****

**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**

**ОТЧЕТ ПО ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРАКТИКЕ**

**(НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ)**

**Математическое моделирование – реакции фотовосстановления о-хинонов в присутствии третичных аминов**

Заведующий кафедрой физической химии:

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Маркин А.В.

Руководитель практики:

к.х.н., доцент кафедры физической химии

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Арсеньев М. В.

Исполнитель:

студент 4 курса ОФО группы 0219С-ФХ

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Крайнов И. О.

г. Нижний Новгород

2023 г

Введение

В настоящее время в химии высокомолекулярных соединений активно развивается научное направление, связанное с изучением процессов фотополимеризации. Фотополимеризация — это процесс полимеризации, инициируемый электромагнитным излучением. Ее применяют, например, для изготовления полимерных сеток с высокой степенью сшивания, при котором инициирование химико-физической реакции происходит путем воздействия на светочувствительные, монофункциональные или многофункциональные мономеры источника света высокой интенсивности, обычно ультрафиолетового, но иногда ИК и видимого. Ультрафиолетовое излучение наиболее известно плохим воздействием на органические соединения, при длительном воздействии солнечного света. Оно разрушает химические связи, ультрафиолетовое излучение вызывает серьезные изменения механических и оптических свойств полимерных материалов, тем самым сокращая срок их службы при наружном применении. Однако оно также может использоваться для инициирования полимеризации.

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 фотоинициации, а этот этап определяется набором элементарных реакций и сильно зависит от строения и свойств реагирующих в ходе засветки веществ.

1. Актуальность работы

Само же явление фотополимеризации имеет множество применений как в научной, так и в технической сферах. По словам крупного исследователя полимеризации инициируемой УФ светом Декера [[1]](#_CTVL00102ba0894b4054580acd6a36cb9b208a8), именно она является одним из наиболее эффективных методов достижения квазиминутной полимеризации т.е. полимеризации с очень высокой скоростью реакции. Ее огромный потенциал в простом и быстром производстве материалов с особыми свойствами приводит к широкому спектру потенциальных применений. Практические приложения включают, например, нанесение покрытий [[2]](#_CTVL001ae62df1c2426409396dee33b3c34f31c), тканевую инженерию [[3]](#_CTVL0010b5c196a7662405c85dc864fb3134b46), фотолитографию [[4]](#_CTVL00151b2b1ee088e4183b1fc32db850d3839), изготовление микрожидкостных устройств [[5]](#_CTVL001ab75b46309be4ee5b38c04fd1e949d34), 3D-прототипирование [[6]](#_CTVL001b8a662bd057c4565858afb9872ef0c97) и 4D-биопечать [[7]](#_CTVL0011b6dea1e39f14210ba312914715a2ca3). Фотополимеризация так же применяется в оптике, медицине, полиграфии, оптоэлектронике. Метод фотоинициируемой радикальной полимеризации популярен еще и из-за того, что он позволяет проводить реакции при комнатной температуре и без растворителя, а также управлять скоростью и местом реакции.

Системы на основе о-бензохинонов давно изучаются в лаборатории ФППМ ИМХ РАН [[9](#_CTVL0013ed82feb036c426882177cbc61643b4d)[, 10]](#_CTVL00154e8fde31d3f492b8d2eb336a57901c0). 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 необходимо каждый раз проводить эксперимент при изменении типа инициатора (даже если изменения незначительны), концентрации остальных веществ, что неудобно и достаточно затратно, к тому же не исключен риск ошибки во время синтеза или измерений.

Математическое моделирование такой системы даст возможность прогнозировать эти свойства. А также оптимизировать некоторые параметры, такие как интенсивность излучения, концентрацию мономера и о-бензохинонов для получения желаемого эффекта, найти наилучшее строение фотоинициатора для заданных задач. Такая модель позволит лучше объяснить механизм реакции и составить комплексное понимание процессов в данной и подобной ей системах.

1. Цель работы

На данном этапе целью работы является оценка значений коэффициентов диффузии для задания параметров в математической модели фотополимеризации олигокарбонатметакрилатов в присутствии растворителя и фотоинициаторов - о-хинонов.

1. Задачи работы

В соответствии с данной целью решались следующие задачи:

1. Проведение эксперимента для нахождения вязкости композиции при разных составах и температурных условиях
2. Вычисление оценок коэффициентов диффузии согласно выбранной модели диффузии
3. Нахождение зависимости коэффициентов от состава и температуры
4. Оценка достоверности полученных результатов

Литературный обзор

1. Определения

В неравновесных системах возникают особые необратимые процессы, называемые явлениями переноса, в результате которых происходит пространственный перенос массы, энергии, импульса.

* 1. Диффузия

Перенос массы описывается явлением диффузии. Если в составе молекул одного вещества имеется примесь молекул другого типа, и эта примесь в объеме распределена неоднородно, то из-за хаотического движения молекул примесь начнет стремиться к равномерному распределению в пространстве. Возникнет перенос вещества примеси – диффузия. Такое описание этого явления применимо не только на молекулярном, но и макро уровне, например диффузия твердых частичек в жидкости, однако модели созданные для описания простых процессов на макроуровне могут неправильно описывать процессы, происходящие с молекулами. Поток вещества в результате диффузии в 1-мерном случае (для простоты) определяется уравнением Фика:

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

– производная концентрации по направлению, в общем случае градиент скалярного поля концентрации вещества

- есть коэффициент пропорциональности.

Это коэффициент называется коэффициентом диффузии. Его размерность см2 /с. Знак минус в (9.2) означает, что поток возникает в направлении убывания концентрации.

* 1. Вязкость

Вязкость это свойство жидкости или газа, обусловленное **внутренним трением** между соприкасающимися параллельными слоями жидкости или газа, движущимися с различными скоростями. В результате, импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается, что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее. Другими словами, **внутреннее трение**приводит к переносу импульса от одного движущегося слоя жидкости или газа к другому соприкасающемуся с ним слою.

При движении твердого тела в газе или жидкости, или при обтекании тела газом или жидкостью возникают макроскопические градиенты скорости, обусловленные наличием взаимодействия с твердыми поверхностями. На рис. 9.3 показан пример такого течения. Газ или жидкость здесь находится между двумя пластинами, нижняя пластина покоится, а верхняя движется под действием силы F с некоторой скоростью. Из-за сил молекулярного взаимодействия между веществом и пластинами в непосредственной близости от нижней пластины вещество тоже не движется (имеется в виду макроскопическое перемещение, а не тепловое молекулярное движение), в то время как вблизи верхней пластины оно перемещается со скоростью пластины.

Введем скорость uy(x) макроскопического течения слоя с координатой х. Между движущимися с различными скоростями слоями вещества из-за молекулярного теплового движения происходит перенос направленного вдоль оси у макроскопического импульса, для молекул массы m равного muy(x). Тогда через всякую параллельную пластинам воображаемой плоскость возникает поток импульса Π, который по определению есть поток молекул через эту плоскость, умноженный на переносимый каждой молекулой импульс muy(x). Для газов можно провести рассуждения, полностью аналогичные представленным выше для диффузионного потока и потока тепла. Вместо плотности n(x) в первом случае и энергии единицы объема ( ) V A c nT x N во втором теперь надо использовать импульс единицы объема mnuy(x). Тогда получим, что плотность потока импульса пропорционален градиенту скорости :

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

Эта формула справедлива для ньютоновских жидкостей. Ньютоновскими жидкостями являются вода, легкие моторные масла и многие другие жидкости, обычно состоящие из легких молекул. Примерами неньютоновких жидкостей являются высоковязкие вещества (тяжелые моторные масла, полимеры, концентрированные растворы солей и др.)

Коэффициент вязкости:

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

* 1. Взаимосвязь вязкости и диффузии

что в жидкостях такой простой взаимосвязи между коэффициентами диффузии, теплопроводности и вязкости нет. Кинематическая вязкость, например, может для разный жидкостей сильно отличаться: при 20оС для воды ν = 0,010 см2 /с, а для глицерина 12,0 см2 /с. Причина таких значительных различий состоит в том, что явления переноса в жидкостях (и в твердых телах) определяются наличием для молекул некоторого потенциального барьера, появление которого связано со взаимодействием с молекулами ближайшего окружения. В результате зависимости коэффициентов диффузии, теплопроводности и вязкости от температуры здесь близки к аррениусовскому

для связи коэффициента диф используем простую модель: диффузия шарика в жидкости. если предположить, что числа Рейнольдса малы, то для силы сопротивления, испытываемой макроскопическим шариком (частицей), можно использовать формулу Стокса:

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

— сила трения, также называемая силой Стокса,

r — радиус сферического объекта,

— динамическая вязкость жидкости,

— скорость частицы.

Таким образом, получается выражение:

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

– постоянная Больцмана

* 1. Связь с температурой

Уравнение Аррениуса:

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

1. Описание модели

Процесс перераспределения массовых долей компонент ФПК (мономера M, полимера P и нейтральной компоненты N) в ходе неоднородной фотополимеризации, определяющих пространственное распределение показателя преломления среды рассматривался в рамках модели, учитывающей радикальную полимеризацию и диффузионный массоперенос: , где = 1 – P – N, nM, nP, nN – показатели преломления мономера, полимера и нейтральной компоненты:

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

Где – нормированная переменная времени,

– характерные времена полимеризации и диффузии

– коэффициент самодиффузии мономера

- характеризует взаимодиффузию мономера и нейтральной компоненты

, , ,, - параметры, определяющие контраст композиции

Данная система уравнений решается с помощью разностной схемы, с параметрами *, ,* где , и , – номер и величина шага по пространственной координате x и времени , соответственно:

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

Оригинальное моделирование при значениях параметров: W = 500 мкм, W / = 0.4, = 0.63 мкм,P\* = 0.13, = 4, = 10 при варьировании параметров среды и воздействующего излучения .

1. Основы регрессионного анализа

Для нахождения функциональной зависимости с использованием формулы арениуса нужно построить регрессию

Общее уравнение линейной регрессии:

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

Точные значения коэффициентов , ... в уравнении регрессии можно рассчитать только в том случае, если имеется бесконечно большой объем экспериментальных данных. Так как число опытов реально невелико, то результаты расчета – числа , ... будут близки, но не точно равны искомым коэффициентам.

* 1. МНК

Существует несколько способов расчета коэффициентов , выбор зависит от того, как именно оценивать близость значений Y и Yэксп. Основным является метод наименьших квадратов (МНК), предложенный в 1806 г. Гауссом и Лежандром. В этом случае коэффициенты выбирают так, чтобы сумма квадратов невязок по всем значениям Y была бы минимальной. Так, если проведено n независимых опытов, каждый из которых дает определенную величину Yэкп, то неизвестные коэффициенты bi рассчитывают так, чтобы зависящая от них функция имела минимальное значение:

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

Условие минимума:

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

Это можно записать в виде матричных уравнений Ах=b. Такая система уравнений в общем случае не имеет решения. Поэтому эту систему можно «решить» только в смысле выбора такого вектора x, чтобы минимизировать «расстояние» между векторами Ax и b. Для этого можно применить критерий минимизации суммы квадратов разностей левой и правой частей уравнений системы, то есть . Решение:

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

* 1. Оценка коэффициентов

Для проверки значимости таких коэффициентов найденные значения сопоставляют с погрешностями их определения b􀭧. Погрешности рассчитывают из данных по воспроизводимости величины Yэксп при дублировании опытов в одних и тех же условиях, при неизменности всех факторов. Пусть проведено n независимых опытов, а каждый из них дублировали m раз. Для каждого опыта находят дисперсию воспроизводимости:

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

Усреднение таких дисперсий по всем опытам (если дисперсии однородны) дает:

В случае с однофакторной регрессией вида Y = + X или многофакторной линейной регрессией при ортогональном плане эксперимента, погрешность коэффициентов легко рассчитать, исходя из дисперсии воспроизводимости: , Коэффициент считается значимым при

* 1. Проверка адекватности регрессии

Разброс результатов параллельных опытов оценивается дисперсией воспроизводимости , невязки – дисперсией адекватности . Сопоставление двух дисперсий проводится по критерию Фишера: , если , регрессия считается адекватной.

Экспериментальная часть

Коэффициенты диффузии оценивались с помощью модели прохождения маленького шарика сквозь вязкую среду. Для оценки отношения значений коэффициентов диффузии при разных концентрациях спирта в смеси и температурах использовалась формула Стокса, при том, что - функция от состава и температуры:

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

Данная модель не описывает различные взаимодействия между молекулами и, строго говоря не применима на микроуровне, но как отправная точка для сравнения она подходит наилучшим образом. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры в жидкой фазе подчиняется закону Аррениуса, которым можно аппроксимировать экспериментальные данные. Для сравнения значений коэффициентов между собой были найдены при разных мономерах и их концентрациях и температурах и нормированы на единую величину, таким сопоставление значений проводилось в единицах :

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

– динамическая вязкость в сПуаз

– температура в С

– нормировочный коэффициент

Для получения зависимости вязкости от состава была проведена серия нескольких экспериментов с разным содержанием растворителя в среде мономера. Чистый мономер разбавлялся спиртом в нужной пропорции до нужной концентрации бутанола-1. Для этого состава производилось вычисление вязкостей при плавном изменении температуры, чтобы уменьшить искажение результатов. Измерялась также плотность состава при комнатной температуре. После чего происходило разбавление композиции, и процедура повторялась вновь. Зависимость вязкости, коэффициента от состава выражалась в виде зависимости от мольной доли:

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

– мольная доля спирта в смеси

- массовая доля спирта в смеси

– молярные массы спирта и мономера, соответственно

Объектами исследования стали:

Мономеры: OCM-2, PETA, DMAG

Растворитель – бутанол-1

Диапазон содержания бутанола-1 в смеси: 0-20% по массе

Температурный диапазон: от 15-14 С

Опыт с OCM-2 состава от 0 до 20 % бутанола-1 с шагом 2,5% и температурным шагов около 1-2 С был тщательно проведен, чтобы достаточно точно оценить зависимости и величину погрешностей при проведении эксперимента. Остальные же опыты с PETA, DMAG проведены с шагом 5%.

Вычисление вязкости проводилось с использованием апарата.

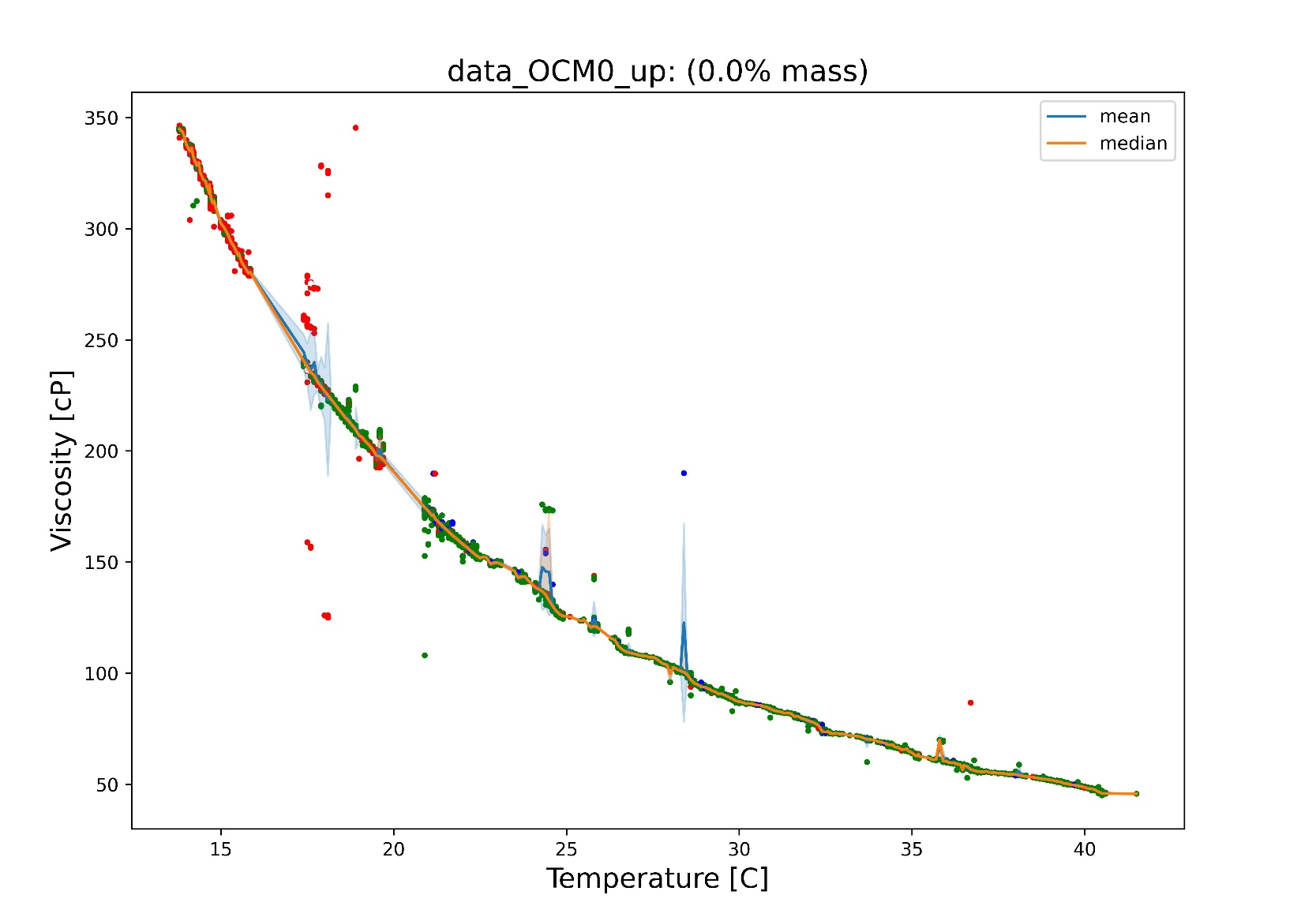
Для снятия показаний вязкости и температуры с прибора использовалась вебкамера, которая записывала видео с дисплея прибора. После чего видео поступало на обработку и коррекцию цвета и размера изображения. Полученное обработанное видео поступала на вход оригинальному программному комплексу, основанному на системе распознавания изображений Tesseract OCR, программа распознавала полученные участки и проверяла корректность полученных значений. Результатом работы программы была таблица вида:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **№** | **time** | **y** | **Viscosity\_verbose** | **x** | **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 |

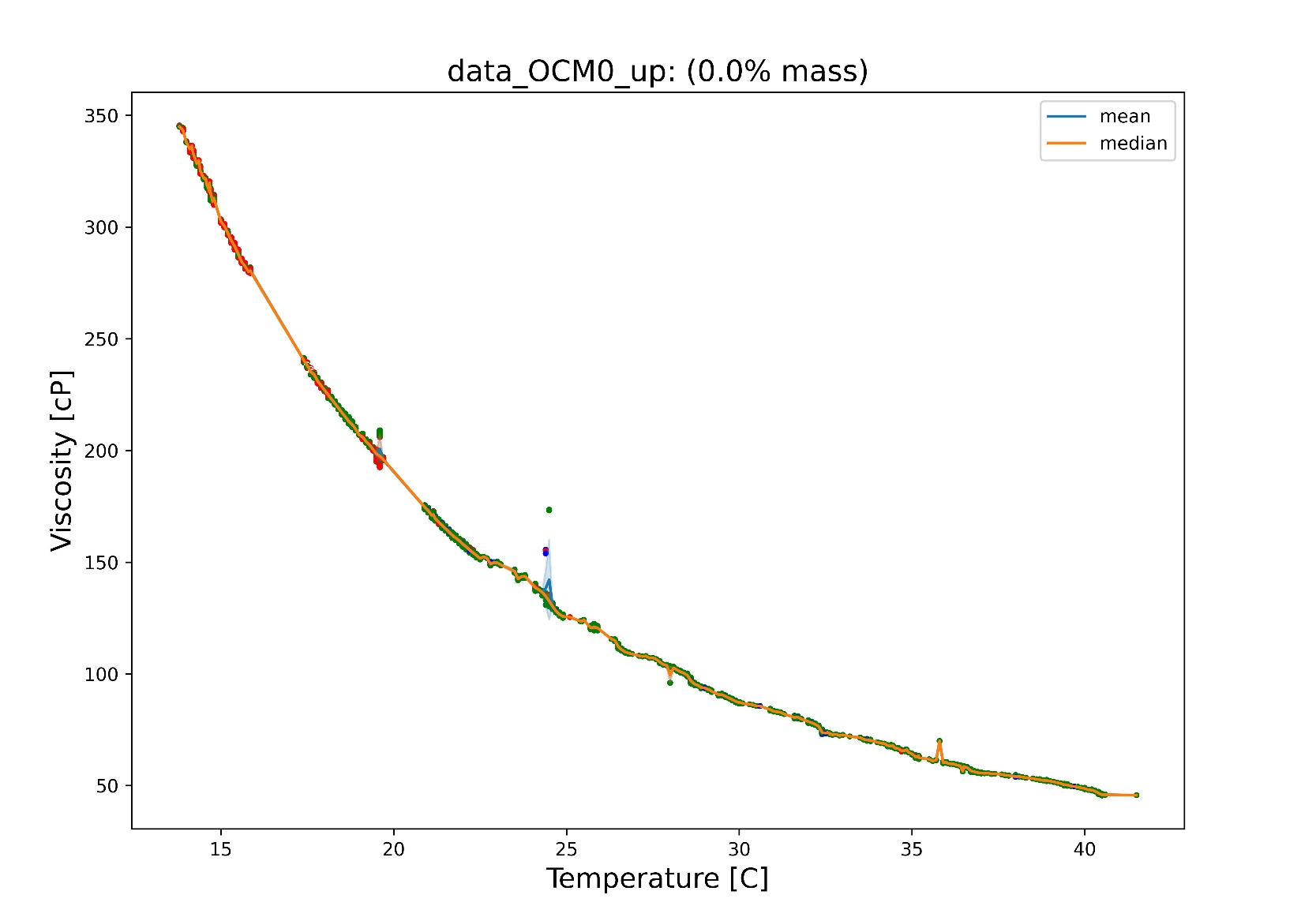
На начальном этапе заведомо ошибочные значения фильтровались с помощью простого ограничения на диапазон значений вязкости и температуры. Чтобы учесть начальные колебания температуры и вязкости в системе и исключить их из рассмотрения, для некоторых экспериментов удалялись первые несколько (1-2) минут. Временная развертка таких данных выглядит следующим образом:



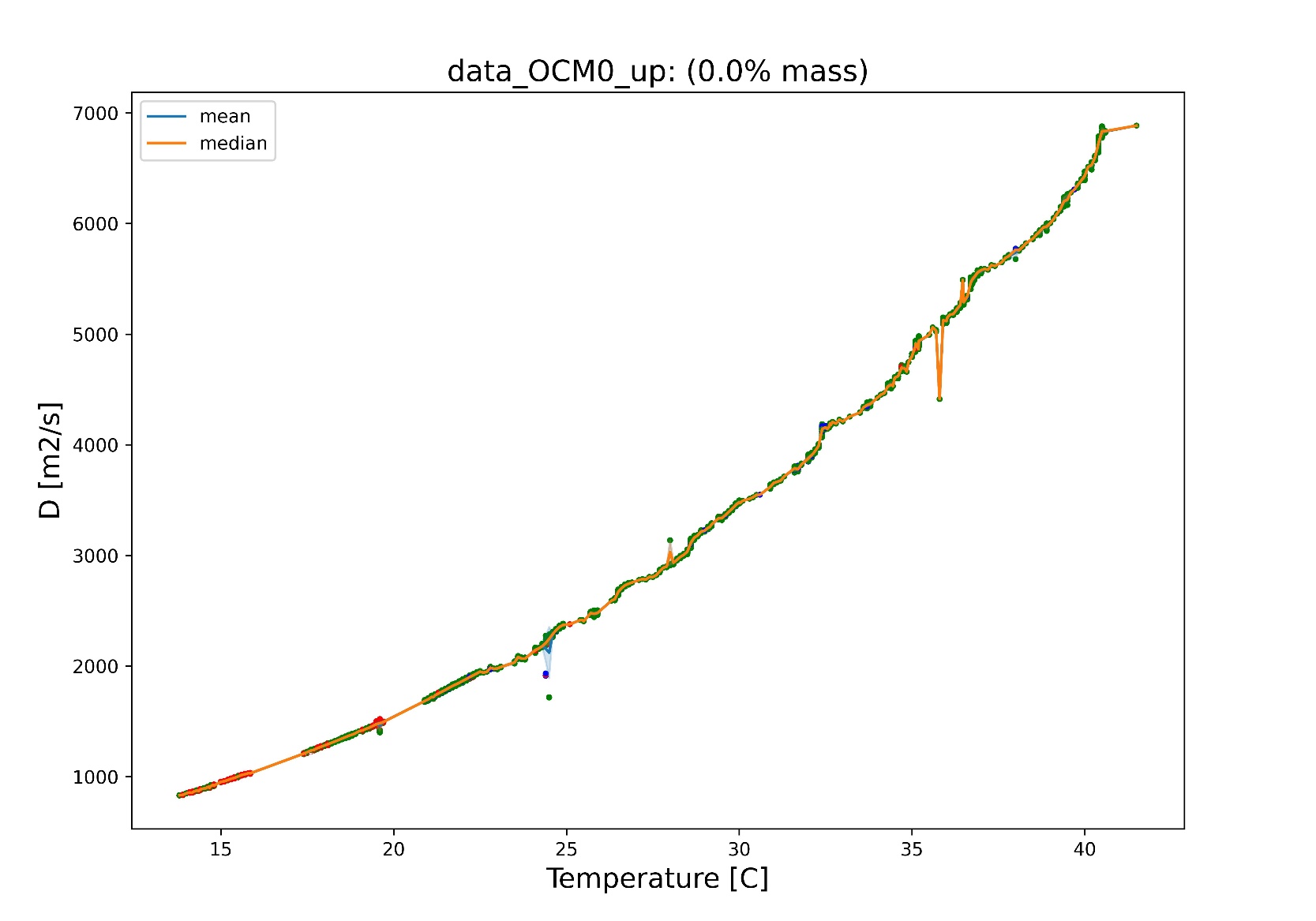
График зависимости коэффициента вязкости от температуры:



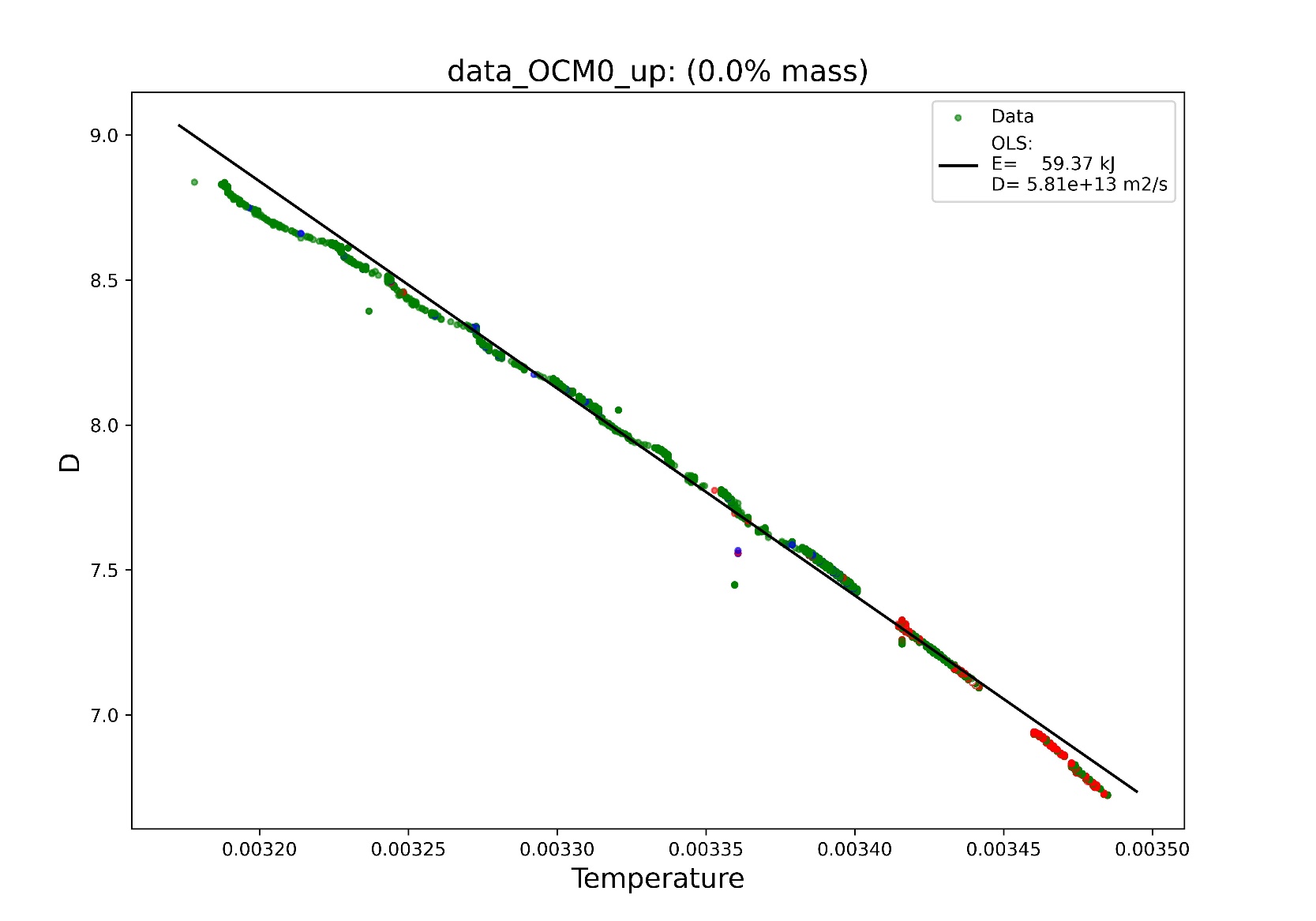
После чего данные преобразовывались к линейному виду вид, и использовался IQR фильтр с межквантильным разбросом от 25% до 75% значений для нахождения и отбраковки выбросов. Тот же график, после обработки фильтром:



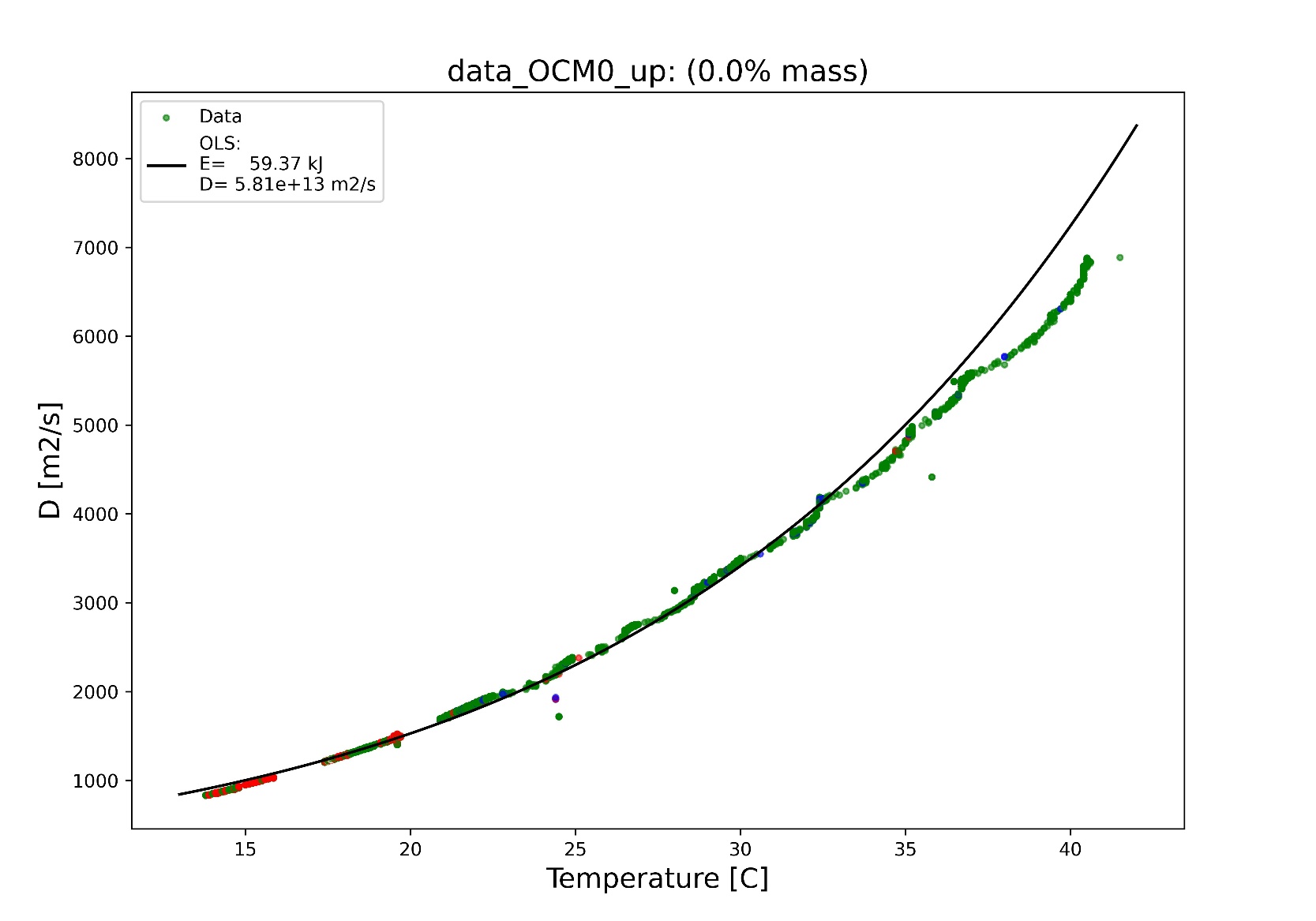
Применяя формулу для нахождения :



Полученные данные использовались для аппроксимации формулой с помощью МНК. Проводилась статистическая оценка полученных коэффициентов уравнения регрессии. График зависимости логарифма коэффициента от обратной температуры :



Для визуальной оценки ошибки значения приводились к нелинейному виду с наложением аппроксимирующей кривой:



* 1. Результаты

Бутанол-1:

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

OCM-2:

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

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

PETA:

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

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

DMAG:

* 1. Итоги:

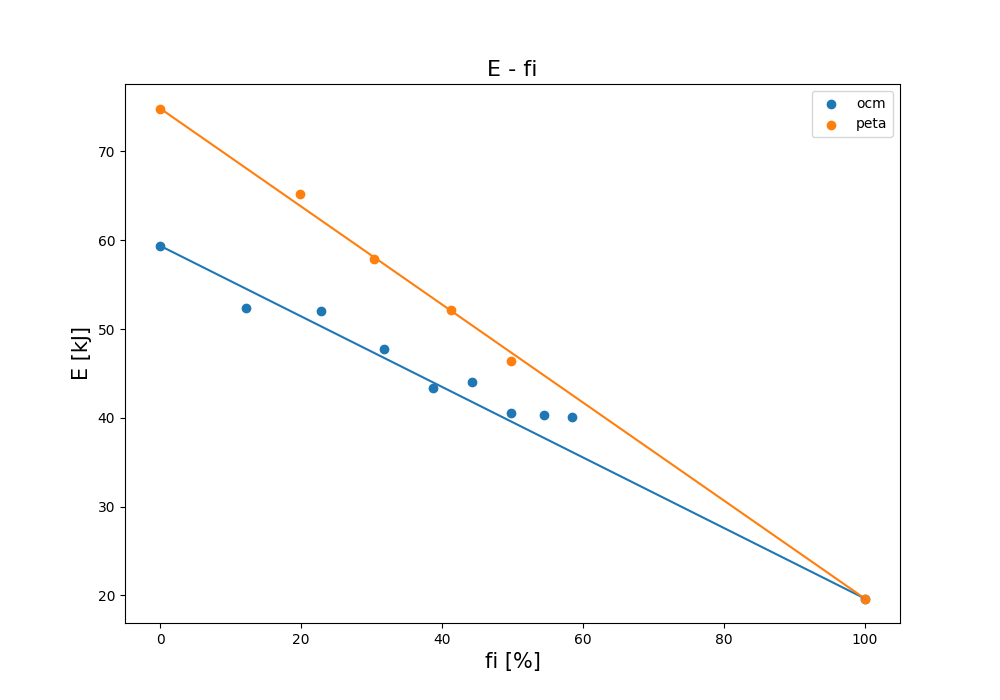
OCM:

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

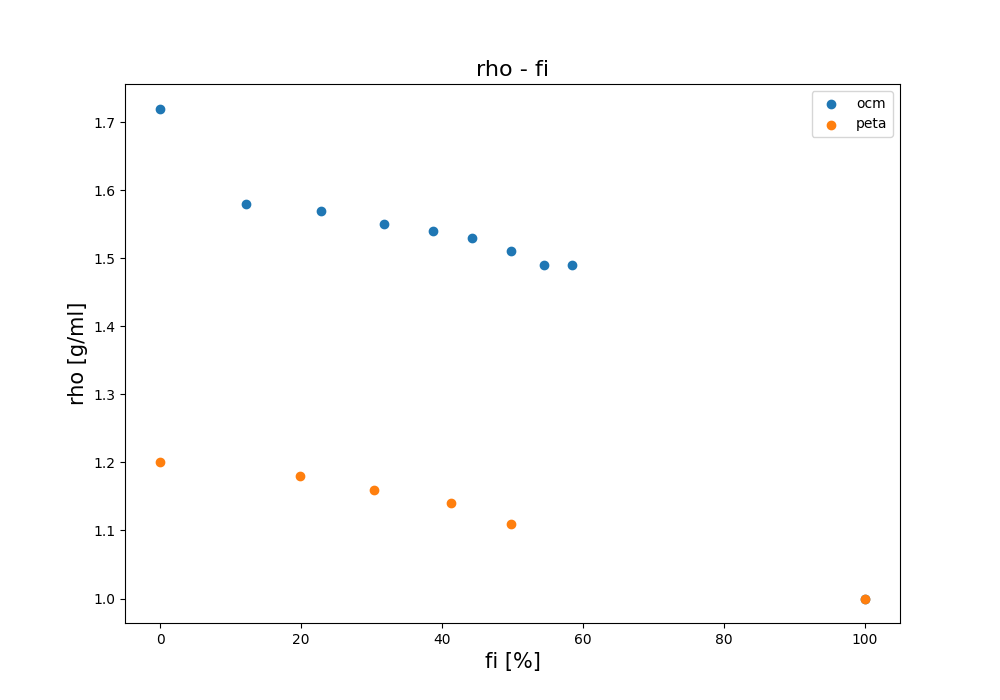
PETA:

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

Сравнивая энергии:



Плотность:



Обсуждение

Зависимость D по арениусу

Аддитивность Е