalom emelésével a PLA nanokompozitok szakadási nyúlása nőtt, míg MMT-t adagolva a mátrixhoz, 2,5 t% felett, csökkent (**25. ábra**).



25.ábra PLA/NPCC és PLA/MMT nanokompozitok szakadási nyúlásának változása (JIANG et al. 2007)

BALAKRISHNAN et al. oktadecil-aminnal módosított MMT-ot alkalmazott PLA alapú nanokompozitok előállításához. A kutatásuk célja a kis sűrűségű, lineáris polietilénnek (LLDPE) az anyag ridegségére gyakorolt hatásának vizsgálata volt. A nanokompozitokat Brabender Plasticorder PL2000 típusú szembeforgó, ikercsigás keverőextruderrel készítették. Az LLDPE-t 2 és 4 t%-ban, míg az MMT-t 2 és 4 pph-ban adagolták a PLA-hoz. Mindegyik keverék esetén az alkalmazott csiga sebesség 35 rpm volt, a berendezés hőmérséklete pedig a behúzó zónában 190°C, a kiszállító zónában 175°C. Az extrudált anyagot ezt követően a vizsgálatok előírásainak megfelelő méretű és alakú próbatestté fröccsöntötték. A mérések eredményeiből kiderült, hogy a MMT tartalom növelésével nőtt a kompozitok Young- és hajlító modulusa, valamint, hogy az LLDPE alkalmazásával javult az anyag ütőszilárdsága is. Ugyanakkor megfigyelték azt is, hogy szakító és a hajlító szilárdság is csökkent a csak MMT-t, valamint a LLDPE-t is tartalmazó nanokompozitok esetén egyaránt. Szintén csökkenés volt megfigyelhető a kristályosodási hőmérsékletben is mindkét típusú nanokompozit DSC görbéjén, melynek oka BALAKRISHNAN et al. szerint az MMT gócképző hatása. A hő hatására bekövetkező bomlás vizsgálata során megfigyelték, hogy az MMT-t és LLDPE-t is tartalmazó kompaundok esetén a hőbomlás hőmérséklete magasabb hőmérséklet irányába tolódott el, vagyis nőtt az anyag hőstabilitása. A TEM felvételek és az XRD analízis szerint a lemezek közötti távolság 2 pph MMT tartalom és LLDPE jelenlét mellett nőtt és interkalált szerkezet jött létre.

RAY et al. (2003) négy féle, szerves vegyülettel módosított rétegszilikátokat (OMLS) használt fel PLA alapú nanokompozitok előállításához. Az agyagásvány módosításához a következő szerves sókat alkalmazták: oktadecilammónium-kation (montmorillonit esetén) (ODA), oktadecil-trimetil-ammónium-kation

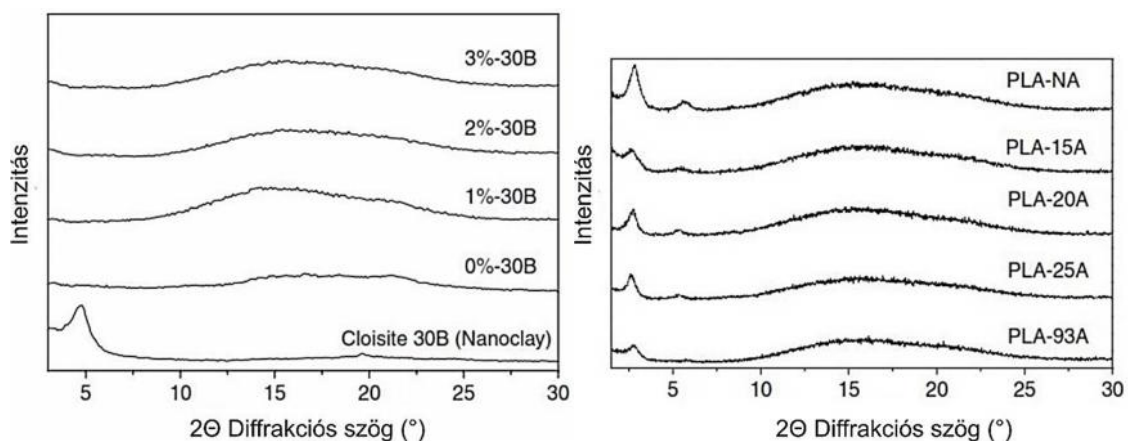
(montmorillonit esetén) (SBE), hexadecil-tributil-foszfónium-kation (saponit esetén) (SAP), dipolioxietilén-alkil-metilammónium-kation (csillám esetén) (MEE). A 4t%-ban szilikátokat tartalmazó nanokompozitokat ikercsigás extruderen alakították ki 210°C-on, 100rpm csigasebesség és 120 g/min adagolási sebesség mellett. A vizsgálatokhoz használt próbalapokat hőpréssel hozták létre (3 percig tartó 1,5 MPa nyomással, 190°C-on, majd 110°C-on 1,5 órán át üveglapok között temperálták). RAY et al. a nanokompozitokon elvégzett vizsgálatok eredményei alapján megállapította, hogy mindegyik erősítőanyaggal szembetűnő javulás idézhető elő a PLA hajlító, lehajlási hőmérsékleti (HDT) és O₂ áteresztési tulajdonságaiban. A PLA alapú kompozitoknak nőtt a hajlítórugalmassági modulusza (kivéve a PA/SAP összetételnél) és a hajlító szilárdsága is, legnagyobb mértékben a montmorillonitokat tartalmazó mintáknál. A HDT minden mintánál nagyobb hőmérsékletet mutatott, a legnagyobb, 22°C-os növekedés a PLA/SAP esetén volt megfigyelhető. Az O₂ áteresztés drasztikusan csökkent az MEE tartalmú nanokompozit esetén, ekkor az áteresztett O₂ mennyisége 200ml-ről 68 ml-re változott (a két montmorillonit tartalom esetén 20 és 12 ml-rel, a szaponit tartalom esetén 31 ml-rel kevesebb O₂-t eresztett át PLA alapú fólia). A biodegradációt (komposztálási körülmények között, 58°C-on) az ODA jelenléte valamelyest, az SAP és az MEE jelenléte pedig nagymértékben fokozta, a PLA biológiai úton való lebomlását egyedül az SBE fékezte kis mértékben.

PLUTA et al. (2007) Cloisite 30B (3 és 10 t%) és kompatibilizátor (Exxelor VA1803) (3t%) segítségével állított elő PLA alapú nanokompozitokat ömledékes eljárással belsőkeverőben 50 rpm csiga fordulatszám, 20 min tartózkodási idő mellett, 180°C-on nitrogén atmoszférában. A 100 µm és 0,5 mm vastagságú vizsgálati próbatesteket 185°C-os hőprésszel alakították ki. A WAXD mérések alapján a 3t%-ban Cloisite 30B-t tartalmazó minta exfoliált szerkezetet mutatott. Az exfoliáltság mértékét továbbjavította a kompatibilizáló szer jelenléte. 10t%-ban használva a montmorillonitot (mely nem tartalmazott kompatibilizálót) az interkalált és exfoliált szerkezet együttesen jellemezte a nanokompozitot, feltehetően az erősítő fázis nagy koncentrációban való jelenléte miatt. A Cloisite 30B-vel módosított PLA minták üvegesedési hőmérséklete nem változott nagymértékben, enyhe (néhány °C-os) csökkenést mutatott. A hidegkristályosodási hőmérséklet a csak montmorillonitot tartalmazó minták esetén szintén csökkent az erősítő tartalom emelésével. PLUTA et al. ezt azzal magyarázza, hogy a rétegszilikát kristálygócképzőként van jelen a mátrixban, illetve, hogy jóllehet a Cloisite 30B felületmódosító anyaga lágyítóként viselkedik a mátrixban, mely szintén okozhatja az alacsonyabb hidegkristályosodási hőmérsékletet. A reológiai vizsgálat eredményei alapján, a megömlött PLA nagyobb viszkozitással és ömledékszilárdsággal rendelkezett az eloszlott montmorillonit lemezeknek köszönhetően. Ezt a hatást a montmorillonit koncentrációjának növekedése és kompatibilizáló szer jelenléte tovább növelte.

Cloisite Na⁺, valamint Cloisite 20B és Cloisite 30B márkanévű organofilizált montmorillonitot (2,5; 5; 10 és 15t%-ban) használt fel RHIM et al.

(2009) PLA alapú nanokompozitok előállításához. A rétegszilikátot tartalmazó politejsav fóliákat oldószeres eljárással alakították ki. A montmorillonit diszperzióját a PLA kloroformos oldatában mágneses keverővel és ultrahanggal segítették. RHIM et al. kutatásuk során megállapították, hogy Cloisite 20A alkalmazásakor a PLA könnyebben tudott a rétegek közé beépülni, mint a Cloisite 30B vagy a Cloisite Na⁺ alkalmazásakor. 5t%-ban adagolva a rétegszilikátokat az átlátszóságot a legjobban a Cloisite 30B rontotta, ahol az átlátszóság 81,3%-ról 14,2%-ra csökkent. A legkevésbé a Cloisite 20A csökkentette a transzmittált sugárzást 660nm-nél. A kompozitok húzó-, vízgőzzáró- és antimikrobiális tulajdonságai nagymértékben függenek az alkalmazott montmorillonit típusától és koncentrációjától. A húzószilárdsági vizsgálatok szerint a szakítószilárdság minden esetben csökkenést mutatott, a szakadási nyúlás szintén romlott a rétegszilikátok adagolásakor, kivéve a Cloisite 30B esetén, ahol enyhén javult. A vízgőzáteresztést legjobban az 5t%-ban alkalmazott Cloisite 30B javította, 1,8-ről 1,15 gm/m²sPa-ra csökkent az áteresztett vízgőz mennyisége. A legnagyobb antimikrobiális hatással a *Listeria monocitogéne*ekkel szemben szintén a Cloisite 30B-t tartalmazó fólia rendelkezett.

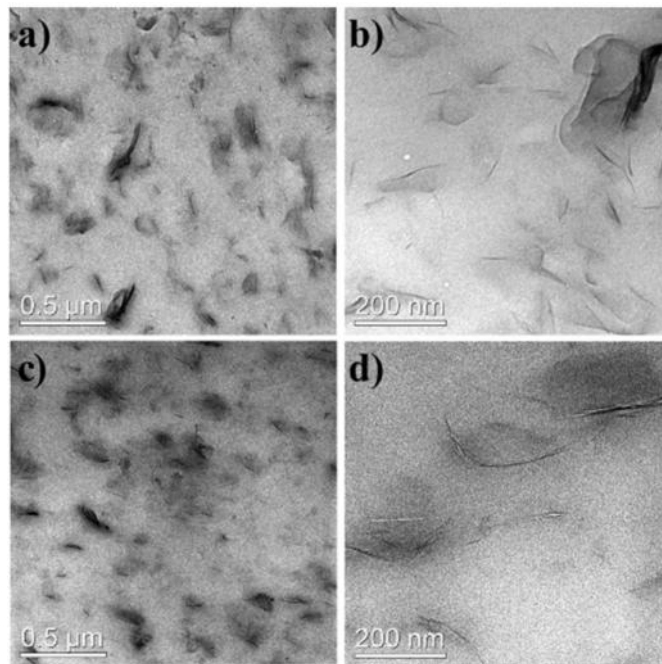
Különböző organofilizált montmorillonitokkal (Cloisite 30B, 15A, 20A, 25A, 93A és nem organofilizált Cloisite NA⁺) állított elő KRISHNAMACHARAI et al. (2009) politejsav alapú nanokompozitokat ikercsigás belsejében (180°C, 20 rpm mellett). A röntgen diffrakciós mérések szerint egyedül a leghidrofóbabb Cloisite 30B rétegei váltak szét tökéletesen a politejsav mátrixban (**26.ábra**). Vizsgálataik során megállapították, hogy a Cloisite 30B nagymértékben növelte a PLA termikus stabilitását - 1 t%-nyi Cloisite 30B 27°C-szal, 2t%-nyi 37°C-szal, 3t%-nyi 46°C-szal növelte a maximális tömegvesztéshez tartozó bomlási hőmérsékletet (T_{max}).



26.ábra Különböző montmorillonitokat tartalmazó PLA alapú minták röntgendiffraktogramjai (KRISHNAMACHARAI et al. 2009)

GAMEZ-PEREZ et al. (2011) ömledékes eljárással, ikercsigás extruder segítségével (80 rpm, 145-195°C-os zónahőmérsékletek mellett) állított elő PLA

2002D mátrixból és Cloiste 30B (0,5 és 2,5t%) erősítőanyagból álló nanokompozitot. A vizsgálatokhoz fröccsöntéssel állították elő a próbatesteket. A TEM felvételekből kitűnt (**27.ábra**), hogy az alkalmazott feldolgozási paraméterek mellett az MMT lemezei a PLA mátrixban részben szétváltak, azonban aggregáció is megfigyelhető volt a felvételeken. A DSC mérések alapján az organofilizált montmorillonitot tartalmazó nanokompozitok nagyobb láncmobilitással rendelkeztek. A húzóvizsgálatok eredményei szerint az MMT jelenléte növelte a PLA szívósságát, anélkül, hogy rontotta volna a szilárdságát (a szakadási nyúlás 4%-ról 11%-ra nőtt).



27.ábra TEM felvételek a PLA nanokompozitokról, (a) és (b) 0,5t% MMT, (c) és (d) 2,5t% MMT esetén (GAMEZ-PEREZ et al. 2011)

2.4.5.1.1 LÁGYÍTOTT PLA/MONTMORILLONIT NANOKOMPOZITOK

PLUTA (2004) politejsav/montmorillonit (Cloisite 25A, 3t%) nanokompozitok lágyításához poli(etilén-glikol)t ($M_w=1500$) (10t%) alkalmazott. A lágyított nanokompozitot ömledékes eljárással állította elő belsőkeverőben. Megállapította, hogy a PEG1500 fokozta a rétegek szétválást, noha a lágyító nélkül is interkalálódott szerkezet jött létre. A lágyító jelenlétének köszönhetően nőtt a PLA és a PLA/MMT nanokompozitok kristályossága is. A dinamikus mechanikai analízis (DMA) kimutatta, hogy a plasztifikált PLA tárolási modulusát növelte az MMT jelenléte.

THELLEN et al. (2005) a Cloisite 25A (5t%) acetyl-triethyl-citrátal (10t%) lágyított poli(L-tejsav)-ra (4041D) gyakorolt hatását vizsgálta. Az összetevők nanokompozitá formálása ikercsigás extruderen valósult meg. A granulálást követően a lágyítót is tartalmazó PLA alapú nanokompozitból fóliát fújtak. THELLEN et al., hogy megfigyelje a feldolgozási paraméterek hatását, mind a tiszta, mind az MMT-vel módosított fújt fólia esetén négy féle beállítást alkalmazott (a csiga sebességét 80, 110 és 130 rpm-re változtatva, a zónahőmérsékleteket 150-155-160 és 165°C-on tartva, a szerszám hőmérsékletét 165 és 175°C-ra beállítva). A kutatók a fújt nanokompozit fóliákon végzett vizsgálatok eredményeiből megállapították, hogy a rétegszilikát jelenléte nem befolyásolta a PLA feldolgozhatóságát, a fújt fólia minőségére sem gyakorolt hatást. A WAXD felvételekből kiderült, hogy a különböző feldolgozási paraméterek nem okoztak szignifikáns eltérést az MMT politejsav mátrixban való eloszlásában. A nanokompozitok tulajdonságai szintén nem tértek el szembetűnő módon. A diffraktogramok alapján a nanokompozitok szerkezete interkalált szerkezetet mutattak, az MMT nagyfokú eloszlással rendelkeztek a lágyítót is tartalmazó PLA-ban. A nanokompozitok O₂ és a vízgőzzárása, valamint a hőstabilitása és mechanikai tulajdonságai is javultak a csak lágyítót tartalmazó PLA-hoz képest. A húzóvizsgálatok alapján mind a szakítószilárdság, mind a Young-modulus, mind a szakadási nyúlás nőtt, a szakadási nyúlás legnagyobb mértékben mintegy 40%-kal (a csak acetyl-triethyl-citrátot tartalmazó PLA-hoz képest). A nanokompozitok talajban való lebomlása ugyanolyan sebességűnek bizonyult, mint a módosítatlan politejsav lebomlása.

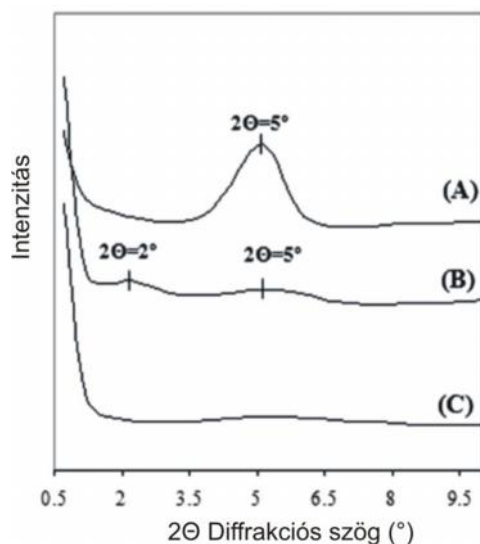
A szakadási nyúlást növelte jelentősen SHIBATA et al. (2005) diglicerintetraacetát (10t%) és oktadecil-aminnal organofilizált montmorillonit (3t%) együttes alkalmazásával. A mintákat ömledékes eljárással állították elő 190°C-on, 50 rpm és 5 min tartózkodási idő mellett, a kompaundálást követően a vizsgálati próbatesteket fröccsöntéssel állították elő. A csak lágyítót tartalmazó PLA szakadási nyúlása 4,3% volt, míg a montmorillonitot is tartalmazóé 250%. A montmorillonitot is tartalmazó minta Young-modulusbeli növekedést is mutatott. A diglicerintetraacetát mellett lágyítás céljából poli(etilén-glikol)t (M_w=1000) (PEG1000) is alkalmaztak. A PEG1000 jól lágyította a politejsavat, a montmorillonit adagolásával azonban valamelyest csökkent a szakadási nyúlás.

TANOUE et al. (2006) két féle (S-Ben és S-BenW) organofilizált rétegszilikáttal (5t%-ban) és két féle poli(etilén-glikol)l (PEG500k, PEG2k) (szintén 5t%-ban) módosította a politejsavat ömledékes eljárással. Vizsgálataik során megállapították, hogy a rétegszilikátok növelték, a PEG jelenléte azonban csökkentette a PLA Young-modulusát. A szakadási nyúlás és a szakítószilárdság az S-BenW/PEG2k együttes alkalmazásával mutatott javulást. A szakadási nyúlás ekkor ~1,4%-ról 2%-ra, a szakítószilárdság ~29MPa-ról ~35MPa-ra nőtt. TANOUE et al. rávilágított arra, hogy a poli(etilén-glikol) alkalmazása nem minden típusú organofilizált rétegszilikát esetén segíti a rétegek szétválását, ugyanis a WAXD eredmények alapján a d-távolságok csak a S-BenW –PEG kombinációk esetén

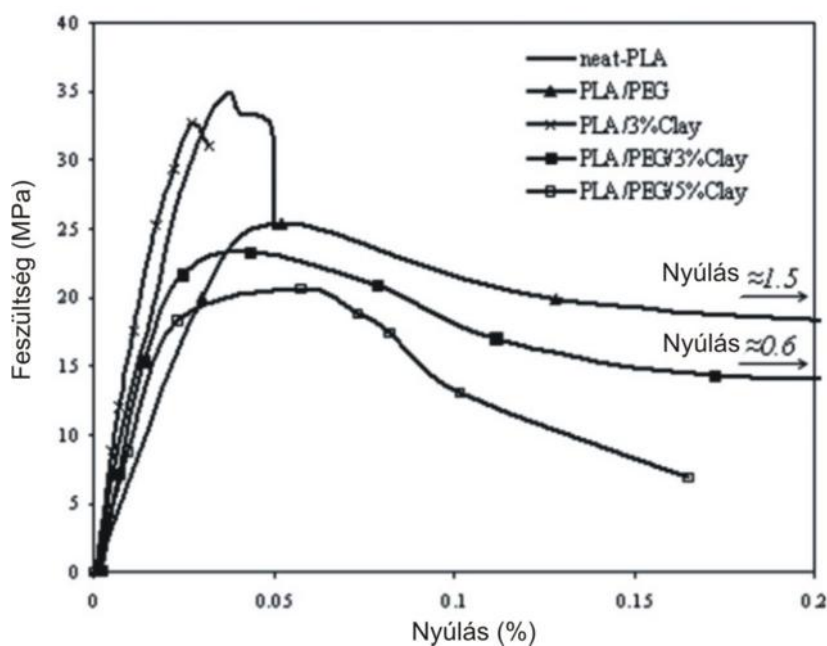
nőttek. A TEM felvételek szerint PEG2k és PEG500k alkalmazásával az agglomerátumok nagyobbak, mint a PEG alkalmazása nélkül. A kutatók véleménye szerint a teljes exfoliáció nem érhető el a PEG segítségével sem az ömledékes feldolgozás esetén.

Kétféle kereskedelmi forgalomban kapható montmorillonit (Cloisite30B és Nanofil2, 5-5t%) valamint PEG6000 lágyítót tartalmazó PLA nanokompozitok záró tulajdonságait vizsgálta ZENKIEWICZ és RICHERT (2008). A PLA módosítását ikercsigás extruderen végezték, a vizsgálatok tárgyát képező fóliák előállítását fóliahúzással. A montmorillonitot nem tartalmazó, lágyított politejsav fóliák vízgőzzárása (WVT) 11 és 95%-kal csökkent 10 és 20t%-nyi PEG6000 tartalom esetén. A legnagyobb mértékben, 43%-kal, a Cloisite30B jelenléte az anyagban azonban javította a vízgőzzárást. 10t%-nyi PEG6000-rel együtt alkalmazva azonban a vízgőzzárás elérte a tiszta PLA értékét, 20t%-nyi lágyító tartalom mellett a tiszta PLA-hoz képest a WVT mintegy 20%-kal nőtt. A Nanofil2 és PEG6000 alkalmazása mellett hasonló értékek születtek a vízgőzáteresztés terén, azzal a különbséggel, hogy tisztán a Nanofil2 25%-kal növelte a PLA vízgőzzárását. Az oxigén és CO₂ zárás javítása terén is a Cloisite30B bizonyult hatékonyabbnak, ekkor az O₂ zárás 39%-kal a CO₂ zárás 82%-kal javult a tiszta PLA-hoz képest. A Nanofil 2 szintén javította, bár kisebb mértékben a PLA mindkét gázzal szemben való záró képességét. A PEG6000 az O₂ zárást csökkentette, míg a CO₂ zárást növelte 33 és 56%-kal. Érdekes módon a lágyított PLA nanokompozitok mindegyike alacsonyabb O₂ gáz áteresztést mutatott, mint a csak nanolemezeket tartalmazó PLA, míg ennek ellenkezője volt igaz a CO₂ áteresztés esetén, kivéve 20t% PEG és Cloisite 30B együttes alkalmazásakor.

OZKOC és KEMALOGLU (2009) a Cloisite 30B-vel (1, 3 és 5 t%-ban), és PEG-gel (M_w=1000) (20 t%-ban) módosította a politejsav mátrixot. A nanokompozitokat ömledékes eljárással állították elő ikercsigás laboratóriumi kompaundálóval (220°C-on, 5 perc tartózkodási idő és 100 rpm csigasebesség mellett, nitrogén atmoszférában), majd laboratóriumi fóliahúzó hengerekkel 25 mm széles, 0,25 mm vastag fóliát hoztak létre. Az XRD diffraktogramok (**28.ábra**) és a TEM felvételek szerint a lágyítót is tartalmazó nanokompozitok esetén az exfoliáció dominál (a diffraktogramon nem észlelhető csúcs), míg a lágyítót nem tartalmazó nanokompozitoknál az interkalált szerkezet és az aggregátumok jelenléte a jellemző. A húzószilárdsági vizsgálatok alapján az MMT jelenléte a tiszta PLA mátrixban nem befolyásolta a szilárdságot, a Young-modulust ellenben növelte. A PLA/PEG keverék Young modulusához képest szintén javulás volt megfigyelhető azoknál a mintáknál, melyek rétegszilikátot is tartalmaztak. A legnagyobb szakadási nyúlása a csak PEG1000-et tartalmazó mintának volt, a Cloisite 30B enyhén csökkentette a poli(etilén-glikol) lágyító hatását (**29.ábra**). Vizsgálataik során a kutatók azt is megállapították, hogy a rétegszilikát csökkentette a PLA alapú minták biodegradációjának sebességét.



28.ábra WAXD felvételek a (A) Cloisite30B rétegszilikátról, (B) 3t% Cloisite30B/PLA és (C) 3t% Cloisite30B/PLA/PEG nanokompozitokról (OZKOC-KEMALOGU 2009)



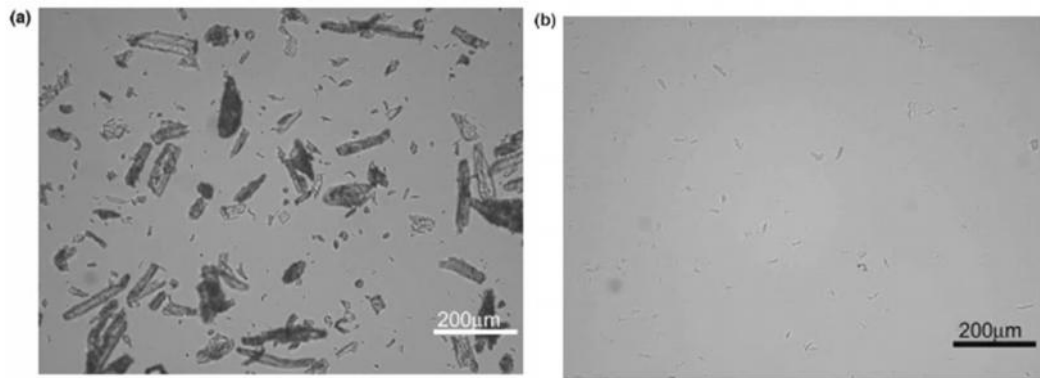
29.ábra PEG1000 és Cloisite 30B hatása a PLA húzási tulajdonságaira (OZKOC-KEMALOGU 2009)

RODRIGUEZ-LLAMAZARES et al. (2012) PLA alapú Cloisite30B-t (3t%-ban) és kompatibilizálás, plasztifikálás céljából PEG3350-at (1,2 és 3 t%-ban) tartalmazó nanokompozitokat állított elő szintén ömledékes eljárással belsőkeverőben (190°C-on, 8 perc tartózkodási és 60 rpm mellett). A vizsgálatokhoz használatos 1,4 mm vastagságú mintákat hőprésen alakították ki. Az XRD és TEM mérés

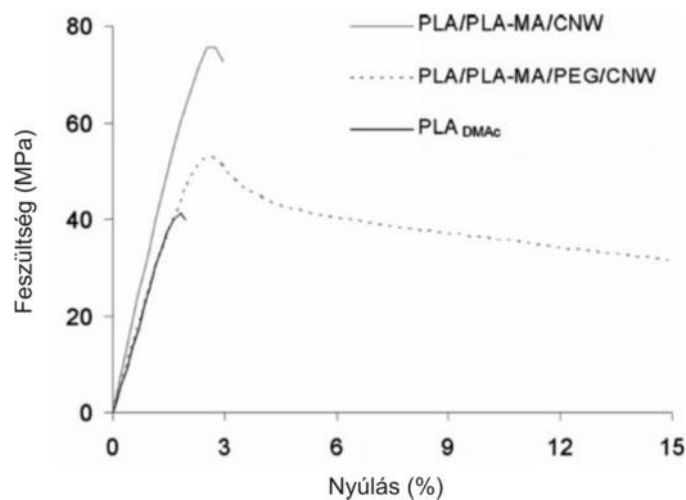
eredményeiből megállapították, hogy a PEG beépült a szilikát rétegek közé, segítve a PLA főláncok interkalációs/exfoliációs folyamatait. A PEG lágyítókénti és kompatibilizátorkénti jelenlétét a kompozitokban az üvegesedési hőmérséklet és a hidegkristályosodási hőmérséklet csökkenésével támasztották alá. A PEG politejsav és montmorillonit közötti kompatibilitás növelő hatását két fő okra vezették vissza: a poli(etilén-glikol) hidroxil csoportjai képesek H-kötés útján reakcióba lépni a rétegszilikát hidroxil-csoportjaival, ezáltal összekötve a PLA láncokat és szilikát rétegeket, a PLA és a poli(etilén-glikol) jó összeférhetősége okán a PEG segíti a PLA interkalálódását a rétegek közé. A PEG láncok sokkal mozgékonyabbak, hajlékonyabbak, mint a PLA láncok, a PEG könnyebben hatol a rétegszilikát lemezei közé, ezáltal nagyobb helyet biztosítva a PLA láncok beépülésének a rétegek közé. Ezen felül, mivel a PEG lágyítóként nagyobb flexibilitást kölcsönöz a politejsav láncainak, azok könnyebben épülnek be a rétegek közé. A PEG3350 jelenléte a kutatók szerint kedvez az interkalált/exfoliált szerkezet kialakulásának. A fokozottabb rétegszétválásnak tulajdonítja RODRIGUEZ-LLAMAZARES et al. a lágyítót tartalmazó nanokompozitok jobb hőstabilitását is.

2.4.5.2 POLITEJSAV/CELLULÓZ NANOKRISTÁLY NANOKOMPOZITOK

OKSMAN et al. (2006) elsőként állított elő ömledékes eljárással cellulózt tartalmazó politejsav mátrixú nanokompozitot. A cellulóz tűkristályokat mikrokristályos cellulózból szintetizálták N,N-dimetilacetamid (DMAc), LiCl és ultrahang (3h/nap, 5 napon keresztül) segítségével (**30.ábra**). A kapott 10t%-os CNW szuszpenziót a feldolgozás előtt 17t%-ra sűrítették, majd így adagolták oldal adagolóval a megömlött PLA-hoz. A PLA és a cellulóz összeférhetőségét növelendő a politejsavat malénsav-anhidriddel (MA) kezelték, ezen felül egyik keverékeknél poli(etilén-glikolt) (Mw=1500) is alkalmaztak. Az alkotókat extruderen kompaundálták, az extruder hőmérsékletét 170-200°C-ig beállítva és 150 rpm fordulatszámot alkalmazva. Az extrudált anyagból hőprésszel ~1,3 mm vastagságú lemezzé formálták. A cellulózt minden esetben 5t%-ban, a PEG1500-at 15%-ban adagolták a tiszta vagy MA-val kezelt politejsavhoz. A kutatók megállapították, hogy az MCC a CNW megfelelő kiindulási alapanyaga, valamint, hogy a CNW szuszpenzió oldalcsigán való PLA ömledékhez keverése jól alkalmazható feldolgozás technikának tekinthető. A vizsgálatok eredményei alapján a várt nagyfokú mechanikai javulás elmaradt, egyedül a PEG használatakor tapasztaltak nagymértékű (800%-os) szakadásnyúlásbeli javulást (**31.ábra**). A javulást a tűkristályok PEG-gel való bevonódásának tulajdonították.



30.ábra Mikrokrisztályos cellulóz DMAC/LiCl keverékében duzzasztva és elosztatva, ultrahangos kezelés nélkül (a), ultrahangos kezeléssel (b)



31.ábra Szakadási nyúlások különböző összetételek esetén (OKSMAN et al. 2006)

WANG és MOHINI (2007) kísérleteinek célja az volt, hogy felkutassák azokat a felületmódosító anyagokat, melyek megkönnyítik a cellulóz tűkristályok (CNW) diszpergálását a PLA mátrixban. A módosító anyagok sztirol-maleinsav-anhidrid és etilén-akrilsav voltak. A töltőanyagok 5t%-ban alkalmazták és a nanokompozit Brabender belsőkeverő segítségével, ömledékes eljárással állították elő. A vegyszerek hatására részlegesen diszpergálódtak a mátrixban, emiatt a mechanikai tulajdonságok várt javulása elmaradt.

BONDESON és OKSMAN (2007a) anionos felületkezelő anyagot (etoxilált nonil-fenol-foszfát-észterét) 5, 10 és 20t%-ban használt a cellulóz tűkristályok diszpergálódásának megkönnyítésére. A CNW-t mikrokrisztályos cellulózból savas hidrolízissel állították elő. Annak érdekében, hogy a feldolgozás során a sav maradékok ne indukálják a degradációt nátrium-hidroxiddal semlegesítették a cellulóz nanokristályokat. A CNW-t liofilizálták és az extrudálást megelőzően

szárazon, 5t%-ban keverték a PLA granulátumhoz. A nanokompozitok előállítása belsőkeverőben valósult meg 175°C-on, 100 rpm mellett, a kapott anyagból ez követően hőpréseléssel alakították ki a vizsgálati próbatestet. A kutatók megállapították, hogy míg a tiszta CNW felhasználásával mikrokompozitot állítottak elő a cellulóz részecskék nem váltak el egymástól nem oszlottak el megfelelően a mátrixban, addig 5t%-nyi felületkezelő anyag hatására CNW agglomerátumok nem észlelhetők a PLA-ban. A kutatók szerint a felületkezelő anyag és a PLA gyenge összeférhetősége és a nem megfelelő feldolgozási körülmények miatt azonban a CNW tökéletes diszpergálódása nem valósult meg. A vizsgálatokból kiderült, hogy a felületkezelt CNW jelenléte rontotta a mechanikai tulajdonságokat, kivéve a 20t%-nyi felületkezelő anyagot tartalmazó CNW esetén, ahol a szakadási nyúlás magasabb volt 100%-nál.

PETERSSON et al. (2007) csakugyan etoxilált nonil-fenol-foszfát-észterével, valamint terc-butanollal kezelt CNW-t használt fel (S-CNW, B-CNW) a PLA módosításához. A CNW savas hidrolízissel való előállítását és felületmódosítását követően a szuszpenzió közegét fagyasztva szárítással távolították el, majd a CNW-t kloroformban diszpergálták és a PLA kloroformos oldatához adva alakították ki a nanokompozit filmeket. A vizsgálatok során megállapították, hogy a terc-butanol nagymértékben gátolta a cellulóz részecskék aggregálódását a fagyasztva szárítás során, noha a kloroformban való diszpergálás alkalmával az ultrahangos kezelés után csak az S-CNW mutatott kettőstörést. Az oldószeres eljárással előállított kompozitok közül így egyedül az S-CNW esetén nem keletkeztek aggregátumok. A TG -vel kapott görbék tanúsága szerint mindhárom kompozit stabil volt a 25-220°C-ig terjedő tartományban. Mind a sima CNW, mind az S-CNW és B-CNW növelte a PLA tárolási modulusát a plasztikus tartományban. A DMT mérések szerint a megfelelően diszpergált cellulóz tűkristályok képesek nagymértékben növelni a PLA mechanikai tulajdonságait.

FORTUNATI et al. (2012) szintén etoxilált nonil-fenol-foszfát-észterét alkalmazta a CNW felületkezelőjeként és vizsgálta a felületmódosított CNW hatását a PLA zárótulajdonságaira. A CNW-t MCC-ből savas hidrolízissel nyerték, majd NaOH-val semlegesítették, valamint a még jobb eloszlás eléréséért ultrahanggal is kezelték a CNW-t tartalmazó szuszpenziót. A cellulóz tűkristályokat tartalmazó PLA nanokompozitokat oldószeres eljárással, kloroform segítségével alakították ki a CNW eloszlását a PLA oldatban 1 perces ultrahangos kezeléssel segítették. Méréseik során megfigyelték, hogy a felületkezelő anyag fokozta a CNW PLA mátrixban való diszpergálódását, a CNW javította a PLA O₂ és vízgőzzárását, utóbbit 1t%-nyi módosított CNW 34%-kal növelte. FORTUNATI et al. szerint a felületmódosított CNW-t tartalmazó PLA fólia biztonságosan alkalmazható élelmiszeripari termékek csomagolásához, mivel a fólia migrációs értéke nem érte el az előírt migrációs határt. A módosított CNW esetén a migráció értéke alacsonyabb volt, mint a módosítatlan CNW esetén, melyet FORTUNATI et al. a mátrix-szal való jobb határfelületi interakcióknak, az erősebb adhézióknak tulajdonít.

BONDESON és OKSMAN (2007b) következő kutatásukban CNW eloszlásának könnyíthetőségét vizsgálták a PLA mátrixban. Az MCC-ből savas hidrolízissel előállított CNW vizes szuszpenzióhoz vízdoldható polimert - poli(vinil-alkohol)-t (PVOH) adtak, annak érdekében, hogy a cellulóz nanorészecskéket a PVOH körülvegye és ezzel megakadályozza azok újra aggregálódását. A CNW-t (5t%) kétféleképpen adagolták a PLA-hoz: a liofilizálást követően, az extrúziós feldolgozás előtt a szárazon keverve a granulátummal és szuszpenzió formájában (lioofilizálás nélkül) a polimer ömledékhez. A kutatók azt tapasztalták, hogy a PLA és a PVOH elegyedése nem volt megfelelő, köztük gyenge határfelületi interakciók jöttek csak létre, a CNW elsősorban a PVOH-ban volt lokalizálható. A TEM felvételekből kiderült, hogy a túkristályok jobban eloszlottak a PVOH-ban és a részben a PLA-ban is a szuszpenziós adagoláskor. A nanokompozitok termikus stabilitása romlott, a Young-modulus enyhén nőtt, a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás csökkent a tiszta PLA-hoz képest, azonban a PLA/PVOH keverékhez képest enyhén nőtt. BONDESON és OKSMAN szerint a CNW inkább a PVOH fázist erősítette és nem a PLA-t. Több gyúró modullal rendelkező csigakonfigurációval véleményük szerint javítható mind a PVOH, mind a CNW disztribúciója.

SANCZHEZ-GARCIA és LAGARON (2010) cellulóz nanotűkristály PLA zárótulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálta. A CNW-t kénsavas hidrolízissel állították elő mikrokristályos α -cellulózból. A neutralizálást követően a CNW-t fagyasztva szárították, majd ezt követően kloroformmal szuszpenziót készítettek, melyet 30 s-ig ultrahanggal kezeltek. A szuszpenziót a PLA kloroformos oldatához adták és 30 percen át 40°C-on homogenizálták. Az oldószeres eljárás végén, az oldószer elpárologtatásával 100 μ m vastag filmet képeztek. Szintén oldószeres eljárással, de a fagyasztvaszáritás lépését kihagyva, a CNW-t tartalmazó neutralizáló folyadék kloroformos oldószer cseréjével, majd a szuszpenzió centrifugálásával, az elválasztott CNW szeparálásával, majd acetonos szuszpenzió készítésével, a fent leírt módon filmet képeztek. A nanokompozitok CNW tartalma 1, 3 és 5t% volt. A kutatók nagy különbségeket tapasztaltak a fagyasztvaszáritott (FD) és az oldószer cserével (SE) nyert CNW-t tartalmazó PLA alapú nanokompozitok tulajdonságai között. A nanokompozitok, melyek FD CNW-t tartalmaztak nagyobb kristályossággal (χ_c) rendelkeztek, mint az SE CNW-t tartalmazók, noha mindkét esetben az χ_c növekedése volt megfigyelhető, legnagyobb mértékben az 5t%-ban FD CNW-t tartalmazó minta esetén, ahol a kristályosság 9,1%-ról 22,9%-ra nőtt. A vízgőz áteresztést mindkét típusú CNW csökkentette, de eltérő mértékben. Az FD CNW 1t%-ban 64%-kal, 2t%-ban 78%-kal, 3t%-ban 82%-kal és 5t%-ban 81%-kal csökkentette a WVT-t, míg az SE CNW ugyanekkora t%-ok mellett sorban 44, 49 és 21%-kal. A javulást a kutatók a magas kristályosságú cellulóz „nanopajzsnak”, a PLA megnövekedett kristályosságának és a megkötött vízgőz szabadtérfogat csökkentő hatásának tulajdonították. A nanokompozitok húzótulajdonságai szemben a zárótulajdonságokkal romlást mutattak, az SE CNW tartalmúak Young-modulusa, szakítószilárdsága és szakadási

nyúlása is nagymértékben lecsökkent. Az FE CNW tartalmú nanokompozitok szintén kisebb szakítószilárdsággal és modulussal rendelkeztek, azonban szakadási nyúlás 1,2, 3 és 5t%-ban történő adagolás esetén 6,03%-ról sorban 6,87; 7,64; 12,57 és 8,19%-ra nőtt, melyet a kutatók a megkötött nedvesség lágyító hatásának tudtak be.

2.5 IRODALMI RÉSZ ÖSSZEGZÉSE, CÉLKITÚZÉSEK

A kompozitok tulajdonságait általánosságban az összetétel, a mátrix és töltőanyag szerkezete, fázisok tulajdonságai és a fázisok határfelületén fellépő kölcsönhatások határozzák meg. A mátrix és az erősítő fázis határfelületén létrejövő interakcióknak különösen nagy szerepe van a nanokompozitok esetén, mivel rendkívül kis méretükből adódóan óriási fajlagos felülettel rendelkeznek, így számos határfázis kialakulására van lehetőség. A nanoerősítőanyagot tartalmazó heterogén rendszerek különleges tulajdonságai sokszor a tömbi polimer tulajdonságaitól eltérő, a határfelületi rétegben elhelyezkedő polimernek köszönhető.

A különféle polimer mátrixú nanokompozitok kapcsán sok irodalom számol be a kristályosság és a kristályosodási sebesség növekedéséről, a polimer szferolitok méretének csökkenéséről, különösképpen kis erősítőfázis koncentrációk esetén. A kisebb szferolitoknak köszönhetően javul az anyag átlátszósága, olyan opálos műanyag mint a polipropilén átlátszóvá válhat néhány tömegszázaléknyi erősítőanyag hatására. A nagy transzparenciájú anyagok sem veszítenek átlátszóságukból a nanométeres tartományba eső erősítőanyagok alkalmazásával, mivel azok kis méretükből adódóan nem vagy csak kis mértékben szórják a látható sugárzást. A részlegesen kristályos polimerek esetén a gyorsabb kristályosodás előidézheti a kristályhibák létrejöttét is, vagyis a különböző szferolitokat összekötő polimerláncok kialakulását, mely hatására javulhatnak a polimer szilárdsági tulajdonságai (pl. szakító-, ütőszilárdság). A nanoerősítőanyagok és a polimer közötti interakciók nagy hatással vannak a polimerláncok mozgékonyására, így a polimer viszkozitására, ömledékszilárdságára, relaxációs dinamikájára, termikus tulajdonságaira egyaránt. Ha a nanokompozit fázisai között erős kapcsolat alakul ki, korlátozódnak a szegmensmozgások, gyakran az üvegesedési hőmérséklet (T_g) növekedése figyelhető meg, noha olykor, főként nagy mennyiségű nanoerősítőanyag alkalmazásakor, a T_g csökkenése is bekövetkezhet. A nanoerősítőanyagokkal jelentősen növelhető a polimerek termikus stabilitása, csökkenthető az éghetősége. A nanokompozitok jobb hőstabilitását, fékezettebb éghetőségét a molekulaláncok mobilitásának korlátozottságának, az illékony komponensek diffúziójának gátlásának és a nanokompozit felületén a nanoerősítőanyag által létrehozott védőrétegnek tulajdonítják. A polimerbe diszpergált nanoerősítőanyagok körül,

azok kis méretének köszönhetően, nem alakulnak ki nagy feszültség koncentrációk, így a nanokompozitok rugalmassági modulusa, szilárdsága, szívóssága egyaránt nőhet. A szilárdsági tulajdonságok (pl. hajlító-, húzó-, tépőszilárdság) a kompozitok esetén sokszor a mátrix és a részecske közti feszültség transzfer hatékonyságán is múlik, mely a nanokompozitok esetén a nagy fajlagos felületnek köszönhetően sokkal hatékonyabb, mint a nagyságrendekkel nagyobb erősítőfázist tartalmazó hagyományos kompozitok esetén. A polimerek képlékenysége általában csökken az erősítőanyag tartalom növekedésével, azonban sok példa mutatja, hogy ennek ellenkezője is tapasztalható, főként mindhárom dimenzióban nanométeres részecskék esetén. Nanométeres tartományba eső erősítőanyagokkal csökkenthető a polimer által áteresztett vízgőz és gáz (pl. CO₂, O₂) mennyisége. A leggyakrabban vizsgált zárótulajdonságot növelő adalékok a rétegszilikátok, melyek fizikai akadályt, labirintus szerkezetet, hoznak létre a gáz, illetve vízgőz molekulákkal szemben, így fékezve azok diffúzióját az anyagon át. A mindhárom dimenzióban nanométeres részecskéket tartalmazó nanokompozitok esetén szintén tapasztalható a zárótulajdonságok javulása, ekkor elsősorban a szabadtérfogat csökkentő hatás a felelős a változásért. A tulajdonságokat módosító nagy mennyiségű határfázis csak a nanoerősítőanyagok megfelelő diszpergációja révén jöhet létre, a részecskék nagy fajlagos felülete, nagy reakcióképessége azonban nehezzé teszi a finomdiszperz rendszer kialakulását. A nanoerősítőanyagok mátrixban való diszpergáltságának mértékét a fázisok közötti összeférhetőség és az előállítás paramétere is nagymértékben befolyásolják.

A megújuló forrásból származó, biodegradábilis politejsav kitűnő optikai tulajdonságokkal, jó UV-állósággal, zsírállósággal, nyomtathatósággal hegeszthetőséggel rendelkezik. Záró-, termikus és egyes mechanikai tulajdonságai viszont nem kielégítőek bizonyos alkalmazások esetén, mely szükségessé teszi az polimer módosítását. Az LA/CL kopolimerek készítésével például növelhető a rugalmasság és a hidrofóbitás. Az L-, D- és mezo-laktid arányának megválasztásával, sztereo kopolimerek előállításával hatékonyan állítható be a polimer kristályossága, termikus és mechanikai tulajdonságai. A politejsav ridegsége csökkenthető a megfelelő lágyító politejsavhoz való adagolásával. A szakirodalmak különféle lágyítók, úgy mint oligotejsav, glicerin, triacetin, tributil-citrát, acetyl-tributil-citrát és különböző molekulatömegű poli(etilén-glikol)-ok (PEG400, PEG1000, PEG 1500, PEG2000, PEG3400, PEG10000) PLA-ra gyakorolt hatását vonultatják fel. A leghatékonyabb lágyítók az oligotejsav, a tributil-citrát (TBC), az acetyl-tributil-citrát (ATBC) és az alacsonyabb molekulatömegű poli(etilén-glikol)ok. 20t%-nyi ATBC például 1,8%-ról 298%-ra növelte a politejsav szakadási nyúlását, ugyanekkora mennyiségű PEG1500 pedig 235%-ra. A lágyított politejsavnak általánosságban kisebb üvegesedési hőmérséklete, szakítószilárdsága és Young-modulusza. Gyakran a PLA kristályosságának növekedése is tapasztalható a lágyító jelenlétekor.

A politejsav rugalmasságának növelésére egy lehetséges megoldás a termoplasztikus keményítővel (TPS) és egyéb hőrelágyuló polimerrel való keverés.

A TPS hatására nőhet a PLA szilárdsága, rugalmassági modulusa, szakadási nyúlása és a biodegradáció sebessége is. Intenzíven kutatott terület a politejsav poli(e-kaprolakton)-nal (PCL) való keverése, kompatibilizáló anyag alkalmazásával a PCL képes a PLA rugalmasságának növelésére.

A politejsav módosításának, a tulajdonságainak javításának egy másik útja erősítő anyagok alkalmazása. Természetes szálakkal elsősorban a PLA szilárdsági tulajdonságai növelhetők. A PLA/keményítő kompozitok előállításával fokozható a PLA lebonthatósága, a keményítő szemcsék lágyító nélkül azonban gyakran növelik a PLA rigiditását, merevségét. A cellulóz részecskék is ígéretes erősítőanyagok lehetnek a PLA-nak, melyek szintén növelhetik a PLA szilárdsági jellemzőit.

A PLA alapú nanokompozitok terén a legtöbb kutatás a politejsav rétegszilikátokkal, azon belül is a montmorillonittal való módosításra fókuszál. A nanolemezek esetén a tulajdonságok javulása a rétegek szétválása, interkalált, exfoliált szerkezet kialakulása révén valósul meg. A legtöbb irodalom szerint az MMT növeli a PLA törékenységét, azonban néhány esetben az MMT hatására nőtt a PLA deformálhatósága. Az MMT a legtöbbször göcképzőként van jelen az anyagban, növelve a PLA kristályosságát, csökkentve a szferolitok méretét. Az MMT alkalmazásával nő a PLA alapú nanokompozitok Young- és hajlító modulusa, behajlási hőmérséklete, ömledékszilárdsága, hőstabilitása. Már 1%-nyi Cloisite 30B 27°C-szal, 2%-nyi 37°C-szal, 3%-nyi 46°C-szal növelte a maximális tömegvesztéshez tartozó bomlási hőmérsékletet. A politejsav zárótulajdonságait, mind a vízgőz, mind az O₂ és CO₂ gázok áteresztését nagymértékben csökkenti az MMT jelenléte. MARTI et al. (2002) vizsgálatai alapján 4%-nyi MMT alkalmazásakor az O₂ zárást ~40%-kal nőtt. A rétegszilikátok többnyire fékezik a lebomlás sebességét, azonban egyes szakirodalmak szerint növelhetik is azt. A kompozitok mechanikai-, termikus, záró-, lebomlási és antimikrobiális tulajdonságai nagymértékben függenek a felhasznált montmorillonit típusától, annak felületmódosító anyagától és koncentrációjától. A montmorillonit ridegséget növelő hatását ellensúlyozandó, megfelelő lágyítók alkalmazásával növelhető a PLA/MMT nanokompozitok deformációs képessége, illetve fokozható a rétegek szétválása, eloszlása a mátrixban. A különböző molekulatömegű poli(etilén-glikol)-ok hatékonyan fokozzák a rétegek szétválását és elősegítik az interkalált, exfoliált szerkezet létrejöttét, ugyanakkor TANOU et al. (2006) rávilágított arra, hogy a poli(etilén-glikol)-ok nem minden típusú organofilizált rétegszilikát esetén segítik az delaminációt. A PLA/Cloisite25A(5t%) nanokompozit szakadási nyúlása 40%-kal nőtt (a csak acetiltriethyl-citrátot tartalmazó PLA-hoz képest) 10%-nyi acetiltriethyl-citrát alkalmazása mellett THELLEN et al. (2005) kísérletei alapján. THELLEN et al. azt is megfigyelte, hogy az MMT nem befolyásolta a PLA feldolgozhatóságát, a fűjt fólia minőségére sem gyakorolt negatív hatást. A PLA/MMT-ATC nanokompozitok O₂ és a vízgőzzárása, valamint a hőstabilitása és mechanikai tulajdonságai is javultak a csak lágyítót tartalmazó PLA-hoz képest. 10t% diglicerín-tetraacetát hatására a 3t%-ban oktadecil-aminnal organofilizált montmorillonitot tartalmazó PLA nyúlása 250%-ra nőtt. SHIBATA et al. (2005) a

diglicerin-tetraacetát mellett PEG1000 hatását is vizsgálta és megállapította, hogy a PEG1000 jól lágyította a politejsavat, az MMT adagolásával azonban valamelyest csökkent a szakadási nyúlás. OZKOC ÉS KEMALOGU (2009) tapasztalatai hasonlóak voltak a PEG1000-rel, noha az XRD diffraktogramok és a TEM felvételek szerint a lágyítót is tartalmazó nanokompozitok esetén az exfoliáció dominált, a legnagyobb szakadási nyúlással a csak PEG1000-et tartalmazó mintának rendelkeztek. Az MMT-lágyító párosítással nemcsak a szakadási nyúlást növelhető, hanem a lágyító szilárdság és vízgőz-, gázzáró tulajdonság csökkentő hatása is kompenzálható. 10t%-nyi PEG6000-et és 5t%-nyi MMT-t tartalmazó nanokompozit vízgőzzárás elérte a tiszta PLA értékét, az O₂ zárása 39%-kal CO₂ zárása 82%-kal javult.

Sok irodalom foglalkozik a nanométeres tartományba eső cellulóz erősítőanyagok PLA tulajdonságaira gyakorolt hatásával is. A cellulóz nanokristályok előállítása többnyire vizes közegben, savas hidrolízissel zajlik, melyet rendszerin liofilizálás követ. A fagyasztva szárítás esetén a nanokristályok könnyen agglomerálódnak a köztük létrejövő H-kötésnek köszönhetően, így a cellulóz nanorészecskék diszpergálása a PLA mátrixban nehéz feladat, különösen az ömledékes eljárás esetén. A finomdiszperz rendszer létrehozásához szükséges a feldolgozási paraméterek, technológiák helyes megválasztása, részecskék felületmódosítása, vagy mátrix és az erősítőfázis összeférhetőségét növelő anyagok alkalmazása. A leghatékonyabb adagolási eljárásnak a cellulóz részecskék mátrixhoz oldószeres, vizes szuszpenzióban való adagolás bizonyul, illetve az ömledékes feldolgozást megelőző oldószeres mesterkeverék készítés, ezeknek az eljárásoknak a hátránya azonban a nagy mennyiségű oldószert igény, mely összeegyeztethetetlen a PLA természetbarát mivoltával. Ömledékes eljárás során a CNW eloszlását segítő WANG és MOCHINI (2007) sztirol-maleinsav-anhidriddel és etil-akril savval módosította a CNW felületét, a módosítás ellenére a cellulóz túkristályok csak részlegesen diszpergálódtak a mátrixban, így a mechanikai tulajdonságok javulása nem következett be. BONDESON és OKSMAN (2007), valamint PETERSSON et al. (2007) és FORTUNATI et al. (2012) anionos felületkezelő anyaggal (etoxilált nonil-fenol-foszfát-észterével) kezelte a CNW felületét a jobb diszpergálódás érdekében. OKSMAN et al. (2006) vizsgálatai során megállapította, hogy a PEG1500 szintén segíti a CNW eloszlását a PLA-ban, a PEG1500 jelenlétének köszönhetően a nanokompozit szakadási nyúlása 15%-ra nőtt, mely 800%-os javulást jelentett a kiindulási PLA nyúlásához képest. A nagymértékű javulást a kutatók a cellulóz túkristályok PEG1500-zal való bevonódásával magyarázták. QU et al. (2010) szerint a kemo-mechanikai eljárással előállított CNF használata esetén a PEG1000 is hatékony segítője a PLA és a cellulóz közötti interakciók kialakulásának, a CNF jobb diszpergálásának, a PLA/CNF nanokompozitok mechanikai tulajdonságának javításának. A cellulóz nanoerősítőanyagok előállítási eljárásának is nagy hatása van a nanokompozit jellemzőire. SANCZHEZ-GARCIA és LAGARON (2010) kutatásából kitűnik, hogy a különböző módon előállított CNW, legyen szó csupán egy technológiai lépés kihagyásáról, különböző módon, mértékben változtatja meg a politejsav

tulajdonságait. Ha a cellulóz nanorészecskék interakciója megfelelő a politejsav mátrix-szal, a nanokompozitokban jó diszpergációt és disztribúciót mutatnak, nemcsak a mechanikai és termikus tulajdonságokat és kristálygócképző hatásukból adódóan a kristályosságot növelik, hanem a PLA zárótulajdonságait is.

A feltárt szakirodalmak alapján megállapítható, hogy a cellulóz nanokristályok és a montmorillonit nanolemezek hatékonyan alkalmazhatók a PLA egyes tulajdonságainak javítására. A montmorillonit alkalmazása esetén a ridegség csökkentése érdekében ajánlatos a lágyítószer használata. A legtöbbet vizsgált lágyítók a poli(etilén-glikol)ok, melyek széles molekulatömeg spektrumban kerültek felhasználásra. A szakirodalomban ezidáig a kis molekulatömegű PEG400-at nem alkalmazták PLA alapú MMT-t tartalmazó nanokompozitok előállítása során. Mivel a PEG400 folyadék halmazállapotú ezért az MMT képes lehet a bene való duzzadásra, melynek hatására a rétegszilikát rétegei könnyebben elválnak egymástól és az ömledékes feldolgozás során a politejsavban való nagyobb mértékű diszpergáltság valósítható meg. A PLA cellulóz nanokristállal való módosításáról szóló kutatások során felhasznált CNC előállítása savas hidrolízissel zajlik. A savas hidrolízis reakcióközegének eltávolítása többnyire liofilizálással valósítható meg, amely azonban agglomerálódáshoz vezet, ami nagymértékben megnehezíti a cellulóz nanokristályok megfelelő diszpergációját és disztribúcióját a polimer ömledékben az extruderen/belsőkeverőben való feldolgozás során. A PEG400 alkalmazása a cellulóz esetén is ígéretes lehet, ha reakcióközeggként alkalmazzuk a cellulóz nanokristályok ultrahangos előállítása során, hiszen ennek a reakcióközegnek az eltávolítása nem szükséges, mivel a szakirodalmak szerint a poli(etilén-glikol)-ok jelenléte segítik a PLA és a cellulóz összeférhetőségét, emellett csökkentik a PLA ridegségét. A célkitűzések a fentiek alapján így a következők:

1. Cellulóz nanokristályok előállítása savas hidrolízis nélkül ultrahangos kezeléssel zöldkémiai eljárással, olyan közegben melynek eltávolítása nem szükséges
2. A politejsav és a különböző erősítőanyagok feldolgozhatóságának vizsgálata extruderrel és fóliahúzással.
3. Az ultrahanggal kezelt cellulóz és a kiindulási mikrokristályos cellulóz politejsav mátrixra gyakorolt hatásainak összehasonlítása
4. Politejsav mechanikai, termikus és zárótulajdonságainak javítása montmorillonit nanolemezek és cellulóz részecskék felhasználásával a transzparencia megőrzése mellett.

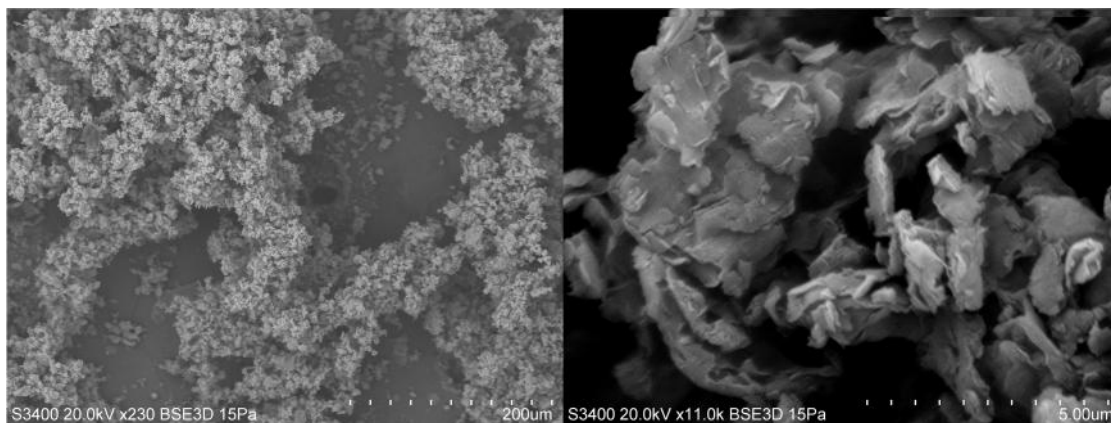
3 KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1 FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

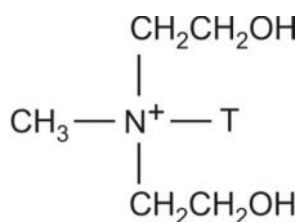
3.1.1 FELHASZNÁLT ANYAGOK

A vizsgálatok során alkalmazott PLA mátrix a Shenzhen Bright China Industrial Co.-tól származott. Az átlátszó granulátum megjelenésű politejsav az ESUN™ márkanévet és AI-1031 jelölést viselte. A PLA gyártó által megadott sűrűsége: 1,25 g/cm³, szakítószilárdsága: 54MPa, szakadási nyúlása: 9% (5mm/min húzási sebesség mellett). A mátrixul felhasznált PLA feltehetően poli(D,L-tejsav) volt, bár erről a gyártó nem szolgál információval.

A politejsav módosításához felhasznált rétegszilikát a Rockwood által gyártott Cloisite®30B márkanévű montmorillonit volt (**32.ábra, 7.táblázat**). A Cloisite® 30B kvaterner ammónium sóval módosított montmorillonit, mely hosszú alkil láncokkal és hidroxil-csoportokkal rendelkezik. A Cloisite® 30B esetén a montmorillonit nanométeres vastagságú rétegei közötti szerves ionjainak kicserélése, ezáltal a rétegek távolságának növelése, valamint az erősítőanyag felületi energiájának csökkentése a szerves MT2EtOH (metil, hosszú láncú zsírsav, bisz-2-hidroxietyl, kvaterner ammónium, T a zsírsavat jelöli) csoporttal történt (**33.ábra**).



32.ábra A Cloisite®30B montmorillonit pásztázó elektronmikroszkópos képe (balra: 230x-os, jobbra:11000x-es nagyításban)

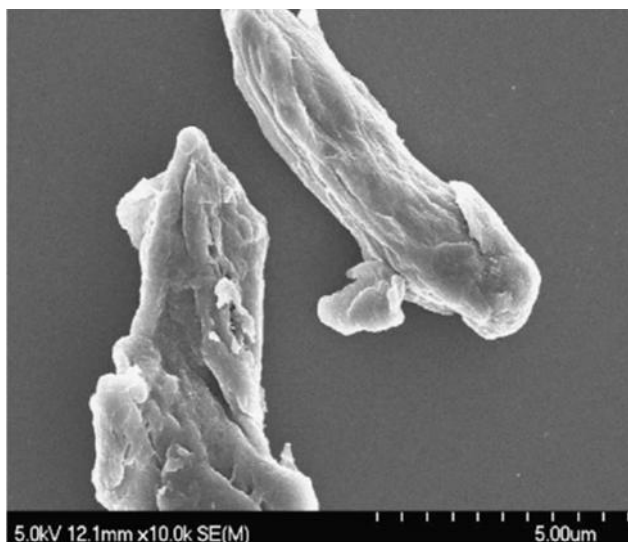


33.ábra A Cloisite®30B felületmódosító anyaga

7.táblázat a Cloisite 30B gyártó által közölt fő tulajdonságai

megjelenés	törtfehér
száras részecskeméret	<10 μ m
nanolemezek vastagsága	~1nm
hossz/vastagság arány	70-150
fajlagos felület	750 m ² /g
sűrűség	1,98g/cm ³
nedvesség tartalom	<3%
röntgen diffrakciós csúcs	d ₀₀₁ =1,85nm

A politejsav alapú kompozitok előállítása során alkalmazott 20 μ m részecskeméretű nagy tisztaságú mikrokristályos cellulóz (MCC) a Sigma Aldrich-től származott. Az MCC SEM felvétele a **34.ábrán** látható, a fő jellemzőit a **8.táblázat** tartalmazza.

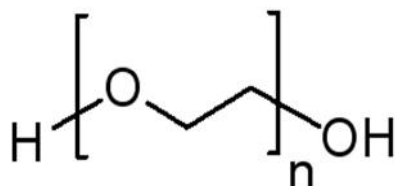


34.ábra Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a Sigma Aldrich-től származó MCC-ről (LEE et al. 2009)

8.táblázat A felhasznált mikrokristályos cellulóz fő jellemzői

anyaga	linter
megjelenés	fehér, porszerű
átlagos részecske méret	20 μ m
részecskeméret eloszlás +60 Mesh	≤10%
részecskeméret eloszlás +200 Mesh	≥ 40%
pH	5-7
izzítási maradék	≤0,1%

A lágyításhoz, a diszpergálás megkönnyítésére és az ultrahangos kezelés közegeként használt poli(etilén-glikol) (35.ábra) 400 g/mol átlagos molekulatömegű és folyadék halmazállapotú volt (további tulajdonságai a 9.táblázatban olvashatók). (márkanév: Macrogola 400)



35.ábra A PEG szerkezeti képlete

9.táblázat A PEG 400 fő jellemzői

megjelenés	színtelen, átlátszó, viszkózus, higroszkopikus folyadék
olvadáspont	4-8 °C
gyulladási hőmérséklet	305°C
viszkozitás (20°C-on)	97-118 mm ² /s
oldhatóság	vízzel elegyíthető, acetonban és alkoholban jól oldódik, zsírokban és ásványi olajokban nem oldható
hidroxilszám	284
sűrűség	1,128g/cm ³

Egyes poli(etilén-glikol)-ok nemcsak lágyítóként való felhasználása ismert, a PEG-ekből kenő-, közvetítő-, kötő-, illetve hordozóanyagokat is készítenek, a PUR alapanyaga, emellett étrend-kiegészítő tabletták, kapszulák filmbevonatának fényezőanyagaként történő felhasználása is ismeretes (HARRIS et al. 2001, FARKAS 2004, FRUIJTIER-PÖLLOTH 2005). A poli(etilén-glikol)-ok az EFSA (Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság) által bevizsgált (név szerint: a PEG 400, PEG 3000, PEG 3350, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000), E 1521 számmal ellátott, élelmiszerek esetén is alkalmazható adalékanyag. A PEG 400 a GHS (Vegyipari Anyagok Besorolásának és Címkézésének Globálisan Harmonizált Rendszere) szerint sem veszélyes anyag, a terméknek nincs olyan összetevője, amely legalább 0,1 %-ban van jelen és az IARC (Nemzetközi Rákkutató Ügynökség) ismert vagy várható rákkeltőként azonosította. A PEG400 alacsony molekulatömegének köszönhetően biológiai úton lebontható vegyület.

3.2 ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

3.2.1 ANYAGEŐKÉSZÍTÉS ÉS FELDOLGOZÁS SZÁRÍTÁS

A magas hőmérsékletű feldolgozás során bekövetkező hidrolitikus degradáció elkerülése érdekében a politejsav granulátumok és az erősítőanyagok szárítása Labor-Innova márkájú szárítóban 4 napon át tartott 50°C-on. A relatív alacsony hőmérsékletű és a relatív hosszú idejű szárítást indokolta a gyártó hiányos információja a politejsavról.

ANYAGOK TOVÁBBI ELŐKÉSZÍTÉSE

A mikrokristályos cellulóz részecskeméretének csökkentése ultrahangos kezeléssel zajlott a folyadék halmazállapotú poli(etilén-glikol) közegben. Mivel az ultrahangos rúddal (TESLA) való kezelés intenzitása túl nagynek bizonyult és a PEG400 gyors degradációját idézte elő, így a direkt ultrahangos kezelés ideje lerövidült, és további besugárzás indirekt módon, TESLA típusú ultrahangos kádban zajlott (**36.ábra**). (A kezelt szuszpenzió koncentrációja az erősítőanyag tartalom függvényében nőtt, mivel a PEG400 mennyisége konstans volt). A kezelést megelőzően a mikrokristályos cellulóz duzzasztása 24 órán át zajlott (az ultrahangos kezelés nélküli, de PEG400-ban elosztatott mikrokristályos cellulóz esetén is). A kezelés paramétereit a **10.táblázat** tartalmazza.



36.ábra Az anyagelőkészítéshez felhasznált ultrahangos berendezések, rudas ultrahangos berendezés (balra), ultrahangos kád (jobbra)

10.táblázat Az ultrahangos kezelések paramétere

rudas kezelés ideje	15 min
rudas kezelés frekvenciája és amplitúdója	20 kHz, 32 μ m
ultrahangos kádban való kezelés ideje	40 min
ultrahangos kádban való kezelés frekvenciája	25 és 75 kHz

Az ultrahangos kezelés hatékonyságának vizsgálata érdekében, olyan PLA fóliák előállítása is sor került, melyek az ultrahanggal kezelt MCC-vel azonos mennyiségben tisztán MCC-t, illetve PEG400-at és MCC-t tartalmaztak.

Az ömledékes feldolgozás során nagy nehézséget jelent a montmorillonit rétegeinek szétválasztása, azok finom eloszlása a politejsav mátrixban. Ennek megkönnyítésére a feldolgozást megelőzően a montmorillonit erősítőfázis duzzasztása zajlott a PEG400-ban 24 órán át, majd a delaminálódás fokozása érdekében a szuszpenzió 5 percen át tartó kezelése következett ultrahangos kádban. Az irodalmak ezidáig nem számoltak be a MMT duzzaszthatóságáról a PEG400-ban, azonban a **37.ábrán** jól látható az organofilizált montmorillonit duzzadásának nagy mértéke a poli(etilén-glikol)-ban, a nagy mozgékonyaságú poli(etilén-glikol) láncok a montmorillonit rétegek közi terébe jutottak.



37.ábra A PEG400-ban duzzasztott MMT

A szárítást követően a feldolgozás előtt a granulátum előzetes összekeverését végeztük az erősítő fázisokkal. A mennyiségének bemérése analitikai mérleg segítségével zajlott 0,01 g pontossággal, az erősítő fázis 1, 3 és 5 t%-ban (a mátrix tömegére vonatkoztatva) került felhasználásra, a poli(etilén-glikol)-t tartalmazó minták esetén az alkalmazott PEG400 mennyisége 10t% volt. A minták összetétele és jelölései a **11.táblázatban** látható.

11.táblázat Összetételek és jelöléseik

keverék megnevezése	poli(etilén-glikol) (PEG400) (t%)	mikrokristályos cellulóz (MCC) (t%)	montmorillonit (MMT) (t%)
tiszta PLA	-	-	-
PEG5	5	-	-
PEG10	10	-	-
1M_P	10	-	1
3M_P	10	-	3
5M_P	10	-	5
1C	-	1	-
3C	-	3	-
5C	-	5	-
1C_P	10	1	-
3C_P	10	3	-
5C_P	10	5	-
1C_P_UH*	10	1	-
3C_P_UH*	10	3	-
5C_P_UH*	10	5	-

* -gal jelölt minták PEG400-ban ultrahanggal kezelt MCC-t tartalmaznak

EXTRÚZIÓ

A kompozitok ömledékes eljárással történő előállítása COLLIN ZK25T típusú ikercsigás laboratóriumi extruderen zajlott (**38.ábra**). A kutatás során optimálisnak talált feldolgozási paramétereket a **12.táblázat** tartalmazza. Az extrudálása során, a 3 mm átmérőjű furatú extruder szerszámból kilépő politejsav alapú spagetti vízfürdőbe vezetését követően az anyagok granulálása zajlott, majd a granulálást a szárítás lépése követte.

12.táblázat Az extruderes feldolgozás paramétereit

extruder	szembeforgó ikercsigás
L/D arány	18:1
zónák száma	négy
zónahőmérsékletek:	
1. zóna	170 °C
2. zóna	185 °C
3. zóna	190 °C
4. zóna	190 °C
fordulatszám	50 rpm

**38.ábra** COLLIN ZK25T ikercsigás laboratóriumi extruder**FÓLIAHÚZÁS**

A fóliahúzás a granulálást, és szárítást követően LABTECH Scientific egycsigás extruderen és az ahhoz tartozó LBRC – 150, hűtött hengeres fóliahúzóval (**39.ábra**) történt 65-95 mikron vastagságban. A beállított paramétereket a **13.táblázat** tartalmazza.

13.táblázat A fóliahúzás paramétereit

zónahőmérsékletek:	
1. zóna	180°C
2. zóna	185°C
3. zóna	190°C
4. zóna	195°C
fordulatszám	45 rpm
szélesrésű extruder szerszám hőmérséklete	195 – 190 – 195 °C
fóliahúzó hengerek sebessége	4,3 m/min
tekerceslőhenger sebessége	20 rpm



39.ábra LABTECH Scientific hűtött hengeres fóliahúzó

3.2.2 VIZSGÁLATI ELJÁRÁSOK

NAGYSZÖGŰ RÖNTGENDIFFRAKCIÓ (WAXD)

A röntgen-pordiffrakcióval vizsgálhat tulajdonságok (diffraktogramról leolvasható adatok) az amorf/kristályos jelleg, kristályosság mértéke, kompozit szerkezete volt. A méréshez használt berendezés Philips PW1710 diffraktométer volt. A WAXD mérés paramétereit a 14.táblázat tartalmazza. A mérés során három különböző helyről vett minta egyszeri vizsgálata zajlott.

14.táblázat A WAXD mérés paraméterei

generátor	PW 1730/10
goniométer	PW 1050/70
sugárforrás:	CuK α
hullámhossz	0,1544 Å
csőáram	40 mA
csőfeszültség	50 kV
részrendszer	1°-1°
monokromátor	grafit
goniométer sebesség	0,035°/sec
detektálás	proporcionális számláló

TRASZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSKÓPIA (TEM)

A vizsgálat Jeol JEM-2000EX típusú transzmissziós elektronmikroszkópon végeztük, a minta kialakítása speciális késsel és eljárással zajlott. A TEM-mel készült felvételekkel megfigyelhetők a nanokompozitok szerkezete (interkaláció exfoliáció), az erősítőfázis feldolgozás utáni mérete, diszpergációjának, disztribúciójának minősége, orientáltsága. A gyorsító feszültség 120 keV volt.

UV-VIS-SPEKTROFOTOMÉTERIA

A politejsav minták esetén a transzmittált sugárzást adtuk meg, mely politejsav alapú minták transzmittanciájáról/átlátszóságáról adott képet a látható tartományra (400-800 nm) vetítve. A mérés paramétereit a **15.táblázat** tartalmazza. A mérési eredmények három, különböző helyről vett minta eredményeinek átlagát tartalmazzák.

15.táblázat Az UV-VIS spektrofotometria paraméterei

Mérési tartomány	400-800 nm
Mintatestek kondicionálási hőmérséklete	23±2 °C
Mintatestek kondicionálási páratartalma	50±4 %

FOURIER-TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS (FT-IR) SPEKTROSKÓPIA

A színek felvétele az analitikai infravörös (400-4000 cm⁻¹) tartományon zajlott. A minták adott méretűre való kialakítása, zsír és portalanítását a minták

FTIR spektrofotométer (JASCO FT/IR 4100) vizsgálati terébe való behelyezése követte. A mérés paramétereit a **16.táblázat** tartalmazza. A mérési eredmények három, különböző helyről vett minta eredményeinek átlagát tartalmazzák.

16.táblázat Az infravörös spektroszkópia paramétereit

fényforrás	standard
szkenelési sebesség	2 mm/sec
vizsgálati tartomány	4000 - 400 cm ⁻¹
szűrő	10000 Hz
felbontás	4 cm ⁻¹

DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC)

A berendezéssel vizsgált tulajdonságok (DSC görbéről leolvasható, illetve számítható adatok) a következők voltak: polimer termikus előléte, üvegesedési hőmérséklet, olvadási hőmérséklet, hidegkristályosodási hőmérséklet, kristályosodási hőmérséklet, olvadási entalpia, kristályosodási entalpiák, kristályosság. A **17.táblázat** tartalmazza a mérés paramétereit. A mérés során három különböző helyről vett minta egyszeri vizsgálata zajlott.

A minták kristályosságának (χ_c) százalékos számítására alkalmazott képlet:

$$\chi_c = (\Delta H_m - \Delta H_c) * \Delta H_m^{-1} * 100\%, \text{ ahol:}$$

ΔH_m : olvadási entalpia (J/g), ΔH_c : kristályosodási entalpia (J/g), ΔH_m° : 100%-osan kristályos anyaghoz tartozó entalpia ($\Delta H_m^\circ_{\text{PLA}}=93$ J/g)

17.táblázat A DSC mérés paramétereit

felfűtés sebessége	5 °C/min
mérési tartomány	40-180 °C
atmoszféra	N ₂
áramlási sebesség	30 ml/min
bemért minta tömege	~10 µg
mérés során felhasznált szabványok	MSZ EN ISO 11357-1 MSZ EN ISO 11357-2 MSZ EN ISO 11357-3 MSZ EN ISO 11357-5

TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A TG segítségével kvalitatív és kvantitatív információk nyerhetők a termikus degradáció során keletkező vegyületek összetételéről és azok stabilitásáról. A TG görbék és a DTG görbék segítségével a bomlás kezdeti hőmérséklete, és a termikus bomlás hőmérséklete (T_{max}) került meghatározásra. A mérés paraméterei a **18. táblázatban** olvashatók. A mérés során három különböző helyről vett minta egyszeri vizsgálata zajlott.

18.táblázat A TG mérés paraméterei

felfűtés sebessége	5 °C/min
mérési tartomány	23-400 °C
atmoszféra	N ₂
áramlási sebesség	30 ml/min
próbatest	~20 mg/mérés
mérés során felhasznált szabvány	MSZ EN ISO 11358

TÉPŐVIZSGLAT

A tépővizsgálat során a fólia dinamikus nyíró igénybevétellel szembeni ellenállásának vizsgálata zajlott Elmendorf elnevezésű ingás berendezésen a következő módon (**19.táblázat**): A próbatest szabványos méretűre alakítását követően, a fólia élén a berendezéshez tartozó kés segítségével elsőként adott méretű kezdő vágást végzünk. Ezt követően a tépőerőt kifejtő inga a kezdeti bemetszést a próbatest irányára merőlegesen továbbszakítja. A fólia továbbtépiséséhez szükséges erő mN-ban kerül megadásra, majd a négyzetméter tömegek ismeretében a tépési mutató meghatározásra mNm²/g-ban. A mérési eredmények három, különböző helyről vett minta eredményeinek átlagát tartalmazzák.

19.táblázat A tépővizsgálat paraméterei

a minta oldalhosszúsága	63 mm
rétegszám	1
bevágási hossz	20 mm
hőmérséklet	23±2°C
páratartalom	50±5%
mérés során felhasznált szabvány	MSZ ISO 1974

HÚZÓVIZSGÁLAT

A húzóvizsgálatot Instron 3345 szakítógépen végeztük. A mérés során a berendezés a feszültséget adja meg a nyúlás függvényében (feszültség-nyúlás diagram formájában). A gyártás és keresztirányban is elvégzett mérések paramétereit a **20.táblázat** tartalmazza.

20.táblázat A húzóvizsgálat paramétereit

hőmérséklet	23±2°C
relatív páratartalom	50±5%
próbatest típusa	„2-es”
próbatest hossza	150 mm
próbatest szélessége	20 mm
befogási hossz	50 mm
max. húzóerő	2 kN
vizsgálat sebessége	20 mm/min
minták száma	5 db
mérés során felhasznált szabványok	MSZ EN ISO 527-1 MSZ EN ISO 527-3

PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPIA (SEM)

A feltöltődés elkerülése érdekében, a jó minőségű, nagy felbontású képek készítéséhez, olyan szigetelő anyagok esetén mint a politejsav is, szükséges a minta felületének speciális berendezés segítségével nanométeres vastagságú aranyréteggel történő bevonása. A vizsgálat előtt (és az aranyozást megelőzően) szükség volt a minták kiszárítására is, mely szárítószekrényben 40°C-on, 48 órán át tartott. A pásztázó elektronmikroszkópia a húzóvizsgálat során tönkremenetelt szenvedett minták törtefelületének vizsgálatára, a mikromechanikai deformációk megfigyelésére, az erősítőfázis feldolgozás utáni mérete, diszpergációjának, disztribúciójának minőségének meghatározására, illetve a lebomlás nyomon követésére szolgált.

VÍZGŐZÁTERESZTÉS VIZSGÁLAT

A vízgőzáteresztés vizsgálat (WVTRT- water vapor transmission rate test) szabályozott klímájú közegben, adott hőmérséklet és páratartalom mellett, klímakamrában zajlott, speciális, kör keresztmetszetű lyukkal ellátott csavaros

fedéllel rendelkező tégely segítségével. A fóliák által áteresztett vízgőz mennyiségének meghatározása a tégely belsejében lévő, előzetesen a tömegállandóságig szárított szilikagél vízgőzmegekötés során fellépő tömegváltozásának mérésével valósult meg. Az áteresztett vízgőz mennyiségét 1 m² felületre átszámítva került megadásra a politejsav fóliák vízgőzáteresztése g/m²/nap-ban. A vizsgálatot (**21.táblázat**) megelőzően a szilikagél mellett, a politejsav minták tömegállandóságig való szárítása is megtörtén a mérés pontossága érdekében. A mérési eredmények két, különböző helyről vett minta eredményeinek átlagát tartalmazzák.

21.táblázat A vízgőzátersztés vizsgálat paraméterei

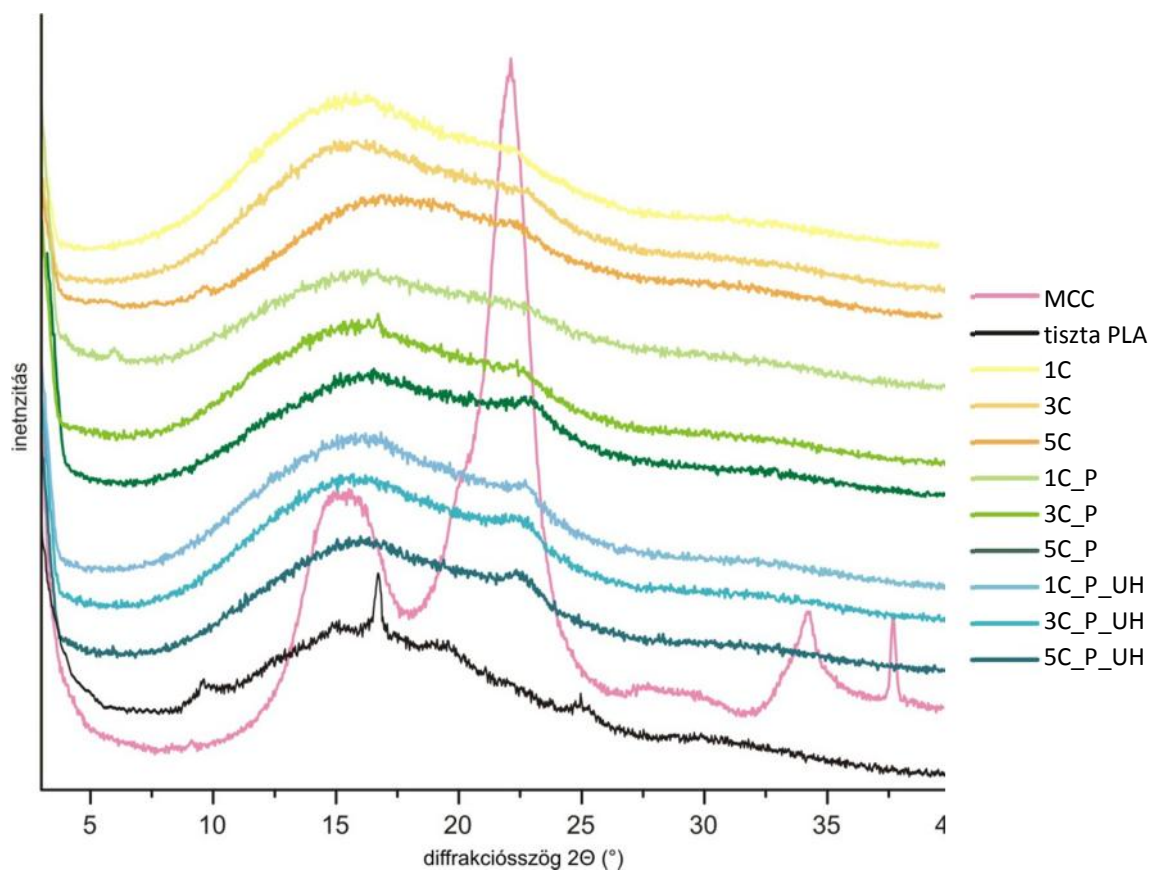
hőmérséklet	28°C
relatív páratartalom	85%
vizsgálat időtartama	72 h
minták szárításának hőmérséklete	30°C
minták szárításának ideje	48 h

A minták kondicionálása az MSZ EN ISO 291 szabvány alapján zajlott. A mért adatok statisztikai elemzése Origin8 szoftverben a következőképp zajlott: normális eloszlás vizsgálata Shapiro-Wilk-próbával, szignifikancia vizsgálat kétmintás t-próbával, illetve Welch-próbával. Statisztikailag szignifikáns értéknek a $p < 0,05$ szint került elfogadásra.

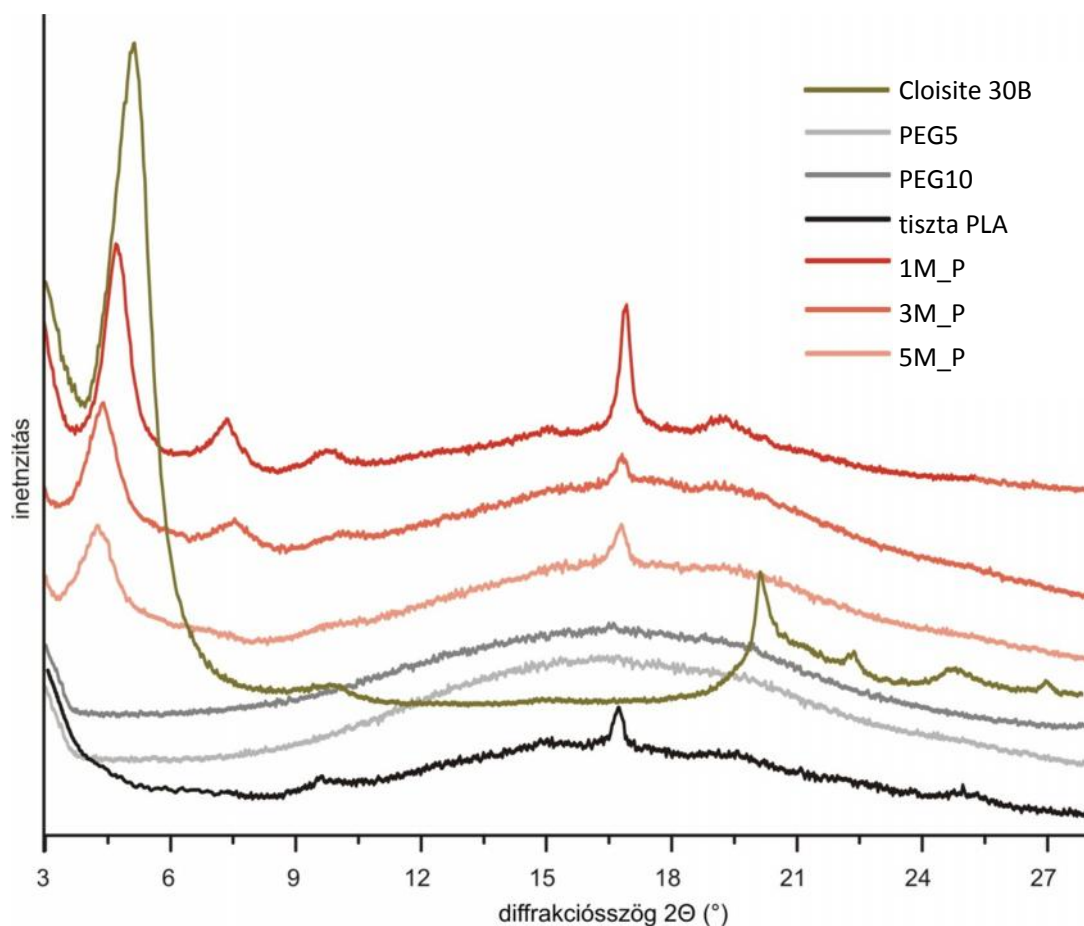
3.3 KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.3.1 NAGYSZÖGŰ RÖNTGENDIFFRAKCIÓ (WAXD)

Az **40.** és **41.ábrán** a nagyszögű röntgendiffrakcióval kapott diffraktogramok láthatók. A tiszta PLA diffraktogramja (**40.ábra**) 5 fő csúcsot mutat, $2\theta=16,7^\circ$ ($5,304 \text{ \AA}$) az α -kristályformák jelenlétét, míg a többi csúcs ($2\theta=9,5^\circ$; $16,7^\circ$; $19,5^\circ$; $24,9^\circ$ – $9,230$; $5,304$; $4,564$; $3,210 \text{ \AA}$) a sztereokomplex kristályformák jelenlétét jelöli (FURUHASHI – YOSHIE 2012, CHEN et al. 2011). Az MCC-ről készített WAXD felvételen három jól definiálható csúcs észlelhető, mely az MCC kristályos természetét mutatja, a $2\theta=16,5^\circ$; $22,4^\circ$; $35,0^\circ$ -nál jelentkező csúcsok a cellulóz I polimorf szerkezetére utalnak (MATHEW et al. 2005). Ezeken a csúcsokon felül a mikrokristályos cellulóz esetén egy széles domb is megfigyelhető $2\theta=16,5^\circ$ -nál. A kompozitok diffraktogramjain megjelenő váll (később csúcs) intenzitásának növekedése arányosan növekszik a cellulóz tartalommal. Az intenzitásbeli növekedés $2\theta=22,4^\circ$ körül az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó mintáknál tovább fokozódott. Az ultrahangos kezelés hatására a cellulóz kristályossága tovább nőtt az amorf részek degradálódása következtében, ahogy azt FILSON és ANDOH (2009) is tapasztalta. A $2\theta=16,7^\circ$ -nál jelentkező csúcs intenzitása, mely egyaránt tulajdonítható a PLA-nak és az MCC-nek azonban semmilyen szabályos trendet nem követ.



40.ábra Az MCC, valamint a PLA és módosított PLA alapú minták diffraktogramjai



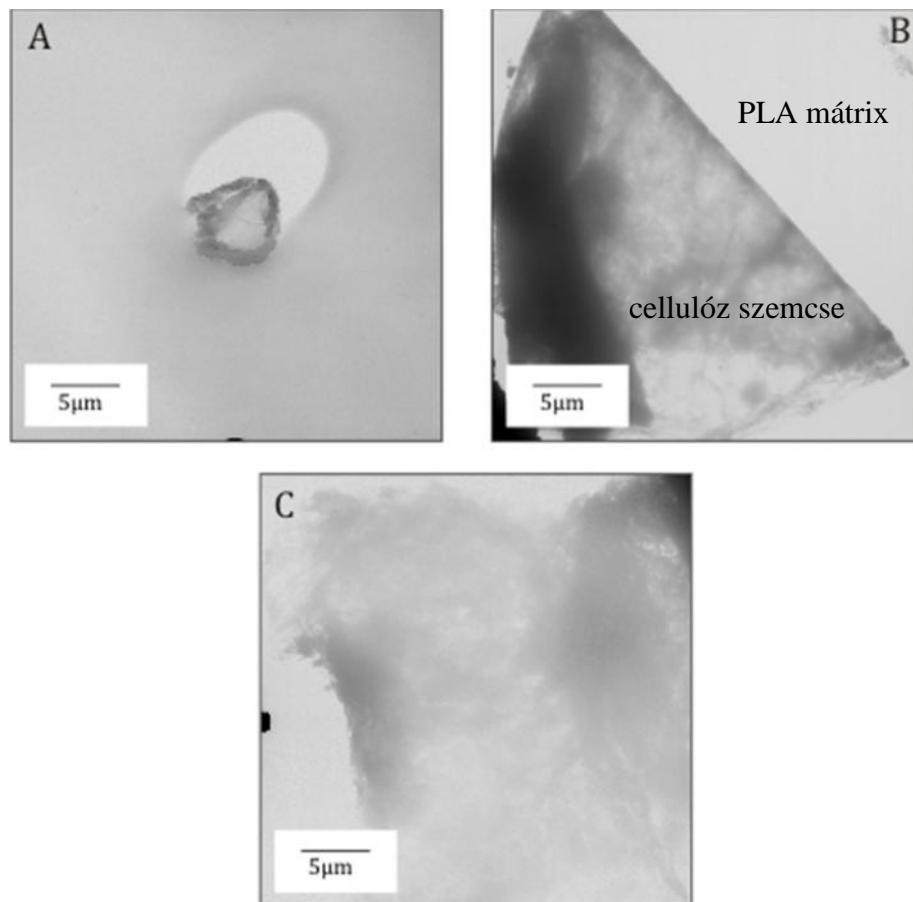
41.ábra A Cloisite 30B (MMT), valamint a PLA és a PLA alapú, rétegszilikátot tartalmazó minták diffraktogramjai

Az **41.ábrán** a Cloisite 30B és az azt tartalmazó PLA alapú minták diffraktogramjai láthatók. Az organofilizált montmorillonit $2\theta=5,1^\circ$ -nál ($18,6\text{\AA}$), valamint $2\theta=20,1^\circ$ -nál ($8,8\text{\AA}$) mutat diffrakciós csúcsot. A gyártó specifikációjában a $2\theta=5,1^\circ$ -nál lévő csúcsot jelöli meg, mint a Cloisite30B-re jellemző diffrakció szög. A legnagyobb mértékben az 1M_P minta esetén nőtt a rácstávolság ($28,9\text{\AA}$), az MMT-re jellemző diffrakciós csúcs alacsonyabb diffrakciós szögek felé tolódott el. A rétegek közötti távolság 3 és 5%-ban montmorillonitot tartalmazó minták esetén is növekedést mutat, ahol a távolság $21,2\text{\AA}$ és $20,3\text{\AA}$ -re nőtt. Az alacsonyabb diffrakciós szögeken megjelenő reflexiók utalnak arra, hogy a nanolemezek nagy hányada közé a PLA beágyazódott, illetve, hogy a lemezek delaminálódtak (NAM et al. 2003, CHANG et al. 2003, OZKOC et al. 2009, RODRIGUEZ-LLAMAZARES et al. 2012). Az éles csúcsok valószínűleg az MMT politejsav mátrixban való orientáltságának bizonyítékai (MAITI et al. 2002, LEE et al. 2003). A politejsav α -kristályformájára jellemző csúcs ($2\theta=16,4^\circ$), a többi nem MMT-t tartalmazó mintához képest jelentős intenzitásnövekedést mutat a montmorillonit tartalom függvényében, a gyors hűtés ellenére is. A WAXD-vel teljes kép nehezen kapható a nanokompozitok szerkezetéről, hiszen ha a réteg közötti távolság eléri a pl. $60\text{-}70\text{\AA}$ -öt vagy annál nagyobb értéket, a széles szögű röntgendiffrakcióval az már nem mutatható. A

WAXD méréseket kiegészítve TEM felvételekkel a nanokompozitok minősége, a disztribúció, az exfoliáltság és az interkalálódás mértéke nagyobb bizonyossággal állapítható meg.

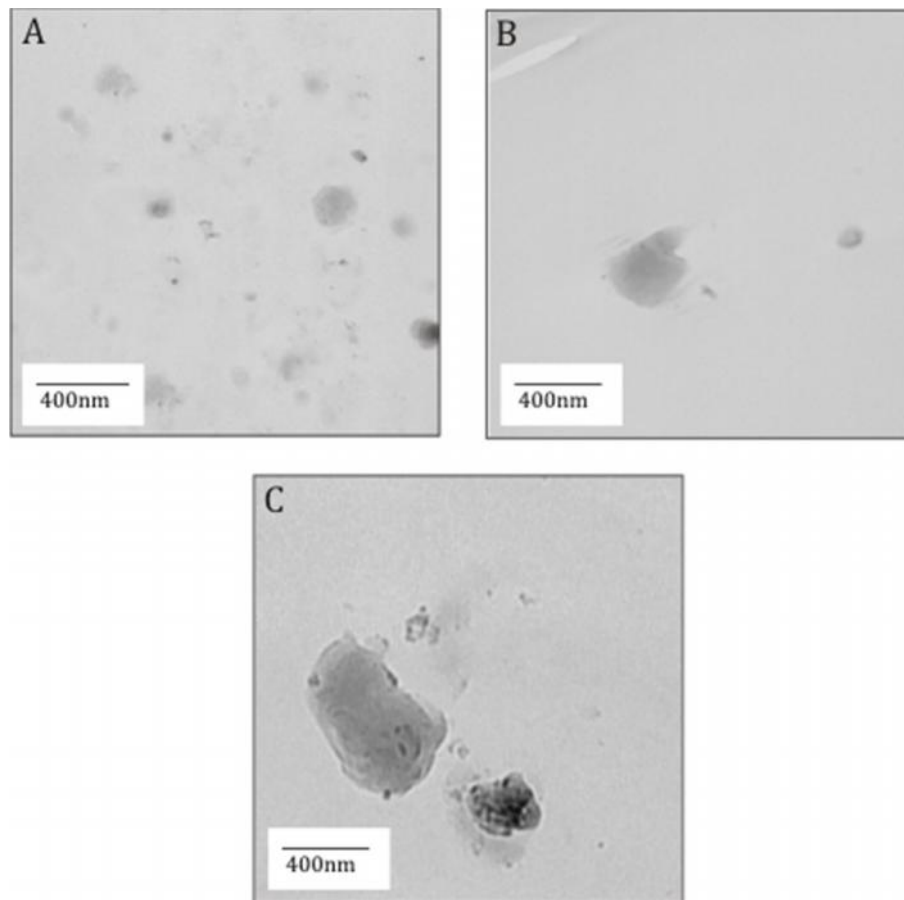
3.3.2 TRANZMISSZIÓS ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (TEM)

A tisztán cellulózt tartalmazó minták esetén a cellulóz szemcsék viszonylag nagy méretéből adódóan vagy a részecskék vágás során való kikenődése miatt a TEM felvételek nem bírtak informatív jelleggel a kompozitok szerkezetét illetően. Az MCC-t és poli(etilén-glikol)-t is tartalmazó mintáknál a transzmissziós mikroszkópia során sikerült rögzíteni a PLA mátrixban lévő cellulóz szemcséket (**42.ábra**). Az 1C_P esetén, feltételezhetően a feldolgozás során bekövetkező nagy nyírásnak köszönhetően, a cellulóz részecskék szemcseméretének csökkenése is bekövetkezett.



42.ábra TEM felvételek az MCC-t és PEG400-at tartalmazó mintákról,
A: 1C_P, B: 3C_P, C: 5C_P

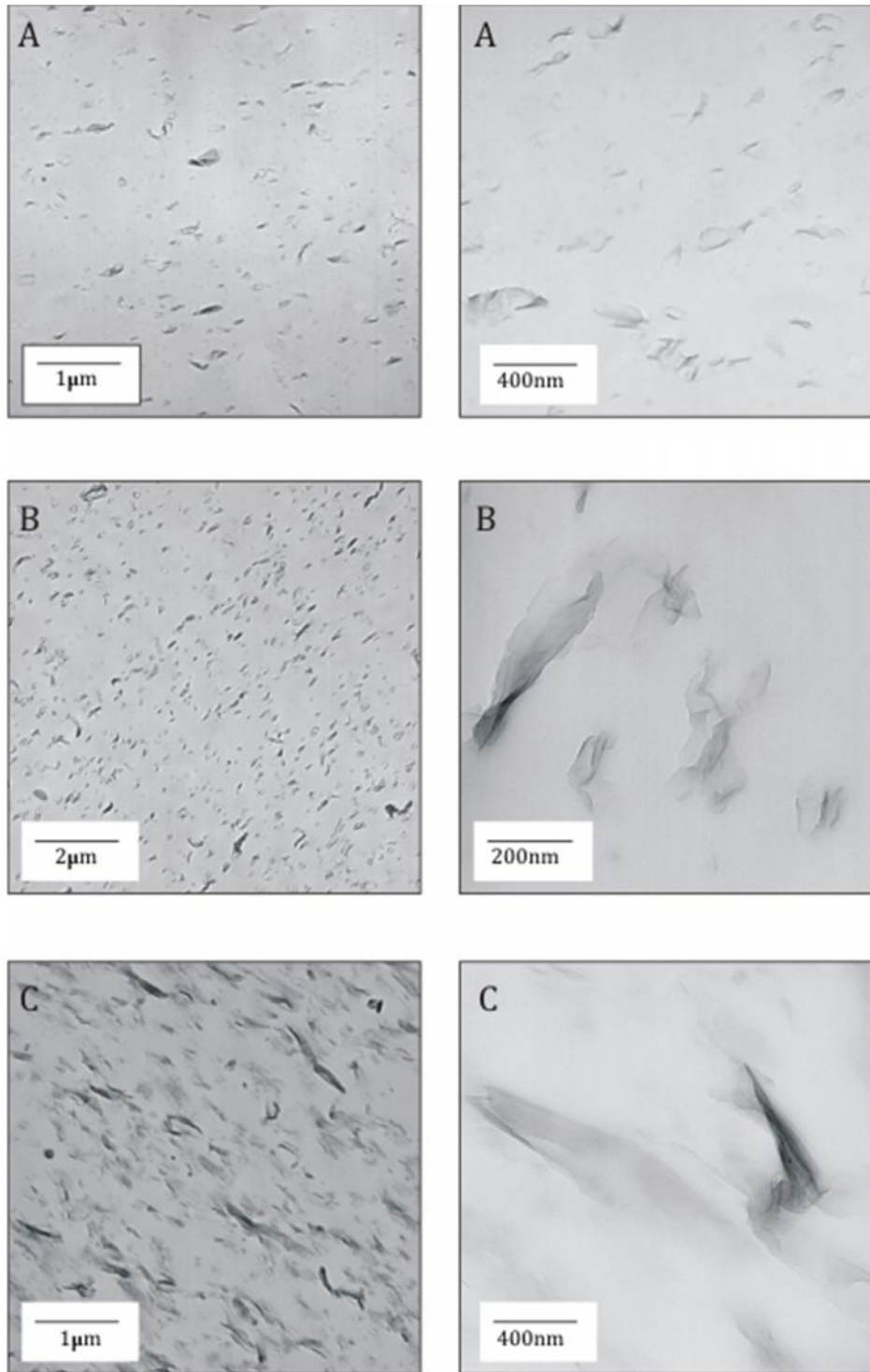
Az **43.ábrán** a PEG400-ban ultrahanggal kezelt cellulóz részecskék láthatók a politejsav mátrixban. Minél kevesebb volt a PEG400-MCC cellulóz koncentrációja, az ultrahangos kezelés annál eredményesebbnek bizonyult. Apró, 100 nm alatti részecskék – cellulóz nanokristályok (CNC) (sötétebb szürke foltok) is megfigyelhetők a mátrixban (világosszürke háttér). A PEG400-ban végzett ultrahangos kezelés hatására a cellulóz kristályok, ahogy azt FILSON és ANDOH (2009) is megfigyelte vizes közegű ultrahangos kezelést követően, túkristály helyett szferolit megjelenésűek. A PLA érzékenysége nem tette lehetővé a nagyobb nagyítású felvételek készítését.



43. ábra TEM felvételek az ultrahanggal kezelt MCC-t tartalmazó mintákról, A: 1C_PU, B: 3C_PU, C: 5C_PU

A montmorillonitot és PEG400-at tartalmazó minták TEM felvételei láthatók a **44.ábrán**. A TEM felvételeken jól megfigyelhető a rétegszétvált szerkezet különösképp az 1M_P és a 3M_P minták esetén. Az 5M_P mintánál szintén jól láthatók az egymástól elvált montmorillonit rétegek, de ez esetben megfigyelhetők olyan lemezek is, melyek nem teljesen váltak el egymástól, azonban taktoidok jelenléte az 5t%-ban MMT-t tartalmazó minták esetén sem

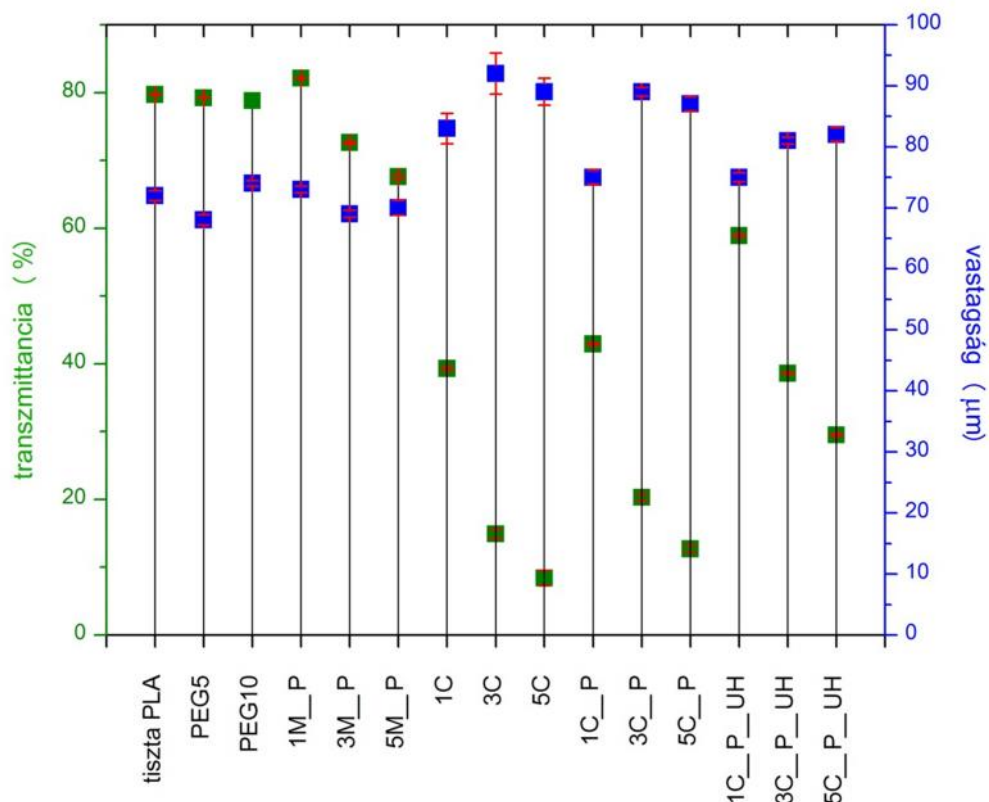
jellemző. A lemezek orientáltsága a 1M_P mintánál kevésbé, míg a 3M_P és 5M_P mintáknál jól látható. A TEM felvételek alapján megállapítható, hogy az alkalmazott feldolgozási paraméterek, illetve összetételek mellett ténylegesen nanokompozitok állíthatók elő.



44.ábra TEM felvételek a montmorillonitot és PEG400-at tartalmazó mintákról különböző nagyításokban, A: 1M_P, B: 3M_P, C: 5M_P

3.3.3 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIA

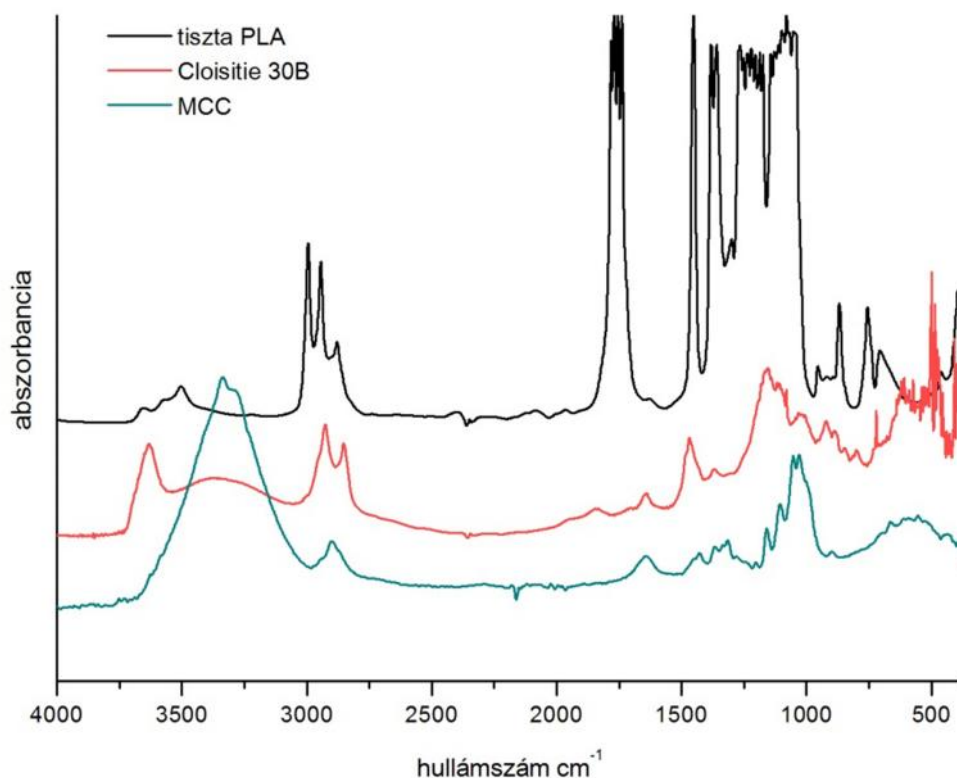
Az UV-VIS spektroszkópia során kapott, a látható sugárzás tartományán átlagolt értékeket mutatja a be a **45.ábra**. Az UV-VIS eredményekből is kiderül, hogy az MMT jól eloszlott az anyagban, rétegek nagymértékben szétváltak, interkalált, exfoliált szerkezet jött létre. Az 1M_P esetén a módosítatlan PLA-val közel azonos vastagságú fólia a tiszta PLA-hoz (79,7%) képest nagyobb transzparenciájú (82,1%), mely feltételezetően a nagyhányadban delaminálódott rétegszilikátnak köszönhető. A 3M_P és az 5M_P esetén a transzmittancia 10 és 14%-kal csökkent, de az anyagok transzparenciája továbbra is jó. A cellulózt tartalmazó minták transzmittanciájának csökkenése jóval erőteljesebb, a legnagyobb mértékben, az elvártak alapján, a tiszta MCC hatására csökkent az anyag átlátszósága, a PEG400-at is tartalmazó minták esetén enyhén magasabb transzmittancia értékek jelentkeztek. A cellulózt tartalmazó minták közül a legkisebb transzparencia csökkenést az 1t%-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minta mutatta, mely minden bizonnyal az ultrahangos kezelés eredménye.



45.ábra A különböző PLA fóliák transzmittanciája (valamint azok vastagsága) a látható tartományban

3.3.4 INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

A **46.ábrán** a tiszta PLA, a Cloisite 30B, a mikrokristályos cellulóz és a PEG400 FT-IR spektruma látható. A módosítatlan PLA FT-IR spektrumán a különböző frekvenciáinál jelentkező abszorbanca sávok a **22.táblázatban** található adott funkciós csoportokra, kötésekre jellemző szimmetrikus(s) és aszimmetrikus (as) vegyérték (ν) és deformációs (δ, γ, r) rezgéseket jelölik.



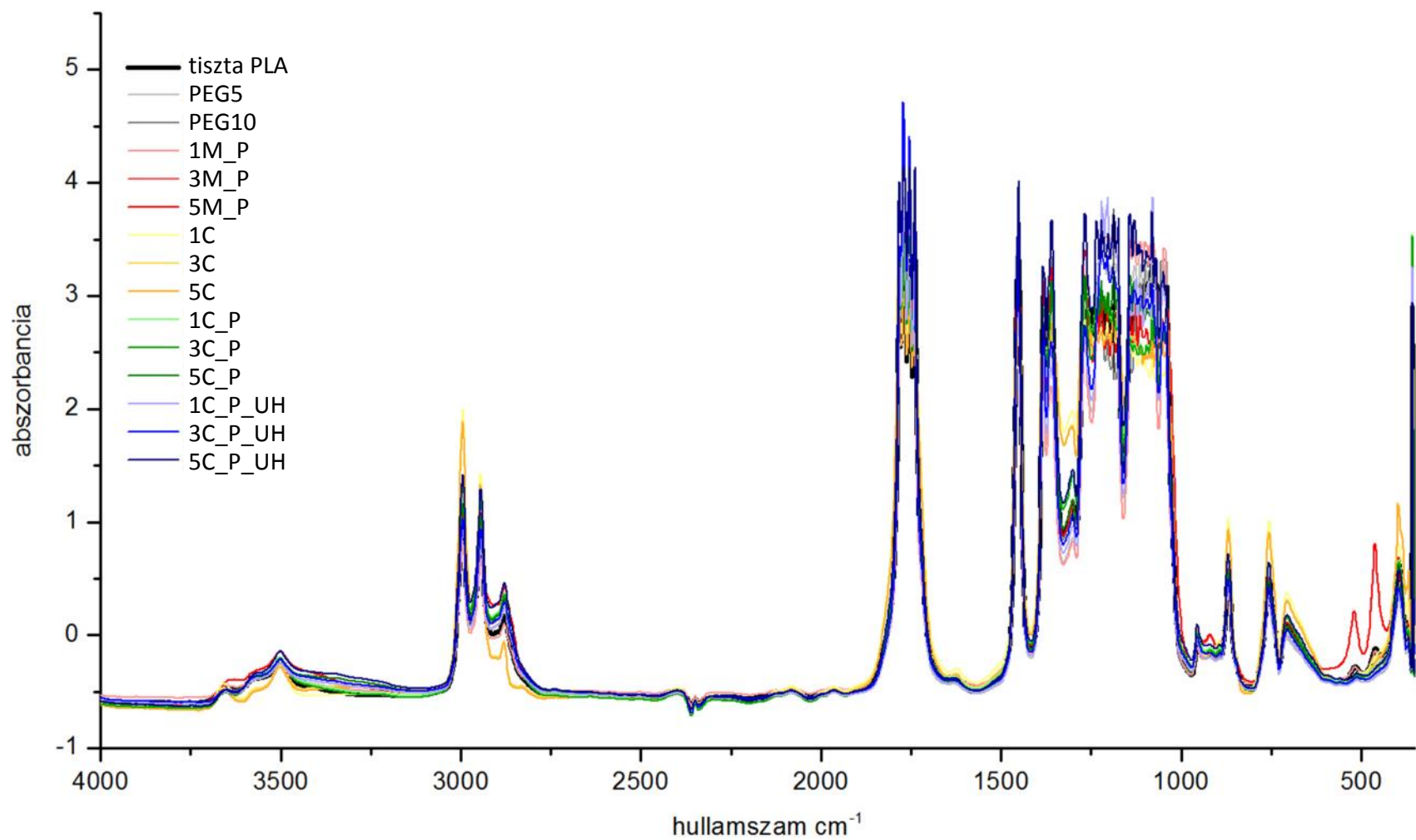
46.ábra A különböző felhasznált anyagok FT-IR spektruma

22.táblázat A tiszta PLA -ra jellemző rezgés típusok és azok hullámszámjai

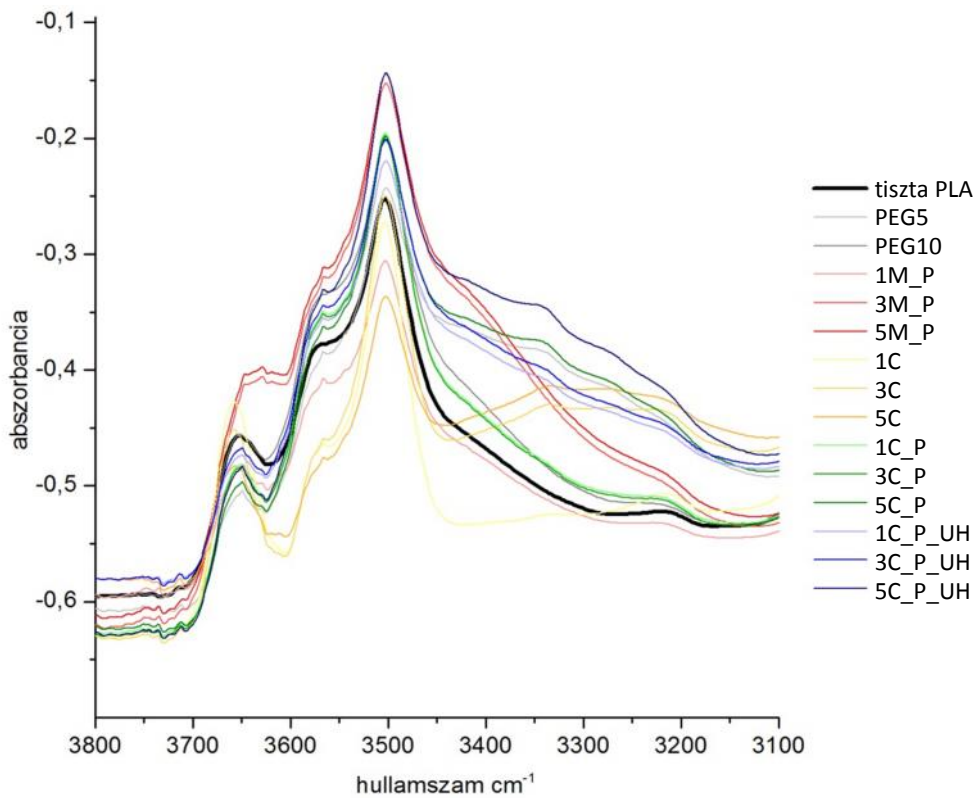
hullámszám cm^{-1}	intenzitás	abszorpciós hely
2995	közepes	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2944	közepes	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
2880	gyenge	νCH
1783-1739	nagyon erős	$\nu \text{C=O}$
1451	nagyon erős	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1384	erős	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$

hullámszám cm ⁻¹	intenzitás	abszorpciós hely
1360	erős	δ_1 CH
1301	közepes	δ_2 CH
1215-1175	erős	$\nu_{as}(\text{COC}) + r_{as}\text{CH}_3$
1143-1081	erős-nagyon erős	$\nu_{as}\text{COC}$
1048	erős	ν (C-CH ₃) (vagy C-O)
955-918	gyenge	$r\text{CH}_3 + \nu$ CC
870	közepes	ν C-COO
756	közepes	δ C=O
704	gyenge	γ C=O
517	gyenge	$\delta_1\text{C-CH}_3 + \delta$ CCO

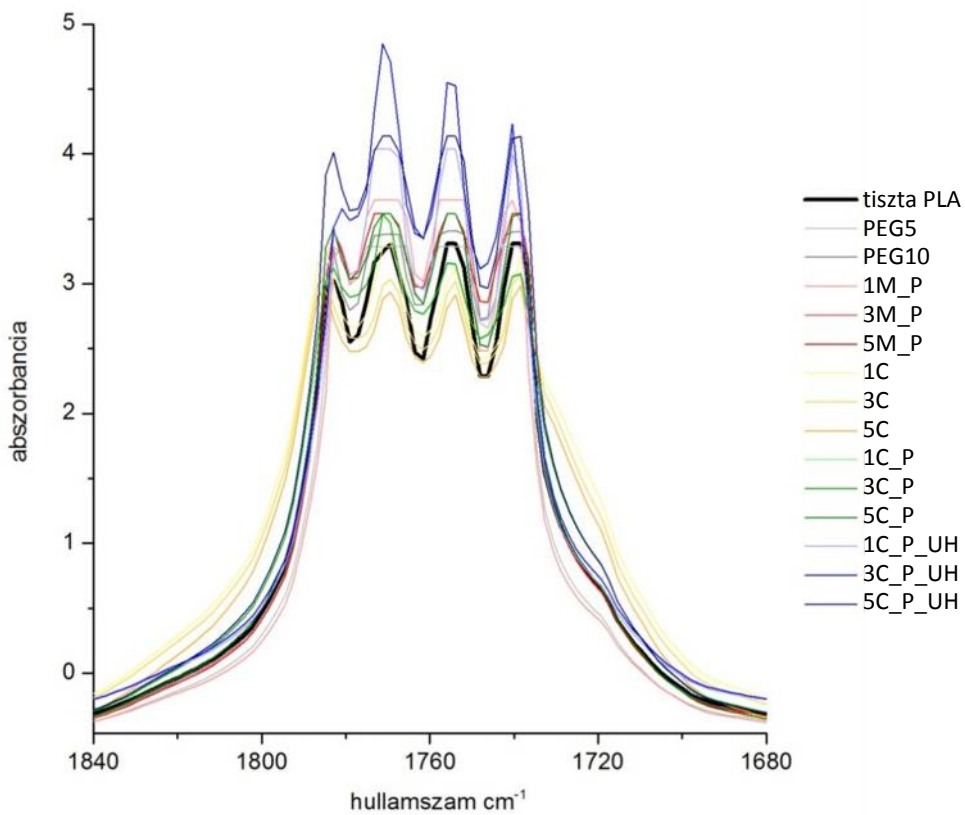
A PLA alapú keverékek és kompozitok spektrumai az **47.ábrán** láthatók. Amennyiben a kompozit minták spektruma eltérést mutat a kiindulási anyag spektrumához képest (sáv eltolódás, sáv kiszélesedés) az az eltérő kémiai kölcsönhatások (pl. H-kötés vagy dipólus-dipólus interakciók) kialakulására utal az alkotók között (WANG et al. 2008). Mivel a politejsavnak csak -CH₃ és -C=O oldalcsoportjai vannak, az inter(intra)molekuláris kölcsönhatások kialakulására ezeken a helyeken, illetve a láncvégi -OH csoportoknál van lehetőség, így a kompozitot alkotó anyagok közötti kölcsönhatások elemzésére az FT-IR spektrum ezen tartományai a mérvadók. A politejsav minták 3800-3100 cm⁻¹ közötti színeképe látható a **48.ábrán**. A ~3653 cm⁻¹-nél jelentkező csúcs a PLA láncvégi hidroxil-csoportjainak, a ~3567 cm⁻¹-nél jelentkező váll az OH- csoportokkal létesített H-kötésnek, és a ~ 3275-3170 cm⁻¹ -nél jelentkező széles, kisebb intenzitású csúcs a PLA karboxil-csoportjának abszorbanciája. A módosított mintáknál az OH-csoport abszorbanciája kiszélesedett, a csúcsok alacsonyabb hullámszámok felé tolódtak el, a szabad OH-csoportra jellemző csúcs kisebb intenzitást mutat szinte minden mintánál. A montmorillonitot (3 és 5 t%-ban) tartalmazó minták esetén a csúcs nagyobb intenzitású vállá alakult, mely feltételezhetően a montmorillonit OH-csoportjainak tulajdonítható. A sáv kiszélesedése, a ~3653 cm⁻¹ körüli csúcsok intenzitásának csökkenése és a karboxil-csoportra utaló abszorbancia eltűnése a H-kötés létrejöttére utalnak (WANG et al. 2008b, DI et al. 2005, MOFEKENG et al. 2012).



47.ábra Különböző összetételű PLA minták FT-IR spektruma

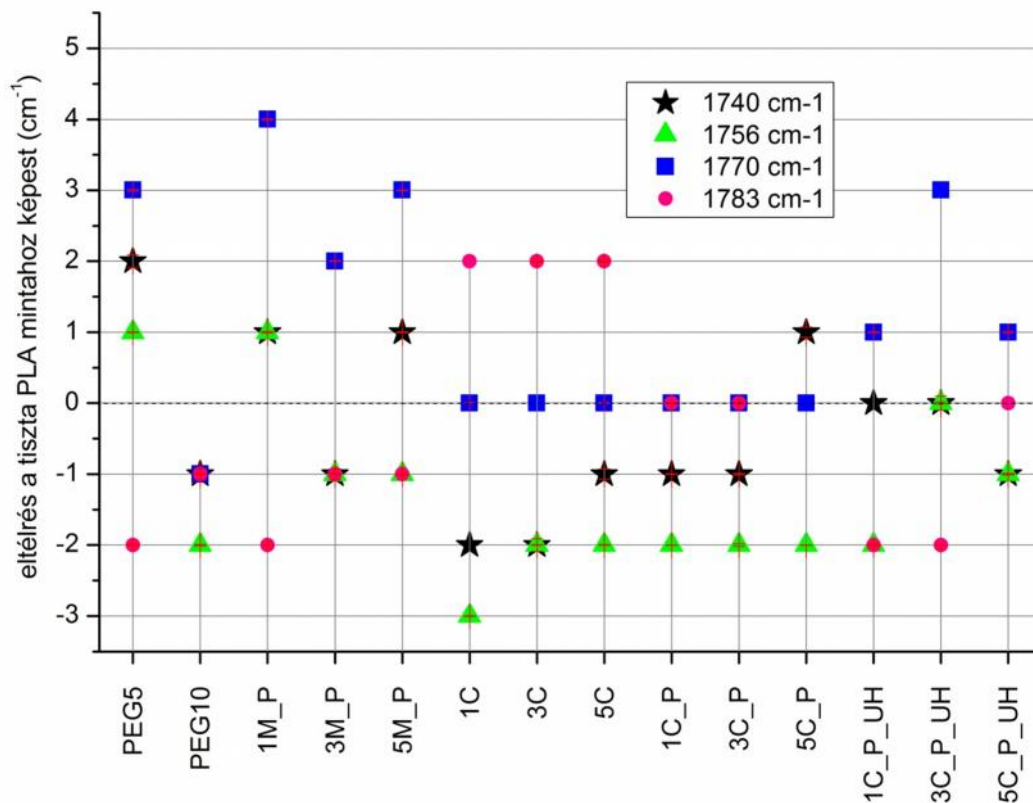


48.ábra Az FT-IR spektrumok 3800-3100 cm⁻¹-ig terjedő tartománya



49.ábra Az FT-IR spektrumok 1840-1680 cm⁻¹-ig terjedő tartománya

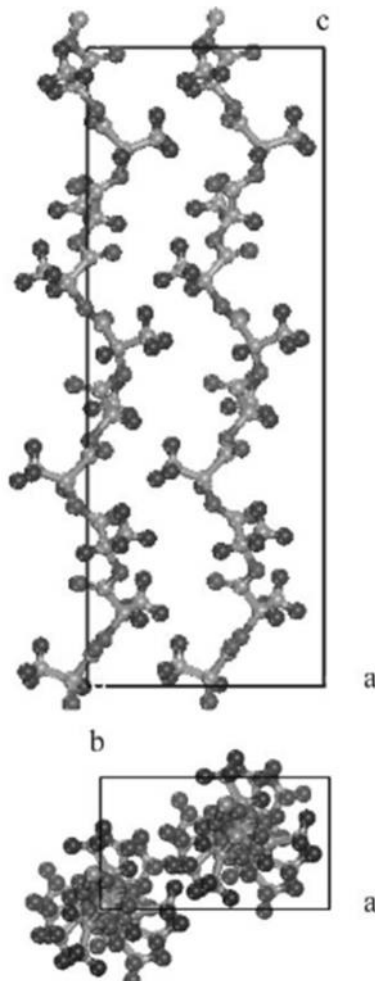
A karbonil-csoport vegyértékrezgése négy jól definiálható sávra való felhasadást mutat a kutatás során felhasznált PLA-nál és a módosított mintáknál is (49.ábra). Az $\sim 1800\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ között abszorbcanciával rendelkező C=O vegyérték rezgésének változásai közvetlen kapcsolatban állnak a politejsav karbonil-csoportjainak kémiai környezetbeli és a PLA szerkezetbeli megváltozásával (LI et al. 2003, ZHANG et al. 2005). A tiszta PLA C=O csoport vegyértékrezgése 1783, 1770, 1756, 1740 cm^{-1} hullámszámoknál jelentkezik, a csúcsok hullámszámbeli eltérései az 50.ábrán láthatók. A legnagyobb eltolódást ($p < 0,05$) a PEG5, PEG10 és az 1M_P minták mutatják. A 1C, 3C, 5C_P, 1C_P_UH, 5C_P_UH anyagoknál az észter kötésre jellemző $\sim 1800\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ között elhelyezkedő csúcsok szélesebbé váltak, mely utalhat a H-kötés létrejöttére a PLA C=O és a cellulóz OH csoportja között, ahogy azt QU (2010) is megfigyelte. A nagyobb intenzitású C=O vegyértékrezgések jelentkezése, mely kimagasló az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó mintáknál, feltételezhetően az észterifikáció eredménye a cellulóz, illetve az MMT-t tartalmazó kompozitok esetén, a montmorillonit OH-csoportja és a PLA terminális karboxilsav csoportja (COOH) között (SAWPAN et al. 2010).



50.ábra a C=O vegyérték rezgéseinek eltérései a különböző minták esetén

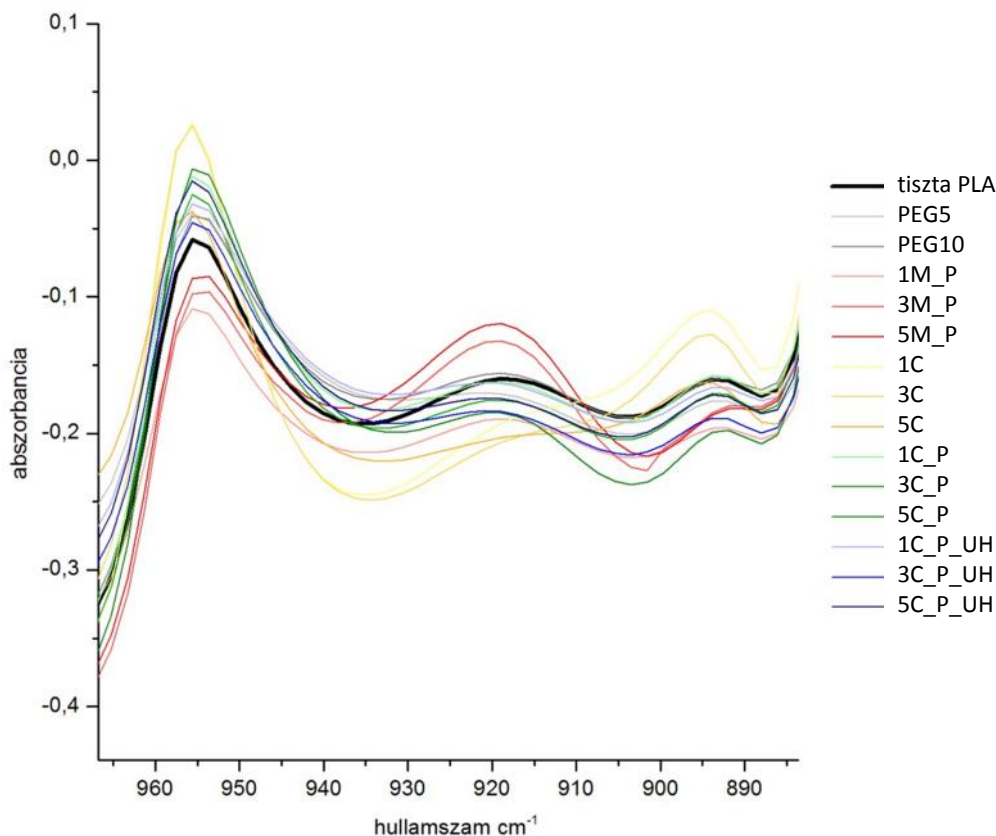
A fent bemutatott tartományon túl a PLA alapú keverékek, kompozitok esetén az interakciók meglétéről információt nyújt a tiszta PLA esetén a 1188 (a PLA -CH-O csoportjának -C-O- kötése), valamint a 1129, a 1082 és a 1052 cm^{-1} -nél (-O-C=O csoport -C-O- kötése) megjelenő abszorbancia sávok módosulása. Ezek a csúcsok szinte minden esetben alacsonyabb hullámszámokra való eltolódást mutattak, melyek további bizonyítékai az alkotók között létrejövő intermolekuláris kölcsönhatások jelenlétének (WANG et al. 2008b).

A kristályos polimerekre, így a politejsavra is jellemző a polimorfia, vagyis a különböző kristálymódosulatok együttes jelenléte. Mivel az FT-IR spektrum erőteljesen érzékeny a molekulaláncok konformációjára, a politejsavban előforduló különböző kristályszerkezetek jelenéte vagy épp az amorfitás is megfigyelhető a spektumon. A politejsav esetén három kristálymódosulat jelentkezik: az α , β és a γ , melyek kialakulása főként a feldolgozási körülményektől függ. Az ortorombos α kristálymódosulat látható az **51.ábrán** (ahol $a=1,066$ nm, $b=0,616$ nm, $c=2,888$ nm LORENZO et al. 2011), mely az ömledék kristályosodása során vagy a hidegkristályosodás alatt keletkezik, ekkor az elemi cellát két balmenetes antiparalel 10_3 hélix építi fel.



51.ábra A politejsav α kristályformája(OCA et al. 2007)

A β kristálymódosulat elsősorban az α kristályforma nyújtásával keletkezik, az polimerömladék nyújtása, szálhúzás, a polimer melegnyújtása során, ekkor a kristály méretei a következőképp változnak: $a=1,031$ nm, $b=1,821$ nm, $c=0,900$ nm, az ortorombos elemi cellát 3_1 helix építi fel. A γ kristályforma a PLLA epitaxiális kristályosodásakor alakul ki (RADJABIA et al. 2010), az elemi cella ($a=0,995$ nm, $b=0,625$ nm, $c=880$ nm) két antiparallel hélix láncból épül fel. E három kristálymódosulat mellett a PLA esetén α kristályforma egy másik módosulata az α' kristályforma is gyakran megjelenik. Az ömladék kristályosodása, illetve a hidegkristályosodás során az α' forma az α forma kialakulási hőmérsékleténél, alacsonyabb hőmérsékleteken alakul ki. Az α' kristálymódosulat ortorombos (vagy pszeudorombos) elemi celláját szintén 10_3 helix építi fel csakúgy, mint az α kristályformáét, de a molekula láncok rendezettsége a nagyobb láncdimenziók és a gyengébb láncközi interakciók miatt sokkal alacsonyabb fokú mint az α formáé. Különböző szakirodalmak szerint (TAKASHI et al. 2004, KRIKORIAN-POCHAN 2005, ZANG et al. 2005, CHEN et al. 2011) az amorf frakció elnyelése ~ 955 és 1265 cm^{-1} -nél látható, a ~ 920 cm^{-1} hullámszánál az α (illetve az α') kristályforma, ~ 910 cm^{-1} hullámszámnál a β kristályforma mutat abszorpciót. A politejsav esetén kristályoságra jellemző további helyek: ~ 870 cm^{-1} (KRIKORIAN-POCHAN 2005), ~ 1356 , 1210 és 1302 cm^{-1} (FURUKAWA et al. 2007, VASANTHAN-LY 2009). CHEN et al. (2011) megfigyelte, hogy a karbonil-csoport vegyértékregzése az α kristályforma esetén egy komplex, több sávra felhasadt régiót, míg az α' kristályforma egyetlen csúcsot mutat az 1800 - 1710 cm^{-1} tartományban. A tiszta PLA fólia esetén jól látható az amorf frakció abszorbanciája 955 cm^{-1} -nél. Az α kristályformára jellemző sáv a kutatás során felhasznált PLA-nál 918 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezik. A várt β kristályformára jellemző sáv ~ 910 cm^{-1} -nél azonban nem látható a spektrumon, meglehet, a 894 cm^{-1} -nél megfigyelhető csúcs a β kristályforma jelenlétének is tulajdonítható. A módosított minták esetén (**52.ábra**) az amorf frakcióra utaló, 955 cm^{-1} -nél jelentkező abszorbanca dominál jobban a kristályos frakciót jelölő 918 cm^{-1} -nél lévő abszorbanciánál. Ez összhangban áll a DSC mérés eredményeivel, ahol az első felfűtés során relatív nagy mennyiségű amorf frakciójelenléte tapasztalható minden mintánál, melyet minden bizonnyal a gyors hűtés okozott a fóliák kialakítása során. A 918 cm^{-1} csúcs a tisztán cellulózt tartalmazó mintáknál vállá alakult és alacsonyabb hullámszámok felé tolódott el. A 3M_P és 5M_P mintáknál a többi mintával szemben az α kristályra jellemző abszorbanca intenzitása növekedést mutat, valamint enyhe eltolódást a nagyobb hullámszámok felé, mely a rendezettebb szerkezet létrejöttére utalhat még a gyors hűtés mellett is. Megjegyzendő, hogy a Cloisite 30B 921 cm^{-1} hullámszámnál, az Al-OH vegyérték rezgésének abszorbanciáját mutatja, mely szinték okozhatta a PLA α kristályára jellemző abszorbanca módosulását.

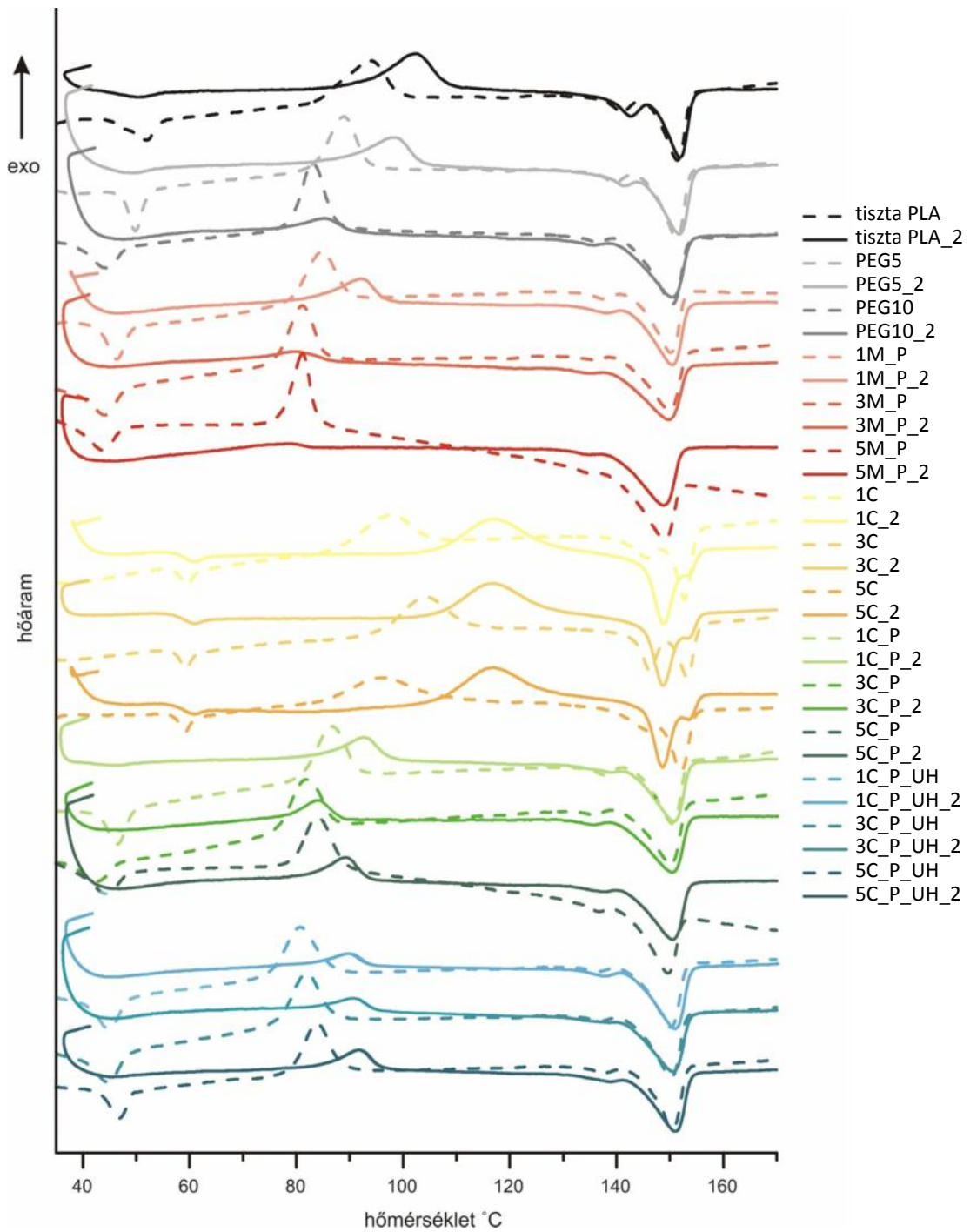


52.ábra Az amorfitásra és kristályosságra utaló fő régióban jelentkező spektrumok

3.3.5 DIFFERENCIÁLIS PÁRSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC)

A differenciális pásztázó kalorimetria során regisztrált, az első és második felfűtésből származó görbék láthatók az **53.ábrán**. A leolvasott és számított termikus jellemzők értékei a **23.táblázatban** találhatóak. A DSC mérések alapján a PLA láncok mikro-Brown mozgása 43,9°C-on kezdődik el a módosítás nélküli politejsav mintánál. A lágyító jelenléte okozta láncmobilitás növekedésnek köszönhetően az üvegesedési átmenet hőmérséklete (T_g) csökkenést mutat a módosított mintáknál. Minden cellulózt és lágyítót tartalmazó minta esetén alacsonyabb T_g figyelhető meg. A tisztán cellulózt tartalmazó minták üvegesedési hőmérsékletei ellenben magasabb hőmérsékleti értékek felé mozdultak el. Ez feltehetően a PLA és a cellulóz között kialakult erős határfelületi interakcióknak köszönhető, mely a polimer láncok mozgékonyágát korlátozza (LU-NUTT 2003, NISHINO et al. 2003, TEN et al. 2010). A második felfűtésnél a tisztán cellulózzal módosított mintáknál az üvegesedési átalakulásra ismét entalpia relaxáció szuperponálódott. Az entalpia relaxációt feltehetően az okozta, hogy ezeknél a mintáknak az 5°C/perc hűtési sebesség is túlzottan gyorsnak bizonyul, a láncok

fékezett mozgékonyága nem tette lehetővé a rendezettebb szerkezet felvételét az ömledékből való lehűtés során.



53.ábra A PLA és a módosított PLA alapú minták DSC mérés során kapott görbéi (--- első felfűtés, – második felfűtés)

23.táblázat DSC mérés eredményei különböző összetételek esetén

	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	T _{cc1} (°C)	T _{cc2} (°C)	T _{m1} (°C)		T _{m2} (°C)		χ ₁ (%)	χ ₂ (%)
tiszta PLA	42,7	43,9	93,8	102,8	141,0	151,4	143,5	151,6	5,62	13,19
PEG5	49,0	49,8	88,9	98,4	139,5	151,3	141,5	151,9	8,20	15,98
PEG10	40,3	41,2	83,1	97,3	136,3	150,4	134,2	150,1	11,35	25,12
1M_P	44,9	46,2	84,8	92,3	137,5	150,0	137,8	150,6	9,40	19,24
3M_P	43,1	44,0	81,2	79,8	135,5	149,9	135,1	149,9	9,85	27,87
5M_P	41,5	-	81,2	-	134,4	148,9	134,6	148,8	10,95	34,87
1C	59,1	59,3	97,9	117,1	145,6	152,7	153,2	148,8	0,87	1,00
3C	58,7	59,1	104,3	116,8	146,1	153,2	153,3	148,7	1,88	2,61
5C	57,6	58,9	96,2	116,7	145,8	152,1	153,5	148,6	2,56	5,08
1C_P	39,4	40,9	86,6	92,8	137,8	150,4	138,6	150,7	6,47	18,33
3C_P	39,5	41,5	81,9	83,4	135,7	150,1	135,4	150,2	7,10	22,26
5C_P	41,2	42,0	84,0	88,6	136,7	149,7	137,8	150,5	7,68	18,63
1C_PU	41,2	41,1	80,7	89,7	136,6	150,1	137,8	150,3	8,30	21,07
3C_PU	40,6	42,3	82,0	90,3	136,7	150,2	-	150,5	8,75	23,21
5C_PU	40,8	42,5	83,9	91,6	137,6	150,3	138,6	151,1	8,37	26,20

T_g: üvegesedési hőmérséklet, T_m: olvadási hőmérséklet, T_{cc}: hidegkristályosodási hőmérséklet, χ: számított kristályosság, 1: első felfűtés, 2: második felfűtés

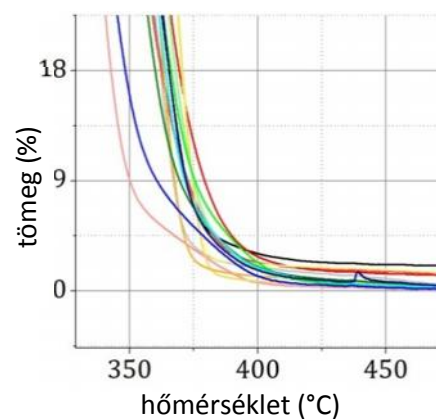
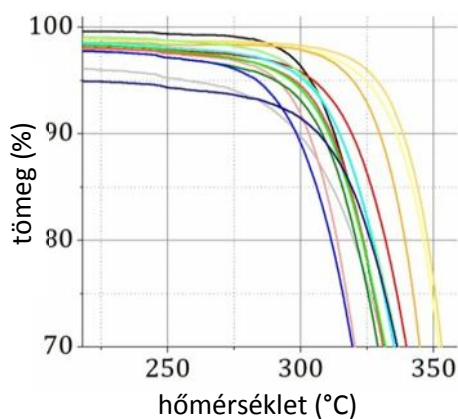
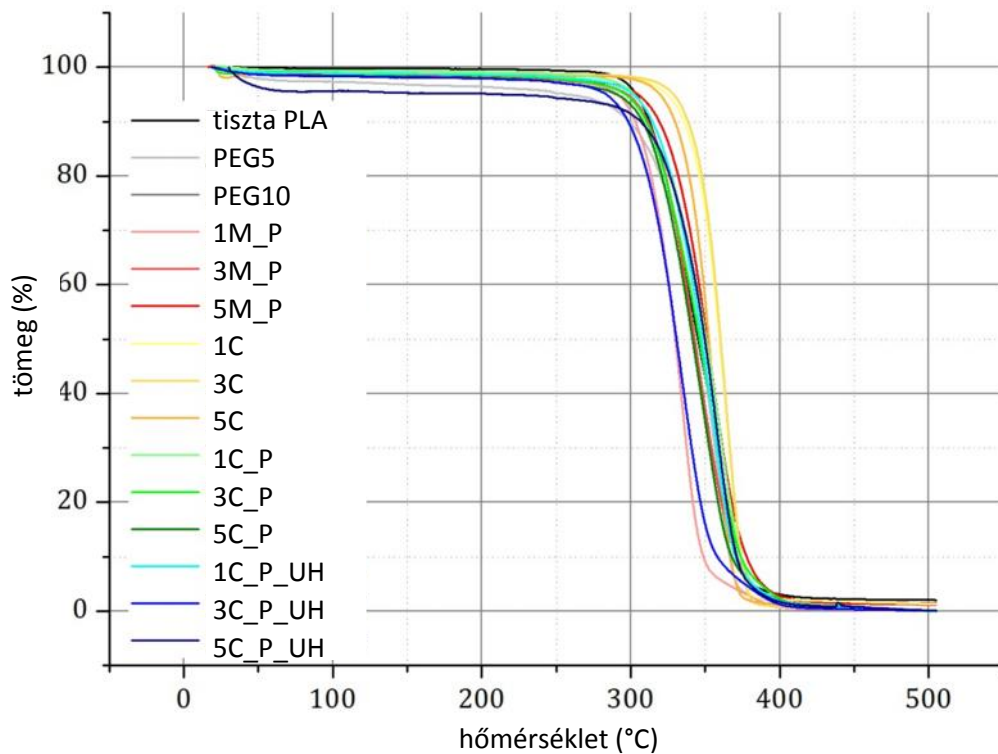
Az 1C, 3C és 5C minták hidegkristályosodási hőmérséklete (T_{cc}) szintén magasabb, mint a többi módosított mintáé, mely hasonló okokra vezethető vissza, mint a T_g növekedése. A polimer láncok alacsonyabb fokú mozgékonyasága miatt rendeződésükhöz, az amorf fázis kristályosodásához, nagyobb termikus energia szükséges. A többi cellulózzal módosított mintánál, melyek lágyítót is tartalmaztak, a T_{cc} a tiszta PLA-nél alacsonyabb hőmérsékleti értékek felé mozdult el, mely a láncok fokozottabb mozgásnak tudható be. A második felfűtéskor a T_{cc} minden mintánál megfigyelhető, kivéve az MMT-t 3 és 5t%-ban tartalmazó mintáknál, megfigyelhető, mely azt mutatja, hogy a politejsav alapú minták az első felfűtést követő lassabb lehűtés során sem tudtak tökéletesen kristályosodni, a hűtést követően amorf frakciók is visszamaradtak (SURYANEGARA et al. 2009). A 3M_P és 5M_P minták ellenben a hűtés során képesek voltak a rendezett szerkezet felvételére, csaknem elérve a PLA-ra jellemző maximális kristályosságot, a T_{cc}-re jellemző endoterm csúcs nehezen észlelhető az 5°C/min felfűtési sebesség mellett. A montmorillonitot tartalmazó mintáknál a lágyítás okozta láncmobilitás mellett egyértelműen tapasztalható a rétegszilikát kristálygócképző hatása. A gócképző hatás annál erőteljesebb minél jobban szétválnak a rétegszilikát lemezei, az exfoliált lemezek ugyanis nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, így több

interakció alakulhat ki a rétegszilikát és a mátrix között, mely lehetővé teszi a nagyobb számú kristályképző gócok kialakulását (NAM et al. 2003, RAY et al. 2003, RODRÍGUEZ-LLAMAZARES et al. 2012). Az 1M_P minta esetén feltételezhetően az anyag által elérhető maximális kristályosság az alacsony montmorillonit tartalom miatt nem jött létre, a TEM felvételek alapján ugyanis az exfoliáció jól látható. A hőközlés során a kevésbé stabil α' kristályok α kristályokká módosulnak, mely differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) során kapott görbéken kettős endoterm (olykor kettős exoterm) csúcsként jelennek meg (LORENZO et al. 2011). A kettős csúcsokat az α' mellett természetesen a többi kristálymódosulat jelenléte is eredményezheti.

A polimorfia jelenléte jól látható a politejsav, illetve politejsav alapú mintáknál. A tiszta PLA esetén a legszembetűnőbb a különböző kristály morfológia megléte. A 151,6°C-nál jelentkező olvadási csúcsot egy kisebb, de jól definiálható, 143,5°C-nál jelentkező csúcs előzi meg. Ez a csúcs a módosított mintáknál lecsökkent, valamint a tiszta PLA-hoz képest, alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott el. (Érdekes módon a csak cellulózt tartalmazó mintáknál a kisebb intenzitású csúcs a nagyobb intenzitású csúcsot követi) A polimorfiára - kristályátrendeződésre utaló kettős csúcs átalakulása, a domináló olvadási csúcsot kísérő csúcs intenzitásának csökkenése, alacsonyabb számú tökéletlen kristály jelenlétére, a PLA kristályok rendezettebb kristályszerkezetbe való elhelyezkedésére utal (LEU – CHOW 2011, RODRÍGUEZ-LLAMAZARES 2012). A második felfűtés során kapott entalpia értékekből számított kristályosság szerint a legnagyobb kristályossággal a montmorillonitot 3 és 5t%-ban, az ultrahanggal kezelt cellulózt szintén 3 és 5t%, és a PEG400-at tartalmazó minták rendelkeznek. Mind a PEG400, mind a montmorillonit és az ultrahanggal kezelt cellulóz hatékony kristálygóc képzőként vannak jelen az anyagban.

3.3.6 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

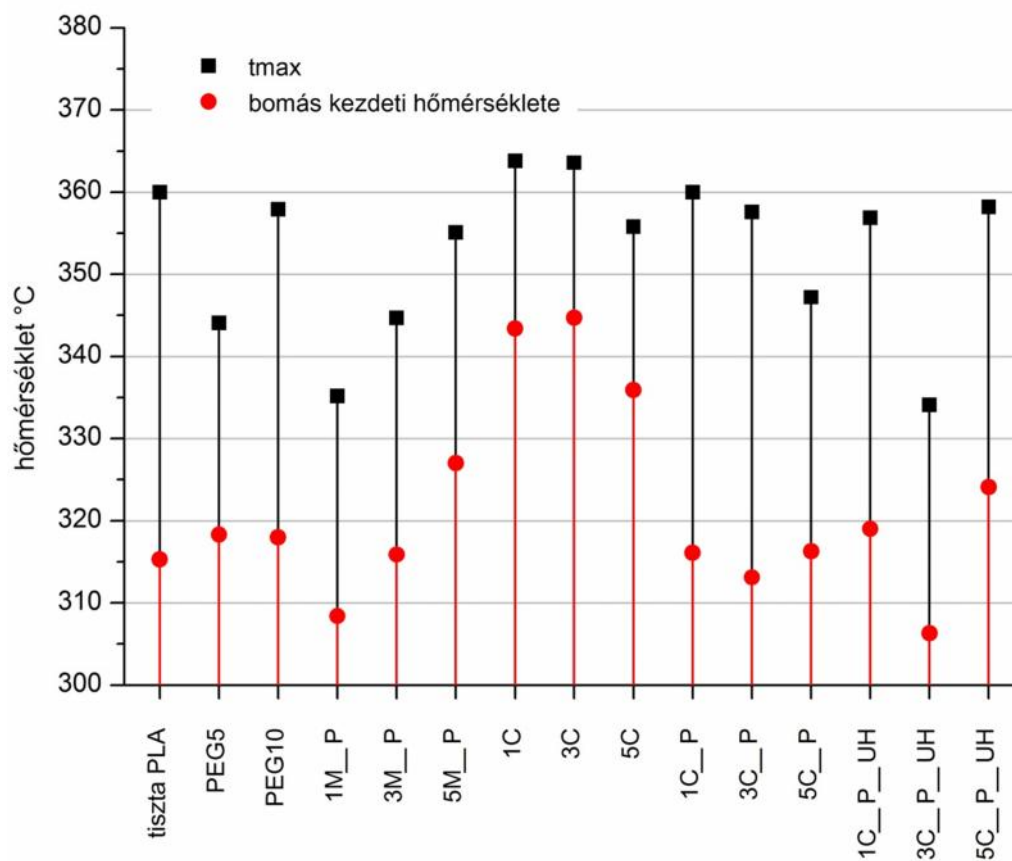
A TG nemcsak a termikus stabilitásról, hanem kompozitok, keverékek esetén képet adhat az alkotók közötti interakciók erősségéről, az alkotók összeférhetőségéről is (MA et al. 2005, WANG et al. 2008, Ma et al. 2008). Az **54.** és az **56.ábrán** láthatók a TG mérés során kapott görbék, valamint azok deriváltja (DTG). A derivatív termogravimetriával lehetővé válik a kis tömegváltozással járó, valamint a közeli hőmérsékleteken lejátszódó folyamatok megismerése. A DTG görbék esetén megjelenő csúcsokról leolvasható az a hőmérséklet (T_{max}), ahol a leggyorsabb a tömegcsökkenés (WANG et al. 2008), ezt a hőmérsékletet termikus bomlás hőmérsékletének is nevezzük.



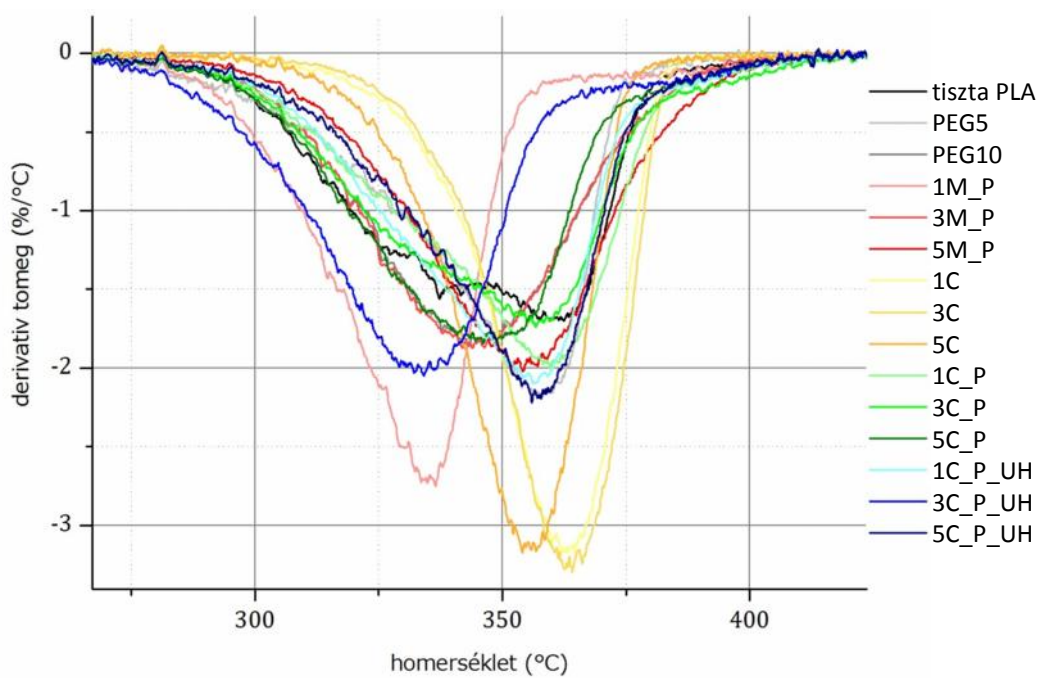
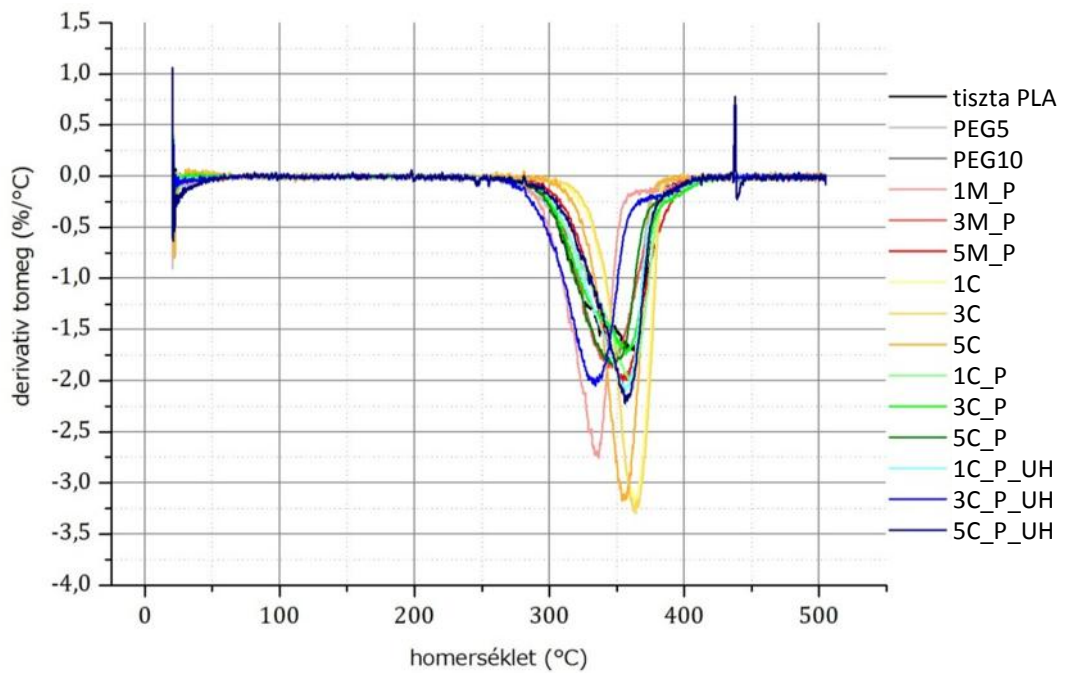
54.ábra Vizsgált PLA minták TG görbéje (A), bomlás kezdete (B), bomlás vége (C)

A mérési eredmények alapján a bomlás kezdeti hőmérséklete sok, lágyítót is tartalmazó mintánál is, a magasabb hőmérsékletek felé tolódott el. Az 1M_P, a 3C_P és a 3C_P_UH anyagok kivételével, a módosított politejsav minták növekedést mutatnak a termikus degradáció kezdeti hőmérsékleteiben (**56.ábra**). A legjelentősebb változás a tisztán MCC-t tartalmazó anyagok esetén figyelhető meg, ahol a bomlás kezdeti hőmérséklete sorban 28,4; 29,7 és 20,9°C-szal nőtt a kiindulási anyag kezdeti bomlási hőmérsékletéhez képest. A legnagyobb növekedést a cellulózt tartalmazó minták után az 5M_P mutatta 12°C-os növekedéssel. A csak PEG400-at tartalmazó minták is jobb hőstabilitásúak, mint a kiindulási anyag. Hasonló hatást figyelt meg RODRÍGUEZ-LLAMAZARES et al. (2012),

PEG3350 alkalmazása során PLA esetén. Az elvárt növekedéshez képest a montmorillonitot tartalmazó minta hőbomlásának kezdeti hőmérséklete, a montmorillonit 3t%-ig való adagolásáig, alacsonyabb, mint a tiszta PLA hőbomlásának kezdeti hőmérséklete. Mivel a montmorillonitot tartalmazó minták nyúlása is nagy volt, mely feltételezi a polimer láncok nagyobb mobilitását, az alacsonyabb hőbomlási értékek is tulajdoníthatók a magasabb mobilitású láncok jelenlétének. A tendencia a hőstabilitás növekedésében mégis jól látható, mely a rétegszilikát lemezek illékony anyagok diffúziójának gátlásából, illetve a nanokompozit felületén lejátszódó, a védő záró réteget létrehozó, ablatív újrendeződésének, valamint a rétegszilikát nagy termikus stabilitásának, a lemezek és a mátrix között kialakuló interakcióknak köszönhető (CHANG et al. 2003, KRISHNAMACHARI et al. 2007, CHOW – LOK 2009, RODRÍGUEZ-LLAMAZARES et al. 2012).



56.ábra A TG mérések eredményei



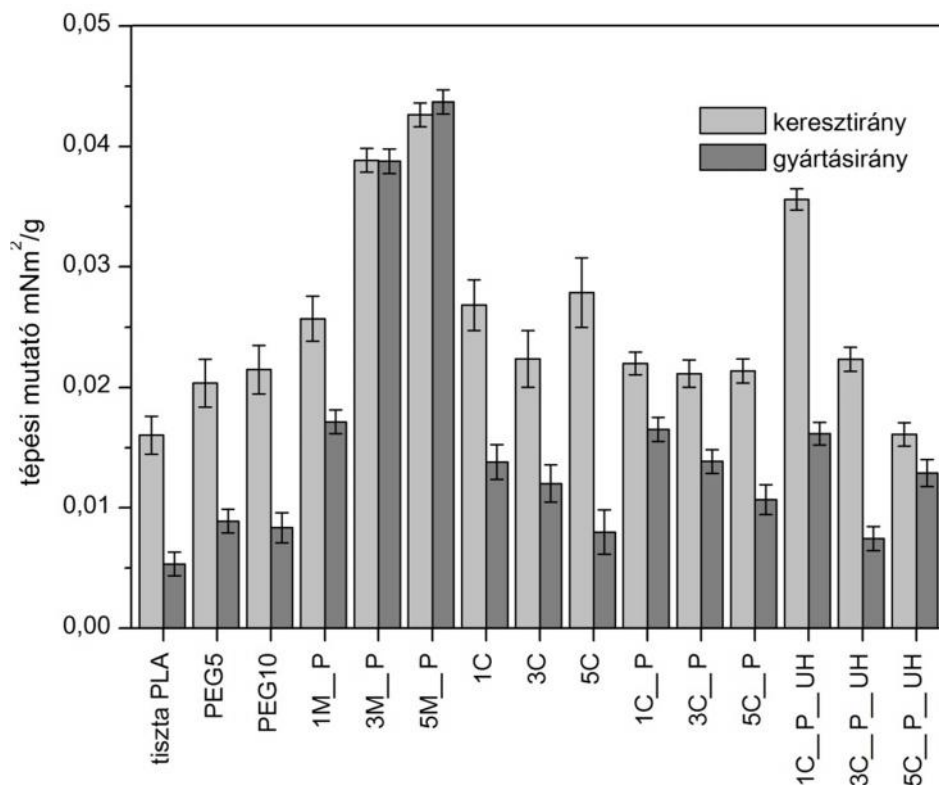
57.ábra DTG görbék

A DTG görbékből kitűnik (57.ábra), hogy a módosított politejsav minták egy lépcsőben bomlanak, egy intenzív csúcs jelentkezik a közölt hő hatására (a tiszta PLA esetén a bomlás komplexebbnek tűnik), a különböző összetevők bomlásai nem különíthetők el. Ennek egyik oka lehet az, hogy a cellulózt tartalmazó minták esetén a cellulóz és politejsav bomlása közel azonos hőmérsékleteken játszódik le, jóllehet CAO et al. (2013) úgy véli, az egy, jól definiálható csúcs jelentheti azt is, hogy a cellulóz részecskék és a polimer mátrix

között erős hidrogénkötés jött létre. A montmorillonitot tartalmazó mintáknál a montmorillonit bomlása a montmorillonit jellegéből adódóan nem jelenik meg a görbéken, viszont a szerves felületmódosító anyag bomlása sem különíthető el a görbe alapján (megl lehet, a kis mennyiségben való jelenlét miatt). A T_{max} egyedül az 1C és a 3C esetén mutat növekedést, a többi mintánál a T_{max} csökkenése figyelhető meg. A tiszta politejsav mintához képest minden módosított anyag degradációs sebessége megnövekedett a mintára jellemző T_{max} hőmérsékleten, legnagyobb mértékben az 1C, a 3C és az 5C minták mutattak termikus bomlásbeli sebesség növekedést.

3.3.7 TÉPÉSI MUTATÓ

Az **58.ábra** a négyzetmétertömegek segítségével kiszámított tépési mutatók keresztirányú és gyártásirányú változását szemlélteti a különböző összetételek esetén.



58.ábra Különböző minták tépési mutatója kereszt- és gyártásirányban

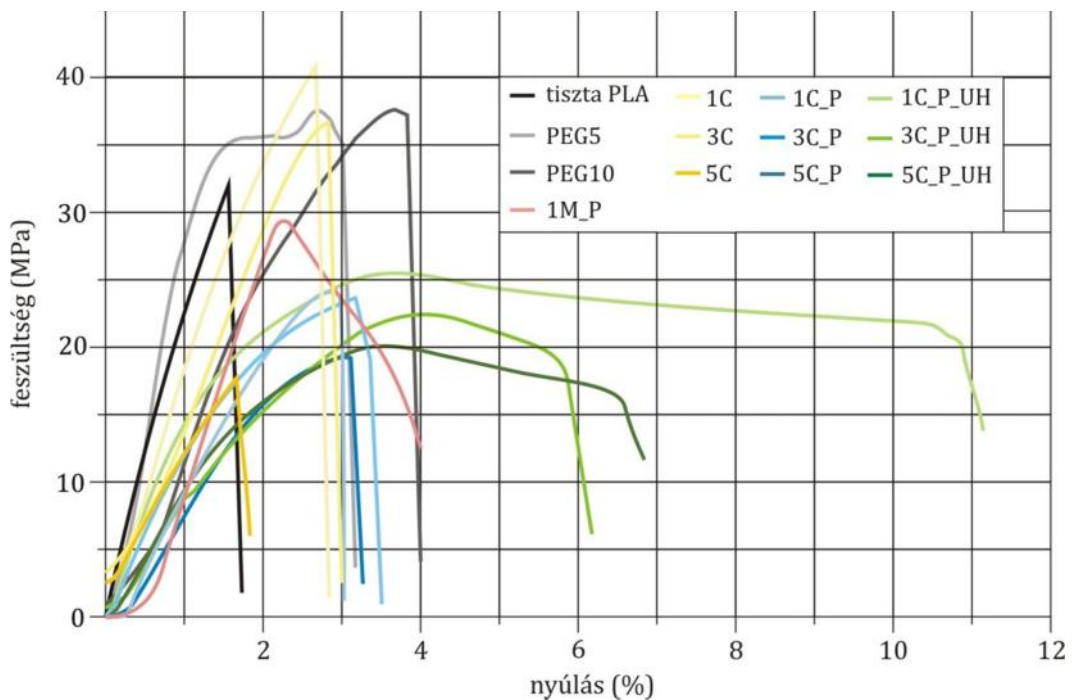
Az eredmények alapján mind keresztirányban, mind gyártás irányban nőtt a tépési mutató a kiindulás PLA tépési mutatójához képest. A montmorillonitot 3 és 5t%-ban tartalmazó minták esetén figyelhető meg a legnagyobb javulás (mely

statisztikailag szignifikáns) – gyártásirányban sorban 625 és 717%-os, keresztirányban 142 és 166%-os növekedést mutatva a tiszta politejsavhoz képest. Keresztirányban szintén kimagasló értéket mutat az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó 1C_P_UH jelzésű minta is.

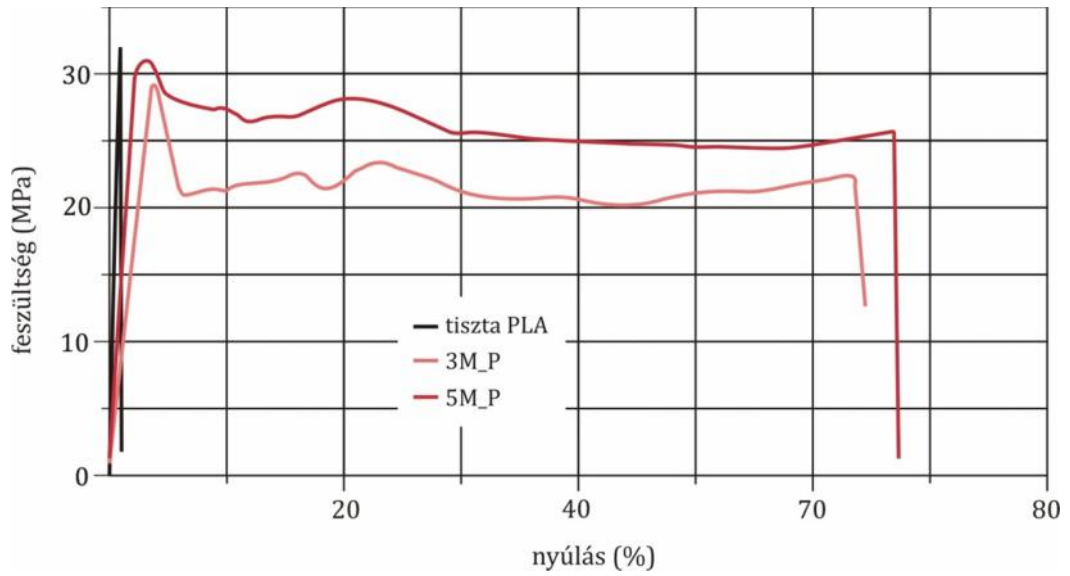
3.3.8 HÚZÁSI JELLEMZŐK

A módosított politejsav fóliák húzó- és szakítószilárdsága, az azokhoz tartozó nyúlások, valamint a Young-modulus, és az igénybevétel során abszorbeált energia meghatározásával információ nyerhető a politejsav alapú keverékek, mikro- és nanokompozitok alkotó elemei között létrejött interakciókról is.

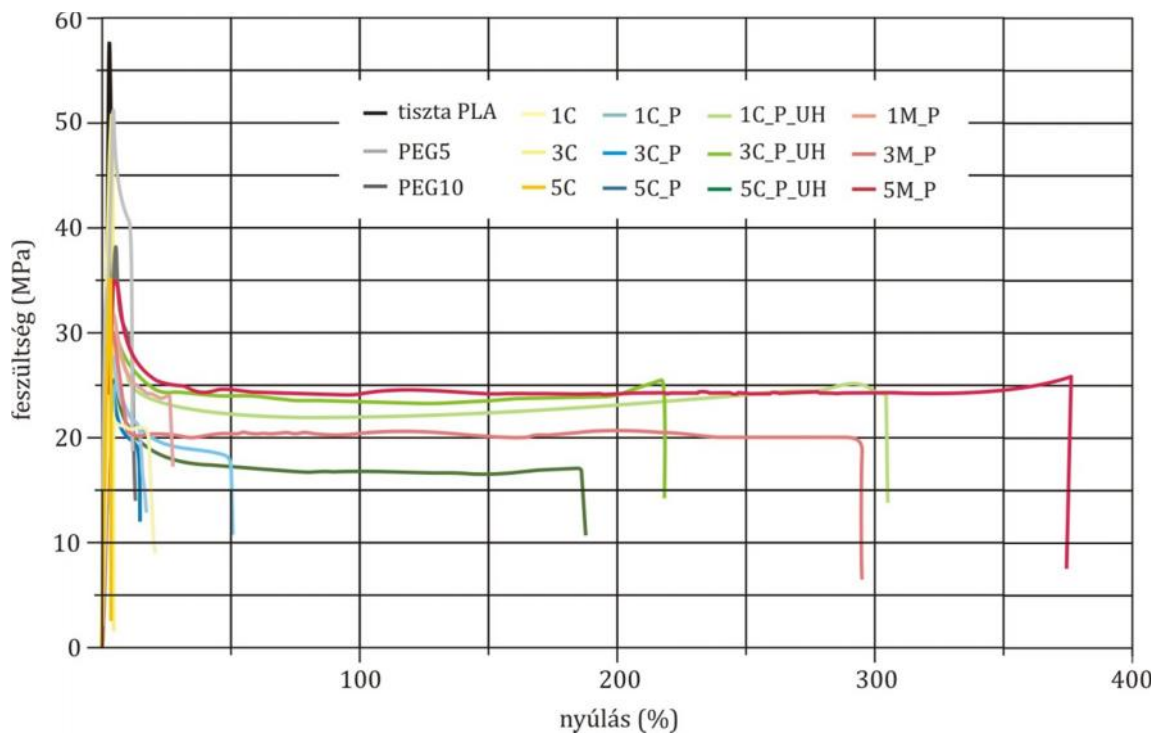
Az 59-61. ábrán a gyártás és keresztirányban kapott feszültség-nyúlás görbék láthatók. A feszültség-nyúlás görbékből kitűnik, hogy mind a tiszta PLA, mind pedig a módosított PLA alapú fóliák különböző tulajdonságokkal rendelkeznek gyártás és keresztirányban, melynek oka az elosztatott részecskék orientációjában, illetve a politejsav kristályos fázisát alkotó szferolitok és az amorf fázist alkotó polimerláncok orientációjában rejlik. A tisztán politejsavat tartalmazó fólia nem mutatott nyakképződést a terhelés során, kis nyúlással, plasztikus deformáció nélkül szakadt, mindkét irányban a rideg anyagokra jellemző, míg a módosított fóliák, néhány kivételtől eltekintve a keresztirányban, a folyáshatárral bíró, szívós anyagokra jellemző feszültség-nyúlás görbét eredményeztek.



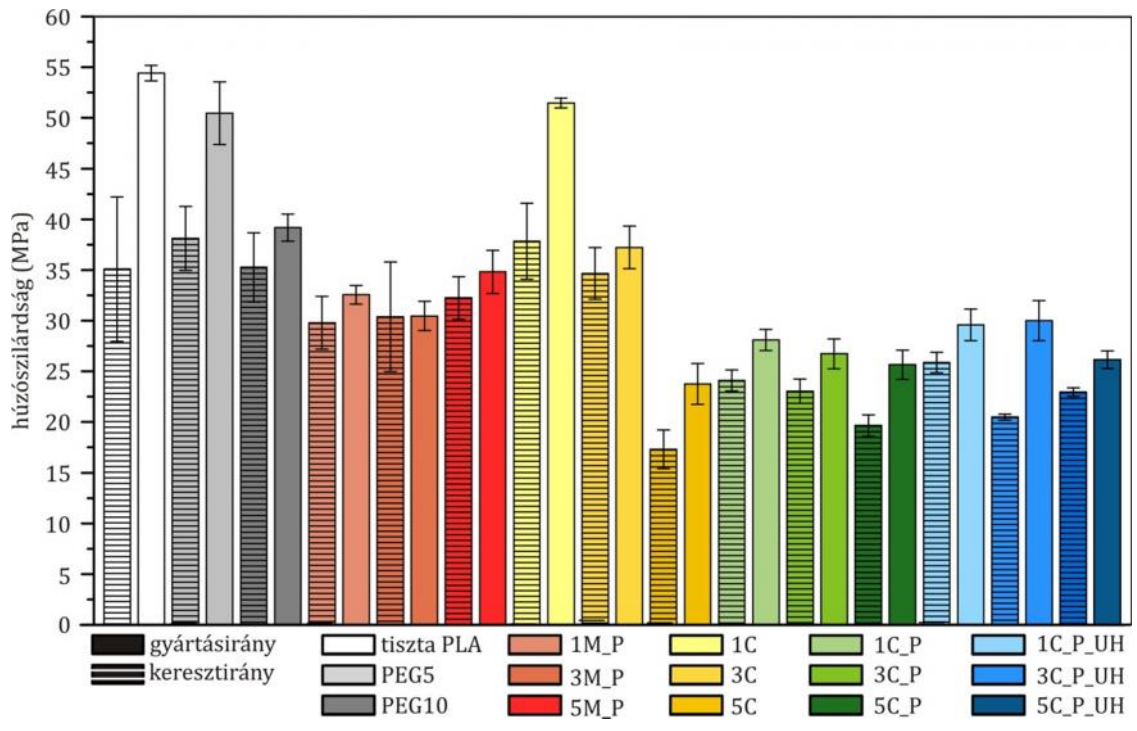
59.ábra Feszültség-nyúlás diagram, keresztirány



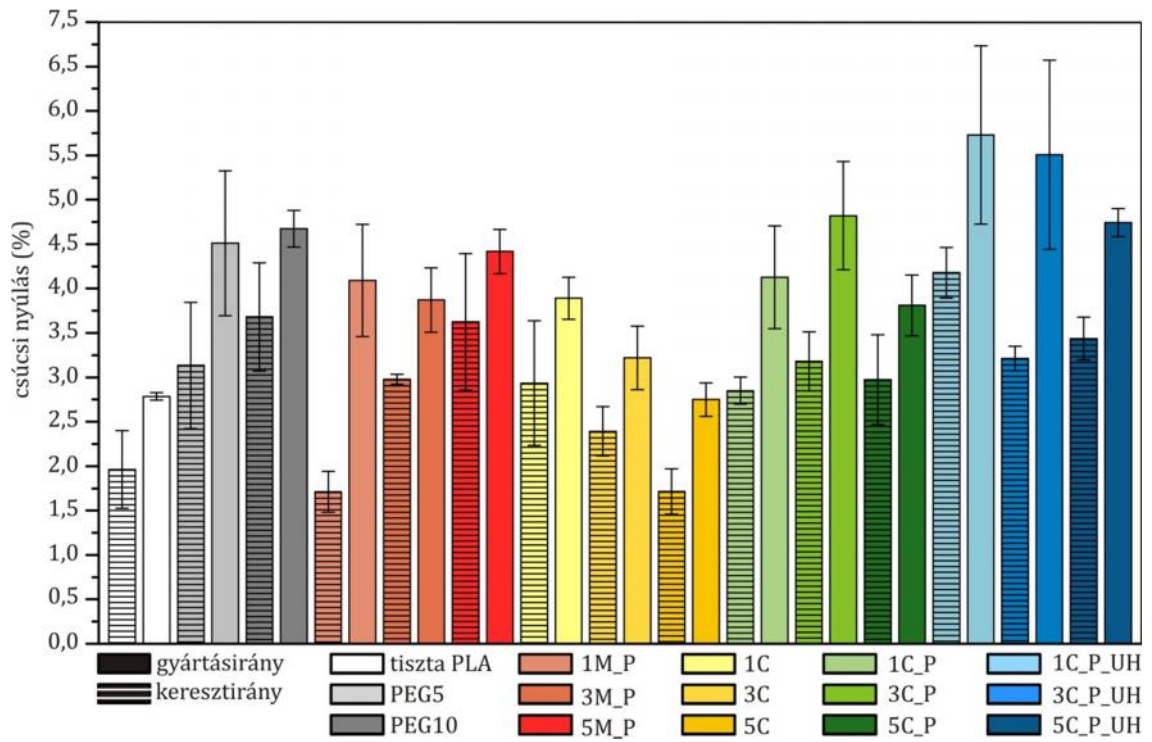
60.ábra Feszültség-nyúlás diagram, keresztirány, tiszta PLA, 3M_P és 5M_P



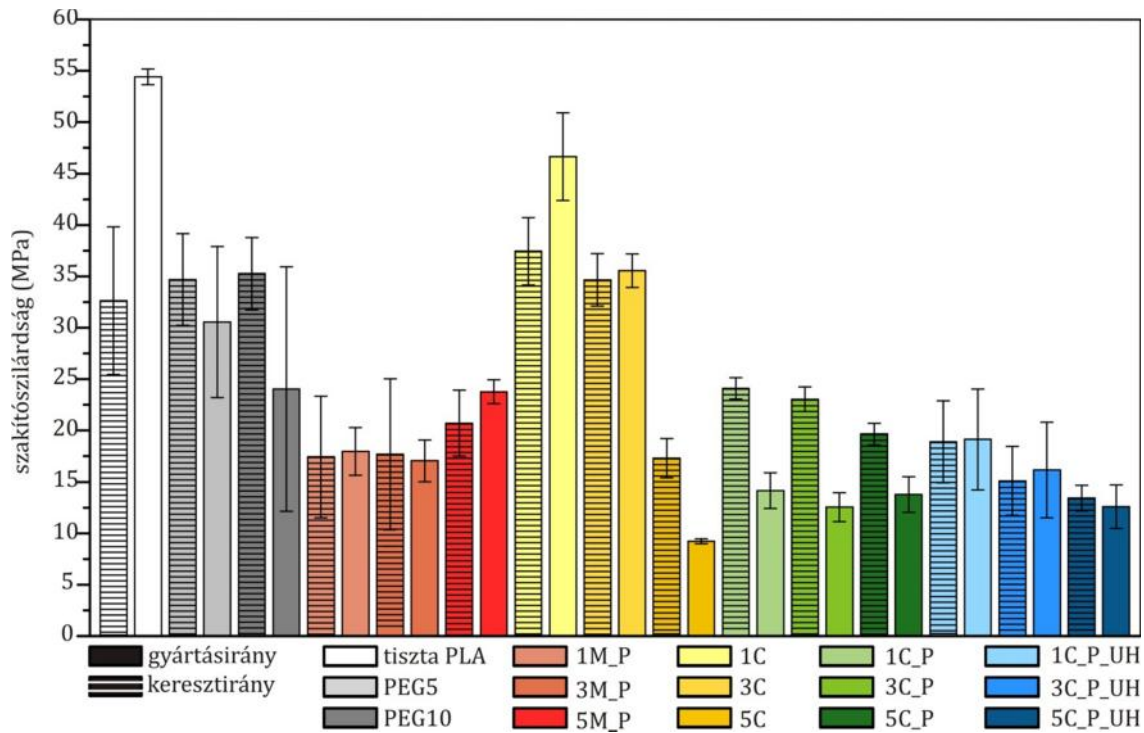
61.ábra Feszültség-nyúlás diagram, gyártásirány



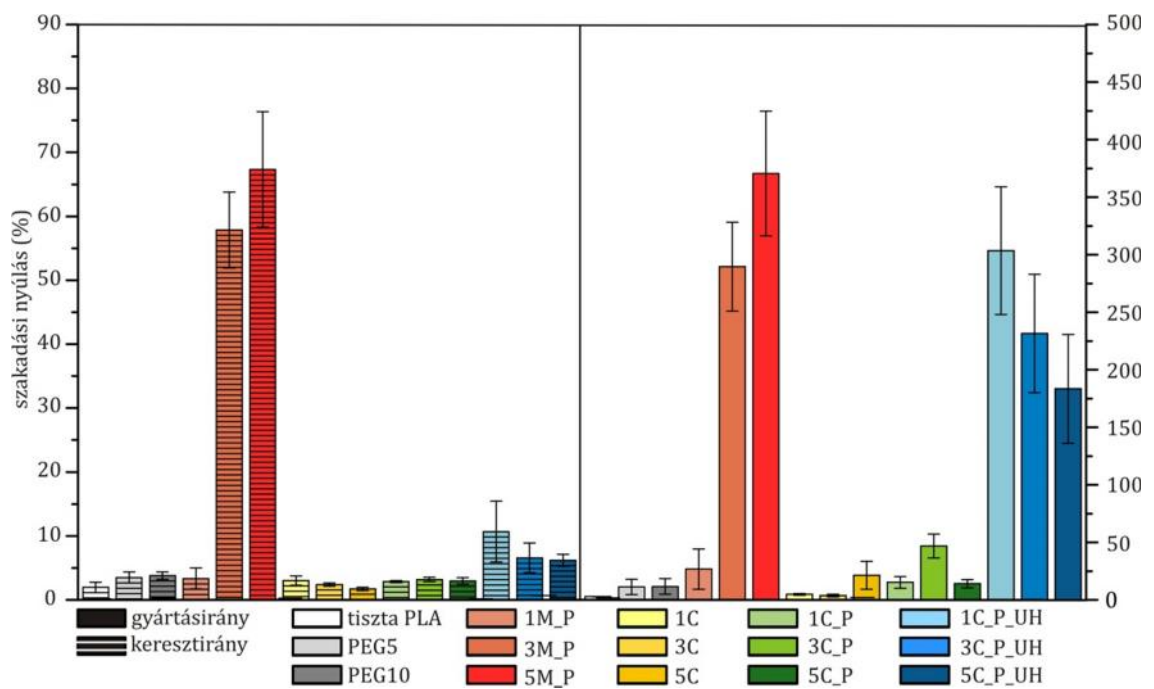
62.ábra Húzószilárdságok különböző összetételek esetén



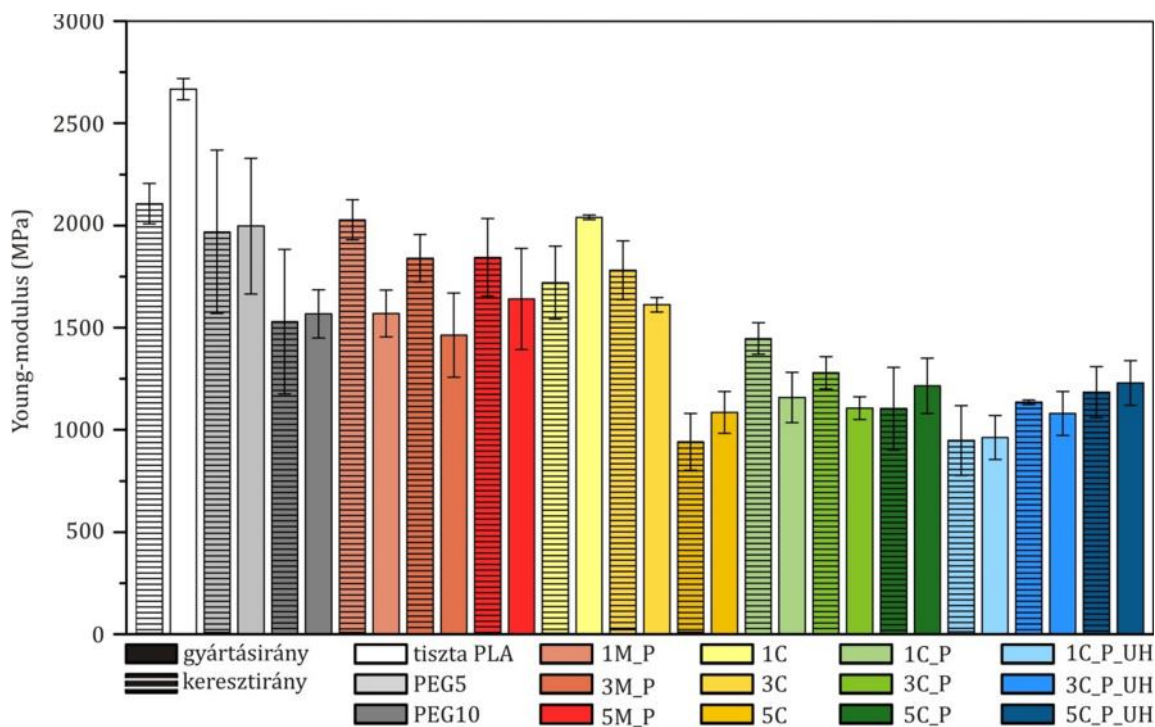
63.ábra Csúcsi nyúlások különböző összetételek esetén



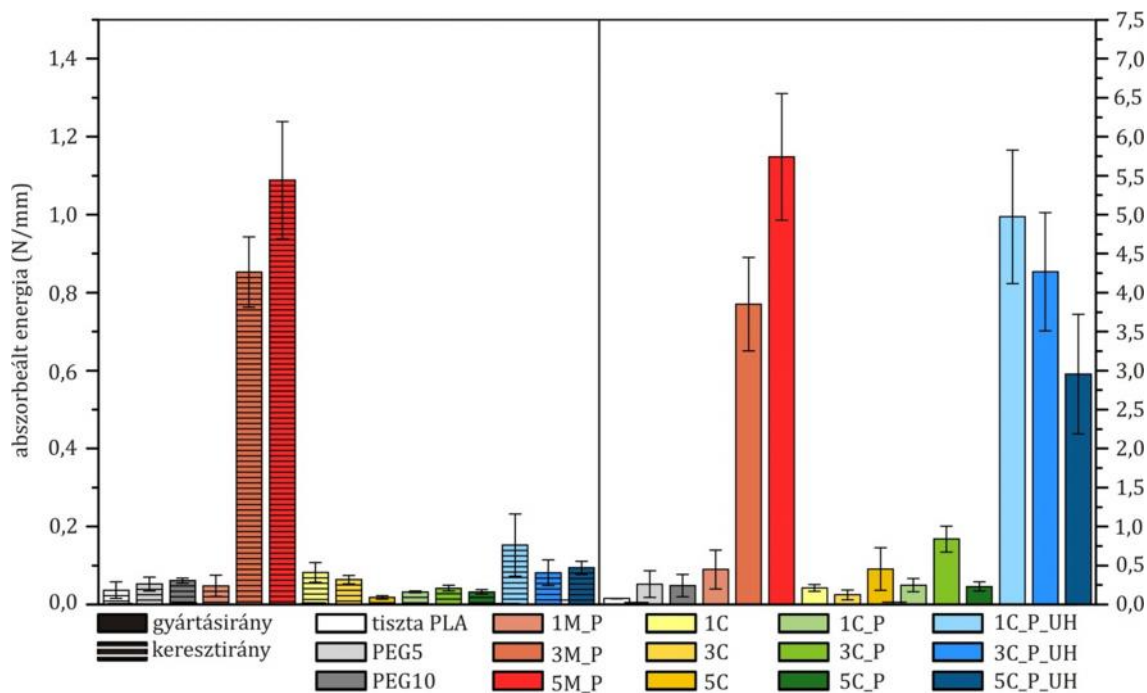
64.ábra Szakítószilárdságok különböző összetételek esetén



65.ábra Szakadási nyúlások különböző összetételek esetén



66.ábra Young-modulusok különböző összetételek esetén



67.ábra Abszorbeált energiák különböző összetételek esetén

A görbék és diagramok által megjelenített adatok alapján keresztirányban a legnagyobb húzószilárdságot a PEG400-at, az MCC-t 1, valamint 3 t%-ban

tartalmazó minták mutatnak (**62.ábra**). A kiindulási anyag keresztirányban mért értékéhez képest ezek a növekedések nem szignifikánsak. Bár az 5t%-ban PEG400-at és az 1t%-ban MCC-t tartalmazó minta húzószilárdsága a gyártásirányban a többi mintához képest kimagasló, mégis a tiszta PLA mintához képest e két anyag húzószilárdsága is, sorban 7,26 és 5,42%-os csökkenést mutat.

A húzószilárdsághoz tartozó nyúlás (**63.ábra**) ezzel szemben szinte minden módosított anyag esetén növekedett, leszámítva az 5M_P és az 5C minták nyúlását keresztirányban. Keresztirányban a legnagyobb, 87,52; 84,77 és 112,84%-os növekedés ($p < 0,05$) sorban a PEG10, 5M_P és a 3C_P_UH anyagoknál jelentkezett. Gyártásirányban a növekedés még nagyobb mértékű, egyedül az 5C anyag nyúlása nem változott szembejöttően a tiszta PLA mintához képest. A legnagyobb csúcsi nyúlással az ultrahanggal kezelt cellulózt 1 és 3t%-ban tartalmazó minták rendelkeznek, ahol a növekedés mértéke ($p < 0,05$) eléri a 105,75 és 97,72%-ot.

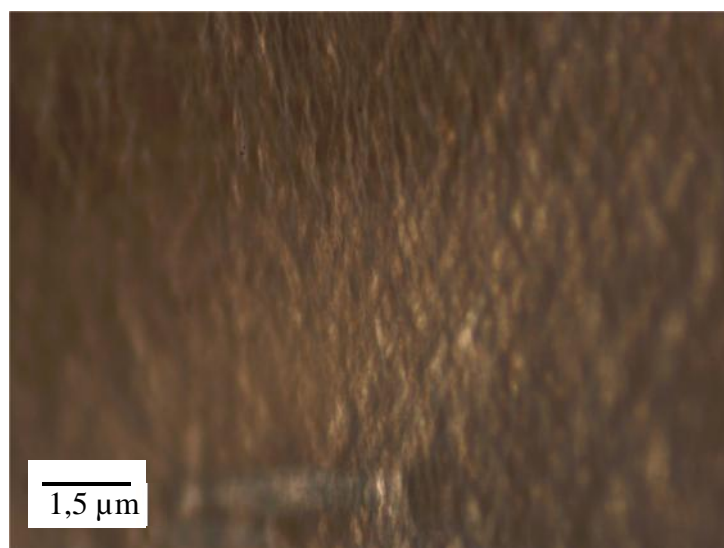
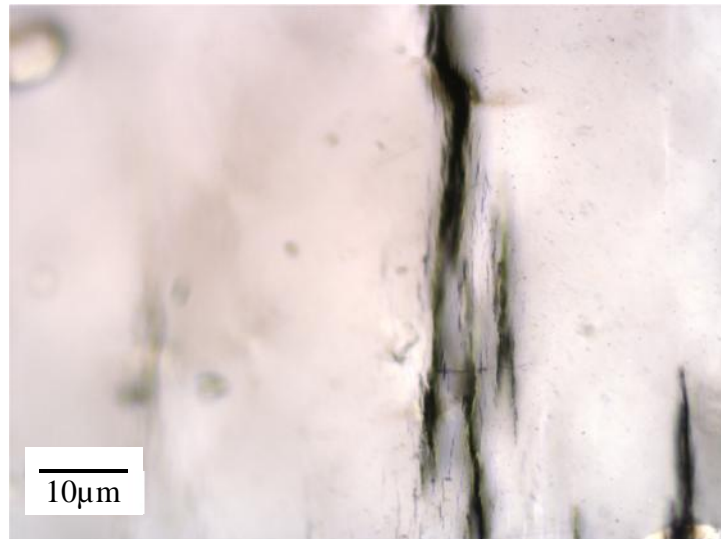
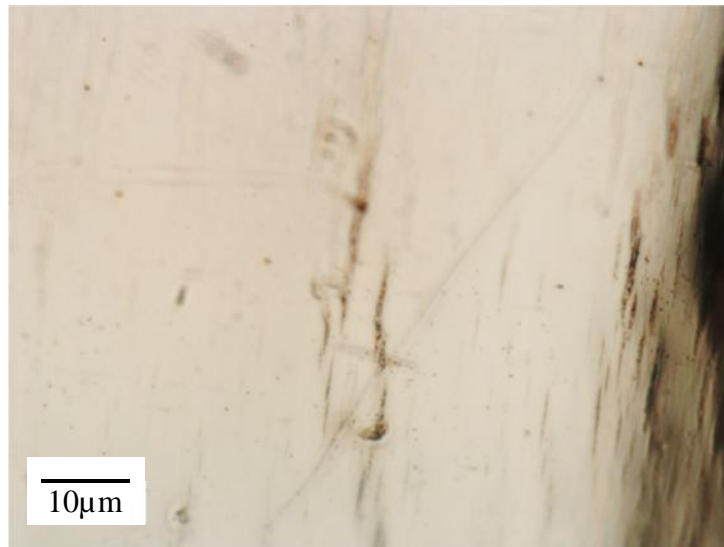
A szakítószilárdág (**64.ábra**) leszámítva a csak PEG400-at és az MCC-t 1 és 3t%-ban tartalmazó mintákat, ahol enyhe növekedés figyelhető meg (sorban 6,3; 8,1 14,8; és 6,2 %-os), minden esetben csökkenést mutatnak keresztirányban. Gyártásirányban, bár az 1C anyag szakítószilárdsága jóval a többi minta szilárdsági értéke felett van, és majdnem eléri a tiszta PLA szilárdsági értékét, minden anyag szakítószilárdsága esetén nagyfokú csökkenés figyelhető meg.

A szakadási nyúlások (**65.ábra**) ezzel szemben erőteljes javulást mutatnak a kiindulási anyaghoz képest. Keresztirányban a legnagyobb javulás a 3M_P és az 5M_P anyagok esetén jelentkezett, ahol a javulás mértéke elérte a 2847 és 3328%-ot. A többi módosított anyag (leszámítva az 5C anyagot) szintén növekedést mutat, szembejöttően a szakadási nyúlás növekedése az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó mintáknál is (a cellulóz mennyiségének növekedésével sorban 444, 235 és 216% ($p < 0,05$)). Gyártás irányban minden anyag szakadási nyúlása nőtt, a legkimagaslóbb mértékben, ahol a változás szignifikáns, ez esetben is a 3M_P (10295%-kal) és az 5M_P (13206%-kal) anyagoknál, valamint az 1C_P_UH (10798%-kal), a 3C_P_UH (8211%-kal) és az 5C_P_UH (6485%-kal) anyagoknál.

A húzás során abszorbeált energia (**66.ábra**), mely jellemzi az anyagok szívósságát, a szakadási nyúlásokhoz hasonlóan, illetve azokból kifolyólag nagymértékű, szignifikáns javulást mutatott a montmorillonitot 3 és 5t%-ban (ahol a növekedés 2230 és 2875%), valamint a PEG400-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén (ahol a növekedés a cellulóz mennyiségének növekedésével sorban: 317, 124 és 157%). Keresztirányban a javulás csak az 5C, és az ultrahangos kezelés nélküli cellulózt PEG400-zal együttesen tartalmazó anyagoknál maradt el. Az abszorbeált energia mennyisége gyártásirányban minden anyag esetén nőtt, legnagyobb mértékben, szignifikáns módon, akár csak a keresztirányban, a montmorillonitot 3 és 5t%-ban (ahol a növekedés 4967 és 7455%), valamint a PEG400-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén (ahol a növekedés a cellulóz mennyiségének növekedésével sorban: 6443, 5517 és 3790%). Ahogy az a nagy plaszticitást mutató anyagok esetén várható

volt, a Young-modulusok (**67.ábra**) és a szakítószilárdságok csökkenése figyelhető meg. A nagy szakadási nyúlással rendelkező polimerekre mind jellemző volt a nyakképződés, mely az egész mintán végig terjedt. A felkeményedés szakasza azonban nem volt erőteljes, a feszültség jobbra egy konstans határon belül mozgott. Ennek oka feltételezhetően a kristallitokat alkotó lamellák fóliahúzás során létrejött orientáltsága okozta (COTTERELL et al 2007). A Young-modulus a keresztirány esetében is csökkent a kiindulási anyaghoz képest, azonban az 1M_P csak enyhe csökkenést mutat, csakúgy, mint a PEG5, 5M_P és 3M_P anyagok. A húzóvizsgálat során a minták által abszorbeált energia megnövekedett, mely növekedés összhangban van a szakadási nyúlás növekedésével. A legszívósabb anyagok a PEG 400-ban duzzasztott montmorillonitot és a PEG400 közegben ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó politejsav mátrixú anyagok. A szívóosság növekedése összefüggésben áll az erősítő fázis méretének csökkenésével (COTTERELL et al. 2007). A fajlagos felület növekedésével a mátrix és a részecskék között erőteljesebb határfelületi kölcsönhatások kialakulására van lehetőség, amennyiben a részecskék mátrixban való eloszlása is megfelelő. A nagy felületnek, illetve az erős határfelületi interakcióknak köszönhetően a feszültség transzfer a mátrixból az erősítő részecskékre hatékonyabban valósul meg (GURUN 2010).

A heterogén, részlegesen kristályos polimerek deformációja meglehetősen komplex folyamat, mivel kristályos és amorf részek egyaránt részt vesznek benne. Az erősítőfázis jelenléte, valamint hatása a kristályosságra és a morfológiára szintén nagy szerepet játszik a polimer deformációjában, szívóosságában. A heterogén, részlegesen kristályos polimer rendszerek esetén négy fő deformációs mechanizmusról beszélhetünk: nyírási folyás, mikroüreg, majd mikrorepedés képződés (crazing), kavitáció és határfelületek elválása (KIM – MICHLER 1998, COTTERELL et al. 2007, GURUN 2010). E négy mikromechanikai deformáció általában együtt jelenik meg a terhelés során, többnyire nyakképződéssel, és az anyag fehéredésével jár. A **68-71.ábrákon** optikai mikroszkópos felvételek (polarizáló feltétellel) láthatók a vizsgált minták húzás előtti és/vagy húzást követő állapotáról. A kezdeti deformációkat a húzás során a nyírási sávok kialakulása okozta, különösképp az MMT tartalmú minták esetén. A montmorillonitot tartalmazó minták fő deformációs mechanizmusa a nyírási folyás (mely mellett a crazing is szerepet kapott), az MCC-t tartalmazó politejsav alapú minták esetén a domináló mechanizmus a crazing (mikroüreg, majd mikrorepedés képződés), míg az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén a kavitáció és a nyírási folyás.

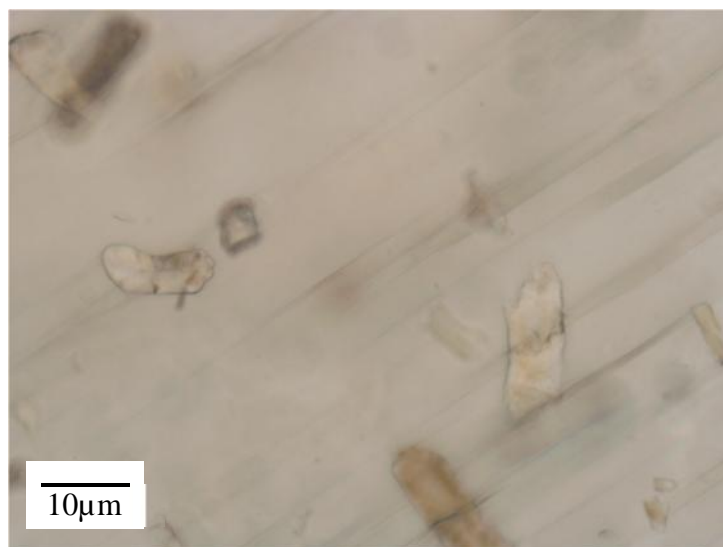
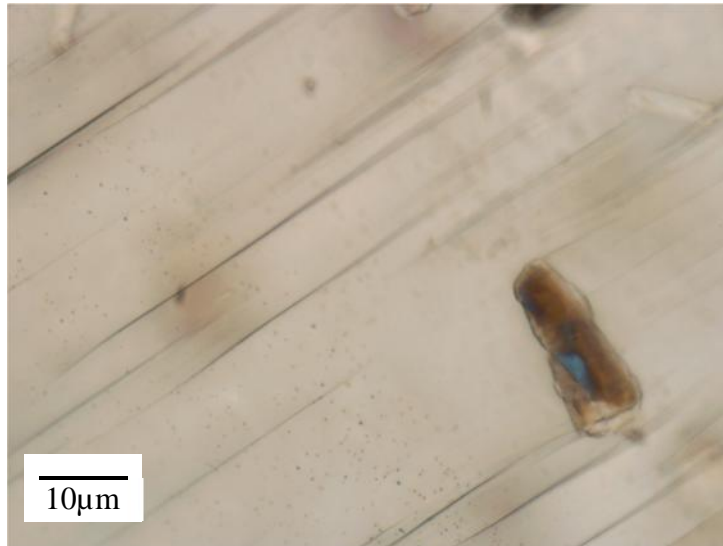
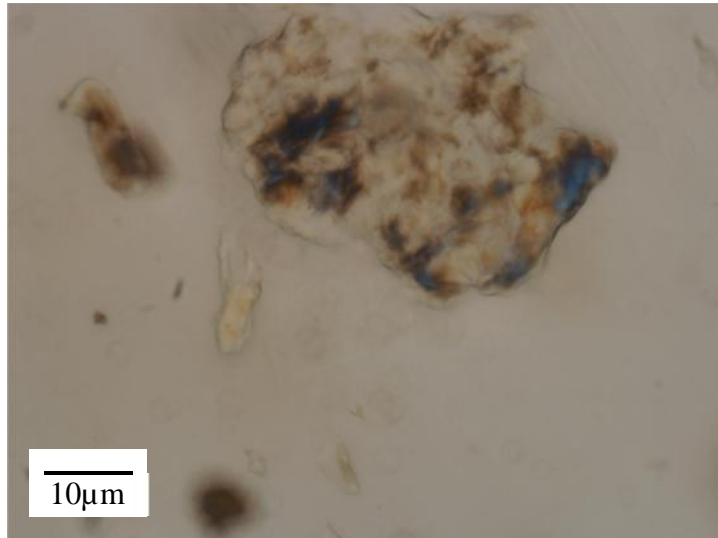


68.ábra Optikai mikroszkópos felvétel a húzásnak kitett, montmorillonitot tartalmazó mintában kialakuló mikrorepedésekről

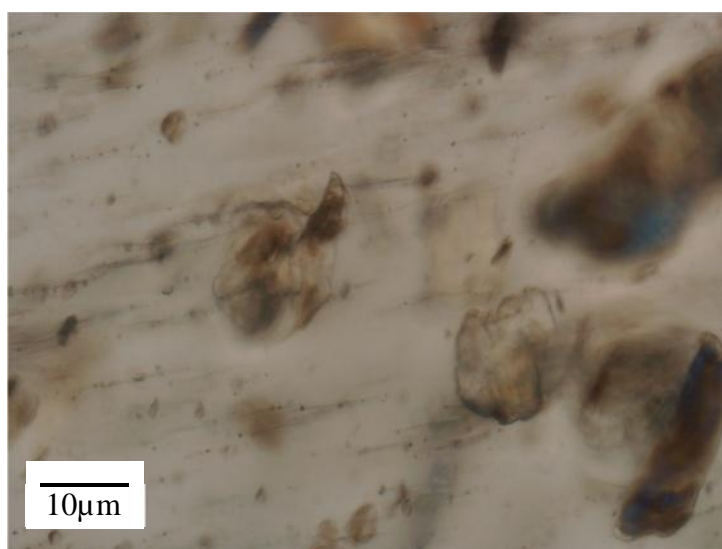
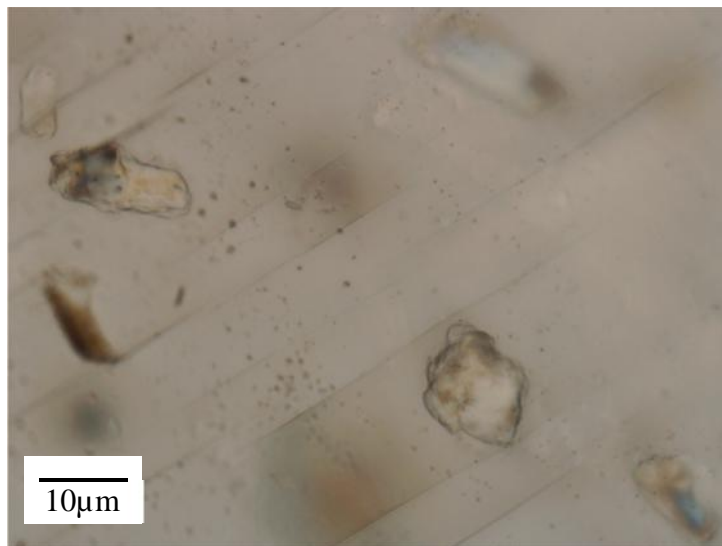
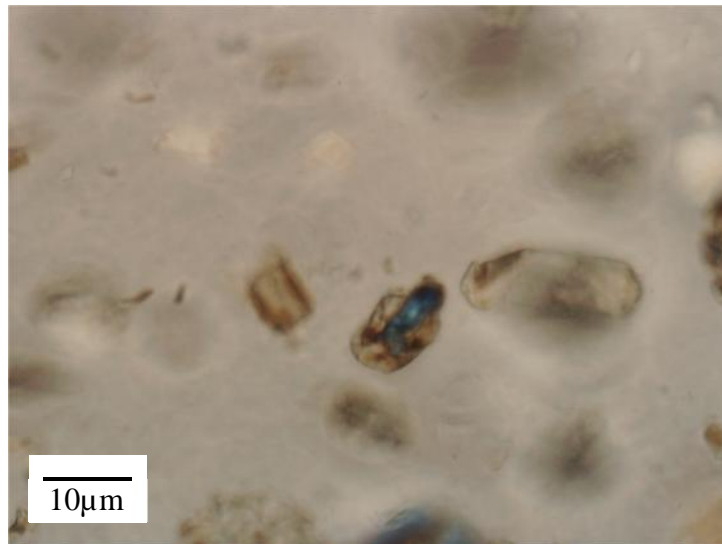
A montmorillonitot tartalmazó minták (**68.ábra**) mindegyike hasonló viselkedést mutatott, a fehéredéssel járó nyakképződés végig terjedt a befogott minta teljes hosszán. A montmorillonitot és PEG400-at tartalmazó minták nagy húzási energiaelnyelő képessége a jó határfelületi interakcióknak, valamint a montmorillonit kristálymorfológia módosító hatásának köszönhető.

A csak cellulóz tartalmú (1t%) PLA alapú kompozitok fénymikroszkópos felvételei láthatók a **69.ábrán**, nyújtás előtt és nyújtást követően. A tönkremenetel közelében a mikrorepedések sűrűsödést mutatnak. A szakadást nem a határfelületek elválása okozta, hanem a mátrix gyengesége. A **69.ábrán** jól látható, hogy a repedés a cellulóz részecskében folytatódik és hogy annak útja jelentősen megnövekedett. Ezt alátámasztja, hogy a tisztán cellulózt tartalmazó minták esetén (az 5C anyagtól eltekintve keresztirányban) is növekedést mutat a terhelés során abszorbeált energia, mind kereszt-, mind gyártásirányban. Az 1t%-ban cellulózzal és PEG400-zal módosított fólia húzás előtt és húzási utáni felvétele látható a **70. ábrán**. A felvételek alapján a minta tönkremenetele hasonlóképp ment végbe mint a csak cellulózt tartalmazó minta esetén.

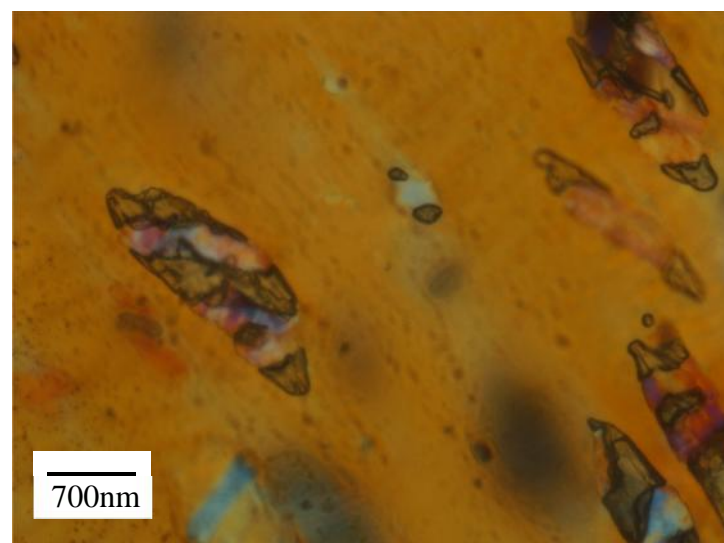
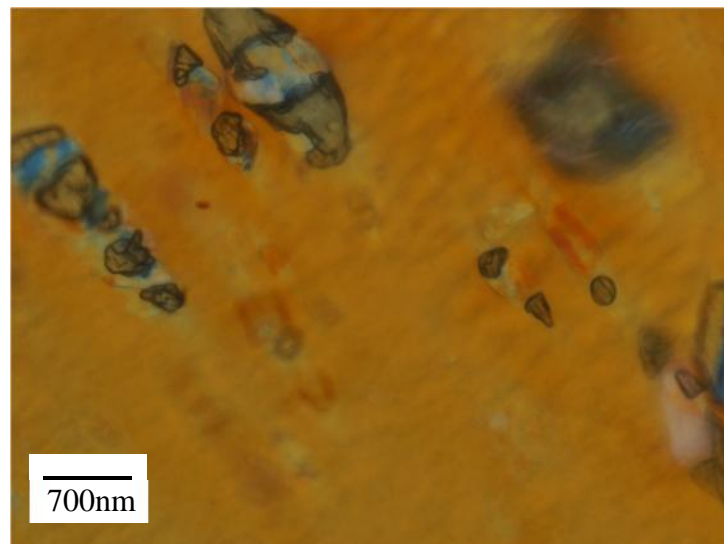
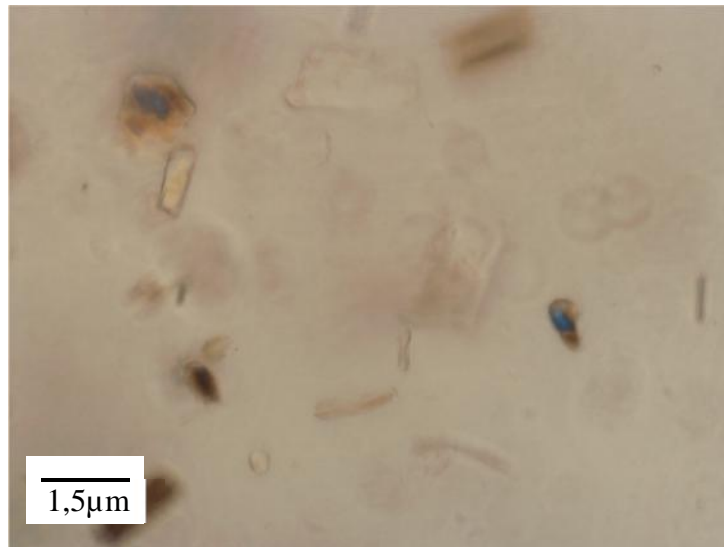
Az ultrahanggal kezelt cellulózt és poli(etilén-glikol)-t tartalmazó minták esetén a fő deformációs mechanizmust a kavitációnak tekinthető deformáció okozza. A **71.ábrán** az 1C_P anyag fénymikroszkópos felvétele látható, a nyújtást megelőző és nyújtást követő állapotról. A felvételeken jól látható, hogy húzás irányával párhuzamosan üregek képződtek. Az üregképződést azonban nem a határfelületek elválása idézte elő, mint az megszokott, hanem a cellulóz részecske feszültség koncentrációja, majd a feszültség növelésével bekövetkező törése, és a két, vagy több rész egymástól való eltávolodása a további húzás hatására. A PEG-et és cellulózt tartalmazó minták esetén a magas energia abszorpciót ez a jelenség okozza. A poli(etilén-glikol)-ban ultrahanggal kezelt cellulózzal módosított mintáknál ezen felül, a részecskék kis méretéből, és nagy fajlagos felületükből kifolyóan, a nagyobb mértékű feszültség transzfer tovább növelte az anyagok húzási energia elnyelését, szívósságát.



69.ábra Optikai mikroszkópós felvétel a húzás előtti állapotról (fent) és húzásnak kitett (középen, lent), 1t% cellulózt tartalmazó mintában kialakuló mikrorepedésekről



70.ábra Optikai mikroszkópós felvétel a húzás előtti állapotról (fent) és húzásnak kitett (középen, lent), 1% cellulózt és PEG400-at tartalmazó mintáról

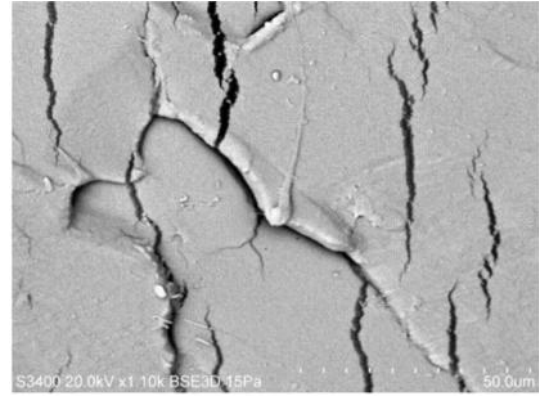
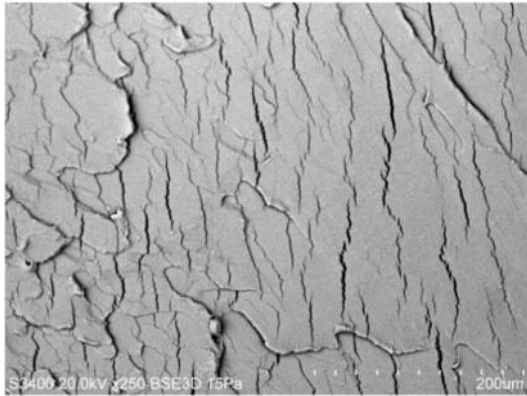


71.ábra Optikai mikroszkópós felvétel a húzás előtti állapotról (fent) és húzásnak kitett (középen, lent), 1t% ultrahanggal kezelt cellulózt és PEG400-at tartalmazó mintában kialakuló üregekről

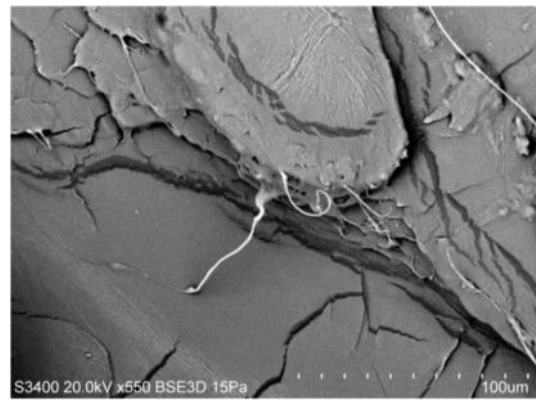
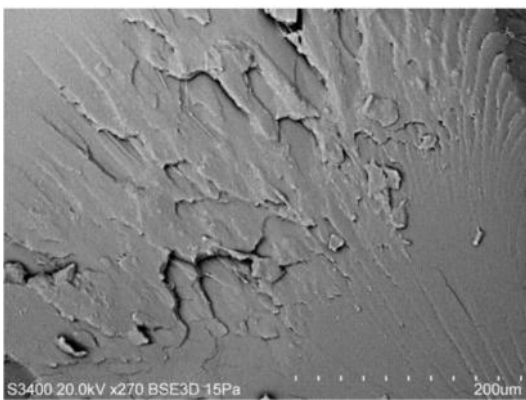
3.3.9 PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSZKÓPIA (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia segít megismerni az anyag tönkremenetele során bekövetkező mikromechanikai deformációkat. A **72-76. ábrákon** a módosítatlan és a módosított politejsav fóliák szakadási felületéről készült SEM felvételei láthatók. A **72.ábra** jól bemutatja a tiszta politejsav rideg törési felületét (a felvételen látható repedések a felület aranyozásának sérülése, mely a PLA besugárzása során, annak érzékenysége miatt bekövetkező térfogat növekedés eredménye). Az 5t% PEG400-at tartalmazó minta felülete már mozgalmasabb, nem olyan sima, mint a tiszta PLA anyag törési felülete, a PEG10 anyagnál pedig a plasztikus deformáció egyértelmű jelei is megmutatkoznak. A montmorillonitot és PEG400-at tartalmazó minták SEM felvételei (**73.ábra**) is nagyban eltérnek a tiszta PLA anyagétól. Ezeknél az anyagoknál, ahogy azt a fénymikroszkópos felvételek is jól mutatták, a fő deformációs folyamat a nyírási folyás, illetve a crazing. Az 1M_P anyagnál jól megfigyelhetők a húzás során a húzófeszültség irányára merőlegesen kialakuló, az amorf tartomány rendezetlen polimerszálaiból keletkezett nagyszilárdságú szálak. A 3M_P és az 5M_P anyagok esetén látható az üregképződés és az erőteljes fibrillálódás is (**73.ábra**). A tisztán cellulózt tartalmazó minták összhangban a húzóvizsgálat eredményeivel elsősorban a rideg törésre jellemző felülettel rendelkeznek (**74.ábra**), míg a PEG400-at is tartalmazó minták már a plasztikus deformáció jeleit is mutatják a lágyító jelenlétének köszönhetően (**75.ábra**). A törési felületeken jól láthatók a cellulóz részecskék, csakúgy, mint az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén (**76.ábra**). Az ultrahangos kezelés hatására a teljes részecske mennyiség méretének csökkenése nem következett be, ugyanakkor a TEM felvételek és a mechanikai tulajdonságok nagyfokú eltérése azt mutatja, hogy az ultrahangos kezelés hatására a részecskék egy részének mérete jelentősen lecsökkent.

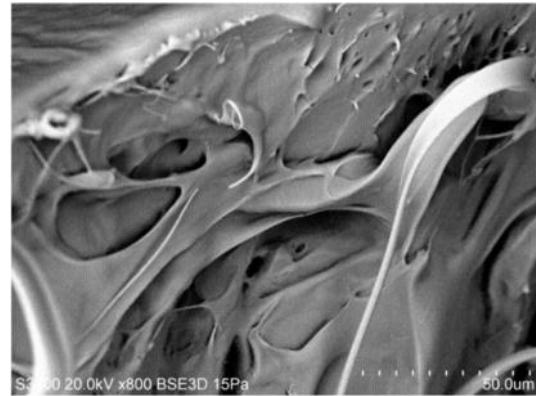
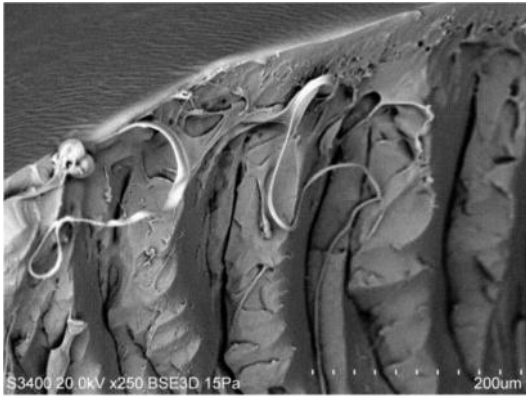
tiszta PLA



PEG5

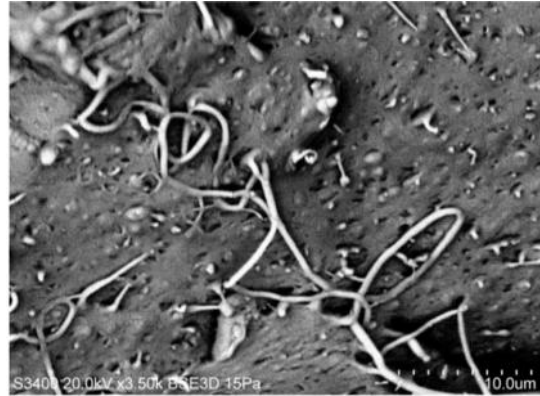
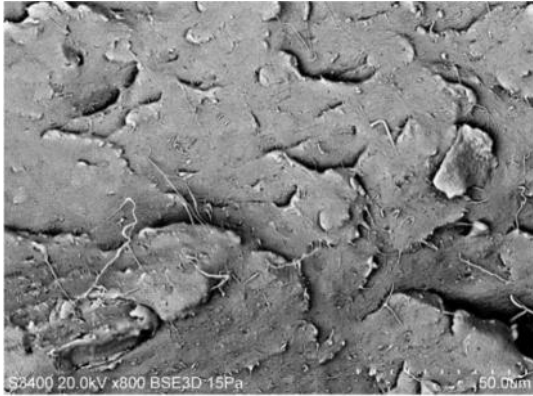


PEG10

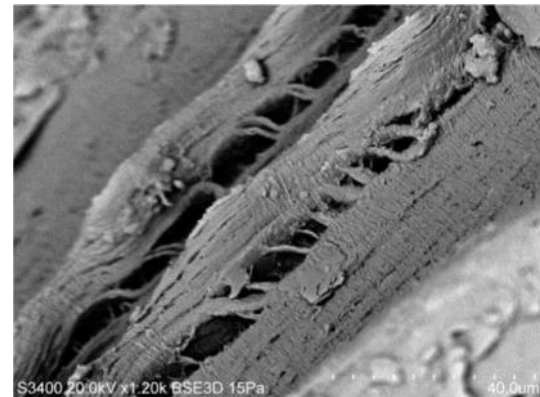
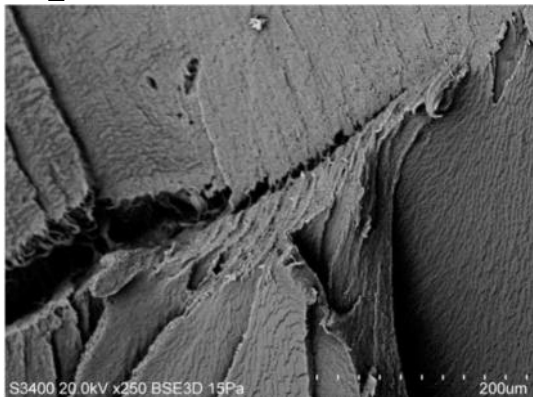


72.ábra SEM felvételek a tiszta PLA, a PEG5 és a PEG10 mintákról

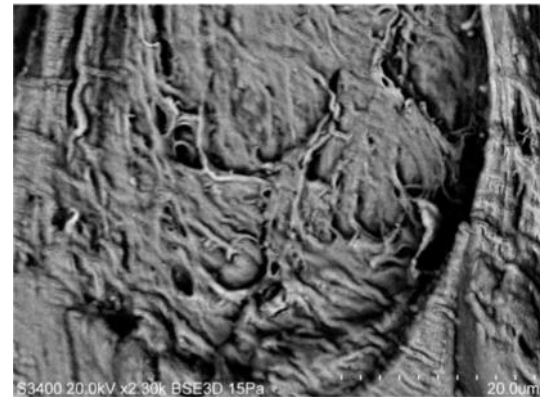
1M_P



3M_P

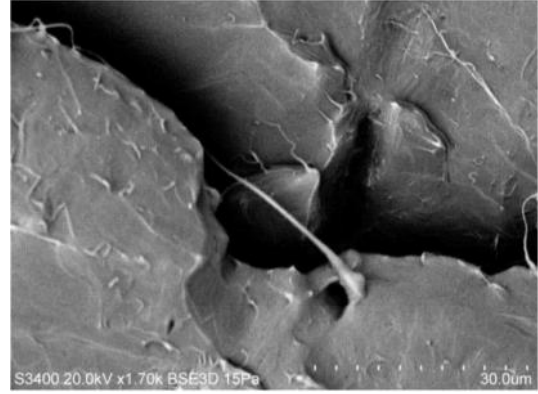
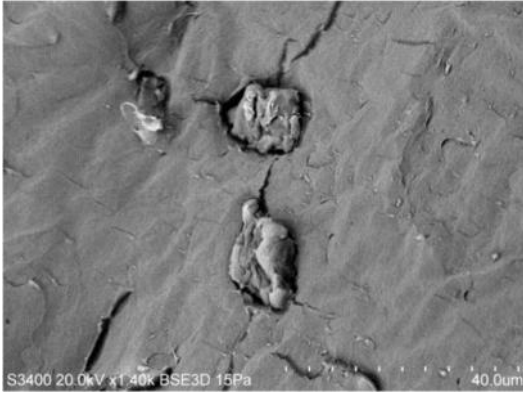


5M_P

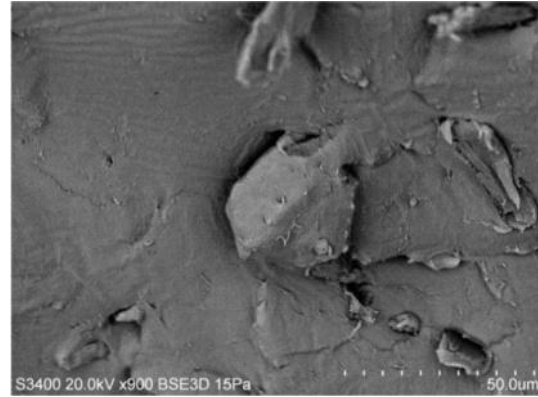
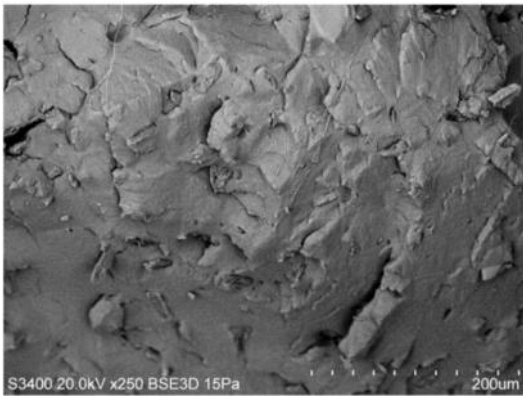


73.ábra SEM felvételek az 1M_P, a 3M_P és az 5M_P mintákról

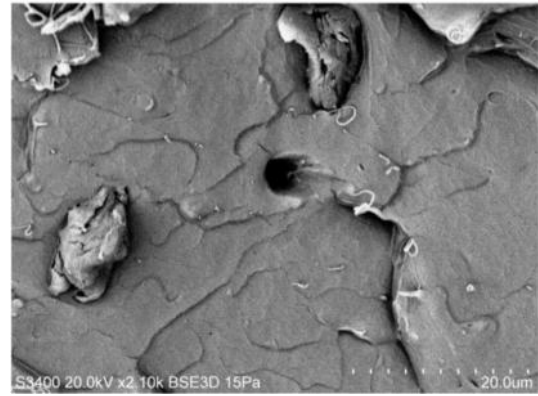
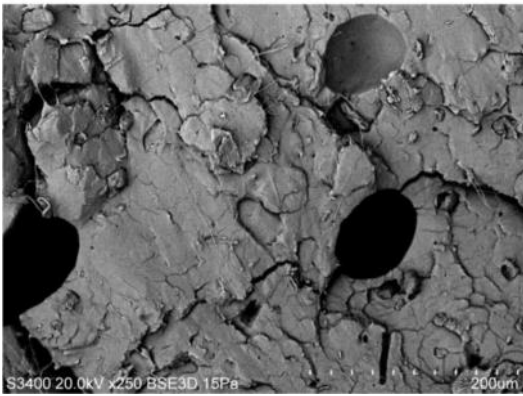
1C



3C

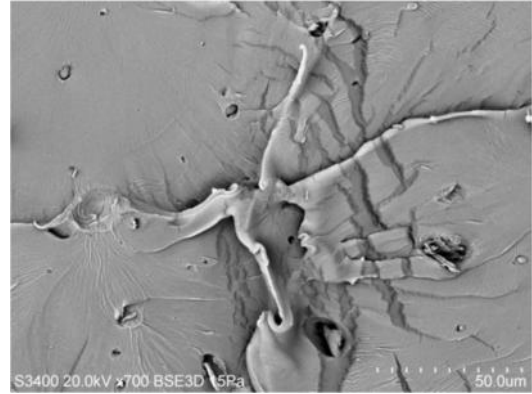
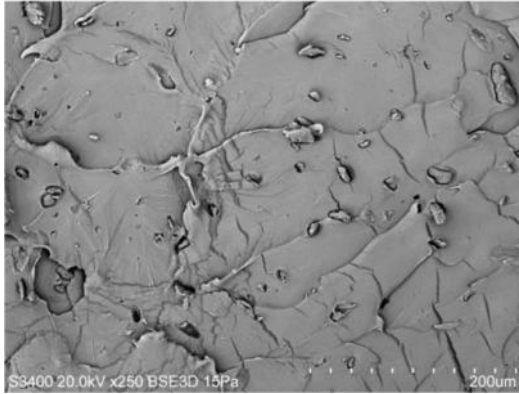


5C

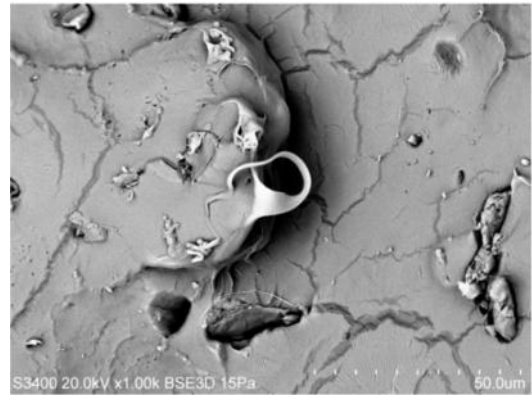
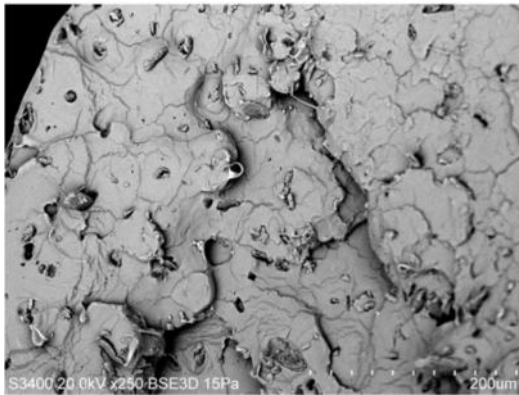


74.ábra SEM felvételek az 1C, a 3C és az 5C mintákról

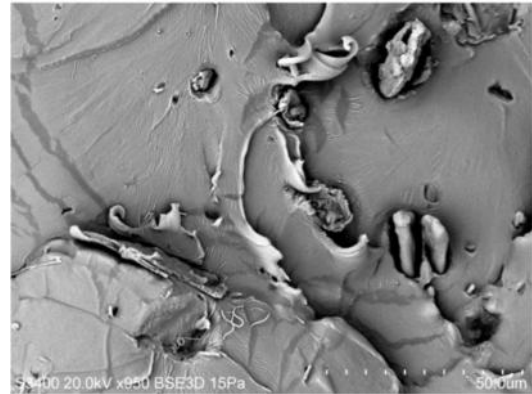
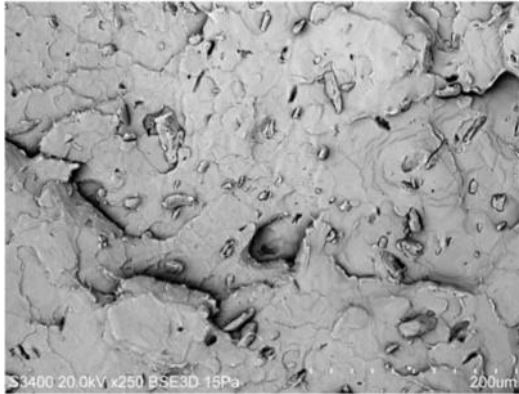
1C_P



3C_P

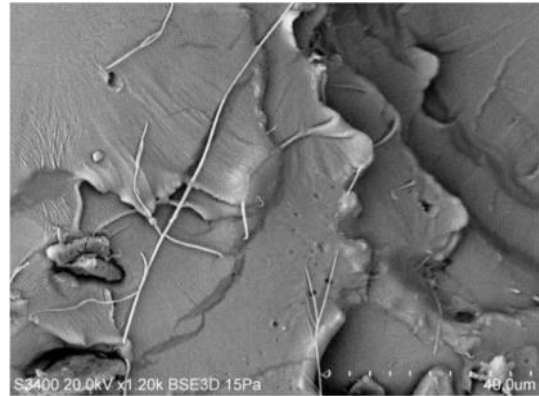
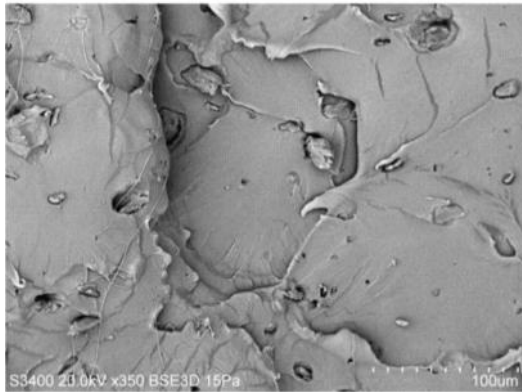


5C_P

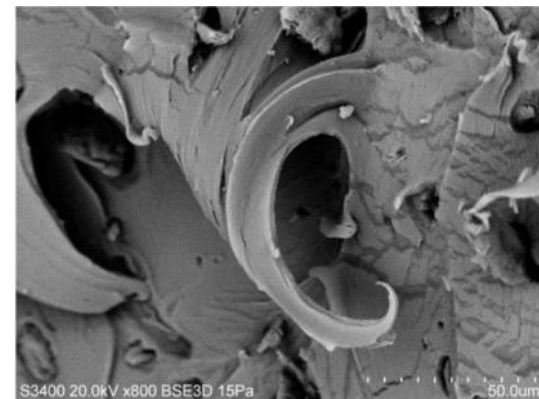
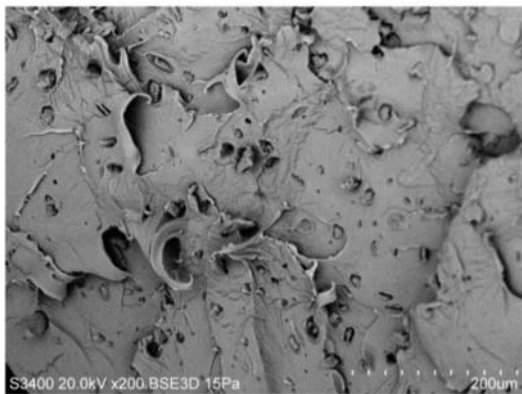


75.ábra SEM felvételek az 1C_P, a 3C_P és az 5C_P mintákról

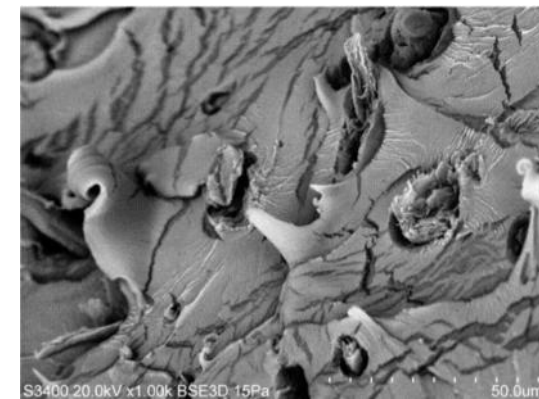
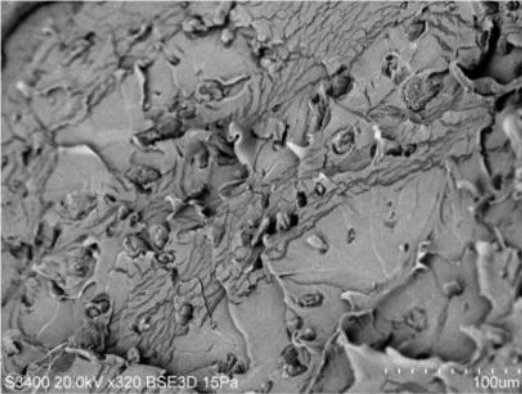
1C_P_UH



3C_P_UH



5C_P_UH

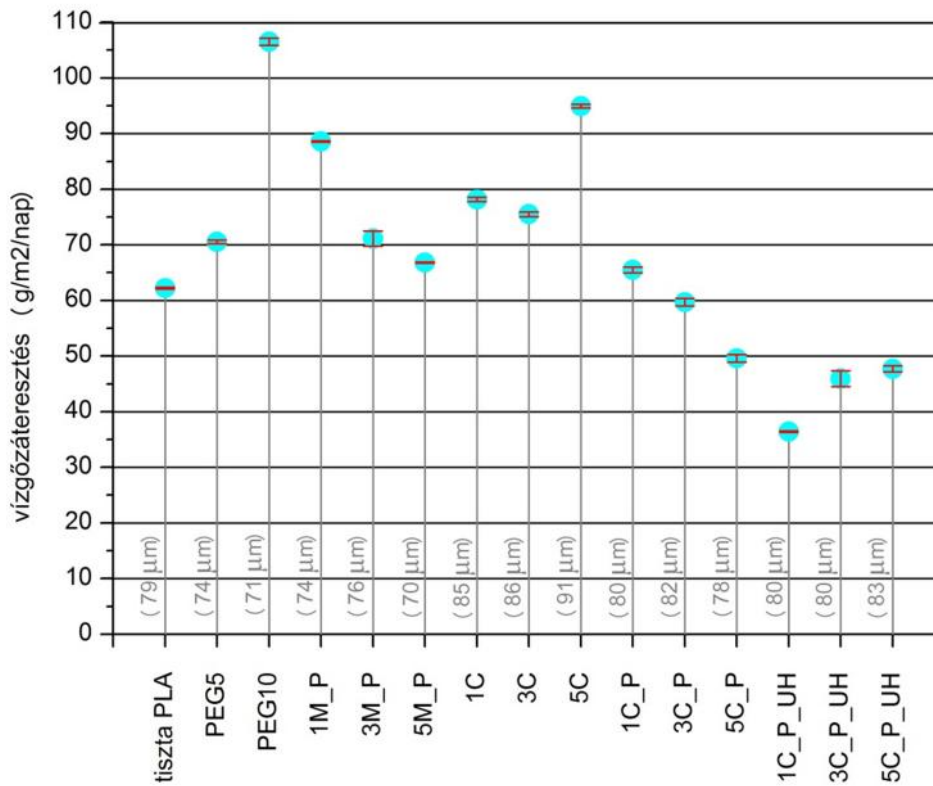


76.ábra SEM felvételek az 1C_P_UH, a 3C_P_UH és az 5C_P_UH mintákról

3.3.10 VÍZGŐZZÁRÁS, VÍZGŐZ SZORPCIÓ

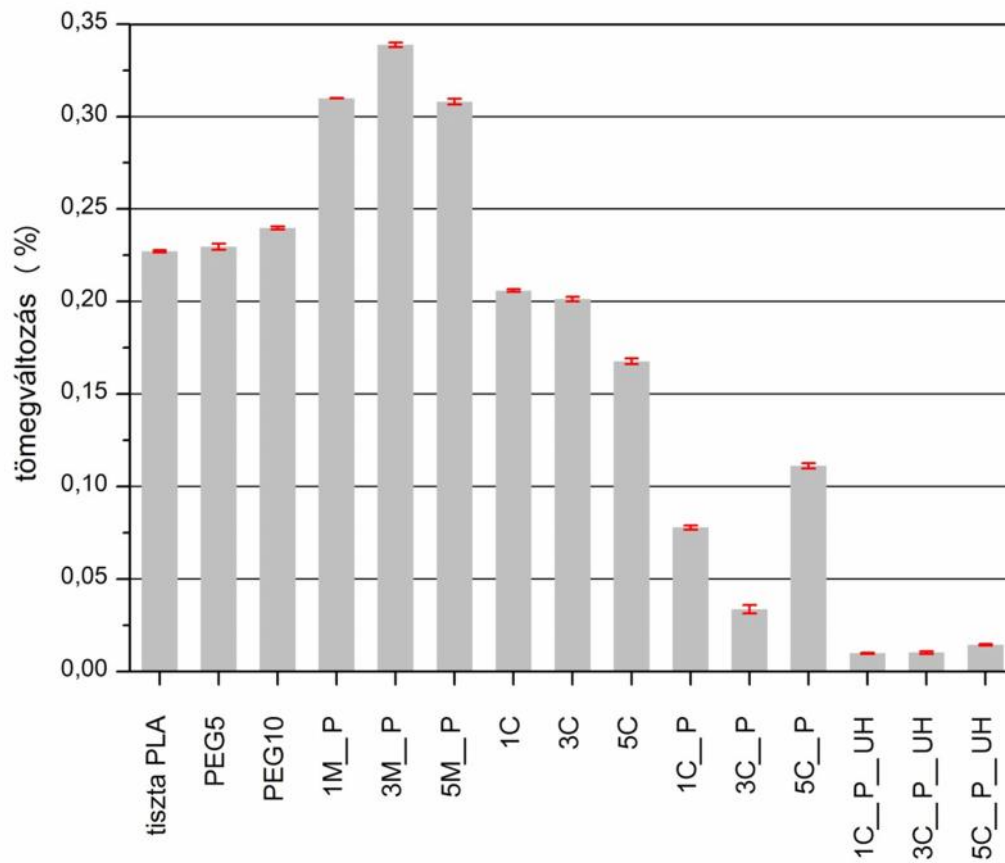
A különféle gázok, vízgőzök polimer filmen való átjutása három lépésben zajlik. Elsőként a molekulák szorbeálódnak és oldódnak a film felületi fázisában. Az anyagba behatolt, oldódott molekulák diffúzió útján áthaladnak a polimeren, majd a film alacsony parciális nyomású oldalán a molekulák deszorpciója következik be (SORRENTINO et al. 2006). A gáz, vízgőz molekulák áthatoló képességét az anyagban a molekulák oldékonysága és diffúziós képessége határozza meg, melyek mindegyike függ a szabadtérfogat mennyiségétől és minőségétől. Az oldékonyságot (szorpciót) elsősorban a polimer és a gáz molekulák közötti interakciók, míg a diffúziós képességet a gáz, vízgőz polimer fázisban való mobilitása szabja meg (CHOUDALAKIS – GOTSIS (2009)). A diffúzió tulajdonképpen a szabadtérfogat lyukak véletlenszerű újrendeződésének eredménye. A lágyítók hatására a polimerekben általában nő a láncok mobilitása, nő a szabadtérfogat (DLUBEK et al. 2003), mely növeli a polimer áteresztőképességét, így nem meglepő, hogy a 10t%-nyi PEG400 nagymértékben növelte a PLA fólia által áteresztett vízgőz mennyiségét (**77.ábra**). A nanolemezek alkalmazásával egyrészt csökkenthető a szabadtérfogat lyukak száma a korlátozottabb szegmensmozgásoknak köszönhetően, másrészt fizikai akadályként csökkentik a gázok, gőzök diffúzióját (SORRENTINO et al. 2006, ANILKIMAR et al. 2008, LAGARÓN – FENDLER 2009). A montmorillonit lemezek, sorban az erősítőanyag mennyiségének növelésével 20; 49 és 59%-kal csökkentették a lágyított politejsav fóliák vízgőzáteresztését. Az MMT alkalmazásával érvényesült a labirintushatás, a nanolemezek fékeztek a vízgőz molekulák átjutását az anyagon keresztül. Meglepő módon mégsem az MMT okozta a legnagyobb javulást, hanem az ultrahanggal kezelt cellulóz, mely legnagyobb mértékben 1t%-ban alkalmazva növelte a vízgőzzárást, mind a lágyított, mind a tiszta PLA-hoz képest, rendre 192 és 71%-kal. Az ultrahangos kezelés nélküli cellulóz részecskéket és PEG400-at tartalmazó anyagok zárótulajdonsága szintén jelentős javulást mutatott, a sima MCC tartalmúak esetén azonban romlás jelentkezett. SANCZHEZ-GARCIA és LAGARON (2010) hasonlóan magas javulást ért el savas hidrolízissel előállított cellulóz tűkristályokkal ahol az 1t%-nyi CNW a vízgőzzárást 64%-kal, 3t% 78%-kal és 5t% 82%-kal növelte a módosítatlan PLA mintához képest. SANCZHEZ-GARCIA és LAGARON (2010) ezt a nagymértékű javulást a magas kristályosságú cellulóz részecskék által létrehozott „nanopajzsnak”, illetve a minták által megkötött vízgőz szabadtérfogat csökkentő hatásának tudták be. Mivel az itt vizsgált, cellulózt és PEG400-at együttesen tartalmazó minták minimális vízgőzt kötöttek meg, és mivel a láncok mobilitása is feltételezetten nagy, melynek következtében sem a megkötött vízgőz sem a láncok fékezett mozgása nem okozhatta a szabad térfogat csökkenését, a zárótulajdonságok javulása sokkal inkább a köztük és a mátrix között létrejött erős határfelületi interakcióknak köszönhető, melynek következtében feltehetően már nincs lehetőség újabb interakciók létrejöttének a polimer és a vízgőzmolekula között. Az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó PLA fóliák esetén a további

vízgőzárásbeli növekedést okozhatta a SANCZHEZ-GARCIA és LAGARON által feltételezett magas kristályossági fokú cellulóz úgynevezett nanopajzs hatása.



77.ábra A különböző összetételű minták vízgőzáteresztése (valamint a vizsgált minták vastagsága)

A **78.ábrán** a vízgőzáteresztés vizsgálata során mért tömegváltozás látható, mely a harmadik vizsgálati nap értékeit mutatja. A legkevesebb vízgőzt, ahogy az ábrán látható, az 1C_PU, a 3C_PU és az 5C_PU kötötte meg. A CNW hasonló hatását figyelte meg PLA mátrix esetén LUIZ DE PAULA et al. (2011) is. Érdekes módon az MCC-t tartalmazó minták is kisebb tömegváltozást szenvedtek el a tiszta PLA-hoz képest, az MMT-t tartalmazók ellenben több nedvességet kötöttek meg, mely az MMT hidrophil tulajdonságának tulajdonítható. A szorpció mértékét meghatározza az alkotók között létrejött interakciók száma és erőssége. Az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó PLA feltehetően „telítődött” a PEG400-zal és a cellulóz részecskékkel, így nem volt képes a vízgőz kimutatható mértékű megkötésére, ezen felül a cellulóz részecskék a WAXD szerint is megnövekedett kristályosságúak, mely hidrofóbításuk növekedéséhez vezethetett, mely tovább csökkentette a vízfelvevő képességet.



78.ábra A különböző összetételű minták tömegváltozása 3 nap elteltével, 28°C-os, 85%-os relatív páratartalmú közegben

4 ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során ömledékes eljárással politejsav alapú kompozit, nanokompozit fóliák előállítása történt, cellulóz (mikrokristályos cellulóz és ultrahanggal kezelt mikrokristályos cellulóz) és montmorillonit erősítőanyagokkal, valamint poli(etilén-glikol) lágyítóval. A módosítás célja a politejsav ridegségének csökkentése, termikus stabilitásának növelése és zárótulajdonságainak javítása volt.

A TEM felvételekből kiderült, hogy a mikrokristályos cellulóz PEG400-ban való ultrahangos kezelésével, a savas hidrolízist megelőzve is állíthatók elő cellulóz nanokristályok, melyek nagy hatást gyakorolnak a PLA tulajdonságaira. Felvételekből megállapítható, hogy minél kevesebb volt a PEG400-MCC cellulóz koncentrációja, az ultrahangos kezelés annál eredményesebbnek bizonyult. A montmorillonitot tartalmazó fóliák esetén a TEM felvételek alapján a PEG400 jelenlétével, az alkalmazott feldolgozási paraméterek mellett elérhető a homogén eloszlás és a rétegszilikát agglomerátumok delaminálódása a PLA mátrixban. A legnagyobb mértékű exfoliációt az 1t%-ban MMT-t tartalmazó minta, majd a 3t%-ban MMT-t tartalmazó minta mutatta. Az 5t%-os MMT koncentráció esetén, ahogy az a röntgen diffraktogramról is leolvasható volt, az interkalált és exfoliált szerkezet jött létre. A WAXD alapján az 1 és 3t%-os MMT tartalmú kompozitoknál szintén tartalmaz az anyag nem tökéletesen szétvált lemezeket, de azok hányada jóval kevesebb, mint az 5M_P esetén. A PLA/montmorillonit társítások esetén valódi nanokompozitokról beszélhetünk, míg a PLA/ultrahanggal kezelt cellulóz társítások esetén egy hibrid, nanokristályokat és mikrokristályokat is tartalmazó rendszerről. Az FT-IR spektroszkópia eredményei alapján a politejsav és az erősítőfázisok (mind a cellulóz és a montmorillonit) között valódi kapcsolat alakult ki, az intermolekuláris kötések feltételezhetően H-kötések okozták.

A WAXD és DSC eredményekből kiderült, hogy a feldolgozás során a relatív gyors hűtés eredményeként az anyagban nagy amorf frakció maradt vissza, azonban a DSC vizsgálatok szerint a módosított minták, kivéve a csak MCC-t tartalmazók, az első felfűtés során is nagyobb mértékben voltak képesek a kristályosodásra mint a tiszta PLA, köszönhetően a PEG400 láncmobilizáló hatásának és az erősítő fázis gócképző hatásának. A kristálygócképző hatás a feldolgozáshoz képesti lassabb hűtés után egyértelműbb, ekkor az 5t%-ban montmorillonitot tartalmazó minták kristályossága megközelítette a PLA maximális kristályosságát. A tiszta MCC kivételével az erősítőanyagok nem befolyásolták szembetűnően a mátrix üvegesedési hőmérsékletét. A tiszta MCC feltételezhetően korlátozta a polimerláncok mobilitását, melynek következtében a T_g sorban az erősítőanyagtartalommal: 16,4; 16; és 14,9°C-szal nőtt. A hidegkristályosodás hőmérséklete, hasonló okból kifolyólag, csak a tisztán MCC-t tartalmazó mintáknál nőtt, a lágyítót is tartalmazó mintáknál, a láncok megnövekedett mobilitásának köszönhetően a T_{cc} értéke minden esetben alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódott el. Az olvadási hőmérsékletek szintén

nem változtak nagymértékben, azonban a tiszta PLA DSC görbéjén látható a polimorfia utaló kettős csúcs esetén a domináló olvadási csúcsot kísérő csúcs intenzitásának csökkenése figyelhető meg, különösen az MMT-t tartalmazó mintáknál, de a kezelt, illetve kezeletlen cellulózt és PEG400-at is tartalmazó mintáknál szintén, mely az alacsonyabb számú tökéletlen kristály jelenlétére, a PLA kristályok rendezettebb kristályszerkezetbe való elhelyezkedésére utal. Az UV-VIS eredményekből is kiderült, hogy az 1M_P esetén a legnagyobb fokú a delaminálódás, illetve feltételezhető az MMT lemezek kristálygöcképző hatásából létrejövő szferolit méret csökkentő hatás, mivel az a tiszta PLA-hoz (79,7%) képest nagyobb transzparenciájú (82,1%). A cellulózt tartalmazó minták közül a legkisebb transzparencia csökkenést az 1t%-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minta mutatta, mely az ultrahangos kezelés hatásának tulajdonítható.

A TG vizsgálat eredményei szerint a bomlás kezdeti hőmérséklete sok, lágyítót is tartalmazó mintánál is, a magasabb hőmérsékletek felé tolódott el, az 1M_P, a 3C_P és a 3C_PU anyagok kivételével. Akárcsak az üvegesedési hőmérséklet esetén, a legjelentősebb változás a tisztán MCC-t tartalmazó anyagoknál figyelhető meg, ahol a bomlás kezdeti hőmérséklete sorban az erősítőanyag tartalommal 28,4; 29,7 és 20,9°C-szal nőtt a módosítatlan politejsav kezdeti bomlási hőmérsékletéhez képest. A legnagyobb növekedést a cellulózt tartalmazó minták után az 5M_P mutatta 12°C-os növekedéssel. A DTG görbék alapján a T_{max} egyedül a 1C és a 3C esetén mutatott növekedést, a többi mintánál a T_{max} csökkenése volt megfigyelhető.

A tépőszilárdsági eredmények alapján mind keresztirányban, mind gyártás irányban nőtt a tépési mutató a politejsav tépési mutatójához képest. A legnagyobb javulás a 3M_P és az 5M_P esetén jelentkezett – gyártásirányban sorban 625 és 717%-os, keresztirányban 142 és 166%-os növekedést mutatva a tiszta politejsavhoz képest. Keresztirányban szintén kimagasló értéket mutatott az 1t%-ban ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó PLA fólia is. A húzóvizsgálat eredményeként kapott feszültség-nyúlás görbék alapján a politejsav fóliák eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek gyártás és keresztirányban, mely a diszpergált erősítőreszecskek orientációjával, valamint a politejsav kristályos fázisát alkotó szferolitok és az amorf fázist alkotó polimerláncok orientációjával magyarázható. A húzó- és szakítószilárdság, (valamint a Young-modulus is) a legtöbb esetben csökkent, azonban az azokhoz tartozó nyúlás sok esetben nőtt. A húzószilárdsághoz tartozó nyúlás keresztirányban csaknem minden módosított anyag esetén növekedett, legnagyobb mértékben a PEG10, az 5M_P és a 3C_PU anyagoknál sorban 87,52; 84,77 és 112,84%-kal. A nyúlás növekedése gyártásirányban még nagyobb mértékű volt. A legnagyobb csúcsi nyúlással az ultrahanggal kezelt cellulózt 1 és 3t%-ban tartalmazó minták rendelkeztek, ahol a növekedés mértéke elérte a 105,75 és 97,72%-ot. A húzószilárdsághoz tartozó szakadási nyúlások még nagyobb növekedést mutattak a tiszta PLA-hoz képest. Keresztirányban a legnagyobb javulás a 3M_P és az 5M_P anyagok esetén jelentkezett, ahol a növekedés mértéke elérte a 2847 és 3328 %-ot. Nagymértékű

növekedés volt megfigyelhető az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó mintáknál is (a cellulóz mennyiségének növekedésével sorban 444, 235 és 216%). Gyártás irányban minden anyag szakadási nyúlása nőtt, a legkimagaslóbb módon, a szakirodalmakban ez idáig nem regisztrált mértékben, a 3t%-ban (10295%-kal) és az 5t%-ban (13206%-kal) montmorillonitot tartalmazó anyagok esetén, valamint az 1t%-ban (10798%-kal), a 3t%-ban (8211%-kal) és az 5t%-ban (6485%-kal) ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó anyagoknál. A nagy szakadási nyúlással rendelkező polimerekre mind jellemző volt a nyakképződés, mely az egész mintán végig terjedt. A felkeményedés szakasza azonban nem volt erőteljes, melynek oka feltételezhetően a krisztallitokat alkotó lamellák fóliahúzás során létrejött orientáltsága volt. A módosított politejsav alapú minták esetén a domináló mechanizmus a crazing (MMT-t, MCC-t tartalmazó) és a kavitáció (cellulózt és PEG400-at tartalmazó), noha a kezdeti deformációkat a húzás során a nyírási sávok kialakulása okozta, különösképp az MMT tartalmú minták esetén. A cellulóz PEG400-ban történő ultrahangos kezelésével és a montmorillonit PEG400-ban való duzzasztásával, valamint a megfelelő diszperziót és disztribúciót lehetővé tévő feldolgozási paraméterekkel, a húzó igénybevétellel szemben szívósan viselkedő politejsav alapú fólia nyerhető.

A kutatás során alkalmazott nano-, illetve mikrométeres erősítőanyagok és poli(etilén-glikol) segítségével különböző tulajdonságú és különböző felhasználhatóságú politejsav alapú kompozitok előállítására került sor. A módosításokkal kiszélesíthető a politejsav csomagolóipari alkalmazási köre is. A ridegség csökkentésével hosszabb élettartamú tasakok, táskák, hőformázott csomagolóeszközök alakíthatók ki, elősegíthető a PLA extrúziós bevonatként való alkalmazása. Az erősítőanyagok által nagyobb vízgőzzáró képességet adva az anyagnak, növelhető a nedvességre érzékeny, PLA-ba csomagolt termékek polc ideje is.

5 TÉZISEK

1. Ultrahangos roncsolással poli(etilén-glikol) ($M_w=400$) közegben, eredményesen állítható elő mikrokristályos cellulózból további vegyszerek adagolása nélkül cellulóz nanokristály. A PEG400-ban való ultrahangos kezeléssel a cellulóz nanokristályok szferolit megjelenésűek lesznek. Az ultrahangos kezelést követően nincs szükség a nanokristályok szuszpenzióból való kinyerésére, azok közvetlenül felhasználhatók a PLA módosításához.
2. A politejsav fólia ridegsége jelentősen csökkenhető kis mennyiségű PEG400-ban ultrahanggal kezelt cellulózzal. Amellett, hogy az ömledékes eljárással előállított hibrid anyag szívóssága nagymértékben javul, az átlátszósága és hőstabilitása kielégítő marad. 1t%-nyi ultrahanggal kezelt cellulózzal mind a lágyított PLA, mind a tiszta PLA fólia vízgőzáteresztése számottevően csökkenthető.
3. Az optikai mikroszkópos felvételek segítségével megállapításra került, hogy míg az ultrahangos kezelés nélküli cellulózt tartalmazó mintáknál a fő deformációs mechanizmus a crazing, addig az ultrahanggal kezelt cellulózt tartalmazó minták esetén az üregképződés, melyet azonban nem a határfelületek elválása, vagyis a határfelületi interakciók megszűnése okoz, hanem a cellulóz részecskék kohéziós szakadása.
4. A montmorillonittal való módosítás esetén a PEG400 alkalmazásával ötvözhető az oldószeres és az ömledékes nanokompozit előállítás előnye. A PEG400-at alkalmazva ugyanis nincs szükség oldószerre, mivel az MMT a folyékony halmazállapotú poli(etilén-glikol)-ban is képes a nagyfokú duzzadásra, mely elősegíti a rétegek szétválását. A PEG400-ban duzzasztott organofilizált montmorillonitot tartalmazó PLA nanokompozit az ömledékes feldolgozást követően exfoliált, illetve interkalált szerkezetű. Az MMT és PEG400 együttes alkalmazásával így jelentősen növelhető a PLA plasztikus deformációja, átlátszósága, kristályossága és csökkenthető a PEG400-zal lágyított PLA vízgőzáteresztése.

6 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez úton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Csóka Leventének, szüntelen bátorítását, támogatását, szakmai útmutatását és a rengeteg segítségét.

Köszönöm Dr. Kovács Attilának (NYME, MÉK) az extruderen való ömledékes kompozit előállítás lehetőségét, Dr. Rákosa Ritának a TG és DSC mérésekben nyújtott segítségét, Mojzes Ákosnak (SZIE) a vízgőzáteresztés méréseket, melyek segítettek a kutatás irányítását, Dr. Börcsök Zoltánnak a pásztázó elektronmikroszkópos felvételekért, a Biopackpro Kft.-nek a kutatásom során nyújtott támogatást, Dr. Kittel Ágnesnek (KOKI) és Ö. Kovács Alajosnak (ELTE) a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételekért, valamint Kéri Máriának a szakmai segítséget és a baráti támogatást.

Végül, de nem utolsó sorban, köszönöm Családom támogatását, mely nélkül nem készülhetett volna el ez a dolgozat.

7 RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

ΔH_c	kristályosodási entalpia (J/g),
ΔH_m°	100%-osan kristályos anyaghoz tartozó entalpia (J/g)
ATBC	acetyl-tributyl-citrate
CL	kaprolakton
CNC	cellulóz nanokristály
CNW	cellulóz nanotűkristály
CW	cellulóz tűkristály
CSF	cellulóz fibrilla
DEG	dietilén-glikol
DMA	dinamikus mechanikai analízis
DMAc	N,N-dimetilacetamid
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria
DTG	derivatív termogravimetria
FD	fagyasztvaszárítás
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
HDPE	nagysűrűségű polietilén
HDT	lehajlási hőmérséklet
IR	infravörös
LA	tejsav
LDPE	kisűrűségű polietilén
LLDPE	kisűrűségű, lineáris polietilén
MCC	mikrokristályos cellulóz
MEE	dipolioxietilén-alkil-metilammónium-kation
MFC	mikrofibrillált cellulóz
MMT	montmorillonit
M_w	molekulatömeg
MWCNT	többfalú szénnanocső
NCC	nanokristályos cellulóz
NFC	nanofibrillált cellulóz

NPCC	nanométeres kicsapatott kalciumkarbonát
ODA	oktadecilammónium-kation
OLA	oligo tejsav
OMMT	organofilizált montmorillonit
PBAT	poli(butilén-adipát-tereftalát)
PC	polikondezációs polimerizáció
PCL	poli(ϵ -kaprolakton)
PDLA	poli(D- tejsav)
PDLLA	poli(L,D- tejsav)
PEG	poli(etilén-glikol)
PEO	poli(etilén-oxid)
PET	poli(etilén-tereftalát)
PHBV	poli(hidroxi-butirát-kovaleriát)
PHEE	poli(hidroxi észter-éter)
PLA	politejsav
PLLA	poli(L- tejsav)
PP	polipropilén
PPC	poli(propilén-karbonát)
pph	parts per hundred
PS	polisztirol
PVC	poli(vinil-klorid)
PVOH	poli(vinil-alkohol)
ROP	gyűrűfelynyitós polimerizáció
SAP	hexadecil-tributil-foszfónium-kation
SBE	oktadecil-trimetil-ammónium-kation
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
SWCNT	egyfalú szénnanocső
TbC	tributil-citrát
T _{cc}	hidegkrisztályosodási hőmérséklet
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
T _g	üvegesedési hőmérséklet
TG	termogravimetria

T_m	olvadási hőmérséklet
T_{max}	termikus bomlás maximális hőmérséklete
T_{ons}	hőbomlás kezdeti hőmérséklete
TPS	termoplasztikus keményítő
WAXD	nagyszögű röntgendiffrakció
XRD	röntgendiffrakció
χ_c	kristályosság (%)

8 IRODALOMJEGYZÉK

- AIJOKA, M. - SUIZU, H. - HIGUCHI, C. - KASHMA, T. (1998): Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation, *Polymer Degradation and Stability* 59: 138-140.
- AJAYAN, P. - SCHANDLER, L. S. – BRAUN, P. V. (2005): Nanocomposite science and technology, WILEY-VCH, Mörlenbach
- ALEXANDRE, M. – DUBOIS, P. (2000): Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28:1-63.
- ANANDHAN, S. – BANDYOPADHYAY, S. (2011): Polymer nanocomposites: from synthesis to applications, *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, InTech, Rijeka, Croatia, Chapter 1: 3- 28.
- ANDERSON, K.S. – LIM, S. H. – HILLMYER, M.A. (2003): Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 89:3757-3768.
- ANILKUMAR, S. - KUMARAN, M. G. - THOMAS, S. (2008): Characterization of EVA/clay nanocomposite membranes and its pervaporation performance, *Journal of Phys. Chem. B*, 112: 4009-4015.
- ASH, B. J. – SCHADLER, L. S. – SIEGEL, R. W. (2002): Glass transition behavior of alumina/polymethylacrylate nanocomposites, *Materials Letters* 55: 83-87.
- ASH, B. J. – STONE, J. – ROGERS, D. F. – SCHADLER, L. S. – SIEGEL, R. W. – BENICEWICZ, B. C. – APPLE, T. (2000): Investigation into the thermal and mechanical behavior of PMMA/alumina nanocomposites, *MRS Proceedings* p.661.
- AVÉROUS, L. – BOQUILLON, N. (2004): Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, *Carbohydrate Polymers* 56: 111-122
- BAIARDO, M. – FRISONI, G. – SCANDOLA, M. – RIMELEN, M. – LIPS, D. – RUFFIEUX, K. – WINTERMANTEL, E.(2003): Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)
- BALAKRISHNAN, H. - HASSAN, A. - WAHIT, M. U. - YUSSUF, A. A. - RAZAK, S. B. A. (2010): Novel toughened polylactic acid nanocomposite: mechanical, thermal and morphological properties, *Materials and Design*, doi:10.1016/j.matdes.2010.02.008
- BALAKRISHNAN, H. (2010): Mechanical, thermal and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends 42(3): 223-239.
- BALCOM, M. - WELT, B. - BERGER, K. (2002): Polylactic Acid-an exciting new packaging material, *Packaging Laboratory* 03: 1-5.

- BÁNHEGYI, GY. (2007): Műanyagfajták és kompozitok, Határfelületek többkomponensű társított rendszerekben, Műanyagipari szemle 02
- BÁNHEGYINÉ TÓTH, Á. (2003): Finoman elosztatott fémporok és korom-különleges tulajdonságú műanyagok, Műanyagipari Szemle, 08 1.5
- BANSAL, A. – YANG, H. – LI, C. – BENICEWICZ, C. – KUMAR, S. K. – SCHADLER, L. S. (2006): Controlling the thermomechanical properties of polymer nanocomposites by tailoring the polymer-particle interface, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 44: 2944-2950.
- BAOA, L. – DORGAN, J. R. – KNAUSS, D. – HAIT, S. – OLIVEIRA, N. S. – MARUCCHO, I. M. (2006): Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited, *Journal of Membrane Science* 04: 168-170.
- BARATIAN, S. – HALL, E. S. – LIN, J. S. – XU, R. – RUNT, J. (2001): Crystallization and solid-state structure of random polylactide copolymers: poly(L-lactide-co-D-lactide)s, *Macromolecules* 34: 4857-4864.
- BASTIOLI, C. (2005): Handbook of biodegradable polymers, Rapra Technology Ltd., UK Shawsbury
- BAX, B. – MÜSSIG, J. (2008): Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites, *Composites Science and Technology*, 68(7-8): 1601-1607.
- BEECROFT, L.L. – OBER, C. K. (1997): Nanocomposite materials for optical applications, *Cham. Mater.* 9:1302-1317.
- BELGACEM, M. N. – GANDINI A. (2008): Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier Ltd.
- BÉNYEI, A. (2003): Polányi Mihály kémikus munkássága mai szemmel-Találkozások, *Polanyiana* 2:91-98.
- BHARADWAJ, R. K. (2001): Modelling the barrier properties of polymer-ayeres silicate nanocomposites, *Macromolecules* 34: 9189-9192.
- BLEDZKI, A. K. - JASZKIEWICZ, A. – SHERZER, D. (2009): Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres, *Composites*, A40: 404-412.
- BLUMSTEIN, A. (1965): Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer, *Journal of polymer science: Part A* 3: 2665-2672.
- BODNÁR, I. - BORDA, J. - KÉKI, S. - DEÁK, GY. - ZSUGA, M. (2002): Politejsav szintézis: a tejsav termikus és mikrohullámú gerjszteéssel történő direkt polikondenzációja és a két módszer összehasonlítása, *Műanyag és Gumi* 39 (10): 1-8.

- BODNÁR, I. (2003): Biopolimerek: Biológiaiag bontható Műanyagok, Előadás anyag vegyészmérnök szakos hallgatóknak, <http://www.mfk.unideb.hu/userdir/bodnari>
- BONDESON, D. – MATHEW, A. – OKSMAN, K. (2006): Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acidic hydrolysis, *Cellulose* 13: 171-180.
- BONDESON, D. – OKSMAN, K. (2007a): Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites, *Composite Interface* 14 (7-9): 617-630.
- BONDESON, D. – OKSMAN, K. (2007b): Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites, *Composites: Part A* 38:2486-2492.
- BORDA, J. – KÉKI, S. – BODNÁR, I. – NÉMETH N. – ZSUGA, M. (2006): New potentially biodegradable polyurethanes, *Polymers for Advanced Technologies* 17: 945-953.
- BOURBIGOT, S. - FONTAINE, G. - BELLAYER, S. – DELOBEL, R. (2008): Processing and nanodispersion: A quantitative approach for polylactide nanocomposite, *Polymer Testing*, 27: 2-10.
- CAO, X. – XU, C. – LIU, Y. – CHEN, Y. (2013): Preparation and properties of carboxylated styrene-butadiene rubber/cellulose nanocrystals composites, *Carbohydrate polymers* 92: 69-76
- CHANG, Y-W. – YANG, Y. – RYU, S. – NAH, C. (2002): Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites, *Polymer International* 51: 2002
- CHANG, J.-H. – UK AN, Y. – CHO, D. – GIANNELIS, P. E.(2003): Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II), *Polymer* 44:3715-3720
- CHEN, B. (2004): Polymer-clay nanocomposites:an overview with emphasis on interaction mechanisms, *British Ceramic Transactions*, 103 (6): 241-249.
- CHEN, B. K. – SHEN, C. H. – CHEN, S. C. – CHEN, A.F. (2010): Ductile PLA modified with methacryloxyalkyl isocyanate improves mechanical properties, *Polymer* 51: 4667-4672.
- CHEN, G. X. - KIM, H. S. - KIM, E.S. - YOON, J. S. (2006): Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) through the direct condensation polymerisation of L-lactic acid in bulk state, *European Polymer Journal* 42: 468-72.
- CHEN, X. – KALISH, J. – HSU, S. L. (2011): Structure evolution of α' -phase poly(lactic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49:1446-1454.

- CHOUDALAKIS, G. - GOTSIS, A.D. (2009): MAcromolecular Nanotechnology - review, Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review, *European Polymer Journal* 45: 967-984.
- CHOW, W. S. – LOK, S. K. (2009): Thermal properties of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95:627-632
- CIPRARI, D. – JACOB, K. – TANNENBAUM, R. (2006): Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties, *Macromolecules* 39: 656-6573.
- COTTERELL, B. – CHIA, J. Y. H. (2007): Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites, *Engineering Fracture Mechanics* 74: 1054-1078
- CZVIKOVSKY T. – NAGY P. – GAÁL JÁNOS (2006): A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest
- DÁNYÁDI, L. (2009): Interfacial interactions in fiber reinforced thermoplastic composites, Ph.D. Thesis, Budapest University of Technology and Economics, Department of Physical Chemistry and Materials Science
- DATTA, R. - S. P. TSAI, S. P. - P. BONSIGNORE, P. - J. R. F. MOON, J. R. F. (1995): Technological and economic potential of poly(lactic acid), *FEMS Microbiology Reviews* 16: 221-231.
- DI, Y. – IANNACE, S. – DI MAIO, E. – NICOLAIS, L. (2005): Reactive modified poly(lactic acid): properties and foam processing, *Macromol. Mater. Eng.* 290: 1083-1090.
- DLUBEK, G. – BONARENKO, V. – PIONTECK, J. – SUPEJ, M. – WUTZLER, A. – KRAUSE-REHBERG, R. (2003): Free volume in two differently plasticized poly(vinyl chloride)s: a positron lifetime and PVT study, *Polymer* 44: 1921-1926.
- DRUMRIGHT, R. E. – GRUBER, P. R. – HENTON, D. E. (2000): Polylactic acid technology, *Advanced Materials* 12 (23): 1841-1846.
- DUFRENSE, A. – PAILLET, M. – PATAUX, J. L. (2002): Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites, *Journal of Material Science* 37:3915-3923.
- DUNCAN, T. V. (2011): Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of Colloid Interface Science*, 363(1): 1-24.
- ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. – NICHYAMA, Y. – PUTAUX, J-L. – HEUX, L. – DUBREUIL, F. – ROCHAS, C. (2008): The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose, *Biomacromolecules* 9:57-65.

- FARKAS F. (2006): Új eredmények a TPU nanokompozitok kutatásában, Műanyagipari szemle, 05. sz.
- FARKAS F. (2004): Poliuretánok, KémSzám Bt., Budapest
- FERNANDEZ, J. – LARRANAGA, A. – ETXEBERRIA, A. – SARASUA, J. R. (2013): Effects of chain microstructures and derived crystallization capability on hydrolytic degradation of poly(L-lactide/ ϵ -caprolactone) copolymers, Polymer Degradation and Stability 98: 481-489.
- FILSON, P.B. – DAWSON-ANDOH, B. E. (2009): Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials, Bioresource Technology 100: 2259-2264.
- FORNES, T. D. – YOON, P. J. – KESKKULA, H. – PAUL, D. R. (2001): Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, Polymer 42:9929-9940.
- FORTUNATI, E. – PELTZER, M. – ARMENTANO, I. – TOERRE, L. – JIMENEZ, A. – KENNY, J. M. (2012): Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-bocomposites, Carbohydrate Polymers 90: 948-956.
- FRAGIADAKIS, D. – PISSIS, P. – BOKOBZA, L. (2005): Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanoparticles, Polymer 46: 6001-6008.
- FREDERICKSON G. H. – BICERANO, J. (1999): Barrier properties of oriented disk composites, Journal of Chemical Physics 110:2181-2188.
- FRUIJTIER-PÖLLOTH, C. (2005): Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic products, Toxicology 214: 1-38.
- FU, S-Y. – FENG, X-Q. – LAUKE, B. – MAI, Y-M. (2008): Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites, Composites: Part B 39:933-961.
- FUKUZAI, H. – YOSHIDA, M. – ASANO, M. – KUMAKURA, M. (1990): Synthesis of low-molecular-weight copoly (L-lactic acid/ ϵ -caprolactone) by direct copolycondensation in the absence of catalysts, and enzymatic degradation of the polymers, Polymer 31: 2006-2014.
- FURUKAWA, T. – SATO, H. – MURAKAMI, R. – ZHANG, J. – NODA, I. – OCHIAI, S. – OZAKI, Y. (2007): Comparison of miscibility and structure of poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/ poly(L-lactic acid) blends with those of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(L-lactic acid) blends studied by wide angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and FTIR microspectroscopy, Polymer 48: 1749-1755.

- GACITUA, W. E. – BALLETTINI, A. A. – ZHANG, J. (2005): Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers, A review, *Ciencia y tecnología* 7(3): 159-178.
- GAJRIA, A. M. – DAVE, V. – GROSS, R. A. – MCCARTHY, S. P. (1996): Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate), *Polymer* 37(3): 437-444.
- GAMEZ-PEREZ, J. – NASCIMENTO, L. – BOU, J.J. – FRANCO-URQUIZA, E. – SANTANA, O. O. – CARRACSO, F. – MASPOCH, M. L. (2011): Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 12: 896-905,
- GARLOTTA, D. - DOANE, W. - SHOGREN, R. - LAWTON, J. – WILLET, J. L. (2003) : Mechanical and thermal properties of starch-filled poly(D,L-lactic acid/poly(hydroxy ester ether) biodegradable blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 1775-1786.
- GARLOTTA, D. (2001): A literature review of poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2 (9): 63-84.
- GRAUPNER, N. (2009): Improvement of mechanical properties of biodegradable hemp fiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites by the admixture of man-made cellulose fibres, *Journal of Composite Materials* 43(6): 689-702.
- GROSS, R. A. - KALRA, B. (2002): Biodegradable Polymers for the environment, *Science* 297: 803-807.
- GUPTA, P. - KUMAR, V. (2007): New emerging trend in synthetic biodegradable polymers – Polylactide. A critique, *European Polymer Journal* 43: 4053-4074.
- GURUN, B. (2010): Deformation studies of polymers and polymer/clay nanocomposites, Dissertation, Georgia Institute of Technology
- GUSEV, A. A. – LUSTI, H. R. (2001): Rational design of nanocomposites for barrier applications, *Advanced Materials* 13: 1641-1643.
- HABIBI, Y. – GOFFIN, A-L. – SCHILTZ, N. – DUQUESNE, E.- DUBOIS P. – DUFRENSE, A. (2008): Bionanocomposites based in poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization, *Journal of Materials Chemistry* 18:5002-5010.
- HAPUARACHCHI, T. D. – PEJIS, T. – BILOTTI, E. (2012): Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems, *Polymers Advanced Technologies*, 2013 24:331-338.
- HASANI, M. – CRANSTON, E. D. – WESTMAN, G. – GRAY, D. G. (2008): Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals, *Soft Matter* 4: 2238-2244.

- HUANG, G. – LIANG, H. – WANG, Y. – WANG, X. – GAO, J. – FEI, Z. (2012): Combination effect of melamine polyphosphate and graphene on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol), *Materials Chemistry and Physics* 132: 520-528.
- HUNEAULT, M. A. – LI, H. (2007): Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends, *Polymer* 48: 270-280.
- ISIK, I. – YILMAZER U. – BAYRAM, G. (2003): Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, *Polymer* 44:6371-6377.
- ISLAM, M. S. – PICKERING, K. L. – FOREMAN, N. J. (2010): Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(5): 596-603.
- IWATAKE, A. - NOGI, M. - YANO, H. (2008): Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Composites Science and Technology*, 68: 2103-2106.
- JACOBSEN, S. – FRITZ, H. G. (1999): Plasticizing polylactide- the effect of different plasticizers on the mechanical properties, *Polymer Engineering and Science*, 39 (7): 1303-1310.
- JEONG, I.S. – KIM, B-S. – LEE, Y. M. – IHN, K. J. – KIM, S. H. – KIM, Y. H. (2004): Morphology of elastic poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) copolymers and in vitro in vivo degradation behavior of their scaffolds, *Biomacromolecules* 5(4): 1303-1309.
- JIANG, L. - ZHANG, J. - WOLCOTT, M. P. (2007): Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms, *Polymer*, 48: 7632-7644.
- KASHIWAGI, T. – MORGAN, A. B. – ANTONUCCI, J. M. – VANLANDINGHAM, M. R. – HARRIS, R. H. – AWAD, W. H. – SCHIELDS, J. R. (2003): Thermal and flammability properties of a silica – poly(methylmetacrylate) nanocomposite, *Journal of Applied Science* 89: 2072-2078.
- KHALED, S. M. – SUI, R. – CHARPENTIER, A. P. – RIZKALLA, A. S. (2007): Synthesis of TiO₂ – PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as coupling agent, *Langmuir* 23: 3988-3995.
- KIM, G.-M. – MICHLER, G. H. (1998) : Micromechanical deformation process in toughened and particle filled semicrystalline polymer. Part 2: Mode representation for micromechanica deformation process, *Polymer* 39 (23): 5699-5703.
- KLEMM, D. – HEUBLEIN, B. – FINK, H-P. – BOHN, A. (2005): Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22): 3358-3393.
- KOCH, S. (1985): Magyarország ásványai, Akadémiai Kiadó

- KOLSTAD, J. J. (1996): Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide), *Journal of Applied Polymer Science* 62: 1079-1091.
- KOVÁCS, L. (2005): Újszerű kompozitok, *Műanyagipari Szemle*, 01: 25
- KOWALCZYK, M. – PIORKOWSKA, E. – KULPINKSI, P. – PRACELLA, M. (2010): Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers, *Composites: Part A42*: 1509-1514.
- KRIKORIAN, V. – POCHAN, D. J. (2005): Crystallization behavior of poly(L-lactic acid) nanocomposites: nucleation and growth probed by infrared spectroscopy, *Macromolecules*, 38 (15): 6520-6527.
- KRISHNAMACHARI, P. – ZHANG, J. – YAN, J. – SHAHBI, A. – UITENHAM, L. – LOU, J. (2007): Thermal characterization of biodegradable poly(lactic acid)/clay nanocomposites, *Proceedings of the 2007 Nation Conference on Environmental Science and Technology*, 219-225.
- KUROKAWA, Y. – YASUDA, H. – KASHIWAGI, M. – OYO, A. (1997): Structure and properties of montmorillonite/polypropylene nanocomposite, *Journal of Material Science Letters* 16:1670-1672.
- LAGASHETTY – A. VENKATARAMAN (2005): Polymer nanocomposites, *Resonance* 49-60.
- LAGARÓN, J. M. - FENDLER, A. (2009): High water barrier nanobiocomposites of methyl cellulose and chitosan for film and coating applications, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 25 (1): 47-59.
- LAPE, K. N. – NUXOLL, E. E. – CUSSLER, E.L. (2004): Polydisperse flakes in barrier films, *Journal of Membrane Science* 236: 29-37.
- LEE, S-Y. – CHUN, S-J. – KANG, I-A. – PARK, J.-Y. (2009): Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films, *Journal of Industrial Engineering Chemistry* 15:50-55.
- LE DUGOU, A. - DAVIES, P. – BALEY, C. (2009): Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.025
- LEHOCZKI, L. (2000): Nanokompozitok I., *Műanyag és Gumi*, 37(8): pp. 257-260.
- LI, H. – YU, Y. – YANG, Y. (2005): Synthesis of exfoliated polystyrene/montmorillonite nanocomposite by emulsion polymerization using a zwitterion as the clay modifier, *European Polymer Journal* 41: 2016-2022.
- LI, J. – HE, Y. – INOUE (2003): Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin, *Polym. Int.* 52:949-955.
- LI, Y. – SHIMIZU, H. (2007): Toughening of polylactide by melt blending with biodegradable poly(ether)urethane elastomer, *Macromolecular Bioscience* 7(7): 921-928.

- LJUNGBERG, N - WESSLÉN, B. (2002): The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1227-1234.
- LJUNGBERG, N. - WESSLÉN, B. (2003): Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging, *Polymer*, 2003, 44:7679-7688.
- LU, H. – NUTT, S. (2003): Restricted relaxation in polymer nanocomposites near the glass transition, *Macromolecules* 36:4010-4016.
- LU, H. – WILKIE, A. C. - DING, M. – SONG, L. (2011): Flammability performance of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with zirconium phosphate and layered silicates, *Polymer Degradation and Stability* 96: 1219-1224.
- LUCKHAM, P. F. - ROSSI, S. (1999): The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 82: 43-92.
- LUNT, J. (1997): Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 59: 145-152.
- LUO, J-J. – DANIEL, I. M. (2003): Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites, *Composites Science and Technology* 63(11): 1607-1616.
- MA, X. – YU,, J. – WANG, N. (2006): Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blend, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44:94-101
- MA, X. – CHANG, P.R. – YU, J. – WANG, N. (2008): Preparation and properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/thermoplastic dried starch composites, *Carbohydrate Polymers* 71: 229-234
- MAHARANA, T. - MOHANTY, B. - NEGI, Y. S. (2008): Melt-solid polycondensation of lactic acid, its biodegradability, *Progress in Polymer Science*, doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001
- MAITI, P. - YAMADA, K. - OKAMOTO, M. - UEDA, K. – OKAMOTO, K. (2002): New polylactide/layered silicate Nanocomposites: role of organoclay. *Chemical Materials*, 14: 4654–4661.
- MAJOINEN, J. – KONTTURI, E. – IKKALA, O. – GRAY, D. G. (2012): SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspension, *Cellulose* 19: 1599-1605.

- MARQUES, S. - SANTOS, J.A.L. - GÍRIO, F.M. - ROSEIRO, G. (2008): Lactic Acid production from recycled paper sludge by simultaneous saccharification and fermentation, *Biochemical Engineering Journal* 41: 210-216.
- MARTIN, O. - AVÉROUS, L. (2001): Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, 42: 6209-6219.
- MATHEW, A.P. - OKSMAN, K. - SAIN, M. (2005): Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC), *Journal of Applied Polymer Science* 97: 2014-2025.
- MEHTA, R. (2004): Modelling and simulation of poly(lactic-acid) polymerisation, academic dissertation: 23-39.
- HARRIS, J. M. - MARTIN, N. E. - MODI M. (2001): A novel process for modifying Pharmacokinetics, *Clin Pharmacokinet*, 40 (7):539-551.
- MOCZÓ, J. - PUKÁNSZKY, B. (2008): Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, doi:10.101/j.jiec.2008.06.011
- MOFEKENG, J. P. - LUYT, A. S. - TÁBI, T. - KOVÁCS, J. (2012): Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA matrices, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 25(8): 927-948.
- MOHAN, S. K. - SIRVASTAVA, T. (2010): Microbial deterioration and degradation of polymeric materials, *J Biochem Tech* 2(4): 210-215.
- MOHEE, R. - UNMAR, G. D. - MUDHOO, A. - KHADOO, P. (2008): Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic condition, *Waste Management* 28: 1624-1629.
- MOON, R. J. - MARITNI, A. - NAIRN, J. - SIMONSEN, J. - YOUNGBLOOD, J. (2011): Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.* 40:3941-3994.
- NAGAHATA, R.- SANO, D. - SUZUKI, H. - TAKEUCHI, K. (2007): Microwave-assisted single-step synthesis of poly(lactic acid) by direct polycondensation of lactic acid, *Macromolecular Journals* 28: 437-442.
- NAGANUMA, T - KAGAWA, Y. (2002): Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle dispersed epoxy matrix composites, *Composite Science Technology* 62: 1187-1189
- NAGARAJAN, R. - HATTON, T.A. (2008): Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionlization, ChapterI: Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC

- NAKAGAITO, A. N. - FUJIMURA, A. - SAKAI, T. - HAMA, Y. YANO, H. (2009): Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process, *Composites Science and Technology*, 69: 1293-1297.
- NAM, J. Y. - RAY, S.S. - OKAMOTO, M. (2003): Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite, *Macromolecules* 36: 7126-7131.
- NARAHANAN, N. - ROYCOUDHURY, P. K. - SRIVASTAVA A. (2004): L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization, *Electronic Journal of Biotechnology*, 2004 (2), 176-175.
- NISHINO, T. - HIRAO, K. - KOTERA, M. - NAKAMAE, K. - INAGAKI, H. (2003): Kenaf reinforced biodegradable composite, *Composite Science and Technology* 63: 1281-1286.
- NODA, I. - SATKOWSKI, M. M. (2004): Polymer alloys of Nodax copolymers and poly(lactic acid), *Macromolecular Bioscience* 4(3): 269-275.
- NORRISH, K. (1954): The swelling of montmorillonite, *Discuss. Faraday Soc.* 18:120-134.
- ODA, Y. - KATSUICHI, S. - YAMAUCHI, H - MORI, M. (2002): Lactic acid fermentation of potato pulp by the fungus *Rhizopus oryzae*, *Current Microbiology* 45: 1-4.
- OGATA, N. - JIMENEZ, G. - KAWAI, H. - OGIHARA, T. (1997): Structure and thermal/mechanical properties of poly(L lactide)-clay blend, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 35: 389-396.
- OH, H. - GREEN. F. P. (2009): Polymer chain dynamics and glass transition in thermal polymer/nanoparticle mixtures, *Nature Materials* 8: 139-143.
- OKSMAN, K. - MATHEW, A. (2007): Processing and properties of nanocomposites based on cellulose whiskers, 9th International Conference on wood & biofiber plastic composites, p.10.
- OKSMAN, K. - SKRIFVARS, M. - SELIN, J-F. (2003): Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and technology*, 63: 1317-1324.
- OTHMAN, N. - XU, C. - MEHRKHODAVANDI, P. - HATZIKIRIAKOS, S. G. (2012): Thermorheological and mechanical behavior of polylactide and its enantiomeric diblock copolymers and blends, *Polymer* 53: 2443-2452.
- OZKOC, G. - KEMALOGLU, S. (2009): Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA, *Journal of Applied Polymer Science* 144: 2481-2487

- PARLAK, O. (2011): Fabrication of transparent polymer nanocomposites containing PMMA-grafted CeO₂ particles, MSc Thesis, Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology
- PARVAIZ, M. R. – MAHANWAR, P. A. – MOHANTY, S. – NAYA, S. K. (2010): Morphological , mechanical, thermal, electrical and rheological properties of polycarbonate composites reinforced with surfaces modified mica, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 9(11): 985-996.
- PAUL, D. R. – ROBESON, L. M. (2008): Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* 49: 3187-3204.
- LUIZ DE PAULA, E. – MANO, V. – PEREIRA, F.V. (2011): Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(D, L - lactide), *Polymer Degradation and Stability* 96:1631-1638.
- PETERSSON, L. – KVIEN I. – OKSMAN, K. (2007): Structure and thermal properties of poly(lactid acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials, *Composite Science and Technology* 67: 2535-2544.
- PETROVIC, Z. S. – JAVNI, I. – WADDON, A. – BÁNHEGYI, GY.(2000): Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 76: 133-151.
- PHAM, J. Q. – MITCHELL, A. – BAHR, J. L. – TOUR, M. J. – KRISHANAMOORTI, R. – GREEN, P. F. (2003): Glass transition of polymer/single-walled carbon nanotube composite films, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 41: 3339-3345.
- PITSA, D. – DANIKAS, M. G. (2011): Interfaces features in polymer nanocomposites: a review of proposed models, *NANO: Brief Reports and Reviews*, 6(6): 497-508.
- PLASTICSEUROPE (2013): *Plastics – the Facts 2013, An analysis of European plastics production, demand and waste data*
- PLUTA, M. (2004): Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization, *Polymer* 45: 8239-8251.
- PLUTA, M. - JESZKA, J. K. – BOITEUX, G. (2007): Polylactide, montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties, *European Polymer Journal*, 43:2819-2833.
- PORTER, D. – METCALFE, E. – THOMAS, M. J. (2000): Nanocomposite fire retardants – a review, *Fire and Materials*, 24: 45-52.
- PUKÁNSZKY, B. (2003): Műanyag szerkezeti anyagok, *Magyar Tudomány*, 32(7): 897-902.

- QIN, H. – ZHANG, S. – ZHAO, C. – FENG, M. – YANG, M. – SHU, Z. – YANG, S. (2004): Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites, *Polymer Degradation and Stability* 85: 807-813.
- QU, P. – GAO, Y. – WU, G-F. – ZHANG, L-P. (2010): Nanocomposites of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils, *BioResources* 5(3): 1811-1823.
- RAY, S. S. – YAMADA, K. – OKAMOTO, M. – FUJIMOTO, Y. – OGAMI, A. – UEDA, K. (2003): New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties, *Polymer* 44: 6633-6646
- REN, J. – FU, H. – REN, T. – YUAN, W. (2009): Preparation, characterisation and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(buthylene adipate-co-terephthalate), *Carbohydrate Polymers*, DOI: 10.1016/j.carbopol.2009.01.024
- RENNER, K. – MOCZÓ, J. – PUKÁNSZKY, B. (2005): Mikromechanikai deformációs folyamatok akusztikus emissziós vizsgálatá poliamid nanokompozitokban, *Műanyag és Gumi*, 42(11): 443-448.
- RHIM, J.W. – HONG, S.I. – HA, C.S. (2009): Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films, *LWT – Food Science and Technology* 42: 612-617.
- RITTIGSTEIN, P. – PRIESTLEY, R. D. – BROADBELT, L. J. – TORKELSON, J. M. (2007): Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites, *Nature Materials* 6:278-283.
- RIVIERA, O.M.P. – MOLDES, A.B. – TORRADO, A.M. (2007): Lactic acid and biosurfactants production from hydrolyzed distilled grape marc, *Process Biochemistry*, 42: 1010-1020.
- RODRÍGUEZ, J. G. I. – CARREIRA, P. – GARCIA DIEZ, A. – HUI, D. – ARTIAGA, R. – LIZ-MARZÁN, L. M. (2007): Nanofiller effect on the glass transition of a polyurethane, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87: 45-47.
- RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S. – RIVAS, L. B. – PÉREZ, M. – PERRIN-SARAZIN, F. (2012): Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer and plasticizer of poly(lactic acid)/clay nanocomposites, *High Performance Polymers* 24:254-261.
- SAMIR, M. A. S. A. – ALLOIN, F. – SANCHEZ, J.-Y. – DUFRESNE, A. (2004): Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene), *Polymer* 45: 4149-4157.
- SANCHEZ, M. D. – LAGARON, J. M. (2010): On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid, *Cellulose* 17: 987-1004.
- SAUJANYA, C. – RADHAKRISHNAN, S. (2001): Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticle composite, *Polymer* 42:6723-6731

- SAWPAN, A. M. – PICKERING, L. K. – FERNYHOUGH, A. (2011): Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites, *Composites* 42: 1189-1196.
- SCHADLER, L.S. – BRINSON, L. C. – SAWYER, W. G. (2007): Polymer nanocomposites: A small part of the story, *Nanocomposite materials*, 50-58.
- SCHMIDT, D. – SHAH, D. – GIANNELIS, E. P. (2002): New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6(3): 205-212.
- SCHULENBURG, M. (2004): Nanotechnológia, Innováció a holnap világa számára, RTD info, Európai Közösségek Hivatalos Kiadványának Hivatala
- SEMBA, T. – KITAGAWA, K. – ISKIAKU, U.S. – HAMADA, H. (2006): The effect of crosslinking on the mechanical properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends, *Journal of Applied Polymer Science* 101(3):1816-1825.
- SHI, X. – GAN, Z. (2007): Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation, *European Polymer Journal* 45: 4852-4858.
- SHIBATA, M. – SOMEYA, Y. – ORIHARA, M. – MIYOSHI, M. (2005): Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactide) nanocomposites with organo-modified montmorillonites
- SINHA, V. R. - BANSAL, K. - KAUSHIK, R. - KUMRIA, R. – TREHAN, A. (2004): Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview, *International Journal of Pharmaceutics* 278: 1-23.
- SINHA RAY, S. – OKAMOTO, M. (2003): Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science* 28:1539-1641
- SHOGRÉN, R. L. - DOANE, W. M. - GARLOTTA, D. - LAWTON, J. W. – WILLETT, J. L. (2003): Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bar sin soil, *Polymer Degradation and Stability* 79: 405-411.
- SORRENTINO, A. - GORRASI, G. - TORTORA, M. - VITTORIA, V. (2006): Barrier properties of polymer/clay composites, *Polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Ltd., Abington, England, Chapter 11., 273-292.
- SREENATH, H. K. - MOLDES, A. B. - KOEGEL, R. G. - STRAUB R. J. (2001): Lactic acid production from agriculture residues, *biotechnology Letters*, 23: 179-184.
- STRAWHECKER, K. E. – MANIAS, E. (2003): Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) in the presence of Na⁺ montmorillonite fillers, *Chem. Mater.* 15:844-849.

- SUCHAIYA, V. – AHT-ONG, D.(2011): Effect of microcrystalline cellulose from banana stem fiber on mechanical properties and crystallinity of PLA composite films, *Material Science Forum* 695:170-173.
- SUN, Y. – ZHANG, Z. – MOON, K.S. – WONG, C. P. (2004): Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B:Polymer Physics* 42: 3849-3858.
- SURYANEGARA, L. – NAKAGAITO, A. N. – YANO, H. (2009): The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites, *Composite Science and Technology*, 26: 1187-1192.
- SUYATMA, N. E. – COPINET, A. – TIGHZERT, L. – COMA, V. (2004): Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) blends, *Journal of Polymers and the Environment*, 12(1): 1-6.
- SZAKÁLL S. (2011): Ásvány- és kőzetan alapjai, www.tankonyvtar.hu
- TAKAHASHI, K. – SAWAI, D. – YOKOYAMA, T. – KANAMOTO, T., HYON, S-H. (2004): Crystal transformation from the α - to the β -form upon tensile drawing of poly(L-lactic), *Polymer* 45 (14): 4969-4976.
- TAKAYAMA, T. – TODO, M. – TSUJI, H. (2006): Improvement of impact fracture properties of PLA/PCL polymer blend due to LTI addition, *Journal of Material Sciences* 41: 4989-4992.
- TAKAYAMA, T. – TODO, M. – TSUJI, H. (2011): Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4(3): 255-260.
- TANOUE, S. – HASOOK, A. – IEMOTO, Y. (2006): Preparation of poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol)/organoclay nanocomposites by melt compounding, *Polymer Composites* 27 (3): 256-263.
- TEN, E. – TURTLE, J. – BAHR, D. – JIANG, L. – WOLCOTT, M. (2010): Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites, *Polymer* 51:2652-2660.
- THELLEN, C. – ORROTH, C. – FROIO, D. – ZIEGLER, D. – LUCCIARINI, J. – FARREL, R. – D'SOUZA, A. N. – RATTO, J. A. (2005): Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(L-lactide) blown films, *Polymer* 46: 11716-11727.
- THOMAS, S. – MEERA, A. P. – MARIA, J. H.(2012): Enhancing gas-barrier properties of polymer-clay nanocomposites, *Society of Plastic Engineers, Plastics Research Online*, 10.1002/spepro.004266
- TJONG, S.C. (2006): Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering* 53: 73-197.

- TOKIWA, Y. – CALABIA, B. P.(2006): Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), *Appl Microbiol Biotechnol*, 72: 244-251.
- TSAGAROPOULOS, G. – EISENBERG, A. (1995): Direct observation of two glass transitions in silica-filled polymers. Implications to the morphology of random ionomers, *Macromolecules* 28(1): 396-398.
- TUBA, F. – OLÁH, L. – NAGY, P. (2011): Characterization of reactively compatibilized poly(D,L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method, *Engineering Fracture Mechanics* 78: 3123-3133.
- TÁBI T. (2010): Keményítőből és politejsavból előállított fröccsöntött lebomló polimerek feldolgozásának és felhasználhatóságának elemzése, PhD Értekezés, BME Budapest
- VAIDYA, A. N. - PANDEY, R. A. – MUDLIAR, S. – SURESH KUMAR, M. - CHAKRABARTI, T. - DEVOTTA, S. (2005): Production and recovery of lactic acid for polylactide – an overview, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35:429-467.
- VASANTHAN, N. – LY, O. (2009): Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (L-lactic) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry, *Polymer Degradation and Stability* 94 (9): 1364-1372.
- WANG, H. - SUN, X. - SEIB P. (2003): Properties of poly(lactic acid) blends with various starches as affected by physical ageing, *Journal of Applied Polymer Science* 90: 3683-3689.
- WANG, S. – ZHANG Y. – REN, W. – ZHANG, X. – LIN, H. (2005): Morphology, mechanical and optical properties of transparent BR/clay nanocomposites, *Polymer Testing* 24:766-774.
- WANG, Z. F. – WANG, B. – QI, N. – ZHANG, H. F. – ZHANG, L.Q. (2005): Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons, *Polymer* 46:719-724.
- WANG, B. – MOHINI, S. (2007): The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites, *BioResources*, 02: 371-384.
- WANG, N. – YU, J. – CHANG, P. R. – MA, X. (2008a): Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends, *Carbohydrate Polymers* 71: 109-118
- WANG, N. – ZHANG, X. – MA, X. – FANG, J. (2008b): Influence of carbon black on the properties of plasticized poly(lactic acid) composites, *Polymer Degradation and Stability* 93: 1044-1052.
- WANG, N. – DING, E. – CHENG, R. (2008c): Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals, *Langmuir* 24:5-8.

- XU, W. B. – ZHOU, Z. F. – GE, M. L. – PAN, W. P. (2004): Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites – Glass transition temperature and mechanical properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 78: 91-99.
- YANG, K. – YANG, Q. – LI, G. – SUN, Y. – FENG, D. (2006): Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Materials Letters* 60(6): 805-809.
- YAO, K. J. – SONG, M. – HOURTON, D. J. – LUO, D. Z. (2002): Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites, *Polymer* 43: 1017-1020.
- YASUNIWA, M. – TSUBAKIHARA, S. – SUGIMOTO, Y. – NAKAFUKU, C. (2004): Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid), *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 42, pp. 25-32.
- YEW, G. H. - MOHD, A. M. - MOHD ISHAK, Z. A. – ISHIAKU, U. S. (2005): Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites, *Polymer Degradation and Stability* 90: 488-500.
- YOUSEFI, M. - SALAVATI-NIASARI, M. – GHOLAMIAN, F. – GHANBARI, D. – AMINIFAZL, A. (2011): Polymeric nanocomposite materials: Synthesis and thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene/tin sulfide (ABS/SnS), *Inorganic Chimica Acta* 371:1-5.
- YUAN, Q. – MISRA, R. D.K. (2006): Impact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites, *Polymer*, 47(12): 4421-4433.
- ZENKIEWICZ, M. – RICHTER, J. (2008): Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide, *Polymer Testing* 27: 835-840.
- ZHANG, G. – ZHANG, J. – WANG, S. - SHEN, D. (2003a): Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl metacrylate), *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics* (41):23-30.
- ZHANG, G. B. – ZHANG, J. M.- ZHOU, X.S. (2003b): Miscibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and poly(vinylpyrrolidone), *Journal of Applied Polymer Science* 88: 973-979.
- ZHANG, J. – DUAN, Y. – SATO, H. – TSUJI, H. – NODA, I. – YAN, S. – OZAKI, Y. (2005): Crystal modifications and thermal behavior of poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy, *Macromolecules* 38 (19): 8012-8021.
- ZUIDERDUIN, W.C.J. – WESTZAAN, C. – HUÉZTINK, J. – GAYMANS, R. J. (2002): Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, *Polymer* 44: 261-275.