



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



**Gumiőrlemények, valamint impregnált
és hőkezelt szén nanocső minták vizsgálata inverz
gázkromatográffal**

Készítette:

Gerencsér Fruzsina

Vegyészmérnök BSc, II. évfolyam

Témavezetők:

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

egyetemi docens, egyetemi adjunktus, tudományos munkatárs

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Kivonat

Kompozitokkal az élet számos területén (járműipar, textilipar, sportszerek, stb.) találkozhatunk. A kompozitok sajátosságait az összetétel, a szerkezet és a komponensek tulajdonságai mellett jelentősen befolyásolhatja a mátrix és az erősítő fázis közötti határfelületi kölcsönhatás erőssége, melyre a vizsgált minta felületi energetikai jellemzőiből következtethetünk. Munkám során a kompozitalkotóként is használt szén nanocsövek, illetve gumiőrlemények felületi energetikai jellemzőit vizsgáltam.

Inverz gázkromatográf (IGC) segítségével gyorsan és pontosan meghatározhatók a kompozitalkotók felületi jellemzői. A mérés során a vizsgálandó anyaggal töltjük meg a kolonnát, majd ismert jellemzőkkel rendelkező folyadékok gőzeit (normál alkánok, poláris anyagok) injektáljuk a vivőgáz áramba. A méréseket az SMS (Surface Measurement System) cég által gyártott SEA (Surface Energy Analyzer) típusú, lángionizációs detektorral (FID) ellátott, második generációs inverz gázkromatográffal végeztem.

A kísérletek során többféle kezelésnek alávetett szén nanocső minta felületi jellemzőit határoztam meg két különböző hőmérsékleten (70 °C, 110 °C), valamint két különböző méretű gumiőrlemény minta tulajdonságait vizsgáltam három hőmérsékleten (70 °C, 90 °C, 110 °C). A különböző hőmérsékleteken kapott retenciós adatokat felhasználva kiszámítottam a minták felületi energiájának diszperziós komponens értékeit, az elinjektált poláris anyagok specifikus adszorpciós szabadentalpia-változásait, valamint a Gutmann összefüggés segítségével meghatároztam a szilárd felület Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav- és bázisállandóit.

A munkám során végzett kísérletek eredményei felhasználhatók kompozitok tervezésekor, hiszen a minták felületi jellemzőit ismerve következtethetünk a különböző kompozitalkotó szálerősítő és bázisalkotó komponensek összeférhetőségére, valamint arra, hogy mennyire kötődnek egymáshoz a szálerősítő anyagok egy-egy kompozit esetében.

Kulcsszavak: kompozit, felületi energia, entalpiaváltozás, sav-bázis tulajdonságok, reprodukálhatóság

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi összefoglaló.....	2
2.1 A felületi adszorpció	2
2.2 A kromatográfia alapjai.....	3
2.3 Gázkromatográfia és inverz gázkromatográfia	4
2.4 Szén nanocsövek	7
2.5 Gumi.....	8
3. Kísérleti rész.....	10
3.1 A mérőberendezés	10
3.2 A minták és az oszlopok előkészítése	11
3.3 A mérési módszer ismertetése.....	14
3.4 Felhasznált anyagok	14
3.5 A retenciós idő meghatározása.....	15
3.6 A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása	16
3.7 Schultz módszer	17
3.8 Dorris-Gray módszer.....	18
3.9 Sav-bázis tulajdonságok.....	20
4. Eredmények	22
4.1 Szén nanocső minták vizsgálata során kapott eredmények és értékelésük	22
4.2 Gumiőrlemények esetében kapott eredmények és értékelésük	31
5. Összefoglalás	40

6. Irodalomjegyzék	41
7. Köszönetnyilvánítás.....	44

1. Bevezetés

A nanotechnológiában fontos szerepet töltenek be a szén nanocsövek. Nagyfokú szakítószilárdság, hőstabilitás, rugalmasság, hajlékonyság és rendkívül kis sűrűség jellemző rájuk, ezáltal közkedvelt kompozitalkotókká váltak. Szén nanocsövek mellett alkalmas a rugalmasság javítására a gumi is, melynek újrahasznosítása korunk égető kérdése. Munkám során a kompozitalkotóként is használt szén nanocsövek és gumiőrlemények felületi energetikai jellemzőit vizsgáltam. A kompozitok mechanikai tulajdonságai nagymértékben függenek - a polimer mátrix és az erősítőanyag típusa mellett - a határfelületeken kialakuló molekuláris kölcsönhatásoktól.

Inverz gázkromatográffal (IGC) végzett mérésekkel többek között tanulmányozhatók a kompozitalkotók felületi jellemzői. A méréseket egy angol cég (SMS) által gyártott felületi energia analizátor (SEA) készüléken végeztem. A szén nanocsövek sok jó tulajdonsága mellett rendelkeznek kedvezőtlen tulajdonságokkal is: rendkívül hajlamosak aggregációra. Ez a tulajdonság kompozitok készítése során kifejezetten előnytelen, hiszen így nem a mátrixhoz kötődnek, hanem egymáshoz. Ezen probléma különböző kezelésekkel orvosolható, ilyen például az impregnálás (folyadékkal átitatás). Az impregnált szén nanocső mintákat két különböző hőmérsékleten (70 °C, 110 °C), a gumiőrleményeket három hőmérsékleten (70 °C, 90 °C, 110 °C) vizsgáltam. A mérések során nyert adatok felhasználásával meghatározhatók a felületi energia diszperziós és specifikus komponensei, valamint a Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav-bázis állandók.

A kísérleti munkám során meghatározott felületi tulajdonságok ismeretében előrejelzések tehetők a kompozitalkotók között kialakuló kölcsönhatások erősségére. Az eredmények segíthetik a kívánt tulajdonságokkal rendelkező műanyagkompozitok 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 az 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:

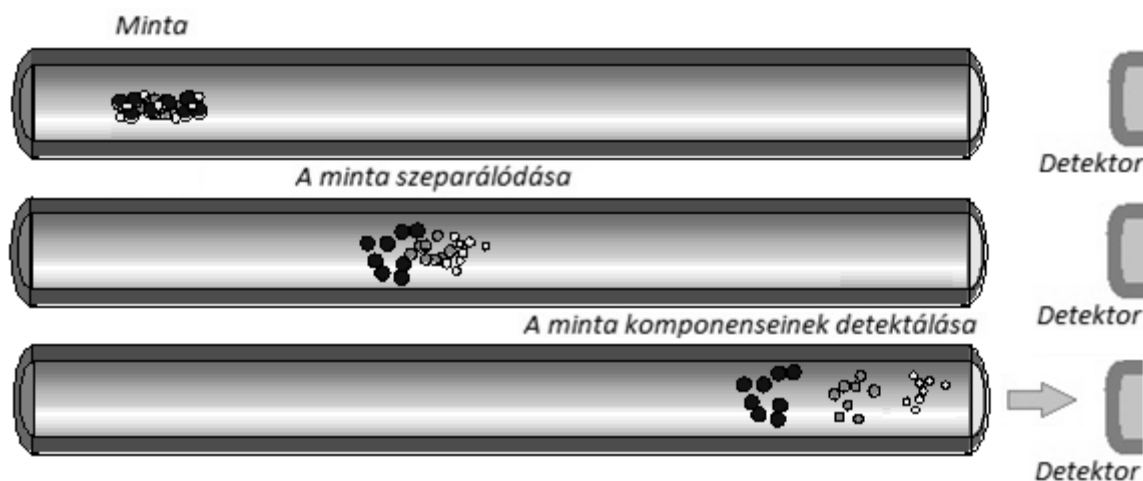
$$\delta w = \gamma dA \quad (1)$$

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 [1].

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 lehet, mint a homogén fázisok között. Ennek a koncentrációkülönbségnek a kialakulását hívjuk adszorpciónak. 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 felületről való eltávozását jelenti. A felületről időegység alatt eltávozó molekulák száma arányos a felületi borítottsággal, amely a felület molekulákkal borított hányada [2].

2.2 A kromatográfia alapjai

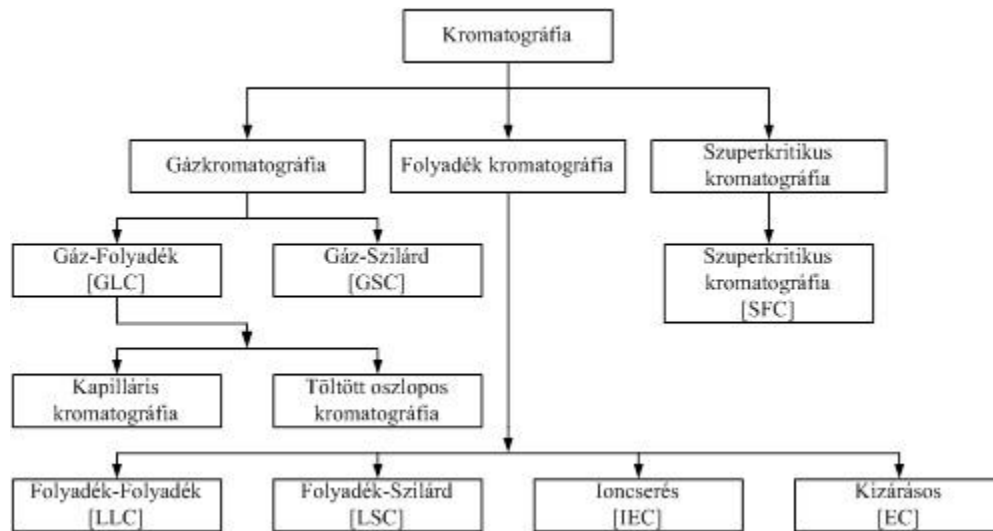
A kromatográfia a görög *chromos* (szín) és a *graphos* (írás) szavak összetételéből származik. Elnevezése a módszer feltalálójától, Mihail Szemjonovics Cvet orosz botanikustól származik, aki kezdetben csak színes, szabad szemmel is érzékelhető anyagok elválasztására használta. Később azonban különböző módszerek alakultak ki a vizuális megfigyelés mellett a fizikai tulajdonságokon alapuló mérések elvégzésének érdekében (detektorok). Ez a vizsgálati módszer analitikai eljárásként terjedt el, amelyet a többkomponensű elegyek elválasztására használtak. Cvet növényi pigmentek elválasztására egy függőlegesen elhelyezett kalcium-karbonáttal töltött üvegsövet használt [3]. Az elválasztás folyamatát az **1. ábra** mutatja. Emellett preparatív és fizikai-kémiai mérés technikai módszerként is alkalmazható.



1. ábra: A kromatográfás elválasztás folyamata [4]

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 egy cső belsejében rögzített folyadék, vagy akár 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 kromatográfiai módszereknek sokféle változata alakult ki. Ezek különböző szempontok szerint csoportosíthatók. Jellemző csoportosítási mód a mozgófázis halmazállapota szerint (2. ábra). Ez alapján megkülönböztetünk gázkromatográfiát (a mozgófázis gáz), szuperkritikus fluid kromatográfiát (a mozgófázis szuperkritikus fluid állapotú) és folyadékkromatográfiát (a mozgófázis folyadék).



2. ábra: A kromatográfiai módszerek csoportosítása [6]

A kromatográfiai módszerek nagy előnye, hogy az elválasztandó komponensek igen széles körére alkalmazhatóak, amennyiben a mérési körülményeket alkalmasan választják meg. Akár kis mennyiségű szerves vegyületek jelenléte is kimutatható, mennyisége meghatározható [5].

2.3 Gázkromatográfia és inverz 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. Gázkromatográfiai módszer alkalmazásakor a mozgófázis minden esetben valamilyen gáz. A kapott kromatogramok alapján történik a minta egyes komponenseinek mennyiségi és minőségi meghatározása. A komponensek elválasztása függ a kolonna, illetve az állófázis megválasztásától. 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 [6].

Ezzel szemben az 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 a kolonnát, 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 jelentősen nem tér el a gázkromatográftól. A különbség abban mutatkozik meg, hogy a kromatogramon nem az elkülönített komponensekhez tartozó csúcsok, hanem az elinjektált egykomponensű anyagra jellemző egy csúcs jelenik meg. Ez a módszer többek között alkalmazható adszorpciós izotermák meghatározására, gázok folyadékokban való oldhatóságának vizsgálatára, fázisegyensúly meghatározására (retenciós időből és az anyag tulajdonságaiból), illetve felületi tulajdonságok vizsgálatára, mely tulajdonságok csak közvetett mérésekkel határozhatók meg, így ezen felhasználási lehetőség kiemelt szerepet játszik napjainkban [7].

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 az oka, hogy a kalcium-karbonát vízmegkötő képessége igen nagy. Ezen tulajdonság kiküszöbölése érdekében jutottak arra a következtetésre, hogy az adszorbenst az inverz gázkromatográffal történő mérést megelőzően kondicionálni kell, hogy az esetlegesen megkötött vizet az oszloptöltetről eltávolítsák [8].

Papirer és munkatársai három típusú szenet (grafit, korom és fullerén (C_{60})) vizsgáltak IGC-vel, végtelenül kicsi és véges tesztanyag-koncentrációk mellett. A minták eltérő szerkezetéből következik, hogy felületi tulajdonságaik is különböznek, felületi szabadenergiájuk eltérő. Az IGC lehetővé teszi ezeknek a tulajdonságoknak a vizsgálatát, valamint a különböző szerkezetű szén anyagok közötti különbségek meghatározását [9]. Később cellulóz felületi tulajdonságait vizsgálták inverz gázkromatográfias módszerrel [10].

Kalogirou és munkatársai inverz gázkromatográf segítségével határoztak meg adszorpciós izotermát. Méréseket végeztek különféle gáz-szilárd heterogén rendszereken és vizsgálták az adszorpciós és deszorpciós egyensúlyt. Fizikai-kémiai tulajdonságok vizsgálata során négy szervetlen (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , PbO_2) és két aromás szerves vegyületre (benzol, toluol) határozták meg az adszorpciós izotermákat [11].

Montes Morán és csapata szénszálak felületi tulajdonságait vizsgálta inverz gázkromatográffal. Héliumot használtak vivőgázként, mintáikat magas hőmérsékleten kondicionálták ($150\text{ }^\circ\text{C}$), a méréseket $50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ között végezték. A felületi energia diszperziós komponensét a Dorris-Gray módszerrel számolták [12]. Díaz, Ordóñez és Vega különböző alkánok, aromás és klórozott szénhidrogének adszorpcióját vizsgálták többféle mikropórusú szénen (szén nanocsöveken, szén nanoszálakon és nagy fajlagos felületű grafiton) inverz gázkromatográfia alkalmazásával. Meghatározták a minták adszorpció termodinamikai paramétereit (adszorpciós entalpia, felületi szabadenergia) a kromatográfiás retenciós adatokból [13].

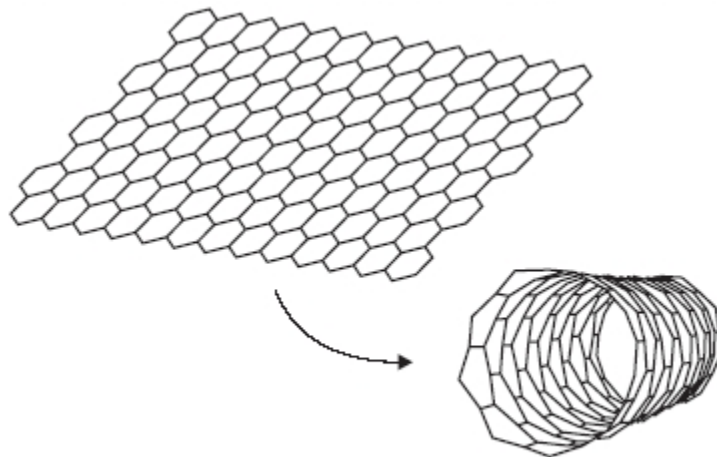
Pérez-Mendoza és munkatársai IGC használatával magasabb értékeket kaptak aktív szén felületi energiájának diszperziós komponensére (γ_s^d), mint más mérési módszerekkel. Ezt a változást a magas ($250\text{ }^\circ\text{C}$) hőmérsékletnek tulajdonították. Arra az eredményre jutottak, hogy a metilénsoport diszperziós felületi energiája erősen hőmérsékletfüggő. Mivel a metilénsoport felületi energiájának segítségével határozható meg a γ_s^d , ez befolyásolja az értékeket [14].

Menzel és munkatársai szén nanocsövekkel végeztek méréseket. A nanocsövek felületi energiájának diszperziós és specifikus komponenseit, donor és akceptor számait, valamint adszorpciós kapacitását határozták meg inverz gázkromatográf felhasználásával [15]. Majd a nanocsövek szerkezeti és kémiai felületét vizsgálva módszert fejlesztettek ki arra, hogy hogyan lehet olyan anyagokat is megbízhatóan vizsgálni, amelyek nem túl homogének [16]. Yunfeng Luo és munkatársai pedig megfigyelték, hogy a szén nanocsövek felületi energiáját jelentősen csökkenti, ha aminocsoportot visznek fel a nanocsövek felületére [17].

2.4 Szén nanocsövek

Szálszerű üreges szénképződményekről már a XX.század második felében említést tettek. Satterfield 1980-ban megjelent könyvében szálak formát öltő szénlerakódásokról ír [18]. 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 kutatások. A szén nanocsöveknek köszönhetően pedig utat tört magának a nanotechnológia [19].

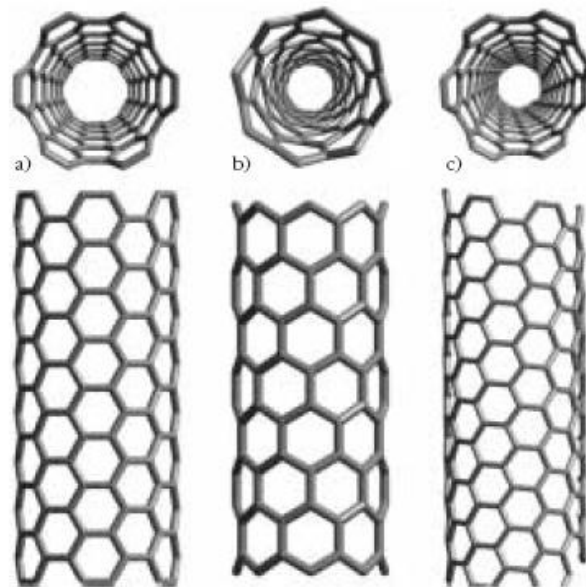
A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú (single-walled carbon nanotube: SWCNT) és többfalú (multi-walled carbon nanotube: MWCNT) nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy hengerré tekert grafitréteg (**3. ábra**), míg az utóbbiak koaxiálisan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel úgy, hogy a hengerek egymástól megközelítőleg 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több 10-ig, vagy akár több 100-ig is változhat. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője tág határok között vehet fel értékeket. Egy grafitcsík egyfalú csővé tekerését többféleképpen valósíthatjuk meg, ebből következik, hogy az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságai is sokfélék lehetnek [20].



3. ábra: Egyfalú szén nanocső származtatása hatszöges rács feltekeredéséből [21]

Az egyfalú nanocsövek szerkezetük szempontjából három fő csoportra oszthatók: karosszék (a), "cikk-cakk"(b), illetve királis (c) nanocsövek, mely szerkezeteket a **4. ábra** mutatja. A nanocsövek szerkezete hatással van az elektromos tulajdonságokra. A karosszék konfigurációjú

egyfalú csövek fémes viselkedést mutatnak, a “cikk-cakk” csövek közül csak minden harmadik fémes viselkedésű, míg a királisak félvezetők [22].



4. ábra: Egyfalú szén nanocsövek szerkezete [21]

A többfalú szén nanocsövek esetében, ahol akár több tíz feltekeredett grafitsík is lehet; általában a külső palást szerkezete határozza meg a tulajdonságokat [23].

2.5 Gumi

Gumiból készült termékekkel az élet szinte minden területén találkozhatunk. Jó minőségű gumi kaucsuk vulkanizálásával készíthető [24]. Korunkban sok problémát jelent a használt autógumi elhelyezése. A gumi nehezen bomlik le, rontja a talaj a minőségét, ezenkívül előre nem jelezhető tüzeket okozhat. Egyik legcélszerűbb újra felhasználása kötőanyagokban erősítőanyagként. A gumik megfelelő kezelés után nagyon jól keverhetők az aszfalthoz. Már az 1900-as évek közepétől használják kötőanyag módosítóként. Legnagyobb gyakorlati jelentősége útburkolatok készítésénél van, ugyanis a nagy igénybevételű utak élettartalmát meghosszabbítja, növeli az ellenálló-képességet, emellett még a fény egy részét is elnyeli [25].

Már Magyarországon is foglalkoznak gumiabroncsok hasonló jellegű újrahasznosításával. A Mol Nyrt. a Pannon Egyetemmel karöltve kifejlesztett egy technológiát, mellyel tartósabb, költségkímélőbb útburkolatokat lehet létrehozni. Az így létrehozott gumibitumen kevésbé hajlamos kátyúsodásra, jobb a teherbírása és fenntartási költségei is lényegesen alacsonyabbak [26]. Emellett felhasználható a gumi még nanokompozitokban: a gumi alapú kompozitokat nanorészecskékkel, nanoszálakkal erősítik. Nemcsak jó mechanikai tulajdonságokat eredményez ez a kompozíció, hanem kiváló funkcionális felhasználási lehetőséget is biztosít. Ezzel piacképes kompozitok jönnek létre [27].

3. Kísérleti rész

3.1 A mérőberendezés

A minták felületi vizsgálataihoz a Surface Measurement Systems (SMS) Ltd. által gyártott és forgalmazott Surface Energy Analyzer (SEA) készülék állt rendelkezésre. A felületi energia analizátor 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 termosztálható kolonnátér 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 mérőberendezés fényképét az **5. ábra** mutatja.



5. ábra: A felületi energia analizátor

Vivőgázként nagytisztaságú, 99,999 %-os héliumot (Messer Hungarogáz Kft.) alkalmaztam, melynek áramlási sebessége 10 ml/perc volt. Segédgázként hidrogént, levegőt és metánt használtam, az első kettő a lángionizációs detektor (Flame Ionization Detector - FID) működéséhez, az utóbbi a holtidő meghatározásához szükséges. A nagytisztaságú 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.

3.2 A minták és az oszlopok előkészítése

Munkám során adszorbensként kezelt szén nanocsöveket és gumiőrleményeket használtam. A szén nanocső mintákat a Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén állították elő és a Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén kezelték őket. A képen (6. ábra) egy szén nanocső mintáról készült kép látható.



6. ábra: *Impregnált szén nanocsövekből álló minta*

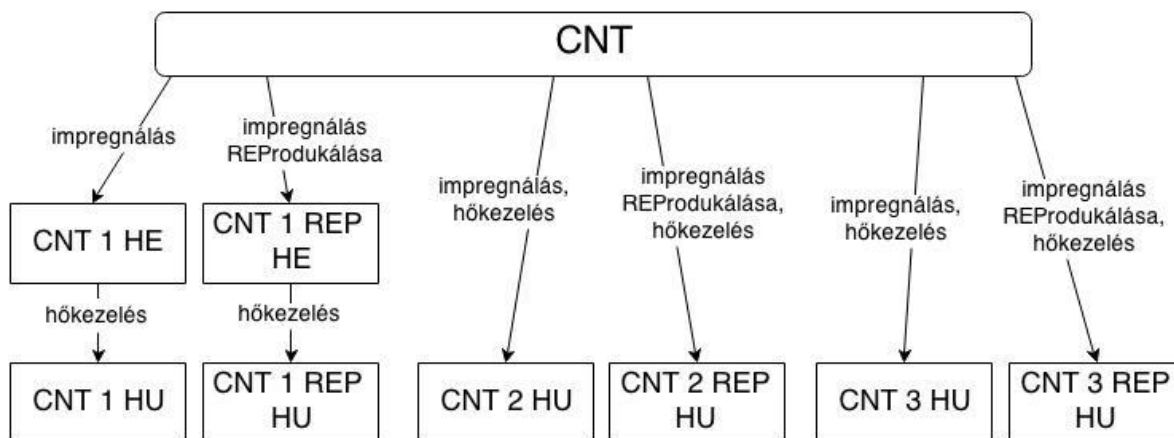
Háromféle impregnált szén nanocső mintát vizsgáltam. A minták abban különböznek egymástól, hogy az impregnálászerként használt anyagot más koncentrációban használták. Az impregnált (folyadékkal átitatott) mintákat hőkezelésnek vetették alá, melynek célja a felesleges oldószerek eltávolítása volt. A hőkezelést 100 °C feletti hőmérsékleten végezték szárítószekrényben. Az első minta esetében az impregnált szén nanocsövet hőkezelés előtt is

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

A vizsgált szén nanocső (CNT) minták megkülönböztetésére a következő jelöléseket használok:

- CNT 1 HE: szén nanocső minta, melyet impregnáltak, hőkezelést nem végeztek (HE jelentése: Hőkezelés Előtt)
- CNT 1 HU: szén nanocső minta, melyet impregnáltak, majd hőkezelték (HU jelentése: Hőkezelés Után)
- CNT 1 REP HE: szén nanocső minta, melyet impregnáltak, hőkezelést nem végeztek (REP jelentése: impregnálás REProduktálása)
- CNT 1 REP HU: szén nanocső minta, melyet impregnáltak, majd hőkezelték
- CNT 2 HU: szén nanocső minta, melyet az 1-es mintától különböző koncentrációjú oldószerrel impregnáltak, majd hőkezelték
- CNT 2 REP HU: szén nanocső minta, melyet az 1-es mintától különböző koncentrációjú oldószerrel impregnáltak, majd hőkezelték
- CNT 3 HU: szén nanocső minta, melyet az 1-es és 2-es mintától különböző koncentrációjú oldószerrel impregnáltak, majd hőkezelték
- CNT 3 REP HU: szén nanocső minta, melyet az 1-es és 2-es mintától különböző koncentrációjú oldószerrel impregnáltak, majd hőkezelték

A vizsgált CNT minták előállításuk alapján történő csoportosítását a **7. ábra** mutatja.



7. ábra: A vizsgált CNT minták csoportosítása

A gumiőrlemények szintén a Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékéről származnak. A két minta az őrlés után kapott szemcseméretben különbözik (0,4 mm és 0,8 mm). Ezen minták esetében azt vizsgáltam, hogy milyen hatást gyakorol a minta felületére az őrlés, valamint azt, hogy mennyire alkalmasak műanyag-kompozitok létrehozására.

A mérésekhez használt üvegoszlopok 6 mm külső-, 2 mm belső átmérőjű, szilanizált, egyik végénél üvegfrittel ellátott üvegcsövek voltak. 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 (tized milligramm) pontossággal lemértem. A kimosott, száraz, üresen lemerített oszlopba először üveggyapotot töltöttem, ezzel megakadályozva, hogy a minta szemcséi betömörödjének a vívőgáz áram hatására az üvegfritt pórusaiba, majd a mintaanyagot helyeztem a kolonnába. Az adszorbens megfelelő tömörödését vízsugár-szivattyúval és kézi vibrátorral segítettem elő. Végül az oszlopot a mintára töltött üveggyapottal zártam le. 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 kolonnatér ajtaját bezártam.

3.3 A mérési módszer ismertetése

A szén nanocsövek esetén a méréseket két hőmérsékleten (70 és 110 °C) végeztem, míg a gumiörleményeket három mérési hőmérsékleten vizsgáltam (70, 90 és 110 °C) 10 ml/perc vivőgáz áramlás mellett. A mérések előtt mindegyik adszorbenst 60 percig kondicionáltam az adott mérési paraméterek 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

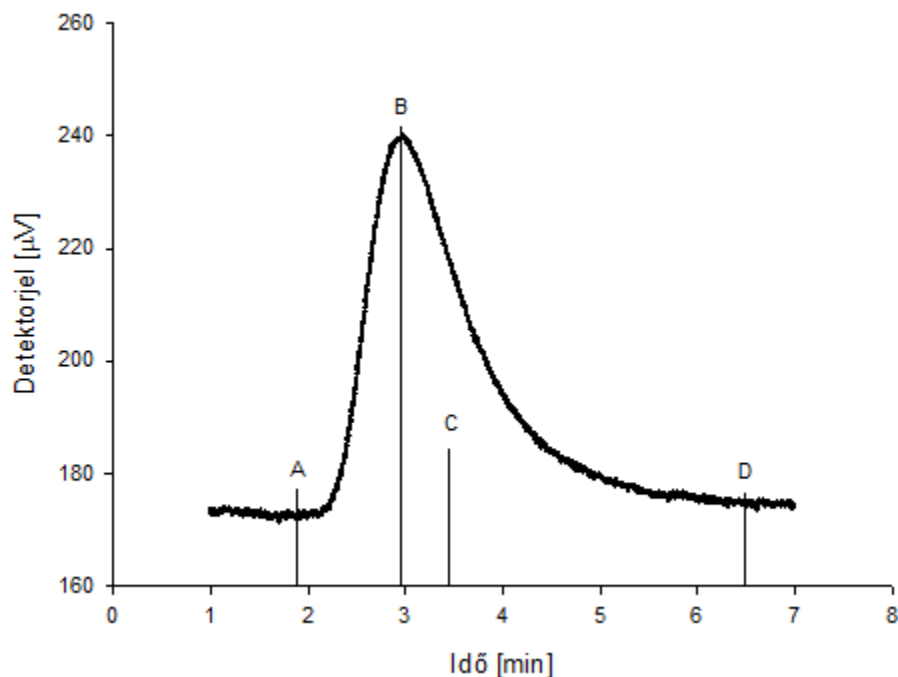
A felületi jellemzők meghatározásához használt anyagok (*n*-hexán, *n*-heptán, *n*-oktán, *n*-nonán, acetonitril, kloroform, diklórmétán, etanol, etil-acetát) mind analitikai tisztaságúak voltak, a Sigma Aldrich Kft. termékei. Főbb fizikai és kémiai tulajdonságaikat az **1. táblázatban** foglaltam össze 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]	Korrigált Akceptor- szám (AN*)	Donor- szám (DN)
<i>n</i> -Hexán	86,18	$5,15 \cdot 10^{-19}$	0,0184	-	-
<i>n</i> -Heptán	100,21	$5,73 \cdot 10^{-19}$	0,0203	-	-
<i>n</i> -Oktán	114,23	$6,30 \cdot 10^{-19}$	0,0213	-	-
<i>n</i> -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 Cirrus Plus - SEA Analysis program 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 idővel végeztem a további számolásokat [28]. A **8. ábra** egy aszimmetrikus adszorpciós kromatográfiás csúcs kezdeti (A) és végpontjait (D), a csúcsmaximumát (B) és a csúcsához tartozó súlypontját (C) ábrázolja. Látható, hogy a csúcs tömegközéppontjának retenciós ideje nem esik egybe a csúcsmaximuméval.



8. ábra: CNT 1 HU mintán adszorbeálódó *n*-nonán aszimmetrikus kromatográfiás csúcsa

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

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

A nettó retenciós időből megadható a nettó retenciós térfogat (V_N [ml/g]):

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

ahol j a James faktor, mely az oszlop nyomáskorrekciója,

F az áramlási sebesség (101325 Pa, 273,15 K) [ml/perc],

T az oszlop hőmérséklete [K].

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 [Pa],

p_i az oszlop bemeneti nyomása [Pa].

Az oszlop kilépő nyomása:

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

az oszlop bemeneti nyomása:

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

ahol dhp a nyomásesés 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 [29]. A retenciós adatok felhasználásával kiszámíthatók az adszorbensek felületének sav-bázis jellemzői a Gutmann egyenlet segítségével, valamint az adszorbensek felületi energiájának diszperziós komponens értéke a Schultz és a Dorris-Gray módszerekkel.

3.7 Schultz módszer

A Schultz módszer [30] alapelve, hogy a vizsgált minta adszorpciós szabadentalpiájának diszperziós komponense (ΔG^{ads} [kJ/mol]) 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 [8,314 J mol⁻¹ K⁻¹],

T a kolonna hőmérséklete [K].

A Fowkes-összefüggés [31] szerint a diszperziós erők által végzett adhéziós munka (W_a) a következőképpen függ az adszorbens (s) és az adszorbátum (l) felületi energiájának 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 [mJ/m²] szilárd fázisra (adszorbens), míg γ_l^d a felületi energia diszperziós komponense [mJ/m²] 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 [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$],

‘ a ’ az adszorbeált (n -alkán) molekula által elfoglalt felület [m^2], amely a következő összefüggéssel számítható:

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

ahol M a moláris tömeg [g/mol],

ρ a sűrűség [g/ml].

Felhasználva az előbbi egyenleteket a következő összefüggést kapjuk:

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

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 [32].

3.8 Dorris-Gray módszer

A Dorris-Gray módszer [33] alapelve, hogy az n -alkánok adszorpciós szabadentalpiáját ábrázolva a szénatomszám függvényében egy olyan egyenest kapunk, amelynek meredekségéből meghatározható a metilénecsoport adszorpciós felületi szabadentalpiája:

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

ahol R a gázállandó [$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$],

T a hőmérséklet [K],

$V_{N,n}$ az n -alkánok nettó retenciós térfogata [ml/g] a szénatomszám jelölésével együtt.

A Fowkes-összefüggés felhasználásával a metilénsoportra a diszperziós erők által végzett adhézión munkát a következőképpen számítható az adszorbens (s) és a metilénsoport 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 [mJ/m^2] és $\gamma_{CH_2}^d$ a metilénsoport felületi energiájának diszperziós komponense [mJ/m^2]. Ennek hőmérsékletfüggése a következő egyenlettel adható meg:

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

ahol T a hőmérséklet [K].

A metilénsoport adszorpció 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 [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$],

a_{CH_2} az adszorbeált metilénsoport által elfoglalt felület [m^2].

A (17) és (18) egyenletek átalakításával 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 [34].

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

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

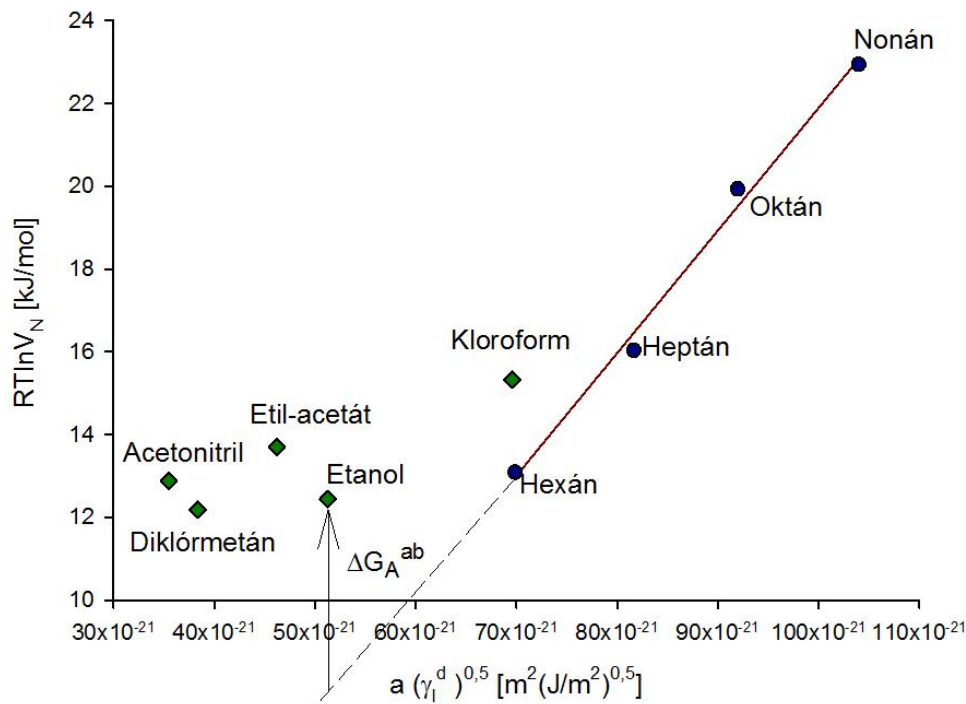
$$\Delta G_A^{ab} = -[(RT \ln V_N + C) - (RT \ln V_N^{ref} + C)] = -RT \ln \frac{V_g}{V_N^{ref}} \quad (22)$$

ahol V_N az adott poláris adszorbeáló testvegyülettel mért nettó fajlagos retenciós térfogat [ml/g],

V_N^{ref} pedig az a nettó fajlagos retenciós térfogat [ml/g], amit akkor mérnénk, ha az adott testvegyület csak diszperziós kölcsönhatásba lépne az adszorbenssel.

V_N^{ref} annak a hipotetikus n -alkánnak a retenciós térfogata [ml/g], amelyre a választott fizikai-kémiai mennyiség megegyezik a méréshez használt poláris testvegyület megfelelő értékével.

Ha poláris és az apoláris 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 (**9. ábra**). Az egyenes meghosszabításával kapjuk azoknak a hipotetikus n -alkánoknak a pontjait, amelyeknek a poláris anyagoktól vett távolsága adja meg az egyes poláris anyagokra a ΔG_A^{ab} értékeket.



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

A Gutmann egyenlettel [35] meghatározhatók az adszorbensek sav-bázis állandói (K_a , K_b) az elinjektált poláris anyagok korrigált akceptor és donor számainak (AN^* , DN) és a retenció 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 (AN az akceptor szám, melyet a ^{31}P izotóp ($C_2H_5)_3PO$ -beli kémiai változása alapján számolják, amikor reagál a tesztanyaggal),

DN a tesztanyag donor száma, mely a tesztanyagnak a $SbCl_5$ -dal lejátszódó reakciójának entalpiája ad meg,

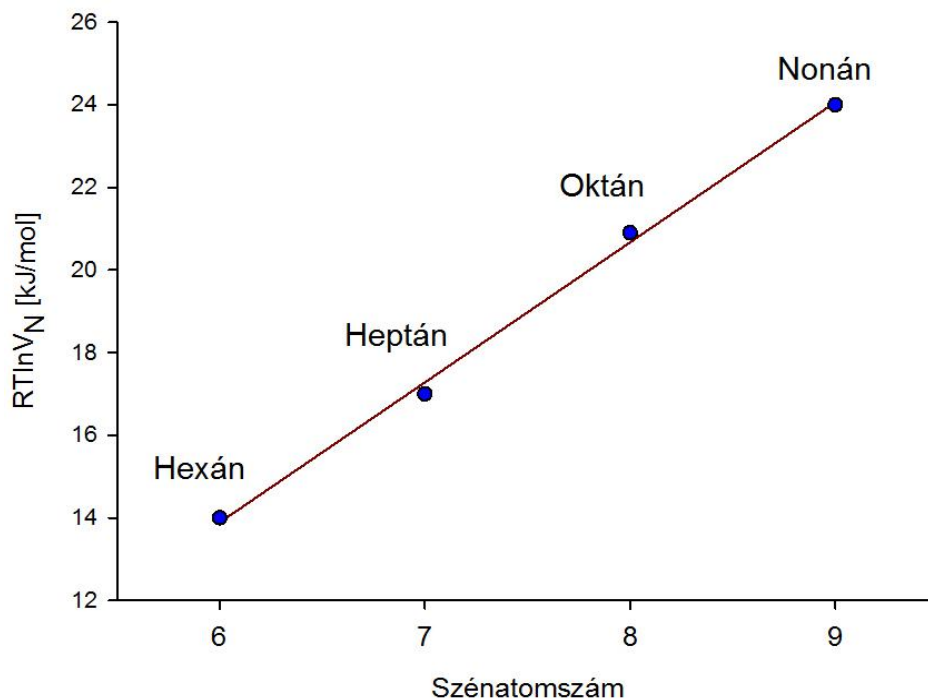
a K_a és K_b paraméterek azt jellemzik, hogy a vizsgált felület mennyire viselkedik elektron akceptor vagy elektron donorként. A K_b/K_a arány kifejezi a felület sajátságát (savas vagy lúgos karakterű az anyag) [36].

4. Eredmények

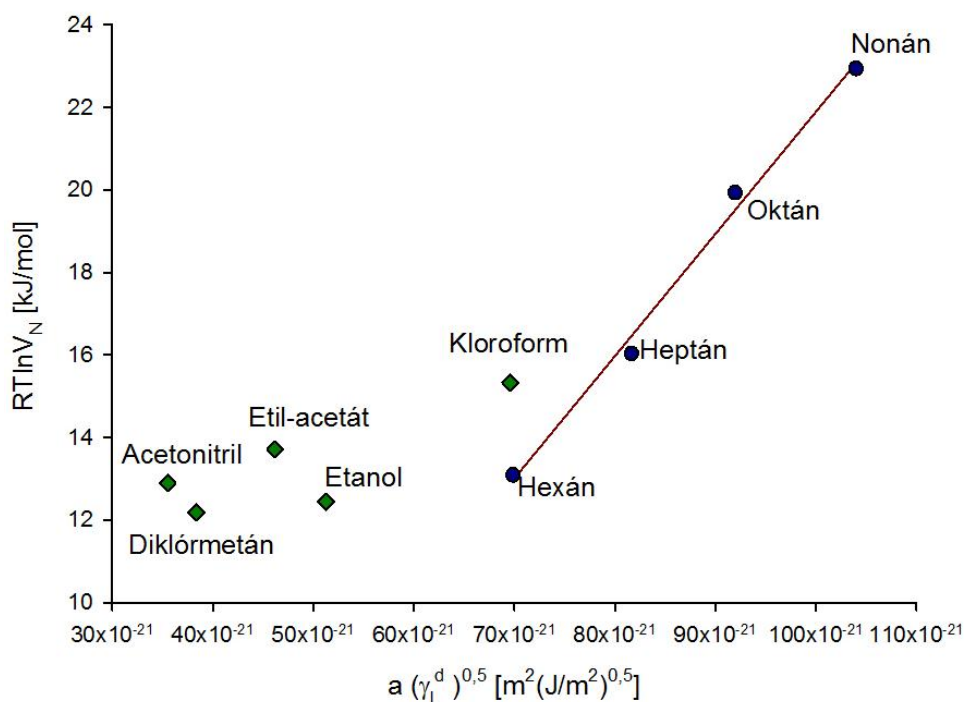
Munkám során kezelt szén nanocső minták felületi tulajdonságait, valamint két különböző méretű gumiőrlemény felületi jellemzőit vizsgáltam. A vizsgálat a szén nanocsöveknél arra irányult, hogy reprodukálható-e az impregnálás, valamint milyen hatásai vannak a hőkezelésnek a minták felületi jellemzőire. A gumiőrlemények esetében az őrlés hatását tanulmányoztam a felületi tulajdonságok szempontjából, illetve azt, hogy kompozitok kialakítására mennyire alkalmasak.

4.1 Szén nanocső minták vizsgálata során kapott eredmények és értékelésük

A minták felületi energiájának diszperziós komponensét két módszerrel is meghatároztam. Dolgozatomban bemutatom a Dorris-Gray és a Schultz módszer felhasználásával kapott felületi energia diszperziós komponensének értékeit. A **10. ábra** a CNT 1 HE minta 70 °C-on mért adatait Dorris-Gray módszerrel, míg a **11. ábra** CNT 1 HU minta felhasználásával mutatja be a Schultz módszert.



10. ábra: A számított $RT\ln V_N$ értékek a szénatomszám függvényében a CNT 1 HE minta esetében 70 °C-on (Dorris-Gray módszer)



11. ábra: A számított $RT\ln V_N$ értékek a diszperziós kölcsönhatási potenciálok és a helyigények függvényében a CNT 1 HU minta esetén 70 °C-on (Schultz módszer)

A **10. ábra** és **11. ábra** jól szemlélteti, 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 CNT minták esetében a két mérési hőmérsékleten, valamint a két módszert illetően.

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

Minta	γ_s^d [mJ/m ²]					
	70 °C			110 °C		
	Schultz	Dorris-Gray	Δ	Schultz	Dorris-Gray	Δ
CNT 1 HE	53,49	57,83	4,35	64,43	74,98	10,56
CNT 1 HU	60,46	65,44	4,97	97,14	113,07	15,93
CNT 2 HU	53,31	57,46	4,15	118,41	137,46	19,05
CNT 3 HU	68,13	73,56	5,43	169,87	196,92	27,05
CNT 1 REP HE	61,86	66,68	4,82	66,01	76,70	10,69
CNT 1 REP HU	53,38	57,59	4,21	92,49	107,23	14,75
CNT 2 REP HU	57,14	61,66	4,52	82,95	96,51	13,55
CNT 3 REP HU	53,35	57,58	4,23	146,41	169,66	23,25

Látható, 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. Ennek oka, hogy a Dorris-Gray módszer hőmérsékletfüggő, míg a Schultz módszer esetén egy adott hőmérsékleten (25 °C) mért fizikai paraméter segítségével (γ_1^d) számolunk. Ezért a továbbiakban a Dorris-Gray módszerrel kapott eredményeket használtam fel, hiszen a hőmérséklet-változás hatását jobban szemléltetik.

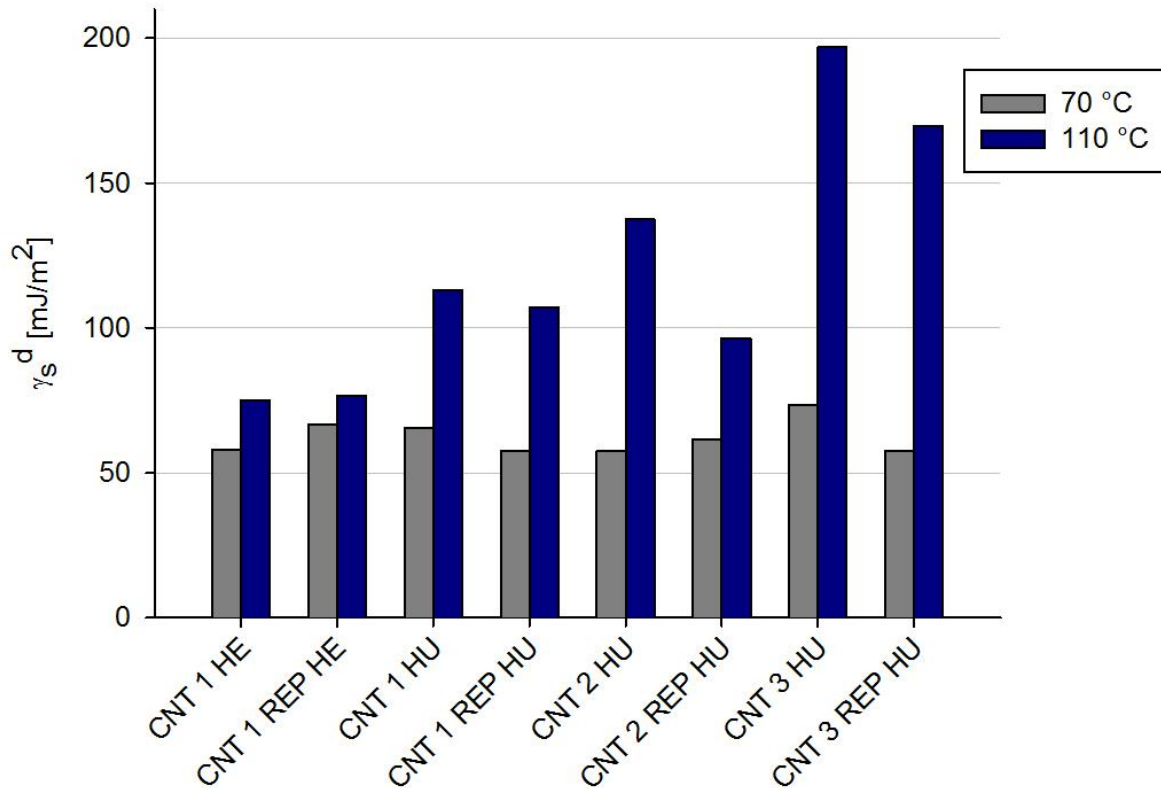
A két hőmérsékleten kapott értékeket összevetve (**2. táblázat**) jól látható, hogy a mérési hőmérséklet növelése minden esetben a felületi energia növekedését eredményezte, mely az irodalomban előforduló eredményekkel megegyezik [37], hiszen a hőkezelés általában a felületi energia diszperziós komponensértékének növekedéséhez vezet. Ennek magyarázatául szolgálhat

a minta felületén lévő víz mennyiségének a csökkenése, hiszen a hőmérséklet növelésével a levegőből megkötődött, és a kondicionálás során megmaradt víz eltávozik a minták felületéről.

3. táblázat: Az impregnált és a reprodukált minták felületi energiájának diszperziós komponens értékeinek összehasonlítása a két mérési hőmérsékleten (Dorris-Gray módszer)

Minta	γ_s^d [mJ/m ²]	
	70 °C	110 °C
CNT 1 HE	57,83	74,98
CNT 1 REP HE	66,68	76,70
CNT 1 HU	65,44	113,07
CNT 1 REP HU	57,59	107,23
CNT 2 HU	57,46	137,46
CNT 2 REP HU	61,66	96,51
CNT 3 HU	73,56	196,92
CNT 3 REP HU	57,58	169,66

A **3. táblázatban** egymás mellett feltüntetve az impregnált és a reprodukált minták esetében kapott értékeket, és ezeket összehasonlítva látható, hogy az impregnált és a reprodukált minták esetében is hasonló értékeket kaptam.



12. ábra: A minták felületi energiájának diszperziós komponens értékei (Dorris-Gray módszer)

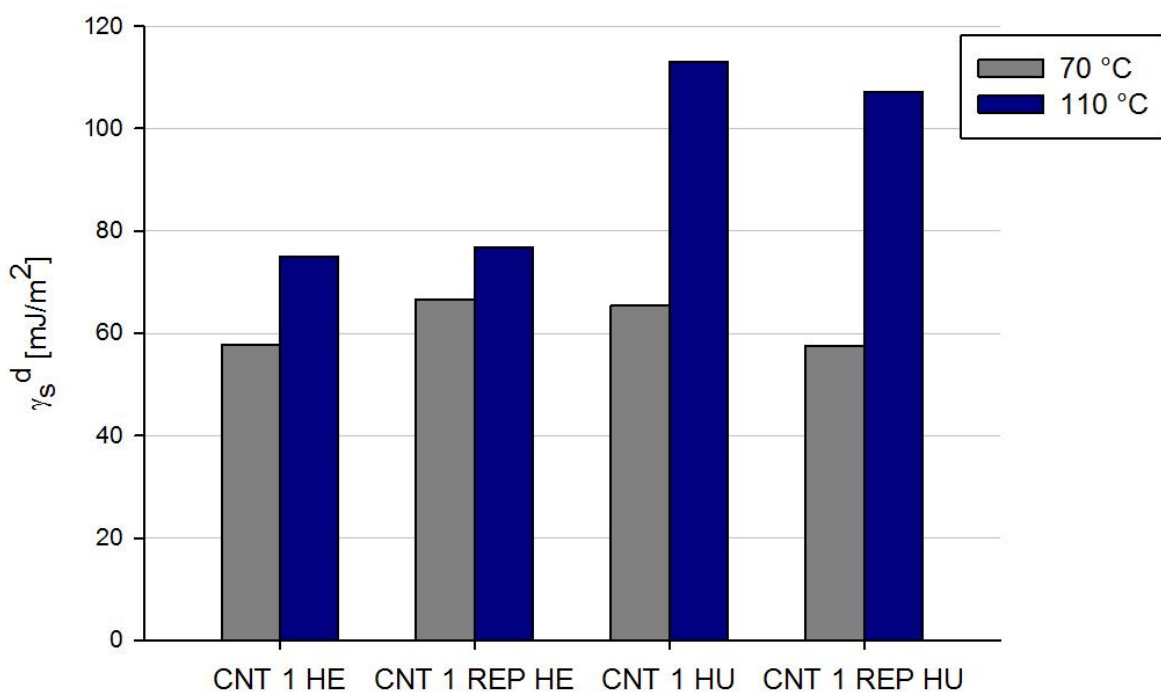
A két hőmérsékleten kapott értékeket oszlopdiagramon ábrázolva (**12. ábra**) megfigyelhető, hogy 70 °C-on hasonló értékeket kaptam minden minta esetében, míg 110 °C-on már vannak kiugró értékek. Ezenkívül látható, hogy 110 °C-on minden esetben nagyobb γ_s^d értékeket kaptam a 70 °C-on kapott eredményekhez képest. 110 °C-on annak a mintapárnak a legkisebb a felületi energia diszperziós komponense, amelyiket nem hőkezelték (CNT 1 HE, CNT 1 REP HE), és ezen a hőmérsékleten a reprodukálás is azon minta esetében volt a legjobb. A 2-es mintánál 110 °C-on eltérés tapasztalható az impregnált és a reprodukált minta között (CNT 2 HU, CNT 2 REP HU), mely arra utalhat, hogy nem sikerült teljesen a reprodukálás. Ez adódhat abból, hogy a minta elég heterogén, így nehéz ugyanolyan mintarészletet kivenni belőle. A 3-as minta (CNT 3 HU, CNT 3 REP HU) γ_s^d értékei között is 110 °C-on egészen nagy különbség tapasztalható. Ennél a mintánál a többihez képest nagy különbség van a 70 °C-on kapott értékek között is, de megfigyelhető, hogy az impregnált (CNT 3 HU) és a reprodukált minta (CNT 3 REP HU) is

azonosan változik: a hőmérséklet emelésével a felületi energia diszperziós komponense körülbelül háromszorosára nő.

A 2-es és 3-as mintánál tapasztalható eltérések a minták inhomogenitásából és a hőkezelésből is adódhatnak, hiszen a hőkezelés célja pont a felesleges oldószerek eltávolítása volt, így azok már nincsenek a felületen, viszont nem biztos, hogy ugyanannyi oldószert vittek fel a felületre vagy ugyanannyi távozott el. A 110 °C-on tapasztalható eltérések feltehetően annak a következményei, hogy ezen a hőmérsékleten a felületen megkötődött víz egy része eltávozik, ezáltal a hőkezelés felületmódosító hatása jobban érzékelhetővé válik.

A reverzibilis adhéziós munka nagysága egyenesen arányos a felületi energia diszperziós komponensének nagyságával. A nagy reverzibilis adhéziós munkából következik, hogy a részecske-részecske kölcsönhatások erősek, így jelentős lehet a szemcsék aggregációja. Tehát azok a minták, amelyeknek nagy a felületi energia diszperziós komponense, hajlamosak lehetnek az aggregációra.

Érdemes külön szemléltetni az 1-es mintát (**13. ábra**), ugyanis ezen minta esetében az impregnálás reprodukálhatósága mellett megvizsgálható a mintákon végzett hőkezelés hatása is.



13. ábra: A hőkezelés hatása az 1-es minta felületén (Dorris-Gray)

A hőkezelésnek alá nem vetett minták (HE) esetében nincs nagy eltérés a két mérési hőmérsékleten kapott felületi energia diszperziós komponensének értékei között. 70 °C-on az impregnálás reprodukálása eredményeként nőtt a felületi energia diszperziós komponense a két hőkezelés előtti mintánál, míg a hőkezelt (HU) minták esetében ez az érték csökkent. Megállapítható, hogy az impregnálás reprodukálásának hatására a hőkezelésnek alávetett minta esetében (CNT 1 REP HU) a felületi energia diszperziós komponense mindkét hőmérsékleten valamelyest kisebb lett (70 °C-on kb. 12 %-kal, 110 °C-on kb. 5 %-kal), mint az impregnált minta esetében (CNT 1 HU). A 110 °C-on kapott értékek jóval nagyobbak lettek a hőkezelés utáni mintákon (impregnált minta esetén kb. 34 %-kal, míg a reprodukált minta esetében kb. 28,5 %-kal). Itt jól megfigyelhető a hőkezelés felületmódosító hatása.

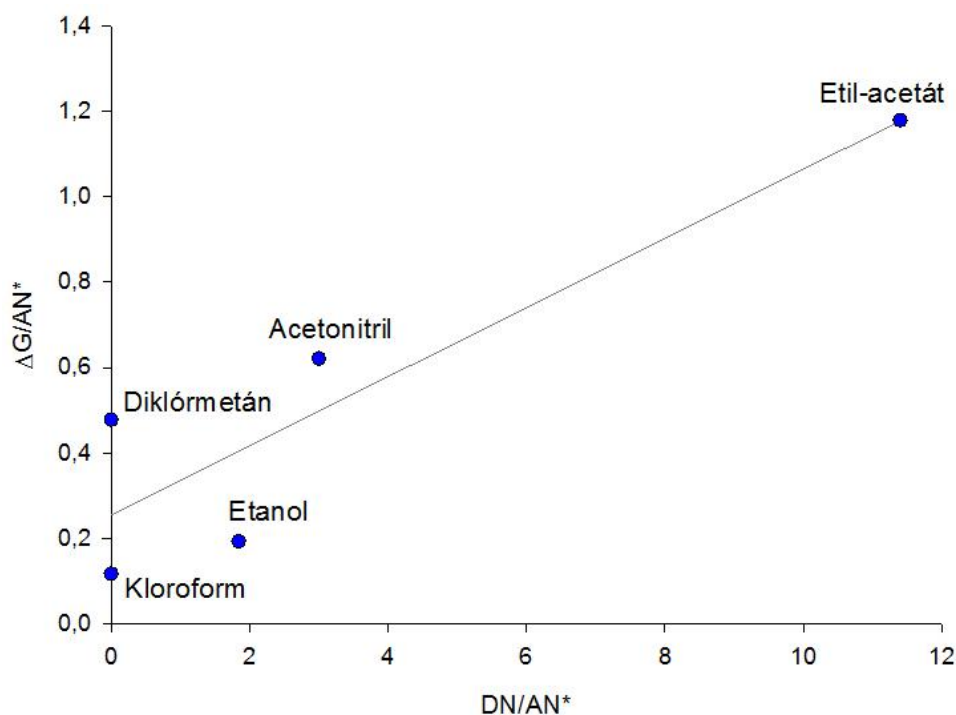
A vizsgált adszorbenseken megkötődött poláris anyagok felületi sav-bázis kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia-változás értéke általában növekedett a hőmérséklet növelésével (**4. táblázat**). 70 °C-on az impregnálás reprodukálásának hatására nőtt a szabadentalpia-változás, míg 110 °C-on előfordult, hogy csökkent. A hőkezelés hatására általános tendencia nem volt

megfigyelhető. A kis ΔG_A^{ab} értékek minden esetben gyenge aktivitást mutatnak a specifikus kölcsönhatások szempontjából.

4. táblázat: A sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető szabadentalpia-változás

Minta		Hőmérséklet [°C]	Adsorbensek ΔG_A^{ab} értékei [kJ/mol]				
			Poláris tesztanyagok				
			Etanol	Acetonitril	Etil- acetát	Kloroform	Diklór- metán
Impregnált minták	CNT 1 HE	70	4,96	8,85	6,92	2,16	8,02
		110	4,61	11,01	8	2,38	8,87
	CNT 1 HU	70	4,98	10,1	7,75	2,45	8,55
		110	12,02	18,59	10,71	5,09	12,21
	CNT 2 HU	70	7,17	9,22	8,74	2,49	6,76
		110	11,99	24,34	15,98	4,98	13,72
	CNT 3 HU	70	9,02	16,34	8,6	0,96	0,9
		110	16,1	27,7	13,69	7,45	11,62
Reprodukált minták	CNT 1 REP HE	70	8,33	12,21	7,4	2,66	7,8
		110	6,35	10,22	7,55	2,47	8,39
	CNT 1 REP HU	70	5,92	11,39	7,28	2,4	7,61
		110	6,15	15,44	9,74	4,09	11,21
	CNT 2 REP HU	70	6,64	12,76	8,02	1,49	7,29
		110	8,85	15,39	8,77	1,9	8,23
	CNT 3 REP HU	70	7,1	11,61	8,21	1,72	6,84
		110	13,13	21,56	14,8	5,79	15,28

A vizsgált adszorbensek sav-bázis állandóit a Gutmann egyenlet felhasználásával határoztam meg, melyet a CNT 1 REP HE minta segítségével szemléltetek (**14. ábra**).



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

A kapott ΔG_A^{ab} értékekből a Gutmann egyenlet felhasználásával meghatározott sav-bázis állandókat az **5. táblázat** tartalmazza.

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

Minta			70 °C	R^2	110 °C	R^2
Impregnált minták	CNT 1 HE	K_a	0,076	0,7775	0,0892	0,7799
		K_b	0,204		0,2283	
	CNT 1 HU	K_a	0,0862	0,7903	0,113	0,7911
		K_b	0,2193		0,4137	
	CNT 2 HU	K_a	0,1038	0,9035	0,1855	0,8558
		K_b	0,1733		0,4222	
	CNT 3 HU	K_a	0,1156	0,8804	0,1509	0,8204
		K_b	0,1263		0,5108	

Minta		70 °C	R ²	110 °C	R ²
Reprodukált minták	CNT 1 REP HE	K _a	0,081	0,0831	0,8014
		K _b	0,2548	0,2287	
	CNT 1 REP HU	K _a	0,081	0,1054	0,7595
		K _b	0,2267	0,3274	
	CNT 2 REP HU	K _a	0,0934	0,1004	0,8211
		K _b	0,215	0,2685	
	CNT 3 REP HU	K _a	0,0968	0,1634	0,8272
		K _b	0,197	0,4593	

Látható, hogy a K_a és K_b értékek minden esetben kicsinek adódtak, és minden mintánál a bázisállandóra kaptam nagyobb értéket, tehát a felület enyhén bázikus viselkedésűnek mondható minden minta esetén. Észrevehető az is, hogy 110 °C-on mind a sav-, mind a bázisállandókra nagyobb értékek adódtak, a bázisállandók néhány esetben a 70 °C-os érték közel duplájára nőttek. Ez a növekedés a hőkezelt minták esetében a legjellemzőbb, hiszen a nagyobb hőmérsékleten jobban érzékelhető a hőkezelés felületmódosító hatása.

4.2 Gumiőrlemények esetében kapott eredmények és értékelésük

A gumiőrlemények esetében is mindkét módszerrel meghatároztam a felületi energia diszperziós komponenseit. A kapott értékeket az **6. táblázatban** foglaltam össze.

6. táblázat: A vizsgált gumiőrlemények felületi energiájának diszperziós komponens értékei

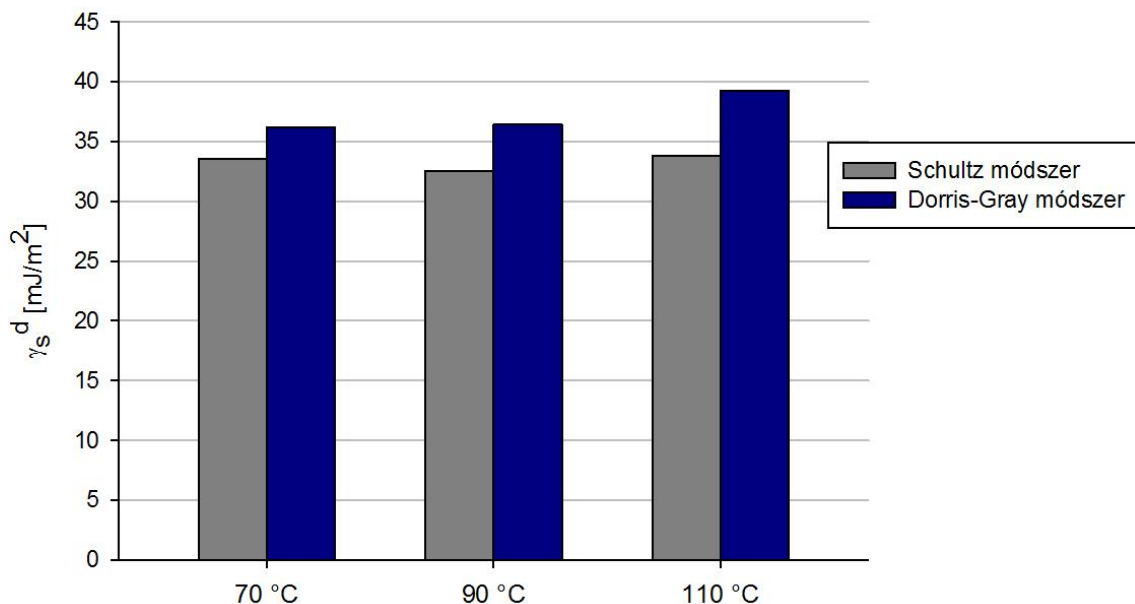
Minta	Hőmérséklet	γ_s^d [mJ/m ²]		
		Schultz	Dorris-Gray	Δ
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	70 °C	33,52	36,18	2,66
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm		35,38	38,21	2,83
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	90 °C	32,56	36,42	3,86
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm		34,28	38,35	4,07
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	110 °C	33,81	39,27	5,46
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm		32,52	37,79	5,27

A táblázatban feltüntetett adatokból látható, hogy a felületi energia diszperziós komponensére mindkét minta esetében, mindhárom hőmérsékleten nagyon hasonló értékek adódtak. Ahogy a szén nanocsövek esetében, úgy itt is a Dorris-Gray módszerrel kapott értékek a nagyobbak a módszer hőmérsékletfüggése miatt.

7. táblázat: A gumiőrlemények esetében kapott γ_s^d értékek különbsége a mérési hőmérsékleteken, illetve a két minta között

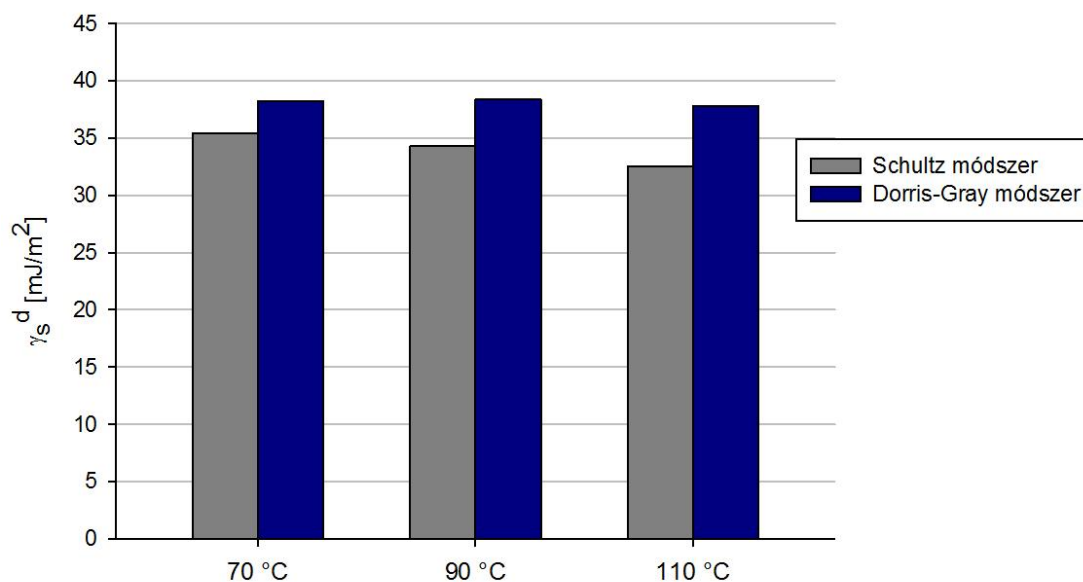
Minta	Módszer	γ_s^d [mJ/m ²]			Eltérés
		70 °C	90 °C	110 °C	
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	Schultz	33,52	32,56	33,81	3,70%
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm		35,38	34,28	32,52	8,10%
	Δ	1,86	1,72	1,29	
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	Dorriy-Gray	36,18	36,42	39,27	7,90%
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm		38,21	38,35	37,79	1,50%
	Δ	2,03	1,93	1,48	

Külön táblázatban (7. táblázat) szemléltetem az egyes minták esetében a különböző hőmérsékleten kapott γ_s^d értékek eltéréseit. Látható, hogy egyik mintánál sincs nagy különbség a három mérési hőmérsékleten kapott eredmények között. Feltüntettem a két minta értékei közötti különbséget is az adott hőmérsékleteken. Kijelenthető, hogy a két minta közötti eltérés mindhárom hőmérsékleten 2 mJ/m² körül van, amely nem jelentős. Mivel e két minta γ_s^d értékei között sincs nagy különbség, feltételezhető, hogy az őrlés nem befolyásolja a minta felületi energiájának diszperziós komponens értékét. Megfigyelhető, hogy mind a Schultz, mind a Dorris-Gray módszerrel kapott értékek különbsége monoton csökken a hőmérséklet növekedésével (Δ értékek), tehát a két minta felületi energiájának diszperziós komponense között magasabb hőmérsékleten kisebb a különbség. Ez azzal magyarázható, hogy a különböző méretűre őrlött gumiőrlemények felülete magasabb mérési hőmérsékleten egységesedik.



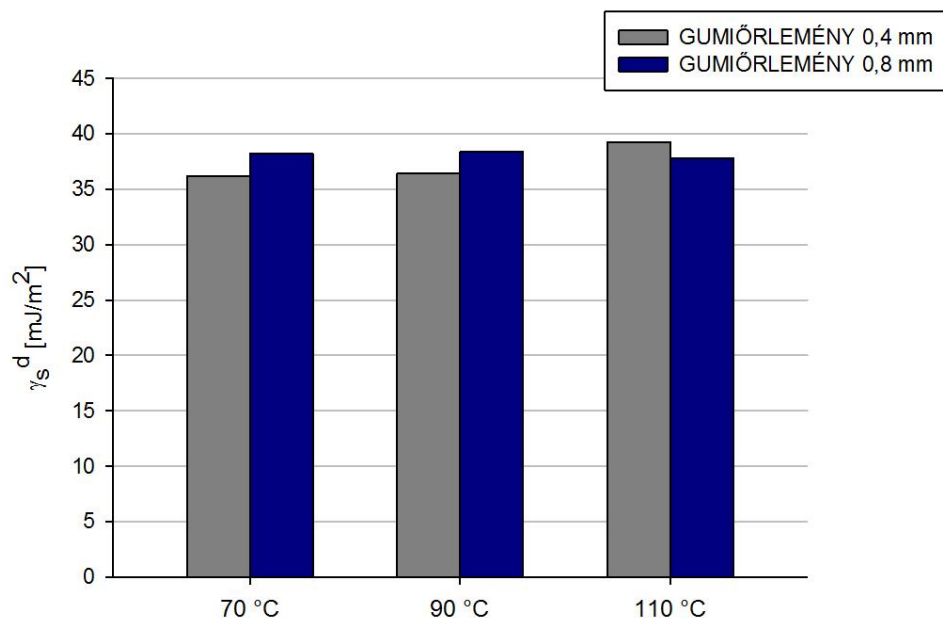
15. ábra: 0,4 mm-es gumiőrlemény minta felületi energiájának diszperziós komponensei különböző mérési hőmérsékleteken

A 0,4 mm-es minta esetében a kapott értékeket oszlopdiagramon ábrázolva (15. ábra) látható, hogy a hőmérséklet változásával nem ugyanúgy változnak az eredmények a két módszer esetében. A Schultz módszerrel számolt diszperziós komponens értékek mindhárom hőmérsékleten körülbelül azonosak, az igen kismértékű eltérések a mérés hibájából adódhatnak. Ezzel szemben a Dorris-Gray módszer esetén egyértelmű növekedés figyelhető meg, bár ebben az esetben sem tapasztalható jelentős változás.



16. ábra: 0,8 mm-es gumiórlemény minta felületi energiájának diszperziós komponensei különböző mérési hőmérsékleteken

A 0,8 mm-es minta esetében is megfigyelhető (**16. ábra**), hogy a két módszerrel kapott értékek tendenciája nem azonos. Ennél a mintánál azonban a Schultz módszerrel kapott értékek csökkennek a hőmérséklet növekedésével, míg a Dorris-Gray módszerrel számolt diszperziós komponens értékek körülbelül azonosak a három mérési hőmérsékleten. Mivel ezek a tendenciák egyik mintánál sem jelentősek, valamint a készülék validálása is bizonyos hibával történik (kevesebb, mint 4 %), elmondható, hogy az eltérések nem a minta jellegéből adódnak.



17. ábra: A két minta esetében kapott diszperziós komponensek (Dorris-Gray módszer)

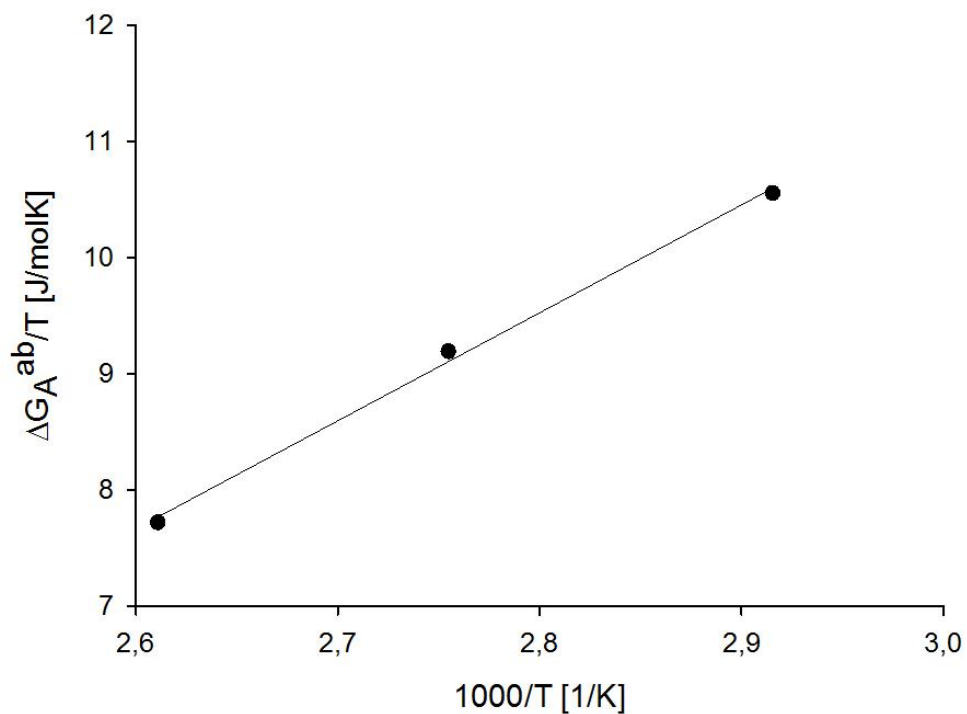
A Dorris-Gray módszerrel meghatározott felületi energia diszperziós komponenseit egy diagramon ábrázolva (**17. ábra**) a két különböző minta is összehasonlítható. Látható, hogy 70 °C és 90 °C hőmérsékleten a 0,4 mm-es minta felületi energiájának diszperziós komponense a kisebb, míg 110 °C-on erre a mintára kaptam nagyobb értéket. Ezen minta esetében valószínűsíthető, hogy 100 °C felett valamelyest változik a felülete, de mivel nem nagy a γ_s^d növekedése, ezért valószínűleg jelentős változás nem következett be. A 0,8 mm-es mintára kapott értékek mindhárom hőmérsékleten körülbelül megegyeznek, nem látható egyértelmű tendencia, mert olyan kis eltérések vannak a különböző hőmérsékleten kapott értékek között. A mérések során kapott értékek alapján megállapítható, hogy a gumiőrlemények felületi energiájának diszperziós komponense nem változik meg jelentősen a hőmérséklet növelésével. Mivel 100 °C felett sem volt tapasztalható egyik mintánál sem nagyobb változás, ezért feltehetően a minta felülete jelentős mennyiségű vizet nem kötött meg.

A vizsgált adszorbenseken megkötődött poláris anyagok felületi sav-bázis kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia-változás (ΔG_A^{ab}) értékeit a **8. táblázat** tartalmazza. A kapott ΔG_A^{ab} értékek minden esetben gyenge specifikus kölcsönhatásokra utalnak, melyek még a szén nanocsöveknél is kisebb aktivitást mutatnak.

8. táblázat: A sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető szabadentalpia-változás a vizsgált gumiőrlemények esetén

Minta	Poláris tesztanyagok	Adszorbensek ΔG_A^{ab} értékei [kJ/mol]		
		70 °C	90 °C	110 °C
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	etanol	4,18	3,52	3,50
	acetonitril	8,02	7,63	7,96
	etil-acetát	5,89	5,80	5,95
	diklórmétán	6,66	6,63	6,95
	kloroform	2,05	2,17	2,25
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm	etanol	3,62	3,34	2,96
	acetonitril	8,12	8,09	7,80
	etil-acetát	6,23	6,01	5,64
	diklórmétán	6,93	6,98	6,72
	kloroform	2,14	2,38	2,08

Mivel a gumiőrlemények esetén 3 különböző hőmérsékleten végeztem méréseket, ezért az egyes tesztanyagokra a különböző hőmérsékleteken meghatározott specifikus adszorpciós szabadentalpia-változás értékekből számolható a moláris adszorpciós entalpiaváltozás specifikus komponensének (ΔH_A^{ab}) értéke. Ahogy az a **18. ábra** mutatja, a $\Delta G_A^{ab}/T$ -t ábrázolva az $1/T$ függvényében egy egyenest kaptam, melynek meredeksége az egyes tesztanyagokra vonatkozó adszorpciós entalpiaváltozás specifikus komponensét adja.



18. ábra: Az etanol specifikus adszorpciós entalpiaváltozásának meghatározása 0,4 mm-es gumiőrlemény minta esetén

A két minta esetében az egyes poláris tesztanyagokra kapott adszorpciós entalpiaváltozás specifikus komponensét a **9. táblázat** mutatja be.

9. táblázat: A sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető entalpiaváltozás

Minta	Poláris tesztanyagok	Adszorbensek ΔH_A^{ab} értékei [kJ/mol]
GUMIŐRLEMÉNY 0,4 mm	etanol	10,19
	acetonitril	8,67
	etil-acetát	5,38
	diklórmétán	4,26
	kloroform	0,32
GUMIŐRLEMÉNY 0,8 mm	etanol	9,29
	acetonitril	10,82
	etil-acetát	11,29
	diklórmétán	8,73
	kloroform	2,51

A sav-bázis állandók értékei a Gutmann egyenlet segítségével számolhatók. Ebben az esetben a $\Delta H_A^{ab}/AN^*$ -t ábrázolva DN/AN^* függvényében a kapott pontokra egy egyenes illeszthető, melynek meredeksége és tengelymetszete adja a K_a és a K_b értékeket. Az így leolvasott sav- és bázisállandókat, valamint az illesztett egyenesek regressziós koefficiens négyzeteit a **10. táblázat** tartalmazza.

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

Minta	K_a	K_b	R^2
GUMIÓRLEMÉNY 0,4 mm	0,0656	0,1356	0,9297
GUMIÓRLEMÉNY 0,8 mm	0,1392	0,1687	0,9482

A táblázatba foglalt értékekből látható, hogy a sav- és bázisállandók minden esetben kicsinek adódtak. Mindkét minta felülete enyhén bázikus viselkedésű. A 0,8 mm-es gumiórlemény esetén a savas karakter valamelyest erősebb a 0,4 mm-es mintához képest. Mivel csak három hőmérsékleten végeztem méréseket, ezért a pontokra nem illeszthető megbízhatóan egyenes, így a ΔH_A^{ab} -vel számolt sav-bázis állandók mellett a ΔG_A^{ab} értékekkel is meghatároztam K_a és a K_b értékeket. Az így kapott eredmények a **11. táblázatban** láthatók.

11. táblázat: Sav-bázis állandók ΔG_A^{ab} értékekkel számolva

Minta	Hőmérséklet [°C]	K_a	K_b	R^2
GUMIÓRLEMÉNY 0,4 mm	70	0,0646	0,1785	0,7850
	90	0,0635	0,1730	0,7747
	110	0,0649	0,1812	0,7641
GUMIÓRLEMÉNY 0,8 mm	70	0,0690	0,1776	0,7828
	90	0,0655	0,1832	0,7635
	110	0,0613	0,1744	0,7485

Ezzel a számolási módszerrel mindkét minta felületére azonos sav- és bázisállandókat kaptam, és ebben az esetben is a bázisállandók értékei lettek nagyobbak, azonban ezzel a

számítási módszerrel is hasonlóan kis K_a és K_b értékeket kaptam. Összességében elmondható, hogy a gumiőrlemények felülete enyhén bázikus viselkedést mutat.

5. Összefoglalás

TDK munkám során inverz gázkromatográfiás méréseket végeztem kezelt szén nanocső minták és gumiőrlemények felületi energetikai tulajdonságainak meghatározására. A mérések célja a szén nanocsövek esetében az volt, hogy meghatározzam, hogy az impregnálás reprodukálható-e, valamint milyen hatása van a hőkezelésnek a felületre. A gumiőrleményeknél azt vizsgáltam, hogy az őrlés hogyan változtatja meg a gumi felületi jellemzőit. A különböző hőmérsékleten kapott mérési adatokat felhasználva kiszámítottam a minták felületi energiájának diszperziós komponens értékeit, az elinjektált poláris anyagok specifikus adszorpciós szabadentalpia-változásait, a poláris anyagok specifikus adszorpciós entalpiaváltozásait (csak a gumiőrleményeknél), valamint a Gutmann egyenlet alapján meghatároztam az adszorbensek felületének sav-bázis állandóit.

A kapott eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a CNT 1-es minta esetében az impregnálás jól reprodukálható, a 2-es és 3-as minta esetében azonban valószínűleg a minta inhomogenitása miatt az impregnált és a reprodukált minta eredményei nem egyeztek. Vizsgálva a hőkezelés hatását az 1-es minta felületén arra a megállapításra jutottam, hogy a hőkezelés jelentősen befolyásolja a minta felületét. Ez a felületmódosító hatás a 110 °C hőmérsékleten kapott eredményeken jól megfigyelhető. A gumiőrleményekkel végzett mérések során nyert eredmények alapján feltételezhetően az őrlés nem befolyásolja a minták felületi tulajdonságait. A mért és számított adatok alapján elmondható, hogy mind a szén nanocsövek, mind a gumiőrlemények specifikus kölcsönhatásai gyengének tekinthetők, sav-bázis tulajdonságok szempontjából pedig enyhén bázikus viselkedésűek a minták.

Összefoglalásként elmondhatom, hogy a kapott eredmények alapján a szén nanocsövek esetén feltehetően az 1-es minta létrehozására használt impregnálószer-koncentráció hatása a legkedvezőbb és a kezelés reprodukálhatósága is ezen esetben bizonyult a legjobbnak. A vizsgált gumiőrlemények feltételezhetően jól használhatók kompozitokban diszperz fázisként, és valószínűleg a hőmérséklet emelkedése sem befolyásolja jelentősen a kölcsönhatást a folytonos fázissal.

6. Irodalomjegyzék

- [1] **Liszi, J.:** *Fizikai Kémia*, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 197-202.,(1993)
- [2] **Erdey-Grúz, T.:** *A fizikai kémia alapjai*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 734-739., (1969)
- [3] **Dr. Balázs, L.:** *A kémia története*; Nemzeti Tankönyv Kiadó; Budapest; (1996)
- [4] <http://chemsite.lsrhs.net/Intro/chromatography.html> (2014.12.02.)
- [5] **Galbács, G.;Galbács, Z.; Sipos, P.:** *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok*, JATE Press, 126,121, 133., (2008)
- [6] **Balla, J.:** *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, ABIGÉL Bt., Budapest, (1997)
- [7] **Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K., Milczewska, K.:** *Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data*, Journal of Chromatography A, 1216, 1551–1566 (2009)
- [8] **Dr. Fekete, E., Móczó, J., Dr. Pukánszky, B.:** *Kalcium-karbonát felületi tulajdonságainak vizsgálata inverz gázkromatográfiával*, Műanyag és gumi, 40, 6. (2003)
- [9] **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)
- [10] **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)
- [11] **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)
- [12] **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).

- [13] **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)
- [14] **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)
- [15] **Menzel, R., Lee, A., Bismarck, A., Shaffer, M. S. P.:** *Inverse Gas Chromatography of As-Received and Modified Carbon Nanotubes*, Langmuir, 25 (14), 8340–8348 (2009)
- [16] **Menzel, R., Bismarck, A., Shaffer, M. S. P.:** *Deconvolution of the structural and chemical surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography*, Carbon, 50, 3416-3421 (2012)
- [17] **Luo, Y., Zhao, Y., Cai, J., Duan, Y., Du, S.:** *Effect of amino-functionalization on the interfacial adhesion of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites*, Materials and Design 33, 405-412 (2012)
- [18] **Satterfield, C. N.:** *Heterogenous catalysis in practice* McGraw-Hill, Inc., USA (1980)
- [19] **Iijima, S.:** *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56-58 (1991)
- [20] **Tang, Z. K., Zhang, L., Wang, N., Zhang, X. X., Wen, G. H., Li, G. D., Wang, J. N., Chang, C. T., Sheng, P.** Science 292, 2462 (2001)
- [21] **Kürti, J.:** *Szén nanocsövek*, Fizikai Szemle, 57, 3, 106 (2007)
- [22] **Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S.:** *Electronic structure and growth mechanism of carbon tubules*, Materials Science and Engineering, B19, 185-191, (1993)
- [23] **X. B. Zhang, X. F. Zhang, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt:** *The reciprocal space of carbon tubes: a detailed interpretation of the electron diffraction effects*, Ultramicroscopy, 54, 2-4, 237-249 (1994)
- [24] **Gellér, J.:** *A gumi*, Maróti – Godai Kiadó, Budapest (1996)

- [25] **Plemons C. D.:** *Evaluation of the Effect of Crumb Rubber Properties on the Performance of Asphalt Binder*, Auburn, Alabama, 1-40 (2013)
- [26] http://hvg.hu/kkv/20121018_mol_gumibitumen (2014.11.07.)
- [27] **Lu, Y.-L., Zhang, L.-Q.:** *Physical properties of rubber-based nanocomposites*, Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites, 787-831, (2010)
- [28] **Conder, J. R., Yong, C. L.:** *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*, John Wiley & Sons Ltd, Belfast, 25-93, (1979)
- [29] **Gamble, J. F., Leane, M., Olusanmi, D., Tobyn, M., Šupuk, E., Khoo, J., Nader, M.:** *Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials—A comparison with inverse gas chromatography*. International Journal of Pharmaceutics, 422, 238–244, (2011)
- [30] **Schultz, J., Lavielle L., Martin, C.:** *The Role of the Interface in Carbon. Fibre-Epoxy Composites*. The Journal of Adhesion, 23, 45-60, (1987)
- [31] **Fowkes, F. M.:** *Attractive forces at interfaces*. Ind. Eng. Chem. 56 (12), 40-52, (1964)
- [32] **Shi, B., Wang, Y., Jia, L.:** *Comparison of Dorris-Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 1218, 860-862, (2011)
- [33] **Dorris, G. M., Gray, D. G.** Journal of Colloids and Interfacial Science. 56, 353, (1964)
- [34] **Mukhopadhyay I, P., Schreiber, H. P.:** *Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography*, Colloids and Surfaces, 100, 47-71 (1995)
- [35] **Gutmann V.:** *The donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, New York and London 279, (1978)
- [36] **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)
- [37] **Keller, D. S.; Luner, P.:** *Surface energetics of calcium carbonates using inverse gas chromatography*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 161, (2000).

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. Szeretném megköszönni a kísérleti munka során nyújtott segítséget, valamint a dolgozat elkészítésében való közreműködést Mészáros Brigittának, Fóty Nikolettnek, Rieder Norbertnek, Dörgő Gyulának, Capári Dánielnek és Kontos Jánosnak. Külön köszönet illeti Járvás Zsuzsát, aki mindig szakított rám időt, ha segítségre volt szükségem. Hálásan köszönöm a sok támogatást és szakmai segítséget, amit tőle kaptam. 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. november 7.