

## NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL INICIÁLT POLIMERIZÁCIÓ KINETIKAI EGYÜTTHATÓINAK MEGHATÁROZÁSA

Az eredeti munkatervnek megfelelően a kutatások a következő három tématerületen folytak:

- a sugárzással iniciált polimerizáció kinetikájának tanulmányozása, a kinetikai együtthatók meghatározása
- textilipari színezékek nagyenergiájú sugárzással történő degradációjának kinetikája és mechanizmusa híg, vizes oldatban
- a cellulóz sugárzásos módosítása.

A három terület csak látszólag nagyon különböző. Valójában mindhárom esetben gyököket képzünk nagyenergiájú sugárzás segítségével. Az első két esetben a gyökök felépülésének és eltűnésének kinetikáját tanulmányozzuk, illetve a termékeket azonosítjuk és az eredményekből levont következtetések alapján írjuk le a folyamat mechanizmusát. A cellulóz esetében fő célunk a cellulóz tulajdonságainak módosítása oly módon, hogy a cellulózon sugárzással képzett gyökökre monomert ojtunk. Mindhárom területen sokéves tapasztalat halmozódott fel a kutatócsoportban. Az előzmények részben előző OTKA projektek, részben nemzetközi együttműködések (többek között nemzetközi Atomenergia Ügynökség megbízásával folyó projekt) keretében folyó kutatások voltak, a munka hasonló keretek között folytatódik jelenleg is.

A jelen zárójelentés a három területen az elmúlt négy évben folytatott kutatások legfontosabb eredményeit foglalja össze röviden. Az eredményekből megjelent közleményekben megtalálhatók a részletesebb leírások.

### 1. Polimerizációkinetikai kutatások

A több, mint tíz évvel ezelőtt elkezdett kutatás során – kinetikus spektrofotometriás detektálással egybekötött, impulzusradiolízis módszert alkalmazva - számos monomer esetén sikerült meghatározni a sugárzásos iniciálás mechanizmusát, az iniciálás illetve a láncnövekedés során keletkező köztitermékek spektrumát, s a kinetikai együtthatókat.

A jelen munka célja, néhány, eddig még nem tanulmányozott monomer esetében megvizsgálni, hogy a különböző alkil oldalláncú akrilátok köztitermékeinek spektrális tulajdonságai hogy változnak a molekulaszervezettel. A tanulmányozott monomerek n-butil-akrilát (nBuA), ciklohexil-akrilát (cHA), n-hexil-akrilát (nHA) és n-pentil-akrilát (nPA). Elkészítettük a monomerekből gyorsított elektron besugárzás hatására keletkezett köztitermékek spektrumait.

Korábbi vizsgálataink során már megállapítottuk, hogy monomerek ciklohexános oldatában nagyenergiájú sugárzás hatására az oldószer radiolízise során keletkező ciklohexil gyökök reagálnak a monomer molekulákkal. Ez a reakció tekinthető a polimerizációs reakció iniciáló lépésének, s ennek során az akrilsav-észter típusú monomerekből alfa-karboxialkil gyök keletkezik (monomer gyök). A monomer gyök abszorpciós spektrumának maximuma 280 nm-en található. Az oligomerizációs reakció során a keletkezett oligomer gyökök spektrumának maximuma a látható tartomány fele tolódik el (320-340 nm). Ezt az eltolódást mindegyik monomer esetében tapasztaltuk.

1. táblázat Akrilát monomerek kinetikai együtthatóinak összehasonlítása

monomer	$k_p$ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	Oldószer	T $^{\circ}\text{C}$	$2k_t$ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	Oldószer	T $^{\circ}\text{C}$
MA	13 300	tömb	25	$(0,5-18)\times 10^8$	CH	22
MMA	323	tömb	25	$(0,9-23)\times 10^8$ $6\times 10^7$	CH tömb	22 30
EA				$(2,4-20)\times 10^7$	CH	25
EMA				$(6,5-20)\times 10^7$	CH	25
nBuA	18 100	tömb	30	$(0,4-15)\times 10^8$ $(1,2-6)\times 10^8$	CH tömb	22 30
nBuMA	370	tömb	25	$(0,1-3)\times 10^8$	CH	22
nPA				$(0,3-22)\times 10^8$	CH	22
nHA				$(1,4-24)\times 10^8$	CH	22
cHA				$(0,1-4)\times 10^8$	CH	22
cHMA	601	tömb	25	$(4,3-7,1)\times 10^8$	CH	22
DA	17 660	tömb	25			
DMA	497	tömb	25			

MA: metil-akrilát, MMA: metil-metakrilát, EA: etil-akrilát, EMA: etil-metakrilát, DA: dodecil-akrilát, DMA: dodecil-metakrilát

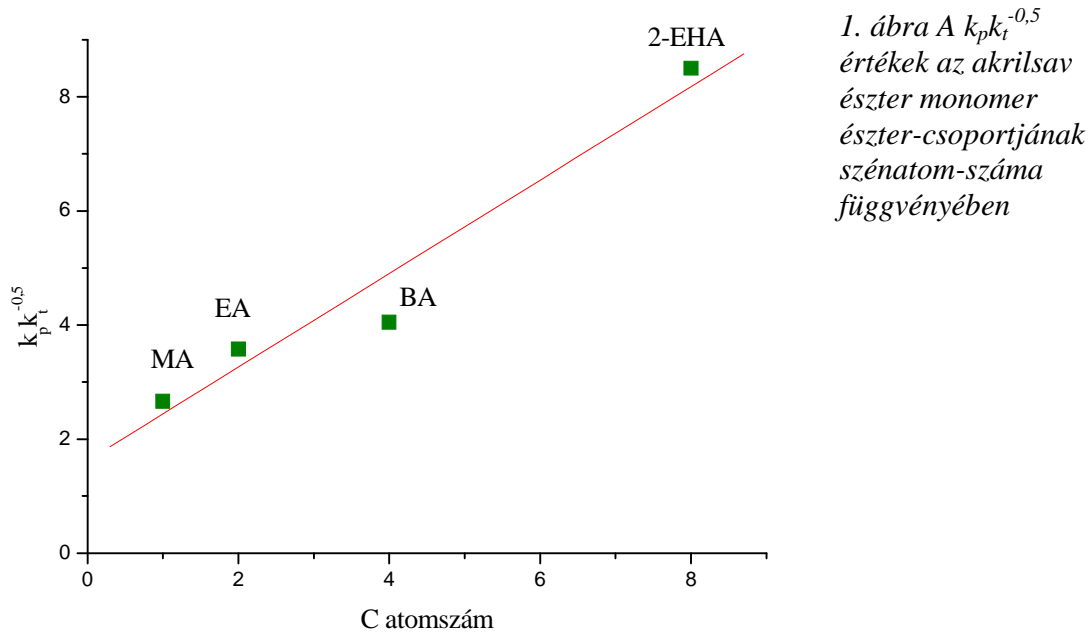
Az impulzusradiolízis technikával mért kinetikai görbék a gyökkoncentrációval arányos értékeket adnak, így azokból meghatározható a termináció sebességi együtthatója ( $2k_t$ ). Az 1. összefüggés alapján, a reciprok gyökkoncentráció – idő függvény iránytangense  $k_t$ -vel egyenlő. Az ily módon számított értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban szereplő értékek közül az általunk mért értékek ciklohexános (CH-val jelölve) oldatban készültek, a többi adat irodalmi érték (Van Herk A.M.: Pulsed initiation polymerization as a means of obtaining propagation rate coefficients in free-radical polymerizations. II. Review up to 2000. *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 433, 2000)

$$\frac{1}{[R^{\bullet}]} = \frac{1}{[R^{\bullet}]_0} + k_t \quad (1)$$

A polimerizáció sebessége a  $k_p k_t^{-0,5}$  értékével arányos. Ezeket az értékeket ábrázoltuk a monomer észter-csoportjában lévő szénatomok számának függvényében az 1. ábrán. A  $k_p k_t^{-0,5}$  értékek csaknem lineárisan nőnek az akrilsav-észter észter csoportjának szénatom számával.

Az általunk mért  $2k_t$  értékeket az irodalmi értékekkel összehasonlítva azt találjuk, hogy többnyire nagyobbak az általunk kapott eredmények maximum értékei. Ezek a maximum értékek a monomer gyökök egymásközi reakciója, valamint a ciklohexil gyökökkel történő lánczáródási reakció eredőjeként létrejött értékeket tükrözik, míg az

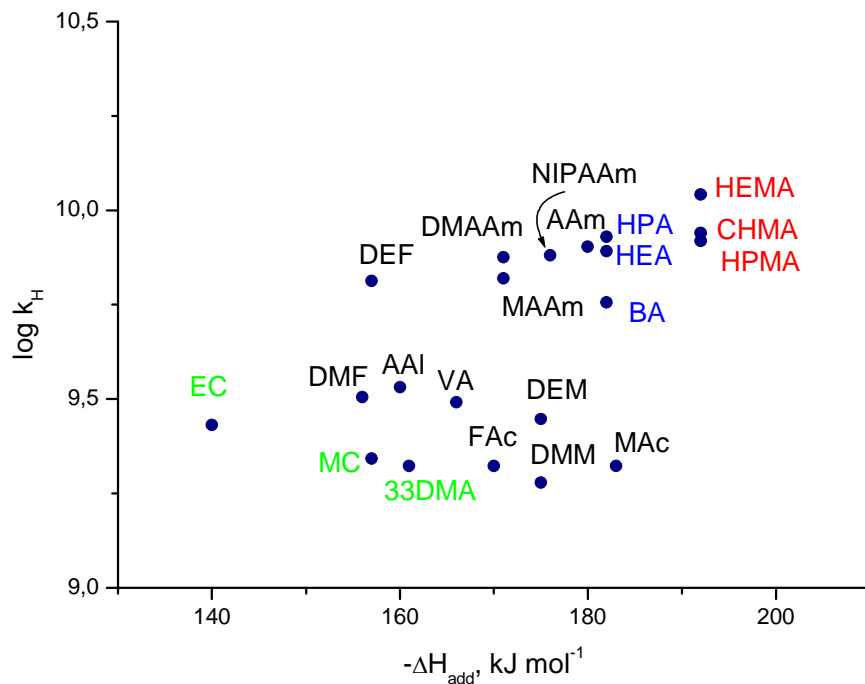
irodalmi értékeket rendszerint nagy konverziónál, nagy polimerizáció-foknál mérték, sok esetben tömb-polimerizáció során. A lánczárás sebességi együtthatójának konverzió-függése miatt ez az eltérés indokolt.



Folytatva a korábban megkezdett kutatásokat – kinetikus spektrofotometriás detektálással egybekötött, impulzusradiolízis módszert alkalmazva – a legújabb kutatások során híg vizes oldatban a H-atom reakcióját tanulmányoztuk. (A H-atom az OH gyök, valamint a hidratált elektron ( $e_{aq}^-$ ) mellett a víz radiolízise során keletkezik. A vizes oldatban végzett polimerizáció kinetikai vizsgálatok során a polimerizációt a víz radiolízis termékei iniciálják.) Megállapítottuk, hogy a H-atom a közel 20 megvizsgált monomer esetében a kettőskötésre addicionál, a  $\beta$  szénatomra ül rá, s így (a később polimerizációban is szerepet játszó)  $\alpha$ -karboxi-alkil típusú gyök keletkezik. Meghatároztuk a H-atom addíció sebességi együtthatóit. A sebességi együttható értékek eléggé nagyok, s szűk tartományban,  $2,1 \cdot 10^9 - 1,1 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  értékek közt (közel a diffúzió által meghatározott sebességi értékekhez) találhatóak. A sebességi együtthatók sorrendje: krotonátok ~ maleinátok < fumarátok < akrilsav észterek ~ akrilamidok < metakrilsav észterek.

Az  $\alpha$ -karboxi-alkil típusú gyök fényelnyelési sávjának maximuma akrilsav-észterek esetén 300, akrilamidnál 380 nm-nél található, fényelnyelési együttható  $\epsilon \approx 400 - 800 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ . A C=C kettőskötés mellett lévő metilcsoport az UV tartomány felé tolja el a maximum hullámhosszát (MMA 290 nm, MAAm 370 nm). Az akrilamid típusú monomereknél a N-csoporton lévő szubsztituens számának növekedésével a maximum helye a látható tartomány felé tolódik el.

Az entalpia változásának általában domináns hatása van az aktiválási energiára ( $E_a$ ). Ezt az összefüggést gyakran a lineáris Evans-Polányi-Semenov egyenlettel írják le:  $E_a = 50 + 0,22\Delta H_{add}$ , ahol  $\Delta H_{add}$  az addícióval járó szabadentalpia változás. A 2. ábrán illusztrált módon, tendenciát fedeztünk fel a reakcióentalpia és a H-addíció sebességi együtthatója között.



2. ábra A H-atom addíció sebességi együtthatója és a reakcióentalpia közti tendencia

A H-atommal történő iniciálás tanulmányozása során arra a felfedezésre jutottunk, hogy az adalékként alkalmazott *t*-butanollal jóval nagyobb sebességgel reagál a H-atom, mint ahogy eddig – irodalmi adatok alapján - feltételeztük. A mások által közölt  $k_{H,t-BuOH} = 2,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Alam és mtsi, Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, **3**, 2622), illetve  $k_{H,t-BuOH} = 1,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Smaller és mtsi, J. Chem. Phys. 1971, **55**, 2414) értékekkel szemben, az általunk mért érték  $k_{H,t-BuOH} = 1,15 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Viszonylag nagy sebessége miatt a H-atom *t*-butanollal történő reakciója nem hanyagolható el, ahogy ezt eddig tették az impulzusradiolízissel foglalkozó kutatók. Ezzel az értékkel a H-atom monomerekkel szembeni reakciójának sebességi együtthatóit korrigálni kell.

Az eddigiekben iniciáló gyökként alkalmazott részecskék a H-atom, OH-gyök, illetve a hidratált elektron igen reaktívak. A monomerekre történő addíciójuk sebességi együtthatójának legnagyobb értéke, ahogy azt az előzőekben már említettem, megközelíti a diffúzió által megszabott határt, a különböző monomerek esetén az eltérés nem túl nagy. Kerestünk ezért kevésbé reaktív iniciáló gyököket és közülük a 2-hidroxi-2-propil (IP) gyök reakciójának tanulmányozását kezdjük meg. Több, mint tíz monomerrel végeztünk

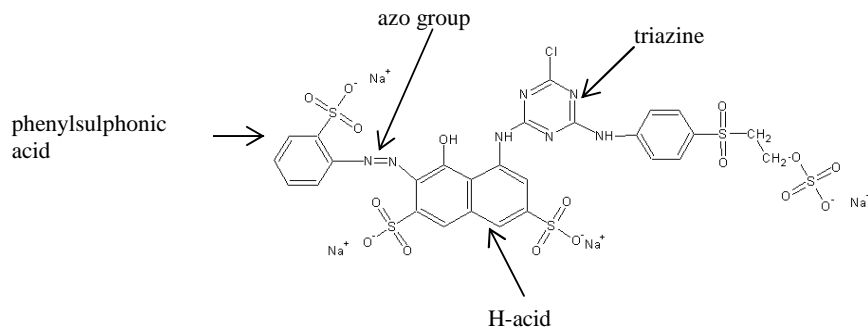
vizsgálatokat és az IP gyök addíciójának sebességi együtthatójára kapott értékek a  $3.2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  és  $1.9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  közötti tartományba esnek.

## 2. Színezékek nagyenergiájú sugárzásos degradációjának kinetikája és mechanizmusa híg, vizes oldatban

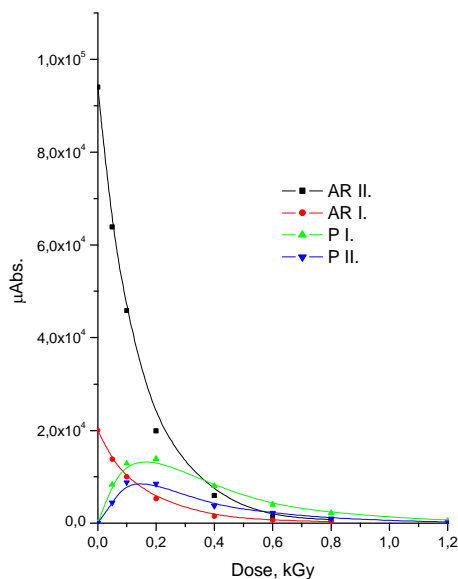
A kutatás végső célja, technológia kidolgozása a papír-, illetve a textiliparban keletkező szennyvíz sugárzásos előkezelésére. A kutatások jelenlegi célja: textilipari színezékek, elsősorban azo-színezékek híg vizes oldatában, a színezékek sugárzásos degradációjának megismerése, a köztitermékek és a végtermékek szerkezetének felderítése, a kinetikai együtthatók meghatározása és a reakció mechanizmusának tisztázása.

A munka során kétféle besugárzási technikát, gamma- és impulzusradiolízist alkalmaztunk. Mindkét vizsgálati módszernél (megfelelő adalékok és körülmények alkalmazásával) külön-külön vizsgáltuk a víz radiolízis köztitermékek reakcióit. Az elsőként tanulmányozott vegyületek aromás azo-színezékek voltak.

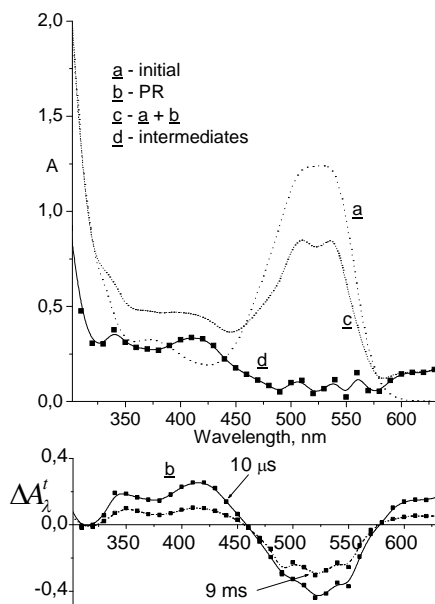
A színezékek híg vizes oldatát különböző dózissal besugározva a gamma radiolízis során a színezék bomlását UV-VIS spektrofotometriával követtük. Megállapítottuk, hogy Apollofix-Red (AR) esetében az oldat elszíntelenedése már igen kis dózissal (0,5 - 2 kGy) bekövetkezik. Ez igen fontos az ipari alkalmazás gazdaságossága szempontjából. Eljárást dolgoztunk ki a termékek elválasztására, amelyhez diódasoros detektálással, gradiens elúciós HPLC berendezést alkalmaztunk. A kromatogramok alapján készült a 3. ábra.



Apollofix-Red textilipari színezék szerkezete



3. ábra Apollofix-Red (AR) színezék-molekulák eltűnése, a degradációs termékek (P) megjelenése és eltűnése OH gyökök reakciójában HPLC kromatogramok alapján, 530 nm-en.



4. ábra A köztitermékek spektrumának elválasztása: a UV-VIS spektrofotométerrel a besugárzás előtt készült spektrum; b impulzusradiolízissel mért transziens spektrum; c az a és b spektrumok összege, transziens spektrum; d a köztitermékek abszorpciós spektruma.

Az impulzusradiolízis vizsgálatok értékelését az azo-színezékek estében nehezíti, hogy a színezék spektruma nagymértékben átfed a köztitermék spektrumával. A területen elért egyik fontos eredményünk, hogy sikerült kidolgoznunk egy matematikai eljárást, mellyel a két spektrumot szétválasztottuk. A módszert illusztrálja a 4. ábra.

Az impulzus- és gammaradiolízis kísérletek alapján megállapítottuk azt is, hogy a víz radiolízis köztitermékei közül a hidratált elektron az, amely a legnagyobb

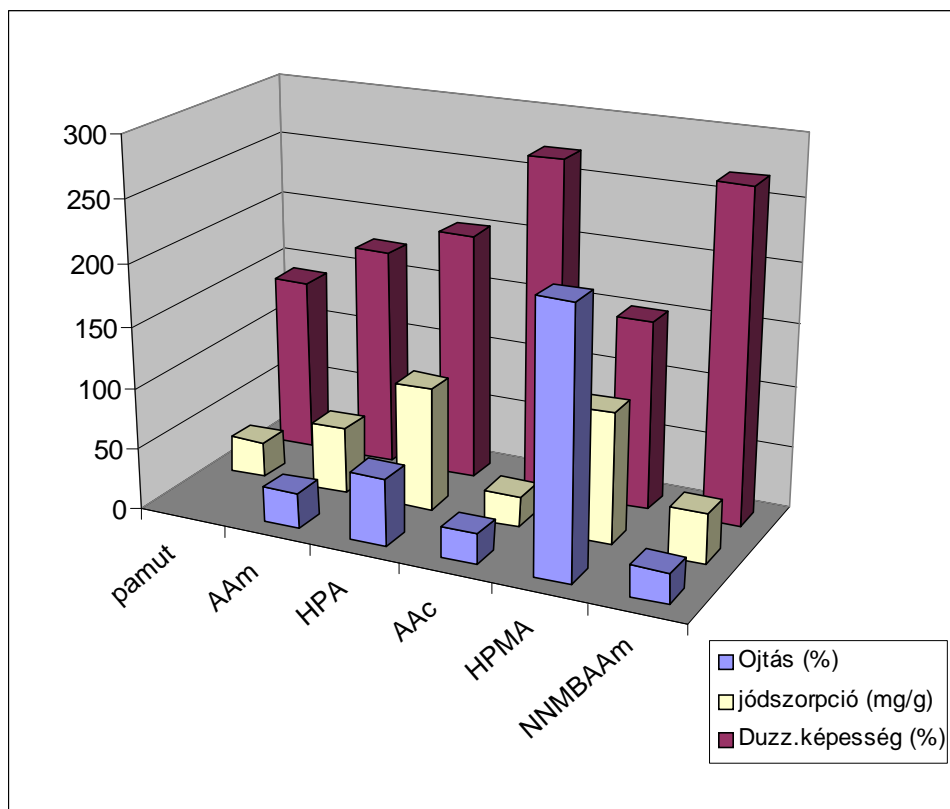
hatékonysággal degradálja az általunk vizsgált azo-színezékeket. A kezdeti hatékonyságra, azaz a kis dózisonál mért hatékonyságra a hidratált elektron esetében 1-et, míg hidroxil gyök esetében 0,5-öt mértünk. A H-atom, az OH gyök és a  $e_{aq}^-$  hasonló mechanizmus szerint reagál az általunk vizsgált azo-színezékekkel. Mindhárom köztitermék

megtámadja az azo csoportot, igen gyors reakcióval (a sebességi együttható mindhárom köztiterméknél  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  nagyságrendű), s eközben hidrazil gyökök keletkeznek, nagy hatásfokkal. A hidrazil gyökök részben kombinálódnak, részben diszproporciós reakcióban reagálnak. Ez a reakció a színezék molekulákban lévő konjugációt megbontva a vegyület elszíntelenedését eredményezi, amint ezt a gamma radiolízis kísérletekben is tapasztaltuk. A H-atom és az OH gyök esetében az aromás gyűrűre történő addíció is jelentős, amelynek során cikohexadienil típusú gyökök keletkeznek. Ezek a köztitermékek, a hidrazil gyökhöz hasonlóan részben diszproporciós reakcióban tűnnek el. Az eközben keletkezett termék szerkezete a kiinduló anyag molekulaszervezetétől csak igen kismértékben tér el, ezért reaktivitása az OH gyökkel szemben hasonló az eredeti molekuláéhoz. Ez lehet a magyarázata az OH gyök előzőekben említett kis hatékonyságának a színezékek degradációja területén.

### **3. Nagyenergiájú sugárzás, illetve kombizált sugárzásos és lúgos kezelés pamut –cellulózra gyakorolt hatásának tanulmányozása**

A nagyenergiájú sugárzás hatására a pamut-cellulóz kristályos fázisában hibahelyek keletkeznek. Ez a kristályszerkezetben nem okoz - röntgen és FTIR vizsgálatokkal kimutatható - mérhető változást. A kristályos/amorf arány csak több ezer kGy dózis hatására kezd változni, a kristályos fázis rovására. A kristályos szerkezetben képződött hibahelyek azonban megnövelik a cellulóz hozzáférhetőségét lúgok számára. Ennek következtében a gyakorlat számára fontos, cellulóz II szerkezet, kisebb lúgkoncentrációval előállítható, a sugárzással előkezelt mintáknál, mint azoknál, melyeket nem sugároztunk be. A mercerezéshez használt NaOH koncentráció ezáltal csökkenthető, ami növeli a folyamat gazdaságosságát, emellett csökkenti a folyamat szennyvízterhelését is.

A kristályszerkezet változtatása mellett célunk volt a a pamut-cellulóz vízfelvevő képességének módosítása (növelése, vagy csökkentése), illetve a színezhetőség javítása is. A jelen munka során a vízfelvevő képesség javítása volt az elsődleges cél. Erre a célra a sugárzással iniciált ojtás módszerét alkalmaztuk. Az utólagos ojtási eljárást választottuk, melynek során a pamutot levegőn besugároztuk, majd  $40^\circ\text{C}$ -on, nitrogén atmoszférában, folyamatos keverés közben végeztük az ojtást, 5%-os, vizes monomer oldattal. Az alkalmazott monomerek: akrilamid (AAm), akrilsav (Aac), 2-hidroxi-propil-akrilát (HPA), 2-hidroxi-propil-metakrilát (HPMA) és N,N'-metilén-bisz-akrilamid (NNMBAAm). A besugárzott minták jellemzésére ESR vizsgálatokat, polimerizációfok meghatározást (DP), pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket (SEM), valamint szakítószilárdság mérést alkalmaztunk. A polimerizációfok már viszonylag kis dózison erősen lecsökkent: 1680-ról 480-ra 10 kGy besugárzás hatására és 230-re 40 kGy dózis hatására. Ez a poliszacharid lánc sugárzás hatására bekövetkezett tördelődését jelzi. Ebben a dózistartományban a szakítószilárdság azonban gyakorlatilag nem változott és a SEM felvételek sem mutattak sérülést az elemi szálakon.

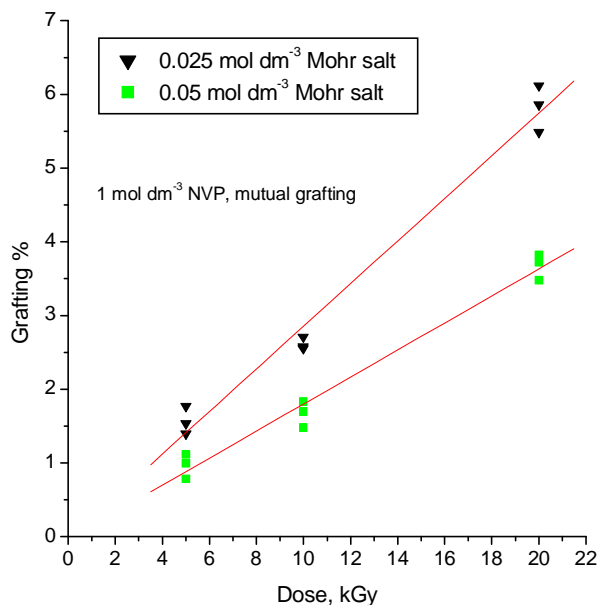


5. ábra Ojtott pamut-cellulóz minták ojtási hatékonysága, duzzadóképessége és jódszorpciója 30 kGy besugárzás után

Az ojtott mintákat FTIR-rel, gravimetriával, röntgendiffrakciós vizsgálatokkal, valamint jódszorpcióval jellemeztük. Az ojtási hatékonyság erősen függött a monomer szerkezettől: a legnagyobb ojtási hatékonyságot HPMA esetén tapasztaltunk, HPA ojtásakor közepes, míg a többi monomernél viszonylag kis ojtási hatékonyságot mértünk (5. ábra).

Az ojtás a duzzadóképesség növekedését eredményezte. A duzzadóképességben a legnagyobb növekedést az akrilsavval, illetve a NNMBAAm-dal ojtott mintáknál figyeltünk meg, természetes pH-nál a duzzadás telítést mutatott 270%-nál. AAm, HPA és HPMA esetében kis ojtási hatékonyságnál növekedett a duzzadóképesség, azonban maximum elérése után a növekvő ojtási hatékonyság a duzzadóképesség csökkenését eredményezte. Az ojtási hatékonyság és a duzzadóképesség változása között nem figyeltünk meg közvetlen kapcsolatot.





6. ábra Az ojtási hatékonyság dóziszfüggése NVP monomer esetében egyidejű ojtás során, különböző Mohr só koncentrációknál.

Kísérleteket kezdtünk az egyidejű ojtás módszerének kidolgozására is. Ekkor a cellulóz besugárzása a monomer jelenlétében történik, argon buborékolatással oxigén mentesített, leforrasztott ampullákban. A homopolimerizáció visszaszorítására ennél a módszernél szükséges valamilyen adalékot alkalmazni. Adalék nélkül a monomer nagy része a homopolimerizáció során reagál, ezért az ojtási hatékonyságra igen kis értékeket kaptunk. Mohr sót alkalmaztunk, mint homopolimerizációt visszaszorító adalékot. A 6. ábra mutatja N-vinil-pirrolidon (NVP) egyidejű ojtásánál a különböző koncentrációban alkalmazott Mohr só hatását az ojtási hatékonyságra. A kísérleteket folytatjuk, meg kell találni az adalék koncentráció optimumát.