1. Название

Здравствуйте, меня зовут Крайнов Илья и тема моей дипломной работы: Моделирование процесса полимеризации композиций ДМЭГ/бутанол, ПЭТА/бутанол и ОКМ-2/бутанол, инициируемого системой о-хинон/амин.

1. Цель

В настоящее время активно развивается направление, связанное с изучением фотополимеризации. Область ее применения включает в себя получение пористых полимеров, фотолитографию.

Выбор мономеров и фотоинициирующих систем определяет темпы протекания химической реакции. Обычно не уделяется должного внимания процессу фотоиницирования, который имеет большое значение на ранних этапах полимеризации.

В связи с этим целью данной работы было построение математической модели фотополимеризации с учетом кинетики реакции фотоинициирования и оценка параметров диффузионных процессов.

В соответствии с данной целью решались следующие задачи, представлены на слайде.

Такая модель даст возможность спрогнозировать свойства итогового полимера, и оптимизировать параметры проведения полимеризации: интенсивность излучения, начальные концентрации компонентов и найти наиболее подходящее строение фотоинициатора и мономера.

1. реагирующие Вещества

Основными мономерами, учавсвующими в реакции фотополимеризации являются: ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ.

ОКМ-2: BIS-(methacryl-oxyethylene carbonate)- diethyleneglycol

ПЭТА: триакрилат пентаэритритола

ДМЭГ: диметакрилат этиленгликоля

Обычно в композиции присутствует растворитель – бутанол-1

А одними из применяемых фотоинициаторов, 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 фотополимерных композиций.

1. Редукция схемы фотоинициирования

Так как механизмы фотополимеризации включает в себя множество реакций, расчет такой системы занимает много вычислительных ресурсов, поэтому система кинетических уравнений была подвергнута редукции.

Фотоиницирование начинается с активации молекулы хинона. Реакция обратима ,однако сильно смещена влево, следовательно можно пренебречь процессом дезактивации.

В присутствии аминов наблюдается тушение триплетных состояний орто-хинонов. Оно происходит за счет последовательной реакции отрыва протона и электрона от молекул донора водорода, в ходе процесса образуются семихиноновые , оксифеноксильные радикалы и радикалы метиламина. Реакция лимитируется **,** тем самым весь процесс можно описать следующей реакцией

Побочная реакция - является тушение фенольными соединениями, не включена в расчет из-за малой концентрации и константы скорости реакции.

Оксифеноксильные радикалы, которые могут диспропорционировать с образованием пирокатехина и о-хинона (МЕХАНИЗМ). Реакция равновесна и сильно смещена вправо. В связи с этим для расчета можно пренебречь обратимостью реакции

Радикалы семихинона и метил амина могут рекомбинировать и формировать фенолэфир. Он являются нестабилен и распадаются в темновой реакции на пирокатехин и азотсодержащие соединения по механизму. Несмотря низкое значение константы скорости, это основная реакция гибели оксифеноксильных радикалов, поэтому не может быть исключена из расчета.

Радикалы метиламина реагируют друг с другом по двум направлениям: диспропорционирование и рекомбинация. Они являются важными побочными реакциями, контролирующими концентрацию поэтому должны быть включены в расчет.

Так же под действием света фотодекарбонилирование. Механизм распада хинона представлен на слайде. Из-за малой консатнты скорости можно пренебречь этой реакцией при расчете

1. Рост и передача цепи

Схема роста и инициирования полимеризации представлена на слайде. Принимая упрощение о независимости константы роста от длины полимерной цепи можно считать, что реакция образования активных центров протекает с такой же скоростью. Кроме того, реакции роста можно объединить в одну.

Так же при расчете были учтены реакции переноса цепи быть учтены при расчете, учитывая, высокие концентрации мономера и бутанола в смеси.

В системе присутствуют ингибиторы - растворенный кислород или хинон. Механизм ингибирования представлен на слайде. Эта реакция приводит к значительному, росту индукционного периода, в сравнении с полимеризацией в инертной среде.

При полимеризации в жидкой фазе на начальных стадиях реакции линейные механизмы обрыва, как правило не реализуются. Таким образом реакции обрыва могут быть сведены до

1. кинетика ОКМ-2

На следующих слайдах представлены кинетические кривые и их аппроксимации на начальном участке полимеризации.

На данном слайде представлена кривая конверсии ОКМ-2 при полимеризации композиции ОКМ-2/ бутанол-1 20% по массе бутанола, с концентрациями амина и 3,6-ди-третбутил-о-бензохинона 1% и 0,1% по массе соответственно.

Значения констант скоростей, полученные с помощью модели представлены в таблице.

1. кинетика ДМЭГ

На данном слайде представлена кривая конверсии полимеризации композиции ДМЭГ/бутанол. На графике видно, что полимепризация этой системы имеет большой индукционный период и относительно низкую скорость полимеризации.

1. кинетика ПЭТА

Процесс полимеризации ПЭТА отличается высокими скоростями конверсии, а следовательно, и большими значениями констант скорости.

1. Влияние констант на кинетику

На слайде представлена сводная таблица значений индукционного периода и максимальной скорости полимеризации при варьировании констант скоростей элементарных реакций на порядок в большую и меньшую стороны по сравнению с базовыми значениями - константами скорости реакции ДМЭГ. Варьирование каждой из констант производилось при неизменных значениях остальных.

1. Графики

Так влияние на ход полимеризации велико, она лимитирует концентрацию триплетного хинона, а – не оказывает влияния на ход полимеризации

– уменьшение константы скорости образования фенолэфира приводит к сокращению индукционного периода и росту темпа полимеризации, а – не влияет на конверсию мономера

1. Графики , , , ,

– увеличение скорости реакции рекомбинации приводит к сокращению индукционного периода в полтора раза, что объясняется замедлением убыли хинона.

и при увеличении – наблюдается рост индукционного периода

Величина константы скорости роста цепи существенно влияет на протекание полимеризации. Увеличение этой к наступлению гель-эффекта в начале полимеризации

При низких значениях константы ингибирования происходит полное исчезновение индукционного периода.

1. Влияние , ,

Константа передачи на мономер не оказывает заметного влияния на кинетику фотополимеризации, из-за того, что не приводит к обрыву цепи

Напротив, константа переноса на растворитель , сильно влияет на темпы полимеризации

Реакция квадратичного обрыва существенно влияет на темпы полимеризации, контролируя концентрацию радикалов метиламина.

1. Описание диффузионной модели

Для описания диффузии при фотополимеризации существует математическая модель (Модель). В ней заложены экспериментально определяемые параметры коэффициента самодиффузии и величины экспозиции, при которой скорость конверсии максимальна.

Так как полимеризация - экзотермический процесс, то при наступлении гель эффекта система может сильно локально нагреваться. Необходим учет зависимости коэффициентов самодиффузии от температуры и строения мономера.

1. Диффузия. взякость

При неоднородном распределении концентрации компонента в системе возникнет процесс переноса вещества из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией - диффузия. Плотность потока вещества в результате диффузии определяется первым законом Фика, где D коэффициент диффузии.

Если система находится в термодинамическом равновесии, результирующий поток равен нулю, однако положение конкретной частицы будет меняться со временем. Такой процесс называется – **самодиффузия**. Оценку ее величины можно провести с помощью уравнения Эйнштейна-Смолуховского. Ниже представлена типичная кривая среднеквадратичного смещения от времени. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры в жидкостях может быть аппроксимирована в соответствии с законом Аррениуса

Определить величину предэкспотенциального множителя и энергию активации можно косвенно – через вязкость, используя формулу стокса. Зависимость вязкости от температуры также подчиняется закону Арениуса.

1. Нахождение вязкостей и коэффициентов диффузии

Экспериментально были найдены зависимости динамической вязкости от температуры для ОКМ-2, ДМЭГ, ПЭТА, бутанола-1. Сводные графики приведены на слайде, параметры аппроксимации зависимсотей по закону Аррениуса приведены в таблице.

Кроме этого, были найдены плотности компонентов при комнатной температуре, также приведены в таблице.

Для оценки коэффициентов самодиффузии был использован вычислительный пакет GROMACS*.* Симуляции проводились до 5 наносекунд протекания процесса. В результате были получены траектории MSD, по которым оценены коэффициенты самодиффузии, в таблице D MD при 298 К. Зависимости коэффициентов диффузии приведены на сводном графике.

1. Выводы