****

**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], 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], тканевую инженерию [3], фотолитографию [4], изготовление микрожидкостных устройств [5], 3D-прототипирование [6] и 4D-биопечать [7]. 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 [8, 9]. 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. Введение

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 макроуровне, например диффузия твердых частиц в жидкости, однако модели созданные для описания простых процессов на макроуровне могут неправильно описывать процессы, происходящие с молекулами. Плотность потока вещества в результате диффузии в 1-мерном случае (для простоты) определяется 1 законом Фика [10]:

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

– 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 со внутренним трением между соприкасающимися параллельными слоями жидкости или газа, движущимися с различными скоростями.

Действительно, всякое изменение импульса вызывается действием силы, в данном случае это сила сцепления между движущимися слоями жидкости или газа. 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. Плотность потока импульса описывается уравнением Ньютона:

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

- тензор плотности потока импульса

– производная скорости вдоль течения жидкости по направлению, перпендикулярному к плоскости потока

– коэффициент вязкости, динамическая вязкость

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 ν =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.

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 [11]:

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

— сила трения, также называемая силой Стокса,

r — радиус сферического объекта,

— динамическая вязкость жидкости,

— скорость частицы.

Таким образом, получается выражение [11]:

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

– постоянная Больцмана

* 1. Связь с температурой

Можно считать, что в жидкостях зависимость вязкостей и коэффициентов диффузии близки к закону Аррениуса:

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

– предэкспотенциальный множитель

– 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:

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

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 коэффициента диффузии от температуры с использованием формулы Аррениуса нужно построить регрессию в линейных координатах. Общее уравнение линейной регрессии [12]:

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

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 . 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 , то неизвестные коэффициенты рассчитывают так, чтобы зависящая от них функция имела минимальное значение [12]:

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

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 . Погрешности рассчитывают из данных по воспроизводимости величины 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 [12]:

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

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 при , регрессия считается адекватной [12]:

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

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 % по массе 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 на вискозиметре DV-II+PRO, измеряющем динамическую вязкость. 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. Далее данные претерпевали статистическую обработку: регрессионный анализ и оценка адекватности регресии. По результатам всех экспериментов были сформированы сводные графики

1. Ход эксперимента

Ход эксперимента показан далее на примере снятия данных для эксперимента с чистым OCM-2. Плотность смеси находилась вручную, а результатом измерения вязкости была таблица вида:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Таблица . Фрагмент необработанных данных для 1 эксперимента.  Time – время относительно начала эксперимента в сек, при котором было снято значение Viscosity – значение вязкости в сПуаз Viscosity\_verbose, Temperature\_verbose – оценка качества распознавания значения для вязкости и температуры соответственно Temperature - значение температуры в С | | | | | |
| **№** | **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 |

На начальном этапе заведомо ошибочные значения фильтровались с помощью простого ограничения на диапазон значений вязкости и температуры. Чтобы учесть начальные колебания этих величин вследствие неравномерного нагрева системы в начальный момент времени, калибровки прибора и других факторов, для некоторых экспериментов удалялись первые несколько (1-2) минут. Временная развертка эксперимента выглядит следующим образом:



Рисунок . Временная развертка 1 эксперимента. Синим цветом отмечена температура, красным – вязкость

График зависимости коэффициента вязкости от температуры включающий все данные выглядит следующим образом:

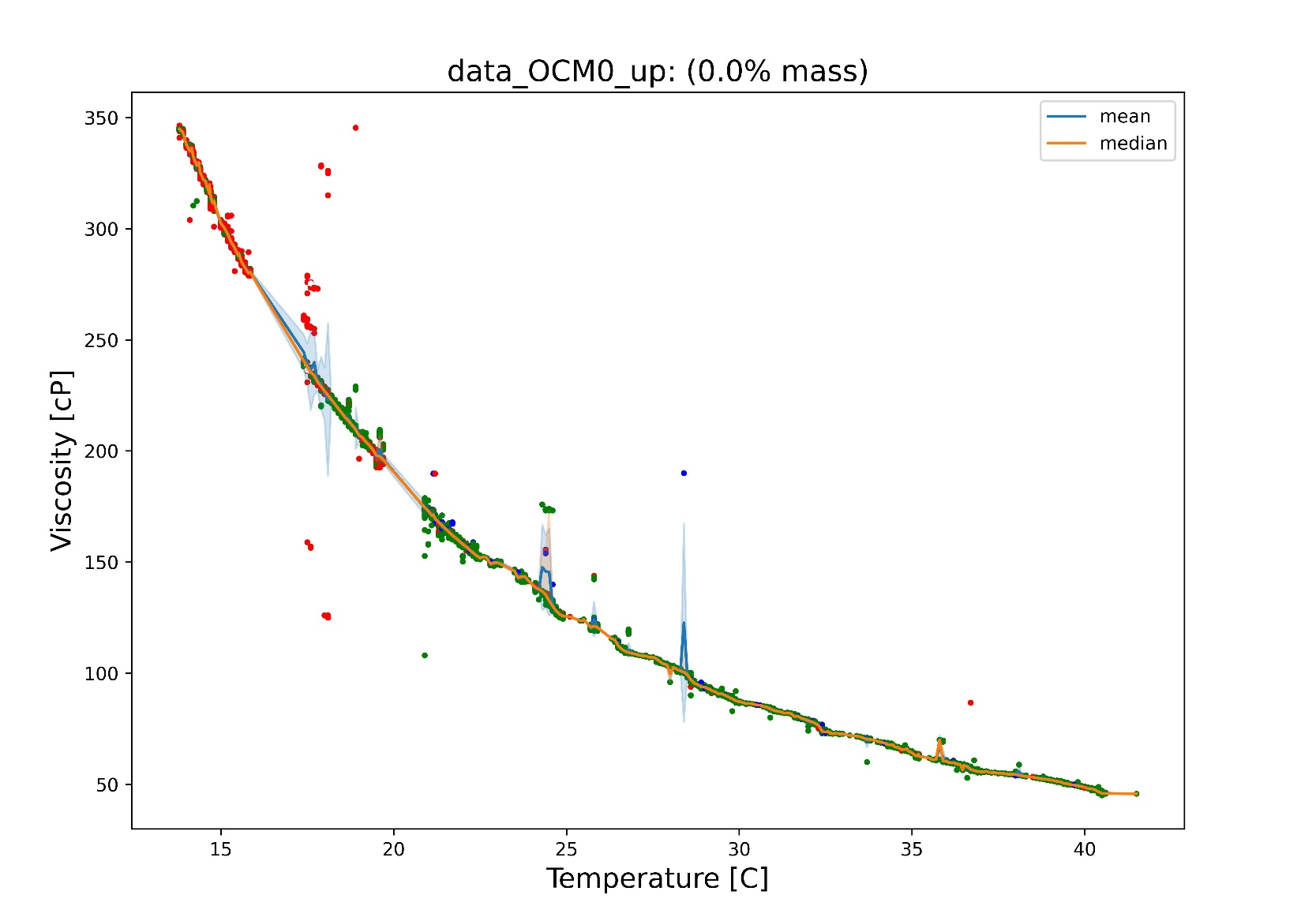


Рисунок . График вязкости от температуры для 1 эксперимента. Цвет точек показывает разное качество распознавания, синия линия – среднее значение вязкости, синяя область – область разброса , оранжевая кривая – медиана, оранжевая область – область среднего квартиля

Разный цвет точек указывает на разное качество распознавания данных – иногда требовалось несколько попыток на распознавание 1 кадра или угадывание значения на основании распознанных частей, вследствие чего уверенность в полученных значениях несколько ниже. Синяя и оранжевая линия показывают среднюю и медиану значений вязкости при разных температурах, соответственно. Как видно из графика данные даже после отбраковки выбросов имеют шум с силой дисперсией в некоторых местах, однако таких точек по сравнению со всем массивом информации крайне мало. Это связано в первую очередь с ошибкой распознавания самих чисел с видео из-за неправильного освещения, случайных смещений камеры, несовершенства обработки изображения для распознавания или тем, что для какого-то значения температуры было мало точек (например, для промежуточных температур, когда нагрев шел быстро, и не был набран достаточный объем данных) .

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 квартиль, тем самым редкие, но большие выбросы не проходят проверку. Тот же график, после обработки фильтром:

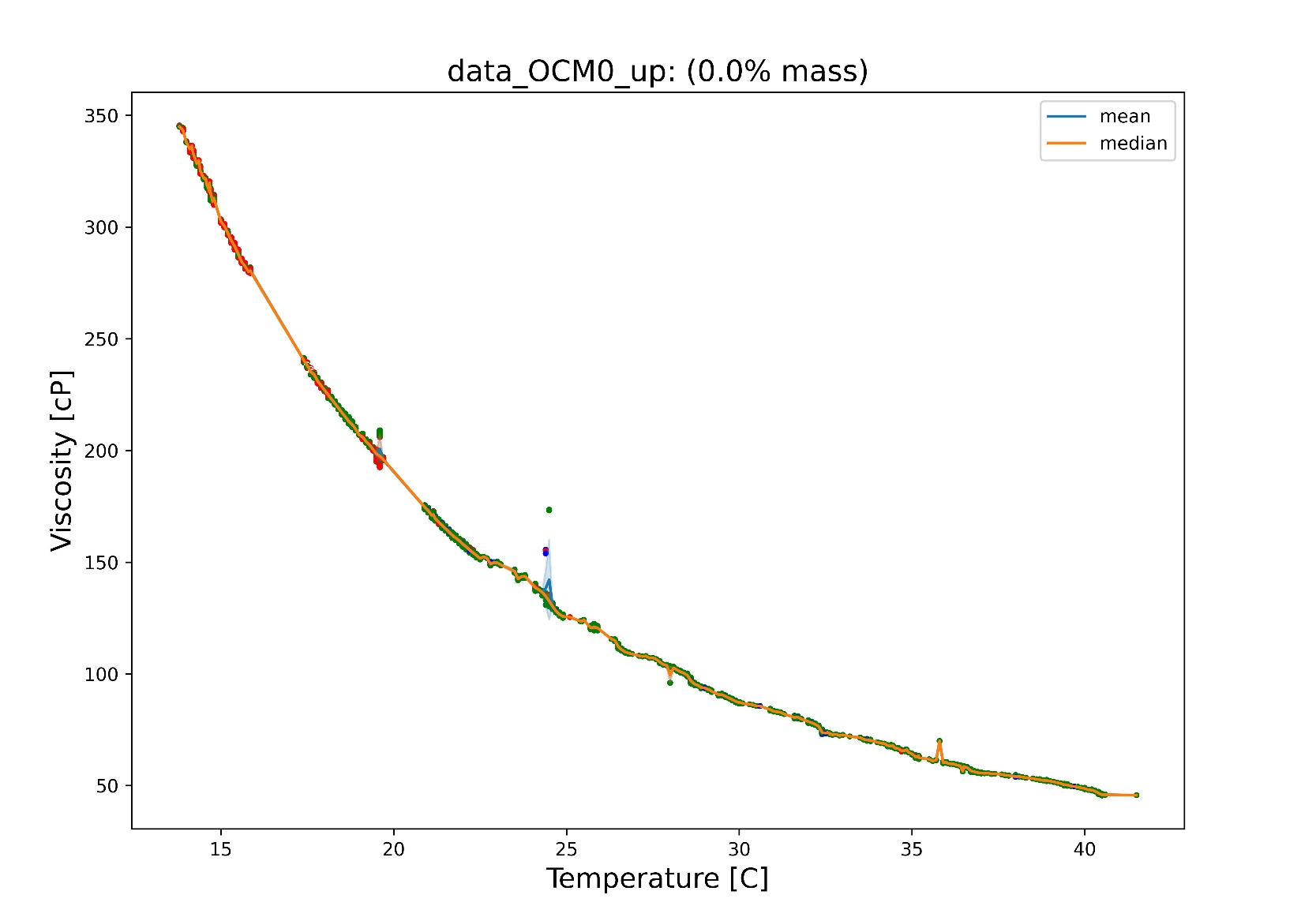


Рисунок . Отфильтрованные данные

Применяя формулу (15) для нахождения :

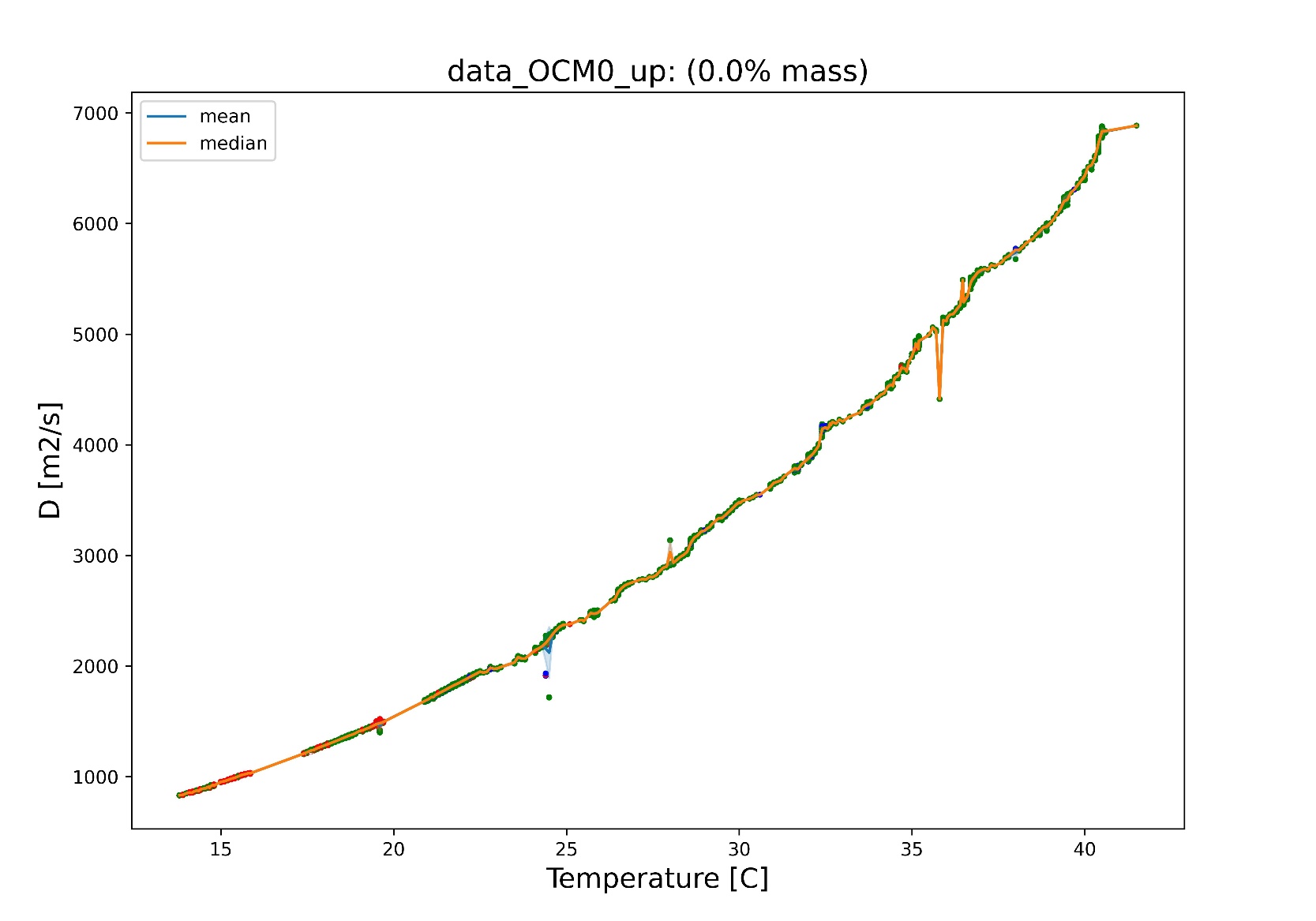


Рисунок . Вычисленный по формуле (15) коэффициент диффузии

Полученные данные уже могут быть использованы для нахождения уравнения зависимости коэффициента диффузии от температуры методом МНК. Редкие выбросы существенно не влияют на качество регрессии, так как ее коэффициенты оцениваются по всем данным, а не только по средним значениям. Поэтому вместо примерно 350 использовался весь отфильтрованный массив значений – от 1500 до 10000 точек, таким образом даже большие выбросы вносят ничтожно малый вклад в общую невязку, тем самым учитывая и среднее при каждой температуре и медиану. Аппроксимация проводилась по формуле (5) , адекватность оценивалась в соответствии с (13). График зависимости логарифма коэффициента от обратной температуры :

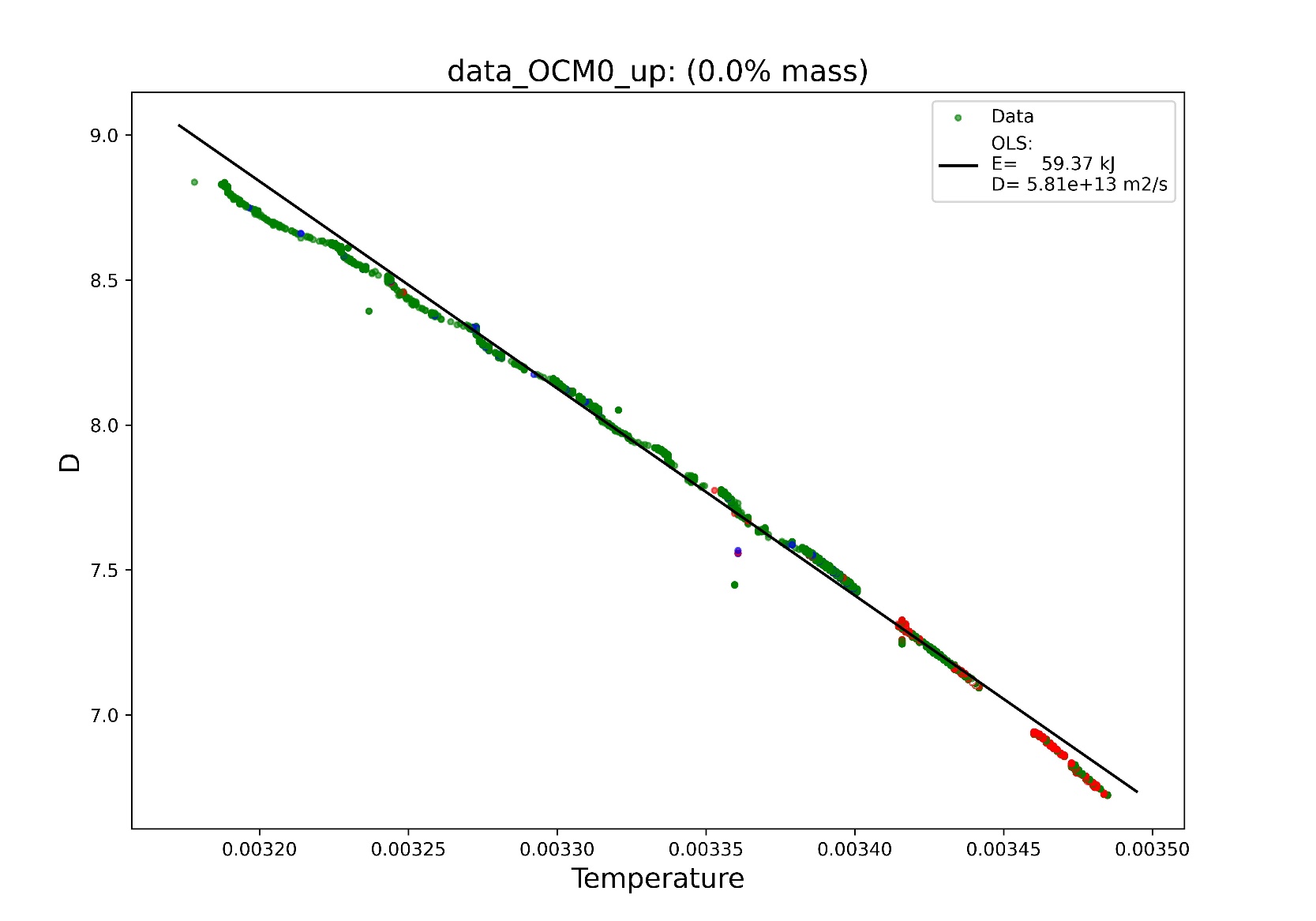


Рисунок . Линеаризованный график с линейной аппроксимацией

Как видно из данного примера не всегда точки хорошо аппроксимируются прямой, что обусловлено простотой модели, однако для нахождения примерных значений относительных коэффициентов и энергии диффузии этого вполне достаточно. Для визуальной оценки ошибки значения приводились к нелинейному виду с наложением найденной зависимости коэффициента от температуры:

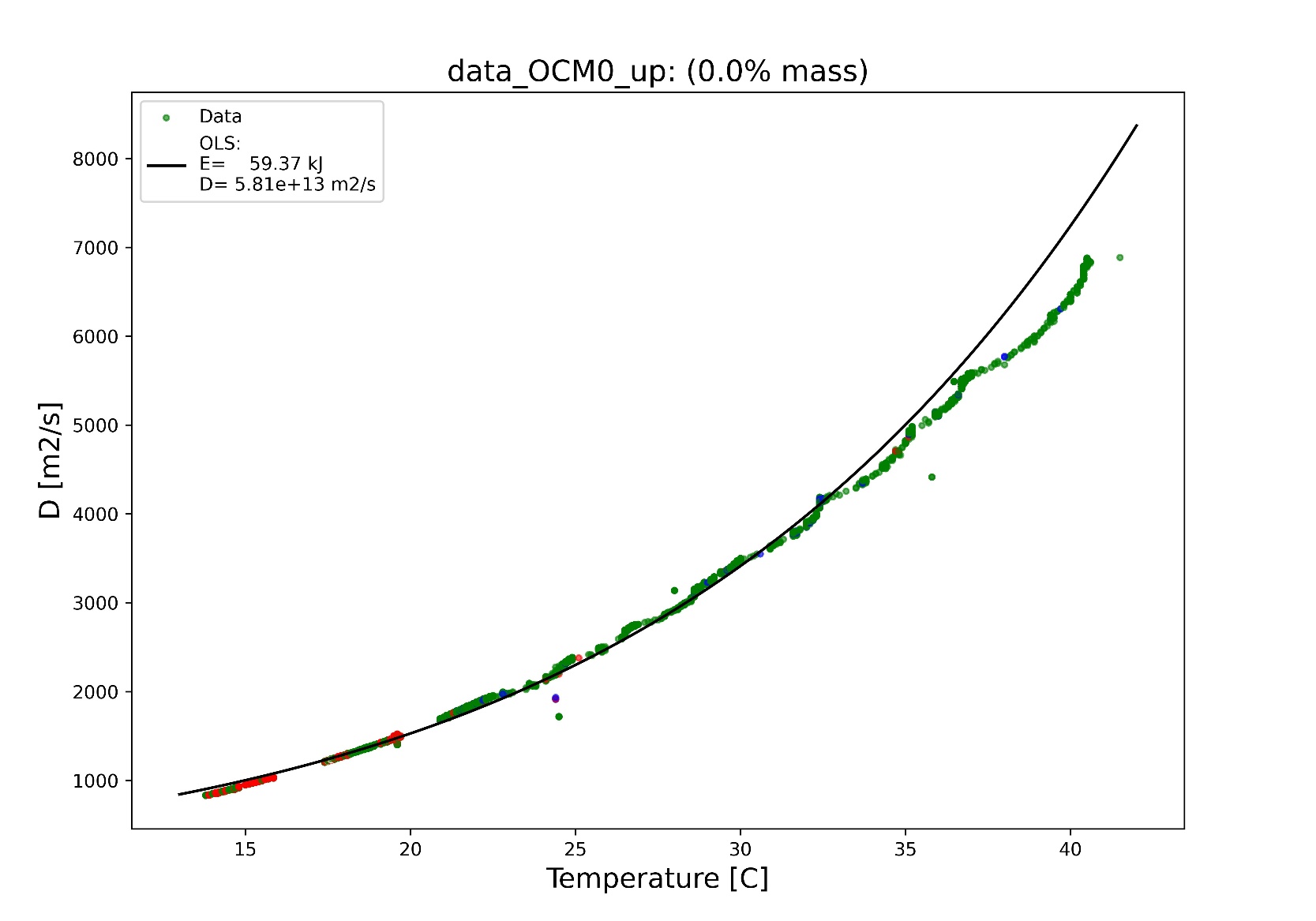


Рисунок . Наглядное представление данных и их аппроксимации уравнением Аррениуса

1. Результаты
   1. Бутанол-1:

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

* 1. OCM-2

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| Рисунок . Зависимость вязкости (справа) и коэффициента диффузии (слева от температуры при разных содержаниях бутанола-1 (массовая доля) для OCM-2 | |

* 1. PETA

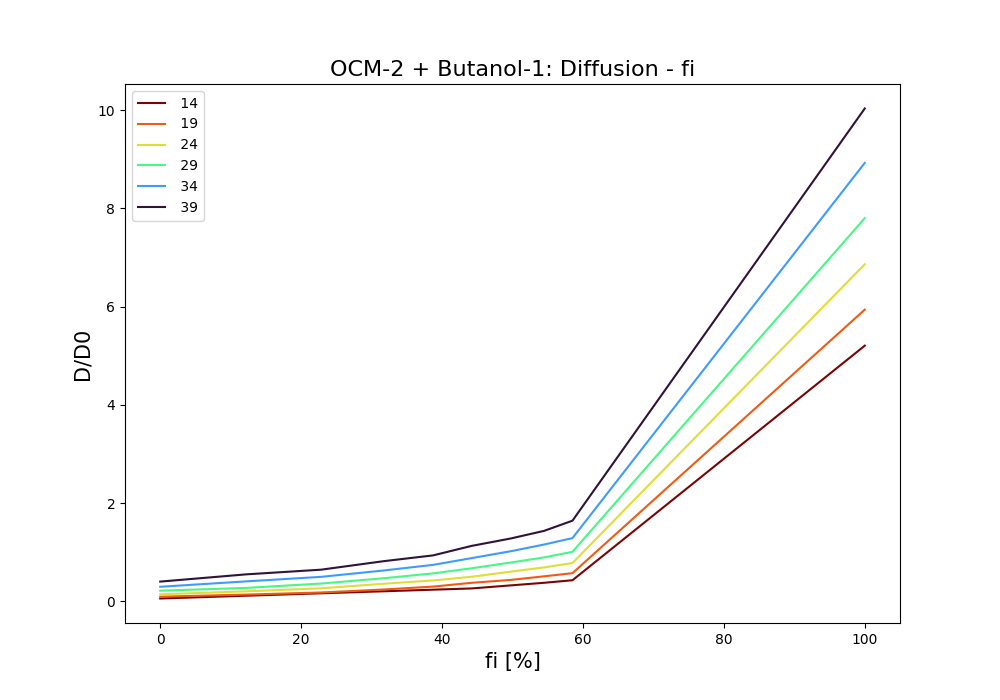
|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
| Рисунок . Зависимость вязкости (справа) и коэффициента диффузии (слева от температуры при разных содержаниях бутанола-1 (массовая доля) для PETA | |

* 1. DMAG

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рисунок . Зависимость вязкости (справа) и коэффициента диффузии (слева от температуры при разных содержаниях бутанола-1 (массовая доля) для DMAG | |

1. Общие графики:

По результатам опытов были составлены сводные графики, показывающие зависимость относительных коэффициентов диффузии, а также энергии диффузии от температуры и состава для разных мономеров

ваываыы

ываываСвеху чистый бутанол + ocm-2 вместе

* 1. OCM-2

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рисунок . Для мономера OCM-2: зависимость от температуры при разных мольных долях (слева) и от мольной доли при разных температурах в С (справа) | |

* 1. PETA

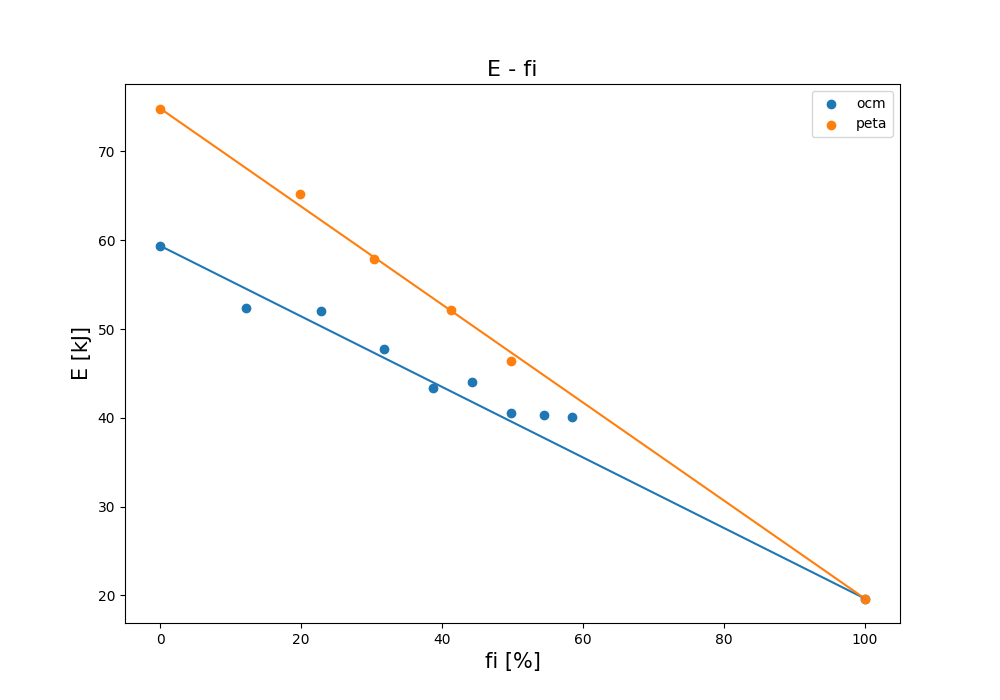
|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рисунок . Для мономера PETA: зависимость от температуры в при разных мольных долях (слева) и от мольной доли при разных температурах в С (справа) | |

* 1. DMAG

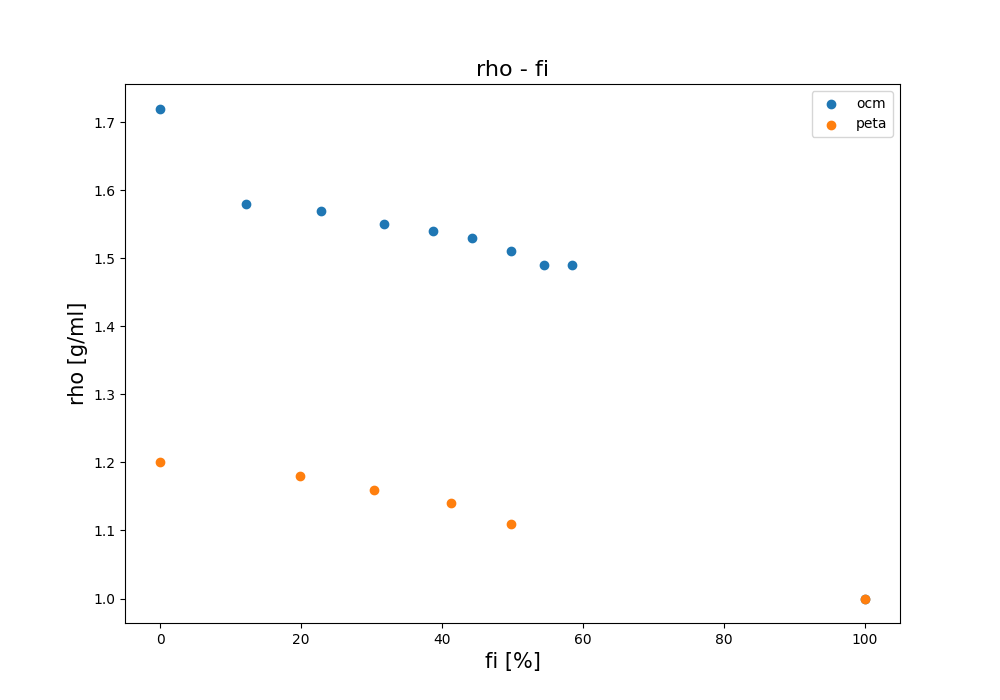
|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рисунок 12. Для мономера DMAG: зависимость от температуры в при разных мольных долях (слева) и от мольной доли при разных температурах в С (справа) | |

* 1. Общие

График зависимости энергий от мольной доли компонент:



Плотность:



Обсуждение

Зависимость D по арениусу

Аддитивность Е

Выводы

Найдены отношения

Наблюдается аддитивность в Е

Аррениус – молодец

Плотность нелинейна

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

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

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

11. Сивухин Д.В. Общий курс физики / Сивухин Д.В.

12. Draper, N.R. Applied regression analysis / N.R. Draper, H. Smith. – New York: Wiley, 1998. – xvii, 706.