



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Kolloidkémia Csoport

Tudományos diákköri dolgozat

**Nedvesedési és elektrokémiai vizsgálatok
kémiaailag módosított kitozánbevonatokon**

Márton Péter

MSc vegyésszmérnök hallgató

Témavezető: Dr. Hórvölgyi Zoltán

Konzulens: Dr. Szabó Gabriella

Dr. Albert Emőke

Budapest, 2019

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	1
1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1 A kitozán.....	3
2.2 A korrózióvédelem mechanizmusa és lehetőségei	4
2.3 A kitozán polaritásának kémiai módosítása	5
3. Részletes célkitűzés.....	8
4. Kísérleti rész.....	9
4.1 Felhasznált anyagok és eszközök	9
4.1.1 Felhasznált anyagok.....	9
4.1.2 Felhasznált eszközök	9
4.1.3 Alkalmazott műszerek	9
4.2 Kísérleti eljárások és módszerek	10
4.2.1 Hordozók tisztítása	10
4.2.2 Kitozánoldat készítése és a vékonyrétegek előállítása	11
4.2.3 Az üveghordozóra felvitt bevonatok optikai jellemzése.....	11
4.2.4 Térhálósító oldatok készítése és a térhálósítás	12
4.2.5 A bevonatok impregnálása indigókárminnal	12
4.2.6 A bevonatok acilezése	13
4.2.7 A bevonatok szililezése	13
4.2.8 Peremszögmeghatározási vizsgálatok.....	13
4.2.9 Elektrokémiai vizsgálatok.....	14
4.2.10 Atomierő-mikroszkópiás mérések	15
5. Kísérleti eredmények és értékelésük	17
5.1 Natív bevonatok.....	17
5.1.1 Natív bevonatok üveghordozón.....	17
5.1.2 Natív bevonatok cinkhordozón.....	19
5.2 Szililezett bevonatok kísérleti eredményei	24
5.2.1 Szililezett bevonatok üveghordozón.....	24

5.2.2 Szililezett bevonatok cinkhordozón.....	32
5.3 Kémiailag módosított bevonatok elektrokémiai vizsgálata.....	34
6. Összefoglalás.....	40
7. Köszönetnyilvánítás	42
8. Az alkalmazott rövidítések jegyzéke.....	43
9. Irodalomjegyzék.....	44

1. Bevezetés

A korrózió már az ókori időkben is ismert és megoldandó probléma volt, napjainkban pedig egyre jelentősebb és aktuálisabb kérdés [1]. Az élet minden területén alkalmazott fémek anyagok oxidációja olyan jelenség, amely sok esetben nehezíti meg a mérnökök és a mindennapi felhasználók életét. A kitozánalapú bevonatok korróziós inhibitorokként történő alkalmazásáról számos tudományos közlemény született [2] [3]. Ezen a területen a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Kolloidkémia Csoportja a kolozsvári Babes-Bolyai Tudományegyetem Magyar Vegyészmérnöki és Kémiai Intézetének munkatársaival közösen együttműködve szintén végeztek kutatásokat [4] [5] [6].

Amikor korrózióvédő bevonatok fejlesztéséről gondolkodunk, fontos a könnyű kezelhetőség, a megfelelő védőhatás biztosítása és a környezetet nem szennyező, zöld anyagok használata. A kitozán leginkább ez utóbbi tulajdonsága miatt került az érdeklődés homlokterébe az elmúlt évtizedekben [7]. Habár önmagában korróziós védőhatást nem fejt ki, megfelelő anyagokkal impregnálva vagy társítva nagy hatékonyságú korrózióvédő bevonatként funkcionálhat [5]. Előnye tehát, hogy biokompatibilis és biodegradábilis anyag, ebből származik azonban az a hátrányos tulajdonsága is, hogy a belőle készült bevonat kültéri körülmények között hosszú távon sérülékeny. Emiatt leginkább ideiglenes korrózióvédelemre alkalmazzák, bár készíthető az anyagból hosszabb távon stabil öngyógyító bevonat is [8].

A korróziós folyamatok egyik elsődleges kiváltó oka a nedvesség, így a korróziós védőhatás növeléséhez az is hozzájárul, ha a bevonat kémiai módosításával hidrofób és akár vízlepergető tulajdonságokat biztosítunk a felületnek [9]. A szintézis során szililvegyületekkel reagáltatják a kitozánt oldatfázisban, majd az így kapott módosított anyagból vékonyréteget képeznek, amin a peremszög – a preparációs technikától függően – akár a 150°-ot is elérheti [10]. Az ehhez hasonló eljárások azonban körülményesek és a szerves kémiai szintézisek által megkívánt eszközöket igényelnek.

A könnyebb megvalósíthatóság érdekében ezért kutatásaim során olyan technológiát igyekeztem találni, amellyel a bevonatok felületkezelése környezetbarát, vizes közegű réteggépzés után is megoldható. Az alkalmazott módszer a gőztérben vagy oldatfázisban végzett kémiai (szililezési) reakció volt, melyet eltérő körülmények között üveg-, illetve cinkhordozóra felvitt különbözően módosított kitozánbevonatokkal valósítottam meg. A kitozánt szililvegyületekkel kezeltem, majd az így képzett bevonatok felületi tulajdonságait tanulmányoztam peremszög-meghatározási vizsgálatokkal. Céлом volt létrehozni megfelelő módon hidrofób és akár vízlepergető hatású réteget mind üveg-, mind pedig cinkfelületen.

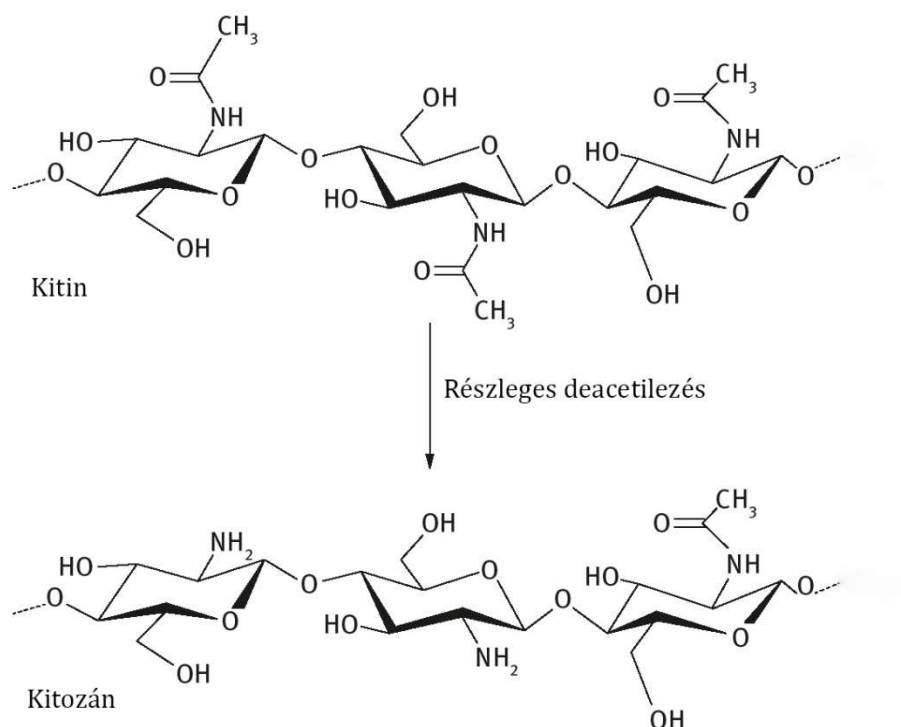
Ezzel összefüggésben tanulmányoztam a cinkhordozóra felvitt és kémiaiilag módosított kitozánbevonatok korróziós védőhatását elektrokémiai tesztekkel. Ehhez az elkészült bevonatokat acileztem és indigókárminnal impregnáltam, majd polarizációs elektrokémiai mérések alapján meghatároztam a védőhatás mértékét. Vizsgáltam ezen kívül a bevonatok duzzadásának hatását az ellenállásukra impedancia-spektroszkópai mérésekkel. A célom az volt, hogy olyan összefüggést találjak, amely bevonatok elektrokémiai viselkedése és szerkezete, nedvesíthetősége, valamint az áztatás során bekövetkező szerkezeti változások közötti kapcsolatról tanúskodik. Fontos továbbá a korróziós védőhatás kapcsán a bevonatok áteresztőképességét közvetlenül is tanulmányozni, hiszen egy kisebb mértékben átjárható bevonat nagyobb védőhatást képes kifejteni. Ezért az elektrokémiai vizsgálatok eredményéből meghatároztam a különböző tulajdonságú bevonatok pszeudo-porozitását és kapcsolatot kerestem az áteresztőképesség és a korróziós áramsűrűségek közt.

2. Irodalmi áttekintés¹

2.1 A kitozán

1859-ben Rouget egy savban oldható frakció megjelenését figyelte meg, miután kitint forralt koncentrált kálium-hidroxid oldatban. Ez az első tudományos beszámoló a kitozánról [11]. A reakció során a kitin részleges deacetileződése játszódik le, ami aminocsoportok megjelenéséhez vezet a glükózláncon. A kitozánt ma is kitin tömény alkáli-hidroxidokkal (főként nátrium-hidroxiddal) történő lúgos kezelésével állítják elő.

A deacetileződés folyamata nem egyenletes sem molekuláris, sem makroszkopikus léptékben. A lúgos forralás alatt először a kitin amorf fázisában levő acetylcsoportok válnak le, majd a folyamat a kristályos részekben folytatódik kívülről befelé haladva a kristályos fázisban [12]. A reakció így sohasem játszódik le teljes mértékben, de ahhoz elég aminocsoport alakul ki, hogy az az anyag tulajdonságain számottevően módosítson. Ha a deacetilezettségi fok 60% alatt van, a polimert kitozánnak nevezzük [13]. A reakció eredményét és a kitozán molekuláris szerkezetét szemlélteti az 1. ábra.



1. ábra: Kitozán előállítása kitinből [14]

¹ Az irodalmi áttekintés egyes szövegrészeit szó szerint átvettem a szakdolgozatomból [41].

A kitozán nem toxikus, sőt az emberi szervezet képes lebontani a lizozim nevű enzim segítségével [14], tehát emészthető és felszívódik. Ez utóbbi tulajdonsága és a szabad aminocsoportoknak köszönhető antibakteriális hatása miatt az orvostudományban évtizedek óta alkalmazzák, mint sebgyógyulást elősegítő anyagot [15].

A mezőgazdaságban növényvédő szerek hordozó- és leadóanyagaként használják, az élelmiszeriparban pedig csomagolóanyagként alkalmazzák. Gombaölő hatása bizonyított [16], segítségével környezetbarát szigetelőanyag készíthető [17]. A bevezetésben is említett környezetbarát korrózióvédő bevonatként történő alkalmazását számos fém típuson vizsgálták, például alumínium [18], acél [19], és titánfelületeken [20].

A bevonat hatásának mélyebb megismeréséhez szükséges szót ejtenünk a korrózióvédelem különböző lehetőségeiről és azok megvalósításairól.

2.2 A korrózióvédelem mechanizmusa és lehetőségei

A korrózió egy olyan természetes folyamat, melynek során a fémes anyagok degradálódnak a környezetükkel történő kémiai és elektrokémiai kölcsönhatások következtében. Általában eközben a fémek mechanikai szilárdsága csökken, teherbíróképessége romlik, esztétikai tulajdonságaikkal együtt. A korróziós folyamatok ezen fenti okok miatt nem kívánatosak, de sajnos elkerülhetetlenek, a történelem során pedig számos védelmi mechanizmust alkalmaztak a fém szerkezetek megóvásának érdekében.

Egy lehetséges módja a korrózióvédelemnek olyan anyagok alkalmazása, melyek természetüknél fogva lassan korrodálnak. Ilyen anyagok lehetnek a nemesfémek, illetve a különböző nemfémes anyagok, például üveg vagy egyes nagy szilárdságú műanyagok. Látható azonban, hogy ez az út nagyon kevés esetben járható, hiszen a nemesfémek szerkezeti anyagként való használata nem térül meg, a műanyagok és az üveg mechanikai tulajdonságai pedig sok esetben messze elmaradnak a fémes anyagok mögött. Emiatt fontos, hogy olyan rendszert alkossunk, ami a már jól bevált fémes anyagokat képes megvédeni a korróziós hatásoktól.

A fémek védelmének egyik lehetséges módja a katódos védelem, melynek lényege, hogy a megvédendő tárgyat folyamatosan negatív potenciálon tartva megakadályozzuk annak oldatba jutását (azaz az elektrokémiai rendszerünk anódreakcióját). Ennek egyik régóta ismert technológiája, hogy a védendő fémeket egy aktívabb fémrel kötjük áramkörbe, így az korrodál és nagymértékű károsodás esetén egyszerűen cserélhető [21]. Hasonló módszer, ha a katódos védelmet külső feszültségforrással tartjuk fenn, így biztosítva a védendő fémes anyag negatív potenciálját.

Egy másik védelmi mód a bevonatok használata. A megfelelő módon felvitt rétegek képesek elzárni a fémtárgyat a korróziót okozó hatásoktól, így garantálni annak védelmét. A legtöbb bevonat hátránya azonban, hogy ha megsérülnek, elveszítik védőhatásukat, hiszen a sérült részen a fém szabadon van és korrodálódik. Népszerű bevonatok a különböző festékek, melyeknek a korrózióvédelmen túl esztétikai funkciójuk is van. Mivel a festék és a felület közti adhéziónak nagy jelentősége van a védőhatás minőségében [22], a festés előtt mindig szükséges a felület megfelelő előkészítése (csiszolás, pormentesítés, tisztítás). A különböző kőolaj alapú kenőanyagok és zsírok szintén elterjedten alkalmazott bevonatok egyszerű felvitelüknek és alacsony áruknak köszönhetően. Főleg acélfelületek esetében vizsgálták a polianilin bevonatok korróziós védőhatását [23].

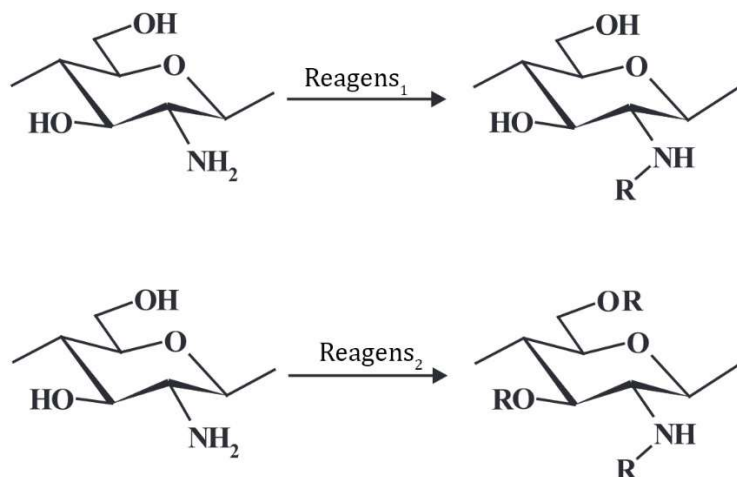
A polianilin azonban nem csak tömör bevonatként véd, festékekbe keverve is alkalmazzák [24]. Az olyan anyagokat, melyeket a bevonatba keverve csökken a fémek korróziójának sebessége, korróziós inhibítoroknak nevezzük. Hatásmechanizmusuk sokféle lehet, függ a vegyület és a fémfelület között kialakuló fizikai és kémiai kölcsönhatásoktól [25]. A természetes anyagok és növényi kivonatok között gyakran találni korróziós inhibítorokat, ilyenek például a kurkumin [26] (ami a kurkuma festékanyaga), a lawzon [27] (mely hennalevélből extrahálható) és az indigókármin, az indigócserjéből nyerhető jellegzetesen kék színű vegyület. Ezek az anyagok jól társíthatók kitozánnal, így környezetbarát lehetőséget kínálnak a korrózióvédelemre. Kutatásaim során ezen vegyületek közül az indigókármint alkalmaztam. A védőréteg sérülékenységének kiküszöbölésére az utóbbi időben a kutatások az öngyógyító bevonatok irányába fordultak [28].

Az inhibítorral impregnált kitozánalapú bevonatok védőhatása fokozható, ha a réteg nem csak kémiailag véd a korróziós tényezőkkel szemben, hanem fizikailag is távol tartja a tönkremenetelt kiváltó anyagokat, például a nedvességet. Az ilyen típusú bevonatok előállításához azonban meg kell ismernünk a kitozán olyan kémiai módosítási lehetőségeit, melyekkel lehetőség nyílik hidrofób felületek előállítására.

2.3 A kitozán polaritásának kémiai módosítása

A kémiailag módosított kitozán előállítási módjait és tulajdonságait már az 1990-es években is tanulmányozták. A natív, azaz kémiailag nem módosított bevonat nedvesíthetősége a szubsztrátumtól is függ, különböző típusú eljárásokkal üveg- illetve fémfelületen kialakított bevonatok esetében igen eltérő vízperemszögek mérhetők [4] [20]. Ennek ellenére a molekulaszervezet alapján kijelenthető, hogy a tiszta kitozán molekulái (a glükózgyűrű oldalcsoportjainak köszönhetően) poláris természetűek, és így alapvetően poláris jellegű

anyagról beszélünk. A kémiai módosítással történő hidrofobizálás alapvető elve, hogy a makromolekulák módosításával a kitozán láncaira apoláris csoportokat kapcsolnak. Ezt két módon lehet megtenni, melyeket a 2. ábra mutat be. Az első lehetőség olyan reagenst választani, ami a kitozán aminocsoportjával reagál el, a második pedig, hogy az aminocsoporttal és a hidroxilcsoportokkal egyaránt reagáló vegyülettel módosítjuk az anyagot. Természetesen megfelelő védőcsoportok alkalmazásával bármilyen reakciót végrehajthatunk szelektíven.



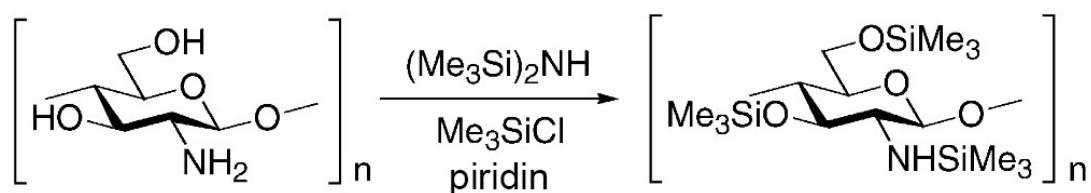
2. ábra: Kitozán hidrofobizálási lehetőségei (R a bevitt hidrofób tulajdonságú csoport)

A 2. ábra 1. típusú reagensére példa lehet a karbonsav-klorid [29], ebben az esetben a sav szénláncának hosszával és szerkezetével lehet befolyásolni a tulajdonságokat. Fontos észrevétel, hogy ecetsav-klorid alkalmazásakor gyakorlatilag az 1. ábrán látható reakciót végezzük el a másik irányban, acilezzük a kitozánt, azaz kitint állítunk elő belőle, ami – ahogy azt a természetbeli megfigyeléseink is alátámasztják – hidrofób. Hasonlóan reagálnak a kitozánnal az aldehidek is [30], ezt a Schiff-bázis reakciót használjuk ki a glutáraldehiddel történő térhálósítás során is [31]. Ez utóbbi miatt fontos, hogy ha glutáraldehiddel térhálósított bevonatot szeretnénk módosítani, olyan reagenst válasszunk, ami nem csak a már az aminocsoporttal, hanem a hidroxilcsoportokkal is reagál, hiszen csak ez utóbbiak vannak reakcióképes állapotban.

Másik elterjedt módszer a szénlánc bevitelére a savanhidriddel történő reagáltatás. Mivel az anyagok kevésbé reaktívak, mint a megfelelő savkloridok és a reakció során sósav helyett jóval gyengébb hatású karbonsavak keletkeznek, ez a kíméletesebb módszer ideális lehet a sérülékenyebb vékonyrétegek kezelésére. Ezzel a módszerrel végzett reakcióra jó példa a kitozán acilezése, melyet általában ecetsavanhidriddel metanolos közegben végeznek [32].

Az így előállított kitozán acilezési foka jól szabályozható, és a kezelés eredményei között szerepel többek közt az antibakteriális hatás növekedése [33] és emellett a biodegradabilitás fokozódása is [34].

A szililvegyületek (például a klórszilánok) nagy reaktivitásuk miatt a 2. ábra második egyenlete szerint reagálnak a kitozán szabad funkciós csoportjaival. Kurita és társai behatóan tanulmányozták ezt az előállítási módszert [9], az általuk végzett folyamat egyenlete szerepel a 3. ábrán. Hasonló körülmények között a kitin is szililezhető, ekkor természetesen csak a hidroxilcsoportok lépnek reakcióba [35] .



3. ábra: Kitozán szililezése oldott állapotban [9]

A kitozán számos egyéb elterjedt kémiai módosítási eljárása mellett ez utóbbi reakció is oldatfázisban megy végbe, majd a keletkezett termékből képeznek bevonatokat. Viszonylag kevés adat van azonban az irodalomban olyan reakciókról, melyeket gőzfázisban végeztek a már elkészült vékonyrétegeken. Mennyire érvényesül a bevonaton a hidrofobizáló hatás? Lehetséges a kémiai módosítás ezzel a módszerrel? Kutatásaim során ezekre a kérdésekre is kerestem a választ.

3. Részletes célkitűzés

A fentiek alapján látható, hogy a kitozánalapú korrózióvédő bevonatok ideális környezetbarát alternatívát kínálnak fémes anyagaink védelmére. A kutatásaim során célnak tekintem, hogy olyan egyszerűen kialakítható kémiai módosított kitozánbevonatok előállítási módszereit fejlesszem ki, melyek korróziós védőhatással és hidrofób tulajdonsággal rendelkeznek. Kapcsolatot keresek a bevonatok nedvesíthetőségi és elektrokémiai viselkedése között.

Előállítok cinkhordozón kitozánbevonatokat, majd azokat acilezéssel és indigókármin-oldatban történő keresztkapcsolással módosítom. Az ily módon készített mintákat elektrokémiai vizsgálatoknak vetem alá, hogy felmérjem a bevonatok korróziós védőhatásának mértékét és természetét. Potenciometrikus polarizációs mérésekkel meghatározom a minták polarizációval szembeni ellenállását, illetve korróziós áramsűrűségét. Az így nyert adatokból számítható a bevonatok pszeudo-porozitása is. Célnak tartom, hogy kapcsolatot keressek a bevonat áteresztőképessége és korróziós védőhatása közt. Ezen kívül oldatban tartott bevonatok impedancia-spektroszkópiai vizsgálatával szándékozom meghatározni a tartósan nedves környezet által kiváltott duzzadás okozta változásokat a bevonat szerkezetében és a védőhatás mértékében.

Vizsgálataim másik fő területén üveg-, illetve cinkhordozóra felvitt bevonatok esetében keresek olyan eljárást, amelynek során szililvegyületek segítségével lehetséges tartósan hidrofób tulajdonságokat adni a kitozánfelületnek. Ennek érdekében többféle szililező ágens hatását vizsgálom eltérő szililezési körülmények között. Célnak tartom, hogy tanulmányozzam a bevonatok nedvesíthetőségének változását a szubsztrátum, a szililező reagens, a reakciókörülmények, illetve az esetleges ionos vagy kovalens térhálósítószer előzetes alkalmazása esetében. Az előállított bevonatok nedvesedési tulajdonságait peremszög-meghatározási vizsgálatokkal tanulmányozom, meghatározva a vízzel, illetve 0,2 g/L töménységű Na₂SO₄-oldattal mért peremszögek sztatikus értékeit és tanulmányozva azok időbeli változását is 30 percen keresztül. A minták morfológiáját atomerő-mikroszkópiával vizsgálom, melynek során összefüggést keresek a kialakult bevonat fizikai és kémiai szerkezete, illetve annak nedvesíthetősége közt.

4. Kísérleti rész²

4.1 Felhasznált anyagok és eszközök

4.1.1 Felhasznált anyagok

- Ultratiszta víz (Millipore Simplicity 185, Ellenállás: 18,2 MΩcm)
- Kénsav (Carlo Erba, 96%, for analysis)
- Izopropil-alkohol (Reanal Labor, 99,7%, for analysis)
- Ecetsav (Lachner, 99,8% for analysis)
- Kitozán (Sigma-Aldrich, Közepes móltömegű, Viskozitás: 598 cps)
- Glutáraldehid (Reanal Labor, 25%, purum)
- Pentanátrium-tripolifoszfát-pentahidrát (Sigma-Aldrich, ≥ 98%, purum)
- Diklór-dimetilszilán (Reanal Labor, ≥99%, for analysis)
- Hexametil-diszilazán (Sigma-Aldrich, ≥99%, for analysis)
- n-Hexán (Merck, 95%, for analysis)
- Indigókármin (Reanal Labor, for analysis)
- Ecetsavanhidrid (Reanal, for analysis)
- Metanol (Molar Chemicals Kft.)

4.1.2 Felhasznált eszközök

- Üveghordozó (Menzel-Gläser, 76x26 mm mikroszkóp tárgylemez)
- Cinkhordozó (Bronzker Bt.)
- Exszikkátor a gőztérben történő szililezéshez
- Mágneses keverő és keverőmag
- Iratsipeszek
- Üvegeszközök, spatula, csipesz

4.1.3 Alkalmazott műszerek

- Réteghúzó készülék (Plósz Mérnöki Iroda Kft.)
- Centrifugáló berendezés (HERMLE Z 36 HK)
- Peremszőgmérő készülék (Krüss, DSA30)

² A kísérleti rész egyes szövegrészeit szó szerint átvettem a szakdolgozatomból [41].

- Spektrofotométer (Analytik Jena Specord 200)
- Ultrahangos fürdő (Simex, Elma, S 15 H Elmasonic)
- Fénymikroszkóp (Carl Zeiss Jena)
- Táramérleg (Sartorius L 2200 P)
- Üvegelektrodos pH-mérő készülék (Adwa Ad 11)
- Analitikai mérleg (Kern ABJ 120-4NM)
- Szárítószekrény (Mettler BASIC)
- Potenciosztát (Metrohm Autolab PGSTAT 301N)
- Atomerő-mikroszkóp (AIST-NT, SmartSPM 1000)

4.2 Kísérleti eljárások és módszerek

4.2.1 Hordozók tisztítása

Az üveghordozókat első lépésben mosószeres vízben mostam meg, hogy a gyártás és a tárolás során rájuk ragadt szennyeződések eltávolítsam. Ezek után desztillált vízzel öblítettem, a víz maradékát papírvattával leitattam, majd öt percre 10 %-os kénsavoldatba áztattam a lemezeket, hogy az esetleges lúgos szennyezőket letisztítsam a felületről. A következő lépés egy vizes mosás volt, majd izopropil-alkohollal átitatott vattával töröltem át alaposan a hordozók felszínét, amit egy izopropil-alkoholos mosás követett. Utolsó lépésként az izopropil-alkoholt vízzel öblítettem le a felületről, majd a hordozókat iratcsipeszekbe befogva, fellógatva körülbelül 5 percig levegőn, majd 10 percig 70 °C-os szárítószekrényben szárítottam. A száradás után szabad szemmel megvizsgáltam az üveglapot és ha egyöntetűen tükröző felületet tapasztaltam, a hordozót felhasználtam, ha nem, a művelet sor utolsó 3 lépését megismétltem.

A cinkhordozók esetében a 2×5 cm-esre vágott lemezek felületét P1200-as, P2000-es, végül P3000-es csiszolópapírral csiszoltam át. Ezután a lemezeket megnedvesítettem, majd puha ronggyal dörzsölve 0,3 μm -es szemcseméretű alumínium-oxid porral políroztam. A rátapadt port először vízzel, majd izopropil-alkohollal mostam. A lemezeket végül egy izopropil-alkohollal telt főzőpohárban 10 percre ultrahangos fürdőbe állítottam, hogy a maradék szennyeződést is eltávolítsam a felületükről, majd kivéve újabb alkoholos öblítés után 70°C-os szárítószekrényben szárítottam. Közvetlenül a réteg felvitele előtt a lemezeket néhány percre 0,1 M-os sósavoldatba áztattam, hogy az oxidréteget eltávolítsam a felületükről, majd vízzel öblítettem és szárítószekrényben szárítottam azokat.

4.2.2 Kitozánoldat készítése és a vékonyrétegek előállítása

A kísérletekhez használt 1 %-os kitozánoldathoz 49 g ultratiszta vizet mértem ki egy főzőpohárba táramérlegemmel. A főzőpohárba mágneses keverőmagot tettem, majd az egészet egy keverőre helyeztem. Kevertetés mellett 500 μL ecetsavat pipettáztam a vízbe automata pipettával. Analitikai mérlegemmel kimértem 0,500 g kitozán port, a főzőpohárba öntöttem, majd lefedtem és 24 órán keresztül kevertettem. A kitozán először megduzzadt, majd feloldódott, ám a részleges deacetilezés miatt maradtak oldhatatlan részek. Ezek eltávolítására az oldatot 30 percen keresztül 4000 rpm-en centrifugáltattam, majd a felülúszó tiszta oldatot dekantáltam.

A kitozán vékonyrétegek előállításakor a hordozót befogtam a réteghúzó berendezésbe, majd a 25 °C-on termosztált kitozánoldatba engedtem 20 cm/perces sebességgel és néhány másodperc várakozás után 5 cm/perces sebességgel húztam ki az oldatból.

4.2.3 Az üveghordozóra felvitt bevonatok optikai jellemzése

A bevonatok vastagságának és törésmutatójának meghatározásához a megtisztított üveghordozókról és az utána bevonattal ellátott mintákról is transzmittancia-spektrumot vettem fel. A mérést kétutas spektrofotométerben végeztem, a referencia minden esetben az üres fényút (levegő) volt. A mérési tartomány 350 és 900 nm között volt, a mérési sebesség 10 nm/s.

Az így felvett spektrumok értékelését, a görbeillesztést szoftveresen végeztem. A programba betápláltam a bevonat transzmittancia-spektrumának a hordozó spektrumával korrigált adatait és ábrázoltam a pontokat. A spektrumon simítást végeztem, a Savitzky-Golay-módszer szerint, 5 pontra kiterjedő ablakkal, másodfokú polinom illesztésével. A simított spektrumon kijelöltem a tartományt, amelyre illeszteni kívántam, (ez általában körülbelül 600 és 900 nm között volt), majd a görbeillesztés menüpontban kiválasztottam, hogy az illesztést a BME Kolloidkémia csoport számára *Hild Erzsébet* által fejlesztett Geodnew függvénnyel akarom végezni [36]. A függvény a vékonyréteg vastagságát és törésmutatóját iterációval számolta ki, ám emellett még egyéb paraméterekkel is operált:

- p_1 – A hordozó törésmutatóját kifejező adat, értékét állandónak vettem, ami 1,52 volt.
- p_2 – A hordozó diszperziós faktora, mely a törésmutató hullámhosszfüggését jellemzi. Szintén állandó érték, üveg esetében 0,3 a beállítás.
- q – A vékonyréteg diszperziós faktora. Ideális esetben 0, de a jobb illeszkedés érdekében egy idő után szabadon változtattam és 0-hoz közeli pozitív érték esetében fogadtam el.

- g – A réteg inhomogenitását kifejező paraméter, ideálisan homogén réteg esetében 1. Az illesztések során ezt is változtattam, de csak 1-hez közeli értéket fogadtam el helyesnek.
- kk – A spektrométer lámpája intenzitásának vonatkozó paraméter. Értéke az illesztések során 1 volt.

Az értékelés során ügyeltem rá, hogy az illesztett függvény adatainak fizikai tartalma reális érték legyen, illetve, hogy az illeszkedés jóságát jellemző redukált χ^2 értéke a 10^{-7} - 10^{-8} nagyságrendbe essen. Az adatok átlagát és szórását négy párhuzamos minta kiértékelésével állapítottam meg.

4.2.4 Térhálósító oldatok készítése és a térhálósítás

A térhálósításhoz használt 5%-os glutáraldehid (továbbiakban GDA) oldatot 25%-os törzsoldatból készítettem annak 4-szeres hígításával. Az 1%-os oldatot ugyanabból a törzsoldatból készítettem 25-szörös hígítással.

A tripolifoszfát (továbbiakban TPP) oldat készítéséhez desztillált vízben és 1M-os sósavban is 3-3%-os oldatokat készítettem megfelelő mennyiségű pentanátrium-tripolifoszfát-pentahidráttal bemérésével. Ezután a desztillált vizes oldatba addig csepegtettem a sósavas közegű oldatot, amíg a pH 6 alá nem csökkent, így a tripolifoszfát koncentrációja továbbra is 3% maradt, de a pH a térhálósítási folyamatoknak kedvez és a kitozán minták duzzadása is ilyen közegben a legjelentősebb. A pH változását üvegelektrodos mérőkészülékkel követtem.

A minták egy részének térhálósítását az elkészített glutáraldehid oldatokban végeztem. A réteggel ellátott hordozókat beleállítottam az oldattal teli főzőpohárba, majd a felületüket ultratiszta vízzel öblítettem és szobahőmérsékleten hagytam megszáradni. A térhálósítási folyamat az üveghordozókra felvitt bevonatok esetében az 5%-os oldatban 5 perc, a cinkhordozókra felvitt bevonatok esetében 1%-os oldatban 30 perc volt.

A minták másik részét a pentanátrium-tripolifoszfát-oldatban térhálósítottam. Az elkészített 3%-os oldatba áztattam a rétegeket 10 percre, majd a felületüket vízzel öblítettem és levegőn szárítottam.

4.2.5 A bevonatok impregnálása indigókárminnal

Az elkészült bevonatok impregnálása során befogtam a megszáradt mintát a réteghúzó berendezésbe, majd 10^{-3} M-os indigókármin (továbbiakban IC) oldatába engedtem 10 cm/perces sebességgel. Ezután állni hagytam 15 percig, majd szintén 10 cm/perces

sebességgel kiemeltem az oldatból. Az impregnált vékonyréteget ultratiszta vízzel öblítettem, majd levegőn száradni hagytam.

4.2.6 A bevonatok acilezése

A reakcióhoz 10%-os ecetsavanhidrid-oldatot készítettem 2 mL ecetsavanhidrid és 18 mL metanol összemérésével. Az oldatot körülbelül 10 percig mágneses keverőn kevertettem, majd abba beleállítottam a mintákat. A reakciót 60 percig végeztem szobahőmérsékleten, majd a rétegeket kivettem az oldatból és elszívófülke alatt hagytam megszáradni.

4.2.7 A bevonatok szililezése

A gőztérben végzett reakcióhoz a bevonattal ellátott üveghordozókat iratcsipeszekbe fogva és egy drótszálla fűzve, felfüggesztve vegyifülke alatt elhelyeztem egy exszikkátorban, majd a reagenst egy széles Petri-csészében az exszikkátor közepére tettem és lezárás után a megfelelő ideig hagytam, hogy a reakció szobahőmérsékleten lejátsszódjon. A tiszta diklór-dimetilszilán (továbbiakban DCDMS) és a hexametil-diszilazán (továbbiakban HMDS) esetében az anyagból fecskendővel 0,5 mL-t mértem ki, majd a fecskendőből a Petri csészébe csepegtettem az anyagot. A DCDMS 10%-os oldatát 0,5 mL DCDMS és 4,5 mL hexán bemérésével készítettem, majd lefedve 10 percet kevertettem mágneses keverőn. Az 5%-os oldatot hasonlóan készítettem 0,25 mL DCDMS és 4,75 mL hexán bemérésével. Az oldatot ezután a Petri csészébe öntöttem, majd az exszikkátort lefedtem.

A reakció végeztével kinyitottam az exszikkátort, a mintákat pedig körülbelül 15 percre kiakasztottam a fülkében, hogy a maradék reagens elpárologjon róluk, majd zárt mintatartóban tároltam őket.

A folyadékközegű reakcióhoz DCDMS 1%-os oldatát készítettem mágneses keverőn 0,5 mL DCDMS és 49,5 mL hexán bemérésével. Az oldatot 10 percig kevertetve homogenizáltam, majd tárgylemezes festőedénybe töltöttem, és a minták beleállítása után lefedtem. A reakciót ebben az esetben is szobahőmérsékleten végeztem. A bevonattal ellátott hordozókat a reakció végeztével hexánban öblítettem el, majd levegőn száradni hagytam.

4.2.8 Peremszögmeghatározási vizsgálatok

A peremszögmérés során a készülék fecskendőjét feltöltöttem a megfelelő mérőfolyadékkal és befogtam a műszerbe. Az üveghordozóra felvitt minták esetében a méréseket ultratiszta vízzel és 0,2 g/L töménységű Na_2SO_4 -oldattal is elvégeztem, a

cinkhordozóra képzett bevonatokon csak Na_2SO_4 -oldattal. A mérések előtt kalibráltam a berendezést a tű méretére, így a szoftver meg tudta állapítani a kicseppentett folyadék térfogatát a csepp méretéből. A méréseket minden minta esetében ülőcsepp-módszerrel a cseppfelépítés-cseppelvétel technikát alkalmazva végeztem, 25°C -on, a páratartalom 90%-os volt. Ennek során a kezdeti peremszögváltozás megfigyelésekor a felületre egy $10\ \mu\text{L}$ -es cseppet helyeztem és a folyadékcsepp digitalizált képéről a peremszöget a készülék ADVANCE nevű szoftverjével olvastam le. A szoftver ellipszisillesztéssel határozta meg a peremszöget. A haladó peremszög meghatározásához egy $20\ \mu\text{L}$ -es cseppet juttattam a felületre, körülbelül egy percen belül meghatároztam a peremszöget, majd a cseppből $10\ \mu\text{L}$ -t leszívtam a hátráló peremszög meghatározásakor. A szögek meghatározását ezúttal is a szoftver végezte a cseppkontúr alakjának megfigyelésével és ellipszisillesztéssel. A peremszögek változásának hosszútávú időbeli megfigyeléséhez egy $20\ \mu\text{L}$ -es csepp peremszögének haladó értékét tanulmányoztam 30 percen keresztül. Minden mérés esetében 3 csepp adataiból számoltam az eredmények átlagát és szórását.

4.2.9 Elektrokémiai vizsgálatok

Az elektrokémiai vizsgálatokhoz szükséges, hogy a mérőfelület nagysága ismert, (esetünkben $1 \times 2\ \text{cm}^2$) legyen. A megfelelő méretű, kijelölt terület kihagyásával a cinkhordozóra felvitt bevonatok felületét szigeteltem azáltal, hogy körömlakkal bekentem, figyelve arra, hogy ne maradjon szabad terület a lemezek élein sem (csak a felső 5 mm, ami nem ér az elektrolitba), majd egy éjszakán át száradni hagytam a mintákat. A készülékbe történő behelyezés előtt a lemezek felső, szabadon hagyott részét csiszolópapírral megtisztítottam az oxidrétegtől, hogy a krokodilcsipesz és a minta közötti érintkezés a lehető legjobb legyen.

Az elektrokémiai vizsgálatokat háromelektrods cellában végeztem. A munkaelektrod a megfelelő módon előkészített és bevonatolt cinklemez volt, az ellenelektrod gyári készítésű platina szál, a referencia elektrod pedig egy telített ezüst-ezüst klorid elektrod ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$), melyet KCl -oldattal feltöltött Luggin-kapillárisban az oldatba helyeztem az ohmikus potenciálás kiküszöbölése érdekében. A mérések során az elektrolit standard módon mindig $0,2\ \text{g/L}$ -es töménységű Na_2SO_4 -oldat volt, mely biztosította a megfelelő korrozív környezetet. Az elektrodokat krokodilcsipeszekkel kötöttem össze a potenciosztát megfelelő bemeneti csatlakozójával.

Minden mintán négy különböző elektrokémiai vizsgálatot végeztem egymás után olyan sorrendben, hogy a legkisebb károsodást okozó mérést végeztem elsőként, a leginkább roncsolót pedig utoljára. Emiatt a mérések kezdeteként nyitott áramköri potenciált (OCP)

mértem a rendszerben 60 percen keresztül, amely a bevonat nyugalmi potenciálját adja meg abban az esetben, amikor a cellán nem folyik át áram. Ennek az értéknek a felhasználásával állapítottam meg polarizációs görbék felvételéhez szükséges potenciál tartományt a későbbiekben.

A következő mérés az impedancia-spektroszkópiai vizsgálat volt, melynek során a készülék a rendszer impedanciáját mérte különböző frekvenciájú váltóáram hatására. A frekvencia 10 kHz és 10 mHz között változott. A mért adatokat Nyquist-diagramon ábrázoltam, így az impedancia-spektrum lefutásából és nevezetes tartományaiból következtethetünk a mérés során lejátszódó elektrokémiai folyamatokra.

Ezután potenciodynamikus polarizációs méréseket végeztem a mintákon, minden esetben 0,166 mV/s-os sebességgel. Elsőként lineáris polarizációnak vettem alá a mintát az $OCP \pm 20$ mV-os tartományban, hogy meghatározzam annak polarizációval szembeni ellenállását (R_p). A kitozán szerkezetéből adódóan tekinthetünk a bevonatra egy pszeudopórusos rendszerként, amin keresztül az elektrolit és a cinkhordozó közti iontranszport megvalósul. Ha feltételezzük, hogy kis potenciálok esetében a bevonat elektrokémiaileg inert, a pszeudoporozitás a következő képlettel számítható [37]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \cdot 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{corr}|}{b_a}\right)} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

ahol P a számított pszeudoporozitás, R_{ps} a szubsztrátum polarizációval szembeni ellenállása, R_p a bevonattal ellátott szubsztrátum polarizációval szembeni ellenállása, ΔE_{corr} a szubsztrát és a bevonattal ellátott szubsztrátum korróziós potenciáljának különbsége, b_a pedig az anódos ág meredeksége a szubsztrátum Tafel-görbéjén.

A következőkben az $OCP \pm 200$ mV-os tartományban végeztem polarizációs méréseket, és az így kapott fél-logaritmikus (azaz lgi-E koordináta-rendszerben ábrázolt) görbéket Tafel-értelmezés szerint dolgoztam fel. A kapott adatokat ábrázolva a készülék GPES nevű szoftverje segítségével illesztettem egyenest a polarizációs görbe anódos, illetve katódos ágára, meghatározva ezen egyenesek meredekségeit. A Tafel-egyeneselek metszéspontjainak koordinátái a korróziós potenciál és áramsűrűség. Ez utóbbi a korrózió sebességével arányos.

4.2.10 Atomierő-mikroszkópiás mérések

Az AFM-mérésekhez körülbelül 10x15 mm-es darabokat vágtam a bevonat nélküli és a natív kitozánbevonattal borított üveg- illetve cinkhordozókból. Az így elkészített mintákat az

AFM-készülékkel az MTA MFA-ban mérték le tapping módban. A mérések során egy felületi morfológiáról készült magasságkép és egy fáziskép került rögzítésre 10x10 μ m, illetve 20x20 μ m-es területeken. Ez utóbbi a felületi kölcsönhatásokról árulkodik és előnye, hogy jóval nagyobb kontrasztot ad az eltérő fizikai-kémiai tulajdonságú területek közt, mint az első mérési módszer. A méréseket NanoSensors gyártmányú PPP-NCHR-20 típusú tűvel végezték (a tű nominális rádiusza < 20 nm). A tű szabad amplitúdója - a felületek morfológiája alapján - 120 nm-nek lett beállítva. Az elkészült képeket a Gwyddion szoftver segítségével értékelték ki.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1 Natív bevonatok

5.1.1 Natív bevonatok üveghordozón

A natív, azaz kémiaiilag nem módosított bevonatokkal végzett mérések referenciaként szolgáltak a későbbi vizsgálatokhoz, hiszen a továbbiakban ezen bevonatok kémiai módosításával kísérleteztem. A bevonatoknak meghatároztam a vastagságát, illetve a törésmutatóját vékonyrétegoptikai vizsgálatokkal. Ezek az eredmények az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat: Kitozánbevonatok vastagsága és törésmutatója üveghordozón

Natív kitozánbevonat	Vastagság [nm]	Törésmutató [-]
Húzási sebesség: 5 cm/perc	360 ± 10	$1,54 \pm 0,01$

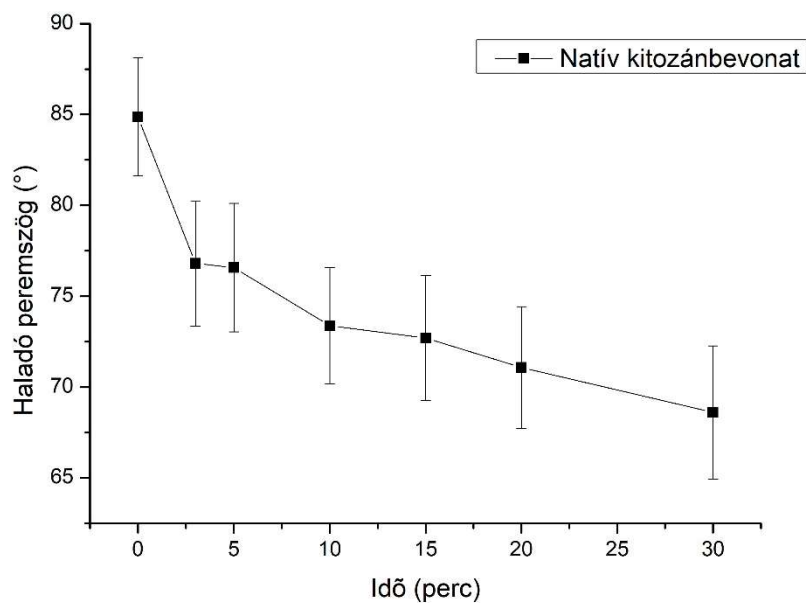
A bevonatok peremszögének haladó, illetve hátráló értékeit is meghatároztam desztillált vízzel és 0,2 g/L-es töménységű vizes Na_2SO_4 -oldattal is, ezek értékei, illetve a számított peremszög-hiszterézis a 2. táblázatban van feltüntetve.

2. táblázat: Peremszögek és peremszög-hiszterézisek üveghordozóra felvitt kitozánbevonatokon a folyadék felcseppentése utáni első percben mérve
(Θ_A : haladó peremszög, Θ_R : hátráló peremszög, H_Θ : peremszög-hiszterézis)

Mérőfolyadék	Θ_A [°]	Θ_R [°]	H_Θ [°]
víz	71 ± 9	68 ± 9	4 ± 1
0,2 g/L Na_2SO_4 -oldat	79 ± 1	57 ± 6	21 ± 5

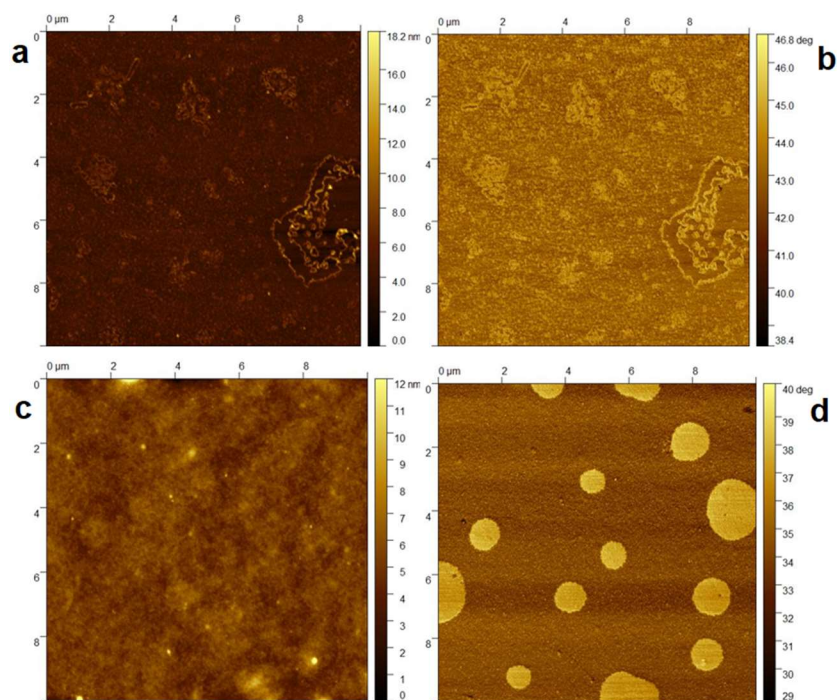
A haladó peremszög változását is követtem Na_2SO_4 -oldattal 30 percen át, ez a 4. ábrán figyelhető meg. Látható, hogy a natív bevonat nedvesíthetősége nagyon gyorsan változik, 30 perc alatt 15° -os peremszög-csökkenés figyelhető meg. Ennek magyarázata a kitozán duzzadási sajátosságaiban keresendő. A kitozán képes vizet felvenni (egyes esetekben akár a légtérből is [38]) így a vízcsepp hatására azonnal megindulnak a duzzadási folyamatok, a vízmolekulák

behatolnak a bevonatot alkotó polimerláncok közé, aminek hatására a láncok mozgékonyabbá válnak, hidrofíl csoportjaikat kifelé fordítják, így a nedvesíthetőség növekszik, azaz a peremszög csökken.



4. ábra: Vízperemszög haladó értékének változása az időben üveghordozóra felvitt natív kitozánbevonaton

Az üveghordozó, illetve a natív bevonat felületéről Atomierő-mikroszkópiás (AFM) felvételek is készültek, ezek az 5. ábrán láthatók.



5. ábra: Üveghordozó (a, b) és üvegre felvitt kitozánbevonat (c, d) morfológiát mutató képe és fázisképe

A felvételeken megfigyelhető, hogy az üvegfelület igen sima, gyakorlatilag az egyenetlenségek nagy része 10 nm alatti, de a felület legkiemelkedőbb pontja is csak 18 nm. Az üvegen semmilyen speciális morfológia nem figyelhető meg és ez jellemző a kialakított kitozánbevonatra is, melynek egyenetlenségei szintén a körülbelül 10 nm-es tartományba esnek. A fáziskép a tiszta hordozó esetén nem mutat különbséget a felületi kölcsönhatásokban, a bevonat képén azonban jól látható kör alakú területek különülnek el, melyek határán a bevonat fizikai-kémiai tulajdonságai élesen változnak. Feltehetően a réteg száradása során a kitozánoldat szételegyedése zajlik le és így egy hígabb, illetve egy abban diszpergált töményebb fázis alakul ki. A töményebb fázis cseppjei a morfológiában nem okoznak eltérést, ezért nem láthatók az 5. ábra c felvételén. AFM-mérésekkel megfigyelt hasonló fázisszétválásról adtak hírt az irodalomban [39], itt is a fázisképen megjelenő eltérő kölcsönhatású tartományok észleléséről van szó.

5.1.2 Natív bevonatok cinkhordozón

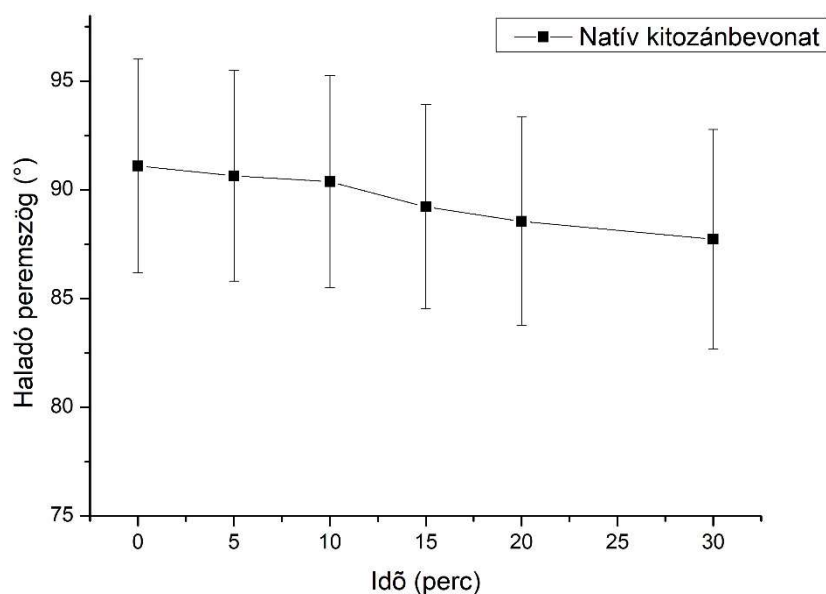
A cinkhordozón kialakított natív bevonatokon 2 g/L-es töménységű Na_2SO_4 -oldattal vizsgáltam a peremszöget. A haladó és hátráló peremszög, illetve a számított peremszög-hiszterézis a 3. táblázatban látható. A bevonat vastagságát ebben az esetben nem határoztam meg, mivel a cinkhordozó nem transzparens, így az optikai vizsgálat nem volt lehetséges.

3. táblázat: 0,2 g/L Na_2SO_4 -oldattal mért peremszögek és peremszög-hiszterézisek cinkhordozóra felvitt kitozánbevonatokon a folyadék felcseppentése utáni első percben mérve (Θ_A : haladó peremszög, Θ_R : hátráló peremszög, H_Θ : peremszög-hiszterézis)

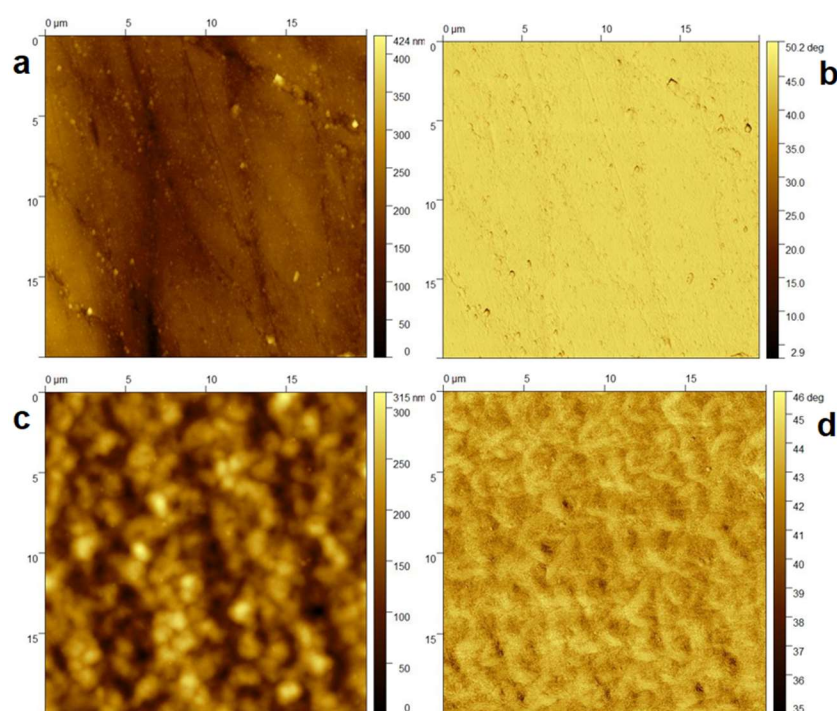
Mérőfolyadék	Θ_A [°]	Θ_R [°]	H_Θ [°]
Na_2SO_4	101 ± 8	74 ± 10	27 ± 8

Ebben az esetben is tanulmányoztam a bevonat nedvesíthetőségének változását az időben, azaz a haladó peremszöget 30 percen át. Az így nyert adatokat a 6. ábrán tüntettem fel. Látható, hogy a cinken kialakult bevonat nedvesíthetősége jelentősen eltér az üvegen kialakított bevonattól: a peremszög értéke jóval nagyobb, illetve a csökkenés időbeli mértéke kisebb ugyanakkora időtartam alatt. A jelenség egyik magyarázata lehet, hogy a cinkhordozón kialakult réteg morfológiája, vagy szerkezeti tulajdonságai különböznek az ugyanolyan technikával üvegen kialakított réteg jellemzőitől. Ennek tisztázására a polírozott cink hordozó

felszínéről és a kialakított bevonatról szintén készültek AFM-felvételek, melyek a 7. ábrán tekinthetők meg.



6. ábra: 0,2g/L Na_2SO_4 oldat peremszögének haladó értékei cinkhordozóra felvitt natív kitozánbevonaton



7. ábra: Cinkhordozó (a, b) és cinkre felvitt kitozánbevonat (c, d) morfológiát mutató képe és fázisképe

A felvételeken látható, hogy a cinkhordozó felülete az üveghez képest sokkal érdekesebb, a felületi egyenetlenségek nagysága a 100 nm-es nagyságrendbe esik (szemben az üveg 1-

10 nm-es nagyságrendjével). Ez nem meglepő, hiszen a hordozók előkészítésének utolsó lépése a 0,3 μm -es alumínium-oxid szemcsékkel történő polírozás volt, ennek a nagyságrendjébe esik az érdesség.

Azonban a vélhetően a hordozó egyenetlenségeiből eredő függőlegesen kissé balra tartó mélyebb (sötétebb) sávok rendszere mellett a rétegen megfigyelhető egy részletesebb felületi morfológia, mely a kitozán saját szerkezetéből adódik (7.c ábra) és amely üvegen nem volt látható. Ezen kívül a cinken kialakított bevonat fázisképén nem láthatók az üvegen megjelenő kör alakú foltok sem. Ezek a vizsgálati eredmények megerősítik azt a feltételezést, hogy az üveg- és cinkhordozón a kialakuló rétegek szerkezete különböző lesz, nem csupán morfológiailag, hanem a polimer szerkezetében is.

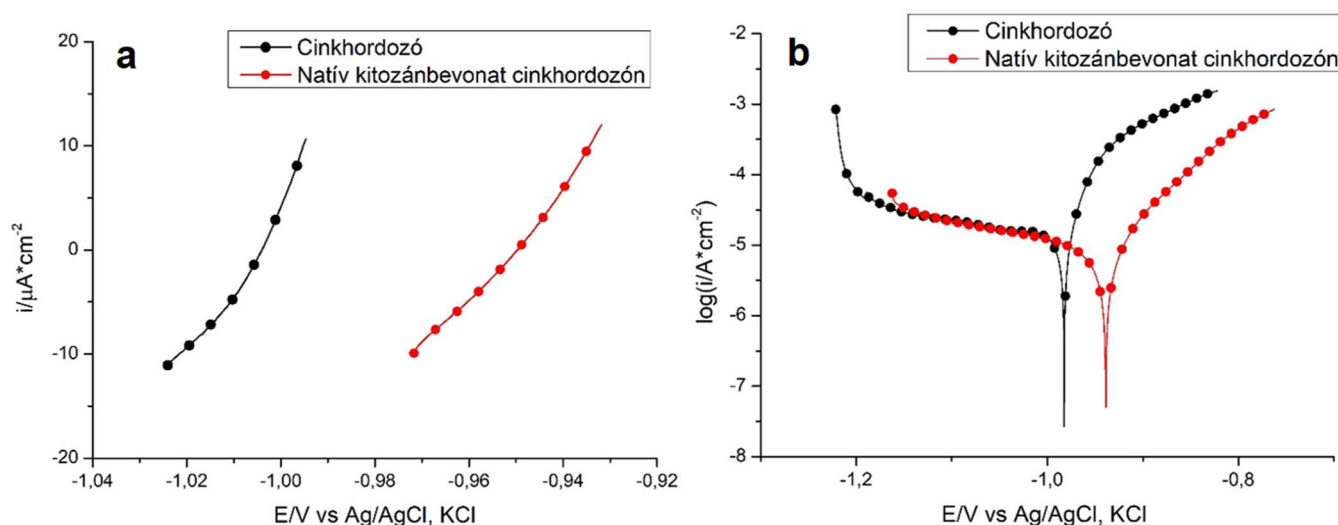
Ha elfogadjuk azt a feltételezést, hogy az üveghordozón fázisszeparáció játszódik le, továbbá, hogy a cinkfelületen ugyan ez a folyamat nem történik meg a szubsztrátum eltérő fizikai-kémiai (esetleg a morfológia által befolyásolt) kölcsönhatásai miatt, kísérletet tehetünk az eltérő peremszögeket a Cassie-Baxter-féle heterogén nedvesedési elmélettel [40] magyarázni. A modell lényege, hogy a különböző nedvesíthetőségű tartományokból felépülő heterogén felületen a mérhető peremszög számítható az egyes tartományokon mérhető peremszögek lineáris kombinációjával.

$$\cos \theta_{\text{mért}} = f \cdot \cos \theta_1 + (1 - f) \cdot \cos \theta_2 \quad (2)$$

ahol $\theta_{\text{mért}}$ a megfigyelt peremszög értéke, θ_1 és θ_2 a megfelelő fázisok felületét jellemző peremszögek, f pedig az 1. fázis területaránya. A fázisképek összehasonlítása alapján feltehetjük, hogy cinken kizárólag a töményebb oldatfázisra jellemző szerkezet alakult ki, mert a képen a fáziseltolódás mértéke nagyon hasonló az üveghordozón kialakított bevonaton látható foltok által kiváltott fáziseltolódáshoz. Ez esetben a töményebb oldatfázis Na_2SO_4 vizes oldatával mért peremszögét (θ_1) a cinkhordozón mért adatokból közelíthetjük: ez 101° . Az üveghordozóra felvitt bevonat esetében a mért peremszög ($\theta_{\text{mért}}$) ugyanazzal a folyadékkal 79° . A fázisképekből meghatározható, hogy a töményebb fázis területaránya $f = 12\%$. Ezen adatokból az egyenlet átrendezésével számítható a hígabb polimerfázison tiszta állapotban mérhető peremszög értéke: $\theta_2 = 76^\circ$. Bár a számolás csak feltételezéseken alapszik, az eredmény olyan valós fizikai tartalommal bír, mely alapján mindenképpen érdemes további kutatásokat végezni az üvegen kialakuló bevonatok szerkezetével kapcsolatosan. A molekuláris kölcsönhatások szerepének tisztázása céljából további spektroszkópiai (pl. FTIR) vizsgálatok szükségesek.

Elektrokémiai vizsgálatok:

A natív bevonatok elektrokémiai vizsgálata során meghatározott lineáris és fél-logaritmikus polarizációs görbék a 8. ábrán láthatók. A görbék elemzése során leolvasott adatokat a 4. és 5. táblázat tartalmazza. A lineáris polarizáció esetében a görbék meredekségét egyenes illesztésével határoztam meg, a szemilogaritmikus polarizációs görbéket pedig Tafel-értelmezés szerint dolgoztam fel.



8. ábra: Cinkhordozó és arra felvitt natív kitozánbevonat 0,2 g/L töménységű vizes Na_2SO_4 -oldatban elvégzett polarizációs vizsgálatának eredményei: lineáris (a) és fél-logaritmikus (b) polarizációs görbék

4. táblázat: A 8.a ábra értékelese során kapott paraméterek értékei tiszta cinkhordozó és kitozánbevonattal ellátott cinkhordozó esetében

(R^2 : az illesztés jósága, N : illesztési pontok száma, B : illesztett egyenes meredeksége, R_p : polarizációs ellenállás, OCP: nyitott áramköri potenciál)

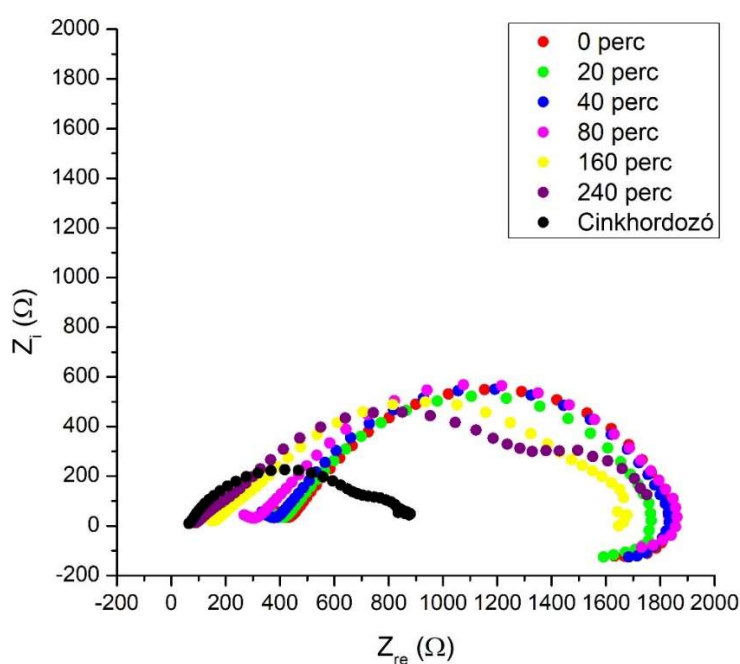
Minta	R^2 [-]	N [-]	B [1/Ω]	R_p [Ω]	OCP [V]
Cinkhordozó	0,999	25	$7,307 \cdot 10^{-4}$	1739	-0,987
Natív kitozánbevonat	0,999	27	$4,689 \cdot 10^{-4}$	2133	-0,944

5. táblázat: A 8.b ábra értékelese során kapott paraméterek értékei tiszta cinkhordozó és kitozánbevonattal ellátott cinkhordozó esetében
(i_{corr} : korróziós áramsűrűség, E_{corr} : korróziós potenciál, b_a : anódos ág meredeksége, b_c : katódos ág meredeksége, v_{corr} : korrózió sebessége)

Minta	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E_{corr} [V]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{corr} [mm/év]
Cinkhordozó	8,945	-0,982	0,272	0,029	0,110
Natív kitozánbevonat	5,667	-0,939	0,144	0,057	0,066

Az ábrák és a táblázatok adatai alapján kijelenthető, hogy a natív kitozánbevonatnak önmagában számottevő védőhatása nincs. Habár a 4. táblázatban látható, hogy a bevonat növelte a minta polarizációs ellenállását, a növekedés mértéke nem eléggé jelentős, hogy a gyakorlatban alkalmazható legyen korrózióvédő bevonatként. Hasonlóan, a Tafel-görbék kiértékelésekor kapott adatokból (5. táblázat) kitűnik, hogy a bevonat hatására a korróziós áramsűrűség és így a korrózió sebessége is csökkent, azaz a vékony kitozánbevonat lassítja az ionok diffúzióját a Na_2SO_4 -oldat és az elektród között, de a hatás nem jelentős. Legalább nagyságrendbeli csökkenés szükséges ahhoz, hogy számottevő módosításról beszélhessünk.

Tartósan nedves körülmények között a kitozán duzzad, ennek hatását a 9. ábrán látható impedancia spektrumok megfigyelésével követhetjük nyomon.



9. ábra: Bevonat nélküli cinkhordozó és a hordozóra felvitt natív kitozán impedancia-spektrumainak változása a Na_2SO_4 -oldatban történt 240 perces áztatás során az egyes időpontokban.

Az impedancia-spektrumok lefutásából látható, hogy az oldatba állított bevonat duzzadása során az elektrokémiai folyamatok mechanizmusa teljes mértékben megváltozik. A kezdetben tapasztalható indukciós hurok (mely a duzzadás folyamatával hozható kapcsolatba) a 160. és 240. percben indított mérések grafikonján már nem látható, amiből valószínűsíthető, hogy a duzzadó réteg a 240. percre elérte egyensúlyi állapotát. Ezen kívül az utolsó spektrum lefutása az előzőektől is jelentősen eltér: az addig megfigyelhető egy félkört formázó Nyquist-diagram alakja két félkör burkológörbéjévé alakult át, amiből egy másodlagos elektrokémiai folyamat megjelenésére következtethetünk.

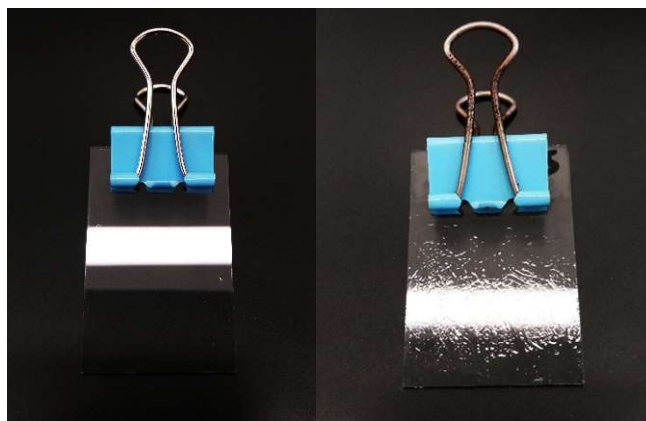
Mivel egy adott impedancia-spektrum legnagyobb valós ellenállásértékkel rendelkező pontja megadja a bevonat polarizációval szembeni ellenállását, a diagram megerősíti a 4. táblázat adatait, azaz a polarizációs ellenállás növekedését. Az is látható továbbá, hogy a bevonat által kiváltott ellenállás-növekedés időben kissé csökken, de nem jelentősen. Ez is azzal kapcsolatos, hogy az oldatban történő duzzadás során a bevonat egyre inkább átjárható az ionok számára, így a korróziós áramsűrűség növekszik, de az még az egyensúlyi állapotában sem éri el a bevonat nélküli hordozón mért értéket.

5.2 Szililezett bevonatok kísérleti eredményei

5.2.1 Szililezett bevonatok üveghordozón

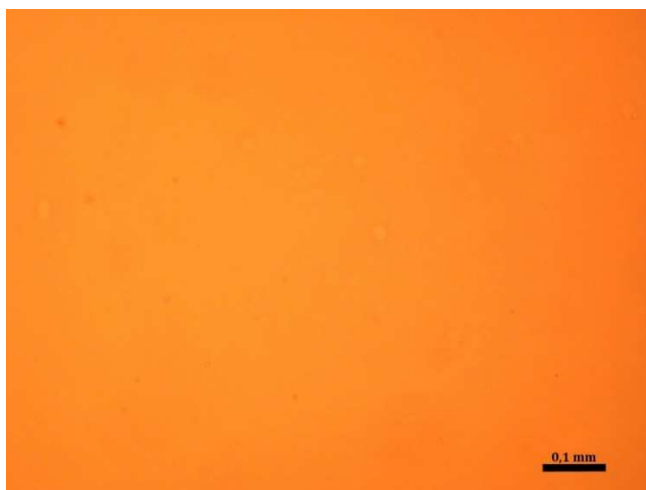
Az üveghordozóra felvitt bevonat hidrofobizálására két módszert alkalmaztam, a továbbiakban ezek hatékonyságát vetem össze. Az első esetben gőztérben végeztem a reakciót, tiszta HMDS, tiszta DCDMS, illetve DCDMS 10%-os hexános oldatának gőztérében. A második esetben DCDMS 1%-os hexános oldatában, folyadékközegben szilileztem a bevonatokat. HMDS alkalmazásakor 6 és 24 óráig, DCDMS esetében pedig 30, illetve 60 percig kezeltem a mintákat. Azért vizsgáltam többféle eljárást is, mert olyan módszert kerestem a bevonatok kémiai módosítására, amelyik nagy hatékonyságú, de emellett megfelelően enyhe körülményeket biztosít ahhoz, hogy a réteg ne károsodjon.

A tiszta DCDMS gőztérben végzett reakció során a bevonat már 10 perc alatt teljesen tönkrement: a réteg felhólyagosodott és inhomogenitások jelentek meg benne, amelyek szabad szemmel is láthatók voltak. A károsodás mértékét mutatja a 10. ábra, ahol a bal oldalon a kezelés előtt, a jobb oldalon pedig utána látható a bevonat. A mintákon tükröződő fény határvonalának élessége láthatóvá teszi a felület minőségét. A fentiek miatt mind a 30, mind a 60 percig végzett reakció sikertelennek minősült.

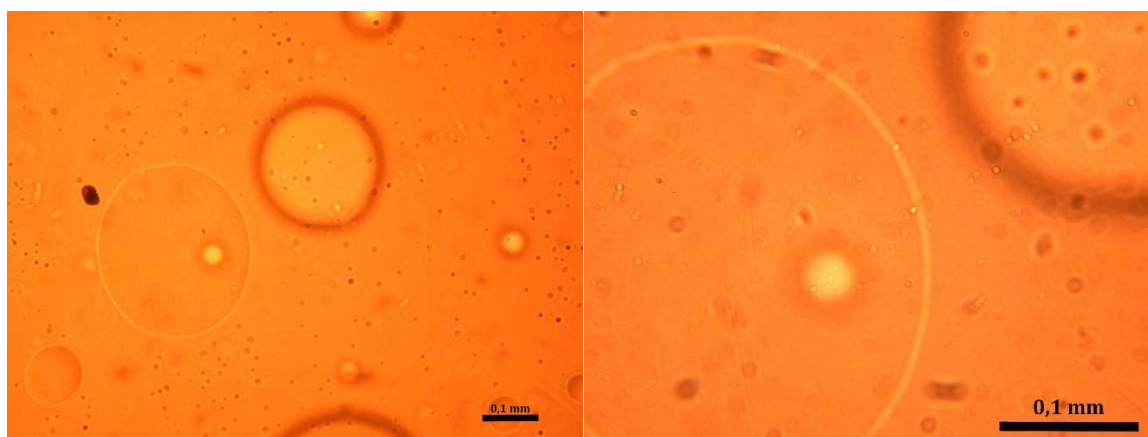


10. ábra: Natív kezeletlen (bal) és 10 percig tiszta DCDMS gőzterében tartott (jobb) kitozánbevonat

A károsodás természetét tanulmányozva fénymikroszkóppal vizsgáltam a bevonatokat a reakció előtt és után. Az eredmények a 11. és 12. ábrán láthatók.



11. ábra: Üvegre felvitt natív kezeletlen kitozánbevonat képe 6,3-szoros nagyításban



12. ábra: Tiszta DCDMS gőzterében 10 percig tartott natív kitozánbevonat képe 6,3 (bal) és 16-szoros (jobb) nagyításban

Megfigyelhető, hogy az alkalmazott nagyításnál a kezeletlen natív bevonat képén semmilyen inhomogenitás nem látszik, egyenletes réteget alkot az üveg felületén. A reakció utáni felvételeken ezzel szemben különböző méretű apró buborékok megjelenése figyelhető meg, melyek sok esetben egyenes vonalak mentén helyezkednek el. Mivel a szililezési reakció során sósav képződik, feltevésem szerint a rétegbe nagy koncentrációban bediffundáló sav okozza a szerkezeti változásokat.

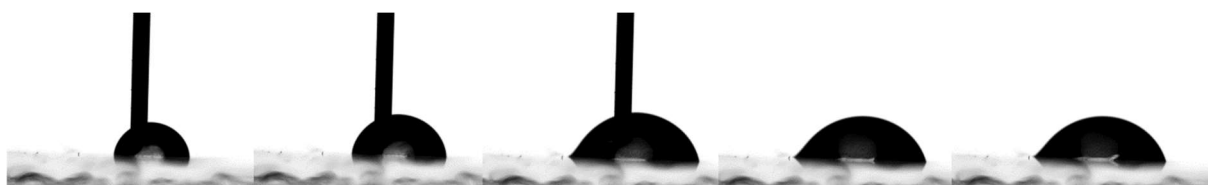
A folyadékközegben is 30, illetve 60 percig végeztem a szililezést. A két esetet összehasonlítóan vizsgáltam a felületre cseppentett vízcsepp peremszögének változását a felcseppentés pillanatától számított első 40 másodpercben. Az alábbi képsorokon (13.-15. ábrák) a natív, illetve a folyadékközegben kezelt bevonatra cseppentett folyadékcsepp alakjának változása követhető nyomon. Az első képeken a cseppentésre használt mikrofecskendő tűhegye látható.



13. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozón levő natív kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.



14. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd DCDMS 1%-os hexános oldatában 30 percig kezelt natív kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.



15. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd DCDMS 1%-os hexános oldatában 60 percig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.

Megfigyelhető, hogy a natív bevonaton a kialakuló peremszög közel állandó a csepp fejlődése közben és a 40. másodperc után is, és mutatja a natív bevonatra jellemző értéket (2. táblázat). A cseppképzés folyamán az is megfigyelhető, hogy a haladó peremszög kezdeti értéke körülbelül 90° . A 30 percig szililezett minta esetében ezzel szemben megfigyelhető a

peremszög hirtelen csökkenése: a csepp szétfolyik a felületen (a haladó peremszög maximális, kezdeti értéke sem nagyobb azonban 50° -nál). A 60 percig kezelt mintánál a peremszög újból nagyobb, de nem nagyobb a natív mintánál tapasztalt értéknél. Feltehetően a reakció hatékonyabban le tudott játszódni (például ennyi idő alatt a bifunkciós szililezőszer polimerizálódik) és az így kialakuló felületi tulajdonságok képesek voltak kompenzálni az első esetben közrejátszó hatásokat.

A DCDMS 10%-os oldatának gőzterében szililezett minták esetében a reakciót szintén 30, illetve 60 percig végeztem. Az alábbi ábrákon (16. és 17.) az oldat gőzterében 30, illetve 60 percig kezelt bevonatokra cseppentett vízcsepp peremszögének változása látható az előzőkhöz hasonlóan.



16. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd DCDMS 10%-os hexános oldatának gőzterében 30 percig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.



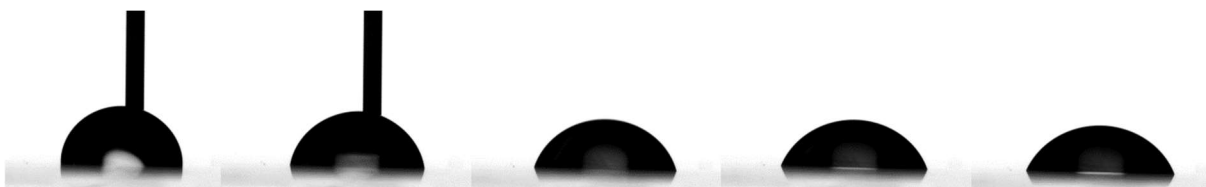
17. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd DCDMS 10%-os hexános oldatának gőzterében 60 percig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.

Az ábrákon megfigyelhető, hogy a kezdeti peremszög igen nagy (90° feletti), majd hirtelen lecsökken (10-20 másodperc alatt), jóval a natív bevonaton mérhető érték alá. Ez azt jelenti, hogy a kezelés nem hogy javított a kitozán hidrofobitásán, hanem csökkentette azt. A 60 és a 30 percig kezelt bevonat között gyakorlatilag semmi különbség sincsen, mindkét esetben bekövetkezhetett tehát a jelenséget okozó kémiai reakció. Gőzterű szililezésnél a reagens polimerizációja sem valósul meg.

Az oldószer befolyásoló hatását vizsgálva natív bevonatokat helyeztem tiszta hexánba, illetve hexán gőzterébe 30 percre, majd levegőn szárítottam azokat és vizsgáltam a peremszög értékének változását. A megfelelő képsorozatok a 18. és 19. ábrán láthatók.



18. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd 30 percig hexán gőzterében tartott natív kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.



19. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd 30 percig hexánban tartott natív kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.

Az ábrák tanúsága alapján kijelenthető, hogy a hexánnak önmagában nincs befolyása a bevonat szerkezetének alakulására, hiszen mindkét esetben a megfigyelhető peremszög a natív bevonaton tapasztalható érték közelében van. Kizárhatjuk tehát az oldószer közvetlen (például extrakciós) hatását a szililezés eredményére.

Annak kiderítésére, hogy a DCDMS reakciója során keletkező sósav okozza-e a nedvesíthetőség javulását a bevonatokon, HMDS gőzterében kezeltem mintákat 6, illetve 24 órán keresztül. A kezelt mintákra jutott vízcsepp peremszöge tanulmányozható a 20. és 21. ábrákon.



20. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd tiszta HMDS gőzterében 6 óráig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.



21. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, majd tiszta HMDS gőzterében 24 óráig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.

Látható, hogy a kezelés időtartama ebben az esetben sem eredményezett különbséget: nem sikerült növelni a bevonatok hidrofób jellegét, de a DCDMS-re jellemző jelentős csökkenés sem tapasztalható a peremszög értékében. Mivel a HMDS kevésbé aktív szililezőszer, mint a DCDMS, a kezdeti peremszögek is kisebbek. Ez megerősíti azt a feltételezést, hogy a 16. és 17. ábrán látható jelenség oka a szililezési reakció során képződő sósav. Feltevésem szerint a sósav a reakció után nem távozik el a felületről, hanem bediffundál a bevonatba, majd a csepp felületre juttatásakor az immár vizes közegben képes protonálni a kitozán szabad aminoszócsoportjait, jóval polárisabb (és így erősen hidrofíl) bevonatot kialakítva. A HMDS használatakor azonban nem képződik sósav, így nem tapasztalható a hatás. A jelenségek okainak megnyugtató tisztázásához azonban további (pl. spektroszkópai) vizsgálatok szükségesek a jövőben.

A natív kitozánbevonat keresztkapcsolása:

Vizgáltam kétféle keresztkapcsoló ágens hatását is a peremszög értékére, és azt tapasztaltam, hogy jelentős különbség van a kétféle térhálósítószer hatása között. A 22. és 23. ábrán a TPP-val és GDA-val térhálósított és utána 10%-os DCDMS oldat gőzterében kezelt rétegeken látható a peremszög változása.



22. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, TPP-val keresztkapcsolt, majd DCDMS 1%-os hexános oldatában 30 percig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében.

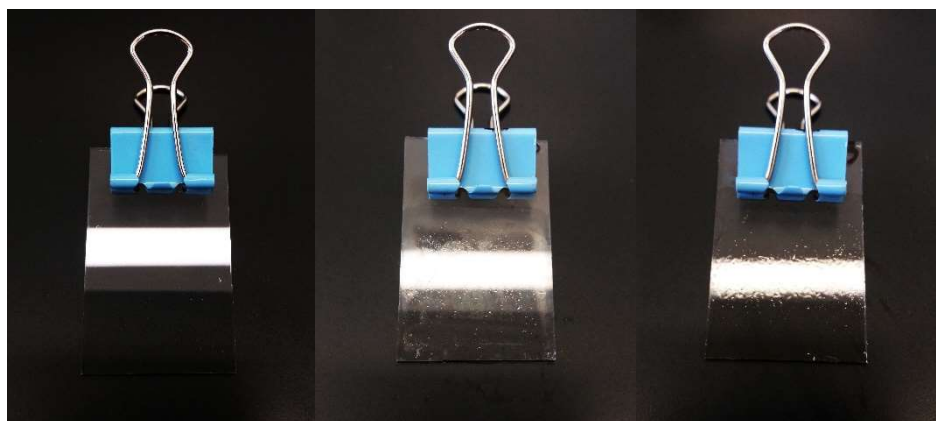


23. ábra: Vízcsepp kialakítása üveghordozóra felvitt, GDA-val keresztkapcsolt, majd DCDMS 1%-os hexános oldatában 30 percig kezelt kitozánbevonat felszínén a cseppképzés 3., 5., 10., 20. és 40. másodpercében, valamint az 5. percben.

A képsorokon megfigyelhető, hogy a TPP esetében a hatás nem jelentős, a vízperemszög a natív bevonaton tapasztalható érték közelében marad. A GDA esetében viszont a változás drasztikus és látványos. A peremszög valamivel nagyobb, mint 90° , és még 5 perc elteltével sem tapasztalható számottevő csökkenés. A jelenség magyarázata az lehet, hogy

mindkét térhálósítószer a kitozán aminocsoportjaival reagál: a TPP vizes oldatban a megprotonált aminocsoportok között alakít ki ionos kapcsolást, a GDA pedig kovalensen kötődik a nitrogénhez. Mind a kettő esetben az aminocsoport bázicitása számottevően csökken, így a sósav már nem képes megprotonálni azt, ezért nem folyik szét a csepp a 16. ábrához hasonlóan. Ráadásul a GDA-val való keresztkapcsolás nagyobb mértékben csökkenti a polimerláncok mozgékonyágát a vízfázissal való érintkezés során, így a hidrofób szililcsoportok a felületen maradnak, fenntartva a hatást. A megfelelő erősségű keresztkapcsolást csak a kovalens térhálósítószer képes biztosítani, az ionos TPP nem, így annak esetében nem tapasztalható az időbeli stabilitás.

Az elkészült bevonat minőségét tanulmányozandó készítettem fényképfelvételeket (24. ábra), melyeken a natív, a keresztkapcsolás nélkül kezelt, illetve a GDA-val történő reakció után szililezett bevonatok láthatók. A lámpa fénycsíkjának vonalából érzékelhetők a felületi inhomogenitások. A harmadik képen látszik, hogy a GDA által kialakított merevebb szerkezet hatására a bevonatot kevésbé károsította a kezelés és habár kialakultak inhomogenitások a felületen, ezek a cseppfelépítést nem akadályozzák és a nedvesíthetőséget sem rontják.



24. ábra: Natív kezeletlen (bal), szililezett (középen) és GDA-val történő keresztkapcsolás után szililezett (jobb) bevonatok képe

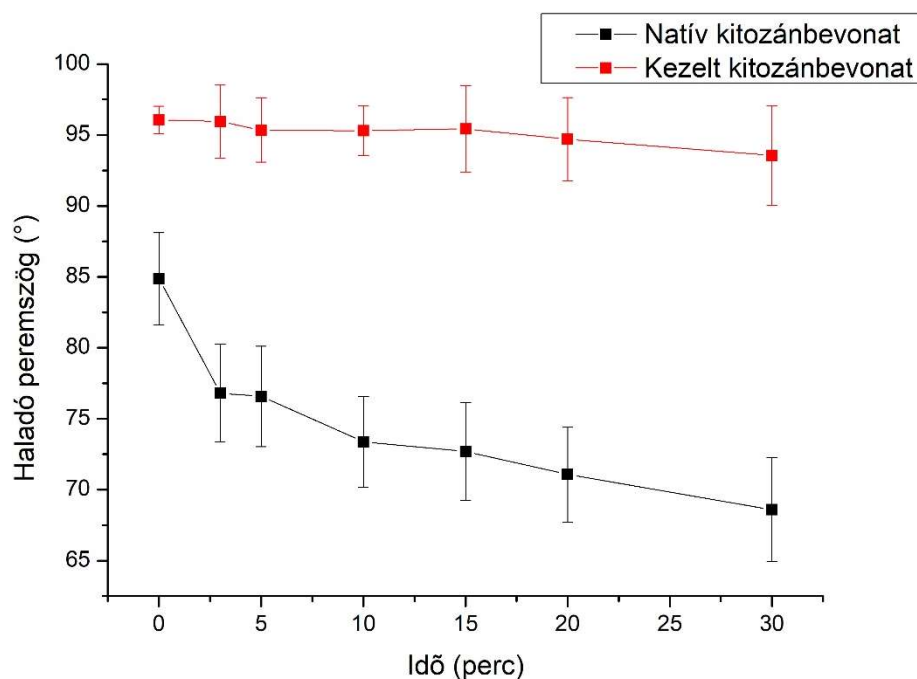
A keresztkapcsolás után szililezett bevonatok vízzel mért haladó és hátráló peremszögét, illetve a számolt hiszterézist a 6. táblázat tartalmazza. A peremszögeket megmértem úgy is, hogy a bevonatokat 10 percre desztillált vízbe áztattam, így modellezve a tartósan nedves körülményeket, illetve a későbbi elektrokémiai vizsgálatok során alkalmazott közeget, majd levegőn hagytam megszáradni a mintákat.

6. táblázat: Peremszögek és peremszög-hiszterézisek üveghordozóra felvitt, majd GDA-val keresztkapcsolt és DCDMS 10°-os hexános oldatának gőzterében kezelt kitozánbevonatokon (Θ_A : haladó peremszög, Θ_R : hátráló peremszög, H_Θ : peremszög-hiszterézis)

Minta	Θ_a [°]	Θ_r [°]	H_Θ [°]
Duzzasztás előtt	97 ± 1	95 ± 3	2 ± 2
Duzzasztás és száradás után	48 ± 2	31 ± 8	16 ± 6

A táblázat adatiból látható, hogy a peremszög értéke a duzzadás előtt a felületen 90° felett volt, így kijelenthető, hogy a bevonat hidrofób tulajdonságú. A hiszterézis értéke igen kicsi (mindössze 2°), ezért kijelenthető, hogy a bevonat vízlepergető tulajdonsággal is bír. A 10 perces vízben való áztatás után a peremszög értéke drasztikusan csökkent, és a hiszterézis is megnőtt, tehát vizes közegben történő tartós áztatás eredményeképpen a felület polárisabb és heterogénebb lesz. Ezek szerint a víz be tud hatolni a láncok közé és megindul a duzzadás, ami aztán lassan fellazítja a láncokat és a kovalens térháló ellenére a polárisabb csoportok kerülnek a felszínre, aminek következtében a nedvesíthetőség javul. Megjegyzendő, hogy ülcsepp-vizsgálatok esetében a vízmolekulák csak a háromfázisú kontaktvonalon belül (a vízcsepp alatti területen) képesek számottevően a kitozánbevonatba diffundálni, aminek következtében csak a szilárd-folyadék határfelületi feszültség csökkentése idézi elő a nedvesíthetőség javulását, ezért annak folyamata lassabb.

Hosszútávú méréseket ebben az esetben is végeztem, ezek eredményei a 25. ábra grafikonján láthatók. A változás mértékének szemléltetéséhez feltüntettem a natív réteg már fentebb bemutatott adatpontjait is.



25. ábra: Vízperemszög haladó értékének változása az időben: üveghordozóra felvitt natív kitozánbevonaton és GDA-val keresztkapcsolt, majd DCDMS 10%-os oldatának gőzterében szililezett kitozánbevonaton

A 25 ábrán látható, hogy a peremszögek értékében bekövetkezett változás szignifikáns volt, illetve, hogy a natív bevonaton egy exponenciális jellegű kinetikát mutató csökkenés figyelhető meg a peremszög értékében, míg a keresztkapcsolás után szililezett felületen gyakorlatilag nem csökken a peremszög, (csak mérési hibán belül). Kijelenthető tehát, hogy a térhálósítással és a szililezéssel sikerült létrehozni egy víztaszítóbb jellegű kitozánbevonatot, mely ilyen jellegű tulajdonságait hosszabb ideig megtartja, mint a kezeletlen natív réteg, még ha huzamosabb áztatás során ez a bevonat sem kellően stabil.

5.2.2 Szililezett bevonatok cinkhordozón

A cinkhordozókon kialakított bevonatokat az üveghordozókon alkalmazott módszerrel kezeltem, ám azt tapasztaltam, hogy a bevonatok még az üvegen képzett rétegek esetében megfelelő, enyhébb reakciókörülmények között is károsodnak. A minták tönkremenetelét megelőzendő, még kíméletesebb reakciókörülmények alkalmazásával próbálkoztam.

A kísérletek során 1%-os GDA oldatban keresztkapcsoltam a bevonatokat 15, illetve 30 perces reakcióidővel, majd DCDMS 5%-os hexános oldatának gőzterében kezeltem a natív, illetve a fenti módon keresztkapcsolt mintákat 5 és 10 percen át. A kísérleti eredmények tanúsága szerint a natív minták esetében nem történt érzékelhető változás a nedvesíthetőségben,

ami nem meglepő, hiszen üvegen is ugyan ez volt a tapasztalat. A 15 percig keresztkapcsolt mintáknál nagyon enyhe a hatás mindkét szililezési idő esetében, a 30 percig végzett térhálósítás után azonban a bevonat hidrofób tulajdonságúnak látszott, ezért peremszögmérési vizsgálatokkal 0,2 g/L töménységű Na_2SO_4 oldattal meghatároztam a bevonatokon a haladó és hátráló peremszög értékét, illetve kiszámítottam a peremszöghiszterézist is. Ezek értékei a kétféle kezelési időtartamra a 7. táblázatban találhatók.

7. táblázat: 0,2 g/L Na_2SO_4 oldattal mért peremszögek és peremszög-hiszterézisek cinkhordozóra felvitt kitozánbevonatokon 5 és 10 perces kezelés után (Θ_A : haladó peremszög, Θ_R : hátráló peremszög, H_Θ : peremszög-hiszterézis)

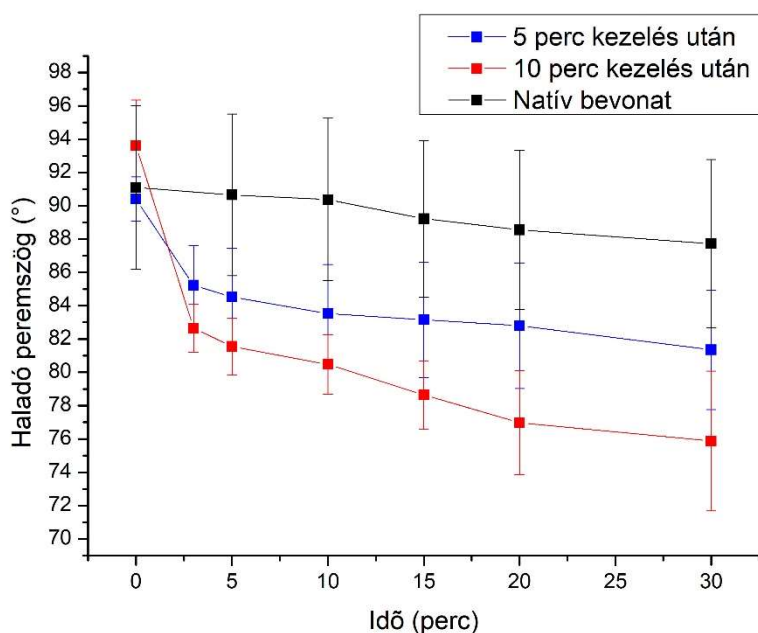
Szililezési idő	Θ_A [°]	Θ_R [°]	H_Θ [°]
5 perc	77 ± 15	57 ± 24	20 ± 13
10 perc	64 ± 10	47 ± 13	23 ± 5

A táblázat adataiból látható, hogy a kezelés, amelynek szerepe az lett volna, hogy még inkább hidrofób jelleget adjon a bevonatnak, valójában rosszabb minőségű felületet alakított ki. A 3. táblázat adataival összevetve kitűnik, hogy a peremszögek értéke drasztikusan csökkent (közel 30° -ot), és az adatok szórása is jóval nagyobb. Ez arra enged következtetni, hogy a fentebb már említett speciálisan a cinkre történő bevonatképzés során kialakuló, jellemző kémiai szerkezetet a szililezési reakció tönkreteszi, egy sokkal jobban nedvesedő és összességében több felületi inhomogenitással rendelkező bevonatot alakítva ki. Még egy bizonyíték adódott tehát a kitozánbevonatok szubsztrátumtól függő szerkezetének kialakulására vonatkozóan. Érdemes megjegyezni, hogy a 3. táblázat alapján a kezelés időtartamának növelése tovább csökkenti a peremszög értékét, azaz a hosszabb reakcióidő során a bevonat szerkezete nagyobb mértékben roncsolódik.

A jelenség mélyebb megértése érdekében az így kialakított rétegeken is vizsgáltam a peremszög változását az oldat felcseppentésétől számított első 30 percben. Az eredményeket a 26. ábra szemlélteti, összehasonlítási alapként a natív réteg 6. ábrán szereplő adatpontjait is újra feltüntettem. Az eredményekből látható, hogy a helyzet éppen fordított, mint az üveghordozón kialakított rétegek esetében: míg ott a natív bevonatnál volt tapasztalható a peremszög időbeli csökkenése, és a kezelt rétegen volt viszonylag állandó az érték, ez esetben a natív bevonat

viszonylag nagy peremszöge állandó, és a kezelt réteg esetében tapasztalható a Na_2SO_4 -oldat peremszögének gyors ütemű időbeli csökkenése.

A 26. ábrán látható görbék megerősítik a 7. táblázat adatait is: a hosszabb időtartamú kezelésen átesett bevonaton mért peremszögek nagysága időben egy alacsonyabb értékhez tart, mint a rövidebb ideig szililezett bevonat esetében. A cinkhordozón tehát eleve egy víztaszító tulajdonságú réteg alakul ki, melynek jellemzőin az alkalmazott kémiai felületmódosítás csak ront, üveghordozón pedig a kémiai felületmódosítás a megfelelő eljárás, ha hidrofób jellegű bevonatot szeretnénk előállítani. Az előbbi állítás azért is jelentős, mert a korrózióvédelemben alkalmazott bevonatokat fémfelületekre visszük fel, így, ha a felület tulajdonságaiból adódóan olyan szerkezetű réteg alakul ki, amely víztaszító jelleggel bír, úgy teljesítettük a céljaink egy részét, hogy eközben nem kellett közbelső lépéseket beiktatni. Habár a kialakuló peremszög más-más anyagi minőségű fémhordozók közt is eltérő lehet, a hatást cink esetében mindenképpen érdemes figyelembe venni.

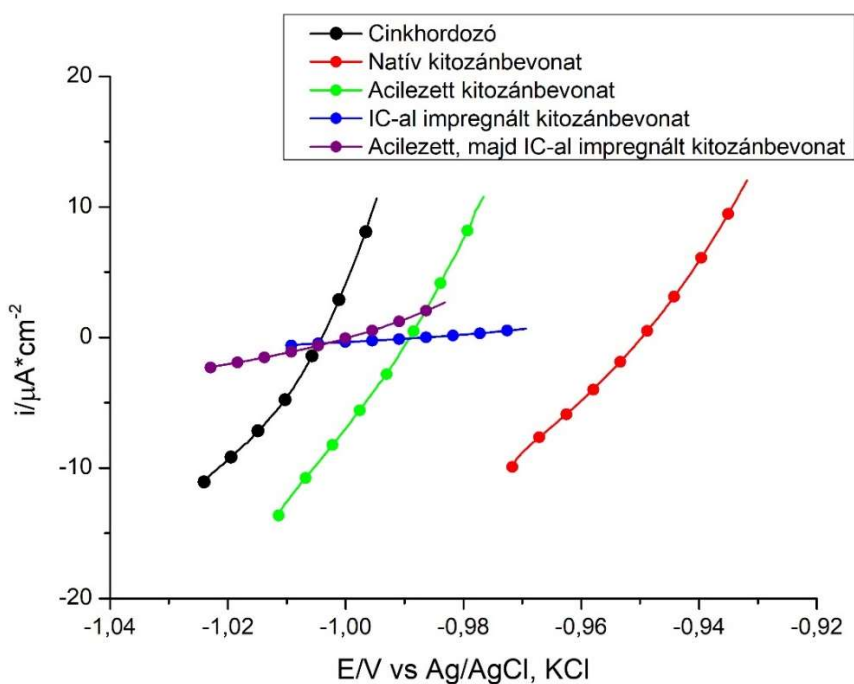


26. ábra: Vízperemszög haladó értékének változása az időben cinkhordozóra felvitt natív kitozánbevonaton és GDA-val keresztkapcsolt, majd DCDMS 10%-os oldatának gőzterében 5, illetve 10 percig szililezett kitozánbevonatokon

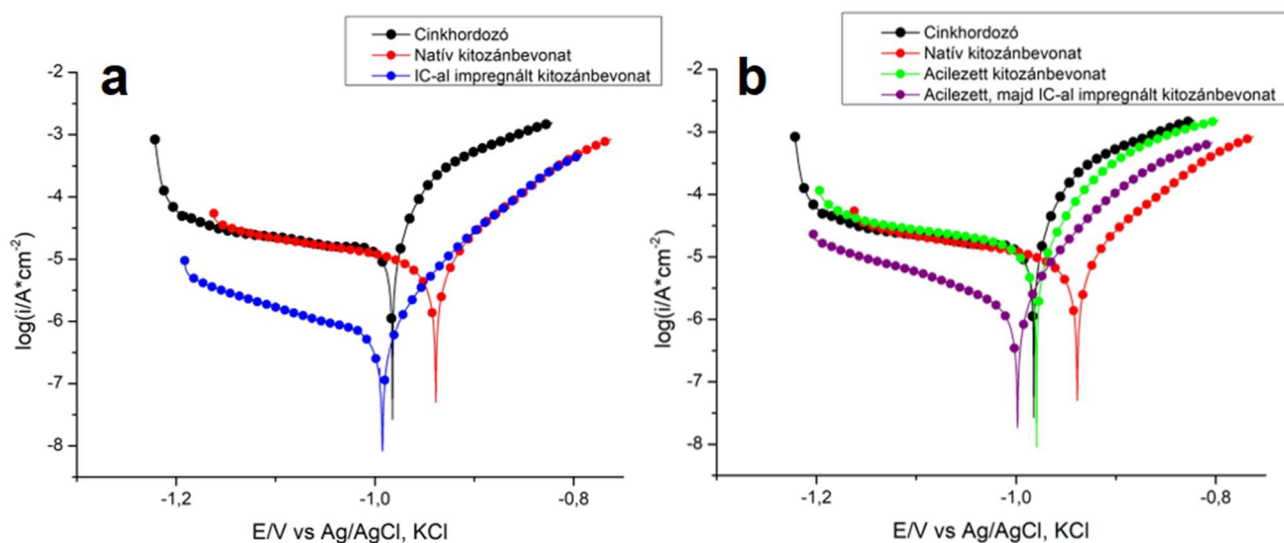
5.3 Kémiaailag módosított bevonatok elektrokémiai vizsgálata

A kémiaailag módosított bevonatok elektrokémiai vizsgálata során felvett lineáris és fél-logaritmikus polarizációs görbék a 27. és 28. ábrákon láthatók. Ahogy a natív bevonatoknál is megjegyeztem, a lineáris polarizáció esetében a görbék meredekségét egyenes illesztésével határoztam meg, a szemilogaritmikus polarizációs görbéket pedig Tafel-értelmezés szerint

dolgoztam fel. A grafikonokon a könnyebb összehasonlíthatóság miatt feltüntettem a korábban már ismertetett bevonat nélküli cinkhordozó és a natív bevonat kísérleti eredményeit is. Az ábrák elemzése során meghatározott adatokat a 8. és 9. táblázat tartalmazza. Itt szintén szerepelnek a korábban ismertetett eredmények.



27. ábra: 0,2 g/L töménységű vizes Na_2SO_4 -oldatban elvégzett lineáris polarizációs vizsgálatának eredményei az összes vizsgált rendszer esetében



28. ábra: 0,2 g/L töménységű vizes Na_2SO_4 -oldatban elvégzett polarizációs vizsgálatok eredményei az összes vizsgált rendszer esetében

8. táblázat: A 27. ábra értékelese során kapott paraméterek értékei tiszta cinkhordozó és különbözőképpen módosított kitozánbevonattal ellátott cinkhordozó esetében (R^2 : az illesztés jósága, N : illesztési pontok száma, B : illesztett egyenes meredeksége, R_p : polarizációs ellenállás, P : pszeudo-porozitás OCP: nyílt áramköri potenciál)

Minta	R^2 [-]	N [-]	B [1/Ω]	R_p [Ω]	P [%]	OCP [V]
Cinkhordozó	0,999	25	$7,3069 \cdot 10^{-4}$	1739	-	-0,987
Natív kitozánbevonat	0,999	27	$4,689 \cdot 10^{-4}$	2233	57	-0,944
IC-nal impregnált kitozánbevonat	0,998	33	$2,834 \cdot 10^{-5}$	35284	5	-0,977
Acilezett kitozánbevonat	0,998	27	$8,468 \cdot 10^{-4}$	1773	96	-0,973
Acilezett, majd IC-nal impregnált kitozánbevonat	0,998	23	$1,626 \cdot 10^{-4}$	6148	24	-0,999

9. táblázat: A 28.a és b ábra értékelese során kapott paraméterek értékei tiszta cinkhordozó és különbözőképpen módosított kitozánbevonattal ellátott cinkhordozó esetében (i_{corr} : korróziós áramsűrűség, E_{corr} : korróziós potenciál, b_a : anódos ág meredeksége, b_c : katódos ág meredeksége, v_{corr} : korrózió sebessége, IE:inhibíciós effektus)

Minta	i_{corr} [μA/cm ²]	E_{corr} [V]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	v_{corr} [mm/év]	IE [%]
Cinkhordozó	8,945	-0,982	0,272	0,029	0,110	-
Natív kitozánbevonat	5,667	-0,939	0,144	0,057	0,066	36,6
IC-nal impregnált kitozánbevonat	0,388	-0,992	0,040	0,105	0,005	95,7
Acilezett kitozánbevonat	7,064	-0,979	0,036	0,097	0,082	21,0
Acilezett, majd IC-nal impregnált kitozánbevonat	0,688	-0,999	0,067	0,209	0,010	92,3

A 27. és 28. ábra és a 8. és 9. táblázat adatiból megállapítható, hogy az acilezés, mint kémiai módosítás nem hoz számottevő változásokat a korróziós védőhatásában, sőt, a natív kitozánbevonathoz viszonyítva még rosszabb eredményeket is mutat. A számított pszeudoporozitás és a korróziós áramsűrűség értéke is nagyobb, mint a natív bevonat esetében. Ebből arra következtethetünk, hogy az ecetsavanhidrid, mely igen reaktív ágens, nem csak acilezi, hanem roncsolja is a bevonatot, illetve megtámadja a hordozót is. Amennyiben pedig a bevonat elválk a hordozó felületétől, a védőhatás számottevően csökken.

Az indigókárminnal történő impregnálás azonban jelentős növekedést okoz a korróziós védőhatásban, hiszen a 9. táblázatban látható, hogy mindkét IC-nal impregnált minta esetében a korróziós áramsűrűség egy nagyságrendet csökken. A pszeudoporozítások értékei is ezeknél a mintáknál a legkisebbek, ami arról árulkodik, hogy a bevonat nehezebben ereszti át az ionokat így gátolva a korróziót. Itt is megfigyelhető azonban az acilezés roncsoló hatása: a két IC-nal impregnált minta közül az acilezett esetében jóval nagyobb (96%-os) pszeudoporozitás és magasabb korróziós áramsűrűség mérhető.

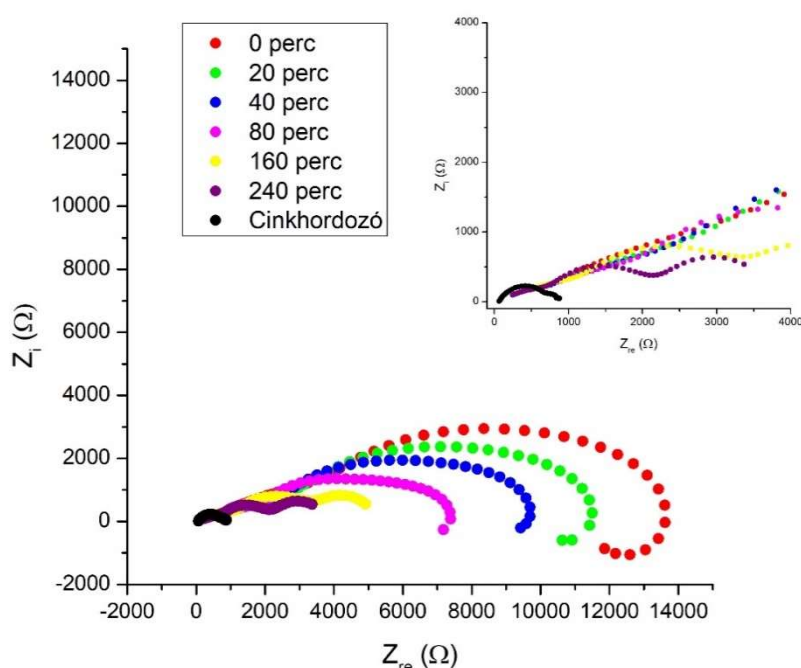
A 9. táblázat utolsó oszlopában látható adat az Inhibíciós Effektus értéke az egyes mintákra, mely a bevonat nélküli szubsztrátum és a bevonattal ellátott lemez korróziós áramsűrűségeiből következtet a védőhatás mértékére. Értéke a következő képlettel számolható:

$$IE = \frac{i_{corr}^s - i_{corr}}{i_{corr}^s} \cdot 100 \quad (3)$$

ahol i_{corr}^s a szubsztrátum korróziós áramsűrűsége, i_{corr} pedig a bevonattal ellátott minta korróziós áramsűrűsége. Az egyes minták IE-értékei is az előzőleg ismertetett elmélettel vannak összhangban: az indigókármin minden esetben növeli a védőhatást, az acilezés azonban csökkentti azt. Amennyiben az IE-érték 60 % felett van, már számottevő védőhatásról beszélhetünk. A 9. táblázatból látható, hogy a legjobb eredményeket az IC-nal impregnált bevonat érte el, így ez a legalkalmasabb a korrózióvédelmi feladatok betöltésére. Ennek oka az indigókármin keresztkapcsoló hatása: molekulájában két negatív töltésű csoport található, melyek képesek ionos kölcsönhatást kialakítani a kitozán protonált aminocsoportjaival [4], így erősítve a bevonat szerkezetét, és csökkentve annak áteresztőképességét. Ezzel a hatással magyarázható az is, hogy az acilezés rontja az IC hatását: az acilezett aminocsoportok már nem protonálhatók, ezért az impregnálás során nem alakulhat ki annyi kapcsolat az IC-molekulák és a kitozán láncai között, mint a nem acilezett minták esetében.

A fentebb tárgyalt eredményekre vonatkozóan szükséges megjegyezni, hogy a pszeudoporozítás és az inhibíciós effektus elméleti adatok, melyeknek számítása során a polarizációs görbékre illesztett egyenesek adatait használtam fel, így nagy hibával terheltek. Emiatt a tendencia ismertetésére és az összefüggések felismerésére alkalmasak, ám messzemenő következtetések levonásához további vizsgálatok szükségesek még több párhuzamos minta polarizációs görbéinek felvételével.

Az indigókármin inhibíciós hatásának mélyebb megismeréséért az IC-nal impregnált rétegek esetében is vizsgáltam az impedancia-spektrumok változását egy 0,2 g/L töménységű Na_2SO_4 -oldatban történő 240 perces áztatás során. A rögzített spektrumok a 29. ábrán láthatók.



29. ábra: Bevonat nélküli cinkhordozó és a hordozóra felvitt IC-nal impregnált kitozánbevonat impedancia-spektrumainak változása a Na_2SO_4 oldatban történt 240 perces áztatás során az egyes időpontokban. A jobb felső kis diagramon a kis impedanciák tartománya lett kiemelve.

A 29. ábrán látható jelenség hasonló, ám sokkal nagyobb mértékű, mint a natív bevonat esetében tapasztalt. Az eddigi adatokkal összhangban az indigókárminnal keresztkapcsolt bevonat 0. percben mért impedancia-spektruma egy nagyságrenddel szélesebb tartományban húzódik, mint a cinkhordozó spektruma, azaz megállapítható a polarizációval szembeni ellenállások közötti jelentős különbség. Az ábrán a bevonat nélküli hordozó spektruma alig látható, így a jobb felső sarokban egy külön diagramon ábrázoltam a kis impedanciák tartományát a mérés során. Megfigyelhető, hogy a kezdeti időpontokban a spektrumon jelentkező indukciós hurok a 160. és a 240. percben rögzített adatok esetében már nem látható,

azaz a IC-nal impregnált bevonat a natív bevonathoz hasonlóan ebben az időtartományban éri el stacionárius állapotát.

A spektrumok alakja is jelentősen változik az időben, megfigyelhető az utolsó két időpontban rögzített spektrumon a második félkör kialakulása, amely egy új elektrokémiai folyamat megjelenésére utal. Az áztatás során a bevonat polarizációval szembeni ellenállása jelentős mértékben csökken, de még a 240. percben felvett spektrum is nagyobb ellenállásról tanúskodik, mint a natív réteg 29. ábrán látható 0. percben rögzített spektruma. A jelenség oka feltehetően a következő: az IC keresztkapcsoló hatásának köszönhetően az egyensúlyi duzzadásfok az impregnált bevonat esetében jóval kisebb, mint a natív bevonatnál tapasztalható érték, így a bevonat még duzzadt állapotban is tömörebb szerkezetű, így kevésbé átjárható a korrozív közeg ionjai számára, kifejtve a tapasztalt korróziós védőhatást. Ezen kívül az IC-nal keresztkapcsolt bevonat merevebb szerkezetéből adódóan a duzzadás során kevésbé vetemedik, így nem válik el a hordozó felületétől, mint a natív mintánál. Ez további stabilitást jelent a tartósan nedves környezetben lejátszódó korróziós hatásokkal szemben.

6. Összefoglalás

Munkám célja kémiaileg módosított kitozánbevonatok elektrokémiai és nedvesíthetőségi vizsgálata volt, hogy kiderítsem, milyen hatékonysággal alkalmazhatók ezen bevonatok korrózióvédelmi célokra. A mérések során üveg- és cinkhordozón létrehozott bevonatokat kezeltem keresztkapcsoló és szililező ágensekkel, vizsgálva az így létrehozott felület nedvesedési tulajdonságait. Cinkhordozóra felvitt rétegeken elektrokémiai vizsgálatokat végeztem, melyek során azt tanulmányoztam polarizációs és impedancia-spektroszkópiai mérésekkel, hogy az acilezés, illetve a bevonatba juttatott indigókármin milyen hatást fejt ki a bevonatok korróziós védőhatására és duzzadási folyamatára.

Eredményeimet a következőkben foglalom össze:

- 1) Meghatároztam, hogy üveghordozón kialakított natív kitozánbevonat esetében a 0,2 g/L töménységű nátrium-szulfát oldattal mért peremszög értéke 30 perc alatt jelentősen csökken (mintegy 15°-ot), ezzel szemben a cinkhordozón kialakított natív bevonat esetében a peremszög értéke az üveghordozón mérhető peremszögnél jóval nagyobb, csökkenés mértéke pedig kisebb (körülbelül 5°).
- 2) A két hordozó és a rajtuk kialakított rétegek atomierő-mikroszkópiás vizsgálatából kiderült, hogy az eltérés lehetséges oka az, hogy a különböző szubsztátumok eltérő fizikai-kémiai kölcsönhatási képességük és morfológiájuk révén eltérően befolyásolják a rétegek szerkezetének kialakulását. Jól demonstrálják ezt az AFM-felvételek, miszerint az üveghordozón kialakított bevonatokban a rétegképződést fázisszeparáció kíséri.
- 3) A két féle szililező ágens (DCDMS és HMDS) hatásának tanulmányozása során arra a következtetésre jutottam, hogy üveghordozón kialakított nem térhálósított bevonatok esetében egyik reagens sem képes kialakítani tartósan hidrofób felületet, sem gőzterben, sem oldatfázisban történő szililezés során. Emellett a DCDMS és a kitozán reakciója során keletkező sósav a bevonatba hatolva módosítja annak szerkezetét, így a kezelt rétegek a natív bevonatnál is jobb nedvesíthetőséget mutattak bizonyos körülmények között.
- 4) Az üveghordozóra felvitt kitozánbevonatok keresztkapcsolása utáni szililezési reakciók azonban pozitív eredményeket szolgáltattak. Az 5%-os GDA oldatban 5 percig térhálósított, majd DCDMS 10%-os hexános oldatának gőzterében tartott minták esetében a peremszög értéke a natív bevonatokhoz képest jelentősen nőtt, és a csökkenés mértéke is csekély volt időben (30 perc alatt mintegy 5°). A cinkhordozón kialakított

bevonatok esetében ugyan ez az eljárás a natív bevonathoz képest jóval kisebb peremszöget eredményezett, azaz ebben az esetben a kezelés csak ront a felület ilyen jellegű tulajdonságain.

- 5) Az elektrokémiai – polarizációs – vizsgálatok eredményeiből kiderült, hogy az acilezésnek negatív hatása van a bevonatok korrózióval szembeni ellenállására, az indigókármin azonban jelentős védőhatást fejt ki. A natív kitozánbevonat esetében tapasztalható korróziós áramsűrűség-csökkenés kicsi volt, az acilezett bevonatnál pedig még ennél is kisebb a bevonat nélküli hordozón nyert eredményhez képest. Az indigókárminnal impregnált bevonat esetében a korróziós áramsűrűség egy nagyságrendet csökkent, az acilezett, majd impregnált bevonat esetében pedig szintén nagy mértékű, de nem olyan jelentős csökkenés volt tapasztalható. A jelenség oka feltehetően az indigókármin ionosan keresztkapcsoló hatásában, és az acilezési folyamat azon eredményében keresendő, hogy ezt a keresztkapcsoló hatást akadályozza.
- 6) A Na_2SO_4 -oldatban 240 percig tartott bevonatok impedancia-spektroszkópiai vizsgálatai szintén alátámasztják az előző pont állításait: a natív bevonat esetében a duzzadás során az impedancia spektrumok kismértékben közelítettek a hordozó impedancia-spektrumához, míg az IC-nal impregnált bevonat esetében a csökkenés nagyobb mértékű volt, de még a 240. perc után is jelentősebb védőhatást mutatott a bevonat, mint a natív. A spektrumok alakjának megváltozásáról megállapítható az is, hogy a bevonatok mindkét esetben stacionárius állapothoz tartottak mintegy négy óra után.

Az eddigi munka eredményeképpen számos megválaszolatlan kérdés maradt. További terveim között szerepel az üveg- és cinkhordozón kialakított rétegek behatóbb atomierő mikroszkópiás vizsgálata, hogy az eltérő nedvesedési tulajdonságok mélyebb okait megértsem. Ezen felül meg szeretnék bizonyosodni arról, hogy a DCDMS-nal történő szililezés során valóban a felszabaduló sósav okozza-e a natív bevonaton tapasztalhatónál kisebb vízperemszög-értékeket. A molekuláris kölcsönhatások vizsgálatára spektroszkópiai (FTIR) méréseket tervezek. Végül fontosnak tartom, hogy mélyebben megismerjem a cinkhordozóra felvitt bevonatok duzzadása során lejátszódó elektrokémiai folyamatokat, így további mérésekkel szándékozom újabb impedancia-spektrumok alapján meghatározni a duzzadó bevonatok egyes állapotaiban a spektrumra illeszthető ekvivalens áramkörök elemeinek értékét. Célom az, hogy olyan összefüggést találjak, ami kapcsolatot teremt az ekvivalens áramkörök áramköri elemeinek paraméterei és a bevonat duzzadásfoka között.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Hórvölgyi Zoltánnak, aki az egész mű készülése során támogatott, tanácsot adott és mindig volt ideje beszélni egy problémáról, vagy megvitatni a munkám során felmerülő szakmai kérdéseket. Köszönöm a bizalmát és azt a pozitív hozzáállást, amit mindig tapasztaltam a részéről és ami motivált a dolgozat elkészítése közben.

Szeretnék köszönetet mondani budapesti konzulensemnek, Dr. Albert Emőkének, hogy mindig kész volt segíteni, ha egy technikai problémában elakadtam és a Kolloidkémia csoport összes tagjának azért a jó hangulatért és légkörért, amiben a munkát elkészíthettem.

Köszönet illeti kolozsvári konzulensemét, Dr. Szabó Gabriellát, aki a mérések és a kiértékelések során is hatalmas segítséget nyújtott, illetve az ottani kutatócsoport tagjait: Both Júliát, Óvári Tamarát, Buier Reginát és Szőke Árpádot, hogy bevezettek az elektrokémia rejtelmeibe és kérdés esetén bátran fordulhattam hozzájuk.

Köszönöm Dr. Nagy Norbertnek az AFM-mérések elvégzésében és az adatok kiértékelésében és elemzésében nyújtott segítségét.

Soli Deo Gloria!

8. Az alkalmazott rövidítések jegyzéke

DCDMS	Diklór-dimetilszilán
GDA	Glutáraldehid
HMDS	Hexametil-diszilazán
IC	Indigókármin
IE	Inhibíciós effektus
OCP	Nyílt áramköri potenciál
TPP	Pentanátrium-tripolifoszfát

9. Irodalomjegyzék

- [1] R. Balasubramaniam, „On the corrosion resistance of Delhi iron pillar,” *Corrosion Science*, Kötet: 42, Szám: 12, Oldalszám: 2103-2129, 2000.
- [2] M. L. Zheludkevich, J. Tedim, C. S. R. Freire, S. C. M. Fernandes, S. Kallip, A. Lisenkov, A. Gandini és M. Ferreira, „Self-healing protective coatings with “green” chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor,” *Journal of Materials Chemistry*, Kötet: 21, Szám: 13, p. 4805, 2011.
- [3] M. N. El-Haddad, „Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium,” *International Journal of Biological Macromolecules*, Kötet: 55, Oldalszám: 142-149, 2013.
- [4] Á. F. Szőke, G. S. Szabó, Z. Hórvölgyi, E. Albert, L. Gaina és L. M. Muresan, „Eco-friendly indigo carmine-loaded chitosan coatings for improved anti-corrosion protection of zinc substrates,” *Carbohydrate Polymers*, Kötet: 3, Szám: 77, Oldalszám: 1-30, 2019.
- [5] Á. Ferenc Szőke, G. Szabó, Z. Simó, Z. Hórvölgyi, E. Albert, A. Gergely Végh, L. Zimányi és L. Maria Muresan, „Chitosan coatings ionically cross-linked with ammonium paratungstate as anticorrosive coatings for zinc,” *European Polymer Journal*, Oldalszám: 205-212, 2019.
- [6] Á. F. Szőke, G. S. Szabó, Z. Hórvölgyi, E. Albert, A. G. Végh, L. M. Muresan és L. Zimányi, „Accumulation of 2-Acetylamino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole in chitosan coatings for improved anticorrosive effect on zinc,” *International Journal of Biological Macromolecules*, Oldalszám: 1-43, 2019.
- [7] M. Chtchigrowsky, A. Primo, P. Gonzalez, K. Molvinger, M. Robitzer, F. Quignard és F. Taran, „Functionalized Chitosan as a Green, Recyclable, Biopolymer-Supported Catalyst for the [3+2] Huisgen Cycloaddition,” *Angewandte Chemie International Edition*, Kötet: 48, Szám: 32, Oldalszám: 5916-5920, 2009.
- [8] J. Carneiro, J. Tedim, S. C. M. Fernandes, A. J. D. Silvestre, A. Gandini, M. Ferreira és M. L. Zheludkevich, „Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium

- nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024,” *Progress in Organic Coatings*, Kötet: 75, Szám: 1, Oldalszám: 8-13, 2012.
- [9] K. Kurita, M. Hirakawa, S. Kikuchi, H. Yamanaka és J. Yang, „Trimethylsilylation of chitosan and some properties of the product,” *Carbohydrate Polymers*, Kötet: 56, Szám: 3, Oldalszám: 333-337, 2004.
- [10] W. Song, V. S. Gaware, Ö. V. Rúnarsson, M. Másson és J. F. Mano, „Functionalized superhydrophobic biomimetic chitosan-based films,” *Carbohydrate Polymers*, Kötet: 81, Szám: 1, Oldalszám: 140-144, 2010.
- [11] C. Rouget, „Des substances amylacees dans le tissu des animeaux, specialement les articles (chitine),” *Comptes Rendus Chimie*, Kötet: 48, Oldalszám: 792-795, 1859.
- [12] M. N. Ravi Kumar, „A review of chitin and chitosan applications,” *Reactive and Functional Polymers*, Kötet: 46, Oldalszám: 1-27, 2000.
- [13] P. Sorlier, A. Denuzière, C. Viton és A. Domard, „Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan,” *Biomacromolecules*, Kötet: 2, Oldalszám: 765-772, 2001.
- [14] R. A. A. Muzzarelli, „Human enzymatic activities related to the therapeutic administration of chitin derivatives,” *Cellular and Molecular Life Sciences*, Kötet: 53, Szám: 2, Oldalszám: 131-140, 1997.
- [15] N. Berezina, „Production and application of chitin,” *Physical Sciences Reviews*, Kötet: 1, Szám: 9, Oldalszám: 1-8, 2016.
- [16] C. R. Allan és L. A. Hadwiger, „The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition,” *Experimental Mycology*, Kötet: 3, Szám: 3, Oldalszám: 285-287, 1979.
- [17] N. Mati-Baouche, H. De Baynast, A. Lebert, S. Sun, C. J. S. Lopez-Mingo, P. Leclaire és P. Michaud, „Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan,” *Industrial Crops and Products*, Kötet: 58, Oldalszám: 244-250, 2014.

- [18] O. Lundvall, M. Gulppi, M. A. Paez, E. Gonzalez, J. Zagal, J. Pavez és G. Thompson, „Copper modified chitosan for protection of AA-2024,” *Surface and Coatigs Technology*, Kötet: 201, Szám: 12, Oldalszám: 5973-5978, 2007.
- [19] S. A. Umoren, M. J. Banera, T. Alonso-Garcia, C. A. Gervasi és M. V. Mirífico, „Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan,” *Cellulose*, Kötet: 20, Szám: 5, Oldalszám: 2529-2545, 2013.
- [20] J. Redepenning, G. Venkataraman, J. Chen és N. Stafford, „Electrochemical preparation of chitosan/hydroxyapatitecomposite coatings on titanium substrates,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Kötet: 66, Szám: 12, Oldalszám: 411-416, 2003.
- [21] R. A. Humble, „Cathodic Protection of Steel in Sea Water With Magnesium Anodes,” *CORROSION*, Kötet: 4, Szám: 7, Oldalszám: 358-370, 1948.
- [22] R. A. Dickie, „Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry,” *Progress in Organic Coatings*, Kötet: 25, Szám: 1, Oldalszám: 3-22, 1994.
- [23] W.-K. Lu, R. L. Elsenbaumer és B. Wessling, „Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline,” *Synthetic Metals*, Kötet: 71, Szám: 1-3, Oldalszám: 2163-2166, 1995.
- [24] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J. I. Iribarren és C. Alemán, „Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint,” *Corrosion Science*, Kötet: 50, Szám: 3, Oldalszám: 721-728, 2008.
- [25] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bounais, M. Traisnel és F. Bentiss, „Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media,” *Corrosion Science*, Kötet: 44, Szám: 3, Oldalszám: 573-588, 2002.
- [26] H. Elmsellem, M. H. Youssouf, A. Aouniti, T. Ben Hadda, A. Chetouani és B. Hammouti, „Adsorption and inhibition effect of curcumin on mild steel corrosion in hydrochloric acid,” *Russian Journal of Applied Chemistry*, Kötet: 87, Szám: 6, Oldalszám: 744-753, 2014.
- [27] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh és S. J. Hashemi, „Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the

- inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid),” *Corrosion Science*, Kötet: 51, Szám: 9, Oldalszám: 1935-1949, 2009.
- [28] M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald és M. S. G. Ferreira, „Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor,” *Chemistry of Materials*, Kötet: 19, Szám: 3, Oldalszám: 402-411, 2007.
- [29] C. Le Tien, M. Lacroix, P. Ispas-Szabo és M.-A. Mateescu, „N-acylated chitosan: hydrophobic matrices for controlled drug release,” *Journal of Controlled Release*, Kötet: 93, Szám: 1, Oldalszám: 1-13, 2003.
- [30] J. Desbrières, C. Martinez és M. Rinaudo, „Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour,” *International Journal of Biological Macromolecules*, Kötet: 19, Szám: 1, Oldalszám: 21-28, 1996.
- [31] L. Baldino, S. Concilio, S. Cardea, I. De Marco és E. Reverchon, „Complete glutaraldehyde elimination during chitosan hydrogel drying by SC-CO₂ processing,” *The Journal of Supercritical Fluids*, Kötet: 103, Oldalszám: 70-76, 2015.
- [32] K. Lee, W. Ha és W. Park, „Blood compatibility and biodegradability of partially N-acylated chitosan derivatives,” *Biomaterials*, Kötet: 16, Szám: 16, Oldalszám: 1211-1216, 1995.
- [33] Y. Hu, Y. Du, J. Yang, J. Tang, J. Li és X. Wang, „Self-aggregation and antibacterial activity of N-acylated chitosan,” *Polymer*, Kötet: 48, Szám: 11, Oldalszám: 3098-3106, 2007.
- [34] J. Xu, S. McCarthy, R. Gross és D. Kaplan, „Chitosan Film Acylation and Effects on Biodegradability,” *Macromolecules*, Kötet: 29, Szám: 10, Oldalszám: 3436-3440, 1996.
- [35] K. Kurita, „Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans,” *Marine Biotechnology*, Oldalszám: 203-226, 2006.
- [36] E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Seps, N. Ábrahám és Z. Hórvölgyi, „Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Kötet: 9, Szám: 10, Oldalszám: 920-930, 2007.

- [37] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.-P. Hannula és A. Leyland, „Corrsion performance of some titanium-based hard coatings,” *Surface and Coatings Technology*, Kötet: 49, Oldalszám: 489-495, 1991.
- [38] L. H. Chen, T. Li, C. C. Chan, R. Menon, P. Balamurali, M. Shaillender, B. Neu, X. M. Ang, P. Zu, W. C. Wong és K. C. Leong, „Chitosan based fiber-optic Fabry-Perot humidity sensor,” *Sensors and Atuators B: Chemical*, Oldalszám: 167-172, 2012.
- [39] Z. Ye és X. Zhao, „Phase imaging atomic force microscopy in the characterization of biomaterials,” *Journal of Microscopy*, Kötet: 238, Szám: 1, Oldalszám: 27-35, 2010.
- [40] E. Bormashenko, „Why does the Cassie–Baxter equation apply?,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Kötet: 324, Szám: 1-3, Oldalszám: 47-50, 2008.
- [41] M. Péter, Duzzadási és felszívódási vizsgálatok mártásos technikával előállított kitozánbevonatokon, Szakdolgozat, Budapest: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, 2018.