



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



**Kezeletlen és kationcserével kezelt Na-
montmorillonit minták felületi tulajdonságainak
meghatározása inverz gázkromatográffal**

Készítette:

Mészáros Brigitta

Vegyésszmérnök MSc, I. évfolyam

Témavezető:

dr. Dallos András, Járvás Zsuzsa

egyetemi docens, tudományos munkatárs

Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék, Kémia Intézet

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Kivonat

Az ipar és a tudomány területein széles körben alkalmaznak agyagásványokat, ami főként természetes előfordulásuknak, valamint fizikai és kémiai módosíthatóságuknak köszönhető. Felhasználják őket a gyógyászatban, a kozmetika iparban, szennyezett vizek tisztításánál adszorbensként, katalizátorként és egyre nagyobb szerepet kap nanokompozitokban való alkalmazásuk is. Az egyik gyakran alkalmazott agyagásvány a montmorillonit, melyet napjainkban nagy érdeklődéssel vizsgálnak, hiszen nagy hatékonysággal képesek megkötni a szennyezett vízből mind a szerves anyagokat, mind pedig a fémionokat. Mindemellett fizikai és kémiai módosíthatóságuk révén igényeinknek megfelelően javíthatjuk felületi jellemzőiket, ezzel növelve hatékonyságukat.

Munkám célja, hogy kezeletlen és kezelt montmorillonit minták felületi energetikai tulajdonságait határozzam meg. A felületi energiák fontos szerepet kapnak az anyag felhasználása során: meghatározzák a létrejövő felületi kölcsönhatásokat katalizátorok és adszorbensek esetén is, befolyásolják mind az agglomerációs jelenségeket, mind pedig a nedvesedési tulajdonságokat is.

Az általam vizsgált montmorillonit agyagásvány mintákat ioncserével kezelték. Az agyagásvány felületi energetikai tulajdonságai miatt a különböző anyagok nem egyformán adszorbeálódnak rajta. A montmorillonit minták felületi jellemzését egy dinamikusan fejlődő módszer, az inverz gázkromatográfia segítségével végeztem. A mérések során nyert retenciós adatokból többféle (Dorris-Gray, Schultz) módszer alkalmazásával számolható a felületi energia diszperziós komponense. Mindemellett meghatározhatóak az adszorpciós szabadentalpia poláris komponensei, valamint a Gutmann összefüggés segítségével a felület Lewis kölcsönhatásokra jellemző sav- és bázisállandói.

A mérések során a minták felületi energetikai tulajdonságait lángionizációs detektorral felszerelt, második generációs inverz gázkromatográf segítségével vizsgáltam. A hőmérséklet függvényében meghatároztam a vizsgált agyagásvány minták felületi energetikai tulajdonságait kis tesztanyag-koncentrációk esetén. Meghatároztam a minták felületi energiájának diszperziós komponensét, az adszorpciós szabadentalpia-változás és entalpiaváltozás specifikus komponensét, és a minta-felület sav-bázis állandóit. A különböző előkezelésen átesett minták esetén kapott felületi energetikai analízis eredményeket összevetve következtettem a kezelés során elért változásokra, melyek hatással vannak az anyag felületi tulajdonságaira.

Kulcsszavak: agyagásvány, felületi energia, Dorris-Gray módszer, adszorpciós szabadentalpia-változás, sav-bázis állandók

Tartalomjegyzék

Kivonat	0
1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. Kromatográfia, gázkromatográfia	2
2.2 Inverz gázkromatográfia.....	4
2.3 Montmorillonit	9
3. Kísérleti rész	12
3.1 Az eredmények kiértékelésének elméleti háttere	14
A felületi energia diszperziós komponense.....	15
Schultz módszer	16
Dorris-Gray módszer	17
A felületi energia specifikus komponense, sav-bázis állandók	18
3.2 Készülék	19
3.3 A mérés menete	23
3.4 Eredmények.....	25
4. Összefoglalás	41
Irodalomjegyzék.....	42
Köszönetnyilvánítás	45

1. Bevezetés

Az agyagásványok jelentősége az utóbbi évtizedekben egyre nő, intenzíven kutatják széleskörű felhasználásuk további lehetőségeit, illetve a különböző módosító kezelések hatásait. A montmorillonit alkalmazása kiterjed a kozmetikai iparra, a gyógyászatra, a környezetvédelemre, illetve a nanokompozitokban való felhasználásra is. [1] Agyagásványokat széles körben és elterjedten alkalmaznak a környezetvédelem területén is, ennek legfőbb okai az alacsony ár, a jó szorpciós tulajdonság, amelynek köszönhetően a szennyvizekből hatékonyan meg tudják kötni mind a nehézfém ionokat, mind pedig a szerves komponenseket. Szintén fontos szerepet töltenek be a nagy felezési idejű radioaktív hulladékok kezelésénél is. [2] Azonban a legtöbb esetben az agyagásvány alapú anyagokat felhasználásuk előtt valamilyen kémiai módosító kezelésnek vetik alá, ezáltal még hatékonyabbak lesznek az adott feladatra. [1]

Munkám során egy kezeletlen, két hexadecil-trimetil-ammónium-bromiddal (HDTMA) és két dodecil-trimetil-ammónium-bromiddal (DDTMA) kezelt montmorillonit mintának a felületi energetikai tulajdonságait határoztam meg. A minták kezelése során ioncserét alkalmaztak. Az 1.0 CEC HDTMA és az 1.0 CEC DDTMA minták esetén a kezeletlen minta ioncsere kapacitás értékével (76,4 meq/100 g) megegyező oldószer koncentrációban történt az ioncsere, míg a 2.0 CEC HDTMA és a 2.0 CEC DDTMA minta esetén ennek kétszeresével. [3] [4] A vizsgálatokat egy dinamikusan fejlődő módszerrel, az inverz gázkromatográfiával végeztem. A mérésekhez a Surface Measurement Systems (SMS) Ltd. által forgalmazott felületi energia analizátort (Surface Energy Analyzer - SEA) használtam, amelynek segítségével különböző apoláris és poláris tesztanyagok adszorpciójából és deszorpciójából korszerű módszerek segítségével meghatároztam a felületi energia diszperziós komponensét és az adszorpció szabadentalpia-változás specifikus komponenseit, amelyekből a moláris adszorpció entalpiaváltozás értékeit számítottam. A Gutmann egyenlet alapján a moláris specifikus adszorpció entalpiaváltozás és a tesztanyagok donor-akceptor számainak ismeretében meghatároztam a minták sav-bázis karakterisztikáját is. A kezeletlen és a különböző koncentrációban kezelt minták felületi energetikai tulajdonságait összehasonlítva következtetéseket vontam le a kezelések hatására vonatkozóan.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Kromatográfia, gázkromatográfia

A kromatográfia kifejezést elsőként Tswett használta, mikor növényi pigmenteket választott el CaCO_3 oszlopon. Az első tudományos leírást a kromatográfiás elválasztási módszerről Runge készítette 1850-ben. [5] Ma már ez az egyik leggyakrabban alkalmazott analitikai módszer.

Kromatográfiának nevezünk minden olyan elválasztás technikai módszert, amely során valamilyen elegy komponenseire válik szét a két fázis közötti megoszlás eredményeként. A két fázis közötti anyagátadás típusától függően beszélhetünk adszorpció, ionos kölcsönhatáson, diffúzió, oldékonyságon vagy más specifikus kölcsönhatásokon alapuló kromatográfiáról. Közös bennük, hogy a két fázis közül az egyik folyamatosan áramlik a másikkal (állófázis) szemben. A fázisok halmazállapotától függően (mozgófázis lehet gáz vagy folyadék, az állófázis pedig folyadék vagy szilárd halmazállapotú) beszélhetünk folyadék, illetve gázkromatográfiáról. [6]

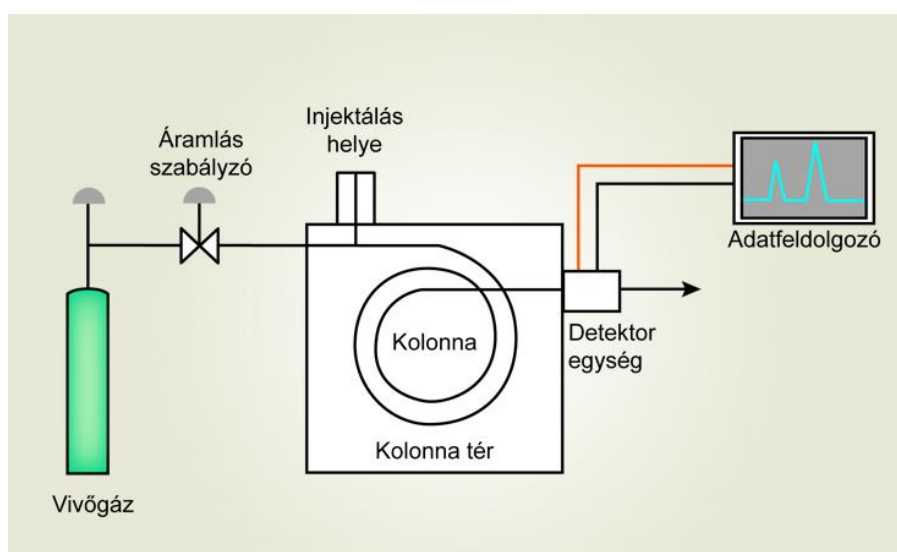
A gázkromatográfia olyan kényszeráramlásos eljárás, melyben gázhalmazállapotú a mozgófázis és ennek következtében a vizsgált komponensnek is gázhalmazállapotúnak kell lennie. Ez azt jelenti, hogy a gázkromatográfia illékony anyagok analitikája, így a nem illékony komponenseket származékképzéssel illékonyra teszik. [7] Alkalmazási területe igen széles tartományt fed le, többek között szénhidrogének és származékaiknak, kozmetikumok adalékanyagainak, élelmiszerek aromaanyagainak, gyógyszerek összetételének, növényvédő szerek és maradékainak, környezetszennyező anyagoknak a vizsgálatára is kiválóan alkalmas. Előnyei közé sorolható a hatékonysága, szelektivitása, kicsi mintaigénye, egyszerűsége, valamint az, hogy a vizsgálandó anyag komponensei nem roncsolódnak az elválasztás során, így akár kapcsolt technikával (pl. gázkromatográf-tömegspektrométer) az analízis tovább folytatható. [8]

A mozgófázis egy inert vivőgáz, ami lehet Ar , H_2 , He , N_2 , az állófázis pedig egy ismert tulajdonságú szilárd adszorbens vagy hordozón adszorbeált nem illékony folyadék (nagy molekulatömegű alkohol, glikol, szénhidrogén). [9] A szilárd-gáz kromatográfia során a komponensek adszorpciója a szilárd állófázison és az ezt követő deszorpciója dinamikusan egymást követően történik. A gázfázis komponensei különböző sebességgel mozognak és

kötődnek meg az adszorbensen, így egymástól elkülönülnek. Az állófázis egy meghatározott pontján (általában a végén) detektor jelzi a komponenseket, valamilyen fizikai vagy kémiai tulajdonságuk mérésével. A detektor által előállított jel kiértékelése teszi lehetővé az elválasztott komponensek azonosítását (minőségi analízis) és mennyiségük meghatározását (kvantitatív analízis). [9-12]

A szilárd és gáz fázis közötti anyagátmenetet a komponensek kémiai potenciáljának különbözősége biztosítja a két fázisban. Az elválasztandó minta komponensei különböző típusú és mértékű kölcsönhatásokat alakítanak ki a mozgófázissal, illetve az állófázissal, ennek köszönhetően eltérő ideig tartózkodnak az állófázisban, ami azt is jelenti, hogy nem egy időben hagyják el azt, így külön detektálhatóak. [8]

Egy gázkromatográf elvi felépítése az **1. ábrán** látható. A vivőgáz egy áramlásszabályozó segítségével halad át az oszlopon, amelybe a vizsgálandó minta az injektorporton keresztül csatlakozik. A minta injektálása a régebbi készülékek esetében még manuálisan fecskendővel, míg a modern készülékeknél már automata módon történik. Az injektálás történhet gőz fázisból vagy folyadék fázisból is, utóbbi esetben a minta elpárologtatása egy kémiailag inert betétsőben történik magas hőmérsékleten, majd ezt követően jut a kolonnára. A kolonna tér hőmérséklete szabályozható, az elválasztás történhet állandó hőmérsékleten vagy hőprogram alkalmazásával is. A kolonna típusa többféle lehet, például porózus felületű kapilláris, töltetes kapilláris vagy hagyományos töltetes oszlop. Az oszlop végén található detektor az oszlopról eluálódó anyagok mennyiségével arányos elektromos jelet szolgáltat, amelyet adatfeldolgozó rendszer alakít át értékelhető információvá. [7]



1. ábra. A gázkromatográf elvi felépítése. [7]

2.2 Inverz gázkromatográfia

Az inverz gázkromatográfia (IGC) esetén az inverz kifejezés arra utal, hogy - ellentétben az analitikai gázkromatográfiával, ahol a mozgófázisban feloldott minta-elegy összetételét határozzuk meg, - itt a mozgófázisban oldott tesztanyag ismert, és az állófázis az ismeretlen, amelyről információt szeretnénk kapni. Az IGC pontos, gyors és megbízható módszer különféle anyagok, mint például gyógyszerek, természetes és mesterséges polimerek, élelmiszer összetevők, ásványok fizikai-kémiai tulajdonságainak meghatározására. [13]

A nem illékony anyagok tulajdonságainak inverz gázkromatográfiával történő tanulmányozása Smidsroad és Guillet munkájával kezdődött az 1960-as évek végén. Kutatásuk során állófázisként polimert vizsgáltak, amelyet ismert illékony anyaggal hoztak kölcsönhatásba. A vizsgálat eredményei alapján következtetéseket vontak le az állófázis fizikai és kémiai tulajdonságaira vonatkozóan [13]. A kezdeti kísérletek után gyorsan fejlődött az inverz gázkromatográfia alkalmazása az anyagtudomány területén, melynek oka a módszer egyszerűsége és felhasználóbarát alkalmazása volt. Egyszerűsége abban rejlik, hogy elegendő hozzá egy gázkromatográf, illetve egy töltött oszlop, amin folyamatosan inert gáz áramlik keresztül.

Az Agilent 6890 típusú gázkromatográf átalakításával (SMS Ltd.) készült berendezés volt a világ első kereskedelmi forgalomban kapható inverz gázkromatográfiás készüléke, melynek fényképe a **2. ábrán** látható [14]. Ezt megelőzően csak „háziilag” összeállított készülékeket alkalmaztak az inverz gázkromatográfiás mérésekhez, amelyek még manuális vagy félautomata injektálási rendszerrel rendelkeztek. A hátránya az egyedi összeállítású készülékeknek az volt, hogy a mérési adatokból számolt eredmények gyakran ellentmondásosak voltak a szakirodalomban. Ez abból következett, hogy a berendezések módszertana, kialakítása, a minta előkészítése eltért egymástól, illetve az egyéni operátori készség is befolyást gyakorolt az eredményekre. [15]



2. ábra. Agilent 6890 GC felületi mérő rendszerrel (SMS).

Az átalakított Agilent 6890 inverz gázkromatográf az általam használt, - SEA elnevezésű -, második generációs inverz gázkromatográf prototípusa volt. Ez a berendezés már korszerű áramlásszabályozó rendszerrel van felszerelve, különböző, kontrollált nedvesség tartalom mellett is lehet vele mérni, illetve a korábbi egyedi készülékekhez képest, nagyban növekedett a vizsgálatok pontossága és reprodukálhatósága az automata injektálási rendszerének köszönhetően. A készülékben mind termikus vezetőképességi detektor (TCD), mind lángionizációs detektor (FID) segítségével végezhetőek mérések. [14]

A SEA készülék második generációs inverz gázkromatográf, így a korábbi berendezéshez képest számos előnnyel rendelkezik. Egyik legfontosabb újítása, hogy az injektálás az oldószer térben kialakuló gázfázisból teljesen automatikusan történik, pontosabb mintakonzentráció érték megadása mellett, ezáltal reprodukálhatóbbá teszi az egyes méréseket. A korábbi 9 oldószer tartály helyett már 12 darab termikusan (32 °C hőmérsékletre) szabályozott tartály van a készülékbe szerelve. Másik előnye a berendezésnek a kompakt kialakítása, melynek következtében az egyes készülékegységek közel helyezkednek el egymáshoz (ezeket a 3.2. fejezetben ismertetem részletesen).

Napjainkban egyre több publikáció jelenik meg, amely szilárd anyagok felületi tulajdonságainak inverz gázkromatográfal történő meghatározásával foglalkozik. A felületi energia analízist számos területen alkalmazzák különféle anyagok felületi energetikai tulajdonságainak meghatározására, többek között gyógyszerek, kozmetikai és testápolási termékek, élelmiszerek és összetevőik, ásványi anyagok, szén, építési anyagok, aromák és

parfümök, természetes és mesterséges rostok, biopolimerek, bevonatok és vékonyrétegek, hordozós katalizátorok, polimerek, töltőanyagok és kompozitok vizsgálatánál. [16]

Az inverz gázkromatográfiás módszer alkalmas biológiai felületek energetikai tulajdonságainak meghatározására is. Egy 2011-ben megjelent publikációban [17] inverz gázkromatográfiás módszerrel vizsgálták a szintetikusan előállított, illetve a természetes hidroxiapatitokat, vagyis csontokat. Céljuk a felületi energia meghatározása és összehasonlítása volt. A vizsgálat eredményeként megállapították, hogy a szintetikus anyaghoz képest a szivacsos szarvasmarhacsont esetén a felületi energia nagyobb értékét a szennyeződések okozzák. A természetes apatit esetén a felület heterogenitása és a felület szerkezete következtében nagyobb a sejtek, illetve fehérjék tapadása, adhéziós energiája. Az IGC tehát alkalmas arra, hogy tanulmányozza a lehetséges felületmódosító stratégiákat a szintetikus apatitok esetén is, annak érdekében, hogy természetes csontok anyagaihoz hasonló tulajdonságokat érjenek el.

Cordeiro [18] két különböző szemcséjű bentonit (agyag) minta felületi energetikai tulajdonságait vizsgálta inverz gázkromatográfia módszerével. Ennek segítségével meghatározta a minták felületi energiájának diszperziós komponensét, a sav-bázis jellegüket, a felületük heterogenitását, szorpciós izotermákat, a BET felületüket, illetve az adszorpciós hőt. Ebből is látható, hogy az inverz gázkromatográfiai mérések eredményeképp gyors, pontos és részletes képet kaphatunk egy adott anyag felületi tulajdonságairól. A bentonit minták vizsgálatának eredményeképp megállapították, hogy a finomabb szemcséjű minta alkalmazása előnyösebb a bőrgyógyászatban és a kozmetikai iparban a nagyobb adszorpciós tulajdonságainak köszönhetően.

2014-ben S. Mohammadi-Jam és K. E. Waters megjelentettek egy cikket, melyben összefoglalták az inverz gázkromatográfiás módszer sokoldalúságát, hogy számos fizikai kémiai tulajdonság meghatározható vele, mint például az oldhatóság, a termodinamikai kölcsönhatási paraméterek, a diffúziós kinetika, a BET felület, a kohéziós munka, a felületi energia és heterogenitása, és a sav-bázis tulajdonságok. Többféle anyag felületi tulajdonságainak meghatározását mutatják be, mint például polimereknek, agyagásványoknak, gyógyszeripari termékeknek, felület aktív anyagoknak illetve nanoméretű anyagoknak is. Több száz tanulmányt összegyűjtve bizonyítják a módszer alkalmazhatóságát. Sokoldalúsága, nagy pontossága, valamint egyszerűsége az analitikai laborok nélkülözhetetlen kellékévé teszi az inverz gázkromatográfot. [19]

Saada és munkatársai két agyagásvány felületi tulajdonságait hasonlították össze inverz gázkromatográfiás módszer alkalmazásával. Az általuk vizsgált két agyagásvány az illit és a kaolinit, amelyekről megállapították, hogy a felületi energiájuk diszperziós komponensének értéke nagyobb, mint más amorf szilikátoknak. Ezt azzal magyarázzák, hogy a nagyon kis mennyiségben elinjektált n-alkán tesztanyagok az agyagásvány határrétegén lévő szerkezeti hibákba kötődnek meg. [20]

Perestrelo és munkatársai két különböző geológiai eredetű kaolinit felületi tulajdonságait vizsgálta inverz gázkromatográfiás módszerrel. Az egyik üledékes a másik típus pedig törmelékes agyagásvány. Meghatározták a kaolinitek felületi energiájának diszperziós komponensét, sav-bázis tulajdonságát, a felületét, a felület heterogenitását, illetve adszorpciós izotermákat. Arra a következtetésre jutottak, hogy a törmelékes kaolinit felületi energiája kétszer akkora, mint az üledékes kaolinité, viszont a sav-bázis karakterisztikájuk hasonló. Méréseikkel bebizonyították, hogy az inverz gázkromatográfia kiváló módszer különböző eredetű agyagásványok felületi tulajdonságainak jellemzésére és összehasonlítására. [21]

Young Cheol Yang és Pyoung Ran Yoon is vizsgáltak, kezeletlen, izopropil-triizosztearil-titanáttal illetve izopropil-tridioktil-pirofoszfát-titanáttal kezelt kaolinit mintákat. Arra a megállapításra jutottak, hogy mind a kezeletlen, mind a két kezelt kaolinit amfoter jellegű, így alkalmazhatóak savas és bázikus polimerekben is. [22]

Már az 1990-es években Bandosz munkatársaival módosított montmorillonitot és hidrotalcitet vizsgált inverz gázkromatográfiás módszerrel. Összehasonlítva a két minta eredményeit megállapították, hogy a réteges ásványok felületi tulajdonságainak változása a különböző módosításuk után jól vizsgálható inverz gázkromatográfiás módszerrel. Alkán és alkén tesztanyagokat használva mind a felületi energia diszperziós komponense, mind a felület sav-bázis tulajdonsága meghatározható. [23]

Ceyda Bilgiç és munkatársai módosított bentonitból kinyert kezeletlen és különböző koncentrációkban hexadeciltrimetil-ammónium-bromiddal kezelt montmorillonit mintákat vizsgáltak. IGC mérésekkel határozták meg a minták felületi energia diszperziós komponenseit, megállapították, hogy ezen érték a kezeletlen agyagásvány esetén a hőmérséklet növekedésével csökken, illetve hogy a kezelés hatására nagymértékben csökkent a felületi energia diszperziós komponense. Minél nagyobb koncentrációban történt a kezelés, annál kisebb értéket kaptak, amit azzal magyaráztak, hogy az anyag a kezelés hatására

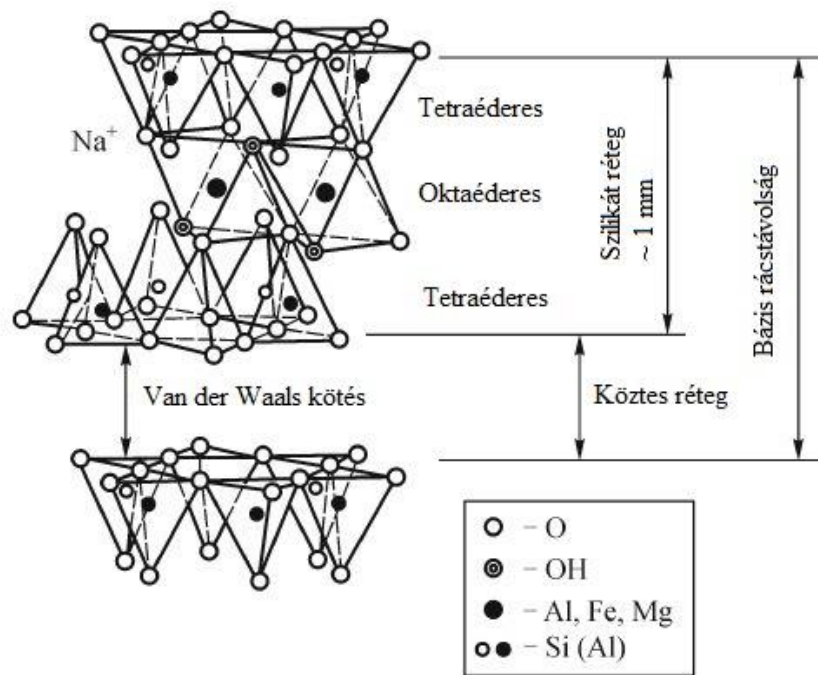
organofil jelleget kapott, aminek köszönhetően kedvezőbb kölcsönhatást tud kialakítani szerves polimerek esetén. [1]

2.3 Montmorillonit

Az agyagásványok, mint például a montmorillonit, felhasználása széleskörű az iparban. Alkalmazzák többek között nanokompozitokban, katalizátorként, fotokémiai reakciók reagenseként, illetve adszorbensként is [4]. A montmorillonit sokrétű felhasználásának oka többek között a kémiai és fizikai módosíthatósága, mely segítségével az igényeknek megfelelően javíthatók az anyag felületi jellemzői.

A montmorillonit agyag nevét a városról kapta, ahol először felfedezték (Montmorillon), vulkáni eredetű kőzet, melyre a tengerben rakódott le az üledék. Az egyik legjobb minőségű agyagnak tartják világszerte [24]. Értéke attól jelentős, hogy ebben az agyagban kolloid formában vannak jelen az ásványi anyagok, azaz sokkal kisebb egységekben, mint bármely más agyagban. Az egyes rétegek olyan ionokat tartalmaznak, melyek meglehetősen lazán kapcsolódnak egymáshoz és könnyen kicserélhetők, ezért a savas toxinok mellett képes magához kötni, más, mérgező vegyületeket is. Ennélfogva méregtelenítésre is kiválóan használható, illetve a montmorillonit agyagot korábban arra is használták, hogy sörből, borból, likőrökből és más hasonló élelmiszeripari termékből kivonják a kolloidális szennyezőanyagokat, amelyek az italok zavarosságát, kellemetlen ízét és szagát okozták. [25]

Az ipari szennyvizek toxikus szennyezőanyagainak eltávolítása kihívások elé állítja a világot, ezért is egyre nagyobb az innovatív adszorbens anyagok iránt az érdeklődés. Ezen a területen a montmorillonit előtérbe kerül kedvező tulajdonságai miatt, mint például a nagy kationcserélő kapacitása, duzzadási hajlama, nagy felülete, illetve természetben való gyakori előfordulása. Ezzel szemben hátrányt jelent hidrofíl tulajdonsága, de ez kiküszöbölhető, ha a szervetlen kationt (Na^+) szerves kationra cseréljük, aminek következtében az adszorpciós tulajdonsága módosul és például vizek tisztítására is alkalmassá válik. Mindezeknek köszönhetően a kutatók körében előtérbe került felhasználási lehetőségeinek és módosíthatóságának vizsgálata, tanulmányozása. [3, 4, 26] A **3. ábrán** látható a montmorillonit szerkezete, amely T-O-T rétegekből áll, ez azt jelenti, hogy két tetraéderes réteg között egy oktaéderes réteg helyezkedik el. Az oktaéderes rétegben található az a kation, amely könnyen kicserélhető más ionra. [27]

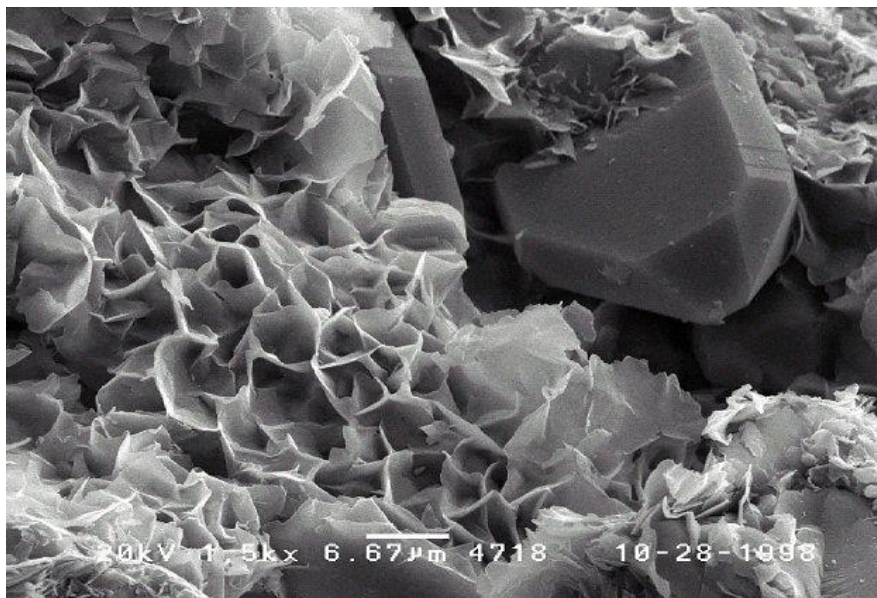


3. ábra. A montmorillonit agyagásvány szerkezeti felépítése [27]

Az egyik, napjainkban igen elterjedté vált tudományterület a nanokompozit technológia, ugyanis a nanokompozitok kedvező tulajdonságokat biztosítanak különböző termékek esetén, például javítják a mechanikai, termikus és elektromos tulajdonságokat, a záró képességet, nagymértékben csökkentik az éghetőséget, miközben a transzparens tulajdonságok nem változnak akár egy nagyságrenddel kisebb töltőanyag tartalom mellett sem. Nanokompozit mátrix-alapanyagként nagymértékben alkalmaznak montmorillonitot. A hagyományos polimer kompozitok többségében nem számíthatunk a mechanikai és termikus jellemzők javulására, csak abban az esetben, mikor a mátrix és az erősítő fázis között erős kölcsönhatás alakul ki, ennek következtében a nanokompozitok esetén nagy jelentősége van a határfelületi kölcsönhatásoknak. A rétegszilikátokat tartalmazó nanokompozitok előállításánál legfontosabb feladatok a rétegek delaminációjának elősegítése és a szilikát-polimer határfelületi kölcsönhatás javítása. Ezen problémák megoldhatók a rétegszilikátok szerves anyagokkal történő módosításával, ami az általam vizsgált mintákra is igaz, hiszen a benne lévő rétegek viszonylag gyenge van der Waals erővel kapcsolódnak egymáshoz. A rétegek közötti kationok ioncsere reakcióban nagyméretű szerves kationokra cserélhetőek, organofil jellemzőket adva a montmorillonitnak. A módosítás során a molekula nagy méretének

hatására nő a szilikát rétegek közötti távolság, ezáltal is elősegítve azok delaminálódását. [28]

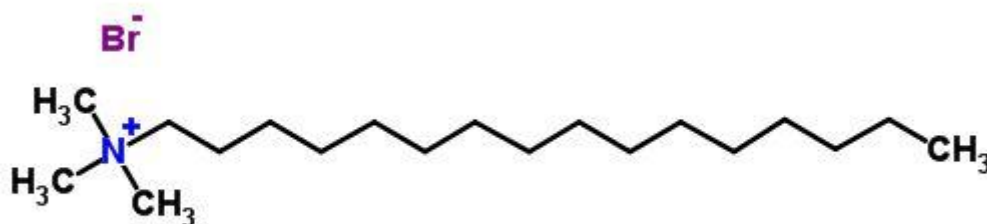
A **4. ábrán** egy SEM felvétel látható a montmorillonit belsejéről.



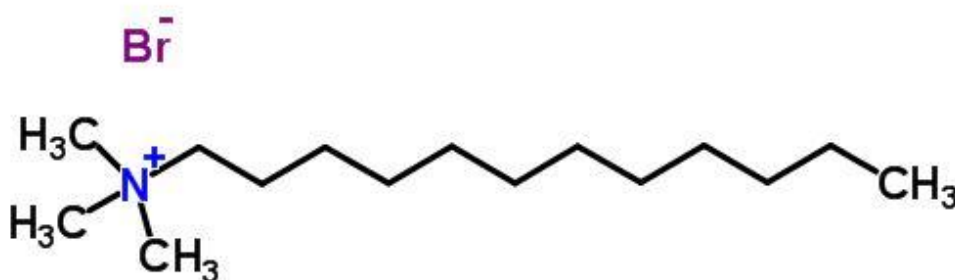
4. ábra. SEM felvétel a montmorillonit belsejéről. [29]

3. Kísérleti rész

Kísérleti munkámat a Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék laboratóriumában végeztem. Az általam vizsgált minták (5 db) egy kezeletlen és két különböző kation aktív anyaggal két-két koncentrációban módosított montmorillonit agyagásvány volt. A kezeletlen anyag a Sigma Aldrich által forgalmazott Na-montmorillonit. A kezelt mintákat ezen anyag hexadeciltrimetil-ammónium-bromiddal (HDTMA), illetve dodeciltrimetil-ammónium-bromiddal (DDTMA) történt kationcseréjével állították elő. A két oldószer szerkezeti képlete látható az 5-6. ábrákon, a két kezelőanyag szerkezete közti eltérés csak a szénlánc hosszában van: a HDTMA 16 szénatomból áll, a DDTMA 12 szénatomból áll. Az 1.0 CEC HDTMA és az 1.0 CEC DDTMA minta esetén a montmorillonit kationcserélő kapacitásához képest egyenlő arányban adagoltak kation aktív anyagot, míg a 2.0 CEC HDTMA és a 2.0 CEC DDTMA minta esetén a kation cserét ennek az értéknek a kétszeresével végezték el.



5. ábra. Hexadeciltrimetil-ammónium-bromid [30]



6. ábra. Dodeciltrimetil-ammónium-bromid [31]

A kezelt minták előállítása során első lépésben 4 g montmorillonitot diszpergáltattak 400 ml desztillált vízben, és ezt az elegyet 30 percig kevertették. A felület aktív anyag sztöchiometrikus mennyiségét (attól függően, hogy melyik koncentrációban történő kezelésről

van szó) 100 ml desztillált vízben oldották fel, majd ezt is 30 percen keresztül kevertették. A felületaktív anyag oldatát szobahőmérsékleten, lassan hozzáöntötték az agyagásvány szuszpenzióhoz, az elegyet három órán át kevertették szobahőmérsékleten, ezt követően bromid-mentesre mosták a mintákat, ezután egy éjszakán át 60-65 °C-on szárították, és achát mozsárban porították, végül egy hétig exikátorban szárították. A mintákról készült fényképek a **7. ábrán** láthatóak. Az **1. táblázatban** összefoglaltam a minták BET felületeinek adatait. A kezelések hatására a minták felülete jelentős mértékben csökkent, a nagyobb koncentrációk esetén még nagyobb csökkenés tapasztalható. [3, 4]



7. ábra. A vizsgált minták.

1. táblázat A minták BET felülete [3, 4]

	BET [m²/g]
Na-montmorillonit	42,71
1.0 CEC-HDTMA	7,99
2.0 CEC-HDTMA	0,31
1.0 CEC-DDTMA	28,98
2.0 CEC-DDTMA	15,97

3.1 Az eredmények kiértékelésének elméleti háttere

A mérési eredmények feldolgozása során első lépésben a nettó retenciós térfogatot határoztam meg a kromatogramok, a holttérfogat, illetve az elinjektált anyagok retenciós térfogatainak segítségével (**1. egyenlet**). A retenciós térfogatok kiszámításához a retenciós időt a csúcsok tömegközéppontja alapján határoztam meg, mivel az egyes kromatogram-csúcsok nem voltak szimmetrikusak. Az adott injektált anyag retenciós térfogatértékét korrigáltam a nyomás és a hőmérséklet aktuális értékeivel **2. és 3. összefüggések** alapján. [18]

$$V_N = V_R^0 - V_d^0 \quad (1)$$

ahol V_N a korrigált nettó fajlagos retenciós térfogat [ml/g]

V_R^0 az adott injektált tesztanyag mért retenciós térfogata [ml/g]

V_d^0 az inert gázminta holt-térfogata [ml/g].

$$V_R^0 = \frac{j}{m} F t_R \frac{T}{273,15} \quad (2)$$

ahol j a nyomás korrekciós James faktor (**3. egyenlet**)

m az állófázisként alkalmazott minta tömege [g]

F az áramlási sebesség (1 atm, 273,15 K) [ml/perc]

t_R a tesztanyag retenciós ideje [perc]

T az oszlop hőmérséklete [K].

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1} \right] \quad (3)$$

ahol p_i a belépő nyomás az oszlopfejnél [Pa]

p_o a vivőgáz kilépő nyomása az oszlop végén (légköri nyomás) [Pa].

Az adszorbens-adszorbátum kölcsönhatása határfelületi adhézio kialakulásához vezet. Amikor a kölcsönhatás kialakításában csak másodrendű kötőerők vesznek részt, akkor a reverzibilis adhézios munkával lehet jellemezni a határfelületi kölcsönhatás erősségét. [32]

Fowkes szerint az adhéziós munka, illetve a felületi energia is két komponensre bontható (**4-5 egyenlet**), egy diszperziós és egy specifikus részre. A diszperziós komponens - más néven Lifsic-van der Waals kölcsönhatás - magába foglalja a London, Debye és Keesom erőket, míg a specifikus komponensre a Lewis féle sav-bázis kölcsönhatások vannak hatással. [33]

$$W_A = W_A^d + W_A^{ab} \quad (4)$$

ahol W_A az adhéziós munka [J]

W_A^d az adhéziós munka diszperziós komponense [J]

W_A^{ab} az adhéziós munka specifikus komponense [J].

illetve

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{ab} \quad (5)$$

ahol γ_S a felületi energia [mJ/m²]

γ_S^d a felületi energia diszperziós komponense [mJ/m²]

γ_S^{ab} a felületi energia specifikus komponense [mJ/m²].

Az adszorpciós szabadentalpia-változása, az elinjektált minta természetétől függően, poláris és nem poláris kölcsönhatások eredménye. [32]

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{ab} \quad (6)$$

ahol ΔG_a az adszorpciós szabadentalpia-változás [kJ/mol]

ΔG_a^d az adszorpciós szabadentalpia-változás diszperziós komponense [kJ/mol]

ΔG_a^{ab} az adszorpciós szabadentalpia-változás specifikus komponense [kJ/mol].

A felületi energia diszperziós komponense

A felületi energia diszperziós komponensének ismerete fontos a felület adszorpciós tulajdonságainak meghatározásához. Információt nyújt a nagy energiájú adszorpciós helyekről a felületen, arányos az atomok felületi sűrűségével, a polarizálhatóságukkal, valamint az ionizációs energiájukkal. [34] A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása több módszerrel is lehetséges, munkám során a Schultz és Dorris-Gray módszereket alkalmaztam.

Schultz módszer

A Schultz módszer lényege, hogy n-alkán sort (legalább három tesztanyagot) nagy, végtelennek tekintett hígításban elinjektálunk a szilárd mintára. Mivel ezek nem poláris oldószerek, csak diszperziós erőkkel alakítanak ki kölcsönhatásokat a szilárd fázissal, így az adszorpciós szabadentalpia-változás csak a diszperziós kölcsönhatásból áll ($\Delta G_a = \Delta G_a^d$). A közel-végtelen hígítás következtében pedig a tesztanyagok között kialakuló kölcsönhatások elhanyagolhatóak. Így az adszorpciós szabadentalpia-változás diszperziós komponense meghatározható a **7. egyenlettel**. [35]

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d = R \cdot T \cdot \ln V_N + C \quad (7)$$

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

T a mérési hőmérséklet [K]

C konstans, ami a referencia állapottól függ.

Az adszorpciós szabadentalpia-változás (ΔG_a) egyenesen arányos az apoláris anyagok adhéziós munkájával (W_a) (**8. egyenlet**). [35]

$$-\Delta G_a = N_A \cdot a \cdot W_a \quad (8)$$

ahol N_A az Avogadro szám [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

a a tesztanyag molekulájának keresztmetszete [m^2].

Az apoláris anyagok adhéziós munkája (W_a^d) kiszámolható a szilárd fázis diszperziós felületi energiájának (γ_s^d) és az oldószer felületi feszültségének diszperziós komponens értékéből (γ_l^d) (**9. egyenlet**). [35]

$$W_a = W_a^d = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (9)$$

A **7-9. egyenletek** alapján a szilárd fázis felületi energiájának diszperziós komponense a **10. egyenlettel** meghatározható. [35]

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4 \cdot \gamma_l^d} \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln V_N}{N_A \cdot a} \right)^2 \quad (10)$$

Dorris-Gray módszer

A Dorris-Gray módszer szerint ideális gázfázis, illetve ideális adszorbens esetén az adszorpció nem függ az n-alkán szénlánc hosszától. A módszer a metilén csoport helyigényét (a_{CH_2}) azonosnak tekinti a n-alkán szénláncában. A Dorris-Gray módszer alapján egy metilén csoport adszorpciós szabadentalpia-változása (ΔG^{CH_2}) meghatározható annak az egyenesnek a meredekségéből, amit úgy kapunk, hogy a n-alkánok adszorpciós szabadentalpia-változását ábrázoljuk a szénatomszám függvényében. [33]

$$\Delta G^{CH_2} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right) \quad (11)$$

ahol $V_{N,n+1}$ és $V_{N,n}$ a n-alkánok korrigált nettó fajlagos retenciós térfogata.

A szilárd fázis és a metilén csoport kölcsönhatása a **12. egyenlettel** írható le. [35]

$$W_a = W_a^d = W_a^{CH_2} = 2 \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (12)$$

A metilén csoport felületi energiája hőmérsékletfüggő a **13. egyenlet** alapján. [35]

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058 \cdot (293 - T) \quad (13)$$

Egy metilén csoport adszorpciós szabadentalpia-változása kapcsolatba hozható az apoláris tesztanyagokat alkotó metilén-csoport adhéziós munkájával. [35]

$$-\Delta G^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} \cdot W_a^{CH_2} \quad (14)$$

A **12.** és a **14. egyenleteket** összevetve kapjuk meg a **15. egyenletet**, ami átrendezve megadja a szilárd fázis felületi energiájának diszperziós komponens értékének meghatározásához szükséges összefüggést (**16. egyenlet**). A szilárd fázis felületi energiájának diszperziós komponensét a metilén csoport határozza meg és az adott mérési hőmérséklettel korrigálni kell. [35]

$$-\Delta G^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} \cdot 2 \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (15)$$

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

$$= \frac{1}{4 \cdot \gamma_{CH_2}} \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right)}{N_A \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (16)$$

A Dorris-Gray módszerrel kapott felületi energia reálisabb kapcsolatban van a mérés hőmérsékletével, mint a Schultz módszerrel kapott érték, hiszen az utóbbi bemenő paraméterei nem hőmérsékletfüggők.

A felületi energia specifikus komponense, sav-bázis állandók

Ha a szilárd fázissal a poláris tesztanyagok specifikus kölcsönhatással reagálnak, akkor az adszorpciós szabadentalpia-változás értékét a szabadentalpia-változás specifikus komponense (ΔG_a^{ab}) is befolyásolja, ami a **17. egyenlet** segítségével számolható. [32]

$$-\Delta G_a^{ab} = -(\Delta G_a - \Delta G_a^d) = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_N}{V_{N,ref}} \right) \quad (17)$$

ahol V_N a poláris tesztanyag korrigált nettó fajlagos retenciós térfogata [ml/g]

$V_{N,ref}$ az a nettó fajlagos retenciós térfogat [ml/g], amit akkor mérnénk, ha csak diszperziós kölcsönhatásba lépne a tesztanyag.

A szabadentalpia-változás specifikus komponensének meghatározására számos elmélet született, de mindegyik módszer alapja azonos. A n-alkánok retenciós idejéből számított $RT \ln V_N$ szorzat értékeket ábrázolva az alkánok diszperziós kölcsönhatási potenciáljának függvényében, egy egyenest kapunk. A ΔG_a^{ab} értékét az adott poláris tesztanyagra meghatározott $RT \ln V_N$ értékek ezen egyenestől mérhető ordináta távolsága adja meg. [32]

Az n-alkánok diszperziós kölcsönhatási potenciálja a molekuláris jellemzők függvénye, Schultz módszer esetén $\left(a \cdot \sqrt{\gamma_l^d} \right)$, a polarizációs módszer esetén viszont a moláris polarizáció a független változó. Utóbbi a **18. összefüggéssel** számolható, az összefüggésben a tesztanyagokra jellemző konstans értékek találhatók. [32, 33]

$$P_D = \frac{M_w \cdot (r^2 - 1)}{\rho_l \cdot (r^2 + 2)} \quad (18)$$

ahol M_w az adott tesztanyag molekulatömege [g/mol]

r az adott tesztanyag törésmutatója (20 °C) [1]

ρ_l az adott tesztanyag sűrűsége [g/cm³]

A specifikus kölcsönhatáshoz rendelhető adszorpciós entalpiaváltozás (ΔH_a^{ab}) meghatározható a különböző hőmérsékleteken mért ΔG_a^{ab} értékek segítségével, a közöttük lévő összefüggést a **19. egyenlet** írja le. [32]

$$\Delta G_a^{ab} = \Delta H_a^{ab} - T \Delta S_a^{ab} \quad (19)$$

ahol ΔH_a^{ab} a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető moláris entalpiaváltozás

ΔS_a^{ab} a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető entrópiaváltozás.

Ennek következtében a $\Delta G_a^{ab}/T$ -t az $1/T$ függvényében ábrázolva az egyenes meredekségéből a moláris entalpiaváltozás meghatározható. [32]

A specifikus komponens sav-bázis jellegének meghatározására különféle elméletek vannak, mint például: van Oss-, Gutmann-, Drago-, Fowkes elméletek. A sav-bázis paraméterek meghatározásához az irodalomban a Gutmann elméletet alkalmazzák legtöbb esetben, ennek oka, hogy a vizsgált felület sav-bázis jellegét egységdimenziójú számokkal írja le, aminek köszönhetően pontosabb a sav, illetve bázikus jelleg összehasonlítása. [36]

A Gutmann elmélet lényege, hogy az adszorbens sav- és bázisállandói (K_A, K_B) meghatározhatóak az elinjektált poláris tesztanyagok korrigált akceptor és donor számainak (AN^*, DN) valamint a specifikus adszorpciós szabadentalpia-változás (ΔH_a^{ab}) ismeretében. Ábrázolva a $\Delta H_a^{ab}/AN^*$ -t a DN/AN^* függvényében, ahol az AN^* a van der Waals adalékkal korrigált akceptor szám és a mérési pontokra egy egyenest illesztve (Gutmann, **20. egyenlet**), a K_A, K_B értékek meghatározhatóak. [32, 37]

$$\frac{\Delta H_a^{ab}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_B \quad (20)$$

3.2 Készülék

A minták felületi energetikai tulajdonságainak meghatározásához egy második generációs inverz gázkromatográfot alkalmaztam. A kompakt készülékben az oszloptér és az oldószer

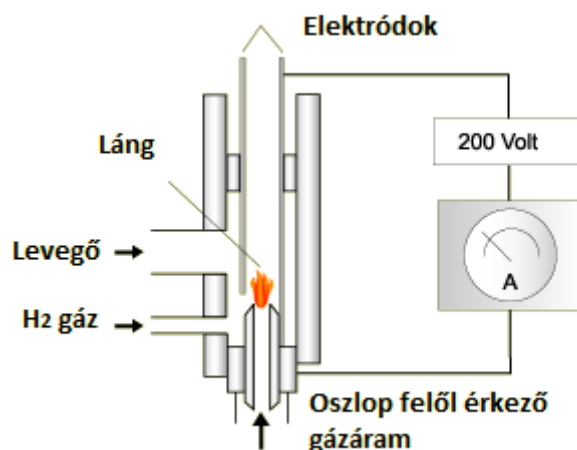
tartályok egy egységbe építve könnyen hozzáférhetőek, és így a berendezés is kisebb helyigényű. A készülék a **8. ábrán** látható. Ezen készülék legnagyobb előnye az egyedi, gázfázisú tesztanyag injektálási mód, amely már teljes mértékben automatizált. Ezzel a módszerrel az injektált tesztanyagok mennyisége széles tartományban változtatható, és pontos koncentráció érték érhető el vele, ezzel a felületi energetikai tulajdonságok még korrektebb meghatározását teszi lehetővé elkülönítve a véges és végtelen híg tartományban történő méréseket.



8. ábra. SEA készülék

A SEA-ban 12 oldószer tartály található, amelyek hőmérsékletét állandó értéken, 32 °C termosztálja, így biztosítva a tesztanyagok számára a megfelelő gőz-folyadék egyensúlyt. Az injektálás közvetlenül az oldószertartályok feletti gőzfázisokból történik speciális szelepek segítségével.

A készülék lángionizációs detektorral van felszerelve, mely működési elvét a **9. ábra** szemlélteti. Az oszlopból kilépő tesztanyag hidrogénnel keveredve elég a levegőben. A lángban a tesztanyagból ionok képződnek, amelyek belépnek a két elektród közé, és csökkentik a köztük lévő gáztér ellenállását, így megnő az elektródokon keresztül haladó áram, aminek következtében a kollektorra jutva a detektorba eluálódó anyagmennyiséggel arányos ionáramot eredményeznek. [12, 38]

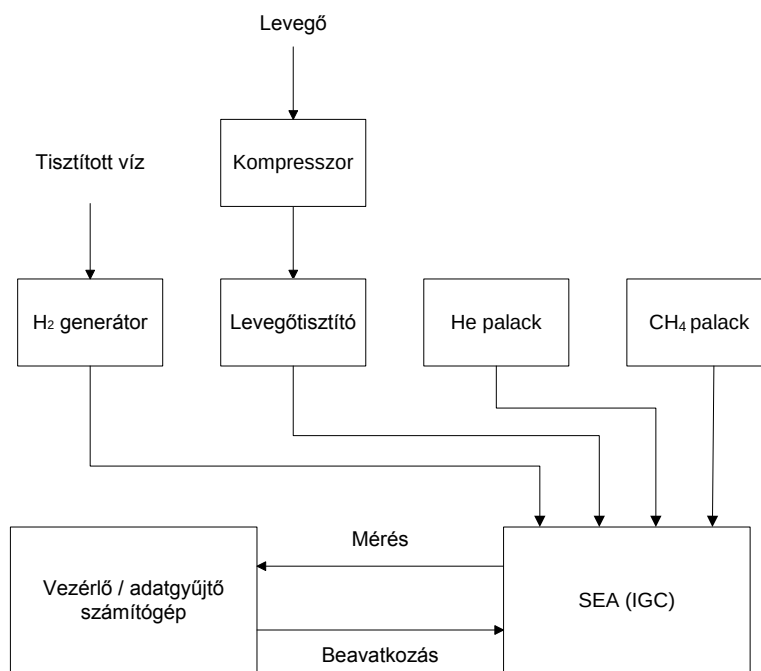


9. ábra. FID detektor

A SEA kolonnaterében két kolonna (üvegoszlop) számára van kialakítva hely, melynek köszönhetően beavatkozás nélkül egymás után akár két különböző minta is vizsgálható. A kolonna-termosztát 20 és 150 °C közötti hőmérsékletet tud biztosítani a mérések során, egymást követően közvetlenül akár több hőmérsékleten is indítható mérés. [39]

A berendezés működtetése a Cirrus SEA Control szoftveren keresztül, a mérési adatok kiértékelése a Cirrus Plus szoftver segítségével történik. A készülék kialakítása lehetővé teszi, hogy akár kontrollált relatív nedvesség tartalom mellett vizsgáljunk mintákat. A későbbiek során tervezem hasonló, adott relatív nedvesség tartalom melletti mérések elvégzését.

A laborban kialakított rendszer struktúráját a **10. ábra** szemlélteti. A szükséges levegőt levegőtisztítón átvezetve egy kompresszor biztosítja. A detektorban az égéshez a 99.9995 % tisztaságú hidrogént a Peak Scientific Kft. által forgalmazott PH200 típusú hidrogén generátor biztosítja, vivőgázként a Messer Hungarogáz Kft. által forgalmazott 99,999 % tisztaságú héliumot, a holtidő meghatározásához pedig metánt használtam.



10. ábra. A laborban kialakított IGC-SEA mérési struktúra.

3.3 A mérés menete

Minden mérés oszlop töltésével kezdődött, amelyeket a Pannon Egyetem üvegtechnikusa látott el megfelelő üvegfrittel (ROBU). Munkám során G4-es frittel ellátott, 30 cm hosszú, 3 mm belső átmérőjű oszlopokat használtam. A töltés során a mintát két 1 cm hosszú szilanizált üveggyapot réteg közé raktam, annak érdekében, hogy megakadályozzam a készülék elszennyeződését, a fritt betömörödését a mintával. A betöltött minta tömegét a BET felületek alapján határoztam meg úgy, hogy az adszorbeálódott anyagok véges időn belül deszorbeálódjanak. Ennek alapján az oszlopba töltött minta tömegek 60-110 mg-os tartományon belül estek. A mérést követően az oszlop tisztítása vízszugárszivattyú segítségével történt, először mosószeres vízzel, csapvízzel, desztillált vízzel, végül acetonnal a vízcseppek gyors eltávolítása végett, majd ezt követően szárító szekrénybe kerültek, ahol minimum két órán át 105 °C hőmérsékleten száradtak. Az oszlop szobahőmérsékletre való hűlése után kezdődhetett az oszlop töltése.

A SEA kontrol szoftverében első lépésként megadtam az oszlop és az oszlopba töltött minta tulajdonságait, köztük az oszlop belső átmérőjét, a minta tömegét, a sűrűségét, a BET felületét, a minta jellegét (szerves/szervetlen, részecske átmérő mikro/nano/szemcsés). Ezt követően megírtam az adott oszlopra a mérési módszert. Minden mintát öt mérési hőmérsékleten, 70, 90, 110, 130 és 150 °C-on vizsgáltam. A méréseknél egységes célzott borítottság (**21. összefüggés**) értéket 0,1-nek választottam, ez volt az a legkisebb érték, ahol mind a négy hőmérsékleten viszonylag rövid időn belül adszorbeálódtak, majd deszorbeálódtak a tesztanyagok. A minimális koncentrációban, vagyis a közel-végtelen hígításban történő mérés azért lényeges, mert így megakadályozható, hogy a tesztanyag molekulái egymással is kölcsönhatásba lépjenek, ezáltal pontosabb képet kaphatunk az adszorbens felületére vonatkozóan. A borítottság értéket (célzott borítottság) a készülék szoftvere úgy számolja, hogy az adszorbeálódott molekulák számát (n) elosztja az egyszeres felületi borítottsághoz szükséges molekulák számával (n_m), amit a BET felület segítségével a következő módon számol.

$$n_m = \frac{(SSA)(m)}{(X_{sect})(N_A)} \quad (21)$$

ahol SSA az adszorbens BET felülete [m^2/g]

m az oszlopba töltött adszorbens tömege [g]

N_A az Avogadro szám [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

X_{sect} a tesztvegyület molekulájának keresztmetszete [m^2].

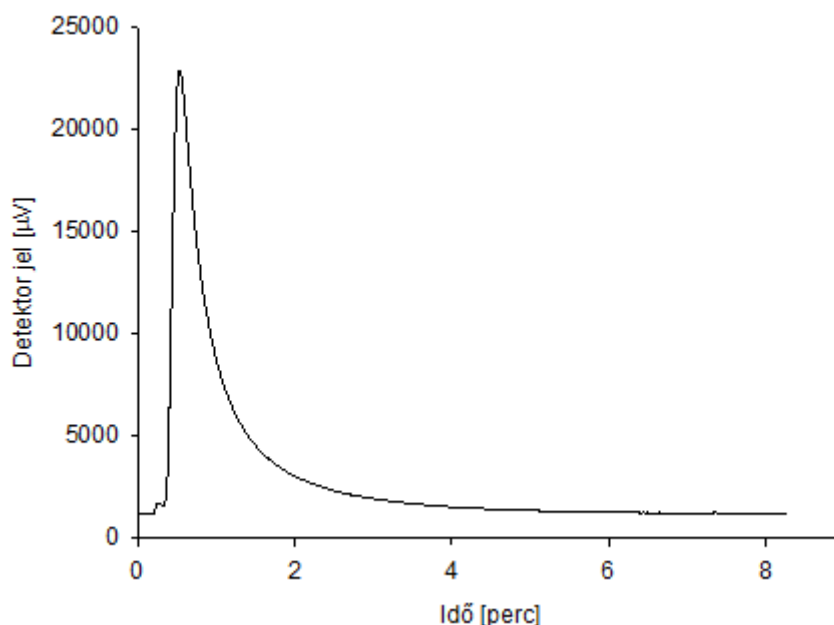
A mérések során minden minta esetén ugyanazokat a tesztanyagokat használtam, apolárisként: hexánt, heptánt, oktánt és polárisként: etanolt, etil-acetátot, acetonitrilt, kloroformot, diklórmétánt. A mérési módszerben megadtam az egyes anyagok esetén a mérési időt, a célzott borítottság értéket, a detektor érzékenységet. Továbbá meg kellett határozni a mérési hőmérsékletet és az áramlási sebességet. Minden mérés előtt a mintát az adott mérési körülmények között 60 percen át kondicionáltam, azért hogy az esetlegesen megkötődött anyagokat (pl.: vizet) eltávolítsam a mintáról. Ezt követően történt a holtidő meghatározásához szükséges metán injektálása, ami a mérés végén megismétlődött. A különböző anyagok injektálása között a készülék 20 percen keresztül 30 ml/perc hélium gázárammal tisztította a vezetékeket.

3.4 Eredmények

A mérési eredményeket kiértékelve a korábban bemutatott számolási módszerekkel meghatároztam az egyes montmorillonit minták felületi energiájának diszperziós komponens értékeit és az adszorpciós szabadentalpia-változás specifikus komponens értékeit adott hőmérsékleteken, valamint a moláris entalpiaváltozás értékeit, illetve a sav- és bázisállandókat.

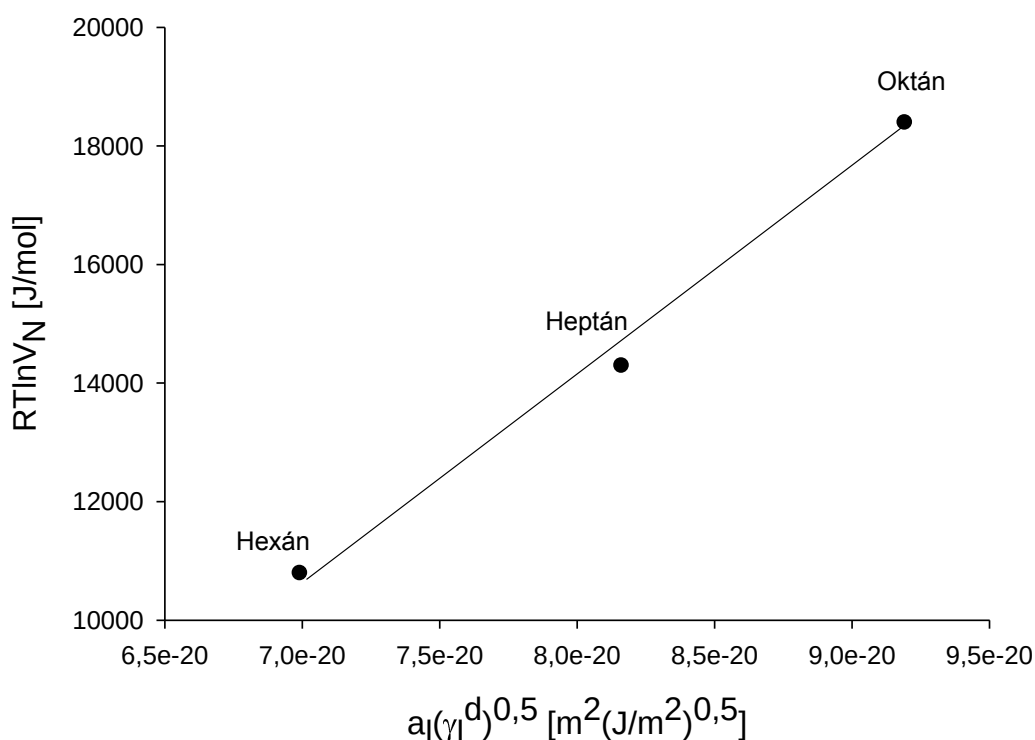
Mind az öt montmorillonit minta felületi energiáját öt hőmérsékleten mértem meg. Az adatok kiértékelésének folyamatát a kezeletlen mintán mutatom be, a kezelt minták esetén már csak a végső eredményeket ismertetem.

Első lépésként a holtidő meghatározásához az elinjektált metán retenciós idejét, illetve retenciós térfogatát határoztam meg. Ezt követően tesztanyagonként a tömegközéppontok alapján meghatároztam a retenciós időket (aszimmetrikus kromatogram, **11. ábra**). Az **1-3. egyenletek** alapján a retenciós időkből, valamint az oszlopból kilépő áramlási sebességből, a nyomásesésből, a minta tömegéből és a mérési hőmérsékletből megkaptam a korrigált nettó fajlagos retenciós térfogat értékeit.



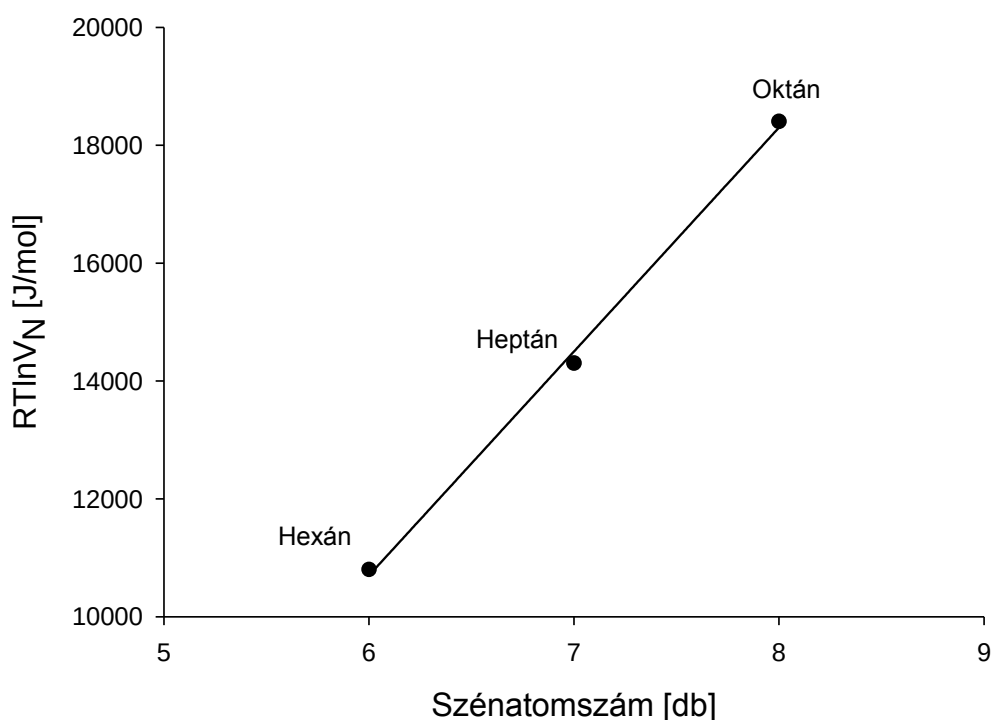
11. ábra. Az *n*-oktán kromatogramja a kezeletlen montmorillonit minta esetén 90 °C hőmérsékleten

Következő lépésként a felületi energia diszperziós komponensét számoltam először Schultz, majd Dorris-Gray módszerrel. Schultz módszer esetén az elinjektált n-alkán sor korrigált nettó retenciós térfogataiból számolt $RT\ln V_N$ értékeket ábrázoltam a $a_l(\gamma_l^d)^{0.5}$ függvényében, ahol γ_l^d az adszorbeálódó anyag diszperziós felületi energiája és a_l pedig a helyigénye, ez a függvény látható a **12. ábrán** 90 °C mérési hőmérséklet esetén. A **10. egyenlet** alapján számolható az adott hőmérsékleten a felületi energia diszperziós komponense.



12. ábra. A Schultz módszer bemutatása a kezeletlen minta adataival.

A Dorris-Gray módszer esetén az elinjektált n-alkán sor korrigált nettó fajlagos retenciós térfogataiból számolt $RT\ln V_N$ értékeket ábrázoltam a szénatomszám függvényében (**13. ábra**), majd ennek segítségével meghatároztam a metilén csoport szabadentalpia-változását, ezt követően a **16. egyenlet** segítségével a felületi energia diszperziós komponensét is.

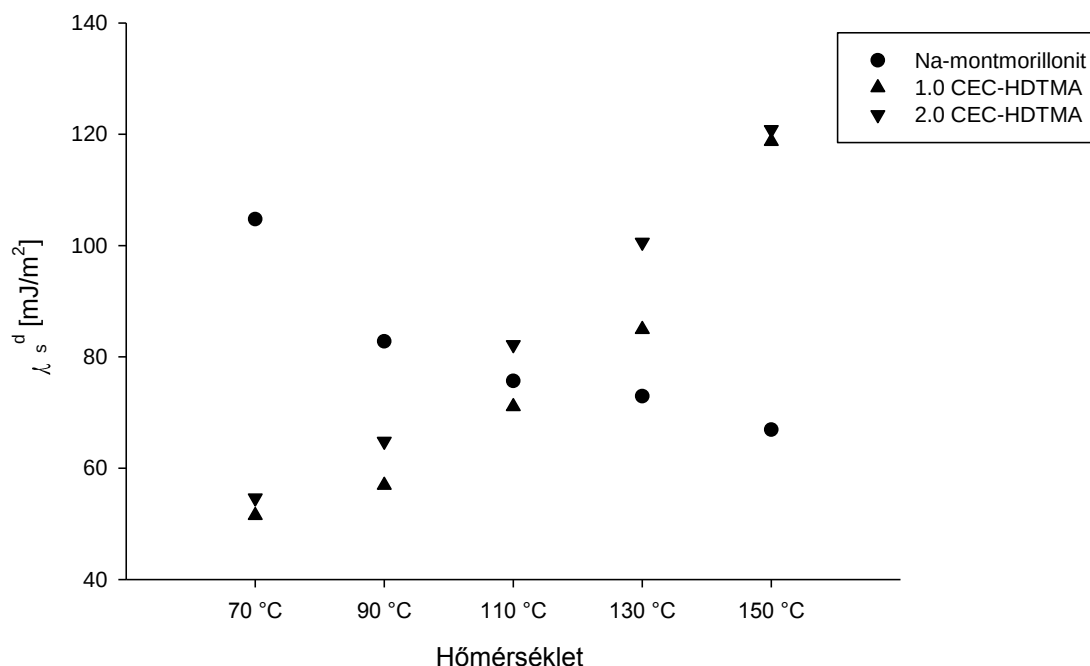


13. ábra. A Dorris-Gray módszer bemutatása a kezeletlen minta adataival.

Az alapján, hogy a Dorris-Gray módszer figyelembe veszi a hőmérséklet függést, sokkal pontosabban számolható vele a γ_s^d , valamint értéke nagyobb, mint a Schultz módszer esetén. Minél nagyobb hőmérsékleten történt a mérés, annál nagyobb eltérést tapasztaltam a két módszer között, ezt igazolják a **2. táblázat** eredményei is. Ez azzal magyarázható, hogy a Dorris-Gray módszer hőmérsékletfüggő, míg a Schultz módszer esetén egy adott hőmérsékleten (25 °C) mért fizikai paraméter segítségével (γ_1^d) történik a számolás. Ennek ellenére a két módszer esetén a minták közötti tendencia és a hőmérséklet hatása megegyezik, azaz bármelyik módszer a kettő közül helyesen alkalmazható. [35] Dolgozatomban a Dorris-Gray módszerrel meghatározott értékeket veszem alapul a mérések kiértékelésénél a figyelembe vett hőmérsékletfüggés miatt. A **14. ábra** a kezeletlen és a két HDTMA-val kezelt minta Dorris-Gray módszerrel számolt felületi energiájának diszperziós komponens értékeit mutatja be a hőmérséklet függvényében.

2. táblázat. A felületi energia diszperziós komponensének összehasonlítása Schultz és Dorris-Gray módszerek esetén.

	γ_s^d [mJ/m ²]	Na-mont- morillonit	1.0 CEC- HDTMA	2.0 CEC- HDTMA	1.0 CEC- DDTMA	2.0 CEC- DDTMA
70 °C	Dorris-Gray	104,73	51,54	54,64	72,07	70,93
	Schultz	100,65	49,70	52,53	69,54	68,23
	Δ	4,08	1,84	2,12	2,52	2,69
90 °C	Dorris-Gray	82,78	56,94	64,81	61,01	61,52
	Schultz	76,56	52,89	60,28	56,51	56,87
	Δ	6,23	4,04	4,54	4,49	4,65
110 °C	Dorris-Gray	75,65	71,08	82,17	52,52	60,23
	Schultz	67,43	63,51	73,74	46,89	53,88
	Δ	8,22	7,58	8,43	5,63	6,34
130 °C	Dorris-Gray	72,91	84,96	100,59	95,16	66,18
	Schultz	62,54	73,01	87,13	81,94	56,82
	Δ	10,38	11,95	13,46	13,22	9,37
150 °C	Dorris-Gray	66,92	118,72	120,82	96,47	101,75
	Schultz	55,06	98,46	99,91	79,62	83,89
	Δ	11,86	20,26	20,91	16,85	17,86



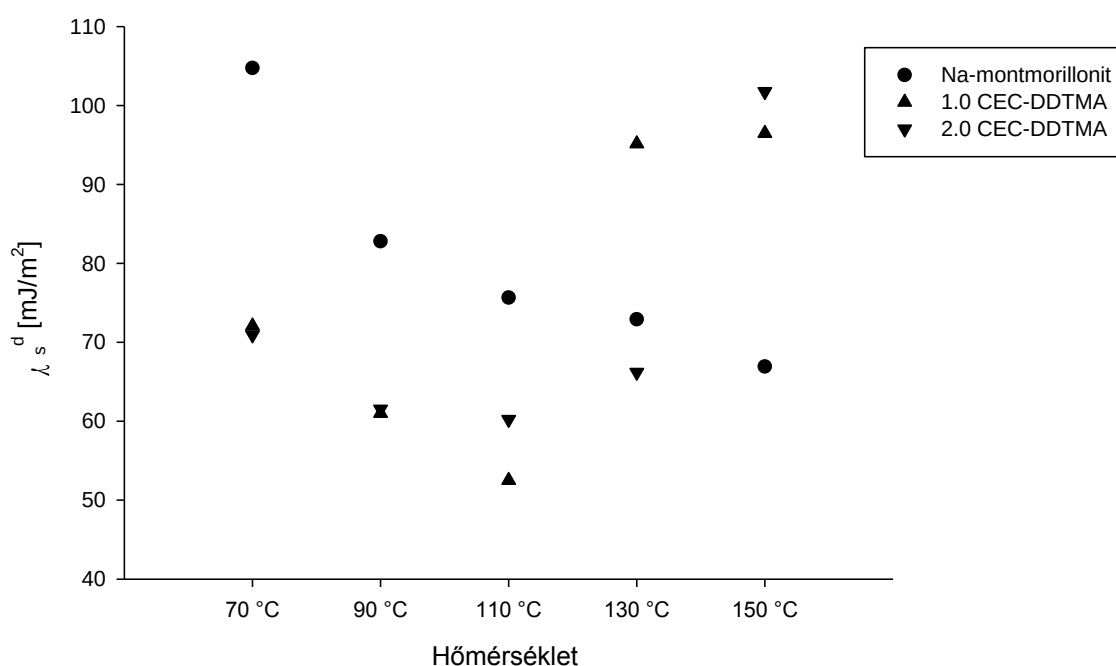
14. ábra. Kezeletlen és a HDTMA-val kezelt minták felületi energiájának diszperziós komponense a hőmérséklet függvényében.

A kezeletlen minta esetén a **14. ábra** diagramja alapján elmondható, hogy a hőmérséklet növekedésével csökken a felületi energia diszperziós komponense. Ez összhangban van az irodalomban található, más kezeletlen montmorillonit minták vizsgálatának eredményével, mint például azzal, amit Ceyda Bilgic és munkatársai mértek bentonitból kinyert montmorillonit esetén [1], vagy amit Picard és kollégái mértek [40], de erre a megállapításra jutott Pukánszky is munkatársaival.[41] A relatív magas értékek, valószínűleg a kezeletlen felület egyenetlenségéből adódnak, ahol a n-alkánok molekulái viszonylag könnyen adszorbeálódnak. [2]

A kezelés hatására az 1.0 CEC HDTMA minta esetén a felületi energia diszperziós komponense a kezeletlen mintához képest jelentősen, 50%-kal csökkent, ami arra utal, hogy a kezelés jelentősen megváltoztatta a montmorillonit felületének viselkedését. Erre az adhat magyarázatot, hogy a kezelés hatására az alkil-láncok jelentős mértékben a felületen koncentrálnak. [1] A hőmérséklet növelésével a HDTMA alkil-láncának felületborító hatása csökken, ami a felületi energia diszperziós részének növekedésében nyilvánul meg.

A 2.0 CEC HDTMA minta esetén a kezelés hatására szintén közel felére csökkent a montmorillonit minta felületi energiájának diszperziós komponensértéke. Ezen mintánál az egyszeres koncentrációval kezelt mintához hasonló tendencia figyelhető meg a hőmérséklet növelés hatására, azaz a hőmérséklet növelésével nő a felületi energia diszperziós komponensének értéke az alkil-láncok fedő hatásának csökkenése következtében. A növekedés nagyobb mértékű, mint az 1.0 CEC HDTMA minta esetén, ennek oka az lehet, hogy a kezelés során több Na^+ -ion cserélődött ki szerves ionra, ami nagyobb mértékű változást idézett elő a felületen, és a felülethez kapcsolódó organo-kationok hosszú alkil-lánca megnöveli az adszorbens-felület diszperziós kölcsönhatás-kialakító képességét.

A **15. ábra** a kezeletlen mintát hasonlítja a DDTMA-val kezelt mintákhoz a felületi energia diszperziós komponense alapján.

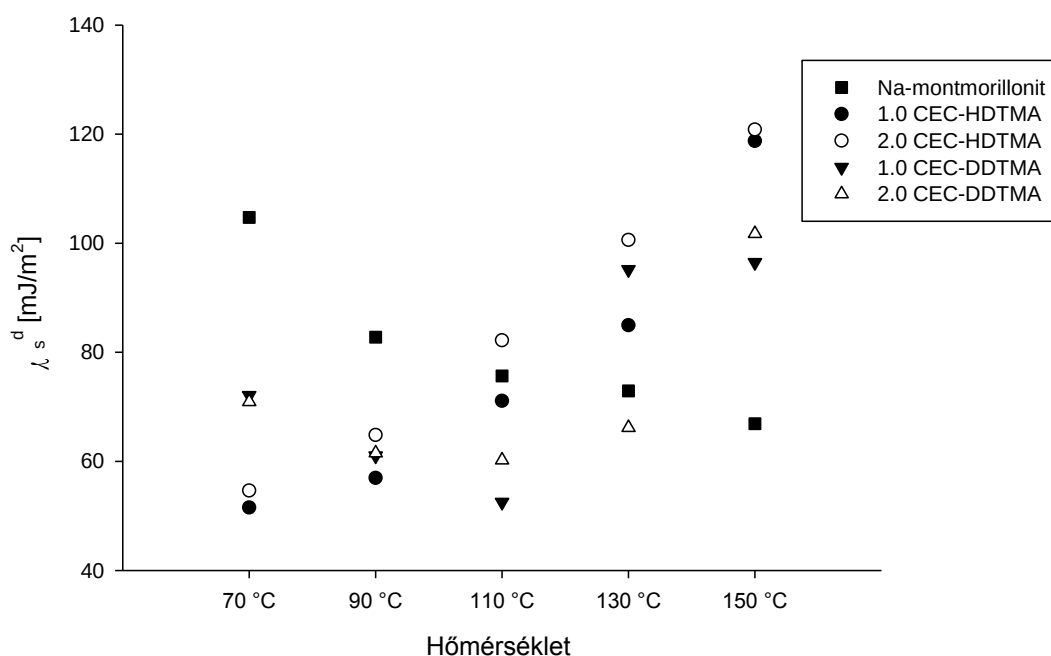


15. ábra. Kezeletlen és a DDTMA-val kezelt minták felületi energiájának diszperziós komponense a hőmérséklet függvényében.

A **15. ábra** jól mutatja, hogy 70, 90 és 110 °C-on a DDTMA-val történő kezelés hatására a γ_s^d értéke lecsökkent a kezeletlen mintához képest, mind a két koncentráció esetén közel azonos értékekre. Ennek magyarázatául az szolgálhat, hogy a kezelés hatására az alkil-láncok jelentős mértékben a felületen koncentrálnak, fedve a felületet. [1] Azonban nagyobb

hőmérsékleten az 1.0 DDTMA minta esetén a γ_s^d értéke a 110 °C-on mért értékhez képest közel kétszeresére nő. A kétszeres koncentrációban kezelt minta esetén ez a nagymértékű növekedés 150 °C-on jelentkezik. A felületi energia diszperziós komponensének nagymértékű növekedése azzal magyarázható, hogy az alkil-láncok felületborító hatása csökken a hőmérséklet növelésével. A két minta közötti növekedés különbség magyarázatául az szolgálhat, hogy a nagyobb koncentráció esetén ehhez a csökkenéshez nagyobb hőmérséklet szükséges.

A **16. ábra** szemlélteti a felületi energia diszperziós komponensei értékeinek hőmérséklet függését az egyes minták esetén.

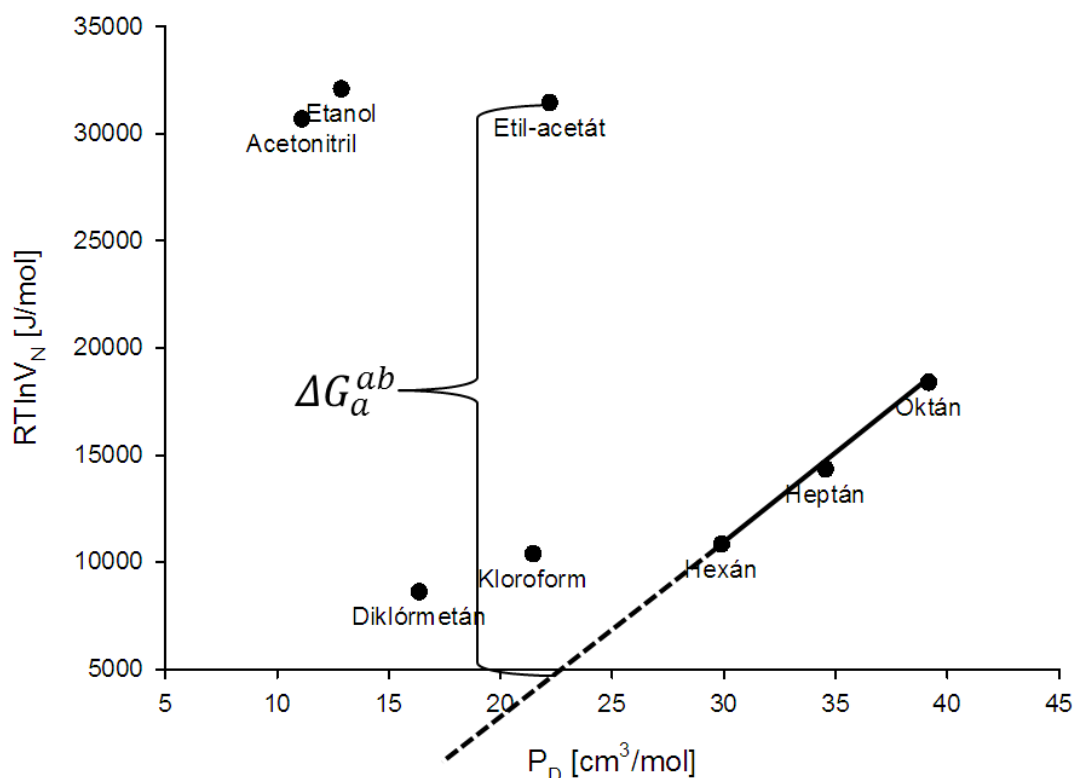


16. ábra. A felületi energia diszperziós komponens értékei a hőmérséklet függvényében

Amennyiben a 70 °C hőmérsékleten mért eredményeket hasonlítom össze az öt minta esetén, úgy megállapítható, hogy a kezeletlen mintához képest mind a két típusú kationcsere esetén csökkent a felületi energia diszperziós komponensének értéke, kisebb csökkenés a DDTMA-val történő kezelés során tapasztalható. Ezáltal elmondható, hogy a kezelés hatására csökkent az agglomerációra való hajlama a mintáknak, organofil polimerekben való alkalmazásokra kompatibilisebbé vált az agyagásvány.

A kezelt minták felületi energia diszperziós komponenseit egymással összehasonlítva megfigyelhető, hogy a kisebb hőmérsékletek esetén a HDTMA-val kezelt minták értékei kisebbek, aminek oka az lehet, hogy a hosszabb szénlánc nagyobb felületet foglal el. Nagyobb hőmérsékleten azonban a DDTMA-val kezelt minták értékei kisebbek, ami azzal magyarázható, hogy a rövidebb alkil-lánc kisebb többlet felületet biztosít a mintákon.

A felületi energia diszperziós komponensének meghatározása után a retenciós térfogatokból a specifikus adszorpció szabadentalpia- és entalpiaváltozásának (ΔG_a^{ab} , ΔH_a^{ab}) segítségével a Lewis féle sav-bázis állandókat számoltam ki. Az adszorbeálódó tesztanyag és a minta sav-bázis kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia-változást kétféle módszerrel határoztam meg: Schultz, illetve polarizációs módszerrel. A Schultz módszer alkalmazása során a poláris és az apoláris anyagok (n-alkánok) retenciós idejéből számított $RT \ln V_N$ értékeket ábrázoltam a diszperziós kölcsönhatási potenciálok és a helyigény szorzatának a függvényében. A n-alkánok mérési pontjaira egy egyenest illesztettem, hogy a ΔG_a^{ab} értékét az adott poláris anyag $RT \ln V_N$ értékének az egyenestől mérhető ordináta-távolsága által meghatározzam. A polarizációs módszer esetén az $RT \ln V_N$ értékét a P_D , vagyis a moláris polarizáció függvényében ábrázoltam és a Schultz módszerhez megegyezően számoltam tovább ahhoz, hogy megkapjam a ΔG_a^{ab} értékét, ezt szemlélteti a **17. ábra** a kezeletlen montmorillonit minta és az etil-acetát példáján 90 °C hőmérsékleten.



17. ábra. Az adszorpciós szabadentalpia-változás sav-bázis komponensének számítása az etil-acetát tesztanyag és a kezeletlen montmorillonit minta példáján 90 °C hőmérsékleten.

Az **3-4. táblázatok** tartalmazzák az öt montmorillonit minta adszorpciós szabadentalpia-változásának specifikus komponensének értékeit 70, 90, 110, 130 és 150 °C hőmérsékleteken. A táblázatokban feltüntettem mind a Schultz módszerrel, mind a polarizációs módszerrel számított ΔG_a^{ab} értékeket a vizsgált öt különböző poláris tesztanyag esetén. A kezeletlen minta esetén Schultz módszert nézve az acetonitril és az etil-acetát értékei a legnagyobbak, polarizációs módszer esetén az acetonitril és az etanol adszorbeál jobban, a legkevésbé mindkét módszer esetén a kloroform kötődik a kezeletlen mintához. A kezelt minták esetén mind a két módszerrel hasonló tendenciák figyelhetők meg. Mind a négy mintán az acetonitril kötődik meg a legjobban, a kloroform pedig a legkevésbé. Schultz módszer esetén a kezelt agyagásványok közel azonos mértékben adszorbeálják az etanolt, az etil-acetátot és a diklórmétánt, polarizációs módszer esetében az etanol könnyebben adszorbeálódik, mint az etil-acetát és a diklórmétán. Ezekből az adatokból jól látszik, hogy a kezelés csak kismértékben változtatta meg a minták specifikus karakterének jellegét, valamint a kezelt minták között jelentős hasonlóság tapasztalható specifikus szempontból.

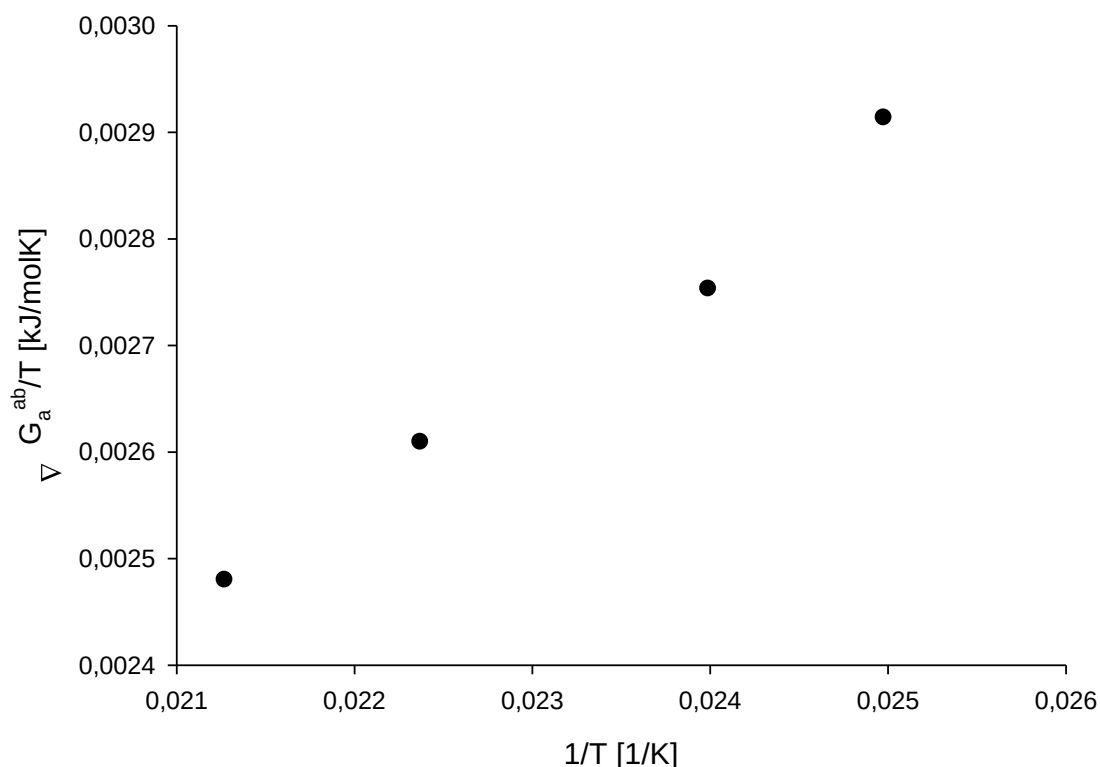
3. táblázat. Az adszorpciós szabadentalpia-változások specifikus komponensei (ΔG_a^{ab}) különböző poláris anyagok esetén (Schultz módszer)

		ΔG_a^{ab} Schultz módszer				
Minta	Tesztanyag	70 °C	90 °C	110 °C	130 °C	150 °C
Na-montmorillonit	Etanol	27,31	26,55	27,79	28,99	27,60
	Acetonitril	31,38	31,22	32,62	33,48	32,50
	Etil-acetát	30,70	31,45	32,03	33,61	34,17
	Diklórmétán	9,31	8,67	8,57	8,47	8,00
	Kloroform	0,85	0,05	0,07	0,12	0,01
1.0 CEC-HDTMA	Etanol	18,24	18,30	17,66	17,12	15,87
	Acetonitril	30,46	30,93	30,44	30,38	29,87
	Etil-acetát	18,19	18,04	17,22	17,58	18,50
	Diklórmétán	17,14	17,97	17,28	16,97	16,78
	Kloroform	6,31	6,20	5,74	5,19	5,19
2.0 CEC-HDTMA	Etanol	15,87	15,46	14,62	13,84	15,68
	Acetonitril	26,21	25,36	25,15	24,89	26,06
	Etil-acetát	16,35	16,56	16,37	16,91	16,77
	Diklórmétán	14,63	14,69	14,38	14,47	14,78
	Kloroform	5,99	5,63	4,54	4,64	4,88
1.0 CEC-DDTMA	Etanol	21,19	20,12	21,43	19,37	14,45
	Acetonitril	32,21	31,17	31,49	29,05	26,24
	Etil-acetát	22,48	22,37	21,48	18,43	14,74
	Diklórmétán	19,47	18,35	16,92	16,23	14,13
	Kloroform	6,14	6,11	6,01	4,42	3,95
2.0 CEC-DDTMA	Etanol	21,48	20,45	20,54	17,02	19,43
	Acetonitril	32,99	32,21	32,17	28,54	30,26
	Etil-acetát	21,60	21,37	20,55	15,90	17,97
	Diklórmétán	19,81	18,47	18,00	14,59	15,85
	Kloroform	6,65	6,24	6,39	4,65	4,52

4. táblázat. Az adszorpció szabadentalpia-változások specifikus komponensei (ΔG_a^{ab}) különböző poláris anyagok esetén (polarizációs módszer)

ΔG_a^{ab} Polarizációs módszer						
Minta	Tesztanyag	70 °C	90 °C	110 °C	130 °C	150 °C
Na-montmorillonit	Etanol	35,65	33,83	34,63	35,57	33,78
	Acetonitril	35,29	34,65	35,83	36,57	35,40
	Etil-acetát	28,59	29,63	30,32	31,95	32,62
	Diklórmetán	9,53	8,88	8,76	8,65	8,18
	Kloroform	6,64	6,49	6,21	6,04	5,54
1.0 CEC-HDTMA	Etanol	24,08	24,33	24,28	24,21	24,06
	Acetonitril	33,18	33,75	33,53	33,70	33,68
	Etil-acetát	16,70	16,51	15,55	15,78	16,38
	Diklórmetán	17,28	18,12	17,45	17,16	16,96
	Kloroform	11,56	11,62	11,68	11,56	12,57
2.0 CEC-HDTMA	Etanol	21,89	21,89	21,71	21,53	23,96
	Acetonitril	29,03	28,36	28,45	28,45	29,92
	Etil-acetát	14,83	14,92	14,54	14,91	14,65
	Diklórmetán	14,79	14,84	14,53	14,61	14,98
	Kloroform	11,41	11,42	10,93	11,57	12,33
1.0 CEC-DDTMA	Etanol	28,09	26,37	27,12	26,87	21,85
	Acetonitril	35,43	34,10	34,16	32,55	29,71
	Etil-acetát	20,71	20,80	20,04	16,52	12,86
	Diklórmetán	19,63	18,52	17,08	16,42	14,32
	Kloroform	12,35	11,73	11,13	11,16	10,61
2.0 CEC-DDTMA	Etanol	28,33	26,74	26,62	23,29	27,04
	Acetonitril	36,20	35,17	35,01	31,48	33,83
	Etil-acetát	19,86	19,80	19,00	14,32	16,05
	Diklórmetán	19,99	18,66	18,16	14,76	16,06
	Kloroform	12,81	11,89	11,86	10,29	11,37

A moláris adszorpció entalpiaváltozás specifikus komponensének értékét az egyes tesztanyagokra különböző hőmérsékleteken meghatározott specifikus adszorpció szabadentalpia-változás értékekből számoltam a **19. egyenlet** alapján, amely annak az egyenesnek a meredekségét adja, amit úgy kaptam, hogy a $\Delta G_a^{ab}/T$ -t az $1/T$ függvényében ábrázoltam. Ezt szemlélteti a **18. ábra** a kezeletlen mintán 90 °C hőmérsékleten megkötődött diklórmetán tesztanyag példáján.



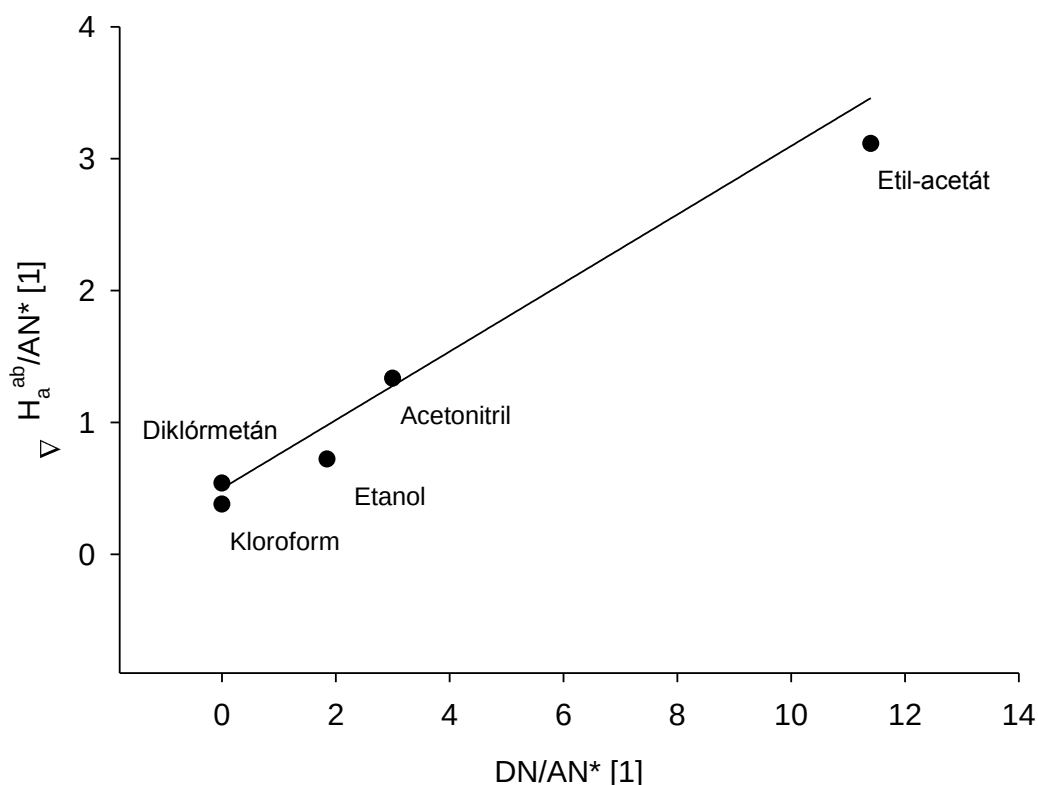
18. ábra. A diklórmétán specifikus adszorpciós entalpiaváltozásának meghatározása kezeletlen montmorillonit mintán

Az öt montmorillonit minta esetén mind az öt tesztanyagra meghatároztam a moláris entalpiaváltozás specifikus komponensének értékeit a Schultz módszerrel kapott ΔG_a^{ab} értékekből, illetve a polarizációs módszerrel meghatározott ΔG_a^{ab} értékekből. Az egyes tesztanyagok moláris adszorpciós entalpiaváltozás értékei az illesztett egyenesek regressziós koefficiens négyzeteinek értékei alapján megfelelőek (min. 0,7544). Az **5. táblázatban** összefoglaltam a számított eredményeket a különböző tesztanyagok esetén. Megfigyelhető, hogy mind a két módszerrel közel azonos tendenciát kaptam, legnagyobb eltérés a kezeletlen minta esetén tapasztalható. Az eltéréseket az okozza, hogy az egyes módszerek más-más fizikai mennyiséget használnak a referencia állapot meghatározására. A sav-bázisállandókat mindkét esetre kiszámoltam.

5. táblázat. A Schultz és polarizációs módszer alapján számolt specifikus adszorpció entalpiaváltozások a különböző minták esetén.

Minta	Na-montmorillonit	1.0 CEC-HDTMA	2.0 CEC-HDTMA	1.0 CEC-DDTMA	2.0 CEC-DDTMA
Tesztanyag	ΔH_{sp} Polarizációs [kJ/mol]	ΔH_{sp} Polarizációs [kJ/mol]	ΔH_{sp} Polarizációs [kJ/mol]	ΔH_{sp} Polarizációs [kJ/mol]	ΔH_{sp} Polarizációs [kJ/mol]
Etanol	38,674	24,300	15,872	47,623	39,370
Acetonitril	31,198	31,578	26,089	57,182	51,069
Etil-acetát	10,770	19,309	15,481	54,384	42,714
Diklórmétán	14,539	20,102	14,666	41,356	40,459
Kloroform	11,168	8,363	8,212	19,328	20,709
Tesztanyag	ΔH_{sp} Schultz [kJ/mol]	ΔH_{sp} Schultz [kJ/mol]	ΔH_{sp} Schultz [kJ/mol]	ΔH_{sp} Schultz [kJ/mol]	ΔH_{sp} Schultz [kJ/mol]
Etanol	21,703	28,283	19,767	44,489	34,785
Acetonitril	23,267	33,411	27,806	55,756	48,926
Etil-acetát	15,088	18,258	14,351	55,233	43,881
Diklórmétán	14,112	20,165	14,627	41,329	40,343
Kloroform	4,099	11,960	11,767	16,490	16,584

A sav-bázis állandók értékeit a Gutmann egyenlet segítségével számoltam (**20. egyenlet**), ehhez ábrázolnom kellett a $\Delta H_a^{ab}/AN^*$ -t a DN/AN^* függvényében, eredményül egy egyenest kaptam, amelynek meredekségéből és tengelymetszetéből a K_A, K_B értékeket határoztam meg. Erre mutat példát a **19. ábra** a kezeletlen montmorillonit-minta esetén a polarizációs módszerrel.



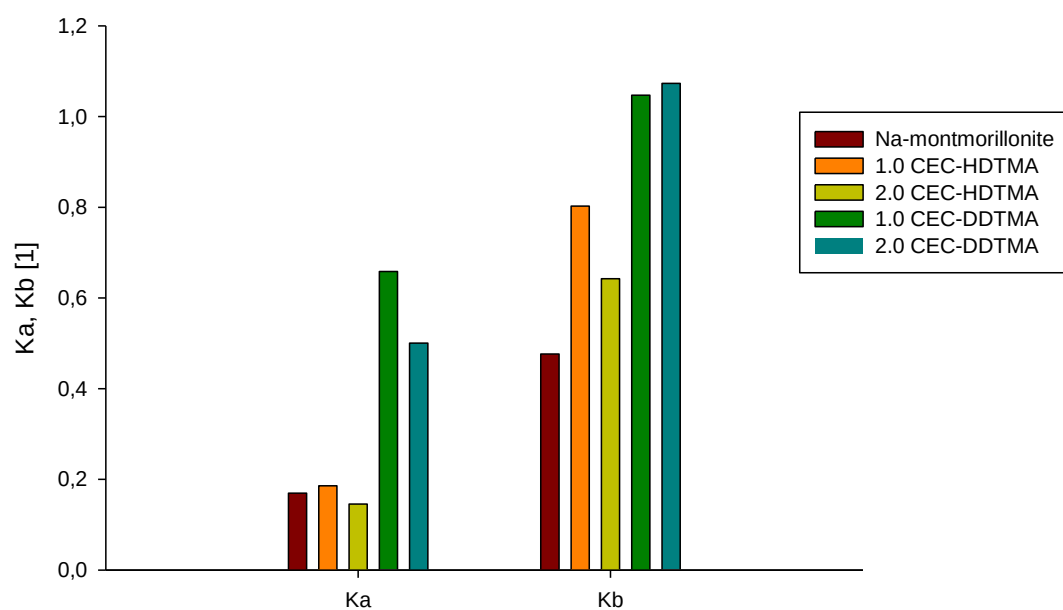
19. ábra. A kezeletlen montmorillonit-minta sav bázis állandóinak meghatározása polarizációs módszer esetén.

A vizsgált anyagokra vonatkozó K_A , K_B értékeket, illetve az illesztett egyenesek regressziós koefficiens négyzetét a **6. táblázat** tartalmazza, amely alapján elmondható, hogy a két módszer esetén a Gutmann-egyenes illeszkedése a mérési pontokra közel azonos. A kezeletlen minta esetén tapasztalható nagy eltérés a két módszer között (ahogy ez korábban is megfigyelhető volt), a polarizációs módszerrel meghatározott R^2 érték (0,6421) feltűnően kisebb, mint a Schultz módszer esetén (0,8778). Ennek ellenére a két módszer alapján meghatározott értékek tendenciája azonos, amely a sav- és bázisállandó értékek elfogadható pontosságú meghatározására utal. Ha a K_b/K_a arányt vesszük figyelembe, jól látszik az anyagok felületének bázikus tulajdonsága, amely a HDTMA esetén a két koncentrációt tekintve közel azonos mind a két módszer alapján, a DDTMA esetén viszont a nagyobb koncentráció megnövelte a bázikus jelleget. Erre az adhat magyarázatot, hogy a DDTMA rövidebb alkil-lánca kevésbé ellensúlyozza az amin csoport bázikus jellegét nagyobb koncentráció esetén, mint a HDTMA- n lévő hosszabb szénlánc.

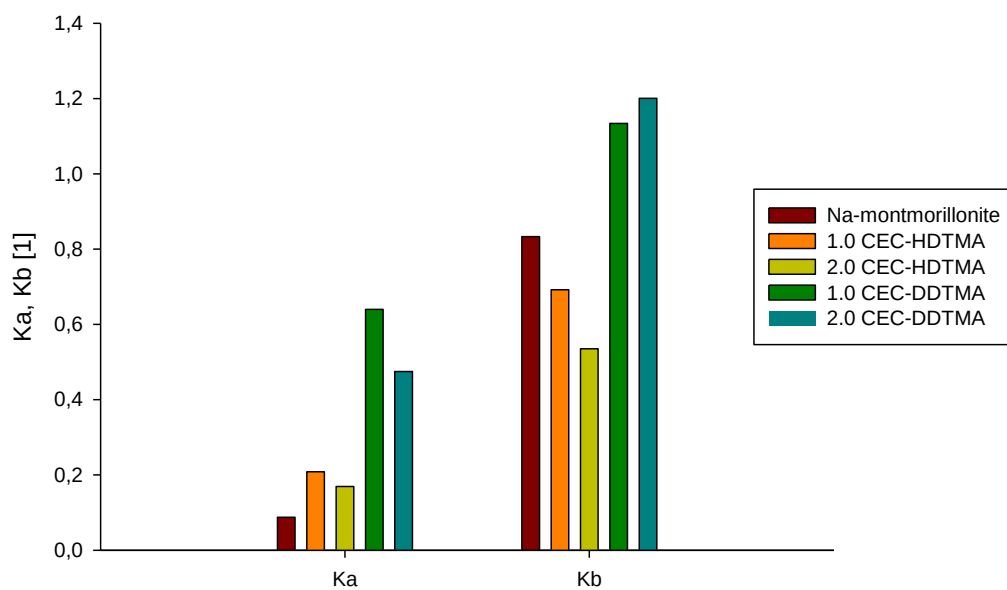
6. táblázat. A monmorillonit minták sav-bázis állandóinak Schultz és polarizációs módszerrel meghatározott K_a K_b értékei.

Minta	Schultz				Polarizációs			
	K_a [1]	K_b [1]	R^2	K_b/K_a [1]	K_a [1]	K_b [1]	R^2	K_b/K_a [1]
Na-montmorillonite	0,1696	0,4764	0,8778	2,809	0,0874	0,8330	0,6421	9,531
1.0 CEC-HDTMA	0,1857	0,8027	0,8336	4,323	0,2085	0,6922	0,8402	3,320
2.0 CEC-HDTMA	0,1455	0,6425	0,8273	4,416	0,1692	0,5351	0,8446	3,163
1.0 CEC-DDTMA	0,6584	1,0472	0,9084	1,591	0,6401	1,1340	0,9112	1,772
2.0 CEC-DDTMA	0,5003	1,0732	0,8637	2,145	0,4746	1,2007	0,8666	2,530

A **20-21. ábrák** jól szemléltetik a Schultz, illetve a polarizációs módszerek segítségével meghatározott K_a és K_b értékeket a vizsgált minták esetén. Ez alapján is könnyen megfigyelhető, hogy mind az öt montmorillonit minta felülete gyengén bázikus karakterű. A kezeletlen minta esetén ez ellentmondásosnak tűnhet, mivel az agyagásványok felülete a réteghibák és a rétegek közötti anyagok miatt savas tulajdonságuként ismert. Erre az adhat magyarázatot, hogy a rétegek közötti tér és a szilikát rétegek kationjai (Na^+) – amik Lewis bázist alkotnak – ellensúlyozzák a savas jelleget. [34] A kezelés hatására a bázikusságot okozó kationok, egy szintén bázikus tulajdonságú ionra cserélődtek, így a kezelés hatására nem változott meg az eredeti minta sav-bázis jellege.



20. ábra. A kezelt és kezeletlen minták K_a , K_b értékeinek összehasonlítása (Schultz módszer).



21. ábra. A kezelt és kezeletlen minták K_a , K_b értékeinek összehasonlítása (polarizációs módszer).

4. Összefoglalás

Munkám során meghatároztam Na-montmorillonit minták felületi energiájának diszperziós komponensét, a felületükön megkötődött poláris vegyületek adszorpciós szabadentalpiaváltozása specifikus komponenseinek értékeit, amelyek segítségével kiszámoltam az adszorpciós entalpiaváltozás specifikus komponens értékeit, majd a Gutmann egyenlet felhasználásával a minták sav- bázis állandóit.

A felületi energia diszperziós komponensének hőmérsékletfüggését vizsgálva megállapítottam, hogy a kezeletlen minta esetén csökken a felületi energia diszperziós komponensének értéke a hőmérséklet növelésével, amit irodalmi adatok is alátámasztanak. Ezzel szemben a hexadecil-trimetil-ammónium-bromiddal kezelt mintánál növekedés tapasztalható, ami az alkil-láncok felületborító hatásának csökkenésével magyarázható. Kvantitatív módon igazoltam, hogy a HDTMA és a DDTMA kezelések hatására módosult a montmorillonit minták felületi energetikai tulajdonsága, 70 °C hőmérsékleten a felületi energia diszperziós komponensének értékei közel a felére csökkentek a kezeletlen mintához képest, a DDTMA minták esetén kisebb mértékű csökkenés volt tapasztalható.

Két független módszerrel, mind a Schultz, mind a polarizációs módszerrel is igazoltam, hogy a montmorillonit minták felületének sav-bázis jellege a kezelés ellenére nem változott. A Na-montmorillonit minta bázikus tulajdonságát nem veszítette el a kezelések során, a HDTMA és a DDTMA minták esetén is bázikus karakterisztika figyelhető meg.

Irodalomjegyzék

1. **Bilgiç, Ceyda, Topaloğlu Yazıcı, Demet, Karakehya, Naile, Çetinkaya, Hayrullah, Singh, Ajay, Chehimi, Mohamed M.:** *Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **2014.** 50(0): p. 204-210.
2. **Tamayo, Aitana, Kyziol-Komosinska, Joanna, Sánchez, M Jesus, Calejas, Pio, Rubio, Juan, Barba, M Flora:** *Characterization and properties of treated smectites*. Journal of the European Ceramic Society, **2012.** 32(11): p. 2831-2841.
3. **Yuri Park, Godwin A. Ayoko, Erzsebet Horvath, Robert Kurdi, Janos Kristof, Ray L. Frost:** *Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds*. Journal of Colloid and Interface Science, **2013.** 393(0): p. 319-334.
4. **Yuri Park, Godwin A. Ayoko, Robert Kurdi, Erzsebet Horvath, Janos Kristof, Ray L. Frost:** *Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media*. Journal of Colloid and Interface Science, **2013.** 406(0): p. 196-208.
5. **Denney, R.C.,** *A dictionary of chromatography.* **1976:** The Macmillan Press Ltd.
6. **dr Hegyi György, dr Kardos József, dr Kovács Mihály, dr Málnási-Czizmadia András, Micsonai András, dr Nyitray László, dr Pál Gábor, dr Radnai László, dr Reményi Attila, dr Venekei István:** *Bevezetés a biokémiába gyakorlati jegyzet 2013*, Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem.
7. **Balázs Gábor, Bugyi Zsuzsanna, Gergely Szilveszter, Hegyi Adrienn, Hevér Alina, Salgó András, Tömösközi Sándor:** *Élelmiszeranalitika gyors és automatizált módszerei.* **2011**, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.
8. **Boros Borbála, Bufa Anita, Csóka Balázs, Dörnyei Ágnes, Farkas Nelli, Felinger Attila, Kiss Ibolya, Kilár Anikó, Kilár Ferenc, Lambert Nándor, Makszin Lilla, Páger Csilla, Petz Andrea:** *Műszeres analitika gyakorlatok - Gyakorlati jegyzet BSc hallgatók számára.* **2010**, Pécs: Pécsi Tudományegyetem.
9. **Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar Energia és Minőségügyi Intézet Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék:** *Jegyzetek és segédletek.* **2014**, Miskolc.
10. **Burger Kálmán:** *Az analitikai kémia alapjai. Kémiai és műszeres elemzés.* **2002**, Budapest: Semmelweis Kiadó és Multimédia Stúdió.
11. **Szegedi Tudomány Egyetem:** *Labor segédlet, Gázkromatográfia.* **2014.**
12. **ELTE Elválasztástechnikai Kutatási-Oktatási Laboratórium (EKOL):** *A gázkromatográfia alapjai.* **2014**, Budapest.
13. **Matjaz Kunaver, Jernej Zadnik, Odon Planinsek, Stane Srcic:** *Inverse gas chromatography a different approach to characterization of solids and liquids.* Acta Chimica Slovenica **2004.** 51: p. 373-394.
14. **SpectraLab Scientific Inc.:**
<http://www.spectralabsci.com/Products/Default.aspx?productId=126.>, **2014.**
15. **Frank Thielmann, Carl Levoguer:** *IGC – A new instrument for characterising the physicochemical properties of polymers.* Pharm. Techn. Europe 11, **2000.**
16. **Particulate Systems:** <http://www.particulatesystems.com/Products/Surface-Measurement-Systems-Surface-Energy-Analyzer-SEA.aspx>. **2014.**
17. **Hole, Bhushan B., Keller, D. Steven, Burry, William M., Schwarz, James A.:** *Surface energetics of bone mineral and synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography.* Journal of Chromatography B, **2011.** 879(21): p. 1847-1850.

18. **N. Cordeiro, J. Silva, C. Gomes, F. Rocha,** *Bentonite from Porto Santo Island, Madeira archipelago: surface properties studied by inverse gas chromatography* Clay Minerals, **2010** **45**: p. 77-86.
19. **S. Mohammadi-Jam, K.E. Waters:** *Inverse gas chromatography applications: A review.* Advances in Colloid and Interface Science, **2014**. **212**(0): p. 21-44.
20. **Saada, A., Papirer, E., Balard, H., Siffert, B:** *Determination of the Surface Properties of Illites and Kaolinites by Inverse Gas Chromatography.* Journal of Colloid and Interface Science, **1995**. **175**(1): p. 212-218.
21. **Perestrelo M., C.N., Silva J. B. P., Gomes C. S. F:** *Characterization and differentiation of kaolins by inverse gas chromatography,* in 9th International Symposium on Environmental Geochemistry. **2012**: Aveiro, Portugal.
22. **Yang, Young Cheol, Yoon, PyoungRan:** *Examination of the surface properties of kaolinites by inverse gas chromatography: Acid-base properties.* Korean Journal of Chemical Engineering, **2007**. **24**(3): p. 451-456.
23. **Bandosz, Teresa J., Putyera, Karol, Jagiello, Jacek, Schwarz, James A.:** *Application of inverse gas chromatography to the study of the surface properties of modified layered minerals.* Microporous Materials, **1993**. **1**(1): p. 73-79.
24. **Halász Katalin:** *Montmorillonit nanolemez, valamint cellulóz mikro- és nanokristály erősítőanyagok hatása a politejsav-mátrix tulajdonságaira.* **2014**: Sopron.
25. **Nelson, S.A.:** *Weathering and Clay Minerals.* **2011**.
26. **Park, Yuri., Godwin A. Ayoko, and Ray L. Frost:** *Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application.* Journal of Colloid and Interface Science, **2011**. **360**(2): p. 440-456.
27. **Mahesh, K. R. Vishnu, Murthy, H. N. Narasimha, Kumaraswamy, B. E., Raghavendra, N., Sridhar, R., Krishna, M., Pattar, Niranjan, Pal, Ratna, Sherigara, B. S.:** *Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion surfactants.* Frontiers of Chemistry in China, **2011**. **6**(2): p. 153-158.
28. **dr. Rácz Iлона, Vadász Sándor:** *PLS nanokompozitok fejlesztése: új eljárás montmorillonit módosítására.* Műanyag és Gumi, **2006**. **43**(12).
29. **Mineralogy Database:**
<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285&target=Montmorillonite>. **2014**.
30. **Royal Society of Chemistry:**
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5754.html>. **2014**.
31. **Royal Society of Chemistry:**
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.13611.html>. **2014**.
32. **dr. Fekete Erika, Móczó János, dr. Puránszky Béla:** *Kalcium karbonát felületi tulajdonságainak vizsgálata inverz gázkromatográfiával.* Műanyag és Gumi, **2004**. **40**(6).
33. **John F. Gamble, Michael Leane, Dolapo Olusanmi, Michael Tobyn, Enes Supuk, Jiyi Khoo, Majid Naderi:** *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, **2012**. **422**(1–2): p. 238-244.
34. **Kubilay, Ş, Gürkan, R., Savran, A., Yalçinkaya, Z.:** *Determination of the surface properties of untreated and chemically treated kaolinites by inverse gas chromatography.* Colloid Journal, **2006**. **68**(3): p. 274-284.
35. **Baoli Shi, Yue Wang, Lina Jia:** *Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography.* Journal of Chromatography A, **2011**. **1218**(6): p. 860-862.

36. **Frank Thielmann, Majid Naderi Daniel Burnett:** *The Determination of Acid Base Parameters by Inverse Gas Chromatography (IGC)*, Application Note 221. Surface Measurement Systems Ltd.
37. **Yucheng Peng, Douglas J. Gardner, Yousoo Han, Zhiyong Cai, Mandla A. Tshabalala:** *Influence of drying method on the surface energy of cellulose nanofibrils determined by inverse gas chromatography.* Journal of Colloid and Interface Science, **2013**. 405(0): p. 85-95.
38. **Klee, M.,** *GC Solutions 11: The Flame Ionization Detector.* Separation Science, **2012**.
39. **Surface Measurement Systems, SEA Brochure.** **2010**, London.
40. **Picard, E., Gauthier, H., Gérard, J. F., Espuche, E.:** *Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites.* Journal of Colloid and Interface Science, **2007**. 307(2): p. 364-376.
41. **Kádár F., Százdí L., Fekete E., Pukánszky B.,** *Surface characteristics of layered silicates: Influence on the properties of clay/polymer nanocomposites.* Langmuir, **2006**.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dallos Andrásnak dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségéért, illetve hogy lehetőséget adott arra, hogy bekapcsolódhassak a Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék életébe, munkájába. Szeretném megköszönni Járvás Zsuzsának a rengeteg segítséget, az elméleti, és baráti támogatást. Szeretném továbbá megköszönni Fóty Nikolettnek, Gerencsér Fruzsínának munkámban nyújtott segítségét.

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.