

Polimeroldatok hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Rica Tamás

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota, *egyetemi docens*
Dr. Horváth Dezső, *egyetemi docens*

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2011

1. Bevezetés

A környezetünk által létrehozott természetbéli mintázatok (pl. légköri képződmények, lávafolyamok, tengeráramlatok) kialakulásáért az egymásra ható közegek közötti sűrűségkülönbség jelentős mértékben felelős, de a viszkozitás-, illetve felületi feszültségkülönbség is hatással van a mintázatokra. A közegmozgást befolyásoló tényezőket kémiai modellreakciók segítségével vizsgáltuk, mely során figyelmünket elsősorban a sűrűségváltozás hatására, illetve az azt kiváltó reakciókörülményekre irányítjuk, valamint kitérünk a reakció során fellépő viszkozitásváltozás alakzatmódosító hatására is.

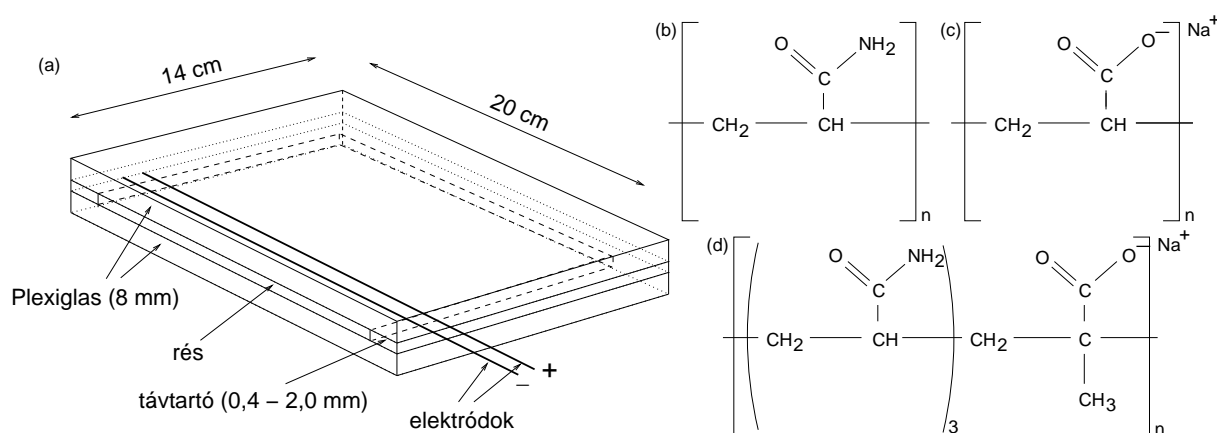
A közegmozgás laboratóriumi körülmények között történő tanulmányozása a XIX. századig nyúlik vissza, ahol a vizsgálódásokat nemelegyedő folyadékok közötti határfelületek torzulásának leírásával kezdték. Majd az egyre bonyolultabb rendszerek tanulmányozása felé haladtak, melyekhez elméleti számítások társultak. Az egymással nemelegyedő folyadékok határfelületét reaktív kémiai rendszerekre cserélve más tulajdonságokkal bíró határfelületet kaptak. A múlt század végén a számítástechnika robbanásszerű fejlődésével a felállított elméleti modellek száma is rohamosan nőtt, megkövetelve a leírt modellek kísérleti alátámasztását, melybe kutatócsoportunk is bekapcsolódott.

A határfelületek viselkedésének vizsgálata során autokatalitikus reakciókban kémiai frontot hoztunk létre, mely a reaktáns és a termékoldatot egymástól elválasztja. Kísérleteinket a klorit és a tetratonát közötti autokatalitikus reakción végeztük, keskeny reakcióedényben, ún. Hele-Shaw edényben, ami alkalmas a határfelületek kétdimenziós megjelenítésére. A reaktáns és a termékoldat sűrűsége a legtöbb esetben különbözik egymástól a reakció során fellépő kémiai összetételváltozás és a reakció során felszabaduló hő okozta termikus oldatkontrakció révén fellépő oldatsűrűségváltozás miatt. Összetett konvekcióról akkor beszélünk, ha a kétféle sűrűségváltozás ellentétes előjelű és a termikus eredetű oldatsűrűségváltozás nagysága meghaladja a kémiai összetételváltozás következtében fellépő sűrűségváltozás nagyságát. A reakciófront környezetében a hőmérsékletváltozás mellett a reaktáns és a termék részecskék diffúzióállandója, illetőleg azok egymáshoz képesti viszonya is lokális sűrűségváltozást eredményezhet a front két oldala között, mely az oldatbéli közegmozgás egy újabb meghatározója lehet. A lejátszódó frontreakció következtében a reaktáns- és a termékoldat között viszkozitáskülönbség alakulhat ki, amennyiben a reakciórendszer megfelelő polimermolekulákat tartalmaz.

Munkám során az állandó oldatviszkozitás reakciófrontra gyakorolt hatásának kísérleti leírása után a reakció során megváltozó oldatviszkozitás hatását tanulmányoztam, majd a reakciórendszerben jelenlévő részecskék diffúziójának mintázatra gyakorolt hatását vizsgáltam.

2. Kísérleti rész

A klorit-tetracionát közötti reakció által létrehozott front 1.(a) ábrán látható Hele-Shaw edényben történő vizsgálata során az állandó oldatviszkózitás tanulmányozásához a reakcióban inertnek számító poliakrilamidot (1.(b) ábra) adtunk a rendszerhez. A lejátszódó reakciót kísérő pH-változás hatására a szóbanforgó polimeroldat viszkozitása csak elhanyagolható mértékben módosul. A hozzáadott polimer hatására a reaktáns- és a termékoldat izoterm sűrűsége ugyan megváltozik, de a sűrűségkülönbség nem. Amennyiben poliakrilamid helyett az 1.(d) ábrán bemutatott polielektrolitot alkalmazzuk a reaktánsoldat kezdeti viszkozitásának beállítására, az oldatviszkózitás jelentős csökkenését tapasztaljuk a lejátszódó reakció során. Az 1.(c) ábrán feltüntetett, több karboxilátcsoportot tartalmazó nátrium-poliakrilátot adva a reaktánsoldathoz, elérhető olyan állapot, mely során a reakciórendszer viszkozitása csak kismértékben változik, míg a közel immobilis polimer karboxilátcsoportjai, az eredetileg nagy diffúzióállandó értékkel rendelkező, a reakcióban autokatalizátorként szereplő hidrogénion reverzibilis megkötésén keresztül annak immobilizálására adnak lehetőséget.



1. ábra. A Hele-Shaw reakcióedény sematikus rajza (a). A poliakrilamid (b), a nátrium-poliakrilát (c) és a polielektrolit molekula (d) szerkezeti képlete.

3. Kiértékelési módszerek

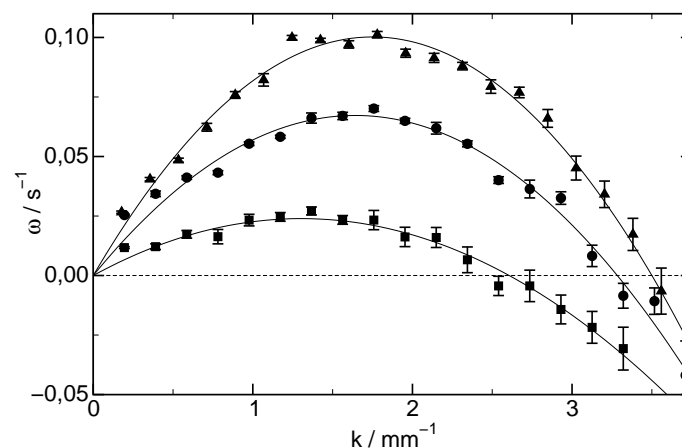
A reakció-diffúziófront sebességét vékony csövekben haladó frontok időszerinti helyváltozásából határoztam meg, melyhez a kísérletekről digitális fényképeket készítettem és képfeldolgozó rendszer segítségével a reakció során bekövetkező színváltozás alapján definiáltam a front helyzetét. Ugyanezen módszerrel követtem a Hele-Shaw edényben haladó reakciófrontok viselkedését, ahol azonos időközönként meghatároztam a front helyét és alakját, majd Fourier-transzformációval szabályos hullámokra bontottam a frontalakzatokat. Az azonos hul-

lámhosszúsággal rendelkező komponensek amplitúdója időbeli változásának logaritmusára illesztett egyenes meredekségét, melyet növekedési együtthatóknak nevezünk, a hozzájuk tartozó hullámszámok függvényében ábrázolva diszperziós görbét kapunk, melyet munkám során a kezdeti síkfronton kialakuló mintázat mennyiségi leírására használok. A mintázat hosszútávú viselkedése során, ha a front időben állandó szerkezetet vesz fel, meghatároztuk a frontamplitúdó mértékét, melyet a frontnak az átlagos frontpozíciótól való szórásaként definiáltunk. Azon frontok esetén, melyek nem rendelkeznek időben állandó alakzattal, az frontamplitúdó értékét a front haladási irányában a reakciófront legelőrehaladottabb és leglemaradottabb része közti távolsággal adtuk meg. Továbbá mennyiségi jellemzőként bevezettük a hullámok átlagos számának meghatározását. A szabályos frontalakzatokat autokorrelációs függvényekkel jellemeztük, melyek a mintázat periodicitásáról adnak mennyiségi leírást.

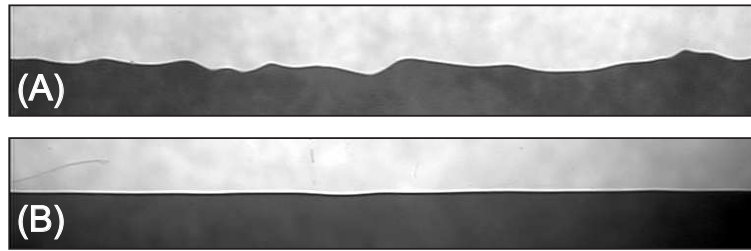
4. Új tudományos eredmények

- I. *Az oldatviszkozitás növekedésével csökken a frontinstabilitás mértéke, valamint nő a mintázatképződés kezdeti szakaszára jellemző frontalak hullámhossza.* [1]

Térben lefelé irányban haladó reakciófrontok instabilitása csökken az oldatviszkozitás növelésének hatására. A front csökkenő instabilitása a képződő mintázat amplitúdóját jelentősen, míg a jellemző hullámszám értékét csak kismértékben csökkenti, melyet a mennyiségi jellemzéshez használt, és a 2. ábrán feltüntetett diszperziós görbék alapján határoztunk meg. A mintázatképződés kezdeti szakaszára jellemző diszperziós görbék maximuma jelentősen csökken az oldatviszkozitás növekedésével, szemben a maximumokhoz tartozó hullámszámértékek kismértékű változásával.



2. ábra. Különböző oldatviszkozitású rendszerekhez tartozó diszperziós görbék, ahol $\eta = 0,932$ cP (\blacktriangle), $\eta = 1,48$ cP (\bullet), és $\eta = 3,56$ cP (\blacksquare). A folytonos vonalak illesztett parabolák, melyek maximuma meghatározza a leggyorsabban növekvő módot.



3. ábra. Polielektrolit- (A) és poliakrilamid-oldatban (B) haladó reakciófrontokról készült fényképek. A sötét terület a reaktáns- míg a világos a termékoldatot jelöli.

II. *A reakciófront hosszútávú viselkedése során a növekvő oldatviszkozitás hatása a cellák folytonos egyesülése miatt csak kismértékű. [1]*

A mintázatképződés kezdeti szakaszát követő nemlineáris tartományban a növekvő oldatviszkozitás frontviselkedésre gyakorolt hatása kisebb mértékű, mint a kezdeti szakaszban, ahol a síkfront sűrű cellákra tagolódását figyelhetjük meg. A reakció előrehaladtával a létrejött cellák közötti kölcsönhatás révén fellépő cellaegyesülés a hullámok átlagos számának időbeli csökkenését eredményezi. Ez a csökkenés mind kisebb ($\eta = 1,48$ cP), mind nagyobb viszkozitású ($\eta = 3,56$ cP) rendszerek esetén hasonló mértékű. A frontamplitúdók is hasonlóak, bár a nagyobb viszkozitású oldatban az amplitúdók állandósulásához szükséges idő közel egy nagyságrendnyit növekszik.

III. *A polielektrolitot tartalmazó, pH-változással járó frontreakciók lejátszódása során fellépő oldatviszkozitás-csökkenés nagymértékben destabilizálja a stabil sík reakciófrontot. [2]*

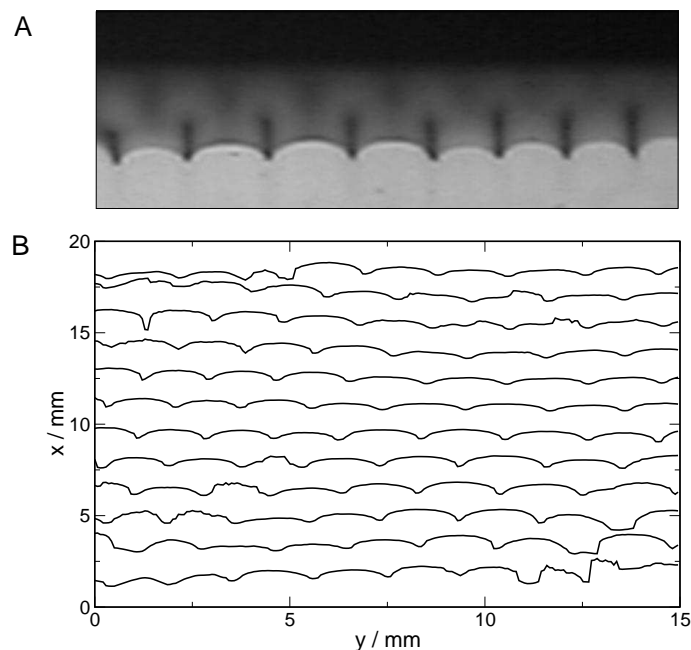
A reaktánsoldathoz adott bázikus polielektrolit az oldatviszkozitás megnövelése mellett, reverzibilis módon képes a reakcióban keletkező autokatalizátor megkötésére. A diffúzív mintázatképződéshez szükségesnél kisebb mennyiségben alkalmazva a polimert, lefelé haladó frontok esetén a 3.(A) ábrán látható mintázatképződést tapasztaljuk. A fellépő frontinstabilitás oka a reakció során történő nagyságrendnyi oldatviszkozitás-csökkenés, mely részben a protonálódó polimer ionos tulajdonságai megváltozásának következtében fellépő konformációváltozásra vezethető vissza. Hasonló viszkozitásértéket állítva be a reakció szempontjából inertnek mondható poliakrilamid-oldattal, mely nem képes a hidrogénion megkötésére, a mintázatképződés elmarad a 3.(B) ábrán látható módon, akárcsak a viszkozitás korábbiakhoz fogható megváltozása is.

IV. *Az autokatalizátort reverzibilisen megkötő polielektrolit alkalmazása során kimutattuk, hogy a vízszintes irányban haladó frontok sebességének csökkenése és a diffúzióbéli különbségek hatására cellás frontszerkezet jön létre, mely jelentősen alacsonyabb polielektrolit koncentrációnál jelenik meg, mint a diffúzív instabilitás. [3]*

Vízszintes, 0,8 mm résvastagságú reakcióedényben nátrium-poliakrilát oldatban lejátszatva a reakciót, a diffúzív instabilitás létrejötténél kisebb autokatalizátor-megkötés esetén a front torzulását figyeltük meg, ahol a kialakult hullámszerkezet hossz- és időskálája jelentősen eltér a diffúzív mintázatától. A diffúzív és ezen újszerű mintázatképződéshez szükséges polimerkoncentrációnak létezik egy olyan köztes tartománya, ahol egyik mintázat sem alakul ki és a front a reakció során mindvégig megőrzi sík alakját, mely igazolja, hogy a kisebb hullámhosszal rendelkező mintázat létrejötte nem diffúzív instabilitásra vezethető vissza, hanem konvektív eredetű, mely az oldatréteg-vastagság megnövelésének hatására alakul ki. A fellépő konvekció a lecsökkent frontsebesség és a front közelében, a diffúzióbéli különbségek hatására létrejövő nemmonoton sűrűségváltozás miatt jelentkezik.

V. *A polielektrolit-tartalmú, 2 mm vastagságú oldatokban vízszintesen haladó frontok alternáló cellás szerkezetét mutattuk ki. [4]*

Vízszintes, 2 mm magasságú reakcióedényben bázikus polielektrolit jelenlétében lejátszatva a reakciót, a mintázat felépítésében jelentős változásokat tapasztalunk, mely a hullámhossz másfélszeresére való növekedésén túl, legfőképp a mintázat szerkezetbeli megváltozását érinti: nem jelentkezik állandó cellás szerkezet, mint a korábbi esetekben, hanem a fronthullámzat egyenlő időközönként, a haladási irányára merőlegesen, vízszintes irányban fél fáziseltolódást szenved a 4. ábrán látható módon, mely jelenség végigkíséri a frontnak a reakcióedényen való teljes végigvonulását.



4. ábra. A 25,0 mM nátrium-poliakrilátot tartalmazó, 2 mm magas, vízszintes irányú oldatrétegben haladó reakciófront fényképe (A) és a hozzá tartozó frontprofilok (B) ábrázolása $\Delta t = 60$ s-onként. A sötét terület a reaktáns- míg a világos a termékoldatot jelöli.

5. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth: "Density fingering in acidity fronts: Effects of viscosity", *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 422 (2005). (IF = 2,438)
2. T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth: "Viscosity-change-induced density fingering in polyelectrolytes", *J. Phys. Chem. B*, **112**, 14593 (2008). (IF = 4,189)
3. T. Rica, É. Pópty Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: "Double-diffusive cellular fingering in the horizontally propagating fronts of the chlorite-tetrathionate reaction", *Physica D*, **239**, 831 (2010). (IF = 1,568)
4. T. Rica, O. Miholics, D. Horváth, Á. Tóth: "Oscillatory and stationary convective patterns in reaction fronts" kézirat készülõben

6 Elõadások és poszterek az értekezés témakörében

1. T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth: Spatiotemporal pattern formation in the chlorite-tetrathionate reaction, International Congress of Young Chemists 2007, Jurata, Poland, 2007. (poszter)

2. Rica T., Horváth D., Tóth Á.: Savkatalizált frontok vizsgálata ionos polimeroldatokban, XXX. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2007. (előadás)
3. Rica T., Horváth D., Tóth Á.: Viskozitásváltozás indukált mintázatképződés polielektrolitokban, XXXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2008. (előadás)
4. T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth: Density fingering of autocatalytic reactions in polyelectrolytes, Second European Science Foundation, Conference on Functional Dynamics, Rothenburg ob der Tauber, Germany, 2008. (poszter)
5. T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth: Self-organisation of reactive interfaces in an acid-catalysed autocatalytic reaction, Self-Assembly and Self-Organisation at Surfaces and Interfaces, Cambridge, England, 2008. (poszter)
6. Rica T.: Polimeroldatok hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Gyöngyöstarján, 2009. (előadás)

7 Egyéb közlemények

1. Á. Veres, T. Rica, L. Janovák, N. Buzás, V. Zöllmer, T. Seemann, A. Richardt and I. Dékány: "Silver and gold modified plasmonic TiO₂ hybrid films for photocatalytic decomposition of ethanol under visible light", Catal. Today, Submitted: 2011. March 14.
2. "Plasmonic properties of gold and silver-gold alloys modified TiO₂ and their photocatalytic efficiency", kézirat készülőben

8 Egyéb posztterek

1. T. Rica, Á. Veres, I. Dékány: Photodegradation of organic pollutants on gold functionalized TiO₂ surfaces using visible light, 11th International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Szeged, 2010.
2. Á. Veres, T. Rica, L. Janovák, D. Sebők, I. Dékány: Effect of silver-modifying on TiO₂ for photocatalytic degradation of thiodiglycol on photocatalyst/polymer composite films, 11th International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Szeged, 2010.