

Kémiai Közlemények

71
kötet
1

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1990

KEKOAS 71 (1) 1—132 (1990)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

71. KÖTET 1. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BECK MIHÁLY, GÖRÜG SÁNDOR, HOLLÓ JÁNOS,
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6—8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 136 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA ÉS
A FIZIKAI-KÉMIAI ÉS SZERVETLEN KÉMIAI BIZOTTSÁG RENDEZÉSÉBEN TARTOTT
FELOLVASÓ ÜLÉS

SZABÓ ZOLTÁN GÁBOR, AZ MTA RENDES TAGJA
80. SZÜLETÉSNAAPJA ALKALMÁBÓL

(1988. június 3.)

Hardy Gyula, osztályelnök:

Zoltán bátyám! Tisztelt osztálytagok és kedves vendégeink!

Nagyon kellemes és megtisztelő feladat számomra, hogy a Kémiai Tudományok Osztálya és a Fizikai-kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság rendezésében Szabó Zoltán akadémikus 80. születésnapja alkalmából meghirdetett tudományos ülést megnyithatom.

A programból kitűnik, hogy nálam sokkal kompetensebb és Zoltán bátyánkat régebben és közelebbről ismerő munkatársak fognak beszélni az ő kutatói, nevelői, iskolateremtő nagyságáról.

Engedtessek meg nekem, hogy elnöki helyzetemnél fogva én különösen azt húzzam alá, hogy Szabó Zoltán a magyar kémia történetében talán Zemplén Géza mellett a legnagyobb tudományos iskolát hozta létre, amennyiben munkatársai közül igen nagy számban lettek az Akadémia tagjai, professzorok, a tudomány doktorai, ami azt mutatja, hogy nyilván személyes példaadása is hatott a közvetlen közelében dolgozókra, azonkívül a pedagógus jó szeme és jó érzéke is tükröződik ebben, hogy megtalálta tanítványai közül azokat, akikben a legtöbb ígéret volt és ezek kibontakozását segítette.

Mielőtt a programra rátérnék, szözlásra felkérem Viktor Gutmann professzor urat, a Magyar Tudományos Akadémia tiszteleti tagját, aki a bécsi Műegyetem nevében kívánja üdvözölni Szabó Zoltán akadémikust.

Viktor Gutmann:

Hochgeschätzter Jubilar, lieber Freund!

Es ist mir eine besondere Freude, Dir zu Deinem 80. Geburtstag persönlich sehr herzlich zu gratulieren und Dir zugleich die Glückwünsche des Rektors und des Akademischen Senats der Technischen Universität Wien zu überbringen.

Seit vielen Jahren hast Du durch die persönlichen Kontakte mit Professoren an der Technischen Universität Wien die Forschungsarbeiten vor allem am Institut für Anorganische Chemie und am Institut für Physikalische Chemie befruchtet und entscheidend gefördert. Die Technische Universität Wien hat Dir am 8. Juni 1979 im Sinne des Gründers des Polytechnischen Institutes, der heutigen Technischen Universität, in Anerkennung und Würdigung beispielgebenden Wirkens um die technischen Wissenschaften die Johann Joseph Ritter von Prechtel-Medaille in Gold verliehen. Fünf Jahre später, am 27. Juni 1984, wurde Dir in Anerkennung Deiner bahnbrechenden Arbeiten auf den Gebieten der Gaskinetik und der Katalyse die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber zuerkannt. Damit hat die TU Wien Deine grundlegenden Beiträge zur Entwicklung der physikalischen Chemie und ihrer Anwendungen gewürdigt. Die Ergebnisse Deiner vielfältigen Untersuchungen sind so sehr grundlegender Bestandteil der Wissenschaft geworden, daß man mitunter gar nicht mehr daran denkt, daß Du der Vater der Erkenntnisse bist.

Wir freuen uns, daß wir Dir an Deinem 80. Geburtstag danken dürfen für Dein Werk, für die persönliche Begleitung unserer Arbeiten, denen Du stets mit offener, konstruktiver Kritik gegenübergetreten bist.

So dürfen wir an Dich, lieber Zoltan, an Deinem Geburtstag den Wunsch und die Bitte richten, daß Du auch im neuen Lebensjahrzehnt mit den Wissenschaftlern Österreichs verbunden bleiben und Deine reiche Erfahrung zur Verfügung stellen mögest. Dazu wünschen wir Dir und Deiner Stella Gesundheit und ungebrochene Schaffenskraft.

Burger Kálmán, a kémiai tudományok doktora:

Szabó Zoltán Gábor vezetői munkássága a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1947--1967 között

Kedves Zoltán bátyám! Elnök Úr! Hölgyeim és Uraim!

Öt évvel ezelőtt az a megtiszteltetés ért, hogy megbízást kaptam a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének a

vezetésére. Ez az a tanszék, amelyet 41 évvel ezelőtt, 1947-ben Szabó Zoltán professzor teremtett meg. Azt hiszem helyesen fogalmazok, amikor itt a teremtés szót használom. Alig két évvel a háború befejezése után elkezerítően nyomorúságos gazdasági helyzetben, nulláról elindulva kellett egy új tanszéket létrehozni.

Mit jelentett ez? Az első feladat az oktatás megindítása volt. Ennek kapcsán új előadások — mint az önálló kémiai termodinamika és önálló reakciókinetika — bevezetése. Más előadások átdolgozásra szorultak. Az addig leíró szeretlen kémia helyét a szerkezeti szeretlen kémia vette át. A gyakorlatok — vonatkozik ez a preparatív szeretlen kémiára éppúgy, mint az analitikai kémiára — új szellemben történő indítást igényeltek.

Szabó Zoltán professzor már akkor is azt vallotta, hogy egyetemi szintű oktatómunka eredményes kutatómunka nélkül elképzelhetetlen. Ezért szinte egyszerre, párhuzamosan az oktatás megindításával, hozzákezdett a tudományos kutatómunka megszervezéséhez. Széles érdeklődési körének megfelelően elkezdődött a munka, elsősorban a fizikai kémia és a szeretlen kémia területén, és habár ma talán nem mindenki emlékszik rá, az analitikai kémia területén is.

Nem lehet tisztem e rövid összefoglaló keretében az eredmények bemutatása. Kétségtelen azonban, hogy Szabó Zoltán mind a reakciókinetika, mind a szeretlen kémia területén kutatóiskolát teremtett. Ennek az oktatás- és kutatásszervező tevékenységnek — ezt mai munkatársaim elbeszéléséből is tudom — a legegyszerűbb feltételei is hiányoztak. A könyvtár üres helyiség volt csupán, könyvek folyóiratok nem voltak, hiányoztak a vegyszerek, üvegeszközök, a műhelyeket akkor kellett megszervezni. Gondoljuk el, hogy két évvel a háború befejezése után, az akkori körülmények között milyen nehezen lehetett az ehhez szükséges anyagi eszközöket előteremteni.

De mindenfajta tárgyi feltételnél fontosabb volt a megfelelő embereknek, az oktatóknak, kutatóknak a kiválasztása. És talán szabad azt mondanom: nemcsak az én, de nagyon sokunk megítélése szerint Szabó Zoltán akadémikus életművének legfontosabb, legeredményesebb, legtöbb dicséretet megérdemlő része csodálatosan jó káderpolitikája volt. Hihetetlen érzékkel választotta ki a tehetséges, szorgalmas hallgatók közül a legrátermettebbeket. Felelősségteljes feladatokat bízott rájuk. Megadta az azok megoldásához szükséges segítséget, de nagyon szigorúan megkövetelte és ellenőrizte a feladatok végrehajtását. Vezetői erényeit Szegeden, nemcsak a tanszéken, de a József Attila Tudományegyetem minden területén ma is példaképpen emlegetik.

Azt hiszem szükségtelen és a teljesség igényével nem is lenne könnyű minden Szabó-tanítvány felsorolása. Ha itt a teremben körülnéznünk, már látjuk, hány akadémikus, akadémiai doktor, kandidátus, egyetemi tanár, kutatóintézeti vezető nőtt ki a Szabó-iskolából.

A munkatársak nevelésének, az iskolateremtésnek fontos része a külföldi kapcsolatok megteremtése. Ma már tudjuk, hogy úgy mint régen a mesterlegénynek, vállára véve kis motyóját, el kellett mennie külföldre ahhoz, hogy valóban megtanulja a mesterséget, az igazi kutatóegyénségek születéséhez is több kutatóiskola megismerésére, többféle komplex szemléletmód elsajátítására van szükség.

Szabó Zoltán akadémikus érdeme, hogy amint a bel- és külpolitikai helyzet megengedte, a legelső között küldte ki munkatársait külföldre a legjobb európai — angol, skandináv, egyéb — iskolákba. Az ő nemzetközi tekintélyének köszönhetően fiatal munkatársai azt, hogy hónapokat, esetleg éveket dolgozhattak nagyon jó helyen, és az ott szerzett tapasztalatokat itthon gyümölcsöztethették.

Mindemellett, az egyetemi oktató, kutató- és ehhez kapcsolódó gazdasági szervező munka mellett Szabó akadémikus kivette részét az egyetem vezetéséből is. Több éven keresztül volt a Természettudományi Kar dékánja, majd a József Attila Tudományegyetem rektora. Munkatílusának eredményeképpen munkatársai e vezetői feladatok ellátásába is betekintést nyertek. Tehát nemcsak kutatási szemléletet, nemcsak oktatási módszertant, de vezetési módszereket is átadott, talán nem szeminárium formájában, de példamutatással, saját tevékenységével. Nem meglepő, hogy ma a magyar tudományos élet és felsőoktatás annyi vezető posztján dolgoznak Szabó-tanítványok.

Nem tudom, hogy e rövid összefoglalás keretében mennyire tudtam érzékelteni a Szabó-iskola megteremtésének különböző mozzanatait. Azt hiszem, az Élet mindenfajta előadásnál gazdagabban rajzolja meg ezt a képet.

Nehéz meghatódás nélkül beszélnem, hiszen amikor Szabó Zoltán akadémikus szegedi tevékenységéről számolok be, arra a 18 évre is gondolok, amit Szabó akadémikussal együtt töltöttem a budapesti tanszéken mint docense, majd társprofesszora. Közös munkánk emléke mai megnyilatkozásaimat is befolyásolja.

Engedjék meg, hogy előadásomat jókívánságaimmal fejezzem be. Őszintén, szívből kívánok jó egészséget Zoltán bátyám, kívánom azt, hogy sok öröme legyen azokban az eredményekben, amelyekhez az általad elindított kutatások vezetnek, amelyek most és a jövőben folyamatosan érnek meg.

Nagy Ferenc, az MTA rendes tagja:

Szabó Zoltán Gábor vezetői munkássága az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1967—1981 között

Elnök Úr! Kedves Szabó professzor Úr! Tisztelt megjelentek!

1965-ben Szabó professzor urat az Oktatási, illetve, azt hiszem, akkor még Művelődési Minisztérium — vagy fordítva — áthelyezte a budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karán a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékre, és megbízta a tanszékvezetői feladatok ellátásával is. Ezt a funkciót töltötte be nyugdíjba vonulásáig, 1979-ig, azaz mintegy 14 éven át.

Én 1981-ben kerültem a tanszékre, mint tanszékvezető, így közvetlen tapasztalatom az Ő tanszéki működéséről nincsen, azonban mielőtt elvállaltam volna a tanszékvezetést, igyekeztem megismerni a tanszék káderhelyzetét, tudományos és oktatási profilját. Ezen tájékozódásom során, különösen amikor már meg is bíztak a tanszék vezetésével, közvetlen tapasztalatokat is szereztem az Ő vezetői munkájáról.

Természetesen egy nagy tanszéken — az Eötvös egyetem viszonylatában ez egy nagy tanszék, mivel mintegy 70 munkatársa van, és ezen belül 30-35 között váltakozik a diplomások száma — végzett 14 év munkájáról teljes képet nem tudok adni. De mégis szeretném a tanszéki munka néhány területéről vett, egy-egy jellemző példán keresztül bemutatni az Ő vezetői ténykedését.

Az a négy terület, amelyen belül egy-egy példát fogok mondani — részben ismételve Burger professzort, de ez a dolog természetével összefügg — a következők: Szabó professzor káderpolitikája, oktatási tevékenysége, kutatómunkája és a tanszék szervezetének kialakítása.

Talán előbb — óhatatlanul mindenki, így én is, saját szakmai módszerét használja — szeretném a fogalmakat definiálni. Így felmerül, gondolom, nemcsak bennem, másokban is: mi is az, hogy jó vezető, hogyan lehet ezt definiálni?

Nagyon divatos most azt mondani, hogy a politika a lehetőségek tudománya. Azt hiszem, a vezetői talentumot is ehhez kellene hasonlítani, mégpedig úgy pontosítva, hogy a jó vezető az, aki a legnagyobb siker-valószínűséggel bíró lehetőségeket ki tudja választani és azokat realizálja is.

Miért mondom ezt? Hiszen az előbb Burger professzor beszámolt arról, hogy 1947-ben Szegeden a 39 éves Szabó Zoltán alapított egy vadonatúj tanszékot, felépítette annak oktatási profilját, kiválasztotta a munkatársakat és elindított egy kutatási területet.

A lehetőségek nem függetlenek a körülményektől. Pláne ha a siker valószínűségét is számításba vesszük.

1965-ben egy merőben más szituációba került Szabó professzor, amelyben — eltekintve attól, hogy Ő is öregebb lett, 57 éves volt akkor, tehát nem 39 — egy meglévő tanszékre került, amelyen már kialakult oktatási profil volt, sőt kialakult kutatási irányzat is. Ebből a lehetőségből kellett neki kiválasztani a legnagyobb siker valószínűségével rendelkezőket és azokat meg is valósítani.

Ahogy az mindjárt kitűnik az elmondottakból, Ő jó érzékkel megtette ezt a kiválasztást és utána ezeket realizálta is.

Hadd szaladjak végig néhány példával a négy területen.

Káderpolitika. Szabó professzor odakerülésekor a tanszéken Török Tibor vezetésével egy emissziós spektroszkópai csoport működött igen eredményesen. Török Tibor már korát tekintve sem volt fiatal ember. Ugyanakkor több olyan kutatási terület is volt, amelyeknek igen eredményes volt a működése. Ezekben a területeken dolgozó kutatók többsége már nem volt egészen fiatal ember, munkájuk elismert és perspektivikus volt.

Szabó professzor ezeket a munkatársakat nemcsak hogy hagyta békén dolgozni a saját területükön — ez nagy előnye egy vezetőnek —, hanem még segítette is őket. Támogatást nyújtott a nemzetközi kapcsolatok megteremtésében, segítette őket a tudományos minősítés megszerzésében. Hogy adatot mondjak: 9 akadémiai doktor "született" az Ő működése alatt. Ebben az időszakban lett a kémiai tudományok doktora Burger Kálmán, Kőrös Endre, Zimmer Károly, Barcza Lajos, Braun Tibor, Ruff Imre, Szabó Zoltán László, Perl Miklósné és Maros László.

Azt hiszem, ez az egy példa is ékesen bizonyítja, hogy más körülmények között töretlenül folytatta azt a káderpolitikát, amit Szegeden elkezdett.

A másik ilyen terület az oktatás, amiről szólni szeretnék. Az oktatás szempontjából szintén egy meglévő profil várt Szabó professzorra a tanszéken. Az egyes rész-oktatási felelősök megvoltak. Ő végigtekintve ezt, megint csak arra az álláspontra helyezkedett, hogy a jól menő oktatást meg kell hagyni, azt segíteni, támogatni kell, és inkább azt kell megnézni, hogy hol van hiány.

A tanszék neve Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, szervetlen kémiai oktatás viszont a vegyész vonalon korábban nem volt. Ő megszervezte a szervetlen kémiai előadást és gyakorlatot elsőévesek számára, megírta Nyilasi Jánossal együtt a "Bevezetés a szervetlen kémiába" c. művet. Hogy milyen sikeres volt ez a tankönyv, azt mutatja, hogy több kiadást ért meg,

és ha nem veszik szerénytelenségnek, az is a sikert mutatja, hogy magam is ezt használom egyike fő oktatási segédanyagként.

Talán még az oktatáson belül kiemelném az újdonság iránti érzékét. Amikor az egri Ho Si Minh Főiskolának megalakult a pesti részlege, olyan körülmények között, hogy gyakorlatilag nem voltak laboratóriumai, akkor Ő felajánlotta a tanszék segítségét. A jelenlegi kémiai oktatók közül többen a tanszékről kerültek ki, ma is több tanszéki munkatárs vesz részt a főiskolai kar különböző oktatási feladataiban és a tanszék helyiségeiben tartják a kémiai tanárképzés számos gyakorlatát, többek között a módszertani oktatást is. Szabó professzor úr ezzel a segítséggel is kiállt azon véleménye mellett, amit Ő gyakran hangoztatott, hogy a kémiai oktatás-kutatás alapja a középiskolában kezdődik. Jó középiskolai tanárok szükségesek ahhoz, hogy a tanulókból majd jó vegyészek, jó kutatók legyenek.

Harmadik területként a kutatást említeném. Már a káderpolitikánál szóltam arról, hogy azokat a kutatási irányokat, amelyek eredményesek voltak, azokat meghagyta. Új területet honosított meg a tanszéken, a szilárdtest-kémiát, és ezen belül a heterogén katalízist. A kutatócsoportba egyrészt olyan munkatársakat vont be, akiknek nem volt önálló irányzatuk, másrészt pályakezdő fiatalokat.

Egy új kutatási terület megindítása 1965-ben sem volt egyszerű. Nemcsak munkatársakra, de felszerelésre is szükség volt — bár abban az időben anyagilag jobb körülmények között volt az egyetem, mint ma —, akkor sem volt könnyű a műszerberuházás. Számos utánjárás, OMFB- és egyéb támogatás kellett ahhoz, hogy ez a terület felszerelésileg is alkalmas legyen arra, hogy nemzetközi színvonalú eredmények szülessenek.

Ezen tevékenység sikerét mutatja többek közt az is, hogy itt is születtek minősítések — mivel fiatal munkatársak dolgoztak ezen a területen —, hárman szereztek meg a kandidátusi fokozatot. Tulajdonképpen sajnálom is, hogy a mai tudományos előadások között nem szerepel erről a területről előadó.

Talán még érdemes megemlíteni, bár kicsit maliciózus megjegyzésnek hat, hogy sajnos, ebben az időben szűnt meg az akadémiai kutatócsoport a tanszéken, amely pedig korábban eredményesen hozzájárult ahhoz, hogy a tanszék oktatási lehetőségei bővüljenek.

A negyedik terület, amiről röviden beszélni szeretnék, a tanszék szervezete. Már a tájékozódásom során igyekeztem megismerni a szervezetet, mivel a létszám alapján a tanszék — mintegy 70 fő — egy kis önálló egység és egy intézet közé esik, ezért bizonyos fokig speciális szervezést igényel, kü-

intézet közé esik, ezért bizonyos fokig speciális szervezést igényel, különösen ha figyelembe vesszük az egyetemi nagyon soklépcsős hierarchiát.

Azt tapasztaltam, hogy Szabó professzor alaphozzáállása az volt, hogy bízni kell az emberekben és önálló részegységeket kell kialakítani, s ezeket hagyni kell dolgozni. S valóban, a tanszéknek mind a gazdasági, mind a tudományos szervezete, mind pedig az oktatási szervezete ilyen csoportokon alapult, melyeknek önálló felelős vezetői vannak. S megint csak azt tudom mondani dicséretnek, hogy gyakorlatilag én is átvettem ezt a szervezetet.

Befejezésül még annyit, hogy Szabó professzor úrnak 1979 óta sem szakadt meg a kapcsolata a tanszékkel. Azóta is szobája van a tanszéken, bár sajnos, anyagilag nem tudjuk honorálni professzor úrnak a segítségét, a szilárdtest-kémiai csoport munkájában továbbra is részt vesz, Ő az elnyert OTKA-pályázat témafelelőse.

Remélem, hogy ez a szakmai-emberi kapcsolat továbbra is fenn fog maradni, és végül — elnézést, hogy munkát kívánok, de — azt kívánom a professzor úrnak, hogy ez a nemhivatalos "munkaviszony" közte és a tanszék között még évekig tartson.

KINETIKA ÉS MECHANIZMUS

BECK MIHÁLY
az MTA rendes tagja

(Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, Debrecen, 4010 Pf. 7.)

Eredetileg alcímet szerettem volna adni ennek az ünnepi előadásnak: A Tisza-parti séták késői ekhója. Az egybegyűltek közül sokak számára nem hatott volna ez rejtélyesnek, hiszen számosan vannak a teremben, akik maguk is sokszor sétáltak a Tisza partján Szabó professzorral, és így jól tudják, hogy mit jelentettek ezek a séták. Számomra mindenekelőtt a fogalmak tisztázását, a gondolatok fegyelmezett szárnyalását jelentették. Úgy vélem a fogalmi tisztázásra különösen nagy szükség van a kinetika és a mechanizmus kérdéskörével kapcsolatban. A következőkben az általam legfontosabbnak vélt kérdésekkel szeretnék foglalkozni, rámutatva arra, hogy ez a terület milyen pompásan demonstrálja az episztemológia három legfontosabb elvének: az Occam-elvnek, Popper falszifikációs elvének [1] és Polányi Mihálynak a látens és a fokális ismeretekkel kapcsolatos megállapításainak [2] jelentőségét.

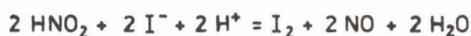
Nem tudni pontosan, kitől származik, egyesek Sir Ronald Nyholmnak, a korán elhunyt kiváló brit szervetlen kémikusnak tulajdonítják a mondást, hogy a kinetika és a mechanizmus úgy viszonylik egymáshoz, mint a fact a fictionhoz. Bármily szellemes is a mondás, igazságtartalma vajmi csekély: a kinetika nem szükségképpen fact és a mechanizmus (ha alapos megfontolások alapján javasolt) éppenséggel nem fiction. Az természetes, hogy minden reakciókinetikai megfontolás alapja a tapasztalati sebességi egyenlet, a kinetika. Az irodalomban azonban sokszor találkozunk ugyanarra a rendszerre vonatkozóan jelentősen különböző tapasztalati sebességi egyenletekkel, amelyek közül tehát valamelyik, de lehet, hogy mindegyik hibás. A $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$, a $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{I}^-$ és a $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^-$ reakciókra vonatkozó tapasztalati egyenleteket mutat be az 1. táblázat.

1. táblázat



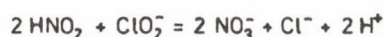
$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_1[\text{MnO}_4^-][\text{NO}_2^-] + k_2[\text{MnO}_4^-][\text{HNO}_2] \quad [3]$$

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = k_1[\text{HNO}_2] - \frac{k_2 k_3 [\text{HNO}_2]^2 [\text{MnO}_4^-]}{k_3 [\text{MnO}_4^-] + k_{-2} K [\text{HNO}_2][\text{H}^+]} \quad [4, 5]$$



$$-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k_1[\text{HNO}_2][\text{I}^-]^2[\text{H}^+] \quad [6]$$

$$-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k_1[\text{HNO}_2][\text{I}^-]^2[\text{H}^+] + k_2[\text{HNO}_2]^2[\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2 \quad [7]$$



$$-\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k_1[\text{NO}_2^-]^{1,5}[\text{ClO}_2^-]^{0,5}[\text{H}^+]^{1,5} + k_2[\text{NO}_2^-]^{1,5}[\text{ClO}_2^-]^{0,5}\text{Cl}^- \quad [8]$$

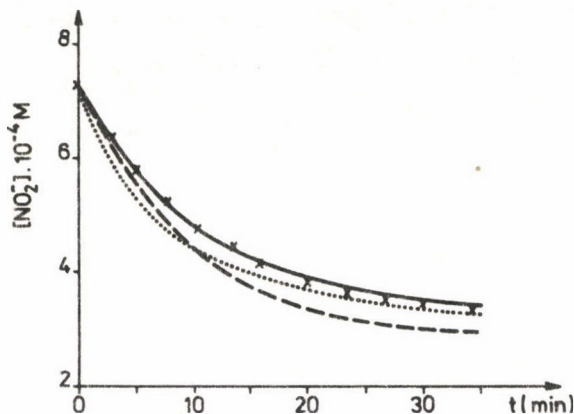
$$-\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k_1[\text{NO}_2^-][\text{ClO}_2^-][\text{H}^+]^2 \quad [9]$$

Önként merül fel a kérdés, hogy miért különbözhetnek a tapasztalati sebességi egyenletek. Az egyik ok az, hogy a kinetikai kísérletek tervezése és végrehajtása nem könnyű. Nagyon gondosan kell kiválasztani az analitikai eljárást, amellyel nyomon követjük a különböző reaktánsok koncentrációjának időbeli változását. Már a kísérletek tervezésében meghatározó szerepe van a Polányi Mihály által bevezetett latens és fokális ismereteknek. A kísérletek tervezése éppannyira intellektuális jellegű, mint azok értékelése. Az ismeretek rendkívül széles halmazából kell az adott feladat szempontjából lényegeseket kiválasztani. Egy nagy tapasztalatú kutató esetén ez a kiválasztás szinte nem is tudatos. Sajnos manapság már az egyetemi oktatás sem fordít kellő gondot a különböző anyagok kémiai viselkedésének, a legkülönbözőbb reakcióknak a megismertetésére, így azután az említett ismerethalmaz nem is olyan széles, és az ismeretek hiánya már a kísérletek megtervezésében tévutakra vezethet.

A másik fontos szempont, amit a tapasztalati sebességi egyenletek értékelésében és összevetésében figyelembe kell venni az, hogy bármelyik tapasztalati sebességi egyenlet csak adott kísérleti körülményekre (hőmérséklet, reaktánsok koncentrációtartománya, oldószer, ionerősség stb.) vonatkozhat. Ez a megállapítás nem szorul bizonyításra, de érvénye legkézenfekvőbb akkor, amikor a sebesség valamely reaktánsra nézve zérusrendű. Teljesen nyilvánvaló, hogy van olyan koncentrációtartomány, ahol a sebességnek függenie kell a reaktáns koncentrációjától, bár az könnyen lehetséges, hogy ez a függés nem jelentkezik, a mérési hibákat figyelembe véve, a kísérletileg hozzáférhető koncentrációtartományban.

A tapasztalati sebességi egyenlet megállapítása során természetesen az Occam-elvet kell érvényesíteni, ami az adott esetben azt jelenti, hogy a lehető legkevesebb paraméterrel kell leírni az észlelt kinetikai viselkedést. Ha egy mégoly bonyolult sztöchiometriájú, és ezért szükségképpen igen bonyolult mechanizmusú reakció esetén a reaktánsok és a termékek koncentrációjának időbeli változását egyetlen differenciálegyenlettel tudjuk megadni, akkor a különböző köztitermékek koncentrációja mindig elhanyagolható a reaktánsok koncentrációjához képest. Abban az esetben azonban, ha valamely köztitermék koncentrációját is követjük az időben, akkor a rendszer kinetikai leírásához természetesen nem lesz elegendő egyetlen differenciálegyenlet. Egyetlen differenciálegyenlettel teljesen csak egy elemi reakció kinetikája írható le. Bármilyen ellentmondásnak tűnik, a teljes leírás nem egészen egyértelmű, attól függ, hogy mennyi információ áll rendelkezésünkre. Elvileg a potenciális információk száma végtelen: mindig merülhet fel valami újabb adat, a fejlettebb mérés technika lehetővé teheti kisebb és kisebb koncentrációban megjelenő köztitermékek mennyiségének időbeli követését. Ezért mondhatjuk, hogy a reakciókinetikai és mechanisztikus vizsgálódások kiválóan példázják a Popper-féle falszifikációs elv érvényesülését: egy mechanizmust sohasem lehet teljes egyértelműséggel bizonyítani, de egyetlen nem értelmezhető kísérleti tapasztalat is érvényteleníthet egy mechanizmus javaslatot.

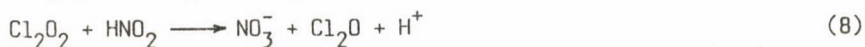
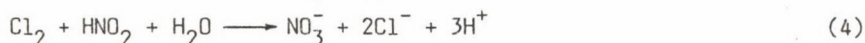
A reakciómechanizmus. Az elmúlt évtized oldatkinetikai vizsgálatai jelentősen elmélyítették a korábban viszonylag egyszerűnek gondolt reakciók kinetikájára és mechanizmusára vonatkozó ismereteinket. Ez elsősorban annak köszönhető, hogy számos esetben észlelték, hogy egyes köztitermékek koncentrációjának időbeli változása igen bonyolult, több szélsőértéket is mutat [10]. Nyilvánvaló, hogy minél bonyolultabb a görbe, annál nagyobb az információtartalma, de sajnos az is könnyen belátható, hogy annál nehezebb az in-

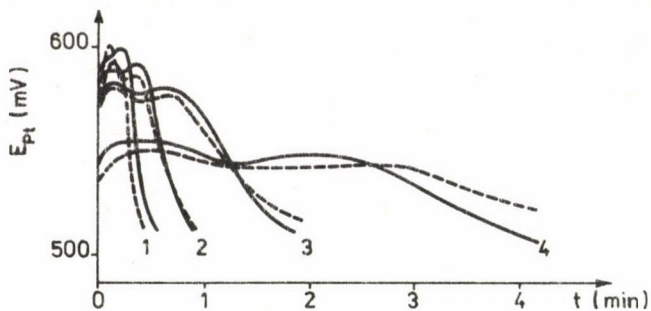


1. ábra. A nitrit koncentráció változása az időben a nitrit kloritos oxidációjakor.
 $[\text{NO}_2^-]_0 = 3,7 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 8,6 \times 10^{-3}$ + kísérleti értékek.
 — a mechanizmus alapján számított értékek; --- Emmeish és Howlett egyenletével számított értékek; ... Nagaishi és munkatársai egyenletével számított értékek

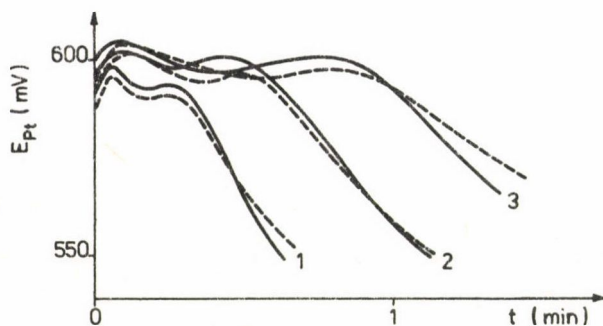
formáció kibogozása. Példaként említem meg a salétromossav kloritos oxidációját. Mint az az 1. táblázatban bemutatott sebességi egyenletekből kiderül, az irodalomban közölt két sebességi egyenlet lényegesen különbözik egymástól és az 1. ábrán bemutatott kísérleti adatok, valamint a két tapasztalati egyenlettel számított görbék összevetése mutatja, hogy egyik leírás sem tekinthető kielégítőnek, még a salétromossav koncentrációja időbeli változásának leírására sem.

Az ábrán kihúzott vonallal jelölt és a kísérleti pontokhoz szorosan illeszkedő görbét a következő mechanizmusnak megfelelő differenciálegyenletek megoldásával nyertük [11]:

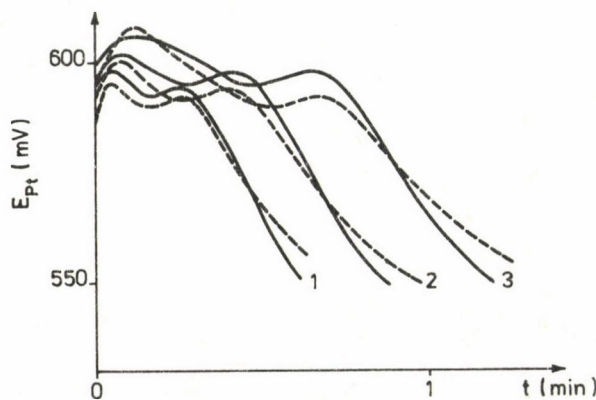




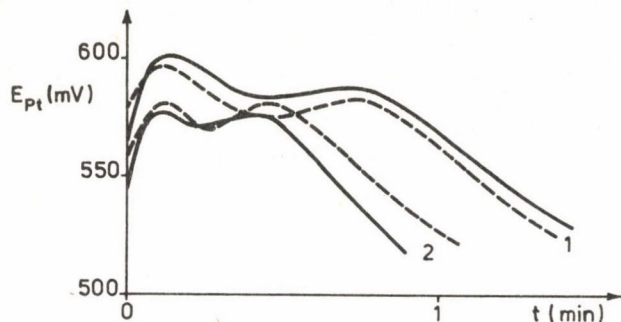
2. ábra. A redoxipotenciál változása az időben a nitrit kloritos oxidációjakor. A pH hatása.
 $[\text{NO}_2^-]_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 A kihúzott görbék kísérletileg találtak, a szaggatott görbék a mechanizmus alapján számítással nyertek. (1) pH 2,4; (2) pH 2,8; (3) pH 3,6; (4) pH 4,0



3. ábra. A redoxipotenciál változása az időben a nitrit kloritos oxidációjakor.
 A nitrit koncentrációjának hatása. pH = 3,2, $[\text{ClO}_2^-] = 3 \times 10^{-3}$.
 A nitrit koncentrációja: (1) $1,25 \times 10^{-2} \text{ M}$, (2) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, (3) $7,3 \times 10^{-3} \text{ M}$



4. ábra. A redoxipotenciál változása az időben a nitrit kloritos oxidációjakor.
 A klorit koncentrációjának hatása. pH 3,2; $[\text{NO}_2^-]_0 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 A klorit koncentrációja: (1) $3 \times 10^{-3} \text{ M}$, (2) $4 \times 10^{-3} \text{ M}$, (3) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$



5. ábra. A redoxipotenciál változása az időben a nitrit kloritos oxidációjakor. A kloridion koncentrációjának hatása. $[\text{NO}_2^-]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{ClO}_2^-]_0 = 3 \times 10^{-3}$, pH 3,2. Kloridion-koncentráció: (1) 0, (2) 0,1 M

Az persze teljesen természetes, hogy 10 sebességi állandó segítségével (a (3) folyamat megfordítható reakció!) jobban lehet leírni egy görbét, mint kettővel vagy hárommal. Ezért nem lenne szükséges, sőt nem is lenne szabad egy ilyen bonyolult mechanizmust felírni. Ezzel a mechanizmussal azonban nemcsak a nitritkoncentráció időbeli változását, hanem a redoxipotenciál rendkívül bonyolult, az időben három szélsőértéket mutató változását is igen jól vissza lehet adni, éspedig — mint az a 2—5. ábrákból kiderül — mind-egyik reaktáns (HNO_2 , ClO_2^- , H^+) és a Cl^- koncentrációja függvényében. Ezt a mechanizmust mindaddig kielégítőnek lehet tartanunk, amíg nem merül fel olyan tapasztalat, amit vele nem lehet értelmezni, illetve amíg nem derül ki, hogy a szerepeltetett sebességi állandók között van olyan, ami lényegesen eltér a kísérletileg meghatározottól. Ez az utóbbi természetes korlát a mechanizmuskutatók egyik legnagyobb problémája. A redoxireakciók körében a mechanizmusokban szerepeltetendő elemi reakciók sebességi állandóira csak igen kevés közvetlen mérési adat áll rendelkezésre, a legtöbb esetben be kell érnünk a becsült értékekkel. Az ilyen állandók hitelét természetesen nagyon megnöveli, ha különböző rendszerek vizsgálata azonos, illetve eléggé közelálló adatokra vezet.

A soklépéses mechanizmustól a Bodenstein-elv alkalmazásával juthatunk el a tapasztalati sebességi egyenlethez. A stacionaritási elv alkalmazásának két feltétele van. Az egyik, hogy a köztitermékek koncentrációja olyan kicsiny legyen, hogy az anyagmérlegben ne jelentkezzen hatása, a másik pedig, hogy a köztitermékek koncentrációjának szükségképpen maximuma ne legyen éles, hanem hosszan elnyúló. Kényszerűségből persze akkor is alkalmazták ezt az egyszerűsítő kezelést, amikor a feltételek nem érvényesültek szigorúan.

Ma azonban, a nagy teljesítményű számítógépek általános alkalmazásának korában igényesebben lehet és kell kezelnünk a kinetikai megközelítéseket.

Két mítosz még ma is általánosan kísért a korábbi egyszerűsítő, illetve túlegyszerűsítő megfontolásokból. Az egyik a beállt egyensúly, a másik pedig a sebességmeghatározó folyamat mítosza. Természetesen vannak esetek, amikor megfordítható folyamatot nem kell két kinetikai egyenlettel, hanem elegendő azt egyetlen termodinamikai egyensúlyi állandóval figyelembe venni. Általában azonban ez nem érvényes, és a legtöbb reakció esetében nem is alkalmazható a reakció teljes tartamára. Nyilvánvalóan igaz, hogy sorozatos reakciók esetén a leglassabb, pontosabban a legkisebb fajlagos sebességű, párhuzamos reakciók esetén pedig a leggyorsabb, helyesebben a legnagyobb sebességi állandóval jellemzett reakció a sebességmeghatározó. Bonyolult reakciómechanizmusok esetében, és érdemes megfontolni, hogy a legtöbb redoxireakció mechanizmusa szükségképpen meglehetősen bonyolult, ez a megállapítás elveszti értelmét: általánosságban nem lehet sebességmeghatározó lépésről beszélni. Még az előbbi, nyilvánvalóan minősített megállapítás is óvatosan kezelendő, hiszen a sebesség mindig szorzatként adódik, és a sebességi állandó nagy értékét túlkompenzálhatja az adott komponens koncentrációjának kicsinyége.

A mechanizmuskutatásnak nem az elemi lépések megállapítása a célja, hanem az egyes elemi lépések súlyának meghatározása. Biztosak lehetünk abban, hogy az adott rendszerben minden lehetséges elemi lépés lejátszódik, de a sebességi állandók számértékei sok nagyságrenddel is különbözhetnek egymástól. Csak azokat az elemi lépéseket lehet és kell szerepeltetni, amelyek segítségével valamely kinetikai kísérleti tapasztalat anélkül értelmezhető, hogy más megalapozott termodinamikai vagy szerkezeti ismerettel kerülnekk ellentétbe. Lehetséges persze az is, hogy a kinetikai tapasztalatok alapján kényszerülünk termodinamikai vagy szerkezeti megállapítások felülvizsgálatára és helyesbítésére, de ennek során végül is egy koherens képnek kell kialakulnia. Annak az iménti triviális megállapításnak, hogy bármelyik reakció sebessége egy sebességi állandó és valamely anyag koncentrációja szorzatként adódik, van egy nem teljesen nyilvánvaló, de könnyen belátható és a mechanizmus javaslatok szempontjából fontos következménye. Minél kisebb a termodinamikai stabilitása valamely anyagnak, annál kisebb lesz a koncentrációja, bár egy reaktív rendszerben átmenetileg a termodinamikai egyensúlyi koncentrációt lényegesen meghaladó koncentrációban is jelen lehetnek az egyes komponensek. Bár a kinetikai reakciókészség és a termodinamikai stabilitás között nincsen közvetlen és egyértelmű kapcsolat, megalapozott az a feltevés, hogy sok esetben a kisebb termodinamikai stabilitás nagyobb kinetikai

reakciókészséggel jár együtt [12]. Példaként említem meg, hogy a jód dimer létezésére nem utal közvetlen kísérleti tapasztalat, de egyes jódozási reakciók jódra nézve harmadrendű voltából kényszerítően következik legalább az $(I_2)_2$, esetleg az $(I_2)_3$ kinetikailag jelentékeny koncentrációban való képződése [13].

Az egzotikus kémiai reakciók. Az utóbbi néhány év során egyre gyakrabban használják ezt a kifejezést, de sohasem egyértelműen definiálva a fogalmat. Homogén kémiai reakciók esetében akkor beszélhetünk egzotikus viselkedésről, ha legalább egy köztitermék koncentrációja több mint egy szélsőértéket mutat az idő függvényében. Az ilyen reakciók tanulmányozásának mechanisztikus szempontból az a legnagyobb jelentősége, hogy a bonyolult koncentráció versus idő görbék elemzése, mint azt a $HNO_2 + ClO_2^-$ reakcióval kapcsolatban bemutattam, egyébként hozzáférhetetlen részleteket tárhat fel a bonyolult reakciók mechanizmusáról. Úgy vélem, hogy az ilyen típusú reakciók vizsgálatának az a legcélszerűbb stratégiája, ha mindenekelőtt az értelemszerűen adódó független részrendszerekre vonatkozó tapasztalati sebességi egyenleteket határozzuk meg és az abból adódó legegyszerűbb mechanizmust írjuk fel. Ezt követően pedig a teljes reakciót kísérreljük meg az empirikus sebességi egyenletek rendszerével leírni. Vannak esetek, amikor ez teljes sikerre vezet. Ilyen például az egy további reagenssel kibővített Landolt-reakciók kinetikája [14–16]. Általában azonban a részrendszerek egyesítésekor olyan reakciókra is sor kerül, amelyek a részrendszerek egyikében sem fordulnak elő. Ilyenkor vagy a részrendszerekre vonatkozó tapasztalati sebességi egyenleteknek a kereszthatásokat is figyelembe vevő további tagokkal való kiegészítésével [17–20] érhetünk célt, vagy pedig részletes mechanizmussal tudjuk csak értelmezni az összetett reakció esetén a jelentős koncentrációban előforduló komponensek koncentrációjának időbeli változását [11]. Mint azt már korábban is említettem, a reakció teljes leírása, azaz valamennyi komponens koncentrációjának időbeli változásának számítása azonban még az egyszerű reakciók esetén is csak több sebességi egyenlettel, részletes mechanizmus alapján lehetséges.

A teljes mechanizmus lényeges vonása a mikroszkópiai reverzibilitás elvének következetes érvényesítése. Csak olyan elemi reakciót írhatunk fel, amelyik az ellenkező irányban is végbemehet. A mikroszkópiai reverzibilitás elvének alkalmazásával kapcsolatban is találkozhatunk azonban túlhajtással, az elv mitizálásával. Az oszcillációs reakciókra már több tucat modellt írtak fel. Ezek többségükben egyirányú lépést vagy éppenséggel csak irreverzibilis lépéseket tartalmaznak. Sokszor merül fel ezzel kapcsolatban, hogy

ezek a modellek csak azért mutatnak oszcillációs viselkedést, mert irreverzibilisek. Könnyű belátni, hogy ez nincs így, hiszen minden egyirányú folyamathoz lehet hozzárendelni egy olyan ellenirányú lépést, melynek sebességi állandója olyan kicsiny, hogy hatása elhanyagolhatóvá válik.

A sok oszcillációs modell alapján joggal merül fel az a kérdés, hogy miért nem az oszcillációs, illetve oligo-oszcillációs viselkedés az általános, miért érvényes rájuk az egzotikus megjelölés. Az a benyomásom, hogy rengeteg reakcióra teljesülnek az egzotikus viselkedés mechanisztikus feltételei, azaz a köztitermékek koncentrációját leíró differenciálegyenletrendszernek tetszőlegesen megválasztott kezdeti koncentrációk, illetve tetszőlegesen kiválasztott paraméterkészlet esetén van periodikus megoldása. Úgy látszik azonban, hogy a természetben fellelhető rendszerek paraméterkészletének abszolút és relatív értékei olyan tartományba esnek, hogy csak ritkán észlelhető az "egzotikus" viselkedés, bár nem kétséges, hogy az oszcillációs reakciók, elsősorban az életfolyamatok szabályozása szempontjából, meghatározó jelentőségűek. A reakciókinetika tudománya minden bizonnyal sokkal nehezebben indulhatott volna fejlődésnek, ha az "egzotikus" viselkedés lenne az általános, és, amit még ma is általánosnak tartunk, lenne a kivételes.

Irodalom

1. Popper, Karl E.: The Logic of Scientific Discovery, Hutchinson, London, 1959.
2. Polányi, Michael: Personal Knowledge, Harper and Row, New York, 1958.
3. Yatsimirskii, K. B., Budarina, A. N.: Kinetika i Kataliz 9, 422 (1968).
4. Dózsa L., Beck M. T.: Inorg. Chim. Acta 4, 219 (1970).
5. Dózsa L., Szilassy T., Beck M. T.: Inorg. Chim. Acta 23, 29 (1977).
6. Ferranti, F., Indelli, A., Secco, F., Luccarelli, M. G.: Gazzetta Chim. ital. 102, 125 (1972).
7. Dózsa L., Szilassy I., Beck M. T.: Inorg. Chim. Acta 17, 147 (1976).
8. Emmeish, S. S., Howlett, K. E.: Can. J. Chem. 58, 159 (1980).
9. Nagaishi, T., Nozaki, S., Matsumoto, M., Yoshinaga, S.: J. Japan Chem. Soc. 19, 72 (1980).
10. Beck M. és Rábai Gy.: Kémiai Közlemények, 68, 116 (1988).
11. Lengyel I., Gáspár V., Beck M. T.: J. Phys. Chem. 92, 137 (1988).
12. Beck M.: Komplexyegyensúlyok Kémiája, Akadémiai Kiadó, Budapest 1965, 57. o.; Chemistry of Complex Equilibria, Van Nostrand, London, 1970, p. 107.
13. Gróh Gy., Szelestey Gy.: Z. Anorg. Allg. Chem. 162, 333 (1927).
14. Rábai Gy., Bazsa Gy., Beck M. T.: J. Amer. Chem. Soc. 101, 6746 (1979).
15. Rábai Gy., Bazsa Gy., Beck M. T.: Int. J. Chem. Kin. 13, 1277 (1981).
16. Gáspár V., Showalter, K.: J. Amer. Chem. Soc. 109, 4869 (1987).
17. Beck M. T., Rábai Gy.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1687 (1982).
18. Rábai Gy., Beck M. T.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1669 (1985).
19. Rábai Gy., Beck M. T.: J. Phys. Chem. 92, 2804 (1988).
20. Rábai Gy., Beck M. T.: J. Phys. Chem. 92, 4831 (1988).

HIDROGÉNATOM-TRANSZFER REAKCIÓK EGY SAJÁTOS TÍPUSÁNAK KINETIKAI VIZSGÁLATA

BÉRCES TIBOR
a kémiai tudomány doktora

DEMETER ATTILA, LÁSZLÓ BARNA

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete,
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.)

Az előadásom témája a hidrogénatom-transzfer reakciók kinetikája. A választást ennek a reakciótípusnak a kivételes fontossága és a rendelkezésre álló kiterjedt kísérleti és elméleti információ indokolja. Kérdés azonban, hogy mi újat lehet még mondani a hidrogénatom-transzfer reakciókról? Részletesebb vizsgálódásból kitűnik, hogy az egyszerű



atomtranszfer vagy ahogy manapság mondják, a metatetikus vagy metatézis reakciókról ismereteink korántsem teljesekek.

A metatézis reakciók klasszikus esete az, amikor egy szabad gyök reagál egy molekulával, miközben egy hidrogénatom átvándorol a molekuláról a szabad gyökre. Példaképpen egy alkoxilgyök és egy alkohol molekula reakcióját mutatom be:



Ha R = fenil csoport, akkor

$$\Delta H_{298}^0 = 20,9 \text{ kJ mol}^{-1}; k_{298} = 1,0 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
$$\log(A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8,0; E_A = 17,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

A reakció közel termoneutrális, "normális" A-faktossal rendelkezik és az aktiválási energia néhány kcal mol⁻¹ [1].

Az atom-transzfer reakciók egy következő típusát képviselik azok a reakciók, amelyekben egy telítetlen triplétt molekula, pl. egy triplétt karbonil molekula absztrahál hidrogénatomot az alkoholoról:



Ha R fenil csoport, akkor

$$\Delta H_{298}^0 = -98,3 \text{ kJ mol}^{-1}; k_{298} = 2,3 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\log(A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8,4; E_A = 15,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Az atomtranszfer ez esetben jelentős energiafelszabadulással jár. Az Arrhenius-paraméterek hasonlóak az előbb tárgyalt alkoxilgyök-reakció paramétereire [2]. Ez nem meglepő, mivel a triplétt állapot egy biradikálisnak is tekinthető, amelyben az eredeti C=O kettőskötés felnyílt és formálisan úgy vehető, mintha az egyesekötésű O-atom körül hét elektron helyezkedne el. Ezért a triplétt karbonil molekula hasonlóan reagál, mint az alkoxilgyök.

A következő kérdés az, hogy az alapállapotú karbonil molekula és izopropil alkohol között végbemegy-e metatézis reakció. Az ilyen hidrogénatom-transzfer folyamat a jól ismert szabadgyök diszproporciálások megfordított folyamata lenne:



Ha R fenil csoport, akkor

$$\Delta H_{298}^0 = 191,2 \text{ kJ mol}^{-1}; k_{298} = 4 \times 10^{-29} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\log(A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 10,1; E_A = 220,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Malwitz és Metziger [3] kimutatták, hogy az analóg reakció szubsztituált benzaldehid és izopropil alkohol között valóban lejátszódik. Kinetikai adatokat adnak meg, amelyekből a fent megadott Arrhenius-paraméterek megbecsülhetők. Ezek alapján úgy tűnik, hogy 200–250 °C hőmérsékleten, alapállapotú karbonilmolekula részvételével olyan sebességgel játszódhat le a termikus metatézis reakció, amely képes reakcióláncokat indítani és hosszú láncok esetén jelentős átalakulást előidézni. A kutatások igazolták, hogy megfelelő feltételek mellett a hidrogénatom-transzfer két alapállapotú molekula részvételével is végbemegy.

Ezek után kézenfekvő feltételezni, hogy alapállapotú karbonil vegyület a dimetil-hidroximetil (dimetil-ketil) szabadgyökről már alacsonyabb hőmérsékleten, esetleg szobahőmérsékleten is képes hidrogénatomot absztrahálni.



Ha R fenilcsoport, akkor

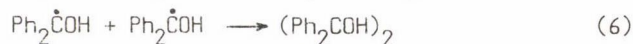
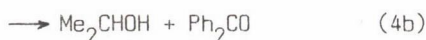
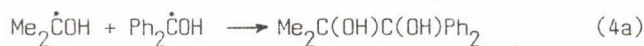
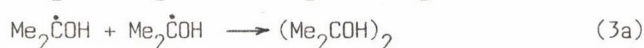
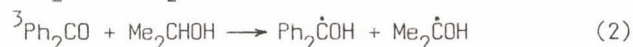
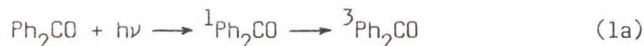
$$\Delta H_{298}^0 = 79,1 \text{ kJ mol}^{-1}; k_{298} = 5,5 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\log(A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8,5; E_A = 20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

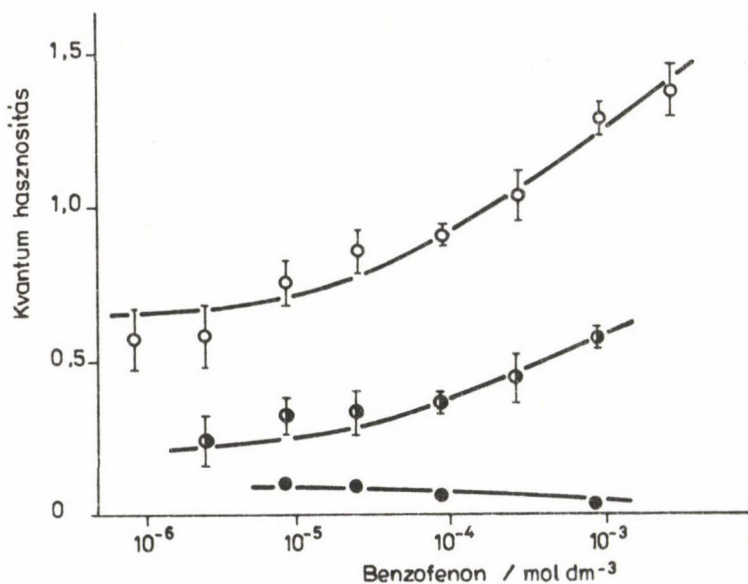
Ez a reakció a hidrogénatom-transzfer reakciók egy sajátos típusának tekinthető, mivel a klasszikus metatézis reakcióktól eltérően itt a támadó részecske nem szabadgyök, hanem egy karbonilmolekula és a hidrogén-donor nem molekula, hanem szabadgyök. A reakció szobahőmérsékleten valóban lejátszódik, mint ezt kísérletileg igazolnunk sikerült. A reakció hajtóereje nyilvánvalóan az a tetemes reakcióhő, amely a folyamatban felszabadul.

A reakció kinetikáját részletesen vizsgáltuk a benzofenon és izopropil alkohol között lejátszódó fotoredukciós folyamat kutatása során [4]. Lézer villanófény fotolízis és tranziens abszorpciós technika alkalmazásával megállapítottuk, hogy a fotoredukció az I. skémában felvázolt mechanizmus szerint megy végbe és meghatároztuk az egyes elemi lépések sebességi együtthatóit:

I. skéma



Az (5) reakció a kérdéses sajátos metatézis reakció, amelyben egy ún. alifás ketilgyök konvertálódik egy aromás ketilgyökké és ezáltal lényegesen megváltoztathatja a fotoredukciós folyamat termékösszetételét. A reakcióskéma szerint az (5) reakció verseng az alifás ketilgyökökért a gyök másféle bimo-



1. ábra. Kvantumhasznosítási tényezők függése a benzofenon-koncentrációtól.
○: benzofenon-fogyás; ●: benzopinacol-képződés; ■: p-LAT-képződés

lekulás eltűnési reakcióival. Látható, hogy ez a reakció-kompetíció a benzofenon-koncentráció megváltozásával vagy a fényintenzitás változtatásával befolyásolható. Mi az előbbi utat választottuk. Mértük a benzofenon-fogyás és a benzopinacol-képződés kvantumhasznosítási tényezőjét a benzofenon-koncentráció függvényében. Az acetonitril közegben végzett stacioner fotolízis mérési eredményeit bemutató 1. ábráról jól látható, hogy a benzofenon-koncentráció növelésével — a mechanizmus alapján vártakkal összhangban — növekszik mind a benzofenon-fogyás, mind a benzopinacol-képződés kvantumhasznosítási tényezője.

A rendelkezésünkre álló mechanizmus és az ismert sebességi együtthatók felhasználásával modell-számításokat végeztünk [4], amelyek eredményeit a folyamatos vonallal kihúzott görbék mutatják. A számításokban az (5) reakció kivételével valamennyi elemi lépés sebességi együtthatóját a független kísérletekben meghatározott értékeken rögzítettük, míg az (5) reakció paramétereit optimalizáltuk. Ennek során a k_5 sebességi együtthatóra $k_5 = (7,5 \pm 0,8) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket nyertünk szobahőmérsékleten, amellyel a kísérleti eredményeket jól leíró kvantumhasznosítási tényezők számíthatók a három nagyságrendnyi benzofenon koncentráció-tartományban.

MOLIBDÉN MINT O-ÁTVIVŐ KATALIZÁTOR.

MOLIBDÉN(VI)-PEROXIDOK

CSÁNYI LÁSZLÓ J.

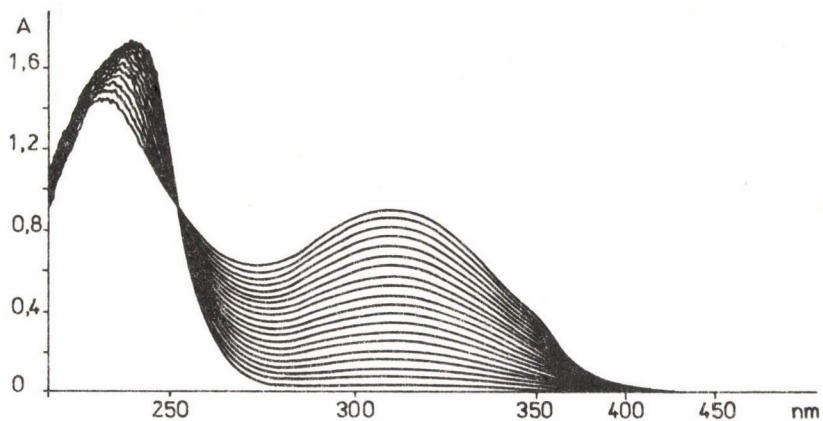
a kémiai tudomány doktora

(József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged)

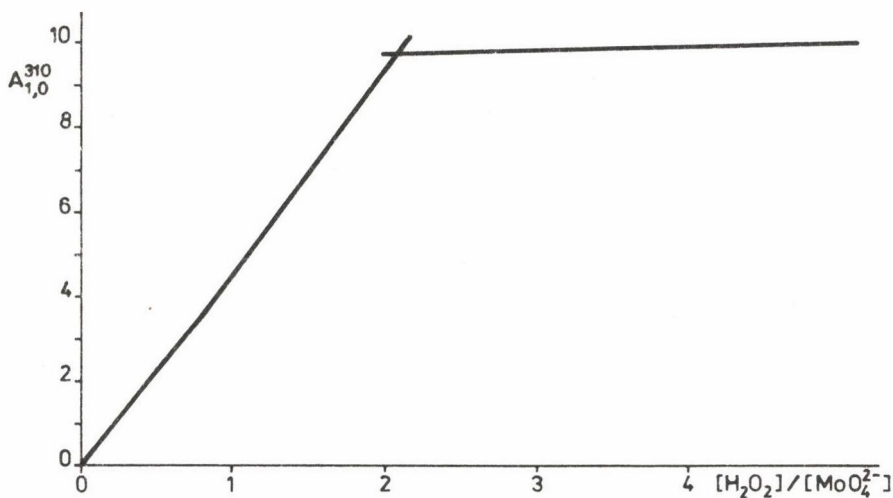
A molibdenátot és komplexeit széles körben használják katalizátorként a szénhidrogének és származékaik hidrogén-peroxiddal történő oxidációs reakcióiban. Alkalmazása azért kedvező, mert jó kémiai szelektivitása mellett regio- és enantio-szelektivitással is rendelkezik. Ezért meglepő, hogy mily keveset tudunk a molibdén(VI) peroxidjainak kémiájáról; ismereteink olykor pontatlanok és csak ritkán kvantitatívak. Előadásom néhány újabb adattal kíván hozzájárulni a semleges és lúgos közegben képződő molibdén(VI)-peroxidok kémiájához.

Tudjuk azt, hogy ha semleges molibdenát oldathoz bármily kevés (ugyan-csak semlegesített) hidrogén-peroxid oldatot adunk, a pH azonnal növekedni kezd. Ez a H^+ -ionokat fogyasztó folyamat méréseink szerint $[H_2O_2]/[MoO_4^{2-}] = 1,8$ molarányig tart; ezt túllépve a pH csökken. Ez utóbbi H^+ -ionokat termelő szakaszban színváltozás is megfigyelhető: a kezdeti világos sárga szín vörös-barnás árnyalatot vesz fel, megfelelően tömény molibdenát oldatok esetében.

Ezeket a tapasztalatokat felhasználva, ha állandó molibdenát koncentrációt és állandó pH-t (pH 7 közelében) biztosítva emeljük a hidrogén-peroxid koncentrációját és rendre felvesszük az oldatok spektrumát, egy olyan görbesereghez jutunk (1a. ábra), amely egyetlen domináló reakciótermék képződését bizonyítja. Ha a $[H_2O_2]/[MoO_4^{2-}]$ molarány függvényében felrajzoljuk a 310 nm-nél jelentkező abszorpciós maximumban mért abszorbancia értékeket, egy 2 : 1 molaránynál vízszintesbe hajló görbét kapunk (1b. ábra), amely egy diperoxomolibdenát komplex képződését mutatja mintegy 10-15-szeres ligandum feleslegig. A kapott görbe kezdeti meredeksége valamivel kisebb, mint a nagyobb $[H_2O_2]/[MoO_4^{2-}]$ molarányoknál, ami jelzi azt, hogy kisebb ligandum koncentrációknál egy kevésbé színes 1 : 1 komplex is képződik.

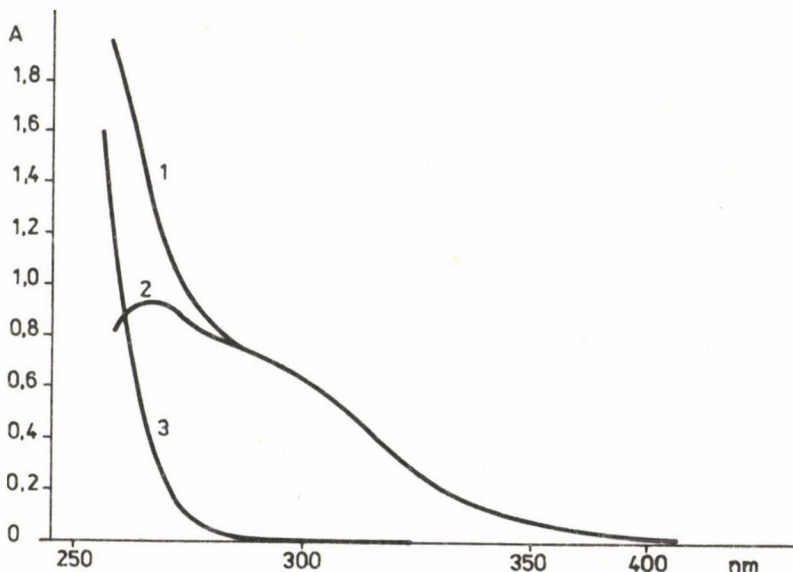


1a. ábra. Molibdenát oldatok abszorpciós spektruma a hidrogén-peroxid növekvő koncentrációja mellett, állandó pH-n. Az egyes pufferolt oldatok $2,00 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ -ot és $0,2, 0,4 \dots 4,00 \text{ cm}^3$ kénsavra nézve $0,025 \text{ M}$ koncentrációjú $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ -ot tartalmaztak. $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}] > 2$ mólarányok esetén a nagyobb ligandum koncentrációt további, de kénsavat nem tartalmazó $0,1 \text{ M H}_2\text{O}_2$ -dal állítottuk be. Kezdeti térfogat $20,00 \text{ cm}^3$, $0,04 \text{ M}$ foszfát puffer pH $6,7$, rétegvastagság: 1 cm



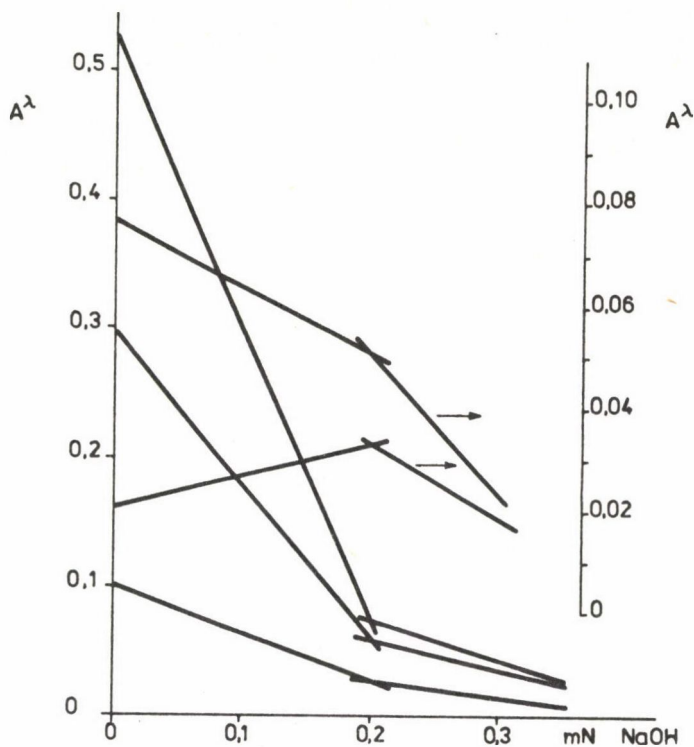
1b. ábra. Az elnyelési maximumban mért abszorbanca ($A_{1,0}^{310}$) a $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ mólarány függvényében. pH = $6,7$

A sárga színű és semleges diperoxo-molibdenát oldat lúg hatására színtelenedik. A teljes színtelenedés pH 10 körül következik be. Az irodalom szerint [1, 2] a színtelenedés annak tulajdonítható, hogy lúg hatására a diperoxo-molibdenát összetevőire esik szét. Ezen feltételezés ellenőrzése során



2. ábra. A peroxo-molibdenát és a reagensek additív spektruma kétrekeszes küvettában mérve, rétegvastagság 0,437 cm/rekesz. A küvetta: a) rekesz: $5,8086 \times 10^{-3}$ M Na_2MoO_4 + $8,44 \times 10^{-3}$ M H_2O_2 + 0,082 mM NaOH, pH = 10,71; b) rekesz: vízzel töltve. B küvetta: a) rekesz: $5,8086 \times 10^{-3}$ M H_2O_2 pH = 10,71-re állítva, b) rekesz: $8,44 \times 10^{-3}$ M H_2O_2 pH = 10,71-re állítva.
1. görbe: A küvetta vízzel szemben; 2. görbe: A küvetta B küvettával szemben; 3. görbe: B küvetta vízzel szemben

azt találtuk azonban, hogy egy pH = 10,7 lúgosságú, teljesen színtelennek látszó oldat spektruma lényegesen eltér az összetevők additív spektrumától a közeli ultraibolya spektrum-tartományban (2. ábra), ami jelzi azt, hogy egyedül az összetevőkre történő széteséssel nem értelmezhető a lúgosítás hatására bekövetkező "elszíntelenedés". Megfelelőbb magyarázat keresése céljából különböző hullámhosszak mellett spektrofotometriásan követtük egy 2 : 1 összetételű semleges diperoxo-molibdenát oldat lúggal való titrálását. A 3. ábrán látható, hogy rövidebb hullámhosszakon különböző meredekségű L-típusú titrálási görbe nyerhető, míg 450 nm-nél, ill. ennek közelében egy fordított V-típusú görbét kapunk. Ennek értelmezése céljából kísérletet tettünk a nagy ligandum koncentrációknál megfigyelhető tetraperoxo-molibdenát spektrumának felvételére. 10–150 molarány tartományban azonban csak monoton emelkedő és egyetlen maximummal bíró abszorpciós görbét kapunk. Ezek a görbék emlékeztetnek a diperoxo komplex spektrumára, azzal az eltéréssel, hogy már 480 nm-től kezdve tapasztalható elnyelés és a 310 nm maximum kissé eltolódott a rövidebb hullámhosszak felé. $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}] > 150$ tartományban a 4. ábrán lát-

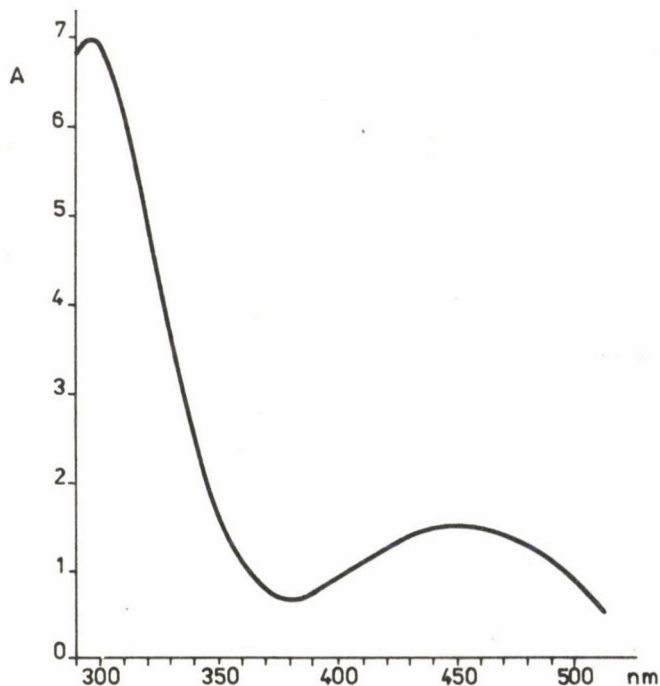


3. ábra. Diperoxo-molibdenát oldat lúggal való titrálása spektrofotometriás követéssel. A kezdeti $20,00 \text{ cm}^3$ térfogatban jelen van $0,20 \text{ mM Na}_2\text{MoO}_4$ és $0,40 \text{ mM H}_2\text{O}_2$, kezdeti $\text{pH} = 7$, mérőoldat: $0,21415 \text{ M NaOH}$, rétegvastagság 1 cm .
 (x): $A^{390} \times 0,2$; (*): $A^{360} \times 0,2$; (o): $A^{330} \times 0,04$; (e): $A^{410} \times 0,5$; (e): A^{450}

ható spektrumot nyerhetjük: 450 nm -nél egy laposabb, 296 nm -nél egy meredekebb maximum figyelhető meg, 380 nm körül pedig egy elnyelési minimum alakul ki. 450 nm -nél csak a tetraperoxo-molibdenát mutatkozott színesnek. Visszatérve a fordított V-alakú titrálási görbék kérdésére, az előbbieket alapján azt mondhatjuk, hogy 450 nm -nél az abszorbancia növekedés a diperoxo-molibdenátnak lúg hatására tetraperoxo-molibdenáttá való átalakulása következtében áll elő:



Ami pedig az utóbbi titrálási görbék leszálló ágát illeti, ennek magyarázatához az 5. ábra szolgálhat útbaigazítással. A tetraperoxo-molibdenát képződése ugyanis erős pH -függést mutat $\text{pH} 10$ körüli maximummal (5. ábra). A maximum azáltal jön létre, hogy a tetraperoxo komplex H^+ -ionokat termelő fo-



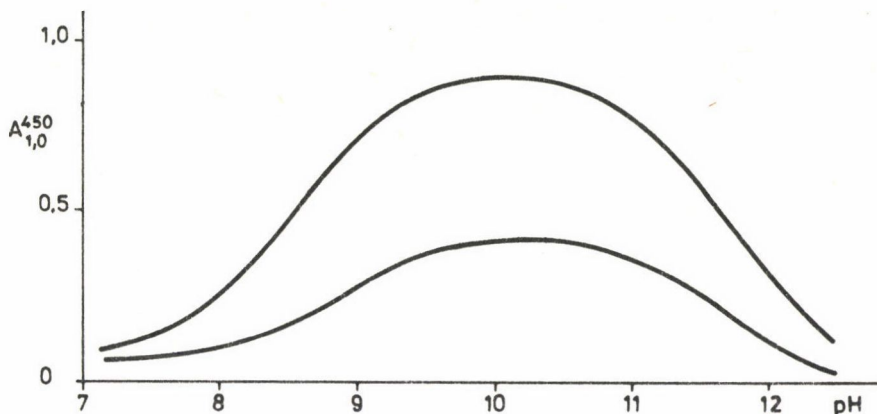
4. ábra. A molibdenát abszorpciós spektruma nagy hidrogén-peroxid felesleg jelenlétében.
 $5,249 \times 10^{-3}$ M Na_2MoO_4 + 2,66 M H_2O_2 , pH = 7,45, rétegvastagság 1,0 cm

lyamatban képződik, és ezért ezt a reakciót az oldat lúgosítása elősegíti. A további lúgosítás viszont gátolja a tetraperoxo komplex képződését, mert egyfelől a kevésbé peroxidált molibdenát prekursorok képződése visszaszorul (H^+ -ionokat fogyasztó reakciók), másfelől pH 10 felett a ligandum aktív formájának, a nem disszociált H_2O_2 molekulának a koncentrációja rohamosan csökken a



savi disszociáció előtérbe jutása következtében ($\text{pK}_{\text{sav}} = 11,6$).

A viszonylag széles koncentrációtartományban végzett vizsgálatok során kapott spektrális információk birtokában — lépcsőzetes peroxidálódást feltételezve — kísérletet tettünk az egyes peroxokomplexek stabilitási állandóinak meghatározására. A legkisebb hibanégyzetek módszerével végezve a számítást, a kísérleti és a számított abszorbancia adatok legjobb egyezését az alábbi paraméterek mellett kaptuk:

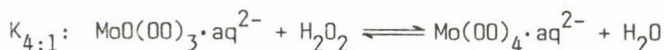
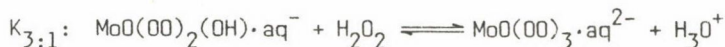
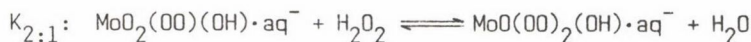


5. ábra. A tetraperoxo-molibdenát komplex képződése ($A_{1,0}^{450}$) a pH függvényében. Feltételek: (●) pontok: 0,01 M Na_2MoO_4 + 0,201 M H_2O_2 ; (+) pontok: 0,01 M Na_2MoO_4 + 0,095 M H_2O_2 , rétegvastagság 1,00 cm

$$K_{1:1} = (9,12 \pm 0,67) \times 10^{-7}, \quad K_{2:1} = (2,68 \pm 0,17) \times 10^5,$$

$$K_{3:1} = (1,26 \pm 0,06) \times 10^6, \quad K_{4:1} = (1,58 \pm 0,02).$$

A definiáló egyensúlyok pedig a következők:



Megemlítjük, hogy a fenti modellt kiegészítettük a diperoxo-molibdenát dime-
rizációs egyensúlyának a felvételével:



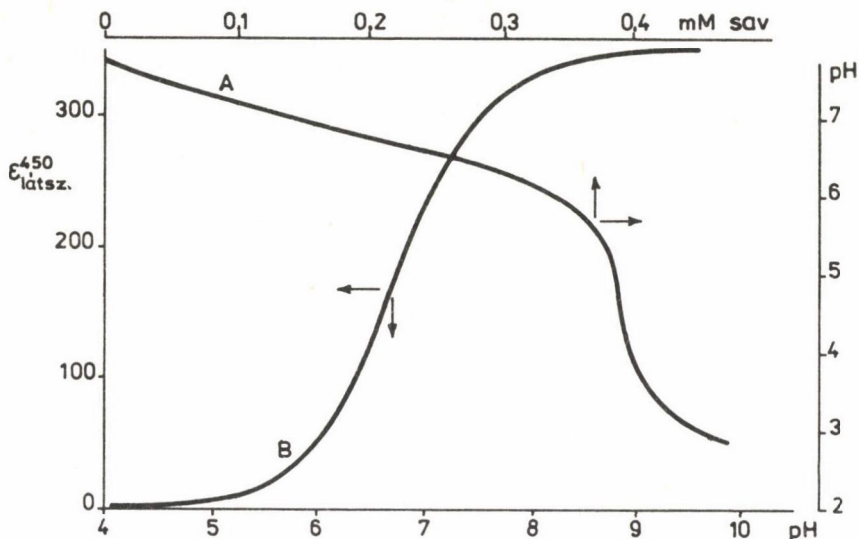
mert korábban azt találták, hogy a tetraperoxodi-molibdenát kristályos álla-
potban dimer [3]. Az új modell szerint végzett számítás az előbbi stabilitá-
si állandók értékét alig változtatta meg, míg $K_{4:2}$ állandó ($0,0195 \pm 0,05$)
értékűnek adódott, ami azt jelenti, hogy az itt alkalmazott kísérleti felté-
telek mellett a dimer koncentrációja nem éri el a teljes molibdenát koncent-
ráció 10^{-4} %-át, azaz figyelmen kívül hagyható.

1. táblázat

Molibdenát oldatok fényelnyelésének változása a hidrogén-peroxid koncentráció függvényében
Kísérleti feltételek: 0,002 M Na_2MoO_4 ; 0,05 M, karbonát puffer, rétegvastagság: 1 cm

| pH | $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ | A^{450} | A^{380} | A^{450}/A^{380} |
|-------|--|-----------|-----------|-------------------|
| 10,02 | 8,99 | 0,030 | 0,470 | 0,064 |
| 10,09 | 9,04 | 0,030 | 0,430 | 0,070 |
| 10,08 | 14,08 | 0,046 | 0,700 | 0,066 |
| 10,09 | 22,97 | 0,130 | 0,977 | 0,133 |
| 10,08 | 33,63 | 0,202 | 1,068 | 0,189 |
| 9,91 | 33,99 | 0,250 | 1,090 | 0,229 |
| 10,08 | 53,22 | 0,362 | 1,160 | 0,312 |
| 10,08 | 99,70 | 0,640 | 1,250 | 0,512 |
| 9,99 | 498,99 | 2,749 | 0,922 | 2,981 |
| 9,94 | 508,06 | 2,783 | 1,006 | 2,766 |
| 7,45 | 506,64 | 2,347 | 1,082 | 2,169 |
| 8,03 | 512,92 | 2,751 | 1,166 | 2,359 |
| 7,99 | 1267,80 | 2,872 | 1,284 | 2,236 |

A számítások során kapott adatok szerint a monoperoxo-molibdenát komplex nem lényeges összetevője ($< 0,5\%$) az egyensúlyi rendszernek. Az 1:1, a 2:1 és 4:1 komplexek képződését a bemutatott spektrumok egyértelműen bizonyítják. A 3:1 összetételű komplex viszont nem rendelkezik szelektív fényabszorpcióval. Fellelésére azonban elég meggyőzően következtethetünk az 1. táblázatba foglalt adatok segítségével. Nagy ligandumkoncentrációk esetén és pH 10 oldatban a tetraperoxo komplex az uralkodó anyagfajta. Ilyenkor az A^{450}/A^{380} abszorbancia-hányados értéke kb. 3, azaz 380 nm-nél a 4:1 komplex fényelnyelése 1/3-a a 450-nél mért értéknek. Kis $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ molarányoknál viszont jóval kisebb elnyelési viszonyszámot találunk ($\sim 0,07$). Az említettek miatt a 380 nm-nél tapasztalt nagy fényelnyelés nem származhat a 4:1 komplextől. A 2:1 komplex esetében pH = 10-nél a moláris abszorbancia csak $8-9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ értékű, azaz a 380 nm-nél észlelt fényelnyelésnek legfeljebb 1/25-e származhatna a 2:1 komplextől, még akkor is, ha feltételeznénk, hogy a teljes molibdén(VI) mennyiség 2:1 komplexben lenne jelen. Mivel az 1:1 komplex a 2:1 komplexnél színtelenebb és mennyisége is csekély, továbbá mert a 4:1 komplexnél több peroxidot tartalmazó komplex nem képződik, el kell fogadnunk, hogy a 380 nm-nél észlelt nagy fényelnyelés döntően a 3:1 komplextől származik. A táblázat utolsó oszlopának adatai ezt a következtetést támasztják alá: a $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ molarány növelésével A^{450}/A^{380} hányados növekszik, mivel ilyenkor a 3:1 komplex a ligandum növekvő feleslege hatására egyre nagyobb mértékben alakul át 4:1 komplexszé. Közvetett bizonyítékként említhető meg, hogy a 3:1 komplex felvétele nélkül nem írható le a



6. ábra. A tetraperoxo-molibdenát látszólagos moláris abszorpciájának és a pH-nak a változása ásványi savval való titrálás közben.

Feltételek: 0,02099 M Na_2MoO_4 + 2,60 M H_2O_2 , kezdeti térfogat 20,00 cm^3 , titráló oldat: 0,10797 M H_2SO_4 . A) görbe: pH változás az adagolt sav mM-ok függvényében; B) görbe: ϵ_{450} látsz. változása az oldat pH-jának függvényében. Folytonos vonallal kihúzott görbék a stabilitási állandók segítségével számított ϵ_{450} és pH értékeket jelentik

4:1 komplex koncentrációjának a pH-tól maximum görbe szerinti függése (ld. 5. ábra); sőt akkor sem kapunk maximumot, ha feltételezzük ugyan a 3:1 komplexet, de a H^+ -ion termelést nem ennél a lépésnél (ld. egyenlet), hanem a 4:1 komplexszel kapcsolatban vesszük fel.

Még egy kérdést kívánok röviden érinteni. Dedman és munkatársai [4] észlelték, hogy a tetraperoxo-molibdenát mólónként 1 mól savat fogyaszt és ezt a reakciót a 4:1 komplex részleges protonálódásának tulajdonították:



és meghatározták a feltételezett folyamat egyensúlyi állandóját. Méréseink szerint a szerzők megfigyelése helyes (ld. 6. ábra), de tapasztalataink más magyarázatot követelnek. Megfigyeltük ugyanis, hogy a sav-fogyasztással párhuzamosan csökken a 4:1 komplex koncentrációja és a "protonálódás" befejeződésekor (pH 4-5 között) a tetraperoxo komplex teljesen eltűnik az oldatból. A tetraperoxo komplex elbomlik, de helyette kvantitatíven megkapjuk a diperoxo-molibdenátot, azaz sav hatására az alábbi folyamat játszódik le:



A 6. ábrán a kísérleti adatokon kívül feltüntettük a meghatározott stabilitási állandók, valamint a hidrogén peroxid savi disszociációs állandója segítségével számított $\varepsilon_{\text{látsz.}}^{450}$ és pH adatokat is (folytonos vonallal kihúzott görbék). Látható, hogy a számított és mért adatok kielégítően (4-8%) egyeznek. Ez alapján reméljük, hogy e kvantitatív adatok birtokában a szénhidrogén oxidációk során kapott kísérleti eredményeket is pontosabban fogjuk tudni értékelni.

A szerző köszönetét fejezi ki Dr. Horváth István egyetemi adjunktusnak a számolásokban való közreműködéséért, valamint Karvaly Gellértné technikusnak a mérések végrehajtásához nyújtott értékes segítségért.

Irodalom

1. J. A. Connor, E. A. V. Ebsworth, Peroxy Compounds of Transition Metals, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., eds. H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Academic Press, New York-London, 1964.
2. H. Mimoun, I. Serre de Roch, L. Sajus, Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 1481.
3. R. Stomberg, Acta Chem. Scand., 1968, 22, 1076.
4. A. J. Dedman, T. J. Lewis, D. H. Richards, J. Chem. Soc., 1963, 2456.

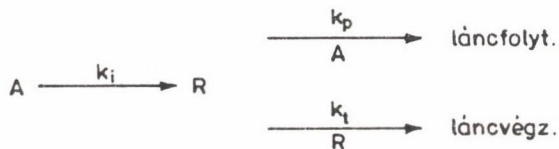
AUTOINHIBIÁLT FOLYAMATOK KEZDETI SEBESSÉGÉRŐL

HUHN PÉTER
a kémiai tudomány doktora

A propán termikus bomlása során propilén és etilén keletkezik, mindkettő inhibiálja a bomlás láncreakcióját. Dombi András munkatársam számára jelentett nem csekély gondot annak mérlegelése, hogy az inhibeálatlan reakció sebessége meghatározható-e? Tájékoztató mérései ugyanis arra mutattak, hogy 1%-os konverzió olefin-produkciója már jól észrevehető sebességcsökkenést eredményez, úgyhogy a 0,2–0,5%-os konverziótartományon belüli mérésekre kell berendezkedni. Ebben a tartományban viszont az az aggály merült fel, hogy a folyamat még nem jutott el eléggé a kvázi-stacionárius szakaszba, s a $-\Delta c/\Delta t$ hányadosokkal közelített sebesség a c vs t görbe kezdeti nem-linearitása folytán félrevezető lehet.

Az aggályt empirikusan megoldani látszott az a körülmény, hogy a szóban forgó c vs t ábrázolás a néhány tized %-os konverzió-tartományban meglehetősen meggyőző linearitást mutatott, abban sem az indukciós periódusra utaló konvexitás, sem a termék-inhibícióra utaló konkávitás nem mutatkozott. Érdeemes mégis megkísérelni annak felderítését, hogy az autoinhibiált folyamatok mechanizmusának milyen sajátosságán múlik ez az egyszerű viselkedés.

A Szabó professzor által a láncreakciók kinetikai kezelésére javasolt néglépcsős mechanizmus el nem ágazó esetre felvehető



sémájából $[A] = c$ és $[R] = r$ koncentráció-jelölésekkel a

$$\frac{dr}{dt} = 2k_1c - 2k_t r^2 \quad (1)$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_p c r \quad (2)$$

kinetikai egyenletek állapíthatók meg, s ez

$$-\frac{dr}{dc} = \frac{2k_1c - 2k_t r^2}{k_p c r}$$

alakra hozva $\frac{r^2}{c}$ helyén új változó bevezetésével könnyen megoldható. A megoldás $\frac{c}{c_0} = x$ változóval és $\frac{4k_t}{k_p} - 1 = \kappa$ jelöléssel

$$r = \sqrt{\frac{k_1 c_0}{k_t - \frac{1}{4} k_p}} \sqrt{x} \sqrt{1 - x^\kappa}$$

alakban adható meg. Ezzel (2) szerint a folyamat sebességi egyenlete

$$k_p \sqrt{\frac{k_1 c_0}{k_t - \frac{1}{4} k_p}} t = \tau \text{ változóval}$$

$$v = -\frac{dx}{d\tau} = x^{3/2} \sqrt{1 - x^\kappa} \quad (3)$$

Az ebben megfogalmazott kinetika (a kémiai viszonyok között megvalósuló $k_t \gg k_p$ nagyságviszonynál fogva) $x \rightarrow 0$ folytán a stacionárius

$$-\frac{dx}{dt} = x^{3/2} \quad (3_s)$$

kinetikához közeledik — annál gyorsabban, minél nagyobb κ értéke.

Egyszerű számolással megállapítható, hogy a (3) szerint előállított sebességnek maximuma van, ha

$$x = \xi_m = \left(\frac{3}{\kappa + 3}\right)^{1/\kappa}$$

Ennek a ξ_m értéknek kell a 0,5%-os konverzió-tartománynak meglehetősen az elején elhelyezkednie, hogy elég hosszú mérési tartományban a közel kvázi-stacionárius kinetika szolgáltatssa a sebesség $-\Delta c/\Delta t$ közelítéseit. A mellékelt numerikus összetetésből látszik, hogy a $\kappa = 4 \cdot 10^4$ értéknél a 0,2%-os

konverzióknak megfelelő $1 - x = 0,002$ érték is mintegy 8-szorosa ($1 - \xi_m$)-nek, $x = 10^4$ esetén már csak 0,5%-os konverzió esetén számolhatunk a maximális sebességhez tartozó konverziónál körülbelül ennyire hosszabb mérési tartományra. Szembetűnő a romlás x további csökkenésével.

1. táblázat
 ξ_m x -függése

| | | | | | |
|---------|--------|--------|--------|----------|-----------|
| x | 400 | 1000 | 4000 | 10000 | 40000 |
| ξ_m | 0,9851 | 0,9942 | 0,9982 | 0,999189 | 0,9997626 |

A (3) sebességi egyenlet integrálása

$$\tau = \int_x^1 \frac{1}{\xi^{3/2} \sqrt{1 - \xi^x}} d\xi \quad (4)$$

útnál lehetséges, ez numerikusan jobb becslést enged meg a (3) tranziens és a (3_S) stacionárius kinetika közötti eltérés mértékére. Valóban, a tranziens és a stacionárius kinetikához tartozó átlagos sebességek relatív eltérését adó

$$\frac{\tau_{12} - \tau_{s,12}}{\tau_{12}} = \frac{\int_{x_2}^{x_1} \frac{1}{\xi^{3/2} \sqrt{1 - \xi^x}} (1 - \sqrt{1 - \xi^x}) d\xi}{\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\xi^{3/2} \sqrt{1 - \xi^x}} d\xi}$$

hányados az integrálszámítás középértéke szerint az $1 - \sqrt{1 - x^x}$ különbségnek valamely x_1 és x_2 közé eső helyhez tartozó értéke. Ha ebben $x_1 = 1$ mellett x_2 gyanánt az előbbi $x = \xi_m$ helyet szerepeltetjük, akkor ez a hiba $\xi_m^x = \frac{3}{x+3}$ szerint kisebb lesz az

$$1 - \sqrt{1 - \frac{3}{x+3}} = 1 - \left(1 + \frac{3}{x}\right)^{-1/2} \approx \frac{3}{2x}$$

értéknél, %-osan tehát $\frac{150}{x}$ -nél kisebb. Sőt már a körülbelül fele ekkora konverzióknak megfelelő $x = \sqrt{\xi_m}$ konverziótól kezdve is

$$\frac{\tau - \tau_s}{\tau} < 1 - \sqrt{1 - \sqrt{\frac{3}{x+3}}} \approx 1 - \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{x+3}}\right) \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{x}}$$

hibabecslés vezethető le, a jó mérési tartomány tehát a kisebb konverziók felé még ki is terjeszthető.

Ugyancsak tanulságos a (4) integrált alakból származtatható további következtetés is, amely $\tau - \tau_S$ előállítására irányul. (4) és (3_S) szerint a

$$\tau - \tau_S = \int_x^1 \frac{1}{\xi^{3/2}} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\xi^k}} - 1 \right) d\xi$$

különbség egy $\frac{1}{\sqrt{\xi}}$ tényező különválasztásával az integrálszámítás középérték-tétele szerint

$$\tau - \tau_S = \frac{1}{\sqrt{\xi^*}} \int_x^1 \frac{1}{\xi} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\xi^k}} - 1 \right) d\xi$$

alakra hozható, s ennek integrálása $\sqrt{1-\xi^k} = u$ helyettesítéssel expliciten elvégezhető. Ennek eredménye,

$$\tau - \tau_S = \frac{2}{x\sqrt{\xi^*}} \int_0^{\sqrt{1-x^k}} \frac{1}{1+u} du = \frac{2}{x\sqrt{\xi^*}} \ln(1 + \sqrt{1-x^k})$$

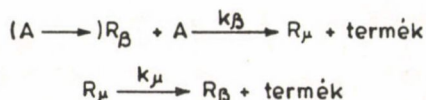
szerint a τ vs x és τ_S vs x ábrázolás $x = \xi_m$ után a praktikusán állandósult

$$\tau - \tau_S = \frac{2}{x\sqrt{\xi^*}} \ln 2 = \frac{\ln 4}{x}$$

eltolódást mutatja azon kívül, hogy innen kezdve a függvény is igen jó közelítéssel lineáris.

Az x vs τ ábrázolás praktikus felhasználása szempontjából ez azt jelenti, hogy a lineáris szakaszra alkalmazott egyenesillesztés tengelymetszetének kémiai jelentése is van. A τ -tengelyre eső metszet a $\frac{\ln 4}{x}$ hányadost jelent. Ennek x becslése, illetve a más úton nyert x -val való összevetés, tehát a belső konzisztencia megteremtése szempontjából lehet jelentősége.

A kinetikai kép valójában azonban nem ennyire egyszerű. A mechanizmus lánc



úgynevezett β - és μ -gyökök közvetítésével zajlik, s ennek következménye, hogy a láncok kifejlődését leíró (1) egyenlet helyére az

$$A \xrightarrow{k_i} 2R_\beta \quad \text{vagy} \quad R_\beta + R_\mu$$

iniciálási lehetőségek figyelembevételével

$$\frac{dr_\beta}{dt} = v_{iR_\beta} - v_\beta + v_\mu - 2k_{\beta\beta}r_\beta^2 - k_{\beta\mu}r_\beta r_\mu$$

$$\frac{dr_\mu}{dt} = v_{iR_\mu} + v_\beta - v_\mu - k_{\beta\mu}r_\beta r_\mu - 2k_{\mu\mu}r_\mu^2$$

kerül, vagy $(2k_i c, 0)$, vagy $(k_i c, k_i c)$ -vel a $(v_{iR_\beta}, v_{iR_\mu})$ sebességek helyén. Az ebből összeadással kapható

$$\frac{d(r_\beta + r_\mu)}{dt} = 2k_i c - 2(k_{\beta\beta}r_\beta^2 + k_{\beta\mu}r_\beta r_\mu + k_{\mu\mu}r_\mu^2)$$

sebességi egyenletet lehet a $v_\beta = v_\mu$ (azaz $k_{\beta\mu}r_\beta = k_{\mu\mu}r_\mu$) egyenlőség figyelembevételével $r_\mu = \frac{k_{\beta\mu}}{k_{\mu\mu}} c r_\beta = \lambda c r_\beta$ útján

$$\frac{d(1 + \lambda c)r_\beta}{dt} = 2k_i c - 2(k_{\beta\beta} + k_{\beta\mu}\lambda c + k_{\mu\mu}\lambda^2 c^2)r_\beta^2$$

alakra hozni, és ez a bal oldali differenciálás kifejtése és rendezése után vezet (1)-szerű sebességi egyenlethez — de c -től függő kifejezésekkel k_i és k_t helyén. Így úgy látszik, hogy előbbi következtetéseink útja járhatatlanná válik.

Ha ez így is van, mégis következtetni lehet a korábbi eredményből erre a bonyolultabb viselkedésre is. Kvalitatíve plauzibilis ez, ha megfontoljuk, hogy a jelen k_i és k_t együtthatók praktikusán $c = c_0$ -hoz tartozó kezdeti, vagy bármelyik, a konverzió-tartományba eső közbülső értékükkel helyettesíthetők, s akkor formailag is az előbbi eredmények nyerhetők. Kissé szigorúbb lenne ez a kvalitatív okoskodás annak megfontolásával, hogy k_i és k_t fajlagos változási sebessége legfeljebb fele a korábbi sebességmaximum meghatározásában szerepet vivő c változóénál, így az indukciós periódus kialakításában nem várható 50%-osnál nagyobb késleltetés.

Elméletileg explicit integráleroállításon alapuló következtetés is lehetséges volna, tudniillik az r és c közti jelen differenciálegyenlet is integrális. Ennek a korábbinál nehezebben kezelhető formulái miatt ezt a bizonyítást gyorsabb volt a numerikus megoldás-közelítés útjára terelni. Ez azt mutatta, hogy ξ_m és τ_m lényegében ugyanaz, mint ami a (3) és (4) formulák szerint várható. A viselkedés háttérében így is a $k_t \gg k_p = k_b$ nagyságviszony áll.

SZERKEZET ÉS OLDÓSZER HATÁSA AZ ALIFÁS KETONOK FOTOKÉMIAJÁBAN

MÁRTA FERENC
az MTA rendes tagja

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Bevezetés

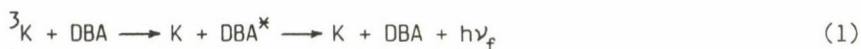
Bár az utóbbi másfél évtizedben jelentős előrehaladás történt az alifás karbonilvegyületek fotokémiai viselkedését meghatározó törvényszerűségek megismerésében [1], az oldószer és a karbonilvegyület szerkezetének, koncentrációjának hatásáról az irodalomban csak szórványos adatok találhatók. Encina és munkatársai azt tapasztalták, hogy γ -hidrogénatomot tartalmazó alifás ketonok fluoreszcencia-élettartama csökken az oldószer polaritásának növekedésével [2]. A megfigyelt csökkenést a Norrish II típusú fotokémiai primer folyamat sebességi koefficiense növekedésének tulajdonították. γ -hidrogénatommal nem rendelkező ketonok esetében a szerkezet hatásáról vannak adatok: ezen ketonok gerjesztett szingulett állapotának legjelentősebb fotofizikai primer folyamata, a szingulett-triplett átalakulás sebességi koefficiense csökken az α -szubsztitúció mértékének növekedésével [3]. Triplet karbonilmolekulák esetében mind az élettartam oldószer-függetlenségéről [4], mind pedig az oldószerfüggéséről [2], [5] jelentek meg közlemények.

Néhány évvel ezelőtt beszámoltunk a 2-pentanon fotofizikai és fotokémiai sajátosságainak koncentrációfüggéséről [1]. Ugyanebben a közleményben említettünk néhány előzetes eredményt, amelyek azt jelezték, hogy hasonló koncentrációfüggés szerepet játszhat egyéb ketonok fotokémiajában is, és a gerjesztett és alapállapotú ketonmolekulák kölcsönhatása függhet az oldószertől. A munka folytatásának eredményeként most α -helyzetben metil-szubsztituált acetonek szingulett és triplett élettartamának, valamint triplettképződési kvantumhasznosítási tényezőinek ketonkoncentráció- és oldószerfüggéséről nyert eredményeinket ismertetjük.

Kísérleti módszerek

A kísérleteket metil-etil-keton, metil-izopropil-keton és metil-tercier butil-keton különböző töménységű oldataival végeztük. Az oldatokat fluoreszkáló szennyezésektől és kioltó anyagoktól mentes oldószerekben készítettük, az oldatokat mérés előtt $1,3 \cdot 10^{-5}$ kPa maradék nyomásig levegőmentesítettük.

A fluoreszcencia-élettartamok mérése időkorrelált egyfotonszámláló be-
rendezéssel történt. A tripllett élettartamok meghatározására két módszert
alkalmaztunk. Egy mikroszekundum körüli vagy annál hosszabb tripllett keton-
élettartamok meghatározására használható a tripllett keton által szenzibili-
zált 9,10-dibróm-antracén-fluoreszcencia mérésén alapuló módszer [6], amely a



folyamatok lejátszódásán alapul (3K a tripllett ketont, DBA a 9,10-dibróm-
antracént jelöli). 1 μ s-nál lényegesen rövidebb tripllett élettartamoknál a
módszer nem alkalmazható, mert a DBA kis oldékonysága ($\approx 0,002$ mol dm^{-3}) mi-
att nem vihető be az (1) folyamatok elegendő mértékű lejátszódásához szüksé-
ges mennyiségben. Ilyen esetekben a tripllett keton kimutatására a rendszerbe
változó mennyiségben difenilt (DF) vittünk. DF jelenlétében lejátszódik a



energiaátviteli folyamat, és az ebben képződő 3DF tripllett difenil erős
tripllett-tripllett elnyelése folytán spektrofotometriásan mérhető. A vizsgá-
landó triplletteket úgy állítottuk elő, hogy a keton-DF oldatokat xenonklo-
rid excimer lézer fényimpulzusaival (308 nm) gerjesztettük. A tripllett DF
koncentrációját a lézerfényre merőleges irányban 370 nm-nél fotosokszorozó-
oszcilloszkóp rendszer segítségével mértük. Állandó ketonkoncentráció mel-
lett a ${}^3\varphi_{\text{sens}}$ szenzibilizált difenil-tripllettképződési kvantumhatásfok az

$$\frac{1}{{}^3\varphi_{\text{sens}}} = \frac{1}{{}^3\varphi} \left\{ 1 + \frac{1}{k_q \cdot {}^3\tau \cdot [DF]} \right\} \quad (3)$$

egyenlet szerint függ a difenil-koncentrációtól, ahol ${}^3\varphi$ a vizsgálandó trip-
llett keton képződésének kvantumhatásfoka, ${}^3\tau$ pedig annak élettartama, k_q a
(2) energiaátviteli folyamat sebességi állandója. A (3) egyenlet szerinti
ábrázolás tengelymetszetéből ${}^3\varphi$, tengelymetszetéből és meredekségéből pedig
 $k_q \cdot {}^3\tau$ nyerhető. ${}^3\tau$ kiszámolásához ismerni kell k_q -t, amit úgy kapunk meg,

hogy a metil-etil-ke-ton-difenil rendszerben nyert $k_q \cdot {}^3\tau$ szorzatot a dibróm-antracénes módszerrel mért triplett metil-etil-ke-ton-élettartam felhasználásával felbontottuk. Az így kapott kioltási sebességi együtthatók: $k_q = 4,8 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ izooktánban és $k_q = 6,8 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ acetónitrilben.

Kísérleti eredmények

A fentiek szerint meghatározott triplett élettartamokat és triplettképződési kvantumhatásfokokat az 1. és 2. táblázatban adjuk meg. Az 1. táblázat a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ketonkoncentrációnál izooktánban és acetónitrilben mért ${}^3\tau$ és ${}^3\varphi$ értékeken kívül tartalmazza az oldószereket jellemző π^* és α paramétereiket [7], [8], [9]. A π^* oldószere-dipolaritási index az oldószere azon képességének mértéke, hogy töltést vagy dipólust dielektromos hatás révén stabilizáljon, míg α azt adja meg, hogy az oldószere milyen hatásosan szolgáltat protont oldószere—oldott anyag közötti hidrogénhíd-kötéshez.

1. táblázat

Triplettképződési kvantumhatásfokok és triplett élettartamok
izooktánban és acetónitrilben.
T = 298 K, [keton] = $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

| oldószere | keton | | | |
|---|----------------------|-------------------------------------|---|--|
| | | $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ | $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ | $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ |
| izooktán $\pi^* = 0,08$; $\alpha = 0,00$ | ${}^3\varphi$ | $1,07 \pm 0,11$ | $1,00 \pm 0,10$ | $0,58 \pm 0,34$ |
| | ${}^3\tau/\text{ns}$ | 1890 | 27 ± 4 | 2 ± 2 |
| acetónitril $\pi^* = 0,75$; $\alpha = 0,19$ | ${}^3\varphi$ | $0,96 \pm 0,07$ | $0,31 \pm 0,08$ | $0,59 \pm 0,30$ |
| | ${}^3\tau/\text{ns}$ | 667 | 14 ± 3 | 2 ± 1 |

2. táblázat

A triplettképződési kvantumhatásfokok és triplett élettartamok koncentrációfüggése metil-izopropil-ke-ton esetében acetónitrilben

| [keton] mol dm^{-3} | ${}^3\varphi$ | ${}^3\tau$ ns |
|---------------------------------|-----------------|------------------|
| 0,019 | $0,40 \pm 0,12$ | 16 ± 7 |
| 0,038 | $0,33 \pm 0,05$ | 18 ± 5 |
| 0,114 | $0,31 \pm 0,08$ | 14 ± 3 |

Az 1. és 2. táblázatban található adatok szerint

— a triplett élettartam erősen csökken az α -metilsubstitúció mértékének növekedésével (a metil-terc.butil-ke-ton triplett élettartama mintegy három nagyságrenddel rövidebb, mint a metil-etil-ke-toné), míg az oldószer polaritásának növekedésével mérsékelt csökkenést mutat;

— a triplettképződési kvantumhatásfok mind az α -szubsztitúció fokozódásával, mind az oldószer-polaritással csökken;

— a ke-tonkoncentráció növekedése a triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének csökkenését okozza (2. táblázat), ugyanakkor a triplett élettartam a mérési hibahatárokon belül változatlan marad.

A megfigyelt függések értelmezése más hatások figyelembevételét igényli a triplett élettartamok és triplett-képződési kvantumhatásfokok esetében.

Triplett élettartamok és Norrish I-típusú bomlás

A triplett élettartamot a triplett állapot kémiai és fizikai átalakulási sebességi együtthatóinak összege határozza meg. Ezek az átalakulások az általunk vizsgált (γ -hidrogént nem tartalmazó) ke-tonok esetében: acil- és alkilgyökre való, ún. Norrish I-típusú hasadás, és az alapállapotba való visszatérés foszforeszcencia kibocsátásával vagy sugárzás nélkül. Irodalmi adatok szerint γ -hidrogénatomot nem tartalmazó ke-tonoknál a triplett állapot legjelentősebb átalakulása a Norrish I-típusú hasadás. Ennek figyelembevételével a triplett élettartam 1. táblázatban látható függéseiből arra következtethetünk, hogy a Norrish I-típusú primer fotokémiai átalakulás 3k_I sebességi együtthatója nő az α -elágazás és az oldószerpolaritás fokozódásával. 3k_I -et Lissi és munkatársai szerint [2] eljárva úgy határoztuk meg, hogy a triplett állapot sugárzásos és sugárzás nélküli dezaktiválódásának sebességi koefficienseit a triplett acet-on megfelelő átalakulási sebességi együtthatóival egyenlőnek vettük. Ekkor

$${}^3k_I = \frac{1}{3\tau} - \frac{1}{3\tau_A}, \quad (4)$$

ahol 3τ a vizsgált ke-ton, $3\tau_A$ pedig az acet-on triplett élettartama ugyanolyan körülmények között. Ilyen módon a mért triplett élettartamokból a 3. táblázatban megadott 3k_I értékeket kaptuk. A sebességi együtthatók jelentős növekedése az α -helyzetben történő szubsztitúcióval a szerkezet és reakció-készség közötti kapcsolat meggyőző igazolását adja.

Az oldószer hatásának mértéke 3k_I -re kisebb, mint az α -szubsztitúcióé, de mind a saját, mind az irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a

3. táblázat

Triplett ketonok Norrish I típusú bomlásának 3k_I sebességi koefficiensei
298 K-en, s^{-1} egységekben

| Keton | Izooktán | | Acetonitril | |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| | saját adat ^a | irod. | saját adat ^b | irod. |
| $CH_3COC_2H_5$ | $< 5 \cdot 10^5$ | $1,5 \cdot 10^5$ [10] | $1,5 \cdot 10^6$ | $3,6 \cdot 10^6$ [2] |
| $CH_3COCH(CH_3)_2$ | $3,6 \cdot 10^7$ | $1,4 \cdot 10^8$ [10] | $6,2 \cdot 10^7$ | |
| $CH_3COC(CH_3)_3$ | $4,9 \cdot 10^8$ | $3 \cdot 10^{8c}$ | $4,5 \cdot 10^8$ | |

a (4) szerint számítva ${}^3\tau_A = 0,94 \mu s$ felhasználásával

b (4) szerint számítva ${}^3\tau_A = 45 \mu s$ felhasználásával

c ${}^3\varphi_I = 0,33$ [11] és az 1. táblázatban megadott ${}^3\varphi$, ${}^3\tau$ felhasználásával

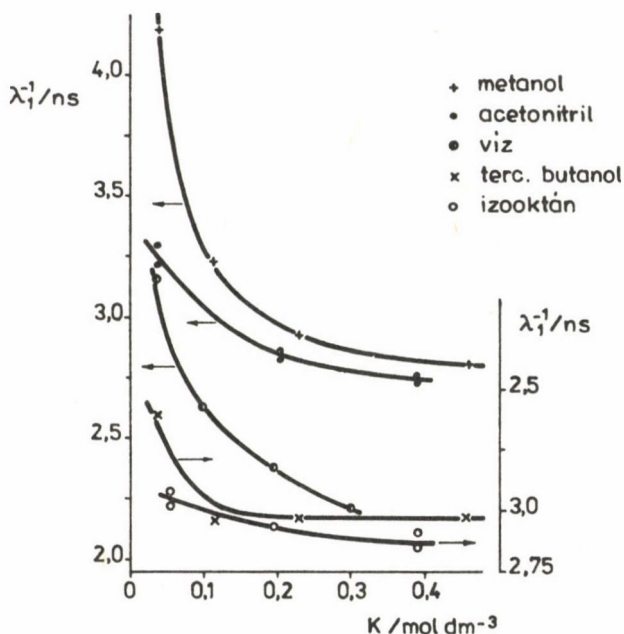
Norrish I típusú folyamat sebessége nő az oldószer polaritásának fokozódásával. Hasonló növekedést figyelt meg Encina és Lissi [10] a 4-metil-2-pentanon esetében, és azt az átmeneti állapotban bekövetkező kismértékű töltésszeparálódásnak tulajdonította.

Triplettképződési kvantumhasznosítási tényezők

Az 1. és 2. táblázatban bemutattuk, hogy a vizsgált ketonok triplettképződési kvantumhatásfokai függenek a keton szerkezetétől, koncentrációjától, továbbá az oldószer polaritásától.

A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjének csökkenése növekvő α -szubsztitúcióval két okra vezethető vissza. Ismeretes, hogy az α -szubsztitúció a szingulett-triplett átalakulás sebességi együtthatójának csökkenését okozza [3]. Ezenkívül termokémiai megfontolások alapján az α -szubsztituensek számának növekedésekor a szingulett gerjesztett állapot Norrish I típusú átalakulása sebességének növekedése várható az α -C-C-kötés erősségének csökkenése miatt. Ez a növekedés a szingulett-triplett átalakulás valószínűségének csökkenéséhez vezet. Ezek a hatások értelmezik ${}^3\varphi$ függését a keton-szerkezettől, a ketonkoncentráció és oldószerpolaritás növekedésével bekövetkező csökkenés értelmezése azonban további vizsgálatokat igényel.

A triplettképződés kvantumhatásfoka a szingulett gerjesztett állapot átalakulásainak kompetíciójától függ, ezért részletesen vizsgáltuk a metil-izopropil-keton 1n , π^* állapota fogyási kinetikáját öt oldószerben széles koncentrációtartományban. Metil-etil-ketonnal és metil-tercier butil-ketonnal hasonló részletességű vizsgálatokat nem végeztünk, mert a triplettképző-

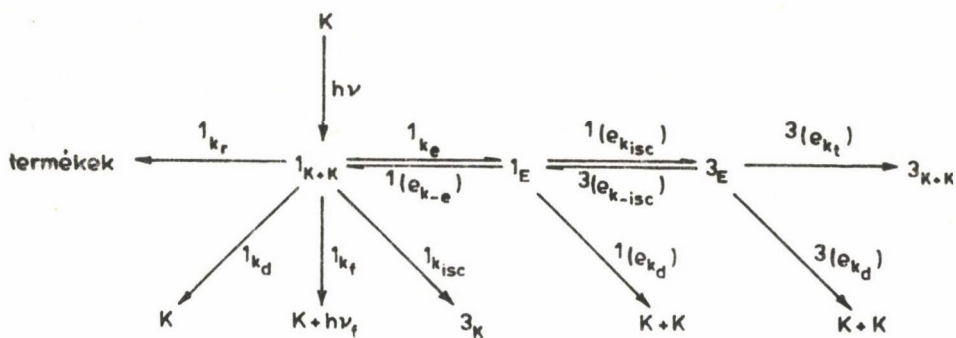


1. ábra. A metil-izopropil-keton-fluoreszcencia hosszabb lecsengési paraméterének függése a ketonkoncentrációtól különböző oldószerekben

dési kvantumhatásfokok kismértékű koncentráció- és oldószerfüggése, illetve rossz mérhetősége azt nem indokolta.

A fluoreszcencia-lecsengési görbék minden esetben két exponenciális kifejezés összegével voltak leírhatók. Az egyik lecsengési paraméter túl rövid ($1/\lambda_2 \approx 0,1-0,2$ ns) volt ahhoz, hogy változását elegendő pontossággal mérhessük. A hosszabb lecsengési paraméter ketonkoncentrációfüggését öt oldószerben az 1. ábrán mutatjuk be. Az ábrán látható, hogy λ_1 függ mind az oldószer minőségétől, mind pedig a ketonkoncentrációtól. A koncentrációfüggés különösen nagymértékű az erősen poláros és jó protondonor vízben, míg a nem poláros izooktánban és az enyhén poláros terc.butanolban csak mérsékelt.

A koncentrációfüggő paraméterekkel jellemezhető kétexponenciális fluoreszcencia-lecsengés, valamint a triplettképződési kvantumhatásfok oldószer- és koncentrációfüggése gerjesztett dimer (excimer) reverzibilis képződésére vezethető vissza, amint azt a 2-pentanon fotokémiájának részletes vizsgálata során kimutattuk [1]. Mivel az említett függések az α -szubsztitúció, ketonkoncentráció és oldószer-polaritás növekedésével fokozottan jelentkeznek, fel kell tételeznünk, hogy mindezek a körülmények elősegítik az excimer kép-



I. szkéma

ződését. A szingulett excimer elbomolhat gerjesztett szingulett és alapállapotú, vagy két alapállapotú ketonmolekulára, továbbá átalakulhat triplétt excimerré. Az utóbbi vagy két alapállapotú ketonmolekulává dezaktiválódik, vagy triplétt és alapállapotú ketonná esik szét. Ezeknek a reakcióutaknak a relatív fontossága függ a keton szerkezetétől, koncentrációjától és az oldószerrel, ami a tripléttképződési kvantumhatásfokok 1. és 2. táblázatban megfigyelhető változását okozza.

Az 1K és 3K szingulett illetve triplétt keton, valamint az 1E és 3E szingulett illetve triplétt excimer fontosabb átalakulásait az I. szkémában összesítettük, ugyanott K az alapállapotú ketonmolekulát jelöli. A szkémából $^3(e_{K-ISC})$ elhanyagolásával levezethető, hogy a tripléttképződési kvantumhatásfok határértéke nagy ketonkoncentrációknál

$$\lim_{[K] \rightarrow \infty} \phi^3 = \frac{1(e_{KISC})}{1(e_{KISC}) + 1(e_{Kd})} \frac{1(e_{Kt})}{3(e_{Kt}) + 3(e_{Kd})} \quad (5)$$

illetve az

$$1(e_{\tau}) = \frac{1}{1(e_{KISC}) + 1(e_{Kd})} \quad \text{szingulett excimer élettartam} \quad (6)$$

és a

$$3(e_{\tau}) = \frac{1}{3(e_{Kt}) + 3(e_{Kd})} \quad \text{triplétt excimer élettartam} \quad (7)$$

bevezetésével

$$\lim_{[K] \rightarrow \infty} {}^3\phi = {}^1(e_{k_{ISC}}) \cdot {}^1(e_{\tau}) \cdot {}^3(e_{k_t}) \cdot {}^3(e_{\tau}) \quad (8)$$

A (8) egyenletben szereplő mennyiségek közül az ${}^1(e_{\tau})$ excimer élettartam oldószerfüggéséről kaphatunk adatokat a λ_1 lecsengési paraméter koncentráció- és oldószerfüggéséből [1]:

$$\lim_{[K] \rightarrow \infty} (1/\lambda_1) = \frac{1}{{}^1(e_{k_{ISC}}) + {}^1(e_{k_D})} = {}^1(e_{\tau}). \quad (9)$$

A metil-izopropil-keton-excimer élettartamára az 1. ábra görbéiből 2,86 ns, 2,94 ns, 2,76 ns és 2,68 ns értéket kapunk izooktán, terc.butanol, metanol, illetve acetonitril oldószerben. A szingulett excimer-élettartam az oldószerpolaritás fokozódásával csökken, de a csökkenés mértéke nem elegendő ahhoz, hogy a triplettképződési kvantumhatásfok tapasztalt oldószerfüggését indokolja.

Valószínű, hogy a (8) egyenletben szereplő mennyiségek közül más tényező is, mindenekelőtt ${}^3(e_{\tau})$, kisebbsé válik polárosabb oldószerben, ennek a feltevésnek az igazolása azonban csak további kutatások alapján lehetséges.

Irodalom

1. Márta F., Fürgeteg S., László B., Biczók L., Bérces T.: Kémiai Közlemények, 63, 34 (1985).
2. Encina, M. V., Lissi, E. A., Scaiano, J. C.: J. Phys. Chem., 84, 948 (1980).
3. Yang, N. C., Feit, E. D., Man Him Hui, Turro, N. J., Dalton, J. C.: J. Am. Chem. Soc., 92, 6974 (1970).
4. Naito, J., Schnabel, W.: Bull. Chem. Soc. Japan, 57, 771 (1984).
5. Porter, G.: Trans. Faraday Soc., 67, 3149 (1967).
6. Wilson, Th., Halpern, A. M.: J. Amer. Chem. Soc., 102, 7272 (1980).
7. Kamlet, M. J., Abboud, J. L., Taft, R. W.: J. Amer. Chem. Soc., 99, 6027 (1977).
8. Abboud, J. L., Kamlet, M. J., Taft, R. W.: J. Amer. Chem. Soc., 99, 8325 (1977).
9. Kamlet, M. J., Abboud, J.-L. M., Abraham, M. H., Taft, R. W.: J. Org. Chem., 48, 2877 (1983).
10. Encina, M. V., Lissi, E. A.: J. Photochem., 8, 131 (1978).
11. Yang, N. C., Feit, D.: J. Amer. Chem. Soc., 90, 504 (1968).

A FORRÓ GYÖK ELMÉLET

TÜDŐS FERENC
az MTA rendes tagja

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

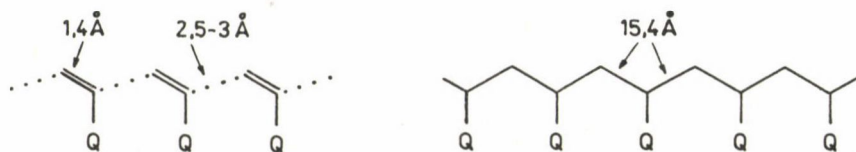
Én úgy gondolom, hogy ebből az alkalomból a láncreakciók elméletének alapkérdéseihez illenék visszanyúlnom, annál is inkább, mert ilyen kérdésekkel foglalkoztam 1949 és 1953 között a szegedi kutatócsoportban. Ezért kötöttem ki a forró gyök elmélet egész rövid bemutatásánál, illetve ennek az egyéb elméletekkel való kapcsolatának taglalásánál.

A legelső föltételezés arra, hogy exoterm láncreakciókban a reakcióhőnek szerepe lehet a reakció lefolyására, Bodensteintől származik 1916-ból, aki azt tételezte föl, hogy a klór-durranógáz reakcióban a reakcióhőt vivő végtermék sósav molekulák ezt az energiafölösleget át tudják adni az egyik kiindulási molekulának, és ezzel aktiválják a kiindulási molekulát.



Ennek köszönhetően aztán a Cl_2' újabb hidrogénmolekulával fog tudni reagálni. Két évvel később azonban Nernst bebizonyította, hogy szó sincs itt energialánchról, a reakció kifogástalanul, ellentmondásmentesen interpretálható anyagi láncvívők, ti. klóratom és hidrogénatom föltételezésével. Ezt követően nem sokkal azonban Christiansen és Kramers újra, általános formában vetette föl az energia szerepének a lehetőségét a láncreakció kifejlődésében. Az ő munkásságuk nyomán kapta tulajdonképpen az energialánc nevet ez a koncepció. Ők azt tételezték fel tehát, hogy az exoterm reakció maga termeli a lánc fönntartásához szükséges aktív centrumokat. Ebben a korszakban ez uralkodó volt, és 1934-ben, amikor Szemjonov nagyon híres Cernie reakcii című könyve megjelent, akkor ő a könyv zárófejezetében úgy

fogalmazta meg az eljövendő évtizedek reakciókinetikai kutatásait, hogy — idézem — "a láncreakciókban éppen a reakció hőeffektusa, azaz az egyes kémiai aktusokban felszabaduló energiaadagok szabják meg a láncok kifejlődését, és ilyen módon hatást gyakorolnak a reakció sebességére". Ezért Szemjonov a stacionárius folyamatok statisztikájának kidolgozását és az energiaátadási folyamatok törvényszerűségeinek beható tisztázását tekintette az elméleti kémia fő vonalának a következő periódusban. Nos, lángelmék is tévedhetnek, a következő két évtizedben mindazokról a reakciókról, ahol energialáncot tétéleztek föl, sorra bebizonyosodott, hogy ezek egyszerű anyagi láncok, és az energia nem játszik lényeges szerepet ezeknek a kifejlődésében. Az energialáncok körül el is csitult a vita és az érdeklődés ezek iránt 1960 körül lángolt újra föl, amikor Szemjonov a szilárd fázisú polimerizáció egyes jelenségeinek értelmezésére előállt egy módosított, de tulajdonképpen szintén energialánc jelű koncepcióval.



Ő abból indult ki, hogy a kristályos monomerben a monomerek rendkívül szigorú geometrikus rendben helyezkednek el, és ez különösen alkalmassá teszi az ilyen módon fölépülő molekula-csomagot ("félkész termék" az eredeti kifejezéssel) polimerizációra. Ha ugyanis valahol egy ponton elkezdődik a polimerizáció, az kvázi egy exciton sebességével tud végigszaladni egy ilyen láncon. Az elképzelés roppant tetszetős, de később maga is gyanakodni kezdett, hogy további feltételeknek kell teljesülni, többek között annak, hogy megfelelő legyen a geometriai elrendezés. Gondoljuk meg, hogy két szomszédos kristálypontban lévő vinil-vegyület legfeljebb van der Waals távolságra közelítheti meg egymást normál körülmények között, ami $2,5-3 \text{ \AA}$. Hogyha ez a szerkezet átugrik kovalens, szigma-kötések rendszerébe, akkor viszont a C-C kötéstávolságnak mindenütt $1,54 \text{ \AA}$ -nek kell lenni. Erre azt lehetne mondani, hogy a lánc kialakulása pillanatában ilyen megfeszített állapotban képződik. Igen ám, de ez a C-C kötés kötésállandóinak, kötéserősségének ismeretében olyan fokú feszítést jelentene, aminek a fedezésére nem elegendő a polimerizációs hő. Ezzel aztán ez az elképzelés lassan ki is múlt, és nem került újra elő a szilárd fázisú polimerizáció vizsgálatánál.

1. táblázat

Sztöchiometrikus koefficiensek és relatív reakciókéességek
(VAc/AIBN/szubsztituált sztirol/50 °C)

| Inhibitor | Sztöchiometrikus koefficiens | Az inhibitor relatív reakciókéessége |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Sztirol | 0,065 | 40,8 |
| p-Cl-sztirol | 0,095 | 52,8 |
| m-Cl-sztirol | 0,078 | 55,3 |
| p-CH ₃ -sztirol | 0,095 | 39,2 |
| m-CH ₃ -sztirol | 0,090 | 38,9 |
| α-metil-sztirol | 0,625 | 14,7 |
| 1,1,-difeniletilén | 1,77 | 33,9 |
| 1,2-difeniletilén | — | 2,73 ^a |
| 1-vinilnaftalin | 0,725 | 30,4 |
| 2-vinilnaftalin | 0,183 | 48,5 |
| 9-vinilantracén | 0,975 | 38,0 |

^aA vegyület retarderként hat, csak a k_5/k_2 szorzatot lehet meghatározni, ez szerepel a táblázatban.

Ez volt tulajdonképpen az az elméleti háttér, ami ismert volt akkor, amikor beleütközünk egy nagyon kellemetlen, mondhatnám értelmezhetetlen jelenségbe. Ekkor mi már 8 éve foglalkoztunk a gyökös polimerizáció inhibitorainak a vizsgálatával.

Ezek a precíz kinetikai vizsgálatok arra a furcsa eredményre vezettek, hogy a reakciót minden tekintetben nagyon precízen le tudjuk írni kinetikailag. Egyetlen dolog van, amit nem tudunk megmagyarázni, ez pedig az észlelhető sztöchiometria, azaz az, hogy egy inhibitor molekula hány darab aktív centrummal, gyökkel reagál. Erre olyan furcsa számok jöttek ki, mint pl. a sztirol-tetracén rendszerben 0,35, jóllehet a sztöchiometriának egyszerű, általában páros számnak kellene lenni (tehát kettőnek vagy négynek) ezekben a rendszerekben. Mint látjuk, a kísérleti érték általában csak töredéke az elméleti értéknek (ld. 1. és 2. táblázat). Megemlítem, hogy ez a reakció hőmérsékletétől a hibahatáron belül függetlennek mutatkozott.

A sztöchiometrikus koefficiensre vonatkozó adatok arra mutatnak, hogy a képződő gyök két formában létezhet:

a) egy reakcióképes formában, amely könnyen reakcióba lép a monomer kettősötésével, aminek következtében R'-típusú láncvívő gyök képződik (láncgeneráció), valamint

b) egy nem reakcióképes formában, amely a monomerrel már nem képes reagálni; ez a forma azután aktiválási energia nélkül reagál egy további polimer gyökkel és iners végtermékké alakul át (ez a tulajdonképpeni inhibíció).

2. táblázat

Különböző kinonszármazékok sztöchiometrikus koefficiensei (μ), relatív reakcióképességei (k_5/\tilde{k}_2) és redoxi potenciáljai (E^0) a sztírol/AIBN/50 °C gyökös polimerizációs rendszerben

| | μ | k_5/k_2 kis. | k_5/\tilde{k}_2^* szám. | $E^0(V)$ |
|-------------------------|-------|-------------------|------------------------------|----------|
| 1. 1,4-benzokinon (BQ) | 1,26 | 520 | 630 | 0,711 |
| 2. 2-Me-BQ | 1,48 | 227 | 264 | 0,653 |
| 3. 2,3-di-Me-BQ | 0,70 | 110 | 83 | 0,588 |
| 4. 2,5-di-Me-BQ | 1,05 | 89 | 95 | 0,604 |
| 5. 2,6-di-Me-BQ | 0,89 | 154 | 136 | 0,607 |
| 6. Tri-Me-BQ | 0,65 | 25 | 28 | 0,529 |
| 7. Tetra-Me-BQ | 0,5 | 4,4 | 4,3 | 0,475 |
| 8. 2,5-Me, i-Pr-BQ | 1,18 | 56 | 61 | 0,597 |
| 9. 2,5-di-i-Pr-BQ | 1,56 | 32 | 31 | 0,595 |
| 10. 2,6-di-i-Pr-BQ | 1,79 | 95 | 112 | 0,590 |
| 11. 2-t-Bu-BQ | 1,62 | 235 | 170 | 0,636 |
| 12. 2,5-di-t-Bu-BQ | 1,36 | 4,3 | 4,3 | 0,558 |
| 13. 2,6-di-t-Bu-BQ | 1,86 | 61 | 55 | 0,506 |
| 14. 2-OMe-BQ | 1,08 | 193 | 207 | 0,642 |
| 15. 2,5-di-OMe-BQ | 1,00 | 15 | 16 | 0,476 |
| 16. 2,6-di-OMe-BQ | 0,91 | 50 | 67 | 0,530 |
| 17. 2,6-Di-Br-BQ | 0,60 | 440 | 418 | 0,744 |
| 18. 1,4-naftokinon | 0,78 | 50 | 47 | 0,484 |
| 19. 3,8-pirénkinon | 1,65 | 367 | 225 | 0,666 |
| 20. 4,4'-difenokinon | 0,73 | ~3000 | 2700 | 0,954 |
| 21. 1,2-naftokinon | 1,15 | 605 | 688 | 0,576 |
| 22. 1,2-antrakinon | 1,49 | 248 | 186 | 0,489 |
| 23. 1,2-fenantrénkinon | 0,90 | 2200 | 2126 | 0,651 |
| 24. 9,10-fenantrénkinon | 1,61 | 168 | 142 | 0,471 |
| 25. 5,6-krizénkinon | 1,97 | 90 | 129 | 0,465 |

*A p-kinonok (1–20) k_5/\tilde{k}_2 értékeit a $\log k_5/\tilde{k}_2 = 3,744 E^0 - 0,1405$ egyenletből, az orto-kinonokét (21–25) a $\log k_5/\tilde{k}_2 = 6,534 E^0 - 0,9261$ egyenletből számítottuk. A szubsztituált 1,4 benzokinonok esetében számításba vettük a szubsztituens szterikus hatását is (T. L. Simándi, F. Tüdös: Eur. Polym. J. 21, 865, 1985).

Mint hogy a köztitermék gyöknek két formája között kémiailag nem tehetünk különbséget, így azt kell feltételeznünk, hogy a különbség fizikai, pontosabban energetikai. Ezt az energetikai különbséget csak az inhibíciós reakcióban felszabaduló energia okozhatja, amely -- addíciós reakcióról lévén szó -- translációs energiává nem alakulhat át, és így potenciális energia (elsősorban vibrációs energia) formájában kell megjelenie. Mindezek alapján a teljes reakciósema a következő egyenletekkel adható meg:



ahol a csillag az energiafelesleget jelzi; a képződő reakcióképes köztitermék gyök (a továbbiakban a "forró gyök") vagy láncregenerációba lép:



vagy pedig, monomermolekulákkal "szerencsétlenül" ütközve, elveszti az energiafeleslegét:



minek következtében reakcióképessége is csökken ("hideg gyök"). Ezt tehát a következő reakció követi:



Az előző reakcióséma (1) és (2) reakciója során elhasználódik egy inhibitor molekula, a makrogyökök száma viszont végeredményben nem változik. E reakcióút sztöchiometrikus koefficiense tehát zérus. Az (1), (2) és (4) konsekutív reakciósorozatban pedig egy inhibitor molekula és két láncvívó gyök használódik el, tehát itt a sztöchiometrikus koefficiens értéke kettő. A forró gyökök "lehűlésének" valószínűsége (α) nyilván a (2) és (3) reakció egymáshoz viszonyított sebességétől függ:

$$= \frac{k_6^*}{k_6^* + k_8^*} \leq 1 \quad (5)$$

Ennek felhasználásával a sztöchiometrikus koefficiens értéke kétlépéses inhibíciónál:

$$\mu = 2\alpha$$

A fenti reakciósémából természetesen minden további nélkül kiadódik a kísérletileg megállapított $\mu_{\text{kis}} \leq \mu_{\text{elm}}$ egyenlőtlenség. Természetes értelmezést kap az a kísérleti megállapítás is, hogy a sztöchiometrikus koefficiens független a hőmérséklettől.

Ha a sztöchiometrikus koefficiens értéke ténylegesen függ az energiaátadás fizikai folyamatától, akkor azt ki kell tudni mutatni a vibrációs dezaktiválási sebességnek a változtatásával. Ha a rendszerbe kémiaiag inert oldószert viszünk be, akkor ezáltal csökkentjük a monomer koncentrációját és így a láncregenerációs reakció sebességét is, viszont a hűlési folyamat sebességét nem vagy alig változtatjuk. Ilyenkor ugyanis még egy további dezak-

tiválási folyamatot kell felvennünk, amelyben az oldószer (S) az energiaátvivő partner:



Ennek megfelelően a sztöchiometrikus koefficiens értékének tömbben, illetve oldatban lejátszódó polimerizáció esetén különböznie kell. A lehülés valószínűsége ilyenkor:

$$\alpha = \frac{k_g^* r_m^* + k_g^* r_s^*}{k_g^* r_m^* + k_g^* r_m^* + k_g^* r_s^*} = \frac{k_g^* + k_g^* s/m}{k_g^* + k_g^* + k_g^* s/m} \quad (7)$$

Könnyen belátható, hogy α értéke nagyobb, mint a tömbpolimerizációnál, továbbá hogy α értéke a hígítás növekedésével az egységhez tart:

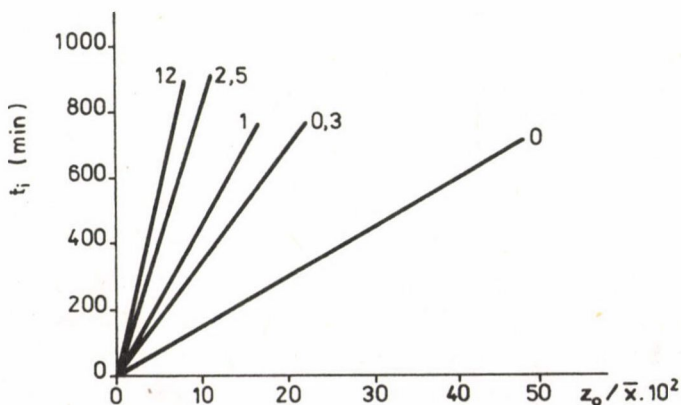
$$\lim \alpha = 1 \quad s/m \longrightarrow \infty, \quad (8)$$

azaz a sztöchiometrikus koefficiens értéke hígításkor az elméleti értékhez tart:

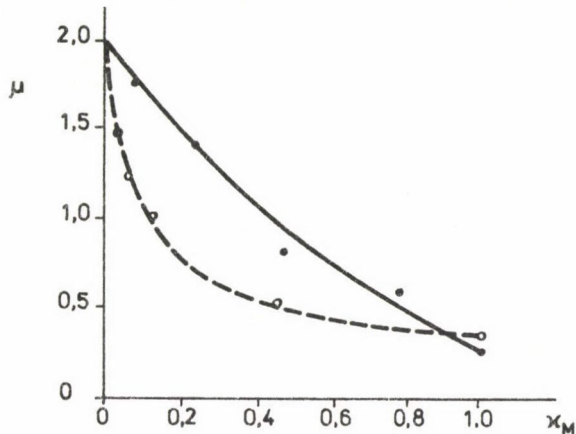
$$\lim \mu = \mu_{elm} \quad (9)$$

$$s/m \longrightarrow \infty$$

Egy ilyen mérésorozat eredményét az 1. ábrán mutatjuk be. A vizsgált rendszer: sztírol/AIBN/tetrabrom-kinon/50 °C, oldószer: benzol. Az egyes görbékhez különböző s/m paraméterérték tartozik; ennek értékét a görbék mellett feltüntettük.



1. ábra. Az inhibíciós periódus hossza az inhibitor-koncentráció függvényében, különböző hígításoknál. Rendszer: sztírol/AIBN/tetrabrom-kinon/benzol/50 °C



2. ábra. A sztöchiometrikus koefficiens függése a monomer móltörtjétől.
Rendszer: sztírol/AIBN/inhibitor/benzol/50 °C. Inhibitor: ● – tetracén, ○ – tetrabrom-kinon

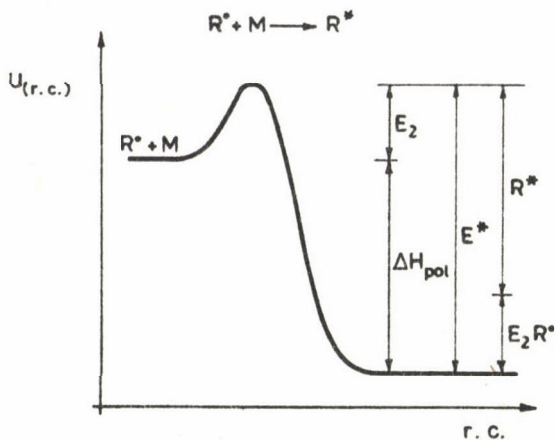
Az ábra egyeneseseinek iránytangense ($\mu/2k_1f$), mint látható, rohamosan növekszik a hígítással, ami μ növekedésére mutat. A sztöchiometrikus koefficiens értékek a monomer móltörtjének (x_M) függvényében ábrázolva, általában a 2. ábrán bemutatott görbetípusokat szolgáltatják.

Ugyanezen az ábrán mutatjuk be az $\mu = f(x_M)$ összefüggést tetracén esetén is. Jól látható, hogy $x_M \rightarrow 0$ esetén mindkét inhibitor sztöchiometrikus koefficiense az elméleti kettes értékhez tart. A kihúzott görbéket a (7) elméleti összefüggéssel számítottuk. A kísérleti adatok tehát nemcsak kvalitatíve, hanem kvantitatíve is alátámasztják a feltételezett reakciósémát, illetve az annak alapját képező forró gyök elméletet.

Megjegyzendő, hogy alighanem ezek a kísérletek a legmeggyőzőbbek az elmélet helyessége szempontjából. Nehezen képzelhető el ugyanis, hogy inert oldószerek hogyan befolyásolhatják másképpen, mint a fenti sémában szereplő dezaktiválási (azaz fizikai) folyamatokon keresztül egy kémiai reakció sztöchiometriáját.

Általános szabálynak látszik, hogy minden olyan exoterm reakció, amelyben aktív centrum képződik, forró részecske képződésére vezet. Valószínűnek tűnik, hogy az effektus azoknál a folyamatoknál játszhat különösen fontos szerepet, amelyek mechanizmusában ezek a reakciólépések állandóan ismétlődnek, tehát a gyökös vagy ionos jellegű láncreakciókban.

A polimerizáció legfontosabb részreakciója, a láncnövekedési reakció kielégíti az előző szabály kritériumait. A képződés pillanatában a polimer gyök $E^* = 18\text{--}28 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiafelesleggel rendelkezik, a következő lán-



3. ábra. A polimerizáció láncnövekedési elemi reakciójának energetikai viszonyai

növekedési lépés energiaszükséglete pedig mindössze $E = 6\text{--}8 \text{ kcal mól}^{-1}$. Az energetikai viszonyokat a 3. ábra szemlélteti.

Ha tehát feltételezzük, hogy a láncnövekedésben a hideg gyökök mellett forró gyökök is részt vehetnek, akkor a szokásos egyetlen elemi lépés helyett két reakciót kell felvennünk:



Általános esetben két "lehűlési" reakciót vehetünk fel:

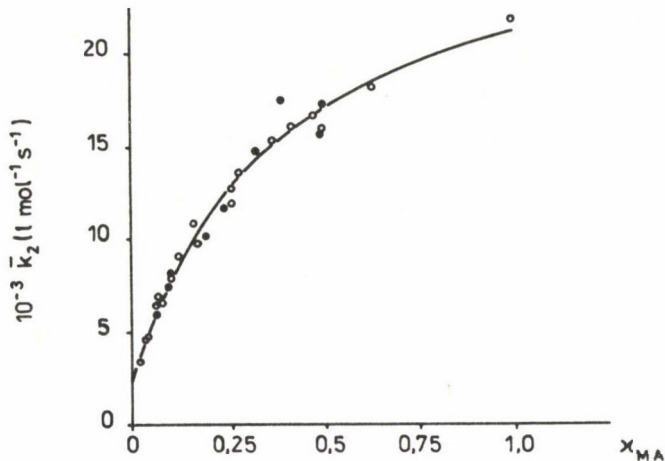


Ebből a sémából a polimerizáció láncnövekedés sebességi "állandójára" (\tilde{k}_2) a következő kifejezés vezethető le:

$$\tilde{k}_2 = k_2 \left\{ 1 + \frac{k_2^{\ast}}{k_7^{\ast} + k_7^{\ast\ast} \text{ s/m}} \right\} \quad (14)$$

A (14) egyenlet azt mutatja, hogy a \tilde{k}_2 állandó értéke a hígítás növelésével csökken.

Végül soron tehát azt tapasztaljuk, hogy a polimerizáció sebessége nem arányos a monomerkoncentráció első hatványával, mint a korábbi elméletek alapján várható lenne, hanem a reakciónak a monomerre vonatkoztatott rendje



4. ábra. Az MA/benzol/50 °C polimerizációs rendszer láncnövekedési sebességi állandója (\bar{k}_2) a monomer móltörtjének (x_{MA}) függvényében, forgószektoros vizsgálatokból számolva

egynél nagyobbak látszik. A klasszikus kinetikai tárgyalásmód ezen a formális megállapításon túlhaladni, és okára magyarázatot szolgáltatni nem tudott.

A polimerizációs folyamat sebességét különböző inert oldószerekben, különböző monomerkoncentrációknál meghatározva, azt állapítottuk meg, hogy a \bar{k}_2 állandó a monomer koncentrációján kívül függ az alkalmazott oldószer koncentrációjától és anyagi minőségétől, végtelen kis monomerkoncentrációra extrapolálva azonban, k_2 értékére a (14) egyenletnek megfelelően minden oldószerben közel azonos értéket kaptunk (ld. 4. ábra).

Az inert oldószereknek a különböző elemi reakciók sebességére gyakorolt hatása, úgy véljük, döntő bizonyíték arra, hogy oldatfázisú (elsősorban szerves) láncreakcióban a láncvivő gyökök nem egyensúlyi energiaeloszlása jelentős mértékben hozzájárul a folyamat kinetikai képének kialakításához. Ily módon a láncvivő gyököknek a reakcióból származó energiafeleslegét, konkrétan az ezáltal okozott "forró effektust", e folyamatok kinetikai tárgyalásánál nem lehet figyelmen kívül hagyni.

*

Szegedi éveim (1940–53) során Szabó Zoltán professzor vezetése alatt, a négylépcsős séma kidolgozása kapcsán a láncreakciók alapjaival, a stationárius állapotok természetével, valamint az akkor szintén ott kialakult gyökstabilizációs elképzelésekkel, elmélettel ismerkedtem meg. Ez szolgált alapul ahhoz, hogy a későbbiekben eredményes kinetikai kutatómunkát tudjak végezni a polimerizáció elméletének kidolgozása terén.

Szabó Zoltán Gábor:

Zárszó

Elnök Úr! Kedves Gyula! Kedves Barátaim! Hölgyeim és Uraim!

Ez alatt a majdnem nagyon pontosan két óra alatt háromféle érzés volt bennem. Kettő közülük egy zavartalan boldogság, a harmadik kicsit melankolikus.

Hát lehet-e az ember nem boldog akkor, amikor annyi sok szépet és jót mondanak az emberről, mint ami itt, kezdve egy nagyon merész hasonlattal és utána pedig a két tanszékvezetői helyemen teljesített eredményekről szólt? Ez az első.

A második az, hogy itt hallottunk jó pár előadást, és ezeknek az előadásoknak, ezeknek a témáknak a gyökere nagy részben Szegedről, a Beck Misi által is említett Tisza-parti sétákból származik.

Ez engem azért örvendeztetett meg nagyon, mert az igaz, hogy annak idején a témák sokkal egyszerűbbek voltak, de a nagy örömet az szerezte, hogy ezekből az egyszerű gondolatokból az idők folyamán milyen szédítő fejlődés indult ki itt, minden egyes volt munkatársamnak a kísérleteivel és elgondolásaival.

A melankolikus rész pedig a következő. Az életemnek egy nagyon nagy, talán a legnagyobb tudományos jelentősége az volt, hogy három évig voltam Berlinben Bodenstein professzornak a munkatársa.

Hogy Bodenstein ki volt, azt nem kell itt, a szakemberek előtt elmondani.

Bodenstein volt az, aki egy egészen új tudományt teremtett meg a múlt század utolsó évtizedében, a gázreakció-kinetikát, úgyhogy utána 40 évig — azt lehet mondani — a világ összes reakciókinetikusainak 40 százaléka Bodenstein-tanítvány volt. És a harmincas években reakciókinetikai munka Bodenstein nevének citálása nélkül nem jelenhetett meg.

Eddig minden szép és jó volna. A melankólia onnan származik, hogy ma viszont a reakciókinetikai munkákban Bodensteint már nem idézik.

Mit jelent ez? Hogy még az ilyen eredeti, nagy jelentőségű dolgokat is az idő malmai kegyetlenül felőrlik. Tudom, meg vagyok győződve felőle, hogy az én eredményeim is, amiket sikerült 40 év professzorsága alatt elérni, azokat is egész rövid idő alatt az irodalomból ki fogják törölni, mert hisz' újabbak jönnek.

De mégis vigasztal valami. Az, hogy hat könyvet írtam, kétszázon felüli a dolgozataimnak a száma, az egy mulandó dolog. De itt vannak a volt tanítványaim. Ők fogják továbbvinni a gondolataimat.

A nem-izoterm mérések — TG, DTA, DSC — temérdek adatot eredményeztek, mindazonáltal a formál kinetikai adatok alig engednek következtetni az elemi lépésekre, a reakció valódi mechanizmusára. Ennek egyik oka az, hogy az ilyen adatokat szinte korlátozás nélkül, a homogén kinetika törvényei szerint kezelik. Elég itt csak arra rámutatni, hogy az aktiválási energia és a preexponenciális faktor már összetett homogén folyamatoknál is, de szilárd fázisoknál mindig csak látszólagos adatok. A szilárd fázisú reakciók nem homogén rendszerek, amelyben a részecskék vándorlásának feltételei, a permeabilitás és az átmeneti állapot időtényezője folyton változnak, nem is szólva a sokszor képződő igen reakcióképes köztitermékekről, amelyek lényegesen hozzájárulnak a konverzióhoz.

A szilárd fázisú reakciók hajtóereje

Felesleges hangsúlyozni, hogy a szilárd fázisú reakciókban is a szabad entalpia csökkenése a hajtóerő. Schmalzried [1] taglalta ezt a problémát a termodinamika szempontjából. A részecske vándorlását a kristályhibák alapján vizsgálta a spinell-képződés modellen, kation diffúziót feltételezve. Mindazonáltal a termodinamikai potenciál sokszor nem ismeretes, főképpen nem a vizsgálandó folyamat körülményei között. Szerencsére, a tapasztalat sokszor nyújt segítségül olyan törvényeket, megállapításokat stb., amelyek alapján már tájékozódhatunk egy folyamat lefolyásának feltételeiről, a lehetséges utakról.

A szilárd fázisú reakciók beindulásához szükséges hőmérsékletet illetően Tammann és Hedvall javasoltak kapcsolatokat más termikus paraméterekkel, pl. az olvadásponttal. Kivéve néhány rendszert, az ajánlott összefüggés nem bizonyult használhatónak, még tájékoztatásul sem. A szilárd fázisban lejátszódó folyamatok leírásához, értelmezéséhez még továbbra is keresni kell valamilyen függvényszerű viszonyt.

Magától értetődő, hogy a hőmérséklet emelkedése, az intramolekuláris rezgések megnövekedése folytán elvezet a kémiai kötés felszakadásához vagy legalábbis azok átrendeződéséhez a bomlási vagy fázisátalakulási folyamatok esetében.

Lényeges szempont az, hogy a merev szerkezetben az energia disszipálódása akadályozott vagy legalábbis lelassított. Akkor, ha a reakció-térfogat megváltozása is kíséri a folyamatot, újabb feszültségek és így újabb nukleációk léphetnek fel, ami a konverzió megnövekedését hozza magával. Ugyanebben az esetben esetleg a részbeni megolvadás, még ha csak mikroszkópos dimenzió-

ban is, elősegíti az eutektikumok átmeneti képződését és ezáltal a reakció lefolyásának lényeges megváltozását.

Ha két szilárd anyag között nincs vagy csak csekély affinitás van, nem képződik valóságos vegyület, csak szilárd oldat. Az oldhatóság, ezzel együtt az oldott anyag aktivitása igen tág határok között változhat.

Sok esetben a sav-bázis, vagy még általánosabban a donor--akceptor-hatás, beleértve a redoxfolyamatokat is (Gutmann [2]) képviselhetik az affinitást. Sok esetben ez akkor is igaz, ha a reagáló anyagok, sav vagy bázis jellege közvetlenül nem megállapítható. Például a $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ reakcióban a második lépés, $\text{BaCO}_3 + \text{BaSiO}_3 = \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ is lejátszódhat, nem szólva a sok közbeeső átmeneti fázisokról.

A konverzió sebessége

Eddig a szilárd fázisú folyamatok reakciókinetikai kezelése többnyire a kvázi-klasszikus analízis módján történt. A fő különbség az volt, hogy a koncentráció megváltczása helyett a már elreagált anyag mennyiségét vették figyelembe.

A konverzió előrehaladását a primer reakció és a következő lépések egymáshoz való viszonya határozza meg. Ezt a részleges reakció--idő ($\alpha \rightarrow t$) görbével lehet ábrázolni.

A szilárd fázisban lejátszódó folyamatoknak már egy futólagos áttekintése is arra mutat, hogy a kinetika közelítő leírásához is igen nagyszámú paramétert kell figyelembe venni. Pl. a részecskék diszperzióját, az érintkező felületek számát és nagyságát, a különböző interface-eket, beleértve a kristályhibákat, a különböző köztitermékeket, amelyeknek képződésére gyakran nyílik lehetőség és a láncvívők szerepét tölthetik be, hogy csak a legfontosabbakat említsük.

Persze ezek a paraméterek nem mind és egyidejűleg határozzák meg a konverzió sebességét. Előfordulhat az, a kísérleti feltételektől függően, hogy csak bizonyos számú paraméter befolyásolja ténylegesen a sebességet, míg mások állandóak maradnak. Mindenesetre a sebességhatározó paraméterek elkülönítése a lényegtelenektől nagyon nehéz feladat. Ennek következtében nem csodálatos, hogy az általános sebességi egyenlet alapján rendkívül nehéz, legtöbb esetben egyenesen lehetetlen a reakciómechanizmus valódi lépéseit megtalálni. Eredményt csak abban az esetben lehetett elérni, amikor a reagáló anyag igen egyszerű összetételű, kevés elemből áll, és ezek nem lépnek másodlagos reakciókba. Klasszikus példa erre az azidok bomlási reakciója, amelyet Tompkins derített fel.

Solymosi szerint a halogén oxisavak ammóniumsóinak bomlásában a leglassúbb lépés a protonátvitel. Ezekben a reakciókban a klór—oxigén—kötés gyengesége miatt oxigénatomok és egy különleges gyök, a ClO képződik. A folyamatok felderítését megnehezítik az egymást keresztező másodlagos lépések. Ezért a termékek változatosságát megjósolni is lehetetlen.

A szilárd fázisok mikroszkopikusan sohasem izotrópok, rácshelyek atomi szinten sohasem homogének, más szóval különböző energiájúak. Ilyen helyek az élek, a csúcsok, nagyobb méretekben a diszlokációk. Ezek a rácshelyek fölös energiájúak, nagyobb mozgékonyosságuk folytán képesek helyi reakciót, más szóval "forró foltot", nukleációt létrehozni. Ez pedig megnöveli a rendezetlenséget, üres helyek számát szaporítja és megkönnyíti a reakciófront előrehaladását. Bomlási reakciókban a megnövekedett számú molekulák mechanikai nyomást fejtenek ki, szétrombolják a rácskeretet, lehetőséget teremtve a további nukleuszok létrejöttére. Ezáltal a reakció előrehaladása inkább ennek a mechanikai hatásnak tudható be, kevésbé a részecskék vándorlásának, a migrációnak. Érdekes itt megjegyezni, hogy ez a mechanikai hatás leírható a gázfázisú láncreakciók kinetikai egyenletével.

A szilárd fázisú reakciók kinetikájának, tehát a konverzió sebességének leírására az átalakulási hányad, az α , függvényeként különböző szerzők különböző jellegű folyamatokra adtak meg egyenleteket. Néhány fontosabb változat a következő:

| | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$ | a csökkenő térfogat |
| $\alpha = (kt)^n$ | a hatvány törvény $n = 2-4$ |
| $-\ln(1 - \alpha) = k(k_0 t)^3$ | Erofejev-egyenlet |
| $\ln \alpha = kt$ | az exponenciális sebesség egyenlet |
| $-\ln(1 - \alpha)^{1/n} = k(t - t_0)$ | Avrami--Erofejev-egyenlet |
| $\ln \alpha(1 - \alpha) = kt + c$ | Prout--Tompkins-egyenlet |

A Jander által ajánlott kifejezésben az érintkezési pontok számát vesszük figyelembe.

A konverziósebességi görbék általában szigmoid alakúak. Első lépés az iniciálási állapot, amelynek legnagyobb az aktiválási energiája. Ez biztosítja a rendszer stabilitását, de egyben generálja a diszlokációkat, a nagy energiájú rácspontokat. Aztán az aktív köztitermékek, mivel kisebb az aktiválási energia szükségletük, lépnek kölcsönhatásba a kezdeti anyaggal. A harmadik a lelassuló szakasz, amikor a szomszédos termék molekulák, részecskék lecsökkentik a reaktív köztitermék kölcsönhatását a kezdeti anyaggal, és amelynek mennyisége is már tetemesen elfogyott. Kaszkádszerű folyamat akkor

jön létre, minél instabilabbak a reagáló reakcióba lépő anyagok és a közti-termékek. Minél gyengébbek ezeknek az anyagoknak a kötése, annál könnyebben vezetnek el a már erősen kötött termékhez.

Mivel a kölcsönhatások nagyon is széles határok között változhatnak, és ezek leírásához számos paraméter szükséges, a konverzió sebességét a következő egyenlettel közelíthetjük meg:

$$w = F(T, m, n, i, g, x, \dots x_n),$$

ahol T a hőmérséklet, m a reagáló anyag vagy anyagok mennyisége, amelyet általában az α -val jelzünk, n az érintkezési pontok a részecskék között, tehát i adja meg az interface-k számát, minőségét, amelyeken át a vándorló specieszeknek át kell haladniuk. Ha a folyamat olyan közti-termékeken keresztül zajlik le, amelyeket a környező gáz-atmoszféra befolyásolhat, akkor azt a g jelzi, $x_1 \dots x_n$ pedig a még további sebesség meghatározó hatásokra vonatkozó paraméterek.

A hőmérséklet-függés általában az Arrhenius-egyenlettel írható le, de mind az E aktiválási energia, mind az A preexponenciális tényező soha nem egyszerű mennyiségek, hanem az egyes reakciólépésekhez tartozó energia és entrópia mennyiségek esetleg rendkívül összetett összegei. Egy másik közelítés a Polányi-Wigner-egyenlet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\nu E}{RT} x_0 \exp(-E/RT),$$

ahol ν a rezgési frekvencia, mely közelítőleg 10^{13} sec^{-1} . Mivel a preexponenciális tényezőt mint az átmeneti állapot fényképét értékelhetjük, ennek csekélyebb értéke egy nagymértékben rendezett komplexre utal, ahol a szomszédos atomok, molekulák szorosan rendeződnek a reagáló speciesz körül, míg a nagyobb aktiválási entrópia lazább, mozgékonyabb átmeneti állapotra enged következtetni.

Bár az eddigiekből is látszik, hogy nagy különbség van a homogén és heterogén folyamatok között, közös azonban a reakciókinetika alaptörvénye, amely szerint a reakciókban kötések szakadnak fel és új kötések alakulnak ki. A kezdeti állapotból a végállapotba az út az átmeneti állapoton át vezet. Ez a kiindulási atomokból illetve molekulákból épül fel. Innen a rendszer még visszatérhet a kezdeti állapotba vagy tovább rendeződik a terméké. Atomi méretekben ez a mikroszkopikus reverzibilitás elvét fejezi ki, és ez teszi lehetővé a konverzió menetének befolyásolását. (Erre később példát is fogunk látni.)

A kristály tiszta felületén a rácspontok közötti kötéstávolság a kisebb számú koordináció miatt megrövidül (Lennard—Jones, 1928, Gutmann 1976: kötéstávolság-variáció szabálya [2]). Ez a felületi energia és vele együtt a reakcióképesség megnövekedését jelenti. Ezért ezek a rácspontok megnövelik a nukleáció lehetőségét, bár egyúttal a dezaktiváló szennyezések iránt is nagyon érzékenyek.

Az iniciáló lépés vagy egy elektronátvitel, ha a kötés inkább ionos, vagy pedig a leggyengébb kötés felszakadása és egy atom átkapcsolódása. Mindkét út atomcsoportokat eredményez. Ezek a töltés nélküli csoportok különböző stabilitásúak és így különböző élettartamúak is. Köztitermékeknek tekinthetők, amelyek megnövekedett reakciókészségűek.

Ennek következménye, hogy könnyen reagálnak a kezdeti anyaggal is, amikor láncszerű, sőt elágazó láncszerű folyamat jöhet létre. Különösen áll ez az erősen exoterm bomlásoknál úgy, hogy a folyamat robbanásig fokozódhat.

Formálisan az így kifejlődött gyorsulást matematikailag le lehet írni, de ebből nem lehet a kémizmusra következtetni. Az intermedierek létezését két kísérletes vizsgálat is bizonyítja. Az egyik abban áll, hogy a reagáló rendszert lehűtéssel egy időre befagyasztjuk. Az újra felmelegített anyag ugyanazzal a sebességgel reagál tovább, indukciós periódus nélkül, mint az előző hőmérsékleten. Ez a viselkedés analóg a homogén gázreakcióknál észlelt, a láncvívők befagyaszthatóságával. Hogy a szilárd fázisú folyamatoknál a láncvívők nem energiadús részecskék, bizonyítja az is, hogy különböző gázok mind pozitív, mind negatív irányban befolyásolhatják a konverzió sebességét. A hatás a gázok és az intermedierek minőségétől függ. Ez utóbbiak a nagy reakciókészségük folytán könnyen reagálnak a gázzal, és többnyire akadályozzák a folyamatot, mert a láncvívőket blokkolják. Ez a hatás a legerősebb bizonyíték a köztitermékek létezése mellett.

Viszont az is megfigyelhető, hogy semleges, főként nemesgázok is befolyásolhatják a szilárd fázisok bomlását. Gondosan végzett mérésekből kiderült, hogy a hatás a molekulásúly reciprok négyzetgyökével $1/\sqrt{M}$ arányos. Ebben az esetben a jelenlevő semleges gáz öblítő hatása érvényesül a bomlástermékek eltávolításában, kísérleti bizonyítékául a mikroszkopikus reverzibilitás elvének. Erre később az ezüstoxalát hőbomlásánál meggyőzően visszatérünk.

A köztitermékek szerepe olyan nagy is lehet, hogy a konverzió sebessége a robbanásig fokozódhat. Ez az eset a szilárd robbanószerek esetében. Viszont az ilyen láncszerű folyamatokban bizonyos anyagok, sokszor még igen kis mennyiségben is, mint szennyezések, nagymértékben lecsökkenthetik a re-

akció sebességét, mert megsemmisítik az aktív köztitermékeket, letörik a láncot. Elég itt csak Nobel felfedezésére hivatkozni a dinamit előállításánál, ahol az infuzória föld csökkenti le a nitroglicerinnel kevert bomlását.

Másik jelenség, hogy a tömb-anyagban a fizikai és kémiai tulajdonságok is megváltozhatnak, pl. az ionizációs potenciál. Ekkor olyan oxidációs állapotok jöhetnek létre, amelyek közönségesen nem fordulnak elő.* Az ilyen állapotok ugyancsak igen reakcióképesek. A megváltozott reakcióképesség a mikrokristályos vagy ultravékony rétegben röntgensugaras mérésekkel vagy a Mössbauer izomer eltolódásból bizonyítható.

További intrinzik befolyásolás érhető el az elektron orbitalok alakjának rendkívül nagy nyomás (több 100 kbar) hatására történő megváltoztatásával, amikor mind a fizikai, mind a kémiai tulajdonságok módosulnak. Mivel vegyértéksáv elősorban az anionoktól, a vezetősáv a kationoktól függ, a nagy nyomás hatása is inkább a kationoknál érvényesül, pl. a Fe^{3+} ion Fe^{2+} ionná redukálódik.

Nemritkán a kompenzációs hatás ($\log A = B + eE$) is megfigyelhető. Ez arra mutat, hogy a látszólagos aktiválási energia és az aktiválási entrópia sok esetben korrelált mennyiségek. Ez a viszony több figyelmet érdemelne, mert az A^\ddagger és E^\ddagger korrelációja ugyanazon reakciólépésre mutat.

A szilárd fázisú reakciónál rendkívül fontos jelenség, hogy az egyébként stabil elektronfelhő fellazul, azaz az eredeti, különleges gömbszimmetria, magasabb hőmérsékleten deformálódik. Ennek következtében megváltozik a reakcióképesség. Többé-kevésbé csökken egyes kötések erőssége, ami az affinitás változását jelenti.

Talán a legismertebb példa erre a proton affinitásának változása a hőmérséklettel az ammónium-kloridban. Közönséges hőmérsékleten az NH_3 protonaffinitása a nagyobb, ezért a szerkezetben NH_4^+ és Cl^- ionok vannak. Hevítéskor a Cl^- ion protonaffinitása megnövekszik és a proton átcsúszik a Cl^- ionra, tehát NH_3 és HCl képződik.

A polarizáció tehát kitüntetett szerepet játszik a reakcióképességnek mint a hőmérséklet függvényének alakításában. Ionos sókban a kationnak nagyobb a polarizáló ereje, a kisebb mérete folytán. Tehát ez deformálja a könnyebben polarizálható aniont. A kation perturbálja az anion amfid összetevőit, és ekkor fénoxid és savmaradék képződik.

*Például a Ge dielektromos állandója, ha az intersticiális helyen van, $\epsilon_{\text{Ge}} = 16,1$, ennek megfelelően az ionizációs energia ennél a Ge-atomnál csak $1/259 \cdot 8,13 = 0,0314$ eV, tehát ez a Ge-atom már a hőmozgás hatására leadja az elektronját.

A különböző mértékben deformálható elektronfelhők, amelyek a sók stabilitását meghatározzák, működnek a cserebomlási reakciókban is, mint az a következő példákban is látható:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1. NaBr + KCl = NaCl + KBr | H. L. Link és L. J. Wood (1938) |
| 2. AgCl + NaI = AgI + NaCl | C. Wagner (1938) |
| 3. CsCl + NaI = CsI + NaCl | Massarotti et al. (1977) |
| 4. CdTe + HgSe = CdSe + HgTe | Leute et al. (1977) |
| 5. Cu + AgCl = CuCl + Ag | C. Wagner (1938) |

ahol egyben a redoxi viszonyok is megváltoznak. A cserebomlás hajtóereje úgy is fogalmazható, hogy minél nagyobb az anion átmérője, az a nagyobb kationnal kapcsolódik. A sugarak aránya $r_{\text{anion}}/r_{\text{kation}}$ igen jó mértéke a polarizációnak és a jelenséget így a "legkisebb deformáció elve" [3] szabályozza, PLD (principle of least deformation of electron shells). Az AX + BY = AY + BX reakció esetén

$$\frac{r_x}{r_A} + \frac{r_y}{r_B} > \frac{r_y}{r_A} + \frac{r_x}{r_B}$$

A polarizáció sokszor érvényesül szerkezeti kémiai problémákban, mint a szilárd testek sajátságainál az olvadáspontok, a szín, az oldhatóság esetében.

Az előbbi egyenlőtlenség átalakítása a következő kifejezéshez vezet:

$$|d_{AX} - d_{BY}|^2 > |d_{AY} - d_{BX}|^2$$

Ez az előnyös átalakítás rámutat a "kötéstávolságok legnagyobb rövidülésének elvére", ami sokkal általánosabb, mert nincs korlátozva az ionos kristályokra.

Egyébként a szilárd fázisú folyamatok követik a Pearson-szabályt, amennyiben a "hard" kationok "hard" anionokkal kombinálódnak és megfordítva. Ez következik abból, hogy a "hard", illetve "soft" tulajdonságok a reagáló anyagoknál a geometriai paraméterek függvényei.

A szilárd fázisú folyamatok általános törvényszerűségei után két olyan reakciótípust vegyünk szemügyre, amelyek egy-egy reakciófajtának képviselői.

A dehidratáció sokszor kapcsolatos a dehidroxilációval is. Ha a dehidratáció nemcsak a felületen kezdődik, hanem a tömbben is, a csíráképződés a Jacobs--Tompkins-féle összehúzódo kocka egyenletével írható le. Sok

esetben a víz vándorlása a kristály belsejében nem teljes reakció és megfordítható. Ha a víz rétegszerkezetekből távozik, az gyakran hidroxil-ionokból ered és magasabb hőmérsékleten folyik le. Mindenesetre ez a rácsszerkezet kisebb változásával jár és érvényesül a Rice–Teller-elv.

A változó vegyértékű fémek oxi-hidroxidjainak bomlásában a protonátvitel mellett elektronátvitel is előfordulhat, amikor oxigén is felszabadulhat. A hidroxihaloidok bomlásánál az anion növekvő polarizálhatósága egyúttal nagyobb sebességű folyamatot is jelent.

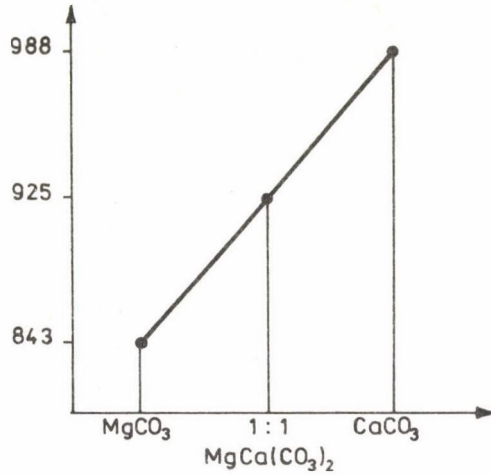
További jellemzője a dehidratációs folyamatoknak, amelyek mindig endotermek, hogy alacsonyabb hőmérsékleten lejátsszódva a reakcióban nem következik be átkristályosodás. Ezt az infravörös mérések is igazolják. Ilyen körülmények között a rendszer igen könnyen újra felveszi a vízmolekulákat. Ez a memória hatás.

A keverékhidroxidok keverékoxidokba bomlanak el. Ez utóbbiak ilyen körülmények között lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten képződnek, mintha az egyes oxidok mechanikus oxidkeverékéből indulnánk ki. Itt a fémoxidok a nas-cens állapotukban reagálnak. A koprecipitáció gyakran nem eredményez homogén terméket. Érdekes viszont, hogy pl. nikkelformiat a magnéziumformiat bomlási hőmérsékletét lényegesen lejjebb szállítja. Sok hasonló esetet lehetne még felsorolni.

Az oxidok hőbomlásának vannak bizonyos szabályszerűen bekövetkező közös vonásai. De különleges eltérések is előfordulnak, leggyakrabban a nemesebb fémek oxidjainál, ha másodlagos folyamatok is létrejönnek. Ilyen például a képződött finoman eloszlott fém átkristályosodása tömbbe. Ekkor jelentős felületi energia szabadulhat fel, és ennek a disszipálódása nemigen következik be.

Másik, elég gyakran előforduló jelenség a pseudomorfia fellépése a dehidratációknál. A dehidratált anyag megtartja a külső morfológiai megjelenését, pedig a röntgenszerkezeti ellenőrzés bizonyítja a teljes fázisátalakulást. Ennek tulajdonítható, hogy pl. a katalitikus aktivitás változatlan marad.

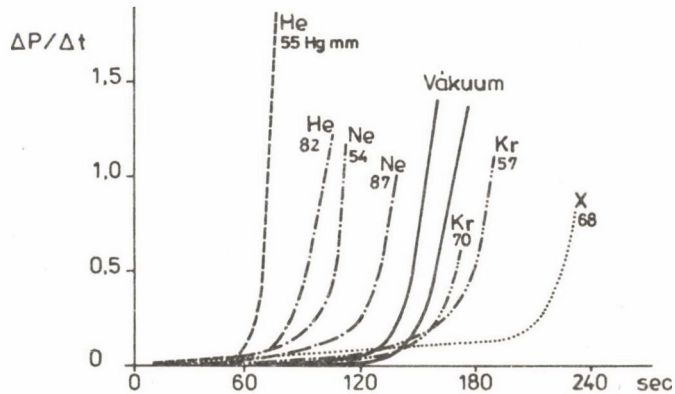
Mint már előbb említettük, az átalakulás hőmérséklete annál alacsonyabb, minél nagyobb az anion polarizációja, azaz minél kisebb a kation átmérője. A kinetikai paraméterek jól leírhatók a Polányi–Wigner-egyenlettel. Ha figyelembe vesszük a CaCO_3 és MgCO_3 bomlási hőmérsékletét ($934\text{--}1043\text{ }^\circ\text{C}$, illetve $813\text{--}873\text{ }^\circ\text{C}$), a dolomitra nyert $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet az előző két hőfok számtani közepe. Ez arra mutat, hogy a karbonát-anionok elektronfelhői kiegyenlítődtek a dolomit esetében. Más szóval a MgCO_3 stabilizálódott, a CaCO_3 pedig destabilizálódik a dolomitban.



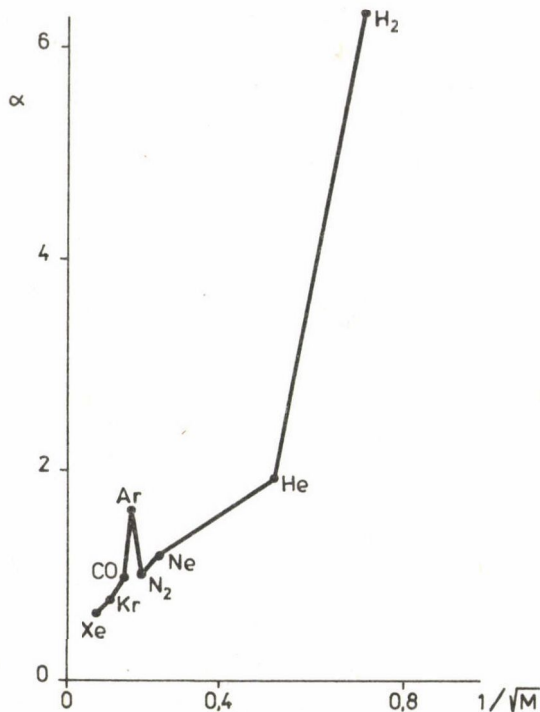
1. ábra. MgCO₃, CaCO₃ és MgCa(CO₃)₂ bomlási hőmérsékletei

Számos koordinációs vegyület hőbomlását vizsgálták. Ez lehet egy vagy más szempontból érdekes. A folyamatok lefutását a ligandumok hőmérsékleti viselkedése határozza meg, kevésbé érvényesülnek a szilárd fázisú folyamatok általános törvényszerűségei. Ezért ezek tárgyalása nem tartozik e dolgozat körébe.

Az ezüstoxalát hőbomlása tanulságos példát szolgáltat az átmeneti állapot tulajdonságaira [4]. A kinetikus görbék kisebb sebességek felé tolnak el, ha a hőbomlás széndioxid atmoszférában zajlik le. Majdnem teljesen megáll a folyamat, ha reakcióedénybe oxigént vezetünk. A sebesség alig változik



2. ábra. Az ezüstoxalát hőbomlása különböző gázok jelenlétében



3. ábra. Különböző gázok befolyása az ezüstoxalát bomlási sebességére a molekulaszúlyok négyzetgyöke reciprokának függvényében

vákuumban vagy semleges gáz jelenlétében. Leggyorsabb a konverzió hidrogén és hélium jelenlétében. A sebességváltozás mérőszáma monoton függvényt mutat, ha azt mint a környező gáz molekulaszúlyának négyzetgyöke reciprokát ábrázoljuk. Ebben az esetben a gázok "öblítő" hatást fejtenek ki, ami a molekulasebességgel arányos. Ekkor ugyanis eltávolítják a bomló anyag aktivált komplexének térfogatából a gáz alakú terméket és csökkentik a mikroszkopikus reverzibilitásból következő visszaalakulás lehetőségét.

Az átmeneti állapotban képződött tranziens speciesz bizonyos körülmények között stabilizálható. Erre éppen az ezüstoxalát bomlása adta a legjobb bizonyítékot. A reakció ugyanis mindig indukciós periódussal kezdődik. A folyamatot a kinetikus görbe emelkedő szakaszán megszakítva azáltal, hogy az ezüstoxalátot a reakcióedény hidegebb részébe húzzuk ki, a folyamat teljesen leállt. Ha a mintát visszatoljuk az előző forró zónába, a kinetikus görbe nem mutat újabb indukciós periódust, a folyamat ugyanazzal a sebességgel halad tovább, mint amit az előző hőmérsékletnél észleltünk.

Az ezüstoxalát termikus viselkedése nemcsak azt mutatta, hogy a bomlás tranziens terméken vagy termékeken át zajlik le, hanem azt is, hogy ezek a termékek befagyaszthatók, dacára az egyébként észlelt nagy reakcióképességüknek. Továbbá azt is, hogy ezek a tranziensek nagymértékben érzékenyek a környezettel szemben, mert pl. az atomos ezüst — a legvalószínűbb láncvívő — reagál az oxigénnel. Az atomos ezüst tehát nemcsak láncvívő, hanem ilyen állapotában egyáltalában nem olyan nemes fém, mint tömb alakban.

Az ezüstoxidot 100°C alatti hőmérsékleten hidrogénnel redukálva a képződött ezüst különböző morfológiát mutathat [5]. Higanycseppekéhez hasonló terméket kaptunk 120°C -nál, ami a rendkívül finom diszpergált ezüst nagy felületi energiájának hatására jön létre. Ha az ezüstoxidot alumínium-oxid felületén oszlatjuk szét és így tesszük ki a hidrogén hatásának, az alumínium-oxidon nincs lehetőség a mozgásra, a koaleszcenciára. Az ezüst továbbra is igen finom eloszlásban marad és ez oxidálható és hidrogénnel újra redukálható, mielőtt a tömbállapotba eljut. Ez az alumínium-oxid felületén finoman eloszlott ezüst hidrogén jelenlétében a "spill over" folyamatot is mutatja.

Vándorlás és a fázis-határok érintkező felületei (Interfaces)

Szilárd fázisokban részecskék elmozdulása csak akkor lehetséges, ha bizonyos geometriai feltételek teljesülnek. Ilyen például az ionok mérete, az interticiális térfogatok nagysága, továbbá a fázisok hibás szerkezetei, tehát az üres rácspontok és diszlokációk. Mindenesetre az ion vándorlása a gátfutáshoz nagyon is hasonló jelenség. Az ionoknak elegendő energiával kell bírniuk, hogy legyőzzék az ellenkező töltésűek vonzóerejét, egyben az azonos töltésűek taszító hatását.

A termikus analízisben legfontosabb törekvés az, hogy jól megalapozott összefüggéssel legyen leírható a reakció elindulása a hőmérséklet függvényében. Ez a függvény sajnos ritkán egyértelmű és egyszerű, mivel a szilárd fázisok reakciókészségét az előkezelés erősen befolyásolhatja. Csak standardizált minták között lehet kapcsolatot keresni.

Két szilárd fázis között a reakció az érintkező felületeken keresztül játszódik le. A reagáló speciesznek ezekhez a felületekhez kell vándorolnia és azokon átjutnia. A konverziót tehát a diffúzió határozza meg, és ez első sorban a hibahelyeken zajlik le.

Tapasztalat szerint a diffúzió aktiválási energiája a legkisebb, bár ez a részecskék alakjától is függ. A folyamat előrehaladtával az átmeneti zóna

rétegvastagsága növekszik és ez a konverziósebesség csökkenését vonja maga után, lassuló reakciót okozva. Bizonyos esetekben katalitikus hatás ugyan gyorsíthatja a folyamatot, vagy az egyes illékony termék eltávozása. Szeretlén kémiai rendszerekben általában a kationok vándorolnak, míg a nagyobb anionok, főként az oxigén-váz nemigen változtatja a helyét.

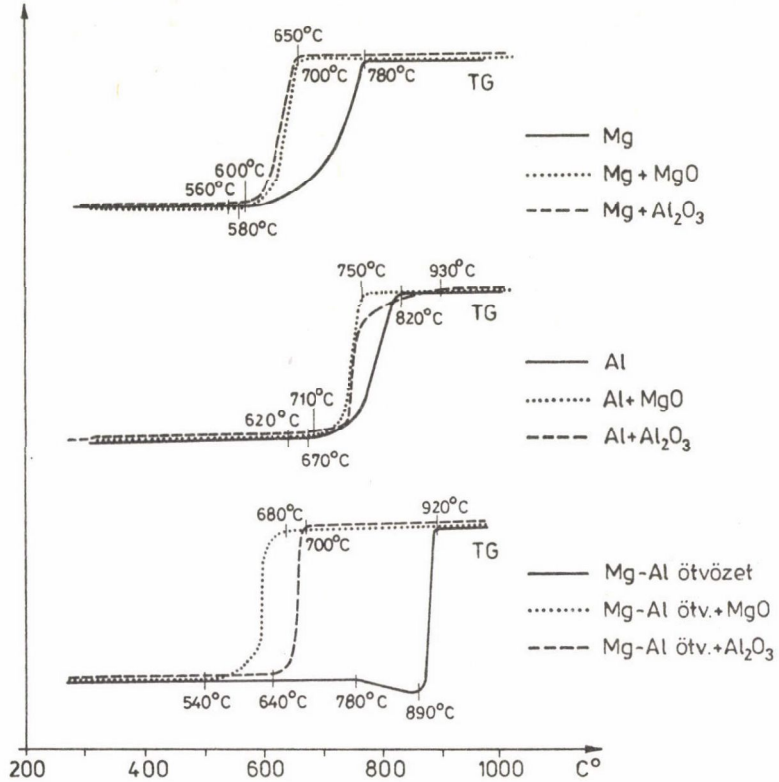
Úgy vélem, hogy különbséget kell tennünk az egymással érintkező határfeületek között. Az egyik esetben ez a réteg lehet olyan vastag, hogy tömbanyagnak tekinthető. Ebben a vándorlás sebessége — mint ahogy az Wagnernek sikerült — kísérletileg mérhető. A másik eset, amikor nagyon vékony a réteg a két reagáló anyag között és ebben a vékony rétegben játszódik le a tulajdonképpeni kémiai változás. Minden okunk megvan feltételezni, hogy ebben az először kialakult vékony rétegben a rendezetlenség a legnagyobb és benne nem szokásos vegyértékállapotok is előfordulnak, hozzájárulhatnak a reakciókészség megnövekedésével a konverzió gyorsulásához.

A nem szokásos vegyértékállapotok kialakulását alátámasztja a Wagner által javasolt kation hiány-mechanizmus. Nem sokat tudunk ezeknek az állapotoknak a reakcióképességéről, de a magnézium nitridálási reakcióhőmérséklete jelentősen lecsökken, ha a fém magnézium felületét MgO-dal borítjuk be [6]. Ekkor feltételezhető, hogy a Mg/MgO határfeületen Mg^+ képződik, amely már $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál reagál a nitrogénnel a szokásos $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ helyett (4. ábra).

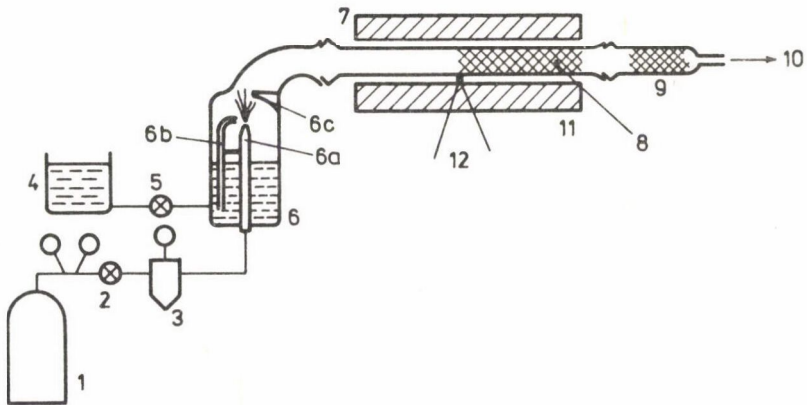
Számos kísérleti vizsgálatban azt találtuk, hogy a szilárd oxidok vagy ezek keverékei, $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten — eddig még megmagyarázhatatlan módon — olyan rejtélyes állapotba jutnak, amiben az elektromos vezetőképesség, a katalitikus aktivitás meglepő extrém értékeket mutathat. Ma még csak remélni lehet, hogy ezt a jelenséget egyszer fel lehet deríteni.

Szuperrácsok előállítása

A vándorlás időigényes folyamat és nagy konverziós sebességet csak akkor érhetünk el, ha vándorlás csak rövid távolságokon kell hogy lefolyjon. Különösen vegyes oxidoknál ez azt jelenti, hogy olyan kezdeti állapotból kell kiindulnunk, ahol a reakciókomponensek eredetileg is már atomi méretekben szomszédos helyzetekben vannak, hogy a végső és teljesen rendezett fázis képződéséhez inkább csak egy rövid elmozdulásra, nem pedig hosszú — sok rácsponton keresztül — vándorlásra legyen szükség. Ezt a feltételt nehéz makroszkopikus körülmények között megvalósítani, de könnyen elérhető a permethóbbomlással [7]. Ebben az eljárásban a két vagy több összetevő (elvéleg korlátlan számú összetevő) oldatát egy orvosi inhalátorban nagy sebességű



4. ábra. A Mg és az Al reakcióképességének változása az oxidok borításával



5. ábra. Permethöbontó berendezés.

1. vívgáz, 2. túszelep, 3. pneumatikus tápegység, 4. oldattartály, 5. elzáró csap, 6. permet-generator (üvegből készült orvosi inhalátor), 6a. gázfúvóka, 6b. oldatot felszívó cső, 6c. üveg-tűske a nagyobb cseppek leválasztására, 7. kvarccső, 8. hőátadást javító kvarccserép töltete, 9. termékleválasztó vattadugó, 10. gázvezetés, 11. elektromos kemence, 12. hőmérsékletszabályozó termoelem

vivőgázzal finom cseppcsekké alakítjuk ($\bar{\phi} \sim 3-4 \mu\text{m}$) és a megfelelő hőmérsékletű kemencébe vezetjük. Itt az oldószer elpárolgása és a szilárd sóelegy hőbomlása olyan gyorsan folyik le (egy mp-en belül), hogy szegregációra egyáltalában nem kerülhet sor. Így, egy oxidkeverékben a végső termék-állapot kialakulása nem igényel idő- és energiaigényes folyamatot, csak egy atomi méretekre kiterjedő átrendeződést. Ekkor tehát nincs szükség a magas hőmérsékletű kezelésre, a termék nem lesz agyonégetve, túlszínterelve pl. a spinell képződésénél, 200–400^o-kal alacsonyabb hőmérsékleten kialakul a rendezett fázis, mivel ekkor nincs szükség a már kialakult termék fázishatáron való átmenethez szükséges aktiválási energiára sem. A termék fajlagos felülete is néhány százszor nagyobb is lehet, mint a hagyományos úton készítetttnél.

Igen valószínű, hogy összetett szilárdfázisok előállításában a permethóbontás sokkal nagyobb szerepet fog játszani, mind eddig, mert bizonyos tulajdonságok, mint nagy fajlagos felület, meghatározott katalitikus aktivitás, kémiai tulajdonságok stb. az így előállított rendszereknél szigorúbban ellenőrizhetők és reprodukálhatók.

Irodalom

1. H. Schmalzried, Reactivity of Solids, Fifth Symp. Elsevier, 1964, p. 204; Eighth Symp. 1986, p. 237.
2. V. Gutmann, The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, 1978, p. 14., 71., 79.
3. Z. G. Szabó, Thermal Analysis, Budapest, 1 (1974) 19.
4. Z. G. Szabó, E. B. Sugár, Z. Elektrochem., 60, 869 (1956); Z. G. Szabó, E. B. Sugár, Naturwissenschaften, 44, 232 (1957).
5. Z. G. Szabó, I. K. Thege, Thermal Analysis, I.C.T.A. 80, Bayreuth V. 2. Birkhauser, p. 229.
6. Z. G. Szabó, S. Perczel, M. Gábor, G. Zsolt, A. K. Galwey, Thermochemica Acta, 64, 167 (1983).
7. Szabó Z. G., Jóvér B., Juhász J., Menczel Gy., Magyar Kémiai Folyóirat, 89, 450 (1983).

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

EGY TÉVES MODELL SZEREPE A FIZIKAI-KÉMIA ÉS AZ ELEKTROKÉMIA KIALAKULÁSÁBAN

HORÁNYI GYÖRGY

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

Előszó

Az elektrokémia egyes részterületeivel összefüggő megfontolások, okfejtések kapcsán, bizonyos kérdések tárgyalásánál gyakran, szinte visszatérően jelentkeznek olyan nézetek, amelyek a modern szemléletmóddal nem egyeztetethetők össze.

Legtöbbször nem arról van szó, hogy e nézetek képviselői tájékozatlanok lennének és így a konkrét tények feltárásával, bemutatásával álláspontjuk tarthatatlanságáról meg lehet győzni őket. Sajnos, a helyzet ennél bonyolultabb. A félreértések, téves elképzelések forrása többnyire egy rendkívül erősen bevésődött szemléletmód, amelyet — ha már egyszer kialakult — nagyon nehéz megváltoztatni.

Abban, aki sokszor volt kénytelen szembenézni ezzel a helyzettel, önkéntelenül is felmerül a kérdés: honnan származik, miből táplálkozik ez a szemléletmód?

Az időben visszafelé haladva kiderül, hogy a probléma már a gyökereknél, az elektrokémia és a fizikai-kémia kialakulásakor keletkezett.

Erről a korszakról — a múlt század nyolcvanas éveiről — általában csak szívet-lelket melegítő heroikus képünk alakult ki tankönyveink, tanulmányaink alapján. Valóban, a diadalmas tudomány győzelmének évei ezek, és olyan csillagok világítják az utat, mint van't Hoff, Ostwald, Arrhenius és Nernst.

Így tudjuk, ezt hisszük és nem is szeretnénk, ha bárki megbolygatná azt a szép idealizált képet, amelyet egyszer már kialakítottunk.

Ha viszont a korabeli irodalmat és ennek az irodalomnak az utóéletét vizsgáljuk, akkor kénytelenek leszünk szembenézni azzal, hogy korántsem rajzolható meg az az idillikus kép, amelyről az előbb már szó volt.

Vajon nem durvaság vagy tiszteletlenség megkérdőjelezni egy nagy korszakot, annak vívmányait és főszereplőinek tevékenységét?

Ellenkezőleg, a korszakot valójában csak akkor becsülhetjük meg igazán, ha árnyaltan, nemcsak a máig nyúló és ható eredményeket, hanem a máig nyúló és ható hibákat is tudomásul vesszük. Ha így járunk el, akkor jobban megértjük bizonyos szemléletbeli hibák keletkezésének mechanizmusát és a fizikai kémia, valamint az elektrokémia fejlődésében mutatkozó egyenetlenségeket.

E sorok írója számára megdöbbentő felfedezés volt, hogy az a szemléletmód, amely a múlt század nyolcvanas éveiben az elektrokémiában és a fizikai kémiában kialakult és — legalábbis Európa jelentős részén — uralkodóvá vált, számos nyilvánvaló és sokak által hirdetett tény, igazság figyelmen kívül hagyásával, tagadásával jött létre.

Ennek súlyos következményei hosszú időn keresztül érvényesültek és lényegében ebben keresendő azoknak a szemléletbeli problémáknak az oka, amelyekből kiindultunk.

E szemléletmód keletkezésével, egyes következményeivel foglalkozik az itt következő írás. Lehet, hogy hangja, stílusa — polemikus jellege miatt — tiszteletlennek, gúnyolódónak tűnik. Valóban, helyenként talán túl éles a megfogalmazás, de szeretném arra felhívni a figyelmet, hogy elsősorban a — véleményem szerint méltánytalanul félresöpört — kortársak ellenérveit sorakoztatom fel, és nem a jelenkori kritikus utólag okos, fölényeskedő bírálólatáról van szó.

Vállalom, hogy még a legnagyobbakkal szemben sem kell kíméletet tanúsítani, ha divatok áldozataivá válnak és emellett tudománytalannak minősítik mindazt, ami ebbe a divatba nem fér bele. Ilyen értelemben sem az elfogultságomat, sem az elkötelezettségemet nem tagadom.

Az előbbiek miatt nagyon sok idézet szerepel ebben az írásban. Az idézetek forrása zömmel a Zeitschrift für physikalische Chemie és egyes német nyelven íródott könyvek. Tekintettel arra, hogy ma már a szakmai nyelv az angol, jelentős mértékben csökkent azoknak a száma, akiknek nem okoz nehézséget e szövegek megértése, így magyar fordításuk közlése is szükségesnek látszott. Az eredeti szöveg közléséről nem mondhatunk le, mert a legjobb fordítás sem adhatja vissza ezeknek az idézeteknek a hangulatát, ízt és értelmét. Leginkább az volt a probléma, hogy korhű magyar fordítás szóba sem jöhetett. Ezért lehetőleg szöveghű, különösebb stilizálás nélküli fordításra törekedtünk.

I. Bevezetés

Ma már szinte közhelynek számít, hogy a múlt század nyolcvanas-kilencvenes évei döntő szakaszt jelentettek a fizikai kémia és az elektrokémia fejlődésében.

Erről a korszakról — az elektrokémia vonatkozásában — W. Ostwald 1896-ban a következőket írta:

"Die Elektrochemie ist in dem Jahre 1887 in ein wesentlich neues Stadium getreten, indem in diesem Jahre eine Ansicht aufgestellt worden ist, welche in einem ungeahnten Umfange eine ganze Anzahl von bisher ungelöst gebliebenen Problemen zu erledigen und eine geschlossene Theorie der elektrochemischen Erscheinungen zu entwickeln gestattet hat. Vermöge dieser Theorie sind nicht nur die meisten bisher bekannten Thatsachen des Gebietes in gegenseitigen Zusammenhang und logische Ordnung gebracht worden, sondern eine Reihe noch nicht bekannt gewesener Erscheinungen und Beziehungen konnte durch sie vorausgesehen werden; die Voraussicht hat sich durchgängig an der Erfahrung bestätigt. Wir sind somit in unserer Geschichte in der ungewöhnlich günstigen Lage, nicht nur äusserlich, sondern auch sachlich einen Abschluss des Entwicklungsganges und ein deutliches und ansehnliches Ziel unserer Wanderung aufweisen zu können, indem die meisten und wichtigsten Fragen, die uns bisher beschäftigt haben, ihre befriedigende Lösung finden. Dass damit die ganze wissenschaftliche Angelegenheit selbst nicht abgeschlossen ist, braucht kaum betont zu werden."¹

"1887-ben az elektrokémia fejlődésének döntő, új szakaszába lépett. Ebben az évben alakult ki az a szemlélet, amely minden elképzelést túlhaladó mértékben addig megoldatlan problémák megoldását, és az elektrokémiai jelenségek zárt elméletének kifejlődését tette lehetővé.

Ez az elmélet nemcsak a terület legtöbb eddig ismert ténye közötti összefüggést és logikai kapcsolatot tárta fel, hanem előre jelzett egy sor, eddig nem ismert jelenséget és összefüggést, amelyeket azután a tapasztalat igazolt.

Ezzel történetünk során abba a szokatlanul kedvező helyzetbe kerültünk, hogy nemcsak látványosan, de ténylegesen is egy fejlődésfolyamat lezárásáról és utunk világosan kirajzolódó céljáról beszélhetünk, mivel a minket eddig foglalkoztató legfontosabb kérdések többsége megnyugtató válaszra talál.

Természetesen azt aligha kell hangsúlyozni, hogy ezzel az egész tudományos kérdéskör még nincs lezárva."¹

A mai olvasó természetesen tisztában van azzal, hogy — a kétségtelenül jelentős eredmények ellenére — Ostwald értékelése túlságosan elsietett volt, és az elektrokémia számos olyan problémával küszködik napjainkban is, melyet a fenti idézetből kitűnően a szerző megoldottnak tekintett. Önmagában véve

¹W. Ostwald: Elektrochemie Ihre Geschichte und Lehre 1091. Verlag von Veit and Comp. 1896.

egy ilyen túlértékelés nem tekinthető túlságosan veszélyesnek, bár kétségtelenül előrevetíti annak a veszélyét, hogy az adott nézet védelmezői bármely, a kialakult elmélettel össze nem egyeztethető magyarázatot, elképzelést igen határozottan és keményen vissza fognak utasítani.

Nagyobb a baj akkor, ha az uralomra jutott elképzelések, elméletek alapjául egy hibás, a fizikai valósággal össze nem egyeztethető modell szolgál, de ez a modell -- bizonyos formális analógiák miatt -- a fizikai valóság számos jelenségének leírására alkalmasnak bizonyul. (Az, hogy ilyesmi elképzelhető a geo- és heliocentrikus világkép kialakulásának történetéből is következik. A geocentrikus modell fizikailag helytelen, de mégis számos vonatkozásban a tapasztalattal megegyező eredményre vezet. Mindennapi szóhasználatunk is a látszatot jól tükröző, de fizikailag helytelen modell emlékét őrzi; a nap felkel, a nap a pályáját futja stb.)

Lényegében az előbbieken vázolt helyzettel kell szembenéznünk az idézetben szereplő eredmények esetében is.

Az 1887 után néhány év alatt bekövetkező gyors fejlődést van't Hoff, Ostwald, Arrhenius és Nernst neve fémjelzi. Ők négyen egymás eredményeire támaszkodva, egymást támogatva egy egységes szemléletmódot alakítottak ki. E szemléletmód alapjául a van't Hoff-féle oldatfelfogás, illetve modell szolgált. E modell segítségével nyílt lehetőség az elektrolitokban bekövetkező elektrolitikus disszociáció feltételezésére és igazolására, valamint a galvánecellák, elektródok viselkedésének értelmezésére. Ezért elsősorban a van't Hoff-elmélet alapjait kell szemügyre venni.

II. Az ozmózisnyomás mint az oldott anyag által kifejtett nyomás

Van't Hoff szerint bizonyos vonatkozásban az oldatok és a gázok viselkedése között teljes analógia vonható. Erről 1887-ben közölt dolgozatának bevezetőjében ezt írja:

"Bei einer Untersuchung, die im wesentlichen Kenntnis der chemischen Gleichgewichtsgesetze in Lösungen bezweckte,^x hat sich allmählich herausgestellt, dass eine tiefgehende Analogie, ja fast Identität mit den Gasen, speziell auch in physikalischer Beziehung, vorliegt, falls nur bei Lösungen von sogenannten osmotischen Druck die Rede ist, da wo es sich bei Gasen um

^xÉtudes de dynamique chimique, 179; Archives neerlandaises, XX; k. Svenska Akademiens Handl. XXI.

den gewöhnlichen Spannkraftsdruck handelt. Diese Analogie wird in der nachfolgenden Abhandlung möglichst klargelegt werden, ..."²

"Az oldatokban kialakuló kémiai egyensúlyok megismerésére irányuló vizsgálatok során kitért,* hogy — még fizikai értelemben is — mélyreható analógia, mondhatnánk azonosság áll fenn oldatok és gázok között, mielőtt az oldatoknál az ún. ozmózisnyomásról beszélünk olyan esetekben, amikor gázoknál a közönséges nyomásról esik szó. E közleményben ezt az analógiát világítjuk meg, ..."²

Azt, hogy még ötven, illetve nyolcvan év múlva is érvényesült e szemlélet hatása, két, magyar nyelvű könyvből vett idézettel bizonyíthatjuk.

"Valamely oldatnak akkora az ozmózis nyomása, mint amekkora nyomást az oldott anyag gáz- (vagy gőz-) alakban azonos térfogat és hőmérséklet mellett kifejtene."³

"Az ozmózisnyomásra ... híg vizes oldatokban ugyanaz a törvény érvényes, mint a tökéletes gázokra: bármely anyag ozmózisnyomása ugyanakkora, mint volna a gáznyomása ugyanazon a hőmérsékleten, ha az oldatban rendelkezésre álló teret gáz alakban töltené ki (van't Hoff törvénye)."⁴

Korántsem szabad azonban azt gondolnunk, hogy a négyek (van't Hoff, Ostwald, Arrhenius és Nernst) által képviselt szemlélet ellen senki sem emelte fel a szavát. Érdemes Lothar Meyer 1889-ben írt dolgozatából néhány mondatot idézni:

"Durch die mehr und mehr erweiterte und vertiefte Kenntniss des nahen Zusammenhanges, welcher zwischen Eigenschaften und Verhalten von Lösungen und der Anzahl der in der Volumenheit derselben enthaltenen Molekeln besteht, hat bekanntlich die Molekular-Physik und -Chemie in neuerer Zeit sehr wesentliche Fortschritte gemacht, und die kinetische Theorie des tropfbar flüssigen Zustandes eine der der Gastheorie ähnliche Entwicklung gewonnen. So erfreulich dieser rasche und vielversprechende Aufschwung ist, so macht uns gerade die Schnelligkeit seiner Entstehung doppelte Vorsicht zur Pflicht, damit nicht gleich in die Grundpfeiler des neuen Gebäudes lose Bausteine eingefügt werden. Diese Erwägung veranlasst mich, hier einige kritische Bemerkungen über einen Gegenstand zu machen, der meines Erachtens in die Theorie unrichtig eingeflochten wurde, über den osmotischen Druck.

²Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen. Von J. H. van't Hoff, Zeitschrift für Physikalische Chemie 1, 481 (1887).

*Études de dynamique chimique, 179; Archives neerlandaises, XX; k. Svenska Akademiens Handl. XXI.

³Gróh: Általános Kémia, Budapest 1939. Gróh Gyula, 11. o.

⁴Erdey-Grúz Tibor: A fizikai kémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969. 319. o.

... Der osmotische Druck ist nicht ein Druck des gelösten Körpers, sondern des Lösungsmittels, ... oder allgemein gesagt, ein Druck desjenigen Stoffes, den die Wand durchlässt, und nicht desjenigen, für den sie undurchlässig ist. So ist die Sache bisher allgemein angesehen worden, bis Herr van't Hoff die diametral entgegengesetzte Ansicht aussprach.

Wenn ein so ausgezeichnete Forscher in dieser Weise die Ansichten aller seiner Vorgänger auf den Kopf stellt, so verlohnt es sich schon der Mühe den Gründen nachzugehen, welche ihn dazu veranlassen."⁵

"A folyadékok térfogategységében levő molekulák száma és ugyanezeknek a folyadékoknak tulajdonságai, viselkedése közötti összefüggéssel kapcsolatos egyre bővülő és mélyülő ismereteink révén — mint köztudott — a molekuláris fizika és kémia jelentős előrehaladásra tett szert, és a folyadékhalmazállapot kinetikus elmélete a gázelmélethez hasonló fejlődést ért el.

Nagyon öröndetes ez a gyors, sokat ígérő fellendülés, de éppen e fejlődés gyorsasága arra kötelez minket, hogy megkettőzött óvatossággal járjunk el, nehogy laza építőköveket illesszünk be az új épület alappilléreibe.

Ez a megfontolás készítet engem arra, hogy kritikai megjegyzéseket tegyek egy olyan kérdésrel kapcsolatban, amelyet — véleményem szerint — helytelenül építettek be az új elméletbe. Ez a vitatott kérdés az ozmózisnyomás.

... Az ozmózisnyomás nem az oldott anyag nyomása, hanem az oldószeré ... vagy általánosítva: annak az anyagnak a nyomása, amelyet a fal átenged, és nem azé, amelyik számára a fal átjárhatatlan.

Ezt a dolgot általában mindig így is tekintették mindaddig, míg van't Hoff úr az ezzel szöges ellentétben álló nézetet ki nem nyilvánította.

Ha egy ilyen kiváló kutató minden elődjének nézetét ily módon a feje tetejére állítja, akkor megéri a fáradságot, hogy utánanézzünk azoknak az okoknak, amelyek őt erre készítették."⁵

Száz év távlatából már biztonsággal állíthatjuk, hogy Lothar Meyer aggodalma jogos volt. Az új épületbe laza építőkövek kerültek, a gyors fellendülés mámorában bizony az elővigyázatosság háttérbe szorult. A továbbiakban még bőven találkozunk olyan példákkal, amelyek a van't Hoff-féle modell kritikátlan alkalmazásának káros hatásait szemléltetik. Egyelőre elégedjünk meg két olyan idézettel, amelyek mai álláspontunkat tükrözik ebben a kérdésben, és lényegében Lothar Meyer igazát támasztják alá.

"5.28. Pressure on semi-permeably membrane

The osmotic pressure is by definition a pressure that must be applied to the solution to bring it into a certain equilibrium condition. It is not a pressure exerted by the solution or part of the solution at its normal low pressure. It is, in fact, analogous to the freezing point of a solution, which has no relation to the actual temperature of the solution, but is the temperature to which it must be brought to reach a certain equilibrium

⁵Über das Wesen des osmotischen Druckes. Von Lothar Meyer. Zeitschrift für Physikalische Chemie 5, 23 (1889).

state. The osmotic pressure is nevertheless sometimes defined as the pressure exerted on a membrane, permeable only to the solvent, separating the solution from pure solvent. This definition, unless carefully qualified, is incorrect. Another definition sometimes given is the pressure exerted by the solute molecules on a membrane permeable only to the solvent. This definition is still more incorrect than the last. The truth as regards the pressure on the membrane is as follows. When the solution is at the same pressure, e.g. atmospheric, as the solvent, there will be a resultant flow of solvent through the membrane from the solvent to the solution, but the resultant pressure on the membrane itself is negligibly small, and may be in either direction. If, however, the solution is subjected to a certain high external pressure, the flow of solvent through the membrane is equal in either direction; there is then osmotic equilibrium and the excess pressure on the solution over the pressure of the solvent is by definition the osmotic pressure. Under conditions of osmotic equilibrium, but only under these conditions, is the external pressure difference required to prevent the membrane from moving equal to the osmotic pressure."⁶

Most nézzünk egy másik idézetet egy magyar tankönyvből:

$$\Pi = RTc \quad (\text{VI. 189})$$

Ez az ... egyenlet van't Hoff törvénye néven ismeretes. Alakja teljesen azonos a tökéletes gázoknak a koncentrációval felírt állapotegyenletével. Maga van't Hoff és hosszú időn át követői ebből az azonosságból azt a téves következtetést vonták le, hogy az ozmózisnyomás az oldott anyag termikus nyomása, amelyet ez a membránra gyakorol, és ezen az alapon az oldott anyagok viselkedését minden más tekintetben is a gázanalógiával igyekeztek magyarázni oly módon, hogy a (189) összefüggést állították a homloktérbe, és az oldatok egész termodinamikáját ebből vezették le. Ez a felfogás azonban tévutakra vezetett. ... az ozmózisnyomásnak alapjában semmi köze az oldott anyaghoz, illetve ennek termodinamikai viselkedéséhez: az oldott anyag egyedüli jelentősége abban az összefüggésben, hogy az oldószer kémiai potenciálját csökkenti."⁷

⁶E. A. Guggenheim: Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957. p. 236.

⁷Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza: Elméleti Fizikai Kémia II. Tankönyvkiadó, Budapest, 1964. 57. o.

Egy pillanatra sem szabad azt gondolnunk, hogy a fenti idézetekben szereplő megállapításokhoz csak a tudomány fejlődésének eredményeként juthattunk el. Ez igen nagy tévedés volna. Az a termodinamikai szemlélet és apparátus, amely az ozmózis jelenségének helyes értelmezéséhez szükséges volt, már rendelkezésre állt Gibbs, Planck és mások munkáiban. Ezekre támaszkodva van Laar az oldatok viselkedésének ma is helytálló termodinamikai magyarázatát adta 1894-ben. Az ozmózisra vonatkozó fejtegetései oly világosak és helytállóak és annyira mainak is tekinthetők, hogy érdemes egy kissé részletesebben is idézni őket.

"III. Der sogenannte osmotische Druck.

Betrachten wir in erster Linie das Gleichgewicht zwischen der Lösung eines beliebigen oder von mehreren beliebigen Körpern einerseits, und das reine Lösungsmittel (Wasser) andererseits (beide Körper durch eine sogenannte semipermeable Membran, nur für das reine Wasser durchdringlich getrennt zu denken).

Denken wir uns, dass virtuell dn_1 g-Molekül reines Wasser in die Lösung übergeht, so ist bei Gleichgewicht, wegen des bekannten Prinzips der Maximum-Entropie [$\sum(\nu_1\psi_1) = 0$]:

$$-\psi_a(p') + \psi_1(p) = 0$$

wo ψ_1 , wie immer im folgenden, die Änderung des durch $-v$ dividierten totalen thermodynamischen Potentials pro Gramm-Molekül des Lösungsmittels in der Lösung bezeichnet, und ψ_a , das Potential pro Gramm-Molekül des reinen flüssigen Lösungsmittels ausserhalb der Lösung.*

Obige Gleichung kann auch geschrieben werden:

$$\Psi_a(p) - \Psi_1(p) = \Psi_a(p) - \Psi_a(p'),$$

oder

$$\Psi_a(p) - \Psi_1(p) = \int_{p'}^p \frac{\partial \Psi_a}{\partial p} dp = \frac{1}{v} \int_{p'}^p v_a dp,$$

*Mit $\psi_a, \psi_a', \psi_a''$ bezeichnen wir immer die Potentiale (pro g-Molekel im flüssigen Zustande) resp. des festen, flüssigen und gasförmigen reinen Lösungsmittels; mit $\psi_D, \psi_D', \psi_D''$ resp. die nämlichen Potentiale bei der reinen gelösten Substanz (alles ausserhalb der Lösung).

$\psi_a, \psi_a', \psi_a''$ -vel mindig a szilárd, folyékony és gázállapotú tiszta oldószer (folyadékállapotban g-molekulasúlynyi mennyiségére vonatkozó) potenciálját jelöljük, $\psi_D, \psi_D', \psi_D''$ -vel jelöljük ugyanazokat a potenciálokat a tiszta oldott anyag esetén (mindezeket a mennyiségeket az oldattól függetlenül tekintjük).

denn nach II. ist $\frac{\partial \psi_a'}{\partial p} = -\frac{\nu_a'}{\tau}$. Nun ist $\nu_a' = \frac{dV}{dn_a}$ das Volum von einem Gramm-Molekül des reinen Lösungsmittels ausserhalb der Lösung, also sogar bei grossen Druckänderungen unabhängig von p. Darum kann mit fast absoluter Genauigkeit geschrieben werden:

$$\psi_a'(p) - \psi_a'(p') = -\frac{\nu_a'}{\tau}(p - p')$$

Setz man nun $p - p' = \pi$ (der sogenannte osmotische Druck), und schreibt statt $\psi_a'(p)$ und $\psi_1(p)$ wiederum einfach ψ_a' und ψ_1 , so wird ganz allgemein:

$$\pi = \frac{\tau}{\nu_a'}(\psi_1 - \psi_a')$$

Wird die Lösung konzentrierter, so geht, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, Wasser durch die Membran in die Lösung. Denn bei Gleichgewicht hat die Lösung eine ganz bestimmte Konzentration. Um deshalb dieses eindringende Wasser zurückzudrängen, muss der Druck p auf die Lösung vermehrt werden. Mit Konzentrationszunahme der Lösung korrespondiert somit immer, damit das Gleichgewicht bestehen bleibt, Druckvermehrung auf die Lösung, d.h. Vermehrung von $p - p'$, weil p'' konstant gedacht wird, oder Vermehrung des osmotischen Druckes π .⁸

"III. Az úgynevezett ozmózisnyomás.

Mindenekelőtt vizsgáljuk meg az egyensúlyt egy vagy több oldott anyagot tartalmazó oldat és a tiszta oldószer (víz) között (amelyeket csak a vizet áteresztő ún. féligáteresztő hártávyal elválasztottnak tekintünk).

Gondolatban a tiszta vízből dn_1 gramm-molekula mennyiséget vigyünk át az oldatba. Ekkor egyensúlyban az entrópia-maximum elvének megfelelően [$\sum(\nu_1 \psi_1) = 0$]:

$$-\psi_a'(p') + \psi_1(p) = 0$$

amelyben ψ_1 (mint a következőkben mindig) az oldatban levő oldószer gramm-molekulasúlynyi mennyiségének τ -val (abszolút hőmérséklet) osztott teljes termodinamikai potenciáljának változása, ψ_a' az oldaton kívül levő tiszta oldószer gramm-molekulasúlynyi mennyiségének potenciálja.*

A fenti egyenlet vagy a

$$\psi_a'(p) - \psi_1(p) = \psi_a'(p) - \psi_a'(p'),$$

vagy a

$$\psi_a'(p) - \psi_1(p) = \int_{p'}^p \frac{\partial \psi_a'}{\partial p} dp = \frac{1}{\tau} \int_{p'}^p \nu_a dp$$

⁸J. J. van Laar: Über die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Änderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunkts-änderungen, und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösung dissociierten Körpern. Z. Phys. Chem. 15, 457 (1894).

alakban is felírható, mivel II. alapján $\frac{\partial \psi_{a'}}{\partial p} = -\frac{v_{a'}}{T}$. $v_a = \frac{dV}{dn_a}$ az oldaton kívül levő tiszta oldószer gramm-molekulasúlynyi mennyiségének térfogata, amely nagy nyomásváltozások esetén is független a nyomástól.

Ezért majdnem abszolút pontossággal felírható:

$$\psi_{a'}(p) - \psi_{a'}(p') = \frac{v_{a'}}{T} (p - p').$$

$p - p' = \pi$ (az úgynevezett ozmózisnyomás) helyettesítéssel és $\psi_{a'}(p)$ és $\psi_1(p)$ helyett az egyszerű $\psi_{a'}$ és ψ_1 jelöléssel élve, teljesen általánosan a

$$\pi = \frac{v_{a'}}{T} (\psi_1 - \psi_{a'})$$

egyenletet adhatjuk meg.

Ha az oldat koncentrációja nő, akkor, hogy az egyensúly újra helyreálljon, a membránon keresztül víz áramlik az oldatba. Egyensúlyban az oldat koncentrációja meghatározott értéket ér el. Hogy a további vízbehatolás megszűnjék, az oldatra nehezedő nyomást növelni kell. Az oldat koncentrációjának növekedésével az egyensúly akkor marad fenn, ha az oldatra nehezedő nyomás, azaz $p - p'$ vagyis az ozmózisnyomás növekedése is bekövetkezik (p' -t állandónak gondoljuk).⁸

Az ilyen és hasonló ellenvélemények (így Lothar Meyeré is) vagy visszhang nélkül maradtak, vagy nagyon kemény elutasításban részesültek. Sokszor az utókor sem volt túlságosan kegyes azokkal, akik szembe mertek szállni a van't Hoff-féle modellel. Ezt az előbb idézett J. J. van Laar esetében rendkívül jól lehet érzékeltetni. J. R. Partington: A History of Chemistry c. könyvének 4. kötetében ennyi, és csak ennyi, szerepel J. J. Van Laarról:

"Johannes Jacobus van Laar (The Hague, 11 July 1860 — Tavel sur Clarens, Lake Geneva, 9 November 1938),^x lecturer in physics in Amsterdam, published an enormous number of papers, mostly providing 'strict' proofs of wellknown thermodynamic and other results, criticising the simple but adequate deductions of van't Hoff, Nernst, and other physical chemists. His particular aversion was osmotic pressure."⁹

E sorokból szinte árad a gúny és a lenézés, így semmi kétségünk sem lehet afelől, hogy 1964-ben Partington melyik oldalon állt.

Ami a már szintén említett Lothar Meyert illeti, ő élete végéig (1895) kevés sikerrel harcolt az uralkodóvá vált felfogás ellen. Mindenesetre egy 1892-ben lezajlott polémiában van't Hoff meglehetősen türelmetlenül reagál (igaz, bizonyos ellenvetésekben Lothar Meyernek feltehetően tényleg nem volt igaza):

⁸Lásd 81. oldal.

^xVan Klooster, J. Chem. Educ., 1962. XXXIX, 74.

⁹J. R. Partington: A History of Chemistry, Vol. 4., London, MacMillan and Co. Ltd., New York — St. Martin's Press, 1964. p. 616.

"... erschien neulich von Lothar Meyer^{*} ein Angriff auf die von mir vertretenen Ansichten, eine Fortsetzung also unserer damals in dieser Zeitschrift geführten Diskussion.^{**}

Nur schwer hat sich mein Gegner entschlossen, diese Bemerkungen zu veröffentlichen; dennoch geschah es, weil trotz der ersten Warnung mein "Gesetz" in zahllosen Abhandlungen als unumstössliches Dogma behandelt wird. -- Auch mir ist es zuwider, noch einmal dem verehrten Kollegen gegenüberzutreten zu müssen; wird doch allmählich von der Geduld der sich für osmotischen Druck Interessierenden zu viel verlangt; ist ja ein Leser am Ende auch ein Mensch.

Die Einwände Meyer's fassen sich in zwei Sätze zusammen:

1. Meine Auffassungen können sich nur auf direkte osmotische Druckmessungen gründen;

2. Werden aber eben von diesen direkten Druckmessungen widerlegt; ...

In Bezug auf die erste Behauptung ist zu wiederholen, dass bekanntermassen meine Hauptstütze eben nicht in den osmotischen Messungen zu finden ist, sondern in der Bestimmung der mit osmotischem Druck in notwendiger und quantitativ bekannter, also berechenbarer Weise zusammenhängenden Grössen:

- a. die isotonischen Koeffizienten;
- b. die Gefrierpunktserniedrigung;
- c. die Tensionsabnahme;
- d. die Siedepunktserhöhung;
- e. die Änderung der Gaslöslichkeit durch Druck;
- f. die Teilungskoeffizienten.

Das kolossale hier gesammelte Material bildet die wesentliche Stütze und hat nur für Meyer keinen Wert, weil er die notwendige Beziehung zum osmotischen Druck leugnet. ...

Dass überdies, wie mein Gegner meint, die Einführung des osmotischen Drucks eine mindestens unnötige und ungeeignete Verwicklung sei, wird schon jetzt von der Geschichte widerlegt: Verwicklungen, selbst wenn nötig und geeignet, verschaffen sich nur langsem Eingang und werden nicht in kurzer Frist in zahllosen Abhandlungen als unumstössliches Dogma behandelt. ...

Bei den schliesslichen mehr allgemeinen Betrachtungen scheint mir mein hochverehrter Gegner immer so zu verfahren, dass er in einfache Sachen Komplikationen bringt, womit er dann selber Schwierigkeit bekommt. Wiederum ha-

^{*}Sitzungsber. Der Königl. Preuss. Akad. XLVII, 993.

^{**}Diese Zeitschr. V, 23, 174.

ben wir die im Grund zwecklose Frage: Was übt den osmotischen Druck aus? Wirklich, wie schon betont, ich kümmere mich schliesslich nur um dessen Grösse; da er sich dem Gasdruck gleich gezeigt hat, ist man geneigt an einen ähnlichen Mechanismus wie bei Gasem beim Zustandekommen zu denken. Wen dies aber auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an Mechanismus einfach fort. ..."¹⁰

"... egy nemrégiben megjelent közleményben Lothar Meyer megtámadta az általam képviselt nézeteket. Ez lényegében folytatása e folyóirat hasábjain korábban lezajlott vitáknak.

Bár ellenfelem csak nehezen szánta rá magát megjegyzéseinek közzétételére, mégis megtette, mert az első figyelmeztetés ellenére "törvényemet" számos közleményben megdönthetetlen dogmaként kezelik.

Nekem is kellemetlen, hogy a tisztelt kollégával szemben még egyszer fellépni kényszerülök. Féltök, hogy az ozmózisnyomás iránt érdeklődők türelmétől ez már túl sokat követel, hisz végül az olvasó is ember.

Meyer ellenvetéseit két állításban foglalhatjuk össze:

1. Nézeteim csak közvetlen ozmózisnyomás-mérésekre alapozhatók.

2. De éppen ezekkel a közvetlen mérésekkel kerülnek összeütközésbe. ...

Az első állítással kapcsolatban meg kell ismételni, hogy — mint ismeretes — az én legfontosabb támpontomat nem az ozmotikus mérésekben, hanem az ozmózisnyomással szükségszerűen és kvantitatíve ismert — tehát számítható — módon összefüggő mennyiségek meghatározásában kell keresni. Ezek a következők:

- a) izotonikus koefficiensek,
- b) fagyáspont-csökkenés,
- c) tenziócsökkenés,
- d) forráspont-emelkedés,
- e) a gázoldékonyság változása nyomás hatására,
- f) megoszlási koefficiensek.

Ez az összegyűjtött nagy mennyiségű anyag képezi az alapokat, és csak Meyer számára nincs értékük, mert tagadja az ozmózisnyomással való szükségszerű kapcsolatukat.

... Azt pedig — mint az ellenfelem véli —, hogy az ozmózisnyomás bevezetése szükségtelen komplikációk forrása volna, azt már a történelem cáfolja. Mesterkélte, komplikált fogalmak, még ha alkalmazásuk megfelelő is, csak nehezen törnek utat maguknak, és rövid idő leforgása alatt aligha szerepelhetnek megdönthetetlen dogmaként számos dolgozatban. ...

A befejező általánosabb megfontolásoknál úgy tűnik, hogy az én mélyen tisztelt ellenfelem többnyire úgy jár el, hogy az egyszerű dolgokat elkomplikálja, és így ő maga hozza létre a nehézségeket. Másrésztől itt van az alapjában céltalan kérdés: Mi fejti ki az ozmózisnyomást? Mint azt már hangsúlyoztam, engem csak az ozmózisnyomás nagysága érdekel, de mivel a gáznyomással azonosnak mutatkozik, kialakulását illetően hajlok afelé, hogy lényegében ugyanarról a mechanizmusról van szó mindkét esetben. De ha ez téves útra vezetne, akkor a mechanizmus kérdését egyszerűen figyelmen kívül hagyhatjuk. ..."¹⁰

A lényegyet tekintve Lothar Meyernek megint igaza volt, és van't Hoff válasza jól tükrözi, hogy az ozmózisnyomást már nem egy speciális kísérleti elrendezéshez kapcsolódó jelenségnek, hanem az oldat valamilyen, más mennyiségekből is számítható sajátosságának tekinti, egyszerűen nem akarja tudomásul venni, hogy az oldatnak önmagában nincs ozmózisnyomása.

¹⁰J. H. van't Hoff: Zur Theorie der Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 9, 477 (1892).

Hogy mennyire általánossá válik az a felfogás, hogy az ozmózisnyomás az oldat valamilyen sajátsága, az Nernst híres tankönyvének, a "Theoretische Chemie" 1893-as kiadásában szereplő megállapításokban is tükröződik. Így például Nernst az ozmózisnyomás közvetett mérése módszerének tekinti a fagyáspont-csökkenés, illetve a forráspont-emelkedés meghatározását.

Az irodalomból közismert, hogy a van't Hoff-féle oldatelmélet teljes kibontakozása és ugyanakkor rendkívül meggyőző igazolása az elektrolitok anómális ozmotikus viselkedésének elektrolitikus disszociációval történő értelmezése révén vált lehetővé. A következő részben ezt a fejleményt vesszük alaposabban szemügyre.

III. Ozmózis és elektrolitikus disszociáció

Arrhenius elektrolitikus disszociációról szóló híres dolgozatának bevezető sorai semmi kétséget sem hagynak afelől, hogy számára az ozmózisnyomás az oldott anyag molekulái által az oldatot tartalmazó edény falára gyakorolt nyomással azonos:

"Mit Clausius^{*} muss man für die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen annehmen, dass ein Teil der Moleküle eines Elektrolytes in seine Ionen dissociiert ist, welche eine voneinander unabhängige Bewegung besitzen. Da jetzt der "osmotische Druck", welchen ein in einer Flüssigkeit aufgelöster Körper gegen die Wände des einschliessenden Gefässes ausübt, in Übereinstimmung mit der modernen kinetischen Anschauung als von den Stössen, die die kleinsten Teile dieses Körpers bei ihrer Bewegung gegen die Wände des Gefässes ausüben, entstanden gedacht werden muss, so muss man auch im Einklang damit annehmen, dass ein in oben angegebener Weise dissociiertes Molekül gegen die Wände des Gefässes einen so grossen Druck ausübt, wie seine Ionen in freiem Zustande ausüben würden. Wenn man also berechnen könnte, ein wie grosser Teil von den Molekülen eines Elektrolytes in seine Ionen dissociiert ist, so würde man auch nach van't Hoff's Gesetz den osmotischen Druck berechnen können."¹¹

"Clausiuszal^{*} egyetértésben az elektrolitikus jelenségek magyarázatára fel kell tételeznünk, hogy az elektrolit molekuláinak egy része egymástól függetlenül mozgó ionjaira disszociál. Tekintettel arra, hogy az "ozmózisnyomást", a folyadékban feloldott anyagnak az oldatot

^{*}Clausius: Pogg. Ann. 101, 347 (1857). Wiedemanns Elektrizität 2, 941.

¹¹S. Arrhenius: Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1, 631 (1887).

tartalmazó edény falára gyakorolt nyomását, a modern kinetikai szemlélet szerint az oldott anyag legkisebb részeinek mozgása eredményeként, az edény falán bekövetkező ütközéseknek kell tulajdonítanunk, akkor ezzel összhangban azt is fel kell tételeznünk, hogy a fentiek szerint disszociált molekulák akkora nyomást fejtenek ki az edény falára, amekkorát ionjai szabad állapotban fejtenének ki. Amennyiben ki tudnánk számítani, hogy egy elektrolit molekuláinak hányadrésze disszociál ionjaira, akkor a van't Hoff-törvény alapján ki tudnánk számítani az ozmózisnyomást."¹¹

A fizikai kép tehát biztosan hamis, mégis e kép alapján jut el az elektrokémia történetének egyik leglényegesebb fordulópontjához.

Világosan kell látnunk, hogy az elektrolitikus disszociáció elmélete és a van't Hoff-féle elképzelés kölcsönösen erősítették egymást. Az előbbi lehetővé tette az utóbbi általánosítást az elektrolitok vonatkozásában tapasztalható anomáliák értelmezése révén, míg az utóbbi ösztönzést adott az elektrolitikus disszociáció feltételezésére.

Ezzel kapcsolatban érdemes van't Hoff szavait idézni:

"Wie sich damals z.B. der Druck des Chlorammoniumdampfes zu gross ergab, so ist auch in mehreren Fällen der osmotische Druck ein abnorm grosser; und wo es sich im ersten Falle nachher zeigte, dass es sich dabei um eine Spaltung in Salzsäure und Ammoniak handelt, so liegt es auf der Hand, auch bei Lösungen in derartigen Fällen dasselbe zu vermuten. Dennoch muss zugestanden werden, dass die in Lösungen bestehenden Abweichungen dieser Art viel zahlreicher sind, und sich bei Körpern zeigen, deren Spaltung in gewöhnlicher Weise nur schwer anzunehmen ist; für wässerige Lösungen gehören beispielsweise die Mehrzahl der Salze, die starken Säuren und Basen dazu, und so wurde auch die Existenz der sogenannten normalen molekularen Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckverminderung erst aufgefunden, als Raoult sich den organischen Verbindungen zuwandte; da eben tritt das normale Verhalten fast ausnahmslos ein. Demnach erscheint es gewagt, ein Avogadrosches Gesetz für Lösungen derart in den Vordergrund zu stellen, wie hier geschah, und ich würde mich dazu auch nicht entschlossen haben, hätte nicht Arrhenius mich brieflich auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass es sich bei Salzen und dergleichen um eine Spaltung in Ionen handelt; thatsächlich sind, soweit untersucht, die dem Gesetz von Avogadro gehorchenden Lösungen Nichtleiter, was auf das Nichtgespaltensein in Ionen hinweist. ..."¹²

"Mint ahogy egykoron például az ammónium-klorid gőzeinek nyomása ... túlságosan nagyknak adódott, ugyanúgy sok esetben az ozmózisnyomás is abnormálisan nagy. Miután az első esetben kintűnt, hogy ammóniára és sósavra történő bomlásról van szó, kézenfekvőnek tűnt, hogy az oldatok

¹²J. H. van't Hoff: Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1, 481 (1887).

esetében is valami hasonlót tételezzünk fel. Persze be kell vallanunk, hogy az oldatok esetében tapasztalható ilyen eltérések sokkal gyakoribbak, és olyan anyagoknál mutatkoznak, amelyeknek a szokásos módon bekövetkező bomlását még feltételezni is nehéz. A vizes oldatok közül ide tartozik a legtöbb só, az erős savak és bázisok oldatai. Az ún. normális molekuláris fagyáspontcsökkenés és gőznyomás-csökkenés csak akkor volt tapasztalható, amikor Raoult figyelme a szerves vegyületek felé fordult, sőt, szinte kivétel nélkül ezekben az esetekben jelentkezik a normális viselkedés.

Ennek alapján lehetett kísérletet tenni az oldatok Avogadro-törvényének oly módon történő bevezetésére, mint ahogy ez itt történt. Aligha szántam volna erre rá magam, ha Arrhenius — a vele folytatott levelezésben — nem hívta volna fel a figyelmemet annak valószínűségére, hogy sók és hasonló anyagok esetében ionokra történő bomlás következik be.

Valóban, az eddigi vizsgálatok azt tanúsítják, hogy az Avogadro-törvénynek engedelmeskedő oldatok nem vezetők, ami arra utal, hogy nem esnek szét ionokra.¹²

Érdeemes bemutatni, hogy Ostwald a róla elnevezett hígítási törvényhez is az előzőekhez hasonló megfontolások alapján jut el:

"Alle diese empirischen Gesetzmässigkeiten lassen sich als notwendige Folgerungen aus der Dissociationstheorie ableiten. Es braucht dazu nur noch der weitere, von van't Hoff ausführlich begründete Satz hinzugezogen zu werden, dass die Stoffe in verdünnten Lösungen Gesetzen folgen, die den Gasgesetzen vollkommen analog sind.

Wir betrachten zunächst den Fall eines binären Elektrolytes, d.h. eines solchen, von dem jede Molekel sich in zwei Ionen spaltet. Bei Gasen ist der entsprechende Fall der, dass eine Molekel des Stoffes sich in zwei Molekeln der Zersetzungsprodukte spaltet. Für diesen Fall gilt die Gleichung:^{*}

$$R \log \frac{p}{p_1 p_2} = \frac{\varphi}{T} + \text{konst.}$$

Sind, wie immer im vorliegenden Falle, die beiden Ionen in gleicher Zahl vorhanden, so wird $p_1 = p_2$; setzen wir dazu voraus, dass die Temperatur konstant ist, so nimmt die Gleichung die einfachere Gestalt an:

$$\frac{p}{p_1^2} = c,$$

d.h. der Druck p des unzersetzten Anteils steht zu dem Quadrat der Drucke p_1 der beiden Zersetzungsprodukte in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Der Druck eines Gases ist bei gegebener Temperatur proportional seiner Menge u und umgekehrt proportional dem eingenommenen Volum v . Für Lösungen kommt als Druck der osmotische Druck in Betracht, von dem van't Hoff nachgewiesen hat, dass er (bei nicht dissociierten Stoffen) gleich dem Druck ist,

^{*}Ostwald, Allg. Chemie 2, 723.

den dieselbe Menge des Stoffes ausüben würde, wenn sie denselben Raum, wie die Lösung, im Gaszustande einnähme. Wir werden also auch für Lösungen den Druck proportional $\frac{u}{v}$ setzen können und erhalten demgemäss aus obiger Gleichung:

$$\frac{uv}{u_1} = c.$$

Nennt man nun μ_∞ den Wert der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, d.h. den Grenzwert derselben, und μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei dem Volum v der Lösung (die ein Molekulargewicht des Elektrolytes enthält) so stellt der Bruch $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ den Bruchteil u_1 des Elektrolytes dar, welcher dissociiert ist, wenn die gesamte Menge desselben gleich Eins gesetzt was. ... Demgemäss ist der nicht dissociierte Bruchteil $u = 1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$; substituiert man dies in die obige Gleichung, so folgt:

$$\frac{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = c$$

Diese Gleichung muss, wenn die Dissociationstheorie der Elektrolyte richtig ist, das gesamte Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit binärer Elektrolyte ausdrücken."¹³

"Mindezek a tapasztalati törvényszerűségek a disszociáció-elmélet szükségeszerű következményeként vezethetők le. Ehhez még csak azt a van't Hoff által részleteiben kidolgozott törvényt kell hozzáfűznünk, hogy az anyagok híg oldataiban a gáztörvényekkel analóg törvényeket követnek.

Tekintsünk először egy binér elektrolitot, azaz egy olyan esetet, amikor minden molekula két ionra hasad szét.

Gázoknál az ennek megfelelő eset az, amikor az anyag egy molekulája a bomlástermék két molekulájára esik szét.

Erre az esetre a

$$R \log \frac{p}{p_1 p_2} = \frac{Q}{T} + \text{konst.}$$

egyenlet érvényes.

Ha mindkét fajta ion — mint a tárgyalt esetekben mindig — azonos számban van jelen, akkor $p_1 = p_2$. Ha feltételezzük, hogy a hőmérséklet állandó, akkor az egyenlet egyszerűbb alakot ölt:

$$\frac{p}{p_1} = c,$$

azaz a bomlatlan rész p nyomásától és a két bomlástermék p_1 nyomásának a négyzetéből alkotott hányados nem változik.

Adott hőmérsékleten valamely gáz nyomása egyenesen arányos a tömegével és fordítottan arányos az elfoglalt v térfogattal.

¹³W. Ostwald: Über die Dissociationstheorie der Elektrolyte Zeitschrift für Physikalische Chemie 2, 270 (1888).

Oldatoknál nyomásként az ozmózisnyomást vesszük figyelembe, amelyről van't Hoff kimutatta, hogy (nem disszociáló anyagoknál) egyenlő azzal a nyomással, amelyet ugyanaz a mennyiségű anyag kifejtene, ha az oldat által elfoglalt teret gázállapotban töltene ki.

Ezért oldatok esetében is a p nyomást $\frac{u}{v}$ -vel arányosnak vehetjük, és a fenti egyenletekből az

$$\frac{uv}{u_1} = c$$

összefüggést kapjuk.

Ha a moláris vezetőképesség értékét végtelen hígításnál, azaz határértékénél μ_∞ -nel, és μ_v -vel a v térfogatnál észlelt molekuláris vezetőképességet jelöljük (v az a térfogat, amely mólsúlynyi mennyiségű elektrolitot tartalmaz), akkor az $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ hányados az elektrolit disszociált u_1 hányadát adja meg, ha az elektrolit teljes mennyiségét egynek tekintjük. ... Ezek szerint a nem disszociált rész $u = 1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. A fenti egyenletbe behelyettesítve ezeket a mennyiségeket a

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} \cdot v = c$$

összefüggéshez jutunk.

Ha az elektrolitok disszociációelmélete helyes, akkor ez az egyenlet leírja a biner elektrolit elektromos vezetőképességét.¹³

Az elektrolitikus disszociáció elméletének számos ellenfele akadt, ezek egyrészt a disszociáció tényét kísérelték meg kétségbe vonni, másrészt az Arrhenius-féle elképzelések általános alkalmazhatóságát kérdőjelezték meg. Ezekkel e helyütt most nem foglalkozunk, mert az elektrokémia történetével foglalkozó irodalomban erre számos utalást találunk (l. Partington idézett művét).

Az alkalmazott modellt illető kritikával jóval kevesebbet foglalkozott a későbbi irodalom. Pedig a helyzet az volt, hogy nem lett volna szükség a van't Hoff-elmélet, illetve az ozmózissal kapcsolatos van't Hoff-féle modell alkalmazására. Ezt elsősorban azért is állíthatjuk, mert a "Zeitschrift für Physikalische Chemie" ugyanabban a számában, amelyben Arrhenius közölte dolgozatát, megtalálhatjuk Planck "Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen" c. munkáját. Ebben és más dolgozatokban az oldatokban bekövetkező disszociációs folyamatok szabatos termodinamikai tárgyalásával találkozhatunk. Az alábbi idézet talán jól szemlélteti, hogy igen jelentős különbség volt van't Hoff és Planck felfogása között.

"Die von uns eingeführte Konstante i, der Zersetzungskoeffizient der gelösten Moleküle, ist identisch mit der von van't Hoff¹ ein seiner Theorie des chemischen Gleichgewichts definierten und für wässerige Lösungen verschiedener Stoffe berechneten Konstanten i, nur mit dem Unterschiede, dass

¹van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique, Stockholm 1886.

ihre physikalische Bedeutung dort eine etwas andere ist. Es lässt sich nämlich leicht zeigen, dass, sobald man die molekulare Konstitution einer Lösung in Übereinstimmung mit den hier aufgestellten Sätzen annimmt, das chemische Gleichgewicht durch die einfache Guldberg—Waagesche Theorie vollständig gegeben wird und eine besondere Modifizierung derselben im Sinne van't Hoff's entbehrlich wird."¹⁴

"Az általunk bevezetett i állandó, az oldott molekula bomlási tényezője, azonos a kémiai egyensúlyokra vonatkozó van't Hoff elméletben definiált, és különböző anyagok vizes oldataira kiszámított i állandóval, azzal a különbséggel, hogy ott i fizikai jelentése némileg más. Ugyanis könnyen kimutatható, hogy ha egy oldat molekuláris szerkezetét az itt felállított tételekkel összhangban képzeljük el, akkor a kémiai egyensúlyt az egyszerű Guldberg—Waage-elmélet tökéletesen leírja és nélkülözhetővé teszi az olyan módosításokat, amelyeket a van't Hoff-féle szemlélet diktál."¹⁴

A következő években van Laar már korábban idézett munkája ugyancsak a Planckéhoz hasonló termodinamikai felfogást, közelítésmódot tükrözte.

Planck viszonyát az ozmózis kérdéséhez egy 1890-ben megjelent dolgozatából vett idézetekkel szemléltethetjük:

"Da nun einerseits das direkte Beobachtungsmaterial bis jetzt noch ein verhältnismässig beschränktes ist, andererseits die sich einstweilen darbietenden Vorstellungen von dem näheren Verhalten der gelösten Molekeln unter allen Umständen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft erscheinen, so dürfte es nicht überflüssig sein, noch auf einem anderen Wege nachzuweisen, dass sowohl die Existenz als auch die Grösse des osmotischen Druckes ohne jedes Eingehen auf molekulare Vorstellungen direkt aus denselben allgemeinen thermodynamischen Prinzipien hervorgeht, welche den Gesetzen der Dampfspannung und des Gefrierpunkts einer Lösung zu Grunde liegen.

Ich benutze dabei dieselbe Methode, aus der ich die letztgenannten Gesetze abgeleitet habe, indem ich die Gleichgewichtsbedingungen aufstelle, die für die Berührung einer verdünnten Lösung mit dem reinen Lösungsmittel gelten, wenn dieselben durch eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Wand getrennt sind. Der wesentlichste Unterschied zwischen diesen und den vorher bezeichneten Fällen ist der, dass wegen des Vorhandensens der Wand der Druck^{*} in den beiden sich berührenden Körpern (Phasen) nicht derselbe zu sein braucht. ...

¹⁴M. Planck: Über die molekulare Konstitution verdünnter Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1, 577 (1887).

*Unter "Druck" schlechtweg verstehe ich immer den auf ein Manometer wirkenden, sogenannten hydrostatischen Druck. Die im folgenden benutzte allgemeine Gleichgewichtsbedingung (Wied. Ann. 32, 489. 1887) ist zwar unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass der Druck in allen sich

Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass, wie auch schon van't Hoff hervorgehoben hat, alle Schlüsse, die sich aus dem osmotischen Druck an und für sich ziehen lassen, dieselbe Sicherheit besitzen wie die allgemeinen thermodynamischen Prinzipien, aus denen die anderen Gesetze verdünnter Lösungen entspringen; und dies ist um so wichtiger, weil den Versuchen, sich das Zustandekommen des osmotischen Druckes irgendwie mechanisch, sei es durch kinetische oder durch statische Vorgänge vorzustellen, in dem einen wie in dem anderen Falle entschieden ernstliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Ob und wie diese Schwierigkeiten überwunden werden können, muss erst die Zukunft lehren; einstweilen ist es aber von allergrösstem Werte, dass durch sie die Gültigkeit der soeben abgeleiteten Gesetze ebenso unberührt bleibt, wie etwa die der für gesättigte Dämpfe aufgefundenen Beziehungen durch den Entwicklungsgang der kinetischen Gastheorie."¹⁵

"Mivel egyrésztől, a közvetlen kísérleti anyag még viszonylag korlátozott terjedelmű, másrésztől az oldott molekulák viselkedésére vonatkozó elképzelések kialakítása egyelőre komoly nehézségekbe ütközik, talán nem bizonyul feleslegesnek még egy másik úton is igazolni, hogy mind az ozmózisnyomás létezése, mind annak nagysága — anélkül, hogy bármilyen molekuláris elképzelésekbe bocsátkoznánk — ugyanazokból az általános termodinamikai alapelvekből következik, amelyek az oldatok gőznyomására és fagyáspontjára vonatkozó törvények alapjául is szolgálnak.

Ehhez ugyanazt a módszert használom, mint amelyet az utóbbi törvények levezetésénél használtam, az egyensúly feltételeit vizsgálom abban az esetben, amikor a híg oldatot csak az oldószer számára átjárható fal választja el a tiszta oldószertől. Lényeges különbség az előbbi és jelen eset között az, hogy a fal jelenléte miatt a két egymással érintkező fázisban a nyomás^x nem szükségszerűen azonos. ...

Ennek a vizsgálatnak az eredménye az, hogy — mint azt már van't Hoff is hangsúlyozta — minden következtetés, ami önmagából az ozmózisnyomásból levonható, ugyanolyan megbízható, mint azok a termodinamikai alapelvek, amelyekből a híg oldatok egyéb törvényei származnak.

Ez a megállapítás azért is nagyon fontos, mert azok a kísérletek, hogy az ozmózisnyomás kialakulását mechanikai, akár kinetikai, akár statikai folyamatokkal leírják, mind az egyik, mind a másik esetben komoly nehézségekbe ütköztek. Azt, hogy ezeket a nehézségeket miként lehet áthidalni, csak a jövő mondhatja meg. Egyelőre a legfontosabb az, hogy mindezek az imént levezetett törvények érvényességét éppen úgy nem érintik, mint ahogy a kinetikus gázelmélet fejlődési folyamata sem befolyásolja a telített gőzök nyomására megállapított összefüggéseket."¹⁵

berührenden Phasen derselbe ist, sie gilt aber, wie man sich leicht allgemein (l.c.S. 469) überzeugen kann, ganz ungeändert, auch wenn in jeder Phase ein anderer Druck herrscht. Die Temperatur muss dagegen überall gleich sein.

"Nyomáson" egyszerűen mindig valamilyen manométerre ható ún. hidrosztatikus nyomást értek. A következőkben használt általános egyensúlyi feltételek levezetése (Wied. Ann. 32, 489, 1887) azzal a feltevessel történt, hogy a nyomás minden egymással érintkező fázisban azonos, de az egyensúlyi feltételek — mint arról könnyen meg lehet győződni (ld. i. m. 469. o.) — akkor is változatlanul érvényesek maradnak, ha minden egyes fázisban más nyomás uralkodik. Ezzel szemben a hőmérsékletnek mindenütt azonosnak kell lennie.

¹⁵M. Planck: Über den osmotischen Druck. Zeitschrift für Physikalische Chemie 6, 187 (1890).

Planck itt bemutatott gondolataiból egyértelműen következik, hogy számára az ozmózisnyomás van't Hoff-féle értelmezése elfogadhatatlan. Világosan látja, hogy az ozmózisnyomásra kísérletileg kapott összefüggések a vizsgált rendszerek egyensúlyi termodinamikai sajátágaiból következnek ugyanúgy, mint a gőznyomás-csökkenés esetében. Az, ami biztos, az a termodinamika, a molekuláris történet mikéntje tisztázatlan.

Érdekes, hogy a szemléletbeli különbségek részben prioritásvita formáját öltötték magukra, és a későbbi irodalomban is inkább ebben látják a Planck és Arrhenius közötti vita lényegét. Vegyük egy kicsit szemügyre ezt a kérdést.

Planck egy 1891 szeptemberében tartott előadásában, miután van't Hoff eredményeit és felfogását ismertette, a következőket mondotta:

"Es giebt indessen einen idealen Prozess anderer Art, mit dessen Hilfe die hier in Betracht kommende Frage erledigt werden kann. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie ist das gesamte Verhalten einer Lösung im thermodynamisch-chemischen Gleichgewicht bestimmt durch die Art, wie das Volumen, die Energie und die Entropie der Lösung abhängt von der Temperatur, dem Druck und den Molekülzahlen der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels. Die schwierigste Grösse: die Entropie lässt sich nun speziell für verdünnte Lösungen angeben, wenn man einen Prozess als möglich annimmt, der die Lösung nur durch geeignete Temperatursteigerung, ohne dass die Moleküle der gelösten Stoffe sich ändern, in den Zustand eines Gemenges vollkommener Gase bringt. In Wirklichkeit wird zwar ein solcher Prozess oft nicht ausführbar sein, weil in vielen Fällen bei den hohen Temperaturen, wie sie hier erforderlich sind, chemische Umsetzungen eintreten und dadurch die Moleküle sich ändern werden; allein die Betrachtung eines derartigen idealen Vorganges liegt vollständig in dem Bereich der seit Gibbs in der Wärmetheorie mit Erfolg benutzten Methoden. Wenn nun mit Hilfe dieses Vorganges der Ausdruck für die Entropie einer verdünnten Lösung bestimmt wird, so ergibt sich die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes in dem oben besprochenen Sinne für sämtliche Lösungen, auch für die elektrolytischen, und ich habe daher, zu einer Zeit, als die elektrolytische Dissociationstheorie ihren Siegeslauf durch den Kontinent noch nicht begonnen hatte, auf das nachdrücklichste hervorgehoben, dass die Verfolgung der bekannten einfachen Prinzipien der Wärmetheorie notwendig zur Annahme einer chemischen Dissociation der gelösten Moleküle in allen Lösungen führen muss, die Abweichungen von den van't Hoff'schen Gesetzen der Dampfspannung und des Gefrierpunktes zeigen, — und zwar

ergiebt die gemessene Depression in jedem Falle die gesamte Anzahl der Moleküle sämtlicher gelöster Stoffe, unabhängig von ihrer Natur."¹⁶

"Van azonban olyan más fajtájú ideális folyamat, amelynek segítségével az itt felmerült kérdés megoldható. A hőelmélet második főtétele szerint egy oldat viselkedését kémiai egyensúlyban az szabja meg, hogy az oldat térfogata, energiája, entrópiája miként függ a hőmérséklettől, a nyomástól és az oldott anyag, valamint az oldószer-molekulának számától.

A legbonyolultabb mennyiséget, az entrópiát csak kizárólag híg oldatok esetén adhatjuk meg, ha lehetségesnek tételezünk fel egy olyan folyamatot, amely során az oldat — pusztán megfelelő hőmérsékletemelés révén, anélkül hogy az oldott anyag molekulái megváltoznának — tökéletes gázok elegyévé válik.

A valóságban ilyen folyamat többnyire nem kivitelezhető, mivel sok esetben azokon a nagy hőmérsékleteken, amelyekre ilyenkor szükség van, kémiai átalakulások következnek be, és ily módon a molekulák megváltoznak.

Csak az ideális folyamatra támaszkodó tárgyalásmód tartozik a Gibbs óta a hőelméletben sikerrel használt módszerek közé. Ha e folyamat segítségével a híg oldatok entrópiájára vonatkozó összefüggést levezetjük, akkor a fentebb tárgyalt értelemben valamennyi oldatra — az elektrolit oldatokra is — érvényesnek bizonyul az Avogadro-törvény. Ezzel függ össze az, hogy még akkor, amikor az elektrolitikus disszociáció elmélete a kontinensen még nem kezdte el diadalútját, már nyomatékosan hangsúlyoztam, hogy a hőelmélet ismert, egyszerű alapelveinek figyelembevétele szükségszerűen az oldott anyag disszociációjának feltételezéséhez kell hogy vezessen olyan oldatok esetében, amelyeknél a gőznyomás és fagyáspont van't Hoff-féle törvényeitől eltérés mutatkozik, és pedig a mért csökkenés minden esetben az összes oldott anyag molekuláinak teljes számától függ, függetlenül attól, hogy milyen azok természete."¹⁶

Arrhenius 1892 februárjában reagál Planck előadására. Egyrészt a prioritási kérdéseket feszegeti, másrészt — és mostani tárgyalásunk szempontjából ez a döntő — elutasítja az általános termodinamikai tárgyalásmód jogosságát.

"In einem Vortrage, gehalten in der 64. Naturforscherversammlung zu Halle,* hat Herr Planck die wichtige Rolle hervorgehoben, welche die allgemeinen thermodynamischen Betrachtungen in der Entwicklung der modernen Ansichten über die Natur der Lösungen gespielt haben. Dabei hat Herr Planck jedoch, nach meiner Ansicht, die Mitwirkung der von ihm repräsentierten Arbeitsmethode nicht unbedeutend überschätzt und zu folgedessen die anderen mitwirkenden Faktoren nicht genügend berücksichtigt, was mich zur Veröffentlichung folgender Zeilen veranlasst hat. ...

Man ist wohl berechtigt zu hoffen, dass die noch etwas mangelhaften Prämissen des höchst interessanten Beweises von Herrn Planck in der Zukunft als exakt bewiesen werden. Bis dahin muss aber der Beweis von van't Hoff für sein Gesetz (und der daraus folgende Schluss in Bezug auf die Dissociation) als der sicherste, indem er in allen Punkten einwurfsfrei ist, betrachtet werden.

¹⁶M. Planck: Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie, Zeitschrift für Physikalische Chemie 8, 647 (1891).

*Planck, diese Zeitsch. 8, 647. 1891.

Das die Thermodynamik allein nicht zu den neuen Ansichten führen kann, dürfte auch daraus deutlich hervortreten, dass die Vertreter dieser Wissenschaft zu der neuen Lösungstheorie sehr verschiedene Stellung eingenommen haben. ...

... Je nach den physikalischen Voraussetzungen, welche ein jeder sich gebildet hat, ist die Stellung der Thermodynamiker zu diesen Fragen verschieden geworden, ziemlich unabhängig von der Thermodynamik."¹⁷

"A természetkutatók 64. hallei gyűlésén tartott előadásában Planck úr azt hangsúlyozta, hogy milyen fontos szerepet játszottak az általános termodinamikai megfontolások az oldatok természetével kapcsolatos modern nézetek fejlődésében.

Nézetem szerint Planck úr az általa képviselt munkamódszer hatását nem kis mértékben túlbecsüli, és ennek következtében más ható tényezőket nem eléggé vesz figyelembe. Mindez a következő sorok közlésére késztet engem. ...

Joggal reméljük, hogy a Planck úr rendkívül érdekes bizonyításának most még meglehetősen hiányos premisszái a jövőben egzaktnak bizonyulnak. Addig azonban van't Hoff bizonyítását az általa megállapított törvényre (valamint abból a disszociációra levont következtetéseket) — mivel minden részletében kifogástalan — a lehető legbiztosabbnak kell tekintenünk.

Azt, hogy a termodinamika egyedül nem vezethet az új nézetekhez, abból is világosan kitűnik, hogy ennek a tudománynak a képviselői az új oldatelmélet vonatkozásában nagyon különböző álláspontot foglaltak el. ...

... Attól függően, hogy ki milyen fizikai feltevésekbe bocsátkozott, a termodinamikuskus álláspontja — a termodinamikától meglehetősen függetlenül — más és más volt ezekben a kérdésekben."¹⁷

Planck válaszában — a mely igen rövid volt — egy konkrét kérdés elemzésén túlmenően a következőket hangsúlyozta:

"In Übereinstimmung hiermit und im Gegensatz zu der mir von Herrn Arrhenius zugeschriebenen Ansicht über die Bedeutung der thermodynamischen Beweismethode, sowie über die Natur der Dissociation in Lösungen, stehen die von mir unlängst gemachten eingehenden Ausführungen, dass diese Dissociation nicht aus den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie an und für sich, sondern aus der Annahme gewisser idealer Prozesse folgt, dass gerade auf der Verschiedenheit solcher Prozesse die verschiedenen Resultate der einzelnen Vertreter der Thermodynamik beruhen,^{*} dass sich auf dem geschilderten Wege nichts über die Beschaffenheit der Moleküle, weder die chemische noch die elektrische, ergibt,^{**} dass überhaupt der ganzen Methode keine beweisende Kraft, sondern nur eine heuristische Bedeutung beizumessen ist,^{***} und dass

¹⁷S. Arrhenius: Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoff'sche Gesetz. Zeitschrift für Physikalische Chemie 2, 330 (1892).

^{*}Diese Zeitsch. 8, 649. 1891.

^{**}1.c. 654.

^{***}1.c. 655.

ein möglicherweise auftauchender Widerspruch mit der Erfahrung zu einer Umgestaltung der bisherigen thermodynamischen Betrachtungsweise führen müsste.* Deutlicher vermag ich mich auch hier nicht auszudrücken.

Endlich bedaure ich sehr, dass eine andere Bemerkung von mir** Herr Arrhenius zu der Vermutung veranlasst hat, ich wolle eine Priorität in Anspruch nehmen, die mir nicht gebührt; allerdings glaube ich nicht, dass der Zusammenhang, in welchem jene Bemerkung gemacht wurde, eine solche Vermutung offen lässt. Zu den von Herrn Arrhenius gemachten historischen Angaben erlaube ich mir noch hinzuzufügen, dass mir zur Zeit der Vollendung meiner dritten Abhandlung über das Entropieprinzip*** die zwei Monate früher in der British Association Committee for Electrolysis erschienene Abhandlung von Arrhenius, wohl die einzige damals veröffentlichte Schrift über die Bestimmung des Dissoziationsgrades einer elektrolytischen Lösung, nicht bekannt war."¹⁸

"Ezzel összhangban, és az Arrhenius úr által a termodinamikai bizonyítási módszer jelentőségével, valamint az oldatokban bekövetkező disszociációval kapcsolatos nekem tulajdonított nézet ellentétben áll nemrégiben részletesen kifejtett magyarázatom arról, hogy ez a disszociáció nem a hőelmélet két főtételéből önmagából, hanem bizonyos ideális folyamatok feltételezéséből következik, és éppen az ilyen folyamatok különbözőségén alapulnak a termodinamika egyes képviselőinek különböző eredményei.

A vázolt úton a molekulák állapotáról, akár kémiai, akár elektromos állapotáról legyen szó, semmit sem tudhatunk meg, az egész módszernek inkább csak heurisztikus jelentőséget, semmint bizonyító erőt lehet tulajdonítani. A tapasztalattal szemben esetlegesen felmerülő ellentmondás a jelenlegi termodinamikai tárgyalásmód átalakításához kell hogy vezessen. Világosabban itt sem tudtam kifejezni magamat.

Végül nagyon sajnálom, hogy egy másik megjegyzésem Arrhenius urat arra a feltevésre készítette, hogy én, engem meg nem illető prioritásra tartok igényt, ámbar nem hiszem, hogy az összefüggés, amelyben ez a megjegyzés szerepel, lehetőséget nyújt ilyen feltevésre.

Az Arrhenius úr által közölt történeti adatokhoz még bátorodom azt hozzáfűzni, hogy az entrópiaelvről szóló harmadik dolgozatom befejezése idején Arrhenius két hónappal korábban, az Angol Elektrolízis Bizottságnál közölt dolgozatát — amely jószerivel az egyetlen akkoriban közölt írás volt elektrolitoldat disszociációfokának meghatározására — nem ismertem."¹⁸

Ez a vita elég jól szemlélteti, hogy Arrhenius nem látja át a termodinamikai tárgyalásmód lényegét — ezt Planck végeredményben érzékelteti is. Érdességként meg kell jegyezni, hogy Boltzmann "Die Hypothese van't Hoff's über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie" c. dolgozatában (Zeitschrift für Physikalische Chemie 6, 474, 1890) teljes mértékben a van't Hoff-féle álláspont mellett tör lándzsát. A kinetikus gáz-

*1.c. 656.

**1.c. 654.

***Wied. Ann. 32, 462. 1887.

¹⁸M. Planck: Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand. Zeitschrift für Physikalische Chemie 9, 636 (1892).

mélet levezetésénél alkalmazott számítási módszerek felhasználásával kapott összefüggések alapján a következtetés:

"... die gesamte Resultierende aller Druckkräfte, welche die in beiden Abteilungen enthaltene Flüssigkeit und Lösung auf das Diaphragma ausübt, "der osmotische Druck" genau so gross ist, als ob die Salzmoleküle allein in Gasform bei gleicher Temperatur den von der Salzlösung eingenommenen Raum erfüllten."¹⁹

"... a két térrészben levő folyadék és oldat által a diafragmára kifejtett nyomóerők eredője, az "ozmózisnyomás" akkora, mint amekkora nyomást a sómolekulák ugyanezen a hőmérsékleten kifejtene, ha a sóoldattal kitöltött teret gáz alakban egyedül csak ők foglalják el."¹⁹

A van't Hoff-féle szemlélet tehát egy másik, független vonalon is támogatásban részesül. Így az Arrhenius által "termodinamikuskoknak" minősített társaság esélyei egyre rosszabbak lettek. Van Laar ennek ellenére következetesen vívja a harcát annak tudatában, hogy az elektrolitikus disszociáció átfogó termodinamikai tárgyalására a Planck--Gibbs-féle elméleti közelítés nyújt lehetőséget.

Figyeljük meg, hogy "Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissociation" c. dolgozatában (Zeitschrift für Physikalische Chemie 10, 242, 1892) alapvetőnek Planck munkáit tekinti.

"Eine Darstellung der Thermodynamik beliebiger physischer und chemischer Vorgänge ist bekanntlich von Max Planck^{*} gegeben worden. Seine Untersuchung ist als eine selbständige Bearbeitung und Weiterführung der ursprüngliche Gibbsschen Ideen anzusehen.

Leider erstreckt sich seine Arbeit nur auf gasförmige Systeme; es ist eine Durchrechnung der allgemeinen Formeln in Bezug auf flüssige Systeme nicht angestellt worden. Wohl hat Planck seine Formeln auf verdünnte Lösungen angewendet, aber nur insofern keine Kräfte irgend welcher Art zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und zwischen diesen und den Molekeln der gelösten Substanz wirksam sind.

Kürzlich hat van der Waals^{**} diese Lücke ausgefüllt. Doch ist auch seine Herleitung nicht ganz allgemein. ...

¹⁹L. Boltzmann: Die Hypothese van't Hoff's über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie. Zeitschrift für Physikalische Chemie 6, 474 (1890).

^{*}Wied. Ann. 30, 562; 31, 189; 32 462 (1887); 34, 139 (1888).

^{**}Diese Zeitsch. 8, 215 (1891).

Ich werde daher im folgenden das Problem ganz allgemein behandeln, mich dabei im wesentlichen -- freilich mit gewissen Abänderungen -- der Gibbs-Planckschen Darstellung anlehnend."²⁰

"Tetszőleges fizikai és kémiai folyamatok termodinamikai leírása -- mint ismeretes -- Max Plancktól származik. Vizsgálatait az eredeti Gibbs-féle elképzelések önálló feldolgozásának és továbbfejlesztésének tekinthetjük.

Tevékenysége sajnos csak gáz alakú rendszerekre terjedt ki. Az általános formulák átalakítására folyadékrendszerek esetére nem került sor, jóllehet Planck alkalmazta összefüggéseit híg oldatokra is, de csak abban az esetben, amikor semmiféle erő nem lép fel az oldószer-molekulák, valamint az oldott anyag és az oldószer molekulái között.

Nemrégiben van der Waals kitöltötte ezt a hézagot, de az ő levezetése nem elég általános. ...

A következőkben a kérdést teljes általánosságban lényegében -- persze bizonyos változtatásokkal -- a Gibbs-Planck-féle leírásmdra támaszkodva fogom tárgyalni."²⁰

Az idézett dolgozatban olyan általános összefüggéseket vezet le a szerző, amelyek részesetként tartalmazzák a van't Hoff-féle összefüggéseket, és természetesen ezeknél a levezetéseknél az ozmózisnyomással kapcsolatos feltevések, de maga a fogalom sem jelenik meg.

Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy 1892-ben egy elfogulatlan szemlélőnek -- Planck és van Laar munkái ismeretében -- joggal támadhatott az a benyomása, hogy az ozmózissal kapcsolatos modellre mint a valóságot nem megfelelően tükröző modellre nincs szükség, mert az oldott anyag feltételezett ozmózisnyomására vonatkozó összefüggések lényegében a termodinamika törvényeiből következnek és mint ilyenek, rendkívül sokféle modellelképzelésre adnak lehetőséget, illetve számos fizikailag ugyan nem realizálható, de termodinamikailag elképzelhető gondolat kísérlet alapján is megkonstruálhatók. Hogy nem ez az álláspont jutott uralomra, abban az is jelentős szerepet játszott, hogy egy másik széles jelenségkör -- a galvánecellákban, elektródokon fellépő egyensúlyi folyamatok -- értelmezésére is rendkívül gyümölcsözőnek bizonyult a van't Hoff-féle modell alkalmazása.

IV. Galvánecellák elektromotoros ereje, az elektródpotenciál és az ozmózisnyomás

A van't Hoff-féle modell újabb diadalát jelentette, hogy segítségével Nernstnek sikerült kiépíteni a galvánecellák, elektródok viselkedését átfogóan leíró elméletet. A kapcsolatot a van't Hoff-féle modell és a Nernst-féle

²⁰J. J. van Laar: Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissociation, Zeitschrift für Physikalische Chemie 10, 242 (1892).

elektródpotenciál-elmélet közötte Nernst 1889-ben megjelent híres dolgozatában vett idézettel tudjuk a legjobban bemutadni.

"6. Über den Vorgang der Auflösung fester Körper.

Die Thatsache, dass bei der Verdampfung fester oder flüssiger Körper die Molekeln derselben in einen Raum getrieben werden, in welchem sie unter einem bestimmten Drucke sich befinden, nämlich dem Partialdruck des bei diesem Vorgange entstehenden Gases, gab Veranlassung, dem verdampfenden Körper ein Expansionsvermögen zuzuschreiben; den Druck, unter welchem die gasförmigen Verdampfungsprodukte sich befinden, nachdem Gleichgewichtszustand eingetreten ist, bezeichnete man als die Dampftension des betreffenden Körpers.

Wenn wir nun im Sinne der van't Hoff'schen Theorie annehmen, dass auch die Molekeln eines in Lösung befindlichen Körpers unter einem bestimmten Druck stehen, so müssen wir einer in Berührung mit einem Lösungsmittel sich auflösenden Substanz ebenfalls ein Expansionsvermögen zuschreiben, weil auch hier ihre Molekeln in einen Raum hineingetrieben werden, in welchem sie unter einem gewissen Druck gelangen; offenbar wird jeder Körper so weit in Lösung gehen, bis der osmotische Partialdruck der bei diesem Vorgange entstehenden Molekeln der "Lösungstension" des Körpers gleich geworden ist.

Demgemäss haben wir in der Verdampfung und Auflösung gänzlich analoge Vorgänge zu erblicken, was übrigens schon mehrfach vermutet worden ist, jedoch ohne Kenntnis des osmotischen Drucks einer sicheren Begründung entbehrt.

Wie wir offenbar für jedes Gas einen, sei es festen, sei es flüssigen Körper ausfindig machen können, dessen Dampf- oder Dissociationsspannung mit dem Druck jenes Gases in Konkurrenz tritt, ... so werden wir auch für jede in Lösung und zwar im freien Bewegungszustande befindliche Molekel, daher auch z.B. für jedes Ion, die Existenz von Substanzen annehmen müssen, bei deren Auflösung Molekeln dieser Gattung entstehen. Da liegt es nun sehr nahe und bietet sich vielleicht als einzige Möglichkeit dar, um den eben ausgesprochenen Satz aufrecht zu erhalten, nämlich den Metallen die Fähigkeit zuzuschreiben, als Ion in Lösung gehen zu können. Hiernach besässe jedes Metall in Wasser eine eigentümliche Lösungstension, deren Grösse mit P bezeichnet werden möge.

Beachten wir nun, was für Vorgänge entstehen, wenn wir ein Metall von der elektrolytischen Lösungstension P in eine Lösung eines aus diesem Metall gebildeten Salzes eintauchen, in welcher letzterer die Ionen dieses Metalles unter dem Druck p stehen. Es sei zunächst $P > p$, so werden im ersten Augen-

blick der Berührung, getrieben von diesem Überdruck, eine Anzahl + geladener, metallischer Ionen in Lösung gehen. Indem so durch letztere eine gewisse + Elektrizitätsmenge aus dem Metall in die Lösung transportiert wird, erhält die Flüssigkeit eine positive Ladung, welche sich in Gestalt der in ihr enthaltenen positiven Ionen an ihrer Oberfläche anordnet; gleichzeitig wird natürlich im Metall eine entsprechende Menge — Elektrizität frei, welche gleichfalls an die Oberfläche geht. Man erkennt unmittelbar, dass an der Berührungsstelle von Metall und Elektrolyt sich die beiden Elektrizitäten in Form einer Doppelschicht anhäufen müssen, deren Existenz bekanntlich von Herrn v. Helmholtz^x schon vor einiger Zeit auf ganz anderem Wege wahrscheinlich gemacht worden ist.

Diese Doppelschicht liefert nun eine Kraftkomponente, welche senkrecht zur Berührungsfläche von Metall und Lösung gerichtet ist und die metallischen Ionen aus dem Elektrolyten zum Metall hinzutreiben sucht, der elektrolytischen Lösungstension somit entgegenwirkt. Der Gleichgewichtszustand wird offenbar so beschaffen sein, dass diese beiden Kraftäusserungen sich aufheben; als schliessliches Resultat erhalten wir das Auftreten einer elektromotorischen Kraft zwischen Metall und Elektrolyt, welche einen galvanischen Strom in der Richtung vom Metall zur Flüssigkeit veranlasst, wenn durch irgend welche Vorrichtungen das Zustandekommen ermöglicht wird.

Wenn $P < p$ findet natürlich der umgekehrte Vorgang statt: ...

Wenn schliesslich $P = p$ ist, befindet sich auch im ersten Augenblick der Berührung Metall und Elektrolyt im Gleichgewicht; es tritt somit zwischen beiden keine Potentialdifferenz auf. ... Der Umstand, dass wir so zu etwas physikalisch Unmöglichem, wie unendliche Potentialdifferenzen, gelangen, bedeutet natürlich, dass Metalle und reines Wasser neben einander nicht existieren können; dies stimmt sehr gut mit den obigen Entwicklungen, in denen wir allen Metallen die Fähigkeit zugeschrieben, spurenweise als Ion in Lösung gehen zu können."²¹

"6. Szilárd anyagok oldódási folyamata.

Az a tény, hogy szilárd vagy folyékony anyagok párologtatásakor azok molekulái meghatározott, a folyamatban keletkező gázok parciális nyomásának megfelelő nyomású térbe kerülnek, arra készítet, hogy az elpárolgó anyagnak expanzióképeséget tulajdonítsunk. Azt a nyomást, amelyet az egyensúlyi állapot elérésekor a gáz alakú elpárologtatási termékek elérnek, az illető anyag gőztenziójának nevezik.

Ha a van't Hoff-elmélet értelmében feltesszük, hogy valamely oldatban levő anyag molekulái is meghatározott nyomás alatt állnak, akkor oldószerrel érintkező oldódó anyagnak is expanzió-

^xH. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337. 1879.

²¹W. Nernst: Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 4, 129 (1889).

képességet kell tulajdonítanunk, mert ebben az esetben is az oldódó anyag molekulái egy olyan térbe kerülnek, amelyben meghatározott nyomás alatt állnak. Nyilvánvaló, hogy minden anyag addig megy oldatba, míg a folyamatban keletkező molekulák ozmotikus parciális nyomása az oldódó anyag "oldástenziójával" egyenlővé nem válik.

Ezek szerint a párolgásban és az oldódásban teljesen hasonló folyamatot kell látnunk. Ezt egyébként már többször feltételezték, azonban az ozmózisnyomás ismerete hiányában ez a feltételezés nélkülözötte a biztos megalapozást. ... Mint ahogy minden gáz esetében tudunk olyan folyékony vagy szilárd testet találni, amelynek gőz- vagy disszociációs nyomása a szóban forgó gáz nyomásával versenghet ... ugyanúgy az oldatokban szabad mozgásállapotban levő minden molekula és így minden ion esetében fel tudjuk tételezni olyan anyagok létezését, amelyeknek oldódása révén ezek a molekulák, ionok képződhetnek. Kézenfekvő, és talán az egyetlen kínálókozó lehetőség az előbbi megállapítás fenntartására az, ha fémeknek olyan képességet tulajdonítunk, hogy ionként oldatba tudnak menni. Eszerint minden fém vízben a rá jellemző oldástenzióval rendelkezne, amelynek nagyságát P -vel jelölhetjük.

Vizsgáljuk meg, milyen folyamatok játszódnak le, ha P elektrolitikus oldástenziójú fém az ebből a fémről képzett sónak az oldatába merítjük, mely oldatban a fém ionjai p nyomás alatt állnak.

Legyen először $P > p$, akkor az érintkezés első pillanatában — túlnyomástól hajtva — bizonyos számú pozitív töltésű fémion oldatba megy. Ezzel bizonyos p töltésmennyiség fémről az oldatba irányuló transzportja következett be, a folyadéknak pozitív töltése lett, amely a benne levő pozitív ionok formájában a felületen helyezkedik el. Természetesen egyidejűleg a fémben a megfelelő mennyiségű — elektromosság vált szabaddá, amely ugyanúgy, mint az előbb, a felületen helyezkedik el.

Közvetlenül belátható, hogy a fém-elektrolit érintkezési helyén a kétfajta elektromosság-nak kettős réteg alakjában kell felhalmozódnia. A kettős réteg létezését — mint ismeretes — v. Helmholtz úr már korábban teljesen más úton valószínűsítette.

Ez a kettős réteg a fém és oldat érintkezési felületére olyan merőleges irányú erőkomponenst eredményez, amely a fémionokat az elektrolitból a fém felé hajtja, azaz az elektrolitikus oldástenzióval szemben működik. Az egyensúlyi állapot nyilvánvalóan úgy alakul ki, hogy ez a két erőhatás egymást megszünteti. A végleges eredmény az, hogy a fém és elektrolit között elektromotoros erő lép fel, amelynek következtében a fémről az oldat felé galvánáram folyik, ha annak létrejöttét valamilyen módon lehetővé tesszük.

Ha $P < p$, természetesen fordított folyamat játszódik le; ...

Ha végül $P = p$, akkor a fém és elektrolit az érintkezés első pillanatától kezdve egyensúlyban van egymással, és nem lép fel potenciálkülönbség közöttük. ... Mivel p természetesen mindig valamilyen pozitív érték, $p = 0$ esetben, azaz tiszta vízben valamennyi fém végtelen nagy negatív töltésre tesz szert. Az a körülmény, hogy így olyan fizikailag lehetetlen eredményre jutunk, mint a végtelen potenciálkülönbség, természetesen azt jelenti, hogy fém és tiszta víz egymás mellett nem létezhet. Ez jól egyezik a korábbi fejtegetésekkel, amelyek szerint a fémeknek azt a sajátságát tulajdonítottuk, hogy nyomokban mint ionok oldatba tudnak menni.²¹

A Nernst-féle okfejtés logikája kifogástalan, és a szerző nem veszi, nem veheti észre, hogy egy ördögi csapdába sétál be, mert elfogadja azt a tételt, hogy az oldott anyag valamilyen nyomást — ozmózisnyomást — fejt ki a szilárd—folyadék határfelületen. A logika természetesen megköveteli, hogy egyensúly esetén ezt a nyomást egy másik, ellentétes irányú nyomás kompenzálja. Ez volna a szilárdtest oldástenziója. A helyzet a korábbiakhoz képest tehát annyiban bonyolódik, hogy a fizikailag tarthatatlan ozmózisnyomás mellé még egy, fizikailag az előbbinél is obskurusabb fogalmat is bevezetünk.

²¹Lásd a 99. oldalon.

Ily módon a Nernst-féle elektródpotenciál-elméletben halmozottan jelentkeznek mindazok a problémák, amelyek a van't Hoff-féle oldatelméletre jellemzők. Ezért nem tekinthetjük véletlennek, hogy éppen az elektródpotenciálok területén érvényesülnek legkifejezettebben és a leghosszabb ideig a helytelen fizikai kép miatt létrejött szemléletbeli torzulások hatásai.

Vegyük szemügyre azokat a legfontosabb részterületeket, amelyeken a Nernst-elmélet a fejlődés gátjává vált:

- a) Ideálisan polarizálható elektródok,
- b) Komplexeket tartalmazó és másodfajú elektródok,
- c) Redoxi-elektródok,
- d) Elektródfolyamatok kinetikája.

a) Ideálisan polarizálható elektródok

A Nernst-elméletbe az ideálisan polarizálható elektród fogalma elvileg sem illik bele. A Nernst-elmélet szerint az elektród potenciálja szükségszerűen összefügg az elektródon beálló valamilyen ionegyensúllyal.

Az elmélet következetes alkalmazása meglehetősen nyakatekert okoskodáshoz vezet, mint azt az alábbi idézet is szemlélteti. A Nernst-egyenletről szólva:

"Es entsteht ... eine Potentialdifferenz, deren Wert sich nach folgender Gleichung ermitteln lässt:

$$\pi = \frac{RT}{nE} \ln \frac{P}{p}$$

Darin bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, nE die mit dem n-wertigen Ion wandernde Elektrizitätsmenge, P den erwähnten elektrolytischen Lösungsdruck und p den osmotischen Druck des Metallions.

In reinem Wasser befinden sich keine Metallionen, folglich müsste sich ein Metall in reinem Wasser unendlich stark negativ laden, ein Umstand, auf den v. Helmholtz zuerst hinwies. Da der Quotient in obiger Formel für $p = 0$ einen unendlichen Wert erlangt, muss auch π unendlich gross werden. Rückwärts folgt nun aus der Thatsache, dass zwischen einem Metall und reinem Wasser ein endlicher Potentialunterschied auftritt, die Gewissheit, dass absolut reines Wasser überhaupt nicht existiert. Es muss überhaupt immer dann eine unendliche Potentialdifferenz auftreten, wenn ein Elektrolyt keine Ionen des Metalls seiner Elektrode enthält, wie es z.B. bei dem untersuchten Element Quecksilber |Natriumsulfat| Quecksilber der Fall ist. Gerade wegen dieser unendlich starken negativen Ladung des Metalls müssen aber immer po-

sitive Ionen in die Flüssigkeit gehen, so dass der Idealwert p gleich Null niemals erreicht wird."²²

"Előáll ... egy potenciálkülönbség, amelynek értékét a következő egyenletből lehet meghatározni:

$$\pi = \frac{RT}{n\epsilon} \ln \frac{P}{p}$$

R a gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, $n\epsilon$ az n értékű ionnal vándorló elektromos töltés, P a már említett elektrolitikus oldódási nyomás, p a fémionok ozmózisnyomása.

Tiszta vízben nincsenek fémionok, következésképp valamely fémnek tiszta vízben végtelen negatívra kell feltöltődnie, erre elsőként már v. Helmholtz mutatott rá. Mivel $p = 0$ esetben a hányados a fenti képletben végtelen nagyvá válik, π is végtelen nagy lesz. Abból a tényből, hogy fém és tiszta víz között véges potenciálkülönbség lép fel, arra a bizonyosságra kell visszavezetni, hogy tiszta víz egyáltalán nem létezik. Általában mindig végtelen potenciálkülönbségnek kellene fellépni, ha egy elektrolit nem tartalmazná elektródjának ionjait, mint például ez a vizsgált higany/nátriumsulfát/higany elem esetében is előfordul. Éppen a fém végtelenül nagy negatív töltése miatt kell, hogy pozitív ionok menjenek az oldatba, úgy hogy p a nullának megfelelő ideális értéket soha nem éri el."²²

Nyilvánvaló, hogy egy ilyen szemlélet csak nehezen engedte érvényre jutni azokat a törekvéseket, amelyek az ideálisan polarizálható elektródokkal kapcsolatos mai ismereteinkhez vezettek.

Hogy mennyire ez volt a helyzet, azt Frumkin 1923-ban megjelent, az elektrokapillár jelenségekkel kapcsolatos alapvető dolgozatából vett idézettel szemléltethetjük.

"Ein Quecksilbertropfen befinde sich im Gleichgewichte mit einer Lösung beliebiger Zusammensetzung. Die Spannung der Trennungsfläche wollen wir mit γ , das thermodynamische Potential der Quecksilberionen in der Lösung mit μ_{Hg_2} , die thermodynamischen Potentiale und Oberflächendichten der übrigen unabhängigen Bestandteile der Lösung entsprechend mit $\mu_1, \mu_2 \dots$ und $\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$ bezeichnen. Es sei weiterhin $\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots$ die Menge Quecksilberionen, die der Lösung zugeführt werden müssen, wenn bei einer eine Einheit betragenden Vergrößerung der Quecksilberoberfläche $\mu_{\text{Hg}_2} \dots$ konstant bleiben soll. Dann gilt nach Gibbs:*

$$d\gamma = -\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots d\mu_{\text{Hg}_2} \dots - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

Bezeichnen wir jetzt mit φ die P. D. Lösung | Quecksilber, so haben wir

²²H. Brandenburg: Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers, Zeitschrift für Physikalische Chemie 11, 552 (1893).

*Gibbs, Thermodynamische Studien, Gleichung (508).

$$d\varphi = - \frac{1}{2F} d\mu_{\text{Hg}_2} \dots^* \quad (2)$$

und

$$d\gamma = 2\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots F d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

Nun ist $2\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots F$ die mit einer $\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots$ gleichen Menge Quecksilber Ionen verbundene Elektrizitätsmenge; bezeichnen wir sie mit E , so bekommen wir schliesslich

$$d\gamma = E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3)$$

Wir wollen jetzt einige Sonderfälle dieser allgemeinen Gleichung getrennt betrachten. ...

Die Resultate der Erforschung der kapillarelektrischen Erscheinungen zwingen uns, die allgemein angenommene Vorstellung von der Lösungstension zu modifizieren. Mit dem Namen Lösungstension bezeichnet man nämlich zwei gänzlich verschiedene Grössen:

1. Den osmotischen Druck, der einer Quecksilberionenkonzentration entspricht, die zu dem Nullwert der P.D. Lösung | Quecksilber gehört. Diese, für verdünnte Lösungen konstante Grösse, deren absoluter Wert zur Zeit nicht bestimmbar ist, wollen wir thermodynamische Lösungstension nennen. Da Quecksilber in Äthylalkohol um etwa 0.1 edler ist als in Wasser, so ist die thermodynamische Lösungstension des Quecksilbers im Äthylalkohol etwa $10^{0.1/0.029} = 3000$ mal kleiner als in Wasser.

2. Den osmotischen Druck, der einer Quecksilberionenkonzentration entspricht, die zu einem Nullwert von ϵ gehört. Diese, experimentell leicht bestimmbare, nur in Abwesenheit von kapillaraktiven Stoffen konstante Grösse, wollen wir kapillarelektrische Lösungstension nennen. Da das "ideale" Maximum in Äthylalkohol etwa um 0.2 Volt, das Normalpotential des Quecksilbers aber nur um etwa 0.1 Volt nach links im Vergleiche mit Wasser verschoben sind, so ist die kapillarelektrische Lösungstension des Quecksilbers in Äthylalkohol $10^{(0.2-0.1)/0.029} = 3000$ mal grösser als in Wasser."²³

*Nach van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 385 (1902) wäre in Gleichung (2) noch ein die Oberflächenenergie berücksichtigendes Zusatzglied einzuführen. Es ist aber leicht zu zeigen, dass Gleichung (2) auch bei Berücksichtigung der Oberflächenenergie allgemein gilt.

Van Laar szerint (Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 385 (1902)) a (2) egyenletben még egy a felületi energiát figyelembe vevő tag is szerepel. Könnyen kimutatható azonban, hogy a (2) egyenlet a felületi energia figyelembevételére esetén is általános érvényű.

²³A. Frankin: Zur Theorie der Elektrokapillarität II. Zeitschr. für Physikalische Chemie 103, 55 (1923).

"Egy higanycsepp legyen egyensúlyban egy tetszőleges összetételű oldattal. A határfelület feszültségét φ -val, a higanyionok termodinamikai potenciálját az oldatban μ_{Hg_2} -vel, az oldat egyéb független alkotórészeinek termodinamikai potenciálját és felületi sűrűségét rendre $\mu_1, \mu_2 \dots$ és $\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$ -vel jelöljük. Legyen továbbá $\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots$ a higanyionoknak az a mennyisége, amelyet oldathoz kell adnunk, hogy $\mu_{\text{Hg}_2} \dots$ állandó maradjon, amikor egy egységgel növeljük a higany felületét. Gibbs szerint* ekkor a

$$d\gamma = -\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots d\mu_{\text{Hg}_2} \dots - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

összefüggés érvényes.

Jelöljük most φ -vel az oldat/higany potenciálkülönbséget. Ekkor

$$d\varphi = -\frac{1}{2F} d\mu_{\text{Hg}_2} \dots \quad (2)$$

és

$$d\gamma = 2\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots F d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

$2\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots F$ a $\Gamma_{\text{Hg}_2} \dots$ mennyiségű higanyionhoz kapcsolódó elektromosság mennyisége, ha ezt E -vel jelöljük, végül a

$$d\gamma = E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3)$$

összefüggést kapjuk.

A továbbiakban külön vizsgáljuk ennek az általános egyenletnek néhány speciális esetét. ...

A kapillárelektromos jelenségek vizsgálatának eredményei arra készítetnek minket, hogy az oldástenzióról általánosan elfogadott nézetet módosítsuk. Oldástenzió névvel tulajdonképpen két teljesen különböző mennyiséget jelölnek:

1. Azt az ozmózisnyomást, amely az oldat/higany potenciálkülönbség nulla értékhez tartozó higanyion koncentrációnak felel meg. Ezt a híg oldatok esetén állandó mennyiséget, melynek abszolút értéke jelenleg nem meghatározható, nevezhetnénk termodinamikai oldástenzióknak.

Mivel a higany etilalkoholban mintegy 0,1-del nemesebb, mint vízben, ezért termodinamikai oldástenziója etilalkoholban $10^{0,1/0,029} = 3000$ -szer kisebb, mint vízben.

2. Az az ozmózisnyomás, amely ε nulla értékhez tartozó higanyion-koncentrációnak felel meg. Ezt a kísérletileg jól meghatározható, csak kapilláráktív anyagok távollétében állandó mennyiséget kapillárelektromos oldástenzióknak nevezhetjük.

Mivel etilalkoholban az "ideális" maximum 0,2 V-tal, de a higany normálpotenciálja csak 0,1 V-tal tolódik el balra a vízben észlelthez képest, a higany kapillárelektromos oldástenziója etilalkoholban $10^{(0,2-0,1)/0,029} = 3000$ -szer nagyobb, mint vízben."²³

Az idézetből kitűnik, hogy az elektród potenciálját csak a Hg^{2+} ionokra vonatkozó egyensúly feltételezésével adja meg a szerző. Másrészt a tárgyalásmód sajátos ötvözete a Gibbs-féle szabatos termodinamikai szemléletnek és a Nernst-féle oldástenzió alapuló közelítésnek.

Az idézetben bemutatott levezetésmód — feltehetően egyszerűsége miatt — sajnos még a legutóbbi időkben is megtalálható volt bizonyos könyvekben.

b) Komplexekeket tartalmazó és másodfajú elektródok

Az előzőekben láttuk, hogy a Nernst-elmélet következetes alkalmazása esetén bármilyen kis ionkoncentráció potenciál-meghatározónak tekinthető, mint ez az alábbi idézetből is kitűnik:

*Gibbs, Thermodynamische Studien, Gleichung (508).

²³Lásd 103. oldal.

"Der Potentialunterschied zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit bestimmt sich, abgesehen von einer Konstanten, die sich stets berechnen lässt, durch eine für das Metall charakteristische Konstante (seinen elektrolytischen Lösungsdruck) und die Kationkonzentration der Lösung, in der das Metall sich befindet.

Dieser Satz kann als eine Verallgemeinerung der Nernstschen Auffassung angesehen werden, indem er nicht nur für mässige Konzentration der Kationen, sondern auch für äusserst geringe Konzentration derselben gültig ist. Wie wir sogleich sehen werden, führt er zu einer neuen Auffassung der sogenannten Elektroden zweiter Art. Es ist klar, dass, wenn dieser Satz allgemein gilt, sich alle umkehrbaren Elektroden im Prinzip gar nicht voneinander unterscheiden, und die ganze Theorie der Voltaschen Kette praktisch in diesem einzigen Satze enthalten ist."²⁴

"Fém és folyadék közötti potenciálkülönbséget — eltekintve egy konstanstól, amely mindig kiszámítható — egy, a fémre jellemző állandó (a fém elektrolitikus oldástenziója) és annak az oldatnak a kationkoncentrációja szabja meg, amelybe a fém merül. Ezt a megállapítást a Nernst-féle felfogás általánosításának tekinthetjük, mivel nemcsak közepes, hanem igen kis kation-koncentrációk esetén is igaz. Mint azt látni fogjuk, ennek alapján az úgynevezett másodfajú elektrodok új értelmezéséhez jutunk el. Világos az is, hogy ha ez a megállapítás általános érvényű, akkor valamennyi megfordítható elektród elvben nem különbözik egymástól, és a Volta-elemek elmélete ebben az egyetlen törvényben foglalható össze."²⁴

Figyeljük meg, hogy az utolsó mondat lényegében azt fejezi ki, hogy a Nernst-törvény univerzális és így bármilyen kis koncentráció esetén is érvényes marad.

Hogy a bármilyen kis koncentráció valóban rendkívül kicsit (olykor irreálisan kicsit is) jelenthet, azt egy Arrheniustól vett idézettel szemléltethetjük:

"Messungen der elektromotorischen Kraft sind andererseits angewandt worden, um die Löslichkeit äusserst schwerlöslicher Salze und den Dissociationsgrad von Doppelsalzen zu bestimmen. Wie Cyankalium verhalten sich in wässriger Lösung die Alkalien, deren Sulfide, Rhodanide, Ferrocyanide und ähnliche Salze. Findet man z. B., dass die elektromotorische Kraft des Elementes:

Silber | Cyankalium | Kaliumnitrat | Silbernitrat | Silber bei 17 °C (T = 290) 1.14 Volt beträgt, so muss nach dem oben Gesagten die Beziehung gelten:

$$1.14 = 0,0002 T \log \frac{p_1}{p_2}$$

²⁴H. M. Goodwin: Studien zur Voltaschen Kette. Zeitschrift für Physikalische Chemie 13, 57/ (1894).

Ist nun die Silbernitratlösung 0,1-normal, so ist $\log p_1 = -1$, woraus folgt: $p_2 = 10^{-20,7}$, d.h. 108 g Silber sind in $10^{20,7}$ Litern einer Cyankaliumsilberlösung in Form von Ag-Ionen vorhanden."²⁵

"Másrésről, a különösen nehezen oldódó sók oldhatóságának és a kettős sók disszociációfokának meghatározására elektromotoros erő méréseket végeznek. Alkálik, azok szulfidja, rodanidja, ferrocianidja és más hasonló sók úgy viselkednek, mint a ciánkáli. Például az

Ezüst | ciánkáli | káliumnitrát | ezüstnitrát | ezüst elem elektromotoros ereje 17 °C-on (T = 290) 1,14 V és így az előzőekben mondottak alapján

$$1,14 = 0,0002 T \log \frac{p_1}{p_2}$$

összefüggés lesz érvényes. Mivel az ezüstnitrát oldat 0,1 normál, $\log p_1 = -1$, amiből következik, hogy $p_2 = 10^{-20,7}$, azaz 108 g ezüst van Ag-ion formájában $10^{20,7}$ liter ciánkáliezüst oldatban."²⁵

Mai szemmel egy kicsit meglepőnek tűnik, hogy a közel 10^{-21} mol dm⁻³-es koncentráció fizikai realitásával kapcsolatban semmiféle kétely nem merült fel Arrheniusban. Szerencsére másokban igen, de ez a kétely meglehetősen nehezen tudott érvényt szerezni magának.

Rendkívül tanulságos, hogy F. Foerster a Handbuch der Angewandten Physikalischen Chemie I. kötetének 1915-ös kiadásában is csak egy lábjegyzet erejéig kockáztatja meg a kritikai megjegyzést az igen kis koncentrációk hatásának értelmezésével kapcsolatban. A vizsgált példa nagyjából megegyezik az előbbivel:

"Taucht eine Silberelektrode in eine 0,05-normale Silbernitratlösung und setzt man dieser so viel Cyankali zu, dass sie davon 1/1-normal wäre, und schaltet diese Elektrode gegen eine andere in 1/1-normale Silbernitratlösung tauchende Silberelektrode zu einer Kette, so ist deren EMK = 1,327 Volt.* In der hier untersuchten cyankalischen Lösung befindet sich das Silber infolge der Anwesenheit des grösseren Überschusses an Cyankali im wesentlichen in Gestalt des Salzes K_2AgCy_3 . Ein komplexes Anion wie das dieses Salzes denkt man sich, wie oben dargetan (S.64), im Gleichgewicht mit einer gewissen kleinen Konzentration der zugehörigen Metallionen, also hier $AgCy_3$ neben wenig Silberionen. Deren Betrag ergibt sich aus der EMK obiger Kette zu 8×10^{-24} Grammionen Silber in 1 Liter."^{**26}

²⁵S. Arrhenius: Lehrbuch der Elektrochemie. Leipzig, Verlag von Quandt and Hander, 1901, S. 230.

*G. Bodländer und W. Eberlein, Z. anorg. Ch. 39, 224 (1904).

²⁶F. Foerster: Elektrochemie Wässriger Lösungen. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915. S. 134.

"Merüljön egy ezüstelektrod egy 0,05 normál ezüstritrát oldatba és adjunk hozzá annyi ciánkált, hogy arra nézve az oldat 1/1 normál legyen. Ha ezt az elektródot egy másik 1/1 normál ezüstritrát oldatba merülő ezüstelektroddal elemmé kapcsoljuk össze, akkor annak elektromos ereje 1,327 V lesz.* Az itt vizsgált ciánkális oldatban a ciánkáli nagy feleslege miatt az ezüst lényegében K_2AgCy_3 só alakjában van jelen. Az olyan komplex anionról, mint amilyenről itt is szó van, feltételezzük (ld. 64. o.), hogy egyensúlyt tart a meghatározott kis koncentrációban jelen levő saját fémionokkal, jelen esetben $AgCy_3$ a kis mennyiségű ezüstionnal. A fenti elem elektromotoros erejéből az ezüstionok koncentrációjára literenként 8×10^{-24} grammion ezüst adódik.**"26

A ** igen hosszú lábjegyzetben kap helyet a 8×10^{-24} mol dm⁻³ koncentrációval kapcsolatos kétely:

"Vergleicht man hiermit, dass, wie es auf mehrfachen Wegen wahrscheinlich geworden ist, ein Grammatom eines Elementes der Masse von 10^{24} einzelnen Atomen entspricht, so folgt, dass in 1 Liter obererwählter Silbercyankaliumlösung nur noch 8 einzelne Silberionen vorhanden wären. Würde man dieses Liter in 10 Teile zu je 100 ccm teilen, so enthielten zwei derselben kein Silberion. Da nun aber das Potential der gedachten Lösung mit jeder beliebigen Menge derselben erhalten werden kann, ist, streng genommen, damit die Annahme unvereinbar, dass die Silberionen für das Potential bestimmend, dieses also hier durch den Vorgang $Ag \rightarrow Ag' + e$ bedingt wäre. Auch durch die Vorstellung, dass in jedem Augenblick aus den komplexen Ionen immer kleine Mengen von Silberionen erzeugt würden, und diese sehr schnell wieder zu jenen zusammenträten, so dass also zwar im ganzen immer nur die oben berechnete kleine Ag' -Konzentration herrscht, aber doch in raschem Wechsel an den verschiedensten Stellen der Lösung Silberionen vorübergehend auftauchen, beseitigt man die Schwierigkeiten nicht, da wie F. Haber (Z. Elektroch. 10, 433 und 773 (1904)) berechnet hat die Geschwindigkeit, mit welcher diese abwechselnden Zersetzungen und Neubildungen zu erfolgen hätten, ausserordentlich viel grösser sein müsste, als die höchste uns bekannte Geschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit. Es ist vielmehr nach Haber sehr wahrscheinlich, dass der Vorgang $Ag' + 3 Cy' \rightarrow AgCy_3'' + e$ das Potential des Silbers in cyanikalischer Lösung bestimmt. Freilich hat dieses auch dann den gleichen Betrag, als ob es von jener winzigen Silberionenkonzentration bestimmt würde.

In dem Gleichgewicht $AgCy_3'' \rightleftharpoons Ag' + 3Cy'$ ist $c_{Ag'} = k \frac{c_{AgCy_3''}}{(c_{Cy'})^3}$. Setzt man dies

in den Ausdruck $\varepsilon = 0,058 \log \frac{P_{Ag}}{k'' c_{Ag'}}$ ein, in welchem k'' ein die Beziehung des osmotischen Druckes zur Konzentration darstellender Faktor ist, und setzt man $k' \cdot k'' = k$, so wird $\varepsilon = 0,058 \lg \frac{P_{Ag} \cdot (c_{Cy'})^3}{k \cdot c_{AgCy_3''}}$. In ähnlichen Weise

*G. Bodländer und W. Eberlein, Z. anorg. Ch. 39, 224 (1904).

dürften sich ganz allgemein die Potentiale eines Metalles gegen seine Komplexsalzlösungen darstellen lassen."

"Ha ezt összevetjük azzal a sokféle úton valószínűsített értékkel, hogy valamely elem grammatomnyi mennyisége 10^{24} darab egyedi atomnak felel meg, akkor arra kell következtetni, hogy a fent említett ezüst-ciankáli oldat 1 litere csak 8 darab ezüstionot tartalmaz. Ha ezt a litert 10, egyenként 100 cm^3 -es részre osztanánk, akkor két részre egyáltalán nem jutna ezüstion. De mivel a potenciál az oldat bármekkora mennyiségével beáll, ez szigorúan véve összeegyeztethetetlen azzal a feltevessel, hogy az ezüstionok határozzák meg a potenciált, amely jelen esetben az $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$ folyamat révén valósulna meg. Az az elképzelés sem kizárja ki a nehézségeket, amely szerint a komplexekből minden pillanatban kis mennyiségben ezüstionok képződnek, és ezek oly gyorsan vissza is lépnek, hogy egészében véve mindig az előbb számított kis Ag^+ koncentráció uralkodik, de e gyors csere kapcsán az oldat legkülönbözőbb helyein átmenetileg ezüstionok jelennek meg. F. Haber (Z. Elektroch. 10, 433 és 773 (1904)) kiszámította, hogy az a sebesség, amellyel ennek a váltakozó szétesésnek és képződésnek le kellene játszódnia, sokkal nagyobb volna, mint az ismert legnagyobb sebesség — a fénysebesség. Haber szerint inkább az a valószínű, hogy a ciankális oldatban az ezüst potenciálját az $\text{Ag}^+ + 3 \text{Cy}^- \rightarrow \text{AgCy}_3 + e$ folyamat szabja meg. Természetesen a potenciál értéke ugyanaz, mintha a kis ezüstkoncentráció határozná meg. Az $\text{AgCy}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 3\text{Cy}^-$ egyensúlyban $c_{\text{Ag}^+} = k \frac{c_{\text{AgCy}_3}}{c_{\text{Cy}^-}^3}$. Ha ezt azt $\epsilon = 0,058 \log \frac{P_{\text{Ag}^+}/k}{c_{\text{Ag}^+}}$ kifejezésbe helyettesítjük (amelyben k a koncentrációt és az ozmózisnyomást összekapcsoló faktor), $k'k'' = k$, akkor $\epsilon = 0,058 \lg \left[\frac{P_{\text{Ag}^+} \cdot (c_{\text{Cy}^-})^3}{k c_{\text{AgCy}_3}} \right]$. Hasonló módon lehet teljes általánosságban levezetni valamely komplex sójának oldatába merülő fém potenciáljára vonatkozó összefüggést.

Néhány oldallal később viszont a tárgyalásmód olyan, mintha a lábjegyzet nem is lett volna.

S. 150.

"In den Komplexsalzen aber rührt die Konzentration der Metallionen nur daher, dass die komplexen Ionen in gewissem Grade in Ihre Bestandteile dissoziiert sind. Der Grad dieses Zerfalls ist aber je nach der Natur des komplexen Ions ein sehr wechselnder."

S. 151.

"... das in Sulfatlösungen gegen Zink um 1,1 Volt positivere Kupfer rückt der Lösung des Kaliumdoppelcyanidsalzes dem Zink immer näher, schliesslich bis auf etwa 0,06 Volt und vertauscht dabei seine Stellung gegenüber dem Kadmium. Es bedeutet dies, dass in Kaliumcuprocyanidlösungen das Anion CuCy_2^* nur sehr wenig nach $\text{CuCy}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{Cy}^-$, in den Zink- oder Kadmiumlösungen die Anionen ZnCy_4 bzw. CdCy_4 aber erheblich reichlicher nach $\text{RCy}_4 \rightleftharpoons \text{R}^{\cdot\cdot} + 4\text{Cy}^-$ zerfallen sind."

150. oldal.

"Komplexsóok esetén a fémion-koncentráció onnan származik, hogy a komplexionok bizonyos mértékig alkotórészeikre disszociálnak. E szétesés mértéke a komplexion természetétől függően nagyon változó lehet."

*Vielleicht auch CuCy_3 aus K_2CuCy_3 .

151. oldal.

"... a szulfátoldatokban a cinknél 1,1 V-tal pozitívabb réz a kálium kettős cianidsókban egyre közelebb kerül a cinkhez, végül egészen 0,06 V-ra közelíti meg és eközben a kadmiumhoz képest helyzete felcserélődik. Ez azt jelenti, hogy míg a kálium-kuprocianid oldatokban a CuCy_2^- anion a $\text{Cu} + 2\text{Cy}^- \rightleftharpoons \text{Cu}' + 2\text{Cy}'$ egyenlet szerint csak nagyon kevésbé, addig a cink- és kadmiumoldatokban a ZnCy_4^{2-} , illetve a CdCy_4^{2-} anionok már számottevő mértékben bomlanak fel a $\text{RCy}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{R}'' + 4\text{Cy}'$ egyenlet szerint."

Nagyon nehéz elhessegetni azt a gondolatot, hogy a lábjegyzetben szereplő nyilvánvaló igazságok azért nem kerülhettek az őket megillető helyre, mert nem feleltek meg a korszellemnek.

Pedig a Nernst-féle tárgyalásmódtól eltérő közelítésmód már ismeretes volt; például van Laar munkáiból. 1907-ben megjelent könyvében az elektródpotenciál kialakulására a következő magyarázatot adja:

"Betrachten wir z.B. Zink, welches teilweise in einer ZnSO_4 -Lösung eingetaucht ist. Das Zink wird alsdann Zn-Ionen in die umgebende Lösung auszusenden, so dass das Zink durch Verlust von positiven Elektronen elektronegativer wird, das ZnSO_4 hingegen elektropositiv. Es werden so lange Zn-Ionen abgegeben werden, bis die Potentialdifferenz gerade hinreicht, um weitere Zufuhr von Zn-Ionen zurückzuhalten. In der Grenzschicht zwischen Metall und Lösung hat sich dann eine Doppelschicht gebildet, bestehend aus Zn-Ionen an der Seite der Lösung, und einer äquivalenten Menge negativer Elektronen an der Seite des Metalls.

Bei Gleichgewicht hat man nun, ...

$$\frac{\overset{+}{\mu}_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}}}{\nu \varepsilon} de + \Delta de = 0$$

wenn Δ die entstandene Potentialdifferenz $V_{\text{ZnSO}_4} - V_{\text{Zn}}$ ist. Wir haben dafür nur mit einem von dem Zink ausgetriebenen Zn-Ion eine Elektrizitätsmenge de virtuell von dem Metall zu der Lösung wandern zu lassen. $\overset{+}{\mu}_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}}$ bezeichnet alsdann die Differenz der molekularen thermodynamischen Potentiale des Ions innerhalb der Lösung und des neutralen (ungeladenen) Moleküls innerhalb des Metalls. Auf 1 g-Ion sind jetzt nicht ε Coulomb, sondern 2ε (allgemein $\nu\varepsilon$) vorhanden, wenn ν die Wertigkeit des Metalls ist. Schreibt man wiederum (αc ist die Konzentration der Zin-Ionen in der Lösung):

$$\overset{+}{\mu}_{\text{Zn}} = \overset{\cdot}{\mu}_{\text{Zn}} + RT \log \alpha c,$$

so wird, nach Dividierung durch de :

$$\Delta = - \frac{(\overset{+}{\mu}_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}}) + RT \log \alpha c}{\nu \varepsilon}$$

Setzt man alsdann:

$$\mu_{Zn} - \overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} = RT \log K, \dots \dots \dots (1)$$

so wird

$$\Delta = \frac{RT}{\nu \epsilon} \log \frac{K}{\alpha c}, \dots \dots \dots (2)$$

identisch mit der bekannten Nernstschen Formel, wo an der Stelle von K/c auftritt P/p, wenn P der sogenannte "Lösungsdruck" des Metalls und p der sogenannte "osmotische Druck" der Ionen in der Lösung ist. Zwischen K und P besteht demnach die Beziehung:

$$P = p \frac{K}{\alpha c}."$$

"Tekintsünk egy cinkdarabot, amely részben egy cinkszulfát oldatba merül. A cink az öt körülvevő oldatba cinkionokat bocsát ki és így a cink pozitív elektronok elvesztése miatt elektromegatív, míg ezzel szemben a ZnSO₄ elektropozitív lesz. Mindaddig tart a cinkionok leadása, amíg a potenciálkülönbség akkora nem lesz, hogy a cinkionok további áramlását megakadályozza. A fém és oldat közötti határretegben az oldat felőli oldalon Zn-ionokból, a fém felőli oldalon a Zn-ionokkal egyenértékű mennyiségű negatív elektronokból álló kettős réteg alakul ki. Egyensúlyban...

$$\frac{\overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} - \mu_{Zn}}{\nu \epsilon} de + \Delta de = 0$$

Δ a kialakuló V_{ZnSO₄} - V_{Zn} potenciálkülönbség. A cinkből kilépő cinkionnal de mennyiségű elektromosság fémből oldatba bekövetkező virtuális vándorlását képzeljük el. $\overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} - \mu_{Zn}$ az oldat belsejében levő ion és a fém belsejében levő semleges (töltetlen) molekula molekuláris termodinamikai potenciáljainak különbsége. 1 g-ionra jelen esetben nem ε, hanem 2ε (általában νε) coulomb jut, ha a fém vegyértéke ν. Másrésztől felírhatjuk, hogy (ha αc a Zn-ionok koncentrációja az oldatban):

$$\overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} = \overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} + RT \log \alpha c ,$$

de-vel való osztással:

$$\Delta = - \frac{(\overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} - \mu_{Zn}) + RT \log \alpha c}{\nu \epsilon}$$

$$\mu_{Zn} - \overset{\dagger}{\mu}'_{Zn} = RT \log K, \dots \dots \dots (1)$$

helyettesítést alkalmazva:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu \epsilon} \log \frac{K}{\alpha c} (2)$$

összefüggést kapjuk, amely azonos az ismert Nernst-féle egyenlettel, amelyben K/c helyett P/p szerepel, amikor is a fém úgynevezett "oldásnyomása" és p az oldatban levő ionok úgynevezett "oszmózisnyomása". Eszerint K és P között a

$$P = p \frac{K}{\alpha c}$$

összefüggés áll fenn."

Sajnos van Laar sem tud kiszabadulni a végtelen kis (értelmetlenül kis) koncentrációk csapdájából (pl. 10^{-36} mol dm^{-3} a következő idézetben):

"Aber unsere Darstellung ist darum vorzuziehen, weil daraus die Bedeutung der Grösse K nach (1) sofort hervorgeht. Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die Grösse K als die Löslichkeitskonstante des Metalles in der Form von Metallionen aufzufassen ist.* Denn das Löslichkeitsgleichgewicht würde gegeben sein durch die Beziehung:

$$\mu_{\text{Zn}} = \overset{\circ}{\mu}_{\text{Zn}} = \overset{\circ}{\mu}'_{\text{Zn}} + RT \log \alpha_s s,$$

so dass mit Rücksicht auf (1) erhalten wird:

$$\alpha_s s = K, \dots \dots \dots (3)$$

wenn $\alpha_s s$ die Sättigungskonzentration der Zn-Ionen bezeichnet. Das ist also die physikalische Bedeutung der Grösse K . Dieselbe wird in verdünnten Lösungen nur eine Temperaturfunktion sein.**

Aus (2) geht hervor, dass wenn $\alpha c < K$ ist, Δ positiv gefunden wird; negativ, wenn $\alpha c > K$ ist. Im ersten Falle ist die Konzentration der Zn-Ionen in der Lösung geringer als die Sättigungskonzentration $\alpha_s s$, und fängt das Metall (wie beim Zn gegenüber Zinksalzen in allen denkbaren Konzentrationen) an, Ionen auszusenden. Der Fortgang dieses Prozesses wird jedoch durch das Auftreten der Doppelschicht und der Potentialdifferenz verhindert. Im zweiten Falle hingegen (wie beim Quecksilber) ist die Konzentration der Ionen in der Lösung grösser als die Sättigungskonzentration, und es werden jetzt Ionen aus der Lösung (z.B. Hg_2^+ in Hg_2Cl_2 bei den gewöhnlichen Konzentrationen) auf dem metallischen Hg niedergeschlagen werden. Das Hg ladet sich dabei positiv durch positive Elektronen, während die Lösung durch die in der Grenzebene zurückbleibenden Cl-Ionen negativ wird. Dadurch wird wiederum

*Siehe hierüber einen Aufsatz von Smits in den V.K.A. v. W. Amsterdam, 9. Mai 1906, S. 859.

**Dass hier und überall die Grössen K auch Funktionen des Druckes sind, ist selbstverständlich. Aber bei flüssigen (und festen) Systemen ist der Einfluss des Druckes fast immer vernachlässigbar.

eine Doppelschicht gebildet, welche den weiteren Niederschlag von Hg_2 -Ionen bald verhindert.

Dass bei Metallen wie Zink Δ immer positiv gefunden wird, und dass kein möglicher Wert von $\alpha c > K$ werden kann, kommt daher, dass K beim Zn so ungeheuer gross ist, nämlich 10^{17} -normal! Beim Hg jedoch und bei allen sogenannten elektronegativen Metallen, d.h. Metallen, wo Δ gegenüber eine normale Lösung seiner Ionen negativ ist ($K < 1$ -normal), wird es immer werte von αc geben, welche $< K$ sind. Beim Hg ist $K = 10^{-36}$, und es muss also die Konzentration der Hg_2 -Ionen in der Lösung $< 10^{-36}$ gemacht werden, damit das Quecksilber in seinem elektromotorischen Verhalten "umschlägt", und mit dem eines Metalles wie Zink vergleichbar wird; d.h. damit es anfängt, Ionen auszusenden in die umgebende Lösung, statt des früheren Verhaltens, wobei sich die Ionen auf das Metall niederschlugen. Bekanntlich kann man diese Verminderung der Konzentration der Hg-Ionen unterhalb der angegebenen Grenze leicht im sogenannten Kapillarelektrometer* an der kleinen Elektrode erziehen, wenn man nämlich einen Strom in der Richtung von der grossen nach der kleinen Elektrode durch das Elektrometer sendet (siehe darüber Kap. XII). Auch kann man bei einer Cu-Elektrode diesen Umschlag realisieren durch Hinzufügung von etwas Cynkalium zu der Lösung, wodurch das komplexe Salz $\text{K}_2 \cdot (\text{Cu}_2\text{Cy}_4)$ gebildet wird, und wodurch die Cu-Ionen praktisch nahezu vollständig verschwinden."²⁷

"Tárgyalásmódunkat azért kell előnyben részesíteni, mert abból az (1) egyenletben szereplő mennyiség jelentése azonnal következik. Ebből az egyenletből belátható, hogy K a fém fémion formájában bekövetkező oldódásának oldékonysági állandójának tekinthető.

Az oldékonysági egyensúly ugyanis a következő összefüggéssel volna leírható:

$$\mu_{\text{Zn}} = \hat{\mu}_{\text{Zn}} = \hat{\mu}_{\text{Zn}} + RT \log \alpha_s s$$

Így az (1) egyenlet figyelembevételével:

$$\alpha_s s = K, \dots \dots \quad (3)$$

ha $\alpha_s s$ -sel a Zn-ionok telítési koncentrációját jelöljük. Ez tehát a K mennyiség fizikai értelme. Ez a mennyiség híg oldatokban csak a hőmérséklet függvénye.**

A (2) egyenletből következik, hogy $\alpha c < K$ esetén Δ pozitív, $\alpha c > K$ esetén negatív lesz. Az első esetben a cinkionok koncentrációja az oldatban kisebb, mint az $\alpha_s s$ telítési koncentrá-

*Siehe über diesen Gegenstand V. K. A. v. W. Amsterdam, 11. April 1902; Arch Néerl., Okt. 1902, und Z. f. physik. Ch. 41, 385 (1902) und 42, 128 (1903).

²⁷J. J. van Laar: Lehrbuch der Theoretischen Elektrochemie Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1907, p. 129.

**Magától értetődően itt és általában K mennyiség a nyomás függvénye is. Azonban folyékony (és szilárd) rendszerekben a nyomás hatása majdnem mindig elhanyagolható.

ció és a fém ionokat kezd küldeni az oldatba (úgy, mint cink esetében minden elképzelhető cink-szkoncentráció mellett történik). E folyamat teljes lejátszódását azonban a kettős réteg és a potenciálkülönbség kialakulása megakadályozza. Ezzel szemben a második esetben (úgy, mint a higanynál) az ionok koncentrációja az oldatban nagyobb, mint a telítési koncentráció, és így ionok (pl. Hg_2^{2+} ionok, Hg_2Cl_2 esetén a szokásos koncentrációknál) válnak le az oldatból a fém higanyra. A higany a pozitív elektronok révén pozitív, míg az oldat a határfelületi síkjában visszamaradó Cl^- ionok miatt negatív töltésű lesz. Ily módon újra kettős réteg képződik, amely a Hg_2 -ionok további leválását rövidesen megakadályozza.

Az, hogy olyan fémeknél, mint a cink, Δ mindig pozitív, és nem lehetséges $\alpha c > K$ érték, azért van így, mert Zn esetében K hallatlanul nagy, nevezetesen 10^{17} normál. Higanynál és a többi úgynevezett elektronegatív fémnél, azaz olyan fémeknél, amelyeknél a fém ionjaira normál oldattal szemben Δ negatív ($K < 1$ -normál), $\alpha c > K$ érték adódik. Higany esetében $K = 10^{-36}$ és így a Hg_2 -ionok koncentrációját az oldatban 10^{-36} -nál kisebb kellene tenni ahhoz, hogy a higany elektromotoros viselkedése megforduljon és egy olyan fémmel legyen összehasonlítható, mint például a cink, azaz ionokat küldjön az oldatba, szemben a korábbi viselkedéssel, amikor az ionok a fémen váltak le. Ismeretes, hogy a Hg -ionok koncentrációját könnyen a megadott határ alá lehet szorítani az ún. kapillárelektrométer kis elektródján, ha a nagy elektródtól a kis elektród felé irányuló áramot bocsátunk az elektrométeren keresztül (ld. erről a XII. fejezetet). Cu-elektrod esetén is megvalósítható ez a megfordulás, ha az oldathoz valamennyi ciánkáli adunk. Ekkor $\text{K}_2''(\text{Cu}_2\text{Cy}_4)''$ komplex só képződik, és ezáltal a Cu-ionok gyakorlatilag teljesen eltűnnek.²⁷

c) Redoxielektrodok

A redoxielektrodok létezése ugyancsak próbára tette a Nernst-elmélet teljesítőképességét. Ezekben az esetekben nemesfém, pl. platinafém merül egy redoxirendszer (pl. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) oldatába, tehát szó sem lehet arról, hogy a fém ionjaira nézve valamilyen egyensúlyt tételezzünk fel. A Nernst-elmélet viszont megköveteli, hogy két ellentétes irányú tenzióknak tulajdonítsuk az elektródpotenciál kialakulását. A probléma ellentmondásmentes feloldása csak akkor lehetséges, ha található a rendszerben olyan komponensek, amelyek valamilyen módon ugyanazt a szerepet tudják eljátszani, mint a fémionok, illetve fématomok. Vizes közegben viszonylag egyszerűen sikerült két ilyen komponens találni. E két komponens a vízből származtatható oxigén és hidrogén volt.

Erről a kérdésről az előzőekben már idézett Foerster a következőket írta:

"10. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Viele chemischen Verbindungen wirken als Oxydationsmittel bzw. als Reduktionsmittel. Die oxydierende bzw. die reduzierende Tätigkeit solcher Verbindungen beruht auf ihrer Neigung, an Körper, die zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffaufnahme befähigt sind, diese Stoffe abzugeben.

Unangreifbare Elektroden, welche mit Reduktionsmitteln in Berührung sind, erhalten von diesen eine Wasserstoffbeladung. W. Nernst und A. Lessing^{*}

^{*}Chem. Zentralbl. 1902, 2, 241.

konnten dies dadurch experimentell beweisen, dass ein mit nur einer Seite von einer reduzierenden Lösung berührtes Palladiumblech nach einiger Zeit auch auf der anderen Seite eine dorthin diffundierte Wasserstoffbeladung erkennen liess. Ebenso erteilen Oxydationsmittel einem Platinblech eine Sauerstoffbeladung;...

Wie nun elementar Wasserstoff und Sauerstoff einer unangreifbaren Elektrode bestimmte Potentiale erteilen, so müssen es auch die solcher Elektrode durch Reduktions- und Oxydationsmittel aufgezwungenen Wasserstoff- bzw. Oxydbeladungen tun.* Die für solche Potentiale in Frage kommenden Konzentrationen des freien Wasserstoffes bzw. von Platinoxiden sind bedingt durch die Natur und Konzentration der betreffenden Reduktions- und Oxydationsmittel."²⁸

"10. Oxidáló- és redukálószeres potenciálja.

Számos kémiai vegyület hat oxidáló-, illetve redukálószerként. Az ilyen vegyületek hatása azon a hajlamukon nyugszik, hogy azoknak az anyagoknak, amelyek oxigén- vagy hidrogénfelvételre képesek, oxigént, illetve hidrogént adjanak át.

Redukálószerrel érintkező indifferent elektródok a redukálószer hatására hidrogént vesznek fel. W. Nernst és A. Lessing ezt kísérletileg úgy mutatta ki, az egyik oldalán redukáló oldattal érintkező palládiumlemez másik oldalán is egy bizonyos idő elteltével megjelenik a hidrogén, amely a felvett hidrogén diffúziója révén kerül oda. Oxidálószeres ugyanúgy eredményezik a platinalemez oxigénfelvételét. ...

Ahogy az elemi hidrogén és oxigén valamely indifferent elektródon meghatározott potenciált alakít ki, ugyanennek kell történni a redukáló vagy oxidálószerrel kikényszerített hidrogén-, illetve oxigénfelvétel esetén. E potenciálok szempontjából számításba jövő szabad hidrogén, illetve platinaoxid koncentrációját a szóban forgó redukáló-, illetve oxidálószer természete és koncentrációja szabja meg."²⁸

Ez a szemlélet még nagyon sokáig tartotta magát, mint ez az alábbi idézetből is kitűnik:

"Az eddigiekben abból indultunk ki, hogy a redoxipotenciál a redukált és oxidált alak közötti elektronicszerelődés eredménye, mely az indifferent elektródok közvetítésével jön létre. A redoxipotenciálok létrejöttét azonban más módon is magyarázhatjuk. A redoxirendszerben jelen levő redukált alak az oldószerként szereplő víz hidrogénionjait mindaddig hidrogéngázzá redukálja, pl.:



míg a résztvevő anyagok egyensúlyba nem jutnak egymással. A redoxielektród tehát kétszeres elektródnak (40. §) tekinthető, amelyben az $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

*Vgl. G. Bredig, Maandblad voor Natuurwetenschappen, 1894, Nr. 4.

²⁸F. Foerster: Elektrochemie Wasseriger Lösungen, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915, p. 171.

(ill. más redoxifolyamat) és a $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ folyamat együttesen szabja meg a potenciált. Egyensúly esetén a tömeghatás törvénye értelmében:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]} = K \quad (\text{X.265})$$

Elvileg tehát minden redoxirendszer oldatában határozott koncentrációja van a hidrogéngáznak, melynek nagysága a redoxirendszer minőségétől és koncentrációviszonyaitól függ. Ha ilyen oldatba platinaelektrod merül, akkor ez formálisan olyan hidrogénelektrodnak tekinthető, melyen a hidrogéngáz nyomása megfelel az említett egyensúlyi koncentrációnak. A hidrogénelektrodra érvényes

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}_2]^{1/2}} \quad (\text{X.266})$$

kifejezésből tehát megkapjuk a redoxipotenciált, ha a $[\text{H}^+]/[\text{H}_2]^{1/2}$ viszony értékét a (265)-ből behelyettesítjük:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{X.267})$$

ahol ε^0 -ban, vagyis a redoxirendszer standardpotenciáljában az állandó tagok vannak összefoglalva. Látjuk tehát, hogy ezzel a megfontolással is ugyanarra az eredményre jutunk, mint a közvetlen töltéskicserélődés alapján. Ez természetes is, mert abból indultunk ki, hogy az eredeti redoxirendszer egyensúlyban van a $\text{H}_2|\text{H}^+$ -rendszerrel, márpedig ha két rendszer egymással egyensúlyban van, akkor szükségszerűen ugyanaz az elektródpotenciál felel meg mindkét rendszernek.

Ez az utóbb tárgyalt felfogás az esetek egy részében híven tükrözi vissza a valóságot. Közvetlen tapasztalatból tudjuk, hogy erős redukálószer (pl. króm(II)sók) vizes oldatban spontán hidrogént fejlesztenek, jeléül annak, hogy a (264) egyenletben felírttal analóg reakciók ezekben az esetekben tényleg végbemennek.²⁹

²⁹Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza: Elméleti Fizikai Kémia III. Tankönyvkiadó, Budapest, 1962. 157. o.

Van Laar a redoxipotenciálok ilyen értelmezésének vonatkozásában is összeütközésbe került a Nernst-féle felfogással. Sőt, mint az a következő idézetből ki is tűnik, az esetek jó részében a potenciált biztosító hidrogén vagy oxigén feltételezését éppúgy a fikciók birodalmába utalja, mint az ozmózisnyomást.

"Die Theorie von Nernst--Jahn,* in welcher die H_2 - und O_2 -Potentiale eine so grosse Rolle spielen, ist demnach unrichtig. Wie wir gesehen haben, spielen H_2 und O_2 nur insofern eine (sekundäre) Rolle, dass sie im Anfang zur Bildung der elektrischen Doppelschichten mitwirken. Es ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, dass diese Doppelschichten in manchen Fällen auch ohne Mithilfe des O_2 und H_2 gebildet werden können. Die -- ganz fiktiven -- Nernstschen Gasbeladungen, welche die gleiche Wirkung ausüben sollten wie die wirklich in ganz anderer Weise auftretenden Potentialdifferenzen, erinnern nur zu sehr an die Einführung des -- ebenfalls fiktiven -- osmotischen Druckes. Gleich dieser würden die fiktiven Gasbeladungen in vielen Fällen so enorm hoch ausfallen, dass dieselben ins Reich der praktischen Unmöglichkeit gelangen. ..."³⁰

"A Nernst--Jahn-elmélet, amelyben a H_2 és O_2 potenciálok olyan nagy szerepet játszanak, ezek szerint nem helytálló. Mint láttuk, a H_2 és O_2 csak annyiban játszik (másodlagos) szerepet, hogy kezdetben az elektromos kettős réteg kialakításában vesznek részt, de egyáltalán nem kizárt, hogy a kettős réteg némely esetben O_2 és H_2 közreműködése nélkül is képződhet. A teljesen fiktív Nernst-féle gázfelvételek, amelyeknek ugyanazt a hatást kell kifejteniök, mint a valójában egészen más úton keletkező potenciálkülönbségeknek, nagyon is emlékeztetnek -- az ugyancsak fiktív -- ozmózisnyomások bevezetésére. Ugyanekkor a fiktív gázfelvételek sok esetben oly rendkívül nagy értéket érhetnek el, hogy gyakorlati lehetetlenség birodalmába sorolhatók. ..."³⁰

d) Az elektródfolyamatok kinetikája

Igen elterjedt nézet, hogy a Nernst-elmélet káros, hátráltató hatást gyakorolt az elektródfolyamatok kinetikájának kialakulására, mert ez az elmélet a hangsúlyt az elektródon kialakuló egyensúlyra helyezte.

A lényegyet tekintve ez a nézet helytálló, de talán nem egészen világos, hogy miről is van szó tulajdonképpen. Elsősorban nagyon fontos, hogy elválasszuk egymástól azokat a gátló tényezőket, amelyeket az egyensúlyi szemlélet rovására írnak és azokat, amelyeket a van't Hoff--Nernst-féle modellnek

*Siehe Nernst, Lehrbuch, 4. Auflage, S. 710; Jahn, Grundriss, S. 387.

³⁰J. J. van Laar: Lehrbuch der Theoretischen Elektrochemie, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1907, p. 183.

tulajdoníthatunk. Az egyensúlyi szemlélet forrása, a polarizáció jelensége, független a Nernst-elmélettől.

A század eleji terminológiával élve a polarizáció az a gyakran megfigyelhető jelenség, hogy elektrolízis közben az áramkör megszakításokat követően a rendszer galvánelemként működik. A megszakítást követően a két elektród között mérhető feszültségkülönbség a polarizációs feszültség. A polarizációs feszültségből kiindulva definiálható az oldat bomlásfeszültsége, az ionok leválási feszültsége.

Számos fémion esetében kitűnt, hogy leválási potenciáljuk megegyezik azazal a potenciállal, amelyet akkor észlelünk, ha a szóban forgó elektrolitba a leváló fémionoknak megfelelő fémet merítjük.

Az áramtermelő folyamat és az elektrolízis kölcsönös megfordíthatósága számos gyakorlati példa esetében teljesen nyilvánvaló volt, de a nagyszámú példa még egyáltalán nem indokolta volna az általánosítást. Ennek az általánosításnak emlékét őrzi a ma is gyakran használt polarizáció kifejezésünk és beszélünk például anódos vagy katódos polarizációról. Ezen ma az elektród potenciáljának bizonyos irányú változtatását értjük és semmi köze sincs ahhoz, hogy az elektród polarizálódik-e vagy sem. (Pl. egy higanyelektródot a hidrogénleválás, vagyis egy katódos folyamat egyáltalán nem polarizálja.)

Abban feltehetően nagy szerepe volt a Nernst-elméletnek, hogy a polarizációval össze nem egyeztethető jelenségek, az irreverzibilis elektródfolyamatok többnyire figyelmen kívül maradtak, és így a Nernst-elméletet a galvánelemek és az elektrolízis általános elméletének lehetett kikiáltani.

"Die Übereinstimmung des zur Abscheidung eines Stoffes erforderlichen Potentials mit dessen Eigenpotential bestätigt die Voraussetzung, unter welcher Nernst die quantitativen Beziehungen des letzteren abgeleitet hat: dass nämlich das Eigenpotential einer Elektrode einem vollkommen umkehrbar, reversibel, verlaufenden Vorgange entspricht. Die Gesetze der Beziehungen eines Elektrodenpotentials zu den äusseren Bedingungen (Temperatur, Ionenkonzentration) sind unabhängig von der Richtung, in welcher der für das Elektrodenpotential bestimmende Vorgang verläuft; auch die zur elektrolytischen Abscheidung der Stoffe erforderlichen Potentiale werden daher der Nernstschen Formel gehorchen. Die Nerntsche Theorie umfasst somit nicht nur die Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung, sondern auch die-jenigen der Elektrolyse."³¹

³¹F. Foerster: Elektrochemie Wässeriger Lösungen, Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915. S. 236.

"Valamely anyag leválásához szükséges potenciál megegyezése az illető anyag saját potenciáljával megerősíti azt, a Nernst által a saját potenciál kvantitatív összefüggéseinek levezetésére felhasznált feltevést, hogy az elektród saját potenciálja tökéletesen megfordítható, reverzibilisen lejátszódó folyamatnak felel meg. Az elektródpotenciál és a külső körülmények (hőmérséklet, ionkoncentráció) közötti kapcsolatot leíró törvények függetlenek attól, hogy az elektródpotenciált meghatározó folyamat milyen irányban játszódik le. Ezért az anyagok elektrolitikus leválasztásához szükséges potenciálok is a Nernst-törvénnyel írhatók le. A Nernst-elmélet tehát nemcsak a galvanikus áramfejlesztés, hanem az elektrolízis jelenségeit is magába foglaló elmélet."³¹

Ezen a ponton már érvényesülni kezdenek mindazok a hátrányok, amelyek a Nernst-elmélet korlátaiból következnek.

A döntő az, hogy a Nernst-féle felfogás szerint a potenciál ellentétes irányú folyamatok eredményeként jön létre és anyagátlépés nélkül el sem képzelhető véges elektródpotenciál. (Az előzőekben láttuk, hogy végtelen kis koncentrációban jelenlevő ionoknak is tulajdonítanak potenciálmeghatározó szerepet.) Végeredményben arról van szó, hogy a potenciál mögött mindig feltételezünk egy, azt meghatározó egyensúlyi folyamatot. Ennek megfelelően az elektrolízis, illetve az elektródfolyamat áram--potenciál összefüggése lényegében — a Nernst-képlet segítségével — átalakítható az áram és a potenciálmeghatározó species koncentrációja közötti összefüggéssé. Ez a logika viszont — mint még látni fogjuk egyes konkrét esetekben — meglehetősen erőltetett következtetések levonására kényszeríti az előzőekben vázolt nézetek képviselőit.

E szemlélet alapján kétféle polarizációval kell számolnunk, az ún. koncentrációs és kémiai polarizációval.

A koncentrációs polarizáció esetében egyszerűen arról van szó, hogy a potenciálmeghatározó ion koncentrációja az elektród közelében eltér az oldat belsejében mérhetődtől.

A kémiai polarizációról Foerster már idézett könyvében a következők állnak:

"Bisher haben wir allein den Gedanken verfolgt, dass die Polarisation einer Elektrode durch die an ihr — sei es durch die Langsamkeit der Diffusion, sei es durch verzögerte chemische Nachlieferung — stattfindenden Konzentrationsänderungen der am Elektrodenvorgang teilnehmenden Ionen veranlasst wird. Im Sinne der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p}$$

bedeutet dies die Zurückführung der Steigerung von ε auf eine Verminderung von p . Das gleiche kann aber auch geschehen, wenn P während des Stromdurch-

³¹Lásd a 117. oldalon.

ganges einen Wert erhält, der erheblich über seinem Gleichgewichtsbetrage liegt, also wenn ein Stoff, der an einer Elektrode abgeschieden wird, hier in grösserer Konzentration sich anhäuft, als es im Gleichgewicht möglich wäre. Dies könnte nur geschehen, wenn ein solcher Stoff diesen Übersättigungszustand nur träge wieder verlässt. Da der Ausgleich solcher Übersättigung eine chemische Veränderung bedeutet, hat man auch hier ein Recht, von chemischer Polarisation zu sprechen. Diese würde hier auf Vorgängen auf bzw. in der Elektrodenoberfläche beruhen, während sie in den vorerörterten Fällen auf Vorgängen in der die Elektroden unmittelbar umgebenden Lösung zu suchen wäre. ... Hier mag der Hinweis genügen, dass bei elektrolytischer Abscheidung gasförmiger Stoffe dieser Fall besonders hervortritt; schon im folgenden Kapitel werden wir sehen, wie gerade die chemische Polarisation bei der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff hierher gehört."³²

"Ez ideig kizárólag azt a gondolatmenetet követtük, hogy valamely elektród polarizációját, vagy a diffúzió lassúsága, vagy a késleltetett kémiai utánképződés miatt az elektródfolyamatban részt vevő ionok koncentrációváltozása okozza. A Nernst-egyenlet

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

értelmében azt jelenti, hogy ϵ növekedését p csökkenésére vezetjük vissza. Ugyanez következik be viszont akkor is, ha P az áram áthaladása közben az egyensúlyinál magasabb értékre tesz szert például úgy, hogy valamely, az adott elektródon leváló anyag az egyensúlyinál nagyobb koncentrációban halmozódik fel. Ez akkor következhet be, ha a szőben forgó anyag túltelítettség állapotba csak lassan szűnik meg. A túltelítődés kiegyenlítődése kémiai változást jelent és így itt is joggal beszélhetünk kémiai polarizációról. Ebben az esetben az elektród felületén, illetve felületében lejátszódó, míg az előzőekben tárgyalt esetekben az elektródot közvetlenül körülvevő oldatban bekövetkező folyamatoknak tulajdonítjuk a polarizációt. ... Itt talán elég arra utalnunk, hogy gáz alakú anyagok elektrolitikus leválásánál különösen ez az eset fordul elő. A következő fejezetben látni fogjuk, hogy a hidrogén és oxigén elektrolitikus leválásánál fellépő kémiai polarizáció kifejezetten ide tartozik."³²

Az utolsó mondattal összhangban vegyük szemügyre, hogy milyen nézetek alakultak ki például a hidrogénleválás értelmezésére:

"... eine Verzögerung der primären Entladungsvorganges $H^+ + e \rightarrow H$ und ein wechselndes katalytisches Verhalten der Metalle zu ihm kaum anzunehmen ist, so bleibt nur übrig, die Polarisation der Wasserstoffentwicklung auf eine Anhäufung des Entladungsproduktes auf der Elektrode zurückzuführen. ... Diese Anhäufung kann auf zwei Wegen vor sich gehend gedacht werden: Sie kann einerseits dadurch bedingt sein, dass der die entladene Wasserstoffatome

³²F. Foerster: Elektrochemie Wässriger Lösungen, Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915, S. 255.

von der Elektrode fortführende chemische Vorgang der Bildung von Wasserstoffmolekeln $2H \rightarrow H_2$ der verzögerte ist, oder dadurch dass trotz momentanem Verlaufe dieses Vorganges das Entweichen des gasförmigen Wasserstoffes von der Elektrode fort, also ein physikalischer Vorgang, behindert ist."³³

"... a primér kisülési folyamat $H^+ + e \rightarrow H$ késleltetését és a fém változó katalitikus viselkedését ebben a folyamatban aligha tételezhetjük fel, így nem marad más hátra, mint az, hogy a hidrogénfejlődés polarizációját a kisülési termékeknek az elektródon történő felhalmozódásának tulajdonítsuk. ... Ezt a felhalmozódást kétféle módon képzelhetjük el: Az egyik az lehet, hogy a kisült hidrogénatomokat az elektródról eltávolító kémiai reakció: $2H \rightarrow H_2$ a lassú folyamat, míg a másik az, ha e folyamat gyorsasága ellenére a gáz alakú hidrogén eltávolítása az elektródról, tehát egy fizikai folyamat a gátolt lépés."³³

Elsősorban a palládium—hidrogén ötvözetek sajátosságait tartva szem előtt, a hidrogénpolarizáció kémiai értelmezésére a következő elképzelés született:

"Es liegt nun nahe, die wechselnde Einwirkung, welche die verschiedenen Kathodenmaterialien auf die elektrolytische Wasserstoffentwicklung ausüben, darauf zurückzuführen, dass auch an ihnen die entladene Wasserstoffatome erst über Wasserstofflegierungen hinweg in Wasserstoffgas übergehen, und dass in der wechselnden Beständigkeit dieser Legierungen der Grund der verschiedenen Leichtigkeit liegt, mit der an den einzelnen Metallen die Wasserstoffentwicklung durchführbar ist."³⁴

"Kézenfekvő, hogy a különböző katódanyagok változó hatását az elektrolitikus hidrogénfejlődésre azzal magyarázzuk, hogy ezekben az esetekben is a kisült hidrogénatomok előbb ötvözetet képezve alakulnak át hidrogéngázzá, és ezeknek az ötvözeteknek a különböző stabilitásával függhet össze az, hogy az egyes fémeken milyen könnyen következik be a hidrogénleválás."³⁴

A kísérleti megfigyelés és az elmélet közötti kvantitatív egyezés kialakítása e feltevés alapján meglehetősen nehéz. Ezért újabb erőltetett feltevéshez kell folyamodni, nevezetesen feltételezték azt, hogy az elektródon átfolyó áram — nagyságától függő — változást idéz elő az elektród felületének állapotában. E gondolatmenettel a következő idézetben ismerkedhetünk meg:

"Die vom Strome in der Sekunde an einer im stationären Zustande befindlichen Elektrode abgeschiedene Wasserstoffmenge M ist einerseits der Strom-

³³F. Foerster: Elektrochemie Wässeriger Lösungen, Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915, S. 268.

³⁴J. Tafel, Z. phys. Ch. 34, 200 (1900); 50, 649 (1905); G. N. Lewis und R. F. Jackson, ebenda 56, 193 (1907); D. Reichinstein, Z. Elektroch. 16, 916 (1910); 17, 699 (1911).

³⁴F. Foerster: Elektrochemie Wässeriger Lösungen, Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915, S. 270.

stärke proportional $M = k_1 J$, andererseits nach unserer Vorstellung bedingt durch die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang $2H \rightarrow H_2$ aus der obersten Schicht der Elektrode heraus verläuft, und die durch die in der Zeiteinheit von diesem Vorgange hervorgerufene Konzentrationsverminderung gemessen ist. Diese ist, wenn die Konzentration der freien Wasserstoffatome in der Elektrodenoberflächenschicht zu C_H angesetzt wird,

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 (C_H)^2.$$

Betrachten wir wieder die ganze Oberflächenschicht der Elektrode und beziehen auf diese die Konzentrationsänderung, so wird

$$k_1 J = k_2 (C_H)^2.$$

Der Proportionalitätsfaktor k_2 ist, solange die Elektrodenfläche von gleicher Beschaffenheit für alle Stromstärken bleibt, eine nur noch vom Elektrodenmaterial abhängige Konstante. Tatsächlich wird aber, wie wir sahen, die Elektrodenoberfläche durch den Stromdurchgang geändert, und die Änderungen hängen von der Stromstärke ab, und zwar so, dass C_H dadurch einen höheren Wert erhält, als wenn dieser besondere Einfluss der Stromstärke nicht da wäre. Dem können wir dadurch Rechnung tragen, dass wir $k_2 = \frac{k_3}{f(J)}$ setzen, wo k_3 die vom Einfluss der Stromstärke freie, nur noch vom Elektrodenmaterial abhängige Geschwindigkeitskonstante bedeutet. Nehmen wir $f(J) = J^x$ an, so wird

$$k_1 J = \frac{k_3}{J^x} (C_H)^2, \text{ d.h. } C_H = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \sqrt{J^{1+x}}$$

C_H bestimmt nach unserer Vorstellung für gegebene Wasserstoffionenkonzentration das Elektropotential. Denken wir uns dieses für diese H-Konzentration reversibel, also

$$\epsilon = 0,057 \log \frac{k' C_H}{C_H}$$

und setzen hier den oben gefundenen Wert für C_H ein, so wird, wenn alle konstanten Beträge, zu denen wir auch C_H rechnen wollen, zusammengezogen werden,

$$\epsilon = a + \frac{1+x}{2} 0,057 \log J = a + b \log J$$

Hätten wir statt der ganzen Oberfläche der Elektrode die Flächeneinheit in Betracht gezogen, so würde eine entsprechende Formel für die Beziehung von Potential und Stromdichte erhalten werden."³⁵

"Áram hatására egy másodperc alatt stacionárius állapotban levő elektródon leváló hidrogén M mennyisége egyrésztől arányos az áramerősséggel: $M = k_1 J$, másrésztől, elképzelésünk szerint, az elektród legfelső rétegében lejátszódó $2H \rightarrow H_2$ reakció sebessége által megszabott, és e folyamat okozta időegység alatt bekövetkező koncentrációcsökkenéssel mérhető. Ezt, ha C_H -val jelöljük a szabad hidrogénatomok koncentrációját az elektród felületi rétegében, a

$$-\frac{dC}{dt} = k_2(C_H)^2$$

egyenlettel adhatjuk meg. Tekintsük ismét az elektród egész felületi rétegét és vonatkoztassuk erre a koncentrációváltozást:

$$k_1 J = k_2(C_H)^2.$$

k_2 arányossági tényező, mindaddig, míg az elektród felületének állapota minden áramerősségnél ugyanaz marad, csak az elektród anyagától függő állandó. Valójában — mint láttuk — az elektród felülete az áram áthaladása miatt megváltozik, és e változások függenek az áramerősségtől, méghozzá úgy, hogy C_H -nak ilyenkor nagyobb lesz az értéke, mint akkor volna, ha az áramerősség e hatása nem érvényesülne. Ezt úgy tudjuk számításba venni, hogy $k_2 = \frac{k_3}{f(J)}$ helyettesítésével élünk, amelyben k_2 az áramerősség okozta hatástól mentes, csak az elektród anyagától függő sebességállandót jelenti.

Tételezzük fel, hogy $f(J) = J^x$, akkor

$$k_1 J = \frac{k_3}{J^x} (C_H)^2 \quad \text{azaz} \quad C_H = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \sqrt{J^{1+x}}$$

Felfogásunk szerint adott hidrogénion-koncentráció esetén C_H szabja meg az elektródpotenciált. Tegyük fel, hogy a potenciál ennél a H-koncentrációnál reverzibilis, azaz

$$\varepsilon = 0,057 \log \frac{k' C_H}{C_H}$$

és helyettesítsük be a fenti C_H értéket, valamint vonjuk össze valamennyi állandó értéket:

$$\varepsilon = a + \frac{1+x}{2} 0,057 \log J = a + b \log J$$

Ha az egész elektródfelület helyett a felületegységet vettük volna figyelembe, akkor a megfelelő potenciál és áramsűrűség közötti összefüggést kaptuk volna meg."³⁵

A hidrogénleválás polarizációjának értelmezésére kialakított fizikai elképzelések közül a legmerészebb talán az, hogy az elektród felületén kialakuló hidrogéngáz-rétegnek igen nagy (olykor akár 10^{20} atm) ún. belső nyomása

³⁵F. Foerster: Elektrochemie Wasserigen Lösungen, Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1915, S. 275.

lehet. A hidrogén- és oxigénfeszültség ilyen értelmezése még nagyon sokáig érvényesült. Ezt szemlélteti az alábbi idézet:

"Fontos a túlfeszültség az elektrolitikus oxidáció és redukció szempontjából. Az olyan elektród ui., melyen pl. 0,5 volt túlfeszültséggel fejlődik a hidrogén, formálisan reverzibilis hidrogénelektroddnak tekinthető, mely azonban akkora nyomás alatt áll, hogy potenciálja 0,5 V-tal negatívabb az 1 atm nyomású hidrogénelektroddnál. A 0,5 V túlfeszültség ebben az értelemben 10^{17} atm nyomású hidrogénnek felel meg, s az ilyen elektród redukáló hatása is megegyezik a 10^{17} atm nyomású hidrogén hatásával. Ezek szerint tehát megfelelő nagy túlfeszültséget okozó elektródot alkalmazva, a katód felületén olyan erős redukáló hatást valósíthatunk meg, amilyent különben csak gyakorlatilag megvalósíthatatlan nagy nyomású hidrogén hozna létre. A katódon fellépő redukáló hatás erősségét tetszés szerint szabályozhatjuk azáltal, hogy kisebb vagy nagyobb túlfeszültségű fémet alkalmazunk katóddul, ill. különböző áramsűrűséggel elektrolizálunk. Ezek a körülmények a preparatív kémiának igen értékes eszközévé teszik az elektrolitikus redukciót. Az elektrolitikus oxidációra vonatkozóan értelem szerint mindaz érvényes, amit a redukcióra mondottunk. Oxidációban 0,1 volt túlfeszültség mintegy 10^7 atm oxigénnyomásnak felel meg."³⁶

Megdöbentő, hogy az a szerző, aki a század harmincas éveiben egyike volt azoknak, akik a Nernst-féle elméleten alapuló elektródkinetika sírját megásták és a töltésátlépés szerepének hangsúlyozásával döntő fordulatot idéztek elő, még 1962-ben sem tud teljesen megszabadulni a korábbi elképzelések korlátaitól.

A Nernst-elmélet és az elektródfolyamatok kinetikájának kapcsolatát, illetve az előbbi negatív hatását az utóbbira az eddig bemutatott anyag valószínűleg elég jól tükrözi, így a további részletek elemzésétől el is tekinthetünk.

V. Összefoglaló áttekintés

Az előzőekben kísérletet tettünk arra, hogy konkrét példák kapcsán kimutassuk, hogy az 1887-es évet követő néhány esztendőben lezajlott gyors fejlődésnek milyen káros utóhatásai voltak.

A gyors sikert elsősorban azzal magyaráztuk, hogy egymással szorosan összefüggő területeken felmerült alapvető problémák megoldására nyílt lehetőség egy egységes — bár alapvetően elhibázott — modell alapján.

³⁶Erdely-Grúz T., Schay G.: Elméleti Fizikai Kémia III. Tankönyvkiadó, Budapest 1962. 322. o.

Látnunk kell azonban azt, hogy karmester nélkül a különböző részterületek ilyen összehangolása és a téves modellel szemben felmerülő ellenvetések felszámolása elképzelhetetlen lett volna. Ez a karmester — W. Ostwald volt.

Ostwald tevékenységének egyik döntő eleme a részterületek szintézise volt. A tudományterület egészének átfogó megragadása lebegett célként előttte, és másokat is arra ösztökélt, hogy kutatásaikat összehangolt koncepció jegyében folytassák. Ennek egyik fontos fóruma az 1887-ben általa indított Zeitschrift für Physikalische Chemie volt. E folyóirat hasábjain, de már korábban is, nagy erőfeszítéseket tett az említett cél érdekében. Ezen túlmenően rendkívül hatékony propagandistája volt az új eredményeknek, szinte szuggerálta a tudományos — és nem tudományos — közvéleményt, hogy elfogadják nézeteit. Figyeljük meg, hogy a Német Elektrotechnikusok Szövetségének 22. közgyűlésén, 1894-ben miként érvel a lényegében laikus közönségnek.

"Es ist, ich darf es wohl sagen, eine glückliche Stunde für eine solche Vereinigung. Das hundertjährige Problem der Voltaschen Kette ist soeben gelöst worden; wir sind jetzt im stande, auf Grund der Kenntnis einiger Konstanten die E.M.K. beliebiger Ketten mit einem hohen Grade von Annäherung voraus zu berechnen, und über die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte besitzen wir sehr eingehende Kenntnisse. Zwar scheinen die jüngst gewonnenen Resultate noch nicht von allen Fachgenossen angenommen und anerkannt zu sein, doch ist dies wohl mehr eine Folge des auch in der intellektuellen Welt gültigen Trägheitsgesetzes oder Beharrungsvermögens; wenigstens sind Einwände gegen eben erwähnte Forschungsergebnisse in letzter Zeit nicht erhoben worden, und die Zahl der Überzeugten mehrt sich von Tag zu Tag."³⁷

"Azt hiszem joggal állíthatom, hogy szerencsés órában került sor erre az összejövételre. A Volta-féle elem százéves problémája a közelmúltban oldódott meg, és most abban a helyzetben vagyunk, hogy néhány konstans ismerete alapján bármilyen cella elektromotoros erejét nagyon jó közelítéssel előre ki tudjuk számítani, továbbá az elektrolitok elektromos vezetőképességéről beható ismereteink vannak. A legújabb eredményeket ugyan még nem minden szaktársunk fogadja és ismeri el, de ez az intellektuális világban is érvényes tehetetlenségi törvénynek tudható be. Mindenesetre az utóbbi években ellenvetések nem merültek fel, és a meggyőződések száma napról napra nő."³⁷

Az eredmények tehát óriásiak, ennek ellenére kétkedők még akadnak, de számuk — szerencsére — egyre csökken. Néhány bekezdéssel odébb elmondja azt is, hogy min alapulnak az új eredmények.

³⁷W. Ostwald: Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. Zeitschrift für Physikalische Chemie 15, 409 (1894).

"Die Grundlage aller Erörterungen auf diesem Gebiete bildet der Begriff des osmotischen Druckes, und diesen muss ich Ihnen daher zunächst darlegen. Nach fünf oder zehn Jahren würde dies nicht nötig sein, denn dann wird der Begriff jedem wissenschaftlich gebildeten Menschen so geläufig sein, wie der des Gasdruckes; heute aber glaube ich Ihnen noch keine Kränkung zuzufügen, wenn ich es für nötig halte, die Sache erst auseinanderzusetzen."³⁷

"Minden e területtel kapcsolatos megfontolás alapjául az ozmózisnyomás fogalma szolgál, és mindenekelőtt erről a fogalomról kell Önöknek szólnom. Öt vagy tíz év múlva erre már nem volna szükség, mert addigra ez a fogalom minden tudományosan képzett ember számára oly magától értetődő lesz, mint a gáznyomás fogalma. De remélem nem sértem meg Önöket azzal, hogy bizonyos magyarázatok előrebocsátását ma még szükségesnek tartom."³⁷

Vegyük észre a rendkívül ügyes érvelést. Néhány év múlva tudományosan képzett ember számára az ozmózisnyomás ugyanolyan világos, elfogadható fogalom lesz, mint a gáznyomás. Hisz ez egy valóságos program, az ozmózisnyomás fogalmának általános elfogadtatására irányuló program. Ezért nem volna helyes azt állítani, hogy Ostwald prófétai előrelátását az utókor igazolta. Valószínűleg helytállóbb volna az a megállapítás, hogy igen intenzív munkával sikerült a programot megvalósítani. Ehhez a magunk részéről csak annyit tehetünk hozzá, hogy sajnós.

Az idézett szakasz finom lélektani eszközök bevetéséről is tanúskodik. Az előadó reméli, hogy a nyilvánvaló és rövidesen közhellyé váló igazságok magyarázatásával nem sérti meg a tisztelt hallgatót. A lényeg tehát az, hogy a hallgatónak azt éreznie kell, hogy igen szilárd lábakon álló igazságokról fog hallani. Ezek után az ozmózis jelenségének ismertetése következik, majd az ozmózisnyomásról szólva a következőket mondja:

"Woher dieser Druck stammt, ist eine Frage, die wir nicht zu erörtern brauchen, genug, dass der Druck da ist und allen gelösten Stoffen zukommt.

Jeder feste Körper, der mit einer Flüssigkeit im Berührung ist, in der er sich auflösen kann, ist naturgemäss im stande, einen derartigen Druck auszuüben. Man braucht ihn ja nur mit einer Hülle von der vorher beschriebenen Art zu umgeben; macht man diese halbdurchlässige Hülle stark genug, dass der Druck sie nicht zerreißen kann, so wird schliesslich ein Maximalwert des Druckes erreicht werden, der von der Löslichkeit des festen Körpers abhängt, und der nicht überschritten werden kann. Dieser Druck ist ganz analog dem Dampfdruck, und ebenso, wie man mit dem Dampfdruck Maschinen treibt, so kann man sich eine Maschine mit dem osmotischen Druck betrieben denken. Ein galvanisches Element ist nun, und das ist der Grund, weshalb ich Ihnen diese

lange Auseinandersetzung gemacht habe, nichts anderes, als eine solche Maschine, die mit dem osmotischen Drucke betrieben wird."³⁷

"Azt a kérdést, hogy honnan származik ez a nyomás, nem szükséges megvitatnunk, elég az, hogy ez a nyomás létezik, és minden oltott anyag sajátja. Minden szilárd test, amely egy olyan folyadékkal érintkezik, amelyben oldódni képes, természetesen rendelkezik azzal a képességgel, hogy egy ilyen nyomást fejtsen ki. Csak az előzőekben leírt természetű burokkal kell körülvenni, és ha ez a féligáteresztő burok elég erős, hogy a nyomás nem képes szétszakítani, akkor a nyomás végül a szilárd test oldékonyságától függő maximális értékét éri el, amelyet túllépni már nem lehet. Ez a nyomás teljesen hasonló a gőznyomáshoz, és ahogy gőznyomással gépeket hajtunk, ugyanúgy elképzelhető olyan gép is, amelyet az ozmózisnyomás hajt. Egy galvánelem — és ez az oka, hogy Önöknek ezt a hosszú magyarázatot elmondtam — nem más, mint ilyen ozmózisnyomással hajtott gép."³⁷

A galváncella mint ozmotikus nyomással hajtott gépezet igazán megragadó kép, különösen a technikában jártas embereknek.

A galvánelemek új elméletének súlyát, horderejét értékelve nem riad vissza a túlzásoktól sem:

"Mit diesen einfachen Betrachtungen ist die Theorie der galvanischen Elemente im wesentlichen gegeben. Von den bisherigen sogenannten Theorien des galvanischen Elementes unterscheidet sich die hier angedeutete, von Professor Nernst begründete, hauptsächlich dadurch, dass sie nicht nur eine ungefähre Veranschaulichung der obwaltenden Verhältnisse giebt, sondern eine bis in die kleinsten Einzelheiten kontrollierbare quantitative Theorie, vergleichbar dem Newtonschen Gravitationsgesetz."³⁷

"Ezek az egyszerű megfontolások lényegében a galvánelemek elméletének alapjait képezik. A galvánelemek eddigi úgynevezett elméleteitől az itt körvonalazott, Nernst professzor által megalapozott elmélet főleg abban különbözik, hogy az uralkodó viszonyokról nem egy körülbelüli illusztrációt nyújt, hanem egy olyan, a legkisebb részletekig ellenőrizhető kvantitatív elméletről van szó, amely a Newton-féle gravitációs törvényhez hasonlítható."³⁷

Minden tiszteletünk Nernsté, de a Nernst-féle elektródpotenciál-elméletet a gravitációs törvénnyel összehasonlítani nagyon erős túlzás, de kétségtelen, hogy a hallgatóban azt a benyomást kelti, hogy valamilyen igen szilárd, megalapozott elméletről van szó.

A bevezetőben idézett, 1896-ban megjelent, az elektrokémia történetét is tárgyaló könyvében Ostwald gyakran esik hasonló túlzásokba. Ebben a könyvben az elektrokémia épületét lényegében már befejezettnek tekinti és szerinte a jövő számára csak a részletek felderítése maradt.

Ilyen erős meggyőződés és propaganda mellett a kételyek számára sem maradt sok hely. Nagyon fontos az, hogy Nernst van't Hoff és Arrhenius — talán jelentős mértékben Ostwald hatására — túlságosan is elkötelezték magu-

³⁷Lásd a 124. oldalon.

kat az ostwaldi szintézis mellett. Az építmény egyetlen elemét sem lehetett volna megbolygatni a többi rész sérülése nélkül, így csak azt lehetett várni, hogy az érdekeltek az egész építményt körömszakadtukig védeni fogják. Valószínűleg ez lehetett az egyik leglényegesebb oka annak, hogy a van't Hoff-féle oldatmodell oly sokáig hathatott az elektrokémia és a fizikai kémia számos területén.

Erre vonatkozó további érdekességet a Függelékben mutatunk be.

FÜGGELÉK

I. Einstein az ozmózis csapdájában

Az oldott anyag által kifejtett ozmózisnyomás téves eszméje még az olyan óriásokat is megfertőzte, mint Einstein. A Brown-mozgással kapcsolatos korszakalkotó munkája erre a helytelen fizikai képre épül. Tevékenységének e korszakára önéletrajzában így emlékezik vissza:

"Olyan tényekre szerettem volna bukkanni, amelyek a lehető legbiztosabban bizonyítják meghatározott és véges nagyságú atomok létezését. Eközben rájöttem, hogy mikroszkopikus méretű lebegő részecskéknek kell hogy legyen megfigyelhető mozgásuk, s nem tudtam, hogy a "Brown-féle mozgást" már régen megfigyelték. A legegyszerűbb levezetés az alábbi gondolatmeneten alapult. Ha a molekuláris-kinetikai elmélet elvileg helyes, látható részecskék egy szuszpenziójának ugyanúgy van a gáztörvényeknek eleget tevő ozmózisnyomása, mint az oldott molekuláknak. Az ozmózisnyomás a molekulák valódi nagyságától, vagyis az egy grammegyenértékben levő molekulák számától függ. Ha a szuszpenzió nem egyenletes sűrűségű, az ozmózisnyomás térbeli változékonysága kiegyenlítő diffúziós mozgást hoz létre, amely a részecskék mozgékonyaságából kiszámítható. A diffúzió azonban úgy is felfogható, mint a lebegő részecskék hőmozgás okozta, eleinte ismeretlen nagyságú rendszertelen elmozdulásai. A kétféle megfontolással kapott diffúziós áramlást egyenlővé téve, megkapjuk az elmozdulások kvantitatív statisztikai törvényét vagy a Brown-mozgás törvényét. Ennek a gondolatmenetnek a tapasztalattal való egyezése, továbbá a molekulák valódi nagyságának a sugárzás törvényéből Planck által való meghatározása (magas hőmérséklet esetén) az akkori nagyszámú kétkedőket (Ostwald, Mach) is meggyőzte az atomok realitásáról."³⁸

Einstein gondolatmenete és eljárása szinte lélegzetelállító. Nem elég-szik meg azzal, hogy az oldott anyagoknak tulajdonít ozmózisnyomást, de

³⁸Albert Einstein: Válogatott Tanulmányok, Gondolat, Budapest, 1971. 288. o.

ezzel a sajátsággal a lebegő részecskéket is felruhazza. Nézzük meg, mivel indokolja ezt:

"1. A lebegő részecskéknak tulajdonítható ozmózisnyomásról

A V osztérfogatú folyadéknek egy V^* résztérfogatában legyen egy nem-elektrolit anyagnak z gramm-molekulája oldva. Ha a V^* térfogatot olyan fal határolja el az oldószertől, amely az oldószert átengedi, az oldott anyagot azonban nem, akkor a falra az úgynevezett ozmózisnyomás hat, amely V^*/z kéltően nagy értékeinél eleget tesz az alábbi egyenletnek:

$$pV^* = RTz.$$

Ha azonban az oldott anyag helyett a folyadék V^* résztérfogatában apró lebegő részecskék vannak jelen, amelyeket az oldószert átengedő fal szintén nem enged át, akkor a termodinamika klasszikus elmélete alapján (legalábbis a minket itt most nem érdeklő gravitációs erő elhanyagolása esetében) nem várható, hogy a falra erő hasson. A rendszer "szabad energiája" ugyanis a szokásos felfogás szerint nem függ a fal és a lebegő részecskék helyzetétől, csupán a lebegő részecskék, a folyadék és a fal össztömegétől, anyagi minőségétől, valamint a nyomástól és a hőmérséklettől függ. A szabad energia kiszámításában mindenesetre figyelembe kellene még venni a határfelületi energiákat és az entrópiát (kapilláris erők). Ettől azonban eltekinthetünk, mert a falnak és a lebegő részecskéknak általunk tárgyalt helyzetváltoztatásai során az érintkezési felületek nagysága és minősége nem változik.

A hő molekuláris elmélete alapján azonban egészen más eredményre jutunk. Ezen elmélet szerint az oldott molekulák a lebegő részecskéktől csupán nagyságukban különböznek, s nincs ok annak feltételezésére, hogy a lebegő részecskékhez nem tartozik ugyanakkora ozmózisnyomás, mint az azonos számú molekulához. Fel kell tételeznünk, hogy a lebegő részecskék a folyadék molekuláinak a mozgása következtében noha nagyon lassú, de állandó rendezetlen mozgást végeznek. Ha a fal megakadályozza, hogy a V^* térfogatot elhagyják, ugyanúgy erőt gyakorolnak rá, mint az oldott molekulák. Ha tehát a V^* térfogatban levő lebegő részecskék száma v , vagyis számuk a térfogategységben $n/V^* = v$, s ha a szomszédos részecskék távolsága elég nagy, az alábbi p ozmózisnyomás felel meg nekik:

$$p = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \cdot v$$

ahol N az egy gramm-molekulában levő molekulák valódi száma. A következő

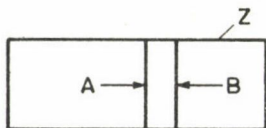
szakaszban kimutatjuk, hogy a hő molekuláris elmélete valóban az ozmózisnyomás ezen általánosabb felfogására vezet."³⁹

Érdekes, hogy Einsteinnek nem tűnik fel, hogy ami nem várható a termodinamika klasszikus (értsd: fenomenologikus) elmélete alapján, az nem következhet a hő molekuláris elméletéből (értsd: statisztikus termodinamikából) sem, ha az utóbbi valóban helyesen írja le a valóságot.

Egy másik dolgozatában a Brown-mozgás elméletének kidolgozása kapcsán már az ozmózisnyomás oldatban való eloszlásáról is ír: "A gondolatmenet röviden az alábbi: először megvizsgáljuk, hogy a diffúzió nem disszociált híg oldatban hogyan függ az ozmózisnyomásnak az oldatban való eloszlásától és az oldott anyagok az oldószerhez viszonyított mozgékonyaságától. Arra az esetre, amikor az oldott anyag molekulája nagy az oldószer molekulájához képest, olyan képletet kapunk a diffúziós együtthatóra, amelyben az oldat minőségétől függő mennyiségek közül csak az oldószer viszkozitása és az oldott molekulák átmérője szerepel."⁴⁰

Végül mutassuk be, hogy milyen modellkísérlet alapján tárgyalja a diffúzió és az ozmózisnyomás kapcsolatát.

"A Z hengeres edény legyen híg oldattal töltve. Z belsejét a félig átteresztő hártyából álló K dugattyú két részre osztja (A és B). A dugattyú mozgatható. Ha az oldat koncentrációja az A részben nagyobb, mint a B részben, bal felé irányuló külső erőt kell a dugattyúra gyakorolni, hogy egyen-



súlyban maradjon. A szükséges erő annak a két ozmózisnyomásnak a különbsége, amellyel az oldott anyag balról, illetve jobbról a dugattyúra hat. Ha a dugattyúra nem hat külső erő, az A részben levő oldat által gyakorolt nagyobb ozmózisnyomás következtében mindaddig jobbra tolódik el, amíg az A és B részben a koncentráció egyenlő nem lesz. Ebből a fejtegetésből nyilvánvaló, hogy az ozmózistól eredő nyomóerő idézi elő a diffúzió során a két koncentráció kiegyenlítődsét. Hiszen a diffúziót, azaz a koncentrációk kiegyenlítődsét, éppen azért tudjuk megakadályozni, hogy a különböző koncentrációknak megfelelő ozmózisnyomás-különbséget külső, féligáteresztő hártyára gyakorolt

³⁹Albert Einstein: Válogatott Tanulmányok, Gondolat, Budapest, 1971, 11. o.

⁴⁰Albert Einstein: Válogatott Tanulmányok, Gondolat, Budapest, 1971, 40. o.

erőkkel kiegyenlítjük. Hogy a diffúzió során az ozmózisnyomás tekinthető a mozgató erőnek, már régóta ismeretes. Ismeretes, hogy a különböző koncentrációkon alapuló villamos elemeknél az ionmozgékonyosság, a diffúziós együttható és az elektromotoros erő közti összefüggés tanulmányozását Nernst éppen erre alapozta."⁴¹

Aligha túlzás azt állítani, hogy ilyen érvelés hatására Lothar Meyer firoghatott a sírjában. Milyen valóságos erőkre gondolhatott Einstein a fenti gondolat kísérletnél? Valóban azt hitte, hogy számottevő nyomáskülönbség lép fel a rendszerben? Ezt ma már nem tudjuk eldönteni, de 67 éves korában írt önéletrajzából kitűnik, hogy több évtizeddel a Brown-mozgásról szóló dolgozatok megjelenése után sem módosította az ozmózissal kapcsolatos álláspontját.

Summary

The role of an incorrect model in the early development of physical chemistry and electrochemistry

Van't Hoff's theory of solutions was based on the assumption that a pressure (osmotic pressure) is exerted by the dissolved species.

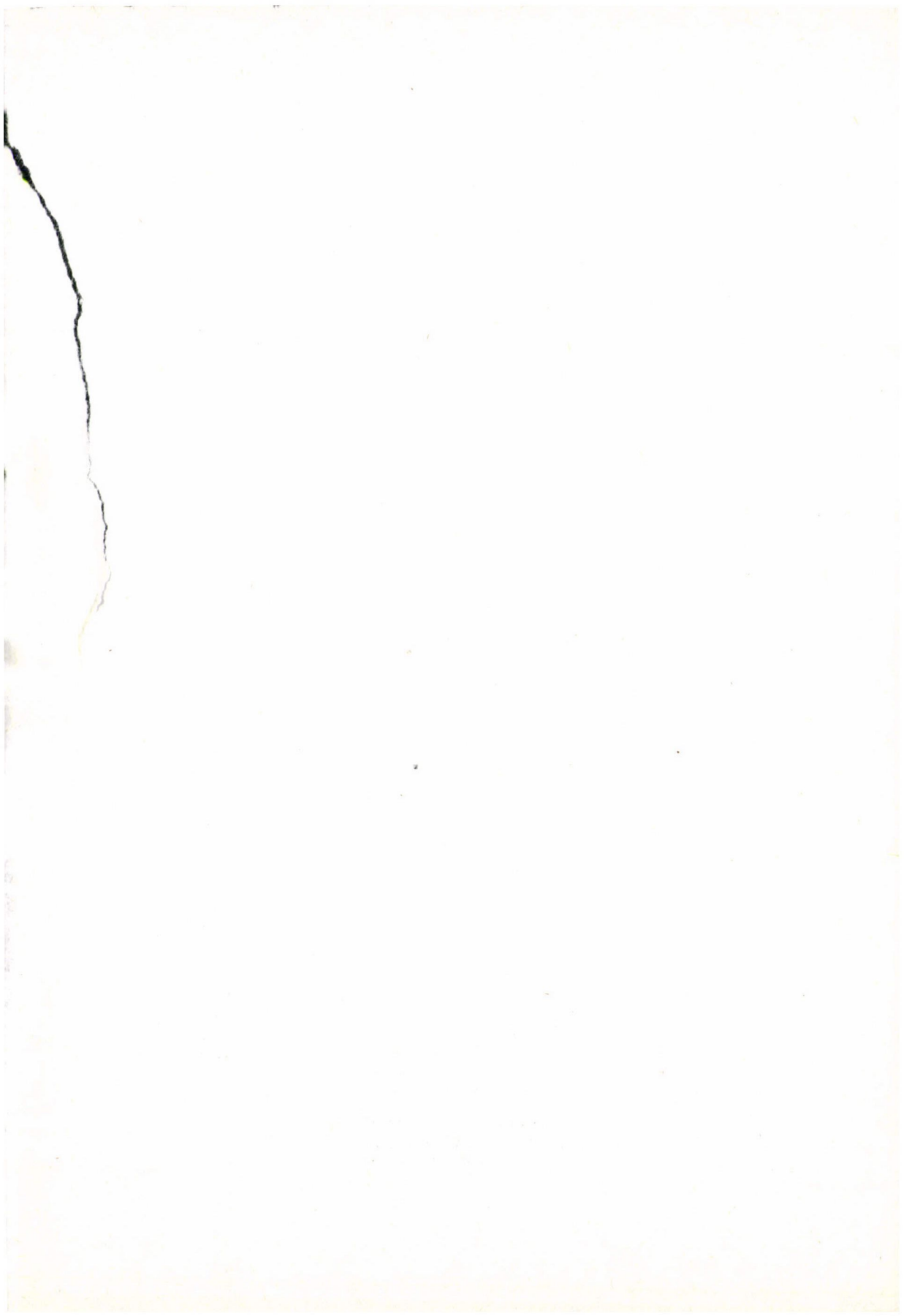
This model had a great impact on the theory of electrolytic dissociation and it was involved in the theory of electrode potentials elaborated by Nernst.

Contemporary criticism by L. Meyer, van Laar, M. Planck pointing out the incorrectness of the model was rejected by van't Hoff, Ostwald, Arrhenius and Nernst.

The absolute victory of the latter group of renowned scientist led to far reaching negative consequences in the further development of electrochemistry.

This situation is analysed and discussed confronting the different views appearing at the end of the last century.

⁴¹Albert Einstein: Válogatott Tanulmányok, Gondolat, Budapest, 1971, 41. o.



A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Hazai György

Budapest, 1990. Nyomdai táskaszám: 19402

Felelős szerkesztő: Markó László

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent: 11,55 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022—9814

CONTENTS

Session Organized by the Department of Chemical Sciences as well as by the Physical Chemical and Inorganic Chemistry Committee on the Occasion of 80th Birthday of Zoltán G. Szabó, Full Member of the Hungarian Academy of Sciences

| | |
|---|----|
| <i>Hardy, Gy.</i> , President of the Department: Congratulations | 1 |
| <i>Gutmann, V.</i> : Friendly greetings | 2 |
| <i>Burger, K.</i> : Zoltán G. Szabó's directing activity at the Inorganic and Analytical Chemistry Department of József Attila University between 1947–1967 | 2 |
| <i>Nagy, F.</i> : Zoltán G. Szabó's directing activity at the Inorganic and Analytical Chemistry Department of Eötvös Loránd University between 1967–1981 | 5 |
| <i>Beck, M.</i> : Kinetics and mechanism | 9 |
| <i>Bérces, I., Demeter, A., László, B.</i> : Hydrogen atom transfer reactions and kinetic study one of their specific types | 18 |
| <i>Csányi, L. J.</i> : Molybdenum as oxygen-transfer catalyst. Molybdenum(VI)-peroxides | 23 |
| <i>Huhn, P.</i> : On the initial rate of autoinhibited processes | 32 |
| <i>Márta, F.</i> : Structure and solvent effects in the photochemistry of aliphatic ketones | 38 |
| <i>Tüdős, F.</i> : The hot radical theory | 46 |
| <i>Szabó, Z. G.</i> : Concluding remarks | 55 |

Lecture

| | |
|--|----|
| <i>Szabó, Z. G.</i> : Structure and reactivity in solid phases | 57 |
|--|----|

Review

| | |
|--|----|
| <i>Horányi, Gy.</i> : The role of an erroneous model in shaping of physical chemistry and electrochemistry | 73 |
|--|----|

Ára: 68,–Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A Kémiai Tudományok Osztálya és a Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság rendezésében tartott felolvasó ülés Szabó Zoltán Gábor, az MTA rendes tagja 80. születésnapja alkalmából (1988. június 3.)

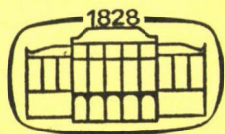
| | |
|--|----|
| <i>Hardy Gy.</i> osztályelnök: Köszöntő | 1 |
| <i>V. Gutmann:</i> Baráti köszöntés | 2 |
| <i>Burger K.:</i> Szabó Zoltán Gábor vezető munkássága a JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1947–1967 között | 2 |
| <i>Nagy F.:</i> Szabó Zoltán Gábor vezető munkássága az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén 1967–1981 között | 5 |
| <i>Beck M.:</i> Kinetika és mechanizmus | 9 |
| <i>Bérces I., Demeter A., László B.:</i> Hidrogénatom-transzfer reakciók és sajátos típusának kinetikai vizsgálata | 18 |
| <i>Csányi L. J.:</i> Molibdén mint O-átvivő katalizátor. Molibdén(VI)-peroxidok | 23 |
| <i>Huhn P.:</i> Autoinhibiált folyamatok kezdeti sebességéről | 32 |
| <i>Márta F.:</i> Szerkezet és oldószer hatása az alifás ketonok fotokémiájában | 38 |
| <i>Tüdős F.:</i> A forró gyök elmélet | 46 |
| <i>Szabó Z. G.:</i> Zárszó | 55 |

Előadás

| | |
|---|----|
| <i>Szabó Z. G.:</i> Szerkezet és reakcióképesség szilárd fázisokban | 57 |
|---|----|

Összefoglaló értekezés

| | |
|--|----|
| <i>Horányi Gy.:</i> Egy téves modell szerepe a fizikai-kémia és az elektrokémia kialakításában | 73 |
|--|----|



Kémiai Közlemények

71
kötet
2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1990

KEKOAS 71 (2) 133—330 (1990)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

71. KÖTET 2. SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BECK MIHÁLY, GÖRÖG SÁNDOR, HOLLÓ JÁNOS,
POLINSZKY KÁROLY, PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA,
SZÁNTAY CSABA, TUDÓS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277–278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5–15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, 1088 Budapest, Múzeum körút 6–8 címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 136 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215–11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218–10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 71. kötet 1990, p. 133—330.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA
AZ 1988.ÉVI KÖZGYŰLÉSHEZ KAPCSOLÓDÓ

"MAKROMOLEKULÁRIS KUTATÁSOK ÉS AZ IPAR"

C. TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

FEJLŐDÉSI IRÁNYZATOK A MŰANYAGIPARBAN

MACSKÁSY HUGÓ
a kémiai tudomány kandidátusa

SZABÓ FERENC

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

A világ műanyagtermelésének mennyiségi növekedése

A műanyagipar fejlődésének egyik jellegzetessége sok évtizeden át a műanyagok termelt, ill. felhasznált mennyiségének szakadatlan növekedése volt [1]. 1975 volt az első olyan év, amelyben a világ műanyagtermelése nem érte el az előző évit [2]. Az elmúlt másfél évtizedben a világgazdaságban időnként törvényszerűen jelentkező nehézségek és ezek legismertebb megnyilvánulásai, az ismételt olajárrobbanások és a műanyagipar fejlődésére is hatottak [3]. A mennyiségi növekedésben átmeneti visszaeséseket okoztak (országoként más-más időpontban és mértékben, a világ összesített műanyagtermelésében 1975-ben, 1980-ban, 1982-ben), de végső soron nem gátolták meg a fejlődést. A világ 1970. évi 30 millió tonnás műanyagtermelése tíz év alatt nagyjából megkétszereződött, és azóta meghaladta a 80 millió tonnát, tehát jóval az első olajár-robbanást megelőző legnagyobb érték fölé növekedett (1. táblázat).

1. táblázat

A világ műanyagtermelése

| Év | Műanyagtermelés, millió t | Év | Műanyagtermelés, millió t |
|------|------------------------------|------|------------------------------|
| 1970 | 30,2 | 1980 | 61,0 |
| 1971 | 33,1 | 1981 | 62,0 |
| 1972 | 38,3 | 1982 | 60,5 |
| 1973 | 44,8 | 1983 | 67,5 |
| 1974 | 45,6 | 1984 | 72,0 |
| 1975 | 38,2 | 1985 | 75,0 |
| 1976 | 47,5 | 1986 | 78,0 |
| 1977 | 51,6 | 1987 | 82,0 |
| 1978 | 56,8 | 1988 | 93,8 |
| 1979 | 63,0 | | |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adataira.

2. táblázat

A világ műanyag-, fém- és cementtermelése

| Az anyag megnevezése | Mérték-egység | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1986 |
|----------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Műanyag | 10 ⁶ t | 30,2 | 38,2 | 61,0 | 75,0 | 78,0 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 126,5 | 201,9 | 248,3 | 258,3 |
| Nyersvas | 10 ⁶ t | 418 | 486 | 531 | 506 | 508 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 116,3 | 127,0 | 121,0 | 121,5 |
| Réz | 10 ³ t | 6360 | 7750 | 8433 | 8688 | 8691 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 121,9 | 132,6 | 136,6 | 136,7 |
| Horgany | 10 ³ t | 5210 | 5196 | 5959 | 6084 | 6099 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 99,7 | 114,4 | 116,8 | 117,1 |
| Ólom | 10 ³ t | 3820 | 4394 | 4982 | 4778 | 4775 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 115,0 | 130,4 | 125,1 | 125,0 |
| Űn | 10 ³ t | 210 | 218 | 230 | 206 | 212 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 103,8 | 109,5 | 98,1 | 101,0 |
| Alumínium | 10 ⁶ t | 11,3 | 14,5 | 18,9 | 19,4 | 19,4 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 128,3 | 167,2 | 171,7 | 171,7 |
| Cement | 10 ⁶ t | 571 | 712 | 869 | 908 | 910 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 124,7 | 152,2 | 159,0 | 159,4 |

Forrás: A műanyagtermelési adatok a Műanyagipari Kutató Intézet adataira, a többi adat a Monthly Bulletin of Statistics alapján.

Folytatódik a műanyagok részarányának növekedése a szerkezeti anyagok felhasználásában. A világ műanyagtermelése (következésképpen nagyjából a felhasználása is) 1970 és 1986 között a 2,5-szeresére növekedett, a nyersvasé viszont csak kb. 20%-kal, és a többi fémes szerkezeti anyagé sem érte el a műanyagokét (2. táblázat). A nem fémes szerkezeti anyagok sorában a világ cementtermelése 1970 óta kb. 60%-kal, a papíripari cellulózé 18%-kal, a fa fűrészárúé 11%-kal növekedett. Az ipari termelés egészének a növekedése ebben az időszakban világátlagban 68% volt.

A műanyagok felhasznált mennyiségének az egyéb szerkezeti anyagokéhoz viszonyított gyorsabb növekedési üteme azt tanúsítja, hogy a műanyagok a megváltozott gazdasági környezetben is megőrizték versenyképességüket, annak ellenére, hogy gyártásuk legfőbb nyersanyaga kőolaj vagy földgáz, vagyis energiahordozó. Ugyanis közismert, hogy a nem műanyag szerkezeti anyagok előállításához is energiát kell felhasználni: energia felhasználásával állítják elő a fémeket érceikből, a cementet vagy az üveget kőzetekből, a cellulózt fából. A számítások azt bizonyítják, hogy a különféle műanyagok és az azokból gyártott termékek előállítására használt nyersanyagok energiatartal-

3. táblázat

Néhány fém, ill. műanyag előállításának energiaszükséglete, kJ/cm³

| Az anyag megnevezése | Nyersanyagként ¹ | Előállításra ¹ | Összesen ¹ | Összesen ² |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Vörösréz | — | 550 | 550 | 469 |
| Magnézium | — | 530 | 530 | .. |
| Sárgaréz | — | 500 | 500 | .. |
| Alumínium | — | 500 | 500 | 662 |
| Ónozott lemez | — | .. | .. | 430 |
| Horgany | — | 375 | 375 | .. |
| Acél | — | 350 | 350 | 343 |
| Poli(oxi-metilén) | 100 | 230 | 330 | .. |
| Módosított PPO | 80 | 180 | 260 | .. |
| 6-os poliamid | 60 | 180 | 240 | .. |
| 66-os poliamid | 90 | 140 | 230 | .. |
| Poli(butilén-tereftalát) | 80 | 130 | 210 | .. |
| Polikarbonát | 70 | 130 | 200 | .. |
| Poliakrilát | 60 | 120 | 180 | .. |
| ABS | 50 | 90 | 140 | .. |
| PVC | 40 | 80 | 120 | 117 |
| Polisztirol | 50 | 60 | 110 | 151 |
| Nagy sűrűségű polietilén | 50 | 40 | 90 | 100 |
| Polipropilén | 30 | 50 | 80 | 100 |
| Kis sűrűségű polietilén | 50 | 10 | 60 | 92 |

Forrás: 1. Du Pont, 1977.

2. Competitiveness of low density polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride after the 1973 oil crisis. Imperial Chemical Industries, Welwyn Garden City, 1974. augusztus.

mának és a gyártási műveletek energiaszükségletének összesített mennyisége általában kisebb, mint az azonos használati értékű egyéb szerkezeti anyagok, ill. az azokból gyártott termékek előállításának energiaszükséglete (3. és 4. táblázat).

A műanyag versenyképességét bizonyító tényként megemlítjük, hogy visszahelyettesítés — vagyis valamely felhasználási területen műanyag használatáról áttérés vagy visszatérés más anyagú termék használatára — sem Magyarországon, sem más országokban nem következett be, legfőljebb kivételesen és átmeneti jelleggel, többnyire anyagellátási gondok miatt.

A műanyagok térhódításának és fontosságának jellemzésére a mennyiségüket összehasonlítjuk a fémek mennyiségével (5. táblázat). A sűrűségi értékek nagy különbsége miatt jogosult a térfogatban kifejezett mennyiségük összehasonlítása is. A táblázat utolsó sorának adatai szerint a világ műanyagtermelésének térfogata 1970-ben a nyersvas- és színesfémtermelés összegének nem egészen a fele volt, 1986-ban pedig el is hagyta azok térfogatra átszámított együttes mennyiségét. Más szavakkal kifejezve ez azt je-

4. táblázat

Azonos rendeltetésű termékek összesített energiatartalma

| A termék mennyisége és megnevezése | Összesített energiatartalom, kJ |
|--|------------------------------------|
| 1 millió m ² csomagolófólia | |
| Polipropilén | 4600 |
| Viszkóz | 6490 |
| 1 millió db műtrágyaszák | |
| Polietilén | 19 680 |
| Papír | 29 300 |
| 100 km hosszú, 25 mm átmérőjű csővezeték | |
| Polietilén | 2390 |
| Réz | 2760 |
| Galvanizált acél | 9710 |
| 100 km hosszú, 100 mm átmérőjű csatornavezeték, csőszerelvényekkel együtt | |
| PVC | 15 070 |
| Azbesztcement | 16 750 |
| Üntöttvas | 82 480 |
| Kőgyag | 20 930 |
| 1 millió db, 1 literes palack | |
| Poli(etilén-tereftalát) | 6280—7330 |
| PVC | 4190 |
| Üveg (visszaváltható) | 19 260—25120 |
| 1 millió db tálca, tőkehús csomagolására | |
| Polisztirol | 680 |
| Papír | 810—880 |
| 1 db gépkocsi-karosszéria tetőeleme | |
| Üvegszálvas poliészter | 276 |
| Acél | 306 |
| Alumínium | 578 |

Forrás: Competitiveness of low density polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride after the 1973 oil crisis. Imperial Chemical Industries, Welwyn Garden City, 1974. augusztus.
Plastics in an energy expensive world. The British Plastics Federation, London, 1981.

lenti, hogy az ipar napjainkban — térfogatban számítva — több műanyagot használ fel, mint fémét.

A műanyagok eddig ismertetett és a következőkben említett adatai a nemzetközi gyakorlatnak megfelelően a szűkebb értelemben vett műanyagokra (pontosabban a műanyagok és a műgyanták együttes mennyiségére) vonatkoznak, és nem foglalják magukba a vegyiszálak és a szintetikus kaucsukok mennyiségét. Ezek is vegyipari eljárásokkal gyártott, makromolekulájú szerkezeti anyagok,

5. táblázat

A világ műanyag- és fémtermelésének összehasonlítása
(a 2. táblázat adatai alapján)

| Megnevezés | Mérték- egység | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1986 |
|---|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Műanyagtermelés | 10 ⁶ t | 30,2 | 38,2 | 61,0 | 75,0 | 78,0 |
| | 10 ⁶ m ³ | 27,3 | 36,3 | 58,1 | 75,0 | 78,0 |
| Nyersvastermelés | 10 ⁶ t | 418 | 486 | 531 | 506 | 508 |
| | 10 ⁶ m ³ | 55,8 | 64,8 | 70,8 | 67,5 | 67,7 |
| Színesfémtermelés | 10 ⁶ t | 26,9 | 32,1 | 38,5 | 39,2 | 39,2 |
| | 10 ⁶ m ³ | 6,0 | 7,4 | 9,2 | 9,5 | 9,5 |
| Műanyagtermelés | | | | | | |
| – a nyersvastermeléshez viszonyítva | tömeg% | 7,2 | 7,9 | 11,5 | 14,8 | 15,4 |
| | térfogat% | 48,9 | 56,0 | 82,1 | 111,1 | 115,2 |
| – a színesfémtermeléshez viszonyítva | tömeg% | 112,3 | 119,0 | 158,4 | 191,3 | 199,0 |
| | térfogat% | 455,0 | 490,5 | 631,5 | 789,5 | 821,1 |
| – a nyersvas- és színesfémtermelés összegéhez viszonyítva | tömeg% | 6,8 | 7,4 | 10,7 | 13,8 | 14,3 |
| | térfogat% | 44,2 | 50,3 | 73,5 | 97,4 | 101,0 |

tehát műanyagok a szó tágabb értelmezésében, és csupán ipartörténeti és ipargazdasági szempontból alkotnak különálló anyagcsoportot.

6. táblázat

A világ textilipari szál- és kaucsuktermelése

| Az anyag megnevezése | Mérték- egység | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1986 |
|-------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cellulózalapú vegyiszál | 10 ³ t | 3515 | 2982 | 3242 | 2978 | 3263 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 84,8 | 92,2 | 84,7 | 92,8 |
| Szintetikus szál | 10 ⁶ t | 4,9 | 7,5 | 10,5 | 12,1 | 11,4 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 153,0 | 214,2 | 246,6 | 233,6 |
| Pamut | 10 ⁶ t | 11,5 | 12,1 | 13,9 | 17,2 | 14,9 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 105,3 | 120,6 | 149,2 | 129,3 |
| Gyapjú | 10 ³ t | 1565 | 2635 | 2810 | 2966 | 3002 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 168,4 | 179,6 | 189,5 | 191,8 |
| Szintetikus kaucsuk | 10 ³ t | 5890 | 6850 | 8695 | 8990 | 9125 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 116,3 | 147,6 | 152,6 | 154,9 |
| Természetes kaucsuk | 10 ³ t | 3102 | 3315 | 3850 | 4335 | 4650 |
| | 1970 = 100 | 100,0 | 106,9 | 124,1 | 139,7 | 149,9 |

Forrás: A kaucsuktermelési adatok a Rubber Statistical Bulletin, a többi adat a Monthly Bulletin of Statistics alapján.

7. táblázat

A legfontosabb textilipari szálanyagok és kaucsukok világtermelésének
százalékos megoszlása (a 6. táblázat adataiból számítva)

| Megnevezés | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1986 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| Szálanyag összesen | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ebből: | | | | | |
| Cellulózalapú vegyiszál | 16 | 12 | 11 | 9 | 10 |
| Szintetikus szál | 23 | 30 | 34 | 34 | 35 |
| Vegyiszál összesen | 39 | 42 | 45 | 43 | 45 |
| Pamut | 54 | 48 | 46 | 49 | 46 |
| Gyapjú | 7 | 10 | 9 | 8 | 9 |
| Szintetikus kaucsuk | 65,5 | 67,4 | 69,3 | 67,5 | 66,2 |
| Természetes kaucsuk | 34,5 | 32,6 | 30,7 | 32,5 | 33,8 |

A világ vegyiszál-, pamut- és gyapjútermelési, valamint szintetikus- és természeteskaucsuk-termelési adatait a 6. táblázaton foglaltuk össze. A textilipari szálak között a leggyorsabban a szintetikus szálak mennyisége növekszik. A vegyiszálak összességükben megközelítették a napjainkban is legnagyobb tömegben használt pamut mennyiségét, és a legfontosabb textilipari szálak teljes mennyiségének kb. 45%-át alkotják (7. táblázat).

Az összesített kaucsuktermelésben a szintetikus kaucsuk részesedése az elmúlt másfél évtizedben 65–70% között ingadozott. A szintetikus és a természetes kaucsuk egymáshoz viszonyított aránya számos műszaki és gazdasági tényező hatására alakul ki, és ez az arány országonként igen változatos. A világ egészére vonatkozó adatokból úgy tűnik, hogy a szintetikus kaucsuk közel 70%-os részesedése nem növekszik tovább.

Az ismertetett adatok szerint a vegyipari módszerekkel gyártott szerkezeti anyagok együttes mennyisége a nyolcvanas évek derekán meghaladta tehát a 100 millió tonnát (a szűkebb értelemben vett műanyagok kerekén 80, a vegyiszálak 15, a szintetikus kaucsuk 9 millió, összesen 104 millió tonnás mennyiséggel).

Műanyagtermelés országonként

Az országoknak a szűkebb értelemben vett műanyagok termelt mennyisége szerinti sorrendjében az első helyet a műanyagipar kialakulása óta jelenleg is az Amerikai Egyesült Államok foglalja el. A második helyre az ötvenes években a Német Szövetségi Köztársaság zárkózott föl, majd a hatvanas években Japán megelőzte az NSZK-t.

8. táblázat

Műanyagtermelés a világ néhány országában (kt)

| Az ország megnevezése | 1970 | 1980 | 1985 | 1986 | 1987 |
|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Amerikai Egyesült Államok | 9660 | 16 941 | 21 748 | 23 224 | 24 416 |
| Japán | 5117 | 7518 | 9232 | 9374 | 10033 |
| Német Szövetségi Köztársaság | 4321 | 6738 | 7563 | 7841 | .. |
| Fentiek összesen | 19098 | 31197 | 38543 | 40439 | .. |
| Szovjetunió | 1481 | 3028 | 4415 | 4372 | 4463 |
| Franciaország | 1548 | 3112 | 3376 | 3500 | 3625 |
| Hollandia | 795 | 1975 | 2500 | 2908 | .. |
| Belgium | 419 | .. | 2300 | 2770 | .. |
| Olaszország | 1567 | 2710 | 2476 | 2727 | .. |
| Egyesült Királyság | 1463 | 2148 | .. | .. | .. |
| Kanada | 348 | 1355 | 1842 | .. | .. |
| Spanyolország | 411 | 1200 | 1444 | 1580 | .. |
| Csehszlovákia | 245 | 894 | 1050 | 1140 | 1152 |
| Német Demokratikus Köztársaság | 370 | 859 | 1048 | 1045 | 1062 |
| Jugoszlávia | 79 | 516 | 586 | 632 | 672 |
| Lengyelország | 222 | 667 | 656 | 632 | 675 |
| Svédország | 304 | 520 | .. | .. | .. |
| Ausztria | 187 | .. | 644 | 591 | 743 |
| Románia | 206 | 579 | 628 | .. | 664 |
| Finnország | 63 | 481 | .. | 538 | .. |
| Magyarország | 56 | 318 | 389 | 426 | 541 |
| Bulgária | 89 | .. | 390 | 405 | 319 |
| Svájc | .. | 128 | .. | 133 | .. |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adattára.

A 8. táblázatban azoknak az országoknak az adatait foglaltuk össze, amelyek műanyagtermeléséről néhány évtizedre visszamenőleg többé-kevésbé megbízható adatok találhatóak. A táblázatban az Amerikai Egyesült Államok, Japán, néhány európai ország és Kanada adatai a legutolsó rendelkezésre álló érték csökkenő sorrendjében követik egymást.

Az adatokból az a következtetés vonható le, hogy a föltüntetett országok mindegyikében folyamatosan növekszik a termelt műanyagok mennyisége. Ezen a megállapításon nem változtat az a tény, hogy ha valamennyi év adatait föltüntettük volna a táblázaton, nyilvánvaló lenne, hogy az olajárrobbanásokat követően egyes országokban átmenetileg stagnált vagy vissza is esett a műanyagtermelés.

Tény, hogy világszerte épülnek az új műanyaggyárak mind a nagy elterjedtségű, mind pedig az egyéb, kisebb elterjedtségű műanyagok előállítására. Ez azt tanúsítja, hogy a beruházási döntésekért felelős szervezetek, testületek, személyek kedvezően ítélik meg a műanyagok jövőjét.

A 8. táblázat adatai szerint 1970-ben a legtöbb műanyagot gyártó három országon kívül a Szovjetunióban, Franciaországban, Olaszországban és az Egyesült Királyságban gyártottak évi egymillió tonnánál több műanyagot. Azóta Hollandia, Belgium, Kanada, Spanyolország, Csehszlovákia és az NDK műanyagtermelése is túllépte a millió tonnás határt.

Az utóbbi években sok olyan ország is kiépítette műanyaggyártó iparát, ahol korábban nem (vagy legföljebb jelentéktelen mennyiségben) gyártottak műanyagokat. Szaúd-Arábia és Kína műanyagtermelése meghaladta, Dél-Koreáé megközelítette a millió tonnát (9. táblázat).

1970-ben a legtöbb műanyagot gyártó három országban állították elő a világ teljes műanyagtermelésének közel kétharmadát (10. táblázat). Annak ellenére, hogy azóta számottevően bővült a műanyagtermelő országok köre, együttes részesedésük eddig nem csökkent 50% alá. Az európai KGST-országok részaránya ebben az időszakban 8,8%-ról 10,8%-ra növekedett; a közel-keleti kőolajtermelő országok részaránya alig haladta meg az 1%-ot. A műanyagter-

9. táblázat

Műanyagtermelés és -fogyasztás néhány Európán kívüli országban

| Az ország megnevezése | Műanyagtermelés | | Műanyagfogyasztás | |
|-----------------------|-----------------|-------|-------------------|-------|
| | kt | kg/fő | kt | kg/fő |
| Szaúd-Arábia | 1100 | 101,3 | 300 | 27,8 |
| Katar | 160 | 533,0 | 1 | 3,3 |
| Kuvait | 130 | 74,2 | 20 | 11,4 |
| Irán | 60 | 1,4 | 80 | 1,9 |
| Fentiek együtt | 1450 | — | — | — |
| Kína* | 1300 | 1,2 | 2500 | 2,4 |
| Dél-Korea | 800 | 19,8 | 655 | 16,2 |
| Brazília | 465 | 3,5 | 1200 | 9,0 |
| Argentína | 450 | 15,0 | 500 | 16,6 |
| Törökország | 440 | 9,1 | 450 | 9,3 |
| Mexikó | 350 | 4,5 | 880 | 11,4 |
| India | 300 | 0,4 | 320 | 0,4 |
| Egyiptom | 210 | 4,6 | 290 | 6,4 |
| Algéria | 100 | 4,7 | 300 | 14,2 |
| Venezuela | 100 | 6,0 | 300 | 17,9 |
| Indonézia | 60 | 0,4 | 400 | 2,4 |
| Nigéria | 35 | 0,4 | 230 | 2,5 |
| Malaysia | 33 | 2,2 | 150 | 9,9 |

Forrás: Materie Plastice ed Elastomeri, 1988. május, 239. o.

*Kína műanyagtermelése a Chinaplas 89 nemzetközi műanyag- és gumiipari kiállítás szervezőinek tájékoztatása szerint 1980-ban 1,14 millió t, 1985-ben 2,35 millió t volt, fajlagos műanyagfogyasztása 1985-ben 2,5 kg/fő.

10. táblázat

Néhány ország műanyagtermelése a világ teljes műanyagtermelésének százalékában*

| | 1970 | 1980 | 1985 | 1986 | 1987 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Világ | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Ebből: | | | | | |
| Amerikai Egyesült Államok | 32,0 | 27,8 | 29,0 | 29,8 | 29,8 |
| Japán | 16,9 | 12,3 | 12,3 | 12,0 | 12,2 |
| Német Szövetségi Köztársaság | 14,3 | 11,1 | 10,1 | 10,1 | .. |
| Összesen | 63,2 | 51,1 | 51,4 | 51,9 | .. |
| Európai KGST-országok együtt | 8,8 | .. | 11,4 | .. | 10,8 |
| Szaúd-Arábia, Katar, Kuvait, Irán együtt | .. | .. | .. | .. | 1,34 |
| Magyarország | 0,19 | 0,52 | 0,52 | 0,55 | 0,66 |

*Az 1., a 8., a 9. és a 14. táblázat adataiból számított értékek.

melés földrajzi eloszlásában tehát a változások ellenére sem következett be lényeges súlyponteltolódás. (Megemlítjük, hogy Magyarország részaránya a világ teljes műanyagtermeléséhez képest az 1970. évi 0,19%-ról 1987-ig 0,66%-ra növekedett.)

11. táblázat

A műanyagtermelés egy lakosra számított értéke néhány országban (kg/fő)

| Az ország megnevezése | 1970 | 1980 | 1985 | 1986 | 1987 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| Amerikai Egyesült Államok | 47 | 74 | 91 | 96 | 101 |
| Japán | 49 | 64 | 76 | 77 | 83 |
| Német Szövetségi Köztársaság | 71 | 109 | 124 | 133 | 140* |
| Belgium | 43 | 186 | 233 | 280 | 300* |
| Hollandia | 61 | 140 | 173 | 200 | 210* |
| Finnország | 14 | 95 | .. | 109 | 115* |
| Svédország | 38 | 63 | .. | .. | .. |
| Ausztria | 25 | 65 | 85 | 78 | 98 |
| Csehszlovákia | 17 | 58 | 68 | 73 | 74 |
| Franciaország | 30 | 57 | 61 | 63 | 66 |
| NDK | 22 | 51 | 63 | 63 | 64 |
| Magyarország | 5 | 30 | 37 | 40 | 51 |
| Olaszország | 29 | 48 | 43 | 48 | 50 |
| Egyesült Királyság | 26 | 38 | .. | .. | .. |
| Spanyolország | 12 | 32 | 37 | 41 | 45* |
| Bulgária | 10 | 28* | 43 | 45 | 36 |
| Jugoszlávia | 4 | 23 | 25 | 28 | 30* |
| Románia | 10 | 26 | 28 | .. | 29 |
| Svájc | .. | 20 | .. | 20 | 22* |
| Lengyelország | 7 | 13 | 18 | 17 | 18 |
| Szovjetunió | 6 | 11 | 16 | 16 | 16 |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adataira.

*Becsült adat.

A műanyaggyártó ipar fejlettségének jellemzésére, főként pedig a különböző nagyságú országok műanyaggyártó ipara fejlettségének összehasonlítására gyakran használt mutatószám a műanyagok termelt mennyiségének az ország egy lakosára számított értéke (11. táblázat). Ebben a mutatószámában a hetvenes évek derekáig az NSZK volt az első helyen, és 1973-ban valamennyi ország között elsőként érte el a 100 kg/fő értéket. A hetvenes évek derekán Hollandia, néhány évvel később Belgium is megelőzte az NSZK-t az egy lakosra számított műanyagtermelés mutatószámában. Magyarország mutatószáma más országoéhoz képest 1970-ben még igen kicsi volt; a jelenlegi, kb. 50 kg-os érték Olaszországéval azonos szintű, és nem sokkal marad el pl. Franciaországé mögött.

Az ismétlődő olajárrobbanások hatására természetesen megélnékült a kutatási tevékenység a kőolajon és földgázon kívüli, más nyersanyagok vegyipari és műanyagipari hasznosítására. Mégis az a helyzet, hogy az új műanyaggyárak többsége napjainkban is petrokémiai alapon létesül, és kivételesek a helyi adottságok kihasználásával és más nyersanyagforrásra települő vegyipari és műanyagipari létesítmények. Például Brazíliában erjesztéses alkoholra, a Dél-afrikai Köztársaságban felszíni bányászattal kitermelt antracitra alapozott műanyagipart építettek ki.

Műanyagfogyasztás

Ha nemcsak a nagy műanyagcsoportokat (mint pl. PVC, polietilén, polisztirol), hanem azok különféle változatait is számításba vesszük, arra a megállapításra juthatunk, hogy egyetlen ország sincs, amelyben valamennyi műanyagot gyártanak. Ez az egyik oka annak, hogy a műanyagok külkereskedelmére kivétel nélkül minden ország rá van szorulva. Ennek következtében a műanyagok termelt és fogyasztott mennyisége nem azonos.

A különböző nagyságú országok műanyagiparának — vagy általánosabb kifejezéssel műanyagkultúrájának — színvonalát többnyire az egy lakosra számított műanyagfogyasztási értékkel jellemezzük, ill. hasonlítjuk össze (12. táblázat). Ebben a mutatószámában az ötvenes évek vége óta a Német Szövetségi Köztársaság tartja az első helyet, átlépvé 1980 körül a 100 kg/fő értéket, amelyet azóta több más ország is megközelített.

A 13. táblázatban néhány ország egy lakosra számított műanyagfogyasztását viszonyszámokban tüntettük föl, 100-nak véve a magyarországi értéket. Figyelemre méltó, hogy az "élmezőny" (NSZK, USA, Svédország) értéke a magyarországinak 1970-ben a három-négyszerese volt, a "középmezőnyé" (pl.

12. táblázat

Az egy lakosra számított műanyagfogyasztás néhány országban* (kg/fő)

| Az ország megnevezése | 1970 | 1980 | 1985 | 1986 | 1987 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| Magyarország | 13 | 32 | 40 | 42 | 44 |
| Ausztria | 32 | 71 | 90 | 92 | 95 |
| Belgium | 24 | 49 | 62 | 66 | 70 |
| Dánia | 37 | 55 | 78 | 80 | 82 |
| Egyesült Királyság | 23 | 36 | 46 | 49 | 54 |
| Franciaország | 30 | 50 | 51 | 53 | 60 |
| Hollandia | 23 | 35 | 48 | 51 | 55 |
| Jugoszlávia | 8 | 24 | 26 | 27 | 28 |
| Német Szövetségi Köztársaság | 56 | 99 | 105 | 109 | 115 |
| Norvégia | 28 | 45 | 51 | 53 | 54 |
| Olaszország | 34 | 49 | 49 | 51 | 57 |
| Spanyolország | 14 | 31 | 31 | 39 | 42 |
| Svájc | 40 | 69 | 78 | 86 | 91 |
| Svédország | 57 | 86 | 87 | 91 | 95 |
| Amerikai Egyesült Államok | 38 | 65 | 86 | 90 | 96 |
| Kanada | 21 | 58 | 67 | 68 | 70 |
| Japán | 39 | 57 | 69 | 73 | 77 |
| Dél-afrikai Köztársaság | .. | 14 | 14 | .. | .. |
| Ausztrália | .. | 48 | 52 | .. | .. |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adattára.

*Részben becsült adatok.

13. táblázat

Az egy lakosra számított műanyagfogyasztás viszonyszámokban kifejezve,
100-nak véve a magyarországi értéket*

| Az ország megnevezése | 1970 | 1980 | 1985 | 1986 | 1987 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| Magyarország | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Német Szövetségi Köztársaság | 431 | 309 | 263 | 260 | 261 |
| Amerikai Egyesült Államok | 292 | 203 | 215 | 214 | 218 |
| Svédország | 438 | 269 | 218 | 217 | 216 |
| Ausztria | 246 | 222 | 225 | 219 | 216 |
| Svájc | 308 | 216 | 195 | 204 | 207 |
| Dánia | 285 | 172 | 195 | 190 | 186 |
| Japán | 300 | 178 | 173 | 174 | 175 |
| Kanada | 162 | 181 | 168 | 162 | 159 |
| Belgium | 185 | 153 | 155 | 157 | 159 |
| Franciaország | 231 | 156 | 128 | 126 | 136 |
| Olaszország | 262 | 153 | 123 | 121 | 130 |
| Hollandia | 177 | 109 | 120 | 121 | 125 |
| Egyesült Királyság | 177 | 112 | 115 | 117 | 123 |
| Norvégia | 215 | 141 | 128 | 126 | 123 |
| Spanyolország | 108 | 159 | 78 | 93 | 95 |
| Jugoszlávia | 62 | 75 | 65 | 64 | 64 |

*A 12. táblázat adatai alapján számított értékek.

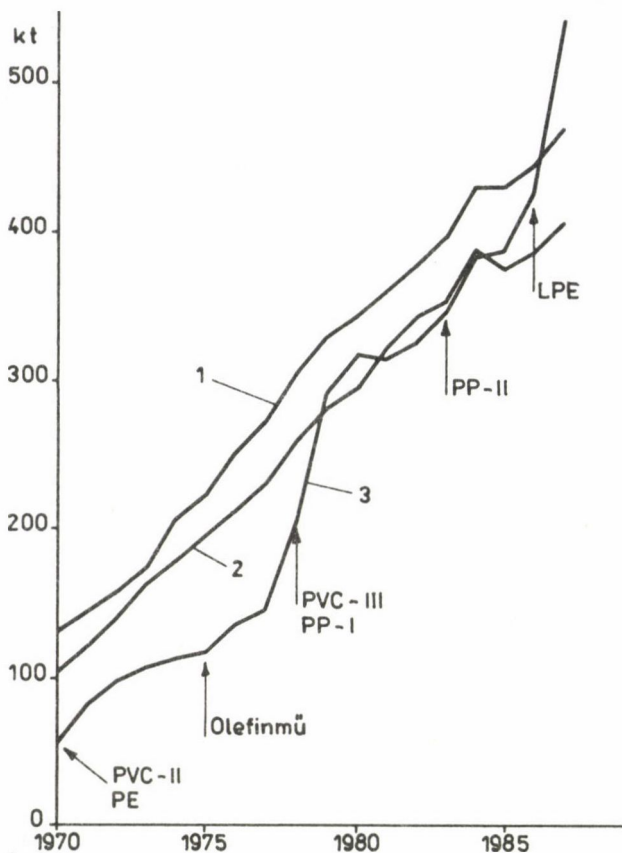
Franciaország, Olaszország, Hollandia, az Egyesült Királyság) pedig nagyjából a két, két és félszerese, és ez a viszony azóta úgy módosult, hogy 1987-re az élmezőny értéke lett a magyarországinak a két, két és félszerese, és Magyarország műanyagfogyasztási szintje megközelítette a középmezőnyét.

Figyelemre méltó, hogy a táblázatok adatai szerint Dániának igen jelentős a műanyagfogyasztása, belföldi termelése viszont kicsi (ezért nem is szerepel a 11. táblázaton felsorolt országok között). Svájc műanyagfogyasztása is többszöröse a belföldi termelésnek. Ezek a példák megerősítik azt a korábbi megállapítást, hogy a fajlagos műanyagfogyasztás többé-kevésbé összhangban van az egyes országok általános ipari és gazdasági fejlettségével, a műanyagtermelés mennyisége viszont az egyes országok sajátosságainak hatására alakul ki [1].

A műanyagtermelés és -fogyasztás fejlődése Magyarországon

A Magyarországon gyártott műanyagok mennyisége az 1. ábra tanúsága szerint másfél évtized alatt nagyjából megtízszereződött: 1970-ben alig haladta meg az 50 ezer t-t, 1987-ben pedig kerekén félmillió t volt. Nagy teljesítőképességű, korszerű műanyaggyártó üzemek épültek ebben az időszakban: 1970 óta termel a második PVC-gyár és az első polietiléngyár, 1975 óta az olefinmű, 1978 óta a harmadik PVC-gyár és az első polipropiléngyár, 1983 óta a második polipropiléngyár, 1986 ősze óta pedig az új lineárispolietiléngyár. Igen lényeges, hogy ezek az új létesítmények mind a kitűzött határidőn belül vagy annál hamarabb valósultak meg, az előirányozottnál kisebb vagy legalábbis azt nem meghaladó beruházási költségekkel, és üzembe állítása óta mindegyik új műanyaggyár teljes kihasználtsággal, folyamatosan és gazdaságosan termel részben belföldi, részben külföldi értékesítésre [4]. A műanyaggyártó iparunk fejlesztése érdekében megvalósított beruházások termékei nagyban hozzájárulnak ahhoz, hogy az ország kivitelében az élelmiszeripari termékek után a második helyet néhány év óta a vegyipari termékek foglalják el. Mindez a beruházások előkészítésében és megvalósításában részt vevők munkájának eredményességét dicséri.

A Magyarországon felhasznált műanyagok (vagyis a jellegzetesen műanyagipari eljárásokkal, pl. sajtolással, fröccsöntéssel, extrudálással, kalanderezéssel feldolgozott műanyagok és a lakkok, festékek, ragasztók, farostlemezek, faforgácslapok és más termékek kötőanyagaként vagy egyéb célra, pl. ioncserélőként használt műgyanták együttes mennyisége) az 1970. évi 132 kt-tól 1987-ig a 3,6-szorosára, 470 kt-ra növekedett.



1. ábra. Magyarország műanyagfogyasztása (1), műanyagfeldolgozása (2) és műanyagtermelése (3)

A 14. táblázatban közel négy évtizedre visszamenően foglaltuk össze az ország műanyagtermelési és -fogyasztási adatait. (Az 1950 előtti évekről nincsenek megbízható országos műanyagtermelési és -fogyasztási adataink.) A visszapillantás tanulságosnak ígérkezik, hiszen a jelenlegi helyzet az egyre inkább feledésbe merülő múlt fejlődésének eredményeként alakult ki, értékelése és reális megítélése ezért aligha lehetséges a múlt eseményeinek és körülményeinek ismerete nélkül. A táblázat utolsó előtti oszlopának adatai a Magyarországon termelt műanyagok teljes mennyiségének a fogyasztottakéhoz viszonyított százalékos arányát fejezik ki attól függetlenül, hogy az országban megtermelt műanyagoknak mekkora hányadát használtuk fel belföldön (és mekkora hányadát értékesítettük külföldön), ill. hogy az országban felhasznált műanyagoknak mekkora hányada származott belföldi termelésből (és

14. táblázat

Magyarország műanyagtermelése és műanyagfogyasztása 1950 és 1987 között

| Év | Műanyagtermelés | | Műanyagfogyasztás** | | Termelés a fogyasztás százalékában | Új termelőüzem |
|-------|-----------------|-------|---------------------|-------------|--|----------------|
| | kt | kg/fő | kt | kg/fő | | |
| 1950 | 1,4 | 0,15 | 2,0 | 0,21 | 70 | |
| 1951 | 2,1 | 0,22 | 3,1 | 0,33 | 68 | |
| 1952 | 3,2 | 0,34 | 5,2 | 0,56 | 62 | |
| 1953 | 3,8 | 0,40 | 6,1 | 0,63 | 62 | |
| 1954 | 4,2 | 0,43 | 7,2 | 0,74 | 58 | |
| 1955 | 4,2 | 0,43 | 7,8 | 0,79 | 54 | |
| 1956 | 4,0 | 0,41 | 7,0 | 0,71 | 57 | |
| 1957 | 5,0 | 0,50 | 11,0 | 1,12 | 45 | |
| 1958 | 6,2 | 0,62 | 12,2 | 1,23 | 51 | |
| 1959 | 7,9 | 0,79 | 15,4 | 1,55 | 51 | |
| 1960 | 11,9 | 1,20 | 22,4 | 2,25 | 53 | |
| 1961 | 14,2 | 1,40 | 27,9 | 2,75 | 51 | |
| 1962 | 15,6 | 1,55 | 31,5 | 3,13 | 50 | |
| 1963 | 20,9 | 2,08 | 39,3 | 3,92 | 53 | PVC-I |
| 1964 | 27,0 | 2,68 | 40,8 | 4,05 | 66 | |
| 1965 | 30,6 | 3,03 | 46,4 | 4,60 | 66 | |
| 1966 | 36,1 | 3,54 | 57,3 | 5,62 | 63 | |
| 1967 | 39,6 | 3,89 | 68,8 | 6,75 | 58 | |
| 1968 | 41,8 | 4,06 | 88,4 | 8,58 | 47 | |
| 1969 | 42,2 | 4,10 | 95,2 | 9,25 | 44 | |
| 1970 | 55,5 | 5,32 | 132,6 | 12,82 | 42 | PVC-II, PE |
| 1971 | 81,5 | 7,86 | 145,8 | 14,1 | 56 | |
| 1972 | 98,8 | 9,50 | 159,0 | 15,3 | 62 | |
| 1973 | 109,0 | 10,45 | 182,7 | 17,5 | 60 | |
| 1974 | 112,1 | 10,72 | 209,7 | 20,1 | 53 | |
| 1975 | 117,5 | 11,15 | 222,3 | 21,2 | 53 | Olefinmű |
| 1976 | 137,4 | 13,0 | 251,7 | 23,8 | 55 | |
| 1977 | 144,7 | 13,6 | 272,2 | 25,6 | 53 | |
| 1978 | 209,1 | 19,6 | 323,5 (305,0) | 30,5 (28,6) | 69 | PVC-III, PP-1 |
| 1979 | 291,0 | 27,1 | 311,7 (329,0) | 29,0 (30,7) | 88 | |
| 1980 | 318,3 | 29,8 | 355,0 (342,0) | 33,2 (31,9) | 93 | |
| 1981 | 313,7 | 29,3 | 359,9 | 33,6 | 87 | |
| 1982 | 325,6 | 30,4 | 379,0 | 35,4 | 86 | |
| 1983 | 345,0 | 32,3 | 396,9 | 37,2 | 87 | PP-II |
| 1984 | 385,2 | 36,1 | 450,8 (430,0) | 42,2 (40,3) | 90 | |
| 1985 | 389,4 | 36,5 | 421,8 (430,0) | 39,6 (40,3) | 91 | |
| 1986 | 426,3 | 40,1 | 445,4 | 41,9 | 96 | LPE |
| 1987* | 540,9 | 51,0 | 459,0 (470,0) | 43,3 (44,3) | 115 | |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adattára.

*Előzetes adatok.

**A műanyagfogyasztási adatok számított értékek: a műanyagok termelt mennyisége a behozattalal növelve és a kivittelal csökkentve (látszólagos műanyagfogyasztás). Ezek általában megegyeznek a tényleges értékekkel. Ahol — a raktárkészletek változása miatt — az eltérést jelentősnek ítéltük, ott zárójelben a becsült tényleges adatokat is közöljük.

mekkora hányada származott külföldről). Az adatok szerint műanyagtermelésünk teljes mennyisége a fogyasztáshoz viszonyított 70%-ról az ötvenes évek folyamán kb. 50%-ra csökkent. Ennek oka nyilvánvaló: az ország műanyagtermelésének fejlődése messze elmaradt a műanyagfogyasztás igen gyors ütemű (átlagosan évi 23%-os) növekedése mögött. Pedig már az ötvenes évek elején kialakultak az elgondolások a műanyaggyártás — és általában a vegyipar — fejlesztésére annak idején korszerű eljárások megvalósításával (a kissármási földgáz részleges oxidálásával, lebegőágyas adszorpcióval acetilén és szintézisgáz, ezekből vinil-klorid, PVC, acetaldehid, etanol, műtrágyák, oxoalkoholok és más vegyitermékek előállításával). Ezeknek az eljárásoknak a többsége megvalósult ugyan részben Magyarországon, részben a romániai Buciumeni-ben létesült kísérleti üzemekben, de az ország egész akkori iparfejlesztésére jellemző tényezők (a beruházási erőforrások és lehetőségek helytelen megítélése, az iparfejlesztési politika gyakori módosulása stb.) következtében csak igen nagy késedelemmel, és nem jutottak túl a kísérleti üzemi méreteken [5].

Az első PVC-gyár (1963), majd a második PVC-gyár és az első polietilén-gyár (1970) üzembe lépését követően a termelt és a fogyasztott műanyagok teljes mennyiségének részaránya átmenetileg megnövekedett ugyan, de azután ismét visszaesett. A műanyagfogyasztás a műszaki haladás velejárójaként (a hatvanas évek elején készített előrejelzések szerinti irányban és mértékben) továbbra is gyors ütemben növekedett, és a kényszerű műanyagimport egyre nyomasztóbban terhelte az ország külkereskedelmi mérlegét. Ez indokolta átfogó program kidolgozását és megvalósítását a műanyagok (és a vegyiszálak) gyártásának fejlesztésére. A hetvenes évek dereka óta üzembe helyezett új gyárak révén az ország műanyagtermelésének teljes mennyisége 1980 körül megközelítette a műanyagfelhasználást (és meghaladta a műanyagfeldolgozását az 1. ábra tanúsága szerint), az újabb beruházások eredményeként pedig 1987-ben — műanyagiparunk fejlődéstörténetében először — összességében több műanyagot gyártottunk, mint amennyit felhasználtunk.

Az új gyáraknak az ország műanyag-külkereskedelmi mérlegére gyakorolt hatását tükrözik a 15. táblázat adatai. A hetvenes évek jelentős mértékű behozatali többlete az évtized második felében üzembe helyezett beruházások következtében csökkent, majd 1987-ben pozitívvá változott a műanyagok külkereskedelmi mérlege.

A 16. táblázat adatai szerint a jellegzetesen műanyagipari eljárásokkal feldolgozott műanyagok mennyisége (amely kisebb, mint a más célokra használt műgyantákat is magába foglaló műanyagfogyasztási adat, jöllehet a lágyítók,

15. táblázat

Magyarország műanyag-behozatala és -kivitele (kt)

| Év | Behozatal | Kivitel | Behozatali többlet (-), ill. kiviteli többlet (+) |
|------|-----------|---------|--|
| 1970 | 87 | 10 | - 77 |
| 1975 | 124 | 21 | -103 |
| 1980 | 159 | 130 | - 29 |
| 1981 | 181 | 139 | - 42 |
| 1982 | 169 | 125 | - 44 |
| 1983 | 175 | 132 | - 43 |
| 1984 | 212 | 158 | - 54 |
| 1985 | 191 | 172 | - 19 |
| 1986 | 220 | 209 | - 11 |
| 1987 | 176 | 295 | +119 |

Forrás: Statisztikai Évkönyv (a Központi Statisztikai Hivatal évenkénti kiadványa).

16. táblázat

A műanyagfeldolgozás, a nemzeti jövedelem és a bruttó ipari termelés változása
Magyarországon 1970 és 1987 között

| Év | Műanyagfeldolgozás | | | Nemzeti jövedelem** | | Bruttó ipari termelés | |
|------|--------------------|------------|----------------|---------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| | ezer t.* | 1970 = 100 | Előző év = 100 | 1970 = 100 | Előző év = 100 | 1970 = 100 | Előző év = 100 |
| 1970 | 103 | 100,0 | — | 100,0 | — | 100,0 | — |
| 1971 | 121 | 117,5 | 117,5 | 105,9 | 105,9 | 106,8 | 106,8 |
| 1972 | 140 | 135,9 | 115,7 | 112,4 | 106,2 | 112,2 | 105,1 |
| 1973 | 164 | 159,2 | 117,1 | 120,3 | 107,0 | 120,1 | 107,0 |
| 1974 | 179 | 173,8 | 109,1 | 127,5 | 105,9 | 130,2 | 108,4 |
| 1975 | 196 | 187,4 | 109,5 | 135,3 | 106,1 | 136,2 | 104,6 |
| 1976 | 212 | 205,8 | 109,8 | 139,3 | 103,0 | 142,4 | 104,6 |
| 1977 | 231 | 224,3 | 109,0 | 150,5 | 108,0 | 151,8 | 106,6 |
| 1978 | 260 | 252,4 | 112,6 | 156,9 | 104,2 | 159,2 | 104,9 |
| 1979 | 281 | 272,8 | 108,1 | 159,9 | 101,9 | 164,0 | 103,0 |
| 1980 | 297 | 288,3 | 105,7 | 158,6 | 99,2 | 160,5 | 98,0 |
| 1981 | 321 | 311,7 | 108,0 | 162,6 | 102,5 | 164,2 | 102,3 |
| 1982 | 343 | 333,0 | 106,9 | 166,8 | 102,6 | 168,6 | 102,7 |
| 1983 | 353 | 342,7 | 102,9 | 167,3 | 100,3 | 171,0 | 101,4 |
| 1984 | 389 | 377,7 | 110,2 | 171,5 | 102,5 | 176,5 | 103,2 |
| 1985 | 374 | 363,1 | 96,1 | 169,1 | 98,6 | 178,4 | 101,1 |
| 1986 | 386 | 374,8 | 103,2 | 170,6 | 100,9 | 182,1 | 102,1 |
| 1987 | 405 | 393,9 | 105,1 | 176,1 | 103,2 | 188,7 | 103,6 |

Forrás: A műanyagfeldolgozási adatok a Műanyagipari Kutató Intézet adattára, a nemzeti jövedelem és az ipari termelés adatai a Magyar Statisztikai Zsebkönyv alapján.

*Statisztikailag megfigyelt vállalatok feldolgozása; az összes feldolgozás átlagosan mintegy 9%-kal több, 1987-ben körülbelül 440 kt volt.

**Összehasonlító áron.

adalék-, töltő-, erősítő-, színezőanyagok mennyiségét is tartalmazza) 1970 és 1987 között közel megkétszereződött. Ugyanebben az időszakban a nemzeti jövedelem 73%-kal, az egész ipar termelése 86,9%-kal növekedett. A műanyagfeldolgozás az 1. ábra tanúsága szerint a fogyasztással nagyjából párhuzamosan alakul, és így levonhatjuk azt az általános következtetést, hogy a műanyagipar — a termelt, a feldolgozott és a felhasznált műanyagok mennyisége egyaránt — Magyarországon is gyorsabb ütemben fejlődik, mint akár a gazdaság egésze, akár az ipar általában.

A műanyagtermelés és -fogyasztás fajták szerinti megoszlása

Az eddigiekben a világ és egyes országok (köztük Magyarország) műanyagiparának fejlődését, ill. fejlettségi színvonalát az évente termelt vagy fogyasztott műanyagok teljes mennyiségét kifejező egyetlen számadattal jellemeztük. Ezek az adatok sokféle műanyag mennyiségének összesített adatai. Időrendi egymásutánjuk csak a mennyiségi növekedést tükrözi, márpedig a műanyagiparban — külföldön is, Magyarországon is, mind a múltban, mind a jövőben — a minőségi változások nemcsak alapvetően fontosak, hanem tulajdonképpen el sem választhatók a mennyiségi növekedéstől.

Változik a műanyagok fajták szerinti megoszlása. Évtizedekkel ezelőtt kül- és belföldön egyaránt a fenolgyanta alapú műanyagok alkották a felhasznált műanyagok legnagyobb hányadát; később a PVC, majd a polietilén került a mennyiségi megoszlásban az első helyre. Napjainkban négy nagy műanyagcsoport, nevezetesen a polietilén, a PVC, a polipropilén és a polisztirol a legelterjedtebb műanyag. Tömegműanyagoknak is szokták ezeket nevezni, és általában ide sorolják az etilénnek, a vinil-kloridnak, a propilénnek és a sztirolnak nemcsak a homo-, hanem a kopolimerjeit is. Együttes mennyiségük Magyarország műanyagfogyasztásában 1970-ben kb. 60% volt, és 1987-ig 75% körüli értékre növekedett (17. táblázat).

Az említett, négy legelterjedtebb műanyagcsoport nem új, hiszen még a legfiatalabb polipropilén is több mint három évtizede ipari termék, a többi pedig kereken fél évszázada. Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a minőségi fejlődés ezek területén is érvényesül, és a napjainkban gyártott polietilén, PVC stb. nem azonos a — mondjuk — tíz vagy tizenöt évvel ezelőtt gyártottal. Például a Borsodi Vegyi Kombinát 25 évvel ezelőtt az Ongrovil S védjegyű PVC-porok 1000-es és 2000-es típusjelű fajtáival kezdte meg a gyártást, majd hamarosan rátért a 3000-es sorozatra, és jelenleg az 5000-es típusjelű PVC-porokat gyártja. Ezek jellemzője a fokozottan homogén, pórusos szemcseszer-

17. táblázat

Magyarország műanyagfogyasztása a fontosabb műanyagfajták szerinti megoszlásban

| A műanyag megnevezése | 1970 | | 1980 | | 1985 | | 1987 | | 1987 1980 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| | kt | % | kt | % | kt | % | kt | % | % |
| <u>Tömegműanyag</u> | | | | | | | | | |
| Polietilén | 27,7 | 20,9 | 109,2 | 31,9 | 134,5 | 31,3 | 146,8 | 31,2 | 134 |
| PVC | 37,1 | 28,0 | 89,5 | 26,2 | 107,1 | 24,9 | 116,0 | 24,7 | 130 |
| Polipropilén | 4,7 | 3,5 | 28,4 | 8,3 | 43,6 | 10,1 | 60,4 | 12,9 | 213 |
| Polisztirol (normál, ütészálló, habosítható) | 11,1 | 8,4 | 29,1 | 8,5 | 30,9 | 7,2 | 31,5 | 6,7 | 108 |
| Összesen | 80,6 | 60,8 | 256,2 | 74,9 | 316,2 | 73,5 | 354,7 | 75,5 | 138 |
| <u>Műszaki műanyagok</u> | | | | | | | | | |
| ABS, SAN | 0,9 | 0,7 | 3,1 | 0,9 | 2,3 | 0,5 | 1,6 | 0,3 | 52 |
| Poliamid | 1,7 | 1,3 | 2,9 | 0,8 | 3,2 | 0,7 | 1,3 | 0,3 | 45 |
| Polikarbonát | 0,1 | 0,0 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 80 |
| Poliformaldehid | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 100 |
| Módosított PPD | .. | .. | .. | .. | 0,2 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | .. |
| Összesen | 2,7 | 2,0 | 6,9 | 2,0 | 6,6 | 1,5 | 3,9 | 0,8 | 57 |
| <u>Egyéb műanyagok</u> | | | | | | | | | |
| Poliuretán (habgyártási nyersanyag) | 5,0 | 3,8 | 19,4 | 5,7 | 17,7 | 4,1 | 20,4 | 4,3 | 105 |
| Alkidgyanta | 5,4 | 4,1 | 13,5 | 3,9 | 13,0 | 3,0 | 12,6 | 2,7 | 93 |
| Amingyanta | 12,8 | 9,7 | 17,3 | 5,1 | 17,3 | 4,0 | 11,5 | 2,4 | 66 |
| Fenolgyanta | 5,6 | 4,2 | 7,2 | 2,1 | 7,8 | 1,8 | 9,5 | 2,0 | 132 |
| Cellulóz alapú műanyag | 1,6 | 1,2 | 2,5 | 0,7 | 4,9 | 1,1 | 7,2 | 1,5 | 288 |
| Telítetlen poliésztergyanta | 4,1 | 3,1 | 4,7 | 1,4 | 4,2 | 1,0 | 4,2 | 0,9 | 89 |
| Epoxigyanta | 1,0 | 0,8 | 4,0 | 1,2 | 4,1 | 1,0 | 4,1 | 0,9 | 102 |
| Szilikon, ioncserélő, diszperzió stb. | 13,8 | 10,4 | 10,3 | 3,0 | 38,2 | 8,9 | 41,9 | 8,9 | 407 |
| Összesen | 49,3 | 37,2 | 78,9 | 23,1 | 107,2 | 25,9 | 111,4 | 23,7 | 141 |
| Mindösszesen | 132,0 | 100,0 | 342,0 | 100,0 | 430,0 | 100,0 | 470,0 | 100,0 | 137 |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adataira.

kezet és a szűk szemcseméret-eloszlás; e sajátosságok különösen előnyösek a feldolgozók számára. Másik példaként megemlítjük, hogy a Tiszai Vegyi Kombinátnál 1986 végén a polietilének harmadik nemzedékének, a lineáris polietilének a gyártását kezdte meg; az ilyen polietilénből előállított termékek — a régebb óta ismert polietilénekből előállítottakhoz képest — sok esetben kisebb falvastagsággal, kevesebb anyag felhasználásával is kielégítik a használati követelményeket, anyagmegtakarítást téve lehetővé.

A tömegműanyagok részaránya Magyarország teljes műanyagfogyasztásában alig különbözik a fejlett műanyagiparú országok hasonló adataitól. Példaképpen az Amerikai Egyesült Államok adataival vetjük egybe a magyarországi értékeket, mert a szakirodalomban az USA műanyagiparáról található a legrész-

18. táblázat

Az Amerikai Egyesült Államokban gyártott és értékesített műanyagok mennyisége, belföldi ára és ennek alapján számított értéke

| A műanyagok megnevezése | Ár, USD/t | 1979 | | | | 1987 | | | | 1987/1979 % |
|---------------------------------|-----------|---------------|--------------|-----------|---------|---------------|--------------|-----------|---------|-------------|
| | | Mennyiség, kt | Érték, M USD | Megoszlás | | Mennyiség, kt | Érték, M USD | Megoszlás | | |
| | | | | Tömeg % | Érték % | | | Tömeg % | Érték % | |
| Tömegműanyag | | | | | | | | | | |
| LDPE, LLDPE | 838 | 3552 | 2976 | 19,9 | 15,2 | 4322 | 3622 | 17,7 | 13,4 | 122 |
| HDPE | 816 | 2224 | 1815 | 12,4 | 9,3 | 3560 | 2905 | 14,6 | 10,8 | 160 |
| PVC és egyéb vinilgyanta | 683 | 2953 | 2017 | 16,5 | 10,3 | 4143 | 2830 | 16,9 | 10,5 | 140 |
| Polipropilén | 794 | 1770 | 929 | 9,9 | 4,8 | 2945 | 2338 | 12,0 | 8,7 | 252 |
| Polisztirol | 1102 | 1817 | 2002 | 10,2 | 10,2 | 2210 | 2435 | 9,0 | 9,0 | 122 |
| Egyéb sztirol kopolimer | 1543 | 410 | 633 | 2,3 | 3,2 | 569 | 878 | 2,4 | 3,2 | 139 |
| Összesen | | 12726 | 10372 | 71,2 | 53,0 | 17749 | 15008 | 72,6 | 55,6 | 139 |
| Műszaki műanyag | | | | | | | | | | |
| ABS | 1764 | 563 | 993 | 3,2 | 5,1 | 543 | 958 | 2,2 | 3,6 | 96 |
| SAN | 1499 | 56 | 84 | 0,3 | 0,4 | 46 | 69 | 0,2 | 0,3 | 82 |
| Poliamid | 3307 | 144 | 476 | 0,8 | 2,4 | 214 | 708 | 0,9 | 2,6 | 149 |
| Polikarbonát | 3968 | 107 | 425 | 0,6 | 2,2 | 176 | 698 | 0,7 | 2,6 | 164 |
| Polifenilén alapú ötvözetek (1) | 3748 | 60 | 225 | 0,3 | 1,2 | 80 | 300 | 0,3 | 1,1 | 133 |
| Poliacétál | 3527 | 48 | 169 | 0,3 | 0,9 | 56 | 198 | 0,2 | 0,7 | 117 |
| PBTP, PETP | 4078 | 27 | 110 | 0,2 | 0,6 | 61 | 249 | 0,3 | 0,9 | 226 |
| Egyéb (2) | 8820 | 40 | 35 | 0,2 | 0,1 | 118 | 104 | 0,5 | 0,4 | 295 |
| Összesen | | 1045 | 2517 | 5,9 | 12,9 | 1294 | 3284 | 5,3 | 12,2 | 124 |
| Egyéb műanyag | | | | | | | | | | |
| Poliuretán | 1984 | 856 | 1698 | 4,8 | 8,7 | 1220 | 2420 | 5,0 | 9,0 | 143 |
| Fenolgyanta | 992 | 788 | 782 | 4,4 | 4,0 | 1258 | 1248 | 5,1 | 4,6 | 160 |
| Amingyanta | 1213 | 700 | 849 | 3,9 | 4,3 | 712 | 864 | 2,9 | 3,2 | 102 |
| Telítetlen poliésztergyanta | 1543 | 524 | 809 | 2,9 | 4,1 | 598 | 923 | 2,4 | 3,4 | 114 |
| PETP (3) | 1433 | 382 | 547 | 2,1 | 2,8 | 758 | 1086 | 3,1 | 4,0 | 198 |
| Akrilát | 2094 | 268 | 561 | 1,5 | 2,9 | 303 | 634 | 1,2 | 2,4 | 113 |
| Alkidgyanta | 1543 | 225 | 347 | 1,3 | 1,8 | 139 | 214 | 0,6 | 0,8 | 62 |
| Epoxygyanta | 2866 | 150 | 430 | 0,8 | 2,2 | 184 | 527 | 0,8 | 2,0 | 123 |
| Hőre lágyuló kaucsuk | 3307 | 139 | 460 | 0,8 | 2,4 | 201 | 665 | 0,8 | 2,5 | 145 |
| Cellulóz alapú műanyag | 2822 | 65 | 183 | 0,4 | 0,9 | 40 | 113 | 0,2 | 0,3 | 62 |
| Összesen | | 4097 | 6666 | 22,9 | 34,1 | 5413 | 8694 | 22,1 | 32,2 | 132 |
| Mindösszesen | | 17868 | 19555 | 100,0 | 100,0 | 24456 | 26986 | 100,0 | 100,0 | 137 |

Forrás: A műanyagok 1987. évi ára a Plastics Technology alapján.

A mennyiségi értékek a Modern Plastics International alapján.

Megjegyzések: A műanyagok kémiai elnevezésének betűjele az MSZ 09-40.0050-78 szerint.

(1) Beleértve a módosított PPO-t.

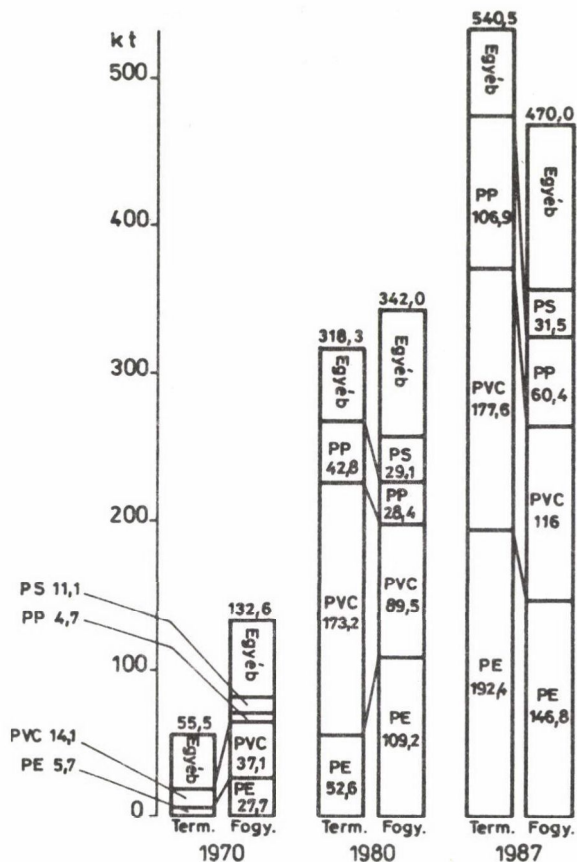
(2) Egyéb fluoralapú műanyagok, polibutén, poli(fenilén-szulfid), polyszulfon stb.

(3) Palackgyártásra.

a műszaki műanyagok között, más kimutatásokban (sztirol kopolimerként) a tömegműanyagok között található. A legrégebbi és napjainkban is az egyik legnagyobb mennyiségben használt műszaki műanyag a poliamidok családja; az idén van éppen ötven esztendeje, hogy ipari termék lett a 66-os poliamid Nylon márkanéven az Amerikai Egyesült Államokban és a 6-os, poliamid Perlon márkanéven Németországban. A polikarbonát, a poli(fenilén-oxid) vagy más elnevezéssel poli(fenilén-éter), a poli(oxi-metilén) (poliformaldehid, poliacetát), a poli(alkilén-tereftalát)-ok, a poliszulfon, a poli(éter-szulfon), a poli(éter-ke-ton) stb. tartozik a műszaki műanyagok állandóan bővülő csoportjába. Megemlítjük, hogy a poli(alkilén-tereftalát)-ok közül a palackgyártásra használt PETP-t (amelynek mennyisége az USA-ban 1979 és 1987 között megkétszereződött) nem sorolják a műszaki műanyagok közé.

A műszaki műanyagok felhasznált mennyisége a fejlett iparú országokban is nagyságrendekkel kisebb, mint a tömegműanyagoké; együttes mennyiségük pl. az Amerikai Egyesült Államokban — az ABS-t és az SAN-t is közéjük számítva — 5% körüli érték (18. táblázat). Kisebb elterjedtségüknek fő oka, hogy drágábbak, mint a tömegműanyagok, és sok esetben a feldolgozásuk is körülményesebb. Használatuk akkor indokolt, ha a kedvező tulajdonságaikból fakadó előnyök érvényre jutnak és ellensúlyozzák drágább voltukat. Fő felhasználási területük a személygépkocsi-gyártás és általában a járműipar, a háztartási gépek és készülékek, irodagépek gyártása, az erősáramú, a híradástechnikai és a mikroelektronikai ipar.

Magyarország műanyagfogyasztásában a műszaki műanyagok részaránya az 1980. évi 2%-ról 1987-ig 1% alá csökkent (17. táblázat, 2. ábra). Ezek az értékek nemcsak az Amerikai Egyesült Államok, hanem az általános gazdasági fejlettség szempontjából Magyarországgal összehasonlítható sok más ország adatához viszonyítva is kicsik. Ennek fő oka, hogy a poliamidok néhány típusán kívül műszaki műanyagokat nem gyártunk, behozatalukat pedig korlátozzák a konvertibilis elszámolású importtal kapcsolatos nehézségek. Felhasznált mennyiségük növelése mellett szól, hogy gép-, jármű- és villamosipari, híradástechnikai, mikroelektronikai gyártmányaink exportképességének nemcsak fokozása, hanem megtartása is egyre gyakrabban indokolja használatukat. Nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy pl. a polipropilén tulajdonságai adalékanyagokkal úgy módosíthatók, hogy bizonyos területeken a műszaki műanyagokkal egyenértékűen használhatók. Ilyen módosított polipropilén Magyarországon a Tiszai Vegyi Kombinát gyártmánya, a Modilen. Igen sok esetben előnyösen használható, de természetesen nem általánosságban teszi nélkülözhetőkké a műszaki műanyagokat.



3. ábra. Magyarország műanyagtermelése és -fogyasztása 1970-ben, 1980-ban és 1987-ben

A Magyarországon gyártott műanyagoknak nemcsak az össz mennyisége, hanem a fajták szerinti megoszlása is más, mint a felhasználtaké. A 3. ábra tanúsága szerint 1970-ben — műanyagtermelő iparunk kiépítésének késedelme miatt — azoknak a műanyagoknak a termelt mennyisége sem fedezte a belföldi szükségletet, amelyek gyártása már megkezdődött az országban (PVC, polietilén). A hetvenes és a nyolcvanas évek tervszerű fejlesztésének eredményeként a tömegműanyagok közül PVC-ből, polipropilénből és újabban polietilénből is többet gyártunk, mint amennyit felhasznalunk, és a belföldi szükségletet meghaladó mennyiségeket külföldön értékesítjük, méghozzá jobbára konvertibilis elszámolású piacokon.

A Magyarországon termelt tömegműanyagok bizonyos hányadának külföldi értékesítése szükségszerű, hiszen gyártásuk csak nagy teljesítőképességű üzemekben gazdaságos. Ennek következményeképpen egy-egy új műanyagtermelő üzem

belépésével a termelés ugrásszerűen bővül, a fogyasztás viszont — a műanyagfeldolgozás és -felhasználás jellege miatt — nem ugrásszerűen, hanem folyamatosan növekszik (a termelés, a feldolgozás és a fogyasztás fejlődésének ez az eltérő jellege az 1. ábrán is megmutatkozik).

A teljesség kedvéért megemlítjük, hogy az "egyéb" csoportba sorolható műanyagok némelyikéből is gyártunk a belföldi szükségletet meghaladó mennyiségeket. Egyebek között Varion ioncserélő műgyantákat, telítetlen poliésztergyantát, epoxigyantát, lakkipari cellulóz-nitrátot értékesítünk külföldön, jobbára konvertibilis valutáért. Ezek mennyisége és értéke azonban jóval kisebb, mint a külföldön értékesített tömegműanyagoké, összességükben mégis kedvezően befolyásolják az ország külkereskedelmi mérlegét. Legtöbbjük gyártása, folyamatos gyártmány- és gyártásfejlesztése magyar kutató- és fejlesztőmunka eredménye. A szilikonok gyártmányfejlesztése terén gyümölcsöző együttműködés alakult ki a Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszéke és NSZK-beli cég között.

A tömegműanyagok közül polisztirolt jelenleg nem gyártunk Magyarországon. Figyelemre méltó, hogy jóllehet a sztírol homopolimerjei több mint fél évszázados ipari múlttal a polimerizálással gyártott legrégebbi hőre lágyuló műanyagok közé tartoznak, a polisztirolok csoportja a fejlett iparú országokban is megtartotta 10...12%-os részesedését a teljes műanyagfogyasztásból. Ennek oka, hogy a csoport a sztírol homo- és kopolimerjeinek egyre újabb változataival bővült, kiterjesztve a csoportba sorolt műanyagok felhasználási körét. A magyarországi polisztirolfogyasztásra minden bizonnyal kedvezően fog hatni, hogy 1988-ban megalakult a Dunamont magyar—olasz vegyesvállalat polisztirol gyártására.

A műszaki műanyagok jellemzése során megemlítettük, hogy általában drágábbak, mint a tömegműanyagok. Ebből következik, hogy ha a műanyagok fajta szerinti megoszlását értékük szerint (vagyis a tonnában kifejezett mennyiségük és árak szorzata alapján) vesszük figyelembe, akkor a műszaki műanyagok részesedése nagyobb, mint a tonnában kifejezett mennyiségük szerinti megoszlásban. Ennek szemléltetésére a 18. táblázaton föltüntettük a különféle műanyagok 1987. évi USA-beli belföldi árát is, tovább az annak alapján számított értéküket, valamint a tömeg szerinti megoszlás mellett az érték szerinti megoszlásukat. A műszaki műanyagok részesedése tömegük szerint 5,9...5,3%, értékük 12,9...12,2%. A táblázat adataiból számolva a tömegműanyagok átlagárára kg-onként 0,82 USD, a műszaki műanyagokéra 2,41 USD, az egyéb műanyagokéra 1,62 USD adódik; ha a műszaki műanyagok átlagárát az ABS és az SAN nélkül számítjuk ki, 3,38 USD/kg értéket kapunk. A táblázat adataiból azt a

következtetést is le lehet vonni, hogy a tömegműanyagok viszonylagos olcsóbságuk ellenére — sokoldalú felhasználhatóságukból adódó nagy mennyiségük miatt — az érték szerinti megoszlásban is a legnagyobb hányadot alkotják.

Azoknak a műanyagoknak a sorában, amelyek nem tartoznak sem a tömegműanyagok, sem a műszaki műanyagok közé, a poliuretánok felhasznált mennyisége kül- és belföldön egyaránt gyors ütemben növekszik, és számottevő szintre emelkedett. Ennek főként az a magyarázata, hogy kémiai összetételében, szerkezetében, tulajdonságaiban, megjelenési formájában nagyon sokféle termék (kemény és lágy hab, elasztomer, alaktartó és hajlékony idomdarab stb.) tartozik ebbe a csoportba. A magyar ipar jelenleg külföldi eredetű nyersanyagokból gyárt poliuretántermékeket; az importterheket csökkentette, hogy 1984-ben megalakult a Kemipur magyar—NSZK vegyesvállalat poliuretán-rendszerek előállítására, valamint bel- és külföldi értékesítésére. A poliuretán termékek szélesebb körű elterjedésére kedvezően fog hatni az egyik legfontosabb nyersanyaguk, az MDI (metán-difenil-diizocianát) gyártásának a megkezdése 1989-ben a Borsodi Vegyi Kombinátban.

A műanyagfelhasználás megoszlása a főbb alkalmazási területek között

Magyarország műanyagfelhasználásának alkalmazási területek szerinti megoszlásáról a Műanyagipari Kutató Intézet 1979 óta gyűjt évenként adatokat [4]. A más országokban is szokásos gyakorlat szerint az anyagmozgatásban és a csomagolásban használt műanyag termékek (csomagolófóliák, palackok, tartályok, ládák, rekeszek stb.) külön sorban szerepelnek, mert az adatszolgáltatási rendszerben nem állapítható meg egyértelműen, hogy azok milyen hányadát használják élelmiszeripari, gyógyszeripari, háztartás-vegyipari, kozmetikai, vegyipari, gépipari vagy más termékek csomagolására, tárolására, szállítására. Becslésszerűen a műanyag csomagolószereknek nagyjából a felét élelmiszeripari termékek csomagolására használják Magyarországon. Hasonlóképpen külön sorban szerepel a csövek és a csőszerelvények gyártására használt műanyagok mennyisége; nagyjából 80%-ukat az építőiparban, 20%-ukat a mezőgazdaságban használják fel, kis hányadukat a vegyiparban és más területeken.

A műanyagok legnagyobb hányadát (1980-ban kb. egynegyedét, 1985 óta folyamatosan növekvő részesedéssel nagyjából 30%-át) Magyarországon is csomagolásra és anyagmozgatásra használják (19. táblázat), mint általában más országokban is. A műanyag csomagolószerek — és a gyártásuk fejlesztésében az

elmúlt években Magyarországon elért eredmények — jelentősége talán az élelmiszeripari termékek csomagolásában a legszembetűnőbb egyebek között azért, mert műanyagok nélkül nem alakulhatott volna ki az önkiszolgáló boltok hálózata. Fontos tény, hogy a műanyagok meghosszabbítják az előrecsomagolt élelmiszerek minőségmegőrzésének és fogyaszthatóságának időtartamát. Az ország külkereskedelmi mérlegében közismerten jelentős élelmiszer-kivitel is elképzelhetetlen korszerű műanyag csomagolószerkezetek nélkül.

A mennyiségek szempontjából második legnagyobb műanyagfelhasználó az építőipar (csövekkel együtt közel 20%-os részesedéssel).

A nagyjából 8%-ot felhasználó erősáramú, híradástechnikai és mikroelektronikai ipar műanyagok nélkül el sem érhetné volna mai fejlettségi szintjét, hiszen a szigetelőanyagok napjainkban szinte kivétel nélkül műanyagok. Ezekben az iparokban a műanyagoknak szinte valamennyi fajtáját használják, igen változatos formában, szigorú minőségi követelményekkel.

A magyarországi körülmények között különösen jelentős a mezőgazdasági műanyagfelhasználás. A mezőgazdasági termelésben közvetlenül felhasznált műanyagipari termékek (elsősorban fóliák) az ország teljes műanyagfelhasználásának 5...6%-át alkotják; ha a mezőgazdaságban használt csövek és csőszerelvények, terménybetakarító ládák és egyéb műanyag termékek mennyiségét is figyelembe vesszük, a mezőgazdaság részesedése a 12%-ot is eléri. Ország-szerte elterjedtek a fóliaborítású termesztőlétesítmények, hozzájárulva a termesztők életkörülményeinek javításához, a fogyasztók számára pedig lehetővé téve, hogy ne csak bizonyos évszakokban, hanem egész évben friss zöldséghez juthassanak, ami úgy tíz-tizenöt évvel ezelőtt elképzelhetetlen volt.

A járműipar részesedése — elsősorban az Ikarus autóbuszaiba beépített, valamint külföldi személygépkocsi-gyártóknak szállított műanyag termékek révén — kb. 4,5%. Minthogy nem gyártunk személygépkocsit, úgy vélhetnénk, hogy ez az arány más országokhoz képest kicsi. Példaként megemlítjük, hogy az Amerikai Egyesült Államokban 1986-ban 7,5 millió személygépkocsit gyártottak, és ebben az iparban 756 kt — vagyis egy kocsihoz számítva kb. 100 kg — műanyagot használtak fel. Ez a mennyiség az USA teljes műanyagfogyasztásának 3,4%-a, és a járműipar egésze 5%-kal részesedik a fogyasztásból. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a személygépkocsi-gyártás kevéssé befolyásolja a műanyagipar mennyiségi növekedését. A minőségi fejlődésére mégis nagy hatással van főként azért, mert a gépkocsik üzemanyag-fogyasztásának csökkentésére az egyik járható út a tömegcsökkentés a közismerten kis sűrűségű műanyag alkatrészek használatának kiterjesztésével, a műanyagok alakadásának nagyfokú szabadsága pedig jól hasznosítható a gépkocsik

19. táblázat

A műanyagok felhasználásának százalékos megoszlása a főbb alkalmazási területek között Magyarországon

| Felhasználási terület | Év | PVC kemény | PVC lágy | Polietilén | | Poli-pro-pilén | Poli-sztirol, sztirol kopolimer | Egyéb hőre lágyuló műanyag | Hőre keményedő műanyag | Össze-sen |
|--|------|------------|----------|--------------|---------------|----------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------|-----------|
| | | | | kis sűrűségű | nagy sűrűségű | | | | | |
| Anyagmozgatás és csomagolás | 1980 | 9,5 | 3,3 | 62,6 | 74,0 | 48,0 | 22,3 | 8,8 | 0,4 | 25,0 |
| | 1985 | 20,9 | 5,4 | 70,1 | 68,8 | 51,5 | 23,4 | 2,1 | 0,5 | 29,1 |
| | 1986 | 20,0 | 4,9 | 74,0 | 75,0 | 52,7 | 22,5 | 2,3 | 0,4 | 30,2 |
| | 1987 | 21,5 | 4,8 | 74,6 | 69,9 | 46,1 | 25,2 | 4,9 | 0,4 | 30,9 |
| Építőipar | 1980 | 33,2 | 36,6 | 0,0 | 2,6 | 2,7 | 27,4 | 1,8 | 4,5 | 14,8 |
| | 1985 | 17,5 | 35,9 | 0,1 | 0,4 | 3,7 | 27,3 | 12,9 | 3,9 | 12,8 |
| | 1986 | 13,0 | 35,4 | 0,0 | 0,3 | 4,5 | 32,1 | 13,5 | 2,8 | 12,2 |
| | 1987 | 13,0 | 37,7 | 0,7 | 0,3 | 20,2 | 29,3 | 14,6 | 2,4 | 13,5 |
| Csövek, cső-szerelvények, csővezetékek | 1980 | 44,4 | 3,5 | 0,1 | 11,5 | 1,8 | 0,9 | 1,1 | 0,8 | 6,4 |
| | 1985 | 48,6 | 3,1 | 1,4 | 18,4 | 5,5 | — | 0,0 | 0,4 | 8,7 |
| | 1986 | 54,5 | 2,4 | 0,8 | 14,4 | 4,1 | 0,6 | 0,0 | 0,6 | 9,6 |
| | 1987 | 51,7 | 2,7 | 0,6 | 18,5 | 3,3 | 0,3 | 0,0 | 0,8 | 9,9 |
| Erősáramú és híradástechnikai alkalmazások | 1980 | 3,9 | 23,6 | 2,2 | 1,2 | 2,7 | 11,2 | 19,3 | 4,7 | 8,4 |
| | 1985 | 1,9 | 24,6 | 1,8 | 0,4 | 1,2 | 10,7 | 8,6 | 3,9 | 7,4 |
| | 1986 | 2,8 | 24,3 | 2,1 | 0,0 | 3,8 | 12,4 | 15,0 | 3,5 | 7,9 |
| | 1987 | 2,6 | 22,9 | 3,0 | 0,0 | 4,7 | 11,7 | 13,8 | 3,4 | 7,3 |
| Mezőgazdaság | 1980 | — | 0,8 | 21,7 | 0,1 | 9,5 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 5,7 |
| | 1985 | 0,2 | 0,7 | 22,1 | 2,2 | 10,7 | 0,7 | 0,0 | 2,1 | 6,3 |
| | 1986 | 0,3 | 0,3 | 20,9 | 1,4 | 10,4 | 0,6 | 0,0 | 1,7 | 5,8 |
| | 1987 | 0,1 | 0,5 | 18,1 | 1,4 | 6,3 | 0,6 | 0,0 | 1,8 | 5,0 |
| Járműipar | 1980 | 0,0 | 4,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,7 | 24,6 | 12,2 | 4,5 |
| | 1985 | 0,4 | 5,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 4,2 | 3,6 | 12,0 | 4,1 |
| | 1986 | 0,0 | 8,2 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 1,6 | 3,0 | 12,8 | 4,5 |
| | 1987 | 0,1 | 10,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 2,5 | 4,1 | 12,2 | 4,6 |
| Ruházati és cipőipar | 1980 | 0,0 | 6,6 | 0,8 | 1,1 | 1,4 | 3,9 | 19,3 | 4,2 | 3,4 |
| | 1985 | — | 10,1 | 0,5 | 1,1 | 1,0 | 1,6 | 23,6 | 3,1 | 3,8 |
| | 1986 | — | 4,8 | 0,4 | 1,0 | 0,9 | 1,3 | 21,8 | 3,4 | 2,6 |
| | 1987 | — | 4,9 | 0,0 | 0,0 | 0,8 | 0,9 | 26,8 | 3,1 | 2,4 |
| Háztartási, egészségügyi, közszükségleti cikkek, díszmű-árak | 1980 | 1,1 | 10,1 | 0,4 | 4,4 | 8,6 | 7,4 | 10,5 | 0,7 | 4,1 |
| | 1985 | 4,1 | 2,2 | 0,3 | 4,0 | 8,2 | 5,8 | 1,4 | 0,3 | 2,6 |
| | 1986 | 4,1 | 0,6 | 0,7 | 3,4 | 7,3 | 6,3 | 2,3 | 0,3 | 2,3 |
| | 1987 | 5,4 | 0,9 | 0,7 | 2,3 | 8,0 | 6,6 | 2,4 | 0,2 | 2,6 |
| Bútoripar | 1980 | 3,4 | 1,4 | 0,0 | 0,3 | 1,4 | 1,4 | 1,8 | 8,6 | 3,0 |
| | 1985 | 2,4 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,7 | 0,7 | 4,6 | 1,5 |
| | 1986 | 2,3 | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,6 | 0,7 | 4,5 | 1,7 |
| | 1987 | 3,6 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 11,7 | 3,4 |
| Háztartási villamosgépek, készülékek | 1980 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 1,4 | 13,4 | 0,0 | 2,2 | 1,9 |
| | 1985 | 0,4 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | 1,5 | 12,3 | 0,7 | 3,8 | 2,1 |
| | 1986 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 1,7 | 12,1 | 1,5 | 3,9 | 2,0 |
| | 1987 | 0,3 | 0,4 | 0,1 | 0,0 | 1,2 | 12,0 | 0,8 | 4,0 | 1,9 |

19. táblázat folytatása

| Felhasználási terület | Év | PVC kemény | PVC lágy | Polietilén | | Poli-pro-pilén | Poli-sztirol, sztirol kopolimer | Egyéb hőre lágyuló műanyag | Hőre keményedő műanyag | Összesen |
|-----------------------|------|------------|----------|------------|---------------|----------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------|----------|
| | | | | kis | nagy sűrűségű | | | | | |
| Gépipar | 1980 | 0,5 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 1,4 | 2,9 | 7,1 | 0,8 | 0,7 |
| | 1985 | 1,1 | 0,0 | 0,0 | 0,4 | 3,0 | 3,6 | 3,6 | 1,5 | 1,1 |
| | 1986 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 0,2 | 3,5 | 3,0 | 1,3 | 0,7 |
| | 1987 | 0,0 | 0,0 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 3,8 | 4,1 | 1,1 | 0,8 |
| Sport- és játékszerek | 1980 | — | 0,0 | 0,3 | 2,6 | 0,8 | 2,2 | 0,0 | 0,7 | 0,6 |
| | 1985 | 0,0 | 2,2 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 2,9 | 0,0 | 0,1 | 0,8 |
| | 1986 | 0,0 | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,7 | 1,6 | 0,0 | 0,1 | 0,4 |
| | 1987 | 0,0 | 0,6 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 0,3 |
| Egyéb | 1980 | 3,7 | 9,1 | 11,7 | 2,0 | 20,3 | 5,3 | 5,7 | 60,1 | 21,5 |
| | 1985 | 2,5 | 9,4 | 3,1 | 3,9 | 12,8 | 6,8 | 42,8 | 63,8 | 19,7 |
| | 1986 | 2,4 | 16,5 | 0,6 | 3,9 | 13,5 | 4,8 | 36,9 | 64,7 | 20,1 |
| | 1987 | 1,7 | 12,9 | 1,3 | 7,0 | 8,0 | 5,2 | 27,7 | 58,9 | 17,4 |
| Összesen | 1980 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | 1985 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | 1986 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| | 1987 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Forrás: A Műanyagipari Kutató Intézet adataira.

légellenállásának csökkentésére (légterelő, ütköző, karosszériaelemek műanyagból). Ezek a lehetőségek külföldön a műanyaggyártókat, a feldolgozókat és a feldolgozógép-gyártókat a gépkocsiipar különleges követelményeit kielégítő, újabb — vagy módosított — anyagok, eljárások, gépek kidolgozására ösztönzik. Az itt elért eredmények előbb-utóbb a gépkocsigyártáson kívüli területeken is elterjednek. Csupán példaként említjük a reaktív fröccsöntést (Reaction Injection Moulding, RIM-eljárás) és az erősített termékek reaktív fröccsöntését (Reinforced Reaction Injection Moulding, RRIM-eljárás). Habár jelenleg Magyarországon nem gyártanak személygépkocsit, műanyagiparunk (Graboplast, Pest Megyei Műanyagipari Vállalat, Borsodi Vegyi Kombinát stb.) egyre több terméket gyárt külföldi gépkocsigyártók részére, ami egyebek között azért is előnyös, mert a személygépkocsi-gyártás esetleges magyarországi kialakításába a műanyagipar kellően felkészülve be tud kapcsolódni.

Kölcsönhatások a műanyagipar és a műanyagfelhasználó ágazatok fejlődésében

Korunk technikai haladásának egyik jellegzetessége a műanyagipar és a műanyagokat felhasználó ágazatok fejlődésében megnyilvánuló sokoldalú köl-

csönhatás. Lényeges a hatás kölcsönössége, hiszen az új alkalmazási lehetőségek fejlesztésre ösztönzik a műanyagipart, a műanyagipar újdonságai pedig új lehetőségeket tárnak fel a felhasználó ágazatok számára. A műanyagiparral kölcsönhatásban fejlődő ágazatok között vannak olyan különlegesek, mint a repüléstechnika és az űrhajózás, vannak olyan dinamikusan fejlődők, mint a mikroelektronika, és vannak olyan mindennapiak is, mint a csomagolás.

A sokoldalú kölcsönhatás eredményeként nemcsak új anyagok, hanem egész anyagcsoportok jelennek meg az iparban, mint például az elmúlt évek során a hőre lágyuló kaucsukok. Ezek hőre lágyuló műanyagként, tehát termelékeny módszerekkel dolgozhatók föl, és a használati körülmények között gumyszerűen rugalmas tárgyak gazdaságos gyártására alkalmasak, a vulkanizálási műveletek elmaradásával költségmegtakarítást téve lehetővé.

Kialakulóban lévő, új anyagcsoport a szénszállal vagy más új erősítőanyaggal társított, nagy szilárdságú anyagok (idegen eredetű kifejezéssel kompozitok) csoportja. Állandóan bővül a többféle polimer keverékeinek, ötvözeteinek (blendek, kompozíciók) csoportja. Az új anyagok megalkotásának szinte kimeríthetetlen lehetőségeit kínálja a már ismert polimerek tulajdonságainak tudatos módosítása adalék- és segédanyagokkal, erősítő-, töltőanyagokkal. Nem hagyhatjuk említés nélkül azokat az újabb polimereket sem, amelyek pl. villamos vezetékkel, piezoelektromos vagy más különleges tulajdonságokkal tűnnek ki, és tesznek lehetővé merőben új műszaki megoldásokat.

Az említett példák többségében megnyilvánul korunk műszaki haladásának egyik jellegzetessége, nevezetesen a törekvés bizonyos műszaki feladatoknak — vagy általánosabb kifejezéssel társadalmi célokra — minél kevesebb anyag felhasználásával való megoldására. A fejlődésnek ez az irányzata nemcsak az új anyagok megalkotásában, hanem a műanyagfeldolgozó eljárásokkal gyártott újabb — vagy továbbfejlesztett — termékekben is érvényre jut. Néhány példa: a lineáris polietilénből gyártott termékek csökkentett falvastagsága; több-rétegű csomagolófóliák vastagságának csökkentése a korábbiaknál hatékonyabb gázzáró réteg használatával; a mezőgazdaságban igen kis (pl. 8 g/m^2) fajlagos tömegű hálószerű termékek és nemszőtt kelmék használata növénytakarásra; hangrögzítés és hangvisszaadás, adattárolás polikarbonátból gyártott, rendkívül nagy információsűrűségű kompakt lemezen stb.

Mindennek következménye, hogy a műanyagok egyre bővülő felhasználásának műszaki, gazdasági és általában társadalmi hatásai sokkal jelentősebbek, mint fogyasztásuknak tonnákban kifejezett növekedése. Ezt az irányzatot erősíti az a tény is, hogy kül- és belföldön egyaránt növekszik a különféle

eredetű műanyag hulladékok másodlagos nyersanyagként újrahasznosított és a műanyagfogyasztási statisztikai adatokban nem megmutató mennyisége.

Az újdonságok megalkotása föltételezi a makromolekulájú anyagok képződési reakcióinak, szerkezetének, a szerkezetük és tulajdonságaik közötti összefüggéseknek az egyre mélyebb megismerését és az új felismerések hasznosítását.

A szerzők köszönetüket fejezik ki a műanyagipari vállalatoknak és intézményeknek több évtizedes gondos adatszolgáltató tevékenységükért és az adatok értékelésében nyújtott segítségükért, valamint Nagy Imréné vegyésztechnikusnak az adatok gyűjtésében, rendszerezésében és nyilvántartásában végzett hozzáértő munkájáért.

Összefoglalás

A szerkezeti anyagok felhasználásában világszerte folytatódik a műanyagok részarányának a növekedése. A műanyagtermelő országok köre bővül, ennek hatására a termelés földrajzi eloszlása módosul ugyan, a legnagyobb gyártók (az USA, a nyugat-európai országok és Japán) 50-60%-os részaránya a termelésből ennek ellenére csak lassan csökken. A világszerte megfigyelhető irányzatok Magyarországon is érvényesülnek: az utóbbi másfél évtizedben a műanyagtermelés nagyjából megtízszereződött, a felhasználás csaknem négyszeresére nőtt, a műanyagok és műanyag termékek külkereskedelmi mérlege kedvező irányban módosult. A műszaki műanyagok felhasználásának az átlagosnál gyorsabb ütemű növekedése ellenére a teljes műanyagfogyasztás túlnyomó hányadát Magyarországon is, külföldön is a poliolefinok, a PVC és a polisztirol képezi. Lassan változik a felhasználás szerkezete is: a csomagolóstechnika, az építőipar, a villamos és elektronikai ipar, ill. a mezőgazdaság és a járműipar a legfontosabb piacok. A műanyagok jövője a továbbiakban is kedvezőnek tűnik, bár pl. a környezetvédelem érdekében számos feladat megoldásra vár.

Summary

The proportion of plastics in the consumption of constructional materials is steadily increasing all over the world. The number of plastics-producing countries increases but, in spite of the fact that the geographical distribution of plastics production is changing, the participation of the most important plastics producing countries is diminishing very slowly. The world-wide trends in the development of plastics industry can be observed also in Hungary. In the last fifteen years, the production of plastics multiplied ten-fold and the consumption of plastics have been quadrupled. The balance of foreign trade with plastics and plastics products have changed in favourable direction. The consumption of the relatively new engineering plastics increases more rapidly than the average growing rate of plastics consumption but its biggest proportion includes polyolefins, PVC and polystyrene both in Hungary and in other countries. The structure of the use of plastics changes slowly, too. The most important markets for plastics products are the packaging, the building industry, the electrical and electronical industry, the agriculture and the transportation. The future of the plastics also appears favourable but there are many problems to solve e.g. in connection with the environmental protection.

Irodalom

1. **Maczkásy H.:** A makromolekulájú anyagok tudományának és iparának fejlődése. Kémiai Közlemények, 45, 477—506. 1976.
2. **Maczkásy H., Szabó F.:** A műanyagipar fejlődési irányzatai. Műanyag és Gumi, 18/6, 157—167. 1981.
3. **Szabó F.:** A világ műanyagipara. Magyar Alumínium, 23/11—12, 419—424. 1986.
4. Magyarország műanyagipara 1973-ban. Műanyagipari Műszaki és Gazdasági Tájékoztató. Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest, 1974. A kiadvány hasonló címmel, változó évszámmal évenként jelenik meg.
5. **Szekér Gyula:** A kemizálás és a magyar vegyipar. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985. 98.

REAKTIVITÁSI ELMÉLETEK

TÜDŐS FERENC
az MTA rendes tagja

(ELTE Kémiai Technológia Tanszék; MTA Központi Kémiai Kutató Intézete)

Bár a kémiai reakciók nagy többsége bimolekulás és ezért lejátszódásuk sebességét a résztvevő két molekula tulajdonságai együttesen határozzák meg, a kémikusok a reakcióképesség fogalmát mégis az egyes molekulákhoz próbálják hozzárendelni és ilyen értelemben szokás — kissé pontatlanul — az egyes vegyületek kisebb vagy nagyobb reakcióképességéről értekezni.

Más a helyzet akkor, ha olyan reakciósorozatokról van szó, amelyekben csak az egyik partner szerkezetét változtatjuk módszeresen, a másik partnert pedig állandónak választjuk. Ilyen esetekben a reakcióképesség egzakt mérőszámaként a reakció sebességi állandóját fogadhatjuk el, amely az adott reakciósorozatban az egyes molekulák relatív reakcióképességének kvantitatív mérésére, ill. azok egymás közti összehasonlítására alkalmas.

Ilyen célú vizsgálatokhoz modell-reakciónak a gyökös polimerizáció — bizonyos feltételek teljesülése esetén — par excellence alkalmas. Miután az organikus szabad gyökök elektromos töltés tekintetében — legalábbis jó közelítéssel — neutrálisak, így ezek reakcióinak sebességét számos tényező (pl. polaritás, ion-erősség) nem vagy alig befolyásolja, az ilyen reakciók mérésével meghatározott reakcióképességi adatok könnyen általánosíthatók, ill. elméleti tárgyaláshoz is alkalmasabb bázist képeznek, mint az ionos reakciók hasonló adatai.

Az eddigi gyakorlatban e célra három elemi reakciók bizonyult különösen alkalmasnak.

1. A láncátadási reakció, amelyet sematikusán a következőképpen adhatunk meg:

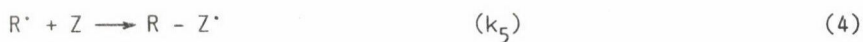


A képződő polimer polimerizációs fokából, megfelelő módszerekkel az ún. láncátviteli állandó határozható meg:

$$C_S = k_{3,s}/k_2, \quad (3)$$

amely tulajdonképpen a láncnövekedési reakció sebességéhez viszonyított relatív reakcióképességet jelent (jelöléseket ld. pl. [1], [2]).

2. Az inhibíciós elemi reakció, amely addíciós mechanizmus esetén a következőképpen írható fel:



és



Inhibíciókinetikai vizsgálatokból igen egyszerű módszerekkel a k_5/k_2 hányados számítható, amely más, mint az inhibitor relatív reakcióképessége.

3. A legtöbb reakcióképességi adattal a kopolimerizációs vizsgálatok során meghatározható reaktivitási hányadosok (más kifejezéssel: a kopolimerizációs állandók) tekintetében rendelkezünk. A máig publikált rendszerek száma kb. 10 000-re tehető.

A kopolimerizációban, kétkomponensű rendszerben 4 láncnövekedési reakcióval kell számolnunk:



A kopolimerizációs állandók definíciója a következő:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (10)$$

és

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (11)$$

Szigorúan véve az r -értékek reciproka tekinthető relatív reakcióképességnek.

A Q-e séma

A kopolimerizációs vizsgálatok során felhalmozódott óriási adatbázis már régóta csábítja a kutatókat a reakcióképesség elméleti tárgyalására. Az el-

ső, meglepően sikeres próbálkozás Alfrey és Price [11] nevéhez fűződik, akik 1947-ben kidolgozták az ún. Q-e sémát. Feltételezésük szerint a következő gyökös reakció:



sebességi állandója a következő kifejezéssel adható meg:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j), \quad (13)$$

ahol P_i , ill. Q_j az i -edik gyök, ill. a j -edik monomer "általános gyökös reakcióképessége", e_i , ill. e_j pedig a megfelelő polaritási tényezők. (13) alapján a kopolimerizációs állandókra a következő kifejezéseket kapjuk:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (14)$$

és

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (15)$$

Figyelemre méltó, hogy a relatív reakcióképességek képletéből a gyökökre jellemző P_1 , ill. P_2 tényező kiesik.

A Q-e séma tehát 3 paraméter (P , Q és e), pontosabban: reaktivitási inkrementum segítségével lehetővé teszi az egyes monomerek reakcióképességének kvantitatív leírását. A gyakorlatban azonban ez korántsem ilyen problémamentes. Miután r kifejezésében P már nem szerepel, a séma gyakorlatilag kétparaméteresre redukálódik.

Az eredeti Q-e séma szerint az e értékek meghatározása az

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \quad (16)$$

összefüggés alapján történik, miután a szorzat képzésével a Q értékek kiesnek. A meghatározás módja a következő:

$$\ln\left(\frac{1}{r_1 r_2}\right) = (e_1 - e_2)^2 \quad (17)$$

ill.

$$e_1 - e_2 = \pm \sqrt{\ln\left(\frac{1}{r_1 r_2}\right)} \quad (18)$$

Jól látható, hogy a (18) egyenletnek két, matematikailag egyenértékű gyöke van. Fizikailag ez azt jelenti, hogy a (16) egyenletben csak a két monomer, ill. gyök polaritásának a különbsége és nem az eltérés iránya a mérvadó.

A gyakorlatban úgy szokás eljárni, hogy a kémiai tapasztalatok alapján, azaz intuitíve (végső soron: önkéntesen) választják meg az előjelet. Ez a szelekció nyilvánvalóan csak akkor végezhető el, ha az e értékeknek eleve meghatározott fizikai jelentést tulajdonítunk, pl. valamiféle polaritási skálán való elhelyezkedést tételezünk fel. Ez viszont azzal egyenértékű, hogy az e érték meghatározásába ab ovo valamilyen külső (kopolimerizációtól független) információt csempészünk be.

A Q-e séma további korlátjának tekinthetjük azt is, hogy a (16) egyenlet szerint az $r_1 r_2$ szorzat maximális értéke 1 lehet:

$$r_1 r_2 \leq 1 \quad (19)$$

Valójában azonban, ez nem komolyabb korlát. A KT-egyenlettel végzett kritikai átértékelések során nyert megbízható adatok nem mutatnak ki szignifikáns eltérést sztírol [3] és metil-metakrilát polimerizációjánál (ld. 1. táblázat). A kationos kopolimerizáció vizsgálata során [4, 5] több esetben $r_1 r_2 > 1$ értéket kaptunk, az eltérések szignifikanciája azonban a [4, 5]-ben közölt adatok esetén jelenleg nem ellenőrizhető, miután Δr_1 és Δr_2 értéke nem áll rendelkezésre. Általános esetben ezek kiszámíthatók [6], ill. belőlük $\Delta(r_1 r_2)$ a következő módon kapható meg:

$$\Delta(r_1 r_2) = r_2 \Delta r_1 + r_1 \Delta r_2 \quad (20)$$

Három monomer kopolimerizációs viselkedését, mint arra Ham [7] felhívta a figyelmet, a H értékkel jellemezhetjük:

$$H = \frac{r_{12} r_{23} r_{31}}{r_{21} r_{13} r_{32}} \quad (21)$$

A Q-e séma további fogyatékoságának tekintik azt, hogy H-ra a következő értéket adja:

$$H = 1 \quad (22)$$

Ham számításai szerint a kísérleti adatok ettől általában jelentős mértékű eltérést mutatnak. Miután azonban a hibák figyelembevételére nem került sor, az eltérések szignifikanciája nem ítélni meg.

Q és e számszerű értékének a meghatározásánál a sztírolt választották összehasonlítási alapnak, és a sztírol jellemzésére önkényesen $Q = 1$ és $e = -0,8$ értéket vettek fel. A többi monomer Q és e értékét ezek segítségével páronként számolják. Elvileg azonban nincs szükség ilyen önkényes elem-

1. táblázat

Az M_1 monomerként sztirolt tartalmazó kétkomponensű rendszerek r_1r_2 szorzatai és konfidencia intervallumai $\Delta(r_1r_2)$, azokban az esetekben, ahol $r_1r_2 > 1$ (az r_1 értékeket és a megfelelő Δr_1 értékeket [3]-ból vettük)

| A [3] hiv. 1. táblázatának sorszámai | Monomerrendszer M_2 : | r_1r_2 | $\Delta(r_1r_2)$ |
|--------------------------------------|--|----------|------------------|
| 5 | p-acetoxiszirol | 1,0987 | 0,0796 |
| 6 | p-acetoxiszirol | 1,0804 | 0,1026 |
| 13 | akrilamid | 7,0498 | 10,1271 |
| 186 | m-dietilaminoetilszirol | 1,4508 | 0,6421 |
| 200 | N-1,1-dimetil-butyl akrilamid | 1,1880 | 0,2665 |
| 208 | N-1,1-dimetil-pentil akrilamid | 1,3959 | 0,3721 |
| 261 | formaldehid-S-vinil-S-fenil-merkaptol | 1,3959 | 0,3721 |
| 262 | formaldehid-S-vinil-S-i-propil-perkaptol | 1,0368 | 1,3211 |
| 339 | 3-metoxiszirol | 1,1515 | 0,7056 |
| 348 | 3-metoxiszirol | 1,1515 | 0,7056 |
| 421 | N-metil-3-vinil-karbazol | 1,0319 | 0,2014 |
| 497 | n-propil-metil-ke-ton | 1,4134 | 1,8884 |
| 511 | i-propil-szirol | 1,0825 | 6,1343 |
| 514 | d ₆ -szirol | 1,0766 | 0,1808 |
| 540 ^a | vinil-acetát | 3,43 | 2,4610 |
| 576 | 2-vinil-1,3-dioxolán | 1,7070 | 2,9472 |
| 596 | vinil-merkaptán-benzimidazol | 4,0343 | 4,7521 |
| 13 ^b | 3,3-Cl-Me-oxetán-β-propiolakton/BF ₃ , Et ₂ O/MeCl ₂ /0 ^o rendszer | 1,945 | 4,668 |
| 28 ^b | 1,3,6-trioxokán/vinil-klór-etiléter/BF ₃ , MeCl ₂ /-78 ^o C rendszer | 1,8352 | 0,7044 |
| 29 ^b | β-propiolakton/γ-butirolakton/Al Et ₃ aq/MeCl ₂ /0 ^o rendszer | 3,062 | 9,761 |

^a Inhibíció.

^b Az [5] citátum II. táblázatának sorszámai, kationos kopolimerizáció.

bevitelére, mert megfelelő számú monomerből képzett rendszer kopolimerizációs paramétereiből független módon kiszámíthatók a \underline{Q} és \underline{e} értékek, a következő gondolatmenet alapján.

Ha minden monomer 2 paraméterrel (Q_i, e_i) jellemezhető, akkor n monomerből álló rendszerben 2n paramétert kell meghatározunk. Másrészről n számú monomerből $\frac{n(n-1)}{2}$ kopolimerizációs rendszer képezhető, ill. n(n-1) reaktivitási hányados határozható meg. Ha

$$2n = n(n-1) \quad (23)$$

azaz

$$n = 3, \quad (24)$$

akkor minden monomerhármásban kellő számú kísérleti adat áll rendelkezésre a paraméterek meghatározásához. Ez az út azonban természetesen csak akkor lenne járható, ha a kísérleti adatok matematikai pontosságúak lennének. A valóságban azonban a kísérleti adatok mindig kisebb-nagyobb hibával terheltek, ezért oly módon kell eljárni, hogy a számításba vett monomerek körét szélesíteni kell, azaz

$$n > 3. \quad (25)$$

Ebben az esetben a rendszer matematikailag túlhatározott, és ezért a paramétereket megfelelő statisztikai módszerrel kell számítógépi úton kiszámítani pl. a hibanégyszetek összegének a minimalizálása útján. Megjegyzendő, hogy e módszer alkalmazásánál is problémát jelent az előjelválasztás előbbieken tárgyalt bizonytalansága.

A Q-e-e* séma

A Q-e séma kidolgozása után hamarosan világossá vált, hogy a monomer és a belőle képződő gyök \underline{e} értékeinek azonosságát feltételezni olyan szigorú megkötést jelent, amely fizikailag egzaktul nem alapozható meg. A séma továbbfejlesztésére kézenfekvően adódik a monomer, ill. a belőle képződő gyök \underline{e} értékének megkülönböztetése, ami oly módon tehető meg, hogy a gyökökre egy külön e^* paramétert vezetünk be:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i^* e_j), \quad (26)$$

ahol az i index a gyököt, a j pedig a monomert jelöli. Ebben a rendszerben minden egyes monomer jellemzésére 4 független paraméter szükséges, amelyek közül azonban egy (P_i) kopolimerizációs vizsgálatoknál (ill. relatív reaktivitások vizsgálatánál) ugyanúgy kiesik, mint az egyszerű Q-e sémában, azaz a probléma 3 paraméteresre redukálódik. Az elmélet a továbbiakban a következő fontosabb összefüggéseket szolgáltatja a kopolimerizációhoz:

$$r_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j} = \exp[-e_i^*(e_i - e_j)] \quad (27)$$

ill.

$$r_{ij} r_{ji} = \exp[-(e_i^* - e_j^*)(e_i - e_j)] \quad (28)$$

Ez, mint az összehasonlítás a (16) összefüggéssel mutatja, nincs korlátozva a (19) egyenlőtlenséggel; ha ugyanis

$$(e_i^* - e_j^*)(e_i - e_j) < 0, \quad (29)$$

akkor

$$r_{ij}r_{ji} > 1. \quad (30)$$

A (29) egyenlet akkor teljesül, ha az e értékek sorrendje a gyökökben a monomerekhez képest megfordul. Hasonlóan, a hármas rendszerekre vonatkozó H érték a Q-e- e^* séma szerint a következőképpen adható meg:

$$H = \exp[e_1^*(e_2 - e_3) + e_2^*(e_3 - e_1) + e_3^*(e_1 - e_2)]. \quad (31)$$

Ha mindegyik $e_i^* = e_i$, akkor a $H = 1$ érték adódik, az eredeti Q-e sémának megfelelően.

Ha minden monomer 3 paraméterrel (Q_i, e_i, e_i^*) jellemezhető, akkor n monomerből álló rendszerben $3n$ paramétert kell meghatározunk. Ugyanakkor $n(n-1)$ reaktivitási hányados határozható meg, ily módon

$$3n = n(n-1), \quad (32)$$

azaz

$$n = 4 \quad (33)$$

monomernégyes esetén áll kellő számú kísérleti adat rendelkezésre. A Q-e sémaival kifejtett megfontolás szerint a valóságban

$$n > 4$$

számú monomer bevonására van szükség a számításhoz. Több monomer (5-7) bevonásával megkíséreltük ilyen számítások elvégzését, a szimplex paraméterbecslési módszer felhasználásával. Azt tapasztaltuk, hogy a kapott paraméterértékek erős függést mutattak a számításhoz felhasznált kiindulási paraméter értékektől, jóllehet az egyes számításoknál gyakorlatilag azonos hibanégyzet-minimumot kaptunk. Ez valószínűleg annak a következménye, hogy a hibafelület számos minimumot tartalmaz, amelyek közül több páronként azonos mélységű [a (18) egyenlettel kapcsolatban tárgyalt előjel-definiálatlanság miatt].

Mind ezek alapján úgy tűnik, hogy az előjel bizonytalanság feloldásához szükség van arra, hogy a priori fizikai tartalmat rendeljünk az e és e^* értékekhez.

Ellenőrző számításaink szerint a (30) egyenlőtlenség kísérletileg nem teljesedik; ez azzal egyenértékű, hogy az e értékek sorrendje a gyökökben nem fordul meg a monomerekhez képest. (Ez a megállapítás ionos kopolimerizációra jelenleg még nem terjeszthető ki!) Az e és e^* értékek között monoton függvénykapcsolatnak kell tehát fennállnia. Ennek egyik lehetséges (leg-egyszerűbb) formája az

$$e_i^* = a + be_i \quad (34)$$

lineáris összefüggés. Ha (34) teljesül, akkor (28)-ból az

$$r_{ij}r_{ji} = \exp[-b(e_i - e_j)^2] \quad (35)$$

összefüggés adódik, melynek maximális értéke a (19)-nek megfelelően 1. Hasonlóan, (31) átrendezett alakján

$$H = \exp[-(e_1^* - e_2^*)e_3 - (e_3^* - e_1^*)e_2 - (e_2^* - e_3^*)e_1] \quad (36)$$

(34) felhasználásával belátható, hogy H értéke a (22)-nek megfelelően 1. A kérdés azonban további alapos kísérleti vizsgálatot igényel, megfelelő pontosságú adatokra és hibaszámításra alapozva.

További megfontolásaink szempontjából célszerű megvizsgálni a reaktivitási sémák matematikai alaptulajdonságait. A reakcióképesség mérőszámának tekintsük a sebességi állandó logaritmusát, amelyre a Q-e-e* séma a következő kifejezést adja:

$$\ln k_{ij} = \ln P_i + \ln Q_j - e_i^* e_j \quad (37)$$

A felírási módból nyilvánvaló, hogy az egyenlet első két tagja a megfelelő reaktivitási inkrementumok összege (additív tagok), a harmadik pedig további inkrementumok szorzata (multiplikatív tagok). A 2 additív tag kielégítő leírást ad, mert valamennyi additív reaktivitási tényező összevonható 2, a monomer, ill. a gyök reaktivitását jellemző taggá. Nem zárható ki azonban, hogy a (37) egyenletben a reaktivitás pontosabb leírására további szorzatókat is figyelembe kell venni, vagyis további multiplikatív inkrementumok bevezetésére is szükség lehet:

$$\ln k_{ij} = \ln P_i + \log Q_j - e_i^* e_j \pm A_i^* A_j \pm B_i^* B_j \pm \dots \quad (38)$$

Az inkrementumrendszer ily irányú kiterjesztésével azonban jelenleg nem indokolt foglalkozni, miután a rendelkezésünkre álló kísérleti adatok pontossága mérsékelt.

Egyéb reaktivitási sémák

Az inkrementumok matematikai tulajdonságainak ismerete fontos az egyéb reakcióképességi sémák megértéséhez. Például a Jenkins-féle "reactivity pattern" [8] alapegyenlete a következő:

$$\log k_{ij} = \log k_{i,T} + \beta_j + \sigma_i \alpha_j \quad (39)$$

Jól látható, hogy (39) első 2 tagja reprezentálja az additív, a harmadik pedig a multiplikatív inkrementumokat. (37) és (39) egybevetésével az egyes tagok egymásnak megfeleltethetők:

$$P_i = k_{i,T} \quad (40)$$

$$Q_j = 10^{\beta_j} \quad (41)$$

$$e_i^* e_j = \sigma_i \alpha_j (-\ln 10) \quad (42)$$

Jenkins belső korrelációkat is felismert, egyrészt az α érték és az ugyanabból a monomerből képződött gyök σ értéke között:

$$\alpha_i = -5,3\sigma_i, \quad (43)$$

másrészt az ugyanahhoz a monomerhez tartozó α és e érték között:

$$e_j = -0,8 - 0,64\alpha_j. \quad (44)$$

Ezek a — még további ellenőrzést igénylő — korrelációk is arra mutatnak, hogy — mint azt a (34) egyenlet diskussziója kapcsán már említettük — e és e^* között monoton függvénykapcsolatnak kell fennállnia.

Az irodalomban ismeretes néhány további próbálkozás is a reaktivitások értelmezésére, pl. Bagdaszárján [9], valamint Hoyland [10] a polaritási tényező számításba vételére bizonyos elektronegativitási értékek felhasználásával kísérletezett.

Hoyland a következő formában írja fel a k_{ij} sebességi állandót:

$$\log k_{ij} = -L_j + |x_i - x_j| + \text{const.}, \quad (45)$$

ahol L_j a monomerek relatív lokalizációs energiája, x_i , ill. x_j a gyök, ill. monomer elektronegativitása. A skálák kiindulási pontjának rögzítésére önkényesen feltételezte, hogy a sztírol monomer L értéke és a sztírol gyök x értéke zérus. Sémájának alap gondolata nyilvánvalóan az, hogy a (44)-ben szereplő energiát reprezentáló, de dimenziómentes tagok (L és x) az aktiválási energia részét képezik. Közülük a lokalizációs energia növeli, az elektronegativitás-különbség (abszolút értéke!) pedig csökkenti az aktiválási energiát. Bevezetve az abszolút érték kiküszöbölésére a

$$|x_{Ri} - x_{Mj}| = (\epsilon_i^* - \epsilon_j)^2 \quad (46)$$

összefüggést, a (45) kifejezés a következőképpen alakítható át:

$$\log k_{ij} = -L_j + (\epsilon_i^* - \epsilon_j)^2 + \text{const.} \quad (47)$$

A négyzetre emelést elvégezve:

$$\log k_{ij} = \text{const.} + \epsilon_i^{*2} + \epsilon_j^2 - L_j - 2\epsilon_i^* \epsilon_j. \quad (48)$$

A Q-e-e^{*} séma megfelelő (37) egyenletével összehasonlítva akkor kapunk teljes egyezést, ha a következő megfeleltetést végezzük el:

$$\left| \begin{array}{l} \ln P_i = (\epsilon_i^{*2} + \text{const.}) \ln 10 \end{array} \right. \quad (49)$$

$$\left| \begin{array}{l} \ln Q_j = (\epsilon_j^a - L_j) \ln 10 \end{array} \right. \quad (50)$$

$$\left| \begin{array}{l} e_i^* e_j = \epsilon_i^* \epsilon_j \cdot 2 \ln 10 \end{array} \right. \quad (51)$$

Hoyland (45) egyenlete tehát csak látszólag tartalmaz kizárólag additív tagokat. A részletesebb vizsgálat azt mutatja, hogy ez a látszat az abszolút érték használatából adódik, valójában az egyenlet ugyanolyan multiplikatív tagot (51) tartalmaz, mint a Q-e-e^{*} séma. (Megjegyzendő, hogy a [8] közlemény az abszolút érték jel helyett szögletes zárójelet használ, ami hibás eredményre vezet.)

Az a körülmény, hogy Hoyland [10] a kísérleti adatok jobb leírását érte el, mint a Q-e séma, teljesen törvényszerű, hiszen a számításaiban felhasznált inkrementumok számát monomerként ő is kettőről háromra növelte. Reaktivitási egyenlete matematikailag identikus a Q-e-e^{*} sémával, így annak teljesítőképessége is azonos kell legyen.

A reaktivitási problémák további vizsgálata egy megfelelő adatbázisra támaszkodva a munka folytatását képezheti.

Jelen előadásomban azokról az elsődleges eredményekről számoltam be, amelyeket egy MTA/DFG keretei között folyó együttműködésben az MTA KKKI-ban (Tüdős F., Kelen T.), ill. a darmstadti Deutsches Kunststoffinstitutban (D. Braun) értünk el. A támogatásért őszinte köszönet illeti a DFG-t és az MTA-t.

Összefoglalás

Szerző a reaktivitási elméletek összehasonlító értékelését nyújtja a szakirodalomban használt kopolimerizációs sémák analizisével.

Summary

The author gives a comparative appraisal over the reactivity theories on the basis of the analysis of the applied schemes of the copolymerisation.

Irodalom

1. **Tüdős F.**: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 12, 455–7 (1969).
2. **Tüdős F.**: Acta Chim. Hung. 43, 397 (1965); *ibid.* 44, 403 (1965).
3. **D. Braun, W. Czerwinski, G. Disselhoff, F. Tüdős, T. Kelen, B. Turcsányi**: Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 125, 161 (1984).
4. **Tüdős F., Kelen T., Földes-Bereznich T., Turcsányi B.**: Magyar Kémiai Folyóirat 81, 423 (1975).
5. **Kelen T., Tüdős F., Turcsányi B., J. P. Kennedy**: Kémiai Közlemények 46, 51 (1975); *ibid.* 57, 295 (1982).
6. **T. Kelen, F. Tüdős, B. Turcsányi**: Polymer Bulletin 2, 71 (1980).
7. **G. E. Ham**: "Copolymerization", Intersci. Publishers, New York, London, Sydney, 1964.
8. **N. C. Billingham, A. D. Jenkins**: "Comprehensive Chemical Kinetics". Szerk.: **C. H. Bamford, C. F. H. Tipper**, Elsevier, Amsterdam, 1972. Sect. 5, Bd. 14a, p. 419.
9. **Bagdaszarján, H. Sz.**: A gyökös polimerizáció elmélete. Akadémiai Kiadó, Bp. 1961.
10. **J. R. Hoyland**: J. Polym. Sci. PA-1, 8, 885 (1970), *ibid.*, 901, 1863.
11. **T. Alfrey, C. Price**: J. Polym. Sci. 2, 101 (1947).

MEZOMORF POLIDIACETILÉNEK

CSER FERENC, a kémiai tudomány kandidátusa,
NYITRAI KÁROLY, a kémiai tudomány kandidátusa,
HARDY GYULA, az MTA rendes tagja

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

Bevezetés

A modern mikroelektronika egyre jobban integrált elemek előállítását igényli. Az integráció fokozható, ha a hagyományos áramköri elemek helyett optikai elemeket építünk a rendszerbe. További várható előny a több nagyságrenddel gyorsabb működés, mivel nem az elektronok és lyukak mozgási sebessége, hanem a fény terjedési sebessége lehet a meghatározó. Ezért a jövőt illetően különösen fontos szerep vár az elektrooptikai elemekre.

A polidiacetilének [1–4] hatalmas mértékű dikroizmusa már korábban felkeltette a kutatók figyelmét. Ezek az anyagok az optikailag nemlineáris elemek potenciális alapjainak tekinthetők [5]. A diacetilén csoport topokémiai reakcióban polimeresedik, ezért a képződött polimer szerkezete a kiindulási monomer sztérikus elrendezését tükrözi. A hagyományos diacetilének gyakran heterogén jellegű topokémiai reakcióban polimeresedtek, ahol a polimer végső, makroszkopikus tulajdonságai véletlenszerűen alakultak ki, nem voltak kézben tarthatóak. A tulajdonságok a polimer feldolgozása során általában elromlottak (elveszett a rendezettség), de az esetek többségében a képződött polimer nem volt sem oldható, sem olvasható (processzálható).

A mezomorf polimerek az elmúlt évek során az elektrooptikai felhasználás érdeklődési terébe kerültek [6–9]. A polimer jellegből következő mérsékelt mechanikai mozgékonyosság, a spontán orientációs készség, a nagy dipólusos vagy mágneses anizotopia következtében fennálló orientációs befolyásolhatóság miatt nagyméretű ún. gyors display-ek potenciális alapanyagaivá váltak.

Felvetődött a gondolat, hogy a mezomorf polimerek szerkezetének és tulajdonságainak összefüggéseiben szerzett tapasztalatoknak [10] a polidiacetilének szintézisének való alkalmazásával elektromágneses térrel befolyásolható optikai kettőtörésű, processzálható anyagot lehetne előállítani.

Elméleti megfontolások

A mezomorf polimerek ún. háromkomponensű termodinamikai modellje [10] alapján mezomorf tulajdonságokat akkor remélhetünk, ha egy termodinamikai rendszeren belül merev, anizometrikus vagy ilyen szegmenst tartalmazó molekulák egy adott koncentráció tartományban lágy szegmensű környezetben oszlanak el.

A hagyományos mezomorf polimereknél a főlánc a lágy szegmens része, mert a merev szegmenseket a főlánchoz kötő ún. lágy távolságtartók a főlánc lágyítójaként hatnak [10, 11].

A polidiacetilének főláncra, ezzel szemben, rendkívül merev. Mezomorf tulajdonságokat tehát akkor várhatunk, ha a hagyományos mezomorf polimerekhez képest nagyobb koncentrációban építünk be lágy (pl. alkil) szegmenseket a merev főlánc mellé.

Megkíséreltük [12], hogy a diacetilén monomerekhez lágy csatolólánccal mezogén csoportokat kössünk (koleszteril-, p-alkoxi-fenil-p-alkoxi-benzoát-stb.). A kristályos monomerek többsége részben a szilárd fázisban, részben pedig a monomer olvadáspontja fölött polimerizálható volt. A képződött sötét színű polimerek optikai tulajdonságai elméletileg ugyan megfelelőek lehetnek, de minthogy semmilyen oldószerben nem voltak oldhatók, sem a bomlás-pontjuk alatt olvashatók, az optikai tulajdonságaikban rejlő lehetőségeket nem tudtuk realizálni.

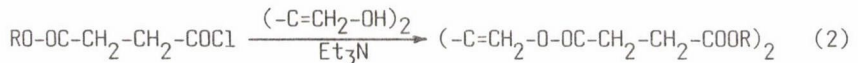
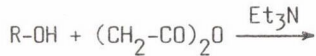
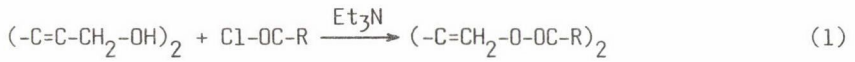
Korábbi vizsgálataink során [13–15] úgy tapasztaltuk, hogy már egy vinilészter alapú polimer főlánc is [13] kellően merev ahhoz, hogy hosszú alkil lánccal szubsztituálva mezomorf állapotot produkáljon. Az ilyen polimerek (poli-vinil-oleát, poli-vinil-sztearát, poli-koleszteril-vinil-szuckinát stb.) viszonylag alacsony hőmérsékleten olvadó, szmektikus anyagok (S_A , S_B , ill. S_C).

A polidiacetiléneknél tehát elhagytuk a mezogén csoportokat és megkíséreltük, hogy szmektikus szerkezetű monomerekből, topokémiai reakcióval ugyancsak szmektikus szerkezetű polimert készítsünk.

Azért, hogy mind a monomerek, mind a polimerek bizonyosan szmektikus szerkezetűek legyenek, az alkil lánc és a butadiin csoport közé két karboxil csoportot is beépítettünk. A butadiin csoporttól a karboxil csoportokat egy metilénoxid csoporttal választottuk el, így a karboxil csoport a merev szegmenshez nem adódhat hozzá. A vizsgált monomerek 2,4-hexadiin-1,6-bisz-diol bisz-alkil-szuckinátjai, ill. 2,4-hexadiin-1,6-bisz-diol alkánsavas észterei voltak.

Kísérleti rész

2,4-hexadiinil-1,6-bisz-diolt részben alifás monokarbonsavval, részben borostyánkősav monoészterekkel észtereztük. Az észterezéshez karbonsav-kloridokat használtunk benzolos oldatban, trietilamin savmegkötőszer jelenlétében. A borostyánkősavas észterezéshez annak anhidridjét használtuk, majd a képződött félészterert tionil-kloriddal savkloriddá alakítottuk. az alábbi séma reakcióit [16, 17] szerint hajtottuk végre.



A következő monomereket szintetizáltuk: 2,4-hexadiin-1,6-diol-biszsztearát (BDSztD), 2,4-hexadiinil-1,6-bisz(alkil-szukcinil) származékok, ahol alkil csoportként butilt (BDOS), oktil (BDOS), lauril (BDLS) és cetil (BDCS) csoportot használtunk. A monomerek és a belőlük készített polimerek olvadáspontját az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A monomerek és a polimerek olvadáspontja (°C)*

| Monomer | Olvadás (°C) | Átalakulás (polimer) | Olvadás (°C) |
|---------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| BDOS | 35–37 | 123–154 | 157–167 |
| BDLS | 54–56 | 123–147 | 162–170 |
| BDCS | 72–73 | 123–131–157 | 161–174 |
| BDSztD | 85–87 | ? | - 147 |

*Monomernél: polarizációs mikroszkóp, polimernél: DSC.

Polimerizációs vizsgálatok

A fehér, viaszos tapintású monomer kristályok már az elkészítésük, tisztításuk során polimeresedtek. Erre utalt a kristályok elszíneződése. BDOS esetében 3 nap után már kb. 3%-nyi polimer volt a monomerben (élénk vö-

rös színűvé vált). Kifejezetten gyors polimerizációt tapasztaltunk fény (látható és UI) hatására. Nagyobb mennyiségű polimert Wegner [1] szerint, Co^{60} -gamma besugárzással szobahőmérsékleten (MŰKI sugárforrás) nyertünk.

A monomerek készítése és tisztítása közben fellépő polimeresedést csakis úgy tudtuk (részben) meggátolni, hogy az átkristályosítást sötétben végeztük el és a polimert sötétben, 0°C -on tároltuk.

Valamennyi polimer oldódott benzolban, ill. 1,2,4-triklórbenzolban. A 2-3% polimert tartalmazó viszkózus oldatból beszárítással filmeket tudtunk készíteni.

A polimerek molekulatömege 1-60 ezer között változik, a polidiszperzitás fok 6-9 (2. táblázat).

2. táblázat

A polimerek molekulatömege és polidiszperzitása^x

| Monomer | $M_n \times 10^3$ | $M_m \times 10^3$ | P |
|----------|-------------------|-------------------|------|
| p-BDOS | 9,3 | 51,5 | 5,54 |
| p-BDOS | 11,0 | 83,2 | 8,18 |
| p-BDLS | 1,05 | 8,6 | 8,35 |
| p-BDSztD | 2,3 | 21,1 | 9,13 |

^x M_n : szám szerinti molekulatömeg átlag [mol^{-1}].

M_m : tömeg szerinti molekulatömeg átlag [mol^{-1}].

P: polidiszperzitás.

A polimerek vizsgálata

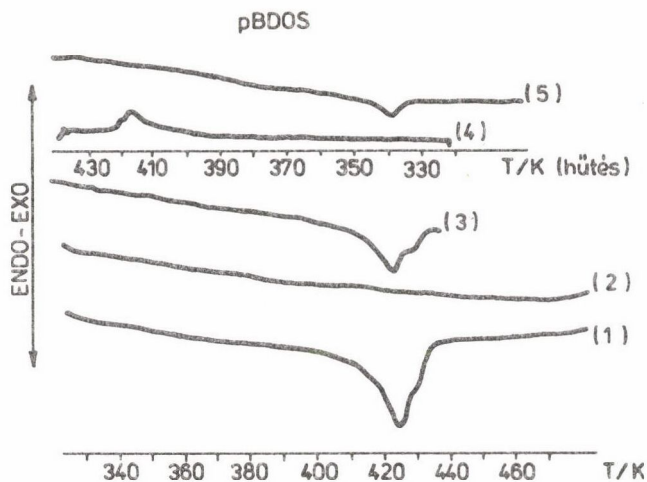
A polimereket DSC-vel, röntgen diffrakcióval, látható és UI spektrofotográfiával vizsgáltuk.

A DSC termogramokat Perkin-Elmer DSC-2-vel vettük fel. A röntgen porfelvételeket Philips pordiffraktográfval $2\theta = 3 \div 40$ tartományban, $\text{Cu-K}\alpha$ sugárzással, 20 MPa nyomással készített kb. 1 mm vastag pasztillákról készítettük.

A spektrofotográfiai felvételek részben Zeiss Spekord UV VIS spektrográfon (direkt filmek, ill. tetrahydrofurános oldat), részben VARIAN KERY 17DI típusú IV spektrofotográfion (direkt filmek) készültek.

Eredmények

A kicsapott polimerek vörös színűek. Hőkezelés során (DSC) a polimerek előbb endoterm entalpia változás mellett reverzibilisen átalakulnak ($120 \div 170$ °C), majd a polimerekre jellemző hőmérsékleten (> 160 °C) irreverzibilis átalakulás játszódik le. Ez után a polimerek színe sárga. Ugyancsak sárga a polimerek híg oldata is. Tipikus DSC termogramok láthatók az 1. ábrán.



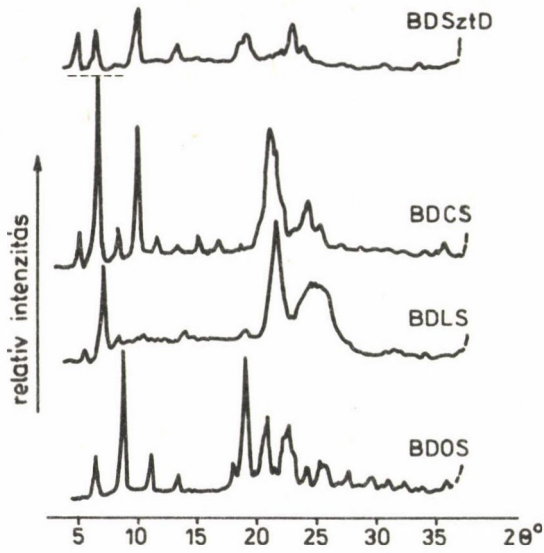
1. ábra. Poli(2,4-butadiin-1,6-biszdiol-bisz-oktil-szukcinát) DSC termogramjai

A monomerek röntgendiffraktogramja a 2., a polimereké a 3. ábrán látható. A legfőbb adatokat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A monomerek diffrakciós vonalai alapján megállapítható, hogy a BDSztD és a BDOS réteges, kristályos, a BDCs réteges, paraffin típusú kristályos, míg a BDLS szmektikus (E) állapotú. A polimerek közül a BDLS és a BDCS szmektikus E állapotúak, a BDOS és a BDSztD nem azonosított, szmektikus állapotúak. A BDLS monomerje és polimerje azonos szerkezeti típusú, itt lehetőség van homogén topotaktikus polimerizációra.

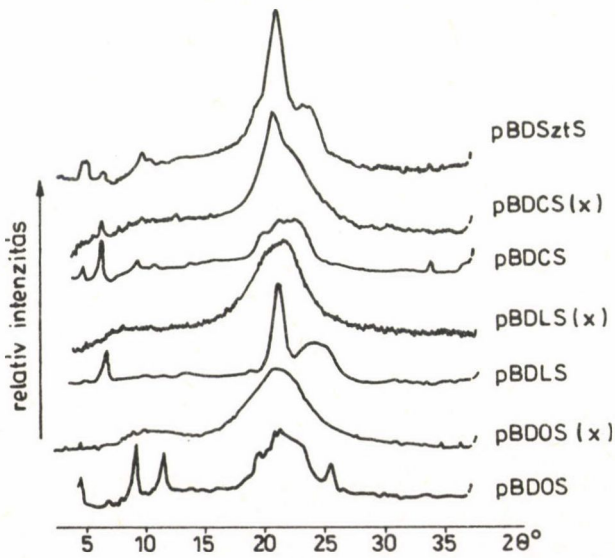
A rétegeriódus alapján (≈ 5 nm) a monomer rétegeket merőleges kettősrétegeknek kell tekintetünk. Ezekben a rétegekben a polimerizációra hajlamos csoportok topokémiailag kedvező helyzetben vannak [13], amit a nagy polimerizációs hajlam igazol is.

A polimerek is merőleges kettősréteg szerkezetűek. A hőkezelés során a réteges szerkezet megszűnik, ill. ahol megmaradt (BDCS), a periódus érték a felére csökken.



2. ábra. A monomerek röntgendiffraktogramja

A 4. ábra a vörös és a sárga polimer UI elnyelését ábrázolja. A sárga polimer 480–490 nm-es elnyelési sávja mellett a vörös polimernél egy második



3. ábra. A polimerek röntgendiffraktogramja

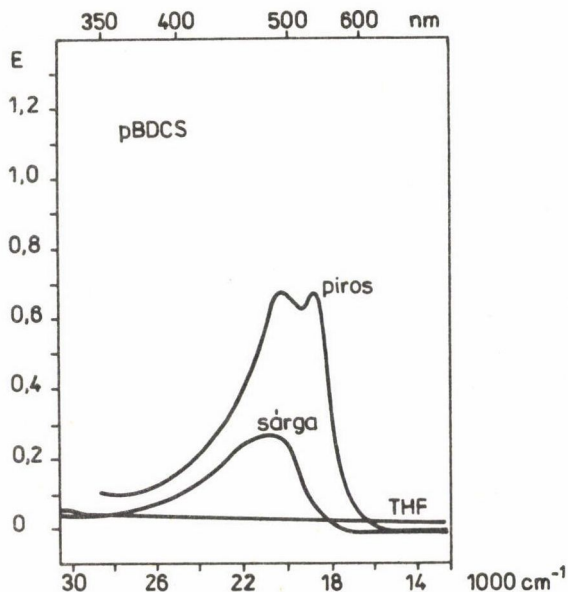
3. táblázat

A monomerek és a polimerek jellemző röntgendiffrakciós adatai

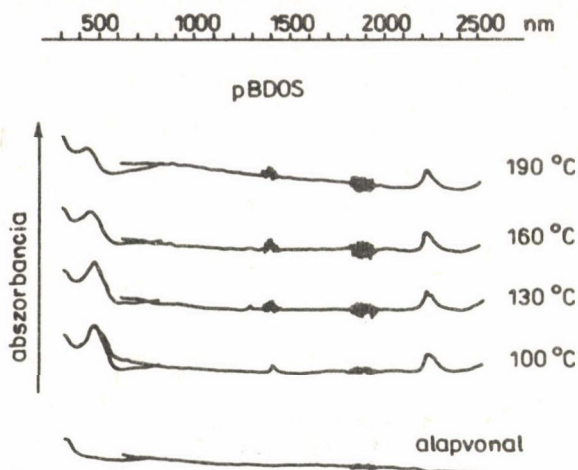
| Anyag | Monomer | | Polimer | | |
|--------|---------|----------------|---------|----------------|----------|
| | D/nm | szerkezet | D/nm | szerkezet | hőkezelt |
| BDOs | 4,3 | krist. | 3,87 | S _A | amorf |
| BDLS | 5,03 | S ^E | 5,30 | S _E | amorf |
| BDCS | 5,26 | krist. | 7,70 | S _E | S (?) |
| BDSztD | 5,29 | krist. | 5,34 | S (?) | amorf |

sáv jelentkezik 530 nm-nél. A 480-490 nm-es sáv megfelel a 7-8 konjugált kötést tartalmazó polidiacetilén főlánc elnyelési sávjának [18].

Az 5-7. ábrák a BDOs polimerfilmek látható és infravörös elnyelési spektrumát szemléltetik. A fentiekben ismertetett sávok mellett (a filmek vörös színűek!) néhány mintánál 2200 nm-en is jelentkezik elnyelés. Ez utóbbi független a hőkezeltől, ugyanakkor a látható elnyelési sáv a hőmérséklettől függően eltolódik. A 2200 nm-es IR sáv hordozhatja magában az optikai nemlinearitást, ezért a további vizsgálatok számára kiemelkedő jelentőségű.



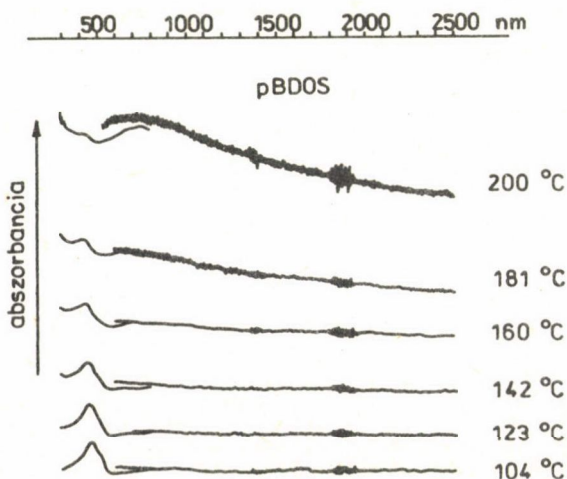
4. ábra. A poli(2,4-butadiin-1,6-bisz-cetilszukcinát) optikai elnyelési spektruma



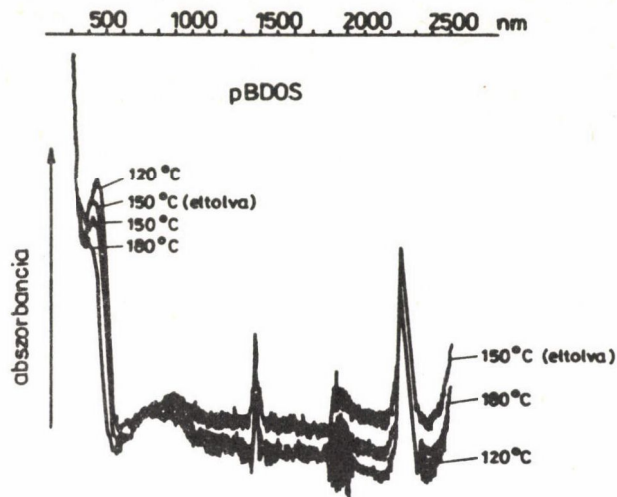
5. ábra. A poli(2,4-butadiin-1,6-bisz-oktilszukcinát) film optikai elnyelése különböző hőmérsékleteken. Alapkísérlet

Az eredmények értékelése

Hosszú alifás láncsal szubsztituált polidiacetilének processzálható, reverzibilis mezomorf (szmektikus) szerkezetek. A polidiacetilén lánc a ket-tősréteg közepén helyezkedik el. A rétegben a molekulák illeszkedése minde- nek előtt a paraffin szénláncok illeszkedésétől függ. Ez határozza meg a po-



6. ábra. A poli(2,4-butadiin-1,6-bisz-oktilszukcinát) film optikai elnyelése különböző hőmérsékleten. Megismételt kísérlet



7. ábra. A poli(2,4-butadiin-1,6-bisz-oktilszukcinát) film optikai elnyelése különböző hőmérsékleteken. Megismételt kísérlet, egymásra kopírozott felvételekkel

lidiacetilén láncok egymástól mért távolságát is. A röntgendiffraktogramokon látható ún. külső gyűrű periódusnagysága alapján a polidiacetilén láncok 0,36–0,38 nm távolságban lehetnek egymástól. A híg oldatban, ill. a hőkezelést követő amorf szerkezetben ez a távolság feltehetően nagyobb, azaz a főláncokat egymástól elkülöníthetik a paraffin oldalláncok. Ezért ekkor már az izolált oligodiacetilén láncre jellemző sárga szín jelentkezik.

Feltevésünk szerint a vörös irányú színeltolódás a polidiacetilén láncok π -elektron felhőinek a térközelség miatti átfedésének az eredménye.

Feltevéseinket alátámasztják azok az irodalmi megfigyelések [19–21], ahol hidrogén hidat a diacetilén csoport közelségében tartalmazó polimer láncok kék színéről számolnak be. A H-hidak miatt a távolság a fent bemutatottaknál még kisebb lehet, bár ezeket megerősítő röntgen eredményekkel ez ideig még nem találkoztunk.

Megerősítik feltevéseinket a dopplási kísérletek. Polidiacetilén filmeket jó d gőzök hatásának tettünk ki. A filmek néhány perc után megsötétültek, majd fémesen fekete színűek lettek. A filmek azonban semmiféle optoelektronikai hatást nem mutattak. Ennek oka feltehetően megint csak a rétegszerkezetben keresendő: az optoelektronikus effektusra gyanús, konjugált kölcsönhatásban lévő kötésrendszer a kettős réteg belsejében van, a mérő elektródák pedig a rétegre merőleges áramot mérték. A kétdimenziós rendszer a merőleges harmadik dimenzióban nem is adhat effektust.

A doppolt minták újrafeloldás és kicsapás után ismételten vörösek voltak.

Összefoglalva megállapítható, hogy a polidiacetilén láncok paraffin környezetben mezomorf rendszert alkotnak. A mezomorfia kettősrétegű szmektikus szerkezetben realizálódik. A kettős rétegben a polimer főláncok térközelsége a polidiacetilén kötés-sorozat π -elektron felhőinak a kölcsönhatását eredményezi. A π -elektron rendszer doppelható. A speciális szerkezet infravörös spektrumában érdekes vonal jelentkezik (2200 nm), ami magában hordhatja az optikai nonlinearitás alapjait.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak Balázs Gábornak (BME Műanyag és Gumiipari Tanszéke) a DSC-vizsgálatokért és Kamarás Katalinnak (KFKI) az infravörös spektroszkópos vizsgálatokért.

Összefoglalás

Mezomorf tulajdonságú polidiacetilének a mikroelektronika különösen reménykeltő anyagai.

Diacetilén szegmenst tartalmazó potenciálisan mezomorf monomereket szintetizáltunk, ezekből polimereket készítettünk. A mezogén csoportot tartalmazó monomereknél általában nem tapasztaltunk mezomorf állapotokat. A képződött anizotróp polimerek processzálhatósága nagymértékben függött a monomer mezogén jellegétől. A nagy mezogén csoport jelenléte a processzálhatóság szempontjából általában előnytelennek bizonyult.

A mezomorf polimerek háromkomponensű termodinamikai modellje alapján sikerült processzálható mezomorf tulajdonságú polidiacetiléneket előállítani. Ezek tulajdonságai potenciálisan optikai nem lineáris anyagokat sejtetnek.

Summary

Polydiacetylenes with mesomorphic properties are special hopeful substances for the microelectronics.

Mesogenic monomers with diacetylenic segments were synthesized and polymerized. No mesomorphic states of the monomers were indicated in most cases. The processability of the anisotropic polymers prepared from these monomers dependent in a great manner on the mesogenic nature of the monomers. The presence of a great mesogenic group in the monomer is unfavourable with respect to the processability of the polymers.

On the bases of the three-component thermodynamic model of the mesomorphic polymers we managed to synthesize polydiacetylenes with suitable processability.

Irodalom

1. G. Wegner: Z. Naturforsch. B24, 824 (1969).
2. G. Wenz, G. Wegner: Macromol. Chem. Rapid C. 3, 231 (1982).
3. G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt: J. Chem. Phys. 70, 4387 (1979).
4. G. Wegner, W. Schermann: Colloid & Polymer Sci. 252, 655 (1974).
5. F. Kajzar, J. Messier: Polymer Journal, 19, 275 (1987).
6. N. A. Platé, R. V. Talroze, V. P. Shibaev: in Plenary and Invited Lectures. IUPAC 29. Int. Symp. Bucarest, Vol. 2. p. 23 (1983).
7. S. Ujiie, N. Koide, K. Iimura: Reports on Progr. in Polym. Physics in Japan. Vol. 29, 507 (1986).
8. H. Pranoto, F.-J. Bormuth, W. Haase, U. Kiechle, H. Finkelmann: Makromol. Chem. 187, 1453 (1986).
9. Tai-Shung Chung: Polym. Engin. and Sci. 26, 901 (1986).
10. Cser F.: Liquid Crystals & Ordered Fluids. Vol. IV. ed. A. Griffin, 1982, p. 945.
11. F. Cser, J. Horváth, K. Nyitrai, G. Hardy: Izr. J. Chem. 25, 252 (1985).
12. Hardy Gy., G. H. W. Milburn, Nyitrai K., Horváth J., Balázs G., Varga J., A. J. Shande: Magy. Kém. Folyóirat (nyomtatás alatt).
13. Hardy Gy., Cser F., Nyitrai K., Fedorova, N.: Magy. Kém. Folyóirat, 86, 433 (1980).
14. Hardy Gy., Cser F., Fedorova, N., Bátky M.: Magy. Kém. Folyóirat, 82, 191 (1976).
15. Hardy Gy., Nyitrai K., Cser F., Cselik Gy., Nagy I.: Magy. Kém. Folyóirat 76, 176 (1970).
16. Org. Synth. Coll. Vol. I. ed. H. Gilman, John Wiley, London, p. 83 (1951)
17. Nyitrai K., Cser F., Bui Dock, N., Hardy Gy.: Magy. Kém. Folyóirat, 82, 210 (1976).
18. R. R. Chance, M. L. Shand, C. Hogg, R. Silbey: Phys. Rev. B22, 3540 (1980).
19. G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt: J. Chem. Phys. 70, 4837 (1979).
20. G. Wenz, G. Wegner: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 96, 99 (1983).
21. R. R. Chance, H. Eckhardt, J. M. Sowa, M. Swerdlhoff, J. E. Frommer, M. Schott: Proc. ACS Meeting on Macromolecules, p. 65 (1986).

POLIOLEFINEK TERMOOXIDATÍV DEGRADÁCIÓJA ÉS STABILIZÁLÁSA

IRING REZSŐNÉ
a kémiai tudomány doktora

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest, Pusztaszeri út 59–67.)

A poliolefinek általános jellemzése

A poliolefin (PO) homopolimer kémiai szerkezete az alábbi általános formulával közelíthető:



ahol R hidrogén vagy valamilyen szénhidrogén csoport. A molekula pontosabb összegképlete és térszerkezete függ az előállítás módjától. Az 1. táblázatban bemutatjuk néhány fontosabb, hazánkban is gyártott PO közelítő kémiai szerkezetét.

A PO-ek két legfontosabb képviselője, a polietilén (PE) és a sztereoreguláris polipropilén (PP) kristályos szerkezetű anyagok. A polimerláncok a térben szabályosan, szorosan tömörülnek. A meghatározott méretű elemi cellából képződő egykristályok térbeli elhelyezkedése lehet pl. hajtogatott lamella (PE), helix (IPP) stb. Polimer kristályok speciális körülmények között nyerhetők. A gyakorlatban kristályos polimereknek nevezett PE és IPP valójában szemikristályosak: kristályos, amorf és a kettő közötti ún. átmeneti vagy határrétegből épülnek fel. A polimerkristály mérete jóval kisebb, mint a polimerlánc hossza, így a polimerlánc több kristályos és amorf tartomány alkotórésze lehet. A PO-ek makroszkopikus tulajdonságai nagymértékben függenek a kristályos/amorf rész arányától, az ún. kristályos hányadtól, a kristályok méretétől, a kristályok viszonylagos elhelyezkedésétől és irányítottságától. (E sajátságok másrésztől erőteljesen függenek az előállítási -- feldolgozási -- körülményektől.) Ez a szerkezet -- merev kristályos és elasztikus amorf részek váltakozása -- eredményezi a kristályos PO-ek szívósságát.

A PO-ek és a PO alapú rendszerek a legnagyobb mennyiségben gyártott és felhasznált szerkezeti anyagok, azonban alkalmazásuk fontos korlátozó tényezője az, hogy oxidációra érzékenyek.

1. táblázat

Néhány — a vizsgálat tárgyát képező — poliolefin kémiai szerkezete

| Jel | Megnevezés | Kémiai szerkezet* | Megjegyzés |
|-------|--|---|--|
| HDPE | Nagsűrűségű polietilén | $(\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\sim)_n$ | |
| LLDPE | Közepes sűrűségű "lineáris" polietilén (etilén-1-hexén-kopolimer) | $\left[\sim(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CH}\underset{\text{R}}{\sim} \right]_x$ | R = n-butyl csoport |
| LDPE | Nagynyomású, kissűrűségű polietilén | $\left[\sim(\text{CH}_2)_k\text{-CH}\underset{\text{R}_T}{\sim}\text{-(CH}_2)_l\text{-CH}\underset{\text{R}_H}{\sim}\text{-(CH}_2)_m\sim \right]_x$ | R _T = telített, többnyire 2-6 C-atomos oldallánc R _H = hosszú láncú elágazás |
| IPP | Izotaktikus polipropilén | $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \sim\text{C}-\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{R} \end{array} \right)_n$ | R = CH ₃ |
| APP | Ataktikus polipropilén** | $\begin{array}{cc} \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{R} \\ & & & & \\ \sim\text{C}-\text{CH}_2\sim; & \sim\text{C}-\text{CH}_2\text{-C}-\text{CH}_2; & \sim\text{C}-\text{CH}_2\text{-C}-\text{CH}_2- \\ & & & & \\ \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ | R = CH ₃ |

*A szerkezet idealizált. A polimerláncok nem mindig szabályosak, több-kevesebb "hibás" szerkezeti egységet — kettőskötések, oxigén-tartalmú csoportok — tartalmaznak.

**A megjelölt szerkezeti egységek random elhelyezkedése.

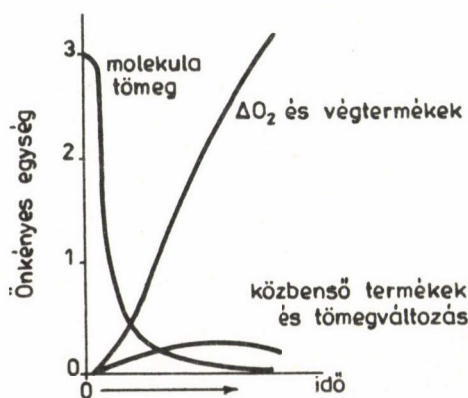
A PO-ekben aktuális kémiai szerkezetüktől függően 100–150 °C hőmérsékletelhatár felett a láncszegmenseknek és a láncoknak a kinetikus energiája oly mértékben megnövekszik, hogy a kristályszerkezet által determinált stabilis állapot megszűnik, az anyag elveszti szilárdságát, és megömlik. A gyengébb kémiai kötések 300 °C felett kezdenek elszakadni. Levegő jelenlétében azonban sajátságai már jóval kisebb hőmérsékleten megváltoznak. A folyamatot különböző energiafajták iniciálhatják. Az alábbiakban a magas hőmérsékleten (90–180 °C), oxigén jelenlétében végbemenő auto- vagy iniciált oxidáció főbb vonásairól, ill. törvényszerűségeiről lesz szó, igen röviden, azonban minden esetben hivatkozunk a közölt megállapítások részletes kifejtését tartalmazó irodalomra.

A poliolefinok termikus oxidációja

A folyamat általános vonásai

A poliolefin makroalkán oxidációja degenerált elágazású gyökös láncreakció [1].

A folyamatot az 1. ábrán látható kinetikai jelleggörbékkel szemléltetjük. Az oxigén kémiai megkötését autokatalitikus jellegű görbe írja le, és ugyanilyen lefutásúak az oxidáció végtermékeinek (különböző szerkezetű karbonil vegyületek, víz, szerves illótermékek, tördelődés) kinetikai görbéi. Az oxidáció közbeni termékek koncentrációja (láncvivő gyökök, hidroperoxidok), valamint a polimer tömege maximum görbe szerint alakul ugyanúgy, mint az oxigénfelvétel és a termékképződés sebessége is. A makromolekulák átlagos hossza a lánc tördelődés következtében csökken.



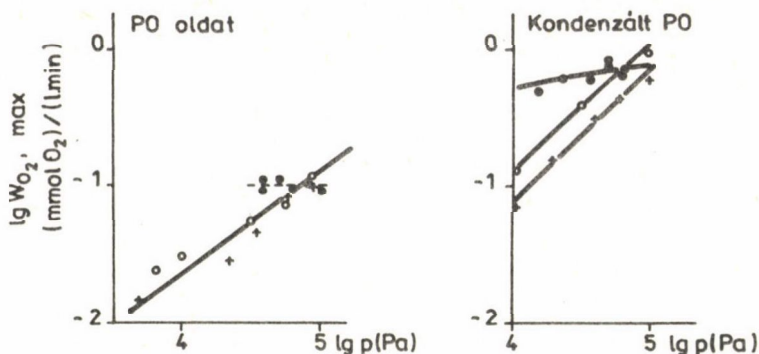
1. ábra. A molekulatömeg, az oxigénfelvétel, a tömegváltozás, valamint a közbenes és végtermékképződés tipikus kinetikai görbéi PE és PP oxidációjában

| a) kis és közepes O ₂ nyomás | b) nagy O ₂ nyomás |
|--|--|
| <u>Iniciálás</u> | |
| 1.1. $RH + O_2 (+RH) \longrightarrow 2R^\cdot + H_2O_2$ | $RH + O_2(+RH + 2O_2) \longrightarrow 2 RO_2^\cdot + H_2O_2$ |
| 1.2. $I (+ 2f'RH) \longrightarrow 2f'R^\cdot + R'H$ | $I (+ 2f'RH + 2f'O_2) \longrightarrow 2f'RO_2^\cdot + R'H$ |
| <u>Láncnövekedés</u> | |
| 2. $R^\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2^\cdot$ | igen gyors, nem sebességhatározó |
| 3.1. $RO_2^\cdot + RH \longrightarrow R^\cdot + RO_2H$ | $RO_2^\cdot + RH (+O_2) \longrightarrow RO_2^\cdot + RO_2H$ |
| 3.2. $RO_2^\cdot + RH \longrightarrow R^\cdot + \text{termék}$ | $RO_2^\cdot (+ O_2) \longrightarrow RO_2^\cdot + \text{termék}$ |
| <u>Degenerált láncelágazás</u> | |
| 4. $RO_2H (+ 2f RH) \longrightarrow 2f R^\cdot + H_2O$ | $RO_2H (+2f RH + 2f O_2) \longrightarrow 2f RO_2^\cdot + H_2O + \text{egyéb termék}$ |
| <u>Lánczáródás</u> | |
| 5. $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot \longrightarrow \text{termék}$ | $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot \longrightarrow \text{termék}$ |
| 5.1. $R^\cdot + R^\cdot \longrightarrow \text{termék}$ | lassú, elhanyagolható sebességű |
| 5.2. $R^\cdot + RO_2^\cdot \longrightarrow \text{termék}$ | lassú, elhanyagolható sebességű |

2. ábra. A PO oxidáció egyszerűsített mechanizmus vázlata

A poliolefinok oxidációját az egyes szerzők több-kevesebb változtatással alapján véve a Bolland és Gee [2, 3] mechanizmus alapján tárgyalják. Egy általunk írt [4] változat a 2. ábrán látható (alkalmazott jelölések: RH, R[·], RO₂[·], RO₂H = intakt polimer molekula, polimer alkilgyök, polimer peroxilgyök, polimer hidroperoxid (a felsorolás sorrendjében); I = iniciátor, f, f' = gyökhasznosítási tényezők).

A 2. a) mechanizmus a kis és közepes oxigénnyomáson végbemenő oxidáció fő vonásainak leírására alkalmazható, amikor a folyamat sebességét az alkil- (R[·]) és peroxil- (RO₂[·]) makrogyökök reakciói határozzák meg. Nagy oxigén nyomáson a gyök oxidáció rendkívül gyors a láncnövekedési lépésekhez képest (2. b) mechanizmus), és ekkor csak az RO₂[·] gyökök reakciói sebességhatározóak. Ez az összevont mechanizmus bizonyos feltételek mellett alkalmas a kinetika fő vonásainak leírására egyes poliolefinok oxidációjában. Példa erre a polietilén ömledék- vagy oldatfázisú oxidációja [4]. Nem írja le azonban például a szilárd kristályos PP oxidációjának kinetikai törvényszerűségeit. A különbség a két polimer kémiai és fizikai szerkezetében lévő különbségekre vezethető vissza [5]. Példaként a 3. ábrán bemutatjuk az oxigénfelvétel maximális sebességének függését az oxigénnyomástól PE és PP oldat- és kondenzáltfázisú oxidációjában. A kísérleti eredmények összehasonlítása arra



3. ábra. A PE, IPP és APP maximális oxigénfelvételi sebességének függése az oxigénnyomástól

enged következtetni, hogy amíg PE esetén, mintegy 200 torr oxigénnyomás felett az oxidáció a szénhidrogéngyökök szinte egyetlen reakciójának tekinthető, addig PP esetén emellett a makroalkilgyökök különböző kompetitív reakciói is végbemennek.

A $\lg W_{\max} - \lg p$ függvény jellege független attól, hogy az oxidáció homogén vagy heterogén fázisban ment végbe, függ azonban a polimerek kémiai szerkezetétől [6].

Az oxidáció termékei

A 2. ábrán látható egyszerűsített mechanizmus nem nyújt információt a folyamat nem sebességmeghatározó elemi lépéseiről. Ugyanakkor, ha az oxidációban képződő termékszerkezetet vizsgáljuk, az oxidáció végtermékeihez vezető reakciók részben éppen ezek a nem sebességmeghatározó folyamatok.

Az oxidáció termékeinek zöme a hidroperoxid bomlás eredménye (2. ábra, 4. folyamat). Eléggé jelentős hányad feltételezhetően a peroxigyök transzformációjában és egy kisebb rész a gyökletörési folyamatokban képződik.

A polimer hidroperoxidokból származó termékek PE esetén mintegy 80, PP esetén 90%-ban a kalitka folyamatokban alakulnak ki. A kisebb -- és valószínűleg a széles termékspektrumért felelős -- hányad a kalitkából kiszabaduló szabad gyökök és az ezekből képződő aktív közbenső termékek reakcióiban keletkezik.

Az aktív közbenső termékek száma és szerkezete függ a poliolefin szerkezetétől. Az oxidáció mechanizmusának részletesebb elemzése alapján a PE esetén 9, a PP esetén 18 aktív közbenső terméket vezetünk le [7]. A változatos közbensőtermék-szerkezet eredményeként az oxidáció detektált végtermékeinek

2. táblázat

Termékképződést, tördelődést, gyökhasznosítást jellemző tájékoztató adatok
PE és PP autoxidációjában.

Kísérleti körülmények: PE: 150 °C, 10⁵ Pa O₂ nyomás, 30 μm vastag film,
PP: 130 °C, 10⁵ Pa O₂ nyomás, 60 μm vastag film

| Mennyiség | Jel | Dimenzió | PE | PP |
|-------------------------------|---|---|------|--------------------|
| Összes felvett oxigén | ΔO_2 | mmol O ₂ /mol(CH ₂ -CH ₂) | 1 | 1 |
| Oxigén a polimerben | O _p | mmol O ₂ /ΔO ₂ | 0,65 | 0,57 |
| Szerves illó rész | (C ₁ -C ₅) | mmol ∑ C ₁ -C ₅ /ΔO ₂ | 0,02 | 0,03 |
| Átlagos törési szám | s | ΔO ₂ ⁻¹ | 0,25 | 0,06 |
| Karboxil csoport koncentráció | $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \sim\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]$ | mmol/ΔO ₂ | 0,25 | 0,09 |
| Képződött víz mennyisége | [H ₂ O] | mmol O ₂ /ΔO ₂ | 0,50 | 0,48 [18] |
| Gyök hasznosítási tényező | f | | 0,2 | 0,04–0,12 [33, 34] |

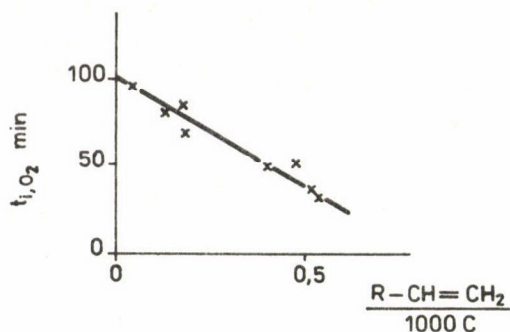
száma nagy — a valóságos számuk feltételezhetően jóval nagyobb. A termékek víz és különféle oxigéntartalmú funkciós csoportok. Ez utóbbiak nagy része az oxidált polimerben detektálható, csekély része illékony.

A PE és PP illó és nem illékony oxidációs termékei egy részének szerkezete hasonló, más része eltérő. A termék arányok jellegzetesen különböznek [7].

A 2. táblázatban, amelyben feltüntettük a gyökhasznosítási tényező (f) valószínű értékét is, összefoglaló áttekintést nyújtunk a termékképződés mennyiségi viszonyairól.

Az oxidáció mechanizmusát és sebességét befolyásoló néhány tényező

A folyamat mechanizmusa és sebessége függ a szubsztrátum kémiai szerkezetétől (monomer szerkezet, hibahelyek minősége és mennyisége stb.) [9] és a reakciókörülményektől. E változók mellett a makromolekuláris jelleg következtében az oxidáció mechanizmusát és sebességét számos további paraméter is befolyásolja. A legfontosabbak ezek közül a makromolekulák méretét és eloszlását, térbeli elrendeződését (konfiguráció, konformáció) és a szupermolekuláris szerkezetét jellemző paraméterek [4, 5, 8]. Az oxidáció sebességét mindezek mellett a transzport folyamatok sebessége → különösen az oxigéndiffúzió a polimer belsejébe — is meghatározhatja [5, 10, 11]. A [4, 5, 8–11]-ben e kérdéseket részletesen tárgyaljuk, ezért itt csak néhány változó hatására térünk ki.



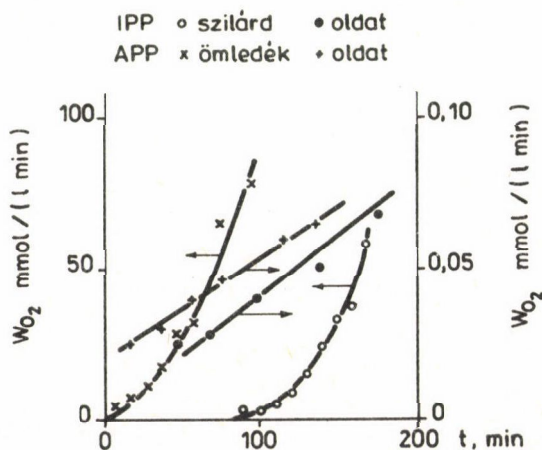
4. ábra. LLDPE oxigénfelvételének indukciós periódusa a minták vinilcsoport koncentrációjának függvényében

A kémiai hibahelyek — különösen a telítetlen kötések — növelik a poli-
mer oxidabilitását.

Egy kísérleti bizonyíték erre, az oxigénfelvétel indukciós periódusának (t_i) függése a vinilcsoportok koncentrációjától különböző mértékben elága-
zott LLDPE minták esetén.

A 4. ábrából látható, hogy a t_i érték a telítetlenséggel fordítottan
arányos.

A fizikai szerkezet és az oxidabilitás közötti összefüggés bemutatására
összehasonlítottuk a PE, IPP és APP oxidációs viselkedését kondenzált fázis-
ban és oldatban [6, 12]. Példaként az 5. ábrán az IPP és APP oxidációsebes-



5. ábra. W_{O_2} - t függés az oxidáció gyorsuló szakaszában IPP és APP esetén,
oldatban és kondenzált fázisban

ségének időfüggését mutatjuk be a folyamat gyorsuló szakaszában szilárd, ömledék és oldatfázisú polimerek esetén. Látható, hogy amíg az oldatban a sebesség az idő függvényében lineárisan, az APP ömledékben exponenciálisan növekszik, addig a szilárd IPP-ben hosszú ideig nem detektálható a folyamat.

A poliolefin oxidáció néhány gyakorlati vonatkozása

A tartós használatra tervezett PO alapú szerkezeti anyagokat minden esetben stabilizátorokkal védik az oxidációtól. Az oxidációs folyamatok azonban még stabilizált rendszerben sem küszöbölhetők ki teljesen, mert antioxidánsal védett rendszerben is számolnunk kell a következőkkel:

— Az oxidáció primer folyamata, ezzel együtt a polimer kismértékű szerkezeti változása mindig végbemegy.

— A stabilizátor a polimer rendszerből fokozatosan elfogy, a védettség tehát átmeneti. (A stabilizátor rendszer megválasztása tehát az igénybevétel és a kívánt élettartam gondos elemzése alapján történhet.)

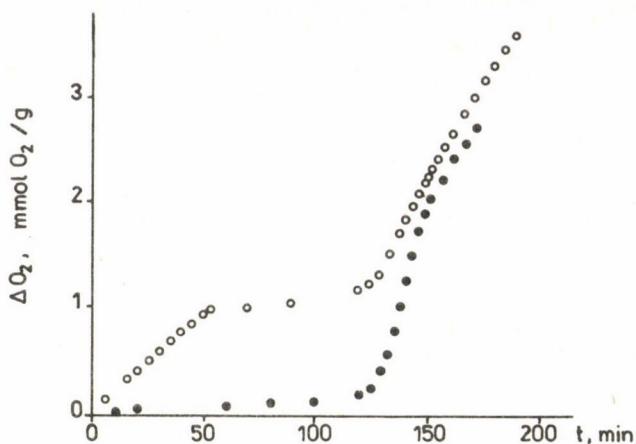
— A legoptimálisabban tervezett polimer rendszer is nem várt károsodást szenvedhet az adalék eloszlás inhomogenitása következtében, homogén adalék-eloszlás elérése ugyanakkor nem könnyű az inhomogén szupermolekuláris szerkezetű szemikristályos polimerek esetén.

A problémának nagy gyakorlati jelentősége van, mert a stabilizátor egyenlőtlen eloszlása helyi degradáció kialakulásához vezethet.

— A poliolefin alapú kompozíciók oxidatív stabilitása nagymértékben függhet a polimer mellett jelen lévő összetevőktől.

[8]-ban példát mutatunk be valamennyi fenti megállapításra, itt csak az adalékeloszlás problémájára térünk ki.

Az adalékeloszlás egyenletessége fontos követelmény a gyakorlatban felhasznált poliolefinnek esetén, lokális degradációs gócok kialakulásának elkerülése és egyenletes minőségkialakítás érdekében. Ugyanakkor olyan követelmény, amely nehezen ellenőrizhető [13]. Az oxigénfelvételi görbe közvetett információt nyújthat erre. Az indukciós periódus szórása az antioxidáns koncentráció szórására, a görbe alakja pedig az eloszlás durva hibáira utalhat. A 6. ábrán elvileg azonos összetételű poliolefin kompozíció oxigénfelvételi görbéit mutatjuk be. Látható, hogy a b. görbe esetén a stabilizátor egyenlőtlen eloszlása miatt lokális oxidáció megy végbe, amelynek az abszorpciós görbén lépcső felel meg.



6. ábra. Az oxigénfelvétel kinetikai görbéi homogén és heterogén stabilizátor eloszlás esetén poliolefin minták oxidációjában

Poliolefinek stabilizálása oxidatív degradációval szemben

A PO-ek oxidációjával mind feldolgozásuk, mind alkalmazásuk során számolni lehet. Láttuk, hogy az oxidáció a polimer kémiai és fizikai szerkezetének megváltozását okozza. Ez együtt jár az eredeti fiziko-mechanikai tulajdonságok kedvezőtlen változásával.

A PO alapú szerkezeti anyagokat stabilizátorokkal védik az oxidáció ellen. A stabilizáció elméleti kérdéseivel több kutató foglalkozott, hivatkozunk itt a témára vonatkozó néhány monográfiára [14]. A téma gyakorlati problémáira vonatkozóan közlemények százai jelentek meg. Az alábbiakban röviden összefoglaljuk a lényegesebb ismereteket és problémákat.

Az alkalmazott stabilizátorok leggyakrabban olyan speciális szervesmolekulák, amelyek alkalmasak az oxidáció aktív specieseinek -- láncvivő gyökök, hidroperoxid -- befogására és inaktív terméké alakítására.

A 2. ábrán látható, hogy az oxidatív folyamat legfontosabb aktív közben-sőtermékei az alkil- és alkil-peroxil láncvivő gyökök és az alkilhidroperoxid. Az oxidáció iniciálási módjától és a reakció körülményeitől függ, hogy ezek milyen szerepet játszanak a folyamatban. A feldolgozás során például, amikor a folyamat oxigénszegény közegben megy végbe, elsősorban az R' gyökök befogására alkalmas ún. ömledékstabilizátorok hatásosak [15]. Az alkalmazás során az RO₂ gyökök játszanak döntő szerepet az oxidációs lánc továbbvitelében, ezek befogására ún. gyökfogó vagy primer antioxidánsokat alkalmaznak. A szabadgyökök inaktiválására használt vegyületek az ún. láncmegszakító sta-

3. táblázat
Stabilizátorok

| Láncmegszakító stabilizátorok | | Peroxidbontók | UV stabilizátorok |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|---|
| <u>Ünledék stabilizátor</u> | <u>Antioxidáns</u> | | |
| ditercier-butylfenol | szterikusán gátolt fenol | dialkil szulfidok | hidroxi-benzofenonok |
| ditercier-butyl-p-krezol | szterikusán gátolt amin | szerves foszfitok | hidroxi-benzotriazolok |
| | | fém-dibutil-ditio-karbamátok | fém-dibutil-ditio-karbamátok |
| | | | piperidin származékok (HALS vegyületek) |

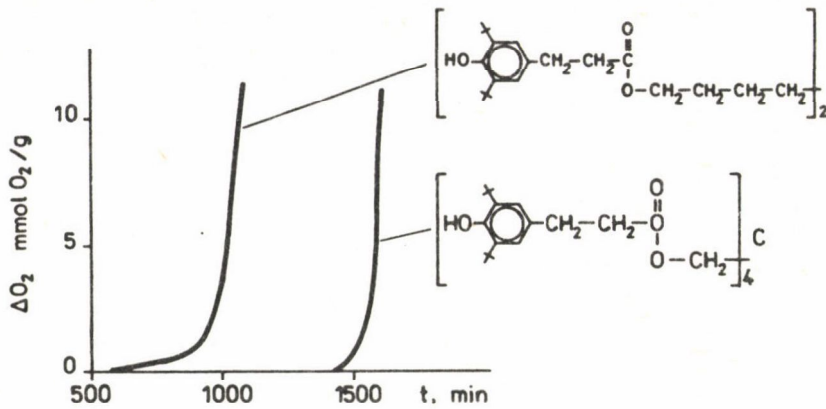
bilizátorok. A folyamat aktív molekuláris közbensőtermékének hatástalanítására ún. peroxidbontó (preventív, szekunder) antioxidánsokat alkalmaznak. Ismertek olyan stabilizátorok, amelyek a molekulán belül gyökfogó és peroxidbontó funkciócsoportot is tartalmaznak. Az alkalmazás során fellépő oxidációt gyakran UV fény iniciálja. Ebben az esetben komplex hatásmechanizmusú szerves vegyületeket adnak a polimerhez. A 3. táblázatban a különböző hatásmechanizmusú stabilizátorokat, ill. stabilizálásra szóba jövő vegyületcsoportot mutatunk be.

A stabilizátorok részletes hatásmechanizmusa a gyakorlatban alkalmazott rendszerekben ritkán ismert.

Modellkísérletekben részletesen tanulmányozták elsősorban a szterikusán gátolt fenolok, aminok, szervesszulfidok bomlásmechanismusát (néhány összefoglaló mű: [16]), azonban ezeket a kísérleteket többnyire oldatban és nagy koncentrációban vitelezték ki. Valójában a stabilizátorok általában kondenzált polimerben és csekély koncentrációban fejtik ki hatásukat, ezenkívül reális rendszerben több károsító tényező együttes vagy egymás utáni hatásával kell számolni, ezért az esetek többségében a PO alapú műanyagok nem egy stabilizátort, hanem stabilizátorrendszert tartalmaznak.

4. táblázat
Stabilizátor (rendszer) hatékonyságát befolyásoló tényezők

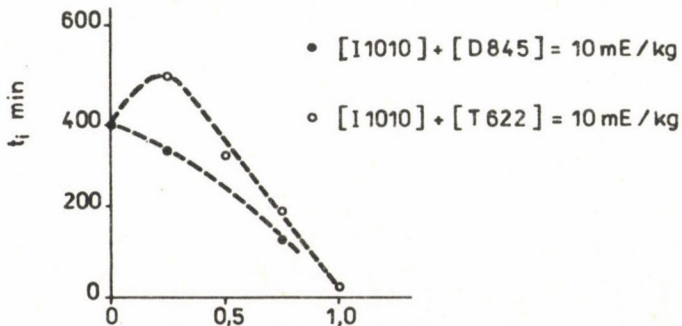
| Kémiai | Fizikai | Egyéb |
|---|---|--|
| a stabilizátor kémiai szerkezete, komponensek közötti kölcsönhatás, saját stabilitása | a stabilizátor illékonyága, migrációs készsége, oldhatósága a polimerben, összeférhetősége a polimerrel | stabilizátor(ok) koncentrációja és mennyiségi aránya |
| a matrix kémiai szerkezete | a polimer morfológiája, méretei (felület/térfogat arány) | környezeti feltételek |



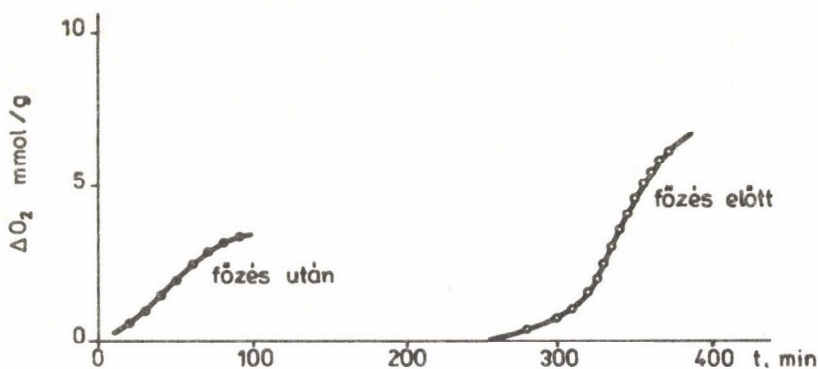
7. ábra. Különböző kémiai szerkezetű térgátolt fenolok hatékonysága

A stabilizátor (rendszer) hatékonyságát befolyásoló fontosabb tényezőket a 4. táblázatban foglaltuk össze. A különböző stabilizátor molekulák hatékonysága eltérő lehet akkor is, ha a ható csoportot (pl. fenolos -OH, -NH₂) azonos moláris mennyiségben tartalmazzák. A 7. ábrán ennek illusztrálására bemutatjuk két különböző szterikusán gátolt fenolos antioxidánst tartalmazó PE minta oxigénabszorpciós görbéit. A stabilizátor koncentrációjával (a kritikus koncentráció felett [17]) a rendszer védettsége nő.

Több stabilizátor együttes alkalmazásakor az összehatás lehet additív, vagy felléphetnek pozitív (szinergetikus), ill. negatív (antagonisztikus) kölcsönhatások. A 8. ábrán bemutatjuk a t_i érték alakulását 10 mE/kg stabilizátor összkoncentrációnál a HALS moltörtjének (X) függvényében egy szterikusán gátolt fenol (Irganox 1010) és két különböző HALS típusú (D 485, ill. T 622) UV stabilizátort tartalmazó PE minta esetén. Az ábra alapján a követ-



8. ábra. Irganox 1010 együttes hatékonysága különböző HALS vegyületekkel a HALS moltörtjének függvényében PE mátrixban

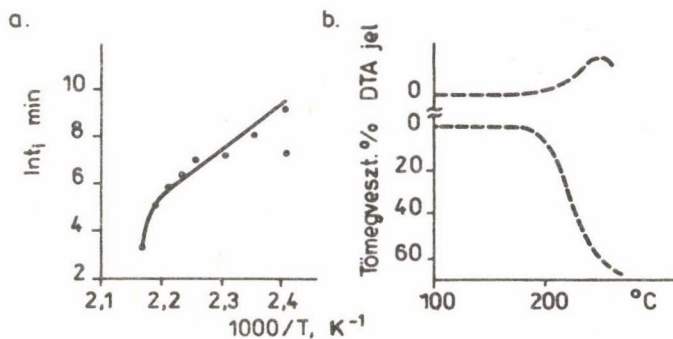


9. ábra. Stabilizált PE cső oxigénfelvételi görbéi gyártási állapotban és forróvízes kezelés után

kezőket állapíthatjuk meg: az I 1010-D 845 antagonisztikus, míg az I 1010-T 622 szinergetikus rendszer. Ez utóbbi rendszerrel az optimális védettség I 1010/T 622 ~ 2 : 1 molekvivalens aránynál adódik.

A PO-ek stabilizálásánál különös gondot jelent a stabilizátor bejuttatása és benntartása a polimerbe. A poliolefinok apolárosak, ezért rossz oldószerei a poláros stabilizátoroknak. A telítettségi koncentráció legtöbb esetben 0,2%-nál kisebb. A stabilizátor felesleg a felületre migrál vagy el is illan. Az előbbi esetben feldolgozástechnikai és esztétikai problémák adódnak, az utóbbi esetben megszűnik a védettség. További problémát jelent a poliolefinok sajátos morfológiája, azaz az amorf és kristályos fázis jelenléte, amely a stabilizátor egyenlőtlen eloszlását okozza.

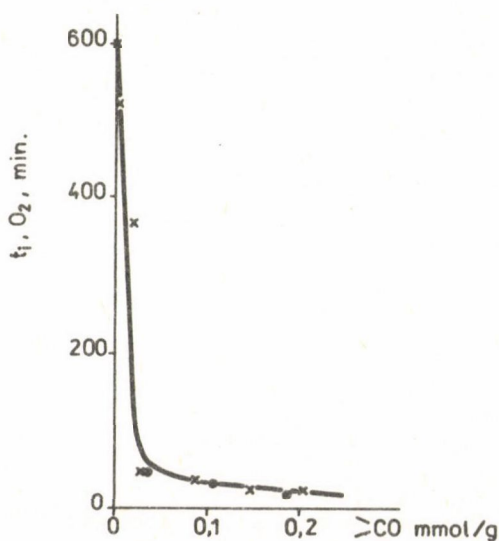
A stabilizátort alkalmazásának körülményei között kell megvizsgálni. Ennek elmulasztása kellemetlen meglepetések forrása lehet. A 9. és 10. ábrán



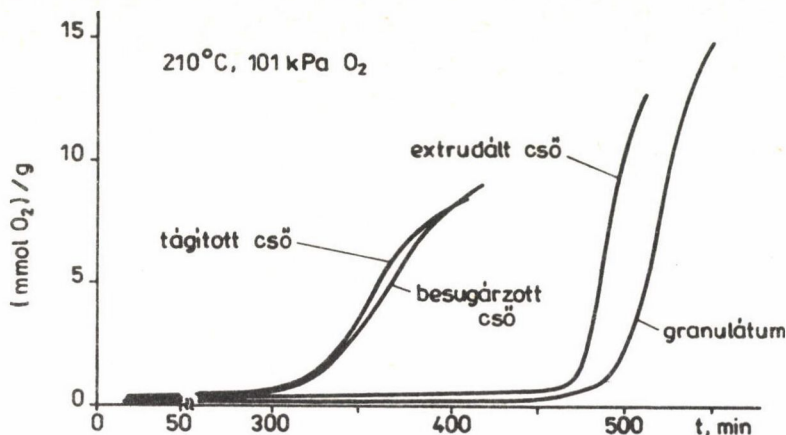
10. ábra. Stabilizált PE minta oxidációs indukciós periódusának hőfokfüggése (a) és a stabilizátor termikus tulajdonságai (b)

egy-egy példát mutatunk be erre. A 9. ábrán forróvíz-szállításra használt PE cső oxigénfelvételi ábrái láthatók gyártási állapotban és forróvízes kezelés után. Látható, hogy az eredetileg jó oxidatív stabilitást mutató rendszerből forró víz hatására a helytelenül megválasztott stabilizátor teljesen kimosódott. A 10. a. ábrán $\ln t_i - 1/T$ összefüggést mutatunk be amin típusú stabilizátor-tartalmú PE minta esetén. Látható, hogy az Arrhenius egyenes $\sim 195^\circ\text{C}$ hőmérsékleten megtörik, azaz az indukciós periódus e fölött a hőmérséklet fölött drámaian csökken. A 10. b. ábrán az alkalmazott stabilizátor hőszínezet- és tömegváltozása látható a hőmérséklet függvényében. A két ábra összevetéséből következik, hogy az Arrhenius egyenes törését a stabilizátor "saját stabilitásának" megszűnése okozza.

Az antioxidáns — mint láttuk — vagy megakadályozza a láncreakció kifejlődését úgy, hogy a (3.1.) folyamatban (ld. 2. ábra) a polimert mint reakciópartnert helyettesíti, vagy az oxidáció aktív molekuláris köztitermékét, a hidroperoxidot molekuláris folyamatban inaktív terméké bontja. Más stabilizátorok (pl. HALS) a láncreakció több lépését szabályozzák. Bármilyen is a stabilizátor hatásmechanizmusa, hatása kifejtése közben koncentrációja csökken és több-kevesebb idő alatt elfogy. Ez azt jelenti, hogy a PO oxidáció folyamatát késleltetjük, de a stabilizátor elhasználódása után az oxidatív láncreakció újra beindul a 2. ábrán látható mechanizmus szerint. A polimer védettsége mértékének csökkenése jól követhető, ha mérjük igénybevétel



11. ábra. Gyúrás során beépült karbonilcsoportok hatása LLDPE (x) és HDPE (•) maradék oxidatív stabilitására



12. ábra. A gyártási fázisok hatása az oxigénfelvétel indukciós periódusára sugárzással térhálósodó PE kompozíció esetén

(feldolgozási lépés) után a kezelt polimer oxigénfelvételének indukciós periódusát. A 11. ábrán ez a mennyiség látható az igénybevétel mértékének függvényében egy HDPE és egy LLDPE minta esetén. Az igénybevétel: gyúrás, zárt gyúrókamrában, amelynek mértékét a gyúrás során beépült karbonil csoportok mennyiségével jellemeztük. Látható, hogy a rendszer oxidációval szembeni védelem csökken a stabilizátor fokozatos elreagálása következtében.

Ugyancsak a polimerkompozíció oxidatív ellenállásának csökkenése látható a 12. ábrán, ahol sugárzással térhálósított PE kompozíció oxigénfelvételének indukciós periódusa látható, a különböző kezelési műveletek hatására [18]. Itt is azt látjuk, hogy a rendszer "maradék stabilitása", amely az élettartammal arányos érték, a kezelés hatására fokozatosan csökken.

A stabilizátor-koncentráció csökkenésének mértéke függ a stabilizátor rendszer minőségétől, mennyiségétől, a polimer összetételétől és geometriájától, valamint az oxidáció sebességétől. Egy PO alapú műanyag élettartama beállítható néhány hét és néhány évtized között, ha valamennyi tényezőt gondosan figyelembe vesszük.

Utaltunk arra, hogy a stabilizátor fogyása fizikai folyamatokban is bekövetkezik. Ez az utóbbi időben a rendkívül vékony fóliák és finomszálak térhódításának következtében különösen nagy problémát jelent a stabilizálás területén és egyben gyümölcsözően hat a területen folyó kutató-fejlesztő munkára.

Az illékonyág, oldhatóság, összeférhetőség kérdését általában nagyobb molekulatömegű stabilizátorok alkalmazásával oldják meg. Ezek egy része stabilizátor hatású funkciós csoportot tartalmazó monomerek polimerizációjával vagy kopolimerizációjával készül [19, 20, 22]. Kísérletek folynak a stabilizátor molekula ráójtására közvetlenül a polimerláncra [19, 20, 21], amikor is az így módosított polimert alkalmazzák adalékként (masterbatch) az alappolimerhez [21].

Szerző köszönetét fejezi ki Barabás Mihályné, dr. Fodor Zsolt és dr. Földes Enikő kutatóknak, hozzájárulásukért az itt közölt eredményhez.

Összefoglalás

Áttekintettük a poliolefinek (PO) termooxidatív degradációja mechanizmusának és kinetikájának általános vonásait. Utaltunk arra, hogy az oxidatív degradációra felírt egyszerűsített mechanizmus egyes esetekben alkalmas (pl. polietilén (PE) homogénfázisú oxidációja), más esetekben alkalmatlan (IPP, szilárdfázisú oxidáció) a folyamat általános vonásainak leírására. Röviden összefoglaltuk a termékkepződés mechanizmusának néhány jellemző vonását.

Ismertettük az oxidáció mechanizmusát és sebességét befolyásoló néhány tényezőt: monomer szerkezet, hibahelyek minősége és mennyisége, térbeli elrendeződés, szupermolekuláris szerkezet stb.

Ismertettük az oxidáció néhány gyakorlati vonatkozását.

Röviden összefoglaltuk a PO-ek oxidációval szembeni stabilizálására vonatkozó elveket és alapvető ismereteket. Kísérleti példákön mutattuk be az egyes megállapításokat.

Summary

A survey was made on general features of mechanism and kinetics of thermooxidative degradation of polyolefins (PO). We referred to the observation that the simplified mechanism derived for the hydrocarbon oxidation is in some cases suitable (e. g. homogeneous phase oxidation of polyethylene (PE)), in other cases (e.g. IPP, solid phase oxidation), however, unsuitable for the description of the general features of the process.

Some characteristic features of the mechanism of product formation were briefly summarized.

Some factors affecting the mechanism and rate of oxidation were given, such as the monomer structure, quality and amount of structural defects, tacticity, supermolecular structure, etc.

Some practical aspects and problems of PO oxidation were also pointed out.

The principles and basic knowledge concerning stabilization of polyolefins against oxidation were briefly summarized, and demonstrated by the aid of experiments.

Irodalom

1. **N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Maizus:** Cepnyje Reakcii okiszlenija uglevodorov v zsidkoj faze, Moscow, Nauka (1965).
2. **J. L. Bolland, G. Gee:** Trans. Faraday Soc., 42, 236 (1946).
3. **J. L. Bolland:** Proc. Roy. Soc. (London), 186, 230 (1946).
4. **Iring R.-né, Tüdös F., Kelen T.:** Magy. Kém. Folyóirat, 94, 145 (1988).
5. **Iring R.-né, Tüdös F., Kelen T.:** Magy. Kém. Folyóirat, 94, 151 (1988).
6. **Tüdös F., Iring R.-né:** Kémiai Közlemények 57, 139–160 (1982).
7. **F. Tüdös, M. Iring:** Acta Polymerica 39, 19 (1988).
8. **M. Iring, F. Tüdös:** Progress in Polymer Sci., 15, 217–262 (1990).
9. **Iring R.-né, Földes E., Barabás M.-né, Kelen T., Tüdös F., Ódor G.-né:** Magy Kém. Folyóirat 93, 247 (1987).
10. **Iring R.-né, Kelen T., Tüdös F.:** Magy. Kém. Folyóirat, 81, 298 (1975).
11. **N. Ya. Rapoport, L. C. Shibrjaeva, G. E. Zaikov, M. Iring, Zs. Fodor, F. Tüdös:** Polym. Degr. Stab. 12, 191 (1985).
12. **Tüdös F., Iring R.-né, László-Hedvig Zs.:** Magy. Kém. Folyóirat 89, 7 (1983).
13. **N. C. Billingham, P. D. Calvert:** in: Development in Polymer Characterization. Vol. 3, Chapter 6.
14. a) **Ju. A. Sljapnikov, Sz. G. Kirjuskin, A. P. Marin:** Antiokszilitel'naja Degradacija polimerov, "Himija", 1986, Moszkva.
 b) **B. Ranby, J. F. Rabek:** Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers, "John Wiley and Sons Ltd.", London etc., 1975.
 c) **G. Scott:** Mechanism of Antioxidant Action, in: "Developments in Polymer Stabilisation, edited by G. Scott, Vol. 4, Elsevier Applied Science, London and New York, 1981.
15. **T. J. Henman:** Melt Stabilisation of Polypropylene, in: Developments in Polymer Stabilisation, edited by G. Scott, Vol. 1.
16. a) **J. Pospisil:** Chain-breaking Antioxidants in Polymer Stabilisation, in: Developments in Polymer Stabilisation, edited by G. Scott, Vol. 1., Elsevier Applied Science, London and New York, 1979.
 b) **G. Scott:** Peroxidolytic Antioxidants..., ibid. Vol. 6.
 c) **J. R. Shelton:** Organic Sulphur Compounds..., ibid. Vol. 4.
 d) **D. J. Carlsson, A. Garton, D. M. Wiles:** The Photostabilisation of Polyolefins, ibid. Vol. 1.
17. **Ju. A. Sljapnikov:** Critical Antioxidant Concentration Phenomene..., in: Developments in Polymer Stabilisation, edited by G. Scott, Vol. 5., 1982.
18. **Iring R.-né, Fodor Zs., Bödy M., Baranovics P., Kelen T., Tüdös F.:** Műanyag és Gumi, 23, 250 (1986).
19. **D. Munteanu:** Polyolefin Stabilisation by Grafting, in: Developments in Polymer Stabilisation, edited by G. Scott, Vol. 8., Elsevier Applied Science, London and New York, 1987.
20. **O. Vogl és mtsai:** Polymerizable, Polymeric and Polymer-Bound (UV) Stabilisers, in: Polymer Stabilisation and Degradation, Chapter 15, pl. 197, edited by P. P. Klemchuk, ACS Symp. ser. 280, Washington, 1985.
21. **G. Scott:** Polymer Bound Antioxidants, ibid. Chapter 14, p. 174.
22. **S. Chmela, P. Hrodlovic, Z. Manaseh:** Polym. Degrad. Stab., 11, 233 (1985).

HAJLÉKONYLÁNCÚ POLIMER TÉRHÁLÓK DUZZADÁSA

HORKAY FERENC
a kémiai tudomány kandidátusa

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,
Budapest, Puskin u. 11–13. H-1088)

Bevezetés

A hajlékonyláncú makromolekulákból felépített térhálók termodinamikai tulajdonságainak megismerésére irányuló fokozódó érdeklődés természetes következménye a polimerfizika területén az utóbbi mintegy másfél évtized során bekövetkezett felgyorsult fejlődésnek. Az előrelépés egyrészt a fizika egyéb területein, elsősorban a fázisátalakulások fizikájában elért elméleti eredményeknek köszönhető. Másrészt az új kísérleti technikák alkalmazása, főleg a neutronszórási vizsgálatok eredményei, járultak jelentősen hozzá a polimer-rendszerek szerkezetéről kialakított elképzelések finomításához. Felszínre kerültek a korábbi, ún. klasszikus elméletek főbb hiányosságai, s a további kutatásoknak az új elméleti megfontolások új lendületet adtak.

A polimer-rendszerek fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságait a polimerláncok konformációja alapvetően meghatározza. A lehetséges térbeli alakzatok száma — a kötések körüli rotáció következtében — egyetlen makromolekula esetében is rendkívül nagy, ezért a térszerkezettől függő tulajdonságok leírása csak statisztikus módszerekkel lehetséges. A statisztikus tárgyalásmód jelentőségét már a polimerfizika kezdeti fejlődési szakaszában felismerték. Statisztikus termodinamikai megfontolások képezik alapját a polimeroldatok klasszikus elméletének, valamint a gumirugalmasság elméleti tárgyalásának.

Jelen dolgozat első részében a klasszikus elméletek alkalmazhatóságának korlátaira mutatunk rá. Ezt követően új összefüggést származtatunk a reális polimerláncokból felépített térhálók duzzadási egyensúlyában szerepet játszó fizikai mennyiségek kapcsolatára. Molekuláris modellt ismertetünk a duzzadás során bekövetkező hálólánc-deformáció mechanizmusának leírására.

Térhálós polimerek duzzadási egyensúlyának tárgyalása a klasszikus elméletek alapján

A polimerek duzzadása a hálóláncoknak és a duzzasztószer molekuláinak az elegyedésével jár együtt. A duzzadt térháló akkor van az oldószerrel egyensúlyban, amikor az elegyedési entrópia növekedéséből, illetve az elegyedéssel járó energetikai kölcsönhatásokból származó szabadentalpia-változás megegyezik a hálóláncok deformációját kísérő szabadentalpia-változással [1].

A klasszikus elméletek alapján explicit összefüggések vezethetők le a duzzadási egyensúlyban szerepet játszó szabadentalpia-, ill. kémiai potenciál-függvényekre. Az elegyedési szabadentalpia-változás (ΔG_{mix}) az oldatok rács-modellje alapján az ún. Flory—Huggins egyenlettel adható meg, a térháló deformációjával járó szabadentalpia-változás (ΔG_{net}) pedig a gumirugalmasság statisztikus termodinamikai elméletéből számítható [1–11].

A bruttó szabadentalpia-változásra (ΔG_{tot}) a különböző szerzők által levezetett összefüggések a következő általánosabb alakban írhatók:

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{\text{net}} = kT [n_1 \ln(1 - \varphi) + \chi n_1 \varphi] + \frac{A\nu kT}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - B\nu kT \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z), \quad (1)$$

ahol n_1 az oldószer molekuláinak száma a gélben, φ a polimer térfogati törte, χ a Huggins-féle polimer-oldószer kölcsönhatási paraméter, ν az elasztikusan aktív hálóláncok száma, λ_x , λ_y és λ_z a térháló perturbálatlan állapotához viszonyított fő deformáció arányok, A és B pedig modelltől függő állandók. A és B elméleti értékeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A klasszikus elméletek szerinti összefüggések ideális térhálóknál ún. affin deformációjára érvényesek. Az ideális polimerlánc legfontosabb jellemzője, hogy a láncvégtávolság valószínűségi eloszlása a Gauss-függvény segítségével írható le. Affin deformáción azt értjük, hogy minden egyes hálólánc — a tér mindhárom irányában — a makroszkopikus testtel azonos arányban deformálódik.

Az (1) egyenletből az oldószer kémiai potenciálja:

$$(\Delta \mu_1)_{\text{tot}} = RT [\ln(1 - \varphi) + \varphi + \chi \varphi^2] + RT A \nu^* \varphi_0^{2/3} \varphi^{1/3} \bar{V}_1 - RT B \nu^* \varphi \bar{V}_1, \quad (2)$$

ahol ν^* az elasztikusan aktív hálóláncok koncentrációja az oldószermentes térhálóban, φ_0 a hálóláncok perturbálatlan állapotához tartozó térfogati tört, \bar{V}_1 pedig a duzzasztószer parciális móltérfogata.

1. táblázat

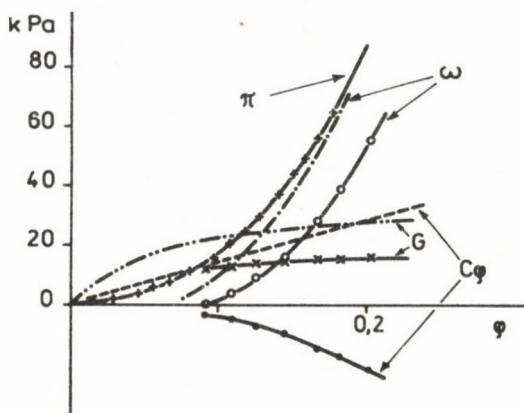
Az (1) egyenletben szereplő A és B modell-állandók értékei különböző szerzők szerint

| Szerző | A* | B |
|----------------------------|-----------------|---------------|
| Flory, Hermans, Wall [2-4] | 1 | $\frac{2}{f}$ |
| James, Guth [5, 6] | 1 | 0 |
| Treloar [7] | 1 | 0 |
| Duiser, Staverman [8] | $\frac{f-2}{f}$ | 0 |
| Graessley [9] | $\frac{f-2}{f}$ | $\frac{2}{f}$ |
| Ziabicki, Klonowski [10] | 1 | $\frac{2}{f}$ |

*f: a hálópont funkcionalitása.

A kémiai potenciál segítségével a géltre jellemző, kísérletileg is meghatározható mennyiségek, így például a duzzadási nyomás és a rugalmassági modulusz kifejezhetők. Izotróp duzzadás esetén ($\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$) a duzzadási nyomás (ω) az

$$\omega = - \frac{(\Delta\mu_1)_{\text{tot}}}{V_1} = \Pi - G + C\varphi \quad (3)$$



1. ábra. A Flory-Hermans-Wall elmélet alapján a (3) egyenlettel számított és kísérleti görbék PVAc-toluol géltre. A szaggatott vonalakkal jelölt görbék az $A = 1$, $B = 1/2$, $\varphi_0 = 0,072$, $\nu^* = 113 \text{ mol m}^{-3}$ adatokkal számítottuk (φ_0 a polimeroldat térfogati törteje a térhálósításkor, ν^* pedig a térhálósítási reakció sztöchiometriája alapján a térhálósító és a polimer mólarányából számított adat). ω : duzzadási nyomás (o), G: nyíró modulusz (x), Π : ozmózisnyomás (+). $C\varphi$: (●)

egyenlettel adható meg, ahol Π a polimer oldatának ozmózisnyomása, G a gél rugalmassági (nyíró) modulusza, C pedig adott géltre állandó ($C = RTB\nu^*$).

A (3) egyenlet lehetőséget nyújt az elméletek és a kísérleti eredmények összevetésére [12, 13]. Az 1. ábrán a szaggatott vonalak az $A = 1$ és $B = 1/2$ állandókkal számított, a folytonos vonalak pedig a kísérleti pontokra illesztett görbéket jelölik. Az eltérés legszembetűnőbb a $C\varphi$ tagnál. Az elméleti, origóból induló, pozitív iránytangensű egyenes helyett a kísérleti görbe monoton csökkenő.

Reális polimerláncokból felépülő térhálóok duzzadási egyensúlya

A klasszikus elméletek alapvető hiányossága az ideális láncközelítés feltételéből adódik. A reális polimerláncok statisztikus láncvégtávolságának valószínűségi eloszlása nem írható le a Gauss-függvény segítségével, mivel a láncot felépítő egységek egymáshoz viszonyított helyzete nem független. Jó oldószerben fellép az ún. kizárt térfogat hatás, azaz egy adott monomer nem kerülhet olyan helyre, amelyet egy másik monomer már elfoglalt. A kizárt térfogat probléma megoldása polimereknél De Gennes nevéhez fűződik [14–15], aki analógiát ismert fel a kritikus jelenségek és a polimerek konformációfüggő tulajdonságai között. A polimerfizikában rövid időn belül elterjedtek a kritikus jelenségek tanulmányozásánál jól bevált módszerek: a renormálási transzformáció és a skála megfontolások.

A kizárt térfogat hatás figyelembevétele miatt a klasszikus elmélet alapján kapott egyenletek módosulnak. A 2. táblázatban néhány fizikai mennyiség klasszikus elmélet szerinti, illetve skála-megfontolásokkal származ-

2. táblázat

Néhány fizikai mennyiség koncentrációfüggése a mérsékelt tömény koncentráció-tartományban ($\varphi^* < \varphi \ll 1$)

| Fizikai mennyiség/ $f(\varphi)$ | $f(\varphi) \propto \varphi^m$ | | |
|--|--------------------------------|---------------|----------------|
| | jó oldószer | | Theta oldószer |
| | klasszikus elmélet | skála elmélet | |
| Ozmózisnyomás, Π | 2 | 9/4 | 3 |
| Rugalmassági modulus*, G | 2 | 9/4 | 3 |
| Ozmotikus kompresszibilitás, $\frac{\partial \varphi}{\partial \Pi}$ | - 1 | - 5/4 | - 2 |
| Statisztikus láncvégtávolság, R_t | 0 | - 1/8 | 0 |

*A rugalmassági modulus koncentrációfüggése gélahomológokra (egymástól csak a téhálóítás mértékében különböző gélekre) vonatkozik.

tatott koncentrációfüggését adtuk meg. θ körülmények között, amikor is a ki-
zárt térfogat hatás nem érvényesül, a klasszikus és a skála-elmélet azonos
eredményre vezet.

Polimeroldatoknál és géleknél kitüntetett szerepe van az ún. φ^* koncent-
rációnak [15], amelynél az érintkező láncgombolyagok még nem hatolnak egy-
másba. Ekkor a gombolyagok érintkezési pontjai közötti átlagos távolság, az-
az a rendszerre jellemző ξ karakterisztikus távolság, a molekula sugarával
arányos. A φ^* koncentráció függ a gombolyagban foglalt monomeregységek szá-
mától:

$$\varphi^* \sim \frac{N}{R^3} \sim N^{1-3\nu}, \quad (4)$$

ahol N a láncot felépítő monomeregységek száma, R pedig a gombolyag sugara
($R \sim N^\nu$, jó oldószerben $\nu = 3/5$, θ oldószerben $\nu = 1/2$). Amennyiben
 $\varphi^* < \varphi \ll 1$, azaz az ún. mérsékelten tömény koncentráció-tartományban, a gom-
bolyagok kölcsönös egymásba hatolása miatt a karakterisztikus távolság csök-
ken, és a fizikai jellemzők függetlenek a molekula méretétől.

A karakterisztikus távolság koncentrációfüggése az (5) egyenlettel adha-
tó meg:

$$\xi(\varphi) = R \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^x, \quad (5)$$

ahol az x exponenst annak figyelembevételével határozhatjuk meg, hogy a po-
limerizációfoktól való függés ($R \sim N^\nu$ és $\varphi^* \sim N^{1-3\nu}$) kiessen. Ez a feltétel
akkor teljesül, ha

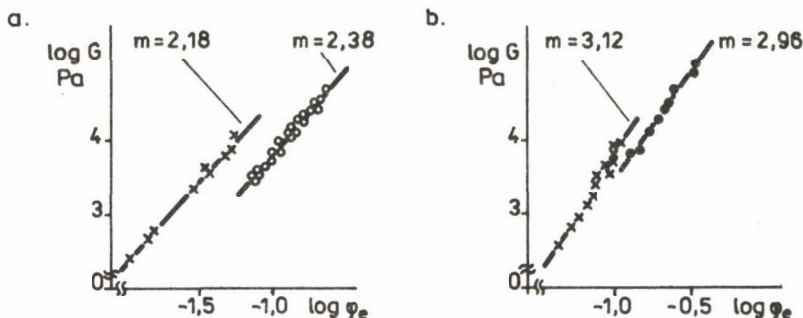
$$\xi \sim \varphi^{-\frac{\nu}{3\nu-1}}. \quad (6)$$

A duzzadt térháló rugalmassági modulusza arányos a hálópontok koncentrá-
ciójával, azaz ξ^{-3} -mal [15]. Tiszta oldószerrel egyensúlyban levő gélhomoló-
gok rugalmassági moduluszának tehát jó oldószerben a polimerkoncentráció
 $9/4$, θ körülmények között pedig a 3 hatványa szerint kell változnia.

A 2. ábrán különböző gélrendszerek rugalmassági moduluszának koncentrá-
ciófüggése látható. A kísérleti pontokra a legkisebb négyzetek módszerével
illesztett egyenesek meredeksége (m) az elméleti érték körüli.

A duzzadási nyomásra a klasszikus elmélet alapján kapott (3) egyenletet
reális hálóláncokból álló gélekre úgy kell módosítani, hogy a térhálós poli-
mer ozmotikus járulékat az

$$A_2 \varphi^{9/4} + A_3 \varphi^3$$

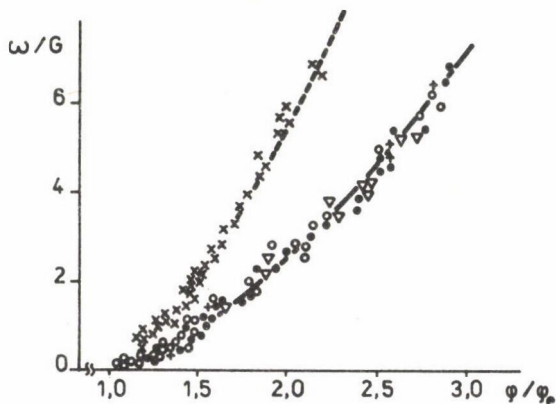


2. ábra. A nyírmodulusz (G) változása a polimer térfogati törtjével (φ_e) jó oldószerrel (a. ábra) és θ oldószerrel (b. ábra) egyensúlyban levő polimer gélhomológokra. Rendszerek jelölése: o poli(vinil-acetát)-toluol, ($T = 298$ K) [16], x poliakrilamid-víz ($T = 293$ K) [17], ● poli(vinil-acetát)-izopropanol ($T = 325$ K) [18], x poliakrilamid-(metanol-víz) elegy ($T = 284,5$ K) [19]

kifejezéssel vesszük figyelembe. A_2 és A_3 a második, illetve a harmadik viriál-együttható. A második viriál-együttható $A_2 = \frac{RTv\tau}{V_1}$, ahol τ a redukált hőmérséklet, $\tau = \frac{T - \theta}{\theta}$, v pedig a kizárt térfogat paraméter. A θ hőmérsékleten $\tau = 0$ és $A_2 = 0$. Jó oldószerben φ kicsi, ezért $A_3\varphi^3 \ll A_2\varphi^{9/4}$. A duzzadt gélben foglalt hálóláncok ozmózisnyomását Π_n -nel jelölve

$$\omega = \Pi_n - G, \quad (7)$$

továbbá figyelembe véve, hogy a tiszta oldószerrel egyensúlyban levő, φ_e koncentrációjú gél duzzadási nyomása zérus, az



3. ábra. A duzzadási nyomás és a rugalmassági modulusz hányadosa $\frac{\varphi}{\varphi_e}$ függvényében jó és θ oldószerben duzzasztott gélekre. A szaggatott vonal az $n = 8/3$ (θ oldószer), a folytonos vonal az $n = 23/12$ (jó oldószer) hatványkitevővel a (8) egyenlet alapján számított görbe. Gélek jelölése: x: Poli(vinil-acetát)-izopropanol [18], o: Poli(vinil-acetát)-acetón [20], ●: Poli(vinil-acetát)-toluol [20], +: polisztirol-benzol [22], ∇: polisztirol-toluol [23]

$$\omega = G \left[\left(\frac{\varphi}{\varphi_e} \right)^n - 1 \right] \quad (8)$$

egyenletet kapjuk [20, 21], ahol az n hatványkitevő értéke jó oldószerben 23/12, θ körülmények között pedig 8/3.

A 3. ábrán a duzzadási nyomás és a rugalmassági modulusz hányadosa látható φ/φ_e függvényében jó és θ oldószerekben duzzasztott gélekre.

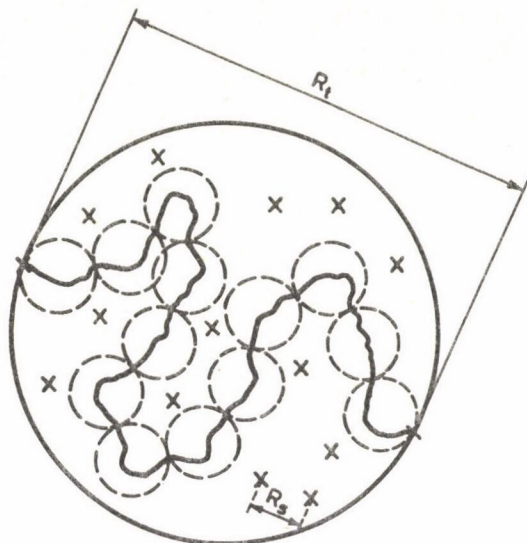
A kísérleti pontok valamennyi rendszernél a folytonos, illetve a szaggatott vonallal rajzolt számított görbék körül szórnak. A (8) egyenlet anyagi minőségtől függetlenül adja meg a duzzadt térhálók legfontosabb makroszkopikus jellemzői, a duzzadási nyomás, a rugalmassági modulusz és a polimerkoncentráció közötti kapcsolatot, s ezért polimergélek állapotegyenletének is tekinthető.

Hálóláncok deformációja a duzzadás során

Az előzőekben láttuk, hogy a kizárt térfogat hatás figyelembevételével származtatott egyenletek jó összhangban vannak a kísérleti adatokkal. Az ismertetett tárgyalásmód — bár a géltre jellemző mennyiségek kapcsolatára explicit összefüggést ad meg — a duzzadás során bekövetkező molekuláris történésekről közvetlen felvilágosítást nem nyújt. A duzzadás molekuláris mechanizmusának ismerete azonban a jelenség lényegének megértése szempontjából alapvető fontosságú, amelyet nem helyettesíthet a mérhető, makroszkopikus jellemzők kapcsolatának ismerete.

A klasszikus elmélet a hálóláncok affín deformációjának feltételezésén alapszik. A legutóbbi években — elsősorban a kisszögű neutronszerzési technika (SANS) fejlődése révén — lehetővé vált a duzzadás során bekövetkező hálólánc-deformáció kísérleti meghatározása. A vizsgálatokból kiderült, hogy a láncdimenziók lényegesen csekélyebb mértékben változnak, mint ahogy az affín deformáció feltételéből következik [24–26].

A viszonyok valósághű leírása tehát csak olyan modellel lehetséges, amely képes a hálóláncok viszonylag kis mértékű deformációját összeegyeztetni a duzzadással együtt járó makroszkopikusan megnyilvánuló, számottevően nagyobb térfogatváltozással. Ezt a két, látszólag ellentétes feltételt elégti ki a következő modell [18, 25]. A 4. ábrán a duzzadt térháló egyik R_t láncvégtávolságú hálólánca látható. A hálólánc környezetében egymástól átlagosan R_g távolságra, hálópontok találhatóak, melyek az ábrán fel nem tüntetett hálóláncok révén kapcsolódnak a térháléhoz, illetve a felrajzolt hálólánchoz. A duzzadt térhálóban a hálóláncok átfedései miatt a ξ korrelációs



4. ábra. Modell a nem affín hálólánc-deformáció értelmezéséhez. A folytonos vonal az R_t láncvégtávolságú hálóláncot jelöli, a szaggatott vonalak pedig azokat a térrészeket határolják, amelyeken belül a kizárt térfogat hatás érvényesül. R_s a térbelileg szomszédos hálópontok távolsága

hossz nem terjed ki a lánc teljes hosszára, hanem annak csak egy szakaszára. Az R_t láncvégtávolságú hálólánc ezért olyan Gauss-láncnak tekinthető, amely n számú, ξ sugarú gömbből épül fel, s a gömbökön belül érvényesül a kizárt térfogat hatás, azaz

$$R_t^2 = 4n\xi^2. \quad (9)$$

Egy-egy ξ sugarú térrészben foglalt polimer tömege (g) a

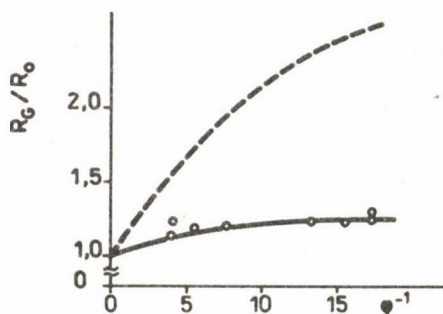
$$g = \varphi \frac{4\pi}{3} \xi^3 \rho_0, \quad (10)$$

míg a hálólánc tömege az

$$Nm = ng \quad (11)$$

összefüggésekkel adható meg, ahol ρ_0 a polimer sűrűsége, m pedig a monomeregység tömege. A térfogati tört kifejezhető a szomszédos hálóláncok közötti R_s távolság segítségével:

$$\varphi = \frac{3f Nm}{\pi R_s^3 \rho_0}, \quad (12)$$



5. ábra. A duzzadt és az oldószermentes térhálót felépítő hálóláncok tehetetlenségi sugarának hányadosa a duzzadási fok (φ^{-1}) függvényében, benzolban duzzasztott polisztirol térhálóra [26]. A folytonos vonal a (16) egyenlet alapján kapott, a szaggatott vonal az affín deformáció fel-tételével számított görbe

ahol f a hálópont funkcionalitása (a hálópontból kiinduló láncok száma).

A (9)–(12) egyenletek felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$R_t^2 = \frac{1}{f} \frac{R_s^3}{\xi}. \quad (13)$$

A térháló duzzadása során mindhárom jellemző távolság, R_t , R_s és ξ megváltozik. R_s változása követi a makroszkopikus méretváltozást, azaz $R_s^3 \sim \varphi^{-1}$. ξ koncentrációfüggését a (6) összefüggés írja le.

Neutronszórási mérésekből a hálólánc-gombolyagok tehetetlenségi sugara, R_G , számítható. R_G kapcsolatát a láncvégtávolsággal az

$$R_G^2 = \frac{1}{12} (R_t^2 + N\ell^2) \quad (14)$$

egyenlet adja meg [27], ahol ℓ a monomeregység hossza. Figyelembe véve, hogy az oldószermentes térhálóban a hálóláncok láncvégtávolsága

$$R_t^2 = N\ell^2, \quad (15)$$

a duzzadt és száraz térhálóban levő hálóláncok tehetetlenségi sugarának aránya

$$\frac{R_G}{R_0} = \sqrt{\frac{1 + \varphi \frac{1 - 2\nu}{3\nu - 1}}{2}}, \quad (16)$$

ahol $R_0^2 = N\ell^2/6$.

Az 5. ábrán az R_G/R_0 hányados látható a duzzadási fok (φ^{-1}) függvényében polisztirol-benzol géltre (jó oldószer, $\nu = 3/5$) [26]. A kísérleti pontok közel esnek a (16) egyenlettel számított, folytonos vonallal rajzolt görbéhez. Az ábrán szaggatott vonallal az affin deformáció feltétele alapján számított függést tüntettük fel.

θ körülmények között — a (16) egyenlet szerint — a hálóláncok mérete nem függ a duzzadási foktól. Ezt a várakozást a kísérleti eredmények szintén alátámasztják [24].

Összefoglalás

A dolgozatban áttekintjük a kémiai kötésekkel térhálóított polimergélek duzzadási egyensúlyát leíró elméleteket.

Rámutatunk az ideális hálóláncokból felépített térhálóra érvényes, ún. klasszikus elméleteken alapuló tárgyalásmód korlátaira.

Skála-megfontolások segítségével összefüggést származtatunk a duzzadási nyomás, a rugalmasági modulus és a polimerkoncentráció kapcsolatára. Az egyenlet érvényességét jó és θ oldószerben duzzasztott polimergélekre kapott kísérleti adatokkal támasztjuk alá.

Molekuláris modellt ismertetünk a duzzadás során bekövetkező hálóláncdeformáció leírására.

Summary

The present paper deals with the equilibrium swelling properties of chemically cross-linked polymer networks.

Some predictions of the classical network theories based on the ideal chain approximation are described. Critical discussion of the classical theories in the light of experimental data is presented.

On the basis of the scaling concept an equation is derived concerning the relation between the swelling pressure the elastic modulus and the concentration of the network polymer. The proposed relationship is compared with the experimental findings both in good and theta diluents.

A new model is used to describe the deformation mechanism of networks chains due to isotropic swelling.

Irodalom

1. P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
2. P. J. Flory, J. Rehner: J. Chem. Phys. 11, 512 (1943); *ibid.* 11, 520 (1943).
3. F. I. Wall: J. Chem. Phys. 11, 527 (1943).
4. J. J. Hermans: Trans. Faraday Soc. 43, 591 (1947).
5. H. M. James, E. Guth: J. Chem. Phys. 11, 455 (1943); *ibid.* 15, 651 (1947).
6. H. M. James, E. Guth: J. Polym. Sci., 4, 153 (1949).
7. L. R. G. Treloar: The Physics of Rubber Elasticity, Oxford University Press, 1958.
8. H. A. Duizer, A. J. Staverman: Physics of Noncrystalline Solids, J. A. Prins Ed. North Holland 1965.
9. W. W. Greessley: Macromolecules, 8, 186 (1975); *ibid.* 8, 865 (1975).

10. **A. Ziabicki, W. Klonowski:** Rheol. Acta 14, 105 (1975); *ibid.* 14, 113 (1975).
11. **K. Dusek, W. Prins:** Adv. Polym. Sci. 6, 1 (1969).
12. **F. Horkay, M. Nagy:** Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 112, 291 (1983).
13. **F. Horkay, M. Nagy:** Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 115, 305 (1984).
14. **P. G. de Gennes:** Phys. Lett. 38A, 339 (1972).
15. **P. G. de Gennes:** Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
16. **F. Horkay, M. Zrinyi:** Polym. Bull. 4, 361 (1981).
17. **E. Geissler, A. M. Hecht:** Macromolecules, 14, 185 (1981).
18. **F. Horkay, E. Geissler, A. M. Hecht, M. Zrinyi:** Macromolecules, 21, 2589 (1988).
19. **E. Geissler, A. M. Hecht:** Macromolecules, 13, 1276 (1980).
20. **F. Horkay, M. Zrinyi:** Macromolecules, 15, 1306 (1982).
21. **F. Horkay, M. Zrinyi:** J. Macromol. Sci. Phys. 825, 307 (1986).
22. **J. Bastide, S. Candau, L. Leibler:** Macromolecules, 14, 719 (1981).
23. **K. Dusek:** Collection Czech. Chem. Commun., 32, 1554 (1967).
24. **H. Benoit, D. Decker, R. Duplessix, C. Picot, R. Rempp, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober:** J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 14, 2119 (1976).
25. **E. Geissler, R. Duplessix, A. M. Hecht:** Macromolecules, 16, 712 (1983).
26. **J. Bastide, R. Duplessix, C. Picot, S. Candau:** Macromolecules 17, 83 (1984).
27. **M. V. Volkenstein:** Configurational Statistics of Polymer Chains, Wiley Interscience, New York, 1963.

SZINTETIKUS POLIMER MEMBRÁNOK

TÓTH ANDRÁS, KESZLER BALÁZS^{*}, KOVÁCS GÁBOR^{*},
BERTÓTI IMRE, a kémiai tudomány kandidátusa

(MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriuma, 1112 Budapest XI., Budaörsi út 45.;

^{*}Műanyagipari Kutatóintézet, 1950 Budapest XIV., Hungária krt. 114.)

Bevezetés

A membrán fogalmának átfogó és pontos meghatározását ma is keresik. Fel-fogható azonban egy korlátozottan anyagáteresztő fázisként, amely két további fázis között helyezkedik el. A természetben a membránok fontos szerepet játszanak az élő szervezetek anyagcseréjében, mesterséges membránokat pedig világszerte egyre szélesedő körben és gyorsan növekvő mértékben alkalmaznak különféle anyag- és energiatakarékos ipari és mezőgazdasági technológiákban, továbbá pl. környezetvédelmi és gyógyászati célokra is.

A mesterséges membránok legfőbb alkalmazási területe az anyagelválasztás, de felhasználhatók pl. a rajtuk áthatoló anyagok fizikai vagy kémiai módosítására, anyagáramok szabályozására, különféle anyagok specifikus érzékelésére, elektromos átvezetésre stb. Alapanyaguk lehet pl. folyadék, fém, kerámia, üveg, szén, ill. növényi vagy állati eredetű, leggyakrabban azonban szintetikus polimer, de előállíthatók különböző anyagok kombinációja útján is. A membranológia és a membrántechnológia különféle vonatkozásait számos könyv és összefoglaló közlemény tárgyalja (pl. [1–15]).

Hazánkban az Április 4. Gépipari Művek nagykanizsai Hidroplasztik L. V. jogelődjének fejlesztői már a hatvanas évek végén felfigyeltek az ipari membránszeparációs vízkezelési lehetőségekre, és megbízásukból a Műanyagipari Kutatóintézetben (MŰKI) megindultak a membrántechnológiai kutatások. Tudomásunk szerint ezzel kb. egy időben a Központi Élelmiszeripari Kutatóintézetben — az élelmiszeripari levek feldolgozási igényeiből kiindulva — elkezdtek, majd a Vízgépészeti Vállalattal karöltve folytatták a membrántechnikai fejlesztést. A Magyar Viscosagyár, a tatabányai FOGÉP, a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet, az MTA Műszaki Kémiai Kutatóintézete, továbbá az MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriuma (MTA SZKKL) és mások a profiljaiknak, ill. lehetőségeiknek megfelelően ugyancsak folytatnak memb-

ránkutatási, ill. fejlesztési munkálatokat. Egyre több tapasztalat gyűlik össze a tématerületen, és ily módon a különböző hazai iparágak sorra jelentkező igényei nem érik váratlanul az említett kutató-fejlesztő bázisokat.

A MŰKI-ben a szintetikus polimermembránok kutatásának egyik célja a megfelelő fiziko-kémiai szerkezet létrehozására alkalmas előállítási módszerek adaptálása, ill. kidolgozása (közismert, hogy az ezeket ismertető szakirodalmi közlemények információi gyakran — szándékosan — hézagosak), egy további célja pedig e módszerek továbbfejlesztése.

Az MTA SZKKL-ben néhány éve szovjet együttműködéssel kezdődtek és később a MŰKI-vel is együttműködve folytatódtak a membránkutatások. Mivel az MTA SZKKL-ben meghonosított röntgenfotoelektron-spektroszkópiai módszer (közismert angol rövidítéssel ESCA vagy XPS) alkalmas a kondenzált fázisok kb. 10 nm-ig terjedő felületi rétegének roncsolásmentes minőségi, mennyiségi és kötésszerkezeti vizsgálatára, a membránkutatások itt értelemszerűen elsősorban az aktív felületi réteggel határolt (kompozit)membránok felületkémiai jellemzésére irányulnak. A MŰKI és az MTA SZKKL együttműködésének egyik fő vonalát az alap- és alkalmazott jellegű, a kompozitmembránok egyik perspektivikus előállítási módjával, nevezetesen az (esetenként különféle ionizáló sugárzással stimulált) kémiai réteggialakítással kapcsolatos kutatások alkotják. Az alábbiakban rövid áttekintést adunk a szintetikus polimermembránok főbb típusairól és néhány alkalmazási lehetőségéről, továbbá az intézeteinkben az ezekkel kapcsolatos kutatások néhány eredményéről.

A szintetikus polimer membránok főbb típusai és néhány alkalmazási lehetősége

A membránok célszerűen szerkezeti jegyeik alapján csoportosíthatók, leggyorsabban két szinten: a kémiai szerkezet (összetétel) és a fizikai szerkezet (pórusjellemzők, fázisállapot, kristályosság) szintjén.

A kémiai szerkezet szempontjából úgyszólván minden ismert polimer potenciális membránalanyag, legyen az szerves vagy elemorganikus, homopolimer, polimerkeverék vagy kopolimer (blokk, ojtott stb.), apoláris, poláris vagy ionos (anioncserélő vagy kationcserélő). Laboratóriumi léptékben nagyon sokféle polimerből készítettek már membránt [16], továbbá vannak olyan polimerek is, amelyeket kifejezetten membráncélokra szintetizáltak [5]. Kereskedelmi forgalomba kerültek pl. cellulóz acetát, cellulóz triacetát, cellulóz acetát—cellulóz triacetát keverék, vegyes cellulóz—észter, cellulóz nitrát, regenerált cellulóz, aromás poliamid, poliimid, PVC, PTFE, polivinilidén-

fluorid, polikarbonát, poliészter, aromás poliszulfon, polipropilén, poliakrilnitril, polibenzimidazol, polielektrolit-komplex alapú folyadékszeperációs membránok [1, 16, 17], továbbá működnek pl. cellulóz acetát [18], polifenilénoxid, szilikon-polikarbonát kopolimer [12], illetve finompórusos poliszulfon hordozóra felvitt polietilén- [12] vagy szilikongumi-réteg [12, 18–20] alapú gázszeperációs berendezések is.

Fizikai szerkezetüket tekintve a szintetikus polimermembránok lehetnek tömörek (ha csak a makromolekulák szegmensei közötti szabad terek vannak bennük jelen), vagy pórusosak (ha már mikroszkopikus méretű üregeket is tartalmaznak). A határvonal meghúzása nem mindig könnyű. Gyakorlati szempontból fontosak az ún. aszimmetrikus membránok, amelyekben a pórusméret a mélységgel változik (szélsőséges esetben a pórusos hordozót ultravékony tömör réteg is fedheti [21]), továbbá az ún. kompozitmembránok, amelyek két vagy több, tömör vagy pórusos membránrétegből állnak [21]. Elvileg a kompozitmembránokhoz sorolhatók a már kialakított, de a kialakítást követően kémiai úton (pl. ionos csoportok felvitele vagy eltérő monomerek felületi ojtása útján) felülmódosított membránok is [22–25].

A kompozitmembránok egy speciális válfaját alkotják a szervesetlen anyagokkal töltött polimermembránok, egy másik válfaját pedig az ún. immobilizált folyadékmembránok, mely utóbbiak pórusos hordozóból, valamint a pórusokat kitöltő folyadékfázisból állnak. A folyadéknak nagy a permeabilitása, amely egyes komponensekre szelektív módon még nagyságrendekkel növelhető — pl. a vérben oxigénátvivő funkciót betöltő hemoglobin működésének mintájára — valamilyen átvivő (pl. komplexképző) hozzáadásával [13]. A membránokat alkotó polimerek mikroszerkezete lehet amorf vagy részben kristályos. Az amorf fázis lehet üvegszerű vagy viszkoelasztikus állapotban. Egy- vagy kétirányú nyújtással orientált membránok is előállíthatók.

A szerkezet—működés összefüggéseket vizsgálva megállapítható, hogy szinte valamennyi említett szerkezeti tényező erősen befolyásolja a membrán működését. A kémiai összetétel hatására jellemző, hogy a különféle szintetikus polimereknek pl. a gázáteresztő képessége akár öt nagyságrenddel is különbözhet. A fő faktor a polimerszegmensek mobilitása, amit az is mutat, hogy a leggázáteresztőbb polimernek az igen hajlékony Si-O-Si kötésekkel tartalmazó szilikongumit találták [8]. A membránok működési paraméterei általában lényegesen függenek továbbá a polimermátrix és a rajta áthaladó anyag között fellépő fiziko-kémiai kölcsönhatás típusától. A kölcsönhatás terjedhet a London-féle gyenge erőktől a jelentősebb dipólusos erőkon keresztül a hidrogénhidas, ill. ionos erőkhöz [16]. A polimer fizikai szerkezetének is igen

nagy a szerepe: adott kémiai összetételű polimer permeabilitása a fizikai szerkezettől függően akár 3-4 nagyságrendet is változhat [8]. A legtöbb esetben (talán az elektrodialízist kivéve, ahol az ellenállás döntő hányada az elektrolitra esik) az anyagáram fordítottan arányos a membrán vastagságával, így általában legjobb az ultravékony (kb. 5-5000 nm-es) membránok átbo-csátóképessége [1, 19]. A membránok kémiai összetételének optimális megvá-lasztásával és a megfelelő fizikai szerkezet (továbbá technológiai kiszere-lési forma, pl. sík lap, tekercs, cső, kapilláriskötet) kialakításával vál-tozatos követelményeknek megfelelő, sokoldalúan felhasználható vagy éppen-séggel célraorientált, speciális mechanikai és szeparációs tulajdonságú, termikus, kémiai és/vagy bakteriológiai stabilitású, nagy teljesítményű membrán-modulok állíthatók elő. A kutatási-fejlesztési aktivitás a szerkezet mindkét szintjén folyik. A kémiai összetétel szintjén egyre újabb polimere-ket (továbbá töltőanyagokat, folyadékokat, komplexképzőket stb.) vonnak vizsgálat alá (pl. [2, 3, 7, 10, 13, 26-29]). A fizikai szerkezet szintjén pl. a nagypermeabilitású és nagyselektivitású (ultra)vékony tömör filmekkel borított aszimmetrikus és kompozitmembránok előállításának olyan módszereit alkalmazzák újabb és újabb rendszerekre, mint a fázis inverzió, "dinamikus" kialakítás, merítés, szétterítés vízfelületen, plazmapolimerizáció, határfá-zis-polimerizáció [5, 19], porlasztás, elektroforézis [8] stb. Egyes kutatók azonban úgy tartják [30], hogy egy esetleges technológiai ugrás nem annyira az újabb kísérleti próbálgatásoktól várható (amely módszer a fiatal, gyorsan fejlődő, profitorientált technológiákra, köztük a membrántechnológiára is jellemző), hanem inkább az összefüggések mélyebb megértésére irányuló — és a további fejlesztésekhez ötleteket adó — interdiszciplináris alapkutatás-tól. Jó kiindulási pont lehet a biológiai membrán, ill. az ún. membrán-mime-tikus kémia, mely utóbbi a biológiai és a szintetikus polimer membránok kö-zötti teret tölti be, és amelynek művelői olyan kategóriákban gondolkodnak, mint pl. monoréteg, rendezett multirétegek (Langmuir-Blodgett filmek), ket-tős (vagy fekete) lipidmembránok, folyadék-kristályos bevonatok, polimerizált buborékmembránok, fényvel szabályozott anyagtranszport, átvivőenzimek, a bioógia által inspirált molekuláris mérnöki tudomány [30, 31].

A membránon keresztüli anyagtranszport hajtóereje az adott anyagkompo-nens kémiai potenciálgradiense. Az utóbbi eredhet pl. nyomás-, koncentrá-ció-, hőmérséklet- vagy feszültségkülönbségből, esetleg csatolt kémiai reak-cióból [5]. A komponensek szeparációjának több oka lehet, pl. méretkizárás, elektromos töltéskülönbség, különbség a diffúziós vagy az oldhatósági állan-dóban stb. A fentieknek megfelelően a membránszeparációs technikák széles

skálája ismeretes, amelyek közül a legelterjedtebbek (pl. [5, 10, 12, 18, 19, 32] a következők:

-- mikroszűrés: baktériumok és más mikroorganizmusok kiszűrése ivóvízből, intravénás oldatokból, sör-pasztörözés, tiszta víz előállítás, mikroelektronikai célokra;

-- ultraszűrés: élelmiszer-komponensek, gyógyszerek, hormonok, enzimek, proteinek, albumin stb. elválasztása és sűrítése, elfolyó vizek proteinmentesítése húsiparban és tejiparban, ultratiszta víz előállítás mikroelektronikai célokra, környezetvédelmi alkalmazások, értékes melléktermékek visszanyerése, autópári elektroforetikus festést követő festékvisszanyerés, oldószer-visszanyerés;

-- fordított ozmózis: tengervíz sótelenítése, tejsűrités sajt készítés előtt, kávékoncentrálás, galvanizációs, fényezési, papíripari és más szennyvizek tisztítása;

-- dialízis: hemodialízis, sör alkoholtartalmának csökkentése;

-- elektrodialízis: elektrolitok koncentrálása, élelmiszeripari köztitermékek sótartalmának csökkentése, NaCl elektrolízis, elektrolit és nem elektrolit oldatok szétválasztása;

-- pervaporáció: a desztilláció energiatakarékos alternatívája, közeli forráspontú vagy azeotróp elegyek elválasztása;

-- gázszeparáció: földgáz CO₂-mentesítése, He kinyerése földgázból, H₂-tisztítás és visszanyerés a petrokémiai iparban és ammóniagyártásban, "membrántüdő", hordozható orvosi lélegeztető készülék;

-- folyadékmembrános elválasztás: fémionok hidrometallurgiai kinyerése, galvánipari vizek kezelése.

A fent említett anyagelválasztási membránfolyamatokon túlmenően ismertek egyéb, technológiailag egyre fontosabbá váló membránt alkalmazó eljárások is, amelyek közül csak megemlítjük az anyagspecifikus elektródok, a szabályozott anyagkibocsátás, a bioreaktorok és a napenergia-átalakítás tématerületét.

A szintetikus polimermembránokkal kapcsolatos kutatások néhány eredménye

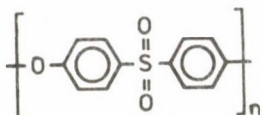
1. Aromás poliéterszulfon felületi kémiai változásai röntgen-, elektron-, ill. ionsugaras kezelés hatására [33]

Az aromás poliéterszulfonokat mechanikai, termikus, hidrolitikus és általában kémiai stabilitásuk miatt széleskörűen alkalmazzák különféle kompozitmembránok pórusos hordozóinak, továbbá aszimmetrikus membránoknak az elő-

állítására. Mivel szándékunkban állt poliszulfon alapú kompozitmembránok előállítására ionizáló sugárzással stimulált ojtási technikával, indokoltnak tűnt a különféle sugárzások által a poliszulfonon indukált esetleges változások felületkémi vizsgálatára.

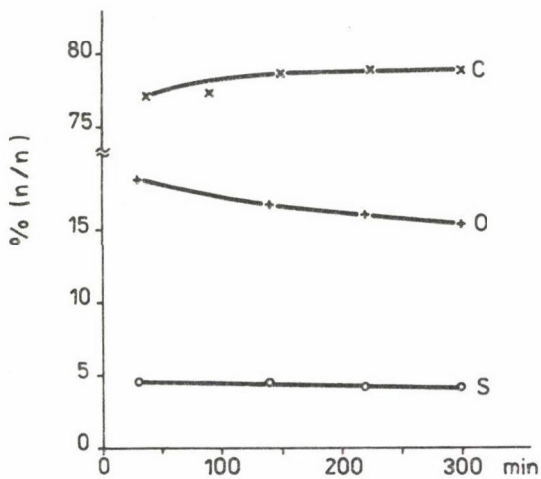
Az aromás poliéterszulfon filmeket (Victrex 100 P, ICI) N-metil-pirroli-donból nyertük. A röntgen-, valamint Ar^+ és N_2^+ ionsugaras kezeléseket, továbbá az ezeket követő ESCA analízist egy MacroBeam ionágyúval felszerelt Kratos XSAM800 típusú elektronspektrométerrel végeztük el. Az elektronsugaras kezelés és a vonatkozó ESCA-analízis a Cataniai Egyetemen, egy Kratos ES300 típusú spektrométerrel történt. A sugárkezelési paraméterek a következők voltak: röntgensugár: Mg $K\alpha$ ($E = 1253,6 \text{ eV}$), becsült fluxus = 10^{12} foton $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; elektronsugár: $E = 1,1 \text{ keV}$, fluxus = 10^{12} elektron $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; Ar^+ ionsugár: $E = 1 \text{ keV}$, fluxus = 7×10^{12} ion $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; N_2^+ ionsugár: $E = 1 \text{ keV}$, fluxus = 10^{13} ion $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Az adatgyűjtést és az adatfeldolgozást részben egy DEC LSI 11/23 típusú számítógéppel, Kratos DS300 programcsomaggal, részben pedig egy HP-2627A típusú számítógéppel és rutinprogramjaival oldottuk meg.

Az aromás poliéterszulfont



lépcsőzetesen sugároztuk be, és minden egyes besugárzási lépcső után felvettük a legjellemzőbb fotoelektroncsúcsok (O 1s, C 1s, S 2p) részletes spektrumát. E csúcsok alakjának, helyzetének és intenzitásának változásai arra engednek következtetni, hogy valamennyi vizsgált kis energiájú ionizáló sugárzás lényeges kémiai változásokat okoz a polimer felületén. A csúcsterületek alapján végzett mennyiségi analízis azt mutatja, hogy degradáció történik, melynek során olyan fragmensek távoznak a vákuumtérbe, amelyek az oxigéntartalom nagymértékű, valamint a kéntartalom kisebb arányú csökkenését, ill. a széntartalom relatív feldúsulását eredményezik a felületi rétegben. (A hidrogén — kis hatáskeresztmetszete miatt — ESCA módszerrel nem detektálható.) Az 1. és 2. ábrán példaképpen feltüntettük a felületi összetételnek röntgen-, ill. Ar^+ ionsugaras kezelés hatására bekövetkező változását.

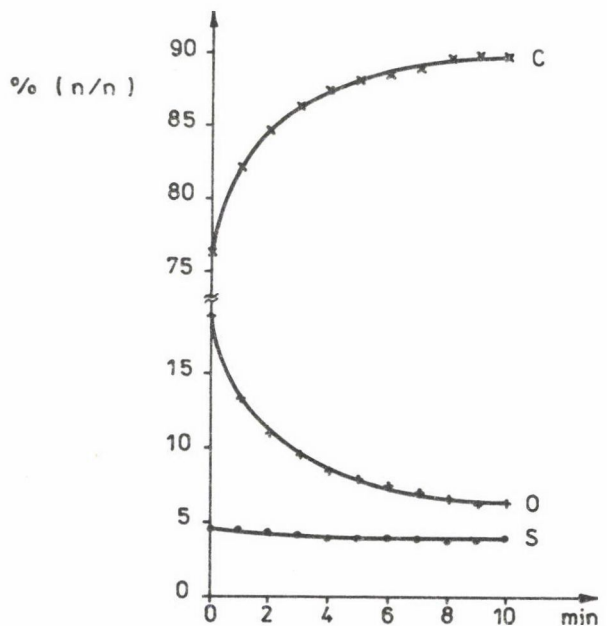
A legmeglepőbb, valamennyi sugárkezelés során fellépő minőségi kémiai változás az, hogy a felületi szulfoncsoportok egy része fokozatosan szulfid típusú csoportokká redukálódik. Ezt szemléletesen tükrözik az S 2p spektrumrégióban bekövetkező változások (3–4. ábra): az eredeti csúcs intenzitása



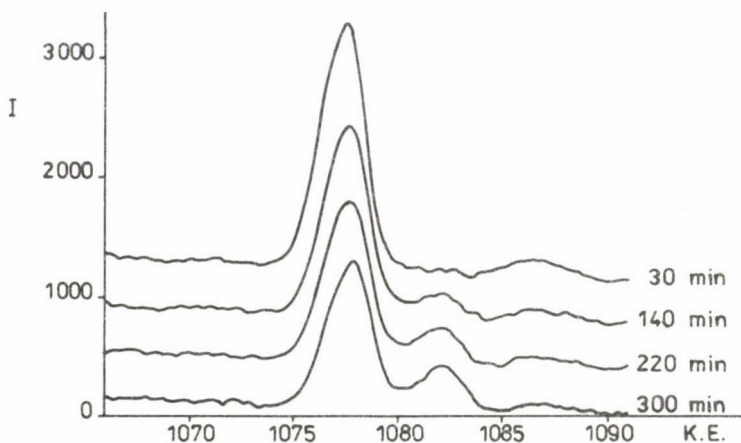
1. ábra. A poliszulfonfilm felületi összetételének változása röntgenbesugárzás hatására

csökken és ezzel egyidejűleg, az eredeti csúcshoz képest kb. 4,3 eV-tal nagyobb kinetikus energiánál kifejlődik egy másik (a szulfidcsoportokhoz rendelhető) csúcskomponens.

Az O 1s régióban bekövetkező változás is informatív: a kb. 532,3 eV-nál lévő komponens intenzitása csökken a másik, kb. 533,9 eV-nál lévő komponens intenzitásához képest, tükrözvén, hogy a szulfoncsoportokból az oxigén na-



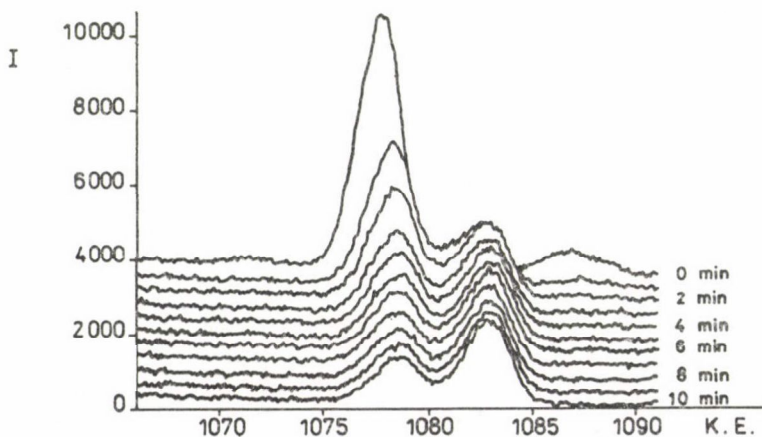
2. ábra. A poliszulfonfilm felületi összetételének változása Ar^+ ionsugaras kezelés hatására



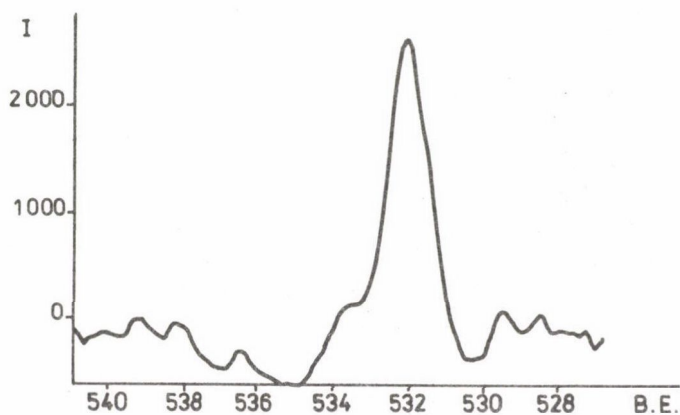
3. ábra. Az S 2p csúcs változása röntgenbesugárzáskor

gyobb sebességgel távozik, mint az éterkötésből. Ezt a változást az 5. ábrán lévő különbségi spektrummal szemléltetjük, amelyet úgy kaptunk, hogy a kezdeti minta 0 s spektrumából — 533,9 eV-nál végzett intenzitásnormalizálást követően — kivontuk az 5 órás röntgenkezelésnek alávetett minta 0 s spektrumát.

Az eddig említett minőségi és mennyiségi kémiai változások mindegyik vizsgált sugárzás során megfigyelhetők voltak, de a változások mértéke (annak ellenére, hogy az alkalmazott energiák és fluxusok hasonlóak voltak), jelentősen nőtt a következő sorrendben: röntgen < elektron < ionsugárzás.

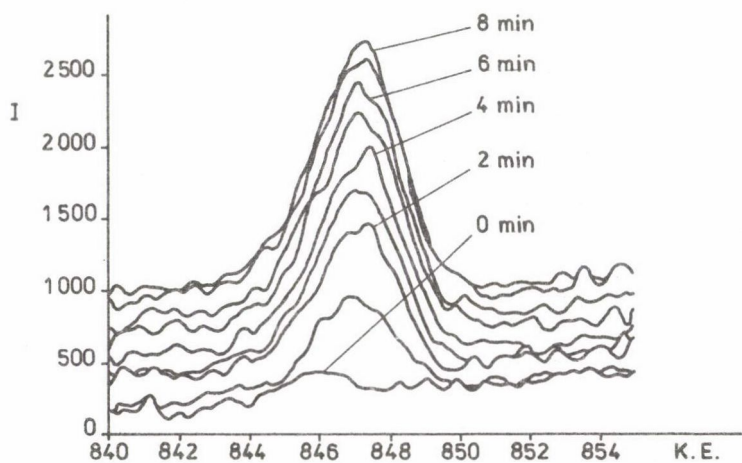


4. ábra. Az S 2p csúcs változása Ar⁺ ionsugaras kezeléskor

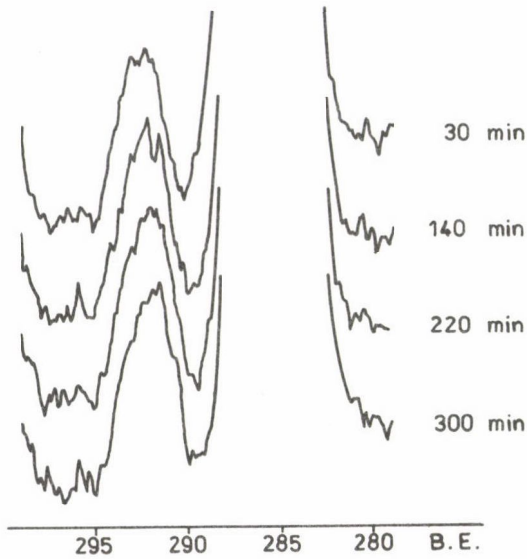


5. ábra. A röntgenbesugárzás hatását tükröző 0 ls különbségi csúcs

A spektrumok alapján azonban megfigyelhetők csak az ionbombázásra jellemző kémiai effektusok is. Így pl. csak a N_2^+ ionsugaras kezelésre jellemző kémiai változás látható az N 1s spektrumrégióban (6. ábra): a felgyorsított N_2^+ ionok beépülnek a polyszulfon felületi rétegébe. Továbbmenve, a C 1s csúcs ún. "shake-up" szatellitje, amely a fenilcsoportok elektrongerjesztéséből származik, gyakorlatilag nem változik foton- vagy elektronsugárzás hatására (7. ábra), ugyanakkor fokozatosan csökken ionsugárzás során (8. ábra). Következésképpen a röntgenfotonok, ill. az elektronok hatására a fenilcsoportok nem (vagy alig) bomlanak, ugyanakkor a felgyorsított ionok hatására e csoportok gyors degradációt szenvednek. A különféle ionizáló sugárzás-

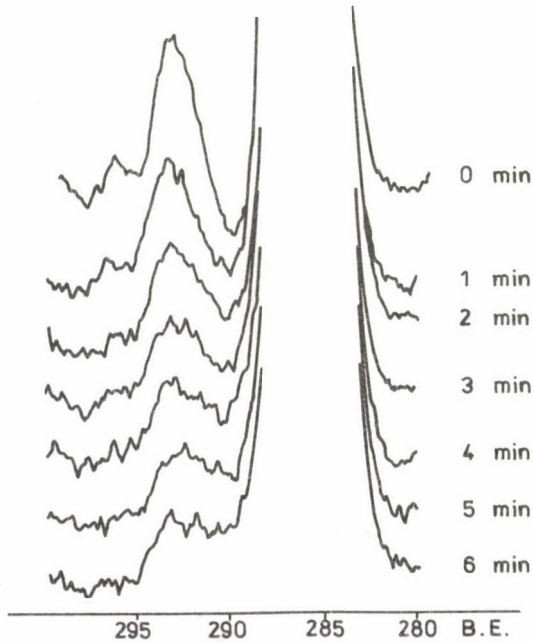


6. ábra. Az N 1s csúcs alakulása N_2^+ ionsugaras bombázás hatására



7. ábra. A C 1s csúcs shake-up szatellitjének alakulása röntgenbesugárzáskor

soknak az aromás poliszulfonra gyakorolt kémiai hatásában mutatkozó különbségek olyan tényezőkkel magyarázhatók, mint a részecske-mátrix kölcsönhatás



8. ábra. A C 1s csúcs shake-up szatellitjének alakulása Ar^+ ionsugaras kezelés hatására

mechanizmusa, a behatolási mélység, az energiavesztési folyamatok hatáske-
resztmetszete és energiafüggése, a bombázóionok reaktivitása stb. Összevetve
a fenti felületkémiai eredményeket a különféle ionizáló sugárzásoknak az
aromás poliszulfon tömbi fázisára gyakorolt hatásáról közölt adatokkal, meg-
állapítható, hogy a felületi kémiai változások lényegesen különbözhetnek a
tömbi fázisban észleltektől [34--36].

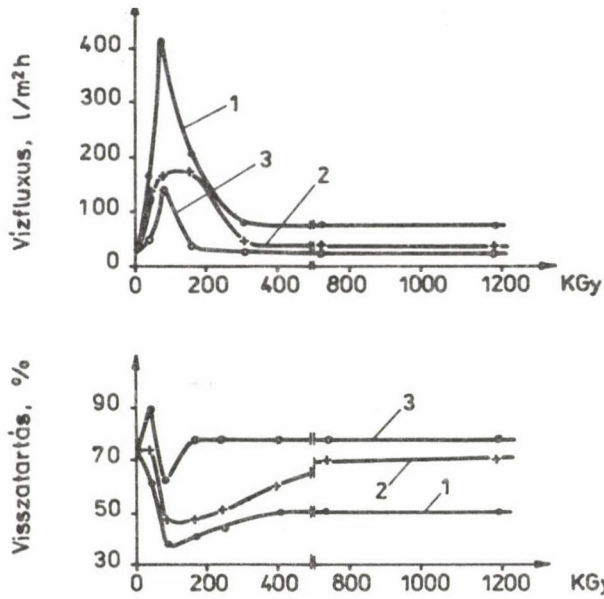
2. Nagyenergiájú elektronsugárral kezelt és esetenként kémiai úton tovább módosított aszimmetrikus poliariléter-szulfon membránok [37]

Az aszimmetrikus poliariléter-szulfon membránokat N-metil-pirrolidonos
oldatból vizes fázisszevárációs módszerrel állítottuk elő. Ezt vizes mosás
és szobahőmérsékleti szárítás követte. Ezután a membránokat egy van de Graaf
generátorral szobahőmérsékleten nagyenergiájú elektronokkal sugároztuk be
($E = 1,72 \text{ MeV}$). A teljes dózis 42 kGy-tól 1200 kGy-ig terjedt. A besugárzás
három különféle atmoszférában történt: argonban, vagy 1 : 1 arányú argon-le-
vegő elegyben, vagy levegőben. Ezenkívül olyan mintasorozatok is készített-
ünk, amelyeknek tagjait az argon-atmoszférában kivitelezett besugárzás után
50%-os vizes akrilsavval vagy akrilamiddal kezeltük. Az ily módon kialakít-
ott membránok ultraszűrő tulajdonságainak jellemzése céljából megvizsgáltuk
azok vízfluxusát és oldott anyag visszatartó képességét 0,5%-os vizes poli-
vinilalkohol (PVA) oldattal.

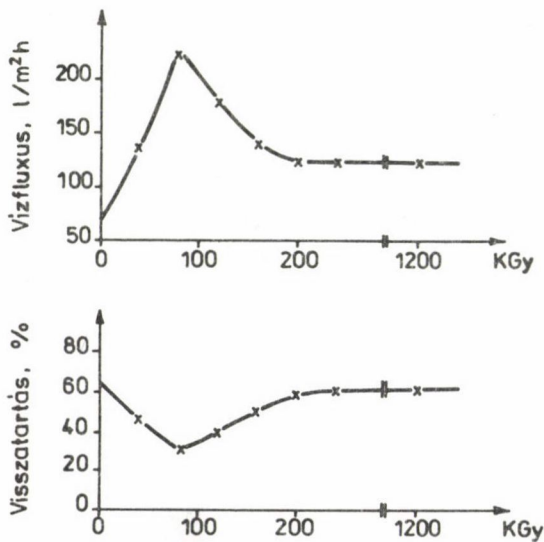
Az eredményeket a 9--11. ábrák szemléltetik. A 9. ábrán látható, hogy az
elektronbesugárzás drasztikus változásokat okoz a membránok ultraszűrő tu-
lajdonságaiban.

Nagyenergiájú elektronsugárzás hatására a vízfluxus 80 kGy dózisonál he-
lyi maximumot elérve mintegy hússzorosára nő, majd a dózis növekedésével
csökken és a kezdeti érték fölé maradva stabilizálódik. A PVA-visszatartás
kezdetben csökken, később növekszik és ezt követően az eredetinel kisebb ér-
téken stabilizálódik.

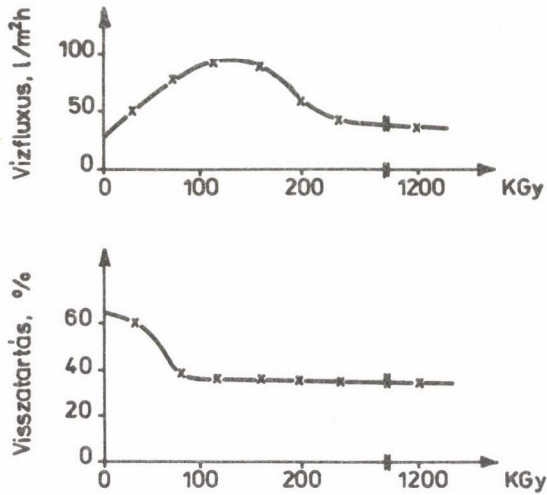
Az akrilsavas, ill. akrilamidós utólagos felületkezeléssel nyert membránok
ultraszűrő tulajdonságainak dózisfüggése egyrészt jellegében hasonló lefutá-
sú, másrészt a fentiekől bizonyos eltéréseket is mutat: vízfluxusuknak he-
lyi maximuma van, mégpedig nagyjából ugyanott, ahol az utókezeletlen minta
maximuma található. Különbségek vannak viszont a "vízfluxuscsúcsok" intenzi-
tásában és szélességében. Az akrilsavval utókezelt membránok PVA-visszatar-
tása nagy dózisoknál kb. a kezdeti értékre áll vissza, az akrilamiddal utó-
kezelt membránok PVA-visszatarthatása kezdetben nő, majd csökken, ezután újra
nő, és ezt követően az eredetinel valamivel nagyobb értéken stabilizálódik.



9. ábra. Argon atmoszférában besugárzott poliszulfon-membránok ultraszűrő tulajdonságainak dóziszfüggése
 (1 – besugárzott, 2 – besugárzás után akrilsavval kezelt, 3 – besugárzás után akrilamiddal kezelt membrán)



10. ábra. 1 : 1 arányú argon-levegő elegyben besugárzott poliszulfon-membránok ultraszűrő tulajdonságainak dóziszfüggése



11. ábra. Levegőben besugárzott poliszulfon-membránok ultraszűrő tulajdonságainak dóziszfüggése

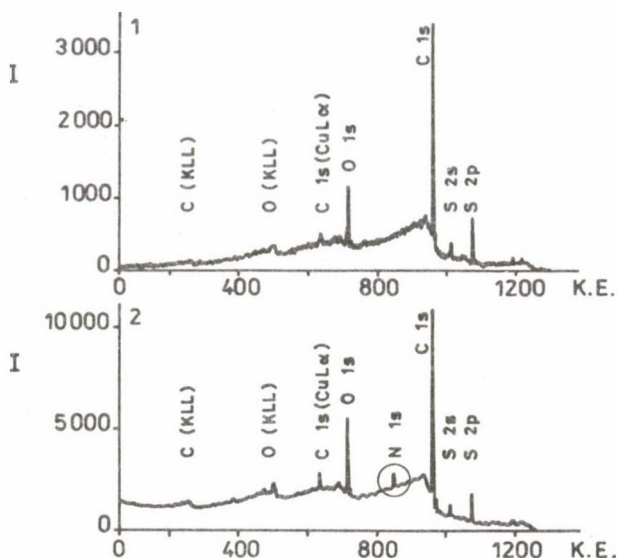
Az 1 : 1 arányú argon—levegő elegyben besugárzott membránok ultraszűrő tulajdonságainak változása (10. ábra) hasonló az argonban besugárzottakéhoz. A vízfluxus-növekedés azonban kisebb.

A levegőben besugárzott membránok vízfluxus-növekedése (11. ábra) még kisebb, a maximum pedig sokkal szélesebb. A PVA-visszatartás kb. a felére csökken, majd kb. 80 kGy-tól kezdve már nem változik. A fenti felismerések alapján a MŰKI 1987-ben membrán előállítására vonatkozó találmányi bejelentést tett [38].

Az elektron-besugárzott membránok totálreflexiós infravörös spektruma nem mutatott különbséget a kontrollmintához képest. A kémiai úton utókezelt membránok megfelelő spektrumi elnyelést mutattak a karbonil-régióban.

A kiindulási és a besugárzott membránok összehasonlító ESCA felületvizsgálata azt mutatta, hogy a felület széntartalma csökkent a besugárzás hatására. Akrilamid utókezelés után a spektrumban megjelent az N 1s csúcs (12. ábra), mutatva, hogy az akrilamid rákötött a besugárzott felületre. Az N 1s csúcs intenzitása nőtt az előzetesen alkalmazott dózissal. Kötési energiájából ítélve a felületi nitrogén savamid típusú maradt. Számításaink szerint 42 kGy dózist követően kb. egy monoréteg, 1200 kGy után pedig kb. 2 monoréteg akrilamid épült fel a felületre.

Elektronbesugárzáskor az ultraszűrő tulajdonságok drasztikus változását feltehetően hidrofil csoportok (pl. szulfonsav) felületi képződése okozza. A kémiai utókezelésnek a membránok ultraszűrő tulajdonságaira gyakorolt ha-

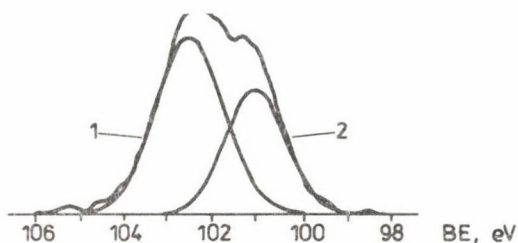


12. ábra. A poliszulfon-membránok áttekintő ESCA-spektruma
(1 — besugárzott, 2 — besugárzás után akrilammal kezelte)

tása jól értelmezhető a különféle felületi csoportok eltérő hidrofilitásával, mely utóbbi a szulfonsav > akrilsav > akrilamid sorban változik. Az ismerttetett kutatási eredmények megalapozzák azokat a technológiai jellegű fejlesztéseket, amelyek a MŰKI-ben a Magyar Viscosagyár megbízásából folynak.

3. Szilíciumorganikus blokk-kopolimer alapú membránok [39]

A poliviniltrimetil-szilán (PVTMS) és a polidimetil-sziloxán (PDMS) keverékek nem elegyednek, de ezekből a komponensekből a moszkvai Petrolkémiai Szintézisek Intézetében együttműködő partnereink sikeresen szintetizáltak olyan blokk-kopolimereket [40, 41], amelyek alkalmasnak bizonyultak nagy permeabilitású és szelektív gázszeperációs membránok előállítására [42, 43]. Mivel ismert, hogy a gázszeperáció mechanizmusa elasztikus polimerekben a beoldódás—diffúzió—deszorpció modell szerint megy végbe, míg üvegszerű polimerekben — az üvegszerű állapot nem egyensúlyi természete miatt — a fenti lépésekhez egy megelőző felületi szorpció lépés is járul [5], kívánatos volt e membránok felületi összetételének ismerete. Várható volt, hogy a két blokk (az üvegszerű PVTMS és az elasztikus PDMS) kényszerű együttléte a kopolimerben mikrofázis-szeperációhoz és kétfázisú morfológia kialakulásához vezet, és hogy ezt követően a felület összetétele esetleg különbözni fog a tömbi fázis összetételétől. A fentiek alapján három kérdés merült fel:

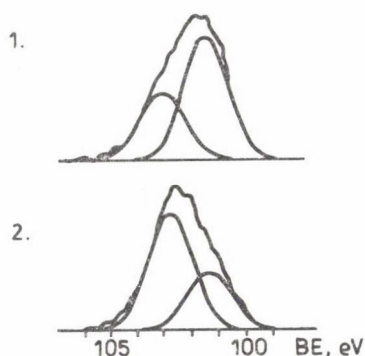


13. ábra. PVTMS-PDMS blokk-kopolimer membrán Si 2p csúcsa
(1 – sziloxán, 2 – szilán típusú Si)

Megkülönböztethető-e egymástól ESCA felületanalitikai módszerrel a két szilíciumorganikus blokk? Különbözik-e a PVTMS-PDMS blokk-kopolimer felületi összetétele a tömbi fázisuk összetételétől? Változik-e egy adott kopolimer felületi összetétele akkor, ha a film más és más oldószerből (pl. a mindkét komponenst jól oldó ciklohexánból vagy a sziloxánkomponenst jobban oldó benzolból) alakul ki?

PVTMS és PDMS homopolimereken végzett ESCA mérések azt mutatták, hogy a szilán és a sziloxán típusú Si-atomok Si 2p csúcsai között a kémiai eltolódás megfelelően nagy ahhoz, hogy a két komponens megkülönböztethető, és a kvantitatív felületanalízis elvégezhető legyen. Nevezetesen, a Si 2p csúcs kötési energiája PVTMS-ben 101,0 eV-nak, PDMS-ben pedig 102,6 eV-nak bizonyult.

A 13. ábra egy összetett Si 2P csúcsnak a fenti adatok alapján végzett számítógépes felbontását szemlélteti: a nagyobb kötési energiájú komponens a sziloxán típusú, a kisebb kötési energiájú a szilán típusú Si-atomokhoz tartozik, a csúcsterület-arányok pedig a megfelelő komponensek koncentráció-arányait tükrözik a felületi rétegben.



14. ábra. A felületi összetételt tükröző Si 2p spektrum.
(1 – ciklohexánból, 2 – benzolból előállított membrán)

Egy sor, különböző tömbi összetételű, ciklohexánból nyert tömör PVTMS-PDMS blokk-kopolimer film felületanalízise azt mutatta, hogy a felületi komponensösszetétel néhány esetben megegyezett a tömbivel, néhány más esetben azonban felületi sziloxándúsulás volt tapasztalható. Érdekes módon, a benzolból nyert filmek mindegyikén lényeges felületi sziloxánszegregációt észleltünk. (A szegregáció azonban egyetlen esetben sem volt olyan mértékű, hogy kizárólag csak sziloxánt észleltünk volna az ESCA módszer által vizsgálható — ebben az esetben kb. 6 nm-nyi — felületi rétegben.) Az eredményekből az a gyakorlati következtetés levonható (14. ábra), hogy az oldószer megfelelő megválasztásával a blokk-kopolimer alapú membránok felületi összetétele esetenként irányítottan változtatható.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk dr. Giovanni Marlettának és Salvatore Pignataro professzornak (Catanaiai Egyetem) a poliszulfonon végzett kisenergiájú elektronbombázásos kísérletekért, dr. Natalja Gladkovának és a közelmúltban tragikus hirtelenséggel elhunyt dr. Szergej Durgarjannak (SZUTA Petrolkémiai Szintézisek Intézete) a rendelkezésünkre bocsátott szilíciumorganikus blokk-kopolimer membránokért, Varsányi György professzornak értékes tanácsaiért és Gulyás Lászlónak a technikai közreműködésért.

Az elvégzett munka anyagi háttérének egy részét a 46/1988. sz. OTKA-pályázati támogatás képezte.

Összefoglalás

Rövid áttekintésre kerülnek a szintetikus polimermembránok főbb fajtái, lényegesebb szerkezet-működés típusú összefüggései, leggyakoribb alkalmazási lehetőségei, és a szerzők intézeteiben folyó membránkutató néhány újabb eredménye. Lágy röntgen-, elektron-, Ar^+ -ion-, ill. N_2^+ -ionsugárzással vákuumban kezelt poliariléterszulfon (PES) filmek ESCA vizsgálata markáns felületkémiai változásokról tanúskodik. Aszimmetrikus PES membránok ultraszűrő tulajdonságai lényegesen megjavulnak nagyenergiájú elektronbesugárzás hatására. Szilíciumorganikus blokk-kopolimer alapú gázszeperációs membránok ESCA-vizsgálata azt mutatja, hogy a felület sziloxánkomponensben dúsulhat, miközben a dúsulás függ az előállításkor alkalmazott oldószer minőségétől is.

Summary

The main types of synthetic polymeric membranes, some principal correlations between their structure and function, the most frequent applications and some recent results obtained in the field of membrane research in the authors' laboratories are overviewed. Significant surface

chemical changes can be revealed by ESCA on polyarylethersulphone (PES) films exposed to soft X-ray-, electron, Ar⁺-ion, or N₂⁺-ion beams in vacuum. The ultrafiltration properties of asymmetric PES membranes improve significantly on exposure to high energy electron irradiation. ESCA studies of organosilicon block copolymeric gas separation membranes show a surface enrichment in the polysiloxane, which may be effected by the casting solvent.

Irodalom

1. **Kesting, R. E.:** Synthetic Polymeric Membranes. McGraw-Hill Book Co., New York, 1971.
2. **Scott, J. (ed.):** Membrane and Ultrafiltration Technology. Recent Advances. Noyes Data Corp., Park Ridge, 1980.
3. **Torrey, S. (ed.):** Membrane and Ultrafiltration Technology. Developments Since 1981. Noyes Data Corp., Park Ridge, 1984.
4. **Dutka, B. J. (ed.):** Membrane Filtration. Applications, Techniques, and Problems. Marcel Dekker Inc., New York, 1981.
5. **Paul, D. R., Morel, G.,** in: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". 3rd edition (Grayson, M. ed.), vol. 15, p. 92, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981.
6. **Turbak, A. F. (ed.):** Synthetic Membranes: Volume 1. Desalination. ACS Symposium Series No. 153, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1981.
7. **Lloyd, D. R. (ed.):** Materials Science of Synthetic Membranes. Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1985.
8. **Nykolajev, N. I.:** Membrándiffúzió. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1986.
9. **Drioli, E., Nakagaki, M. (eds):** Membranes and Membrane Processes, Plenum Press, New York, 1986.
10. **Bungay, P. M., Lonsdale, H. K., de Pinho, M. N. (eds):** Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications, Reidel, Dordrecht, 1986.
11. **Sedláček, B., Kahovec, J. (eds):** Synthetic Polymeric Membranes. Walter de Gruyter, Berlin, 1987.
12. **Lonsdale, H. K.:** J. Membrane Sci. 10, 81 (1982).
13. **Way, J. D., Noble, R. D., Flynn, T. M., Sloan, E. D.:** J. Membrane Sci. 12, 239 (1982).
14. **Matson, S. L., Lopez, J., Quinn, J. A.:** Chem. Eng. Sci. 38 (4), 503 (1983).
15. **Noble, R. D.:** Sep. Sci. Techn. 22 (2-3), 731 (1987).
16. **Lloyd, D. R., Meluch, T. B.,** in: "Materials Science of Synthetic Membranes". (Lloyd, D. R. ed.), p. 47, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1985.
17. **Presswood, W. G.,** in: "Membrane Filtration. Applications, Techniques, and Problems." (Dutka, B. J. ed.), p. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1981.
18. **Schell, W. J.:** J. Membrane Sci. 22, 217 (1985).
19. **Lonsdale, H. K.:** J. Membrane Sci. 33, 121 (1987).
20. **Anon.:** Chem. Week July 25, 1984.
21. **Cabasso, I.,** in: "Synthetic Membranes: Volume 1. Desalination". (Turbak, A. F. ed.), p. 267, ACS Symposium Series No. 153, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1981.
22. **Bex, G., Chapiro, A., Huglin, M. B., Jendrychowska-Bonamour, A. M., O'Neil, T. O.:** J. Polym. Sci. 22C, 493 (1968).
23. **Lai, J. Y., Chang, T. C., Wu, Z. J., Hsieh, T. S.:** J. Appl. Polym. Sci. 32, 4709 (1986).
24. **Fritzsche, A. K.:** J. Appl. Polym. Sci. 32, 3541 (1986).
25. **Niemöller, A., Ellinghorst, G.:** Angew. Macromol. Chem. 148, 1 (1987).
26. **McCaffrey, R. R., McAtee, R. E., Grey, A. E., Allen, C. A., Cummings, D. G., Appelhans, A. D., Wright, R. B., Jolley, J. G.:** Sep. Sci. Techn. 22 (2-3), 873 (1987).
27. **te Hennepe, H. J. C., Bargeman, D., Mulder, M. H. V., Smolders, C. A.:** J. Membrane Sci. 35, 39 (1987).
28. **Johnson, B. M., Baker, R. W., Matson, S. L., Smith, K. L., Roman, I. C., Tuttle, M. E., Lonsdale, H. K.:** J. Membrane Sci. 31, 31 (1987).

29. Bellobono, I. R., Muffato, F., Selli, E., Righetto, L., Tacchi, R.: Gas Sep. Purification 1, 103 (1987).
30. Fendler, J. H.: J. Membrane Sci. 30, 323 (1987).
31. Albrecht, O., Laschewsky, A., Ringsdorf, H.: J. Membrane Sci. 22, 187 (1985).
32. Michaels, A. S.: Pure & Appl. Chem. 46, 193 (1976).
33. Tóth A., Bertóti I., Székely T., Marletta, G., Pignataro, S., Keszler B.: Surf. Interface Anal. 12, 470 (1988).
34. Lyons, A. R., Symons, M. C. R., Yandell, J. K.: Macromol. Chem. 157, 103 (1972).
35. Brown, J. R., O'Donnell, J. H.: J. Appl. Polym. Sci. 19, 405 (1975).
36. Coulter, D. R., Smith, M. V., Tsay, F.-D., Gupta, A., Fornes, R. E.: J. Appl. Polym. Sci. 30, 1753 (1985).
37. Keszler, B., Kovács, G., Tóth, A., Bertóti, I., Hegyi, M.: J. Membrane Sci. (sajtó alatt).
38. Keszler B., Kovács G., Katona G.: Magyar szabadalmi bejelentés (21) 4499/87. (71) 1988/SZKV.
39. Tóth A., Gladkova, N. K., Bertóti, I., Durgaryan, S. G., Székely, T., Filippova, V. G., in: "Synthetic Polymeric Membranes". (Sedláček, B., Kahovec, J. eds), p. 627, Walter de Gruyter, Berlin, 1987.
40. Gladkova, N. K., Durgaryan, S. G.: Vysokomol. Soed. A26, 1466 (1984).
41. Durgaryan, S. G., Filippova, V. G.: Vysokomol. Soed. A28, 329 (1986).
42. Evlev, A. L., Teplyakov, V. V., Durgaryan, S. G., Nametkin, N. S.: Dokl. Akad. Nauk 264, 1421 (1982).
43. Gladkova, N. K., Durgaryan, S. G., Yanovskii, Y. G., Nametkin, N. S.: Plast. Massy 3, 27 (1982).

ELEKTROMOSAN VEZETŐ POLIMEREK

PEKKER SÁNDOR és JÁNOSY ANDRÁS

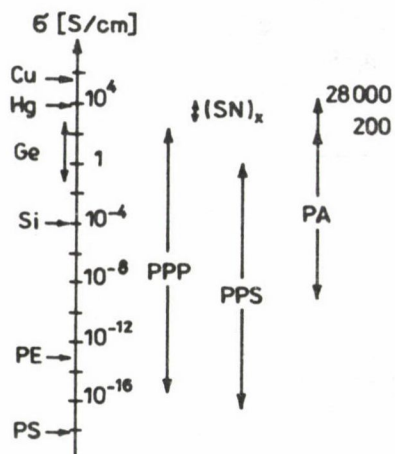
(MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest)

A vezető polimerek főbb típusa

Az elektromosan vezető polimerek kutatása az utóbbi évtizedben rohamosan fejlődött, miután Chiang és munkatársai [1] kimutatták, hogy a szigetelő poliacetilén vezetőképessége jóddal vagy arzén-pentafluoriddal történő kezelés hatására mintegy 10-12 nagyságrendet nő és fémessé válik. Nagy vezetőképességű polimereket már korábban is készítettek, oly módon, hogy szigetelő polimer mátrixhoz fémport keverték. Ezeknek az anyagoknak az elektromos tulajdonságait a bennük levő fémszemcsék, valamint a köztük kialakult kontaktusok határozzák meg. Ezzel szemben az újonnan előállított vezető polimerekben az elektromos vezetés maguktól a polimer molekuláktól származik. Mivel a polimerek túlnyomó többsége szigetelő, elméleti szempontból is nagy jelentőségű annak felderítése, hogy milyen szerkezeti sajátosságok hozzák létre a nagy vezetőképességet.

Hosszú ideig mindössze egy nagy vezetőképességű polimer volt ismert, a nemfémek elemekből felépülő poli-kénitrid, $(\text{SN})_x$, amely már tiszta állapotban is fémes tulajdonságú, brómmal szennyezve pedig tovább növelhető a vezetőképessége [2]. Az $(\text{SN})_x$ az eddig ismert egyetlen olyan polimer, amely alacsony hőmérsékleten szupravezetővé válik.

A poliacetilén (PA) nagy vezetőképességű származékainak felfedezése után a szerves vezető polimerek egész családját sikerült kifejleszteni, melyek közül legismertebbek a poliparafenilén (PPP), a poli-fenilénszulfid (PPS) és a polipirrol (PPy) oxidált, illetve redukált módosulatai [3]. Ezeknek a polimereknek konjugált π -elektronrendszerük van, tiszta állapotban szigetelők, erős oxidáló- vagy redukálószer hatására vezetőképességük több nagyságrendet nő, néhány esetben fémessé válik. Összehasonlításként bemutatjuk néhány anyag szobahőmérsékleti vezetőképességét az 1. ábrán. A tiszta PPP vezetőképessége például 10^{-16} S/cm, ami a jó szigetelő polietilén (PE) és poli-



1. ábra. Néhány anyag szobahőmérsékleti vezetőképessége.
Az adalékolással átfogható tartományokat nyilakkal jelöltük

sztírol (PS) értékei közé esik. Ez AsF_5 hatására 10^2 S/cm-re növelhető. Az anyagcsaládon belül a PA jód- és AsF_5 -származékai a legjobb vezetők. Ezek igazi fémek, elektronszerkezetük olyan, hogy a legfelső betöltött pályák felett nincs energiarés. Vezetőképességük alig függ a hőmérséklettől, szemben a félvezetők aktivált viselkedésével. Az első $(\text{CHI}_{0,3})_x$ összetételű minták vezetőképessége 200 S/cm volt [1], ezt a szintézis módosításával 28 000 S/cm-re sikerült felemelni [4]. 1987-ben a BASF munkatársai 150 000 S/cm vezetőképességű minták előállításáról számoltak be [5]. Ez az érték már erősen megközelíti a rézét, egyelőre azonban más kutatók nem tudták reprodukálni ezt az eredményt.

Mivel az elektromosan vezető polimerek sok szempontból hasonlóak, a következőkben az anyagcsalád fontosabb tulajdonságait az általunk is részletesen vizsgált poliacetilén példáján mutatjuk be.

A poliacetilén

A poliacetilén acetilén Ziegler–Natta típusú polimerizációjával állítható elő, toluolban vagy szilikonolajban oldott $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ katalizátor-komplex segítségével. Megfelelően tömény oldat alkalmazásakor a PA az oldat felszínén, illetve a katalizátorral bevont falfelületen ezüstösen csillogó film formában képződik [6]. A mikrokristályos film kristallitjai átlagosan 20 nm átmérőjű, néhány száz nm hosszú, egymáshoz lazán kapcsolódó szálakba tömörülnek, emiatt a film sűrűsége mindössze 1/3-a a szálak sűrűségének.

A PA cisz-transzoid (röviden: cisz) és transz-transzoid (transz) sztereoizomer módosulatokban létezik. A polimerizáció során az átmeneti komplex szimmetriája cisz kötésfelhasadást tesz lehetővé, ezért a primer folyamatban alacsony hőmérsékleten a cisz módosulat képződik, ami magasabb hőmérsékleteken a termodinamikailag stabilabb transzszá izomerizálódik. Mindkét izomer kristályszerkezete ismert, a cisz ortorombos, a transz pedig monoklin [7].

A PA láncokon a σ -váz mellett mindegyik C-atomra jut egy-egy p-elektron, amelyek alternáló kötéstávolságokat eredményező konjugált π -kötésrendszert alkotnak. A kötésalternálás következtében a betöltött és az üres π -pályák között egy tiltott sáv alakul ki, ami szigetelő alapállapotot eredményez. Kimutatható, hogy transz PA esetében ekvidisztáns C-C távolságok fémes elektronszerkezethez vezetnének [8]. Az izomerizáció során a transz poliacetilénben nagy mozgékonyaságú polién gyökök, ún. semleges szolitonok képződnek, melyek energiája a tiltott sáv közepére esik, azonban töltésük nem lévén, nem járulnak hozzá a vezetőképesség növeléséhez [9].

A poliacetilén fémes származékai

A PA erős oxidálószerrel (halogének, AsF_5) és erős redukálószerrel (alkáli fémek) egyaránt reakcióba lép [10]. A fő folyamat nem a kettős kötésekre történő addíció, hanem ionos komplexek képződése. Jódózáskor például $(\text{CH})_x^+$ polién kationok és I_3^- , illetve kismértékben I_5^- ellenionok képződnek. Ezt a folyamatot a félvezetők analógiájára adalékolásnak nevezik, bár, mint látni fogjuk, lényegesen különböző jelenségekről van szó. A reakció során ugyanis a PA nagy mennyiségű elleniont képes megkötni, miközben jól meghatározott szerkezetű vegyület képződik. Röntgen-diffrakciós mérések alapján [7] a telítésig jódozott $(\text{CHI}_{0,33})_x$ összetételű anyag kristályos, az ellenionok az egymástól eltávolodott szoros illeszkedésű PA síkok között helyezkednek el.

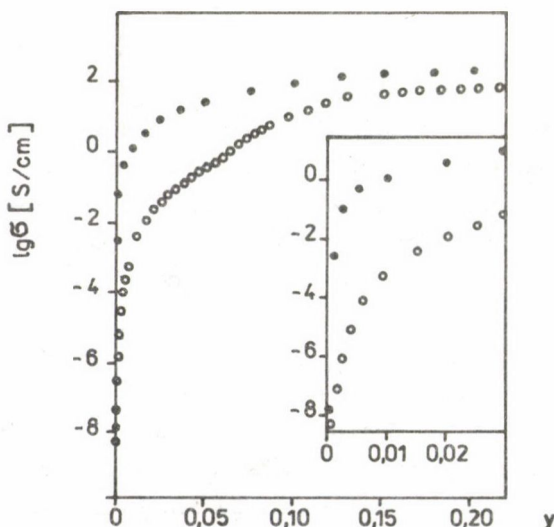
A $(\text{CHI}_{0,33})_x$ fémes tulajdonságainak kialakulását többféleképpen magyarázzák. Az ún. merev sáv modell szerint az eredetileg teljesen betöltött sáv trijodid ellenionokat feltételezve mintegy 10%-ban betöltetlenné válik, ami fémes vezetést eredményez. Más elképzelések szerint a kötésalternálás a legfelső betöltött energiasávban lévő elektronok kölcsönhatásának következménye, részleges betöltöttség esetén az alternálást előidéző okok megszűnnek, kialakul a fémes tulajdonságokat eredményező ekvidisztáns szerkezet. Az utóbbi elképzelés jobb összhangban van a kísérleti adatokkal, azonban a szerkezetvizsgálatok hiányosságai miatt jelenleg nem ismeretes a pontos válasz.

A részlegesen jódozott poliacetilén

A poliacetilén adalékolása során a fizikai tulajdonságok legszembetűnőbb változásai a kis koncentrációjú tartományban figyelhetők meg. Amint a 2. ábrán láthatjuk, a vezetőképesség már igen kis jódtartalmaknál több nagyságrendet nő. A vezetőképesség hőmérsékletfüggése alapján kis adalékoló koncentrációknál az anyag félvezető, melynek aktiválási energiája a koncentráció növekedésével csökken, majd néhány % fölött félvezető–fém átalakulás következik be.

A kis koncentrációjú tartományban megfigyelhető jelenségek magyarázatára több egymásnak ellentmondó elképzelés született. Heeger és munkatársai [11] az elektromos transzport, továbbá optikai és mágneses tulajdonságok alapján feltételezték, hogy kis koncentrációknál a vezetés nagy mozgékonyaságú, egymástól független polién ionoktól, ún. töltött szolitonoktól származik. A feltételezések szerint ezek egyenletesen helyezkednek el az anyagban, valamennyire delokalizáltak, azaz néhány szénatomra kiterjednek, egy kritikus koncentrációnál pedig összefolynak, ekkor következik be a félvezető–fém átalakulás.

Mágneses szuszceptibilitás-mérések alapján Tomkiewicz és munkatársai [12] teljesen más következtetésre jutottak. Szerintük az anyag már egészen kis koncentrációktól kezdve két fázisú, a tiszte szigetelő mátrixban a telítésig "adalékolt" fémes fázis különálló szigeteket alkot, melyek száma



2. ábra. Kis sűrűségű (o) és hengerléssel tömörített (●) $(\text{CHI}_y)_x$ összetételű poliacetilén minták vezetőképessége a jódtartalom (y) függvényében

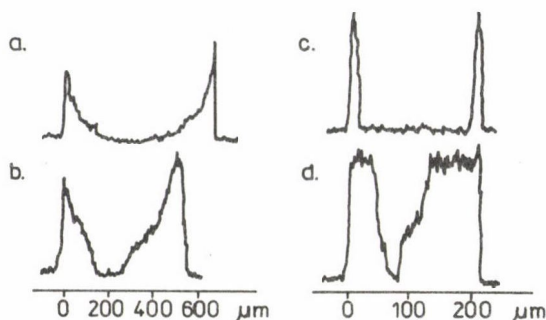
és mérete nő az átlagkoncentrációval. Félvezető--fém átalakulás akkor figyelhető meg, amikor a szigetekből összefüggő hálózat képződik.

A fenti elképzelések az egész anyag átlagára jellemző fizikai mennyiségek értelmezésére épülnek, közvetlen szerkezetvizsgálattal nem igazolták őket. A köztudatban főleg a Heeger által javasolt modell terjedt el, annak ellenére, hogy számos kísérleti tények ellentmond. Például a hengerléssel tömörített film vezetőképessége, amint a 2. ábrán látható, a tiszta és a telítésig jódozott mintákban egyaránt mintegy kétszerese a kis sűrűségű mintáénak, ugyanakkor ez a különbség alacsony jódtartalmaknál a 10^5 értéket is eléri, azaz a kis koncentrációjú tartományban a vezetőképesség erősen függ a szálak közti üregek térfogatától, ami homogén eloszlású szolitonok esetében elképzelhetetlen. Heterogén rendszerre utal a minták térfogatának lineáris növekedése a jódtartalommal, amit egyszerű volumetrikus módszerrel határoztunk meg [13]. A kapott értékek igen jól egyeznek a tiszta és a telítésig jódozott PA elemi cella térfogataiból keverési szabály alapján számolt adatokkal. Homogén anyagban az erősen koncentrációfüggő kölcsönhatások miatt nem várható lineáris növekedés.

A dielektromos állandó hőmérséklet- és koncentrációfüggését vizsgálva arra a feltételezésre jutottunk [14], hogy a részlegesen jódozott PA két fázisú, azonban a fémes fázis nem szigeteket alkot, hanem összefüggő bevonatot képez a film külső részén. Ezt az elképzelést elektron mikroszondás mérésekkel igazoltuk. Kettévágott mintákban a jód mélységi eloszlását határoztuk meg pásztázó elektronmikroszkóp segítségével. A 3. ábrán különböző jódtartalmú és különböző sűrűségű minták eloszlásgörbéit mutatjuk be. Kis sűrűségű mintákban (a, b) a jód koncentrációja fokozatosan csökken a film belseje felé, míg a hengerléssel tömörített filmekben (c, d), a minta szélein már igen kis átlagkoncentrációnál kialakul a telítési összetétel, a belsejük pedig teljesen üres. Az eltérő eloszlásokkal magyarázható a vezetőképességben mutatkozó több nagyságrend különbség (2. ábra): a tömörebb mintán jóval kisebb átlagkoncentrációnál kialakul egy összefüggő fémes réteg, ezért meredekebben nő a vezetőképesség.

Közepes koncentrációnál kétlépcsős eloszlás figyelhető meg (3. ábra), amit többlépéses mechanizmussal értelmeztünk:

1. A jódgőz a szálak közti üregekben diffundál a film belseje felé;
2. A diffundáló gőz egy része a szálak felületére adszorbeálódik;
3. Az adszorbeált jód kémiai reakcióba lép a PA molekulákkal, a szál külső részén létrejön a telített jódtartalmú fázis. A szál belsejébe a telített rétegen keresztül történő szilárd fázisú diffúzióval jut a jód.



3. ábra. Jód mélységi eloszlása (tetszőleges egységben) kis sűrűségű és hengerléssel tömörített $(\text{CHI}_3)_x$ filmekben, különböző átlagos jódtartalmaknál (\bar{y}).

a: $\rho_0 = 0,30 \text{ g/cm}^3$, $\bar{y} = 0,006$; b: $\rho_0 = 0,30 \text{ g/cm}^3$, $\bar{y} = 0,034$;
 c: $\rho_0 = 1,05 \text{ g/cm}^3$, $y = 0,006$; d: $\rho_0 = 1,05 \text{ g/cm}^3$, $y = 0,100$

Mivel az egyes folyamatok sebessége lényegesen különbözik egymástól, elegendően vastak filmekben ($d > 100 \mu\text{m}$) közepes átlagkoncentrációnál ezek térben elkülönült rétegekben mennek végbe. A film szélein lévő szálak belseje és felülete egyaránt telített, az adszorpció és a kémiai reakció is befejeződött. A következő rétegben a szálak belseje részlegesen telített, felületük telített, végül a legbelső rétegben a szálak belseje üres, felületük telítődik. A lépcsős eloszlást az okozza, hogy az egyes folyamatok során a koncentráció eltérő módon változik a távolsággal.

A fenti modell alapján vékony ($d < 1 \mu\text{m}$) filmek jódozásának kinetikája egyszerűen számolható [10]. Ekkor ugyanis a jódgőz szálak közti diffúziója figyelmen kívül hagyható, az üregek jódtartalmát egyedül a gőznyomás határozza meg. Gyors, Langmuir típusú adszorpciót, majd ezt követő lassú, diffúziókontrollált kémiai reakciót feltételezve kiszámoltuk a jódozás sebességét [10], ami igen jó egyezésben van a Kiess és munkatársai [15] által kísérletileg meghatározott görbével.

A 3. ábra görbéihez hasonló, heterogén reakcióra utaló eloszlást más vezető polimerekben is találtak [16], ugyanakkor egyetlen közvetlen szerkezetvizsgálati bizonyíték sincs, ami a homogén adalékolást igazolná.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a poliacetilén, és feltehetően a többi konjugált π -elektronrendszerű polimer oxidációja, illetve redukciója során kialakuló nagy vezetőképességű származék meghatározott összetételű és szerkezetű fázist alkot, amely — az anyag morfológiájától és az oxidáció vagy redukció körülményeitől függő mértékben — makroszkopikusan is elkülönül a tiszta szigetelő polimertől. A kis átlagkoncentrációnál megfigyelhető drasztikus változások a minták nagy fajlagos felületével magyarázhatók, eb-

ben a tartományban alakul ki egy összefüggő fémes réteg a felszín közelében. A vezetőképesség 10–15 nagyságrendnyi növekedése nem egy folytonosan változtatható tulajdonságú anyag sajátossága, hanem egymás mellett lévő fémes és szigetelő fázisok mennyiségi viszonyainak eltolódásától származik. A fémes fázis tulajdonságai nem teljesen tisztázottak, ezek felderítésére további vizsgálatok szükségesek, különösen akkor, ha bebizonyosodik, hogy valóban megközelíthető a réz vezetőképessége polimerekben.

Összefoglalás

Elektromosan vezető polimerekben a fémes fázis kialakulását tekintjük át. Röviden ismertetjük a vezető polimerek főbb típusait, majd a poliacetilén szigetelő és fémes módosulatának szerkezetét és elektromos tulajdonságait hasonlítjuk össze. Részletesebben tárgyaljuk a poliacetilén adalékolása során kis koncentrációknál megfigyelhető jelenségeket. Közvetlen szerkezetvizsgálataink alapján megmutatjuk, hogy a részlegesen adalékolt poliacetilén két egymástól makroszkopikusan elkülönült fázisból áll.

Summary

The formation of metallic phase in electrically conducting polymers is reviewed. The main types of conducting polymers are shown briefly, then, the structure and electrical properties of the insulating and metallic phases of polyacetylene are compared. We discuss in more details the phenomena observed at low concentrations during doping of polyacetylene. Based on our direct structural studies, we show, the partly doped polyacetylene consists of two macroscopically separated phase.

Irodalom

1. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).
2. V. V. Walatka, M. M. Labes, J. H. Perlstein, Phys. Rev. Lett. 31, 1139 (1973).
3. Összefoglalásként: Handbook of Conducting Polymers, T. J. Skotheim Ed. (Marcel Dekker Inc. New York, 1986).
4. Y. W. Park, C. Park, Y. S. Lee, C. O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki, K. Akagi, Solid State Commun. 65, 147 (1988).
5. H. Naarmann, Symposium on Conducting Polymers, Amer. Chem. Soc. Meeting, Denver, CO. April 8, 1987.
6. T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 12, 11 (1974).
7. R. H. Baughman, S. L. Hsu, G. P. Pez, A. J. Signorelli, J. Chem. Phys. 68, 5405 (1978).
8. P. M. Grant, J. P. Batra, Solid State Commun. 29, 225 (1979).
9. M. J. Rice, Phys. Lett. A, 71, 152 (1979).
10. Összefoglalásként: S. Pekker, A. Jánossy, in: Handbook of Conducting Polymers, T. J. Skotheim Ed. (Marcel Dekker Inc. New York, 1986) pp. 45–79
11. S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 45, 1123 (1980).
12. Y. Tomkiewicz, T. D. Schultz, H. B. Broom, T. C. Clarke, G. B. Street, Phys. Rev. Lett. 43, 1532 (1979).
13. S. Pekker, A. Jánossy, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 77, 159 (1981).

14. **A. Jánossy, L. Pogány, S. Pekker, R. Swietlik**, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 77, 185 (1981).
15. **H. Kiess, W. Meyer, D. Baeriswyl, G. Harbeke**, J. Electron. Mater. 9, 763 (1980).
16. **J. E. Frommer, R. L. Elsenbaumer, H. Eckhardt, R. R. Chance**, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 21, 39 (1983).

HAZAI KUTATÁSOK A TERMÉSZETES POLIMEREK KÖRÉBEN

RUSZNÁK ISTVÁN
a kémiai tudomány doktora

(Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológia Tanszék és MTA Tanszéki Kutatócsoport)

Bevezetés

A természetes polimerek forrása a világ megújuló biomassza- és fehérje-termelése. Az emberi és állati táplálékul, ill. energiahordozóul felhasznált változatoktól eltekintünk, és az ipari nyersanyagul szolgáló természetes polimerek közül is csak a cellulózzal és keratinnal foglalkozunk (1. táblázat).

1. táblázat

A világ és az MK évi biomassza-, cellulóz- és fatermelése (Mt)

| | Biomassza | Cellulóz | | Fa | |
|-------|-----------|----------|------------|----------|------------|
| | | termelés | fogyasztás | termelés | fogyasztás |
| Világ | 150000 | 50000 | 200 | 50000 | 2000 |
| MK | 55 | 18 | 0,8 | 8 | 4 |

Fotoszintézissel a világon évi 50 Gt, hazánkban ebből évi 18 Mt cellulóz képződik, aminek kb. 0,4%-a kerül ipari felhasználásra szál- és rostként, továbbá 2-6% pedig fa vagy feldolgozott fa formájában.

Jelentéktelen a felhasználatlan tartalék a keratinalapú szál, a gyapjú termelésében (2. táblázat).

2. táblázat

A világ és az MK évi gyapjútermelése (kt)

| | Termelés | Fogyasztás |
|-------|----------|------------|
| Világ | 2000 | 1800 |
| MK | — | 9 |

A rendelkezésre álló idő három cellulózkémiai és egy keratinkémiai hazai kutatási témában elért eredmények vázlatos ismertetésére ad módot.

Cellulóz módosítás nátrium-hidroxid oldatokkal

Társszerzők: REICHER JOHANNA kandidátus és SÁRMÁNY JÓZSEFNÉ kandidátus

Mercer 140 év előtti felismeréséből 90 éve kialakított technológiai "know-how" az alapja máig a pamutmercerezésnek. A "know-why" szándéka sokat tisztázott a lúgoldat koncentrációja és alkalmazásának körülményei, valamint a cellulóz morfológiai, fibrilláris és szubmikroszkópos szerkezete módosulásának minőségi és mennyiségi összefüggéseiből.

Megállapítottuk, hogy főszerep jut a lúgoldatbehatolás mértékének és sebességének. Ebben meghatározó a nátrium-hidroxid oldatban kialakult hidratált részecskék mérete (3. táblázat). A pamut szerkezeti lazítására a hidratált dipólusok a legalkalmasabbak, míg a regenerált cellulózszalakéra a hidratált egyedi ionok. Az a legnagyobb koncentráció optimális, amelyben az említett részecskeméret dominál.

3. táblázat

Hidratált változatok és azok hidrodinamikusan átmérőjű vizes nátrium-hidroxid oldatokban ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

| NaOH koncentráció ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | Hidratált részecske | Hidrodinamikusan átmérő (μm) |
|--|---------------------|--|
| $C < 1,5$ | egyedi ionok | 1,5–2,0 |
| $1,5 < C < 2,5$ | ionpárok | 1,0–1,5 |
| $4,0 < C < 6,0$ | dipólus | 0,8–1,0 |
| $6,0 < C < 15,0$ | aggregált dipólusok | 0,5–0,8 |

A mercerezéskor javasolt hűtést a kölcsönhatás exoterm voltának tulajdonították. Bizonyítottuk, hogy a cellulóz–víz kölcsönhatás exoterm. A lúg–cellulóz kölcsönhatás hőigénye $0,96\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

$$\lambda = 1 - \frac{P_0 - \frac{T}{T_0}}{P + P_k - P_n}$$

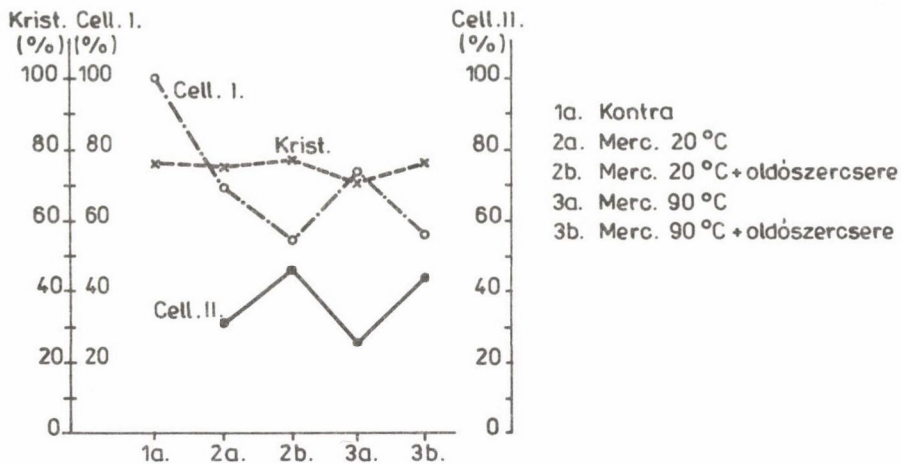
összefüggésből bizonyítható, hogy mercerezéskor a pamut pórusainak folyadék-kal kitöltött hányada (λ) annál nagyobb, minél nagyobb a pamut (T_0) és az oldat (T) hőmérséklete közötti különbség.

Jelmagyarázat:

P_0 : levegő nyomása a szövet üregeiben

P : a telítő folyadékra gyakorolt nyomás

P_n : gőznyomás a pórusokban



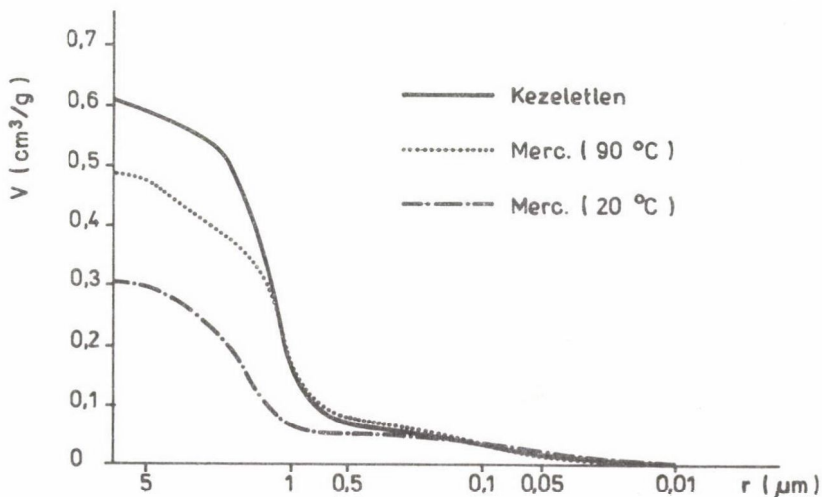
1. ábra. Kristályosság és kristályszerkezet módosulása mercerezéskor

P_K : kapilláris nyomás

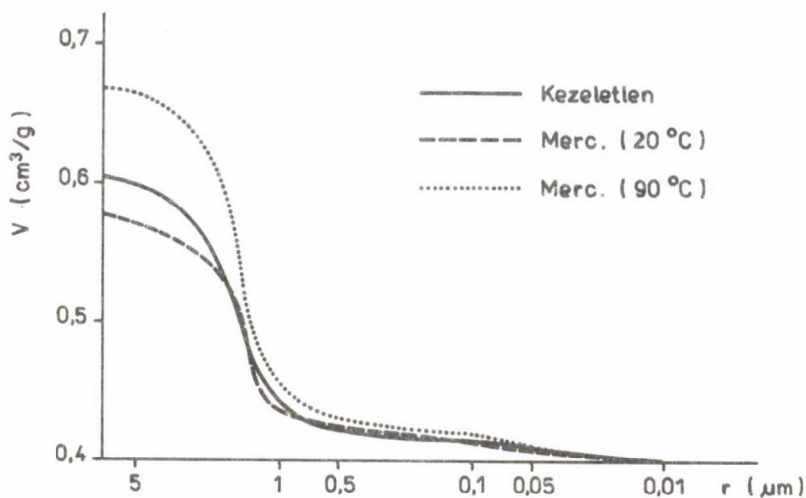
T_0 : a szövet hőmérséklete telítés előtt

T : a telítőfürdő hőmérséklete.

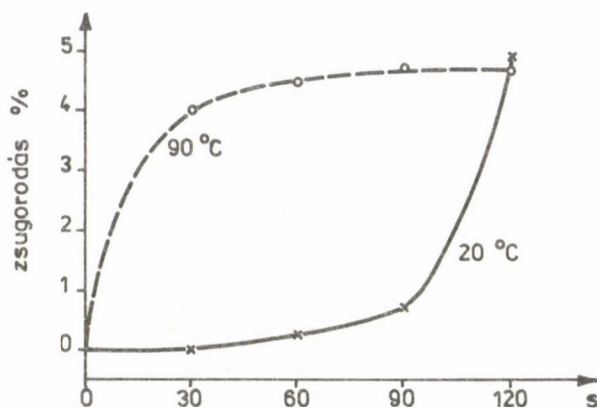
Röntgendiffrakciós, szorpció- és diffúziókinetikai, porozitometriai, mechanikai, valamint degradációs vizsgálatokkal kiegészítve az elmondottakat (1., 2., 3. és 4. ábra), kidolgoztuk a ma már nemzetközileg ismert és alkalmazott "forró mercerezést" és az ezzel kombinált rövidített pamutfehérlítést [1–20].



2. ábra. Forró és hideg mercerezés hatása az integrális pórus eloszlásra (vízből szárítva)



3. ábra. Forró és hideg mercerezés hatása az integrális pórus eloszlásra (oldószercseré után szárítva)



4. ábra. A zsugorodás (duzzadás) sebessége mercerezéskor

Cellulóz reaktív színezésének mechanizmusa

Társszerzők: FRANKL JUDIT kandidátus és LÉVAI GYULA

Cellulóz és reaktív színezékmolekulák kovalens kapcsolatra vezető reakciójának mechanizmusát kinetikai módszerekkel vizsgálják. A modellezést nehezíti a reakciót megelőző szorpciós és diffúziós folyamatoknak, a szubsztarájum hozzáférhetőségének, a színezék hidrolízisének és a reaktív kötés bomlásának egyidejű figyelembevétele. Az ipari színezési folyamatból kiinduló új kinetikus összefüggést dolgoztuk ki modellezésére (1. képlet).

$$N = \frac{c_0}{\rho} \left\{ 2,35 \sqrt{\frac{2D\gamma}{r^2kc_0}} \cdot \frac{\sqrt{(1+2\gamma R)t - \gamma R[1-\exp(-kc_0t)]}}{\{(1+\gamma R)t - \gamma R[1-\exp(-kc_0t)]\}^2} - \right. \\ \left. - 1,5 \frac{2D\gamma}{r^2kc_0} \cdot \frac{(1+\gamma R)t - \gamma R[1-\exp(-kc_0t)]}{\{1+\gamma R[1-\exp(-kc_0t)]\}^2} \right\}$$

1. képlet. Kinetikus összefüggés cellulóz-reaktív színezés kölcsönhatás leírására

Jelmagyarázat:

N: a szálon lévő nem reagált színezék mennyisége

c_0 : színezékkoncentráció a határretegben

r: a szál átlagos sugara

ρ : szálsűrűség

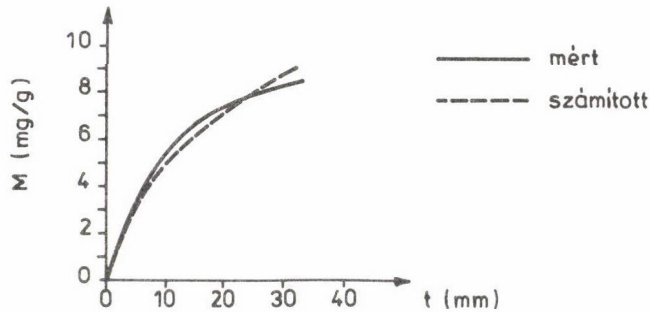
D: diffúziós együttható

k: cellulóz-színezék reakció sebességi állandója

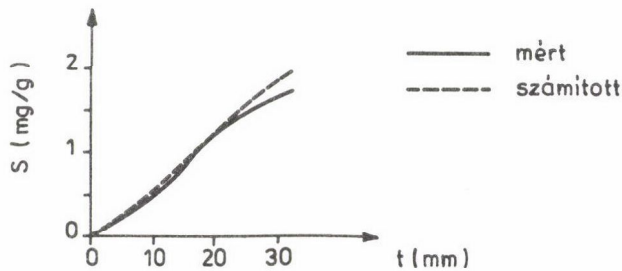
γ : k.t-től függő állandó

R: $\frac{\eta_0}{c_0}$

η_0 : a cellulóz aktív csoportjainak koncentrációja.



5. ábra. A cellulózra került összes reaktív színezék számított és mért mennyiségének egyezése



6. ábra. A cellulózhoz kötött reaktív színezék számított és mért mennyiségének egyezése

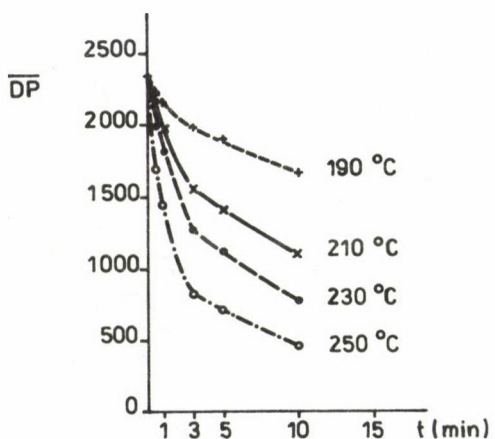
Az 1. képlet segítségével számítható egyebek mellett a diffúziós együtt-ható, a reakció sebességi állandója, a cellulóz aktív csoportjainak mennyisége és a színezékkoncentráció a határretegben. Az összefüggéssel számolva jó egyezést kaptunk, mért és számított adataink között (5. és 6. ábra).

Ipari alkalmazásban a kapcsolódási és bomlási folyamatok kinetikájának ismeretében optimált eljárásokkal jelentős kapacitásbővítést és színezékmegtakarítást értünk el [21–25].

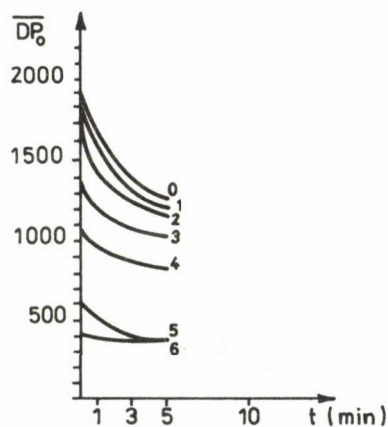
Cellulóz agresszív víz okozta termolitikus depolimerizációja

Társszerzők: FRANKL JUDIT kandidátus és LÉVAI GYULA

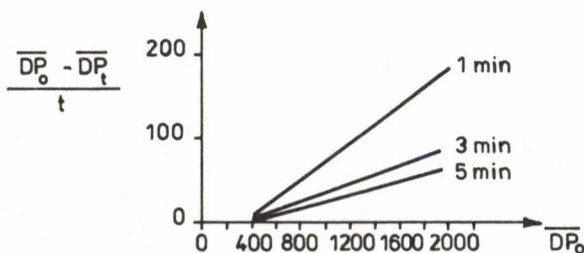
Igazoltuk, hogy 150–210 °C hőmérséklettartományban a cellulóz 30–120 másodperc alatt (7. ábra) — kezdeti molekulatömegétől és hozzáférhetőségétől függő mértékben (8. ábra) — alsó határpolymerizációfokhoz tartva (9. ábra) depolimerizálódik.



7. ábra. Pamutcellulóz termolitikus depolimerizációja



8. ábra. A kezdeti \overline{DP}_0 hatása a termolitikus depolimerizáció sebességére és mértékére



9. ábra. Fajlagos termolitikus károsodás és a \overline{DP} határértéke

Sebességmeghatározó a cellulózhoz kötött szerkezeti vízmolekulák termikus energiaközléssel kiváltott lehasadási sebessége. Ha a az aktiválható víz kezdeti koncentrációja, k a vízleválás sebességi állandója, z az aktivált víz aktuális koncentrációja, b a hidrolizálható csoportok koncentrációja, k_h a hidrolízis, k_d pedig az agresszív vízmolekulák dezaktiválódásának sebességi állandója, akkor az aktív víz koncentrációváltozása:

$$\frac{dz}{dt} = k \cdot a \cdot e^{-kt} - k_h b z - k_d z$$

bevezetve a $k_h b + k_d = \alpha$ jelölést és integrálva, helyettesítve és egyszerűsítve a hidrolizálódott kötések száma (X)

$$X = a \frac{k_h b}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{k}} \cdot e^{-\alpha t} \right)$$

a hidrolizált kötések maximálisan elérhető száma (X_∞) pedig

$$X_\infty = a \frac{k_h b}{\alpha}$$

Bebizonyosodott, hogy legalább egy nagyságrenddel nagyobb az aktivált víz keletkezésének sebességi állandója, mint akár a hidrolízisé, akár a dezaktiválódásé.

Igazoltuk, hogy cellulóz termolízise kiváltható a rendszerbe adagolt, kristályvíz tartalmú szervesetlen sókból szabadabbá tett vízmolekulák közbejöttével is.

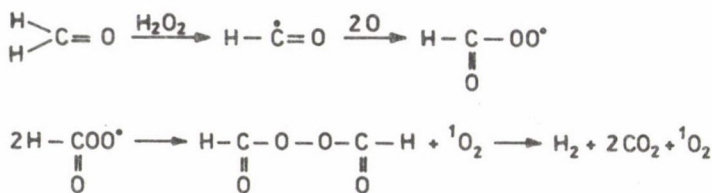
Az agresszív vizet "elfogó"-adalékokkal (karbamid, kvaterner ammónium-származékok) a termolízis fékezhető.

A kutatás gyakorlati eredménye a nemzetközi szabadalommal védett és értékesített "termotex"-elv, amely berendezésekben és textilkémiai eljárásokban realizálódott [26--43].

Modellreakciók a gyapjú—formaldehid kölcsönhatáshoz

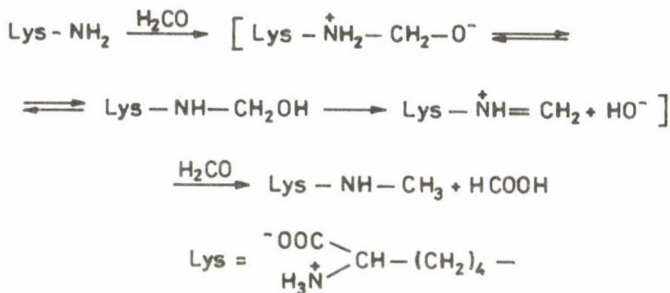
Társszerző: TRÉZL LAJOS

Régóta foglalkoznak a gyapjúkeratin formaldehydes térhálósításával. Az ipari alkalmazást a szálanyag rugalmasságának romlása akadályozza. Felismertük, hogy a hidrogén-peroxiddal "aktivált" formaldehyd rugalmasságromlás nélkül, az alkáliállóságot és szilárdságot növelve térhálósítja a gyapjúkeratint (2. képlet). A folyamatot tanulmányozva kitűnt, hogy a keratinban kö-

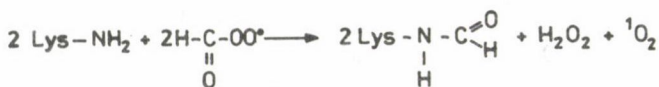


2. képlet. Formaldehid aktiválása hidrogén-peroxiddal

tött L-lizinmolekulák hozzáférhető extra amino-csoportjain, a várt metilol-származékok helyett, ϵ -N-metilezett (3. képlet), ill. formilezett lizinszármazékok (4. képlet) alakultak ki. A folyamat 30-40 °C-on L-lizin és formaldehid spontán reakciójával is igazolható volt. A reakciófolyamatot kvantumkémiai számításokkal is valószínűsítettük. A rendszerből mono-, di- és trimetil-, valamint formilszármazék volt izolálható.



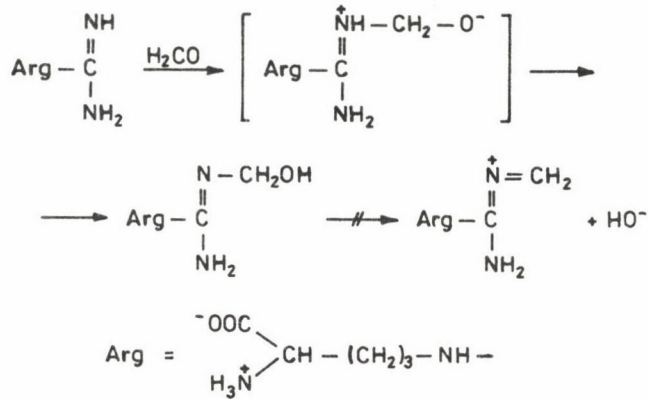
3. képlet. L-lizin és formaldehid reakciója



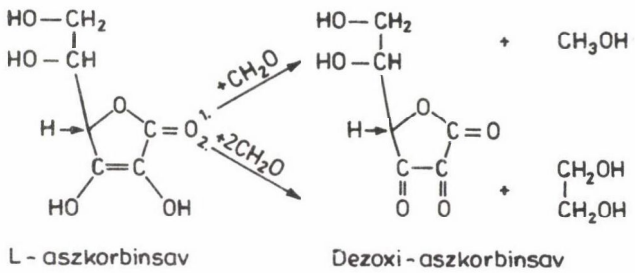
4. képlet. L-lizin reakciója aktivált formaldehiddel

Figyelemre méltó, hogy L-arginin és formaldehid reakciójakor a várt N-metilolszármazék képződik (5. képlet), N-metil és formilvegyület nem mutatható ki. Az eltérő reakcióvégtérmekek magyarázatául a közbelső metiléniminszerkezet kialakulásának lehetetlensége szolgálhat.

Az L-lizin és formaldehid közötti reakciót akadályozó adaléknak bizonyult az L-askorbinsav, az itt bemutatott reakciókban fogyasztva el a formaldehidet.



5. képlet. L-arginin reakciója formaldehiddel



6. képlet. L-aszkorbinsav és formaldehid reakciója

A felismert reakciókat hasznosítottuk:

— Igazolható a lizin és arginin bemutatott reakcióinak és származékainak biológiai jelentősége. Ismeretes volt az N-metil-lizinek sejtproliferációt serkentő hatása. Ebből kiindulva állítottuk elő a világszerte szabadalmazott reakción alapuló "FORMETOL" készítményeket, amelyekkel az utóbbi években mintegy 30 000 hektáron számos haszonnövény 5-25%-os hozamnövekedését értük el a fotoszintézis serkentése útján.

— Aszkorbinsav megfelelő alkalmazásával készült szabadalmazott füstszűrővel a dohányfüst aldehidtartalmát harmadára csökkentettük. Forgalomban vannak már az ilyen füstszűrővel gyártott cigaretták.

— Aktivált formaldehides térhálósítással a gyapjúmosás hozamát 2-3%-kal növeltük, valamint exportra kerülő színes mintázatú szőrmék új, szabadalmaztatott gyártásmódját dolgoztuk ki.

— Az emberi szervezetben is kimutatható argininszármazékok szintetikus változatai "in vitro" és "in vivo" gátolják egyes tumoros sejtek szaporodását [44-73].

Összefoglalás

Termolitikus, oxidációs és térhálósító reakciók voltak felderíthetők iparban is jelentős, cellulóz depolimerizációjával járó folyamatokban. Optimálásra vezettek hozzáférhetőségét és reaktivitást tekintve a cellulóz-nátrium-hidroxid és a cellulóz-reaktív színezék rendszereken végzett vizsgálatok. Az alapkutatói eredmények hét üzemi alkalmazásra került technológiai megoldásban realizálódtak.

Gyapjú lúgos depolimerizációs hajlamának csökkentésére kidolgozott keratin-formaldehid reakció részleteinek felderítései az L-lizin spontán N-metiléződése volt bizonyítható. A továbbiakban antagonisztikus eltérés mutatkozott a formaldehiddel való reakciókat tekintve az L-lizin és az L-arginin között. Az L-lizin spontán N-metiléződését a formaldehid mellett adagolt L-askorbinsav meggátolta. Az alapkutatói eredmények alkalmazásából a textil- és a dohányiparban, valamint a mezőgazdaságban négy új eljárást hasznosítottunk.

Summary

Thermolytic, oxidative and crosslinking reactions could be detected in certain industrially important processes, accompanied by depolymerization of cellulose. Accessibility and reactivity could be optimized in cellulose-caustic soda and in cellulose-reactive dyestuff systems. The results of the former basic research could be realized in seven, industrially applied, new technological processes.

In the course of the clearing up details in the reaction between keratine and formaldehyde, directed to reducing the alkali sensitivity of wool, spontaneous N-methylation of L-lysine could be demonstrated. Antagonistic behavior of L-lysine and L-arginine, respectively, has been observed in a later phase. No spontaneous N-methylation of L-lysine occurred, however, in the presence of L-ascorbic acid. Based upon these results four new technological processes, applied in the textile and in the tobacco industries as well as in the agricultural production could be elaborated.

Irodalom

1. **Mátyus H., Rusznák I., Nagy L. Gy., Gajári J.:** Proc. 10th Congress IFATCC, Vol. I, 523–542. Unidas S. A., Mallorca–Barcelona, 1975.
2. **Rusznák I., Mátyus H., Zimmer I., Borsa J.:** Magyar Textiltechnika 31, 441–447 (1978).
3. **Rusznák I., Zimmer I., Mátyus H., Borsa J.:** Proc. 11th Congress of IFATCC Vol. I, 181–199. Venezia–Milano–Cosmo, 1978.
4. **Rusznák I., Mátyus H., Kalló D.-né, Ács K.:** Magyar Textiltechnika 32, 628–632 (1979).
5. **Mátyus H., Rusznák I., Hirschler R., Iványi M.:** Textilveredlung 17, 161–165 (1982).
6. **Reicher (Mátyus) H., Rusznák I.:** Textilveredlung 22, 95–99 (1987).
7. **Duckworth C., Rusznák I., Sármány S., Thwaites, J. J.:** Magyar Textiltechnika 30, 99–104 (1977).
8. **Rusznák I., Kovács I., Losonczy B., Morgós J.:** Textilveredlung 14, 442–446 (1979).
9. **Rusznák I.:** Magyar Textiltechnika 33, 329–340 (1980).
10. **Rusznák I.:** AATCC National Technical Conference, Charlotte, USA, Book of Papers, 196–200 (1981).
11. **Rusznák I., Sármány S., Eckroth G., Bohrer E.:** Magyar Textiltechnika 34, 609–613 (1981).
12. **Rusznák I.:** L'Industrie Textile No. 1118, 67–71 (1982).
13. **Rusznák I., Sármány S.:** Melliand Textilberichte 63, 455–457 (1982).

14. **Rusznák I.**: L'Industrie Textile, No. 1149, 1029–1030 (1984).
15. **Rusznák I., Sármány S.**: Textilveredlung 19, 113–117 (1984).
16. **Rusznák I., Sármány S.**: Textilveredlung 19, 117–120 (1984).
17. **Rusznák I., Kovács I.**: Textiltechnik 35, 43–46 (1985).
18. **Csiszár E., Rusznák I., Reicher H.**: Melliand Textilberichte 68, 411–415 (1987).
19. **Rusznák I., Bonkáló T., Beszeda R., Weiszbürg (Sármány) S.**: MSz 153711 (1967).
20. **Kovács I., Losonczi B., Morgós J., Rusznák I.**: MSz 178480 (1979).
21. **Rusznák I., Lévai Gy., Zobor-Frankl J.**: Periodica Polytechnica 19, 263–270 (1974).
22. **Zobor-Frankl J., Rusznák I., Lévai Gy.**: Proc. 10th Congress of IFATCC Vol. I. 217–240. Unidas S. A. Mallorca-Barcelona (1975).
23. **Rusznák I., Zobor-Frankl J., Lévai Gy.**: Dyes and Pigments 2, 285–303 (1981).
24. **Rusznák I., Zobor-Frankl J.**: Magyar Textiltechnika 35, 623–627 (1982).
25. **Rusznák I., Frankl J., Gombkötő J.**: J. Soc. Dyers and Colourists 101, 130–136 (1985).
26. **Rusznák I.**: Magyar Textiltechnika 11, 61–63 (1959).
27. **Rusznák I.**: The Textile Manufacturer 86, 459–461 (1960).
28. **Rusznák I., Bozsó J.**: Kolorisztikai Értesítő 4, 219–230 (1962).
29. **Rusznák I., Szabó M., Gál J., Sármány J., Bozsó J.**: Magyar Textiltechnika 14, 433–436 (1962).
30. **Rusznák I.**: Teintex 325–336 (1969).
31. **Rusznák I., Zimmer I.**: Magyar Textiltechnika 21, 393–396, 378–381 (1969).
32. **Rusznák I., Zimmer I.**: Magyar Textiltechnika 23, 193–198 (1971).
Proc. 18th Conference of the Hung. Textile Soc. 55–74, Budapest, 1971.
33. **Rusznák I., Sármány J., Allam E.**: Kolorisztikai Értesítő 14, 112–120 (1972).
34. **Rusznák I.**: Textile Research Journal 43, 128–132 (1973).
35. **Rusznák I.**: D.Sc. értekezés, 422. Budapest (1973).
36. **Rusznák I., Tánczos I., Lévai Gy., Nagy J.**: Magyar Textiltechnika 27, 97–103 (1974).
37. **Rusznák I., Nagy L. Gy., Mátyus H., Moskó K.**: Kolorisztikai Értesítő 16, 247–253 (1974).
38. **Rusznák I., Hebeish A., Allam E., El-Shennawy N.**: Kolorisztikai Értesítő 19, 99–104 (1977).
39. **Rusznák I., Bonkáló T.**: Colourage Annual, 115–121 (1974).
40. **Duckworth C., Rusznák I.**: Proc. 10th Congress IFATCC Vol. I. 343–376. Unidas S. A. Mallorca-Barcelona (1975).
41. **Rusznák I., Frankl J.**: Proc. 14th Congress IFATCC Vol. II. 48–71. Tampere (1987).
42. **Rusznák I., Frankl J.**: Magyar Textiltechnika 41, 10–13 (1988).
43. **Rusznák I., Bonkáló T., Beszeda R., Bellada J.**: MSz 153565 (1967); Brit. Pat. 1038205; Öst. P. 256017; Franc. Pat. 1406703; Ital. P. 726065.
44. **Rusznák I., Trézsl L., Bereck A., Bidló G.**: Proc. 4th IWTRC 175–183. Interscience Publ. New York-London-Sydney-Toronto (1971).
45. **Tyihák E., Rusznák I., Trézsl L.**: Proc. 15th Annual Meeting Biochem. 19–20. Miskolc (1975).
46. **Tyihák E., Trézsl L., Rusznák I.**: Pharmazie 35, 18–20 (1980).
47. **Rusznák I., Trézsl L., Nemes J., Kalló D.-né**: Magyar Textiltechnika 33, 237–242 (1980).
48. **Csiba A., Trézsl L., Tyihák E., Graeber H., Vári É., Téglás G., Rusznák I.**: Acta Physiologica Acad. Sci. Hung. 59, 35–43 (1982).
49. **Trézsl L., Rusznák I., Szarvas T., Török G., Börzsönyi M.**: Acta Biochimica et Biophysica Acad. Sci. Hung. 17, 181 (1982).
50. **Trézsl L., Rusznák I., Tyihák E., Szarvas T.**: Biológia 30, 55–71 (1982).
51. **Trézsl L., Rusznák I., Tyihák E., Szarvas T., Szende B.**: Biochemical Journal 214, 289–292 (1983).
52. **Szarvas T., Sztalóczky E., Volford J., Trézsl L., Tyihák E., Rusznák I.**: Izotóptechnika 26, 62 (1983).
53. **Trézsl L., Csiba A., Rusznák I., Tyihák E., Szarvas T.**: Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung. 19, 159 (1984).

54. Trézl L., Rusznák I., Szarvas T., Csiba A.: "Cytochrom P-450 Biochem. Biophys. and Induction" 411—415. Akadémiai Kiadó, Budapest (1985).
55. Csiba A., Trézl L., Rusznák I., Szarvas T.: Ibid. 407—410.
56. Csiba A., Trézl L., Rusznák I.: Biochemical Medicine and Metabolic Biology 35, 271—274 (1986).
57. Csiba A., Trézl L., Rusznák I.: Medical Hypotheses 19, 75—78 (1986).
58. Csiba A., Trézl L., Rusznák I.: Acta Physiologica Acad. Sci. Hung. 68, 96 (1986).
59. Csiba A., Trézl L., Rusznák I.: "Chromatography '85", 57—62. Akadémiai Kiadó, Budapest (1986).
60. Szarvas T., Szatlóczy E., Volford J., Trézl L., Tyihák E., Rusznák I.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 106, 357—367 (1986).
61. Trézl L., Dewath M., Heiszman J., Molnár Sz., Rusznák I.: Kolorisztikai Értesítő 20, 13—26 (1978).
62. Rusznák I., Trézl L., Csányi S.: Textilveredlung 16, 172—174 (1981).
63. Rusznák I., Trézl L., Gyurkovics I., Patyi S., Henczler D.: Magyar Textiltechnika 35, 632—635 (1982).
64. Ludányi Á., Trézl L., Rusznák I.: Kolorisztikai Értesítő 25, 214—227 (1983).
65. Trézl L., Gyurkovics I., Rusznák I.: Preprint 13rd Congress IFATCC Vol. 4. 73. London (1984).
66. Trézl L., Bitter I., Szarvas T., Tőke L., Rusznák I.: Izotóptechnika 30, 85—92 (1987).
67. Rusznák I., Szarvas T., Gombár M., Terbe I.: Proc. 2nd Internat. Conf. Formaldehyde, 219—222. Keszthely (1987).
68. Trézl L., Rusznák I., Tyihák E., Szarvas T., Csiba A., Szende B.: Ibid. 147—152.
69. Kovács G., Tyihák E., Rusznák I., Trézl L., Földesi D., Szabó B., Bódi I., Császársz Sz., Szopkó M., Gombár M.: MSz 182677 (1984); Eu. P. 1080861 (1984); USP 4532214 (1985).
70. Dewata M., Trézl L., Rusznák I.: MSz 186878 (1985).
71. Tyihák E., Trézl L., Rusznák I., Kovács G., Szabó B., Császársz Sz., Gombár M., Földesi D.: MSz 190057 (1985).
72. Rusznák I., Kovács I., Trézl L., Obermayer F.: MSz 194332 (1987).
73. Trézl L., Rusznák I., Bitter I., Hernádi S., Horváth V., Irimi S., Molnár Á., Gábor J.: MSz 192213 (1987).

CIKLODEXTRIN-POLIMEREK KUTATÁSA

ZSADON BÉLA
a kémiai tudomány doktora

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszéke,
1117 Budapest, Pázmány sétány 2.)

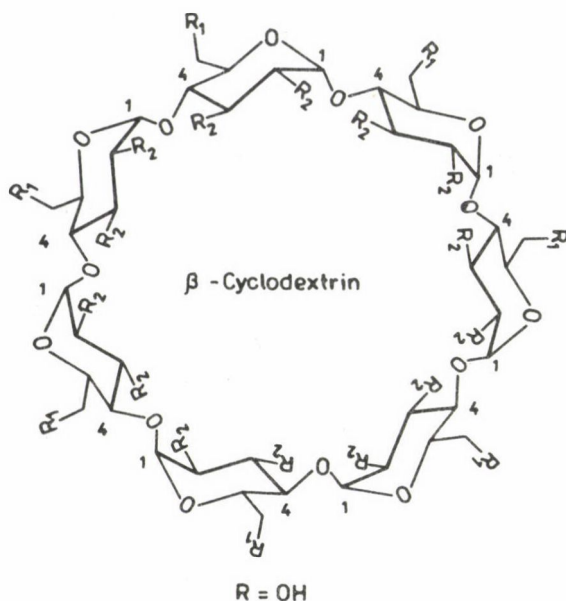
A természetes polimerek származékainak körében folytatott hazai kutatások egy újabb területe a ciklodextrinet tartalmazó polimer származékok (úgynevezett ciklodextrin-polimerek) kutatása. A ciklodextrineknek mint a keményítő mikrobiális bomlástermékeinek eredeti felismerése, izolálása, majd szerkezetük felderítése elsősorban Villiers (1891), Schardinger (1904) és Freudenberg (1938) érdeme [1]. Munkásságuk eredményeként vált ismertté, hogy e keményítőszármazékok α -D-glükóz molekulákból 1,4-glikozidos kötéssel felépült, különleges tulajdonságokkal rendelkező, nem redukáló, ciklikus oligoszacharidok. Legismertebb a 6, a 7 és a 6 glükózanhidrid egységet tartalmazó α -, β -, illetve γ -ciklodextrin. Példaképpen mutatja be az 1. ábra a β -ciklodextrin szerkezetét.

A ciklodextrin molekulán belül a glükózanhidrid egységek 3-3 szabad HO-csoportot (egy primer és két szekunder HO-csoportot) tartalmaznak, melyek meghatározzák e vegyületek jellemző kémiai reakcióit és vízben való oldhatóságát. A feneketlen dézsához hasonlítható téralkatú molekulák kisebb átmérőjű külső peremén a primer, nagyobb átmérőjű külső peremén a szekunder HO-csoportok helyezkednek el. A belső üreg hidrofób jellegű, átlagos átmérője a gyűrű tagszámától függ, és α -, β -, illetve γ -ciklodextrin esetében átlagosan 6, 8, illetve 10 Å.

Az 1940-es évek végétől és az 1950-es évek elejétől French és Cramer kutatásai révén vált ismertté, hogy a ciklodextrinek megfelelő méretű molekulákkal reverzibilis módon zárványkomplexeket (inklúziós komplexeket) képeznek. A komplexképzés vizes oldatokban jól következő és leírható, egyensúlyra vezető, enyhén exoterm folyamat:

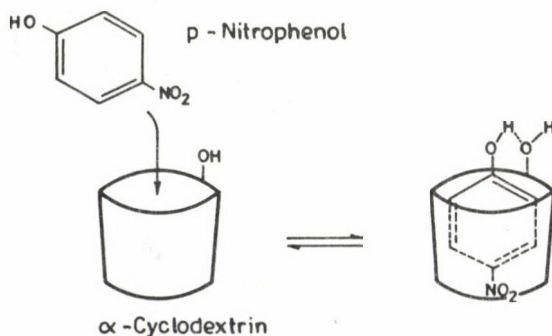


ahol CD = ciklodextrin, S = szubsztrátum, CD·S = zárványkomplex. A komplex stabilitása kvantitatíve jellemezhető az egyensúlyi koncentrációk alapján



1. ábra. β -Ciklodextrin szerkezeti sémája

számított egyensúlyi állandóval vagy annak reciprokával (stabilitási állandó). A stabilitás függ a "vendégmolekula" méreteitől — közelebről attól, hogy az mennyire szorosan illeszkedik a "gazdamolekula" belső üregéhez —, továbbá a molekula komplexbe zárt részének apoláros jellegétől. A stabilitást növeli, ha a vendégmolekula egyes részei (például szubsztituensek) térben közel kerülnek a befogadó molekula külső peremén elhelyezkedő HO-csoportokhoz és azokkal kölcsönhatásba lépnek (például H-híd képzése által). E jelenség egyik iskolapéldája az α -ciklodextrin és a p-nitro-fenol erős kölcsönhatása, melyet szematikusan szemléltet a 2. ábra.



2. ábra. p-Nitro-fenol és α -ciklodextrin kölcsönhatása

A zárványkomplexek képzésének érdekes jelensége és annak ígéretes gyakorlati alkalmazási lehetőségei (stabilizálás, elválasztástechnika, vízben való oldhatóság növelése, "molekuláris kapszulázás" és adagolás — különös tekintettel biológiailag aktív és érzékeny anyagokra, pl. gyógyászati hatóanyagokra stb.) az 1960-as évektől világszerte megnövelték az érdeklődést a ciklodextrinek és származékaik iránt. Mindazonáltal, ciklodextrinek előállítására és a téma kutatására az 1970-es évekig csak egy-egy kutatólaboratórium számára elérhető kuriózumnak számított. Gyökeres fordulat akkor következett, amikor ezekben az években előbb Japánban, majd hazánkban a CHINOIN Gyógyszergyárban is megindult a ciklodextrinek — elsősorban β -ciklodextrin — ipari méretű gyártása keményítőtől, biotechnológiai eljárással. Ennek eredményeként ma már elérhető áron, garantált minőségben és nagy mennyiségben is hozzáférhetők a ciklodextrinek mind a kutatás, mind a gyakorlati alkalmazás céljaira.

Hazánkban e tématerülettel az 1970-es években kezdtek szélesebb körben is foglalkozni, elsősorban a CHINOIN Gyógyszergyár kezdeményezésére. Ennek keretében kutatóhelyek és iparvállalatok összehangolt, egymást támogató és kiegészítő, célirányos kutatási-fejlesztési tevékenységet végeznek, végső soron a ciklodextrinek és származékaik — és ezen az úton a hazai nyersanyagként bőven rendelkezésre álló keményítő — újabb hasznosítási lehetőségeinek kidolgozására.

Ciklodextrint tartalmazó polimerekről az 1960-as évek közepétől jelentek meg közlemények [2]. Előállításukra lényegében az alábbi lehetőségek vannak:

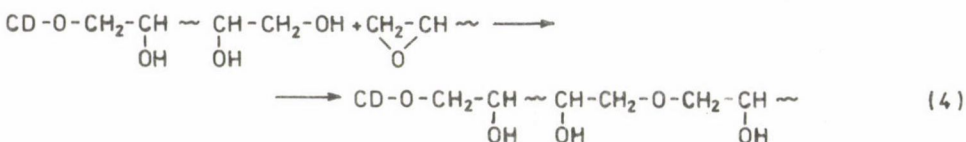
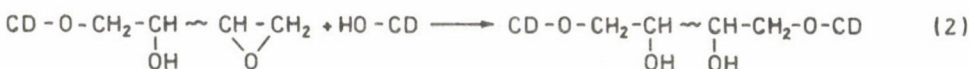
1. Ciklodextrin molekulák összekapcsolása erre alkalmas többfunkciós reagensekkel.
2. Ciklodextrin molekulák kapcsolása polimer mátrixhoz ("immobilizálás").
3. Alkalmas telítetlen ciklodextrin-származékok (például akrilsav-észter) polimerizálása.

A fenti megoldások közül az 1. és a 2. csoportba tartozók az egyszerűbbek és célszerűbbek, mi magunk is ilyenekkel foglalkozunk.

A ciklodextrint tartalmazó polimerek többnyire olyan "műanyagok"-ként hasznosíthatók, amelyek egyesítik a polimer szerkezetből adódó tulajdonságokat a ciklodextrin komplexképző képességével, ami speciális alkalmazásokra ad lehetőséget. Meggyőző példák igazolják, hogy erre alkalmas polimer rendszerekben a ciklodextrinek stabilisabb komplexeket képeznek, mint "monomer" állapotban.

Ciklodextrin molekulák kapcsolása epoxidokkal

Ciklodextrin-polimerek (CDP) előállításának leggyakoribb módja az, hogy ciklodextrint vizes lúgos oldatban epoxidokkal reagáltatnak. A 3. ábra példaképpen ciklodextrin és valamely diepoxid — például etilén-glikol-di(epoxi-propil)éter — reakciójának jellemző lépéseit mutatja be.



CD-OH = Cyclodextrin

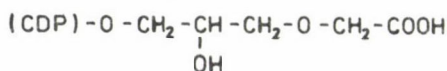
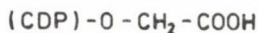
3. ábra. Ciklodextrin és diepoxid reakciójának néhány jellemző lépése

A 3. ábra szerinti (1) lépésben epoxi-végcsoportot hordozó oldallánc kapcsolódik éterkötéssel a ciklodextrin (CD) molekulához. A (2) lépésben a végcsoport újabb molekula HO-csoportjával (CD-OH) reagál és ilyen úton két CD molekula kapcsolódik össze a megfelelő hosszúságú összekötő láncsal, majd hasonló további lépésekben több CD egységet tartalmazó lineáris vagy térhálós szerkezetű polimerek képződnek. Más reakciólépésekben (3 és 4) az epoxi-végcsoportok hidrolízist szenvedhetnek, majd a láncvégi HO-csoportok tovább reagálhatnak újabb epoxid molekulával vagy oldalláncok epoxi-végcsoportjával. Ily módon hosszabb oldalláncok, illetve hosszabb összekötő láncok keletkeznek.

Diepoxidok helyett epiklórhidrin is használható kapcsoló ágensként, amint azt a 4. ábrán látható séma mutatja. Ezen az úton is az előző típusú polimer termékhez jutunk.

A fentiekben vázolt reakcióúton — a vizes oldatban változtatva a ciklodextrin koncentrációját, illetve a kapcsoló ágens/ciklodextrin molarányát — vízben oldható lineáris felépítésű vagy térhálós szerkezetű, vízben oldha-

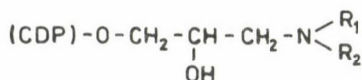
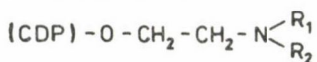
Karboxi - metil - CDP



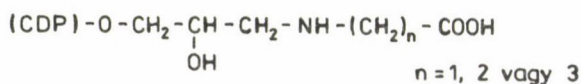
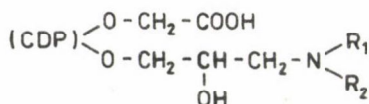
Szulfo - alkil - CDP



Alkil - amino - CDP



Amfoter származékok



6. ábra. Savas és bázisos csoportokkal helyettesített ciklodextrin-polimer származékok

kristályok képződésének elősegítésére. E lehetőségek gyakorlati hasznosításával a FORTE Fotokémiai Ipar (Vác) foglalkozik [4].

Tömb formában előállított, térhálós ciklodextrin-polimerek mint tablettaszétejtő segédanyagok

Töményebb vizes oldatokban, többszörös feleslegben alkalmazott kapcsoló ágenssel térhálós szerkezetű polimer gélek képződnek. Az egy tömbben képződött ciklodextrin-polimerek szárított állapotban ridegek, könnyen apríthatók, vízben jól duzzaszthatók. A térhálósság mértéke és ezzel a polimer termék duzzadásfoka tág határok között változtatható az előállítás körülményeinek (koncentráció és molarányok) változtatásával. Így előállíthatók nagymértékben duzzadó olyan ciklodextrin polimerek, amelyek emellett igen gyorsan is duzzadnak. Ezek a polimerek jól használhatónak bizonyulnak arra, hogy tablettaszétejtő segédanyagokként alkalmazzák például a gyógyszeriparban. A CHINOIN Gyógyszergyárban végeznek ilyen alkalmazási vizsgálatokat, melyek

tapasztalatai szerint az ilyen célra készített ciklodextrin-polimerek felvezik a versenyt a jelenleg importból biztosított hagyományos tablettaszétejtő segédanyagokkal [5].

Ciklodextrin-polimerek előállításának gyöngyök formájában

Gyöngyök ("gyöngypolimer") formájában állítunk elő térhálósított ciklodextrin-polimereket oly módon, hogy a ciklodextrin és az epoxidok reakcióit hidrofób folyadékfázisban (például kőolajpárlatokban, paraffinolajban, aromás szénhidrogénekben, klórozott szénhidrogénekben stb.) egyenletesen diszpergált lúgos vizes közegben vezetjük le. Erre a célra a CHINOIN Gyógyszergyár és az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszékének kutatói új ipari eljárást fejlesztettek ki, amellyel ipari körülmények között is jól kézben tartható módon állítható elő szabályos gömbökből álló termékek ("gyöngypolimer") nagy választéka [6]. Az eljárás szerint tág határok között beállítható a gyöngyök szemcsemérete és duzzadóképesége. Elsősorban a megfelelő szilárdság és rugalmasság biztosítására vízben oldott nagymolekulájú polimer (például PVA) jelenlétében készítjük a ciklodextrin-polimer terméket, amelybe a polimer adalékanyag is beépül, és ilyen értelemben "kopolimer" terméket kapunk.

A kémiai folyamatok irányíthatóságát, a térhálósítás során a szemcsék kialakításának szabályozását, továbbá a variációs lehetőségek növelését segíti az a megoldás, hogy a polimerkészítést két fázisra bontjuk. Az első fázisban oldható polimert készítünk in situ, vizes oldatban, majd ezt az oldatot diszpergáljuk és térhálósítunk.

Napjainkban a CHINOIN Gyógyszergyárban megindították a ciklodextrin-gyöngypolimer kísérleti üzemi gyártását. A terméket először sebhintőporként kívánják bevezetni. Nagy vízfelvevő képessége és jó tapadása miatt ugyanis a hintőpor jól magába szívja a nedvességet, megakadályozza a seb nedvesedését és így módon gátolja a fertőzést, gyorsítja a gyógyulást. E téren különleges alkalmazási lehetőséget kínálnak az antiszeptikus ciklodextrin-polimer hintőporok, melyek komplexbe zárva tartalmaznak antiszeptikus hatású anyagokat és elnyújtott hatást biztosítanak.

Ígéretes lehetőségek kínálkoznak ciklodextrin-polimerek — elsősorban gyöngypolimer — alkalmazására az elválasztástechnika különböző területein. Egyfelől gélszűrés, illetve gélkromatográfia céljaira használhatók vizes oldatokban, hasonló módon, mint például a térhálósított dextrán gélek (Sephadex) vagy poli-akrilamid gélek. Másfelől mint kromatográfiai állófázisok használhatók vizes oldatokban olyan anyagok elválasztására, amelyek a ciklo-

dextrinekkal különböző stabilitású zárványkomplexeket képeznek. A kromatográfiás elválasztásoknak ez az újabb területe, amelyben az elválasztás alapja a zárványkomplexek (inklúziós komplexek) reverzibilis képzése, inklúziós kromatográfia néven ismert. Ennek egyik fejlődő, ígéretes területe éppen a ciklodextrin-polimer állófázisok alkalmazásán alapul.

Különleges lehetőségeket kínál az elválasztástechnika számára a térhálósított ciklodextrin-polimerek kémiai módosítása, funkciós csoportokat tartalmazó termékek előállítására. Így például az oldható polimereknél már felsorolt savas vagy bázisos csoportot hordozó gyöngypolimerekkel ioncserélő vagy katalitikus hatások is elérhetők, esetleg párosítva a komplex-képzéssel.

Optikai antipódok kromatográfiás elválasztása ciklodextrin-polimer állófázison

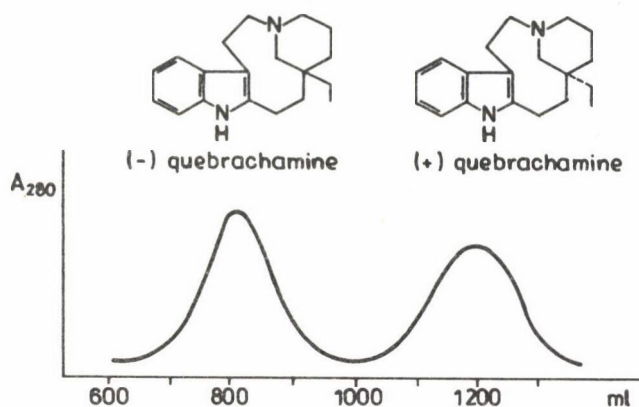
Ciklodextrin-polimerek elválasztástechnikai alkalmazására — közöttük kromatográfiás elválasztásokra — számos példa ismeretes [7]. Hazai tapasztalatok is vannak ciklodextrin-gyöngypolimerek sikeres felhasználására például vízoldható polimerek frakcionálására gélkromatográfiával vagy aminosavak [8] és alkaloidok elválasztására inklúziós kromatográfiával [9].

A lehetőségek közül kiemelésre érdemes egyes optikai antipódok elválasztása ciklodextrin-polimer állófázison, inklúziós kromatográfiával. Az elválasztást ez esetben alapvetően az állófázis királis jellege teszi lehetővé, amennyiben az optikailag aktív (+)-ciklodextrint tartalmaz. Az optikai antipód két szubsztrátum — (+)S és (-)S — egyensúlyi folyamatokban diasztereomer inklúziós komplexeket képez a királis állófázissal, illetve kölcsönhatásba lép e diasztereomer komplexekkel is:



Elválasztás akkor lehetséges, ha a mozgó fázisban (vizes oldatban) oldott szubsztrátum inklúziós komplexet tud képezni a királis állófázissal, és a képződő két diasztereomer komplex stabilitása különböző. Ez esetben a kevésbé stabilis komplexet képező enantiomer gyorsabban, a másik pedig lassabban halad át az állófázison.

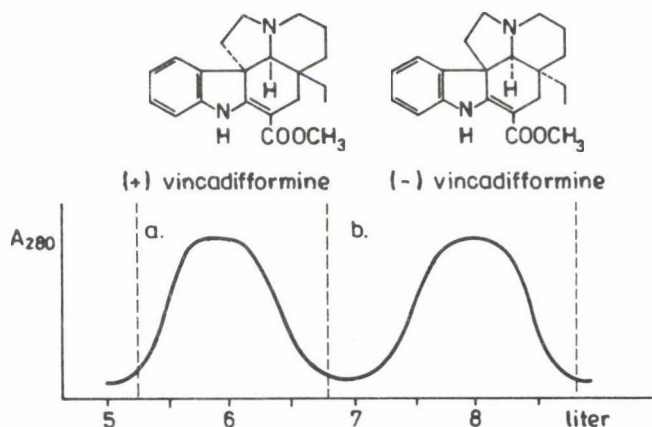
Elsősorban alkaloidok körében tanulmányoztuk e módszer alkalmazhatóságát optikai antipódok elválasztására, és ennek során az esetek egy részében igen



7. ábra. (-)Quebrachamin és (+)quebrachamin elválasztása inklúziós kromatográfiával β -ciklodextrin-polimer állófázison (1,6 x 85 cm) mikro méretben (4-4 mg). Eluálás 6,8-as pH-jú foszfát pufferrel, UV detektálás

jó eredményt sikerült elérni [10]. Példaként szolgáljon quebrachamin enantiomerek alapvonalig menő teljes elválasztása β -ciklodextrin-polimer (β -CDP) állófázison, analitikai kromatográfiás oszlopon (ld. a 7. ábrát).

Biológiailag aktív szerves vegyületek — mint például az alkaloidok — szintézisében kétségen kívül különös jelentősége lehet bármely kromatográfiás preparatív rezolválási módszernek. Egyik ilyen megoldás lehet egyes esetekben a ciklodextrin-polimer állófázisok alkalmazása, mely már eddig is szolgáltatott reményteljes, meggyőző eredményeket. Egy ilyen példát mutatunk be a 8. ábrán. Ez esetben 500 mg vinkadiformin racemátot sikerült rezol-



8. ábra. (+)Vinkadiformin és (-)vinkadiformin elválasztása inklúziós kromatográfiával preparatív méretben (250-250 mg), β -ciklodextrin-polimer oszloptölteten (5 x 90 cm). Eluálás 5,5-ös pH-jú foszfát pufferrel, UV detektálás

válni 5 x 90 cm méretű β -CDP állófázison, preparatív kromatográfiás oszlopon. Mindkét enantiomert 90%-ot meghaladó termeléssel, 92-98%-os optikai tisztasággal tudtuk preparálni.

Tapasztalataink alapján ciklodextrin-polimereket állófázisként használhatóknak tartunk egyes preparatív kromatográfiás elválasztásokra, elsősorban szerves izomer vegyületek — közöttük optikai izomerek — elválasztására. Kétségtelen, hogy a használhatóságnak vannak korlátai, így például alapkövetelmény, hogy az elválasztandó anyagok vízben oldhatók legyenek és közülük legalább egyik komplexet tudjon képezni az állófázissal, illetve az elválasztandó vegyületekkel képezett komplexek stabilitása különböző legyen. Az elválasztható anyagok köre tehát erősen körülhatárolt, vagyis e módszer speciális esetekben alkalmazható, amelyek körét egyelőre csak kísérleti úton tudjuk meghatározni. E korlátozó tényezőkkel szemben e módszer fejlesztése mellett szól, hogy olcsó hazai alapanyagból (keményítőből) kiindulva ciklodextrin-polimerek több változatban (α -CDP, β -CDP, γ -CDP) és származékok formájában is viszonylag könnyen előállíthatók, szerkezetük, szemcseméretük, duzzadásfokuk és mechanikai tulajdonságaik az előállítás körülményeinek változtatásával szabályozhatók. Mindezek indokolják a további rendszeres vizsgálatokat a ciklodextrin-polimer állófázisok és az inklúziós kromatográfiás módszer továbbfejlesztése céljából.

Ciklodextrint kémiai kötésben tartalmazó, cellulózalapú készítmények

Cellulózra mint polimer hordozóra például epoxidokkal kapcsolhatók ciklodextrinek. E területen folytatott hazai kutatások ciklodextrint kémiai kötésben tartalmazó, cellulózalapú különféle készítmények előállítására alkalmas új eljárás kidolgozására vezettek [11]. A kiindulási anyag lehet rostos, poralakú, szemcsés, természetes eredetű vagy regenerált cellulóz. E termékek az eredeti cellulóznál nagyobb kapacitású vagy szelektív hatású adszorbensek

Újabb eredmény ezen a területen a ciklodextrint tartalmazó, cellulózalapú kötszerek kísérleti előállítása. Ezek antiszeptikus hatóanyagokat komplex formájában tartalmazó változata ígéretes új termék lehet a gyógyászat számára [12].

E terület kutatásában és fejlesztésében együttműködés alakult ki az Eötös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszéke, a CHINOIN Gyógyszergyár és a Magyar Viscosagyár között.

* * *

A ciklodextrinek polimer származékainak előállítására lehetővé teszi a zárványkomplex-képző képesség párosítását a polimer szerkezet által biztosított tulajdonságokkal, ami sajátos alkalmazási lehetőségeket biztosít ilyen termékek számára. Hazánkban e terület kutatását és fejlesztését elsősorban az teszi lehetővé és időszerűvé, hogy megindult és fejlesztés alatt áll a ciklodextrinek gyártása keményítőtől. A hazai kutatás és fejlesztés a polimer származékok területén elsősorban a következőkre terjed ki: vízben oldódó ciklodextrin-polimerek, térhálós szerkezetű ciklodextrin-polimerek és ezen belül gyöngypolimerek, funkciós csoportokkal helyettesített módosított ciklodextrin-polimerek, továbbá ciklodextrint kémiai kötésben tartalmazó cellulózalapú készítmények előállítása és gyakorlati alkalmazási lehetőségeik felkutatása.

A gyakorlati hasznosítás lehetőségét ígérő néhány példa: sebhintőporok, tablettaszétejtő segédanyag, a fotokémiai iparban hasznosítható segédanyagok, különleges szorbensek, sebkötöző anyagok, elválasztástechnikai célokra használható ciklodextrin-polimerek. Az utóbbi területen perspektivikus alkalmazási lehetőség az antipódok elválasztása inklúziós kromatográfiával, ciklodextrin-gyöngypolimer állófázisokon.

A vázolt kutatási és fejlesztési területeken elsősorban a következő kutatóhelyek és vállalatok, illetve kutatók tevékenykedtek:

— Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Technológiai Tanszéke (Zsádon Béla, Décsi Lajos, Kassay Viktória, Otta Klára, Szilasi Mária, Tüdős Ferenc),

— CHINOIN Gyógyszergyár Biokémiai Laboratóriuma; újabban CIKLOLAB (Szejtli József, Fenyvesi Éva, Ujházy András, Zoltán Sándor),

— FORTE Fotokémiai Ipar (Szücs Miklós, Kiss Péterné),

— Magyar Viscosagyár (Faragó Jenő),

— Műanyagipari Kutatóintézet (Kovács Gábor),

— Szerves Vegyipari Kutató-Fejlesztő Vállalat (Mester Tamás).

Összefoglalás

A ciklodextrin-polimerek területén folytatott hazai kutatások elsősorban a következőkre terjedtek ki: vízben oldható ciklodextrin polimerek, térhálósított ciklodextrin-polimerek és ezen belül gyöngypolimerek, savas és bázisos funkciós csoportokkal helyettesített ciklodextrin-polimerek, továbbá ciklodextrint kémiai kötésben tartalmazó cellulózalapú szorbensek előállítása és alkalmazási lehetőségeik felkutatása.

A gyakorlati hasznosítás új lehetőségeit ígérő néhány eredmény: sebhintőporok, tablettaszétejtő segédanyagok, fotográfiai emulziók komponenseként használható segédanyagok, sebkötöző

anyagok előállítására, továbbá kromatográfiai állófázisként használható gyöngypolimerek előállítása és alkalmazása inklúziós kromatográfia céljaira, például optikai izomerek preparatív méretű kromatográfiai elválasztására.

Summary

Cyclodextrin polymer researches in Hungary include mainly the following themes: producing water-soluble cyclodextrin polymers, cross-linked cyclodextrin polymers especially bead polymers, cyclodextrin polymer derivatives carrying acidic or basic functional groups, and immobilized phase cyclodextrin on cellulose, as well as searching for potential uses of these pre-preparates.

Some examples look promising new chances for practical uses: vulnerary powders, tablet disintegrators, active components for photographic emulsions, antiseptic bandages, as well as producing bead polymers useful as stationary phases in the chromatography, and their use for the inclusion chromatography for example for separation of optical isomers in preparative scale.

Hivatkozások

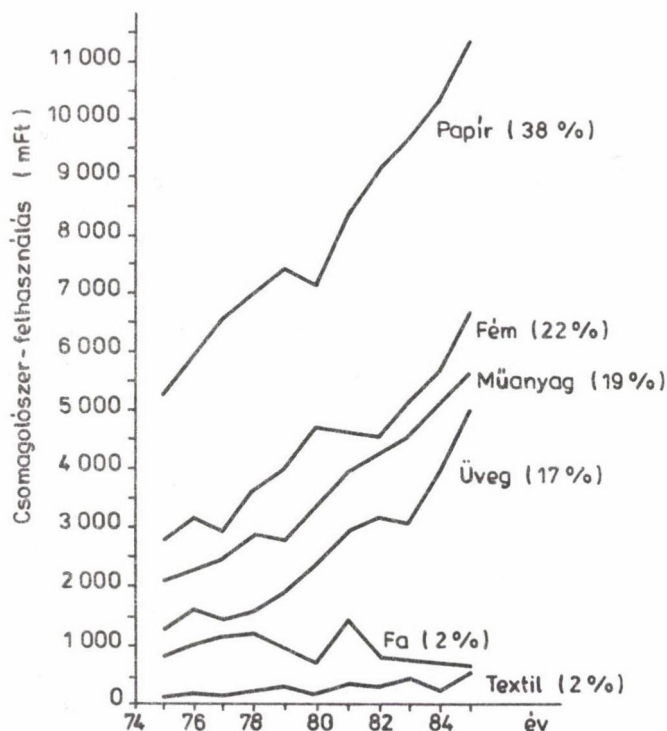
1. A ciklodextrinek kémiájával és technológiájával kapcsolatos átfogó ismeretekre vonatkozóan ld. **J. Szejtli**: Cyclodextrin Chemistry and Technology (Kluwer, 1988) c. monográfiát és az abban citált műveket.
2. **É. Fenyvesi, J. Szejtli, B. Zsardon**: Cyclodextrinpolymere. *Starke* **30**, 127 (1978).
3. **É. Fenyvesi, M. Szilasi, B. Zsardon, J. Szejtli, F. Tüdős**: Water-soluble cyclodextrinpolymers and their complexing properties. Proc. 1st Int. Symp. on Cyclodextrins, Budapest, 1981. (Akadémiai Kiadó, Budapest 1982, p. 345.)
4. Ionos csoportokkal szubsztituált, vízben oldható dextrin-polimerek és eljárás azok előállítására (CHININ). Magyar szabadalmi bejelentés, 1983.
5. Eljárás vízben gyorsan és nagymértékben duzzadó ciklodextrin-polimerek előállítására (CHININ). Magyar szabadalmi bejelentés, 1983, továbbá: **É. Fenyvesi, B. Antal, B. Zsardon, J. Szejtli**: Cyclodextrinpolymer: A new tablet disintegrating agent. *Pharmazie* **39**, 473 (1984).
6. Eljárás ciklodextrin-polivinilalkohol polimerek előállítására (CHININ). Magyar szabadalom 127419, US Patent 4474985 (1981), valamint: **B. Zsardon, M. Szilasi, É. Fenyvesi, K. Otta, J. Szejtli, F. Tüdős**: Characterization and chromatographic behaviour of cyclodextrin-polymers. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **100**, 265 (1979), és **É. Fenyvesi, B. Zsardon, J. Szejtli, F. Tüdős**: Preparation of cyclodextrinpolymers in bead form and control of their characteristics. *Annales Univ. Budapest, Sectio Chim.* **15**, 13 (1979).
7. **W. L. Hinze**: Applications of cyclodextrins in chromatographic separations and purification methods. *Separation and Purification Methods*, **10**, 159 (1981).
8. **B. Zsardon, M. Szilasi, É. Fenyvesi, J. Szejtli, F. Tüdős**: Inclusion chromatography of amino acids on cyclodextrin polymer gels. *Starke* **31**, 11 (1979).
9. **B. Zsardon, M. Szilasi, F. Tüdős, J. Szejtli**: Inclusion chromatography of alkaloids on cyclodextrin polymer gel beds. *J. Chromatogr.* **208**, 109 (1981).
10. **B. Zsardon, M. Szilasi, L. Décsei, J. Szejtli, F. Tüdős**: Resolution of enantiomers of indole alkaloids on cyclodextrin polymer stationary phases. *J. Chromatogr.* **270**, 127 (1983), és **B. Zsardon, M. Szilasi, L. Décsei, J. Szejtli**: Variations of the selectivity in the resolution of alkaloid enantiomers on cross-linked cyclodextrin polymer stationary phases. *J. Chromatogr.* **356**, 733 (1986).
11. Eljárás cellulózalapú, ciklodextrint kémiai kötésben tartalmazó szorbensek előállítására (CHININ). Magyar szabadalom, 181733 (1983).
12. Ciklodextrint kémiaiilag kötött, cellulózalapú termékek gyógyhatású vegyületekkel képzett komplexei (CHININ). Magyar szabadalmi bejelentés, 1988.

POLIMER CSOMAGOLÓESZKÖZÖK AZ ÉLELMISZERIPARBAN

VARSÁNYI IVÁN
a kémiai tudomány kandidátusa

(Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest)

A hazai csomagolószerszám-felhasználás értéke az elmúlt tíz évben 2,5-szörösére, ezen belül a polimer alapú csomagolószerszámok felhasználása ezzel arányosan ugyancsak kb. 2,5-szörösére növekedett. Ebből a mennyiségből az élelmiszeripar mintegy 2/3 részt használ fel (1. ábra). Ez a jelentős fejlődés elsősorban a hazai petrokémiai bázisra épült nagyüzemek dinamikus fejlődésének köszönhető.



1. ábra. A hazai csomagolószerszám-felhasználás értéke (mFt) az 1975–1985. években a Központi Statisztikai Hivatal adatai szerint

1. táblázat

A műanyagok felhasználásának megoszlása a főbb alkalmazási területeken
Magyarországon 1980 és 1986 között*

(Az adott műanyagból előállított összes termék = 100)

| Felhasználási terület | Év | PVC kemény | PVC lágy | Polietilén | | Poli-propilén | Poli-sztirol, sztirol kopolimer | Egyéb hőre lágyuló műanyag | Hőre keményedő műanyag | Összesen |
|-------------------------------------|------|------------|----------|--------------|---------------|---------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------|----------|
| | | | | kis sűrűségű | nagy sűrűségű | | | | | |
| Anyagmozgatás és csomagolás | 1980 | 9,5 | 3,3 | 62,6 | 74,0 | 48,0 | 22,3 | 8,8 | 0,4 | 25,0 |
| | 1985 | 20,9 | 5,4 | 70,1 | 68,8 | 51,5 | 23,4 | 2,1 | 0,5 | 29,1 |
| | 1986 | 20,0 | 4,9 | 74,0 | 75,0 | 52,7 | 22,5 | 2,3 | 0,4 | 30,2 |
| Építőipar | 1980 | 33,2 | 36,6 | 0,0 | 2,6 | 2,7 | 27,4 | 1,8 | 4,5 | 14,8 |
| | 1985 | 17,5 | 35,9 | 0,1 | 0,4 | 3,7 | 27,3 | 12,9 | 3,9 | 12,8 |
| | 1986 | 13,0 | 35,4 | 0,0 | 0,3 | 4,5 | 32,1 | 13,5 | 2,8 | 12,2 |
| Csövek, csőszelvények, csővezetékek | 1980 | 44,4 | 3,5 | 0,1 | 11,5 | 1,8 | 0,9 | 1,1 | 0,8 | 6,4 |
| | 1985 | 48,6 | 3,1 | 1,4 | 18,4 | 5,5 | — | 0,0 | 0,4 | 8,7 |
| | 1986 | 54,5 | 2,4 | 0,8 | 14,4 | 4,1 | 0,6 | 0,0 | 0,6 | 9,6 |

*Műanyagipari Kutató Intézet (1988): Magyarország műanyagipara 1986-ban. Műanyagipari és Gazdasági Tájékoztató. Budapest, p. 23.

A műanyagok felhasználása oldaláról közelítve meg a kérdést, megállapítható, hogy az anyagmozgatás és a csomagolás területén a különböző műanyagoknak összesen több mint 30%-át használják fel, és ez az arány is az elmúlt tíz évben növekvő irányzatú volt (25,0%—30,2%). Ezen belül a kis-, a nagysűrűségű polietilén (74%, ill. 75%), a polipropilén (52,7%) és a kemény PVC (20,0%) felhasználást szeretnénk kiemelni, mint olyan polimereket, amelyek az agrár-gazdaság termékeinek a csomagolásában különösen jelentősek (1. táblázat).

A felhasználások adatait elemezve megállapítható, hogy a polimer alapú csomagolóanyagok felhasználása növekvő irányzatú, amit kedvező műszaki tulajdonságaik (jól alakíthatók, formázhatók, zárhatók stb.) magyaráznak. Éppen ezért fontosnak véltük a polimer alapú csomagolóanyagok és -eszközök, akár úgy is, mint alternatív anyagok, védőképességét megvizsgálni, különös figyelemmel az élelmiszerek minőségmegőrzési (fogyaszthatósági) időtartamára. A minőségmegőrzési (fogyaszthatósági) időtartam és a csomagolás védőhatása közötti kapcsolat megállapítására végzett kutatómunka egyrészt a minőségváltozás sebességének és mechanizmusának a megismerésére, továbbá ennek objektív matematikai módszerrel történő leírására irányult, másrészt a vizsgálatok a minőségváltozást, pontosabban annak sebességét befolyásoló tényezők közül a csomagolás védőhatásának a tisztázását tűzték ki célul, a minőségi követelményeknek megfelelő polimer alapú csomagolóanyagok vízgőz- és gázzáró képességének meghatározásával.

Az élelmiszerek minőségváltozását okozó tényezők

Az élelmiszerek minőségváltozásának okait elemző kutatások eredményeit összegezve megállapítható, hogy azok három nagy csoportba sorolhatók, a következők szerint.

A fizikai eredetűnek tekinthető élelmiszerromlások egyik csoportjába a csomagolt élelmiszerek és az azt körülvevő környezet, vagyis a mikro- és a makroklíma közötti relatív nedvességtartalom különbségéből adódó, illetve az ebből eredő vízvesztési vagy vízfelvételi folyamatokkal összefüggő változások tartoznak.

A másik csoportba a hőmérséklet hatására bekövetkező változások sorolhatók. Ezek a romlási folyamatok általában a termék jellegének nem megfelelő tárolási hőmérsékletből adódnak, illetve annak jelentős ingadozására vezethetők vissza.

A fizikai változásokhoz tartozóan említhető még meg a szakszerűtlenül választott műanyag alapú csomagolószerek esetében a gyártáshoz, a színezéshez szükséges adalék- és színezőanyagok károsító hatása, amelyek az élelmiszerbe migrálhatnak. Szélsőséges esetben monomerek, oligomerek is kerülhetnek a csomagolt termékbe, amelyek ízváltozást okoznak, de az egészségre is ártalmasak lehetnek.

A kémiai eredetű romlási folyamatokat általában a spontán oxidációs reakciók okozzák, amelyek során a levegő oxigénje a kémiaiilag aktív molekulákkal, illetve molekula-csoportokkal reagál. Az oxidációs reakciókat elősegítik, katalizálják a gyártás, az átmeneti tárolás során az élelmiszerbe jutó fémionok és a sugárzási (fény) energia. Ezeken kívül sok esetben az enzimtevékenységgel összefüggő biokémiai, illetve kémiai átalakulások idézik elő a minőségváltozást.

Az élelmiszerromlások okai között a mikrobiológiai eredetűek is igen gyakoriak, éppen ezért hangsúlyozott figyelmet érdemelnek. A minőségváltozást a termékben lévő vagy a csomagokba kerülő káros mikroorganizmusok elszaporodása okozza. A mikrobák szaporodásához és anyagcseréjéhez biológiai funkciók következtében az élelmiszerekben levő szénhidrátok, fehérjék és zsíradékok részben lebomlanak, az élvezeti és táplálkozásbiológiai értékük megváltozik, de ezen túlmenően a termék az egészségre veszélyessé, toxikussá is válhat.

A mikroorganizmusok szaporodási feltételeit vizsgálva megállapítható, hogy erre már az $a_w = 0,62$ vízaktivitásnál nagyobb érték jó lehetőséget ad. A mikroorganizmusok élettevékenysége — a tárolási hőmérsékleten kívül — a tárolótérben, illetve a csomagolásban kialakuló egyensúlyi nedvességtartalom

2. táblázat

Az élelmiszerek minőségváltozását okozó tényezők és azok hatása a romlás sebességére

A romlási folyamatok kinetikai rendűségének általános megfogalmazása: $\frac{dC}{dt} = k(ab\dots)^n$

Fizikai eredetű romlási folyamatok

- nedvességtartalom változása $\frac{dC}{dt} = -k$
- hőmérsékletváltozás hatása (bomlási folyamatok) $\frac{dC}{dt} = k(a) = -kC$; $k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$

Kémiai eredetű romlási folyamatok $\frac{dC}{dt} = k(ab) = -kC^2$

- oxidációs reakciók (az oxigénfelvétel sebességétől függően) $V = \frac{p}{k_1 + k_2 p}$
 $k_1 > k_2 p$ } kezdeti
 $k_1 < k_2 p$ } parciális
 nyomásviszonyok

csomagolt termék esetében $PA(p_1 - p_2) = V p_2 + \frac{dp_2}{dt} \frac{V_V}{RT}$

- enzimes reakciók (a szubsztrát koncentrációjától függően) $\frac{dS}{dt} = D_S \frac{d^2 S}{dx^2} - \frac{V_{max} S}{K_M + S}$

Mikrobiológiai eredetű romlási folyamatok

- a vízáktivitástól függően $a_w \geq 0,62$ penészesek
 $a_w \geq 0,85$ élesztők
 $a_w \geq 0,95$ patogén mikroorganizmusok
- a hőmérsékletváltozástól függően $k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$

nagyságától, illetve ezzel összefüggésben a vízáktivitás értékétől döntő módon függ.

A minőségváltozás okait és azok hatását a minőségváltozás sebességére áttekintve (2. táblázat) megállapítható, hogy az élelmiszerek minőségváltozása és a csomagolóanyagok vízgőz- és gázzáró-, illetve védőképesége között sztochasztikus kapcsolat van. A romlási folyamatokat, beleértve a mikrobiológiai eredetűeket is, közvetlenül befolyásolja a csomagolóanyagok gáz- és gőzzáró képessége, közvetve pedig a fény mint sugárzási energia és a nehézfémek jelenléte.

A minőségmegőrzési időtartam és a csomagolás védőhatása közötti kapcsolat

Az élelmiszeripar nyersanyagainak, félkész- és késztermékeinek minőségváltozása az idő függvényében — vagyis a tárolás folyamán — néhány kivételtől eltekintve (pl. a boripari termékek "öregedése" vagy a sajtok "érése") negatív irányú, tehát romlás jellegű, amelynek következtében a termékek élvezeti és/vagy biológiai értéke csökken, illetve egyik vagy másik fontos tulajdonsága (pl. szín, illat, vitamintartalom, állomány) módosul.

Az élelmiszerek minőségmegőrzési időtartamának megállapítására folytonos matematikai modellt alkalmaztunk. A 370 modell élelmiszerral végzett mérések eredményeit összegezve és értékelve megállapítottuk, hogy az élelmiszerek minőségváltozását egymástól el nem választható, térben és időben egyszerre, egymás mellett, sok esetben egymásra ható reakciók jellemzik, amelyekkel gyakran együtt járnak a termék mikroflórájának szaporodásával indukált, minőségváltozást előidéző folyamatok is. Ebből következően, a minőségváltozást az egymással párhuzamosan végbemenő folyamatok eredőjének tekintettük és megállapítottuk, hogy az élelmiszerek minőségváltozása és azok eltarthatósági időtartama között sztochasztikus kapcsolat van, ami első- és másodfokú polinómmal, exponenciális, szigmoid, valamint hiperbolikus függvényvel jellemezhető. Ezek ismertetése azonban messze túllépné a rendelkezésre álló kereteket, ezért ettől jelen alkalommal el kell tekintenünk, és az élelmiszerek minőségváltozásának sebessége és a csomagolás közötti összefüggések vázlatos, a részletes bizonyítást mellőző áttekintésére szorítkozunk.

A terméket védő burkolaton áthaladó vízgőz vagy gáz mennyiségére (Q) felírható, hogy

$$Q = P A t \Delta p \frac{1}{\ell}, \quad (1)$$

ahol A a csomagolóanyag felülete, t az időtartam, Δp a nyomás- (vagy koncentráció-) különbség a csomagolóanyag által elválasztott két tér között, ℓ a csomagolóanyag vastagsága, P pedig az átteresztőképességi állandó, amelynek értelmezésére a következő egyenlőség írható fel:

$$P = D S, \quad (2)$$

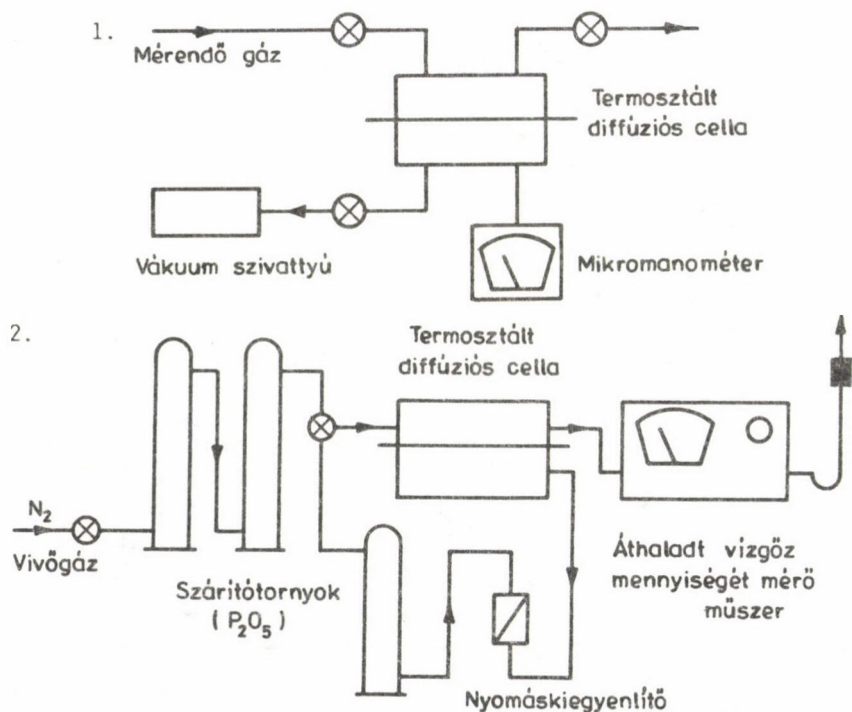
ami azt jelenti, hogy az átteresztőképességi állandó (P) egyenesen arányos a diffúziós (D) és az oldékonysági (S) együtthatóval. Az áthaladás folyamatában tehát, az egységnyi felületű és vastagságú membránon, állandó hőmérsékleten, időegység alatt áthaladó anyagmennyiség állandó koncentráció-, illetve nyomáskülönbség esetén egyenlő a felületegységre és időtartamra vonatkozó diffúziós együtthatónak és a membrán egységnyi térfogatában oldott, egységnyi tömegű anyagra vonatkozó oldékonysági együtthatónak a szorzatával.

A csomagolószerek védő képességét befolyásoló tényezőket vizsgálva megállapítható, hogy az függ a csomagolóanyag szerkezetétől, az áthaladó gázok és gőzök fizikai, illetve fizikai-kémiai tulajdonságaitól és a burkolattal kialakított térben a gázok és gőzök koncentrációjától, illetve parciális nyomásától. Állandó tárolási hőmérséklet esetében a burkolattal körülzárt,

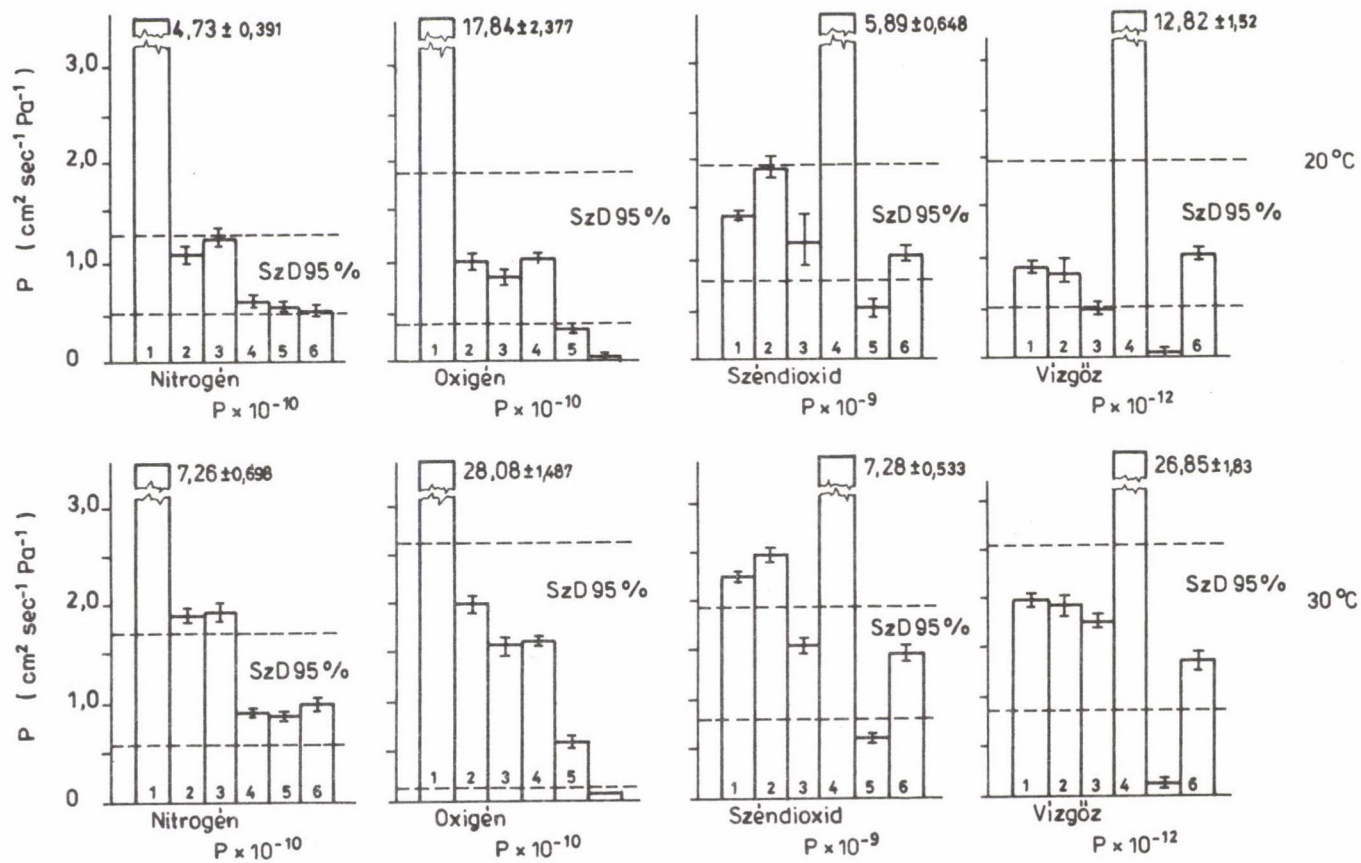
vagyis a csomagolással kialakított mikroterek esetében a külső környezetből bekerülő, diffundáló vízgőz vagy gázok mennyisége függ a csomagolószeren belüli gáz és vízgőz koncentrációjától. Ez a koncentráció pedig telítődési görbével jellemezhetően a csomagolt termék adszorpciós és abszorpciós tulajdonságától függ, ami ilyen módon meghatározza, szabályozza a burkolattal körülvett térbe bekerülő anyagmennyiségeket is.

A polimer alapú csomagolószeréknek az élelmiszerek minőségmegőrzési időtartamára gyakorolt hatását azok átteresztő képességének a meghatározásával elemeztük (2. ábra). A gázátteresztő képességet manometrikus elven működő berendezéssel, a vízgőzátteresztő képességet pedig elektromos vezetőképesség elvén működő berendezéssel mértük meg izoterm körülmények között.

A kutatómunkánk ezen ugyancsak érdekes részének ismertetése, amely a hőmérsékletváltozásnak az átteresztő tulajdonságra gyakorolt hatásának vagy az áthaladó anyagok molekulaátmérője és az átteresztőképességi állandó értéke közötti összefüggés leírására irányult, messze túllépné a kereteket, ezért



2. ábra. Az átteresztő képesség megállapítására alkalmazott módszerek. 1. A gázátteresztő képesség megállapítására alkalmazott, manometrikus elven működő (Lyssy L 100) berendezés vázlatrajza. 2. A vízátteresztő képesség megállapítására alkalmazott, elektromos vezetőképesség elvén működő (B & H, Moisture Monitor 26-208) berendezés vázlatrajza



3. ábra. A vizsgált polimer alapú csomagolóanyagok 20 °C és 30 °C hőmérsékleten meghatározott áteresztőképességi értékeinek (P) összehasonlítása.
1: kissűrűségű polietilén; 2: nagysűrűségű polietilén; 3: polipropilén; 4: PVC; 5: PVDC; 6: poliészter

csak az élelmiszergazdaság szempontjából jelentős kis- és nagysűrűségű poli-
etilén, polipropilén, poli(vinil-klorid), poli(vinilidén-klorid) és poliész-
ter anyagú csomagolóanyagok áteresztő képességét határoztuk meg 20 °C és
30 °C hőmérsékleten. Az áteresztőképességi állandók értékeit a 3. ábrában
hasonlítjuk össze.

A mérési, illetve az azokból számított adatok könnyebb értelmezhetősége
érdekében a

$$SZD = t \sqrt{\frac{2s^2}{n}} \quad (3)$$

egyenlőség segítségével 95%-os valószínűségi szinten, áthaladó anyagoként
meghatároztuk a szignifikáns differencia értékét. Ezek segítségével megállá-
pítható, hogy melyek azok a csomagolóanyagok, amelyeknek áteresztő tulajdon-
sága, esetünkben védőképessége szignifikánsan eltérő, jobb vagy rosszabb az
átlagosnál, vagyis melyek azok a polimerek, amelyek a minőségmegőrzési idő-
tartamot csökkentik vagy megnövelik. A bemutatott adatokból az is kitűnik,
hogy a 10 K-nel növelt, illetve csökkentett hőmérséklet változása már jól
kimutathatóan megváltoztatja a szignifikáns differencia értékét, amelyből
egyértelműen következik, hogy a tárolási hőmérséklet nemcsak az élelmiszerek
minőségváltozásának sebességére hat közvetlenül, de csomagolt termékek ese-
tében arra közvetetten is hatással van.

Az elmondottak alátámasztására néhány 25 °C hőmérsékleten tárolt élelmi-
szeripari termék minőségmegőrzési időtartamának a változását mutatjuk be a

3. táblázat

Néhány csomagolt élelmiszeripari termék minőségmegőrzési időtartamának változása
a csomagolóanyag záróképességének függvényében

| Élelmiszer megnevezése és a minőségváltozás oka | Csomagoló- anyag | P [cm ² sec ⁻¹ Pa ⁻¹] | Minőségmegőrzési időtartam (~ 25 °C) |
|--|---------------------|--|---|
| Zselé gyümölcskocsonya (nedvességtartalom) | Papír | ∞ | 90 ± 12 nap |
| | n PE | 7,5 × 10 ⁻¹¹ | 120 ± 10 nap |
| | PVDC | 0,8 × 10 ⁻¹¹ | 150 ± 11 nap |
| Töltött ostyák (oxidáció) | Papír | ∞ | 90 ± 15 nap |
| | n PE | 9,9 × 10 ⁻⁹ | 120 ± 12 nap |
| | PVDC | 3,3 × 10 ⁻⁹ | 150 ± 12 nap |
| | Alufólia | 0 | 210 ± 10 nap |
| Búzacsíra (enzimes reakciók) | Papír | ∞ | 60 ± 10 nap |
| | kPe | 1,8 × 10 ⁻⁹ | 150 ± 14 nap |
| | PPr | 0,8 × 10 ⁻⁹ | 180 ± 15 nap |

csomagolóanyagok záróképességének a függvényében (3. táblázat). A bemutatott példákban kitűnik, amit széles körű kísérleti tapasztalataink is alátámasztanak, hogy az átteresztőképességi állandó egy nagyságrendnyi változása mintegy 10-30%-kal megnöveli vagy csökkenti a minőségmegőrzési időtartamot. A minőségmegőrzési időtartam szórásértékei és az átteresztőképességi állandók közötti összefüggéseket elemezve az is kitűnik, hogy a záróképesség kedvező értéke a minőségmegőrzési időtartam számítás útján történő becslési hibáját kimutathatóan csökkenti.

A kutatás eredményei tehát jól alátámasztották azokat az elméleti megfontolásainkat, amelyek szerint a tárolási hőmérséklet és a csomagolás azok a legfontosabb tényezők, amelyek a minőségváltozást és ezzel együtt a minőségmegőrzési időtartamot alapvetően befolyásolják.

Összefoglalás

Az élelmiszerekben a tárolási időtartam mint független változó szerint végbemenő változásokat fizikai, kémiai, illetve biokémiai és mikrobiológiai eredetű romlási folyamatok okozzák. A romlási folyamatok sebességét és mechanizmusát a csomagolással kialakított téren belüli mikroklíma közvetlenül, az oda behatoló sugárzás (pl. fény) közvetetten befolyásolja.

A polimer alapú csomagolóanyagok és -eszközök védőképességét a mikro- és makroterek közötti koncentráció-különbség, a hőmérséklet, továbbá a polimerek szerkezete határozza meg. Az agrár-gazdaság termékeinek minőségvédelme szempontjából tehát meghatározó a burkolat vízgőz-, gáz- és fényáteresztő tulajdonsága.

A csomagolás és a minőségváltozás közötti kapcsolatot elemezve megállapítottuk, hogy a csomagolóeszközök átteresztő tulajdonsága a minőségváltozás folyamatára nem, sebességére azonban hatással van. Ez utóbbi mértékét a csomagolással kialakított mikroklimatikus tényezők és az anyagáthaladás aktiválási energiája határozza meg.

Summary

The quality of food deteriorates in the function of the period of storage as independent variable. These changes are caused by physical, chemical, biochemical and microbiological effects. The rate and mechanism of deteriorations are influenced directly by the microclimate formed by packaging and indirectly by radiation (e.g. light) through the packaging.

The barrier effect of polymer packaging materials is the function of the concentration difference between the micro- and macro spaces, of temperature and of the structure of the polymers. Therefore, from the point of view of keeping the quality of agricultural products, the water vapour-, gas and light barrier properties of polymers are of decisive importance.

Analysing the relations between the packaging and the quality changes it was stated that the permeability of packaging materials do not affect the quality change but its rate. The extent of the latter is determined by the microclimatic factors formed with packaging and by the activation energy of the mass transfer.

A NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁS ALKALMAZÁSA A MŰANYAGIPARBAN

DOBÓ JÁNOS

a kémiai tudomány doktora

CZVIKOVSKY TIBOR

a kémiai tudomány doktora

A hazai sugárkémiai kutatások az elmúlt 10-12 évben nemzetközileg is figyelemre méltó ipari megvalósításokhoz vezettek. A Medicor Művek Debreceni Orvosi Műszergyárában 1977-ben sugársterilizáló üzemeltetést helyeztek üzembe egyszer használatos orvosi segédeszközök sterilizálására, amely ma is példaszerűen termelékeny és eredményes. Ezzel közel egy időben, 1979-ben indult Budapesten a Villamosszigetelő és Műanyaggyárban az első polietilén térhálósítására, végső soron hőre zsugorodó szigetelőanyagok előállítására szolgáló ipari elektrongyorsító. Gazdasági sikerére jellemző, hogy a gyár 1985-ben elindította második elektronsugaras térhálósító vonalát [1].

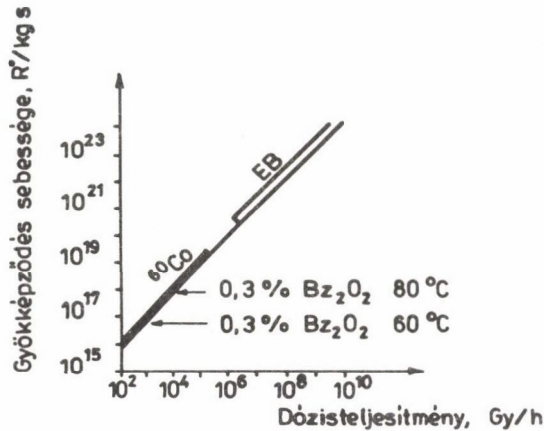
A sugárkémiai polimerizáció első hazai ipari alkalmazója a szombathelyi FALCO fakombinát: 1987-ben helyezték üzembe azt a gépsort, amely cementkötésű forgácslapok elektronkezelésű bevonására szolgál. Az akrilátbázisú bevonatrendszer térhálósító kopolimerizációját két 25 kW teljesítményű elektrongyorsító végzi [2].

Az iparilag megvalósított sugártechnológiák valamennyi eredménye — az élelmiszeripari és mezőgazdasági alkalmazásoktól eltekintve — világszerte és hazánkban is a műanyagiparhoz kapcsolódik; az ipari sugárkémia lényegében egyértelmű a műanyagipari sugárkémiaiával. Ennek egyik oka a műanyagipari reakciók viszonylag csekély sugárdózis-igénye.

Valamely reakció sugárdózis-igénye

$$D = f \frac{1}{G \cdot M},$$

ahol G a sugárkémiai hozamot, M pedig a molekulatömeget jelenti. A polimerizáció láncreakció, ezért nagy a G -értéke, a másik fontos polimerkémiai reakciónál, a térhálósításnál pedig a makromolekula nagy molekulatömege biztosítja, hogy kevés sugárzás keltette esemény is szembeszökő változásokat okozzon a termék tulajdonságaiban.



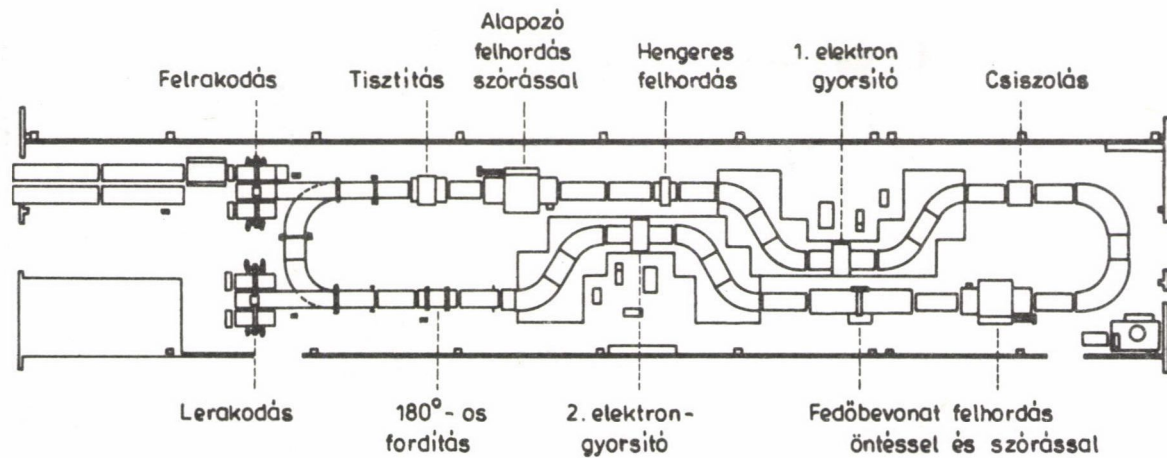
1. ábra. A gyökképződés sebességének összehasonlítása (sugárkémiai hozam: $G = 5$)

A műanyag-technológiában jól hasznosíthatók a nagyenergiájú sugárzás egyéb sajátosságai is.

Az 1. ábrán a szabad gyök képződés sebességét mutatjuk be, különféle iniciálási rendszerekben. Amint látható, a kobalt-60-nal működő besugárzó berendezésekben a gyökképződés sebessége összemérhető a kémiai iniciátorokkal, az elektrongyorsítókban viszont sok nagyságrenddel nagyobb. Ezáltal elvi lehetőség nyílik a berendezés méretének radikális csökkentésére, illetve a termelési sebesség növelésére. A Falco fakombinát többször tíz méteres folyamatos felületkezelő gépsorán (2. ábra) a festékfelhordó, csiszoló, fordító és egyéb berendezések mellett, az alapozók és lakkok elektronsugaras polimerizációja — vagyis teljes kikeményítése — mindössze mintegy 10 cm hosszon, 15-30 m/perc sebesség mellett a másodperc törtrésze alatt valósul meg [2, 3]. Egy klasszikus iniciátorokkal vagy oldószer-elpárologatással dolgozó hasonló teljesítményű termikus alagút maga 60-80 m hosszú lenne, energiaigénye pedig legalább 2 nagyságrenddel lenne nagyobb.

Exoterm reakcióknál, amilyen a polimerizáció is, a nagy gyökképződési sebességet csak akkor lehet kihasználni, ha elkerülhető a termikus robbanás, a reakció beugrása. Különösen nagy ez a veszély rossz hőátadási viszonyok között. Szemjonov és Tüdős [4] munkáihoz kapcsolódva korábban kimutattuk, hogy miután a sugárkémiai iniciálásnak nincs aktiválási energiája, a legtöbb iparilag érdekes rendszerben sugárkémiai iniciálás esetén lehetetlen a termikus robbanás [5].

A technológiai biztonságot tovább fokozza a sugárzás egyszerű szabályozhatósága, pillanatszerű ki- és bekapcsolhatósága. Üzemzavar esetén kézenfekvő az előny egy 80 méteres termikus alagúttal szemben.



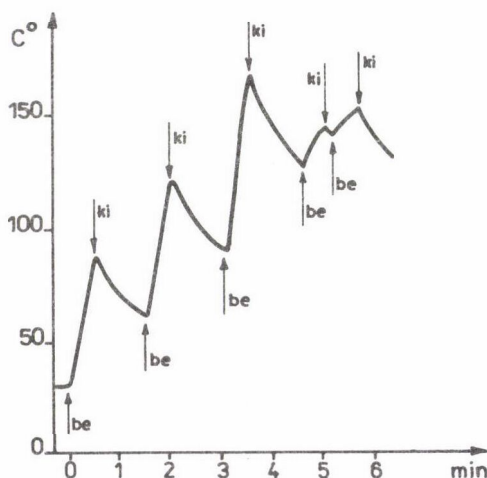
2. ábra. A FALCO Fakombinát (Szombathely) elektrongyorsítókkal működő felületkezelő gépsora

Vegyük például egy polimerizáció reaktor leállítását. A polimerizáció sebessége bármely pillanatban

$$v_p = k_p \cdot r \cdot m,$$

ahol r és m a szabad gyökök, illetve a monomer koncentrációja. Ha a monomer adagolását megszüntetjük, a monomer a polimerizációs reakcióban tűnik el, e reakció jellemző ideje pedig percek vagy ennél is több. Hasonló az időigénye a hűtéssel történő sebességszabályozásnak, hőre bomló iniciátorok alkalmazása esetén. Ha viszont a sugárzást szüntetjük meg, a gyökök előállítása természetesen késedelem nélkül abbamarad és a gyökök a lánczárási reakcióban tűnnek el, jellegzetesen egy másodperc alatt. Ezt szemlélteti a 3. ábra, amely egy poliészter lemez keményítését mutatja be, intermittens elektronsugárzással [6].

Az etilénpolimerek térhálósítása, mint ismeretes, kémiai iniciátorokkal is elvégezhető. Egy adott térhálósítási fok pontos beállítása azonban kémiai iniciátorokkal komoly nehézséget jelent, pedig például hőre zsugorodó termékek előállításánál fontos követelmény. Kémiai térhálósítás esetén nem mindig egyszerű az extrudálás és a térhálósításhoz vezető iniciátor-bomlás folyamatának elválasztása sem, hiszen mindkettő hő hatására történik. A sugárzás ezzel szemben független paramétert szolgáltat, amely lehetővé teszi a két folyamat időbeli és térbeli elválasztását. Vékonyfalú csövek és fóliák térhálósítása nem is oldható meg más módon.



3. ábra. Elektrongyorsító intermittens sugárzásával térhálósított poliészter lemez hőmérsékletének alakulása

(2 MeV Van de Graaff, dózisteljesítmény 0,4 MGy/min, lemezvastagság 3 mm)

1. táblázat

Ipari és kísérleti üzemi elektrongyorsítók Magyarországon

Elektrongyorsítók a MeV övezetben

| | Energia MeV | Behatolási mélység mm (d = 1) | Teljesítmény kW | Kapacitás t/a * |
|-----------------------------|----------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| VSzM 1 | 8 | 24 | 5 | 90 |
| VSzM 2 | 2 | 5 | 20 | 450 |
| MTA Izotópkutató Intézet | 4 | 12 | 1 | |
| MŰKI Van de Graaff | 2 | 6 | 0,4 | 7 |

*Tájékoztató érték (100 kGy, évi 2000 óra, 25% hatásfok).

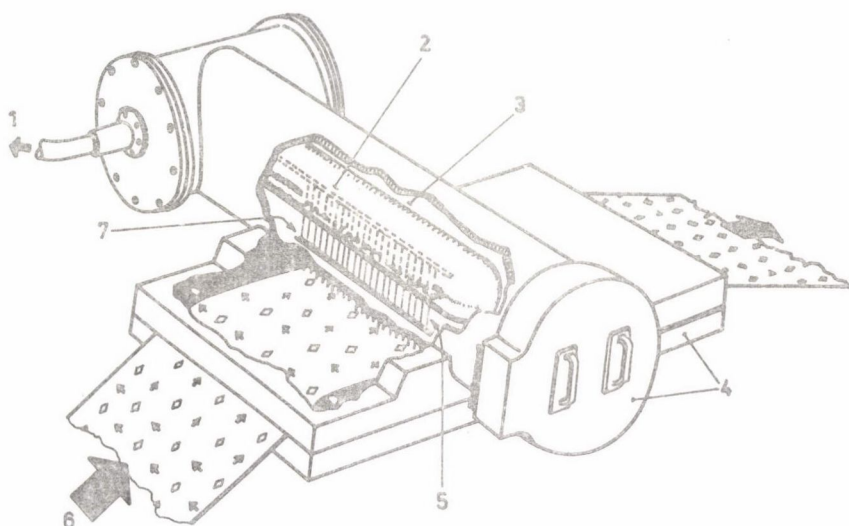
Felületkezelő elektrongyorsítók

| | Energia MeV | Behatolási mélység mm (d = 1) | Teljesítmény kW | Áthaladási sebesség m/min | Kapacitás m ² /a** |
|------------------------|----------------|----------------------------------|--------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Falco 1. Falco 2. | 250 | 200 (+ 150) | 25 | 15–30 | 1·10 ⁶ |
| MŰKI Elektrocurtain | 175 | 125 (+ 100) | 1,75 | 10–60 | 0,18·10 ⁶ |

**Tájékoztató érték (100 kGy, 1 műszak).

Ami a a fenti technológiákhoz kapcsolódó, illetve azokat megalapozó polimerkémiai kutatásokat illeti, változatos feladatokat jelent az elektronsugárzás hatására, nagy sebességgel polimerizáló és oldószermentesen keményedő felületburkoló, lakk, ragasztó és hasonló rendszerek kidolgozása. E rendszerek hazai fejlesztésére jelenleg is intenzív kutatómunka folyik. A térhálósítási reakciók köréből a dózisirány csökkentését célzó, reaktív adalékok kutatását említénénk, amely egyben feltárja az etilénpolimereken túlmenően más fontos műanyagok (polipropilén, PVC, ABS) térhálósításának lehetőségét is.

Más jellegűek a polimerkémia feladatai a sugársterilizálásban használt műanyagokkal kapcsolatban. A nagyenergiájú sugárzás heterogén rendszerekben, tehát pl. félig-kristályos polimerekben, közel egyenletes koncentrációban hoz létre szabad gyököket. Nagyon eltérő azonban a gyökök élettartama és viselkedése. A polipropilénben például ESR-rel nyomon követhetően többnyire hetekig tart, amíg a kristályos részekben keletkezett szabad gyökök a kristályfelületre kivándorolnak, s ott oxigénnel reagálva degradációt okoznak. Ezt a tárolás során bekövetkező, késleltetett degradációt kell megakadályozni, részben a polimerszerkezet megfelelő kialakításával, részben hatékony



4. ábra. Az ELECTROCURTAIN CB 175 elektronyorsító vázlata

1. Csatlakozás a feszültségforráshoz, 2. Lineáris katód, 3. Az elektronfüggöny szabályozása,
4. Beépített sugárvédelem (self-shielding), 5. Elektronyorsító, 6. Fóliabemenet, 7. Sugár kilépő ablak

hidroperoxid-bontó és szabad gyökös stabilizátor kombinációk alkalmazásával. A polimerkémia feladata más polimerek, például a PVC, sugártűrő változatainak kidolgozása is.

A jelenleg hazánkban működő ipari elektronyorsítókat és a technológiai kísérletek elvégzésére alkalmas félüzemi elektronyorsítókat az 1. táblázat foglalja össze. Az elektronyorsítókat, elsősorban technológiai szempontokat figyelembe véve, két nagy csoportra oszthatjuk: a többmillió eV energiájú, nagy behatolóképeségű sugárzást kibocsátó gyorsítókat és a néhány száz mikrométer behatolóképeségű, felületkezelő jellegű elektronyorsítókat [7]. Mindkét csoport mind ipari, mind kísérleti üzemi jellegű berendezésekkel képviselve van hazánkban.

Befejezésül szeretnénk bemutatni a Műanyagipari Kutató Intézet 1988-ban üzembe helyezett Electrocurtain CB 175 típusú elektronyorsítójának vázlatát. Működési elve annyiban tér el valamennyi elődjétől, hogy nem pásztázással teríti szét az elektronyalábót a besugárzandó felületen, hanem (3. ábra) lineáris katódjából kilépő elektronfüggönnyel sugároz. Ennek, valamint a beépített ólomvédelemnek köszönhetően rendkívül kis méretével is tökéletes sugárvédelmet biztosít. Ugyanakkor elektronárama 8 MGy/s (vagyis 800 Mrd/s!) dózisteljesítmény leadására képes, vagyis üzemi körülmények modellezésére

alkalmas. Energia- és anyagtakarékos, oldószermentes papíripari, faipari, műanyagipari eljárások kidolgozására és elterjesztésére használjuk [9--11].

Összefoglalás

Az elmúlt évtizedben több ipari sugárkémiai eljárás került ipari megvalósításra hazánkban, köztük a Villamosszigetelő és Műanyaggyár poliolefin zsugorcső üzeme és a Falco fakombinát cementkötésű forgácslap bevonó üzeme. Ezek az eljárások az elektronsugárzás némely elvi előnyét hasznosítják, így például a termikus eljárásokhoz képest sok nagyságrenddel nagyobb gyökképződési sebességet, a nagyfokú biztonságot és szabályozhatóságot. Az ipari sugárkémia jövője szempontjából nagy szerepe van a műanyagkémianak, így az oldószermentes bevonatrendszerek továbbfejlesztésének.

Summary

During the last decade, several industrial radiation chemical processes have been implemented in Hungary, among others the polyolefin shrink tubing work of the Electrical Insulating Materials and Plastics Factory and the EB coating of cement-bound particle board at the Falco Timber Combine. In these processes, principal advantages of electron beam treatment were made use of, such as radical production rates higher by orders of magnitude than in thermally activated systems, high security and controllability. The future of the industrial radiation chemistry depends strongly on the plastics chemistry, e.g. on the development of solventless coating systems.

Irodalom

1. Dobó J.: Magyar Kém. Lapja 34, 747 (1979).
2. Czvikovszky I.: Magyar Kém. Lapja 43, 21 (1988).
3. Czvikovszky I.: Radiat. Phys. Chem. 31, 639 (1988).
4. Tüdős F., Gál K.: Magyar Kém. Foly. 64, 270 (1958).
5. Dobó J.: Radiat. Phys. Chem. 11, 151 (1978).
6. Dobó J.: Proc. of the 3rd Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, pp. 679-691.
7. Dobó J., Kálmán I.: Magyar Kém. Lapja 37, 68 (1982).
8. Czajlik I., Takács E.: 6th TIHANY Symp. on Rad. Chem. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987, pp. 581-587.
9. Czvikovszky I., Czajlik I.: 6th TIHANY Symp. on Rad. Chem. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987, pp. 589-596.
10. Czvikovszky I., Czajlik I.: Proc. Conf. Rad. Curing Asia '88 Tokyo (Oct. 17-19, 1988) pp. 437-444.

LINEÁRIS POLIETILÉN:
BEPILLANTÁS EGY ÚJ, NAGYIPARILAG ELŐÁLLÍTOTT MŰANYAG FELÉPÍTÉSÉBE

BODOR GÉZA
a kémiai tudomány doktora

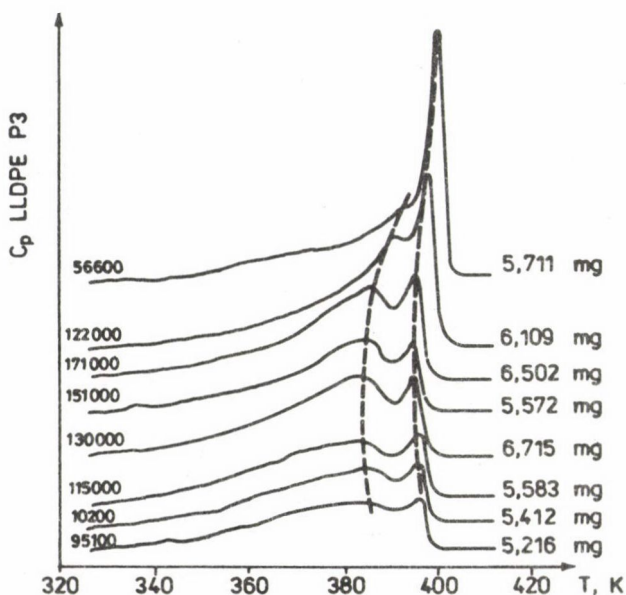
(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

A lineáris polietilén hazai előállításához kapcsolódóan lehetőség nyílt a világ különböző részeiről származó lineáris polietilén minták összehasonlítására. Úgy gondolom, hogy néhány általánosítható, nagyon érdekes eredményre jutottunk, amelyről az alábbiakban számolok be.

A lineáris polietilén vagy az irodalomban gyakran használt nevén LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) lényege, hogy a polietilén láncba szabályozott elágazásokat visznek be α -olefin komonomerek adagolásával. Alapkérdés volt, hogy mi a hatása ezeknek a komonomereknek a polimer szerkezetére. Tisztázni kellett, hogy mi a különbség az ilyen és a régi típusú polietilének között, továbbá, hogy milyen hatása van az elágazottság mértékének és eloszlásának az olvadási tulajdonságokra és a lamellavastagság-eloszlásokra [1-3].

Már a vizsgálatok elején kiderült, hogy ezeket a polietiléneket nem lehet a molekulatömeg-eloszlás segítségével egyértelműen jellemezni. Viszonylag kis molekulatömeg-különbségeket találtunk teljesen különböző célokra felhasználható polietilének között. Mind a polimer, mind a molekulatömeg szerint frakcionált minták több olvadási csúcsot mutattak. Nem lehetett korrelációt találni az elágazottság és a felhasználási vagy alkalmazási lehetőségek között sem. Olyan új eljárást kellett alkalmazni, amely egyidejűleg megadja adott polimerre a molekulalánc hossz- és az elágazottság szerinti eloszlását. Ez az eljárás keresztfrakcionálás néven vonult be az irodalomba és azt jelenti, hogy egyrészt elágazottság szerint kell frakcionálni a polimereket, másrészt ezeket a frakciókat molekulatömeg-eloszlás szerint kell jellemezni. Az új, kétdimenziós frakcionálás lehetővé teszi az új típusú polietilén felépítésének megismerését [4, 5].

Azt tapasztaltuk, hogy a molekulatömeg szerinti eloszlás eredményei nincsenek egyértelmű összefüggésben a tulajdonságokkal, például az olvadási görbékkel. Erre példaként bemutatok egy frakcionálási sorozatot, ahol jól



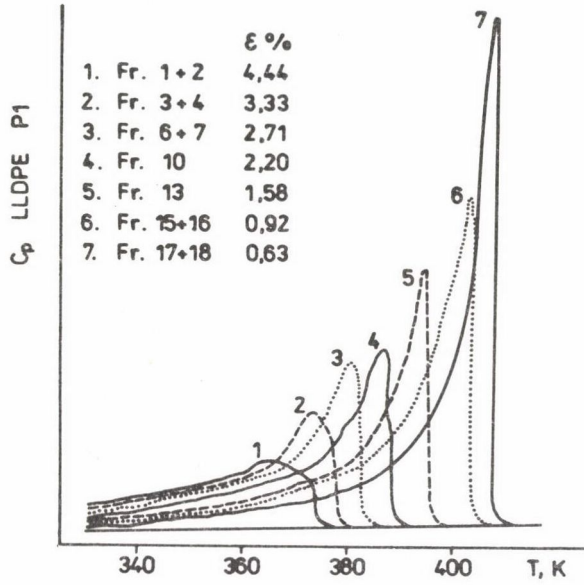
1. ábra. Molekulatömeg szerint frakcionált LLDPE minta DSC görbéi

látható, hogy több csúcsú olvadási görbét lehet kapni a viszonylag élesen meghatározott molekulatömegű anyagból (1. ábra).

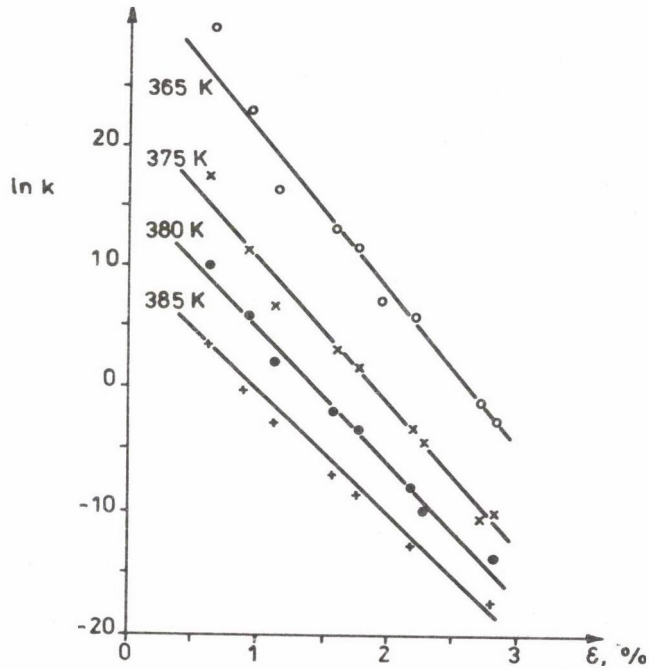
Homogén kristályosodási jelenséget csak akkor észlelünk, amikor azonos elágazottsági fokú polimert vizsgálunk, még akkor is, ha a molekulatömeg-eloszlás viszonylag széles tartományú (2. ábra).

Úgy látjuk, hogy ezeknek az új típusú polimereknek a jellemzésére kétdimenziós leírás szükséges. Ilyen kétdimenziós leírás rendelkezésünkre áll néhány kísérleti termékről és jelenleg folyik a nagyipari termékek ilyen jellemzése. Az már ma is világos, hogy a tulajdonságkialakító tényezők e két jellemző eloszlásának változtatásával szabályozhatók, és úgy gondoljuk, hogy a jövő útja az elágazottság és molekulatömeg szerinti eloszlás mérésén, illetőleg változtatásán alapuló munka. Tervszerű változtatásokat a tulajdonságokban ennek a két fajta eloszlásnak a tervszerű módosításával lehet elérni [6].

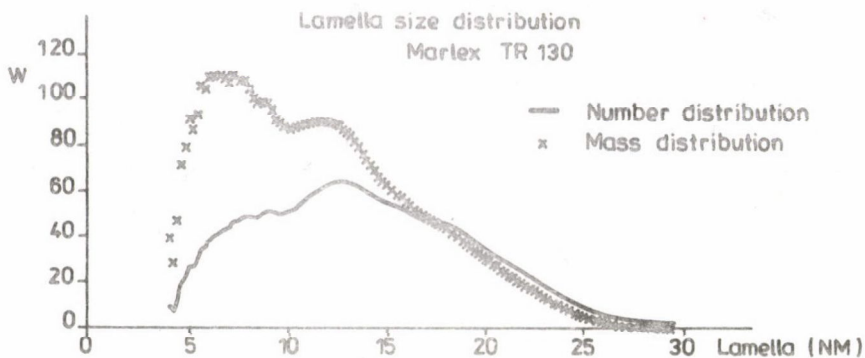
A különböző elágazottsági frakciók kristályosodási sebességének vizsgálata azt mutatja, hogy a polimer kristályosodási sebessége nagymértékben változik az elágazottság függvényében (3. ábra). Ez azzal jár, hogy a kialakuló szerkezet attól függ, milyen hőfok gradiens mellett történt a polimer előállítása, tehát hogy mekkora volt az a sebesség, amellyel a polimert ömledék állapotból a szilárd fázisba vitték. A különböző elágazottsági fokú



2. ábra. Elágazottság szerint frakcionált LLDPE minta DSC görbéi

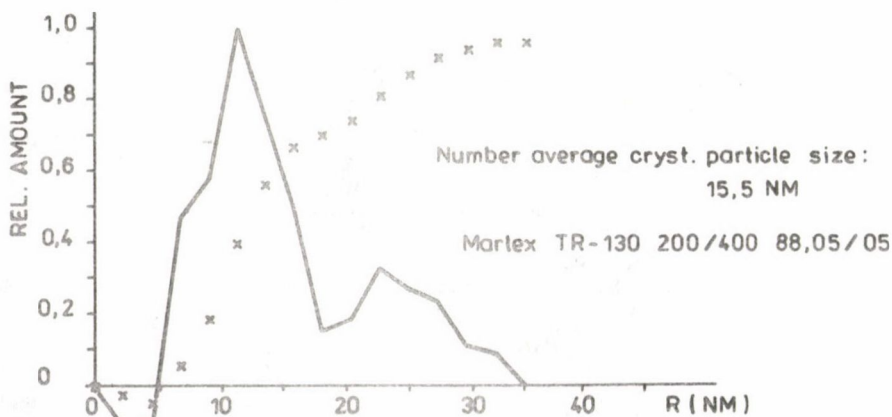


3. ábra. A kristályosodási sebesség változása az elágazottság függvényében



4. ábra. Kristályos részecskenagyság-eloszlás a TR 130 jelű minta profilanalíziséből

polimerek kristályosodási sebességei olyan nagy mértékben eltérnek, hogy a kialakuló kristályos lamellák mért eloszlása gyökeresen megváltoztatható a hűtési feltételek eltolásával. Ez a jelenség élesen eltér a korábbi polietilén minták viselkedésétől, hiszen mind a kissűrűségű, mind a nagysűrűségű polietilén szerkezete gyakorlatilag semmit nem változott a lehűtési sebesség függvényében. Minden polietilén típus jellemezhető azzal a kristályos részecskenagyság-eloszlással, ami egy adott lehűtési folyamat során létrejön. Ilyen jellegzetes kristályos részecskenagyság-eloszlás görbéket korábban a nagyszögű röntgendiffrakcióból a kristályos interferencia vonalak profilanalízisével tudtunk meghatározni. Ma már egy második, eltérő független módszer is rendelkezésre áll: a differenciál scanning kalorimetriából lamella-eloszlás értékeket számíthatunk az olvadási hőmérsékletek eloszlása alapján.



5. ábra. Lamellaeloszlás a TR 130 jelű minta DSC vizsgálatából

Úgy látjuk, hogy a jövőben ilyen jellegű szerkezetleírás egyértelműen jellemzi a polimer viselkedését, illetőleg a felhasználhatóság irányát. Példaként bemutatok egy lineáris polietilénről készült kristályos részecskenyagyság-eloszlást, amely a röntgen interferencia vonalak profil analízisével (4. ábra), illetőleg egy másikat, ami a DSC görbék analízisével készült (5. ábra). Az eredmények jó közelítéssel megegyeznek. Azt gondolom, hogy a jövőben ezeknek a módszereknek széles körű felhasználása várható és a polietilén-féleségek további fejlődésének az ilyen vizsgálati módszerek alapjául szolgálnak.

Az itt bemutatott vizsgálatokat a Leuna Művekkel (H. J. Dalcolmo) kooperációban végeztük.

Összefoglalás

Az etilén α -olefin kopolimerek jellegzetes különbséget mutatnak a szokásos polietilénhez képest termikus, reológiai és mechanikai tulajdonságok szempontjából egyaránt. A molekulatömeg szerinti és az elágazottság szerinti frakcionálás szükséges a karakterizálásához. Az oldallán-cok eloszlása hatással van a kristályosodási sebességre. A WAXS és DSC módszerrel meghatározott kristályos részecskenyagyság-eloszlást és a lamellák méreteloszlását használtuk a polimerek jellemzésére.

Summary

Ethylene alpha-olefin copolymers show characteristic differences to the usual PE in the thermal, rheological and mechanical features. Fractionation according to the molecular mass and to the side chain branching is necessary for the characterization. The side chain distribution influences the crystallization velocity. The crystalline particle size distribution and the lamella size distribution are measured by WAXS and DSC methods for the polymer characterization.

Irodalom

1. Füzes L., Bodor G., Tóth G., Szöllősi Á., Almásy A.: *Műanyag és Gumi* 22, 145–147 (1985).
2. Strobl, G. R., Hagedorn, W.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 16 (1978) 1181.
3. Richter, A.: Diss. A. 1987, Paed. Hochschule Erfurt/Mühlhausen, Erfurt.
4. Wild, L., Ryle, T. R., Knobloch, D.C., Peat, I. R.: *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 20 (1982) 441.
5. Mathot, V. B. F., in: *Polycon 84 LLDPE Papers and Proceedings* 1–18 (1984).
6. Bodor, G., Dalcolmo, H. J., Schröter, O.: *Structural and Property Correlations of Ethylen- α -olefin Copolymers. Colloid and Polymer Science* 267, 480–493 (1989).

A POLIPROPILÉN β -MÓDOSULATA ÉS TÖBBKOMPONENSÚ RENDSZEREI

VARGA JÓZSEF
a kémiai tudomány kandidátusa

(Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag és Gumiipari Tanszék)

A polipropilén polimorf anyag, több kristálymódosulata (α , β , γ) ismert [1–5]. Számos kísérleti megfigyelés arra utal, hogy a termodinamikailag stabil módosulat az α -forma. Ezért feltételezhetően a polimorf polipropilén esetén a monotrópia jelenségével találkozunk. A kereskedelmi polipropilén típusok iparilag realizálható termikus körülmények között valóban alapvetően α -módosulat formájában kristályosodnak és csupán sporadikusan képződik mellette alacsony kristályosítási hőmérsékleten β -módosulat [5]. Ezért az ipari gyakorlat a β és γ -módosulatot csupán laboratóriumi kuriózumként kezelte.

A Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag és Gumiipari Tanszékén folyó szisztematikus kutatások során speciális β -gócképző adalékanyagok jelenlétében és a kristályosodás termikus feltételeinek megválasztásával elsőként sikerült a polipropilén β -módosulatát (β -PP) tiszta formában laboratóriumi és feldolgozástechnológiai körülmények között előállítanunk, és legfontosabb fizikai és mechanikai tulajdonságait meghatározni. Előállítottunk β -PP alapú polimer keverékeket és töltött többkomponensű rendszereket [6–10].

A kísérletekhez felhasznált polipropilén β -kristályosodási hajlama

A kísérleteinkhez felhasznált, speciálisan pigmentált és stabilizált, nagy molekulatömegű polipropilén β -kristályosodási hajlama nagyon erősen kifejezett. A kereskedelmi polipropilén típusokhoz és az irodalomból ismert β -gócképzőket (kinakridon színezékek, trifeno-ditiazin) tartalmazó laboratóriumunkban előállított mintákhoz viszonyítva az adott polipropilén β -módosulat tartalma kiemelkedően nagy, ill. kellően megválasztott hőmérsékleten végzett kristályosítás esetén tisztán β -módosulatból áll a minta. Ezt egyértelműen bizonyították a mintákról készített röntgendiffrakciós felvételek és a fénymikroszkópiás vizsgálatok. Ez utóbbiak szerint ~ 400 K alá gyorsan lehűtött minták negatív optikai jellegű radiális β -szferolitok formájában

kristályosodnak ki. A magasabb hőmérsékleteken egyes polimorf összetételű vagy tisztán α -módosulatból álló minták képződnek. Ebben a hőmérséklet-tartományban negatív optikai jellegű gyűrűs β -szferolitok képződnek a negatív radiális α -szferolitok mellett. A későbbiekben részletezett kalorimetriás vizsgálataink eredményei is megerősítették a fentieket, illetve ezek alapján egyértelműen tisztáztuk a tiszta β -PP képződésének termikus feltételeit.

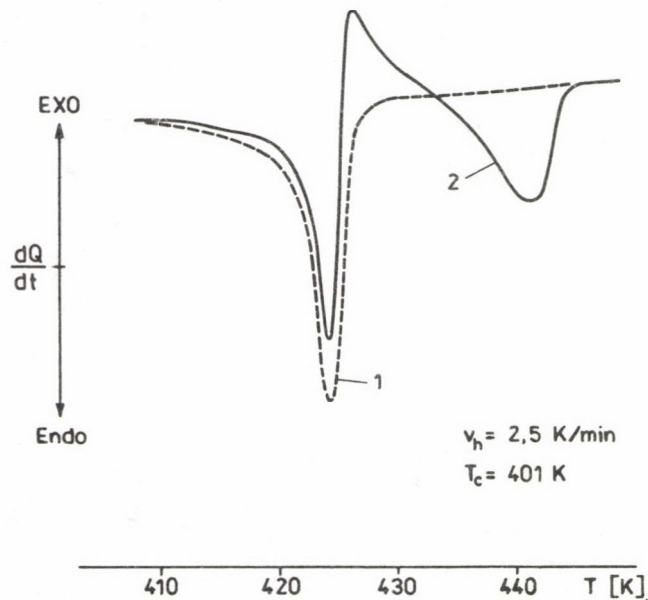
A β -PP olvadási memoria effektusa [6]

Kutatómunkánk szempontjából alapvető jelentőségű volt az olvadási memoria effektus jelenségének felismerése. Ennek ismeretében ugyanis lehetőség nyílt a viszonylag egyszerű kalorimetriás módszer segítségével a polimorf összetétel, ill. ennek a kristályosodás termikus körülményei függvényében való alakulásának gyors és pontos meghatározására.

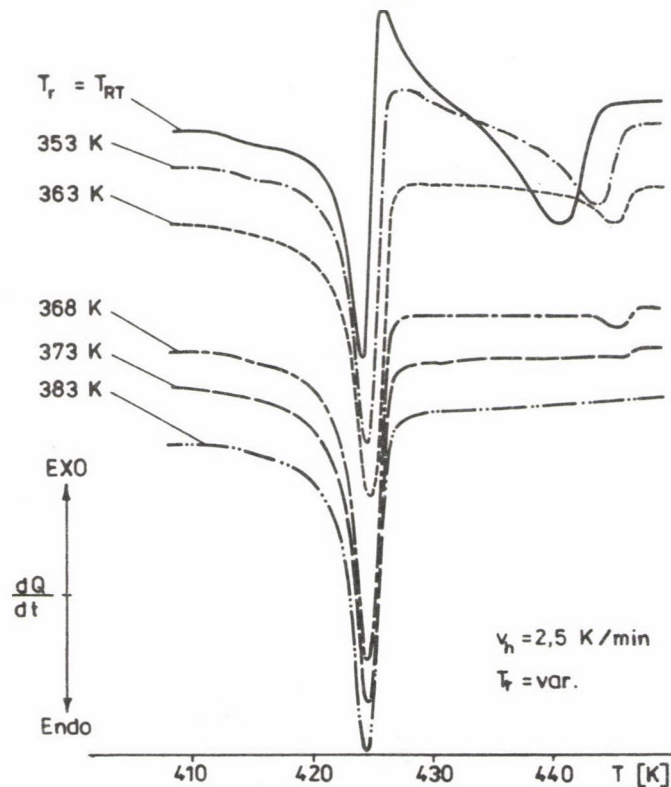
Az olvadási memoria effektus lényege az, hogy a β -PP olvadási folyamatának jellege erősen függ a termikus előélettől. A β -PP olvadását tanulmányozva megfigyelhettük, hogy ha a $T_C = 393-412$ K hőmérséklet-intervallumban képződött mintát a kristályosodás után szobahőmérsékletre lehűtjük, majd ezt követően melegítjük fel, akkor a β -szferolitok parciális olvadása során α -módosulatba kristályosodnak át ($\beta\alpha$ -átkristályosodás). Az eredeti negatív optikai jellegű gyűrűs β -szferolit helyén pozitív optikai jellegű gyűrűs α -szferolit képződik, amely magasabb hőmérsékleten olvad meg, mint a mintákban eredetileg jelen lévő α -szferolitok. A kristályosítás hőmérsékletéről (T_C) közvetlenül felmelegített mintákban a β -szferolitok szeparáltan olvadnak meg és nem kristályosodnak át α -módosulatba.

Az olvadási memoria effektus a kalorimetriás mérések során még szemléletesebben mutatható ki. Egy tisztán β -módosulatból álló izoterm körülmények között kristályosodott, eltérő előéletű minta olvadás görbéit az 1. ábrán mutatjuk be. A T_C -ről induló olvasztás esetén csupán egy, a β -módosulat olvadását jelző csúcs jelenik meg az olvadási görbén. Az ugyanilyen körülmények között kristályosított, de szobahőmérsékletre lehűtött minta olvadási görbéjén viszont három, egymást részlegesen átfedő folyamat tükröződik: a β -módosulat parciális olvadása (endoterm), átkristályosodás α -módosulatba (exoterm), a keletkezett α -módosulat olvadása (endoterm). A visszahűtés hatására tehát megjelenik a β -módosulat $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlama.

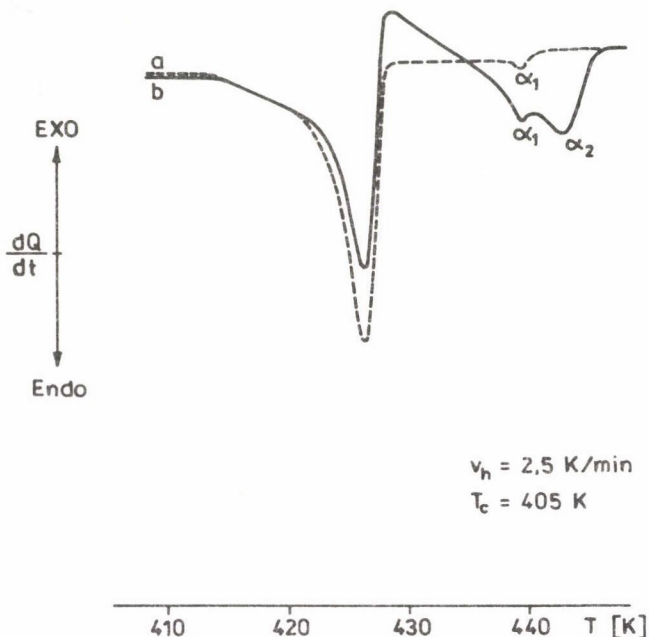
A következőkben azt vizsgáltuk meg, hogy milyen mértékű lehűtés szükséges a $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlam megjelenéséhez. A 2. ábrán bemutatott adatok szerint 373-383 K között helyezkedik el az a kritikus hőmérséklet, amely alá lehűtve megjelenik a $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlam. Ezt a hőmérsék-



1. ábra. Izoterm kristályosított ($T_c = 401$ K) minta olvadási görbéje. 1 – a kristályosítás hőmérsékletéről induló olvadás esetén, 2 – a kristályosítás utáni lehűtést követő olvasztás esetén



2. ábra. A kristályosítás ($T_c = 401$ K) utáni visszahűtés hőmérsékletének (T_r) hatása a β -PP $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlamára



3. ábra. Az α - és β -módosulatot együttesen tartalmazó izotermén kristályosított ($T_c = 405$ K) minta olvadási görbéi:

1 — a T_c -ről induló olvasztás esetén; 2 — szobahőmérsékletről induló olvasztás esetén

letet kritikus visszahűtési hőmérsékletnek nevezzük és T_R^* -gal jelöljük. A T_R^* alá visszahűtött minták $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlamának megjelenése feltételezésünk szerint azzal kapcsolatos, hogy a visszahűtés során lejátszódó utókristályosodás következtében kis mennyiségű α -módosulat képződik a β -szferolitokon belül, amely a β -módosulat parciális olvadása során α -góc-képzőként hat és ez váltja ki a $\beta\alpha$ -átkristályosodást. Kimutattuk, hogy a vegyes polimorf összetételű (α és β -szferolitokat együttesen tartalmazó) minták esetén a jelen lévő α -fázis a $\beta\alpha$ -átkristályosodást nem befolyásolja. Ezt a 3. ábra adatai igazolják, amelyen kis mennyiségű α -módosulatot tartalmazó minta ($T_c = 405$ K) olvadási görbéit mutatjuk be a T_c -ről és a szobahőmérsékletről induló olvasztás esetén. A két görbe összevetéséből megállapítható, hogy a $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlam megjelenésében a visszahűtésnek (ill. a visszahűtés során keletkezett α -fázisnak) van meghatározó szerepe. Ez a megfigyelés azt támasztja alá, hogy a visszahűtés során keletkező α -fázis a β -szferolitokon belül képződik. Érdemes megjegyezni, hogy a visszahűtött minta α -olvadási csúcsai kettőződnek. Az alacsonyabb hőmérsékletű α_1 csúcs a mintában eredetileg jelen lévő (T_c -én képződött), a ma-

gasabb hőmérsékletű α_2 csúcs pedig az átkristályosodás során keletkezett α -módosulat szeparált olvadásához rendelhető. Az átkristályosodás révén keletkezett α -módosulat magasabb olvadáspontja a magasabb képződési (átkristályosodási) hőmérséklet következménye.

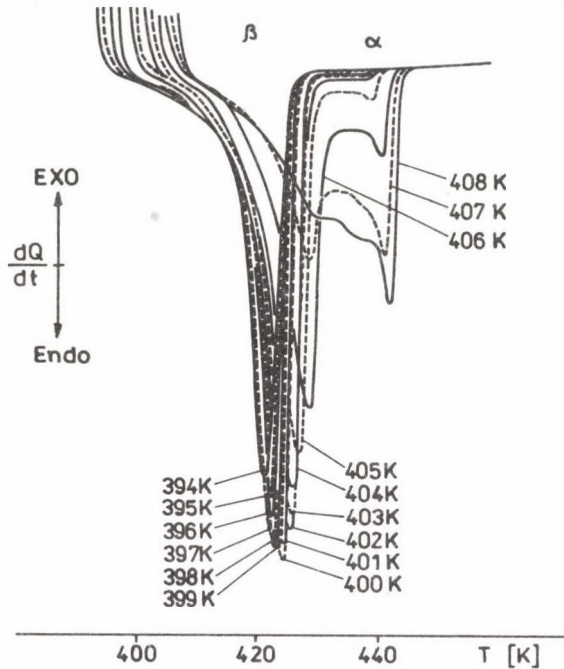
Az olvadási memoria effektus jelenségének ismeretében megállapítható, hogy a β -PP képződés feltételeinek vizsgálata, a polimorf összetétel meghatározása, a β -PP olvadási és kristályosodási jellegzetességeinek tanulmányozása során el kell kerülni a minták T_R^* alá való lehűtését az olvasztás előtt, hogy a $\beta\alpha$ -átkristályosodás zavaró hatását kiküszöböljük. Ezt a szabályt szem előtt tartva a kalorimetriás mérések során az izoterm kristályosításkor közvetlenül a T_C -ről indulva olvasztottuk meg a mintákat, anizoterm kristályosítás (állandó sebességű hűtés) esetén pedig a lehűtés véghőmérsékletét nem csökkentettük a T_R^* alá.

A β -PP kristályosodásának és olvadásának jellegzetességei, valamint terminus jellemzői [8–12]

A nagy β -kristályosodási hajlamú polipropilén minta polimorf összetétele a kristályosítás körülményeitől függ. A különböző hőmérsékleten kristályosított minták olvadási görbéit a 4. ábrán mutatjuk be. Megállapítható, hogy tisztán β -módosulatból álló minta akkor képződik, ha a T_C értéke nem haladja meg a 403 K-t. Ezen hőmérséklet felett vegyes polimorf összetételű minta képződik és a hőmérséklet növekedésével az α -módosulat hányada növekszik. A fenti kristályosítási hőmérséklet ($T_C = 403$ K) a tiszta β -PP képződésnek felső kritikus hőmérsékleti határának tekinthető és a következőkben T_C^* -gal jelöljük.

Az izoterm kristályosítás hőmérsékletének függvényében változik a minták olvadáspontja (T_m) és az olvadási hő (ΔH_f). Az olvadáspontnak a T_C -től való függése alapján Hoffman és Weeks [13] módszerével meghatároztuk a β -PP termodinamikai egyensúlyi olvadáspontját: $T_m^0(\beta)$, a $T_m^0(\beta) = 457 \pm K$ értéknek adódott [8]. A teljes kristályos β -PP olvadáshő értékét Monasse és Haudin [12] által javasolt extrapolációs módszerrel meghatározva, $\Delta H_f(\beta) = 113 \pm 12$ J/g értéket kaptunk [8].

A β -PP kristályosodás kinetikájának tanulmányozására elsőként laboratóriumunkban került sor [8]. Az előzőekben ismertetett adatok tükrében a kinetikai vizsgálatokra a T_C^* alatti hőmérséklet-tartományban van lehetőség. A kristályosodás bruttósebességét kalorimetriás módszerrel határoztuk meg. A β -PP kristályosodási izotermái az Avrami-egyenlet szerint linearizálhatók. Az Avrami-kitevő (n) 3 körüli érték. Ez az érték -- figyelembe véve a β -PP



4. ábra. Különböző hőmérsékleten kristályosított visszahűtetlen minták olvadási görbéi (közös alapvonalon ábrázolva)

szferolitós (háromdimenziós növekedés) kristályosodását — atermikus gócgépződésre utal. A kristályosodás sebességi állandója (K) az $\ln K = f([\tau_c \cdot \Delta T]^{-1})$ ábrázolásban lineáris összefüggést ad, ami megfelel az elmélet alapján vártnak.

A kristályosodás kinetikai adatok értékeléséhez szükséges a növekedési sebesség ismerete. A β -módosulat növekedési sebességre vonatkozó irodalmi adatok a magasabb hőmérsékleteken nem ismertek, mivel a β -szferolitok csak meghatározott hőmérséklet alatt ($\tau_c \sim 411$ K) képződnek. Az irodalmi adatok szerint [5, 15] a β -szferolitok növekedési sebessége meghaladja az α -szferolitokét. Laboratóriumunkban a lépcsős kristályosítás módszerével [8, 12] sikerült a növekedési sebesség meghatározását széles, közelítőleg a β -módosulat olvadáspontjáig terjedő hőmérséklet-tartományra is kiterjeszteni. A kristálynövekedés kinetikai elmélete [16, 17] alapján értékelve a mérési adatokat megállapítottuk, hogy a β -PP növekedése 406 K alatt a Hoffman felé III rezsimben, felette pedig a II rezsimben játszódik le. Az irodalmi adatokkal [13] ellentétben azt tapasztaltuk, hogy egy meghatározott, általunk $T_{\beta\alpha}$ -nak nevezett hőmérséklet felett, az α -módosulat növekedése eléri, ill. meghaladja a β -módosulatét [11, 12].

A lépcsős kristályosítás során egy érdekes jelenséget is megfigyelhetünk. Ha egy alacsony hőmérsékletű lépcsőn növesztett szferolit hőmérsékletét a $T_{\beta\alpha}$ fölé emeljük, akkor a növekvő β -szferolit felületén α -módosulatú góccok keletkeznek és ezekből α -szferolitszegmensek alakulnak ki a további növekedés során. A növekvő szferolitok felületén tehát $\beta\alpha$ -módosulatváltozás játszódik le, amelynek gyakorisága a hőmérsékletemeléssel növekszik. A $\beta\alpha$ -módosulatváltozást a szekunder gócképződés alapján értelmeztük [9, 10].

A kristályosodás sebességi állandóinak és a növekedési sebességek összevetéséből meghatároztuk a gócképződési sebesség értékeket. Az így nyert adatokból kitűnt, hogy a gócképződés atermikus, a számított gócsűrűség azonban a T_C növekedésével lineárisan csökken [8].

A β -PP képződésének alsó és felső kritikus hőmérsékleti határa

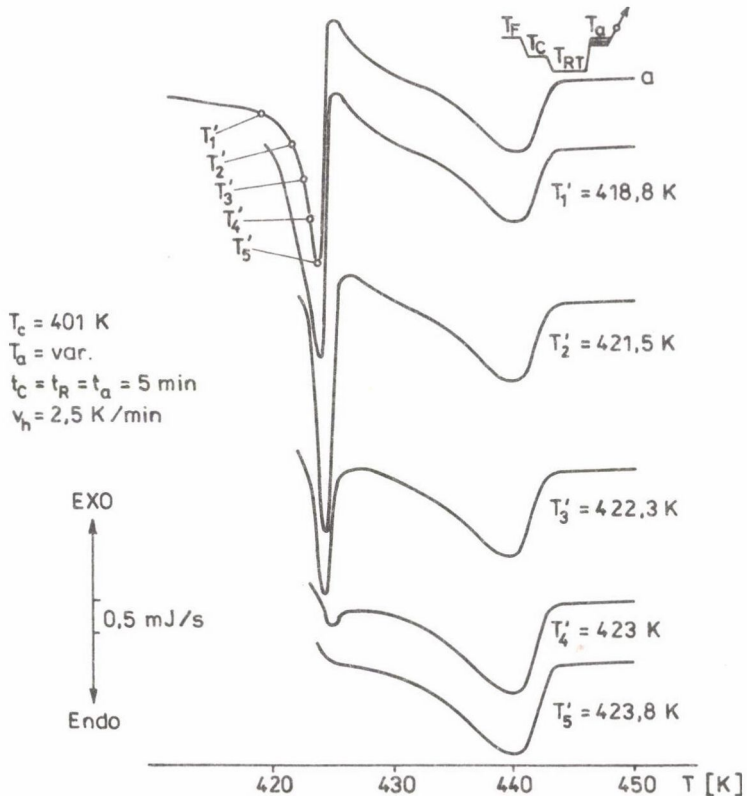
Az előzőekben bemutatott kísérleti megfigyelések elemzéséből arra a következtetésre jutottunk, hogy a β -PP képződésének felső (T_C^*) és alsó (T_C^{**}) kritikus hőmérsékleti határa van.

A felső kritikus hőmérsékleti határ létezését az izoterm kristályosítási vizsgálatok direkt módon igazolják, és ennek értéke $T_C^* = 403$ K. Az alsó kritikus hőmérsékleti határ létezésére az olvadási memoria effektus jelensége és a kritikus visszahűtési hőmérséklet (T_R^*) megfigyelése alapján következtetünk. Feltételezhetően a kritikus alsó hőmérséklet, a kritikus visszahűtési hőmérsékletnek felel meg, azaz $T_C^{**} = T_R^*$. Az olvadási memoria effektus ugyanis ellentmondásmentesen értelmezhető annak feltételezése alapján, hogy a T_R^* alatt lejátszódó utókristályosodás esetén α -módosulat képződik. Ebből természetesen következik az is, hogy a T_R^* alatt már nincs lehetőség tiszta β -módosulat kialakulására.

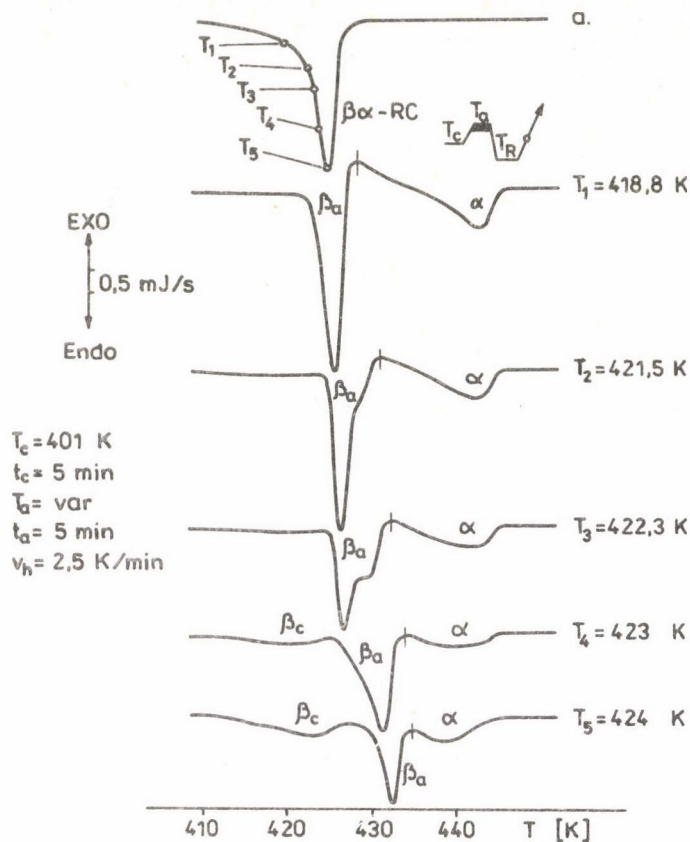
Hogyan értelmezhető a $T_{\beta\alpha}$ hőmérséklet? Ezt a hőmérsékletet a β -módosulat képződésének elvi felső hőmérséklet határának foghatjuk fel, amely fölött a β -módosulat képződése nem lehetséges. Ha $T_{\beta\alpha}$ felett keletkeznek is β -módosulatú góccok, ezek felületén a növekedés során lejátszódó $\beta\alpha$ -módosulatváltozás következtében a kristályosodás végterméke szükségszerűen α -módosulat lesz. Ennek megfelelően a $T_{\beta\alpha}$ felett tisztán α -módosulatú, a $T_{\beta\alpha}$ és T_C^* között vegyes polimorf szerkezetű, a T_C^* és T_C^{**} között β -módosulatú, a $T_C^* = T_R^*$ alatt ismét vegyes polimorf szerkezetű termék képződik. Feltételezhetően létezik a β -módosulat képződésének (a $T_{\beta\alpha}$ -hoz hasonló) alsó elvi hőmérséklet-határa, amely alatt a β -módosulat képződése kizárt. Ezt a feltételezést azonban ez ideig nem sikerült kísérletileg igazolnunk.

Polipropilén β -módosulatának szerkezeti stabilitása [7]

Az irodalmi adatok szerint a β -módosulat termodinamikailag instabilis. Vizsgálataink szerint viszont a visszahűtetlen minták viselkedése nem tér el a termodinamikailag stabilisokétól (pl. $\beta\alpha$ -átkristályosodás nélküli olvadás). A feltételezett termodinamikai instabilitás ellenére a β -módosulat szilárd fázisban nem alakul át α -módosulatba. Ennek az a szerkezeti magyarázata, hogy a β -PP kristályrácsát azonos fordulatú helixek (spirális lánc-konformáció) alkotják, míg a termodinamikailag stabilisnak tekintett α -módosulat kristályrácsa jobb és bal fordulatú spirális láncokból épül fel. Nyilvánvaló, hogy a helix átalakulása (jobb \rightleftharpoons bal) szilárd fázisban nem tud bekövetkezni, ahhoz a kristályrács szétesése szükséges. Mint korábban láttuk, a $\beta\alpha$ -módosulatváltozás a β -módosulat részleges olvadásának tartományában következik be, akkor, ha a visszahűtés hatására α -gócok alakultak ki a rendszerben.



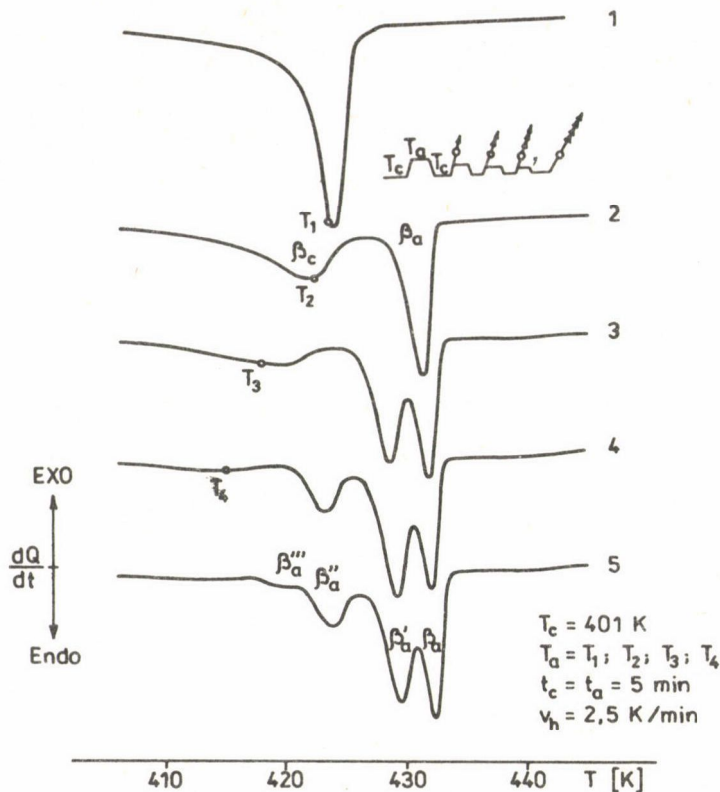
5. ábra. A hőkezelési hőmérséklet ($T_1' - T_5'$) hatása a visszahűtött minták olvadási görbéinek lefutására (a — a hőkezeletlen visszahűtött minta olvadás görbéje)



7. ábra. A hőkezelési hőmérséklet ($T_1 - T_5$) hatása az olvadási görbék lefutására a hőkezelés után szobahőmérsékletre lehűtött minták esetén (a — a kiindulási hőkezeletlen minta olvadás görbéje)

b) Közvetlenül a kristályosítás hőmérsékletéről induló hőkezelés esetén a β -fázis meghatározott része stabilizálódik (β_a) és megszűnik a $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlama. Ugyanakkor a hőkezelés hőmérsékletéről a T_c -re lehűtve az anyagot bizonyos mennyiségű stabilizálatlan anyaghányad (β_c) képződik az utókristályosodás eredményeképpen. Ezt illusztrálják a 6. ábrán bemutatott kísérleti eredmények. A stabilizálatlan β_c -hányad visszahűtés esetén $\beta\alpha$ -átkristályosodásra hajlamossá válik. Ezt igazolják a 7. ábrán bemutatott eredmények. Ezen azon minták olvadási görbéit adjuk meg, amelyeket a T_c -ről induló hőkezelés után szobahőmérsékletre hűtöttünk le, és csak ezt követően olvastottuk meg.

c) Lépcsős hőkezelési programot alkalmazva, amelynek során a lépcsők hőmérséklete csökken, a stabilizálatlan és lehűtés következtében $\beta\alpha$ -átkristá-



8. ábra. Lépcsősen csökkenő hőkezelési hőmérsékleten (T_1 – T_4) előállított minták olvadási görbéi az egyes hőkezelések után (a hőkezelési hőmérsékleteket az olvadási görbéken tüntettük fel) 1 – a hőkezeletlen minta olvadási görbéje

lyosodásra hajlamos anyaghányad mennyisége gyakorlatilag nullára csökkenthető.

A 8. ábrán a lépcsős hőkezelés eredményét mutatjuk be. A lépcsős hőkezelési program során az első hőkezelési lépcsőben (T_1) keletkezett, stabilizálatlan β_c -fázist csökkenő T_2, T_3, T_4 hőmérsékleti lépcsőkön végzett hőkezeléssel stabilizáltuk. Ily módon a β -módosulatot négy különböző olvadáspontú, önálló stabilizált komponensre bontottuk fel ($\beta'_a, \beta''_a, \beta'''_a, \beta''''_a$). Az így előállított mintában a szobahőmérsékletre való visszahűtés során α -gó-cok nem vagy csak minimális mennyiségben képződhetnek, így a visszahűtés hatására fellépő $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlam elhanyagolható.

Összefoglalva megállapítható, hogy β -PP hőkezelése során lejátszódó szerkezetváltozások jellege erősen függ a termikus előlelettől (hőkezelési memoria effektus). A β -PP fázisstabilitása megfelelő hőkezeléssel növelhető és $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlama megszüntethető.

A β -PP alapú késztermékek előállításának [9]

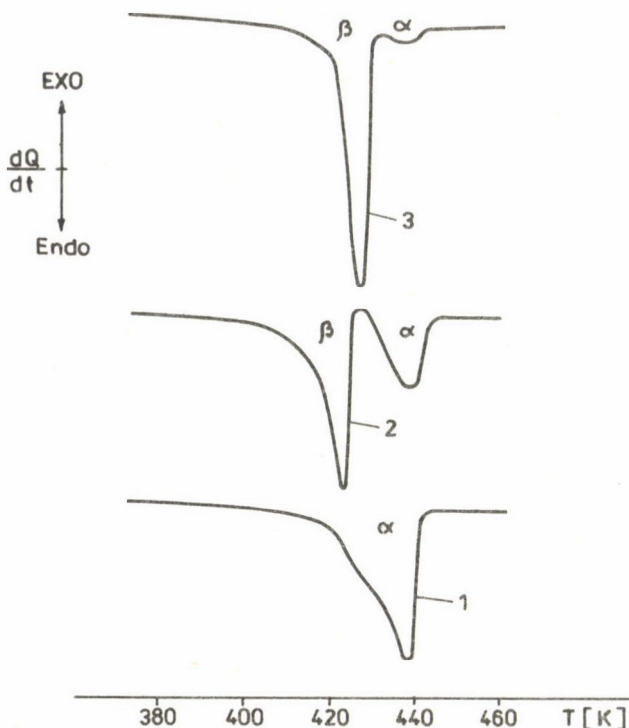
A β -PP — mint korábban kifejtettük — csak viszonylag szűk hőmérséklet-intervallumban (100–130 °C) lejátszódó kristályosodás esetén képződik tiszta formában. A β -PP alapú késztermék előállításának szempontjából alapvető fontosságú, hogy a feldolgozástechnológiai körülmények között biztosíthatók-e a kristályosodás fenti termikus feltételei.

A feldolgozás során a kristályosodás általában anizoterm körülmények között játszódik le és a termikus viszonyok geometriai hely függvényében jelentősen változhatnak. Számolnunk kell továbbá az ömledéket érő mechanikai (nyíró, nyújtó és nyomó) igénybevételének a kristályosodásra gyakorolt hatásával is.

A továbbiakban bemutatjuk, hogy különböző feldolgozási módszerekkel a megfelelő termikus feltételek esetén β -PP alapú késztermékek előállíthatók.

Sajtolás. Ezzel a feldolgozási eljárással problémamentesen állíthatók elő különböző vastagságú lapok, ha a sajtolási hőmérséklet $T = 100\text{--}130$ °C tartományba esik. A sajtolási hőmérsékletre gyorsan kell lehűteni a mintát, hogy elkerüljük a kristályosodás megindulását a β -PP képződésének kritikus felső hőmérsékleti határa felett. Az ömledék hőtehetetlensége miatt (különösen vastag minták esetén) célszerű a szerszám hőmérsékletét a β -PP képződésének alsó hőmérsékleti határa közelébe beállítani. Tapasztalataink szerint 110–115 °C a legkedvezőbb sajtolási hőmérséklet. Munkánk során 1–4 mm vastagságú β -PP lapokat állítottunk elő. A lapokból kivett mikrometszetek fénymikroszkópiás vizsgálata szerint a minta radiális negatív β -szferolitokból áll. A sajtolat lap (amelyet természetesen a sajtolás után szobahőmérsékletre lehűtöttünk) olvadási görbéjét a 9. ábrán adjuk meg, amely a T_R^* alá visszahűtött és így $\beta\alpha$ -átkristályosodásra hajlamos tiszta β -PP-re jellemző lefutású (1. ábra).

A β -PP szerkezete, mint korábban bemutattuk, a T_C -ről induló lépcsős hőkezeléssel stabilizálható, és a visszahűtés hatására fellépő $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlama megszüntethető. A kaloriméter mintatartójában kristályosított és hőkezelt mintán nyert eredményeket technológiai körülmények között a présgépen — a minta nagy mérete és a prészszerzám nagy hőtehetetlensége ellenére — sikerült reprodukálnunk és ily módon szerkezetiileg stabilizált β -PP lapokat állítottunk elő. A hőkezelt és hőkezeletlen β -PP lapok olvadási görbéit összevetve (9. ábra) megállapíthatjuk, hogy a hőkezelés határa a $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlam rendkívül nagy mértékben lecsökkent.



9. ábra. A 115 °C-on sajtolt lapok olvadási görbéi.

1 – α -módosulatú minta; 2 – sajtolt hőkezeletlen minta; 3 – sajtolt hőkezelt minta

A sajtolással előállított hőkezeletlen és hőkezelt lapokon meghatároztuk a β -PP legfontosabb mechanikai jellemzőit és összevetettük a hasonló módon előállított α -módosulatú polipropilénével.

Extruzió. A β -PP képződésének szempontjából kedvező kristályosítási hőmérséklet-intervallum extruzió esetén magas hőmérsékletű ($T > 100$ °C) hűtőzóna alkalmazásával biztosítható, ami a hagyományos technológia bizonyos módosítását teszi szükségessé.

Extruziós előkísérleteink során megállapítottuk, hogy a különböző profil-extruzió esetén, ahol vizes hűtővályukat alkalmaznak, nem állíthatók be a β -PP képződéshez szükséges optimális feltételek, és vegyes polimorf összetételű termék képződik, bár a β -módosulat hányada a hűtővályúk hőmérsékletének növelésével jelentősen növelhető. Gyakorlatilag tiszta β -PP alapú termék állítható elő abban az esetben, ha léghűtést és nagyon kis lehúzási sebességet alkalmazunk. Vastag, ill. nagy átmérőjű profilok gyártása során a lassú lehűlés miatt a termékminőség azonban nem kielégítő (lunker- ill. csatornaképződés a minta belsejében, pontatlan méret).

Tiszta β -PP alapú lemezek gyártását Viskosystem típusú laboratóriumi lemezextruderen sikerült megvalósítanunk. Ezen a berendezésen a széles résű extruder szerszámból kilépő ömledék három egymás fölött elhelyezkedő nyomóhenger közötti réseken áthaladva kristályosodik ki, illetve szilárdul meg. A hengerek hőmérséklete széles határok között változtatható, amit egyedi olajtermosztátok biztosítanak. Ha a hengerek hőmérséklete nem haladja meg a 120°C -ot, a polipropilén ömledék az első hengerrésben kristályosodik ki, a harmadik hengeren viszont egy utólagos hőkezelés valósítható meg.

A technológiai paramétereknek a β -PP képződésére gyakorolt hatását tanulmányozva a következőket állapítottuk meg:

a) Alapvető fontosságú az első két nyomóhenger hőmérsékletének beállítása. Jó minőségű β -PP lemezek állíthatók elő, ha az első két henger hőmérséklete $105\text{--}110^{\circ}\text{C}$.

b) A harmadik henger hőmérséklete nem befolyásolja a β -PP képződést, azonban magas hengerhőmérséklet esetén a lemez az utólagos hőkezelése miatt stabilizálódik a β -fázis és csökken a visszahűtés hatására bekövetkező $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlam.

c) Tiszta β -PP lemezek kis lehúzási sebességek esetén képződnek. A lehúzási sebesség növelése, ill. az anyagáram csökkentése, ami az ömledék állapotú lemez nyújtó igénybevételéhez vezet, az α -módosulat irányába tolja el a polimorf összetételt.

Az a) és b) pontban ismertetett megfigyelések összhangban vannak a β -PP képződésnek termikus feltételeire és szerkezeti stabilitására vonatkozó kísérleti eredményeinkkel.

Az a megfigyelésünk, hogy az ömledék nyújtó igénybevétele az α -módosulat képződését segíti elő (c) pont), a kristályosodás mechanizmusának változására vezethető vissza. Nyújtás hatására az ömledékben gombolyodott formában elhelyezkedő molekulák kinyúlnak és kötegekbe rendeződnek. Ezek a nyújtás irányába helyezkedő molekulakötegek az olvadáspont alatt kristályosodási góccok (ún. sorgócok) szerepét töltik be, kiváltják az ömledék orientált kristályosodását. A sorgócok lényegesen magasabb hőmérsékleten alakulnak ki és váltják ki a kristályosodást, mint a feszültségmentes állapotú ömledékben keletkező termikus góccok [18]. Ennek következtében mechanikai (nyújtó, nyíró) igénybevétel esetén magasabb hőmérsékleten, a β -PP képződésnek felső kritikus hőmérséklete felett indulhat meg a kristályosodás, és ezért vegyes polimorf összetételű termék képződik.

Fröccsöntés. Ezen feldolgozási művelet esetén a termikus és áramlási viszonyok nagyon bonyolultak és jelentős mértékben változnak a geometriai

hely függvényében. A szerszámmal közelében nagy a hűlési sebesség és az ömledék erős nyíró igénybevételnek van kitéve a szerszám kitöltés során. A termék héjrétegében orientált cilindrites morfológiai szerkezet alakul ki a nyírt rétegben nagy sűrűségben kialakuló sorgócok által kiváltott kristályosodás során [19]. A termék belsejében (mag) a lehűlés lassúbb és a kristályosodást megelőzően lehetőség van az ömledék relaxációjára (deorientációjára). A termék magrétege ezért sferolitos szerkezetben kristályosodik ki [19].

A fröccsöntött termékek szerkezete inhomogén és érzékenyen változik a feldolgozási paraméterek függvényében. A nagy β -kristályosodási hajlamú PP esetén további bonyolító tényező, hogy a termikus és mechanikai viszonyok befolyásolják a polimorf összetétel alakulását is.

A fröccsöntési kísérleteinket lapszerszámmal ellátott Battenfeld fröccsöntőgépen végeztük és szisztematikusan változtattuk a szerszám (T_{SZ}) és esetenként az ömledék hőmérsékletét. A fröccsöntött lapok 1 és 3 mm vastagságban készültek.

A lapokból kivett minták és mikrometszetek kalorimetriás és fénymikroszkópiás vizsgálata alapján az alábbiakat állapítottuk meg:

— Alacsony szerszámhőmérséklet ($T_{SZ} = 20-60$ °C) és kis lapvastagság (1 mm) esetén a fröccsöntési paraméterektől függetlenül α -módosulatú termék képződik.

— Alacsony hőmérsékletű szerszám ($T_{SZ} = 20-60$ °C) fröccsöntött vastagabb minták (3 mm) vegyes polimorf összetételűek. A héjréteg α -módosulatú cilindritekből épül fel, a mag viszont α - és β -sferolitokat egyaránt tartalmaz. A szerszám-hőmérséklet emelése növeli, az az ömledék hőmérséklet ki-mutathatóan nem befolyásolja a magban a β -hányadot.

— A β -PP képződésének alsó kritikus hőmérsékletét elérő vagy meghaladó szerszámhőmérséklet (100-120 °C) esetén is vegyes polimorf szerkezet alakul ki. A héjréteg, ebben az esetben is α -módosulatú cilindritekből áll, a mag azonban csak β -sferolitokat tartalmaz. Megjegyezzük, hogy magas T_{SZ} esetén a fröccsöntési időt (t_{SZ}) jelentősen növelni kell. A nyírásnak kitett, α -módosulatból álló héjréteg relatív hányada a minták vastagságának növekedésekor csökken, ezért a minta egészére vonatkoztatott β -hányad párhuzamosan nő.

Megállapítható tehát, hogy fröccsöntéssel tiszta β -PP-ből álló minták nem állíthatók elő. Mivel a szerszámfallal érintkező erősen nyírt rétegben keletkező sorgócokon már a T_C^* felett megindul kristályosodás, ezen a helyen szükségszerűen α -módosulat képződik. Optimális szerszám-hőmérséklet

esetén ($T_{SZ} \geq T_C^{**}$) érdekes szendvics szerkezetű termék alakul ki, amelynek magja tiszta β -módosulatból, héjrétege pedig α -módosulatból áll.

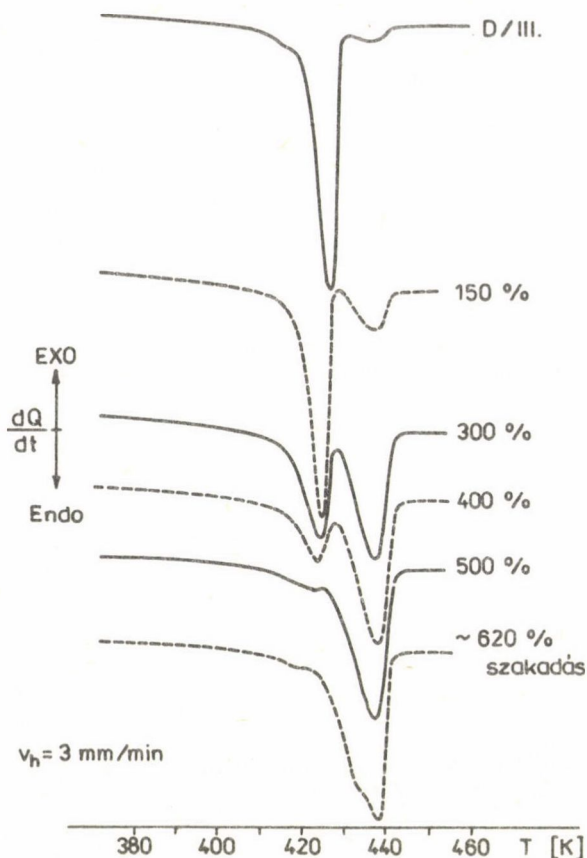
A β -PP fázisstabilitása mechanikai igénybevétel esetén

A β -PP feszültség-nyúlás diagramja a kristályos polimerekre általánosan jellemző lefutású és három jellegzetes tartományra osztható fel: a rugalmas deformációs, a nyakképződéssel járó orientációs és a nyakká alakult minta rugalmas deformációs tartománya. Egyetlen eltérés a β -PP esetén az, hogy az orientációs szakaszban nem állandó, hanem enyhén növekvő feszültség érték mellett alakul át nyakká a minta. Az α - és β -módosulatú polipropilén minták mechanikai jellemzői nagyon közel állnak egymáshoz és természetesen az előállítási módtól és a vizsgálati feltételektől is függnék a mért értékek. Ennek részletezéséről eltekintünk.

A továbbiakban a β -módosulat fázisstabilitásáról és a nyakképződési szakaszban fellépő szerkezetváltozásról adunk áttekintést. Először a rugalmas deformációk tartományában (nyakképződéshez szükségesnél kisebb feszültség tartományban) vizsgáltuk a sajtolt és az utólagos hőkezeléssel stabilizált lapokat. Az $\epsilon = 0-8\%$ relatív deformációs tartományban hatvan periodikus feszültség ráadási-levélteli ciklus után kalorimetriásan ellenőriztük a szerkezetváltozást. Az eredeti és a ciklusosan terhelt minták olvadási görbéi gyakorlatilag azonos lefutásúak, azaz $\beta\alpha$ -módosulat változás nem lépett fel. Megállapítható tehát, hogy a β -PP fázis a nyakképződés előtti rugalmas tartományban stabilis.

A nyakképződés utáni orientációs szakaszban jelentős mértékű fázisátalakulás játszódik le. A 10. ábrán különböző mértékig deformált sajtolt lapok (D III jelű) nyakká alakult részéből kivett minták olvadási görbéit mutatjuk be. Megállapítható, hogy orientációs szakaszban a β -módosulat fokozatosan α -módosulatba megy át (csökken a β -olvadási csúcs relatív mérete) és a szakadásig az átalakulás teljessé válik. Lényeges azonban kiemelni, hogy a nyakképződéshez tartozó deformáció értéket ($\epsilon_{max} = 9,7\%$) lényegesen meghaladó $\epsilon = 150\%$ deformációnál is jelentős mennyiségű β -módosulatot tartalmaz a nyakká alakult mintarész. Megjegyezzük, hogy a vizsgálathoz olyan sajtolt lapokat használtunk fel, amelyeket a sajtolás hőmérsékletéről ($T = 115^\circ\text{C}$) induló hőkezeléssel szerkezetileg stabilizáltunk és így $\beta\alpha$ -átkristályosodási hajlamát, ill. ennek zavaró hatását gyakorlatilag kiküszöböltük a kalorimetriás vizsgálatok során.

Megállapítottuk, hogy a feszültség-nyúlás diagram felvételkor alkalmazott nyújtási sebességnek (a $V = 3-600$ mm/min tartományban) nincs szigni-



10. ábra. Hőkezeléssel stabilizált sajtolt lapok nyakrészeiből kivett minták olvadási görbéinek alakulása a nyújtási fok függvényében

fikáns hatása a nyújtás során bekövetkező $\beta\alpha$ -módosulatváltozás jellegére.

A nyújtás során a nyakképződési szakaszban lejátszódó szerkezetváltozások leírására (monomorf polimerek esetén) több modell ismeretes [20]. A Peterlin modell szerint a szerkezeti változások a szilárd kristályos fázison belül játszódhatnak le (egyfázisú átalakulás). Juska és Harrison [21] viszont a kristallitok nyújtás hatására fellépő olvadását és orientált újrakristályosodását tételezi fel (kétfázisú átalakulás). E két szélső esetnek tekinthető elképzelés mellett több köztes, átmeneti modell ismeretes [22–24], amelyek lokális olvadás vagy átmeneti amorf fázis képződés feltételezésén alapulnak.

A β -PP $\beta\alpha$ -módosulatváltozása, amelyhez a lánchelixek újracsavarodása szükséges, szilárd fázisban szterikusan gátolt. Ebből következik, hogy a

nyújtás során megfigyelt $\beta\alpha$ -módosulatváltozás nem értelmezhető az egyfázisú modellel. A $\beta\alpha$ -módosulatváltozás jellegének függetlensége a nyújtási sebességtől pedig a kétfázisú modellel van ellentmondásban. A β -PP nyújtása során fellépő szerkezetváltozás a Peterman-féle [23] átmeneti jellegű modellel értelmezhető legjobban.

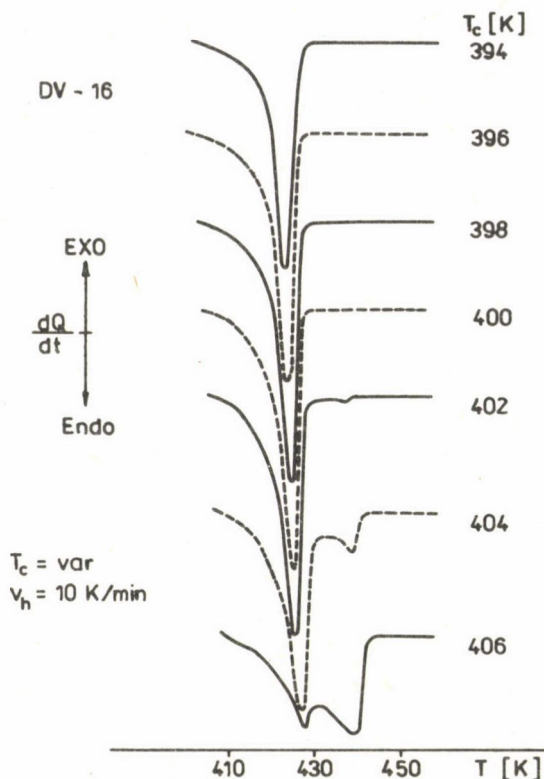
β -PP alapú polimer keverékek

A polimerek tulajdonságainak javítása és módosítása fizikai és kémiai módszerekkel lehetséges. A fizikai módszerek között a többkomponensű rendszerek — így a polimer keverék alapú, továbbá a töltött és társított rendszerek — kialakításának van a legnagyobb jelentősége.

A kiváló tulajdonságú hagyományos, alapvetően α -módosulatból álló polipropilén hideg- és ütésállósága mérsékelt, ami viszonylag magas üvegesedési hőmérséklet (T_g) következménye. Mivel a T_g az amorf fázis jellegzetes átalakulási hőmérséklete, az α - és β -módosulat T_g -je, ill. ennek következtében hidegállósága azonos szinten van. A hagyományos PP hidegállóságát különféle elasztomerek vagy polietilén adagolásával javítják.

Részletes kalorimetriás vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy előállíthatók a β -PP és elasztomer [10], továbbá β -PP és a kis sűrűségű polietilén keverékek a tiszta β -PP képződéséhez szükséges termikus körülmények között. Így például EPM típusú vagy etilén-vinilacetát kopolimer alapú elasztomer adagolása (16%-ig) nem befolyásolja észrevehetően a polipropilén komponens β -kristályosodási hajlamát és szferolitot szerkezetét. Egy Vestopren 2047 típusú elasztomer tartalmú (16%) minta olvadás görbéinek alakulását a kristályosítás hőmérsékletének függvényében a 11. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a polimorf összetétel a T_c függvényében a tiszta β -PP-hez hasonló módon alakul és $T_c \leq 400$ K alatt tiszta β -PP képződik. Az elasztomer csupán kismértékben (2-3 K-nel) csökkenti le a felső kritikus hőmérsékletet (T_c^*). Fénymikroszkópos, pásztázó elektronmikroszkópos felvételek és a dinamikus mechanikai analízis segítségével megállapítottuk, hogy a β -PP elasztomer keverékek szilárd állapotban kétfázisú rendszerek. A folytonos β -PP fázisban az elasztomer kb. 5 μ m méretű szemcsék formájában van diszpergálódva (a vizsgált 16% elasztomer tartalomig).

A β -PP elasztomer keverékből sajtolt lapok mechanikai vizsgálata szerint a szilárdsági jellemzők (modulusz, nyakképződési feszültség, szakítószilárdság) az elasztomer mennyiségének növelésével csökkennek ugyan, de kielégítően magas szinten maradnak. Jelentősen javul a keverékek ütésállósága. Az



11. ábra. Különböző hőmérsékleten kristályosított 16% Vestopren 2047 típusú elasztomert tartalmazó minták olvadási görbéi

ütőhajtító munka (a_n) függése az elasztomer koncentrációtól (C) és a hőmérséklettől (T) az alábbi összefüggéssel írható le:

$$a_n = \frac{b}{[C_0 - C - m_c T]^{1/2}},$$

ahol C_0 , b és m_c állandók.

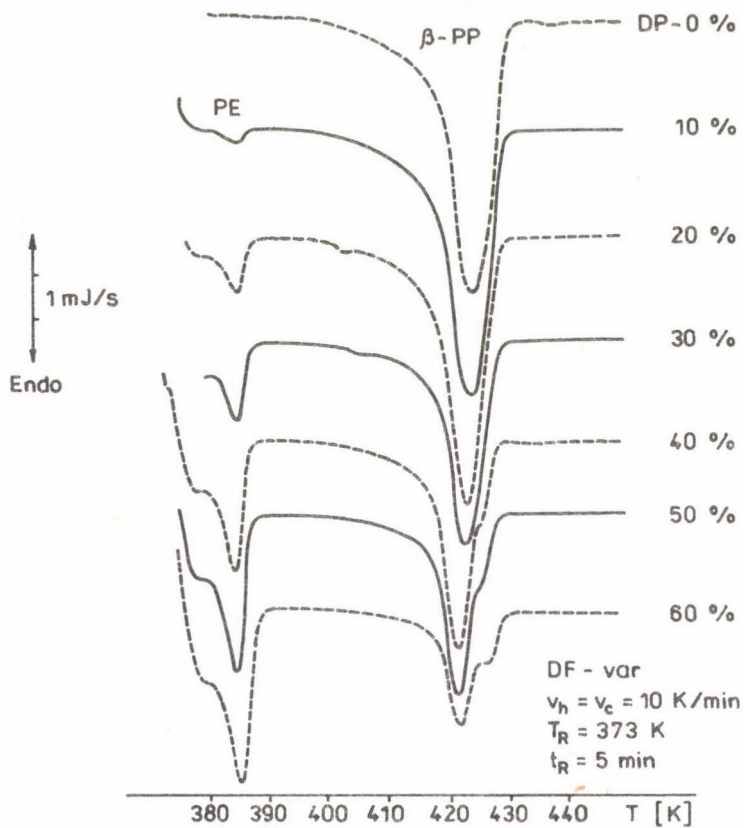
Ezek értéke az adott keverék esetén:

$$C_0 = 2,96 \cdot 10^{-2}$$

$$b = 6,33 \text{ kJ/m}^2$$

$$m_c = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}.$$

A β -PP és kis sűrűségű polietilén (LDPE) alapú keverékek problémamentesen állíthatók elő teljes összetétel tartományban. Az LDPE az elasztomerekhez hasonlóan nem befolyásolja a polipropilén komponens β -kristályosodási hajlamát. Ezt igazolják a β -PP és az LDPE különböző összetételű keverékeinek



12. ábra. Kissűrűségű polietilént (Tipolen FA 2210) tartalmazó keverékek olvadási görbéinek alakulása az összetétel függvényében (Hűtési és fűtési sebesség 10 K/min, $T_R = 373$ K)

olvadási görbéi (12. ábra). A két kristályos komponens szeparált olvadási csúcsai megjelennek a keverékről készült felvételeken. A csúcsok helyzete a hőmérséklet skálán független az összetételtől, intenzitásuk pedig a komponensek relatív mennyiségének arányában változik. A polipropilén komponens olvadási csúcsai a β -módosulatra jellemző hőmérséklet-tartományban helyezkednek el és hiányzik az α -módosulat jelenlétére utaló csúcs.

A két szeparált és az összetételtől független olvadási csúcs a keverékek olvadási görbéin azt bizonyítja, hogy a komponensek nem képeznek elegykristályt, vagyis a két komponens kristályainak heterogén fázisú keveréke keletkezik. A keverékek heterogén szerkezetét fénymikroszkópos módszerrel is igazoltuk.

Lényegesen bonyolultabb a helyzet abban az esetben, ha nagy sűrűségű polietilént (HDPE) adagolunk a nagy β -kristályosodási hajlamú polipropilén-

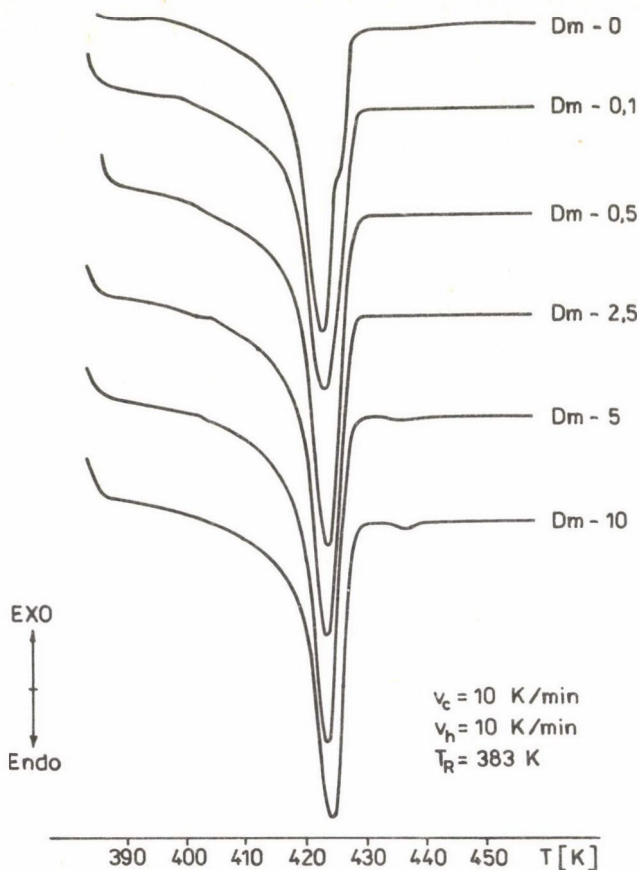
hez. A keverékek olvadási görbéin (60% polietilén tartalomig) megtalálhatók a polietilén, valamint a polipropilén α - és β -módosulatának olvadásához rendelhető csúcsok, vagyis vegyes polimorf összetétel alakul ki. A polietilén tartalom növekedésekor polipropilén polimorf összetétele az α -módosulat javára tolódik el. Ha a polietilén tartalom meghaladja a 60%-ot, a polipropilén komponens tisztán α -módosulatban kristályosodik. A nagy sűrűségű polietilén jelenlétében tehát tisztán β -PP alapú keverékek nem állíthatók elő. Széles hűtési sebesség tartományban vizsgálva a keverékek kristályosodását, megállapítottuk, hogy a polipropilén kristályosodásának hőmérséklet-intervalluma magasabb hőmérséklet-tartományban helyezkedik el, mint a kis sűrűségű polietiléné, és ennek következtében a polietilén kristályosodása gyakorlatilag a polipropilén teljes kristályosodása után kezdődik csak el (a keverékek kristályosodási görbéin két egymástól jól szétváló csúcs figyelhető meg). A nagy sűrűségű polietilén és a polipropilén kristályosodásának hőmérséklet-intervalluma viszont teljesen átfedi egymást (a keverékek kristályosodási görbéi egycsúcsúak) és a két komponens együttesen kristályosodik. (Megjegyezzük, hogy az együttes kristályosodás ellenére a két komponens az olvadási görbék tanúsága szerint különálló fázist képez.) Ennek következtében a kivált kristályos polietilén fázis α -gócképző hatása érvényesülhet. A két polietilén típusnak a polipropilén β -kristályosodási hajlamára gyakorolt eltérő hatása tehát a kristályosodási intervallumban fennálló különbségekre vezethető vissza.

Társított β -PP alapú rendszerek

Vizsgálataink szerint töltött rendszerek kialakítására — egyes kivételes esetektől eltekintve — β -PP esetén is van lehetőség. Korábbi kutatásaink szerint, a szerves, ill. ásványi eredetű töltőanyagok polipropilénhez adagolva különböző módon befolyásolják a kristályosodás menetét. A töltő és társító anyagokat a polipropilén kristályosodására gyakorolt hatásuk alapján két szélső csoportba oszthatjuk [25]:

a) Inaktív töltőanyagok, amelyek a kristályosodás sebességét és a kialakuló szupermolekuláris szerkezetet egyáltalán nem vagy csak elhanyagolható mértékben befolyásolják. Ilyen töltőanyagok bizonyult PP esetén a kréta, korom, dolomit.

b) Aktív töltőanyagok, amelyeknek jelentős mesterséges gócképző hatásuk van (szelektív α -gócképzők), és ennek következtében növelik a kristályosodás összsebességét, a nagy gócsűrűség miatt pedig finom textúrájú szferolit-szerkezet alakul ki jelenlétükben. Az aktív töltőanyagok az anizoterm

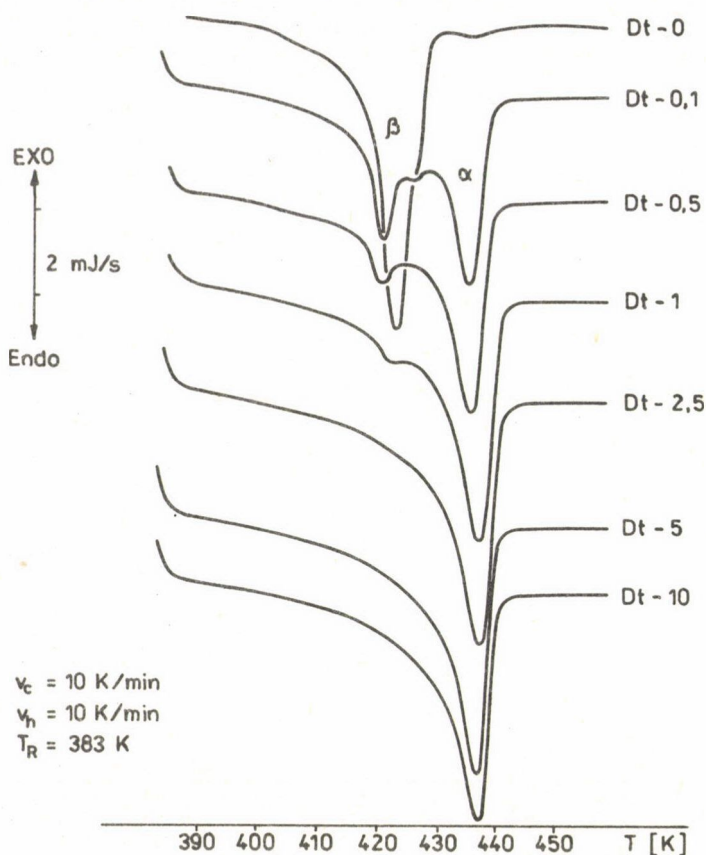


13. ábra. Különböző mennyiségű krétát tartalmazó töltött keverékek olvadási görbéi
(Fűtési és hűtési sebesség 10 K/min, $T_R = 373$ K)

kristályosodás hőmérséklet-intervallumát a magasabb hőmérséklet irányába tolják el. Legismertebb ilyen típusú töltőanyag a talkum [26].

Ezért a társított (töltött β -PP alapú rendszerek előállítására irányuló kutatásokban a két csoport egy-egy tipikus képviselőjét: a krétát és a talkumot választottuk ki adalékanyagként, amelyeket 0,1-10% mennyiségben vittük be a polipropilénbe.

A 13. ábrán a kréta, a 14. ábrán a talkum tartalmú minták olvadási görbéi láthatók. (A görbéken megadott számok a töltőanyag tartalmát jelzik %-ban.) A kréta tartalmú minták (Dm jelű sorozat) olvadási csúcsai a β -PP-nek megfelelő hőmérséklet-tartományban ($T_m \sim 430$ K) fekszenek, azaz egyértelmű a β -PP képződés. Mindössze a 10% kréta tartalmú mintán figyelhető meg egy kis méretű elmosódott α -csúcs.



14. ábra. Különböző mennyiségű talkumot tartalmazó töltött keverékek olvadási görbéi (Fűtési és hűtési sebesség 10 K/min, $T_R = 373$ K)

A talkum tartalmú minták (Dt jelű) olvadási görbéjének jellege lényegesen különbözik a krétatartalmúakétól (14. ábra). A nagyméretű olvadási csúcsok az α -módosulatra jellemző hőmérséklet-tartományban helyezkednek el, és csak kis talkum koncentráció (0,1; 0,5; 1,0%) esetén figyelhetők meg a β -módosulat jelenlétét igazoló kisméretű csúcsok az olvadási görbéken.

A talkum jelenlétében tehát a β -PP képződés háttérbe szorul az aktív α -gócképző hatás következtében. Jelenlétében a kristályosodás magasabb hőmérsékleten indul meg, a kristályosodás intervalluma pedig a β -PP képződésnek felső kritikus hőmérséklete fölé tolódik el az alkalmazott hűtési sebesség mellett. A kréta viszont gyakorlatilag nem befolyásolja a kristályosodás sebességét és annak hőmérséklet-intervallumát, ezért jelenlétében a töltőanyagmentes rendszer esetén tapasztaltak szerint játszódik le a kristá-

lyosodási folyamat, amely az adott körülmények között β -PP képződéshez vezet.

A keverékek morfológiai szerkezetéről készített fénymikroszkópiás felvételek teljes összhangban vannak a fentiekben elmondottakkal. A kréta hatása a szerkezetre gyakorlatilag elhanyagolható, míg talkum jelenlétében alapvetően α -módosulatú mikroszferolitos szerkezet alakul ki.

A polimorf összetételben és szerkezetben fennálló különbségek jól tükröződnek a mechanikai jellemzőkben is, amelyeket sajtolt lapokon határoztunk meg. A kréta és a talkum adagolása növeli a rugalmassági modulusz értékét. A nyakképződési feszültséget a talkum jelentősen növeli, míg a kréta alig befolyásolja.

A szakítószilárdság a töltőanyag minőségének és mennyiségének függvényében a fektiektől eltérő módon alakul. Mindkét esetben a töltőanyag mennyiségének függvényében a szakítószilárdság kis mértékben csökken (a töltőanyag koncentrációjának 1%-os növelése kb. 1%-kal csökkenti a szakítószilárdságot). Meglepő módon azonban a kréta tartalmú rendszerek szakítószilárdsági értékei rendre nagyobbak, mint a talkum tartalmúaké. Ez az eredmény azzal magyarázható, hogy bár a töltött keverékek a szakadáskor α -módosulatból állnak, a talkumos mintákban már eredetileg is jelen volt az α -módosulat, a kréta keverékében viszont az orientációs szakaszban fellépő $\beta\alpha$ -átkristályosodás során képződik. Akrétás rendszerek mintegy 10%-kal nagyobb szakítószilárdság értéke azt jelzi, hogy a $\beta\alpha$ -átkristályosodással kialakított α -fázis tulajdonságai kedvezőbbek.

Összefoglalás

A közlemény a polipropilén β -módosulatának és többkomponensű rendszereinek laboratóriumi és feldolgozástechnológiai körülmények között történő előállításáról számol be. Összefoglalóan tárgyalja a β -PP kristályosodásának, olvadásának és hőkezelésének jellegzetességeit. Bemutatja a β -PP olvadása és hőkezelése során erősen kifejezett memoria effektus jelenségét. Kimutatja, hogy a tiszta β -PP képződésének alsó és felső hőmérsékleti határa van. Elemzi a β -PP szerkezeti stabilitását és a nyújtása során bekövetkező $\beta\alpha$ -módosulatváltozást. Beszámol a β -PP alapú polimer keverékek és töltött rendszerek előállításáról, ill. ezek tulajdonságairól.

Summary

The β -modification of polypropylene and its multicomponent systems have been prepared under laboratory and processing technological conditions. The crystallization and melting characteristics of β -PP and its annealing process were investigated. A pronounced memory effect was found during the melting and annealing of β -PP. The formation of β -modification takes place within a critical temperature range. The structural stability of β -PP and the $\beta\alpha$ -recrystallization during drawing were also studied. The preparation and the properties of β -PP-based polymer blends and filled systems are described, too.

Irodalom

1. **G. Natta, P. Corradini:** Atti, Acad. Naz. Lincei Cl. Fis. Mat. Nat. REnd. 21, 365 (1956).
2. **H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff:** J. Appl. Phys. 30, 1485 (1959).
3. **A. Turner Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett:** Makromol. Chem. 75, 134 (1964).
4. **D. R. Morrow:** J. Macromol. Sci. Phys. 133, 53 (1969).
5. **F. J. Padden, H. D. Keith:** J. Appl. Phys. 30, 1479 (1959).
6. **Varga J., Ille A.:** Magyar Kém. Folyóirat 92, 180 (1986).
7. **Varga J., Tóth F.:** Magyar Kém. Folyóirat 92, 227 (1986).
8. **Varga J., Garzó F.:** Magyar Kém. Folyóirat 93, 503 (1987).
9. **Varga J., Garzó G., Tóth F.:** Magyar Kém. Folyóirat 94, 269 (1988).
10. **Varga J., Garzó G.:** Magyar Kém. Folyóirat 94, 426 (1988).
11. **Varga J.:** Magyar Kém. Folyóirat 88, 303 (1982).
12. **Varga J., Ille A., Fujiwara Y.:** Magyar Kém. Folyóirat 94, 55 (1988).
13. **J. D. Hoffman, J. J. Weeks:** J. Res. Natl. Bur. Stand. 66 A, 13 (1962).
14. **B. Monasse, J. M. Haudin:** Colloid Polymer Sci. 263, 822 (1985).
15. **A. J. Lovinger, J. O. Chua, C. C. Gryte:** J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed. 15, 641 (1977).
16. **J. D. Hoffman, G. T. Davies, J. J. Lauritzen,** in: "Treatise on Solid State Chemistry", **Hanny, N. B.** Ed. Plenum Press, N. Y. 1973. Vol. 3. Chapter 7.
17. **E. J. Clark, J. D. Hoffman:** Macromolecules 17, 878 (1984).
18. **Varga J.:** Magyar Kém. Folyóirat 88, 542 (1982).
19. **Varga J.:** Magyar Kém. Folyóirat 89, 540 (1983).
20. **A. Peterlin:** Colloid. Polymer Sci. 265, 357 (1987).
21. **T. Juska, I. R. Harrison:** Polymer Eng. Sci. 22, 766 (1982).
22. **K. Kobayashy,** in: **Geil, P. H.:** Polymer Single Crystals. Interscience. N. Y. 1964. p. 465.
23. **J. Peterman, W. Kluge, H. Gleiter:** J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 17, 1043 (1979).
24. **F. J. Baltá-Celleja, H. G. Kilian:** Colloid Polymer Sci. 266, 29 (1988).
25. **Varga J.:** Műanyagok szerkezete és tulajdonságai (**Kertész B.:** Műanyag csomagolóanyagok. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1985. 3. fejezet).
26. **Varga J., Menczel J.:** Magyar Kém. Folyóirat 91, 436 (1985).

A HATÁRFELÜLETI KÖLCSÖNHATÁSOK POLIMER KOMPOZÍCIÓKBAN

PUKÁNSZKY BÉLA

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet,
H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59–67.)

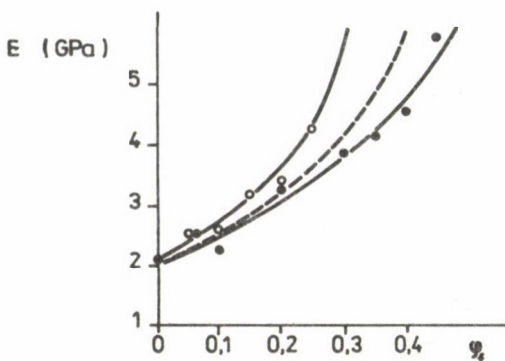
Bevezetés

A polimer keverékek és kompozíciók jelentősége a gyakorlati élet minden területén nő. Egyre több termék készül ezekből az anyagokból, mind nagyobb mennyiségben alkalmazzák őket az autóiparban, háztartási gépek és berendezések készítésénél, a cipőiparban stb. Kívánt tulajdonságú polimer keverékek és kompozíciók készítéséhez elengedhetetlen a szerkezet/tulajdonság összefüggések, illetve a tulajdonságokat meghatározó legfontosabb tényezők ismerete. Ezen összefüggések jelentőségét mutatja, hogy az elmúlt években számos kísérlet történt a polimer keverékek és kompozíciók tulajdonságainak előrejelzésére, azoknak az összetételtől és a komponensek jellemzőitől való függésének leírására.

Az ilyen polimer rendszerek tulajdonságait meghatározó egyik legfontosabb tényező a polimer és a társító komponens(ek) között fellépő kölcsönhatás, amelynek jelentőségét csak az elmúlt években ismerték fel [1–4]. A kölcsönhatás következtében a komponensek határfelületén egy átmeneti réteg alakul ki, amelynek a mennyisége függ a határfelületek nagyságától és a kölcsönhatás erősségétől.

A keverékek és kompozíciók tulajdonságainak függése a határfelületi kölcsönhatástól

A szerves vagy szervetlen töltőanyagokat speciális tulajdonságok (vezetőképesség javítása, éghetőség, zsugorodás csökkentése, merevség növelése) kialakítása érdekében vagy egyszerűen az alapanyagár csökkentésére adnak a műanyagokhoz. Az ilyen társító komponensek szinte minden esetben növelik a kompozíció rugalmassági modulusát és szilárdságát, csökkentik az ütőhajtító szilárdságát és deformációs hajlamát [5]. Az érintkező felületek növelése a

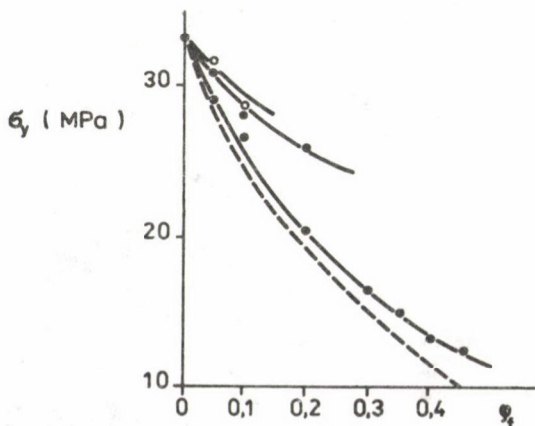


1. ábra. PP/CaCO₃ kompozíciók húzó rugalmassági modulusának változása az összetétel függvényében. (o) Social Ul ($A_f = 16,5 \text{ m}^2/\text{g}$), (●) Polcarb ($A_f = 5,0 \text{ m}^2/\text{g}$), ---: Lewis-Nielsen egyenlet

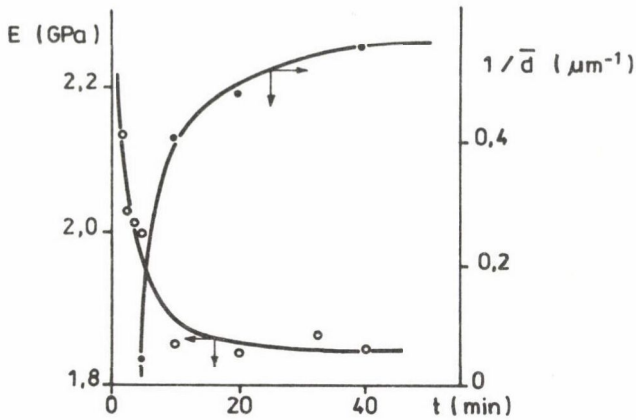
fenti hatások növekedéséhez vezet [6]. A töltőanyagok fajlagos felületének növekedése növeli a rugalmassági moduluszt (1. ábra) és a szakító vizsgálatból meghatározott maximális húzófeszültséget (2. ábra).

Hasonló, de ellenkező irányú változások tapasztalhatók a polimer keverékeknél. Igen sokszor alkalmaznak elasztomereket a különböző polimerek ütésállóságának növelésére (pl. PP, PVC, PS) [7, 8]. Ezekben a keverékekben az ütésállóság növekedésével egyidejűleg csökken a rugalmassági modulus, valamint a szilárdság és bizonyos esetekben nő a deformálhatóság. Az ilyen nem elegyedő keverékekben a diszpergált elasztomer cseppek, azaz a határfelület nagysága döntően befolyásolja a keverékek tulajdonságait. A szemcseméret csökkenésével PP/EPDM keverékekben a rugalmassági modulus drasztikusan csökken (3. ábra).

Az érintkező felületek nagysága mellett a tulajdonságok alakulásában jelentős tényező a kölcsönhatás erőssége. Szervetlen töltőanyagok felületkezelésével azok felületi feszültsége csökkenthető. Ez a feldolgozhatóság javu-



2. ábra. PP/CaCO₃ kompozíciók maximális húzófeszültségének függése a töltőanyag tartalomtól. (o) Social Ul ($A_f = 16,5 \text{ m}^2/\text{g}$), (●) Polcarb ($A_f = 5,0 \text{ m}^2/\text{g}$), (●) Calcilit 100 ($0,5 \text{ m}^2/\text{g}$), ---: Nicols-Narkis egyenlet

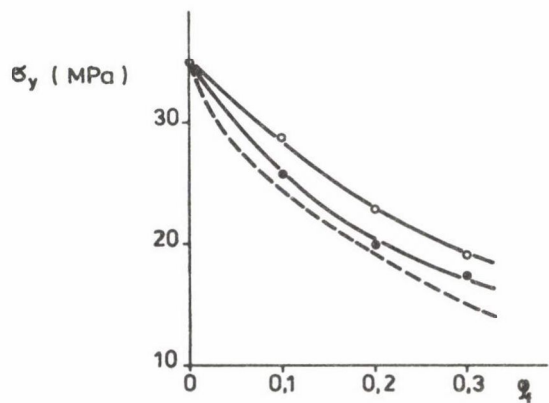


3. ábra. Az elastomer szemcseméretének és a PP/EPDM keverék húzó rugalmassági modulusának változása a keverési idő függvényében. (o) húzó rugalmassági modulus, (●) szemcseméret

lásához — könnyebb diszpergálhatóság — vezet, ugyanakkor a polimer/töltőanyag kölcsönhatás erőssége is csökken [9]. A kölcsönhatás csökkenésével a kompozíció tulajdonságai is megváltoznak, a PP/CaCO₃ kompozíciók maximális húzófeszültsége csökken (4. ábra), deformálhatósága pedig nő.

A tulajdonságok előrejelzése, modellek

A mindennapi életben alkalmazott polimer keverékek és kompozíciók kidolgozása szempontjából is nagyon előnyös lenne, ha a komponensek tulajdonságainak ismeretében ki lehetne számítani a keverék vagy kompozíció jellemzőinek összetétel-függését. Éppen ezért számos elméleti modellt dolgoztak ki ezeknek az összefüggéseknek a leírására. Nagyszámú ilyen modell ismeretes a rugalmassági modulus összetétel-függésének leírására [10, 11], lényegesen kevesebb a maximális húzófeszültség esetében [12, 13], és gyakorlatilag nem



4. ábra. A felületkezelés hatása a PP/CaCO₃ kompozíciók maximális húzófeszültségére. (o) kezeletlen CaCO₃, (●) felületkezelt CaCO₃, --- Lewis-Nielsen egyenlet

létezik ilyen modell a végső tulajdonságok (pl. szakítószilárdság, szakadási nyúlás) összetétel függésének előrejelzésére.

Ezek a modellek általában tartalmazzák a komponensek megfelelő jellemzőit. Igen gyakran alkalmazott félempirikus összefüggés például a modulus összetétel függésének leírására a Lewis—Nielsen egyenlet [14]:

$$G = G_p \frac{1 + A B \varphi_f}{1 - B C \varphi_f} \quad (1)$$

Az egyenletben $A = (7 - 5 \nu_p)/(8 - 10 \nu_p)$ és $B = [(G_f/G_p) - 1]/[(G_f/G_p) + A]$, ahol G , G_p és G_f a kompozíció, a mátrix polimer és a töltőanyag nyíró rugalmassági modulusa, ν_p a polimer Poisson-tényezője és φ_f a töltőanyag térfogattörtje a kompozícióban. C egy korrekciós függvény, amely a polimerrel társítható töltőanyag maximális mennyiségét veszi figyelembe és a következő alakban fejezhető ki:

$$C = 1 + [(1 - \varphi_f^{\max})/\varphi_f^{\max}]^2 \varphi_f,$$

ahol φ_f^{\max} az a maximális töltőanyag mennyiség, amelynél a polimer még folytonos fázist képez. Az összefüggés azonban nem tartalmaz semmiféle, a polimer/töltőanyag kölcsönhatás nagyságát vagy erősségét jellemző paramétert.

Hasonlóan korlátozott az érvényessége a maximális húzófeszültség leírására alkalmazott Nicolais—Narkis egyenletnek [12]:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} (1 - 1,21 \varphi_f^{2/3}), \quad (2)$$

ahol σ_y a kompozíció, míg σ_{y0} a mátrix polimer maximális húzófeszültsége. Ez az összefüggés sem tartalmaz olyan mennyiséget, amely figyelembe veszi a komponensek kölcsönhatását.

A polimer keverékek és kompozíciók mechanikai jellemzőinek összetétel függését leíró modellek és egyenletek az esetek többségében nagymértékben hasonlítanak a fenti összefüggésekhez és nem alkalmasak az elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos kölcsönhatások kvantitatív figyelembevételére.

A maximális húzófeszültség függése a határfelületi kölcsönhatástól

A határfelületi kölcsönhatásokat befolyásoló tényezők vizsgálata egy félempirikus összefüggés megalkotásához vezetett, amely a maximális húzófeszültség összetétel függését írja le [15]:

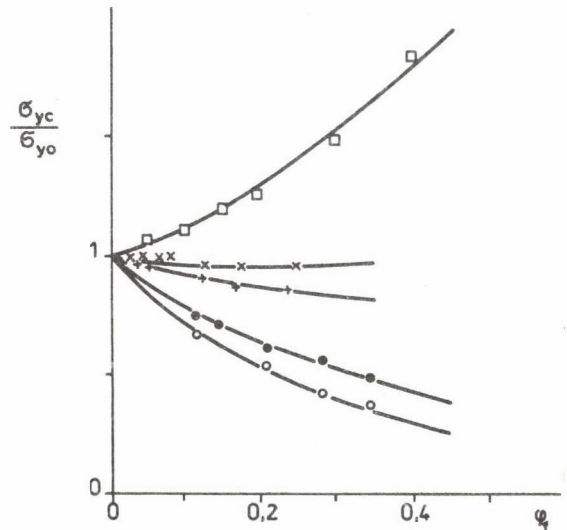
$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1 - \varphi_f}{1 + 2,5\varphi_f} \exp(B \varphi_f). \quad (3)$$

Az összefüggés első tagja a diszpergált komponens által okozott effektív teherhordó keresztmetszet csökkenését írja le — gyakorlatilag azonos funkciót tölt be a Nicolais-Narkis egyenlettel —, míg az exponenciális tag a határfelületi kölcsönhatásokat veszi figyelembe. Az egyenlet a legkülönbözőbb mátrix polimereket (PVC, PP, PE) és töltőanyagokat (szál, lemez, gömb) tartalmazó kompozíciók maximális húzófeszültségének összetétel-függését képes modellezni (5. ábra).

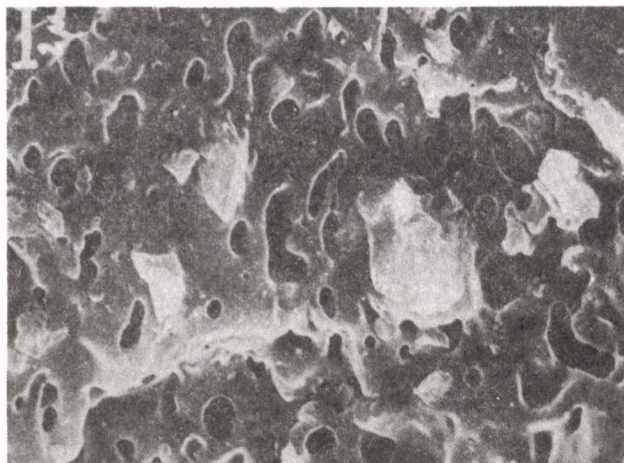
Az egyenletben szereplő B paraméter függ a diszpergált komponens fajlagos felületétől, a kölcsönhatás erősségétől és a polimer mátrix, valamint a határfelületi réteg maximális húzófeszültségétől [9]. Az egyenlet előnye, hogy a B paraméter jól jellemzi a töltőanyag felületkezelése által a kölcsönhatás erősségében bekövetkező változásokat, ugyanakkor hátránya, hogy a kifejezés explicite nem tartalmaz semmilyen tényezőt az anizotróp töltőanyagok eltérő viselkedésének leírására.

Határfelületi kölcsönhatás háromkomponensű rendszerben

A töltőanyagok növelik a polimer kompozíciók merevségét és csökkentik az ütésállóságot, ami sok esetben az alkalmazás alapvető feltétele. Ugyanakkor elasztomer adagolása, bár növeli az ütésállóságot, de csökkenti a merevséget és a teherhordó képességet. Kézenfekvőnek látszik ezért a két rendszer előnyeinek kombinálása, töltőanyag és elasztomer egyidejű adagolása. A felületi



5. ábra. Polimer kompozíciók maximális húzófeszültségének változása az összetétel függvényében. (o) ABS/üveggyöngy, (●) ABS/üveggyöngy, kezelt, (+) PP/wollastonit (szál), (x) PP/talkum (lemez), (□) LDPE/CaCO₃

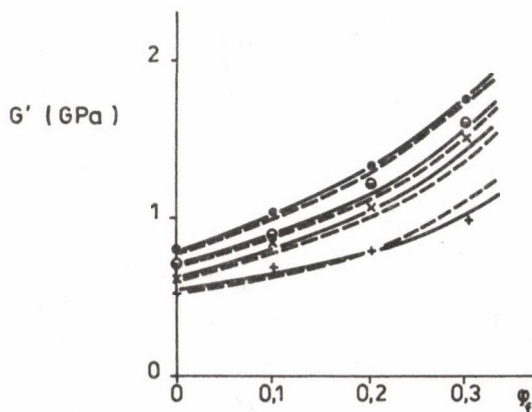


6. ábra. Függetlenül diszpergált szerkezet háromkomponensű PP/EPDM/CaCO₃ kompozíciókban (felületkezelt töltőanyag)

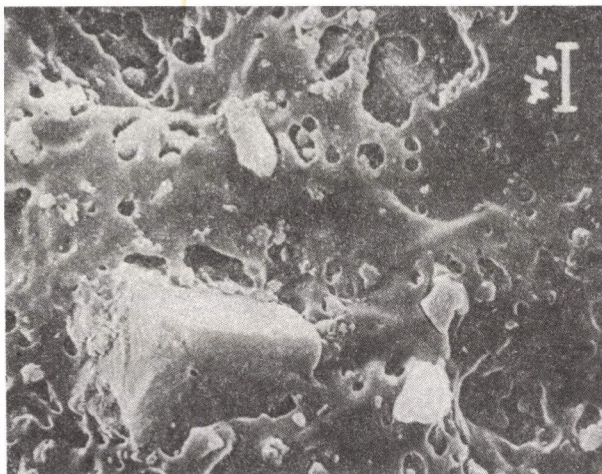
kölcsönhatások szerepe ezekben a bonyolult rendszerekben fokozott és megváltoztatásuk, pl. a töltőanyag felületkezelése által, a szerkezet és tulajdonságok jelentős megváltozásához vezethet [16, 17].

Háromkomponensű PP/EPDM/CaCO₃ rendszerben felületkezelt töltőanyag alkalmazása a komponensek független diszperziójához vezet (6. ábra) és a tulajdonságok a várakozásnak megfelelően változnak; a töltőanyag növeli a rugalmassági modulust, az elasztomer pedig csökkenti azt. A félempirikus Lewis–Nielsen-összefüggéssel számolt elméleti és a mért értékek jó egyezést mutatnak (7. ábra).

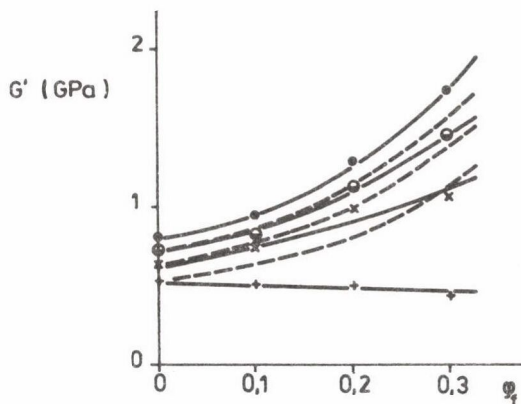
A kezeletlen töltőanyagot tartalmazó kompozíciók szerkezete azonban egészen eltérő. Ezekben az elasztomer körülveszi a töltőanyagot és az így kialakult szerkezeti egységek vannak diszpergálva a polipropilén mátrixban



7. ábra. Háromkomponensű PP/EPDM/CaCO₃ kompozíciók nyíró rugalmassági modulusa az összetétel függvényében. Felületkezelt töltőanyag. Elasztomer tartalom: (o) 0, (●) 5, (x) 10, (+) 20 tf%



8. ábra. Beágyazásos szerkezet háromkomponensű PP kompozíciókban. Kezeletlen töltőanyag



9. ábra. Beágyazásos szerkezetű, háromkomponensű PP kompozíciók nyíró rugalmassági modulusa az összetétel függvényében. Kezeletlen töltőanyag. Jelölések mint a 7. ábrán

(8. ábra). Az eltérés az elméleti és a mért értékek között jelentős (9. ábra). Az eltérő viselkedés oka a felületkezelés következtében megváltozott határfelületi kölcsönhatásokra vezethető vissza, és a töltőanyag beágyazódásának mértéke a homogenizálás során, a polimer ömledékben uralkodó adhéziós és nyíró erők viszonyától függ [18, 19].

Összefoglalás

A polimer keverékeken és kompozíciókon végzett vizsgálatok egyértelműen bebizonyították, hogy a határfelületi kölcsönhatások jelentős szerepet játszanak a szerkezet és a tulajdonságok alakulásában. A kölcsönhatás nagysága függ az érintkező határfelület nagyságától és a kölcsönhatás erősségétől. A keverékek és kompozíciók összetételükhöz képest leírásánál ezeket a tényezőket is figyelembe kell venni, azonban mennyiségi összefüggések megállapításához további kutatás szükséges.

Summary

Studies on polymer blends and particulate filled polymers unambiguously proved that interfacial interactions play an important role in the development of structure and properties of these materials. The effect of interaction is determined by its strength and by the size of the interface. Both factors must be taken into account in the prediction of the composition dependence of blends and composites, further studies are needed, however, to obtain quantitative correlations between composition and properties.

Irodalom

1. Ishida, H., Koenig, J. L.: Composite Interfaces, Elsevier, New York, 1986.
2. Ishida, H.: Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites, Elsevier, New York, 1988.
3. Kardos, J. L., in: Molecular Characterization of Composite Interfaces, ed. Ishida, H., Kumar, G., Plenum, New York, 1985.
4. Eirich, F. R., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 39, 93 (1984).
5. Katz, H. S., Milewski, J. V.: Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Van Nostrand, New York, 1978.
6. Pukánszky, B., Tüdös, F., Kelen, T., in: Polymer Composites, ed. Sedláček, B., Walter de Gruyter, Berlin, 1986, p. 167.
7. Bucknall, C. B.: Toughened Plastics, Applied Science Publ., London, 1977.
8. Keskkula, H., MMI Press Symp. Ser. 2, 323 (1982).
9. Pukánszky, B., Turcsányi, B., Tüdös, F., in: Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites, Elsevier, New York, 1988, p. 467.
10. Nielsen, L. E.: Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
11. McGee, S., McCullough, R. L., Polym. Compos. 2, 149 (1981).
12. Nicolais, L., Narkis, M., Polym. Eng. Sci. 11, 194 (1971).
13. Ishai, O., Cohen, L. J., J. Compos. Mat. 2, 302 (1968).
14. Lewis, T. B., Nielsen, L. E., J. Appl. Polym. Sci. 14, 1449 (1970).
15. Turcsányi, B., Pukánszky, B., Tüdös, F., J. Mater. Sci. Lett. 7, 160 (1988).
16. Pukánszky, B., Kolařík, J., Lednický, F., in Polymer Composites, ed. Sedláček, B., Walter de Gruyter, Berlin, 1986, p. 553.
17. Korařík, J., Lednický, F., Ibid, p. 537.
18. Pukánszky B., Kolařík, J., Lednický, F., Tüdös F., beküldve Polym. Compos.
19. Kolařík, J., Pukánszky, B., Lednický, F., in: Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites, ed. Ishida, H., Elsevier, New York, 1988, p. 453.

POLIOLEFINEK TULAJDONSÁGAINAK MÓDOSÍTÁSA KIVÁLÓ TULAJDONSÁGÚ
POLIOLEFIN KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

BERTALAN GYÖRGY,
a kémiai tudomány kandidátusa
MAROSI GYÖRGY, ANNA PÉTER,
RUSZNÁK ISTVÁN,
a kémiai tudomány doktora

(Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológia Tanszék, Budapest)

A műanyagiparban egyre több azoknak az új termékeknek a száma, amelyek előállítására műszaki vagy gazdasági, esetleg feldolgozási előnyökkel jár. Az új termékek nagyobb részét nem új polimerek szintézisével, hanem amár meglévők fizikai módosításával állítják elő. A polimerek módosítása kismolekulás és makromolekulás adalékokkal, ásványi töltőanyagokkal, különböző szálasanyagokkal már hosszabb ideje a kutatás és fejlesztés középpontjában áll.

Jól szemlélteti ezt az USA National Science Foundation Polimer Programjára fordított költség százalékos megoszlása 1986-ban, ahol a polimerek fizikai módosítása, a polimer keverékek és kompozitok kutatása, az ezekhez szervesen kapcsolódó mechanikai tulajdonságok, valamint felületi és határfelületi kutatások költséghányada együttesen eléri a 34,9%-ot, míg a polimerek szintézise és reakciói mindössze 23,5%-ot tesznek ki [1].

Az intenzív kutatómunkának jelentős termékvonazata van mindenütt a világon, és a kereslet a polimer keverékek és kompozitok iránt a hagyományos műanyagokét jelentősen túlszárnyalja. Az ide vonatkozó adatok szerint a polimer alapú társított rendszerek iránti kereslet az utóbbi időben évente 30%-kal növekszik és becslések szerint forgalmi értékük a világpiacon 2000-re eléri a 10 milliárd dollárt [2].

Még 1975-ben publikálták azt a becslést, miszerint az USA műanyagiparában a töltő- és erősítő anyagok alkalmazása 2000-re 15-szörösére növekszik és mennyiségük eléri az évi 16 millió tonnát [3]. Egyúttal a töltő- és erősítő anyagok részaránya a műanyagipari termelés volumenén belül egyre nagyobb értékeket ér el. Ezen töltőanyagokra — amelyek legnagyobb részét egyes karbonátok, alumíniumoxid, szilikátok, talkum, cellulóz-származékok teszik ki — a becslések túlnyomó része a közben eltelt időre reálisnak bizonyult, sőt a növekedés üteme a becsült értékeket helyenként meg is haladta [4].

A töltőanyagok bevitele különböző polimerekbe számos elméleti és gyakorlati probléma megoldását igényli annak érdekében, hogy az elérhető műszaki és/vagy gazdasági előnyök realizálható legyenek, mivel bizonyos töltőanyagok a polimer rendszerek tulajdonságait, valamint a feldolgozhatóságot kedvezőtlen irányban befolyásolhatják. Hasonló megállapítás tehető a polimer-elasztomer keverékekkel kapcsolatban is. A kétkomponensű rendszerekkel a mátrix tulajdonságai csupán részlegesen javíthatók:

— a nagy rugalmassági modulusú töltőanyagok a polimer merevségét javítják, de a szívósság jelentősen romlik;

— a kis rugalmassági modulusú elasztomer adalékok pedig a szívósságot javítják jelentősen, de a merevség rovására.

Az igény egy olyan módosítási rendszer kidolgozására, amellyel az említett két tulajdonság javítása egyidejűleg biztosítható, a feldolgozó iparágak — különösen az autóipar — részéről egyre sürgetőbb.

A kedvezőtlen irányú változásokat további adalékok alkalmazásával a töltő- és erősítőanyagok felületkezelésével, valamint speciális keverési eljárások kifejlesztésével kísérelték meg kiküszöbölni. Ennek eredményeképpen egyre bonyolultabb összetételű polimer kompozitok készülnek kétkomponensű rendszerek helyett, hogy a polimer tulajdonságát és feldolgozhatóságát kedvező irányban befolyásolják, vagy az előállítás gazdaságosságát javítsák. A polimerek, közöttük a poliolefinok tulajdonságainak módosítása ezáltal az egész világon a műszaki és tudományos kutatás középpontjába került.

A hazai kutatások poliolefinok tulajdonságainak módosítására 1972-ben kezdődtek. A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológia Tanszék és a Tiszaí Vegyi Kombinát közösen kifejlesztett egy eljárást poliolefin kompozitok előállítására (feltalálók: Huszár A., Székely G., Rusznák I., Trézl L., Bertalan Gy., Serfőző I. és Molnár I.) [5]. Eszerint poliolefinekből, ásványi töltőanyagokból, elasztomerekből és tenzidből egyszerű termomechanikus keveréssel speciális szerkezetű polimer rendszer állítható elő. Az eljárás alapja a töltőanyag részecskék határfelületi rétegének elasztomerrel és tenziddel történő módosítása, s ezen keresztül a polimer rendszer szerkezetének és tulajdonságainak befolyásolása a szerkezet-tulajdonságok közötti korreláció alapján. Az eljárás számos országban szabadalmi védeltséget kapott [5]. Az eljárás kifejlesztésével együtt széles körű kutatás kezdődött az ilyen típusú polimer kompozitok szerkezetének tisztázására, a töltőanyagok határfelületi rétegének módosítására az alkalmazott adalékokkal, annak érdekében, hogy jól feldolgozható, speciális tulajdonságú, széles felhasználási területen alkalmazható poliolefin rendsze-

reket dolgozzunk ki. Az eljárás alapján sikerült kifejleszteni a "MODYLEN" termékcsaládot, amely széles körű felhasználásra talált a műanyagiparban, a csomagolóstechnikában, a szállításban és a mezőgazdaságban egyaránt. Az utóbbi időkben a poliolefin kompozitok kutatásába több hazai kutatócsoport is intenzíven bekapcsolódott.

Jelen közleményben -- a MODYLEN termékcsalád kifejlesztésével szoros összefüggésben -- vázoljuk az elasztomer és tenzid adalékok néhány fontosabb hatását a töltőanyagtartalmú polipropilén kompozit szerkezetére és tulajdonságaira.

Adalékok elrendeződése és szerepe poliolefin kompozitokban

A töltőanyagot körülvevő határrétegben terhelés hatására kialakuló feszültségeloszlás matematikai analízise alapján már két évtizeddel ezelőtt arra a felismerésre jutottak, hogy egy "speciálisan rendezett szerkezetű többkomponensű rendszerrel" a szívósság és merevség együttes növelése valószínűsíthető meg. Ez oly módon realizálható, hogy a nagy merevséget biztosító töltőanyag körül kis modulusú határrétegek kell kialakítani, s ezáltal az ütésállóság csökkenését okozó feszültségkoncentráció elkerülhető [6]. Ennek megfelelően Tryson és Kardos [7] üvegszálak felületét latexemulzióval bevonva hőre keményedő polimerekben a transzverzális szilárdság jelentős növekedését tapasztalta, amit később már kutatók is megerősítettek. Hasonló szerkezet kialakítását tenzid és elasztomer adalékok segítségével hőre lágyuló töltött polimerekben elsőként javasoltuk [8]. Eszerint megfelelően megválasztott körülmények között a termomechanikus keverés során a tenzidmolekulák a töltőanyag-részecskék felületén adszorbeálódnak, majd ezeket az elasztomer beágyazza és a tenziddel, ill. elasztomerrel borított töltőanyag-részecskék a polimer mátrixban diszpergálódnak. Ezt a modellt később újabb vizsgálataink alapján további részletekkel egészítettük ki [9]. Azóta az autóipar már említett ösztönzésére elasztomer határréteg kialakítására egyre több próbálkozás történik [10--16]. A szakirodalom és a szabadalmi irodalom tanúsága szerint azonban ezek többsége bonyolult technológiai megoldásokat alkalmaz [10--14].

A tenzidek elrendeződése és szerepe

Az általunk kidolgozott eljárásban a tenzidek fontos szerepet játszanak. Alkalmazásuk poliolefin kompozitok és mesterkeverékek előállításában az utóbbi időben egyre inkább elterjed.

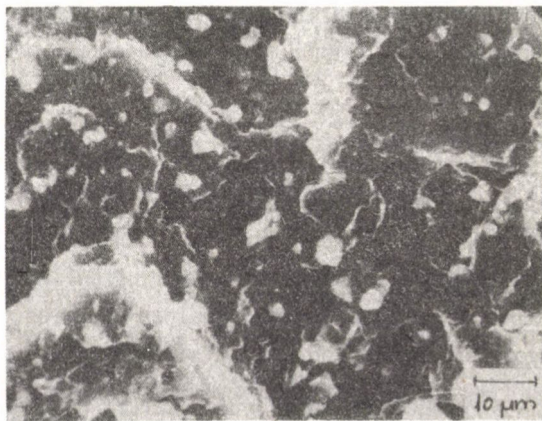


1. ábra. CaCO_3 agglomerátum tenzid nélkül készült PP kompozíció törésfelületén. 1000x-es nagyítású pásztázó elektronmikroszkópos felvétel

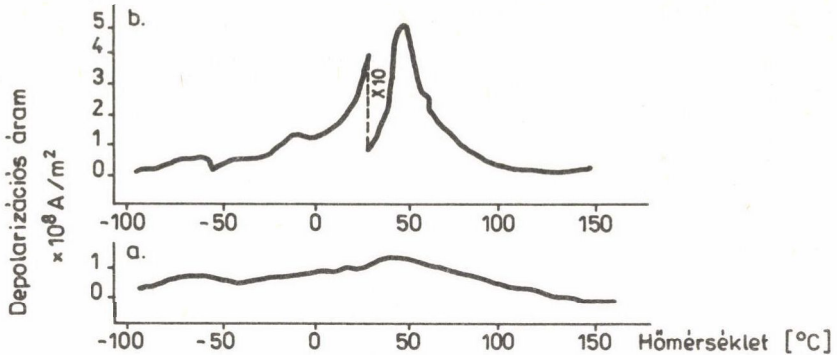
Hatásuk elsősorban abban van, hogy elősegítik a töltőanyag szemcsék diszpergálását a poliolefin mátrixban, amit pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltunk.

Ha a kompozit tenzid nélkül készül, akkor a töltőanyag szemcsék diszpergálása nem kielégítő, nagyobb méretű aggregátumok is maradnak a polimer mátrixban, amelyek a mechanikai tulajdonságokat jelentősen lerontják (1. ábra).

Megfelelő tenzid alkalmazásával viszont a töltőanyag-részecskék finom eloszlása figyelhető meg (2. ábra). A homogenitás növekedése az agglomerátumokban zárt üregek megszüntetésén, s következésképpen a polimer-töltőanyag érintkezési felületének megnövelésén keresztül a merevséget, ütésállóságot és a szakítószilárdságot egyaránt megnöveli. A mechanikai tulajdonságok javításán túlmenően a tenzidek kedvező reológiai hatása ma már általánosan ismert.



2. ábra. Homogén CaCO_3 diszperzió tenzid adalékot tartalmazó PP kompozíció törésfelületén



3. ábra. CaCO_3 -mal töltött PP TSDP áramgörbéi (a) tenzid nélkül, (b) tenziddel

A kialakult töltőanyag-diszperzió további stabilitását a tenzid a kolloidika kontinuitás elve értelmében segíti elő, amely szerint minél folytonosabb átmenetet valósít meg a határréteg a két fázis között, annél tökéletesebben tudnak a részecskék a közegbe beágyazódni, s ezáltal a rendszer stabilisabbá is válik. Ezt a folyamatos átmenetet a polimer-töltőanyag határfelületen elhelyezkedő amfipatikus tenzidmolekulák nagymértékben elősegítik.

A tenzidmolekulák elhelyezkedésére tett feltételezésünket dielektromos spektroszkópiás és szekunder ionemissziós tömegspektroszkópiás vizsgálatok támasztják alá. Ezek közül itt csupán a termikusan stimulált depolarizációs árammérés (TSDP) eredményeit tárgyaljuk. Amint a 3. ábrán látható:

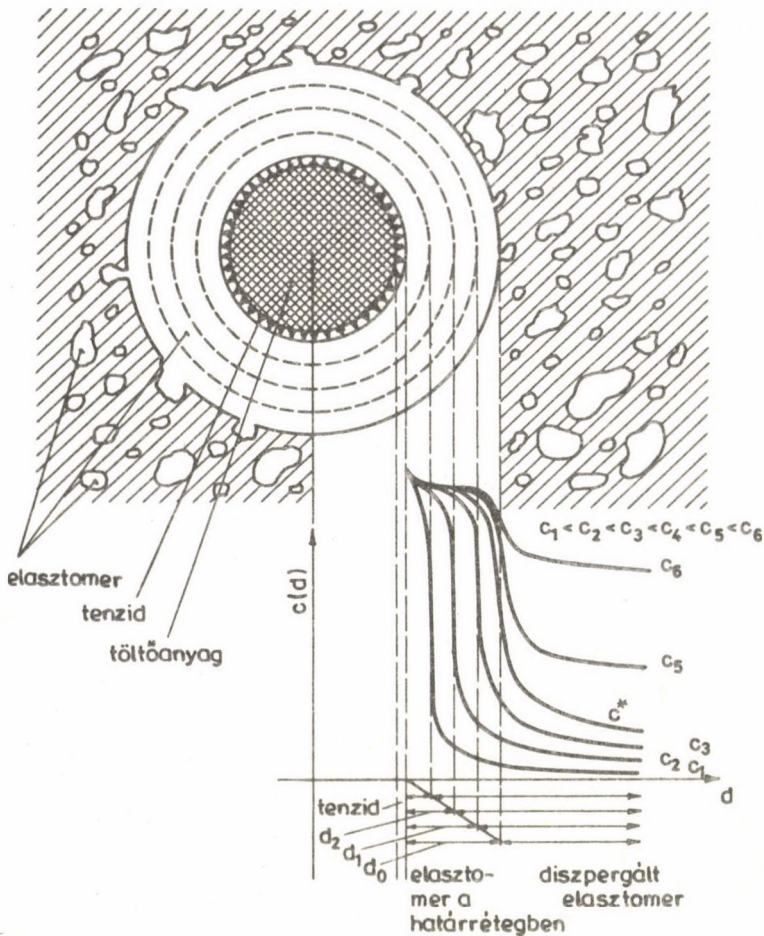
- tenzid nélkül a töltött PP rendszer depolarizációs áram görbéje lapos,
- tenzid jelenlétében viszont egy erős csúcs figyelhető meg, ami nagy valószínűséggel a Maxwell--Wagner polarizációval magyarázható. Ez a polarizáció kis frekvenciaértékek esetén a heterogén rendszerben a fázis határán a különböző vezetőképességű határfelületi rétegek következtében lép fel.

A határfelületi polarizáció intenzitásának megnövekedését a poláris tenzidmolekulák irányított adszorpciója okozza. Így az a korábbi feltételezésünk, hogy a tenzidmolekulák jelentős részben a töltőanyag-részecskék felületén helyezkednek el [8, 17], igazoltnak látszik.

Az elasztomer fázis elhelyezkedése, szerepe

Az elasztomer fázis elhelyezkedése a polimer kompozitokban -- újabb vizsgálataink szerint -- nemcsak az elasztomerkoncentrációtól, hanem az elasztomer-töltőanyag aránytól is erősen függ.

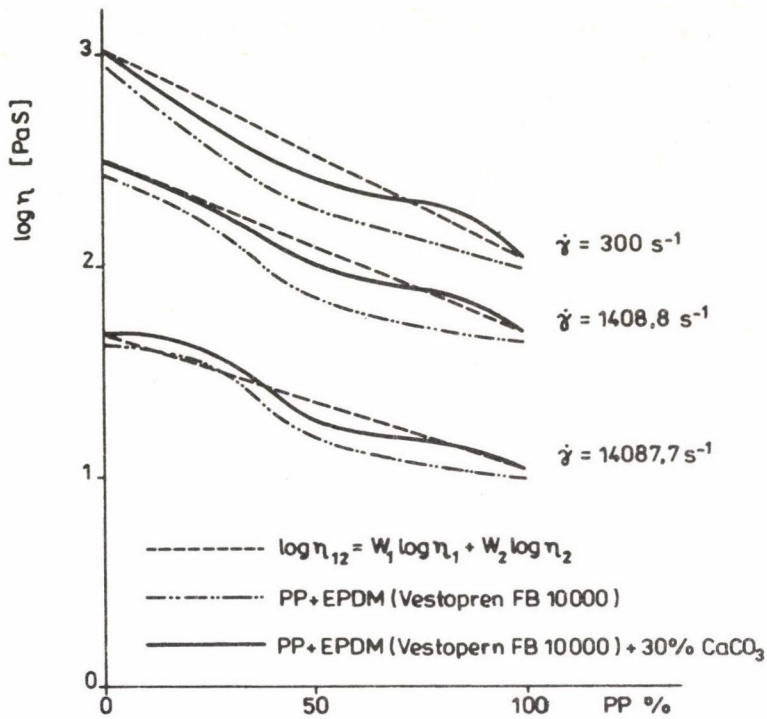
Növelve az elasztomer koncentrációt -- miközben a töltőanyag koncentrációt állandó értéken tartjuk -- az elasztomer elhelyezkedésére a következő képet kapjuk (4. ábra).



4. ábra. Az elasztomer koncentrációeloszlásának $c(d)$ változása a töltőanyag felületétől mért távolság (d) függvényében növekvő elasztomerhányad (c_1, c_2, \dots, c_6) esetén

Az elasztomerkoncentráció növelésével az elasztomerréteg vastagsága a töltőanyag-részecskék határfelületén egy c^* kritikus elasztomerkoncentrációig nő és az elasztomer komponens túlnyomó része a határfelületen helyezkedik el, koncentrációja a polimer mátrixban rendkívül kicsi.

Az elasztomerréteg vastagsága azonban csak a c^* koncentrációnak megfelelő d^* kritikus vastagsáig nőhet. Ezen koncentrációérték felett a rétegvastagság tovább nem nő, hanem az elasztomer a polimer mátrixban diszperz fázisként helyezkedik el, és egy olyan polimer rendszer alakul ki, amely a módosított határrétegű töltött rendszerek és a PP-elasztomer rendszer jellemző tulajdonságait egyesíti. Az elasztomer határréteg kialakulását és vastagságát vizsgálataink szerint számos tényező befolyásolja. Így:



5. ábra. Viskozitás (η)-összetétel görbék különböző nyírősebességek ($\dot{\gamma}$) esetén

– az adhézió erőssége a töltőanyag és elasztomer között poláris kölcsönhatás esetén,

– a PP és az elasztomer viszkozitás aránya poláris kölcsönhatás hiányában, valamint

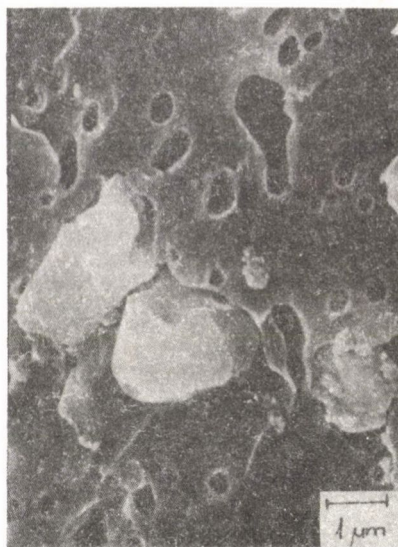
– a keverés során fellépő nyírófeszültség.

Erős poláris kölcsönhatás viszonylag vastag határréteg kialakítását teszi lehetővé (pl. CaCO_3 -etilén-vinil-acetát kopolimer). Poláris kölcsönhatás hiányában viszont, igen nagy viszkozitású elasztomerek (pl. Buna AP 447 típusú EPDM, Solpren 416 típusú SBR) alkalmazásakor a töltőanyag beágyazódása az elasztomerbe csupán statisztikus jellegű. Ugyanakkor kisebb viszkozitású elasztomerek preferáltan a töltőanyag felületén helyezkednek el (pl. Oppanol B 50 típusú poliizobutilén).

Az elrendeződést a viszkozitással szoros összefüggésben a keverés során fellépő nyírófeszültség is befolyásolja. Különböző PP típusok keverését az 5. ábrán feltüntetett egyenes írja le, amely a logaritmikus additivitás törvénynek felel meg. Minél kisebb mértékű a negatív irányú eltérés az egyenestől, annál jobb a fázisok közötti kölcsönhatás [18]. A polimer rendszer ömle-



6. ábra. Nagykomponensű rendszer törésfelülete szelektív maratás után (az üregek az elasztomer helyét jelzik). A töltőanyag : elasztomer arány 6 : 1



7. ábra. Négykomponensű rendszer maratott törésfelülete 1 : 1 töltőanyag : elasztomer arány esetén

dékében fellépő nyírás hatására az általunk vizsgált $300-14\,088\text{ s}^{-1}$ nyírósebesség-tartományban csupán a PP-elasztomer keverék és a töltőanyagot is tartalmazó rendszer reológiai viselkedése közötti különbség — vagyis a határrétegvastagság s ezzel együtt a hidrodinamikai sugár — csökken, de a keverés kezdeti fázisában kialakult szerkezet alapvetően nem változik. Ezáltal lehetőség van a határréteg kialakítására olyan elasztomerekkel is, amelyek viszkozitása nagyobb a PP-mátrixénál, de már ennek megolvadása előtt körülveszik a töltőanyag-részecskéket (pl. Vestropren FB 10 000 típusú termoplasztikus EPDM).

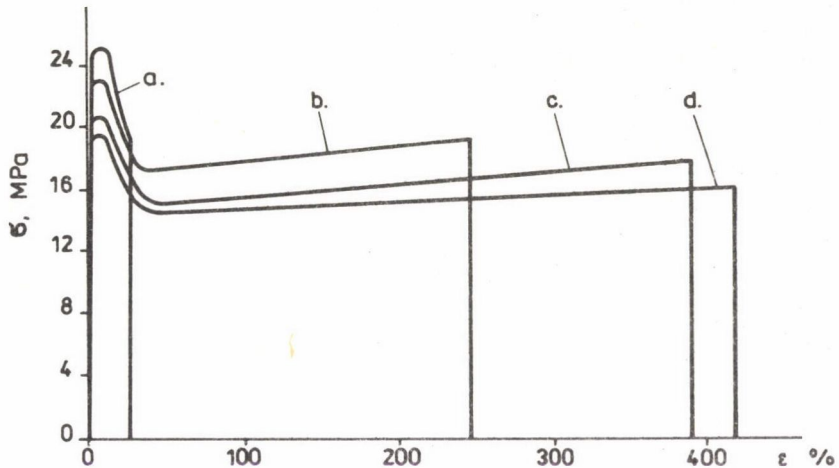
A 6. ábrán egy olyan kompozittról készített pálytázó elektronmikroszkópos felvétel látható, ahol az elasztomer koncentráció a c^* alatt van. A maratott felületen az elasztomer helye a töltőanyag-részecskék körül jól látható. Egyúttal megállapítható az is, hogy az elasztomertartalom túlnyomó része a töltőanyag-részecskék beágyazására használódott.

A c^* feletti koncentráció esetén viszont — ami a 7. ábrán látható — az elasztomertartalomtól függően az elasztomer nagyobb része a diszperz elasztomorfázisban helyezkedik el és a töltőanyag-részecskék beágyazására csak jóval kisebb hányada fordítódik.

Saját vizsgálataink, ill. szakirodalmi adatok alapján egyre bővül azon elasztomerek köre, amelyekkel a töltőanyag beágyazása megvalósítható.

Polimer kompozitok feszültség-nyúlás diagramjának változása az összetétel függvényében

Az elasztomer arány növekedésének hatása állandó töltőanyagtartalom esetén a 8. ábrán látható feszültség-nyúlás diagramon jól szemléltethető. A töl-

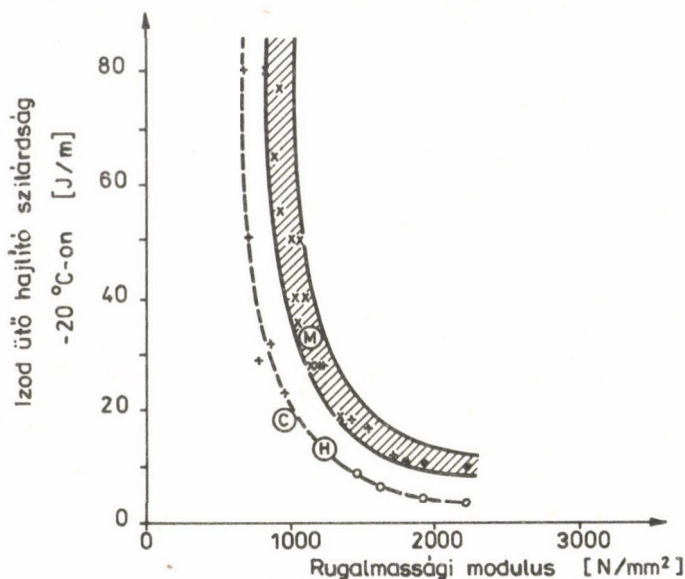


8. ábra. Különböző összetételű PP kompozitok feszültség-nyúlási görbéi (CaCO₃ tartalom 15%, elasztomer : töltőanyag arány (a) 1:6, (b) 1:3, (c) 1:1,5, (d) 1:1)

tőanyag—elasztomer aránytól függően az egészen merev rendszerektől, azaz egészen kis elasztomertartalomtól — amit az a. jelű görbe mutat — az elasztomer arány növelésével a b. és c. görbéken keresztül egészen a d. görbéig lehet eljutni, amelyet az a. görbéhez képest meglehetősen nagy szakadónyúlás jellemez. A görbék alakja a polimer kompozitok deformációs mechanizmusával hozható kapcsolatba, ami viszont érzékenyen követi azon szerkezeti változásokat, amelyeket a korábbi fejezetekben tárgyaltunk. A görbék alatti terület, azaz a szakítási munka pedig a roncsolódási mechanizmus megváltozásán keresztül a szívósság növekedését jelzi. Bár a szakítási munka finom szerkezeti megállapításokra nem alkalmas, a feszültség-nyúlás görbe alakjának és a görbe alatti terület széles határok között történő változása a polimer kompozitok változatos szerkezetére és tulajdonságainak sokirányú változtathatóságára utal.

Ütésállóság-rugalmassági modulus (szívósság-merevség) kapcsolat

A 9. ábrán különböző összetételű kompozitok ütésállóság-rugalmassági modulus, ill. egyszerűen szívósság-merevség relációja látható. Az ábrán az ár-



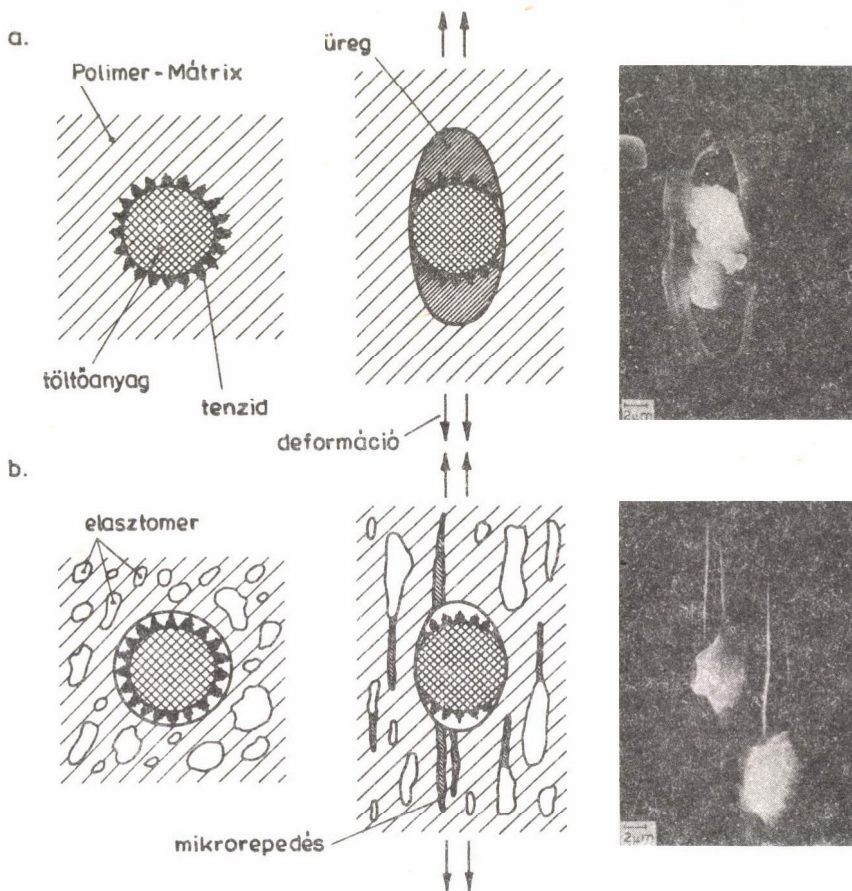
9. ábra. PP mátrixú rendszerek merevség-szívósság függvénye. (H)-PP homopolimer, (C)-PP kopolimer, PP-elasztomer keverék (+), töltött PP (o), árnyékolt terület (M): PP-töltőanyag-elasztomer-tenzid rendszer. (Ezen belül a különböző jelek eltérő típusokat jelentenek.)

nyékolt sávban elhelyezkedő különböző pontok az eddig előállított MODYLEN-típusokhoz rendelhetők és szemléletesen mutatják, hogy a polimer kompozitokkal a kiinduló mátrixhoz képest az ütésállóság és rugalmassági modulus aránya valóban széles határok között változtatható, valamint azt, hogy sikerült a merevség és szívósság egyidejű növelését is megvalósítani. Ezzel egyben a bevezetőben említett elméleti számítások jogosságát igazoltnak látjuk.

A kompozitok szerkezetének, ill. a roncsolódás mechanizmusának pontosabb megismerésével, valamint a szerkezet kívánt irányú változtatásával lehetségesnek látszik, hogy a bemutatott két határvonal közül a felső az alsótól mind távolabb kerüljön, és olyan szerkezeti anyag legyen előállítható, amelyet a szívósság és merevség még kedvezőbb aránya jellemez.

A terméktulajdonságok szabályozása a szerkezeten keresztül

A MODYLEN rendszer tulajdonságait már számos alkalmazási területen sikerült a legkedvezőbb céltulajdonságoknak megfelelő igények szerint kialakítani, azaz "tailor made" típusú rendszerré fejleszteni. Ezek közé tartoznak pl. a hideg-ütésálló termékek, lemezek, a nagymértékben orientált szálak, fóliák, pántoló szalagok, extruziós laminálásra alkalmas típusok. Ezek jellemző példajaként egy olyan vizsgálati eredményt mutatunk be, amely a fibrillált fóliaszálak kifejlesztéséhez szolgált alapul.



10. ábra. Töltött PP kompozitok roncsolódási mechanizmusa elasztomer nélkül (a) és elasztomerrel (b)

A töltőanyagsemcsék környezetében kialakuló lokális deformációs mechanizmusnak különösen fontos szerepe lehet a kompozitokból készült fóliák deformációja, pl. az orientációja során. A 10. ábrán két eset látható: az egyikben a határfelületi réteg kizárólag tenzidet, a másik esetben tenzidet és elasztomert együttesen tartalmaz.

Bár a tenzid hatására a határfelületi kölcsönhatás megnövekszik, de a deformáció során fellépő feszültségkoncentráció következtében a határfelületen elválás (debonding) következik be és a töltőanyag-részecskék körül üregek keletkeznek, amelyek a szerkezet teljes roncsolódásához vezetnek. Ezzel szemben elasztomer tartalmú rendszerekben deformáció hatására képződő mikrorepedések további növekedése azért gátolt, mert az elasztomer fázis

1. táblázat

Különböző alkalmazási területeken használatos PP típusok és az azoknak megfelelő MODYLEN típusok tulajdonságai

| Termék | Tulajdonság | Mérték- egység | PP | MODYLEN | Növekedés (%) |
|-----------------|--|-------------------|-----|---------|------------------|
| Fröccstermék | 23 °C | J/m | 98 | 214 | 118 |
| | Ütésállóság (ASTMD 256) - 18 °C | | 36 | 76 | 111 |
| Extrudált lemez | 0 ° | J | 7,5 | 12,5 | 67 |
| | Átütő erő (ASTMD 1709-62T) - 30 °C | | 2,5 | 7,3 | 192 |
| Fóliaszál | Szakítószilárdság (ISO 182) | g/den | 4,6 | 5,7 | 24 |

határfelülete úgy viselkedik, mint egy ütköző réteg, ami a mikrorepedések továbbnövekedését megállítja. Ennek következtében a PP kompozitokból készített fóliák fibrillálása kontrollált körülmények között valósítható meg, az utófibrillálás pedig visszaszorítható.

Az 1. táblázatban a MODYLEN típusokkal néhány alkalmazási területen elért tulajdonságjavulást mutatjuk be.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondunk köszönetet a Tiszai Vegyi Kombinát Polipropilén Gyárából Varga Istvánnak, dr. Szentirmay Károlynak, Páti Lászlónak, Makra Gábornénak és Mészáros Pálnak, a gyártási technológia kifejlesztésében nyújtott segítségükért, amellyel lehetővé tették, hogy eddig több tízezer tonna MODYLEN készüljön el, valamint Bukovszky Kálmánnak a kísérleti munkában nyújtott értékes, sokoldalú segítségéért.

Összefoglalás

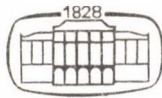
Elastomer és tenzid adalékokkal töltött polipropilén kompozitokban egyszerű termomechanikus keveréssel olyan többrétegű határréteg alakítható ki, amely az ütésállóság-merevség reláció javulását eredményezi. A töltőanyag-részecskék felületén adszorbeált tenzidréteg mutatható ki. Elastomer határréteg kialakításához szükséges feltételek vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópos és reológiai módszerekkel történt. A határréteg szerkezetének alakításán keresztül a deformáció és a roncsolódás mechanizmusa szabályozható, s ezáltal a polimer alkalmazási területe szélesíthető. Az ismertetett — MODYLEN márkanévű — kompozitok mechanikai és reológiai tulajdonságai a módosítatlan polimereket jelentősen felülmúlják.

Summary

Multicomponent composites characterized by a multilayer interphase and enhances stiffness-toughness balance can be produced by means of single step thermomechanical compounding of polypropylene, filler, elastomer and surfactant. Evidences could be found for the existence of a surfactant layer on filler particles. The conditions for developing of an elastomer interphase were measured by SEM, and rheological methods. The deformation and failure mechanism could be modified consequently the field of application of matrix polymer could be extended by means of tailoring the interfacial structure. Comparing these composite (trade mark: MODYLEN) with the pure matrix polymers definite improvement could be detected in most of their physical and rheological characteristics.

Irodalom

1. **Bikales, N. M.:** *Polymer J.* 19, 11 (1987).
2. *European Chemical News* 44 (5) 80 (1985).
3. *Modern Plastics* 5, 10 (1975).
4. **Bertalan Gy., Marosi Gy.:** Töltött és erősített hőre lágyuló rendszerek, INFORMHIM, Budapest, 1986.
5. Szabadalmak: Magyar szab. 167063 (1975), angol szab. 1470124 (1977), osztrák szab. 348281 (1978), belga szab. 821990 (1977), bolgár szab. 22083 (1976), csehszlovák szab. 166724 (1975), francia szab. 7437231 (1980), holland szab. 170424 (1982), indiai szab. 140250 (1977), iráni szab. 13171 (1975), jugoszláv szab. 37181 (1983), kanadai szab. 1065077 (1979), NSZK szab. 2453491 (1986), NDK szab. 116050 (1975), norvég szab. 142840 (1980), olasz szab. 1090788 (1979), román szab. 68795 (1978), spanyol szab. 431828 (1976), svájci szab. 611638 (1979), svéd szab. 2414 073-2 (1979), USA szab. 4116897 (1978).
6. **Matonis, V.,** *Polym. Eng. Sci.* 9 (2) 90 (1969).
7. **Tryson, L. D., Kardos, J. L.,** *SPI Reinf. Plast/Comp. Inst. Ann. Conf.* 36, 2E (1981).
8. **Bertalan Gy., Rusznák I., Huszár A., Székely G., Trézl L., Horváth V., Kalmár Z., Jancsó A.,** *Plaste u. Kautsch.* 25, 340 (1978).
9. **Gy. Marosi, Gy. Bertalan, I. Rusznák, P. Anna,** *Colloids and Surfaces* 23, 185 (1986).
10. **Kitamura, H.,** "Progress in Science Engineering Composites" (szerk.: Hayashi, Kawata K., Umekawa S.), *Japan Soc. Comp. Mater*, Tokyo 2, 1787 (1982).
11. **Comitov, P. G., Nicolova, Z. G., Simeonov, I. S., Naidenour, K. V., Siarova, A. D.,** *Eur. Polym. J.* 20, 405 (1984).
12. USA szabadalom 4436863 (1984).
13. NDK szabadalom 237315 (1986).
14. **Maurer, F. J.,** "Polymer Composites" (szerk.: Sedlacek, B.), W. de Gruyter Co., Berlin-New York, 1986.
15. **Stauhuis, J. E.,** *Polym. Compos.* 5, 202 (1984).
16. **Pukánszky B., Kolarik J., Lednický F.,** "Polymer Composites" (szerk.: Sedlacek, B.), W. de Gruyter Co., Berlin-New York, 1986.
17. **Marosi Gy., Bertalan Gy., Rusznák I., Anna P., Molnár J.,** "Polymer Composites" (szerk.: Sedlacek B.), W. de Gruyter Co., Berlin-New York, 1986.
18. **Schreiber, H. P., Olguin, A.,** *Polym. Eng. Sci.* 23, 3 (1983).



AZ AKADÉMIAI KIADÓ AJÁNLATA

- Beck, M. T.-Nagypál, I.: CHEMISTRY OF EQUILIBRIA
BIOLOGICAL ROLE OF PLANT LIPIDS 830Ft
Szerk. Biacs A. Péter, Gruiz Katalin, Kremmer Tibor 785Ft
ION-SELECTIVE ELECTRODES 5.
Proceedings of the Fifth Symposium held at Mátrafüred, Hungary,
9-13 October, 1988.
Szerk. Pungor Ernő 1100Ft
- JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS
An International Forum for Thermal Studies. Proceedings of the
ESTAC Jena, August 23-28. 1987. Vol. I-II.
Szerk. Schultze, D. 2320Ft
- Juhász, A. Z.-Opoczky, L.: MECHANICAL ACTIVATION OF MINERALS
BY GRINDING: PULVERIZING AND MORPHOLOGY
OF PARTICLES 520Ft
- Horányi György: ELEKTROKATALÍZIS
(A kémia újabb eredményei 71.) 85Ft
- Hencsei Pál: SZILATRÁNOK SZERKEZETE ÉS TULAJDONSÁGAI
Hencsei Pál-Szalay Erzsébet: BIOAKTÍV SZILÍCIUM-
VEGYÜLETEK
Szalay Tibor: OXIDBRONZOK
(A kémia újabb eredményei 69.) 67Ft
- Zimmer Károly-Heltai György-Flórián Károly-Veress Gábor: SZÍNKÉP-
FELVÉTELEK KIÉRTÉKELÉSE
(A kémia újabb eredményei 70.) 72Ft
- Kivalo, P.: STANDARDIZATION WITHIN ANALYTICAL CHEMISTRY 500Ft
- Sommer, L.: ANALITICAL ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY IN
THE VISIBLE AND ULTRAVIOLET
(Studies in Analytical Chemistry 8.) 560Ft
- Elődi Pál: BIOKÉMIA
4. teljesen átdolgozott kiadás 360Ft

A kötetek megrendelhetők az Akadémiai Kiadó Kereskedelmi osztályán, az 1519 Budapest, Postafiók 245. címen.

A megrendeléseket postán, utánvétellel (+ portó) teljesítik.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat főigazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Hazai György

Budapest, 1990. Nyomdai táskaszám: 19532

Felelős szerkesztő: Markó László

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent: 17,5 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022—9814

CONTENTS

*"Macromolecular Researches and the Industry" — Scientific Session on the General Assembly
of the Hungarian Academy of Sciences, 1988*

| | |
|---|-----|
| <i>Macskásy, H., Szabó, F.</i> : Development trends in the plastic industry | 135 |
| <i>Tüdős, F.</i> : Reactivity theories | 165 |
| <i>Cser, F., Nyitrai, K., Hardy, Gy.</i> : Mesomorphous polydiacetylenes | 176 |
| <i>Iring, R.</i> : Oxidative degradation and stabilization of polyolefines | 187 |
| <i>Tóth, A., Keszler, B., Kovács, G., Bertóti, I.</i> : Synthetic polymer membranes | 214 |
| <i>Pekker, S., Jánosy, A.</i> : Electrically conducting polymers | 232 |
| <i>Rusznák, I.</i> : National researches of natural polymers | 240 |
| <i>Zsádon, B.</i> : Research of cyclodextrin polymers | 252 |
| <i>Varsányi, I.</i> : Polymer packing means in the food industry | 264 |
| <i>Dobó, J., Czvikovszky, T.</i> : Application of high energy radiation in the polymer industry | 273 |
| <i>Bodor, G.</i> : Linear polypropylene: insight into the structure of a new polymer manufactured by large-scale industry | 280 |
| <i>Varga, I.</i> : The β -form of polypropylene and its multicomponent systems | 285 |
| <i>Pukánszky, B.</i> : Surface interactions in polymer composites | 310 |
| <i>Bertalan, Gy., Marosi, Gy., Anna, P., Rusznák, I.</i> : Modification of polyolefins' properties in order to obtain polyolefin composites of outstanding characteristics | 318 |

TARTALOMJEGYZÉK

A Magyar Tudományos Akadémia 1988. évi közgyűléséhez kapcsolódó „Makromolekuláris kutatások és az ipar” tudományos ülés

| | |
|---|-----|
| <i>Macskásy H., Szabó F.</i> : Fejlődési irányzatok a műanyagiparban | 135 |
| <i>Tüdös F.</i> : Reaktivitási elméletek | 165 |
| <i>Cser F., Nyitrai K., Hardy Gy.</i> : Mezomorf polidiacetilének | 176 |
| <i>Horkay F.</i> : Hajlékonyláncú polimer térhálók duzzadása | 203 |
| <i>Iring R.-né</i> : Poliolefinok oxidatív degradációja és stabilizálása | 187 |
| <i>Tóth A., Keszler B., Kovács G., Bertóti I.</i> : Szintetikus polimer membránok | 214 |
| <i>Pekker S., Jánossy A.</i> : Elektromosan vezető polimerek | 232 |
| <i>Rusznák I.</i> : Hazai kutatások a természetes polimerek körében | 240 |
| <i>Zsádon B.</i> : Ciklodextrin-polimerek kutatása | 252 |
| <i>Varsányi I.</i> : Polimer csomagoló eszközök az élelmiszeriparban | 264 |
| <i>Dobó J., Czvikovszky T.</i> : A nagyenergiájú sugárzás alkalmazása a műanyagiparban | 273 |
| <i>Bodor G.</i> : Lineáris polipropilén: Bepillantás egy új nagyiparilag előállított műanyag felepítésébe | 280 |
| <i>Varga J.</i> : A polipropilén β -módosulata és többalkotós rendszerei | 285 |
| <i>Pukánszky B.</i> : A határfelületi kölcsönhatások polimer kompozíciókban | 310 |
| <i>Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Rusznák I.</i> : Poliolefinok tulajdonságainak módosítása kiváló tulajdonságú poliolefin kompozitok előállítására | 318 |