



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**



2014

**Mikrokapszulázásra alkalmas polimerek
felületi tulajdonságainak vizsgálata inverz
gázkromatográffal**

(Szigorúan bizalmas, nem publikálható!)

Készítette:

Fóty Nikolett

Témavezetők:

Dallos András, Járvas Zsuzsa

Fizikai Kémia Intézeti Tanszék

Mérnöki Kar

Absztrakt

A hatóanyagok szállítására, tárolására, bizonyos körülmények közötti védelmére és kontrollált kibocsátására napjainkban egyre gyakrabban alkalmaznak mikrokapszulákat. A mikrokapszulázásra megfelelő polimer kiválasztásának egyik fontos szempontja a polimer és a hatóanyag molekulák közötti felületi kölcsönhatások erőssége és a polimer adszorpciós képessége.

A mikrokapszulákat alkotó polimerek felületi tulajdonságai számos technikával vizsgálhatók, melyek közül az inverz gázkromatográfiás módszer a legelterjedtebb megbízhatósága és hatékonysága miatt. Ennél a mérési módszernél ismert a vivőgáz és a szilárd fázis között megoszló anyag minősége és mennyisége, így a retenciós jellemzőkből az állófázisként alkalmazott polimerek felületi sajátságai kiszámíthatók.

Munkám során laboratóriumi kísérleteket végeztem hagyományos inverz gázkromatográfiás készülékkel. Két különböző polimer állófázison 20 különböző szerves vegyület retenciós jellemzőjét vizsgáltam meg a 60-150 °C közötti hőmérséklet tartományban. A méréseim során kapott kromatogramok adataiból megállapítottam a kromatográfiás csúcsok tömegközéppontjához tartozó valódi retenciós időket, illetve ezek alapján a fajlagos retenciós térfogatokat. Ezt követően extrapolációval meghatároztam az adszorbátumok végtelen híg koncentrációjára vonatkozó fajlagos retenciós térfogat és adszorpciós szabadentalpia-változás értékeit, és ezen adatok hőmérséklet-függése alapján kiszámítottam az adszorpciós entalpia-változást.

Második generációs inverz gázkromatográf-felületi energia analizátor) meghatároztam a polimerek felületi energetikai tulajdonságait 60 °C-os mérési hőmérsékleten. Ezen mérési eredmények segítségével kiszámítottam a polimerekre jellemző felületi energia diszperziós komponensének értékeit a Dorris-Gray és Schultz módszerekkel, valamint meghatároztam a Gutmann összefüggés alkalmazásával a polimerek felületének Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav- és bázisállandóit.

A mérési eredmények fontos információt jelentenek egyes hatóanyagok mikrokapszulázásának tervezése során. A polimer-hatóanyag kölcsönhatások erősségének ismeretében kívánt tulajdonságú és versenyképesebb termékek állíthatók elő.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projekt keretében.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. A kromatográfia	2
2.2. A gázkromatográfia	3
2.3. Az inverz gázkromatográfia	4
2.4. Gázkromatográfiás kutatások a Pannon Egyetemen	6
2.5. Az adszorpció	8
2.6. Felületi tulajdonságok	8
3. Kísérleti rész	9
3.1. Mérőkészülékek ismertetése.....	9
3.1.1. Hagyományos inverz gázkromatográf (Chrompack 9000).....	9
3.1.2. Felületi energia analizátor (SMS SEA).....	10
3.2. Az oszlopok töltése	11
3.3. Mérési módszer	12
3.3.1. Mérési módszer hagyományos inverz gázkromatográffal (CP 9000).....	12
3.3.2. Mérési módszer felületi energia analizátorral (SMS SEA).....	13
3.3.3. A retenciós idő meghatározása	13
3.3.4. Szemcseméret, BET és elektronmikroszkópos vizsgálat.....	14
3.4. Felhasznált anyagok	14
4. Mérési eredmények	16
4.1. Szemcseméret, BET felület és elektronmikroszkópia	16
4.2. CP 9000 készülék mérési eredményei	20
4.2.1. Fajlagos retenciós térfogat és termodinamikai jellemzők számítása	21
4.2.2. Adszorpciós izoterma számítása	26
4.3. SMS SEA készülék mérési eredményei	28
4.3.1. Felületi energia diszperziós komponensének meghatározása Dorris-Gray módszerrel	30
4.3.2. Felületi energia diszperziós és specifikus komponenseinek meghatározása Schultz módszerrel	32
4.3.3. Lewis féle sav-bázis konstansok meghatározása Gutmann módszerrel.....	35
5. Összefoglalás	37
Irodalomjegyzék.....	38
Köszönetnyilvánítás	41
Melléklet.....	42

1. Bevezetés

A mikrokapszulázás napjainkban egyre szélesebb körben alkalmazott eljárás. A mikrokapszulák 0,5-200 μm átmérőjű szabályos alakzatok, amelyek egy vagy több polimerből felépülő, áteresztő bevonattal ellátott rendszerek. Ezen rendszerek egymástól jól elkülöníthető falból és belső magból épülnek fel, melyek egyaránt alkalmasak szilárd, folyékony és gáz halmazállapotú anyagok bezárására. Ezen anyagok eredményesen képesek biztosítani a hatóanyag védelmét, mivel ilyen mérettartományban pontosabban szabályozhatóak a gyártás körülményei [1].

A mikrokapszulákat főként az élelmiszer-, mezőgazdasági-, gyógyszer- és kozmetikai ipar területén alkalmazzák. Legelterjedtebb az élelmiszeriparban vitaminokkal dúsított élelmiszerek, a mezőgazdaságban növényvédő szerek, míg a gyógyszeriparban szabályozott hatóanyag leadású gyógyszerek előállítása mikrokapszulák segítségével.

A kozmetikai ipar számára kiváló lehetőséget kínál az illatanyagokat tartalmazó mikrokapszulák alkalmazása, amelyek korlátoltan, hosszú ideig bocsájtják ki a megfelelő illatokat. A magazinok lapjain reklámozott parfümök tesztcsíkjai mikrokapszulázott formában tartalmazzák a parfüm komponenseket, amelyek fizikai hatásra (például hő, súrlódás) felbomlanak, és a bezárt illatanyag felszabadulását eredményezik. Hatékony előállításuknak érdekében fontos feladattá vált az illatanyagok adszorpciós tulajdonságainak feltérképezése, valamint a mikrokapszulákat alkotó polimerek felületi energetikai vizsgálata [2].

A mikrokapszulákat alkotó polimerek felületi tulajdonságait felületi energia analízátorral, illetve az illatanyagok polimereken létrejövő adszorpcióját inverz gázkromatográffal vizsgáltam.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A kromatográfia

A kromatográfia elnevezés a görög chromos (szín) és a graphos (írás) szavak összetételéből származik. Felfedezője, valamint névadója az orosz botanikus, Mikhail S. Tswett, aki kísérleteit az 1900-as évek elején végezte. Tswett levelek színanyagát tanulmányozta, úgy hogy egy nyitott üvegcsövet töltött meg szemcsés, szilárd anyagokkal (CaCO_3 , Al_2O_3), majd erre az oszlopra öntötte rá a növényi levelekből készített oldószeres extraktumot. A gravitáció hatására a minta végig haladt az oszlopon és közben különböző színű sávok alakultak ki, mivel a minta egyes komponensei gyorsabban vagy lassabban haladtak végig a szilárd anyagon. Amelyik vegyület kevésbé kötődött a töltethez, az gyorsabban haladt végig az oszlopon, amelyik erősebben kapcsolódott, az lassabban mozogott. Eredetileg ezek a kísérletek csak a színes, szabad szemmel is jól látható vegyületek elválasztására voltak alkalmasak [3].

Később, a módszer fejlődésével, az elkülönített alkotók indikálására a vizuális megfigyelés mellett egyéb megoldások is születtek, amelyek főként a fizikai tulajdonságok mérésén alapultak. Így a kromatográfia már színtelen vegyületek elválasztására is alkalmassá vált.

Ma már a kromatográfia minden olyan szeparálási eljárás gyűjtőneve, amely során az adott irányban mozgó fázisban oldott keverék anyag egy helyhez kötött állófázison áramlik át, és ez által a vizsgálandó anyag komponenseire válik szét. A komponensek elválasztásának elve a két fázis közötti dinamikus anyagátmeneten, valamint az egyes alkotóknak az állófázissal való eltérő kölcsönhatásán alapszik. A fázisok közötti anyagátmenetet a két fázis közötti kémiai potenciálkiegyenlítődési törekvés biztosítja. A kémiai potenciálkülönbség mindig megújul a mozgófázis (eluens) állandó áramlása következtében [3-6].

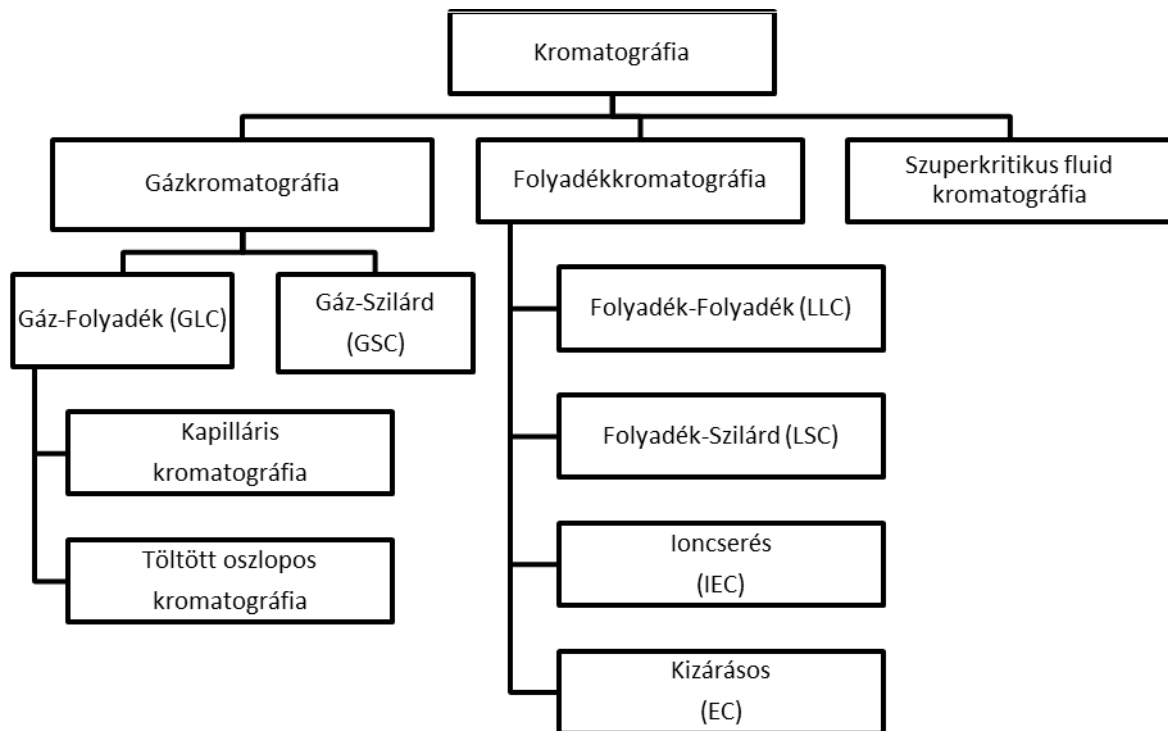
A helyhez kötött állófázis lehet szilárd anyag vagy a szilárd anyag felületén fizikailag, esetleg kémiaiilag megkötött folyadék. A kromatográfiás módszereket a mozgó fázis halmazállapota alapján három csoportba sorolhatjuk:

- Folyadékkromatográfiáról (Liquid Chromatography, LC) akkor beszélünk, amikor a mozgó fázis valamilyen folyadék. Kezdetben a függőlegesen befogott oszlopon az eluens pusztán a hidrosztatikai nyomáskülönbség hatására áramlott át, majd hatékonyság növelésének érdekében áttértek a nagy nyomású pumpák használatára. Így alakult ki a nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (High Performance Liquid

Chromatography, HPLC), amely főleg a biokémiában és az analitikai kémiában vegyületek elválasztására, azonosítására és mennyiségi meghatározására használt kromatográfiás eljárás. A legfontosabb folyadékkromatográfiás módszerek a megoszlásos-, adszorpciós-, ion- és gélkromatográfiás technikák.

- Szuperkritikus fluid kromatográfia (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) esetén az eluens olyan folyadék, amelynek paraméterei (nyomása, hőmérséklete) a kritikus értékeket megközelíti vagy akár meg is haladhatja azt.
- Gázkromatográfia, melyet a következő fejezetben részletesen ismertetek.

A három nagy csoporton belül szokásos az állófázis halmazállapotát is megnevezni és a különböző technikák nevének rövidítésében feltüntetni. Ezeket a 1. ábra szemlélteti [3-6].



1. ábra: Kromatográfiás módszerek csoportosítása

2.2. A gázkromatográfia

A gázkromatográfia olyan elúciós módszer, ahol a mozgófázis minden esetben valamilyen inert gáz (vivőgáz), az állófázis pedig vagy szilárd anyag (Gas-Solid Chromatography, GSC), vagy a hordozón adszorbeált nem illékony folyadék (Gas-Liquid Chromatography, GLC). Fontos, hogy a vivőgáz fajlagos adszorpciója elhanyagolható legyen a vizsgált anyaghoz képest, valamint nagy mennyiségben, kellő tisztaságban álljon rendelkezésre. Erre a célra általában hidrogén-, nitrogén-, argon- vagy héliumgázt használnak.

A gázkromatográfia egyik hátránya, hogy csak olyan anyagok vizsgálhatók, amelyek elpárologtathatók. Ekkor az elválasztás során a folyadék halmazállapotú mintát impulzusszerűen juttatják a mozgó fázist képző eluens áramba, ahol nagy hőmérsékleten elpárolog, s így gőzfázisú lesz.

Az eluens áramba juttatott minta dinamikus szorpciós és deszorpciós folyamatok, valamint a minta alkotóinak eltérő fajlagos szorpciós sajátságai következtében a komponensek szétválnak.

Az elvált mintaalkotók a detektorba jutnak, amely eredményeképp kromatogramok keletkeznek. Ezeken az egyes komponensek ún. elúciós csúcsként jelennek meg az idő függvényében, és minőségi, valamint mennyiségi információt szolgáltatnak. A csúcshoz tartozó idő (retenciós idő) az anyagi minőséggel, míg a csúcshoz tartozó görbe alatti terület az adott alkotó mennyiségével arányos. Mivel minden csúcs egy komponenst jelent, a csúcsok száma megadja a mintában levő elválasztott komponensek számát.

A gázkromatográfiában kapilláris és töltetes oszlopokat alkalmaznak. A kapilláris oszlopokban az állófázis összefüggő, vékony filmréteget képez a kolonna falán. Használata lényegesen gyorsabbá teszi a méréseket, de hátránya, hogy az állófázist nehéz optimális vastagságban az oszlop falára felvinni, és tömege sem ismert. Töltetes kolonna esetében a szilárd állófázist apró szemcsék formájában juttatják az oszlopba, a folyadék halmazállapotú állófázist nagy felületű hordozóra viszik fel, amely kitölti az oszlop teljes szélességét. A kapilláris oszloppal szemben itt az elválasztáshoz hosszabb idő szükséges, azonban a töltés elkészítése egyszerűbb és az állófázis tömege is könnyen meghatározható [3-6].

2.3. Az inverz gázkromatográfia

Az inverz gázkromatográfia (Inverse Gas Chromatography, IGC), akkor alkalmazható mérési módszer, ha ismerjük az elinjektált anyag pontos összetételét és mennyiségét. Inverz gázkromatográfiával történő mérésekkor a vizsgált szilárd fázisú anyaggal (adszorbens) töltik meg az oszlopot, amelyre az ismert folyadék gőzét injektálják a vivőgáz áramába. A mérőműszer nem tér el a normál gázkromatográfiától, de lényeges különbség, hogy ebben az esetben az elinjektált minta egy komponensű, és nem a mintakomponensek elválasztása a cél.

A módszer segítségével a kapott kromatogramok kiértékelése alapján az állófázis felületi tulajdonságai jól vizsgálhatók. Így határozta meg Frank Thielmann és Duncan Pearse a grafit lehetséges kölcsönhatásait savas és bázikus szerves gázokkal, Papirer, és társai a cellulóz

felületi tulajdonságait, valamint Hamieh és Schultz realisabb és pontosabb képet kaptak szilárd szubsztátok (polimerek és oxidok) fizikai-kémiai tulajdonságairól [7-11].

Inverz gázkromatográfiával az állófázis és a minta között lejátszódó határfelületi kölcsönhatások is jól tanulmányozhatók, bár ezek számításához szükséges fizikai-kémiai jellemzők meghatározása szilárd anyagok esetében csak indirekt módszerekkel oldható meg.

Továbbá adszorpcióval kapcsolatos mérések kivitelezésére is igen elterjedten használt módszer, ugyanis alkalmas adszorpciós izotermák felvételére, szilárd anyagok felületi energiájának és Lewis féle sav-bázis kölcsönhatások (sav-bázis állandók) vizsgálatára. Grimsey és munkatársai a felületi adszorpciót modellezték inverz gázkromatográfiával, Kalogirou és munkatársai pedig adszorpciós izoterma meghatározására használták: különféle gáz- szilárd heterogén rendszeren az adszorpciós és deszorpciós egyensúlyt vizsgálták [3,12,13].

Az elinjektált minta és az adszorbens felülete közötti kölcsönhatás függ az elinjektált minta mennyiségétől. Ez alapján az inverz gázkromatográfiás mérési módszereknél véges (finite concentration, FC) vagy végtelenül híg (infinite dilution, ID) felületi borítottságot lehet alkalmazni. Véges felületi borítottságnál a retenciós térfogat függ az adszorbátum gázfázisbeli koncentrációjától, és különböző koncentrációk esetén a kapott kromatográfiás csúcsok egy közös görbe alá esnek (lásd 4.2. fejezet: 12. és 13. ábra). Mivel az elinjektált koncentráció meglehetősen nagy, gyakori jelenség, hogy ún. tailinges- (koncentráció növelésével csökken a retenciós idő), vagy leadinges- (koncentráció növelésével nő a retenciós idő) kromatográfiás csúcsok keletkeznek. Ez a módszer főként adszorpciós izoterma meghatározásra alkalmazható. Végtelenül kicsi felületi borítottságnál nagyon kis mennyiségű minta kerül elinjektálásra, ezáltal az adszorbátum molekulái közötti kölcsönhatások elhanyagolhatók, és csak az adszorbens és a minta molekulái közötti kapcsolat kerül előtérbe. Ekkor többnyire szimmetrikus kromatográfiás csúcsok keletkeznek, de még ilyenkor is előfordulhat a csúcsok eltolódása. Ez a módszer alkalmas a különböző felületi energetikai tulajdonságok meghatározására [14-17].

Az inverz gázkromatográfiát korábban elsősorban alapkutatásokra használták, ma azonban már az alkalmazott kutatásokban is jelentős szerepet tölt be.

2.4. Gázkromatográfiás kutatások a Pannon Egyetemen

A Pannon (Veszprémi, Vegyipari) Egyetem Mérnöki Kara, Fizikai Kémia Tanszéke azon kevés kutatóhelyek egyike, ahol a gázkromatográfia (GC) analitikai célú felhasználása helyett ipari elválasztási műveleti jellege és fázisegyensúly-mérő szerepe dominál.

1956-62 között Benedek Pál, akadémikus, tanszékvezető egyetemi tanár vezetésével a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézettel (MÁFKI) közösen intenzív kutatómunka folyt a folyamatos gázkromatográfia elmélete és ipari felhasználása területén. Többek között jelentős eredményeket értek el a többkomponensű, szelektív adszorpció és a folytonos üzemű gázkromatográfia, a hiperszorpció vizsgálata során. Sikeresen kidolgozták a fix és a mobil ágyas adszorberek és a hiperszorber matematikai modelljeit. Megoldották az acetilén kivonását a metán parciális oxidáció során keletkező véggázból. Továbbá üzemi szinten is megvalósították a propán és a bután hiperszorpciós kinyerését földgázból, folytonos üzemű gázkromatográffal [18-26].

A gázkromatográfiát az 1960-as évek közepétől, Ratkovics Ferenc tanszékvezető egyetemi tanár használta eredményesen, gőz-folyadék és asszociációs egyensúlyok mérésére. Munkássága során az alkoholok folyadékfázisbeli asszociációs egyensúlyának, valamint két vagy többkomponensű rendszerek gőz-folyadék egyensúlyának gázkromatográfiás meghatározására újszerű eljárást fejezett ki [27-28].

Az 1980-as évek elejétől a gázkromatográfiát az oldási folyamatok termodinamikai jellemzőinek a meghatározására alkalmazták. Liszi János tanszékvezető egyetemi tanár vezetésével kidolgozták a fázisátmenettel járó folyamatok szabadentalpia és entrópia változásának kísérleti módszerét. Továbbá gázkromatográfiás eljárást fejlesztettek ki az oldási folyamatok szabadentalpia változása elektrosztatikus járulékanak mérésére [29-31].

Kihasználva a minta mennyiségének az álló és a mozgó fázisokhoz viszonyított kicsinységét és a megközelítőleg végtelen hígításnak megfelelő körülményeket, az oldott anyag és az oldószer-molekulák közötti kvázi zavartalan intermolekuláris kölcsönhatások gyors és pontos mérésére is használták az 1990-es évek közepétől [32,33].

A gáz-folyadék és a szilárd-folyadék kromatográfiás kutatások 1995-től új lendületet vettek, amikor Kováts Ervin akadémikus kutató professzorként bekapcsolódott a tanszék munkájába, és a Lausanne-i Műszaki Egyetem (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) világhírűvé vált Műszaki Kémiai Laboratóriumának (Laboratoire de Chimie Technique) teljes

gázkromatográfiás eszközparkja a Veszprémi Egyetemre került, ahol a Fizikai Kémia Tanszéken Dallos András docens vezetésével 1995-ben kialakítottak egy gázkromatográfiás kutató laboratóriumot.

A töltött és kapilláris oszlopos gázkromatográfiás termodinamikai kutatások 1995 óta a Pro Arte Chimica Helveto-Pannonica Alapítvány, az OTKA és az Ipar a Veszprémi Mérnökképzésért Alapítvány támogatásával, hazai és nemzetközi kooperációban folynak. A kutatások fő célja az illatanyagok különböző mátrixokkal történő kölcsönhatásainak és fázisegyensúlyi jellemzőinek becslése az egyes intermolekuláris kölcsönhatásokat reprezentáló gázkromatográfiás mérési adatok alapján, illetve különböző adszorbensek felületi energetikai tulajdonságait vizsgálják egy második generációs inverz gázkromatográf segítségével

Fontosabb módszerfejlesztések:

- Kidolgozták a nagy molekula-tömegű állófázisokon, nagy hőmérsékleten végzett gázkromatográfiás mérések termodinamikailag egzakt extrapolációs módszerét az oldott anyagok aktivitási tényezőjének meghatározására kis hőmérsékletű, illékony oldószerekben (1999) [34].
- Megoldották az Apolan-78 állófázis-család diszkrét molekuláiból álló, az egyes intermolekuláris kölcsönhatás-fajtákat reprezentáló folyadékok kémiai nem kötött, stabil, kapilláris állófázisként történő alkalmazását (2000-2001) [35,36].
- Gázkromatográfiás technikával meghatározták a szekunder helyzetből adódó szterikus gátlás számszerű mértékét 158 molekula és a hidroxilcsoport közötti kölcsönhatás esetén (2000) [37].
- A Kováts index-rendszeren alapuló eljárást fejlesztettek ki abszolút retenciók jellemzők (fajlagos retenciók térfogat, standard kémiai potenciál különbség, aktivitási tényező) kapilláris gázkromatográfiás mérésére (2000-2003) [35,38].
- Linear Solvation Energy Relationship (LSER) típusú korrelációkat határoztak meg a vegyületek környezeti sorsát befolyásoló paraméterek (oktanol-víz (logP), etanol-gáz, olívaolaj-gáz megoszlási hányados, Henry-állandó, vízdoldhatóság, normális forráspont) gázkromatográfiás retenciók adatokból történő gyors és pontos becslésére (2000-).

- Inverz gázkromatográfiás mérési módszert fejlesztettek ki adszorpciós folyamatok egyensúlyi, kinetikai és energetikai jellemzőinek meghatározására, szabályozott relatív páratartalom mellett (2002-).
- Különböző módszereket dolgoztak ki felületi energia analizátor segítségével adszorbensek felületi energetikai vizsgálatára, szabályozott relatív páratartalom mellett (2010-).

2.5. Az adszorpció

Az adszorpció olyan fizikai-kémiai folyamat, amely során gáz, gőz vagy folyadék halmazállapotú anyagok halmozódnak fel a különböző határfelületeken. Megkötődés előtt a gázfázisbeli anyagot adszorptívumnak, a felületet, amin megkötődik, adszorbensnek, és a megkötődött anyagot adszorbátumnak hívjuk. Az adszorbens akkor a legmegfelelőbb, ha nagy fajlagos felülettel rendelkezik, vagyis az egységnyi térfogatú vagy tömegű anyag felülete nagy.

Kétféle adszorpciót különböztetünk meg, a fizikai és a kémiai adszorpciót.

- A fizikai adszorpciót röviden fizisorpciónak is szokás nevezni. Ekkor az adszorbens és az adszorptívum között fizikai kölcsönhatás jön létre. A fizisorpció dinamikus egyensúlyi folyamat, ugyanis a felületre adszorbeálódott molekulák deszorbeálódnak, azaz a felületről eltávolodnak, és a helyükre új, a másik fázisban levő szabad molekulák adszorbeálódnak.
- A kémiai adszorpció, más szóval kemisorpció, esetén az adszorbens és az adszorptívum között kémiai kötések vannak. Ez a folyamat nem vezet dinamikus egyensúlyra, mert a molekulák tartózkodási ideje a felületen jóval nagyobb, akár végtelen időintervallumú is lehet, ha kémiai kötés létesül.

Az adszorpciós, illetve a deszorpciós folyamatokat használja ki a kromatográfia módszere, annak érdekében, hogy a különböző anyagok felületi energetikai tulajdonságait megismerjük [39-40].

2.6. Felületi tulajdonságok

Amikor az adszorbens kölcsönhatásba lép az adszorbátummal, határfelületi adhéziónak alakul ki. Ha a kölcsönhatás kialakításában csak másodrendű kötőerők vesznek részt, akkor a határfelületi kölcsönhatás erősségét egy termodinamikai függvénnyel, a reverzibilis adhéziós

munkával (W_A) lehet jellemezni. A reverzibilis adhéziónak munkája felbontható egy a diszperziós kölcsönhatásra (W_A^d) és egy a donor- akceptor kölcsönhatásra (W_A^{ab}) jellemző tagra:

$$W_A = W_A^d + W_A^{ab} = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + n^{ab} f \Delta H_A^{ab} \quad (1)$$

ahol γ_1^d és γ_2^d a felületi energia diszperziós komponense az 1. és a 2. mintaalkotóra, n a felületen található sav-bázis párok száma, f a korrekciós faktor és ΔH_A^{ab} a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető entalpiaváltozás.

Tehát a határfelületi adhéziónak jellemzéséhez nélkülözhetetlen a komponensek felületi energiájának diszperziós részének, illetve a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető entalpiaváltozás ismerete [41].

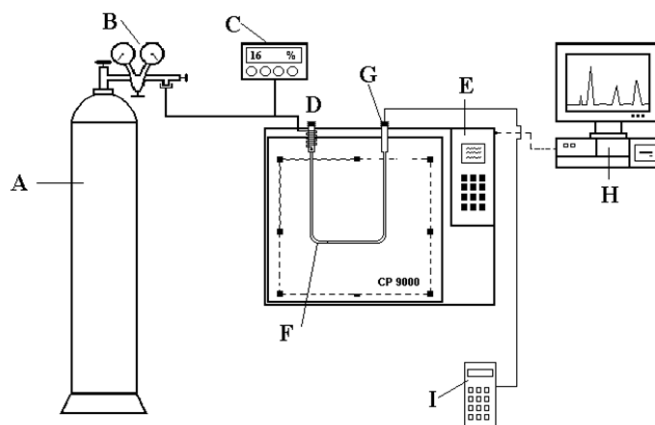
3. Kísérleti rész

Munkám során az előző fejezetben leírt elméleti háttér alapján, laboratóriumi kísérleteket végeztem, hogy megállapítsam 20 különböző illatanyag adszorpció tulajdonságait, valamint kétféle mikrokapszulázásra alkalmas polimer felületi energetikai tulajdonságait. Előbbit Chrompack 9000 típusú hagyományos inverz gázkromatográfiás készülék, míg utóbbit egy második generációs inverz gázkromatográf, a Surface Measurement Systems Ltd. által gyártott felületi energia analizátor (Surface Energy Analyzer, SMS-SEA) segítségével végeztem.

3.1. Mérőkészülékek ismertetése

3.1.1. Hagyományos inverz gázkromatográf (Chrompack 9000)

A Chrompack (CP) 9000 típusú gázkromatográfiás készülék vázlatos rajzát a 2. ábra mutatja be.



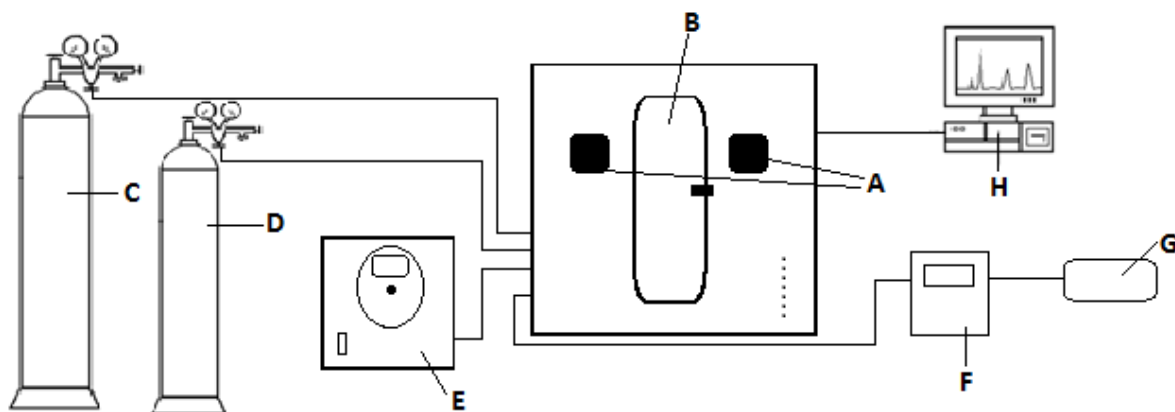
2. ábra: A gázkromatográf vázlatrajza.

A: vivőgáz-palack, B: reduktor, C: áramlási szabályozó, D: injektor, E: vezérlő egység F: kolonna, G: detektor, H: adatfeldolgozó egység (számítógép), I: áramlásmérő

A készülékbe polimer mikrokapszulákkal töltött, fritt betéttel ellátott U alakú, Pyrex-üvegoszlopot (F) (belső átmérő: 3 mm falvastagság: 1,5 mm) helyeztem, úgy hogy az oszlop hosszabb felét az injektor részhez (D), a rövidebbet pedig a detektor részhez (G) illesztettem. A detektáláshoz hővezető-képességi detektort (TCD) alkalmaztam. A méréseimnél vivőgázként nagytisztaságú, 99,999 %-os héliumot (A) használtam, amely áramlási sebességét a gázkromatográfhoz kapcsolt BROOKS tömegáram-szabályozóval (C) rögzítettem. A vivőgáz áramlási sebességét és a kilépő gáz nyomását Flow tracker 1000 típusú digitális áramlásmérővel (I) ellenőriztem. Az oszlopfej belépő nyomását HEISE nyomásmérő műszerrel mértem. Az adatgyűjtést Chromeleon 6.4 szoftverrel, az adatok feldolgozását pedig MATLAB program segítségével végeztem.

3.1.2. Felületi energia analizátor (SMS SEA)

Az SMS SEA típusú felületi energia analizátor egy második generációs inverz gázkromatográf. A készülék két oldalán 6-6 darab oldószertároló (A) helyezkedik el, amelyek hőmérsékletét állandó értéken (32 °C-on) termosztáljuk, így biztosítva az oldószerek izoterm gőz-folyadék egyensúlyát. Az injektálás nagy pontossággal, közvetlenül gáz fázisban történik az oldószertartályok feletti telített gőzfázisokból speciális szelepek segítségével. Ez által a felületi energia meghatározása is pontosabb, mint a régebbi készülékeknél, ugyanis így nem kell figyelembe venni az operátori hibából eredő mérési hibát. A készülék vázlatos rajzát a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra: iGC- SEA felépítése.

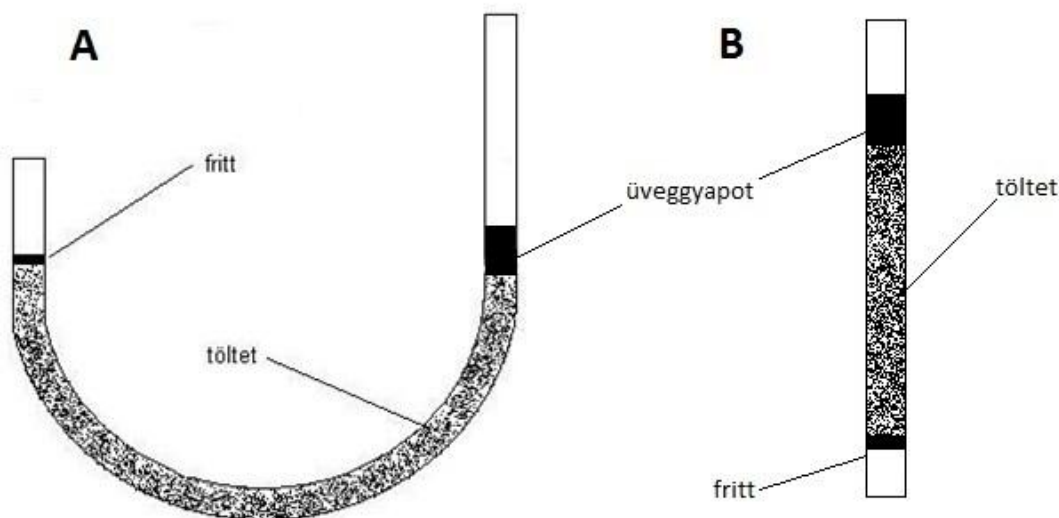
A: oldószertartály, B: kolonna tér, C: vivőgáz palack, D: metán gázpalack, E: hidrogén generátor, F: levegőtisztító, G: kompresszor, H: adatfeldolgozó egység (számítógép)

A készülék középső részében található a kolonna tér (B), ahol 2 darab oszlop és a fűtő rendszer található, amelynek maximális hőmérséklete 150 °C. Vivőgázként ennél a mérésnél is nagy tisztaságú héliumot (C), a holtidő meghatározásához pedig metánt (D) alkalmaztam. A készülék láng ionizációs detektorának (FID) működtetéséhez hidrogéngázra és nagy tisztaságú levegőre volt szükség. Az előbbi egy hidrogén generátor (E), az utóbbit egy kompresszor (G), és egy katalitikus levegőtisztító (F) alkalmazásával biztosítottam. A berendezéshez tartozó számítógépes szoftver (Cirrus SEA Control szoftver) segítségével azonosítottam és választottam ki az egyes tartályokban levő folyadék-mintákat, illetve vezéltem a méréseket. A mérési adatok kiértékelését Cirrus Plus Analysis szoftver segítségével végeztem.

3.2. Az oszlopok töltése

Mindkét készülék esetében az oszlopok töltése hasonló folyamat volt. Először az üres üvegoszlopot mosószerrel, desztillált vízzel, metanollal, végül pedig acetonnal mostam át. A tisztítás során az oszlopot gumigyűrű segítségével vízszög-szivattyúhoz rögzítettem, így a tisztítást a szívóhatás megkönnyítette. Ezt követően szárítószekrénybe helyeztem a megtisztított oszlopot, ahol 105 °C-on két órán keresztül szárítottam. Majd miután szobahőmérsékletre hűlt, analitikai mérleg segítségével lemértem az üres oszlop tömegét és végül megtöltöttem az ismert tömegű mintával. A minták pontos tömegét a 3. táblázatban tüntettem fel. Az oszlop töltését a biztonsági előírásoknak megfelelően védőfelszerelésben (gumikesztyű, védőköpeny, arcmaszk és védőszemüveg) végeztem, illetve a műveletet vegyi fülke alatt hajtottam végre. Ezt követően a megtöltött oszlopokat üveggyapattal lezártam. A mintával töltött oszlopokat, melyeket a 4. ábra szemléltet, tömítőgyűrűk segítségével a

készülékekbe helyeztem. A CP 9000 készüléknél szivárgás érzékelő detektorral ellenőriztem az illesztéseket és gáztömör állapot után az oszlopon nyomáscsökkenés figyelése mellett, héliummal átöblítettem a rendszert.



4. ábra: A töltött oszlopok
A: Chrompack 9000 oszlopa, B: SMS SEA oszlopa

3.3. Mérés módszer

3.3.1. Mérés módszer hagyományos inverz gázkromatográffal (CP 9000)

Minden mérés megkezdése előtt ellenőriztem, hogy a hélium palackban van-e elegendő mennyiségű gáz, illetve bekapcsoltam a biztonsági előírásoknak megfelelően a laboratóriumi elszívó rendszert. Ezt követően beállítottam a készülék vivőgáz térfogatáramát. Majd a készülék vezérlését és a mérési paramétereket (kolonna tér, detektor és injektor hőmérséklet, detektor-jellemzők) állítottam be a berendezés menürendszerének segítségével. Az inverz gázkromatográfiás (adszorpciós) méréseimet 60-150 °C hőmérséklet tartományban 10 °C-onként, három különböző hőmérsékleten végeztem. Minden mérési napról jegyzőkönyv készült, ami tartalmazta az aznapi kolonna tér és laborhőmérsékletet, a légnyomást, a detektor és az injektor hőmérsékletét, az oszlop töltetének típusát és tömegét, az oszlopon és a referencia-ágon átfolyó vivőgáz áramlási sebességét, valamint az oszlopon mérhető túlnyomást. Ezek a paraméterek felhasználásával történt a későbbiekben az adatfeldolgozás, a mérési eredmények kiértékelése. A készülék megfelelő beállításait és a jegyzőkönyv megírását követően a napi méréseim mindig neon injektálásával kezdődtek az oszlop holtidejének meghatározása végett. Ezt követően a teszt vegyület hat különböző mennyiségének (0,1-0,6 µl) injektálása következett. Újabb vegyület injektálása előtt a tüt

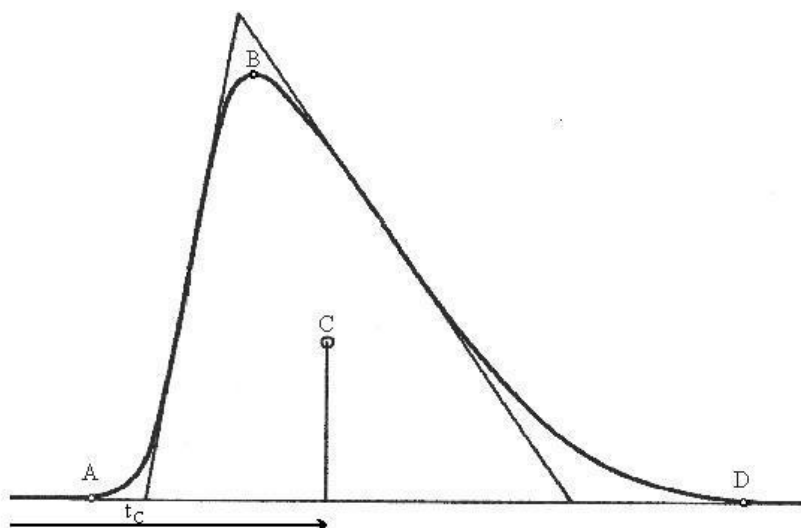
ciklohexánnal mostam át, majd hevítőbe tettem, hogy az esetlegesen a tűben maradt oldószermaradványokat eltávolítsam. A mérések során az adatgyűjtő program regisztrálta a detektor jelének időbeli változását.

3.3.2. Mérési módszer felületi energia analizátorral (SMS SEA)

Elsőként bekapcsoltam a laboratóriumi elszívót, hogy a készülékből kilépő gázok a laborban dolgozók egészséget ne veszélyeztessék. Továbbá ellenőriztem, hogy van-e elegendő mennyiségű gáz a héliumpalackban, illetve, hogy a palackon átáramló gáz nyomása ne legyen több 2,1 bar-nál (a készülék biztonsági határ-paramétere). Ezután bekapcsoltam a kompresszort, a hidrogén generátort és a levegőtisztító berendezést, majd a SEA-hoz csatlakoztatott számítógépet és magát a készüléket indítottam el. A Control szoftver segítségével azonosítottam a méréshez használt oszlopot és kódoltam a mérési módszert. Miután a készülék detektora elérte a mérési hőmérsékletet (180 °C), elindítottam a levegőtisztító berendezést, megnyitottam a holtidő méréséhez szükséges gázpalackot (metán), begyűjtöttem a FID detektort és elindítottam az adott mérést. A méréseket mindkét polimer mintánál 60 °C-os hőmérsékleten végeztem, és tesztanyagként n-alkánokat (hexán, heptán, oktán, nonán) és poláris vegyületeket (diklórmétán, etil-acetát, acetonitril, etanol, kloroform) alkalmaztam.

3.3.3. A retenció idő meghatározása

A retenció idő az az időtartam, amely a minta adagolásától az adott komponens maximális koncentrációban való megjelenésig eltelik. Mivel a valóságos retenció idő nem minden esetben esik egybe a csúcsmaximumhoz tartozó idővel csak ott, ahol szimmetrikus a kapott csúcs, ezért az adszorpció és felületi energetikai méréseim során a csúcs tömegközéppontjához (vagy más néven: első momentum) tartozó valódi retenció idő meghatározását választottam. Az 5. ábrán látható egy kromatogram kezdeti (A) és végpontja (D), a csúcs maximuma (B) és a csúcshoz tartozó súlypont (C) egy aszimmetrikus csúcs esetében [3].



5. ábra: A valódi retenció idő meghatározása

3.3.4. Szemcseméret, BET és elektronmikroszkópos vizsgálat

Az adszorpciós szabadentalpia-változás számításához szükséges adatok meghatározása érdekében a mintákat szemcseméret analízisnek, BET felület meghatározásának és elektronmikroszkópos vizsgálatnak kellett alávetni.

A minták szemcseméret-eloszlásának és átlagos szemcseméretének meghatározása Fritsch Analysette 22 típusú lézeres szemcseméret elemző készülékkel történt. A berendezés négy főegységre tagolható: diszperziós részre, egy mérőcellára, egy $0,6328\ \mu\text{m}$ hullámhosszon működő lézerre és egy többfunkciós detektorra. A készülék széles, $0,10\ \mu\text{m}$ - $610,48\ \mu\text{m}$ közötti szemcseméret tartományban képes a pontos részecskeméret meghatározására.

Az állófázis fajlagos felületét a Micrometrics, ASAP 2000 típusú készülékével határoztam meg. Az eljárás a Brunauer- Emmett- Teller (BET) elméleten alapszik.

3.4. Felhasznált anyagok

A méréseimhez analitikai tisztaságú, 20 különböző, az illatszerek gyártása során is használatos aromaanyag adszorpcióját vizsgáltam. Ezeket a vegyületeket az illatanyag világtermelésben vezető svájci cég gyártja és forgalmazza. Az 1. táblázatban a vizsgált aromaanyagok moláris tömegét $[\text{g/mol}]$, illetve sűrűségét $[\text{g/cm}^3]$ foglaltam össze, irodalmi adatok alapján.

1. táblázat: A vizsgált vegyületek moláris tömege és sűrűsége

Név	Moláris tömeg [g/mol]	Sűrűség [g/cm ³]
Eucalyptol cosmos	154,2	0,928
Aldehyde c 10 decylic	156,3	0,828
Allyl oenantahte	170	0,888
Benzyl acetate extra	150,2	1,055
Freskomenthe	154,2	0,919
Agrumex	198,3	0,941
Undecavertol	170,29	0,845
Aldehyde C 12 MNA pure	184,3	0,832
Anethole synthetic	148,2	0,987
Aubepine para cresol	136,1	1,121
Lilia	204,3	0,944
Eugenol pure cosmos	164,2	1,068
Jasmacyclene	192,2	1,074
Damascenone	190,3	0,946
Nectaryl	220	0,964
Hexyl salicylate	222,2	1,038
Peach pure	184,3	0,950
Peonile	197	1,032
Tetrahydro linalool	158,3	0,828
Serenolide	296,4	0,964

Adsorbensként kétféle, a mikrokapszulázáshoz használt, eltérő tulajdonságokkal rendelkező, kezeletlen és kezelt polimert használtam. Mindkét minta előállításának alapja az úgynevezett spray drying szárítási eljárás. A kezeletlen minta esetében az előállítási eljárás végén az oldószert extrahálták a polimerről, míg a kezelt minta esetében a szárítási eljárást követően, az illatszeriparban széles körben alkalmazott mesterséges olajjal, az izopropil-mirisztáttal (IPM) végeztek kezelést a mintán. A 6. ábrán a vizsgált anyagokról készült fényképek láthatók. A két minta szabad szemmel is könnyen megkülönböztethető, ugyanis a kezelt minta világos színű, míg az extrakció hatására a kezeletlen minta sötétebb színűvé vált.



6. ábra: Bal: a kezeletlen polimer minta, jobb: a kezelt polimer minta

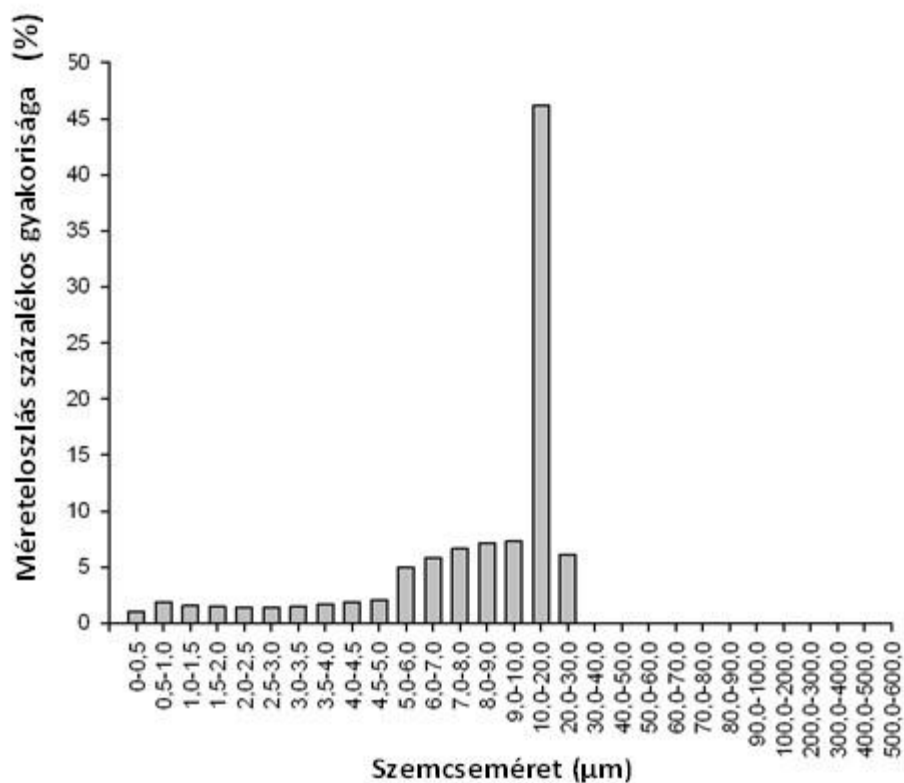
4. Mérési eredmények

4.1. Szemcseméret, BET felület és elektronmikroszkópia

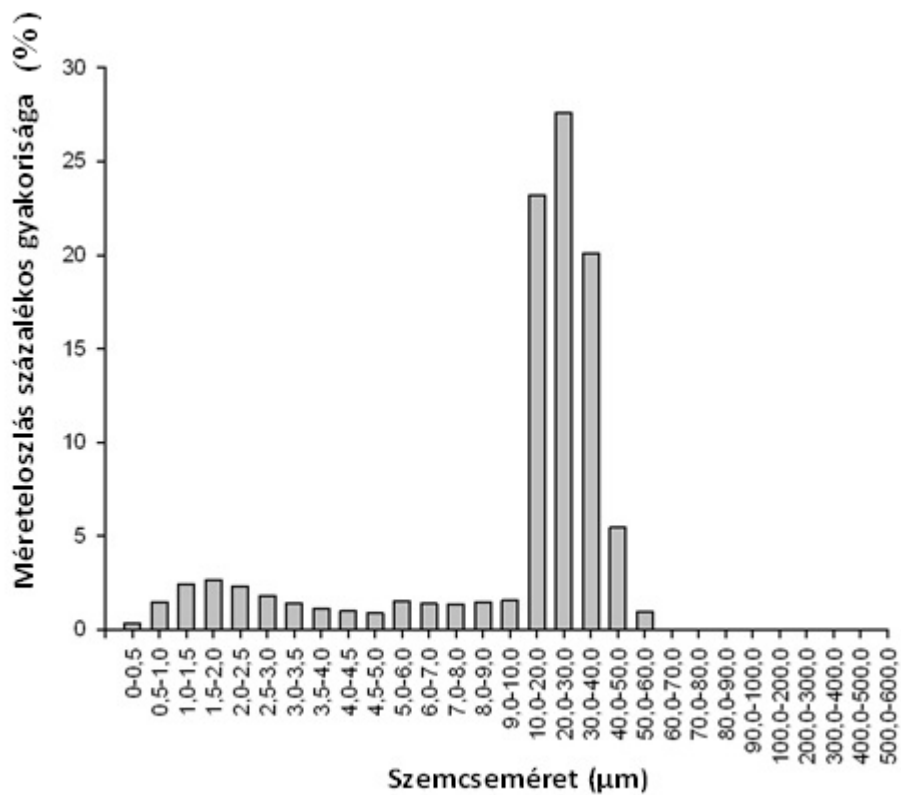
A vizsgált polimer minták szemcseméret-analízisének átlagos szemcseméret-értékekre vonatkozó eredményeit a 2. táblázat ismerteti. A 7.-8. ábrák érzékeltetik a polimer szemcseminták méreteloszlásának százalékos gyakoriságát a szemcseméret függvényében, Megfigyelhető, hogy a kezeletlen polimer minta leggyakoribb szemcseméretei a 10-20 μm , míg a kezelt mintánál a szemcsék többsége a 20-30 μm tartományban található.

2. táblázat: A kezeletlen és a kezelt minta mértani közép (GMD) és négyzetes közép (QMD) módszer szerint számított átlagos szemcsemérete

	GMD (μm)	QMD (μm)
Kezeletlen minta	15,27	24,66
Kezelt minta	8,69	12,04



7. ábra: Szemcseméret eloszlás a kezeletlen polimer minta esetén



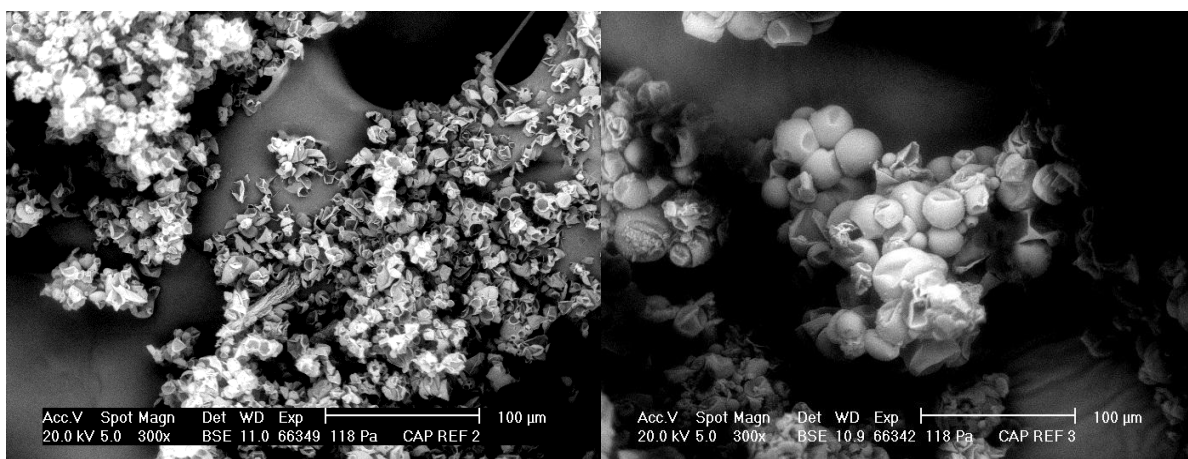
8. ábra: Szemcseméret eloszlás a kezelt polimer minta esetén

Az állófázisok fajlagos felületének értékeit a 3. táblázat tartalmazza. Az adatok jól mutatják, hogy a kezelt polimer minta fajlagos felülete a felületet borító olajréteg miatt jelentősen csökken a kezeletlen polimerhez képest.

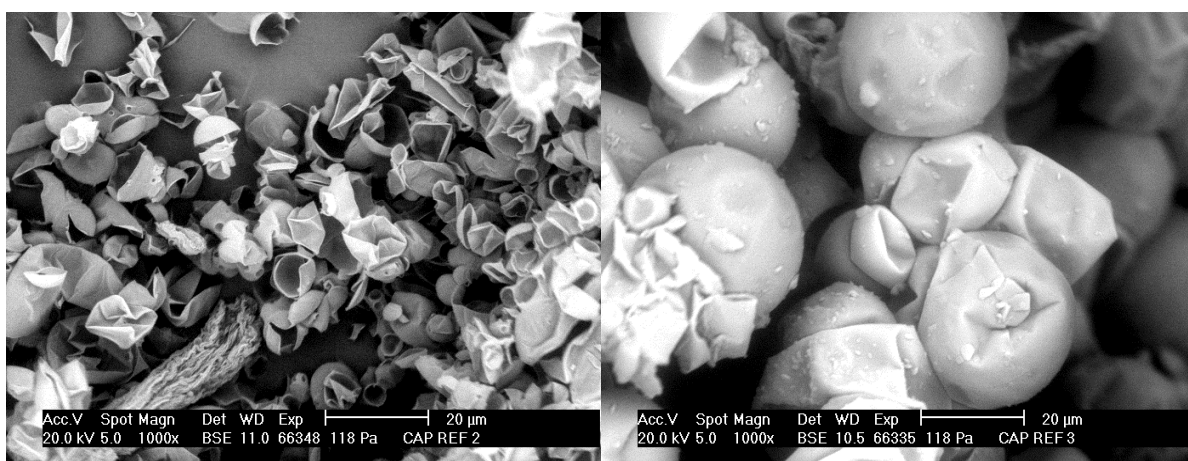
3. táblázat: A kezeletlen és a kezelt minta jellemzői

Jellemző tulajdonságok	Kezeletlen minta	Kezelt minta
CP 9000 készülék oszlopába töltött állófázis tömege [g]	0,0977	0,1132
SMS-SEA készülék oszlopába töltött állófázis tömege [g]	0,0609	0,0610
Fajlagos felülete [m ² /g]	11,2691	0,235

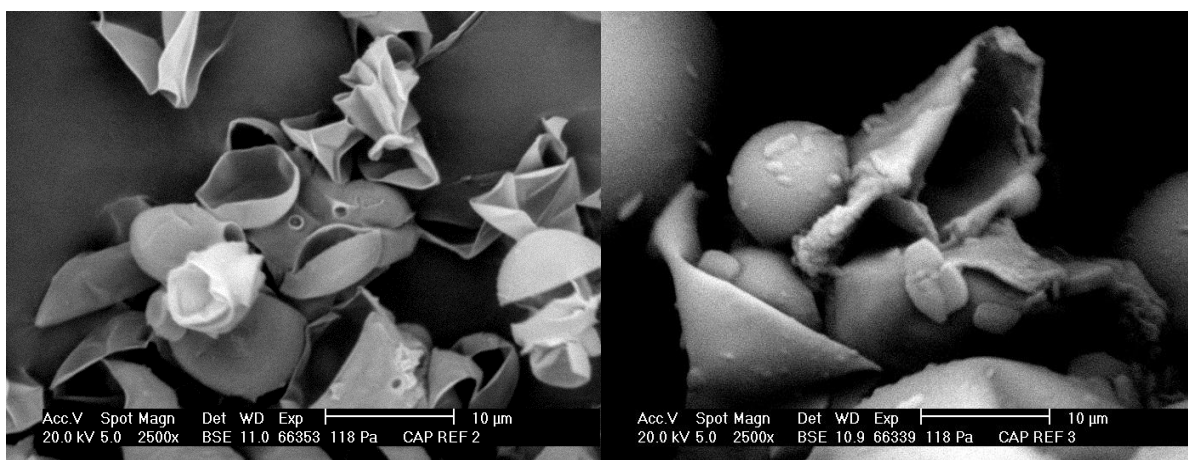
A 9.-11. ábrákon a Philips XL 30 ESEM pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek láthatóak az adszorbensek felületéről különböző (300-, 1000-, és 2500-szoros) nagyítások esetén.



9. ábra: A kezeletlen (bal) és a kezelt (jobb) minta elektronmikroszkópos felvétele 300-szoros nagyításban



10. ábra: A kezeletlen (bal) és a kezelt (jobb) minta elektronmikroszkópos felvétele 1000-szeres nagyításban

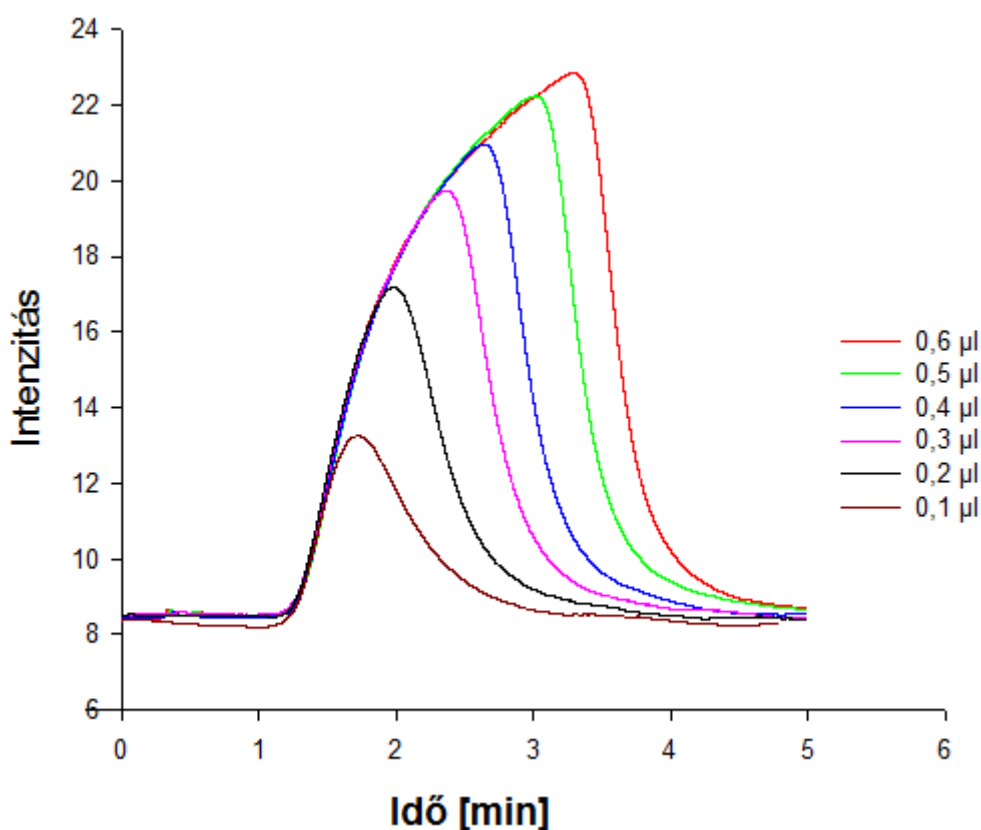


11. ábra: A kezeletlen (bal) és a kezelt (jobb) minta elektronmikroszkópos felvétele 2500-szoros nagyításban

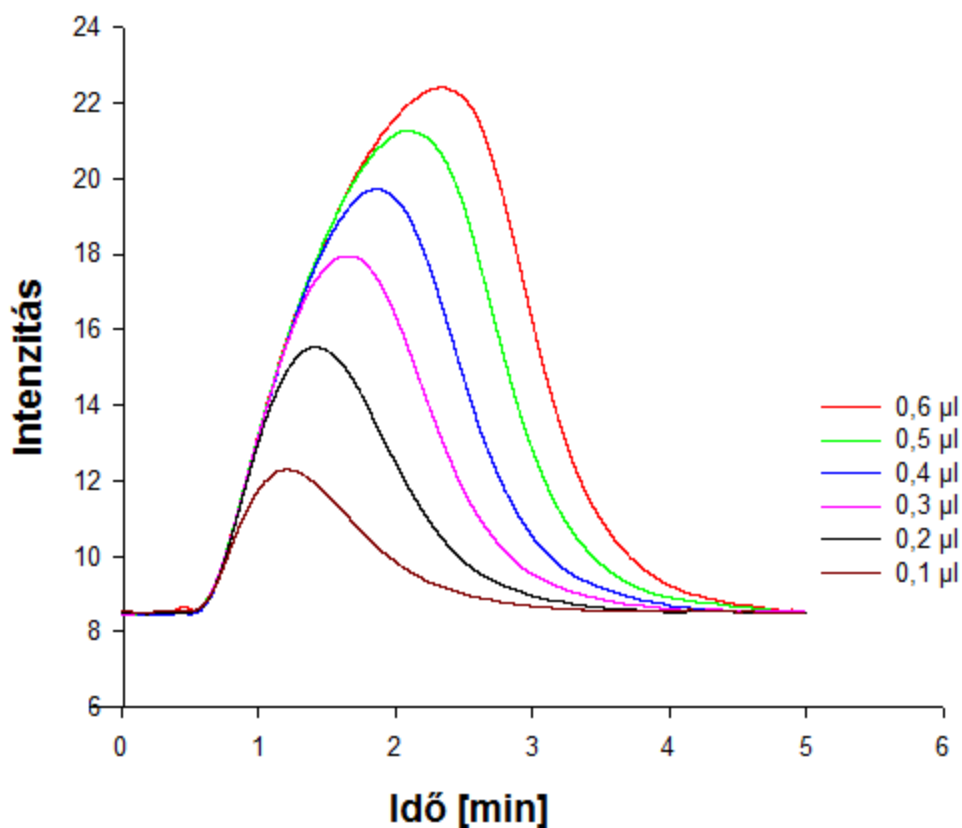
Az elektronmikroszkópos felvételek jól érzékeltetik, hogy az oldószeres extrakció milyen szerkezeti rombolást végzett a mikrokapszulázáshoz használt polimereken. Továbbá az IPM cseppek is jól kivehetők a kezelt polimer szemcsék felületén.

4.2. CP 9000 készülék mérési eredményei

A méréseim során Chromeleon 6.4 programmal gyűjtött detektor jeleket *.txt fájlokba konvertáltam, ugyanis a kapott kromatogramok pontjait így x és y koordinátákká tudtam alakítani, és ezt követően a számításaimat (retenciós idő, fajlagos retenciós térfogat) MATLAB program alkalmazásával végeztem. A 12-13. ábra a jasmacyclene nevű illatanyag 0,1-0,6 µl mennyiségű injektálásainak kromatográfiás csúcsait mutatja be a kezeletlen és a kezelt mintán 110 °C hőmérsékleten. Mindkét minta esetében jól megfigyelhető, hogy az elinjektált illatanyag mennyiségének növelésével arányosan a csúcsok alatti területek is nőttek. Továbbá észrevehető, hogy a 0,1 µl-hez tartozó csúcsok szimmetrikusnak tekinthetők, de a mennyiségek növelésével egyre inkább leading-es csúcsokat kaptam.



12. ábra: Jasmacyclene kezeletlen polimer adszorbensen meghatározott kromatogramjai



13. ábra: Jasmacyclene kezelt polimer adszorbensen meghatározott kromatogramjai

4.2.1. Fajlagos retenciós térfogat és termodinamikai jellemzők számítása

A mérések során a holtidő, azaz a vivőgáz átfutásához szükséges idő meghatározásához neont használtam (t_0). Az adott vegyület retenciós ideje (t_R) és a holtidő közti különbség adja az illető vegyület nettó retenciós idejét (t'_R) :

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (2)$$

A retenciós időből kiszámítottam a nettó retenciós térfogat értékeket (V_{net}):

$$V_{net} = t'_R \cdot \dot{V} \quad (3)$$

ahol $\dot{V}$ a gázáram az oszlopon. $\dot{V}$ a következő összefüggéssel számítható a vivőgáz áramból:

$$\dot{V} = J \cdot \dot{V}_m \cdot \frac{T_c + 273,15}{T_{ref}} \cdot \frac{p_{st}}{p_{atm,i}} \quad (4)$$

ahol J a James faktor, $\dot{V}_m$ a vivőgáz térfogatárama digitális áramlásmérővel mérve cm^3/min -ben, T_c a korrigált mérési hőmérséklet (oszlop hőmérséklet) $^{\circ}\text{C}$ -ban, T_{ref} az áramlásmérő

referencia hőmérséklete (298,15 K), p_{st} az áramlásmérő referencia nyomása (1,01320 bar) és $p_{atm,i}$ az áramlásmérőről leolvasott nyomásérték bar-ba átváltva.

A James faktor a következőképpen számítható:

$$J = \frac{3}{2} \cdot \frac{p^2 - 1}{p^3 - 1} \quad (5)$$

ahol

$$p = \frac{p_i}{p_{atm,i}} \quad (6)$$

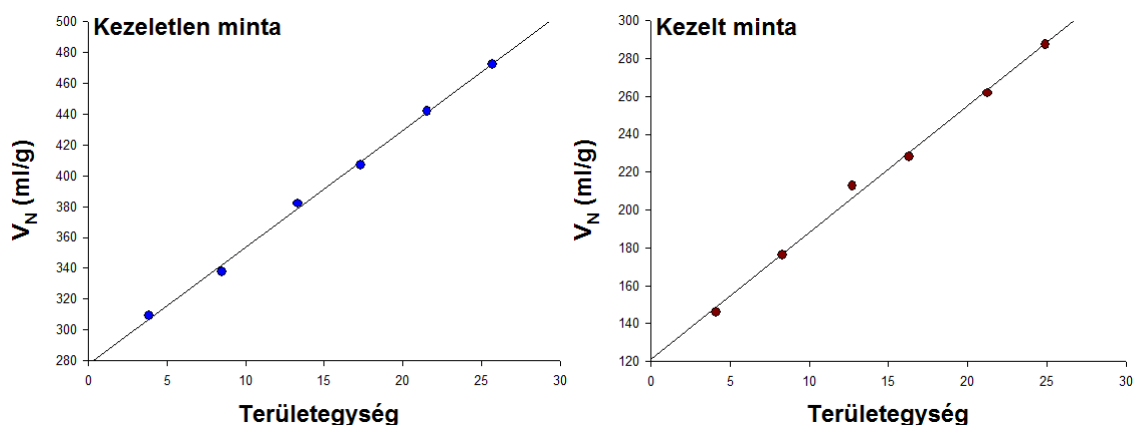
és p_i az áramlásmérőről leolvasott nyomás és az oszlopon mért túlnyomás összege, azaz a vivógáz belépő nyomása az oszlopfejnél bar-ban [1,3].

A nettó retenciós térfogat értékekből az alábbi egyenlet segítségével fajlagos retenciós térfogat adatokat számoltam:

$$V_N = \frac{V_{net}}{w_a} \quad (7)$$

ahol w_a az oszlopba töltött állófázis (adszorbens) tömege grammban (3. táblázat).

A fajlagos retenciós térfogatokat (V_N) ábrázoltam az injektált anyagmennyiségek függvényében -amely arányos a görbe alatti terület egységekkel-, hogy megkapjam a végtelen hígításra extrapolált értéket. Az eljárást a jasmacyclene példáján mutatom be a 14. ábrán.



14. ábra: A jasmacyclenel fajlagos retenciós térfogatának függése az injektált minta térfogatával arányos görbe alatti területtől és extrapolációja végtelen híg állapotra

Ezt követően kiszámítottam a Henry állandót (K_H) az alábbi egyenlet segítségével:

$$K_H = \frac{V_N^\infty}{R \cdot T} \quad (8)$$

Továbbá a végtelen hígításra extrapolált fajlagos retenciós térfogathoz a 9. egyenlet alapján standard adszorpciós szabadentalpia-változást számoltam [42]:

$$\Delta G_{ads}^+ = -R \cdot T \cdot \ln \frac{V_N^\infty \cdot p_0}{S \cdot \pi} \quad (9)$$

ahol a p_0 standard nyomás (101,3 kPa), az S az adszorbens BET felülete $\left(\frac{m^2}{g}\right)$ és a π a felületi referencia „nyomás”, felületi feszültség $\left(0,338 \frac{mN}{m}\right)$.

A szabadentalpia-változás hőmérséklet-függéséből számítható az adszorpciós moláris standard entalpiaváltozás és az adszorpciós moláris standard entrópia-változás:

$$\Delta G_{ads}^+ = \Delta H_{ads}^+ - T \cdot \Delta S_{ads}^+ \quad (10)$$

ahol a $\Delta H_{ads}^+ \left[\frac{J}{mol}\right]$ az adszorpció moláris entalpia-változása (moláris adszorpció hő) és a $\Delta S_{ads}^+ \left[\frac{J}{molK}\right]$ az adszorpció moláris entrópia-változása.

Az adatfeldolgozás során elhanyagoltam az adszorpció hő és entrópia-változás hőmérsékletfüggését.

A számított moláris adszorpció entrópia-változás és moláris adszorpció entalpiaváltozás értékeit a 4. és az 5. táblázatban foglaltam össze. Mind az adszorpció entalpia, mind az entrópia negatív szám, ami összhangban van a klasszikus termodinamikai megfontolásokkal.

4. táblázat: Illatanyagok adszorpciós entalpia- és entrópia-változása a kezeletlen állófázison

Név	$\Delta H_{ads}^+ \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta S_{ads}^+ \left[\frac{J}{molK} \right]$
Eucalyptol cosmos	-40,6	-53,8
Aldehyde c 10 decylic	-57,8	-88,1
Allyl oenantahte	-51,2	-73,3
Benzyl acetate extra	-49,2	-66,3
Freskomenthe	-53,3	-76,4
Agrumex	-59,9	-90,2
Undecavertol	-79,1	-135,2
Aldehyde C 12 MNA pure	-66,8	-104,5
Anethole synthetic	-47,8	-58,6
Aubepine para cresol	-50,7	-60,0
Lilia	-74,9	-116,9
Eugenol pure cosmos	-62,1	-84,6
Jasmacyclene	-52,5	-66,4
Damascenone	-61,4	-88,5
Nectaryl	-53,8	-53,3
Hexyl salicylate	-44,4	-34,8
Peach pure	-52,4	-51,2
Peonile	-55,3	-54,5
Tetrahydro linalool	-46,2	-61,1
Serenolide	-60,3	-65,5

5. táblázat: Illatanyagok adszorpciós entalpia- és entrópia-változása a kezelt állófázison

Név	$\Delta H_{ads}^+ \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta S_{ads}^+ \left[\frac{J}{molK} \right]$
Eucalyptol cosmos	-41,2	-31,8
Aldehyde c 10 decylic	-42,8	-23,9
Allyl oenantahte	-51,3	-50,7
Benzyl acetate extra	-50,5	-46,2
Freskomenthe	-43,7	-28,6
Agrumex	-63,7	-74,9
Undecavertol	-59,7	-65,9
Aldehyde C 12 MNA pure	-88,1	-141,6
Anetholesynthetic	-53,6	-46,7
Aubepine para cresol	-65,2	-73,6
Lilia	-41,2	-3,8
Eugenol pure cosmos	-41,0	-5,0
Jasmacyclene	-50,2	-33,4
Damascenone	-57,7	-55,1
Nectaryl	-44,4	-3,8
Hexyl salicylate	-48,9	-20,1
Peach pure	-52,5	-28,5
Peonile	-84,8	-99,2
Tetrahydro linalool	-63,6	-87,3
Serenolide	-45,7	-6,8

Egyensúlyban ugyanis:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad (11)$$

azaz

$$\Delta H = T \cdot \Delta S \quad (12)$$

Az adszorpció következtében csökken a rendezetlenség mértéke, azaz az entrópia, vagyis a ΔS negatív előjelű, és a 12. összefüggésből ΔH szintén negatív előjelű lesz, azaz az adszorpciós folyamat exoterm.

4.2.2. Adszorpció izoterma számítása

Az adszorpciós izotermákat úgy kaptam, hogy a V_{net} értékek alapján kiszámítottam az adszorbeált anyag mennyiségét a 13 összefüggés segítségével:

$$n_a = \frac{1}{w_a \cdot R \cdot T} \int_0^p V_{net} dp \quad (13)$$

ahol n_a az egységnyi tömegű adszorbens által megkötött anyag mennyisége, w_a az állófázis tömege és V_{net} a nettó retenciós térfogat.

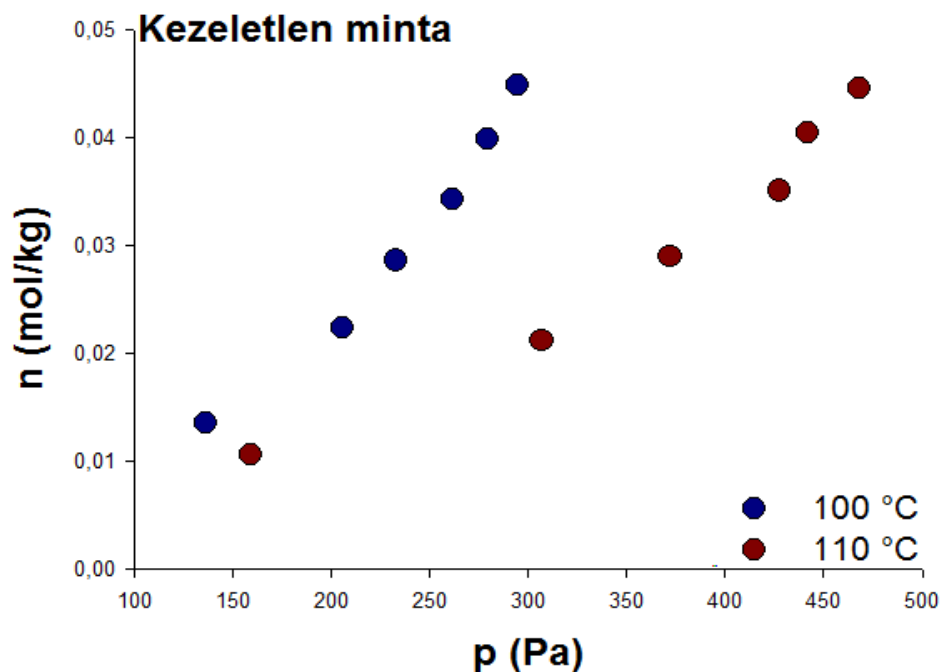
Majd az adszorbeált anyagmennyiség értékeket ábrázoltam az adszorbátum gázfázisbeli parciális nyomása (p) függvényében (14. egyenlet, Kiselev és Yashin módszere [43]):

$$p = \frac{n_i \cdot R \cdot T \cdot h_p}{\dot{V} \cdot A_p} \quad (14)$$

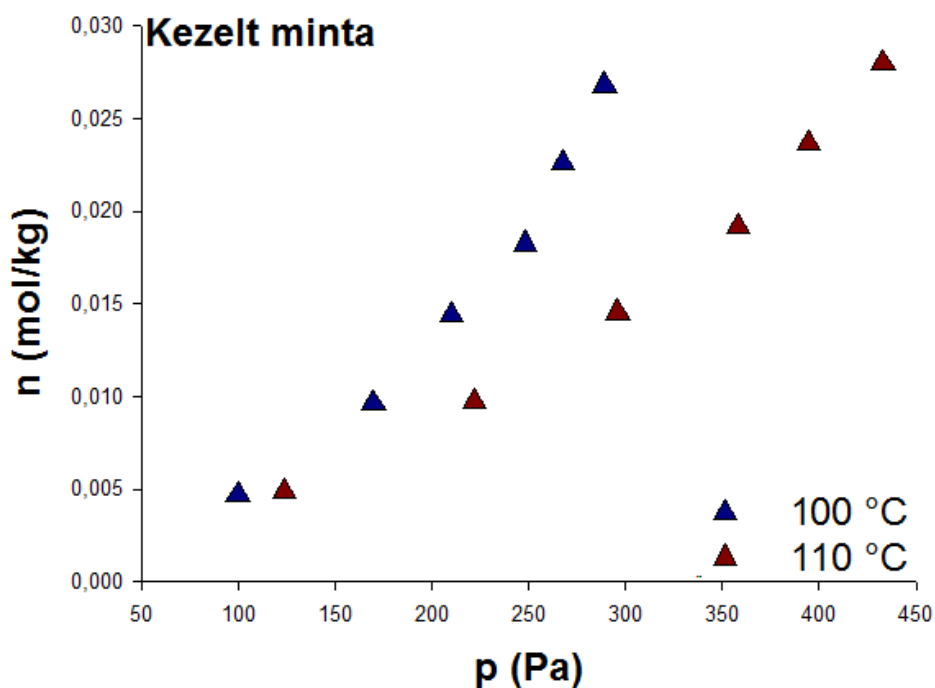
ahol az n_i az injektált mólok száma, a h_p a csúcsmagasság (mV) és A_p a csúcs alatti terület.

Az illatanyagok, valamint az állófázisként alkalmazott polimerek között lejátszódott adszorpciós folyamatokat jellemző izotermák közül a mérési eredményeimet mind a két adszorbensen a jasmacyclene illatanyag példáján (15.-16. ábra) mutatom be.

Az adszorbeált anyagmennyiséget a parciális nyomás függvényében ábrázoltam két különböző mérési hőmérséklet esetén. A pontok a diszkrét mérési adatokat szimbolizálják. Jól érzékelhető, hogy a klasszikus termodinamikai elvekkel összhangban a hőmérséklet növelése az adszorbeált anyagmennyiségek csökkenését eredményezi azonos parciális nyomások esetén.

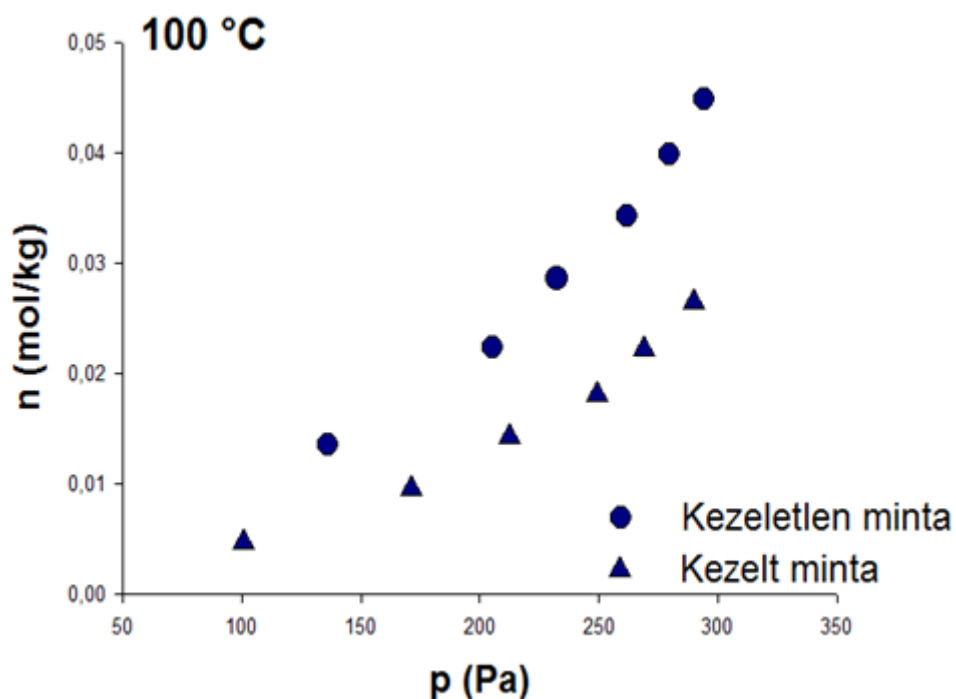


15. ábra: A jasmacyclene adszorpció izotermái az kezeletlen adszorbensen



16. ábra: A jasmacyclene adszorpció izotermái az kezelt adszorbensen

A 17. ábrán a 100 °C-on injektált jasmacyclene adszorbeált anyagmennyiségét ábrázoltam a parciális nyomás függvényében, a két különböző adszorbens esetében. Jól látható, hogy – összhangban a polimerek BET felületével- egy adott parciális nyomás esetében a kezeletlen minta jelentősen nagyobb anyagmennyiséget képes adszorbeálni, mint a kezelt minta.

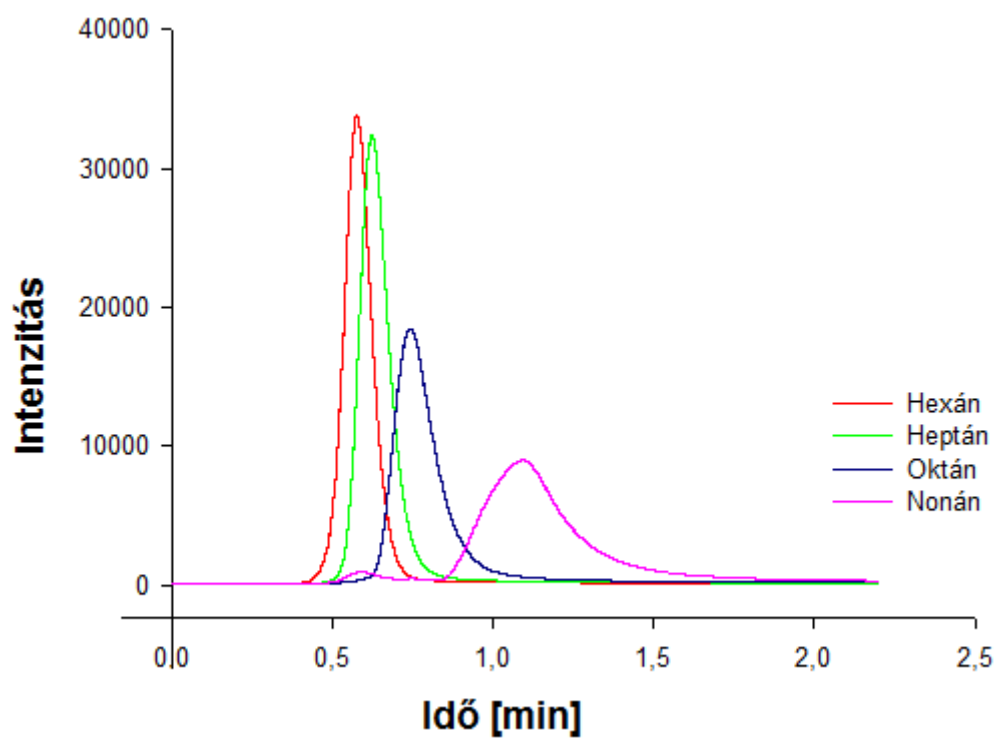


17. ábra: A jasmacyclene 100°C-on mért adszorpciós izotermái a kezeletlen, illetve a kezelt adszorbensen

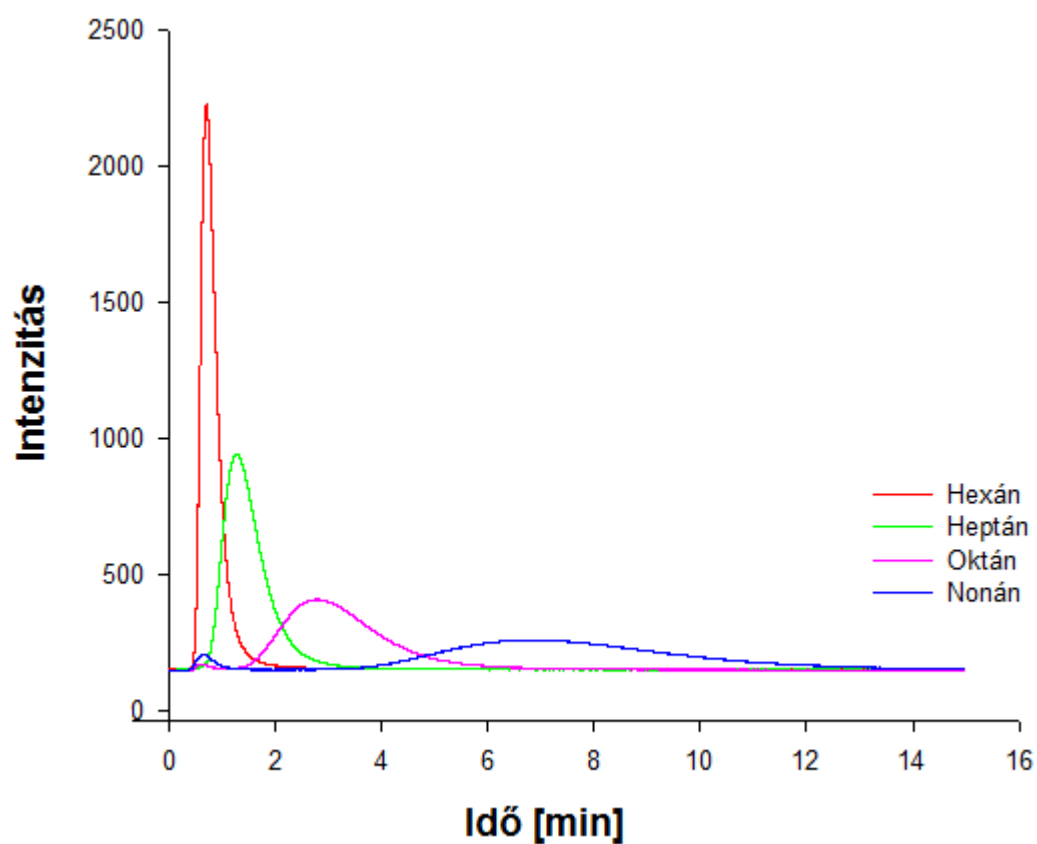
4.3. SMS SEA készülék mérési eredményei

Munkám során a Dorris-Gray és a Schultz módszerrel határoztam meg a felületi energia diszperziós komponensét. Majd a Gutmann összefüggés segítségével megállapítottam a szilárd minta felületi sav-bázis állandóit.

Ennél a mérési módszernél kicsi felületi borítottságra (kis injektált mintakonzentráció) törekedtem, így többnyire szimmetrikus kromatográfiás csúcsokat kaptam eredményül. A 18. ábra a kezeletlen és a 19. ábra a kezelt adszorbensre elinjektált n-alkánok kromatográfiás csúcsait mutatja be. A kromatogramokon látni lehet, hogy a kezeletlen mintán az alkánok sokkal rövidebb idő alatt deszorbeálódtak, mint a kezelt adszorbensen.



18. ábra: Kezeletlen adszorbensre injektált *n*-alkánok kromatogramjai



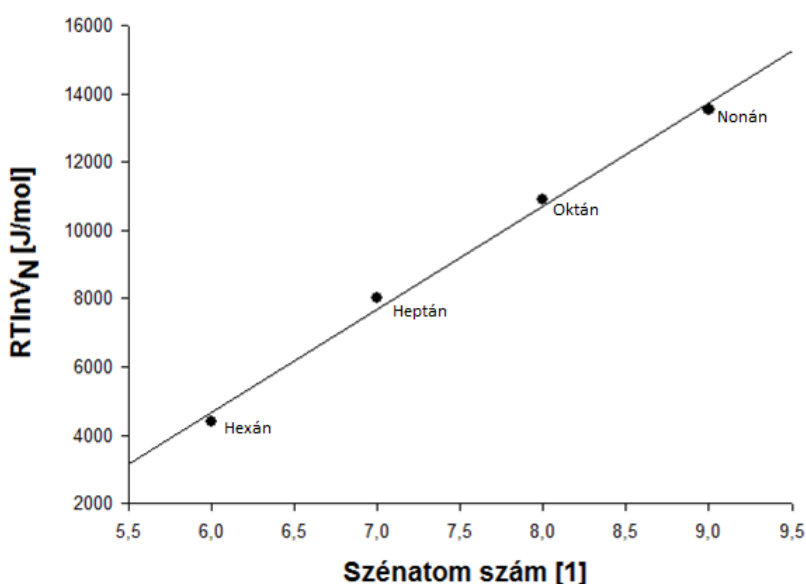
19. ábra: Kezelt adszorbensre injektált *n*-alkánok kromatogramjai

4.3.1. Felületi energia diszperziós komponensének meghatározása Dorris-Gray módszerrel

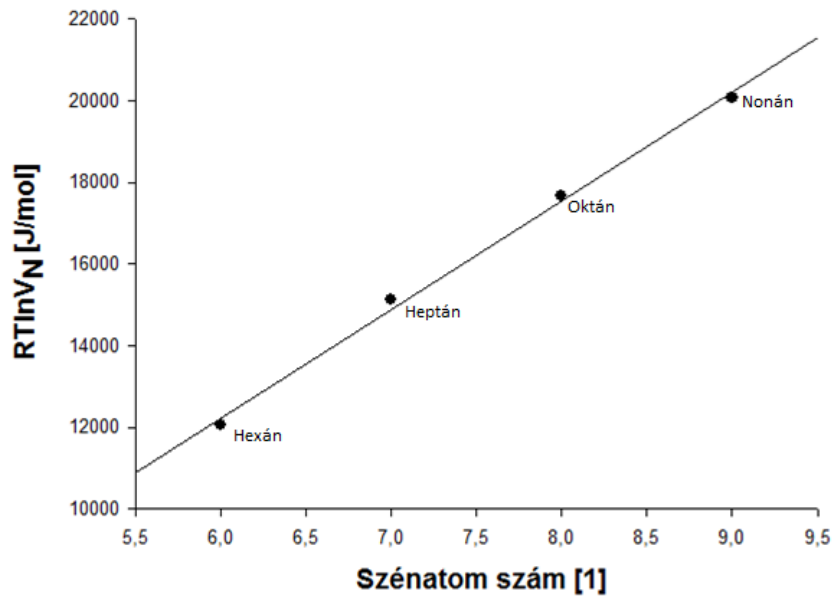
A Dorris-Gray módszer alap feltételezése, hogy a metilén csoport adszorpciós felületi szabad entalpia (ΔG^{CH_2}) meghatározható annak az egyenesnek a meredekségéből, amelyet azáltal kapunk, hogy az n-alkánok adszorpciós szabad entalpiáját ábrázoljuk a szén-atomszám függvényében:

$$\Delta G^{CH_2} = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}}\right) \quad (15)$$

ahol R az egyetemes gáz állandó ($R=8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), a T a hőmérséklet [K], $V_{N,n}$ az n-alkánok nettó retenciós térfogata. A módszer alkalmazását a kezeletlen és a kezelt adszorbens esetében 20. és a 21. ábra mutatja be.



20. ábra: Dorris-Gray módszer alkalmazása kezeletlen adszorbensre



21. ábra: Dorris-Gray módszer alkalmazása kezelt adszorbensre

Jól látható, hogy a négy n-alkán esetében jó illeszkedésű egyeneseket kaptam a mérési pontokra.

Fowkes összefüggés alapján a metilén csoport adhézión munkája:

$$W_{aCH_2} = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (16)$$

ahol γ_s^d az adszorbens felületi energiájának diszperziós komponense, és $\gamma_{CH_2}^d$ a metilén csoport felületi energiája, amely hőmérséklet-függését az alábbi egyenlettel lehet kiszámítani:

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 \left(\frac{mJ}{m^2} \right) + 0,058 \cdot (20 - T) \quad (17)$$

ahol T a mérési hőmérséklet [°C].

A metilén csoport adszorpció felületi szabad entalpiája az adhézión munka nagyságától függ:

$$-\Delta G^{CH_2} = N \cdot a_{CH_2} \cdot W_{a,CH_2} \quad (18)$$

ahol N az Avogadro szám ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), valamint a_{CH_2} a metilén csoport átmérője ($6 \text{ \AA}^2 = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

Az adszorbens diszperziós felületi energiája kiszámítható a (16) és a (18) egyenlet felhasználásával, az alábbi egyenlettel

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{-\Delta G^{CH_2}}{N * a_{CH_2}} \right)^2 \quad (19)$$

Ezen összefüggések alapján a két polimer minta felületi energiájának diszperziós komponens értékeit a 6. táblázatban foglaltam össze.

6. táblázat: A kezeletlen és a kezelt adszorbens felületi energiájának diszperziós komponenseinek meghatározása Dorris-Gray módszerrel

	γ_s^d [mJ/m ²]
	60°C
Kezeletlen minta	52,93
Kezelt minta	40,73

A következő alfejezetben ezeket az értékeket összehasonlítottam a Schultz módszerrel meghatározott felületi energia diszperziós komponens értékekkel.

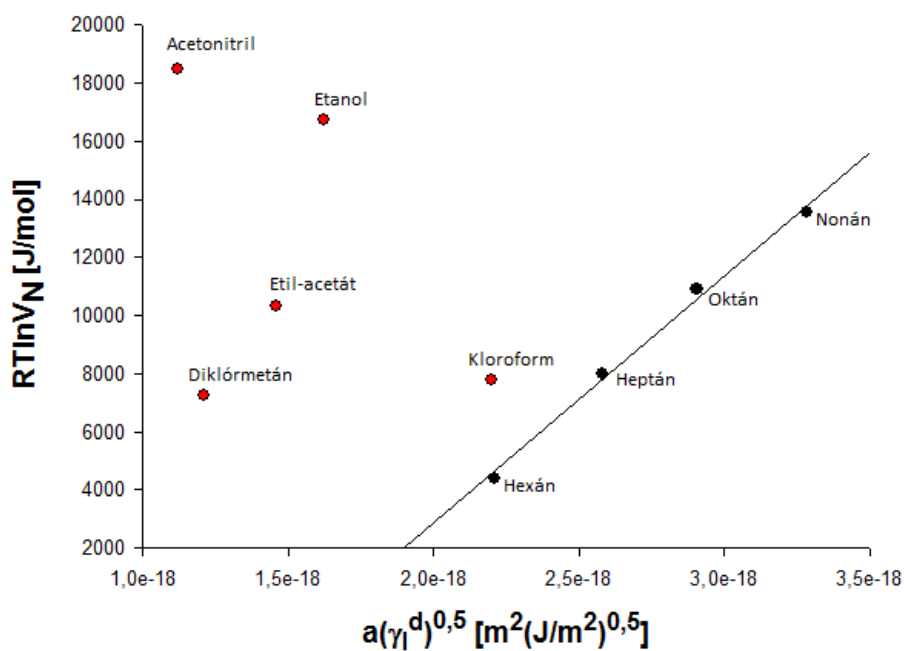
4.3.2. Felületi energia diszperziós és specifikus komponenseinek meghatározása Schultz módszerrel

A felületi energia diszperziós komponensét egy másik, az irodalomban gyakran alkalmazott számítási móddal, a Schultz módszerrel is meghatároztam. Ebben az esetben az n-alkánok nettó fajlagos retenciós térfogatából (V_N) számított $RT \ln V_N$ értékeket ábrázoljuk a $a_l(\gamma_l^d)^{0,5}$ szorzat függvényében, és az így kapott pontokra illesztett egyenes meredekségéből a felületi energia diszperziós komponense meghatározható. A Schultz módszer az alábbi egyenlettel írható le:

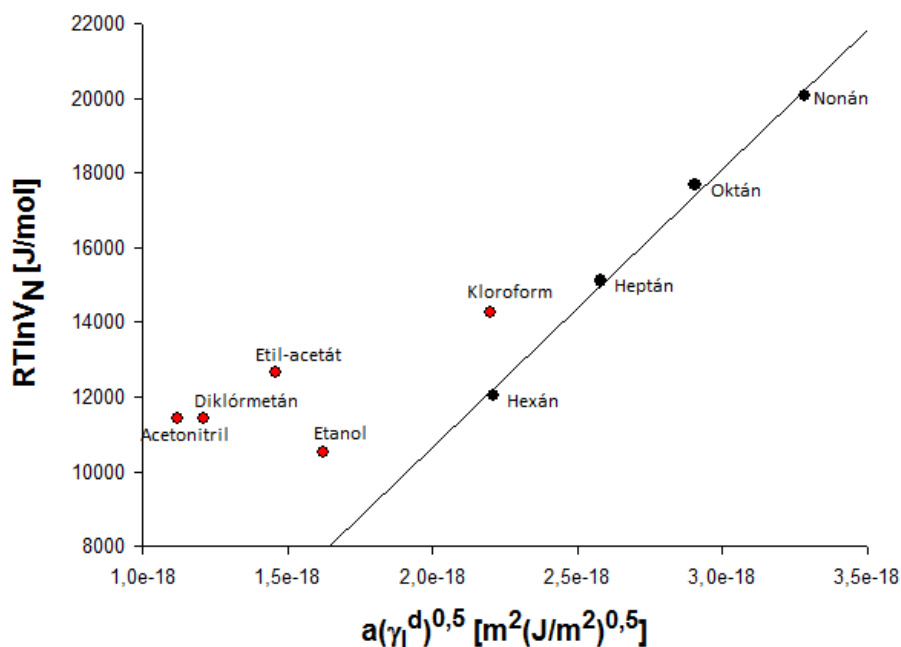
$$-RT \ln V_N = 2N(\gamma_s^d)^{0,5} a_l(\gamma_l^d)^{0,5} + C \quad (20)$$

ahol γ_l^d az l adszorbeálódó anyag felületi energiájának diszperziós komponense és a_l ezen anyag helyigénye, C pedig konstans (referencia állapottól függ).

A Schultz módszer alkalmazását a kezeletlen és a kezelt adszorbensnél 22. és a 23. *ábra* szemlélteti, illetve az így meghatározott felületi energia diszperziós komponensének értékeit a 7. táblázatban tüntettem fel.



22. ábra: Schultz módszer alkalmazása kezeletlen adszorbens felületi energiája diszperziós komponensének meghatározására



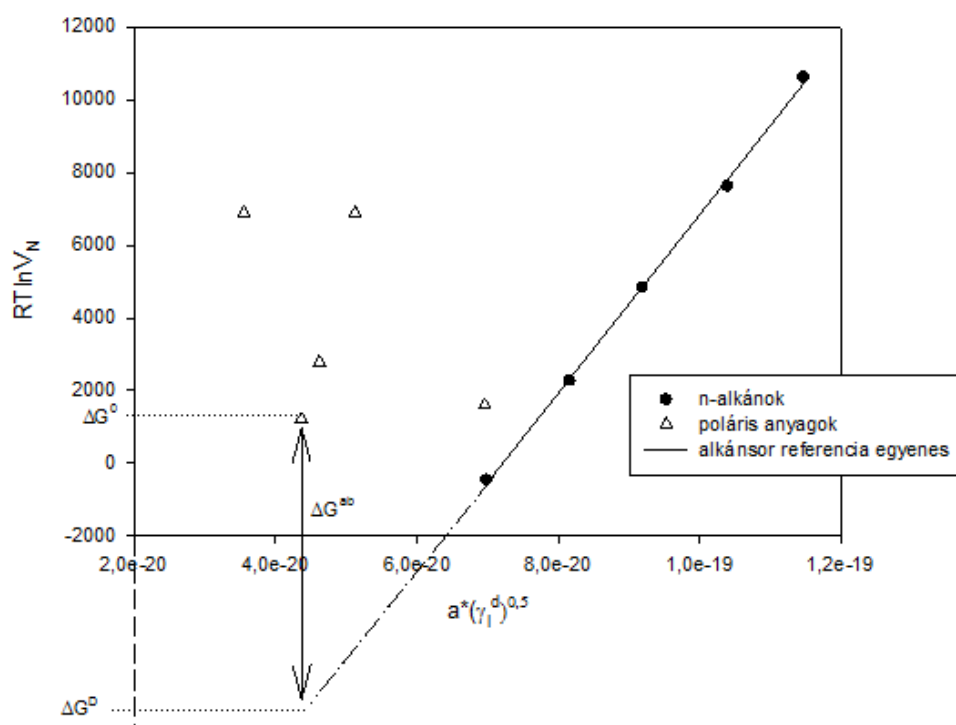
23. ábra: Schultz módszer alkalmazása kezelt adszorbens felületi energiája diszperziós komponensének meghatározására

7. táblázat: A kezeletlen és a kezelt adszorbensek felületi energiájának diszperziós komponensének meghatározása Schultz módszerrel

	γ_s^d [mJ/m ²]
	60°C
Kezeletlen minta	49,93
Kezelt minta	38,43

A 6. és a 7. táblázat értékei alapján megállapítható, hogy a két módszer (Dorris-Gray, Schultz) közel azonos eredményt adott. Továbbá megfigyelhető, hogy a kezeletlen minták felületi energiájának diszperziós komponense jóval nagyobb a kezelt minták adataihoz képest. Ebből az következik, hogy a kezeletlen minta reverzibilis adhézión munkája is nagyobb, így az anyagban a részecske-részecske kölcsönhatás is jóval erősebb, emiatt jelentős mértékben aggregálódhat a minta [44].

A 21. ábrán a poláris anyagok adszorpciós szabadentalpia-változását is ábrázoltam. Erre azért volt szükséges, mert a Schultz módszer alapján az adszorbeálódó fluidum és a töltet specifikus kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia-változás (ΔG_A^{ab}) így meghatározható. A ΔG_A^{ab} értékét az adott poláros anyag $RT \ln V_N$ értékének az egyenestől való ordinátatávolsága adja, ezt szemlélteti a 24. ábra [44].



24. ábra: Specifikus kölcsönhatásra jellemző szabadenergia meghatározása

A két polimer felületi specifikus kölcsönhatásaira jellemző adszorpciós szabadenergia adatokat a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat: *Tesztanyagok specifikus adszorpciós szabadenergiája a kezeletlen és a kezelt polimeren*

Tesztanyagok	Kezeletlen minta	Kezelt minta
	$\Delta G^{ab} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta G^{ab} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
Acetonitril	22,74	7,33
Etil-acetát	11,77	6,03
Kloroform	3,1	2,12
Diklórmétán	10,76	6,67
Etanol	16,27	2,68

Megfigyelhető, hogy a kezelt mintánál mindegyik poláros tesztanyag esetében jelentősen kisebb ΔG^{ab} értékeket kaptam, mint a kezeletlen adszorbensnél. Ez alapján arra lehet következtetni, hogy a kezelt minta gyengébb specifikus kölcsönhatások kialakítására képes, mint a kezeletlen.

4.3.3. Lewis féle sav-bázis konstansok meghatározása Gutmann módszerrel

A Gutmann egyenlettel (21) meghatározhatóak az adszorbens sav-bázis állandói (K_A , K_B) az elinjektált poláris anyagok donor és a van der Waals adalékkal korrigált akceptor számainak (AN^* , DN), valamint a retenciós térfogatból számított ΔG_A^{ab} értékek ismeretében ($\Delta G_A^{ab} \cong \Delta H_A^{ab}$).

$$\frac{\Delta H_A^{ab}}{AN^*} = K_A * \frac{DN}{AN^*} + K_B \quad (21)$$

Az AN^* és DN értékek megtalálhatók a melléklet első táblázatában.

A 9. táblázatban összefoglaltam a két minta sav-bázis állandóit, amely alapján megállapítható, hogy mindkét adszorbens kismértékben bázikus karakterű (a kezeletlen minta valamivel erősebben). Mindkét polimer gyenge specifikus kölcsönhatások kialakítására képes, de a kezeletlen polimer felülete kismértékben polárisabb, mint a kezelt polimer felület.

9. táblázat: Kezeletlen polimer minta felületi sav- bázis állandói.

	K_a	K_b
Kezeletlen minta	0,1326	0,4104
Kezelt minta	0,0672	0,1613

5. Összefoglalás

Munkám során inverz gázkromatográfiás kísérleteket végeztem illatanyagok kezelt és kezeletlen polimer adszorbensekre jellemző retenciós paramétereik (retenciós idő, fajlagos retenciós térfogat) meghatározására. Továbbá a kétféle polimer adszorbens felületi energetikai tulajdonságait vizsgáltam második generációs inverz gázkromatográffal, azaz felületi energia analizátorral.

Az inverz gázkromatográfiás mérések adataiból, amelyeket különböző hőmérsékleteken mértem, meghatároztam húsz illékony aromaanyag polimer állófázison történő felületi megkötődésének termodinamikai paramétereit. Továbbá meghatároztam a standard adszorpciós entalpia- és entrópia-változás értékeket a végtelen hígításra extrapolált fajlagos retenciós térfogat adatokból. Ezt követően kiszámoltam az adszorpcióra jellemző adszorbeált anyagmennyiségeket és meghatároztam az adszorpciós izotermákat különböző hőmérsékleteken.

A felületi energia analizátorral történő méréseim során kapott adatokból kiszámítottam a polimerekre jellemző felületi energia diszperziós komponens értékeit két módszerrel, a Dorris-Gray és a Schultz módszerekkel. Majd a Gutmann összefüggést alkalmazva meghatároztam az adszorbensek Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav- és bázisállandóit.

Ezek az eredmények fontos információkat jelentenek az illatanyagok mikrokapszulázásának tervezése során, hogy elvárt tulajdonságú és versenyképes termékeket tudjanak előállítani.

Irodalomjegyzék

- [1] **Martin P. Neubauer, M. Poehlmann, A. Fery.:** *Microcapsule mechanics: From stability to function*, Advances in Colloid and Interface Science, **2013**
- [2] http://www.aromamedia.hu/dynamic/aromamedia_ebrosura.pdf 2014-02-14 10:16
- [3] **Dr. Balla J.:** *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, ABIGÉL Bt, Budapest, **1997**
- [4] **Pokol Gy.:** *Analitikai kémia*, Typotex Kiadó, Budapest, **2011**
- [5] **Dr. Lakatos J., Dr. Bánhidi O., Dr. Lengyel A., Dr. Lovrity Z., Muránszky G.:** *Analitikai kémia anyagmérnököknek*, Miskolci Egyetem, Miskolc, **2010**
- [6] **Dr. Kristóf J.:** *Kémiai analízis II.*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, **2000**
- [7] **Thielmann, F., Pearse, D.:** *Determination of surface heterogeneity profiles on graphite by finite concentration inverse gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 969, 323-327 **2002**
- [8] **Papirer, E., Brendle, E., Balard, H., Vergelati, C.:** *Inverse gas chromatography investigation of the surface properties of cellulose*, J. Adhesion Sci. Technol., 14, 321-337, **2000**
- [9] **Hamieh, T., Schultz, J.:** *New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution I.*, Journal of Chromatography A, 969, 17-25 **2002**
- [10] **Hamieh, T., Schultz, J.:** *New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution II.*, Journal of Chromatography A, 969, 27-36, **2002**
- [11] **Hamieh, T., Schultz, J.:** *New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution III.*, Journal of Chromatography A, 969, 37-47 **2002**
- [12] **Grimsey, I.M., Osborn, J.C., Doughty, S.W., York, P., Rowe, R.C.:** *The application of molecular modelling to the interpretation of inverse gas chromatography data*, Journal of Chromatography A, 969 49-57, **2002**
- [13] **Kalogirou, E., Bassiotis, I., Artemiadi, Th., Margariti, S., Siokos, V., Roubani-Kalantzopoulou, F.:** *Experimental adsorption isotherms based on inverse gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 969, 81-86 **2002**
- [14] **Oguz 'Inel, Demet Topaloglu, Aysegül Askın, Fatma Tümsək:** *Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some hydrocarbonson 4A and 13X zeolites by inverse gas chromatography*, Chemical Engineering Journal 88, 252-262, **2002**
- [15] **Marie-Pierre Comarda, Rachel Calveta, John A. Dodds, Henri Balardb:** *Coupling of inverse gas chromatography at infinite dilution (IGC-ID) with a controlled modification of a solid surface*, Journal of Chromatography A, 969, 93–96, **2002**
- [16] **Chenhang Sun and John C. Berg:** *The effective surface energy of heterogeneous solids measured by inverse gas chromatography at infinite dilution*, Journal of Colloid and Interface Science 260, 443–448, **2003**
- [17] **Yucheng Peng, Douglas J. Gardner, Yousoo Han, Zhiyong Cai, Mandla A. Tshabalala:** *Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography*, Journal of Colloid and Interface Science 405, 85-89, **2013**

- [18] **Benedek, P., Szepesy, L.:** Gewinnung von reinem Acetylen aus Gasgemischen mit niedrigem Acetylengehalt durch kontinuierliche Gaschromatographie. Erdöl und Kohle, 9: 593-97 **1956**
- [19] **Benedek P.:** A folytonos üzemű gázkromatográfia. Tiszta acetilén előállítása a metán parciális oxidációjának véggázából. Kandidátusi értekezés. Veszprém, **1957**
- [20] **Freund, M., Benedek, P., László, A., Szepesy, L.:** Continuous gas chromatography 1. Pure acetylene recovery from the end gas of the partial oxidation of methane. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 14: 3-18 **1958**
- [21] **Benedek, P., Szepesy, L.:** Continuous gas chromatography 2. Investigation of dynamic adsorption of fixed and moving carbon beds. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 14: 19-29 **1958**
- [22] **Benedek, P., Szepesy, L.:** Continuous gas chromatography 3. Investigation of adsorption equilibria of acetylene-carbon-dioxide mixtures. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 14: 31-41 **1958**
- [23] **Benedek, P., Szepesy, L., Szépe, I.:** Continuous gas chromatography 4. Calculation of continuous chromatographic column for the separation of binary mixtures. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 14: 339-51 **1958**
- [24] **Benedek, P., Szepesy, L., Szépe, I.:** Continuous gas chromatography 5. Calculation of a three-product gas chromatographic column. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 14: 353-58 **1958**
- [25] **Benedek, P., Szepesy, L., Szépe, I.:** Continuous gas chromatography 6. Calculation of a three-product gas chromatographic column for multicomponent gaseous feed. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 14: 359-67 **1958**
- [26] **Benedek, P.:** Continuous gas chromatography 7. Separation of mixtures with solid or liquid sorbents. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 34: 257-79 **1962**
- [27] **Ratkovics, F.:** Untersuchung des Assoziationsgleichgewichtes von Alkoholen in der Flüssigkeitsphase mit Hilfe der Gaschromatographie. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 49: 57-69 **1966**
- [28] **Ratkovics, F.:** Über die Untersuchung des Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichts von binären oder Mehrkomponentensystemen mit Hilfe der Gaschromatographie. Acta Chim. Acad, Sci. Hung., 49: 71-83 **1966**
- [29] **Goffredi, M., Liszi, J., Németh, B., Turco Liveri, V.:** Free Energy of Transfer of n-Nitroalkanes from n-Octane to Water at 25 °C. J. Sol. Chem., 12 (4): 221 **1983**
- [30] **Liszi, J., Németh, B.:** Electrostatic Gibbs Free Energy of Solvation from Gas Chromatographic Data. J. Chromatogr., 284: 238 **1984**
- [31] **Goffredi, M., Liszi, J., Németh, B.:** Entropy of Transfer of n-Nitroalkanes from n-Octane to Water at 25 °C. J. Sol. Chem., 13(11): 805 **1984**
- [32] **Défayes, G., Reddy, K.S., Dallos, A., Kováts, E.:** Pair-wise interactions by gas chromatography V. Interaction free enthalpies of solutes with primary chloro- and bromoalkanes. J. Chromatogr., 699: 131-54 **1995**

- [33] **sz. Kováts E., Fóti Gy., Dallos A.:** Solute-solvent interaction parameters by gas chromatography. J. Chromatogr. A 1046: 185-202 **2004**
- [34] **Dallos, A., sz. Kováts, E.:** Prediction of Activity Coefficients in Low Molecular Weight Paraffins from Gas Chromatographic Data. Analytical Chemistry, 71: 3503-3512 **1999**
- [35] **Polgár Á., Juvanz Z., Dallos A.:** Measurement of Henry coefficients by capillary columns coated with slightly polar solvents. Chromatographia, 51 (Suppl): 274-278 **2000**
- [36] **Alexander G., Tolnai Gy., Hórvölgyi Z., Juvancz Z., Dallos A.:** Stabilization of gas chromatographic stationary phases with nanosized particles. Chromatographia, 53: 69-75 **2001**
- [37] **Dallos A., Sisak A., Kulcsár Z., sz. Kováts E.:** Pair-wise interactions by gas chromatography VII. Interaction free enthalpies of solutes with secondary alcohol groups. J. Chromatogr. A, 904: 211-242 **2000**
- [38] **Dallos A., Kresz R., sz. Kováts E.:** Solvation properties and limiting activity coefficients of halogenated hydrocarbons in C₇₈H₁₅₈ branched saturated alkane solvent. Fluid PhaseEquilibria, 210(1): 57-67 **2003**
- [39] **Dr. FonyóZs., Dr. Fábry Gy.:** *Vegyipari művelettani alapismeretek*, Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest, **1998**
- [40] **Liszi J.:** *Fizikai kémia*, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, **1993**
- [41] **Dr. Fekete, E.,Móczó, J.,Dr. Pukánszky, B.:** *Kalcium-karbonát felületi tulajdonságainak vizsgálata inverz gázkromatográfiával*, Műanyag és gumi, 40, **2003**
- [42] **Cantergiani, E., Benczédi, D.:** *Use of inverse gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity*, Journal of Chromatography A, 969, 103-110 **2002**
- [43] **Kiselev A. V., and Yashin Y. I.:** *Gas Adsorption Chromatography*, Plenum Press, New York, **1969**
- [44] **Shi, B., Wang, Y., Jia, L.:** *Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 1218, 860–862, **2011**

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőimnek, dr. Dallos Andrásnak és Járvás Zsuzsának a dolgozatom elkészítésében nyújtott sok segítségért, látóköröm szélesítéséért és a kollegiális bánásmódért.

Továbbá szeretném megköszönni Mészáros Brigittának, Söjtöri Szabinának, Gerencsér Fruzsínának, Németh Gabriellának, Kontos Jánosnak, Capári Dánielnek és Járvás Gábornak felém fordított figyelmüket és szakmai segítségüket.

A munka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 projekt keretében.

Melléklet

M-1. táblázat: *Teszt anyagok van der Waals adalékkal korrigált akceptor, és donor számai.*

Tesztanyagok	AN*	DN
Acetonitril	4,7	14,1
Etil-acetát	1,5	17,1
Kloroform	5,4	0
Diklórmétán	3,9	0
Etanol	10,3	19