****

**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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (1) |

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

- коэффициент диффузии, м2 /с, со знаком минус, так как поток вещества всегда направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей.

* 1. Вязкость

Перенос импульса связан не только со скоростью отдельных макроскопических частей вещества, но и со внутренним трением между соприкасающимися параллельными слоями жидкости или газа, движущимися с различными скоростями. **Внутреннее трение**приводит к переносу импульса от одного движущегося слоя жидкости или газа к другому соприкасающемуся с ним слою. В результате, импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, что приводит к торможению этого слоя, а импульс слоя, движущегося медленнее – увеличивается, что приводит к его ускорению.

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 :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (2) |

- коэффициент вязкости

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.)

* 1. Взаимосвязь вязкости и диффузии

Между коэффициентом вязкости и диффузии в жидкостях нет простой взаимосвязи. Кинематическая вязкость, например, может для разных 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 простого сравнения и оценки значений коэффициентов диффузии была использована простая модель шарика в вязкой жидкости. Предполагая, что числа Рейнольдса малы (отсутствует турбулентность), то для силы сопротивления, испытываемой макроскопическим шариком (частицей), можно использовать формулу Стокса:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (4) |

— сила трения, также называемая силой Стокса,

r — радиус сферического объекта,

— динамическая вязкость жидкости,

— скорость частицы.

Таким образом, получается выражение:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (5) |

– постоянная Больцмана

* 1. Связь с температурой

Методичка мгу диффузия в твердых телах и жидкостях

Уравнение Аррениуса:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (6) |

-

– энергия смещения

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (4) |

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (5) |

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (9) |

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (10) |

Условие минимума:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (11) |

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (12) |

* 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (13) |

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (13) |

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 :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (13) |

– 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (16) |

– 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.

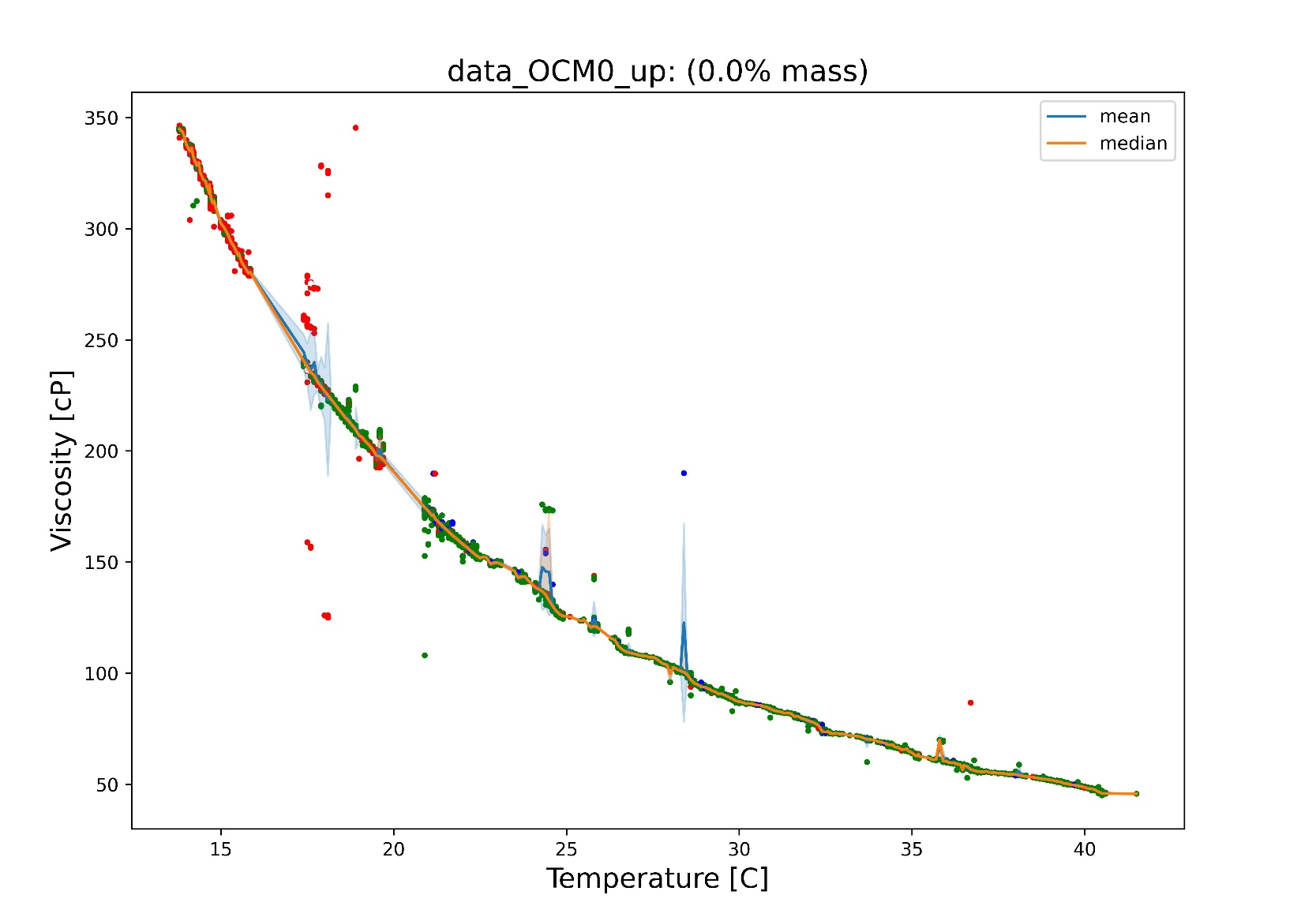
Для снятия показаний вязкости и температуры с прибора использовалась вебкамера, которая записывала видео с дисплея прибора. После чего видео поступало на обработку и коррекцию цвета и размера изображения. Полученное обработанное видео поступала на вход оригинальному программному комплексу, основанному 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 |

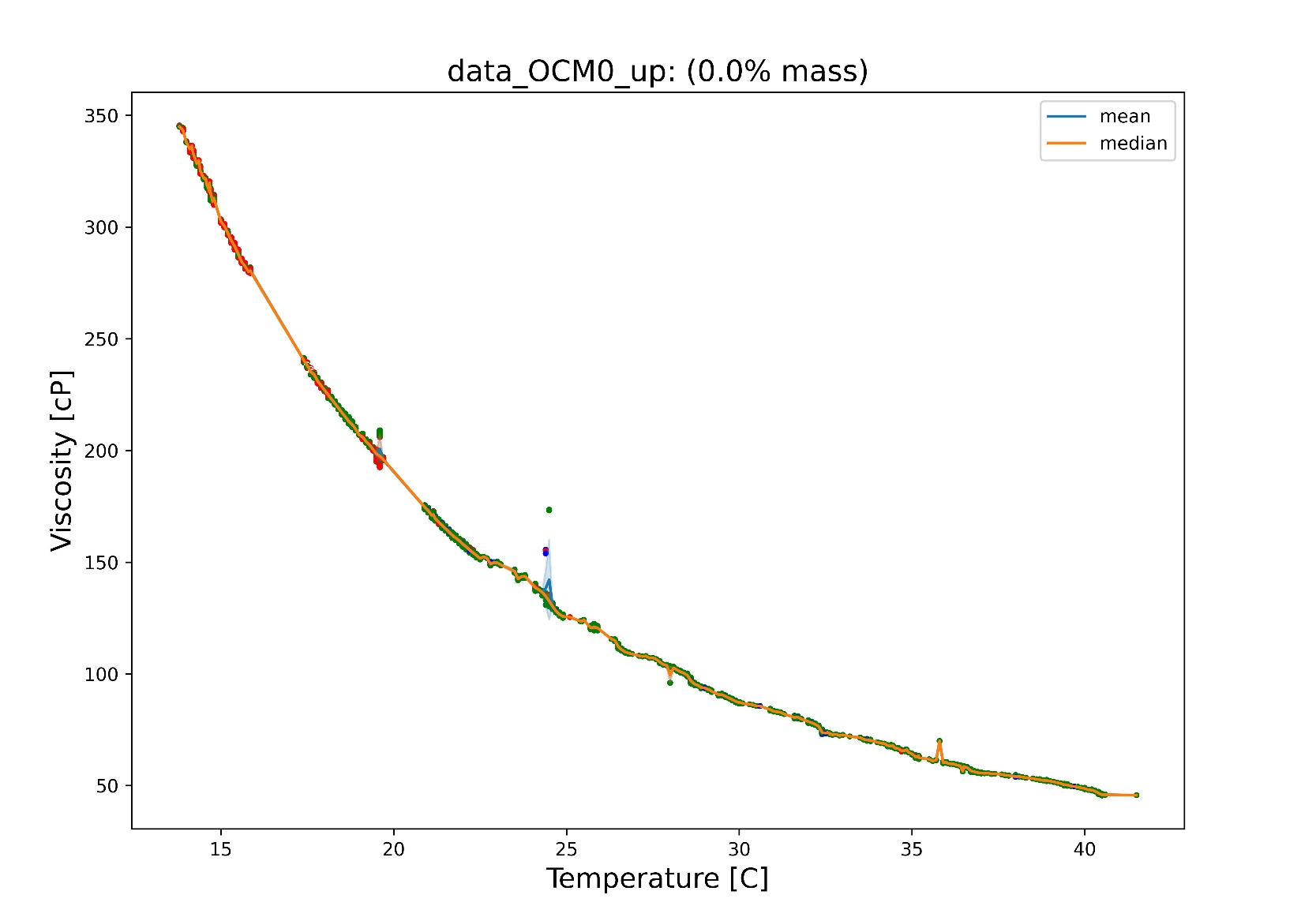
На начальном этапе заведомо ошибочные значения фильтровались с помощью простого ограничения на диапазон значений вязкости и температуры. Чтобы учесть начальные колебания температуры и вязкости в системе и исключить их из рассмотрения, для некоторых экспериментов удалялись первые несколько (1-2) минут.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



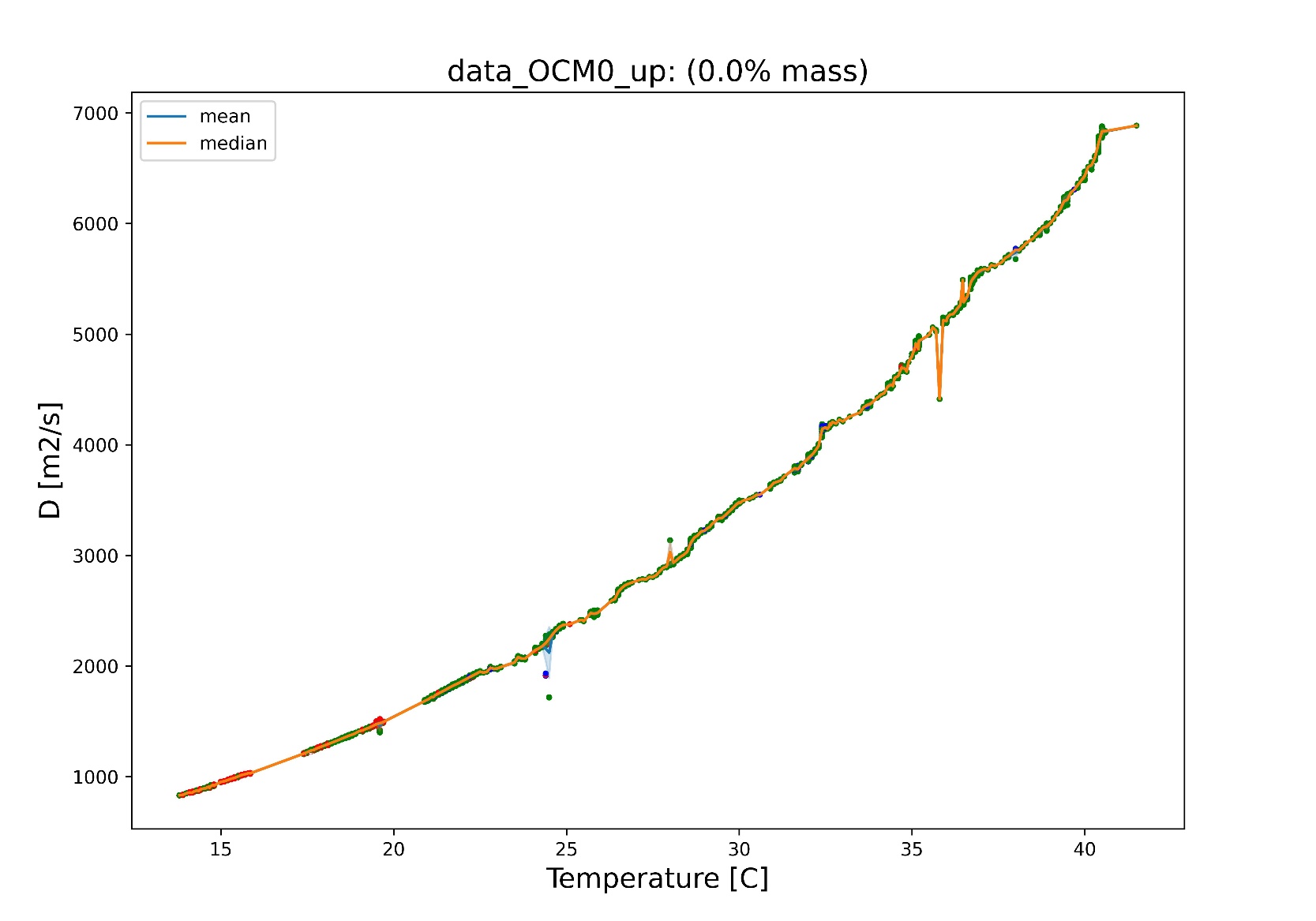
График зависимости коэффициента вязкости от температуры:



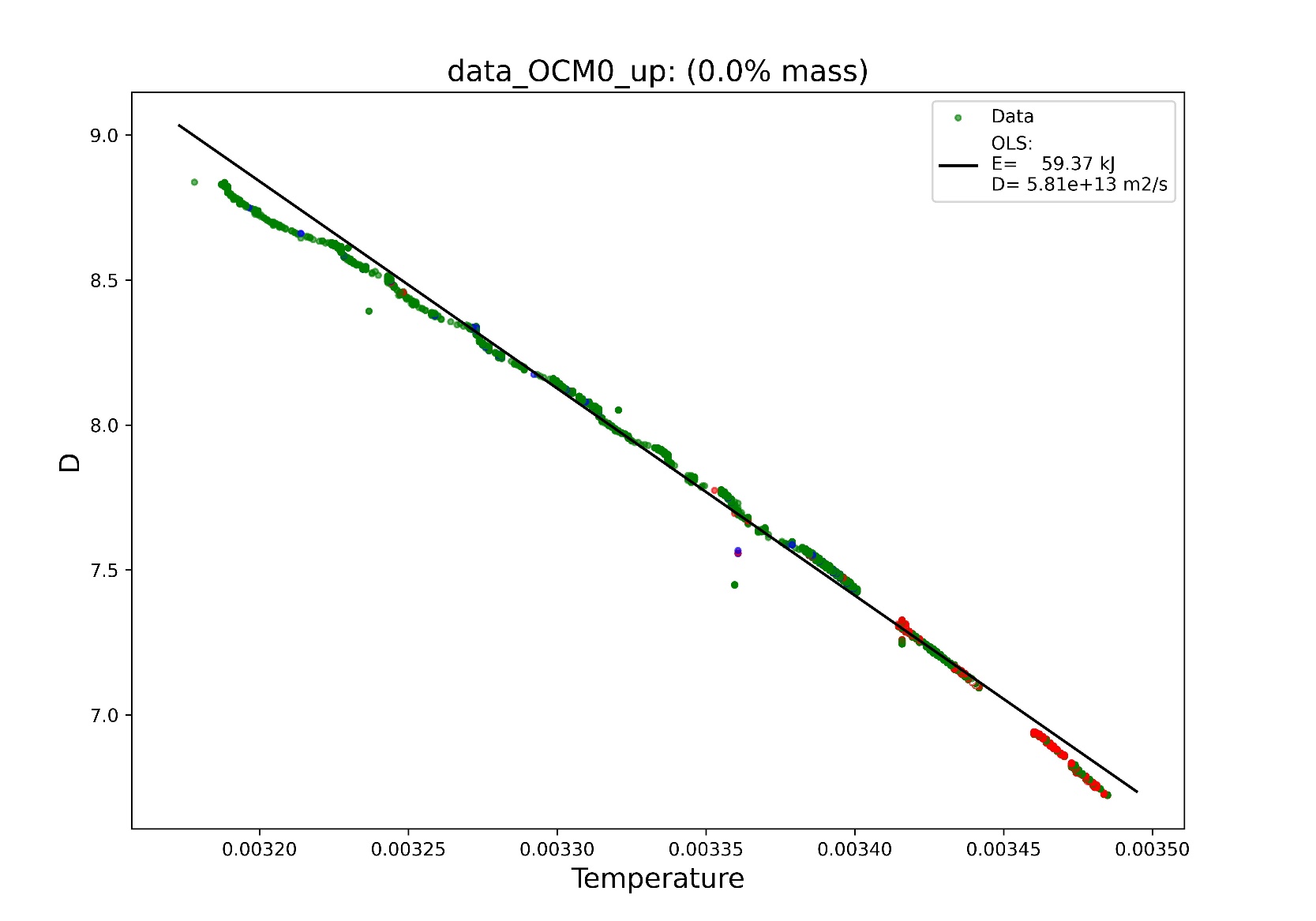
После чего данные преобразовывались к линейному виду вид, и использовался IQR фильтр с межквантильным разбросом от 25% до 75% значений для нахождения и отбраковки выбросов. Тот же график, после обработки фильтром:



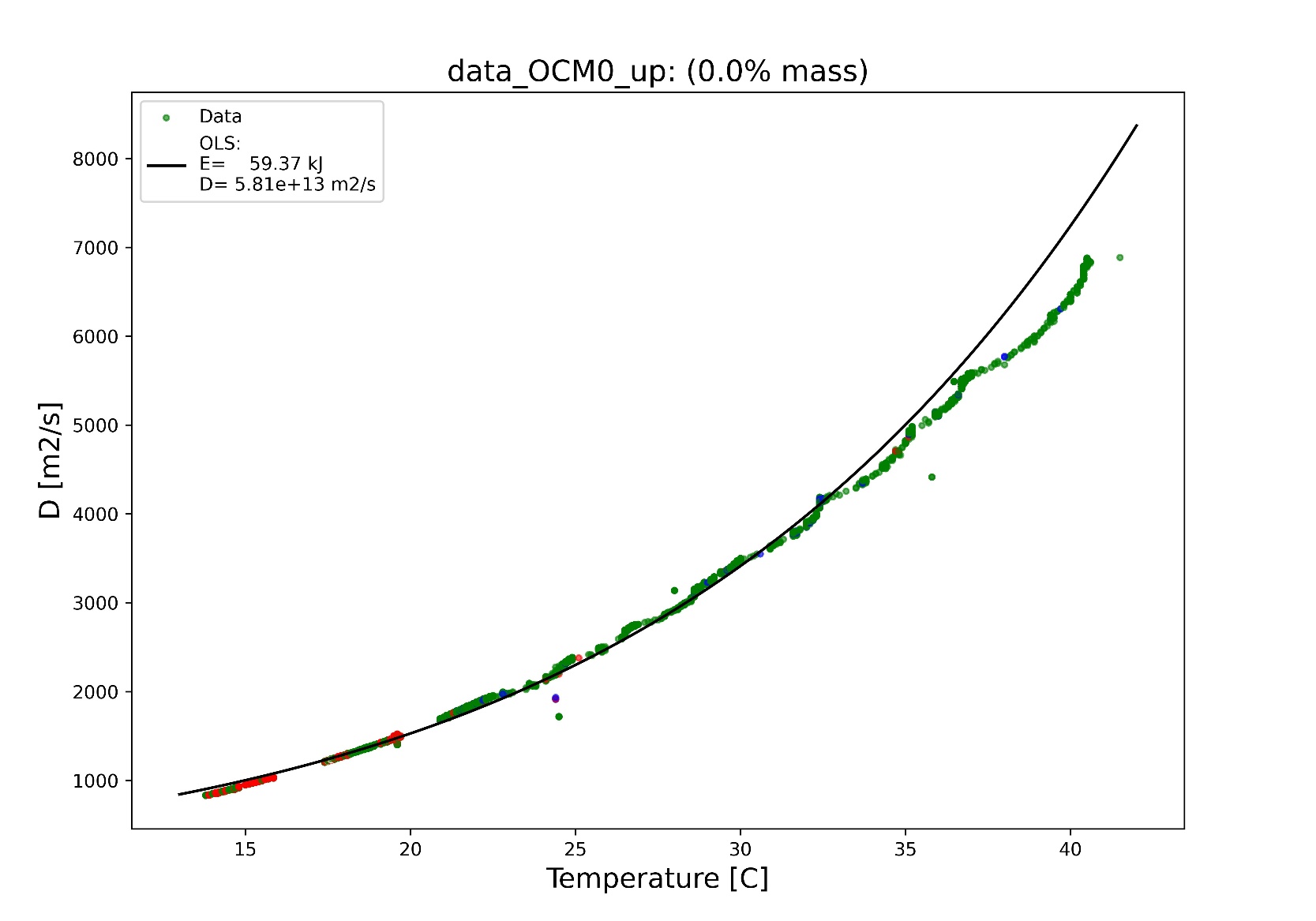
Применяя формулу для нахождения :



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:

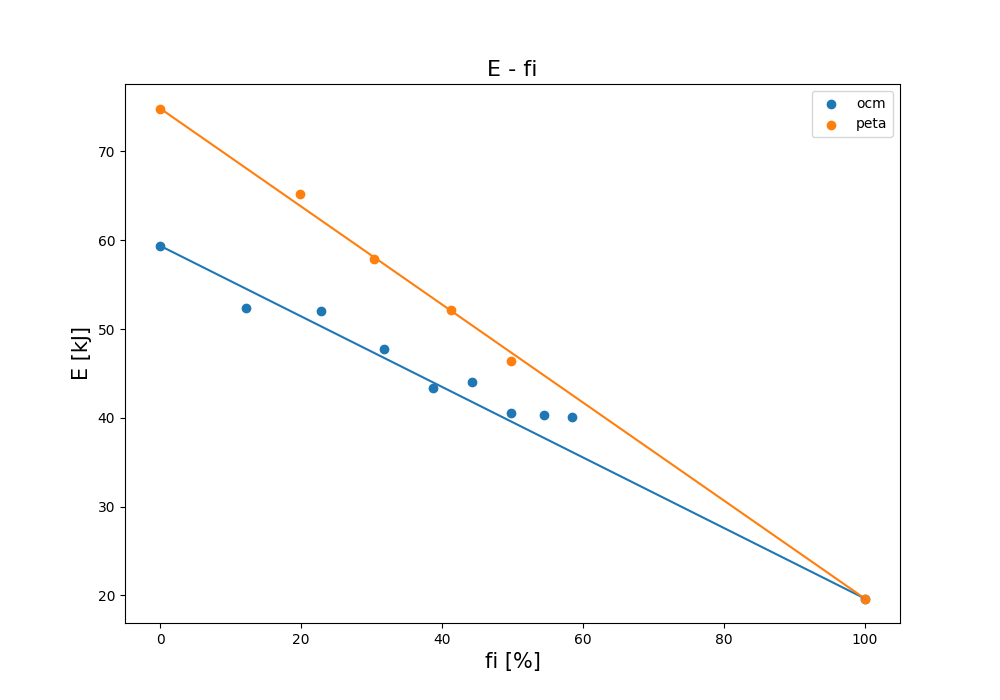
OCM:

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

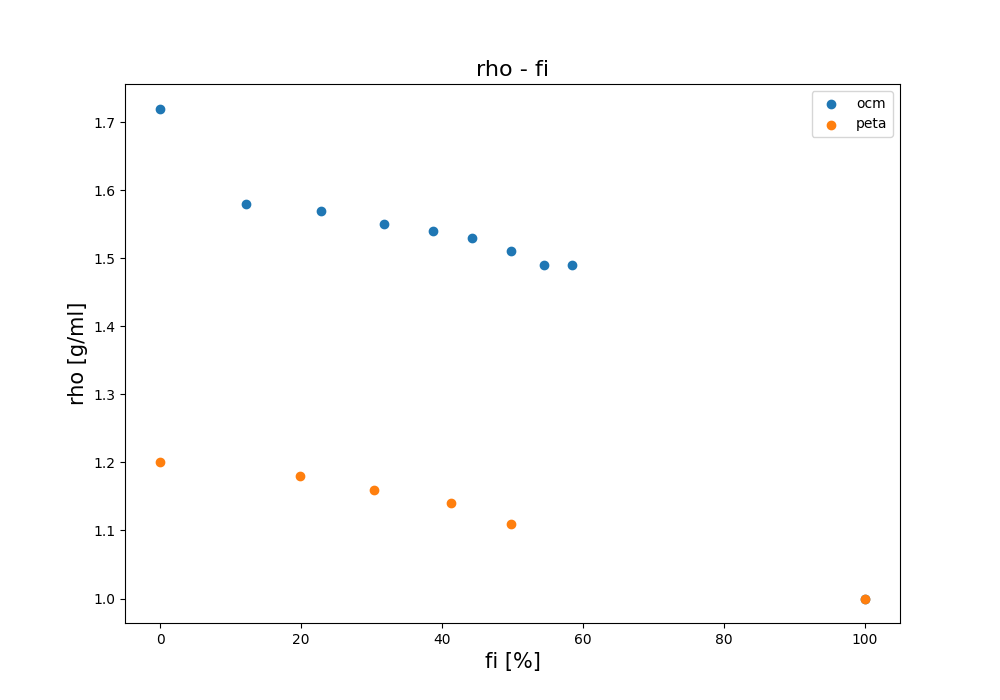
PETA:

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

Сравнивая энергии:



Плотность:



Обсуждение

Зависимость D по арениусу

Аддитивность Е