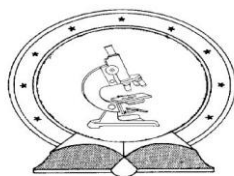


DE TTK



1949

FUNKCIONALIZÁLT SZILIKA AEROGÉLEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS LEHETSÉGES ALKALMAZÁSI TERÜLETEIK FELDERÍTÉSE

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Bereczki Helga Fruzsina

Témavezető: Dr. Lázár István, egyetemi docens

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémiai Doktori Iskola
Debrecen, 2017.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémiai Doktori Iskola Koordinációs és analitikai kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen,

.....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Bereczki Helga Fruzsina doktorjelölt 2011-2014 között a fent megnevezett Doktori Iskola Koordinációs és analitikai kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen,

.....

a témavezető aláírása

Funkcionalizált szilika aerogélek előállítása és lehetséges alkalmazási területeik felderítése

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében a Kémia tudományágban

Írta: Bereczki Helga Fruzsina, okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Doktori Iskolája „Koordinációs és analitikai kémia” programjának keretében

Témavezető: Dr. Lázár István

A doktori szigorlati bizottság:

Elnök: Dr. Kéki Sándor
Tagok: Dr. Gáspár Attila
Dr. Hannus István

A doktori szigorlat időpontja: 2015.december 9.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

Elnök: Dr.
Tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Köszönetnyilvánítás

Őszinte hálával tartozom témavezetőmnek, Dr. Lázár István egyetemi docensnek, aki végtelen türelemmel és odafigyeléssel irányította munkámat.

Köszönettel tartozom a Richter Gedeon Talentum Alapítványnak, hogy PhD ösztöndíjamat biztosította és hogy nagy mértékben hozzájárult kutatásom anyagi háttérének fedezéséhez.

Köszönöm Prof. Dr. Fábián István tanszékvezető egyetemi tanárnak, a Koordinációs és analitikai kémiai doktori program vezetőjének, hogy lehetővé tette doktori munkámat a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén.

Szeretném megköszönni Dr. Daróczi Lajosnak és Dr. Csík Attilának a SEM felvételek elkészítését, Dr. Manó Sándornak a nyomószilárdság-mérések elvégzését, Dr. Deák Györgynek a GPC mérések során nyújtott segítségét, Dr. Kiss Attilának az FT-IR spektrumok felvételét, Dr. Baranyai Edinának és Harangi Sándornak az ICP-OES vizsgálatok során nyújtott segítségét, valamint Dr. Nagy Lajosnak az ESI-MS spektrumok elkészítését.

Köszönettel tartozom Tóth-Győri Enikőnek a sok támogatásáért és vidám pillanatért. Köszönöm Veres Péternek és a D505 labor minden dolgozójának, hogy munkámat segítették. Köszönöm Donka Andrásnak és a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék minden munkatársának, hogy mind szakmailag, mind emberileg támogattak.

Köszönetemet szeretném kifejezni Prof. Dr. Gáspár Vilmos nyugalmazott egyetemi tanárnak, a Kémiai Tudományok Doktori Iskola egykori vezetőjének támogatásáért és hasznos tanácsaiért.

Hálával tartozom a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének, hogy az értekezésem megírását lehetővé tette. Köszönöm Dr. Vad Kálmánnak, Dr. Takáts Viktornak és a Hideglabor minden kedves

dolgozójának, hogy hasznos szakmai tanácsaikkal támogatták munkámat és hogy barátként álltak mellettem.

Végül, de nem utolsó sorban mély hálával tartozom szüleimnek, húgomnak, kedvesemnek és barátaimnak, szeretetükért és biztatásukért.

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	I
Rövidítések jegyzéke.....	VI
1 BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	1
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	3
2.1 Az aerogélek története	3
2.2 Szilika aerogélek.....	4
2.2.1 A szilika aerogélek előállítása.....	5
2.2.2 A szilika aerogélek szerkezete	9
2.2.3 A szilika aerogélek gyakorlati alkalmazása	12
2.3 Funkcionalizált szilika aerogélek	14
2.4 Szilika aerogél kompozitok	19
2.4.1 Szilika aerogél nanokompozitok.....	20
2.4.2 Szilika aerogél-polimer kompozitok.....	21
2.4.3 A szilika aerogélek, mint szervesetlen töltőanyagok	23
2.5 A monolitikus szilikagélek alkalmazása a nagynyomású folyadékromatográfiában.....	24
3 KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	27
3.1 A felhasznált vegyszerek	27
3.2 Natúr és funkcionizált szilika aerogélek előállítása.....	28
3.2.1 Natúr szilika aerogél előállítása (Si-0).....	28
3.2.2 Hexadecil-csoportokkal funkcionizált szilika aerogél előállítása (Si-C16)	29
3.2.3 3-Glicidoxi-propil-csoportokkal funkcionizált szilika aerogél előállítása (Si-Gly)	29
3.2.4 Kryptofix[2.2]-vel funkcionizált szilika aerogél előállítása (Si- Kry) ..	29
3.2.5 Cu(II)-ciklám komplexszel funkcionizált szilika aerogél előállítása (CuAM14).....	30
3.2.6 Cu(II)-ciklén komplexszel funkcionizált szilika aerogél előállítása (CuAM12).....	31

3.3	Funkcionalizált szilika aerogél-PMMA kompozitok előállítása ...	31
3.4	Aerogél alapú nagynyomású folyadékkromatográfiás kolonnák előállítása	32
3.5	Vizsgálati módszerek és technikák	33
3.5.1	Nagynyomású folyadékkromatográfia	33
3.5.2	Aerogél-PMMA kompozitok mechanikai tulajdonságainak vizsgálata	33
3.5.3	Kísérletek szimulált testfolyadékban	35
3.5.4	Katalitikus vizsgálatok	35
3.5.5	Egyéb kísérleti technikák	36
4	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK	38
4.1	Funkcionalizált aerogélek előállítása és szerkezetének vizsgálata	38
4.1.1	Előállítás	38
4.1.2	Morfológia	42
4.1.3	Összetétel	47
4.2	Funkcionalizált aerogélek alkalmazhatósága nagynyomású folyadékkromatográfiás állófázisokként	51
4.2.1	Aerogél alapú kolonnák előállítása	51
4.2.2	Retenciós mechanizmus és szelektivitás vizsgálata	53
4.2.3	Elválasztási hatékonyság	60
4.2.4	Mechanikai stabilitás	64
4.3	Funkcionalizált aerogélek alkalmazhatósága PMMA töltőanyagaiként	66
4.3.1	Kompozitok előállítása és szerkezetének vizsgálata	67
4.3.2	Mechanikai tulajdonságok	71
4.3.3	Kísérletek szimulált testfolyadékban	73
4.4	Funkcionalizált aerogélek alkalmazhatósága katalizátorként	76
4.4.1	Katalitikus aktivitás	77
4.4.2	Újrahasznosíthatóság	81
5	ÖSSZEFOGLALÁS	84
6	SUMMARY	88

7	IRODALOMJEGYZÉK.....	91
8	PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE.....	106

Rövidítések jegyzéke

AIBN	azo-bisz-izobutironitril
BET	Bruanauer-Emett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C16TMS	hexadecil-trimetoxi-szilán
CHPO	kumén-hidroperoxid
ciklám	1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán
ciklén	1,4,7,10-tetraazaciklododekán
CPTMS	3-klórpropil-trimetoxi-szilán
CuAM12	[ciklén-Cu] komplexszel funkcionalizált szilika aerogél
CuAM14	[ciklám-Cu] komplexszel funkcionalizált szilika aerogél
CVD	kémiai gőzdepozíció
$d_{\text{átlag}}$	átlagos pórusátmérő
DIPEA	N,N-diizopropil-etilamin
DMF	N,N'-dimetil-formamid
DMSO	dimetil-szulfoxid
ESI-MS	elektroporlasztásos ionforrással felszerelt tömegspektrométer
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GPC	gélpermeációs kromatográfia
GPTMS	(3-glicidoxi)-propil-trimetoxi-szilán
HPLC	nagynyomású folyadékkromatográfia
ICP-OES	induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
Kryptofix[2.2]	1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diaza-ciklooktadekán
MMA	metil-metakrilát
ICP-OES	induktív csatolású optikai emissziós spektrometria
PDI	polidiszperzitás index
PMMA	poli(metil-metakrilát)
RHETP	redukált elméleti tányérmagasság
S_{BET}	többpontos BET-módszerrel számított fajlagos felület
SBF	szimulált testfolyadék
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
Si-0	natúr aerogél
Si-0 _{500°C}	500 °C-on hőkezelt natúr szilika aerogél
Si-C16	hexadeci-csoportokkal funkcionalizált szilika aerogél
Si-Gly	(3-glicidoxi)-propil-csoportokkal funkcionalizált szilika aerogél

Si-Kry	Kryptofix[2.2]-vel funkcionizált szilika aerogél
Si-Ph	fenil-csoportokkal funkcionizált szilika aerogél
TEOS	tetraetoxi-ortoszilikát
THF	tetrahidrofurán
TMA	4,N,N-trimetil-anilin
TMOS	tetrametil-ortoszilikát
TOF	katalitikus ciklusfrekvencia
trisz	trisz(hidroximetil)-aminoetán
UHPLC	ultra nagynyomású folyadékkromatográfia

1 BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A szilika aerogélek a világ legkisebb sűrűségű szilárd anyagai közé tartoznak, és számos különleges tulajdonsággal bírnak. Rendkívül nagy a fajlagos felületük ($500\text{--}1200\text{ m}^2/\text{g}$) és porozitásuk ($80\text{--}98,9\%$), kiváló elektromos, hő- és hangszigetelők, valamint saját sűrűségükhöz ($0,003\text{--}0,6\text{ g/cm}^3$) képest kiemelkedő a nyomószilárdságuk. Ezen speciális jellemzőkből adódóan a szilika aerogélek több területen nyertek már felhasználást. Alkalmazzák őket például épületek és üreszközök szigetelőanyagaiként, illetve nagyenergiájú részecskék detektálására és kozmikus porrészecskék befogására is.

A szilika aerogélek az elmúlt közel harminc évben számos anyagtudományi kutatás középpontjában álltak. Ezek azonban csak csekély mértékben terjedtek ki kémiai módosításuk (funkcionalizálásuk) és annak tulajdonságaikra gyakorolt sokrétű hatásának tanulmányozására. Előállítási módszerüknek, a szol-gél eljárásnak köszönhetően a szilika aerogélek igen változatos szerves oldalláncokkal és komplexképzőkkel funkcionálizálhatóak. Az így nyert új anyagok nem csak fizikai tulajdonságaik tekintetében különböznek jelentősen a módosítatlan, ún. natúr aerogélektől, hanem kémiai viselkedésükben is. Ennek köszönhetően olyan területen is felhasználást nyerhetnek, amely a natúr aerogélek esetében elképzelhetetlen lett volna.

A Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén kutatócsoportunk 10 éve folytat vizsgálatokat a szilika aerogélek és kompozitjaik előállítása és vizsgálata területén. Munkánk során előállítottunk többek között mesterséges csontpótlásra, illetve szabályozott hatóanyag-célbajuttatásra szolgáló aerogél alapú kompozitokat, katalitikus hatású titán-dioxid alapú, valamint fluoreszcens és mágneses nanorészecskéket tartalmazó

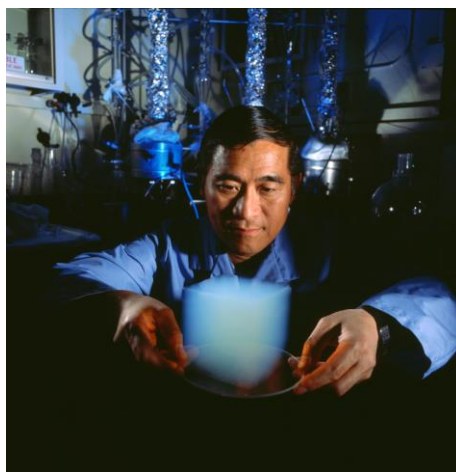
aerogéleket. Ezen kutatásokhoz kapcsolódva kezdtem meg doktori munkámat, melynek kezdetén kettős célt tűztem ki. Először is célom volt új, kémiaiilag módosított szilika aerogélek előállítása valamint szerkezetük, összetételük és morfológiájuk vizsgálata. Tekintettel arra, hogy a funkcionalizált aerogélek a gyakorlatban eddig csak igen minimális felhasználást nyertek, ezért munkám második felében célul tűztem ki az általam előállított új anyagok potenciális alkalmazási lehetőségeinek felderítését. Az aerogélek jellemző tulajdonságainak figyelembe vételével több különböző területet is kiválasztottam annak érdekében, hogy minél szélesebb körben vizsgálhassam meg a funkcionalizált szilika aerogélekben rejlő lehetőségeket. Az előállított aerogéleket nagynyomású folyadékkromatográfiás (HPLC) állófázisként, poli(metil-metakrilát) (PMMA) töltőanyagaiként, valamint katalizátorokként teszteltem.

A fent említett célkitűzéseknek megfelelően olyan funkciócsoportokkal módosítottam az aerogéleket, melyek potenciálisan alkalmassá tehetik őket a kiválasztott célokra. A HPLC-s állófázisokként használt aerogéleket (3-glicidoxi)-propil- illetve hexadecil-csoportokkal, valamint a Kryptofix[2.2] elnevezésű makrociklusos vegyülettel funkcionalizáltam, melyekhez hasonló szerkezetű szerves oldalláncokat elterjedten alkalmaznak a hagyományos kromatográfiás állófázisok előállítása során. A katalizátorként való tesztelés érdekében makrociklusos vegyületek (ciklén illetve ciklám) Cu^{2+} -komplexeit kapcsoltam kovalens kötással a szilika vázhoz. Az aerogélek, mint új típusú kompozit töltőanyagok PMMA-ra gyakorolt hatásának vizsgálata során – irodalmi előzmények hiányában – többféle összetételű aerogélt is kipróbáltam.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Az aerogélek története

Aerogéleket a világon először Samuel Stephens Kistler (1900-1975) amerikai vegyészmérnök állított elő 1931-ben.¹ Egyetemi kutatóévei során kezdett el szuperkritikus folyadékokkal foglalkozni, később pedig különböző gélek ultraszűrőként való alkalmazhatóságát vizsgálta. A két kutatási terület egyesítése eredményezte az aerogélek felfedezését azáltal, hogy Kistler a nedves géleket szuperkritikus körülmények között szárította ki. Ennek eredményeképpen olyan különleges tulajdonságú anyagokat kapott, amelyek mikroszerkezete az új szárítási eljárásnak köszönhetően nagy mértékben egyezett a nedves gélekével. Ez az eredmény azért is volt különösen értékes, mert a 20. század elején a kolloidkémia még eldöntetlen kérdése volt, hogy a géleknek összefüggő, koherens szerkezetük van-e, vagy sem. Mivel szuperkritikus körülmények között a folyadék-gáz határfelület eltűnik, emiatt a pórusokban nem jelentkeznek azok a kapilláris erők, melyek atmoszférikus körülmények között való szárítás során a gélváz zsugorodását illetve összetöredezését okozzák. Így a nedves gélek struktúrája teljes mértékben megőrizhetővé válik. Az aerogélek előállítása ily módon hozzájárult a gélek kovalens kötéseken alapuló, térhálós szerkezetének alátámasztásához. Kistler 1931-ben a *Nature*¹ illetve 1932-ben a *Journal of Physical Chemistry*² folyóiratokban



1. ábra Dr. Peter Tsou, és a kutatócsoportja által előállított, rekord méretű szilika aerogél tömb.

Forrás: <http://stardust.jpl.nasa.gov>

publikálta az aerogélek előállítását bemutató közleményeit. Többféle anyagból kiindulva is szintetizált aerogéleket, például különböző fém-oxidokból, cellulózból, zselatinból és agarózból. A napjainkban legnagyobb érdeklődésre számot tartó szilika aerogéleket Kistler nátrium-szilikátból (vízüvegéből) kiindulva állította elő.

Az új anyagok számos különleges tulajdonsággal bírtak, melyeket vizsgálva Kistler a következő néhány évben közleményeiben kijelölte az aerogélkutatás főbb irányvonalait. Meggyőződése volt, hogy az aerogélek a jövőben szigetelőanyagokként,³ adszorbensekként,⁴ vagy a katalízis területén⁵ fognak felhasználást nyerni.

2.2 Szilika aerogélek

Az aerogélek legismertebb és egyben legtöbbet tanulmányozott képviselői a szilika aerogélek (a továbbiakban: aerogélek). Rendkívül kis sűrűségű ($0,03\text{--}0,6\text{ g/cm}^3$)⁶ és nagy porozitású (akár 99,8%)⁶, ultrakönnnyű anyagok, amelyek legkisebb sűrűségű képviselőjét ($0,018\text{ g/cm}^3$) egészen 2013-ig a világ legkisebb sűrűségű szilárd anyagaként tartották számon a Guinness Rekordok Könyvében.⁷ Ezt a címet jelenleg egy grafén alapú aerogél birtokolja.⁸

Külső megjelenésüket tekintve az aerogélek átlátszóak és enyhén kékes színezetűek. Ez utóbbi jelenség magyarázata a Rayleigh-szórás⁹, mely minden olyan porózus anyagban fellép, amelyben a pórusok mérete a fény hullámhosszával összemérhető. Másik jellegzetes optikai tulajdonságuk a kis törésmutató, mely a szintéziskörülmények alkalmas megválasztásával hangolható 1,01 és 1,20 között.¹⁰ A szilika aerogélek hővezető képessége ($0,017\text{--}0,021\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 300 K, levegő¹¹) körülbelül százszor kisebb, mint az üvegé.² Ezeken túlmenően ultraalacsony dielektromos állandóval

rendelkezik,¹² hangszigetelő tulajdonságukat pedig jól jellemzi, hogy bennük a hang longitudinális terjedési sebessége csupán 100-120 m/s.^{13, 14}

Az aerogélek monolitikus (tömb) illetve por formában egyaránt előállíthatók. Noha az aerogélek számos gyakorlati alkalmazása a tömbi formát igényelné, a monolitok esetében két igen hátrányos tulajdonsággal is számolnunk kell. Egyrészt mechanikai ellenálló képességük viszonylag csekély. Bár nyomószilárdságuk önmagukhoz viszonyítva ugyan figyelemre méltó (saját súlyuknak akár a 12000-szeresét is elbírják), azonban a szilikátokhoz hasonlóan ridegek, oldalirányú nyíróerők hatására kagylószerűen törnek, kézzel is könnyen elmorzsolhatóak. Szintén kedvezőtlen tulajdonságuk, hogy rendkívül érzékenyek a nedvességre, nedvesítő folyadékkal érintkezve makroszkópikus szerkezetük károsodik. A natúr aerogélek óriási fajlagos felületükön ($600\text{-}1200\text{ m}^2/\text{g}$)¹⁵ a levegő vízgőz tartalmát megkötik, amely kondenzáció esetén a monolitok megrepedezéséhez, összetöredezéséhez vezethet. Ezen tulajdonságok jelentős akadályt gördítenek gyakorlati felhasználásuk útjába.

2.2.1 A szilika aerogélek előállítása

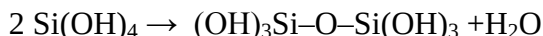
A Kistler által kidolgozott, vízüvegből kiinduló eljárás során óriási problémát jelent az, hogy a nátrium-szilikát hidrolízise során keletkező sók a gél pórusaiból csak hosszadalmas, heteken át tartó mosással távolíthatók el. 1968-ban azonban Teichner és kutatócsoportja kidolgozta az ezt kiküszöbölő, tetraalkoxi-szilánokból kiinduló, ún. szol-gél eljárást, amely a mai napig a legkülönbözőbb szilikagélek szintézisének alapját képezi.¹⁶ Az aerogélek előállítása során a szol-gél eljárás szuperkritikus körülmények közötti szárítással egészül ki.

A szol-gél eljárásban leggyakrabban tetrametoxi- vagy tetraetoxi-szilánból indulnak ki (TMOS illetve TEOS), amelyhez valamilyen savat (leggyakrabban sósavat) vagy bázist (általában ammóniát vagy ammónium-

fluoridot) adnak katalizátorként, vizes-alkoholos közegben. A folyamat első lépése a szilán reagens hidrolízise:



A második lépésben következik be a polikondenzáció, mely során lépésenként kiépülő sziloxán (Si-O-Si) kötések létrejöttével kialakul a jellegzetes, térhálós szerkezetű ún. alkogél:



A katalizátor anyagi minősége döntően befolyásolja a kapott gélek szerkezetét.⁶ Savas körülmények között a leggyorsabb reakciólépés a hidrolízis, mely már a polikondenzáció megindulása előtt befejeződik. Ennek következtében a térhálósodás során hosszú szilika polimerláncok alakulnak ki, amelyek kevés keresztkötést tartalmazó, kis sűrűségű hálózatot hoznak létre. Ezzel szemben bázikus körülmények között a sebességmeghatározó lépés a hidrolízis, amelyet követően a kondenzáció már gyorsan zajlik le. Így kezdetben először viszonylag tömör, kolloid méretű részecskék, ún. primer globulák keletkeznek, amelyek folyamatosan növekednek, majd aggregálódnak. A primer globulák végleges mérete a hőmérséklettel és a pH-val befolyásolható. Függetlenül attól, hogy a térhálósodás kezdetén kis sűrűségű polimerszerű vagy nagyobb sűrűségű kolloid részecske-aggregátumok jönnek létre, a következő lépésben ezen aggregátumok klaszterekké állnak össze, majd ezek összekapcsolódásával kialakul a pórusos gélváz.

Az aerogélek előállításának következő lépése az ún. öregítés, amelyre azért van szükség, hogy a hidrolízis és a polikondenzáció a lehető legteljesebb mértékben végbemenjen. Monolitikus aerogélek előállítása során ezt általában a gél légmentesen lezárt öntőformában való tárolásával valósítják meg, melyet esetenként melegítéssel egészítenek ki. Az öregítést követően az alkogélek anyaaoldószerét lépésről lépésre acetonra vagy más

alkalmas oldószerre cserélik le annak érdekében, hogy később a szárítás folyamán a pórusokban fellépő kapilláris erők a lehető legkisebbek legyenek.¹⁷

Az aerogélgyártás kulcslépése a szuperkritikus szárítás, melyet leggyakrabban szén-dioxid segítségével valósítanak meg. A folyamat két fő lépésből tevődik össze. Először az alkogéleket egy autoklávban helyezik el, és ezt követően a gélek belsejében lévő szerves oldószert a reaktor szakaszos vagy folyamatos öblítése révén cseppfolyós szén-dioxiddal cserélik le. A második lépésben a reaktor hőmérsékletét és nyomását a szén-dioxid kritikus pontja fölé emelik. Ekkor a gél pórusait teljes egészében szuperkritikus folyadék tölti ki, melyet a következőkben fokozatosan gázzal cserélnek le. Így érhető el, hogy az eredeti alkogél szerkezet ne szenvedjen drámai változást a szárítás során. Az atmoszférikus szárítás során azért következik be a gél szerkezet összeomlása, mert a fellépő kapilláris erők hatására a gélváz deformálódik, majd a pórus belsejében lévő hidroxil- és alkoxi-csoportok térben közelebb kerülnek egymáshoz és reagálnak egymással. E kondenzációs reakció során új Si-O-Si kötések alakulnak ki, amelyek a pórusokat fizikai értelemben összehúzzák. Így jönnek létre az ún. szilika xerogélek, amelyek sűrűsége messze meghaladja az aerogélekét, morfológiájukat tekintve pedig jellemzően kisebb fajlagos felületű, mikropórusos anyagok.

A szuperkritikus szárítást természetesen nem csak szén-dioxiddal, hanem más oldószerekkel is meg lehet valósítani. A legtöbb szerves oldószert kritikus pontja azonban általában többszáz Celsius fokon és rendkívül nagy nyomás alkalmazásával érhető el, amely fokozott tűz- és baleseti kockázatot jelent. Ezzel szemben a szén-dioxid kritikus pontjának paraméterei (31,0 °C, 73,9 bar) sokkal biztonságosabb szárítást tesznek lehetővé.

Az elmúlt két évtizedben igen sok kutatás irányult a szuperkritikus szárítás kiküszöbölésére.¹⁸⁻²⁰ Ennek oka, hogy az aerogélek magas előállítási költségét nagyrészt ezen eljárás összetettsége okozza. Noha a jellegzetes, nagy porozitású aerogél struktúra légköri nyomáson történő kialakítása rendkívül nagy kihívást jelent, az olcsó gyártástechnológia kidolgozása óriási gazdasági potenciállal bír. Az első ezzel foglalkozó közlemények már a kilencvenes évek elején megjelentek.²¹

Az atmoszférikus szárítás során fellépő kapilláris erők hatásának kiküszöbölése érdekében egyrészt a gélstruktúra megerősítésére, másrészt pedig a pórus fala és a pórus belsejét kitöltő folyadék közötti kontaktszög minimalizására van szükség. Így az atmoszférikus szárítás megvalósítására kidolgozott eljárások általánosan két fő lépésből állnak. Az első lépésben, miután az alkogél anyaooldószerét fokozatosan valamilyen vízmentes szerves oldószerre cserélték le, utólagos szililezést hajtanak végre. Ennek során az alkogélt olyan oldószerkeletbe helyezik, mely bizonyos százalékban szililező ágenszt (leggyakrabban trimetil-klórszilánt) tartalmaz. A szililezés egy szubsztitúciós reakció, melynek során a felületi hidroxil-csoportok (másnéven szilanol-csoportok) egy része trimetil-szilileződik. Mivel a trimetil-szilil-csoportok nem tudnak egymással kondenzációs reakcióba lépni, csak átmenetileg következik be a gélstruktúra zsugorodása. Így a szárítás végén a gélek „visszaugranak” eredeti méretükre (ún. „spring-back” jelenség²²).

Az atmoszférikus szárítás legnagyobb hátránya az, hogy a fentebb vázolt oldószerkeletcseré rendkívül hosszadalmas művelet, akár heteket is igénybe vehet, valamint értelemszerűen igen jelentős az oldószerigénye is. Jelenleg több kutatás irányul a módszer továbbfejlesztésére, különös tekintettel a felhasznált oldószer mennyiség csökkentésére.²³

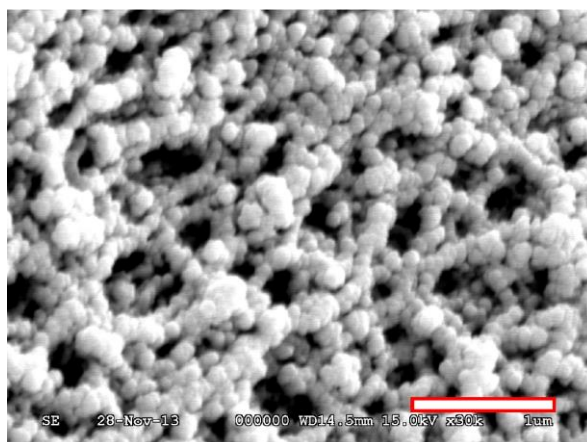
A szuperkritikus szárítás egy másik alternatívája az ún. fagyasztva szárítás („freeze drying”) technika, amely során előállított aerogélekre gyakran ún. kriogélekként hivatkozik a szakirodalom.²⁴ Az eljárás lényege, hogy az alkogéleket először megfagyasztják, majd ezután a pórusok belsejében lévő oldószert szublimáltatják, így kapilláris erők nem lépnek fel. A módszernek azonban számos hátránya van. Általános probléma, hogy az oldószer megfagyásakor a pórusokban növekvő kristályok szétrombolják a gélvázat, így a legjobb esetben is csak púder formában állíthatóak elő aerogélek. A módszer további hátránya, hogy az előző eljáráshoz hasonlóan itt is hosszadalmas oldószercsere előzi meg a szárítást, hiszen a gélek fagyasztva szárítását csak olyan oldószerezrel érdemes kivitelezni, melynek alacsony a hőtágulási együtthatója és viszonylag nagy a szublimációs nyomása.

2.2.2 A szilika aerogélek szerkezete

A szilikagélek építőelemei a SiO_4 tetraéderek, melyek 1-4 oxigén atomon keresztül kapcsolódnak egymáshoz.²⁵ Mivel a kristályos szilikátokkal ellentétben a szilika aerogélek amorf anyagok, így bennük a SiO_4 egységek szabálytalanul helyezkednek el, így egy rendezetlen, nem-periodikus struktúra jön létre.

Az aerogélek szerkezetének felderítésére számos szerkezetvizsgáló módszer alkalmazható.¹⁴ Ezek közül az egyik legelterjedtebben használt technika a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM). Az aerogélek morfológiájának elektronmikroszkópos vizsgálata során könnyen megfigyelhetők a szerkezet jellegzetes, gömbszerű alkotórészei, az ún. szekunder globulák, melyek a viszonylag nagy sűrűségű ($2,2 \text{ g/cm}^3$) szilícium-dioxidból felépülő, 1-10 nm átmérőjű ún. primer globulák^{26, 27} összekapcsolódásával alakulnak ki a gélesedés során. A gél szerkezet további növekedése során a szekunder globulák szintén összekapcsolódnak, így több

száz nanométer kiterjedésű, változó méretű üregekkel elválasztott aggregátumok jönnek létre. Mivel az aggregátumokat csak aránylag kevés Si-O-Si kötés kapcsolja össze, ezért a nagyobb méretű aerogél monolitok rendkívül törékenyek.²⁸ A szubmikronos méretű aerogél szemcsék esetében azonban, ahol makropórusok nincsenek jelen a rendszerben és a szemcsék egy-egy aggregátumnak feleltethetőek meg, a gyenge mechanikai tulajdonságok nem jelentkeznek. A 2. ábrán egy általam bázikus katalízissel előállított szilika aerogélról készült SEM felvétel látható, melyen kiválóan megfigyelhető az aerogélek jellegzetes, szekunder globulákból felépülő, „gyöngyfűzér-szerű” szerkezete.



2. ábra Bázikus katalízissel készült szilika aerogél SEM felvétele. Nagyítás: 30 000×. Méretskála: 1 μm .

Amint azt a 2.2.1. fejezetben említettem, a globulák méreteloszlását nagyban befolyásolja, hogy bázikus vagy savas katalízist alkalmaztunk-e az előállítás során. A savas katalízissel előállított aerogélek alapvetően tömörebb szerkezetűek, mivel a hidrolízis gyors lejátékozása miatt a gócképződés egyszerre sok helyen indul meg, így egy sűrűbb hálózat keletkezik. Ezzel szemben bázikus katalízis során a primer globulák mérete akár a 20-25 nm-t is elérheti, melyek összekapcsolódása során a kialakuló üregek is jóval nagyobb méretűek lesznek.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok mellett a leggyakrabban alkalmazott technika a nitrogén adszorpciós/deszorpciós porozimetria, melynek segítségével feltérképezhető az aerogélek fajlagos felülete és pórusméret-eloszlása. Amint az számos közleményből kiderül,²⁹⁻³² az aerogélek pórusainak túlnyomó többsége a 2-50 nm-es tartományba esik, amelyeket az IUPAC osztályozása szerint³³ mezopórusoknak nevezünk. A mezopórusokon kívül mikro- (2 nm alatti tartomány) és makropórusok (50 nm - több száz nm) is találhatóak szerkezetükben. Az aerogélek mezopórusos jellegét fényszórásos mérésekkel is alátámasztották.³⁴

Számos közlemény foglalkozik az aerogélek fraktálszerkezetének tanulmányozásával.³⁵ A fraktál egy olyan geometriai objektum, amely többszöri nagyítás után is részletesen strukturált marad.³⁶ A fraktálgeometria a természet egyesülési, elágazási vagy törési folyamatai mindegyikében megjelenő minták szimmetriájának vizsgálatával illetve azon természeti jelenségek modellezésével foglalkozik, melyek több hosszúsági skálán is szabályosságot mutatnak. A fraktálelmélet segítségével, melynek kidolgozása Mandelbrot nevéhez fűződik, sok komplex, szabálytalan kolloid rendszer struktúrájának és növekedési kinetikájának mélyebb megértése vált lehetővé. Vizsgálati módszerei közé tartozik az alacsony szögű Röntgen-, neutron- és a fényszórásos technikák.

A természetben előforduló fraktálok jellemző tulajdonsága az ön hasonlóság, amely az a jelenség, amikor az adott objektum része statisztikai hasonlóságot mutat az objektum egészével. Az aerogélek szerkezetének részletes vizsgálatával foglalkozó kutatások arra az általános megállapításra jutottak, hogy az aerogéleknek 1-100 nm mérettartományban fraktálszerkezete van,³⁷ mely szintézisük során a szilika szolban bekövetkező, diffúzió által kontrollált aggregáció során alakul ki.³⁸ A körülbelül 1 nm átmérőjű szilika gömbök a gélesedés során klaszterekké állnak össze, melyek

térbeli kiterjedésének mértéke (tömörsege) a fraktáldimenzióval jellemezhető. Ennek nagysága erősen függ az előállítás körülményeitől, mint például a hőmérséklettől, pH-tól, nyomástól, katalizátor jellegétől vagy a prekursorok koncentrációjától. A fraktáldimenzió értéke általában 1,8-tól 2,4-ig terjed, a hosszú polimer láncokból felépülő, közel lineáris morfológiáktól egészen a sok elágazást tartalmazó, faágakhoz hasonló struktúrákig.³⁹

Noha a gélesedés (és vele együtt a fraktálszerkezet kialakulása) az aerogélek előállításának kulcsfontosságú mozzanata, a mechanizmust pontosan leíró modell megalkotására irányuló törekvések a mai napig nem jártak teljes sikerrel.⁴⁰ Jelenleg számos kutatás középpontjában áll olyan fraktál modellek kidolgozása, melyek lehetővé tehetik a gázok és folyadékok aerogél struktúrában történő diffúziójának mélyebb megértését.¹¹

2.2.3 A szilika aerogélek gyakorlati alkalmazása

A Kistler által előállított aerogélek kedvezőtlen mechanikai tulajdonságaik, költséges és nehézkes előállításuk, valamint vízre való érzékenységek miatt több évtizeden át a feledés homályába merültek. A tetraalkoxi-szilánokból kiinduló szol-gél eljárás kidolgozását követően az aerogélek előállítása is jelentősen egyszerűsödött, így az aerogélek lassanként elkezdtek újra az érdeklődés középpontjába kerülni. Az első áttörés 1974-ben történt, amikor Teichner és kutatócsoportja a natúr aerogélek nagy energiájú, elektromosan töltött részecskék azonosítására szolgáló ún. Cserenkov-detektorokban történő felhasználhatóságáról publikált.¹⁰ Sikerüket mutatja, hogy jelenleg is igen sok kutatás irányul az aerogélek ezirányú fejlesztésére.^{41, 42} Ezzel párhuzamosan a nyolcvanas évek elején az aerogél kutatások egy másik irányban is megindultak. 1983-ban jelent meg az a közlemény, amely az aerogélek hőszigetelésben történő felhasználásának lehetőségét vizsgálta.⁴³ Mivel a szilika aerogélek alacsony hővezető képessége kedvező optikai paraméterekkel párosul, az ezt követő években

egyre szaporodott az aerogélek átlátszó ablak- és épületszigetelő anyagokként történő felhasználásával foglalkozó közlemények száma.⁴⁴⁻⁴⁶ Ezen gyakorlati alkalmazás útjában ekkoriban két dolog állt: egyrészt továbbra sem volt megoldott az olcsó előállítás, másrészt továbbra is óriási problémát jelentett az aerogélek gyenge mechanikai tulajdonsága és nedvességre való érzékenysége. Az utóbbi probléma kiküszöbölésére Jensen és munkatársai dolgoztak ki egy olyan technikai megoldást, amelynek lényege, hogy az aerogél monolitokat üveglapokból álló vákuumpanelekben helyezik el.⁴⁷ Napjainkban az aerogél alapú szigetelő panelek már kereskedelmileg hozzáférhetőek,⁴⁸ és néhány igen impozáns kivitelezés is megvalósult (3. ábra).



3. ábra Átlátszó szilika aerogél szigetelő panelek. A Haley VI. állomás a Antarktiszon⁴⁹ (balra), és a Lapointe Magne et Associés épülete Montrealban, Kanadában⁵⁰ (jobbra).

Az aerogélek kiemelkedő hőszigetelő tulajdonsága a NASA figyelmét is felkeltette, és így az űrkutatásban is felhasználást nyertek.⁵¹ Az aerogéleket napjainkban alkalmazzák termoelektromos eszközök és űrjárművek szigeteléseként,^{52, 53} illetve ezek mellett a Stardust program keretében kozmikus részecskék befogására is.⁵⁴

2.3 Funkcionalizált szilika aerogélek

Az aerogélek rendkívül széles körben funkcionálizálhatóak a legkülönbözőbb szerves funkciós csoportokkal. Előállítási módszerüknek, a szol-gél eljárásnak köszönhetően az aktív helyek homogén módon, az aerogél struktúra teljes mélységében, a pórusok belső felületén alakíthatóak ki. Az így nyert új anyagok a módosítatlan, ún. natúr aerogélektől jelentősen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokat mutatnak. Mindezek ellenére csak viszonylag kis számú kutatás irányul a funkcionálizált aerogélekben rejlő lehetőségek felderítésére, így napjainkig csupán néhány területen vizsgálták meg alkalmazhatóságukat.

A funkcionálizált aerogélek előállítása során a kiindulási szilán elegy a fő szilán reagens mellett általában 5-30 százalékból tartalmaz valamilyen módosító ágenszt. A módosító ágensek leggyakrabban TMOS-ból vagy TEOS-ból származtathatóak oly módon, hogy azok 1-3 alkoxi-csoportját valamilyen szerves oldalláncra cseréljük le. A kétféle szilán reagens hidrolízise párhuzamosan játszódik le, majd az ezt követő polikondenzáció során a módosító ágens kovalens módon beépül a szilika vázba.

A funkcionálizálás szerkezetmódosító hatásának mértékét több tényező befolyásolja. Először is döntő tényező, hogy mono-, bi- vagy trialkilalkoxiszilánokkal módosítjuk-e a gél, hiszen a monoalkil-származékok esetében csak egy, míg a többi esetben rendre kettő illetve három azon csoportok száma, melyek nem képesek Si-O-Si kötések kialakítására.

Szintén fontos tényező, hogy a kiindulási reakcióelegyben milyen az adott módosító ágens és a fő szilán reagens (TMOS, TEOS) aránya. A kis mértékű (5-15%) módosítás a legtöbb esetben a módosítatlan (natúr) aerogélhez képest kevésbé rideg monolitokat eredményez, mivel a kisebb számú Si-O-Si kötés bizonyos mértékű rugalmasságot kölcsönöz a szilika váznak. A módosító ágens arányának növelésével azonban a térhálós

szerkezet kialakulása egyre inkább gátolttá válik, így az ilyen típusú gélek igen törékenyek. Az alkil-lánc minősége szintén számottevően befolyásolja a tulajdonságokat. A túlzottan nagy méretű funkciós csoportok sztérikusan gátolhatják a szerkezet kialakulását, valamint az erősen savas vagy bázikus csoportok is hasonlóan jelentős hatást fejthetnek ki a gélesedés folyamatára. A nagyobb arányú funkcionálizálás az optikai tulajdonságok romlásával is együtt jár, ekkor ugyanis az aerogélek fokozatosan elveszítik áttetszőségüket.

A kétezres évek elejéig a kémiai módosítással kapcsolatos kutatások elsődleges célja a hidrofób aerogélek előállítása volt.^{32, 55-58} A hidrofóbizálás legegyszerűbb módja az, hogy a kiindulási reakcióelegybe a tetraalkoxiszilánokon kívül bizonyos százalékban valamilyen trialkil-alkoxiszilánt, trimetil-klórszilánt vagy hexametil-diszilazánt is tesznek.^{59, 60} A polikondenzáció során a trimetil-szilil-csoportok kovalensen beépülnek a szilika vázba, és részlegesen apoláros jelleget kölcsönöznek az aerogél felületnek. A módosítás utólag is megvalósítható.⁶¹ Ekkor a már előállított alkogéleket olyan oldószerkeletbe helyezik, mely bizonyos térfogathányadban tartalmazza a már említett reagenseket. Ezek több nap alatt a pórusok mélyébe diffundálnak, és kovalensen hozzákötődnek a szilika vázhoz.

Miután fény derült arra, hogy a kémiai módosítás nem csak az aerogélek hidrofóbicitását változtatja meg, hanem a mechanikai és az adszorpciós tulajdonságokra is hatással van, ugrásszerűen megnőtt az aerogélek funkcionálizálásával foglalkozó közlemények száma.

A kutatások több irányban indultak meg. Az egyik ilyen irány az enzimek, különösképpen a lipáz fizikai úton történő rögzítése (immobilizálása).⁶²⁻⁶⁵ A funkcionizált aerogélek enzimhordozókként két fontos előnnyel bírnak. Egyrészt óriási porozitásuk és makropórusos jellegük lehetővé teszi nagy mennyiségű enzim viszonylag kis térfogatban való

rögzítését. Másrészt, mivel az enzimatis folyamatok általában a víz-olaj fázishatárokon játszódnak le, az enzimek a kémiaiilag módosított, apoláros aerogél felületen történő elhelyezésével ez a körülmény gyakorlatilag mesterségesen kialakítható.

A funkcionalizált aerogélek nagy hatékonyságú adszorbensekként is felhasználást nyerhetnek, például az ipari szennyvíztisztítás területén. Az aerogélek hatékonyságát jól mutatja, hogy fajlagos adszorpciós kapacitásuk az aktív szénének akár a harmincszorosát is elérheti.⁶⁶ Ezen túlmenően a funkcionalizálás révén lehetővé válik adszorpciós tulajdonságaik hangolása, szelektívvé tétele is. A metil- illetve trimetil-csoportokkal funkcionalizált aerogélek különböző toxikus szubsztituált benzolszármazékok, a vízben rosszul oldódó Rhodamin B és dieldrin vegyületek, illetve fenol adszorpciójára,⁶⁷⁻⁶⁹ míg a merkpto-propil-csoportokkal funkcionalizált aerogélek toxikus nehézfém ionok (Cu^{2+} , Hg^{2+}) megkötésére bizonyultak kiválóan alkalmasnak.⁷⁰ A funkcionalizált aerogéleket nem csak a folyadék fázisú adszorpcióban, hanem gázadszorpcióban is tesztelték. A metil- és amino-csoportokkal módosított aerogélek egyaránt kiváló CO_2 -megkötőnek bizonyultak.^{71, 72}

Az adszorpcióval kapcsolatos kutatások talán legérdekesebb területe a gyógyszerhatóanyagok szabályozott célbajuttatása („controlled drug delivery”). Ezen a területen a kutatások elsődleges célja egy olyan hordozó kifejlesztése, mely lehetővé teszi azt, hogy az adott gyógyszerhatóanyagot a kiválasztott szervhez vagy szövethez a szükséges koncentrációban juttassák el, és esetleg ott is tartsák. Cél továbbá az is, hogy ezzel párhuzamosan a test többi részén a hatóanyag egyáltalán ne vagy minimális koncentrációban jelenjen meg. A szabályozott célbajuttatás technológiájának kidolgozása és a szövetbeli hatóanyagtranszport mechanizmusának feltérképezése különösen a rákterápia területén jelentene nagy előrelépést. A szilika aerogélek azért

messzemenően alkalmas hordozó-jelöltek, mert egyrészt bioinert, nem-toxikus anyagok, másrészt nagy fajlagos felületük megnövelheti a hatóanyagok felszívódásának hatékonyságát. A területen jelentős eredményeket ért el Smirnova és kutatócsoportja,⁷³⁻⁷⁵ akik főleg nemszteroid típusú gyulladáscsökkentő hatóanyagok adszorpcióját vizsgálták, míg Domingo és kutatócsoportja a vízben nem oldódó, így alacsony felszívódási hatékonyságú gyógyszerhatóanyagok célbajuttatásának lehetőségeit igyekeznek felderíteni.^{76, 77}

Egy másik jelentős kutatási irány az ún. hibrid aerogélek előállítása. A hibrid anyagok abban különböznek a hagyományos értelemben vett kompozit anyagoktól, hogy bennük az alkotók molekuláris szinten keverednek. Ennek eredményeképpen a hibrid homogén szerkezetű, az egyes fázisok nem különíthetők el egymástól. A hibrid anyagokra jellemző, hogy gyakran nem csak az alkotók tulajdonságait mutatják, hanem azoktól eltérő, teljesen új tulajdonságokat is. Az elmúlt években számtalan féle hibrid aerogélt állítottak elő, köztük például szilika-alumina és szilika-titánia,⁷⁸ valamint mesterséges polimereket tartalmazó hibrideket. Mivel a hibrid aerogélekben az aerogél váz és a módosító komponens között kovalens kötések vannak, ezért a hibrid aerogélek egyfajta átmenetet jelentenek a funkcionizált aerogélek és az aerogél kompozitok között.

A legtöbb, mesterséges polimert tartalmazó hibrid aerogélek előállításával foglalkozó kutatócsoport az aerogélek mechanikai tulajdonságainak javítását célozza meg azáltal, hogy az aerogél struktúra gyenge pontjait az újonnan kialakított keresztkötésekkel megerősítik. Amint azt a 2.2.2. fejezetben említettem, az aerogélek törékenysége annak köszönhető, hogy a szerkezetükben található, mikronos méretű szilika aggregátumokat viszonylag kevés sziloxán kötés tartja össze. Nyilvánvaló, hogy amennyiben sikerül az aggregátumok között rugalmas polimer

láncokkal további kapcsolatokat kialakítani, úgy a szerkezet erősödése fog bekövetkezni. A hibrid aerogélek előállítása több úton valósulhat meg. Az egyik technika az ún. folyadékfázisú keresztpolimerizációs („liquid phase polymer cross-linking”) eljárás,^{79, 80} melynek során első lépésként előállítják a megfelelő szerves funkciós csoportokkal módosított alkogélt, majd egy olyan oldószerkeletbe helyezik, mely tartalmazza a választott monomert. A monomer molekulák belediffundálnak a gélvázba, és kovalensen hozzákötődnek a szerves funkciós csoportokhoz, így kialakulnak a keresztkötések. A módszer legnagyobb hátránya, hogy igen hosszadalmas és nagy az oldószerigénye is. A monomer molekulák diffúziója több napot igényel, és a tapasztalatok szerint nem mindig homogén módon történik, mely jelentősen rontja a reprodukálhatóságot. A monomer homogén módon történő eloszlása ugyan kiküszöbölhető azáltal, hogy a monomert magába a kiindulási reakcióelegybe teszik bele (ún. one-pot módszer),⁸¹ azonban ez a megoldás sem teljes körű. Rendkívül nagy kihívást jelent ugyanis a szol-gél eljárás illetve a polimerizáció folyamatának összehangolása, hiszen a két folyamat különböző katalizátorokat igényel. A folyadékfázisú polimerizáció alternatívája lehet a kémiai gőzdepozíciós eljárás („chemical vapour deposition”, CVD), melyek során a kívánt monomereket gőz fázisból adszorbeáltatják a már kiszáritott aerogél felszínére.⁸² Mulik és munkatársai pedig egy olyan eljárást dolgoztak ki, melynek során először magával a gyökös iniciátorral, az azo-bisz-izo-butironitrillel (AIBN) funkcionalizálták a felületet, hogy a polimerizáció magáról az aerogél felületről induljon meg.⁸³ Ez a módszer is csak részben bizonyult sikeresnek, mivel az AIBN egy része a szuperkritikus szárítás során bezáródott a pórusok mélyébe, és később bomlása következtében belülről roncsolta szét az aerogél szerkezetet.

Függetlenül attól, hogy a fent említett módszerek közül melyiket választjuk, mindegyik esetben egy további problémával találjuk magunkat

szemben. Nevezetesen azzal, hogy a szerves fázis az aerogél pórusainak jelentős hányadát elfoglalja, így jelentősen csökken a porozitás, a fajlagos felület, és nő a sűrűség. Így noha javulnak a mechanikai jellemzők, ezzel párhuzamosan pontosan azok a speciális tulajdonságok tűnnek el, amelyek az aerogéleket különlegessé teszik és megkülönböztetik más anyagoktól. Ebben a tekintetben legjobb módszernek CVD technika bizonyult, azonban még ez a módszer is 2,5-szeres sűrűségnövekedéshez és a fajlagos felület 50%-al való csökkenéséhez vezetett.⁸²

A fent említett nagyobb területeken kívül a funkcionizált aerogélek felhasználhatóságáról csupán néhány közlemény található az irodalomban. Ezek közül különösen érdekes a Rolison és munkatársai által előállított, N-(3-trimetoxi-szilil-propil)-2,7-diazapirénium-bromiddal funkcionizált fluoreszcens aerogél, mely a jövőben nagy sebességű oxigénszenzorként nyerhet felhasználást.⁸⁴ Ezen kívül található még jónéhány olyan közlemény, melyekben – felismerve a szilán reagensek rendkívül nagy változatosságát – a legkülönbözőbb funkcionizált aerogélek előállítását és szerkezetük nem túl részletes vizsgálatát mutatják be a szerzők, azonban az új anyagoknak semmilyen felhasználási területet nem javasolnak.^{29, 85}

2.4 Szilika aerogél kompozitok

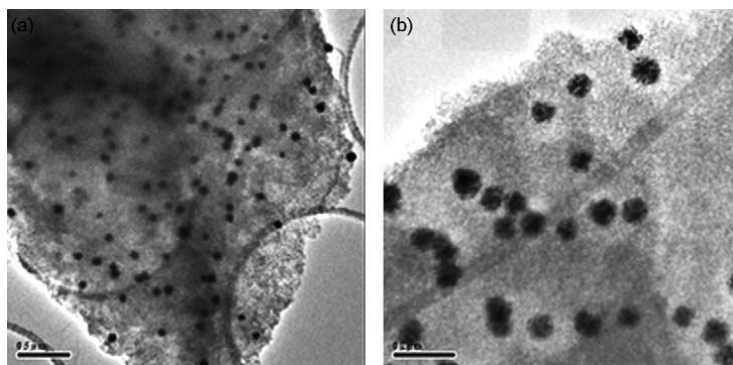
A szilika aerogélek speciális jellemzői már önmagukban is figyelemre méltóak, azonban kompozitjaik sem kevésbé izgalmas anyagok. Az irodalomban publikált kompozitok túlnyomó többségében az aerogél mátrixként szerepel, ennek ellenkezőjére gyakorlatilag nem találunk példát.

Az elmúlt két évtizedben az aerogéleket rendkívül sokféle összetételű és morfológiájú anyaggal kombinálták, a legváltozatosabb tulajdonságú makro-, mikro- és nanokompozitokat nyerve. Ezek közül a kutatási témámhoz kötődő illetve a különösen nagy érdeklődésre számot tartó eredményeket mutatom

be. Szeretném kiemelni, hogy az irodalomban szerves oldalláncokkal funkcionizált aerogélekkel készült kompozitok előállítását nem publikálták.

2.4.1 Szilika aerogél nanokompozitok

Az aerogélek elsősorban nagy fajlagos felületük és könnyen átjárható, nyitott struktúrájuk kapcsán merültek fel mint potenciális katalizátor-hordozók. Az elmúlt közel két évtizedben a legkülönbözőbb aerogél-fém és -fém-oxid nanokompozitok szintézisét publikálták a szakirodalomban,⁸⁶⁻⁸⁸ melyek kiválóan alkalmasnak bizonyultak a számos reakció katalízisében. A legáltalánosabban elterjedt eljárás lényege, hogy az oldószercsere utolsó lépéseként az alkogéleket megfelelő koncentrációjú etanosol fém-só-oldatban áztatják, majd a géleket a szokásos szuperkritikus szárításnak vetik alá. Ezzel a módszerrel Dunn és munkatársai szilika aerogél-kobalt nanokompozitokat állított elő, melyekben a kobalt nanorészecskék térbeli- és méreteloszlása egyaránt homogénnek bizonyult (4. ábra).



4. ábra Szilika aerogél-kobalt nanokompozit TEM felvételei.⁸⁸ Méretskálák: (a) 0,5 μm , (b) 0,1 μm .

Az aerogél nanokompozitok előállítása során a különböző fém-sók alkalmazásának legnagyobb hátránya, hogy többségük igen jelentősen befolyásolja a térhálósodás folyamatát, és a keletkező gélek gyenge szerkezetűek, instabilak, törékenyek. Ennek kiküszöbölésére fejlesztették ki azt a módszert, melynek során fémorganikus vegyületeket (leggyakrabban

fém-acetil-acetonátokat) kevernek a kiindulási reakcióelegybe.⁸⁹ Egy másik alternatív módszer az alkogélek szuperkritikus szárítás során történő impregnálásával, majd az azt követő magas hőmérsékleten való hőkezeléssel történő előállítás.^{90, 91} Ez utóbbi módszer előnye, hogy elkerülhetővé válnak az időigényes áztatásos procedúrák, az inhomogenitások és a zsugorodás. Ritkábban alkalmazott az eljárás a CVD technika, mellyel ruténium-nanokompozitokat állítottak elő.^{90, 92}

2.4.2 Szilika aerogél-polimer kompozitok

Az elmúlt években az aerogélek számos természetes és mesterséges polimerrel alkotott kompozitját állították elő. Hasonlóan, mint a polimer tartalmú hibrid aerogélek esetében, ezen kísérletek döntő többsége is az aerogélek mechanikai tulajdonságainak javítását tűzte ki célul. A legnagyobb kihívást az jelenti, hogy mindez úgy történjen, hogy az eredeti aerogél szerkezet és vele az aerogélek speciális tulajdonságai megmaradjanak.

A 2.3 fejezetben említett polimer-keresztkötések tartalmazó hibrid aerogélekkel ellentétben az aerogél-polimer kompozitok szintézise során nem törekednek kovalens kötés kialakítására az aerogél váz és a polimer molekulák között. Ezeket a kompozitokat a szervetlen (aerogél) és a szerves (polimer) részek között kialakuló, jóval gyengébb másodrendű kölcsönhatások tartják össze, mint például a van der Waals erők, az elektrosztatikus kölcsönhatások és a hidrogénkötések. Így gyakorlatilag ezekben a rendszerekben szerves makromolekulák csak fizikai módon vannak elhelyezve a szervetlen mátrixban, és a két fázis egymástól mintegy függetlenül létezik.

Az aerogél-polimer kompozitokat alapvetően kétféle módszerrel lehet előállítani. Az egyik eljárás során a kiindulási szilán-oldatba keverik bele polimert, amely ily módon a térhálósodás során fizikailag bezáródik a szilika vázba. Ezzel a módszerrel állítottak elő például poli(metil-vinil-éter)-aerogél

kompozitokat.⁹³ A másik módszer a magas hőmérsékleten történő préselés, melyre példaként említhetjük Ge és munkatársainak közleményét, akik aerogél-epoxigyanta kompozitokat szintetizáltak.⁹⁴ Az első módszer esetében nehézségekbe ütközik a polimer kiindulási szilán-reakcióelegyben történő homogén eloszlása, ugyanis a jelentősen eltérő oldhatóság eredményeképpen a polimer-oldatok rosszul elegyednek a vizes-metanos szilán-oldatokkal. Számolnunk kell továbbá azzal is, hogy az aerogél gyártás oldószer-cserés lépései, de legkésőbb a szuperkritikus szárítás során a polimerek nagy része kimosódik a szilika mátrixból. A második eljárás esetében pedig az okozza a fő problémát, az aerogél pórusok a préselés során jelentősen tömörödnek így az aerogél szerkezet károsodik. Ezen okokból kifolyólag az irodalomban elhanyagolható számban jelentek meg ilyen jellegű kompozitokkal foglalkozó publikációk.

Jóval nagyobb érdeklődésre tartanak számot azonban az aerogélek természetes eredetű makromolekulákkal alkotott kompozitjai. A természetes polimerek legnagyobb előnye, hogy szinte korlátlan mennyiségben rendelkezésre állnak, valamint nem toxikus, biokompatibilis anyagok. Az egyik legnépszerűbb téma ezen a területen belül az aerogél-kitozán kompozitok vizsgálata.⁹⁵⁻⁹⁷ A kitozán nem más, mint egy, a kitinből származtatható poliglükózamin. A kitin többek között a rákfélék és ízeltlábúak külső vázában, valamint gombák és bizonyos típusú élesztők sejtfalában található meg, és számtalan élelmiszer- és gyógyszeripari, valamint orvosbiológiai és mezőgazdasági felhasználása valósult már meg. A kitozán-aerogél kompozitokban a kitozántartalom növekedésével csökkent az aerogélek szárítás közbeni zsugorodásának mértéke, illetve megfelelően alacsony kitozántartalom mellett a monolitikus kompozitok megőrizték átlátszóságukat. Problémát jelentett viszont a fajlagos felület drámai csökkenése, mely feltehetőleg abból adódik, hogy a kitozán rossz

oldhatósága miatt részlegesen eltömítette a pórusokat. A kitozán mellett az aerogélek karragénnel alkotott kompozitjait is előállították.^{98, 99} A karragének a tengeri vörösmoszatokból kinyerhető kéntartalmú lineáris poliszacharidok, melyek bizonyos típusai (például a κ -karragének) a kitozánhoz hasonlóan szintén gélképző tulajdonságúak. Sajnos a zsugorodást itt sem tudták kiküszöbölni, a fajlagos felület a legjobb esetben is csupán 133 m²/g-nak adódott. Az aerogél részek azonban nagy valószínűséggel mezopórusosak maradtak, így a szerzők elképzelhetőnek tartják ezen kompozitok kontrollált hatóanyag-célbajuttatás területén való felhasználhatóságát. A kitozánon és a karragénekén kívül a szakirodalomban publikálták már gumiarábikum- és cellulóz-szilika aerogél kompozitok előállítását is.^{100,101}

2.4.3 A szilika aerogélek, mint szervetlen töltőanyagok

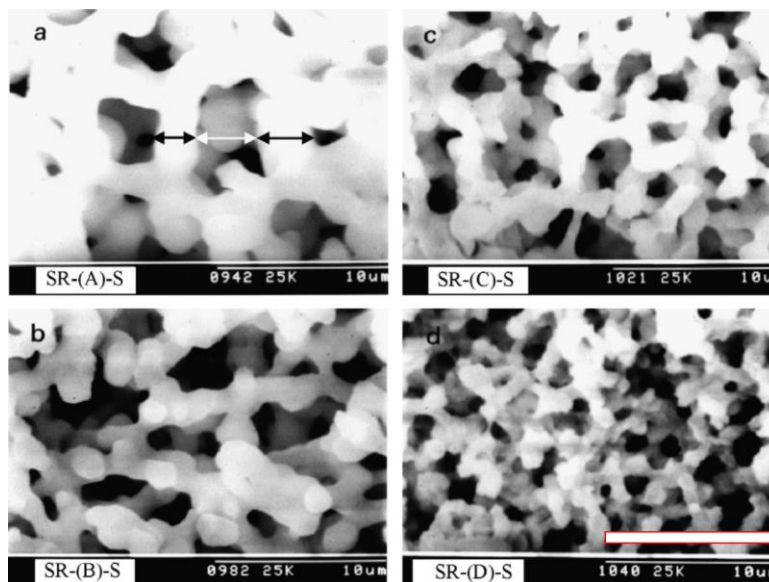
A szilícium-dioxidot üveg vagy kvarc szálak formájában az ötvenes évek óta alkalmazzák polimerek töltőanyagaként, mivel hatására javul a polimerek mechanikai ellenállóképessége illetve hőállósága.¹⁰² A nanokompozitok felfedezésével újabb lökést kaptak a kutatások, mivel felfedezték, hogy a szilika szemcsék méretének mikrométeresről nanométeresre való csökkentésével számottevően megváltozik a polimer tulajdonságaira gyakorolt hatása. A pontos hatásmechanizmus megértése még napjainkban is folyamatban van.

Az aerogélek polimer-töltőanyagként való felhasználásáról a szakirodalomban csupán néhány publikációt találhatunk. A jelen értekezés alapját képező, poli(metil-metakrilát)-aerogél kompozitokról szóló közleményünkkel közel egyidejűleg, 2015-ben Saboktatin és munkatársai 1,4-cisz-polibutadién/karboximetil-keményítő kompozitokat, míg Zhao illetve Kim és munkatársai pedig poli(izocianurát) és poli(vinil-alkohol) kompozitok előállítását publikálták.¹⁰³⁻¹⁰⁶ Mindhárom kutatás célja építőipari szigetelőanyagok fejlesztése volt. A kapott eredmények alapján elmondható,

hogy az aerogél-adalékanyagok nem csak a polimerek hőszigetelőképességét, hanem mechanikai ellenállóképességét is megnövelték. Egy másik közleményben Yoon és munkatársai poli(etilén-oxid) és poli(vinilidén-fluorid) keverékéből álló polimerhez keverték őrölt aerogélt abban a reményben, hogy az aerogél nagy fajlagos felülete révén meg fogja növelni a lítium ion-vezetőképességet, azonban a szilika részecskék aggregációja sajnos az ellenkező hatást váltotta ki.¹⁰³

2.5 A monolitikus szilikagélek alkalmazása a nagynyomású folyadékkromatográfiában

A nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC) napjaink egyik legelterjedtebben használt analitikai módszere, melyet széles körben alkalmaznak a gyógyszeriparban, igazságügyben, illetve a környezet- és élelmiszeranalitikában. A technika fejlesztése során számos kutatás tűzte ki céljául, hogy az elválasztások idejét és költségét csökkentse, hatékonyságát pedig növelje. Kezdetben a kromatográfiás töltetek részecskéinek méretcsökkentése volt ennek fő eszköze, így az ultra nagynyomású folyadékkromatográfia (UHPLC) kifejlesztésével lehetővé vált a 2 µm alatti részecskeméret alkalmazása. A kutatóknak ugyanakkor szembesülniük kellett azzal, hogy noha jelentősen csökkent az oldószer felhasználás és megnőtt a hatékonyság, a töltetek hidraulikus ellenállása óriásira nőtt. Emiatt olyan speciális pumpák alkalmazása vált szükségessé, melyek képesek a mozgófázis 1000-1200 bar melletti pulzálásmentes áramoltatását biztosítani. Így az UHPLC technika költségei rendkívül magasak. Az elmúlt két évtizedben a kutatások középpontjában a különféle alternatívák kidolgozása áll, mely számtalan új, innovatív állófázismorfológia megjelenéséhez vezetett. Ide sorolhatóak a szilika alapú monolitikus állófázisok.



5. ábra Monolitikus töltetek SEM felvételei¹⁰⁷ Nagyítás: 25 000×. Skála: 10 µm.

A kilencvenes évek elejéhez köthető a monolitikus töltetekkel foglalkozó első közlemény megjelenése.¹⁰⁸ A monolitikus töltetek gyakorlatilag egyetlen nagy porózus részecskének tekinthetők, melyeket makropórusok és mikrométeres nagyságú csatornák szabdalnak szét (5. ábra). A töltet valójában egyetlen folyamatos fázis, amely hézagok nélkül tölti ki a kolonna teljes térfogatát, így a hagyományos szemcsés töltetekre jellemző, szemcsék közötti üres terek nincsenek jelen. Az elválasztás során a mobilfázis teljes térfogata arra kényszerül, hogy keresztül áramoljon a szilárd fázis egészén. A monolitikus tölteteknek számos előnye van a hagyományos, szemcsés töltetekhez képest. A struktúra makropórusos jellegéből adódóan a szerkezet folyadékok számára könnyebben átjárható, így jóval kisebb nyomáseséssel kell számolnunk. Ennek egyenes következménye, hogy sokkal nagyobb áramlási sebességet alkalmazhatunk, és így az analízisidők is lerövidülnek.

A monolitikus állófázisokat a kolonnában történő *in situ* polimerizálással alakítják ki. Ennek során azonban nehezen megoldható az,

hogy az öregítés és szárítás során bekövetkező elkerülhetetlen zsugorodás következtében ne alakuljanak ki rések, üres hézagok a gél és a kapilláris fala között. Az ilyen hézagok azonban jelentősen rontják az elválasztást, hiszen a mozgófázis ezeken a helyeken kikerüli az állófázist, továbbá a kolonnagyártás reprodukálhatósága is rossz lesz. A problémát azzal a technikai megoldással sikerült kiküszöbölni, hogy az előállított monoliton a külső borítást utólagosan alakították ki, poli(éter-éter-keton) vagy poli(tetrafluor-etilén) hő hatására történő zsugorításával. Noha ennek köszönhetően a szilika alapú monolitikus kolonnák napjainkban már kereskedelmi is hozzáférhetőek, sajátos előállítási módszerük miatt gyakorlatilag minden kolonnát még így is egyedileg kell előállítani. Ezen probléma megoldása irányában tett erőfeszítések eredményezték a monolitikus kolonnák második generációját, melyek a monolitokat őrölt formában tartalmazzák.^{109, 110} A monolit előállítását követően azt néhány mikron szemcseméretűre őrlik, majd az így kapott részecskéket a hagyományos szemcsés töltetekkel analóg módon kolonnába töltik. Így a fenti problémák kiküszöbölhetőek, és mindezek mellett a monolitikus töltetekre jellemző előnyös tulajdonságok, úgy mint a nagy porozitás és áteresztőképesség, a kis nyomásesés, nagyobb hatékonyság megmaradnak.

Az elmúlt években a legkülönbözőbb analitikai feladatokhoz használtak fel szilika alapú monolitikus kolonnákat, például antibiotikumok,¹¹¹ illegális kábítószer meghatározására,¹¹² valamint fehérjék¹¹³ és szteroidok elválasztására.¹¹⁴ Mindezek mellett további fejlesztésük a mai napig nagy érdeklődésre tart számot.

3 KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1 A felhasznált vegyszerek

Az aerogélek és az aerogél-poli(metil-metakrilát) (PMMA) kompozitok szintéziséhez felhasznált tetrametil-ortoszilikátot (TMOS), hexadecil-trimetoxi-szilánt (C16TMS), (3-glicidoxi)-propil-trimetoxi-szilánt (GPTMS), 3-klórpropil-trimetoxi-szilánt (CPTMS), N,N'-dimetil-formamidot (DMF), dimetil-szulfoxidot (DMSO), metil-metakrilátot (MMA), 4,N,N-trimetil-anilint (TMA), kumén-hidroperoxidot (CHPO), N,N-diizopropil-etilamint (DIPEA) és réz-acetátot a Sigma-Aldrich Kft.-től, az 1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diaza-ciklooktadekánt (Kryptofix[2.2]) és ammónium-karbonátot a Merck Kft.-től, az 1,4,7,10-tetraaza-ciklododekánt (ciklén) és az 1,4,8,11-tetraaza-ciklotetradekánt (ciklám) a CheMatech-től (Dijon, Franciaország), a technikai minőségű metanolt és acetont a Molar Chemicals Kft.-től, a 25%-os ammónia-oldatot pedig a VWR International Kft.-től szereztük be. A szuperkritikus szárítások és az inert atmoszférában kivitelezett szintézisek során argont (99,996% tisztaság) és szén-dioxidot (Biogon-C, 99,5% tisztaság) használtunk (Linde Gáz Magyarország Zrt.). A folyadékkromatográfiás mérések során eluensként HPLC minőségű metanolt, hexánt és abszolút etanolt (Molar Chemicals Kft.), kálium-dihidrogén-foszfát és 85%-os foszforsav (Merck Kft.) felhasználásával készült puffert, valamint MilliQ berendezés által előállított kétszer ioncserélt vizet alkalmaztunk. A vizsgált tesztvegyületeket (acetilszalicilsav, kloramfenikol, koffein, fenacetin, benzokain, paracetamol, szalicilamid, etil-benzoát, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehid, benzil-bromoacetát, naftalin, 2-hidroxikalkon, toluol, p-xilol, etilbenzol, benzilalkohol, rezorcin, 4-nitrofenol, 3,5-dimetilfenol, anilin) a Sigma-Aldrich Kft.-től szereztük be. A szimulált testfolyadékok

elkészítéséhez használt vegyszereket (trisz(hidroximetil)-aminoetán és szervetlen sók) szintén a Sigma-Aldrich Kft.-től vásároltuk.

3.2 Natúr és funkcionalizált szilika aerogélek előállítása

3.2.1 Natúr szilika aerogél előállítása (Si-0)

Az aerogél-PMMA kompozitok előállítására felhasznált natúr aerogélek szintézise során első lépésként két oldatot („A” és „B”) készítettem. Az A-oldat 6,70 ml (45,0 mmol) TMOS-t és 15,7 ml metanolt, míg a B-oldat 5,00 ml (31,7 mmol) 25%-os ammónia oldatot, 5,40 ml vizet és 33,6 ml metanolt tartalmazott. A két oldatot intenzív kevertetés mellett elegyítettem, majd egy henger alakú műanyag öntőformában helyeztem el, melyet légmentesen lezártam. A gélesedés befejeződését követően az alkogélt 24 órán át az öntőformában öregítettem, majd ezt követően a kutatócsoportunk által kidolgozott módszer¹¹⁵ szerint eljárva fokozatos oldószercserének, végül pedig szuperkritikus szén-dioxidos szárításnak vettem alá. Utolsó lépésként a kiszáritott géleket dokumentáltuk.

A kiszáritott natúr aerogélek egy részét kemencében, 500°C-on 8 órán át hőkezelttem, a víz- illetve szerves oldószer nyomok eltávolítása végett. Az így kapott aerogéleket Si-0_{500°C} kódnévvel láttam el.

A folyadékkromatográfiás vizsgálatok céljára felhasznált natúr aerogélek előállítása során az A-oldat 6,00 ml metanolt és 1,50 ml (10,0 mmol) TMOS-t, a B-oldat pedig 6,00 ml DMF-et, 1,50 ml vizet és 2,00 ml (12,7 mmol) cc.NH₃-oldatot tartalmazott. Noha a kiindulási reakcióelegy kisebb arányban tartalmazott TMOS-t, mint a kompozitok előállításához felhasznált, illetve a metanol egy részét DMF-fel helyettesítettem, ezek a kialakuló aerogél szerkezetet és tulajdonságokat nem változtatták meg jelentősen. Emiatt mindkét natúr aerogélt Si-0 kódnévvel láttam el.

3.2.2 Hexadecil-csoportokkal funkcionizált szilika aerogél előállítása (Si-C16)

A hexadecil-csoportokkal funkcionizált szilika aerogél előállítása során a natúr aerogélnél leírtakkal (3.2.1. fejezet) azonos módon jártam el, a következő módosításokkal. Az „A” oldat ebben az esetben 2,50 ml (16,8 mmol) TMOS-t, 0,250 ml (0,546 mmol) C16TMS-t és 9,90 ml metanolt, míg a „B” oldat 3,30 ml (20,9 mmol) 25%-os ammónia-oldatot, 2,50 ml vizet és 19,8 ml DMF-et tartalmazott.

3.2.3 3-Glicidoxi-propil-csoportokkal funkcionizált szilika aerogél előállítása (Si-Gly)

A (3-glicidoxi)-propil-csoportokkal (GPTMS) funkcionizált aerogél előállítását és szárítását a 3.2.1. pontban ismertetett eljárással végeztem, néhány módosítással. Ebben az esetben az „A” oldat 3,55 ml (23,9 mmol) TMOS-t és 0,355 ml (1,61 mmol) GPTMS-t tartalmazott 14,25 ml metanolban feloldva, míg a „B” oldat 3,0 ml (19,0 mmol) 25%-os ammónia oldat, 3,55 ml víz és 14,25 ml metanol felhasználásával készült.

3.2.4 Kryptofix[2.2]-vel funkcionizált szilika aerogél előállítása (Si-Kry)

0,255 ml (1,15 mmol) GPTMS-t nitrogén atmoszférában 3,00 ml DMSO-ban oldottam fel, majd ehhez hozzáadtam 0,150 g (0,573 mmol) Kryptofix[2.2]-t. A GPTMS és a Kryptofix[2.2] molaránya 2:1 volt. A reakcióelegyet 72 órán át 100°C-on kevertettem szintén inert atmoszférában. A reakció lejátszódását NMR segítségével követtem, és megállapítottam, hogy döntő többségében szimmetrikusan diszubsztituált Kryptofix[2.2] keletkezett. A teljes reakcióelegyet további feldolgozás nélkül használtam fel az aerogél előállításához, mely a 3.2.1. pontban részletezett módszerrel készült, a következő módosításokkal. Az „A” oldat a teljes makrociklusos

reakcióelegy mellett tartalmazott még 3,55 ml TMOS-t 14,25 ml metanolban feloldva, a „B” oldat pedig 2,35 ml 25%-os ammónia-oldatot, 3,55 ml vizet, valamint 14,25 ml DMF-et tartalmazott. A gélben a Kryptofix[2.2] : TMOS mólarány 1:42 volt.

3.2.5 Cu(II)-ciklám komplexszel funkcionalizált szilika aerogél előállítása (CuAM14)

A Cu(II)-ciklám komplexszel funkcionalizált szilika aerogélek előállításának első lépése a ciklám molekula és a kapcsoló szilán ágenssel (3-klór-propil-trimetoxi-szilán, CPTMS) történő funkcionalizálása volt. Ennek során 0,2266 g (1,13 mmol) ciklám 15 ml acetonitrillel készült oldatához 0,590 ml DIPEA jelenlétében 0,206 ml (1,13 mmol) CPTMS-t adtam, majd a reakcióelegyet 72 órán keresztül refluxáltattam argon atmoszférában. A ciklám és a CPTMS mólaránya 1:1 volt. A reakció lejátszódását NMR segítségével követtem. A reakció befejeződését követően az elegyet bepároltam, és 5,00 ml metanolban oldottam fel. Ezt követően a 3-klór-propil-csoportokkal funkcionalizált makrociklus Cu(II) komplexét állítottam elő oly módon, hogy a metanolos oldathoz 0,1873 g (1,03 mmol) réz-acetát 20,0 ml metanollal és 3,00 ml vízzel készült oldatát adtam. Annak érdekében, hogy a rendszerben még véletlenül se legyenek jelen komplexátlatlan réz ionok, a sztöchiometrikusnál némileg kevesebb réz-acetátot alkalmaztam. A gyakorlatilag pillanatszerűen képződött sötétlila színű oldatot hozzáadtam 3,78 ml (25,4 mmol) TMOS 3,80 ml metanollal készült oldatához, amihez hozzáadtam 0,1 g (1,04 mmol) ammónium-karbonát 1,00 ml vízzel készült oldatát, majd az oldatot formába öntöttem és légmentesen lezártam. Ezt követően a 3.2.1. pontban ismertetett eljárás szerint jártam el.

3.2.6 Cu(II)-ciklén komplexszel funkcionizált szilika aerogél előállítása (CuAM12)

A Cu(II)-ciklén komplexszel funkcionizált szilika aerogél esetében, hasonlóan a Cu(II)-ciklamos aerogélekhez, az első lépés a makrociklus funkcionizálása volt, ezúttal (3-glicidoxi)-propil-csoportokkal. Ennek során 0,1988 g (1,15 mmol) ciklén 15,8 ml metanollal és 8,00 ml vízzel készült oldatához 1,0 ml (4,53 mmol) GPTMS-t adtam, majd az elegyet 30 percen keresztül szobahőmérsékleten kevertettem. A 30. perc után az elegyhez 0,2109 g (1,02 mmol) réz-acetát 5,00 ml vízzel készült oldatát adtam. A keletkezett sötétkék oldathoz ezután 3,78 ml (25,4 mmol) TMOS-t tettem, és az elegyet öntőformába öntöttem. Ezt követően a 3.2.1. pontban leírt oldószercserét és szuperkritikus szárítást hajtottam végre.

3.3 Funkcionizált szilika aerogél-PMMA kompozitok előállítása

Egy kémcsőben körülbelül 150 mg, őrölt és 125 μm -esre szitált aerogélt helyeztem el. A kémcsőbe egy egyfuratú gumidugóba ágyazott T-elágazáson keresztül egy vékony tefloncsövet vezettem be. A gumidugó alá üveggyapot került, hogy megakadályozzam a szemcsék fluidizációjából adódó veszteséget. A T-elágazás másik része egy kétállású elzárócsappal ellátott hármas elágazással volt összeköttetésben, melynek egyik ága egy nitrogén elosztó egységhez, a másik pedig egy kétlépcsős olajrotációs vákuumszivattyúhoz kapcsolódott. A kémcsőben fokozatosan körülbelül 5 mbar vákuumot alakítottam ki, majd a kémcsövet oxigénmentes nitrogén gázzal töltöttem fel. Ezt a folyamatot (vákuum, majd nitrogén) óvatos melegítés mellett (körülbelül 100 °C) többször megismételtem annak érdekében, hogy minél teljesebb mértékben el tudjam távolítani az aerogél pórusaiban adszorbeálódott levegőt. Végül vákuumban a tefloncsövön

keresztül egy fecskendőből az aerogélhez vezettem a kiindulási reakcióelegyet, mely 6,00 ml frissen desztillált MMA-t, 60 μ l CHPO-t (katalizátor) és 60 μ l TMA-t (redoxpár) tartalmazott. Ezután a kémcsövet nitrogénnel öblítettem és légmentesen lezártam. A polimerizációt 60 °C-on, olajfürdőn való melegítéssel, 24 óra alatt valósítottam meg. Az így készült kompozitokhoz a kémcső eltörése révén jutottam hozzá.

Az előállított anyagokat henger formájúvá esztergáltuk. A legtöbb esetben két próbatest készült a kompozitokból: egy az alsó, aerogélt is tartalmazó kompozit részből, egy pedig a felső, tisztán PMMA-t tartalmazóból. A próbatesteket mindkét végükön políroztuk annak érdekében, hogy párhuzamos és sima felületeket kapjunk, amelyek feltételei a pontos keménységmérésnek, valamint a nyomószilárdság meghatározásának.

Vizsgálataimba az általam előállított kompozitokon kívül egy kutatócsoportunk által készített, ¹¹⁶fenil-csoportokkal funkcionalizált aerogélt (Si-Ph) is bevontam.

3.4 Aerogél alapú nagynyomású folyadékkromatográfiás kolonnák előállítása

Munkám során megvizsgáltam az általam előállított natúr, illetve néhány funkcionalizált aerogél folyadékkromatográfiás állófázisként való alkalmazhatóságát. Az aerogél alapú HPLC kolonnákat a következőképpen állítottam elő. Az első lépésben az aerogél monolitokat aprítottam, majd golyósmalom és szitasor segítségével megőröltem és több lépésben 125 μ m-esre szitáltam. Ennél kisebb szemcseméretet sajnos nem állt módomban elérni. Mivel igen kis mennyiségű aerogél állt rendelkezésemre, ezért egy egyedi gyártmányú, miniatűr szitasorra kellett hagyatkoznom, melynek legfinomabb tagja 125 μ m lyukméretű volt. Ezután az aerogél szemcsék metanolos szuszpenzióit egy 150 mm hosszúságú adapter csövön keresztül

4,6×75 mm-es HPLC kolonnába töltöttem, majd HPLC pumpa segítségével körülbelül 50-200 bar nyomás mellett, metanol átáramoltatásával tömörítettem néhány órán keresztül. Olyan mennyiségű aerogélt használtam, hogy a tömörítés után a gél felső szintje túlnyúlt az adapter cső és a kolonna találkozásán, ezáltal biztosítva a teljes feltöltődést. Ezután az adapter csövet eltávolítottam, a kolonnákat porózus frittrel ellátott elemmel lezártam, majd a kiválasztott eluenssel történő kondicionálás következett.

3.5 Vizsgálati módszerek és technikák

3.5.1 Nagynyomású folyadékkromatográfia

A folyadékkromatográfiás méréseket Jasco gyártmányú HPLC készüléken végeztem, amely ERC 3315 on-line eluens gázmentesítőből, Jasco LG-980-02 kisnyomású gradiensképző egységből, Jasco PU-980 pumpából, Jasco AS-1555 automata mintaváltóból és injektorból, Jasco UV-975 scanning UV/VIS detektorból és a CromPass számítógépes vezérlő/kiértékelő programból állt.

3.5.2 Aerogél-PMMA kompozitok mechanikai tulajdonságainak vizsgálata

Az előállított aerogél-PMMA kompozitok mechanikai tulajdonságainak (keménység, nyomószilárdság) vizsgálatát a Debreceni Egyetem Biomechanikai Laboratóriumában végeztük. A próbatesteken elsőként a Shore D keménységek meghatározását végeztük el, az EN ISO 868:2003 szabvány szerint eljárva egy Shore D-típusú keménységmérő műszer segítségével. A próbatestek mindkét párhuzamos oldalán 3-3 pontot mértünk, a mérési pontok egymástól legalább 3 mm távolságban voltak, majd az eredményeket átlagoltuk és szórást számítottunk. A következő lépésben a próbatestek nyomószilárdságát mértük meg egy Instron 8874 típusú

szervohidraulikus rendszerű biaxiális biomechanikai anyagvizsgáló berendezés segítségével. A mintadarabokat az alsó üllőre helyeztük, majd a felső üllőt a mintadarab felületéhez közelítettük úgy, hogy az erőhatás még zéró legyen. Ezután az összenyomást 1 mm/perc sebességgel végeztük, miközben a mért változást és a hozzá tartozó erőt elektronikusan rögzítettük. Az így kapott görbék alapján határoztuk meg a nyomószilárdságot és a folyáshatárt. A nyomószilárdság az a legnagyobb nyomófeszültség, amelyet még elvisel a próbatest, míg a folyáshatár az az első nyomófeszültség, ahol az alakváltozás a feszültség növekedése nélkül nő, tehát $\sigma_y = F_y/A$. A Young-moduluszokat a stress-strain görbék kezdeti lineáris szakaszából számoltuk ki regressziós módszerrel. A nyomási moduluszokat pedig az alábbi képlet segítségével számítottuk ki:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F \cdot L_0}{A_0 \cdot \Delta L}$$

ahol **E** a nyomási modulusz, **F** a nyomóerő, **A₀** a nyomási felület amelyre az erő hat, **ΔL** az összenyomódás mértéke, **L₀** pedig a próbatest eredeti magassága.

Az ütőszilárdság méréseket egy kis méretű, egyedi tervezésű Gardner-típusú berendezéssel határoztuk meg. A kalapács 3,00 mm átmérőjű és 6,00 mm hosszúságú, hegye pedig félgömb alakú, mely egy 500 g tömegű súlyhoz volt rögzítve. A Gardner-készülék konstrukciója kizárta a visszacsapódásból eredő esetleges dupla ütéseket. A henger alakú próbatestek felületét polírozással alakítottuk egyenletessé. A mintadarabok korlátozott számából adódóan egy próbatestet több, egymástól minél távolabbi ponton teszteltünk, végül a töréshez vezető ejtési magasságot rögzítettük. A törési felületek utólagos, polarizációs mikroszkópos vizsgálata során a törési mintázatot digitális mikroszkóp kamerával is rögzítettük.

3.5.3 Kísérletek szimulált testfolyadékban

A szimulált testfolyadék (SBF) - oldatokat a következő módon készítettük el. Először 1,2114 g $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ (trisz) desztillált vízben történő oldásával 100 ml, 0,1 M koncentrációjú oldatot készítettünk. Ezt követően az SBF-A és SBF-B elnevezésű oldatokat állítottuk össze, 100-100 ml mennyiségben. Az SBF-A oldat NaCl-t (1,5992 g), KCl-t (0,0458 g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0731 g), $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0616 g) és 0,1 M trisz-oldatot (5,00 ml) tartalmazott, míg az SBF-B oldat Na_2SO_4 (0,0146 g), NaHCO_3 (0,0717 g), K_2HPO_4 (0,0353 g) és 0,1 M trisz-oldat (5,00 ml) felhasználásával készült. Ezután mindkét oldat pH-ját $7,40 \pm 0,02$ értékre állítottuk be 0,1 M sósav segítségével, majd 1:1 arányban elegyítettük őket, közvetlenül a felhasználás előtt. A kész SBF-elegy pH-ját ellenőriztük, és szükség esetén újra $7,40 \pm 0,02$ értékre állítottuk be. Az *in vitro* bioaktivitás tanulmányokat úgy végeztük, hogy a friss törési felületeket 4 ml SBF oldatba helyeztük, oly módon, hogy a mintásüvegeket légmentesen feltöltöttük az oldattal, lezártuk, majd egy inkubátorszekrényben helyeztük el, 37 °C-on, 20 napon keresztül. Ezután az SBF-oldatot eltávolítottuk, majd a mintadarabokat háromszor desztillált vízzel, egyszer metanollal öblítettük, végül nitrogénnel szárítottuk meg. A felületeken lejátszódott változásokat SEM módszerrel vizsgáltuk.

3.5.4 Katalitikus vizsgálatok

A CuAM12 és CuAM14 aerogélek katalitikus tulajdonságainak vizsgálata során a HPLC módszert alkalmaztam. A választott modellreakcióm a fenol vizes közegben történő hidrogén-peroxidos oxidációja volt, melynek során a fenol koncentrációjának időbeli változását követtem nyomon. A meghatározáshoz egy Phenomenex Lichrosphere 5 RP-18e (4,6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm szemcseméret) kolonnát használtam, az eluens pedig 40% metanol–60% kálium-dihidrogén-foszfát (0,025 mM) / foszforsav

(0,52 mM) puffer (pH 4) volt. A detektálás 254 nm hullámhosszon történt, az injektált térfogat 20 μ l volt.

A katalitikus reakciókban keletkezett oxidációs termékeket tömegspektrometria (MS) segítségével azonosítottam be. A méréseket egy MicroTOF-Q típusú, kvadrupól-repülési idő tömeganalizátorral felszerelt berendezésen végeztük. A vizsgálatokhoz elektroporlasztásos ionforrást (ESI) használtunk, ahol a porlasztási feszültség 3 kV volt. Száritógázként nitrogént alkalmaztunk, 180°C-on, 4,0 l/perc áramlási sebesség mellett. A spektrumokat digitalizálóval rögzítettük 2 GHz frekvenciával. A kiértékelés a Bruker DataAnalysis 3.4 szoftver segítségével történt.

3.5.5 Egyéb kísérleti technikák

Az FT-IR spektrumokat egy Nicolet Nexus FT-IR spektrométer segítségével rögzítettük. A mintaelőkészítés során az őrlött aerogélből káliumbromidos pasztillát készítettünk.

Az ^1H NMR mérések BRUKER AM 360 spektrométeren készültek.

A porozimetriás méréseket egy Quantachrome Nova 2200e típusú, a fajlagos felület és a porozitás jellemzésére kifejlesztett poroziméterrel végeztem. A mintaelőkészítés során a körülbelül 20 mg tömegű őrlött aerogél mintákat 24 órán át 100 °C-on vákuumban deszorbeáltattam. A fajlagos felület meghatározását a Brunauer-Emmett-Teller (BET) módszer¹¹⁷, míg a pórusméret-eloszlást a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszer¹¹⁸ segítségével számoltam.

A SEM vizsgálatokat egy Hitachi S-4300 típusú berendezés segítségével végeztük a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében. A körülbelül 2-4 mm nagyságú monolitikus aerogél mintadarabokat egy alacsony olvadáspontú ötvözet (Wood-fém) segítségével rögzítettük egy mintatartó lemezen, majd az aerogél felületekre arany vezetőréteget porlasztottunk. Az alkalmazott gyorsítófeszültség 5-15 kV volt.

A CuAM12 és CuAM14 aerogélek réztartalmát ICP-OES módszerrel határoztuk meg. Mintaelőkészítés során az őrölt aerogél mintákat 65%-os salétromsav (4,00 ml) és 30%-os hidrogén-peroxid (1,00 ml) elegyében oldottuk fel, melyet egy Milestone EHTOS UP nagyteljesítményű mikrohullámú roncsolóberendezéssel segítettünk elő. A méréseket egy Agilent ICP-OES 5100 SVDV spektrométeren végeztük, mely kalibrálásához hitelesített réz standardoldatot használtunk. A meghatározás a réz 324,754 nm-es és 327,395 nm-es analitikai vonalain történtek.

Az aerogél-PMMA kompozitok PMMA része molekulatömegének és polidiszperzitás indexeinek (PDI) meghatározása egy Waters 2695 Separations Module gélkromatográffal (GPC) készült, Waters Styragel (HR 0.5, HR 1, HR 2, HR 4, 4,8×300 mm) kolonnákat használva. A készülék Waters 2414 típusú törésmutató detektorral volt felszerelve, a detektálás 35 °C-on történt. Mobilfázisként HPLC minőségű THF-et használtunk 0,5 ml/perc áramlási sebesség mellett, az injektált mintamennyiség 10 µl volt. A kalibrálást hitelesített polisztirol standardok (Merck) segítségével végeztük. Az aerogél-PMMA kompozitok vizsgálata során a mintákat először THF-ben feloldottam 10 mg/ml koncentrációban. A számátlag-molekulatömeg (M_n), átlagos tömegátlag-molekulatömeg (M_w) és polidiszperzitás indexeket (PDI) az alábbi egyenletek segítségével határoztuk meg a GPC kromatogramok alapján:

$$M_n = \sum M_i n_i / \sum n_i$$

$$M_w = \sum M_i^2 n_i / \sum M_i n_i$$

$$PDI = M_w / M_n$$

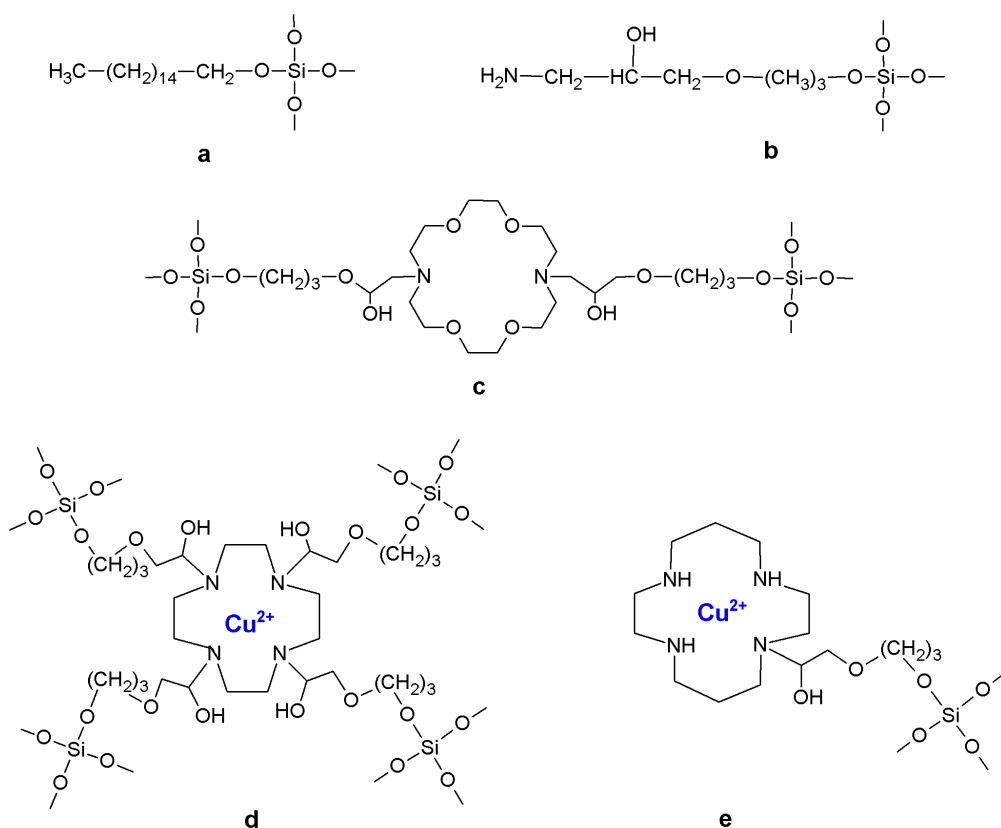
ahol M_i és n_i egy adott lánc molekulatömegét és anyagmennyiségét jelöli.

4 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1 Funkcionalizált aerogélek előállítása és szerkezetének vizsgálata

4.1.1 Előállítás

Kutatómunkám során elsőként állítottam elő (3-glicidoxi)-propil- (Si-Gly) és hexadecil-csoportokkal (Si-C16), valamint Kryptofix[2.2]-vel (Si-Kry), [ciklén-Cu]- (CuAM12) és [ciklám-Cu]- (CuAM14) komplexekkel funkcionizált monolitikus aerogéleket. A funkcionizált gélek szerkezeti képleteit a 6. ábrán tüntettem fel.



6. ábra Az előállított funkcionizált szilika aerogélek funkciós csoportjainak szerkezeti képletei. (a) Si-C16, (b) Si-Gly, (c) Si-Kry, (d) CuAM12, (e) CuAM14.

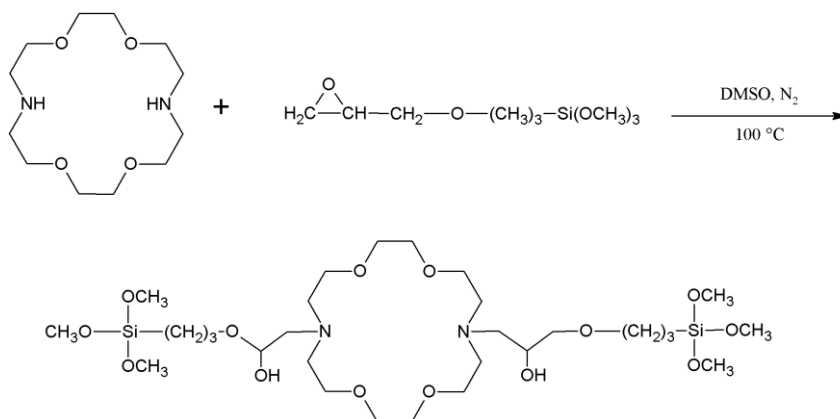
Az aerogéleket a bázis-katalizált szol-gél módszer segítségével állítottam elő a 3.2 fejezetben megadott módon. Az eljárás során először két oldatot készítettem („A” és „B” oldatok). Az „A” oldat tartalmazta a fő szilán reagenst (TMOS), illetve a különböző módosító ágenseket is, leggyakrabban metanolos közegben. A „B” oldat tartalmazta a katalizátort, amely ammónia vagy ammónium-karbonát vizes-metanolos oldata volt. Az „A” és „B” oldatot intenzív keverés mellett elegyítettem, majd azonnal henger alakú, műanyag öntőformába öntöttem. Az elegyítés pillanatában azonnal megindul a szilán reagensek hidrolízise, majd az ezt követő polikondenzáció során kialakul a jellegzetes térhálós gélstruktúra. A gélesedés szabad szemmel is észlelhető: a gélesedés előrehaladtával az elegy viszkozitása fokozatosan növekszik, színe pedig a jelenlévő szilán reagensek minőségétől függően opálosan áttetszővé, esetleg fehér színűvé válik. A gélesedés befejeződését követően az alkogéleket öregítettem, amelynek célja, hogy a térhálósodás minél teljesebb mértékben végbemenjen. Ezt vagy a gélek hermetikusan lezárt öntőformában való tárolásával, vagy ammóniás metanolban történő áztatásával valósítottam meg. A következő lépésben a géleket lépcsőzetes oldószercserének vettem alá, melynek során az eredeti, vizes-metanolos anyaaoldószer acetonnal cseréltem le. Az oldószercsere célja a szárításkor a szuperkritikus szén-dioxiddal történő elegyedés során bekövetkező térfogatkontrakció minimalizálása volt. Az utolsó lépésként szuperkritikus szén-dioxidos szárítást hajtottam végre.

A katalizátor mennyiségét a kis térfogatban végzett előkísérletek során úgy állítottam be, hogy a gélesedés körülbelül 10-20 perc alatt játszódjon le. A legegyszerűbb az Si-Gly előállítás volt, ahol a GPTMS jelenléte még akkor sem befolyásolta a gélesedés folyamatát, amikor az a TMOS-hez képest 30 térfogatszázalékban volt jelen. A gélesedési idő azonban a GPTMS térfogatarányával jelentősen növekedett. A további

vizsgálatokhoz a 10 térfogatszázalék GPTMS tartalmú aerogél előállítására esett a választásom.

Az Si-C16 esetében problémát jelentett a C16TMS metanolban való rossz oldhatósága. Így olyan oldószert kellett találnom, mely oldja a C16TMS-t, megfelelően elegyedik a kiindulási szilán-reagens metanolos-vizes közegével, és nem befolyásolja drasztikusan a térhálósodást. Ennek eredményeképpen az előkísérletek során a DMF-re esett a választásom, mely nagy térfogathányada ellenére sem fejtett ki kedvezőtlen hatást a gélesedésre. Munkám során előállítottam C16TMS-t 10, 20, illetve 30 térfogatszázalékban tartalmazó aerogéleket, melyek közül a 10 százalékoszt használtam a részletes vizsgálatokhoz.

Az Si-Kry előállítása során a Kryptofix[2.2] csak egy alkalmas kapcsoló ágens (egy szilán reagens) révén köthető a szilika vázhoz. Erre a célra megfelelőnek bizonyult a GPTMS, melyet első lépésként a makrociklusos gyűrű nitrogénjeihez kapcsoltam hozzá (7. ábra). Az addíciós reakciót kis térfogatban DMSO-s közegben valósítottam meg. Mivel a DMSO megfelelően elegyedett a TMOS metanolos oldatával, a reakcióelegyet az előző reakció lejátszódása után változatlan formában hozzáadhattam az A-oldathoz.



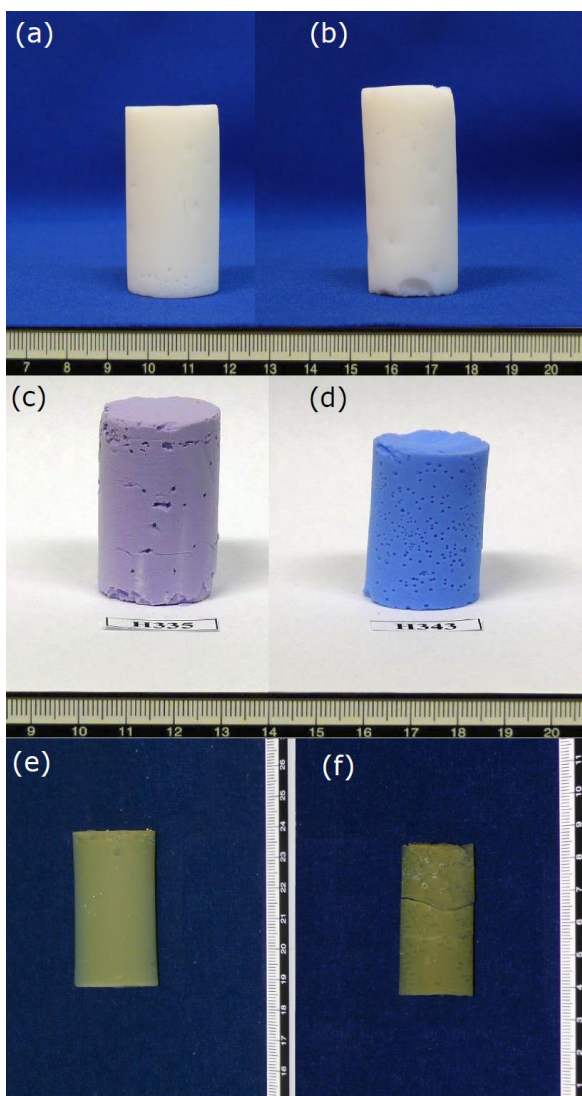
6. ábra GPTMS kapcsolása Kryptofix[2.2]-hez.

A CuAM14 és a CuAM12 aerogélek előállítása során az Si-Kry esetében alkalmazott módszerből indultam ki. Ezen két aerogél esetében a szintézis egy további lépéssel bővült, hiszen itt a kapcsoló ágensek ciklám

illetve ciklén gyűrűkhöz való kapcsolását követően a következő lépés a komplexképződési reakciók kivitelezése volt.

A natúr és funkcionizált aerogél monolitokról készült fényképek a 8. ábrán láthatóak. Az Si-Kry illetve Si-Gly aerogélek sárgás-barnás elszíneződést mutatnak, holott az alkalmazott módosító ágensek színei ezt nem indokolják. A jelenség azzal magyarázható, hogy az oldószercsere folyamán az alkogélből felszabaduló ammónia és az aceton reakciója során olyan sötét színű termékek

keletkeznek,¹¹⁹ amelyek az aerogélen adszorbeálódva elszínezik azt. A CuAM12



7. ábra Az előállított szilika aerogél monolitok fényképei. (a) Si-0, (b) Si-C16, (c) CuAM14, (d) CuAM12, (e) Si-Gly, (f) Si-Kry.

és CuAM14 gélek színe a [ciklén-Cu] (kék) és a [ciklám-Cu] (lila) komplexek színeit tükrözik.

4.1.2 Morfológia

Az előállított monolitikus aerogélek morfológiáját nitrogén adszorpció/desorpció porozimetriával és SEM segítségével vizsgáltam.

A porozimetriás mérések során kapott izotermákról (9. ábra) általánosságban elmondható, hogy az ún. IV-es típusba sorolhatóak, mely jellemző a mezopórusos anyagokra.¹²⁰ Az Si-0, Si-C16, CuAM12 és CuAM14 gélek esetében az izotermák adszorpció ág $p/p_0=0,9$ fölött meredeken nő, amely makropórusok jelenlétére utal a szerkezetben. Az Si-Gly és Si-Kry gélek esetében a görbék telítésbe futnak, amely arra utal, hogy a struktúrában található legnagyobb pórusok átmérője sem haladja a mezopórusos tartományt. A jelenség oka, hogy a méréshez használt minták ebben a két esetben előzetesen golyósmalom segítségével porrá őrölt aerogélekből származtak. Az őrlés aerogél szekezetre gyakorolt hatását a kromatográfiás vizsgálatok kapcsán részletesebben is tanulmányoztam (ld. 4.2.1.fejezet). Ennek során beigazolódott, hogy az őrlés következtében a struktúra kis mértékben tömörödik, és a rendszerben kevesebb makropórus található, mindazonáltal a speciális tulajdonságokat biztosító mezopórusok nem szenvednek károsodást.

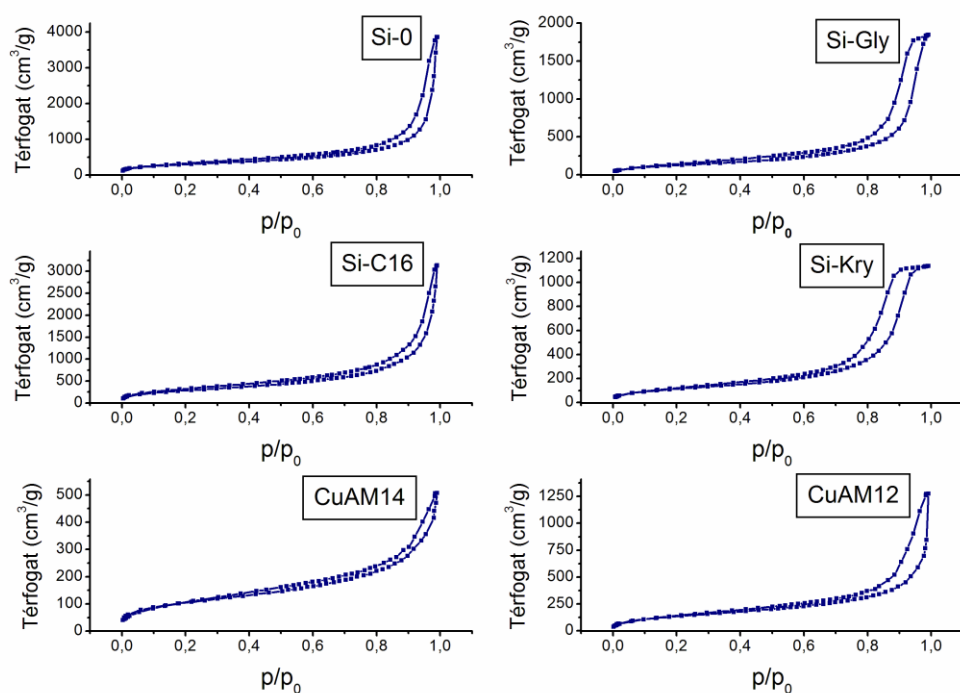
A BET módszer segítségével számított fajlagos felületeket (S_{BET}) és a BJH módszerrel meghatározott karakterisztikus pórusátmérőket ($d_{átlag}$), valamint a teljes pórustérfogat értékeket (V_{total}) az 1. táblázatban tüntettem fel, míg a pórusméret-eloszlás görbék a 10. ábrán láthatóak.

A legnagyobb értékeket minden szempontból a módosítatlan Si-0 aerogél esetében láthatjuk. Meglepő módon az Si-0 és az Si-C16 azonos tulajdonságokat mutatnak, mind a fajlagos felület (rendre 1060 és 1050 m²/g) illetve a jellemző pórusátmérők (rendre 31,7 és 31,6 nm) tekintetében. Ez

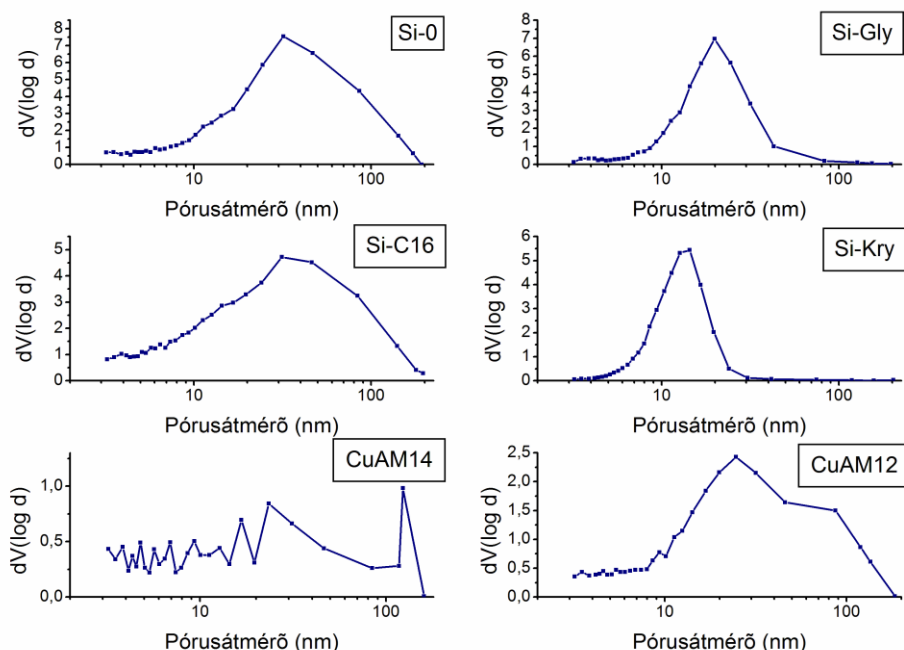
arra utal, hogy a hexadecil-csoportokkal való funkcionálizálás gyakorlatilag nem okozott semmilyen változást az aerogél struktúrában.

Az Si-Gly, Si-Kry és a CuAM12 esetében a fajlagos felületek (rendre 475,6, 424,3 és 500,2 m²/g) számottevően kisebb értéket mutatnak, a karakterisztikus pórusátmérők pedig szintén hasonlóan kicsik (rendre 19,8, 13,3 és 19,9 nm).

Ezzel párhuzamosan, különösen az Si-Gly és az Si-Kry esetében kifejezetten szűk pórusméret-eloszlásokat láthatunk. Legkisebb a fajlagos felület a CuAM14 esetében, ahol a pórusméreteloszlás olyan széles, hogy gyakorlatilag jellemző pórusátmérő nem jelölhető ki.



8. ábra Az előállított aerogélek nitrogén adszorpció/szorbpció izotermái.



9. ábra Az előállított aerogélek deszorpciós izotermából számított pórusméret-eloszlás görbéi (BJH módszer alapján).

1. táblázat.

Porozimetriás eredmények. S_{BET} : a többpontos BET módszerrel számított fajlagos felület. $d_{átlag}$: a BJH módszerrel számított karakterisztikus pórusátmérő. V_{total} : az izotermák legnagyobb p/p_0 értékeihez tartozó teljes pórustérfogatok. *Széles pórusméret-eloszlásból adódóan nem reális érték.

Aerogél	S_{BET} (m^2/g)	$d_{átlag}$ (nm)	V_{total} (cm^3/g)
Si-0	1060	31,7	5,839
Si-Gly	475,6	19,8	2,920
Si-C16	1050	31,3	4,690
Si-Kry	424,3	13,3	1,832
CuAM12	500,2	19,9	1,972
CuAM14	367,4	23,4*	0,7844

A BJH módszer elsősorban a mezopórusok pórusméret-eloszlásának vizsgálatát teszi lehetővé. Ha azonban ismerjük a teljes pórustérfogatot (legnagyobb p/p_0 értékhez tartozó pórustérfogat) értékeket illetve mezopórusok által elfoglalt térfogathányadot (körülbelül $p/p_0=0.96$ értékhez tartozó pórustérfogat), valamint a „t-plot” módszer segítségével kiszámítjuk a mikropórusok által elfoglalt térfogathányadot, megbecsülhetjük a mikro-, mezo- és makropórusok teljes pórustérfogathoz való százalékos hozzájárulásait (2. táblázat), melyeket rendre a V_{mikro} , V_{mezo} és V_{makro} rövidítésekkel jelöltem a táblázatban. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a natúr aerogél esetében a legnagyobb a makropórusok részaránya, mely a funkcionalizálás hatására jelentősen, mintegy 30 százalékkal csökken. Az Si-Gly és Si-Kry esetében adódó kiugróan alacsony makroporozitás feltehetőleg az őrlésnek köszönhető. A 2. táblázatot tovább tanulmányozva megfigyelhetjük, hogy a mikropórusok jelenléte csupán a makrociklusos aerogélek esetében mutatható ki, és csupán elhanyagolható mennyiségben.

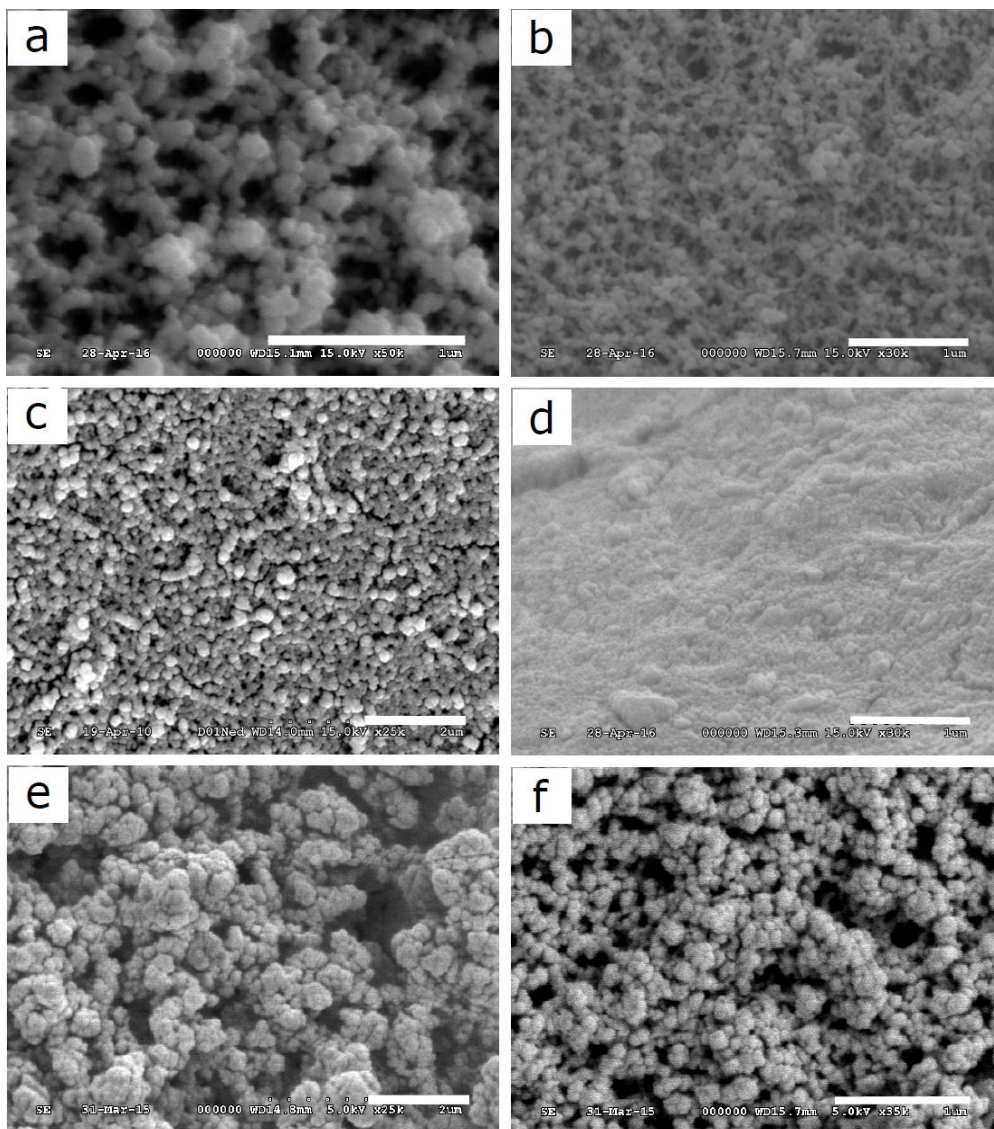
2. táblázat.

A mikro-, mezo- és makropórusok térfogathányadai az összpórustérfogathoz viszonyítva az előállított aerogélekben.

Aerogél	Pórustérfogat (%)		
	V_{mikro}	V_{mezo}	V_{makro}
Si-0	0	54	46
Si-Gly	0	95	5.0
Si-C16	0	83	17
Si-Kry	0	95	5.0
CuAM12	1.0	86	13
CuAM14	5.0	83	12

A morfológia részletesebb vizsgálatát a SEM felvételek tették lehetővé (11. ábra), melyek összhangban vannak a porozimetriás eredményekkel. A natúr Si-0 felvételen megfigyelhető a klasszikus, makropórusokkal tagolt, „gyöngyfüzér-szerű” aerogél struktúra.^{6, 121, 122} Ettől

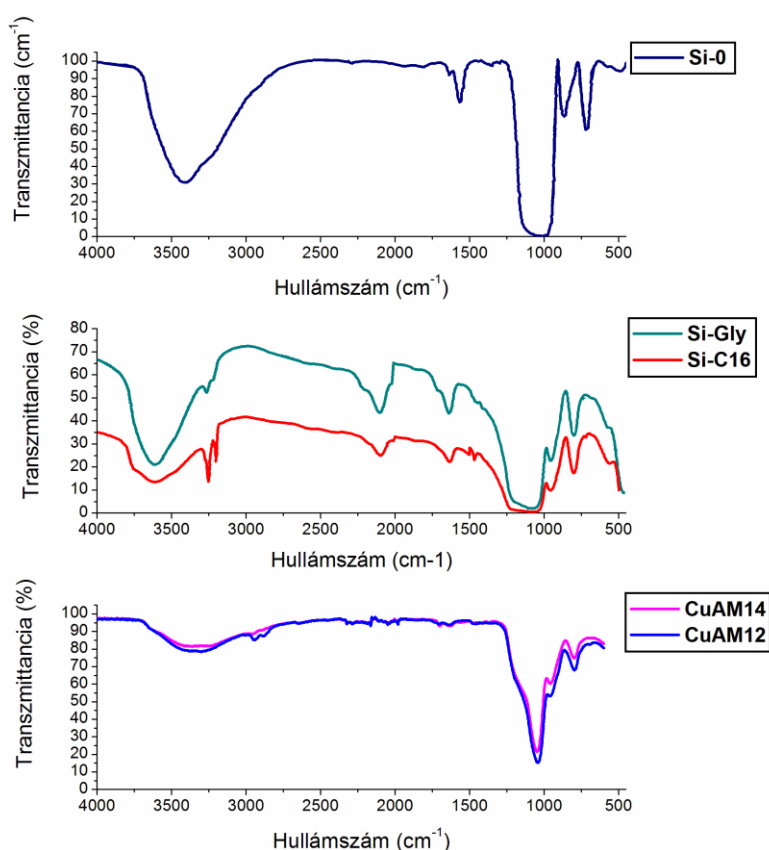
csupán minimális eltérést mutat az Si-C16, míg az Si-Gly, és különösen az Si-Kry látványosan tömörebb szerkezettel rendelkezik. A CuAM14 esetében rendszertelenül elhelyezkedő, nagyméretű, körülbelül 420-580 nm átmérőjű



10. ábra Az előállított aerogélek SEM felvételei. Méretskála: 1 μm . (a) Si-0. Nagyítás: 50 000 $\times$, (b) Si-C16. Nagyítás: 30 000 $\times$, (c) Si-Gly. Nagyítás: 25 000 $\times$, (d) Si-Kry. Nagyítás: 30 000 $\times$ (e) CuAM14. Nagyítás: 25 000 $\times$ (f) CuAM12. Nagyítás: 35 000 $\times$.

aggregátumok figyelhetőek meg, melyeket makropórusok választanak el egymástól. Ez a tendencia valamelyest a CuAM12 esetében is megfigyelhető, azonban itt mind az aggregátumok, mind a makropórusok kisebb méretűek, és egyenletesebben helyezkednek el.

4.1.3 Összetétel



11. ábra Az előállított aerogélek FT-IR spektrumai.

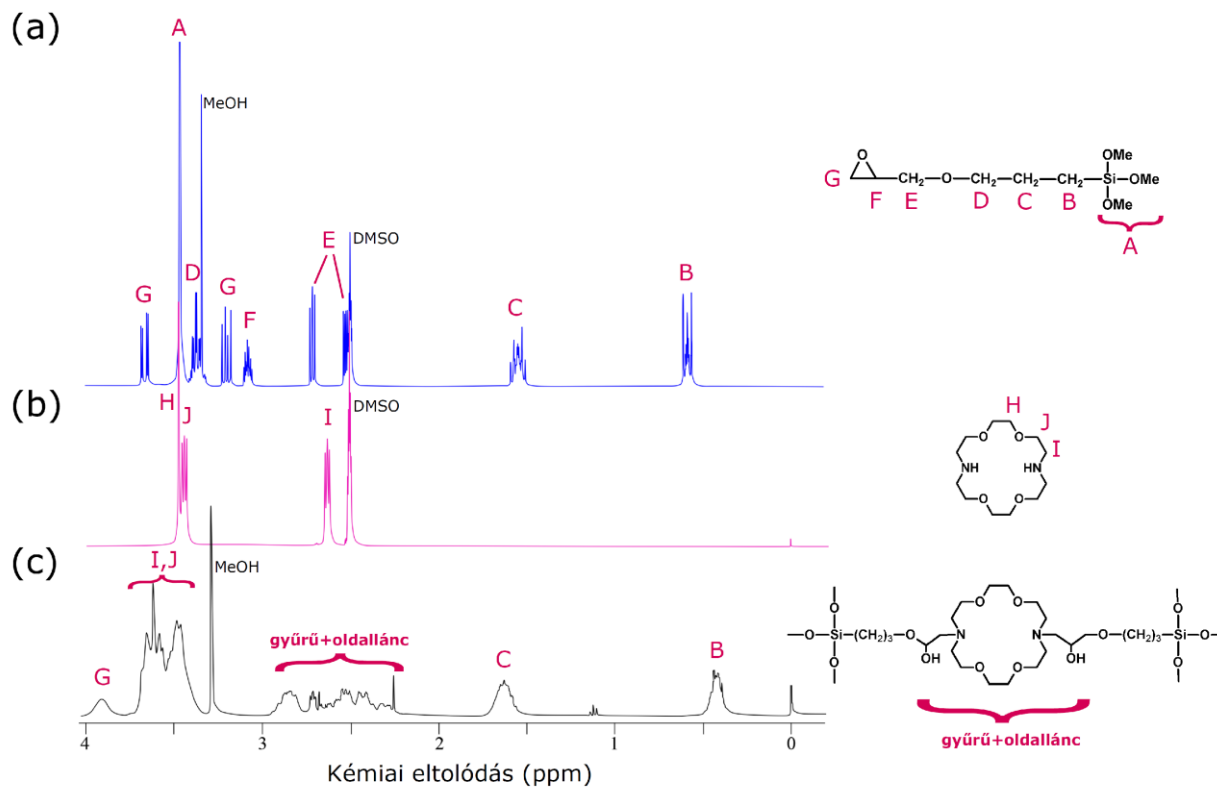
Az Si-0, Si-Gly, Si-C16, CuAM12 és CuAM14 aerogélek összetételét FT-IR technikával vizsgáltam (12. ábra). Az örölt mintákat előzetesen alapos metanolos, vizes, majd acetontos mosásnak vettem alá, majd szárítottam, annak érdekében, hogy az esetlegesen nem kovalensen kötött, csupán az

aerogél felületen fizikailag adszorbeálódott szerves molekulákat eltávolítsam a szerkezetből.

Az Si-O spektrumából az Si-O-Si vegyértékrezgéseken kívül nem figyelhető meg más, lényeges információ. Az Si-Gly esetében azonban 2950 cm^{-1} -nél C-H vegyértékrezgések, 955 cm^{-1} -nél pedig C-C vegyértékrezgések figyelhetőek meg. Ez azt bizonyítja, hogy a szerves oldalláncok valóban beépültek a szilika vázba. Még szembetűnőbb a bizonyíték az Si-C16 esetében, ahol a C-H és C-C vegyértékrezgések sávjai – 2928 és 2856 cm^{-1} -nél még intenzívebbek. A CuAM12 és CuAM14 spektrumain a natúr aerogélhez hasonlóan 1040 cm^{-1} környékén megtalálhatóak a szilika váz vegyértékrezgéseihez tartozó sávok, valamint 2850 és 2950 cm^{-1} között két-három gyenge sáv, melyek a szerves oldalláncokból származó alifás C-H kötések jelenlétére utalnak.

Az Si-Kry aerogél összetételének vizsgálatát NMR spektroszkópia segítségével végeztem el. Ennek első lépéseként a $0,125\text{ mm}$ -esre szitált aerogélt metanollal mostam, a szűrletet bepároltam, majd a maradékot D_2O -ban oldottam fel és felvettem az ^1H NMR spektrumát, melyben nem tudtam makrociklus jelenlétét kimutatni. Ez arra utal, hogy az aerogélben nem található olyan makrociklusos vegyület, mely csupán fizikai adszorpció révén záródott volna be a szerkezetbe. Második lépésben a metanollal mosott, majd tömegállandóságig szárított aerogél kis részletét $\text{NaOH}/\text{D}_2\text{O}$ -val feltártam, majd felvettem a kapott oldatok ^1H spektrumait.

A spektrumokat összevetettem a GPTMS és a Kryptofix[2.2] ^1H NMR spektrumaival (13. ábra). Az Si-Kry spektrumán megfigyelhetőek a kiindulási anyagok jelenlétére utaló csúcsok, azonban a hidrolízis után a jelenlévő Na^+ ionokkal és szilikátokkal alkotott komplexekben fellépő gátolt rotáció miatt a gyűrű konformációja lemerevedik, így több N- CH_2 csúcs jelenik meg, mint a tiszta Kryptofix [2.2] esetében.



12. ábra A GPTMS, a Kryptofix[2.2] és az Si-Kry ¹H NMR spektrumok. (a) GPTMS (oldószer: DMSO), (b) Kryptofix[2.2] (oldószer: DMSO), (c) Si-Kry lúgos feltárást követően (oldószer: H₂O/D₂O).

A makrociklusos aerogélek réztartalmát ICP-OES módszer segítségével határoztuk meg (3. táblázat). Az eredmények alapján összehasonlíthatjuk a kompleximmobilizálás hatékonyságát. Míg a CuAM14 esetében a rézkomplex 61 százalékát sikerült kémiaiilag kikötni a vázhoz, addig a CuAM12 esetében ez az érték csupán 43 százalék. Ennek eredményeképpen a CuAM14 és a CuAM12 réztartalma rendre 1,31 illetve 2,09 m/m%.

3. táblázat.

Makrociklusos aerogélek réztartalma.

Aerogél	Réztartalom (m/m%)		Sikeresen immobilizált réz mennyisége (%)
	Elméleti	Tényleges	
CuAM12	3,06	1,31±0,028	43
CuAM14	3,43	2,09±0,025	61

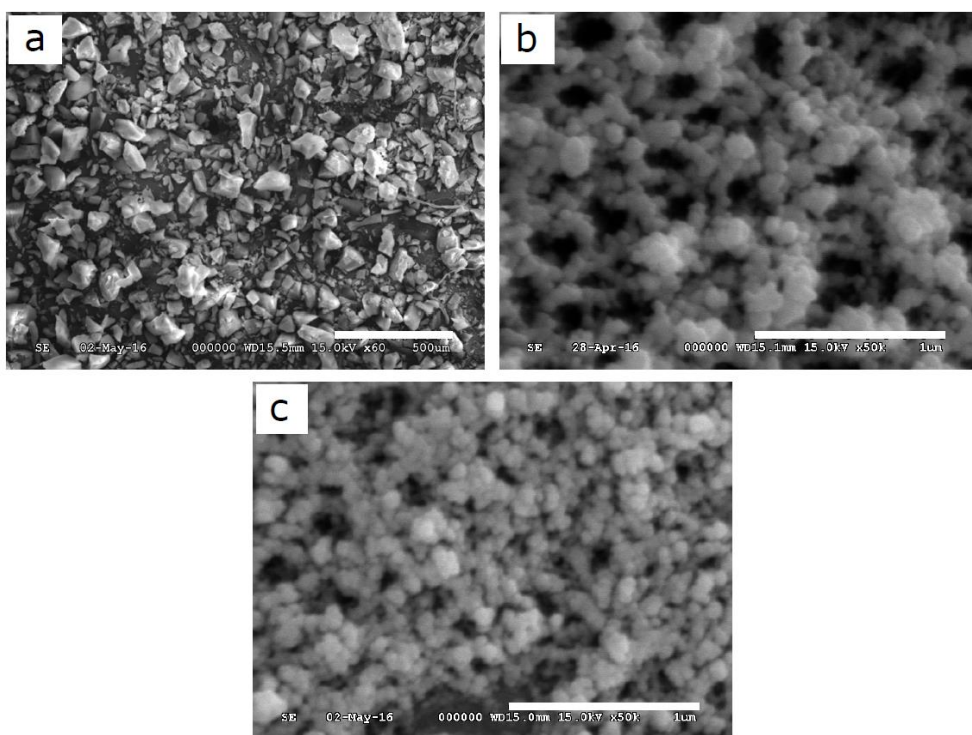
4.2 Funkcionalizált aerogélek alkalmazhatósága nagynyomású folyadékkromatográfiás állófázisokként

Az aerogélek számos tulajdonsága, úgy mint nagy fajlagos felületük, porozitásuk, valamint könnyen átjárható, nyitott szerkezetük megfelel az ideális kromatográfiás állófázisokkal szemben támasztott követelményeknek. Előállítási módszerüknek, a szol-gél eljárásnak köszönhetően a funkciós csoportok az aerogél struktúra teljes mélységében, a pórusok belső felületén is kialakíthatóak, változatos arányokban. Ennek köszönhetően az elválasztandó komponensek számára hozzáférhető aktív helyek számának tekintetében az aerogélek túlszárnyalhatják a napjainkban legelterjedtebben használt szilika xerogél alapú állófázisokat. Mindezek ellenére a szakirodalomban egészen idáig nem jelent meg olyan közlemény, mely a natúr vagy funkcionalizált aerogélek ezirányú felhasználását vizsgálta volna. Munkám során az aerogéleket olyan szerves funkciós csoportokkal módosítottam, melyek már jelenleg is használatban vannak a kromatográfiában, illetve potenciálisan alkalmasak lehetnek speciális tulajdonságú vagy szelektivitású állófázisok kialakítására.

4.2.1 Aerogél alapú kolonnák előállítása

A natúr (Si-O) illetve funkcionalizált aerogél (Si-Gly, Si-C16, Si-Kry) alapú HPLC-s kolonnák előállításának első lépése a gélek őrlése, majd ≤ 125 μm méretűre történő szitálása volt. Erre azért volt szükség, mert monolitikus formában nem alakítható ki aerogél fázis a kolonnában. A szuperkritikus szárítás során rendszerint bekövetkezik a gélek kis mértékű zsugorodása, vagy repedezése, aminek következtében a fal és az aerogél között, hasonlóan a monolitikus xerogél kolonnákhoz (ld. 2.5. fejezet), rések alakulnának ki. Ezen túlmenően az aerogélek rendkívül érzékenyek bármilyen nedvesítő

folyadékra, így a velük való érintkezés hatására legkésőbb a kromatográfias elválasztás során összetöredezne a gél és egy teljes mértékben egyenetlen fázis alakulna ki. További problémát jelenthetne az, hogy az aerogél monolitok nem tartalmaznak mikronos méretű csatornákat. Az emiatt kialakuló óriási hidrodinamikai ellenállás feltehetőleg lehetetlenné tenné az elválasztást. Az őrlést és szitálást követően az aerogél púdereket hagyományos, $4,6 \times 75$ mm-es HPLC kolonnákba töltöttem folyadékszuszpenziós eljárással.



13. ábra Si-O aerogélről készült SEM felvételek. (a) Őrlemény, 60× nagyítás. Méretskála: 500 μm, (b) Őrlés előtti felvétel, 50 000× nagyítás. Méretskála: 1 μm. (c) Őrlés utáni felvétel, 50 000× nagyítás. Méretskála: 1 μm.

Az őrlés aerogél szerkezetre gyakorolt hatását SEM technika és nitrogén adszorpciós/deszorpciós porozimetria segítségével vizsgáltam. A

14.a ábrán az Si-0 őrleményéről készült hatvanszoros nagyítású SEM felvételen látható, hogy az őrlés során viszonylag széles részecskeméret eloszlás alakult ki. A szabálytalan alakú aerogél darabok átmérője hozzávetőlegesen 20-125 μm között változik. Ez jelentősen meghaladja a folyadékkromatográfiában napjainkban általánosan használt részecskeméretet, azonban a kisebb részecskeméret előállítására használható nedves vagy ultrahangos szitálási technika nem állt kutatócsoportunk rendelkezésére. Ezen túlmenően azt feltételeztük, hogy az aerogélek speciális szerkezetéből adódó előnyök már a viszonylag nagy szemcseméret ellenére is meg fognak mutatkozni.

A 14.b ábrán az őrlés előtt, míg a 14.c ábrán az őrlés után készült felvételek láthatóak. Megállapítható, hogy szerkezet kis mértékben tömörödött, hiszen jóval kevesebb számú, és kisebb méretű makropórus figyelhető meg. Ezen túlmenően azonban nem történt jelentős változás.

4. táblázat.

A monolitikus és az őrlött Si-0 aerogél porozimetriás eredményei.

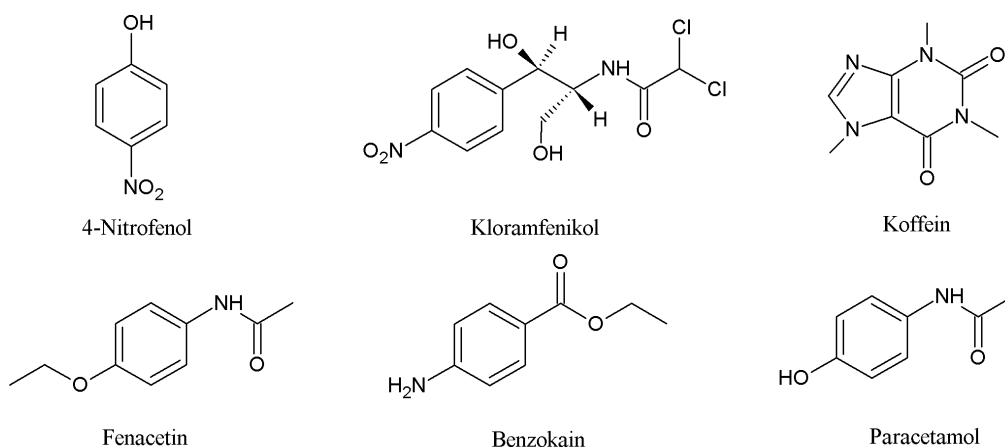
Aerogél	S_{BET} (m^2/g)	$d_{\text{átlag}}$ (nm)	V_{total} (cm^3/g)	V_{mezo} (%)	V_{makro} (%)
Si-0 monolit	1060	31,7	5,839	54	46
Si-0 őrlött	840,6	31,6	3,859	82	18

Ezen eredményeket erősítették meg a nitrogén adszorpció/deszorpció mérések is (4. táblázat). A fajlagos felület és a teljes pórustérfogat csökkent, amely arra utal, hogy a makropórusok egy része eltűnt a szerkezetből. A mezo- és makropórusok összpórustérfogathoz való egyedi hozzájárulásait vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a makropórusok aránya a harmadára esett vissza. Ugyanakkor az a tény, hogy a jellemző pórusátmérő értéke nem változott, azt mutatja, hogy a porozitás legnagyobb

részét szolgáltató, és kromatográfias szempontból is fontos mezopórusok érintetlenek maradtak.

4.2.2 Retenciós mechanizmus és szelektivitás vizsgálata

Az aerogél kolonnák retencióját hat különböző vegyület (15. ábra) elválasztása során vizsgáltam alkalmas eluensek és 1,0 ml/perc áramlási sebesség mellett.



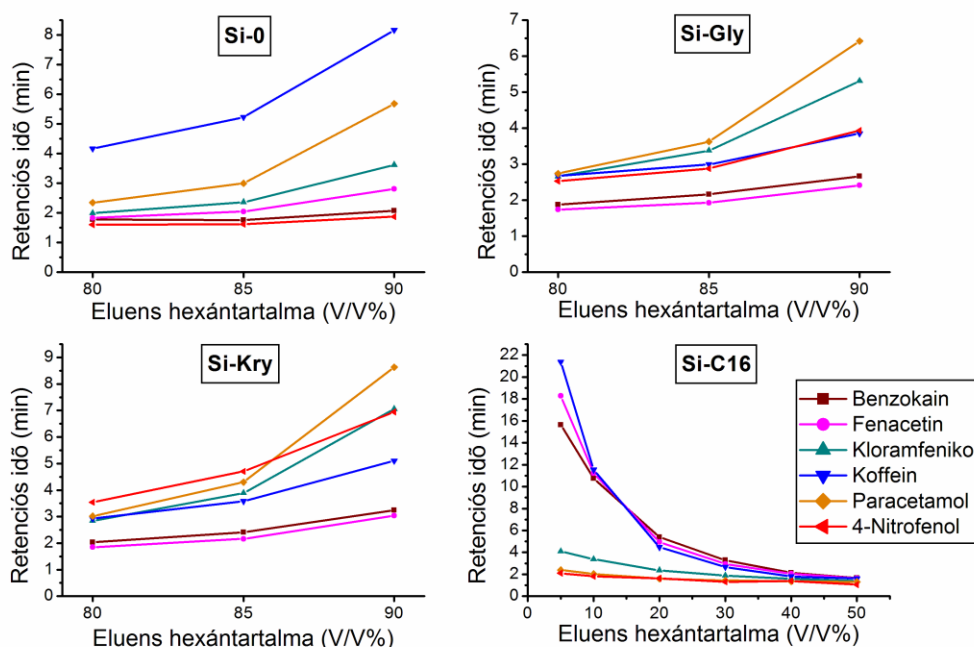
14. ábra A főbb HPLC-s tesztvegyületek szerkezeti képletei.

Az Si-0, Si-Gly és Si-Kry kolonnák esetében a hexán-abszolút etanol elegyek bizonyultak megfelelő mozgófázisnak. Amint az a 16.a-c ábrán látható, az eluensek hexán tartalmának növekedésével a retenciós idők is növekedtek, amely arra utal, hogy ezen aerogél töltetek normál fázisként viselkednek.

A natúr aerogélt tartalmazó Si-0 kolonna esetében a benzokain és a 4-nitrofenol viszonylag gyorsan eluálódott, míg a fenacetinnel, a kloramfenikollal, és különösen a paracetammal valamint a koffeinnel szemben nagy volt az állófázis visszatartása.

Összehasonlítás céljából egy azonos méretű kolonnát kereskedelmi forgalomban lévő, hagyományos oszlopkromatográfias szilika xerogéllal

(kiindulási szemcseméret: 0,063-0,2 mm) töltöttem meg (Si-X kolonna). A xerogélt előzetesen őrltem és 125 μm -esre szitáltam, hogy a szemcseméret-eloszlás az aerogél porokéval egyezzen. A két kolonna összehasonlító vizsgálatát hexán:abszolút etanol=90:10 eluens és 1,0 ml/perc áramlási sebesség mellett végeztem el. A kapott retenciós időket az 5. táblázatban foglaltam össze.



15. ábra A tesztvegyületek retenciós időinek változása az eluens hexántartalmának függvényében az Si-0., Si-Gly, Si-Kry és Si-C16 aerogél kolonnákon. Eluensek: hexán-abszolút etanol elegyek. Áramlási sebesség: 1,0 ml/perc.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a retenciós idők általánosságban nagyobbak az Si-X kolonna esetében, mely különösen a koffein esetében szembetűnő. A jelenség feltehetően a két fázis szilanol aktivitásbeli különbségéből ered. Noha az aerogél nagy fajlagos felülettel rendelkezik, és az analit molekulák számára hozzáférhető aktív helyek száma

is nagyobb, a szol-gél szintézis során megmaradt, el nem hidrolizált metoxi-csoportok jelenlétéből adódóan a felület apolárosabb jellegű, mint a xerogélé. Ezt a feltevést erősíti meg az a tény is, hogy nemcsak a tesztvegyületek retenciós ideje, hanem elúciós sorrendje is különbözik. Mivel a csökkent polaritású aerogél felület kisebb affinitást mutat a poláris csoportokat is tartalmazó analitok felé, így a retenciós idők, és az elválasztás hatékonysága egyaránt lecsökkent.

5. táblázat.

Az egyes tesztvegyületek retenciós ideje a natúr xerogél töltetű Si-X illetve a natúr aerogél töltetű Si-0 kolonnán. Elválasztási körülmények: hexán:abszolút etanol=90:10 eluens, 1,0 ml/perc áramlási sebesség.

Vegyület	Retenciós idő (perc)	
	Si-X	Si-0
Benzokain	3,23	2,07
Fenacetin	3,67	2,81
Kloramfenikol	6,02	3,62
Koffein	18,15	8,17
Paracetamol	5,71	5,68
4-Nitrofenol	2,24	1,87

A (3-glicidoxi-propil)-csoportokkal funkcionalizált Si-Gly kolonna szintén normál fázisként viselkedett (16.b ábra). Ugyanolyan elválasztási körülmények között a benzokain, kloramfenikol és paracetamol azonos sorrendben eluálódott, mint az Si-0 esetében. A másik három tesztvegyület azonban eltérő viselkedést mutatott: a 4-nitrofenol és a kloramfenikol retenciós ideje számottevően nőtt, míg a koffeiné drámaian csökkent. Ez a jelenség valószínűleg több különböző hatás együttes eredménye. Egyrészt a szerves oldalláncban jelenlévő apoláris molekularész, a propil-csoport, illetve a felületi metoxi-csoportok feltehetőleg egy fordított fázis-jellegű elválasztási mechanizmushoz járulnak hozzá. Másrészt, mivel a kiindulási szilán-

elegyben a TMOS:GPTMS arány 10:1 volt, így bizonyára számottevő mennyiségű –OH csoport található a felszínen. Ezek, továbbá a szerves oldalláncban jelenlévő poláros funkciós csoportok (–OH, –NH₂) pedig normál fázisú elválasztást tesznek lehetővé. Ezek alapján az Si-Gly kolonna inkább “kevert” típusú állófázisnak mondható, azaz részben normál, részben fordított fázisként működik.

Az Si-Gly-hez hasonlóan a Kryptofix[2.2]-vel módosított Si-Kry kolonna szintén kevert fázisnak bizonyult (16.c ábra). Az analitok a 4-nitrofenol kivételével körülbelül 20-35%-al nagyobb retenciós időket mutattak az Si-Gly-hez képest (6. táblázat), amely magyarázható az Si-Kry aerogél előállítás során a kiindulási reakcióelegyben alkalmazott nagyobb GPTMS mennyiséggel. A 4-nitrofenol esetében meglepő módon 75%-al nagyobb retenciós időt tapasztaltam. A speciális szelektivitás hátterében valószínűleg egyéb hatások, például a makrociklusos gyűrű és a 4-nitrofenol között kialakuló gazda-vendég kölcsönhatás állhat. A gazda-vendég kölcsönhatások során ún. szupramolekuláris komplexek jönnek létre, melyek igen gyakoriak a makrociklusos vegyületek körében. A szupramolekuláris komplexekre jellemző, hogy részegységeik egyrészt sztérikusan kompatibilisek, másrészt szerkezetükben olyan aktív helyeket tartalmaznak, melyek között a részegységek optimális térbeli elrendeződése esetén vonzó kölcsönhatások alakulhatnak ki.¹²³ Ezek a kölcsönhatások lehetnek erős elektrosztatikus vagy gyenge van der Waals kölcsönhatások, de létrejöhetnek hidrogénkötések, kation- π , vagy π - π kölcsönhatások is. A legismertebb szupramolekuláris komplexképzők közé tartoznak például a kalixarének és a ciklodextrinek, melyeket kiterjedten használnak az analitikában királis vegyületek elválasztására.¹²⁴

Az Si-0, Si-Gly és Si-Kry kolonnákhoz képest az Si-C16 fordított tendenciát mutat, hiszen metanol-víz elegyeket alkalmazva eluensként a

metanol tartalom növekedésével csökkentek a retenciós idők. (16.d ábra) A hexadecil-csoport apoláros jellegének köszönhetően a kolonna a folyadékkromatográfiában általánosan használt oktadecil-csortokkal (C18) módosított állófázisokkal analóg módon viselkedett.

6. táblázat.

Az Si-Gly és Si-Kry kolonnákon azonos körülmények között (eluens: 10% abszolút etanol:hexán=10:90, 1,00 ml/perc) mért retenciós idők.

Vegyület	Retenciós idő (min)		Különbség (%)
	Si-Gly	Si-Kry	
Benzokain	2,66	3,24	21,6
Fenacetin	2,41	3,04	26,2
Kloramfenikol	5,31	7,05	32,8
Koffein	3,85	5,10	32,4
Paracetamol	6,42	8,63	34,4
4-Nitrofenol	3,94	6,95	76,6

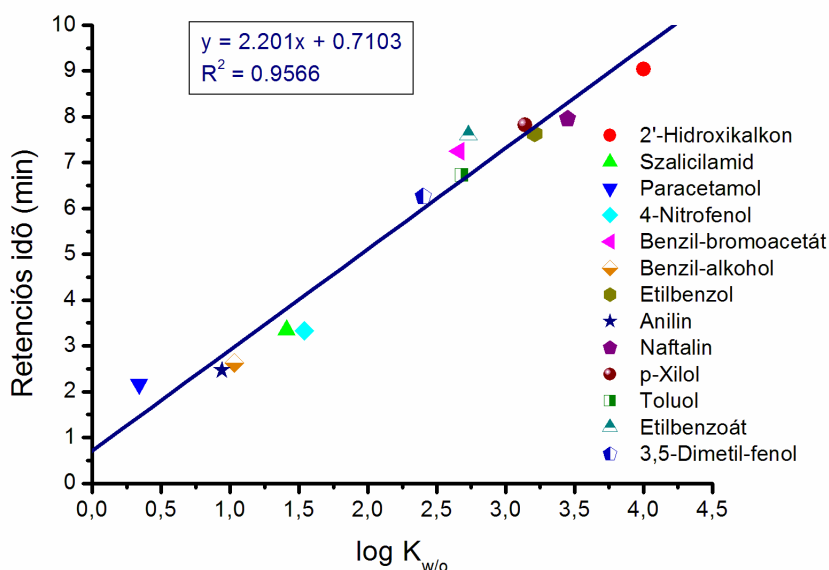
Az Si-C16 további vizsgálatának érdekében megvizsgáltam, hogy a retenciós idők milyen kapcsolatban állnak a víz-oktanol megoszlási hányadosokkal ($K_{w/o}$). A fordított fázisú kromatográfiában, ahol az állófázis általában szilikagélhez kémiaiilag kötött szénhidrogén oldalláncokból áll, lehetőség van az egyes komponensek retenciós idejének megbecsülésére, az adott komponensek víz-oktanol megoszlási hányadosának ismeretében. Ez annak köszönhető, hogy fordított fázison, ahol az elválasztás során a vegyületek az apoláris állófázis illetve a poláris mozgófázis között oszlanak meg, minél vízoldhatóbb egy komponens, annál hamarabb eluálódik. Ebből az következik, hogy a komponensek retenciós ideje az oldott anyag oktanolban illetve vízben kialakult egyensúlyi koncentrációinak hányadosával leírható $K_{w/o}$ értékekkel arányosan változik. A $K_{w/o}$ tényezők számítására többféle módszer ismeretes. Lényegük, hogy a vegyületeket

elméletben olyan kisebb molekularészletekre bontjuk, amelyekre megbízható adatok állnak rendelkezésre. A megoszlási hányadosok meghatározása a molekularészletekre vonatkozó $K_{w/o}$ értékek összeadásával történik. Az eredményt az intramolekuláris kölcsönhatások figyelembevételével korrigálják. A számítási módszerek megbízhatósága a vegyületek összetettségének növekedésével romlik. Egy-két funkciós csoportot tartalmazó, kis molekulatömegű egyszerű molekulák esetében a deviáció mindössze 0,1-0,3 log $K_{w/o}$ egység a különböző módszerek eredményei között, így a valós értéket jó közelítéssel becsülhetjük. A hiba nagysága a molekularészletekre vonatkozó megoszlási hányadosok megbízhatóságától függenek, valamint attól, hogy az intramolekuláris kölcsönhatásokat helyesen ismertük-e fel a számítás során. További nehézséget jelent az, hogy az ionos vegyületek esetében a töltés nagyságát és az ionizáció mértékét is figyelembe kell vennünk. Munkám során az egyes tesztvegyületek $K_{w/o}$ értékeit az irodalmi adatok felhasználásával, azok hiányában pedig a ChemsSketch nevű szoftver LogP modulja segítségével határoztam meg.

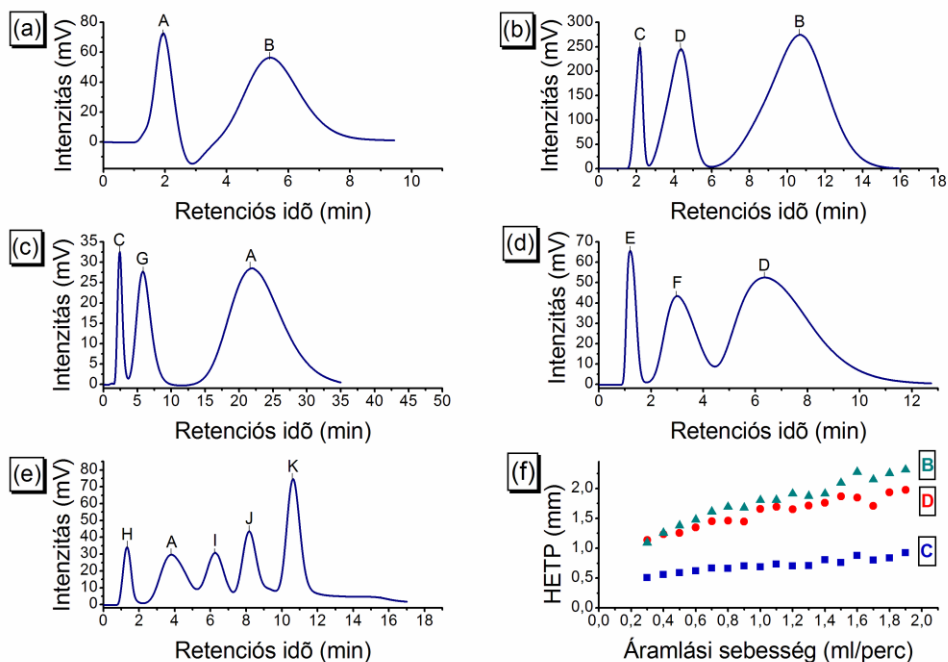
A vizsgálat során megmértem több mono- és diszubsztituált benzol-származék retenciós idejét gradiens elúció mellett (gradiens profil: 0 perc – víz:metanol=10:90; 0-10 perc – metanol; 10-12 perc – metanol; 12-15 perc: víz:metanol=10:90; 15-17 perc – víz:metanol=90:10; áramlási sebesség: 0,7 ml/perc), majd a kapott retenciós időket ábrázoltam a víz-oktanol megoszlási hányadosok logaritmusainak függvényében. Megállapítottam, hogy a kapott pontok a $t_R = 2,201 \times \log K_{w/o} + 0,7103$ egyenessel írhatóak le (17.ábra), ami jó egyezést mutat a szerkezetileg rokon vegyületekre az irodalomban korábban megállapított összefüggéssel.¹²⁵

4.2.3 Elválasztási hatékonyság

Az aerogél kolonnák elválasztási hatékonyságát 2-5 komponensű keverékek segítségével teszteltem. Ahogy az az itt bemutatott kromatogramok mindegyikén megfigyelhető (18. ábra), az alkalmazott szemcseméret miatt az elválasztásokat csak igen rossz felbontóképesség mellett tudtam megvalósítani. Az óriási mértékű csúcsszélesedés a szemcsék belsejében kialakuló gátolt tömegtranszporttal magyarázható. A jelenség oka, hogy az analit molekulák a szemcsék belsejébe illetve a szemcsékből kifelé történő diffúziójának sebessége jelentősen elmarad a mozgófázis áramlási sebességétől, így – különösen a nagy retenciójú vegyületek esetében – számottevő sáv szélesedés következik be.



16. ábra Retenciós idők a víz-oktanol megoszlási hányadosok logaritmusainak függvényében, és a pontokra illesztett egyenes. Elválasztási körülmények: gradiens profil: 0 perc – víz:metanol=10:90; 0-10 perc – metanol; 10-12 perc – metanol; 12-15 perc: víz:metanol=10:90; 15-17 perc – víz:metanol=90:10; áramlási sebesség: 0,7 ml/perc



17. ábra Különböző keverékek elválasztása izokratikus elúcióval az (a) Si-0, (b) Si-Gly, (c) Si-Kry és (d) Si-C16 kolonnákon, valamint gradiens elúcióval az (e) Si-C16 kolonnán. (f) Si-Gly kolonna esetében kapott van Deemter görbe. Elválasztási körülmények: (a)-(c): abszolút etanol:hexán=10:90 eluens, 1,0 ml/perc. (d): víz:metanol=95:5 eluens, 1,0 ml/perc. (e): gradiens profil: 0 perc – víz:metanol=10:90; 0-10 perc – metanol; 10-12 perc – metanol; 12-15 perc: víz:metanol=10:90; 15-17 perc – víz:metanol=90:10; áramlási sebesség: 0,7 ml/perc. Tesztvegyületek: A: 4-nitrofenol, B: paracetamol, C: toluol, D: benzokain, E: rezorcin, F: kloramfenikol, G: 3-etoxi-4-hidroxi-benzaldehid, H: acetilszalicilsav, I: 3,5-dimetilfenol, J: etilbenzol, K: 2-hidroxi-kalkon.

Ezen okokból kifolyólag izokratikus körülmények között az aerogél kolonnákon csak kettő, legfeljebb három komponens alapvonali elválasztását tudtam megvalósítani. A normál fázisú töltetek (Si-0, Si-Gly, Si-Kry) abszolút etanol:hexán=10:90 eluenst, míg a Si-C16 esetében víz:metanol=95:5 eluenst használtam, minden esetben 1,00 ml/perc áramlási

sebesség mellett. Ilyen körülmények mellett az Si-0 esetében 4-nitrofenolt és paracetamolt (18.a ábra), az Si-Gly esetében toluolt, benzokaint és paracetamolt (18.b ábra), az Si-Kry esetében toluolt, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehidet és 4-nitrofenolt (18.c ábra), míg az Si-C16 esetében rezorcint, benzokaint és kloramfenikolt választottam el (18.d ábra).

Az elválasztás hatékonyságának növelése érdekében a gradiens elúciót is kipróbáltam, mely a Si-C16 kolonna esetében látványos eredményre vezetett. Mivel csökkent a sáv szélesség, öt komponens (acetilszalicilsav, 4-nitrofenol, 3,5-dimetilfenol, etil-benzoát és 2-hidroxikalkon) elválasztását tudtam megvalósítani (18.e ábra).

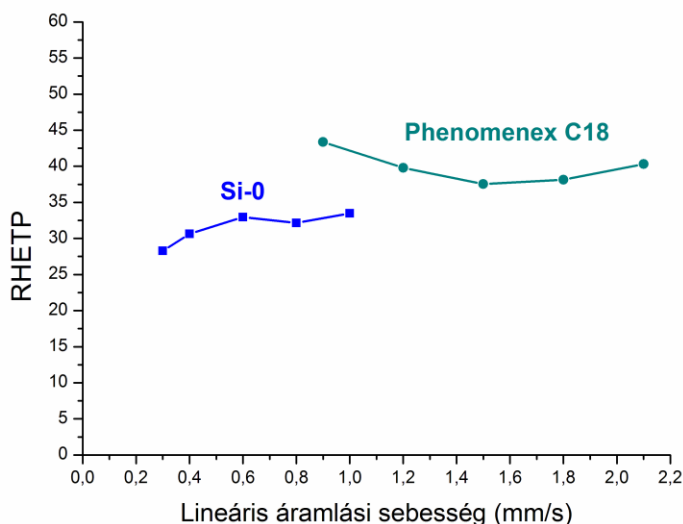
Az optimális elválasztási körülmények megállapítása érdekében a fent említett elegyeket több különböző térfogati áramlási sebesség mellett is elválasztottam, majd a számított elméleti tányérmagasságokat ábrázoltam az áramlási sebesség függvényében. Az így kapott eredmények közül három van Deemter-görbét (Si-Gly) a 18.f ábrán mutatok be. A van Deemter-görbe egy átlagos kolonna esetében egy minimumgörbe, ahol a minimum helye kijelöli azt az optimális áramlási sebességet, amely alkalmazása mellett az elméleti tányérszám maximális. A kapott pontok trendje azt mutatja, hogy az aerogél kolonnák esetében még nem sikerült kellően kis áramlási sebességet elérni. A görbék alakjából megállapítható, hogy a minimum, így az ideális áramlási sebesség 0,3 ml/perc alatt található. Sajnos a kutatócsoportunk rendelkezésére álló HPLC pumpa fizikai paraméterei ennek kísérleti alátámasztását nem tette lehetővé.

Az egyik aerogél töltetű kolonna teljesítményét az érdekesség kedvéért összevetettem egy Phenomenex gyártmányú, 5 μ m szemcseméretű C18-as kolonnáéval (150×4,6 mm). Az összehasonlítás érdekében megmértem a paracetamol retenciós idejét az Si-0 aerogél kolonnán (eluens: hexán:abszolút etanol=90:10, áramlási sebesség: 0,3-1,0 ml/perc), illetve a

gyári kolonnán (eluens: víz:metanol=55:45, áramlási sebesség: 0,4-1,2 ml/perc). Ezt követően kiszámítottam a redukált elméleti tányérmagasság (reduced plate height, RHETP) értékeket, mely nem más, mint az elméleti tányérmagasság és a szemcseméret hányadosa. Az Si-0 állófázis esetében 40 μm átlagos szemcseméretet feltételeztem. A RHETP azért alkalmasabb a két kolonna összevetésére, mert a segítségével korrekcióba vehetők a szemcseméretbeli különbségek. A RHETP értékeket a lineáris áramlási sebesség függvényében ábrázolva (19. ábra) azt láthatjuk, hogy míg a gyári C18-as kolonna esetében az optimum körülbelül 37-38 körül található, addig az Si-0 aerogél esetében, bár a görbe minimumát természetesen nem értük el, ez az érték minden bizonnyal 10 alatt helyezkedik el. Noha az eltérő szemcseméretetek, valamint az állófázisok eltérő jellege (Si-0 normál fázis, a gyári fordított) miatt a két kolonna természetesen nem lehet egyértelműen összehasonlítható, az eredmények azt sejtetik, hogy az aerogél kolonna hatékonysága nagyobb, de legalábbis nagyságrendileg összevethető a hagyományos, xerogél alapú kolonnáéval a nem optimális körülmények ellenére.

A fenti eredményeket tovább gondolva azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az aerogél kolonna hatékonyságának maximumát minden valószínűség szerint csak sokkal kisebb szemcseméret és rendkívül alacsony áramlási sebességek mellett érhetjük el. Ha ugyanis a jelenlegi szemcseméret mellett csökkentjük az áramlási sebességet, hamarosan a kolonna hossz tengelye mentén bekövetkező longitudinális diffúzió lesz az, mely megátolja a hatékonyság további növekedését. Ezért a részecskeméretet egy olyan értékre lenne szükséges lecsökkenteni, amikor már az elválasztandó vegyületek diffúziójának sebessége összemérhetővé válik az eluens áramlási sebességével. Ezt az elméletet kiválóan alátámasztja az a Tanszékünkön végzett kutatás, melynek során 0,2-1 μm nagyságú funkcionális aerogél

szemcséket mikrosípeken kialakított $300 \times 35 \text{ }\mu\text{m}$ -es mikrofluidikai kolonnákba töltöttek, és 2 nl/perc áramlási sebesség mellett két vegyület alapvonali elválasztását valósították meg.¹²⁶



18. ábra Si-0 aerogél és a Phenomenex C18 kolonna RHETP értékeinek összehasonlítása. Elválasztási körülmények: Si-0: hexán:abszolút etanol=90:10 eluens, 0,3-1,0 ml/perc áramlási sebesség; Phenomenex C18: víz:metanol=55:45 eluens, 0,4-1,2 ml/perc áramlási sebesség.

4.2.4 Mechanikai stabilitás

A megfelelő mechanikai stabilitás az ideális HPLC állófázisokkal szemben támasztott alapvető követelmények egyike. Ennek hiányában a töltetek idővel összetöredeznek, amely a kolonna eltömődéséhez és teljesítményének romlásához vezet. Vizsgálataim során az aerogélek gyenge mechanikai tulajdonságai a vártnál nagyobb problémát okoztak. Az aerogél szemcsék a kromatográfiás tesztek során fokozatosan aprózódtak, melyet a kolonnán eső egyre nagyobb nyomás jelezett. Végül a pumpa által leadható

legnagyobb nyomás (300 bar) elérésekor a kolonna végén található frittek feltehetőleg teljesen eltömődtek.

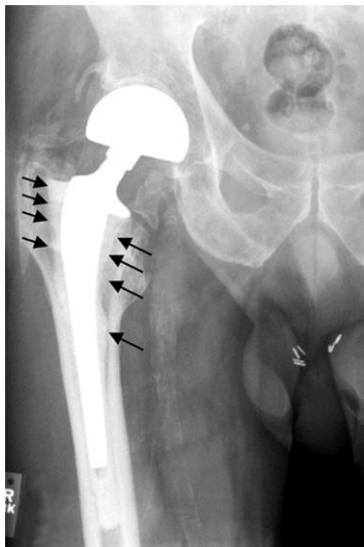
Kutatócsoportunk korábban optikai mikroszkóp segítségével megállapította, hogy az aprózódás körülbelül 1 μm szemcseátmérő elérésekor megáll.¹¹⁶ A jelenség oka az aerogél struktúra kialakulásának mechanizmusában keresendő (ld. 2.2.2. fejezet). A fragmentáció során a törések elsőként a szerkezet gyenge részeinél történnek, melyek nem mások, mint a másodlagos szerkezeti egységek kapcsolódási pontjai. Így a degradáció után nagyobb makropórusok már nem találhatóak a struktúrában, és a visszamaradó részecskék már mechanikailag stabilak. Mindazonáltal a kialakult kis részecskeméret miatt a töltet használhatatlanná válik egy átlagos műszaki paraméterekkel rendelkező HPLC készülékben. Az aerogél alapú kolonnák feltehetőleg sokkal hatékonyabban működnének a szuperkritikus kromatográfiában, ahol az eluens viszkozitása és az általa kifejtett hidrodinamikai nyomás sokkal kisebb, mint a HPLC-ben. Kutatócsoportunk a jövőben tervezi az ezirányú kutatások megkezdését a Szerves Kémiai Tanszékkal együttműködésben.

4.3 Funkcionalizált aerogélek alkalmazhatósága PMMA töltőanyagaiként

Az ortopédiai sebészetben az ízületi implantátumok rögzítésére használt ún. csontcementeknek igen nagy hányada kopolimerje, szerves/szervetlen („organic/inorganic”) kompozitja, vagy hidrofíl származéka a PMMA-nak.¹²⁷ Noha a klinikai gyakorlatban elterjedten alkalmazott csontcementeket az emberi szervezet alapvetően jól tolerálja, azonban egy-egy implantátum élettartama csupán 10-15 év. Fokozottan igaz ez a csipőimplantátumokra, melyek funkciójukból adódóan óriási igénybevételnek és terhelésnek vannak kitéve. Az implantátumok élettartama azért kritikus, mert egy beültetés olyan óriási csontvesztéssel jár a beteg számára, hogy egy-egy implantátum csupán egyszer cserélhető. Az implantátumok „elhasználódását” az okozza, hogy a terhelés hatására a csontcement fokozatosan elválik a csontfelszíntől, és az implantátum kilazul (20. ábra). Így a kutatások középpontjában jelenleg a mechanikai jellemzőik, valamint a kopás- és hőállóság fejlesztése áll. A csontcementek anyagával szemben támasztott további kívánalmak a biokompatibilitás és a szövetekkel való jó összeférhetőség.¹²⁸

Kutatócsoportunkban több, mint egy évtizedes múltra tekint vissza az aerogél alapú mesterséges csontpótlók kutatása, melynek során bebizonyosodott, hogy az aerogélek biokompatibilitásukból és speciális szerkeztükből adódóan kiválóan alkalmasak erre a célra. Innen eredt az az ötlet, hogy az általam előállított natúr és funkcionalizált aerogélek (Si-0, Si-0_{500°C}, Si-C16), valamint a kutatócsoportunk által később készített¹¹⁶, fenilcsoportokkal funkcionalizált aerogél (Si-Ph) PMMA kompozitjait vizsgáljam

annak reményében, hogy azok a jövőben nagyobb teherbírású és hosszabb élettartamú csontcementekként lehetnek felhasználhatóak.



19. ábra Mesterséges csípőimplantátum Röntgen-felvétele. Terhelés hatására a csontcement fokozatosan elválk a csontfelszíntől (fekete nyilakkal jelölt területek).

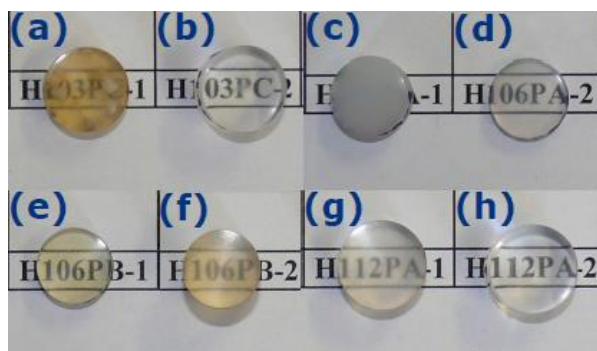
(Forrás: https://en.wikipedia.org/wiki/Hip_replacement)

4.3.1 Kompozitok előállítása és szerkezetének vizsgálata

A módosítatlan PMMA illetve kompozitjainak előállítási módszeréül a szabadgyökös tömbpolimerizációt választottam, melynek előnye, hogy nem kell számolnunk az oldószer jelenlétéből származó hatásokkal. A polimerizáció körülményeit először aerogél nélkül optimáltam, melynek során több szabadgyökös iniciátort és redoxpárt is kipróbáltam, továbbá meghatároztam a reakcióhoz szükséges ideális hőmérsékletet és reakcióidőt. Legalkalmasabb katalizátornak a CHPO bizonyult, melyhez a TMA redoxpárt használtam. A szabadgyökös tömbpolimerizációt frissen desztillált MMA-ból kiindulva, 60°C hőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson és inert atmoszférában (nitrogén) valósítottam meg.

A kompozitok előállítására irányuló első kísérletek során a kiindulási reakcióelegyben jelenlévő aerogél szemcsék intenzív buborékképződést okoztak, melynek eredményeképpen rossz mechanikai tulajdonságú, habszerű szilárd anyagok keletkeztek. Az aerogél szemcsék MMA-val történő nedvesítésének folyamatát optikai mikroszkóppal vizsgálva megállapítottuk, hogy a szemcsék pórusai nem töltődtek fel maradéktalanul, így a szerkezetben levegővel telt zárványok alakultak ki. Ennek köszönhetően a részecskék a reakció során gyakorlatilag apró forrkövekként viselkedtek. Ennek kiküszöbölésére a következő eljárást dolgoztam ki. Első lépésként az őrlött aerogélt 100 °C-on, dinamikus vákuum alatt fél órán át deszorbeáltattam, majd ezután a szelepeket elzárva, statikus vákuum alatt a reakcióedénybe (kémcsőbe) juttattam a kiindulási reakcióelegyet. Ezzel a kísérleti elrendezéssel meg tudtam valósítani azt, hogy az aerogél pórusok teljes mértékben folyadékkal töltődjenek fel. A módszer hiányosága, hogy nem teszi lehetővé a szemcsék homogén elosztatását, hiszen ily módon azok az edény aljára ülepednek le. Az előállított anyagok ennek megfelelően két részből tevődtek össze: az alsó, aerogélt is tartalmazó kompozit részből, és a felső, aerogélmentes tiszta PMMA-ból. A két részből a polimerizáció befejeződését követően egy-egy henger alakú próbatestet esztergáltunk ki, ügyelve arra, hogy a hengerek alaplapjai párhuzamosak legyenek (21. ábra). Végül a próbatestek felszínét políroztuk. Az Si-0, Si-Ph és Si-C16 aerogéleket tartalmazó alsó („-A”) kompozit részeket rendre Si-0/PMMA-A, Si-Ph/PMMA-A és Si-C16/PMMA-A kódnevekkel láttam el, míg a hozzájuk tartozó felső („-F”), tiszta PMMA részekből készült próbatesteknek rendre a Si-0/PMMA-F, Si-Ph/PMMA-F és Si-C16/PMMA-F neveket adtam. Si-0 esetében egy olyan kompozit is készült, melynél a felhasznált aerogélt előzetesen 500 °C-on hőkezelttem. Az így előállított kompozitot Si-0_{500°C}/PMMA-A kódnévvel láttam el, míg a hozzá tartozó tiszta PMMA-t

pedig a Si-0_{500°C}/PMMA-F-fel. Az előállított anyagok a 21. ábrán láthatóak. Az Si-Ph/PMMA-A mintadarabon kívül minden kompozit megőrizte átlátszó jellegét. A sárgás elszíneződések az aerogél szemcsékből kioldódott szennyeződéseknek (lsd. 4.1.1.fejezet) köszönhetőek.



20. ábra Az előállított aerogél-PMMA kompozitok és a hozzájuk tartozó tiszta PMMA részek. (a) Si-0/PMMA-A, (b) Si-0/PMMA-F, (c) Si-Ph/PMMA-A, (d) Si-Ph/PMMA-F, (e) Si-C16/PMMA-A, (f) Si-C16/PMMA-F, (g) Si-0500°C/PMMA-A, (h) Si-0500°C/PMMA-F.

A mintadarabok sűrűségeit tömegük és térfogataik felhasználásával számítottam ki, míg a tömegszázalékos aerogéltartalmakat hamvasztásos analízissel határoztam meg (7. táblázat). Az alsó, aerogél tartalmú minták Si-Ph/PMMA-A kivételével némileg nagyobb sűrűségűek, a különbség azonban gyakorlatilag elhanyagolható. A minták közül a Si-0_{500°C}/PMMA-A bizonyult a legnagyobb sűrűségűnek, amely feltételezhetően összefüggésben áll azzal a ténnyel, hogy a benne található natúr aerogélt hőkezelésnek vetettem alá. A hőkezelés növeli az aerogélek sűrűségét,^{129, 130} így pedig közvetett módon a belőle készült kompozitokét is.

A számátlag- (M_n) illetve tömegátlag- (M_w) molekulatömegeket és polidiszperzitás indexeket (PDI) gélkromatográfiás eljárással határoztuk meg (8. táblázat). Igen nagy PDI értékek adódtak, mely jellemző a szabadgyökös polimerizációra. Az ezzel párhuzamosan mért rendkívül nagy

molekulatömegek pedig minden bizonnyal a tömbpolimerizáció során fellépő ún. gél-effektusnak köszönhetőek. Az aerogélek kémiai összetétele és a PMMA molekulatömeg-eloszlásai között nem sikerült egyértelmű kapcsolatot megállapítanunk.

7. táblázat.

Aerogél-PMMA kompozitok és a hozzájuk tartozó tiszta PMMA részek sűrűsége és aerogél tartalma.

Anyag	Sűrűség (g/cm ³)	Aerogél tart. (m/m%)
Si-O/PMMA-A	1,201	9,15
Si-O/PMMA-F	1,179	-
Si-O _{500°C} /PMMA-A	1,227	7,54
Si-O _{500°C} /PMMA-F	1,164	-
Si-Ph/PMMA-A	1,177	4,21
Si-Ph/PMMA-F	1,197	-
Si-C16/PMMA-A	1,185	4,01
Si-C16/PMMA-F	1,162	-

8. táblázat.

Az előállított kompozitok számátlag- (M_n) és tömegátlag-
molekulatömegei (M_w) és polidiszperzitás-indexei (PDI).

Anyag	M_n	M_w	PDI
Si-O/PMMA-A	465 452	1 764 157	3,79
Si-O/PMMA-F	219 247	1 406 599	6,42
Si-O _{500°C} /PMMA-A	148 067	1 158 603	7,82
Si-O _{500°C} /PMMA-F	231 325	1 638 572	7,08
Si-Ph/PMMA-A	190 736	1 321 627	6,93
Si-Ph/PMMA-F	369 451	1 676 842	4,54
Si-C16/PMMA-A	485 574	2 151 729	4,43
Si-C16/PMMA-F	330 699	1 731 658	5,24

Ezzel szemben Li és munkatársai¹³¹ az általuk előállított szilikagél-PMMA kompozitok esetében ettől eltérő eredményekre jutottak. Azt találták, hogy egyrészt mind a kompozitok M_n , mind pedig M_w értékei jóval

nagyobbak, mint a tiszta PMMA esetében, másrészt az általuk kapott M_w értékek számottevően alacsonyabbnak adódtak, mint az aerogél-kompozitok esetében általunk mértek. Ezen eredményeket azonban nehéz összehasonlítani, mivel a brit kutatócsoport eltérő katalizátort (benzoil-peroxid) és szintéziskörülményeket alkalmazott.

4.3.2 Mechanikai tulajdonságok

Az előállított anyagok Shore D keménységét az EN ISO 868:2003 szabvány alapján előírt módszer segítségével határoztam meg. A próbatestek kis méretéből adódóan a benyomódási pontok egymástól 2-3 mm-re helyezkedtek el. Három párhuzamos mérést végeztem a korongok mindkét oldalán, majd a kapott értékeket kiátlagoltam. A kapott eredmények a 9. táblázatban találhatóak. Az egyes kompozitok keménysége körülbelül 2-3 egységgel volt nagyobb, mint a hozzájuk tartozó tiszta PMMA-é. Az aerogél töltőanyagok összetétele és a keménységre gyakorolt hatásuk között azonban nem sikerült korrelációt találnunk. Ennek legvalószínűbb oka az, hogy az aerogél komponensek alapvetően igen hasonló mikrostruktúrával rendelkeznek. A Shore D keménységek és a Young modulus között a szakirodalomban korábban közölt^{132, 133} kapcsolatot sem sikerült felállítanunk.

A mintadarabok nyomószilárdságát az ISO 604:2003 szabványban leírt protokoll szerint állapítottuk meg egy szervohidraulikus berendezés segítségével. A korong alakú próbatestek terhelését 1 mm/perc sebességgel növeltük, amely korábban ideálisnak bizonyult aerogél monolitok és aerogél alapú kerámiák nyomószilárdságának mérésében (9. táblázat).

Mindegyik kompozit esetében nagymértékű erősítő hatást tapasztaltam annak ellenére, hogy a minták tömegszázalékos aerogél tartalma igen csekély (4-9 m/m%). Különösen akkor meglepő az erősítő hatás, ha

figyelembe vesszük azt, hogy az aerogélek kis nyomószilárdsága mindössze 0,04-0,2 MPa. A legnagyobb nyomószilárdságot a Si-0_{500°C}/PMMA-A, a legalacsonyabbat pedig a Si-Ph/PMMA-A esetében mértük. A megerősítés pontos mechanizmusát nem állt módomban tovább vizsgálni, mivel a különböző kompozitok különböző arányokban tartalmazták az aerogéleket, és emiatt ebben a tekintetben nehezen lennének összehasonlíthatóak.

9. táblázat.

Az előállított kompozitok és a hozzájuk tartozó PMMA részek mechanikai tulajdonságai.

Anyag	Nyomószilárdság (MPa)	Gardner- ütőszilárdság (cm)	Shore D keménység
Si-0/PMMA-A	118,31	12	84,1±2,0
Si-0/PMMA-F	91,66	14	82,2±1,5
Si-0 _{500°C} /PMMA-A	123,31	14	84,3±1,3
Si-0 _{500°C} /PMMA-F	88,55	16	82,4±1,6
Si-Ph/PMMA-A	111,70	13	83,2±1,0
Si-Ph/PMMA-F	100,39	10	81,9±1,4
Si-C16/PMMA-A	104,28	16	85,3±1,2
Si-C16/PMMA-F	63,31	13	82,1±1,3

Az ütőszilárdságokat egy miniatűr Gardner-típusú ütőszilárdság mérő berendezés segítségével mértük meg (9. táblázat). A mérés jellegéből adódóan illetve a rendelkezésre álló minták kis száma és mérete miatt a kapott eredmények tájékoztató jellegűek és csupán egy relatív sorrend felállítására alkalmasak. Általánosságban elmondható, hogy az ütőszilárdság csökkent a natúr szilika aerogélt tartalmazó aerogéles kompozitok esetében, és nőtt a funkcionalizált aerogéleket tartalmazó kompozitok esetében.

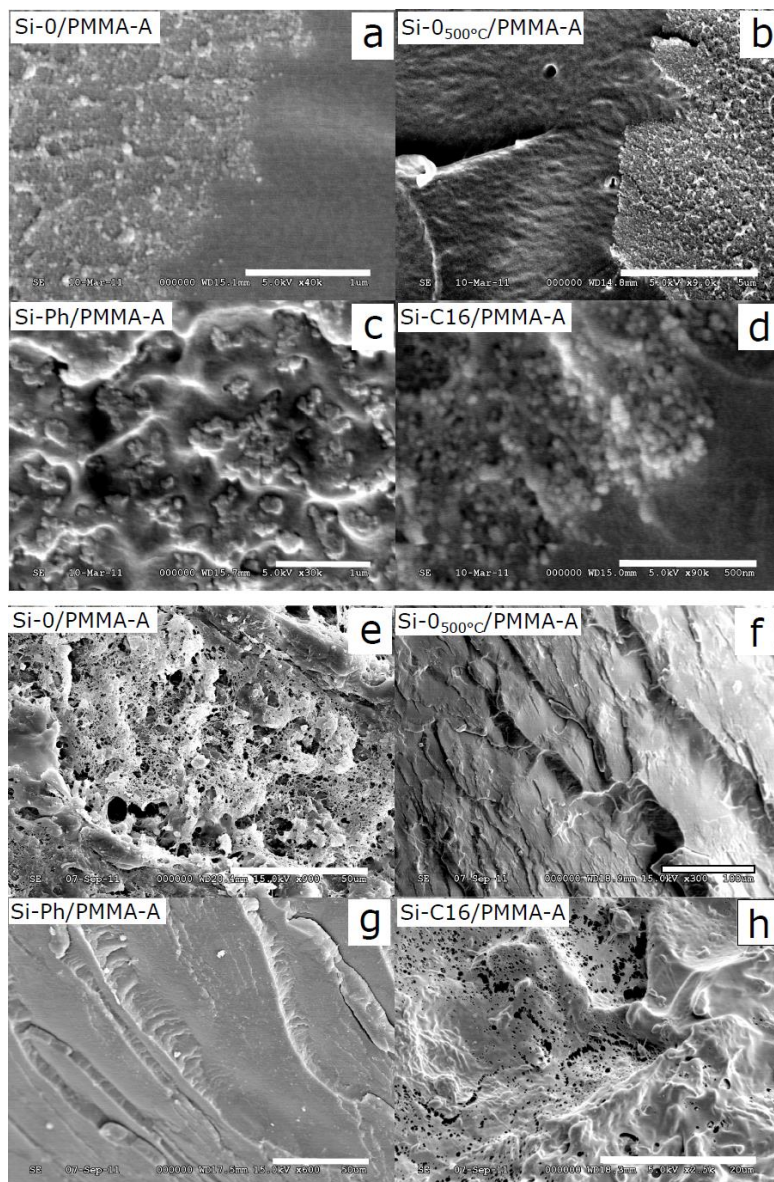
Az aerogélek töltőanyagokként jelentősen megnövelték a PMMA thermostabilitását is. Egy tájékoztató jellegű kísérletben a Si-0_{500°C}/PMMA-A és Si-0_{500°C}/PMMA-F mintadarabokat egy alumínium lemezen helyeztük el,

melyet 200 °C-ra melegítettünk fel, és ezen a hőmérsékleten tartottuk 10 percig. Míg a tiszta PMMA-ból álló Si-0_{500°C}/PMMA-F igen hamar megolvadt és elszenesedett, addig a Si-0_{500°C}/PMMA-A kompoziton csak kis mértékű barna elszíneződés jelent meg, olvadás nem történt. Az aerogélek hővédő hatásukat az ún. fal-effektus révén fejtik ki oly módon, hogy megakadályozzák a labilis polimer-láncvégek szabadgyökké alakulását, illetve sztéríkusán gátolják a láncok degradációját.¹³⁴

4.3.3 Kísérletek szimulált testfolyadékban

A szimulált testfolyadékot (SBF) elterjedten használják PMMA alapú csontcementek és implantátumok biokompatibilitásának fiziológiás körülmények között történő vizsgálatára. Az SBF egy olyan oldat, mely a szervetlen ionokat olyan koncentrációban tartalmazza, ahogyan azok a vérplazmában is megtalálhatóak. Ha az adott tesztfelületen SBF-ben történő áztatás hatására apatit vagy hidroxipapatit réteg válik le, akkor nagy valószínűséggel hozzá tudnak tapadni a csontsejtek az adott felülethez (ún. csontadhézió).

Tanulmányoztam az általam előállított kompozitok SBF-ben történő viselkedését. Ennek érdekében a próbatesteket 20 napon keresztül áztattam SBF-ben, majd ezt követően a felületen bekövetkező változásokat SEM-val vizsgáltuk (22. ábra). Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy az Si-C16/PMMA-A illetve az Si-0/PMMA-A kompozitok esetében az aerogél kioldódott a PMMA mátrixból, szivacsos felületet és lyukakat hagyva maga után. Az Si-Ph/PMMA-A és az Si-0_{500°C}/PMMA-A esetében nem történt kioldódás. A Si-Ph/PMMA-A-nál lehetséges okok között említhetjük az aerogél PMMA mátrixban történt homogénebb eloszlását, ugyanakkor az is előfordulhat, hogy kioldódása sztéríkus akadályokba ütközik. A Si-0_{500°C}/PMMA-A esetében pedig feltehetőleg arról van szó, hogy a natúr



21. ábra Az aerogél-PMMA kompozitokról készült SEM felvételek az SBF kezelés előtt (a-d) és után (e-h). (a) Si-0/PMMA-A. Nagyítás: 40 000 $\times$. Méretskála 1 μ m. (b) Si-0_{500°C}/PMMA-A. Nagyítás: 5 000 $\times$. Méretskála 5 μ m. (c) Si-Ph/PMMA-A. Nagyítás: 30 000 $\times$. Méretskála 1 μ m. (d) Si-C16/PMMA-A. Nagyítás: 90 000 $\times$. Méretskála 500 nm. (e) Si-0/PMMA-A. Nagyítás: 900 $\times$. Méretskála 50 μ m. (f) Si-0_{500°C}/PMMA-A. Nagyítás: 300 $\times$. Méretskála 100 μ m. (g) Si-Ph/PMMA-A. Nagyítás: 600 $\times$. Méretskála 50 μ m. (h) Si-C16/PMMA-A. Nagyítás: 2 500 $\times$. Méretskála 20 μ m.

aerogél oldhatósága számottevően csökken a hőkezelés hatására. A szakirodalomban széles körben ismert az a tény, miszerint az amorfszilikagélek oldhatóságát jelentősen befolyásolja felületük hidratáltsági állapota, mely a hőkezelés hatására nyilvánvalóan csökken.¹³⁵

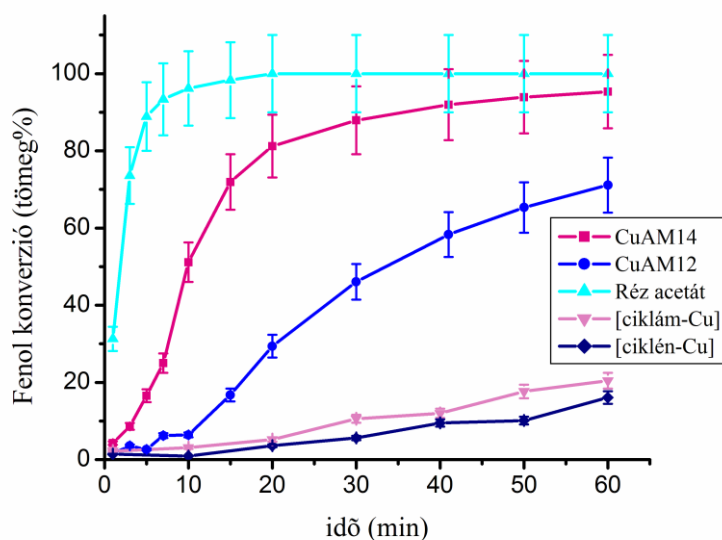
4.4 Funkcionalizált aerogélek alkalmazhatósága katalizátorként

Az aerogélek katalizátor-hordozóként való alkalmazásának ötlete nem újkeletű, hiszen nagy fajlagos felületük valamint a gázok és folyadékok számára könnyen átjárható, ún. nyitott struktúrájuk ideális hordozó-jelöltté teszi őket. Előállítási módszerüknek, a szol-gél eljárásnak köszönhetően a katalitikusan aktív fém-komplexek szerkezetük teljes mélységében, egyenletes eloszlással alakíthatóak ki. Ennek ellenére a szakirodalomban egészen eddig nem jelent meg olyan közlemény, mely kísérletet tett volna arra, hogy a funkcionalizált aerogélek ezen speciális előnyeit a katalízis területén hasznosítsa.

Az ipari katalizátorokkal szemben támasztott legfontosabb elvárásoknak leginkább a heterogén fázisú katalizátorok felelnek meg. Fontos kíváncsi, hogy a hordozó kellően nagy fajlagos felülettel, és megfelelő pórusméret-eloszlással rendelkezzen annak érdekében, hogy a reaktáns molekulák nagy mennyiségben és akadálymentesen az aktív helyekhez juthassanak. Szintén lényeges, hogy a katalizátor könnyen regenerálható legyen, és minél több cikluson keresztül, lehetőleg változatlan hatékonyság mellett legyen használható. Ez utóbbi tulajdonság természetesen csak akkor lehetséges, ha a katalizátor a reakció végén a reakcióközegetől könnyen elválasztható és regenerálható. Mivel az aktív helyek homogén módon történő eloszlása szintén kritikus, ezért elengedhetetlenül fontos, hogy a katalizátor gyártástechnológiája ezt jó reprodukálhatósággal biztosítsa. Napjainkban egyre inkább előtérbe kerül a katalizátorok környezetbarát tulajdonsága is, így ma már elvárás az is, hogy ha egy katalizátor toxikus fémeket is tartalmaz, azok a hordozóból ne szivárognak ki.

4.4.1 Katalitikus aktivitás

Az előállított makrociklusos aerogélek katalitikus aktivitását a fenol vizes közegben történő hidrogén-peroxidos oxidációja során vizsgáltam. Ezt a reakciót a szakirodalomban széles körben alkalmazzák Cu^{2+} ionokat tartalmazó katalizátorok jellemzésére.^{136, 137} A fenol oxidációjának elsősorban környezetvédelmi szempontból van nagy jelentősége, hiszen a fenol és származékai az ipari szennyvizekben gyakran előforduló, súlyosan toxikus vegyületek. Emiatt az elmúlt évtizedekben számos kutatás irányult nagy hatékonyságú, hosszú élettartamú és könnyen kezelhető katalizátorok kifejlesztésére, melyek lehetővé teszik az ipari szennyvizek gyors és egyszerű ártalmatlanítását.



22. ábra A szabad Cu^{2+} ionok és [ciklén-Cu] illetve [ciklám-Cu] komplexek, valamint a CuAM12 és CuAM14 aerogél katalizátorok esetében kapott kinetikai görbék.

A katalitikus vizsgálatok során több párhuzamos kísérletet végeztem. Az aerogél-katalizátorokat tartalmazó reakcióelegyeken kívül összehasonlítás

céljából olyan oldatokat is összeállítottam, amelyek réz-acetátot, illetve szabad [ciklám-Cu] illetve [ciklén-Cu] komplexeket tartalmaztak. A katalizátor mennyiségeket minden oldatban úgy állítottam be, hogy Cu^{2+} ionra nézve azonos koncentrációjúak legyenek. Az oldatokban a Cu^{2+} :fenol mólarány 1:99 volt. Az oldatokban százszoros hidrogén-peroxid mólfélesleget alkalmaztam, és a reakciók során a fenol koncentrációjának változását HPLC segítségével követtem. Az eredményül kapott kinetikai görbék a 23. ábrán láthatóak.

10. táblázat.

Katalitikus ciklusfrekvenciák és a lineáris illesztések regressziós
koefficiensei.

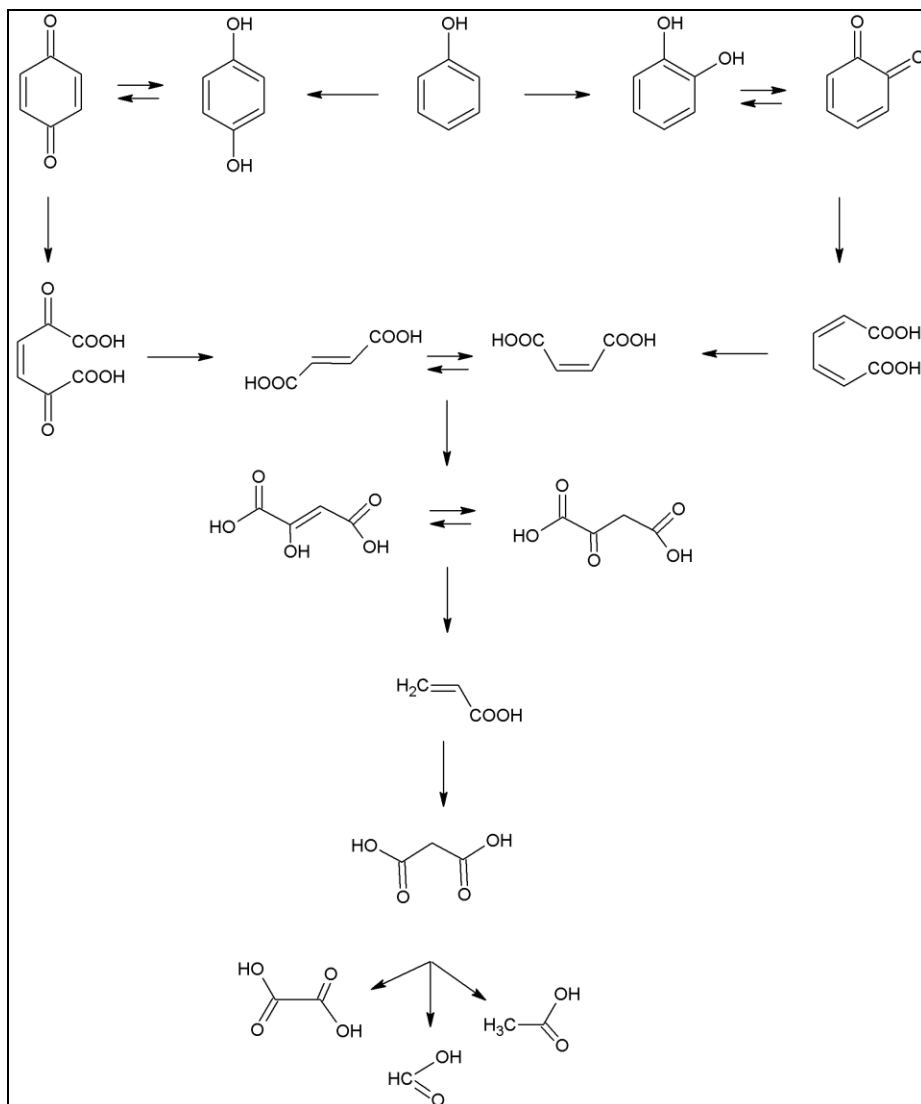
Katalizátor	TOF (s^{-1})	Regressziós koefficiens
CuAM12	$2,240 \cdot 10^{-2}$	0,9922
[ciklén-Cu]	$0,328 \cdot 10^{-2}$	0,9609
CuAM14	$6,396 \cdot 10^{-2}$	0,9751
[ciklám-Cu]	$0,415 \cdot 10^{-2}$	0,9814

Amint az látható, legnagyobb hatékonysággal természetesen a homogén fázisú Cu^{2+} ionok rendelkeznek. Meglepő eredményre jutottam azonban a [ciklén-Cu] és [ciklám-Cu] a megfelelő aerogélekkel (CuAM12 és CuAM14) történő összevetésekor. Míg homogén fázisban a [ciklén-Cu] és [ciklám-Cu] komplexek igen gyenge aktivitást mutattak, hiszen 60 perc alatt a teljes fenol mennyiségnek csupán rendre 16 illetve 21 százalékát bontották el, addig a CuAM12 és CuAM14 aerogéleknél ez az érték rendre 95 illetve 71 százalék volt. A jobb összehasonlíthatóság kedvéért a görbék kezdeti, közel lineáris szakaszáról kiválasztott pontokra egyenest illesztettünk. Ezek alapján számítottuk a katalitikus ciklusfrekvenciát (TOF), mely megadja az egységnyi aktív hely által időegység alatt átalakított fenol mennyiségét (10. táblázat). Amint látható, a CuAM12 és CuAM14 esetében ez az érték rendre

15-szörösen illetve 7-szeresen meghaladja a szabad [ciklén-Cu] illetve a [ciklám-Cu] komplexekét. Ezen eredmények alapján arra következtethetünk, hogy ezen makrociklusos rézkomplexek aerogél felülethez történő kovalens rögzítésének hatására a katalitikus aktivitásban számottevő növekedést eredményezett.

A jelenségre magyarázatként szolgálhat az ún. zárttér hatás, amely az angol nyelvű szakirodalomban „nest effect” vagy „confinement effect” elnevezéssel kerül említésre. A zárttér hatás elméletének kidolgozása E. G. Derouane és munkatársainak nevéhez fűződik, akik eredményeikre a nyolcvanas években a zeolitok katalitikus hatásának tanulmányozása során jutottak.¹³⁸⁻¹⁴⁰ Az elmélet lényege, hogy a pórusok belsejében a görbült falak mentén a katalitikus reakcióban résztvevő különféle specieszek adszorpciós egyensúlyi állandója és így lokális koncentrációja megnő, más szóval a pórusban kialakuló „zárt térben” az aktív helyek közvetlen környezetében a komponensek „feltorlódnak”. Az így kialakult koncentrációviszonyok jelentősen befolyásolják a reakciók kinetikáját és szelektivitását. A későbbiekben más kutatócsoportok az elméletet a mezopórusos anyagokra is kiterjesztették, miután több mezopórusos hordozó esetében is megnövekedett katalitikus aktivitást illetve eltérő szelektivitást tapasztaltak.¹⁴¹⁻¹⁴⁵ Ezek alapján a CuAM12 és CuAM14 makrociklusos aerogélek szabad makrociklusos komplexekhez képest történt hatékonyság-növekedése szintén a zárttér-hatásnak tulajdonítható.

A kinetikai görbéket (23. ábra) tanulmányozva egy további észrevételt tehetünk. Mind a szabad, mind az aerogélben immobilizált komplexek kinetikai görbéi egyaránt S-alakúak, amelyek a reakciómechanizmus autokatalitikus jellegére utalnak. Általánosságban elmondható, hogy a komplexek felülethez való kémiai rögzítése a reakciómechanizmus ezen aspektusára nincs hatással.



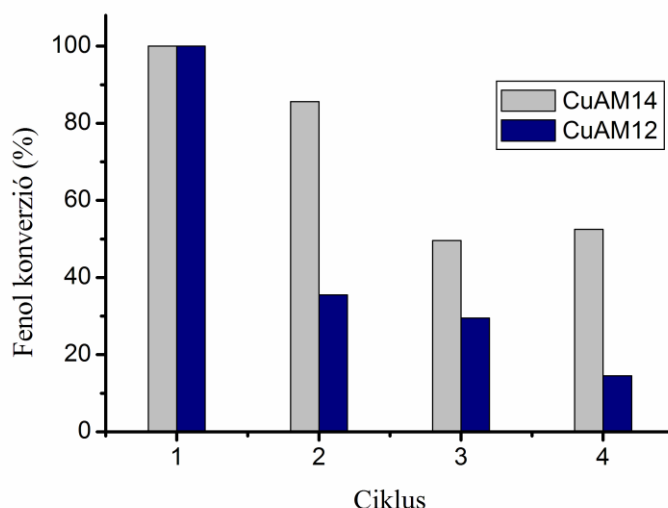
23. ábra A fenol oxidációjának az ESI-MS mérések alapján feltételezett mechanizmusa.

Az oxidációs termékeket ESI-MS technika segítségével azonosítottam be. A mintavételek 20, 60, 120 illetve 240 perc elteltével történtek. A hidrokinon és katechol csúcsain kívül mindkét aerogél esetében számos karbonsavat azonosítottam be, így például akrilsavat, malonsavat, maleinsavat, borostyánkősavat, és oxálsavat. A csúcsok relatív intenzitása

alapján javasolt bomlási reakcióutat a 24. ábrán mutatom be. A fenol degradációja ezek alapján nagy valószínűséggel kinonok keletkezésén keresztül játszódik le, melyet gyűrűnyílás és lépcsőzetes oxidáció követ. A folyamat végén rövid szénláncú karbonsavakat kapunk, melyek nem toxikusak, így a környezetre nézve nem károsak. Méréseim alapján megállapítható, hogy 240 perc elteltével a reakcióelegyben toxikus komponensek már nem találhatók.

4.4.2 Újrahasznosíthatóság

Az aerogél katalizátorok újrahasznosíthatóságát négy egymást követő cikluson keresztül vizsgáltam (25. ábra). Általánosságban elmondható, hogy az aerogélek katalitikus aktivitásukat még a negyedik ciklust követően is megőrizték, azonban mindemellett jelentős aktivitásbeli csökkenést tapasztaltam. Az CuAM14 esetében a csökkenés körülbelül 50 százalékos konverzióál állt meg a harmadik ciklusban, míg a CuAM12 esetében ez az érték 15 százalékra esett.



24. ábra A CuAM12 és CuAM14 aerogél katalizátorok által 60 perc alatt produkált fenolkonverziók, négy cikluson keresztül.

A hatékonyság romlásának több magyarázata is lehetséges. Ezek közül a legvalószínűbb az, hogy az oxidáció során a termékek egy része adszorbeálódik az aerogél felületen, blokkolva ezáltal az aktív helyeket. Ezt az elméletet támasztja alá az aerogélek sötétbarna elszíneződése, mely a ciklusok előrehaladtával egyre erősödik. A CuAM14 aerogél az első ciklust követő regenerálást követően még visszanyerte eredeti, halványlila színét, azonban a következő ciklusokban az egyre sötétedő elszíneződés már nem volt visszafordítható. A barna szín tulajdonítható egyrészt a keletkező 1,4-benzokinonnak, másrészt pedig számos oligomer- illetve polimerszerű átmeneti termék jelenlétének.¹⁴⁶ A feltevésnek további bizonyítékaul szolgál a kutatócsoportunk által nemrég publikált közlemény, melyben megfigyelték, hogy titánia-szilika hibrid aerogélek katalitikus reakciói során a reaktáns molekulák egy része irreverzibilisen adszorbeálódik a felületen, és ezáltal *in situ* katalizátorméregként viselkedik.¹⁴⁷

Ezekon kívül az amorf szilikagélek nem elhanyagolható mértékű oldhatóságát is figyelembe kell vennünk. Akár csak az aerogél-PMMA kompozitok esetében (4.3.3. fejezet), itt is megtörténhetett az aerogélek részleges oldódása, amely szintén hozzájárulhatott az aktivitás csökkenéséhez. Az oldódás mértéke feltehetőleg kisebb a CuAM12 esetében, ahol a makrociklusos komplex négy ponton került rögzítésre a szilika vázhoz. Annak érdekében, hogy megállapítsam, hogy a Cu^{2+} ionok aerogél-hordozóból való kiszivárgása milyen mértékben járul hozzá az aktivitás csökkenéséhez, meghatároztam egy-egy tipikus összetételű reakcióelegy réztartalmát 240 perc elteltével, MP-AES módszer segítségével. Ennek során azt tapasztaltam, hogy a CuAM14 esetében a teljes réztartalom 64.5%-a, míg a CuAM12 esetében 34.7%-a szivárog ki. Figyelembe véve, hogy mind a [ciklám-Cu], mind pedig a [ciklén-Cu] komplex széles pH-tartományban nagy stabilitású, továbbá hogy a komplexek kovalens módon vannak rögzítve

az aerogél vázba, a szivárgás hátterében minden bizonnyal a fent említett oldódás állhat.

5 ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során elsőként dolgoztam ki módszert (3-glicidoxi-propil)- és hexadecil-csoportokkal (Si-Gly és Si-C16), Kryptofix[2.2]-vel valamint [ciklén-Cu] és [ciklám-Cu] komplexszekkel (rendre Si-Kry, CuAM12 és CuAM14) kémiaileg módosított monolitikus szilika aerogélek báziskatalizált szol-gél eljárással történő előállítására. Összehasonlítás céljából módosítatlan, natúr aerogéleket (Si-0) is szintetizáltam, illetve ezek egy részét 500°C-on hőkezelttem (Si-0_{500°C}). Doktori munkám kezdetén célkitűzéseim között szerepelt az új anyagok morfológiájának és összetételének jellemzése, valamint potenciális alkalmazhatóságuk vizsgálata PMMA töltőanyagaiként, valamint HPLC-s állófázisokként illetve a katalizátorokként.

Az előállított aerogélek morfológiáját nitrogén adszorpció/desorpció porozimetriával és SEM technikával vizsgáltam. A porozimetriás eredmények jól korrelálnak a SEM felvételekkel. Megállapítottam, hogy az anyagok az aerogélekre általánosan jellemző fajlagos felülettel (367,4-1060 m²/g) és karakterisztikus pórusátmérővel (13,3-31,7 nm) rendelkeznek, mely azt jelenti, hogy a funkcionalizálás nem befolyásolta jelentősen az aerogél struktúra kialakulását. A funkciós csoportok szilika vázba kovalens módon történt beépülését FT-IR, ¹H NMR és ICP-OES módszerekkel bizonyítottam.

Az előállított aerogélek egy részét (Si-0, Si-Gly, Si-C16, Si-Kry) elsőként teszteltem új típusú állófázisokként a HPLC területén. Az örölt aerogéleket, melyek szemcsemérete 25-125 µm között volt, folyadéksuszpenziós módszerrel töltöttem konvencionális rozsdamentes acél kolonnákba. Az elválasztások során különféle eluens összetételeket alkalmazva fény derült arra, hogy az Si-0, Si-Gly és Si-Kry kolonnák normál

fázisként, míg az Si-C16 kolonna fordított fázisként viselkedett, mivel az eluens polárosságának csökkenésével az első három esetben nőttek, míg az utóbbi esetben csökkentek a retenciós idők. Az optimális mozgófázis összetételt alkalmazva izokratikus módban általában kettő-három, gradiens módban egy esetben öt tesztvegyület közel alapvonali elválasztását valósítottam meg. A kromatogramokon nagymértékű sáv szélesedés volt megfigyelhető, mely minden bizonnyal a túlzottan nagy szemcsék belsejében kialakuló gátolt tömegtranszporttal magyarázható. Az ideális elválasztási paraméterek meghatározása céljából megvizsgáltam az áramlási sebességének hatását az elméleti tányérmagasságokra. A kapott van Deemter görbékből egyértelműen kitűnik, hogy az optimális áramlási sebesség 0,3 ml/perc alatti. Figyelembe véve továbbá a kromatogramokon látható óriási csúcsszélesedést, megállapítható, hogy az elválasztási körülmények optimalása érdekében a nagyon kis áramlási sebességek és lehetőleg szubmikronos méretű szemcseméretekre van szükség.

Az aerogélek egy másik részét (Si-0, Si-0_{500°C}, Si-C16, Si-Ph) PMMA kompozitok töltőanyagaként is teszteltem, és elsőként dolgoztam ki módszert PMMA-aerogél kompozitok homogén szerkezetű, buboréktól mentes előállítására. A kompozitok mechanikai tulajdonságainak jellemzése érdekében megmértem a Shore D keménységeket, valamint a nyomó- és ütőszilárdságokat. Azt tapasztaltam, hogy a Shore D keménységek és a nyomószilárdságok minden esetben számottevően megnöttek a tiszta PMMA-hoz képest. Az ütőszilárdságok esetében növekedést csak a funkcionizált aerogélek esetében tapasztaltam. Ez az erősítő hatás különösen figyelemre méltó akkor, ha figyelembe vesszük, hogy a kompozitok rendkívül kis mennyiségben tartalmaznak aerogélt (4-9 m/m%), illetve hogy a monolitikus aerogélek nyomószilárdsága a néhány tized MPa-t is alig éri el. Ezeken túlmenően az aerogélek a PMMA hőstabilitását is

megnövelték. A szimulált testfolyadékban történt 20 napos kezelés hatására két esetben (Si-C16 és Si-0 PMMA kompozitjai) a felület aerogél tartalma meglepő módon kioldódott, porózus felületet hagyva maga után.

A tetraaza-makrociklusos (ciklén ill. ciklám) Cu(II)-komplexekkel módosított aerogélek (CuAM14, CuAM12) felhasználhatóságát a katalízis területén vizsgáltam, nevezetesen a fenol hidrogén-peroxidos oxidációja során. Az összehasonlíthatóság kedvéért a katalitikus teszteket homogén fázisban, csak a szabad komplexeket illetve Cu(II) ionokat tartalmazó oldatokkal is megismételtem. A vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a komplexek aerogél felszínhez történt kémiai rögzítése a CuAM14 esetében 7-szeres, a CuAM12 esetében pedig 15-szörös hatékonyság növekedéshez vezetett, és a jelenség az ún. zárttér-hatás (confinement effect) segítségével értelmezhető. Az oxidációs termékeket ESI-MS segítségével azonosítottam be, amely segítségével a fenol degradációjának mechanizmusát is fel tudtam vázolni. Megállapítható, hogy 240 perc elteltével a reakcióelegyekben toxikus komponensek már nem találhatók, csupán a természetben is előforduló, rövid szénláncú karbonsavak. Az aerogél katalizátorok újrahasznosíthatóságának vizsgálata során megállapítottam, hogy még négy izolált katalitikus ciklus után is aktívak maradtak, bár bizonyos hatékonyságbeli romlás bekövetkezett; a CuAM14 esetében 50 százalékkal, a CuAM12 esetében pedig mintegy 85 százalékkal csökkent a fenolkonverzió sebessége az utolsó ciklus végére. A hatékonyság romlásának több magyarázata is lehetséges. Ezek közül a legvalószínűbb az, hogy az oxidáció során az termékek egy része adszorbeálódik az aerogél felületen, blokkolva ezáltal az aktív helyeket. Emellett a katalitikus aktivitás csökkenését okozhatja az amorf szilikagélek vízben való nem elhanyagolható mértékű oldhatósága is.

Az eredmények rámutatnak arra, hogy a funkcionális aerogélek a jövőben előrelépést jelenthetnek és hasznosíthatóvá válhatnak az elválasztástechnikában, valamint a polimer kompozitok fejlesztésében. A kromatográfiás vizsgálatok eredményeit figyelembe véve elmondhatjuk, hogy az aerogélek elsősorban a szuperkritikus folyadékkromatográfia területén válhatnak be, mint új típusú állófázisok, ahol a mozgófázis kis viszkozitásából adódóan a mechanikai terhelés minimális. Mivel töltőanyagként az aerogélek számottevően javították a PMMA mechanikai tulajdonságait és hőstabilitását, valamint szükség esetén a kompozit felülete porózussá tehető, ezért az aerogél-PMMA kompozitok felhasználást nyerhetnek az orvosi biológiában stabilabb, hosszabb élettartamú csontcementekként, vagy nagy teherbírású, hőstabil műanyagokként az ipar számos területén. A funkcionális aerogélek katalizátorként való alkalmazhatósága némileg kevesebb sikerrel kecsegtet. Noha kezdetben a zárttér hatásnak köszönhetően megnövekedett hatékonyságok figyelhetők meg, ezek a mérsékelt újrahasznosíthatóságból adódóan nem bizonyultak tartósak. Így a funkcionális aerogélek ilyen irányú fejlesztése még számos kihívást tartogat.

6 SUMMARY

A method for the synthesis of silica aerogels chemically modified with (3-glycidoxy)propyl (Si-Gly) and hexadecyl groups (Si-C16), as well as with Kryptofix[2.2] and Cu(II) complexes of the macrocycles cylen and cyclam (CuAM12 and CuAM14) was developed for the first time. The method is a modification of the base-catalyzed sol-gel process. For comparison purposes, unmodified ('natural') aerogels (Si-0) were also prepared, part of which was heat-treated at 500°C (Si-0_{500°C}). My main objectives were the characterization of the morphology and the chemical composition of the as-prepared aerogels, as well as the evaluation of their applicability as fillers in PMMA composites, as HPLC stationary phases and as catalysts.

Morphology of the prepared aerogels was investigated by means of nitrogen adsorption/desorption porosimetry and SEM. Porosimetry results are in excellent correlation with SEM images. The new materials show specific surface areas (367,4-1060 m²/g) and average pore diameters (13,3-31,7 nm) typical of aerogels, which implies that functionalization did not affect the formation of the gel structure significantly. Presence of covalently bonded organic chains in the silica structure was evidenced by FT-IR, ¹H NMR and ICP-OES methods.

The eligibility of certain aerogels (Si-0, Si-Gly, Si-C16, Si-Kry) as HPLC stationary phases were tested for the first time. Ground aerogels, with particle diameters of 25-125 µm, were packed into conventional stainless steel columns by the slurry method. Experiments revealed, that while Si-0, Si-Gly és Si-Kry columns exhibited normal phase behavior, Si-C16 functioned as a reversed phase. In isocratic mode, baseline separation of generally two or three analytes could be achieved, while in gradient mode, in

one case, five analytes were separated. A significant peak broadening could be observed in each chromatogram, which is certainly stemming from mass transfer resistance that arises inside the oversized aerogel particles. In an attempt to determine the ideal separation conditions, the effect of eluent flow velocity on theoretical plate heights was studied. The obtained van Deemter plots show that the optimal flow rate is well under 0,3 ml/min. Taking peak broadening into consideration as well, it can be concluded that besides ultralow flow rates, submicron particle sizes are also needed in order to improve mass transfer kinetics.

Another group of the aerogels (Si-0, Si-0_{500°C}, Si-C16, Si-Ph) were tested as fillers in PMMA composites. For the first time, a method was developed for the synthesis of homogenous, bubble-free PMMA-aerogel composites. To evaluate the mechanical properties of the composites, Shore D hardnesses, as well as compressive and impact strengths were determined. Results show that all four aerogels increased hardness and compressive strength, while impact strengths were improved only by the functionalized ones. This reinforcing effect is quite remarkable considering how low the aerogel contents (4-9 m/m%) of the composites were, and the incredibly small (~0,01 MPa) compressive strength of monolithic aerogels. Besides the improvement of the mechanical properties, the enhancement of thermal resistance was also observed. Another interesting feature was revealed when composites were tested for biocompatibility. Surprisingly, upon soaking the specimens for 20 days in SBF, the aerogel content of the surfaces of Si-C16 and Si-0 dissolved, leaving porous, spongy surfaces behind.

The aerogels functionalized with the Cu(II) complexes of tetraaza-macrocycles cylam and cyclen were tested as catalysts for the first time. The chosen model reaction was the oxidation of phenol with hydrogen peroxide. Homogenous phase control experiments using free macrocyclic complexes

were also conducted. Surprisingly, results revealed that the functionalized aerogels' turnover frequencies were approximately 7-15 times higher than that of the free complexes. The increase was attributed to the so called confinement effect. Oxidation products were identified by ESI-MS technique. It can be concluded that under these circumstances, using aerogel catalysts, phenolic content can be fully transformed into non-toxic short chained carboxylic acids in 240 minutes. Reusability studies showed that the catalysts remained active even after four cycles completed. Certain reduction of catalytic activity was observed in the repeated cycles (50 and 85% for CuAM14 and CuAm12, respectively), which was the combined effect of extensive adsorption of the oxidation products on the aerogel surface (which later acted as catalyst poisons by irreversibly blocking the active sites) and the partial dissolution of the silicagel itself.

Based on these results, functionalized aerogels might bring forth a development in the fields of analytical and polymer chemistry. Considering the findings of the chromatographic experiments, aerogels could find application in supercritical liquid chromatography as novel stationary phases. On the other hand, aerogels significantly improved the mechanical properties of PMMA composites, and furthermore, a porous surfaces can be developed if needed. These attributes make PMMA-aerogel composites ideal candidates as advanced bone cements or as wear and heat resistant polymer composites for demanding technical applications. On the other hand, aerogels as catalysts seem to be less promising. Although efficiencies are remarkably high at the beginning due to the confinement effect, these quickly deteriorate due to poor reusability. In order to overcome these preliminary setbacks, further research is needed.

7 IRODALOMJEGYZÉK

1. Kistler, S. S., Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* 1931, 127, 741.
2. Kistler, S. S., Coherent Expanded Aerogels. *Journal of Physical Chemistry* 1932, 36 (1), 52-64.
3. Kistler, S. S.; Caldwell, A. G., Thermal Conductivity of Silica Aerogel. *Industrial and Engineering Chemistry* 1934, 26 (6), 658-662.
4. Kistler, S. S.; Fischer, E. A.; Freeman, I. R., Sorption and Surface Area in Silica Aerogel. *Journal of the American Chemical Society* 1943, 65 (10), 1909-1919.
5. Kearby, K.; Kistler, S. S.; Swann, S., Aerogel Catalysts - Conversion of Alcohols to Amines. *Industrial and Engineering Chemistry* 1938, 30 (9), 1082-1086.
6. Fricke, J.; Emmerling, A., Aerogels - Preparation, Properties, Applications. *Structure and Bonding* 1992, 77, 37-87.
7. *Lab's aerogel sets new record. Web:*
<https://str.llnl.gov/str/October03/NewsOctober03.html> (2016. július 25.).
8. *Guinness World Records: Least dense solid. Web:*
<http://www.guinnessworldrecords.com/world-records/least-dense-solid> (2016. július 25.).
9. Pinto da Cunha, J.; Neves, F.; Lopes, M. I., On the reconstruction of Cherenkov rings from aerogel radiators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 2000, 452, 401-421.
10. Cantin, M.; Casse, M.; Koch, L.; Jouan, R.; Mestreau, P.; Roussel, D.; Bonnin, F.; Moutel, J.; Teichner, S. J., Silica aerogels used as Cherenkov radiators. *Nuclear Instruments and Methods* 1974, 118, 177-182.
11. Li, Z.-Y.; Liu, H.; Zhao, X.-P.; Tao, W.-Q., A multi-level fractal model for the effective thermal conductivity of silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2015, 430, 43-51.

12. Xiao, X.; Streiter, R.; Wolf, H.; Ruan, G.; Murray, C.; Gessner, T., Simulation of the dielectric constant of aerogels and estimation of their water content. *Microelectric engineering* 2001, 55, 53-57.
13. Gronauer, M.; Fricke, J., Acoustic properties of microporous SiO₂-aerogel. *Acta Acustica united with Acustica* 1986, 59 (3), 177-181.
14. Fricke, J.; Tillotson, T., Aerogels - Production, characterization, applications. *Thin Solid Films* 1997, 297, 212-223.
15. Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology* 2008, 199, 10-26.
16. Nicolaon, G.; Teichner, S. J., New preparation process for silica xerogels and aerogels, and their textural properties. *Bulletin de la Société Chimique de France* 1968, 5, 1900-1906.
17. Aerogel production: Aging. Web: <http://people.virginia.edu/~amb4ht/aeroAging.html> (2016. november 18.).
18. Schwertfeger, F.; Frank, D.; Schmidt, M., Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange and supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1998, 225, 24-29.
19. Shi, F.; Wang, L.; Liu, J., Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process. *Materials Letters* 2006, 60, 3718-3722.
20. Shlyakhtina, A. V.; Oh, Y.-J., Transparent SiO₂ aerogels prepared by ambient pressure drying with ternary azeotropes as components of pore fluids. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, 1633-1642.
21. Carlson, G.; Lewis, D.; McKinley, K.; Richardson, J.; Tillotson, T., Aerogel commercialization: technology, markets and costs. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995, 186, 372-379.
22. Parvathy Rao, A.; Pajonk, G. M.; Rao, A. V., Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels. *Journal of Materials Science* 2005, 40, 3481-3489.

23. Wang, J.; Zhang, Y.; Wei, Y.; Zhang, X., Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solvent-exchange-free ambient pressure drying process. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, 218, 192-198.
24. Pons, A.; Casas, L.; Estop, E.; Molins, E.; Harris, K. D. M.; Xu, M., A new route to aerogels: Monolithic silica cryogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2012, 358, 461-469.
25. Bergna, H. E., *Colloid chemistry of silica*. American Chemical Society: 1994; Vol. 234.
26. Gesser, H. D.; Goswami, P. C., Aerogels and Related Porous Materials. *Chemical Reviews* 1989, 89, 765-788.
27. Fricke, J., Aerogels - Highly enous solids with fascinating properties *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988, 100, 169-173.
28. Zhang, G.; Dass, A.; Rawashdeh, A.-M. M.; Thomas, J.; Counsil, J. A.; Sotiriou-Leventis, C.; Fabrizio, E. F.; Ilhan, F.; Vassilaras, P.; Scheiman, D. A.; McCorkle, L.; Palczar, A.; Johnston, J. C.; Meador, M. A.; Leventis, N., Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: preparation and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350, 152-164.
29. Al-Oweini, R.; El-Rassy, H., Surface characterization by nitrogen adsorption of silica aerogels synthesized from various Si(OR)_4 and $\text{R}^n\text{Si(OR)}_3$ precursors. *Applied Surface Science* 2010, 257, 276-281.
30. Cui, S.; Liu, Y.; Fan, M.; Cooper, A. T.; Lin, B.; Liu, X.; Han, G.; Shen, X., Temperature dependent microstructure of MTES modified hydrophobic silica aerogels. *Materials Letters* 2011, 65, 606-609.
31. Lucas, E. M.; Doescher, M. S.; Ebenstein, D. M.; Wahl, K. J.; Rolison, D. R., Silica aerogels with enhanced durability, 30-nm mean pore-size, and improved immersibility in liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350, 244-252.
32. Venkateswara Rao, A.; Kulkarni, M. M., Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels. *Materials Chemistry and Physics* 2002, 77, 819-825.

33. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57 (4), 603-619.
34. Platzer, W. J.; Bergkvist, M., Bulk and surface light scattering from transparent silica aerogel *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1993, 31, 243-251
35. Reidy, R. F.; Allen, A. J.; Krueger, S., Small angle neutron scattering characterization of colloidal and fractal aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 285, 181-186.
36. Szatmáry, J., *Modellek a geoinformatikában*. Web: <http://www.geo.u-szeged.hu/~joe/pub/Tamop/Jegyzet/ch09s03.html> (2016. július 25.). 2013.
37. Marlière, C.; Woignier, T.; Dieudonné, P.; Primera, J.; Lamy, M.; Phalippou, J., Two fractal structures in aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 285, 175-180.
38. Pollanen, J.; Shirer, K. R.; Blinstein, S.; Davis, J. P.; Choi, H.; Lippman, T. M.; Halperin, W. P.; Lurio, L. B., Globally anisotropic high porosity silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, 4668-4674.
39. Chandler, E. A.; Calef, D. F., Realistic computer models of aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995, 186, 356-364.
40. Campo, F. A.; Rivas Murillo, J. S.; Barbero, E. J., Aggregation model for the gelation of a sol starting from the processing conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011, 357, 2046-2053.
41. Tabata, M.; Toyoda, A.; Kawai, H.; Igarashi, Y.; Imazato, J.; Shimizu, S.; Yamazaki, H., Fabrication of silica aerogel with $n=1.08$ for e^+ / μ^+ separation in a threshold Cherenkov counter of the J-PARC TREK/E36 experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 2015, 795, 206-212.
42. Tabata, M.; Adachi, I.; Kawai, H.; Kubo, M.; Sato, T., Recent progress in silica aerogel Cherenkov radiator. *Physics Procedia* 2012, 37, 642-649.

43. Rubin, M.; Lampert, C. M., Transparent Silica Aerogels for Window Insulation. *Solar Energy Materials* 1983, 7, 393-400.
44. Fricke, J.; Caps, R.; Büttner, D.; Heinemann, U.; Hümmer, E., Silica aerogel - A light transmitting thermal superinsulator. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1987, 95-96, 1167-1174.
45. Lien, A. G.; Hestnes, A. G.; Aschehoug, O., The use of transparent insulation in low energy dwellings in cold climate. *Solar Energy* 1997, 59 (3), 27-35.
46. Wittwer, V., Development of aerogel windows *Journal of Non-Crystalline Solids* 1992, 145, 233-236.
47. Jensen, K. I., Passive solar component based on evacuated monolithic silica aerogel *Journal of Non-Crystalline Solids* 1992, 145, 237-239.
48. Baetens, R.; P., J. B.; Gustavsen, A., Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 2011, 43, 761-769.
49. *Research on ice at British Antarctic base. Web:*
<http://www.rsc.org/chemistryworld/2014/08/research-ice-british-antarctic-base> (2016. július 25.).
50. *New Solera+Lumira aerogel daylighting systems deliver superior thermal efficiency, light diffusion, and architectural design flexibility. Web:*
<http://blog.advancedglazings.com/2012/11/13/cabot-aerogel-and-advanced-glazings-ltd-introduce-affordable-insulated-glass-daylighting-solutions-at-greenbuild-2012-expo-in-san-francisco/> (2016. július 25.).
51. *Aerogels insulate against extreme temperatures. Web:*
https://spinoff.nasa.gov/Spinoff2010/cg_2.html (2016. július 25.).
52. Sakamoto, J.; Fleurial, J.-P.; Paik, J.; Snyder, J.; Jones, S.; Caillat, T., Aerogels for thermal insulation of thermoelectric devices. *NASA TechBriefs NPO-40630* 2006.
53. *Preventing heat escape through insulation called 'aerogel'. Web:*
[http://mars.nasa.gov/mer/mission/sc_rover_temp_aerogel.html] (2016. július 25.).

54. *Catching comet dust.* Web:
<http://stardust.jpl.nasa.gov/tech/aerogel.html> (2016. július 25.).
55. Yokogawa, H.; Yokoyama, M., Hydrophobic silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995, 186, 23-29.
56. Pauthe, M.; Despetis, F.; Phalippou, J., Hydrophobic silica CO₂ aerogels *Journal of Non-Crystalline Solids* 1993, 155, 110-114.
57. Li, W.; Willey, R. J., Stability of hydroxyl and methoxy surface groups on silica aerogels *Journal of Non-Crystalline Solids* 1997, 212, 243-249.
58. Venkateswara Rao, A.; Wagh, P. B., Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogels. *Materials Chemistry and Physics* 1998, 53, 13-18.
59. Kartal, A. M.; Erkey, C., Surface modification of silica aerogels by hexamethyldisilazane-carbon dioxide mixtures and their phase-behaviour. *Journal of Supercritical Fluids* 2010, 53, 115-120.
60. Hegde, N. D.; Rao, A. V., Organic modification of TEOS based silica aerogels using hexadecyltrimethoxysilane as hydrophobic reagent. *Applied Surface Science* 2006, 253, 1566-1572.
61. Maloney, R.; Sakamoto, J., Large deformation of chlorotrimethylsilane treated silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011, 357, 2059-2062.
62. Gao, S.; Wang, Y.; Wang, T.; Luo, G.; Dai, Y., Immobilization of lipase on methyl-modified silica aerogels by physical adsorption. *Bioresource Technology* 2009, 100, 996-999.
63. Novak, Z.; Habulin, M.; Krmelj, V.; Knez, Z., Silica aerogels as supports for lipase catalyzed esterifications at sub- and supercritical conditions *Journal of Supercritical Fluids* 2003, 27, 169-178.
64. Maury, S.; Buisson, P.; Perrard, A.; Pierre, A. C., Influence of the sol-gel chemistry on the activity of a lipase encapsulated in silica aerogel. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 2004, 29, 133-148.
65. El Rassy, H.; Maury, S.; Buisson, P.; Pierre, A. C., Hydrophobic silica aerogel-lipase biocatalysts. Possible interactions between the

- enzyme and the gel. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350, 23-30.
66. Smirnova, I.; Mamic, J.; Arlt, W., Adsorption of drugs on silica aerogels. *Langmuir* 2003, 19, 8521-8525.
67. Štandeker, S.; Novak, Z.; Knez, Z., Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 310, 362-368.
68. Liu, H.; Sha, W.; Cooper, A. T.; Fan, M., Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2009, 347 (1-3), 38-44.
69. Qin, G.; Yao, Y.; Wei, W.; Zhang, T., Preparation of hydrophobic granular silica aerogels and adsorption of phenol from water. *Applied Surface Science* 2013, 280, 806-811.
70. Štandeker, S.; Veronovski, A.; Novak, Z.; Knez, Z., Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions. *Desalination* 2011, 269, 223-230.
71. Lin, Y.-F.; Ko, C.-C.; Chen, C.-H.; Tung, K.-L.; Chang, K.-S., Reusable methyltrimethoxysilane based mesoporous water-repellent silica aerogel membranes for CO₂ capture. *Royal Chemical Society Advances* 2014, 4, 1456.
72. Wörmeyer, K.; Smirnova, I., Adsorption of CO₂, moisture and ethanol at low partial pressure in aminofunctionalised silica aerogels. *Chemical Engineering Journal* 2013, 225, 350-357.
73. Alnaief, M.; Antonyuk, S.; Hentzschel, C. M.; Leopold, C. S.; Heinrich, S.; Smirnova, I., A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 160, 167-173.
74. Alnaief, M.; Smirnova, I., Effect of surface functionalization of silica aerogel on their adsorptive and release properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2010, 356, 1644-1649.

75. Smirnova, I.; Suttiruengwong, S.; Arlt, W., Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350, 54-60.
76. Veres, P.; López-Periago, A. M.; Lázár, I.; Saurina, J.; Domingo, C., Hybrid aerogel preparations as drug delivery matrices for low water-solubility drugs. *International Journal of Pharmaceuticals* 2015, 496, 360-370.
77. Murillo-Cremaes, N.; López-Periago, A. M.; Saurina, J.; Roig, A.; Domingo, C., Nanostructured silica-based drug delivery vehicles for hydrophobic and moisture sensitive drugs. *Journal of Supercritical Fluids* 2013, 73, 34-42.
78. Tamon, H.; Sone, T.; Mikami, M.; Okazaki, M., Preparation and characterization of silica-titania and silica-alumina aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 188, 493-500.
79. Nguyen, B. N.; Meador, M. A. B.; Tousley, M. E.; Shonkwiler, B.; McCorcle, L.; Scheiman, D. A.; Palczar, A., Tailoring elastic properties of silica aerogels cross-linked with polystyrene. *Applied Materials and Interfaces* 2009, 1 (3), 621-630.
80. Randall, J. P.; Meador, M. A. B.; Jana, S. C., Polymer reinforced silica aerogels: effects of dimethyldiethoxysilane and bis(trimethoxysilylpropyl)amine as silane precursors. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 6642-6652.
81. Duan, Y.; Jana, S. C.; Lama, B.; Espe, M. P., Reinforcement of silica aerogels using silane-end-capped polyurethanes. *Langmuir* 2013, 29, 6156-6165.
82. Boday, D. J.; Stover, R. J.; Muriithi, B.; Keller, M. W.; Wertz, J. T.; DeFriend Obrey, K. A.; Loy, D. A., Strong, low-density nanocomposites by chemical vapor deposition and polymerization of cyanoacrylates on aminated silica aerogels. *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces* 2009, 1 (7), 1364-1369.
83. Mulik, S.; Sotiriou-Leventis, C.; Churu, G.; Lu, H.; Leventis, N., Cross-linking 3D assemblies of nanoparticles into mechanically

- strong aerogels by surface-initiated free-radical polymerization. *Chemistry of Materials* 2008, 20 (15), 5035-5046.
84. Leventis, R.; Elder, I. A.; Rolison, D. R.; Anderson, M. L.; Merzbacher, C. I., Durable modification of silica aerogel monoliths with fluorescent 2,7-diazapyrenium moieties. Sensing oxygen near the speed of open-air diffusion. *Chemistry of Materials* 1999, 11, 2337-2845.
85. Al-Oweini, R.; El-Rassy, H., Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}_0\text{Si}(\text{OR})_3$ precursors. *Journal of Molecular Structure* 2009, 919, 140-145.
86. Carta, D.; Corrias, A.; Mountjoy, G.; Navarra, G., Structural study of highly porous nanocomposite aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2007, 353, 1785-1788.
87. Peiris Weerasinghe, M. N.; Klabunde, K. J., Chromium oxide-loaded silica aerogels: Novel visible light photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2013, 254, 62-70.
88. Dunn, B. C.; Cole, P.; Covington, D.; Webster, M. C.; Pugmire, R. J.; Ernst, R. D.; Eyring, E. M.; Shah, N.; Huffmann, G. P., Silica aerogel supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* 2005, 278, 233-238.
89. Fabrizioli, P.; Bürgi, T.; Baiker, A., Manganese oxide-silica aerogels: Synthesis and structural and catalytic properties in the selective oxidation of NH_3 *Journal of Catalysis* 2002, 207, 88-100.
90. Yoda, S.; Takebayashi, Y.; Sugeta, T.; Otake, K., Platinum-silica aerogel nanocomposites via supercritical drying and impregnation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 350, 320-325.
91. Caputo, G.; De Marco, I.; Reverchon, E., Silica aerogel-metal composites produced by supercritical adsorption. *Journal of Supercritical Fluids* 2010, 54, 243-249.
92. Ma, Z.; Dunn, B. C.; Turpin, G. C.; Eyring, E. M.; Ernst, R. D.; Pugmire, R. J., Solid state NMR investigation of silica aerogel

- supported Fischer–Tropsch catalysts. *Fuel Processing Technology* 2007, 88, 29-33.
93. Özbakir, Y.; Ulker, Z.; Erkey, C., Monolithic composites of silica aerogel with poly(methyl vinyl ether) and the effect of polymer on supercritical drying. *Journal of Supercritical Fluids* 2015, 105, 108-118.
94. Ge, D.; Yang, L.; Li, Y.; Zhao, J., Hydrophobic and thermal insulation properties of silica aerogel/epoxy composite. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2009, 355, 2610-2615.
95. Ayers, M. R.; Hunt, A. J., Synthesis and properties of chitosan-silica hybrid aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 285, 123-127.
96. Hu, X.; Littrel, K.; Ji, S.; Pickles, D. G.; Risen Jr, W. M., Characterization of silica-polymer aerogel composites by small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 288, 184-190.
97. Kuthirummal, N.; Dean, A.; Yao, C.; Risen Jr, W. M., Photo-formation of gold nanoparticles: Photoacoustic studies on solid monoliths of Au(III)-chitosan-silica aerogels. *Spectrochimica Acta Part A* 2008, 70, 700-703.
98. Boissière, M.; Tournette, A.; Devoisselle, J. M.; Di Renzo, F.; Quignard, F., Pillaring effects in macroporous carrageenan-silica composite microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 294, 109-116.
99. Shchipunov, Y. A., Sol-gel-derived biomaterials of silica and carrageenans. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 268, 68-76.
100. Tiwari, A.; Mishra, A. P.; Dhakate, S. R.; Khan, R.; Shukla, S. K., Synthesis of electrically active biopolymer-SiO₂ nanocomposite aerogel. *Materials Letters* 2007, 61, 4587-4590.
101. Wong, J. C. H.; Kaymak, H.; Tingaut, P.; Brunner, S.; Koebel, M. M., Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose

- reinforced silica aerogel composites *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, 217, 150-158.
102. Lee, M. S., *Reference book for polymer composites*. Technomic Publishing Company, Inc.: 1989; Vol. 1.
103. Yoon, M. Y.; Hong, S. K.; Hwang, H. J., Fabrication of Li-polymer/silica aerogel nanocomposite electrolyte for an all-solid-state lithium battery. *Ceramics International* 2013, 39, 9659-9663.
104. Saboktakin, A.; Saboktakin, R. M., Improvements of reinforced silica aerogel nanocomposites thermal properties for architecture applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 2015, 72, 230-234.
105. Zhao, C.; Yan, Y.; Hu, Z.; Li, L.; Fan, X., Preparation and characterization of granular silica aerogel/polyisocyanurate rigid foam composites *Construction and Building Materials* 2015, 93, 309-316.
106. Kim, H. M.; Noh, Y. J.; Yu, J.; Kim, S. Y.; Youn, J. R., Silica aerogel/poly vinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution. *Composites: Part A* 2015, 75, 39-45.
107. Núñez, O.; Nakanishi, K.; Tanaka, N., Preparation of monolithic silica columns for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 2008, 1191, 231-252.
108. Hjertén, S.; Liao, J.-L.; Zhang, R., High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds. *Journal of Chromatography* 1989, 473, 273-275.
109. Ko, J. H.; Baik, Y. S.; Park, S. T.; Cheong, W. J., Ground, sieved, and C18 modified monolithic silica particles for packing material of microcolumn high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 2007, 1144, 269-274.
110. Qu, Q.; Gu, Q.; Shi, L.; Gu, Z.; Hu, X., Porous silica microspheres obtained by grinding monolithic columns as stationary phase for high performance liquid chromatography. *Analytical Methods* 2012, 4, 3200-3205.

111. Belal, F. F.; Sharaf El-Din, M. K.; Eid, M. I.; El-Gamal, R. M., Micellar HPLC method using monolithic column for the simultaneous determination of linezolid and rifampicin in pharmaceuticals and biological fluids. *Analytical Methods* 2013, 5, 6165-6176.
112. Bones, J.; Macka, M.; Paull, B., Evaluation of monolithic and sub 2 μm particle packed columns for the rapid screening for illicit drugs - application to the determination of drug contamination on Irish euro banknotes. *Analyst* 2007, 132, 208-217.
113. Barroso, B.; Lubda, D.; Bischoff, R., Applications of monolithic silica capillary columns in proteomics. *Journal of Proteome Research* 2003, 2, 633-642.
114. Ganán, J.; Morante-Zarcero, S.; Pérez-Quintanilla, D.; Sierra, I., Evaluation of functionalized mesoporous silicas for reverse phase high performance liquid chromatography: An application for the separation of steroids. *Microchemical Journal* 2014, 114, 53-58.
115. Lázár, I.; Fábíán, I., A continuous extraction and pumpless supercritical CO₂ drying system for laboratory-scale aerogel production. *Gels* 2016, 2, 26-41.
116. Kuttor, A. Funkcionalizált aerogélek, mint kromatográfiás állófázisok előállítása és vizsgálata. Diplomamunka. BSc, Debreceni Egyetem, Debrecen, 2010.
117. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 1938, 60 (2), 309-319.
118. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The determination of pore volume and area distributions of in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isototherms. *Journal of American Chemical Society* 1951, 73 (1), 373-380.
119. Feng, L.; Xu, L.; Lam, K.; Zhou, Z.; Yip, C. W.; Chan, A. S. C., Direct aldol and tandem Mannich reactions in room temperature ammonia solutions. *Tetrahedron Letters* 2005, 46, 8685-8689.
120. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data

- for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57, 603-619.
121. Wagh, P. B.; Begag, R.; Pajonk, G. M.; Venkateswara Rao, A.; Haranath, D., Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different silica precursors. *Materials Chemistry and Physics* 1999, 57, 214-218.
122. Shewale, P. M.; Venkateswara Rao, A.; Parvathy Rao, A., Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels. *Applied Surface Science* 2008, 254, 6902-6907.
123. Zhang, J.; Ma, P. X., Host-guest interactions mediated nano-assemblies using cyclodextrin-containing hydrophilic polymers and their biomedical applications. *Nano Today* 2010, 5, 337-350.
124. Xiao, Y.; Ng, S.-C.; Tan, T. T. Y.; Wang, Y., Recent development of cyclodextrin chiral stationary phases and their applications in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 2012, 1269, 52-68.
125. *OECD guideline for testing of chemicals. Partition coefficient (n-octanol/water), high performance liquid chromatography (HPLC) method. (1989) Web: <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/1948177.pdf> (2016. július 25.).*
126. Gáspár, A.; Nagy, A.; Lázár, I., Integration of ground aerogel particles as chromatographic stationary phase into microchip. *Journal of Chromatography A* 2011, 1218, 1011-1015.
127. Miyazaki, T.; Ohtsuki, C.; Kyomoto, M.; Tanihara, M.; Mori, A.; Kuramoto, K., Bioactive bone cement prepared by modification with methacryloxypropyltrimethoxysilane and calcium chloride. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 2003, 67 (4), 1417-1423.
128. Shinzato, S.; Nakamura, T.; Ando, K.; Kokubo, T.; Kitamura, Y., Mechanical properties and osteoconductivity of new bioactive composites consisting of partially crystallized glass beads and poly(methyl methacrylate). *Journal of Biomedical Materials Research* 2002, 60 (4), 556-563.

129. Tajiri, K.; Igarashi, K., The effect of the preparation conditions on the optical properties of transparent silica aerogels. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1998, 54, 189-195.
130. Terki, F.; Pelous, J.; Dieudonné, P.; Woignier, T., Elastic properties of xerogels and sintered aerogels probed by inelastic light scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1998, 225, 277-281.
131. Li, X.; King, T. A.; Pallikari-Viras, F., Characteristics of composites based on PMMA modified gel silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1994, 170, 243-249.
132. Gent, A. N., On the relation between indentation hardness and Young's modulus. *Rubber Chemistry and Technology* 1958, 31 (4), 896-906.
133. Qi, H. J.; Joyce, K.; Boyce, M. C., Durometer hardness and the stress-strain behaviour of elastomeric materials. *Rubber Chemistry and Technology* 2003, 76 (2), 419-435.
134. Hang Chau, J. L.; Hsieh, C.-C.; Lin, Y.-M.; Li, A.-K., Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coatings. *Progress in organic coatings* 2008, 62 (4), 436-439.
135. Zhuravlev, L. T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000, 173 (1-63), 1-38.
136. Castro, I. U.; Stüber, F.; Fabregat, A.; Font, J.; Fortuny, A.; Bengoa, C., Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 163, 809-815.
137. Hu, X.; Lam, F. L. Y.; Cheung, L. M.; Chan, K. F.; Zhao, X. S.; Lu, G. Q., Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catalysis Today* 2001, 68, 129-133.
138. Derouane, E. G., Shape selectivity in catalysis by zeolites: The nest effect. *Journal of Catalysis* 1986, 100, 514-544.
139. Derouane, E. G.; Andre, J.-M.; Lucas, A. A., Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and molecular sieves. *Journal of Catalysis* 1988, 110, 58-73.

140. Derouane, E. G.; Nagy, J. B., Surface curvature effects on the NMR chemical shift for molecules trapped in microporous solids. *Chemical Physics Letters* 1987, 137 (4), 341-344.
141. Valange, S.; Palacio, R.; Charmot, A.; Barrault, J.; Louati, A.; Gabelica, Z., Nanoparticles of Fe₂O₃ inserted in SBA-15 silica at micropore mouth level: An experimental evidence of the confinement effect. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009, 305, 24-33.
142. Bosc, F.; Edwards, D.; Keller, N.; Keller, V.; Ayral, A., Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation. *Thin Solid Films* 2006, 495, 272-279.
143. Rao, Y.; Kang, J.; Trudeau, M.; Antonelli, D. M., Investigation of the catalytic activities of sulfated mesoporous Ti, Nb, and Ta oxides in 1-hexene isomerization. *Journal of Catalysis* 2009, 266, 1-8.
144. Komatsu, T.; Kishi, T.; Gorai, T., Preparation and catalytic properties of uniform particles of Ni₃Ge intermetallic compound formed inside the mesopores of MCM-41. *Journal of Catalysis* 2008, 259, 174-182.
145. Zhang, H.; Wang, Y. M.; Zhang, L.; Gerritsen, G.; Abbenhuis, H. C. L.; van Santen, R. A.; Li, C., Enantioselective epoxidation of β -methylstyrene catalyzed by immobilized Mn(salen) catalysts in different mesoporous silica supports. *Journal of Catalysis* 2008, 256, 226-236.
146. Poerschmann, J.; Trommler, U., Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent - Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation. *Journal of Chromatography A* 2009, 1216, 5570-5579.
147. Lázár, I.; Kalmár, J.; Peter, A.; Szilágyi, A.; Győri, E.; Ditrói, T.; Fábián, I., Photocatalytic performance of highly amorphous titania-silica aerogels with mesopores: The adverse effect of the in-situ adsorption of some organic substrates during photodegradation. *Applied Surface Science* 2015, 356, 521-531.

8 PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

Az értekezés témájához tartozó közlemények:

1. István Lázár, Helga Fruzsina Bereczki, Sándor Manó, Lajos Daróczi, György Deák, István Fábián, Zoltán Csernátony
Synthesis and study of new functionalized silica aerogel poly(methyl-methacrylate) composites for biomedical use.
Polymer Composites 36 (2) **2015** 348-358.
Impakt faktor (2015): 2,008
2. Helga Fruzsina Bereczki, Lajos Daróczi, István Fábián, István Lázár
Catalytic activity of silica aerogels functionalized with Cu(II) complexes of cyclen and cyclam.
Microporous and Mesoporous Materials 234 **2016** 392-400.
Impakt faktor (2016): 3,349

Az értekezés témájához tartozó konferencia előadások:

1. Bereczki Helga Fruzsina, Lázár István
Aerogélek, mint új típusú folyadékkromatográfiás állófázisok.
XXXII. Kémiai Előadói Napok Tudományos Szimpózium, 2010. október 25-27., Szeged
2. Bereczki Helga Fruzsina, Kuttor Andrea, Lázár István, Fábián István
Funkcionalizált szilika aerogélek, mint új típusú folyadékkromatográfiás állófázisok.
MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság és az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság előadójúlése, 2011. március 24 – 26., Demjén

3. Bereczki Helga Fruzsina, Kuttor Andrea, Lázár István, Fábián István
Funkcionalizált szilika aerogél állófázisok folyadékkromatográfiás alkalmazásai.
Magyar Kémikusok Egyesülete I. Nemzeti Konferencia, 2011. május 22-25., Sopron
4. Bereczki Helga Fruzsina, Lázár István, Manó Sándor, Daróczi Lajos, Deák György, Fábián István, Csernátony Zoltán
Poli(metil-metakrilát)-funkcionalizált szilika aerogél kompozitok előállítása tulajdonságai és oldódása szimulált testfolyadékban.
XXXIV. Kémiai Előadói Napok Tudományos Szimpózium, 2011. november 2-4., Szeged

Az értekezés témájához tartozó konferencia posztterek:

1. Helga Fruzsina Bereczki, István Lázár, György Deák, Sándor Manó, Lajos Daróczi, István Fábián, Zoltán Csernátony
Functionalized silica aerogel-poly(methyl methacrylate) composites for potential use in bone cements.
International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, 2012. október 3-5., Nizza, Franciaország
2. Helga Fruzsina Bereczki, Noemi Linares, Javier García Martínez, István Fábián, István Lázár
Mesoporous silicas functionalized with macrocyclic copper(II) complexes and their use as catalysts
4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015. március 9-13., 2015, Sitges, Spanyolország