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, материалов с градиентными свойствами, фотолитографию.

Выбор мономеров и фотоинициирующих систем определяет темпы протекания химической реакции. Обычно не уделяется должного внимания процессу фотоиницирования, который оказывает сильное влияние на начальное течение процесса.

В связи с этим целью данной работы было построение математической модели фотополимеризации ДМЭГ/бутанол, ПЭТА/бутанол, ОКМ-2/бутанол, инициируемой системой о-хинонов/амин с учетом кинетики реакции фотоинициирования и 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

Наиболее часто используемые мономеры для радикальной фотополимеризации: ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ.

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

ПЭТА: триакрилат пентаэритритола

ДМЭГ: диметакрилат этиленгликоля

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.

Композиции ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ с бутанолом присутствии 36Q/диэтиланилин использовались для экспериментальной проверки работы модели.

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

1. Активация хинона

Хиноны могут претерпевать различные изменения под воздействием света. Начинаются такие реакции с активации молекулы хинона. На слайде представлена схема возбужденных состояний о-бензохинонов. Самым устойчивым возбуждённым состоянием является , время жизни примерно . А процесс перехода имеет время с квантовым выходом близким к 1.

Скорость этой реакции определяется количеством поглощенных фотонов. Исходя из закона Бугера-ламберта-берра выражение для скорости реакции примет следующий вид. Эффективная константа скорости активации хинона находится в пределах 0,072 1/(М с)

– средняя интенсивность в ,

- коэффициент экстинкции в ,

– концентрация хинона в М,

– толщина светопоглощающего слоя в м.

– квантовый выход реакции,

– засвеченная площадь ,

- постоянная Планка ,

*–* частота излучения в Гц,

*–* постоянная Авогадро

1. Фотовосстановление

В присутствии Н-доноров (пирокатехинов и диэтиланилина) наблюдается тушение триплетных состояний орто-хинонов. Оно происходит за счет последовательной реакции отрыва протона и электрона молекул донора водорода, в ходе процесса образуются семихиноновые , оксифеноксильные радикалы и радикалы метиламина Механизм представлен на слайде.

~~Перенос электрона осуществляется в так называемом комплексе столкновения . Величина константы скорости тушения триплетного хинона варьируется в переделах~~ ~~. Механизм тушения триплетного хинона представлен ниже. Обратный процесс медленнее в 10 -100 раз: . После происходит передача протона и образование семихинонового и метиламин радикалов.~~ Фотовосстановление лимитируется **,** тем самым весь процесс можно описать следующей реакцией

Побочной реакцией является тушение триплетных хинонов фенольными соединениями, в данном случае - пирокатехинами. Механизм представлен ниже, c константой скорости процесса **.** При отсутствии добавки пирокатехина , его концентрация в системе относительно мала, поэтому данный путь тушения хинона не учтен в модели.

1. Реакции фенолэфира

Радикалы семихинона и метил амина могут рекомбинировать и формировать фенолэфир. Константа скорости этого процесса варьируется в пределах **.** Это основной путь гибели семихиноновых радикалов, поэтому должен быть учтен при расчете.

Продукты фотовосстановления о-хинонов аминами являются нестабильными и распадаются в темновой реакции на пирокатехин и азот-содержащие соединения по механизму, представленному на слайде с константой скорости порядка Несмотря низкое значение константы скорости, это основная реакция гибели семихиноновых радикалов, поэтому не может быть исключена из расчета.

1. Реакции радикалов

В процессе фотоинициирования оксифеноксильные радикалы, которые могут диспропорционировать с образованием пирокатехина и о-хинона. Реакция равновесна с константой равновесия и проходит по механизму, представленному на слайде. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка с константой скорости **.** Данная реакция сильно смещена вправо, и имеет очень большую константу скорости, поэтому можно пренебречь обратимостью этой реакции.

Также в процессе фотовосстановления образуются радикалы метиламина, которые в свою очередь могут реагировать друг с другом по двум направлениям: диспропорционирование и рекомбинация. Порядки констант скорости для обеих реакций составляют: ***, .***Они являются важными побочными реакциями, контролирующими концентрацию поэтому должны быть включены в расчет.

1. Фотодекарбонилирование

Кроме радикальных реакций и восстановления в системе под действием видимого излучения происходит и фотодекарбонилирование. Механизм распада хинона представлен на слайде

Эффективная константа скорости процесса находится в пределах **,** что гораздо медненнее остальных реакции фотоинициирования из-за чегоможно пренебречь разложением хинона на свету.

1. Рост и передача цепи

Радикал метиламина, взаимодействуя с мономеров образует активный центр роста полимерной цепи.

После этого, происходит увеличение длины полимерной молекулы в результате реакций с другими мономерами. Схема процесса роста цепи выглядит следующим образом с константой скорости порядка

Учитывая 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.

Также может происходить передача цепи.

При передаче на мономер, предыдущая полимерная цепь обрывается, но образуется новый активный центр и вступает в реакцию роста цепи. Константы скорости передачи, на мономер, находятся в пределах **.**

Кроме этого, передача может осуществляться и на растворитель. При этом чем активнее радикал, тем выше будет скорость реакции передачи цепи через растворитель. Типичные значение константы скорости передачи цепи на растворитель не превышают

Эти реакции должны быть учтены при расчете, учитывая, высокие концентрации мономера и бутанола в смеси.

1. Ингибирование и обрыв

Концентрация радикалов роста может снижаться, если в системе присутствуют ингибиторы, например растворенный кислород, который, являясь бирадикалом, выступает в качестве сильного ингибитора. Механизм ингибирования представлен на слайде. Эта реакция приводит к значительному, росту индукционного периода, в сравнении с полимеризацией в инертной среде.

Хиноны также могут выступать в качестве ингибитора, константа скорости такого процесса находится в пределах

Такое двойственное поведение реакционной пары хинон /амин необходимо учитывать в расчете.

Концентрация реакционноспособных радикальных центров уменьшается также и в результате обрыва цепи. Он происходит в соответствии с тремя механизмами: линейного обрыва, рекомбинации и диспропорционирования.

В связи с высокой химической активностью макрорадикалов вероятность их взаимодействия в основном лимитируется диффузией даже при проведении полимеризации в низковязких растворителях. Значения констант квадратичного обрыва находятся в пределах

Следует отметить, что при полимеризации в жидкой фазе на начальных стадиях реакции линейные механизмы обрыва, как правило не реализуются.

1. Влияние констант на кинетику

На слайде представлена 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 (другая таблица). Варьирование каждой из констант производилось при неизменных значениях остальных.

1. – 14. Исследование кинетики
2. 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. Поэтому требуется оценка коэффициентов самодиффузии мономеров и их зависимости от температуры.

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 с параметризацией молекул с помощью силового *openff\_unconstrained-2.1.0.* 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