



Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

TDK dolgozat

Biodegradálható polimer keverékek

Készítette: Csoknyay Tamás
Témavezető: Dr. Vargha Viktória
2015.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés	3
2. Irodalmi összefoglaló	4
2.1 A műanyagiparról	4
2.2 A biopolimerekről	6
2.3 A csomagolóipar	7
2.4 Mezőgazdasági fóliák	8
2.5 A polimerek degradációja	9
2.6 Jellemző biopolimerek, és biopolimer keverékek	11
2.6.1 A keményítő	11
2.6.2 A politejsav	11
2.6.3 Poli(hidroxi-alkanoát)-ok	12
2.6.4 A polikaprokalton	12
2.6.5 A poli(butilén-adipát) és a poli(butilén-szukcinát)	12
2.6.6 A poli(etilén-glikol)	12
2.6.7 TPS – PE blendek	13
2.6.8 TPS – PLA blendek	13
2.6.9 Egyéb TPS – poliészter blendek	14
3. A kísérleti rész	15
3.1 A felhasznált anyagok	15
3.2 A hőre lágyuló keményítő elkészítése	15
3.3 A polimer keverékek előkészítése	16
3.3.1 A keverésről, és az előzményekről	16
3.3.2 A TPS-t tartalmazó keverékek	16
3.3.3 A TPS – PCL keverékek	18
3.4 A Lapok préselése	19
3.5 Vizsgálati módszerek	20
3.5.1 Oldáspróbák	20
3.5.2 FT-IR spektroszkópiai mérések	20
3.5.3 Mechanikai mérések	20

3.5.4 Termikus mérések	22
3.6 A komposztálásról részletesebben	22
4. Eredmények, kiértékelés	23
4.1 A komposztálás hatásai	23
4.2 Az oldáspróbák eredményei	25
4.3 Az FT-IR spektroszkópiai mérések eredményei	26
4.4 A mechanikai mérések eredményei	32
4.5 A termikus mérések eredményei	40
5. Következtetések	41
6. Köszönetnyilvánítás	42
7. Irodalomjegyzék	43
8. Függelék	45

Bevezetés, célkitűzés

A 20. századtól kezdve a műanyagok jelentősége egyre jobban növekszik, napjainkban az egyike a legfontosabb szerkezeti anyagoknak a fémek, kerámiák, vagy a különböző fajtájú fák mellett. Különleges szerkezetük rendkívül ellenállóvá teszi a műanyagokat a különböző környezeti behatásokkal szemben, de ez az előny egyben hátrány is, hiszen a belőlük készülő termékeket hasznosságuk befejeztével nehezen dolgozza fel a természet és a társadalom; sajnos nagy részüket elássák a föld alá, és itt évszázadok, vagy akár évezredek kellenek a lebomlásukhoz. A műanyagok felhasználásának növekedésével egyre nagyobb probléma az emiatt keletkező hulladék kezelése.

A hulladék mennyiségét csökkenteni többféleképpen lehet, az egyik lehetőség például a termékek élettartamának és ellenállóságának masszív növelése, amellet, hogy a társadalmat arra tanítjuk, vagy kényszerítjük rendeletek útján, hogy többször használja ezeket a termékeket. Egy másik út, hogy a termékeket lebonthatóvá, vagy legalább is az általános termékeknél lebonthatóbbá tesszük, így azok egyszeri használat után „eldobhatóak” lennének elvileg.

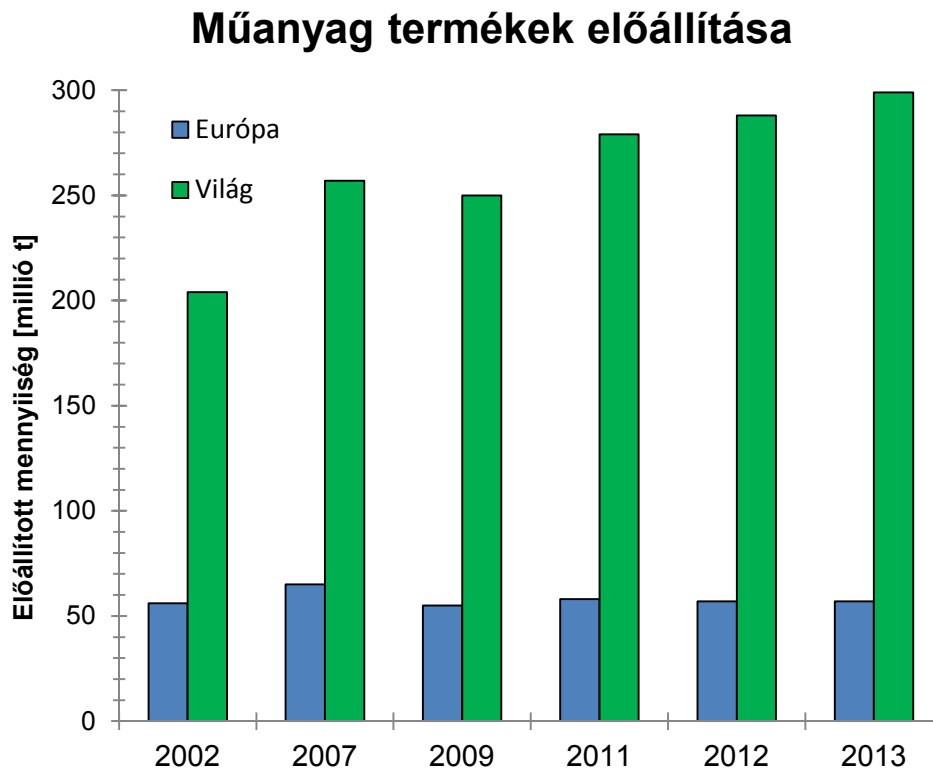
A munka az utóbbi lehetőséggel foglalkozik. Célja olyan polimer keverékek előállítása, és közülük a legígéretesebb kiválasztása, amik egyrészt mutatnak valamilyen szintű lebonthatóságot, főleg komposztálási körülmények között, másrészt rendelkeznek olyan mechanikai, termikus, és feldolgozhatósági tulajdonságokkal, mint a hagyományos polimerek, vagy legalább megközelítik azokét. Fontos emellet, hogy árban se nagyon haladják meg a hagyományos polimereket, mivel így nehéz lenne bevezetni azokat, legfeljebb központi támogatásokkal, rendeletekkel. Ezen polimer keverékek vizsgálata is a munka célja, hiszen fontos a keverékek összeférhetősége, a mechanikai-, illetve termikus-, valamint szerkezeti tulajdonságaik vizsgálata. Ezen feltételeket elsősorban a 3.2.2 fejezet keverékei elégítik ki.

A munka során ezeket a keverékeket előállítottuk, és sokféle módszerrel vizsgáltuk, egyrészt az előállítás után, másrészt 6 hét komposztálás hatására. A komposztálás körülményeit később részletezem.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 A műanyagiparról

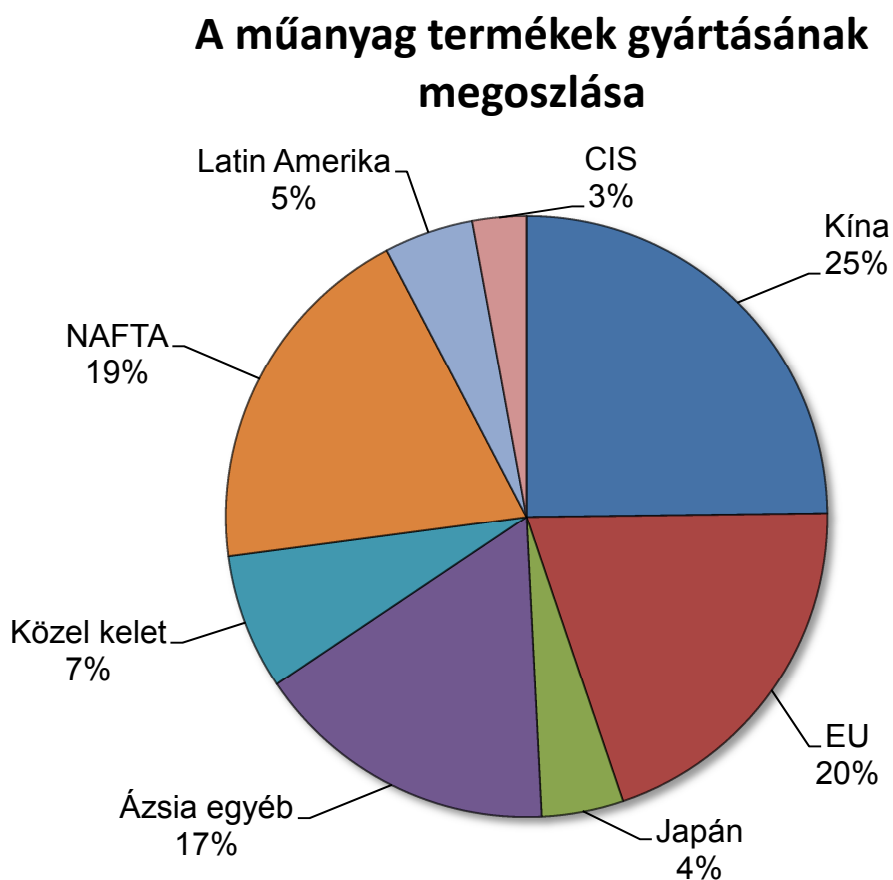
A műanyagipar fontos része a mai társadalomnak, termékei nélkül a mai élet szinte elképzelhetetlen lenne. Ezek a termékek nagyban elősegítik más iparágak, például az élelmiszeripar, az autóipar, az építőipar, vagy a mezőgazdaság, az egészségügy és a közlekedés fejlődését is. Maga az ipar csak Európában több mint másfél millió embernek ad munkát [1]. A következő ábrán látható a műanyagipar fejlődése az elmúlt években, az előállított termékek tömege Európában és a világon összesen:



1. ábra: Európa és a világ műanyag termékeinek tömeg szerinti előállítási adatai az egyes években, 2002 és 2013 között. [1]

Az ábrán látható, hogy a világszintű előállítás szép lassan nő, míg Európában a 2008-2009-es válságból állnak a következő években talpra a gyártók. Világ szinten a távol-keleti ipar rohamos növekedése okoz ekkora emelkedést.

A következő ábrán az ipar régiók szerinti megoszlása látható:



2. ábra: A műanyag termékek gyártásának tömeg szerinti megoszlása a világ régiói között, a 2013-as évben. [1]

Látható, hogy Európa (jelen esetben az EU27 + Svájc és Norvégia) globális szinten a második az előállításban, csak Kína előzi meg. Az is látható, hogy a világ műanyag termék előállításának több mint a harmada történik Ázsiában. A NAFTA Észak-Amerika államait tömörítő szervezet, a CIS (FÁK) pedig az egykori szovjet tagállamokat foglalja magába.

A gyártott műanyag nagy részét csomagolóanyagként (~40%) és építőanyagként (~20%) használják fel, ezeken kívül felhasználják még ezeket a járműiparban, az elektronikai iparban, a mezőgazdaságban, és egyéb területeken. A gyártott műanyagok közel 65%-a tömegműanyag (PE, PP, PVC és PS, valamint módosítottjaik), 15%-a műszaki műanyag (PET, PUR...), és 20%-a egyéb műanyag. [1]

A polimereket ritkán használják fel magukban, szinte mindig keverékként, vagy kompozitként, de legalább különféle adalékokkal kerülnek felhasználásra. Ilyen adalékok lehetnek a lágyítók, a töltőanyagok, a színezékek, a csúsztatók, stb. Keverékek készítésénél a fő cél a komponensek tulajdonságainak kombinálása, vagy az alkotóknál külön-külön erősebb, jobb tulajdonságú keverékek előállítására.

2.2 A biopolimerekről

Ha biopolimerről beszél az ember, akkor az egy elég tág fogalom. Általánosságban biopolimer az olyan polimer, amelynek a környezetre gyakorolt hatása kicsi, mind a belőle készülő termék életciklusának elején (például megújuló energiaforrásból lett előállítva), és a végén (például lebomlik a környezetben). Biopolimernek hívható az a polimer is, aminek egy, vagy több monomere természetes eredetű, de az is, amihez környezetbarát adalékanyagokat is adtak. Biopolimer lehet az a polimer is, amit szintetikus alapanyagokból, szintetikus úton állítottak elő, de a környezetben lebomlik, de az is, ami nem bomlik le, viszont biológiai alapanyagokból, és biológiai úton lett előállítva. Mindent összefoglalva, elég tág ez a fogalom, érdemes a biopolimereket csoportosítani.

Egy polimer lehet természetes, vagy mesterséges. Az előbbi fajtájú polimerek megtalálhatóak a természetben, ezeket eredeti formájukban, vagy módosítás után használjuk fel. Ilyen például a cellulóz, a keményítő, a lignin, vagy a selyem fibroin. A mesterséges polimerek nem találhatók meg polimer formában a természetben, hanem ipari, vagy laboratóriumi körülmények között állítjuk elő őket. Ezek közé tartoznak a „hagyományos” műanyagok, például a polietilén, és a polipropilén. Természetes alapú polimereknek az olyan polimereket nevezzük, amelyek előállításához a használt alapanyag a természetből, megújuló forrásból származik, például a politejsav, vagy a poli(3-hidroxi-butirát). A 'természetes' és a 'természetes alapú' fogalom nem ugyan az, két külön halmaz, aminek van metszete. Így például természetes polimer a cellulóz, mesterséges polimer például a poli(3-hidroxi-butirát), de ez egyben természetes alapú is. Beszélhetünk még biodegradálható, biológiailag lebomló polimerekről, ami egy külön, harmadik halmaz. Létezik olyan polimer is, ami biodegradálható, de nem természetes, vagy természetes alapú, például a polikaprolakton.

Azt, hogy mi „bio-anyag”, és mi számít biodegradálhatónak, valamint ezen anyagok vizsgálatának részleteit több nemzetközi, európai, és magyar szabvány írja le. A CEN/TS 16295:2012 szabvány például leírja, hogyan kell meghatározni a polimerek biológiai alapú széntartalmát [2,3].

A biopolimerek számos ember szerint fontosak lesznek a jövőben, a fosszilis energiahordozók kitermelésének csökkenése, áruk növekedése, vagy akár a kiapadásuk miatt. A 19. században a vegyipar nagyban függött a fosszilis, nem megújuló energiaforrásokon, a széntől, a földgáztól és a kőolajtól. Ezeket az energiaipar és a közlekedés után a vegyipar használja fel a legtöbbet. A '70-es évek olajválságai nyomán elkezdődtek a kutatások a biopolimerek irányába, de az árak helyreállításával az érdeklődés alább hagyott. Napjainkban a környezettudatosság, és talán a fosszilis nyersanyagok kiapadásától való félelem a legfőbb hajtóereje e kutatásoknak [4].

Az elkészítendő biopolimer keverékek legfontosabb felhasználási területeinek a csomagolóipart és a mezőgazdasági fóliákat jelöltük ki. Ezekről a következő fejezetekben írok részletesebben.

2.3 A csomagolóipar

A csomagolóiparban fontos megkülönböztetni a csomagolást a felhasználása szerint, például lehet ipari vagy lakossági, de különbség van az autóiipari és az élelmiszeripari csomagolások között is. Az ipari csomagolásokat gyakran újra szokták hasznosítani, mechanikai, vagy kémiai úton, mivel nem túl szennyezettek. Az élelmiszeripari csomagolások újrahasználása nem túlságosan gazdaságos, mivel gyakran szerves hulladékot, élelmiszermaradványt tartalmaznak.

Ezen csomagolóanyagok jó alkalmazási lehetőségei lehetnének a biopolimereknek, előnyös lehet például a polimer komposztálhatósága. A csomagolás anyagának kiválasztásakor fontos figyelembe venni a mechanikai tulajdonságokat, az anyag feldolgozhatóságát, nyilván az árát, és azt, hogy az anyag ne lépjen reakcióba a becsomagolt termékkel. Vizsgálni kell a csomagolóanyag tulajdonságait a csomagolt termék jelenlétében (víz van-e benne, savas termék, egyéb szerves anyagok, stb.). A legfontosabb megvizsgálni az adott anyag oxigén, víz, és szén-dioxid áteresztését, ez a három anyag felelős főleg a romlandó ételek

megromlásáért. A szén-dioxidnak kifele nem szabad áramolnia, a MAP (modified atmosphered packaging) technológiával készült termékek esetén használják [5]. Általánosságban elmondható, hogy a biopolimerek gázáteresztése nem túl jó a polietilénéhez képest, de például ehető bio-nanokompozitokat is elő lehet állítani csomagolóanyagként, amiknek jobb, viszont drágábbak [6].

Európában két főbb rendelet szabályozza az élelmiszeripari műanyag csomagolóanyagokat, a 90/128/EEC rendelet, ami azzal foglalkozik, hogy milyen anyagok érintkezhetnek az élelmiszerrel, és ezek az anyagok milyen migrációs tulajdonságokkal bírhatnak, valamint a 94/62/EEC rendelet, ami a csomagolóanyagok gyártásával, és a hulladék kezelésével foglalkozik [7].

2.4 A mezőgazdasági fóliák

A mezőgazdaságban gyakran alkalmaznak talajtakaró fóliákat, amik a termesztett növények kihozatalát növelik. Ezek egyrészt üvegházként működnek, megemelik az alatta lévő talaj hőmérsékletét, ami termelékenyebb lesz. Másrészt védik a talajt az eróziótól, a túlzott nedvesedéstől, és a rovar- és növényirtó szerektől nagy dózistól is. Egyes filmek csökkentik a gazok növekedésének mértékét is. Ezek a filmek hagyományosan HDPE-ből készülnek.

A filmek a szabadban degradálódnak a napfény, a nedvesség, a szél, a magasabb hőmérséklet, vagy a hó miatt. Az ilyen fóliák átlagos élettartama pár hónaptól több évig is terjedhet, attól függően, hogy milyen stabilizátorokat rakunk bele. Ezeket a fóliákat elhasználásuk után a legegyszerűbb elégetni, mivel nem degradálódnak a használati helyükön, és a biológiai szennyezettség (talaj, növények, stb.) miatt nagyon nehéz tisztítani és mechanikailag újradolgozni.

Erre a feladatra nagyon praktikusak lennének a biopolimerek, vagy a biopolimer-blendek, hiszen az életciklusuk lejártá után lebomlanak a használati helyükön, és nem kell velük foglalkozni. Fontos azonban, hogy az életciklusuk végén történjen meg csak a degradáció, és közelítsék meg mind például mechanikai, mind radiometriai (üvegházhatást nem tudnak okozni ha visszaverik a fényt) tulajdonságokban, és ha lehet, árban is, a hagyományos, HDPE-ből készülő fóliákat. Ezeken kívül fontos még, hogy a fólia ne szennyezze be a talajt, amibe beledegradálódik, ne halmozódjon fel valamilyen bomlástermék a talajban [8].

A felhasználási területek bemutatása után érdemes néhány szót ejteni általánosságban a polimerek degradációjáról.

2.5 A Polimerek degradációja

Degradációnak nevezzük a polimer valamilyen fizikai, kémiai, termikus, vagy egyéb tulajdonságának, valamilyen külső hatásra (hő, UV fény, kémiai anyag) történő, számunkra általában káros irányú változását. Ez a degradáció lehet abiotikus, és biotikus attól függően, hogy mi idézi elő.

Az abiotikus degradáció fajtái a termikus, a termooxidatív, a foto-, a kémiai, a sugárzás által előidézett, végül a mechanikai degradáció, valamint ezek kombinációja. Tisztán termikus degradáció például csak oxigénmentes közegben játszódhat le, ez természetes körülmények között szinte lehetetlen. Itt a degradáció a láncok random tördelődésével történik, amely a láncok hibahelyein indul meg.

Biotikus, biológiai degradációról beszélünk, ha a degradációt mikroorganizmusok (egy, vagy többsejtű élőlények: baktériumok, algák, gombák, protiszták, protozoák, stb., amik szabad szemmel nem láthatóak) végzik. A biológiai degradáció attól függően, hogy jelen van-e oxigén, lehet aerób, vagy anaerób. Előbbi eset a környezetben gyakori, a reakciók során víz és szén-dioxid keletkezik, utóbbi elásások, vagy komposztálás során fordulhat elő, az előbbi két anyag mellett metán is keletkezik [9].

A biológiai degradáció több lépésben megy végbe, és mechanizmus szerint lehet például oxo-biodegradáció, vagy hidro-biodegradáció. Az első lépésben különböznek ezek a fajták, ez az első lépés a nagy móltömegű polimer lánc móltömegének csökkentése, feldarabolása. A túlzottan nagy molekulákat nem képesek hasznosítani a sejtek. Előbbi esetben ez oxidáció útján, második esetben hidrolízis útján történik. A biodegradáció második lépése a mineralizáció, mely során a mikroorganizmusok teljesen kis mólsúlyú bomlástermékeké (szén-dioxid, víz, metán) alakítják a tápanyagot. A kisebb mólsúlyú polimerek/oligomerek depolimerizációját depolimeráz enzimek végzik, amikből megkülönböztethetünk sejten belülieket, és sejten kívülieket.

Az anyagunk biológiai degradálhatóságát lehet segíteni adalékolással, keverékek készítésével, illetve előkezeléssel. Az adalékok közé tartozik például a magnézium-sztearát, a magnézium-karboxilát, a nikkell- és a vas-tiokarbamát, és a kobalt-acetilacetonát, ezek az átmeneti fémek az oxidált köztitermékek keletkezését segítik elő. Keverékek készítéséhez felhasználhatunk egy lebomló, és egy nem túl jól lebomló polimert (keményítő + PE), vagy két lebomló polimert is (polihidroxialkanoátok + keményítő). Előkezelés lehet például az UV fényes előkezelés (géppel, vagy a napon), ami elősegíti a lánctördelődést, és a mólsúly csökkenését [10].

A degradációt nyomon lehet követni bizonyos mérésekkel és vizsgálatokkal, lehet vizuális megfigyeléseket tenni, műszeres felszíni vizsgálatokat végezni (AFM, STM, SEM), műszeres analitikai vizsgálatokat végezni (FT-IR, NMR, XRD, XPS, MALDI-TOF MS, GC, HPLC). Lehet a súly változását mérni (TGA), a kristályosságot és a termikus tulajdonságokat (DSC), a mechanikai tulajdonságok változását vizsgálni (szakítóvizsgálatok, törési tesztek, DMTA), a biológiai oxigén igény (BOD) meghatározható, illetve létezik még pár, nagyon speciális módszer is [9].

2.6 Jellemző biopolimerek, és biopolimer keverékek

Ebben a fejezetben a főbb biopolimereket és blendeket, keverékeket mutatom be, azokra fókuszálva, amiket a szakdolgozat kísérleti részében is felhasználok.

2.6.1 A keményítő

Maga a keményítő egy növényi eredetű poliszacharid, monomerjei α -D-glükóz egységek, amik 1→4 kapcsolódással alkotnak egy polimert. A monomerek közt glikozidos éterkötés van. Két része van, az amilóz, és az amilopektin, a kettő közti különbség, hogy az utóbbiban sokkal több elágazás van, előbbi spirális alakú, elágazásmentes. Meleg vízzel való érintkezéskor a keményítő amilóz része (ami kb. 20%-ban van jelen) kioldódik, az amilopektin megmarad, a keményítőszemcse duzzad, csirizesedik. A hidrolízisre az éterkötés miatt érzékeny a polimer, degradációja is hidrolízissel kezdődik.

Önmagában nem felhasználható az anyag, szárazon az üvegesedési hőmérséklete a szobahőmérséklet körül van, és a mechanikai tulajdonságai nagyban függenek a páratartalomtól. Száraz helyeken törik, nedves helyeken rugalmasabban viselkedik, mivel a víz lágyítja (lecsökkenti az üvegesedési hőmérsékletét). Érdekes, valamilyen más lágyítót is hozzákeverni, például a glicerint, így hőre lágyuló keményítő (TPS) állítható elő, ami számunkra kedvezőbb mechanikai tulajdonságokkal bír, és ez kevésbé függ a páratartalomtól. Magát a TPS-t önmagában ritkán használják, inkább keverékek készítéséhez alkalmazzák.

2.6.2 A politejsav

A politejsav a poliészterek közé tartozik, tejsav polimerizációjával állítják elő. A tejsavat szinte mindig biológiai úton, fermentációval állítják elő. Önmagában jól felhasználható, de árcsökkentés céljából érdemes keverni más polimerekkel.

2.6.3 Poli(hidroxi-alkanoát)-ok

Ezek közé tartozik például a poli(3-hidroxi-butirát), a poli(3-hidroxi-valerát), ezek kopolimerje, vagy a poli(3-hidroxi-hexanoát). Ezek bakteriális úton előállított poliészterek, monomerjeik β -hidroxisavak. Önmagukban, és keverékekben is felhasználhatóak.

2.6.4 A Polikaprolakton

Ez a polimer szintén poliészter, monomerje az ϵ -kaprolakton. A polimert gyűrűnyitósos (ROP) polimerizációval állítják elő. Önmagában felhasználható, de vigyázni kell, mert az olvadási hőmérséklete 60°C körül van, a túlzott hőtől, vagy napfény hatására megolvad.

2.6.5 A poli(butilén-adipát) és a poli(butilén-szukcinát)

Mind a két polimer alifás poliészter, előbbi a 1,4-dihidroxibután monomer mellett adipinsavat, utóbbi borostyánkősavat tartalmaz, mint monomer. Általánosságban elmondható, hogy az ilyen alifás poliészterek sokkal hajlamosabbak a biodegradációra, sokkal jobban hozzáférhetőek a mikroorganizmusok számára, mint az aromások, például a PET. A két polimert általában egymással, vagy más polimerekkel keverve használják fel.

2.6.6 A poli(etilén-glikol)

Ezt a polimert önmagában ritkábban használják, de használni szokták lágyítóként, vagy kopolimerként, más polimerekhez adva kémiaiilag, például PCL-hez [11].

Tulajdonságai nagyban függenek a mólsúlyától, ezt sok esetben a termék nevében fel szokták tüntetni, pld PEG 35000. Orvosi felhasználása jelentős.

Ezeken kívül még számos biopolimer létezik, de a fenti anyagokat akartam részletesebben bemutatni, mert ezekkel dolgoztam főleg. Ezen polimerek mindegyike hidrolízis útján degradálódik, mivel mindegyikük észter, vagy éter. A következőkben néhány keveréket mutatok be részletesen.

2.6.7 TPS – PE blendek

Maga a polietilén a környezetben nagyon nehezen bomlik. A bomlás elősegíthető bizonyos adalékokkal, vagy előkezeléssel, ezzel kapcsolatban nagyon sok cikk íródott. Egyes cikkek konkrétan a degradációs termékeket vizsgálják abiotikus és biotikus környezetben [12], más cikkek például a kereskedelemben kapható PE zacskókat tesztelik [13], vagy a polimer és a polimer keverékek termikus oxidációját vizsgálják [14]. Van olyan cikk is, ami az adalékolt PE degradációját vizsgálja talajban [15]. Általánosságban elmondható, hogy ilyen módon el lehet érni eredményeket, de figyelni kell arra, hogy az adalék ne okozzon káros hatásokat a felszívódása során, valamint arra, hogy ne legyen túl drága előkezelni, vagy egyáltalán adalékolni az anyagot, hiszen ekkor nem érné meg az egész.

A keverékek esetén jobb eredményeket értek el a kutatások. Egyes cikkekben arról írnak, hogy PE és PP valamint TPS keverékei esetén akkor érhető el a legjobb hatás, ha UV fényen előkezeljük a mintákat [16]. Fontos megemlíteni, hogy ez a két anyag nem nagyon fér össze. Fontos tehát, hogy a két anyag közt legyen összeférést segítő anyag is a keverékben. Jó megoldás, ha maleinsav egységeket ojtunk a PE, vagy PP láncra (MA-PE, MA-PP), vagy akrilsav egységet (AAc-PE), az ilyen keverékek vizsgálatával is foglalkoznak cikkek [17].

Számos cikk van, ami például a keverékek mechanikai és felületi tulajdonságait [18], vagy a termikus tulajdonságait [19], vagy magát a kialakuló szerkezetet vizsgálja [20,21]. Ezekon kívül sok cikk foglalkozik a keverék biodegradációjával [22]. Általánosságban igaz, hogy a degradáció mértéke függ a keményítő arányától a keverékben, nagy keményítő tartalom mellett a keményítő nagy része lebomlik, és a hátra maradt PE részek baktériumok által támadható felülete nagyobb lett. Kimutatták, hogy a degradáció sebességét a degradálódó felület feletti oxigénkoncentráció határozza meg [23].

2.6.8 TPS – PLA blendek

A két anyag összeférhetősége rossz, mivel a kialakuló interdiffúzió mértéke csekély, ami szükséges a fázisok közti kapcsolat kialakulásához. Ezek miatt érdemes összeférhetőséget javító adalékokat, például maleinsav anhidridet adni a keverékhez. Itt a maleinsav kémiai kötést hoz létre a polimer láncok között, gyökös reakciók játszódnak le. A reakciókhoz gyök iniciátor is szükséges, ami lehet diizocianát, de ezt környezetvédelmi okokból ritkán

használják, lehet még például peroxivegyület, ami már elfogadhatóbb. A maleinsav-anhidrid kettős kötése reakcióba léphet a láncon keletkező gyökökkel. Az így létrejövő ojtások és a keményítőláncok hidroxil csoportjai közt intermolekuláris észter kötések alakulhatnak ki. Ezen kívül több hidrogén-híd is kialakul, ami szintén jó hatással van az adhézió növekedésére.

Egy cikkben vizsgálták hogyan elegyednek a polimerek, és hogyan változnak a keverékek mechanikai tulajdonságaik, ha a keverésnél használnak összeférhetőséget javító szert és iniciátort, illetve ha nem használnak. A javító szer nélküli mintáknál gyengébb adhéziót következtek ki, illetve az iniciátor nélküli minták gyengébbek voltak, mint az iniciátort tartalmazó minták, érdekes viszont, hogy ha kétszer annyi iniciátort adunk a rendszerhez, az nem hozott drasztikus mértékű javulást [24].

2.6.9 Egyéb TPS – poliészter keverékek

A TPS keverhető még a PLA-n kívüli poliészterekkel is, akár viszonylag alacsony hőmérsékleten, ennek a fűtésből adódó feldolgozási költség csökkenése lehet az előnye. Keverhető például a TPS PCL-el, poli(észter-amid)-dal (PEA), poli(butilén-adipát-ko-szukcinát)-tal (PBA-ko-S), és poli(butilén-adipát-ko-tereftalát)-tal (PBA-ko-T). Ezen polimerek olvadási hőmérsékletei rendre 60°C, 125°C, 93°C, és 112°C körül vannak.

Egy cikkben ezen polimerekkel keverték össze a TPS-t, a gazdaságosság szempontját figyelembe véve összeférhetőséget segítő szer, kompatibilizátor nélkül, és nagy keményítő tartalommal (50 m/m% keményítő felett) [25].

A cikkből kiderül, hogy a TPS – PCL, és a TPS – PBA – ko – S keverékek esetén a mechanikai mérések alapján rosszabb az összeférhetőség, míg a TPS – PEA és a TPS – PBA – ko – T keverékek között jobb. Kiderült továbbá az is, hogy ezek a poliészterek ellensúlyozzák a keményítő főbb hátrányait, a gyenge mechanikai tulajdonságokat, és a nagy hidrofobitást. Az ilyen keverékeket a komposztálás során csomagolóanyagként fel lehetne használni a jövőben, viszont figyelni kell arra is, hogy a keményítő miatt vízzel való érintkezés esetén lágyulás, és kezdődő degradáció következik be.

3, A kísérleti rész

Ebben a fejezetben a gyakorlatban elvégzett munkák körülményeit és lefolyását írom le.

3.1 A felhasznált anyagok

A munka folyamán felhasznált anyagokat a következő táblázatban foglaltam össze:

Anyag	Típus	Gyártó
Hőre lágyuló keményítő (TPS)	Kukoricakeményítő	Agrana GmbH.
Poli(kaprolakton) (PCL)	CAPA 6800	Perstorp
Politejsav (PLA)	Ingeo 4032-D	NatureWorks
Poli(hidroxi-butirát) (PHB)	M2100	Mirel
Glikolban módosított PET (PETG)	EcoZen SE	SK Chemicals
Poli(etilén-glikol) (PEG)	PEG 35000	Fluka
Polietilén (PE)	FA 244-51	TVK
Keményítő-acetát (SAC)	Helyettesítés foka: 2,14	BME FKAT

1. táblázat: A munka során felhasznált polimerek, ezek típusai, és gyártói.

3.2 A hőre lágyuló keményítő elkészítése

A TPS elkészítéséhez a tanszéki raktárból beszerzett kukoricakeményítőt, technikai glicerint (87% glicerint tartalmazó oldat), és desztillált vizet használtunk alapanyagként. A kívánt tömegarányok 100, 30 és 10 volt a keményítőtől, a glicerintől, és a víztől, rendre. A TPS elkészítésének első lépése az alapanyagok homogenizálása, elkeverése volt, a tanszéken található Henschel típusú porkeverővel

A keverőbe körülbelül 2000g kukoricakeményítő (a nagy tömeg miatt nem tudtam pontosan megmérni), közel 600g glicerin (szintén nehéz lett volna mérlegen mérni pontosan) és közel 200g (200 cm³ mérőhengerben) desztillált víz került, a kívánt 100:30:10 arány szerint. Meg kell jegyezni, hogy mivel a glicerin nem 100%-os oldat, a glicerin aránya a keverékben az elméletinél kicsit kisebb lesz. A keverőbe először a keményítőt, majd a glicerint öntöttük bele, végül a vizet, amivel be lett mosva a glicerin maradéka. A keverés szobahőmérsékleten történt, a súrlódás miatt 40-45°C-os hőmérséklet volt maximálisan mérhető. A keverő fordulatszámát manuálisan állítottuk, mivel meg kellett párszor szakítani a keverést, mert a keverék nagyon felragadt a keverő oldalára, ahol a karok nem érik el. 15 perc keverés után elég homogénnek ítéltük meg a durva homokszerű elkészített anyagot.

Az anyagot ezek után a tanszéki kétcsigás extruderen dolgoztuk tovább. Az extrúzió kb. 2 órán át tartott, a fordulatszám 50 1/perc volt, a beállított hőmérsékletek a garattól a fejig 120, 130, 140 és 130°C volt rendre. Kezdetben 100°C-os hőmérsékletet szerettünk volna beállítani a fejnél, de az alacsony hőmérséklet miatt elzáródott a „csíkszerszám” nyílása, így feljebb kellett venni a hőmérsékletet. Az elhúzás sebességét próbáltuk úgy változtatni, hogy a keletkező csík ne csússzon meg a szíjon, de ne legyen túl vastag és vékony sem. A terméket a levegőn hűtöttük, mivel vízre érzékeny, és megpróbáltuk egy tanszéki daráló segítségével felaprítani. Ez részben sikerült, így a termék egy része összetapadó, rugalmas granulátum lett, a másik része csík. A keletkező körülbelül 2,5 kg TPS terméket használaton kívül a felső emeleti klimatizált szobában tartottuk. Ez a szoba 50% páratartalomra, és 23°C-ra volt beállítva, de sajnos a nyár folyamán a klimatizáló berendezés meghibásodott, így nem tudni a pontos tárolási körülményeket. A tisztításhoz vizet és H890-es PP-t használtunk, mint mosó-polimert.

Fontos megjegyezni, hogy a keményítőt a feldolgozás előtt nem szárítottuk. Ez feleslegesnek tűnt, mivel egyrészt a keményítő sok nagyon nehezen eltávolítható kötött vizet tartalmazott, másrészt lágyítóként is hozzáadtunk 200g vizet. A nedvesség fontos, mivel a víz lágyítóként hat, de a későbbi feldolgozhatóságot nehezíti.

3.3 A polimer keverékek elkészítése

Ebben az alfejezetben a keverékek elkészítéséről írok.

3.3.1 A keverésről, és az előzményekről

A keverékeket a tanszéki Brabender készüléken készítettük el, gyúrókamra modullal. A kamrában két, szorosan illeszkedő gyúrókar közt keveredik el az anyag. A kamra térfogata körülbelül 42 cm³ volt. Az összes gyúrás 50 1/perces fordulatszámmal történt, a hőmérséklet változott. A berendezés feljegyezte a hőmérséklet és a forgatónyomaték változását az idővel, a méréseket próbáltuk addig végezni, amíg ezek az értékek vízszintesbe nem hajlottak, de nem túl sokáig, mert a feldolgozott érzékenyebb anyagok degradálódhatnak emiatt.

Még a keményítő elkészítése előtt kevertünk PETG-t és PLA-t. Célunk ezzel egy jó tulajdonságokkal rendelkező, és biodegradációra hajlamosabb anyag létrehozása volt. Készültek 10, 30, 50, 70 és 90 m/m% PLA-t tartalmazó keverékek. Az összes keverék elkészítése 180°C-os beállított hőmérsékleten történt, körülbelül 10 percig tartott. A keverendő anyagokat digitális mérlegen mértük be. A PLA sűrűségét 1,24 g/cm³-nek vettük, az PETG-ét 1,38 g/cm³-nek. Ezek alapján kiszámítottuk, hogy hány grammot kell bemérni a két anyagból a bizonyos arányú keverékek elkészítéséhez, az alábbi képlettel. Feltettük, hogy az anyagokban 0% a porozitás a számolások során, ez természetesen nem igaz, mert granulátumokat mértünk be, amelyek között van levegő, de lényegtelen számunkra a keletkező keverék térfogata, csak a tömege érdekel

$$V_{kamra} = V_{PLA} + V_{PETG} = \frac{m_{PLA}}{\rho_{PLA}} + \frac{m_{PETG}}{\rho_{PETG}} = \frac{(1-x) \sum m}{\rho_{PLA}} + \frac{x \sum m}{\rho_{PETG}}$$

Itt „x” a PETG kívánt tömegrésze, ebből kijön a teljes tömeg, majd a tömegrészek felhasználásával a két bemérendő tömeg. (A többi keverék készítésénél is ezzel a formulával számoltam ki hány gramm kell az anyagokból a megfelelő arányú 42 cm³ térfogatú keverékhez.)

A bemért tömegeket, és a tényleges összetételeket a következő táblázat mutatja be:

Minta	10%	30%	50%	70%	90%
Elvileg szükséges PETG (g)	5,26	16,11	27,43	39,24	51,58
Elvileg szükséges PLA (g)	47,35	37,60	27,43	16,81	5,73
Bemért PETG (g)	5,26	16,12	27,44	39,20	51,58
Bemért PLA (g)	47,36	37,60	27,45	16,83	5,76
Tényleges összetétel (m/m% a PETG-re nézve)	9,99	30,00	49,985	69,99	89,94

2. táblázat: A PETG-PLA keverékek adatai.

Ezeket a keverékeket elküldtük komposztálásra, de a kapott eredmények nem voltak túl meggyőzőek, ezért ezekkel részletesebben nem kívántunk foglalkozni, a munka inkább a TPS-t tartalmazó keverékekre irányult.

A TPS elkészítése közben egy másik kutató kérésére próbáltunk előállítani szintén a gyúrókamrában 30% keményítőt és 70% PE-t tartalmazó keveréket. Ezek a polimerek a megfelelő adalékok nélkül nehezen összeférhetőek, ezt a keverés után is tapasztaltuk, amikor a heterogén fázisokból álló polimert eltávolítottuk a gyúrókamrából. A keverés 180°C-on történt. Ezek után a tanszéken előzőleg előállított keményítő acetáttal (SAC) kevertük hasonló arányban és hőmérsékleten a PE-t. Ezen minta homogénebbnek látszott, jelenleg is komposztban van belőle egy lap.

3.3.2 A TPS-t tartalmazó keverékek

A PETG és PLA keverékek elkészítése után állítottuk elő a TPS-t, így az előállítása után többféle polimerrel kevertük, 50-50 m/m%-os arányban: PLA-val, PCL-el, PHB-val, PETG-vel, és PEG-gel. Ezek közül kívántuk a vizsgálatok után kiválasztani a legígéretesebbet.

PEG-gel nem sikerült elegyíteni, mivel a hőmérsékleten, ahol már a TPS megolvad, a 35000-es mólsúlyú PEG ömledéknek már nagyon kicsi a viszkozitása, vízszerűen folyik. A keverés után a keverőből TPS fázisok voltak kiszedhetőek, és ezt beborította teljesen a vízszerű PEG ömledék. A belső keverőről, és a benne lévő anyagról fénykép is készült, ez a függelékben látható (1. kép). A többi polimerrel sikerült összekeverni a TPS-t. A keverő

fordulatszáma itt is mindenhol 50 1/perc volt, és az alkalmazott hőmérséklet a PCL esetén 160°C volt, a PETG és a PLA esetében 180°C, valamint a PHB esetében 190°C. A PEG-et 140°C-on és 160°C-on is próbáltuk keverni TPS-el de mindkét esetben nem értük el az elkeveredést.

A számításoknál a TPS sűrűségét 1,406 g/cm³-nek, a PCL sűrűségét 1,20 g/cm³-nek, A PLA sűrűségét 1,24 g/cm³-nek, a PETG sűrűségét 1,37 g/cm³-nek, a PHB sűrűségét 1,20 g/cm³-nek vettem. Itt nem számítottam ki a szükséges tömegeket, a lényeg az volt, hogy a két bemért polimer tömege közel egyezzen

Minta	Bemért TPS (g)	Bemért másik polimer (g)	Tényleges TPS rész (m/m%)
TPS – PLA	32,93	32,88	50,04
TPS – PETG	35,20	35,03	50,12
TPS – PHB	30,00	30,06	49,95
TPS – PCL	36,40	36,34	50,04

3. táblázat: A TPS-t 50 m/m%-ban tartalmazó keverékek adatai.

3.3.3 A TPS – PCL keverékek

Az 50%-os keverékek elkészítése, és részleges kiértékelése után úgy találtuk, érdemes egy koncentrációsort készíteni a TPS-PCL keverékekből. Előállítottunk 10, 20, 30, 40, 60, 70, 80 és 90 m/m% TPS-t tartalmazó keverékeket. Az 50%-os az előző keverékeknél lett előállítva. Az összes keverék 150°C-on készült.

Itt szintén 1,20 g/cm³-es sűrűséggel számoltam a PCL esetén, és csak ezen keverékek elkészítése után vettem észre, hogy a PCL valódi sűrűsége 1,145 g/cm³, és végig a PHB sűrűségével számoltam. Ez igazából csak a gyúrókamrába töltött anyag térfogatát módosítja, a tömegek arányát nem.

A keverékek adatait a következő táblázat tartalmazza:

Minta	Elméletben szükséges TPS (g)	Elméletben szükséges másik polimer (g)	Bemért TPS (g)	Bemért másik polimer (g)	Tényleges TPS rész (m/m%)
10% TPS	5,12	46,08	5,16	46,14	10,06
20% TPS	10,38	41,52	10,38	41,52	20,00
30% TPS	15,82	36,89	15,80	36,89	29,99
40% TPS	21,42	32,12	21,41	32,13	39,99
60% TPS	33,15	22,10	33,15	22,11	59,99
70% TPS	39,20	16,80	39,22	16,84	69,96
80% TPS	45,67	11,42	45,66	11,42	79,99
90% TPS	52,26	5,81	52,28	5,83	89,97

4. táblázat: A TPS-PCL keverékek adatai.

Láthatjuk, hogy a tényleges TPS részek eltérései az elméletitől nem számottevőek, ezért később a mechanikai számításoknál az elméleti értékekkel számoltam.

3.4 A Lapok préselése

A polimer keverékekből és az alapanyagokból a tanszéki földszinti laboratóriumban kis prés segítségével lapokat préseltünk. A préselés hőmérséklete a keverékek esetén mindig azonos volt a gyúrókamrában történő előállítás hőmérsékletével.

Az alapanyagok esetén:

- TPS: 160°C
- PCL: 160°C
- PLA: 180°C
- PETG: 180°C
- PHB: 180°C
- SAC: 140°C
- PEG: 140°C volt a préselés hőmérséklete.

Az anyagokat 1 percig előmelegítettük, majd a nyomást fokozatosan 150 kN-ra emelve préseltük, levegőztetve az anyagot 50 és 100 kN közelében. A tiszta TPS-t háromszor levegőztettük, egyszer 150 kN-on is, mert nagyon pattogott a nagy nedvességtartalom miatt. A 150 kN-os présnyomást elérve 3 perig ezen a nyomáson tartottuk a prést, majd lehűtöttük lassan 30-40°C körülre, és eltávolítottuk a lapokat.

3.5 Vizsgálati módszerek

Ebben az alfejezetben a munka során használt vizsgálati módszereket gyűjtöm össze.

3.5.1 Oldáspróbák

A mintákat gél-permeációs kromatográfiai (GPC) vizsgálatoknak kívántuk alávetni, ezek segítségével meghatározható a molekulák szám és tömeg szerinti átlagos molekulatömege, valamint a kettő hányadosa, a polidiszperzítás. Ehhez viszont oldószert kellett találni, ami feloldja az anyagot, mivel ez a mérés oldat formában történik.

Az alkalmazott oldószerek a tetrahydrofuran (THF), és a dimetil-formamid (DMF) voltak. Első körben a kontroll (nem komposztált) mintákat akartuk feloldani, mivel ha nagyon negatív eredményeket kapunk, még ha a komposztált minta fel is oldódna, a kapott móltömegeket nem tudnánk mivel összehasonlítani.

3.5.2 FT-IR spektroszkópiai mérések

Mind a kontroll, mind a komposztált anyagokból nyertünk ki darabkákat Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópiai vizsgálatokra.

A méréseket egy Bruker Tensor 27 típusú készüléken végezték. A vizsgált hullámszám tartomány 4000 és 400 cm^{-1} közt volt. A felbontás 2 cm^{-1} volt, a pásztázások száma 16 volt.

A célunk ezekkel a mérésekkel az, hogy összehasonlítsuk a kontroll és komposztált minták spektrumait, és az eltérésekből következtessünk a szerkezeti változásokra, illetve a lezajló reakciókra a komposztálás alatt.

Igyekeztünk azonos módszerrel mérni a kontroll és komposztált mintákat. A legtöbb esetben KBr-os pasztillába dörzsöltük a mintákat, és ezt világítottuk át, de történt fólián átvilágító mérés is. Ha a spektrumokon nagy különbség tapasztalható a spektrumok intenzitása között, különböző vastagságú minták lettek átvilágítva, ez csak az összevetést nehezíti meg, eltolódás nem következik be miatta.

3.5.3 Mechanikai mérések

A PCL-ből és TPS-ből előállított keverékek mintáinak segítségével vizsgálánk a mechanikai tulajdonságok változását az összetétel függvényében, valamint a két polimer összeférhetőségét.

A préselt lapokból $100\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times \sim 0,7\text{ mm}$ -es próbatesteket stancoltam, és ezeket egy Instron 5566 típusú tanszéki szakítógépen elszakítottam. Minden keverékből legalább 3 próbatest készült. A szakítás sebessége 10 mm/perc , a befogási távolság 50 mm volt.

Vizsgáltuk a folyási jellemzők (ha lehetett ilyet értelmezni), a szakítószilárdság, és a szakadási nyúlás változását az összetétel függvényében.

A kapott szakítószilárdságok, és nyúlások segítségével a keverékre B és C paramétert is számoltunk. Előbbi paraméter a két polimer közti kölcsönhatás erősségét jellemzi, utóbbi, ha feltesszük hogy a keverékben az egyik polimer diszperz fázisként van jelen, a másik a mátrix polimer, a diszperz fázis által viselt terhelést adja meg.

A B paraméter megkapható az adott arányú keverék redukált szakítószilárdsága, valamint a térfogattörtje közti összefüggés logaritmizálásával:

$$\sigma_{Tred} = \sigma_{T0} \cdot e^{B\varphi}$$

$$\ln(\sigma_{Tred}) = \ln(\sigma_{T0}) \cdot B\varphi$$

Ha a redukált szakítószilárdságok logaritmusát ábrázoljuk a térfogattörtek függvényében, a kapott pontokra egy egyenest lehet illeszteni, mely meredekségének abszolút értéke a B paraméter.

A redukált szakítószilárdságot a következő képlettel kaphatjuk meg:

$$\sigma_{Tred} = \frac{\sigma_T}{\lambda^n} \cdot \frac{1 + 2,5\varphi}{1 - \varphi}$$

Ahol σ_T a valódi szilárdság, φ pedig a térfogattört. A valódi szilárdságot a mért szakítószilárdság, és a relatív megnyúlás szorzataként kapjuk meg:

$$\sigma_T = \sigma \cdot \lambda = \sigma \cdot \frac{L}{L^0} = \sigma \left(\frac{\varepsilon_y}{100} + 1 \right)$$

Itt λ a relatív megnyúlás, L a szakadási hossz, L^0 a kezdeti hossz, és ε_y a szakadási nyúlás. A feljebb szereplő n kitevő a nyúlási felkeményedés mértékét jellemzi, értékét a következő egyenlet logaritmizálásával kaphatjuk meg [26]:

$$\sigma_T = \lambda^n$$

$$\ln(\sigma_T) = n \cdot \ln(\lambda)$$

Ha a szakítások során kisebb a nyúlás, a λ^n tag 1-hez nagyon közeli szám, nem kell számolni vele, nagyobb, több száz százalékos deformációk esetén viszont szükséges.

A C paraméter megkapható a B paraméterből az alábbi egyszerűbb egyenlet alapján:

$$B = \ln\left(\frac{C \cdot \sigma_D}{\sigma_M}\right)$$

$$C = e^B \frac{\sigma_M}{\sigma_D}$$

3.5.4 Termikus mérések

A keverékeken, és a tiszta anyagokon a szerkezetük, és a termikus viselkedésük meghatározásának céljából termikus méréseket végeztem a tanszéki Perkin-Elmer típusú „Diamond” DSC készüléken.

A dolgozat beadásának határidejéig az általunk előállított TPS-ről sikerült felvenni egy DSC-görbét. A jövőben tervezzük a keverékek termikus vizsgálatait Kim, és Burns módszere szerint [27]. Ebből a módszerből megkapható egy Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter, amellyel jellemezni lehet a keverékünket, és össze lehet hasonlítani más jellemzőkkel (pld. B paraméter)

A készülék egyszerűen tud -100°C -tól is mérni, folyékony nitrogénnel hűt, ami fontos a PCL-t tartalmazó keverék esetében, hiszen annak üvegesedési hőmérséklete -60°C körül van. A hidegalap és az alapvonal felvétele után a mintát 10 percig -120°C -on tartottuk, majd $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel 180°C -ig melegítettük.

3.6 A komposztálásról részletesebben

A minták komposztálása a Zöld Híd Régió Kft. eljárása szerint történt, 6 héten át. A beállított hőmérséklet 80°C volt, és levegőt fűváltak be a rendszerbe.

A minták $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times \sim 0,7 \text{ mm}$ méretű lapok voltak, melyeknek tömegét a komposztálás előtt, és után is megmértük. Néha előfordult, hogy a préselés során kevesebb anyag került a présbe, és a lap nem lett teljes, illetve a ridegebb lapok a szállítás során eltörtek, ezért fordulhatott elő, hogy grammnyi különbségek vannak a beadott lapok között.

Több tiszta polimert, és keveréket adtunk be komposztálásra a nyár elején, de a négy keverék közül három mintája sajnálatos módon kiesett a hálóból, és elveszett a komposztálás során. Ezeket újra elküldtük, de a dolgozat beadási határidejéig nem érkeztek meg.

A komposztált minták anyagait és a keverékeket, valamint azt, hogy melyik keverék minták veszték el, az eredmények fejezetben részletezem.

4. Eredmények, értékelés

4.1 A komposztálás hatásai

Első körben négy keverék, és több alapanyag lapjait küldtük el komposztálásra, előtte, és utána is megmértük a tömegüket. Az anyagokat, és a tömegeket a következő táblázatban foglaltam össze:

Anyag neve	Lap tömege komposztálás előtt (g)	Lap/törmelék tömege komposztálás után (g)	Lebomlott anyag (%)
TPS	9,63	0,65	93,25
PCL	7,13	0,39	94,50
PHB	7,46	0,91	87,80
PETG (EcoZen)	5,38	5,60	Nőtt a tömege
PLA	8,73	0,82	90,61
TPS – PCL 50:50	7,59	0,14	98,16
TPS – PLA 50:50	7,96	Elveszett	-
TPS – PETG 50:50	7,79	Elveszett	-
TPS – PHB 50:50	7,55	Elveszett	-

5. táblázat: Tömegveszteségek a komposztálás során.

A PCL – TPS keveréken kívül az összes többi keverék sajnos kiesett a hálóból, amibe bele lett helyezve, és elveszett a komposztprizmában. Látható, hogy a PETG-n kívül szinte mindegyik polimer nagy részét elvesztette a tömegének, a PETG esetén a szennyeződés növelhette meg a minta tömegét.

A komposztált mintákról fényképeket is készítettünk, ezek a függelékben találhatóak (2. – 7. képek).

Az alapanyagok közül elmondható, hogy a PCL teljesített a legjobban, a keverékekről sajnos nem tudunk sokat mondani, mert csak egy keverékre van eredményünk, de az igen jól teljesített, szinte teljesen elbomlott, és a maradék is nagyrészt kosz volt a kép alapján.

Látható, hogy a PETG kivételével az összes polimer megfelel a komposztálhatóság kritériumainak, maga a PETG azért tartozik a biopolimerek közé, mert tartalmaz biológiai úton előállított etilén-glikolt.

Attól hogy valami biopolimer, vagy „bio-anyagként” van reklámozva, nem feltétlenül bomlik le a környezetben, vagy a komposztban. Viszont ez az anyag is környezetbarátabb a közönséges PET-nél, mivel az etilén glikolja egy része nem vegyipari úton lett előállítva, így kevesebb fosszilis energiaforrást használtak fel az elkészítésénél. Más kérdés viszont, hogy a biológiai előállításához más fontos ipari területektől kell elvenni az erőforrásokat, mint például az élelmiszeripar.

Jelenleg is komposztban vannak az elveszett keverékekből készült újabb minták, a PCL – TPS keverékekből több, különböző arányú, illetve a nagyon heterogén PEG –TPS keverék, valamint a tiszta SAC lapból letördelt darabok. Ezeket a jövőben kívánjuk kiértékelni.

4.2 Az oldáspróbák eredményei

A kísérleti részben írtam, hogy oldószernek THF-et, és DMF-et használtunk.

Az eredményeket a következő táblázatban foglaltam össze:

Anyag neve	THF-ben oldódik?	DMF-ben oldódik?
TPS	Nem	Nem
PCL	Igen	Igen
PHB	Nem	Nem
PETG	Nem	Nem
PEG 35000	Nem	Nem
SAC	Nem (duzzad kicsit)	Rosszul (opálos)
PETG – TPS 50:50 tömegarányban	Nem	Nem
PLA – TPS 50:50 tömegarányban	Nem	Nem
PCL – TPS 50:50 tömegarányban	Rosszul (foszlik)	Rosszul (foszlik)
PHB – TPS 50:50 tömegarányban	Nem	Nem

6. táblázat: Az oldáspróbák eredményei.

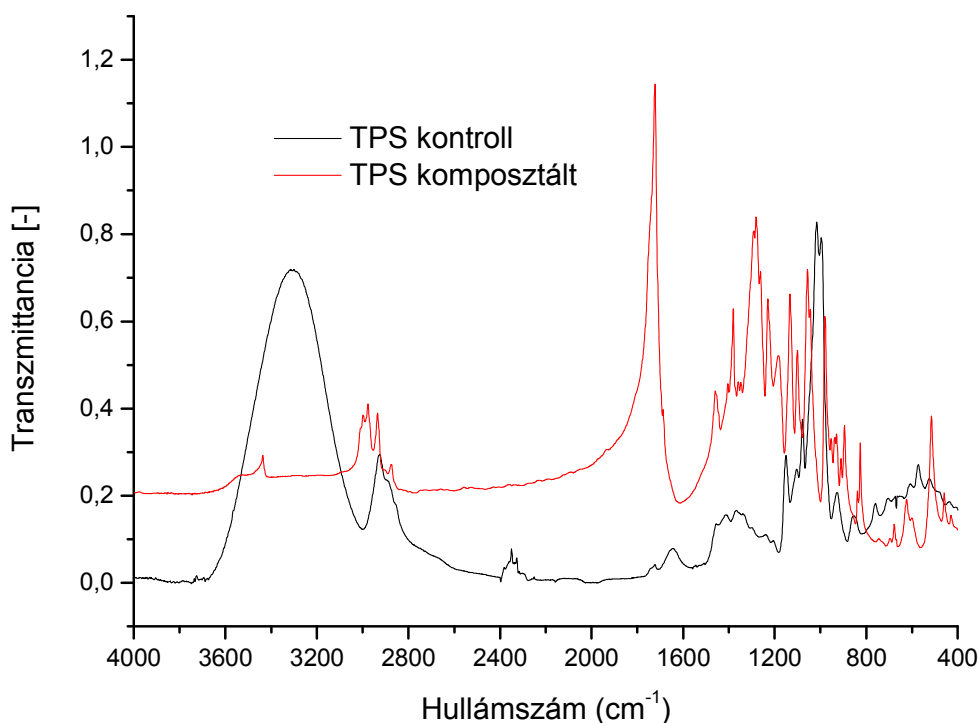
Az előző években végzett mérések alapján tudtuk, hogy a PLA oldódik THF-ben, ezért azt nem vetettük próba alá. A táblázatból kiolvasható, hogy a PCL, a PLA, a SAC és a PCL – TPS keverék oldódik valamilyen mértékben valamelyik oldószerben.

GPC-s vizsgálatokra, mellyel a móltömegeket tudnánk meghatározni a dolgozat leadásának határidejéig nem küldtünk el mintákat, de a táblázat alapján kiderül, hogy érdemes lenne a PCL-ből, a PLA-ból, a SAC-ból (ha visszajön a komposztból), és a PCL – TPS keverékből küldeni kontroll, illetve komposztált mintákat, es ezek móltömegét össze lehetne hasonlítani. Ezekből megtudnánk, hogyan változott a polimerek láncainak átlagos tömege a komposztálás alatt.

4.3 Az FT-IR spektroszkópiai mérések eredményei

A dolgozat leadásának határidejéig az első körben a komposztba küldött minták spektrumait hasonlítottuk össze. A diagramokon a fekete színű spektrum mindig a kontroll mintáké, a piros spektrum a komposztált mintáké. A spektrumok az „OriginPro” nevezetű programmal készültek.

Az első spektrumon a kontroll és a komposztált TPS minta spektrumai láthatóak:

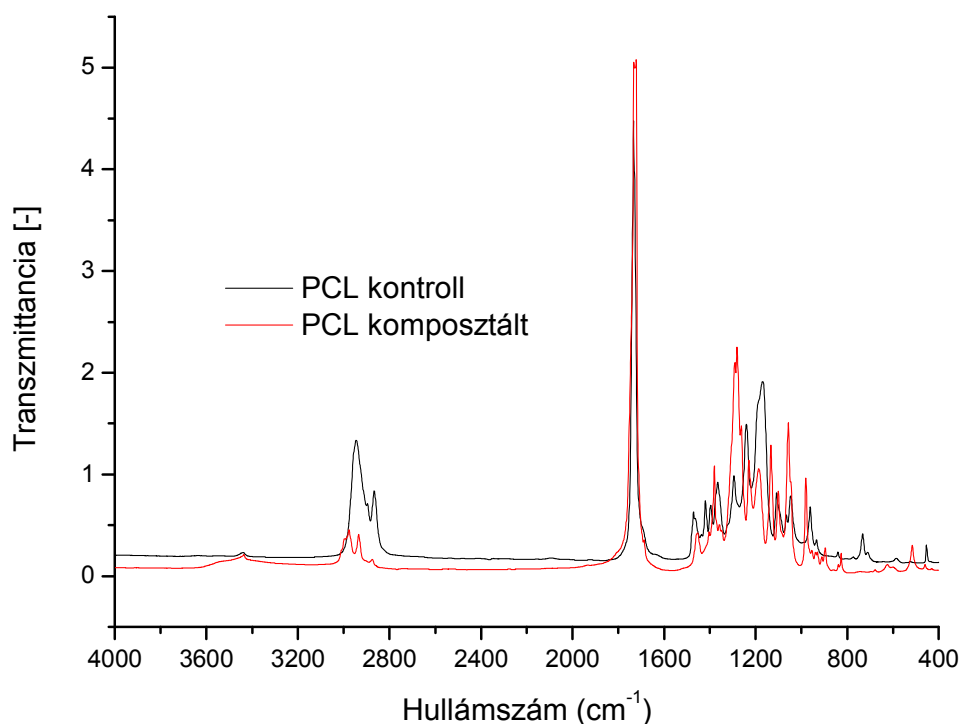


3. ábra: A TPS minták FT-IR spektrumai.

A spektrumok összehasonlításakor szembevetendő, hogy a komposztált mintában a hidroxil csoportokra jellemző sávok intenzitása 3000 és 3500 cm⁻¹ közt jelentősen csökken. Emellett a karbonil csoportokra jellemző csúcs, 1700 cm⁻¹ körül a komposztált mintában megjelent, elég erős intenzitással. Ez a két megfigyelés arra enged következtetni, hogy az oxigénben gazdag komposztálási környezetben a keményítőn lévő nem glikozidos hidroxil-csoportok oxidálódtak karboxil-csoportokká.

Emellett látható a C-H vegyértékrezgésekre jellemző sávok eltolódása, és új sávok (azaz csoportok) megjelenése 2800 és 3000 cm^{-1} között. A poliszacharidokra jellemző glikozidos C-O-C éterkötés sávjának intenzitása is csökkent, és eltolódott, ez lánctördelésre utal.

A következő spektrumon a PCL minták spektrumai láthatóak:

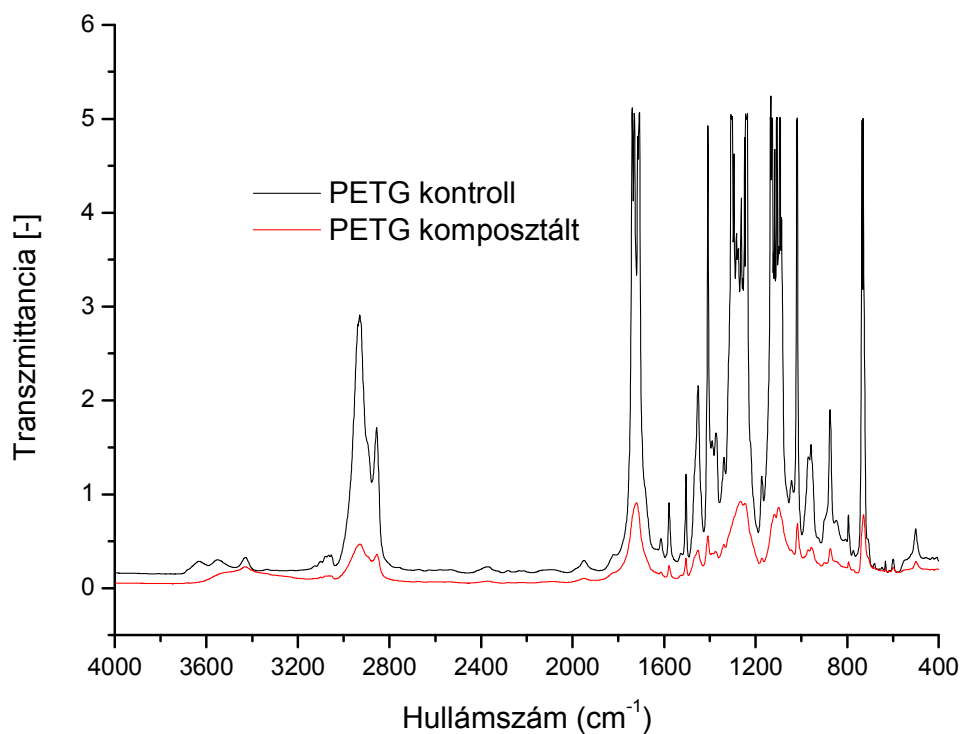


4. ábra: A PCL minták FT-IR spektrumai.

Ezen a spektrumon is látszik, hogy a hidroxilcsoportok sávjainak intenzitása 3200 és 3600 cm^{-1} között megnőtt, ez oxidációra utal. A C-H vegyértékrezgések sávjai eltolódtak, új csúcsok jöttek létre.

A karbonil-csoportokra jellemző csúcson egy váll jelent meg, ez egy új környezetben lévő karbonil-csoport létrejöttét jelzi. A C-O-C vegyértékrezgések csúcsainak helye és intenzitása is változott, több új csúcs látható, ez lánctördelésre utalhat. Ezekon kívül új észterekre és karbonsavakra jellemző csúcsokat is találtunk a spektrumon.

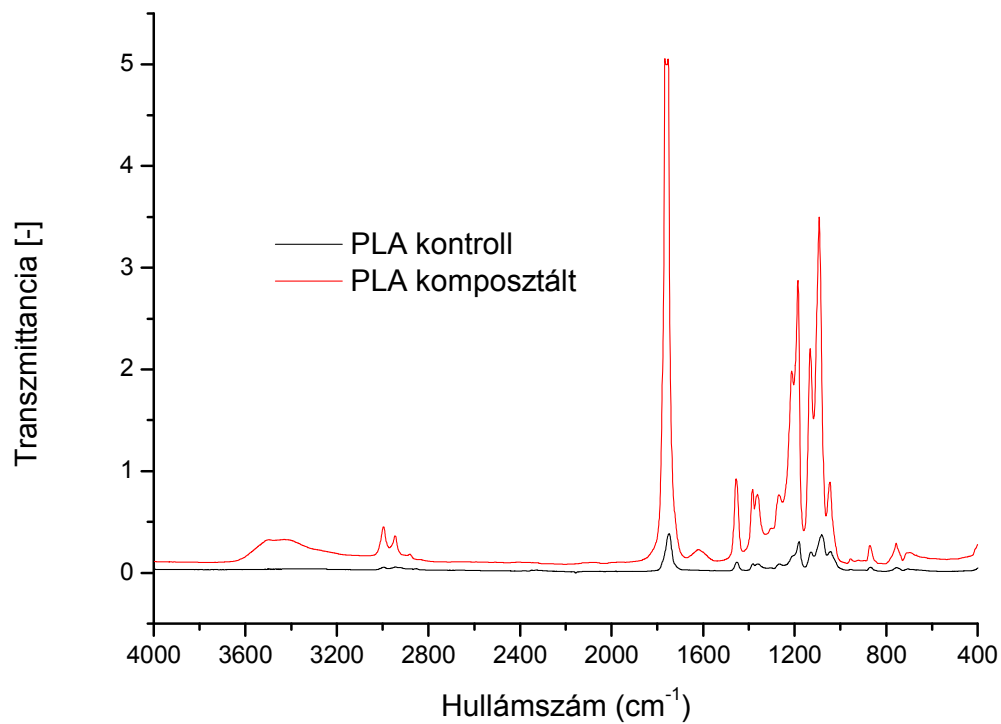
Ezen a két spektrumon jelentős változásokat vettünk észre, de volt pár anyag, aminél nem történt jelentősebb változás, például a PETG:



5. ábra: A PETG minták FT-IR spektrumai.

A spektrumokból nehezebben vehető ki változás, az intenzitások különbsége miatt, de látható, hogy a hidroxil-csoportokra jellemző sávok intenzitása kicsit nőtt, és eltolódtak 3200 és 3600 cm⁻¹ közt. Ezen kívül az látható, hogy a karbonil csoportokra jellemző csúcsokból 1 csúcs lett a komposztált mintáknál. Ebben a PETG-ben többféle alkoholt használtak a polimerizációnál, ezért volt többféle észter-karbonilra jellemző csúcs a kontroll mintában, a komposztálás alatt ezek közel azonos szerkezetűvé alakultak. Ezen a két dolgon kívül más, jelentős különbséget nem találtunk itt.

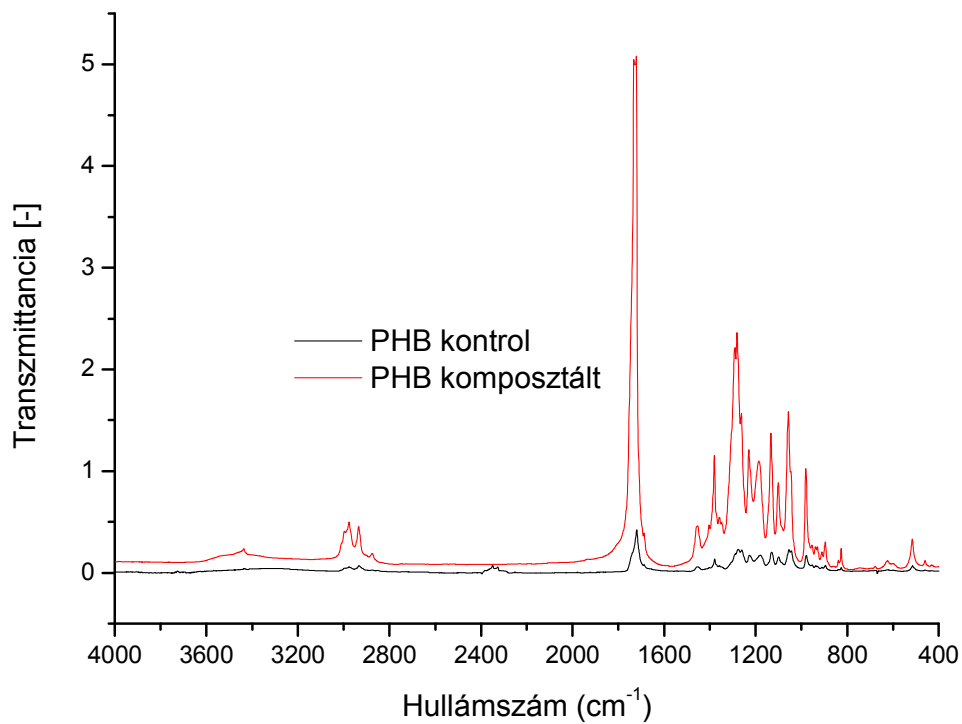
A következő ábrán a PLA spektruma látható:



6. ábra: A PLA minták FT-IR spektrumai.

Bár a PLA nagy része elbomlott a PETG-vel ellentétben, a spektrumok között még sincsenek nagy különbségek. Látható hogy a hidroxil-csoportok intenzitása megnőtt az előzőleg leírt tartományban, valamint 1620 cm⁻¹ körül egy új csúcs jelent meg. Ezen a két dolgon kívül nincs jelentős különbség a spektrumok közt.

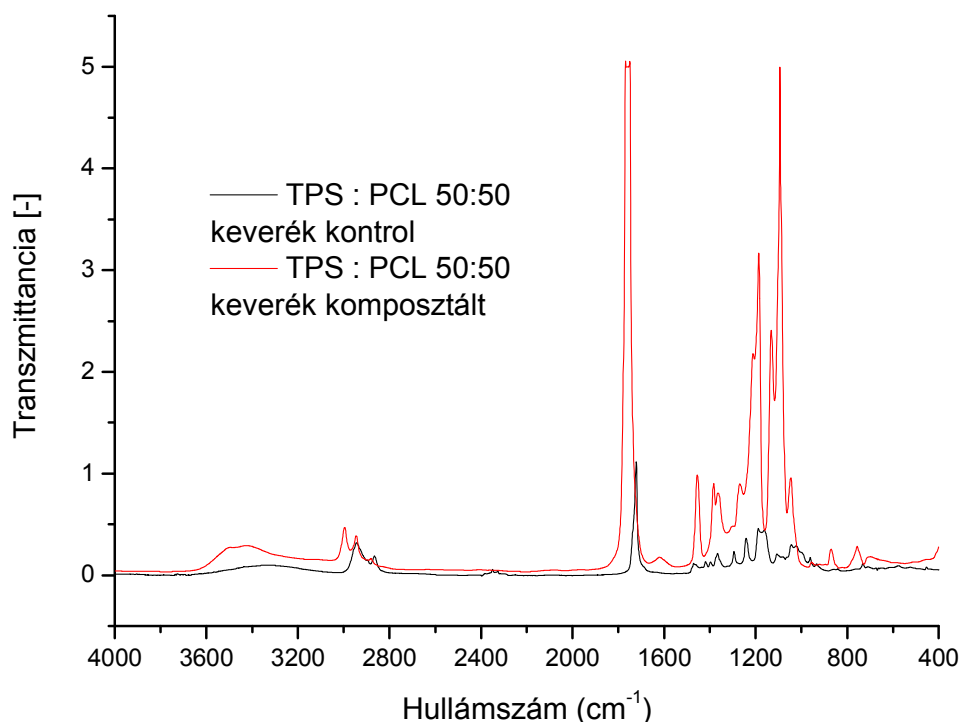
Felvettük még a PHB minták spektrumait is:



7. ábra: A PHB minták FT-IR spektrumai.

A spektrumok közti különbség nagyon hasonló a PLA minták spektrumai közti különbségekhez. A hidroxil-csoportokra jellemző sávok komposztált spektrumon való megjelenésén és egy 2350 és 2400 cm⁻¹ közti csúcs komposztálás során történő eltűnésén kívül nincsenek nagy különbségek. Az utóbbi csúcsot nem tudtuk azonosítani egyértelműen.

Az egyetlen kompozttból a beadásig visszatért keverékről, a PCL-TPS keverékről is készültek spektrumok:



8. ábra: A PCL és a TPS 50:50 tömegarányú keverékéről készült minták FT-IR spektrumai.

Látható, hogy a C-H vegyértékrezgésekre jellemző csúcsok 2800 és 3100 cm⁻¹ között eltolódnak, feltehetőleg új szerkezetek jönnek létre. A karbonil csoport vegyértékrezgésére jellemző sáv eltolódik, és intenzitása jelentősen növekszik 1700 cm⁻¹ környékén. Az 1000-es és a 1400-as hullámszám közti területen is erőteljes intenzitásnövekedést tapasztaltunk, ezeket az új csúcsokat új észter esetleg éter-csoportok megjelenése okozhatja. Elképzelhető, hogy a komposztálás alatt átészterezés történik a két poliészter között.

A FT-IR spektroszkópai méréseket összefoglalva megállapítható, hogy jelentős változások mentek végbe a TPS, a PCL és a keverékük esetén a komposztálás alatt. A PETG a PLA és a PHB esetén jelentős változások nem történtek, annak ellenére, hogy utóbbi kettő nagy része lebomlott.

4.4 A mechanikai mérések eredményei

A PCL – TPS minták mechanikai tulajdonságait vizsgáltuk, kíváncsiak voltunk a tulajdonságok összetétel függésére, és a B, illetve C paraméterre.

A mechanikai mérések során a mért erőből és deformációból számolt feszültség – deformáció görbékről olvastuk le a szakítószilárdságot, a szakadási nyúlást, és a folyási tulajdonságokat, a folyási feszültséget, és folyási deformációt (nyúlást), ha ezek értelmezhetőek a görbe alapján.

A folyási értékeket vagy egy csúcsból kaptuk meg a görbe kezdeti szakaszán, vagy azt a helyet olvastuk le, ahol a görbe linearitása megtörik és vízszintesbe hajlik. Mivel szubjektív, hogy a gép vagy az ember hogy dönti el azt, hogy ez a pont hol van, a folyási értékek túl sok mindent nem árulnak el.

A leolvasás mellett azért döntöttünk, mert fontos, hogy ne fogadjuk el vakon azt az értéket, amit a gép javasolt, hiszen pár esetben a szakadásnál nem vette észre a berendezés, hogy nem szakadt el a minta, és ment tovább, szakítószilárdságnak pedig a leállítás időpontján számolt 0 körüli feszültséget írta ki.

Mivel az nem lenne korrekt, hogy néhány esetben leolvasunk (amire 1 tizedes pontosságot feltételeztem), néhány esetben pedig elfogadjuk a gép eredményét, úgy döntöttünk minden görbéről leolvassuk az adatokat. Így a mérés kevésbé lesz precíz, de azonos módszerrel lesz minden görbe kiértékelve.

A számított, majd leolvasott értékeket a következő táblázatban foglaltam össze:

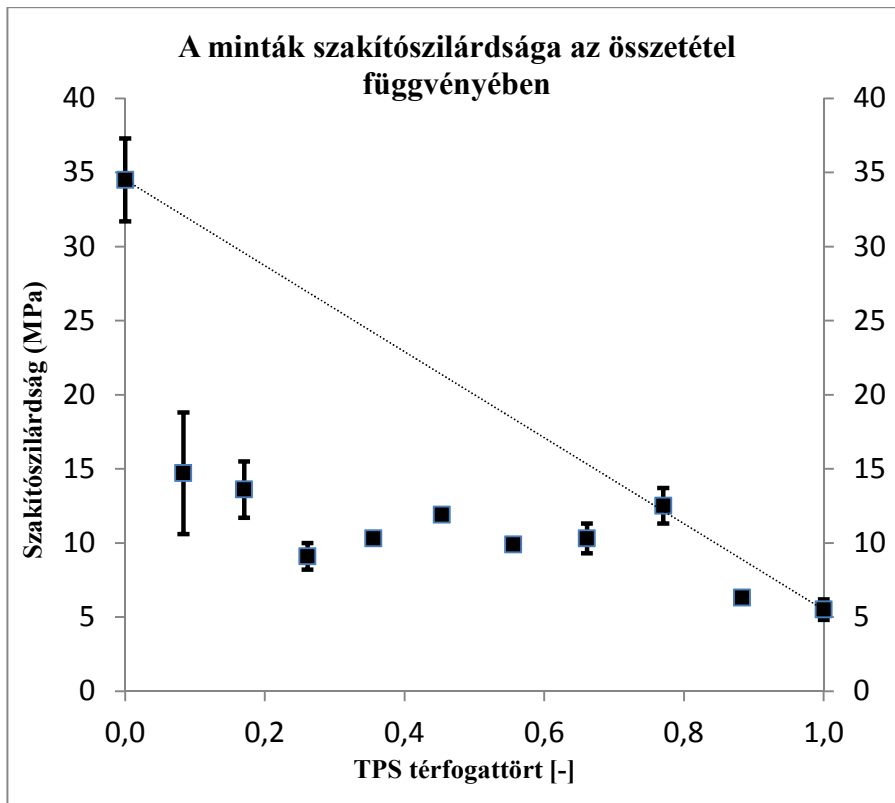
Minta	Folyási feszültség (MPa)	Folyási deformáció (%)	Szakítószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
TPS 0	13,0 ± 0,4	11 ± 1	34,5 ± 2,8	513 ± 37
TPS 10	7,9 ± 1,5	8 ± 5	14,7 ± 4,1	298 ± 92
TPS 20	9,0 ± 1,4	11 ± 4	13,6 ± 1,9	297 ± 14
TPS 30	8,0 ± 0,8	7 ± 5	9,1 ± 0,9	103 ± 84
TPS 40	-	-	10,3 ± 0,2	12 ± 6
TPS 50	-	-	11,9 ± 0,3	10 ± 2
TPS 60	10,0 ± 0,1	13 ± 1	9,9 ± 0,1	114 ± 27
TPS 70	-	-	10,3 ± 1,0	9 ± 1
TPS 80	-	-	12,5 ± 1,2	4 ± 1
TPS 90	5,0 ± 1,3	4 ± 1	6,3 ± 0,4	48 ± 11
TPS 100	4,1 ± 0,9	4	5,5 ± 0,7	38 ± 14

7. táblázat: A PCL-TPS keverékek mechanikai jellemzői. A TPS melletti szám az elméleti TPS tartalmat jelzi m/m%-ban a minta nevénel.

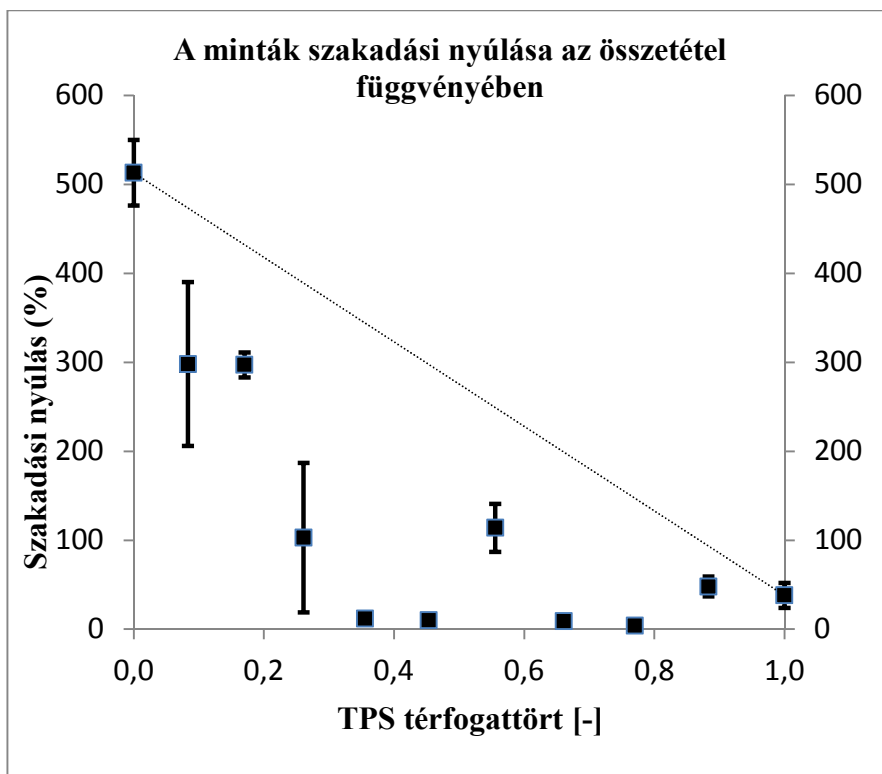
A szakítószilárdságot, és a szakadási nyúlást ábrázoltam az összetétel (térfogattörtek) függvényében, a szórásokkal együtt. A térfogattörteket egy lineárisan súlyozott sűrűség segítségével számoltunk a tömegtörtekből.

Ahol vonal található a folyási tulajdonságok helyén, nem volt egyértelmű csúcs a görbe kezdeti szakaszán, amit le lehetett volna olvasni.

Az ábrák:



9. ábra: A TPS – PCL minták szakítószilárdsága a TPS térfogattörtjének függvényében.



10. ábra: A TPS – PCL minták szakadási nyúlása a TPS térfogattörtje függvényében.

Az ábrákon a pontozott vonalak a tiszta elméleti linearitást jelzi, érdemes megvizsgálni, ehhez képest hogyan változnak a tulajdonságok.

Látható, hogy a tiszta PCL fizikai tulajdonságai sokkal jobbák a TPS-énél, és a lineáris összefüggés alatt vannak szinte az összes keverék értékei. Más anyagoknál előfordulhat, hogy a lineáris összefüggés fölött vannak egy keverék értékei, ekkor egy speciális, a két polimer közti kölcsönhatás, vagy valami különleges szerkezeti hatás eredményez szilárdságnövekedést. Itt ez az eset nem áll fent.

A szakítószilárdságok, és a szakadási nyúlások ismeretében számolhatunk B paramétert, és ebből C paramétert is. A számításokat Excelben végeztem, de a műveletek ismertetése érdekében a 30% TPS-t tartalmazó keverékre a számításokat itt is elvégzem papíron.

Első lépésként számoljuk át a 30 m/m%-ot térfogattörré. Tegyük fel, hogy van 100g keverékünk. Ekkor ebben 30g TPS és 70g PCL van. A TPS számított sűrűsége $1,406 \text{ g/cm}^3$, a PCL-é $1,145 \text{ g/cm}^3$

Ekkor a súlyozott sűrűség:

$$0,3 \cdot 1,406 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} + 0,7 \cdot 1,145 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1,223 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

A térfogattörthöz a TPS térfogatát el kell osztani a teljes keverék térfogatával:

$$V_{\text{tört}}(\text{TPS}) = \frac{V(\text{TPS})}{V(\text{keverék})} = \frac{\frac{m(\text{TPS})}{\rho(\text{TPS})}}{\frac{m(\text{keverék})}{\rho(\text{keverék})}} = \frac{\frac{30\text{g}}{1,406 \text{ g/cm}^3}}{\frac{100\text{g}}{1,223 \text{ g/cm}^3}} = 0,261$$

A PCL térfogattörtje pedig $1 - 0,261 = 0,739$ lesz.

A relatív megnyúlást (λ) a szakadási nyúlásból kapjuk meg:

$$\lambda = \frac{103}{100} + 1 = 2,03$$

A valódi szilárdságot (σ_T) megkapjuk a mért szakítószilárdság, és a relatív megnyúlás szorzataként.

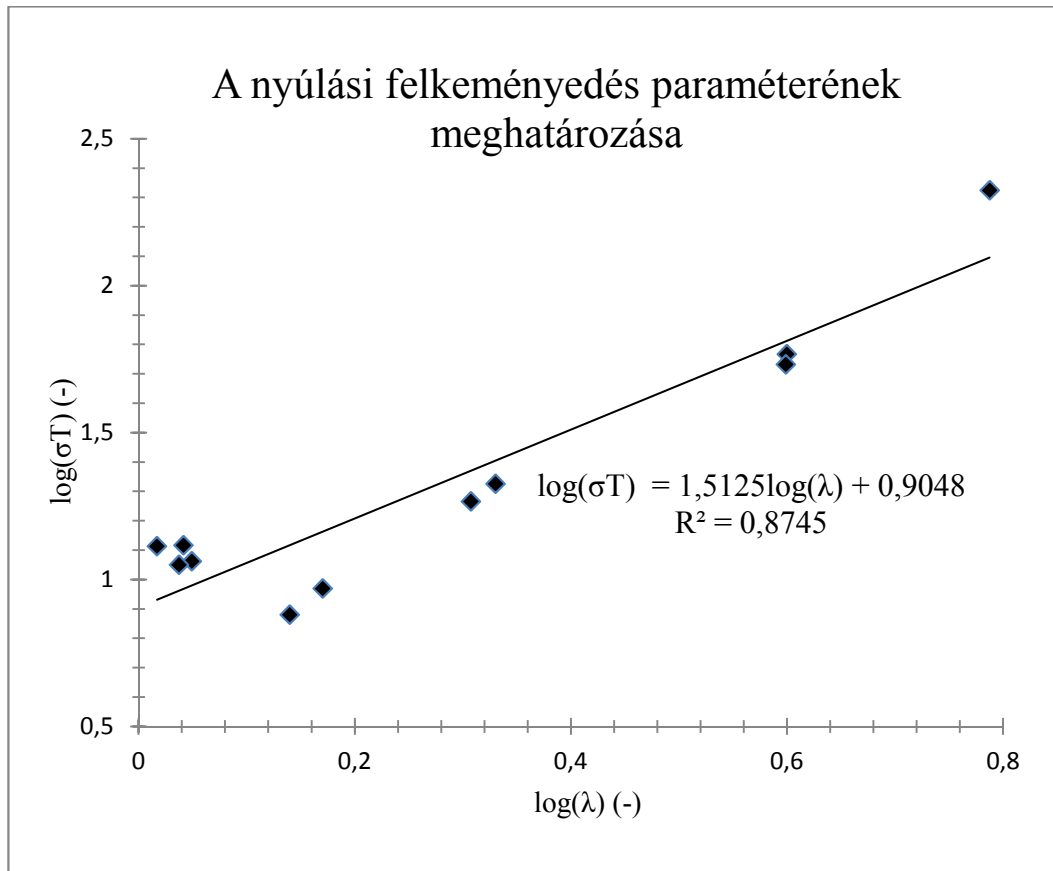
$$\sigma_T = \sigma_y \cdot \lambda = 9,1 \text{ MPa} \cdot 2,03 = 18,5 \text{ MPa}$$

A redukált feszültség kiszámításához már csak az 'n' kitevő értéke hiányzik. Ez meghatározható, ha a kísérleti részben tárgyalt

$$\ln(\sigma_T) = n \cdot \ln(\lambda)$$

egyenlet szerint ábrázoljuk a számított valódi feszültségek logaritmusait a relatív megnyúlások logaritmusainak függvényében. A felrajzolt pontokra illesztett egyenes meredeksége maga az n kitevő lesz.

A pontok és a rájuk illesztett egyenes:



11. ábra: Az 'n' kitevő meghatározása

Leolvasható, hogy a kitevő értéke 1,51. Ugyan az egyenes nem lett precízen ráillesztve a pontokra, még sem szerettem volna az elején a kis relatív megnyúlású pontokat kihagyni, mert számuk jelentős. Véleményem szerint ezzel követtem el a legkisebb pontatlanságot.

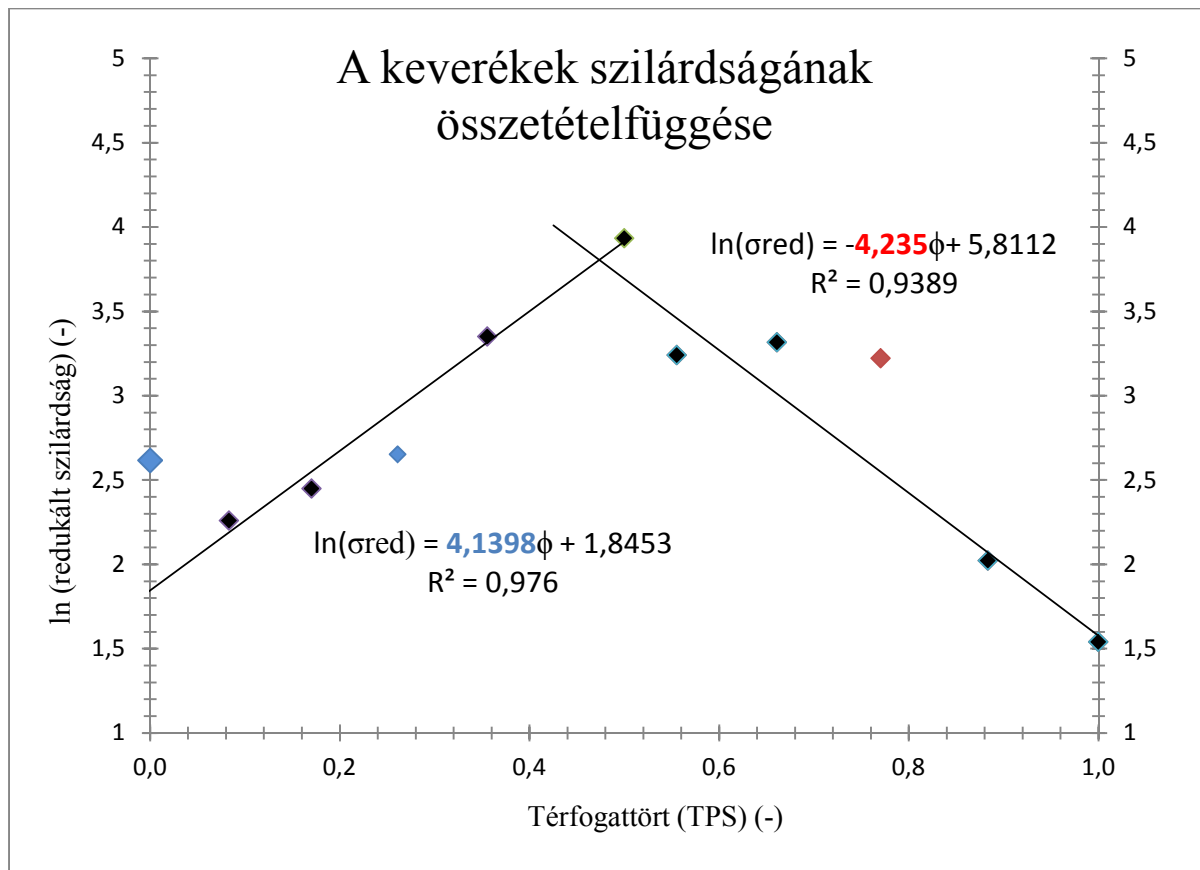
Ezek után kiszámíthatjuk a redukált feszültséget erre az összetételre. Itt értelemszerűen a diszpergált fázis, tehát jelen esetben a TPS térfogattörtjét kell használni, hiszen ez egy töltőanyagoktól átvett modell, melynél a térfogattört a töltési fokkal volt azonos. Ha a PCL a diszpergált fázis, tehát mondjuk a 20% PCL-t és 80% TPS-t tartalmazó keverék esetén, a PCL térfogattörtjével kell számolni. Az 50:50 arányú keverék esetén 0,5-el számoltam, mivel nem volt egyértelmű melyik a mátrix polimer, ezen a részen fázisátmenetek történnek.

$$\sigma_{Tred} = \frac{\sigma_T}{\lambda^n} \cdot \frac{1 + 2,5\varphi}{1 - \varphi} = \frac{18,5 \text{ MPa}}{2,03^{1,51}} \cdot \frac{1 + 2,5 \cdot 0,261}{1 - 0,261} = 14,2 \text{ MPa}$$

Az Excellel számolt érték 14,1820 MPa volt 4 tizedesre kerekítve, ehhez közel esik a számolt érték.

Ezeknek a redukált szilárdságoknak kell a logaritmusát ábrázolni a térfogattört függvényében, és így kapjuk meg a B paramétert a kísérleti részben leírt egyenlet meredekségeként. Két egyenest kell illeszteni a pontokra, mivel van egy PCL mátrix – TPS diszpergált fázis és egy TPS mátrix – PCL diszpergált fázis pár.

A pontokat ábrázoltam, és pár pont kihagyásával (színessel jelölve) egyenest illesztettem a pontokra (feketék):



12. ábra: A B paraméter meghatározása.

Tisztán mechanikai értelme a piros színnel jelzett paraméternek van, hiszen ha növelni akarjuk a mintánk szakítószilárdságát, a tiszta TPS-hez kell adagolni PCL-t, ezért ezt a B paramétert, 4,235-öt tekintettük fontosabbnak.

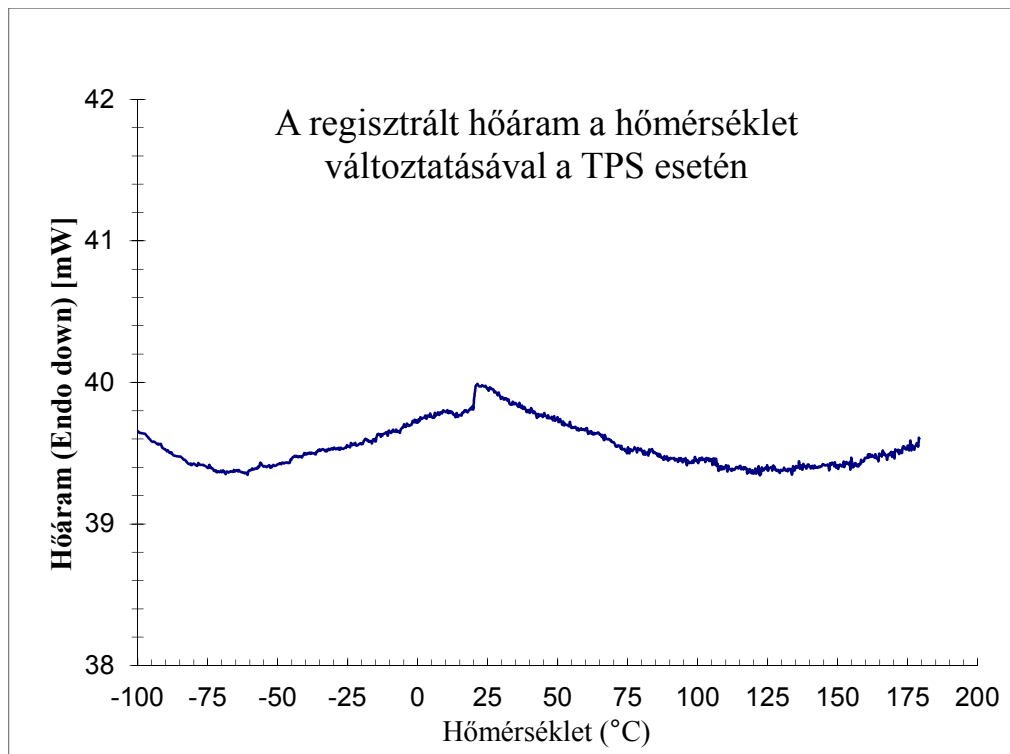
Az ábrából látszik, hogy a PCL esetén a számított redukált szilárdság, és az egyenesből adódó redukált szilárdság (a bal oldali egyenes metszéspontja az y tengellyel) nagyon nem egyezik. Ez valami speciális szerkezeti hatásból adódhat a tiszta PCL esetén, és további felületi, vagy termikus vizsgálatokat igényel. Ez a TPS esetében nem áll fent. A B paraméterből számolhatunk C paramétert a kísérleti részben leírt egyenlet szerint:

$$C = e^B \frac{\sigma_M}{\sigma_D} = e^{4,235} \cdot \frac{5,5 \text{ MPa}}{34,5 \text{ MPa}} = \mathbf{11,039}$$

Itt az 'm' index a mátrixra, azaz a TPS-re vonatkozik, a 'd' index a diszpergált fázisra, azaz a PCL-re. Ezeknek az értékeknek önmagukban nincs sok értelme, a B paraméter a két polimer közti kölcsönhatás erősségével kapcsolatos, a C pedig a feszültségek átvitelének mértékét jellemzi. A későbbiekben kiszámolt Flory-Huggins féle kölcsönhatási paraméterrel érdemes lesz majd összehasonlítani bizonyos képletek segítségével.

4.5 A termikus mérések eredményei

A dolgozat határidejéig a tiszta TPS-ről sikerült egy DSC görbét készítenünk. A mért hőáram – hőmérséklet görbe a következő ábrán látható:



13. ábra: A TPS felvett DSC görbéje.

A mérés -120°C -ról kezdődött, ott tartottuk a mintát 10 percig, majd $10^{\circ}\text{C}/\text{perces}$ fűtési sebességgel fel lett melegítve 180°C -ra. Az ábrán látható, hogy az y tengelyen nagyon kicsi a változás, nem tapasztaltunk olvadási csúcsot, az előállított és feldolgozott TPS teljes mértékben amorf. A görbében egy törés látszódik 20°C környékén, ami feltehetően, hogy a keményítő üvegesedési hőmérsékletét jelzi.

5. Következtetések

A munka során sikerült előállítani hőre lágyuló keményítőt, és ezt keverni több biopolimerrel. Az alapanyagokat, és a keverékeket komposztálásra elküldtük, és összehasonlítottuk a kontroll és a komposztált mintákat. Ezen kívül elkezdtük kifejezetten a TPS – PCL keverék összeférhetőségi paramétereinek a vizsgálatát is.

A TPS – PCL keverék fő célja a két polimer egyenként előnyösebb tulajdonságainak kombinálása lenne. A PCL fő előnye a jó, már majdnem a poliolefinekhez is felérő mechanikai tulajdonságai, legfőbb hátránya viszont a 60°C körüli olvadási hőmérséklete. A keményítő ugyan ennél sokkal magasabb lágyulási hőmérséklettel rendelkezik, és olcsóbb, viszont rosszabbak mechanikai tulajdonságai, és vízérzékeny.

A gyakorlatban a TPS/PCL keveréket főként például fóliaként lenne célszerű felhasználni. A tiszta PCL fólia hátránya, hogy alacsony az olvadáspontja. TPS-el keverve talán elfogadható tulajdonságok érhetők el viszonylag kedvezőbb áron.

A tiszta TPS önmagában nagyon rideg, és gyenge a szilárdsága, de PCL-t hozzáadva javíthatóak lennének a mechanikai tulajdonságai, de viszont drágább is lenne a keverék, mint a tiszta TPS. Fel lehetne esetleg használni még a keveréket fröccsöntött terméként.

Az előzetes vizsgálatokból, főleg a lineáris összefüggés alatti szakítószilárdsági értékekből úgy tűnik, nem a legjobb a két polimer összeférhetősége. Ezt megerősíteni egy Flory-Huggins paraméter kiszámítása után tudjuk. Általában ha az negatív, és nagy, az jót jelent az összeférhetőség szempontjából.

A jövőben mindenképpen el kell végezni a TPS/PCL keverékekre vonatkozó termikus vizsgálatokat, és meghatározni a kölcsönhatási paramétert. Érdeemes továbbá vizsgálni a keverékek morfológiáját SEM, és felszínét POM segítségével. A keverék előnyei közé sorolható viszont a lebonthatóság, hiszen az azt alkotó polimerek egyenként is lebomlónak tekintettek. A komposztálás után mért tömegek, és a látottak ezt megerősítik.

6. Köszönetnyilvánítás

A munka során nagyon sokszor használtam többes szám első személyt, még akkor is, ha egy bizonyos feladatot én magam végeztem el, mivel a munka elkészítése során nagyon sok ember közreműködött, főleg a tanszékről, de voltak nem tanszéki emberek is.

A legtöbb segítséget konzulensem, és témavezetőm, Dr. Vargha Viktória adta, ő adta az irányt, és nagyon sok ötletet, valamint nagyon sokat segített a kiértékelések során.

Köszönöm továbbá a Műanyag- és Gumiipari Laboratórium többi oktatójának, doktoranduszának, és alkalmazottjának a sok segítséget az előállítási berendezésekhez, és a műszerek kezeléséhez, valamint az eredmények értelmezéséhez, valamint a türelmet felém.

Az FT-IR méréseket szeretném megköszönni Selmeczi Erikának a KFKI-tól, a komposztálás lehetőségét pedig Hartman Mátyásnak.

7. Irodalomjegyzék

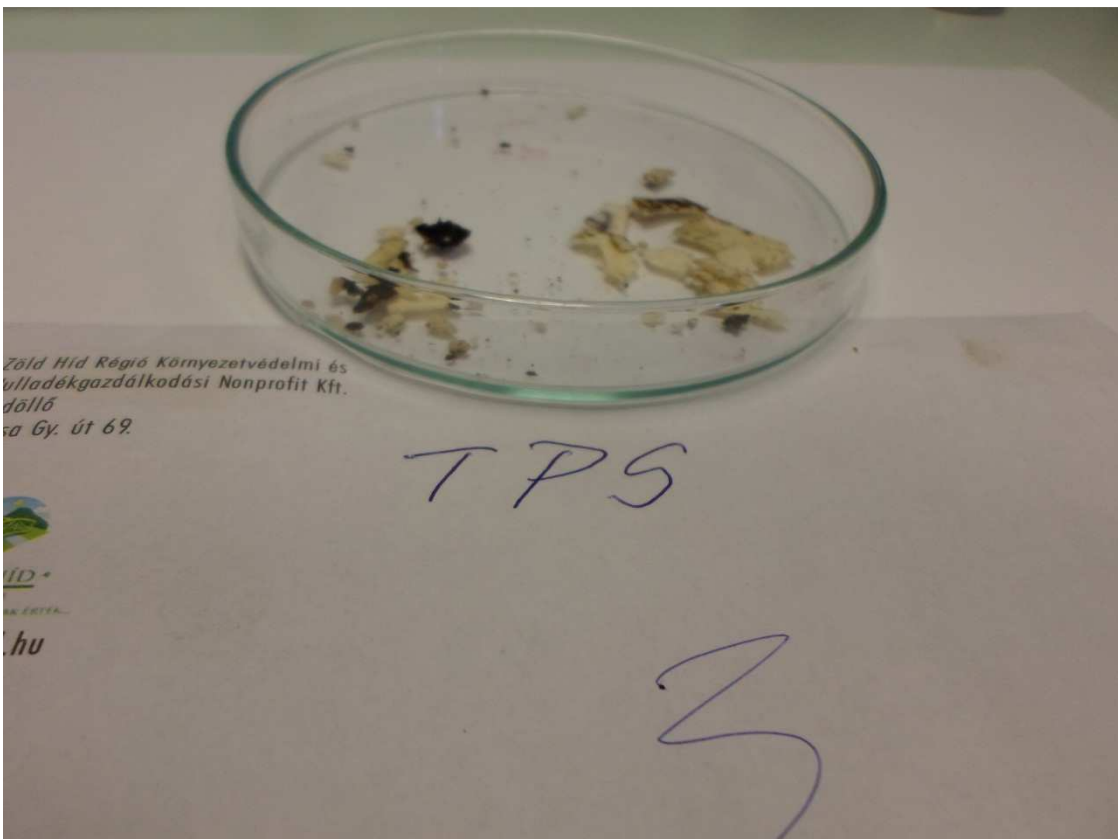
- [1] <http://www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=62506> (letöltve: 2015.06.01, 10:55)
- [2] B. Imre, B. Pukánszky: **Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends.** *European Polymer Journal*, 49, (2013), 1215–1233
- [3] <http://www.betalabservices.com/biobased/cen-16295.html>
- [4] S. Mecking: **Nature or Petrochemistry?—Biologically Degradable Materials (Minireviews).** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, (2004), 1078–1085
- [5] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. D. Rosa: **Biodegradable polymers for food packaging: a review.** *Trends in Food Science & Technology*, 19, (2008), 634-643
- [6] A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria: **Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications.** *Trends in Food Science & Technology*, 18, (2007), 84-95
- [7] K. Petersen, P. V. Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M. B. Olsen, N. H. Nilsson, G. Mortensen: **Potential of biobased materials for food packaging.** *Trends in Food Science & Technology* 10, (1999), 52-68
- [8] A. Kapanen, E. Schettini, G. Vox, M. Itävaara: **Performance and Environmental Impact of Biodegradable Films in Agriculture: A Field Study on Protected Cultivation.** *J Polym Environ* 16, (2008), 109–122, (DOI 10.1007/s10924-008-0091-x)
- [9] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed: **Biological degradation of plastics: A comprehensive review.** *Biotechnology Advances*, 26, (2008), 246–265
- [10] H.A. Abd El-Rehim, E.A. Hegazy, A.M. Ali., A.M. Rabie: **Synergistic effect of combining UV-sunlight – soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends.** *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 163, (2004), 547-556
- [11] L. Chen, X.-l. Zhuang, G.-e. Sun, X.-s. Chen, X.-b. Jing: **An approach to synthesize poly(ethylene glycol)-b-poly(ε-caprolactone) with terminal amino group via Schiff's base as an initiator.** *Chinese Journal of Polymer Science*, 26(4), (2008), 455-463
- [12] A.-C. Albertsson, B. Erlandsson, M. Hakkarainen, S. Karlsson: **Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene.** *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Vol. 6, No. 4, (1998)
- [13] S. Bonhommea, A. Cuerb, A.-M. Delortb, J. Lemairea, M. Sancelmeb, G. Scottc: **Environmental biodegradation of polyethylene.** *Polymer Degradation and Stability*, 81, (2003), 441–452
- [14] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, S. Karlsson: **Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation.** *Polymer Degradation and Stability*, 63, (1999), 127-138

- [15] Y.Orhan, H. Büyükgüngör: **Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil.** *International Biodeterioration & Biodeterioration*, 45, (2000), 49-55
- [16] T. Muthukumar, A. Aravinthan, D. Mukesh: **Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins.** *Polymer Degradation and Stability*, 95, (2010), 1988-1993
- [17] C.-Y. Huang, M.-L. Roan, M.-C. Kuo, W.-L. Lu: **Effect of compatibiliser on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch/low-density polyethylene blends.** *Polymer Degradation and Stability* 90, (2005), 95-105
- [18] E. M. Nakamura, L. Cordi, G. S. G. Almeida, N. Duran, L. H. I. Mei: **Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds.** *Journal of Materials Processing Technology*, 162–163, (2005), 236–241
- [19] I. M. Thakore, S. Desai, B. D. Sarawade, S. Devi: **Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends.** *European Polymer Journal*, 37, (2001), 151-160
- [20] D. Zuchowska, D. Hlavatá, R. Steller, W. Adamiak, W. Meissner: **Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing.** *Polymer Degradation and Stability*, 64, (1999), 339-346
- [21] D. Zuchowska, R. Steller, W. Meissner: **Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends.** *Polymer Degradation and Szahility*, 60, (1998), 471-480
- [22] R. Chandra, R. Rustgi: **Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends.** *Polymer Degradation and Stability*, 56, (1997), 185-202
- [23] E. Johnson, A.L. Pometto, Z.L. Nikolov.: **Degradation of degradable starch-polyethylene plastics in a compost environment.** *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, (1993), 1155-1161
- [24] J.-F. Zhang, X. Sun: **Mechanical properties of poly(lactic-acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride.** *Biomacromolecules*, 5, (2004), 1446-1451
- [25] L. Averous, C. Fring: **Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems.** *Polymer engineering and science*, 41/5, (2001), 727-734
- [26] B. Pukánszky: **Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites.** *Composites*, 21, (1990) 255-262
- [27] W.N. Kim, C.M. Burns: **Blends of polycarbonate and poly(methyl-methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers.** *Macromolecules*, 20 (8), (1987), 1876-1882

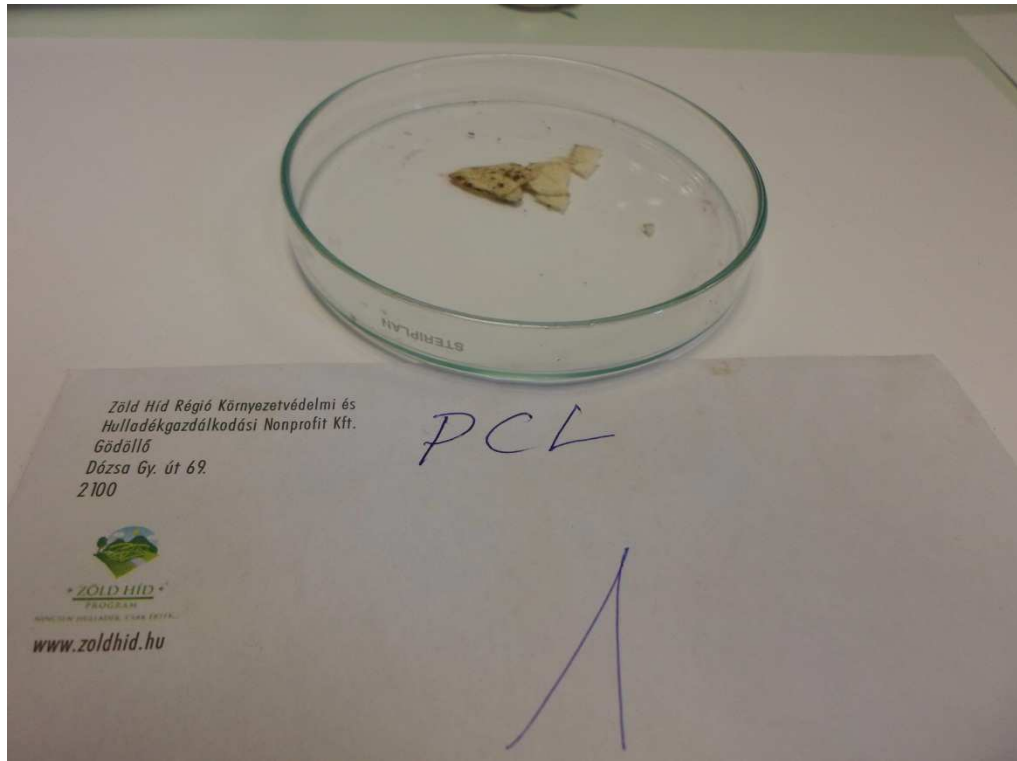
8. Függelék



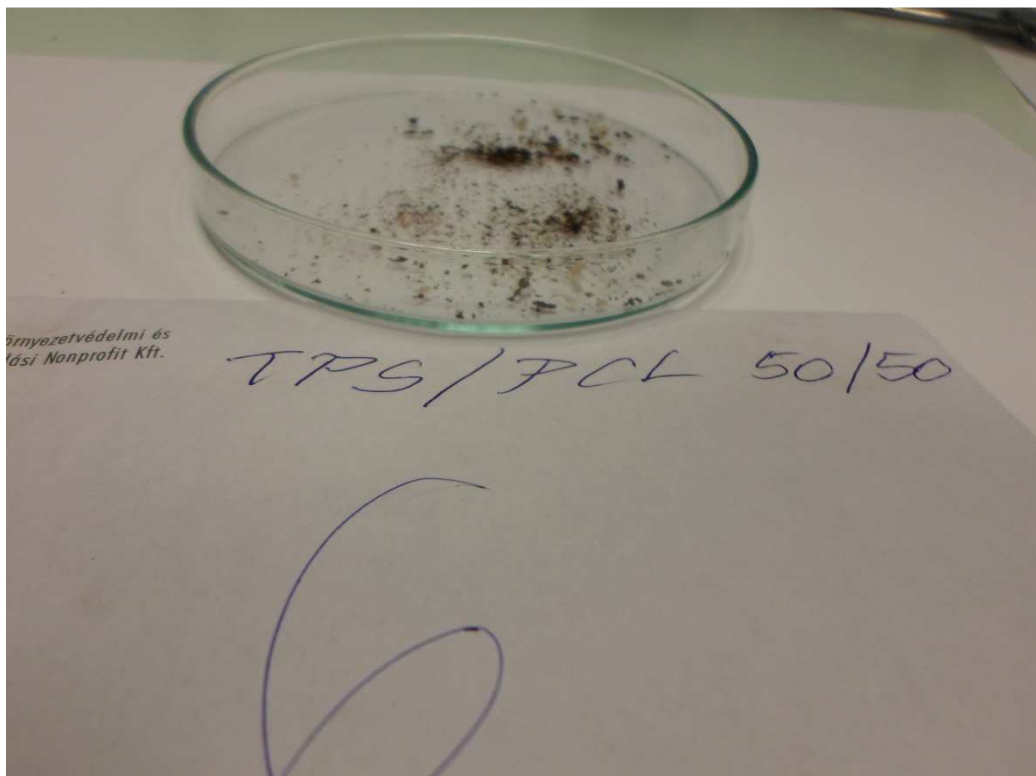
1. kép: A PEG – TPS keverék előállításakor készült kép. A barna fázis a TPS, a vízszertű, átlátszó fázis a PEG.



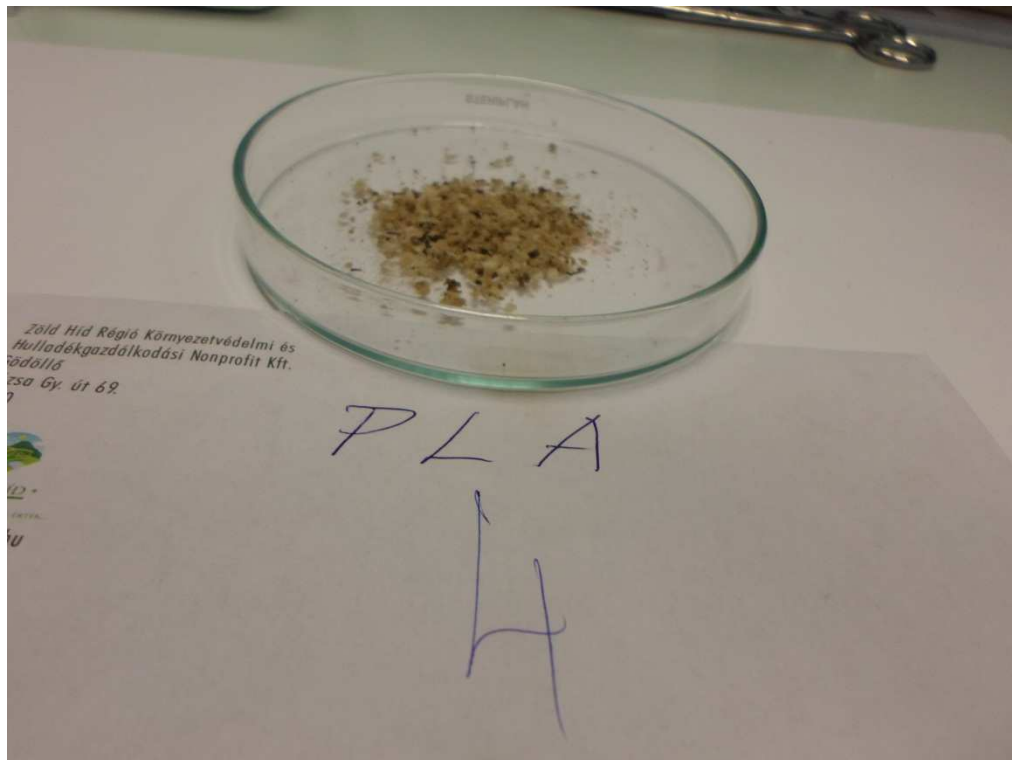
2. kép: A TPS lap maradéka a komposztálás után.



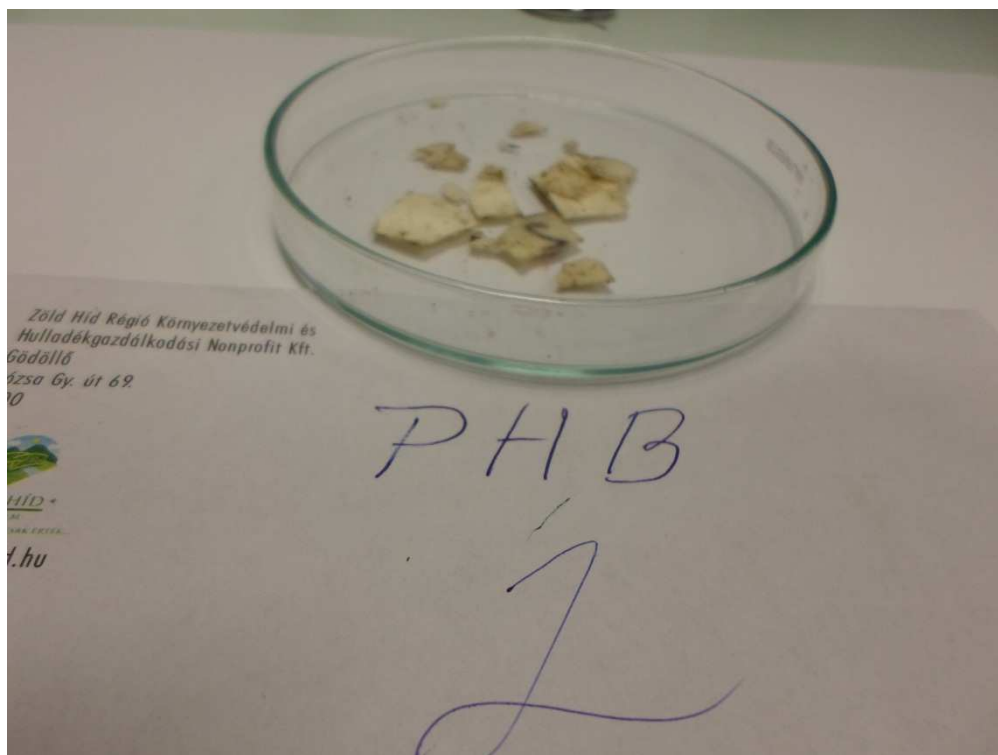
3. kép: A PCL lap maradéka a komposztálás után.



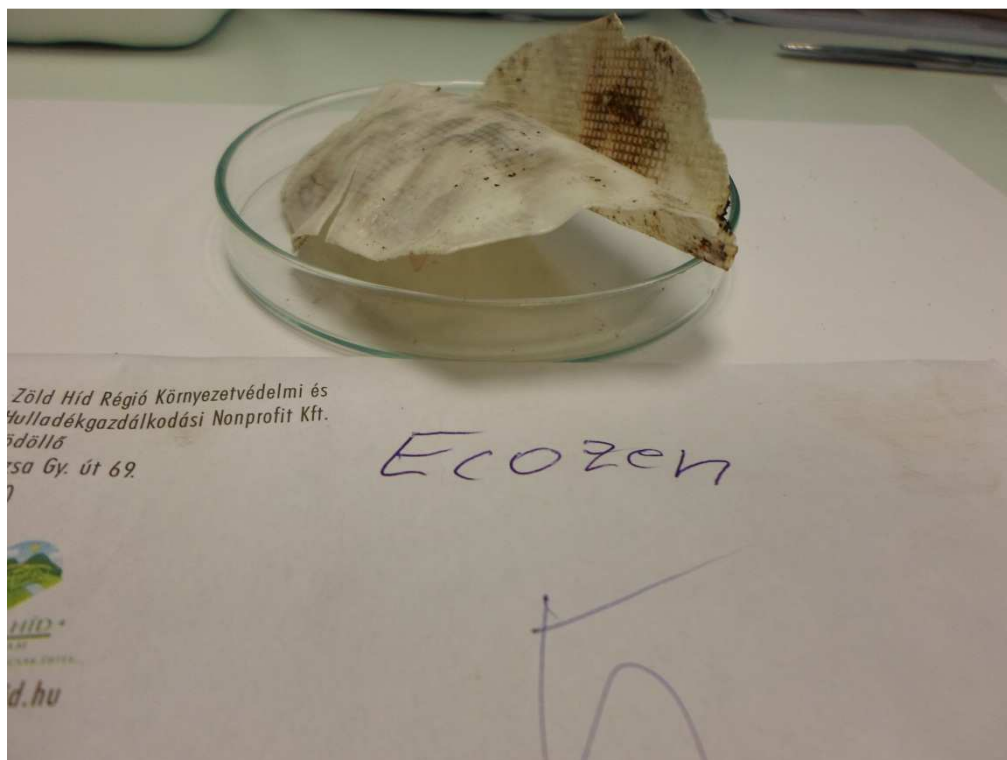
4. kép: A TPS – PCL keverék lapjának maradéka a komposztálás után.



5. kép: A PLA-ból készített lap maradéka komposztálás után.



6. kép: A PHB-ből készített lap maradéka a komposztálás után.



7. kép: A PETG-ből készített lap maradéka a komposztálás után. Látható hogy szinte az egész lap megmaradt, csak elvetemedett.