

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Akrilát és akrilamid típusú monomerek impulzusradiolízise
híg vizes és ciklohexános oldatokban

Dajka Katalin
Okl. vegyészmérnök

Témavezető: Takács Erzsébet
Kémiai Tud. Kandidátusa

Veszprém, 2004



Veszprémi Egyetem
Kémia Doktori Iskola
Szervetlen Fotokémia Program



MTA KK Izotóp- és Felületkémiai Intézet
Sugárhatáskémiai Osztály
Budapest

I. Előzmények

Az akrilamid és származékai nagyenergiájú (elektron- és γ -) sugárzással iniciált polimerizációja ipari méretekben alkalmazott eljárás. Ugyanakkor a lényeges reakciókról, nevezetesen a monomerek és az oldószerből képződött köztitermékek közötti iniciálásnak tekinthető kezdeti reakciólépésekről a szakirodalom nem ad átfogó képet. A hiány pótlására az impulzusradiolízissel meghatározott köztitermék-szerkezet és a felépülési és lecsengési kinetika alapján az elektronsugárzással iniciált reakciók mechanizmusát térképeztük fel. A vizsgálatokat hasonló kémiai szerkezetű vegyületekre kiterjesztve, illetve az egyedi szakirodalmi adatokat figyelembe véve általánosítottuk megállapításainkat. Az átfogó munka eredményeként megadtuk a gyorsított elektronokkal keltett folyamatok fizikai-kémiai és reakciókinetikai értelmezését továbbá az irodalmi adatok kritikai elemzését.

II. 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 a CNR ISOF 12 MeV-os Linac típusú elektrongyorsítójával is. A kinetikus spektrofotometriás detektálással végzett impulzusradiolízis méréseket hagyományos UV-VIS spektrofotometriás mérésekkel egészítettük ki.

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.

III. Új tudományos eredmények

1. A víz radiolíziséből származó **hidratált elektronok** az akrilamidok esetében a karbonilcsoporton fogódnak be.
(A reakció sebességi együtthatója a diffúziószabályozott sebességi együtthatókhoz közeli, $\sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.)
2. A rövid élettartamú elektronaddukt két különböző intenzitású fényelnyelési sávját észleltük az átmenteti fényelnyelési színekben.
(Akrilamid típusú monomerekre az intenzív sáv: 270-300 nm között, a kisebb intenzitású: 400 nm körül, míg akrilsav észterek esetében egy maximum van 270-290 nm között.)
3. Az intenzív fényelnyelési sávhoz tartozó maximum hullámhossza az elektronaddukt köztitermék reverzibilis protonálódása miatt változik az oldat kémhatásának változásával.
(Savas közegben a protonált addukt forma van jelen, míg lúgos oldatokban a nem protonált, gyökanion fényelnyelése észlelhető. A protonált és az ionos köztitermék fényelnyelési maximumának helye között mért különbség 10-30 nm.)
4. A reverzibilis protonálódás egyensúlyi állandóit új, egzakt összefüggést alkalmazva számítottuk. Az akrilamidokra az állandó negatív logaritmus nagy (pK_a 8-10), akrilsav észterekre közepes (pK_a 5-7), míg dialkil-fumarátokra és -maleinátokra kicsi (pK_a 3-5).
(A számításokhoz különböző kémhatású monomeroldatok fényelnyelésének mérésével kapott hagyományos szignodiális görbéket készítettünk.)

5. A reverzibilis protonálódás egyensúlyát döntően a deprotonálódás monomerszerkezettől függő sebességi együtthatója határozza meg.
(A Hammett σ_p értékek alapján megállapítottuk, hogy az elektronküldő csoportok a protonált gyökforma stabilitását növelve kis deprotonálódási sebességi együtthatót eredményeznek. Az elektronakceptor csoportok hatása az előbbiekkal ellentétes.)
6. Az elektronaddukt β -szénatomján irreverzibilis protonálódás következhet be.
(Az irreverzibilis reakció terméke egy α -karboxialkil típusú gyök.)
7. A **H-atom** a vizsgált monomerek C=C kettős kötésére addicionálódik.
(A H-atom a monomer β -szénatomjára kötődik és a reakcióban α -karboxialkil típusú gyök képződik.)
8. A H-atomok a *terc*-butanolt is tartalmazó oldatokban mind a monomerrel, mind a *terc*-butanollal reagálnak és a reakciósebességek összemérhetőek.
(A sugárhatáskémiai gyakorlatban a H-atomok reakcióinak vizsgálatára savas *terc*-butanolos oldatokban kerül sor.)
A Stern-Volmer összefüggést alkalmazva választottuk szét a két reakciót.
9. A H-atom addíció szűk tartományba eső sebességi együtthatói értékét döntően a reakció entalpiája határozza meg.
(A gyök addícióra vonatkozó általános tapasztalatokkal ellentétben a mért bimolekuláris sebességi együtthatók szűk tartományban mindössze 2×10^9 és $1,1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ között változnak.)
Az $R^1\text{HC}=\text{CR}^2-\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ vázhoz kapcsolódó R^1 , R^2 és R^3 helyettesítők elsősorban a reakció entalpiájának változtatásával módosítják a H-atom addíció sebességi együtthatójának értékét.
10. A **OH-gyök** és az akrilamidok gyors reakciójában közvetlenül képződött OH-gyök adduktok α -karboxialkil típusúak. Fényelnyelésük jelentősen nagyobb hullámhosszakon észlelhető, mint az akrilátok OH-adduktjai esetében.
(A $0,73-1,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható értékek a hidratált elektron reakciói sebességi együtthatójához hasonlóan nagyok.)
11. Az amidcsoport N-atomjához kapcsolódó alkilhelyettesítések számának növekedésével a gyors lecsengésű tranziens fényelnyelés maximuma a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el.
(A OH-adduktban ugyanis a párosítatlan elektron az O-atommal és az NH_2 -csoporttal konjugálódik és az alkilhelyettesítés tovább növeli a konjugálódás lehetőségét.)
12. A OH-gyök adduktok diszproporcionálódásakor végtermékeként a monomer β -hidroxil származéka keletkezik, mely lúgos közegben deprotonálódik.
(Híg monomeroldatokban a OH-gyökök az oldatból diszproporcionálódással, illetve rekombinálódással tűnhetnek el.)
A deprotonálódott OH-addukt gyökönion jellegzetes intenzív fényelnyelése 280 nm körül észlelhető.
13. Töményebb oldatokban a OH-gyök addícióval előálló primer gyökök eltűnése nem csupán egymás közötti reakcióval történik. A gyök-molekula reakciók valószínűsége nagy.
(A dimergyök, illetve még nagyobb méretű gyökök képződése folytán a reciprok gyökkoncentráció-idő görbék eltérnek a lineáristól.)

14. **Ciklohexános oldatokban** más szerzők véleményével ellentétben a vizsgált monomerek polimerizációját gyökös mechanizmusúnak találtuk.
15. Az akrilsav észter típusú monomerek reaktivitása a szabad gyökös polimerizációban jelentősen nagyobb, mint a metakrilátoké.
(A megállapítás egyezésben van a szakirodalommal.)
16. Az oligomergyökök lánczáródási sebességi együtthatói megközelítően egy nagyságrenddel kisebbek a monomergyökökre vonatkozó értékekénél.
17. Az oldószer minősége hatással van a láncnövekedés sebességi együtthatójának változására. Az együttható értéke ciklohexánban kisebb, mint vizes oldatokban.
18. Lineáris kapcsolat van a polimerizációsebesség és az észteroldallánc szénatomszáma között. Metakrilátoknál nincs hasonló tendencia.
(Akrilátoknál a hosszabb oldallánc esetén megnövekedett értékű a láncnövekedési sebességi együttható, míg a lánczárási sebességi együttható értéke csökken a megnövekedett gyökméretből eredően.)
19. Az oligomergyökök megjelenése következtében az abszorpciós sáv helye eltolódik a nagyobb hullámhosszak felé a monomer koncentráció növekedésével, illetve a megfigyelés időtartományának kiterjesztésével.

IV. A doktori értekezés témaköréhez kapcsolódó tudományos közlemények

1. Takács E., Dajka K., Wojnárovits L., Emmi S.S.: Protonation kinetics of acrylate radical anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1431-1433, 2000.
2. Takács E., Wojnárovits L., Dajka K.: Kinetics of the early stages of high-energy radiation initiated polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2170-2175, 2000.
3. Wojnarovits L., Takacs 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.
4. Wojnárovits L., Takács E., Dajka K., Emmi S.S.: On the reversible protonation of acrylic-type compounds. *Chem. Res. Intermed.*, **27**, 847-854, 2001.
5. Takács E., Dajka K., Wojnárovits L.: Study of high-energy radiation initiated polymerization of butyl acrylate. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 41-44, 2002.
6. 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.
7. Dajka K.: Akrilátok impulzusradiolízise ciklohexános oldatban. *Magy. Kém. Foly.*, **108**, 325-328, 2002.
8. 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.
9. 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.

V. A doktori értekezés témaköréhez kapcsolódó tudományos előadások

1. 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.
2. 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
3. Dajka K.: Akrilamid típusú monomerek híg vizes oldatának radiolízise. *MTA KK Doki 3. Doktori Kémiai Iskola*, Mátraháza, 2000. április 10-12.
4. Takács E., Wojnárovits L., Dajka K.: Nagyenergiájú sugárzással iniciált polimerizáció kinetikájának tanulmányozása impulzusradiolízissel. *MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok*, Budapest, 2000. május 25-26.
5. Takács E., Dajka K., Wojnárovits L.: Akrilamid és akrilát típusú gyökanionok protonálódása. *Őszi Radiokémiai Napok 2000*, Hévíz, 2000. Október 18-20.
6. 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.
7. Dajka K., Takács E., Wojnárovits L.: Nagyenergiájú sugárzással iniciált szabadgyökös polimerizáció kezdeti lépéseinek tanulmányozása akrilátok ciklohexános oldataiban. *MTA KK Doki 4. Doktori Kémiai Iskola*, Mátraháza, 2001. Május 20-22.
8. 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.
9. Dajka K., Takács E., Wojnárovits L.: Akrilamidok és akrilátok impulzusradiolízise. *MTA KK Kutatóközponti Tudományos Napok*, Budapest, 2003. Május 28-29.
10. 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, CRC, HAS, Budapest, 17-20 June 2003

VI. A doktori értekezés témaköréhez kapcsolódó poszterek

1. 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.
2. 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.

3. 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.
4. 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*. Bialowieza, Poland 6-12 September, 2003.

VII. A doktori értekezés témaköréhez kapcsolódó szakmai tanulmányutak

CNR Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività

Bologna, Olaszország

Téma: Akrilsav észter és akrilamid típusú molekulák impulzusradiolízise híg vizes oldatokban

Témavezető: S.S. Emmi

1. 2002. szeptember 21-november 24.
2. 2003. május 12-23.

VIII. A doktori értekezés témaköréhez nem kapcsolódó tudományos közlemények és előadások

1. 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.
2. Solpan D., Güven O., Takács E., Wojnárovits L., Dajka K.: High energy treatment of dye containing wastewater: steady state gamma radiolysis experiments. *10th Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. Sopron, 2002, augusztus 31-szeptember 5.
3. 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**, 535-538, 2003.
4. 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**, 531-534, 2003.