



XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia
2014



Impregált szén nanocső minták
reprodukálhatóságának és hőkezelésének vizsgálata
a minták felületi energetikai tulajdonságai alapján

(Nem publikálható, szigorúan belső használatra)

Készítette:

Gerencsér Fruzsina

Témavezetők:

dr. Dallos András, dr. Varga Csilla, Járvás Zsuzsa

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

Kivonat

A nanotechnológiában fontos szerepet töltenek be a szén nanocsövek. Nagyfokú szakítószilárdság, hőstabilitás, rugalmasság, hajlékonyság és rendkívül kis sűrűség jellemző rájuk, ezáltal közkedvelt kompozit-alkotókká váltak. A kompozitok sajátosságait az összetétel, a szerkezet és a komponensek tulajdonságai mellett nagymértékben befolyásolja a mátrix és az erősítő fázis közötti határfelületi kölcsönhatás erőssége, melyre a vizsgált minta felületi energetikai jellemzőiből következtethetünk. Ezek inverz gázkromatográffal (IGC) gyorsan és pontosan meghatározhatók.

Inverz gázkromatográfiás méréseim során ismert jellemzőkkel rendelkező teszt anyagok retenciós adatainak felhasználásával meghatároztam a vizsgált szén nanocső adszorbens-minták felületi energiájának diszperziós és specifikus komponens értékeit, valamint a Gutmann összefüggés segítségével a szilárd felület Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav- és bázis-állandóit.

A méréseket az SMS (Surface Measurement Systems, UK) által gyártott SEA (Surface Energy Analyzer) típusú, második generációs inverz gázkromatográfon végeztem. A gázfázisú tesztanyag-injektálásokat automatikusan, nagy pontossággal történtek, ezáltal sokkal megbízhatóbb értékeket kaptam a manuális injektálásos mérésekhez képest.

A kísérletek során többféle kezelésnek alávetett szén nanocső minták felületi jellemzőit határoztam meg. A mérési adatok alapján megállapítottam, hogy az impregnálás reprodukálható, a hőkezelés azonban kedvezőtlenül befolyásolja a minták tulajdonságait. A minták specifikus kölcsönhatásai gyengék, enyhén bázikusnak tekinthetők. A kapott eredmények alapján következtetéseket vontam le a vizsgált minták jövőbeli felhasználási lehetőségeire.

Kulcsszavak: inverz gázkromatográfia, felületi energia, szén nanocső, impregnálás

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi összefoglaló	2
2.1 A felületi adszorpció.....	2
2.2 A kromatográfia alapjai	3
2.3 Gázkromatográfia	5
2.4 Az inverz gázkromatográfia	6
2.5 Szén nanocsövek.....	7
3. Kísérleti rész	9
3.1 A mérőberendezés	9
3.2 A minták és az oszlopok előkészítése.....	10
3.3 A mérési módszer ismertetése	12
3.4 Felhasznált anyagok	12
3.5 A retenciós idő meghatározása	13
3.6 A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása	15
3.7 Schultz módszer.....	16
3.8 Dorris-Gray módszer	17
3.9 Sav-bázis tulajdonságok	18
4. Eredmények és értékelésük	21
5. Összefoglalás.....	30
6. Irodalomjegyzék.....	31
7. Köszönetnyilvánítás	33

1. Bevezetés

A kompozitok az élet számos területén (járműipar, textilipar, sporszerek, stb.) töltnek be fontos szerepet. Munkám során a kompozit-alkotóként is használt szén nanocsövek felületi energetikai jellemzőit vizsgáltam. A kompozitok mechanikai tulajdonságai nagymértékben függnak a polimer mátrix és az erősítőanyag típusa mellett, a határfelületeken kialakuló molekuláris kölcsönhatásoktól. A szén nanocsövek felületi energiáinak ismerete megkönnyíti az elvárásoknak megfelelő kompozitok tervezését.

Lineáris inverz gázkromatográf (IGC) segítségével gyorsan és egyszerűen tanulmányozhatók a kompozit-alkotók felületi jellemzői. Lineáris IGC alkalmazása során a vizsgálandó anyaggal töltjük meg a kolonnát, majd ismert jellemzőkkel rendelkező folyadékok gőzeit (alkánok, poláris anyagok) injektáljuk a vivőgáz áramba. Az így kapott retenciós adatok felhasználásával meghatározható a felületi energia diszperziós és specifikus komponense, valamint a Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav-bázis állandók.

A méréseket az SMS (Surface Measurement System) cég által gyártott SEA (Surface Energy Analyzer) típusú inverz gázkromatográf segítségével végeztem, lángionizációs detektor alkalmazásával. Két különböző hőmérsékleten (70 °C, 110 °C) vizsgáltam impregnálással kezelt szén nanocső minták felületi tulajdonságait.

Kísérleti munkám eredményei segíthetik a kívánt tulajdonságokkal rendelkező műanyag-kompozitok tervezését, illetve létrehozását.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 A felületi adszorpció

A határfelületen levő részecskék a fázis belsejében lévő részecskékhez képest többlet-energiával rendelkeznek, azaz a határfelület energetikailag más állapotban van, mint a fázis belseje. Ez a fázis belsejétől eltérő energetikai állapot okozza a felületi jelenségeket, melyek akkor kiemelkedőek, ha az anyag fajlagos felülete nagy a tömegéhez viszonyítva. Amikor két fázis találkozik, az érintkezés egy bizonyos határrétegen keresztül történik. Ez a réteg választja el egymástól a két felületet és megakadályozza a felületnövelő hatások kialakulását. A felület megnöveléséhez munkát kell végezni, amely arányos a felület nagyságának megváltozásával és a felületi feszültséggel

$$\delta w = \gamma dA \quad (1)$$

ahol dA a felület nagyságának megváltozása, w a felület megnöveléséhez szükséges munka, γ pedig a felületi feszültség, amely definiálható az egységnyi új felület létrehozásához szükséges munkával.

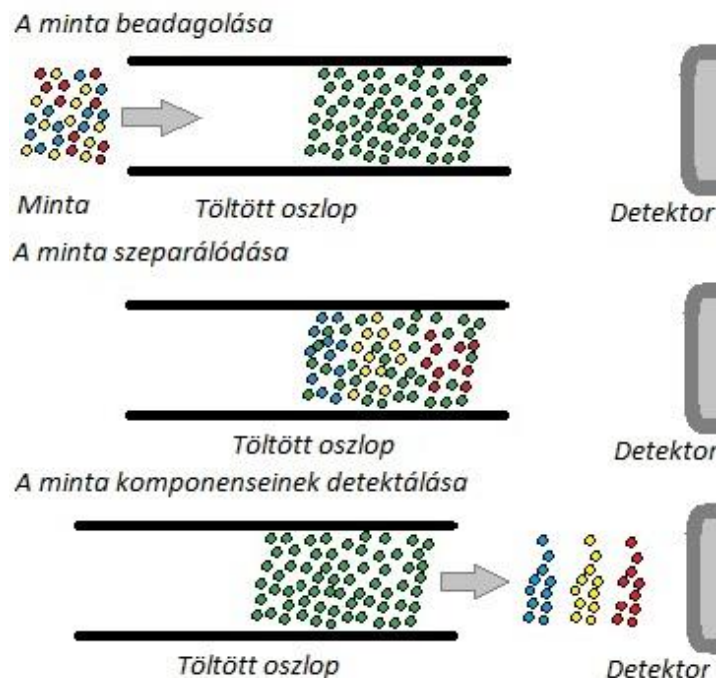
Két egymással érintkező fázis között levő határrétegben a tulajdonságok folytonosan változnak. A másodlagos (intermolekuláris) kölcsönhatások rövid távolságban hatnak, ezért ez a réteg nem vastagabb néhány molekula átmérőnél. Ebben a rétegben egy adott komponens koncentrációja lényegesen nagyobb, mint a homogén fázisok között. Ennek a koncentrációkülönbségnek a kialakulását hívjuk adszorpciónak [1].

Az adszorpció folyamat lehet fizikai (fizisorpció) vagy fizikai kémiai (kemisorpció). A kemisorpció során a szorbeált anyag kémiai reakcióba lép a szorbenssel, míg fizisorpció esetén nem kovalens, hanem főleg van der Waals kötéssel kapcsolódik a szorbens felületére [2]. Az anyagok leggyakrabban fizisorpcióval, ritkábban kemisorpcióval kötődnek a felületre. Azt az anyagot, amelynek a felületén az adszorpció történik, adszorbensnek, a megkötött, adszorbeált anyagot pedig adszorbátumnak nevezik.

Az adszorpciós folyamat ellentéte a deszorpció, amely az adszorbeált anyag eltávozását jelenti a felületről, mely főként fizisorpció esetén valósul meg. Ezt a két folyamatot használja ki a kromatográfia módszere, annak érdekében, hogy különböző anyagok felületi energetikai tulajdonságait könnyen meg tudják határozni [3].

2.2 A kromatográfia alapjai

A kromatográfia a görög *chromos* (szín) és a *graphos* (írás) szavak összetételéből származik. Elnevezése a módszer feltalálójától (Mihail Szemjonovics Cvet) származik, aki kezdetben csak színes, szabad szemmel is érzékelhető anyagok elválasztására használta. Később azonban különböző módszerek alakultak ki a vizuális megfigyelés mellett a fizikai tulajdonságokon alapuló mérések (detektorok) elvégzésének érdekében. Ez a vizsgálati módszer a XIX. században terjedt el, mint analitikai eljárás, amelyet a többkomponensű elegyek elválasztására használtak. Elterjedése a már korábban említett M. Cvet, orosz botanikus nevéhez köthető, aki növényi pigmentek elválasztásának érdekében egy függőlegesen elhelyezett kalcium-karbonáttal töltött üvegcsövet használt.

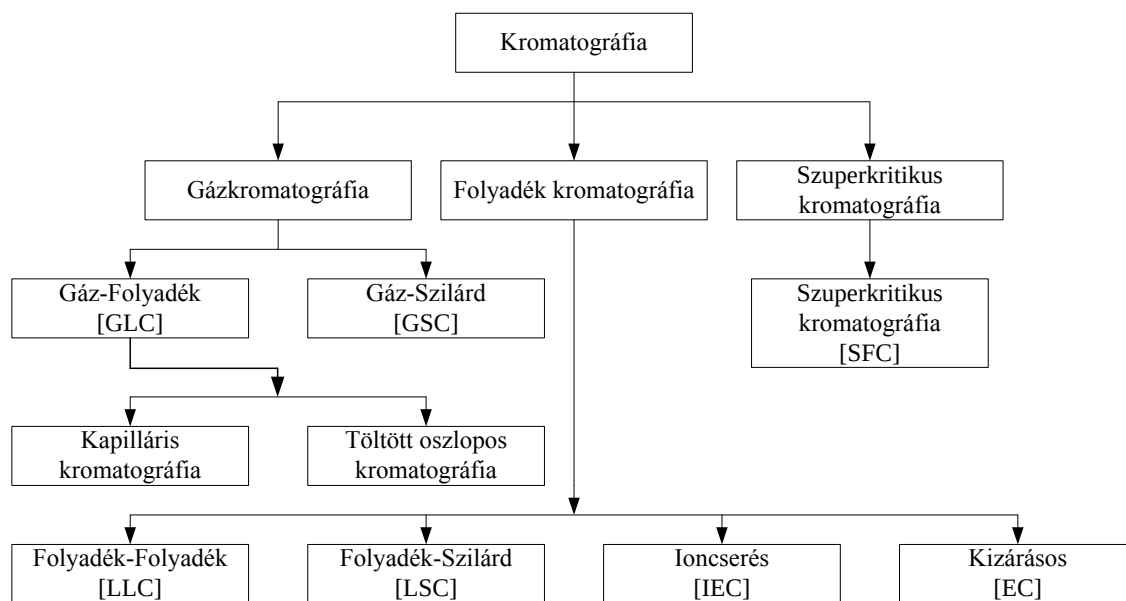


1. ábra: A kromatográfias elválasztás folyamata

A kromatográfia elsősorban analitikai eljárás többkomponensű elegyek egyes mintakomponenseinek elválasztására. Az elválasztás folyamatát az **1. ábra** mutatja. Emellett preparatív és fizikai-kémiai mérés technikai módszerként is alkalmazható.

A kromatográfia alapja, hogy a mozgófázisba kevert mintaelegyet kapcsolatba hozzák egy azzal nem elegyedő másik fázissal, ez az állófázis. Az állófázis lehet egy lapra felvitt, vagy cső belsejében rögzített folyadék vagy szilárd halmazállapotú anyag. A mozgófázist (eluens) állandó mozgásban tartva a mintaelegy komponensei megfelelő idő után elkülönülnek egymástól. Azt, hogy mennyi idő után válik le egy-egy alkotó, azt az állófázissal való kölcsönhatásuk különböző mértéke szabja meg, így a detektor képes a minta komponenseit megkülönböztetni. Ekkor egy, a mintakomponenseket reprezentáló csúcssorozatot kapunk, ez a kromatogram, amely a detektorjelet az idő függvényében ábrázolja.

A kromatográfias módszereknek sokféle változata alakult ki. Ezek különböző szempontok szerint csoportosíthatók. Jellemző csoportosítási mód a mozgófázis halmazállapota szerint (**2. ábra**). Ez alapján megkülönböztetünk gázkromatográfiát (mozgófázis gáz), szuperkritikus fluid kromatográfiát (mozgófázis szuperkritikus fluid állapotú) és folyadékkromatográfiát (mozgófázis folyadék).



2. ábra: A kromatográfias technikák csoportosítása.

A kromatográfiás módszerek nagy előnye, hogy az elválasztandó komponensek igen széles körére alkalmazhatóak, amennyiben a mérési körülményeket alkalmasan választjuk meg. Akár kis mennyiségű szerves vegyületek jelenléte is kimutatható, meghatározható [4].

2.3 Gázkromatográfia

A gázkromatográfia gáz-szilárd vagy gáz-folyadék fázisok közötti dinamikus szorpció-deszorpció folyamatokon alapuló elválasztási módszer. Az állófázis szilárd vagy folyadék, mely helyhez kötött, és a felületével érintkezve áramlik a gáz halmazállapotú mozgófázis, amely a minta és az eluens elegye. Gázkromatográfiás módszer alkalmazásakor a mozgófázis minden esetben valamilyen gáz.

A minta alkotói az állófázis mentén különböző sebességgel haladnak és a kolonnába töltött állófázist különböző időtartam elteltével hagyják el. Az elválasztott alkotókat detektor jelzi, a detektálás eredményeként kromatogramokat kapunk. A kromatogram alapján történik a minta egyes komponenseinek mennyiségi és minőségi meghatározása.

A gázkromatográfiának két változatát különböztethetjük meg:

1. gáz-szilárd kromatográfia, ilyenkor az állófázis nagy fajlagos felületű adszorbens;
2. gáz-folyadék kromatográfia, ilyenkor az állófázis valamely hordozó felületére felvitt folyadék, úgynevezett megosztófolyadék.

A komponensek elválasztása mindkét esetben függ a kolonna, illetve az állófázis megválasztásától.

Gáz-szilárd kromatográfiában (Gas-Solid Chromatography, GSC) a komponensek retenciója a fizikai adszorpció (fizisorpció) eredménye. Ekkor a komponensek másodlagos kölcsönhatásokkal kapcsolódnak a szilárd állófázis felületéhez. A gáz-szilárd kromatográfiában adszorbensként főként szenet, szilikagélt, valamint molekulaszita adszorbenseket használnak.

Gáz-folyadék kromatográfiában (Gas-liquid Chromatography, GLC) a minta komponensek megoszlanak a két fázis között. Mivel a mozgófázis viszkozitása kicsi, ezért a kolonna hossza jóval megnövelhető, így az elválasztás hatékonysága is növekszik. A mozgófázis igen kis

mértékben adszorbeálódó/abszorbeálódó gáznak vehető, így jelenléte a minta megoszlását a két fázis között gyakorlatilag nem befolyásolja.

A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai mellett gyors és pontos módszer gőz-folyadék egyensúlyok és az intermolekuláris kölcsönhatások meghatározására, hiszen az oldószer és az oldott anyag között kialakuló kapcsolatok zavartalanul mérhetők [5].

2.4 Az inverz gázkromatográfia

Inverz gázkromatográfia (Inverse Gas Chromatography, IGC) esetében az injektált anyag kémiai karakterét pontosan ismerjük. Ekkor az állófázis felületi tulajdonságait és egyéb paramétereit tudjuk meghatározni. IGC alkalmazásakor a vizsgált anyaggal töltik meg az oszlopot, és ismert tulajdonságokkal rendelkező folyadékok gőzeit injektálják a vivőgáz áramába. Az elinjektált anyag egykomponensű, tehát nem a komponensek szétválasztása a cél, hanem az állófázis jellemzőinek meghatározása a kialakult kölcsönhatások segítségével. A műszer felépítése nem tér el a normál gázkromatográftól, a különbség abban mutatkozik meg, hogy a kromatogramon nem az elkülönített komponensekhez tartozó csúcsok, hanem az elinjektált egykomponensű anyagra jellemző csúcs jelenik meg.

Az IGC alkalmazható többek között gázok oldhatóságának vizsgálatára folyadékokban, fázisegyensúly meghatározására (retenció időből és az anyag tulajdonságaiból), illetve felületi tulajdonságok meghatározására is.

A felületi tulajdonságok (sav-bázis paraméterek, felületi energia és felületi feszültség) szilárd állófázisok esetén közvetlenül nem, csak közvetett mérésekkel határozhatók meg. Ezen felhasználási lehetőség rendkívül nagy szerepet játszik napjainkban. A módszer alkalmas a sav-bázis paraméterek (donor és akceptor képesség) és a felületi energia vizsgálatára [6].

A szilárd anyagok felületi termodinamikai jellemzőinek meghatározására gyakran használnak inverz gázkromatográfot. Fekete Erika és társai felfigyeltek arra, hogy az irodalomban eltérő diszperziós felületi energia értékeket találhatunk kalcium-karbonátra (CaCO_3) vonatkozóan. Ennek az oka, hogy a kalcium-karbonát vízmegkötő képessége igen nagy. Ezen tulajdonság kiküszöbölése érdekében jutottak arra, hogy az adszorbenst a mérést megelőzően kondicionálni kell, hogy az esetlegesen megkötött vizet az oszloptöltetről eltávolítsák [7].

Papirer és munkatársai három típusú szenet (grafit, korom és fullerén (C60)) vizsgáltak IGC-vel, végtelenül kicsi és véges tesztanyag-koncentrációk mellett. A mintáknak eltérő szerkezetükből következően felületi tulajdonságaik különböznek, felületi szabad energiájuk eltérő. Az IGC lehetővé teszi ezeknek a tulajdonságoknak a vizsgálatát, valamint a különböző szerkezetű szén anyagok közötti különbségek meghatározását [8]. Később cellulóz felületi tulajdonságait vizsgálták inverz gázkromatográfiás módszerrel [9].

Díaz, Ordóñez és Vega különböző alkánok, aromás és klórozott szénhidrogének adszorpcióját vizsgálták többféle mikropórusú szénen (szén nanocsöveken (CNT), szén nanoszálakon (CNF), és nagy fajlagos felületű grafiton) inverz gázkromatográfia alkalmazásával. Meghatározták az adszorpció termodinamikai paramétereit (adszorpciós entalpia, felületi szabadenergia) a kromatográfiás retenciós adatokból [10].

Montes Morán és csapata szénszálak felületi tulajdonságait vizsgálta inverz gázkromatográfia. Héliumot használtak vivőgázként, mintáikat magas hőmérsékleten kondicionálták (150 °C), a méréseket 50-80 °C között végezték. A felületi energia diszperziós komponensét a Dorris-Gray módszerrel számolták [11].

Pérez-Mendoza és munkatársai IGC használatával magasabb értékeket kaptak aktív szén felületi energiájának diszperziós komponensére (γ_s^d), mint más mérési módszerekkel. Ezt a változást a magas hőmérsékletnek tulajdonították. Arra az eredményre jutottak, hogy a metilénsoport diszperziós felületi energiája erősen hőmérsékletfüggő, ez befolyásolja az értékeket [12].

Menzel és munkatársai szén nanocsövek felületi energiájának diszperziós és specifikus komponensét, donor és akceptor számait, valamint adszorpciós kapacitását határozták meg inverz gázkromatográf felhasználásával [13].

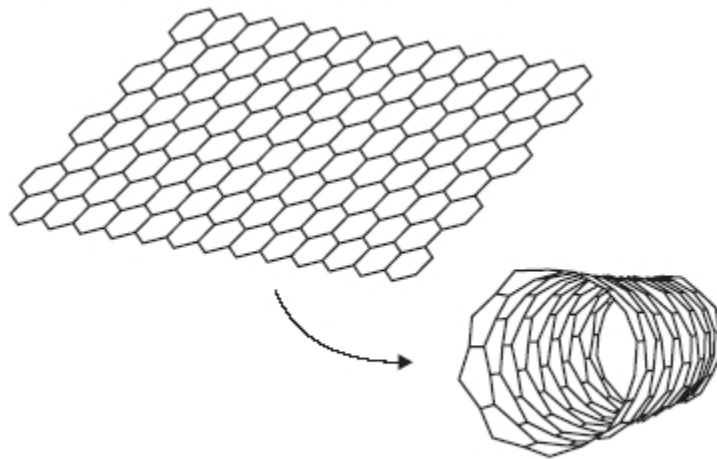
2.5 Szén nanocsövek

Szálszerű üreges szénképződményekről már a XX. század második felében említést tettek. Satterfield 1980-ban megjelent könyvében szálak formát öltő szénlerakódásokról ír [14].

S. Iijima volt az, aki először hívta az általa előállított képződményeket szén nanocsöveknek a '90-es évek elején. Ennek köszönhetően előtérbe kerültek a szén nanocsövekre, mint egyedi

struktúrával rendelkező, új anyagokra irányuló, illetve a nanotechnológia területén folytatott kutatások [15].

A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú (single-walled carbon nanotube: SWCNT) és többfalú (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy hengerré tekert grafitréteg (**3. ábra**), míg az utóbbiak koaxiálisan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel úgy, hogy a hengerek egymástól megközelítőleg 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több 10-ig, vagy akár 100-ig is változhat. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője tág határok között változhat. Egy grafit-sík egyfalú csővé tekerését többféleképpen valósíthatjuk meg, ebből következik, hogy az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságai is sokfélék lehetnek [16].



3. ábra: Egyfalú szén nanocső származtatása hatszöges rács feltekeredéséből.

3. Kísérleti rész

3.1 A mérőberendezés

A szén nanocsövek felületi vizsgálataihoz a Surface Measurment Systems (SMS) Ltd. által gyártott és forgalmazott Surface Energy Analyzer készülék állt rendelkezésre. Vivőgázként nagy tisztaságú, 99,999 %-os héliumot (Messer Hungarogáz Kft.) alkalmaztam, melynek áramlási sebessége 10 ml/perc volt. Segédgázként hidrogént, levegőt és metánt alkalmaztam, az első kettő a lángionizációs detektor (Flame Ionization Detector-FID) működéséhez, az utóbbi a holtidő meghatározásához szükséges. A nagy tisztaságú és megfelelő nyomású levegőt egy kompresszor és egy katalitikus levegőtisztító segítségével állítottam elő. A FID detektorban az égéshez a 99,9995 % tisztaságú hidrogént egy hidrogéngenerátor biztosította. A készülék két oldalán helyezkednek el az oldószertárolók, oldalanként 6 darab tartállyal, ebből egy a vízé, amelyet abban az esetben használhatunk, ha meghatározott relatív nedvességtartalom mellett szeretnénk végezni a méréseket. A készülék elején egy külön fűthető oszloptartó rész található, melynek hőmérséklete 20-150 °C között változtatható. Ebbe a részbe 2 db üvegoszlop helyezhető be, amelyek hosszúsága 30 centiméter, külső átmérőjük 6 milliméter és belső átmérőjük 2; 3 és 4 milliméter lehet. A készülék fényképe a **4. ábrán** látható.

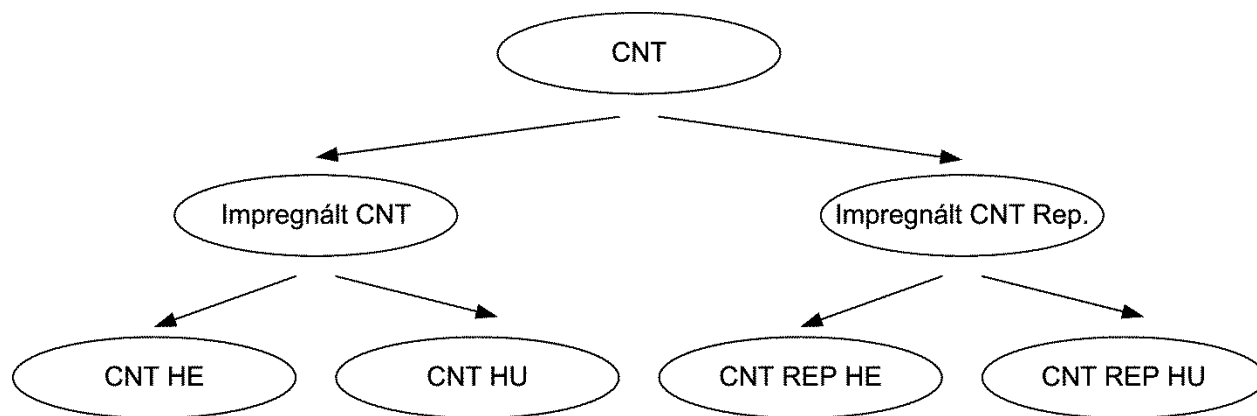


4. ábra: A felületi energia analizátor.

3.2 A minták és az oszlopok előkészítése

Munkám során adszorbensként kezelt szén nanocsöveket használtam. A minták a Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén állították elő és a Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén kezelték őket. A kezelés során az előállított szén nanocső mintákat két részre osztották. Az első részt impregnálták (folyadékkal itatták át), majd ezt is tovább osztották, egy részét hőkezelték, a másikat nem. A hőkezelést 100 °C feletti hőmérsékleten végezték szárítószekrényben. Célja a felesleges oldószerek eltávolítása volt.

Az eredeti minta másik részletével ugyanezt a kezeléssorozatot elvégezve négy különböző minta jött létre. A vizsgált minták előállítását az **5. ábra** mutatja.



5. ábra: A vizsgált minták előállítása

CNT HE: szén nanocső minta, melyet impregnálással kezeltek, hőkezelést nem végeztek

(HE jelentése: hőkezelés előtt)

CNT HU: szén nanocső minta, impregnálással kezelve, majd hőkezelést végezve

(HU jelentése: hőkezelés után)

CNT REP HE: szén nanocső minta, impregnálással kezelve, hőkezelést nem végeztek

(REP jelentése: impregnálás reprodukálása)

CNT REP HU: szén nanocső minta, impregnálással, majd hőkezeléssel kezelve

A felületi vizsgálat arra irányult, hogy reprodukálható-e az impregnálás, illetve a hőkezelésnek milyen hatásai vannak a minta felületi tulajdonságaira.

A mérésekhez használt üvegoszlopok 6 mm külső-, 2 mm belső átmérőjű, szilanizált, egyik végénél üvegfrittel ellátott üvegcsövek voltak. Az oszlopokat kezelt szén nanocső mintákkal töltöttem meg. Az üvegoszlopok hátránya, hogy törékenyek, ezért használatuk nagy odafigyelést és óvatosságot igényel.

Az üres oszlopokat első lépésként belül alaposan megtisztítottam: először mosószeres, majd desztillált vízzel kimostam, végül acetonnal átöblítettem. A mosófolyadékokat vízsugár-szivattyú

segítségével szívattam ki az oszlopból. A megtisztított, még nedves oszlopokat szárítószekrényben, 105 °C-on szárítottam.

Teljes száradás után az üres kolonna tömegét analitikai pontossággal (tized milligramm pontossággal) lemértem. A kimosott, száraz, üresen lemerített oszlopba először üveggyapotot töltöttem, ezzel is megakadályozva, hogy a minta szemcséi betömörödjének a vivőgáz áram hatására az üvegfritt pórusaiba, majd a mintaanyagot helyeztem a kolonnába. Az adszorbens megfelelő tömörödését vízszívattyúval és kézi vibrátorral segítettam elő. Végül az oszlopot a mintára töltött üveggyapottal zártam le, ezzel is gátolva a mérőberendezés és a minta szennyeződését.

Az oszlop töltését a biztonsági előírásoknak megfelelően védőfelszerelésben (gumikesztyű, védőköpeny, arcmaszk és védőszemüveg) elszívófülke alatt végeztem. Minden esetben jegyzőkönyv készült az oszlopok töltéséről.

Az egyes oszlopokat tömítőgyűrűvel ellátott acél csatlakozók segítségével helyeztem a felületi energia analizátorba (IGC-SEA), majd megfelelően rögzítettem a kolonnákat és a kolonnátér ajtaját bezártam.

3.3 A mérési módszer ismertetése

Minden mérést két hőmérsékleten (70 és 110 °C) végeztem 10 ml/perc vivőgáz áramlás mellett. A mérések előtt mindegyik adszorbenst 60 percig kondicionáltam az adott mérési hőmérsékleten, adott áramlási sebesség mellett. A holtidő meghatározásához metán gázt használtam. A mérés vezérlése és a mérési adatok kiértékelése a Cirrus – SEA Control szoftver és Cirrus Plus - Analysis szoftver segítségével történt.

3.4 Felhasznált anyagok

A felületi jellemzők meghatározásához használt anyagok (n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, acetonitril, kloroform, diklórmétán, etanol, etil-acetát) mind analitikai tisztaságúak voltak, a Sigma Aldrich Kft. termékei. Főbb fizikai, kémiai tulajdonságaikat az **1. táblázatban** foglaltam össze az irodalmi adatok alapján.

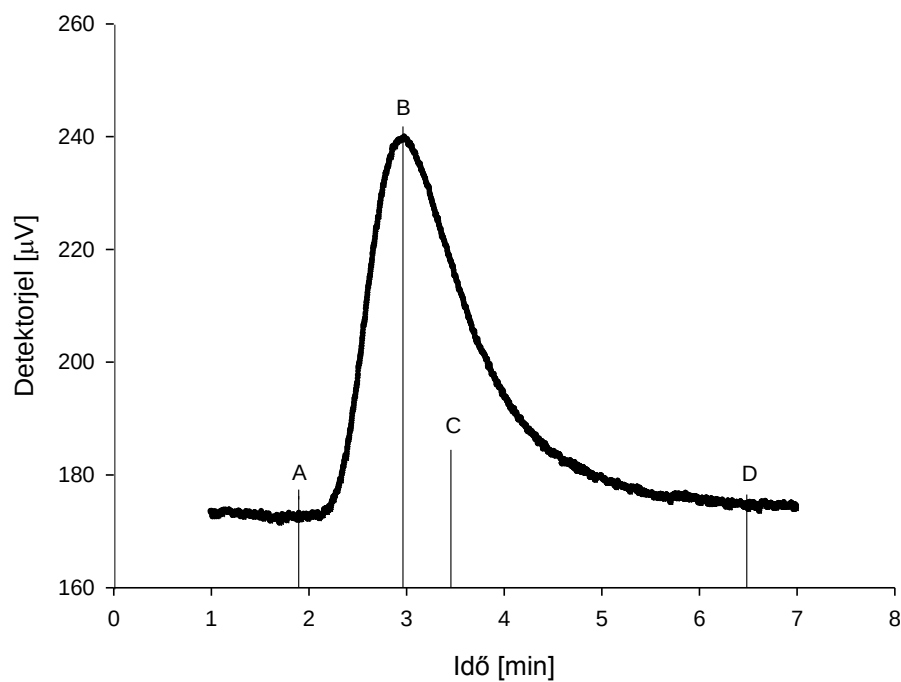
1. táblázat: A tesztanyagok főbb tulajdonságai

Tesztanyagok	Moláris tömeg [g/mol]	Adszorbeálódó anyag helyigénye (a) [m ²]	Adszorbeálódó anyag		
			diszperziós felületi energiája (γ_l^d) [J/m ²]	Akceptor-szám (AN*)	Donor-szám (DN)
n-Hexán	86,18	$5,15 \cdot 10^{-19}$	0,0184	-	-
n-Heptán	100,21	$5,73 \cdot 10^{-19}$	0,0203	-	-
n-Oktán	114,23	$6,30 \cdot 10^{-19}$	0,0213	-	-
n-Nonán	128,26	$6,90 \cdot 10^{-19}$	0,0227	-	-
Acetonitril	41,05	$2,14 \cdot 10^{-19}$	0,0275	4,7	14,1
Kloroform	119,38	$4,40 \cdot 10^{-19}$	0,025	5,4	0
Diklórmétán	84,93	$2,45 \cdot 10^{-19}$	0,0245	3,9	0
Etanol	46,04	$3,53 \cdot 10^{-19}$	0,0211	10,3	19
Etil-acetát	88,11	$3,30 \cdot 10^{-19}$	0,0196	1,5	17,1

3.5 A retenciós idő meghatározása

A mérési eredmények kiértékeléséhez a Cirrus Plus -SEA Analysis programot használtam. Ezen szoftver segítségével a kapott kromatogramok egyszerűen és gyorsan kiértékelhetők.

A retenciós idő számítása kétféle módszer szerint történhet. Az egyik módszer a csúcsmaximumhoz tartozó bruttó retenciós idő meghatározása, a másik pedig a csúcs tömegközéppontjához tartozó valódi retenciós idő meghatározása. A valódi retenciós idő csak akkor egyezik meg a csúcsmaximumhoz tartozó idővel, ha szimmetrikus csúcsokat kapunk, így méréseim során a csúcs tömegközéppontjához tartozó valódi retenciós időt határoztam meg [17]. A **6. ábrán** látható egy aszimmetrikus adszorpciós kromatográfiás csúcs kezdeti (A) és végpontja (D), a csúcsmaximuma (B) és a csúcshoz tartozó súlypont (C). Látható, hogy a csúcs tömegközéppontjának retenciós ideje nem esik egybe a csúcsmaximuméval.



6. ábra: CNT HU mintán adszorbeálódó *n*-nonán aszimmetrikus kromatográfiás csúcsa.

Az adszorbens retenciós idejének (t_R) meghatározása után, a metánnal meghatározott holtidő segítségével (t_M) kiszámolható a nettó retenciós idő(t_N):

$$t_N = t_R - t_M \quad (2)$$

A retenciós időből megadható a nettó retenciós térfogat (V_N):

$$V_N = j \cdot t_N F \cdot \left(\frac{T}{273,15} \right) \quad (3)$$

ahol j a James faktor, mely az oszlop nyomáskorrekciója,

F az áramlási sebesség,

T az oszlop hőmérséklete.

A James faktor a következőképpen számítható:

$$J = \frac{3}{2} \cdot \frac{p^2 - 1}{p^3 - 1} \quad (4)$$

ahol

$$p = \frac{p_i}{p_o} \quad (5)$$

p_o az oszlop kilépő nyomása,

p_i az oszlop bemeneti nyomása.

Az oszlop kilépő nyomása:

$$p_o = p_{atm} \quad (6)$$

az oszlop bemeneti nyomása:

$$p_i = p_{atm} + dhp \quad (7)$$

ahol dhp a nyomáskeresés az oszlopon.

3.6 A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása

A felületi energia felosztható két részre, egy diszperziós (γ_s^d) és egy specifikus (γ_s^{sp}) komponensre.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (8)$$

$$\gamma_s^{sp} = 2(\gamma^- \gamma^+)^{1/2} \quad (9)$$

A diszperziós komponens a Lifsic-van der Waals, a London-féle, a Keesom és a Debye kölcsönhatásokat írja le, míg a specifikus komponens tartalmazza az összes többi. A retenciós adatok felhasználásával kiszámíthatók az adszorbens felületének sav-bázis jellemzői a Gutmann

egyenlet segítségével, valamint az adszorbensek felületi energiájának diszperziós komponens értéke a Schultz és a Dorris-Gray módszerrel.

3.7 Schultz módszer

A Schultz módszer [18] alapelve, hogy a vizsgált minta adszorpciós szabadentalpiájának diszperziós komponense (ΔG^{ads}) meghatározható az n-alkánok retenciós térfogatából:

$$\Delta G^{\text{ads}} = -RT \cdot \ln(V_{N,n}) + C \quad (10)$$

ahol a C egy konstans, ami a választott referencia állapottól függ,

R az egyetemes gázállandó,

T a kolonna hőmérséklete.

A Fowkes-összefüggés [19] szerint a diszperziós erők által végzett adhéziós munka (W_a) a következőképpen függ az adszorbens (s) és az adszorbátum (l) felületi energiáinak diszperziós komponenseitől:

$$W_a = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \right)^{1/2} \quad (11)$$

ahol γ_s^d a felületi energia diszperziós komponense szilárd fázisra (adszorbens), míg γ_l^d a felületi energia diszperziós komponense folyadék fázisra (adszorbátum).

Az adszorpciós szabadentalpia diszperziós komponense és a reverzibilis adhéziós munka közötti kapcsolat:

$$-\Delta G^{\text{ads}} = N_A \cdot a \cdot W_a \quad (12)$$

ahol N_A az Avogadro szám,

‘a’ az adszorbeált (n-alkán) molekula által elfoglalt felülete, amely a következő összefüggéssel számítható:

$$a = 1,09 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{M}{\rho \cdot N} \right)^{2/3} \quad (13)$$

ahol M a moláris tömeg,

ρ a sűrűség.

Felhasználva az előbbi egyenleteket a következő összefüggést kapjuk:

$$RT \cdot \ln(V_{N,n}) = 2N \cdot a \cdot (\gamma_l^d)^{1/2} \cdot (\gamma_s^d)^{1/2} + C \quad (14)$$

Ha ábrázoljuk az $RT \cdot \ln(V_{N,n})$ értékeket az $a \cdot (\gamma_l^d)^{1/2}$ szorzat függvényében, akkor egy egyenest kapunk. A szilárd fázis felületi energiájának diszperziós komponense (γ_s^d) kiszámítható a kapott egyenes meredekségéből [20].

3.8 Dorris-Gray módszer

A Dorris-Gray módszer [21] alapelve, hogy az n -alkánok adszorpciós szabadentalpiáját ábrázolva a szénatomszám függvényében, egy olyan egyenest kapunk, amelynek meredekségéből meghatározható a metilén csoport adszorpciós felületi szabadentalpiája:

$$\Delta G^{\text{CH}_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right) \quad (15)$$

ahol R a gázállandó,

T a hőmérséklet (K),

$V_{N,n}$ az n -alkánok nettó retenciós térfogata a szénatomszám jelölésével együtt.

A Fowkes-összefüggés felhasználásával a metilén csoportra a diszperziós erők által végzett adhéziós munka a következőképpen számítható az adszorbens (s) és a metilén csoport felületi energiáinak diszperziós komponenseiből:

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

ahol γ_s^d a felületi energia diszperziós komponense az állófázisra és $\gamma_{CH_2}^d$ a metilén csoport felületi energiájának diszperziós komponense. Ennek hőmérsékletfüggése a következő egyenlettel adható meg:

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058 \cdot (293,15 - T) \quad (17)$$

ahol T a hőmérséklet.

A metilén csoport adszorpciós felületi szabadentalpiája és az adhézión munkák közötti kapcsolat:

$$-\Delta G^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} \cdot W_{aCH_2} \quad (18)$$

ahol az N_A az Avogadro szám,

a_{CH_2} az adszorbeált metilén csoport által elfoglalt felület.

A (17) és (18) egyenletek egyesítésével a felületi energia diszperziós komponense a szilárd állófázisra a következő képlettel számítható ki:

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

Az előbbi egyenleteket felhasználva a γ_s^d kiszámítása:

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{RT \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right)}{N_A \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (20)$$

3.9 Sav-bázis tulajdonságok

A sav-bázis kölcsönhatások fontos elemei a poláris erőknek, illetve kiemelkedő szerepet játszanak az adhézióban is.

Lewis savak: elektronhiányos molekulák vagy ionok, amelyek legalacsonyabb energiájú üres molekulapályájuk révén elektronpár befogadására alkalmasak, tehát elektronpár akceptorok. Lewis bázisok: nem kötő-, vagy π -elektronpárt tartalmazó, negatív töltésű ionok vagy semleges molekulák, tehát elektronpár donorok [22].

Az IGC-vel nyert retenciós adatokból kiszámítható az adszorpció szabadentalpia-változásának sav-bázis komponense (ΔG_A^{ab}).

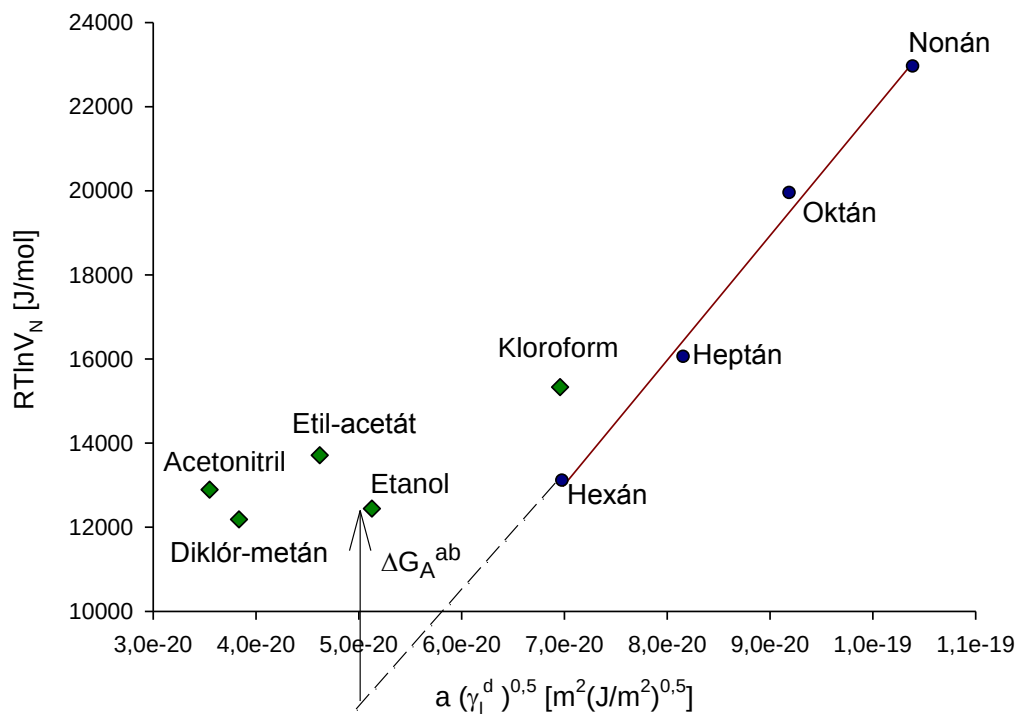
$$\Delta G_A = \Delta G_A^d + \Delta G_A^{ab} \quad (21)$$

$$\Delta G_A^{ab} = -[(RT \ln V_N + C) - (RT \ln V_N^{ref} + C)] = -RT \ln \frac{V_g}{V_N^{ref}} \quad (22)$$

ahol V_N az adott poláris adszorbeáló teszt-vegyülettel mért nettó fajlagos retenciós térfogat, V_N^{ref} pedig az a nettó fajlagos retenciós térfogat, amit akkor mérnénk, ha az adott teszt-vegyület csak diszperziós kölcsönhatásba lépne az adszorbenssel.

V_N^{ref} annak a hipotetikus n-alkánnak a retenciós térfogata, amelyre a választott fizikai-kémiai mennyiség megegyezik a méréshez használt poláris teszt-vegyület megfelelő értékével.

Ha poláris és a nem poláris anyagok (n-alkánok) retenciós idejéből számított $RT \ln V_N$ értékeket ábrázoljuk a diszperziós kölcsönhatási potenciálok és a helyigény szorzatának a függvényében, n-alkánok esetében egy egyenest kapunk (**7. ábra**).



7. ábra: A sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető szabadentalpia változás meghatározása.

A Gutmann egyenlettel [23] meghatározhatók az adszorbens sav-bázis állandói (K_a , K_b) az elinjektált poláros anyagok akceptor és donor számainak (AN^* , DN) és a retenciós térfogatból számított ΔG_A^{ab} értékek ismeretében. ($\Delta G_A^{ab} \cong \Delta H_A^{ab}$)

$$\frac{\Delta G_A^{ab}}{AN^*} = K_A \cdot \frac{DN}{AN^*} + K_B \quad (23)$$

ahol AN^* a van der Waals adalékkal korrigált akceptor szám,

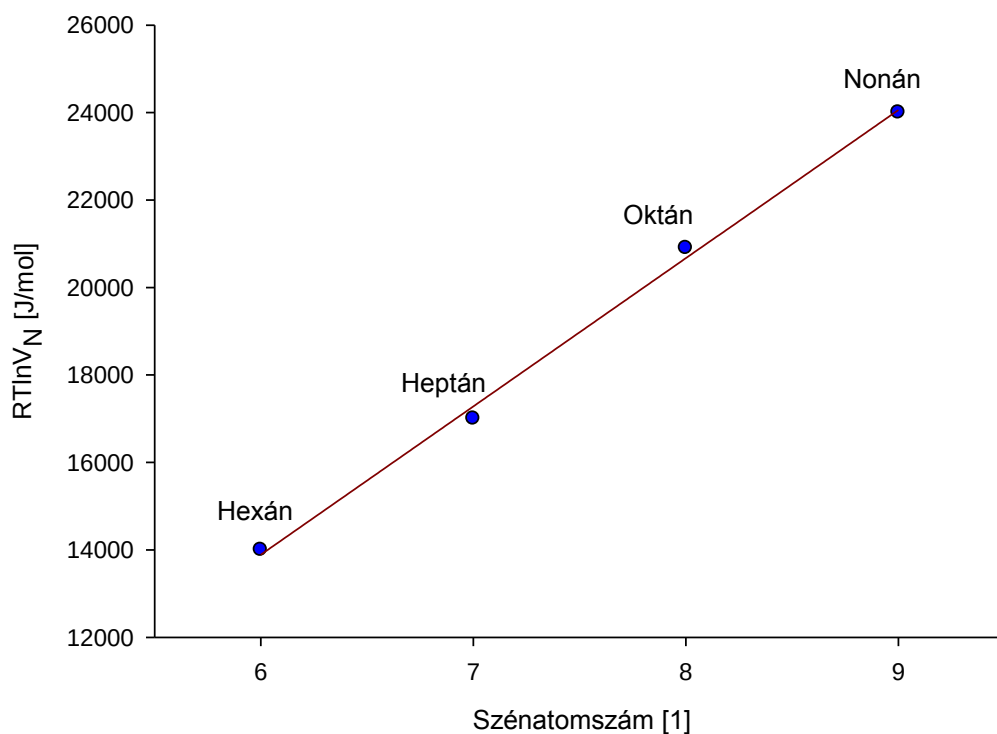
DN a donor szám,

a K_a és K_b paraméterek azt jellemzik, hogy a vizsgált felület mennyire viselkedik elektron akceptor vagy elektron donorként. A K_b/K_a arány kifejezi a felület sajátságát (savas vagy lúgos karakterű) [24].

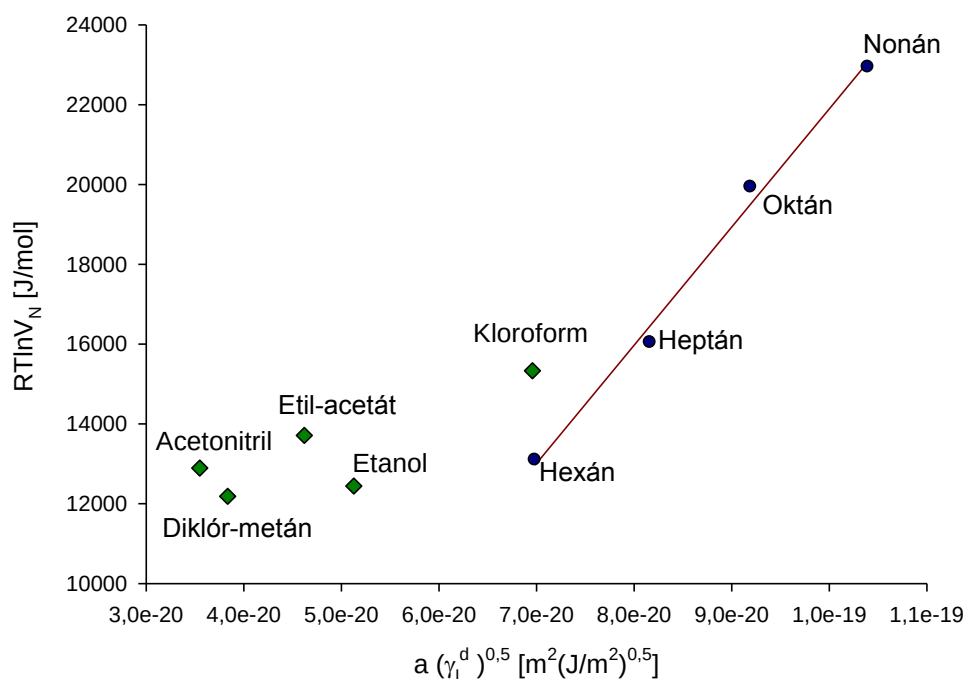
4. Eredmények és értékelésük

Munkám során kezelt szén nanocső minták felületi tulajdonságait vizsgáltam. A felületi vizsgálat arra irányult, hogy reprodukálható-e az impregnálás, valamint milyen hatásai vannak a hőkezelésnek a minták felületi energiáira.

Dolgozatomban bemutatom és összehasonlítom a Dorris-Gray és a Schultz módszer felhasználásával kapott felületi energia diszperziós komponensének értékeit. A **8. ábrán** a CNT HE minta 70 °C-on mért adatai láthatók Dorris-Gray módszerrel, míg a **9. ábra** CNT HU minta felhasználásával mutatja be a Schultz módszert.



8. ábra: A számított $RT\ln V_N$ értékek a szénatomszám függvényében a CNT HE minta esetében 70 °C-on (Dorris-Gray módszer).



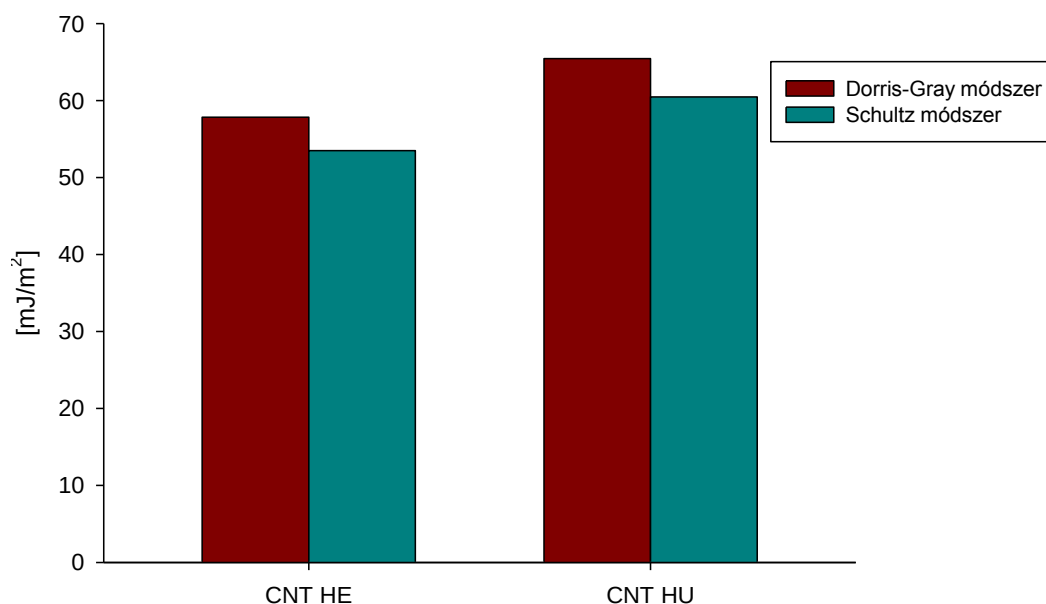
9. ábra: A számított $RT \ln V_N$ értékek a diszperziós kölcsönhatási potenciálok és a helyigények függvényében a CNT HU minta esetén 70 °C-on (Schultz módszer).

A 8. és 9. ábrákon jól látható, hogy az alkánok retenciós adataira szépen illeszkedik az egyenes mindkét esetben, tehát a módszer alkalmazása helyesen történt. A 2. táblázatban foglaltam össze a felületi energia diszperziós komponensének értékeit a vizsgált minták esetében a két mérési hőmérsékleten, a két módszert illetően.

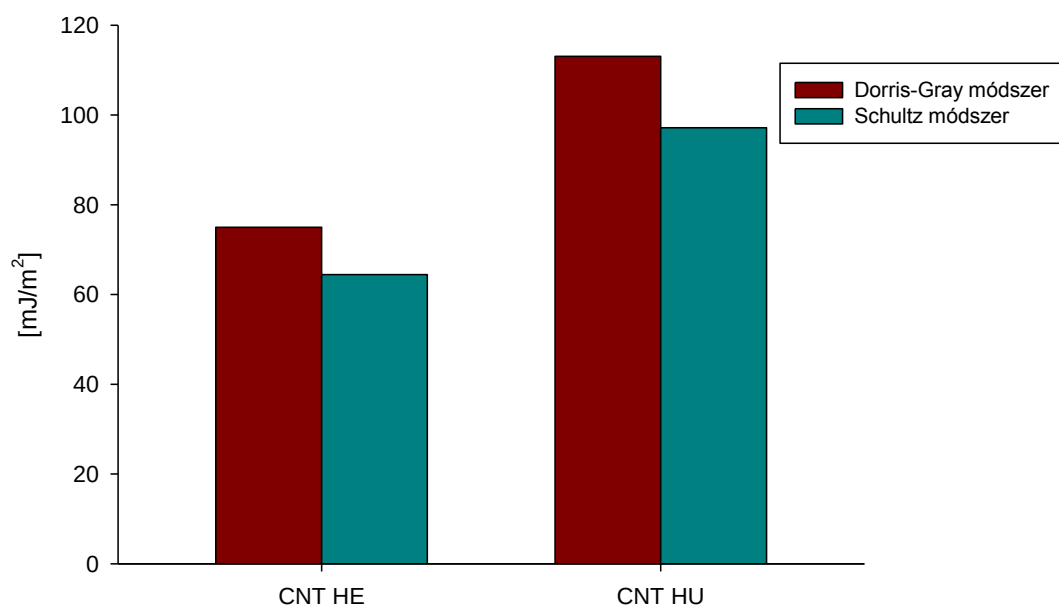
2. táblázat: A vizsgált minták felületi energiájának diszperziós komponens értékei

Minta	$\gamma_s^d [mJ/m^2]$					
	70°C			110°C		
	Dorris-Gray	Schultz	Δ	Dorris-Gray	Schultz	Δ
CNT HE	53,49	57,83	4,34	64,43	74,98	10,55
CNT HU	60,46	65,44	4,98	97,14	113,07	15,93
CNT REP HE	61,86	66,68	4,82	66,01	76,7	10,69
CNT REP HU	53,38	57,59	4,21	92,49	107,23	14,74

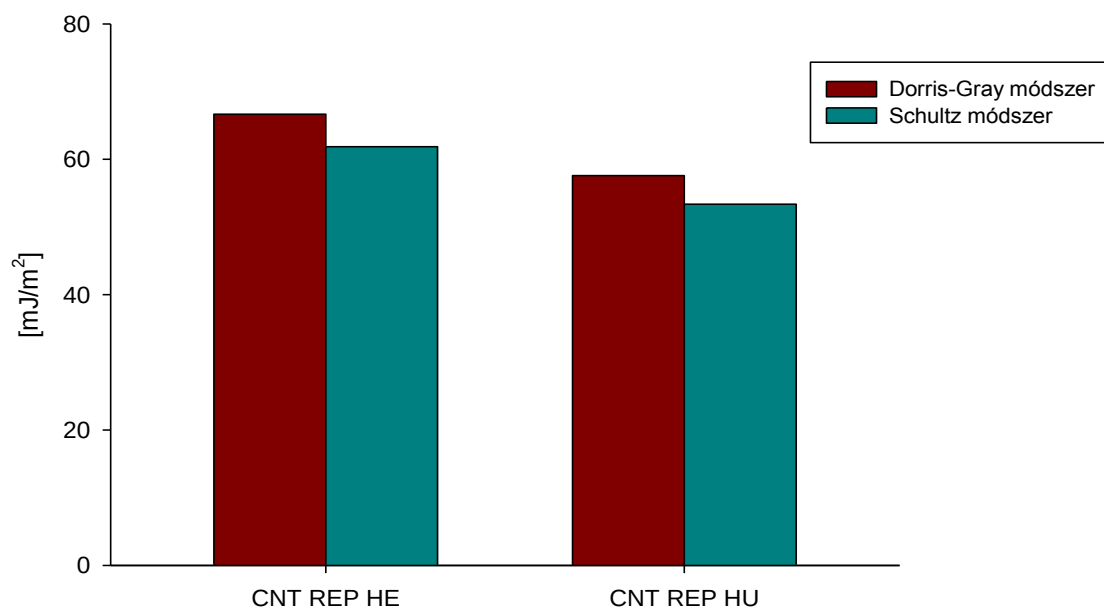
Az eredményeket oszlop diagramokon ábrázolva (10. ábra, 11. ábra, 12. ábra, 13. ábra) jól látható, hogy a hőkezelésnek alá nem vetett minták esetében nincs nagy eltérés a két mérési hőmérsékleten kapott felületi energia diszperziós komponensének értékei között. Az is megállapítható, hogy az impregnálás reprodukálása eredményeként nőtt a felületi energia diszperziós komponense a két hőkezelés előtti mintánál, míg a hőkezelt minták esetében ez az érték csökkent. A mérési hőmérséklet növelése mindkét esetben a felületi energia növekedését eredményezte, mely az irodalomban előforduló eredményekkel megegyezik, hiszen a hőkezelés általában a felületi energia diszperziós komponensértékének növekedéséhez vezet. Ennek magyarázatául szolgálhat a minta felületén lévő víz mennyiségének a csökkenése, hiszen a hőmérséklet növelésével a levegőből megkötődött víz eltávozik a minta felületéről. Megállapítható, hogy az impregnálás reprodukálásának hatására a hőkezelésnek alávetett minta esetében (CNT REP HU) a felületi energia diszperziós komponense mindkét hőmérsékleten valamelyest kisebb lett, mint az impregnált minta esetében (CNT HU). Jól látható az is, hogy a Dorris-Gray módszerrel minden esetben nagyobb értékeket kaptam a Schultz módszer értékeihez képest. A különbség a két módszerrel kapott eredmények között a hőmérséklet növekedésével nő, hiszen a Dorris-Gray módszer hőmérsékletfüggő, míg a Schultz módszer esetén egy állandó hőmérséklettel számolunk.



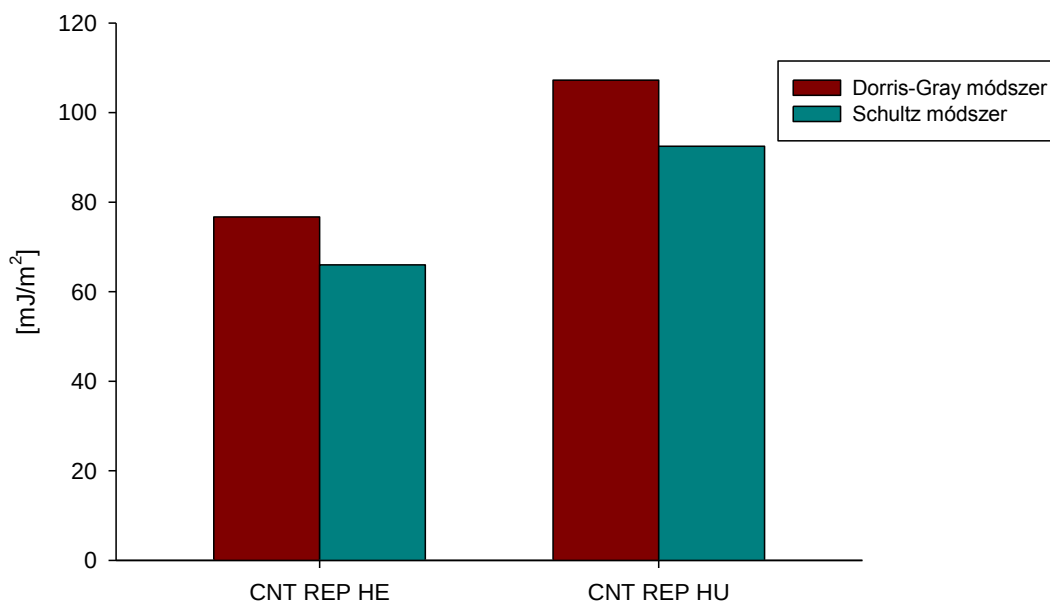
10. ábra: *Hőkezelés hatása impregnált mintán 70 °C-on.*



11. ábra: Hőkezelés hatása impregnált mintán 110 °C-on.



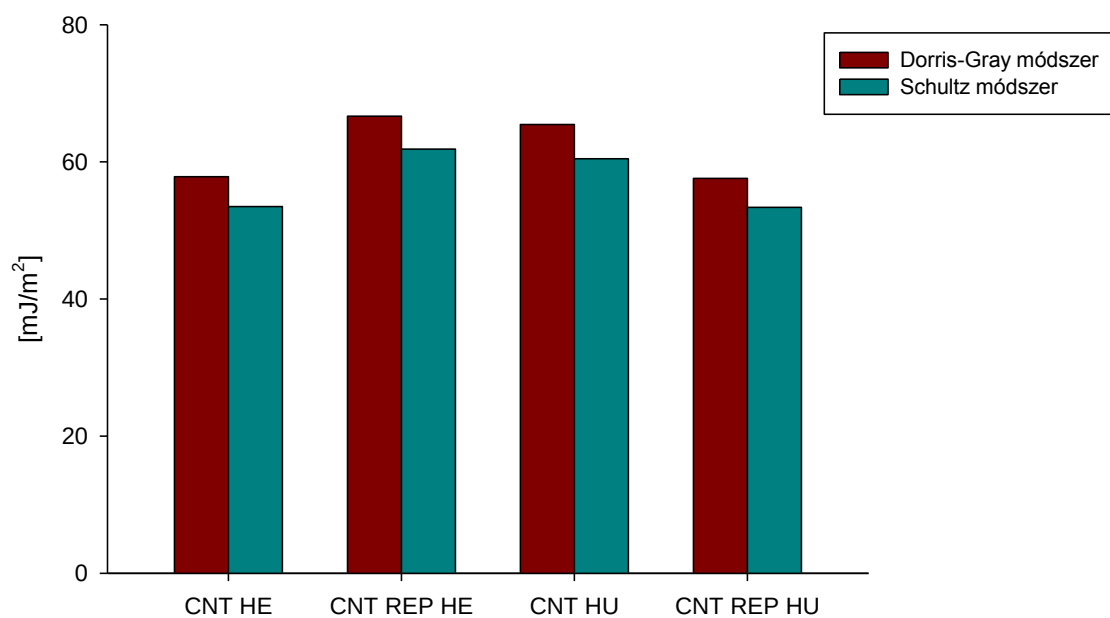
12. ábra: Hőkezelés hatása reprodukált mintán 70 °C-on.



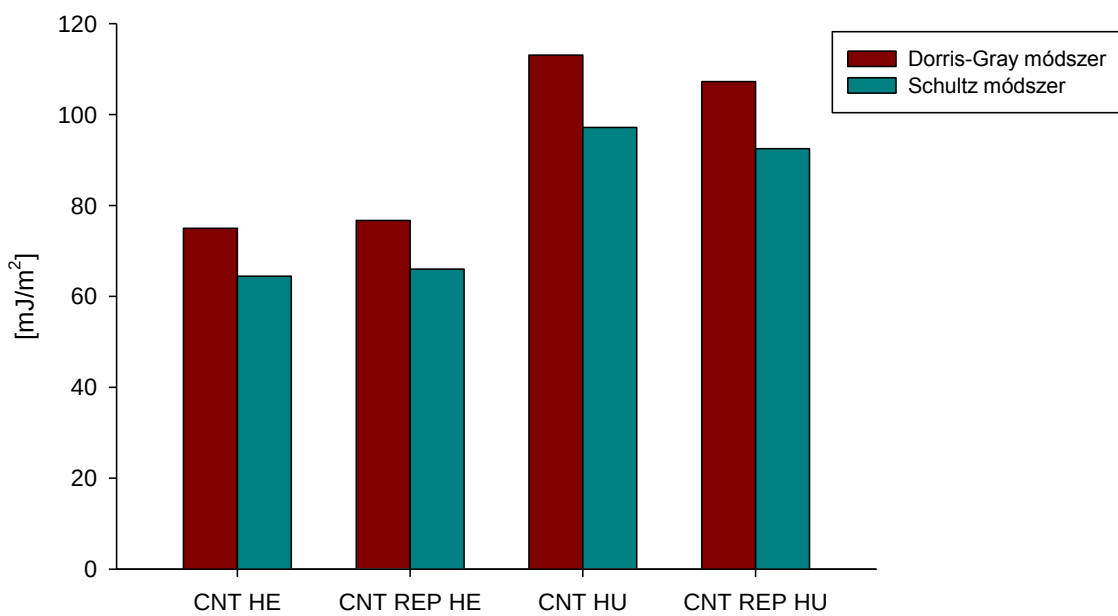
13. ábra: *Hőkezelés hatása reprodukált mintán 110 °C-on.*

A reverzibilis adhéziónak a munka nagysága egyenesen arányos a felületi energia diszperziós komponensének nagyságával. A nagy reverzibilis adhéziónak munkából következik, hogy a részecske-részecske kölcsönhatások erősek, így jelentős lehet a szemcsék aggregációja. Tehát a hőkezelésnek alávetett minták 110 °C-on végzett méréseinek eredményeiből (a felületi energia diszperziós komponensének értékei nagyok) arra következtettem, hogy ha ezen mintákból alakítunk ki kompozitot, akkor várhatóan nem lesz teljesen homogén a kompozit a szilárdító szén nanocsövek valószínűsíthető aggregációja miatt, így annak fizikai tulajdonságai valószínűleg nem lesznek kedvezőek.

Külön diagramokon (**14. ábra, 15. ábra**) szemléltetem az impregnálás reprodukálhatóságát. Ahogy az a diagramokon is látszik, hőkezelés előtt mindkét hőmérsékleten közel azonos értékeket kaptam, tehát az impregnálás reprodukálható. A hőkezelés után 70 °C-on mért értékek is hasonlóak, azonban a 110 °C-on kapott eredményeken jól látszik, hogy a hőkezelés, és a magasabb mérési hőmérséklet hatására eltávoztak az oldószerek, így lényegesen nagyobb felületi energia értéket kaptam.



14. ábra: Az impregnálás reprodukálhatósága 70 °C-on.



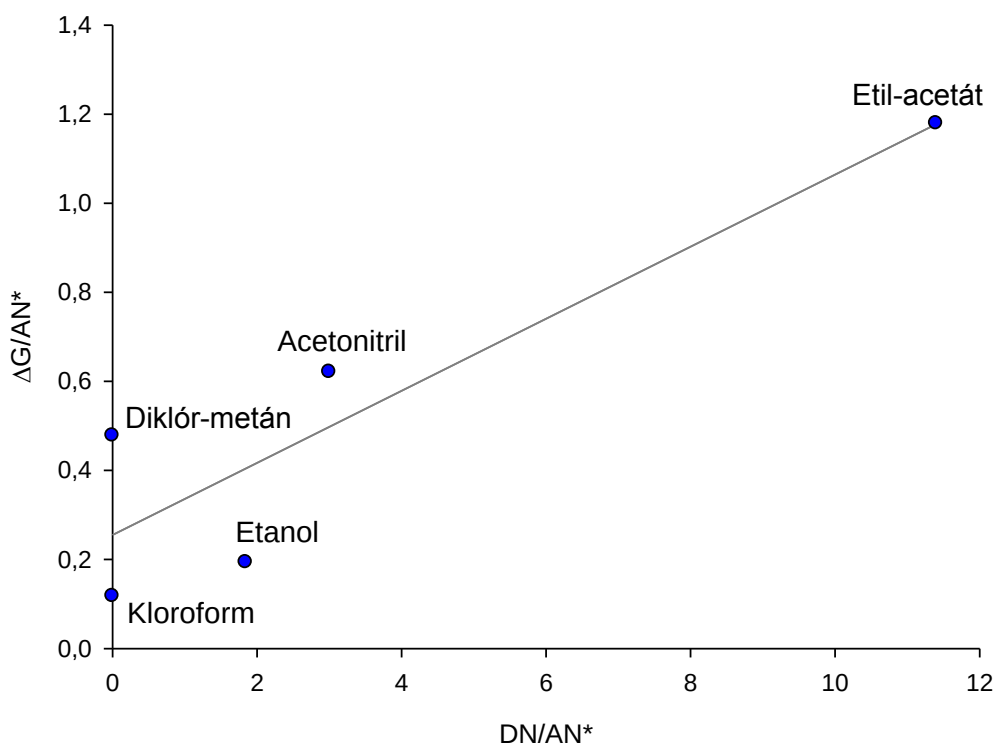
15. ábra: Az impregnálás reprodukálhatósága 110 °C-on.

A vizsgált adszorbenseken megkötődött poláris anyagok felületi sav-bázis kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia-változás általában növekedett a hőmérséklet növelésével (**3. táblázat**). 70 °C-on az impregnálás reprodukálásának hatására nőtt a szabadentalpia-változás, míg 110 °C-on az értékek csökkentek. A hőkezelés hatására általános tendencia nem volt megfigyelhető. A kis ΔG_A^{ab} értékek minden esetben gyenge aktivitást mutatnak a specifikus kölcsönhatások szempontjából.

3. táblázat: A sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető szabadentalpia-változás ΔG_A^{ab} értékei

Hőmérséklet [°C]	Poláros teszt anyagok	Adszorbensek ΔG_A^{ab} értékei [kJ/mol]			
		CNT HE	CNT HU	CNT REP HE	CNT REP HU
70	Etanol	4,96	4,98	8,33	5,92
	Acetonitril	8,85	10,1	12,21	11,39
	Etil-acetát	6,92	7,75	7,4	7,28
	Kloroform	2,16	2,45	2,66	2,4
	Diklórmétán	8,02	8,55	7,8	7,61
110	Etanol	4,61	12,02	6,35	6,15
	Acetonitril	11,01	18,59	10,22	15,44
	Etil-acetát	8	10,71	7,55	9,74
	Kloroform	2,38	5,09	2,47	4,09
	Diklórmétán	8,87	12,21	8,39	11,21

A vizsgált adszorbensek sav-bázis állandóit a Gutmann egyenlet felhasználásával határoztam meg, melyet a CNT REP HE minta segítségével a **12. ábrán** szemléltetek.



16. ábra: A sav-bázis paraméterek meghatározása a Gutmann módszer segítségével.

A kapott sav-bázis állandók értékeiből (**4. táblázat**) arra lehet következtetni, hogy a vizsgált szén nanocsövek a specifikus kölcsönhatások szempontjából igen gyenge aktivitást mutatnak, felületükön gyengén lúgos jelleg érzékelhető. A hőkezelés hatására ez a jelleg valamelyest erősödik, feltehetően az eltávozó oldószerek a savas tulajdonságot erősítették.

4. táblázat: A Gutmann egyenlet segítségével meghatározott sav-bázis állandók

Minta		70 °C	R²	110 °C	R²
CNT HE	K _a	0,08	0,78	0,09	0,82
	K _b	0,2		0,23	
CNT HU	K _a	0,09	0,78	0,11	0,79
	K _b	0,22		0,41	
CNT REP HE	K _a	0,08	0,79	0,08	0,81
	K _b	0,25		0,23	
CNT REP HU	K _a	0,08	0,82	0,11	0,76
	K _b	0,23		0,33	

5. Összefoglalás

Inverz gázkromatográfiás kísérleteket végeztem kezelt szén nanocső minták felületi energetikai tulajdonságainak meghatározására.

A két különböző hőmérsékleten végzett inverz gázkromatográfiás mérések adatait felhasználva kiszámítottam a szén nanocsövek felületi energiájának diszperziós komponens értékét, az elinjektált poláris anyagok specifikus adszorpciós szabadentalpia-változásait, valamint a Gutmann egyenlet alapján meghatároztam az adszorbensek felületének sav-bázis állandóit.

A mért és számolt eredmények alapján megállapítottam, hogy az impregnálás reprodukálható a mintákon, ha nem végzünk hőkezelést, hiszen a hőkezelés hatására az impregnálás során felkerült oldószerek egy része eltávozik. A hőkezelés hatására nagyobb felületi energia értékeket kaptam, amiből arra következtettem, hogy ezek a minták kevésbé alkalmasak piacképes kompozitok létrehozására. Az eredmények alapján erre a feladatra a legalkalmasabbak az impregnálással kezelt, de nem hőkezelt nanocsövek.

A mért adatok alapján kijelenthetem, hogy a vizsgált minták specifikus kölcsönhatásai gyengének tekinthetők, a sav-bázis tulajdonságok szempontjából pedig felületük gyengén bázikus viselkedésű.

Munkám során végzett kísérletek eredményei felhasználhatók kompozitok tervezésekor, hiszen a mérési eredményekből következtethetünk, hogy a különböző kompozit-alkotó szálerősítő és bázisalkotó komponensek mennyire alkotnak jó kompozíciót együtt, valamint mennyire kötődnek egymáshoz a szálerősítő anyagok egy-egy kompozit esetében.

6. Irodalomjegyzék

- [1] **Liszi J.:** *Fizikai Kémia*, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 197-202., (1993)
- [2] http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html (2014. 01.26.)
- [3] **Erdey-Grúz, T.:** *A fizikai kémia alapjai*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 734-739., (1969)
- [4] **Galbács G.;Galbács Z.; Sipos P.:** *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok*, JATE Press, 126,121, 133., (2008)
- [5] **Balla, J.:** *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, ABIGÉL Bt., Budapest, (1997)
- [6] **Voelkel A., Strzemiescka B., Adamska K., Milczewska K.:** *Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data*, Journal of Chromatography A, 1216, 1551–1566 (2009)
- [7] **Dr. Fekete, E., Móczó, J.,Dr. Pukánszky, B.:** *Kalcium-karbonát felületi tulajdonságainak vizsgálata inverz gázkromatográfiával*, Műanyag és gumi, 40, 6. (2003)
- [8] **Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F., Balard H.:** *Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography*, Carbon, 37, 1265–1274 (1999)
- [9] **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)
- [10] **Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, A.:** *Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites*, Journal of Colloid and Interface Science, 305, 7–16 (2007)
- [11] **Montes-Morán, M. A., Martínez-Alonso, A., Tascón, J. M. D., Paiva, M. C., Bernardo, C. A.:** *Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of carbon fibers/polycarbonate composites*, Carbon, 39, 1057-1068 (2001).

- [12] **Pérez-Mendoza, M., Almazán-Almazán, M.C., Méndez-Liñán, L., Domingo-García, M., López-Garzóna, F.J.:** *Evaluation of the dispersive component of the surface energy of active carbons as determined by inverse gas chromatography at zero surface coverage* Journal of Chromatography A, 1214, 121–127 (2008)
- [13] **Robert Menzel, Adam Lee, Alexander Bismarck, and Milo S. P. Shaffer:** *Inverse Gas Chromatography of As-Received and Modified Carbon Nanotubes* Langmuir, 25(14), 8340–8348 (2009)
- [14] **C. N. Satterfield:** *Heterogenous catalysis in practice* McGraw-Hill, Inc., USA (1980)
- [15] **S. Iijima:** *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56-58 (1991)
- [16] **Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chang, P. Sheng** Science 292, 2462 (2001)
- [17] **Conder, J.R., Yong, C.L.:** *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, John Wiley & Sons Ltd, Belfast, 25-93, (1979)
- [18] **Schultz, J., Lavielle L., Martin C.:** *The Role of the Interface in Carbon. Fibre-Epoxy Compositest.* The Journal of Adhesion, 23, 45-60, (1987)
- [19] **Fowkes, F. M.:** *Attractive forces at interfaces.* Ind. Eng. Chem. 56 (12), 40-52, (1964)
- [20] **Shi, B., Wang, Y., Jia, L.:** *Comparison of Dorris-Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by gas shromatography*, Journal od Chromatography A, 1218, 860-862, (2011)
- [21] **Dorris, G. M., Gray, D. G.** Journal of Colloids and Interfacial Science. 56, 353, (1964)
- [22] **Prithu Mukhopadhyay I, H.P. Schreiber:** *Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography*, Colloids and Surfaces, 100, 47-71 (1995)
- [23] **Gutmann V.:** *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York and London 279, (1978)
- [24] **Andrzejewska, E., Voelkel, A., Andrzejewski, M.:** *Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 2. Acid-base properties*, Polymer, 37, 4333-4344, (1996)

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, dr. Dallos András egyetemi docens úrnak a lehetőségért, hogy dolgozatomat a Fizikai Kémiai Intézeti Tanszéken készíthettem el. Szeretnék köszönetet mondani dr. Varga Csilla egyetemi adjunktusnak, hogy a mintákat rendelkezésemre bocsátotta.

Külön köszönet illeti Járvás Zsuzsát a kísérleti munka során nyújtott sok segítségéért, valamint a dolgozat elkészítésében való közreműködéséért. Köszönettel tartozom a tanszék összes munkatársának, aki hozzájárult a dolgozat megírásához.

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.

Veszprém, 2014. április 20.