——— ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ——

УДК 541(515+14):542.92

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ФОТОИНИЦИИРОВАНИИ

© 2022 г. Д. Е. Рощин^{*a*}, С. А. Патлажан^{*a*,*}, А. А. Берлин^{*a*}

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: sapat@yandex.ru Поступила в редакцию 02.09.2021 г. После доработки 27.10.2021 г. Принята к публикации 10.11.2021 г.

Проведено моделирование свободно-радикальной фотополимеризации с периодическим профилем инициирования при малых степенях конверсии. Использованный для расчетов метод моментов позволяет адекватно воспроизводить асимптотические решения при низких и высоких частотах инициирования, что подтверждает достоверность полученных результатов. Исследовано влияние широкого спектра частот инициирования на характеристики получаемого полимера и глубину полимеризации. Изучена эволюция среднечисловой степени полимеризации и индекса полидисперсности. Найдена продолжительность индукционного периода, в течение которого амплитуда колебаний молекулярной массы изменяется во времени, в зависимости от частоты инициирования. Установлено, что при частоте фотоинициирования ниже определенного предельного значения индекс полидисперсности существенно возрастает, указывая на полимодальность молекулярно-массового распределения. Определен оптимальный интервал частот для измерения константы скорости роста цепи с помощью периодического фотоинициирования.

DOI: 10.31857/S2308113922010065

Радикальная фотополимеризация служит важным процессом в промышленности и лабораторной практике, поскольку позволяет синтезировать полимеры самого разнообразного назначения [1-4]. Так, фотоинициирование применяется при синтезе полимерных материалов для 3D-печати, в стоматологии, при изготовлении керамики или разработке искусственных тканей [5–17]. Кинетика фотополимеризации широко изучалась ранее [18-23]. На этом пути найдены эффективные фотоинициаторы, в том числе подходящие для видимого света [24, 25], установлены константы скорости для многих полимерных систем [18, 19, 26-29]. При построении кинетической модели существенным является определение константы скорости роста цепи. Исторически, метод вращающегося сектора [30-32] был одним из первых, в котором осуществлялось периодическое фотоинициирование при помощи света, проходящего через сектор, вырезанный во вращающемся диске. Впоследствии данный подход усовершенствовали и на сегодняшний день, согласно IUPAC, рекомендованным методом измерения константы скорости роста цепи является метод импульсной лазерной полимеризации [33]. Показано, что при помощи последовательных импульсов света или УФ-излучения можно получать полимодальные MMP, а по положению первого пика на дифференциальном MMP определять необходимую константу скорости [29, 34— 36]. Однако на сегодняшний день метод импульсного инициирования, как и метод вращающегося сектора, рассматривается в основном в качестве аналитического, при этом достигаемые степени конверсии мономера оказывались ниже одного процента [34] за редким исключением, если только степень конверсии приближалась к 10% [37].

В случае, когда инициирующее излучение носит периодический характер, в повторяющихся неосвещенных зонах отсутствует распад инициатора и, следовательно, не генерируются новые радикалы. Это приводит к осцилляциям концентрации радикалов, которые сопровождаются изменением ММР полимера вследствие того, что в темных зонах возникшие ранее макрорадикалы могут лишь обрываться путем рекомбинации или лиспропорционирования. Исследования процессов свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании выполнялись экспериментально [29, 31, 32, 36], теоретически [38-41] и численно [42-44], в том числе с использованием кинетического метода Монте-Карло [31, 36]. В цитированных работах периодическая фотополимеризация применялась исключительно как метод определения констант скорости. Изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров при длительном воздействии осциллирующего излучения практически не рассматривалось. Следует также отметить, что в большинстве работ внимание в основном уделялось установившимся процессам, а начальные стадии полимеризации подробно не анализировались, хотя известно, что осцилляции концентрации радикалов или средней молекулярной массы в этом случае носят нестационарный характер [45].

Цель настоящей работы — исследование влияния частоты фотоинициирования на различные характеристики полимеров, такие как степень полимеризации и индекс полидисперсности макромолекул, образующихся в процессе свободнорадикальной полимеризации в разные моменты времени. Решение поставленной задачи проведено методом моментов, который ранее не применялся. Полученные результаты могут быть полезны как при совершенствовании существующих аналитических методов измерения констант скорости полимеризации, так и для разработки новых методов синтеза полимеров с заданными свойствами.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В настоящей работе рассматривали свободнорадикальную полимеризацию, протекающую по схеме инициирование—рост цепи—обрыв цепи диспропорционированием—обрыв цепи рекомбинацией [46, 47]:

$$I \xrightarrow{k_d, f} 2P_0^{\bullet}$$

$$P_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} P_{r+1}^{\bullet}$$

$$P_r^{\bullet} + P_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_r + P_s$$

$$P_r^{\bullet} + P_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_{r+s}$$

Здесь I — фотоинициатор, М — мономер, P_r и P_r^{\bullet} — мертвая цепь и радикал длинной r соответственно, f — эффективность инициирования, k_d — константа скорости инициирования, k_p — константа скорости роста цепи, k_{tc} и k_{td} — константы скорости обрыва цепи путем диспропорционирования и рекомбинации. Для константы скорости k_d и эффективности инициирования f приняли значения 1.58×10^{-4} с⁻¹ и 0.64 соответственно [46].

Такие же по порядку величины значения были, в частности, определены авторами работы [48] при исследовании фотополимеризации *н*-бутилакрилата с использованием различных фотоинициаторов. Константы роста и обрыва цепи при полимеризации в растворе зависят от степени конверсии и начальной концентрации мономера. Это было продемонстрировано на примере полиметакриловой кислоты для двух разных начальных концентраций мономера [19].

В данной работе рассматривали случай малых конверсий, когда эффекты, ответственные за изменение констант скорости (например, уменьшение коэффициента диффузии из-за роста вязкости среды) еще не проявляются. Соответственно, взяли такие значения констант скорости $k_p = 3287 \text{ л/(моль} \cdot \text{c}^{-1})$ и $k_{tc} = k_{td} = 9.5 \times 10^6 \text{ л/(моль} \cdot \text{c}^{-1})$, которые отвечают нулевой степени конверсии метакриловой кислоты [19]. Поскольку эксперименты по измерению констант скорости проводили при заданных значениях начальной концентрации мономера $[\text{M}]_0$, ее принимали равной 3.5 моль/л (30 мас. %), а начальная концентрация инициатора [I] составляла 0.1 моль/л [19]. Степень конверсии определяли по формуле

$$\chi = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$
(1)

В общем случае, процесс свободно-радикальной полимеризации не ограничивается реакциями, приведенными на схеме. В ряде случаев следует учитывать реакции передачи цепи на мономер или молекулы растворителя, внутримолекулярную передачу цепи и другое. Однако, как было ранее продемонстрировано на похожих системах (эфирах акриловой кислоты), такие реакции играют существенную роль только при достаточно высоких значениях температуры (>30°С) и низких значениях концентрации мономера (<10 мас. %) [30-32]. Кроме того, доля сшивок. образующихся вследствие реакции передачи цепи на мертвые полимерные цепи, не превышала 5-6%. В связи с этим указанные реакции на данной стадии исследования во внимание не принимали.

Система кинетических уравнений, соответствующих схеме свободно-радикальной полимеризации, имеет вид [46]

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] \tag{2}$$

$$\frac{d\left[\mathbf{M}\right]}{dt} = -k_p\left[\mathbf{M}\right]\sum_r [P_r^{\bullet}] \tag{3}$$

$$\frac{d[P_0^{\bullet}]}{dt} = 2fk_d \left[I\right] - k_p \left[M\right][P_0^{\bullet}] - k_l \left[P_0^{\bullet}\right] \sum_s \left[P_s^{\bullet}\right]$$
(4)

$$\frac{d[P_r^{\bullet}]}{dt} = k_p [\mathbf{M}][P_{r-1}^{\bullet}] - k_p [\mathbf{M}][P_r^{\bullet}] - k_t [P_r^{\bullet}] \sum_s [P_s^{\bullet}], \quad (5)$$
$$r \ge 1$$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = k_{td}[P_r^{\bullet}] \sum_{s} [P_s^{\bullet}] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{s} [P_s^{\bullet}][P_{r-s}^{\bullet}], \qquad (6)$$
$$r \ge 0$$

Данную систему уравнений можно привести к замкнутому виду, если перейти от значений концентрации радикалов и мертвых цепей к моментам распределения Y_i и Q_i , определяемым соотношениями

$$Y_i = \sum_r r^i [P_r^{\bullet}] \tag{7}$$

$$Q_i = \sum_r r^i [P_r] \tag{8}$$

Преобразование выражений (2)–(6) в соответствии с работой [46] приводит к системе уравнений относительно моментов нулевого, первого и второго порядков:

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = -k_p[\mathbf{M}]Y_0 \tag{9}$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_t Y_0^2$$
(10)

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p \left[\mathbf{M} \right] Y_0 - k_t Y_0 Y_1 \tag{11}$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = 2fk_d \left[I\right] - k_{tc}Y_0^2 \tag{12}$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_p [\mathbf{M}] Y_0 \tag{13}$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_p [M] Y_0 + 2k_p [M] Y_1 + k_{tc} Y_1^2$$
(14)

Здесь $k_t = k_{tc} + k_{td}$. Вычисляя моменты Q_0 , Q_1 и Q_2 мертвых цепей, можно рассчитать индекс полидисперсности:

$$\xi = \frac{r_w}{r_n} = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2},$$
(15)

а также среднечисловое $n(r) = \frac{[P_r]}{Q_0}$ и средневесо-

вое
$$w(r) = \frac{r[P_r]}{Q_1}$$
 MMP, среднечисловую $r_n = \frac{Q_1}{Q_0}$ и

средневесовую $r_w = \frac{Q_2}{Q_1}$ степени полимеризации.

Систему уравнений (9)–(14) решали численно с использованием библиотеки SciPy [49]. Фотоинициирование полимеризации за счет импульсных изменений интенсивности излучения с периодом *T* и частотой $\omega = 1/T$ моделировали заданием периодического изменения константы скорости инициирования k_d от 0 до максимального значения 1.58×10^{-3} с⁻¹. Выбранный интервал значений k_d обусловлен тем, что распад ини-

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б

циатора на радикалы происходит только при включенном источнике излучения, тогда как при его отключении реакция распада инициатора на радикалы прекращается, что эквивалентно нулевому значению k_d . На рис. 1 приведен вид зависимости константы скорости k_d от времени t для двух значений частоты переключения света $\omega =$ = 0.25 и 1 с⁻¹. В дальнейшем частоту ω варьировали в диапазоне от 0.25 до 12500 с⁻¹.

В предварительном численном эксперименте систему уравнений (9)–(14) решали при постоянной константе скорости инициирования $k_d = 1.58 \times 10^{-4}$ (постоянное фотоинициирование). Полное время фотополимеризации выбирали равным t = 20c; в течение него константы скорости роста и обрыва цепи рассматриваемой реакции можно считать постоянными [19]. Полученные решения для эволюции концентрации радикалов $Y_0 = \sum_{r} [P_r^{\bullet}]$, степени конверсии χ , среднечисловой r_n и средневесовой r_w степеней полимеризации в процессе полимеризации представлены на рис. 2.

Полученные результаты целесообразно сравнить с известными аналитическими решениями для кинетики свободно-радикальной полимеризации на ранних стадиях процесса [50, 51]. В приближении квазистационарности, равновесная концентрация радикалов определяется выражением

$$Y_0^* = \sum_r [P_r^\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$
(16)

Подстановка выбранных констант скорости в соотношение (16) приводит к $Y_0^* = 1.032 \times 10^{-6}$ моль/л, тогда как численное решение системы уравнений (9)–(14) в момент времени $t = 20c - \kappa$ $Y_0^* = \sum_r [P_r^\bullet] = 1.03 \times 10^{-6}$ моль/л (рис. 2а). Это свидетельствует об адекватности и высокой точности метода моментов. Стоит отметить, что по порядку величины полученное значение Y_0^* находится в хорошем согласии с результатами численного моделирования полимеризации метакриловой кислоты методом Монте-Карло [18]. Поскольку концентрация радикалов на протяжении длительного времени в процессе полимеризации остается постоянной (рис. 2а), выражение для степени конверсии можно получить путем интегрирования (16) и последующей подстановки полученного ре-

$$\chi = 1 - \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{fk_d \left[I\right]}{k_t}}t\right)$$
(17)

73

ЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022

зультата в определение (1):



Рис. 1. Зависимости константы скорости распада инициатора k_d от времени при частоте $\omega = 0.25$ (а) и 1.0 с⁻¹ (б).

Последнее соотношение показывает, что за время t = 20 с степень конверсии составляет $\gamma =$ = 6.78%. В наших расчетах методом моментов она равна 6.54% (рис. 26), что также свидетельствует о хорошем соответствии полученных результатов с существующей теорией. Согласно работе [48], для свободно-радикальной полимеризации с обрывом цепи диспропорционированием индекс полидисперсности равен $\xi = 2$, тогда как при обрыве цепи путем рекомбинации $\xi = 1.5$. В наших расчетах индекс полидисперсности составляет $\xi = 1.87$ (см. соотношение (15) и рис. 2в), что близко к середине приведенного интервала значений. Это представляется логичным в свете того, что оба механизма обрыва цепи вносят вклад с одинаковой константой скорости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 рассмотрено влияние периодического фотоинициирования на особенности изменения концентрации радикалов и степени конверсии. Видно, что метод моментов адекватно воспроизводит известные результаты по эволюции концентрации радикалов - временные зависимости, показанные на рис. За и 3б, аналогичны результатам, полученным в работах [45, 52]. Кроме того, зависимость максимальной и минимальной концентрации радикалов от частоты фотоинициирования (рис. 3в) находится в согласии с аналитическими решениями, выведенными в работе [50]. На рис. Зв показано, что колебания концентрации радикалов практически затухают, когда длина темного интервала становится равной среднему времени жизни радикалов, т.е. при частоте ω , превышающей пороговое значение $\omega_c = 2k_t Y_0^* = 10 \text{ c}^{-1}$ (вертикальная прямая на рис. 3в), где значение Y_0^* рассчитано по формуле (16). Видно, что при высоких частотах инициирования концентрация радикалов уменьшается в $\sqrt{2}$ раз, что соответствует эффективному снижению скорости реакции полимеризации также в $\sqrt{2}$ раза, которое, в свою очередь, связано с уменьшением интенсивности инициирующего излучения в 2 раза [53]. Соответствия с известными результатами подтверждают достоверность решений, полученных методом моментов для свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании.

Эволюция степени полимеризации r_n представлена на рис. 4а. Видно, что подобно концентрации радикалов Y_0 , показанной на рис. За и 3б, степень полимеризации осциллирует во времени. Однако в отличие от Y_0 степень полимеризации возрастает в темные интервалы времени, когда константа инициирования равна нулю, и уменьшается, когда включается освещение. Это объясняется тем, что во время отключения инициирующего излучения новые короткие радикалы не образуются, тогда как существующие макрорадикалы продолжают расти, что и приводит к увеличению степени полимеризации. При включении инициирующего излучения появляются новые короткие радикалы, что приводит к снижению средней степени полимеризации.

Индекс полидисперсности ξ ведет себя противоположным образом (рис. 4б). Он возрастает в светлые и уменьшается в темные интервалы времени. Это также связано с изменением баланса между короткими и длинными цепями полимеров в результате наличия или отсутствия реакций образования коротких радикалов. Важно обратить внимание на то, что в отличие от эволюции концентрации радикалов (см. рис. За и 3б) или степени конверсии (рис. 3г) изменение средней степени полимеризации характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого амплитуда колебаний постепенно уменьшается вплоть до достижения стационарных колебаний. Данный эффект связан с постепенным накоплением длинных цепей. Продолжительность отмеченного переходного режима уменьшается с ростом частоты инициирующего излучения.

На рис. 5 можно проследить изменение во времени амплитуды *А* колебаний среднечисловой степени полимеризации при разных частотах фотоинициирования. Видно, что в момент начала реакции амплитуда колебаний оказывается очень большой. Однако со временем она снижается, выходя на стационарное значение. Момент выхода на стационарное значение оказывается тем



Рис. 2. Изменение концентрации радикалов Y_0 (a), степени конверсии χ (б), а также среднечисловой r_n (*I*) и средневесовой r_w (*2*) степени полимеризации (в) в процессе свободно-радикальной полимеризации.

дальше, чем меньше частота переключения инициирующего излучения. Так, если при частоте $\omega = 0.25 \text{ c}^{-1}$ амплитуда за время эксперимента не

том 64 № 1 2022



Рис. 3. Зависимости концентрации радикалов Y_0 от времени при частоте $\omega = 0.25(a)$ и 10.0 с⁻¹ (б). в – Зависимость максимальной (*1*), минимальной (*2*) и средней (*3*) концентрации радикалов от частоты фотоинициирования; г – эволюция степени конверсии $\chi(t)$ при частоте фотоинициирования $\omega = 0.25$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 10 (*4*) и 50 с⁻¹ (*5*). Сплошные кривые – теоретические расчеты по работе [52]; штрихпунктирная линия отмечает уровень концентрации радикалов, который в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем при непрерывном инициировании; штриховые прямые соответствуют непрерывному фотоинициированию.

успевает выйти на постоянное значение, то при $\omega = 50 \text{ c}^{-1}$ изменение амплитуды перестает быть заметным уже через 0.5 с. Отсюда, в частности, следует, что измерения константы скорости роста цепи необходимо проводить спустя некоторое время t_i после начала реакции с тем, чтобы избежать ошибок, связанных с осцилляциями среднечисловой степени полимеризации в течение индукционного периода, продолжительность которого является функцией частоты инициирования. Зависимость индукционного периода t_i от частоты ω показана на вставке рис. 5. Здесь величина t_i была определена как длина отрезка, отсекаемого касательной к начальной точке кривой A(t) на оси времени t. На рис. 6 представлена зависимость степени полимеризации $r_{n,f}$ и индекса полидисперсности ξ_f в момент времени t = 20c от частоты ω фотоинициирования. Видно, что при низких частотах индекс полидисперсности намного выше, чем в случае непрерывного фотоинициирования. Хотя при $\omega > \omega_c = 10 \text{ с}^{-1}$ значения индекса полидисперсности ξ_f при импульсном и непрерывном фотоинициировании совпадают. Такой же результат был получен в работе [40].

Необходимо отметить, что увеличение степени полимеризации с ростом частоты фотоинициирования согласуется с общей теорией радикальной полимеризации — степень полимеризации обратно пропорциональна корню из константы



3

15

2

Рис. 4. Эволюция среднечисловой степени полимеризации (а) и индекса полидисперсности (б) при частоте инициирования $\omega = 0.25$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 10 (*4*) и 50 с⁻¹ (*5*); штриховая линия и точки соответствуют постоянному фотоинициированию.

5

5

10

скорости инициирования. Однако наблюдаемый рост индекса полидисперсности ξ_f при низких частотах является отличительной чертой периодического процесса фотоинициирования. Увеличение ξ_f при низких частотах инициирования может быть обусловлено полимодальностью MMP, характерного для радикальной полимеризациии с импульсным фотоинициированием [34]. В пользу этого свидетельствуют, в частности, результаты, представленные в работе [40]. Только проверить данное предположение в рамках метода моментов не представляется возможным, поскольку метод моментов оперирует усредненными величинами и не позволяет построить полное MMP.

 r_n

1100

900

700

0

ξ

3

2

1

0

Тем не менее полученные результаты позволяют оценить влияние частоты инициирования на

структуру ММР. Известно, что в экспериментах по лазерной импульсной полимеризации полимодальная структура ММР может не проявляться в двух случаях: когда скорость обрыва цепи слишком низкая по сравнению с длительностью темного интервала (предел низкой скорости обрыва) или когда слишком высокая (предел высокой скорости обрыва) [35]. Значит, для адекватного определения константы скорости необходимо подобрать такую частоту инициирования, при которой за время затемнения гибла бы только часть макрорадикалов. Так, для метода лазерной импульсной полимеризации были получены два критерия, по которым можно судить о том, будет ли ММР иметь полимодальную структуру, необходимую для определения константы скорости роста цепи. В качестве первого критерия исполь-

20

t. c

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022



Puc. 5. Амплитуда колебаний среднечисловой степени полимеризации при частоте ω = 0.25 (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 50 (5) и 100 с⁻¹ (6). На вставке показана зависимость индукционного периода изменения амплитуды колебаний от частоты фотоинициирования.



Рис. 6. Зависимость степени полимеризации (1) и индекса полидисперсности (2) от частоты фотоинициирования в конечный момент времени t = 20 с; штриховая линия показывает степень полимеризации при постоянном инициировании, штрихпунктирная — уровень в $\sqrt{2}$ раз больше.

зуется доля радикалов, обрывающихся за время между последовательными импульсами [35, 53]:

$$\beta = \frac{2k_t Y_0^{max}}{\omega + 2k_t Y_0^{max}},\tag{18}$$

где Y_0^{max} — максимальная концентрация радикалов, достигаемая за время светлого интервала.

Согласно рекомендациям [34], для адекватного определения константы скорости роста цепи параметр β должен лежать в интервале от 0.19 до 0.92. Второй критерий основан на определении среднего времени жизни радикалов [35]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2k_i Y_0^{av}}{\omega}} \tag{19}$$

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 64 № 1 2022





Рис. 7. Зависимость параметров, определяющих форму MMP при лазерной импульсной полимеризации, от частоты фотоинициирования: *1* – параметр β, *2* – параметр γ; прямые линии задают ограничения на параметр β, штриховые – на параметр γ.

Здесь Y_0^{av} – средняя концентрация радикалов. Как показано в работе [35], полимодальная структура MMP формируется при $0.2 < \gamma < 5.3$ ависимости параметров β и γ от частоты фотоинициирования показаны на рис. 7 (соответствующие значения концентрации радикалов взяты из рис. 3в). Видно, что параметр в лежит в определенном выше диапазоне значений при частотах $1 \le \omega \le 30 \text{ c}^{-1}$, а параметр γ при $2.5 \le \omega \le 250 \text{ c}^{-1}$. Следовательно, чтобы исключить попадание в пределы быстрого или медленного обрыва, целесообразно использовать интервал частот $2.5 \leq \omega \leq 30$. Таким образом, решения, полученные посредством метода моментов, позволяют оптимизировать эксперименты по определению константы скорости роста цепи с помощью периодического фотоинициирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование процесса свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании. Результаты справедливы для малых времен реакции, когда кинетические константы скорости не зависят от степени конверсии мономера. Показано, что временные зависимости концентрации радикалов и степени конверсии, рассчитанные методом моментов, согласуются с полученными ранее аналитическими, численными и экспериментальными результатами, что подтверждает достоверность данного подхода.

Среднечисленная молекулярная масса и индекс полидисперсности осциллируют во времени.

В отличие от концентрации радикалов или степени конверсии, амплитуда колебаний среднечисловой длины макромолекул со временем убывает, постепенно снижаясь до нуля. Продолжительность данного индукционного периода зависит от частоты фотоинициирования и, в случае достаточно низких частот, может превышать десять секунд. Вместе с тем при частоте выше порогового значения $\omega_c = 10 \text{ c}^{-1}$ изменения амплитуды перестают быть заметными менее, чем через 0.5 с после начала реакции. В этом случае индекс полидисперсности также перестает зависеть от частоты инициирования, а степень полимеризации оказывается выше, чем при постоянном фотоинициировании. Напротив, при частоте ниже ω_{a} наблюдается существенный рост индекса полидисперсности, что является отличительной чертой процесса периодического фотоинициирования и может быть связано с полимодальностью MMP.

По данным о максимальных и средних значениях концентрации радикалов, рассчитанных методом моментов, установлен интервал частот инициирования, необходимый для адекватного измерения константы скорости роста цепи с использованием метода вращающегося сектора или лазерной импульсной полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-53-15013) и госзадания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (0082-2019-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zaquen N., Rubens M., Corrigan N., Xu J., Zetterlund P.B., Boyer C., Junkers T. // Prog. Polym. Sci. 2020 V. 107. P. 101256.
- Brighenti R., Cosma M.P., Marsavina L., Spagnoli A., Terzano M. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56 P. 961.
- Chen M., Zhong M., Johnson A.J. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 17. P. 10167.
- Seo J., Joung J.F., Park S., Son J.Y., Noh J., Kim J.-M. // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 6260.
- Andreu A., Su P.-C., Kim J.-H., Ng C.S., Kim S., Kim I., Lee J., Noh J., Subramanian A.S., Yoon Y.-J. // Addit. Manuf. 2021. V. 44. P. 102024.
- Economidou S.N., Douroumis D. // Adv. Drug. Deliv. Rev. V. 28. P. 60.
- 7. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 15. P. 10212.
- Layani M., Wang X., Magdassi S. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 41. P. 1706344.
- 9. Zhang J., Xiao P. // Polym. Chem. V. 9. № 41. P. 1530.
- Liu C., Huang N., Xu F., Tong J., Chen Z., Gui X., Fu Y., Lao C. // Polymers. 2018. V. 10. P. 629.
- Jandt K.D., Mills R.W. // Dent. Mater. 2013. V. 29. № 6. P. 605.
- Cadenaro M., Maravic T., Comba A., Mazzoni A., Fanfoni L., Hilton T., Ferracane J., Breschi L. // Dent. Mater. 2019. V. 35. № 1. P. 1.
- 13. *Price R.B., Ferracane J.L., Shortall A.C.* // J. Dent. Res. 2015. V. 94. № 9. P. 1179.
- Moszner N., Hirt T. // J. Polym. Sci. A. 2012. V. 50. № 21. P. 4369.
- 15. *Palin W.M., Leprince J.G., Hadis M.A.* // Dent. Mater. 2018. V. 34. № 5. P. 695.
- Halloran J.W. // Ann. Rev. Mater. Res. 2016. V. 46. P. 19.
- 17. Mondschein R.J., Kanitkar A., Williams C.B., Verbridge S.S., Long T.E. // Biomaterials. 2017. V. 140. P. 170.
- 18. Drache M., Schmidt-Naake G., Buback M., Vana P. // Polymer. 2005. V. 46. № 19. P. 8483.
- Beuermann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R.A., Kukučková S., Lacík I. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 10. P. 3513.
- Andrzejewska E. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 59. № 7. P. 567.
- Sun G., Huang Y., Ma J., Li D., Fan Q., Li Y., Shao J. // J. Polym. Sci. 2021. V. 59. № 7. P. 567.
- Skliutas E., Lebedevaitė M., Kabouraki E., Baldacchini T., Ostrauskaitė J., Vamvakaki M., Farsari M., Juodkazis S., Malinauskas M. // Nanophotonics. 2021. V. 10. № 4. P. 1211.
- Wu J., Zhao Z., Hamel C.M., Mu X., Kuang X., Guo Z., Qi H.J. // J. Mech. Phys. Sol. 2018. V. 112. P. 25.
- 24. *Gruber H.F.* // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. № 6. P. 953.
- Xiao P., Zhang J., Dumur F., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J. // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 41. P. 32.
- 26. Gleeson M.R., Liu S., McLeod R.R., Sheridan J.T. // J. Opt. Sic. Am. B. 2009. V. 26. № 9. P. 1746.

- 27. Drawe P., Kattner H., Buback M. // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. № 24. P. 1.
- 28. Emaldi I., Hamzehlou S., Sanchez-Dolado J., Leiza J.R. // Processes. 2017. V. 217. № 5. P. 20. 19.
- Lacík I., Chovancová A., Uhelská L., Preusser C., Hutchinson R.A., Buback M. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 9. P. 3244.
- 30. *Ahmad N.M., Heatley F., Lovell P.A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2822.
- 31. Arzamendi G., Plessis C., Leiza J.R., Asua J.M. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 5. P. 315.
- 32. *Heatley F., Lovell P.A., Yamashita T. //* Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7636.
- Buback M., Gilbert R.G., Russell G.T., Hill D.J.T., Moad G., O'Driscoll K.F., Shen J., Winnik M.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 851.
- 34. *Drawe P., Buback M.* // Macromol. Theory Simul. 2016. V. 25. № 1. P. 74.
- Nikitin A.N., Lacık I., Hutchinson R.A., Buback M., Russell G.T. // Macromolecules. 2019. V. 52. № 1. P. 55.
- Marien Y.W., Van Steenberge P.H.M., Kockler K.B., Barner-Kowollik C., Reyniers M.F., Marina G.B., D'hooge D.R. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 3124.
- Lacik I., Beuermann S., Buback M. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 9355.
- Aleksandrov A.P., Genkin V.N., Kitai M.S., Smirnova I.M., Sokolov V.V. // Sov. J. Quantum Electron. 1977. V. 7. P. 547.
- Olaj F.O., Bitai I., Hinkelmann F. // Makrom. Chem. 1987. V. 188. P. 1689.
- Zifferer G., Olaj O.F. // Makrom. Chem. 1990. V. 191. P. 1699.
- 41. Evseev A.V., Nikitin A.N. // Laser Chem. 1995. V. 16. ID 048258.
- 42. *Olaj F.S., Zifferer G.* // Macromol. Theory Simul. 1992. V. 1. № 2. P. 71.
- 43. Wulkow M. // Macromol. React. Eng. 2008. V. 2. P. 461.
- 44. Nikitin A.N., Castignolles C., Charleux B., Vairon J.P. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. P. 440.
- 45. Moss S.J. // J. Chem. Educ. 1982. V. 59. P. 1021.
- 46. Zhu S., Mastan E. // Eur. Polym. J. 2015. V. 68. P. 139.
- 47. Irzhak V.I. // Architecture of Polymers. M.: Nauka, 2012.
- Eibel A., Fast D.E., Gescheidt G. // Polym. Chem. 2018.
 V. 9. P. 5107.
- 49. Virtanen P., Gommers R. // Nat. Methods. 2020. V. 17. P. 261.
- 50. *Odian G.* // Principles of Polymerization. New York: Wiley, 2004.
- 51. *Matyjaszewski A., Davis T.P.* // Handbook of Radical Polymerization. New York: Wiley, 2002.
- 52. Bagdasar'yan Kh.S. // Theory of Radical Polymerization. M.: Nauka, 1966.
- 53. Beuermann S., Paquet D.A., jr., McMinn J.H., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4206.