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 олигоэфирметакрилатов. Область ее применения включает в себя фотолитографию, получение структурированных полимеров, в том числе материалов с градиентными свойствами. Для предсказания свойств полимера необходимо знать набор параметров, определяющих как кинетику полимеризации, так диффузию компонентов в фотополимеризующейся системе.

Выбор мономеров и фотоинициирующих систем и добавок определяет большинство параметров процесса. Однако ключевой стадией является фотоинициирование, которое рассматривается традиционно как брутто-процесс.

В связи с этим целью данной работы было построение математической модели фотополимеризации с учетом кинетики реакции фотоинициирования и определениедиффузионных параметров компонентов среды.

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

Были рассмотрены композиции на основе мономеров: ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ с инициирующей системой – о-бензохинон/амин на с содержание 20масс% бутанола-1, а в качестве разбавителя.

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

ПЭТА: триакрилат пентаэритритола

ДМЭГ: диметакрилат этиленгликоля

1. схема фотоинициирования

Изначально были записаны все возможные реакции фотоинициирования и полимеризации.

Фотохимические превращения хинона включают в себя стадию активации, реакции тушения, фотовосстановления с генерацией инициирующего радикала, рекомбинации и диспропорционирования радикалов, а также реакцию фотодекарбонилирования. Данная задача является многопараметрической и очень требовательна к ресурсам, поэтому система кинетических уравнений была подвергнута упрощению.

1. Редукция схемы фотоинициирования

Были исключены реакции дезактивации триплетного хинона, тушения фенольными соединениями и реакция декарбонилирования.

Ключевым процессом тушения хинона в триплетном состоянии, является реакция фотовосстановления, которая привод к генерации инициирующих радикалов D, суммировано ее можно записать так.

1. Схема полимеризации

Схема полимеризации включает в себя реакции зарождения полимерной цепи, роста, переноса на растворитель и мономер, обрыва, а также реакцию ингибирования на прочих соединениях, например растворенном кислороде.

1. Редукция схемы полимеризации

Для упрощения были объединены реакции роста цепи, реакции квадратичного обрыва, исключена реакция линейного обрыва цепи.

1. кинетика ДМЭГ

Был проведено экспериментальное исследование кинетики фотополимеризации композиций на основе ОКМ-2 ДМЭГ и ПЭТА содержащих 20мас% бутанола-1. Исследование проводилось с использованием спектрометра ФТ-801 (Simex, Россия) и блока НПВО-А с алмазным элементом. На слайде представлены экспериментальная кинетическая кривая и рассчитанная с помощью модели на начальном участке

Считая, что фотоинициирующая система одинакова эффективна для рассматриваемых систем, можно оценить реакционную способность мономеров. Таким получаем следующие значения констант скоростей для реакций полимеризации ДМЭГ.

1. Влияние констант на кинетику

Далее мы попробовали оценить вклады различных констант на кинетику фотополимеризации. Производилось варьирование каждой из констант на порядок в большую и меньшую стороны по сравнению с базовыми значениями при неизменных значениях остальных параметров.

В качестве характеристик полимеризации оценивали значение индукционного периода и максимальной скорости полимеризации

Исходя из расчетных значений видно, что изменения константы фотовосстановления и разложения фенолэфира не оказывают воздействия на кинетику реакции в данном диапазоне значений.

1. Графики

Увеличение реакционной способности должно приводить к резкому увеличению скорости полимеризации и уменьшению и индукционного периода.

Изменение скорости передачи цепи на растворитель приводит к уменьшению темпов полимеризации, без изменения индукционного периода.

Похожим образом на кинетику влияют скорости обрыва и скорсоть ингибирования.

1. Описание диффузионной модели

С другой стороны данные системы интересны созданием материалов с градиентными оптическими свойтсвами, данные материалы формируются под действием неодородного излучения. Для создании технологии получения таких материалов необходимо четкое соблюдение условий эксперимента.

Кинетическая модель позволяет оценить реакционную способность фотополимеризующейся композиции. Однако для получения материалов с заданными свойствами необходимо знать и диффузионные параметры ФПК.

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

Из рассмотренного с помощью кинетической модели можно определить величину экспозиции,

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 от температуры приведены на сводном графике.