

A SZILÁRD FÁZISÚ POLIKONDENZÁCIÓ HATÁSA A POLITEJSAV KRISTÁLYOS TULAJDONSÁGAIRA

THE EFFECT OF SOLID STATE POLYCONDENSATION ON THE CRYSTALLINE PROPERTIES OF POLY(LACTIC-ACID)

Jelen kutatás során szilárd fázisú polikondenzáció (SSP) hatását vizsgáltuk a politejsav (PLA) kristályosodási hajlamára vonatkozóan. A mérés előkészítési fázisában a politejsavat először kontrollált körülmények között hőhatásnak tettük ki a szabályozott degradációja céljából. Így annak molekulatömege jelentős mértékben csökkent, amelynek hatása a kristályos jellemzőkben is megjelent. Ezek után a differenciális pásztázó kalorimetriai (DSC) eredményekből következtettünk a degradáció mértékére és kiválasztottuk az SSP-hez legmegfelelőbbnek vélt PLA mintát. Az SSP-t különböző hőmérsékleteken, majd különböző hőntartási idők mellett is elvégeztük. Az SSP sikerességére a kristályos jellemzők változásából következtettünk és kiválasztottuk a legígéretesebb mintát. Ennél és a megfelelő referencia mintáknál a molekulatömeg változására határvizkozítás mérés alapján következtettünk és igazoltuk, hogy a PLA szilárd fázisú polikondenzációja 150 °C-on 8 órás hőntartási idővel sikeresen megvalósítható.

In this study we investigated the effect of solid phase polycondensation on the crystallization tendency of poly(lactic-acid) (PLA). In the first step PLA was first exposed to heat under controlled conditions, so that its molecular weight was significantly reduced, and its effect was also reflected in its crystalline properties. Thereafter, from the differential scanning calorimetry (DSC) results we determined the crystalline characteristics of each sample, from which the degree of degradation was inferred. Based on the results we chose the PLA sample considered to be the most suitable for SSP. SSP was first carried out at different temperatures and then with different heat treating times, too. The success of SSP was inferred from the change in crystalline characteristics and the most promising sample was selected. In the case of this material and the corresponding reference samples, the change in average molecular weight change was inferred from the intrinsic viscosity measurement results. It was confirmed that the solid state polycondensation of PLA at 150 °C with a holding time of 8 hours was successful.

PETROVSZKI DÁNIEL¹
LITAUSZKI KATALIN¹
MÉSZÁROS LÁSZLÓ^{1,2}

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a műanyagipar fejlődésének és a társadalmi igények kielégítésének következményeként egyre nagyobb jelentősége van a megújuló erőforrásból származó és biológiai úton lebontható polimereknek. Ezek a polimerek a környezetünk számára kevésbé károsak, mint a nem megújuló erőforrásokból előállított társaik. Ezért az egyszer használatos vagy rövid életciklusú termékeket célszerűbb megújuló erőforrásból származó polimerekből gyártani. Erre a célra az egyik legígéretesebb polimer alapanyag a politejsav (PLA), amely nem csak biológiai úton lebontható, hanem megújuló erőforrásból is előállítható. A PLA alapanyagát, a tejsavat főként keményítőből és cukorból állítják elő fermentációval. Ezt követően poliaddícióval vagy a tejsav dimerjének gyűrűfelfnyitósos polimerizációjával hozzák létre a PLA-t [1, 2].

A PLA a hagyományos műanyag-feldolgozási technológiákkal feldolgozható, ám itt lép fel az egyik legnagyobb hátránya, hogy a feldolgozás során a politejsav molekulatömege jelentős mértékben csökkenhet. Ennek kiküszöbölésére a legtöbb esetben láncosszövelőket alkalmaznak, de jó alternatívát jelenthet a szilárd fázisú polikondenzáció (SSP), amely a poli(etilén-tereftalát)-nál (PET) már bevált, azonban PLA esetén még kevésbé kutatott módszer. Ez az eljárás lényegében egy inert atmoszférában történő, emelt hőmérsékleten végrehajtott hőkezelés. Az inert atmoszféra általában nitrogén. A szilárd fázisú polikondenzáció során különböző paramétereket lehet változtatni, például a hőmérsékletet, a hőmérsékletemelkedés sebességét, ha egy bizonyos hőfokon szeretnénk tartani az anyagot, akkor a hőntartási időt vagy az atmoszféra gázösszetételét. Bár az eljárás során bekövetkező hatások több tényezőtől is függenek, a szakirodalmak alapján leginkább az SSP ideje és hőmérséklete gyakorol döntő hatást a molekulatömegekre nézve [1-4].

A kutatás célja a szilárd fázisú polikondenzáció megvalósítása PLA esetén, laboratóriumi körülmények között. A kezelés okozta tulajdonság változásokat két módszerrel vizsgáltuk: differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) és határvizkozítási méréssel (IV).

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

² MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport



1. ábra. A szilárd fázisú polikondenzáció megvalósításának folyamata

2. ALAPANYAGOK, ELŐÁLLÍTÁSI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A kísérlethez választott politejsav a NatureWorks LLC Ingeo termékcsaládjába tartozó 4032D típusú PLA volt. Ennek üvegesedési hőmérséklete 55–65 °C között, a kristályolvadási hőmérséklet-tartománya pedig 155–170 °C között van. Ez a polimer viszonylag nagy kristályos részarányral, illetve kristályosodási hajlammal rendelkezik, így ezzel az anyaggal DSC segítségével jól követhető az SSP hatásossága, hiszen a kristályosodási hajlam szoros összefüggésben áll a molekulatömeggel [5]. A kísérlet egyes fázisait az 1. ábra mutatja be.

A politejsav egyik hátrányos tulajdonsága, hogy ömledékes feldolgozás közben a molekulatömege nagymértékben csökkenhet. A feldolgozás alatti degradáció modellezéséhez az Instron cég által gyártott Ceast SR50 típusú kapilláris reométert használtuk. A kísérlet során 190 °C-on hőkezeltük a politejsavat, mert ez a hőfok a PLA esetén tipikus extrúziós feldolgozási hőmérsékletnek felel meg. A kísérletet több tartózkodási idővel is elvégeztük. Ezek rendre 5, 10, 20 és 40 percek voltak, amelyek lefedik egy extrúzió során előforduló esetleges tartózkodási időket.

Az előkészített, degradált politejsav minták szilárd fázisú polikondenzációját a TA Instruments cég által gyártott TGA Q500 típusú termogravimetriás analizátorral (TGA) végeztük. A kontrollált degradációt követően a szilárd fázisú polimerizáció során az alapanyagot a berendezésbe helyezés után első lépésként 10 °C/perces fűtési sebességgel melegítettük 80 °C-ra, majd 20 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk, hogy a politejsavból a nedvesség jelentős részét eltávolítsuk. Erre azért volt szükség, mert a nedvesség jelenléte az anyagban további jelentős degradációhoz vezet emelt hőmérsékleten [6].

Első lépésben az SSP megfelelő hőmérsékletét kívántuk meghatározni, így a kísérletet 130, 140, 150 és 155 °C-on 10 órás hőntartási idővel végeztük el. A megfelelő hőmérséklet kiválasztása után az SSP szempontjából kedvező hőntartási időre voltunk kíváncsiak, 1, 2, 4, 8, 16 és 32 órás hőntartási időket alkalmaztunk. Az SSP-t minden esetben nitrogén atmoszférában végeztük, a beállított gáz térfogatárama 60 ml/perc volt.

A degradált politejsav, valamint a szilárd fázisú polimerizációval

kezelt politejsav minták morfológiai vizsgálatát TA Instruments DSC Q2000 típusú differenciális pásztázó kaloriméterrel végeztük. A mérés vizsgálati hőmérséklettartománya 0–200 °C volt, a mérés fűt-hűt-fűt cikluson futott végig, a mintatartó anyaga alumínium volt. A fűtési, illetve hűtési sebesség minden esetben 5 °C/perc volt, a minták tömege 3–6 mg közötti intervallumba esett. A mérés nitrogén atmoszférában történt, a gáz áramlási sebessége 50 ml/perc volt.

A DSC görbéket a TA Universal Analysis program segítségével elemeztük. Meghatároztuk a kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozást, amelyből a kristályos részarányt az (1) egyenlettel számítottuk.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * 100 [\%] \quad (1)$$

ahol ΔH_m [J/g] a mérés során meghatározott kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozás, ΔH_m^0 [J/g] pedig az elméleti, 100%-ban kristályos PLA minta kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozás, amely 93,0 J/g volt [7].

A degradált, valamint a szilárd fázisú polimerizációval kezelt politejsav határviszkózitásának mérését végeztük el, mivel a polimerek átlagos molekulatömegének változását a határviszkózításban történő változással jól lehet becsülni [8]. A berendezés egy PSL Rheotek RPV-1-es típus volt, amelyben a kapilláris a b1-es családhoz tartozott. A mérés során alkalmazott beállítások a következők voltak: a vizsgálati hőmérséklet 30 °C, a mérés ideje 40 perc, a minták tömege minden esetben 125 mg. Ahhoz viszont, hogy a határviszkózítást meg tudjuk állapítani, a politejsavat fel kellett oldani. Ez fenol és 1,1,2,2-tetraklóretánban történt 80 °C-on folyamatos kevertetés mellett. Miután a politejsav teljesen feloldódott, áttöltöttük a határviszkózítás mérőberendezésében található kapillárisokba. Az előállított oldat koncentrációja 0,5 g/dl volt. Ezután a berendezés meghatározta az oldat határviszkózítását a tiszta oldószer kifolyási idejének és az oldószerben feloldott politejsav kifolyási idejének különbsége alapján.

A hígított oldat viszkózitásának mérése jól ismert analitikai módszer a polimerkémia területén. A viszkózítás a hőmérséklettől, a polimer és az oldószer típusától, a polimer koncentrációjától és a polimer moláris tömegétől függ. Általában elmondható, hogy minél nagyobb a polimer moláris tömege, annál nagyobb

lesz a polimer oldat viszkozitása, így a határviszkozitása is [8]. A tiszta oldószer és a polimer oldat viszkozitása (oldószerben oldott polimer) egymáshoz viszonyítva adja a relatív viszkozitási értéket (η_{rel}) (2).

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

ahol t az oldószerben feloldott politejsav kifolyási ideje, t_0 a tiszta oldószer kifolyási ideje.

Ezen paraméter ismeretében többféle egyenlet alkalmazásával is meghatározhatjuk a határviszkozitást (IV), amennyiben csak egy koncentráció esetében végeztünk mérést. Az általunk használt berendezés a Billmeyer egyenletet alkalmazza (3).

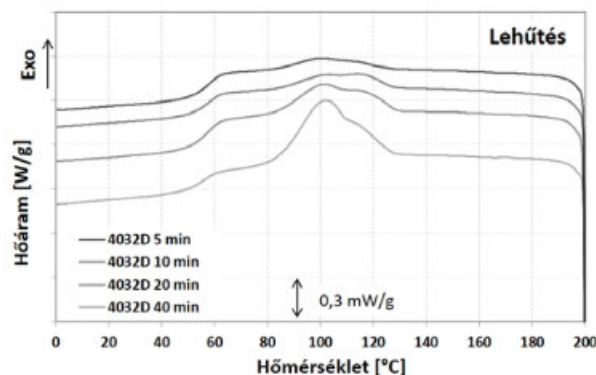
$$IV = \frac{0,25(\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel})}{c} \quad (3)$$

ahol c az oldat koncentrációja, η_{rel} pedig a relatív viszkozitás [8].

3. EREDMÉNYEK

A POLITEJSAV TERMIKUS DEGRADÁLÁSA

A vizsgálatokat az alapanyag degradálásával kezdtük, hiszen a politejsav átlagos molekulatömege a feldolgozás közben alkalmazott magas hőmérséklet hatására csökken. A degradáció mértékét DSC vizsgálattal minősítettük a hűtési görbéket felhasználva (2. ábra).



2. ábra. A degradált politejsav DSC mérésének hűtési görbéi

A 2. ábra görbéi alapján elmondható, hogy a 40 perces minta hűtési görbéjén már túl nagy anyagon belüli exotherm változások mentek végbe, amelyek túl nagy degradációra engednek következtetni, ami nem előnyös a kísérlet szempontjából. Erre ad megerősítést a kristályosodási entalpia (ΔH_c) is, ami szintén monoton növekedést mutat a növekvő kezelési idővel arányosan (1. táblázat).

1. táblázat. A különböző ideig hőkezelt politejsav DSC vizsgálatának eredményei

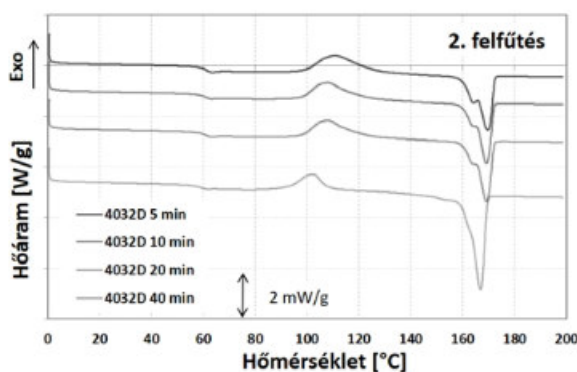
Kezelési idő	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]
5 min	100,5	6,6
10 min	101,0	9,1
20 min	101,3	11,2
40 min	101,8	19,1

A mérési eredményeket megfigyelve láthatjuk, hogy a kristályosodás hőmérséklete (T_c) is folyamatosan növekszik. Ha a T_c magasabb hőmérsékleten jelentkezik, az azt jelenti, hogy a láncmolekulák kisebbek, ezáltal hamarabb tudnak rendeződni, azaz mozgékonyabbak, ami számunkra kisebb molekulatömegekre utal, igazolva ezzel feltevésünket.

A második felfűtést tekintve (3. ábra) észrevehető, hogy a hidegkristályosodás csúcshőmérséklete (T_c) a hőkezelt idő növekedésével folyamatosan csökken, így a hűtés során megmaradt, kristályosodni képes amorf részek hamarabb kezdenek el rendezett szerkezetekbe alakulni, és így nagyobb kristályos részarányt (X_c) kialakítani.

A 2. felfűtés mérési eredményei közt a 2. táblázatban kiértékelt eredmények alapján szembeötlök, hogy a hőntartási idővel párhuzamosan a kristályos részarány is növekszik. Ez megegyezik az előzetes várakozásokkal, hiszen ez is a PLA kisebb átlagos molekulatömegeire utal.

Ezek alapján a 20 perces hőntartási idővel kezelt politejsavval dolgoztunk tovább, ugyanis itt a politejsav már megfelelően nagy mértékben, de nem túlzottan degradálódott ahhoz, hogy a szilárd fázisú polikondenzáció hatását jól lehessen szemléltetni az anyagon.



3. ábra. A degradált politejsav minták DSC mérésének 2. felfűtési görbéi

2. táblázat. A degradált politejsav 2. felfűtésének mérési eredményei

Kezelési idő	T_g [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	ΔH_f [J/g]	X_c [%]
5 min	60	111	36,7	43,2	46,5
10 min	60	108	36,0	43,8	47,1
20 min	61	107	28,7	45,5	48,9
40 min	59	102	16,3	49,0	52,7

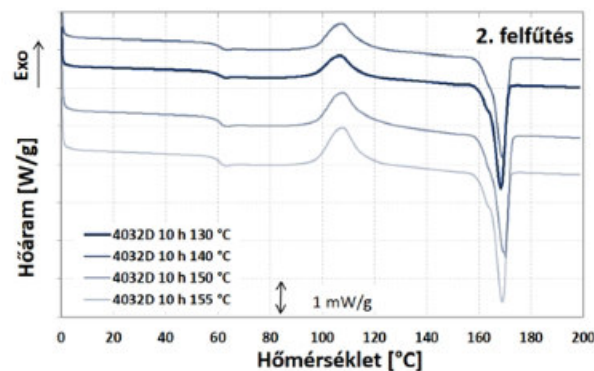
A SZILÁRD FÁZISÚ POLIKONDENZÁCIÓ ÉS A HŐMÉRSEKLET KAPCSOLATA

A szilárd fázisú polikondenzáció előkészítő lépéseként a politejsavat szárítanunk kellett. Ezt előzetes mérések alapján 80 °C-on végeztük 20 percen keresztül TGA berendezésben.

Az eljárás alatt első lépésként az SSP hőmérséklettel való kapcsolatát vizsgáltuk. Ezt úgy valósítottuk meg, hogy a szakirodalom alapján először kiválasztottuk a 10 órás kezelési időt, majd a hőmérséklet meghatározásánál is a szakirodalmakra hagyatkoztunk, miszerint az SSP-t az anyag kristályolvadási hőmérséklete alatt 10–20 °C-kal a leghatékonyabb elvégezni [2]. Azért, hogy átfogóbb képet kapjunk az SSP és hőmérséklet kapcsolatára, úgy gondoltuk, hogy már alacsonyabb hőmérsékleteken is elvégezzük az eljárást, így a vizsgálati hőmérséklet tartományt 130 és 155 °C közé választottuk.

A 4. ábrán a különböző hőmérsékleteken végzett SSP-n átesett politejsav DSC görbéi közül a 2. felfűtés látható. Az eredmények alapján elmondható, hogy a hidegkristályosodási entalpia (ΔH_c) növekszik az SSP kezelési hőmérséklet növelésével. Azaz, a jelenség éppen ellentétes a degradációs vizsgálatoknál tapasztaltakkal. Ez a rendszerben lassabb molekulamozgásokra, vagyis gátolt kristályosodási folyamatra utal. Mindez összességében nagyobb átlagos molekulatömegre enged következtetni.

A 3. táblázatban láthatjuk, hogy a hőmérséklet növelésével valamelyest csökken a kristályos részarány a 150 °C-os mintáig, ami fordítottan arányos a molekulatömeggel, így az a várakozásainknak megfelelően növekedett. A 155 °C-os mintánál a kristályos részarány valamivel nagyobb, így a magas hőmérséklet hatására valószínűleg ismét a degradáció került előtérbe. Ezek alapján a 150 °C-os mintával dolgoztunk tovább.



4. ábra. 10 óráig különböző hőmérsékleteken kezelt politejsav DSC görbéi (2. felfűtés)

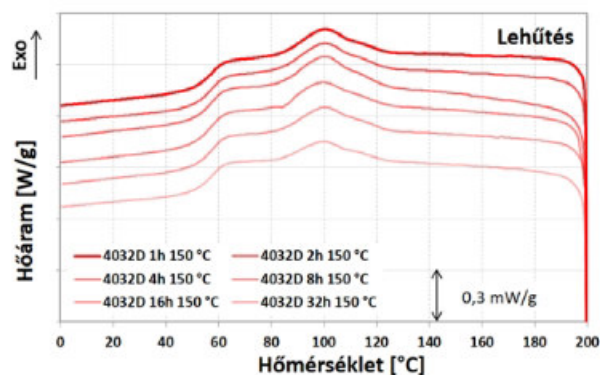
3. táblázat. Az SSP 10 órán keresztül, különböző hőmérsékleten mért 2. felfűtésének eredményei

Minta típus	T_g [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	χ_c [%]
10 h, 130 °C	61	107	30,4	169	47,4	51,0
10 h, 140 °C	61	107	30,5	169	47,2	50,8
10 h, 150 °C	60	108	32,7	170	46,0	49,5
10 h, 155 °C	61	108	34,7	169	46,6	50,1

A SZILÁRD FÁZISÚ POLIKONDENZÁCIÓ ÉS A KEZELÉSI IDŐ KAPCSOLATA

A következő lépésként az SSP kezelési idővel való kapcsolatát vizsgáltuk. Ahhoz, hogy ez jól áttekinthető legyen, egészen az alapkötől kezdtek a vizsgálatokat. Ezért a legelső mintán mindössze egy órán keresztül végeztünk el szilárd fázisú polimerizációt. Ezután a vizsgálati időket mindig duplázva, egészen 32 órás hőntartási időig vizsgáltuk a SSP és a kezelési idő kapcsolatát.

Az 5. ábra görbéi alapján annyit állapíthatunk meg, hogy a referencia mintánál később kezdtek el kristályosodni az SSP-vel kezelt mintáink, így a molekulatömegük számunkra kedvező irányban változott.



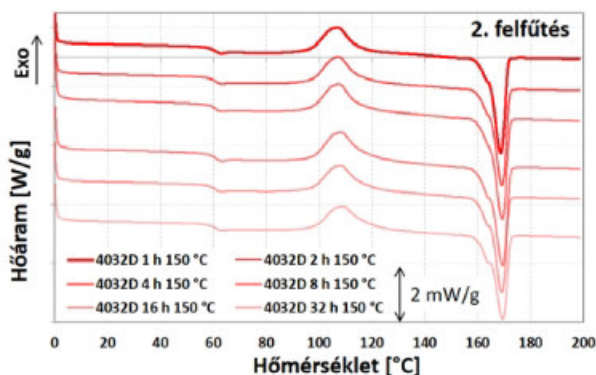
5. ábra. A 150 °C-on, különböző ideig kezelt PLA minták DSC vizsgálatának hűtési görbéi

A 4. táblázat alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a kezelési idő növelésével a legjobb kristályosodási hőmérsékletet a 8 órás kezeléskor kaptuk, hiszen a T_c itt a legkisebb, tehát a leglassabban itt rendeződnek a molekulák, amely a molekulatömeg növekedése szempontjából pozitív eredmény.

A 6. ábrán a DSC vizsgálat során mért második felfűtési görbék láthatóak. A görbék nagyon hasonlóan futnak, jelentős eltéréseket nem tapasztaltunk a görbék lefutásában. Megjegyezzük, hogy ez igaz a 32 órás hőntartási időre is, azaz az anyag inert atmoszférában jelentős hőterhelésnek is ellenáll.

4. táblázat. A PLA-n 150 °C-on, különböző ideig végrehajtott SSP DSC vizsgálatának hűtési görbéiből számolt kristályosodási hőmérsékletek

Kezelési idő	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]
1 h	100,2	9,5
2 h	100,8	9,5
4 h	100,4	10,1
8 h	99,7	9,0
16 h	100,2	8,8
32 h	100,2	7,1



6. ábra. A PLA-n 150 °C-on, különböző ideig végrehajtott SSP DSC vizsgálatának második felfűtési görbéi

A második felfűtés eredményeinél (5. táblázat), a kezelési idő növelésével a kristályos részhányad végig monoton csökken, viszont a hidegkristályosodási entalpia a 8 órás mintáig növekszik, majd pedig csökkenni kezd, tehát ennél a mintánál kristályosodik legnehezebben az anyag.

5. táblázat. A PLA-n 150 °C-on, különböző ideig végrehajtott SSP DSC vizsgálatának második felfűtési eredményei

Minta típus	T_g [°C]	T_m [°C]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
1 h	60	107	30,5	169	49,7	53,5
2 h	60	107	29,5	169	48,4	52,1
4 h	60	107	33,0	169	48,2	51,8
8 h	61	108	36,5	169	48,0	51,6
16 h	60	108	36,0	169	47,8	51,4
32 h	61	109	34,9	169	47,3	50,9

Ezek figyelembe vételével arra a következtetésre jutottunk, hogy a 8 órás kezelési idő az egyik legmegfelelőbb a szilárd fázisú polimerizációra. A 10 órás eredmények vizsgálata alapján pedig a 150 °C bizonyult a legkedvezőbb választásnak.

AZ SSP MINŐSÍTÉSE A HATÁRVISZKOZITÁS ALAPJÁN

A határviszkozitás meghatározása 30 °C-on történt. A politejsav feloldása után a berendezésben lévő kapillárisba töltöttük át az oldatot, ahol 900+120 másodpercig felmelegedési és elkeveredési fázis várt az oldatra. Az oldatok koncentrációja minden esetben 0,5 g/dl volt.

A 6. táblázatban a kísérlet készítése közben a vizsgált anyagok relatív-, illetve határviszkozitás értékei láthatóak. A határviszkozitás közvetlen kapcsolatban van a molekulatömeggel. Jól látható, hogy a granulátum értékéhez képest a 20 percig a kapillárisban hőntartott minta határviszkozítása nagyjából a felére csökkent. A mérések alátámasztották a DSC vizsgálat során tapasztaltakat, ugyanis a degradált mintánk határviszkozításának értéke 0,79 dl/g, amit a 8 órás, 150 °C-os kezeléssel 0,83 dl/g-ra sikerült javítani. Azaz az SSP sikeresen megvalósítható.

6. táblázat. A különböző módon kezelt PLA minták határviszkozítás értékei

Minta	Relatív viszkozitás [dl/g]	Határviszkozítás [dl/g]
Granulátum	2,11	1,68
20 min	1,45	0,79
8 h, 150 °C	1,48	0,83

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során a politejsav szilárd fázisú polikondenzációjára tettünk kísérletet. Első lépésként a kiválasztott, részben kristályos szerkezetű PLA degradációját hajtottuk végre. A degradált polimert különböző hőmérsékleteken és különböző hőntartási idők mellett kezeltük. A molekulatömeg változására első lépésben a kristályosodási hajlam megváltozásából, illetve a kialakuló kristályos részhányadból következtettünk. Az eredmények alapján kiválasztottuk azt a mintát, amelynél leginkább jelentkeztek az SSP sikeres megvalósításának jelei. Ez a 8 órán keresztül 150 °C-on kezelt minta volt. Ennél (a degradált referencia) és a kiindulási granulátumnál meghatároztuk a határviszkozitás értékeket. Az eredmények azt mutatták, hogy a szilárd fázisú polikondenzáció sikeres volt. Bár a változás mértéke nem volt kimagasló, mégis azt jelenti, hogy a továbbiakban is érdemes foglalkozni ezzel a kutatási területtel.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás az NVKP_16-1-2016-0012- Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése című pályázat keretében valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Bodnár, I.: Potenciálisan biodegradálós, politejsav bázisú polimerék szintézise és vizsgálata, PhD értekezés, Debreceni Egyetem, Debrecen (2002).
- [2] Papaspyrides, C. D.; Vouyiouka, S. N.: Solid State Polymerization, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2009).
- [3] Vouyiouka, S.; Theodoulou, P.; Symeonidou, A.; Papaspyrides, C. D.; Pfaendner, R.: Solid state polymerization of poly(lactic acid): Some fundamental parameters, Polymer Degradation and Stability, 98, 2473-2481 (2013).
- [4] Mallon, F.; Beers, K.; Ives, A.; Ray, W. H.: The effect of the type of purge gas on the solid-state polymerization of polyethylene terephthalate, Journal of Applied Polymer Science, 69, 1789-1791 (2002).
- [5] Chen, X.; Hou, G.; Chen, Y.; Yang, K.; Dong, Y.; Zhou, H.: Effect of molecular weight on crystallization, melting behavior and morphology of poly(trimethylene terephthalate), Polymer Testing, 26, 144-153 (2007).
- [6] Jiang, N.; Yu, T.; Li, Y.; Pirzada, T. J.; Marrow, T. J.: Hygrothermal aging and structural damage of a jute/poly(lactic acid) (PLA) composite observed by X-ray tomography, Composites Science and Technology, 173, 15-23 (2019).
- [7] Tábi, T.; Hajba, S.; Kovács, J. G.: Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties, European Polymer Journal, 82, 232-243 (2016).
- [8] Sanches, N. B.; Dias, M. L.; Pacheco, E. B. A. V.: Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly(ethylene terephthalate) (PET), Polymer Testing, 24 688-693, (2005).