

# Természetes és biológiai lebontható polimerek módosítása: kölcsönhatás, szerkezet, tulajdonságok

RENNER Károly<sup>a,b,\*</sup>, IMRE Balázs<sup>a,b</sup> és PUKÁNSZKY Béla<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>MTA TTK Anyag- és Környezatkémiai Intézet, Polimer Fizikai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rakpart 3, 1111 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

A társadalom növekvő környezettudatossága az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb hatást gyakorolt a törvényhozásra, kereskedelemre és az iparra, ezáltal pedig a kutatás-fejlesztésre.<sup>1,2</sup> Hasonló folyamat figyelhető meg a műanyagiparban is. Mivel a biopolimerek felhasználása folyamatosan és növekvő mértékben bővül, így ezen anyagok tulajdonságainak feltérképezése is elengedhetetlen. Az alkalmazási területtől függően a "biopolimer" kifejezés többféleképpen értelmezhető. Az általánosan elfogadott meghatározás szerint ezek olyan polimerek, amelyek vagy megújuló forrásból állíthatók elő, vagy biológiai úton lebonthatók, esetenként mindkét kritériumnak megfelelnek. A biopolimerek a felhasználásukban rejlő lehetőségek és előnyök mellett néhány hátránnyal is rendelkeznek. A növekvő termelőkapacitások ellenére általában drágábbak a tömegműanyagoknál, míg tulajdonságaik gyakran elmaradnak a műanyag-feldolgozók, illetve felhasználók elvárásaitól. A piaci igények kielégítése érdekében tehát a biopolimereket többnyire módosítani kell. Társításuk különböző töltőanyagokkal, kis vagy nagy mólsúlyú polimerekkel és adalékokkal ígéretes módszer lehet a tulajdonságok javítására és speciális felhasználási területek követelményeinek kielégítésére.

Az MTA TTK Anyag- és Környezatkémiai Intézetének Polimer Fizikai Kutatócsoportja és a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriuma által létrehozott közös kutatócsoport fő kutatási területe szerkezet-tulajdonság összefüggések vizsgálata különböző heterogén polimer rendszerekben. Megfelelve a nemzetközi kutatási trendeknek, illetve különböző ipari felkéréseknek a Laboratórium több bio- vagy természetes alapú polimerekkel kapcsolatos projektet indított az elmúlt években. Ebben a közleményben a heterogén biopolimer alapú anyagokban a kölcsönhatás és szerkezet közötti kapcsolatokkal, valamint ezek fizikai és kémiai módosításával kapcsolatos eredményeinket mutatjuk be.

Számos eljárás ismert, amelyekkel a biopolimerek tulajdonságai az adott alkalmazási terület követelményeinek megfelelően alakíthatók. Ilyenek a lágyítás, a társítás töltő- vagy erősítőanyaggal, keverékek készítése más polimerekkel, vagy az ütésállósítás. Egy új polimer és az előállításához szükséges polimerizációs eljárás kifejlesztésével szemben a társítás egy relatíve gyors és olcsó eljárás kívánt tulajdonságú műanyag előállítására. A fentiek miatt a társításnak kiemelt szerepe lehet a biopolimerek versenyképességének javításában.

Töltő- és erősítőanyagok hozzáadása biopolimerekhez új biokompozitokat eredményez. Bár hagyományos, ásványi eredetű töltőanyagokat is alkalmazhatnak<sup>3</sup> módosításra, a legtöbb tanulmány természetes lignocellulóz szálak, mint faliszt, szizál, len<sup>4</sup> stb. és természetes vagy szintetikus polimerek társításával foglalkozik. A határfelületi kölcsönhatások kulcsszerepet játszanak a kompozit tulajdonságainak meghatározásában, befolyásolják egyrészt a kialakuló szerkezetet, másrészt a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokat<sup>5</sup> is. Következésképpen a kutatások egyik fő célja a kölcsönhatások jellemzése és módosítása. Az adhézió jellege és erőssége is széles határok között változhat. A másodlagos erők legtöbbször gyenge kölcsönhatást eredményeznek, míg kapcsolóanyag alkalmazása kovalens kötést hoz létre a komponensek között.

A biopolimerek társítása más polimerekkel, vagyis keverékek készítése szintén alkalmas lehet kívánt tulajdonságok kombinációjával rendelkező új anyagok létrehozására. A célok különbözőek lehetnek az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) változtatásától a törési ellenállás vagy a hajlékonyság növeléséig, de a feldolgozhatóság vagy az optikai tulajdonságok javítása, esetleg az égésgátlás is lehet a fejlesztés szempontja. A keveréknek azonban mindig a kiindulási anyagéhoz hasonló vagy annál jobb tulajdonságokat kell kínálnia csökkentett költségek vagy magasabb hozzáadott érték mellett. Ha lehetséges, a kölcsönhatások a keverékekben még nagyobb szerepet játszanak, mint kompozitokban, mivel ezek határozzák meg a fázisok egymással való elegyíthetőségét, a határreteg vastagságát és tulajdonságait, valamint a keverék szerkezetét. Ennek következtében a kölcsönhatások megfelelő és lehetőleg mennyiségi jellemzése rendkívül fontos a keverékek tulajdonságainak előrejelzéséhez. A legtöbb polimer elegyíthetősége rossz, csak gyenge határfelületi adhézió alakul ki a komponensek között, így a keverékek tulajdonságai gyengék, ezért a gyakorlatban ritkán alkalmazzák ezeket megfelelő kompatibilizálás nélkül. Az adalék kompatibilizáló hatása legtöbbször erősebb kölcsönhatásokat és a diszperz fázis szemcseméretének csökkenését eredményezi, ami a mechanikai tulajdonságok javulásához vezet. A kompatibilizálás többféle módon érhető el. Nem-reaktív kezelés esetén amfifil komponenst, például blokk kopolimert adagolnak a keverékhez, amelynek egyik alkotója vagy blokkja a keverék egyik komponensével elegyíthető, míg a másik a keverék második komponensével. A biopolimerek azonban sokszor tartalmaznak funkciós csoportokat, ami lehetővé teszi reaktív kompatibilizálásukat. A módszerben számottevő lehetőség rejlik, mivel a szerkezet és a tulajdonságok

\* e-mail: renner.karoly@ttk.mta.hu

széles tartományban viszonylag könnyen kontrollálhatók a kezelőszer, a keverék összetétele és a feldolgozási körülmények megfelelő megválasztásával.<sup>6,7</sup> Ebben az esetben a kompatibilizálást elősegítő blokk szerkezet *in situ* alakul ki a keverék készítése során. Kompatibilizáló hatás elérhető funkciós csoporttal rendelkező polimerek,<sup>8,9</sup> vagy kis mólsúlyú vegyületek<sup>10,11</sup> alkalmazásával vagy reaktív csoportok kialakításával<sup>12,13</sup> az egyik komponens kémiai módosításán keresztül. Tipikus példa a polimer gyökös ojtása telítetlen savanhidriddel, ami szabad anhidrid vagy sav csoportot eredményez. A keményítő kompatibilizáláshoz gyakran használt reaktív polimerek nagyszámú hidroxil csoportot tartalmaznak. Többek között anhidriddel ojtott polikaprolakton (PCL),<sup>14</sup> politejsav (PLA)<sup>15</sup> és poli(hidroxibutirát) (PHB)<sup>16</sup> és keményítő keverékei készültek ilyen módon. Más funkciós csoportok, mint például epoxi<sup>9</sup> vagy izocianát,<sup>17</sup> szintén alkalmasak lehetnek biopolimer alapú rendszerek komponenseinek összekapcsolására.

A reaktív keverékek egy másik csoportját az egyik polimer szintézisével állítják elő a másik polimer jelenlétében. A gyűrűs észterek gyűrűnyitások polimerizációját (ROP) iniciálhatja olyan biopolimerek hidroxil csoportja, mint például a keményítő,<sup>18</sup> a dextrán<sup>19</sup> vagy a részlegesen szubsztituált cellulóz acetát (CA).<sup>20</sup> A módszerrel blokk kopolimerek állíthatók elő a komponensek reaktív feldolgozása során. Számos kutatócsoport igazolta, hogy erősebb adhézió, megfelelő szerkezet és jobb mechanikai tulajdonságok érhetők el ezzel az eljárással.

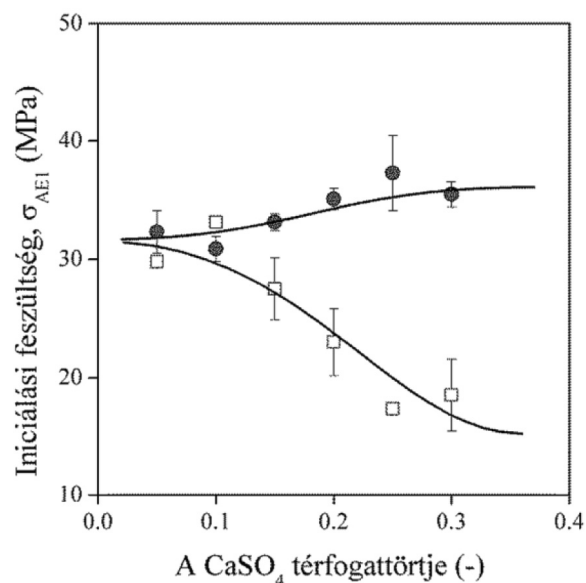
A bevezetőben említett okok miatt a biopolimerek a figyelem középpontjába kerültek, gyártásuk és felhasználásuk is folyamatosan bővül. Mint említettük, a társítás megfelelő módszer lehet a biopolimerek tulajdonságainak javítására. További vizsgálatok szükségesek azonban az így létrehozott heterogén rendszerek elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggésinek meghatározására, ami a módosításban rejlő további lehetőségek kiaknázását biztosíthatja. A reaktív technológiák sokoldalúak, és segítségükkel hatékonyvá válik a módosítás és kompatibilizálás. A biopolimerek kémiai szerkezete szintén alátámasztja a fenti megközelítés létjogosultságát. Az alapul szolgáló molekuláris folyamatok, a reakciók mechanizmusa, valamint hatásuk a makroszkopikus tulajdonságokra még nem tisztázott, így további kutatás szükséges ezen a területen.

## 2. Eredmények

### 2.1. Biopolimer alapú kompozitok

Kezeletlen és sztearinsavval kezelt  $\text{CaSO}_4$ -ból politejsav (PLA) kompozitokat készítettünk és összehasonlítottuk tulajdonságaikat. Mivel hasonló összetételű kompozitok szerkezetét már korábban<sup>21</sup> részletesen vizsgáltuk, a töltőanyagok felületi jellemzésére, a határfelületi kölcsönhatások és a deformációs mechanizmusok meghatározására helyeztünk nagyobb hangsúlyt. Eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy a határfelületi adhézió mértéke a kezeletlen töltőanyagot tartalmazó kompozitokban kétszer nagyobb, mint azokban, amelyek a sztearinsavval felületkezelt töltőanyagot tartalmazták. Mindkét esetben a határfelületek elválását azonosítottuk domináló deformációs mechanizmusként. A felületek

elválásához szükséges feszültséget, az ún. iniciálási feszültséget akusztikus emisszió segítségével határoztuk meg. Az 1. ábra szerint a meghatározott mennyiség összetétel-függése lényegesen különbözik a két töltőanyag esetében. Kezeletlen  $\text{CaSO}_4$  esetén az elválásra jellemző feszültség kismértékben növekszik a töltőanyag-tartalommal.



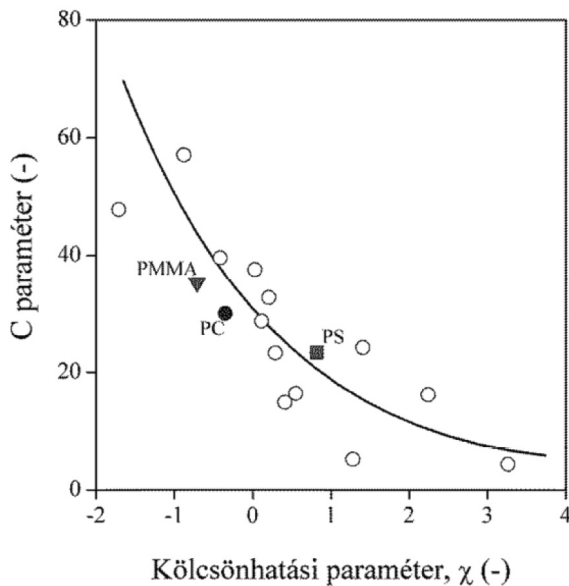
1. Ábra. Töltőanyag tartalom és felületkezelésének hatása PLA/ $\text{CaSO}_4$  kompozitok akusztikus emisszióval meghatározott elválási feszültségére; (●) kezeletlen, (□) felületkezelt töltőanyag.

Ezt a jelenséget korábban az átlapoló feszültségmezők kölcsönhatásával magyarázták,<sup>22</sup> ami csökkenti a lokális feszültséget. A felületkezelés egyértelműen megkönnyíti az elválást. A jellemző feszültségek összetétel-függése mindazonáltal nem magyarázható ennek az egy tényezőnek a hatásával, mivel a határfelületi kölcsönhatás erőssége azonos minden töltőanyag-tartalom esetén. Kimutattuk, hogy a lokális plasztikus deformáció nagyobb a felületkezelt részecskék környezetében, ami arra enged következtetni, hogy a sztearinsav beoldódik a polimerbe és megváltoztatja annak tulajdonságait. A sztearinsav lágyító hatása és a szemcsék közötti távolság változása egyaránt csökkenti az elváláshoz szükséges feszültséget, nagymértékben módosítva a makroszkopikus tulajdonságokat is. A kompozitok jellemzői egyértelműen a terhelés hatására kialakuló mikromechanikai deformációs folyamatoktól függenek: az elválástól és azt követő plasztikus deformációtól.

### 2.2. Biopolimer alapú keverékek

Teljes mértékben lebontható PLA keverékeket a csomagolóiparban és a mezőgazdaságban használnak, mivel a műszaki alkalmazások tartósabb és hosszabb élettartamú anyagokat igényelnek. Ennek következtében a politejsavat gyakran társítják műszaki műanyagokkal. A biopolimer keverékek jelentős környezeti előnyökkel rendelkeznek, mivel csökkentik a termékhez kapcsolódó széndioxid-kibocsátást. A felhasználási területnek megfelelő tulajdonságokkal rendelkező PLA alapú műszaki keverékek előállítása csak akkor lehetséges, ha a komponensek elegyíthetősége szabályozható és az elegyíthetőség-szerkezet-tulajdonság összefüggések ismertek. A fentieknek

megfelelően célunk a kölcsönhatások, a szerkezet és a tulajdonságok vizsgálata volt PLA és kereskedelmi polimer keverékeiben. Három különböző kémiai szerkezetű polimerrel [polisztirol (PS), polikarbonát (PC), poli (metilmetakrilát) (PMMA)] készült keverék mindegyikében heterogén szerkezet alakult ki, de különböző kölcsönhatások eredményeképpen egy nagyságrend különbség volt megfigyelhető a diszpergált cseppek méretében.<sup>23</sup> A komponensek közötti kölcsönhatásokat három különböző módszer segítségével határoztuk meg. A diszpergált cseppek mérete függ a kölcsönhatástól, oldószerfelvételi vizsgálatok alapján becsülhető a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter ( $\chi$ ), míg a szakítószilárdság mennyiségi elemzése is egy a kölcsönhatással arányos paramétert eredményez (C paraméter). Már korábban általános összefüggést állítottunk fel két a kölcsönhatást jellemző paraméter között (C és  $\chi$ ), a biopolimerekre meghatározott mennyiségek rendkívül jól illeszkednek erre az összefüggésre (2. ábra).

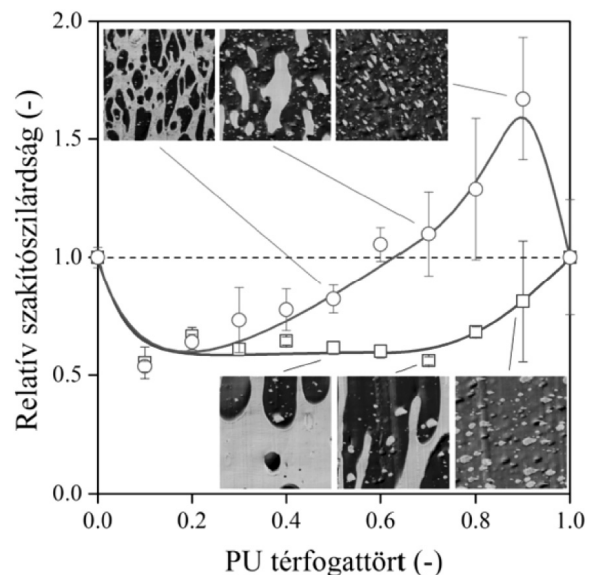


2. Ábra. Polimer keverék komponensi közötti kölcsönhatás ( $\chi$ ) és a keverékek mechanikai tulajdonságai (C paraméter) közötti összefüggés; (○) korábbi eredmények.<sup>24,25</sup>

### 2.3. Reaktív módosítás

A PLA gyors fizikai öregedése az anyag ridegedéséhez vezet, aminek következtében az ütésállósága csökken. Ennek következtében számos vizsgálat célja a törési ellenállás javítása lágyítással vagy elasztomerek adagolásával. Bár a poliuretán (PU) elasztomerek kiváló mechanikai tulajdonságai, valamint a legtöbb polimerénél lényegesen jobb biokompatibilitásuk alkalmassá teszi őket orvosi felhasználásra is, eddig meglepően ritkán próbálták meg társítani őket politejsavval. Kísérleteinkben szegmentált poliuretán elasztomert kevertünk a PLA-hoz tulajdonságai javítása céljából. A keverék komponenseinek kompatibilizálását újszerű reaktív feldolgozási eljárással kíséreltük meg; a PU szintézisét a politejsav ömledékében végeztük. NMR vizsgálatok megerősítették, hogy az izocianát reagál a PLA hidroxil végcsoportjával, és PLA-b-PU kopolimer képződik. A karboxil végcsoportok nem detektáltak amid és acilurea csoportok képződését, ezek nem

reagálnak az izocianáttal. A politejsav/poliuretán reaktív és fizikai keverékeket különböző módszerekkel (mikroszkópia, rotációs viszkozimetria, termikus és mechanikai vizsgálatok) hasonlítottuk össze. A kétfajta keverék szakítószilárdsága lényegesen eltér. A 3. ábrán a keverékek relatív szakítószilárdságát ábrázoltuk a PU tartalom függvényében, amelyen az AFM felvételek a keverékek szerkezetét is mutatják. Kis PU tartalomnál a tulajdonságok nagyon hasonlóak, de jelentős mértékben eltérnek a felső összetételi tartományban. 90 v/v% összetételnél maximum jelentkezik. Az AFM kép a diszperz fázis finomabb eloszlását és egyfajta egymásba hatoló szerkezet kialakulását mutatja a reaktív keverékben. A szerkezet, a makroszkopikus tulajdonságok és a határfelületi kölcsönhatások mennyiségi elemzése egyaránt azt mutatta, hogy a reaktív feldolgozás hatékony és a szerkezet jól szabályozható a reaktív feldolgozás körülményeinek helyes megválasztásával. Eredményeink arra utalnak, hogy nagy PU tartalomnál szubmikronos szerkezet alakul ki a reaktív keverékekben, ami előnyösen befolyásolja azok tulajdonságait.



3. Ábra. Az összetétel PLA/PU elasztomer keverékek mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatása. Fizikai és reaktív keverék összehasonlítása. A szerkezet változása az AFM felvételeken követhető nyomon.; (□) fizikai (PLA/PU), (○) reaktív (PLA-b-PU) keverék.

Reaktív feldolgozást használtunk a cellulóz acetát (CA) belső lágyítására is. Számos tanulmány foglalkozik a CA és az  $\epsilon$ -kapolakton reaktív feldolgozásával, a végbemenő reakcióval, illetve az ojtott polimer szerkezetével, de a katalizátor-tartalom hatását a reakció mechanizmusára és a végeredmény tulajdonságaira ritkán tárgyalják. Vizsgálataink során  $\epsilon$ -kapolaktonnal lágyított cellulóz acetátot állítottunk elő különböző katalizátor [ón(II)-bisz-(2-etilhexanoát)] koncentrációkkal. Eredményeink egyértelműen igazolták a katalizátor-tartalom kritikus szerepét az ojtási és homopolimerizációs reakciókban. Ez a tényező határozta meg az iniciálási időt és a reakció sebességét is. A reakció körülményeitől függően megállapítható egy optimális katalizátor-tartalom, ami nagy ojtási hatékonyságot és kisszámú, de hosszú elágazásokat eredményezett a CA főláncán, ami egyaránt előnyös feldolgozás és biodegradálhatóság szempontjából.

### 3. Kísérleti rész

PLA alapú biokompozitokat készítettünk felületkezelt és kezeletlen kalcium-szulfát töltőanyagokkal széles összetételi tartományban. A töltőanyag szemcseméret eloszlását fényszórás, míg felületi jellemzőit inverz gázkromatográfia segítségével határoztuk meg. A komponenseket kétszigás keverő extruderen homogenizáltuk, majd a kompozitokból szabványos próbatesteket fröccsöntöttünk. A kalcium-szulfát felületkezelésére használt és a töltőanyag felületén megkötődött sztearinsav mennyiségét a feldolgozás előtt és a kompozitban diffúz reflexiós infravörös spektroszkópiával (DRIFT) határoztuk meg. A kompozitok mechanikai tulajdonságait szakító- és törési vizsgálatokkal jellemeztük. A határfelületi adhézió erősségét modellszámítás segítségével mennyiségileg is meghatároztuk. A mikromechanikai deformációs folyamatokat az akusztikus emisszió (AE) és a térfogati deformáció (VOLS) mérésével jellemeztük. A szerkezetet, valamint a deformációs folyamatokat pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztük.

A PLA fizikai és reaktív keverékei belső keverőben készültek és abban végeztük a cellulóz acetát ojtását is. A keverékekből lapokat préseltünk a további vizsgálatokhoz. A PLA-t több polimerrel [polisztirol, polikarbonát, poli(metilmetakrilát), poliuretán)] társítottuk, a cellulóz acetátot  $\epsilon$ -kapolakton ojtásával lágyítottuk. A PLA keverékekben kialakuló kölcsönhatásokat az oldószerfelvétel mérésével jellemeztük. Meghatároztuk a keverékek üvegesedési hőmérsékletét és reológiai tulajdonságait. Szilárd fázisú  $^1\text{H}$  mágneses magrezonancia spektroszkópiát alkalmaztunk a cellulóz-acetát és PLA ojtott és blokk kopolimerek kémiai szerkezetének meghatározására. A keverékek szerkezetét SEM és atomerő-mikroszkópia segítségével vizsgáltuk. A mechanikai tulajdonságokat szakító vizsgálatokkal jellemeztük.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K 101124, PD 112489), valamint a FORBIOPLAST (212239) FP7 keretprogram valamint a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj anyagi támogatásáért.

### Modification of natural and biodegradable polymers: interactions, structure, properties

The increasing environmental awareness of the society has become an important factor in recent decades affecting legislation, commerce and industry as well as research and development to a great extent. The same trend can be observed in the polymer industry as well, in which the production and use of biopolymers increases continuously with a very high rate. Accordingly all information on these materials is very important.

The investigation of interactions, structure and properties of various polymer based heterogeneous systems is the main area of expertise of the Polymer Physics Research Group at the Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, HAS and the associated Laboratory of Plastics and Rubber Technology at the Budapest University of Technology and

### Hivatkozások

- Jiang, L.; Zhang, J. In: Kutz M, editor. *Applied Plastics Engineering Handbook*. Oxford; 2011. p. 145-158.
- Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *J Polym Environ* **2002**, *10*, 19-26.
- Imre, B.; Keledi, G.; Renner, K.; Móczó, J.; Murariu, M.; Dubois, P.; Pukánszky, B. *Carbohydr Polym* **2012**, *89*, 759-767.
- Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *J Polym Environ* **2002**, *10*, 19-26.
- Faludi, G.; Link, Z.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B. *Mater Design* **2014**, *61*, 203-210.
- Zhang, J.-F.; Sun, X. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1446-1451.
- Yao, M.; Deng, H.; Mai, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. *Expr Polym Lett* **2011**, *5*, 937-949.
- Huneault, M.A.; Li, H. *Polymer* **2007**, *48*, 270-280.
- Juntuek, P.; Ruksakulpiwat, C.; Chumsamrong, P.; Ruksakulpiwat, Y. *J Appl Polym Sci* **2012**, *125*, 745-754.
- Jang, W.Y.; Shin, B.Y.; Lee, T.J.; Narayan, R. *J Ind Eng Chem* **2007**, *13*, 457-464.
- Yao, M.; Deng, H.; Mai, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. *Express Polym Lett* **2011**, *5*, 937-949.
- Shin, B.Y.; Jang, S.H.; Kim, B.S. *Polym Eng Sci* **2011**, *51*, 826-834.
- Gao, H.L.; Hu, S.; Su, F.H.; Zhang, J.; Tang, G.N. *Polym Compos* **2011**, *32*, 2093-2100.
- Avella, M.; Errico, M.E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; Rimedio, R. *Polymer* **2000**, *41*, 3875-3881.
- Li, H.; Huneault, M.A. *J Appl Polym Sci* **2011**, *122*, 134-141.
- Liao, H.-T.; Wu, C.S. *Des Monomers Polym* **2007**, *10*, 1-18.
- Zeng, J.-B.; Jiao, L.; Li, Y.-D.; Srinivasan, M.; Li, T.; Wang Y.-Z. *Carbohydr Polym* **2011**, *83*, 762-768.
- Dubois, P.; Krishnan, M.; Narayan, R. *Polymer* **1999**, *40*, 3091-3100.
- Dubois, P.; Narayan, R. *Macromol Symp* **2003**, *198*, 233-243.
- Vidéki, B.; Klébert, Sz.; Pukánszky, B. *Eur Polym J* **2005**, *41*, 1699-1707.
- Molnár, K.; Móczó, J.; Murariu, M.; Dubois, P.; Pukánszky B. *Express Polym Lett* **2009**, *3*, 49-61.
- Pukánszky, B.; Vörös, G. *Polym Compos* **1996**, *17*, 384-392.
- Imre, B.; Renner, K.; Pukánszky, B. *Express Polym Lett* **2014**, *8*, 2-14.
- Fekete, E.; Pukánszky, B.; Peredy, Z. *Angew Makromol Chemie* **1992**, *199*, 87-101.
- Pukánszky, B. *Composites* **1990**, *21*, 255-262.

Economics (BME). Following the international trends in polymer science and industry, several projects related to biopolymers and other bio-based materials have been started at the Laboratory in recent years.

We compared PLA composites containing uncoated and stearic acid coated  $\text{CaSO}_4$ . Our results showed that interfacial adhesion is twice as strong in composites prepared with the uncoated particles than in those containing the coated filler. Debonding was found to be the dominating micromechanical deformation process in both cases. The initiation stress ( $\sigma_{\text{AE}}$ ) required to the separation of the phases at the interface was determined with the help of acoustic emission measurements. Composition dependence of  $\sigma_{\text{AE}}$  as presented in Fig. 1, differs considerably for the two types of fillers.

The study of interactions, structure and properties in the blends of PLA with three commercial thermoplastics having different chemical structures showed that all three blends have heterogeneous structure, but the size of the dispersed particles differs by an order of magnitude indicating dissimilar interactions for the corresponding pairs. We estimated component interactions with three different methods, the determination of the size of the dispersed particles, the calculation of the Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi$ ) from solvent absorption and the quantitative evaluation of the composition dependence of tensile strength (parameter C). A general correlation was established between interactions and the mechanical properties of the blends as shown in Fig. 2.

The rapid physical ageing of PLA results in a brittle material with limited impact resistance, thus numerous studies aim to improve this property by either plasticization or blending with various elastomers. Although polyurethane (PU) elastomers possess excellent mechanical properties and their outstanding biocompatibility allows their use in biomedical applications, these polymers are surprisingly rarely considered for the modification of PLA. Our goal was to improve the properties of PLA by blending with a segmented polyurethane elastomer. In order to compatibilize the components, an innovative reactive processing was developed for the coupling of the phases. The synthesis of PU was carried out in the poly(lactic acid) melt. The ratio of isocyanate and

active hydrogen containing groups was optimized based on the evaluation of melt viscosity during processing and tensile testing. As confirmed by NMR measurements, the isocyanate reacts with the hydroxyl end-groups of PLA resulting in the formation of PLA-b-PU copolymers. The formation of amide and acylurea groups was not detected at the carboxyl end of the chain. Poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing and physical blending were characterized using various techniques including microscopy, rotational viscometry, thermal and mechanical measurements. The comparison of the compatibilized reactor and the conventional physical blends clearly showed the benefits of reactive processing. Tensile strength differs considerably for the two kinds of polymers. This property is plotted against PU content in Fig. 3 together with representative AFM micrographs showing the structure of the blends. Properties are very similar at small PU content and differ considerably at the upper end of the composition range with a maximum at 90 vol% PU content. The finer distribution of the dispersed phase and some kind of interpenetrating network structure is shown by AFM micrographs recorded on the reactive blends. Morphology, macroscopic properties and the quantitative estimation of interfacial interactions all prove that reactive processing was effective and both the structure and the interfacial adhesion of the components improved as an effect. Our results also indicated the development of a submicron structural formation which positively influenced properties at large PU contents.