

Határfelületi kölcsönhatások jellemzése polimer/lignin keverékekben

Bozsódi Brúnó^{1,2}, Szabó Gábor^{1,2}, Romhányi Vivien^{1,2}, Pataki Piroska^{1,2}, Kun Dávid^{1,2}, Pukánszky Béla^{1,2}

¹MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Polimer Fizikai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2., 1117 Budapest, Magyarország

²BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rakpart 3., 1111 Budapest, Magyarország

Kutatómunkánk során lignint társítottunk polimerekkel. A polimer mátrix típusától függően különböző határfelületi kölcsönhatások alakulnak ki, ezért egy egyszerű modell segítségével tanulmányoztuk ezen kölcsönhatások szerepét a keverékek tulajdonságainak és szerkezetének kialakulásában.

1. BEVEZETÉS

A világ műanyagtermelése 2009 és 2014 között 250 Mt/év-ről 311 Mt/év-re növekedett, ami közel 25%-os növekedést jelent [1]. Ennek oka a műanyagok kedvező tulajdonságaira (alacsony ár, kis sűrűség, könnyű feldolgozhatóság stb.) vezethető vissza, aminek következtében egyre több termékben és egyre nagyobb mennyiségben alkalmazzák őket. A műanyagokat alkotó polimerek és adalékanyagok túlnyomó részét fosszilis nyersanyagokból (kőolaj, földgáz) állítják elő, amelyek lelőhelyei a nagymértékű kitermelés és felhasználás miatt egyre közelebb jutnak a kimerüléshez. Az ezzel járó környezeti és gazdasági problémák mérsékelhetőkké, megelőzhetőkké válhatnak azzal, hogy a műanyagipar egyre szélesebb körben használ megújuló anyagokat, köztük biopolimereket.

Biopolimereknek nevezzük a természetben előforduló, biomasszából közvetlenül kinyerhető polimereket (pl. cellulóz, keményítő), a biotechnológiai úton szintetizált polimereket (pl. poli-3-hidroxi-butirát), illetve a biológiai építőkövekből kémiai úton előállított polimereket (pl. politejsav). A biopolimerek közé sorolhatók emellett a biológiai úton lebontható polimerek is, függetlenül az előállításához felhasznált alapanyagok eredetétől. Összefoglalva: egy biopolimer lehet természetes, természetes alapú és/vagy biológiailag lebontható polimer, az alapanyag eredetétől és a polimer kémiai felépítésétől függően. A biopolimereket felhasználhatjuk önmagukban is, de általában az áruk vagy a tulajdonságaik nem engedik ezt meg, ezért gyakran társítják őket más, gyakran fosszilis eredetű polimerekkel.

A lignin a növényeket alkotó egyik természetes polimer. A cellulózgyártás során nagy mennyiségben keletkezik melléktermékként, azonban ott elsősorban tüzelőanyagként hasznosítják. Ennek oka, hogy nincs olyan jelentős, nagy hozzáadott értékű alkalmazása, ami miatt gazdaságilag előnyösebb lenne alapanyagként hasznosítani. Erre jelenthet megoldást a lignin alkalmazása polimer keverékekben.

A lignin térhálós szerkezete felbomlik, kémiai módon módosul a kinyerése során. Kutatásaink során szulfitos eljárással kinyert lignint, azaz lignoszulfonátot (LS) alkalmaztunk, ami

anionos, poláris és aromás csoportjai [2] révén különböző típusú és erősségű kölcsönhatásokat képes kialakítani más polimerekkel. Az irodalom számos ellentmondásos eredményt közöl a polimer/lignin keverékekről [3–5]. Jeong és munkatársai [3] acetilezett Kraft-lignint homogenizáltak kissűrűségű polietilénnel (LDPE), polipropilénnel (PP), polisztirollal (PS) és polietilén-tereftaláttal (PET) 50 m/m% lignintartalomig. A szerzők megállapították, hogy az alkalmazott lignin mindegyik polimerrel elegyedik, ami eléggé nehezen hihető, hiszen az LDPE, PP és PS apoláris, míg a PET poláris polimer. Kadla és munkatársai [4] Kraft-lignint társítottak PP-vel, PET-tel, polietilén-oxiddal (PEO) és polivinil-alkohollal (PVA) a teljes összetételi tartományban. A szerzők szerint az alkalmazott lignin elegyedik PEO-val és PET-tel, azonban ezt közvetlenül semmilyen méréssel vagy számítással nem bizonyították. A PEO és lignin közötti elegyíthetőséget a komponensek között létrejövő erős hidrogén-hidas (H-hidas) kölcsönhatásokkal magyarázzák, azonban ennek tükrében nehezen értelmezhető, hogy a PVA miért nem elegyedik a ligninnel. Pouteau és munkatársai [5] különböző polimerek és Kraft-lignin elegyíthetőségét vizsgálták 1 m/m% lignintartalomnál. Eredményeik alapján a ligninszemcsék mérete szoros összefüggésben áll az egyes polimerek oldhatósági paraméterével. A szerzők maguk is rávilágítanak az összefüggés egyik gyengeségére, miszerint Hildebrand-féle oldhatósági paramétereket alkalmaztak a Hansen-féle oldhatósági paraméterek helyett, ráadásul azokat sem mérték, hanem csoportjárulékokból becsülték. Az elmélet másik gyengesége, hogy az oldhatósági paraméter megközelítés, és különösen a csoportjárulékból számított érték nem veszi figyelembe a specifikus kölcsönhatásokat, holott ezek meglehetősen erősek a ligninben és néhány keverékben. Talán célszerűbb lett volna mérések segítségével meghatározott Flory-Huggins kölcsönhatási paramétereket alkalmazni az oldhatósági paraméterek helyett.

Jelen cikkben lignoszulfonátot (amelyre a továbbiakban ligninként is hivatkozunk) társítottunk különböző polimerekkel. A polimer mátrix típusától függően különböző határfelületi kölcsönhatások alakulnak ki, így kutatásunk célja az volt,

hogyan tanulmányozzuk ezen kölcsönhatások szerepét a tulajdonságok és szerkezet kialakulásában.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

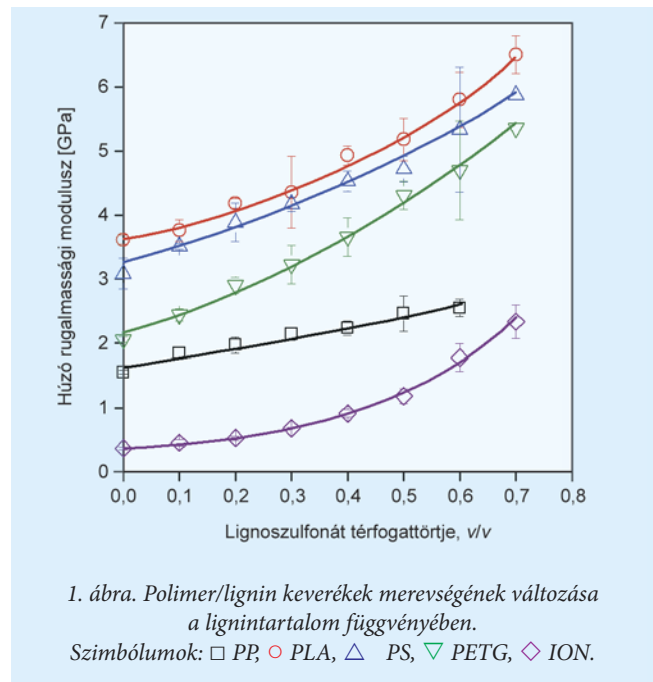
Kutatásaink során 5 féle termoplasztikus polimerrel állítottunk elő polimer/lignin keverékeket. A PP a TVK által előállított, extrúziós típusú *Tipplen H 649 FH* volt. A politejsav (PLA) a NATUREWORKS fóliaextrúzióra javasolt terméke, amelyet *Ingeo 4032 D* néven hoz forgalomba. A PS az AMERICAS STYRENICS által előállított, élelmiszeripari csomagolóanyagok gyártására javasolt *Styron 686E* terméke. A glikol módosított poli(etilén-tereftalát) (PETG) tereftálsav, etilenglikol és ciklohexán-dimetanol monomerekből felépülő amorf kopolimer, az SK CHEMICALS *Ecozen SE* típusú terméke. Az alkalmazott ionomer (ION) a DUPONT által előállított *Surlyn 1706* típusú, cink-hidroxiddal részlegesen semlegesített etilén-metakrilsav kopolimer, amelyben egyes karbonsav csoportok protonjait cinkionokkal cserélik ki. A lignoszulfonát a BURGO CARTIERE SPA által gyártott *Bretax C*, ami a cellulózgyártás mellékterméke, kísérő komponensként pedig szacharidokat és szervesen sókat is tartalmaz. A lignin komponens szulfonát csoportjainak ellenionja a kalciumion.

A lignoszulfonátot 24 órán keresztül 105 °C-on vákuumban szárítottuk, a nedvességre érzékeny polimereket, azaz a PETG-t 3 órán keresztül 80 °C-on légköri nyomáson, míg a PLA-t 4 órán keresztül 110 °C-on vákuumban. A keverékek LS tartalmát széles összetétel-tartományban változtattuk: a PP-ben 60 v/v%-ig, a többi polimerben 70 v/v%-ig növeltük a lignintartalmat 10 v/v%-os lépésközzel. Az alapanyagokat 42 cm³ töltetértogatú BRABENDER *W50 EHT* típusú belső keverőben homogenizáltuk 10 percen keresztül, 50 min⁻¹ fordulatszámon. A beállított hőmérséklet a PLA/LS keverékek esetén 180 °C, a többi esetben pedig 190 °C volt. Ezt követően a keverékekből FONTIJNE *SRA 100* laboratóriumi présen 1 mm vastag lapokat préseltünk a homogenizálás hőmérsékletén (2 perc, 180 kN). Az így préselt lapokat 2 hétig pihentettük 23 °C-on, 50%-os páratérben. A kész lapokból szabványos próbatesteket vágunk ki szakítóvizsgálatra, amihez CHARLYROBOT *Charly 4U* marógépet használtunk.

A polimer/LS keverékek mechanikai jellemzőit INSTRON 5566 típusú univerzális mechanikai vizsgálóberendezésen szakítóvizsgálattal határoztuk meg 10 mm/min keresztfejsebesség mellett. A szerkezet vizsgálatához a keverékekről JEOL *JSM 6380 LA* típusú pásztázó elektronmikroszkóppal készítettünk felvételeket. Ehhez a mintákat LEICA *EM UC6* mikroszeletelővel készítettük elő, majd szobahőmérsékletű desztillált vízzel a lignoszulfonát szemcséket kioldottuk.

3. EREDMÉNYEK

A szerkezeti anyagok egyik legfontosabb mechanikai jellemzője a merevség, ami többek között a húzó rugalmassági moduluszal számszerűsíthető. Az 1. ábrán látható, hogy a modulusz mindegyik polimer/lignin keverék esetén monoton növekszik a lignintartalom növelésével. A moduluszt kis deformációknál határoztuk meg, ahol a határfelületi kölcsönhatá-

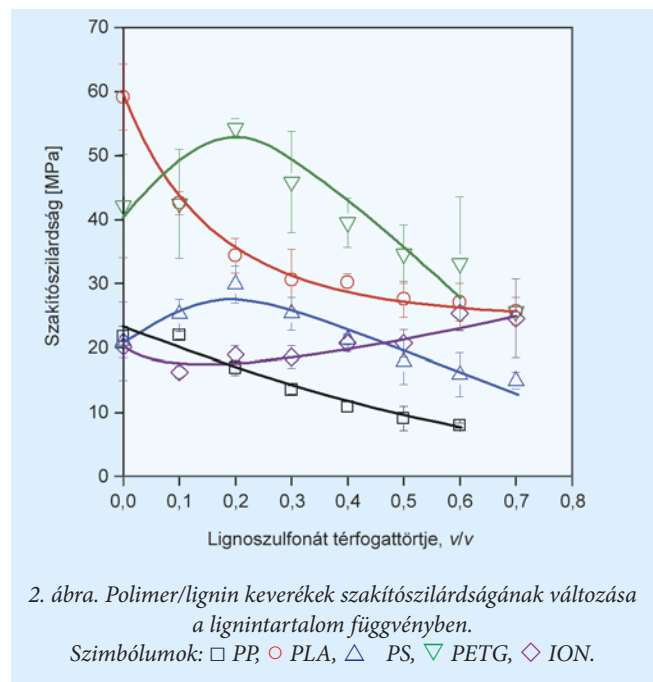


1. ábra. Polimer/lignin keverékek merevségének változása a lignintartalom függvényében.
Szimbólumok: □ PP, ○ PLA, △ PS, ▽ PETG, ◇ ION.

sok szerepe általában elhanyagolható [6–8], így az 1. ábrából ezzel kapcsolatban nem érdemes messzemenő következtetéseket levonni.

A nagy deformációnál mérhető mechanikai tulajdonságok, így a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás nagymértékben függenek a fázisok közötti kölcsönhatásoktól, hiszen csakis erős kölcsönhatások esetén képes a polimer mátrix átadni a feszültséget a diszpergált társító anyagnak [9–11]. A 2. ábrán látható, hogy a lignintartalom növelésével az egyes polimer/lignin keverékek szakítószilárdsága eltérően változik: PP és PLA esetén monoton csökken, PS és PETG esetén maximuma, míg az ionomer esetén minimuma van.

Egy polimer keverék szakítószilárdságának ismerete önma-



2. ábra. Polimer/lignin keverékek szakítószilárdságának változása a lignintartalom függvényében.
Szimbólumok: □ PP, ○ PLA, △ PS, ▽ PETG, ◇ ION.

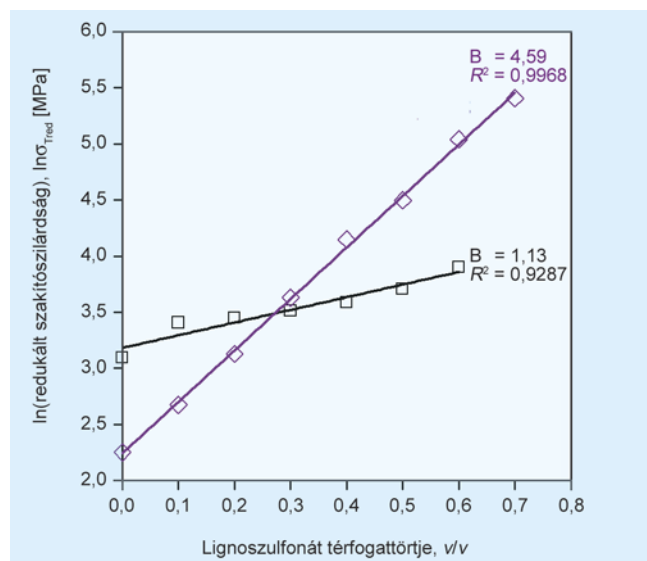
gában kevés ahhoz, hogy megállapítsuk a határfelületi kölcsönhatások erősségét, ezért ennek vizsgálatához egy modellre van szükségünk. A továbbiakban alkalmazott modellben a szakítószilárdság összetételfüggését az (1) egyenlet írja le [12, 13]:

$$\sigma_T = \sigma_{Tm} \lambda^n \frac{1 - \varphi}{1 + 2,5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (1)$$

ahol σ_T és σ_{Tm} a polimer keverék, illetve mátrix valódi szakítószilárdsága ($\sigma_T = \sigma\lambda$ és $\lambda = L/L_0$), σ a mérnöki feszültség, λ a relatív megnyúlás, L_0 a minta kezdeti hossza, L a szakadásnál mért hossz, φ a diszpergált fázis térfogattörtje, n az orientációs szilárdságnövekedés mértékére jellemző mennyiség, B pedig a diszpergált fázis relatív teherhordó képességét jellemző paraméter, ami összefügg a kölcsönhatások erősségével. Az (1) egyenlet linearizálásával a (2) egyenlethez jutunk:

$$\ln\sigma_{Tred} = \ln \frac{\sigma_T(1 + 2,5\varphi)}{\lambda^n(1 - \varphi)} = \ln\sigma_{Tm} + B\varphi \quad (2)$$

ahol σ_{Tred} a redukált szakítószilárdság. Az összefüggés szerint a redukált szakítószilárdság természetes alapú logaritmusát a diszpergált fázis térfogattörtjének függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek meredeksége megadja a B paraméter értékét. A 3. ábrán látható a B paraméter meghatározása a PP/LS és az ION/LS keverékekre.



3. ábra. B paraméter meghatározása. Szimbólumok: \square PP, \diamond ION.

A különböző mátrixpolimerek esetén mért B paraméterek függnek a mátrix szakítószilárdságától, ezért abszolút értékben nem hasonlíthatók össze. Ennek kiküszöbölésére vezették be a feszültség-átviteli tényezőt, azaz a C paramétert, ami a (3) egyenlettel határozható meg [13]:

$$C\sigma_{LS} = \sigma_{Tm} \exp(B) \quad (3)$$

ahol σ_{LS} a diszperz fázisban található LS valódi szakítószilárdsága, amelynek pontos értéke egyelőre nem ismert, ezért a továbbiakban – feltételezve, hogy a LS szakítószilárdsága minden polimer keverékben azonos – a C paraméter és a LS sza-

kítószilárdságának szorzatát ($C\sigma_{LS}$) alkalmazzuk. Az előbb ismertetett modellnek számos előnye van, amelyek közül kiemelendő, hogy könnyen alkalmazható, valamint, hogy szoros kapcsolatban áll a Flory-Huggins elmélettel. Korábbi kutatások alapján a feszültség-átviteli tényező fordítottan arányos a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméterrel (χ) [13]:

$$C = \frac{k_1}{\chi} \quad (4)$$

ahol k_1 konstans. A (4) egyenlet szerint minél jobb a polimerek összeférhetősége, azaz minél kisebb a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter, annál nagyobb a feszültség-átviteli tényező értéke. Az 1. táblázatban látható, hogy a $C\sigma_{LS}$ értékek jelentősen különböznek, ami a komponensek között kialakuló eltérő kölcsönhatások következménye.

1. táblázat.

Határfelületi kölcsönhatások erősségét jellemző paraméterek polimer/lignin keverékekben

Mátrix polimer	B paraméter	R^2 a	$C\sigma_{LS}$
PP	1,13	0,9287	114
PLA	1,20	0,9464	202
PS	3,01	0,9070	430
PETG	3,33	0,9092	2300
ION	4,59	0,9986	5100

A 2. táblázat alapján a PP csupán gyenge diszperziós, valamint indukált dipól kölcsönhatást képes kialakítani a lignoszulfonáttal, így nem meglepő, hogy a legkisebb $C\sigma_{LS}$ értéket a PP/LS keverékekre kaptuk. A PS és PETG aromás gyűrűi már képesek π - π kölcsönhatást is kialakítani a LS aromás gyűrűivel, ami jelentősen javítja az összeférhetőséget. Emellett a PETG észter csoportjai dipól-dipól, esetleg H-hidas kölcsönhatást is kialakíthatnak a LS poláris funkciós csoportjaival, ami tovább növeli a határfelületi adhéziót. A 2. táblázatban feltüntetett kölcsönhatások között az ION/LS keverékekben fellépő ionos kötés a legerősebb, amely mellett jelentős számú H-hidas kölcsönhatás is kialakulhat, így szintén nem meglepő, hogy a legnagyobb $C\sigma_{LS}$ értéket ezen keverékekre kaptuk. A PLA számos észter csoportot tartalmaz a főláncban, amelyek képesek – a PETG-hez hasonlóan – dipól-dipól, illetve erős H-hidas kölcsönhatást kialakítani a LS poláris funkciós csoportjaival, a PLA/LS keverékekre meghatározott $C\sigma_{LS}$ érték

2. táblázat.

A vizsgált polimer/lignin keverékekben kialakuló kölcsönhatások

Kölcsönhatások	Mátrix polimer				
	PP	PLA	PS	PETG	ION
Diszperziós	✓	✓	✓	✓	✓
Indukált dipól	✓	✓	✓	✓	✓
Dipól-dipól		✓		✓	
π - π			✓	✓	
H-híd		✓		✓	✓
Ionos kötés					✓

mégis messze elmarad a várt eredménytől. Ennek az egyik lehetséges oka, hogy mind a PLA-ban, mind a lignoszulfonátban elsősorban olyan funkciós csoportok találhatók, amelyekben nem kapcsolódik hidrogénatom nagy elektronegativitású atomhoz, így ezek hiányában a PLA és LS egymással nem képes nagyszámú H-hidas kölcsönhatást kialakítani.

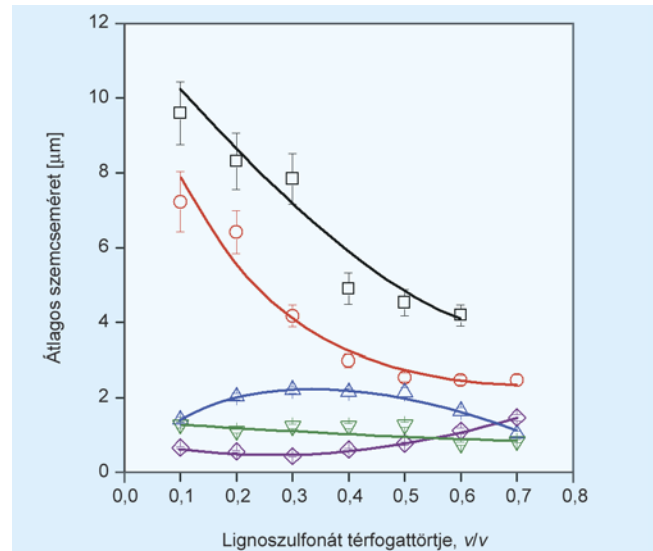
A határfelületi kölcsönhatások jelentősen befolyásolják a polimer keverékek szerkezetét is. Elméleti megfontolások alapján egy kétkomponensű polimer keverékben a diszpergált fázis szemcséinek átlagos átmérője (d) és a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter között az (5) összefüggés áll fenn [13–17]:

$$d = k_2 \chi^{1/2} \varphi \quad (5)$$

ahol k_2 konstans. Az (5) egyenlet értelmében a diszpergált fázis szemcsemérete annál kisebb, minél jobb az összeférhetőség a komponensek között, illetve minél kisebb a diszpergált komponens mennyisége a folytonos mátrixpolimerben. A LS szemcsék, illetve a 20 v/v% lignint tartalmazó PP/LS és ION/LS keverékek elektronmikroszkópos felvételei a 4. ábrán láthatók. A lignoszulfonátot önmagában nem lehet megömleszteni, a felvételek alapján a ligninszemcsék mérete mégis minden esetben csökkent a feldolgozás hatására. Ebből arra következtethetünk, hogy a LS szemcsék meglágyulnak a homogenizálás során, ami az aprózódásukhoz vezet. Következésképpen a vizsgált polimer/LS rendszerek megalapozottan sorolhatók a polimer keverékek, nem pedig a kompozitok közé.

Az 5. ábrán látható a LS szemcsék átlagos átmérője a lignintartalom függvényében. Az (5) egyenlet értelmében a szemcseméretnek monoton növekednie kellene a lignintartalom növelésével, ez a tendencia azonban egyik esetben sem érvényesül. A PP, PLA és PETG esetén a szemcseméret monoton csökken, a PS mátrixban maximum, az ION keverékekben pedig minimum figyelhető meg. A megfigyelt változások oka abban keresendő, hogy a szemcseméretet nem csupán termodinamikai, hanem kinetikai tényezők is befolyásolják, amelyeket eddig állandónak tekintettünk. A lignintartalom növelésekor alapvetően két hatás érvényesül. A feldolgozás során egyrészt nő a rendszer átlagos viszkozitása nagyobb nyíróerőket eredményezve, amelyek a LS szemcsék méretének csökkenését eredményezik. Ezzel egyidejűleg nő a LS szemcsék egybeolvadásának (koaleszcenciájának) valószínűsége, ami a szemcseméret növekedését vonja maga után. Mindezek alapján fel-

tételezhetjük, hogy a PP, PLA és PETG esetén a viszkozitás növekedésének hatása dominál, és a szemcseméret a lignintartalom teljes tartományában csökken. PS mátrix esetén kis lignintartalomnál a koaleszcencia hatása, nagy lignintartalomnál pedig a növekvő viszkozitás határozza meg a szemcsék méretét, míg az ION esetén a helyzet fordított.



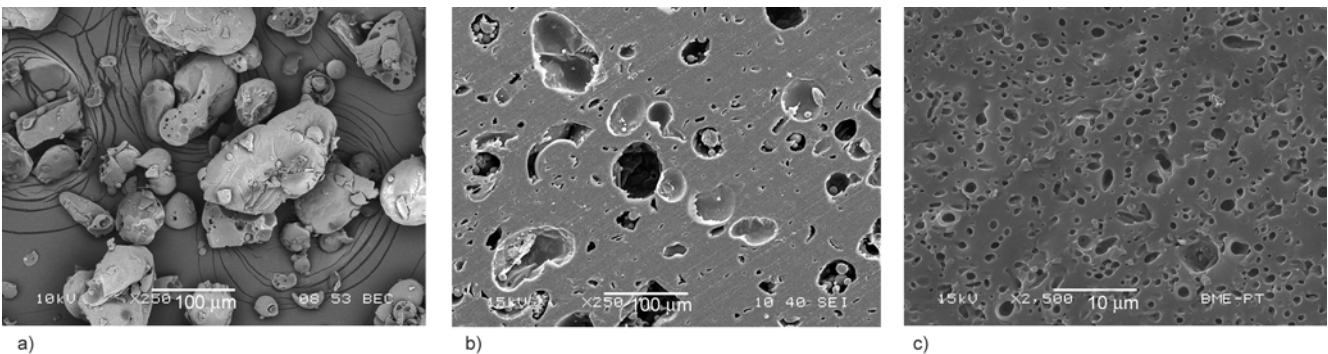
5. ábra. A lignoszulfonát átlagos szemcseméretének változása a lignintartalom függvényében.

Szimbólumok: □ PP, ○ PLA, △ PS, ▽ PETG, ◇ ION.

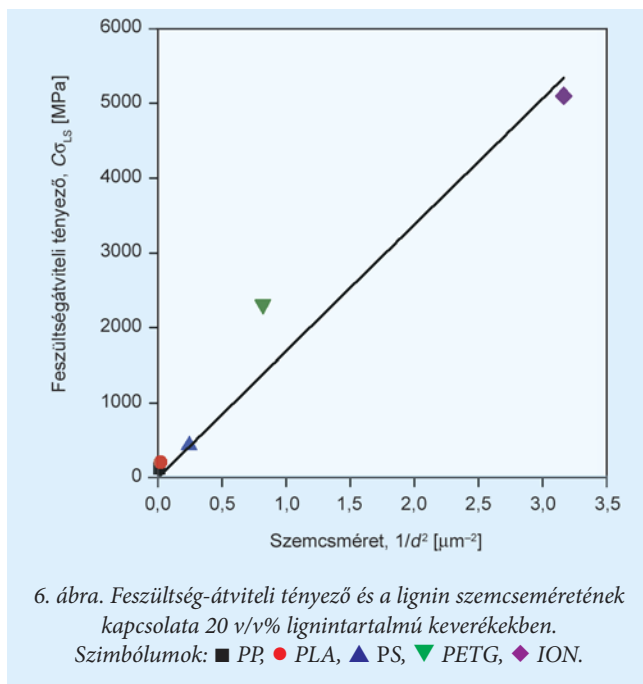
Az 5. ábra alapján 50 v/v% lignintartalomig az egyes polimer/lignin keverékek szemcsemérete szorosan összefügg a határfelületi kölcsönhatásokkal, ezért itt is hasonló következtetésekre juthatunk, mint a feszültség-átviteli tényező esetén. A két mennyiség (kölcsönhatás, C és szemcseméret, d) között fennálló összefüggést a (4) és (5) egyenletek összevonásával kapjuk meg:

$$C = k_3 \frac{\varphi^2}{d^2} \quad (6)$$

ahol k_3 konstans. A (6) egyenlet alapján adott lignintartalomnál a szemcseátmérő négyzetének reciproka függvényében ábrázolt $C\sigma_{LS}$ értékek egy origóból induló egyenes mentén helyezkednek el. Ezt igazolja a 6. ábra, amelyen jól látható a



4. ábra. A LS szemcsemérete feldolgozás előtt és után. a) Eredeti LS szemcsék, 250× nagyítás; b) 20 v/v% lignintartalmú PP/LS keverék vizes áztatás után, 250× nagyítás; c) 20 v/v% lignintartalom ION/LS keverék vizes áztatás után, 2500× nagyítás).



20 v/v% lignintartalmú keverékekre kapott közelítőleg lineáris összefüggés. Kijelenthetjük tehát, hogy a kölcsönhatások által meghatározott szemcseméret valóban szorosan összefügg az anyag mechanikai tulajdonságaival.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során polimer/lignin keverékekben kialakuló kölcsönhatásoknak a keverékek szerkezetére és tulajdonságaira gyakorolt hatását tanulmányoztuk. A mechanikai és szerkezetvizsgálatok eredményeit egy egyszerű modell segítségével értelmeztük, ami megmutatta, hogy a fázisok között erős az adhézió az ionomer/lignoszulfonát keverékekben, ami a komponensek között kialakuló ionos kötéseknek, valamint H-hidas kölcsönhatásoknak köszönhető. Ezzel szemben a PP csupán gyenge diszperziós, valamint indukált dipól kölcsönhatást képes kialakítani a lignoszulfonáttal, ami a legrosszabb összeférhetőséget eredményezi a két komponens között. A keverékek szakítószilárdságának összetételüggéséből a határfelületi kölcsönhatások erősségét jellemző feszültség-átviteli tényezővel, a C paraméterrel arányos értékeket ($C\sigma_{LS}$) határoztunk meg, amelyek fordítottan arányosak a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméterrel. A $C\sigma_{LS}$ értékek a modell által előre jelzett összefüggés szerint egyenesen arányosak a szemcseátmérő négyzetének reciprokával. Méréseinkkel igazoltuk, hogy a kölcsönhatások meghatározzák mind a kialakuló szerkezetet, mind a létrejövő anyag mechanikai tulajdonságait. Jövőbeli feladatunk a modell továbbfejlesztése, hogy kevesebb elhanyagolással még pontosabban le tudjuk írni a keverékek komponensei között uralkodó kölcsönhatások, a kialakuló szerkezet és a mechanikai tulajdonságok között fennálló összefüggéseket.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Forbioplast (212239) FP7 keretprogram és a K 101124 szerződésszámú (Funkcionális

anyagok előállítására szabályozott szerkezetű polimerekből és társított rendszereikből) OTKA pályázat anyagi támogatásáért.

IRODALOM

- [1] Plastics Europe. Plastics – The Facts 2015 – An analysis of European plastics production, demand and waste data, <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics_the_facts_2015_final_30pages_14122015.pdf>
- [2] Lange, H.; Decina, S.; Crestini, C.: Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed, *European Polymer Journal*, 49, 1151–1173 (2013).
- [3] Jeong, H.; Park, J.; Kim, S.; Lee, J.; Cho, J. W.: Use of acetylated softwood Kraft lignin as filler in synthetic polymers, *Fibers and Polymers*, 13, 1310–1318 (2012).
- [4] Kadla, J. F.; Kubo, S.: Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends, *Composites: Part A*, 35, 395–400 (2004).
- [5] Pouteau, Ch.; Baumberger, S.; Cathala, B.; Dole, P.: Lignin–polymer blends: Evaluation of compatibility by image analysis, *C. R. Biologies*, 327, 935–943 (2004).
- [6] Pukánszky, B.: Particulate filled polypropylene: structure and properties, in 'Polypropyl-ene: Structure, Blends and Composites' (Szerk.: Karger-Kocsis, J.) Chapman and Hall, London, 3. kötet, 1–70 (1995).
- [7] Jancar, J.; Kummer, M.; Kolarik, J.: Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites, Elsevier, New York, p. 705, 1988.
- [8] Demjén, Z.; Pukánszky, B.; Nagy, J.: Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO_3 composites, *Composites*, 29 A, 323–329 (1998).
- [9] Bax, B.; Mussig, J.: Impact and tensile properties of PLA/cordenka and PLA/flax composites, *Composites Science and Technology*, 68, 1601–1607 (2008).
- [10] Huda, M. S.; Mohanty, A. K.; Drzal, L. T.; Schut, E.; Misra, M.: Green composite from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological evaluation. *Journal of Materials Science*, 40, 4221–4229 (2005).
- [11] Mathew, A. P.; Oksman, K.; Sain, M.: Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC), *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2014–2025 (2005).
- [12] Pukánszky, B.: Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites, *Composites*, 21, 255–262 (1990).
- [13] Fekete, E.; Pukánszky, B.; Peredy, Z.: Mutual correlations between parameters characterizing the miscibility, structure and mechanical properties of polymer blends, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 199, 87–101 (1992).
- [14] Helfand, E.: Theory of inhomogeneous polymers: Lattice model for polymer-polymer interfaces, *Journal of Chemical Physics*, 63, 2192–2198 (1975).
- [15] Kammer, H. W.: Surface and interfacial tension of polymer melts. Thermodynamic theory of the interface between immiscible polymers, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 258, 1149–1161 (1977).
- [16] Taylor, G. I.: The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proceedings of the Royal Society of London*, 146 A, 501–523 (1934).
- [17] Fortelný, I.; Kamenická, P.; Kovar, J.: Effect of the viscosity of components on the phase structure and impact strength of polypropylene/ethylene-propylene elastomer blends, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 164, 125–141 (1988).