1. Введение

В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений активно развивается научное направление, связанное с изучением процессов фотополимеризации. Метод полимеризации прост в реализации и дает воспроизводимые результаты, но нужен точный контроль за кинетикой полимеризации из-за множества факторов. Моделирование подобных брутто-процессов фотополимеризации хорошо описывается рядом моделей, однако не позволяет соотнести свойства инициирующих систем с наблюдаемыми результатами. При моделировании полимеризации обычно не уделяется должного внимания самому процессу фотоинициации, а от этого этапа определяется набором элементарных реакций и сильно зависит от строения и свойств реагирующих в ходе засветки веществ.

Практические приложения фотополимеризации это, например, нанесение покрытий, тканевую инженерию, фотолитографию, изготовление микрожидкостных устройств, 3D-прототипирование и 4D-биопечать и многие другие. Метод фотоинициируемой радикальной полимеризации популярен еще и из-за того, что он позволяет проводить реакции при комнатной температуре и без растворителя, а также управлять скоростью и местом реакции.

Одним из применяемых фотоинициаторов, позволяющих проводить полимеризацию в толстых слоях являются о-бензохиноны. Системы на их основе давно изучаются в лаборатории ФППМ ИМХ РАН. Изменение функциональных групп на периферии структуры этих соединений дает возможность улучшать важные для практики свойства. Для получения знаний о влиянии каждого фактора на свойства всей системы в целом необходимо каждый раз проводить эксперимент при изменении типа инициатора, что неудобно и достаточно затратно. Математическое моделирование такой системы даст возможность прогнозировать эти свойства.

1. Цели и задачи

Глобальная цель будущей дипломной работы - построение математической модели фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов с учетом диффузии на основе о-хинонов в присутствии H-доноров. Данная работа является частью систематических исследований проводимых в лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов ИМХ РАН.

На данном этапе **ЦЕЛЬЮ** работы является построение кинетической модели фотовосстановления о-хинонов в присутствии H-доноров без учета диффузионных процессов и оценка оптимальных параметров фотоинициатора для проведения фотополимеризации.

В соответствии с данной целью решались **СЛЕДУЮЩИЕ ЗАДАЧИ**.

1. Восстановление

Хиноны могут претерпевать различные изменения под воздействием света. Суть реакции фотовосстановления заключается в отрыве фотовозбужденной молекулой акцептора Q\* атома водорода от молекулы Н-донора (DH) и присоединение к атому кислорода карбонильной группы. При этом образуются радикалы и .

1. Фотосенсибилизация

Фотовосстановление Q, начинается с фотосенсибилизации молекулы хинона. Процессы, связанные с поглощением света, а также соотношение энергий различных возбужденных состояний хинонов представлены на **ГРАФИКЕ**. Большое время жизни фотовозбужденного акцептора в триплетном состоянии и бирадикальное распределение электронов в карбонильной группе делает их очень активными в реакциях фотовосстановления. Надежных данных о последовательности состояний дезактивации к тому же на порядок реакций в данной системы данная цепочка не влияет, поэтому, принималось, что молекула Q переходит в состояние мгновенно и реагирует дальше с третичным амином.

1. Фотовосстановление

В присутствии Н-доноров (пирокатехинов и диэтиланилина) наблюдается тушение триплетных состояний орто-хинонов. Оно происходит за счет реакции отрыва водорода от молекул доноров водорода - DH с образованием семихиноновых , оксифеноксильных радикалов и радикалов H-донора . От концентрации (в случае тушения аминами – аминометильного радикала) зависит скорость полимеризации на начальных этапах, именно этой частице уделяется особое внимание в данной работе.

Механизм фотовосстановления о-хононов не достаточно подробно изучен, поэтому в разной литературе имеют место различные, но похожие друг на друга механизмы. Поэтому для рассмотрения был принят **РИСУНОК МЕХАНИЗМА**, такой механизм предполагался авторами ряда работ и был доказан для карбонильных соединений методом пикосекундного фотолиза системы бензофенон - N,N-диметиланилин и пары бензофенон – N,N-диэтиланилин, выводы можно обобщить и на систему о-бензохинон - амин.

Перенос электрона или протона осуществляется в комплексе столкновения , который состоит из фотовозбужденной молекулы соединения с карбонильной группой и молекулы донора водорода в основном состоянии. [[1]](#footnote-1)

Перенос водорода происходит как последовательный процесс переноса электрона и протона. Взаимодействие хинонов в триплетных состояниях с вторичными и первичными ароматическими аминами в жидких растворах сопровождается образованием как ион-радикалов, так и нейтральных радикалов — вследствие переноса электрона и атома водорода соответственно. Тушение возбужденного состояния бензофенона путем переноса электрона с амина происходит с константой скорости порядка (данный процесс не сильно энергетически отличается от реакции, происходящей с хинонами). [[2]](#footnote-2)

Обратный процесс - реакция обратная реакции с константой , медленнее в 10 -100 раз.

Перенос электрона между молекулами в комплексе столкновения приводит к образованию сольватированной контактной ион-радикальной пары, состоящей из анион–радикала бензофенона и катион–радикала N,N-диметиланилина - . Контактные ион-радикальные пары существуют несколько наносекунд и их время жизни зависит от типа карбонильного соединения. Гибель идет по 2 направлениям.

Одно связано с передачей протона и образованием пары радикалов.[[3]](#footnote-3)

Другое направление - выход ион-радикалов из клетки и формирование сольватно-разделенной пары , где передача протона становится невыполнимой из-за увеличения расстояния между молекулами реагентов.[[4]](#footnote-4)

Так как нет достоверных данных о константах этих процессов для о-хинонов и моделирование процесса происходит при почти неизменяющихся свойствах среды, в данной работе не затрагиваются диффузионные процессы.

В случае реакций с аминами образуются оксифеноксильные и аминометильные радикалы **РИСУНОК ФЕНОЭФИРА. [[5]](#footnote-5)** Кроме взаимодействия с аминами, о-хинон в триплетном возбужденном состоянии может реагировать с фенолами, реакция равновесна константа этой реакции: **РИСУНОК ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ.[[6]](#footnote-6)**

1. Образование и распад фенолэфира

Отрыв фотовозбужденной молекулой орто-хинона атома водорода от молекулы амина приводит, как было сказано ранее, к образованию оксифеноксильного и аминометильного радикалов. Они могут рекомбинировать и формировать фенолэфир, который является главным первичным продуктом фотовосстановления орто-хинонов **РИСУНОК ФЕНОЛЭФИРА**. Данное соединение неустойчиво и может трансформироваться с образованием в конечном итоге пирокатехина[[7]](#footnote-7).

Реакция распада идет по гетеролитическому механизму. [[8]](#footnote-8)

1. Фотолиз

Кроме радикальных реакций и восстановления в системе под действием видимого излучения происходит и фотолиз. Например, для бензольных растворов 4,5-ди-производных 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона фотолиз приводит к декарбонилированию хинонов и формированию одного конечного продукта 3,4-ди-замещенного-2,5-ди-трет-бутил-циклопентадиенона. В процессе реакции формируется нестабильный промежуточный продукт. При длительном облучении о-хинона при пониженной температуре образуется еще один продукт фотореакции.

1. Итоговый механизм

Резюмируя все выше написанное и исключая те процессы, о которых информации недостаточно, итоговый механизм о-хинон – донор Н

1. Формирование системы

Для автоматического преобразования во избежание разного рода ошибок была использована программа Kinet интерфейс программы представлен **РИСУНОК KINET**. Она позволяет записать уравнение каждой из реакций и константой скорости, соответственно, программа преобразует исходный механизм в систему дифференциальных уравнений с начальными условиями. С помощью документа Excel данные из этого отчета преобразуются в таблицу, которая используется как входной файл для программы Comsol.

1. Описание метода расчета

Данное программное обеспечение способно моделировать как физические, так и химические системы достаточно большой сложности в том числе и данную систему. В общем процесс решения такой системы уравнений состоит из следующих этапов:

1. дискретизация по времени
2. линеаризация системы и итерационное решение с помощью метода Ньютона-Рафсона на каждом временном шаге
3. решение системы линейных алгебраических уравнений на каждой итерации

В узлах дерева задачи задаются дифференциальные уравнения, константы скорости и начальные условия для расчета системы:

1. константы скоростей
2. начальные значения концентраций реагирующих веществ
3. выражения скоростей каждой реакции
4. собственно система дифференциальных уравнений
5. конкретные настройки решателя.

В данной работе для получения максимальной точности вычисление жесткой системы и минимального времени расчета были выбраны следующая цепочка методов решения сложной системы дифференциальных уравнений:

1. Дискретизация по времени

Был использован **BDF** - backward differentiation formula, по сути метод один из методов гира Гира. Он входит в семейство неявных методов Рунге-Кутта, но является многошаговым. Это значит, что для вычисления производной y′ в точке используются значения функции y в предыдущих точках . Общий вид BDF метода s-го порядка имеет вид **РИСУНОК ФОРМУЛЫ**

- шаг интегрирования

​ определяются из условия точности метода

BDF методы обладают хорошей устойчивостью и эффективностью при решении жестких систем дифференциальных уравнений. У этого метода имеются некоторые особенности **РИСУНОК ОСОБЕННОСТИ** и, естественно, настраиваемые параметры **РИСУНОК ПАРАМЕТРЫ** Он наиболее устойчив и эффективен для решения данного типа задач. И естественно, они также требуют решения нелинейных уравнений на каждом шаге итерационными методами.

1. Линеаризация системы и итерационное решение

Следующий этап – решение нелинейной системы уравнений для каждого шага по времени. Наилучшим вариантом является численный метод Ньютона-Рафсона. Это итерационный численный метод нахождения корня заданной функции или системы функций. На **РИСУНОК АЛГОРИТМА** представлен алгоритм итерационного решения системы.[[9]](#footnote-9)

Пока не будет достигнуто конечное время, итерационный процесс повторяется для каждого шага по времени, при этом на каждой итерации решается система линейных алгебраических уравнений с помощью одного из методов.

1. Решение СЛАУ

Таких методов решения систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) большое количество. По способу нахождения решения существуют 2 больших класса таких методов:

1. Прямые решатели (direct solvers) — это алгоритмы, которые находят точное или приближенное решение системы линейных уравнений за конечное число шагов. Прямые решатели обладают высокой надежностью и точностью, но требуют большого объема памяти и времени для работы, особенно при больших размерах системы
2. Итерационные решатели (iterative solvers) —находят приближенное решение системы линейных уравнений за счет повторения некоторого процесса уточнения решения Итерационные решатели требуют меньше памяти и времени для работы, чем прямые решатели, но могут быть нестабильными или медленно сходящимися для некоторых систем.

Используемый в данной работе алгоритм – PARDISO, Parallel Direct Sparse Solver, он использует метод LU-разложения для нахождения точного или приближенного решения системы линейных уравнений за конечное число шагов, поддерживает параллельные вычисления на многопроцессорных и многоядерных системах и может эффективно решать большие и сложные системы. PARDISO также имеет ряд опций для настройки параметров решателя **РИСУНОК НАСТРОЙКИ**, таких как предобуславливатель — это специальная матрица, которая используется для улучшения сходимости итерационных методов решения систем линейных алгебраических уравнений.

1. Результаты

Данные сохраняются внутри программы, по ним возможно построить графики и найти, например, минимальные максимальные значения от любой концентрации **РИСУНОК С ГРАФИКАМИ**

Можно заметить, что скорость расходования и резкость пика концентрации растет с увеличением light (т.е. интенсивности света), но уменьшается ширина. Как видно по графиком, качественно система удовлетворяет эксперименту – концентрация резко увеличивается после начала облучения, однако после некоторого времени уменьшается достаточно сильно. Из-за малости констант фотолиза, без учета полимеризации наступает равновесие в системе, при этом амин полностью тратится и превращается в N-содержащие продукты.

Так как скорость фото полимеризации зависит от концентрации , поэтому для нахождения наиболее оптимальных параметров для максимальной скорости полимеризации использовался интеграл концентрации по времени. **РИСУНОК С РИСУНКОМ**

При рассмотрении графиков зависимости интеграла концентрации можно заметить явный максимум этой функции в точке: *Max integral value = 1.55E-07, Light = 3.70E-05 для базовых параметров*, такое поведение согласуется с экспериментом: с увеличением интенсивности света полимеризация ускоряется, а при дальнейшем увеличении интенсивности наблюдается уменьшение скорости полимеризации. Резюмируя, выше сказанное, увеличение интенсивности излучения после некоторого порога приводит не к увеличению общего количества радикалов, а к уменьшению за счет особенностей самой системы в целом. Следовательно, для каждой конкретной системы оптимальная интенсивность света должна определяться отдельно.

1. Выводы

В ходе данной работы был изучен литературный материал, найдены кинетические данные для каждой реакции из разных источников. Описан общий механизм инициирования фотополимеризации в системе о-хинон – H -донор. Для этого собрана воедино и проанализирована вся система химических уравнений.

С некоторыми допущениями, указанными выше, на основе общего механизма построена математическое модель, описывающая эволюцию всей системы во времени, которая качественно объясняет некоторые ее особенности.

Были проанализированы некоторые свойства системы, проявляющиеся в эксперименте: экстремальные зависимость концентрации от интенсивности света, качественно показывая на эволюции концентрации различных соединений в системе.

Дальнейшая работа будет заключаться в добавлении нового функционала по визуализации и описанию поведения системы при учете протекания диффузионных процессов. Так же будет проводиться улучшение гибкости модели, например добавление других возможных реакций, добавление новых алгоритмов оценки констант скоростей и, конечно же, скорости расчетов.

1. «комплекс столкновения - комплекс определенного стехиометрического состава, сформированный возбужденной молекулой и одной или несколькими молекулами в основном состоянии. [↑](#footnote-ref-1)
2. зависит от , которая соответствует разнице энергий ион-радикальной пары и комплекса столкновения . Энергия КС приблизительно равна энергии триплетного фотоакцептора , которую для фотоакцепторов, являющихся производными одного соединения можно считать постоянной. Энергия промежуточного состояния системы определяется red/ox свойствами реагентов и может варьироваться в пределах десятков ккал/моль [↑](#footnote-ref-2)
3. сильно зависит от строения и химических свойств реагирующих веществ: введение электронодонорных заместителей в молекулу фотоакцептора или электроноакцепторных в молекулу донора водорода должно приводить к уменьшению кислотности и основности , соответственно, и, тем самым, смещать равновесие в сторону , увеличивая константу скорости переноса протона

   [↑](#footnote-ref-3)
4. В неполярных растворителях находится в «клетке» растворителя, что способствует быстрому протеканию реакции переноса протона. В полярных растворителях радикал-ионы сольватированы молекулами растворителя, образуя сольватно-разделенную ион-радикальную пару . Константа скорости процесса что значительно меньше констант переноса H. Следовательно, возрастает на порядок при переходе от циклогексана с меньшей полярностью к ацетонитрилу с большей полярностью. [↑](#footnote-ref-4)
5. С другими взаимодействия не будет [↑](#footnote-ref-5)
6. Константы скорости реакций гибели нейтральных оксифенксильных радикалов при комнатной температуре в невязких растворителях обычно имеют значение см. (по константам скорости реакций оксифенксильных радикалов других хинонов можно оценить значения для соответствующих реакций рассматриваемых о-хинонов, информации по нужных о-хинонв не было найдено). [↑](#footnote-ref-6)
7. Степень устойчивости фенолэфиров зависит от стерических препятствий в новообразованной эфирной группе, она увеличивается при уменьшении объема заместителя рядом с новой эфирной связью. Также устойчивость фенолэфиров также зависит от red/ox свойств реагентов. Чем слабее электронно-акцепторные свойства хинонов и чем слабее электронно-донорные свойства аминов, тем стабильнее фенолэфиры. При этом в системе наблюдается равновесие между оксифеноксильными радикалами, хиноном и пирокатехином, поэтому эти радикалы могут вступать во взаимодействие с амином, образуя семихиноляты аммония. Это приводит к тому, что с увеличением основности амина равновесие данной реакции смещается в сторону продуктов. Так, при переходе от 4-метилпиридина к триэтиламину константа равновесия реакции растет более чем на два порядка. Эта реакция является ингибирующей радикальную полимеризацию. Эффективность ингибирования радикальной полимеризации хинонами определяется их электроно-акцепторными свойствами и стерической затрудненностью карбонильных групп в молекуле хинона - наличие катиона аммония дополнительно экранирует реакционный центр на атоме кислорода в семихиноне по сравнению с оксифеноксилом. Это может препятствовать рекомбинации радикалов семихинона и увеличивать вероятность реакции диспропорционирования радикалов с образованием пирокатехина [↑](#footnote-ref-7)
8. Подтверждает такой механизма распада фенолэфира чувствительность скорости распада к полярности растворителя. [↑](#footnote-ref-8)
9. Это якобиан [↑](#footnote-ref-9)