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. Активация хинона

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. Выражение для скорости реакции активации в соответствии с законом Бугера-ламберта-берра для скорости реакции примет следующий вид.

1. Фотовосстановление

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 Механизм представлен на слайде. 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.

1. Реакции фенолэфира

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.

1. Реакции радикалов

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

1. Фотодекарбонилирование

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.

1. Ингибирование и обрыв

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.

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

– 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.

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