

## ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541(127+64):547.39

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОТЕРИ СТАЦИОНАРНОСТИ АВТОВОЛН В РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО ПО АНАЛОГИИ С ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

А. О. ТОНОЯН\*, С. Ю. КОТИКЯН, А. А. МИНАСЯН,  
М. А. СИРАКАНЯН и С. П. ДАВТЯН

Национальный политехнический университет Армении  
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105  
E-mail: atonoyan@mail.ru

Поступило 31 VIII 2017

В работе представлены закономерности потери стабильности автоколебательных волн во фронтальном режиме на примере полимеризации акриламида и по модели Белоусова-Жаботинского на примере колебательных химических реакций окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II). Показано, что если в первом случае потеря линейности происходит в результате теплопотерь из зоны реакции в окружающую среду, то во втором случае потеря стабильности обусловлена изменениями исходных концентраций реагентов.

Рис. 20, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Развитие науки в сфере высоких технологий выдвинуло на первый план обобщенные исследования по междисциплинарным направлениям и, в первую очередь, в сфере сотрудничества биологов, химиков, биофизиков, физико-химиков, математиков и врачей. Отметим, что в последние годы особенно активировались работы по пространственно-временному распространению автоволн не только в химических системах — фронтальная полимеризация (ФП), процесс, протекающий в условиях распространения тепловой волны полимеризации, СВС процесс (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), но и в аналогах самораспространяющихся природных явлений. В биологии имеются в виду, например, процессы распространения нервного им-

пульса, расщепление аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в человеческом организме, свертывание крови, диффузионно-кинетическая модель роста раковых клеток и их распространение и многое другое. Одними из основополагающих направлений явились исследования в области аналогий между химическими и биологическими процессами, протекающими в автоволновом режиме [1]. При этом часто в основу брались модели фронтальной полимеризации, переходящей из линейного стационарного состояния в нелинейное с появлением затухания волны или различных нелинейных явлений типа спиновых режимов. Проведенное серьезное и многогранное исследование экспериментальных и теоретических моделей потери устойчивости автоволн фронтальной полимеризации (ФП) [3,4] дало возможность более глубокого анализа возможностей приложения этих моделей к биологическим процессам с учетом необходимости замены теплового фактора (в случае фронтальной полимеризации) на концентрационный, т.е. диффузионный, для биологических процессов. Речь идет не об упрощенном автоматическом использовании исследованных моделей ФП, а об обобщенном методологическом подходе с познанием закономерностей самоорганизующихся природных явлений с аналогичным алгоритмом.

Исследования моделей ФП представлены в работе [2].

Фронтальная полимеризация представляет собой типичный пример самораспространяющегося автоволнового процесса. В однородной среде и в адиабатических условиях тепловая волна фронта движется с постоянной скоростью и его форма не изменяется. Многие закономерности протекания этого нестандартного и нетрадиционного метода полимеризации и интересные аналогии с биологическими реакциями, протекающими в человеческом организме, до последнего времени оставались за кадром. Недавно нами была опубликована статья по аналогиям химических и биологических процессов, протекающих в автоволновом режиме [1]. Здесь приведем небольшую часть исследований в качестве показательной для обоснования наших последующих выводов.

Как уже сказано выше, ФП – автоволновой процесс, распространяющийся во времени и в пространстве (по направлению от места подачи тепла и до конца реактора).

На примере полимеризации акриламида рассмотрим форму распространения волны фронта по температурным кривым в стационарных условиях и нарушение формы фронта по фотографиям образцов в стационарном (рис. 1) и нестационарном режимах (рис. 2).

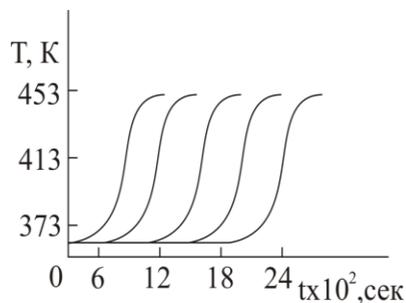


Рис. 1. Температурные профили распространения фронта полимеризации в стационарном режиме.

Температурные профили распространения фронта полимеризации измерялись традиционным методом исследования ФП по термопарам [2], вставленным в трубчатый реактор. Как видно из кривых рис. 1, в ходе фронтальной полимеризации форма температурных профилей не меняется, что свидетельствует о стационарном протекании процесса фронтальной полимеризации, и характер фронта соответствует плоскому распространению тепловой волны. Очевидно, что в стационарном режиме фронтальной полимеризации как по времени, так и по пространству не меняются не только температурные профили, но и скорость распространения стационарного фронта. Отметим также, что установление стационарного состояния в ходе фронтальной полимеризации, как правило, обусловлено отсутствием теплопотерь. При этом наблюдаемая картина иная, если в ходе фронтальной полимеризации происходит потеря тепла из зоны реакции в окружающую среду. В этом случае, как правило, наблюдаются одномерная и двухмерная потери устойчивости тепловых автоволн с появлением разнообразных колебательных (рис. 2) и спиновых [1] режимов.

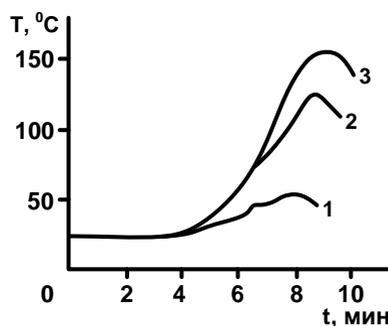


Рис. 2. Температурные профили распространения фронта полимеризации в нестационарном режиме.

Потеря устойчивости фронтальных режимов и их вырождение определяется теплопотерями из зоны реакции в окружающую реактор

среду, приводящими к неоднородному распределению температуры по направлению радиуса образца (рис. 2). Подобное распределение температуры, очевидно, должно влиять и на геометрическую форму фронта полимеризации.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика экспериментов по полимеризации во фронте подробно описана в [2].

Исследование кинетики процесса по Белоусову-Жаботинскому [5] проводилось спектрофотокolorиметрическим методом путем определения оптической плотности раствора. В качестве исходных реагентов брались малоновая кислота ( $C_3H_4O_4$ ), бромат калия ( $KBrO_3$ ), сульфат марганца ( $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ) и серная кислота ( $H_2SO_4$ ). В каждой серии опытов изменялась начальная концентрация одного из вышеперечисленных реагентов, в то время как концентрации остальных реагентов сохранялись постоянными. Диапазон изменения значений концентраций вышеперечисленных реагентов приводится в таблице.

Приготовленные образцы растворов помещались в кювету. Колебательный процесс наблюдался на фотоколориметре "КФК-2" посредством измерения оптической плотности раствора.

По полученным экспериментальным данным построены кривые зависимости величины оптической плотности раствора от времени (рис. 3-14). В таблице приведены начальные концентрации реагирующих веществ для каждой серии опытов.

*Таблица*

**Начальные концентрации реагирующих веществ для каждой серии опытов**

Номер серии	Реагенты, моль/л			
	$KBrO_3$	$C_3H_4O_4$	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	$H_2SO_4$
I	0.2	0.2	0.05	1.5
	0.3			
	0.4			
	0.5			
II	0.3	0.05	0.05	1.5
		0.1		
		0.2		
		0.3		
		0.4		
III	0.3	0.2	0.03	1.5
			0.04	
			0.05	
			0.06	
			0.07	

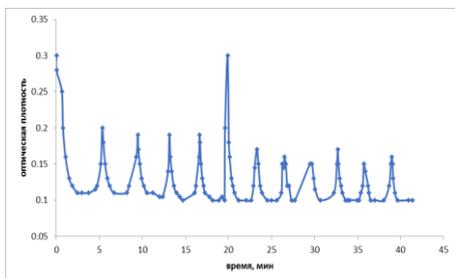


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – **0.2**;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

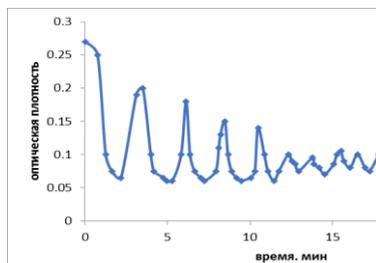


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – **0.3**;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

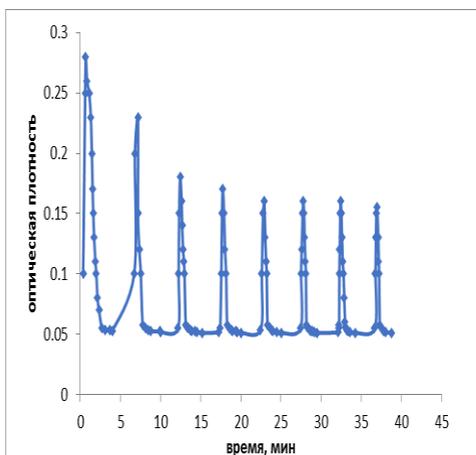


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, (*моль/л*):  $\text{KBrO}_3$  – **0.4**;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

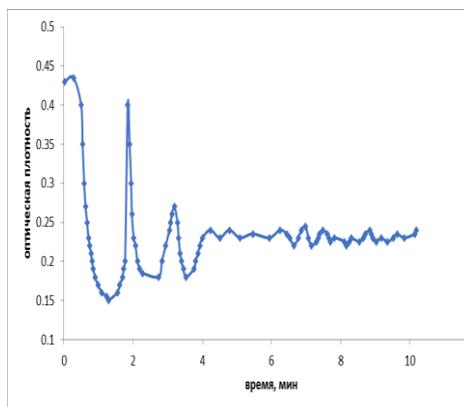


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, (*моль/л*):  $\text{KBrO}_3$  – **0.5**;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

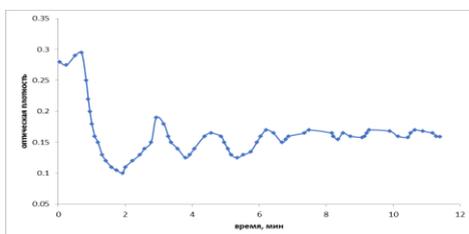


Рис. 7. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – **0.05**;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

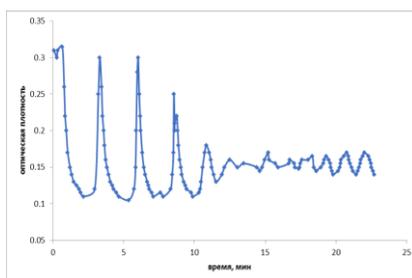


Рис. 8. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – **0.1**;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

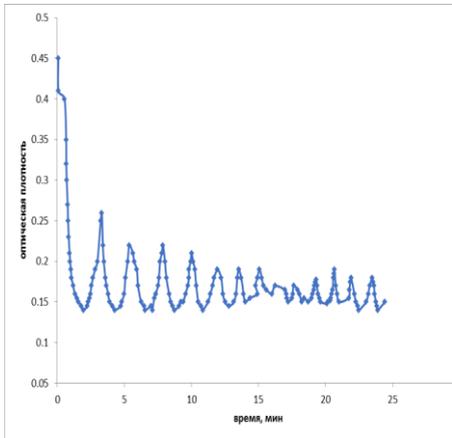


Рис. 9. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  –;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

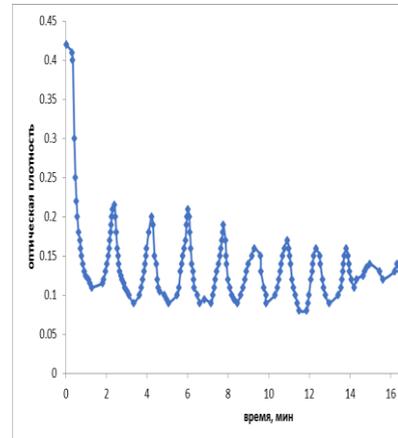


Рис. 10. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.4;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.05;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

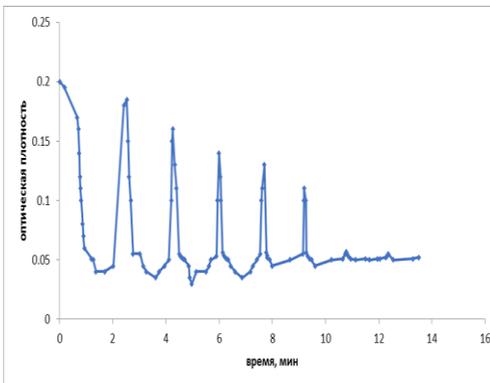


Рис. 11. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.03;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

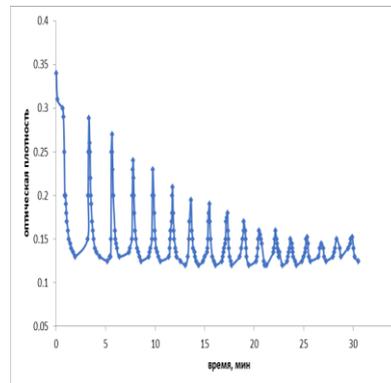


Рис. 12. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.04 *моль/л*;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

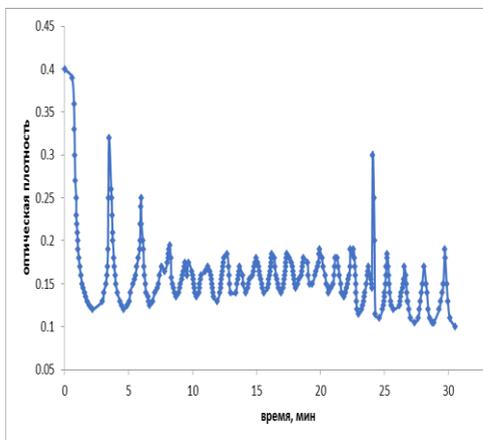


Рис. 13. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.06;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

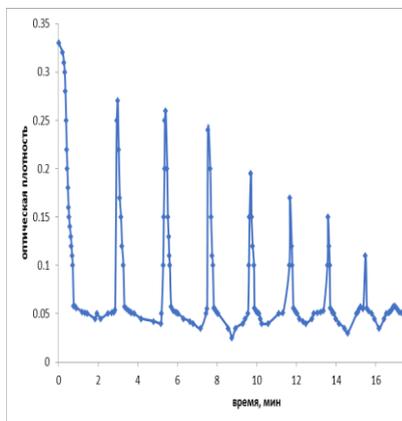


Рис. 14. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*:  $\text{KBrO}_3$  – 0.3;  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  – 0.2;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.07;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5.

На основании полученных экспериментальных кривых построены зависимости важнейших кинетических параметров – амплитуды и периода колебаний оптической плотности раствора, от времени. Важно отметить, что перечисленные параметры определены для каждой серии опытов в стадии выхода из нестационарного состояния (стадия с изменяющейся амплитудой) в стационарное, где амплитуда колебаний не изменяется во времени. Ниже приводятся графики зависимости величин амплитуд колебаний оптической плотности от времени.

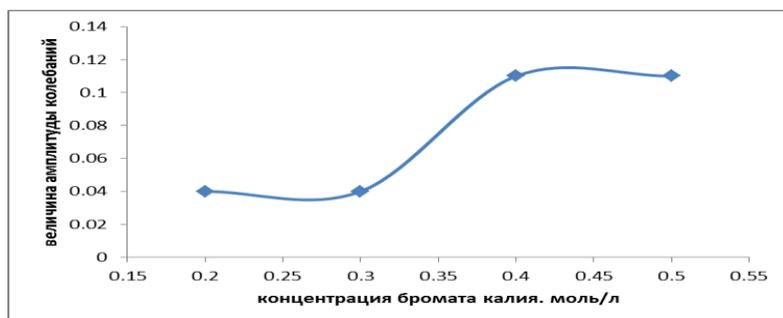


Рис. 15. Зависимость величины амплитуды колебаний оптической плотности раствора от концентрации бромата калия.



Рис. 16. Зависимость величины амплитуды колебаний оптической плотности раствора от концентрации малоновой кислоты.

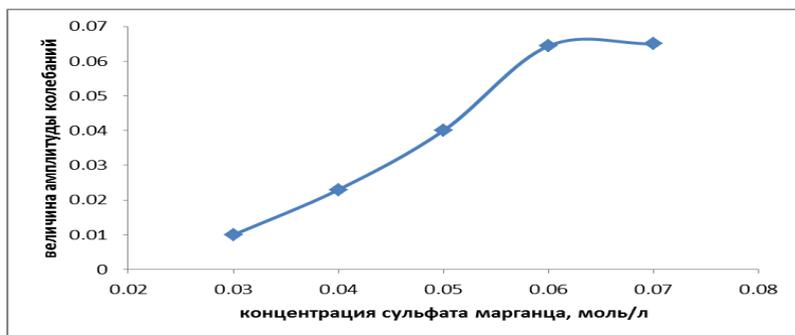


Рис. 17. Зависимость величины амплитуды колебаний оптической плотности раствора от концентрации сульфата марганца.

Как видно из приведенных зависимостей, для всех серий опытов с увеличением начальной концентрации изменяющихся реагентов амплитуда возрастает.

Ниже приведены данные по изменению величины периода колебаний оптической плотности раствора от времени в зависимости от начальных концентраций реагентов.

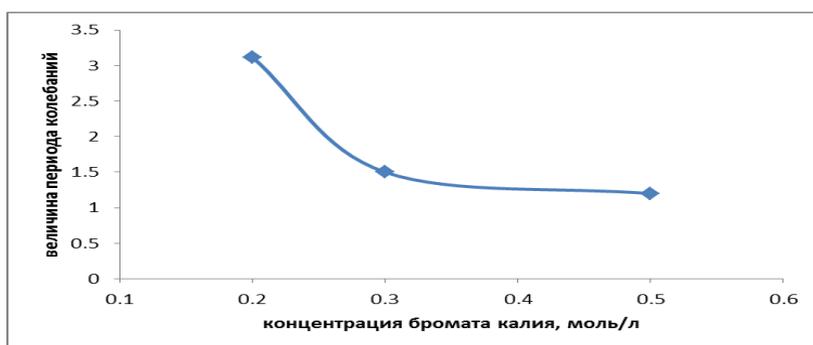


Рис. 18. Зависимость величины периода колебаний оптической плотности раствора от концентрации бромата калия.



Рис. 19. Зависимость величины периода колебаний оптической плотности раствора от концентрации малоновой кислоты.

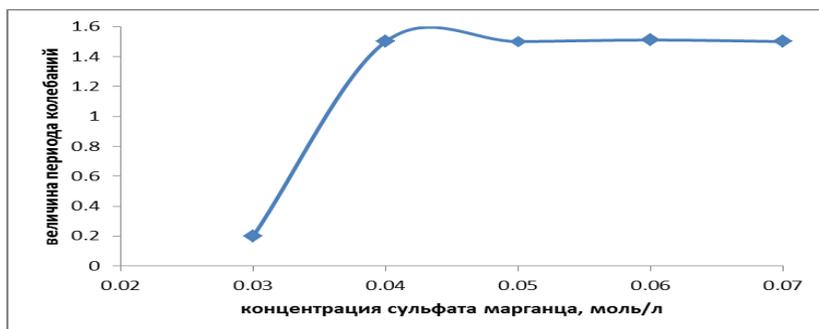


Рис. 20. Зависимость величины периода колебаний оптической плотности раствора от концентрации сульфата марганца.

Как видно из приведенных зависимостей (рис. 18-20), при возрастании начальных концентраций бромата калия и малоновой кислоты величина периода колебаний оптической плотности от времени возрастает, в то время как при возрастании концентрации сульфата марганца она убывает. Таким образом, в зависимости от регулирования концентраций исходных веществ наблюдается переход от стационарного состояния в нестационарное и наоборот. Если при фронтальной полимеризации в случае теплопотерь имеет место переход от стационарного (плоского) фронта в нестационарное с уменьшением скорости распространения и амплитуды волны полимеризации вплоть до его полного затухания, то в случае реакции по модели Белоусова-Жаботинского на примере реакций окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II) происходит выход автоколебаний из стационарного в нестационарное при варьировании концентраций исходных реагентов.

В заключение отметим следующее. На основании анализа исследований, представленных в монографии [2], проведенных для процессов протекающих в режиме автоволнового распространения тепла реакций методом фронтальной полимеризации, а также исследований осциллирующих процессов на примере реакции Белоусова-Жаботинского сде-

лан вывод, что если для процессов ФП решающими фактором перехода системы в нелинейное (нестационарное) состояние являются теплопотери из зоны реакции в окружающую среду, то для химической реакции окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II) по модели Белоусова-Жаботинского основополагающим фактором для перехода в нелинейное состояние является изменение концентрации исходных реагентов.

**ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ԱՆԱՐԱՊԻԱՅՈՎ՝ ԲԵԼՈՍՈՎ-ՉԱԲՈՏԻՆՍԿՈՎ ՌԵԱԿՑԻՆՍԿՈՎ ՌԵՆԵՍԱՆՍԱՐԱՎՈՂ ԱԼԻՔՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԿՈՐՍՏԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ս. ՅՈՒ. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ա. Կ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ,  
Մ. Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

*Աշխատանքում ներկայացված են ֆրոնտալ ռեժիմով՝ աղբյուրամիջի պոլիմերացման և Բելոսով-Չաբոտինսկու մոդելով՝ մանգանի(II) իոնների ներկայությամբ կալիումի բրոմատով մալոնաթթվի օքսիդացման տատանողական քիմիական ռեակցիայի օրինակներով ընթացող պրոցեսներում ինքնատարածվող տատանողական ալիքների կայունության կորստի օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ եթե ֆրոնտալ պոլիմերացման ռեժիմում ընթացող ինքնատարածվող տատանողական պրոցեսների համար գծայնության կորուստը տեղի է ունենում ռեակցիոն տիրույթից շրջապատող միջավայր ջերմության կորստի արդյունքում, ապա կալիումի բրոմատով մալոնաթթվի օքսիդացման քիմիական ռեակցիայի դեպքում կայունության կորուստը պայմանավորված է բաղադրիչների սկզբնական կոնցենտրացիաների փոփոխությամբ:*

**INVESTIGATION OF KINETICS LOSSES OF STABILITY OF AUTOWAVES  
IN BELOUSOV-ZHABOTINSKY REACTION ON ANALOGY WITH  
FRONTAL POLYMERIZATION**

**A. O. TONUYAN, S. Yu. KOTIKYAN, A. H. MINASYAN,  
M. A. SIRAKANYAN and S. P. DAVTYAN**

National Polytechnical University of Armenia  
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia  
E-mail: atonoyan@mail.ru

The laws of the loss of stability of self-oscillating waves in the frontal regime are presented, for example, acrylamide polymerization, and Belousov-Zhabotinsky model, using vibrational chemical reactions of malonic acid oxidation with potassium bromate in the presence of manganese (II) ions. It is shown that if the loss of linearity occurs as a result of heat loss from the reaction zone to the environment for self-oscillating processes occurring in the frontal polymerization regime, then in the case of the vibrational chemical reaction of malonic acid oxidation with potassium bromate, the loss of stability is due to changes in the initial concentrations of reagents.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Топоян А.О., Котикян С.Ю., Давтян С.П.* // Review Journal of Chemistry, 2016, v. 6, №3, p. 218. ©Pleiades Publishing, Ltd., 2016 [Обзорный журнал химии, М., 2016].
- [2] *Давтян С.П., Топоян А.О.* Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Palmarium Academic Publishing, 2014, 660 с.
- [3] *Топоян А.О., Давтян С.П., Muller S.C.* // Journal of macromolecular Reaction Engineering, 2014, v.8, issue 5, p. 442.
- [4] *Давтян С.П., Топоян А.О., Varderesyan A.Z., Muller S.C.* // European Polymer Journal, 2014, Available online 24 April 2014, J.Polym. Sci. B: Polym, Phys., 2014, v. 57, p.182.
- [5] *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М., Наука, 1974, 179 с.