МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО (ННГУ)»

Химический факультет

Кафедра физической химии

**Выпускная квалификационная работа**

**(дипломная работа)**

**Моделирование процесса полимеризации композиций ДМЭГ/бутанол, ПЭТА/бутанол и ОКМ-2/бутанол, инициируемого системой о-хинон/амин**

Заведующий кафедрой: д.х.н. Маркин А. В.

Научный руководитель: к.х.н., Арсеньев М. В.

Исполнитель:

студент 5 курса

очной формы обучения

Крайнов И. О.

Нижний Новгород 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

[Введение 4](#_Toc168115094)

[1. Литературный обзор 8](#_Toc168115095)

[1.1. Фотоинициирование 8](#_Toc168115096)

[1.1.1. Активация хинона 9](#_Toc168115097)

[1.1.2. Фотовосстановление 11](#_Toc168115098)

[1.1.3. Радикальные реакции 19](#_Toc168115099)

[1.1.4. Фотодекарбонилирование 25](#_Toc168115100)

[1.1.5. Потенциальные реакции ингибирования 26](#_Toc168115101)

[1.1.6. Итоговая схема фотоинициирования 27](#_Toc168115102)

[1.2. Полимеризация 28](#_Toc168115103)

[1.2.1. Инициирование цепи 29](#_Toc168115104)

[1.2.2. Рост цепи 29](#_Toc168115105)

[1.2.3. Передача цепи 30](#_Toc168115106)

[1.2.4. Ингибирование полимеризации 31](#_Toc168115107)

[1.2.5. Обрыв цепи 34](#_Toc168115108)

[1.2.6. Итоговая схема полимеризации 35](#_Toc168115109)

[1.3. Описание модели 36](#_Toc168115110)

[1.4. Диффузионные процессы 39](#_Toc168115111)

[2. Экспериментальная часть 44](#_Toc168115112)

[2.1. Численное моделирование кинетической системы 44](#_Toc168115113)

[2.1.1. Метод моделирования 44](#_Toc168115114)

[2.1.2. Редукция системы 46](#_Toc168115115)

[2.1.3. Экспериментальная проверка значений констант скоростей 46](#_Toc168115116)

[2.2. Оценка коэффициентов самодиффузии 47](#_Toc168115117)

[2.2.1. Молекулярная динамика 47](#_Toc168115118)

[2.2.2. Нахождение вязкостей чистых компонентов 49](#_Toc168115119)

[3. Результаты и обсуждение 53](#_Toc168115120)

[3.1. Моделирование кинетики 53](#_Toc168115121)

[3.1.1. Редукция систем 53](#_Toc168115122)

[3.1.2. Экспериментальная проверка редуцированной схемы 54](#_Toc168115123)

[3.1.3. Зависимость концентраций реагирующих веществ от значения констант скоростей 57](#_Toc168115124)

[3.1.4. Сводные данные 70](#_Toc168115125)

[3.2. Коэффициенты самодиффузии 72](#_Toc168115126)

[Выводы 77](#_Toc168115127)

[Список литературы 78](#_Toc168115128)

[Приложения 83](#_Toc168115129)

[Приложение 1. Численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений 83](#_Toc168115130)

[Приложение 2. Параметры для стадий минимизации энергии, nvt, npt и продуктового расчета 92](#_Toc168115131)

Введение

В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений активно развивается научное направление, связанное с изучением процессов фотополимеризации. Фотополимеризация — переход мономера в полимер под действием света. Область ее применения включает в себя получение полимерных материалов с высокой степенью сшивания, в том числе материалов с градиентными свойствами. При этом инициирование реакции происходит путем воздействия источника света, обычно ультрафиолетового, но иногда ИК и видимого диапазона или же их комбинации, на светочувствительные, монофункциональные или многофункциональные инициаторы.

Выбор мономера и фотоинициирующей системы определяет темпы протекания химической реакции. Фотополимеризация олигоэфир(мет)акрилатов идет по радикальному механизму, который позволяет при низкой концентрации инициатора из жидкой композиции с высокой скоростью и с высокими степенями конверсии мономера получать механически твердые материалы. Метод полимеризации с использованием инициаторов радикальной полимеризации (например, ацильных пероксидов или азосоединений) имеет свои преимущества: он прост в реализации и дает воспроизводимые результаты. Однако у него есть и недостатки такие, как необходимость точного контроля процесса полимеризации акриловых мономеров. Это связано с влиянием множества факторов – присутствие ингибиторов (например, кислорода), добавок (растворитель, дополнительные ингибиторы и передатчики цепи), меняющейся вязкости полимеризуемой среды, интенсивности инициирующего излучения и пр. Сложностью описания подобных процессов является и то, что во время полимеризации накапливаются продукты фотохимических реакций, которые также могут оказывать влияние на протекание полимеризации. Это может изменять соотношение эффективных констант скоростей роста и обрыва реакционных цепей на различных этапах полимеризации и существенно осложняет моделирование процесса и конечных свойств материала в целом. Этим обусловлен постоянный интерес к поиску новых эффективных фотоинициаторов полимеризации, нахождению взаимосвязи между их строением и реакционной способностью и, естественно, более детальному описанию всей системы в целом.

Моделирование подобных брутто-процессов фотополимеризации хорошо описывается рядом математических моделей, однако не позволяет соотнести свойства инициирующих систем с наблюдаемыми результатами. В первую очередь из-за того, что при моделировании полимеризации обычно не уделяется должного внимания самому процессу фотоинициарования, а этот этап определяется набором элементарных реакций и сильно зависит от строения и свойств, реагирующих в ходе засветки веществ. Поэтому необходимо, чтобы была модель, учитывающую эти особенности фотополимеризации.

**Актуальность работы**

Явление фотополимеризации имеет множество применений, как в научной, так и в практической сферах. Полимеризация, инициируемая УФ излучением, является одним из наиболее эффективных методов достижения квазиминутной полимеризации, т.е. полимеризации с высокой скоростью реакции [1]. Практическое применение включает в себя нанесение покрытий [2], тканевую инженерию [3], фотолитографию [4], изготовление микрожидкостных устройств [5], 3D-прототипирование [6] и 4D-биопечать [7]. Фотополимеризация также используется при создании оптических элементов, в оптоэлектронике, медицине и полиграфии. Метод фотоинициируемой радикальной полимеризации позволяет проводить реакции при комнатной температуре и без растворителя, а также управлять скоростью и местом реакции. Современным применением жидких фотополимеризующихся композиций, содержащих в качестве основы олигоэфир(мет)акрилаты, является стереолитография [8]. Для создания трехмерного объекта можно использовать метод однофотонной полимеризации, при котором полимерные слои поочередно соединяются друг с другом. Естественно, сами фотоинициаторы имеют большое значение для построения модели и выбора способа полимеризации. К ним предъявляются следующие требования:

1. высокая эффективность инициирования полимеризации
2. растворимость в мономерах
3. устойчивость в ФПК
4. слабая подверженность ингибированию полимеризации кислородом
5. безвредность
6. малая миграция инициатора и его продуктов в ФПК и в готовом полимере.

Обычно низкомолекулярные фотоинициаторы удовлетворяют первым трем требованиям. Для уменьшения влияния кислорода и миграционных характеристик инициатора следует применять полифункциональные соединения с большой молекулярной массой. Также для снижения их токсичности в полимере нужно разрабатывать новые соединения с двумя или больше хромофорными группами, которые могут образовывать активные центры радикальной полимеризации. Вдобавок необходимо чтобы фотоинициаторы имели другие функциональные группы, как, например, метакрилатные, которые могут участвовать в последующих химических реакциях полимеризации. Одним из применяемых фотоинициаторов, позволяющих проводить полимеризацию в толстых слоях, являются о-бензохиноны. Системы на основе о-бензохинонов давно изучаются в лаборатории ФППМ ИМХ РАН [9, 10]. Изменение функциональных групп (включая полимеризационноспособные) на периферии структуры этих соединений дает возможность улучшать важные для практики свойства фотополимерных композиций на их основе. Для получения знаний о влиянии каждого фактора на свойства всей системы в целом требуется сделать множество экспериментов для каждого типа инициатора (даже если изменения незначительны) при разных концентрациях компонентов.

Математическое моделирование такой системы даст возможность спрогнозировать эти свойства, а также оптимизировать такие параметры, как интенсивность излучения, концентрация мономера и фотоинициатора для получения желаемого эффекта, подобрать наилучшее строение применяемых о-бензохинонов. Такая модель позволит лучше объяснить механизм реакции и составить комплексное понимание процессов в рассматриваемой и подобной ей системах.

**Цель работы**

Целью работы является построение математической модели фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов на основе о-хинонов в присутствии H-доноров с учетом кинетики реакции фотоинициирования и диффузионных процессов.

**Задачи работы**

В соответствии с данной целью решались следующие задачи:

1. Построение системы дифференциальных уравнений для описания механизма фотовосстановления и полимеризации
2. Изучение влияния параметров (констант скоростей) на концентрацию действующих компонентов в системе
3. Выбор наиболее оптимального метода численного решения системы.
4. Учет диффузионных процессов при полимеризации.
5. Оценка коэффициентов диффузии компонентов.
6. Литературный обзор

Ход реакции фотополимеризации определяется не только химическим строением мономера, непосредственно участвующим в полимеризации, но и свойствами фотоинициирующей системы. Зависимость эта настолько существенна, что, изменив лишь несколько заместителей в структуре инициатора, можно значительно увеличить или уменьшить индукционный период, а значит, и время достижения нужной конверсии и свойств итогового полимера.

* 1. Фотоинициирование

Хиноны могут претерпевать различные изменения под воздействием света. Реакция фотовосстановления соединений, содержащих карбонильную группу, в том числе хинонов (Q), изучается уже около ста лет. Эта реакция привлекает внимание как с практической точки зрения ­– фотоинициированние радикальной полимеризации, устойчивость кубовых красителей, фотобиохимический синтез, так и с исследовательской – возможность экспериментальной проверки моделей переноса электрона, протона и атома водорода. Суть реакции фотовосстановления заключается в отрыве атома водорода от молекулы Н-донора (DH) фотовозбужденной молекулой акцептора Q\* и присоединение к атому кислорода карбонильной группы. При этом образуются радикалы и (Схема 1), дальнейшее превращение которых дает набор продуктов фотовосстановления [11]. Кинетика этой реакции определяет концентрацию радикалов в первые моменты времени и концентрации всех остальных компонентов в дальнейшем.



Схема – Общая схема реакции фотовосстановления

* + 1. Активация хинона

Фотовосстановление Q, начинается с активации молекулы хинона. Процессы, связанные с поглощением света, а также соотношение энергий различных возбужденных состояний хинонов представлены ниже (Схема 2):



Схема – Энергетическая диаграмма переходов при сенсибилизации

Молекула фотоакцептора при поглощении света или переходит в возбужденные синглетные состояния или . После этого происходит внутренняя и интеркомбинационная конверсия, молекула оказывается в низшем возбужденном триплетном состоянии . Константа скорости этого перехода лежит в диапазоне [10], а время жизни низших возбужденных триплетных состояний около для некоторых бензофенонов и хинонов [12], 9,10-фенантренхинона [13], тетрахлор-бензохинона-1,4 (пара-хлоранила) [14], бензофенона [15]. Большое время жизни фотовозбужденного акцептора в триплетном состоянии и бирадикальное строение карбонильной группы обуславливает их высокую активность в реакциях фотовосстановления. Переход с расположенных выше энергетических уровней в в реакционное состояние происходит с **квантовым выходом близким к единице** [16]. Низшим возбужденным состоянием большинства пара-бензохинонов и камфорохинона является состояние [9]. При этом константа скорости дезактивации триплетов о-бензохинонов в основное состояние равна (для 3,5-ди-трет-бутилбензохинона-1,2 в толуоле) и (для 3,6-ди-трет-бутилбензохинона-1,2 в толуоле) [9].

Скорость реакции активации прямо пропорциональна концентрации хинона и связана с количеством поглощенных квантов света. Изменение интенсивности света Δ*I* = *I*0 – *I*пр из-за поглощения определяется законом Бугера-Ламберта-Бэра:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где:

– средняя интенсивность падающего излучения, ,

– коэффициент экстинкции, ,

– концентрация хинона, М,

– путь, пройденный светом в поглощающей среде, м.

При низких значениях можно считать, что:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Мощность поглощенного излучения *,* где *–* площадь области поглощения света. Зная энергию фотона: и принимая высокий квантовый выход реакции фотосенсибилизации (т.е. почти каждый фотон, поглощенный хиноном, приводит к переходу в триплетное состояние: ), можно вывести уравнение скорости реакции активации хинона (при облучении монохроматическим светом):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где:

– квантовый выход реакции,

– постоянная Планка, ,

*–* частота излучения, Гц,

*–* число Авогадро,

Для рассматриваемых типов хинонов самым реакционным состоянием является , поэтому единственной значимой реакцией активации является переход в триплетное состояние.

* + 1. Фотовосстановление

В присутствии Н-доноров (пирокатехинов и диэтиланилина) наблюдается тушение триплетных состояний о-хинонов . Оно происходит за счет реакции отрыва атома водорода от молекул донора водорода DH, в ходе которой образуются семихиноновые , оксифеноксильные радикалы и радикалы Механизм фотовосстановления о-хононов не достаточно подробно изучен, поэтому в литературе имеют место различные, но похожие друг на друга механизмы [17–21].

Для рассмотрения принята следующая схема [22], характерная для карбонильных соединений (Схема 3). Такой механизм предполагался и другими авторами [16, 23, 24] и был доказан методом пикосекундного фотолиза на примере системы бензофенон – N,N-диметиланилин [25–27]. выводы можно обобщить и на систему о-бензохинон – амин.

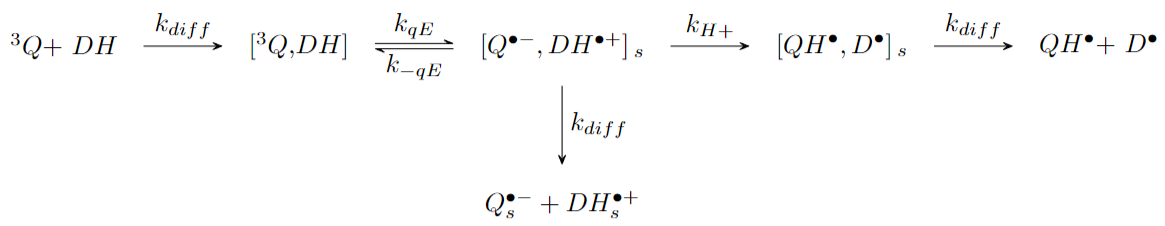


Схема – Цепочка реакций последовательного переноса водорода и электрона

Перенос электрона или протона осуществляется в комплексе столкновения , который состоит из фотовозбужденной молекулы соединения с карбонильной группой и молекулы донора водорода в основном состоянии [14]. Термин «комплекс столкновения», использованный авторами работы [14], имеет тот же смысл, что и термин «триплетный эксиплекс» [21] – комплекс определенного стехиометрического состава, сформированный возбужденной молекулой и одной или несколькими молекулами в основном состоянии. Перенос водорода происходит как последовательный процесс переноса электрона и протона. Взаимодействие хинонов в триплетных состояниях с первичными и вторичными ароматическими аминами в жидких растворах сопровождается образованием как ион-радикалов, так и нейтральных радикалов – вследствие переноса электрона и атома водорода, соответственно. Увеличение температуры раствора приводит к увеличению выхода нейтральных радикалов, но суммарный выход радикалов не изменяется [20].

Величина константы скорости тушения варьируется в переделах и зависит от – разницы энергий ион-радикальной пары и комплекса столкновения . Энергия этого комплекса приблизительно равна энергии триплетного фотоакцептора, которую можно считать постоянной для фотоакцепторов, являющихся производными одного соединения. Энергия промежуточного состояния системы определяется окислительно-восстановительными свойствами реагентов и может варьироваться в пределах десятков ккал/моль [22]. Обратный процесс – реакция с константой (Схема 3) медленнее в 10 – 100 раз: для системы бензофенон – ДМА в ацетонитриле [28]. Перенос электрона между молекулами в комплексе столкновения приводит к образованию сольватированной контактной ион-радикальной пары, состоящей из анион-радикала хинона и катион-радикала метиламина – , (Схема 3). Контактные ион-радикальные пары имеют время жизни порядка , оно зависит от типа карбонильного соединения. Гибель идет по двум направлениям [9] (Схема 3).

Первое направление связано с передачей протона и образованием пары радикалов с константой скорости для системы бензофенон – ДМА в циклогексане [29], для пары пирролохинолинхинон – бензиловый спирт в ацетонитриле [25]. Константа 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 и, соответственно, смещать равновесие в сторону , увеличивая константу скорости переноса протона [9]. На графике (Рисунок 1) представлен разброс значений в зависимости от свободной энергии переноса протона различных бензофенонов, кривые построены по экспериментальным результатам, приведенным в работе [29].



Рисунок – Зависимость константы скорости переноса протона в , образующейся при тушении триплетных бензофенонов молекулой ДМА от свободной энергии переноса протона ДМА:   
1) циклогексан, 2) бензол, 3) ДМФА

Другое направление – выход ион-радикалов из комплекса столкновения и формирование сольватно-разделенной пары , в которой передача протона становится невыполнимой из-за увеличения расстояния между молекулами реагентов. В неполярных растворителях комплекс столкновения находится в «клетке» растворителя, что способствует быстрому протеканию реакции переноса протона. В полярных растворителях – радикал-ионы сольватированы молекулами растворителя, образуют сольватно-разделенную ион-радикальную пару . Константа скорости диссоциации комплекса процесса составляет, например, для ТГФ в этилацетате и 1,2-дихлорэтан [26]; для системы бензофенон – ДМА в циклогексане [26]; для системы бензофенон – ДМА в ацетонитриле [25]. Величина возрастает на порядок при переходе от циклогексана с меньшей полярностью к ацетонитрилу с большей полярностью. В целом скорость фотовосстановления уменьшается с ростом полярности среды. Поэтому в зависимости от того, какие реагенты и растворитель используются, изменяется величина константы скорости переноса электрона , а также и , это влияет на эффективность процесса фотовосстановления. Таким образом, константа скорости фотовосстановления является комбинацией констант скорости различных этапов реакции: прямого и обратного переноса электрона, переноса протона и диффузии ион-радикалов. В литературе [17] представлены константы тушения хинонов различными донорами H и константы гибели хинонов в триплетном состоянии на разных донорах электрона.

1. Реакции с аминами

При рассмотрении конкретных реакций тушения , происходящих при радикальной фотополимеризации, стоит акцентировать внимание на процессе восстановления хинонов аминами.В результате этой реакции образуются аминометильные радикалы, от концентрации которых зависит скорость полимеризации на начальных этапах. Кроме аминометильных радикалов образуются оксифеноксильные. Обобщенная схема восстановления представлена ниже (Схема 4):



Схема – Механизм тушения триплетного хинона аминами

Тушение возбужденного состояния бензофенона путем переноса электрона с амина происходит с константой скорости в пределах [21]:для системы бензофенон – ДМА в ацетонитриле[30]; для системы дурохинон – триметиламин в растворе вода – метанол [21].

Так как промежуточные продукты не влияют на скорость других реакций в механизме фотовосстановления и полимеризации, а основная реакция, приводящая к образованию, лимитируется **,** весь процесс фотовосстановления можно описать следующей реакцией с константой скорости (Схема 5):

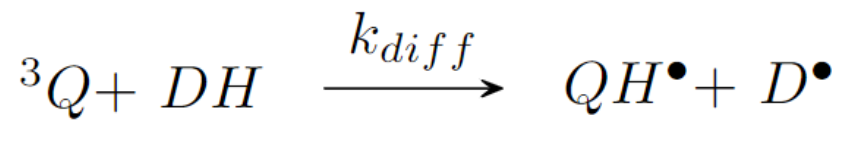


Схема – Сокращенная реакция фотовосстановления о-хинона в триплетном состоянии амином

1. Реакции с фенолами

Перенос атома водорода к наблюдается при участии почти всех органических соединений. Наиболее важной побочной реакцией является тушение триплетных состояний хинонов фенольными соединениями, в данном случае – пирокатехинами. Она протекает по следующей схеме (Схема 6):



Схема – Реакция тушения триплетного хинона пирокатехином

Зависимость константы скорости этой реакции от строения фенольного соединения представлена ниже (Рисунок 2) [21]. По мере уменьшения электронодонорной способности пирокатехина величина сначала уменьшается, однако далее начинает возрастать. Это указывает на изменение механизма реакции. Величина уменьшается при введении трет-бутильных групп в орто-положения фенола, это обусловлено экранированием реакционного центра. Из графиков зависимости констант тушения хинонов различными фенольными соединениями видно (Рисунок 2), что тушение триплетного состояния антантрона, имеющего низкую триплетную энергию, протекает в основном с более низкими . Несмотря на то, что величина уменьшается при ослаблении электронодонорных свойств фенола, значения превышают константы скорости переноса электрона в данных системах [20].



Рисунок – Зависимость от одноэлектронного потенциала окисления фенолов при тушении триплетных состояний:  
1) 2,6-дифенилбензохинона-1,4 (энергия триплетного состояния – 2,3 эВ) в бензоле;   
2) антантрона (энергия триплетного состояния – 1,6 эВ) в бензоле;  
3) антантрона в ацетонитриле

Величина для некоторых фенолов существенно ниже константы скорости реакции, протекающей при каждой встрече реагентов в растворе, однако зависит от вязкости так же, как и константа скорости диффузионно-контролируемой реакции (Рисунок 2). Таким образом, значения константы скорости тушения триплетного состояния хинонов фенолами находятся в диапазоне , что применимо и для пирокатехинов.

При отсутствии добавки пирокатехина, его концентрация относительно мала, поэтому данный вариант тушения почти не реализуется из-за низкой скорости реакции, по сравнению с другими конкурирующими путями.

* + 1. Радикальные реакции

1. Образование 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 (Схема 7). Константа скорости этого процесса согласно [17] варьируется в пределах (для замещенного феноксильного радикала):



Схема – Механизм образования фенолэфира

Это основной путь гибели семихиноновых радикалов, поэтому эта реакция должна быть учтена при расчете концентраций компонентов в ходе процесса фотовосставновления.

1. Распад фенолэфира

Продукты фотовосстановления о-хинонов аминами являются нестабильными и в темновой реакции распадаются на пирокатехин и азот-содержащие соединения [31]. Константа скорости реакции порядка .

Степень устойчивости фенолэфиров, в первую очередь, зависит от стерических препятствий в новообразованной эфирной группе – она увеличивается при уменьшении объема заместителя рядом с новой эфирной связью [22]. Так, замена трет-бутильной группы на метильную группу или протон в положении 3 хиноидного кольца значительно снижает скорость распада фенолэфиров – величина константы скорости распада уменьшается на два порядка: для фенолэфира из 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона и n-Br-ДМА ; для фенолэфира из 3-трет-бутил-5-метил-о-бензохинона и n-Br-ДМА .

Вторым фактором, влияющим на устойчивость, являются донорно-акцепторные свойства заместителей реагентов. Чем слабее электронно-акцепторные свойства хинонов и чем слабее электронно-донорные свойства аминов, тем стабильнее фенолэфиры [22]. Этот факт объясняется гетеролитическим механизмом распада с образованием, в конечном итоге, пирокатехина (Схема 8) [22]:



Схема – Механизм распада фенолэфира

На рисунке ниже приведены некоторые фенолэфиры и их константы распада [31] (Рисунок 3):



Рисунок – Константы распада для разных фенолэфиров

Несмотря на то, что реакция распада фенолэфира имеет низкое значение константы скорости, это единственная реакция распада фенолэфира, поэтому не может быть исключена из расчета.

1. Диспропорционирование оксифеноксильных радикалов

Помимо рассмотренных вариантов возможна реакция диспропорционирования оксифеноксильных радикалов с образованием пирокатехина и о-хинона. В работе [32] по определению механизма ингибирования в системе о-хинон – Н-донор были проведены реакции в обычных условиях термоинициирования и при облучении светом. Известно, что пирокатехины и оксифеноксильные радикалы являются ингибиторами радикальной полимеризации [33, 34]. Поэтому влияние продуктов фотовосстановления о-бензохинонов в присутствии аминов на полимеризацию ММА было определено при предварительном экспонировании мономера, содержащего хинон и амин с последующей полимеризацией в темновом режиме. Наблюдалось, ингибирование реакции, при этом по отдельности хинон и амины на кинетику полимеризации не влияли [32]. Таким образом, ингибитор образуется во время облучения растворов хинона и амина в ММА в результате реакции фотовосстановления хинона. [33]. Диспропорционирование оксифеноксильных радикалов проходит по реакции (Схема 9) с константой равновесия, равна . Согласно работе [35] для 2,5-дихлоргидрохинона. Кинетика исчезновения оксифеноксильных радикалов описывается уравнением реакции второго порядка с константой скорости [17]:



Схема – Фотовосстановление хинонов в присутствии пирокатехинов

Зная константу равновесия и константу скорости прямой реакции, получаем значение константы скорости обратной. Характерные значения констант гибели оксифеноксильных радикалов при приведены в ниже (Таблица 1) [31].

Таблица – Константы гибели оксифеноксильных радикалов при

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| |  |  |  | | --- | --- | --- | | Исходный хинон | Констант скорости реакции гибели, М-1с-1 | | | QН• | растворитель | | р-Бензохинон | 1.10\*109 | вода | | 1.20\*109 | вода | | 1.50\*109 | изопропанол | | 5.40\*109 | диоксан | | 2.78\*1010 | этанол | | 1.80\*109 | вода — пропанол | | Дурохинон | 7.20\*108 | вода | | 8.00\*108 | этанол/вода | | 7.30\*108 | изопропанол | | 2.90\*109 | диоксан | | Хлоранил | - | этанол | | - | метанол | | 1.70\*108 | изопропанол | | 8.20\*108 | диоксан | | 1,4-Нафтохинон | 1.30\*109 | вода» | | 2.30\*108 | изопропанол | | 9.00\*108 | диоксан | | 2.60\*108 | этанол | | Витамин Кз | 3.40\*109 | вода | | 1.30\*109 | вода | | Антрахинон | - | изопропанол | | 1.20\*109 | диоксан | | Антрохинон-1-сульфонат | 1.60\*109 | вода | | Рибофлавин | 1.14\*109 | вода | | 3.50\*109 | вода | | - | ДМФА | | Флавинмононуклеотид | 3.50\*108 | вода | | Люмифлавин | 7.50\*108 | вода | |

Реакция диспропорционирование является второй важнейшей реакцией гибели радикалов . Она сильно смещена вправо (Схема 9), при этом имеет очень большую константу скорости. Поэтому можно пренебречь равновесностью этой реакции, тогда (Схема 10):

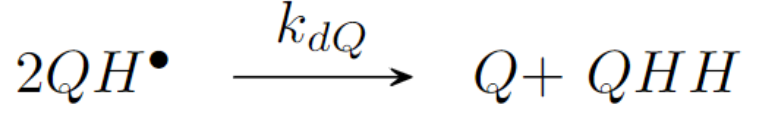


Схема – Сокращенная схема диспропорционирования оксифеноксильных радикалов

1. Реакции радикалов метиламина

В процессе фотовосстановления образуются радикалы , которые, в свою очередь, могут реагировать друг с другом по схеме (Схема 11). В работе [36] изучались процессы фотолиза N,N-диметилацетамида в газовой фазе. Порядки констант скорости не должны сильно отличаться для радикалов метиламина, образующихся при фотополимеризации, так как они обладают высокой реакционной способностью и процессы аналогичны радикальным реакциям, описанным выше. Значения констант скорости для обеих реакций составляют: ***, .***



Схема – Реакции "гибели" радикалов метиламина

Эти варианты гибели являются важными побочными реакциями, контролирующими концентрацию а, следовательно, темпы полимеризации.

* + 1. Фотодекарбонилирование

Кроме радикальных реакций и восстановления в системе под действием видимого излучения происходит и фотолиз. Данный процесс был исследован авторами [31] для бензольных растворов 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона и серии некоторых его 4,5-ди-производных. Фотореакции таких о-бензохинонов приводят к декарбонилированию хинонов и формированию одного конечного продукта – 3,4-ди-замещенного-2,5-ди-трет-бутил-циклопентадиенона (Схема 12). В процессе реакции формируется нестабильный промежуточный продукт. При длительном облучении о-хинона при пониженной температуре образуется еще один продукт фотореакции (Схема 12). Единственный вероятный путь образования такого соединения – фотодимеризация двух молекул замещённого бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-диона. Следовательно, фотолитическое декарбонилирование производных о-хинона является двухступенчатым процессом [31]. На первом этапе фотовозбужденная молекула о-хинона перегруппируется из циклогексадиендионового кольца в соответствующий бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-дион. На втором этапе происходит выброс СО из циклопропанового фрагмента и формирование конечного продукта – замещённого циклопентадиенона с высоким выходом, со скоростью примерно такой же, что и фотовосстановление [22]. Дальнейшие реакции, происходящие производным циклопентадиенона описаны в этой же статье [31]. Эффективная константа скорости декарбонилирования находится в пределах [37]**.**



Схема – Схема фотолиза хинона

Эта реакция имеет очень низкую константу скорости, поэтому можно пренебречь разложением хинона на свету.

* + 1. Потенциальные реакции ингибирования

В системе наблюдается равновесие между оксифеноксильными радикалами, хиноном и пирокатехином [32], поэтому эти радикалы могут вступать во взаимодействие с амином, образуя семихиноляты аммония (Схема 13) [32]. 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 [32].



Схема – Взаимодействие оксифеноксильных радикалов с амином

Эта реакция является ингибирующей радикальную полимеризацию. Эффективность ингибирования радикальной полимеризации хинонами определяется их электроноакцепторными 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 (Схема 14) [38].



Схема – Реакция образования пирокатехина при взаимодействии семихонового радикала с амином

Из-за малой концентрации семихиноновых радикалов данная реакция не рассматривается в кинетической схеме.

* + 1. Итоговая схема фотоинициирования

Резюмируя все выше изложенное, можно представить итоговый механизм фотоиницирования в системе о-хинон – донор Н в двух вариантах – полная и сокращенная схемы (Схема 15 и Схема 16):

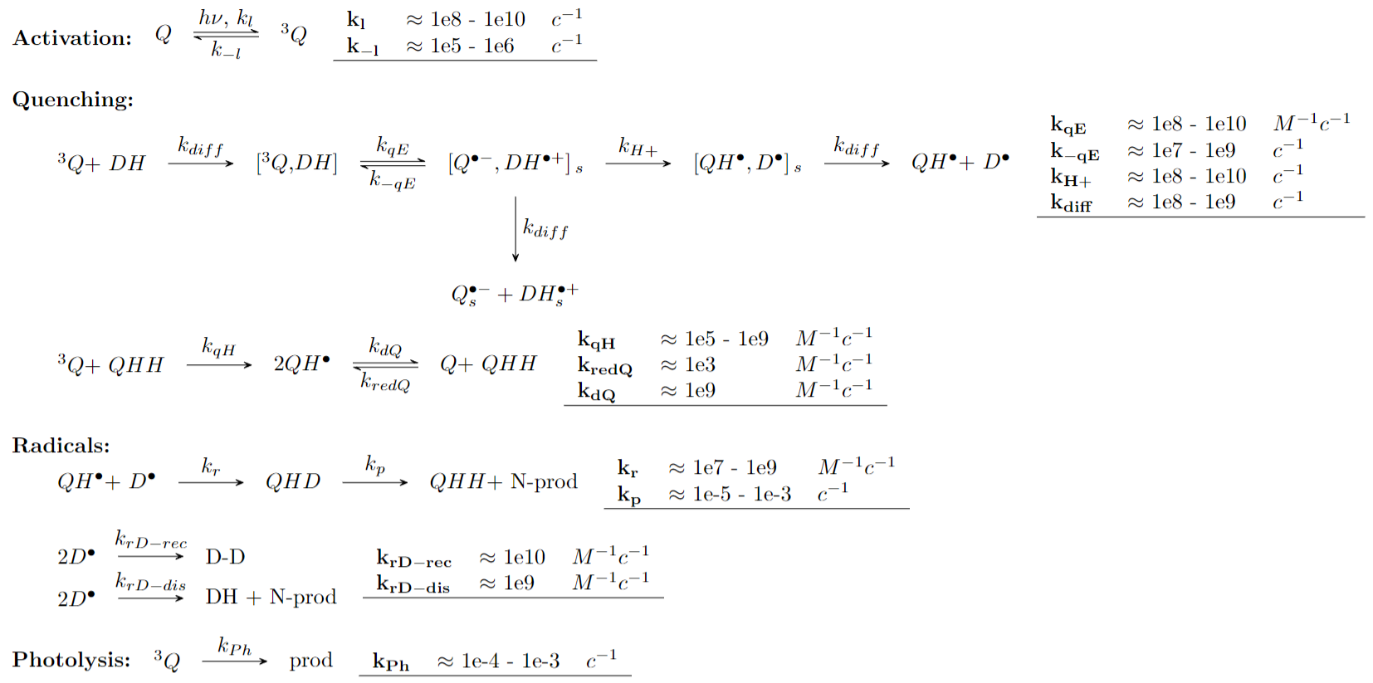


Схема – Полная схема фотоиницирования

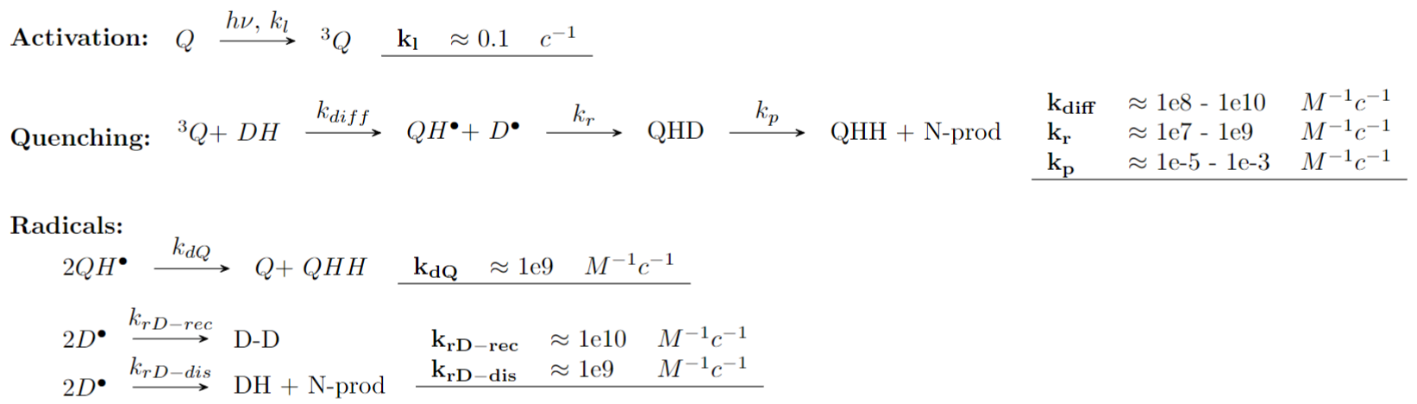


Схема – Сокращенная схема фотоинициирования

* 1. Полимеризация

Радикал метиламина инициирует свободнорадикальную полимеризацию, от характера которой, зависят свойства получаемого материала. Традиционную реакцию фотополимеризации, можно разделить на несколько стадий [39]: иницирование полимеризации, рост цепи, перенос и обрыв цепи. Рассмотрим каждую стадию отдельно применительно к фотополимеризации мономеров ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ в присутствии бутанола-1.

* + 1. Инициирование цепи

Зарождение полимерной цепи происходит при реакции мономера с активным радикалом, образующимся в результате фотохимического восстановления о-хинона амином по схеме, приведенной ниже (Схема 17). Принимая упрощение о независимости константы скорости от длины цепи, можно считать, что она идет с такой же скоростью, что и реакция роста цепи.



Схема – Реакция инициирования полимерной цепи

* + 1. Рост цепи

После зарождения активного радикала мономера, полимерная цепь начитает расти в результате реакций с другими мономерами или сшивания с другими полимерными цепями. В результате реакций переноса цепи, могут образовываться радикалы мономера, которые также являются центрами полимеризации. Принимая во внимание, что константа роста не сильно зависит от длины полимерной цепи [40], схема процесса роста цепи будет выглядеть следующим образом (Схема 18):



Схема – Реакции роста цепи

Скорость реакции роста полимерной цепи зависит от реакционной способности мономера и активности растущего полимерного радикала. Константы роста для виниловых и диеновых мономеров лежат в пределах [41]: для ММА [42]; для винилацетата [42]. Принимая допущение, что скорость полимеризации определяется только строением мономера, можно объединить эти реакции в одну (Схема 19):

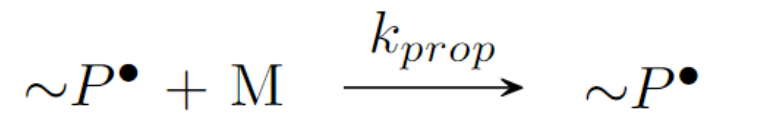


Схема – Сокращенная реакция роста цепи

* + 1. Передача цепи

Не все активные полимерные радикалы вступают в реакцию роста, иногда происходит передача радикала на другие молекулы, при этом старая цепь обрывается, но радикал никуда не исчезает и начинает новую цепь. Для изучаемых систем передача цепи может проходить по двум направлениям: на растворитель и на мономер (Схема 20):



Схема – Реакция переноса цепи

Передача цепи через мономер возможна, если его молекулы содержат подвижные атомы водорода, галогена или другие атомы, способные к взаимодействию с растущими макрорадикалами. Изучаемые мономеры ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ не имеют подвижных атомов Н, поэтому скорость передачи на эти мономеры крайне мала, константы передачи имеют значения порядка [41]: для ММА при 60 °С [41], для винилацетата при 60 °С [41]. В случае винилацетата относительно высокое значение обусловлено участием в реакции передачи цепи ацетоксильной группы [41]. Значение константы скорости передачи цепи на мономер, находится в пределах **.**

Кроме того, передача может осуществляться на растворитель. При этом чем активнее радикал, образуемый мономером, тем больше будет константа передачи цепи через растворитель [41], константа передачи на бутанол-1, а это основной растворитель, рассматриваемый в данной работе, имеет значения (для винилацетата при 60 °С) [41], очень мала для ММА при 60 °С [41]. Таким образом константа скорости передачи цепи на растворитель не превышает .

Учитывая, что концентрации бутанола и мономера в системе намного выше, чем концентрация радикалов роста полимерной цепи, данные реакции играют значительную роль при полимеризации.

* + 1. Ингибирование полимеризации

Концентрация радикалов роста может снижаться не только в результате реакции переноса цепи, но и из-за ингибиторов, содержащиеся в системе, например растворенного кислорода. В данной работе не рассматривалось добавление стабилизатора или какого-либо другого ингибитора. Механизм ингибирования представлен ниже (Схема 21):



Схема – Реакция ингибирования

1. Ингибирование кислородом

В условиях полимеризации на воздухе в композиции содержится растворенный кислород. Он, являясь бирадикалом, выступает в качестве сильного ингибитора. Эта реакция приводит к значительному, в сравнении с полимеризацией в инертной среде, увеличению индукционного периода. Следовательно, что это одна из ключевых реакций ингибирования, и от нее должен зависеть период индукции.

1. Ингибирование хинонами

Реакция полимеризации может ингибироваться хинонами. При облучении растворов хинонов и Н-донорных соединений в мономере возникают не только алкильные радикалы, которые способны инициировать радикальную полимеризацию, но и оксифеноксильные радикалы, которые могут ее ингибировать. В работе [43] рассмотрены процессы ингибирования радикальной реакции хинонами и проведены расчеты для уточнения резонансных структур радикалов, получающихся в ходе реакции. Для квантово-химических расчетов авторы использовали программу Gaussian 98. Расчеты выполняли в соответствии с теорией функционала плотности. Исследование было проведено для бензохинона-1,2 и его ди-тpeт-бутильных производных – 3,5-ди-трет-бутил-хинон (35Q) и 3,6-ди-трет-бутил-хинон (36Q). В результате кинетического анализа схемы были найдены константы ингибирования реакции полимеризации хинонами .

При взаимодействии радикала с хиноном по атому кислорода главную роль играют электронные факторы, связанные с устойчивостью образующегося в ходе реакции радикала – энергия реакции увеличивается при переходе от бензохинона-1,4 к хинону 35Q (Таблица 2).

Таблица – Изменение энергии при взаимодействии хинонов с радикалом (метод расчета B3P86/6-31G(d))

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Хинон** | **Значения Е (кДж/моль) при направлении атаки** | |
| О | С |
| 35Q | -124 | -15 |
| 36Q | -104 | -42 |
| Бензохинон-1,2 | -131 | -71 |

В случае бензохинона-1,4 и бензохинона-1,2 различия в энергетике реакций присоединения радикала по атомам кислорода и углерода менее существенны, чем в случае 36Q и особенно 35Q. Данный факт, связан с влиянием объемных трет-бутильных групп, которые препятствуют атаке растущего макрорадикала на атом углерода хинона. Квантово-химические расчеты подтверждают, что электронная плотность в этом радикале почти равномерно распределена между тремя атомами углерода и атомом кислорода. Соответствующие крайние резонансные структуры представлены на схеме ниже (Схема 22):



Схема – Резонансные структуры замещенных оксифенксильных радикалов

Не смотря на малое содержание хинона в системе, константа скорости этой реакции сравнима с константой скорости роста, поэтому важно учитывать в том числе и эту реакцию.

* + 1. Обрыв цепи

Реакционноспособные радикальные центры в молекулах полимера теряют свою активность либо в результате взаимодействия со свободным радикалом, либо с радикалом, находящимся в цепи. Эти реакции ответственны за низкую концентрацию активных центров, порядка [44]. Каждая реакция обрыва приводит к образованию “мертвой полимерной цепи” или “мертвого радикала”, которые не принимают участия в дальнейших реакциях роста. Обрыв происходит в соответствии с тремя механизмами [45]: линейного обрыва, рекомбинации и диспропорционирования (Схема 23):



Схема – Реакции обрыва цепи

В связи с высокой химической активностью макрорадикалов вероятность их взаимодействия, приводящая к обрыву цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования, в основном лимитируется диффузией [41] даже если применять низковязкие растворители. В сблизившихся в результате диффузии двух макрорадикалах активные концы могут быть разделены молекулами растворителя, мономера или инертными сегментами цепи. Для осуществления реакции, требуется ряд конформационных перестроек в результате вращения вокруг связей главной цепи, т. е. должна пройти сегментальная перегруппировка. Скорости поступательной диффузии и сегментальных перегруппировок зависят от химического строения и размеров цепи [41]. Значения констант квадратичного обрыва находятся в пределах : для ПМА при 30°С [41], для ПММА при 30°С [41].

В литературе представлены данные для общей реакции гибели активного радикала полимера. Можно рассматривать реакции диспропорционирования и рекомбинацию как одну реакцию. Следует отметить, что при полимеризации в жидкой фазе на начальных стадиях реакции линейные механизмы обрыва, связанные с альтернативными реакциями макрорадикалов, реализуются, как правило, при крайне низких скоростях инициирования [46].

* + 1. Итоговая схема полимеризации

Полная и сокращенная схема процессов, происходящих при радикальной полимеризации представлена ниже (Схема 24 и Схема 25):

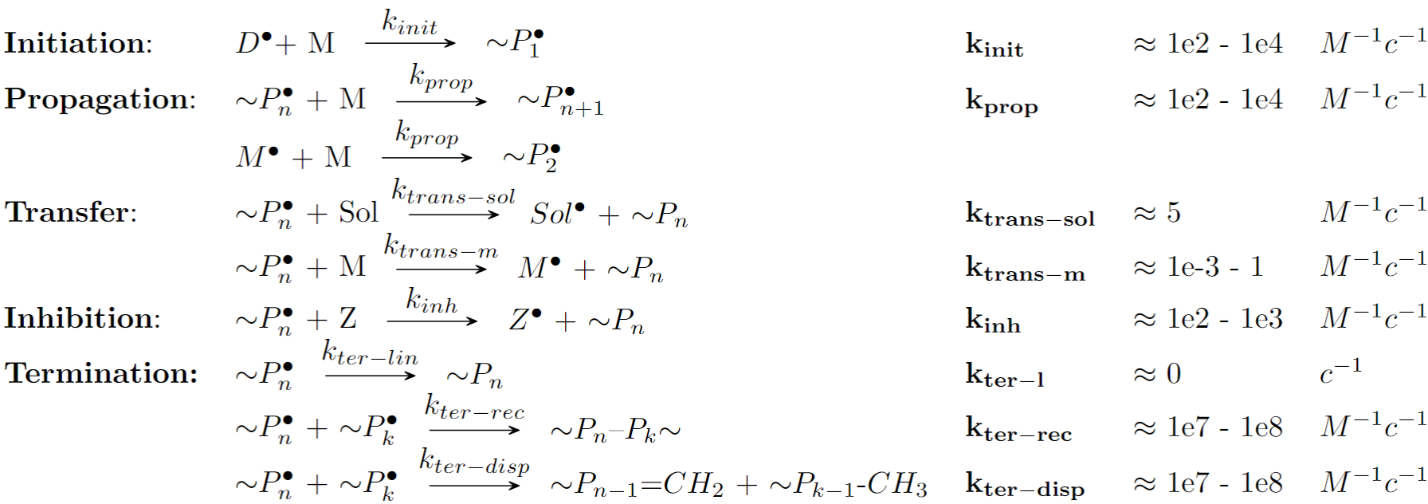


Схема – Общая схема полимеризации

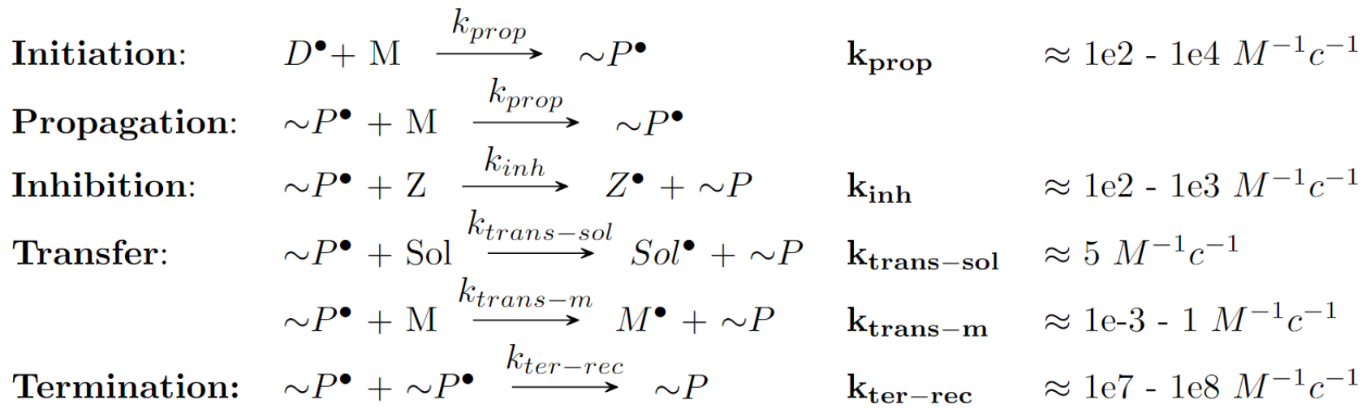


Схема – Сокращенная схема полимеризации

* 1. Описание модели

Уравнение Аврами может быть использовано для аппроксимации зависимости конверсии полимера от экспозиции при воздействии светом с интенсивностью (Рисунок 4):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где – экспозиция, при которой скорость конверсии максимальна, параметры и определяют контраст композиции.



Рисунок – Экспозиционные кривые для некоторых мономеров

В общем случае инициирование можно осуществлять не только меняющимся во времени световыми потоками, но и воздействовать на среду локально – неоднородным светом . В этом случае из-за неоднородного расхода мономера на образование полимера в рассматриваемой системе могут возникать диффузионные потоки, вызываемые нарушением концентрационного равновесия компонентов среды: *M + N + P =* 1 *(M, P, N* – массовые доли мономера, полимера и нейтральной компоненты). В общем случае, может задаваться произвольным профилем . Компьютерное моделирование осуществлялось в рамках модели (5) [47, 48], позволяющей рассчитать концентрационные профили компонентов среды, получаемые в ходе неоднородной фотополимеризации. Здесь учитывается, что полимеризоваться может не весь объем, а только та его часть, которая занята мономером, со скоростью расхода мономера в соответствии с экспозиционной характеристикой (4).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где:

– массовая доля полимера, с которой начитается значительное влияние гель-эффекта,

– коэффициент самодиффузии мономера, ,

– коэффициент взаимодиффузии мономера и нейтральной компоненты, .

Таблица – Типичные значения параметров [48]

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

* 1. Диффузионные процессы

Диффузия – процесс установления наиболее вероятного пространственного распределения частиц при их хаотическом движении в газах, жидкостях и твёрдых телах. Он может приводить к переносу частиц вещества из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией. Перераспределение вещества в пространстве описывается законом сохранения массы (уравнения непрерывности) для несжимаемой жидкости [49].

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где – плотность потока вещества *С*, – коэффициент диффузии, .

1. Взаимодиффузия

При наличии градиента концентрации (или химического потенциала) в смеси и при отсутствии внешних сил происходит перемешивание компонентов вследствие **взаимной диффузии**. Это неравновесный процесс, так как увеличивает энтропию системы. Тогда первый закон Фика для потока будет выражаться в виде:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где – ***коэффициент взаимной диффузии*** (*химической диффузии* в англоязычной литературе) вещества A, растворенном в веществе B.

Коэффициент зависит как от подвижности обоих компонентов, так и от взаимодействия между ними. Подвижность каждого компонента можно охарактеризовать ***собственным коэффициентом диффузии***:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где – собственный коэффициент диффузии вещества A в смеси.

Поток компонента можно охарактеризовать также через парциальные коэффициенты диффузии:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где, , – парциальные коэффициенты диффузии A относительно В и А относительно В, соответственно.

Таким образом собственные и парциальные коэффициенты диффузии связаны следующим соотношением:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Соотношение коэффициентов диффузии отдельных компонентов и коэффициента взаимодиффузии описывается первым уравнением Даркена:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где, , – мольные доли компонентов в смеси.

1. Самодиффузия

Если в системе только одно вещество, или система представляет раствор компонента B в A при в термодинамическом равновесии, нет градиента концентрации и результирующий поток каждого вещества равен нулю, однако положение конкретной частицы будет меняться со временем. Такой процесс называется – **самодиффузия**. Он характеризуется коэффициентами:

1. самодиффузии ,
2. примесной диффузии – если B это примесь,
3. самодиффузии , .

Экспериментально коэффициенты самодиффузии могут быть определены через коэффициенты диффузии «меченых» атомов (изотопов). Подобные эксперименты основаны на измерении движения радиоактивного изотопа исследуемого элемента. Как известно, радиоактивный изотоп обладает электронной структурой, эквивалентной структуре обычного атома и, соответственно, теми же химическими и близкими физическими свойствами. Другим методом определения коэффициентов самодиффузии является измерение градиента импульсного поля ЯМР, где не требуются изотопные индикаторы. В так называемом эксперименте ЯМР со спиновым эхом этот метод использует фазу прецессии ядерного спина и позволяет различать химически и физически полностью идентичные частицы, например, в жидкой фазе, как, например, молекулы воды в жидкой воде.

Существует связь между коэффициентом взаимодиффузии и самодиффузии. Она описывается вторым уравнением Даркена (для бинарной смеси) (12):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где:

– коэффициент активности компонента A в смеси,

– концентрация компонента A в смеси.

В ходе процесса фотополимеризации в массе смесь может локально нагреваться, к тому же реакцию можно проводить при различных температурах, поэтому необходимо оценить коэффициент диффузии при разных температурах. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры в жидкостях может быть аппроксимирована в соответствии с законом Аррениуса (13):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где:

– предэкспотенциальный множитель,

– энергия активации диффузии, эмпирическая характеристика, энергия активации перескока частицы с одного места в объеме жидкости на другое.

Определить величину предэкспотенциального множителя и энергию активации можно косвенно – через вязкость. Это свойство текучих тел оказывать сопротивление при перемещении одной части относительно другой, которое возникает вследствие переноса импульса (Рисунок 5). Закон Ньютона связывает величину сдвига с напряжением, возникающим при этом (14):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где:

– динамическая вязкость, Пз,

– напряжение при сдвиге,

– величина сдвига.



Рисунок – Вязкость в слое жидкости

Формула Стокса (15) устанавливает связь между вязкостью жидкости и диффузией макрочастиц. Она строго выведена для шарика, перемещающегося в вязкой среде без вихревых потоков, то есть при невысоких числах Рейнольдса.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Для системы, в которой присутствуют межмолекулярные взаимодействия, и форма молекул не является шарообразной, можно принять, что радиус в формуле Стокса является эффективной величиной – , включающей все эти взаимодействия и поправку на не шарообразную форму молекул (16). Тогда, зная коэффициенты диффузии чистых веществ при определенной температуре, можно оценить их значения во всем диапазоне температур (17). Эту же формулу можно использовать для оценки коэффициента собственной диффузии в смеси.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |
|  |  | () |

Где:

– динамическая вязкость при температурах ,

– коэффициенты диффузии при температурах , .

Аналогично коэффициенту диффузии зависимость вязкости от температуры в жидкостях в небольшом интервале температур может быть аппроксимирована уравнением Аррениуса:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Где – энергия активации сдвига, Дж, эффективная величина, подобная энергии активации диффузии.

1. Экспериментальная часть
   1. Численное моделирование кинетической системы
      1. Метод моделирования

Для математического моделирования химических уравнений требуется решить систему однородных дифференциальных уравнений. Для автоматического преобразования набора химических реакций в систему дифференциальных уравнений была использована программа Kinet, интерфейс которой приведён ниже (Рисунок 6).



Рисунок – Интерфейс программы Kinet

Система таких дифференциальных уравнений нелинейна, и простые методы исключения или метод Эйлера не подходят для решения. Метод квазистационарности и метод квазиравновесия не могут быть применены, так как они не позволяют рассчитать изменения концентраций промежуточных соединений в начале процесса фотоинициировния. Учитывая сложность подобных систем дифференциальных уравнений, состоящих из множества переменных используют численных методов [50].

В данной работе расчет системы дифференциальных уравнений производился с помощью программы, написанной на языке программирования Python. Для расчета использовался метод BDF (Приложение 1), он обладает достаточной устойчивостью и эффективностью. В случае возникновения ошибки алгоритм автоматически переключается на явный метод Рунге-Кутты с меньшим шагом по времени.

* + 1. Редукция системы

Механизмы фотоиницирования и полимеризации состоят из множества реакций и включают большое число промежуточных компонентов. Поскольку вычисление полной системы кинетических уравнений является ресурсоемкой задачей, для ускорения расчетов были исключены процессы, которые не оказывают значительного влияния на темпы конверсии мономера.

Процесс исключения уравнений или переменных из системы называется ***редукцией.*** Сущетсвует множество методов редукции: замена переменных, метод интегрирующих множителей, разделения переменных, Фурье преобразование и др. Для редукции системы был применен подход, заключающийся в выборе лимитирующей стадии каждой отдельной цепочки, основываясь на порядках скоростей реакций и концентрациях реагирующих веществ, с последующим сравнением упрощенной системы с первоначальной.

* + 1. Экспериментальная проверка значений констант скоростей

Были экспериментально получены кривые конверсии для фотополимеризующихся композиций составов: ПЭТА – бутанол-1, ДМЭГ – бутанол-1, ОКМ-2 – бутанол-1 с содержанием 20% спирта по массе. Кинетику фотополимеризации мономеров снимали методом FTIR-спектроскопии [51]. Фотополимеризующуюся композицию (ФПК) готовили растворением 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона (C = 0.0036 М и 0.036 М) и амина (C = 0.18 М) в олигомере. Регистрировали спектры с использованием спектрометра ФТ-801 (Simex, Россия) и блока НПВО-А с алмазным элементом. Для фотоинициирования использовалась светодиодная подсветка с λ = 385 и 410 нм с регулируемым диапазоном мощности 0 – 48.6 мВт/см2. Конверсию ПЭТА рассчитывали по изменению интенсивности полосы поглощения акрилатных групп 806 см-1 относительно неизменяющейся интенсивности полосы, отвечающей колебаниям сложноэфирной группы 1720 см-1. Каждая кинетическая кривая полимеризации представляет собой средний результат двух экспериментов, отличающихся максимальной скоростью поверхностной полимеризации и ограничивающей конверсию не более чем на 5%.

Значения констант скоростей находилось методом наименьших квадратов при сравнении экспериментальных и рассчитанных данных конверсии мономера с учетом ограничений на диапазоны значений для степеней конверсии до 10% (до наступления гель-эффекта).

* 1. Оценка коэффициентов самодиффузии
     1. Молекулярная динамика

Для оценки значений коэффициентов диффузии был использован метод молекулярной динамики – компьютерное моделирование перемещения атомов и молекул в системе с помощью уравнений движения и взаимодействия между частицами. Метод позволяет исследовать вращательное и поступательное движение молекул, колебания атомов и атомных групп, конформационные перестройки и другие внутримолекулярные процессы. Характерные времена этих движений могут варьироваться от очень коротких до длительных (), в зависимости от множества факторов, таких как структура молекул, их окружение, плотность вещества, температура и другие параметры. Широко применяется в различных областях науки, позволяет изучать различные физические и химические процессы, такие, как конформационная динамика биологических молекул, реакции веществ в растворе, поведение материалов при различных условиях. В том числе метод молекулярной динамики может использоваться для нахождения коэффициентов диффузии веществ в различных системах. Расчет включает следующие этапы:

1. определение системы, ее составляющих и параметров взаимодействия атомов, так называемого силового поля: параметры сил, действующих между атомами, связанными химической связью; угловые параметры; параметры диэдрических углов; параметры дальнего взаимодействия,
2. минимизация энергии взаимодействия атомов в системе – приведение системе к термодинамическому равновесию,
3. решение системы уравнений движения для каждой частицы,
4. анализ траектории для получения информации о макросостоянии системы.

Оценку коэффициентов самодиффузии мономеров можно провести с помощью уравнения Эйнштейна-Смолуховского (19).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Для этого использовался программный пакет молекулярной динамики GROMACS и его встроенная утилита – *gmx msd.* Она позволяет вычислить среднеквадратичное смещение молекул в зависимости от времени. На графике ниже (Рисунок 7) представлена типичная кривая среднеквадратичного смещения от времени – MSD. По наклону наиболее ровного участка кривой, можно оценить коэффициент диффузии компонента (20) в том числе и коэффициент самодиффузии:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |



Рисунок – Вид типичной кривой MSD

* + 1. Нахождение вязкостей чистых компонентов

Для определения зависимости коэффициентов самодиффузии мономеров от температуры можно воспользоваться соотношением Стокса (26), для этого требуется знать значения вязкостей чистого мономера при разных температурах. В эксперименте использовался вискозиметр DV-II+PRO, измеряющий динамическую вязкость. Прибор был дополнен системой цифровой регистрации, которая преобразовывала показания индикатора в цифровые данные для компьютерной обработки. Она осуществлялась с применением системы распознавания изображений с помощью искусственного интеллекта - Tesseract OCR. Регистрируемые значения были подвергнуты фильтрации. Были определены средние значения вязкостей при каждой температуре и сформированы сводные графики.

Полученные данные уже могут быть использованы для нахождения уравнения зависимости динамической вязкости от температуры методом МНК с помощью формулы (18).

Объектами исследования стали мономеры: ОКМ-2, ПЭТА, ДМЭГ, температурный диапазон: от 15 – 30 °C.

Опыт с ОКМ-2 состава от 0 до 20% по массе бутанола-1 был проведен с шагом 2,5% при варьировании температуры с шагом в 1°C. Опыты с ПЭТА, ДМЭГ проведены с шагом 5% по массе бутанола и по 5°C в температурном интервале.

В качестве примера показан ход эксперимента с чистым ОКМ-2. Плотность смеси находилась с помощью пикнометра, а результатом измерения вязкости была таблица вида (Таблица 4):

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Таблица 4 – Фрагмент необработанных данных для 1 эксперимента Time – время относительно начала эксперимента, при котором было снято значение, сек, Viscosity – значение вязкости, сПуаз,  Viscosity\_verbose, Temperature\_verbose – оценка качества распознавания значения для вязкости и температуры соответственно,  Temperature – значение температуры, °C | | | | | |
| **№** | **Time** | **Viscosity** | **Viscosity \_verbose** | **Temperature** | **Temperature \_verbose** |
| 0 | 1.0 | 831.980284 | OK | 13.8 | OK |
| 1 | 2.0 | 831.980284 | OK | 13.8 | OK |
| 2 | 3.0 | 831.980284 | OK | 13.8 | OK |
| 3 | 4.0 | 830.775912 | image\_sweep\_check | 13.8 | OK |

Чтобы исключить влияния колебаний температуры и вязкости вследствие неравномерного нагрева системы в начальный момент времени, калибровки прибора и других факторов, данные за первые несколько минут к рассмотрению не принимались. Временная развертка эксперимента выглядит следующим образом (Рисунок 8):



Рисунок 8 – Временная развертка эксперимента.   
Синим цветом отмечена температура, красным – вязкость

График зависимости коэффициента вязкости от температуры, включающий все данные, выглядит следующим образом (Рисунок 9):



Рисунок 9 – График вязкости от температуры для одного эксперимента

В зависимости от количества попыток распознавания результирующие данные помечены разным цветом (техническая информация, используемая для отладки алгоритма). Синяя и оранжевая линии показывают среднее арифметическое и медиану значений вязкости при разных температурах, соответственно. Как видно из графика, данные после отбраковки выбросов имеют шум со значительной дисперсией. Это связано с ошибкой распознавания информации с индикатора. Для отбраковки таких значений все данные преобразовывались к линейному виду, после чего использовался IQR фильтр с межквантильным разбросом от 25% до 75% значений, который сохранял только те значения, которые попадают в центральный квантиль, редкие, но большие выбросы не проходят проверку. Тот же график, после обработки фильтром (Рисунок 10):



Рисунок 10 – Отфильтрованные данные

1. Результаты и обсуждение
   1. Моделирование кинетики
      1. Редукция систем

Для подтверждения правомерности исключений реакций было вычислено отклонение результата полной системы фотоинициирования и полимеризации и редуцированной.

1. Фотоинициирование

В механизме фотоинициирования были редуцированы следующие реакции:

1. сокращена цепочка фотовосстановления амина,
2. исключена реакции тушения триплетного о-хинона пирокатехином,
3. исключена реакция распада фенолэфира,
4. исключена реакция между хиноном и пирокатехином,
5. исключена реакция фотодекарбонилирования хинона.

При используемых интенсивностях света и концентрации хинона редуцирование схемы до ключевых процессов фотоинициирования не привело к отклонению результата более, чем на 5%.

1. Полимеризация

В механизме полимеризации были редуцированы следующие реакции:

1. Объединены реакции инициирования и роста полимерной цепи,
2. Исключена реакция линейного обрыва.

Редуцирование схемы до ключевых процессов полимеризации не привело к отклонению результата более, чем на 1%.

* + 1. Экспериментальная проверка редуцированной схемы

Для сравнения кинетики полимеризации разных мономеров были использованы абсолютные значения констант скоростей элементарных реакций. Эффективная константа активации хинона . Значения начальных концентраций мономера и бутанола было вычислено исходя из того, что содержание бутанола-1 составляло 20% по массе, амина – 1%, хинона – 0.1%, для системы ОКМ- 2/ бутанол-1: мономер – 2.8 М, спирт – 4 М, амин – 0.378 М, хинон – 0.007 М; для системы ДМЭГ/ бутанол-1: мономер – 4.1 М, спирт – 2.7 М, амин – 0.222 М, хинон – 0.005 М; для системы ПЭТА/ бутанол-1: мономер – 3 М, спирт – 3 М, амин – 0.256 М, хинон – 0.005 М.

Для композиции ОКМ-2 – бутанол-1 расчетные и экспериментальные кривые совпадают (Рисунок 11) при следующих значениях:

Таблица – Значения констант скоростей для системы ОКМ-2 – бутанол-1

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

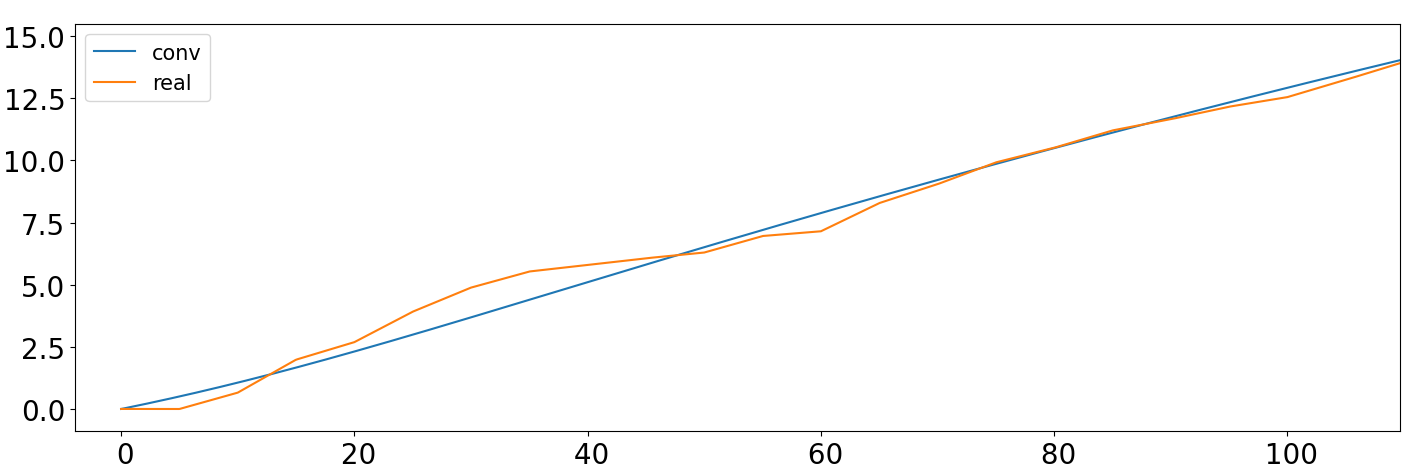


Рисунок – Расчетная и экспериментальная кривые конверсии от времени для композиции ОКМ-2 – бутанол-1 20% по массе

Для композиции ДМЭГ – бутанол-1 расчетные и экспериментальные данные совпадают при:

Таблица – Значения констант скоростей для системы ДМЭГ – бутанол-1

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

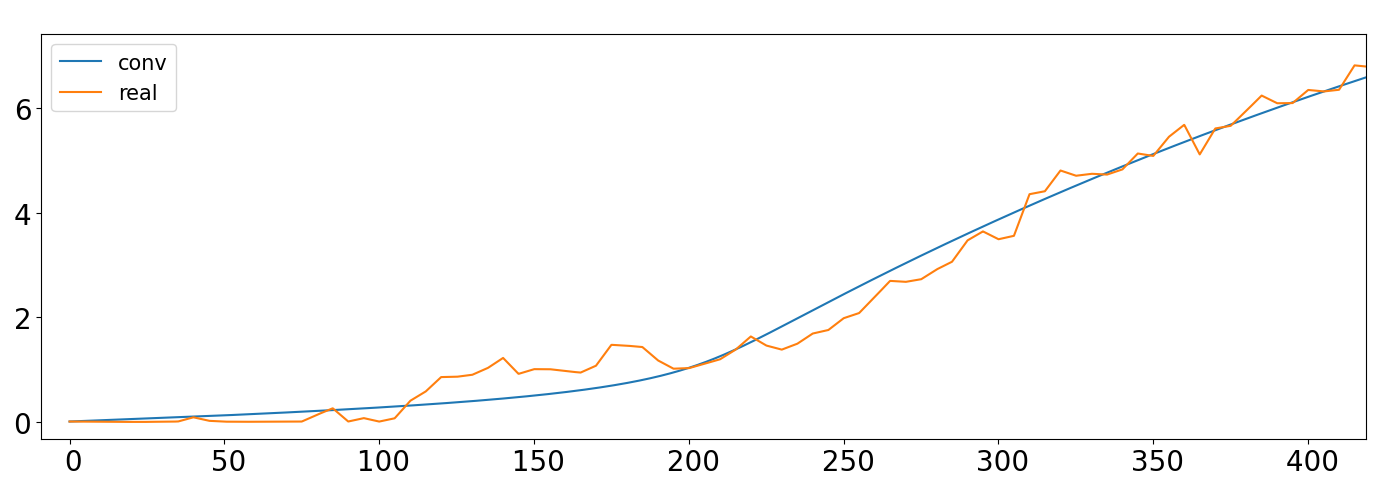


Рисунок – Расчетная и экспериментальная кривые конверсии от времени для композиции ДМЭГ – бутанол-1 20% по массе

Такое низкое значение константы скорости роста можно объяснить строением молекулы мономера ДМЭГ, который образует прочные водородные связи и с другими молекулами мономера и растворителем. Из-за малой вязкости растворенный кислород быстрее реагирует с радикалами роста полимерной цепи, это объясняет большую константу скорости ингибирования.

Для композиции ПЭТА – бутанол-1 расчетные и экспериментальные данные совпадают (Рисунок 13) при:

Таблица – Значения констант скоростей для системы ПЭТА – бутанол-1

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

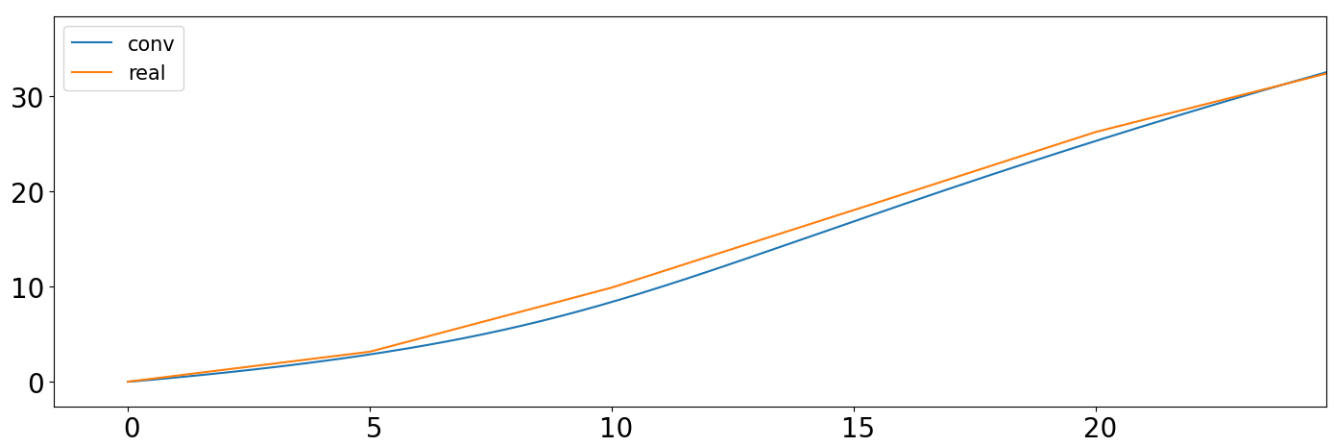


Рисунок – Расчетная и экспериментальная кривые конверсии от времени для композиции ПЭТА – бутанол-1 20% по массе

Композиция мономера имеет высокую вязкость, что понижает ингибирующую способность кислорода воздуха, а следовательно, константу , при этом в молекуле ПЭТА содержится три двойных связи, которые стерически не нагружены, это существенно увеличивает скорость роста полимерной цепи.

* + 1. Зависимость концентраций реагирующих веществ от значения констант скоростей

При расчете были найдены некоторые закономерности в зависимости степени конверсии от значения констант скоростей. Был принят следующий базовый набор констант скоростей:

Таблица – Значения констант скоростей, используемых при расчетах кинетических кривых по умолчанию

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Для оценки влияния констант в исследуемой схеме на кинетику фотополимеризации выполнялись следующие действия. Константы из этого набора поочередно варьировались на порядок в большую и меньшую сторону при неизменных значениях остальных параметров, оценивался индукционный период и максимальная скорость полимеризации. На приведенных графиках для каждой константы скорости приведены по 3 кривые: синяя – конверсия при базовом значении константы скорости; оранжевая – конверсия при значении константы скорости в 10 раз больше; зеленая– конверсия при значении константы скорости в 10 раз меньше.

1. Влияние

Основной реакцией, с которой начинается процесс фотополимеризации, является активация хинона. От интенсивности светового потока и строения фотоинициатора сильно зависит весь последующий процесс полимеризации, и, следовательно, вид кривой конверсии мономера от времени. При уменьшении константы в 10 раз максимальная скорость полимеризации резко падает и индукционный период растет с 205 до 800 сек. При увеличении интенсивности светового облучения в 10 раз время индукционного периода сокращается с 225 сек до 54 сек (Рисунок 14), однако дальнейший рост конверсии замедляется, из-за падения концентрации хинона.

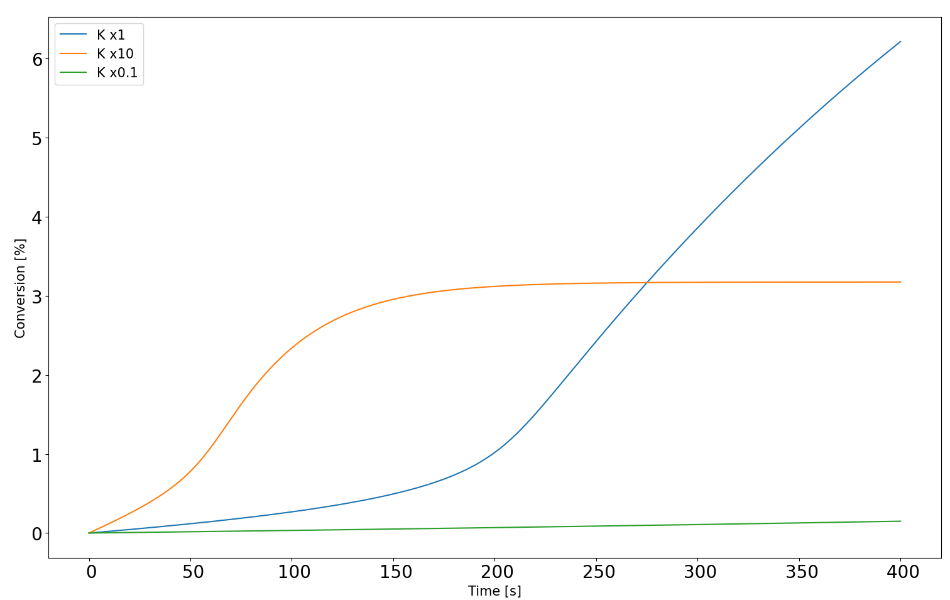


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние

Варьирование константы не оказывает влияния на вид кривой конверсии. Это связано с тем, что реакция образования радикалов лимитируется константой активации хинона.

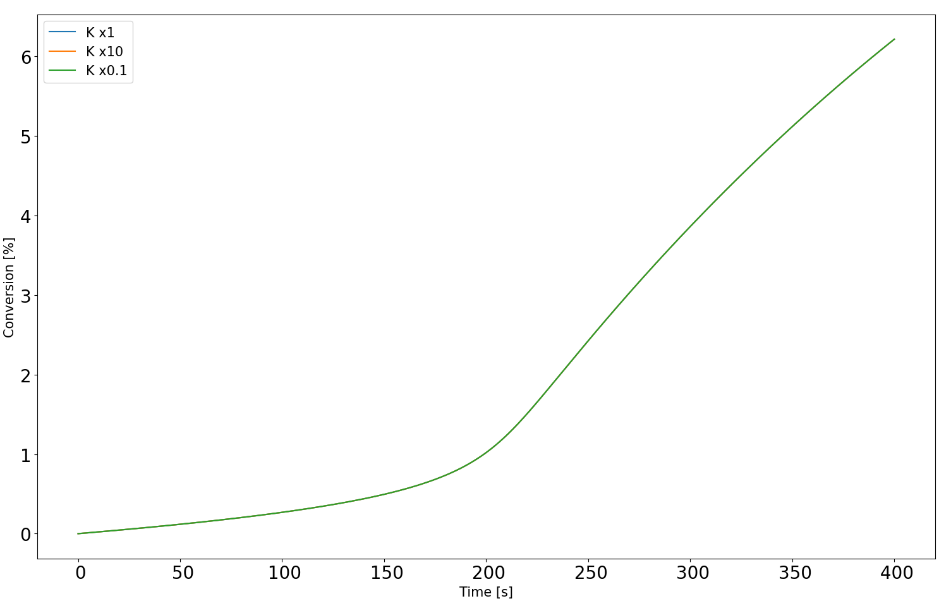


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние

Уменьшение приводит к значительному уменьшению периода индукции с 205 с до 100 с, что связано с увеличением концентрации радикалов метиламина, и как следствие, ростом темпов полимеризации. Увеличение, наоборот, приводит к резкому падению скорости полимеризации.

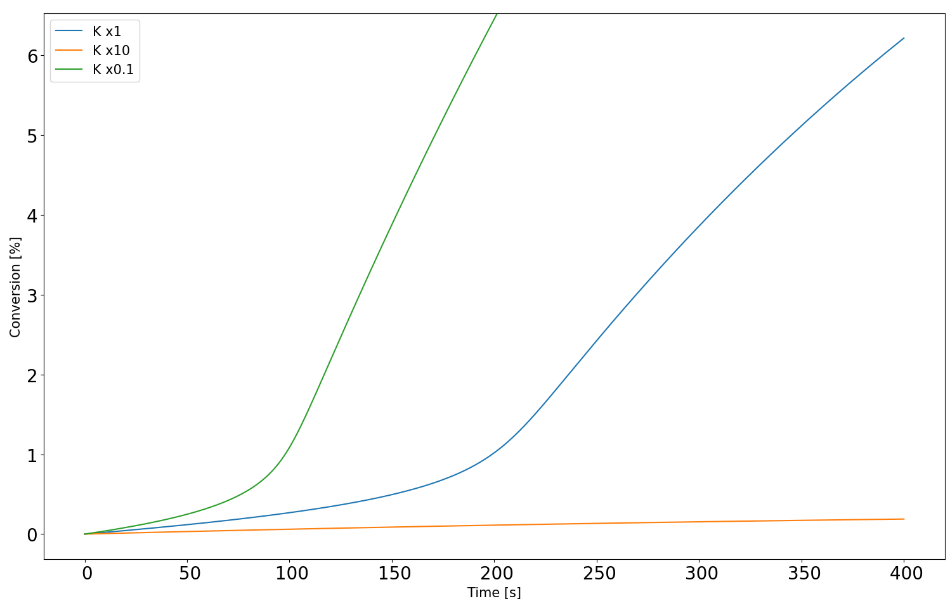


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние

Изменение не влияет на вид функциональной зависимости конверсии от времени (Рисунок 17), так как порядок константы скорости реакции распада фенолэфира слишком мал по сравнению со скоростями остальных реакций.

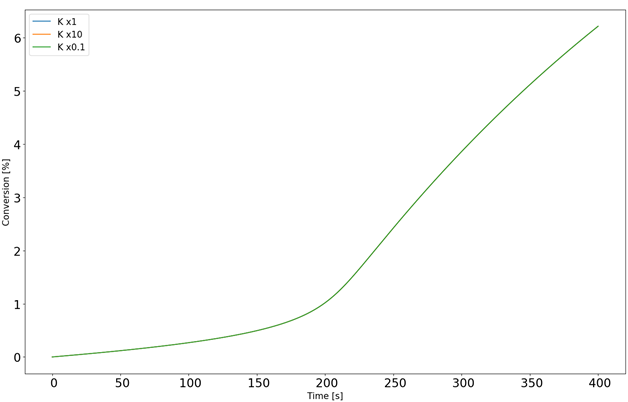


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние

Уменьшение существенно замедляет темпы полимеризации и увеличивает индукционный период с 205 с до 524 с. При уменьшении скорости реакции диспропорционирования семихиноновых радикалов их концентрация растет, вместе с ней растет скорость конкурирующей реакции – образования фенолэфира.

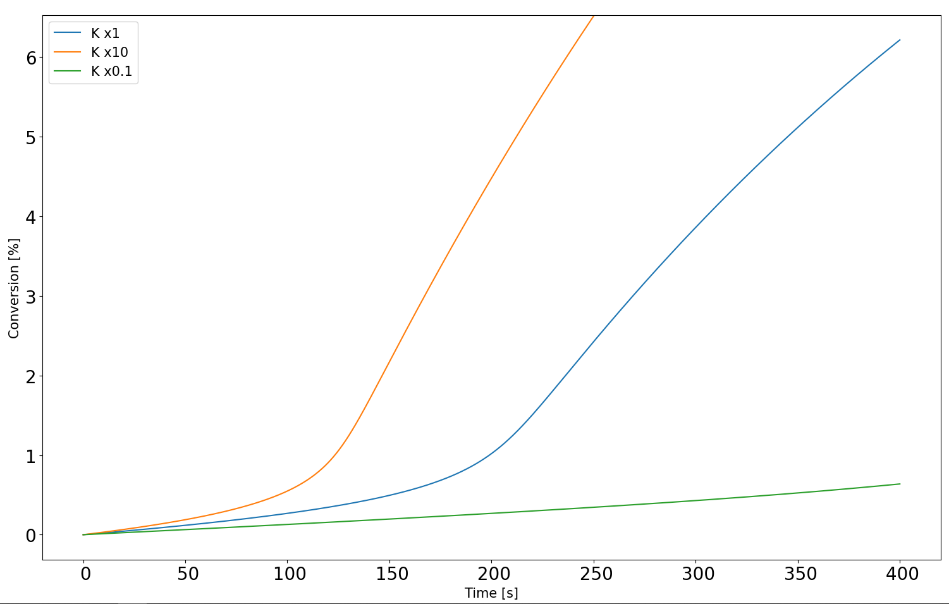


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние и

Реакции диспропорционирования и рекомбинации радикалов одинаково влияют на скорость полимеризации. При увеличении констант этих реакций индукционный период растет на 20 с и замедляются темпы полимеризации. Однако уменьшение на порядок этих констант почти не оказывает никакого влияния, из-за наличия конкурирующих реакций гибели радикала метиламина – реакции роста и образования фенолэфира.

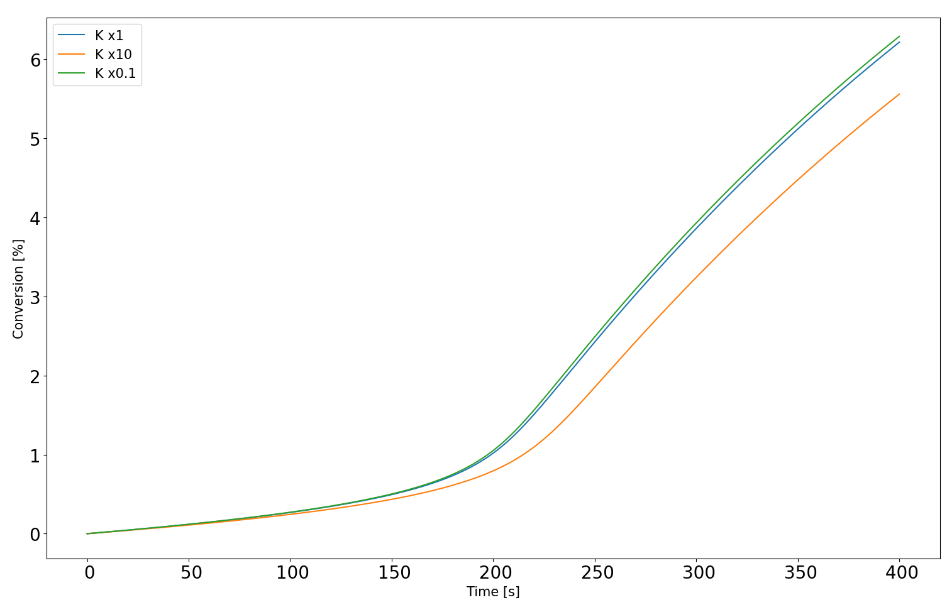


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для и

1. Влияние

Величина константы скорости роста полимерной цепи существенно влияет на протекание полимеризации, так как реакция роста цепи – основная реакция превращения мономера в полимер. Увеличение константы скорости роста в 10 раз увеличивает предельную скорость конверсии больше, чем в 10 раз (Таблица 9) при этом индукционный период фактически пропадает (Рисунок 21). Уменьшение в 10 раз константы скорости роста приводит почти к полному отсутствию полимеризации в течение долгого периода времени.

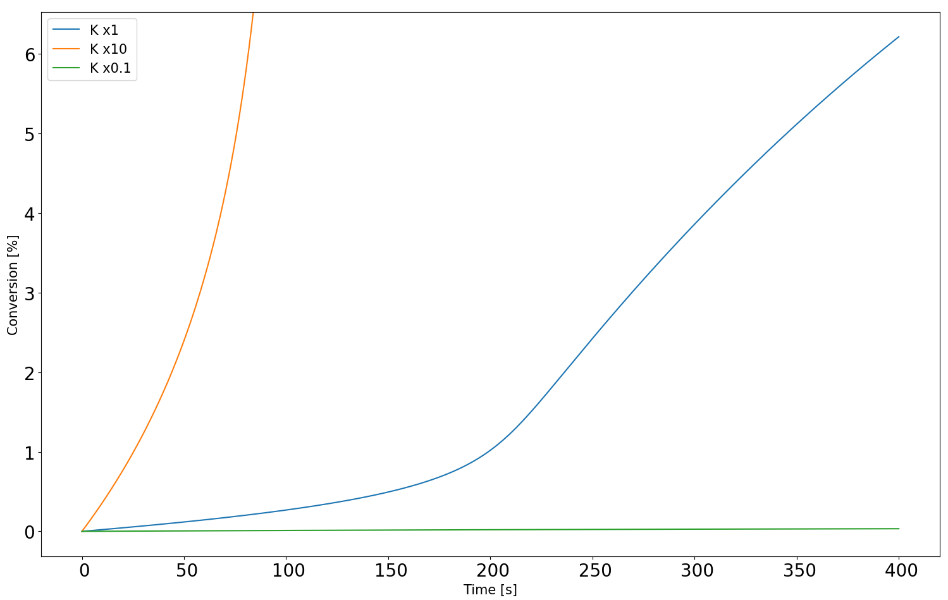


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние

Величина константы скорости ингибирования влияет на плавность кривой конверсии от времени в районе перегиба при истощении ингибитора (в случае полимеризации на воздухе – кислорода). При уменьшении значения пропадает индукционный период, однако темпы полимеризации почти не возрастают (Таблица 9) При увеличении константы ингибирования не происходит смещения периода индукции.

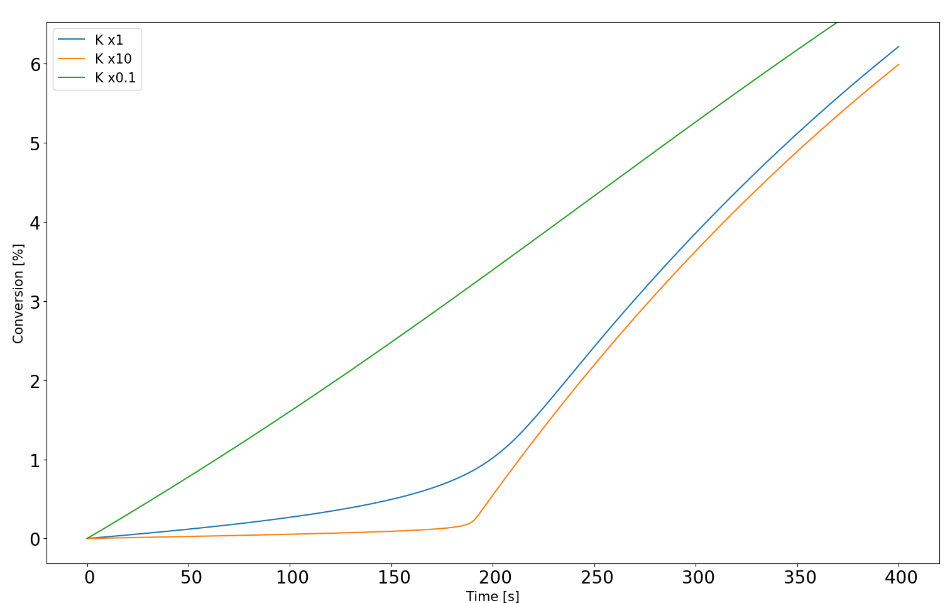


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние и

Значения константы переноса цепи на растворитель в исследуемых системах играет важную роль (Рисунок 23) из-за высокой концентрации бутанола и отсутствии гель-эффекта, сильно уменьшающего скорость этой реакции. При уменьшении в 10 раз время индукционного периода полимеризации уменьшается на 15 сек, однако более чем в 2 раза растет скорость полимеризации. Наоборот, увеличение этой константы приводит исчезновению индукционного периода и резкому падению темпов полиемризации.

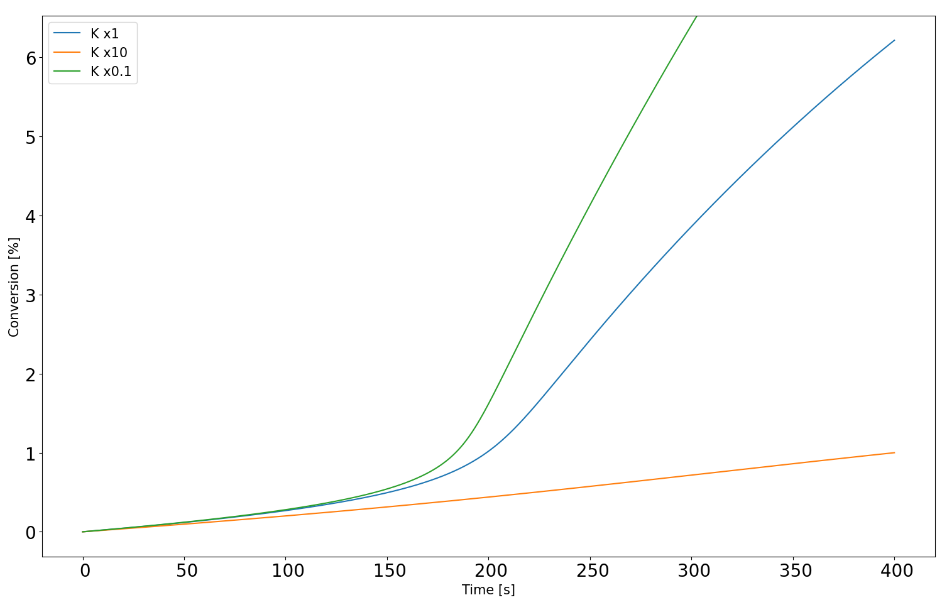


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

Однако значение константы переноса цепи на мономер не влияет на вид кривой конверсии от времени (Рисунок 24), это связано с тем, что при переносе цепи на мономер, концентрация активных центров полимеризации остается прежней.

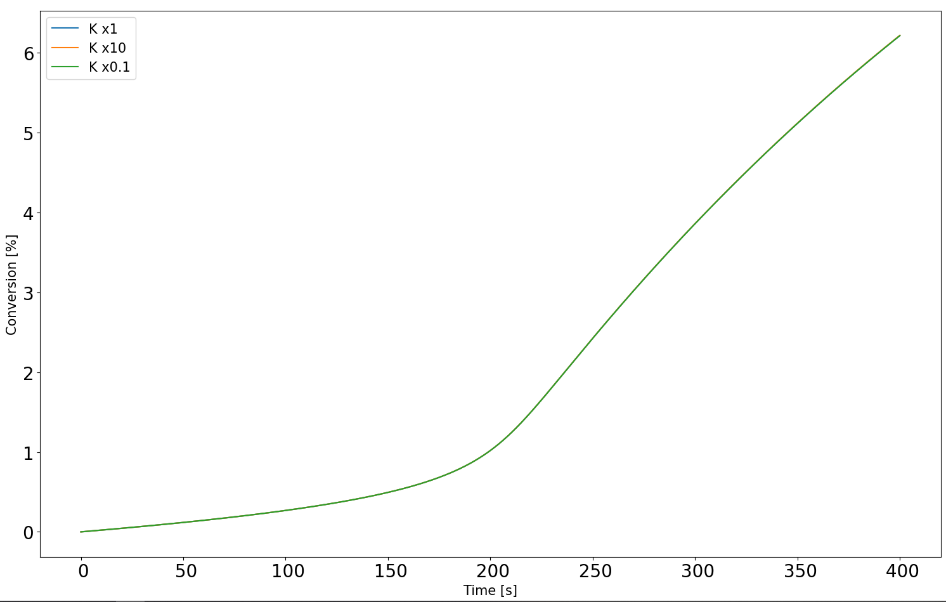


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

1. Влияние

Изменение константы скорости квадратичного обрыва не влияет на индукционный период реакции, однако от нее сильно зависит темп полимеризации на начальных этапах. Так при увеличении в 10 раз скорость падает в 3 раза, а при уменьшении на порядок – возрастает в 1.5 раза

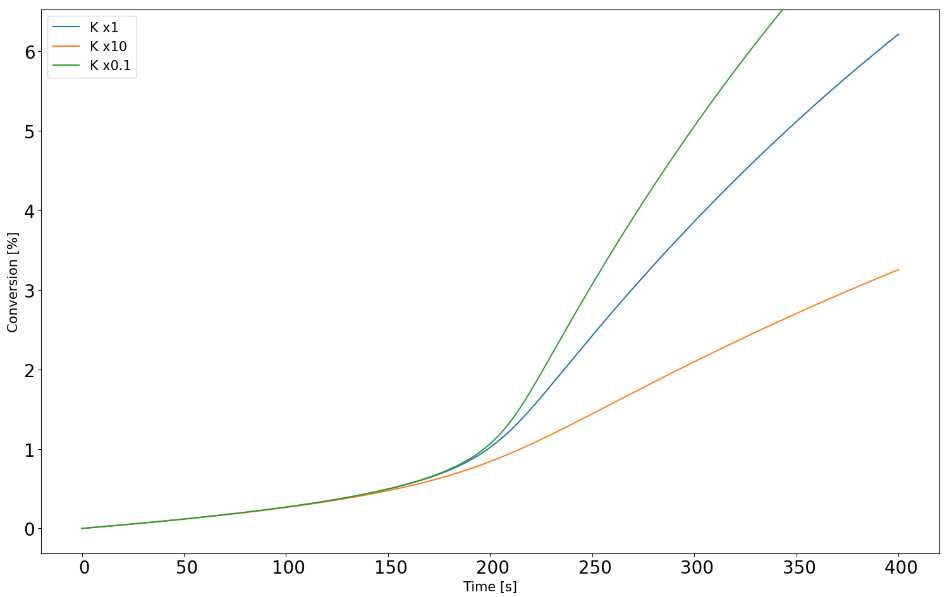


Рисунок – Сравнение теоретических кривых конверсии для

В таблице (Таблица 9) представлены сводные данные влияния констант скоростей на кинетику реакции

Результаты исследования влияния коэффициентов скорости элементарных реакций на кинетику полимеризации. Анализ сводных данных о зависимости темпов полимеризации от значений констант скорости, позволяет резюмировать, что , – имеют крайне низкое влияние на кинетику реакции, , – имеют одинаковое влияние на протекание полимеризации.

Таблица – Сводные данные влияния констант скоростей на кинетику, красным показаны константы, не влияющие на кинетику, зеленым – влияющие одинаково

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Константа** | **Индукционный период**  **с** | | | **Максимальная скорость конверсии**  **%/с** | | |
| **0,1** | **1** | **10** | **0,1** | **1** | **10** |
| *l* | 799.840 | 205.141 | 54.485 | 0.0008 | 0.0310 | 0.0373 |
| *diff* | 205.141 | 205.141 | 205.061 | 0.0310 | 0.0310 | 0.0310 |
| *r* | 98.250 | 205.141 | >800 | 0.0584 | 0.0310 | 0.0009 |
| *p* | 205.141 | 205.141 | 205.141 | 0.0310 | 0.0310 | 0.0310 |
| *dQ* | 524.132 | 205.141 | 124.972 | 0.0073 | 0.0310 | 0.0487 |
| *rD\_dis* | 203.380 | 205.141 | 221.622 | 0.0313 | 0.0310 | 0.0287 |
| *rD\_rec* | 203.380 | 205.141 | 221.622 | 0.0313 | 0.0310 | 0.0287 |
| *prop* | 0.400 | 205.141 | >800 | 0.0002 | 0.0310 | 0.5078 |
| *inh* | 0.400 | 205.141 | 190.579 | 0.0188 | 0.0310 | 0.0355 |
| *trans\_m* | 205.141 | 205.141 | 205.141 | 0.0310 | 0.0310 | 0.0311 |
| *trans\_sol* | 189.619 | 205.141 | - | 0.0517 | 0.0310 | 0.0029 |
| *ter\_rec* | 208.261 | 205.141 | 139.214 | 0.0453 | 0.0310 | 0.0133 |

* 1. Коэффициенты самодиффузии

Для вычисления коэффициентов самодиффузии чистых веществ требуется задать значения плотности упаковки молекул в жидкой фазе. С помощью пикнометра были измерены плотности чистых мономеров и бутанола по-отдельности (Таблица 10). По данным из литературных источников плотность бутанола составляет 0.81 г/мл (при 25°С) [52], ДМЭГ – 1,092 г/мл [53], ПЭТА – 1.2 г/мл [54], что не противоречит полученным экспериментальным значениям.

Таблица – Плотности компонентов при комнатной температуре

|  |  |
| --- | --- |
| **name** | **rho** г/мл |
| ПЭТА | 1.20 |
| ОКМ-2 | 1.72 |
| ДМЭГ | 1.07 |
| бутанол-1 | 0.83 |

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 получены траектории для каждого чистого вещества, по которым было вычислено MSD. На графиках ниже (Таблица 11) представлены усеченные линейные участки, по которым непосредственно были найдены коэффициенты самодиффузии с помощью формулы Смолуховского-Эйнштейна (31): ПЭТА – *,* ОКМ-2 – , ДМЭГ – , бутанол-1 – . По данным литературных источников, значение коэффициента самодиффузии для буталона-1 составляет [55], для ОКМ-2 – от до   [56], что согласуется с рассчитанными значениями.

Таблица – Данные среднеквадратичного отклонения для чистых веществ.

Синяя линия – расчетные данные, зеленая – касательная

|  |  |
| --- | --- |
| Бутанол-1 | ДМЭГ |
| ОКМ-2 | ПЭТА |

Были найдены вязкости мономеров и бутанола на температурном интервале 15-30 °C (Таблица 12). Данные и параметры аппроксимации логарифма вязкости по формуле (18) приведены в таблице (Таблица 13). По данным из литературных источников значения вязкостей для бутанола-1 – 2.54 сП (при 25°С) [55], для ДМЭГ кинематическая вязкость 5.5 мм2/с [57] (при плотности ДМЭГ 1.07 г/мл значение динамической вязкости составляет 5.8 сП), для ОКМ-2 кинематическая вязкость 145.9 мм2/с [58] (при плотности ОКМ-2 1.72 г/мл значение динамической вязкости составляет 250.95 сП), для РЭТА – 700 сП (при 25°С) [59], что согласуется с экспериментальными значениями.

Таблица – Экспериментальные зависимости динамической вязкости от температуры для компонентов.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |

Обобщенные данные о значениях вязкости представлены на графика (Рисунок 26). Слабое отклонение точек от прямых линии свидетельствует, о том, что, измеренные значения вязкости от температуры соответствуют закону Аррениуса. На основании полученных данных, были найдены зависимости коэффициентов самодиффузии от температуры (Рисунок 27).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рисунок – Графики зависимости  – T (. Аппроксимирующие линии и экспериментальные точки для: бутанол-1, ДМЭГ ОКМ-2, ПЭТА | Рисунок – Оценки зависимости коэффициентов диффузии от температуры. Аппроксимирующие линии и точки – вычисленные значения коэффициентов диффузии для: бутанол-1, ДМЭГ ОКМ-2, ПЭТА |

Параметры аппроксимирующих линий для вязкостей (Рисунок 26) и коэффициентов диффузии (Рисунок 27) указаны в таблице (Таблица 13).

Таблица – Параметры аппроксимации динамической вязкости и коэффициентов диффузии

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Компонент** | **кДж/моль** | **сПуаз** | **кДж/моль** | **м2/с** |
| ПЭТА | 72.46 | 1.74e-10 | 74.99 | 2.05e+1 |
| ОКМ-2 | 56.02 | 1.99e-08 | 58.50 | 2.80e-2 |
| ДМЭГ | 18.60 | 2.29e-03 | 21.09 | 4.42e-8 |
| бутанол-1 | 17.23 | 2.70e-03 | 19.72 | 7.42e-7 |

Бутанол характеризуется самым большим значением коэффициента самодиффузии из представленных, вязкость чистого вещества очень мала, поскольку молекула не велика по размеру. Вязкость ДМЭГ того же порядка, но коэффициент диффузии значительно меньше. Это можно объяснить тем, что сама молекула ДМЭГ намного крупнее, чем бутанол, соответственно, взаимодействие между частицами в жидкости намного сильнее. Мономеры ОКМ-2 и ПЭТА существенно различаются друг от друга по вязкости (на два порядка), однако имеют почти одинаковые значения коэффициентов диффузии. Возможности линейного движения ОКМ-2 поскольку молекула вытянутая.

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 вместе с радикальной полимеризацией. Для этого собрана воедино и проанализирована вся система химических уравнений, на основании данных о типичных значениях констант скоростей были отобраны наиболее значимые реакции, изменения констант скоростей которых, сильнее всего влияют на значение конверсии от времени.

Диапазоны значений констант скоростей экспериментально подтверждены для композиций ОКМ-2 – бутанол-1, ДМЭГ – бутанол-1, ПЭТА – бутанол-1 с инициатором о-хинон.

Было проанализировано влияние каждой константы скорости на процесс полимеризации, полученные закономерности были объяснены с химической точки зрения. Таким образом при подборе нужной структуры инициатора и мономера стоит учитывать и , которые зависят от устойчивости радикала метиламина; – определяется строением хинона, – зависит от устойчивости семихиноного радикала и радикала метиламина и – которая сильно зависит от строения растворителя.

Найдены значения коэффициентов самодиффузии для мономеров и растворителя, полученные значения хорошо согласуются с данными из литературных источников. Полученные значения в дальнейшем будут использованы для моделирования процессов фотополимеризации при высоких степенях конверсии с использованием приведенной ранее модели диффузии.

Список литературы

1. Decker, C. The use of UV irradiation in polymerization / C. Decker // Polymer International. – 1998. – Т.45, №2. – C.133–141.

2. Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks and paints / P.K.T. Oldring, N.S. Allen, K.K. Dietliker [и др.], 1991.

3. Lasers and Photopolymers / C. Carre, C. Decker, J.P. Fouassier, D.J. Lougnot // Laser Chemistry. – 1990. – Т.10, №5-6. – C.349–366.

4. Pappas, S.P. Radiation curing / S.P. Pappas, 1992.

5. Kloosterboer, J.G. / J.G. Kloosterboer // Adv. Polym. Sci. – 1988. – Т.84.

6. Decker, C. / C. Decker // Progr. Polym. Sci. – 1996. – Т.21. – C.593.

7. Decker, C. Macromol. Sci / C. Decker, D. Decker // Pure Appl. Chem. – 1997. – Т.34. – C.605.

8. Жидкая фотополимеризующаяся композиция для лазерной стереолитографии / А. В. Евсеев, В. Э. Лазарянц, М. А. Марков [и др.], 2008. – №RU2395827C2.

9. Шурыгина, М.П. Механизм фотовосстановления орто-хинонов / М.П. Шурыгина, В.К. Черкасов. – 2006. – .

10. Жиганшина, Э.Р. Фотоинициирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными о-бензохинонами / Э.Р. Жиганшина, А.С. Чесноков, М.В. Арсеньев. – Нижний Новгород.

11. El'tsov, A.V. Photoinitiation of the Reactions of Quinones / A.V. El'tsov, O.P. Studzinskii, V.M. Grebenkina // Russian Chemical Reviews. – 1977. – Т.46, №2. – C.93–114.

12. Calvert, J.G. Photochemistry / J.G. Calvert, J.N. Pitts. – New York, N.Y.: Wiley, 1966. – 899 c.

13. Carapllucci, P.A. Photoreduction of 9,10-phenantrenquinone / P.A. Carapllucci, H.P. Wolf, W. K. // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – Т.91. – C.4635–4639.

14. Rathore, R. Direct observation and structural characterization of the encounter complex in bimolecular electron transfers with photoactivated acceptors / R. Rathore, S.M. Hubig, J.K. Kochi // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – Т.119. – C.11468–11479.

15. Беккер, Г. Введение в фотохимию органических соединений / Г. Беккер. – Ленинград: Химия, 1976.

16. Валькова, Г. Исследование связи между природой, относительным расположением электронно – возбужденных состояний молекул и механизмом их фотохимической дезактивации / Г. Валькова, Д. Шигорин // Ж. физ. химии. – 1972. – Т.46. – C.3065–3069.

17. Khudyakov, I.V. Short-lived Phenoxy- and Semiquinone Radicals / I.V. Khudyakov, V.A. Kuz'min // Russian Chemical Reviews. – 1975. – Т.44, №10. – C.801–815.

18. Camphorquinone–amines photoinitating systems for the initiation of free radical polymerization / J. Jakubiak, X. Allonas, J.P. Fouassier [и др.] // Polymer. – 2003. – Т.44, №18. – C.5219–5226.

19. Photochemical Reactions of Coenzyme PQQ (Pyrroloquinolinequinone) and Analogues with Benzyl Alcohol Derivatives via Photoinduced Electron Transfer / S. Fukuzumi, S. Itoh, T. Komori [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Т.122, №35. – C.8435–8443.

20. Левин, П. Исследование триплетных состояний пространственно-затрудненных хинонов методом лазерного фотолиза / П. Левин, А. Беляев, В. Кузьмин // Изв. АН СССР, сер. xим. – 1987. – №2. – C.448–451.

21. Levin, P.P. Triplet Exciplexes in the Photochemistry of Quinones / P.P. Levin, V.A. Kuz'min // Russian Chemical Reviews. – 1987. – Т.56, №4. – C.307–325.

22. Чесноков, С.А. Полимеризация мономеров (мет)акрилового ряда под действием видимого света, инициируемая о-хинонами / С.А. Чесноков, Г. Абакумов. – Нижний Новгород.

23. Bruce, J.M. Light-induced and related reactions of quinones. Part I. The mechanism of formation of acetylquinol from 1,4-benzoquinone and acetaldehyde / J.M. Bruce, E. Cutts // Journal of the Chemical Society C: Organic. – 1966. – C.449.

24. Arimitsu, S. Photochemical Reactions of p -Benzoquinone Complexes with Aromatic Molecules / S. Arimitsu, H. Tsubomura // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – Т.45, №8. – C.2433–2437.

25. Femtosecond-Picosecond Laser Photolysis Studies on Photoreduction Process of Excited Benzophenone with N , N -Dimethylaniline in Acetonitrile Solution / H. Miyasaka, K. Morita, K. Kamada, N. Mataga // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1990. – Т.63, №12. – C.3385–3397.

26. Peters, K.S. Proton-Transfer Reactions in Benzophenone/N,N-Dimethylaniline Photochemistry / K.S. Peters // In Advances in photochemistry. – Т.27. – C.51–82.

27. Devadoss, C. Picosecond and nanosecond studies of the photoreduction of benzophenone by N,N-diethylaniline and triethylamine / C. Devadoss, R.W. Fessenden // J. Phys. Chem. – 1991. – Т.95, №19. – C.7253–7260.

28. Peters, K.S. Picosecond dynamics of the photoreduction of benzophenone by DABCO / K.S. Peters, J. Lee // J. Phys. Chem. – 1993. – Т.97. – C.3761–3764.

29. Peters, K. A picosecond kinetic study of nonadiabatic proton transfer within the contact radical ion pair of substituted benzophenones/N,N-diethylaniline / K. Peters, A. Cashin, P. Timbers // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – Т.122. – C.107–113.

30. Peters, K.S. A theory-experiment conundrum for proton transfer / K.S. Peters // Acc. Chem. Res. – 2009. – Vol. 42, №1. – P.89–96.

31. Курский, Ю.А. Строение и реакционная способность замещённых о-хинонов и их производных / Ю.А. Курский. – Нижний Новгород.

32. Шушунова, Н. Ингибирование полимеризации метилметакрилата системой орто-бензохинон-амин / Н. Шушунова, С. Чесноков // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т.51, №12. – C.2135–2145.

33. Мазалецкая, Л. / Л. Мазалецкая, Карпухина Г.В. // Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30, №2. – C.308.

34. С. Чесноков, В. Черкасов, Ю. Чечет [и др.] // Изв. АН СССР, сер. xим. – 2000. – C.1515.

35. Гадомский, С.Я. Изучение диспропорционирования семихинонных радикалов по нестационарной кинетике цепных реакций хинониминов с гидрохинонами / С.Я. Гадомский. – Инситут проблем хим. физики РАН, 2010.

36. Kinetics of Radical Reactions between Methyl, Acetyl and Dimethylamino Radicals Formed in the Flash Photolysis of N,N-Dimethylacetamide in the Gas Phase / J. Seetula, K. Blomqvist, K. Kalliorinne [и др.] // Acta Chemica Scandinavica. – 1986. – Т.40a. – C.658–663.

37. Photolytic decarbonylation of o-benzoquinones / M.P. Shurygina, Y. Kurskii, N.O. Druzhkov [и др.] // Tetrahedron. – 2008. – Т.64, №41. – C.9784–9788.

38. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации / Багдасарьян Х.С.: Наука, 1966.

39. Moad, G. The chemistry of radical polymerization / G. Moad, D.H. Solomon. – Amsterdam, Boston: Elsevier, 2006. – xxvi, 639.

40. Сутягин, В.М. Химия и физика полимеров / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск, 2003.

41. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения / Киреев В.В., 1992.

42. Kice, J.L. Inhibition of Polymerization. I. Methyl Methacrylate \* / J.L. Kice // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Т.76, №24. – C.6274–6280.

43. Гришин Д.Ф. Экспериментальное исследование и квантово-химическое моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии хинонов / Гришин Д.Ф. // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т.47. – C.1604–1612.

44. Elias, H.-G. Makromoleküle / H.-G. Elias. – Weinheim, Chichester: Wiley-VCH, 1999-2003. – 4 volumes.

45. Matyjaszewski, K. Handbook of radical polymerization / K. Matyjaszewski, T.P. Davis. – Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2010. – 920 c.

46. Павлов, С.А. О линейных механизмах ограничения роста цепей при радикальной полимеризации в гетерогенных системах / С.А. Павлов, М.А. Брук. – 1991. – .

47. Baten'kin, M.A. Creation of adjacent monolithic and self‐forming porous fragments in a polymerizing layer by optical scanning stereolithography / M.A. Baten'kin, S.N. Mensov, Y.V. Polushtaytsev // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – Т.139, №1.

48. Baten’kin, M.A. Optical formation of polymeric materials with heterogeneously distributed nanopores from a photopolymerizable composite / M.A. Baten’kin, S.N. Mensov // Journal of Polymer Research. – 2015. – Т.22, №4.

49. А.Х. Воробьев. Диффузионные задачи в химической кинетике / А.Х. Воробьев, 2003.

50. Мышенков, В. Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений / В. Мышенков, М. Е.В. – Москва, 2005.

51. Brault, J.W. New approach to high-precision Fourier transform spectrometer design / J.W. Brault // Applied optics. – 1996. – Vol. 35, №16. – P.2891–2896.

52. 1-бутанол CAS #: 71-36-3 -ChemWhat | База данных химических и биологических препаратов + AI Chemist.

53. Диметакрилат триэтиленгликоля CAS #: 109-16-0 -ChemWhat | База данных химических и биологических препаратов + AI Chemist.

54. pentaerythritol tetraacrylate | CAS#:4986-89-4 | Chemsrc.

55. Test liquids for quantitative MRI measurements of self-diffusion coefficient in vivo / P.S. Tofts, D. Lloyd, C.A. Clark [и др.] // Magnetic Resonance in Medicine. – 2000. – Т.43, №3. – C.368–374.

56. Photopolymerization of acryl composites for producing waveguides with high transparency within telecommunication spectral regions / A.V. Kotova, L.A. Pevtsova, V.T. Shashkova [и др.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2013. – Т.47, №4. – C.467–472.

57. Захарина, М.Ю. Роль межмолекулярных взаимодействий в процессах фотоинициированной полимеризации жидких и кристаллических ди(мет)акрилатов / М.Ю. Захарина. – .

58. Влияние вязкости композиций на основе диметакриловых эфиров на кинетику их фотополимеризации в присутствии о-хиноновых фотоинициаторов, "Высокомолекулярные соединения. Серия Б" / М. Захарина, В. Федосеев, Ю. Чечет [и др.] // Высокомолекулярные соединения Б. – 2017. – №6. – C.424–433.

59. Pentaerythritol tetraacrylate - Optional[FTIR] - Spectrum - SpectraBase.

60. Пименов, В.Г. Численные методы : в 2 ч / В.Г. Пименов. – Екатеринбург, 2014.

61. Fehlberg, E. Klassische Runge-Kutta-Formeln vierter und niedrigerer Ordnung mit Schrittweiten-Kontrolle und ihre Anwendung auf Wärmeleitungsprobleme / E. Fehlberg: National aeronautics and space administration, 1970.

62. Hedayati Nasab, S. Third-order Paired Explicit Runge-Kutta schemes for stiff systems of equations / S. Hedayati Nasab, B.C. Vermeire // Journal of Computational Physics. – 2022. – Т.468. – C.111470.

63. Квон, О.Б. Неявные методы типа Рунге-Кутта для функционально-дифференциальных уравнений / О.Б. Квон, В.Г. Пименов, 1997.

64. Гир, К.В. Численное интегрирование обыкновенных дифференциальных уравнений / К.В. Гир // Mathematics of Computation. – 1967. – Т.98.

65. Самарский, А.А. Численные методы: учеб. пособие для вузов / А.А. Самарский, А.В. Гулин. – Москва: Наука, 1989.

66. Бахвалов, Н.С. Численные методы / Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков. – Москва: Лаборатория знаний, 2023. – 636 c.

67. Джеймс, О. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / О. Джеймс, Р. Вернер. – Москва: Мир, 1975.

68. Авхадиев, Ф. Численные методы алгебры и анализа / Ф. Авхадиев. – Казань: Казанский университет, 2019.

69. Эстербю, О. Прямые методы для разреженных матриц / О. Эстербю, З. Златев, 1987.

70. Duff, I.S. Direct methods for sparse matrices / I.S. Duff, A.M. Erisman, J.K. Reid. – Oxford: Oxford University Press, 2017.

71. Saad, Y. Iterative methods for sparse linear systems / Y. Saad. – Philadelphia: SIAM, 2003.

72. Schenk, O. Two-level dynamic scheduling in PARDISO: Improved scalability on shared memory multiprocessing systems / O. Schenk, K. Gärtner // Parallel Computing. – 2002. – Т.28, №2. – C.187–197.

73. Intel. oneMKL PARDISO - Parallel Direct Sparse Solver Interface / Intel. – https://www.intel.com/content/www/us/en/docs/onemkl/developer-reference-c/2023-0/onemkl-pardiso-parallel-direct-sparse-solver-iface.html.

Приложения

Приложение 1. Численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений

1. Формирование системы

Для демонстрации преобразования системы химических реакций в систему дифференциальных уравнений выбран модельный механизм:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

По существу, нахождение концентраций на заданном временном промежутке, с известными начальными концентрациями веществ – есть решение задачи коши следующей системы уравнений:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Систему можно записать в операторном виде:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

– вектор-функция правой части уравнения, не зависит от t, а только от , поэтому система автономна

– вектор концентраций

– временной промежуток, где – любое время, до которого происходит расчет

– начальные значения концентраций

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
4. Дискретизация по времени

Методы численного решения задачи Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений преобразуют дифференциальное уравнение в систему алгебраических уравнений. Для дискретизации по времени – , заменяется на конечное приращение функции по времени. При этом для нахождения значения функции на следующем временном шаге , где i – текущий, уже вычисленный, шаг по времени, используются ее значения на предыдущих шагах, как правило, на предыдущем шаге и, возможно на этом же шаге. В связи с этим все методы разделяются на два больших класса [60]:

1. Явные методы вычисляют состояние системы в более поздний момент времени из состояния системы в текущий момент времени. Общая схема для данной системы: . Они быстрее и проще, но менее стабильны для осциллирующего поведения, а также имеют тенденцию никогда не сойтись при определенных значениях шага по времени [50].
2. Неявные методы находят решение, решая уравнение, включающее как текущее, так и более позднее состояние системы. Общая схема , для 1 шагового метода. Обеспечивают большую стабильность для осциллирующего поведения, не требуют слишком большого шага по времени, но более вычислительно затратны.

Для более точных вычислений могут использоваться промежуточные значения искомой функции, или вектора – функции, поэтому существует еще одна классификация методов:

1. одноступенчатые методы, использующие данные о решении только в одной точке. Однако приходится вычислять функции в нескольких точках . К этим методам относятся методы Рунге–Кутта и метод решения с помощью рядов Тейлора
2. многоступенчатые, или многошаговые, методы, не требующие много повторных вычислений функций , использующие данные о решении в нескольких точках, что вынуждает применять одношаговые методы для запуска метода и при изменении шага интегрирования. Это методы прогноза-коррекции, Адамса, Гира и другие.

Явные методы Рунге-Кутты — это семейство итерационных методов, которые используются для приближенного решения систем нелинейных уравнений. Для демонстрационной системы (она автономна) они имеют вид:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

– шаг по времени

– число стадий

​- коэффициенты метода

​ – оценки производной в разных точках интервала:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

и – также коэффициенты метода. Матрица ​ – является нижнетреугольной для явных методов. Порядок точности метода зависит от выбора коэффициентов. Существуют разные варианты явных методов Рунге-Кутты различных порядков и стадий (т.е. количества промежуточных значений функции на каждом временном промежутке). Коэффициенты метода задаются таблицей Бутчера [61] и зависят от вида метода:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Для решения системы уравнений необходимо выбирать методы с достаточно большой областью абсолютной устойчивости, чтобы избежать нестабильности при малых шагах по времени. Однако система характеризуется совокупностью быстро и медленно изменяющихся процессов, которые требуют разных шагов по времени для точного и устойчивого решения – некоторые коэффициенты скорости отличаются друг от друга на несколько порядков. Из этого можно заключить что исследуемая система уравнений может быть жесткой. А такие системы представляют собой сложную вычислительную задачу, так как они требуют специальных численных методов с высокой стабилизацией и адаптивностью. Существуют специально оптимизированные явные методы Рунге-Кутты для решения жестких систем уравнений, например, парные явные методы Рунге-Кутты (P-ERK), которые позволяют использовать разные методы в жестких и не жестких областях [62].

Другой вариант – использовать неявные Рунге-Кутты,в большинстве своем они одношаговые (как и явные), что означает учитывают только 1 предыдущее решение. Они похожи на явные методы по форме (24), сравните с (25):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Но для неявных методов матрица заполненная (аналогично, значения задаются в зависимости от разновидности метода), следовательно будут зависеть от решения на i+1-ом шаге, поэтому на каждом этапе приходится решать матричное уравнение. При этом неявные методы Рунге-Кутта обладают хорошей устойчивостью и могут применяться для решения жестких систем дифференциальных уравнений [63]. Однако они требуют больше вычислительных затрат и сложнее в реализации, чем явные методы Рунге-Кутта.

Альтернативой неявным 1 шаговым методам может быть **BDF –** backward differentiation formula, то есть формула обратного дифференцирования или по-другому – методы Гира [64]. 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

– шаг интегрирования

​ определяются из условия точности метода

BDF методы обладают хорошей устойчивостью и эффективностью при решении жестких систем дифференциальных уравнений. Естественно, они также требуют решения нелинейных уравнений на каждом шаге итерационными методами. Так как BDF метод для решения уравнений является одним из видов неявных методов Рунге-Кутта, поэтому имеет с ними много общего. Однако BDF методы имеют свои особенности и отличия от других неявных методов Рунге-Кутта:

1. BDF методы имеют ограничение на максимальный порядок точности, равный шести [65]. Другие неявные методы Рунге-Кутта могут иметь более высокий порядок точности при большем числе стадий.
2. BDF методы имеют фиксированный порядок точности для каждого числа стадий. Другие неявные методы Рунге-Кутта могут иметь разный порядок точности в зависимости от выбора коэффициентов.
3. BDF методы обладают высокой устойчивостью при решении жестких систем дифференциальных уравнений и могут использовать большие шаги интегрирования. Другие неявные методы Рунге-Кутта также хорошо подходят для жестких систем, но могут требовать более мелких шагов для достижения нужной точности [66].

В связи с вышеизложенным выбранный в данной работе метод – BDF. Он наиболее устойчив и эффективен для решения данного типа задач. Но он приводит к необходимости решения нелинейной системы алгебраических уравнений.

1. Линеаризация системы и итерационное решение

Обычные методы решения простых систем, такие как графический метод, алгебраический метод преобразования в решаемую систему, не подходят, так как она слишком сложна. Следовательно, наилучшим вариантом является численный метод Ньютона-Рафсона [67]. Это итерационный численный метод нахождения корня (нуля) заданной функции или системы функций. Метод был впервые предложен Исааком Ньютоном для решения одного нелинейного уравнения, а затем обобщен Джозефом Рафсоном для решения систем нелинейных уравнений. Фактически это – метод линеаризации нелинейной задачи. Он основан на принципах простой итерации и геометрической интерпретации касательной [66]. Для решения системы нелинейных уравнений вида:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

метод Ньютона-Рафсона выполняет следующие шаги:

1. Задается начальное приближение вектора решения:

1. Вычисляется значение функций и их частных производных в точке , где – номер шага итерации (не времени)
2. Составляется и решается с использованием одного из различных методов система линейных уравнений для приращения вектора решения :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

1. Вычисляется следующее приближение вектора решения по формуле:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

1. Проверяется условие окончания итерационного процесса

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, многие из них описаны в учебниках, пособиях [68] и в специализированной литературе [69]. 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 один шаг. Прямые решатели обладают высокой надежностью и точностью, но требуют большого объема памяти и времени для работы, особенно при больших размерах системы [70].
2. Итерационные решатели (iterative solvers) — это алгоритмы, которые находят приближенное решение системы линейных уравнений за счет повторения некоторого процесса уточнения решения до достижения заданной точности. Итерационные решатели требуют меньше памяти и времени для работы, чем прямые решатели, но могут быть нестабильными или медленно сходящимися для некоторых систем [71].

Выбор оптимального решателя линейных алгебраических уравнений зависит от многих факторов, таких как размер системы, число обусловленности матрицы, структура матрицы, доступная память и процессоры. В общем случае, прямые решатели подходят для малых или средних систем с хорошим числом обусловленности и достаточной памятью. Итерационные решатели подходят для больших или плохо обусловленных систем с ограниченной памятью или параллельными вычислениями. Используемый в данной работе алгоритм – PARDISO. Это прямой решатель линейных алгебраических уравнений. PARDISO означает Parallel Direct Sparse Solver, он использует метод LU-разложения для нахождения точного или приближенного решения системы линейных уравнений, поддерживает параллельные вычисления на многопроцессорных и многоядерных системах и может эффективно решать большие и сложные системы [72]. PARDISO также имеет ряд опций для настройки параметров решателя, таких как преобуславливатель, стратегия переупорядочивания, уровень диагностики и т.д. Преобуславливатель — это специальная матрица, которая используется для улучшения сходимости итерационных методов решения систем линейных алгебраических уравнений. Он применяется к исходной системе уравнений так, чтобы получить эквивалентную систему с меньшим числом обусловленности. Преобуславливатель может быть левым или правым, в зависимости от того, с какой стороны он умножается на матрицу системы. Существуют разные виды преобуславливателей, например, диагональный, неполный LU-разложения, многосеточный и др. Преобуславливание позволяет ускорить работу итерационных решателей и снизить требования к памяти и процессорам. Поэтому PARDISO является одним из наиболее быстрых и надежных прямых решателей и подходит для малых или средних систем и достаточной памятью. Подробнее о нем можно найти в специальной технической литературе или на сайте Intel® oneAPI Math Kernel Library [73].

Приложение 2. Параметры для стадий минимизации энергии, nvt, npt и продуктового расчета

Таблица – Параметры для стадии минимизации энергии

|  |
| --- |
| ; Parameters describing what to do, when to stop and what to save  integrator = steep ; Algorithm (steep = steepest descent minimization)  emtol = 200.0 ; Stop minimization when the maximum force < 1000.0 J/mol/nm  emstep = 0.001 ; Minimization step size fs  nsteps = 5000 ; Maximum number of (minimization) steps to perform  ; Parameters describing how to find the neighbors of each atom and how to calculate the interactions  nstlist = 1 ; Frequency to update the neighbor list and long range forces  cutoff-scheme = Verlet ; Buffered neighbor searching  rcoulomb = 1.2 ; Short-range electrostatic cut-off  rvdw = 1.2 ; Short-range Van der Waals cut-off  pbc = xyz ; Periodic Boundary Conditions in all 3 dimensions  ; Electrostatics  coulombtype = PME ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics  pme\_order = 4 ; cubic interpolation  fourierspacing = 0.16 ; grid spacing for FFT  ; Dispersion correction  DispCorr = EnerPres ; account for cut-off vdW scheme |

Таблица – Параметры для стадии nvt

|  |
| --- |
| ; Run parameters  integrator = md ; leap-frog integrator  nsteps = 30000 ; 1 \* 1000 \* 10 = 10 ps  dt = 0.001 ; 1 fs  ; Output control  nstxout = 0  ; suppress bulky .trr file by specifying  nstvout = 0 ; 0 for output frequency of nstxout,  nstfout = 0 ; nstvout, and nstfout  nstenergy = 1000 ; save energies every 1.0 ps  nstlog = 1000 ; update log file every 1.0 ps  nstxout-compressed = 1000 ; save compressed coordinates every 2.0 ps  compressed-x-grps = System ; save the whole system  ; Bond parameters  continuation = no ; first dynamics run  constraint\_algorithm = lincs ; holonomic constraints  constraints = h-bonds ; bonds involving H are constrained  lincs\_iter = 1 ; accuracy of LINCS  lincs\_order = 4 ; also related to accuracy  ; Nonbonded settings  cutoff-scheme = Verlet ; Buffered neighbor searching  nstlist = 20 ; 20 fs, largely irrelevant with Verlet  rcoulomb = 1.2 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)  rvdw = 1.2 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)  DispCorr = EnerPres ; account for cut-off vdW scheme  ; Electrostatics  coulombtype = PME ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics  pme\_order = 4 ; cubic interpolation  fourierspacing = 0.16 ; grid spacing for FFT  ; Temperature coupling is on  tcoupl = V-rescale ; modified Berendsen thermostat  tc-grps = ОКМ BUT ; two coupling groups – more accurate  tau\_t = 0.1 0.1 ; time constant, in ps  ref\_t = 300 300 ; reference temperature, one for each group, in K  ; Pressure coupling is off  pcoupl = no ; no pressure coupling in NVT  ; Periodic boundary conditions  pbc = xyz ; 3-D PBC  ; group(s) for center of mass motion removal  nstcomm = 100  comm-grps = ОКМ BUT  ; Velocity generation  gen\_vel = yes ; assign velocities from Maxwell distribution  gen\_temp = 300 ; temperature for Maxwell distribution  gen\_seed = -1 ; generate a random seed |

Таблица – Параметры для стадии npt

|  |
| --- |
| ; Run parameters  integrator = md ; leap-frog integrator  nsteps = 300000 ; 1 \* 1000 \* 10 = 10 ps  dt = 0.00001 ; 1 fs  ; Output control  nstxout = 0 ; suppress bulky .trr file by specifying  nstvout = 0 ; 0 for output frequency of nstxout,  nstfout = 0 ; nstvout, and nstfout  nstenergy = 1000 ; save energies every 1.0 ps  nstlog = 1000 ; update log file every 1.0 ps  nstxout-compressed = 1000 ; save compressed coordinates every 1.0 ps  compressed-x-grps = System ; save the whole system  ; Bond parameters  continuation = yes ; Restarting after NVT  constraint\_algorithm = lincs ; holonomic constraints  constraints = h-bonds ; bonds involving H are constrained  lincs\_iter = 1 ; accuracy of LINCS  lincs\_order = 4 ; also related to accuracy  ; Nonbonded settings  cutoff-scheme = Verlet ; Buffered neighbor searching  nstlist = 2  ; 20 fs, largely irrelevant with Verlet scheme  rcoulomb = 1.2 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)  rvdw = 1.2 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)  DispCorr = EnerPres ; account for cut-off vdW scheme  ; Electrostatics  coulombtype = PME ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics  pme\_order = 3 ; cubic interpolation  fourierspacing = 0.16 ; grid spacing for FFT  ; Temperature coupling is on  tcoupl = V-rescale ; modified Berendsen thermostat  tc-grps = ОКМ BUT ; two coupling groups – more accurate  tau\_t = 0.1 0.1 ; time constant, in ps  ref\_t = 300 300 ; reference temperature, one for each group, in K  ; Pressure coupling is on  pcoupl = Parrinello-Rahman ; Pressure coupling on in NPT  pcoupltype = isotropic ; uniform scaling of box vectors  tau\_p = 2.0 ; time constant, in ps  ref\_p = 1.0 ; reference pressure, in bar  compressibility = 4.5e-5 ; isothermal compressibility of water, bar^-1  refcoord\_scaling = com  ; Periodic boundary conditions  pbc = xyz ; 3-D PBC  ; group(s) for center of mass motion removal  nstcomm = 100  comm-grps = ОКМ BUT  ; Velocity generation  gen\_vel = no ; Velocity generation is off |

Таблица – Параметры для стадии продуктового расчета

|  |
| --- |
| ; Run parameters  integrator = md ; leap-frog integrator  nsteps = 200000  dt = 0.002 ; 2 fs  ; Output control  nstxout = 0 ; suppress bulky .trr file by specifying  nstvout = 0 ; 0 for output frequency of nstxout,  nstfout = 0 ; nstvout, and nstfout  nstenergy = 1000 ; save energies every 2.0 ps  nstlog = 1000 ; update log file every 2.0 ps  nstxout-compressed = 1000 ; save compressed coordinates every 2.0 ps  compressed-x-grps = System ; save the whole system  ; Bond parameters  continuation = yes ; Restarting after NPT  constraint\_algorithm = lincs ; holonomic constraints  constraints = h-bonds ; bonds involving H are constrained  lincs\_iter = 1 ; accuracy of LINCS  lincs\_order = 4 ; also related to accuracy  ; Neighborsearching  cutoff-scheme = Verlet ; Buffered neighbor searching  nstlist = 20 ; 20 fs, largely irrelevant with Verlet scheme  rcoulomb = 1.2 ; short-range electrostatic cutoff (in nm)  rvdw = 1.2 ; short-range van der Waals cutoff (in nm)  ; Electrostatics  coulombtype = PME ; Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics  pme\_order = 4 ; cubic interpolation  fourierspacing = 0.16 ; grid spacing for FFT  ; Temperature coupling is on  tcoupl = V-rescale ; modified Berendsen thermostat  tc-grps = ОКМ BUT ; two coupling groups – more accurate  tau\_t = 0.1 0.1 ; time constant, in ps  ref\_t = 300 300 ; reference temperature, one for each group, in K  ; Pressure coupling is on  pcoupl = Parrinello-Rahman ; Pressure coupling on in NPT  pcoupltype = isotropic ; uniform scaling of box vectors  tau\_p = 2.0 ; time constant, in ps  ref\_p = 1.0 ; reference pressure, in bar  compressibility = 4.5e-5 ; isothermal compressibility of water, bar^-1  ; Periodic boundary conditions  pbc = xyz ; 3-D PBC  ; Dispersion correction  DispCorr = EnerPres ; account for cut-off vdW scheme  ; Velocity generation  gen\_vel = no ; Velocity generation is off  ; group(s) for center of mass motion removal  nstcomm = 100  comm-grps = ОКМ BUT |