

## Nagyenergiájú sugárzással iniciált reakciók monomer oldatokban

A tervben előirányzott két kutatási terület: a sugárzással iniciált polimerizáció kinetikája, illetve a sugárzással iniciált ojtás tanulmányozása. Emellett, az előző OTKA pályázat harmadik témakörét, a toxikus szerves molekulák degradációjának tanulmányozását is folytattuk, mind a három területen elért eredményeinket összefoglaltuk.

A projekthez kapcsolódik egy nemzetközi együttműködés támogatási projekt is. Az olasz partnerrel kezdetben a polimerizáció kinetika területén folytattunk közös kutatásokat, eredményeinket az 1-3. számú közleményekben jelentettük meg (a közlemény lista az összefoglalás végén). Későbbiekben kiterjesztettük az együttműködést a vízben oldott szerves anyagok degradáció kinetikájával kapcsolatos kutatásokra is (13-18. közlemények). Ebben a témakörben felkérést kaptunk egy, a témakörben megjelent könyv egyik fejezetének írására is (18. közlemény).

### 1. Polimerizáció kinetikai kutatások.

A sugárzással iniciált polimerizáció kinetikáját vizes oldatban tanulmányoztuk impulzusradiolízis technikával, kinetikus fotometriás detektálással. Az ionizáló sugárzás hatására oldatokban az oldószer radiolízise játszódik le, a koncentráció viszonyok miatt az oldott anyag radiolízise elhanyagolható. A víz radiolízis köztitermékei a hidratált elektron ( $e_{aq}^-$ ), a hidroxilgyök ( $\cdot OH$ ) és a hidrogénatom reagálnak a vízben oldott anyagokkal. A reakcióban a szerves anyagokat köztitermékek (gyökök, gyökionok, ionok) keletkezése közben lebontják. A monomerekből keletkezett gyökök pedig a polimerizációs reakciót iniciálják.

Korábbi munkáinkban tanulmányoztuk az iniciálást a víz radiolízis termékeivel. Mindhárom köztitermékkel több, mint 30 monomer vizes oldatában mértük az iniciálás sebességi együtthatóját. A köztitermékek nagy reaktivitása miatt a mért értékek nagyok, többnyire közel vannak a diffúzió által meghatározott határértékhez.

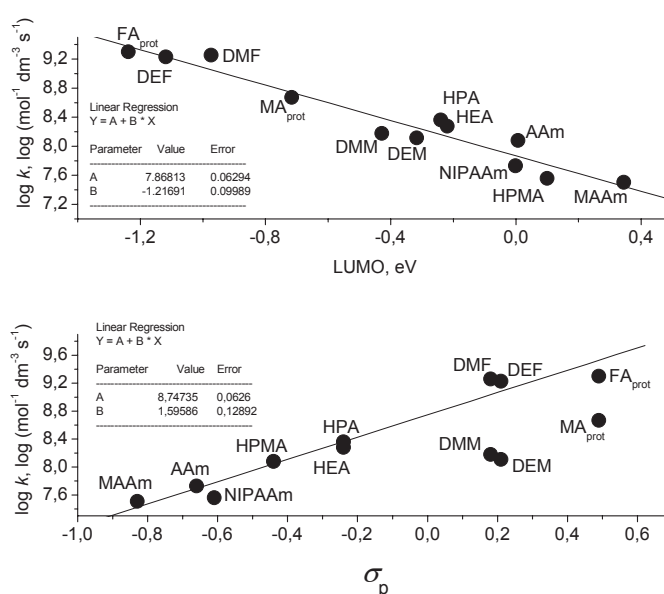
A jelen pályázat keretében folytatott kutatás során nukleofil és elektrofil gyökök reakcióit tanulmányoztuk akrilsav és metakrilsav típusú monomerekkel (1-3. sz. közlemények). A gyököket a vízhez adagolt megfelelő adalék és a víz radiolízis köztitermékek reakciójában állítottuk elő.

Először egy kevésbé reakcióképes gyökre a 2-hidroxi-2-propil ( $((CH_3)_2C^\bullet(OH))$ , más néven i-propanol, IP) gyökre esett választásunk, 12 monomerral vizsgáltuk meg reakcióját. Az IP gyök akrilát típusú monomerekkel reagálhat gyökaddícióval, vagy elektron transzferrel. A kísérletek során kimutattuk, hogy akrilamid, akrilsav, illetve metakrilsav típusú monomerek esetében az iniciálás az IP gyök addíciójával megy végbe és a sebességi együttható  $3,2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  és  $1,9 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  közötti tartományba esik (1. táblázat). Akrilsav- és metakrilsav észterek esetében az értékek mintegy 4-6-szor nagyobbak, mint az akrilamidoknál mértek. Fumarátok és maleinátok oldataiban is főleg gyökaddícióval reagál az IP gyök, kimutattuk azonban, hogy itt elektron transzfer is lejátszódik, bár ez csak néhány százalékot jelent az addícióra vonatkoztatva. A reakció sebességi együttható értékei az  $1,3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  és  $1,9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  közötti tartományba esnek.

1. táblázat Mért sebességi együtthatók és számított LUMO energia értékek

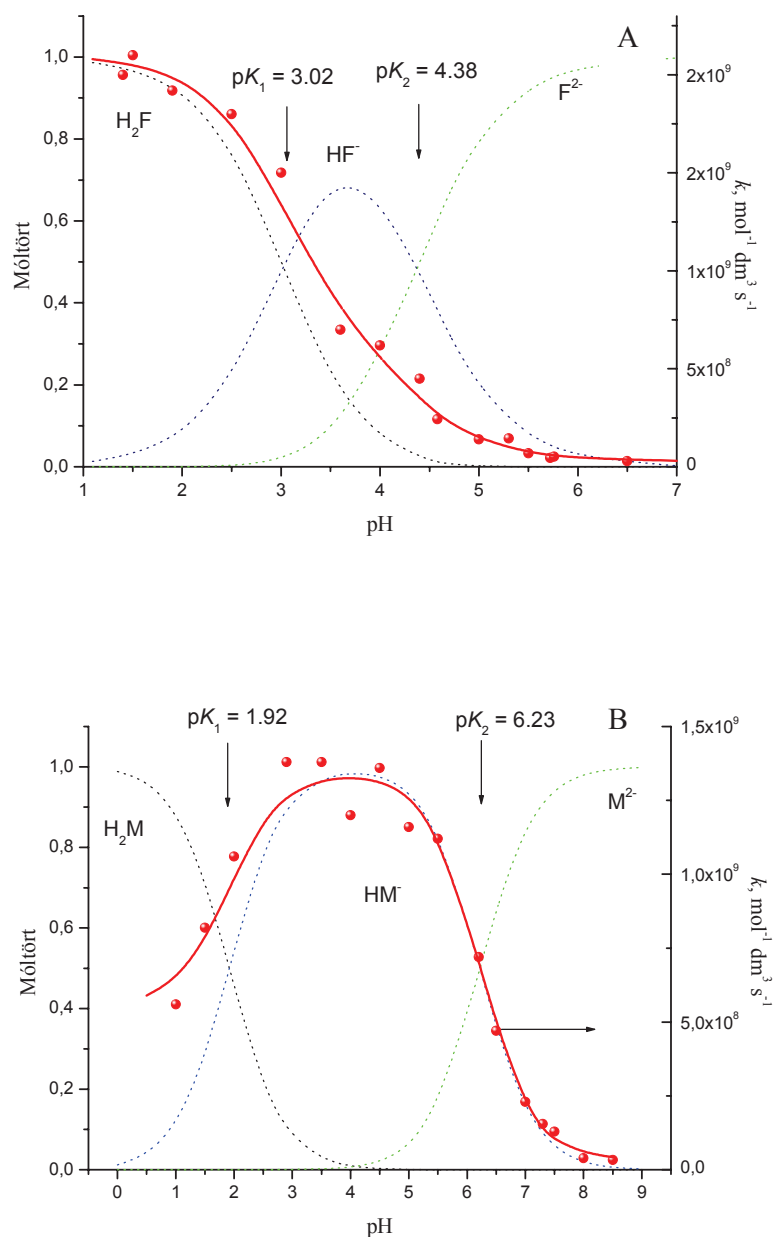
Olefin	Rövid.	Képlet	$k$ , mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	LUMO eV
<i>Akrilamidok</i>				
Akrilamid	AAm	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	5,4×10 <sup>7</sup>	0,001
N-izopropil- akrilamid	NIPAAm	CH <sub>2</sub> =CHCONHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,6×10 <sup>7</sup>	0,099
Metakrilamid	MAAm	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CONH <sub>2</sub>	3,2×10 <sup>7</sup>	0,344
<i>Akri- és metakrilsav észterek</i>				
2-hidroxi-etil akrilát	HEA	CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,9×10 <sup>8</sup>	-0,220
2-hidroxi-propil akrilát	HPA	CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	1,8×10 <sup>8</sup>	-0,240
2-hidroxi-propil metakrilát	HPMA	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	1,2×10 <sup>8</sup>	0,007
<i>Fumarátok és maleinátok</i>				
Fumársav	FA <sub>prot</sub>	HOOCCH=CHCOOH, <i>transz</i>	1,9×10 <sup>9</sup>	-1,238
Dimetil-fumarát	DMF	CH <sub>3</sub> OOCCH=CHCOOCH <sub>3</sub> , <i>transz</i>	1,8×10 <sup>9</sup>	-0,974
Dietil-fumarát	DEF	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH=CHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <i>transz</i>	1,7×10 <sup>9</sup>	-1,118
Maleinsav	MA <sub>prot</sub>	HOOCCH=CHCOOH, <i>cisz</i>	4,7×10 <sup>8</sup>	-0,717
Dimetil-maleinát	DMM	CH <sub>3</sub> OOCCH=CHCOOCH <sub>3</sub> , <i>cisz</i>	1,5×10 <sup>8</sup>	-0,429
Dietil-maleinát	DEM	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH=CHCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <i>cisz</i>	1,3×10 <sup>8</sup>	-0,317

Összefüggést kerestünk a molekulaszervezet és a mért sebességi együtthatók között. Irodalmi adatok szerint az IP gyök addíciójának sebességi együtthatója és az elektronaffinitás (EA) között jó a korreláció (pl. H. Fischer, L. Radom, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1340). A tanulmányozott vegyületek EA értékei nem ismertek, ezért használtuk az azzal arányos Hammett féle szigma állandókat, irodalmi adatok (C. Hansch, A. Leo, R.A. Taft, Chem. Rev. 91 (1991) 165) alapján, valamint a LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, HyperChem 7.1 v. segítségével) energiákat (1. táblázat). Viszonylag jó korrelációt találtunk mind a sebességi állandó logaritmusával és a Hammett állandók (log k-sigma), mind a log k-LUMO értékek esetében (1. ábra).



1. ábra Összefüggés az IP gyök addíció sebességi együtthatója és a LUMO energia-értékek, valamint a sebességi együttható és az akrilátok  $\sigma_p$ -értéke között. Az 1. táblázatban a monomerek rövidített neve mellett szerepel a teljes név is.

A munka folytatásaként az IP gyök maleinátokkal és fumarátokkal történő reakciójának pH függését tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy az IP gyök különböző sebességi együtthatóval reagál a maleinátok és fumarátok három, különböző mértékben protonált formájával (ionos, félig protonált, teljesen protonált). A 2A. ábrán a fumársav a 2B. ábrán pedig maleinsav esetében látható a mért sebességi együtthatók pH függése, valamint az illesztéssel kapott értékek is. Az illesztéshez alkalmazott egyenletnél azt feltételeztük, hogy a mért  $k$  érték az ionos, félig protonált, teljesen protonált formához tartozó  $k$  értékek és a móltörtök szorzatának lineáris kombinációja. A 2. ábrán a móltörtök is láthatók (szaggatott vonallal), az illesztéssel kapott sebességi együtthatókat a 2. táblázatban foglaljuk össze.



2. ábra A  $k$  másodrendű sebességi együttható pH függése fumársav (A) és maleinsav (B) esetében (pontok). A vonal a mért  $k$  értékek és az 1. egyenlet alapján illesztéssel készült: a  $k_{\text{H}_2\text{F}}$ ,  $k_{\text{HF}^-}$  és  $k_{\text{F}^{2-}}$ , valamint a  $k_{\text{H}_2\text{M}}$ ,  $k_{\text{HM}^-}$  és  $k_{\text{M}^{2-}}$  sebességi együttható értékek a 2. táblázatban láthatók. Szaggatott vonallal a protonált, félig protonált illetve a dianionos formák ( $\text{H}_2\text{F}$ ,  $\text{HF}^-$ ,  $\text{F}^{2-}$  valamint  $\text{H}_2\text{M}$ ,  $\text{HM}^-$  és  $\text{M}^{2-}$ ) móltörtjét ábrázoltuk, amelyeket a 2. egyenlet alapján számítottunk.

Amikor a teljesen protonált dikarbonsav, a monoanion és a dianion ( $H_2X$ ,  $HX^-$  és  $X^{2-}$ ) is reagál az IP gyökkel a  $k$  sebességi együttható az egyedi sebességi együtthatók ( $k_{H_2X}$ ,  $k_{HX^-}$ ,  $k_{HX^{2-}}$ ), és azok móltörtjének ( $f_{H_2X}$ ,  $f_{HX^-}$ ,  $f_{X^{2-}}$ ) szorzata lineáris kombinációjának tekinthető:

$$k = f_{H_2X}k_{H_2X} + f_{HX^-}k_{HX^-} + f_{HX^{2-}}k_{HX^{2-}} \quad (1)$$

$$f_x = \frac{A}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{pH-pK_1}10^{pH-pK_2}} \quad (2)$$

A értéke	a protonált forma esetében, amikor	$x = H_2X$	1
	a monoanion esetében,	$x = HX^-$	$10^{pH-pK_1}$
	a dianion esetében,	$x = X^{2-}$	$10^{pH-pK_1}10^{pH-pK_2}$

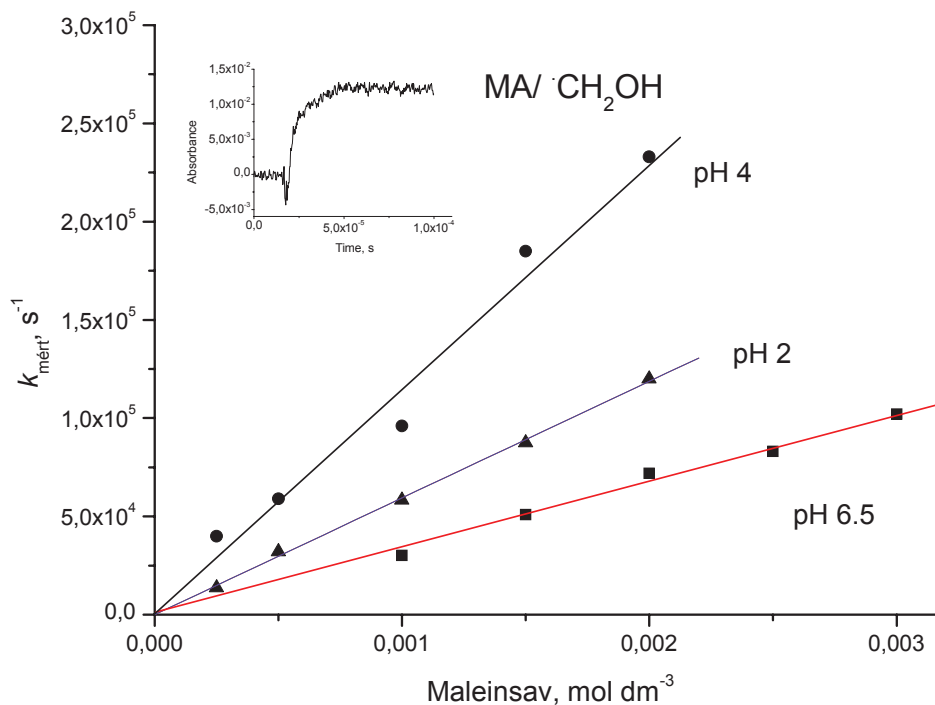
2. táblázat Az IP gyök reakciója maleinsav ( $H_2M$ ) fumársav ( $H_2F$ ), valamint azok ionizált állapotú ( $HM^-$ ,  $M^{2-}$  és  $HF^-$ ,  $F^{2-}$ ) formájának oldataiban.

x	Maleinsav	Fumársav
	$k_x \pm \sigma, \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_x \pm \sigma, \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
$H_2X$	$(5.6 \pm 0.6) \times 10^8$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^9$
$HX^-$	$(1.34 \pm 0.03) \times 10^9$	$(6.6 \pm 0.7) \times 10^8$
$X^{2-}$	$(3.5 \pm 3.1) \times 10^{7*}$	$(3.1 \pm 3.0) \times 10^{7*}$

\*A dianionnál az illesztéssel kapott sebességi együttható értékek bizonytalansága nagy, mivel az IP gyök a monoanionnal is reagál, még nagy pH értékeknél is.

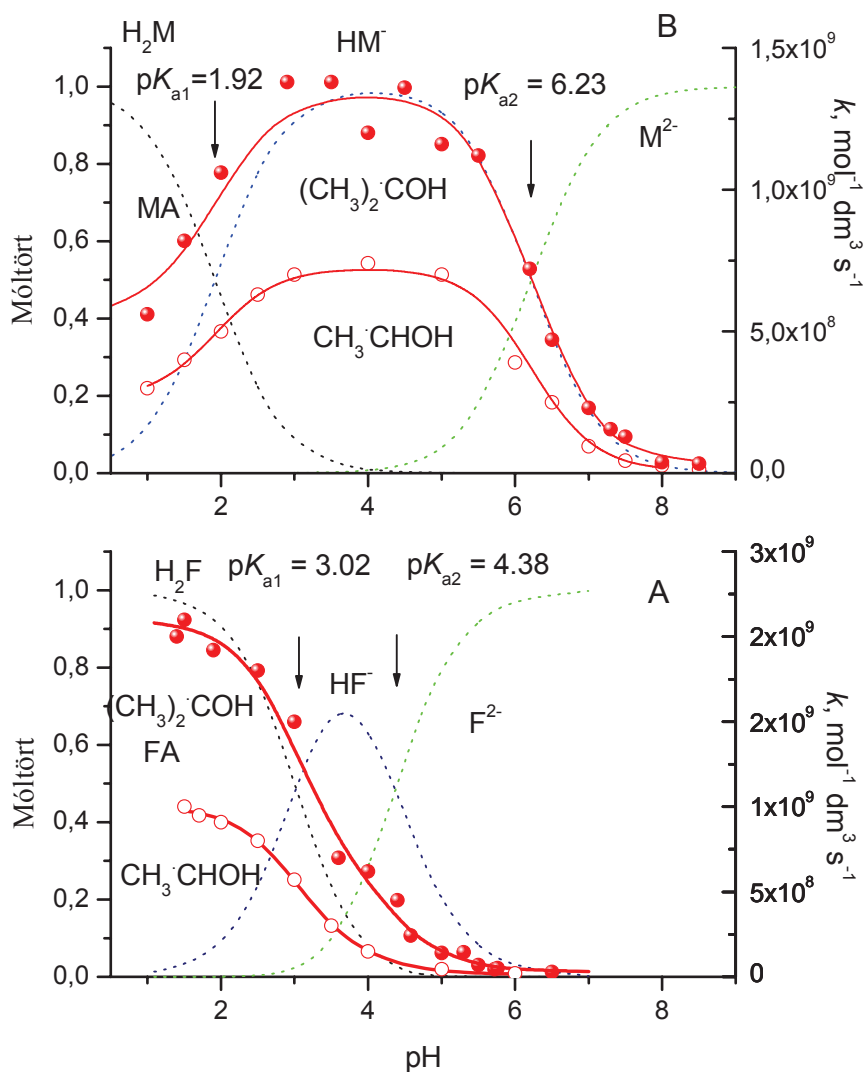
Fumársav esetében az IP gyök nukleofil jellege miatt a teljesen protonált formával reagál a legnagyobb ( $2,1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) sebességi együtthatóval. Maleinsav esetében ellenben a monoanionnal lép reakcióba az IP gyök a legnagyobb sebességi együtthatóval ( $1,34 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Ezt azzal magyaráztuk, hogy a maleinsav félig ionizált formáján ciklikus szerkezet alakul ki és a töltés a karboxil csoportokon lokalizálódik.

Az előzőekben leírt eredmények alapján indokoltnak láttuk további nukleofil és elektrofil gyökök reakcióját megvizsgálni maleinsavval és fumársavval. A hidroximetil, a hidroxietil, nukleofil és a diklór gyökönion elektrofil reaktánsok addíciós reakcióinak sebességi együtthatóit határoztuk meg a pH 1 és 8 közötti tartományban. Erős pH függést tapasztaltunk minden esetben, ahogy a hidroximetil gyök + maleinsav reakció példáján mutatjuk a 3. ábrán.

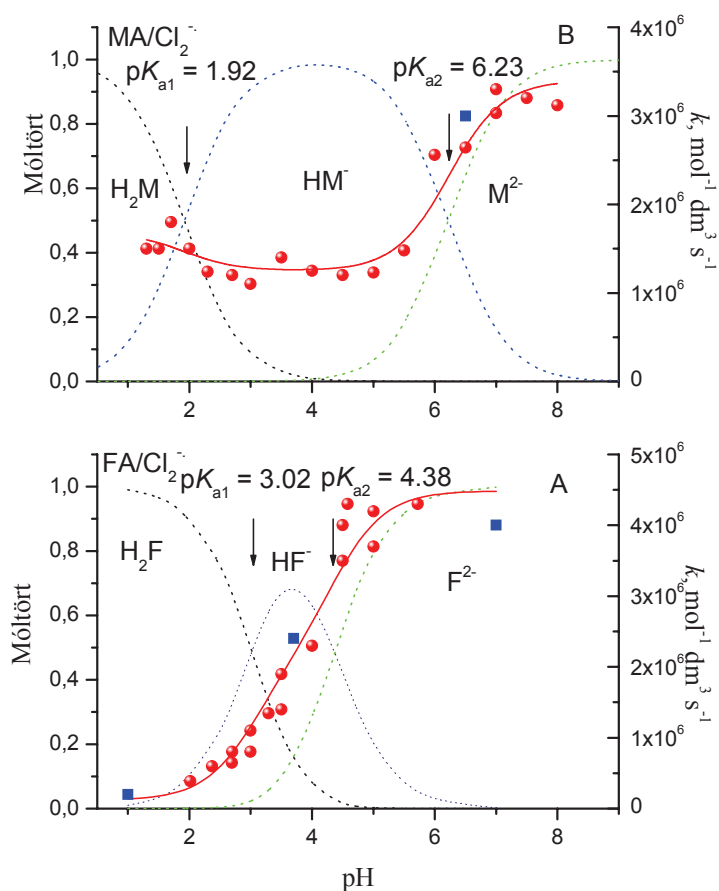


3. ábra A  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  + maleinsav reakció pszeudo-első rendű sebességi együtthatójának koncentráció függése: a  $k_{\text{mért}}$ -koncentráció egyenesek iránytangenséből számítottuk a másodrendű sebességi együtthatót ( $k$ ). A beszűrt ábra a  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  koncentrációjú, pH 4 maleinsav oldatban mutatja a fényelnyelés változását az időben.

A nukleofil gyökök és fumársav reakciója esetében a kétszeresen protonált forma sebességi együtthatója a legnagyobb, ezt követi az egyszeresen protonálté, majd a deprotonálté, a reakció nukleofil jellegének tulajdoníthatóan. Az elektrofil diklór gyökönion esetében ellentétes tendenciát tapasztaltunk. Maleinsav esetében a félig protonált forma mutatott legnagyobb reaktivitást a nukleofil gyökök és a legkisebbet az elektrofil diklór gyökönionnal szemben. Ez utóbbit annak tulajdonítottuk, hogy ezeknél a reakcióknál nem a poláris, hanem a szterikus hatások a meghatározók.



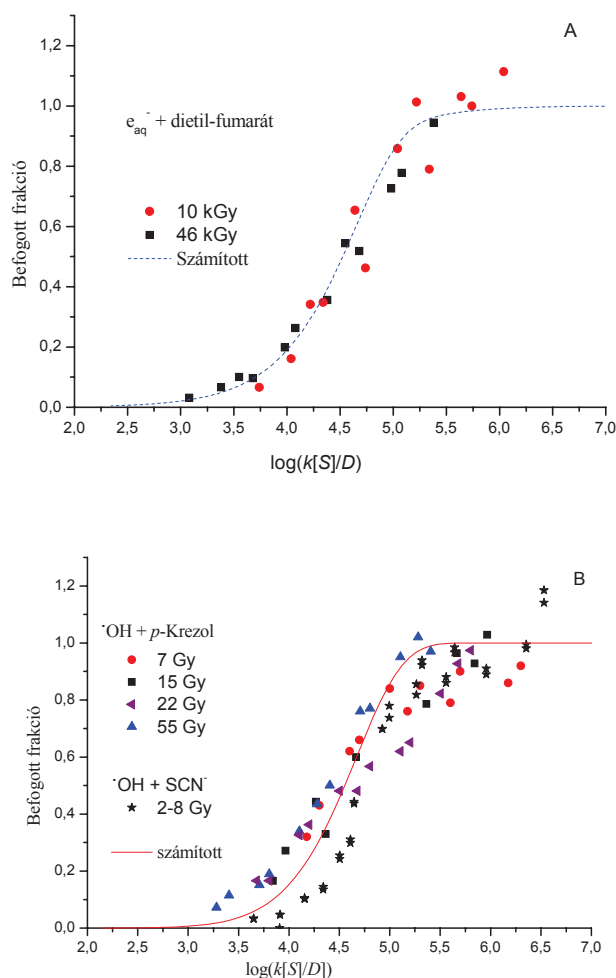
4. ábra A  $k$  másodrendű sebességi együttható pH függése (A) a fumársav +  $\text{CH}_3\text{CHOH}$  reakció során és (B) a maleinsav +  $\text{CH}_3\text{CHOH}$  reakció során (mért pontok). A folytonos görbét illesztéssel kaptuk a mért értékekre az 1. egyenlettel. Szaggatott vonallal a protonált, félig protonált illetve a dianionos formák ( $\text{H}_2\text{F}$ ,  $\text{HF}^-$ ,  $\text{F}^{2-}$  valamint  $\text{H}_2\text{M}$ ,  $\text{HM}^-$  és  $\text{M}^{2-}$ ) móltörtjét ábrázoltuk, amelyeket a 2. egyenlet alapján számítottunk.



5. ábra A  $k$  másodrendű sebességi együttható pH függése a  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  gyökianion reakciójában dikarbonsavakkal, a különböző mértékben protonált dikarbonsavak (fumársav A, maleinsav B) koncentrációját szaggatott vonallal ábrázoltuk (a 2. egyenlet alapján számoltuk). A vonal a mért  $k$  értékekre illesztés (az 1. egyenlettel) eredményét mutatja. A kék négyzetek irodalmi adatokból származnak (K. Hasegawa, P. Neta, J. Phys. Chem. 82 (1978) 854).

Modelleztük a vizes oldatok impulzusradiolízise során lejátszódó folyamatokat a KINTECOS programot alkalmazva. Számítottuk a hidratált elektron+oldott molekula, illetve a hidroxilgyök+oldott molekula reakciókban keletkező termékek hozamát és széles koncentráció tartományban összehasonlítottuk a mért értékekkel. A 6. ábrán látható, hogy a mért pontokra a számított értékek alapján rajzolt egyenesek jól illeszkednek.





6. ábra A  $e_{aq}^-$  (a) és  $\cdot\text{OH}$  (b) befogott frakciója a befogó kapacitás ( $s^{-1}$ ) dózissal (Gy) elosztott értékének logaritmusában függvényében, dietil-fumarát (A) és krezol (B) esetében.

A sugárzással iniciált polimerizáció kinetikájának tanulmányozását csoportunk több, mint húsz évvel ezelőtt indította. A téma nemzetközi szinten is akkor indult, a hozzánk hasonló, vagy nálunk jobb műszerekkel (pl. ns-os időfelbontású impulzusradiolízis berendezés) ellátott laboratóriumokban. Mi az elsők közt kezdtük el publikálni eredményeinket, amelyeket később több száz külföldi tudós idézett. Az OTKA projekt indításakor a téma még nemzetközi szinten is érdeklődést váltott ki, időközben azonban ez az érdeklődés erősen csökkent. Ez volt az oka, hogy miután alaposan megvizsgáltuk az iniciálás kinetikával kapcsolatos kérdéseket, meghatároztunk közel száz sebességi együtthatót, kutatásaink súlypontja fokozatosan átcúszott a sugárzással iniciált ojtás, majd a (víz-, illetve szennyvíz kezeléssel kapcsolatos) vízben oldott toxikus anyagok sugárzásos lebontása témák fele.

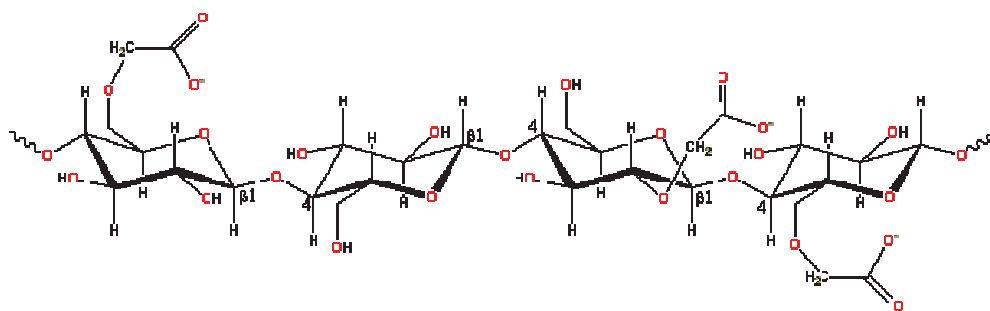
## 2. Cellulóz sugárzásos ojtása.

A kutatás célja kettős: egyrészt a pamut-cellulóz polimer kompatibilitásának javítása (hidrofobicitásának növelése) másrészt funkciós csoportok felvitele (4-9. közlemények). Ez utóbbi eljárással olyan szelektív adszorbens előállítását tervezzük, amellyel vízből toxikus szennyeződések lehet eltávolítani.

A hidrofobicitás növelését megcélzó kutatásaink során kétféle ojtási módszert alkalmaztunk: utólagos (besugárzást követő, PIG – pre-irradiation grafting) és egyidejű (a besugárzással egy időben történő, SG – simultaneous grafting) ojtást. Az utólagos ojtás esetében a cellulóz besugárzása és ojtása két, külön lépésben történik. Először a cellulózt levegőn besugározzuk, így a keletkezett gyökök stabilis peroxi gyökökké alakulnak. Az ojtási lépésben a besugárzott mintákat oxigén mentesített monomer oldatba helyezzük és felmelegítjük (leggyakrabban 40, vagy 50 °C-ot alkalmazunk az ojtáshoz). A melegítés hatására a peroxi gyökök elbomlanak és a bomláskor keletkezett gyökök iniciálják az ojtásos kopolimerizációt. A módszer előnye, hogy a homopolimerizáció minimálisra csökken, mivel a monomer nem kap besugárzást, és így csak láncátadás révén jöhet létre homopolimer. Mivel a besugárzás és az ojtás között mintegy 10-15 perces idő telik el, ezért az ojtási reakcióban csak a nagyobb élettartamú gyökök vesznek részt. Ez a technika nagyobb mértékű degradációt okoz a cellulóz szerkezetében, mint a besugárzással egy időben történő ojtás, ahol a monomer stabilizátorként is szerepel, védve a cellulózt a sugárzás degradáló hatásától.

Az egyidejű ojtás (SG) egy lépéses folyamat a monomer és szubsztrát besugárzása egyszerre történik. A módszernek előnye, hogy – mivel a gyökképzés és az ojtás időben nincsen elválasztva – a képződött gyökök teljes mennyisége részt vesz az iniciálásban. A módszer hátránya, hogy az oldószerből képzett gyökök a homopolimer képződését is iniciálják. A homopolimerizáció visszaszorítására inhibitorokat alkalmaznak.

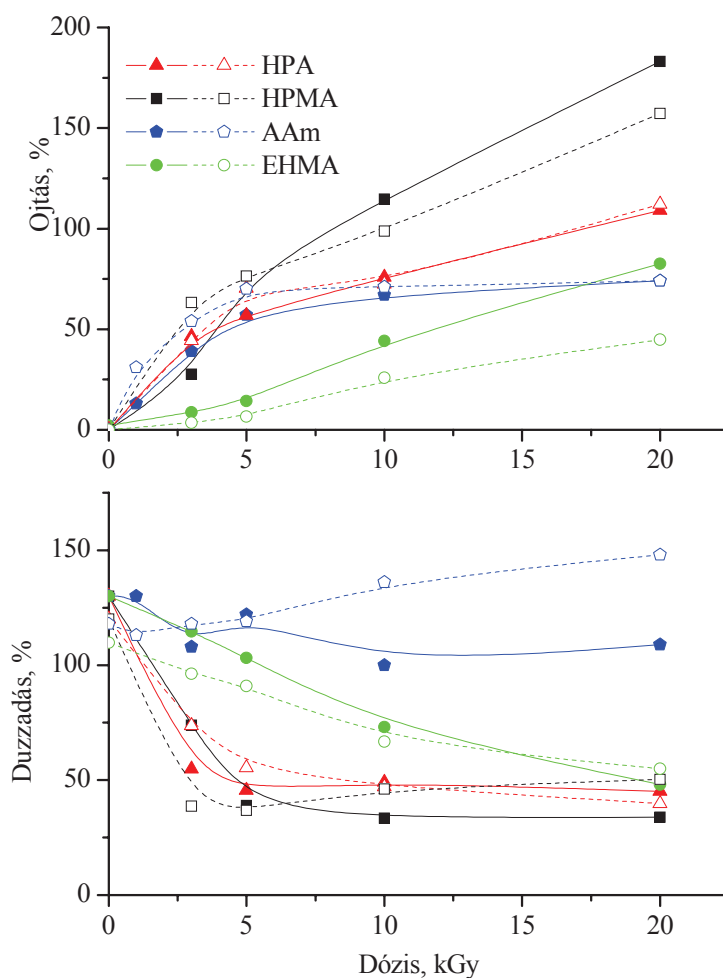
Az utólagos ojtás (PIG) során a következő monomereket alkalmaztuk: akrilamid (AAm), 2-hidroxi-propil-akrilát (HPA), 2-hidroxi-propil-metakrilát (HPMA), 2-etil-hexil-metakrilát (2-EHMA), N-vinil-pirrolidon (NVP) és N,N'-metilén-bisz-akrilamid (NNMBAAm). A cellulóz mellett gyengén karboximetilezett cellulózt (CMC) is ojtottunk. A terjedelmes karboximetil csoportok lazítják a cellulóz szerkezetét, ezáltal javítják hozzáférhetőségét:



CMC

A PIG ojtásnál az ojtási hatékonyság erősen függött a monomer szerkezetétől (7. ábra): a legnagyobb ojtási hatékonyságot HPMA esetén tapasztaltunk, kb. 200%-ot, a legkisebbet pedig 2-EHMA esetén, kb. 75%-ot. A vízfelvevő képesség, mely eredetileg kb. 130%, mintegy harmadára csökkent az ojtási % növelésével kb. 70% ojtásig, ezután nem változott lényegesen.

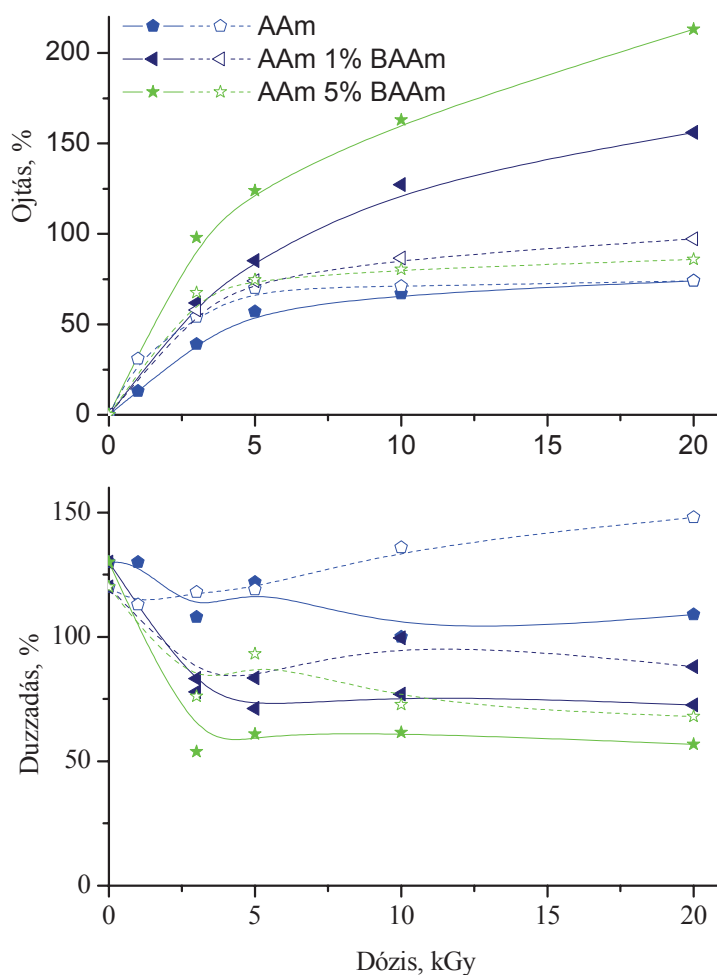
AAm monomerrel ojtva nem észleltünk jelentős változást a vízfelvevő képességben az ojtás hatására (8. ábra). AAm-hoz 5% NNMBAAm-ot adagolva a vízfelvevő képesség kb. 60%-ra csökkent. A CMC laza szerkezete kisebb dózisoknál okozott észlelhető változást, a cellulózhoz képest nagyobb ojtási hatékonyságot és némileg csökkent vízfelvevő képességet eredményezve, 5-10 kGy fölött azonban ez a hatás már nem szignifikáns.



7. ábra Az ojtási hatékonyság és a duzzadás (vízfelvétel) az elnyelt dózis függvényében. A besugárzás szoba hőmérsékleten, az ojtás 40 °C-on történt, 1 mol dm<sup>-3</sup>-es vizes oldatban, 60 percig. A telt szimbólumok a cellulózra, az üresek a CMC-re ojtáskor kapott ojtási hatékonyságot, illetve vízfelvételt (duzzadást) jelzik.

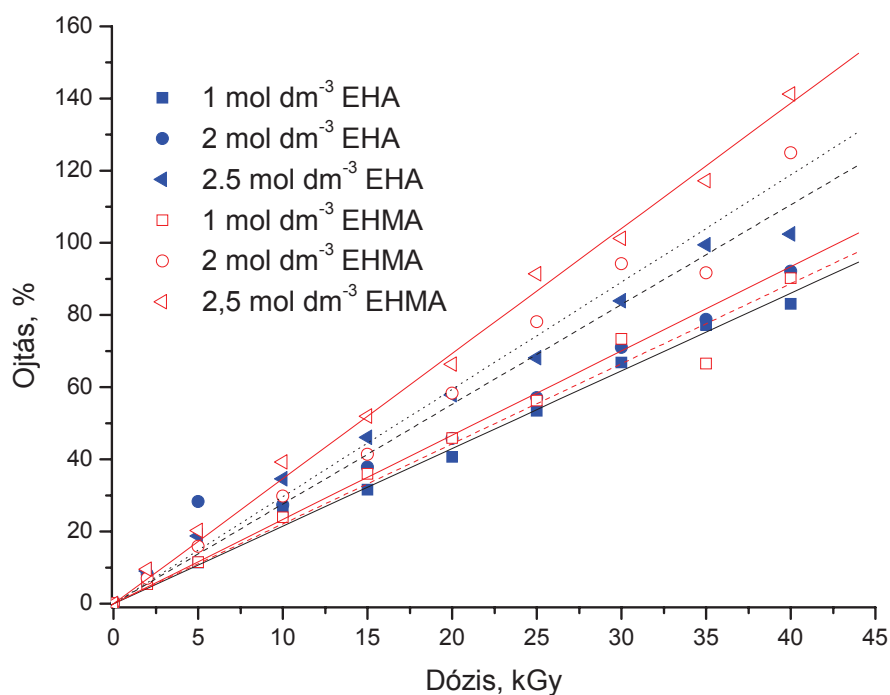
Az egyidejű (SG) és az utólagos (PIG) ojtási módszert N-vinil-pirrolidon (NVP) monomer esetében összehasonlítva megállapítottuk, hogy optimális körülményeket alkalmazva, az egyidejű ojtás mintegy egy nagyságrenddel nagyobb ojtási hatékonyságot eredményezett, mint az utólagos ojtás. Ezt a gyökképződés eltérő mechanizmusával, illetve az eltérő ojtási

körülményekkel magyaráztuk. Az egyidejű ojtásnál a homopolimer keletkezését a vízben jól oldódó NVP esetében Mohr só adagolásával sikerült megakadályozni.

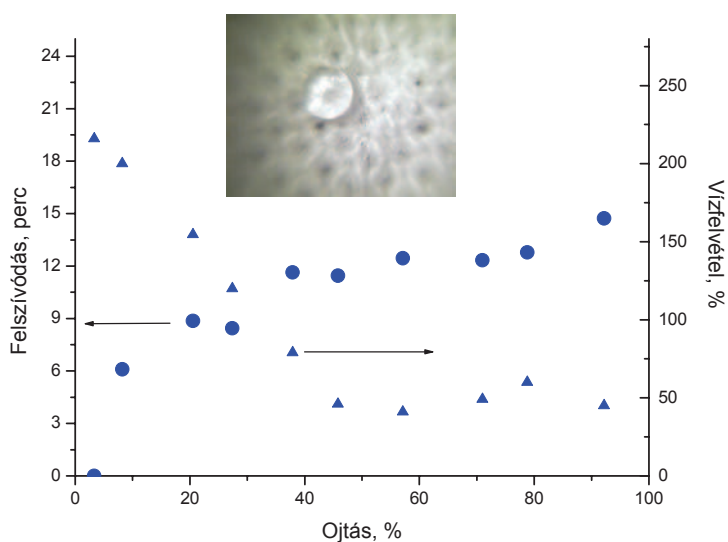


8. ábra 1% vagy 5% BAAM hatása AAm ojtási hatékonyságára, illetve duzzadó képességére vízben. A telt szimbólumok a cellulózra, az üresek a CMC-re ojtáskor kapott ojtási hatékonyságot, illetve vízfelvételt (duzzadás) jelzik.

A cellulóz polimer kompatibilitásának javítása volt a célja annak a munkának, melynek során 2-etil-hexil-metakrilát (EHMA), illetve 2-etil-hexil-akrilát (EHA) monomert ojtottunk pamut cellulózra. Az egyidejű ojtás (SG) módszerét alkalmazva mindkét monomer esetében (metanolos oldatban,  $1,8 \text{ mol dm}^{-3}$  sztirolt alkalmazva a homopolimerizáció visszaszorítására) azt tapasztaltuk, hogy a 2-40 kGy dózistartományban az ojtási hatékonyság a dózissal lineárisan nőtt (9. ábra).



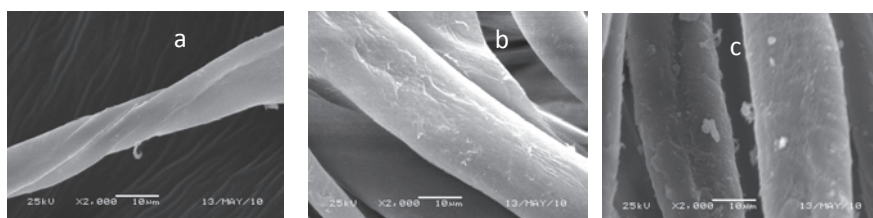
9. ábra Ojtási hatékonyság a dózis függvényében 1 (tele négyzet), 2 (tele kör), 2,5 (tele háromszög) mol dm<sup>-3</sup> EHA oldatban és 1 (üres négyzet), 2 (üres kör), 2,5 (üres háromszög) mol dm<sup>-3</sup> EHMA oldatban, sztírol koncentráció 1,8 mol dm<sup>-3</sup>, SG.



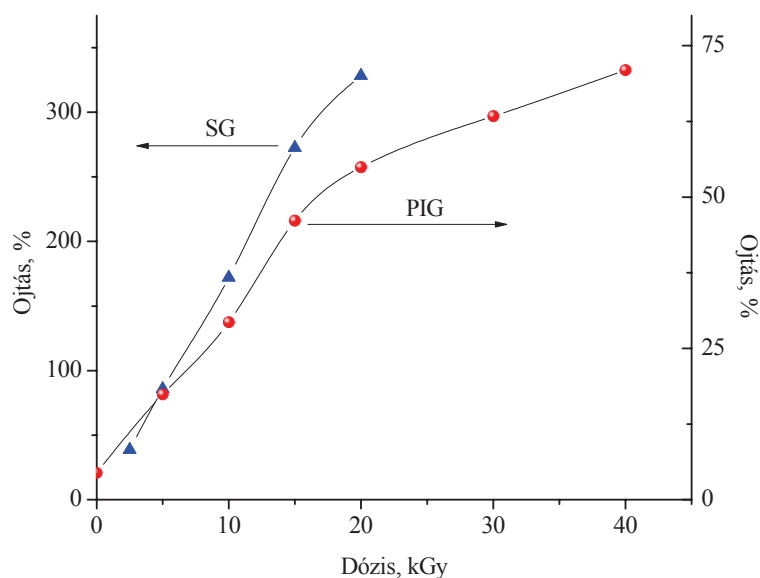
10. ábra Vízfelvétel (háromszög) és vízcsepp felszívódási idő (kör) az ojtási % függvényében. A cellulóz mintákat 2 mol dm<sup>-3</sup> EHA oldatban ojtottuk, SG ojtási módszerrel. A kép a vízcseppet mutatja a felszívódás mérés kezdetén.

A maximális ojtási hatékonyság ~140% volt EHMA és ~103% EHA esetében 40 kGy dózist alkalmazva, 2,5 mmol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú monomer oldatban. A minták vízfelvevő képessége 40% ojtási hatékonyságig csökkent, ezután nem változott (10. ábra). Az ojtott cellulózra cseppentett víz felszívódási ideje ugyancsak 40% ojtási hatékonyságig nőtt, utána nem változott jelentősen. Ezek az eredmények a cellulóz minták hidrophil jellegének csökkenését bizonyítják.

Cellulóz alapú adszorbens előállítás volt célunk a munka utolsó fázisában. A vízben oldott, kis koncentrációban jelen lévő, toxikus, szerves szennyeződések eltávolítására készítettünk adszorbent, glicidil-metakrilát (GMA) monomer cellulózra ojtásával. Összehasonlítottuk a sugárzással egy időben végzett (SG) és az előzetes besugárzás után (PIG) történő ojtást. A kétféle eljárással ojtott minták szemmel láthatóan különböztek, már megjelenésükben is, a pásztázó elektron mikroszkópos képeken is jól látható az eltérés (11. ábra).



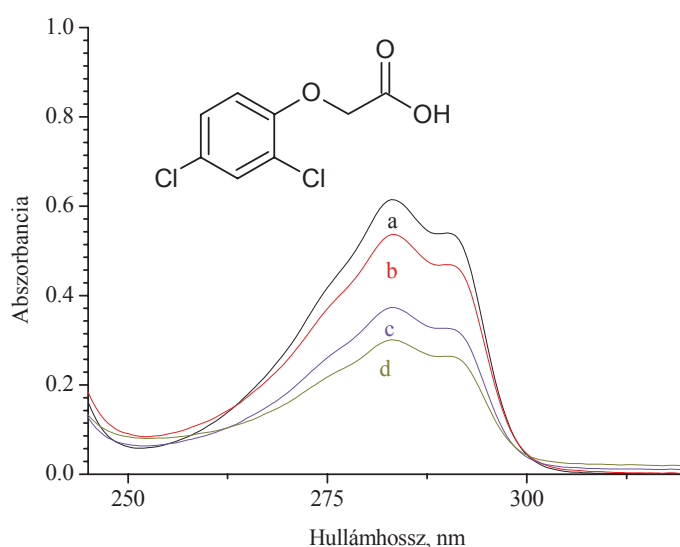
11. ábra Egyidejű (SG) és utólagos (PIG) módszerrel, glicidil-metakriláttal (GMA) ojtott cellulóz minták összehasonlítása SEM felvételekkel. a: kezeletlen, b: PIG módszerrel ojtott pamutszál, c: SG módszerrel ojtott pamutszál (~ 35% ojtás a b és c mintáknál).



12. ábra Egyidejű (SG) és utólagos (PIG) módszerrel, glicidil-metakriláttal (GMA) ojtott cellulóz minták összehasonlítása: ojtási % a dózis függvényében.

SG módszert alkalmazva az ojtási hatékonyság GMA monomer esetében jóval nagyobb volt, mint PIG esetében (12. ábra). 15 kGy dózissal SG esetében közel 300% ojtást értünk el, míg PIG módszert alkalmazva, ugyanekkora dózissal 50% alatt maradt az ojtás.

Összehasonlítottuk a kétféle módszerrel készült minták adszorpciós kapacitását, 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D) vizes oldatában (13. ábra). Az 50% ojtási hatékonyságú minták esetében jobb adszorbenseknek mutatkoztak a besugárzással egy időben ojtott minták, mint az előzetes besugárzás után ojtottak. Az adszorpciós kapacitást tovább javította, amikor ciklodextrint is adtunk a monomer oldathoz besugárzás előtt.



13. ábra 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D) vizes oldatának UV spektruma. a: eredeti spektrum, b: PIG módszerrel ojtott mintával végzett adszorpció után, c: SG módszerrel ojtott mintával végzett adszorpció után, d: SG módszerrel ciklodextrin jelenlétében ojtott mintával végzett adszorpció után (ojtás mindhárom mintánál 50%).

A cellulóz ojtásának módszereiről, a polimerizáció lefolyásáról, kinetikájáról és az ojtott cellulóz környezetvédelmi felhasználásáról összefoglaló közleményt készítettünk (7. közlemény). A környezetvédelem számára nagy kihívást jelent élővizeink tisztaságának megőrzése. A toxikus vegyületek (pl. növényvédő szerek, gyógyszer maradványok) eltávolítási módszerének kidolgozásán világszerte nagy erővel dolgoznak a kutatók. A szerves molekulák eltávolításának két módja lehetséges: a szelektív adszorpció és az elroncsolás. Mivel kutatásaink mindkét területre kiterjednek, lehetőségünk adódik a kétféle eljárás összehasonlítására. A szelektív adszorbensek előállítására ezért is tervezzük gyökös polimerizációs kísérleteink folytatását.

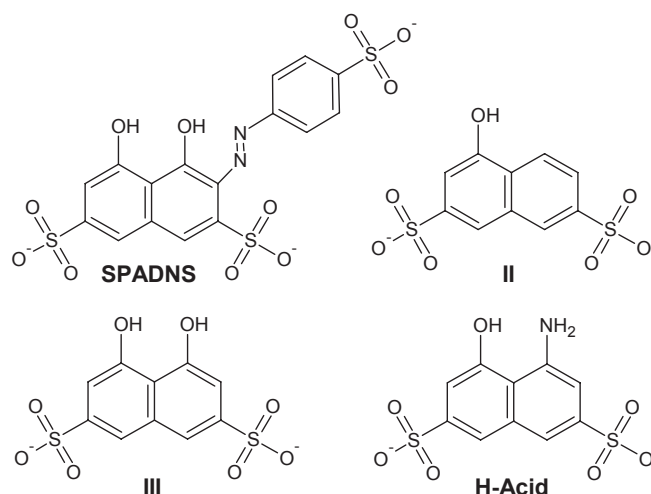
### 3. Toxikus szerves molekulák degradációja híg, vizes oldatokban ionizáló sugárzásos kezeléskor: kinetika és mechanizmus.

Az előző OTKA pályázatunkhoz kapcsolódó kutatás témája nagy molekulájú azo-színezékek degradációjának tanulmányozása volt. Ahogy a beszámoló elején már említettük, ionizáló sugárzás hatására oldatokban az oldószer radiolízise játszódik le, a koncentráció viszonyok miatt az oldott anyag közvetlen radiolízise elhanyagolható. A víz radiolízis közttermékei a hidratált elektron ( $e_{aq}^-$ ), a hidroxilgyök ( $\bullet OH$ ) és a hidrogénatom reagálnak a vízben oldott anyagokkal, indítják a szerves molekulák, így például a színezékek degradációját. Ez a módszer a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP) közé sorolható. Különböző AOP eljárások fejlesztésén, mint az előzőekben már említettük, világszerte egyre nagyobb intenzitással folynak kutatások. Mi is fontosnak láttuk, hogy a szelektív adszorpció mellett, a toxikus vegyületek eltávolításának ezen módszerével kapcsolatban is folytassunk kísérleteket.

Gammaradiolízissel és impulzusradiolízissel is folytattunk vizsgálatokat (10-27. közlemények). Impulzusradiolízis technikával, kinetikus spektrofotometriás detektálással a lebomlás mechanizmusáról, a keletkezett közttermékek szerkezetéről kapunk információt, valamint a kinetikai együtthatókat is meghatározzuk. A lebontást (elszintelenedést)  $^{60}Co$  gamma besugárzás után UV-VIS spektrofotométerrel követtük. A bomlástermékeket HPLC segítségével elválasztottuk és diódasoros detektálással a keletkezett közttermékekről kaptunk információt, amit felhasználtunk a bomlás mechanizmusának felderítéséhez.

#### Gammaradiolízis.

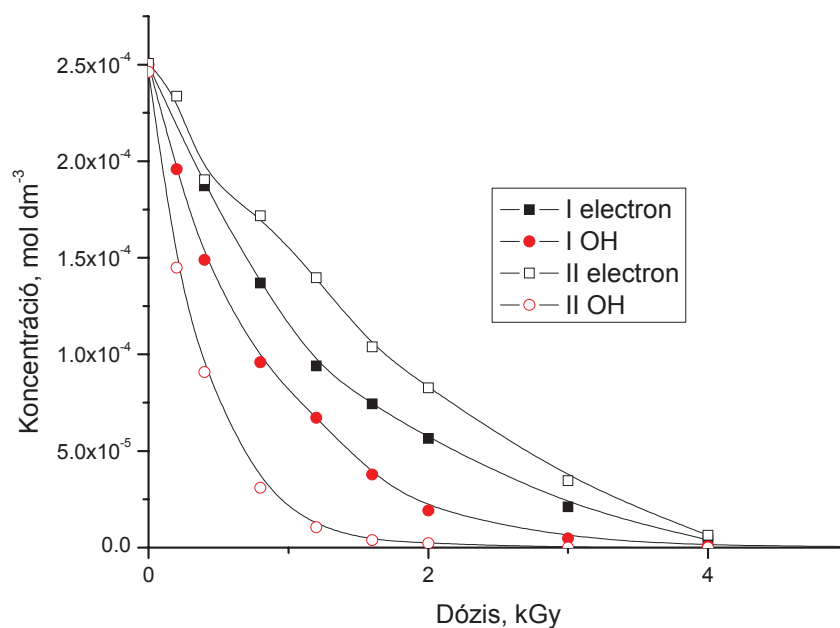
Vizsgáltunk egy egyszerűbb azo-színezéket, a Szulfanilsav Azokrómot (SPADNS), az azo-színezékek egyik kisebb részegységét, a H-savat (I), valamint annak két származékát, egyiken nincs amin csoport (II), a másikon két hidroxil csoport (III) található:



*A tanulmányozott vegyületek.*

Az I és II vegyületek sugárzásos degradációját tanulmányozva megállapítottuk, hogy vizes oldatban mindkettőt jó határfokkal bontják a víz radiolízis közttermékei, a hidroxil gyök és a hidratált elektron (14. ábra). A hidroxilgyök a II-t bontja legnagyobb hatékonysággal (1 kGy-nél közel 100%-os az elszintelenedés), míg a hidratált elektron az I-et bontja hatékonyabban.





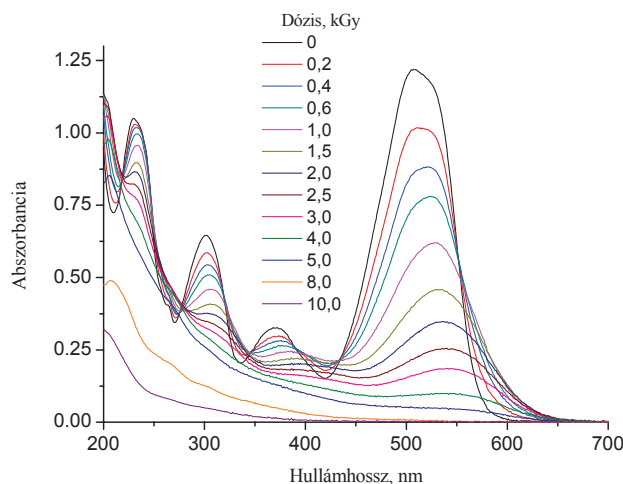
14. ábra I és II eltűnésének dóziszfüggése reakciójukban  $\cdot\text{OH}$  ( $G \approx 0.55 \mu\text{mol J}^{-1}$ ) és  $e_{\text{aq}}^-$  ( $G \approx 0.28 \mu\text{mol J}^{-1}$ ) víz radiolízis köztitermékekkel.

3. táblázat A degradáció sebessége ( $r$ ,  $r'$ ) és a hatékonyság ( $f$ )  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatokban, pH 5.5.

	$r'$ , mol dm <sup>-3</sup> Gy <sup>-1</sup>	$r$ , mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	$f$
II	$3.86 \times 10^{-7}$	$3.22 \times 10^{-7}$	0.69
III	$3.13 \times 10^{-7}$	$2.61 \times 10^{-7}$	0.56
SPADNS	$4.28 \times 10^{-7}$	$3.56 \times 10^{-7}$	0.77
AR-28*	$4.07 \times 10^{-7}$	$3.39 \times 10^{-7}$	0.73

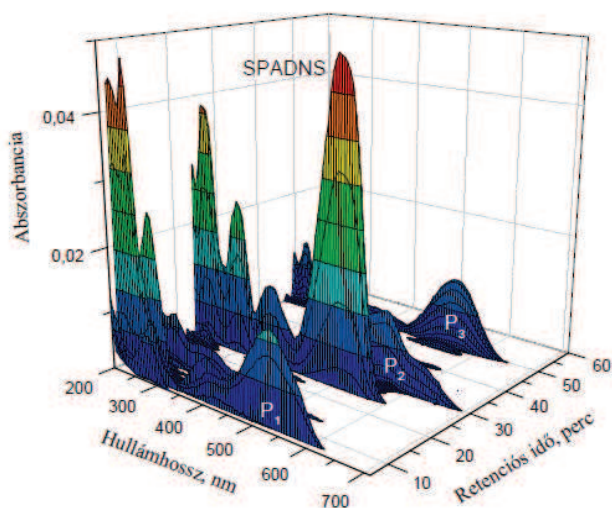
\*Apollofix Red azo-színezék

A gyakorlatban levegő jelenlétében folyik a szennyvíz sugárzásos kezelése, azaz oxidatív körülmények között, mert levegővel telített oldatban a hidratált elektron az oxigénnel reagál. A 3. táblázatban a degradáció sebességét, valamint hatékonyságát hasonlítjuk össze az egyszerűbb vegyületek és két azo-színezék esetében. Látható, hogy a színezékek gyorsabban és hatékonyabban degradálhatók. Ennek oka valószínűleg az, hogy az azo-színezékek esetében a hidroxilgyök elsődlegesen az aromás gyűrűvel reagál, nem elhanyagolható azonban reakciója az azo-csoporttal sem.

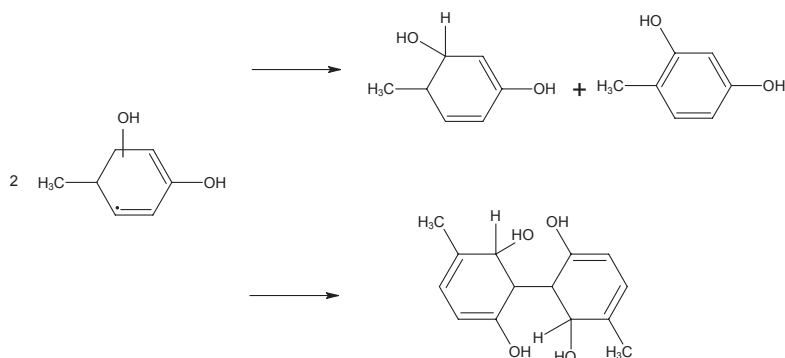


15. ábra SPADNS abszorpciós spektrumának változása a dózis függvényében, a  $\text{HO}^\bullet$  gyök reakcióban,  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatban,  $c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ , optikai úthossz 0,1 cm.

Amikor gamma-irradiáció során az oldatokat oxidatív körülmények közt sugároztuk be ( $\text{HO}^\bullet$  gyök reakció,  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldat), azt figyelhettük meg, hogy az UV-VIS spektrumuk maximuma a dózis növelésével nagyobb hullámhossz fele eltolódik (15. ábra). HPLC-vel elválasztva a kiindulási anyagot a besugárzás során keletkezett degradációs termékektől, azt tapasztaltuk, hogy a kiinduló anyag fokozatosan eltűnik. A 16. ábra 1,2 kGy-jel besugárzott SPADNS diódasoros detektálással készült kromatogramját mutatja. Látható, hogy viszonylag kis dózissal már több degradációs termék is keletkezett.



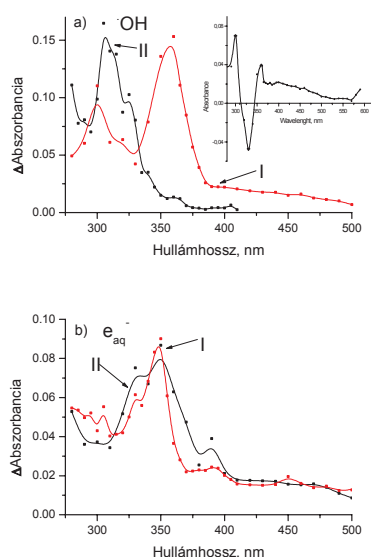
16. ábra SPADNS és bomlástermékeinek kromatogramja  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ -koncentrációjú,  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatban. Dózis 1,2 kGy, pH 6,7, eluens 40/60 metanol/TBAH oldat, átfolyási sebesség  $0,8 \text{ ml min}^{-1}$ .  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_2$ , és  $\text{P}_3$  a degradációs termékek.



*A hidroxilgyök reakciója aromás gyűrűt tartalmazó molekulákkal.*

Az eltolódást az UV-VIS spektrumban az okozza, hogy a keletkezett degradációs termékek kissé nagyobb hullámhossznál abszorbeálnak, mint a kiindulási anyag. A hidroxilgyök reakciójában aromás gyűrűt tartalmazó molekulákkal a fő közttermék a hidroxil-ciklohexadienil gyök. Ez a gyök a sémán mutatott példa szerint reagál, azaz diszproporcionálódással és dimerizációval. A dimerizáció során az egyik termék az eredeti molekula –OH szubsztituált származéka. Az eltolódást nagyobb hullámhossz felé az UV-VIS spektrumban ez a szubsztituens okozza.

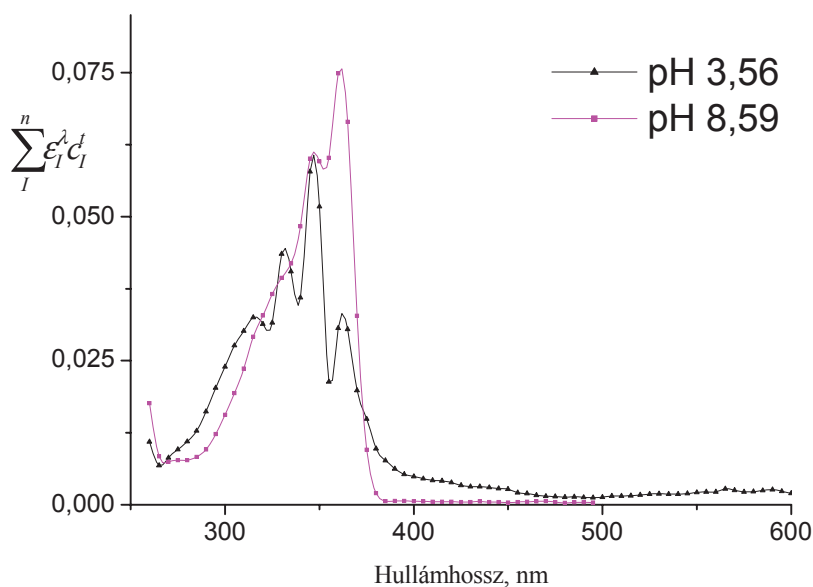
*Impulzusradiolízis vizsgálatok.*



17. ábra I és II oldataiban keletkezett közttermék abszorpciós spektruma 5  $\mu\text{s}$ -mal az impulzus után. **a**:  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatban ( $\cdot\text{OH}$ -gyök reakciója) **b**:  $\text{N}_2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  tert-butanol tartalmazó oldatban (21 Gy/impulzus,  $c = 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). A beszűrt ábra: I oldatában mért koriggálatlan abszorpciós spektrum.

A köztitermék az **I** és **II** vegyületeknél elsősorban ciklohexa-dienil típusú gyök, **I**-nél emellett anilino típusú gyök keletkezésével is számolhatunk. Erre a köztitermékek spektrumából (17. ábra), valamint irodalmi adatokból következtettünk. A köztitermékek a milliszekundumos időskálán tűnnek el. A hidroxil gyökös degradációnál első lépésben a kiinduló vegyület hidroxil származékai keletkeznek, valamint kinon típusú vegyületek. További besugárzás hatására ezek nyílt szénláncú alkoholokká, dikarbonsavakká stb. alakulnak át. A hidratált elektronnal reagáltatva a vegyületeket, a keletkezett termékek UV spektruma a kiinduló vegyülethez képest már kis dózissnál a kisebb hullámhossz fele tolódik el, ami jelzi, hogy a hidratált elektron a aromás részt támadja meg és legalább az egyik gyűrűben megszünteti a konjugációt.

A **III** molekula  $\cdot\text{OH}$  gyök addukt spektrumában pH 3,56-nál naftoxi gyök jelenlétére utaló elnyelés látható a 400-600 nm tartományban (18. ábra). Ezek a gyökök a hidroxil gyök (gyűrűre) addíciója, majd víz-elimináció során keletkeznek, pH függő folyamatban. A pH növelésével a **III** molekula egyik OH csoportja deprotonálódik, a másik OH csoport hidrogénje ezután mindkét OH csoporthoz tartozik, megakadályozva ezzel a víz-eliminációt. A pH 8,59-en készült köztitermék spektrumában így nem is látható a naftoxi gyök elnyelése a 400-600 nm tartományban (18. ábra).



18. ábra A  $\text{HO}^\bullet + \text{III}$  reakció köztitermékeinek pH 3.65 és 8.59-nél készült spektruma,  $t = 10$   $\mu\text{s}$ ,  $c = 0,1$   $\text{mmol dm}^{-3}$ ,  $D = 10$   $\text{Gy imp}^{-1}$ .

Az azo-színezékeket tartalmazó szennyvizek sugárzásos kezeléséről összefoglaló közleményt készítettünk (19. közlemény). A téma aktualitását jelzi, hogy számos közleményben hivatkoztak eredményeinkre. Ebben a témakörben feltétlenül folytatni szeretnénk a kutatást.

**Az eredményekből megjelent közlemények (f = impakt faktor, más néven hatástényező)**

1. Wojnárovits, L., Takács, E., Emmi, S.S. Reaction of 2-hydroxy-2-propyl radical with acrylate type molecules in aqueous solution: radical addition or electron transfer. *Chem. Phys.* **327**, 335-343 (2006) **f = 1.984**
2. Wojnárovits, L., Takács, E., Emmi, S.S., Reaction of 2-hydroxy-2-propyl radical with maleic and fumaric acids in aqueous solution: pH dependence. *Chem. Phys. Letters* **438**, 224-228 (2007) **f = 2.207**
3. Wojnárovits, L., Takács, E., Emmi S.S., Nucleophilic and electrophilic radical attack on maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Chem. Phys. Letters* **460**, 451-456 (2008) **f = 2.169**
4. Benke, N., Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa J. Preirradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1355-1359 (2007) **f = 0.934**
5. Takács, E., Mirzadeh, H., Wojnárovits, L., Borsa J., Mirzataheri, M., Benke, N., Comparison of simultaneous and preirradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton-cellulose. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B*, **265**, 217-220 (2007) **f = 0.997**
6. Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa J., Rácz, I., Hydrophilic/hydrophobic character of grafted cellulose. *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 467-470 (2010) **f ~ 1.149**
7. Wojnárovits, L., Földvály Cs., Takács E., Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants. A review. *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 848-862 (2010) **f ~ 1.149**
8. Takács, E., Wojnárovits, L., Grafted cellulose based adsorbents for selective separation purposes. TECDOC of the Research Coordination Meeting (RCM) on "Development of novel absorbents and membranes by radiation-induced grafting for selective separation purposes" Budapest, Hungary 6-10 December 2010. accepted.
9. Desmet, G., Takács, E., Wojnárovits, L., Fekete, T., Borsa, J., Preparation of cellulose based adsorbent via high-energy irradiation initiated grafting of glycidyl methacrylate and cyclodextrin immobilization. *Bioresource Technology* submitted. **f ~ 4.253**
10. Wojnárovits, L., Takács, E., Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Dyes and Pigments* **75**, 505-506 (2007) **f = 2.796**
11. Wojnárovits, L., Pálfi, T., Takács, E., Kinetics and mechanism of azo dye destruction in Advanced Oxidation Processes, *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1497-1501 (2007) **f = 0.934**
12. Pálfi, T., Takács, E., Wojnárovits, L., Degradation of H-acid and its derivative in aqueous solution by high ionizing radiation. *Water Research*, **41**, 2533-2540 (2007) **f = 3.427**
13. Takács, E., Wojnárovits, L., Pálfi, T., Azo dye degradation by high-energy irradiation: kinetics and mechanism of destruction. *Nukleonika*, **52**, 69-75 (2007) **f = 0.175**

14. Sampa, M.H., Takacs, E., Gehringer, P., Rela, P.R., Ramirez, T., Amro, H., Bojanowska-Czajka, A., Botelho, M.L., Han, B., Solpan, D., Cooper, W., Emmi, S.S., Wojnarovits, L., Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing. *Nukleonika*, **52**, 137-144 (2007) **f = 0.175**
15. Emmi, S.S., Caminati, S. Poggi, G., Takács, E., Advanced Oxidation Processes for water remediation by the E-beam method. Industrial installations and basic studies. in Proceedings Ecomondo Key Energy, 2007, Maggioli Editore, 2007, p. 225-229.
16. Takács, E., Wojnárovits, L., Pálfi, T., Emmi, S.S., Irradiation treatment of textile dye containing wastewater. TECDOC of the Research Coordination Meeting (RCM) on "Remediation of Polluted Waters and Wastewater by Radiation Processing", Vienna, Austria, 4-9 September 2006. Edited by the International Atomic Energy Agency. 59-76 (2008)
17. Emmi, S.S., De Paoli, G., Takács, E., Caminati, S., Pálfi, T., The e-beam induced decomposition of pesticides in water. A gamma and pulse radiolysis investigation on carbofuran. TECDOC of the Research Coordination Meeting (RCM) on "Remediation of Polluted Waters and Wastewater by Radiation Processing", Vienna, Austria, 4-9 September 2006. Edited by the International Atomic Energy Agency. 77-88 (2008)
18. Emmi S.S., Takács, E., Water Remediation by electron-beam treatment. In Radiation Chemistry, From Basics to Applications in Material and Life Sciences. Eds., Spothem-Maurizot, M., Mostafavi, M., Douki, T., Belloni, J., EDP Sciences, Les Ulis Cedex A - France, ISBN 978-2-7598-0024-7, Ch. 6, 2008, 87-103.
19. Wojnárovits, L., Takács, E., Irradiation treatment of azo-dye containing wastewater: an overview. *Radiat. Phys. Chem.* **77**, 225-244 (2008) **f = 0.882**
20. Wojnárovits, L., Takács, E., Irradiation Treatment of Azo Dyes in Aqueous Solution. In *Dyes and Pigments: New Research*. Ed. Lang, A. R., Nova Science Publishers, Inc. Hauppauge NY, ISBN: 978-1-60876-195-1, 225-257. 2009.
21. Melo, R., Leal, J. P. Takács, E., Wojnárovits, L., Radiolytic degradation of gallic acid and its derivatives in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **172**, 1185-1192 (2009), **f = 4.144**
22. Pálfi T., Földváry Cs., Takács E., Wojnárovits L., Sugárkémiiai szennyvízkezelés gyakorlata és lehetőségei. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **115**, 114-117 (2009)
23. Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., Radiolytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in dilute aqueous solution: pH dependence. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **284**, 415-419 (2010) **f ~ 0.631**
24. Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács E., Calculated and measured transient product yields in pulse radiolysis of aqueous solutions: concentration dependence. *Radiat. Phys. Chem.* 1154-1158 (2010) **f ~ 1.149**
25. Wojnárovits, L., Takács, E., Pálfi, T., Kinetics of water pollutant Molecule decomposition in Advanced Oxidation Processes. Proceedings of the 3rd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2010), Invited talks. 75-78. (2010)
26. Pálfi, T., Wojnárovits, L., Takács E., Mechanism of azo dye degradation in Advanced Oxidation Processes: Radiolytic degradation of Sulfanilic Acid

Azochromotrop and its parent compounds in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* **80**, 462-470 (2011) **f ~ 1.149**

27. Takács, E., Wojnárovits, L., Grafted cellulose based adsorbents for selective separation purposes. TECDOC of the Research Coordination Meeting (RCM) on “Development of novel absorbents and membranes by radiation-induced grafting for selective separation purposes” Budapest, Hungary 6-10 December 2010. accepted.