

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Dajka Katalin

Okl. vegyészmérnök

Veszprém

2004

Akrilát és akrilamid típusú monomerek
impulzusradiolízise híg vizes és ciklohexános
oldatokban

Dajka Katalin

Témavezető: Takács Erzsébet
Kémiai Tud. Kandidátusa

2004



Veszprémi Egyetem
Kémia Doktori Iskola
Szervetlen Fotokémia Program



MTA KK Izotóp- és Felületkémiai
Intézet
Sugárhatáskémiai Osztály
Budapest

Akrilát és akrilamid típusú monomerek impulzusradiolízise híg vizes és ciklohexános oldatokban

Írta: Dajka Katalin

Készült a Veszprémi Egyetem Általános és Szervetlen Kémia iskolája keretében

Témavezető: Dr. Takács Erzsébet

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Veszprém,

a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el

Veszprém,

.....
A Bíráló Bizottság elnöke

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

.....
Az EDT elnöke

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Takács Erzsébetnek, aki az impulzusradiolízis témában megszerzett tudása legjavát adta át. Önzetlen és következetes támogatására PhD munkám minden szakaszában számíthattam.

Ezúton szeretném hálámat kifejezni Wojnárovits Lászlónak az értékes és gyümölcsöző konzultációkért, melyek elősegítették elméleti tudásom gyarapodását.

Köszönet illeti Hargittai Pétert az impulzusradiolízis mérések során nyújtott áldásos segítségéért. Iróniája számos nehéz percen segített át.

Hálás vagyok Horváth Attilának és a Veszprémi Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Tanszék oktatóinak elméleti tudásom gyarapításáért.

Szintén hálával tartozom Koczogné Horváth Évának praktikus tanácsaiért, melyek nélkül a laboratóriumi munka nem okozott volna annyi örömet.

Köszönet illeti a Sugárhatáskémiai Osztály valamennyi dolgozóját, akik biztatására mindig számíthattam.

Szeretettel gondolok az Általános és Szervetlen Kémia Tanszék valamennyi dolgozójára. Kedvességük pillanatokká zsugorította a Veszprémben eltöltött időt.

Végül szeretném megköszönni családomnak a végtelen szeretetet és támogatást.

Tartalomjegyzék

1.Bevezetés	6
2. Irodalmi összefoglalás	8
2.1. A gyökös polimerizáció	8
2.1.1. A láncnövekedési sebességi együttható meghatározása	11
2.1.2. A lánczáródási sebességi együttható meghatározása	14
2.2. Iniciálás nagyenergiájú sugárzással	17
2.2.1. A víz radiolízise és a radiolízis köztitermékek jellemzése	17
A hidratált elektron	18
A hidroxilgyök	19
A diffúzió hatása a bimolekuláris reakciók sebességi együtthatójára	20
A hidrogénatom	21
2.3. A ciklohexán radiolízise	24
2.4. Az impulzusradiolízis technika	26
2.5. A vinil típusú vegyületek oldatainak radiolízise	29
3. Célkitűzések	34
4. Kísérleti eszközök és módszerek	36
4.1. Felhasznált anyagok és előkészítésük	36
4.2. Mérőrendszerek és eszközök	38
4.3. Dozimetriai mérések	40
5. Kísérleti eredmények és értékelésük	42
5.1. Reakciók vizes oldatokban	42
5.1.1. Reakció hidratált elektronnal	42
5.1.2. Reakció hidrogénatommal	52
5.1.3. Reakció hidroxilgyökkel	62
5.2. Reakciók ciklohexános oldatokban	70
5.2.1. Az oxigén jelenlétének hatása	71
5.2.2. A ciklohexilgyök reakciója az n-butil-akrilátnál hosszabb oldalláncú akrilátok esetén	74
6. Összefoglalás	82
7. Irodalomjegyzék	87
8. A doktori (PhD) értekezés tézisei	95
9. PhD thesis	100

Akrilát és akrilamid típusú monomerek impulzusradiolízise híg vizes és ciklohexános oldatokban. Értekezésem alapjául szolgáló kutatómunka során főként a (met)akrilamid típusú monomerek reakcióit vizsgáltuk a víz radiolízis közttermékeivel híg vizes oldatokban. A gyors reakciók követése impulzusradiolízis módszerrel történt. Az átmeneti fényelnyelési színeképeket és a kinetikai görbéket értékelve megállapítottuk, hogy a hidratált elektront a monomer karbonil csoportja fogja be. Az elektronaddukt savas közegben reverzibilisen, semleges és lúgos közegben irreverzibilisen protonálódhat. A H-atom és a OH-gyök addíciójában, mely a C=C kötés β -szénatomján következik be, hasonló tényezők befolyásolják a kinetikai együtthatókat. Az addícióban α -karboxi-alkil típusú gyökök képződnek. Az akrilamid típusú monomerekről szerzett ismereteinket további monomereket tanulmányozva általánosítottuk. Ciklohexános oldatokban vizsgáltuk a (met)akrilsav észterek – nézetünk szerint – gyökös mechanizmusú polimerizációjának kezdeti lépéseit. Akrilátok esetén a monomerkoncentráció-növelés arányában válik meghatározóvá a gyök-monomer reakció (dimergyök-képződés) a gyökök eltűnésében. A nagyobb méretű gyökök lánczáródási sebessége együtthatója a lassabb mozgékonyaságuk következtében csökkent. A polimerizációsebesség és az akrilátok észtercsoport szénatomszáma között lineáris kapcsolat van. A metakrilátok jelentősen kisebb reaktivitásúak a szabad gyökös polimerizációban, mint az akrilátok.

Pulse radiolysis of acrylic acid ester and acrylamide type monomers in dilute aqueous and cyclohexane solutions. In this study mainly the reactions of the short-lived intermediates of water radiolysis with (meth)acrylamides were investigated in dilute aqueous solutions. The fast reactions were followed by pulse radiolysis method. On the basis of the transient absorption spectra and the kinetic curves we found that the hydrated electron adds to the carbonyl group of the monomer. The electron adduct reversibly protonates in acidic solutions while in neutral and alkaline solutions the protonation is irreversible. The H atoms and the OH radicals add to the β carbon atom of the C=C bond forming α -carboxyalkyl type radicals and similar factors determine the values of the reaction rate coefficients in both reactions. For generalization our investigations were extended to other conjugated molecules with similar chemical structure. The first steps of the free radical polymerization of the (meth)acrylic acid ester type monomers were studied in cyclohexane solutions. For acrylates the probability of the radical-monomer reaction (the formation of the dimer radical) becomes higher with increasing the monomer concentration. The rate coefficients of the termination for the radicals with greater molecular size is reduced due to their smaller mobility. A linear relationship was found between the number of the carbon atoms in the ester alkyl group and the polymerization rates of the acrylates. The reactivity of the methacrylates in polymerization is lower compared to the reactions of acrylates.

Impulsradiolyse von Acrylatmonomeren und Acrylamidmonomeren in verdünnten wässrigen Lösungen und in Cyclohexanlösungen. Der Schwerpunkt meiner Forschungsarbeit lag in der Untersuchung von Reaktionen von (Meth)acrylamidmonomeren mit Zwischenprodukten aus der Radiolyse von Wasser in verdünnten wässrigen Lösungen. Die Untersuchung der oben genannten schnell ablaufenden Reaktionen wurde mittels Impulsradiolyse realisiert. Nach dem Auswerten der transienten Absorptionsspektren und der kinetischen Ergebnisse wurde festgestellt, dass das hydratisierte Elektron von dem Carbonylkohlenstoff des Monomeren eingefangen wird. In sauren Medien wird das Elektronaddukt reversibel protoniert, während das Protonieren in neutralen und basischen Lösungen irreversibel ist. In der Addition des Wasserstoffatoms und des Hydroxiradikals – die an dem β -Kohlenstoffatom der C=C Doppelbindung erfolgt – werden die kinetische Koeffizienten durch ähnliche Faktoren beeinflusst. Bei der Addition werden α -Carboxyalkylradikale gebildet. Unsere über die Acrylamidmonomeren gewonnenen Kenntnisse haben wir mittels weiterer, an verschiedenen Monomeren durchgeführten Untersuchungen verallgemeinern können. In Cyclohexanlösungen wurden die Anfangsschritte der Polymerisation von (Meth)acrylsäureestern, die über Radikalbildungen verläuft, analysiert. Bei den Acrylaten wird im Verschwinden der Radikale die Radikal-Monomer Reaktion (Entstehen von Dimerradikalen) mit zunehmender Monomerkonzentration zum entscheidenden Faktor. Der Terminierungskoeffizient der größeren Radikale nimmt wegen ihrer kleineren Mobilität ab. Eine lineare Korrelation wurde zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Estergruppe der Acrylate festgestellt. Die Methacrylate weisen in der Polymerisation eine wesentlich geringere Aktivität auf als die Acrylate.

1. Bevezetés

Kutatómunkánk során akrilamid és akrilsav észter típusú monomereket vizsgáltunk, melyek felhasználása a nagyenergiájú sugárzást, nevezetesen **elektron- és γ -sugárzást** alkalmazó ipari eljárásokban az utóbbi évtizedekben dinamikusan fejlődik (*Mehnert, 1996*). Legfontosabb felhasználási területük a polimerek sugárzásos térhálósítása és a sugárzásos felületkezelés, valamint hidrogélek szintézise. A metakrilátok gyakran alkalmazott adalékok a poli(vinil-klorid), a polipropilén és a polietilén (PVC, PP, PE) sugárzásos térhálósításakor, mert a monomeradagolás egyrészt a térhálósítási dózis nagymértékű csökkentését teszi lehetővé, másrészt (pl. PVC esetén) lágyítószerként viselkedve megkönnyíti a térhálósítandó polimer feldolgozását. A sugárzásos felületkezelésnél a bevonat (festék) előállításakor, sugárzással térhálósodó monomert alkalmaznak oldószer helyett. A bevonat keményítésére alkalmazott elektronszórásos eljárás energiafelhasználása lényegesen kisebb, mint a hagyományos oldószer–elpárologtatásos technológiáknál használatos kemencéké. Kisebb a környezetszennyezés is, ha az oldószert akriláttal helyettesítik. Ennél a technikánál a bevonat ellenállóságát, termikus és mechanikai tulajdonságait a felhasznált monomer minősége határozza meg.

Biológiai anyagokkal összeférhető anyagok, biopolimerek és hidrogélek előállítása az akrilamid típusú, illetve vízzoldható monomerek egyik új és folyamatosan bővülő alkalmazási területe. Vizes oldataikat nagyenergiájú sugárzással kezelve hidrogélek állíthatók elő, melyek gyógyászati alkalmazás szempontjából fontos jellemzője a biológiai anyagokkal való összeférhetőség mellett a nagy duzzadóképeség. Előállítható belőlük szabályozott hatóanyag-leadást biztosító, gyógyszert tartalmazó gél. Előnyük, hogy nem tartalmaznak a polimerben maradó iniciátort, illetve szenzibilizátort továbbá egyes esetekben a termék sterilizése a keresztkötések kialakulásával egy időben végbemehet (*Clough, 2001*).

Kinetikai együtthatóik meghatározása (*Van Herk, 2000*) és az adatok kémiai és fizikai-kémiai értékelése elősegíti a megfelelő (met)akrilát adalék kiválasztását, valamint a polimerizáció és a polimer-tulajdonságok szabályozását. Polimerizációkinetikájuk vizsgálata tehát nemcsak elméleti, hanem gyakorlati szempontból is fontos.

A közelmúltban kidolgozott nagy időfelbontású módszerekkel lehetővé vált a gyors reakciók – ezen belül a polimerizáció – kinetikai jellemzése az eddigi módszereknél pontosabban és eredményesebben. Az alkalmazott impulzusradiolízis (pulse radiolysis, PR) az úgynevezett "after-effect" technikák családjának tagja (*Nikitin és Evseev, 1999; Andrzejewska és mtsi, 2001; Takács és mtsi, 2000.a*). Segítségével a polimerizáció kezdeti szakaszának tanulmányozása a vizsgálandó rendszer összetettségét növelő iniciátor nélkül megvalósítható és a köztitermék-koncentráció közvetlenül mérhető UV-VIS spektroszkópiával. A kinetika követésére a teljes spektrális tartomány rendelkezésre áll.

Az MTA KK Izotóp- és Felületkémi Intézetében hosszú ideje végeznek reakciókinetikai és polimerizáció-kinetikai kutatásokat. Tanulmányozták a (met)akrilát típusú monomerek víz radiolízis köztitermékekkel (hidratált elektronnal, hidrogénatommal és hidroxilgyökkel) való reakcióit és a monomerek polimerizációját (lánczáródási és láncnövekedési sebességi együtthatók) szerves oldatokban. Doktori munkám során e kutatómunkába kapcsolódtam be és tanulmányoztam eddig nem vizsgált monomereket.

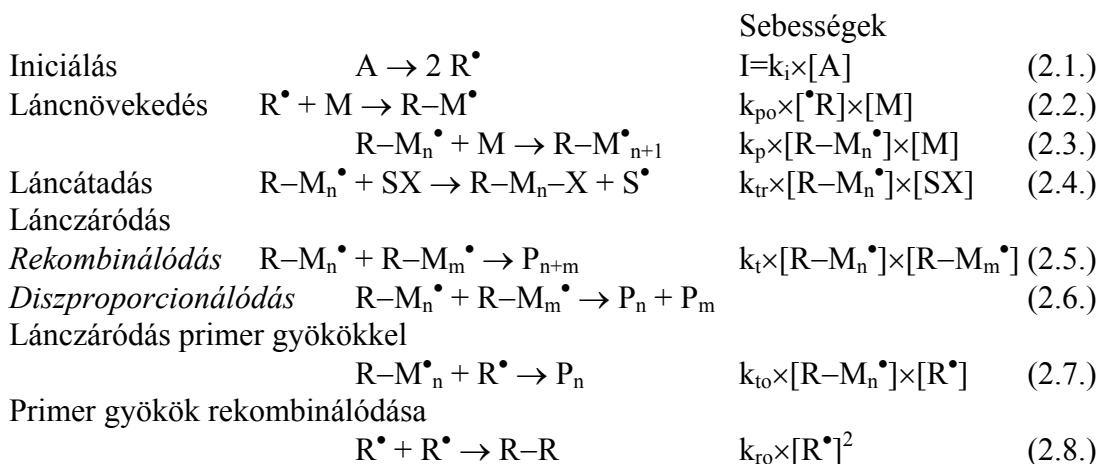
A hidrogélképző (met)akrilamid és (met)akrilát típusú monomerek reakcióit híg vizes oldataikban tanulmányoztuk PR-rel. Vizes oldatokban vizsgáltuk a már említett köztitermékek reakcióit, továbbá a (met)akrilát típusú monomerek nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizációjának kezdeti lépéseit híg ciklohexános oldatban.

Munkánkban kerestük a kiválasztott monomerek szerkezete és az átmeneti fényelnyelési színeképek közötti kapcsolatot. Meghatároztuk a nagyenergiájú sugárzás hatására végbemenő kémiai reakciók sebességi együttható értékeit, majd összevetettük azokat az irodalmi adatokkal és összefüggést kerestünk a monomer vegyületek szerkezete és kinetikai tulajdonságai között.

2. Irodalmi összefoglalás

2.1. A gyökös polimerizáció

A gyökös polimerizáció elemi lépései megegyeznek a klasszikus láncreakciók elemi lépéseivel:



ahol I a láncindító reakció sebességét, A az iniciátort, R^\bullet a primer gyököt, k_i az iniciálás sebességi együtthatóját, M a monomert, $R-M^\bullet$ a növekvő polimer gyököt, $R-M_n^\bullet$, $R-M_m^\bullet$ és $R-M_{n+1}^\bullet$ a különböző számú monomer egységet tartalmazó gyököket, k_{po} és k_p a megfelelő láncnövekedési lépés sebességi együtthatóját, SX az oldószert, illetve a rendszerben lévő egyéb anyagot, k_{tr} a láncátadás sebességi együtthatóját, P_{n+m} , P_n , P_m és RR a további növekedésre nem képes polimerláncokat, k_{to} és k_t a megfelelő lánczárási reakciók sebességi együtthatóit és k_{ro} a primergyökök rekombinálódásának sebességi együtthatóját jelöli.

A szabad gyökös polimerizáció iniciálható fotokémiai, termikus, redoxi módszerrel, illetve nagyenergiájú sugárzással. Az utóbbi esetben az iniciáláshoz szükséges energiát a sugárzás szolgáltatja. A sugárzás hatására az anyagi rendszerben szekunder elektronok jönnek létre, melyek úgy veszítik el környezetüknél nagyobb energiájukat, hogy a rendszer atomjainak elektronfelhőit gerjesztik. Ha az elektronok energiája a legkisebb gerjesztett szint energiája alá csökken, további energiaátadás csupán a vibrációs-rotációs szinteken lehetséges. Ezúton érik el a termikus egyensúlyt környezetükkel. Ezen termikus elektronok sorsa: rekombinálódás kationokkal, illetve befogódás molekulákon.

Az iniciátor adagolást igénylő reakció során a polimerizáció hőmérséklete gyakran eltér a láncnövekedési lépés ideális hőmérsékletétől, mivel a reakció hőmérsékletét az iniciátor bomlási hőmérséklete szabja meg. Ez az oka, hogy hőérzékeny monomerek polimerizációjának iniciálása gyakran hagyományos módszerekkel nem oldható meg. Számításokkal nehezen határozható meg az iniciátor megfelelő mennyisége, mivel az

iniciátorhatékonyság nem független a hőmérséklettől, a nyomástól, a konverziótól és feltehetőleg az oldószertől sem (*Buback és mtsi, 1994.a*). A nagyenergiájú sugárzásos iniciáláskor a láncreakció elindításához iniciátor nem szükséges. Lehetővé válik továbbá a más módokon nem polimerizálható monomerek polimerizációja is (*Charlesby, 1960*). Mivel a primer gyökök mennyiségét kizárólag a sugárzás intenzitása határozza meg az adott pillanatban, ezért a reakció a többi iniciálással ellentétben szabályozható, a sugárzás leállításával az iniciálás le is állítható. További előnye, hogy a reakcióhőmérséklet korlátozás nélkül választható, mivel az iniciálás független a hőmérséklettől.

A sugárzással iniciált polimerizáció mechanizmusa lehet gyökös, kationos és anionos egyaránt, mivel a mechanizmus elsősorban a monomer kémiai tulajdonságainak és a polimerizáció körülményeinek (az oldószerek, a hőmérséklet, az adalékok típusa és koncentrációja) függvénye (*Patai, 1989, Tabata, 1989*). Így a polimerizáció körülményeit változtatva a polimerizációmechanizmus is befolyásolható. Bár előfordul, hogy több mechanizmussal történik a polimerizáció, például Roger és mtsi (*1986*) ciklohexil-akrilát (CHA) polimerizációját tanulmányozva azt találták, hogy a polimerizáció gyökös és ionos mechanizmussal egyidejűleg is végbemehet.

A polimerizáció a konverziót tekintve három tartományra bontható: a kis, az átmeneti és a nagy konverziójú tartományokra. Az adott polimerizációs lépés fizikai és kémiai szakaszra bontható: az előbbiben a reakció partnerek egymáshoz diffundálnak (k_{diff}), az utóbbiban egy aktiválási gáton át reagálnak ($k_{kémiai}$). A láncnövekedési sebességi együttható értékét a polimerizáció kis és átmeneti tartományában a kémiai reakció, nagy konverzió esetén a diffúzió határozza meg. A lánzcáródás mindig diffúziószabályozott folyamat, bár mechanizmusa eltérő lehet az egyes konverziós tartományokban (*Buback és mtsi, 1992, 1999*).

A szabad gyökös polimerizáció kinetikájának tanulmányozására gyakran fotokémiai és sugárzásos iniciálást alkalmaznak. Nagy számban vannak olyan gyakran használt monomerek, melynek kinetikai együtthatóinak meghatározása komoly kihívást jelent és kinetikai adataik elfogadhatóvá kizárólag több egymástól független méréssel válhatnak (*Buback és mtsi, 1988.a*). A szakirodalomban (*Brandrup és mtsi, 1999*) közölt sebességi együttható értékek azonos mérési technika mellett is tapasztalható nagy szórása megnehezíti az adatok értékelését (*Buback és mtsi, 1992*). Az adatok különbözősége egyrészt arra vezethető vissza, hogy a korábbi vélekedéssel (*Schubert, 1976*) ellentétben a sebességi együtthatók nem függetlenek a polimerizáció egyéb paramétereitől. Például a lánzcáródás sebességi együtthatója, k_t értéke függ a rendszerben jelenlévő polimertől, azaz a

konverziótól, a polimer mátrix molekulatömegétől és a gyökök polimerizációfokától. Azonos mérési módszer alkalmazása esetén az eltéréseket valószínűleg a nagyszámú eltérő mérési paraméter különbözősége okozza. Másrészt a különböző mérési technikák eltérő mérési körülményeket igényelnek. Ebből ered a publikált polimerizációmechanizmusok és sebességi együtthatók gyakran jelentős különbözősége (*Buback és mtsi, 1988.a*).

A IUPAC erre a célra alakult munkabizottsága egy átfogó programot dolgozott ki, amelyben a legszélesebb körben tanulmányozott monomerek, például a sztírol (St) és a metil-metakrilát (MMA) sebességi együtthatóiról felhalmozott adatokat hasonlították össze. Javaslatot tettek arra, hogy mely mérési módszerek használatával kaphatók a legmegbízhatóbb eredmények (*Gilbert, 1996; Beuermann és mtsi, 2000*). A javasolt módszerek k_p meghatározására a PLP-SEC (pulse laser polymerization with size exclusion chromatography: móltömegeloszlás méréssel kiegészített impulzus lézer polimerizáció) és a polimerizációsebesség mérésével kiegészített EPR (electron spin resonance spectroscopy) módszer.

Sem az iniciálás, sem a lánczáródás sebességi együtthatójának meghatározására nem sikerült azonban eddig megbízható és általánosan alkalmazható módszert találni.

2.1.1 A láncnövekedési sebességi együttható meghatározása

A láncnövekedés során a szabad gyök a kettős kötést tartalmazó monomer egységre addicionál, miközben további növekedésre képes, az eredeti gyöknél eggyel több monomeregységet tartalmazó gyök képződik. A láncnövekedési sebességi együttható, k_p értékét mind a szabad gyök, mind a monomer reaktivitása befolyásolja (North, 1966).

A k_p értékek meghatározása a szabad gyökös polimerizáció teljes tartományában egyetlen módszerrel nem lehetséges. A klasszikus kinetikával jól definiálható kis konverzió tartományára a térben megszakított polimerizáció (SIP), az impulzus lézer polimerizáció (PLP), az időben felbontott (time-resolved) impulzus lézer polimerizáció (TR-PLP), és a PR alkalmazható.

Stacionárius mérésekkel, például a monomerfogyás, polimerképződés mérésével a k_p^2/k_t értékek határozhatók meg. Ezzel a módszerrel k_p és k_t nem választhatók el egymástól a stacionárius gyökkoncentrációk közvetlen meghatározása nélkül. Erre az ESR spektroszkópia alkalmazható. A pszeudostacionárius módszerek a fentiekkel szemben a két polimerizáció kinetikai együtthatót a hagyományostól eltérő kombinációban szolgáltatják (Olaj és Zifferer, 1992).

Az utóbbi időben leggyakrabban alkalmazott technikává a *PLP-SEC* vált (Olaj és mtsi, 1987). Előnye, hogy elméleti háttére kevés feltételezésen alapul és más technikákkal szemben a k_p a k_t -től függetlenül meghatározható. A módszert először Olaj és mtsi (1987) mutatták be. A mérés menete röviden a következőképpen írható le. A fotoiniciátort tartalmazó mintára rövid időtartamú periodikus lézer impulzusokat bocsátva primer gyököket állítanak elő. A két impulzus közötti időintervallumban (t_0) a gyökök láncnövekedési reakciókban vesznek részt, miközben az eredő gyökkoncentráció a gyökök egymásközi lánczáródása következtében csökken. A gyökkoncentráció periodikusan ismétlődő értéket mutat az idő függvényében. A ~2 %-os konverziót, illetve L_I polimerizációfokot elérve meghatározzák a képződött polimer móltömeg-eloszlását. A két impulzus közötti (t_0) láncnövekedési reakciók száma:

$$L_I = i \times k_p \times t_0 \times [M] \quad i=1, 2, 3 \dots \quad (2.9.)$$

ahol $[M]$ a monomer koncentráció.

A gél permeációs kromatográfia (GPC) alkalmas az ismételt lézerimpulzusos iniciálással előállított polimerminták közvetlen molekulatömeg-eloszlásának, illetve polimerizációfokának meghatározására (Buback és mtsi, 1992, 1999). A PLP-GPC technika kidolgozóit azt találták, hogy a GPC-görbe inflexiós pontja azonos L_I -vel.

A legnagyobb körültekintést a L_r -becslés igényli a GPC-görbéből, bár kalibrációval növelhető a pontosság. Nehézséget jelenthet a görbe kiszélesedése a fotonabszorpció és a gyökképződés közötti időkéésés következtében. Az érzékenyítők kémiai szerkezete közötti különbség nincs hatással az eredményekre (*Olaj és mtsi, 1987*). A móltömeg-eloszlások méréséhez szűk móltömeg-eloszlású standard polimer kalibrálósorozat szükséges.

A PLP-SEC széleskörű alkalmazhatóságát korlátozza, hogy egyelőre csupán a homogén polimerizáció k_p adatainak meghatározására elfogadott technika. A módszer kiterjesztésének egyik korlátja a heterogén rendszerek kismértékű optikai áteresztőképessége (*Botman és mtsi, 1998*). Az alkalmazhatóságát tovább nehezíti, hogy a széles körben vizsgált monomerekkel (St, MMA) ellentétben a közvetlen SEC kalibrációhoz nem állnak rendelkezésre standardok (*Beuermann és mtsi, 2000*). A kalibráció ilyen esetekben univerzális kalibrációt követő transzformálási számításokkal (ahol a k_p -meghatározás pontosságát a számításokhoz használt adatok pontossága befolyásolja, *Hutchinson és mtsi, 1998*), illetve a SEC rendszerbe újabb detektorok beépítésével megvalósítható. Alkil-metakirlátok homopolimerizációjáról a két SEC kalibrációs módszer körültekintő alkalmazással megfelelően pontos adatokat szolgáltat és jó egyezésben van a IUPAC munkabizottság által elfogadott eredményekkel (*Zammit és mtsi, 1998*).

Alkil-metakrilátok tömbpolimerizációját PLP-SEC módszerrel vizsgálva azt találták, hogy az észter-csoport méret-növekedésével arányosan növekedik k_p értéke (*Beuerman és mtsi, 2000*). Zammit és mtsi (*1998*) hasonló összefüggést találtak, melyet az aktiválási energia változása hatásaként értékelték.

Az alkalmazott oldószer k_p -értékre gyakorolt hatásáról ellentmondó véleményeket közöltek. Morrison és Davis (*2000*) etil-2-hidroximetil-akrilát szabad gyökös polimerizációját vizsgálták oldatban három különböző oldószert alkalmazva. Megállapításuk szerint az oldószer észrevehetően megváltoztatja a k_p értékét. Feltevésük szerint az oldószer minősége hatással van a monomer és a láncnövekedésre képes gyök közötti kölcsönhatás erősségére az átmeneti állapotban. PLP-módszerrel vizsgálva MMA-t és St-t, Zammit és mtsi (*1997*) megállapították, hogy az oldószer nemcsak a k_p -t, hanem az aktiválási energiát és a preexponenciális együtthatót is befolyásolhatja. Olaj és mtsi szerint az oldószer hatása a k_p -re az általuk vizsgált rendszerekben kisebb a feltételezetténél, továbbá egyedi eseteken kívül a k_p kismértékben ugyan, de kisebb, mint tömbfázisban (*Olaj és mtsi, 1999*).

Vinil-acetát (VA) esetén a monomer nagy k_p értékén túl a nagy k_t szintén korlátozza a mérési módszer alkalmazását. Ilyen esetben megoldást az iniciátorkoncentráció kis értéken tartása, az iniciátorok és a monomer koncentráció változtatása jelenthet (*Hutchinson és mtsi, 1994*).

A különböző ismétlési sebességű lézerpulzusokkal lehetővé válik k_p és k_t független meghatározása. Figyelemmel kell lenni azonban arra, hogy a sötét periódusokban elkerüljék az iniciátor termikus bomlását, ezért a mérések csak viszonylag kis hőmérsékleten kivitelezhetők. A módszer nem alkalmas kis nyomásokon a kinetikai együtthatók meghatározására. Ekkor ugyanis a k_t viszonylag nagy, a k_p pedig viszonylag kicsi, melyek együttesen kis konverziót eredményeznek nagy ismétlési sebességek esetén. Megoldást jelenthet a nyomásnövelés (3000 bar-nál nagyobb nyomás), így mindkét kinetikai együttható a konverziót növelő módon változik (*Buback és mtsi, 1994.b*).

A TR-PLP (időben felbontott, Time Resolved) módszerrel lehetőség van a polimerizáció követésére és a kinetikai együtthatók meghatározására a nagyobb konverziók tartományában (*Buback és Degener, 1993*). A TR-PLP eljárásnál a monomer (*Beuermann és mtsi, 1995*) vagy a polimer (*Buback és Schweer, 1989*) vegyértékrezgését μ s-időfelbontású FTIR vagy NIR spektroszkópiával követve a konverzió meghatározható. Az etilén-polimerizáció esetén mind a k_p , mind a k_t értéke csökken az impulzus után az idő függvényében (*Buback és Schweer, 1988.b*). Ez feltehetően abból ered, hogy az együtthatók értékét a szegmentális, translációs és a reakció diffúzió az egyes konverziós tartományokban eltérően befolyásolja. A viszkozitás-növekedés csökkenti k_p értékét a konverzió előrehaladtával, bár függése a kis konverziók esetén kismértékű vagy nem tapasztalható. A módszer ugyan nagy konverzióig alkalmazható a polimerizáció követésére, azonban az alkalmazott igen bonyolult közvetett számítási módszer korlátozott pontossága csökkenti a számított sebességi együtthatók megbízhatóságát.

Az ESR technika szintén alkalmas a k_p - k_t meghatározására a kis konverziók tartományában. A technika előnye, hogy közvetlen felvilágosítással szolgál nemcsak a szabad gyökök koncentrációjáról, hanem szerkezetéről és tulajdonságairól, valamint a szennyező anyagok jelenlétéből eredő reakciókról is (*Noda és mtsi, 1998*). A láncnövekedésben résztvevő aktív gyökök koncentrációja közvetlenül követhető és a móltömegeloszlás a rendszer kis mennyiségű mintájának SEC-elemzésével történik.

Az ESR technika azonban kizárólag akkor alkalmazható, ha a monomer kis polaritású, az ESR-jel megfelelően keskeny és az átlagos k_t viszonylag kicsi. A gyakorlati megvalósítást nehezíti, hogy érzékeny a kísérleti körülmények legapróbb megváltozására és a szisztematikus hibákra (*Tonge és mtsi, 1998*). *Beuermann és mtsi (2000)* szerint ez a technika a polimerizáció körülményeinek gondos megválasztásával szolgáltat a PLP-SEC technikával meghatározott és az IUPAC munkabizottság által elfogadott kinetikai együtthatókkal megegyező adatokat.

2.1.2. A lánczáródási sebességi együttható meghatározása

A szabad gyökös polimerizáció bimolekuláris lánczáródása általában diffúziószabályozott folyamat. Két mechanizmus ismeretes a lánczáródásra: a rekombinálódás és a diszproporcionálódás. Az előbbiben a szabad gyökök párosítatlan spinű részei kovalens kötést képeznek. Diszproporció során egy β -hidrogén vándorol az egyik gyökről a másikra, miközben egy telített és egy láncvégi telítetlen kettős kötést tartalmazó polimer lánc jön létre. Az egyes mechanizmusok részaránya a lánczáródásban a képződött polimer végcsoportjainak elemzésével kísérleti úton meghatározható (North, 1966). A mechanizmusok részarányának ismerete segíthet a polimerszerkezet és a polimer tulajdonságai közötti kapcsolat alaposabb értelmezésében (Allen és mtsi, 1989).

A szabad gyökök közötti lánczáródásokat makroszkopikus és mikroszkopikus közelítéssel is értelmezni szokták. Az átlagos lánczáródási sebesség makroszkopikusan a növekvő gyökök eltűnési sebessége alapján írható le:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = -2 \langle k_t \rangle [R^\bullet]^2 \quad (2.10)$$

ahol $[R^\bullet]$ a szabad gyökök átlagos koncentrációja. Mikroszkopikus szinten a diffúziószabályozott lánczáródás a Smoluchowski-egyenlettel jellemezhető:

$$k_t^{ij} \propto D_{ij} r_{ij} \quad (2.11.a)$$

ahol D_{ij} a szabadgyökök közötti kölcsönös diffúzió sebességi együtthatója, r_{ij} a befogási sugár, k_t^{ij} az i és j polimerizációfokú gyökök közötti mikroszkopikus lánczáródás sebességi együtthatója.

A mikroszkopikus és a makroszkopikus közelítés közötti kapcsolat:

$$\langle k_t \rangle = \frac{\sum_{i,j} k_t^{ij} \times [R_i] \times [R_j]}{(\sum_i [R_i])^2} \quad (2.11.b)$$

ahol $\langle k_t \rangle$ a lánczáródás makroszkopikus sebességi együtthatója, $[R_i]$ és $[R_j]$ az i és j hosszúságú gyökök koncentrációja.

Olaj és mtsi által kidolgozott módszerek egyikében a tömeg szerinti polimerizációfok (P_w) és a polimerizáció terméke (R_p) között a k_p^2/k_t összefüggéssel teremtenek kapcsolatot. A k_t kiszámításához a polimerizálódó rendszer móltömegeloszlását használják fel (Olaj és Schöll-Bitai, 1989). A másik módszerükben lézerrel iniciált pszeudostacionárius polimerizációt valósítanak meg. Ez azt jelenti, hogy az impulzusok közötti időkülönbség nagy. Ilyen körülmények között történik a lánchossztól függő k_t meghatározása az elméleti lánchosszeloszlás görbéhez történő illesztéssel (Olaj és mtsi, 1999.a).

A lánczáródási sebességi együtthatók irodalmi értékei között a k_p értékeknél is nagyobb a szórás (Olaj és Vana, 1998). A szórást a makrogyökök mozgékonyágát befolyásoló paraméterekre, úgymint az iniciátor koncentrációra, a polimer-monomer-oldószer rendszerben lévő kölcsönhatásokra, a közeg viszkozitására (North, 1966), a hőmérsékletre, a lánc rugalmasságára és az esetleg jelenlévő láncátadás sebességi együtthatójára vezetik vissza (de Kock és mtsi, 1997; Nikitin és Evseev, 1999). Fordított arányosságot állapítottak meg például az oldat viszkozitása és a lánczáródási sebességi együttható értéke között metil-metakrilát és egyes alkil-akrilátok esetében (North, 1966).

Hosszú ideje tanulmányozzák, hogyan hat a lánczáródó gyökök k_t -értékeire a lánc rugalmassága és tömege (Mahabadi és O'Driscoll, 1977). A jelenségek leírása és értelmezése azonban nem egységes és a nagy konverzió tartományában, valamint az egészen kis konverzióknál eddig kevés monomer k_t -értékét határozták meg.

A polimerizációt a korábbiakban említett FTIR-spektroszkópiával kiegészített TR-PLP-vel tanulmányozták. A polimerizálódó rendszerben a monomer koncentrációját infravörös spektroszkópiával, míg a polimer termék móltömeg-eloszlását SEC-vel követték. Az iniciátorhatékonyságot a sztírol tömbfázisú polimerizációjára meghatározott értékekkel becsülték (Beuermann és mtsi, 1999).

A PLP-MWD (molecular weight distribution: móltömegeloszlás méréssel kiegészített impulzus lézer polimerizáció) technika körülményessége miatt megkísérelték az SP-PLP módszer továbbfejlesztését a k_t lánchossz-függésének tanulmányozásához. Az SP-PLP módszerrel egyetlen impulzus hatását vizsgálják a monomer koncentráció, $[M]$ nagy időfelbontású követésével, majd illesztéses módszerrel jutnak k_t értékéhez. A körülményes értékelés következtében azonban a módszer pontossága nem kielégítő (Buback és mtsi, 2000).

Buback és mtsi (2002) újabb közleménye szerint az egyetlen impulzus után a $[M]$ -változást NIR spektroszkópiával mérve a k_t/k_p értékek nyerhetők, melyekből a PLP-SEC mérésekkel kapott k_p adatok ismeretében k_t -t meghatározták metil-akrilát (MA) és dodecil-akrilát (DA) monomerekre. A módszer kizárólag nagy k_p értékű és kis k_t értékű monomerek tanulmányozására alkalmas, ekkor ugyanis a pontos mérésekhez elengedhetetlen nagy jel/zaj viszony érhető el (Buback és mtsi, 2002). Megállapították továbbá, hogy k_t csökken a nyomásnövekedés hatására.

A k_t már a kis konverziós tartomány kezdetén diffúzió-szabályozott, ahol a szegmensdiffúzió és a kémiai reakció nagyon gyors. Abban az esetben, ha a konverzió előrehaladtával a rendszer jelentősen viszkózusabbá válik, a diffúzió-kontrollált k_t csökkenésével számolnak. Buback által kidolgozott k_t -konverzió összefüggés számos fizikai értelmezéssel bíró paraméter mellett a konverziótól függő viszkozitást is tartalmazza, melynek ismerete hiányában azt független viszkozimetriás vagy diffúziós mérésekkel pótolják (Buback, 1990).

A fent említett módszerek elméletileg lehetővé teszik a gyök lánchossz – idő függés meghatározását: ám a tapasztalatok azt mutatják, hogy az adatok nagyfokú érzékenysége a mérési körülményre, a számítások közvetettsége, körülményessége és bonyolultsága meglehetősen sok párhuzamos mérés átlagolását teszik szükségessé. E módszerek esetén ugyanis nincs lehetőség a gyökkoncentráció-idő függvény közvetlen meghatározására (Nikitin és Evseev, 1999).

2.2. Iniciálás nagyenergiájú sugárzással

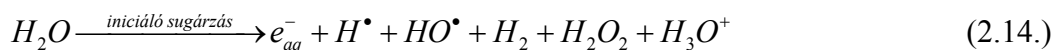
A nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizáció kinetikáját szerves és szervetlen oldatokban egyaránt tanulmányozzák. Ezek közül a jelen értekezés szempontjából fontos oldószerek, a víz és a ciklohexán (CH) szerepét tekintjük át a sugárzásos iniciálásban: az oldószerből sugárzás hatására keletkező, szűkebb értelemben vett iniciálást végző kis élettartamú radiolízis köztitermékek keletkezésének körülményeit és kémiai tulajdonságaikat tárgyaljuk.

2.2.1. A víz radiolízise és a radiolízis köztitermékek jellemzése

Vizes monomeroldatokban az iniciáló részecskék a víz radiolízise során keletkező köztitermékek lesznek. A víz nagyenergiájú fotonokkal vagy töltött részecskékkel kölcsönhatásba lépve ionizálódik, illetve gerjesztődik (*von Sonntag, 1987; Wishart és Nocera, 1998*):



A víz radiolízise során az alábbi közti- és végtermékek keletkeznek (*Schiller, 1971*):

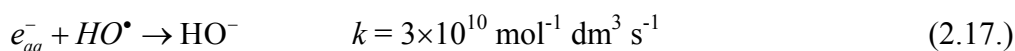
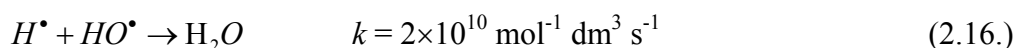


ahol e_{aq}^- a hidratált elektront, H^\bullet a hidrogénatomot és HO^\bullet a hidroxilgyököt jelöli.

Az ionizálódás során a vízmolekulából kilöködik az – úgynevezett – száraz elektron. További ionizálódási és gerjesztési folyamatokat és kinetikusenergia-vesztést követően a száraz elektron a környezetében lévő vízmolekulákat dipólus kölcsönhatásba lépve megközelítően 10^{-11} s alatt rendezi, a kilökött elektron hidratálódik:



A gerjesztett vízmolekula H-atomra és OH-gyökre hasad. A diffúzió-szabályozott folyamatokban a kalitkában képződött gyökök számottevő mennyisége rekombinálódik (*von Sonntag, 1987*):



2.1. táblázat

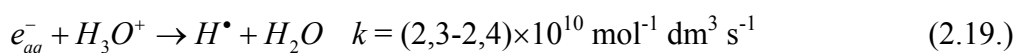
A víz radiolízis köztitermékek és termékek G értékei (von Sonntag, 1987)

Primer gyök vagy termék	G (db/100 eV)
e_{aq}^-	2,65
H^\bullet	0,55
HO^\bullet	2,7
H_2	0,45
H_2O_2	0,7

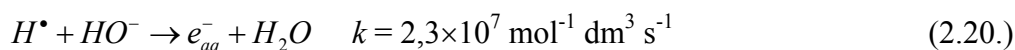
Más részük a kalitkából kilépve a tömbfázis irányába diffundál. Eloszlásukat a tömbfázisban homogénnek tekintjük.



A e_{aq}^- a savas oldatban lévő hidroxóniumionnal reagálva újabb H-atomot képez:



ezzel szemben erősen lúgos közegben a H-atom hidratált elektront eredményez:



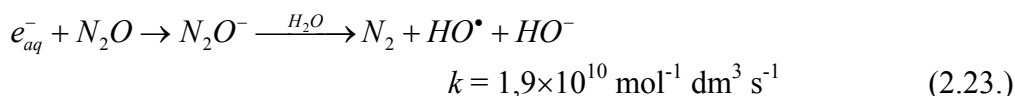
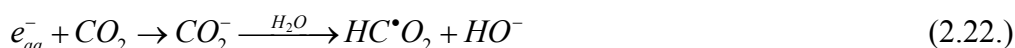
Tehát a pH -változás a e_{aq}^- és a H-atom hozamát ellentétesen befolyásolja.

A radiolízis köztitermékek képződése a sugárkémiai G -értékkel jellemezhető, mely 100 eV-nyi energia elnyelésének hatására képződött intermedierek átlagos száma (2.1. táblázat). A víz radiolízis köztitermékek valamint szerves és szervetlen molekulák reakcióit számos helyen vizsgálják és e folyamatok sebességi együtthatóit adatbázisokban tették közzé (Buxton és mtsi, 1988).

A hidratált elektron

A e_{aq}^- a ma ismert legerősebb redukálószer ($E^0 = 2,77$ V a normál H_2 elektródra vonatkoztatva). Moláris fényelnyelési együtthatója a fényelnyelés maximumánál (720 nm) viszonylag nagy érték, $19000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, megkönnyítve reakcióinak kinetikai spektroszkópiás módszerrel történő követését. A e_{aq}^- a gyorsított elektronok impulzusa után 10^{-11} s-mal már detektálható.

Az O₂, a CO₂ és a N₂O képesek a hidratált elektron befogására:



Kis energiaszinten betöltetlen elektronpályával nem rendelkező molekulákkal a e_{aq}^- meglehetősen lassan reagál. Reakciósebességét feltevések szerint alapvetően az aktiválási entrópia határozza meg és a befogási reakciót alapvetően befolyásolják az akceptor szabad molekulapályái. Ilyen vegyületek a víz, egyes alkoholok és az éterek (*Baxendale és Busi, 1982*).

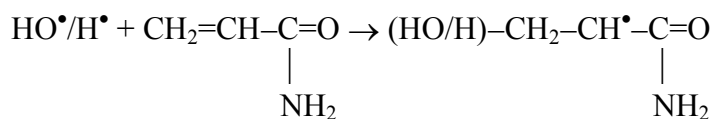
Szerves vegyületekkel reagálva a hidratált elektron nukleofilként viselkedik. Olefineknél a kettős kötésére támad. Képes megnövelni az elektronszívó tulajdonságú halogéntartalmú vegyületek reaktivitását. A reakció eredményeként képződött anion gyorsan halogenidiont tesz szabaddá:



A hidroxilgyök

A OH-gyök a víz radiolízisében képződő legfontosabb és legerősebben oxidáló tulajdonságú köztitermék ($E^0 = +1,9$ vs. NHE). Reakcióinak követését nehezíti, hogy a hidratált elektronnal ellentétben fényelnyelése a távoli UV tartományra korlátozódik és a e_{aq}^- -nál jelentősen kisebb. Így reakciói a termékabszorbanancia követésével vagy kompetíciós módszerrel tanulmányozhatók. Ez utóbbi esetben az összehasonlító reakcióhoz karbonátot, tiocianátot vagy vas(II)-cianidot használnak.

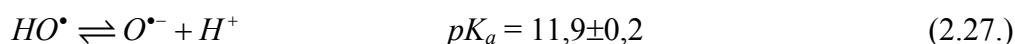
A OH-gyök elektrofilitásából következően előszeretettel lép reakcióba a polarizált kettős kötések nagy elektronsűrűségű részével. Jellemző reakciói a hidrogénelvonás és az addíció. A telített szerves vegyületekkel szemben mutatott nagy H-elvonási hajlam abból ered, hogy ezek a reakciók termodinamikai szempontból exotermek. A OH-gyök addíciós és H-elvonásos reakciói általában a H-atom hasonló reakcióinál nagyobb sebességűek, egyik kivétel (*von Sonntag, 1987*):



$$k_{OH} = 4,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (2.25.)$$

$$k_H = 1,8 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (2.26.)$$

A OH-gyök gyenge savként viselkedve protonált és ionos formában egyaránt létezhet:



A OH-gyök disszociációs állandója számos egyéb termodinamikai adat alapja (Poskrebyshv és mtsi, 2002). Az egyensúlyi reakcióban keletkező OH-gyökhöz hasonló viselkedésű $O^{\bullet-}$ gyökkanion a OH-gyöknél gyengébb oxidálószer és a reakciói sebességi együtthatói kisebbek a OH-gyökénél (Buxton és mtsi, 1988; Hammes, 1974). Például akrilnitril (AN) esetében $k_{OH} = 2,9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ és $k_{O^{\bullet-}} = 2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Buxton és mtsi, 1978).

A diffúzió hatása a bimolekuláris reakciók sebességi együtthatójára

A víz radiolízis termékek reakciói gyorsnak nevezhetők és a reakciók sebességi együtthatói gyakran megközelítik vagy éppen elérik az úgynevezett diffúzió-szabályozott határt. Ezért tartottuk fontosnak e gyors reakciók kinetikájának rövid áttekintését.

A diffúzió szerepét tekintve a reakciók három csoportja különböztethető meg. A reagáló molekulák egymáshoz történő diffúziója elhanyagolható mértékben hat a kémiai folyamat tapasztalt sebességi együtthatójára a reaktivitás-szabályozott reakciókban. Egy reakció akkor tekinthető diffúzió-szabályozott reakciónak, amikor a diffúzió a sebesség-meghatározó folyamat. A két csoport közötti átmenti tartományba tartozó reakciók sebességét a diffúzió és a kémiai reakció egyaránt befolyásolja.

Az utóbbi típusú reakciók esetén, melyek csoportjába Elliot és mtsi szerint (1990) a víz radiolízis-közttermékek reakciói is tartoznak, figyelembe kell venni a diffúzió hatását a kémiai folyamatra a Noyes-egyenletnek megfelelően (Noyes, 1961):

$$\frac{1}{k_{\text{mérés}}} = \frac{1}{k_{\text{diff}}} + \frac{1}{k_{\text{kémiai}}} \quad (2.29.)$$

ahol $k_{\text{mérés}}$ a kísérleti úton meghatározott sebességi együttható, k_{diff} a diffúzió-szabályozott sebességi együttható és $k_{\text{kémiai}}$ a kémiai folyamat sebességi együtthatója.

Ha a reakciósebességet az adott rendszerben döntően a két reagáló molekula diffúziósebessége határozza meg, az egymás felé közeledő A és B molekulák közötti reakció sebességi együtthatója (mértékegysége $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) a következő:

$$k_{\text{diff}} = 1000 \times 4\pi \times N_A \times (R_A + R_B) \times (D_A + D_B) \quad (2.30.)$$

ahol R_A és R_B (nm) az A és B molekulák reakciósugarai, N_A az Avogadro-szám, D_A és D_B A és B reagáló molekulák diffúziós együtthatói ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$).

2.2. táblázat

A víz radiolízis közttermékek diffúzióját jellemző mennyiségek

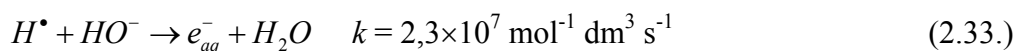
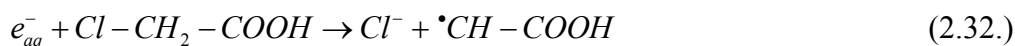
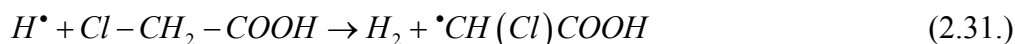
Elliot és mtsi közleménye alapján (1990)

Víz radiolízis gyök	Diffúziós együttható, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (25 °C-on)	Reakció sugár, nm
e_{aq}^-	$4,82 \times 10^{-9}$	0,275
HO^\bullet	$2,2 \times 10^{-9}$	0,22
H^\bullet	$7,0 \times 10^{-9}$	0,13

A hidrogénatom

A H-atom a hidratált elektronhoz hasonlóan redukáló köztitermék, bár annál gyengébben redukáló képességű ($E^0 = -2,4$ vs. NHE). Kedvezőtlen tulajdonsága, hogy nincs jelentékeny fényelnyelése a spektrum kinetikus spektrofotometriával mérhető tartományában. Reakcióit főként versengő módszerrel tanulmányozták.

Az első különbséget a H-atom és a e_{aq}^- között a klór-ecetsavas reakciójuk PR-vizsgálata fedte fel. A különbség abban mutatkozik, hogy a H-atom reakciójában termékként H_2 szabadul fel, míg a hidratált elektronból kloridion keletkezik:

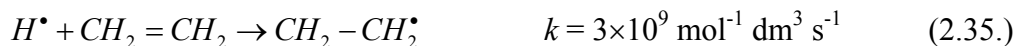


A három reakció versengése következtében a H_2 és a Cl^- hozama *pH*-függő.

Néhány fémiont a e_{aq}^- -hoz hasonlóan képes redukálni, viszont például a Zn^{2+} -t már nem (Wishart és Nocera, 1998). Erősen savas közegben a H-atom oxidálószerként is viselkedhet:



A OH-gyökhöz hasonlóan hajlamos a C=C kötésre történő addícióra:



és telített szerves vegyületekből a H-atom elvonásra:



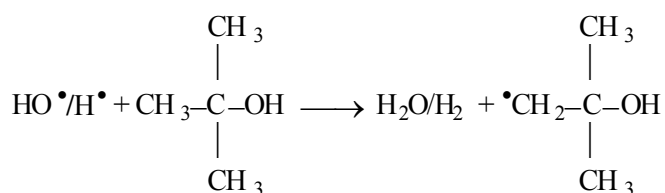
Az utóbbi reakciótípus sebességi együtthatói kisebbek, mint az addícióé és erősen függenek a reakciópartner molekulában lévő C–H kötés erősségétől. A H-elvonási reakciókban mutatott a OH-gyöknél kisebb reakciókészség értelmezése az, hogy a reakció kevésbé exoterm, mint a OH-gyök esetén (von Sonntag, 1987).

Megfelelő adalékokkal lehetőség nyílik a primer gyökök egymástól független tanulmányozására, a redukciós és oxidációs folyamatok elválasztására. A radiolízis termékek elválasztását olyan adalékokkal teszik lehetővé, melyek az egyes intermedierekkel szelektíven reagálva tovább nem, vagy csak nagyon lassan reagáló köztermékeké alakulnak.

A víz és a vizes oldatok radiolízisét megelőzően fontos a vizsgálandó rendszerben oldott oxigén ($[O_2] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) gondos eltávolítása. A H-atom a dimerizálódással versengve ugyanis reagálhat az oxigénnel:



A e_{aq}^- reakcióinak tanulmányozásakor a rendszerbe adalékot, leggyakrabban *terc*-butanolt (*t*-BuOH) juttatnak. A *t*-BuOH reagál a OH-gyökkel és a H-atommal. Mindkét reakcióban kevésbé reakcióképes 2-hidroxi-2,2-dimetil-etil gyök képződik.



$$k(HO^\bullet) = 5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (2.39.)$$

$$k(H^\bullet) = 8 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (2.40.)$$

A OH-gyök reakcióinak tanulmányozásához dinitrogén-oxiddal telítve az oldatot (egyensúlyi állapotban $[N_2O] = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$) a hidratált elektronok közel teljes mennyisége OH-gyökké alakítható:



Mivel az N_2O nem képes a H-atom átalakítására, ezért a képződő gyökök 90 %-a OH-gyök és 10 %-a H-atom.

A OH-gyök reakciói esetén a sebességi együttható meghatározására a leggyakrabban tiocianát ionos versengést alkalmaznak:

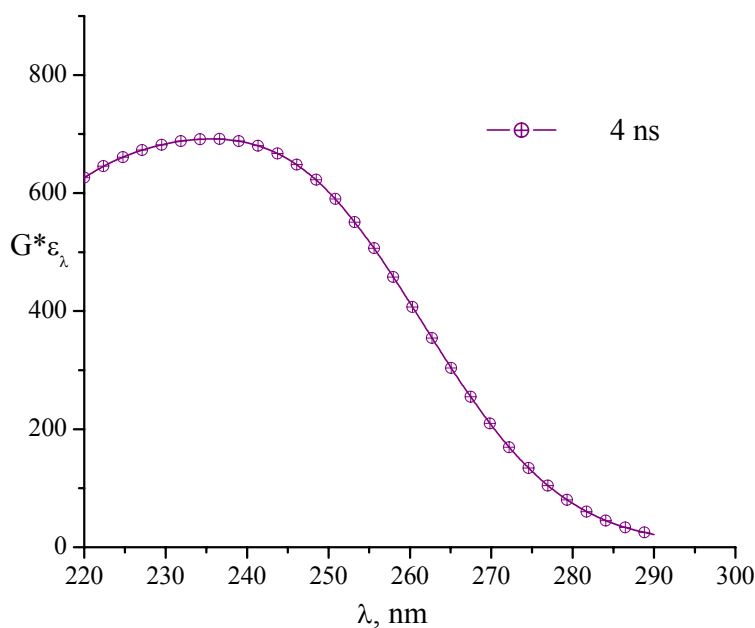


Az $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ gyökkanionok a fényt 480 nm-nél nyelik el ($G(\text{SCN})_2^{\bullet-} \cdot \epsilon_{480\text{nm}} = 23900 \text{ (100 eV)}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$). Kis KSCN-koncentráció esetén az utóbbi egyensúly az egyenlet jobb oldala felé tolódik el (*von Sonntag, 1987*).

A H-atom reakcióinak tanulmányozása savas ($pH \approx 2,0$) oldatban a hidratált elektronok H-atomokká alakításával valósítható meg. A OH-gyökök részvétele a reakciókban az oldatba adagolt *t*-BuOH-lal csökkenthető olyan mértékben, hogy az oldott anyaggal lejátszódó reakciói elhanyagolhatóak (2.35. egyenlet). A OH-gyökök a *terc*-butanol hatására kevésbé reaktív gyökökké alakulnak (*von Sonntag, 1987*).

Az előbbtől eltérően a H-atom addícióját akrilnitrilre kálium-hexaciano-ferrát(III)-os kompetícióval tanulmányozták (*Buxton és mtsi, 1978*).

2.3. A ciklohexán radiolízise

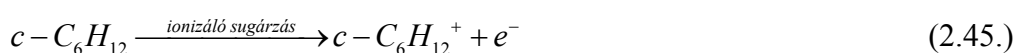


2.1. ábra

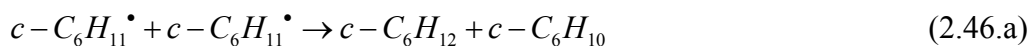
Fényelnyelési színekép tiszta CH-ban 4 ns-mal a 20 ns-os impulzus után

Dózis/impulzus: 21 Gy

A CH-radiolízisből viszonylag kis számú köztitermék, illetve termék keletkezik, mivel a ciklohexán valamennyi C–C, illetve C–H kötése a konformerek gyors egymásba való átalakulását figyelembe véve egyenértékű. A radiolízis első lépésében a molekulák gerjesztődnek vagy ionizálódnak:

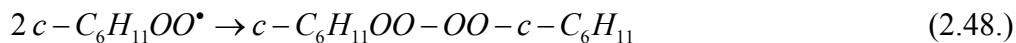


A gerjesztett és ionizált molekulák további reakcióiban főként ciklohexilgyök (CH-gyök), H-atom, végtermékként pedig hidrogén, ciklohexén és biciklohexil képződik. A bonyolult reakcióséma csupán legfontosabb reakcióira térünk ki ebben az áttekintésben. A köztitermékek közül legnagyobb hozammal a ciklohexilgyök keletkezik, melynek általunk mért átmeneti fényelnyelési színeképét a 2.1. ábra mutatja (Dajka, 2002). A ciklohexilgyökök közel azonos valószínűséggel rekombináálódnak vagy diszproporcionálódnak:

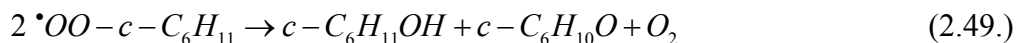


A diszproporcionálódás és a rekombináció sebességi együtthatóinak aránya szobahőmérsékleten: $k_d/k_c=1,1$ (Cserép és mtsi, 1981).

Az oxigén jelenléte ($[O_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) megakadályozza a CH-gyökök rekombinálódását és diszproporcionálódását, mivel a 2.47. egyenletnek megfelelően peroxigyökök képződnek. Ezek legvalószínűbb eltűnése Simič és Hayon (1971) szerint egymásközi reakcióval tetroxid képződéséhez vezet (2.47. és 2.48. egyenlet).



A tetroxidmolekula bonyolult bomlásakor alkohol, keton, és oxigén képződik. A legnagyobb hozammal ciklohexanol, ciklohexanon és oxigén jön létre (Spinks és Woods, 1976):



A CH-gyök eltűnése gyökfogyó hiányában a 10 μ s-os időtartományban gyakorlatilag teljes és a másodrendű kinetikának megfelelő (2.46. egyenletek).

2.4. Az impulzusradiolízis technika

A mintát gyorsított elektronok impulzusával sugározzák be, majd az elnyelt energia hatására képződött köztitermékek felépülését és eltűnését követik. A detektálási módszerek (optikai abszorpció, konduktometria, Rayleigh fényszóródás, ESR, polarográfia) közül a legelterjedtebb az optikai fényabszorpciós technika, mely a vizsgálandó rendszerben jelen lévő köztitermékek fényelnyelésének megfigyelésén alapul. Mivel a PR-módszer esetén (a villanófény fotolízissel ellentétben) nincs kromofor csoportot tartalmazó iniciátor, a reakciók követéséhez a teljes spektrális tartomány rendelkezésre áll, továbbá a vizsgálatok egymástól függetlenül oxidáló és redukáló körülmények között egyaránt elvégezhetők (*Wishart és Nocera, 1998*).

Az impulzusradiolíziskor a gyorsított elektronok – a fotokémiai gerjesztéssel szemben – energiájukat nem szelektíven adják át a közeg molekuláinak. Így a fotokémiában normált kvantumhasznosítási tényező ebben az esetben nem értelmezhető. A rendszerrel közölt energia meghaladja a megközelítőleg 10 eV-os elektron kötési energiát, következésképpen a nagy energiacsomagot csupán egy molekula nem képes felvenni (*von Sonntag, 1987*).

Ha a mintában a besugárzást követően a mérő fény hullámhosszán abszorbeáló köztitermék van jelen, akkor a jel változásából következtetni lehet a köztitermék képződésére és kinetikai viselkedésére. A fényelnyelési adatok a dózis/impulzus adatok felhasználásával az elektron nyaláb intenzitására normálhatók. CCD kamera segítségével a kinetikai és spektrális térkép egy időben meghatározható. Ennek hiányában a besugárzott minta abszorbanciáját különböző hullámhosszakon mérik az idő függvényében (2.2. ábra). Ezekből a kinetikai görbékből állítható elő az adott időpillanathoz tartozó átmeneti fényelnyelési szinkép (*Farhataziz és Rodgers, 1987*).

Általában 10^{-6} mol dm^{-3} koncentrációban képződnek köztitermékek egy átlagos PR-kísérlet során. A módszer ionos és gyökös reakciók megfigyelésére egyaránt alkalmas (*von Sonntag, 1987, Mehnert és mtsi, 1997*). Előnye, hogy mind vizes, mind nem vizes oldatokban képződött gyökök G -értékei pontosan meghatározhatók (*Punchard és Kelly, 1996*). A tanulmányozott folyamatok sebességi együtthatói e kinetikai görbéket felhasználva illesztéssel módszerrel nyerhetők.

A sebességi együtthatók közvetlen vagy kompetitív módszerrel határozhatók meg. Az előbbi akkor indokolt, ha a reakcióban a reakciópartner relatív koncentrációja nagy és a reakció pszeudoelsőrendűnek tekinthető. A kompetíciós módszer alkalmazása olyan esetekben szükséges, amikor a felépülő vagy lecsengő köztitermékek abszorbanciája nem elegendően nagy. A módszer lényege, hogy az oldatba nagy fényelnyelésű köztiterméket szolgáltató összehasonlító vegyületet adagolnak, mely a vizsgálandó vegyülettel ismert sebességi együtthatóval reagál:



A OH-gyök reakcióinak tanulmányozásakor az oldatba nagy fényelnyelésű köztiterméket adó gyökfogót (Q) adagolnak.

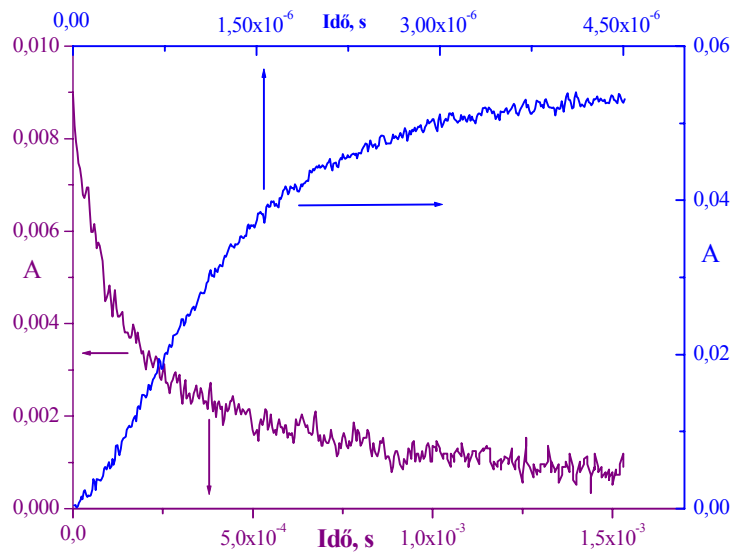


Ekkor a különböző koncentrációjú vizsgálandó vegyületet egyaránt tartalmazó oldatok fényelnyelésének ismeretében az

$$\frac{1}{A_s} = \frac{1}{A_0} + \frac{1}{A_0} \times \frac{k_s}{k_Q} \times \frac{[S]}{[Q]} \quad (2.52.)$$

egyenlet segítségével az $1/A_s$ értékeket a vizsgálandó anyagra vonatkoztatott koncentrációja ($[S]/[Q]$) függvényében ábrázolva az egyenes meredekségéből k_Q ismeretében k_S számítható. A 2.52. egyenletben az A_0 a referenciát tartalmazó oldat fényelnyelését, A_s az összehasonlító vegyületet és a vizsgált vegyületet egyaránt tartalmazó oldat fényelnyelését, $[S]$ és $[Q]$ a vizsgálandó és a referencia vegyület koncentrációját jelöli.

A gyakorlatban a monomerek híg oldataiban végzik a polimerizáció kinetikai együtthatóinak meghatározásához szükséges méréseket. A kinetikai görbe alapján lánczáródás sebességi együtthatója számolható (*Wishart és Nocera, 1998; Takács és mtsi, 1999.b*). A módszer előnye, hogy a vizsgálati körülmények széles határok között változtathatók. A detektálás időfelbontásának változtatásával (ns→ms) az iniciálást és a polimerizáció kezdeti lépéseit is tanulmányozhatjuk az első polimerizációs lépésekig. A 2.1.2. fejezetben bemutatott technikákkal összevetve a PR-módszerrel a $\langle 2k_t \rangle$ meghatározása a polimerizáció kis konverziójú tartományában egyszerűbb és az eredmények pontosak.



2.2. ábra

Példa a felépülési és a lecsengési kinetikai görbékre (Takács és mtsi, 1996.c)

2.5. Vinil típusú vegyületek oldatainak radiolízise

A szerves vegyületek PR-vizsgálata gyakran vizes oldatokban történik, mivel tömbfázis esetén a polimerizáció során felszabadult hő elvezetése egyes esetekben nehézségeket okozhat. Számos közlemény jelent meg tömbfázisban (*Simič és Hayon, 1971; Kumar és mtsi, 1987*), illetve oldószerben, például n-butil-kloridban (*Mehnert és mtsi, 1997*), ciklohexánban (*Takács és mtsi, 1999.a, 1999.b*), tetrahidrofuránban (THF), acetonitrilben (ACN) (*Knolle és mtsi, 2000*) végzett kísérletekről.

A szerves vegyületek híg vizes oldatainak impulzusradiolízisekor tapasztalt változások elsősorban a víz radiolízis közttermékei és a szerves vegyületek közötti reakciókra vezethetők vissza. Az oldószer és az oldott anyag sugárkémiai *G*-értéke közötti különbség nem jelentős. Híg monomeroldat besugárzásakor a gyökök mégis főként az oldószer radiolízisében képződnek, mivel az energia nem szelektíven abszorbeálódik és a monomer koncentrációja sokkal kisebb.

Hart és mtsi (*1964*) számos különböző szerves vegyület hidratált elektronnal szemben mutatott reaktivitását vizsgálva megállapították, hogy a szénből, hidrogénből és oxigénből felépülő telített szerves vegyületek vagy nem, vagy nagyon kis sebességgel reagálnak a hidratált elektronnal ($k < 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). A telítetlen molekulák között azok reagálnak nagy, diffúziószabályozott sebességgel a hidratált elektronnal, melyek konjugált kötéses rendszert tartalmaznak. A helyettesített aromás vegyületek és a hidratált elektron reakcióinak sebességi együtthatói és a konjugált gyűrűs rendszerhez kapcsolódó helyettesítő csoportok közötti kapcsolat gyakran a Hammett-egyenlet segítségével értelmezhető (*Hammes, 1974*). Ezzel szemben konjugált alifás vegyületekre a Hammett-egyenlet kevés vegyületcsoport esetén alkalmazható.

A víz és a gyorsított elektronok közötti kölcsönhatásban képződött részecskékből megfelelő mérési paraméterek alkalmazása esetén további gyökök (például N_3^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{CO}_2^{\bullet-}$, stb.) állíthatók elő szintén impulzusszerűen. A OH-gyök és a H-atom H-eltávolításos reakcióiban számos alkilgyök állítható elő, melyek szintén felhasználhatók reaktivitás-vizsgálatokhoz. Mivel a OH-gyök szelektivitása meglehetősen mérsékelt, ezért elsősorban egyszerű prekursorokkal (pl. metanollal, acetonnal) reagáltatják, melyek reakcióiból kizárólag egyféle alkilgyök képződik. A víz radiolízis közttermékek reakciói mellett így lehetőség van egyéb reakciópartnerek reakcióinak tanulmányozására (*Beckwith és mtsi, 1984*). A H-atomok valamivel szelektívebbek a OH-gyököknél, viszont a hozamuk és reaktivitásuk kisebb (*Neta, 1976*).

Az akrilátok reakcióinak vizsgálatára kiválóan alkalmas technikának bizonyult a PR, mivel lehetőséget biztosít a reakciókörülmények tág határokra belüli változtatására és a képződött köztitermékek, gyökök koncentrációváltozása pontosan és nagy időfelbontással nyomon követhető. A PR-rel az iniciálást követően az időben változó abszorpciós vagy emissziós színek alapján megfigyelhetjük a képződött intermediereket.

Chambers és mtsi (1970) az elsők között tanulmányozták akrilamid (AAm) típusú monomerek nagyenergiájú sugárzással iniciált reakcióit vizes oldatokban. Vizsgálataikat az PR elterjedésének kezdetén végezték. Ekkor még nem volt ismert a módszer a víz radiolízis reaktív köztitermékei reakcióinak megkülönböztetésére és elkülönítésére. A kísérleti technika is körülményesebb volt, hiszen nem léteztek például tranziens digitalizálók. A fényelnyelési maximumok azonosítása pontatlanak bizonyult (Chambers és mtsi, 1970). A e_{aq}^- az AAm-dal $1,8 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ kinetikai együtthatóval jellemezhető reakcióban vesz részt (Baxendale és Busi, 1982).

Takács és mtsi (1999.a) 2-etilhexil-akrilát (EHA) CH-os oldatát tanulmányozták PR-rel. Megállapításaik szerint a monomer koncentrációjának növelése a fényelnyelési sáv deformálódásához, a sáv nagyobb hullámhosszak felé eső részén váll megjelenéséhez vezet. A kinetikai görbékből numerikus számításra épülő eljárásokkal meghatározták az iniciálás ($k_i=1 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), a láncnövekedés ($k_p=1,8 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) és a lánczáródás ($2k_t=(12-60) \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) sebességi együtthatóit. Egy másik beszámoló szerint etil- és etilhexil-(met)akrilát (EA, EMA, EHA és EHMA) CH-os oldataiban a [M]-növelés, illetve a vizsgálati időtartomány kiterjesztése a λ_{max} eltolódásához vezet (Takács és mtsi, 1999.b). Metakrilátok nagy monomer koncentrációjú oldataiban is csupán kismennyiségű oligomer képződik szemben az akrilátokkal, melyek spektrumaiban már kisebb koncentrációk esetén megfigyelhető a gyök jellegzetes fényelnyelési sávjának eltolódása.

Vizes oldatban (met)akrilátok és (met)akrilamidoknak hidratált elektronos és OH-gyökös reakcióiról alapos irodalmi áttekintéssel kiegészített közleményükben Bíró és mtsi (Bíró és mtsi, 1996) megállapították, hogy minél nagyobb a k_{OH} adott monomer esetén, annál kisebb a sebességi együttható a hidratált elektronos reakcióban. A sebességi együtthatókat egymás függvényében ábrázolva log-log diagramban a $k_{OH}=14,8-0,50 \times \log_{10}(k_e)$ egyenest határozták meg.

A H-atom és az akrilátok reakcióiról kevés közlemény jelent meg, ami egyrészt az alkalmazandó bonyolult kémiai rendszerre, másrészt a kis fényelnyelési együtthatókból eredő mérési nehézségekre vezethető vissza. A kevés publikált eredmény helyenként jelentős hibákkal terhelt, mivel egyes esetekben az alkalmazott mérési módszer nem volt alkalmas a meglehetősen gyors reakciók sebességi együtthatóinak meghatározására, csupán az együtthatók nagyságrendjének becslésére.

Például a hetvenes években számos EPR detektálással kiegészített spin-depolarizációs módszerrel meghatározott relatív, illetve abszolút sebességi együttható értéket közöltek a H-atom reakcióiról szerves vegyületekkel (Neta és Schuler, 1971). A spin depolarizációs technika azonban csak a 10^5 – 10^7 mol⁻¹dm³ s⁻¹ sebességi együttható tartományban szolgáltat megbízható adatokat. Gyorsabb reakciók esetében a spin depolarizációval meghatározott adatok csupán tájékoztató jellegűek és általában kisebbek, mint az optikai detektálással kiegészített impulzusradiolízis technikával meghatározott adatok.

Valószínűtlenül kis értékek jelentek meg a H-atom és a ciklohexil-metakrilát (CHMA), a VA és a MMA reakciójáról. Az AAm esetében viszont a közölt sebességi együttható nagyobb a diffúzió-szabályozott tartomány határának tekintett 3×10^{10} mol⁻¹ dm³ s⁻¹ értéknél. Az irodalmi adatok közötti eltéréseket mutatjuk be a 2.2. táblázatban.

2.2. táblázat

Sebességi együtthatók a H-atom és akrilát típusú monomerek reakciójára

Fumársav+H•		Maleinsav+H•		Reakció	Módszer	k_H
Módszer	k_H	Módszer	k_H	MMA+H•	SD-abs	$7,2 \times 10^{8[4]}$
SD-rel	$8 \times 10^{8[1]}$	SD-abs	$1,9 \times 10^{9[4]}$	CHMA+H•	PR-abs	$8,7 \times 10^{8[5]}$
PR-abs	$7 \times 10^{9[2]}$	PR-abs	$8 \times 10^{9[2]}$	AAm+H•	PR-rel	$3,1 \times 10^{10[6]}$
γ-R	$\sim 2 \times 10^{9[3]}$			VA	SD-abs	$5,6 \times 10^{8[4]}$

Rövidítések:

SD-rel: spin depolarizáció, relatív érték
 SD-abs: spin depolarizáció, abszolút érték
 PR-rel: impulzusradiolízis, relatív érték
 PR-abs: impulzusradiolízis, abszolút érték
 γ-R: γ-radiolízissel meghatározott érték

A táblázatban szereplő hivatkozások:

¹: Neta és Schuler, 1971
²: Hayon és Simič, 1973
³: Halpern és Rabani, 1966
⁴: Beckert és Mehler, 1983
⁵: Kumar és mtsi, 1989
⁶: Chambers és mtsi, 1970

A PR alkalmas több funkciós csoportot tartalmazó monomerek reakcióinak követéséhez is. Tripropilénglikol-diakrilát (TPGDA) különböző koncentrációjú n-butil-kloridos oldataiban besugárzás hatására az oldószerből gyökkation képződik, mely az akriláttal reagálva TPGDA^{•+} gyökkationt képez. Az etanolt kationbefogóként alkalmazva nagyobb monomer koncentrációnál a köztitermék-intenzitás csökkenését okozza. A 0,3 mol dm⁻³-os oldat besugárzása után észlelt polimer-kiválás felveti annak kérdését, vajon megfelelően választották-e az oldószert a vizsgálatokhoz (*Knolle és Mehnert, 1995*).

A fentihez hasonló kétfunkciós csoportú hexándiol-diakrilát (HDDA) PR-vizsgálata során megállapították, hogy az azonosított α -karboxi-alkil típusú gyökök eltűnése CH-ban $5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ másodrendű sebességi együtthatóval jellemezhető. Ennek értékét a gyökök diffúziója határozza meg (*Wojnárovits és mtsi, 1992*). A HDDA-ból keletkező gyöknek a 2-klórpropionáttól képződött hasonló típusú gyöknél lassabb lánczáródása a vizsgált gyök nagyobb méretéből ered.

A vulkanizálásakor keresztköti adalékként alkalmazott N,N-metilén-biszakrilamid (N,N-MbisAAM) szintén diffúzió-szabályozott reakcióban vesz részt a hidratált elektronnal (*Panajkar és mtsi, 1995*: $2,8 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$; *Kozicki és mtsi, 2003*: $1,7 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Panajkar és mtsi a e_{aq}^- -addukt gyökön ($pK_a=6,7$) pH -függő ciklizálódásáról számoltak be ($k_c=2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$). Erre bizonyíték a 280 nm-es fényelnyelési sáv eltűnésével párhuzamosan 290 nm-nél felépülő abszorbanca, melyet a további növekedésre képes 7-tagú ciklizált gyökön tulajdonítanak. A ciklizált köztitermék eltűnése véleményük szerint az első láncnövekedési lépésben történik ($k_p=6 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Kozicki és mtsi (2003) vizsgálataikat kiterjesztették N,N-MbisAAM másik két víz radiolízis köztitermékkel történő reakciójára. A OH-gyök és a H-atom átmeneti fényelnyelési szinképei alapján α -gyök képződését feltételezték mindkét addíciós reakcióban. A 400 nm-nél felépülő abszorpciós sáv lecsengésével párhuzamosan egy másik elnyelési sáv jelenik meg ($\lambda_{max} < 280 \text{ nm}$).

Az előbbihez hasonlóan akrilát és etilénglikol funkciós csoportokat egyaránt tartalmazó poli(etilén-glikol)diakrilát (PEGDA) 700 reakcióinak PR-vizsgálatakor meghatározták a makromonomer funkciós csoportjai hozzájárulását az egyes reakciókban (*Kozicki és mtsi, 2002*).

Vizsgálták St tömbpolimerizációját és a metanol hatását a polimerizációmechanizmusra (*Silverman és mtsi, 1983*) és megállapították, hogy a metanol mind a kationos, mind az anionos köztitermékekkel reagál, így semleges gyökök jönnek létre, melyek gyökös polimerizációt indítanak.

Botman és mtsi (1998) MMA és St nagyenergiájú sugárzással iniciált emulziós polimerizációjáról számoltak be. A lokális monomer koncentráció meghatározásához előzőleg keresztkötéseket alakítottak ki a poli(metil-metakrilát) (PMMA) és az etilén-dimetakrilát (EDMA) között, majd a PMMA-EDMA fázist MMA-ba helyezve besugározták. A képződött polimer móltömegeloszlását SEC-módszerrel határozták meg. Az MWD adatokból k_p ismeretében kiszámították a helyi monomer koncentrációt a PMMA-EDMA fázisban. A fenti módszerről nem áll rendelkezésre elegendő ismeret megbízhatóságának megítéléséhez (Botman és mtsi, 1998).

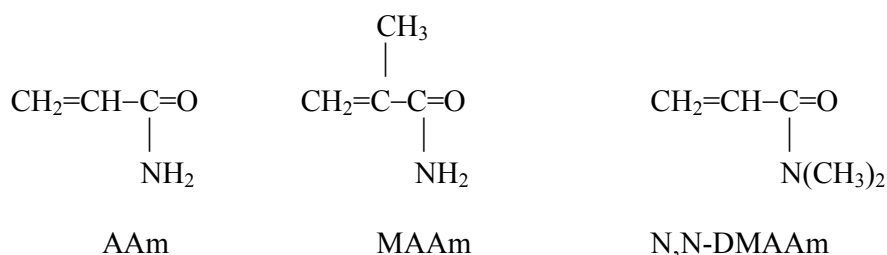
Nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizáció tanulmányozásának új irányát jelenti a Feng és mtsi által kidolgozott módszer (Feng és mtsi, 2003). Ebben a konverzió mértékére egyrészt a monomerben található kettős kötések jellegzetes FTIR-sávjainak intenzitásváltozásából, másrészt a besugározott mintában el nem polimerizált monomertartalom gravimetriás mérésével következtetnek. A kinetikai együtthatók meghatározásához a folyamatokat a rotációs szektor elmélet alapján írták le. Megfigyelték, hogy EHA-ba AAm adagolása megfelelő körülmények között megnövekedett konverzióhoz vezet. Ez a megfigyelés két, H-kötéssel egymáshoz kapcsolódó AAm keresztkötéseket megnövelő hatására vezethető vissza.

A félempirikus kvantumkémiái számítások alkalmazására példa Naumov és mtsi közleménye, melyben akrilátok, akrilamidok és a víz radiolízis köztitermékek reakciója során felvett átmeneti fényelnyelési színeképek és a feltételezett rövid élettartamú termékek egymáshoz rendelését és a különböző félempirikus módszerek alkalmazhatóságát vizsgálták (Naumov és mtsi, 1999).

3. Célkitűzések

A vízoldható akrilamid és akrilsav észter típusú monomerek fontos felhasználási területe a vizes oldataik nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizációja. E folyamat termékei gyógyászati alkalmazás szempontjából kedvező tulajdonságú biopolimerek. A technológiai folyamat valamennyi szakaszának körültekintő tervezéséhez elengedhetetlen polimerizációkinetikai ismeretek azonban nem állnak hiánytalanul rendelkezésünkre.

Az akrilamid és metakrilamid típusú monomerek reakcióiról a víz radiolízis gyökökkel, nevezetesen a hidratált elektronnal, a OH-gyökkel és a H-atommal kevés közlemény jelent meg az irodalomban. A rendelkezésre álló adatok hiányosak vagy ellentmondásosak. További gondot jelent, hogy az adatok egyedi méréseken alapulnak. Mindaddig nem végeztek átfogó, a reakciótípusok szisztematikus feltárására irányuló vizsgálatsorozatot nagyszámú monomer kiválasztásával.



3.1. ábra

A vizsgálatokhoz kiválasztott monomerek, az akrilamid, metakrilamid és N,N-dimetil-akrilamid szerkezeti képletei

(rövidítések: akrilamid: AAm, metakrilamid: MAAm és N,N-dimetil-akrilamid: N,N-DMAAm)

Értekezésem egyik általános célkitűzése olyan hiánypótló kísérletsorozat elvégzése volt, mely az akrilamid, a metakrilamid és az N,N-dimetil-akrilamid (3.1. ábra) a fent említett víz radiolízis gyökkel lejátszódó reakcióinak átfogó vizsgálatára alapul. Az MTA KK Izotóp- és Felületkémiai Intézetben rendelkezésre álló impulzusradiolízis mérőegyháttal a besugárzás hatására lejátszódó folyamatok követését a képződött tranziensek (egyres esetekben az egyik reakciópartner) időben változó fényelnyelésének mérésével kívántuk elvégezni.

Fel kívántuk venni a monomerek és a víz radiolízis közttermékek reakcióiban képződött közttermékek átmeneti fényelnyelési színekeit, melyek alapján a rövid élettartamú abszorbeáló közttermékek azonosíthatók. Célunk volt spektrum UV-látható tartományában a fényelnyelés-változás követésével mind az abszorbancia felépülését, mind eltűnését eredményező reakciók feltérképezése.

Az átmeneti fényelnyelési színeképekre és a kinetikai ismeretekre támaszkodva átfogó képet szerettünk volna kialakítani a nagyenergiájú sugárzással iniciált folyamatok mechanizmusairól.

A három kiválasztott akrilamid típusú monomer mérési eredményei és a hasonló szerkezetű vegyületekről korábban közzétett ismeretek alapján a különböző reakciók jellemzőit és a reakciókat befolyásoló paramétereiket terveztük felkutatni.

Megállapításaink általánosításához vizsgálatokat terveztünk más konjugált kettős kötéses rendszerű monomerekkel is.

4. Kísérleti eszközök és módszerek

4.1. Felhasznált anyagok és előkészítésük

A vizsgált monomerek a Scientific Polymer Product (SP²) termékei. A monomerek inhibítormentesítését metanolból átkristályosítással (AAm és metakrilamid (MAAm)) vagy a monomerrel együtt szállított DHR-4 kromatográfiás oszloppal végeztük (N,N-dimetil-akrilamid (N,N-DMAAm), és (met)akrilátok esetén). A híg vizes oldatok készítéséhez háromszor desztillált vizet használtunk. Az oldatok kémhatását HClO₄ és NaOH adagolásával állítottuk be. Az egyensúlyi állandó meghatározáshoz szükséges méréseknél a kémhatás beállítása foszfátpufferrel történt. A CH kromatográfiás minőségű Fluka termék, melyet előzetes tisztítás nélkül használtuk fel. A mérésekhez az oldatokat frissen készítettünk. A spektrumok felvételénél, illetve a kinetikai adatok meghatározásánál a híg monomeroldatot folyamatosan áramoltattuk a mérőcellán keresztül azért, hogy a mérésekhez mindig friss, oligomer-mentes monomeroldatot sugározzunk be.

A ciklohexános oldatokat, valamint a e_{aq}^- és a H-atom reakcióinak tanulmányozásához készített vizes oldatokat 20 percig N₂ átbuborékolásával oxigénmentesítettük és az oldatok buborékolását a mérések alatt folytattuk. A OH-gyök reakcióinak vizsgálatához a buborékolatást N₂O-dal végeztük. A gázelosztás hatékonyságát növelendő a gázbevezetéshez üvegszűrőt használtunk. A e_{aq}^- és a H-atom reakcióinak tanulmányozásához az oldatokba 5 V/V% *t*-BuOH-t adagoltunk. A *t*-BuOH tisztítását Perrin és Armarego (1988) leírásának megfelelően végeztük.

4.1. táblázat

A monomerek származási helye és tulajdonságai

Monomer	Rövidítés	F.	<i>M.</i>	<i>Sűrűség</i>	<i>Op.</i>	<i>Fp.</i> *
			g mol ⁻¹	g ml ⁻¹	°C	°C
Akrilamid	AAM	SP ²	71,08	1,122	84	125 (25)
Metakrilamid	MAAM	SP ²	85,06	1,10-1,12	106-112	215
N,N-dimetil-akrilamid	N,N-DMAAM	SP ²	99,13	0,962	–	80 (20)
2-klór-propionamid	2-Cl-PrAm	Aldrich	108,52	–	77-81	
3-klór-propionamid	3-Cl-PrAm	Aldrich	107,54	–	98-101	
2-hidroxietyl-akrilát	2-HEA	SP ²	116,66	1,1038	-101	210<
2-hidroxietyl-propil-akrilát	2-HPA	SP ²	130	1,056	-92	210<
2-hidroxietyl-metakrilát	2-HEMA	SP ²	130	1,070	-20	68 (1)
2-hidroxietyl-propil-metakrilát	2-HPMA	SP ²	144	1,028	-89	197
n-butyl-akrilát	nBuA	SP ²	128	0,8850	–	148
n-pentyl-akrilát	nPA	SP ²	142,40	0,892	–	47 (7)
n-hexyl-akrilát	nHA	SP ²	156,2	0,8883	–	178
c-hexyl-akrilát	CHA	SP ²	154,21	0,975	–	182-184
c-hexyl-metakrilát	CHMA	SP ²	168,24	0,9626	–	210
Metil-krotonát	MCr	Aldrich	100,12	0,944	4	118-120
Etyl-krotonát	ECr	Aldrich	114,14	0,914	–	139
Metil-3,3-dimetil-akrilát	33DMMA	Fluka	114,14	0,935	–	–
Fumársav	FA	Aldrich	116,1	–	–	298-300
Dietil-fumarát	DEF	Fluka	172,18	1,051	1-2,5	215-220
Dimetil-fumarát	DMF	Aldrich	144,13	1,052	103-104	192-193
Maleinsav	MA	Aldrich	116,07	1,59	140-142	–
Dietil-maleinát	DEM	Fluka	172,18	1,067	–	220-223
Dimetil-maleinát	DMM	Fluka	144,13	1,442	–	86-89 (12)
Fahéjsav	CA	Aldrich	148,16	1,248	133-134	300
Akrilnitril	AN	SP ²	53,06	0,806	-83	77
Allil-alkohol	Aal	Aldrich	58,08	0,854	-129	96-98 (760)
Vinyl-acetát	VA	SP ²	86,09	0,934	-93	72

F: forgalmazó, *M*: moláris tömeg, *Op.*: olvadáspont, *Fp.*: forráspont

*: zárójelben tüntettük fel a csökkentett nyomású forráspontokhoz tartozó nyomás értékeket

Hgmm-ben

4.2. MÉRŐRENDSZEREK ÉS ESZKÖZÖK

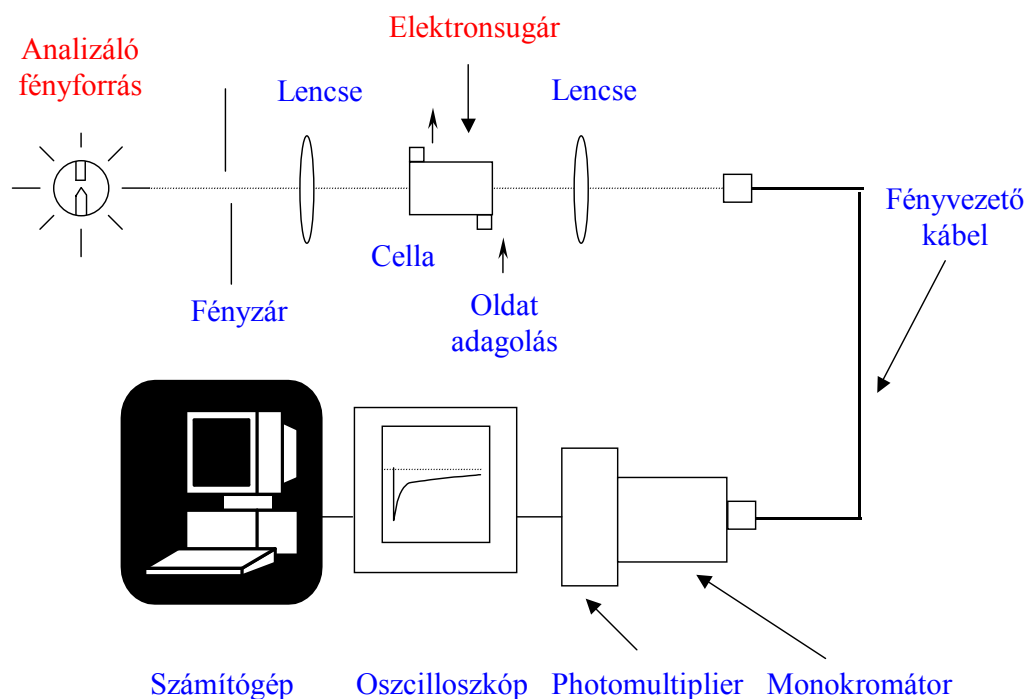
A mérésekhez használt mérőegyüttesek az adatokat μs -os és ns -os felbontásban mérő és tároló optikai detektálórendszerrel kiegészített Linac típusú elektrongyorsítók: az MTA Izotóp- és Felületkémiai Intézetének 4 MeV-es (impulzushossz: 2,5 μs és 800 ns) és a bolognai ISOF Intézet 12 MeV-es elektrongyorsítója (impulzushossz: 10-50 ns). A méréseket $T=25\pm 3$ °C-on végeztük (*Wojnárovits és Takács, 1999*).

Az MTA Izotóp- és Felületkémiai Intézetben mérőegyüttes sematikus rajzát a 4.1. ábra mutatja. A berendezés két részből áll. A besugárzóhelységben található a nagynyomású xenonlámpa, az optikai leképezést biztosító lencserendszer, illetve a fényzár és a mérőcella. A mérőhelységben került elhelyezésre a monokromátor, a fotoelektronsokszorozó, a fényáteresztés időbeni változását követő és tároló két oszcilloszkóp és a számítógép.

Az elektrongyorsító vertikális kialakítású, ami azt jelenti, hogy a gyorsított elektronok impulzusa felső irányból érkezik a Suprasil kvarc küvettán átáramoltatott oldatra. A nagynyomású xenon lámpából kibocsátott mérőfény útja merőleges az elektronnaláb haladási irányára. A 20 mm hosszú küvetta a besugárzás és az analizáló fény haladási útjának metszéspontjában helyezkedik el. A vizsgálandó oldatot a fényzár védi a fotolitikus bomlástól és a felmelegedéstől. A monomeroldat folyamatosan áramlik a cellán keresztül. Így a mérésekhez mindig friss és polimermentes oldat áll rendelkezésre.

A mérőfény fókuszálása a cellán és a Suprasil kvarc fényvezető kábel végén lencserendszerrel történik. A mintából kilépő fényt a fényvezető kábel a monokromátorhoz továbbítja. A monokromátorban történik a megfelelő hullámhosszúságú rész kivágása a mintán áthaladt fényből. A fényt fotoelektronsokszorozó elektromos jellé alakítja. A jelek digitalizálását a 100 MHz-es digitalizáló oszcilloszkóp végzi. Az adatok abszorbanciává alakítása és tárolása, valamint az elektrongyorsító vezérlése számítógéppel történik. A bolognai mérések abszorbancia adatai nagyobbak a budapestiekkel összevetve. Ez arra vezethető vissza, hogy a bolognai elektrongyorsítóhoz 5 cm fényúttal rendelkező átfolyós cella, míg a budapesti mérésekhez 2 cm-es használatos.

A jelek feldolgozása az Intézetünk saját fejlesztésű mérő és értékelő programjával és az Origin 6.0 programmal történt. A jel/zaj viszony javítása céljából a spektrumok felvételénél 20, a kinetikai együtthatók vizsgálatánál 30 párhuzamos mérés adatait átlagoltuk.



4.1. ábra

Az impulzusradiolízis mérőegység sematikus rajza

Meghatározott időpillanathoz rendelhető fényelnyelés és a közttermékek koncentrációja között a Lambert-Beer törvény szerinti összefüggés áll fenn:

$$A(t) = \log \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon_\lambda \times c(t) \times l \quad (4.1.)$$

ahol I_0 a beeső fény intenzitása, I_t az átengedett fény intenzitása, ε_λ ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) a λ hullámhosszhoz tartozó fényelnyelési együttható, $c(t)$ (mol dm^{-3}) a koncentráció és l (cm) az optikai úthossz a mérőcellában. A minta által elnyelt dózis kiszámítását követően a fényelnyelés adatokat $G \times \varepsilon_\lambda$ -vá alakítottuk át:

$$G \times \varepsilon_\lambda = 9,65 \times 10^6 \times \frac{A}{D \times \rho \times l} \quad (4.2.)$$

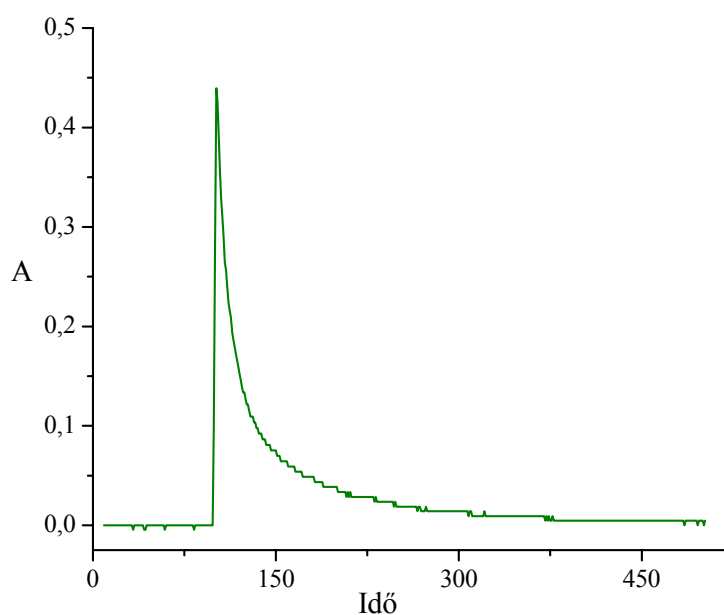
melynek mértékegysége $(100 \text{ eV})^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ és ahol D a sugárdózis (Gy), ρ a sűrűség (g cm^{-3}) és l az optikai út hossza (cm).

4.3. Dozimetriai mérések

Az elnyelt energia hatására a besugárzott rendszerben átalakuló részecskék mennyiségét a rendszer által elnyelt energia, a dózis határozza meg, melynek SI-mértékegysége a Gray (Gy).

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1} \quad (4.3.)$$

A PR kísérletek előtt friss, levegővel telített $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ KSCN-oldat besugárzásával határoztuk meg a mintára jutó dózist (*Spinks és Woods, 1976, Wishart és Nocera, 1998*). A kémiai dozimetriai módszerek csoportjába tartozó KSCN-os dozimetria során a mintában elnyelődött sugárzás hatására a kémiai folyamatok (4.4-4.7. egyenletek, *Punchard és Kelly, 1996*) egy intenzív fényelnyelésű és rövid felezési idejű fényelnyelést hoznak létre. A $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ gyökkanion képződésre (4.4.) visszavezethető fényelnyelést az λ_{max} -on határoztuk meg (*Tabata és mtsi, 1989*) (4.2. ábra):



4.2. ábra

Dozimetriai mérés során felvett kinetikai görbe

A $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ gyökanion moláris fényelnyelési együtthatója 480 nm-en: $\varepsilon_{480\text{nm}} = 7600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. A fénypálya elnyelt energiát a következő képlettel számítottuk:

$$D = 9,65 \times 10^6 \times \frac{A}{G(\text{SCN})_2^{\bullet-} \times \varepsilon_\lambda \times l \times \rho} \quad (4.8.)$$

ahol A az impulzus végén mért abszorbanica, l a kütetta hossza (cm), ρ a sűrűség (g cm^{-3}) és a $[G(\text{SCN})_2^{\bullet-} \times \varepsilon_\lambda]$ szorzat, mely tehát a hozam és a moláris fényelnyelési együttható szorzata $\lambda=480 \text{ nm}$ -nél $23900 (100 \text{ eV})^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

PR-módszerrel vizsgáltuk a (met)akrilamid és (met)akrilát típusú monomerek reakcióit híg vizes és CH-os oldataikban. Felvettük a köztitermékek spektrumait és meghatároztuk a reakciók kinetikai együtthatóit. A spektrális és kinetikai eredményeinket egyéb konjugált kettős kötéses rendszert tartalmazó molekulák hasonló adataival vetettük össze.

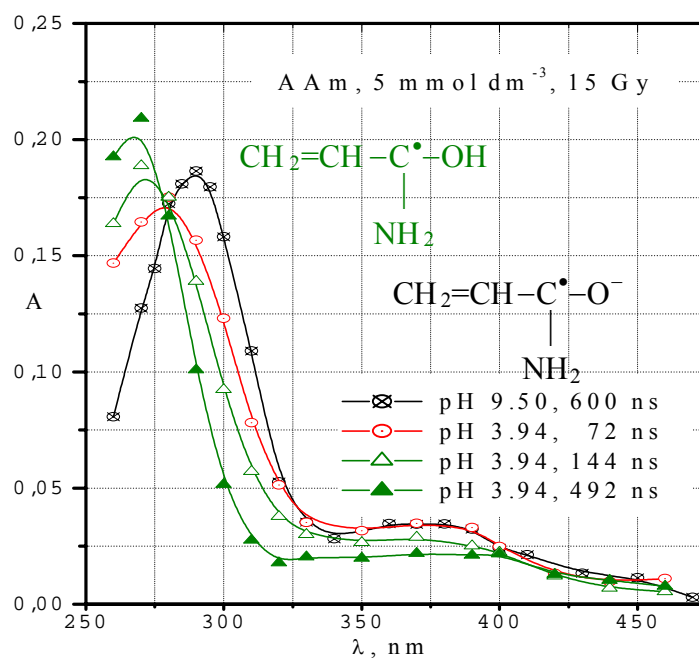
5.1. Reakciók vizes oldatokban

A mérések nagyobbik részét akrilamiddal, metakrilamiddal és N,N-dimetil-akrilamiddal végeztük (szerkezeti képletüket a 3.1. ábrán mutatjuk). Tanulmányoztuk a víz radiolízis köztitermékeivel, a hidratált elektronnal, a OH-gyökkel és a H-atommal lejátszódó reakcióikat.

A mérési eredményeink más monomerekkel történő összevetéséhez, ezáltal általánosabb kép kialakításához egyéb monomerek egyes tulajdonságait szintén vizsgáltuk. A méréseket oxigénmentes híg vizes oldatokban végeztük.

5.1.1. Reakció hidratált elektronnal

Az átmeneti fényelnyelési színeképeket mindhárom monomerral elkészítettük savas ($pH \sim 4$) és lúgos ($pH \sim 9,5-10$) oldatokban is. Példaképpen bemutatom az AAm spektrumait az 5.1. ábrán (az ábrán az intermedier-szerkezeteket azonos színnel jelöltem, mint a hozzá rendelhető spektrum színe). Mindhárom monomer esetén intenzív fényelnyelést tapasztaltunk 250 és 330 nm között és egy gyengébb abszorbanciájú sávot a 340-450 nm λ -tartományban. Az AAm-ot először tanulmányozó kutatócsoport álláspontjával ellentétben szerintünk mindkét fényelnyelési sáv az elektronaddukt köztitermék jelenlétére utal (*Chambers és mtsi, 1970*). Ezt bizonyítja, hogy a két sávhoz tartozó sebességi együtthatók hasonlóak. A e_{aq}^- és a N-atomokon metilén-híddal összekötött két akrilamid molekularészt tartalmazó N,N-MbisAAM addíciója (*Panajkar és mtsi, 1995*) során hasonló fényelnyelési színeképet vettek fel, mint amit mi az 5.1. ábrán bemutatunk ($\lambda_{max} \sim 285$ nm, 380 nm).



5.1. ábra

A hidratált elektron és a monomer reakciója során 5 mmol dm^{-3} koncentrációjú, különböző pH-jú AAm-oldatokban, különböző időpillanatokban felvett átmeneti fényelnyelési színeképek

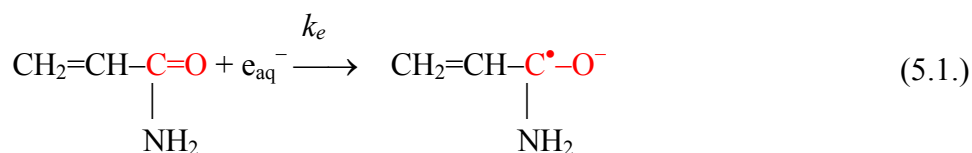
A különböző kémhatású monomeroldatokban felvett spektrumoknál eltéréseket tapasztaltunk. AAm savas oldataiban az impulzust követő első 400 ns-ban jelentős változások figyelhetők meg. 72 ns-mal az impulzus után felvett spektrum nagyon hasonló a lúgos oldatban felvetthez, a maximum 290 nm-nél van. 144 ns-nál azonban a maximum $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$ -re tolódott el.

5.1. táblázat

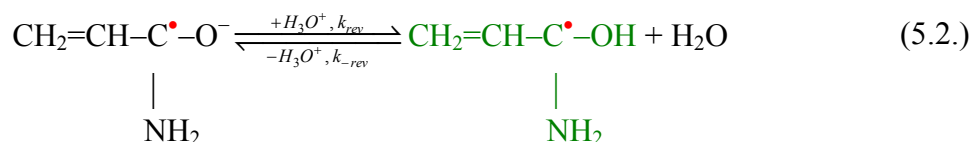
A közttermékek spektrális és kinetikai adatai

Spektrális és kinetikai jellemzők	AAm	MAAm	N, N-DMAAm
λ_{max} , nm (ionos)	290	300	290
ϵ_{max} , (ionos) $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	8800	8600	9600
λ_{max} , nm (protonált)	270	270	≤ 280
ϵ_{max} , (protonált) $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	10500	8100	≥ 5000
λ_{max} , nm	380	365	480
ϵ_{max} , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	3180	2880	3220
k_e , $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$1,7 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$
k_r , 10^{10} , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$6,0 \pm 0,9$	$6,6 \pm 1,0$	-
k_{-r} , $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$7,5 \times 10^2$	$6,6 \times 10^2$	
pK_a	$7,85 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,2$
ΔG , kJ mol^{-1}	45	46	31

Az alkalmazott mérési körülmények között nagyon rövid időknél a fényelnyelési sávok a e_{aq}^- -nak a monomer karbonilcsoportján történő befogásakor képződött köztitermék jelenlétét mutatják (5.1. egyenlet) (Lilie és Henglein, 1969):



A fényelnyelési csúcsok pH -függését reverzibilis protonálódással értelmezzük (5.2. egyenlet). Lúgos közegben a monomer és a hidratált elektron reakciójában képződött gyökanion van jelen. Ezzel szemben savas közegben a köztitermék protonálódik. Ennek következményeként tapasztalható a savas és lúgos oldatokban a fényelnyelési maximumok helyének és abszorbanciájának különbözősége. 280 nm-nél izobesztikus pont található, ahol a képződött köztitermék különböző formáinak fényelnyelése azonos (Elődi, 1983).



A e_{aq}^- és a (met)akrilamid típusú monomerek reakciókinetikája 600 nm-en a e_{aq}^- fényelnyelésének követésével vizsgálható, a e_{aq}^- -fogyás az oldatból ($d(e_{aq}^-)/dt$) az alábbi differenciálegyenlettel írható le, illetve annak integrálásával és felhasználva a Lambert-Beer törvényt is a sebességi együttható a következő módon nyerhető:

$$\frac{d[e_{aq}^-]}{dt} = -k_e \times [M] \times [e_{aq}^-] = k_e' \times [e_{aq}^-] \quad (5.3.)$$

$$[e_{aq}^-] = [e_{aq}^-]_0 \times e^{-k_e' t} \quad (5.4.)$$

$$\frac{A}{\varepsilon \times l} = \frac{A_0}{\varepsilon \times l} \times e^{-k_e' t} \rightarrow \ln A = \ln A_0 - k_e' \times t \quad (5.5.)$$

ahol $[e_{aq}^-]$ és $[M]$ a hidratált elektron koncentrációját és a monomer koncentrációt, míg k_0 a e_{aq}^- és a monomer közötti reakció sebességi együtthatóját jelöli. Az egyenlet integrálását követően a $k_e' = k_e \times [M]$ pszeudoelsőrendű sebességi együtthatók illesztéses eljárással meghatározhatók. A pszeudoelsőrendű együtthatókat a $[M]$ függvényében ábrázolva egyeneseket kaptunk. Ezek meredeksége szolgáltatja a k_e sebességi együtthatókat. A kapott adatokat az 5.1. táblázat mutatja.

A k_e értékei alapján megállapítottuk, hogy a e_{aq}^- a kiválasztott monomerekkel nagy sebességű, közelítően diffúziószabályozott reakciókban vesz részt. Majdnem minden ütközés a reakciópartnerek között elektronbefogást eredményez. A monomerek nagy reaktivitása a C=C-

és a C=O-csoportok nagymértékű konjugálódására vezethető vissza. A konjugált rendszerre ráülő elektron erősen delokalizált és ez növeli a reakció exotermicitását.

A CH₃-csoport jelenléte a MAAm-ban a hidratált elektronnal szemben valamelyest kisebb reaktivitást eredményez, mint azt a metil-helyettesítést nem tartalmazó AAm-nál tapasztaltuk. Ezt a metilcsoport gyenge elektronküldő hatásának tulajdonítjuk. Az NH₂-csoporton kettő H-atom CH₃-csoportokra cserélése az N,N-DMAAm hidratált elektronnal szemben mutatott kinetikai viselkedését az AAm-hoz viszonyítva csupán olyan mértékben képes csökkenteni, mint a MAAm-ban a konjugált vázhoz közvetlenül kapcsolódó egy CH₃-csoport.

Az N,N-DMAAm-hoz hasonló szerkezetű A-ProOMe elektronbefogási együtthatója ($1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) kisebb az N,N-DMAAm értékénél. Feltevésünk szerint a kisebb reaktivitás az A-ProOMe merevebb és nagyobb térkitöltésű oldalláncának hatása. A e_{aq}^- -befogást tekintve a metil-helyettesítés reaktivitás-csökkentő tulajdonságát akrilsav észterek és metakrilsav észterek kinetikai tulajdonságainak összehasonlításakor szintén megfigyelték (Bíró és mtsi, 1996).

Az AAm, a MAAm és az N,N-DMAAm enyhén savas ($pH=3,5-4,5$) kémhatású oldataiban a reverzibilis protonálódás során keletkezett köztitermékek élettartama elegendően hosszú, így lehetőség van a reverzibilis protonálódás sebességi együtthatójának (k_r) meghatározására.

5.2. táblázat

Irodalmi adatok összefoglaló táblázata az akrilamid származékok reakcióiról a hidratált elektronnal

Spektrális és kinetikai jellemzők	NIPAAm ^[1]	N-OHMeAAm ^[2]	N,N-CH ₂ -bisAAm ^[3]
$k_e, 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	0,9	0,56	2,8±0,3
$\lambda_{max}, \text{ nm (ionos)}$	290	280	290
$\epsilon_{max}, \text{ (ionos)}$ $\text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	5700	4930	$G \times \epsilon = 2,8 \times 10^{-3} \text{ Gy}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$k_{eltűnés}$	–	–	$(1,69 \pm 0,14) \times 10^5$
$\lambda_{max}, \text{ nm (protonált)}$	270	290	280
$\epsilon_{max}, \text{ (protonált)}$ $\text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	6800		$G \times \epsilon = 2,55 \times 10^{-3} \text{ Gy}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\lambda_{max}, \text{ nm}$	–	350-400	380
$\epsilon_{max}, \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	–	–	2500
$k_{eltűnés}, \text{ s}^{-1}$	–	–	$(3,46 \pm 0,13) \times 10^5$

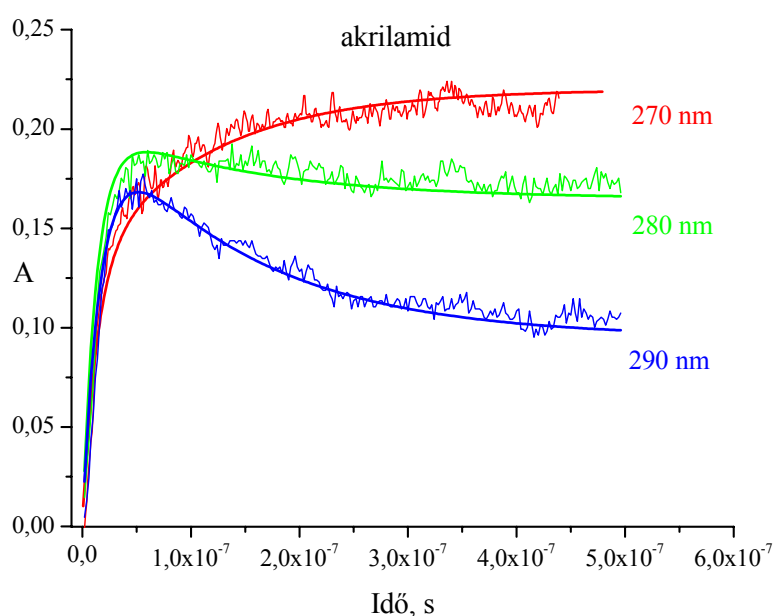
A táblázatban szereplő hivatkozások: ^[1]: Strauss és mtsi, 1998, ^[2]: Acharya és mtsi, 2002, ^[3]: Kozicki és mtsi, 2003

Az 5.2. ábrán különböző hullámhosszakon felvett kinetikai görbék szemléltetik a köztitermék gyors felépülését 290 nm-nél, majd abszorbanciájának csökkenését 5 mmol dm⁻³ AAm koncentrációnál. A mért kinetikai pontokhoz behúzott görbéket az 5.6. egyenletnek megfelelően számítógépes szimulációval készítettük. Ezzel párhuzamosan 270 nm táján új fényelnyelés felépüléséből kitűnik, hogy az elektronaddukt protonálódik.

$$A = A_{pr} - \frac{A_i k_e' - A_{pr} k_r'}{k_e' - k_r'} \exp(-k_e' t) - \frac{k_e' (A_{pr} - A_i)}{k_e' - k_r'} \exp(-k_r' t) \quad (5.6.)$$

ahol A_{pr} és A_i a protonált és a nem protonált forma fényelnyelését jelöli, abban az esetben, ha a vizsgált közegben más köztitermék nincs jelen, továbbá k_e és k_r' az elektronbefogás és a reverzibilis protonálódás pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatója ($k_e' = k_e \times [M]$, $k_r' = k_r \times [H_3O^+]$).

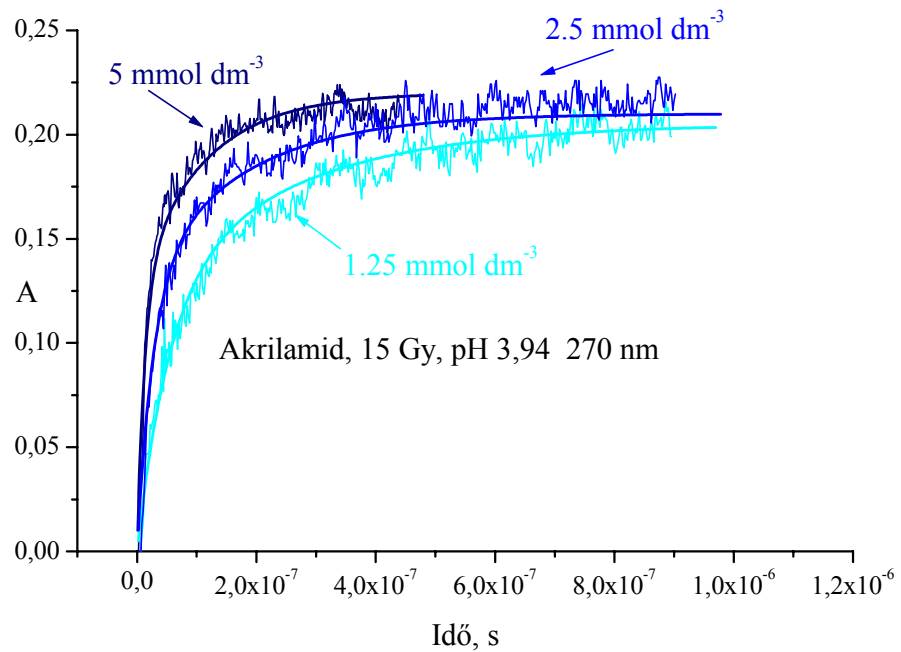
A különböző koncentrációjú, savas kémhatású ($pH=3,94$) AAm oldatokban 270 nm-nél felvett kinetikai görbéket (5.3. ábra) elemezve megállapíthatjuk, hogy a gyökion-képződés következtében az abszorbancia felépülése a 100 ns nagyságrendű időskálán figyelhető meg. A gyors növekedési szakaszt lassabb növekedési ütemű követi. A kezdeti gyors változás a monomer koncentráció növekedésével arányosan növekszik. A protonálódás sebességének változása a hidroxóniumion-koncentráció változás hatására (5.4. ábra) a pszeudoelsőrendű sebességi együttható, k_r' növekedéséből ered.



5.2. ábra

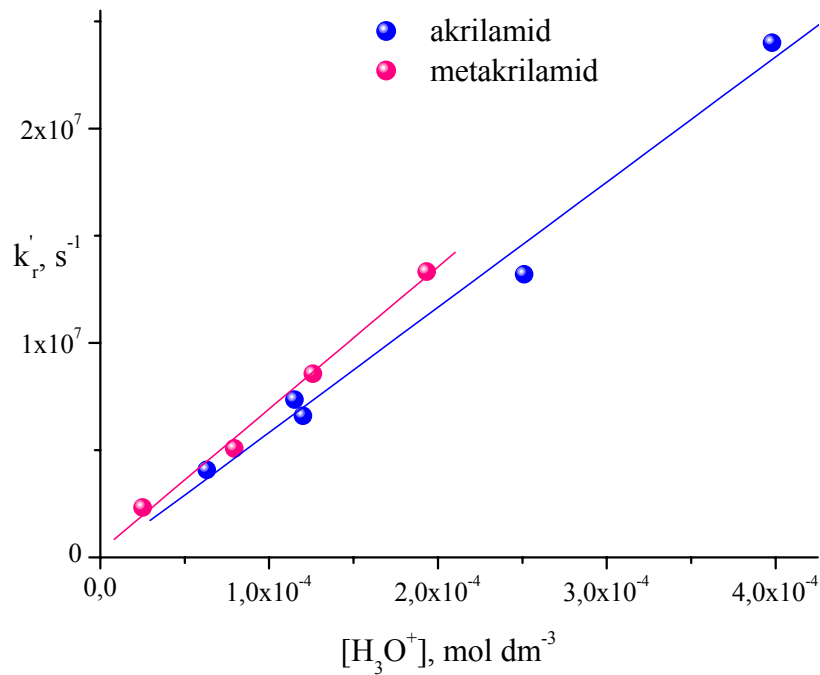
AAm híg oldataiban 270, 280 és 290 nm-en felvett kinetikai görbék lefutása

$$[AAm] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}, D = 15 \text{ Gy}$$



5.3. ábra

A felépülési görbe lefutásának változása az $[AAm]$ függvényében 270 nm-nél



5.4. ábra

A k_r' sebességi együttható függése a hidroxóniumionok koncentrációjától

A e_{aq}^- abszorbanációjának eltűnése pszeudoelsőrendű kinetikának megfelelő, $k_e=1,3\div 1,7\times 10^{10}$ mol⁻¹ dm³ s⁻¹. A gyökanionok protonálódási sebességi együtthatói közel azonosak ($k_r\approx 6\times 10^6$). A k_r nagy értéke egyrészt a protonok Grotthus-mechanizmusú mozgására (a vízmolekulák kötéstrendeződésével jellemezhető protonátadás, melynek sebességét, $D_{proton}=9,1\times 10^{-9}$ m²/s a vízmolekulák protonfelvételhez és –leadáshoz szükséges kedvező helyzet felvételéhez szükséges idő határozza meg, *Atkins, 1992.*). Másrészt a H₉O₄⁺-tetramer mint lehetséges reakciópartner jelenlétére, valamint az így megnövekedett reakció sugarra vezethető vissza (*Pilling és Seakins, 1997*). A méréseinken alapuló számításaink szerint az utóbbi 0,8 nm, mely közel azonos a 0,9 nm-es úgynevezett effektív reakció sugaral, melyet egyszeres töltésű ionok reakcióira határoztak meg.

A e_{aq}^- és a monomer reakciójában a *pH*-tól függően képződő gyök és gyökanion fényelnyelés-különbsége alapján a pK_a érték az elektronadduktra meghatározható. A mérés során 4-11 *pH*-értékek között változtattuk a monomer oldat *pH*-ját. Az abszorbanációkat mindegyik monomer esetben olyan λ -n határoztuk meg, melynél a két forma fényelnyelés-különbsége jelentős. A fényelnyelést a *pH* függvényében ábrázolva (4.5. ábra) szignoidális görbékhez jutunk, melynek inflexiós pontja a gyök-gyökanion egyensúlyi állapotjának negatív logaritmusával egyenlő (*Lilie és Henglein, 1969*).

Felmerülhet a kérdés, vajon az egyensúlyi állandók számításához felhasznált adatok alkalmasak-e az egyensúlyi rendszer jellemzésére, hiszen például AAm esetén a $pK_a=7,9$ -nél az egyensúly beállításához szükséges idő megközelítően 2 ms. A kérdésre a válasz a következő: egyrészt a mérések során az oldatok kémhatását nem perklórsavval és nátrium-hidroxiddal, hanem foszfátpufferrel állítottuk be. A foszfátpuffer ugyanis azon túl, hogy biztosítja a megfelelő *pH*-t, elektronátvivőként a reakció katalizátora (*Das és von Sonntag, 1986*), másrészt az oldat besugárzásakor a mintában képződött további H₃O⁺ mennyisége hozzájárul az egyensúlyi állapot mielőbbi eléréséhez.

A mérési pontokra az irodalomban elterjedten alkalmazott manuális illesztéssel szemben esetünkben az illesztéses eljárásban a görbe inflexiós pontjának meghatározása az 5.7. egyenlet felhasználásával történt.

$$[A^-] = \frac{c}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad (5.7.)$$

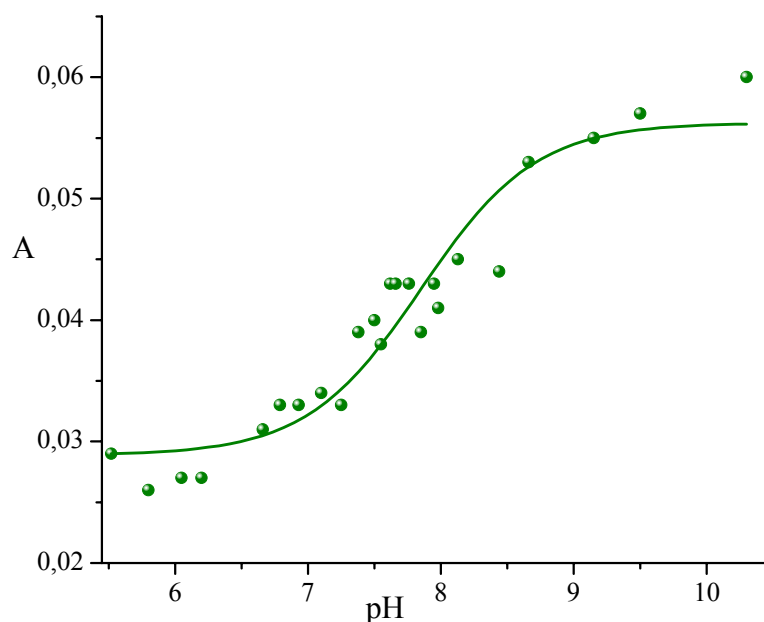
ahol a $c=[AH]+[A^-]$ a protonált és az ionos forma együttes koncentrációja, a pK_a és a *pH* a disszociációs egyensúlyi állandó és a hidroxóniumion-koncentráció negatív logaritmusai (*Elődi, 1983*).

Említést érdemel, hogy a három gyökánion pK_a értéke jelentősen eltérő, AAm-re 7,85, MAAm-ra 8,0, míg N,N-DMAAm-ra 9,3. Az AAm \bullet^- -ra és MAAm \bullet^- -ra általunk meghatározott pK_a értékek jól egyeznek Madhavan és mtsi (1975) adataival ($7,9\pm 0,2$; $8,0\pm 0,2$), viszont N,N-DMAAm oldatban általunk meghatározott 9,3 nagyobb az irodalomban található közelítő értéknél (8,5, Madhavan és mtsi, 1975).

A $\Delta G = -R \times T \times \ln K_a$ egyenletből következik, hogy ha a pK_a értékek egymástól jelentősen eltérnek, akkor szabadentalpia értékek a három gyökánion esetén szintén változnak ($\Delta G(AAm)$: 45, $\Delta G(MAAM)$: 46, $\Delta G(N,N-DMAAM)$: 31 kJ mol $^{-1}$). A deprotonálódás sebességi együtthatóit (k_{-r}) a gyökánionok pK_a és a reverzibilis protonálódás sebességi együttható (k_r) értékeiből határoztuk meg az 5.8. összefüggés segítségével.

$$k_{-r} = k_r \times 10^{-pK_a} \quad (5.8.)$$

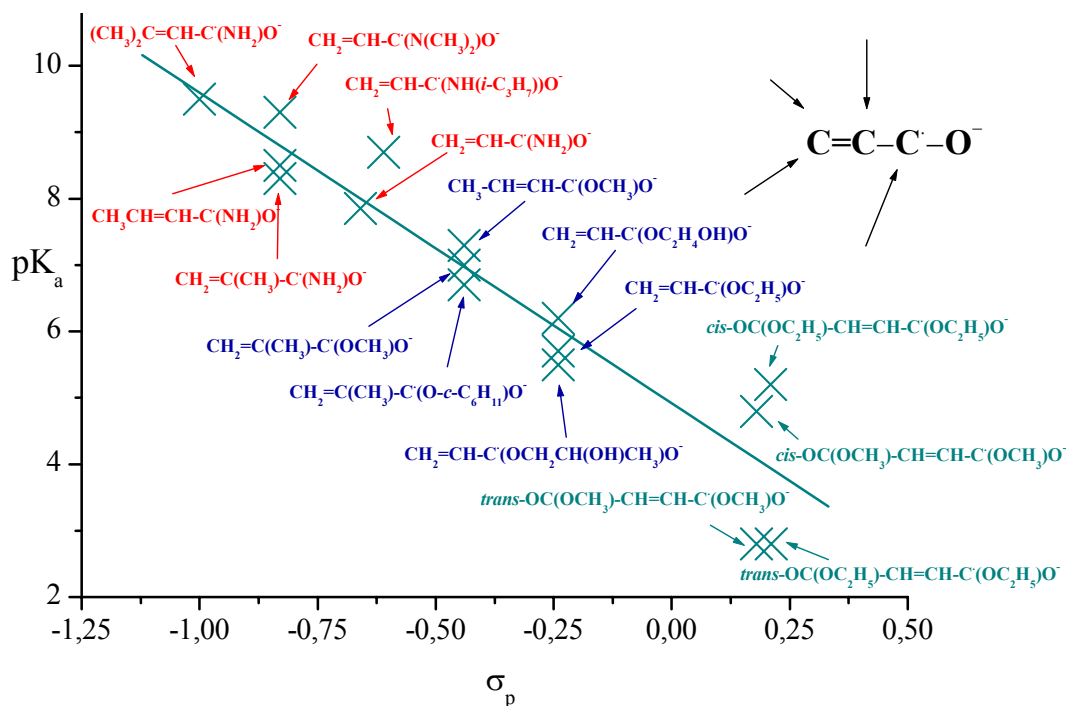
Míg a protonálódás közel azonos sebességi együtthatóval jellemezhető, addig az egyensúlyi állandót tekintve jelentős eltérés figyelhető meg, melyet a k_{-r} értékében tapasztalható különbség okoz.



5.5. ábra

Az AAm \bullet^- elektronaddukt gyökánion fényelnyelésének pH függése

310 nm-en, Dózis 65 Gy



5.6. ábra

Az 5.2. egyenlettel leírható egyensúlyra vonatkozó pK_a értékek és a feltüntetett csoportok

Hammett-féle σ_p értékei

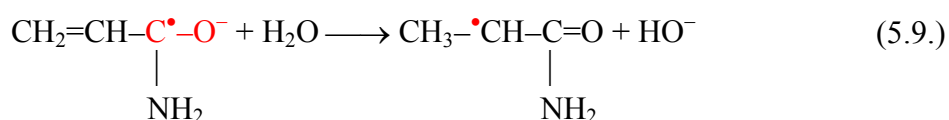
közötti összefüggés a vizsgált monomerek gyökönionjai esetében

A molekulaszervezet és az egyensúlyi állandó kapcsolatát az 5.6. ábra mutatja. A pK_a értékeket az aromás vegyületek szubsztitúcióinál megismert Hammett-féle szubsztitúciós állandók (σ_p) (Hansch és mtsi, 1991) és nem a vizsgált vegyületek esetén egykor elterjedten alkalmazott σ^* függvényében ábrázoltuk, mivel vegyületeink a viszonylag rugalmatlan nemaromás vegyületek csoportjába tartoznak (Hine, 1962), melyekben a helyettesítők rezonancia és poláris hatásának keveredése hasonló arányú, mint a benzooesavak esetében. Az irodalmi és a mérési adatainkhoz illesztett egyenes meredeksége $(-4,7 \pm 0,4)$ és a korrelációs együttható: $0,9413$) a ρ reakciókonstanst adja. A reakciókonstans nagy abszolút értéke arra mutat, hogy a helyettesítők hatása a reakcióra jelentős. A reakciókonstans negatív értéke mutatja, hogy a reverzibilis protonálódás egyensúlyát az elektronküldő csoportok az ionos forma képződésének irányába tolják el (Ruff és Csizmadia, 2000).

Az 5.6. ábra és a kinetikai együtthatók ismeretében megállapítottuk, hogy az 5.2. szerinti egyensúlyi állandót döntően a k_{-r} határozza meg. Az elektronküldő helyettesítők a protonált forma stabilitását növelve csökkentik a $k_{-r} \times [H_2O]$ -t. Az anionos formát stabilizálva az elektronakceptor helyettesítők az előbbiekkal ellentétben képesek megnövelni a deprotonálódás sebességét ($\sim 10^5 - 10^6 \text{ s}^{-1}$).

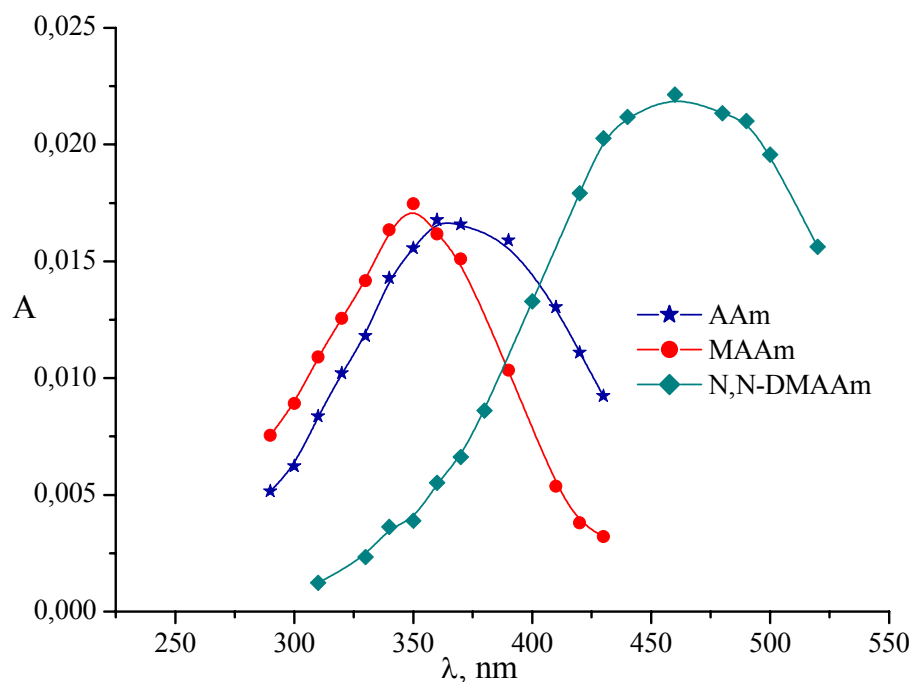
A semleges és lúgos oldatokban a protonálódás lassúbb és a savas oldatokkal ellentétben látszólag független a pH -tól. További különbség, hogy amíg savas oldatokban a hidroxóniumionok koncentrációja hatással van a protonálódás pszeudoelsőrendű sebességi együtthatójára, addig lúgos oldatokban nem találtunk ilyen kapcsolatot, a protonálódás egyszerű elsőrendű kinetikájú és $k \times [H_2O] \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű. Feltevésünk szerint semleges és enyhén lúgos oldatokban a protonálódás főként a vízmolekulákkal megy végbe (5.9. egyenlet). Ezt erősíti meg az a tény, mely szerint ebben a pH tartományban a H_3O^+ koncentráció meglehetősen kicsi (*Fessenden és Chawla, 1974, Madhavan és mtsi, 1975*).

Lúgos monomeroldatban felvett spektrumban egy, a H-atom addukthoz hasonló színekép felépülését tapasztaltuk. Az átmeneti fényelnyelési sáv megjelentését olyan protonálódási folyamat eredményeként keletkezett tranziensnek tulajdonítjuk, mely a nagy spinsűrűségű elektronaddukt gyökkanion formájának β -szénatomján megy végbe (*Van Paemel és mtsi, 1975*). Az irreverzibilis protonálódás α -karboxi-alkil típusú gyök képződéséhez vezet.



5.1.2. Reakció hidrogénatommal

A H-atom reakcióit nitrogéngázzal telített, 5 V/V% *t*-BuOH-t tartalmazó *pH*=2 kémhatású oldatokban vizsgáltuk. Mivel a e_{aq}^- a H-atom konjugált bázisa, a *pH* módosításával változtatható a két közttermék aránya (2.15. egyenletet).



5.7. ábra

Az akrilamid típusú monomerek és H-atom reakciójában képződött

α-karboxi-alkil típusú gyökök spektrumai: ★: AAm, ●: MAAm, ◆: N, N-DMAAm

76 μs, pH=2, Dózis/impulzus 77 Gy

A monomerek és a H-atom reakciójára jellemző spektrumok fényelnyelési csúcsa AAm, MAAm és N,N-DMAAm monomerekre 370 nm, 350 nm és 460 nm (5.3. táblázat).

5.3. táblázat

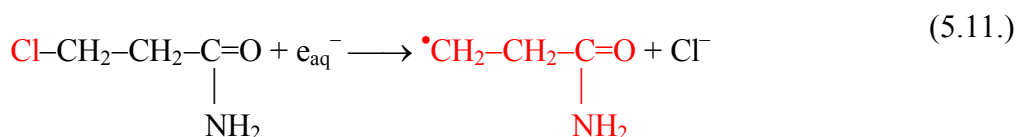
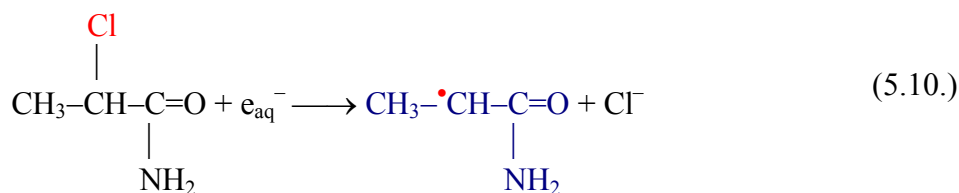
A H-atom reakcióját jellemző spektrális és kinetikai adatok

A H [•] reakciói	AAm	MAAm	N,N-DMAAm
$k_H, \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	$7,5 \times 10^9$	$7,6 \times 10^9$	8×10^9
λ_{max}, nm	370	350	460
$\epsilon_{max}, \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$	550	580	730

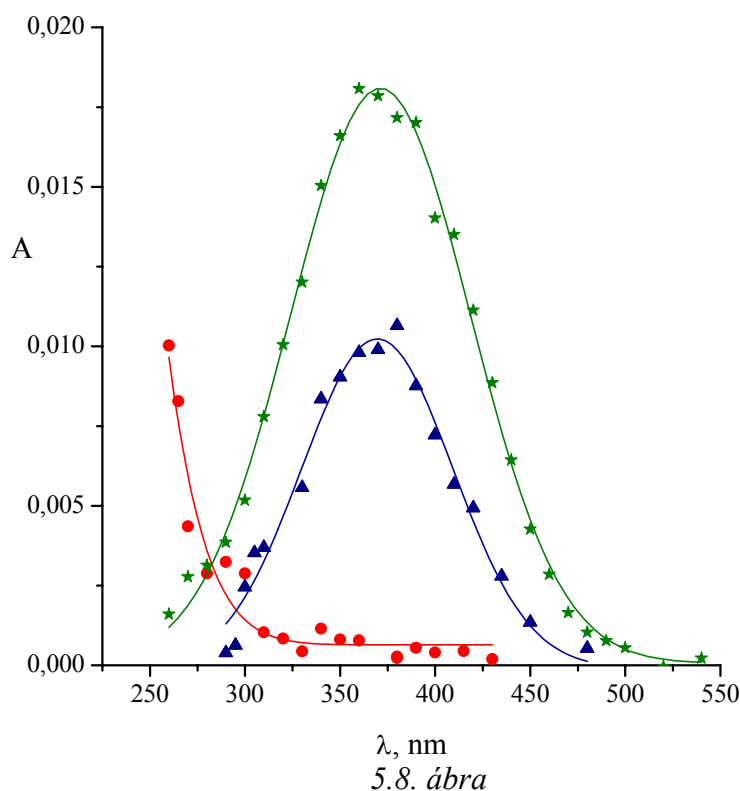
A $G(H)=3,4$ alapján meghatározott moláris fényelnyelési együttható N,N-DMAAm-ra jelentősen nagyobb ($730 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$), mint MAAm (580) és AAm (550) esetében. Madhavan és mtsi (1975) adatainknál nagyobb fényelnyelési együtthatókat határoztak meg ($1130, 580$ és $1130 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$). Értékeik egyrészt azért nagyobbak, mert savasabb oldatokat vizsgáltak és számításaik során $G(H)$ becslésénél nem vették figyelembe a H-atom hozamfüggését a pH -tól (Madhavan és mtsi, 1975). Akrilát és metakrilát típusú vegyületekre közölt ϵ -értékek az akrilát H-adduktokra a metakrilát társaiknál nagyobbak A-ProOMe és metakriloil-L-prolin metilészter (MA-ProOMe) H-adduktja esetén (Takács és mtsi, 1998b): $\epsilon(A\text{-ProMeH}^\bullet)=970$ és $\epsilon(MA\text{-ProMeH}^\bullet)=740 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

Az N,N-MbisAAm H-atommal történő reakciója során felvett átmeneti fényelnyelési színek eltér az általunk felvett fényelnyelési színeképektől (mint azt a 2.1. fejezetben említettük), mivel a 400 nm körüli kezdeti fényelnyelési sáv eltűnésével egyidejűleg egy új sáv épül fel, melynek maximuma 280 nm-nél rövidebb hullámhosszknál található (Kozicki és mtsi, 2003). Hasonló abszorpciós sávot az általunk vizsgált monomerek esetén nem tapasztaltunk.

A H-atom α - és β -helyzetben addicionálódhat az akrilamid típusú monomer C=C kettős kötésére és így β - és α -karboxi-alkil típusú gyökök képződhetnek.



A H-atom adduktok szerkezetének azonosításához – Bíró és Wojnárovits (1996.) módszeréből kiindulva – független úton állítottuk elő a feltételezett szerkezetű intermediereket. Felvettük a 2- és a 3-klór-propionamid valamint a hidratált elektron reakciójában (5.10. és 5.11. egyenletek) képződött α - és β -karboxi-alkil típusú gyökök (5.8. ábra) spektrumait, majd azokat az azonosítandó szerkezetű H-atom addukt átmeneti fényelnyelési színeivel vetettük össze.

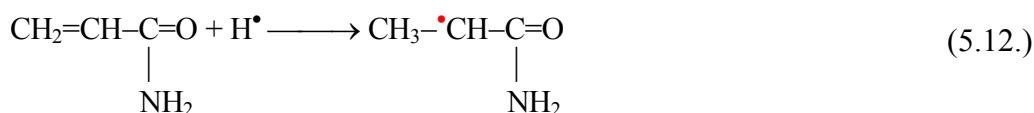


A e_{aq}^- és a 3-klór-propionamid (●), a 2-klór-propionamid (▲), illetve a H-atom és az AAm (★) reakciójában képződött intermedierek spektrumai

●: pH=6, 2 μ s, 30 Gy; ▲: pH=6, 2 μ s, 25 Gy (Wojnárovits és mtsi, 2001.a)

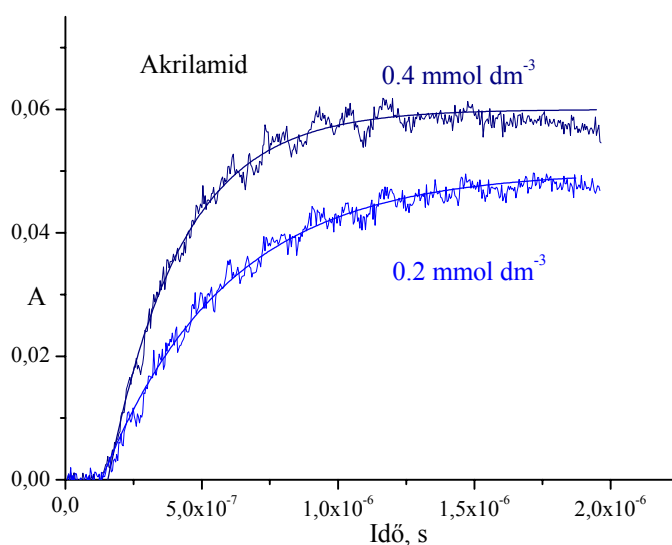
A 3-Cl-propionamid és a e_{aq}^- reakció köztiterméke, a β -karboxi-alkil típusú gyök λ_{max} -a az alkilgyökökhöz hasonlóan a 250 nm-nél rövidebb hullámhosszknál jelentkezik és a moláris fényelnyelési együtthatója $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ fölötti (Földiák és mtsi, 1991). Az utóbbi gyökhöz hasonló termék szerkezete az AAm és a H-atom reakciója során kizárható a spektrumok különbözősége miatt.

A spektrumok összehasonlításából tehát valószínűsíthető, hogy a H-atom addicionálódása akrilamid típusú monomerek esetén az akrilsav észterekhez hasonlóan a molekula β -szénatomján következik be és a reakcióban egy α -karboxi-alkil típusú gyök keletkezik (5.12. egyenlet).



A vizsgált monomerekről megszerzett ismereteink általánosításához azonos szempontok szerint további, konjugált kötésrendszert tartalmazó vegyületeket, úgymint krotonátokat, maleinátokat, fumarátokat és egyéb vegyületeket vizsgáltunk. Mivel az akrilsav észterekhez hasonló szerkezetű, ám a C=C kötés β -szénatomján metilcsoportot tartalmazó krotonátok reakciójában képződött H-atom addukt fényelnyelése alig kisebb, mint az akrilátok esetén tapasztalt érték, feltételezzük, hogy ebben az esetben szintén hasonló a H-atom támadás iránya a kettőskötésre. Hasonló feltevést fogalmaztak meg a krotonátok és kisméretű szerves gyökök addíciós reakcióiról Gilbert és mtsi (1993), ezzel szemben a nagyobb méretű gyökökről, például a *tert*-butilgyökökről megjegyezték, hogy szerintük szterikus okokból α -helyzetben fogódnak be.

A H-addukt köztitermékek moláris fényelnyelési együtthatói kis értékek, viszont elegendően nagyok ahhoz, hogy a gyökök fényelnyelési maximumán felvett felépülési görbék (5.9. ábra) felhasználásával meghatározzuk a H-atomos reakciók sebességi együttható értékeit.



5.9. ábra

Két tipikus felépülés görbe 0,2 és 0,4 mmol dm⁻³-es AAm oldatban

Az impulzus után mért abszorbancia felépülése elsőrendű kinetikának megfelelő:

$$A = A_{\max}^{\text{inf}} \times (1 - \exp(-k_{H,\text{mért}} \times t)) \quad (5.13.)$$

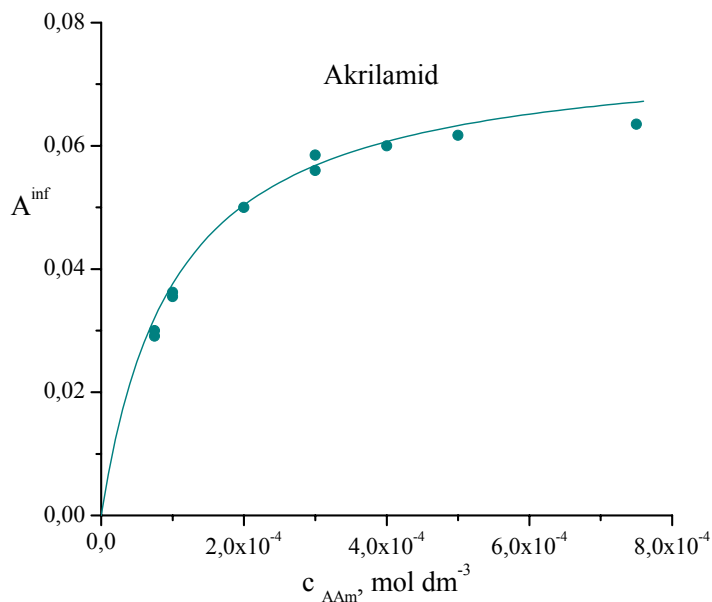
ahol t az időt, A_{\max}^{inf} az extrapolált maximális fényelnyelést jelöli.

Tanulmányoztuk a *t*-BuOH és a [M]-változás hatását a k_H -ra. A^{inf} értékét AAm esetén állandó [*t*-BuOH] mellett a monomer koncentráció az 5.10. ábrán bemutatott módon befolyásolja.

Az összefüggés a monomerek reakcióira Stern-Volmer típusú, ami azt jelzi, hogy nemcsak a H-atom, hanem a *terc*-butanol is reagál a monomer molekulával (*Pilling és Seakins, 1997*):

$$\frac{1}{A^{inf}} = \frac{1}{A_{max}^{inf}} + \frac{1}{A_{max}^{inf}} \times \frac{k_{H+t-BuOH}}{k_{H,mért}} \times \frac{[t-BuOH]}{[M]} \quad (5.14.)$$

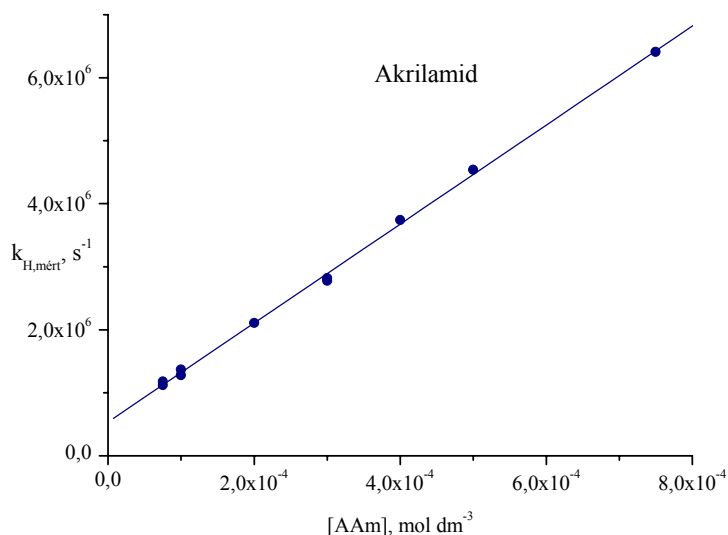
Az A^{inf} mellett $k_{H,mért}$ értékeket is befolyásolja a monomer koncentráció (5.11. ábra).



5.10. ábra

A [M] hatása az extrapolált maximális fényelnyelésre 360 nm-en, $[t-BuOH] = 0,5 \text{ mol } dm^{-3}$

Az egyenest a Stern-Volmer összefüggésnek megfelelő illesztéssel kaptuk



5.11. ábra

A [M] hatása a pseudoelsőrendű $k_{H,mért}$ értékekre

AAm oldatokban

Az előbb említett tények alapján arra következtetünk, hogy a besugárzás hatására az oldatban képződött H-atomok nemcsak a monomer molekulákkal, hanem az oldatban szintén jelen lévő *t*-BuOH-lal is reagálnak:



Ha a két reakció egymástól függetlenül játszódna le, akkor sebességük a következő egyenletekkel lenne leírható:

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = -k_H \times [M] \times [H^{\bullet}] \quad (5.17.)$$

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = -k_{H,t-BuOH} \times [t - \text{BuOH}] \times [H^{\bullet}] \quad (5.18.)$$

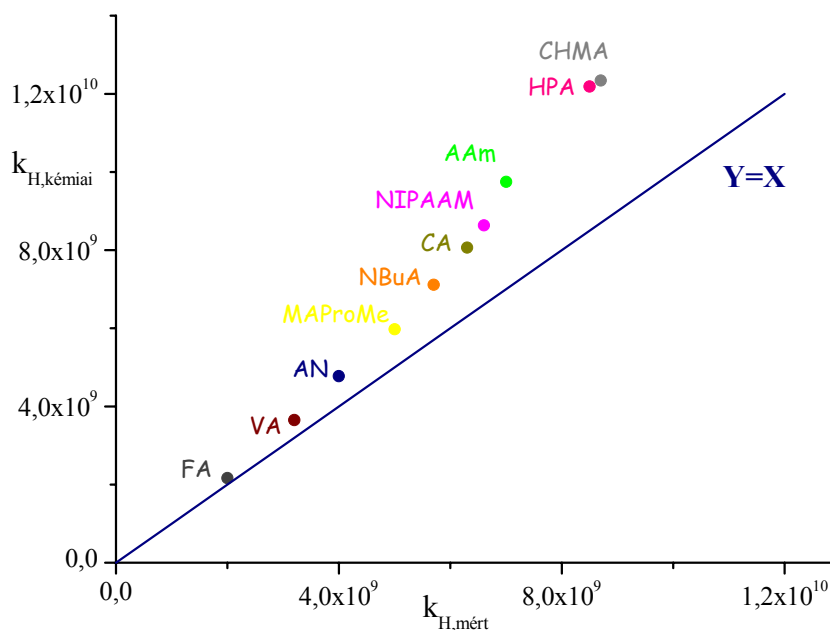
Valójában mindkét folyamatban fogynak a H-atomok, ezért a H-atomok eltűnésének bruttó sebességét a következő differenciálegyenlet írja le:

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = -k_{H,t-BuOH} \times [t - \text{BuOH}] \times [H^{\bullet}] - k_H \times [M] \times [H^{\bullet}] \quad (5.19.)$$

A mérési pontokhoz illesztett egyenesnek az ordinátával pozitív metszéspontja van, mely az oldat *t*-BuOH tartalmával arányosan változik. 0,5 mmol dm⁻³ *t*-BuOH-t tartalmazó oldatokban a tengelymetszet $\sim 6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, mely 0,3 mmol dm⁻³ koncentráció mellett $\sim 4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ -re változik. Ez alapján a H-atom és a *t*-BuOH reakció sebességi együtthatóját $k_{H+t-BuOH} = 1 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ -nek találtuk, mely megközelítően egy nagyságrenddel nagyobb az irodalmi adatoknál (*Alam és mtsi, 2001*: $2,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$; *Buxton és mtsi, 1988*: $1,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$; *von Sonntag, 1987*: $8 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). A *t*-BuOH nem megfelelő tisztaságából eredő eltérést a körültekintő tisztítás mellett kizárjuk. Számításaink szerint a kinetikai együtthatók pontosságát (a pontosság megközelítően $\pm 15\%$) a H-atomok egyéb reakciókban történő eltűnése jelentősen nem befolyásolja (*Wojnárovits és mtsi, 2004*).

Mivel a mért sebességi együttható értékek a diffúziószabályozott és a reakciószabályozott tartomány között helyezkednek el, a kémiai reakció sebessége és a reakciópartnernek egymáshoz történő diffúziója egyaránt befolyásolja a mért sebességi együtthatók értékét. A diffúzió hatásának elkülönítése olyan félempirikus számítási mód alkalmazásával történt, amely a pontatlanságokat ugyan kihangsúlyozza, viszont lehetővé teszi a sebességi együttható tartomány kiterjesztését és a reaktivitás-különbségek értelmezését (2.2.2. fejezet). A H-atom addíciójának a konjugált kettős kötést tartalmazó vegyületekre kémiai és fizikai-kémiai szempontok alapján történő értékeléséhez az általunk meghatározott sebességi együtthatókat (met)akrilátok irodalmi

adataival egészítettük ki (5.4. táblázat). A mért sebességi együtthatókat és a diffúzió hatásától független együtthatókat az 5.12. ábra mutatja.



5.12. ábra

A mért és a kémiai sebességi együtthatók a H-atom addíció esetében

A diffúzió hatásától mentes kémiai sebességi együtthatók meghatározásához Lydersen csoportadditivitáson alapuló módszerével számítottuk ki az egyes monomerek esetén a monomer kritikus térfogatát (*Reid és mtsi, 1977*), majd a Stokes-Einstein összefüggéssel (5.20. egyenlet) számítottuk a monomerek effektív reakciósugarának ismeretében a monomerek diffúziós együtthatóit ($D_M/m^2 s^{-1}$).

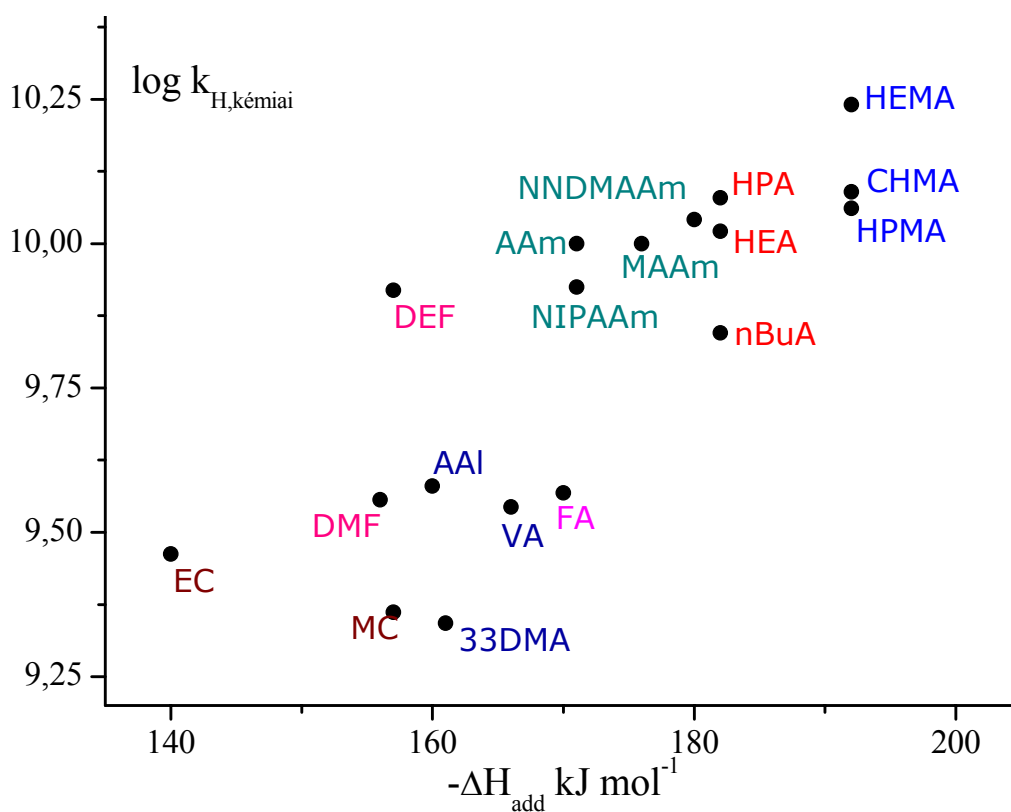
$$D_M = \frac{k \times T}{6 \times \pi \times \eta \times r_M} \quad (5.20.)$$

ahol k a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet, η a víz viszkozitása 25 °C-on és r_M az effektív reakciósugár. A Smoluchowski-egyenletbe (2.30. egyenlet) történő helyettesítésnél a H-atomra Elliot és mtsi által közölt adatokat használtuk fel, úgymint a H-atom reakció sugarát ($R_H = 1,3 \times 10^{-10}$ m) és diffúziós együtthatóját ($D_H = 7 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹, *Elliot és mtsi, 1990*).

A hidratált elektron reakcióval ellentétben, ahol a reakciópartner eltérő szerkezete több nagyságrendnyi különbséget okoz a sebességi együttható értékekben (*P. Neta, 1976*), a H-atom és a vizsgált monomerek reakcióit tekintve a mért sebességi együtthatók közötti különbség jelentősen kisebb.

A $k_{H,kémiai}$ számított és a k_H mérésekkel meghatározott érték közötti különbség nem jelentős a kisebb sebességi együtthatók esetében, ezzel szemben a diffúzió szabályozott határt megközelítve a tisztán kémiai reakció sebességi együtthatója jelentősen nagyobb a mérési adatoknál.

Általában egy gyök és egy telítetlen szerves molekula közötti addíciós reakcióját tekintve számos paraméter hatása érvényesülhet. A reakciósebességet általában a reakcióentalpia, a poláris és sztérikus faktorok határozzák meg. E paraméterek egymáshoz viszonyított nagyságára mindkét reakciópartner hatással van.



5.13. ábra

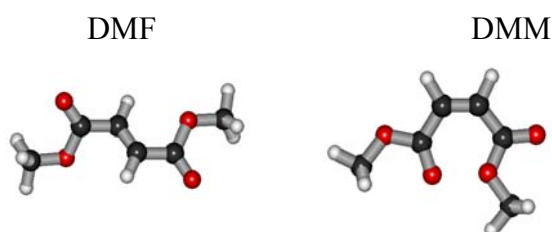
A monomerek reaktivitása a H-atom addíció reakcióentalpiája függvényében

A vizsgált H-atomos addíció értelmezéséhez a fenti paraméterek közül a reakcióentalpia értékeket számítottuk ki. Legnegatívabb reakcióentalpia értékeket metakrilátok esetén kaptunk (Denisov és Khursan, 2000; Tumanov és mtsi, 2000). A reaktivitási skála szélső pontjain található legnagyobb reaktivitású metakrilátok és a legkisebb reaktivitású krotonátok ΔH értékei közötti különbség megközelítően 30 kJ mol⁻¹. Az akrilátok körülbelül 10 kJ mol⁻¹ értékkel kevésbé exoterm reakcióban vesznek részt a H-atommal, mint az α -metil helyettesített származékaik, a metakrilátok.

A különböző helyettesítő csoportokat tartalmazó monomerek közötti kinetikai együttható különbség nem jelentős, mint azt előbb megjegyeztük. A helyettesítők hatása a reaktivásra azonban többnyire értelmezhető. A legnagyobb reaktivitású metakrilátok esetén stabilis terciér típusú gyök képződik az α -metil szubsztituált monomerekből. A krotonátok csökkent reaktivitása a β -metil helyettesítésből és az annak megfelelő kevésbé exoterm reakcióból ered.

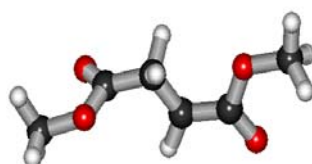
Az 5.13. ábrából kitűnik, hogy legkisebb sebességi együtthatókat a C=C kötés β -helyzetű szénatomján történő metil (krotonátok, metil-3,3-dimetil-akrilát), illetve észter helyettesítés (maleinátok és fumarátok) esetén találunk $(2-3)\times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

A maleinátok és a fumarátok közötti különbség azonban nem értelmezhető a monomerek reakcióentalpia értékei alapján. A transz konformációjú fumarátok reakcióentalpiája kevésbé negatív, mint a cisz konformációjú maleinátoké, ezzel szemben nagyobb reaktivitásúak a H-atomos reakcióban, mint a cisz konfigurációjú maleinátok (5.14. és 5.15. ábrák).



5.14. ábra

A fumarátok és a maleinátok konfigurációja közötti különbség



5.15. ábra

A DMF H-atom addukt konformációja

Véleményünk szerint a maleinátokból képződött H-atom adduktok konformációja a képződés pillanatában nem ideális. Ez a nem kedvező elrendeződés a relaxálódási folyamat során a fumarátokból képződött gyökhöz hasonlóvá alakul (5.15. ábra).

A reaktivitási skála középső tartományán található az akrilamidok és az akrilátok megközelítően $1\times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval. A β -helyettesítéssel szemben α -helyzetű CH_3 -csoport jelenléte megnöveli a molekula reaktivitását metakrilátok esetén ($1,3\times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$).

5.4. táblázat

A H-atom konjugált kettős kötést tartalmazó molekulákra történő addíciójának sebességi együttható értékei (Wojnárovits és mtsi, 2003)

Rövidítés	k_H , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{H,\text{kémiai}}$, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
NBA	$5,7 \times 10^9$	7×10^9
HEA	$7,8 \times 10^9$	1×10^{10}
HPA	$8,5 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$
HEMA	$1,1 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^{10}$
HPMA	$8,3 \times 10^9$	$1,1 \times 10^{10}$
CHMA	$8,7 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$
MC	$2,2 \times 10^9$	$2,3 \times 10^9$
EC	$2,7 \times 10^9$	$2,9 \times 10^9$
33DMMA	$2,1 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$
FA	$3,3 \times 10^9$	$3,7 \times 10^9$
DMF	$3,2 \times 10^9$	$3,6 \times 10^9$
DEF	$6,5 \times 10^9$	$8,3 \times 10^9$
MA	$2,1 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$
DMM	$1,9 \times 10^9$	2×10^9
DEM	$2,8 \times 10^9$	3×10^9
AAM	$7,5 \times 10^9$	1×10^{10}
NOHMAAm	$3,5 \times 10^{9[1]}$	$3,9 \times 10^9$
NNDMAAm	8×10^9	$1,1 \times 10^{10}$
NIPAAm	$6,6 \times 10^{9[2]}$	$8,4 \times 10^9$
MAProOMe	$5 \times 10^{9[3]}$	6×10^9
MAAm	$7,6 \times 10^9$	1×10^{10}
CA	$\sim 8,4 \times 10^9$	$\sim 1 \times 10^{10}$
AN	$4,0 \times 10^{9[4]}$	$4,6 \times 10^9$
Aal	$3,4 \times 10^{9[5]}$	$3,8 \times 10^9$
VA	$3,1 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$

A monomerek rövidítései:

NBA: n-butyl-akrilát

HEA: 2-hidroxiethyl-akrilát

HPA: hidroxipropil-akrilát

HEMA: 2-hidroxiethyl-metakrilát

HPMA: hidroxipropil-metakrilát

CHMA: ciklohexil-metakrilát

MC: metil-krotonát

EC: etil-krotonát

33DMMA: metil-3,3-dimetil-akrilát

FA: fűmársav

DMF: dimetil-fumarát

DEF: dietil-fumarát

MA: maleinsav

DMM: dimetil-maleinát

DEM: dietil-maleinát

AAM: akrilamid

NOHMAAm: N-hidroxil-metakrilamid

NNDMAAm: N,N-dimetil-akrilamid

NIPAAm: N-izopropil-akrilamid

MAProOMe: metakriloil-L-prolin metil-észter

MAAm: metakrilamid

CA: fűhéjsav

AN: akrilnitril

Aal: allil-alkohol

VA: vinil-acetát

A táblázatban szereplő hivatkozások:

¹: Acharia és mtsi, 2002

²: Strauss és mtsi, 1998

³: Takács és mtsi, 1998.**b**

⁴: Buxton és mtsi, 1978

⁵: Maruthamuthu, 1980

5.1.3. Reakció hidroxilgyökkel

Híg savas és lúgos oldatokban az AAm típusú vegyületek és a OH-gyök megközelítően diffúziószabályozott reakciójában ($k_{OH} = 5,9 \times 10^9 - 1,45 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) képződött adduktok fényelnyelési maximumai: AAmOH \cdot : 380 nm, MAAmOH \cdot : 370 nm és N,N-DMAAmOH \cdot : 480 nm (5.5. táblázat). A három monomer esetében a moláris fényelnyelési együttható nagyon hasonló, $\sim 640 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ mindhárom monomerre.

Az akrilamidok esetén a λ_{max} nagyobb hullámhosszknál figyelhető meg, mint akrilsav észtereknél. A különbség megközelítően 80-180 nm (Wojnárovits és Takács, 1999).

5.5. táblázat

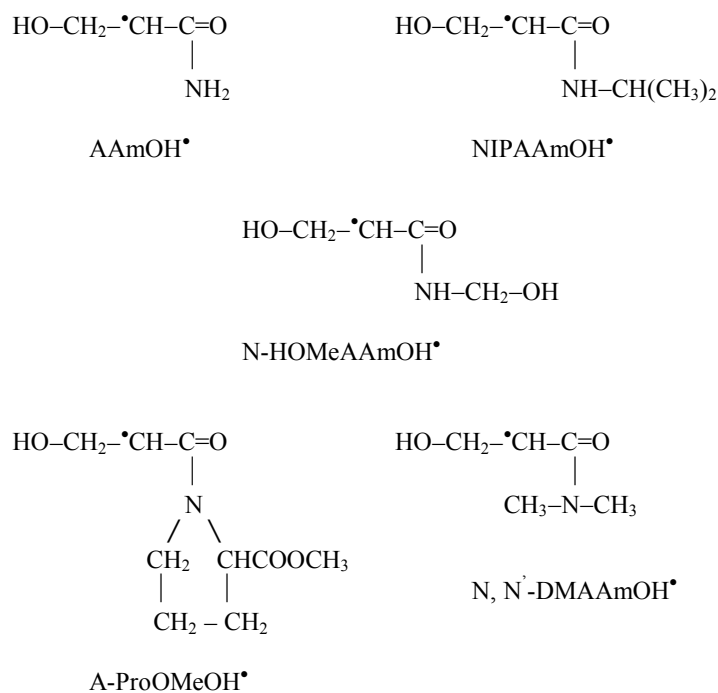
A vizsgált AAm típusú monomerek OH-gyök addícióját jellemző adatok

Jellemzők	AAm	MAAm	N,N-DMAAm
$k_{OH}, \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	8×10^9	$1,2 \times 10^{10}$	$7,3 \times 10^9$
λ_{max}, nm	380	370	480
$\epsilon_{max}, \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$	650	600	670
$\lambda_{max}, \text{nm}, \text{lúgos}$	275	280	275
$2k_t, \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$1,1 \times 10^9$	$6,0 \times 10^8$	$4,0 \times 10^8$

Az AAmOH \cdot fényelnyelési sávja ($\lambda_{max}=380 \text{ nm}$) hosszabb hullámhosszknál található, mint az α -helyzetben metilcsoporttal helyettesített származékból képződött gyöké (370 nm). A N-atomon kettő CH $_3$ -csoportot tartalmazó N,N-DMAAmOH \cdot λ_{max} értéke megegyezik a szintén tercier amin A-ProOMe irodalmi értékével (480 nm, A-ProOMeOH \cdot) (Takács és mtsi, 1996.a). A szekunder-amin NIPAAmOH \cdot és N-hidroxil-akrilamid (N-HOAAm) esetén λ_{max} rendre 420 nm (Kumar és mtsi, 2000) és 380 nm (Acharya és mtsi, 2002). Az említett monomerek szerkezeti képletét az 5.16. ábra mutatja.

Az AAm típusú monomerek N-atomján lévő alkil helyettesítés számának növekedésével az OH-addukt abszorpciós maximuma a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. Feltevésünk szerint ez a jelenség az OH-adduktban a párosítatlan elektronnak az O-atommal és az NH $_2$ -csoporttal való konjugálódásából ered.

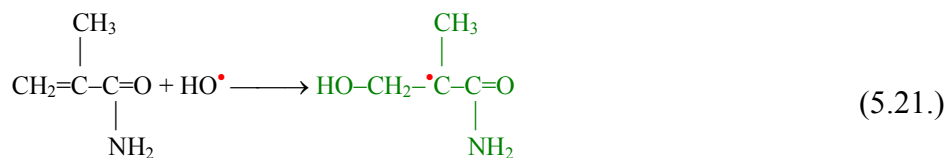
Mint azt már korábban említettük, a OH-gyök-molekula reakciókban kevésbé szelektív módon reagál. Ennek megfelelően H-atom absztrakció, elektronátadás és a kettős kötésre történő addicionálódás elméletileg egyaránt lejátszódhat. A H-atom absztrakció sebessége azonban több nagyságrenddel kisebb az egyéb reakciókénál (von Sonntag, 1987). Így az akrilamidokkal történő reakciója során a OH-gyök a molekula telítetlen C=C kettőskötésére addicionálódik. Elméletileg kapcsolódhat a C=C kettőskötés α - és β -szénatomra egyaránt, amint azt az 5.21. és 5.22. egyenletekkel a metakrilamid példáján bemutatjuk.



5.16. ábra

Az akrilamid típusú OH-gyök adduktok szerkezete

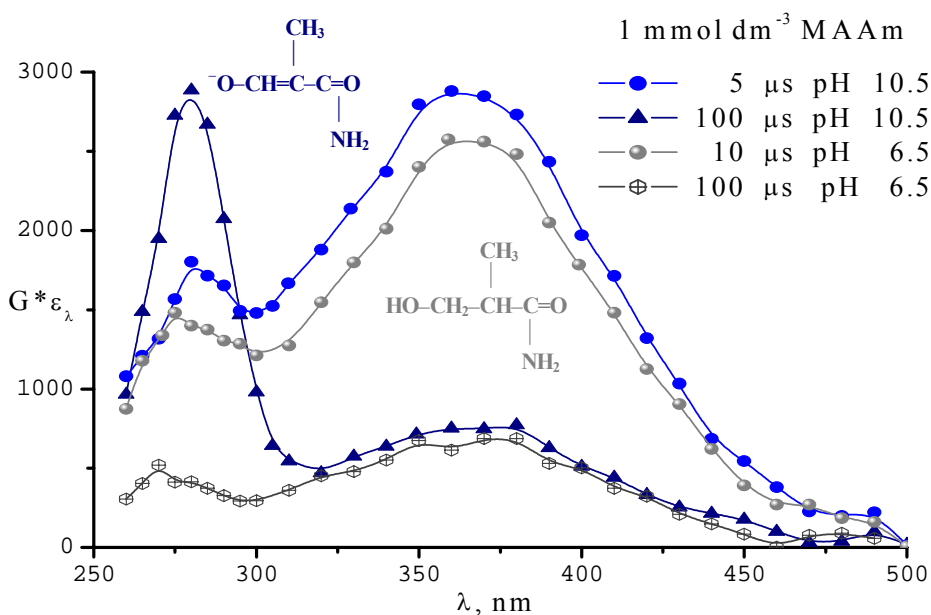
A β -karboxi-alkil típusú gyök λ_{max} értéke 250 nm körül várható az egyszerű alkilgyökökhöz hasonlóan (*Földiák és mtsi., 1991*). Mivel a rövid időknél a fent említett tartományban csupán gyenge fényelnyelés figyelhető meg, így az α -addíció jelentősebb hozama kizárható.



α -karboxialkil típusú gyök



β karboxialkil típusú gyök



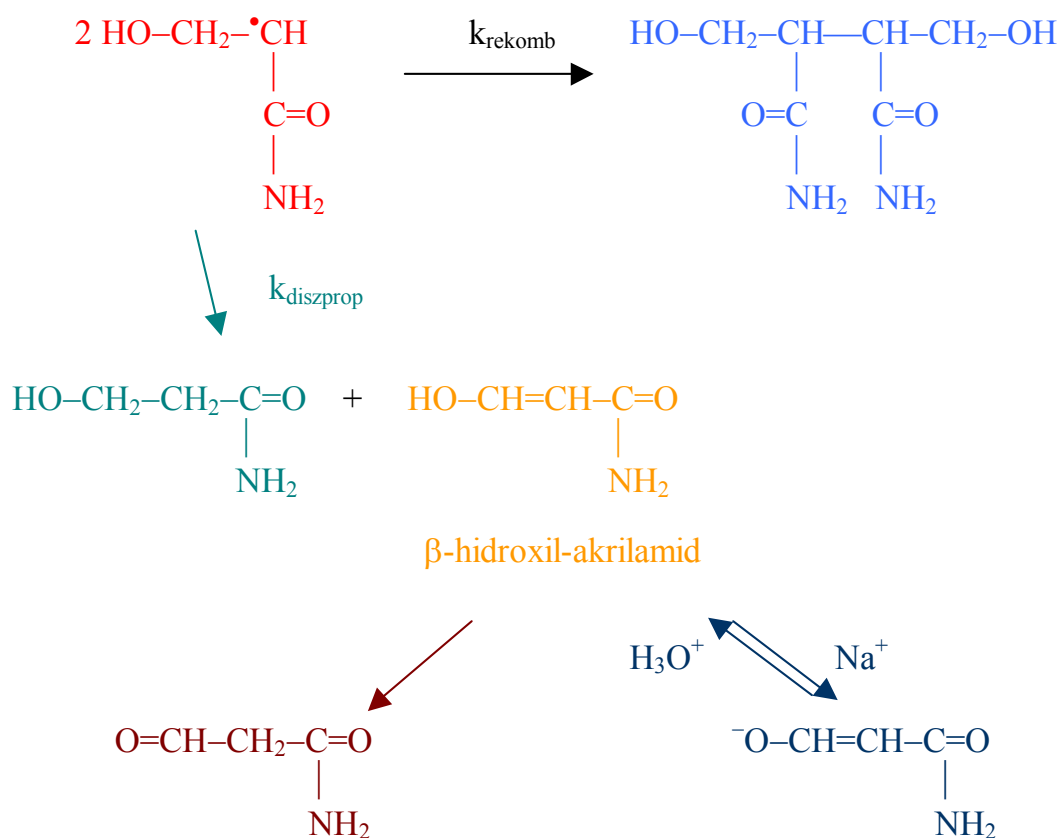
5.17. ábra

A MAAM és a OH-gyökök reakciójában előálló köztitermékek szinképei

Hosszú, 100 μs nagyságrendű időknél, kizárólag lúgos közegben 300 nm alatt intenzív fényelnyelési sáv fokozatos felépülését tapasztaltuk (5.17. ábra). Mivel ez a fényelnyelési sáv γ -besugárzást követően felvett hagyományos spektrumban szintén megjelent, feltételezésünk szerint a fényelnyelés stabilis végterméktől ered. Az EA, a HEA (Takács és mtsi, 1996.c), az A-ProOMe, valamint a MA-ProOMe (Takács és mtsi, 1996.a, 1998.b) és a víz radiolízis köztitermékei közötti reakcióról megjelent korábbi közlemények alapján feltételezzük, hogy a stabilis fényelnyelés az OH-addukt diszproporcionálódásából származó β -hidroxi-akrilamidra (β -HO-AAM) vezethető vissza (5.18. ábra). A rekombinálódás és a diszproporcionálódás közül tehát ez esetben a diszproporcionálódás játszik számunkra meghatározó szerepet. Lúgos kémhatású oldatokban β -HO-AAM enol formája ionizálódik. Az ionizált forma fényelnyelése megfigyelhető AAM és N,N'-DMAAM esetén 275 nm, míg MAAM-ot tekintve 280 nm-es fényelnyelési maximummal (5.5. táblázat).

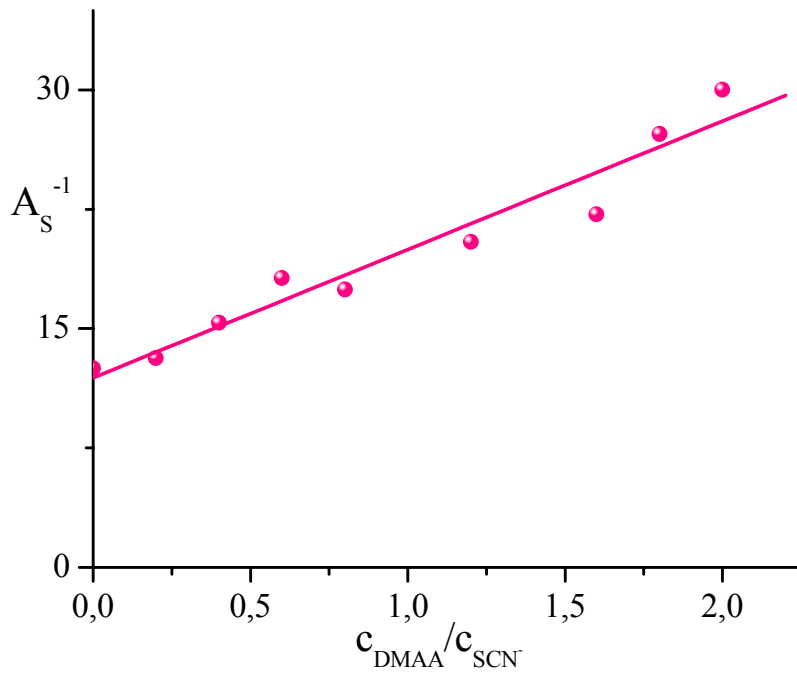
Az elektronadduktoknál megfigyelttel ellentétben a OH-gyök és a monomerek reakciójában képződött köztitermék nem protonálódik, mivel savas közegben a fényelnyelési sáv elmozdulása az idővel nem tapasztalható. Egyes szerzők korábban megjelent közleményeivel az OH-adduktok egyensúlyi protonálódásáról így nem értünk egyet (Kumar és mtsi, 1989, Sáfrány és Wojnárovits, 1993).

A OH-gyök befogási sebességi együtthatójának (k_{OH}) meghatározása közvetett módszerrel KSCN-os kompetíció módszerével történt. A gyök abszorbancia reciproka a monomer KSCN-ra vonatkoztatott relatív koncentrációja függvényében ábrázolva egyenest ad (5.19. ábra). A k_{OH} együtthatókat ezen egyenesek meredekségét felhasználva a 2.5. fejezetben leírtaknak megfelelően számítottuk és az 5.5. táblázatban összesítettük. A MAAm AAm-nál és N,N-DMAAm-nál nagyobb k_{OH} értéke mindenképpen az α -helyzetű CH_3 -csoport következménye. Hasonló összefüggést állapítottak meg akrilátok és metakrilátok OH-gyökös reakcióiról is (Wojnárovits és Takács, 1998).



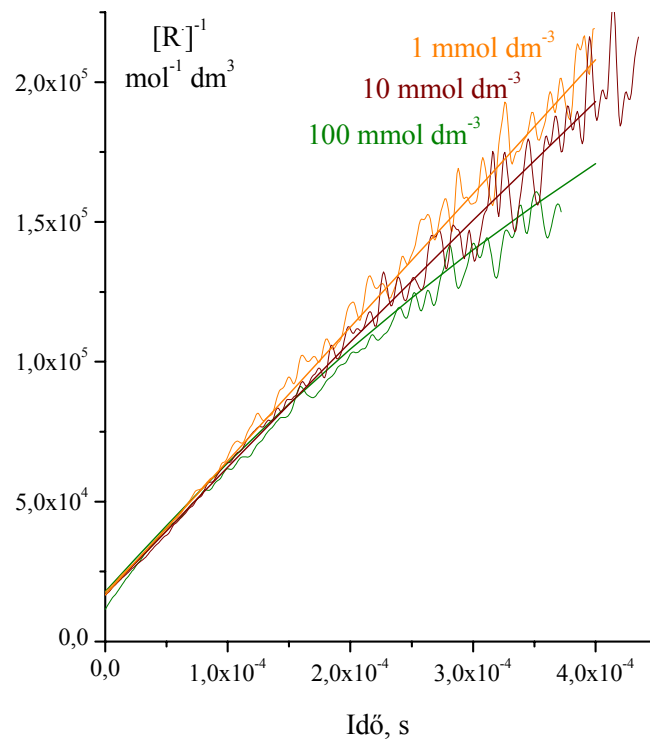
5.18. ábra

A OH addukt diszproporcionálódása és rekombinálódása az AAm példáján



5.19. ábra

A reciprok abszorbanca függése az N,N-DMAAm relatív koncentrációjától

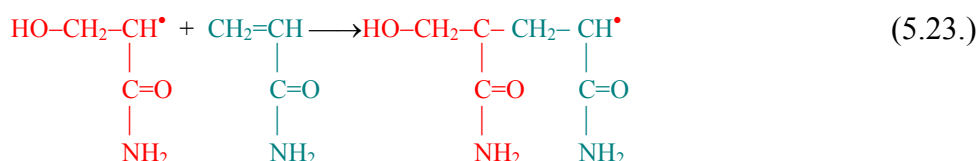


5.20. ábra

*$[R^\bullet]^{-1}$ értékeinek változása az idő függvényében
különböző monomer koncentrációjú MAAm oldatokban, $D=110$ Gy*

A OH-adduktok fényelnyelésének eltűnését egyszerű másodrendű kinetikájúnak találtuk (2.1.2. fejezet). Kis monomer koncentráció (1 mmol dm⁻³) esetén a reciprok gyökabszorbancia az időben lineárisan változik (5.20. ábra). A görbe meredeksége az $1/[R^\bullet]=1/[R^\bullet]_0+2k_t \times t$ összefüggésnek megfelelően a monomergyökök egymás közötti lánczáródási sebességi együtthatóját adja.

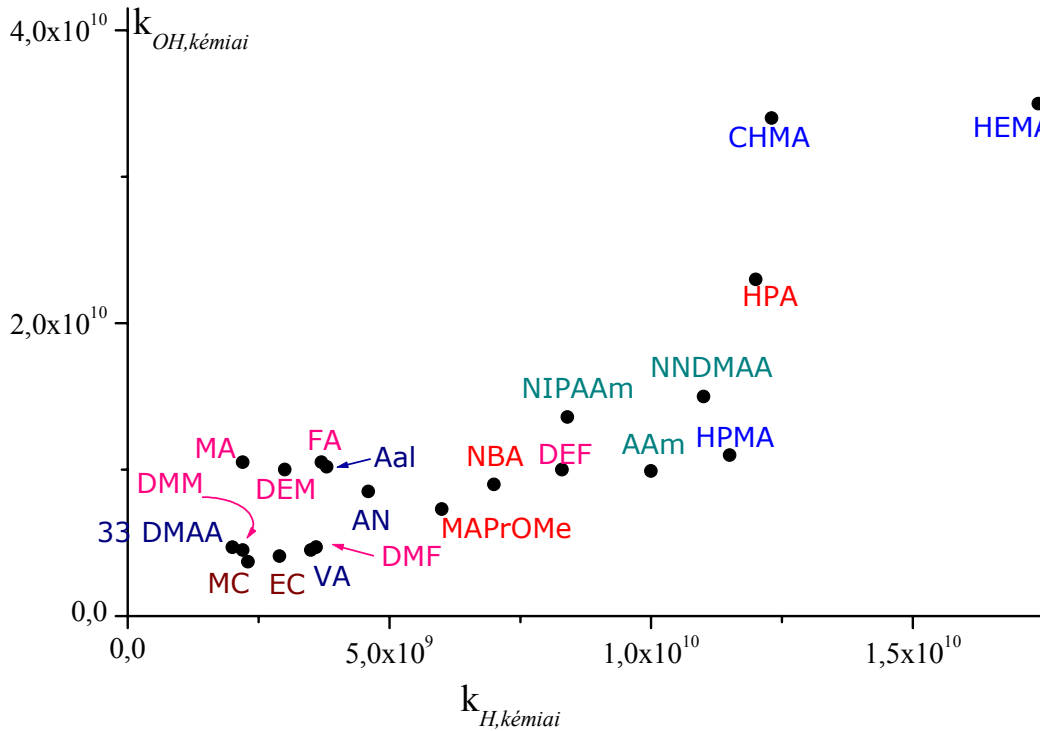
A monomer koncentráció növekedésével a köztitermékek fényelnyelése az időben egyre lassabban változik, tehát megnő a gyökök élettartama. Ennek megfelelően a reciprok gyökkoncentráció-idő görbe a lineáristól eltér. Mindez az oligomerizációs reakciók megindulására utal.



Az α -karboxi-alkilgyök köztitermékek a szabad gyökös polimerizációban láncvivő szerepet töltenek be (példaként ld. az első láncnövekedést az 5.23. egyenletben). Az oligomerizáció során képződött gyökök lánczáródásának sebessége ugyanis nagyobb méretükből eredően lassabb.

Az általunk meghatározott kinetikai értékek ($\approx 2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) némileg nagyobbak a főként tömbfázisban meghatározott irodalmi adatoknál ($10^6\text{-}10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), melyeket a konverzió és a vizsgált rendszer pillanatnyi viszkozitása erősen befolyásol. Nézetünk szerint a kinetikai adatok különbsége az általunk alkalmazott meglehetősen kis konverzióból következik.

A OH-gyök és a (met)akrilamid típusú monomerek közötti reakció sebességét a H-atom reakcióihoz hasonlóan erősen befolyásolja a reagáló molekulák egymáshoz történő diffúziója. Az 5.1.2. fejezetben bemutatott módon a PR módszerrel mért $k_{OH,mért}$ adatokat, a kutatócsoportunk korábbi közleményeiben és az irodalomban fellelhető kinetikai adatokat is felhasználva számítottuk a tisztán kémiai reakció sebességi együttható értékeit ($k_{OH,kémiai}$).



5.21. ábra

A OH-gyökre és a H-atomra vonatkozó kémiai sebességi együtthatók összehasonlítása

Az általános vélemény szerint gyök addíciós reakciókban a OH-gyök reaktivitása nagyobb a H-atoménál (Neta, 1976). Ezzel szemben az 5.6. táblázatban bemutatott mért sebességi együtthatókat tekintve egy kiválasztott monomer esetén a két gyökre vonatkozó kinetikai együtthatók közel azonosak. Az általunk mért, illetve összegyűjtött publikált kinetikai együttható értékek tendenciái az akrilát és akrilamid típusú monomerekre nem egyeznek meg az általános megállapítással.

A diffúzió hatásának elválasztása után immár a két víz radiolízis köztitermék $k_{OH,kémiai}$ és $k_{H,kémiai}$ értékeit vetettük össze (5.21. ábra). Megállapítottuk, hogy a kémiai sebességi együttható értékeket tekintve viszont érvényesül a két gyökre vonatkozó általános vélekedés: a diffúziótól függetlenített sebességi együttható értékek a OH-gyök esetében közel kétszer nagyobbak a H-atomra vonatkozó sebességi együtthatóknál.

Az a tény, hogy a mért sebességi együtthatók esetén a két gyök reaktivitása közötti különbség rejtve marad a két gyök eltérő diffúziós együttható értékére vezethető vissza ($D_H = 7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{OH} = 2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). A OH-gyök nagyobb térfogatánál fogva lassabban diffundál, mint a kisebb H-atom.

5.6. táblázat

A H-atom és a OH-gyök konjugált kötést tartalmazó molekulákra történő addíciójának sebességi együttható értékei (Wojnárovits és mtsi, 2003)

Rövidítés	k_H	$k_{H,kémiai}$	k_{OH}	$k_{OH,kémiai}$
NBA	$5,7 \times 10^9$	7×10^9	$5,5 \times 10^{9[7]}$	9×10^9
HEA	$7,8 \times 10^9$	1×10^{10}	$1,1 \times 10^{10[6]}$	$5,1 \times 10^{10}$
HPA	$8,5 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$	$8,7 \times 10^{9[8]}$	$2,3 \times 10^{10}$
HEMA	$1,1 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^{10}$	1×10^{10}	$3,5 \times 10^{10}$
HPMA	$8,3 \times 10^9$	$1,1 \times 10^{10}$	$6,2 \times 10^9$	$1,1 \times 10^{10}$
CHMA	$8,7 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10[8]}$	$3,5 \times 10^{10}$
MC	$2,2 \times 10^9$	$2,3 \times 10^9$	$2,9 \times 10^{9[6]}$	$3,7 \times 10^9$
EC	$2,7 \times 10^9$	$2,9 \times 10^9$	$3,2 \times 10^{9[6]}$	$4,1 \times 10^9$
33DMMA	$2,1 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$	$3,4 \times 10^{9[6]}$	$4,5 \times 10^9$
FA	$3,3 \times 10^9$	$3,7 \times 10^9$	$6 \times 10^{9[9]}$	1×10^{10}
DMF	$3,2 \times 10^9$	$3,6 \times 10^9$	$3,5 \times 10^{9[6]}$	$4,7 \times 10^9$
DEF	$6,5 \times 10^9$	$8,3 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{9[6]}$	1×10^{10}
MA	$2,1 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$	$6 \times 10^{9[9]}$	1×10^{10}
DMM	$1,9 \times 10^9$	2×10^9	$3,5 \times 10^{9[6]}$	$4,7 \times 10^9$
DEM	$2,8 \times 10^9$	3×10^9	$5,9 \times 10^{9[6]}$	1×10^{10}
AAM	$7,5 \times 10^9$	1×10^{10}	$5,8 \times 10^{9[10]}$	$9,9 \times 10^9$
NOHMAAm	$3,5 \times 10^{9[1]}$	$3,9 \times 10^9$	$3,4 \times 10^{9[1]}$	$4,5 \times 10^9$
NNDMAAm	8×10^9	$1,1 \times 10^{10}$	$7,3 \times 10^{9[10]}$	$1,5 \times 10^{10}$
NIPAAm	$6,6 \times 10^{9[2]}$	$8,4 \times 10^9$	$6,9 \times 10^{9[2]}$	$1,4 \times 10^9$
MAProOMe	$5 \times 10^{9[3]}$	6×10^9	$4,8 \times 10^{9[3]}$	$7,3 \times 10^9$
MAAm	$7,6 \times 10^9$	1×10^{10}	$1,2 \times 10^{10}$	$5,1 \times 10^{10}$
CA	$\sim 8,4 \times 10^9$	$\sim 1 \times 10^{10}$	–	–
AN	$4,0 \times 10^{9[4]}$	$4,6 \times 10^9$	$5,3 \times 10^{9[11]}$	$8,5 \times 10^9$
Aal	$3,4 \times 10^{9[5]}$	$3,8 \times 10^9$	$5,9 \times 10^{9[12]}$	1×10^{10}
VA	$3,1 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$	$4,5 \times 10^9$	$6,6 \times 10^9$

A táblázatban szereplő hivatkozások:

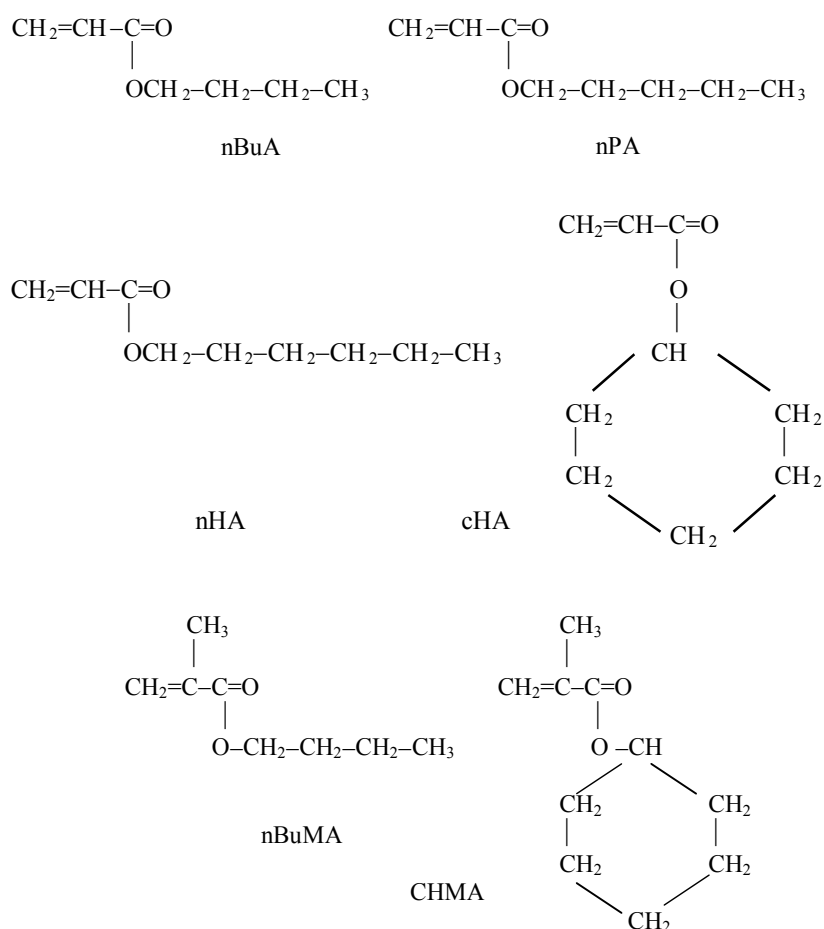
- 1: Acharia és mtsi, 2002
- 2: Strauss és mtsi, 1998
- 3: Takács és mtsi, 1998. **b**
- 4: Buxton és mtsi, 1978
- 5: Maruthamuthu, 1980
- 6: Bíró és mtsi, 1996

- 7: Sabharwal és mtsi, 1998
- 8: Kumar és mtsi, 1989
- 9: Cabelli és mtsi, 1985
- 10: Wojnárovits és mtsi, 2001. **a**
- 11: Kumar és mtsi, 1988
- 12: Appleby és mtsi, 1963

A víz radiolízisekor keletkező H-atom, OH-gyök és hidratált elektron köztermékek és az akrilamid típusú monomerek reakcióiban közvetlenül vagy közvetve α -karboxi-alkil típusú gyökök képződnek, melyek láncvivő szerepet töltenek be a polimerizációban.

5.2. Reakciók ciklohexános oldatokban

Vizsgáltuk különböző oldalláncú (met)akrilátok köztitermékeinek spektrális és kinetikai tulajdonságait és kerestük a kapcsolatot a monomerek molekulászerkezete és reaktivitása között CH-os oldatokban. A ciklohexán oldószerként történő alkalmazása azért előnyös, mert radiolízise viszonylag egyszerű. Fő radiolízis köztiterméke a CH-gyök, ezért a polimerizáció iniciátoraként csupán ezzel az egy köztitermékkel kell számolni, ellentétben más szerves oldószerekkel, melyek radiolízisekor nemcsak egy köztitermék keletkezik. További kedvező tulajdonsága, hogy jó oldószere a hosszabb oldalláncot tartalmazó (met)akrilátoknak.



5.1. séma

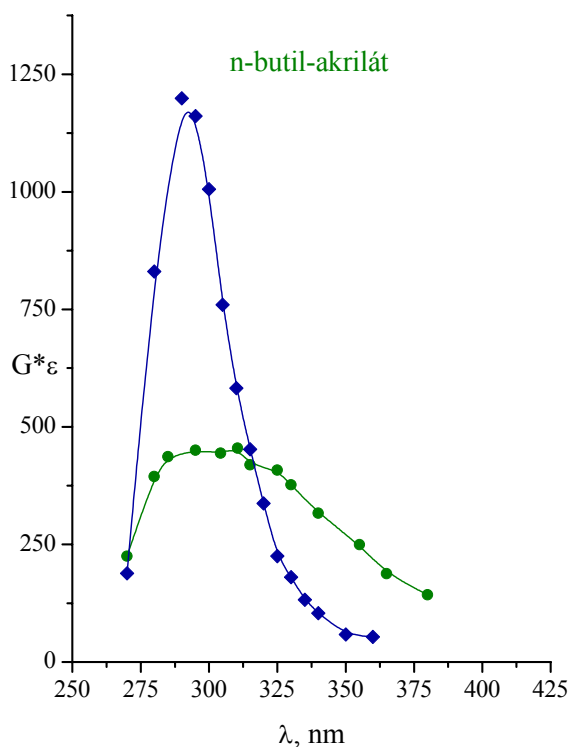
Ciklohexános oldatokban vizsgált monomerek szerkezeti képletei

Munkánk során nBuA-ot az egy CH₂-csoporttal hosszabb oldalláncú nPA-tal, a két CH₂-csoporttal hosszabb oldalláncú normál és ciklo oldalláncot tartalmazó nHA-tal és CHA-tal hasonlítottuk össze (5.1. séma).

5.2.1. Az oxigén jelenlétének hatása

Oxigén jelenlétében az oldatban peroxigyökök képződnek (Moad és Solomon, 1995). Az irodalomban korábban megjelentek beszámolók az oxigén hatásáról, például a ciklohexán radiolízisével kapcsolatban. Jelen munkában azonban nem a CH radiolízisét vizsgáltuk, hanem az O₂-nel és N₂-nel telített CH-os monomeroldatok radiolízisét vetettük össze (Dajka, 2002).

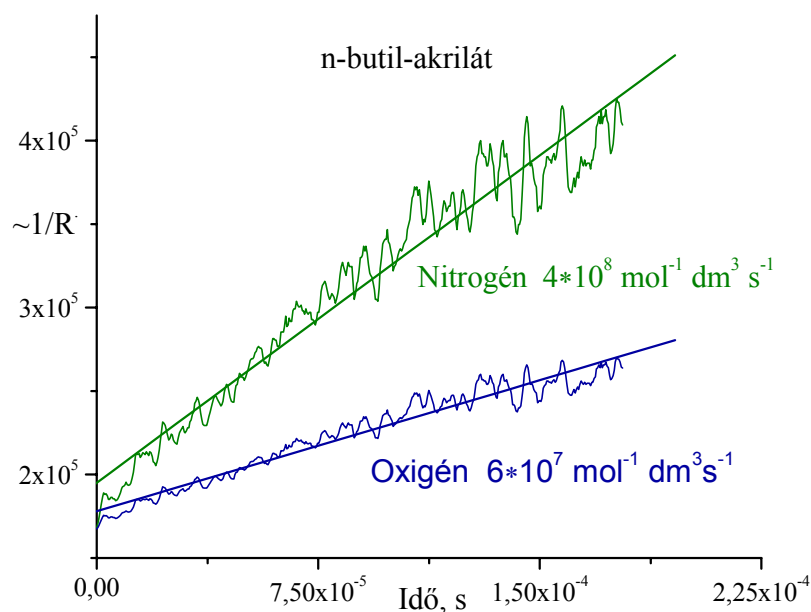
Azonos körülmények között, de különböző atmoszférában vizsgált nBuA-oldatok spektrális és kinetikai jellemzői nagymértékben eltérnek (5.22., 5.23. ábra). A gyorsított elektronok impulzusát követően felvett spektrumban a peroxi típusú gyök a maximumon mért moláris fényelnyelési együtthatója ($\epsilon \cong 1200 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) közel háromszorosa az nBuA monomergyökének ($\epsilon \cong 450 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).



5.22. ábra

20 mmol dm⁻³-os nBA CH-os oldatában az impulzus után 3.7 μ s-mal felvett spektrumok

●: nitrogénnel és ◆: oxigénnel telített oldatokban Dózis/impulzus: 130 Gy



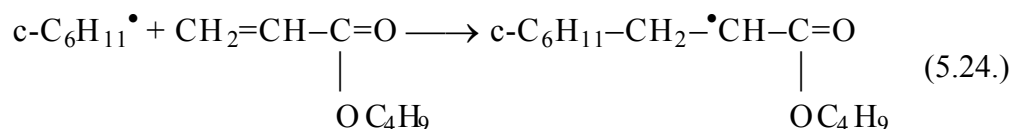
5.23. ábra

Nitrogénnel, illetve oxigénnel telített 20 mmol dm⁻³ nBuA-oldatokhoz tartozó 2k_t értékek meghatározása illesztéses módszerrel

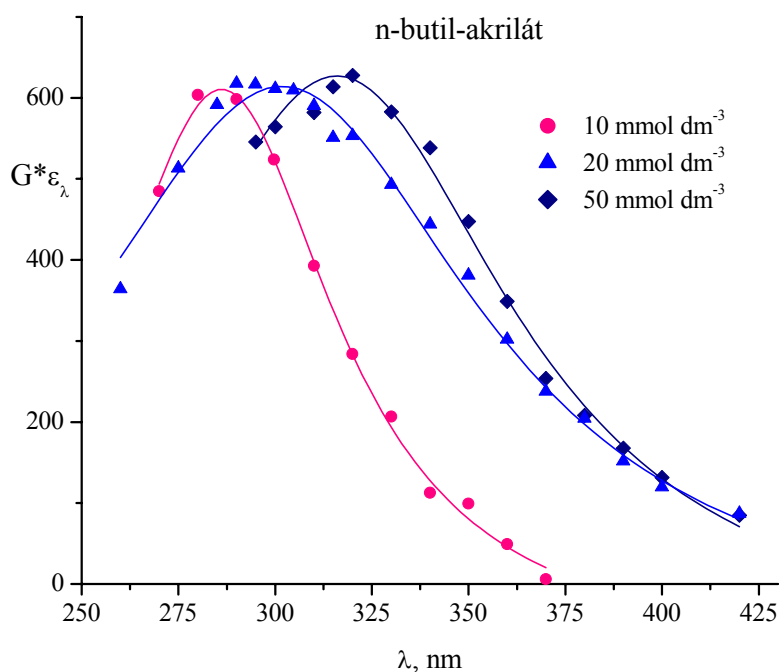
A fényelnyelési maximum helyében is különbség van: a peroxigyök esetén ($\lambda_{max}=290$ nm) a maximum a monomergyökhöz viszonyítva rövidebb hullámhosszon jelentkezik ($\Delta\lambda=30$ nm). Hasonló spektrumbeli változást korábban a CH PR-rel felvett spektrumaiban is megfigyeltek (Földiák és mtsi, 1991). Esetünkben a két köztitermék abszorbancia felépülési és lecsengési kinetikája sem azonos. A peroxigyökök felépülése hosszabb idő, körülbelül 6 μ s alatt történik ($k=4\times 10^8$ s⁻¹). O₂ jelenlétében az egyszerű másodrendű eltűnés sebességi együtthatója közel egy nagyságrenddel kisebb (6×10^7 mol⁻¹ dm³ s⁻¹). A peroxigyökök nagy stabilitása az oka annak, hogy a gyökös reakciókat az oxigén inhibeálja, ahogy arról Knolle és Mehnert (1995) TPGDA n-butyl-kloridos oldataival kapcsolatban beszámoltak.

THF-os és akrilnitriles nBuA-, butándiol-diakrilát- és benzóil-klorid-oldatokban az oxigéntartalom meggyorsítja az akrilátból képződött gyökkanion eltűnését. Ezt követően csupán a THF peroxigyökének fényelnyelését tapasztalták 0,5 μ s-mal az impulzus után (Knolle és mtsi, 2000). Feng és mtsi (2003) arról számoltak be, hogy tiszta EHA-ban oxigén jelenlétében csupán egy indukciós szakaszt követően tapasztalható láncnövekedési reakció, miután az oldatban jelenlévő oxigén maradéktalanul elreagált. A HDDA-ból képződő gyök és az oxigén reakcióját CH-ban vizsgálva Wojnárovits és mtsi (1992.) által meghatározott sebességi együttható a felépülésre: 10⁹ mol⁻¹ dm³ s⁻¹.

A CH-gyök reakcióját monomerrel az nBuA példáján mutatom be:



Az 5.24. ábrán különböző koncentrációjú nBuA-oldatok spektrumai láthatók. A monomer koncentrációt ($[M]$) 10 mmol dm^{-3} -ről 20 mmol dm^{-3} -re növelve a fényelnyelési sáv kiszélesedését figyeltük meg. A monomer koncentráció további növelése a fényelnyelési sáv maximumának nagyobb hullámhosszak felé történő eltolódását eredményezi. Az eltolódásból arra következtetünk, hogy a köztitermékek kémiai szerkezete jelentősen megváltozik a $[M]$ -növelés hatására (Takács és mtsi, 2002.a).

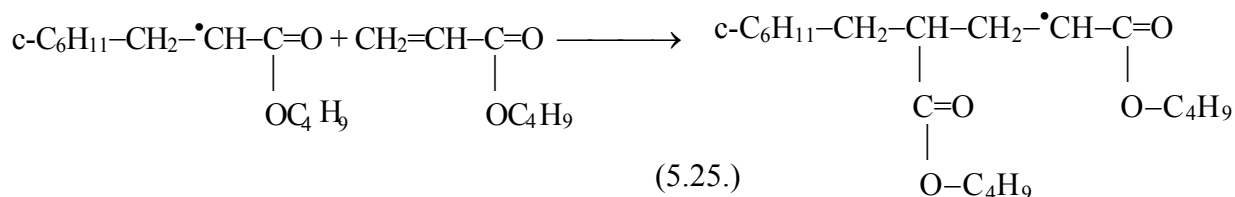


5.24. ábra

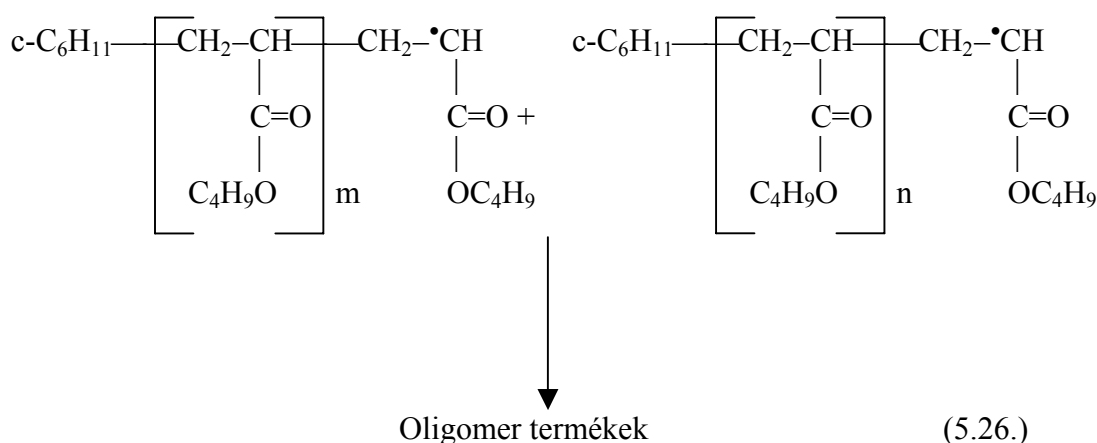
Nitrogénnel telített nBA-oldatok átmeneti fényelnyelési színeképei

$10 \mu\text{s}$, dózis/impulzus: 100 Gy

A 10 mmol dm^{-3} -es oldat besugárzását követően felvett spektrumban 280 nm -nél megjelenő maximum a monomerre addicionálódott CH-gyökből keletkezett monomergyökhöz rendelhető (5.24. egyenlet).



A $[M]$ növelésével elkerülhető, hogy a monomer teljes mennyiségéből monomergyök képződjön (hasonló hatása van a CH-gyökök koncentrációjának csökkentése, amit a dózis/impulzus érték csökkentésével szabályozhatunk). Abban az esetben, ha a monomer molekulák egy része nem reagál egy CH-gyökkel az első lépésben, akkor a következő lépés(ek)ben a monomergyök mint iniciáló gyök addicionálódhat az el nem reagált monomer molekulákra (5.25. egyenlet). Ez a láncnövekedési folyamatok megindulását jelenti. A különböző hosszúságú oligomergyökök egymással vagy monomergyökökkel reagálva lánczárási reakcióban vehetnek részt (5.26. egyenlet). 20 mmol dm⁻³-es oldatban 300 nm-nél megfigyelt maximum a fentiek alapján a monomer- és az oligomergyökök (5.24. és 5.25. egyenlet) fényelnyelésének szuperpozíciójából ered (*Takács, 1998.a*).

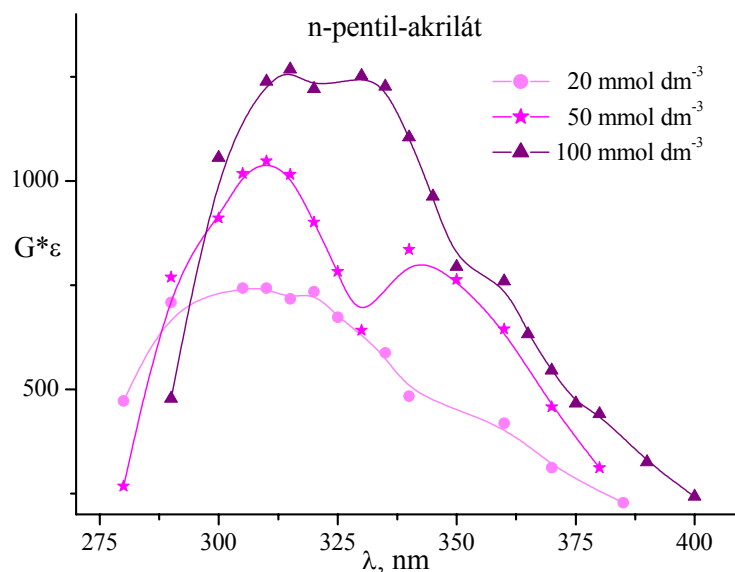


A $[M]$ -növeléssel nő a polimerizációsebesség, így nő az adott idő alatt keletkezett oligomergyökök koncentrációja. Mivel ezek maximuma 300 nm fölött van (*Takács és Wojnárovits, 1995; 1996.b*), ezért tapasztalható akrilátok oldataiban a λ_{max} eltolódása a koncentráció függvényében 320-340 nm felé.

5.2.2. A ciklohexilgyök reakciója az n-butyl-akrilátnál hosszabb oldalláncú akrilátok esetén

A következőkben az akrilát monomerek oldalláncmérete és a spektrális valamint kinetikai tulajdonságok közötti kapcsolatot tekintjük át. A spektrumokat tekintve megállapítottuk, hogy az nPA nBuA-hoz viszonyított hajlama a polimerizációhoz mérsékeltebb (5.25. ábra), bár a koncentráció növelése számottevő fényelnyelési sáv-deformálódáshoz vezet. Míg 20 mmol dm⁻³-es nPA oldatban a $\lambda_{max}=315$ nm-nél egy csúcs, addig 100 mmol dm⁻³ esetén két csúcs figyelhető meg, 315 és 330 nm-nél, továbbá 360 nm-nél egy új váll jelenik meg. A megnövekedett észter oldallánc tehát jelentősen nem csökkenti a monomer hajlamát a láncnövekedésre, a $[M]$ -növelés

következtében szintén jelentős fényelnyelési sáv kiszélesedés és λ_{max} -eltolódás tapasztalható változatlan mérési körülmények között (5.7. táblázat).



5.25. ábra

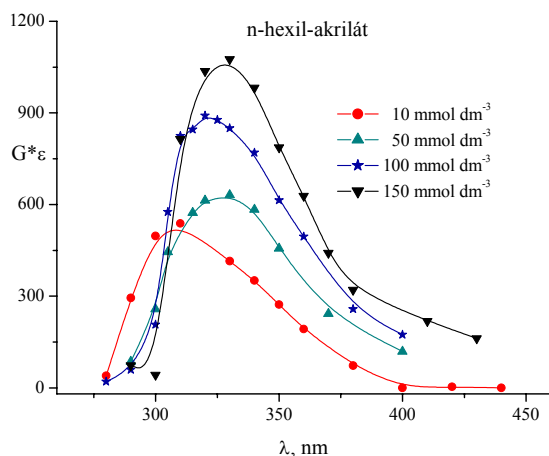
A nPA-oldatokban 10 μ s-nál felvett fényelnyelési sávok változása a monomer koncentráció függvényében, D=100 Gy

5.7. táblázat

Akrilát típusú monomerek CH-os oldatokban felvett spektrális adatai

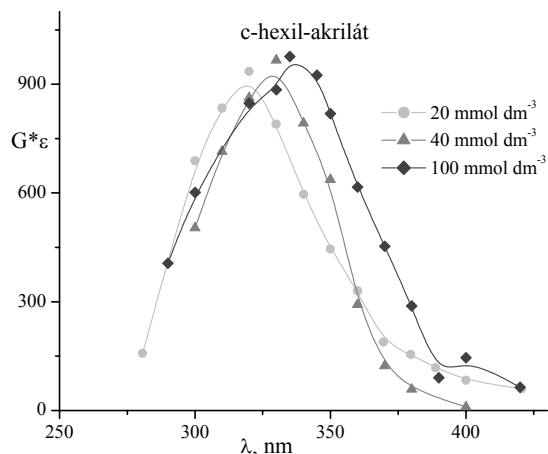
[M]	SP.	Monomerek					
		nBuA	nPA	nHA	CHA	nBuMA	CHMA
10	λ_{max} , nm	285		310			308
	$G^*\epsilon$	600		500			1375
20	λ_{max} , nm	305	315		320		
	$G^*\epsilon$	600	750		900		
40	λ_{max} , nm				325		
	$G^*\epsilon$				950		
50	λ_{max} , nm	315	310, 340-355,	320		290	
	$G^*\epsilon$	625	1040, 730	625		1625	
100	λ_{max} , nm		315, 330, 360	320	330		
	$G^*\epsilon$		1070, 1220, 700	840	950		
150	λ_{max} , nm			330		300	308
	$G^*\epsilon$			1020		2540	3000

[M]: a monomer koncentráció, mmol dm^{-3} , SP.: spektrális jellemzők



5.26. ábra

N_2 -nel telített nHA-oldatok spektrumai
10 μ s. Dózis/impulzus: 70 Gy



5.27. ábra

N_2 -nel telített CHA-oldatok spektrumai
10 μ s. Dózis/impulzus: 100 Gy

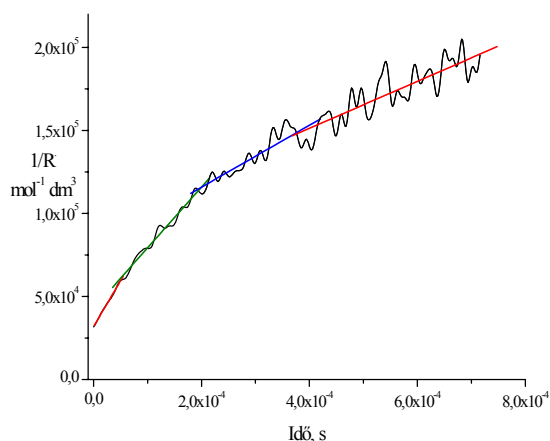
Az n-hexil oldalláncal rendelkező nHA esetében a spektrum változása a $[M]$ -változás hatására a fenti két monomerrel összevetve (nBuA, nPA) mérsékeltebb (5.26. ábra). A különböző koncentrációjú oldatainak PR-e alapján megállapítottuk, hogy a $[M]$ -növelés csupán kismértékű maximumeltolódáshoz vezet, sokkal inkább a fényelnyelési sáv kiszélesedése jelentkezik. A normál hexil oldallánc ciklo-hexil oldalláncre történő cseréje vizsgálataink szerint nincs hatással a spektrum változásaira (5.27. ábra), nem kell számolni jelentős sztérikus gátlás-növekedéssel. CHA oldataiban a nagyobb $[M]$ kismértékű csúcsejtölődást és a sávok mérsékelt kiszélesedését okozza (Takács és mtsi, 2002.b). Feltevésünk szerint mindez arra vezethető vissza, hogy híg CH-os oldatban a hosszú n-hexil oldallánc a c-hexilhez hasonló, összegombolyodott alakban van jelen és a két különböző szerkezetű oldallánc sztérikus gátlása így válik hasonlóvá.

A CHA polimerizációjáról megjelent korábbi vélekedéssel (Roger és mtsi, 1986) ellentétben vizsgálataink során nem észleltünk ionos mechanizmusra utaló jelenséget.

A nagyenergiájú sugárzás hatását az akrilátokon kívül nBuMA és CHMA különböző koncentrációjú CH-oldataiban tanulmányoztuk (Takács és mtsi, 2002.b) hasonló körülmények között. A metakrilátspektrumok változása a $[M]$ -változás hatására meglehetősen kismértékű és kizárólag a nagyobb ($100 \text{ mmol dm}^{-3} < [M]$) koncentrációjú oldatokban jelentkezik. Például a BuMA koncentrációját 50 mmol dm^{-3} -ről 150 mmol dm^{-3} -re növelve a λ_{max} 295 nm-ről csupán 300 nm-re mozdul el. A λ_{max} eltolódását hasonlóan kismértékű sáv kiszélesedés kíséri.

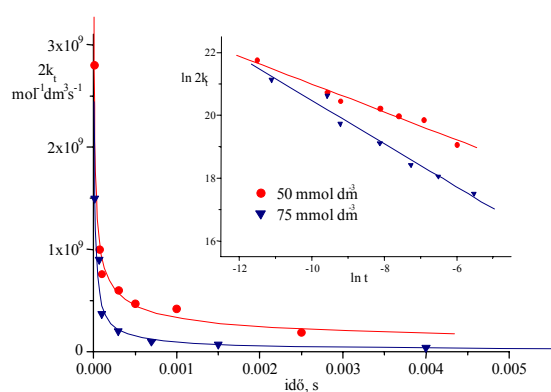
A metakrilátok akrilátokhoz viszonyított visszafogott reaktivitása egyrészt abból ered, hogy az akrilát analóggal összevetve a metakrilátokból képződött gyökök stabilitása a metil-helyettesítés következtében nagyobb, mint az akrilátokból képződött gyököké (*Takács és mtsi, 1999.b, 2002.b*) és a láncnövekedési reakciók beindulásához hosszabb idő szükséges, mint akrilátok esetében. Ennek megfelelően azonos koncentrációjú oldataik besugárzását követően azonos időhöz tartozó spektrumok esetén a metakrilátok fényelnyelési színeképehez rendelhető „lomha” szabad gyökök kevesebb láncnövekedési lépése következtében kisebb méretűek, mint az akrilát gyökök. A polimerizációs reakció is lassabb a metakrilátoknál.

Az irodalmi részben írtaknak megfelelően az iniciálás során képződött monomergyökök láncnövekedési és lánczáródási reakciókban vesznek részt. A $2k_t$ számításakor az átmeneti fényelnyelési színekép maximumához tartozó abszorbancia-idő görbét alakítottuk át reciprok gyökkoncentráció-idő görbéké. Ekkor a reciprok gyökkoncentráció-idő görbe (5.28. ábra) meredeksége a pillanatnyi átlagos lánczáródási sebességi együtthatóval egyenlő ($2k_t$) (5.29. ábra). Az nBuA görbe gyorsan elhajló szakasza azt mutatja, hogy a legnagyobb fajlagos változást a gyökök méretében és szerkezetében a dimerképződés és a dimergyökök lánczáródása okozza. Míg hosszabb időknél a nagyobb oligomergyökök $2k_t$ értékeinek további fajlagos csökkenése kisebb mértékű.



5.28. ábra

Reciprok gyökkoncentráció
függése az időtől 50 mmol dm⁻³-es nBuA
CH-os oldatában



5.29. ábra

A lánczárási sebességi együttható
idő- és koncentráció- függése nBuA esetében

Különböző hullámhosszakon felvett kinetikai görbéket felhasználva határoztuk meg a monomergyökök lánczáródási sebességi együtthatóit ($2k_{t,m}$, 5.29. ábra: első $2k_t$ értékek) és a különböző lánchosszúságú oligomergyökök átlagos lánczáródási sebességi együtthatóit ($2k_t$).

A gyökkoncentráció reciprokát az idő függvényében ábrázolva az akrilátok esetén a görbe eltér az egyenestől. Hasonló eltérést tapasztaltunk vizes oldatban is (5.1.3. fejezet). Hosszabb időknél a besugárzást követően egyre hosszabb oligomerek lánczáródása megy végbe. Ezzel szemben metakrilátok esetén a görbe elhajlása 400 μs -ig nem tapasztalható. Mivel görbe meredeksége az átlagos lánczáródási sebességi együtthatóval egyenlő, az akriláthoz tartozó görbe meredekségének csökkenése az idővel egyben $\langle 2k_t \rangle$ csökkenését mutatja (5.8. táblázat).

5.8. táblázat

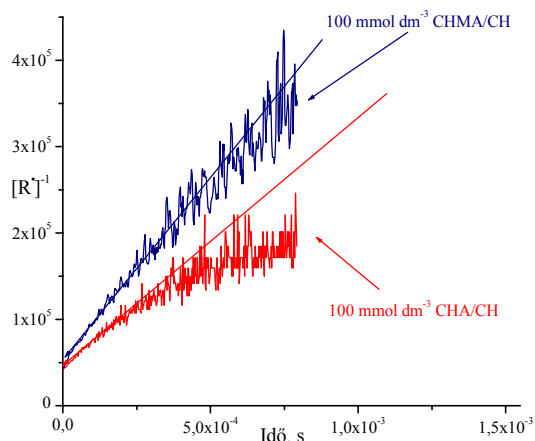
Az irodalomban közölt és az általunk mért láncnövekedési és lánczáródási együtthatók

	k_p $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	O.	T °C	I.	$2k_t \times 10^{-8}$ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$	O.	T °C	$k_p k_t^{-0,5}$	I.
MA	13300	tömb	25	1	0,5-18 4	CH tömb	22 30	2,7-0,4 1,5	7 8
MMA	323 648 342	tömb tömb tömb	25 50 25	1 2 3	0,9-23 0,6 0,54	CH tömb tömb	22 30	0,03-0,009 0,06 0,07	5 5 3
EA	800 12390	benzol benzol	50 50	4 4	0,24-20 0,036-2,8	CH benzol	22 50	3,6-0,4 9,2-1,05	5 4
EMA	126 671	n.a. tömb	30 30	4 2	2,4-20 0,07	CH n.a.	22 30	0,01-0,003 0,07	5 4
nBuA	16300	tömb	30	5	0,4-15 1,2-6	CH tömb	22 30	4,05-0,7 2,3-1,05	9 5
nBuMA	757	tömb	50	2	0,1-3 0,2	CH n.a.	22 30	0,2-0,03 0,12	S 4
EHA	18030 18000	tömb CH	25 22	5 6	0,09-0,5	CH	22	8,5-3,6	7
EHMA	501	tömb	25	1	1-4,5	CH	22	0,07-0,03	7
nPA					2,9-32,3	CH	22		S
cHA	2722	benzol	30	4	0,1-4	CH	22	1,2-0,19	10
CHMA	1257	tömb	50	3	4,3-7,1 0,1	CH benzol	22 60	0,04 0,27	10 4
nHA	–	–			1,94-17	CH	22	–	S
HDDA	–	–			0,1-20	CH	22	–	11
HDDMA	–	–			3-30	CH	22	–	11
DA	22466	tömb	30	5	0,2	tömb	30		8
DMA	1012	tömb	25	2	0,14		30	0,19	4

MA: metil-akrilát, MMA: metil-metakrilát, EA: etil-akrilát, EMA: etil-metakrilát, DA: dodecil-akrilát, DMA: dodecil-metakrilát, n.a.: nincs adat, S: saját, nem közölt adat, O.: oldószer, I.: irodalom

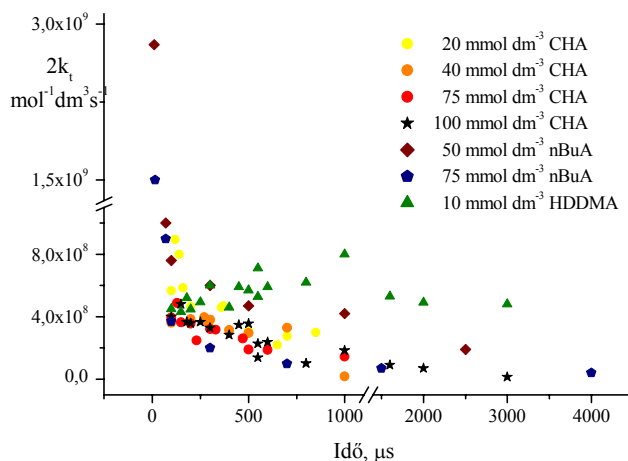
Irodalom:

1. Van Herk, 2000
2. Beuermann és mtsi, 2000
3. Luthjens és mtsi, 2001
4. Brandrup és mtsi, 1999
5. Takács és mtsi, 1999.a
6. Beuermann és mtsi, 1996
7. Takács és mtsi, 1999.a
8. Buback és mtsi, 2002
9. Takács és mtsi, 2002.a
10. Takács és mtsi, 2002.b
11. Takács és Wojnárovits, 1997



5.30. ábra

*Reciprok gyökkoncentráció-idő függés
100 mmol dm⁻³ koncentrációjú
CHA és CHMA CH-os oldatokban*



5.31. ábra

*A lánczárási sebességi együttható változása
a monomer koncentráció valamint
az iniciálás után eltelt idő függvényében*

A reciprok gyökkoncentráció-idő görbe lineáristól való elhajlása az idő függvényében az oligomerizáció beindulásának következménye (5.30. ábra). Az 5.31. ábrán megfigyelhető, hogyan csökken a lánczáródási sebességi együttható a láncnövekedési reakciók előrehaladtával. A lánczáródás sebességi együtthatójának változása nBuA esetében a legnagyobb, míg CHA esetén csak nagyobb koncentrációnál tapasztalható csökkenés. Valószínű, hogy az oligomergyökök a CH-ban gömbszerűek és a gyökhely a gömb belsejébe kerülve gátolja a lánczáródási reakciókat.

Az első lépések után a $2k_t$ csökkenés mértéke kisebb, mivel a gyök reakciósebességét befolyásoló tulajdonságainak – úgymint a hajlékonyság, térbeli tényezők és szerkezet – relatív megváltozása az első lépésekben jelentős. Az oligomerizációs reakciók előrehaladtával csökken az újabb monomeregység hatása a gyök tulajdonságaira.

Kis $[M]$ esetén az iniciáláskor képződött monomergyökök egymás közötti lánczáródása a meghatározó folyamat. Ezzel szemben a $[M]$ növelésével a monomergyökök nagy valószínűséggel találkoznak és reagálnak monomer molekulákkal, megnő az oligomergyökök koncentrációja, csökken a lánczáródás sebességi együtthatója.

Általános megfigyelés, hogy a C=C kettőskötésen lévő H-atom metilcsoportra történő cseréje reaktivitás-csökkentéshez vezet. Schafer és mtsi MA és MMA molekulákból képződött gerjesztett állapotokat és gyökanionokat vizsgálva megállapították, hogy a metil helyettesítés a MMA MA-hoz viszonyítva kisebb elektronaffinitásához vezet (Schafer és mtsi, 1989).

Az általunk vizsgált akrilátok és a metil csoporttal helyettesített származékaik közötti spektrális és kinetikai különbségek a k_p értékek közötti különbségre szintén visszavezethetők: a k_p értékek akrilátokra megközelítően 20-30-szor nagyobbak a metakrilátok értékeinél (5.8. táblázat).

Fontos megjegyezni, hogy az általunk közölt $2k_t$ sebességi együtthatók akrilátokra és metakrilátokra az irodalmi értékeknél 1-3 nagyságrenddel nagyobbak. Az eltérés abból ered, hogy az irodalmi közlemények nagy konverziónál, gyakran tömbpolimerizáció esetén meghatározott értékekről számolnak be, míg méréseink a polimerizáció kezdeti szakaszát célozták. Brandrup és mtsi (1999) szerint több tényező (az oldószer, a reakciókban résztvevő molekulák vagy gyökök mérete és szerkezete) együttesen befolyásolhatja a k_p értékét. Így a polimerizációt jellemző egyik kinetikai együtthatót sem tekinthetjük állandónak. A kinetikai paraméterek lánchosszfüggéséről megjelent közlemények (De Kock és mtsi, 1997, Olaj és Vana, 1998, Buback és mtsi, 2000) azonban inkább a jelenség elméleti hátterét és modellezését, mintsem konkrét mérési adatokat közölnek.

A monomerek hajlama a polimerizációra a $k_p \times k_t^{-0,5}$ szorzattal előállítható mennyiség segítségével jellemezhető (5.8. táblázat):

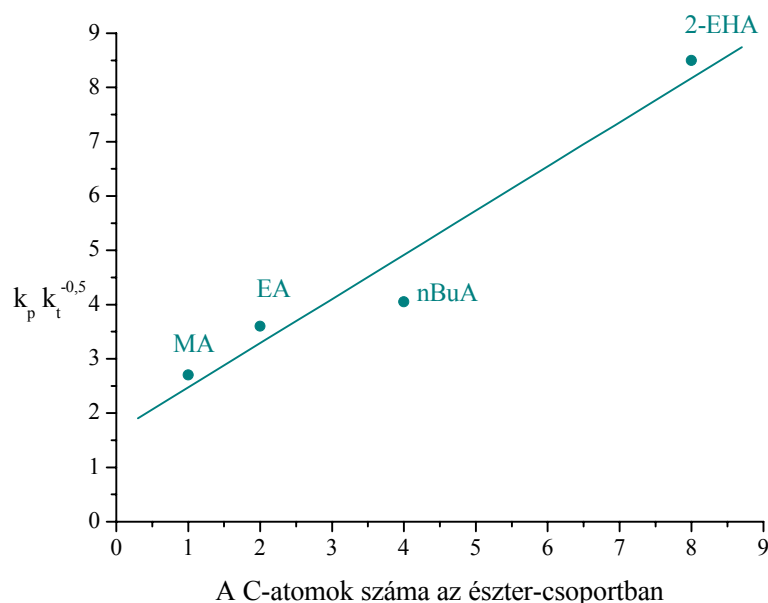
$$V_p = k_p \times (2k_t)^{-0,5} \times [M] \times (R_i^\bullet)^{0,5} \quad (5.27.)$$

ahol $[M]$ a monomer koncentráció, R_i^\bullet az iniciálási sebesség.

Kapcsolatot állapítottunk meg az akrilát monomerek észtercsoportjának szénatomszáma és a polimerizációsebességgel arányos $k_p \times k_t^{-0,5}$ értékek között (5.32. ábra). Ilyen összefüggést metakrilátok esetén nem találtunk. Beuermann és mtsi (2000) összefüggést találtak metil-, etil-, butil- és dodecil-metakrilátok oldallánchossza és k_p értéke között. Minél nagyobb az oldallánc a metakrilát molekulában, annál nagyobb a k_p értéke.

A mérések alapján számított $2k_t$ értékek értelmezésénél két körülmény figyelembevétele elengedhetetlen. Egyrészt az adott időpillanathoz tartozó $\langle 2k_t \rangle$ értékek különböző lánchosszúságú gyökök lánczáródásából származnak. Másrészt a $2k_t$ a lánczáródó gyökök méretének növekedésével csökken: így a PR-kísérleteknél a detektálás idejével változhat az oligomerek átlagos lánchossza.

Mind az nBuA, mind a CHA esetében megfigyelhető a $2k_t$ csökkenése, mely közvetlenül az impulzust követően a legnagyobb. Az ábrázolt első értékek a monomergyökök egymásközi lánczáródásának sebességi együtthatói. A $[M]$ -változás hatása nBuA-nál erősebb, mint CHA esetén.



5.32. ábra

Összefüggés a polimerizációsebességgel arányos $k_p k_t^{-0.5}$ értékek és az akrilátok észtercsoportjának szénatomszáma között

A kinetikai adatok összhangban vannak a spektrális adatokkal: a spektrum maximumának eltolódása nBuA esetében szintén lényegesen nagyobb mértékű, mint akár a hosszabb észter oldalláncot tartalmazó akrilátok, akár metakrilátok esetén. A CHA $2k_t$ értékeiben a csökkenés az impulzust követően mérsékelt és a koncentráció növekedésével elhanyagolható. A 3 ms-os időskálán gyakorlatilag semmilyen változás nem figyelhető meg. Mindez arra utal, hogy az ez idő alatt képződött oligomergyökök koncentrációja nem változik jelentősen, tehát a mérés ideje alatt a gyökök minősége alig változott. Az nBuA k_p értéke jelentősen nagyobb a CHA hasonló értékével összevetve. Nagyobb k_p értéke következtében hasonló körülmények között az nBuA-oldat besugárzása során nagyobb polimerizációfokú termékek keletkeznek. A polimerizációsebességgel arányos $k_p \times k_t^{-0.5}$ érték szintén nagyobb nBA esetén (5.8. táblázat).

Ciklohexános oldatokban tehát az akrilsav-észter típusú monomerek polimerizációjában a vizes oldatokhoz hasonlóan az α -karboxi-alkil típusú gyökök a polimerizáció láncvívői.

6. Összefoglalás

(Met)akrilamidok reakcióit tanulmányoztuk vizes oldatokban a víz radiolízisekor keletkezett köztitermékekkel, valamint a (met)akrilátok polimerizációjának kezdeti lépéseit vizsgáltuk ciklohexános oldatokban impulzusradiolízis módszerrel.

A víz radiolízisekor hidratált elektron, H-atom és OH-gyök köztitermékek keletkeznek, melyek G -értéke: $G(e_{aq}^-)=2,65$ köztitermék/100 eV elnyelt energia, $G(H^\bullet)=0,55$ és $G(OH^\bullet)=2,7$.

Vizes oldatokban meghatároztuk a víz radiolízis köztitermékei (a e_{aq}^- , a H-atom és a OH-gyök) és a (met)akrilamid típusú monomerek reakciójában keletkezett köztitermékek fényelnyelési színekeit és moláris fényelnyelési együtthatóit, azonosítottuk a köztitermékeket és meghatároztuk a reakciók sebességi együttható értékeit.

A hidratált elektronok reakcióinak vizsgálatát a pH 3-10 tartományban végeztük t -BuOH-t is tartalmazó levegőtől mentesített oldatokban. A t -BuOH a OH-gyökkel kevésbé reakcióképes gyökké alakítható át. A H-atomok reakcióinak vizsgálatokor az oldatok szintén tartalmaztak t -BuOH-t és a pH -t 1-2 közöttire állítottuk be. Ilyen körülmények közepette a hidratált elektronok a közegben lévő hidroxóniumionokkal reagálva H-atomokká alakulnak át. A OH-gyök vizsgálata t -BuOH-t nem tartalmazó oldatokban történt. Dinitrogén-oxiddal történt reakcióban a hidratált elektron OH-gyökké alakítható.

Ciklohexános oldataikban vizsgáltunk egyes akrilsav és metakrilsav észterek nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizációjának kezdeti lépéseit. A ciklohexán radiolízise ciklohexilgyököket eredményez, melyek reagálhatnak az oldott monomerrel.

Következtetések – Vizes oldatok

Megállapítottuk, hogy a **hidratált elektron** a vizsgált monomerekkel gyors reakcióban vesz részt ($k \sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) és a monomer karbonil szénatomjára támad. A reakcióban képződött gyökkanion színekének maximuma 270-300 nm között van, illetve az akrilamidok elektronbefogásakor egy jelentősen kisebb intenzitású második csúcs is megjelenik 360-450 nm között.

Megfigyeltük, hogy az oldat kémhatásától függően a fényelnyelési maximum helye változik. A jelenséget a gyökkanion köztitermék reverzibilis protonálódására vezettük vissza. Az elektronaddukt savas közegben reverzibilisen protonálódik, ezzel szemben lúgos közegben a gyökkanion forma fényelnyelését figyeltük meg. A mért protonálódási sebességi együtthatók függése az oldat hidroxóniumion koncentrációjától és a nagy kinetikai együtthatók arra utalnak,

hogy savas oldatokban hidroxóniumionok vesznek részt a reverzibilis protonálódásban és diffúziójuk Grotthus mechanizmussal történik. A reverzibilis protonálódás sebességi együtthatója meglehetősen kis szerkezetfüggést mutat.

A savas oldatokban megfigyelt jelenségekkel ellentétben, semleges és enyhén lúgos oldatokban a protonálódást függetlennek találtuk a hidroxóniumionok koncentrációjától és a sebességi együtthatók is kisebbek. A fentiekből arra következtetünk, hogy ilyen körülmények között a protonálódás a vízmolekulákkal történik és a protonálódás irreverzibilis. Az irreverzibilis protonálódás során a H-atom addíció köztitermékének kémiai szerkezetével megegyező kémiai szerkezetű α -karboxi-alkil típusú gyök képződik.

A fényelnyelés- pH görbéhez („titrálási görbék”) az eddigi gyakorlaton túllépve egzakt összefüggést felhasználva számítógépes illesztéses eljárással határoztuk meg a reverzibilis protonálódás egyensúlyi állandóját. Megállapítottuk, hogy a protonálódási és a deprotonálódási folyamatok közötti egyensúly változása döntően a deprotonálódás sebességi együtthatójának szerkezetfüggésére vezethető vissza.

A pK_a értékek és a gyökök kémiai szerkezete közötti kapcsolatot a Hammett-féle σ_p értékek alkalmazásával szemléltettük. Azt találtuk, hogy a konjugált kettős kötéses rendszerhez kapcsolódó helyettesítő csoportok hatással vannak a pK_a értékére. Megállapítottuk, hogy az elektronküldő csoport stabilizálja a protonált addukt formát, hatására kicsi a deprotonálódás sebességi együtthatója. Az elektronszívó csoportok hatása ezzel ellentétes.

A **H-atom** és a monomerek reakciójáról megállapítottuk, hogy H-atom addíció játszódik le. Független kísérletekkel előállítottuk a H-atom és a monomerek közelítően diffúzió-szabályozott reakciójában keletkezett intermedierekhez hasonló szerkezetű köztitermékét. A spektrumok hasonlósága alapján igazoltuk, hogy a H-atom és a monomerek reakciója α -karboxi-alkil típusú gyök képződéséhez vezet.

Megfigyeltük, hogy a közvetlenül mért pszeudoelsőrendű sebességi együtthatók értéke függ a monomer koncentrációtól. A mért maximum abszorbancia értékeket szintén befolyásolja a monomer koncentráció, mely a Stern-Volmer összefüggéssel írható le. A fentieket alapul véve megállapítottuk, hogy a H-atom nem csupán a monomer molekulával, hanem a *t*-BuOH molekulával is reagál. Véleményünk szerint a mért pszeudoelsőrendű sebességi együttható–monomer koncentráció egyenes pozitív tengelymetszete a H-atom és a *t*-BuOH reakció sebességi együtthatóját adja.

Megállapítottuk, hogy a mért H-atom addíció sebességi együtthatói az egyes monomerekre az addíció általános tapasztalataival ellentétben csak viszonylag kis mértékben változnak a konjugált rendszerhez kapcsolódó helyettesítők milyenségével. Valamennyi bimolekuláris sebességi együttható a $2 \times 10^9 - 1,1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ tartományba esett.

A sebességi együtthatók megközelítik az úgynevezett diffúzió-szabályozott sebességi együttható tartományt. A diffúzió hatásától mentes sebességi együtthatókat félempirikus módszer alkalmazásával számítottuk.

Nézetünk szerint a H-atom addíció szerkezetfüggését a vizsgált monomerek esetén alapvetően a reakcióentalpia nagysága határozza meg. Az általunk számított reakcióentalpiák alapján a helyettesítő csoportok hatása a sebességi együtthatókra értelmezhetővé vált. A legnagyobb reaktivitást a metakrilsav észterek estében találtunk, melyek reakció entalpiája leginkább exoterm.

Megállapítottuk, hogy a **OH-gyök** reakciói szintén α -karboxi-alkil gyök képződéséhez vezetnek, melynek fényelnyelési maximuma akrilamid származékokra 370 és 480 nm között van. Megállapítottuk, hogy az akrilamid típusú monomerek és a OH-gyök reakciójában képződött tranziens gyökök N-atomján a metilhelyettesítés számának növekedése a fényelnyelési sáv nagyobb hullámhosszak felé történő eltolódásához vezet. Néhány korábban megjelent közlemény megállapításával ellentétben kizártuk az OH-addukt protonálódásának lehetőségét.

A $k_{OH} = (0,73 - 1,2) \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval jellemezhető OH-gyök addícióban keletkezett gyökök abszorbanciájának eltűnése kis és nagy koncentrációjú oldatokban eltérő kinetikát követ. Híg monomeroldatokban az α -karboxi-alkil gyökök eltűnése a gyökök egymás közötti reakcióinak, nevezetesen a diszproporcionálódásnak és a rekombinálódásnak a következménye. Megállapítottuk, hogy nagy monomer koncentrációjú oldatokban megnő annak a valószínűsége, hogy a OH-adduktok monomer molekulákkal reagálva dimer gyököket képezzenek, illetve további monomer molekulákhoz kapcsolódva oligomerizációs reakciókban vegyenek részt.

A spektrumban 280 nm körül megjelenő intenzív fényelnyelési sáv a monomer hidroxil-származékának képződésére utal, mely az OH-addukt diszproporcionálódásakor keletkezhet a besugárzott oldatban.

Megállapítottuk, hogy a H-atom és a OH-gyök addíció mért sebességi együtthatói hasonlóak, azzal az általánosan hangoztatott nézettel ellentétben, mely szerint a OH-gyök gyorsabban addicionálódik a H-atomnál egyazon molekula esetén. A diffúziótól függetlenített sebességi együtthatókat tekintve azonban a két víz radiolízis köztitermék reaktivitás-különbsége számottevő. A OH-gyök addíció közel kétszer gyorsabban megy végbe, mint a H-atom addíció. A mért sebességi együttható értékek nagyfokú hasonlósága a két gyök különböző méretéből adódó eltérő diffúziósebességéből ered, illetve abból, hogy valószínűleg hasonló tényezők szabályozzák mind a OH-gyök, mind a H-atom addíciós reakcióját.

Következtetések – Ciklohexános oldatok

A vizsgált akrilát típusú monomerek közül az n-butyl-akrilát oxigénnel, illetve nitrogénnel telített oldatában végzett kísérletek alapján megállapítottuk, hogy oxigén hatására mind a spektrumok, mind a kinetikai görbék alakja eltér a nitrogénnel telített oldatokban felvett jellemzőktől. A polimerizációkinetikai jellemzőkben tapasztalt eltérések az eltérő köztitermékek jelenlétére utalnak: oxigénnel telített oldatokban a nagyobb fényelnyelésű peroxigyökök keletkeznek. A peroxigyökök abszorbanciája a peroxigyököknek a monomergyököknél nagyobb stabilitása következtében lassabban tűnik el az oldatból.

Nézetünk szerint nagyobb koncentrációjú akrilátoldatokban a monomergyökök monomerekkel reagálva dimergyököket, illetve további monomerekkel reagálva egyre nagyobb méretű oligomergyököket képeznek, melyek nagyobb hullámhosszaknál nyelik el a fényt. Koncentráltabb oldatokban a nagyobb méretű gyökök megjelenése, majd részarányának megnövekedése vezet a maximum helyének megváltozásához. A vizsgált metakrilátok spektrumaiban a megnövekedett monomer koncentrációból eredő λ_{max} -eltolódás még koncentrált oldatokban is alig észlelhető.

Megállapítottuk, hogy akrilátok esetén a λ_{max} -változás mértéke függ az észtercsoport oxigénatomjához kapcsolódó alkilcsoport szerkezetétől: az n-hexil-akrilátnál és a c-hexil-akrilátnál rövidebb oldalláncokat tartalmazó n-butyl-akrilátot és az n-pentil-akrilátot tekintve az eltolódás nagyobb, mint az előbbi monomerek esetében. Az n-hexil-akrilát és a c-hexil-akrilát spektrális tulajdonságait összevetve arra következtetünk, hogy az n-hexil-akrilát az oldatban gombolyagszerű elrendeződés következtében a c-hexil-akriláthoz hasonló viselkedésű.

Akrilátok esetén kevéssel a gyorsított elektronok impulzusa után a közel diffúzió-szabályozott $2k_t$ értékek csökkenése drámai. Hosszabb időknél a csökkenés üteme lassul. A polimerizáció első lépései során akrilátokból képződő oligomergyökök lánczáródási sebességi együtthatói megközelítően két nagyságrenddel kisebbek, mint a monomergyököké. Nézetünk szerint a gyökméret fajlagos változása csökken a láncnövekedési lépések előrehaladtával. A változás lassabb ciklohexánban, mint a vizes oldatokban.

Az akrilátok polimerizációkinetikai adatai alapján megállapítottuk, hogy az észtercsoport oxigénatomjához kapcsolódó oldallánc szénatomszámának növekedésével a polimerizációsebességgel arányos $k_p \times k_t^{-0,5}$ értéke megnő. Mindezt a nagyobb méretű észtercsoport hatására a láncnövekedési sebességi együttható kismértékű megnövekedésére és a lánczáródási sebességi együtthatónak a gyök megnövekedett méretéből eredő csökkenésére vezetjük vissza. Hasonló jelenséget metakrilátok esetében nem tapasztaltunk.

Ciklohexános oldatokban végzett vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az akrilsav észter típusú monomerek reaktivitása a szabad gyökös polimerizációban jelentősen nagyobb, mint a metakrilát típusúaké.

7. Irodalomjegyzék

1. **Acharya A.**, Mohan H., Sabharwal S.: Radiation induced polymerization and crosslinking behavior of N-hydroxy methyl acrylamide in aqueous solutions. *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 225, 2002.
2. **Alam M.S.**, Rao B.S. M., Janata E.: A pulse radiolysis study of H atom reactions with aliphatic alcohols: evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2622, 2001.
3. **Allen G.**, Bevington J.C., Eastmond G.C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt P.: *Comprehensive Polymer Science*, **3**, Pergamon Press, Oxford, 1989.
4. **Andrzejewska E.**, Bogacki M.B., Andrzejewski M.: Variations of rate coefficients and termination mechanism during the after-effects of a light-induced polymerization of a dimethacrylate monomer. *Macromol. Theory Simul.*, **10**, 842, 2001.
5. **Appleby A.**, Schoes, G., Simic, M.: Reactivities of the primary reducing species formed in the radiolysis of aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3891, 1963.
6. **Atkins P.W.**: *Fizikai kémia I.-III.*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
7. **Baxendale J.H.**, Busi F.: *The Study of Fast and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*. Reidel, Dordrecht, 1982.
8. **Beckert D.**, Mehler K.: Investigation of hydrogen atom addition to vinyl monomers by time resolved ESR spectroscopy. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 587, 1983.
9. **Beckwith A.L.J.**, Griller D., Lorand J.P.: *Radical Reaction Rates in Liquides. Langolt-Börnstein New Series, Vol. 13.* (Ed: Fischer H.), Springer-Verlag, Berlin, 1984.
10. **Beuermann S.**, Buback M., Russell G.T.: Kinetics of free radical solution polymerization of methyl methacrylate over an extended conversion range. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2493, 1995.
11. **Beuermann S.**, Paquet D.A., McMinn Jr. J.H., Hutchinson R.A.: Determination of free-radical propagation rate coefficients of butyl, 2-ethylhexyl, and dodecyl acrylates by pulse-laser polymerization. *Macromolecules*, **29**, 4206, 1996.
12. **Beuermann S.**, Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russell G.T., Schweer J., van Herk A.M.: Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1545, 1997.
13. **Beuermann S.**, Buback M., Isemer C., Wahl A.: Homogeneous free-radical polymerization of styrene in supercritical CO₂. *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 26, 1999.
14. **Beuermann S.**, Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Kajiwara A., Klumperman B., Russell G.T.: Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 3. Propagation rate coefficients for alkyl methacrylates. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1355, 2000.
15. **Bíró Á.**, Takács E., Wojnárovits L.: Rate constants for the reaction of hydrated electrons and hydroxyl radicals with acrylate monomers. *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 353, 1996.
16. **Bíró Á.**, Wojnárovits L.: Reaction of diethyl maleate and diethyl fumarate with hydrated electrons and hydroxyl radicals. *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 389, 1996.

17. **Botman** J.I.M., Derksen A.T., van Herk A.M., Jung M., Kuchta F.-D., Manders L.G., Timmermans C.J., de Voigt M.J.A.: A linear accelerator as a tool for investigations into free radical polymerization kinetics and mechanisms by means of pulsed electron beam polymerization. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B139**, 490, 1998.
18. **Brandrup** J., Immergut E.H., Grulke E.A.: *Polymer Handbook*. John Wiley&Sons, New York, 1999.
19. **Buback** M., Garcia-Rubio L.H., Gilbert R.G., Napper D.H., Guillot J., Hamielec A.E., Hill D., O'Driscoll K.F., Olaj O.F., Shen J., Solomon D., Moad G., Stickler M., Tirrell M., Winnik M.A.: Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. *J. Polymer Sci., Part C: Polymer Letters*, **26**, 293-297, 1988.**a**
20. **Buback** M., Schweer J.: Chain-length dependence of free-radical polymerization rate coefficients from laser-induced experiments. *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 145, 1988.**b**
21. **Buback** M., Schweer J.: Conversion and chain-length dependence of rate coefficients in free-radical polymerization. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **161**, 153, 1989.
22. **Buback** M.: Free-radical polymerization up to high conversion. A general kinetic treatment. *Makromol. Chem.*, **191**, 1575, 1990.
23. **Buback** M., Gilbert R.G., Russell G.T., Hill D.J., Moad G., O'Driscoll K.F., Shen J., Winnik M.A.: Consistent values of rate parameters in free radical polymerization systems. II. Outstanding dilemmas and recommendations. *J. Polymer Sci. Part A*, **30**, 851, 1992.
24. **Buback** M., Degener B.: Rate coefficients for free-radical polymerization of butyl acrylate to high conversion. *Macromol. Chem.*, **194**, 2875, 1993.
25. **Buback** M., Huckestein B., Kuchta F.-D., Russell G.T., Schmid E.: Initiator efficiencies in 2,2'-azoisobutyronitrile-initiated free-radical polymerizations of styrene. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2117, 1994.**a**
26. **Buback** M., Huckestein B., Russell G.T.: Modeling of termination in intermediate and high conversion free radical polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 539, 1994.**b**
27. **Buback** M., Kurz C.H.: Free-radical propagation rate coefficients for cyclohexyl methacrylate, glycidyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate homopolymerizations, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2301, 1998.
28. **Buback** M., Huckestein B., Russell G.T.: Modeling of termination in intermediate and high conversion free radical polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 539, 1999.
29. **Buback** M., Busch M., Kowollik C.: Chain-length dependence of free-radical termination rate deduced from laser single-pulse experiments. *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 442, 2000.
30. **Buback** M., Kuelppmann A., Kurz C.: Termination kinetics of methyl acrylate and dodecyl acrylate free-radical homopolymerizations up to high pressure. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1065, 2002.
31. **Buxton** G., Ellis P.G., McKillop T.F.W.: Pulse radiolysis study of acrylonitrile in aqueous solution. *J.C.S. Faraday Trans.*, 1050, 1978.
32. **Buxton** G. V., Greenstock C.L., Herman W.P., Ross A.: Critical review of rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513, 1988.

33. **Cabelli** D.E., Bielski H.J.: A pulse radiolysis study of some dicarboxylic acids of the citric acid cycle. The kinetics and spectral properties of the free radicals formed by reaction with the OH radical. *Z. Naturforsch., B, Anorg. Chem., Org. Chem.*, **40B**, 1731, 1985.
34. **Cserép** Gy., György I., Roder M., Wojnárovits L.: *Radiation Chemistry of Hydrocarbons*. (Ed: Földiák G.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
35. **Chambers** K.W., Collinson E., Dainton F.S.: Addition of e_{aq}^- , H, and \bullet OH to acrylamide in aqueous solution and reactions of the adducts. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 142, 1970.
36. **Charlesby** A.: *Atomic Radiation and Polymers*. VSPBV, Utrecht, 1960.
37. **Clough** R.L.: High-energy radiation and polymers: Review of commercial processes and emerging applications. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* **185**, 8-33, 2001.
38. **Dajka** K.: Akrilátok impulzusradiolízise ciklohexános oldatban. *Magy. Kém. Foly.*, **108**, 325, 2002.
39. **Das** S., von Sonntag C.: The oxidation of trimethylamine by OH radicals in aqueous solution, as studied by pulse radiolysis, ESR, and product analysis. The reactions of the alkylamine radical cation, the aminoalkyl radical, and the protonated aminoalkyl radical. *Z. Naturforsch.*, **41B**, 505, 1986.
40. **de Kock** J.B.L., Klumperman B., van Herk A.M., German A.L.: A Theoretical description of a method for model-independent determination of bimolecular chain-length-dependent free-radical-termination rate coefficients, *Macromolecules*, **30**, 6745, 1997.
41. **Denisov** E.T., Khursan S.L.: Strength of C–H bonds in amines and amides and their reactivity toward peroxy radicals. *Russ. J. Phys. Chem.*, **74**, S491, 2000.
42. **Elliot** A.J., McCracken D.R., Buxton G.V., Wood N.D.: Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1539, 1990.
43. **Elódi** P.: *Biokémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983.
44. **Farhataziz**, Rodgers M.A.J.: *Radiation Chemistry*. VCH Publishers, New York, 1987.
45. **Feng** H., Al-Sheikhly M., Silverman J., Weiss D.E., Neta P.: Polymerization of neat 2-ethylhexyl acrylate induced by a pulsed electron beam. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **41**, 196, 2003.
46. **Fessenden** R.W., Chawla O.P.: Proposed mechanism for the base catalysed protonation of the e_{aq}^- adduct to acrylate. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2262, 1974.
47. **Földiák** G., György I., Hargittai P., Wojnárovits L.: *Szénhidrogének impulzusradiolízise. A kémia újabb eredményei 72*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1991.
48. **Gilbert** R.G.: Critically-evaluated propagation rate coefficients in free radical polymerizations I. Styrene and methyl methacrylate. *Pure&Appl. Chem.*, **68(7)**, 1491, 1996.
49. **Gilbert** B.C., Schmith J.R.L., Milne E.C., Whitwood A.C., Taylor A.C.: Kinetic-EPR studies of the addition of aliphatic radicals to acrylic acid and related alkenes: the interplay of steric and electronic factors. *J.C.S. Perkin Trans.*, **2**, 2025, 1993.
50. **Halpern** J., Rabani J.: Reactivity of hydrogen atoms toward some cobalt(III) complexes in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 699, 1966.

51. **Hammes G.G.:** *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. Part II.: Investigation of Elementary Reaction Steps in Solution and Very Fast Reactions. Techniques of Chemistry* (Ed.: Wiessberger A.), *Vol. IV.*, Wiley, New York, 1974.
52. **Hansch C., Leo A., Taft R.W.:** A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.*, **91**, 165, 1991.
53. **Hart E.J., Gordon S., Thomas J.K.:** Rate constants of hydrated electron reactions with organic compounds. *J. Phys. Chem.*, **68**, 1271, 1964.
54. **Hayon E., Simič M.:** Acid-base properties of radical anions of cis- and trans-isomers. I. Fumarates and maleates. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2433, 1973.
55. **Hine J.:** *Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry* (Ed.: Fernelius W.C., Hammett L.P.), McGraw-Hill, New York, 1962
56. **Hutchinson R.A., Richards J.R., Aronson M.T.:** Determination of propagation rate coefficients by pulsed-laser polymerization for systems with rapid chain growth: Vinyl acetate. *Macromolecules*, **27**, 4530, 1994.
57. **Hutchinson R.A., Beuermann S., Paquet Jr. D.A., McMinn J.H., Jackson C.:** Determination of free-radical propagation rate coefficients for cycloalkyl and functional methacrylates by pulsed-laser polymerization. *Macromolecules*, **31**, 1542, 1998.
58. **Knolle W., Mehnert R.:** On the mechanism of the electron-initiated curing of acrylates. *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 963, 1995.
59. **Knolle W., Müller U., Mehnert R.:** Radiation-induced reactions of benzoyl chloride and acrylates in solution. A pulse radiolysis study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1425, 2000.
60. **Kozicki M., Kujawa P., Rosiak J.M.:** Pulse radiolysis study of diacrylate macromonomer in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **65**, 133, 2002.
61. **Kozicki M., Filipczak K., Rosiak J.M.:** Reactions of hydroxyl radicals, H atoms and hydrated electrons with N,N'-methylenebisacrylamide in aqueous solution. A pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 707, 2003.
62. **Kujawa P., Mohid N., Zaman K., Manshol W., Ulanski P., Rosiak J.M.:** Pulse radiolysis of butyl acrylate in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 403, 1998.
63. **Kumar M., Rao M.H., Rao K.N.:** Radiation polymerization of cyclohexyl methacrylate-I. *Radiat. Phys. Chem.*, **30**, 21, 1987.
64. **Kumar M., Rao M.H., Moorthy P.N., Rao K.N.:** Structural influences on the reactivity of vinyl monomers with hydroxyl radicals and hydrated electrons studied by pulse radiolysis. *Radiat. Eff. Express*, **33**, 219, 1988.
65. **Kumar M., Rao M.H., Moodthy P.N., Rao K.N.:** Pulse radiolysis study of initiation and propagation in radiation induced polymerization of cyclohexyl methacrylate. *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 219, 1989.
66. **Kumar M., Panda A., Sabharwal S.:** Reactions of N-isopropylacrylamide with some reducing and oxidising radicals in aqueous solutions: a pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 287, 2000.

67. **Lilie J.**, Henglein A.: Pulseradiolytische Messung und LCAO-Berichnung der Absorptionsspektren und pK-Werte freier Radikale mit konjugierten Doppelbindungen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 170, 1969.
68. **Luthjens L.H.**, Frahn M.S., Abellon R.D., Hom M.L., Warman J.M.: Steady-state and pulsed studies of the radiation-induced polymerization of methyl methacrylate. *Res. Chem. Intermed.*, **27**, 765, 2001.
69. **Madhavan V.**, Lichtin N.N., Hayon E.: Protonation reactions of electron adducts of acrylamide derivatives. A pulse radiolytic-kinetic spectrophotometric study. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2898, 1975.
70. **Maruthamuthu, P.**: Absolute rate constants for the reactions of sulfate, phosphate and hydroxyl radicals with monomers. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 23, 1980.
71. **Mahabadi H.K.**, O'Driscoll K.F.: Concentration dependence of the termination rate constant during the initial stages of free radical polymerization. *J. Polym. Sci.*, **10**, 55, 1977.
72. **Mehnert R.**: Review of industrial applications of electron accelerators. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B113**, 81, 1996.
73. **Mehnert R.**, Vacek K., Naumov S., Knolle W.: Electron-initiated primary reactions in solutions of vinyl ethers. *Rad Tech '97*. 1997.
74. **Moad G.**, Solomon D.H.: *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Elsevier Science, Oxford, 1995.
75. **Morrison D.A.**, Davis T.P.: Studies on the propagation reaction in the free radical polymerization of ethyl α -hydroxymethacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2128, 2000.
76. **Naumov S.**, Knolle W., Mehnert R.: Radical ions and radicals in electron-irradiated acrylates and N-isopropylacrylamide: a quantum chemical study. *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 649, 1999.
77. **Neta P.**: Application of radiation techniques to the study of organic radicals. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **12**, 223, 1976.
78. **Neta P.**, Schuler R.H.: Rate constants for the reaction of the hydrogen atoms with compounds of biochemical interest. *Radiat. Res.*, **47**, 612, 1971.
79. **Nikitin A.N.**, Evseev A.V.: Kinetics of free-radical polymerization with chain-length-dependent constants under initiation by laser pulses: Effect of chain length dependence of propagation. *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 296, 1999.
80. **Noda T.**, Morishima Y., Kamachi M., Kajiwara A.: Electron spin resonance estimation of propagation rate constants of radical polymerization of benzyl methacrylate. *Macromolecules*, **31**, 9078, 1998.
81. **North M.**: The Kinetics of Free Radical Polymerization, *Macromolecules, The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
82. **Noyes R.M.**: Effects of diffusion rates on chemical kinetics. *Progr. React. Kin.*, **1**, 129, 1961.
83. **Olaj O.F.**, Bitai I., Hinkelmann F.: The laser-flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization, 2. The direct determination of the rate constant of chain propagation. *Makromol. Chem.*, **188**, 1689, 1987.

84. **Olaj** O.F., Schöll-Bitai I.: Laser-flash initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of the free radical polymerization. 5. complete analysis by means of a single experiment. *Eur. Polym. J.*, **25**, 635, 1989.
85. **Olaj** O.F., Zifferer G.: Simulation of pseudostationary radical polymerization, 1. Chain-length distributions for arbitrary initiation profiles. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **1**, 71, 1992.
86. **Olaj** O.F., Vana P.: Chain-length dependent termination in pulsed-laser polymerization. The evaluation of the rate coefficient of bimolecular termination k_t for the reference system styrene in bulk at 25°C, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 433-439, 1998.
87. **Olaj** O.F., Schnöll-Bitai I.: Solvent effects on the rate constant of chain propagation in free radical polymerization. *Monatshefte für Chemie*, **130**, 731, 1999.a
88. **Olaj** O.F., Vana P., Kornherr A., Zifferer G.: Chain-length dependent termination in pulsed-laser polymerization, 7. The evaluation of the power-law exponent b from the chain-length distribution in the low frequency (single-pulse) limit for the reference systems and methyl methacrylate in bulk at 25 °C. *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2031, 1999.b
89. **Panajkar** M.S., Guha S.N., Gopinathan C.: Reactions of hydrated electron with N,N-methylenebisacrylamide in aqueous solution: A pulse radiolysis study. *J.M.S.–Pure Appl. Chem.*, **A32**, 143, 1995.
90. **Patai** S.: *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*. John Wiley&Sons, New York, 1989.
91. Perrin D.D., Armarego W.L.F.: *Purification of laboratory Chemicals*. Pergamon Press, Oxford, 1988.
92. **Pilling** M.J., Seakins P.W.: *Reakciókinetika*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1997.
93. **Poskrebyshv** G.A., Neta P., Huie R.E.: Temperature dependence of the acid dissociation constant of the hydroxyl radical. *J. Phys. Chem.*, **A106**, 11488, 2002.
94. **Punchard** N.A., Kelly F.J.: *Free Radicals*. Oxford University Press, New York, 1996.
95. **Reid** R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.: *The Properties of Gases and Liquides*. 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
96. **Roger** R., Rao M.H., Rao K.N.: Radiation polymerization of cyclohexyl acrylate in presence of cyclohexanol II. *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 161, 1986.
97. **Ruff** F., Csizmadia G.I.: *Szerves reakciómechanizmusok vizsgálata*. 1. kiadás., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2000.
98. **Sabharwal** S., Das T.N., Chaudhari C.V., Bhardwaj Y.K., Majali A.B.: Mechanism of n-butyl acrylate sensitisation action in radiation vulcanisation of natural rubber latex. *Radiat. Phys. Chem.*, **51**, 309, 1998.
99. **Sáfrány** Á., Wojnárovits L.: Radiolysis of hydroxy ethylacrylate in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 1993.
100. **Schafer** O., Allan M., Haselbach E., Davidson R.S.: Triplet energies and electron affinities of ethyl-acrylate and methyl-methacrylate. *Photochem. Photobiol.*, **50**, 717, 1989.
101. **Schiller** R.: *A szolvatált elektron. A kémia újabb eredményei 4*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.

102. **Schubert A.**: *Homogén reakciók kinetikája*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
103. **Silverman J.**, Tagawa S., Kobayashi H., Katsumura Y., Washio M., Tabata Y.: Pulse radiolysis studies on short-lived intermediates in radiation-induced polymerization of bulk styrene and methanol-styrene solutions. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 1039, 1983.
104. **Simič M.**, Hayon E.: Spectroscopic investigation of cyclohexanol and cyclohexyl radicals and their corresponding peroxy radicals. *J. Phys. Chem.*, **75**, 1677, 1971.
105. **Spinks J.W.T.**, Woods R.J.: *An Introduction to Radiation Chemistry*. Wiley, New York, 1990.
106. **Strauss P.**, Knolle W., Naumov S.: Radiation induced radical formation and crosslinking in aqueous solutions of N-isopropylacrylamide. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2229, 1998.
107. **Tabata Y.**, Ito Y., Tagawa S.: *CRC Handbook of Radiation Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, 1989.
108. **Takács E.**, Wojnárovits L.: Comparison of the reactivity of acrylate and methacrylate monomers. *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 1007, 1995.
109. **Takács E.**, Sáfrány A., Wojnárovits L., Martellini F., Yoshida M., Katakai R., Emmi S.S., Carena M.: Pulse radiolysis of acryloyl-L-proline methyl ester in dilute aqueous solution. *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **33**, 1609, 1996.a
110. **Takács E.**, Wojnárovits L.: Pulse radiolysis studies on the polymerization of acrylate and methacrylate monomers. *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 441, 1996.b
111. **Takács E.**, Wojnárovits L., Bíró Á.: Sugárzással iniciált polimerizáció kinetikájának tanulmányozása impulzusradiolízis módszerrel. *Magy. Kém. Foly.*, **102**, 421, 1996.c
112. **Takács E.**, Wojnárovits L.: Kinetic study on the radiation-induced polymerization of HDDA and HDDMA. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B131**, 295, 1997.
113. **Takács E.**: Pulse radiolysis study of polymerization kinetics. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **232**, 121, 1998.a
114. **Takács E.**, Sáfrány A., Wojnárovits L., Martellini F., Yoshida M., Katakai R., Emmi S.S., Beggiato G., Carena M.: Pulse radiolysis of methacryloyl-L-proline methyl ester in dilute aqueous solution. *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **A35**, 21, 1998.b
115. **Takács E.**, Emmi S.S., Wojnárovits L.: Pulse radiolysis study on polymerization kinetics in organic solvent: 2-ethylhexyl acrylate. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B151**, 346, 1999.a
116. **Takács E.**, Emmi S.S., Wojnárovits L.: Study of polymerization kinetics of acrylic and methacrylic acid esters at low conversions. *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 621, 1999.b
117. **Takács E.**, Wojnárovits L., **Dajka K.**: Kinetics of the early stages of high-energy radiation initiated polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2170, 2000.a
118. **Takács E.**, **Dajka K.**, Wojnárovits L., Emmi S.S.: Protonation kinetics of acrylate radical anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1431, 2000.b
119. **Takács E.**, **Dajka K.**, Wojnárovits L.: Study of high-energy radiation initiated polymerization of buthyl acrylate. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 41, 2002.a

120. **Takács E., Dajka K.,** Wojnárovits L., Emmi S.S.: Pulse radiolysis study of the initial steps of the polymerization of cyclohexyl acrylate and cyclohexyl methacrylate. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 485, 2002.**b**
121. **Tonge M.P.,** Kajiwara A., Kamachi M., Gilbert R.G.: ESR measurements of the propagation rate coefficient for styrene free radical polymerization. *Polymer*, **39**, 2305, 1998.
122. **Tumanov V.E.,** Kromkin E.A., Denisov E.T.: Estimation of dissociation energies of C–H bonds in oxygen-containing compounds from kinetic data for radical abstraction reactions. *Russ. Chem. Bull., Int. Edn.*, **51**, 1641, 2002.
123. **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.
124. **Van Paemel C.,** Frumin H., Brooks V.L., Failor R., Sevilla M.D.: Protonation reactions of certain unsaturated compounds and amino acids. *J. Phys. Chem.*, **79**, 839, 1975.
125. **von Sonntag C.:** *The Chemical Basis of Radiation Biology.* Taylor&Francis, London, 1987.
126. **Wishart J.F.,** Nocera D.G.: *Advances in Chemistry Series 254*, Photochemistry and Radiation Chemistry. Oxford University Press, Oxford, 1998.
127. **Wojnárovits L.,** Takács E., Dobó J., Földiák G.: Pulse radiolysis studies on the polymerization of 1,6-hexanediol diacrylate in cyclohexane solvent. *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 59, 1992.
128. **Wojnárovits L.,** Takács E.: Reactions of acrylic and methacrylic esters with OH, H and e_{aq}^- in dilute aqueous solution. *Trombay Symp. On Rad. Chem., Part II. Preprint Volume*, Trombay, 1998.
129. **Wojnárovits L.,** Takács E.: Rate coefficients of the initial steps of radiation induced oligomerization of acrylates in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 639, 1999.
130. **Wojnárovits L.,** Takács E., **Dajka K.,** D'Angelantonio M., Emmi S.S.: Pulse radiolysis of acrylamide derivatives in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 337, 2001.**a**
131. **Wojnárovits L.,** Takács E., **Dajka K.,** Emmi S.S.: On the reversible protonation of acrylic-type compounds. *Res. Chem. Intermed.*, **27**, 847, 2001.**b**
132. **Wojnárovits L.,** Takács E., **Dajka K.,** Russo M., D'Angelantonio M., Emmi S.S.: Rate coefficient of H atom addition to acrylate type olefins in aqueous solution. *Tetrahedron*, **59**, 8353, 2003.
133. **Wojnárovits L.,** Takács E., **Dajka K.,** Emmi S.S., Russo M., D'Angelantonio M.: Re-evaluation of the rate constant for the H atom reaction with *tert*-butanol in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 217, 2004.
134. **Zammit M.D.,** Davis T.P., Willett G.D., O'Driscoll K.F.: The effect of solvent on the homo-propagation rate coefficients of styrene and methyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **35**, 2311, 1997.
135. **Zammit M.D.,** Coote M.L., Davis T.P., Willett G.D.: Effect of the ester side-chain on the propagation kinetics of alkyl methacrylates-An entropic or enthalpic effect? *Macromolecules*, **31**, 955, 1998.

8. A doktori (PhD) értekezés tézisei

A munkám tárgyát képező (met)akrilátok és (met)akrilamidok reakcióiról és polimerizációjáról a szakirodalomban megjelent közlemények nem adnak átfogó képet. Ezért szükségesnek tartottuk saját mérési eredményeink alapján az eredmények fizikai-kémiai és reakciókinetikai értelmezését és a korábbi irodalmi adatok kritikai elemzését.

Alkalmazott kísérleti módszerek

A vinil típusú monomerek reakcióit híg vizes és ciklohexános oldataikban vizsgáltuk impulzusradiolízis módszerrel. A méréseket nagyjából az MTA KK IKI 4 MeV-os, kinetikus spektroszkópiás detektáló rendszerrel ellátott Linac típusú elektrongyorsítóján végeztük. Méréseket végeztünk Bolognában is a CNR ISOF 12 MeV-os Linac típusú elektrongyorsítójával.

A vizes oldatokban végzett vizsgálatok során a víz radiolíziséből származó hidratált elektron, hidrogénatom és hidroxilgyök köztitermékek reagáltak az oldott monomerrel. Ciklohexános oldatokban a ciklohexilgyökök iniciálták a reakciókat.

Új tudományos eredmények

1. Megállapítottuk, hogy a víz radiolíziséből származó **hidratált elektronok** mind az akrilsav észter mind az akrilamid típusú monomerek esetében a karbonil szénatomon fogódnak be. A bimolekuláris reakció sebességi együtthatója a diffúziószabályozott sebességi együtthatókhoz közeli, $\sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.
2. Az akrilamidok és a hidratált elektron reakciójából képződött addukt rövidebb hullámhosszú fényelnyelési sávja 270-300 nm között, míg a második, kisebb intenzitású fényelnyelési sáv 400 nm körül jelenik meg. Akrilsav észterek esetében egy maximum van 270-290 nm között.
3. Az elektronaddukt abszorbancia maximumának hullámhossza változik az oldat kémhatásának változásával. A jelenséget az elektronaddukt köztitermék reverzibilis protonálódására vezettük vissza. Savas közegben a protonált addukt forma van jelen, míg lúgos oldatokban a nem protonált, gyökkanion fényelnyelése észlelhető. A különböző kémhatású monomeroldatok fényelnyelésének mérésével kapott szignodiális görbét felhasználva új, egzakt összefüggést alkalmazva számítottuk a reverzibilis protonálódás egyensúlyi állandóit.

4. A reverzibilis protonálódás egyensúlyát döntően a deprotonálódás monomerszerkezettől függő sebességi együtthatója határozza meg. A kémiai szerkezet és a deprotonálódás sebessége közötti kapcsolatot a Hammett σ_p értékek segítségével szemléltettük. Az elektronküldő csoportok a protonált gyökforma stabilitását növelve kis deprotonálódási sebességi együtthatót eredményeznek. Az elektronakceptor csoportok hatása az előbbiekkal ellentétes.
5. Az elektronadduktnál a β -szénatomon irreverzibilis protonálódás következhet be, mely α -karboxi-alkil típusú gyök megjelenéséhez vezet.
6. A **H-atom** a vizsgált monomerek C=C kettős kötésére addicionálódik. Független kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a H-atom a molekula β -szénatomjához kötődik és α -karboxi-alkil típusú gyök képződik. A gyökaddícióra vonatkozó általános tapasztalatokkal ellentétben a mért bimolekuláris sebességi együtthatók meglehetősen szűk tartományba estek ($2 \times 10^9 - 1,1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$).
7. Megállapítottuk, hogy a H-atomok a *t*-BuOH-t is tartalmazó oldatokban mind a monomerrel, mind a *t*-BuOH-lal reagálnak és a reakciósebességek összemérhetőek. Szétválasztásukat a Stern-Volmer összefüggés felhasználásával oldottuk meg.
8. Az addíció diffúzió-szabályozott tartományt megközelítő sebességi együtthatóit félempirikus számítási módszerrel alakítottuk át. A H-atom addíció esetén a diffúzió folyamatától független sebességi együttható ($k_{H,kémiai}$) értékét döntően a reakció entalpiája befolyásolja. A számított reakcióentalpiákat és a $k_{H,kémiai}$ értékeket összevetve azt találtuk, hogy a helyettesítés hatással van a monomer reaktivására.
9. A **OH-gyök** a hidratált elektronhoz hasonló sebességgel reagál a monomerekkel ($0,73 - 1,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Az addícióban az α -karboxi-alkil gyökök közvetlenül képződnek. A OH-gyök adduktok fényelnyelési maximuma akrilamid típusú vegyületekre jelentősen nagyobb hullámhosszakon figyelhető meg, mint az akrilátok és a OH-gyök reakciójában képződött hasonló köztitermék esetén.
10. Az amidcsoport N-atomjához kapcsolódó alkilhelyettesítés számának növekedésével a gyors lecsengésű tranziens fényelnyelés maximuma a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. Ez abból ered, hogy a OH-adduktban a párosítatlan elektron az O-atommal és az NH₂-csoporttal konjugálódik és az alkilhelyettesítés tovább növeli a konjugálódás lehetőségét.

11. Híg monomeroldatokban a gyökök az oldatból diszproporcionálódással, illetve rekombinációval tűnhetnek el. A diszproporcionálódás során a monomer molekula β -hidroxil származéka keletkezik, mely lúgos közegben deprotonálódik. A deprotonálódott OH-addukt gyökönion jellegzetes intenzív fényelnyelése 280 nm körül mérhető.
12. Töményebb oldatokban a másodrendű reakcióknak megfelelő reciprok gyökkoncentráció-idő görbék eltérnek a lineáristól. Ebből arra következtetünk, hogy az α -karboxi-alkil gyökök eltűnése nem csupán egymás közötti reakcióval történik, hanem nagy a valószínűsége a gyök-molekula reakcióknak, melyek dimergyök, illetve még nagyobb méretű gyökök képződéséhez vezetnek.
13. **Ciklohexános oldatokban** más szerzők véleményével ellentétben a vizsgált monomerek polimerizációját gyökös mechanizmusúnak találtuk.
14. Ciklohexános oldatokban végzett vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az akrilsav észter típusú monomerek reaktivitása a szabad gyökös polimerizációban jelentősen nagyobb, mint a metakrilátoké.
15. A lánczáródásban résztvevő gyökök mérete jelentősen befolyásolja a lánczáródás sebességi együttható értékét. A monomergyökök lánczáródási sebességi együtthatójához viszonyítva az oligomergyökökre vonatkozó értékek megközelítően két nagyságrenddel kisebbek. Az oldószer minősége hatással van a láncnövekedés értékének változására. Tapasztalataink szerint a változás ciklohexánban lassabb, mint vizes oldatokban.
16. A polimerizációsebesség és az észteroldallánc szénatom száma között lineáris kapcsolatot állapítottunk meg. Hosszabb oldallánc esetén megnövekedett értékű a láncnövekedési sebességi együttható, míg a lánczárási sebességi együttható értéke csökken a megnövekedett gyökméretből eredően. Metakrilátoknál hasonló tendenciát nem tapasztaltunk.
17. A köztitermék fényelnyelési maximuma helyének nagyobb hullámhosszak felé történő eltolódását figyeltük meg a monomer koncentráció növekedésével, illetve a detektálás időtartományának kiterjesztésével. Az abszorpciós sáv helyének változását oligomergyökök megjelenésének tulajdonítjuk. A monomer és a monomergyök reakciójában dimergyök képződik.
18. A láncnövekedést a lánczáródási sebességi együtthatók kisebb értéke is igazolja. Nézetünk szerint a láncnövekedési lépésekben keletkezett dimer, trimer és nagyobb gyökök méretük következtében lassabban mozognak, mint a monomergyökök. Ezzel értelmeztük a koncentráltabb monomeroldatokban megfigyelt kisebb lánczáródási sebességi együttható értékeket.

A doktori értekezéshez kapcsolódó tudományos közlemények

Takács E., [Dajka K.](#), Wojnárovits L., Emmi S.S.: Protonation kinetics of acrylate radical anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1431-1433, 2000.

Takács E., Wojnárovits L., [Dajka K.](#): Kinetics of the early stages of high-energy radiation initiated polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2170-2175, 2000.

Wojnárovits L., Takács E., [Dajka K.](#), D'Angelantonio M., Emmi S.S.: Pulse radiolysis of acrylamide derivatives in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 337-343, 2001.

Wojnárovits L., Takács E., [Dajka K.](#), Emmi S.S.: On the reversible protonation of acrylic-type compounds. *Res. Chem. Intermed.*, **27**, 847-854, 2001.

Takács E., [Dajka K.](#), Wojnárovits L.: Study of high-energy radiation initiated polymerization of buthyl acrylate. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 41-44, 2002.

Takács E., [Dajka K.](#), Wojnárovits L., Emmi S.S.: Pulse radiolysis study of the initial steps of the polymerization of cyclohexyl acrylate and cyclohexyl methacrylate. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 485-488, 2002.

[Dajka K.](#): Akrilátok impulzusradiolízise ciklohexános oldatban. *Magy. Kém. Foly.*, **108**, 325-328, 2002.

Wojnárovits L., Takács E., [Dajka K.](#), Russo M., D'Angelantonio M., Emmi S.S.: Rate coefficient of H atom addition to acrylate type olefins in aqueous solution. *Tetrahedron*, **59**, 8353-8358, 2003.

Wojnárovits L., Takács E., [Dajka K.](#), Emmi S.S., Russo M., D'Angelantonio M.: Re-evaluation of the rate coefficient for the H atom reaction with *tert*-butanol in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 217-219, 2004.

A doktori értekezéshez kapcsolódó előadások

Takács E., Wojnárovits L., [Dajka K.](#): Akrilamid típusú monomerek híg vizes oldatának radiolízise. *Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 1999. November 1-3. Megjegyzés: Az előadást a zsűri a Kémiai technológia és katalízis szekció legjobb előadása címmel jutalmazta.

Wojnárovits L., Takács E., [Dajka K.](#): Pulse radiolysis of acrylamide derivatives in dilute aqueous solution. *International Symposium on Prospects for Application of Radiation Towards the 21st Century*, March 13-17, 2000, Yokyo, Japan

[Dajka K.](#): Akrilamid típusú monomerek híg vizes oldatának radiolízise. *MTA KK Doki 3. Doktori Kémiai Iskola*, Mátraháza, 2000. április 10-12.

Takács E., Wojnárovits L., [Dajka K.](#): Negyenergiájú sugárzással iniciált polimerizáció kinetikájának tanulmányozása impulzusradiolízissel. *MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok*, Budapest, 2000. május 25-26.

Takács E., [Dajka K.](#), Wojnárovits L.: Akrilamid és akrilát típusú gyökkanionok protonálódása. Őszi Radiokémiai Napok 2000, Hévíz, 2000. Október 18-20.

Takács E., Wojnárovits L., [Dajka K.](#): Nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizáció kezdeti lépéseinek tanulmányozása impulzusradiolízis módszerrel ciklohexános oldatban. XXIII. Kémiai Előadói Napok, 2000. November 20-22.

Dajka K., Takács E., Wojnárovits L.: Nagyenergiájú sugárzással iniciált szabad gyökös polimerizáció kezdeti lépéseinek tanulmányozása akrilátok ciklohexános oldataiban. MTA KK Doki 4. Doktori Kémiai Iskola, Mátraháza, 2001. Május 20-22.

Dajka K., Takács E., Wojnárovits L.: Akrilátok impulzusradiolízise ciklohexános oldatokban. Őszi Radiokémiai Napok 2001, Mátraháza, 2001. Október 17-19., Megjegyzés: Az előadás a Hevesy György tiszteletére alapított előadói nívódíjban részesült.

Dajka K., Takács E., Wojnárovits L.: Akrilamidok és akrilátok impulzusradiolízise. MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok, Budapest, 2003. május 28-29.

Dajka K.: The H atom reaction to the conjugated double bonds as studied by pulse radiolysis. Meeting of the Scientific Advisory Board at the Chemical research Center, HAS, 17-20 June 2003

Konferencián bemutatott, a doktori értekezéshez kapcsolódó posztetek

Takács E., Dajka K., Wojnárovits L.: Study of High-Energy Initiated Polymerization of Butylacrylate. *1st International Conference on Polymer Modification, DeGradation and StAbilisation (MoDeSt 2000)*, Palermo, Italy, 3-7 September, 2000.

Wojnárovits L., Dajka K., Takács E.: Pulse Radiolytic Investigation of Acrylate Polymerization in Aqueous Solution. Protonation of Electron Adducts. *6th International Meeting on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics. (Puls' 2000)* Łeba, Poland 9-15 September, 2000.

Takács E., Dajka K., Wojnárovits L. Emmi S.S.: Pulse radiolysis study of the initial steps of the polymerization of cyclohexyl acrylate. *12th International Meeting on Radiation Processing Avignon*, France 25-30 March, 2001.

Dajka K.: On the reaction of the H atom with conjugated double bonded aliphatic compounds. Pulse radiolysis experiments. *23rd Miller Conference on Radiation Chemistry and PULS'2003 Session*. Białowieza, Poland 6-12 September, 2003.

A doktori értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények és előadások

Dajka K., Takács E., Solpan D., Wojnárovits L., Güven O.: On the reaction of the C.I. Reactive Black 5 with the intermediates of water radiolysis. *10th Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. Sopron, 2002, augusztus 31-szeptember 5.

Solpan D., Güven O., Takács E., Wojnárovits L., Dajka K.: High energy treatment of dye containing wastewater: steady state gama radiolysis experiments. *10th Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. Sopron, 2002, augusztus 31-szeptember 5.

Dajka K., Takács E., Solpan D., Wojnárovits L., Güven O.: High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of C.I. reactive black 5 AZO dye: pulse radiolysis experiments. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 535, 2003.

Dilek S., Güven O., Takács E., Wojnárovits L., Dajka K.: High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of azo dyes: Steady state gamma radiolysis experiments. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 531, 2003.

9. PhD thesis

The reactions of (meth)acrylamides with the intermediates produced in the radiolysis of water and the first steps of the polymerization of (meth)acrylic acid esters in cyclohexane solutions were investigated. When we started with our investigation on this field there were only few articles published and the results and the values were highly divergent. For this reason it was important to discuss the reactions from physical chemical and reaction kinetics point of views applying our experimental results and compare them with the former literature data.

Experimental methods applied

The pulse radiolysis measurements were carried out with the pulse radiolysis setup applying the 4 MeV Linac electron accelerator with kinetic spectroscopic detection of the Institute of Isotope and Surface Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences and also with a 12 MeV Linac type pulse radiolysis equipment of the ISOF (CNR) in Bologna. During the experiments performed in aqueous solutions the hydrated electron, H atom and OH radical formed in the water radiolysis react with the solute monomer. In cyclohexane solutions the cyclohexyl radicals initiate the reactions.

New results –Aqueous solutions

1. The **hydrated electron** adds rapidly to the C=O bond of the acrylic acid ester and also of the acrylamide type monomers. The bimolecular rate coefficient of the reaction is close to the so-called diffusion controlled rate coefficients, $\sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.
2. The adduct formed in the reaction of the acrylamides and the hydrated electron has an absorption maximum located at 270-300 nm, while a second less intensive band appears at ~ 400 nm. For acrylic acid esters there is only one maximum between 270 and 290 nm.
3. The wavelength of the maximum absorbance changes with the pH of the solution. This is due to the reversible protonation of the electron adduct intermediate. In acidic solutions the protonated radical form exists, while in alkaline solution the non protonated radical anion is observed. Applying the signodial curves measured by varying the pH of the solution, the equilibrium constants of the reversible protonations were calculated by a new exact method.

4. The equilibrium constant of the reversible protonation is mainly determined by the rate coefficients of the deprotonation. The later has been found to be dependent on the monomer structure. Correlation between the deprotonation rate coefficient and the chemical structure was demonstrated by applying the Hammett σ_p values. The electron withdrawing groups lead to moderate deprotonation rate coefficients by stabilizing the protonated radical form. The electron acceptor groups have opposite effect.
5. Irreversible protonation was also observed. It takes place on the β -carbon atom of the monomer molecules and leads to the formation of an α -carboxyalkyl type radical.
6. The **H atoms** react with the monomers studied by addition reaction. The small sized H-atom adds to the β -carbon atom of the C=C double bond and in the reaction an α -carboxyalkyl type radical forms. In contrast to the general observations on the radical addition, the measured bimolecular rate coefficients for H atom reactions are in a very narrow range ($0,2-1,1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$).
7. In solutions containing also *tert*-butanol the H atoms react not only with the monomer, but also with the *tert*-butanol and the rates of these two reactions under the usual conditions are comparable. The separation of the rate coefficients of the competitive reactions of the H atoms were carried out by applying the Stern-Volmer equation.
8. It was found that the values of the H atom addition rate coefficients (independent from the effect of the diffusion, $k_{\text{H,chemical}}$) are mainly determined by the reaction enthalpy. The effect of the substitution in the monomer molecules on the reactivity can be evaluated on the basis of the calculated reaction enthalpies and the $k_{\text{H,chemical}}$ values for each reactions.
9. The **OH radical** reacts with the monomers studied by addition reaction with rate coefficients in the range of $0,73-1,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. In the OH radical reaction also α -carboxylalkyl type radical forms. The absorption maximum of the transient radical is at longer wavelength for acrylamide type monomers than for the radicals formed in similar reactions of the acrylic acid esters.
10. With the increasing number of the alkyl substitution on the N atom of the monomer the maximum of the transient absorption is shifted to longer wavelengths. This shift may be due to the increased conjugation of the unpaired electron with the O and the N atom caused by the alkyl substitution.

11. The decay of the OH radical adducts are different in dilute solutions and in solutions with higher monomer concentration. In dilute solutions the decay is by disproportion or recombination. The β OH derivative of the monomer formed during the disproportion can be deprotonated in alkali solution. The deprotonated form has an intensive light absorption band around 280 nm.
12. When the monomer concentration is higher than 1 mmol dm^{-3} the reciprocal radical concentration as a function of time showed deviation from the linearity. We attribute this deviation to the reaction of the α -carboxyalkyl radicals with the monomer molecules in addition to their reaction in self-termination. In the radical-monomer reaction dimer or oligomer radical forms.

New results – Cyclohexane solutions

In cyclohexane solutions the initiating radicals are cyclohexyl radicals and the polymerization of the studied monomers was found to follow radical mechanism.

13. In **cyclohexane** solutions we found that the reactivity of the acrylic acid ester type monomers in radical polymerization is significantly higher than those of methacrylates.
14. The magnitude of the termination rate coefficients is strongly influenced by the size of the terminating radicals. The termination rate coefficients of the oligomer radicals are approximately 1-2 orders of magnitudes smaller than those for monomer radicals. The quality of the solvent has an influence on the value of the termination rate coefficient. On the basis of our experimental data the decrease of the termination rate coefficients is slower in cyclohexane solutions than in aqueous solutions.
15. A linear relationship was found between the polymerization rate and the number of the carbon atoms in the ester chain. For longer side chain greater propagation rate coefficient was found, while the value of the termination rate coefficient is reduced because of the increased radical size. Similar tendency was not found for methacrylates.
16. By increasing the monomer concentration or with extending the time scale of detection the absorption maximum of the transient shifts to the longer wavelength. The shift of the absorbance maximum is attributed to the higher probability of the radical decay by radical-monomer reactions with the increasing monomer concentration.
17. The propagation is varified by the smaller values of the termination rate coefficients. In our understanding the dimer, trimer and greater radicals diffuse slower compared to the monomer radical because of their greater size.