

УДК 541.64:534.1

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОБРАЗЦОВ¹

© 2011 г. И. Ю. Конотоп, И. Р. Насимова, Н. Г. Рамбиди, А. Р. Хохлов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.**Физический факультет**119899 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 24.11.2009 г.

Принята в печать 13.05.2010 г.

Изучены процессы возникновения химико-механических колебаний в полимерных гелях при протекании в них реакции Белоусова–Жаботинского. Исследовано влияние размера композиционных гелей полиакриламида и силикагеля, а также гелей сополимера акриламида и акрилата натрия на режим протекания реакции и период осцилляций. Установлено, что существует предельный диаметр геля, ниже которого химические колебания степени окисления катализатора не приводят к возникновению химических волн: окислительно-восстановительные превращения происходят однородно по всему объему образца. Определено пороговое значение размера геля, ниже которого механические колебания полимерной сетки не наблюдаются. На основе сопоставления разницы фаз между механическими и химическими колебаниями для образцов различных размеров и данных о степени набухания геля в равновесных состояниях, в которых катализатор находится либо в окисленной, либо в восстановленной форме, сделан вывод о механизме объемных осцилляций полимерной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Колебательные химические реакции являются одним из проявлений пространственно-временной самоорганизации неравновесных систем. Они широко используются в качестве моделей многих биологических процессов: гликолитических колебаний [1, 2], мерцательной аритмии [3, 4], самоорганизации амёб [5], формирования структур раскраски шкур животных [6]. В ходе колебательных химических реакций скорость реакции, концентрации промежуточных соединений или катализатора осциллируют во времени. Если компоненты реакции распределены в объеме, то динамика таких химических осцилляторов во многом определяется процессами диффузии.

Одной из наиболее изученных колебательных реакций является реакция Белоусова–Жаботинского, которая представляет собой окисление органического субстрата неорганическим окислителем, катализируемое ионами переходного металла. В ходе реакции периодически изменяется электронное состояние катализатора. Колебания концентраций окисленной и восстановленной

форм катализатора сопровождаются колебаниями окраски раствора, при этом в тонком слое неперемешиваемого раствора наблюдается распространение в среде концентрационных волн. Проведение реакции в композитных системах с иммобилизованным катализатором, например, в тонких пленках силикагеля [7, 8], ионообменных смолах [9, 10] или полимерных матрицах [11], приводит к стабилизации процесса распространения волн и получению большего числа видов различных пространственно-временных структур [12].

Большой интерес вызывает создание периодических механических напряжений в полимерных матрицах при протекании в них реакции типа Белоусова–Жаботинского. Например, в работах [13, 14] было показано, что введение компонентов такой реакции в полимерный гель на основе N-изопропилакриламида или поливинилпирролидона, в котором звенья рутениевого катализатора ковалентно связаны с полимерной цепью, может вызвать периодические объемные колебания сетки в результате распространения химических волн.

Возможность иммобилизации ферроинового катализатора реакции Белоусова–Жаботинского в гель в результате абсорбции за счет электростатических взаимодействий была продемонстрирована нами в работе [15] для композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля, а также для гелей сополимеров акриламида и акрилата натрия. Установлено, что

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-01119а) и гранта Президента РФ (грант МК-1289.2009.3).

при помещении таких систем с иммобилизованным катализатором в раствор, содержащий все компоненты реакции, последняя протекает в объеме геля. Показана возможность химико-механических колебаний размера образца геля в полученных комплексах и сделано предположение о природе их возникновения.

Учитывая диффузионный характер набухания и сжатия полимерных сеток и связь коэффициента диффузии реагентов с параметрами реакционной среды, можно предположить, что режим химико-механических колебаний будет зависеть от соотношения длины химической волны и линейных размеров образца. Для более подробного изучения процесса распространения химических волн в полимерных матрицах и более точного установления механизма возникновения механических колебаний в настоящей работе проведено исследование влияния размеров образцов на режим протекания реакции и период химико-механических колебаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор ферроина получали добавлением небольшого избытка (0.150 г) *o*-фенантролина ($C_{12}H_8N_2 \cdot 7H_2O$) в раствор $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Композиционные полимерные гели на основе полиакриламида и силикагеля синтезировали свободнорадикальной полимеризацией акриламида (10 мас. %) в водной среде в присутствии Na_2SiO_3 (1 мас. %) и сшивающего агента *N,N'*-метилен-*bis*-акриламида (0.5 мол. %). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония (0.4 мас. %) и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин.

Гели сополимера акриламида и акриловой кислоты были получены сополимеризацией акриламида (10 мас. %) с акрилатом натрия (10 мол. % по отношению к акриlamиду) в присутствии *N,N'*-метилен-*bis*-акриламида (0.5 мол. %), персульфата аммония (0.4 мас. %) и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина.

Полимеризацию проводили в тонких капиллярах (диаметром 0.6, 0.7, 0.85, 0.95, 1.1, 1.4, 1.8, 2, 3, 4 мм) в течение суток при комнатной температуре. Полученные гели промывали в дистиллированной воде.

Для иммобилизации катализатора цилиндрические образцы гелей выдерживали в 0.00025 M растворе ферроина ($[Fe(o-phen)_3]SO_4$) до достижения равновесия. Конечное содержание ферроина в геле составляло 0.00012 моль/л.

Реакция Белоусова–Жаботинского

Концентрации компонентов реакции были следующими: $NaBrO_3$ 0.08 моль/л, H_2SO_4

0.6 моль/л, малоновая кислота $CH_2(COOH)_2$ 0.06 моль/л.

Методика проведения эксперимента

Полученные гели различного диаметра разрезали на диски толщиной ~1 мм. Для проведения реакции Белоусова–Жаботинского гели с иммобилизованным катализатором помещали в чашку Петри и заливали тонким слоем раствора компонентов реакции. Соотношение объема внешнего раствора к объему геля $V_{sol} : V_{gel} \sim 120$.

Химико-механические колебания в пленках наблюдали с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10 с видеокамерой.

Для описания окислительно-восстановительных колебаний катализатора, возникающих в геле в результате протекания реакции Белоусова–Жаботинского, использовали среднее значение интенсивности прошедшего света в нескольких точках образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в нашей работе [15] была показана возможность возникновения механических колебаний полимерной сетки в композитных полимерных гелях, содержащих катализатор реакции Белоусова–Жаботинского, иммобилизованный за счет электростатических взаимодействий.

Было показано, что при помещении композитного геля с иммобилизованным ферроином в раствор реагентов реакции в объеме образца появляются периодические окислительно-восстановительные колебания катализатора (ферроин $Fe(o-phen)_3^{2+}$ переходит в ферриин $Fe(o-phen)_3^{3+}$ и обратно), сопровождающиеся изменением объема геля. При сопоставлении временных зависимостей изменения интенсивности окраски геля, возникающего в результате периодических окислительно-восстановительных колебаний катализатора, и изменения длины образца было замечено, что разность фаз между механическими и химическими колебаниями равна π , т.е. окисление катализатора сопровождается сжатием геля, в то время как восстановление — набуханием.

На основе полученных данных было сделано предположение о природе механизма, вызывающего механические колебания геля. Его суть состоит в следующем: при переходе $Fe(o-phen)_3^{2+}$ к $Fe(o-phen)_3^{3+}$ в результате перезарядки катализатор образует дополнительные комплексы с отрицательно заряженными компонентами геля, что приводит к появлению дополнительных физических сшивков, обуславливающих уменьшение объема геля. Однако, как было продемонстрировано в работе [13] на основе теоретической моде-

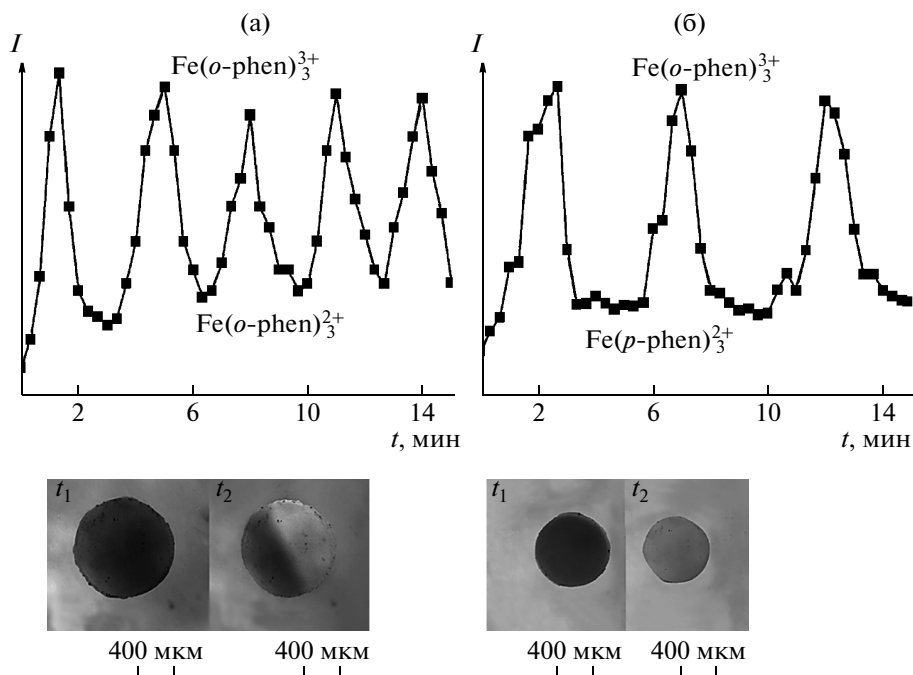


Рис. 1. Изменение интенсивности прошедшего света, возникающее в результате периодических окислительно-восстановительных превращений катализатора для геля сополимера акриламида и акрилата натрия с диаметром 1.1 (а) и 0.85 мм (б). Фотографии образцов соответствуют моментам времени $t_1 = 3$ мин, $t_2 = 4.3$ мин (а) и $t_1 = 4$ мин, $t_2 = 7.3$ мин (б).

ли распространения механических колебаний, разность фаз между химическими и механическими колебаниями в системе может зависеть от соотношения длины распространяющихся химических волн и размера геля. Если начальная длина геля лишь незначительно меньше целого числа длины химических волн, то разность фаз между химическими и механическими колебаниями стремится к π . Если же начальная длина геля немного больше целого числа длины волн, то разность фаз равна нулю. Возникающая разность фаз между механическими и химическими колебаниями может также объясняться конечной скоростью набухания геля.

В этой связи было проведено подробное исследование режимов протекания реакции Белоусова–Жаботинского и процессов химико-механических колебаний в образцах композитных гелей различного размера.

Было установлено, что в зависимости от диаметра образца реализуются два режима пространственно-временного поведения реакции Белоусова–Жаботинского (рис. 1). Для исследуемых систем при прохождении в них колебательной реакции наблюдается распространение плоской химической волны, если диаметр геля выше некоторого порогового значения (для композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля 1.0 мм, для геля на основе акриламида и акрилата натрия 1.1 мм). Окраска образцов,

диаметр которых ниже указанного порогового значения, изменяется однородно.

Изучение зависимости частоты возникающих окислительно-восстановительных колебательных превращений катализатора от размера геля

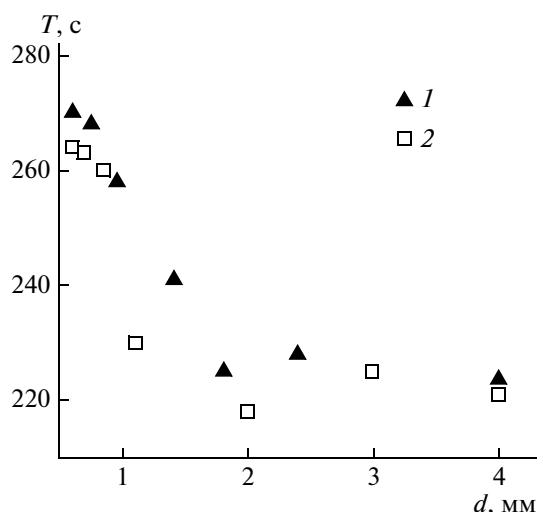


Рис. 2. Период окислительно-восстановительных колебательных превращений катализатора, возникающих при проведении реакции Белоусова–Жаботинского в гелях на основе полиакриламида и силикагеля (1) и сополимеров акриламида и акрилата натрия (2) в зависимости от диаметра геля.

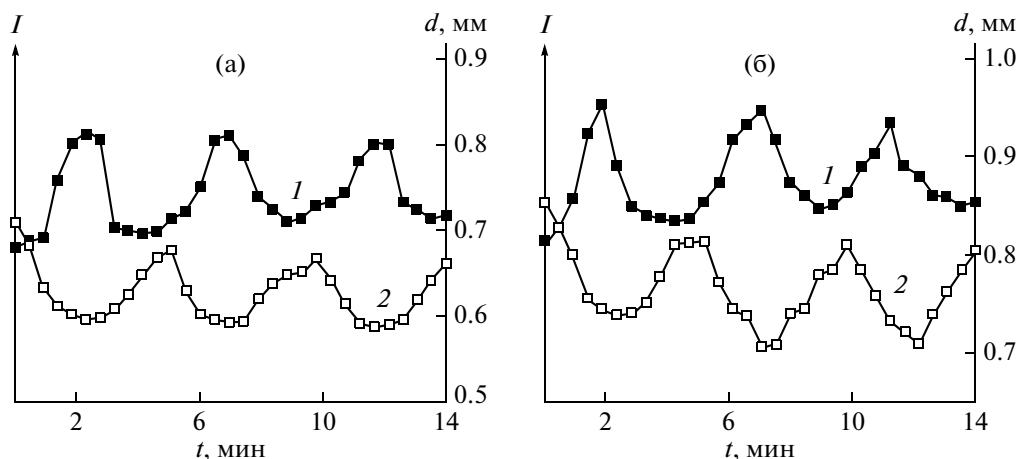


Рис. 3. Изменение во времени интенсивности прошедшего света, возникающее в результате периодических окислительно-восстановительных превращений катализатора (1), и изменение диаметра образца (2) для гелей сополимеров акриламида и акрилата натрия с диаметром 0.7 (а) и 0.85 мм (б).

показало, что уменьшение диаметра приводит к возрастанию периода осцилляций (рис. 2). Полученная закономерность связана с тем, что при уменьшении объема образца, содержащего локализованный внутри него катализатор, продукты промежуточных стадий реакции (например, активатор NBuO_2) диффундируют из геля в неактивную часть среды. При этом, согласно механизму Филда–Короша–Нойеса [16], уменьшение концентрации активатора в системе приводит к уменьшению скоростей промежуточных стадий реакции Белоусова–Жаботинского, вследствие чего возрастает период химических колебаний. Следует отметить, что для достаточно больших образцов период перестает зависеть от размера. Это также связано с тем, что скорость диффузии активатора реакции во внешний раствор, пропорциональная отношению площади поверхности геля к его объему [10], при увеличении размера геля уменьшается.

Таким образом, можно заключить, что существует предельный размер геля, ниже которого становится существенной роль диффузии реагентов из геля во внешнюю среду, в результате чего увеличивается период колебаний, и химические осцилляции не способствуют возникновению бегущей волны.

Что касается механических колебаний, то было установлено, что для образцов, диаметр которых меньше некоторого порогового значения (для композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля 0.95 мм, для гелей сополимеров акриламида и акрилата натрия 0.7 мм), при протекании в них реакции Белоусова–Жаботинского механические колебания полимерной сетки не наблюдаются. После сжатия геля, индуцированного окислением катализатора, переход катализатора в восстановленное со-

стояние не приводит к повторному набуханию геля. Этот факт представляется весьма интересным и требует дополнительного изучения.

Во всех случаях, когда осцилляции концентрации катализатора вызывают изменение объема геля, механические и химические колебания происходят в противофазе. На рис. 3 для примера показано изменение интенсивности окраски геля в результате проходящей в нем окислительно-восстановительной реакции и изменение диаметра образца для сополимеров акриламида и акрилата натрия диаметром 0.7 (рис. 3а) и 0.85 мм (рис. 3б). Таким образом, величина разности фаз не зависит от размера геля, и окисление катализатора приводит к сжатию геля, что свидетельствует в пользу сделанного нами ранее предположения о механизме химико-механических объемных осцилляций полимерной сетки.

Для окончательного вывода о природе наблюдаемых осцилляций объема геля и исключения влияния процесса распространения химической волны была определена степень набухания полимерной сетки в равновесных состояниях, в которых катализатор находится либо в окисленной, либо в восстановленной форме при одинаковой кислотности среды. С этой целью образцы гелей с иммобилизованным ферроином (диаметр образца 1.2 мм) помещали в 0.3 М раствор серной кислоты. Для перевода ферроина в окисленную форму в систему добавляли раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

На рис. 4 представлены фотографии геля на основе сополимера акриламида и акрилата натрия с различной степенью окисления катализатора. Рисунок 4а соответствует равновесному состоянию геля, в котором катализатор присутствует в форме $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$. При выдерживании образца в растворе $\text{Ce}(\text{IV})$ катализатор переходит

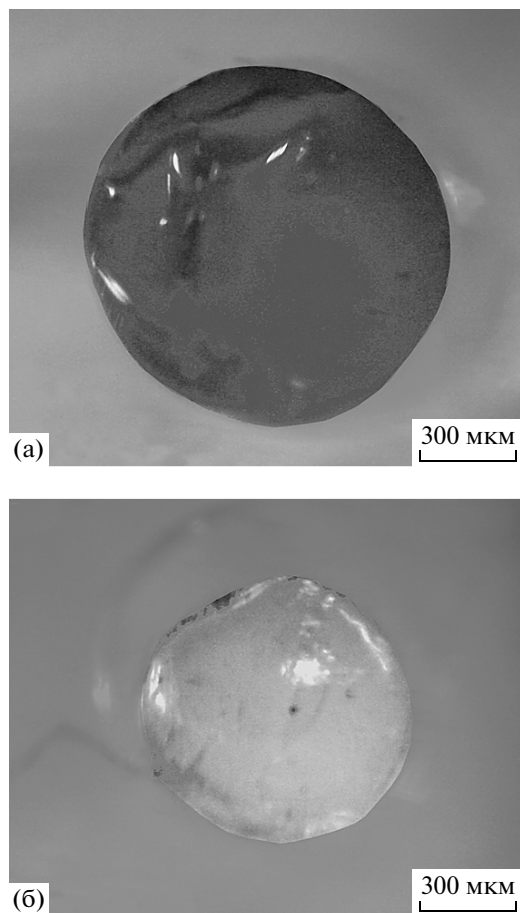


Рис. 4. Гель на основе сополимера акриламида и акрилата натрия при восстановленном (а) и окисленном (б) состоянии катализатора.

в окисленное состояние. На рис. 4б видно, что окисление катализатора приводит к сжатию образца геля на 25%.

Уменьшение степени набухания образца при переходе от $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$ к $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{3+}$ подтверждает сделанное ранее предположение о том, что наблюдаемое периодическое сжатие геля обусловлено образованием дополнительных физических сшивок между заряженными группами сетки при увеличении степени окисления катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для композиционных гелей полиакриламида и силикагеля, а также гелей на основе сополимера акриламида и акрилата натрия изучено влияние размера геля с иммобилизованным ферроином, образующим комплекс с полимерной сеткой, на режим протекания реакции Белоусова–Жаботинского. Показано, что существует предельный размер геля, ниже которого вследствие возрастания роли диффузионных процессов химическая

волна не формируется (окислительно-восстановительные колебательные превращения катализатора происходят однородно по всему объему). Установлено, что период химических колебаний увеличивается при уменьшении размера геля.

Обнаружено, что окислительно-восстановительные колебательные превращения катализатора приводят к механическим колебаниям полимерной сетки, если диаметр образца превышает некоторое пороговое значение.

Сравнением степеней набухания полимерной сетки в равновесных состояниях, в которых катализатор находится либо в окисленной, либо в восстановленной форме при одинаковой кислотности среды, подтвержден предложенный ранее механизм возникновения химико-механических колебаний, согласно которому колебания являются результатом обратимого образования дополнительных физических сшивок с отрицательно заряженными компонентами геля при переходе катализатора от $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$ к $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{3+}$ и обратно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duysens L.S., Amesz M.J.* // *Biochem. Biophys. Acta.* 1957. V. 24. P. 19.
2. *Chance B., Hess B., Betz A.* // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1964. V. 16. № 2. P. 182.
3. *Winfrey A.T., Strogatz S.H.* // *Nature.* 1984. V. 311. № 5987. P. 611.
4. *Gray R.A., Jalife J., Panfilov A.V., Baxter W.T., Cabo C., Davidenko J.M., Pertsov A.M., Winfree A.T.* // *Science.* 1995. V. 279. P. 1222.
5. *Goldbeler A., Segel L.A.* // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1977. V. 74. № 4. P. 1543.
6. *Murray J.D.* // *J. Theoret. Biol.* 1981. V. 88. P. 161.
7. *Epstein I.R., Lengyel I., Kadar S., Kagan M., Yokoyama M.* // *Physica A.* 1992. V. 188. P. 26.
8. *Aliiev R.R., Agladze K.I.* // *Physica D.* 1991. V. 50. № 1. P. 65.
9. *Maselko J., Showalter K.* // *Nature.* 1989. V. 339. № 6226. P. 609.
10. *Yoshikawa K., Aihara R., Agladze K.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. № 39. P. 7649.
11. *Munuzuri A.P., Innocenti C., Flesselles J.M., Gilli J.M., Agladze K.I., Krinsky V.I.* // *Phys. Rev. E.* 1994. V. 50. № 2. P. 667.
12. *Maselko J., Reckley J.S., Showalter K.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 7. P. 2774.
13. *Yoshida R., Kokufuta E., Yamaguchi T.* // *Chaos.* 1999. V. 9. № 2. P. 260.
14. *Nakamaru S., Maeda S., Hara Y., Hashimoto S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 4609.
15. *Конотон И.Ю., Насимова И.Р., Рамбиди Н.Г., Хохлов А.Р.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2009. Т. 51. № 10. С. 1817.
16. *Bornmann L., Busse H.G., Hess B.* // *Z. Naturforsch. C.* 1973. V. 28. P. 514.