

**A „Nemvizes közegű reakciófrontok tanuémányozása” című,
38079 OTKA azonosító számú pályázat
szakmai beszámolója**

Elvégeztük a klorát-szulfid reakciórendszer részletes vizsgálatát poliolos közegben a kutatási tervnek megfelelően:

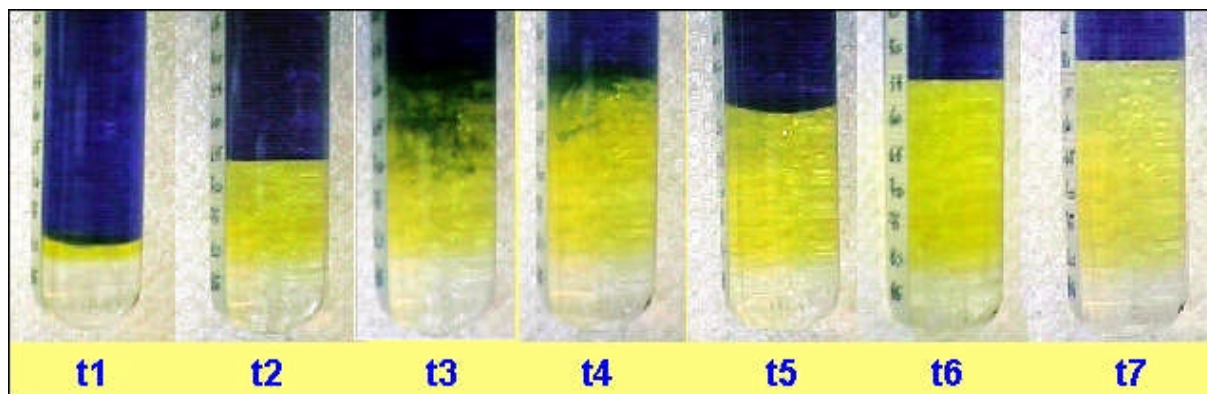
- A reaktánsokra vonatkozó oldékonysági adatok meghatározását polioloiban illetve poliolvíz elegyekben
- A reakcióközeg inert vagy mellékreakció formájában zavaró mivoltának tisztázását egyes polioloiban (homogén fázisú kinetikai előkísérletek elvégzése spektrofotometriás módszerrel, több hullámhosszon)
- Frontreakciót valósítottunk meg polioloiban az előző két pont eredményei alapján, szisztematikus tervezéssel.
- Vizsgáltuk a közeg viszkozitás hatását a front terjedési sebességére, különböző átmérőjű csövekben.

Megállapítottuk, hogy a poliolos közegben a homogén fázisú reakció sebessége lényegesen lelassul. Ennek oka nem egyértelmű, hiszen egyrészt a közeg változtatásával változnak a savbázis tulajdonságok. A savasság alapvetően más, mivel a poliolvíz „vízion-szorzata” nem azonos a víz vízion-szorzatával, következésképpen más a savasság, illetve ennek megfelelően a szulfidion protonálódása, ami lényeges szerepet játszik korábban ismert sebességmeghatározó folyamatokban. Változik a viszkozitás, tehát amennyiben diffúziókontrollált részfolyamat szerepel valamelyik kinetikai lépésben, természetesen megváltozik a diffúziókontrollált sebességi állandók nagyságrendje is.

Ennek megfelelően a konvekciómentesen megvalósított frontreakciók sebessége is nagyságrendekkel elcsökkent a tisztán vizes közegűekhez képest.

Érdekes jelenséget tapasztaltunk nagy átmérőjű csövekben alulról felfelé terjedő pH frontok esetében: a néhány mm – néhány cm / óra terjedési sebességű frontok stabil koncentrációgradienst mutatnak, mely kényszerkonvekcióval történő megzavarást követően újra stabilizálódik:

„Öngyógyító” savas frontreakció a klorát-szulfid reakciórendszerben, brómfenol-kék indikátor jelenlétében:



Az eredeti, el nem reagált, az elreagált, savas reakcióelegy.

A front alulról felfelé halad.

t1: A front indítása alulról, savfelesleggel

t2: Stabil frontterjedés (sebessége 1-2 mm/óra)

t3: A stabil front keveréssel történő megzavarása utáni áramláskép

t4: A front alakja 20 perccel a keverés után

t5: 40 perccel a keverés után

t6: „Gyógyult”, ismét stabil frontalak 60 perccel a keverést követően

t7: A stabilizálódott reakciózóna zavartalanul terjed tovább az eredeti sebességgel

A jelenség érdekessége: a „normális” térbeli jelenségek keveréssel történő megzavarás után nem állítják vissza saját maguk terjedési tulajdonságait, azaz érthető módon a diffúziós folyamatok által homogén térbeli eloszlás alakul ki. Itt mintha valami a „diffúzió ellen dolgozna”. A jelenség szisztematikusan, nagy pontossággal reprodukálható

Elvégeztük a homogén fázisú reakció kinetikájának tanulmányozását különböző összetételű poliol-víz elegyekben. Ennek segítségével próbáltuk elkülöníteni a korábban észlelt frontterjedési jelenségek reakciókinetikai, illetve áramlástani, hullámterjedési közeg hatás szempontjából mutatkozó okait.

Vizsgálatokat végeztünk a klorát-szulfid rendszerrel analógiát mutató jodát-szulfid és bromát-szulfid rendszerekben. Itt kisebb átmérőjű csövekben, a konvekció hatását lényegesen csökkentő áramlási körülmények mellett különböző poli-ol-víz arányoknál vizsgáltuk a frontterjedési sebességének reaktánskoncentráció függését, valamint a terjedési sebességek függését a gravitációs vektor irányával különböző szögeket bezáró esetekben. Gravitációs anizotrópiát figyeltünk meg alacsonyabb poli-ol tartalmú oldószerkeverégek alkalmazása során, ami azonban eltérő mértékű a tisztán vizes közegben korábban észleltekhöz képest.

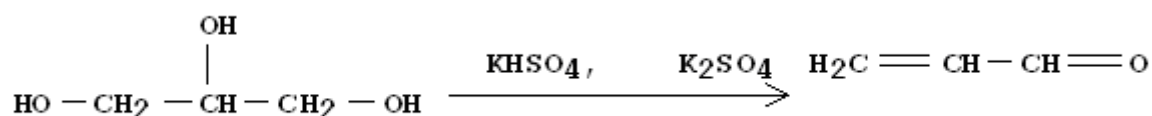
Kísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, milyen módon alkalmazhatók a poli-olok redoxi reakciórendszereknek polimer mátrixba történő bevitelére. Vizsgáltuk a trietilén-glikol-dimetakrilát – akrilamid kopolimer rendszer tulajdonságait abból a szempontból, hogy milyen mértékben képes bizonyos poli-olokat mint részleges térhálósító ágenseket befogadni. Azt tapasztaltuk, hogy 15 m/m % poli-oltartalom mellett bizonyos trietilén-glikol-dimetakrilát – akrilamid molarány mellett még mindig jó minőségű térhálós kopolimert kapunk, melyben a poli-ol megőrzi hidrophil tulajdonságát, így alkalmas lehet vizes közegű reakciórendszereknek poli-olos fázisban történő befogadására. Ezek a kísérletek felvetik annak a lehetőségét, hogy a vizes közegű reakciórendszereket – így a Belouszov – Zsobotyinszkij reakciót is – esetlegesen szilárd, jó mechanikai tulajdonságú, optikai szempontból is kedvező sajátosságokat mutató polimer mátrixban játszassuk le.

Keményítő tartalmú sztirol-maleinsavanhidrid alapú kopolimert hoztunk létre, ahol a keményítő, mint hidroxil csoportjai által hidrophób ágens további lehetőséget kínál poli-olos vagy vizes reakcióközegnek a polimer mátrixba történő implementálására. A frontális polimerizációval előállított kompozit anyag mechanikai tulajdonságai jók, vízállósága, vegyszerállósága bizonyos esetekben kielégítőnek mutatkozott a kísérletek további folytatásához.

Munkánk fő célja volt annak felderítése, hogy milyen módon alkalmazhatók a poli-olok redoxi reakciórendszereknek polimer mátrixba történő bevitelére. A trietilén-glikol-dimetakrilát - akrilamid kopolimer rendszer tulajdonságait abból a szempontból, hogy milyen mértékben képes bizonyos poli-olokat mint részleges térhálósító ágenseket befogadni, helytállóan bizonyultak. A tapasztalat, hogy 15 m/m % poli-oltartalom mellett bizonyos trietilén-glikol-dimetakrilát - akrilamid molarány mellett még mindig jó minőségű térhálós kopolimert kapunk, melyben a poli-ol megőrzi hidrophil tulajdonságát, érvényesnek bizonyult egyes

lingandumcsere reakciók – pl. kobalt-ion tartalmú termokróm rendszerek - esetében. Ennek alapján különféle, egyéb iránt redoxi reakciókban is potenciális partnerként szóba jöhető komplexeket vittünk polimer fázisba, részben a poliolon keresztül, abban előzetesen feloldva azokat, vagy pedig olvadt akril-amidban feloldva, majd lehűlés után polimerizációs reakcióban reagáltatva. Ezek közül lényeges, hogy a Belouszov - Zsabotyinszkij reakcióban résztvevő különféle fémkomplexek - feroin és hasonlók polimerbe vitele is eredményesnek bizonyult.

Azonban két lényeges momentum merült fel, mely a korábbi tervekben szereplő, a komplett Belouszov - Zsabotyinszkij reakció polimer mátrixba történő transzformálását téves koncepcióvá minősítették. Egyrészt a poliolos fázis erős savasságának biztosításának a kénsav használatával felmerült ötlete dőlt meg végérvényesen, mivel a szerves természetű mellékreakciók olyan mértéket öltenek, hogy lehetetlenné teszik ezt a megoldást. Ezen mellékreakciók közül a leglényegesebb, hogy részleges oxidáció mellett kénsavval, - de akár enyhébb körülmények között is, kálium-hidrogén-szulfáttal, vagy kálium-szulfáttal melegítve a glicerint akroleint eredményez:



Másrészt ezen reakció telítetlen terméke döntően megakadályozza, hogy a Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióban akár például a Field-Kőrös-Noyes (FKN) mechanizmus szerinti gyökös kémia megfelelően megvalósuljon. Ezt ESR vizsgálatokkal próbáltuk alátámasztani, részben sikeresen. A kutatás munkatervének megvalósítására nézve ezek az eredmények súlyos következményekkel jártak: egyrészt a korábbi elképzeléseket érvénytelenítették, másrészt, ha nem is vetjük el az ötletet, hogy a BZ reakciót térhálós polimerbe transzformáljuk, a megoldás mindenképpen jóval komplikáltabb, mint azt eredetileg gondoltuk.

Próbálkozásaink a klorát-szulfit, bromát-szulfit, jodát-szulfit reakciók glicerines közegbe transzformálását illetően azért vezethettek eredményre, mert ott egyrészt kevésbé savas közeget alkalmaztunk, másrészt a mechanizmus nem tartalmaz gyökös lépéseket, hanem alapvetően ionos.

További kísérleteket végeztünk a glicerin részleges leváltására akrilsav, poli-akrilsav, illetve akrilsavszármazékok segítségével. Az akrilsav és származékai alkalmazása egyrészt a savasság biztosításának kérdését célozta megoldani, másrészt, mint új polimerizációs út, lehetőséget kínált a hozzájuk kapcsolt redoxi partnerek polimerbe építésére. Amennyiben a glicerint sikerül teljes mértékben akrilsav származékokra cserélni, így a reakciók polimerbe viteléhez új közeget lehet alkalmazni. Az akrilsavszármazékok térhálósítására további kísérleteket végeztünk, annak érdekében, hogy az eredeti kutatási cél felé valamelyest további, de az eredetitől eltérő irányt szabhassunk. Ezen próbálkozásaink messze nem vezettek teljes sikerre, azonban az ötlet végleges elvetésére utaló tapasztalatok nem merültek fel.