

Polimer alapú szorbensek adszorpciós/deszorpciós tulajdonságainak vizsgálata

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Virág Lilla
okleveles vegyészmérnök

Témavezetők:

Dr. Bocsi Róbert
adjunktus

Dr. Pethő Dóra
egyetemi docens

DOI:10.18136/PE.2024.894

Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola
Veszprém
2024

Polimer alapú szorbensek adszorpciós/deszorpciós tulajdonságainak vizsgálata

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Vegyéssz mérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Bio-, környezet- és vegyész mérnöki tudományok tudományágban

Írta: Virág Lilla

Témavezető/i: Dr. Bocsi Róbert
Dr. Pethő Dóra

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(témavezető)

.....
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....
(az EDHT elnöke)

Kivonat

A szerző kutató munkája során politejsav (PLA) szemcsehalmozok, granulátumok és mikroszemcsék adszorpciós tulajdonságait vizsgálata. Kísérleteket hajtott végre illóolajokkal (*Melissa officinalis*, *Foeniculum vulgare*, *Thymus vulgaris*) annak meghatározására, hogy milyen mértékben változnak meg a polimer szemcsék tulajdonságai. Megvizsgálta továbbá azt, hogy milyen kapcsolat van az adszorpciós tulajdonságok és a Hansen-féle oldhatósági paraméterek között, valamint, hogy az oldószer és az illóolaj adszorpció befolyásolja-e a granulátumok, illetve a mikroszemcsék termikus tulajdonságait.

A PLA granulátumok oldószer, illetve illóolaj adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata során meghatározta, hogy különböző kulcskomponensek, jelen esetben illóolajok adszorpciója révén, hogy változik meg a granulátumok oldószerfelvétele.

Emulziós módszerrel mikroszemcséket állított elő, majd megvizsgálta a különböző emulziós módszerekkel, különböző paraméterek mellett előállított mikroszemcse halmazok adszorpciós tulajdonságait. Meghatározta, hogy a szemcsék illóolaj felvételét különböző koncentrációjú illóolaj oldatokban, különböző típusú granulátumokból előállított, azonos méretű mikroszemcse halmazokon. Továbbá vizsgálatokat végzett a szemcseméret és a szemcse belső szerkezetének együttes hatására nézve.

A szerző vizsgálatokat végzett szuperkritikus állapotú fluidumban is. Megvizsgálta az alkalmazott nyomás, valamint szemcseméret és a szemcse porozitásának hatását különböző oldószerek felhasználásával előállított PLA mikroszemcse halmazok esetében az illóolajok adszorpciójára és kibocsátására nézve.

Abstract

The author has investigated the adsorption properties of polylactic-acid (PLA) granules and microparticles. It was investigated how different essential oils (e.g. *Melissa officinalis*, *Foeniculum vulgare*, *Thymus vulgaris*) change the properties of polymer particles. The author has also investigated the relationship between adsorption properties and Hansen's solubility parameters, and whether solvent and essential oil adsorption affect the thermal properties of granules and microparticles, respectively.

By investigating the solvent and essential oil adsorption properties of PLA granules, it was determined how the solvent uptake of the granules changes through the adsorption of different key components, in this case essential oils.

Emulsion method was used to prepare microparticles and then the adsorption properties of microparticles prepared by different emulsion methods with different parameters were investigated. The essential oil uptake of PLA microparticles in essential oil solutions of different concentrations was investigated on microparticle of the same size, prepared from different types of granules. Furthermore, experiments have been carried out to investigate the combined effect of particle size and internal structure of the particles on the essential oil uptake of PLA microparticles.

The author also investigated the sorption properties of the PLA microparticles in supercritical fluid. The effect of applied pressure, particle size and porosity on the adsorption and release of essential oils were investigated.

Абстракт

Автор исследовал адсорбционные свойства гранул и микрочастиц полилактидной кислоты (PLA). Было исследовано, как различные эфирные масла (*Melissa officinalis*, *Foeniculum vulgare*, *Thymus vulgaris*) изменяют свойства полимерных частиц. Автор также исследовал взаимосвязь между адсорбционными свойствами и параметрами растворимости Хансена, и влияет ли адсорбция растворителя и эфирного масла на термические свойства гранул и микрочастиц, соответственно.

Автор приготовил микрочастицы эмульсионным методом и исследовал адсорбционные свойства стопок микрочастиц, приготовленных различными эмульсионными методами с разными параметрами.

Адсорбционные свойства растворителя и эфирных масел гранул PLA были исследованы, чтобы определить, как поглощение растворителя гранулами изменяется в результате адсорбции различных ключевых компонентов, в данном случае эфирных масел. Поглощение эфирного масла микрочастицами PLA в растворах эфирного масла различной концентрации было исследовано на микрочастицах одинакового размера, приготовленных из различных типов гранул. Кроме того, были проведены эксперименты по изучению совместного влияния размера частиц и внутренней структуры частиц на поглощение эфирного масла микрочастицами PLA.

Автор также исследовал сорбционные свойства микрочастиц PLA в сверхкритической жидкости. Было исследовано влияние приложенного давления, размера частиц и пористости на адсорбцию и высвобождение эфирных масел.

Tartalomjegyzék

| | |
|---|-----|
| Jelölésjegyzék..... | I |
| Rövidítésjegyzék | II |
| Ábrajegyzék..... | III |
| Táblázatjegyzék | VI |
| 1 Bevezetés..... | 1 |
| 2 Irodalmi összefoglaló | 3 |
| 2.1 Politejsav..... | 3 |
| 2.1.1 Előállítás | 4 |
| 2.1.2 Jellemző tulajdonságok | 4 |
| 2.1.3 PLA oldhatósága | 7 |
| 2.1.4 Alkalmazás | 10 |
| 2.2 Illóolajok hatása PLA tulajdonságaira | 11 |
| 2.3 PLA adszorpciós tulajdonságai..... | 14 |
| 2.3.1 Diffúzió leírása PLA szemcsékben..... | 14 |
| 2.3.2 PLA illóolaj felvétele és kibocsátása..... | 19 |
| 2.4 PLA viselkedése szuperkritikus állapotú fluidumokban..... | 23 |
| 2.4.1 PLA tulajdonságai szuperkritikus állapotú fluidumban | 23 |
| 2.4.2 PLA impregnálása szuperkritikus körülmények között | 25 |
| 2.5 PLA szemcsehalmaz előállítása..... | 28 |
| 2.5.1 Mikroszemcsék előállítása emulziós módszerrel | 29 |
| 2.5.2 Porózus mikroszemcsék előállítása | 31 |
| 3 Anyagok és módszerek..... | 38 |
| 3.1 Felhasznált anyagok..... | 38 |
| 3.2 PLA mikroszemcsék előállítása..... | 38 |
| 3.2.1 O/W emulziós módszer | 39 |
| 3.2.2 $W_1/O/W_2$ emulziós módszer..... | 39 |
| 3.3 Adszorpciós vizsgálatok | 39 |
| 3.3.1 Granulátumok oldhatóságának és duzzadásának vizsgálata..... | 39 |
| 3.3.2 Granulátumok illóolaj felvételének vizsgálata | 40 |
| 3.3.3 Mikroszemcsék illóolajfelvételének vizsgálata..... | 41 |
| 3.4 Illóolajfelvétel vizsgálata szuperkritikus körülmények között | 42 |
| 3.5 DSC vizsgálat | 43 |
| 3.6 Szemcseméret meghatározás | 43 |
| 3.7 Oldhatósági paraméter meghatározása | 43 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4 | Eredmények kiértékelése..... | 46 |
| 4.1 | PLA mikroszemcsehalmazok előállítás..... | 46 |
| 4.1.1 | Előállítási paraméterek hatása PLA mikroszemcse halmazok tulajdonságaira..... | 46 |
| 4.1.2 | Mikroszemcse halmazok termikus tulajdonságai..... | 54 |
| 4.2 | PLA granulátumok adszorpciós tulajdonsága..... | 59 |
| 4.2.1 | Granulátumok oldószerfelvétele..... | 59 |
| 4.2.2 | Illóolajok hatása granulátumok oldószerfelvételére..... | 61 |
| 4.2.3 | Illóolaj felvétel alakulása különböző oldószerek esetében..... | 65 |
| 4.2.4 | PLA granulátumok illóolajfelvétele és a Hansen-féle oldhatósági paraméter kapcsolata..... | 69 |
| 4.2.5 | Illóolajok hatása a granulátumok termikus tulajdonságaira..... | 72 |
| 4.3 | PLA mikroszemcse halmazok illóolaj adszorpciója..... | 73 |
| 4.3.1 | Koncentráció hatása mikroszemcse halmazok illóolajfelvételére..... | 74 |
| 4.3.2 | Szemcseméret hatása mikroszemcse halmazok illóolajfelvételére..... | 78 |
| 4.3.3 | Szemcsék belső szerkezetének hatása mikroszemcse halmazok illóolajfelvételére és leadására..... | 83 |
| 4.3.4 | PLA mikroszemcsék illóolajfelvétele és a Hansen-féle oldhatósági paraméter kapcsolata..... | 86 |
| 4.3.5 | Illóolajok hatása a mikroszemcsék termikus tulajdonságaira..... | 90 |
| 4.4 | PLA adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata szuperkritikus körülmények között..... | 92 |
| 4.4.1 | Különböző oldószer felhasználásával előállított mikroszemcsék tulajdonságai SC fluidumban..... | 93 |
| 4.4.2 | Nyomás hatása mikroszemcsék tulajdonságaira SC fluidumban..... | 102 |
| 4.4.3 | PLA mikroszemcsék SC fluidumban mutatott adszorpciós tulajdonságai és a Hansen-féle oldhatósági paraméter kapcsolata..... | 108 |
| 4.4.4 | SC fluidum hatása PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságaira..... | 109 |
| 5 | Összefoglaló..... | 112 |
| | Tézisek..... | 116 |
| | Thesis..... | 118 |
| | Publikációk..... | 120 |
| | Irodalomjegyzék..... | 122 |
| | Köszönetnyilvánítás..... | 128 |
| | Mellékletek..... | 129 |

Jelölésjegyzék

| | | |
|-----------------------|---|--------------------------------|
| m/m% | tömegszázalék | % |
| δ_d | a diszperziós erőkhöz való hozzájárulást jellemző paraméter | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| δ_p | a poláris kölcsönhatásokat jelölő paraméter | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| δ_h | a H-kötés kialakulását jellemző paraméter | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| δ_t | teljes oldhatósági paraméter | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| R_a | polimer-oldószer affinitás | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| R_0 | a Hansen-térben az oldószer-polimer affinitást jelölő kölcsönhatási gömb sugara, melybe a polimert jól oldó oldószerek esnek bele | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| $\delta_{t,EO}$ | az illóolaj teljes oldhatósági paramétere | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| $\Delta\delta_{p,EO}$ | az illóolaj δ_p értékének eltérése a PLA δ_p értékétől | $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ |
| $d_{\text{átlag}}$ | átlagos szemcseméret | μm |
| d_{10} | az a szemcseméret, amelynél a szemcsehalmaz 10%-a kisebb méretű | μm |
| d_{50} | az a szemcseméret, amelynél a szemcsehalmaz 10%-a kisebb méretű | μm |
| d_{90} | az a szemcseméret, amelynél a szemcsehalmaz 10%-a kisebb méretű | μm |
| T_g | üvegesedési átmeneti hőmérséklet | $^{\circ}\text{C}$ |
| T_{cc} | hidegkristályosodási hőmérséklet | $^{\circ}\text{C}$ |
| T_m | olvadási hőmérséklet | $^{\circ}\text{C}$ |
| H_m^0 | 100%-ban kristályos PLA olvadási entalpiája | kJ/kg |
| H_m | olvadási entalpia | kJ/kg |
| H_{cc} | hidegkristályosodási entalpia | kJ/kg |
| $X_c\%$ | kristályossági fok | % |
| k' | retenciós faktor | |

Rövidítésjegyzék

| | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| PLA | Politejsav |
| HSP | Hansen-féle oldhatósági paraméter |
| RED | relatív energia távolság |
| PVA | polivinil-alkohol |
| O/W | egyszeres emulziós módszer |
| W ₁ /O/W ₂ | kettős emulziós módszer |
| EO | illóolaj |

Ábrajegyzék

1. ábra: Reakcióutak PLA előállításánál [4]
2. ábra: PLA kristályszerkezetének felépítése [11]
3. ábra: Különböző polimerek gázzáró tulajdonságai [2]
4. ábra: A PLA (■) oldhatósági tartománya poláros aprotikus (○), poláris protikus és apoláros (×) oldószerek esetén a Hansen-térben [15]
5. ábra: Timol kibocsátása PLA szemcsékből [37]
6. ábra: Különböző komponensek kibocsátása PLA szemcsékből az első órában [37]
7. ábra: scCO₂ oldhatósága PLA-ban [51]
8. ábra: Emulziós módszerrel előállított mikroszemcsék típusai [59]
9. ábra: Mikroszemcsék előállítása emulziós módszerrel
10. ábra: Mikroszemcsék előállítása kettős oldószer elpárologtatásos emulziós módszerrel
11. ábra: Oldószer elpárologtatásos módszerrel készített szemcsék szerkezete [62]
12. ábra: Pórusátmérő változása az ammónium-hidrogénkarbonát koncentráció függvényében [74]
13. Ábra: Szuperkritikus kromatográf
14. ábra: Különböző méretű PLA mikroszemcse halmazok SEM felvételei
15. ábra: Különböző szerves oldószer alkalmazásával előállított szemcsehalmazok szemcseméret eloszlása
16. ábra: Különböző oldószerekkel készített szemcsehalmazok SEM felvételei: a. PLA_DKM_100 és b. PLA_K_100 szemcsehalmazok esetében
17. ábra: Különböző emulziós módszerrel előállított PLA szemcsehalmazok SEM felvételei: a. O/W és b. W₁/O/W₂ emulziós módszerrel készített szemcsehalmazok esetében
18. ábra: SEM felvétel egy PLA mikroszemcse felületéről
19. ábra: A két különböző típusú granulátum DSC termogramja: a. az első felfűtés és b. a második felfűtés esetében
20. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai az első felfűtés esetén a granulátum típusának függvényében: a. 3D850 és b. 4043D
21. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai a második felfűtés esetén granulátum típusának függvényében: a. 3D850 és b. 4043D
22. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai az előállítás során alkalmazott oldószer függvényében: a. az első felfűtés és b. a második felfűtés esetében
23. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai az átlagos szemcseméret változtatásának függvényében: a. az első felfűtés és b. a második felfűtés esetében
24. ábra: Granulátum oldószer felvétele
25. ábra: Felvett nedvességtartalom alakulása a mérési időtartam változtatása során
26. ábra: Granulátum szemcsék átmérőjének változása
27. ábra: Oldószerfelvétel különböző koncentrációjú etanol oldószerrel készített az illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén
28. ábra: Oldószerfelvétel különböző koncentrációjú metanol oldószerrel készített az illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén
29. ábra: Oldószerfelvétel különböző koncentrációjú n-hexán oldószerrel készített az illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

30. ábra: Fajlagos illóolaj felvétel különböző koncentrációjú etanolos illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén
31. ábra: Fajlagos illóolaj felvétel különböző koncentrációjú metanolos illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén
32. ábra: Fajlagos illóolaj felvétel különböző koncentrációjú hexános illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén
33. ábra: Az oldószerfelvétel az illóolajok oldhatósági paraméterének függvényében 1,5 m/m%-os oldatkoncentráció esetén
34. ábra: Az F típusú granulátumok által adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége az illóolajok oldhatósági paraméterének függvényében: a. 1,5 m/m%-os oldatok, b. 2 m/m%-os oldatok esetén.
35. ábra: A minták DSC termogramjai a 3D850 PLA-granulátum esetén az adszorpciót követően: a. az első felfűtési szakasz és b. a második felfűtési szakasz
36. ábra: Különböző típusú granulátumból előállított PLA szemcsehalmazok oldószerfelvétele
37. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) etanolos oldatban: a. az F granulátumból és b. a P granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében
38. ábra: Illóolaj felvétel (%) etanolos oldatban: a. az F granulátumból és b. a P granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében
39. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) metanolos oldatban: a. az F granulátumból és b. a P granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében
40. ábra: Illóolaj felvétel (%) metanolos oldatban: a. az F granulátumból és b. a P granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében
41. ábra: Különböző méretű mikroszemcsék oldószer felvétele (g oldószer/ g PLA) etanolos oldatban: a. PLA_DKM és b. PLA_K szemcsehalmazok esetén
42. ábra: Különböző méretű mikroszemcsék oldószer felvétele (g oldószer/ g PLA) metanolos oldatban: a. PLA_DKM és b. PLA_K szemcsehalmazok esetén
43. ábra: Illóolaj felvétel (%) etanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében
44. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) etanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében
45. ábra: Illóolaj felvétel (%) metanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében
46. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) metanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében
47. ábra: Különböző szerkezetű szemcsehalmazok illóolaj felvétele (mg EO/g PLA) etanolos oldatban
48. ábra: Összefüggés az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentráció és a kialakult szemcsék illóolaj felvétele között
49. ábra: Különböző szerkezetű szemcsehalmazok illóolajleadása
50. ábra: A HSP változása az illóolaj koncentrációjának függvényében: a. citromfű illóolaj és b. kakukkfű és édeskömény illóolajok esetében.
51. ábra: A HSP és a fajlagos illóolajfelvétel közötti összefüggés: a. etanolos és b. metanolos illóolaj oldatok esetében

52. ábra: A HSP és a fajlagos illóolajfelvétel közötti összefüggés etanolos illóolaj oldatban: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerek alkalmazásával előállított PLA szemcsehalmazok esetében
53. ábra: A HSP és a fajlagos illóolajfelvétel közötti összefüggés metanolos illóolaj oldatban: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerek alkalmazásával előállított PLA szemcsehalmazok esetében
54. ábra: A minták DSC mérés első felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpciós mérést követően: a. a 3D850 típusú és b. 4043D típusú granulátumból előállított szemcsék esetében
55. ábra: A minták DSC mérés második felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpciós mérést követően: a. a 3D850 típusú és b. 4043D típusú granulátumból előállított szemcsék esetében
56. ábra: A minták DSC mérés első felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpciós mérést követően: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében
57. ábra: A minták DSC mérés második felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpciós mérést követően: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében
58. ábra: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok
59. ábra: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok
60. ábra: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok
61. ábra: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok eltérő nyomásokon: a. 100 bar, b. 150 bar és c. 200 bar nyomáson végzett mérés esetén
62. ábra: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok eltérő nyomásokon: a. 100 bar, b. 150 bar és c. 200 bar nyomáson végzett mérés esetén
63. ábra: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok: a. 100 bar, b. 150 bar és c. 200 bar nyomáson végzett mérés esetén
64. ábra: A HSP és az illóolajok retenciós ideje közötti összefüggés: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerek alkalmazásával előállított PLA szemcsehalmazok esetében
65. ábra: A HSP és az illóolajok retenciós ideje közötti összefüggés eltérő nyomásokon
66. ábra: A DSC mérés első felfűtési szakaszának termogrammjai az SC fluidummal való interakció előtt és után: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében
67. ábra: A DSC mérés második felfűtési szakaszának termogrammjai az SC fluidummal való interakció előtt és után: a. diklórmétán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében

Táblázatjegyzék

1. táblázat: PLA fizikai tulajdonságai a sztereokémia függvényében [2, 8]
2. táblázat: Amorf PLA gázzáró tulajdonságai [13]
3. táblázat: Szemcsemorfológia az illóolaj viszkozitás függvényében [30]
4. táblázat: Timol diffúziós állandója PLA filmekből az impregnálási paraméterek függvényében
5. táblázat: A szemcseméret és kihozatal a felületaktív anyag típusa és koncentrációja függvényében
6. táblázat: A szemcseméret és kihozatal az előállítási paraméterek függvényében
7. táblázat: A szemcseméret és kihozatal az előállítási paraméterek függvényében
8. táblázat: A szemcseméret és kihozatal a belső vizes fázis aránya és koncentrációja függvényében
9. táblázat: Granulátumok illóolaj felvételének vizsgálata során alkalmazott jelölések
10. táblázat: A PLA, az illóolajok és az oldószerek oldhatósági paraméterei és RED-értékei
11. táblázat: Mikroszemcsék illóolaj felvételének vizsgálata során alkalmazott jelölések
12. táblázat: Referencia minták esetén kapott kromatográfiás csúcsok alatti terület
13. táblázat: Etanol injektálás esetén kapott kromatográfiás csúcsok retenciós ideje
14. táblázat: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetében
15. táblázat: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében
16. táblázat: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetében
17. táblázat: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében
18. táblázat: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetében
19. táblázat: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében
20. táblázat: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében (folytatás)
21. táblázat: Referencia minták esetén kapott kromatográfiás csúcsok alatti terület a nyomás változtatása esetén
22. táblázat: Etanol injektálás esetén kapott kromatográfiás csúcsok retenciós ideje eltérő nyomásokon
23. táblázat: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paraméterei eltérő nyomásokon
24. táblázat: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paramét eltérő nyomásokon
25. táblázat Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paramét eltérő nyomásokon

1 Bevezetés

A mindennapi élet szinte minden területén alkalmazunk különböző polimereket. A polimerek sokféleségét és tulajdonságaik sokoldalúságát olyan termékek széles skálájának előállítására használják fel, amelyek orvosi és technológiai fejlesztéseket, energiamegtakarítást és más társadalmi előnyöket eredményeznek. Azonban a fosszilis eredetű polimerek környezetre gyakorolt káros hatásai miatt az iparban egyre nagyobb jelentőséggel bírnak a biológiailag lebomló polimerek. Manapság már szinte minden fosszilis-alapú hagyományos műanyaghoz és alkalmazási területéhez létezik egy-egy alternatív megoldás bioműanyag formájában. Ezek a bioműanyagok hasonló tulajdonságokkal bírnak, mint a hagyományos műanyagok, azzal az előnnyel, hogy a karbonlábnyomuk kisebb.

Egy műanyag alapanyag akkor nevezhető „bio”-nak, ha bio-alapú vagy biológiailag lebontható, vagy bio-alapú és biológiailag lebontható. A biopolimerek közé sorolhatók a természetes polimerek (keményítő, alginát, cellulóz), a bio-alapú és biológiailag lebomló polimerek, mint a politejsav vagy a poliglikolsav, valamint a bio-alapú de nem lebomló polimerek, mint a bio-polietilén vagy a bio-polipropilén. Továbbá szintén a biopolimerek közé sorolhatók a petrokémiai úton előállított, de biológiailag lebontható polimerek, mint a polikaprolakton. A biopolimereket gyakran alkalmazzák élelmiszerek csomagolásához, orvosi alkalmazási területeken (implantátumok, varratok, csavarok) vagy szabályozott hatóanyag-leadó rendszerek hordozójaként.

Mind a fosszilis-alapú polimerek, mind a biopolimerek esetében, a polimer és a környezete között kialakuló kölcsönhatások befolyásolják annak alkalmazhatóságát. Ez különösen fontos lehet az olyan alkalmazási területeken, mint a csomagolás vagy a szabályozott hatóanyag-leadó rendszerek. Például csomagolóanyagok esetén a környezettel vagy csomagoltanyaggal való érintkezés következtében megváltozhatnak a polimer mechanikai tulajdonságai (szakító szilárdsága szakadási nyúlás), áteresztőképessége, oldhatósága, degradációja. Az itt fellelhető anyagrendszerek között végbemenő folyamatokat tekintve elsősorban adszorpciós és diffúziós folyamatok a meghatározók. A polimer és a környezete között kialakuló kölcsönhatások miatt fontos vizsgálni a polimerek adszorpciós és diffúziós tulajdonságait ezen alkalmazási terület vonatkozásában.

Kutatómunkám során egy biopolimer, a politejsav (PLA, polylactic-acid) adszorpciós tulajdonságainak a vizsgálatával foglalkoztam. A különböző méretű, szerkezetű és

összetételű PLA szemcsehalmazok, granulátumok és mikroszemcsék adszorpciós tulajdonságait vizsgáltam különböző adalékokkal. Különböző adalékok, például növényekből (például *Melissa officinalis*, *Foeniculum vulgare*, *Thymus vulgaris*) kinyert illóolajokkal kialakuló kölcsönhatások következtében megváltoznak a szemcsék mechanikai (szakító szilárdsága szakadási nyúlás) és fizikai-kémiai (oldhatóság, termikus tulajdonságok, kristályossági fok) tulajdonságai. Megvizsgáltam továbbá azt is, hogy ezek az adszorpciós tulajdonságok milyen kapcsolatban állnak a komponensek polimerbeli oldhatóságával. Az itt felfedezett összefüggések megismerése által későbbiekben a hasonló tulajdonságok becsülhetők lehetnek.

2 Irodalmi összefoglaló

A biológiailag lebomló polimerek szerepe a polimer feldolgozásban egyre növekszik. Egyrészt a növekvő környezeti problémák miatt, másrészt annak köszönhetően, hogy ezen polimerek alkalmazási területei széleskörűek. Alkalmazhatóak, mint orvosbiológiai termékek, csomagolások, valamint alapanyagok lehetnek különböző fogyasztói termékek előállításához [1].

2.1 Politejsav

A PLA az egyik legígéretesebb biopolimernek számít, mivel monomere a tejsav nem toxikus, megújuló nyersanyagból előállítható (fermentációval cukrokból, ami származhat például cukornádból vagy kukoricakeményítőből), illetve egy a természetben is előforduló szerves sav [2].

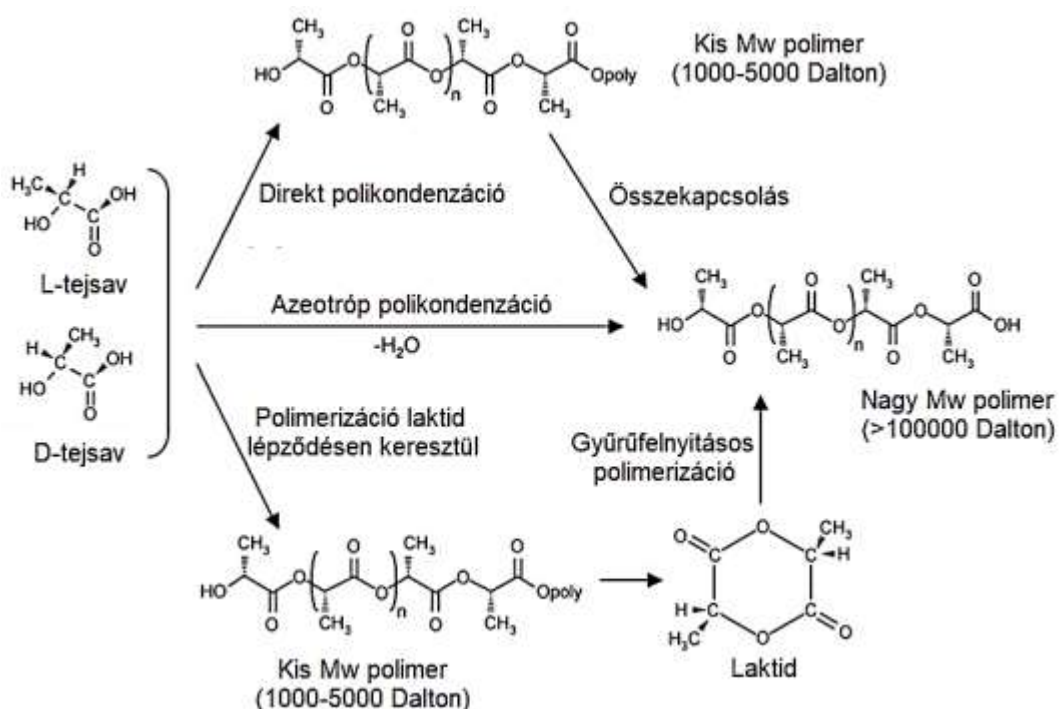
A biopolimerek előnyei közé sorolhatók, hogy környezetbarátok (biológiai úton lebomlatók, újrahasznosíthatók, komposztálhatók) és biokompatibilisek. A biokompatibilitás a PLA egyik legvonzóbb tulajdonsága, különösen az orvosbiológiai alkalmazások vonatkozásában. A biokompatibilis anyagokra jellemző, hogy nem okoznak toxikus vagy karcinogén hatást a helyi szövetekben, a bomlástermékek jelenléte nem befolyásolhatja a szövetek gyógyulását. További kedvező tulajdonsága közé sorolható, hogy széleskörű a termikus feldolgozhatósága (feldolgozható fröccsöntéssel, extrudálással, fúvással, lágyítással, szál- és filmképzéssel) és hőkezelhetősége, mint más biopolimereknek (mint például a poli-hidroxi-alkanoát (PHA), a poli-etilén-glikol (PEG), a poli-kaprolaktám (PCL)). Mindemellett a PLA előállításához 25-55%-kal kevesebb energia szükséges, mint a kőolaj alapú polimerek előállításához [2, 3].

Előnyei mellett több hátrányos tulajdonsága is van, melyek korlátozzák az alkalmazási lehetőségeit. Kedvezőtlen tulajdonságai közé sorolható: a kis szívóssága (törékeny, szakadási nyúlása kisebb, mint 10%), hidrofób jellege (statikus víz érintkezési szöge $\sim 80^\circ$), reaktív oldalláncainak hiánya és lassú lebomlása. A lebomlási sebesség elsősorban az orvosi alkalmazások tekintetében kiemelkedően fontos, mert lassú bomlása következtében in vivo élettartama egyes esetekben akár több év (például 5 év) is lehet. Reaktív oldalláncok hiányában a PLA inert polimer, ennek következtében a polimer felületének módosítása vagy tömbfázisbeli módosítása nehezen oldható meg [1, 2, 3].

2.1.1 Előállítás

A polimer kétféle úton állítható elő a monomerből. Polikondenzációval történő szintézissel tejsavból és gyűrűfelnýtásos polimerizációval laktidból katalizátor alkalmazása mellett (1. ábra). Lehetőséges továbbá a PLA előállítása enzimatis folyamatok útján lipázok alkalmazásával is. Ezzel a folyamattal kikerülhető a fém katalizátorok alkalmazása.

A polikondenzációs előállítás előnye, hogy gazdaságos és könnyen kontrollálható. De a gyűrűfelnýtásos polimerizációs eljárással szemben a keletkező termék nem tiszta, szennyeződések tartalmaz a végbemenő mellékreakciók miatt. Polikondenzációs eljárással elsősorban kis molakulatömegű (M_w) ($M_w=1000-5000$ Dalton) PLA állítható elő. Nagy molakulatömegű PLA előállításának elsődleges módja a gyűrűfelnýtással történő polimerizációs eljárás. A gyűrűfelnýtásos polimerizáció során képződő köztitermék a laktid, mely igen jelentős szereppel bír és tisztasága kritikus a PLA tulajdonságaira nézve. Ez a polimerizációs eljárás igen energia és idő igényes folyamat. A gyűrűfelnýtásos eljárással nagy molakulatömegű termék ($M_w >100000$ Dalton) állítható elő, de drága mivel nagy tisztaságú (>99%) laktid monomer szükséges hozzá [1, 4, 5, 6, 7].



1. ábra: Reakcióutak PLA előállítása során [4]

2.1.2 Jellemző tulajdonságok

A tejsav optikai aktivitásának köszönhetően megkülönböztetünk L- és D-tejsavat. Ebből a két izomerből három különböző laktid izomer képződhet: L,L-laktid, D,D-laktid és D,L-

laktid (mezo-laktid), melyeknek megfelelően a belőlük képződött polimer lehet: PLLA (poli-L-tejsav), és PDLA (poli-D,L-tejsav). Az L és D módosulatok az optikailag aktív sztereoizomerek [3, 4].

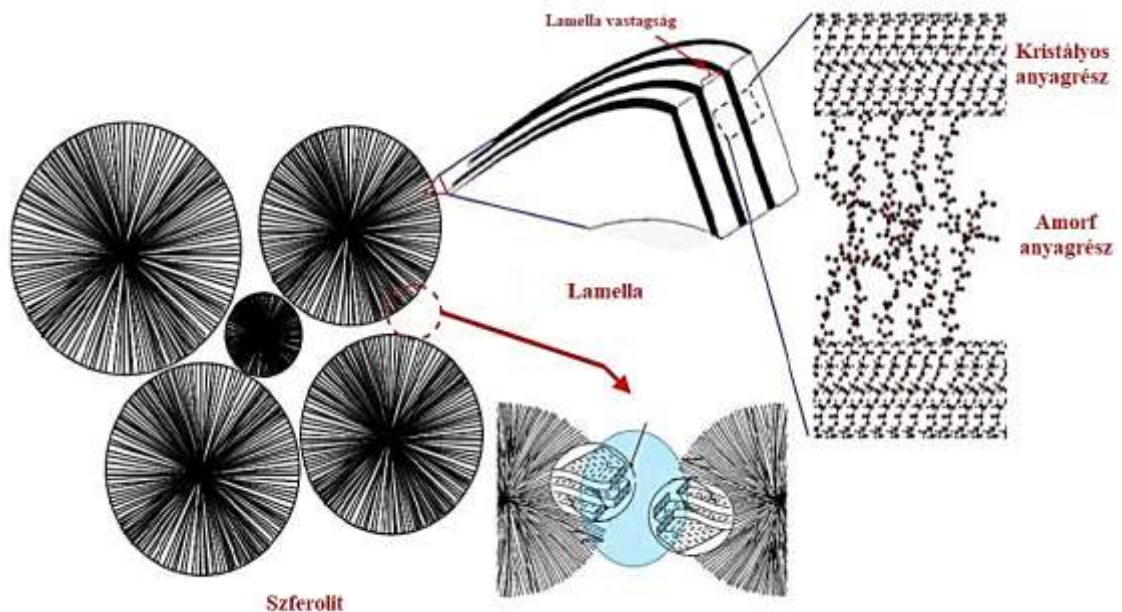
A polimer sztereokémiája és a termikus feldolgozása közvetlen hatással van a PLA kristályosságára, és így a polimer tulajdonságaira, mint például az üvegesedési átmeneti hőmérséklet, olvadáspont, sűrűség és mechanikai tulajdonságok (1. táblázat). A polimerek egyik fontos tulajdonsága a kristályosodás mértéke, avagy kristályossági foka. A kristályossági fok a polimerben lévő kristályos régió mennyiségét adja meg az amorf régióhoz viszonyítva [2].

1. táblázat: PLA fizikai tulajdonságai a sztereokémia függvényében [2, 8]

| | PLA | PLLA | PDLA |
|---|------------|-------------|-------------|
| Sűrűség, (g/cm³) | 1,21-1,25 | 1,24-1,30 | 1,25-1,27 |
| Szakítószilárdság, (MPa) | 21-60 | 16-150 | 28-50 |
| Üvegesedési átmeneti hőmérséklet, (°C) | 45-60 | 55-65 | 50-60 |
| Olvadási hőmérséklet, (°C) | 150-162 | 170-200 | amorf |

A polimerek lehetnek szemikristályosak vagy amorfok. A kristályos polimerek szerkezete hierarchikus felépítésű, különböző egymásra épülő szerkezeti egységekből állnak. A legkisebb szerkezeti egység az elemi cella, melyen nagyobb egységeket, krisztallitokat alkotnak. A krisztallitokban már nemcsak rendezett, hanem amorf láncrészek is megtalálhatóak. A krisztallitok lamella kristályokat képeznek, melyek szupermolekulás szerkezetekbe (például szferolit) rendeződnek (2. ábra) [9]. A szemikristályos polimerek mindig kétfázisúak, egyidejűleg tartalmaznak amorf (rendezetlen) és kristályos (rendezett) anyagrészeket. A szemikristályos szerkezetről elmondható, hogy a polimer molekula hossza az egyik irányban jellemzően jóval nagyobb, mint a kristályos lamellák méretei, melynek következtében a legtöbb lánc többször is átmegy az amorf fázisból a kristályos fázisba, gyakran változtatva konformációját. A kristályos és az amorf fázisok közötti kapcsolat abból ered, hogy ugyanaz a polimerlánc az egyik fázisból a másikba lép át, aminek következtében az amorf szegmensekre is átvihetőek a feszültségek, így a polimer nagyobb

szakítószilárdságot és nagyobb modulust (merevséget) kap az amorf analóghoz képest [2, 10, 9].

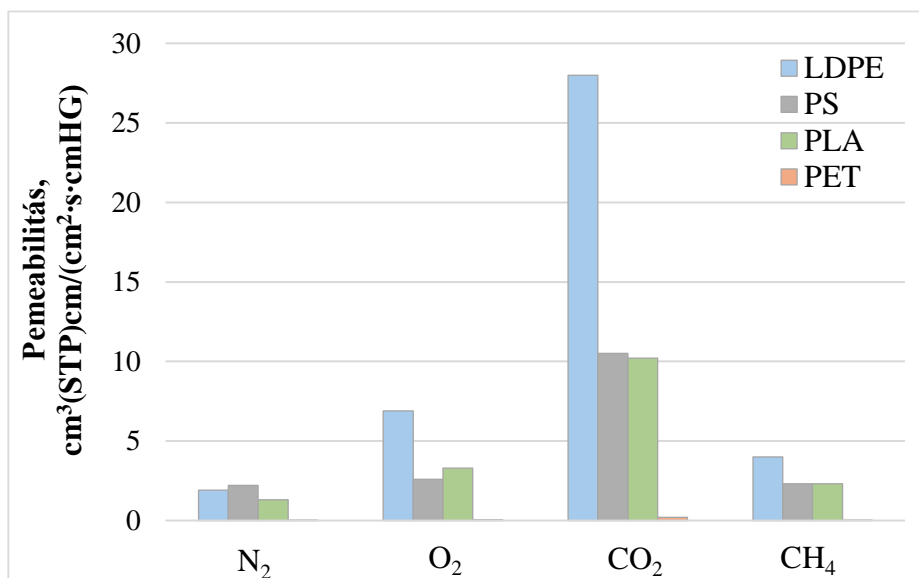


2. ábra: PLA kristályszerkezetének felépítése [11]

A PLA kristályosságát meghatározza a polimert felépítő izomerek aránya. A 90%-nál magasabb PLLA-tartalmú PLA általában kristályos, míg az alacsonyabb optikai tisztaságú amorf. A PLA olvadási hőmérséklete (T_m), és üvegesedési átmeneti hőmérséklete (T_g) csökken a PLLA mennyiségének csökkenésével. A T_g értékét elsősorban a molekulaszervezet határozza meg, így a T_g értéke például egy bizonyos határig függ a móltömegtől. A polimer kristályossági foka, móltömege a sűrűséget is befolyásolja. Az amorf és a kristályos PLLA sűrűsége általában rendre $1,25 \text{ g/cm}^3$ és $1,29 \text{ g/cm}^3$. A szilárd PLA sűrűsége L-laktid esetében $1,36 \text{ g/cm}^3$, míg mezo-laktid esetében $1,33 \text{ g/cm}^3$ [2, 8].

A szemikristályos PLA-nak $\sim 3 \text{ GPa}$ húzó modulusa, $\sim 50\text{-}70 \text{ MPa}$ szakítószilárdsága, $\sim 5 \text{ GPa}$ hajlító modulusa, $\sim 100 \text{ MPa}$ hajlítószilárdsága és $\sim 4\%$ -os szakadási nyúlása van. A PLA mechanikai tulajdonságai és kristályosodási viselkedése nagymértékben függ a polimer M_w értékétől is. Például a molekulatömeg 50000 Da , 150000 Da és 200000 Da közötti változása $15,5$, 80 és 150 MPa szakítószilárdságot eredményez az PLLA esetében. [2, 12].

A PLA gázzáró tulajdonságai kiemelten fontosak az élelmiszer csomagolási alkalmazások vonatkozásában. A 3. ábra különböző polimerek permeabilitását mutatja be. A hagyományos polimerekhez viszonyítva a PLA a polisztirolhoz hasonló gázzáró képességeket mutat [2, 13].



3. ábra: Különböző polimerek gázzáró tulajdonságai [2]

A 2. táblázat tartalmazza egy amorf PLA különböző gázra vonatkoztatott permeabilitását (P_a), oldhatóságát (S_a) és diffuzivitását (D_a) [2, 13]. A permeabilitást befolyásolja a PLA kémiai összetétele, kristályossága, a hőmérséklet, a nyomás és a relatív páratartalom. Tiszta gázkomponensek esetében a PLA permeációs tulajdonságaira nincs hatással a polimer L:D sztereokémiai összetételének kis változása (például: 96:4 vagy 98:2 L:D arányok), viszont a kristályossága meghatározó szerepű biaxiálisan orientált filmekben [13]. Általánosságban azt lehet elmondani, hogy 4-35%-os kristályosság tartományában a polimer gázzáró tulajdonságai nem változnak jelentősen, de 40% elérését követően csökkenni kezd a gázoknak mind a permeabilitása, mind az oldhatósága, mind a diffuzivitás a polimerben [14].

2. táblázat: Amorf PLA gázzáró tulajdonságai [13]

| | | |
|--|-----------------|-----------------------|
| $P_a, (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}))$ | CO ₂ | $2,59 \cdot 10^{-10}$ |
| | O ₂ | $8,26 \cdot 10^{-11}$ |
| | N ₂ | $1,83 \cdot 10^{-11}$ |
| $S_a, (\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm}))$ | CO ₂ | 2,31 |
| | O ₂ | 0,070 |
| | N ₂ | 0,036 |
| $D_a, (\text{cm}^2/\text{s})$ | CO ₂ | $5,22 \cdot 10^{-9}$ |
| | O ₂ | $4,72 \cdot 10^{-8}$ |
| | N ₂ | $1,37 \cdot 10^{-8}$ |

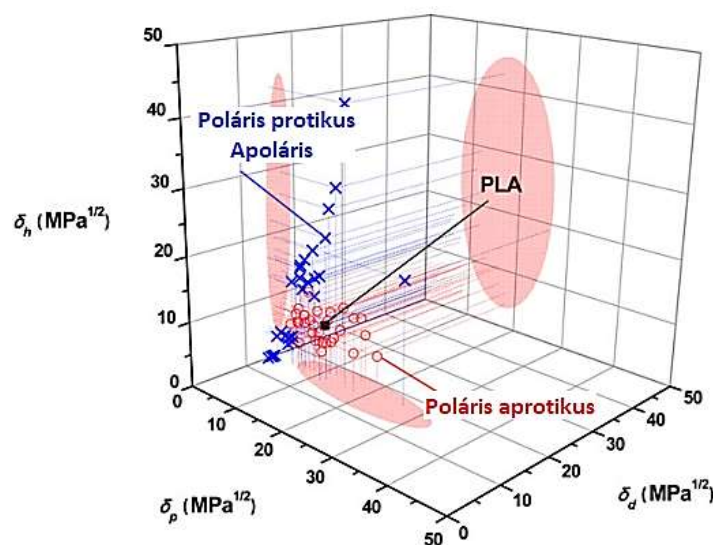
2.1.3 PLA oldhatósága

A polimer illóolaj felvételének vizsgálatokor fontosnak tartottam figyelembe venni a polimer oldhatóságát a különböző szerves anyagokban.

A politejsav különböző mértékben oldódik kloroformban, diklórmétánban, etil-acetátban, 1,1,2-triklóretánban, dioxánban, acetonitrilben. Szobahőmérsékleten duzzad etil-benzolban, toluolban, acetonban, és tetrahidrofuránban, míg magasabb hőmérsékleten (az oldószerek forráspontján) oldódik bennük. A PLA nem oldódik vízben, alkoholokban (pl.: metanolban, etanolban, propilénglikolban) és nem szubsztituált szénhidrogénekben (pl.: hexánban, heptánban). A kristályos PLA nem oldható acetonban, etil-acetátban vagy tetrahidrofuránban [2]. Általánosságban elmondható, hogy a PLA poláros aprotikus (disszociábilis H^+ -iont nem tartalmazó oldószerek) oldószerekben oldódnak, de nem oldódik poláros protikus (disszociábilis H^+ -iont tartalmazó oldószerek) és nem poláros oldószerekben [15].

A polimer – oldószer kölcsönhatásokat jellemezni lehet a Hansen oldódási paraméterrel (HSP). A Hansen-féle oldhatósági paraméter három paraméterből tevődik össze [16, 17]:

- δ_d : a diszperziós erőkhöz való hozzájárulást jellemző paraméter, $((J/cm^3)^{1/2})$
- δ_p : a poláris kölcsönhatásokat jelölő paraméter, $((J/cm^3)^{1/2})$
- δ_h : a H-kötés kialakulását jellemző paraméter, $((J/cm^3)^{1/2})$



4. ábra: A PLA (■) oldhatósági tartománya poláros aprotikus (○), polaris protikus és apolaris (×) oldószerek esetén a Hansen-térben [15]

Ezek az oldhatósági paraméter komponensek megbecsülhetők direkt kísérleti mérések révén, vagy elméleti módszerekkel, mint például a csoport-hozzájárulások módszer. Minden oldószer és a vizsgált polimert a δ_d , δ_p és δ_h felhasználásával egy háromdimenziós koordináta rendszerben (Hansen-térben) egy ponttal lehet jellemezni. A Hansen-térben ábrázolt

komponensek (polimer és oldószer) közötti távolság adja a polimer-oldószer affinitást (4. ábra) [16, 17, 15].

Ha a különböző szerves oldószerek HSP értéke közel van az adott polimer HSP értékéhez, az oldószert kompatibilisnek tekintik a polimer anyaggal. A polimer-oldószer affinitás (R_a) az oldószer és a polimer oldhatósági paramétereiből határozható meg [16, 17, 18]:

$$R_a = 4 \cdot (\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2 \quad (1)$$

Ahol:

- $\delta_{d,s}$, $\delta_{p,s}$ és $\delta_{h,s}$ az oldószerre vonatkozó paraméterek, $((\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$
- $\delta_{d,p}$, $\delta_{p,p}$, és $\delta_{h,p}$ a polimerre vonatkozó paraméterek, $((\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$

Ha az R_a érték $2,5 \text{ MPa}^{1/2}$ (vagy $2,5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$) akkor az adott oldószer jól oldja a polimert. Az oldószer-polimer affinitás kifejezhető a paraméterek különbségéből, a relatív energia távolsággal (relative energy distance, RED). Ha a $\text{RED} < 1$ az oldószer az adott polimer oldószerének minősül, ha nagyobb a RED értéke, mint 1 akkor nem minősül az oldószerének. A relatív energia távolság az alábbi összefüggéssel számítható ki [16, 17, 18]:

$$\text{RED} = \frac{R_a}{R_0} \quad (2)$$

Ahol:

- R_0 , a Hansen-térben az oldószer-polimer affinitást jelölő kölcsönhatási gömb sugara, melybe a polimert jól oldó oldószerek esnek bele, $((\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$

S. Sato és munkatársai tanulmányukban 60 féle szerves oldószerben vizsgálták PLA filmek tulajdonságait. Vizsgálták a polimer oldhatóságát, duzzadását és mechanikai tulajdonságait az oldószerek oldhatósági paramétereinek függvényében. A PLA filmek poláris aprotikus (olyan oldószer mely nem képes hidrogén átadására) oldószerekben oldódnak, de poláris protikus (olyan oldószer mely disszociált H^+ -iont tartalmaz) és apoláris oldószerekben oldhatatlanok. A polimert oldó oldószerek oldhatósági paramétereinek tartományai δ_d esetén $17,0\text{-}20,0 \text{ MPa}^{1/2}$, δ_p esetén $7,0 \text{ } 11,0 \text{ MPa}^{1/2}$ és δ_h esetén $5,0\text{-}9,0 \text{ MPa}^{1/2}$. S. Sato és munkatársai megállapították, hogy azokban oldószerekben, melyek oldhatósági paramétere közel $21,2 \text{ MPa}^{1/2}$ (amely a polimer oldhatósági paraméteréhez közelít), abban a polimer nagyobb mértékben oldódott és duzzadt meg. Megállapították továbbá azt is, hogy

az oldhatósági paraméterek közül a polimer oldhatóságában és duzzadási tulajdonságaiban a δ_h a meghatározóbb. Bizonyos szerves oldószerekbe merített PLA-filmek opálössé váltak. Az oldószer kristályosodást váltott ki a PLA filmekben. Eredményeik alapján arra következtetésre jutottak, hogy a kristályos szerkezet és a kristályosági fok elsősorban a duzzadás mértékétől függ. A duzzadás mértéke pedig függ a szerves oldószertől, annak minőségétől és így közvetve a kristályosági fok is függ az oldószer minőségétől. [15].

Oldószer elegyek oldhatósági paraméterei lineárisak, azaz mind a három HSP (δ_d , δ_p és δ_h) lineárisan függ az összetételtől. Az oldhatósági paraméterek additívnak tekinthetők. Ennek értelmében egy elegy oldhatósági paramétere az egyes komponensek oldhatósági paramétereinek az adott komponens térfogathányadával súlyozott összege [17, 19]. Több komponensből álló zsírok és olajok esetében is alkalmazható ez a számítási módszer. A De La Peña-Gil és munkatársai vizsgálták a Hansen-féle oldhatósági paraméterek egyszerűsítését komplex étkezési zsírok és olajok esetében. Céljuk az volt, hogy egyszerű módot találjanak a HSP kiszámítására a trigliceridek összetett keverékei esetében. Számításaik során az egyes növényi olajok zsírsavösszetételét használták fel, és feltételezték, hogy a növényi olajok csak egyszerű trigliceridekből állnak. A HSP kiszámításához a komponensek oldhatósági paramétereit összegezték a komponensek tömeghányadával súlyozva. A kiszámított HSP értékeket összehasonlították a "Hansen Solubility Parameters in Practice" (HSPiP) szoftver segítségével meghatározott referenciaértékekkel. Eredményeik alapján megállapították, hogy amennyiben az összes triglicerid egyszerű és a zsírsavakkal azonos tömegfrakciókban található, a kiszámított HSP értékek a HSPiP szoftverrel kapott HSP-hez hasonló értéket ad. Tehát az összetett olajok HSP-értékeit az összetétel ismeretében is ki lehet számítani [20].

2.1.4 Alkalmazás

A PLA ideálisan alkalmazható a környezetben olyan területeken, ahol a termék visszanyerése nem praktikus, mint például a mezőgazdasági talajtakaró fóliák, zsákok. További alkalmazási lehetőségei a PLA-nak a nem orvosi alkalmazás területén a biológiailag lebomló műanyag csomagoló- és papírbevonatok, peszticidek és műtrágyák nyújtott hatású kijuttatására alkalmas rendszerek, komposzt zsákok [2].

A PLA használata orvosbiológiai területen igen széles körű. Alkalmazzák például, mint: sebészi varrat, lemezek és csavarok csontrögzítéséhez, interferencia csavarokként a bokában, a térdben és a kézben, lágy szövet implantátumok, műszaki szövet váz, szövet kultúra, gyógyszerhordozók [2].

Egyes alkalmazási területeken nem veheti fel teljes mértékben a versenyt a kőolaj-alapú hőre lágyuló műanyagokkal (pl.: polisztirol (PS), polietilén (PE), polipropilén (PP), polietilén-tereftalát (PET)). A PLA rideg, emiatt olyan területeken nem alkalmazható, ahol a polimer képlékeny alakváltoztatására van szükség nagy mechanikai igénybevétel mellett. A csomagoló ipar területén például, mint fóliákat alkalmazzák a PLA-t. A PET fóliákhoz képest jobb mechanikai tulajdonságokkal bír, habár alacsonyabb üvegesedési hőmérséklete hátrány, főként azokon a területeken, ahol nagyobb hőállóság szükséges [4, 21].

A PLA fenntarthatósága, biokompatibilitása és biológiai lebonthatósága miatt az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb figyelmet kapott az élelmiszer-csomagolóiparban is. De a PLA egyik hátrányos tulajdonsága, hogy viszonylag nagy gáz- és gőzáteresztő képességgel rendelkezik, ami a PLA élelmiszercsomagoláson belüli oxidációs reakciók fokozott kockázatát eredményezi [22, 23]. Annak érdekében, hogy az alkalmazási célnak megfeleljen egy PLA-csomagolás, tulajdonságait különböző módszerekkel javítják. Például összekeverik más polimerekkel, vagy különböző gőképző-, antioxidáns-, vagy lágyító komponenseket adagolnak hozzá [21]. Az élelmiszercsomagolások egy csoportját képviselik az aktív hatóanyag-leadó rendszerek vagy aktív csomagolások. Az aktív csomagolás, olyan innovatív koncepció, amely a csomagolás és az élelmiszer közötti kölcsönhatást a polimer mátrixból az élelmiszer felületére történő hatóanyag-leadás révén valósítja meg. A hatóanyag leadása révén meghosszabbodik a termék eltarthatósági ideje a minőség egyidejű megőrzése mellett [22]. A csomagolások aktív hatóanyagaként alkalmaznak növényi eredetű természetes kivonatokat, illóolajokat (EO-k) melyek természetes antimikrobiális, antioxidáns vagy bioprezerváló hatásuk révén, segít a csomagolt élelmiszerek eltarthatósági idejének meghosszabbítását és minőségének megőrzését [24].

2.2 Illóolajok hatása PLA tulajdonságaira

Különböző adalékanyagok alkalmazásával célzottan módosíthatók a polimerek funkcionális tulajdonságai [25]. Például élelmiszercsomagoló fóliák kifejlesztéséhez, az antimikrobiális tulajdonságok javítása érdekében különböző típusú illóolajokat (kakukkfűvet, fahéjat, oregánót vagy bazsalikomot) juttatnak biológiailag lebomló polimerfóliákba [26]. Az illóolajok lágyítószerként is funkcionálhatnak. Lágyító tulajdonságaik miatt megváltoztatják a polimer szerkezetét és mechanikai tulajdonságait [27].

Az illóolajok jelenléte a különböző politejsav termékekben (mikroszemcsékben vagy filmekben) eltérően hat azok fizikai tulajdonságaira. Az illóolaj jelenléte a

mikroszemcsékben például hatással van a szemcsék méretére. Emulziós módszerrel előállított szemcsehalmazok esetében, illóolaj tartalmú komponensek jelenlétében nagyobb szemcsék állíthatók elő. Ennek valószínűleg, azaz oka, hogy az emulzió belső fázisának eltérő a viszkozitása. Ha nagyobb a viszkozitás, nehezebben esnek szét a cseppek, így nagyobb szemcsék képződnek [28, 29]. Hasonló eredményre jutottak A. K. Biswal és társai [30].

3. táblázat: Szemcsemorfológia az illóolaj viszkozitás függvényében [30]

| Alkalmazott illóolaj | Illóolaj viszkozitása, (mPas) | Szemcseméret, (μm) | Pórusméret, (μm) | Pórus sűrűség, (pórusok száma/ $\mu\text{m}^2 \times 10^{-2}$) |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|
| Nincs illóolaj | - | 193 \pm 42 | - | - |
| Ricinusolaj | 128 | 207 \pm 61 | 1,20 \pm 0,12 | 5 \pm 0,28 |
| Mustármagolaj | 23,2 | 216 \pm 54 | 0,84 \pm 0,13 | 1 \pm 0,05 |
| Oliva olaj | 18,5 | 195 \pm 53 | 0,77 \pm 0,12 | 0,7 \pm 0,10 |
| Kókuszolaj | 13,1 | 221 \pm 52 | 0,53 \pm 0,05 | 0,4 \pm 0,04 |

A. K. Biswal és társai azt vizsgálták, hogy a különböző viszkozitású illóolajok hogyan módosítják a kialakuló szemcsék méretét és pórusrendszerét, ennek megfelelően az aktív komponens kijutását a szemcsékből. Az átlagos szemcseméret illóolaj tartalmú szemcsék esetén nagyobb, mint az illóolajat nem tartalmazó szemcsék átlagos szemcsemérete. Ennek oka az lehet, hogy az illóolaj stabilizálja a belső vizes fázist a szemcsék előállítása során. Az alkalmazott illóolaj viszkozitása hatással van a kialakuló szemcsék morfológiájára. A nagyobb viszkozitású ricinusolaj (128 mPas) esetén nagyobb pórusokkal rendelkező szemcsék képződtek (3. táblázat), mint a mustármagolaj, olíva olaj és kókuszolaj esetében, melyek viszkozitása kisebb (rendre 23, 18 és 13 mPas). Illóolaj hozzáadása nélkül készített PLA szemcsék felülete pórusmentes [30].

A különböző illóolajok eltérő mértékben módosítják a polimer mechanikai tulajdonságait (szakítószilárdsága, szakadási nyúlás), termikus tulajdonságait (lágyulási, kristályosodási, olvadási hőmérséklet) és szerkezeti tulajdonságait (kristályossági fok) is [25, 31, 32].

Dong Liu és társai politejsav és politrimetilén-karbonát (PLA/PTMC) kompozitból és hozzá adagolt illóolajból, oregánó olajból (OEO) készített filmeket vizsgáltak meg. Az illóolaj tartalom függvényében tanulmányozták a filmek mechanikai, termikus, szerkezeti és antimikrobiális tulajdonságait. Elektronmikroszkópos felvételek segítségével megállapították, hogy az illóolajjal együtt készített filmek esetében törési felülete heterogén szerkezetet mutat, az illóolaj beágyazódik a polimer mátrixba, annak egy része pedig a feldolgozás során elpárolgott a filmből [31].

A vizsgált filmek esetén a kristályosodási és olvadási hőmérséklet oregánó olaj hatására csökkent. A csökkenés mértéke az illóolaj koncentrációjával arányos. Minél nagyobb az oregánó olaj koncentrációja a filmben, annál nagyobb a kristályosodási és olvadási hőmérséklet csökkenése. Az oregánó olaj koncentráció növelése következtében, csökkent a film kristályosodási foka [31].

Jasim Ahmed és társai politejsav/polietilén-glikol (PLA/PEG) kompozit filmeket készítettek oldatból történő öntési módszerrel. Vizsgálták, hogy fahéj illóolaj (cinnamon essential oil, CEO) adagolása a filmhez miként változtatja meg annak tulajdonságait. A termikus tulajdonságok vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy a kompozit film üvegesedési átmeneti hőmérséklete a CEO koncentráció növekedésével jelentősen (39,4°C-ról 16,4°C-ra, illetve 6,8°C-ra) csökkent. A film lágyulási hőmérsékletének mérésekor azonos következtetésre jutottak, 25% illóolaj jelenlétében 10°C-kal csökkent a lágyulási hőmérséklet. Ezen paraméterek módosulása az illóolaj lágyító jellegéhez köthető. A filmek kristályosodási hőmérséklete, illetve kristályosodási foka az illóolaj adagolásakor, a koncentráció növelésével csökken [32].

Y. Qin és társai különböző illóolajokat: bergamott, citromfű, rozmarin és szegfűszeg illóolajokat használt PLA-ból készített filmek módosítására. Vizsgálataik során az illóolajokat 9 m/m%-os mennyiségben alkalmazták. Arra a következtetésre jutottak, hogy mind az üvegesedési átmeneti, mind a lágyulási és mind a kristályosodási hőmérséklete csökkent az illóolaj tartalmú filmeknek a tiszta PLA-hoz képest, de a kristályosodási foka nőtt. A kristályossági fok változásának oka lehet az, hogy az illóolaj a filmben megváltoztatja a polimer láncok általános mobilitását, ennek következtében a kristályosodás kinetikája változik, az említett példában gyorsult a kristályosodási kinetika. Annak ellenére, hogy mind az üvegesedési átmeneti, mind a lágyulási és mind a kristályosodási hőmérséklete csökkent az illóolaj tartalmú filmeknek az olvasási entalpia nőtt, ennek megfelelően pedig a kristályossági fok is nőtt. [25]

A megfelelő rugalmasság elengedhetetlen tulajdonsága a polimereknek. Fontos, hogy elkerülhető legyen a csomagolás repedése, törése az élelmiszer vagy egyéb anyag tárolása során. A PLA film törékeny, ellenben a PTMC-vel, ami jól alakítható. A Dong Liu és társai által vizsgált PLA/PTMC kompozitban az oregánó illóolaj adagolását követően a kompozit szakítószilárdsága számottevően nem, de a szakadási nyúlása szignifikánsan változott. Utóbbi már 3 m/m % oregánó olaj koncentráció esetén 6%-kal nőtt meg. Hasonló következtetést vontak le Jasim Ahmed és társai fahéj illóolajjal módosított kompozit filmek

vizsgálata során. Figyelembe véve a mechanikai tulajdonságok változását megállapították, hogy az illóolaj lágyító komponensként viselkedik a PLA filmben [31, 32].

Y. Qin és társai kutatómunkájuk során a mechanikai tulajdonságok tekintetében - a már korábban említett tanulmányokhoz hasonlóan – megállapították, hogy a PLA-filmhez adagolt illóolajok hatására lágyul a film, csökken a szakító szilárdsága és nő a szakadási nyúlása. A szakítószilárdság csökkenésének oka feltételezhetően az, hogy az illóolaj komponensei gyengítik a polimer molekulák, illetve a polimer láncok közötti másodlagos kölcsönhatásokat. A mechanikai tulajdonságok változása elsősorban függ az illóolajok összetételétől, a bennük lévő különböző komponensektől és az polaritásától. Ennek megfelelően a Y. Qin és társai által vizsgált illóolajok közül a bergamottolajjal módosított PLA film esetén mérték a legnagyobb szakadási nyúlást, ami kétszerese a többi vizsgált illóolaj esetében mért értéknek. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a bergamott illóolaj 70%-ban limonént tartalmaz. A limonén egy fenolos komponens, mely tisztán alkalmazva is lágyító tulajdonsággal rendelkezik [25].

2.3 PLA adszorpciós tulajdonságai

Az illóolajok adszorpciós és diffúziós tulajdonságainak vizsgálata a biológiailag lebomló polimerekkel (politejsav, poli(laktid-ko-glikolid)) kapcsolatban a polimer alkalmazhatóságának szempontjából fontos. Az illóolajok polimerben való adszorpciója számos tényezőtől függ, beleértve az illóolaj összetételét, polaritását és a polimer tulajdonságait. A polimerek illóolajfelvétele attól a módszertől is függ, amellyel a hatóanyagot a polimerbe bejuttatják. A szemcsék felületének hidrofób volta, az illóolajban lévő instabil, illékony komponensek és különféle külső tényezők, mint a fény, az oxidáció és a melegítés miatt az illóolaj könnyen elpárologhat és bomlásnak indulhat az illóolajjal módosított polimer előállítás során [24]. Az illóolaj PLA mátrixba történő impregnálása egyrészt megvalósítható mikroszemcsék előállítása során, például az oldószeres elpárologtatásos emulziós módszerrel történő kapszulázással [33] vagy szuperkritikus széndioxidvaló impregnálással [34].

2.3.1 Diffúzió leírása PLA szemcsékben

Az adszorpció során a szilárd anyag külső és belső felületein komponens megkötődés történik fluidumból (gázból, gőzből, folyadékból vagy szuperkritikus fluidumból). A szilárd és fluid fázisok érintkezési felületén lévő határretegben megváltozik a komponensek koncentrációja a fázisok belsejéhez képest. Megkülönböztetünk fizikai és kémiai, valamint

reverzibilis és irreverzibilis adszorpciót. Reverzibilis az adszorpció, ha minden koncentráció, hőmérséklet és nyomás értékhez adott a szilárd anyag által adszorbeált anyagmennyiség. Az adszorpció egyensúly megfordítható, az adszorpcióval megegyező, de azzal ellentétes irányú folyamat a deszorpció. A különböző folyadék és gáz (gőz) halmazállapotú komponensek adszorpciója és deszorpciója során elsősorban a koncentráció, a hőmérséklet és a nyomásváltoztatás hatása jelentős [35].

Egy adszorpció folyamat egy komponens adszorpciója esetén több egymást követő részfolyamatból épül fel, melyek közül a leglassúbb részfolyamat határozza meg az adszorpció sebességét [35]:

- Külső diffúzió a Nernst-féle határrétegen keresztül,
- Belső diffúzió a szilárd fázis pórusaiban,
- Megkötődés a szilárd fázis felületen.

Polimer mikroszemcse halmazok esetében hatóanyagok leadása esetén a diffúziós komponens transzport a sebességmeghatározó lépés. A komponens transzport sebességét kezdetben gyakran diffúzió vezéreltnek tekintik, azonban hatóanyag leadás későbbi szakaszában a lebomlás és erózió játszat szerepet. A diffúziós mechanizmusok leírása során a Fick-féle diffúziós törvényeket (Fick első és második törvényét) használják fel kiindulásként a tömegtranszport számszerűsítésére [36].

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

Ahol F a fluxus, c a kulcskomponens koncentrációja (mol/m^3), D a diffúziós állandó (m^2/s), t az idő, x , y és z pedig a helykoordináták (m).

I. M. Martins és társai PLA alapú mikroszemcskék illóolaj kibocsátását vizsgálták és egy diffúziós modellt írtak fel. A diffúziós mechanizmus leírása során fontos szempont a mikroszemcse típusa és geometriája. A vizsgált szemcsékre olyan mikrokapszulákként tekintettek, amelyek egy folyékony magból (kakukkfű illóolaj) álltak, és egy illóolajra permeábilis képességgel rendelkező membrán (PLA polimer) vesz körül. A Fick-féle első törvénynek megfelelően több tényező befolyásolhatja az olaj diffúzióját a mikrokapszulán keresztül [37]:

- a membrán átteresztőképessége,
- a membránon keresztüli koncentrációgradiens, és
- a rendelkezésre álló diffúziós terület.

I. M. Martins és társai a kidolgozott modell felírásánál a következő feltételezéseket vették figyelembe [37]:

- A PLA mikrokapszulák szerkezete egy egyrétegű gömbhéj, amelynek belső és külső sugara $r_c < r_p$, ami idővel változatlan marad.
- A kakukkfűolaj összetétele a mikrokapszula magjában és az oldat főtömegében azonos, a koncentráció eloszlás egyenletes (nincsenek koncentráció gradiensek).
- Minden mikroszemcse azonos méretű, és minden időpillanatban azonos mennyiségű olajat tartalmaz.
- A diffúzió a mikrokapszula belsejéből a külseje felé nem állandó koncentráció mellett történik ($c_{i,1} > c_{i,2}$), és a membrán nyújtja a fő ellenállást az olaj diffúziójának.
- Az koncentráció mind a belső magban, mind az oldatban egységes, de a mag és a fal határfelületén változó.
- A héjban lévő olaj mennyisége elhanyagolhatónak tekinthető a teljes tömegmérleg szempontjából.

A szemcse beljében (a magban) lévő illóolaj mennyisége ($m_{i,1}(t)$) megadható a rendszer kiindulási hatóanyag tartalmának és az adott időpillanatban az oldatban lévő hatóanyag mennyiségének ($m_{i,2}(t)$) a különbségként [37]:

$$m_{i,1}(t) = m_{i,1}^0 + m_{i,2}^0 - m_{i,2}(t) \quad (5)$$

Ahol:

- $m_{i,1}^0$, a hatóanyag kezdeti mennyisége a szemcse belejében, [kg]
- $m_{i,2}^0$, a hatóanyag kezdeti mennyisége a szemcsét körülvevő oldatban, [kg]

A kulcskomponens mennyiségének változásának a sebessége a mikrokapszula belsejében Fick első törvénye alapján összefüggésbe hozható a mag-polimer határfelületén kialakuló olajkoncentráció gradiensevel. Korlátozott térfogatú, jól kevert oldat (mikrokapszulákon kívül) esetén a kulcskomponens teljes koncentrációja, ($c_{i,2}$) az olajnak a mikrokapszulákon kívülre történő diffúziója miatt változik meg. Ennek megfelelően a Fick-féle diffúziós

törvény alkalmazásával az oldott anyag mennyiségének változási sebessége a szemcsét körülvevő oldatban szintén kifejezhető [37].

$$\frac{dm_{i,1}}{dt} = A_c D_i \frac{\partial q_{i,1}}{\partial r} \Big|_{(r=r_c)} \quad (6)$$

$$\frac{dm_{i,2}}{dt} = A_p D_i \frac{\partial q_{i,2}}{\partial r} \Big|_{(r=r_p)} \quad (7)$$

Ahol:

- A_c és A_p , a szemcse belső és külső felülete, [m²]
- r_c és r_p , a szemcse belsejének (magjának) sugara és a szemcse sugara, [m]
- q_i az adszorbeált illóolaj koncentrációja a polimerfalban, [kg/m³]

A polimerfal egy térfogatelemének tömegmérlege a mikrokapszula átmeneti állapotában, az r_c és r_p sugarak között értelmezve, a következő egyenlettel írható le [37]:

$$\frac{\partial q_i(r, t)}{\partial r} = D_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (8)$$

Figyelembe véve a megadott feltételeket és feltételezve azt, hogy az adszorpciós egyensúlyi izoterma lineáris, az egyenlet megoldását követően, a szemcsét körülvevő oldatba történő hatóanyag kibocsátási modellt végleges alakját egymagvú mikrokapszulák esetében az alábbi egyenlet szerint lehet megadni [37, 38]:

$$q_{i,1} = K c_{i,1} \quad \text{és} \quad q_{i,2} = K c_{i,2} \quad (9)$$

$$m_{i,2}(t) = m_{i,2}^{eq} + (m_{i,2}^0 - m_{i,2}^{eq}) \exp \left(\frac{-Dt}{\frac{r_p(r_p^3 - r_c^3)}{3(r_p^2 - r_c^2)} - \frac{r_p^2 + r_c^2}{4} - \varepsilon_1 \frac{r_p^3 - r_c^3}{3(r_p + r_c)}} \right) \quad (10)$$

Ahol:

- $\varepsilon_1 = V_1 / (V_1 + V_2)$, a mikrokapszulák magjában lévő olaj által elfoglalt térfogathányad,
- $m_{i,2}^{eq} = (1 - \varepsilon_1)(m_{i,1}^0 + m_{i,2}^0)$ a végső állandósult állapotban az illóolaj mennyisége az oldatban, [mg]

I. M. Martins és társai mérési eredményeiket és a felírt diffúziós modellt összevetve megállapították, hogy a timol és a p-cimén felszabadulása a PLA mikrokapszulákból

diffúziós mechanizmussal magyarázható, mivel a kidolgozott modell felhasználásával számított adatok követik a kísérleti mérések eredményeit, mind a felszabadulás első órájában, mind az 5 napos időtartam alatt [37].

N. Faisant és társai PLGA-alapú mikroszemcsék hatóanyag leadásának mechanizmusát vizsgálták. Feltételezve, hogy:

- a hatóanyag-felszabadulását a szemcsékből kizárólag a diffúzió szabályozza,
- a vizsgált rendszer gömb geometriával rendelkezik,
- a hatóanyag-diffúziós együtthatói állandóak,
- a kezdeti hatóanyag-koncentráció egységes és kisebb, mint a hatóanyag oldhatósága a rendszerben.

a hatóanyag kibocsátás egy olyan tömegátadási folyamat, amely a Fick második törvénye segítségével számszerűsíthető. Az eredő hatóanyag-felszabadulási sebesség leírására a Fick-féle második diffúziós törvény analitikus megoldása használható [39, 40]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{r^2}\right) \quad (11)$$

Ahol:

- M_t , a polimer szemcse által megkötött komponens mennyisége t időpillanatba, [kg]
- M_∞ , a polimer szemcse által megkötött komponens mennyisége az egyensúly beálltát követően, [kg]
- r , a szemcse átmérője, [m]
- D , a diffúziós állandó, [m^2/s]
- t , az idő, [s]

A Fick-féle második diffúziós törvény analitikus megoldása az eredő hatóanyag-felszabadulási sebesség leírására megadható üreges szerkezetű szemcsék (egymagvas mikrokapszulák) esetében is. A hatóanyag kibocsátás felírásánál az üreges gömbre vonatkozóan feltételezik, a felületet az $r = a$ pontban (a szemcse falának belső oldalán) állandó c_1 koncentrációban, az $r = b$ pontban (a szemcse falának külső oldalán) pedig c_2 koncentrációban tartjuk, ha a kezdeti eloszlás $f(r)$ az $a \leq r \leq b$ tartományban [40].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2(a^2+ab+b^2)}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{b \cos n\pi - a}{n}\right)^2 \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{(b-a)^2}\right) \quad (12)$$

R. Aura és munkatársai PLA filmek gázzáró tulajdonságait vizsgálták és határozták meg a PLA diffúziós állandóját. Az diffúziós állandó meghatározásához Fick második törvényéből kiinduló Crank által leírt analitikus megoldást alkalmazták, mely síklemezre vonatkozik, illetve a polimer duzzadását nem veszi figyelembe [18, 40].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (13)$$

Ahol:

- M_t , a polimer film által megkötött komponens mennyisége t időpillanatban, [kg]
- M_∞ , a polimer film által megkötött komponens mennyisége az egyensúly beálltát követően, [kg]
- l , a film vastagsága, [m]
- D , a diffúziós állandó, [m^2/s]
- t , az idő, [s]

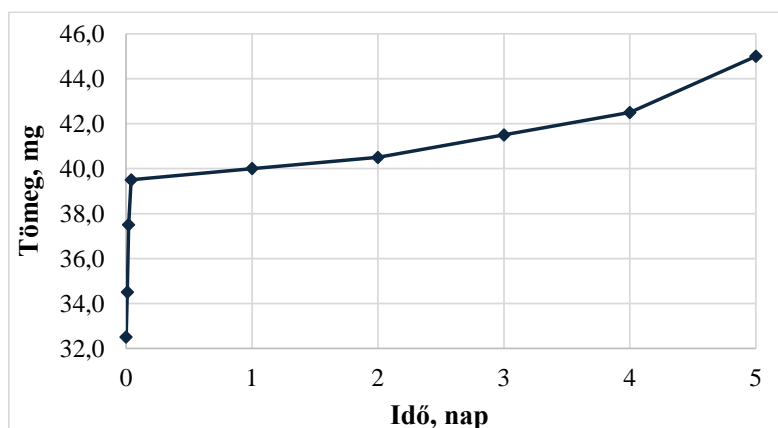
2.3.2 PLA illóolaj felvétele és kibocsátása

I. M. Martins és munkatársai kakukkfű illóolaj és az illóolaj komponensek, timol és a p-cimol adszorpcióját és felszabadulását vizsgálták PLA-alapú mikrokapszulákból. A mikrokapszulázás során először készítettek egy olaj-víz emulziót, mely során nemionos felületaktív anyag jelenlétében illóolajat diszpergáltak vízben. Ehhez az emulzióhoz adagolták hozzá cseppenként a PLA-t. A vízzel való érintkezés elősegítette a polimer homogén oldatából a PLA kicsapódását az olajcsepp körül [41, 37, 42, 38]. Mérési eredményeik alapján megállapították, hogy az apoláris vegyületek beágyazódása a szemcsékbe kedvezményezett a kakukkfűolaj poláris komponenseivel szemben. A kakukkfű illóolajra nézve maximálisan 65%-os kapszulázási hatékonyságot értek el [42, 41].

Z. Xiao és munkatársai továbbfejlesztett emulgeáló oldószeres elpárologtatási módszerrel előállított mikroszemcsék narancs illóolajra vonatkozó kapszulázási hatékonyságát vizsgálták. A szemcsék illóolaj felvevő kapacitásának javítása érdekében kitozánnal módosították a szemcsék felületét. Mérési eredményeik alapján megállapították, hogy a kitozánnal módosított PLGA mikroszemcsék nagyobb adszorpciós kapacitással rendelkeznek, mint a módosítatlan PLGA szemcsék. A PLGA mikrorészecskékkel összehasonlítva a kitozánnal módosított PLGA mikrorészecskék illóolaj felvétele 19,2%-ról

24,4%-ra nőtt, az adszorpciós kapacitás pedig 76,3 mg/g-ról 324,8 mg/g-ra nőtt. Megállapították, hogy a mikrokapszulázási folyamat jelentősen nem befolyásolta a narancs illóolaj aromájának minőségét, és a kitozán tartalmú kompozit mikrorészecskék pedig csökkentik a narancs illóolaj kibocsátási sebességét [43].

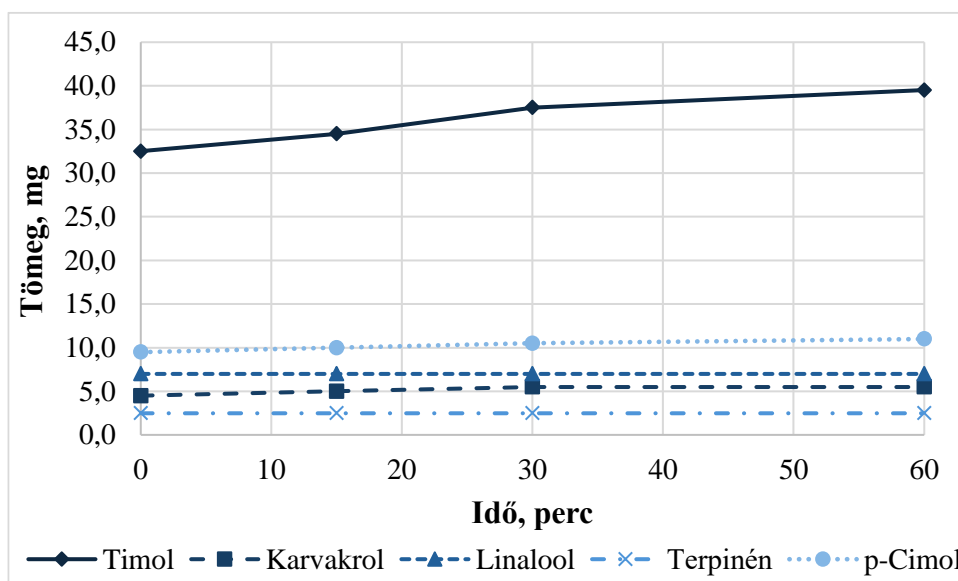
I. M. Martins és munkatársai az illóolaj komponensek kibocsátásának vizsgálata során azt tapasztalták, hogy a kibocsátás sebessége az első órában nagyobb, majd nem változik tovább, beáll egy adott értékre (5. ábra). Ennek oka lehet, hogy az aktív komponens kibocsátását az első órákban a PLA mátrixon keresztüli diffúzió befolyásolja, míg a későbbiekben a kibocsátás mechanizmusa, főként a PLA lebomlása szabályozza, ami pedig a PLA moláris tömegétől függ. A PLA lineáris polimer, ezért a molekulatömeg növekedésével csökken a láncok általános mozgékonyága, illetve a csökken a szabad térfogat. Kisebb moláristömegű polimer alkalmazása esetén az aktív komponens diffúziója gyorsabb, melyben szerepet játszik az is, hogy kis molekulatömegű polimerek esetén a polimer bomlása hamarabb (pár nap után) elkezdődik. [37, 38, 33, 44].



5. ábra: Timol kibocsátása PLA szemcsékből [37]

Mérési eredményeik alapján megállapították, hogy a timol diffúziós állandója $1,39 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, a p-cimol diffúziós állandója pedig $5,21 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ a PLA szemcsékben. A timol diffúziója a polimeren keresztül gyorsabban megy végbe (6. ábra), melynek oka valószínűleg a két komponens polaritásból származó különbségéből adódik és a lipofil oldhatósággal magyarázható. Az olaj lipofil komponenseinek az eloszlása a szintén lipofil PLA mátrixban homogén. A lipofil anyagok önmagukkal és más lipofil anyagokkal elsősorban diszperziós erők révén lépnek kölcsönhatásba, nem képesek hidrogénkötések kialakítására, és nagy o/w-megoszlási együtthatóval rendelkeznek. Emiatt az apoláros komponensek kibocsátása a szemcsékből lassabb. Ezzel szemben az olaj poláros vegyületei képesek hidrogénkötést kialakítani az úgynevezett felszabadító közeggel (víz, etanol), és ezt

követően a PLA falán keresztül a mikrokapszulát körülvevő oldatba jutnak. Tehát a poláros komponensek kibocsátása gyorsabb folyamat [37, 38, 33, 44].



6. ábra: Különböző komponensek kibocsátása PLA szemcsékből az első órában [37]

Mérési eredményei alapján megállapították, hogy a timolra nézve a kapszulázási határfok 55% és a kapszulázott mennyiség 82%-a távozott az első nap alatt a szemcsékből. A c-cimol esetén a kapszulázási határfok 83%, az első nap alatt kibocsátott p-cimol mennyisége pedig 22% [37, 38, 33, 44]. Hasonló kibocsátási mechanizmust tapasztaltak A. K. Biswal [30], M. Dusankova [28] és S. F. Hosseini [45] és társaik.

A. K. Biswal és társai timol kibocsátását vizsgálták olyan PLA mikroszemcsékből, amelyek az aktív komponensen kívül különböző viszkozitású (128-13 mPas) és eredetű (ricinusolaj, mustármagolaj, oliva olaj és kókuszolaj) olajokat tartalmaztak. Céljuk az volt, hogy ezen olajok alkalmazásával elősegítsék a timol kibocsátását a részben kristályos szemcsékből. A szemcsékhez adagolt különböző olajok a szemcsék előállítása során pórusokat alakítanak ki a PLA mátrixban, ezáltal megkönnyítve a timol kijutását a szemcsékből. A szemcsék előállítása során ~94 és 99% közötti timol kapszulázási hatékonyságot értek el a timolra nézve. Eredményeik alapján megállapították, hogy a timol leadási sebessége nőtt a pórusűrűség növekedésével. A megkötött timol mennyiségének több, mint 35%-a távozott a szemcsékből az első 24 órában [30].

M. Dusankova és társai szintén illóolaj tartalmú PLA mikroszemcsék készítésével és azok adszorpciós és deszorpciós tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztak. A szemcsék illóolaj felvételét és leadását vizsgálták három illóolaj komponensre nézve: *linalool*, *estragole*, *anethole*. A szemcsékbe zárt illóolaj mennyiségének meghatározásához, az elkészített

mikroszemcséket kloroformban feloldották, majd a polimer mátrixot metanolban kicsapatták. Az illóolaj komponens tartalmazó metanolt gázkromatográfiásan elemezték. A vizsgált komponensek, mint a *linalool*, *estragole* és *anethole* szemcsék impregnálása során elért illóolaj felvétel rendre $81,7 \pm 10,0$ m/m%, $64,4 \pm 8,0$ m/m%, és $45,5 \pm 5,5$ m/m%, az adszorpciós kapacitás pedig $163,5 \pm 19,9$ mg/g, $128,95 \pm 16,0$ mg/g és $91,0 \pm 11,1$ mg/g. Arra a következtetésre jutottak, hogy a kibocsátás első szakaszában, 2-3 óra eltelte alatt, a felvett illóolaj 80%-a távozik a szemcsékből, tehát a felvett illóolaj 80 %-a a szemcsék felszínén vagy annak közelében található. A második kibocsátási szakaszban az illóolaj kibocsátása lelassult, a felvett illóolaj további 12%-a 3-4 napon át távozott a szemcsékből. [28].

I. L. Liakos és társai citromfű illóolajjal módosított PLA nanoszemcsék antimikrobiális tulajdonságait vizsgálták. Az általuk készített nanokapszulák illóolaj tartalmát spektrofotometriás módszerrel határozták meg. Az abszorbancia méréshez a PLA nanorészecskéket acetonnal feloldott oldatát használták. Az illóolaj abszorbanciája 240 nm-en volt a maximális, míg a tiszta PLA nanoszemcsék acetonos oldata 270 nm hullámhosszon adott csúcsot. A polimer nanoszemcsék készítésekor az illóolajat a PLA tömegéhez viszonyítva 5 m/m%-ban alkalmazták. Az elkészült szemcséknek az illóolaj tartalma $0,053 \mu\text{l}$ illóolaj/ $5 \mu\text{l}$ szemcse [46].

Rafael Auras és társai etil-acetát és d-limonén alkalmazása mellett vizsgálták PLA filmek gázzáró képességét és a kapott eredményeket összevetették polietilén-tereftalát (PET), polipropilén (PP) és kis sűrűségű polietilén (LDPE) ugyanazon tulajdonságaival. Az illóolaj komponens oldhatósági paraméter különbsége ($\Delta\delta_i$) a PLA-ra vonatkozóan nagy ($\Delta\delta_i > 15$ (J/cm^3)^{1/2}) hasonlóan a PET-hez, viszont a PP és az LDPE jól oldja az illóolajat. Ennek megfelelően a PLA nem ereszt át az illóolaj komponenseit. Méréseik alapján megállapították, hogy a PLA filmben az etil-acetát diffúziós állandója $2,63 \times 10^{-15}$ m²/s. A d-limonén esetében számítással becsülték meg ezt az értéket, ami kisebb mint $2,03 \times 10^{-15}$ m²/s. A szorpciós vizsgálatot egyensúlyi gőznyomáson hajtották végre, a megkötött komponens mennyiségét gravimetriás módszerrel határozták meg [18].

Asma Fraj és társai oregánó illóolaj polimerbe zárásával és stabilitásának vizsgálatával foglalkoztak. A szemcséképzést elvégezték nano-csapadékképzéssel és kettős emulziós módszerrel is, így két különböző mérettartományba eső szemcsehaltalmat vizsgálhattak meg. A nano mérettartományban, $181,6 \pm 2,17$ nm átlagos szemcseátmérővel előállított szemcsék esetében $85,9 \pm 2,4\%$ -os kapszulázási hatásfokot értek el, míg a kettős emulziós módszerrel előállított, $1759,0 \pm 162,6$ nm átlagos szemcseátmérővel rendelkező mikroszemcsék esetében $47,5 \pm 0,5\%$ -ot értek el. A tárolási stabilitás vizsgálata alapján megállapították, hogy

a nano mérettartományba eső szemcsék illóolaj visszatartása nagyobb mértékű volt, mint a mikro mérettartományba eső szemcséké. Utóbbi esetben a szemcsék illóolaj tartalmának 60%-a marad vissza a vizsgálatot követően, míg a nanoszemcsék stabilak voltak, nem változott jelentősen az illóolaj tartalmuk. A mérési eredmények szórása kisebb volt, mint 0,05% [47].

2.4 PLA viselkedése szuperkritikus állapotú fluidumokban

A szuperkritikus szén-dioxid (scCO₂) széles körben alkalmazott oldószer. A CO₂ kedvező tulajdonságai közé tartozik az alacsony kritikus nyomása és hőmérséklete ($P_c=7,38$ MPa és $T_c=31,1$ °C), továbbá nem mérgező, nem gyúlékony, kémiaailag inert, olcsó és könnyen hozzáférhető. Ezen tulajdonsági miatt a scCO₂ jó oldószere a nem poláros anyagoknak, és jó diffúziós tulajdonságokkal rendelkezik a szilárd anyagokban. Mindemellett a CO₂ ipari alapanyagként könnyen hozzáférhető, és felhasználás után könnyen újrahasznosítható. Ezen kedvező tulajdonságai miatt a scCO₂ oldószerként, habosítószerként és impregnálóközegként használható a polimerfeldolgozásban. A scCO₂-vel történő polimerfeldolgozás fő előnyei közé sorolható az alacsony hőmérsékleten, hőálló és hidrofób anyagokkal való munka, valamint az oldószer gyors és teljes eltávolításának lehetősége a végtermékből [48, 49].

A szuperkritikus impregnálási technológia egy vagy több anyag polimer mátrixba történő beépítésén alapul, kihasználva a scCO₂ azon képességét, hogy nagyszámú különböző molekulát képes feloldani és számos polimert megduzzasztani. Ebben az értelemben a scCO₂ egyszerre működik oldószerként és diffúziófokozóként. A scCO₂ polimerbe való felszívódása és az azt követő duzzadási hatás növeli a polimerbe beépítendő molekulák diffúziós képességét, így jelentősen csökkenthető a szükséges kontaktidő a hagyományos, folyékony közegben történő impregnáláshoz képest [50].

2.4.1 PLA tulajdonságai szuperkritikus állapotú fluidumban

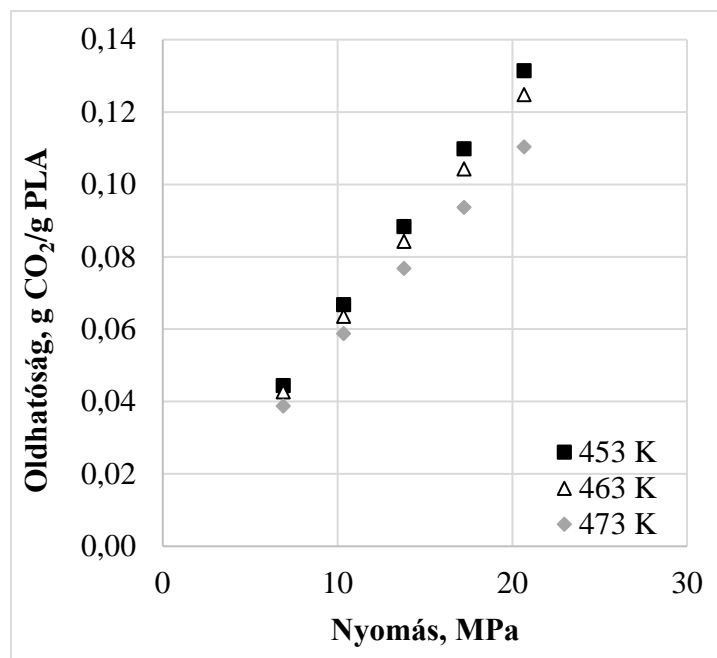
Amikor a gázt nyomás alatt érintkeztetik egy polimerrel, a gáz behatol a polimerbe, és a polimer ennek hatására megduzzad. A polimerhab feldolgozásában a kristályosodás során göcképződést és a gócnövekedést olyan fizikai termodinamikai tulajdonságok szabályozzák, mint az oldhatóság, a diffúziós képesség és a felületi feszültség [51].

A CO₂ polimerekben való diffúziója és oldódása összetett folyamat, mechanizmusára pontos magyarázat még nem ismert. Egyrészt a CO₂ lágyító hatása következtében, csökkentheti a polimer üvegesedési átmeneti hőmérsékletét és olvadási hőmérsékletét, ami

hatással van a polimerkristályosodási módjára. További hatása a nukleációs szakaszban, hogy a CO₂ elősegíti a polimer rendszer kristály/amorf határfelületén a nukleációt. Gyakran alkalmazzák a CO₂-ot PLA habok előállítására, mivel a PLA hab kis sűrűsége, hő- és hangszigetelő tulajdonsága, valamint jó ütésállósága következtében alkalmazható a hőszigetelés, a zajcsökkentés, a hangszigetelés, az olaj adszorpció, és az orvosi biológia területén [52].

S. H. Mahmood és munkatársai tanulmányukban a szén-dioxid PLA-ban való oldhatóságát vizsgálták, PVT-adatokon alapuló kísérleti megközelítéssel. Vizsgálták a hőmérséklet, a nyomás és a PLA D izomer-tartalom változásának hatását, mind a CO₂ PLA-ban való oldhatóságára, mind a PLA/CO₂ keverék duzzadására nézve [51].

Izobár körülmények között a PLA/CO₂ keverék duzzadása a hőmérséklet növekedésével csökkenő tendenciát mutatott. A hőmérséklet növelésével a polimerláncok mobilisabbá váltak, vagyis a polimer lágyult, ami növelte a polimer térfogatát és a fajlagos térfogatát. A CO₂ polimerekben való oldhatósága csökken a hőmérséklet növekedésével. Például 10,34 MPa nyomáson és 453 K hőmérsékleten a PLA/CO₂ keverék duzzadása 6,08%-os volt, míg 463 K és 473 K hőmérsékleten a duzzadás rendre 5,53% és 5,05% volt. Hasonló tendenciát figyeltek meg az oldhatóság esetében is (7. ábra) [51].



7. ábra: scCO₂ oldhatósága PLA-ban [51]

Méréseik alapján megállapították, hogy a PLA D-izomer tartalmának függvényében a 453 K-en és 17,24 MPa nyomás alatt vizsgált 3 különböző típusú: 3001D jelölésű, 8051D jelölésű és 4060D jelölésű PLA oldhatósága közel azonos volt, ~11% volt. Ugyanezen

körülmények között a különböző PLA-típusok duzzadása is hasonlóképpen alakult. A PLA 3001D, 8051D és 4060D duzzadása 473 K-en és 10,34 MPa nyomáson rendre 5,05%, 5,46% és 5,12% volt. A vizsgált PLA-típusok tulajdonságai alapján megállapították, hogy a polimer D-izomer tartalma nem befolyásolta a szén-dioxid oldhatóságát a vizsgált hőmérsékleteken [51].

2.4.2 PLA impregnálása szuperkritikus körülmények között

S. Milovanovic, C. Villegas, és A. Torres részletesen foglalkoztak politejsav illóolaj-felvételével és leadásával szuperkritikus körülmények között [34, 53, 54, 55]. Az aktív komponensek polimer mátrixba történő beépítésének egyik lehetséges módja a szuperkritikus állapotú szén-dioxiddal történő impregnálás. A módszer alapja, hogy a scCO₂ képes a szerves vegyületeket feloldani, és számos polimerben oldódik. A polimerben oldódva a scCO₂ képes az aktív komponenseket a polimerbe juttatni, ami a polimer impregnálását eredményezi [56]. Az aktív komponensek scCO₂-dal való impregnálását szakaszos vagy félfolyamatos eljárással is meg lehet valósítani. A szakaszos eljárás során az impregnáló anyagot és a polimert ugyanabba az edénybe helyezik, melyet feltöltenek a szuperkritikus állapotú fluidummal. A félfolyamatos impregnálási eljárás során először a hatóanyagot nem tartalmazó scCO₂ bevezetése, majd a hatóanyag scCO₂-ben való oldására kerül sor és az így előállított szuperkritikus oldat áramlik keresztül a polimeren, ami egy (adszorpciós) oszlopba van betöltve. Ha a tiszta anyag (például: timol) helyett elsősorban a növényi kivonat (például: kakukkfű-kivonat) polimerbe történő impregnálása a cél, előnyös lehet a szuperkritikus impregnálás párosítása egy szuperkritikus extrakciós művelettel [57].

S. Milovanovic és társai a PLA/PCL kevert fóliák természetes anyagokkal történő scCO₂ impregnálására két megközelítést mutattak be. A tiszta timol impregnálására alkalmas szakaszos impregnálási módszert és egy integrált szuperkritikus módszert hasonlítottak össze. Utóbbi során a kakukkfű-kivonat izolálására, majd a kivonat filmekbe való impregnálására került sor scCO₂-vel. A szakaszos módszerben a PLA-fóliát és a timolt 1:1 tömegarányban alkalmazták. A módszer során elért impregnálási hozam, vagyis a PLA impregnálást követő timol tartalma 11,3-13,3 m/m%. A másik módszerben a kakukkfűvel és a PLA-t 100:1 tömegarányát használták, 4,5-6,0 m/m%-os impregnálási hozammal [57].

Az impregnálás hatékonyságát nemcsak a scCO₂ oldhatósági tulajdonságai, hanem az aktív komponensek tulajdonságai és az alkalmazott paraméterek is befolyásolják. L. Verano-Naranjo és társai a hőmérséklet és a nyomás hatását tanulmányozták PLA szuperkritikus impregnálása során. Tanulmányukban arra a következtetésre jutottak, hogy a nyomás

(25-45 MPa) növelése jelentősen nem befolyásolja az impregnálási hozamot (0,1%-os növekedés), de a hőmérséklet (55-75 °C) növelése következtében az impregnálási hozam nő (7,1%-os növekedés). A két paraméter közül a hőmérséklet nagyobb hatással van az impregnálási hozamra [58]. A hőmérséklet hatással van a diffúzióra és emellett befolyásolja szuperkritikus állapotú széndioxid és az impregnálandó komponens sűrűségét is. Minél nagyobb a nyomás és a hőmérséklet, annál kisebb a szuperkritikus állapotú oldószer sűrűsége, így könnyebben jut be a polimer mátrixba és több kulcskomponenst tud bejuttatni a polimerbe. A scCO₂ sűrűségére viszont a hőmérsékletváltozás nagyobb hatással van, így emiatt lehet az, hogy a kulcskomponens impregnálási hozamát is a hőmérsékletváltozás befolyásolja jobban.

4. táblázat: Timol diffúziós állandója PLA filmekből az impregnálási paraméterek függvényében

| Nyomás (MPa) | Expanziós sebesség (MPa/perc) | Szimuláns | Diffúziós állandó (m ² /s) |
|--------------|-------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| 9 | 0,1 | 10%-os etanol | $1,7 \times 10^{-13}$ |
| | 1,0 | | $1,1 \times 10^{-13}$ |
| | 10 | | $0,8 \times 10^{-13}$ |
| | 0,1 | 95%-os etanol | $2,7 \times 10^{-11}$ |
| | 1,0 | | $2,8 \times 10^{-11}$ |
| | 10 | | $2,6 \times 10^{-11}$ |
| 12 | 0,1 | 10%-os etanol | $2,3 \times 10^{-13}$ |
| | 1,0 | | $1,5 \times 10^{-13}$ |
| | 10 | | $1,3 \times 10^{-13}$ |
| | 0,1 | 95%-os etanol | $3,5 \times 10^{-11}$ |
| | 1,0 | | $5,5 \times 10^{-11}$ |
| | 10 | | $7,0 \times 10^{-11}$ |

A. Torres és társai timol szuperkritikus impregnálásával módosítottak PLA filmeket, aktív csomagolóanyag előállítására céljából. Vizsgálták az impregnálás hatékonyságát, a keletkező film tulajdonságait és a timol kibocsátását a filmekből a nyomás és az expanzió sebességének függvényében. Kísérletei során megállapították, hogy az impregnálódott timol mennyisége 0,1 és 1 MPa/min nyomáscsökkentési sebesség esetén adódott a legnagyobbak, rendre 18% és 20%. A lassú expanziós sebesség elősegíti az impregnált komponens és a polimer mátrix közötti kölcsönhatások kialakulását, így a timol stabilizálódását a PLA mátrixban. A másodlagos kölcsönhatások a politejsav észter csoportja, illetve a timol fenolos csoportjai között alakulnak ki, melyek megmagyarázhatják az aktív vegyület nagymértékű impregnálódását a polimer mátrixba. A timol kibocsátás vizsgálatát 10%-os és 95%-os

etanolban végezték el. Megbecsülték a timol diffúziós állandóját a PLA filmben, mely számításaik alapján az előállítási paraméterek és a szimuláció (etanol) koncentrációjának a függvényében $1,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ és $7,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ között változott (4. táblázat) [55].

A diffúziós állandóra kapott legnagyobb értékek a 95%-os szimulációs oldat esetében adódtak. A polimer film és az etanol oldat között kölcsönhatás alakul ki, ami a polimer film duzzadását is eredményezi, megfelelően a timol diffúziója a polimer mátrixon keresztül gyorsabb. Annak ellenére, hogy az impregnálási nyomás és a nyomáscsökkentési sebesség hatása a timol PLA-ban való diffúziós együtthatójára kevésbé jelentős, mint a szimulációs oldat jellege, megfigyelhető a diffúziós együttható értékének növekedése, az impregnálási nyomás növekedésével. Ennek oka feltételezhetően az, hogy a különböző nyomáson történő impregnálási folyamat során a polimerlánc enyhén módosul vagy átrendeződik. A művelet során a polimer morfológiája megváltozik. A különböző nyomáson történő szuperkritikus impregnálási folyamat során a polimerláncok átrendeződnek. A szuperkritikus állapotú széndioxid oldódik a polimerben és lágyítószerként viselkedik, melynek következtében megváltozik a polimer láncok mobilitása, így átrendeződés valósulhat meg [55]. Hasonló eredményre jutottak C. Villegas és társai, akik aktív csomagolóanyag előállítás céljából szuperkritikus impregnálással módosítottak biopolimer-alapú filmeket. Munkájuk során fahéjaldehidet impregnáltak PLA filmekbe. Megállapították, hogy a nagyobb nyomás és a lassabb expanziós sebesség kedvezően hat a fahéjaldehid impregnálódására. Az aktív komponens impregnált mennyisége 8-13 m/m% között volt [54].

A nyomáson és az expanziós sebéségen kívül a szuperkritikus oldószer sűrűsége is befolyásolja a polimer kialakult szerkezetét az impregnálás során, és így az illóolaj adszorpcióját és deszorpcióját. S. Milovanovic és társai szuperkritikus széndioxid felhasználásával készítettek PLA és PLGA műanyag habot, melyet timollal impregnáltak. A műveletet egy lépésben hajtották végre, mely során scCO_2 , mint impregnáló közeg és habképző ágens volt egyszerre jelen a rendszerben. Vizsgálták, hogy mekkora mennyiségű timolt képes felvenni és leadni a polimerhab. A kísérleteik során megállapították, hogy átlagosan 6,6-4,9% timol impregnálódott a PLA habba. Mikor a hab timol tartalma meghaladta az 5%-ot a degradálódás következtében a polimer hab hamarabb összeesett. A hab pórusainak növekedésével a timol leadásának sebessége is nőtt [34, 53].

S. Milovanovic és munkatársai vizsgálták még timol PLA-ba történő impregnálásának sebességét is szuperkritikus oldószeres impregnálás során. A legnagyobb impregnálási sebességet az első 5 órában figyelték meg. Az impregnálási hozam 20% volt az első 5

órában, és csak 24 óra elteltével nőtt további 10%-kal. Azonban már 2 óra elteltével is kellően magas impregnálási hozamot (10%) értek el [48].

2.5 PLA szemcsehalmaz előállítása

A mikrorészecskék, avagy mikroszemcsék, olyan gömb alakú, 1 μm és 2 mm közötti átmérővel rendelkező méretű részecskék, melyek egy vagy több, membránnal vagy héjjal körülvevett mátrixot tartalmaznak. A mikroszemcsék belső szerkezetük alapján tovább osztályozhatók (8. ábra). Az egyik csoportot alkotják azok a szemcsék, melyeket általában egy homogén mátrixból állnak, amelyben nem lehet elválasztani a magot és a membránt. A másik fő csoportot alkotják az ún. mikrokapszulák, melyek olyan szemcsék, amelyeket egy központi folyékony, szilárd vagy félszilárd mag alkot, amit egy membrán vagy egy folytonos polimerbevonat vesz körül [36, 59].

A biológiailag lebomló PLA mikro- és nanorészecskék előállítására többféle módszer alkalmazható. Az egyik nagy csoportot alkotják az emulziós módszerek [60]:

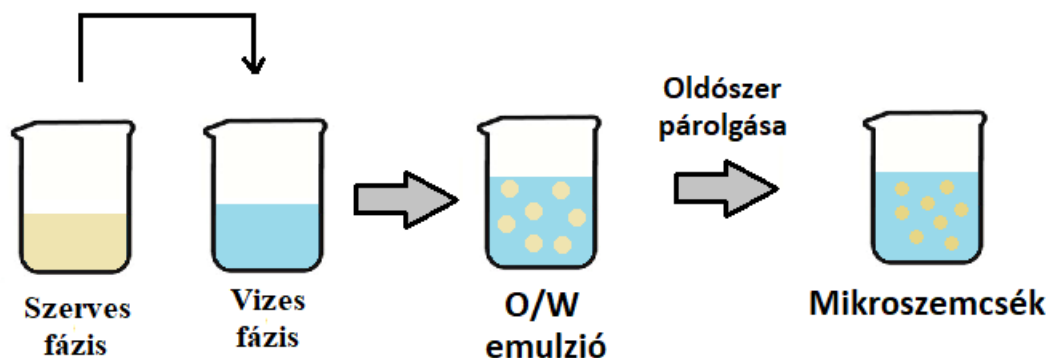
- az egyszeres emulziós módszer (O/W),
- kettős vagy többszörös emulziós módszer ($W_1/O/W_2$),
- csapadékképzésen alapuló módszerek,
 - a nano-csapadékkiválasztási módszer,
 - a kisózás,
 - a dialízis.
- porlasztva szárítás
- olvadákképzésen alapuló technikák
- a szuperkritikus fluidum felhasználásán alapuló módszerek.



8. ábra: Emulziós módszerrel előállított mikroszemcsék típusai [59]

2.5.1 Mikroszemcsék előállítása emulziós módszerrel

Az emulziós módszer széles körben használt eljárás mikroszemcsék előállítására (9. ábra) [61].



9. ábra: Mikroszemcsék előállítása emulziós módszerrel

Az előállítás során először a polimerből oldatot készítünk szerves oldószer felhasználásával, majd ezt a szerves fázist egy felületaktív anyagot tartalmazó vizes fázisban diszpergáljuk, ahol végül az oldószer távozását követően kialakulnak a mikroszemcsék. Az emulziós módszerrel előállított mikroszemcsék tulajdonságait (a méret, méreteloszlás és struktúra) több paraméter is befolyásolja. Ezen paraméterek közé tartozik a polimer-oldat koncentrációja, a felületaktív anyag típusa, a szerves és vizes fázis aránya, a keverési sebesség és a hőmérséklet [62, 63].

S. Y. Lin és társai különböző kolloid rendszereket alkalmazva készítettek politejsav mikroszemcséket. A kolloid rendszer hatását vizsgálták a képződő PLA szemcsék morfológiájára, méretére nézve. Poliszaharidokat, fehérjéket, szintetikus cellulóz módosulatokat, szintetikus nem ionos polimereket, illetve felületaktív anyagokat tartalmazó vizes fázisokban vizsgálták meg ezen komponensek hatását a kialakuló szemcsék tulajdonságaira nézve. A kísérleti eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a hidrofil polimereknek négy kulcsfontosságú tulajdonsága van, ami meghatározza az adott kolloid rendszerben a PLA szemcsék képződését. Ezen tulajdonságok a felületi aktivitás, a viszkozitás, az elektromos töltés és a határfelületi film képzés. A mikroszemcsék nem alakulhatnak ki olyan közegben, mely nagy határfelületi feszültséggel és kis viszkozitással bír. A polivinil alkohol (PVA) oldata felhasználható egységes méretű PLA mikroszemcsék gyártásához, mivel kicsi a határfelületi feszültsége, multimolekuláris határfelületi filmet képez a szemcsék körül. Azonban a szemcsék felületén pórusok alakulhatnak ki [64].

A felületaktív anyag koncentrációja is hatással van a kialakuló mikroszemcsék tulajdonságaira, mint a morfológiára és a méretre. Barkha Singh és társai a felületaktív anyag (PVA), valamint a polimer (PLA) koncentrációjának változtatásával vizsgálták a kialakuló szemcsék alakját és méretét. A kísérletek során a PVA-koncentrációt 1-2,5 m/m%, a PLA koncentrációja 0,5-2,5 m/m% között változtatták. Mérési eredményeik alapján megállapították, hogy a PVA koncentrációjának növelésével csökkent a szemcsék átmérője. A PVA-oldat mennyiségének növelésével, így a szerves és vizes fázis arányának növelésével, kisebb méretű szemcsék állíthatók elő, de deformálódhatnak a szemcsék. Ugyanerre a következtetésre jutottak T. Kamala és munkatársai, akik szintén a PVA-oldat koncentrációjának (0,5-2,5 m/m%) változtatásával vizsgálták a kialakuló szemcséket [65, 66, 67].

Xu-Dong Shi és munkatársai azt vizsgálták, hogy az előállítási paraméterek változtatása hogyan hat a kialakuló szemcsék struktúrájára. Méréseik során változtatták a keverés sebességét, a polimer (PLA) oldat koncentrációját. Megállapították, hogy kisebb koncentrációjú PLA-oldat esetén kiterjedtebb a keletkező szemcse pórusrendszere, több a kapcsolat az egyes pórusok között, de csökken a szemcse mechanikai szilárdsága. A keverési sebesség hatásának vizsgálatakor arra a következtetésre jutottak, hogy a keverési sebesség csökkentése nagyobb méretű szemcsék keletkezésének kedvez [68, 65].

A szemcsék keletkezésére a hőmérséklet is hatással van. Hao Zhang és társai a mikroszemcsék előállítását különböző hőmérsékleteken is elvégezték: 10, 26 és 40°C-on. A hőmérséklet hatásának vizsgálatakor arra jutottak, hogy 10°C-on nagyobb méretű szemcsék keletkeztek, de a szemcsehalmazt alkotó szemcsék méretükben kevésbé egységesek, mint a 40 és 26°C-on történő vizsgálatok során keletkezett szemcsehalmazok szemcséi [67].

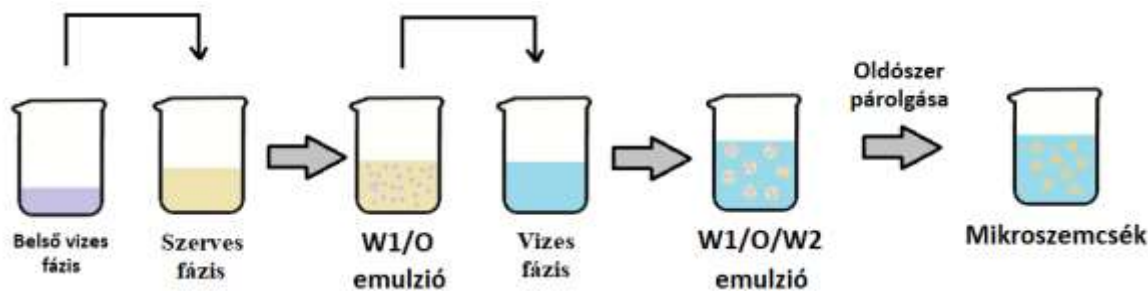
A keletkező mikroszemcsék méretét és struktúráját befolyásolni lehet még szervesetlen sók adagolásával a vizes fázishoz. Chika Takai és munkatársai vizsgálták emulziós módszer során a vizes fázisban jelen lévő szervesetlen sók hatását poli(tejsav-ko-glikolsav) (PLGA) mikroszemcsék struktúrájára és méretére nézve. A felületaktív anyag (PVA) oldatához három különböző szervesetlen sót adagoltak: kálium-kloridot (KCl), nátrium-kloridot (NaCl) és kalcium-kloridot (CaCl₂). Az emulziós módszerek során a polimer szemcse első lépésben a külső vizes fázisban stabilizálódik a felületaktív anyag (legtöbb esetben PVA) adszorpciója által. Szervesetlen só jelenléte nélkül a polimer oldatához alkalmazott szerves oldószer könnyen kidiffundál a szemcsékből a külső vizes fázisba, így tömör, sima felületű polimer szemcsék keletkeznek. De, amikor szervesetlen sót tartalmaz a vizes fázis a PVA molekulák aggregálódnak és gélesednek. Így a szerves oldószer molekuláknak a diffúzió során ezen a

PVA rétegen kell keresztül jutniuk, ami lassítja a diffúziót. A vizsgálataik során arra a következtetésre jutottak, hogy NaCl só alkalmazásával a keletkező szemcse teljes felületén pórusképződés volt megfigyelhető, míg KCl és CaCl₂ esetében nem képződtek pórusok. A KCl só alkalmazása mellett készült szemcse felülete egyenletlen volt, míg CaCl₂ esetében sima. A PVA aggregálódása sós vizes oldatban elsősorban az ionos komponensek típusától függ. A PVA gélesedését az emulzióban nemcsak a szervesetlen só típusa, de a koncentrációja is nagyban befolyásolja. Chika Takai és munkatársai három különböző koncentráció mellett vizsgálták a szemcsék képződését. A 0,25 M-os NaCl koncentráció esetén a képződő szemcse felületén találhatóak pórusos és nem pórusos területek. Növelve a NaCl koncentrációt 0,5 M-ra a szemcse egész felületét pórusok fedik le. Ez a porózus réteg a vizsgált szemcsében ~500 nm vastagságú volt. A 0,1 M-os NaCl koncentráció esetén a homogén pórusok eltűnnek és aggregálódnak nagyobb pórusokká [69].

Az aggregálódás mértékét a szervesetlen sók hidratációs entalpiájának (ΔH_{hyd}) segítségével lehet magyarázni. A ΔH_{hyd} a víz és a só ionjai közötti hidratációs stabilitás jellemzésére szolgál. Ha ΔH_{hyd} értéke magas a só ionjai inkább hidratálódni fognak az oldatban, mint a PVA-val komplexet képezni. A CaCl₂ esetében a ΔH_{hyd} abszolút értéke igen magas (2303 kJ/mol), így az ionok elsősorban hidratálódnak a vizes közegben, a PVA-val történő komplex képzés alig fordul elő. Ez eredményezi a sima felületét a szemcsének, ami hasonló ahhoz az esethez amikor nem tartalmaz szervesetlen sót az oldat. A KCl és NaCl ΔH_{hyd} értéke közel esik egymáshoz (rendre -784 kJ/mol és -700 kJ/mol), mégis csak a NaCl esetében lehet megfigyelni pórusképződést a szemcse egész felületén. Ez a szervesetlen sók oldódási entalpia értékével magyarázható (ΔH_{sol}). A ΔH_{sol} értéke NaCl esetében kisebb, mint a KCl esetén (rendre 3,9 kJ/mol és 17,2 kJ/mol), emiatt könnyebben alakulnak ki pórusok NaCl alkalmazása esetén. A KCl és NaCl ΔH_{sol} értéke pozitív, tehát az oldódásukhoz energiára van szükségük (endoterm folyamat). A KCl esetében a ΔH_{sol} értéke magasabb, mint NaCl esetében, így több energiára van szüksége az oldódáshoz. A NaCl könnyebben feloldódik, alkalmasabb komplexképző ágense a PVA-nak az emulzióban [69].

2.5.2 Porózus mikroszemcsék előállítása

Porózus szerkezetű mikroszemcsék előállítására többféle módszert lehet alkalmazni. Az emulziós módszerrel történő előállítás egyik módja, a többszörös emulziós oldószer elpárologtatásos módszer ($W_1/O/W_2$ emulziós módszer) alkalmazása (10. ábra) [61].



10. ábra: Mikroszemcsék előállítása kettős oldószer elpárologtatásos emulziós módszerrel

Először a szerves fázist képező polimer oldatba vizes fázist diszpergálunk. Ezt a vizes fázist nevezzük belső vizes fázisnak (W_1). Az így elkészített emulziót (W_1/O) egy felületaktív anyagot tartalmazó vizes fázisba diszpergáljuk. A felületaktív anyagot tartalmazó oldatát külső vizes fázisnak (W_2) is nevezzük [61].

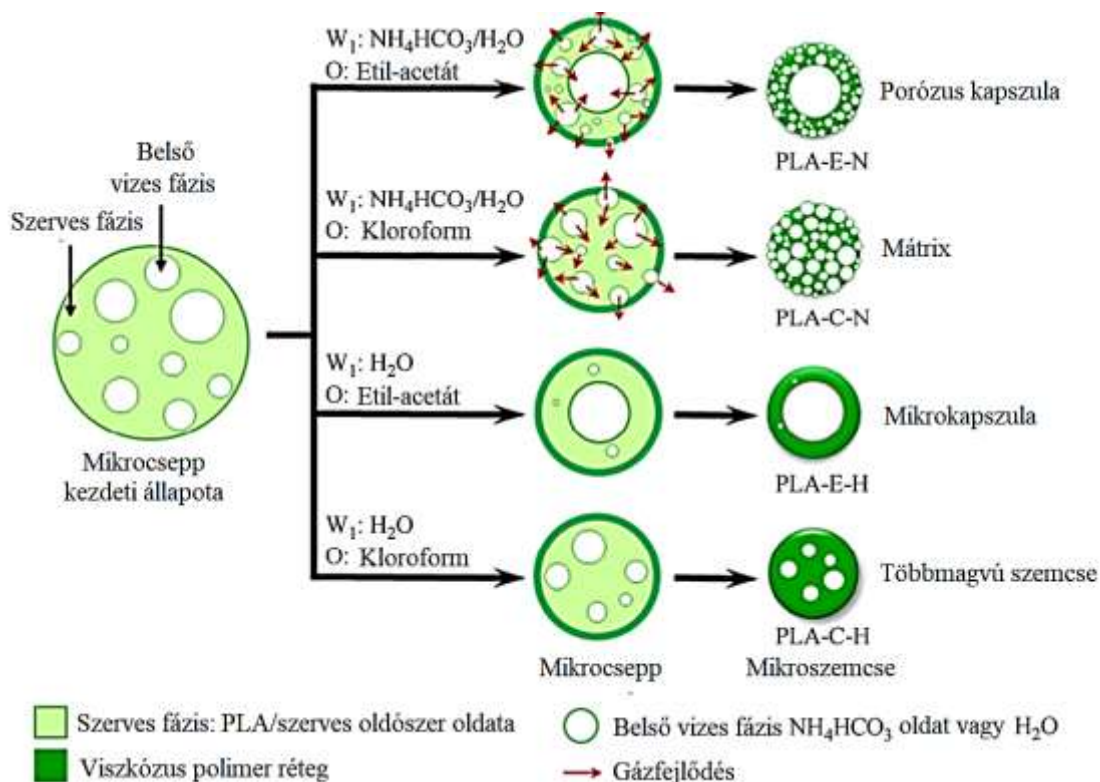
A többszörös emulziós oldószer elpárologtató módszer során alkalmazhatók különböző porogén anyagok a mikroszemcsék porozitásának javítására. A porogén anyagok olyan anyagok, melyek a polimerekben a pórusok kialakítására szolgálnak. A porogén anyagok oldhatósági paraméterüktől függően lehetnek jól oldó, illetve nem oldó anyagok, melyek lehetnek szerves vagy szerves vegyületek. A porogének a következő tulajdonságaik alapján csoportosíthatók. Az első porogén kategóriába tartoznak azok az anyagok, melyek a belső vizes fázisban oldódnak és gázt fejlesztenek, ilyen például az ammónium-hidrogénkarbonát. A második kategória ozmotikus tulajdonságú anyagokból áll, beleértve a sókat, cukrokat és polimereket. Ezen tulajdonságú anyagok azáltal fejtik ki a hatásukat, hogy a belső vizes fázisban oldva maximalizálható általuk a belső és a külső vizes fázisok közötti ozmotikus nyomáskülönbség, ami pedig befolyásolja a víz diffúzióját a belső vizes fázisból. A harmadik kategóriába tartoznak a felületaktív tulajdonságokkal rendelkező anyagok, mint például a polivinil-alkohol, nátrium-oleát, fehérjék [70, 71].

További lehetőség, hogy az emulziós módszer során, a szerves fázist alkotó polimer oldatát egy oldószer eleggyel készítik el. Az alkalmazott oldószer elegy egyik komponensében a polimer jól oldódik, míg a másikban nem oldódik. [72].

2.5.2.1 Belső vizes fázis alkalmazása

Xu-Dong Shi és munkatársai PLA mikroszemcséket készítettek el különböző struktúrában, többszörös emulziós oldószer elpárologtató módszerrel ($W_1/O/W_2$ emulziós módszer), fehérjék kapszulázásának és kibocsátásának vizsgálata céljából. A szemcsék készítése során a polimert különböző oldószerekben oldották és ammónium-hidrogén-karbonátot (NH_4HCO_3) adtak a belső vizes fázishoz (11. ábra). A szemcsék készítése során első

lépésként 1,25 ml 0,05 g/ml NH_4HCO_3 oldatot adtak 4 ml 0,03 g/ml koncentrációjú PLA oldathoz, majd emulgeálták jeges fürdőben. A belső vizes fázist változtatva, só adagolása nélkül, tiszta vízzel is elvégezték a vizsgálatot. Az elkészített emulziót egyszerre hozzá öntötték 150 ml 0,1 m/m%-os PVA vizes oldatához, majd ezután keverték a rendszert 4 órán át [62].

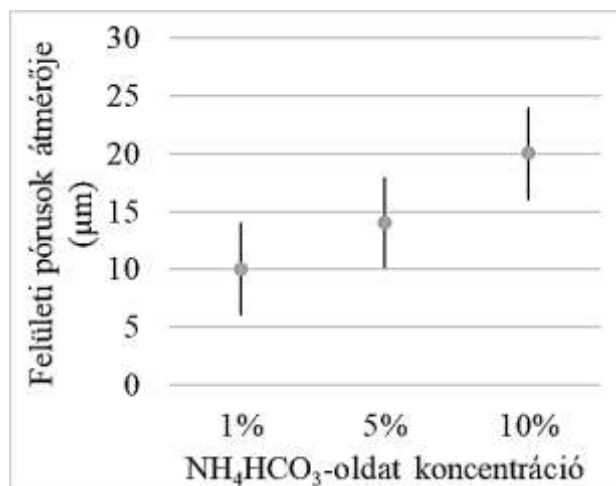


11. ábra: Oldószer elpárologtatásos módszerrel készített szemcsék szerkezete [62]

A PLA-oldat készítéséhez alkalmazott oldószerek közül az etil-acetáttal készített szemcsék vizsgálatokor azt tapasztalták, hogy belsejében üreg képződött, melyet egy porózus fal vett körül. Kloroform esetében nem képződött üreg a szemcse belsejében, a porózusrendszer a szemcse egészére kiterjedt. A metilén-kloriddal és toluollal készített szemcsék porus struktúrája a kloroformmal készített szemcsékéhez hasonló lett [62, 73].

A kialakult szemcse porozitása nagyobb volt, mint azon szemcsék esetében, ahol nem volt jelen a szerves só a belső vizes fázisban. A belső vizes fázisban jelen lévő ammónium-hidrogénkarbonát bomlása során CO_2 és NH_3 gáz szabadult fel, így az oldószer párolgása miatt nyitott porusok képződnek a megszilárduló szemcse belsejében. A kialakult szemcsék méretét, porozitását és porusméretét befolyásolta a vizes fázis só koncentrációja. T. K. Kim és társai az NH_4HCO_3 -oldat koncentrációjának hatását vizsgálták porózus PLGA mikroszemcsék szerkezetének kialakulására. Az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentráció

növelésével 0 m/m%-ról 1, 5 és 10 m/m%-ra, a kialakult PLGA szemcsék átlagos szemcseátmérője 343 ± 60 μm -ról rendre 403 ± 70 , 439 ± 76 , és 535 ± 62 μm -re nőtt. A szemcsék felületén lévő pórusok átlagos átmérője a növekvő só koncentráció függvényében növekedett (rendre 10 ± 4 , 14 ± 4 , és 20 ± 4 μm). Megállapították, hogy a vizsgált tartományban a szemcsék felületén kialakuló pórusok mérete és az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentráció között az összefüggés közel lineáris (12. ábra). A NH_4HCO_3 -oldat koncentráció növelésével nő a szemcse felületén kialakuló pórusok átmérője [62, 74].



12. ábra: Pórusátmérő változása az ammónium-hidrogénkarbonát koncentráció függvényében [74]

A. Ullah és munkatársai tanulmányukban PLGA mikroszemcséket készítettek többszörös emulziós módszerrel, azonban a korábban említettektől eltérően belső vizes fázisban porogéniaként zselatint és foszfáttal pufferelt sóoldatot (PBS) alkalmaztak, a polimer oldatában oldószerként pedig dimetil-karbonátot, etil-acetátot, diklórmetánt és kloroformot alkalmaztak. A dimetil-karbonát és az etil-acetát vízben részben oldódó oldószerek, melyek oldhatósága rendre körülbelül 139 g/l és 87 g/l. Ezek az oldószerek elegyednek a porogének vizes oldatával, így nem képződtek pórusok a szemcsékben. A diklórmetán és a kloroform vízben való oldhatósága kisebb, rendre 16 g/l és 8 g/l, ezért alkalmazásuk során porózus szemcsék képződtek. A vizes zselatin és a PBS emulgeálásakor diszpergálódnak a polimeroldatban, csapdába esnek, és megtartják alakjukat, így a keletkező mikroszemcsékben pórusok keletkeznek. Minél kisebb az alkalmazott oldószer oldhatósága vízben, annál nagyobb volt a keletkező szemcsék és pórusok mérete. A szemcsék átlagos átmérője kloroform és diklórmetán oldószerek alkalmazása esetén rendre 42 μm és 39 μm , míg a pórusok átlagos átmérője rendre 7 μm és 9 μm . A porózus mikroszemcsék porozitása a porogéntől is függ. Zselatin alkalmazásával rendkívül porózus mikroszemcséket nyertek, míg a PBS alkalmazása esetén kisebb volt a szemcsék porozitás [63].

Y. Lee és társai egy olyan olaj-víz emulziós módszert dolgoztak ki, amellyel nagy porozitású PLGA mikroszemcséket tudtak előállítani porogén anyag alkalmazása nélkül. A hagyományosan PVA-tartalmú vizes fázisba diszpergálták a szerves fázis, ami izopropil-formiátban oldott PLGA-ból állt. A porózus szerkezet kialakítása érdekében a kialakított *O/W* emulzióhoz ammóniát adagoltak, mely ammonolízist indít el a diszpergált fázisban. Az ammonolízis során az ammónia a diszpergált fázisban jelen lévő izopropil-formiáttal lép reakcióba, így az emulziós cseppekből izopropil-formiátot von ki azáltal, hogy az izopropil-formiát vízzel oldható izopropanolra és formamidra bomlik. A két komponens, antiszolvensként viselkedik a PLGA-val szemben, így a szemcsék szilárdulását segítik elő. A vizes fázisba történő kiszivárgásuk a szemcsékből porózus szerkezetet alakít ki a szemcsében. A kialakult pórus szerkezetet befolyásolta a polimer típusa és koncentrációja, az ammónia mennyisége, illetve az ammónia és az izopropil-formiát mólaránya. Az előállított szivacsos vázzal rendelkező szemcsék „pórus-záró” tulajdonsággal is rendelkeznek. Mikor a száraz mikroszemcsék egy vizes közegbe kerülnek a pórusok autonóm módon bezáródnak. Ezt a tulajdonságukat nagymértékben befolyásolja a mikroszemcse üvegesedési átmeneti hőmérséklete és a vizes fázis hőmérséklete. A folyamat alapja, hogy a T_g hőmérsékletén vagy a T_g feletti hőmérsékletén a polimer láncok átrendeződésen mennek keresztül diffúziós folyamatok révén. A polimer láncok mozgékonyasága a polimer lágyulásának következtében megnő, így a polimer láncok spontán átrendeződnek. Az átrendeződés során a polimer láncok vezetési mechanizmus révén mozognak a polimer mátrixban. Ezen átrendeződés következtében a porózus PLGA mikroszemcsék felületén lévő pórusok bezáródnak [71].

2.5.2.2 Polimerrel nem elegyedő oldószer alkalmazása

Yi Hong és munkatársai pórusos PLA szemcsék előállításánál azt vizsgálták, hogy a szerves fázis összetétele hogyan befolyásolja a kialakuló szemcsék struktúráját. A mikroszemcsék előállításához 5 m/m%-os PLA-oldatot használtak, melynek elkészítéséhez 9:1 arányban használtak fel metilén-kloridot, mely jó oldószere a PLA-nak és n-hexánt, ami nem oldószere a polimernek. Az áttetsző PLA oldatot 10-szeres mennyiségű 0,8 m/m%-os PVA vizes oldatába öntötték, majd 24 órán át 25°C-on keverték. A szemcséket végül szűrték, desztillált vízzel mosták, majd 3 napon át 35°C-on szárították [72].

Arra a következtetésre jutottak, hogy ha a PLA oldatban növekedett a PLA-t nem oldó oldószerek aránya (9:1-ről 8:2-re), a szemcsékben csökkent a pórusűrűség (0,356 g/cm³-ről 0,213 g/cm³-re) és nőtt a pórusok átmérője (16 µm-ről 30 µm-re). Az oldószerarány csökkenésével a polimerek oldhatósága csökkent, ami felgyorsította a

fázisválasztási műveletet. A mikroszemcsék az oldószer párolgási folyamata során sokkal korábbi szakaszban megszilárdultak, így nagyobbak lettek a szemcsék és a pórusok. A szemcse átmérő közel másfélszeresére, a pórusok átmérője pedig a duplájára nőtt. Vizsgálták emellett a keverő fordulatszámának és a PLA- és PVA-oldatok koncentrációjának hatását is a kialakult szemcsék méretére nézve. A keverő fordulatszámának (300 rpm-ről 500 rpm-re) növelésével csökkent a keletkező szemcsék átlagos átmérője. A szemcse átmérő 471 μm -ről 290 μm -re, belső pórusok mérete 24 ± 4 μm -ről 16 ± 3 μm -re csökkent. Kisebb PVA koncentráció esetén (0,5 m/m%) nagyobb méretű (100 μm -rel nagyobb) szemcsék képződtek. Töményebb PLA oldat (8 m/m%) esetén nagyobbak a szemcsék (másfélszeres növekedés), és kisebbek a pórusok (50%-os méretbeli csökkenés) de több mint 10%-kal csökken a hozam [72, 65].

Y. Yu és társai porózus polimer mikroszemcsék előállítását vizsgálták módosított emulziós módszerrel, amely során a polimer és a porogén fázisok elválasztása habfázisban történik, nem pedig a vizes fázisban. Vizsgálataik során a polimert (polisztirol) és a porogént (n-hexadekán) tartalmazó diklórmétános oldatot PVA vizes oldatában diszpergálták. Az így készített emulziót 1 °C/perc sebességgel 40°C-ra melegítették és 30 percen át kevertették. A képződő habfázist, amiben a mikroszemcsék is voltak elválasztották. Az elválasztott habfázishoz ezután folyamatosan 90°C-os vizet adagoltak, melynek következtében a szemcsékből a maradék oldószer a n-hexadekánnal együtt távozott. A módszer előnye, hogy időtakarékos, mivel a porózus polimer mikroszemcsék képződése 3 percen belül befejeződött, továbbá magas, 95 m/m%-os hatásfok is elérhető magas, 1:2 olaj:víz arány alkalmazása mellett. A habfázis növekedése kulcsfontosságú a folyamatban, amely során oldószer párolgás és az olajcseppek kialakulása megy végbe növekvő hőmérséklet mellett [75, 76].

2.5.2.3 Porogén anyag alkalmazása a szerves fázisban

A különböző szerves sók lehetnek porogén anyagok (NaCl, KCl, NaHCO₃, Na₂SO₄ vagy K₂HPO₄), melyek alkalmazhatóak porózus polimer vázak, illetve szemcsék előállítása céljából is. A porozitás az alkalmazott szerves só mennyiségétől és részecskeméretétől függ, de a szerves vegyület molekulatömege is hatással van a polimer tulajdonságaira. Kis molekulatömegű porogén alkalmazása esetében általában kisebb az átlagos pórusméret, nagyobb a felület. Porózus szemcsék előállítása során a sók alkalmazhatók a $W_1/O/W_2$ emulziós módszer során a belső vizes fázisban, vagy közvetlenül a szerves fázishoz adagolva [62, 70, 73, 75, 77].

Z. Zhou és munkatársai porózus PLA próbatesteket állítottak elő úgy, hogy a polimerhez szervesetlen sókat (NaHCO_3 és NaCl) adagoltak. Vizsgálták a porogén anyag hatását a PLA tulajdonságaira (porozitás, viszkozitás és mechanikai tulajdonságok). A PLA próbatestek előállításánál a polimer oldatába különböző mennyiségben (75-95 m/m%-ban) keverték átlagosan 0,2-0,3 mm szemcseméretű NaCl -t vagy NaHCO_3 -t. A megszilárdult próbatestből kimosták a visszamaradt porogént. A NaCl esetében desztillált vízben áztatták, NaHCO_3 alkalmazása esetén először 12 m/m%-os sósav-oldatban, majd desztillált vízben áztatták a próbatestet. Mindkét porogén esetén 90%-os porozitást értek el. A keletkező pórusok átmérője 0,1-0,4 mm közötti. A NaCl alkalmazása esetén 0,1 mm-nél kisebb átmérőjű pórusok képződtek, mint NaHCO_3 -tal, melynek oka, hogy a hidrogén-karbonátból a sósavas mosás során szén-dioxid szabadul fel [77].

D. Cheng és társai PLGA/kalcium-karbonát (CaCO_3) kompozit mikroszemcséket készítettek emulziós módszerrel. A szilárd CaCO_3 -t a polimer oldatához adagolták, majd a képződött emulziót diszpergálták vizes fázisban. A kalcium-karbonát jelenlétében a kialakult szemcse egy tömör magból és egy egyenletes porózus külső felületi rétegből állt össze. A kísérleteik alapján megállapították, hogy a felületen kialakult makropórusok mérete és sűrűsége szabályozható az olyan kiindulási paraméterek megváltoztatásával, mint a CaCO_3 részecskék mérete és mennyisége, valamint a polimer-oldat koncentrációja. Állandó koncentrációjú polimer oldat alkalmazása mellett a CaCO_3 tartalom csökkentésével (0,2 g-ról 0,1 g-ra) a felületén kisebb makropórusok alakultak ki. Arra a következtetésre jutottak, a kialakult makropórusok sűrűsége összefüggésbe hozható a CaCO_3 részecskék vízfelvételi képességéhez. Több egyedi CaCO_3 részecske jelenléte a felületen, nagyobb mennyiségű víz megkötődését jelenti, ezáltal több makropórus alakul ki és nő a makropórusok sűrűsége a felületen [78, 79, 80]

3 Anyagok és módszerek

3.1 Felhasznált anyagok

A kísérleteim során két különböző típusú PLA granulátumot használtak: NatureWorks Ingeo Biopolymer 4043D és NatureWorks Ingeo Biopolymer 3D850. A 3D850 granulátumot 3D nyomtató monofilamentumok (a továbbiakban "P"), míg a 4043D granulátumot biaxiálisan orientált filmek (a továbbiakban "F") előállítására fejlesztették ki [81, 82].

A kísérlethez összesen öt féle illóolajat használtam: *Melissa officinalis* (citromfű illóolaj, Neuston Healthcare Kft.), *Mentha piperita* (borsmenta illóolaj, Neuston Healthcare Kft.), *Foeniculum vulgare* (édeskömény illóolaj, Neuston Healthcare Kft.), *Majorana hortensis* (majoránna illóolaj, Neuston Healthcare Kft.), *Thynus vulgaris* (kakukkfű illóolaj, Neuston Healthcare Kft.). Minden kereskedelmi forgalomban kapható illóolaj 100%-ban tiszta, természetes illóolaj, amelyet vízgőz desztillációval állítottak elő.

A kísérletekhez felhasznált oldószerek között szerepelt: diklór-metán ($\geq 99,8\%$, Fisher Chemicals), kloroform (technical, stabilized with about 0.6% of etanol, VWR), etanol (99.8% G.R., ISO reagent, Lach-Ner s.r.o), metanol (Anhydrous, A.R., Macron Fine Chemicals), hexán (99+%, laboratory reagent, Chem.Lab), toluol (G.R., Lach-Ner s.r.o), etil-acetát (99+%, laboratory reagent, Chem.Lab), aceton (99% SLR Reagent Grade, Fisher Chemicals) és ecetsav (96%, Molar Chemicals Kft.). Szuperkritikus körülmények között végrehajtott kísérletek során oldószerként szén-dioxidot (4.5, Messer) alkalmaztam.

Segédanyagokként a PLA szemcsehalmazok előállítása során alkalmaztam polivinil-alkoholt (fully hydrolyzed, Mw approx. 60000, Merck), pektint (laboratory reagent, Biochem Chemopharma) és ammónium-bikarbonátot (Reanal Laborvegyszer Kft.).

3.2 PLA mikroszemcsék előállítása

Mikroszemcse halmazok előállítására oldószer elpárologtatásos emulziós módszereket alkalmaztam. Az emulziós módszer során kialakuló szemcsék tulajdonságait (szemcseméret, méreteloszlás, alak, szerkezet) befolyásolják az alkalmazott paraméterek. Az adszorpciós vizsgálatok végrehajtásához elsőként a célnak megfelelő szemcsehalmazokat állítottam elő. Az ideális gyártási paraméterek meghatározásához megvizsgáltam: a felületaktív anyag típusának (PVA, pektin) és koncentrációjának (0,1 m/m%, 1 m/m% és 2 m/m%), a PLA-oldat koncentrációjának (2,5 m/m%, 5 m/m% és 7,5 m/m%), a szerves:vizes fázisok arányának (1:2, 1:4) és a keverési sebességnek (400, 650 és 800 rpm) a hatását.

A mikroszemcsék előállításához alkalmazott PLA granulátumokat equalizált víztartalom beállítása céljából felhasználás előtt előkészítettem. A PLA granulátumokat 80°C-on 4 órán keresztül szárítottam szárítószekrényben (Binder FD 53), a víztartalom beállítása végett.

3.2.1 O/W emulziós módszer

A mikroszemcsék előállítása során 2,5 m/m%, 5 m/m% vagy 7,5 m/m% koncentrációban, megfelelő oldószer (diklórmetán vagy kloroform) felhasználásával elkészített PLA-oldatot állandó keverés mellett 1 m/m%-os vizes PVA-oldathoz adagoltam. A PLA:PVA oldatok arányát diklórmetán oldószerrel készített PLA-oldat esetében 1:2-re, kloroform oldószer esetében 1:4-re változtattam. Az emulziót állandó keverési sebesség mellett (820 rpm) mágneses keverőn kevertettem 24-48 órán át, amíg a szemcsék meg nem szilárdultak. A megszilárdult szemcséket szűrést és desztillált vizes mosást követően szárítószekrényben (Binder FD 53) 50°C-on tömegállandóságig szárítottam.

3.2.2 W₁/O/W₂ emulziós módszer

A porózus mikroszemcsék előállításához alkalmazott W₁/O/W₂ módszer, csak azt első lépésben különbözik a már bemutatott O/W módszertől. Első lépésben diklórmetán oldószer felhasználásával 5 m/m%-os PLA-oldatot készítettem. Az elkészített PLA-oldathoz kb. 1:3 arányban 50 g/l, 25 g/l vagy 10 g/l koncentrációjú NH₄HCO₃-oldatot adagoltam állandó intenzív keverés (mágneses keverő, 1500 rpm) és hűtés mellett. Az emulziót 5 percig kevertettem, majd 200 ml 1 m/m%-os vizes PVA-oldathoz adagoltam. Az ezt követő lépéseket a 3.2.1 alfejezetben bemutatottakkal megegyező módon hajtottam végre.

3.3 Adszorpciós vizsgálatok

3.3.1 Granulátumok oldhatóságának és duzzadásának vizsgálata

Az oldószerfelvétel vizsgálatához 2,000 g equalizált víztartalmú PLA granulátumot egy előre lemért száraz kémcsőbe analitikai mérlegen (Ohaus Adventurer AR3130) bemértem, majd 6,0 ml tiszta oldószert adagoltam hozzá. A szemcséket 24 órán át áztattam szobahőmérsékleten, majd a mintákat leszűrtem. A szemcséket 50 °C-on szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam (~24 óra).

A felvett oldószer mennyiségének meghatározásához a szűrést követően tömegállandóságig szárított minták szárítás előtti és utáni tömegét használtam fel:

$$m_{\text{oldósz}} \% = \frac{m_{\text{PLA, nedves}} - m_{\text{PLA, száraz}}}{m_{\text{PLA, száraz}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Ahol,

- $m_{\text{oldósz}}\%$: a felvett oldószert mennyisége, m/m%
- $m_{\text{PLA, nedves}}$: a PLA granulátum tömege szárítás előtt, g
- $m_{\text{PLA, száraz}}$: a PLA granulátum tömege szárítás után, g

A granulátumok duzzadásának vizsgálatához egy közel 4 mm belső átmérőjű, egyik végéről zárt üvegcsőbe $\sim 6,77 \pm 0,15$ cm magasságig (20 darab) PLA granulátumot helyeztem, majd mindegyik mintára azonos mennyiséget töltöttem az adott oldószerekből. 14 napon át követtem nyomon a szemcsék átmérőjének változását, az üvegcsőben egymásra helyezett szemcsék magasságának mérése által. A mérés időtartama alatt a 9. napon az oldószereket friss oldószerekre cseréltem le.

3.3.2 Granulátumok illóolaj felvételének vizsgálata

Az adszorpció vizsgálatához 2,000 g egalizált víztartalmú PLA granulátumot egy előre lemért száraz kémcsőbe analitikai mérleggel (Ohaus Adventurer AR3130) bemértem, majd 2,000 g tiszta oldószert vagy 1 m/m%, 1,5 m/m% és 2 m/m% koncentrációjú illóolajoldatot adtam hozzá. A szemcséket 24 órán át áztattam, majd a szemcséket szűréssel elválasztottam, majd 50 °C-on szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam. A szűrést követően visszamaradt oldat összetételét gázkromatográfiás módszerrel elemeztem meg.

Az illóolaj oldatok gázkromatográfiás analízisét Shimadzu 2010 GC készülékkel hajtottam végre, Equity-1 oszlopon (30,0 m × 0,25 mm; filmvastagság 0,25 μm), FID detektor alkalmazása mellett. Az injektor és a detektor hőmérséklete 280 °C volt. Az injektált térfogat 1 μl volt. A fűtési sebesség 10°C/perc volt 50°C-tól 280°C-ig. A kapott kromatogramokat az egyes illóolaj oldatok esetében az I-XV. Mellékletek tartalmazzák.

A mérés során referencia mintákat (vak mintákat) alkalmaztam, melyekkel az adott illóolajok esetében kalibráló egyenest vettem fel. A vak minták olyan tiszta, 1 m/m%, 1,5 m/m% és 2 m/m% koncentrációjú, etanol, metanol és hexán oldószerevel készített illóolaj oldatok, melyekhez nem adagoltam PLA granulátumot.

A mikroszemcsék által felvett oldószert és illóolaj mennyiségét az alábbiak szerint határoztam meg: A kalibráló görbék felvételéhez a referencia folyadékminták kromatogramján az illóolaj komponenseire megjelölt kromatográfiás csúcsok területeit használtam fel. A csúcsok alatti területet ábrázoltam a koncentráció függvényében, így az

ismeretlen összetételű folyadékminták illóolaj tartalma a csúcs alatti területek alapján meghatározható volt (XVI. Melléklet).

A folyadékmintákra meghatározott illóolaj koncentrációk felhasználásával kiszámítottam a folyadékminták illóolaj tartalmát mg-ban.

$$V_{oldat} = m_{oldat} \cdot \rho_{oldat} \quad (14)$$

$$m_{EO} = V_{oldat} \cdot c_{oldat} \quad (15)$$

Ahol,

- m_{oldat} : a folyadékminta tömege, g
- ρ_{oldat} : a folyadékminta sűrűsége, g/cm³
- V_{oldat} : a folyadékminta térfogata, cm³
- c_{oldat} : a folyadékminta koncentrációja, g/l
- m_{EO} : a folyadékmintában lévő illóolaj mennyisége, g

A szemcsék által adszorbeált illóolaj mennyiségét a mérés kezdetén bemért oldat illóolaj tartalmának és a mérés végén a szemcséktől elválasztott oldat illóolaj tartalmának különbségeként számítottam ki.

$$m_{EO,adsz} = m_{EO,1} - m_{EO,2} \quad (16)$$

Ahol,

- $m_{EO,1}$: a bemért folyadékmintában lévő illóolaj mennyisége, mg
- $m_{EO,2}$: az elválasztott folyadékmintában lévő illóolaj mennyisége, mg
- $m_{EO,adsz}$: az adszorbeált illóolaj mennyisége, mg

A felvett oldószer mennyiségének meghatározását a 3.3.1 alfejezetben bemutatottakkal megegyező módon hajtottam végre.

3.3.3 Mikroszemcsék illóolajfelvételének vizsgálata

Az oldószerfelvétel vizsgálatához 1,000 g O/W emulziós módszerrel készített PLA mikroszemcsét ($W_1/O/W_2$ módszerrel készített szemcsék esetében 0,200 g PLA mikroszemcsét) egy előre lemért száraz kémcsőbe analitikai mérlegen (Ohaus Adventurer AR3130) bemértem, majd 2,000 g tiszta oldószer vagy illóolajoldatot adtam hozzá adott koncentrációban (0,25 mg/ml, 0,50 mg/ml és 1,00 mg/ml). A szemcséket 24 órán át áztattam,

majd a szilárd-folyadék fázisokat szétválasztottam. A szemcséket 50 °C-on szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam.

Az oldatok illóolaj-koncentrációjának meghatározásához UV-Vis spektrofotometriát alkalmaztam, mely során felvettem a minták abszorbancia spektrumát 200 és 800 nm között (XVII. Melléklet) Agilent Cary 60 UV-VIS spektrofotométerrel. A koncentrációk meghatározásához minden illóolaj esetében azon a hullámhosszon vettem figyelembe az abszorbancia értéket, ahol az elnyelésnek maximuma volt. A mérési hullámhosszok: citromfű esetében 234 nm, édeskömény esetében 258 nm és kakukkfű esetében 273 nm.

Az elvégzett kísérletek során mindegyik illóolaj esetében készítettem egy kalibráló oldatsorozatot, melyekkel kalibrációt végeztem. Az elkészített kalibráló görbére (XVIII. melléklet) illesztett egyenes alapján határoztam meg a folyadékminták illóolaj tartalmát mg/ml-ben.

A mikroszemcsék által felvett oldószer mennyiségének meghatározását a 3.3.1 alfejezetben bemutatottakkal megegyező módon hajtottam végre, a felvett illóolaj mennyiségének meghatározását 3.3.2 alfejezetben bemutatott számítással végeztem.

3.4 Illóolajfelvétel vizsgálata szuperkritikus körülmények között

A polimer adszorpciós tulajdonságainak vizsgálatához szuperkritikus kromatográfot (Jasco) használtam (13. Ábra). A mérést 100 bar, 150 bar és 200 bar nyomáson és 40 °C-on végeztem, mivel a PLA szuperkritikus impregnálását több szakirodalomban is ebben a nyomástartományban és hőmérsékleten végezték [51, 53, 54, 58]. Oldószerként széndioxidot és abszolút etanol koszolvenst alkalmaztam. Az oldószer áramot 0,5 ml/percben határoztam meg, amelybe 5 v/v% koszolvenst adagoltam. Az elkészített PLA szemcsehalmazokat egy kromatográfiás oszlopba (4,6×120 mm) helyeztem, és 10 µl 0,5 mg/ml etanos illóolajoldatot injektáltam az oszlopra. Az illóolaj kimutatását UV-detektorral végeztem. A detektor érzékenysége 0,0005 ABU/ 10 mV volt, a detektálási hullámhossz citromfű esetében 234 nm, kakukkfű esetén 273 nm és édeskömény illóolaj esetében pedig 258 nm volt.



13. Ábra: Szuperkritikus kromatográf

3.5 DSC vizsgálat

A polimer szemcsehalmazok termikus tulajdonságainak a meghatározásához differenciális pásztázó kalorimetriát (DSC) alkalmaztam, NETZSCH DSC 214 Polyma készüléken. A méréseket 60 ml/perc N_2 áramlási sebesség mellett végeztem a következő szerint: első felfűtési szakasz 20 °C-ról 200 °C-ra 10 °C/perc fűtési sebességgel, majd első hűtési szakasz (az első fűtési szakaszt követően) 200 °C-ról 20 °C-ra 10 °C/perc hűtési sebességgel, végül második fűtési szakaszok 20 °C-ról 200 °C-ra 10 °C/perc fűtési sebességgel.

3.6 Szemcseméret meghatározás

A részecskék átlagos átmérőjének és méreteloszlásának meghatározásához mikroszkópos felvételeket készítettem optikai mikroszkóppal (Lacerta) 40× felbontásban. A készített képeket felhasználva, ImageJ program segítségével határoztam meg a szemcsék méretét. Az átlagos szemcseméret ($d_{\text{átlag}}$) meghatározás főbb lépéseit a XIX. Melléklet tartalmazza.

Az előállított szemcsehalmazok szemcseméreteloszlásának jellemzésére jellemzéséhez az átlagos szemcseméreten kívül három jellemző méretet határoztam meg melyek megadják, hogy a szemcsék hány százaléka kisebb mint 10% (d_{10}), 50% (d_{50}) és 90% (d_{90}).

3.7 Oldhatósági paraméter meghatározása

Az illóolajok oldhatósági paraméterének meghatározásához a Hoftyzer-Van Krevelen módszert alkalmaztam. Egy anyag oldhatóságát meghatározza annak kémiai jellege, így egy komponens oldhatósági paraméterei a molekulaszervezetéből is kiszámíthatók. A Hoftyzer

és Van Krevelen módszer szerint az oldhatósági paraméter komponensek az alábbi egyenletekkel számolhatók ki [17, 83, 84]:

$$\delta_d = \left(\sum F_{di} \right) / V \quad (17)$$

$$\delta_p = \left[\sum (F_{pi})^2 \right]^{1/2} / V \quad (18)$$

$$\delta_h = \left[\sum E_{hi} / V \right]^{1/2} \quad (19)$$

ahol F_{di} a moláris vonzási állandó diszperziós komponenséhez ($J^{1/2} \text{cm}^{3/2} / \text{mol}$), F_{pi} a moláris vonzási állandó poláris komponenséhez ($J^{1/2} \text{cm}^{3/2} / \text{mol}$) való csoportos hozzájárulás, E_{hi} a szerkezeti csoport hidrogénkötési energiája (J / mol) és V a moláris térfogat (cm^3 / mol) [84]. A Hoftyzer-Van Krevele-módszer segítségével az illóolajok fő összetevőinek oldhatósági paramétereit becsültem meg, az illóolaj komponens szerkezeti képlete alapján (XX. Melléklet) a szerkezeti csoportok F_{di} , F_{pi} és E_{hi} értékei felhasználásával melyek szakirodalmi adatok (XXI. Melléklet). A komponensek moláris térfogatát szintén a molekulaszervezetből kiindulva csoport-hozzájárulásos módszerrel becsültem meg, mely alapján a komponensre vonatkozó moláris térfogat, a szerkezeti csoportok moláris térfogat értékeinek (V_i) összegéből adódik: $V = \sum V_i$. A komponensek oldhatósági paramétereiből számítottam ki az illóolaj oldhatósági paraméterét a térfogatarányokkal (φ) súlyozva [17, 20]:

$$\delta_{d,elegy} = \sum \delta_{d,i} \cdot \varphi_i \quad (20)$$

$$\delta_{p,elegy} = \sum \delta_{p,i} \cdot \varphi_i \quad (21)$$

$$\delta_{h,elegy} = \sum \delta_{h,i} \cdot \varphi_i \quad (22)$$

Az oldhatósági paraméter komponenseinek meghatározását követően a teljes oldhatósági paraméter kiszámítása az alábbi összefüggés alapján történt [17]:

$$\delta_{t,elegy}^2 = \delta_{d,elegy}^2 + \delta_{p,elegy}^2 + \delta_{h,elegy}^2 \quad (23)$$

A számolás menetét az édeskömény illóolaj példáján keresztül mutatom be. Az édeskömény illóolaj fő komponense az *anethole*, mely a gázkromatográfiás eredmények

alapján több mint 85%-át teszi ki a felhasznált illóolajnak, így az édeskömény illóolaj oldat oldhatósági paraméterének kiszámításához ezt az egy komponenst vettem figyelembe. Az *anethole* molekula az alábbi szerkezeti csoportokat tartalmazza: 2 db $-\text{CH}_3$, 2 db $-\text{CH}=\text{}$, 1 db aromás gyűrűs funkciós csoporttal és 1 db $-\text{O}-$. A szerkezetnek megfelelően az oldhatósági paraméterek értéke a következőképpen alakul:

$$\delta_{d,\text{édeskömény}} = \frac{\sum F_{di}}{\sum V_i} = \frac{420 \cdot 2 + 200 \cdot 2 + 1270 \cdot 1 + 100 \cdot 1}{33,5 \cdot 2 + 13,5 \cdot 2 + 16 \cdot 1 + 3,8 \cdot 1 + (-2,2) \cdot 3} \quad (24)$$

$$= 24,2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{p,\text{édeskömény}} = \frac{[\sum (F_{pi})^2]^{1/2}}{\sum V_i} = \frac{[0 \cdot 2 + 0 \cdot 2 + 110 \cdot 1 + 400 \cdot 1]^{1/2}}{33,5 \cdot 2 + 13,5 \cdot 2 + 16 \cdot 1 + 3,8 \cdot 1 + (-2,2) \cdot 3} \quad (25)$$

$$= 3,9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{h,\text{édeskömény}} = \left[\frac{\sum E_{hi}}{\sum V_i} \right]^{1/2} = \left[\frac{0 \cdot 2 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 1 + 3000 \cdot 1}{33,5 \cdot 2 + 13,5 \cdot 2 + 16 \cdot 1 + 3,8 \cdot 1 + (-2,2) \cdot 3} \right]^{1/2} \quad (26)$$

$$= 28,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{t,\text{édeskömény}}^2 = \delta_{d,\text{édeskömény}}^2 + \delta_{p,\text{édeskömény}}^2 + \delta_{h,\text{édeskömény}}^2 \quad (27)$$

$$= 24,2^2 + 3,9^2 + 28,0^2 = 37,3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

4 Eredmények kiértékelése

4.1 PLA mikroszemcsehalmozok előállítása

Politejsav szemcsék előállítását oldószer elpárologtatásos emulziós módszerrel végeztem. Az elvégzett mérések során vizsgáltam az előállítási paraméterek (a felületaktív anyag típusa és koncentrációja, a PLA-oldat koncentrációja és a szerves:vizes fázis aránya) hatását a keletkező szemcsék méretére, méreteloszlására és kihozatalára nézve. Célom egy homogén szemcsehalmoz előállítása volt, melyek oldódási tulajdonságait vizsgálni tudtam a későbbiekben.

A szemcsekihozatal meghatározásához először meghatároztam, hogy a szemcsék előállítása során felhasznált PLA-oldatban mennyi volt a PLA mennyisége, majd ehhez viszonyítottam az előállítás során termékként kapott szilárd mikroszemcsék szárítása után mennyiségét.

$$m_{PLA,bemért} = m_{PLA-oldat} \cdot W_{PLA-oldat} \quad (28)$$

$$kihozatal \% = \frac{m_{PLA,termék}}{m_{PLA,bemért}} \cdot 100 \quad (29)$$

Ahol:

- $m_{PLA-oldat}$: az előállítás során bemért PLA-oldat tömege, g
- $W_{PLA-oldat}$: az előállítás során bemért PLA-oldat koncentrációja tömegtörtben
- $m_{PLA,bemért}$: a bemért PLA-oldatban lévő PLA tömege, g
- $m_{PLA,termék}$: termékként kapott szilárd mikroszemcsék szárítás utáni tömege, g

4.1.1 Előállítási paraméterek hatása PLA mikroszemcse halmozok tulajdonságaira

A külső vizes fázis összetételének hatását is megvizsgáltam a kialakuló szemcsék méretére nézve. A vizsgálatok elvégzéséhez kétféle polimert (PVA-t és pektint) alkalmaztam különböző koncentrációban (0,1 m/m%, 1,0 m/m% és 2,0 m/m%). A méréshez 1:30 szerves:vizes fázis arányt alkalmaztam. A mérési adatok alapján megállapítottam, hogy kisebb koncentráció esetében nagyobb szemcseméretű szemcsék képződnek. A szemcsekihozatal pektin alkalmazása esetén kisebbnek bizonyult, mint PVA esetében, viszont a pektin koncentrációjának növelésével együtt a kihozatal is nőtt. A 0,1 m/m%-os

Pektin oldat esetében az emulzióban képződő PLA szemcsék jelentős része hozzátapadt az emulzió tetején képződő filmhez, így több mint 90%-os hulladék keletkezett. A legtöbb minta esetében több mint 66%-os volt a kihozatal (5. táblázat). A szemcseméreteloszlás a felületaktív anyag típusának függvényében arra a következtetésre jutottam, hogy adott koncentrációjú Pektin-oldat esetén kisebb átlagos szemcseméretű és szórású szemcsehalmazok keletkeztek, mint a hasonló koncentrációjú PVA-oldat esetén. A 0,1 m/m%-os és 2 m/m%-os Pektin-oldatok esetében az eltérés 0,15 mm körüli.

5. táblázat: A szemcseméret és kihozatal a felületaktív anyag típusa és koncentrációja függvényében

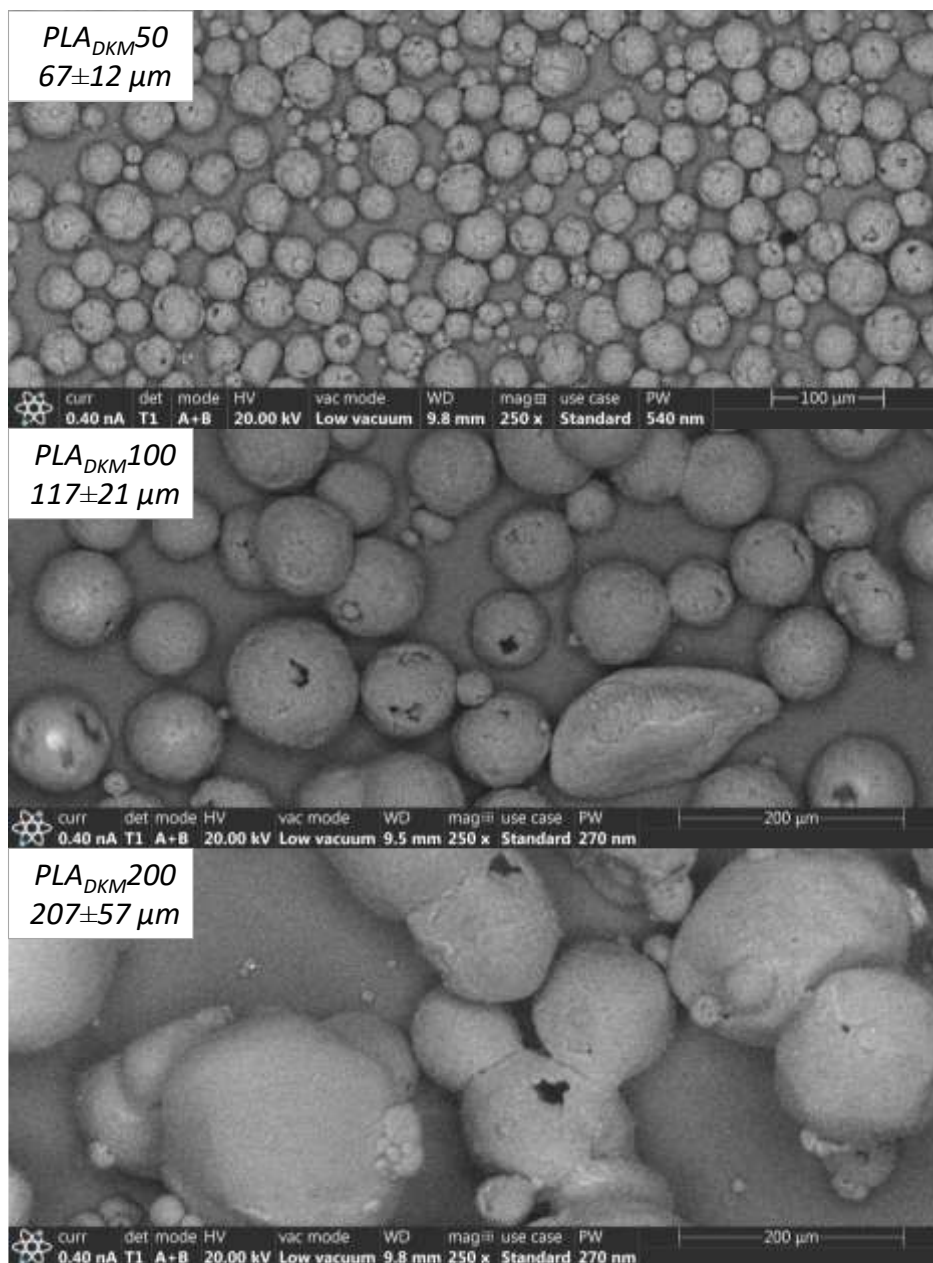
| Felületaktív anyag | Felületaktív anyag konc. (m/m%) | Kihozatal, (%) | $d_{\text{átlag}}$ (mm) | d_{10} (mm) | d_{50} (mm) | d_{90} (mm) |
|--------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| PVA | 0,1 | 77,64 | $0,43 \pm 0,18$ | 0,27 | 0,45 | 0,67 |
| | 1,0 | 84,97 | $0,37 \pm 0,10$ | 0,22 | 0,33 | 0,48 |
| | 2,0 | 66,40 | $0,38 \pm 0,09$ | 0,18 | 0,30 | 0,40 |
| Pektin | 0,1 | 5,82 | $0,41 \pm 0,13$ | 0,25 | 0,39 | 0,53 |
| | 1,0 | 66,74 | $0,38 \pm 0,08$ | 0,26 | 0,36 | 0,45 |
| | 2,0 | 77,40 | $0,23 \pm 0,06$ | 0,13 | 0,21 | 0,28 |

A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a szerves:vizes fázisok arányának változtatása 0,2-ről 0,5-re, adott PLA-oldatkonzentráció (5 m/m%) és keverési sebesség (650 rpm) mellett, nem befolyásolta jelentős mértékben a kialakuló szemcsehalmaz átlagos szemcseméretét (6. táblázat). A szemcseméret 10%-kal csökkent. Nagyobb szerves fázis arány mellett (0,5) több mint 10%-kal magasabb volt a szemcsykihozatal, mint 0,2 arány esetében.

6. táblázat: A szemcseméret és kihozatal az előállítási paraméterek függvényében

| PLA koncentráció (m/m%) | Szerves:vizes fázis aránya (ml:ml) | Keverési sebesség (rpm) | Kihozatal (%) | $d_{\text{átlag}}$ (μm) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) |
|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 5 | 20:100 | 400 | 75,1 | 164 ± 71 | 73 | 140 | 241 |
| 5 | 20:100 | 650 | 77,0 | 127 ± 48 | 49 | 130 | 178 |
| 7,5 | 20:100 | 400 | 90,6 | 314 ± 98 | 120 | 286 | 425 |
| 7,5 | 20:100 | 650 | 91,2 | 168 ± 70 | 67 | 158 | 235 |
| 5 | 50:100 | 650 | 88,0 | 113 ± 38 | 54 | 111 | 153 |
| 5 | 50:100 | 800 | 89,6 | 91 ± 29 | 45 | 89 | 124 |

A keverési sebesség hatásának vizsgálata során arra a megállapításra jutottam, hogy magasabb keverési sebesség (650 vagy 800 rpm) kisebb átlagos szemcseméretű, homogénebb szemcsehalmazokat lehet előállítani. Az 5 m/m%-os PLA oldatokból előállított szemcsehalmazok esetében a keverési sebesség növelésével (400 rpm-ről 650-rpm-re, illetve 650 rpm-ről 800-rpm-re) átlagosan 21,1%-kal csökkent a szemcsehalmaz mérete. A szemcsekihozatal a keverési sebesség változtatásával nem változott meg, értéke 1,6- 1,9%-kal változott.



14. ábra: Különböző méretű PLA mikroszemcse halmazok SEM felvételei

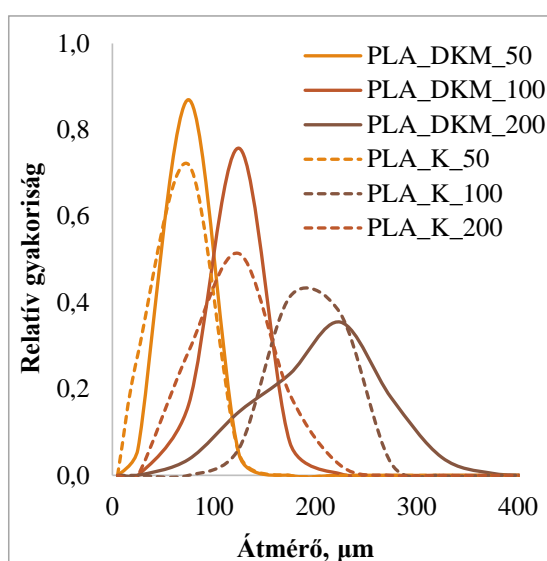
Az alkalmazott PLA-oldat koncentrációjának változtatása hatással van a kialakuló szemcsék méretére (14. ábra). A PLA-oldat koncentrációjának csökkentésével csökken a

kialakuló szemcsehalmazok átlagos átmérője és szórása (7. táblázat). Kisebb PLA koncentráció alkalmazása esetén a szemcseméret tekintetében homogénebb szemcsehalmazt lehet előállítani. A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy PLA koncentrációjának növelésével (2,5 és 7,5 m/m% között) egyenesen arányosan nő az abból előállított szemcsehalmazok átlagos szemcseátmérője. A halmazok többnyire gömb alakú szemcsékből állnak, melyek nem aggregálódtak (14. ábra).

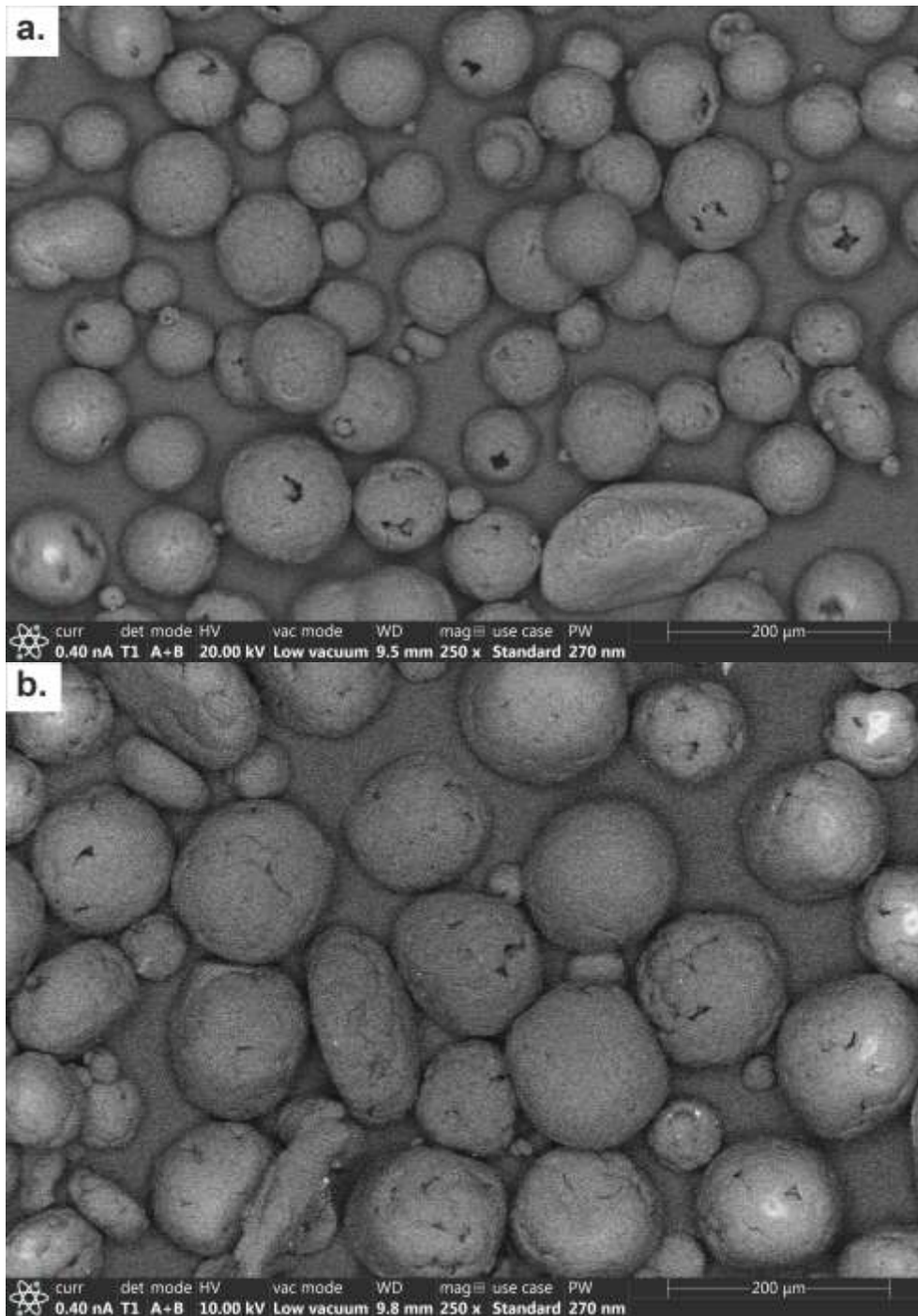
7. táblázat: A szemcseméret és kihozatal az előállítási paraméterek függvényében

| Jelölés | PLA oldószere | PLA-oldat koncentrációja, m/m% | Kihozatal (%) | $d_{\text{átlag}}$ (μm) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) |
|------------------|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| PLA_{DKM_50} | Diklórmetán | 2,5 | 87,5 | 57 ± 12 | 46 | 56 | 68 |
| PLA_{DKM_100} | | 5,0 | 85,8 | 116 ± 21 | 84 | 110 | 138 |
| PLA_{DKM_200} | | 7,5 | 82,5 | 207 ± 57 | 122 | 205 | 260 |
| PLA_K_50 | Kloroform | 2,5 | 91,7 | 56 ± 14 | 30 | 52 | 69 |
| PLA_K_100 | | 5,0 | 90,6 | 121 ± 31 | 60 | 115 | 193 |
| PLA_K_200 | | 7,5 | 88,5 | 198 ± 40 | 131 | 187 | 231 |

Az előállítás során alkalmazott oldószer típusa szignifikánsan nem befolyásolta a kialakuló szemcsék átlagos méretét (15. ábra). Diklórmetán oldószer felhasználásával készített szemcsehalmazokhoz (PLA_{DKM}) hasonlóan, kloroform alkalmazása (PLA_K) esetén is arra a következtetésre jutottam, hogy a PLA-oldat koncentrációjának csökkentésével, csökkent a kialakuló szemcsehalmazok átlagos átmérője és az átmérő szórása (7. táblázat).



15. ábra: Különböző szerves oldószer alkalmazásával előállított szemcsehalmazok szemcseméret eloszlása

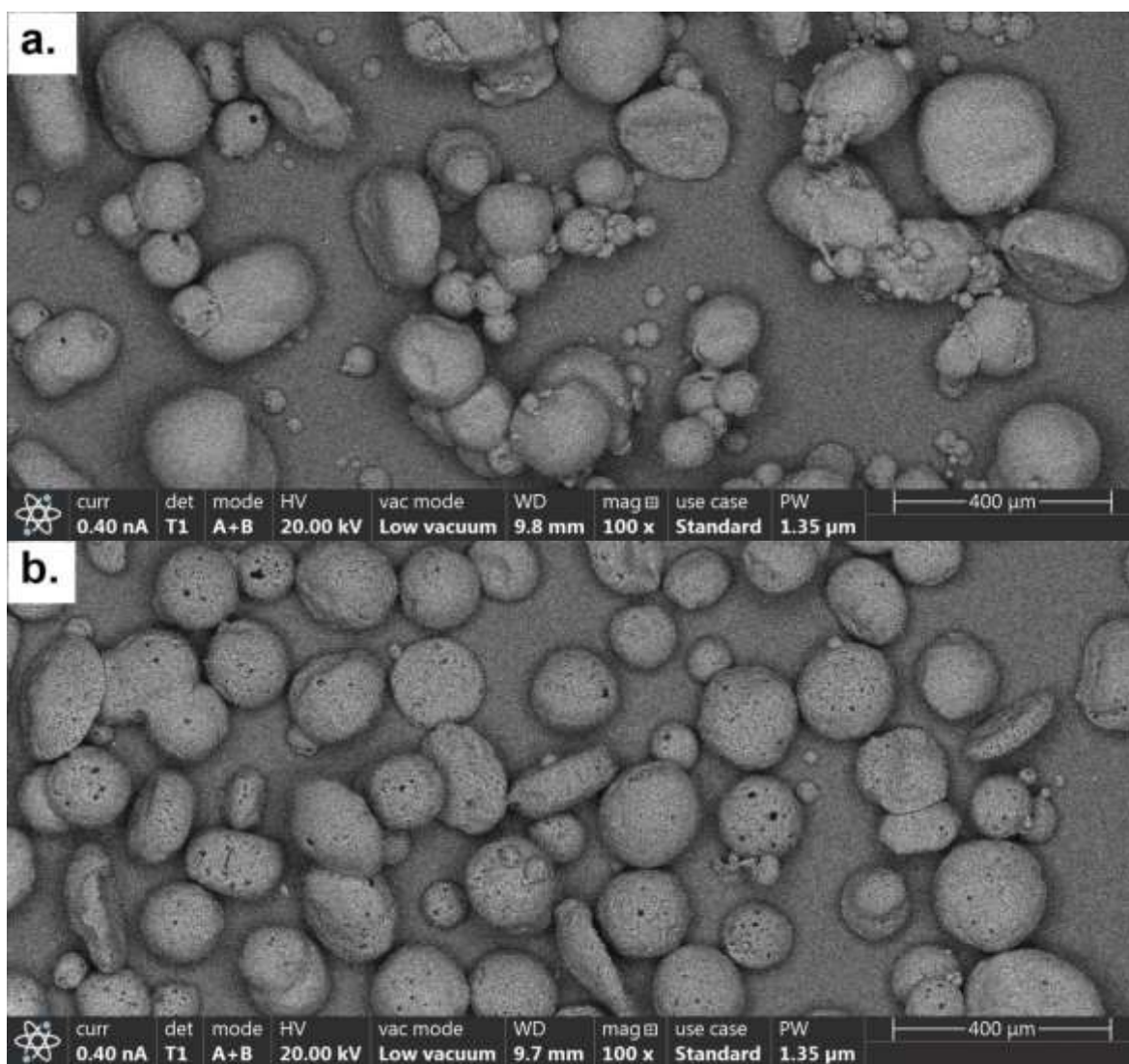


16. ábra: Különböző oldószerekkel készített szemcsehalmazok SEM felvételei: a. PLA_DKM_100 és b. PLA_K_100 szemcsehalmazok esetében

Igaz, a kialakuló szemcsék mérete nem változott a szemcsék előállítás során alkalmazott oldószer típusa függvényében, belső szerkezetükben adódhat különbség, mivel az oldószerek eltérő párolgási és oldódási tulajdonságaik révén befolyásolták a szemcsék kialakulásának módját. Az emulziós módszer során a kloroformos PLA-oldatból készített szemcsék minimum 2 nap után szilárdultak meg. Azonban a szemcsehalmazokról készített pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscope, SEM) felvételek főként

szemrevételezésen alapuló kiértékelése alapján arra a következtetésre jutottam, hogy nem lehet a két különböző oldószerrel készített szemcsehalmaz felülete között nincs szignifikáns különbség (16. ábra).

Az előállítási módszer megváltoztatásával a keletkező szemcsék porozitása feltételezhetően megnőtt, amire a szemcsehalmazokról készített mikroszkópos felvételek alapján következtettem. A *W/O/W* emulziós módszer során belső vizes fázisként alkalmazott NH_4HCO_3 oldat elősegíti a szemcsékben a pórusok kialakulását. A szemcsék előállítása során az NH_4HCO_3 bomlása következtében CO_2 és NH_3 gáz szabadul fel, így az oldószer elpárolgásával a megszilárduló szemcsékben pórusok keletkeznek (17. ábra) [62, 74].



17. ábra: Különböző emulziós módszerrel előállított PLA szemcsehalmazok SEM felvételei: a. O/W és b. $W_1/O/W_2$ emulziós módszerrel készített szemcsehalmazok esetében

A kettős emulziós módszer ($W_1/O/W_2$) alkalmazása esetén a belső vizes fázis koncentrációjának, valamint a belső vizes fázis és a polimer oldat arányának hatását vizsgáltam meg a kialakuló szemcsék tulajdonságaira nézve.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy mind 30:100, mind 10:100 NH_4HCO_3 -oldat:PLA-oldat arány mellett változott a szemcsék mérete a NH_4HCO_3 koncentráció változtatásával. Az NH_4HCO_3 -oldat koncentrációjának csökkentésével nőtt a szemcsék átlagos átmérője (8. táblázat). Továbbá megállapítottam azt is, hogy az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat:PLA-oldat arány 30:100-ról 10:100-ra történő csökkentésével csökkent a kialakuló szemcsék átlagos átmérője.

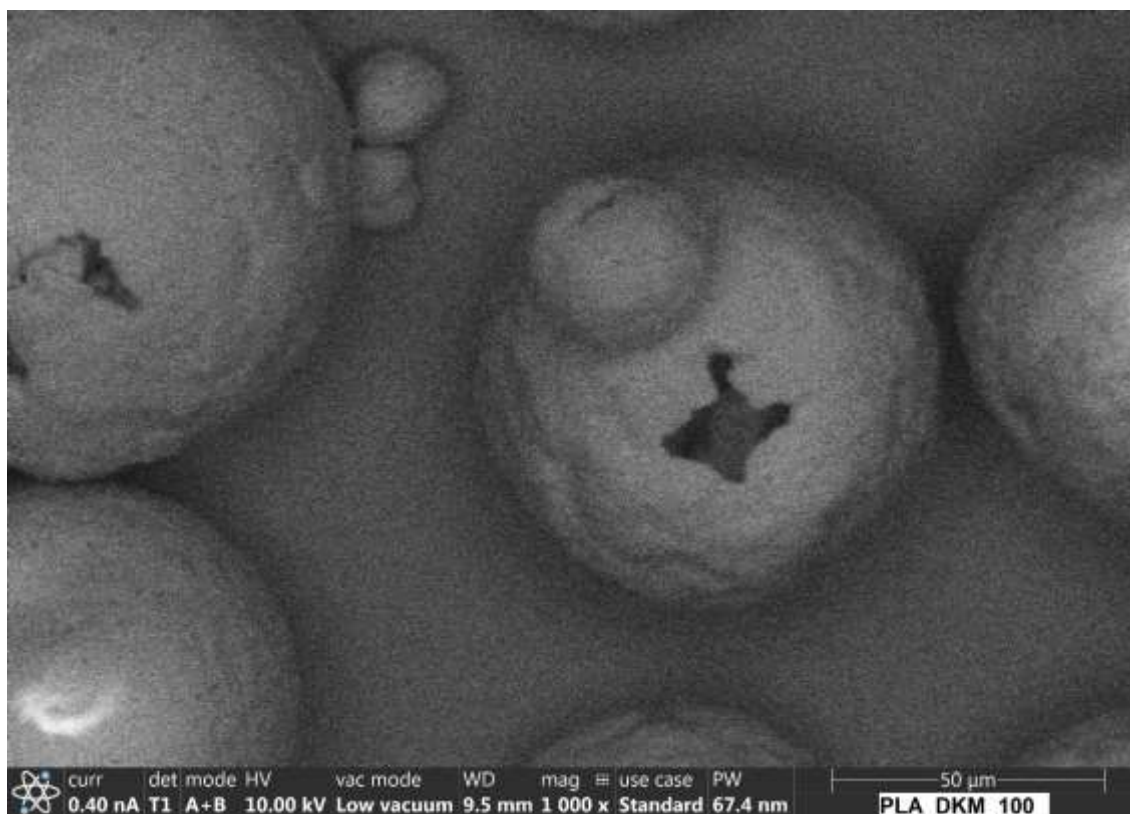
Az előállított szemcsehalmazok esetén a méretmeghatározás során a mikroszkópos felvételek alapján megállapítottam, hogy ahogy a NH_4HCO_3 oldat koncentrációt növeltem az előállítás során, a kialakuló szemcsehalmazban egyre több töredezett szemcse fordult elő, mely akadályozhatta az elemzési módszert a méret pontos meghatározásában. Minél nagyobb a NH_4HCO_3 oldat koncentráció, annál több gáz szabadul fel a NH_4HCO_3 bomlása során, így egyre nagyobb porozitású szemcsék alakulhatnak ki. Ahogy a szemcse porozitása nőtt, valószínűleg egy adott méret felett a szemcsék váza meggyengült, így valószínűleg már az előállítás során, vagy pedig a szűrés során a szemcsék nagy része szétrepedt, megtört. Ez magyarázatot adhat arra, miért csökkent az átlagos szemcseméret a NH_4HCO_3 oldat koncentráció növelésével.

8. táblázat: A szemcseméret és kihozatal a belső vizes fázis aránya és koncentrációja függvényében

| $W_1:O$ arány (ml:ml) | NH_4HCO_3 koncentráció (g/l) | Kihozatal (%) | $d_{\text{átlag}}$ (μm) | d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) |
|---|--|--------------------------|---|---|---|---|
| 30:100 | 25 | 79,4 | 223±72 | 111 | 215 | 269 |
| | 35 | 76,5 | 207±66 | 113 | 196 | 262 |
| | 50 | 78,8 | 169±75 | 70 | 141 | 235 |
| 10:100 | 1 | 80,4 | 181±46 | 121 | 175 | 229 |
| | 10 | 79,8 | 169±53 | 101 | 158 | 233 |
| | 25 | 75,4 | 118±47 | 65 | 106 | 167 |
| | 35 | 71,1 | 95±29 | 55 | 88 | 128 |
| | 50 | 73,1 | 143±45 | 79 | 136 | 193 |

Az alkalmazott NH_4HCO_3 oldat koncentráció, vagy az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat:PLA-oldat arány szignifikánsan nem befolyásolta a teljes szemcsekihozatalt. A kihozatal minden esetben nagyobb volt, mint 71%.

A szemcsehalmazok előállításánál azt tapasztaltam, hogy nagyobb ($\sim 200 \mu\text{m}$ feletti) szemcseátmérő esetén, több szemcse összeesett, összetört. Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy a szemcsék szerkezetüket tekintve egy polimer falból állnak és belül üregesek. Az elkészített SEM felvételek alapján több szemcse esetében is megfigyelhető 1-1 nagyobb nyílás a felületen, ami szintén arra enged következtetni, hogy a szemcse belsejében üreg található vagy több nagyobb méretű pórust tartalmaznak (18. ábra). A szemcsehalmazok fajlagos felülete BET módszerrel került meghatározásra (alacsony hőmérsékletű (-196°C) nitrogén adszorpcióval, 3Flex (USA) készülékkel). A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a szemcseméret növekedésével nő a szemcsék fajlagos felülete. A $\text{PLA}_{\text{DKM}50}$ és $\text{PLA}_{\text{DKM}100}$ szemcsehalmazok fajlagos felülete rendre $0,16 \text{ m}^2/\text{g}$ és $0,34 \text{ m}^2/\text{g}$. Tehát a BET módszerrel meghatározott fajlagos felület értékek alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a szemcse belsejében és felületén található üregek, pórusok mérete valószínűleg a szemcsék átlagos szemcseméretének növekedésével együtt nő.



18. ábra: SEM felvétel egy PLA mikroszemcse felületéről

4.1.2 Mikroszemcse halmazok termikus tulajdonságai

A minták termikus jellemzőinek meghatározását differenciál pásztazó kalorimetria (*DSC*) alkalmazásával hajtottam végre. Két fűtési-hűtési cikluson keresztül vizsgáltam az alapanyagként felhasznált granulátumok és az előállított mikroszemcsék termikus tulajdonságait.

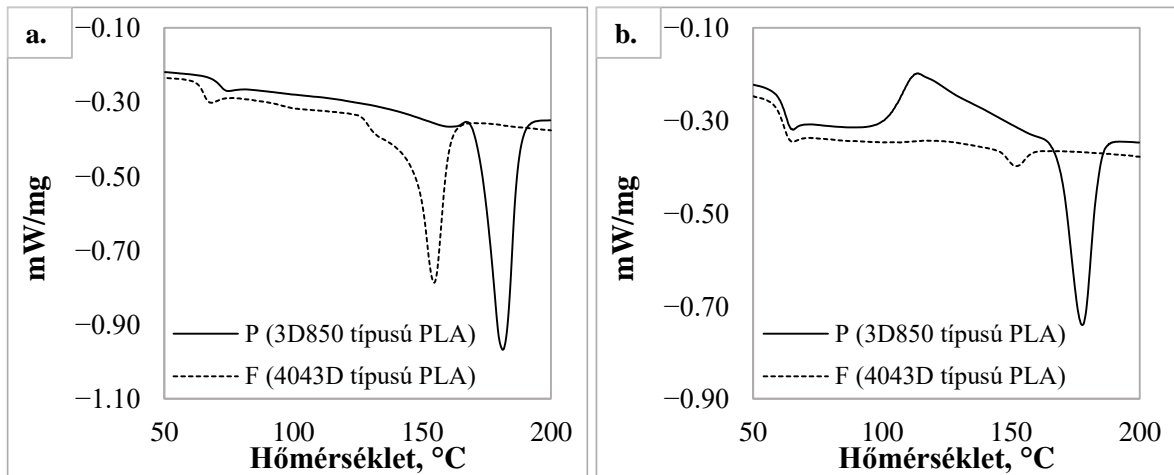
A minták termikus tulajdonságainak a meghatározásához a szakirodalomban elsősorban a második felfűtési szakaszt alkalmazzák, mivel az első felfűtési szakasz lefutását nagy mértékben meghatározza a minta termikus előélete, vagyis az, hogy milyen feldolgozási műveleteken ment keresztül. Azonban mivel a későbbiekben bemutatott adszorpciós vizsgálatok hatása elsősorban az első felfűtési szakaszban jelenik meg, így minden vizsgált minta esetén mind az első, mind a második felfűtési szakaszok eredményét figyelembe vettem a termikus tulajdonságok meghatározása során.

A *DSC* mérés első és második felfűtési szakaszából meghatároztam a PLA szemcsehalmazok üvegesedési (T_g), hidegkristályosodási (T_{cc}) és olvadási hőmérsékletét (T_m). A kristályossági fokot ($X_c\%$) az olvadási entalpiából (ΔH_m) és a hidegkristályosodási entalpiából (ΔH_{cc}) számoltam ki (30. egyenlet). A számításokhoz ΔH_m^0 94 kJ/kg értéket vettem figyelembe, ami a 100%-ban kristályos PLA olvadási entalpiájának felel meg [85, 86, 87]. A meghatározott termikus jellemzőket a XXII. és XXIII. Mellékletek tartalmazzák.

$$X_c\% = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (30)$$

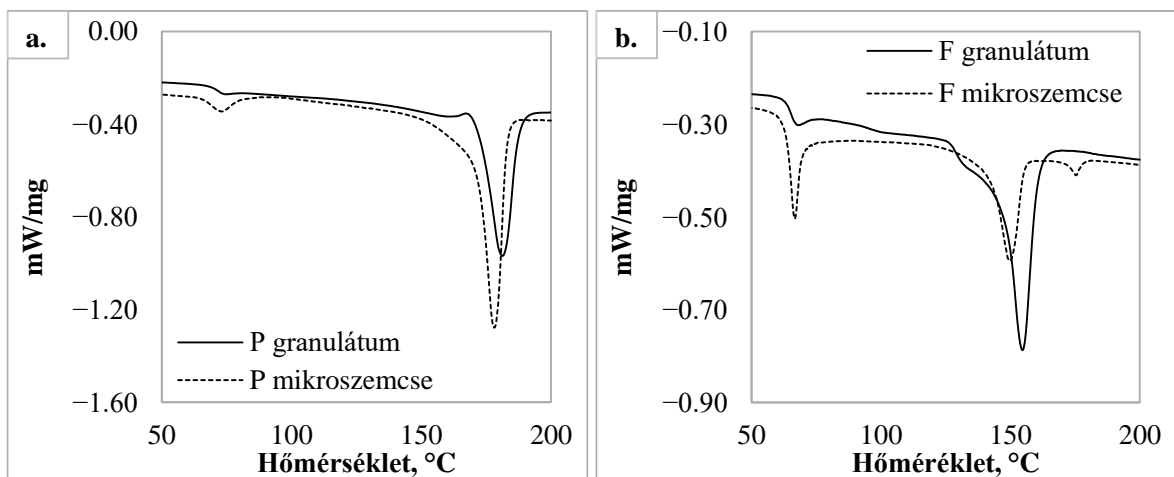
Az alkalmazott granulátumok első felfűtési szakaszának eredményei alapján megállapítottam, hogy a *P* granulátumok kettő, míg az *F* granulátumok egy endoterm olvadási csúccsal rendelkeznek (19. ábra). Az T_m hőmérséklet *P* granulátumok esetében rendre 158,8°C-on és 181,3°C-on, míg az *F* granulátumok esetén 154,7°C-on jelentkezett. A granulátumok olvadási entalpiája eltér, ennek megfelelően kristályossági fokukban eltérnek egymástól. A *P* granulátum kristályossági foka 42,0%, míg az *F* szemcséké 34,6%.

A második felfűtési szakaszok alapján megállapítottam, hogy *P* granulátumok 114 °C-on exoterm hideg kristályosodási csúccsal és 178 °C-on endoterm olvadási csúccsal rendelkeznek. Az *F* granulátum szintén két csúcsot mutatott, de kisebb T_m hőmérsékleten és kisebb csúcsintenzitással (19. ábra). Ennek megfelelően a két granulátum kristályossági foka eltér egymástól. A *P* granulátum kristályossági foka nagyobb (12,4%), mint az *F* granulátumé (1,0%).



19. ábra: A két különböző típusú granulátum DSC termogramja: a. az első felfűtés és b. a második felfűtés esetében

A PLA granulátumok termikus tulajdonságaihoz képest, a granulátumok felhasználásával előállított mikrorészecskék termikus tulajdonságai eltérnek a granulátumok jellemzőitől (20. ábra és 21. ábra). Az első felfűtési szakasz eredménye alapján megállapítottam, hogy a granulátumokkal ellentétben a *P* granulátumból előállított mikroszemcse esetén egy, míg az *F* granulátumból előállított mikroszemcse esetében két endoterm olvadási csúcs jelent meg a termogramon. Az T_m hőmérséklet *P* mikroszemcsék esetében $176,6^{\circ}\text{C}$ -on, míg az *F* granulátumok esetén rendre $149,8^{\circ}\text{C}$ -on és $175,3^{\circ}\text{C}$ -on jelentkezett. A granulátumokhoz hasonlóan a két mikroszemcse kristályossági foka is eltér egymástól. A *P* mikroszemcse kristályossági foka nagyobb (57,2%), mint az *F* mikroszemcse kristályossági foka (17,2%).

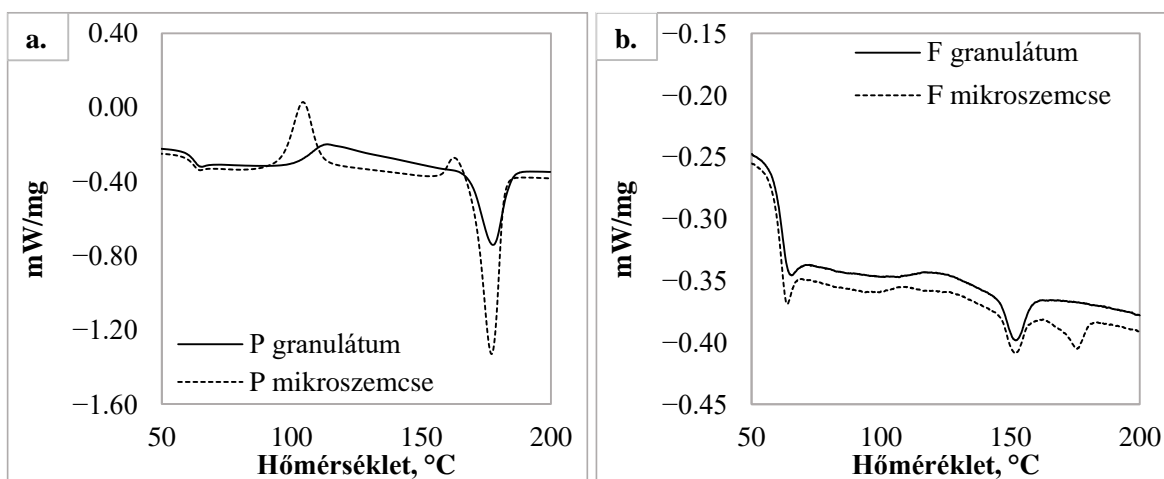


20. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai az első felfűtés esetén a granulátum típusának függvényében: a. 3D850 és b. 4043D

A második felfűtési szakasz eredményei (21. ábra) alapján viszont megállapítható, hogy az *F* mikroszemcsék T_g értéke nem változott ($60,1^{\circ}\text{C}$) a granulátum T_g értékéhez képest, de

két olvadási csúcs jelent meg 151,7°C és 175,5°C-on. Az *F* mikroszemcsék kristályossága az *F* granulátumhoz képest nem változott, a mikroszemcsék kristályossági foka 1,2%. A *P* mikrorészecskék esetében a hidegkristályosodási csúcs. Az első csúcs 104,6 °C-on jelent meg. Az olvadási csúcs előtt 162,6 °C-on megfigyelhető kis exoterm csúcs arra utal, hogy a hidegkristályosodás során nem alakult ki a tökéletes kristályszerkezet, így az olvadás kezdeti szakaszában valószínűleg egy tökéletesedés zajlik le. Az olvadási csúcs ugyanazon a hőmérsékleten (~177 °C) jelent meg, mint a *P* granulátum esetében, azonban a hőáram változása nagyobb volt. A *P* mikrorészecskék esetében a kristályossági fok 16,1%, míg a *P* granulátum kristályossági foka 12,4%.

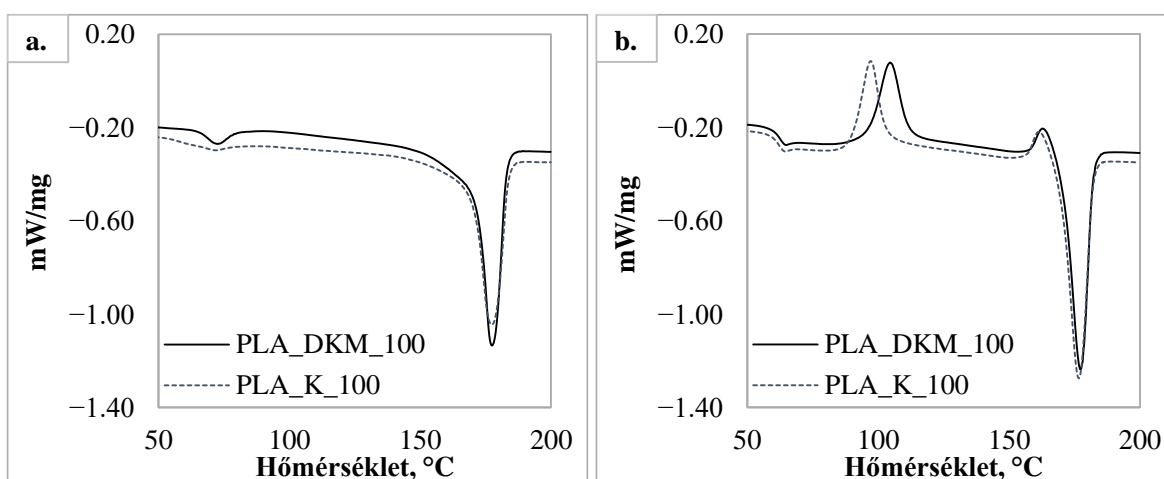
Az eddig bemutatott mérési eredmények kiértékelése alapján arra az általános következtetésre jutottam, hogy a két különböző típusú granulátumból előállított mikroszemcsék, a granulátumokhoz hasonlóan eltérő termikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Mivel a granulátumokat más-más felhasználási célra gyártották, így összetételükben különböznek. A *P* granulátumban (3D850 típus) a D-izomer aránya ~0,5%, míg az *F* granulátumban (4043D típus) D-izomer aránya ~1-5% [88]. Valószínűleg a granulátumokból előállított mikroszemcsékben is a granulátumokhoz hasonló a D-izomer aránya, ami megmagyarázza a szemcsehalmazok eltérő termikus tulajdonságait.



21. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai a második felfűtés esetén granulátum típusának függvényében: a. 3D850 és b. 4043D

A 22. ábra különböző oldószerek felhasználásával készített PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságait mutatja be. Az első felfűtési szakasz eredményei alapján megállapítható, hogy mind két típusú PLA mikroszemcse azonos a T_g és T_m értékekkel rendelkezik (rendre $177,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$ és $177,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$), azonban kristályossági fokukban eltérnek egymástól. A PLA_{DKM} szemcsehalmaz kristályossági foka 3-10%-kal nagyobb, mint a PLA_K

szemcsehalmazoké. A második felfűtési szakasz eredményei alapján további különbségeket lehet megállapítani a két szemcsehalmaz termikus tulajdonságai között. Mindkét típusú PLA mikroszemcse egy exoterm, hideg kristályosodási csúcsot és egy endoterm, olvadási csúcsot mutatott. Továbbá ezen szemcsehalmazok esetében is megfigyelhető az endoterm csúcs előtt egy kis exoterm csúcs, ami szintén arra utal, hogy a hidegkristályosodás során nem alakult ki a tökéletes kristályszerkezet, emiatt az olvadás kezdeti szakaszában egy tökéletesedés játszódik le. Mind a PLA_{DKM} , mind a PLA_K szemcsehalmazok esetében az üvegesedési átmenet $\sim 61^\circ\text{C}$ -on ($61,3\pm 0,6^\circ\text{C}$, és $60,9\pm 0,3^\circ\text{C}$), az olvadás pedig 177°C -on ($177,3\pm 0,8^\circ\text{C}$, illetve $176,6\pm 0,3^\circ\text{C}$) következett be. A hidegkristályosodási hőmérsékletekben azonban különbség van a kétféle szemcse között. A PLA_K szemcsék esetében a hidegkristályosodási csúcs $96,7\pm 0,6^\circ\text{C}$ -on jelent meg, míg a PLA_{DKM} részecskék esetében $104,4\pm 0,2^\circ\text{C}$ -on.

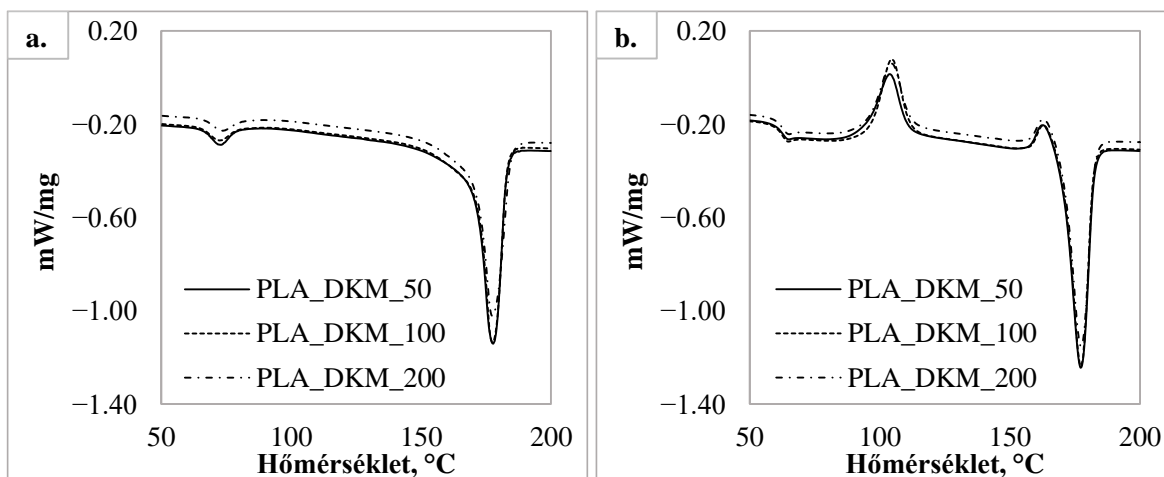


22. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai az előállítás során alkalmazott oldószer függvényében: a. az első felfűtés és b. a második felfűtés esetében

A mérési eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a mikroszemcsék termikus tulajdonságait az előállítási módszer során használt oldószer típusa befolyásolja. A termikus tulajdonságok eltérése elsősorban a szemcsehalmazok kristályossági fokának és a hidegkristályosodás hőmérsékletének eltéréseiben mutatkozik meg. Ennek oka feltételezhetően az, hogy az emulziós módszer során a mikroszemcsék eltérő sebességgel szilárdultak meg a PLA oldat elkészítéséhez felhasznált szerves oldószer típusának függvényében. Mivel a szemcsék különböző sebességgel szilárdultak meg, belső szerkezetükben és porozitásukban különbözhetnek, melyet a BET módszerrel meghatározott fajlagos felület értékek is alátámasztanak. A kloroformmal készített szemcsehalmaz fajlagos felülete kisebb, mint a diklórmétánnal készített szemcsehalmaz fajlagos felülete. A

PLA_{DKM100} szemcsehalmaz fajlagos felülete 0,34 m²/g, míg a *PLA_{K100}* szemcsehalmaz fajlagos felülete 0,17 m²/g.

Különböző szemcseméretű halmazok (50 µm, 100 µm és 200 µm) előállításához különböző koncentrációjú PLA oldatokat (2,5 m/m%, 5,0 m/m% és 7,5 m/m%) használtam fel. A 23. ábra különböző átlagos szemcseméretű halmazok (50 µm, 100 µm és 200 µm) termikus tulajdonságait mutatja be a *PLA_{DKM}* szemcsehalmazok esetében. Az első felfűtési szakasz eredményei alapján megállapítottam, hogy a *PLA_{DKM}* szemcsehalmazok esetében a szemcseméret növelésével a T_m értéke nem változik ($177,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$), de a T_g növekszik. A T_g értéke az 50 µm, 100 µm és 200 µm szemcseméretű halmazok esetében rendre $61,3^\circ\text{C}$, $78,1^\circ\text{C}$ és $85,9^\circ\text{C}$. A kristályossági fok vonatkozásában megállapítható, hogy a különböző méretben előállított szemcsehalmazok azonos kristályossági fokkal (~58-59%) rendelkeznek. A *PLA_{DKM}* szemcsehalmazokkal ellenben a *PLA_K* szemcsehalmazok T_g és T_m hőmérséklet értékeire a szemcseméret változás nincs hatással. A T_g és T_m rendre, $61,3 \pm 0,6^\circ\text{C}$ és $60,9 \pm 0,3^\circ\text{C}$ érték körül változik. De a szemcsehalmazok kristályossági foka a szemcseméret növekedésével együtt nő. A *PLA_{K_50}*, *PLA_{K_100}* és *PLA_{K_200}* szemcsék kristályossági foka rendre 49,6%, 53,6% és 56,8%. Azonban a bekövetkező változások nem maradandóak. A második felfűtési szakasz eredményei alapján megállapítottam, hogy a PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságai nem változtak, a szemcseméret, így ebben az esetben az előállítás során alkalmazott PLA-oldat koncentrációjának változásával sem. A *PLA_K* szemcsék kristályossági foka, szemcse átmérőtől függetlenül, $25,1 \pm 0,8\%$ volt, míg a *PLA_{DKM}* esetében az átlagos szemcsemérettel változott. A *PLA_{DKM_50}*, *PLA_{DKM_100}* és *PLA_{DKM_200}* kristályossági foka $24,3 \pm 0,4$, $19,6 \pm 0,7$ és $21,5 \pm 0,8$ volt. A mérési eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a mikroszemcsék termikus tulajdonságait az előállítás során alkalmazott PLA-oldat koncentrációja, így a kialakuló szemcsék mérete befolyásolja. A szemcseméret függvényében *PLA_{DKM}* szemcsehalmazok esetén elsősorban T_g értéke változik, mely a szemcseméret növelésével nő. A *PLA_K* szemcsehalmazok esetében azonban a szemcseméret függvényében a kristályossági fokokban adódik eltérés, ami a szemcseméret növelésével nő. Mint ahogy az a 4.1.1 fejezetben említésre került az emulziós módszer során alkalmazott PLA-oldat koncentrációja, valamint az alkalmazott oldószerek eltérő párolgási és oldódási tulajdonságaik révén befolyásolták a szemcsék kialakulásának módját, így azok belső szerkezetét A szerkezetbeli különbségekből adódóan a szemcsék eltérő termikus tulajdonságokkal, kristályossági fokkal rendelkeznek.



23. ábra: A PLA mikroszemcsék DSC termogramjai az átlagos szemcseméret változtatásának függvényében: a. az első felfűtés és b. a második felfűtés esetében

4.2 PLA granulátumok adszorpciós tulajdonsága

PLA granulátumok adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata során az elsődleges célom annak meghatározása volt, hogy különböző kulcskomponensek, jelen esetben illóolajok adszorpciója révén, hogy változik meg a granulátumok oldószerfelvétele, milyen kapcsolat van az adszorpciós tulajdonságok és a Hansen-féle oldhatósági paraméterek között, és hogy az oldószer és illóolaj adszorpciója befolyásolja-e a granulátumok termikus tulajdonságait.

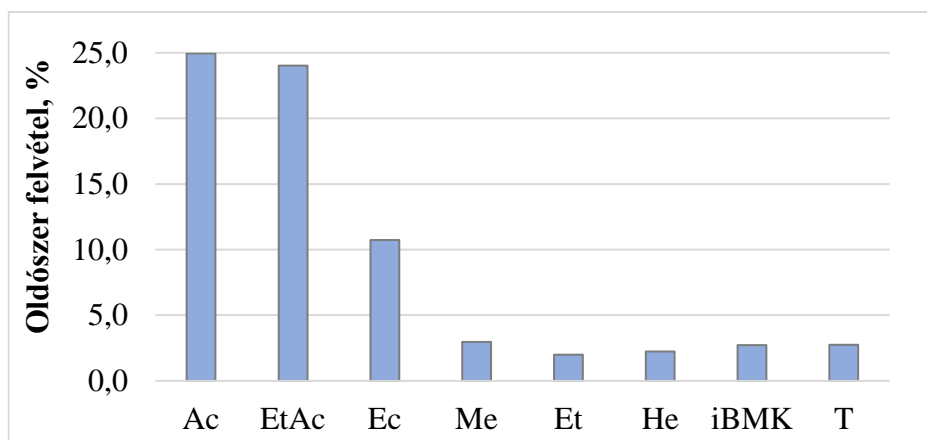
4.2.1 Granulátumok oldószerfelvétele

A rendelkezésre álló politejsav granulátumok oldhatósági vizsgálatát különböző oldószerek alkalmazásával végeztem el, melynek során a szemcsék oldószerfelvételét és a duzzadását vizsgáltam. A kísérletekhez a következő oldószereket használtam: acetón (*Ac*), metanol (*Me*), etanol (*Et*), hexán (*He*), toluol (*T*), izobutil-metil-keton (*iBMK*), etil-acetát (*EtAc*) és ecetsav (*Ec*).

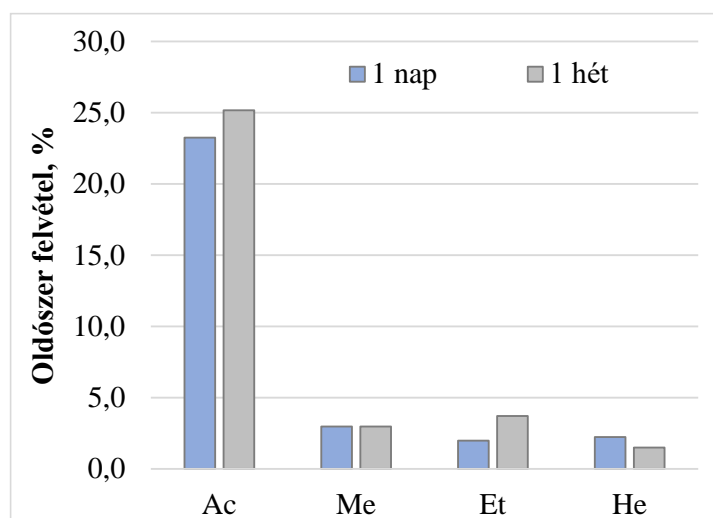
A mérési eredmények (24. ábra) alapján megállapítottam, hogy a vizsgált alkoholokban nem történt jelentős oldószer felvétel. Az acetónban, az etil-acetátban és az ecetsavban áztatott minták esetében viszont a PLA tömegéhez képest rendre 24,5%, 24% és 10,7% oldószerfelvétel történt.

Ha a mérés időtartamát egy hétre növeltem csak az etanolban, illetve az acetónban áztatott minták esetében következett be növekedés a felvett oldószer mennyiségében. Az acetónos minta esetén a növekedés 7,5%, az etanolos minta esetében 46,6% lett (25. ábra). A metanol oldószerbe helyezett minták oldószerfelvétele 1 hét elteltével szignifikánsan nem növekedett

(0,5%) az egy napos áztatáshoz képest, ami alapján arra következtettem, hogy a szemcsehalmazok egy nap alatt eléri, vagy megközelítik az egyensúlyi oldószerfelvétel értékét.

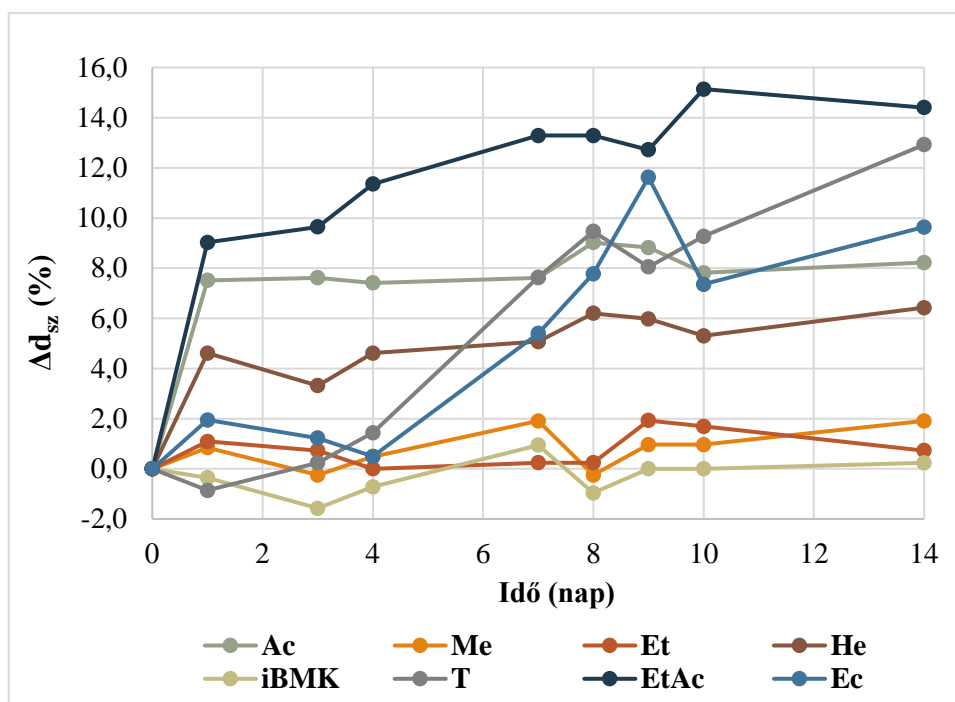


24. ábra: Granulátum oldószer felvétele



25. ábra: Felvett nedvességtartalom alakulása a mérési időtartam változtatása során

A 26. ábraán bemutattam az egyes oldószerek esetében a granulátumszemcse átmérőjének a változását %-ban kifejezve. A kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy acetonban és etil-acetátban a legnagyobb mértékű a szemcsék duzzadása (>7%). Ezzel összefüggésben megállapítottam, hogy ez valószínűleg annak a következménye, hogy a vizsgált oldószerek közül ebben a két oldószerben volt a legnagyobb az oldószerfelvétel (>20%). Az alkoholok nem sorolhatók a PLA oldószerei közé, ennek megfelelően kisebb mértékű oldószer felvételt és duzzadást egyáltalán nem tapasztaltam. Toluol és ecetsav esetében az első 3-4 napban nem tapasztaltam méretváltozást, de az első hét végére ~8%-kal növekedett meg a szemcsék mérete.



26. ábra: Granulátum szemcsék átmérőjének változása

4.2.2 Illóolajok hatása granulátumok oldószerfelvételére

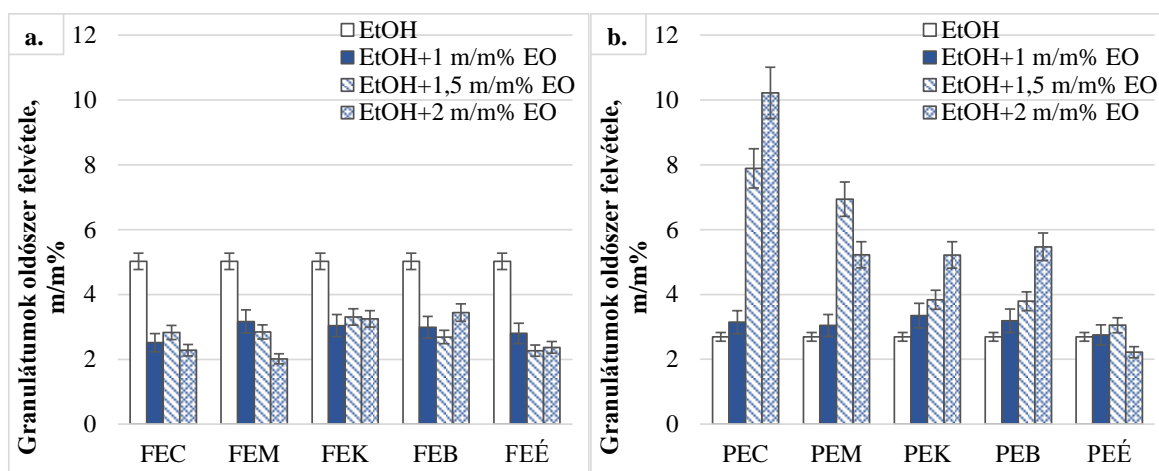
Az illóolajjal kombinált oldószerfelvétel-kísérletek során a komplex vizsgálati paraméter kombinációk alkalmazásakor kapott minták azonosítására egy három betűs kombinációt alkalmaztam (pl.: *PECI*). Az első betű a granulátum típusára, a második az oldószer típusára, az utolsó betű pedig az illóolaj fajtára utal. A szám az illóolaj (EO) oldatbeli koncentrációt adja meg (9. táblázat).

9. táblázat: Granulátumok illóolaj felvételének vizsgálata során alkalmazott jelölések

| Granulátum | Oldószer | Illóolaj | Oldat koncentráció |
|------------|-----------|------------------------------|------------------------------|
| <i>F</i> | 4043D PLA | <i>E</i> Etanol | <i>C</i> Círtomfű illóolaj |
| <i>P</i> | 3D850 PLA | <i>M</i> Metanol | <i>M</i> Marjoránna illóolaj |
| | | <i>H</i> Hexán | <i>K</i> Kakukkfű illóolaj |
| | | <i>B</i> Borsmenta illóolaj | |
| | | <i>É</i> Édeskömény illóolaj | |
| | | <i>I</i> | 1,0 m/m% |
| | | <i>I.5</i> | 1,5 m/m% |
| | | <i>2</i> | 2,0 m/m% |

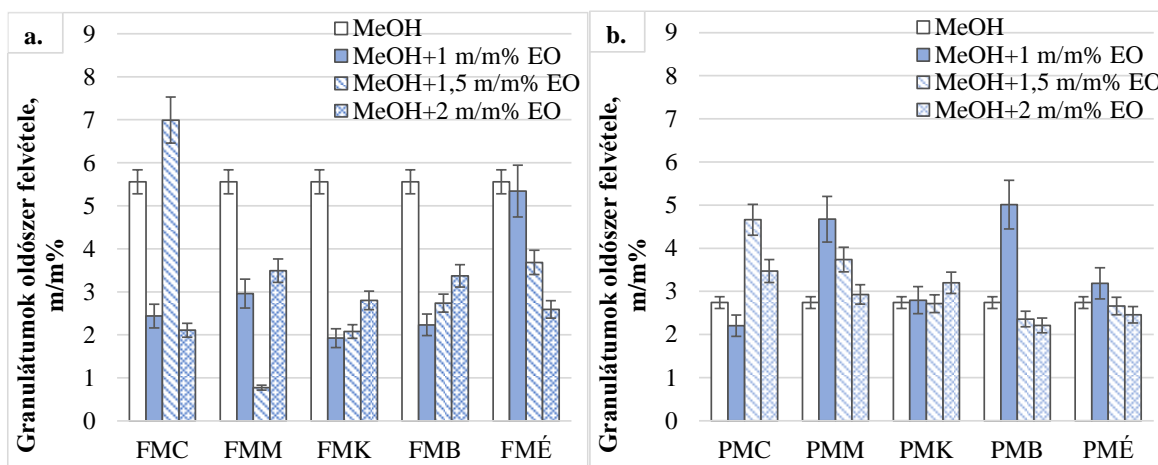
A mérési adatok kiértékelése alapján megállapítottam, hogy illóolaj tartalmú oldatokban az *F* granulátumok oldószer adszorpciója csökkent a tiszta etanol oldószerben mérthez képest, kevesebb volt, mint 5,0 m/m% (27. ábra). A *P* szemcsékre ennek ellenkezője igaz. A *P* granulátumok esetében az oldószerfelvétel nőtt az illóolaj jelenlétében, a tiszta etanolos oldószerben mérthez képest. Az oldószeradszorpció nagyobb volt, mint 2,3 m/m%. A kétféle granulátum oldószer és illóolaj adszorpciója közötti különbség oka feltételezhetően a

szemcsék PLA-tartalmának és kristályossági fokának különbözősége. A *P* granulátum PLA-tartalma 94%, az *F* granulátumé pedig 89%, míg a kristályossági fokok rendre 12,4% és 1,0%.



27. ábra: Oldószerfelvétel különböző koncentrációjú etanol oldószerrel készített az illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy az adszorbeált oldószer mennyisége csökkent az oldatok koncentrációjának növekedésével a *FEM* mintánál. A többi minta (*FEC*, *FEK*, *FEB* és *FEÉ* minták) adszorpciós képessége eltérő módon változott a koncentrációval. Az *F* granulátumok oldószerfelvétele 2,0-3,4 m/m% között változott. Az *F* mintákhoz képest a *PEK*, *PEM*, *PEC* és *PEB* minták esetében az oldószerfelvétel az illóolaj koncentrációjának növekedtével nő. A legnagyobb mértékű hatása az oldószerfelvételre a citromfű illóolajnak volt. A citromfű illóolaj oldat koncentrációjának 0,0 m/m%-ról 1 m/m%-ra, 1,5 m/m%-ra és 2 m/m% -ra növelésével az oldószer adszorbeált mennyisége 1,2-szeresére, 2,9-szeresére és 3,8-szorosára nőtt. A *PEÉ*-mintában a szemcsék oldószer adszorpciójában nem történt szignifikáns változás ($\pm 0,42$ m/m%). A *P* és *F* szemcsék oldószerfelvétele tiszta metanol oldószerben, rendre 2,7 m/m% és 5,5 m/m%. Az *F* granulátum oldószer adszorpciós tulajdonságai metanolban hasonlóak voltak az etanolban mért adszorpciós tulajdonságokhoz. A granulátumok tömegváltozása minden illóolaj esetében kisebb volt, mint tiszta etanolban (kevesebb, mint 5,5 m/m%), kivéve az *FML1.5* mintát (28. ábra). Az eredmények alapján azt állapítottam meg az *P* granulátumok vizsgálata során, hogy az illóolajok jelenlétében (5-ből legalább 2 illóolaj esetében) az oldószerfelvétel megnövekedett a tiszta oldószerhez képest ($>2,7$ m%).



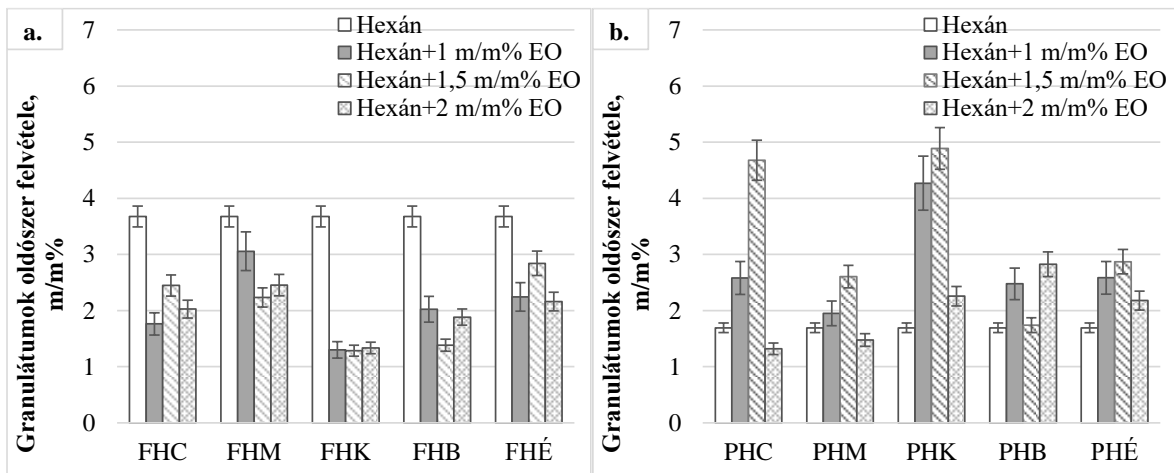
28. ábra: Oldószerfelvétel különböző koncentrációjú metanol oldószerrel készített az illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

A kakukkfű és a borsmenta illóolajok oldatai esetében megállapítottam, hogy az illóolaj koncentrációjának növelése az *F* granulátumok oldószerfelvételének növekedéséhez vezet. Például az *FMB* minták esetében a koncentráció 1 m/m%-ról 1,5 m/m%-ra és 2 m/m%-ra történő növelése 2,2 m/m%-ról 2,7 m/m%-ra és 3,4 m/m%-ra növelte az adszorbeált oldószer mennyiségét. Az *PMC* és *PMM* minták esetében az adszorbeált oldószer mennyisége legalább 26,7 %-kal nőtt. Kivételt képeztek az *PMK1* és *PMM2* minták, ahol az oldószerfelvétel rendre csökkent (20 %-kal) vagy nem változott szignifikáns mértékben (2,9 m/m%) a tiszta oldószerből történő oldószerfelvételhez képest. Az *PMK* minta esetében pedig a granulátumok oldószerfelvétele nem változott jelentősen ($\pm 0,37$ m/m%). Az *PMM*, *PMB* és *PMÉ* jelölésű minták esetében is azt tapasztaltam, hogy az oldat illóolaj-koncentrációjának növelése csökkenti a felvehető oldószer mennyiségét.

A n-hexán, mint oldószer alkalmazásával a szemcsék oldószerfelvétele mind két granulátum esetében kisebb volt, mint tiszta etanolban vagy metanolban. Az *F* szemcsék esetében 3,7 m/m%, míg az *P* szemcsék esetében 1,7 m/m% oldószerfelvételt tapasztaltam. Az *F* granulátumok oldószerfelvétele az illóolajok jelenlétében csökkent a tiszta hexánból történő oldószerfelvételhez képest. Az oldószerfelvétel kevesebb volt, mint 3,0 m/m% (29. ábra). A *P* szemcsék esetében az egyes minták oldószerfelvétele nagyobb ($>2,0$ m/m%) vagy közel azonos volt (kb. 1,7 m/m%), mint az illóolaj nélküli minta oldószerfelvétele.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az *F* minták esetében nincs összefüggés az oldószer abszorbeált mennyisége és az oldat illóolaj koncentrációja között. Az *FHC* és *FHE* minták esetében az 1,5 m/m%-os oldatokban a szemcsék oldószerfelvétele maximális volt, míg az *FHM* és *FHB* minták esetében ezen a koncentráció értéknél minimális volt az oldószerfelvétel az 1 m/m%-os és 2 m/m%-os illóolaj oldatokban mért oldószerfelvételhez

képest. Az *FHK* minta esetében nem történt jelentős változás (~1,3 m/m%) a granulátumok oldószerfelvételében a koncentráció változásának hatására. Az *PHC*, *PHM*, *PHK* és *PHÉ* minták esetében azt állapítottam meg, hogy a vizsgált koncentráció tartományban az 1,5 m/m%-os koncentrációjú illóolaj oldatokban a granulátum oldószerfelvétele az 1 m/m%-os és 2 m/m%-os illóolaj oldatokban mért oldószerfelvételhez képest maximális. Az illóolaj koncentrációjának 1 m/m%-ról 1,5 m/m%-ra történő növelésével az oldószerfelvétel rendre 81,3%-kal, 31,0%-kal, 14,5%-kal és 11,1%-kal nő. A koncentráció további növelésével 2 m/m%-ra azonban az oldószerfelvétel csökken.



29. ábra: Oldószerfelvétel különböző koncentrációjú n-hexán oldószerrel készített az illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

Az eddig bemutatott mérési eredmények kiértékelése alapján arra az általános következtetésre jutottam, hogy az oldószerfelvételben fellépő eltérés oka valószínűleg a granulátumok összetételének és kristályossági fokának különbségéből adódik. Az adszorpciós komponensáram nagyságát befolyásolja a fajlagos felület, amit pedig az adott adszorbens porozitása határoz meg. A kristályosság befolyásolja a részecskék szerkezetét (pl. porozitását) és ezáltal adszorpciós tulajdonságait [89, 90]. B. Yu ér társai különböző PLLA/PDLA mikroszemcsék hatóanyag leadó tulajdonságát vizsgálták a szemcsék struktúrája, kristályossága függvényében. A PLLA és PDLA arányának egyszerű változtatásával különböző morfológiájú és kristályosságú PLLA/PDLA mikroszemcséket állítottak elő. Megállapították, hogy a PDLA-tartalom növelésével a szemcsék kristályossága fokozatosan nőtt, amíg a PLLA:PDLA aránya el nem érte az 1:1 arányt, majd csökkent. Ennek megfelelően a mikrogömbök morfológiája is változatos volt, minél nagyobb volt a PLA kristályossági foka (több, mint 20%) annál durvább és porózusabb szerkezetet alakult ki. Megállapították, hogy a porozitás növelésével a hatóanyag

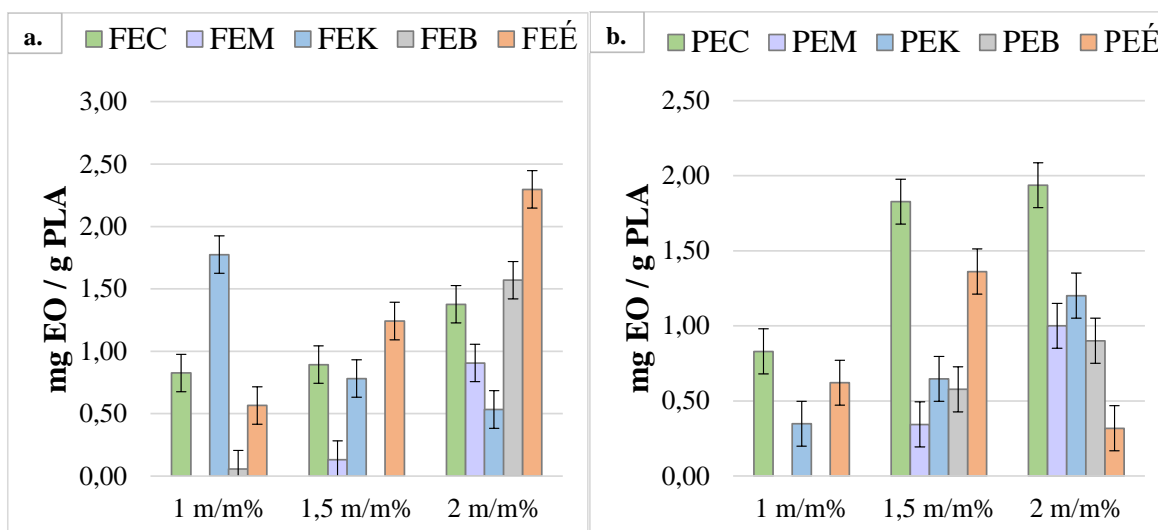
felszabadulási sebesség jelentősen felgyorsulhat. A 7:3, 3:7 és 10:0 PLLA:PDLA arányú mikroszemcsék kumulatív hatóanyag leadása 32,6%, 17,8% és 6,0% volt, ami azt jelzi, hogy a felszabadulási profilokat általában a mikroszemcsék porozitása, így a kristályszerkezet határozta meg [90]. Az eredményeim alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a nagyobb kristályossági fokú granulátum ($X_c\%=42,0$) oldószerfelvétele illóolajok jelenlétében nagyobb, mint a kisebb kristályossági fokú granulátum ($X_c\%=34,6$) oldószerfelvétele. A különböző kristályossági fokú polimerek oldószerfelvételében tapasztalható különbözőség oka feltételezhetően az, hogy a polimerek eltérő morfológiája miatt a különböző anyagi minőségű oldószer, oldószerrendszerek és illóolajok kinetikája megváltozik az adszorpciós folyamat során. Feltételezhetően diffúziós mechanizmus érvényesül a polimer mátrixban, mely a kulcskomponens (oldószer vagy illóolaj) tulajdonságainak megfelelően változik. Ennek eredménye képpen a különböző kristályossági fokú granulátumok oldószerfelvételében különbség adódik.

4.2.3 Illóolaj felvétel alakulása különböző oldószeres esetében

Az etanolos oldatokkal végzett mérések eredményei alapján megállapítottam, hogy a *FEC*, *PEC*, *FEB*, *PEB*, *FEM*, *PEK* és *FEÉ* minták esetében az illóolaj koncentrációjának növekedésével, nő a szemcsék fajlagos illóolaj felvétele, melynek oka, hogy az illóolaj növekvő koncentrációja következtében nő a hajtóerő, ennek következtében több illóolajat tud felvenni a szemcsé amíg az egyensúly be nem áll. Az *PEÉ* minta esetében nem volt hasonló összefüggés felfedezhető, míg az *FEK* minta esetében ennek ellenkezőjét figyeltem meg: az illóolaj koncentrációjának növekedésével csökkent a szemcsék által adszorbeált illóolaj mennyisége (30. ábra).

Az *FEC*, *FEK*, *FEÉ* és *FEM* minták esetében az illóolajok jelenlétében a szemcsék oldószerfelvétele az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyiségével fordított arányosságban csökkent. Minél nagyobb a fajlagos illóolaj felvétel, annál kisebb az oldószerfelvétel. Borsmenta illóolaj alkalmazása esetén ennek ellenkezőjét tapasztaltam. Az adszorbeált oldószer mennyiségének növekedése egyenesen arányosan növekedett az adszorbeált illóolaj mennyiségével. Édeskömény illóolaj esetében 1 m/m%-os oldatkonzentráció mellett volt a PLA granulátum oldószer adszorpciója a legnagyobb (2,80 m/m%), de az adszorbeált illóolaj mennyisége a legkisebb (0,6 mg EO/g PLA). Az *FEÉ1.5* és *FEÉ2* minták esetében az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége 2-szeresére és 4-szeresére nőtt az *FEÉ1* mintához képest, de ez nem okozott szignifikáns változást a granulátum oldószerfelvételében ($\pm 0,03$

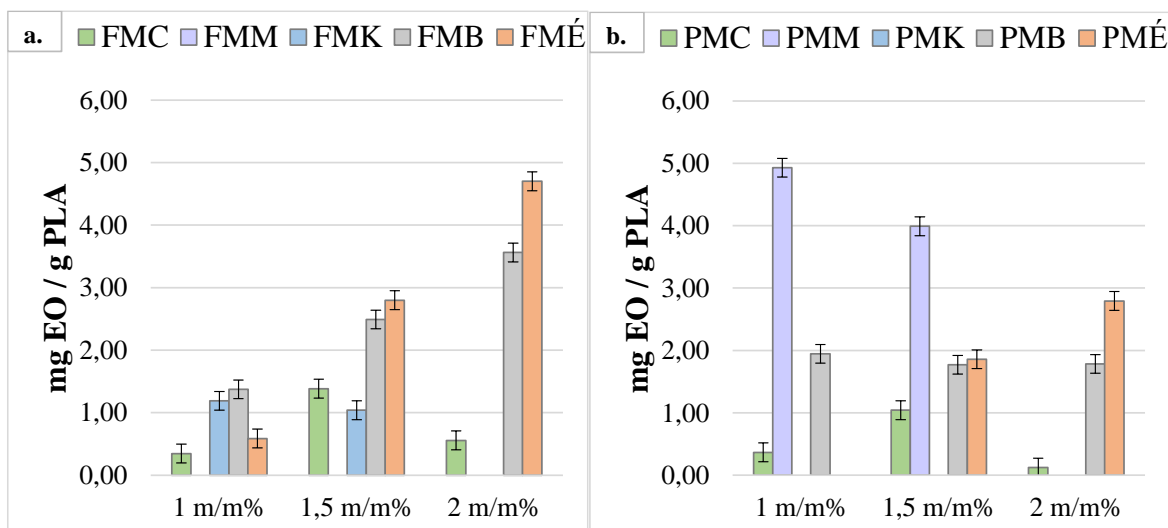
m/m%). Borsmenta illóolaj jelenlétében az adszorbeált illóolaj mennyisége 0,06 mg EO/g PLA-ról 1,57 mg EO/g PLA-ra nőtt az illóolaj koncentrációjának 1 m/m%-ról 2 m/m%-ra történő növelésével, ez párhuzamosan 15%-os növekedést okozott az oldószerfelvételben.



30. ábra: Fajlagos illóolaj felvétel különböző koncentrációjú etanolos illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

Az *PEC*, *PEK*, *PEÉ* és *PEB* minták esetében az illóolajok jelenlétében granulátumok oldószerfelvételének növekménye egyenes arányosság szerint nőtt az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyiségével. A citromfű illóolaj jelenlétében az illóolaj koncentrációjának 1 m/m%-ról 1,5 m/m%-ra történő növelésével az adszorbeált oldószer mennyisége 2,5-szeresére nőtt, és az adszorbeált illóolaj mennyisége is 2,2-szeresére emelkedett. A koncentráció további növelésével (2 m/m%-ra) az oldószerfelvétel 1,3-szorosára, az adszorbeált illóolaj mennyisége pedig 1,05-szorosára nőtt. A *PEK1* és *PEK1.5* minták esetében a PLA által megkötött kakukkfű illóolaj mennyisége 85,8 %-kal nőtt a 0,5 m/m%-os koncentráció növelés hatására, de ez nem okozott szignifikáns különbséget az oldószerfelvételben ($\pm 0,03$ m/m%). A *PEB1.5* és *PEB2* minták esetében a koncentráció növelésével az illóolaj felvétele 56,1 %-kal, az oldószer-szorpció pedig 44,3 %-kal nőtt.

A metanolos oldatokban végzett vizsgálataim mérési eredményei alapján megállapítottam, hogy az *FMB*, *PMÉ* és *FMÉ* minták esetében az illóolaj koncentráció növelésének hatására nőtt a granulátumok által felvett illóolaj fajlagos mennyisége. Az *PMB* és *FMK* minták esetében ennek ellenkezőjét tapasztaltam: az illóolaj koncentrációjának növekedésével csökkent a szemcsék által adszorbeált illóolaj mennyisége. A citromfű illóolaj esetében viszont nem találtam hasonló összefüggés (31. ábra).

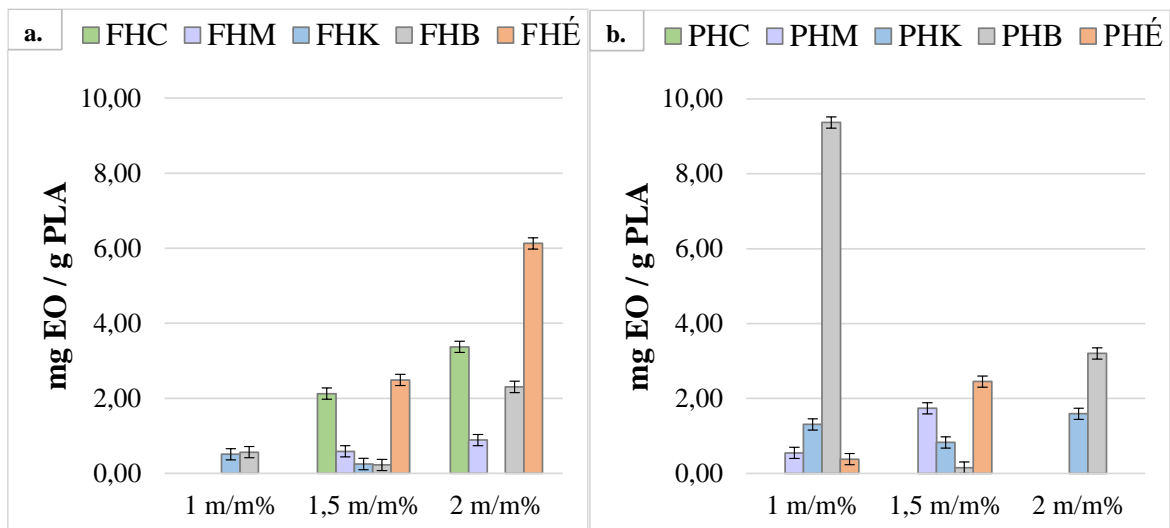


31. ábra: Fajlagos illóolaj felvétel különböző koncentrációjú metanolos illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

Az *PMCI*, *PMCI.5* és *PMBI* minták esetében az illóolajok jelenlétében granulátumok oldószerfelvétele egyenes arányosságban növekedett az adszorbeált illóolaj mennyiségével. Az *PMCI* és *PMCI.5* esetében az oldat koncentrációjának növekedésével, ahogy az illóolaj felvétele 2,8-szorosára nőtt, az oldószerfelvétel 2,1-szeresére nőtt.

Az *FMC*, *FMK*, *FMÉ* és *PMÉ* minták esetében az illóolajok jelenlétében a szemcsék oldószerfelvétele fordított arányosságban csökkent az adszorbeált illóolaj mennyiségével. Az *FMC1* és *FMC2* minták esetében az oldat koncentrációjának növekedésével, ahogy az illóolaj felvétel 60%-kal nőtt, az oldószerfelvétel 13,5%-kal csökkent. Az *PMÉ1.5* és *PMÉ2* minták hasonló viselkedést mutattak, az oldat koncentrációjának növekedésével az illóolaj adszorpció is nőtt (50%-kal), de az oldószer-adszorpció csökkent (8%-kal). Az illóolaj fajlagos mennyiségének növekedésével (~1,00 mg EO/g PLA) párhuzamosan nem tapasztaltam szignifikáns növekményt az oldószerfelvételben (~0,2 m/m% eltérés). Az *FMK* és *PMB* minták esetében sem az adszorbeált oldószer mennyisége, sem az illóolaj adszorbeált fajlagos mennyisége nem változott az illóolaj koncentrációjának növekedésével.

Hexán oldószerrel végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy az *FHC*, *PHK*, *FHB*, *PHB* és *FHE* minták esetében a PLA által felvett oldószer mennyisége és az adszorbeált illóolaj mennyisége fordított arány szerint változott (32. ábra).



32. ábra: Fajlagos illóolaj felvétel különböző koncentrációjú hexános illóolaj oldatokban: a. 4043D granulátum és b. 3D850 granulátum esetén

Az *FHC1.5* és *FHC2* minták esetében az illóolaj koncentrációjának növekedésével (0,5 m/m%-kal) az adszorbeálódott oldószer mennyisége csökkent (17,1 %-kal), míg az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nőtt (37,1 %-kal). Az *FHB* és *FHÉ* minták esetén hasonló következtetéseket vontam le, mint az *FHC* minta esetében. Az *FHK* minták esetében az eredmények alapján arra a megállapításra jutottam, hogy a PLA által felvett illóolaj mennyisége csökkent (51,4 %-kal) az oldat koncentrációjának növekedésével, de ez nem befolyásolta a szemcsék oldószerfelvételét ($\pm 0,03$ m/m%). Ezzel szemben a *PHK* és *PHB* minták esetében az eredmények alapján azt állapítottam meg, hogy az adszorbeált illóolaj mennyisége nem függött az illóolaj oldatbeli koncentrációjától.

Az *PHM*, *FHM* és *PHÉ* minták esetében megállapítottam, hogy az illóolajok jelenlétében a granulátumok oldószerfelvétele nőtt. A növekmény egyenesen arányos az adszorbeált illóolaj mennyiségével, továbbá az illóolaj koncentrációjának növekedésével az oldószerfelvétel és az adszorbeált illóolaj mennyisége is növekedik. Például az *PHM1* és *PHM1.5* minták esetében az illóolaj felvétel 3,1-szeresére, az oldószer-szorpció pedig 31%-kal nőtt a koncentráció növekedésével.

A kísérleti eredményekből arra az általános következtetésre jutottam, a kristályosabb, *P* granulátum esetében illóolaj jelenlétében az oldószer adszorpció nő, mely citromfű, kakukkfű, borsmenta és édeskömény illóolajok esetében egyenesen arányos az adszorbeált illóolaj mennyiségével. Az illóolaj koncentrációjának növekedésével, nő a szemcsék fajlagos illóolaj felvétele, melynek oka, hogy az illóolaj koncentráció növekedésével nő a rendszerben a hajtóerő, így több illóolajat tud felvenni a granulátum. Azonban a fajlagos illóolaj felvételben tapasztalható különbségek az egyes vizsgált folyadékrendszerekre nézve

szintén azzal magyarázhatóak, hogy a vizsgált PLA granulátumok eltérő morfológiája miatt a különböző anyagi minőségű oldószerek, oldószerrendszerek és illóolajok kinetikája megváltozik az adszorpciós folyamat során, ezáltal befolyásolva a felvett illóolaj mennyiségét.

4.2.4 PLA granulátumok illóolajfelvétele és a Hansen-féle oldhatósági paraméter kapcsolata

A vizsgált illóolajoldatok összetételében különbség van, amelyet az oldhatósági paraméter és annak összetevőivel jellemeznek. Ennek megfelelően meghatározható, hogy az illóolajok eltérő összetétele által okozott változások a tulajdonságokban (például a polaritás) hogyan befolyásolják a PLA szemcsék adszorpciós tulajdonságait.

A 10. táblázat tartalmazza a PLA, az egyes illóolajok és az alkalmazott oldószerek oldhatósági paramétereit és a RED (relatív energiatávolság) értékét. Az illóolajok oldhatósági paramétereit és a RED értékét a 3.7 fejezetben bemutatott módszer felhasználásával határoztam meg. A PLA és az alkalmazott oldószerek oldhatósági paramétereit és a RED értékei szakirodalomból származó adatok [15].

10. táblázat: A PLA, az illóolajok és az oldószerek oldhatósági paramétereit és RED-értékei

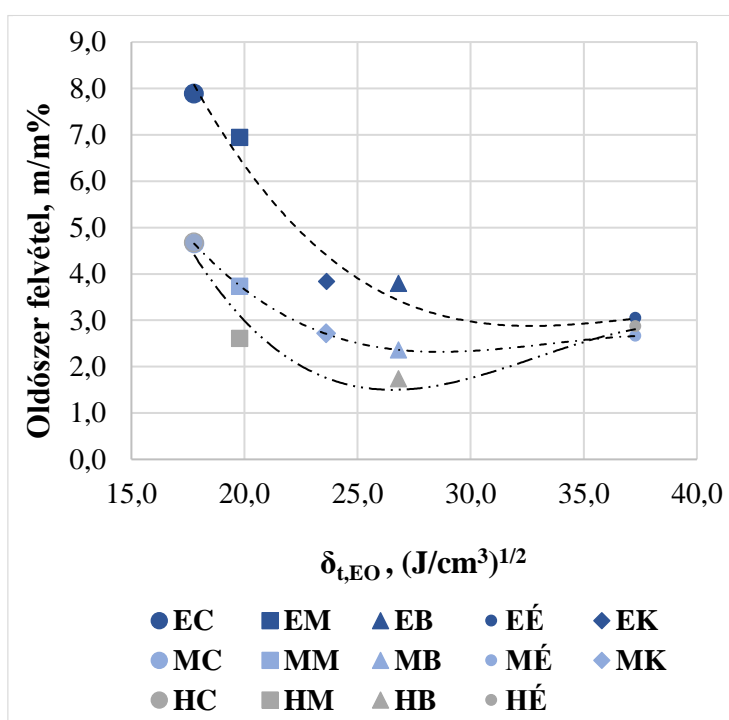
| Anyag | $\delta_d \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ | $\delta_p \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ | $\delta_h \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ | $\delta_t \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ | RED |
|--------------------|--|--|--|--|------------|
| PLA | 18,6 | 9,9 | 6,0 | 21,9 | - |
| Citromfű illóolaj | 16,4 | 4,6 | 5,1 | 17,8 | 0,65 |
| Majoranna illóolaj | 19,5 | 1,3 | 3,2 | 19,8 | 0,87 |
| Kakukkfű illóolaj | 21,3 | 3,2 | 9,2 | 23,8 | 0,89 |
| Borsmenta illóolaj | 25,8 | 4,6 | 5,8 | 26,8 | 1,43 |
| Édeskömény | 24,3 | 3,9 | 28,0 | 37,3 | 2,39 |
| Etanol | 15,1 | 8,4 | 18,3 | 25,2 | 1,33 |
| Metanol | 14,5 | 11,5 | 21,4 | 28,3 | 1,64 |
| Hexán | 14,6 | 0,0 | 0,0 | 14,6 | 1,31 |

A polimer és a komponens közötti affinitás a RED (relatív energiatávolság) segítségével jellemezhető. Általánosságban elmondható, hogy ha a RED < 1 az oldószer az adott polimer oldószerének minősül, ha nagyobb a RED értéke, mint 1 akkor nem minősül az oldószerének. Az oldhatósági paraméter és a RED alapján (10. táblázat) a polimer-oldószer

affinitás az adszorpciós vizsgálat során alkalmazott oldószeresek esetén az alábbiak szerint csökken a polimer-oldószer affinitás: metanol > etanol \geq hexán.

Az illóolajok esetében az oldhatóság a citromfű illóolaj esetében a legnagyobb (0,65 RED), ezt követi a majoránna (0,87 RED), a kakukkfű (0,89 RED), a borsmenta (1,43 RED) és az édeskömény (2,39 RED) illóolajok. Az illóolaj jelenléte az oldószerben a vizsgált koncentráció tartományban nem befolyásolja az oldószeresek HSP és RED értékeit. Például a citromfű illóolaj esetében az oldatok oldhatósági paramétere etanolban 25,0-re, metanolban 28,0-re és hexánban 14,5-re változott meg, a RED értéke pedig rendre 1,31-re, 1,61-re és 1,30-ra változott a 10. táblázatban feltüntetett tiszta oldószeresekre vonatkozó értékekhez képest.

Tiszta etanol, metanol és hexán oldószeresekben a granulátumok nem oldódnak, de oldószeradszorpció fellép. A szemcsék oldószerfelvevő képessége alkoholokban nagyobb, mint hexánban. Például az *F* granulátum esetében metanolban az oldószer adszorpció több mint 5 m/m% volt, míg hexánban 3,7 m/m%. A HSP paraméter vizsgálata alapján megállapítottam, hogy minél nagyobb az oldószer RED értéke, annál kisebb mértékű az oldószeradszorpció.



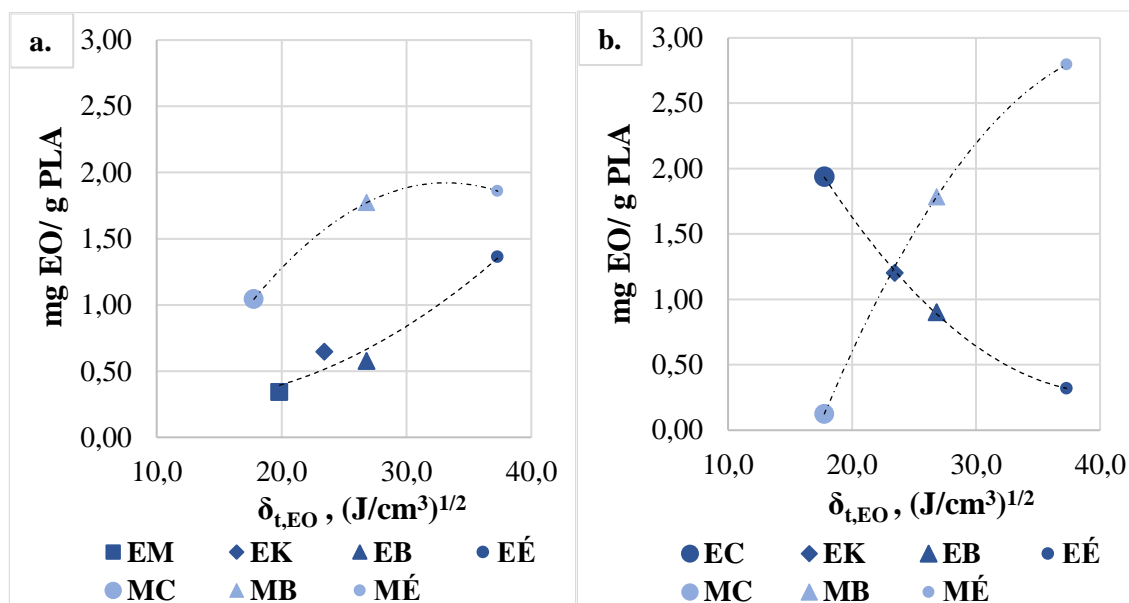
33. ábra: Az oldószerfelvétel az illóolajok oldhatósági paraméterének függvényében 1,5 m/m%-os oldatkonzentráció esetén

Az *P* szemcsék esetében mind etanolos, mind metanolos oldószeresekben összefüggést figyeltem meg a PLA oldószerfelvétele és az adott illóolaj oldhatósági paramétere között

(33. ábra). Mind a három oldószer esetében az illóolaj oldhatósági paramétere és az oldószerfelvétel közötti kapcsolat hasonló tendenciát követ. Az oldószerfelvétel csökkenésével az illóolaj oldhatósági paramétere nő és ezzel összhangban a polimer-illóolaj oldhatóság csökken. Minél nagyobb az adott illóolaj δ_t értéke, annál kisebb mértékű az oldószerfelvétel. Ezt elsősorban az 1,5 m/m% és 2 m/m% illóolaj koncentrációjú oldatokban figyeltem meg. Hexán oldószer esetében hasonló összefüggést figyeltem meg az 1,5 m/m%-os koncentrációjú oldatoknál. A 2 m/m%-os koncentrációjú oldat esetében azonban az oldószer adszorbeált mennyisége az oldhatósági paraméter növekedésével nőtt. Ez az összefüggés közel lineáris a *PHC*, *PHM*, *PHK* és *PHB* minták esetében.

A 33. ábraán bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy az oldhatósági paraméter hatással van az oldószer adszorpcióra. Megfigyeléseim alapján az illóolajok metanolos oldatának vizsgálata esetében a legalacsonyabb az oldhatósági paraméternek hatása a PLA granulátumok adszorpciós tulajdonságaira. A metanolhoz képest etanol oldószer alkalmazása nagyobb hatással volt a szemcsék oldószerfelvételére, mivel a többlet oldószerfelvétel nagyobb volt, mint metanol esetében. Mindezekkel szemben a hexán használata hátrányos volt az oldószer adszorpció szempontjából, mivel a többlet oldószerfelvétel kisebb volt, mint a metanol használata esetén. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy a $20,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ alatti oldhatósági paraméterű illóolajok esetében mutatkozik eltérés a szemcsék oldószerfelvételében. Az egyes illóolajok eltérhetnek a tendenciától. Ennek lehetséges oka az illóolajok fő összetevőinek szerkezete és polaritása, amivel összefüggésben lehet az illóolaj komponensek közti kölcsönhatás is. Az illóolaj lágyító tulajdonságai miatt megváltoztatja a polimer szerkezeti és mechanikai tulajdonságait, ennek következtében megváltoztathatja a PLA oldószer adszorpciós tulajdonságait. Tehát különböző illóolaj komponensek eltérő mértékben változtatják meg a polimer szerkezetét és tulajdonságait.

A kísérleti eredményeim alapján összefüggést állapítottam meg a granulátumok fajlagos illóolaj felvétele és az illóolajok oldhatósági paraméterei között is. Az *PM2*, *PM1.5* és *PE1.5* mintákat figyelembe véve, minél alacsonyabb az adott illóolaj δ_t és RED értéke, annál nagyobb a granulátum fajlagos illóolaj felvétele (34. ábra). A *PE2* minták esetében ez az összefüggés az ellenkező tendenciát mutatja. Minél kisebb az adott illóolaj δ_t és RED értéke, annál kisebb az illóolaj adszorbeált mennyisége. A többi minta esetében nem találtam összefüggést az adszorbeált illóolaj mennyisége és az illóolajok oldhatósági paramétere között.



34. ábra: Az F típusú granulátumok által adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége az illóolajok oldhatósági paraméterének függvényében: a. 1,5 m/m%-os oldatok, b. 2 m/m%-os oldatok esetén.

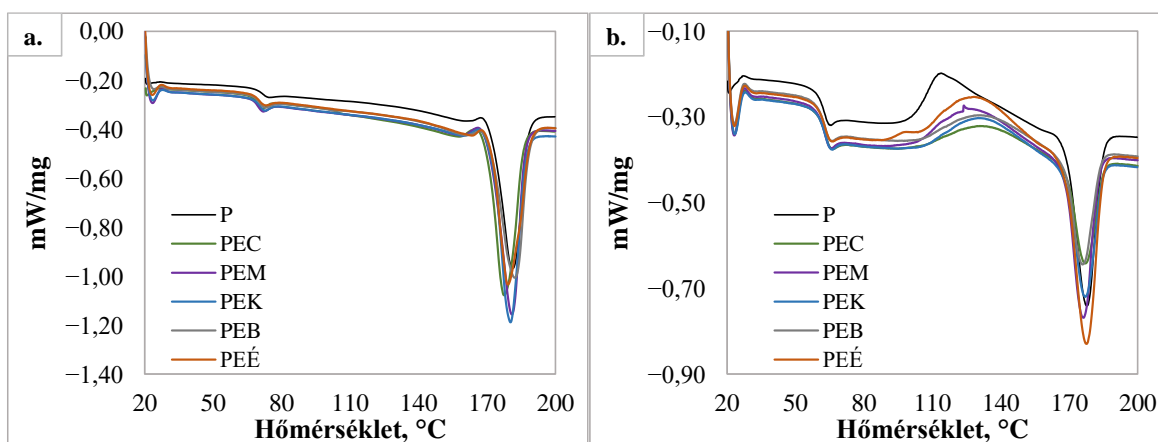
4.2.5 Illóolajok hatása a granulátumok termikus tulajdonságaira

Továbbiakban megvizsgáltam, hogy a felhasznált granulátumok termikus tulajdonságait hogyan befolyásolja a granulátumok oldószer és illóolaj felvétele. A vizsgált szemcsehalmazok termikus tulajdonságainak meghatározása során mind az első, mind a második felfűtési szakaszok eredményét figyelembe vettem. A termikus jellemzőket a XIV. és XV. Mellékletek tartalmazzák.

Az adszorpciós mérések követően az első felfűtési szakasz során kizárólag endoterm csúcsok jelentek meg a termogrammmokon (35. ábra). A *P* típusú granulátum esetében a T_g illóolajok jelenlétében $67,8 \pm 0,4$ °C, ami 2°C-kal alacsonyabb, mint a *P* esetében (69,8°C). Az endoterm, olvadási csúcsok $159,7 \pm 2,2$ °C és $180,1 \pm 1,8$ °C hőmérsékleteken jelentkeztek, de az intenzitásukban különböztek a *P* esetében kapott csúcsoktól. A második endoterm csúcs esetében az entalpiaváltozások különbsége 6-17% között változik. Ennek eredményeképpen a *PEC*, *PEM*, *PEK*, *PEB* és *PEÉ* minták kristályossági foga nőtt a referenciához képest. A növekedés mértéke rendre 10,6%, 8,5%, 9,4%, 2,6% és 3,3%. Hasonló eredményeket kaptam az *F* típusú granulátum esetében is.

A második felfűtési szakasz során a görbe lefutása hasonló volt, mint a kiindulási granulátumok esetében. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az illóolajoldatok szorpciója miatt a kiindulási granulátumok esetén említett csúcsok intenzitása, így az olvadási entalpia értékek csökkentek (35. ábra). Ennek ellenére a szemcsék T_m és T_g hőmérséklete változatlan maradt, rendre $176,8 \pm 0,7$ °C és $61,6 \pm 0,2$ °C. A minták T_{cc} -je

viszont több mint 10 °C-kal nőtt a referenciához képest, de a ΔH_{cc} változása nem volt szignifikáns ($15,5 \pm 1,2$ J/g). Kivétel volt ez alól a *PEÉ* minta, mely esetén a ΔH_{cc} nőtt ($23,6$ J/g). Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a citromfű, a borsmenta és a kakukkfű illóolajok esetében minél nagyobb a szemcsék oldószerfelvétele az illóolajat tartalmazó oldatból, annál kisebb lesz a kristályossági fok. A *P* mintához képest a *PEC*, *PEB* és *PEK* minták kristályossági foka 11,9%-kal, 10,9%-kal, illetve 9,9%-kal csökkent. A *PEM* minta kivételt képez, mert a minta kristályossági foka csak 1,2%-kal csökkent, annak ellenére, hogy a majoránna illóolaj esetében volt a granulátumok esetén volt a második legnagyobb az illóolaj adszorpció nagysága.



35. ábra: A minták DSC termogramjai a 3D850 PLA-granulátum esetén az adszorpciót követően: a. az első felfűtési szakasz és b. a második felfűtési szakasz

Az első és a második felfűtési szakaszok mérési eredményei alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az adszorpció vizsgálatot követően a granulátumok termikus tulajdonságai, mint a T_g , T_{cc} és T_m nem változnak jelentősen a kiindulási granulátum tulajdonságaihoz képest, azonban az illóolaj adszorpció hatására változik a minták kristályossági foka. Azonban míg az első felfűtési szakasz alapján meghatározott eredmények azt mutatják, hogy az adszorpció következtében nő a PLA granulátum kristályossági foka, a második felfűtési szakasz eredményei alapján csökken.

4.3 PLA mikroszemcse halmazok illóolaj adszorpciója

A különböző emulziós módszerekkel előállított mikroszemcse halmazok adszorpció tulajdonságainak meghatározása során a granulátumokkal végzett kísérletekhez hasonlóan megvizsgáltam a szemcsék illóolaj felvételét különböző koncentrációjú (0,25 mg/ml, 0,5 mg/ml és 1 mg/ml) illóolaj oldatokban, különböző típusú granulátumokból előállított, azonos méretű mikroszemcse halmazokkal. Továbbá vizsgáltam a szemcseméret hatását és

a szemcse belső szerkezetének hatását a PLA mikroszemcsék illóolaj felvételére. A szemcseméret hatásának vizsgálata során kétféle szemcsehalmazt vizsgáltam, melyek előállítására különböző oldószereket, diklórmetánt és kloroformot alkalmaztam, ezáltal változtattam meg a szemcse szerkezetét is. A szemcsék belső szerkezetének hatását emellett különböző porozitású szemcséken is vizsgáltam. Az eltérő szemcseporozitás eléréséhez különböző emulziós módszereket (*O/W* és *W₁/O/W₂* módszerek) alkalmaztam. A vizsgálatokhoz 3 féle illóolajat alkalmaztam: citromfű, kakukkfű és édeskömény, melyekből etanol vagy metanol oldószerek felhasználásával készítettem el a mérésekhez alkalmazott oldatokat.

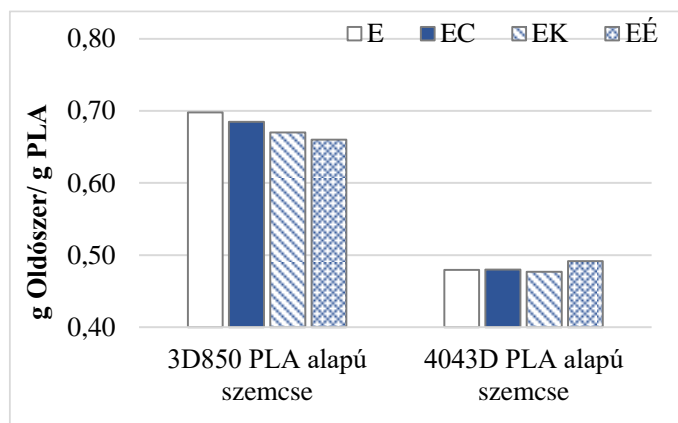
4.3.1 Koncentráció hatása mikroszemcse halmazok illóolajfelvételére

A minták azonosítására ebben az esetben is egy három betűs kombinációt alkalmaztam (pl.: *PEC0.25*). Az első betű a szemcse alapanyagául szolgáló granulátum típusára utal, a második az oldószer típusára, az utolsó betű pedig az illóolajra utal. A szám az illóolajoldat kiindulási koncentrációját jelöli (11. táblázat).

11. táblázat: Mikroszemcsék illóolaj felvételének vizsgálata során alkalmazott jelölések

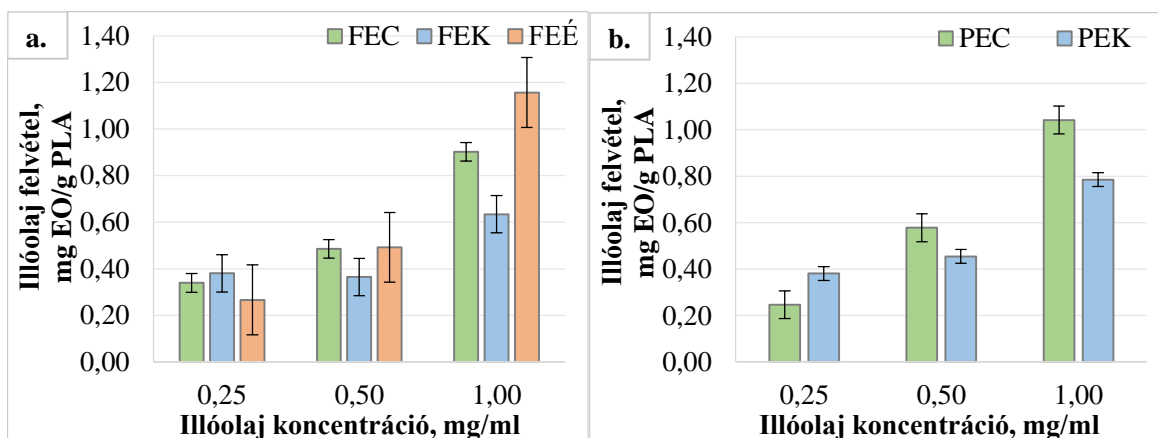
| Mikroszemcse | | Oldószer | | Illóolaj | | Oldat koncentráció | |
|--------------|-------------------------|----------|---------|----------|---------------------|--------------------|------------|
| <i>F</i> | 4043D PLA alapú szemcse | <i>E</i> | Etanol | <i>C</i> | Citromfű illóolaj | 0.25 | 0,25 mg/ml |
| <i>P</i> | 3D850 PLA alapú szemcse | <i>M</i> | Metanol | <i>K</i> | Kakukkfű illóolaj | 0.5 | 0,50 mg/ml |
| | | | | <i>É</i> | Édeskömény illóolaj | 1 | 1,00 mg/ml |

A mikroszemcsék által felvett teljes oldószermennyiség tekintetében megállapítható, hogy az illóolaj nincs hatással az illóolajfelvételre (36. ábra). Az eltérés kisebb, mint 5,5%. Azonban a 4043D PLA granulátum alapú szemcsehalmaz (*F*) fajlagos oldószervelvétele 30%-kal kisebb, mint a 3D850 PLA alapú szemcsék (*P*) oldószervelvétele. A kétféle szemcsehalmaz átlagos oldószervelvétele rendre $0,48 \pm 0,01$ g oldószer/g PLA és $0,68 \pm 0,02$ g oldószer/g PLA. Mint már az 4.1.2 fejezetben bemutatásra került különbség van a mikroszemcsék előállításához alkalmazott granulátumok és így a belőlük kialakult szemcsehalmazok kristályossági fokában. Az *F* szemcsehalmaz kristályossági foka kisebb, mint a *P* szemcsék kristályossági foka (rendre 17,2% és 57,2%). A kristályosabb szemcse oldószervelvétele nagyobb. Az átlagos oldószervelvételben fellépő eltérés oka valószínűleg a szemcsék szerkezetének és kristályossági fokának különbségéből adódik.



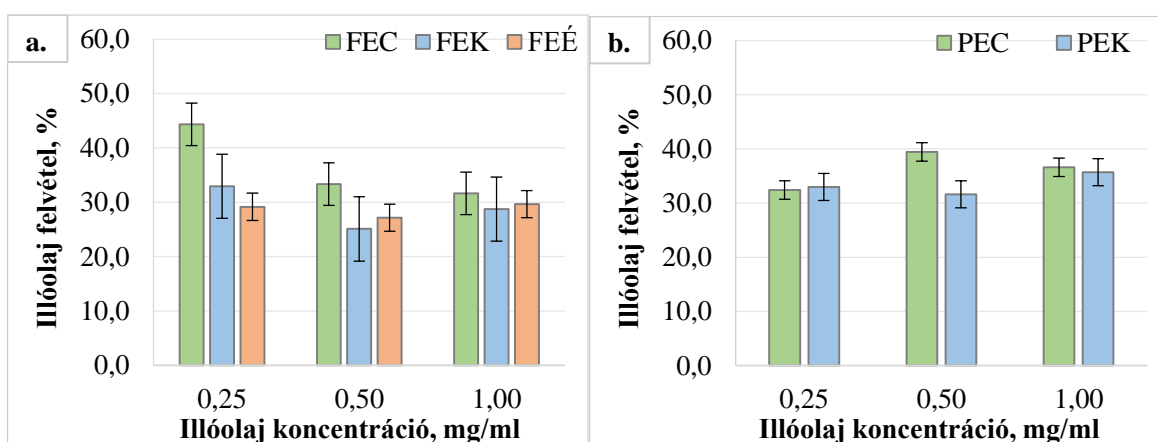
36. ábra: Különböző típusú granulátumból előállított PLA szemcsehalmazok oldószerfelvétele

Az etanolos illóolaj oldatokban végzett mérések eredményeit figyelembe véve, minden egyes minta esetében arra a következtetésre jutottam, hogy a PLA felületén vagy pórusaiban adszorbeálódott illóolaj mennyisége csökken az illóolaj koncentrációjának csökkenésével (37. ábra). Az 1,00 mg/ml és 0,50 mg/ml koncentrációjú illóolaj oldatokban az édeskömény esetében volt a legnagyobb az adszorbeálódott illóolaj fajlagos mennyisége (1,16 és 0,49 mg EO/g PLA), ezt követte a citromfű (0,90 és 0,49 mg EO/g PLA) és a kakukkfű (0,63 és 0,36 mg EO/g PLA). Kivételt képeztek a 0,25 mg/ml oldatban vizsgált mikroszemcsék. Ebben az esetben a kakukkfű illóolaj oldatokban volt a legnagyobb mértékű a szorpció (0,38 mg EO/ g PLA), majd a citromfű és az édeskömény illóolaj oldatokban (0,34 mg EO/ g PLA és 0,27 mg EO/ g PLA). Hasonló korreláció volt megfigyelhető a *P* minták esetében is. A fajlagos illóolajfelvétel és az illóolajoldat koncentrációja közötti összefüggés közel lineáris. Kivételt képez ezalól a *FET* minta, mely esetén az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége 0,5 mg/ml koncentráció alatt nem változott tovább.



37. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) etanolos oldatban: a. az F granulátumból és b. a P granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében

A különböző PLA granulátumokból előállított részecskék illóolajfelvétele etanolos oldatban eltért egymástól. A szemcsék által adszorbeált illóolaj mennyisége között ~10%-os eltérést mértem. Az *F* minták illóolaj felvétele 25-33%, míg a *P* mintáké 30-40% volt (38. ábra). Az illóolajfelvétel nem változott a *FEÉ*, *FEK* és *PEK* minták esetében. A különbség rendre $\pm 1,1\%$, $\pm 3,2\%$ és $\pm 1,7\%$ volt. Kivételt képeztek a *FEC* minták, ahol az illóolajfelvétel fordítottan arányos volt a koncentrációval. A koncentráció csökkenésével az illóolaj adszorbeált mennyisége növekedett. A *PEC* minták esetében nem találtam összefüggést az illóolaj oldat koncentrációjának változása és az adszorbeált illóolaj mennyisége között.

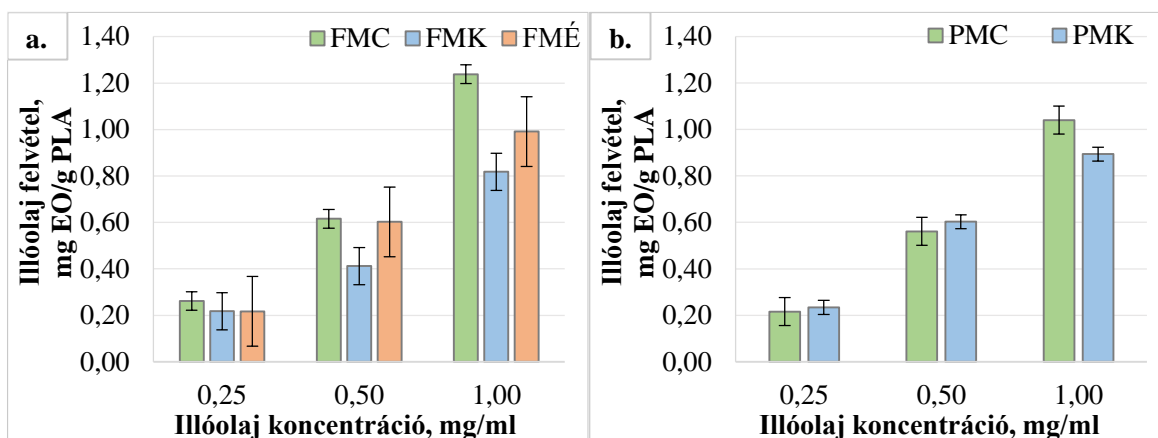


38. ábra: Illóolaj felvétel (%) etanolos oldatban: a. az *F* granulátumból és b. a *P* granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében

A kétféle granulátumból előállított mikroszemcse halmaz oldószer és illóolaj adszorpciója közötti különbség feltételezhetően a szemcsék kristályosságának és összetételének különbözőségéből adódik. A *P* mikroszemcse kristályosabb (57,7%), mint az *F* mikroszemcse (17,2%). Mint már említésre került a szemcsék előállításához alkalmazott granulátumok összetételüket tekintve különböznek egymástól. A *P* granulátum PLA-tartalma 94%, míg az *F* granulátumé pedig 89%. Valamint az L:D izomer arányban is különböznek egymásól. A *P* granulátumban a D-izomer ~0,5%, míg az *F* granulátumban ~1-5% [88]. Az összetételbeli különbségek feltételezhetően az adott mikroszemcse halmazokban is hasonlóképpen alakulnak, mely alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az eltérő oldószer és illóolaj adszorpciós tulajdonságokat az adott mikroszemcse halmazok összetételbeli különbsége okozza.

A metanolos oldatokban, az etanolos oldatokhoz hasonlóan az illóolaj koncentrációjának csökkenésével az adszorbeálódott illóolaj mennyisége is csökkent (39. ábra). A fajlagos illóolaj felvétel és az illóolajoldat koncentrációja közötti kapcsolat közel lineáris (kivétel az

FMK és *PMK* minták esetében). Az *F* minták esetén a szemcsék legnagyobb fajlagos illóolaj felvétele citromfű illóolaj oldatokban volt, melyet az édeskömény és a kakukkfű illóolaj oldatok követtek. Hasonló összefüggést figyeltem meg a másik *P* minták esetén is, de csak az 1,00 mg/ml koncentrációjú oldatokban. Kisebb koncentrációknál az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége citromfű és kakukkfű illóolajok esetén azonos volt (különbség 0,02 % és 0,01 %).



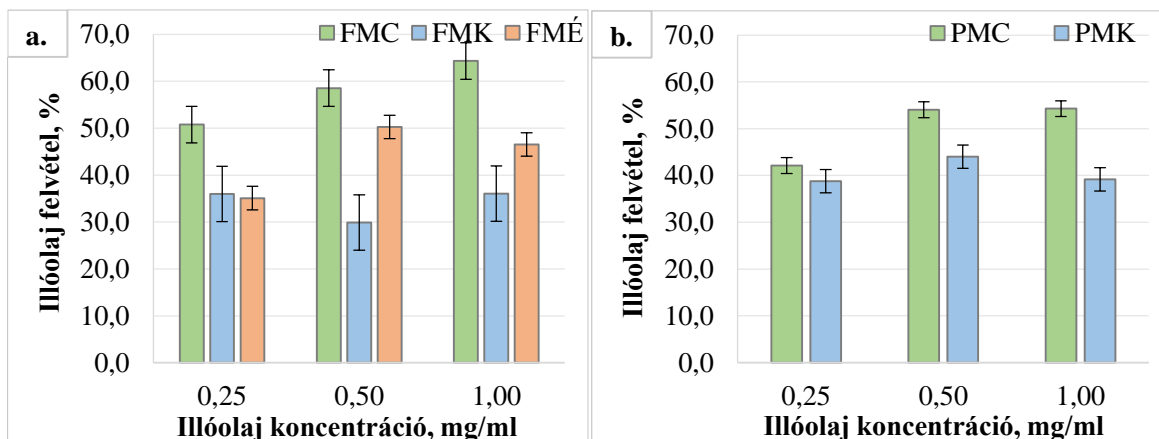
39. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) metanolos oldatban: a. az *F* granulátumból és b. a *P* granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében

A két különböző PLA granulátumból előállított szemcsehalmazok illóolaj szorpciója metanolos oldatban, csakúgy, mint etanolos oldatokban különbözött egymástól. A kakukkfű illóolaj esetén az *F* minták illóolajfelvétele 10%-kal kisebb volt, mint a *P* minták esetében. Ezzel szemben a citromfű illóolaj esetén az *F* minták illóolaj felvétele azonosan ~10%-kal nagyobb volt, mint a *P* minták esetén.

Az illóolaj felvételében nem tapasztaltam szignifikáns változást az *FMK* és *PMK* minták esetén (40. ábra). Az eltérés 2,9-2,4 % volt. Az *FMC* minta esetén ezzel szemben az illóolaj felvétel a koncentrációval arányosan változott. Minél kisebb volt az illóolajoldat koncentrációja, annál kisebb volt az adszorbeált illóolaj mennyisége is. Az *FMÉ* és *PMC* minták esetében 0,50 mg/ml koncentráció felett az illóolaj felvétel nem változott jelentősen (eltérés rendre 1,9 % és 0,1 %).

A kísérleti eredmények kiértékelése során több esetben is megfigyeltem, hogy egy adott koncentráció érték felett nem változott az adott szemcsehalmaz illóolaj felvétele. Ennek az oka, hogy már a hígabb (0,25 mg/ml vagy 0,50 mg/ml koncentrációjú) oldatokban telítődnek a szemcsék az adott illóolajra nézve, így a hajtóerő további növelésével sem nő tovább a szemcsék illóolaj felvétele az adott folyadék rendszerben.

Metanolos rendszerben, hasonlóan az etanolos rendszerhez a kétféle granulátumból előállított mikroszemcsehalmaz oldószer és illóolaj adszorpciója közötti különbség feltételezhetően a szemcsék kristályossági fokának és összetételének különbözőségéből adódik.



40. ábra: Illóolaj felvétel (%) metanolos oldatban: a. az F granulátumból és b. a P granulátumból származó előállított mikroszemcsék esetében

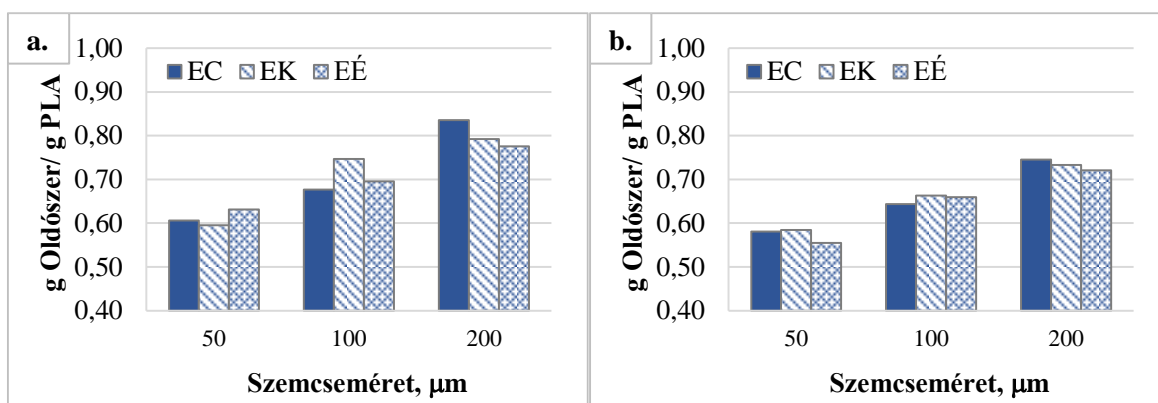
A kísérleti eredményekből arra az általános következtetésre jutottam, hogy etanolos oldatokban az illóolajok felvételében tapasztalt különbségeket elsősorban a mikrorészecskék közötti anyagi tulajdonságok különbsége (kristályossági fok, összetétel), és nem az oldatokban lévő illóolajok közötti különbség okozza. A PLA felületén vagy pórusaiban adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nem azonos az egyes illóolajokra nézve, és az illóolaj koncentráció csökkenésével csökken. Metanolos oldószer használata esetén arra a következtetésre jutottam, hogy az illóolaj felvételét nemcsak a részecskék tulajdonságai, hanem maga az illóolaj típusa is befolyásolja. A citromfű illóolaj esetében az adszorbeált mennyiség 10-23%-kal nagyobb volt, mint a kakukkfű illóolaj esetében. Ez a különbség kevesebb mint 8% volt etanolos oldatokban.

4.3.2 Szemcseméret hatása mikroszemcse halmazok illóolajfelvételére

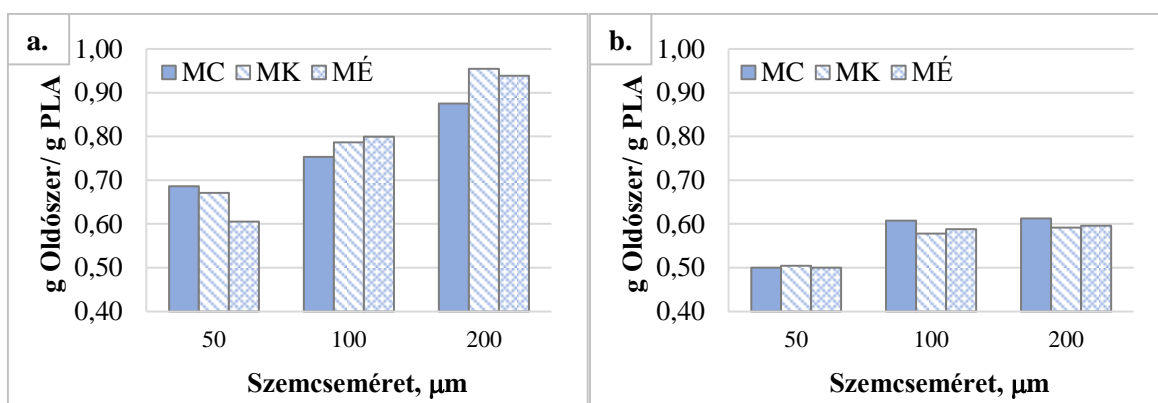
Az illóolaj koncentráció hatásának vizsgálatát követően vizsgáltam a szemcseméret és a szemcse belső szerkezetének hatását a PLA mikroszemcsék illóolaj felvételére. A szemcsehalmazok megkülönböztetésére használt jelölésekben a PLA után feltüntetett első betűkombináció PLA_{DKM} és PLA_K a gyártás során felhasznált oldószer típusát jelöli (DKM : diklórometán, K : kloroform), a szám az átlagos szemcseátmérőre utal (50, 100 vagy 200 μm). Az illóolaj oldatok jelölésére alkalmazott betűkombináció első betűje az oldószer típusára

(*E* az etanolra és *M* a metanolra), az utolsó betű pedig az illóolajra: *C* a citromfű, *K* a kakukkfű és *É* az édeskömény illóolajra utal.

A mikroszemcsék által adszorbeált teljes oldószermennyiség vonatkozásában arra a megállapításra jutottam, hogy az illóolaj típusa nincs hatással az illóolaj felvételre sem etanolos, sem metanolos oldatokban (41. ábra és 42. ábra). A szemcseméret növekedésével nő a fajlagos oldószert felvétel, melynek oka az lehet, hogy a szemcsék nemcsak méretükben, de a belső szerkezetükben is különbözhetnek. Ahogy a 4.1.1 alfejezetben már említésre került, az emulziós módszerrel előállított szemcsehalmazok szerkezetüket tekintve feltételezhetően üregesek, vagy több nagyobb méretű pórust tartalmaznak, melyek mérete valószínűleg az átlagos szemcseméret növekedésével együtt nő. A BET módszerrel meghatározott fajlagos felület értékek alapján megállapítottam, hogy a szemcseméret növekedésével nő a szemcsék fajlagos felülete. A PLA_{DKM50} és PLA_{DKM100} szemcsehalmazok fajlagos felülete rendre $0,16 \text{ m}^2/\text{g}$ és $0,34 \text{ m}^2/\text{g}$.



41. ábra: Különböző méretű mikroszemcsék oldószert felvétele (g oldószert/ g PLA) etanolos oldatban: a. PLA_{DKM} és b. PLA_K szemcsehalmazok esetén

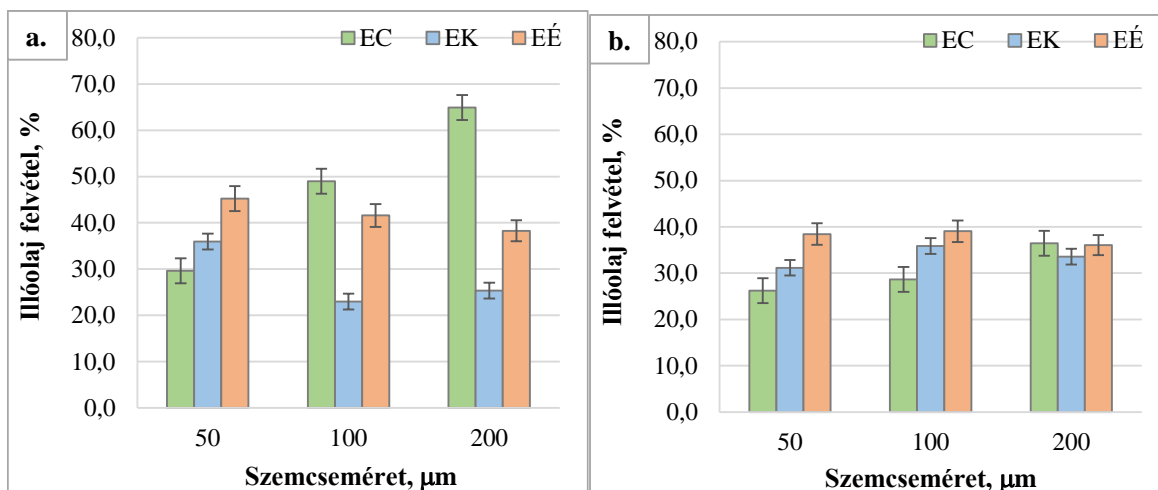


42. ábra: Különböző méretű mikroszemcsék oldószert felvétele (g oldószert/ g PLA) metanolos oldatban: a. PLA_{DKM} és b. PLA_K szemcsehalmazok esetén

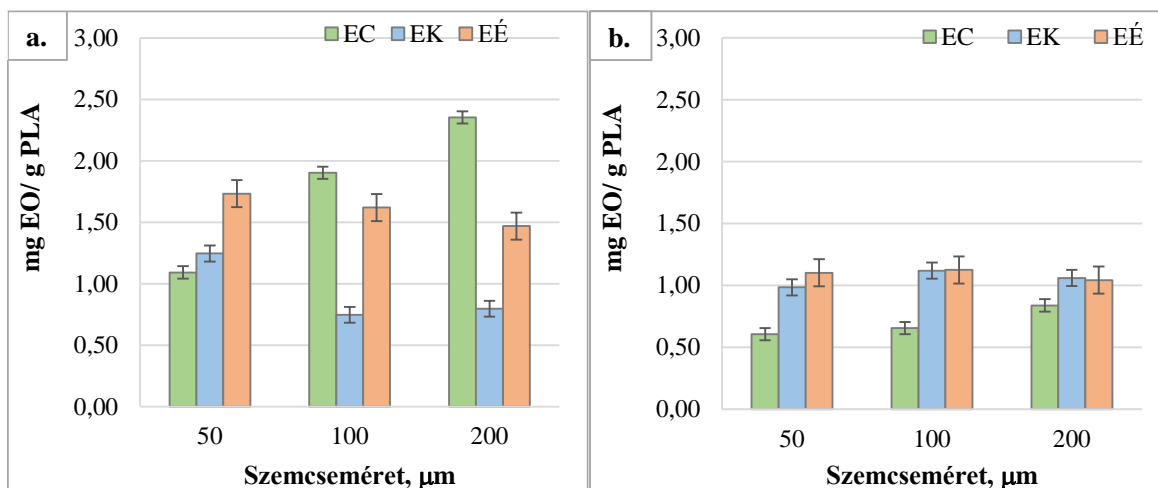
Etanolos rendszerben nem volt különbség a PLA_{DKM} és PLA_K szemcsehalmazok oldószer adszorpciós tulajdonsága között. Az 50 μm , 100 μm és 200 μm átlagos szemcseméretű halmazok átlagos fajlagos oldószerfelvétele etanolos oldatokban rendre $0,59\pm 0,05$ g oldószer/ g PLA, $0,68\pm 0,04$ g oldószer/ g PLA és $0,77\pm 0,04$ g oldószer/ g PLA. Metanolos rendszerben a PLA_{DKM} szemcsehalmazok fajlagos oldószerfelvétele 8-15%-kal nőtt, míg a PLA_K szemcsehalmazoké 10-18%-kal csökkent az etanolos rendszerben tapasztaltakhoz képest.

A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a PLA_{DKM} mikroszemcse halmazok teljes illóolaj felvétele és fajlagos illóolaj felvétele etanolos oldatokban citromfű illóolaj esetében a szemcseméret növekedésével nőtt, míg a kakukkfű és az édeskömény illóolajok esetében csökkent (43. ábra és 44. ábra). A citromfű illóolaj kiugró eredményt mutatott. Ebben az esetben a szemcseméret 50 μm -ról 100 μm -re, majd 200 μm -re növelésével az illóolaj adszorpció mértéke 19%-kal, majd további 16%-kal nőtt.

A PLA_K mikroszemcse halmazok vizsgálata során arra következtetésre jutottam, hogy a szemcseméretnek nincs szignifikáns hatása a kakukkfű és az édeskömény illóolajok adszorpciójára ($\pm 1,6-2,4\%$). Nincs összefüggés az adszorbeált illóolaj mennyisége és a szemcseméret között.



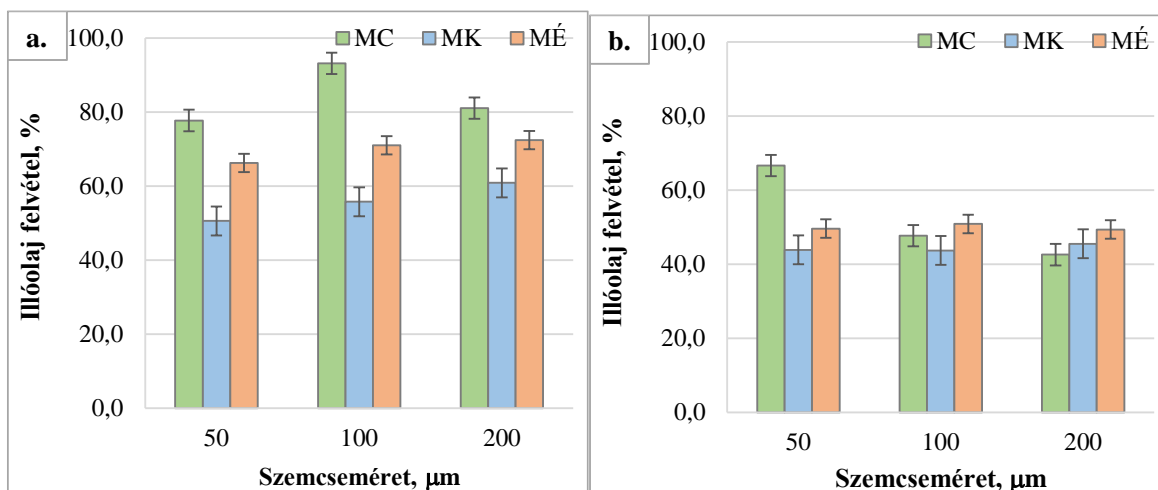
43. ábra: Illóolaj felvétel (%) etanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében



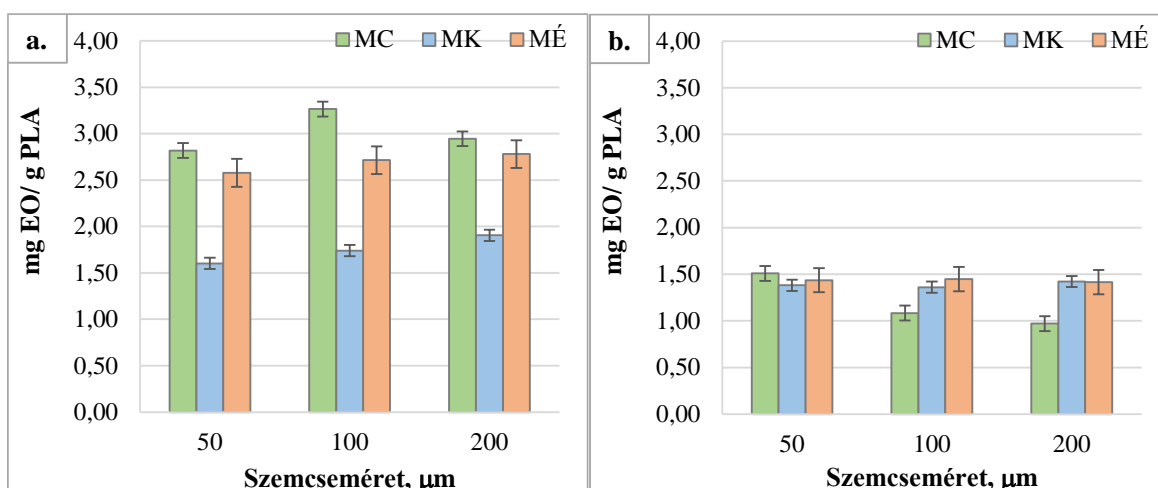
44. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) etanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerrel felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében

A kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a PLA_{DKM} szemcsék esetében az illóolaj felvételt elsősorban a mikroszemcsék közötti különbségek (kristályossági fok, méret, porozitás) és az oldatokban lévő illóolajok típusa okozta. A PLA_K mikroszemcsék esetében azonban a szemcse felületén vagy pórusaiban adszorbeálódott illóolaj fajlagos mennyisége a szemcseméret változásával nem változott, de a különböző illóolajok különböző mértékben adszorbeálódtak a szemcsehalmazokon. A diklórmetán oldószerrel készített mikroszemcséknek nagyobb volt a fajlagos illóolajfelvétele (0,8-3,4 mg EO/g PLA között), mint a kloroformmal készített részecskéknek (0,6-1,6 mg EO/g PLA között).

Metanolos oldatokban végzett vizsgálatok mérési eredményei alapján megállapítottam, hogy a PLA_{DKM} mikroszemcse halmazok illóolaj felvétele és fajlagos illóolaj felvétele kakukkfű és édeskömény illóolaj oldatokban a szemcseméret növekedésével kis mértékben nőtt ($\sim 5,0 \pm 0,2$ %). Citromfű illóolaj esetében megállapítottam, hogy a szemcseméret 50 μm -ről 100 μm -re, majd 200 μm -re történő változtatásával a PLA_{DKM} szemcsehalmaz teljes illóolaj felvétele nőtt, de nincs egyértelmű összefüggés a kettő között. Az illóolaj felvétel a 100 μm -es szemcsehalmaz esetén maximális értéket vett fel az 50 μm -es és 200 μm -es szemcsehalmazokhoz képest (45. ábra és 46. ábra). A PLA_{DKM} szemcsehalmazok illóolaj felvétele citromfű illóolaj oldatokban a kakukkfű és édeskömény illóolaj oldatokban mérthez képest, rendre legalább 25%-kal és legalább 11%-kal volt nagyobb.



45. ábra: Illóolaj felvétel (%) metanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében



46. ábra: Illóolaj felvétel (mg EO/g PLA) metanolos oldatban: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek felhasználásával előállított mikroszemcsék esetében

A PLA_K mikroszemcse halmazok vizsgálata során az etanolos mintákhoz hasonlóan, arra következtetésre jutottam, hogy a szemcseméretnek nincs szignifikáns hatása a kakukkfű és az édeskömény illóolajok adszorpciójára ($\pm 0,8-1,0\%$). Citromfű illóolaj esetén azonban a PLA_K mikroszemcsék illóolaj felvétele a szemcseméret növekedésével csökkent. A szemcseméret 50 μm -ről 100 μm -re, majd 200 μm -re történő változtatásával az illóolaj adszorpció mértéke 19%-kal, majd további 5%-kal csökkent.

Arra a következtetésre jutottam, hogy mind a PLA_{DKM} , mind a PLA_K mikroszemcse halmazok esetében az illóolaj felvételt elsősorban az oldatokban lévő illóolajok típusa, összetétele befolyásolja, nem pedig a mikrorészecskék közötti különbségek (kristályossági fok, méret, porozitás). A szemcsék által adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nem változott jelentősen a szemcseméret változásával, de a különböző illóolajok

különbözőképpen adszorbeálódtak a szemcsehalmazokon. A diklórmetán oldószerrel készített mikroszemcséknek az etanos oldatokhoz hasonlóan metanos oldatokban is nagyobb volt a fajlagos illóolajfelvétele (1,6-3,3 mg EO/g PLA között), mint a kloroformmal készített részecskéknek (1,0-1,5 mg EO/g PLA között).

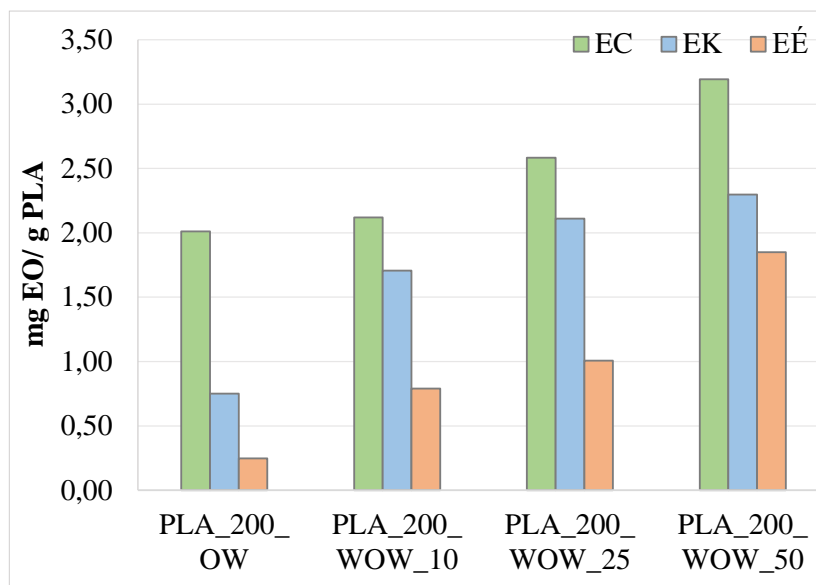
A szemcsék adszorpciós tulajdonságai közötti különbséget mind etanos, mind metanos illóolaj oldatokban valószínűleg a szemcsék szerkezete okozta. Az előállítási folyamat során használt különböző oldószerek miatt a részecskék különböző sebességgel szilárdultak meg, ami a belső szerkezetükben és a porozitásukban is különbségekhez vezethetett. Igaz a szemcsehalmazokról készített SEM felvételek alapján nem lehetett szignifikáns különbségeket felfedezni a szemcsék felületén, a BET módszerrel meghatározott fajlagos felület értékek között eltérés volt. A kloroformmal készített szemcsehalmaz fajlagos felülete kisebb, mint a diklórmetánnal készített szemcsehalmaz fajlagos felülete. A PLA_{DKM100} szemcsehalmaz fajlagos felülete $0,34 \text{ m}^2/\text{g}$, míg a PLA_K100 szemcsehalmaz fajlagos felülete $0,17 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.3.3 Szemcsék belső szerkezetének hatása mikroszemcse halmazok illóolajfelvételére és leadására

Vizsgáltam a szemcse belső szerkezetének hatását az illóolaj felvételre azáltal, hogy különböző emulziós módszerekkel (O/W és $W_1/O/W_2$ módszerekkel), azonos méretben ($200 \mu\text{m}$) készített szemcsehalmazok illóolaj felvételét hasonlítottam össze. A $W_1/O/W_2$ módszer során alkalmazott belső vizes fázisban jelen lévő NH_4HCO_3 mennyiségével befolyásolni lehet a kialakuló szemcsék szerkezetét. Az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentráció növelésével nő a szemcsék felületén kialakuló pórusok átmérője [62, 74].

A szemcsehalmazok megkülönböztetésére használt jelölésekben a PLA után feltüntetett betűkombináció az előállítás során alkalmazott módszert jelöli: OW az emulziós, WOW a kettős emulziós módszert. A szám az előállítás során alkalmazott NH_4HCO_3 oldat koncentrációját jelöli (10 g/l, 25 g/l vagy 50 g/l).

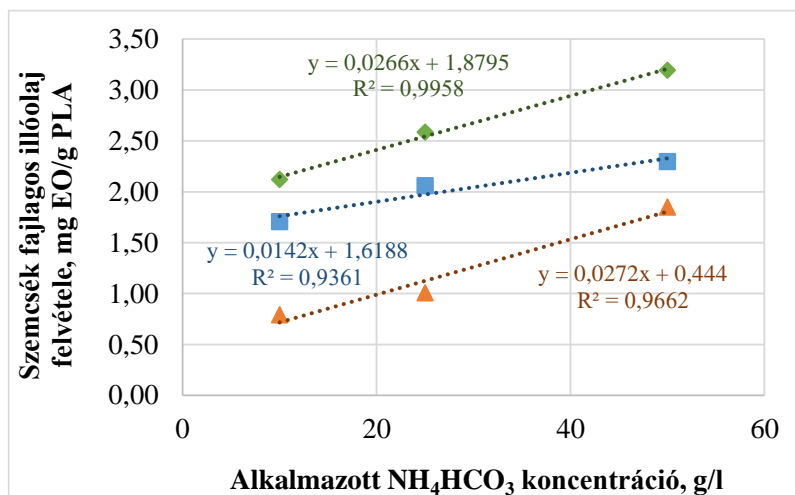
Mérési eredményeim alapján megállapítottam, hogy az O/W emulziós módszerrel előállított szemcsehalmazhoz képest (PLA_{200_OW}), a $W_1/O/W_2$ módszerrel készített szemcsehalmazok (PLA_{200_WOW}) illóolaj felvétele mind citromfű, mind kakukkfű, mind édeskömény illóolajok esetében nőtt (47. ábra). A $PLA_{200_WOW_10}$ szemcsehalmaz esetében a fajlagos illóolaj felvétel rendre 1,05, 2,28 és 3,16-szorosára nőtt a PLA_{200_OW} szemcsehalmazhoz képest.



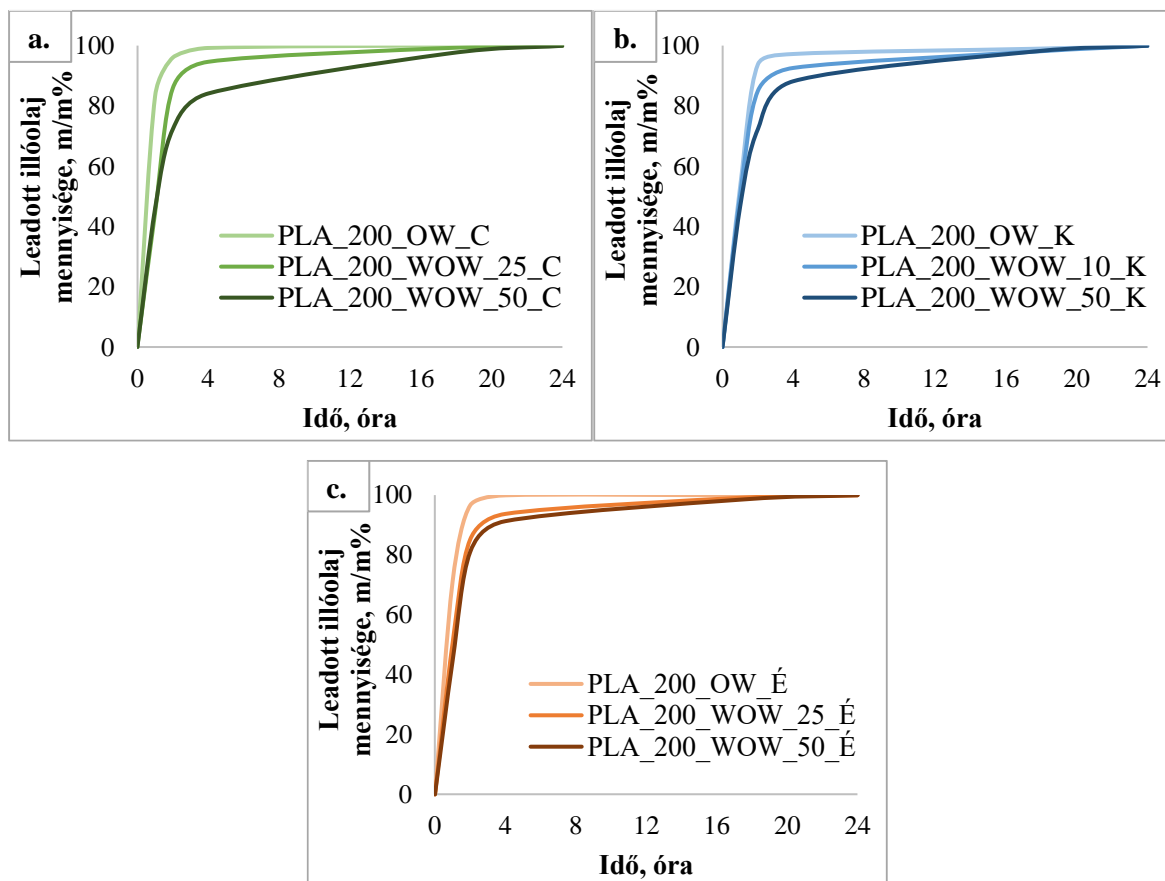
47. ábra: Különböző szerkezetű szemcsehalmazok illóolaj felvétele (mg EO/g PLA) etanolos oldatban

A kísérletek során megfigyeltem, hogy a $W_1/O/W_2$ módszer során alkalmazott belső vizes fázis koncentrációjának a függvényében az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentrációjának növekedésével nőtt a kialakult szemcsék illóolaj felvétele. A fajlagos illóolaj felvétel növekedésének oka valószínűleg az, hogy az NH_4HCO_3 mennyiségének növelésével, nőtt a kialakuló szemcsék porozitása. T. K. Kim és társai az NH_4HCO_3 -oldat koncentrációjának hatását vizsgálva porózus mikroszemcsék szerkezetének kialakulására nézve megállapították, hogy az NH_4HCO_3 -oldat koncentráció növelésével 0 m/m%-ról 1, 5 és 10 m/m%-ra, a kialakult szemcsék felületén lévő pórusok átlagos átmérője nő (rendre 10 ± 4 , 14 ± 4 , és 20 ± 4 μm) [74]. Az összefüggés az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentráció, így feltételezhetően a szemcse porozitása és a kialakult szemcsék illóolaj felvétele között közel lineáris (48. ábra). Az NH_4HCO_3 -oldat koncentrációját 10 g/l-ről 25 g/l-re majd 25 g/l-ről 50 g/l-re növelve citromfű illóolaj esetén átlagosan 22%-kal nőtt az illóolaj felvétel.

Az illóolajfelvételt követően megvizsgáltam a szemcsék illóolaj leadását is. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a *PLA_200_OW* szemcsehalmaz esetében, a megkötött illóolaj legalább a 70%-a távozott a szemcsékből az első órában (49. ábra), amiből arra következtettem, hogy elsősorban gyenge felületi megkötődésről van szó. Hasonló következtetést vontam le a $W_1/O/W_2$ módszerrel előállított szemcsék (*PLA_200_WOW* minták) esetében is, mivel mind a 3 vizsgált szemcsehalmaz esetén a megkötött illóolajnak közel 50%-a távozott a szemcsékből az első órában. Azt tapasztaltam, hogy nagyobb porozitású a szemcsék esetén adott idő alatt kevesebb a szemcsék felületéről távozó illóolaj mennyisége.



48. ábra: Összefüggés az alkalmazott NH_4HCO_3 -oldat koncentráció és a kialakult szemcsék illóolaj felvétele között

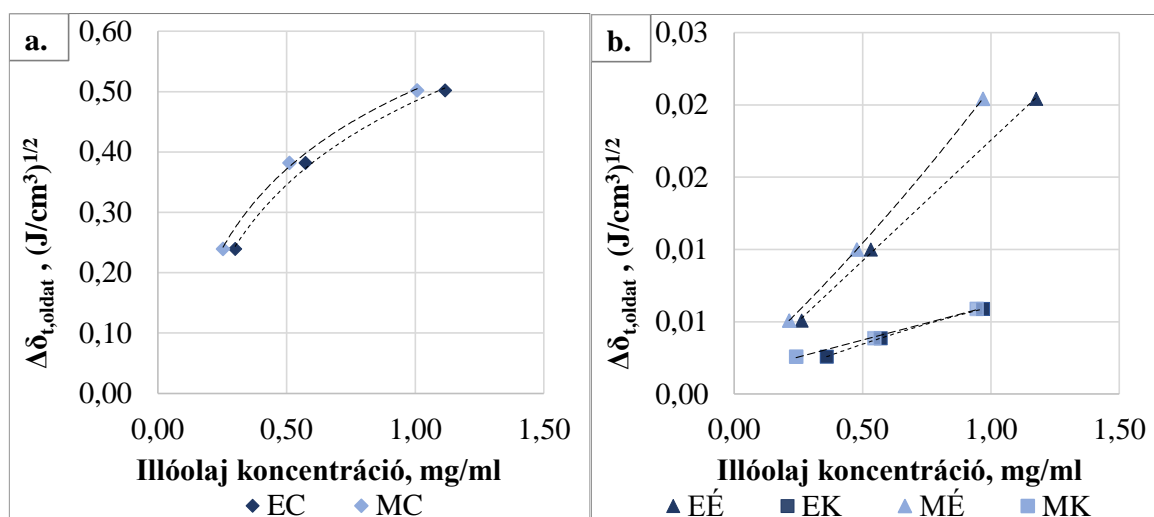


49. ábra: Különböző szerkezetű szemcsehalmazok illóolajleadása

4.3.4 PLA mikroszemcsék illóolajfelvétele és a Hansen-féle oldhatósági paraméter kapcsolata

A PLA granulátumokhoz hasonlóan, mikroszemcsék esetén is megvizsgáltam, hogy a különböző illóolajok, illetve illóolaj oldatok oldhatósági paramétere és a szemcsék illóolaj felvétele között található-e összefüggés. Az oldhatósági paraméter és a RED alapján (10. táblázat) a polimer-oldószer affinitás a vizsgált két oldószer vonatkozásában a metanol esetében kisebb (1,64 RED), mint az etanol esetén (1,33 RED). Az illóolajok esetében az oldhatóság a citromfű illóolaj esetében a legmagasabb (0,65 RED), ezt követi a kakukkfű (0,89 RED) és az édeskömény (2,39 RED) illóolajok.

A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a 0,25-1,00 mg/ml koncentráció tartományban az illóolaj oldatok koncentrációjának növekedésével az oldatok teljes oldhatósági paramétere ($\delta_{t,oldat}$) csökken. Minél nagyobb az illóolaj koncentrációja, annál nagyobb a változás az oldat teljes oldhatósági paraméterében ($\Delta\delta_{t,oldat}$). A 50. ábra az oldószer oldhatósági paramétere és az illóolaj oldhatósági paramétere közötti különbséget mutatja meg. Minél kisebb az oldhatósági paraméter, annál nagyobb a polimer oldhatósága. Ennek megfelelően a legnagyobb illóolaj koncentrációjú oldatokból vártam a legnagyobb illóolaj felvételt. Ezt a hipotézist a mérési eredmények alapján bizonyítottam.



50. ábra: A HSP változása az illóolaj koncentrációjának függvényében: a. citromfű illóolaj és b. kakukkfű és édeskömény illóolajok esetében.

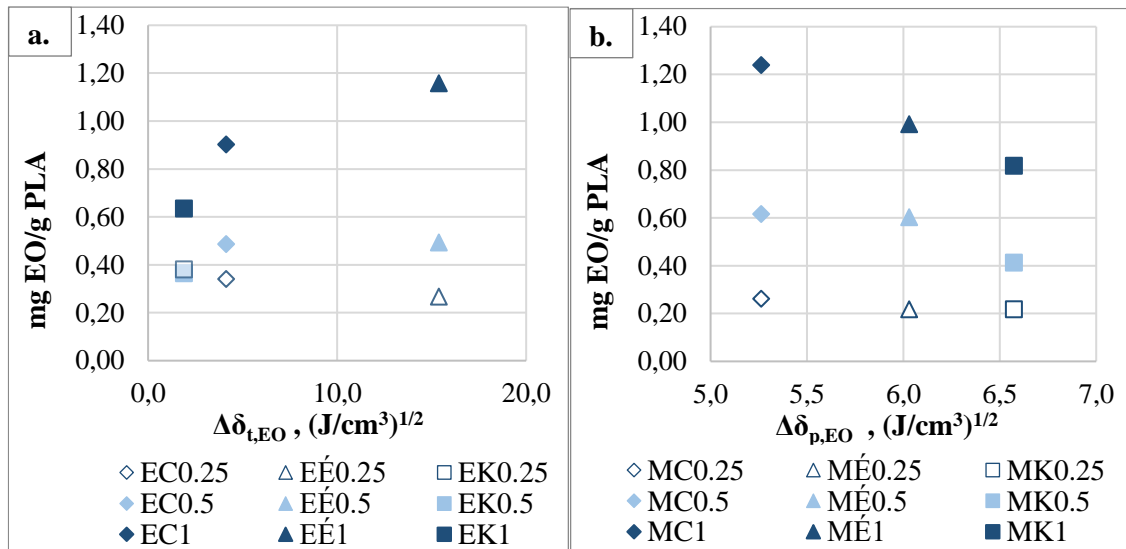
A kakukkfű és az édeskömény illóolajok jelenléte az oldószerben nem befolyásolja a tiszta oldószernek oldhatósági paraméterét és annak komponenseit (50. ábra). A kakukkfű és az édeskömény illóolajok esetében a $\delta_{t,oldat}$ változása két nagyságrenddel kisebb a citromfű illóolajhoz képest. Kakukkfű és édeskömény és citromfű illóolajok esetén a teljes

oldhatósági paraméter változása az etanolra vonatkozó δ_t értékhez képest rendre $-0,004 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, $-0,012 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ és $-0,374 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Mindezek alapján azt állapítottam meg, hogy a tiszta oldószerek δ_t értékéhez képest a citromfű illóolaj oldat alacsonyabb teljes oldhatósági paraméter értéke következtében volt a szemcsehalmazok citromfű illóolaj felvétele a legnagyobb mértékű.

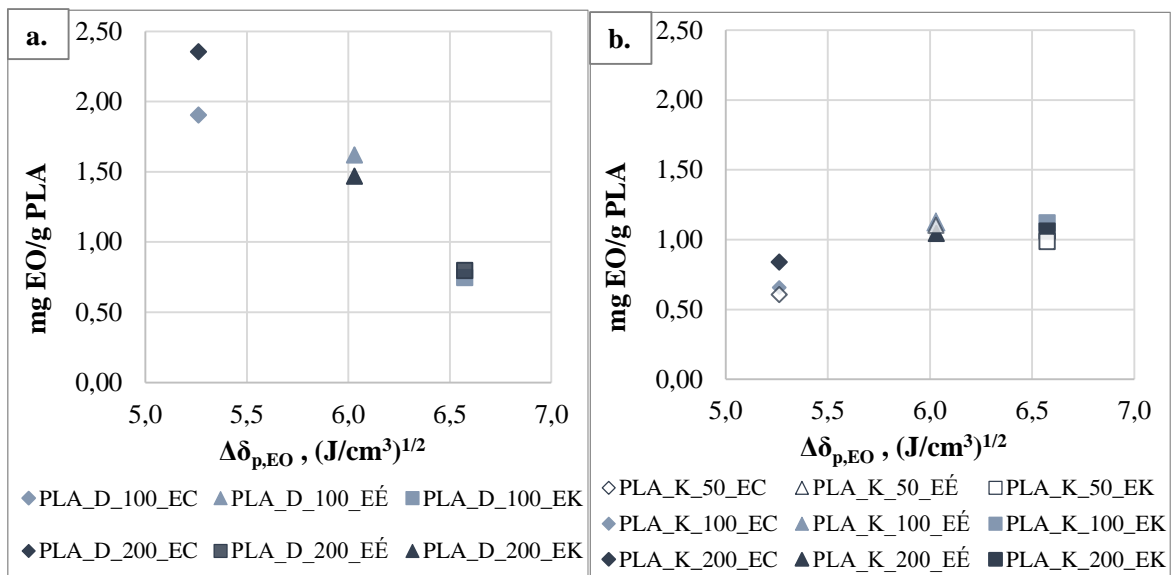
A kísérletek tervezésekor feltételeztem, hogy a PLA által megkötött fajlagos illóolaj mennyisége a HSP-vel és annak összetevőivel is összefüggésbe hozható. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az etanolos illóolaj oldatokban összefüggés van az adszorbeált illóolaj mennyisége és a $\Delta\delta_{t,EO}$ között. A $\Delta\delta_{t,EO}$ azt mutatja meg, hogy az illóolaj teljes oldhatósági paramétere mennyire tér el a PLA oldhatósági paraméterének értékétől. Az 1,00 mg/ml és 0,50 mg/ml koncentrációjú oldatokban a $\Delta\delta_{t,EO}$ értékének növekedésével nő az adszorbeált illóolaj mennyisége (51. ábra). A 0,5 mg/ml koncentrációjú oldatok esetében azt is meghatároztam, hogy a $\Delta\delta_{t,EO}$ értéke nagyobb, mint $4,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ezért arra jutottam, hogy már nincs hatása az oldhatósági paraméternek az illóolaj felvételre. A 0,25 mg/ml koncentrációjú oldat esetében ellenkező hatást tapasztaltam, azaz a $\Delta\delta_{t,EO}$ értékének növekedésével az adszorbeált illóolaj mennyisége kissé csökkent. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy metanolos oldatokban az adszorbeált fajlagos illóolaj mennyisége a HSP paraméter δ_p komponensével, a poláris kölcsönhatásokat jellemző paraméterrel hozható összefüggésbe. Az 1,00 mg/ml és 0,50 mg/ml koncentrációjú oldatokban az illóolaj δ_p értéke minél közelebb esik a PLA δ_p értékéhez, annál nagyobb az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége (51. ábra).

A kísérleti eredmények összevetésénél arra a következtetésre jutottam, hogy minél nagyobb az oldat koncentrációja, annál nagyobb az illóolaj tulajdonságainak, mint a polaritás és az oldhatóság hatása a PLA adszorpciós tulajdonságaira. Míg a metanolos illóolaj oldatokban az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyiségét elsősorban az illóolajok polaritása, addig az etanolos illóolaj oldatokban a teljes oldhatósági paraméter befolyásolja az adszorpciót.

Etanolos oldatok esetén, sem csak kizárólag a teljes oldhatósági paraméterrel tudtam összefüggésbe hozni az illóolaj felvételt. További vizsgálataim alapján arra következtettem, hogy 1,00 mg/ml koncentrációjú illóolaj oldatokban, nagyobb átlagos szemcseméretű halmazok (100 μm és 200 μm) vizsgálata esetén az adszorbeált fajlagos illóolaj mennyisége a HSP paraméter δ_p komponensével is korrelációt mutat.



51. ábra: A HSP és a fajlagos illóolajfelvétel közötti összefüggés: a. etanolos és b. metanolos illóolaj oldatok esetében



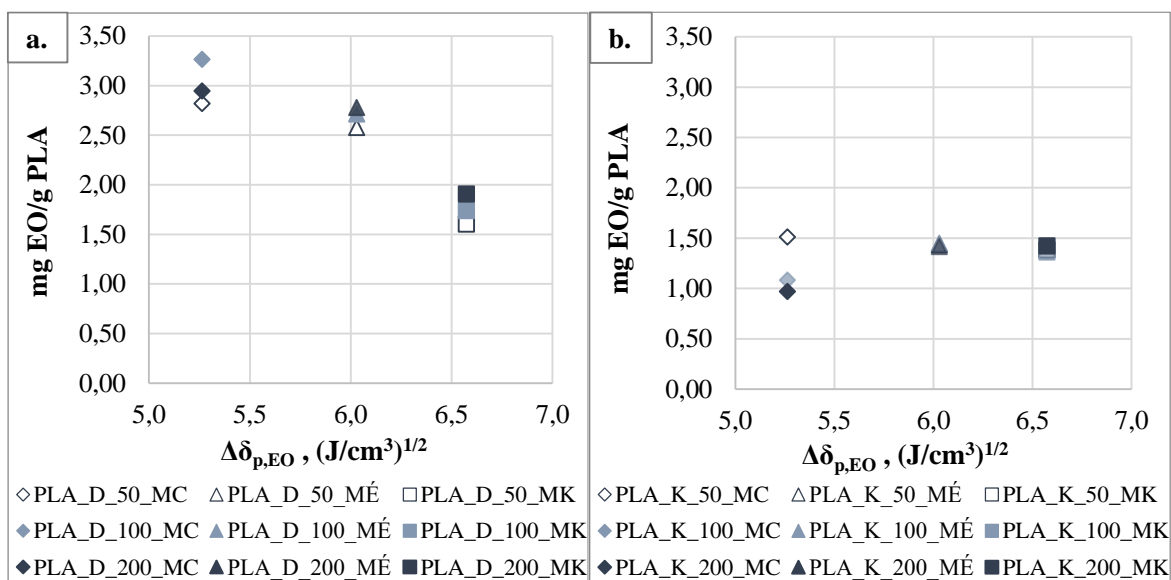
52. ábra: A HSP és a fajlagos illóolajfelvétel közötti összefüggés etanolos illóolaj oldatban: a. diklórometán és b. kloroform oldószerek alkalmazásával előállított PLA szemcsehalmazok esetében

Vizsgálva a szemcseméret és a szemcse előállítása során alkalmazott oldószer, így a szemcse belső szerkezetének hatását a PLA mikroszemcsék illóolaj felvételére, az eredmények alapján összefüggést találtam az illóolaj adszorbeált mennyisége és a $\Delta\delta_p$ között. A $\Delta\delta_p$ azt mutatja meg, hogy az illóolaj δ_p értéke mennyire tér el a PLA δ_p értékétől. A 100 μm és 200 μm szemcseméretű PLA_{DKM} szemcsék esetében az illóolaj δ_p paraméterének növekedésével csökkent a fajlagos illóolajfelvétel (52. ábra). Ezzel szemben a PLA_K mikroszemcsék vonatkozásában viszont arra a következtetésre jutottam, hogy a fajlagos illóolajfelvételben eltérés tapasztalható abban az esetben, ha $\Delta\delta_p$ kisebb, mint

$6,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. A fajlagos illóolajfelvétel az illóolaj δ_p paraméterének növekedésével nőtt. Nagyobb δ_p paraméter esetén annak nincs hatása a szemcsék oldószerfelvételére. A megállapítást mind az $50 \text{ }\mu\text{m}$, mind a $100 \text{ }\mu\text{m}$, mind a $200 \text{ }\mu\text{m}$ átlagos szemcseméretű halmazok esetében igazoltam.

Nem csak etanolos, de metanolos illóolaj oldatok esetében is hasonló összefüggést találtam az illóolaj adszorbeált mennyisége és a $\Delta\delta_p$ között a különböző méretű és típusú mikroszemcsék vonatkozásában. A PLA_{DKM_100} és PLA_{DKM_200} szemcsék esetében az illóolaj δ_p paraméterének növekedésével csökkent a fajlagos illóolajfelvétel (53. ábra). A PLA_K_100 és PLA_K_200 mikroszemcsék esetén viszont, az etanolos oldatokhoz hasonlóan, a fajlagos illóolajfelvétel eltérést mutatott akkor, ha $\Delta\delta_p$ kisebb volt, mint $6,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. A fajlagos illóolajfelvétel az illóolaj δ_p paraméterének növekedésével nőtt. Nagyobb δ_p paraméter esetén nincs hatása a szemcsék oldószerfelvételére. A PLA_K_50 szemcsehalmaz esetén viszont azt állapítottam meg, hogy a polaritást jelölő oldhatósági paraméter komponensnek hatása a PLA fajlagos illóolaj felvételére nem szignifikáns.

A mérési eredmények alapján tehát arra az általános következtetésre jutottam, hogy 50-200 átlagos szemcseméretű szemcsehalmazok esetében mind etanolos, mind metanolos illóolaj oldatokban az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége elsősorban az illóolajok polaritásától függ. Az, hogy az illóolaj felvétel milyen tendencia szerint változik a polaritás függvényében függ a szemcsék szerkezetétől.

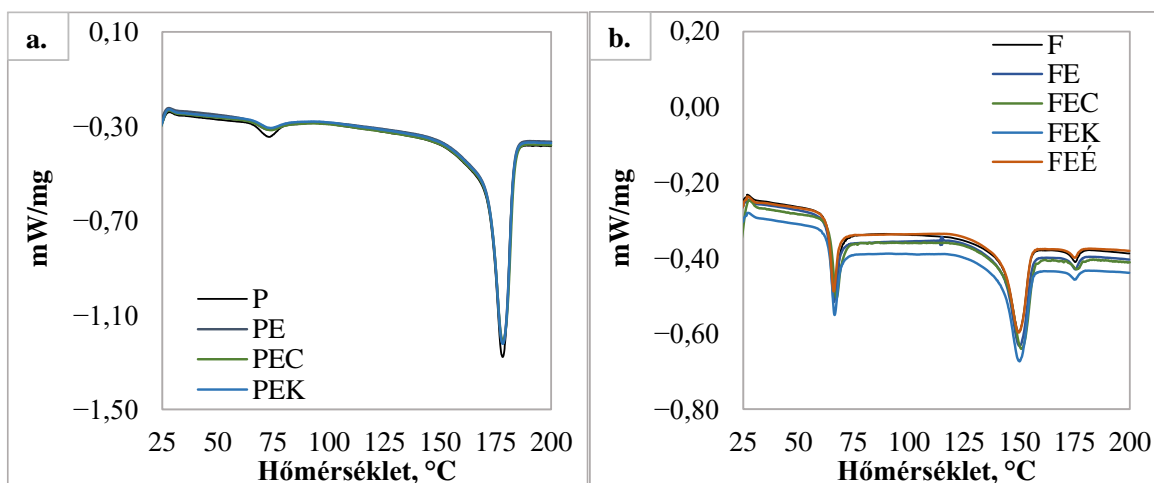


53. ábra: A HSP és a fajlagos illóolajfelvétel közötti összefüggés metanolos illóolaj oldatban: a. diklórometán és b. kloroform oldószerek alkalmazásával előállított PLA szemcsehalmazok esetében

4.3.5 Illóolajok hatása a mikroszemcsék termikus tulajdonságaira

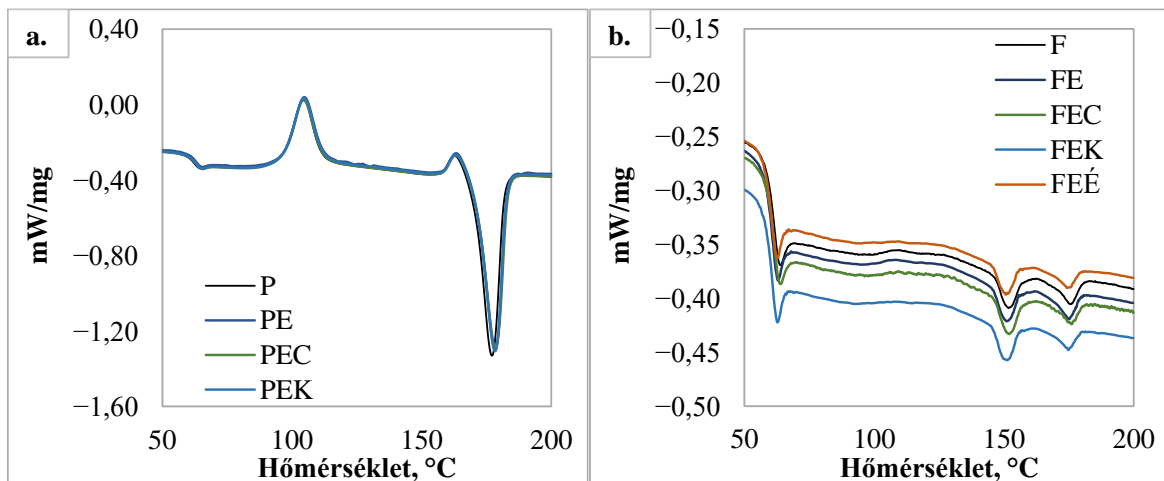
Az illóolajnak a PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálatához a mikroszemcsék esetében is mind az első, mind a második felfűtési görbék eredményeit megvizsgáltam. A meghatározott termikus jellemzőket a XIV. és XV. Mellékletek tartalmazzák.

Az első felfűtés során mindegyik vizsgált szemcsehalmaz az üvegesedési átmeneten kívül egy oladási csúcs jelent meg (54. ábra). A *PE*, *PEC* és *PEK* minták üvegesedési átmenete és oladási csúcsa azonos hőmérsékleten jelent meg, mint a referencia (*P*) esetében, rendre $66,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$ és $176,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ -on. A kristályossági fok $56,8 \pm 0,4\%$ volt. A másik szemcsehalmaz esetében minden mintánál két oladási csúcsot figyeltem meg $150,2 \pm 0,6^\circ\text{C}$ és $175,4 \pm 0,4^\circ\text{C}$ hőmérsékleten. Az *F* minta kristályossági foka az adszorpció mérés előtt $17,2\%$ volt, mely az EO adszorpció hatására 2-3%-kal nőtt.



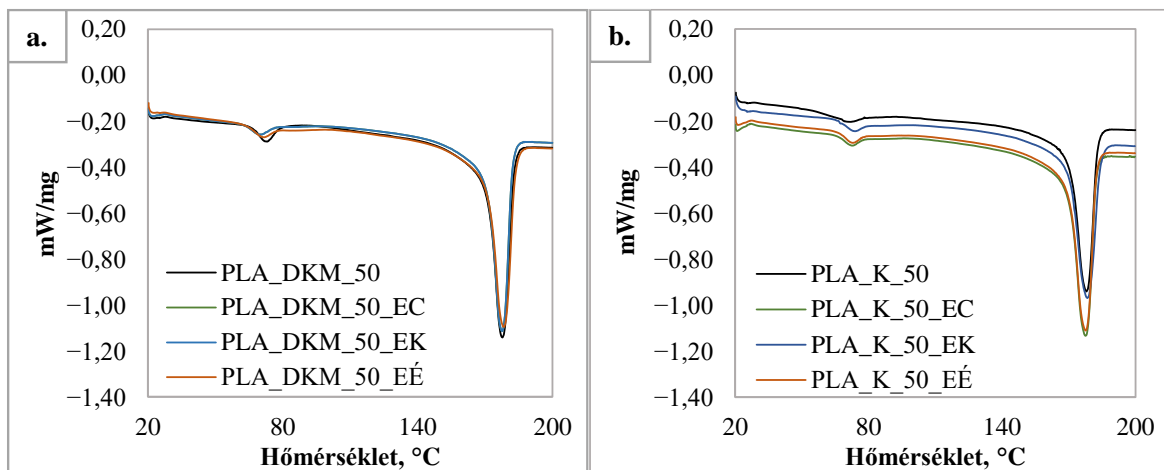
54. ábra: A minták DSC mérés első felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpció mérés követően: a. a 3D850 típusú és b. 4043D típusú granulátumból előállított szemcsék esetében

A második felfűtési szakasz során (55. ábra) az üvegesedési átmenet, a hidegkristályosodási csúcs és az oladási csúcs a *PE*, *PEC* és *PEK* mintáknál azonos hőmérsékleten jelent meg, mint a *P* esetén, rendre $61,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $104,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$, és $178,0 \pm 0,8^\circ\text{C}$. A kristályossági fok $17,3 \pm 2,0\%$ volt. Az *FE*, *FEC*, *FEK* és *FEÉ* minták termikus tulajdonságai is megegyeztek az *F* mikroszemcse termikus tulajdonságaival. Megjelent egy üvegesedési átmenet $59,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ -on, egy hidegkristályosodási csúcs $117,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ -on és két oladási csúcs $151,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ -on és $175,3 \pm 0,8^\circ\text{C}$ -on. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy különböző típusú granulátumokból gyártott szemcsehalmazok esetén illóolajok adszorpciója csak a szemcsék kristályossági fokában okoz változást, de ez a változás nem maradandó.



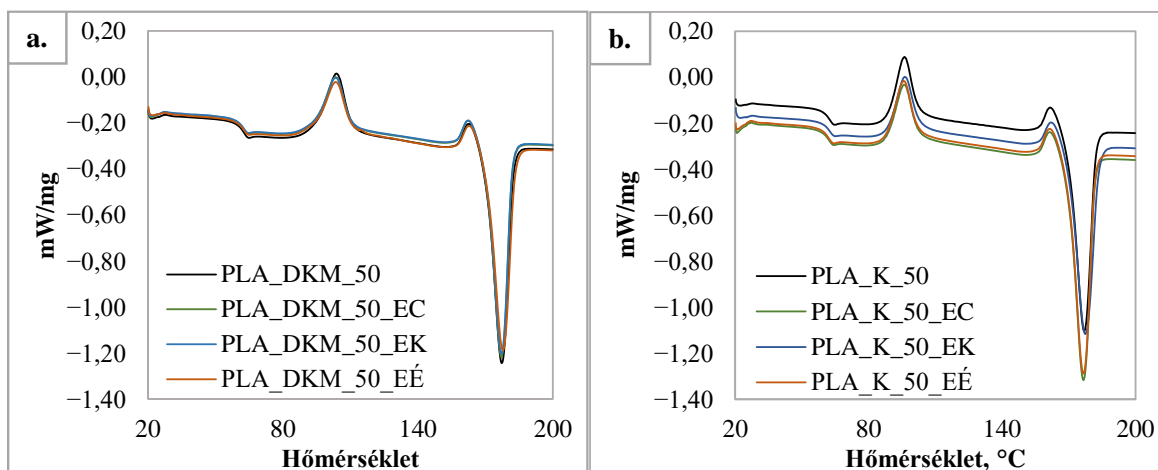
55. ábra: A minták DSC mérés második felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpciós mérést követően: a. a 3D850 típusú és b. 4043D típusú granulátumból előállított szemcsék esetében

A különböző oldószerek felhasználásával, különböző méretben elkészített PLA szemcsék esetében első felfűtési szakasz eredményei alapján megállapítottam, hogy az illóolajok adszorpciója hatással volt az 50 µm-es PLA szemcsehalmazok termikus tulajdonságaira. Az első felfűtés során mindegyik szemcse esetében az üvegesedési átmeneten kívül egy olvadási csúcs jelent meg, azonban értékük az előállítási paraméternek megfelelően változott. (56. ábra).



56. ábra: A minták DSC mérés első felfűtési szakaszának termogrammjai az adszorpciós mérést követően: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében

A $PLA_K_{50_EC}$, $PLA_K_{50_EK}$ és $PLA_K_{50_EÉ}$ minták T_g hőmérsékleti pontja legalább 8°C-al csökkent, kristályossági foka pedig 5%-ot nöött a PLA_K_{50} szemcsehalmaz tulajdonságaihoz képest. Diklórmetánnal készített szemcsehalmazok ($PLA_{DKM_{50}}$ minták) esetén is változott az illóolajok hatására a szemcsehalmaz kristályossági foka, viszont ebben az esetben ~4%-ot csökkent a referenciához képest.



57. ábra: A minták DSC mérés második felfűtési szakaszának termogramjai az adszorpciós mérést követően: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében

A második felfűtési szakasz eredményei alapján, a mikrorészecske termikus jellemzője nem változott az illóolajokkal való kölcsönhatások eredményeként (57. ábra). Az illóolajok adszorpciója azonban hatással volt a részecskék kristályossági fokára, mivel a PLA_{DKM} részecskék kristályossági foka 2%-kal nőtt, a PLA_{K_50} részecskék kristályossági foka pedig 30%-ra emelkedett. A PLA_{K_100} és PLA_{K_200} részecskék kristályossági foka azonban nem változott az illóolaj adszorpció hatására.

Általánosságban az első és a második felfűtési szakaszok mérési eredményei alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságait inkább az előállítási módszer során használt oldószer típusa befolyásolja, mint az előállítási módszer során használt PLA-oldat koncentrációja, általa pedig a szemcseméret. Továbbá második felfűtés eredményeit figyelembe véve arra a következtetésre jutottam, hogy a mikrorészecskék termikus tulajdonságait maradandóan nem változtatta meg az illóolajok adszorpciója. Ennek oka lehet, hogy az adszorbeált illóolaj mennyisége nem volt elegendő ahhoz, hogy jelentős változást okozzon a PLA szerkezetében.

Az első felfűtési szakasz eredményei azonban azt mutatták, hogy az illóolajok adszorpciója hatással van a PLA adszorpciós tulajdonságaira. A ~ 50 μm -es átlagos szemcseméretű szemcsehalmazok esetében a kristályossági fok 5%-os eltérést mutatott a referencia mintákhoz képest.

4.4 PLA adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata szuperkritikus körülmények között

Kromatográfias módszer alkalmazásával vizsgáltam a kromatográfias oszlop tölteteként használt PLA szorpciós tulajdonságait szuperkritikus állapotú fluidumban azáltal, hogy a

tölteten keresztülhaladó szuperkritikus oldószeráramba fecskendeztem bele az illóolajok oldatát. Vizsgáltam az alkalmazott nyomás, valamint szemcseméret és a szemcse porozitásának hatását különböző oldószerek felhasználásával előállított PLA mikroszemcse halmazok esetében az illóolajok adszorpciójára és kibocsátására nézve.

A különböző méretű és szerkezetű mikroszemcsék vizsgálata során a minták jelölésénél a 4.3.2 fejezetben már bemutatott jelölésrendszert alkalmaztam (pl.: $PLA_{DKM_50_C}$). A DKM az előállítás során alkalmazott oldószer típusára (diklórmetán), a szám a szemcseméretre ($\sim 50\mu\text{m}$), az utolsó betű pedig az illóolajra utal (Citromfű). A nyomás hatásának vizsgálata során alkalmazott jelölés tartalmazza az alkalmazott nyomás értékét ($100b$, 100 bar; $150b$, 150 bar és $200b$, 200 bar) valamint az injektált illóolaj típusát.

4.4.1 Különböző oldószer felhasználásával előállított mikroszemcsék tulajdonságai SC fluidumban

Referenciaként az oszlopot $498 \pm 42 \mu\text{m}$ átlagos átmérőjű üveggyönggyel töltöttem meg. A referencia mérés során kapott csúcsok alatti területet (12. táblázat) használtam fel annak meghatározására, hogy a PLA szemcsékkal végzett mérések során az illóolajok teljes mennyisége keresztülhaladt-e az oszlopon vagy egy része adszorbeálódott-e.

12. táblázat: Referencia minták esetén kapott kromatográfias csúcsok alatti terület

| Minta | Illóolaj | Csúcs alatti terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ |
|---|------------|--|
| PLA_{DKM} szemcsék esetében használt EO oldat | Citromfű | $1,39 \cdot 10^7$ |
| | Édeskömény | $1,03 \cdot 10^7$ |
| | Kakukkfű | $9,00 \cdot 10^5$ |
| PLA_K szemcsék esetében használt EO oldat | Citromfű | $4,11 \cdot 10^6$ |
| | Édeskömény | $1,53 \cdot 10^7$ |
| | Kakukkfű | $7,65 \cdot 10^5$ |

A rendszer holtidejének meghatározásához tiszta etanol oldószert fecskendeztem az oszlopra. A referencia minta esetében az etanol retenciós ideje 1,53-nak adódott mely közel megegyezett a PLA_{DKM_50} szemcsehalmaz esetén mért retenciós idővel. A mérési eredmény alapján a továbbiakban azt feltételeztem, hogy az etanol nem adszorbeálódik maradandón a szemcsehalmazon, a kromatográfias csúcsok retenciós ideje (13. táblázat) adja meg adott szemcsehalmaz esetében a rendszer holtidejét (t_0). A többi szemcsehalmaz kis mértékben

eltér igaz a referencia értéktől, melynek feltételezhetően a szemcsék közötti szerkezeti különbségek, valamint az oszlopon belüli eloszlás eltéréséből adódhat.

13. táblázat: Etanol injektálás esetén kapott kromatográfias csúcsok retenciós ideje

| | Retenciós idő, perc |
|------------------------------------|---------------------|
| <i>PLA_{DKM}_50</i> | 1,55 |
| <i>PLA_{DKM}_100</i> | 2,12 |
| <i>PLA_{DKM}_200</i> | 2,09 |
| <i>PLA_{DKM}_W/O/W_200</i> | 2,07 |
| <i>PLA_K_50</i> | 1,90 |
| <i>PLA_K_100</i> | 1,95 |
| <i>PLA_K_200</i> | 2,36 |

A PLA mikroszemcsék vizsgálata során az édeskömény illóolaj injektálása esetében kapott kromatográfias csúcsok jellemző paramétereit a 14. táblázat és 15. táblázat, a felvett kromatogramokat pedig a 58. ábra mutatja be.

14. táblázat: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfias csúcsok jellemző paramétereit a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetében

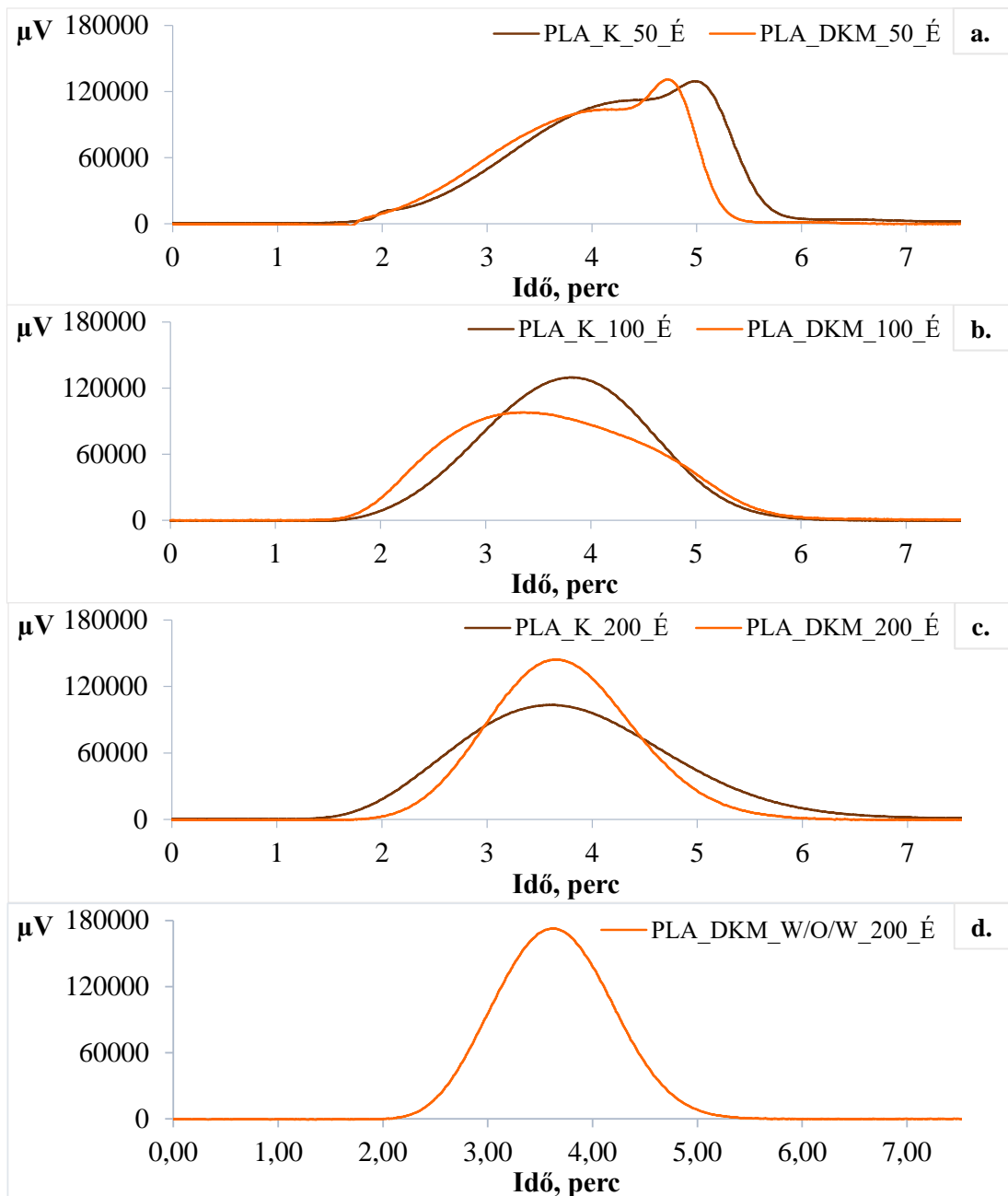
| | <i>PLA_{DKM}_50_É</i> | <i>PLA_{DKM}_100_É</i> | <i>PLA_{DKM}_200_É</i> | <i>PLA_{DKM}_W/O/W_200_É</i> |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ | $1,45 \cdot 10^7$ | $1,45 \cdot 10^7$ | $1,47 \cdot 10^7$ | $1,44 \cdot 10^7$ |
| Terület eltérése a referenciától, % | 4,1 | 4,3 | 5,9 | 3,8 |
| Magasság, μV | $1,31 \cdot 10^5$ | $9,74 \cdot 10^4$ | $1,45 \cdot 10^5$ | $1,73 \cdot 10^5$ |
| Szélesség, perc | 1,96 | 2,57 | 1,60 | 1,34 |
| Retenciós idő, perc | 4,72 | 3,36 | 3,66 | 3,62 |
| Aszimmetria | 0,61 | 1,24 | 1,11 | 1,05 |
| k' | 2,04 | 0,59 | 0,75 | 0,34 |

15. táblázat: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiai csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében

| | PLA_K _50_É | PLA_K _100_É | PLA_K _200_É |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Terület, $\mu V \cdot s$ | $1,60 \cdot 10^7$ | $1,55 \cdot 10^7$ | $1,51 \cdot 10^7$ |
| Terület eltérése a referenciától. % | 4,6 | 1,0 | 1,4 |
| Magasság, μV | $1,26 \cdot 10^5$ | $1,30 \cdot 10^5$ | $1,03 \cdot 10^5$ |
| Szélesség, perc | 2,14 | 1,90 | 2,34 |
| Retenciós idő, perc | 4,99 | 3,79 | 3,62 |
| Aszimmetria | 0,63 | 0,98 | 1,19 |
| k' | 1,62 | 0,94 | 0,54 |

Mind a PLA_{DKM} , mind a PLA_K szemcsehalmazok esetében a kapott kromatográfiai csúcsok a referenciához képest deformálódtak, de a csúcsok területének változása nem szignifikáns. A változás átlagosan $3,6 \pm 1,7\%$. Az aszimmetriát a csúcs aszimmetriájának mértékével jellemeztem, melyet a csúcsmagasság 1/10-énél behúzott csúcsszélesség esetén a két csúcsfelező közötti különbség ad meg. A csúcsok aszimmetriájának oka lehet, hogy a befecskendezett illóolajoldat koncentrációja a vizsgálat során a lineáris koncentrációtartományon kívül esik [91]. De valószínűleg a méréseim során kapott aszimmetrikus csúcsokat az oszlopba betöltött PLA szemcsék szemcseméreteloszlásából adódók. Az oszlopon belüli inhomogén méreteloszlás is eredményezhet aszimmetrikus csúcsokat.

Az édeskömény injektálása során PLA_{DKM} szemcsék esetében a szemcseméretméret csökkentésével (200 μm -ről 100 μm -re) a csúcs szélessége körülbelül 1 perccel nőtt, és a csúcs aszimmetria is nőtt. A csúcs aszimmetriájának mértéke 1,11-ről 1,24-re nőtt. A PLA_K szemcsehalmazok esetében viszont azt figyeltem meg, hogy a szemcseméret csökkentésével (200 μm -ről 100 μm -re) mind a csúcs szélessége (2,34-ről 1,90-re), mind a csúcs aszimmetria (1,19-ről 0,98-ra) csökkent. Az $PLA_{DKM_W/O/W_200_É}$ minta esetében azt tapasztaltam, hogy a csúcsok szélessége és aszimmetriája csökkent (16%-kal, illetve 5%-kal) az $PLA_{DKM_200_É}$ mintához képest. Mivel a $PLA_{DKM_W/O/W_200}$ és a PLA_{DKM_200} szemcsehalmazok átlagos szemcsemérete és méreteloszlása azonos (rendre $192 \pm 43 \mu m$ és $207 \pm 57 \mu m$), így valószínűleg a szemcsék belső szerkezetbeli különbözősége okozza a csúcs szélességének és aszimmetriájának a csökkenését. Ugyanez volt megfigyelhető a $PLA_{DKM_200_C}$ és a $PLA_{DKM_200_K}$ minták esetében is.



58. ábra: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok

A retenciós idő alapján kiszámítottam a retenciós faktort (k'). A retenciós faktor vagy kapacitás tényező értéke csak a komponenseknek az állófázis és a mozgófázis közötti eloszlásától függ. A retenciós faktor azt mutatja meg, egy adott komponens az elválasztás során mennyi időt tartózkodott az állófázison, a mozgófázisban eltöltött időhöz képest (31 egyenlet) [85].

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (31)$$

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az édeskömény illóolaj visszatartása az 50 µm-es mikroszemcsék esetében a legnagyobb. A retenciós faktorok a $PLA_{DKM_50_É}$ és

$PLA_K_{50_É}$ esetén rendre 2,04 és 1,62. A retenció legalább 1,8-szorosa a többi szemcséhez képest. Azontúl, hogy az 50 μm -es szemcsehalmazok esetén volt a legnagyobb mértékű a retenció, ebben az esetben lényegében két átlapolt csúcs jelent meg a kromatogramon. Ebből arra következtettem, hogy a szemcseméret további csökkentésével akár egyedi komponensek elválasztását is el lehet érni.

A citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiai csúcsok jellemző paramétereit a 16. táblázat és 17. táblázat, a felvett kromatogramokat pedig a 59. ábra mutatja be.

16. táblázat: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiai csúcsok jellemző paramétereit a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetében

| | $PLA_{DKM}_{50_C}$ | $PLA_{DKM}_{100_C}$ | $PLA_{DKM}_{200_C}$ | $PLA_{DKM}_{W/O/W_{200_C}}$ |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| Terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ | $9,93 \cdot 10^6$ | $9,96 \cdot 10^6$ | $9,51 \cdot 10^6$ | $9,39 \cdot 10^6$ |
| Terület eltérése a referenciától, % | 3,3 | 3,0 | 7,4 | 8,4 |
| Magasság, μV | $1,29 \cdot 10^5$ | $1,17 \cdot 10^5$ | $1,27 \cdot 10^5$ | $1,45 \cdot 10^5$ |
| Szélesség, perc | 1,30 | 1,40 | 1,17 | 1,02 |
| Retenció idő, perc | 2,03 | 2,14 | 2,27 | 2,75 |
| Aszimmetria | 1,19 | 1,35 | 1,51 | 1,19 |
| k' | 0,30 | 0,01 | 0,09 | 0,02 |

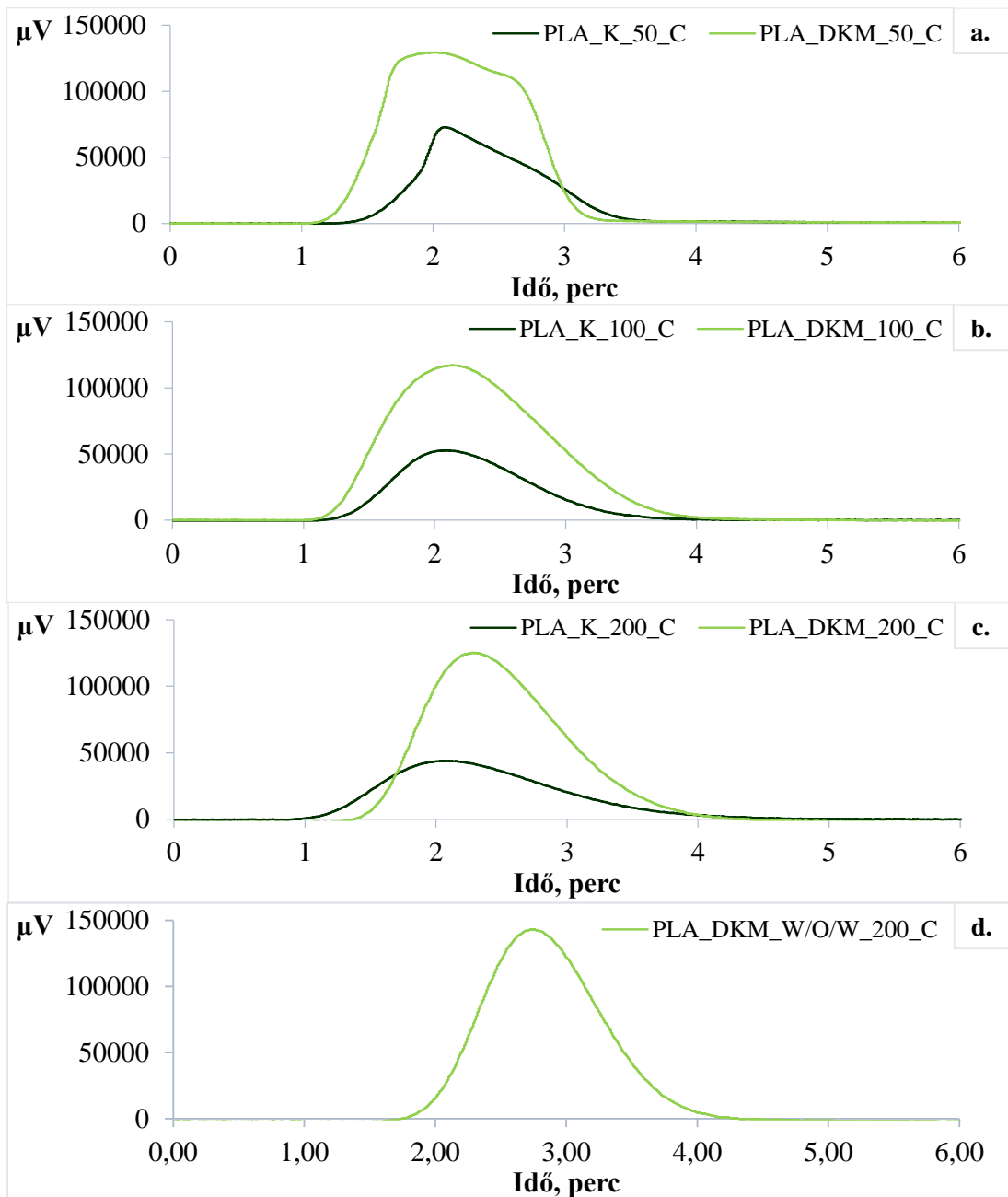
17. táblázat: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiai csúcsok jellemző paramétereit a PLA_K szemcsehalmaz esetében

| | $PLA_K_{50_C}$ | $PLA_K_{100_C}$ | $PLA_K_{200_C}$ |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ | $4,21 \cdot 10^6$ | $3,81 \cdot 10^6$ | $4,11 \cdot 10^6$ |
| Terület eltérése a referenciától, % | 2,4 | 7,2 | 0,1 |
| Magasság, μV | $7,21 \cdot 10^4$ | $5,50 \cdot 10^4$ | $4,43 \cdot 10^4$ |
| Szélesség, perc | 0,95 | 1,14 | 1,45 |
| Retenció idő, perc | 2,09 | 2,09 | 2,38 |
| Aszimmetria | 1,57 | 1,40 | 1,54 |
| k' | 0,10 | 0,07 | 0,01 |

A kapott kromatográfiai csúcsok citromfű illóolaj esetben is deformálódtak a referenciához képest, a retenció idő, pedig megegyeztek az etanol injektálás során kapott

t_0 értékével. Citromfű illóolaj injektálása során egyik szemcsehalmaz esetében sem tapasztaltam jelentős mértékű retenciót, a k' értéke 0,01-0,10 között változott. Egyedül az $PLA_{DKM_50_C}$ minta mutatott kis mértékű retenciót ($k'_{PLA_DKM_50_C}=0,3$). Az $PLA_{DKM_50_C}$ minta kromatogramján 2,70 percnél már egy második csúcs megjelenése is megfigyelhető.

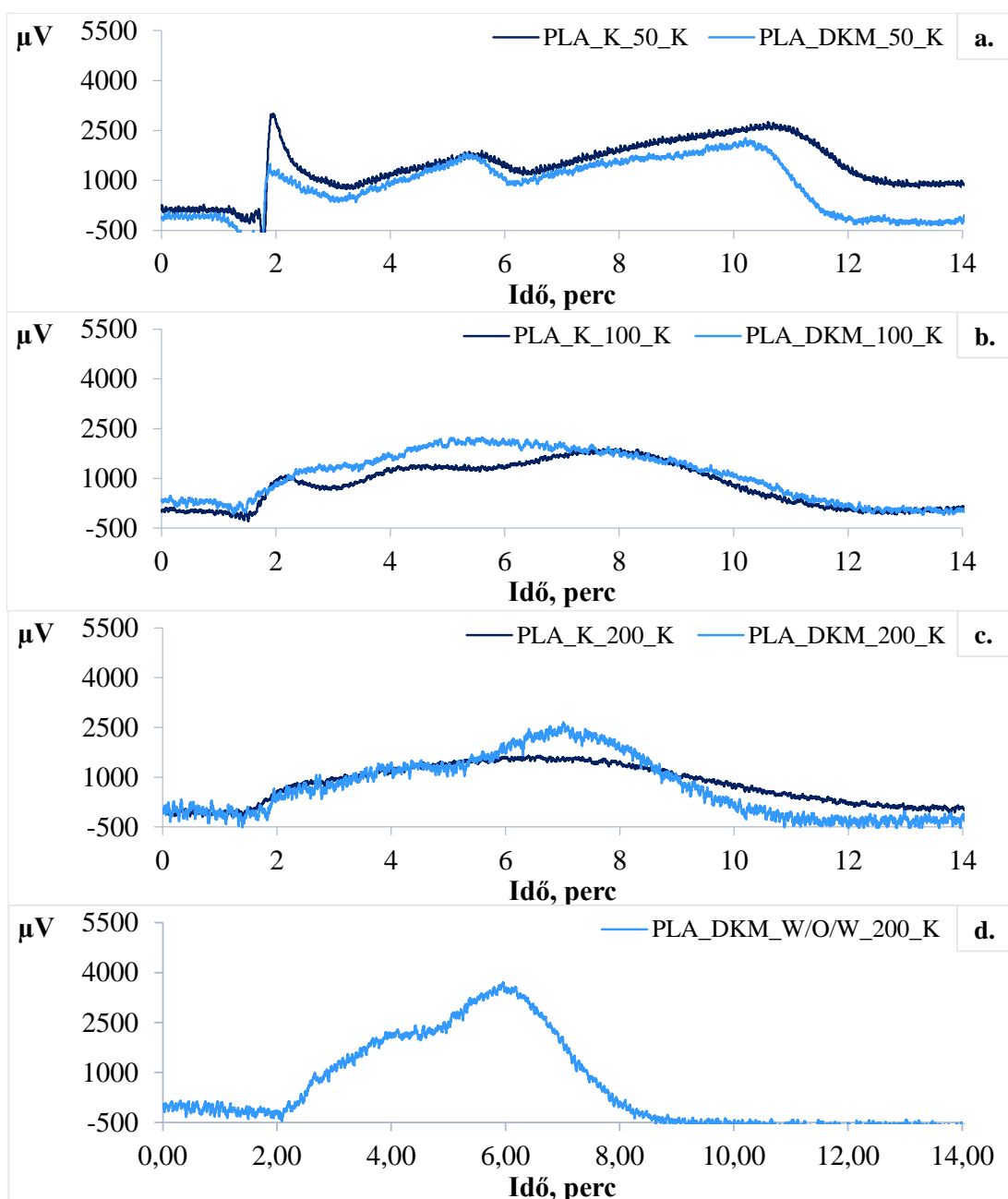
Citromfű illóolaj injektálása során a PLA_{DKM} szemcsék esetében a szemcseméret növekedésével a csúcs aszimmetriája mértéke 11,4%-kal nőtt. A PLA_K szemcsék esetében viszont a szemcseméret növekedésével a csúcs aszimmetriája szignifikánsan nem változott, de a csúcs szélesség nőtt.



59. ábra: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok

A kakukkfű illóolaj injektálása során kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paramétereit a 18. táblázat, 19. táblázat és 20. táblázat, a kakukkfű illóolaj esetében felvett kromatogramokat pedig a 60. ábra mutatja be.

A kakukkfű illóolaj oldatának injektálása esetén, a másik két illóolajhoz képest, kisebb volt a kapott jelintenzitása az alkalmazott koncentráció mellett, ami a zaj:jel arány legalább 1 nagyságrenddel nagyobb volt, ami a kromatogramokon is tükröződött. A zaj:jel arány a kakukkfű illóolajjal végzett mérések során ~0,06 volt.



60. ábra: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok

A többi vizsgált illóolajhoz képest, a $PLA_{DKM_50_K}$, $PLA_{K_50_K}$ és $PLA_{K_100_K}$ minták esetében három csúcs jelent meg a kromatogramon. Ennek oka feltehetően az illóolaj diffúziós tulajdonságaival magyarázható. A kakukkfű illóolaj valószínűleg adszorbeálódott a PLA szemcséken, és annak megfelelően, hogy a komponensek a mikroszemcsék felületén vagy a pórusokban adszorbeálódtak, a szuperkritikus oldószer (CO_2 és etanol) fokozatosan kimosta őket a szemcsékből, így történt a komponensek elválta egymástól. A kromatogramon megjelenő első csúcs, az injektálás okozta nyomásemelkedés miatti jelzavar és az etanol oldószer megjelenésének összessége, nem pedig az illóolaj komponensek megjelenése által okozott jel. A második és harmadik csúcs viszont az illóolajra jellemző jelek.

18. táblázat: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiai csúcsok jellemző paraméterei a PLA_{DKM} szemcsehalmaz esetében

| | $PLA_{DKM_50_K}$ 1. csúcs | $PLA_{DKM_50_K}$ 2. csúcs | $PLA_{DKM_50_K}$ 3. csúcs | $PLA_{DKM_100_K}$ | $PLA_{DKM_200_K}$ | $PLA_{DKM_W/O/W_200_K}$ |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| Terület, $\mu V \cdot s$ | $8,34 \cdot 10^4$ | $2,49 \cdot 10^5$ | $5,69 \cdot 10^5$ | $8,95 \cdot 10^5$ | $9,16 \cdot 10^5$ | $8,38 \cdot 10^5$ |
| Terület eltérése a referenciától, % | - | 9,1 | | 6,7 | 8,3 | 6,2 |
| Magasság, μV | $1,73 \cdot 10^3$ | $2,05 \cdot 10^3$ | $2,52 \cdot 10^3$ | $2,25 \cdot 10^3$ | $3,11 \cdot 10^3$ | $4,16 \cdot 10^3$ |
| Szélesség, perc | 0,40 | 1,51 | 3,34 | 7,37 | 4,90 | 3,63 |
| Retenciós idő, perc | 1,89 | 5,34 | 10,21 | 5,60 | 7,01 | 5,96 |
| Aszimmetria | | 0,67 | 0,69 | 1,30 | 0,92 | 0,90 |
| k' | 0,22 | 2,44 | 5,58 | 1,64 | 2,36 | 1,21 |

A diklórmetánnal készített szemcsehalmaz esetében a második csúcs retenciós ideje az $PLA_{DKM_50_EtOH}$ 3,4-szerese, míg a harmadik csúcs retenciós ideje az $PLA_{DKM_50_EtOH}$ 6,6-szorosa. A második és a harmadik csúcsok esetén a szeparációs faktor értéke 2,29. A $PLA_{DKM_100_K}$, $PLA_{DKM_200_K}$ és $PLA_{DKM_W/O/W_200_K}$ minták esetében egy széles csúcs jelent meg, de mindegyik esetben megfigyelhető egy második csúcs kialakulása is.

19. táblázat: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfias csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében

| | <i>PLA_K_50_K</i> <i>1. csúcs</i> | <i>PLA_K_50_K</i> <i>2. csúcs</i> | <i>PLA_K_50_K</i> <i>3. csúcs</i> |
|-------------------------------------|--|--|--|
| Terület, μV*s | 1,40 · 10 ⁵ | 1,87 · 10 ⁵ | 4,81 · 10 ⁵ |
| Terület eltérése a referenciától, % | - | 11,6 | |
| Magasság, μV | 2,78 · 10 ³ | 1,47 · 10 ³ | 2,04 · 10 ³ |
| Szélesség, perc | 0,34 | 1,54 | 3,36 |
| Retenciós idő, perc | 1,95 | 5,60 | 10,60 |
| Aszimmetria | | 0,69 | 0,72 |
| k' | 0,02 | 1,94 | 4,57 |

20. táblázat: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfias csúcsok jellemző paraméterei a PLA_K szemcsehalmaz esetében (folytatás)

| | <i>PLA_K_100_K</i> <i>1. csúcs</i> | <i>PLA_K_100_K</i> <i>2. csúcs</i> | <i>PLA_{KM}_100_K</i> <i>3. csúcs</i> | <i>PLA_K_200_K</i> |
|-------------------------------------|---|---|--|------------------------------|
| Terület, μV*s | 6,98 · 10 ⁴ | 2,10 · 10 ⁵ | 4,50 · 10 ⁵ | 7,18 · 10 ⁵ |
| Terület eltérése a referenciától, % | 3,6 | | | 5,1 |
| Magasság, μV | 1,20 · 10 ³ | 1,50 · 10 ³ | 1,96 · 10 ³ | 1,78 · 10 ³ |
| Szélesség, perc | 0,58 | 1,28 | 3,13 | 7,29 |
| Retenciós idő, perc | 2,17 | 4,54 | 7,72 | 6,80 |
| Aszimmetria | | 0,59 | 1,18 | 1,04 |
| k' | 0,11 | 1,33 | 2,96 | 1,89 |

A PLA_K_50 szemcsehalmaz esetében a második csúcs retenciós ideje az PLA_K_50_EtOH 2,9-szerese, míg a harmadik csúcs retenciós ideje az PLA_{DKM}_50_EtOH 5,6-szorosa. Szintén megadható a szeparációs faktor, melynek értéke a PLA_K_50_K mintához hasonlóan 2,35. A PLA_K_100_K szemcsehalmaz esetében szintén felfedezhető két csúcs a kromatogramon, viszont az átlapolás a két csúcs kötött nagyobb.

Általánosságban a mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a különböző méretű PLA mikroszemcsék mind visszatartották az illóolajokat, de különböző mértékben. A citromfű illóolajat adszorbeálták a legkevésbé a PLA mikroszemcsék ($k'_C = 0,3-0,01$), ezt követte az édeskömény illóolaj ($k'_E = 2,04-0,34$), míg a legnagyobb mértékű megkötődést a kakukkfű illóolaj esetében figyeltem meg ($k'_K = 5,58-1,21$). A csúcsok minden esetben deformálódtak a referenciához képest. A csúcsok aszimmetriája az illóolaj típusától függően változott. A PLA szemcsék esetén mért csúcsok alatti területek adott illóolaj esetében

megegyeznek a referencia-csúcsokra jellemző értékekkel (az eltérés 0,0-5,9% között változik). Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az illóolaj teljes mértékben kimosódott a PLA szemcsehalmazból, és az illóolajok nem maradtak adszorbeálódva a szemcsékben.

4.4.2 Nyomás hatása mikroszemcsék tulajdonságaira SC fluidumban

Az alkalmazott nyomás értéke jelentős mértékben befolyásolhatja az illóolaj és a PLA között kialakuló kölcsönhatásokat. A nyomás változtatásával megváltozik a szuperkritikus állapotú oldószer sűrűsége, így változik oldhatósága a PLA-ban, ami pedig befolyásolja az illóolaj retencióját.

A mérésekhez szintén vettem fel referencia adatokat, a 4.4.1 fejezetben leírtakhoz hasonlóan. A referencia mérés során kapott csúcsok alatti területet a 21. táblázat tartalmazza.

21. táblázat: Referencia minták esetén kapott kromatográfiás csúcsok alatti terület a nyomás változtatása esetén

| Nyomás | Illóolaj | Csúcs alatti terület, $\mu V \cdot s$ |
|---------|------------|--|
| 100 bar | Citromfű | $2,18 \cdot 10^6$ |
| | Édeskömény | $1,79 \cdot 10^7$ |
| | Kakukkfű | $8,07 \cdot 10^5$ |
| 150 bar | Citromfű | $2,14 \cdot 10^6$ |
| | Édeskömény | $1,84 \cdot 10^7$ |
| | Kakukkfű | $8,15 \cdot 10^5$ |
| 200 bar | Citromfű | $2,23 \cdot 10^6$ |
| | Édeskömény | $1,82 \cdot 10^7$ |
| | Kakukkfű | $8,17 \cdot 10^5$ |

A mérésekhez az oszlopot A PLA_{DKM_50} jelölésű szemcsehalmazzal töltöttem meg, mivel a korábban bemutatott mérési eredmények alapján figyeltem meg a legnagyobb mértékű illóolaj retenciót. A rendszer holtidejének meghatározásához ebben az esetben is tiszta etanol oldószert injektáltam az oszlopra. A kapott retenciós időket, így az egyes holtidőket 22. táblázat mutatja be.

22. táblázat: Etanol injektálás esetén kapott kromatográfiás csúcsok retenciós ideje eltérő nyomásokon

| Minta | Retenciós idő, perc |
|-----------------|---------------------|
| <i>PLA_100b</i> | 1,89 |
| <i>PLA_150b</i> | 1,78 |
| <i>PLA_200b</i> | 1,79 |

Az alkalmazott nyomás függvényében az édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paramétereit a 23. táblázat, a felvett kromatogramokat pedig a 61. ábra mutatja be. Mind a három alkalmazott nyomáson a kapott kromatográfiás csúcsok a referenciához képest deformálódtak, de a csúcsok területe 150 bar és 200 bar nyomáson nem változott, tehát a szemcsehalmazról az összes illóolaj lemosódott. A csúcs alatti területek változása 2-3% volt. De 100 bar nyomáson a kromatográfiás csúcs alatti terület 10,0%-kal volt kevesebb mint a referencia érték. Ebből arra következtettem, hogy az illóolaj adszorbeálódott a szemcsék felületén és annak pórusaiban, nem mosódott le teljes mértékben az oszlopról a mérés során. Hasonló megfigyelést tettem citromfű és kakukkfű illóolajok injektálása esetében is.

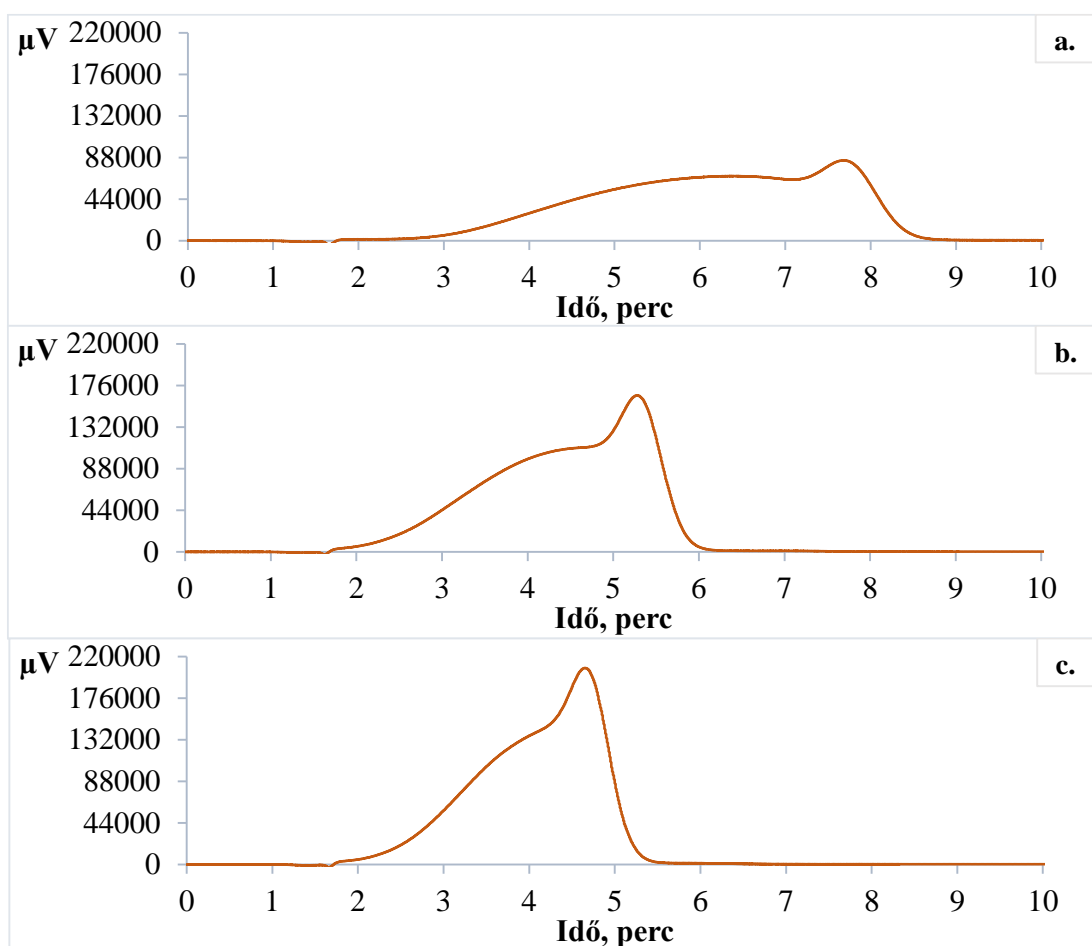
23. táblázat: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfiás csúcsok jellemző paramétereit eltérő nyomásokon

| | <i>PLA_100b_É</i> | <i>PLA_150b_É</i> | <i>PLA_200b_É</i> |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ | $1,62 \cdot 10^7$ | $1,79 \cdot 10^7$ | $1,79 \cdot 10^7$ |
| Terület eltérése a referenciától. % | 10,4 | 3,0 | 2,0 |
| Magasság, μV | $8,41 \cdot 10^4$ | $1,64 \cdot 10^5$ | $2,07 \cdot 10^5$ |
| Szélesség, perc | 3,60 | 1,94 | 1,45 |
| Retenciós idő, perc | 7,69 | 5,28 | 4,65 |
| Aszimmetria | 0,59 | 0,60 | 0,63 |
| k' | 3,07 | 1,97 | 1,61 |

A csúcs aszimmetriájának mértéke a nyomás változtatásával nem változott ($0,61 \pm 0,02$), de ahogy az alkalmazott nyomás értéke csökkent egyre szélesebb és laposabb csúcsok jelentek meg a kromatogramon. A nyomás csökkentésével 200 bar-ról 150 bar-ra a csúcs szélessége körülbelül 0,5 perccel nőtt, a csúcs magasság pedig 34%-kal csökkent. A nyomást

tovább csökkentve 100 bar-ra a csúcs szélesség közel duplájára nőtt, míg a magasság a felére csökkent.

Nyomáscsökkentés hatására nemcsak a csúcsok alakja (szélessége és magassága) változott, de a retenciós idők is. A retenciós idő, így a retenciós faktor értéke a nyomás csökkenésével nőtt. A nyomás csökkentésével 200 bar-ról 150 bar-ra, majd 100 bar-ra a retenciós faktor 1,60-ról rendre 1,97-re, majd 3,07-re nőtt. Mind a három alkalmazott nyomás mellett a kromatogramokon megfigyeltem egy második csúcsot, mely átlapol az első csúccsal. Minél kisebb a nyomás annál jobban kivehető a két csúcs a kromatogramon. Ebből arra következtettem, hogy a kisebb nyomás (100 bar) kedvezőbb a komponensek elválasztása szempontjából és a szemcseméret csökkentésével akár a komponensek elválasztását is elő lehet segíteni.

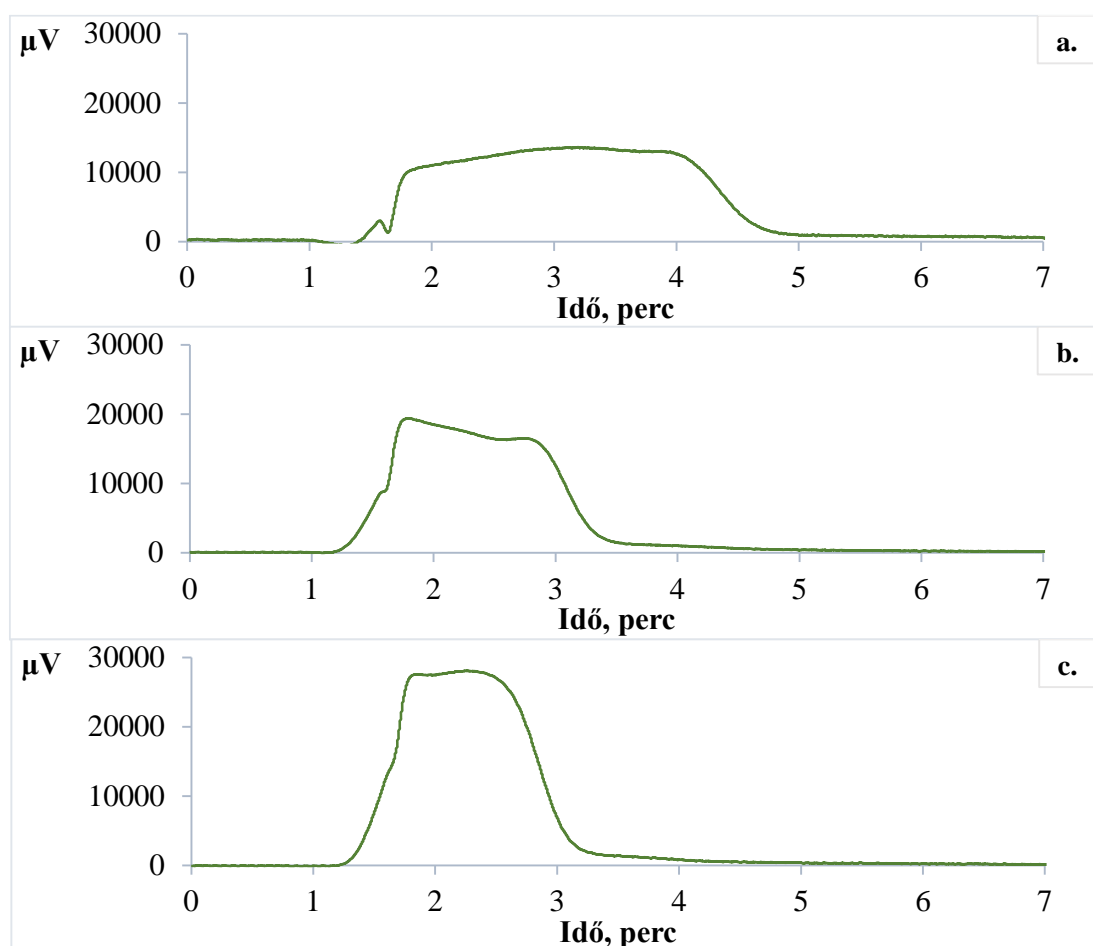


61. ábra: Édeskömény illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok eltérő nyomásokon: a. 100 bar, b. 150 bar és c. 200 bar nyomáson végzett mérés esetén

A citromfű illóolaj befecskendezése esetén kapott kromatográfias csúcsok jellemző paramétereit a 24. táblázat, a felvett kromatogramokat pedig a 62. ábra mutatja be. A kapott kromatográfias csúcsok citromfű illóolaj esetében is deformálódtak a referenciához képest.

Az édesköményhez hasonlóan a nyomás csökkentésével egyre laposabb és szélesebb, elnyúlt csúcsok jelentek meg a kromatogramon.

Az édeskömény illóolajjal szemben, citromfű esetén nem csak 100 bar nyomáson, hanem 150 bar nyomáson is eltért a csúcs alatti terület a referenciától. A kromatográfiai csúcs alatti terület 10,4%-kal, illetve 7,9%-kal volt kevesebb, mint a referencia érték 100 bar, és 150 bar nyomáson.



62. ábra: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok eltérő nyomásokon: a. 100 bar, b. 150 bar és c. 200 bar nyomáson végzett mérés esetén

Minden minta esetében két maximum pontot figyeltem meg a kromatogramokon. Az első 1,8 percnél, mely megegyezik a t_0 értékével, ami arra enged következtetni, hogy vannak olyan komponensek melyek megkötődés nélkül keresztül haladnak az oszlopon. A második maximum ponthoz tartozó retenciós idő (24. táblázat), viszont arra utal, hogy vannak olyan komponensek is, melyeket valamilyen mértékben a szemcsék visszatartanak. A két csúcs azonban nem különül el. A *PLA_200b_C* minta esetében, ahogy a korábbi mérések is mutatták, a retenciós idő megközelítette az etanol injektálás során kapott t_0 értékét, így a

retenciós faktor értéke 0,2 lett. A nyomás csökkentésével nőtt a citromfű illóolaj retenciója a szemcsehalmazon. A k' értéke 150 bar-on ~0,4-re, 100 bar-on pedig ~0,7-re nőtt.

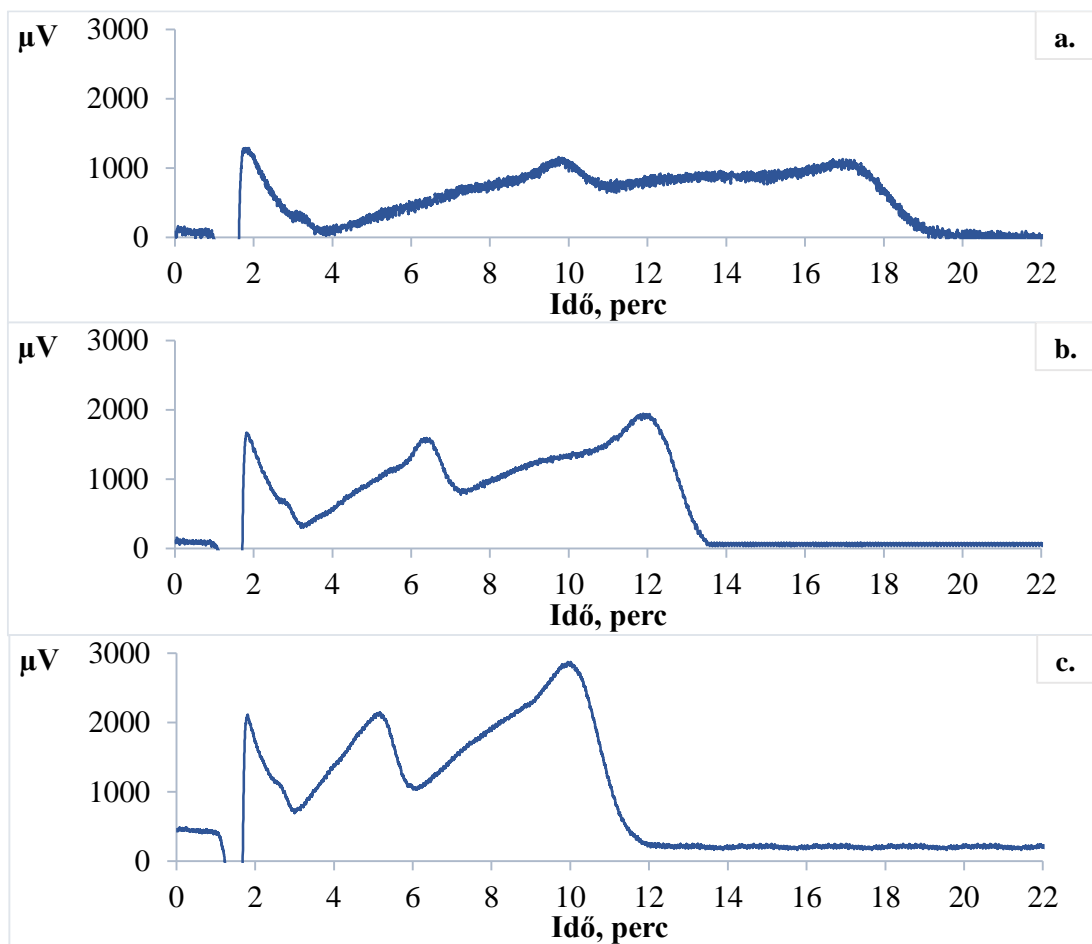
24. táblázat: Citromfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfias csúcsok jellemző paramét eltérő nyomásokon

| | <i>PLA_100b_C</i> | <i>PLA_150b_C</i> | <i>PLA_200b_C</i> |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ | $1,97 \cdot 10^6$ | $1,97 \cdot 10^6$ | $1,79 \cdot 10^6$ |
| Terület eltérése a referenciától, % | 10,4 | 7,9 | 4,4 |
| Magasság, μV | $1,30 \cdot 10^4$ | $1,92 \cdot 10^4$ | $2,78 \cdot 10^4$ |
| Szélesség, perc | 2,74 | 1,45 | 1,22 |
| Retenciós idő, perc | 3,20 | 2,72 | 2,24 |
| Asszimetria | | 2,19 | 1,05 |
| k' | 0,69 | 0,44 | 0,19 |

A kakukkfű illóolaj injektálása során kapott kromatográfias csúcsok jellemző paramétereit a 25. táblázat, a felvett kromatogramokat pedig a 63. ábra mutatja be. A *PLA_{DKM}_50_K*, *PLA_K_50_K* és *PLA_K_100_K* mintákhoz hasonlóan, az alkalmazott nyomás változtatásának ellenére is három csúcs jelent meg a kromatogramokon. A kromatogramon megjelenő első csúcs feltételezésem szerint szintén az injektálás okozta nyomásemelkedés miatti jelzavar, nem pedig az illóolaj komponensek megjelenése által okozott jel.

25. táblázat Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatográfias csúcsok jellemző paramét eltérő nyomásokon

| | <i>PLA_100b_K</i> | | <i>PLA_150b_K</i> | | <i>PLA_200b_K</i> | |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 2. csúcs | 3. csúcs | 2. csúcs | 3. csúcs | 2. csúcs | 3. csúcs |
| Terület, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ | $2,48 \cdot 10^5$ | $3,78 \cdot 10^5$ | $2,34 \cdot 10^5$ | $4,90 \cdot 10^5$ | $2,14 \cdot 10^5$ | $5,21 \cdot 10^5$ |
| Terület eltérése a referenciától, % | 44,8 | | 11,1 | | 10,0 | |
| Magasság, μV | $1,11 \cdot 10^3$ | $1,00 \cdot 10^3$ | $1,62 \cdot 10^3$ | $2,04 \cdot 10^3$ | $1,51 \cdot 10^3$ | $1,96 \cdot 10^3$ |
| Szélesség, perc | 3,73 | 4,71 | 1,72 | 2,72 | 1,28 | 3,13 |
| Retenciós idő, perc | 9,74 | 16,96 | 6,39 | 11,89 | 4,54 | 7,72 |
| Aszimmetria | 0,60 | 0,69 | 0,62 | 0,70 | 0,59 | 1,18 |
| k' | 4,16 | 7,98 | 2,60 | 5,69 | 1,56 | 3,34 |



63. ábra: Kakukkfű illóolaj injektálása esetén kapott kromatogramok: a. 100 bar, b. 150 bar és c. 200 bar nyomáson végzett mérés esetén

Az eredmények alapján arra következtettem, hogy az illóolaj mind 200 bar, 150 bar és 100 bar nyomáson adszorbeálódott a szemcsék felületén és annak pórusaiban, nem mosódott le teljes mértékben az oszlopról a mérés során. A csúcsok alatti terület eltérése a referenciától PLA_100b_K, PLA_150b_K és PLA_200b_K minták esetében rendre 44%, 11% és 10%.

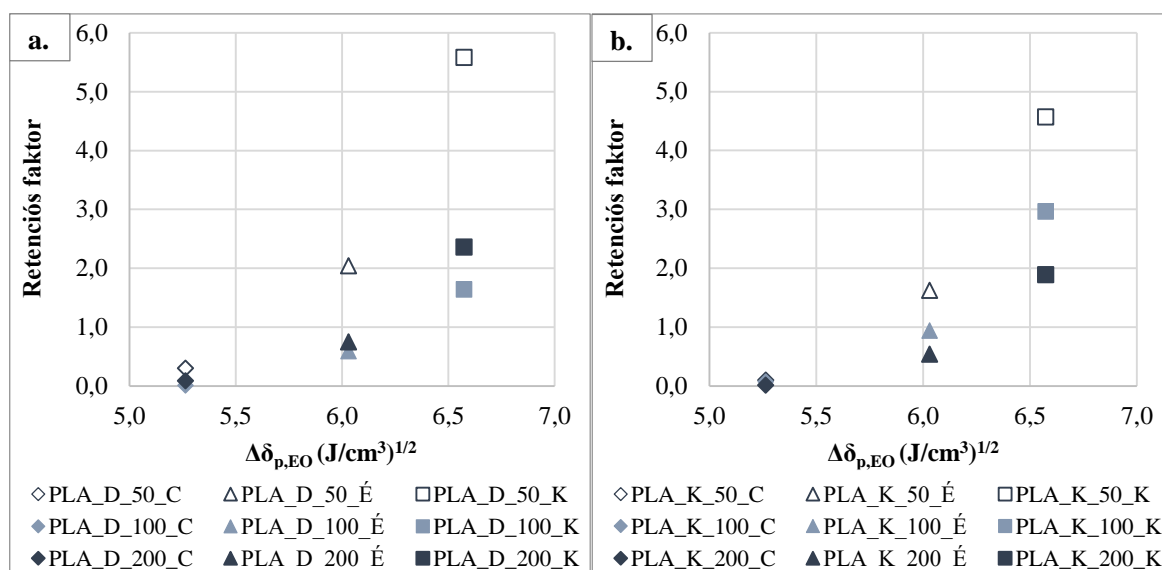
A többi illóolajhoz hasonlóan kakukkfű illóolaj esetében is növekedett az illóolajok retenciója a szemcsehalmazon a nyomás csökkentésével. A legnagyobb mértékű visszatartást ebben az esetben is 100 bar nyomáson figyeltem meg. Az második és harmadik csúcs retenciós faktora rendre 4,16 és 7,98, míg 200 bar nyomáson rendre 1,56 és 3,34. Igaz a nyomás csökkentésével a kromatogram csúcsai deformálódtak és a retenciós idők megnöttek, de a szeparációs faktor nem változott ($2,09 \pm 0,14$).

Általánosságban a mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy az alkalmazott nyomás függvényében a PLA mikroszemcsék eltérő mértékben tartják vissza az illóolajokat. A nyomás csökkentésével nőtt az illóolajok retenciója. A legnagyobb mértékű visszatartást minden esetben 100 bar nyomáson figyeltem meg. A szemcséken a citromfű illóolaj

adszorbeálódott a legkevésbé a ($k'_C = 0,69-0,19$), ezt követte az édeskömény illóolaj ($k'_E = 3,07-1,61$), majd a kakukkfű illóolaj ($k'_K = 7,98-3,34$). A csúcsok minden esetben deformálódtak a referenciához képest, a nyomás csökkentésével egyre laposabb és szélesebb csúcsok jelentek meg a kromatogramon. A legalacsonyabb, 100 bar nyomáson felvett csúcsok alatti terület adott illóolaj esetében eltér referencia értékétől (az eltérés 44-10% között változik), ami alapján arra következtettem, hogy az illóolaj nem mosódott ki teljes mértékben a PLA szemcsehalmazból, és az illóolajok egy része adszorbeálódva maradt a szemcsékben.

4.4.3 PLA mikroszemcsék SC fluidumban mutatott adszorpció tulajdonságai és a Hansen-féle oldhatósági paraméter kapcsolata

A szuperkritikus állapotú fluidumokban végzett kísérletek vonatkozásában is megvizsgáltam, hogy a különböző illóolajok oldhatósági paramétere és a mikroszemcse halmazok illóolajok retenciós ideje között található-e összefüggés.

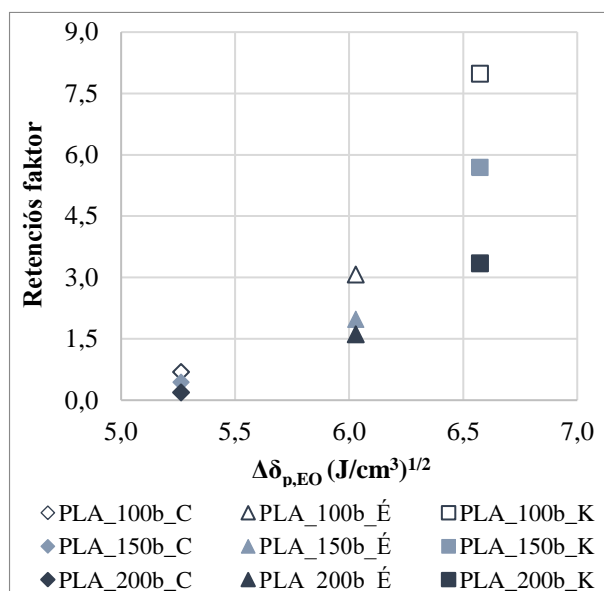


64. ábra: A HSP és az illóolajok retenciós ideje közötti összefüggés: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerek alkalmazásával előállított PLA szemcsehalmazok esetében

Az eredmények alapján összefüggést határoztam meg az illóolajok retenciós ideje és a $\Delta\delta_p$ között. Ez a mennyiség megmutatja, hogy az illóolaj δ_p értéke mennyire tér el a PLA δ_p értékétől. Az eredmények viszont ellentmondanak a vártnak. Mivel minél kisebb a $\Delta\delta_p$ annál közelebb esik az illóolaj δ_p értéke a PLA δ_p értékéhez, ami kedvező a polimerrel kialakított kölcsönhatás szempontjából. A mikroszemcsék fajlagos illóolaj felvételének vizsgálata is ezt igazolta. Minél nagyobb volt a $\Delta\delta_p$, annál kisebb volt a szemcse illóolaj felvétele. De a kísérletek alapján azt figyeltem meg, hogy minél nagyobb a $\Delta\delta_p$ annál, nagyobb lesz a

retenció mértéke. Mind PLA_{DKM} szemcsék, mind a PLA_K szemcsék esetében megfigyeltem, hogy a növekedés intenzitása a szemcseméret csökkenésével nőtt (64. ábra).

Az alkalmazott nyomás növelésével összefüggésben, hasonló megállapításra jutottam, mint a szemcseméret növekményénél. Mind 100 bar, 150 bar és 200 bar nyomáson az illóolaj $\Delta\delta_p$ paraméterének növekedésével nő az illóolaj retenciója, a növekedés mértéke a nyomás csökkenésével nő (65. ábra).



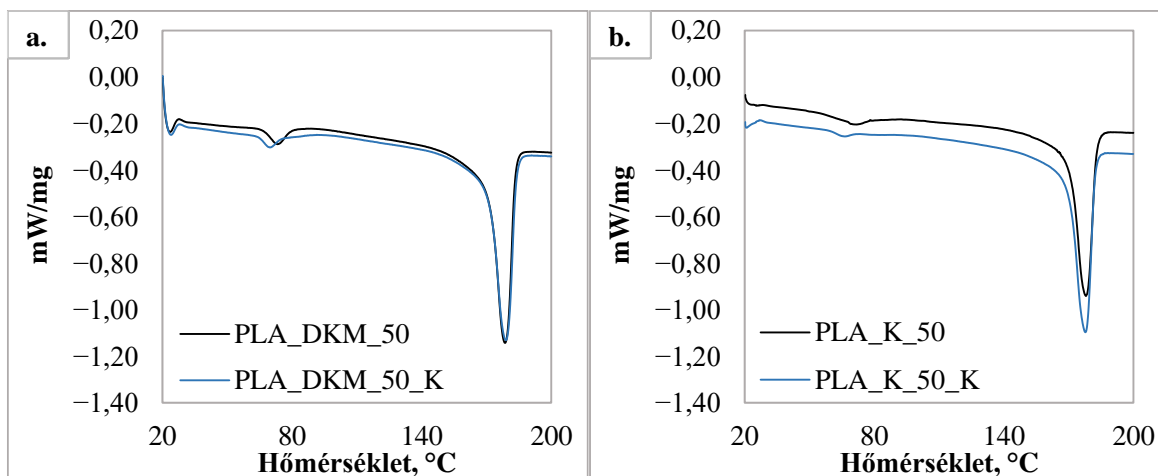
65. ábra: A HSP és az illóolajok retenció ideje közötti összefüggés eltérő nyomásokon

4.4.4 SC fluidum hatása PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságaira

Mérési eredményeim alapján korábban (4.3.5 alfejezet) már megállapítottam, hogy a PLA szemcsehalmazoknak folyadékokból történő illóolaj adszorpciója következtében nem változnak meg a szemcsék termikus tulajdonságai. Továbbiakban megvizsgáltam, hogy a szuperkritikus állapotú fluidummal és az illóolajokkal kialakuló kölcsönhatások révén változnak-e a PLA szemcsehalmazok a termikus tulajdonságai.

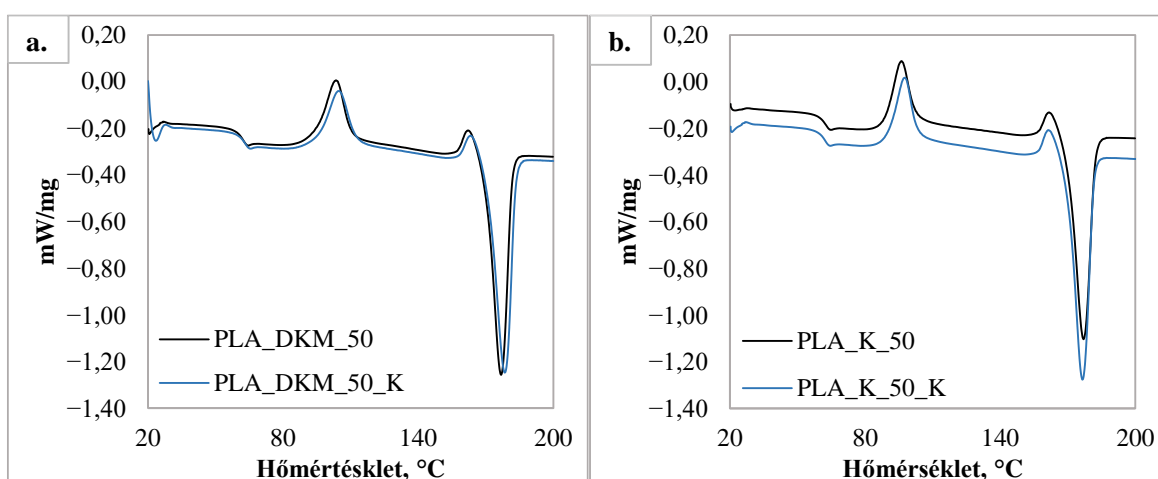
Az első felfűtés során mindegyik szemcse esetében az üvegesedési átmeneten kívül egy olvadási csúcs jelent meg, azonban értékük az előállítási paraméternek megfelelően változott és különbség volt a kiindulási és a mérést követő állapotok között (66. ábra). Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a szuperkritikus körülmények között mind a PLA_{DKM} , mind a PLA_K szemcsehalmazok T_g hőmérsékleti pontja rendre 4,5 és 7,5°C-ot csökkent, mely azzal magyarázható, hogy mind az illóolaj, mind a $scCO_2$ lágyító tulajdonságokkal bír a PLA-val szemben. A szuperkritikus körülmények között kialakuló kölcsönhatások következtében csökken a polimer üvegesedési átmeneti hőmérséklete [55]. A szemcsehalmazok kristályossági foka azonban ellentétes irányban változott. Míg a PLA_{DKM} szemcsehalmaz

kristályossági foka a szuperkritikus körülmények között ~2%-ot csökkent, addig a PLA_{DKM} szemcsehalmaz kristályossági foka ~5%-ot nőtt.



66. ábra: A DSC mérés első felfűtési szakaszának termogramjai az SC fluidummal való interakció előtt és után: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében

A második felfűtési szakasz eredményei alapján, a PLA_{DKM} és PLA_K mikroszemcsék termikus jellemzői, mint a T_g , T_{cc} és T_m nem változnak a szuperkritikus állapotú fluidummal és az illóolajokkal való kölcsönhatások következtében (67. ábra). Mind a PLA_{DKM} , mind a PLA_K szemcsehalmazok esetében az üvegesedési átmenet $\sim 61^\circ\text{C}$ -on ($61,2 \pm 0,6^\circ\text{C}$), az olvadás pedig 177°C -on ($177,1 \pm 0,9^\circ\text{C}$) következett be. A normál körülmények között végzett illóolaj adszorpcióhoz hasonlóan, a szuperkritikus állapotú fluidummal való kölcsönhatások következtében a szemcsék kristályossági foka sem változott meg maradandóan. A szemcsehalmazok kristályossági foka 0,5-3,0% között változott.



67. ábra: A DSC mérés második felfűtési szakaszának termogramjai az SC fluidummal való interakció előtt és után: a. diklórmetán és b. kloroform oldószerekkel előállított szemcsék esetében

A mérési eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságait nem változtatta meg maradandóan a szuperkritikus állapotú fluidummal és az oldószeráramba injektált kis mennyiségű illóolajjal kialakított kölcsönhatás. Szakirodalom alapján szuperkritikus körülmények között a PLA szemcse duzzad, ún. PLA habok alakulnak ki. A szerkezetbeli változás a termikus tulajdonságának változását is magába foglalja. A kísérleti eredményeim alapján arra következtettem, hogy a szemcsék termikus tulajdonságaiban azért nem volt jelentős változás mérhető, mert a mérés időtartama nem volt elegendő ahhoz, hogy a PLA szerkezetében a szuperkritikus állapotú fluidum maradandó változást okozzon.

Az első felfűtési szakasz eredményei azonban azt mutatták, hogy az illóolajok adszorpciója, illetve a scCO₂-etanol oldószerrel kialakított kölcsönhatás befolyásolja a PLA termikus tulajdonságaira. A referencia mintákhoz képest csökkent a szemcsehalmozok üvegesedési átmenetének hőmérséklete és változik a szemcsék kristályossági foka.

5 Összefoglaló

A polimer és a vele érintkező anyagok között kialakuló kölcsönhatások befolyásolják a polimer alkalmazhatóságát. Ez különösen fontos lehet az olyan alkalmazási területeken, mint a csomagolás vagy a szabályozott hatóanyag-leadó rendszerek. A kialakuló kölcsönhatások miatt fontos vizsgálni a polimer, jelen esetben politejsav adszorpciós és diffúziós tulajdonságait.

Kutatómunkám célja különböző PLA szemcsealmazok, granulátumok és mikroszemcsék adszorpciós tulajdonságainak a vizsgálata volt arra nézve, hogy különböző illóolajok hatására hogyan változnak meg a szemcsék tulajdonságai. Meghatároztam, hogy milyen kapcsolat van az adszorpciós tulajdonságok és a Hansen féle oldhatósági paraméterek között, illetve, hogy az oldószer és az illóolaj adszorpció befolyásolja-e a granulátumok, illetve a mikroszemcsék termikus tulajdonságait. PLA granulátumok adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata során az elsődleges célom annak meghatározása volt, hogy különböző kulcskomponensek, jelen esetben illóolajok adszorpciója révén, hogy változik meg a granulátumok oldószerfelvétele. Mikroszemcse halmazok adszorpciós tulajdonságainak meghatározása során vizsgáltam a szemcsék illóolaj felvételét különböző koncentrációjú (0,25 mg/ml, 0,5 mg/ml és 1 mg/ml) illóolaj oldatokból, különböző típusú granulátumokból előállított, azonos méretű mikroszemcse halmazokon. Megvizsgáltam a szemcseméret hatását (50, 100 és 200 μm) valamint a szemcse belső szerkezetének és porozitásának hatását is a PLA mikroszemcsék illóolaj felvételére nézve. A PLA mikroszemcsék szorpciós tulajdonságait szuperkritikus állapotú fluidumban is megvizsgáltam az alkalmazott nyomás (100 bar, 150 bar és 200 bar), valamint szemcseméret és a szemcse porozitásának függvényében.

A különböző típusú PLA granulátumokon (4043D és 3D850) végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a 4043D granulátum oldószer adszorpciója a 3D850 granulátumhoz viszonyítva etanolban 46,4%-kal, metanolban 50,7%-kal, míg hexánban 54,0%-kal volt magasabb. Illóolaj jelenlétében a két granulátum oldószerfelvétele ellentétesen változott. Míg az egyik szemcse (4043D, *F*) oldószerfelvétele átlagosan 2-3%-kal csökkent, a másiké (3D850, *P*) hasonló mértékben nőtt. Az *P* szemcsék esetében az illóolaj jelenlétében az oldószer adszorpció nő, ami az 5 illóolajból 4 esetében egyenesen arányos az adszorbeált illóolaj mennyiségével. A fajlagos illóolaj-felvétel a 2,00 mg/ml koncentrációjú oldatokban volt a legmagasabb, körülbelül 2,00 mg EO/g PLA.

A mikroszemcse halmazokon végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a különböző PLA granulátumokból előállított részecskék illóolajfelvétele etanolos oldatban eltért egymástól. A szemcsék által adszorbeált illóolaj mennyisége között ~10%-os eltérést mértem. Az *F* minták illóolaj felvétele 25-33%, míg a *P* mintáké 30-40% volt. A PLA felületén vagy pórusaiban adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége azonban nem azonos az egyes illóolajokra nézve, és az illóolaj koncentráció csökkenésével csökkent a szemcsék illóolaj felvétele. A citromfű illóolaj metanolos oldata esetében az adszorbeált illóolaj mennyisége ~23-10%-kal nagyobb volt, mint a kakukkfű illóolaj esetében. Ez a különbség kevesebb, mint 8% volt etanolos oldatokban. Különböző szerves oldószerek felhasználásával (diklórometánnal vagy kloroformmal), különböző méretben előállított mikroszemcse halmazok esetében a szemcsék felületén vagy pórusaiban adszorbeálódott illóolaj fajlagos mennyisége nem változott jelentősen a szemcseméret változásával, de a különböző illóolajok különbözőképpen adszorbeálódtak a szemcsehalmazokon. Etanolos illóolaj oldatokban a diklórometán oldószerral készített mikroszemcséknek nagyobb volt a fajlagos illóolajfelvétele (0,8-3,4 mg EO/g PLA között), mint a kloroformmal készített részecskéknek (0,6-1,6 mg EO/g PLA között). Metanolos illóolaj oldatok esetében is hasonlóan figyeltem meg. A diklórometán oldószerral készített mikroszemcséknek az etanolos oldatokhoz hasonlóan metanolos oldatokban is nagyobb volt a fajlagos illóolajfelvétele (1,6-3,3 mg EO/g PLA között), mint a kloroformmal készített szemcséknek (1,0-1,5 mg EO/g PLA között).

Szuperkritikus állapotú fluidumban végzett mérések eredmények alapján megállapítottam, hogy a különböző méretű PLA mikroszemcsék mind visszatartották az illóolajokat, de különböző mértékben. A legnagyobb mértékű retenciót a kakukkfű illóolaj esetében lehetett tapasztalni ($k'_K = 5,58-1,21$), míg a citromfű illóolajat adszorbeálták a legkevésbé a PLA mikroszemcsék ($k'_C = 0,3-0,01$), melyet az édeskömény illóolaj követett ($k'_E = 2,04-0,34$). Az eredmények alapján továbbá megállapítottam, hogy a PLA szemcsék esetén mért csúcsok alatti terület az adott illóolajok esetében megegyezik a referenciaként, üvegyönggyel felvett csúcsok esetén kapott értékekkel (az eltérés 0,0-5,9% között). Az injektált illóolaj teljes mennyisége áthaladt az oszlopon. Az 50 μm átmérőjű PLA szemcsékre injektált kakukkfű illóolaj esetében két szétvált csúcs jelent meg a kromatogramon, vagyis a komponensek között elválasztás is megvalósult. Az alkalmazott nyomás függvényében megállapítottam, hogy a nyomás csökkentésével nő az illóolajok retenciója. A legnagyobb mértékű visszatartás 100 bar nyomáson volt megfigyelhető.

A különböző típusú PLA granulátumokon (4043D és 3D850) végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a granulátumok oldószer és illóolaj felvételében tapasztalt különbségek oka elsősorban a granulátumok tulajdonságai közötti különbségek. A 3D850 szemcsék szerint tisztábbak (94% PLA), kisebb a D-izomer tartalmuk (~0,5%), ellenállóbbak a hőmérséklettel szemben és kristályosabbak (X_c 12,4%), míg a 4043D amorf (X_c 1,0%), kevésbé tiszta (89% PLA) és nagyobb D-izomer tartalma (1-5%). Alkoholos oldatokban összefüggést állapítottam meg a PLA oldószerfelvétele és az adott illóolaj oldhatósági paramétere között. A 3D850 típusú szemcsék oldószerfelvétele függ az *RED* értéktől és az illóolaj komponensek oldhatóságától, de a 4043D típusú szemcsék esetében független tőlük.

A mikroszemcse halmazokon végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy etanolos oldatokban az illóolajok felvételét elsősorban a mikrorészecskék közötti különbségek (mint a kristályossági fok vagy az összetétel), és nem az oldatokban lévő illóolajok típusa okozza. De metanol oldószer használata esetén az illóolaj felvételét nemcsak a szemcsék tulajdonságai, hanem maga az illóolaj típusa is befolyásolja. Különböző szerves oldószerek felhasználásával (diklórmetánnal vagy kloroformmal), különböző méretben előállított mikroszemcse halmazok esetében megállapítottam, hogy az illóolaj felvételt elsősorban az oldatokban lévő illóolajok típusa, összetétele befolyásolja, nem pedig a mikrorészecskék közötti különbségek (kristályossági fok, méret, porozitás). A vizsgálatok eredményeit összevetve az illóolajok oldhatósági paramétereivel megállapítottam, hogy a különböző granulátumokból előállított szemcsehalmazok esetén míg a metanolos oldatokban adszorbeált illóolaj fajlagos mennyiségét elsősorban az illóolajok polaritása befolyásolja, addig az etanolos oldatokban a teljes oldhatósági paraméterével lehet az az adszorpciót összefüggésbe hozni. A szemcseméret függvényében megállapítottam, hogy az 50-200 átlagos szemcseméretű szemcsehalmazok esetében mind etanolos, mind metanolos illóolaj oldatokban az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége elsősorban az illóolajok polaritásától függ.

A PLA szemcsehalmazok adszorpciós tulajdonságai és az oldhatósági paraméter függvényében talált összefüggések alkalmasak lehetnek a polimerek tulajdonságainak modellalapú előrejelzésére hasonló anyagrendszerekben. A polimer adszorpciós tulajdonságainak előrejelzésével előrelépést tehetünk a polimerek alkalmazhatóságának növelése felé, például aktív csomagolóanyagok gyártása során, kozmetikai termékek és tisztítószerek csomagolására. Illóolaj tartalmú mikroszemcsék alkalmazásával elősegíthető lehet a polimer feldolgozása. Az illóolaj lágyítja a polimert, így az könnyebben

feldolgozhatóvá válik, és mivel az illóolaj feldolgozás során könnyen távozik a polimer mátrixból és annak tulajdonságait maradandóan nem befolyásolja, így a polimer az eredeti tulajdonságaival fog rendelkezni.

Tézisek

1. Megvizsgáltam politejsav granulátumok oldószer és illóolaj adszorpciós tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a granulátum típusának (összetételének és kristályossági fokának) függvényében a két granulátum oldószer adszorpciója között 50%-os különbség van. Az egyik (4043D típusú) granulátum oldószerfelvétele átlagosan 2,2 m/m%-ot csökkent, addig a másiké (3D850 típusú granulátum) átlagosan 1,6 m/m%-mértékben nőtt. A kristályosabb, 3D850 típusú granulátum esetében illóolaj jelenlétében az oldószer adszorpció nő, mely citromfű, kakukkfű, borsmenta és édeskömény illóolajok esetében egyenesen arányos az adszorbeált illóolaj mennyiségével. A granulátumok oldószerfelvétele és illóolaj felvétele az illóolajok δ_t értékével összefüggésbe hozható. Minél nagyobb az adott illóolaj δ_t értéke, annál kisebb mértékű az oldószerfelvétel.
2. Megvizsgáltam különböző granulátumból előállított mikroszemcsék illóolaj adszorpciós tulajdonságait az illóolaj koncentrációjának függvényében. Megállapítottam, hogy az illóolajok felvételét etanolos oldatban elsősorban a szemcsék tulajdonságai közötti különbségek, mint a kristályossági fok vagy a granulátum anyagi minősége (tisztasága, vagy az L:D izomerek aránya), és nem az oldatokban lévő illóolajok típusa okozza. Metanolos oldószer használata esetén az illóolaj fajtája is meghatározó. Az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nem azonos az egyes illóolajokra nézve (1,2-0,8 mg EO/g PLA), és az illóolaj koncentráció csökkenésével csökkent. Az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége elsősorban az illóolajok polaritásától függ, a $\Delta\delta_p$ paraméterrel hozható összefüggésbe. Minél közelebb esik az illóolaj δ_p értéke a PLA δ_p értékéhez, vagyis minél kisebb a $\Delta\delta_p$ annál nagyobb az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége.
3. Megvizsgáltam PLA mikroszemcse halmazok esetében a szemcseméret, valamint az előállítási paraméterek függvényében kialakuló szerkezet és porozitás hatását az illóolaj adszorpciós tulajdonságokra nézve. Megállapítottam, hogy az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége nem változott jelentősen a szemcseméret változásával, de függ az illóolajok típusától. A diklórmetán oldószer felhasználásával előállított szemcsék illóolaj felvétele nagyobb, mint a kloroformmal előállított szemcséké. A szemcsék oldószerfelvétele és az illóolaj felvétel is nő a szemcse porozitás növelésével. Minden

esetben azt lehetett megállapítani, hogy az adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége elsősorban az illóolajok polaritásának a függvénye. Az adszorbeált illóolaj mennyisége az illóolajok $\Delta\delta_p$ paraméterével hozható összefüggésbe. A diklórometán oldószer felhasználásával előállított szemcsék esetében minél kisebb a $\Delta\delta_p$ annál nagyobb a szemcsék által adszorbeált illóolaj fajlagos mennyisége.

4. Megvizsgáltam PLA mikroszemcse halmazok adszorpciós tulajdonságait szuperkritikus állapotú fluidumban. Megállapítottam, hogy szuperkritikus szén-dioxidban a PLA mikroszemcsék visszatartják az illóolajokat. A nyomás, illetve a szemcseméretcsökkenése kedvező az illóolajok visszatartására és szétválasztására nézve. A nyomás és a szemcseméret csökkentésével nő az illóolajok retenciója a szemcsehalmazokon. Kakukkfű illóolaj esetén szétválasztás is megvalósítható az 50 μm -es szemcsehalmazokon. Az illóolaj polaritása határozza meg a retenciót. Az illóolajok $\Delta\delta_p$ paraméterének növekedésével nő az illóolaj retenciójának mértéke.
5. Megvizsgáltam PLA mikroszemcse halmazok termikus tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a PLA mikroszemcsék termikus tulajdonságait az előállítási módszer során használt oldószer típusa befolyásolja. Az előállítási módszer során használt PLA-oldat koncentrációja, amely elsősorban a szemcseméretre van hatással, nem befolyásolja a termikus tulajdonságokat. DSC vizsgálatokkal igazoltam, hogy a mikrorészecskék termikus tulajdonságait maradandóan nem változtatta meg az illóolajok adszorpciója sem folyadékból történő adszorpció, sem szuperkritikus állapotú fluidumból történő adszorpció esetén. A DSC vizsgálatok bizonyították, hogy az illóolajok adszorpciója, illetve a scCO_2 -etanol oldószerrel kialakított kölcsönhatás befolyásolja a PLA termikus tulajdonságait. A referencia mintákhoz képest a szemcsehalmazok üvegesedési átmenetének hőmérséklete átlagosan 8°C -kal csökken, a szemcsék kristályossági foka pedig akár 5%-kal is nőhet.

Thesis

1. I have investigated the solvent and essential oil adsorption properties of polylactic acid granules. I have found that there is a 50% difference between the solvent adsorption of the two granules depending on the properties (type, composition and crystallinity) of granules, which varies in the opposite direction due to the adsorption of essential oil. The solvent uptake of one granule (type 4043D) decreased by an average of 2,2 m/m%, while that of the other (type 3D850 granules) increased by by an average of 1,6 m/m%. For the more crystalline 3D850 granules, the solvent adsorption increases in the presence of essential oil, which is directly proportional to the amount of essential oil adsorbed in the case of lemongrass, thyme, peppermint and fennel essential oils. The solvent uptake and essential oil uptake of granules can be related to the total solubility parameter (δ_t) of essential oils. The higher the δ_t value of the essential oil, the lower the solvent uptake.
2. I have investigated the adsorption properties of essential oil microparticles prepared from different granules as a function of essential oil concentration I have found that the uptake of essential oils in ethanol solutions is mainly caused by differences in particle properties, such as the degree of crystallinity or the material quality of the granules (purity or L:D isomer ratio), and not by the type of essential oils present in the solutions. When methanol solvent is used, the type of essential oil is also a determining factor. The specific amount of essential oil adsorbed was different for each essential oil (1,2-0,8 mg EO/g PLA) and decreased with decreasing essential oil concentration. The specific amount of essential oil adsorbed depends mainly on the polarity of the essential oils and can be related to the polarity parameter of the Hansen solubility parameter (δ_p). The closer the δ_p of the essential oil is to the δ_p of PLA, the higher the specific amount of essential oil adsorbed.
3. I have investigated the effect of particle size, as well as structure and porosity as a function of the preparation parameters, on the adsorption properties of essential oil in PLA microparticles. I have found that the specific amount of essential oil adsorbed did not change significantly with the variation in particle size, but it was affected by the type of essential oils. Particles prepared with dichloromethane solvent have a higher essential oil absorption than those prepared with chloroform. The solvent uptake and

essential oil uptake of the particles also increase with increasing particle porosity. In all cases, I found that the specific amount of essential oil adsorbed is mainly a function of the polarity of the essential oils. The amount of essential oil adsorbed can be related to the parameter δ_p of the essential oils. For particles prepared using dichloromethane solvent, the closer the δ_p of the essential oil is to the δ_p of PLA, the higher the specific amount of essential oil adsorbed by the particles.

4. I have investigated the adsorption properties of PLA microparticles in a supercritical fluid. I found that in supercritical carbon dioxide, PLA microparticles retain the essential oils. The reduction in pressure and particle size is beneficial for the retention and separation of essential oils. Reducing pressure and particle size increases the retention of essential oils on the particles. For thymus essential oil, separation can be achieved on 50 μm particles. The retention is determined by the polarity of the essential oil. As the parameter δ_p of essential oils decreases, the rate of essential oil retention increases.
5. I have investigated the thermal properties of PLA particles. I found that the thermal properties of PLA microparticles are influenced more by the type of solvent used in the production method than by the PLA particle size. By DSC measurements, I confirmed that the thermal properties of the microparticles were not permanently altered by the adsorption of essential oils, neither by adsorption from liquid nor by adsorption from supercritical fluid. However, based on the results of the first heating step, I found that the adsorption of essential oils and the interaction with the scCO_2 -ethanol solvent affect the thermal properties of PLA. DSC measurements have confirmed that the adsorption of essential oils and the interaction with the scCO_2 -ethanol solvent affect the thermal properties of PLA. Compared to the reference samples, the glass transition temperature of the particles decreases by an average of 8°C and the degree of crystallinity of the particles can increase by up to 5%.

Publikációk

Folyóiratban megjelent cikkek

1. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Adsorption Properties of Essential Oils on Polylactic Acid Microparticles of Different Sizes. *Materials* 2022, 15, 6602. <https://doi.org/10.3390/ma15196602>
2. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Method for the Determination of Solvent Sorption of Polylactic Acid and the Effect of Essential Oils on the Sorption Properties. *Crystals* 2022, 12, 1525. <https://doi.org/10.3390/cryst12111525>
3. Virág, L.; Bocsi, R.; Pethő, D. Study on adsorption of essential oils on polylactic acid microparticles. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 2022, 50(2), 43-49. DOI: 10.33927/hjic-2022-17

Konferencia részvételek

1. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Kén-hidrogén adszorpciója módosított felületű szén alapú szorbenssel, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIIX, 2018. november, Veszprém, Magyarország
2. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Kén-hidrogén adszorpciója módosított felületű szén alapú szorbenssel, Műszaki Kémiai Napok, 2019. április, Veszprém, Magyarország
3. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Polylactid acid-based film preparation for gas separation, 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, 2019. május, Tatranke Matliare, Slovakia
4. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Politejsav alapú filmek előállítása gáz szeparációs célra, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIX, 2019. december, Veszprém, Magyarország
5. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Polylactid acid-based granule properties for solvent sorption, XIII Meeting of Young Chemical Engineers, 2020. február, Zágráb, Horvátország
6. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Illóolajok hatása politejsav szemcsehalmaz oldószer felvételére, Műszaki Kémiai Napok, 2021. április, Online konferencia

7. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Illóolajok adszorpciós tulajdonságainak a vizsgálata politejsav szemcséken, PhD hallgatók anyagtudományi napja XXI, 2021. november, Veszprém, Magyarország
8. Virág Lilla, Bocsi Róbert, Pethő Dóra, Illóolajok hatása politejsav szemcsehalmazok illóolaj adszorpciós tulajdonságaira, 50. Műszaki Kémiai Napok Jubileumi Konferencia, 2022. április, Veszprém, Magyarország

Irodalomjegyzék

- [1] P. Saini, M. Arora és M. R. Kumar, „Poly(lactic acid) blends in biomedical applications,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, kötet 107, pp. 47-59, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.014>
- [2] S. Farah, D. D. Anderson és R. Lander, „Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, kötet 107, pp. 367-392, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- [3] R. M. Rasala, A. V. Janorkar és D. E. Hirta, „Poly(lactic acid) modifications,” *Progress in Polymer Science*, kötet 35, pp. 338-356, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
- [4] M. Murariu és P. Dubois, „PLA composites: From production to properties,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, kötet 107, pp. 17-46, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>
- [5] X. Lin, W. Bo, Y. Guang és G. Mario, „Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications,” in *Biomedical Science, Engineering and Technology*, pp. 247-282, 2012. DOI: 10.5772/23927
- [6] Y. Hu, W. A. Daoud, K. K. L. Cheuk és C. S. K. Lin, „Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid),” *Materials*, kötet 9(3), p 133, 2016. <https://doi.org/10.3390/ma9030133>
- [7] E. T. Vink, D. A. Glassner, J. J. Kolstad, R. J. Wooley és Ryan P. O’Connor, „The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production, industrial Biotechnology,” 2007. DOI: 10.1089/ind.2007.3.058
- [8] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair és R. P. John, „An overview of the recent developments in polylactide (PLA),” *Bioresource Technology*, kötet 101, pp. 8493-8501, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- [9] P. Béla és M. János, *Műanyagok*, Budapest, BME, 2011, ISBN 978-963-279-481-5
- [10] M. C. Righetti, „Amorphous Fractions of Poly(lactic acid)” In: Di Lorenzo, M., Androsch, R. (eds) *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, *Advances in Polymer Science*, Springer, Cham. vol 279, pp 195–234, 2018. https://doi.org/10.1007/12_2016_14
- [11] T. Farid és V. N. Herrera, „Investigation of crystalline structure of plasticized poly (lactic acid)/ Banana nanofibers composites,” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, kötet 369, pp. 012031, 2018. doi:10.1088/1757-899X/369/1/012031
- [12] K. V. d. Velde és P. Kiekens, „Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications,” *Polymer Testing*, kötet 21, pp. 433-442, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6)
- [13] H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan és J. D. Way, „Gas permeation properties of poly(lactic acid),” *Journal of Membrane Science*, kötet 190, pp. 243-251, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00446-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00446-X)
- [14] S. Kanehashi, A. Kusakabe, S. Sato és K. Nagai, „Analysis of permeability; solubility and diffusivity of carbon dioxide; oxygen; and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers,” *Journal of Membrane Science*, kötet 365, pp. 40-51, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.035>
- [15] S. Sato, D. Gondo, T. Wada, S. Kanehashi és K. Nagai, „Effects of Various Liquid Organic Solvents on Solvent-Induced Crystallization of Amorphous Poly(lactic acid) Film,” *J. APPL. POLYM. SCI.*, pp. 1607-1617, 2013. <https://doi.org/10.1002/app.38833>
- [16] M. Vayer, A. Vital és C. Sinturel, „New insights into polymer-solvent affinity in thin films,” *European Polymer Journal*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.035>
- [17] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook*, 2nd ed., CRC press, 2007. ISBN: 978-0-8493-7248-3

- [18] R. Auras, B. Harte és S. Selke, „Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers,” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, kötet 86, pp. 648-656, 2006. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2391>
- [19] A. C. da Silva Ramos, M. P. Rolemberg, L. G. M. de Moura, E. L. Zilio, M. D. F. P. dos Santos and G. González, "Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, kötet 102, pp. 36-40, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.008>
- [20] A. D. L. Peña-Gil, J. F. Toro-Vazquez and M. A. Rogers, "Simplifying Hansen solubility parameters for complex edible fats and oils," *Food Biophysics*, kötet 11, pp. 283-291, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11483-016-9440-9>
- [21] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudinb, X. Fang és R. Auras, „Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, kötet 107, pp. 333-366, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>
- [22] A. Rojas, E. Velásquez, C. P. Vidal, A. Guarda, M. J. Galotto and C. L. d. Dicastillo, "Active PLA Packaging Films: Effect of Processing and the Addition of Natural Antimicrobials and Antioxidants on Physical Properties, Release Kinetics, and Compostability," *Antioxidants (Basel)*, kötet 10(12), p. 1976, 2021. DOI: 10.3390/antiox10121976
- [23] A. Fiore, S. Park, S. Volpe, E. Torrieri and P. Masi, "Active packaging based on PLA and chitosan-caseinate enriched rosemary essential oil coating for fresh minced chicken breast application," *Food Packaging and Shelf Life*, kötet 29, p. 100708, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100708>
- [24] S. Sharma, S. Barkauskaite, A. K. Jaiswal és S. Jaiswal, „Essential oils as additives in active food packagin,” *Food Chemistry*, kötet 343, p. 128403, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128403>
- [25] Q. Yuyue, L. Wenhui, L. Dong, Y. Minglong és L. Lin, „Development of active packaging film made from poly (lactic acid)incorporated essential oil,” *Progress in Organic Coatings*, kötet 103, pp. 76-82, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.017>
- [26] J. Ahmed, N. Hiremath és H. Jacob, „Antimicrobial, Rheological, and Thermal Properties of Plasticized Polylactide Films Incorporated with Essential Oils to Inhibit Staphylococcus aureus and Campylobacter jejuni,” *Journal of Food Science*, kötet 81, szám 2, pp. 419-429, 2016. doi: 10.1111/1750-3841.13193
- [27] I. Tarach, E. Olewnik-Kruszkowska, A. Richert, M. Gierszewska és A. Rudawska, „ Influence of tea tree essential oil and poly (ethylene glycol) on antibacterial and physicochemical properties of polylactide-based films,” *Materials*, kötet 13(21), p. 4953, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.017>.
- [28] M. Dusankova, M. Pummerova és V. Sedlarik, „Microspheres of essential oil in polylactic acid and poly(methyl methacrylate) matrices and ther blends,” *Journal of Microencapsulation*, kötet 36 (3), pp. 305-316, 2019. doi: 10.1080/02652048.2019.1623337
- [29] J. J. F. Cardoso, E. Ricci-Júnior, D. Gentili, L. S. Spinelli és E. F. Lucas, „INFLUENCE OF CARDANOL ENCAPSULATED ON THE PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) MICROPARTICLES,” *Quim. Nova*, kötet 41 (3), pp. 273-283, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170165>
- [30] A. K. Biswal, I. Vashisht, A. Khan és S. Sharma, „Synthesis, characterization and antibacterial activity of thymol-loaded polylactic acid microparticles entrapped with essential oils of varying viscosity,” *Journal of Materials Science*, kötet 54, pp. 9745-9758, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03593-7>
- [31] D. Liu, H. Li, L. Jiang, Y. Chuan, M. Yuan és H. Chen, „Characterization of Active Packaging Films Made from Poly(Lactic Acid)/Poly(Trimethylene Carbonate) Incorporated with Oregano Essential Oil,” *Molecules*, kötet 21, p. 695, 2016. DOI: 10.3390/molecules21060695

- [32] J. Ahmed, M. Z. Mulla és Y. A. Arfat, „Thermo-mechanical, structural characterization and antibacterial performance of solvent casted polylactide/cinnamon oil composite films,” *Food Control*, kötet 69, pp. 196-204, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.05.013>
- [33] I. M. Martins, M. F. Barreiro, M. Coelho és A. E. Rodrigues, „Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications,” *Chemical Engineering Journal*, kötet 245, pp. 191-200, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.024>
- [34] S. Milovanovic, D. Markovic, A. Mrakovic, R. Kuska, I. Zizovic, S. Frerich és J. Ivanovic, „Supercritical CO₂ - assisted production of PLA and PLGA foams for controlled thymol release,” *Materials Science & Engineering C*, kötet 99, pp. 394-404, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.106>
- [35] C. Edit, D. András, F. Tivadar, H. László, M. L. Tamás, M. Péter, S. B. Sawinky János, S. Tibor, S. Edit és V. Emese, „VEGYIPARI MŰVELETEK II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok”, Budapest, BME, 2012, pp. 294-359. ISBN: 978 963 279 487 7
- [36] A. Vlachopoulos, G. Karlioti, E. Balla, V. Daniilidis, T. Kalamas, M. Stefanidou, N. D. Bikiaris, E. Christodoulou, I. Koumentakou, E. Karavas and D. N. Bikiaris, "Poly(Lactic Acid)-Based Microparticles for Drug Delivery Applications: An Overview of Recent Advances," *Pharmaceutics*, kötet 14(2), p. 359, 2022. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020359>
- [37] I. M. Martins, S. N. Rodrigues, M. F. Barreiro és A. E. Rodrigues, „Release of Thyme Oil from Polylactide Microcapsules,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, kötet 50, p. 13752–13761, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie200791r>
- [38] I. M. Martins, S. N. Rodrigues, M. F. Barreiro és A. E. Rodrigue, „Release Studies of Thymol and p-Cymene from Polylactide Microcapsules,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, kötet 51, pp. 11565-11571, 2012 <https://doi.org/10.1021/ie301406f>.
- [39] N. Faisant, J. Siepmann és J. P. Benoit, „PLGA-based microparticles: elucidation of mechanisms and a new, simple mathematical model quantifying drug release,” *European Journal of Pharmaceutical Science*, kötet 15, pp. 355-366, 2002 DOI: 10.1016/s0928-0987(02)00023-4.
- [40] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1975. ISBN: 0198533446
- [41] I. M. Martins, S. N. Rodrigues, M. F. Barreiro és A. E. Rodrigues, „Polylactide-Based Thyme Oil Microcapsules Production: Evaluation of Surfactants,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, kötet 50, p. 898–904898, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie101815f>
- [42] I. M. Martins, S. N. Rodrigues, M. F. Barreiro és A. E. Rodrigues, „Microencapsulation of thyme oil by coacervation,” *Journal of Microencapsulation*, kötet 26, pp. 667-675, 2009. DOI: 10.3109/02652040802646599
- [43] Z. Xiao, S. Wan, Y. Niu és X. Kou, „Effect of Preparation Parameters on Microparticles with High Loading Capacity and Adsorption Property Adsorbed on Functional Paper,” *Coatings*, kötet 9, p. 704, 2019. <https://doi.org/10.3390/coatings9110704>
- [44] C. P. O'Brien, S. J. Stuart, D. A. Bruce és R. A. Latour, „Modeling of Peptide Adsorption Interactions with a Poly(lactic acid) Surface,” *Langmuir*, kötet 24, pp. 14115-14124, 2008. DOI: 10.1021/la802588n
- [45] S. F. Hosseini, M. Zanid, M. Rezaei és F. Farahmandghavi, „Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: preparation, characterization and in vitro release study,” *Carbohydrate Polymers*, kötet 95, pp. 50-56, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.031>
- [46] I. L. Liakos, A. M. Grumezescu, A. M. Holban, I. Florin, F. D’Autilia, R. Carzino, P. Bianchini és A. Athanassiou, „Polylactic Acid—Lemongrass Essential Oil Nanocapsules with Antimicrobial Properties,” *Pharmaceutics*, kötet 9, p. 42, 2016. DOI: 10.3390/ph9030042
- [47] A. Fraj, F. Jaâfar, M. Marti, L. Coderch és N. Ladhari, „A comparative study of oregano (*Origanum vulgare* L.) essential oil-based polycaprolactone nanocapsules/ microspheres:

- Preparation, physicochemical characterization, and storage stability,” *Industrial Crops and Products*, kötet 140, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111669>
- [48] S. Milovanovic, R. Kuska, M. L. Škorić és M. K. Krušić, „Swelling kinetics and impregnation of PLA with thymol under supercritical CO₂ conditions,” *Technika*, kötet 71(1), pp. 16-20, 2016. DOI: 10.5937/tehnika1601016M
- [49] W. C. Tsai és Y. Wang, „Progress of supercritical fluid technology in polymerization and its applications in biomedical engineering,” *Progress in Polymer Science*, kötet 98, p. 101161, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101161>.
- [50] M. L. Goñi, N. A. Gañán és R. E. Martini, „Supercritical CO₂-assisted dyeing and functionalization of polymeric materials: A review of recent advances (2015–2020),” *Journal of CO₂ Utilization*, kötet 54, p. 101760, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101760>
- [51] S. H. Mahmood, M. Keshtkar és C. B. Park, „Determination of carbon dioxide solubility in polylactide acid with accurate PVT properties,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, kötet 70, pp. 13-23, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.10.019>
- [52] K. Peng, S. Mubarak, X. Diao, Z. Cai, C. Zhang, J. Wang és L. Wu, „Progress in the Preparation, Properties, and Applications of PLA and Its Composite Microporous Materials by Supercritical CO₂: A Review from 2020 to 2022,” *Polymers*, kötet 14, p. 4320, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14204320>
- [53] S. Milovanovic, D. Markovic és J. Ivanovic, „Added-value porous materials for controlled thymol release obtained by supercritical CO₂ impregnation process,” *Cellular Polymers*, kötet 38, pp. 153-166, 2019. <https://doi.org/10.1177/0262489319872329>
- [54] C. Villegas, A. Torres, M. Rios, A. Rojas, J. Romero, C. L. d. Dicastillo, X. Valenzuela, M. J. Galotto és A. Guarda, „Supercritical impregnation of cinnamaldehyde into polylactic acid as a route to develop antibacterial food packaging materials,” *Food Research International*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.06.031>
- [55] A. Torres, E. Ilabaca, A. Rojas, F. Rodríguez, M. J. Galotto, A. Guarda, C. Villegas és J. Romero, „Effect of processing conditions on the physical, chemical and transport properties impregnation,” *European Polymer Journal*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.019>
- [56] I.T. Coutinho, M. Champeau, „Synergistic effects in the simultaneous supercritical CO₂ impregnation of two compounds into poly(L- lactic acid) and polyethylene,” *Journal of Supercritical Fluids*, kötet 166, p. 105019, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105019>.
- [57] S. Milovanovic, G. Hollermann, C. Ernest, J. Pajnik, S. Frerich, S. Kroll, K. Rezwan és J. Ivanovic, „Supercritical CO₂ impregnation of PLA/PCL films with natural substances for bacterial growth control in food packaging,” *Food Research International*, kötet 107, pp. 486-495, 2018.
- [58] L. Verano-Naranjo, C. Cejudo-Bastante, L. Casas, C. Mantell és E. J. d. I. Ossa, „In vitro Study of the Release of Drugs Impregnated by Supercritical Technology in Polylactic Acid for Biomedical Applications,” *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, kötet 86, pp. 1063-1068, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.065>
- [59] P. Blasi, "Poly(lactic acid)/poly(lactic-co-glycolic acid)-based microparticles: an overview," *J. Pharm. Investig.*, kötet 49, pp. 337-346, 2019 <https://doi.org/10.1007/s40005-019-00453-z>.
- [60] A. Hajleh, A. Al-Samydai and E. A. Al-Dujaili, "Nano, micro particulate and cosmetic delivery systems of polylactic acid: A mini review," *Journal of Cosmetic Dermatology*, kötet 19(11), pp. 2805-2811, 2020. doi: 10.1111/jocd.13696
- [61] S. Ding, C. A. Serra, T. F. Vandamme, W. Yu and N. Anton, "Double emulsions prepared by two-step emulsification: History, state-of-the-art and perspective," *Journal of controlled release*, kötet 295, pp. 31-49, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.12.037>
- [62] X.D. Shi, P.J. Sun, Z.H. Gan, „Preparation of Porous Polylactide Microspheres and Their Application in Tissue Engineering,” *Chinese J. Polym Sci*, kötet 36(6), pp. 712-719, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2079-x>

- [63] A. Ullah, C. M. Kim és G. M. Kim, „Solvent Effects on the Porosity and Size of Porous PLGA Microspheres Using Gelatin and PBS as Porogens in a Microfluidic Flow-Focusing Device,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, kötet 15, p. 7775–7782, 2017. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14838>
- [64] S. Y. Lin, K.-S. Chen és H.-H. Teng, „Functionality of protective colloids affecting the formation, size uniformity and morphology of drug-free polylactic acid microspheres,” *Journal of Microencapsulation*, kötet 15:3, pp. 383-390, 1998. doi: 10.3109/02652049809006865.
- [65] B. Singh, P. Singh, A. J. Sutherland és K. Pal, „Control of shape and size of poly (lactic acid) microspheres based on surfactant and polymer concentration,” *Materials Letters*, kötet 195, pp. 48-51, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.068>
- [66] T. Kemala, E. Budianto és B. Soegiyo, „Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) with poly(vinyl alcohol) as emulsifier,” *Arabian Journal of Chemistry*, kötet 5, p. 103–108, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.003>
- [67] H. Zhang, S. Xiang, Q. Luan, Y. Bao, Q. Deng, M. Zheng, S. Liu, J. Song, H. Tang és F. Huang, „Development of poly (lactic acid) microspheres and their potential application in Pickering emulsions stabilization,” *International Journal of Biological Macromolecules*, kötet 108, pp. 105-111, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.079>
- [68] X. Shi, L. Sun, J. Jiang, X. Zhang, W. Ding és Z. Gan, „Biodegradable Polymeric Microcarriers with Controllable Porous Structure for Tissue Engineering,” *Macromol. Biosci.*, kötet 9, pp. 1211-1218, 2009. DOI: 10.1002/mabi.200900224
- [69] C. Takai, T. Hotta, S. Shiozaki, S. Matsumoto és T. Fukui, „Effect of Inorganic Salt on Formation of Porous PLGA Microspheres,” *Chem. Lett.*, kötet 40, pp. 638-639, 2011. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.638>
- [70] S. Mane, „Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review,” *Canadian Chemical Transactions*, kötet 4, pp. 210-225, 2016.
- [71] Y. Lee és H. Sah, „Simple emulsion technique as an innovative template for preparation of porous, spongelike poly(lactide-co-glycolide) microspheres with pore-closing capability,” *Journal of Materials Science*, kötet 51, p. 6257–6274, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9923-6>
- [72] Y. Hong, C. Gao, Y. Shi és J. Shen, „Preparation of porous polylactide microspheres by emulsion-solvent evaporation based on solution induced phase separation,” *Polym. Adv. Technol.*, kötet 16, pp. 622-627, 2005. <https://doi.org/10.1002/pat.629>
- [73] S. Xudong, S. Lei és G. Zhihua, „Formation mechanism of solvent-induced porous PLA microspheres,” *Acta Polymerica Sinica*, kötet 8, pp. 866-873, 2011. DOI:10.3724/SP.J.1105.2011.11113
- [74] T. K. Kima, J. J. Yoon, D. S. Lee és T. G. Park, „Gas foamed open porous biodegradable polymeric microspheres,” *Biomaterials*, kötet 27, pp. 152-159, 2006. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.05.081.
- [75] Y. Yu, G. Li, W. Han, L. Zhu, T. Si, H. Wang, Y. Sun és Y. He, „An efficient preparation of porous polymeric microspheres by solvent evaporation in foam phase,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.002>
- [76] Y. He, W. Guo, M. Shan, L. Zhu, T. Si, H. Wang és Y. Sun, „Technical improvement for producing porous polymer microspheres in foam phase,” *Materials Letters*, kötet 201, pp. 54-57, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.148>
- [77] Z. Zhou, X. Liu és Q. Liu, „A Comparative Study of Preparation of Porous Poly-L-lactide Scaffolds Using NaHCO₃ and NaCl as Porogen Materials,” *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, kötet 47:4, pp. 667-674, 2008. <https://doi.org/10.1080/00222340802118804>
- [78] D. Cheng, X. Cao, H. Gao és Y. Wang, „Superficially porous poly(lactic-co-glycolic acid)/calcium carbonate microsphere developed by spontaneous pore-forming method for bone

- repair,” *RSC Advances*, kötet 3, pp. 6871-6878, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA00148B>
- [79] D. Cheng, X. Cao, H. Gao és Y. Wang, „Engineering poly(lactic-co-glycolic acid)/calcium carbonate microspheres with controllable topography and their cell response,” *J. Mater. Chem. B*, kötet 1, p. 3322–3329, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3TB20284D>
- [80] H. Maeda és T. Kasuga, „Preparation of poly(lactic acid) composite hollow spheres containing calcium carbonates,” *Acta Biomaterialia*, kötet 2, p. 403–408, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.03.002>
- [81] NatureWorks, Ingeo Biopolymer 3D850 Technical Data Sheet. Elérés online: https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3D850_monofilament_pdf.pdf (Elérés ellenőrizve: 2023.06.24)
- [82] NatureWorks, Ingeo Biopolymer 4043D Technical Data Sheet. Elérés online: https://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4043D_films_pdf.pdf (Elérés ellenőrizve: 2023.06.24)
- [83] D. W. Van Krevelen és K. T. Nijenhuis, „Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions,” Elsevier, 2009, pp. 201-225. ISBN: 978-0-08-054819-7
- [84] K. Vay, S. Scheler és W. Frieß, „Application of Hansen solubility parameters for understanding and prediction of drug distribution in microspheres,” *International journal of pharmaceutics*, kötet 416(1), pp. 202-209, 2011. doi: 10.1016/j.ijpharm.2011.06.047
- [85] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. Santana és M. MasPOCH, „Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties,” *Polymer Degradation and Stability*, kötet 95, pp. 116-125, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>
- [86] A. Saiter, N. Delpouve, E. Dargent és J. M. Saiter, „Cooperative rearranging region size determination by temperature modulated DSC in semi-crystalline poly (L-lactide acid),” *European Polymer Journal*, kötet 43(11), pp. 4675-4682, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.07.039>
- [87] J. Ahmed, J. X. Zhang, Z. Song és S. K. Varshney, „Thermal properties of polylactides: Effect of molecular mass and nature of lactide isomer,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, kötet 95(3), pp. 957-964, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9035-x>
- [88] M. Butto, M. MasPOCH és C. Bernal, „Effect of Post-Drawing Thermal Treatment on the Mechanical Behavior of Solid-State Drawn Poly(lactic acid) (PLA) Filaments,” *Textiles*, kötet 3, pp. 339-352, 2023. <https://doi.org/10.3390/textiles3030023>
- [89] G. Liu, Z. Zhu, Y. Yang, Y. Sun, F. Yu és J. Ma, „Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater,” *Environmental Pollution*, kötet 246, pp. 26-33, 2019. DOI:10.1016/j.envpol.2018.11.100
- [90] B. Yu, L. Meng, S. Fu, Z. Zhao, Y. Liu, K. Wang és Q. Fu, „Morphology and internal structure control over PLA microspheres by compounding PLLA and PDLA and effects on drug release behavior,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, kötet 172, pp. 105-112, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.08.037>
- [91] . Schmidt-Traub, Preparative Chromatography, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. ISBN:9783527344864

Köszönetnyilvánítás

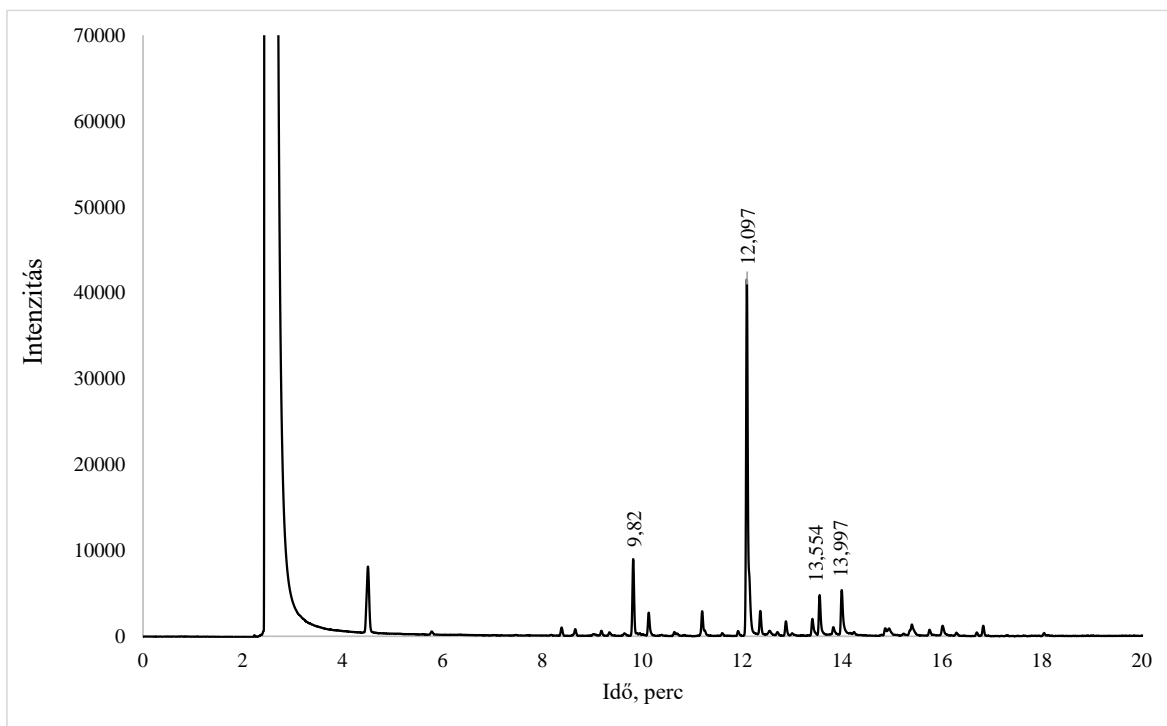
Köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, Dr. Bocsi Róbertnek és Dr. Pethő Dórának a kutatómunka során, a dolgozatom összeállításában nyújtott segítségükért és szakmai támogatásukért.

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Szabóné Dr. Ravasz Bernadettnek a gázkromatográfiás vizsgálatokban nyújtott segítségéért és szakmai útmutatásaiért, illetve Takács Gyöngyinek a szuperkritikus kromatográfion elvégzett laboratóriumi kísérletek során nyújtott szakmai támogatásáért és útmutatásaiért. Köszönettel tartozom továbbá Jakab Miklósnak a dolgozatban szereplő pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért és Dr. Juzsakova Tatjánának a BET felületvizsgálatok elvégzéséért.

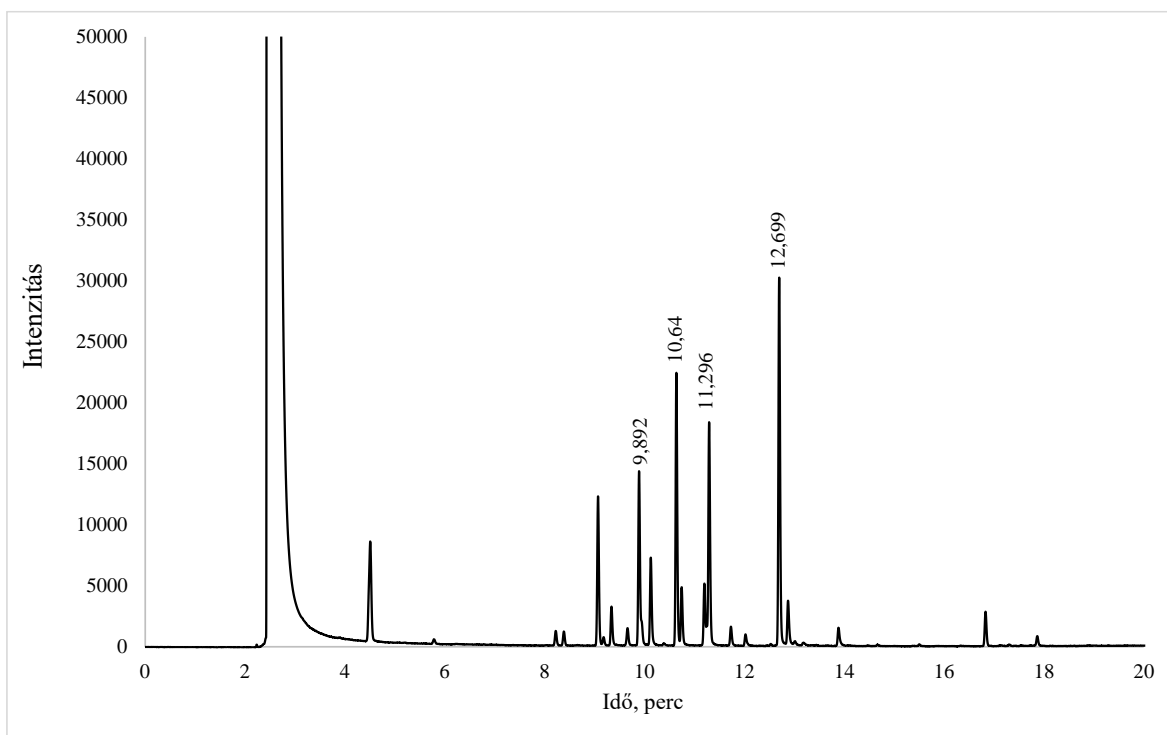
Ezen felül szeretném megköszönni Preiner Sárnak a laboratóriumi kísérletekben nyújtott segítségét mellyel hozzájárult a kutatómunkámhoz.

Mellékletek

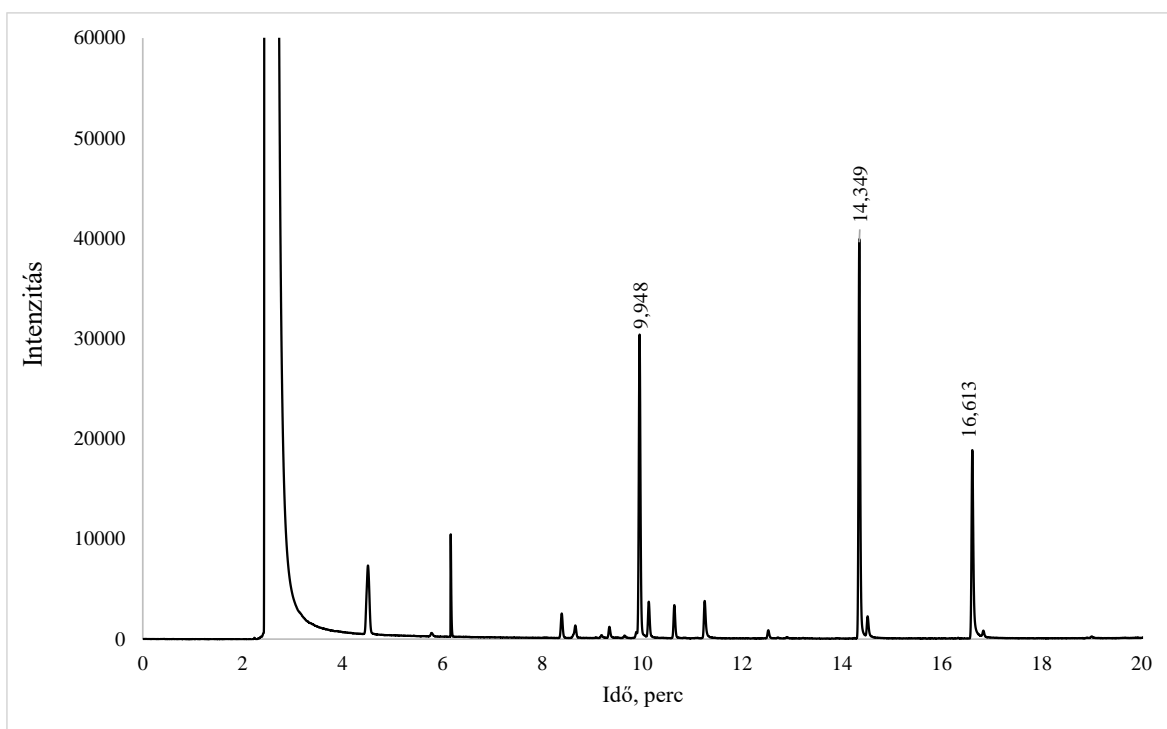
I. Melléklet: Etanolos citromfű illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



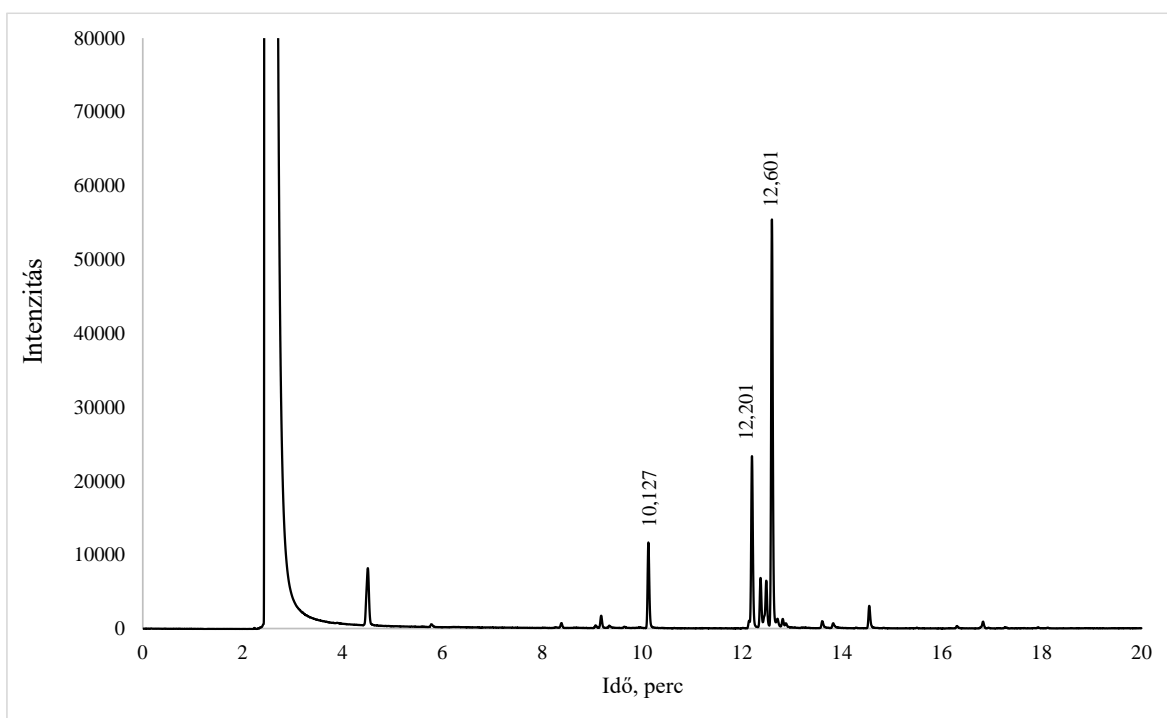
II. Melléklet: Etanolos majoránna illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



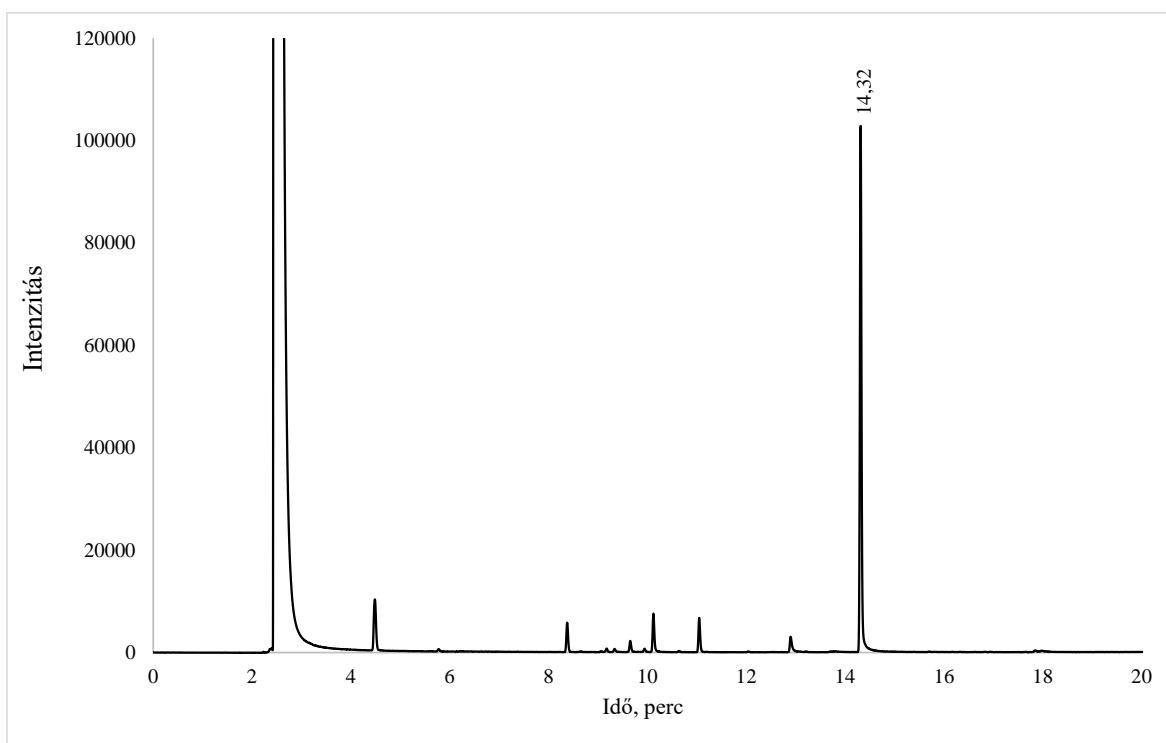
III. Melléklet: Etanolos kakukkfű illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



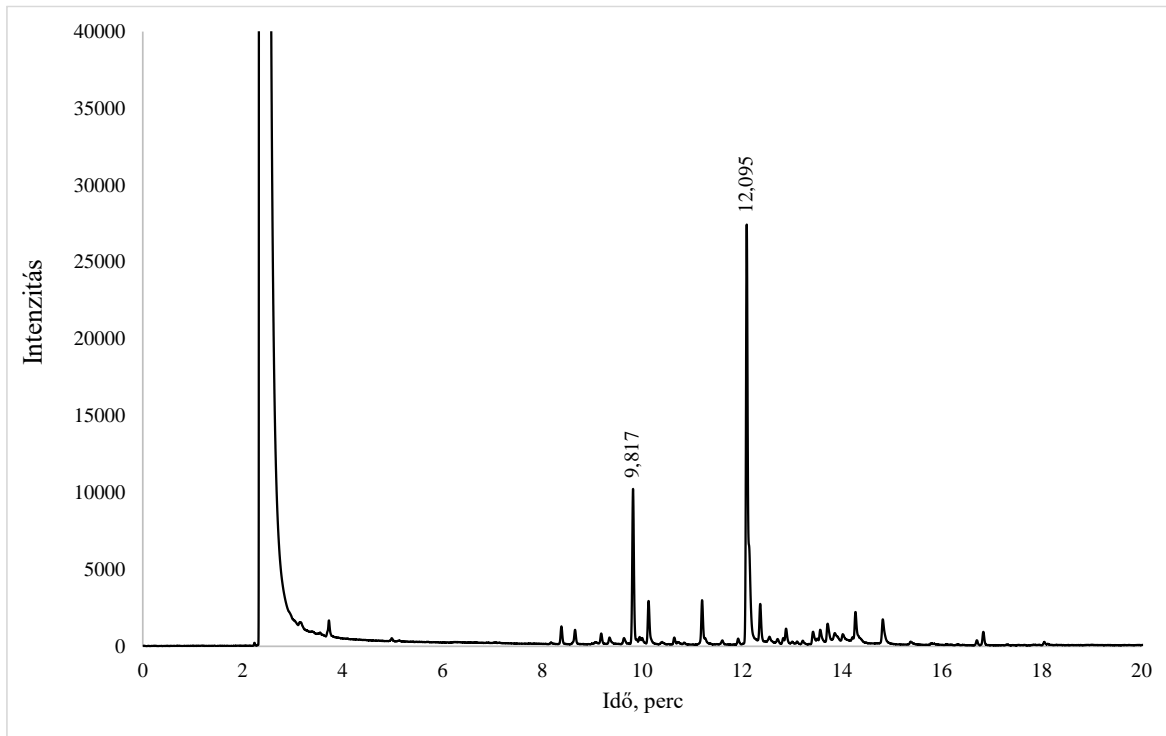
IV. Melléklet: Etanolos borsmenta illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



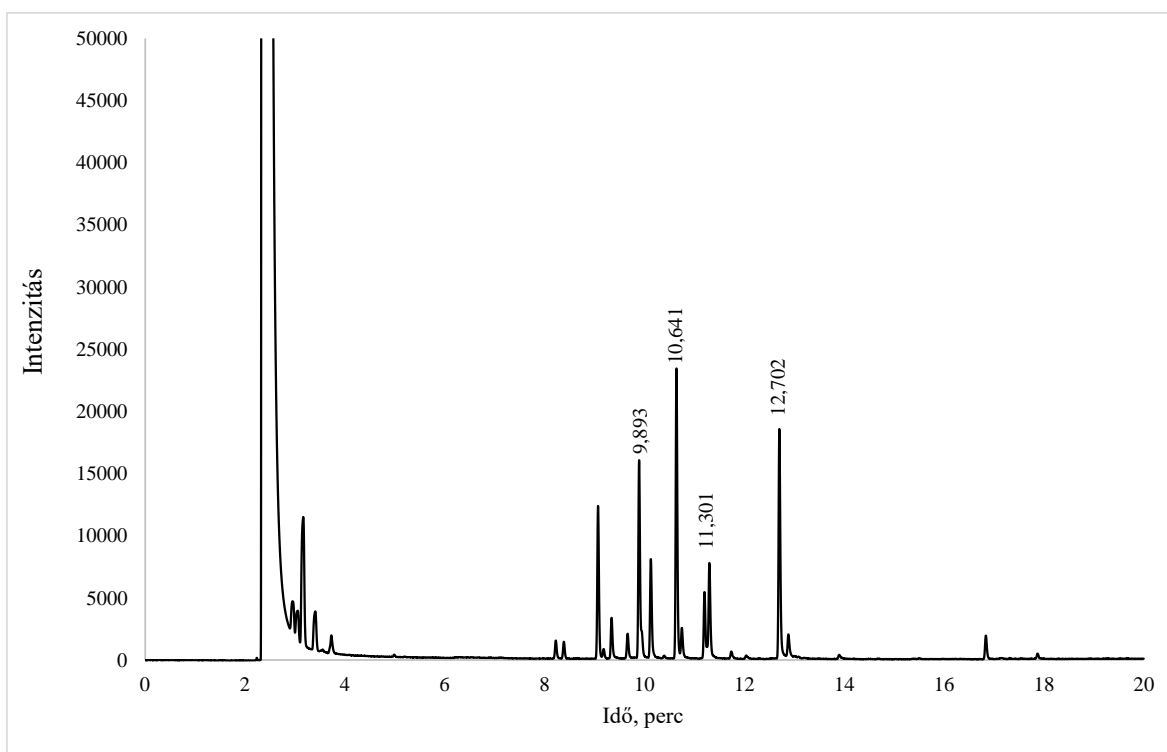
V. Melléklet: Etanolos édeskömény illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



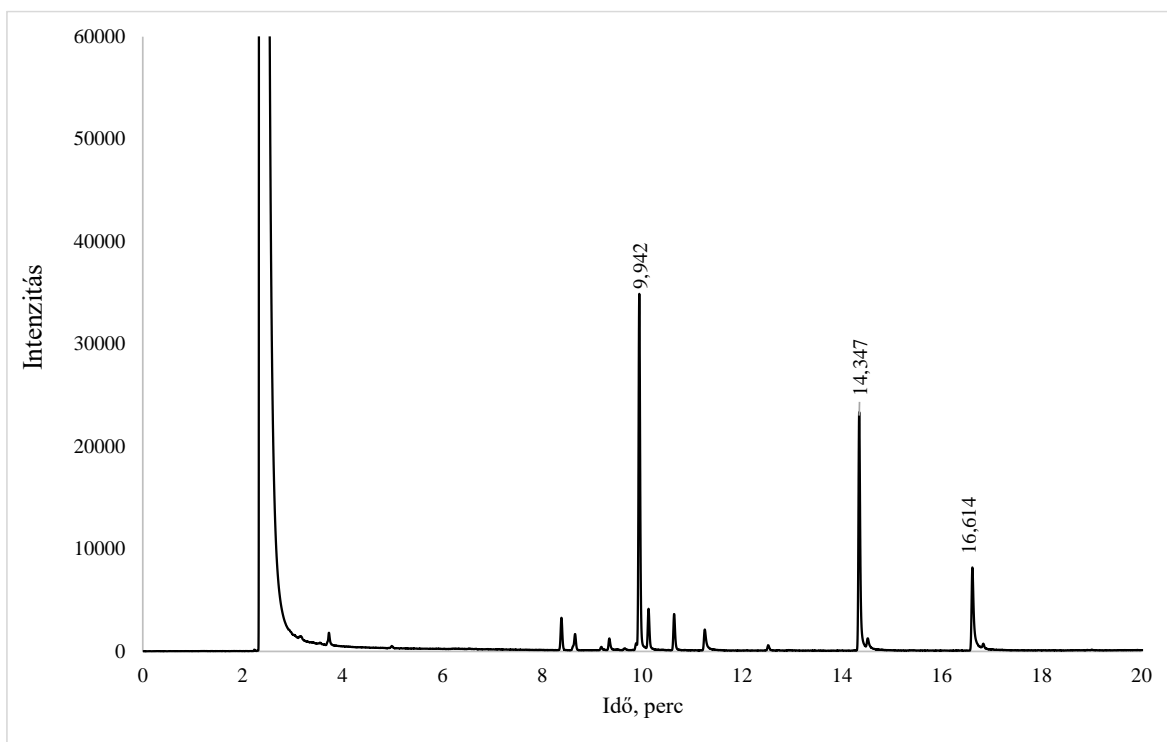
VI. Melléklet: Metanolos citromfű illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



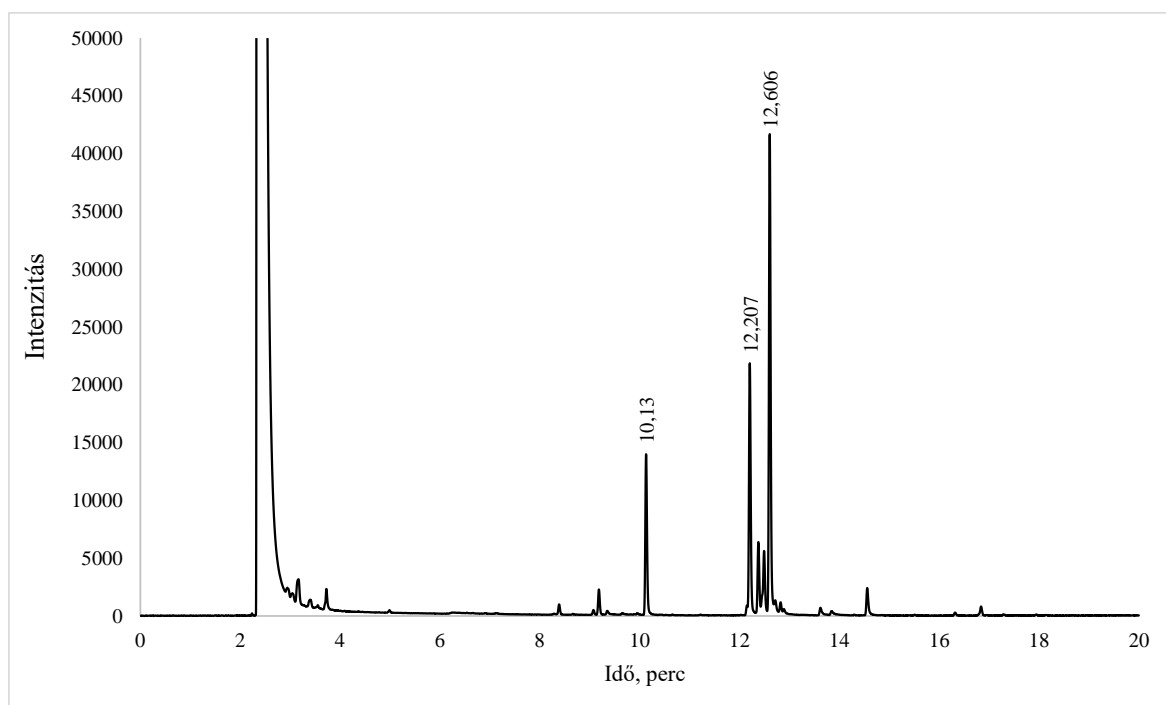
VII. Melléklet: Metanolos majoránna illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



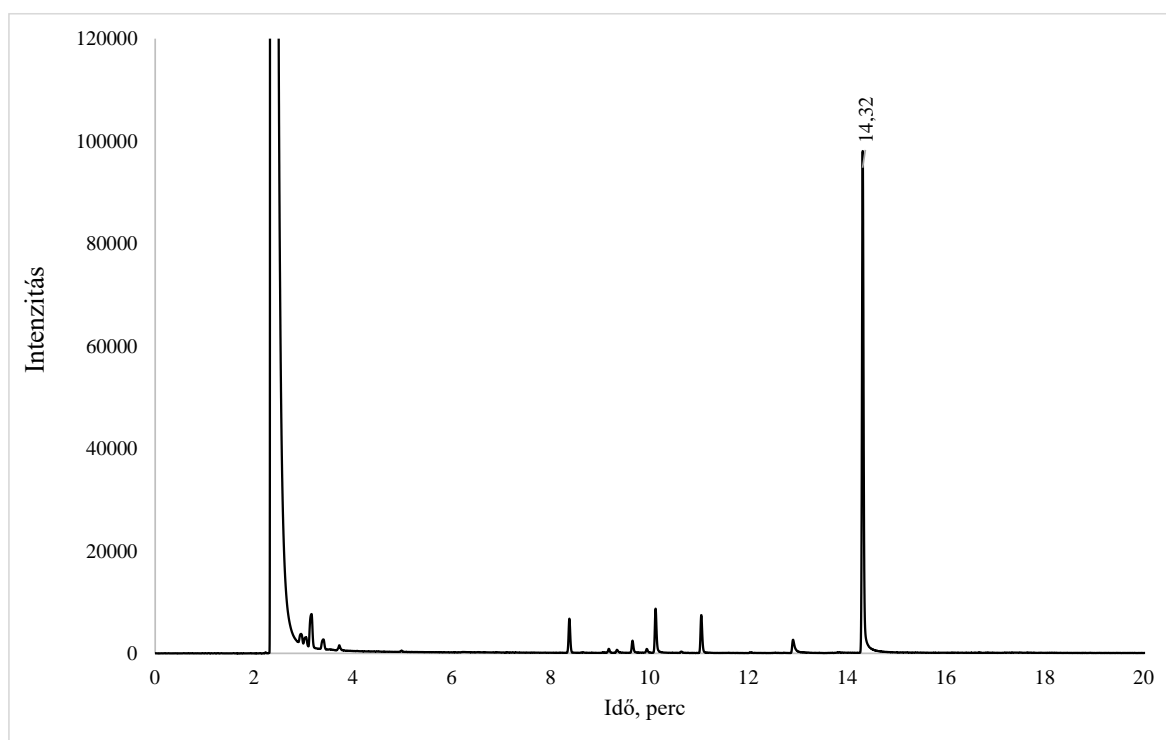
VIII. Melléklet: Metanolos kakukkfű illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



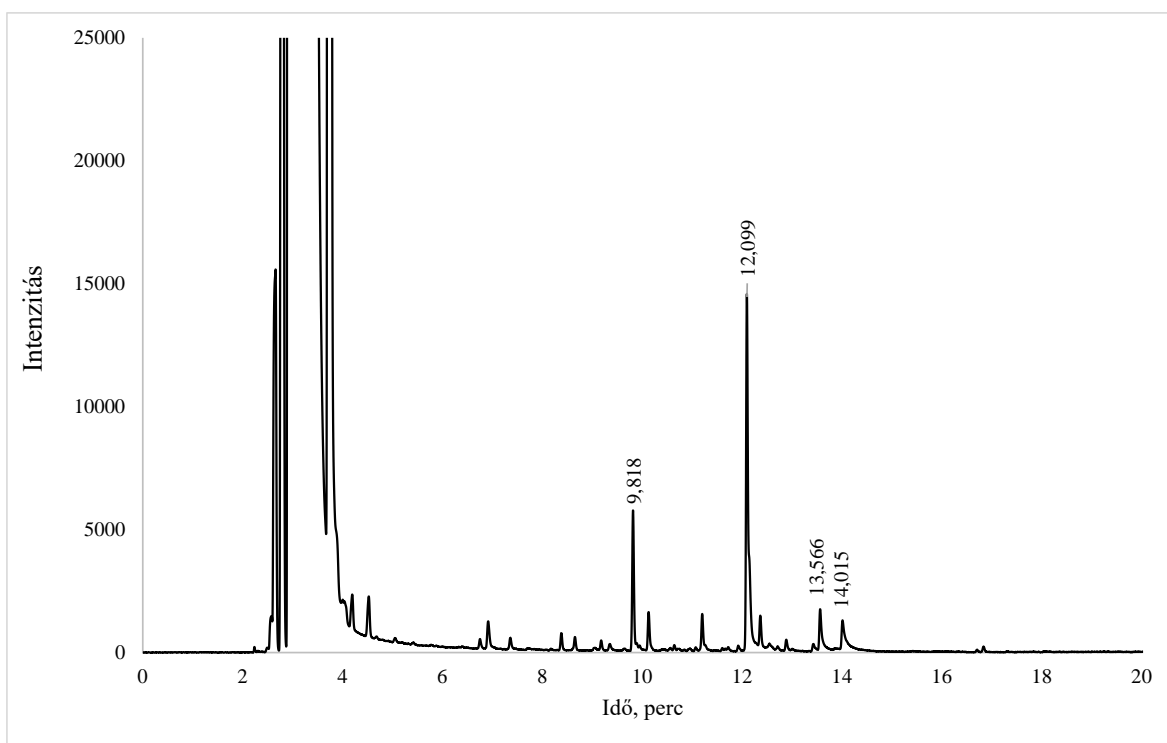
IX. Melléklet: Metanolos borsmenta illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



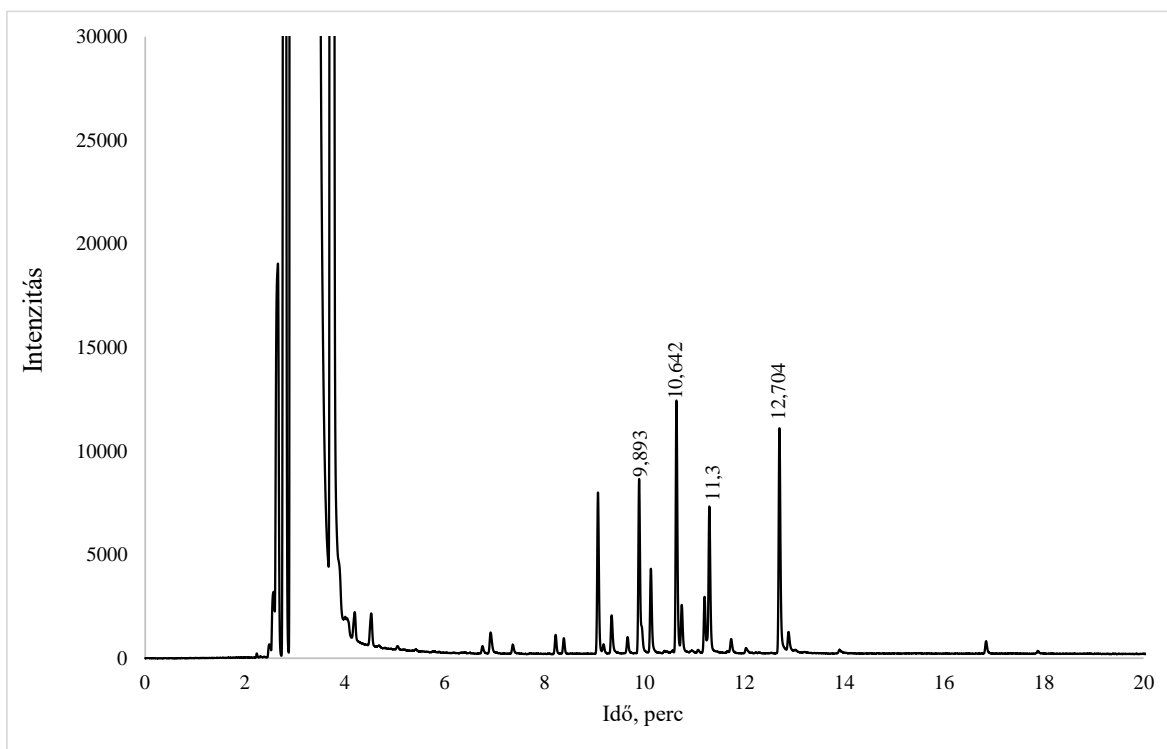
X. Melléklet: Metanolos édeskömény illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



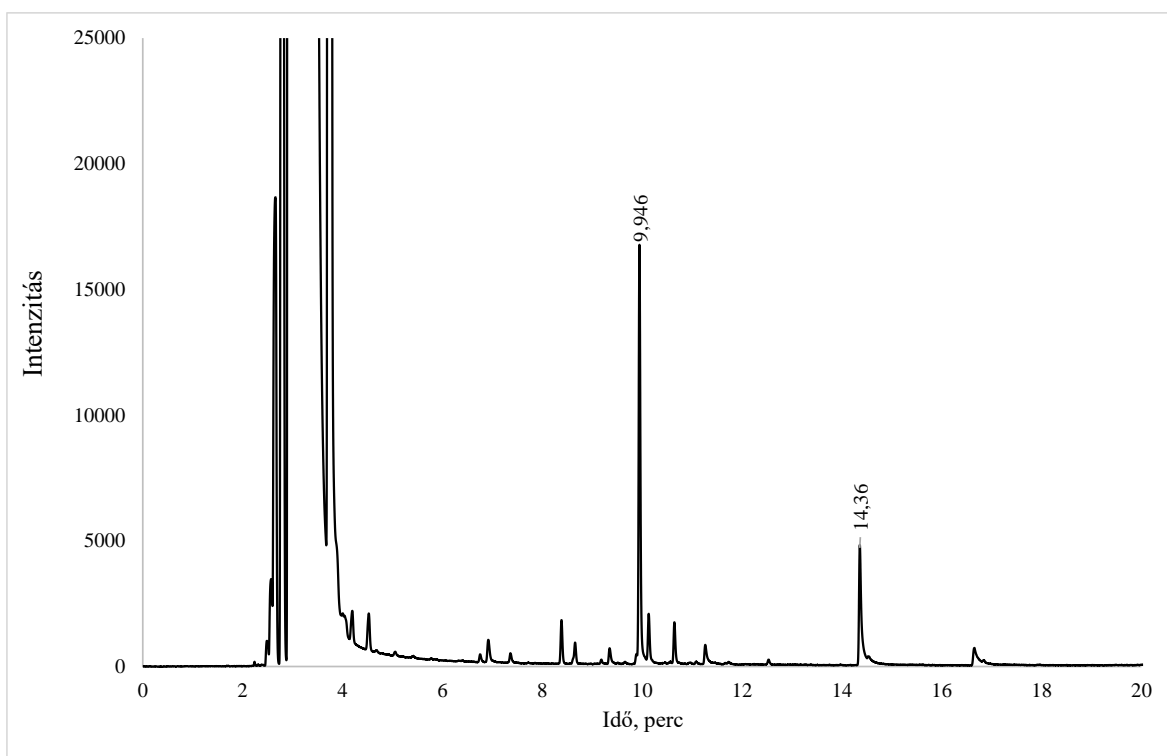
XI. Melléklet: Hexános citromfű illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



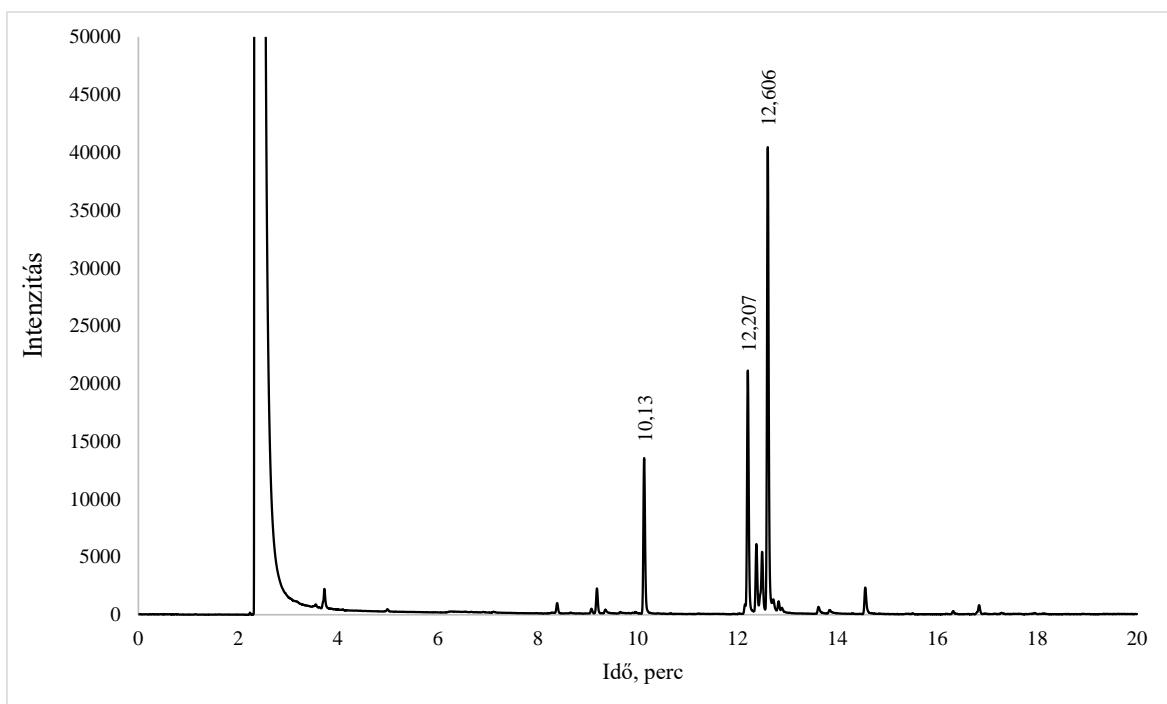
XII. Melléklet: Hexános majoránna illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



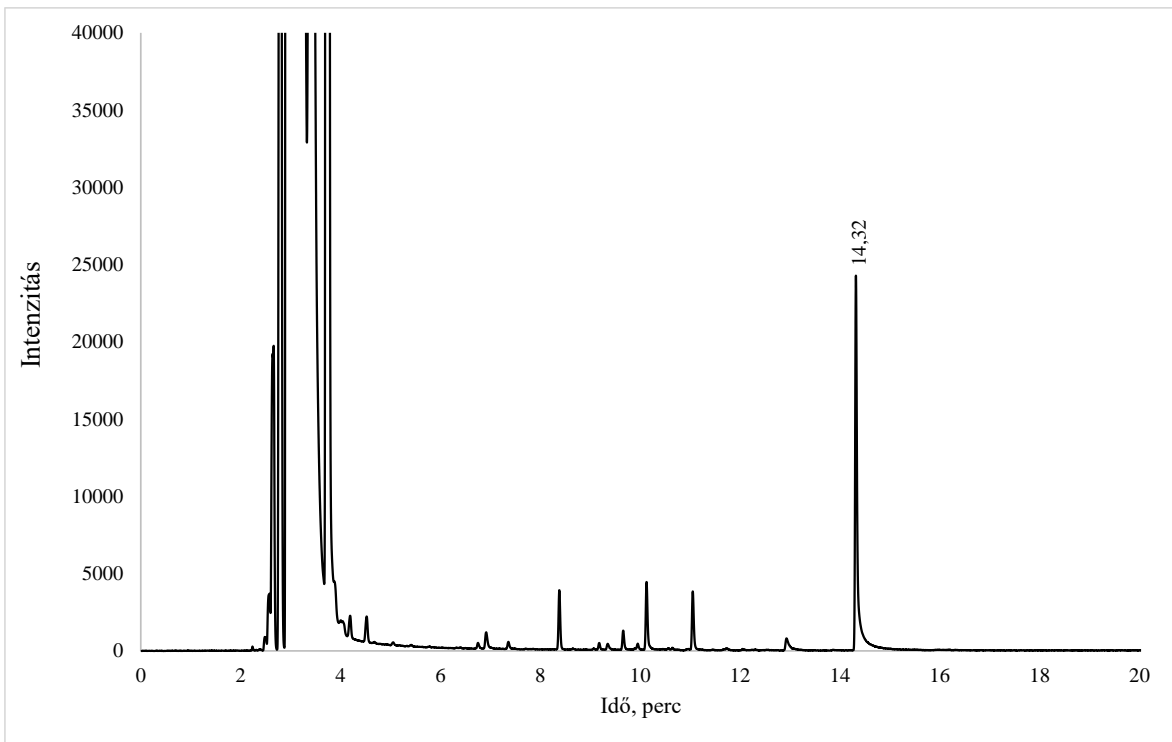
XIII. Melléklet: Hexános kakukkfű illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



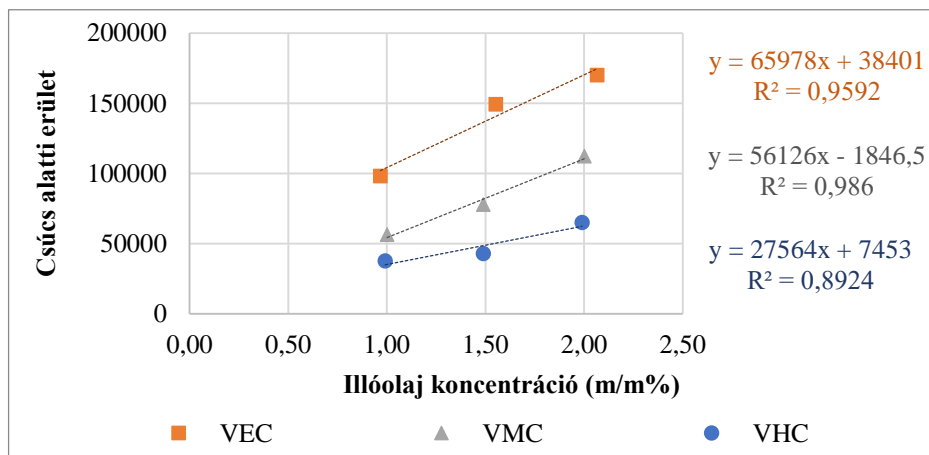
XIV. Melléklet: Hexános borsmenta illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja

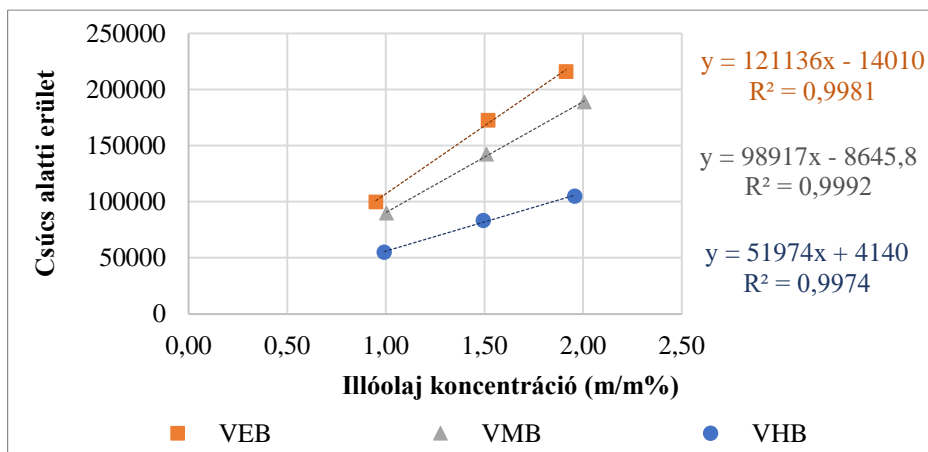
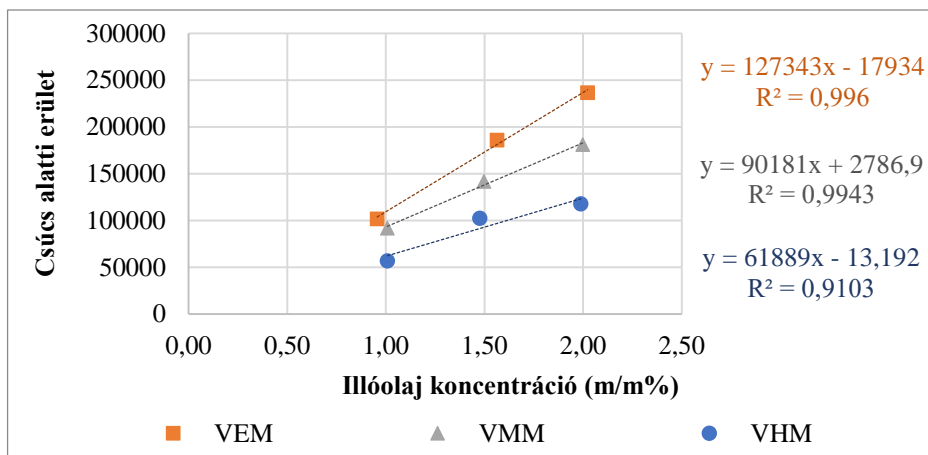
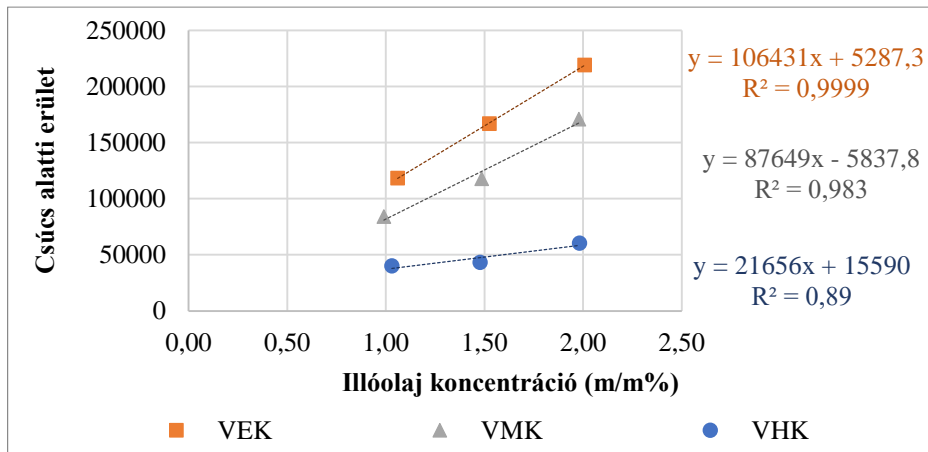


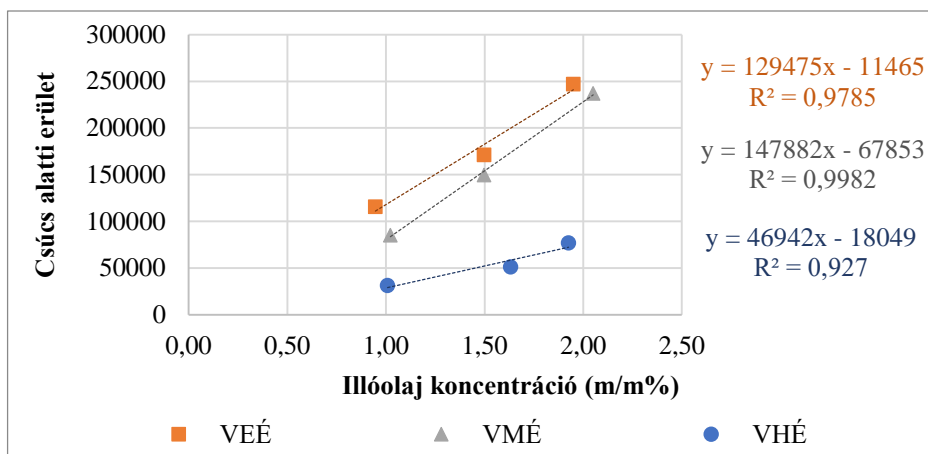
XV. Melléklet: Hexános édeskömény illóolaj oldat gázkromatográfiás kromatogramja



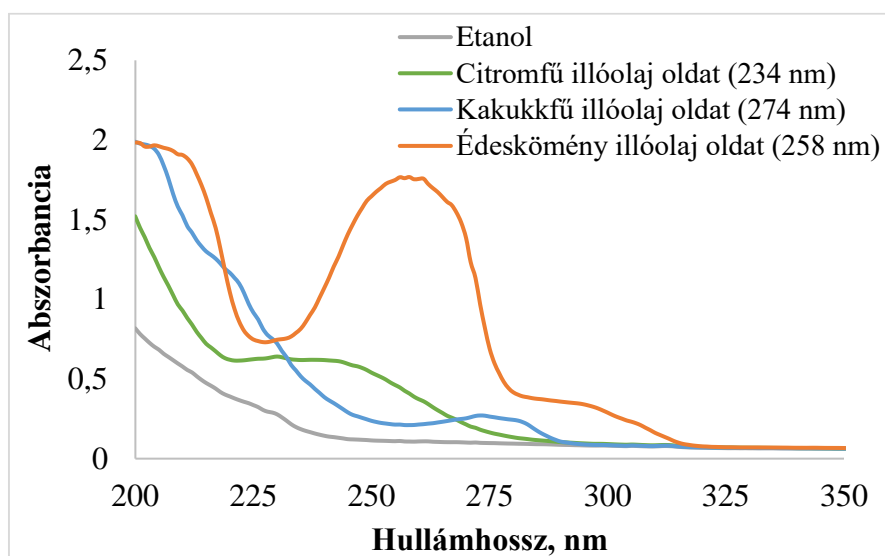
XVI. Melléklet: Illóolaj oldatok csúcsalatti terület alapján felvett kalibráló görbéi



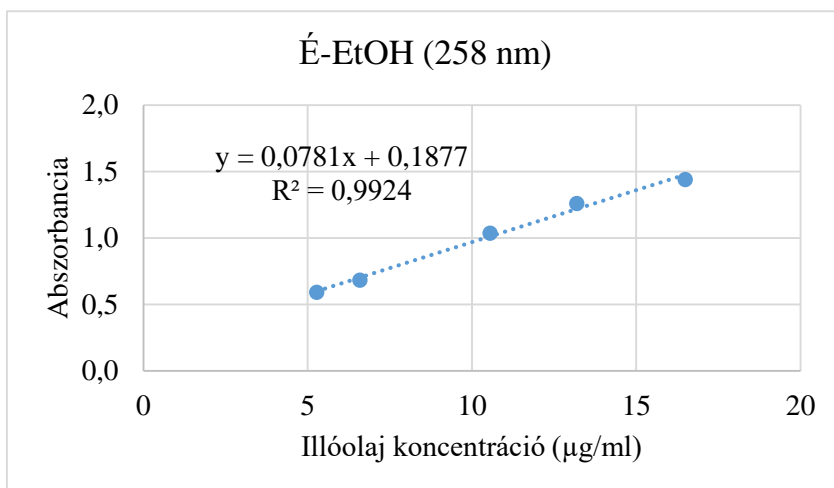
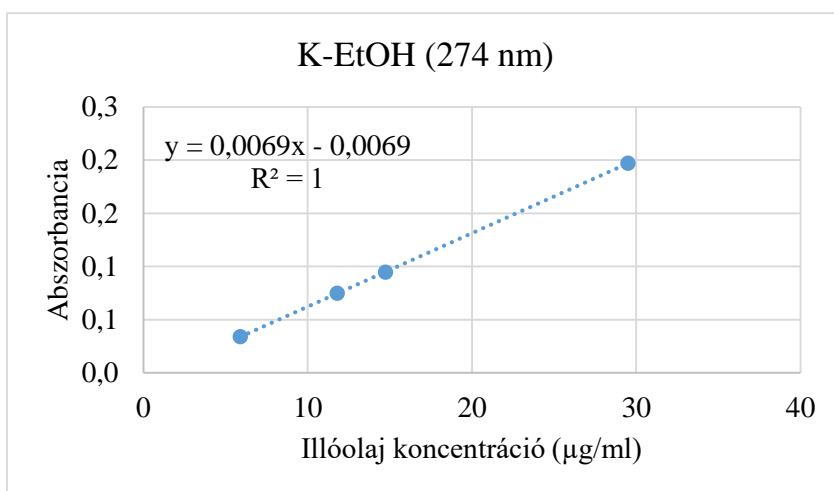
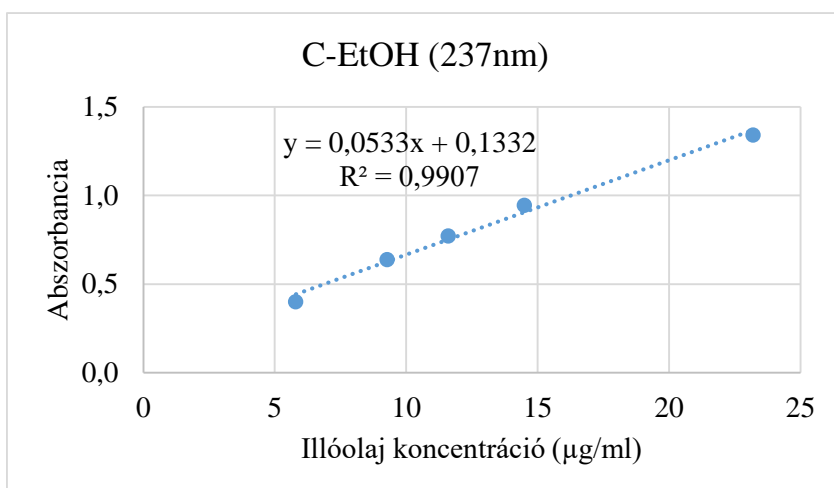


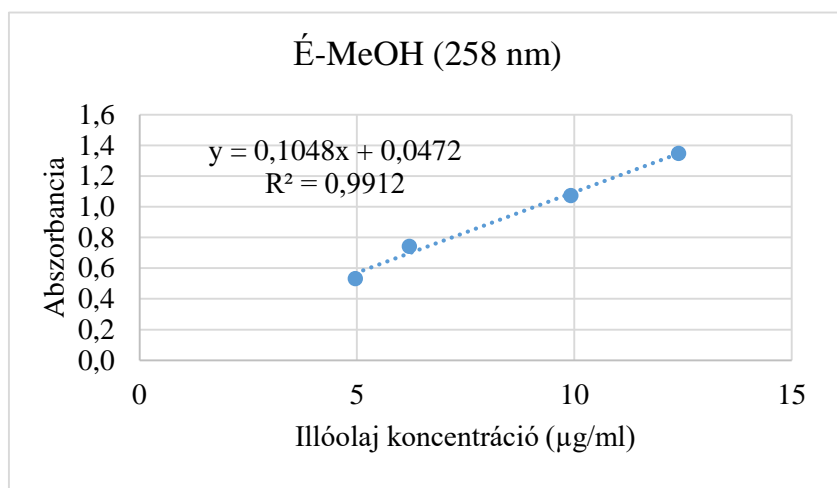
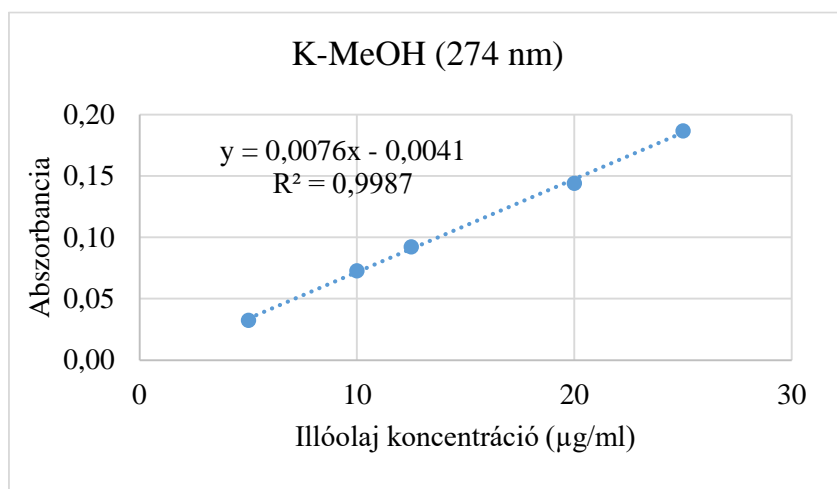
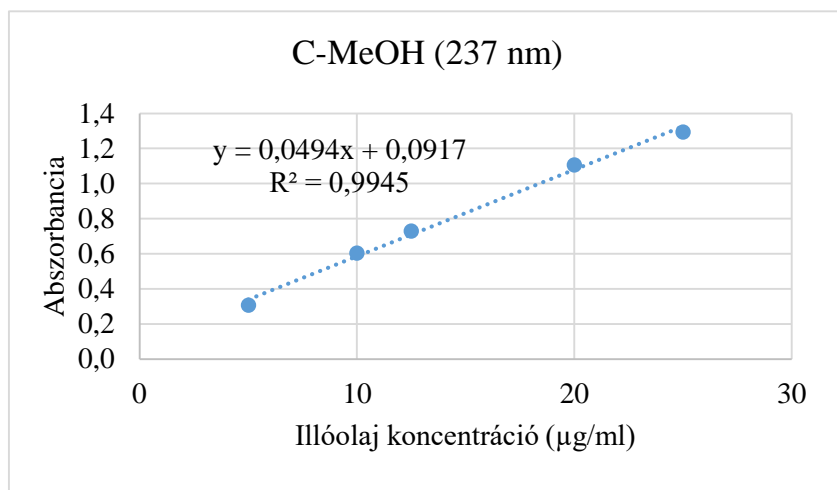


XVII. Melléklet: Illóolaj oldatok abszorbancia spektruma



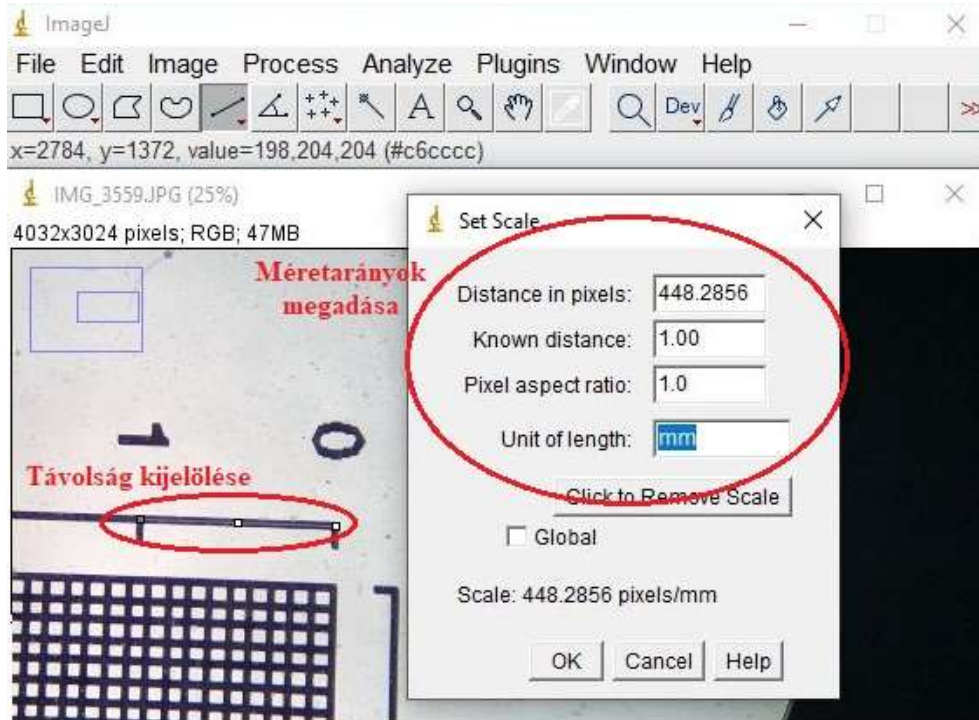
XVIII. Melléklet: Illóolaj oldatok abszorbancia alapján felvett kalibráló görbéi



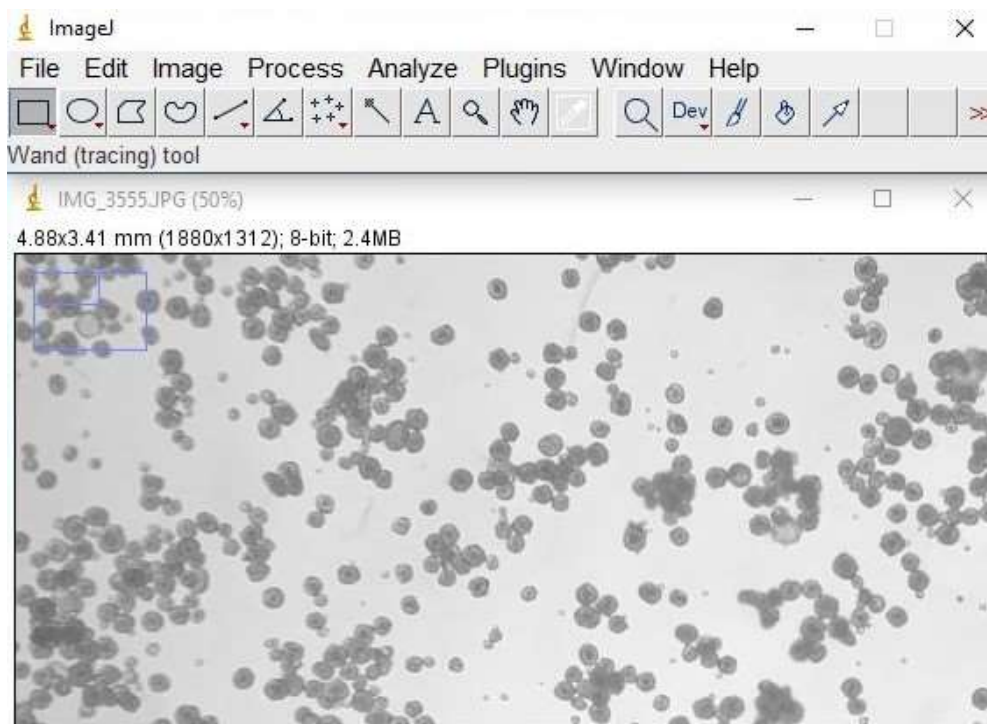


XIX. Melléklet: Szemcsehalmazok méreteloszlásának és átlagos szemcseméretének meghatározása ImageJ szoftver segítségével

1. Referencia méret skáláról készült kép alapján a méretarányok megadása a programban.



2. Szemcsehalmazról készült kép betöltése, majd módosítása: háttér kiszűrése, szemcsék határainak kijelölése.



3. A kijelölt szemcsék területének meghatározása (vizsgált szemcse darabszám: 500-1000 db)

Results

Kijelölt szemcsék felületének meghatározása

| | Area | Mean | Min | Max | Circ. | AR | Round | Solidity |
|----|-----------|------|-----|-----|-----------|-----------|-----------|----------|
| 12 | 0.0020226 | 0 | 0 | 0 | 0.9151256 | 1.1377674 | 0.8789142 | 0.93750 |
| 13 | 0.0018675 | 0 | 0 | 0 | 0.9072593 | 1.1067476 | 0.9035484 | 0.93423 |
| 14 | 0.0024406 | 0 | 0 | 0 | 0.8730505 | 1.0309539 | 0.9699755 | 0.92939 |
| 15 | 0.0019080 | 0 | 0 | 0 | 0.8859921 | 1.2155368 | 0.8226818 | 0.92483 |
| 16 | 0.0018945 | 0 | 0 | 0 | 0.9131921 | 1.0799483 | 0.9259703 | 0.93046 |

4. A területek alapján a szemcsék átlagos átmérőjének meghatározása (egyenlet) majd a halmaz átlagos szemcseátmérőjének meghatározása (egyenlet)

$$d_{sz,i} = 2 \cdot \sqrt{\frac{T}{\pi}}$$

$$\bar{d}_{sz} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{sz,i}}{n}$$

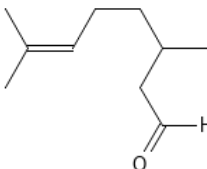
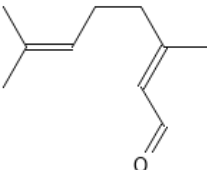
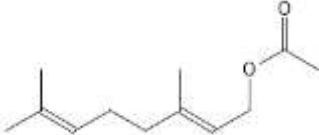
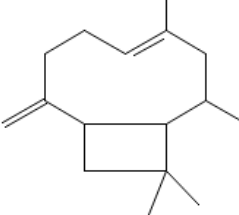
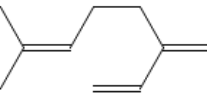
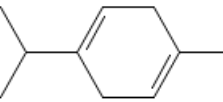
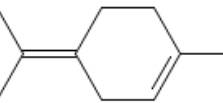
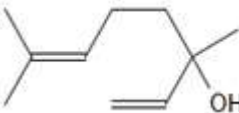
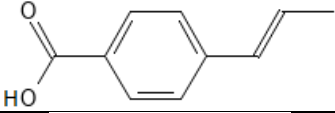
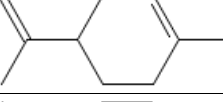
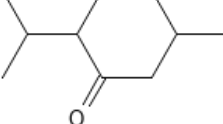
Ahol:

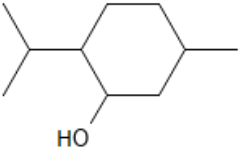
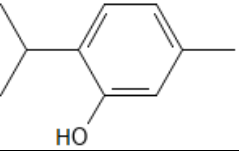
- T: adott szemcse esetében meghatározott terület, mm²
- $d_{sz,i}$: adott szemcse átlagos átmérője, mm
- \bar{d}_{sz} : a szemcsehalmaz átlagos átmérője, mm
- n: szemcsék összes darabszáma

XX. Melléklet: Szerkezeti csoportok hozzájárulása oldhatósági paraméter komponensekhez [84]

| Szerkezeti csoport | F_{di} ($J^{1/2}cm^{3/2}/mol$) | F_{pi} ($J^{1/2}cm^{3/2}/mol$) | E_{hi} (J/mol) | V_i (cm^3/mol) |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| -CH ₃ | 420 | 0 | 0 | 33,5 |
| -CH ₂ - | 270 | 0 | 0 | 16,1 |
| =CH ₂ | 400 | 0 | 0 | 28,5 |
| -CH< | 80 | 0 | 0 | -1 |
| -CH= | 200 | 0 | 0 | 13,5 |
| >C< | -70 | 0 | 0 | -19,2 |
| =C< | 70 | 0 | 0 | -5,5 |
| Hat tagú gyűrű (V_i esetén 5 vagy több tagú gyűrű) | 1620 | 0 | 0 | 16 |
| Aromás gyűrű | 1430 | 110 | 0 | - |
| Aromás gyűrű funkciós csoporttal | 1270 | 110 | 0 | - |
| Gyűrű (V_i esetén 3-4 tagú gyűrű) | 190 | 0 | 0 | 28 |
| -OH | 210 | 500 | 20000 | 10 |
| -O- | 100 | 400 | 3000 | 3,8 |
| -COH | 470 | 800 | 4500 | 22,3 |
| -CO- | 290 | 770 | 2000 | 10,8 |
| -COOH | 530 | 420 | 10000 | 28,5 |
| -COO- | 390 | 490 | 7000 | 18 |
| HCOO- | 530 | 0 | 0 | 32,5 |
| Gyűrűs szerkezet esetén kettős kötéseként | - | - | - | -2,2 |
| -OH (V_i esetén szomszédos vagy azonos C-n lévő csoportok esetén) | - | - | - | 13 |

XXI. Melléklet: Főbb illóolajkomponensek oldhatósági paraméterei

| Név | Illóolaj | Szerkezet | δ_{di} , ((J/cm ³) ^{1/2}) | δ_{pi} , ((J/cm ³) ^{1/2}) | δ_{hi} , ((J/cm ³) ^{1/2}) |
|------------------------|----------------------|---|---|---|---|
| <i>Citronellal</i> | Citromfű |  | 16,2 | 4,5 | 5,0 |
| <i>Citral</i> | Citromfű |  | 16,4 | 4,7 | 5,1 |
| <i>Geranyl-acetate</i> | Citromfű |  | 15,8 | 2,3 | 5,7 |
| <i>Caryophyllene</i> | Citromfű Kakukkfű |  | 16,3 | 0,0 | 0,0 |
| <i>Myrcene</i> | Majoranna |  | 15,8 | 0,0 | 0,0 |
| <i>Terpinene</i> | Majoranna |  | 23,5 | 1,0 | 0,0 |
| <i>Terpinolene</i> | Majoranna |  | 23,9 | 1,0 | 0,0 |
| <i>Linalol</i> | Majoranna |  | 16,2 | 2,9 | 10,8 |
| <i>Anethole</i> | Édeskömény |  | 24,3 | 3,9 | 28,0 |
| <i>Limonene</i> | Borsmenta |  | 26,8 | 1,1 | 0,0 |
| <i>Menthone</i> | Borsmenta |  | 25,3 | 4,0 | 12,6 |

| | | | | | |
|-----------------|-----------|---|------|-----|------|
| <i>Menthole</i> | Borsmenta |  | 25,7 | 6,1 | 4,0 |
| <i>Thymol</i> | Kakukkfű |  | 23,7 | 4,7 | 13,6 |

XXII. Melléklet: Előállított szemcsehalmazok DSC elemzésének első felfűtési szakaszából származó eredményei

| Minta | T _g , °C | T _{m1} , °C | ΔH _{m1} , J/g | T _{m2} , °C | ΔH _{m2} , J/g | X _c , % |
|--------------------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| Granulátum | | | | | | |
| <i>P</i> | 69,8 | 158,8 | -2,2 | 181,3 | -37,2 | 42,0 |
| <i>F</i> | 63,8 | 154,7 | -32,5 | - | - | 34,6 |
| Mikroszemcse | | | | | | |
| <i>P</i> | 65,3 | 176,6 | -53,8 | - | - | 57,2 |
| <i>F</i> | 63,6 | 149,8 | 175,3 | -14,8 | -1,4 | 17,2 |
| <i>PLA_DKM_50</i> | 67,1 | 177,7 | -56,2 | - | - | 59,8 |
| <i>PLA_DKM_100</i> | 78,8 | 177,5 | -55,1 | - | - | 58,6 |
| <i>PLA_DKM_200</i> | 83,8 | 177,5 | -54,5 | - | - | 58,0 |
| <i>PLA_K_50</i> | 74,0 | 178,0 | -46,6 | - | - | 49,6 |
| <i>PLA_K_100</i> | 73,5 | 177,4 | -50,4 | - | - | 53,6 |
| <i>PLA_K_200</i> | 75,4 | 177,0 | -53,4 | - | - | 56,8 |

XXIII. Melléklet: Előállított szemcsehalmazok DSC elemzésének második felfűtési szakaszából származó eredményei

| Minta | T _g , °C | T _{cc1} , °C | ΔH _{cc1} , J/g | T _{cc2} , °C | ΔH _{cc2} , J/g | T _{m1} , °C | ΔH _{m1} , J/g | T _{m2} , °C | ΔH _{m2} , J/g | X _c , % |
|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| Granulátum | | | | | | | | | | |
| <i>P</i> | 61,5 | 113,9 | 16,3 | - | - | 177,6 | -27,9 | - | - | 12,4 |
| <i>F</i> | 60,7 | 117,0 | 1,2 | - | - | 152,0 | -2,1 | - | - | 1,0 |
| Mikroszemcse | | | | | | | | | | |
| <i>P</i> | 61,0 | 104,6 | 27,0 | 162,6 | 3,0 | 177,1 | -45,2 | - | - | 16,1 |
| <i>F</i> | 60,1 | 109,4 | 1,4 | - | - | 151,7 | -1,5 | 175,5 | -1,0 | 1,2 |
| <i>PLA_DKM_50</i> | 61,3 | 103,7 | 18,1 | 162,6 | 3,3 | 177,0 | 44,2 | - | - | 24,3 |
| <i>PLA_DKM_100</i> | 61,4 | 104,7 | 22,8 | 163,0 | 3,0 | 177,7 | 44,2 | - | - | 19,6 |
| <i>PLA_DKM_200</i> | 61,1 | 104,2 | 20,2 | 162,4 | 2,8 | 177,0 | 43,2 | - | - | 21,5 |
| <i>PLA_K_50</i> | 61,2 | 96,1 | 16,8 | 161,7 | 2,9 | 177,0 | 42,5 | - | - | 24,2 |
| <i>PLA_K_100</i> | 60,9 | 97,1 | 19,6 | 161,4 | 3,2 | 176,6 | 46,6 | - | - | 25,3 |
| <i>PLA_K_200</i> | 60,9 | 97,1 | 19,3 | 161,2 | 3,4 | 176,5 | 46,9 | - | - | 25,8 |

XXIV. Melléklet: Adszorpciót követően a szemcsehalmazok DSC elemzésének első felfűtési szakaszából származó eredményei

| Minta | T _g , °C | T _{m1} , °C | ΔH _{m1} , J/g | T _{m2} , °C | ΔH _{m2} , J/g | X _c , % |
|----------------|---------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|
| Granulátum | | | | | | |
| PEC | 67,8 | 157,3 | -7,4 | 177,5 | -42,1 | 52,6 |
| PEK | 67,9 | 159,0 | -3,6 | 180,3 | -44,6 | 51,3 |
| PEÉ | 67,9 | 163,2 | -2,5 | 179,2 | -40,0 | 45,2 |
| PEM | 67,2 | 158,7 | -4,0 | 181,0 | -43,5 | 50,5 |
| PEB | 68,4 | 160,3 | -2,1 | 182,3 | -39,7 | 44,5 |
| FEC | 64,0 | 155,5 | -42,7 | - | - | 45,4 |
| FEK | 64,0 | 154,9 | -41,9 | - | - | 44,5 |
| FEÉ | 63,8 | 155,3 | -40,0 | - | - | 42,5 |
| Mikroszemcse | | | | | | |
| PE | 66,0 | 176,6 | -52,9 | - | - | 56,3 |
| PEC | 67,2 | 176,7 | -53,2 | - | - | 56,6 |
| PET | 67,0 | 176,6 | -53,5 | - | - | 56,9 |
| FE | 63,7 | 150,1 | -17,4 | 175,5 | -1,5 | 20,2 |
| FEC | 64,2 | 151,1 | -17,4 | 175,1 | -1,6 | 20,2 |
| FEK | 64,9 | 150,1 | -17,6 | 175,0 | -1,2 | 20,1 |
| FEÉ | 63,1 | 149,6 | -16,5 | 175,1 | -1,2 | 18,9 |
| PLA_DKM_50_MC | 66,2 | 177,6 | -53,9 | - | - | 57,4 |
| PLA_DKM_50_MK | 65,3 | 177,6 | -51,6 | - | - | 54,9 |
| PLA_DKM_50_MÉ | 67,6 | 178,2 | -52,1 | - | - | 55,5 |
| PLA_DKM_100_MC | 69,5 | 177,3 | -56,1 | - | - | 59,7 |
| PLA_DKM_100_MK | 66,8 | 177,9 | -52,6 | - | - | 56,0 |
| PLA_DKM_200_MC | 66,6 | 177,1 | -55,8 | - | - | 59,4 |
| PLA_DKM_50_EK | 67,9 | 177,9 | -52,5 | - | - | 55,9 |
| PLA_DKM_100_EK | 67,3 | 176,9 | -55,4 | - | - | 59,0 |
| PLA_DKM_200_EK | 69,7 | 177,0 | -54,7 | - | - | 58,2 |
| PLA_K_50_MC | 68,1 | 177,7 | -53,8 | - | - | 57,2 |
| PLA_K_50_MK | 66,9 | 178,0 | -51,3 | - | - | 54,6 |
| PLA_K_50_MÉ | 66,5 | 178,3 | -51,2 | - | - | 54,5 |
| PLA_K_100_MC | 67,4 | 178,0 | -50,8 | - | - | 54,0 |
| PLA_K_200_MC | 67,4 | 177,6 | -51,2 | - | - | 54,5 |
| PLA_K_50_EC | 67,1 | 177,6 | -53,2 | - | - | 56,6 |
| PLA_K_50_EK | 67,2 | 178,4 | -52,2 | - | - | 55,5 |
| PLA_K_50_EÉ | 67,6 | 177,5 | -53,6 | - | - | 57,0 |
| PLA_K_100_EC | 69,0 | 178,3 | -51,0 | - | - | 54,2 |
| PLA_K_200_EC | 69,0 | 177,5 | -46,4 | - | - | 49,3 |

XXV. Melléklet: Adszorpciót követően a szemcsehalmazok DSC elemzésének második felfűtési szakaszából származó eredményei

| Minta | T _g , °C | T _{cc1} , °C | ΔH _{cc1} , J/g | T _{cc2} , °C | ΔH _{cc2} , J/g | T _{m1} , °C | ΔH _{m1} , J/g | T _{m2} , °C | ΔH _{m2} , J/g | X _c , % |
|----------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------|
| Granulátum | | | | | | | | | | |
| PEC | 61,8 | 130,8 | 14,6 | - | - | 177,1 | -15,1 | - | - | 0,5 |
| PEK | 61,6 | 129,8 | 17,4 | - | - | 177,0 | -19,7 | - | - | 2,5 |
| PEÉ | 61,9 | 128,6 | 23,6 | - | - | 177,6 | -29,0 | - | - | 5,7 |
| PEM | 61,4 | 123,8 | 14,6 | - | - | 176,2 | -25,1 | - | - | 11,2 |
| PEB | 61,5 | 130,1 | 14,9 | - | - | 175,8 | -16,3 | - | - | 1,5 |
| FEC | 60,0 | - | - | - | - | 151,1 | -0,4 | - | - | 0,4 |
| FEK | 60,3 | 118,4 | 0,8 | - | - | 150,8 | -1,1 | - | - | 0,4 |
| FEÉ | 60,4 | 117,3 | 1,4 | - | - | 150,5 | -3,5 | - | - | 2,3 |
| Mikroszemcse | | | | | | | | | | |
| PE | 62,0 | 104,7 | 25,1 | 163,4 | 3,2 | 178,4 | -43,6 | - | - | 16,3 |
| PEC | 61,5 | 104,5 | 26,8 | 163,2 | 3,3 | 178,5 | -44,5 | - | - | 15,3 |
| PEK | 61,6 | 104,7 | 24,3 | 163,1 | 3,1 | 178,3 | -43,8 | - | - | 17,4 |
| FE | 59,2 | 108,3 | 2,0 | - | - | 151,0 | -1,5 | 174,9 | -1,1 | 0,6 |
| FEC | 60,0 | 109,5 | 1,5 | - | - | 152,0 | -1,7 | 176,2 | -0,9 | 1,2 |
| FEK | 59,1 | 108,2 | 1,6 | - | - | 151,2 | -1,6 | 174,9 | -0,8 | 0,7 |
| FEÉ | 59,0 | 108,3 | 0,7 | - | - | 150,7 | -1,3 | 174,3 | -0,7 | 1,3 |
| PLA_DKM_50_MC | 61,2 | 103,5 | 16,5 | 162,5 | 3,1 | 177,2 | 43,6 | - | - | 25,5 |
| PLA_DKM_50_MK | 61,1 | 103,3 | 16,5 | 162,5 | 2,6 | 177,1 | 43,1 | - | - | 25,5 |
| PLA_DKM_50_MÉ | 61,4 | 103,2 | 16,0 | 162,6 | 2,9 | 177,8 | 44,2 | - | - | 26,9 |
| PLA_DKM_100_MC | 60,8 | 104,7 | 25,1 | 162,6 | 2,7 | 177,0 | 43,5 | - | - | 16,8 |
| PLA_DKM_100_MK | 61,2 | 104,7 | 21,7 | 163,2 | 2,9 | 177,9 | 41,1 | - | - | 17,5 |
| PLA_DKM_200_MC | 61,0 | 104,2 | 21,2 | 162,4 | 3,1 | 177,1 | 45,4 | - | - | 22,5 |
| PLA_DKM_50_EK | 61,6 | 103,4 | 15,2 | 162,3 | 2,7 | 177,5 | 42,5 | - | - | 26,2 |
| PLA_DKM_100_EK | 60,6 | 104,3 | 21,6 | 162,5 | 3,3 | 176,8 | 43,7 | - | - | 19,9 |
| PLA_DKM_200_EK | 61,0 | 104,0 | 18,2 | 162,5 | 2,9 | 177,2 | 43,4 | - | - | 23,7 |
| PLA_K_50_MC | 60,9 | 96,4 | 15,8 | 160,5 | 3,6 | 176,5 | 46,9 | - | - | 29,3 |
| PLA_K_50_MK | 61,1 | 96,4 | 14,9 | 161,8 | 3,2 | 176,9 | 45,4 | - | - | 29,0 |
| PLA_K_50_MÉ | 61,0 | 96,3 | 14,7 | 161,7 | 3,0 | 177,2 | 44,7 | - | - | 28,6 |
| PLA_K_100_MC | 61,2 | 97,6 | 18,4 | 161,8 | 3,2 | 177,1 | 44,6 | - | - | 24,6 |
| PLA_K_200_MC | 61,0 | 97,7 | 21,4 | 161,6 | 3,6 | 177,0 | 45,5 | - | - | 21,7 |
| PLA_K_50_EC | 60,8 | 96,1 | 15,1 | 161,5 | 3,0 | 176,6 | 46,4 | - | - | 30,1 |
| PLA_K_50_EK | 62,0 | 96,2 | 14,5 | 161,8 | 2,8 | 177,4 | 45,0 | - | - | 29,4 |
| PLA_K_50_EÉ | 60,9 | 95,7 | 15,5 | 161,6 | 3,2 | 176,6 | 46,6 | - | - | 29,7 |
| PLA_K_100_EC | 61,4 | 97,7 | 18,2 | 162,0 | 3,3 | 177,6 | 44,8 | - | - | 24,9 |
| PLA_K_200_EC | 61,0 | 98,0 | 20,8 | 161,6 | 3,1 | 177,0 | 45,9 | - | - | 23,4 |