

*На правах рукописи*

**Рощин Дмитрий Евгеньевич**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ И  
КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ  
ТЕЧЕНИИ МНОГОФАЗНЫХ НЕНЬЮТОНОВСКИХ  
ЖИДКОСТЕЙ В МИКРОКАНАЛАХ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Научный руководитель:

**Патлажан Станислав Абрамович**  
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

**Люлин Сергей Владимирович**  
доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор РАН, заведующий лабораторией Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт высокомолекулярных соединений.

**Субботин Андрей Валентинович**

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года, в \_\_\_ ч. \_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <https://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета 24.1.243.01  
кандидат химических наук

Ладыгина Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Изучение особенностей течения гомогенных и многофазных жидких сред в каналах с поперечным размером от единиц до нескольких сотен микрон составляет научную основу микрофлюидики — новой, стремительно развивающейся области науки и техники. Микрожидкостные технологии позволяют миниатюризировать многие физико-химические и биологические процессы, тем самым значительно сокращая время и средства, необходимые для проведения лабораторных исследований и, в перспективе, промышленных процессов. Малость поперечных размеров микроканалов обуславливает ряд особенностей течения ньютоновских и неньютоновских жидких сред. Так, течение жидкостей в микроканалах ограничено малыми числами Рейнольдса, что затрудняет процессы смешивания и ограничивает возможности масштабирования микрожидкостных устройств. Кроме того, течение многофазных жидкостей в микроканалах может сопровождаться доминированием капиллярных сил над вязкими напряжениями и инерционными силами, что дает возможность регулируемого формирования монодисперсных эмульсий, в том числе композитных микрокапель, капсул и Янус-частиц. На этом, в частности, основан один из методов интенсификации смешения жидкостей в капельных микрореакторах, которое реализуется за счет вихревых течений жидкости внутри микрокапли. Смешение жидкостей является одним из наиболее важных процессов при проведении химических реакций (в том числе полимеризации) в микрообъемах, в которых интенсивность и качество перемешивания определяет не только скорость синтеза, но и селективность по требуемому продукту. Важными приложениями микрожидкостных технологий являются также синтез микрочастиц заданной формы и свойств, исследование биологических систем, измерение реологических характеристик сложных жидких сред и пр. Во многих из них в качестве дисперсной и дисперсионной сред используются неньютоновские жидкости — растворы полимеров, эмульсии, биологические жидкости. Однако, несмотря на значительное число работ, изучающих динамическое поведение неньютоновских жидкостей в микроканалах, систематического исследования взаимосвязи реологических свойств полимерных сред с эффективностью смешивания жидкостей внутри микрокапель, а также с гидродинамическим сопротивлением каналов с переменным сечением до настоящего времени не проводились. В связи с развитием технологий капельных микрореакторов на первый план выходят вопросы моделирования гетерофазной полимеризации внутри микрокапель при течении в микроканалах. В этом направлении слабо изученной остается взаимосвязь кинетики свободно-радикальной полимеризации с размером капель. Практический и теоретический интерес представляют также вопросы зависимости молекулярных характеристик

полимеров, синтезируемых в капельных микрореакторах, с гидродинамическими условиями функционирования микрожидкостных устройств.

**Целью диссертационной работы** являлось исследование взаимосвязи реологических свойств псевдопластичных жидкостей с закономерностями течения однофазных и двухфазных неньютоновских полимерных сред в микроканалах разной формы, а также влияние этих процессов на особенности кинетики радикальной полимеризации в микрокаплях. С этой целью были рассмотрены следующие основные задачи:

- 1) Определить влияние реологических свойств псевдопластичных растворов полимеров на взаимосвязь устойчивости течения с гидродинамическим сопротивлением микроканалов с резким сужением и расширением.
- 2) Найти зависимость времени смешения совместимых жидкостей внутри микрокапли от реологических характеристик псевдопластичной внешней среды при течении в прямолинейных микроканалах.
- 3) Изучить особенности кинетики свободно-радикальной полимеризации в микрокаплях, инициируемой на границе раздела фаз, в зависимости от размера капель и скорости течения окружающей среды.

**Научная новизна.** В работе впервые получены следующие результаты:

1. Найдена зависимость критических чисел Рейнольдса бифуркационных переходов при течении псевдопластичных растворов полимеров в микроканалах с резким сужением и расширением от геометрических параметров системы и реологических свойств жидкостей.
2. Обнаружена взаимосвязь гидродинамического сопротивления микроканалов с резким сужением и расширением с потерей устойчивости течения псевдопластичных растворов полимеров. Показано, что гидродинамическое сопротивление является немонотонной функцией от числа Рейнольдса, минимум которой соответствует критическому числу Рейнольдса бифуркационного перехода.
3. Доказано, что характерное время смешения совместимых жидкостей в микрокапле при течении в прямолинейном микроканале является степенной функцией от числа Пекле, показатель степени которой зависит от реологических свойств окружающей среды.
4. Показано, что время смешения совместимых жидкостей в микрокапле при течении в микроканале в зависимости от параметра конфайнмента (отношения диаметра капли к глубине микроканала) определяется соотношением скоростей диффузии и вихревого течения в микрокапле.

5. Установлено, что кинетика свободно-радикальной полимеризации, инициируемой на межфазной границе капли существенно зависит от размера капли. В микронных каплях реализуется кинетический режим полимеризации, при котором эффективная константа скорости полимеризации совпадает со значением, рассчитанным в квазистационарном приближении, а в достаточно больших каплях реализуется диффузионно-кинетический режим, в котором эффективная константа скорости полимеризации уменьшается с ростом радиуса капли степенным образом.
6. Обнаружено, что критический радиус перехода от кинетического к диффузионно-кинетическому режиму свободно-радикальной полимеризации уменьшается степенным образом с ростом концентрации инициатора во внешней среде. При этом уменьшение размера капель приводит к значительному снижению среднечисленной длины формирующихся цепей.
7. Определена взаимосвязь эффективной константы скорости свободно-радикальной полимеризации в капле при инициировании на ее межфазной границе со средней скоростью течения капли в микроканале. Показано, что в диффузионно-кинетическом режиме увеличение скорости течения приводит к ускорению полимеризации и сопровождается падением индекса полидисперсности и среднечисленной длины цепи синтезируемого полимера.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Развитые в диссертационной работе методы численного анализа взаимосвязи режимов течения псевдопластичных сред с гидродинамическим сопротивлением, особенностями смешивания совместимых жидкостей и кинетикой радикальной полимеризации в микрокаплях представляют существенный интерес для перспективных исследований влияния неньютоновских жидкостей на физико-химические процессы в микроканалах и микрокаплях. Установленный немонотонный характер зависимости гидродинамического сопротивления микроканалов с резким сужением и расширением при течении в них псевдопластичных жидкостей от числа Рейнольдса может быть использован для измерения критических чисел Рейнольдса, соответствующих потере гидродинамической устойчивости растворов полимеров, что значительно проще по сравнению с методом велосиметрии изображений микрочастиц. Полученные зависимости времени смешения жидкостей в микрокаплях от числа Пекле для ньютоновских и псевдопластичных внешних жидкостей могут быть полезны при проектировании капельных микрореакторов с заданной эффективностью перемешивания. Установленная зависимость режимов свободно-радикальной полимеризации от размера капли и скорости течения окружающей

среды может быть использована при создании новых методов синтеза полимерных микрочастиц, а обнаруженный эффект формирования коротких цепей в микрокаплях может стать основой для микрожидкостного синтеза олигомеров.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Взаимосвязь гидродинамического сопротивления микроканалов с резким сужением и расширением с реологическими свойствами псевдопластичных полимерных жидкостей, критическими условиями потери их гидродинамической устойчивости и геометрическими параметрами микроканалов.
3. Влияние реологических свойств сплошной среды и параметра конфайнмента на эффективность смешения совместимых жидкостей в микрокапле в процессе течения в микроканалах при разных числах Пекле.
4. Закономерности свободно-радикальной полимеризации капель при иницировании на межфазной границе в зависимости от их размера и концентрации инициатора. Условия перехода от кинетического к диффузионно-кинетическому режиму полимеризации.
5. Влияние течения внешней среды на особенности свободно-радикальной полимеризации внутри капель при иницировании на межфазной границе. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации, среднечисленной длины синтезируемых полимерных цепей и индекса полидисперсности от средней скорости течения и размера капель.

### **Методы исследования**

Исследования проводили методами численного моделирования. Исходные системы дифференциальных уравнений решали методом конечных объемов. Для численного решения уравнений Навье-Стокса при моделировании течения псевдопластичных жидкостей использовалась открытая вычислительная платформа OpenFoam, реализованная на языке C++. При моделировании поведения межфазных границ двухфазных сред применяли метод объема жидкости. Системы кинетических уравнений свободно-радикальной полимеризации с периодическим фотоиницированием решали методом моментов с использованием библиотеки SciPy для языка Python. Задачу о свободно-радикальной полимеризации в микрокапле с инициацией на межфазной границе реализовывали на базе платформы OpenFoam.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена применением апробированных методов численного анализа, которые хорошо зарекомендовали себя при моделировании особенностей течения многофазных ньютоновских и неньютоновских жидких сред и свободно-радикальной полимеризации. Численные расчеты проводили на оптимизированных расчетных сетках, на которых решения практически не зависят от

густоты сеток, а получаемые результаты согласуются с известными теоретическими и экспериментальными данными.

### **Апробация работы.**

Результаты работы были доложены и обсуждены на следующих международных и российских конференциях и симпозиумах: VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020», МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 9-13 октября 2020; XXX Симпозиуме по реологии, Тверь, 26 сентября – 2 октября 2021 г.; POLYCHAR-28 – World Forum on Advanced Materials. Yerevan, Armenia, July, 4-7, 2022; XXXIV Симпозиуме «Современная химическая физика». Туапсе, 16-25 сентября 2022 г.; Школе-конференции для молодых ученых – Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние. Москва, 10-11 ноября 2022 г.; 8th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. Tbilisi, Georgia, August 1-3, 2023; Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах». ИХФЭ РАН, г. Москва, 2–6 октября 2023 г.; IX Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» Тула, 08–12 октября 2023 г.; Всероссийской конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», ИВС РАН, Санкт-Петербург, 13–17 ноября 2023 г.; XXII, XXIII и XXIV Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, 2021, 2022 и 2023 гг.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в РИНЦ и международных базах данных Scopus и Web of Science, а также в 15 тезисах докладов.

### **Личный вклад автора**

Постановка задач и результаты исследований обсуждались с научным руководителем диссертационной работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами. Основные результаты работы получены лично автором диссертации и являются определяющими. Экспериментальные данные по суспензионной полимеризации н-бутилметакрилата, представленные в пятой главе диссертации, предоставлены Крокуновым М.К. и Шияновой К.А..

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 126 страниц, включая 87 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 221 наименование.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Введение** включает обоснование актуальности и научной новизны темы работы, ее теоретической и практической значимости, определяются основные цели и положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация полученных результатов.

В **первой главе** приведен обзор научной литературы по теме диссертационной работы. В обзоре обсуждается современное состояние проблем микрофлюидики, связанных с устойчивостью течения неньютоновских жидкостей, смешением совместимых жидкостей в микроканалах и микрокаплях, а также полимеризацией и синтезом микрочастиц. Приведены известные закономерности, связанные с условиями возникновения бифуркационных переходов при течении полимерных сред в каналах с сужением и расширением, и их взаимосвязь с реологическими свойствами неньютоновских жидкостей и геометрических параметров каналов. Описаны существующие результаты исследований смешивания совместимых жидкостей в микроканалах и микрокаплях в процессе течения в микроканалах различной геометрии. Обсуждаются современные представления о механизмах суспензионной и эмульсионной полимеризации. Приводятся примеры синтеза полимерных частиц в микрожидкостных устройствах. На основании проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** раскрываются используемые в работе вычислительные методы. Подробно описаны 1) метод конечных объемов для решения уравнений Навье-Стокса несжимаемых жидкостей, 2) метод объема жидкости для моделирования изменения формы микрокапли в процессе течения и 3) обобщенный метод моментов для моделирования свободно-радикальной полимеризации при неоднородном распределении концентраций реагентов. Уделено внимание оптимизации расчетных сеток, использованных для решения рассмотренных в диссертации задач, а также проведена верификация используемых численных моделей.

**Третья глава** посвящена изучению особенностей течения псевдопластичных сред в микроканалах с резким сужением и расширением. К таким средам, в частности, относятся разбавленные растворы гибкоцепных полимеров и растворы жесткоцепных полимеров в



широком диапазоне концентраций. Зависимость вязкости псевдопластичных жидкостей от скорости сдвига моделировали при помощи соотношения Карро-Ясуда:

$$\eta(I_2) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda I_2)^2)^{\frac{n-1}{2}}, \quad (1)$$

где второй инвариант  $I_2 = \sqrt{2 \sum_i \sum_j D_{i,j} D_{j,i}}$  тензора скоростей деформаций  $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$  используется в качестве обобщения скорости сдвига при более сложных течениях. В формуле (1) показатель степени  $n$  характеризует угол наклона кривой вязкости между первым и вторым ньютоновскими плато при малых и высоких скоростях сдвига, которые отличаются вязкостями  $\eta_0$  и  $\eta_\infty$ . Чем меньше показатель степени  $n$ , тем резче переход между значениями  $\eta_0$  и  $\eta_\infty$ .

В разделе 3.1 исследуются особенности бифуркационных переходов при течении ньютоновских и псевдопластичных полимерных жидкостей в каналах с резким сужением и расширением, которые проявляются в виде нарушения симметрии угловых вихрей при увеличении числа Рейнольдса  $Re$ . Данный процесс показан на рис. 1а и 1б. Основное внимание было сосредоточено на изучении зависимости критического числа Рейнольдса  $Re_{cr}$  таких переходов от показателя  $n$  модели Карро-Ясуда.

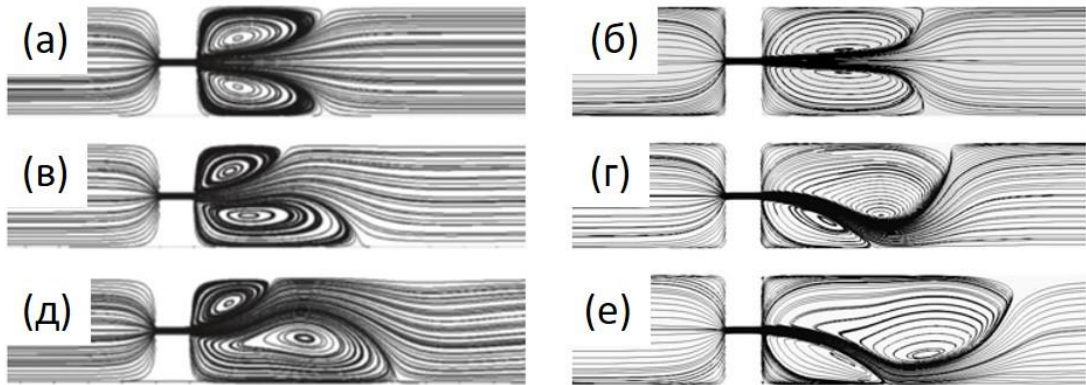


Рис. 1. Линии тока ньютоновской (а, в, д) и псевдопластичной (б, г, е) жидкостей в канале с резким сужением и расширением при относительных числах Рейнольдса  $Re/Re_{cr} = 1$  (а, б), 1.11 (в, г), 1.45 (д, е).

На рис. 2а приведены бифуркационные диаграммы – зависимости продольных размеров нижнего и верхнего угловых вихрей  $L_1$  и  $L_2$  от числа Рейнольдса – рассчитанные при разных значениях  $n$ . Видно, что ниже критического числа Рейнольдса ( $Re < Re_{cr}$ ) длина вихрей совпадает,  $L_1 = L_2$ , тогда как при  $Re > Re_{cr}$  происходит их бифуркация, при которой размеры вихрей становятся разными, а течение асимметричным (см. рис. 1). Рис. 2б показывает, что критическое число Рейнольдса  $Re_{cr}$  такого бифуркационного перехода растет экспоненциальным образом с увеличением показателя степени  $n$ :

$$Re_{cr} = 0.43 \exp(3.4n) \quad (2)$$

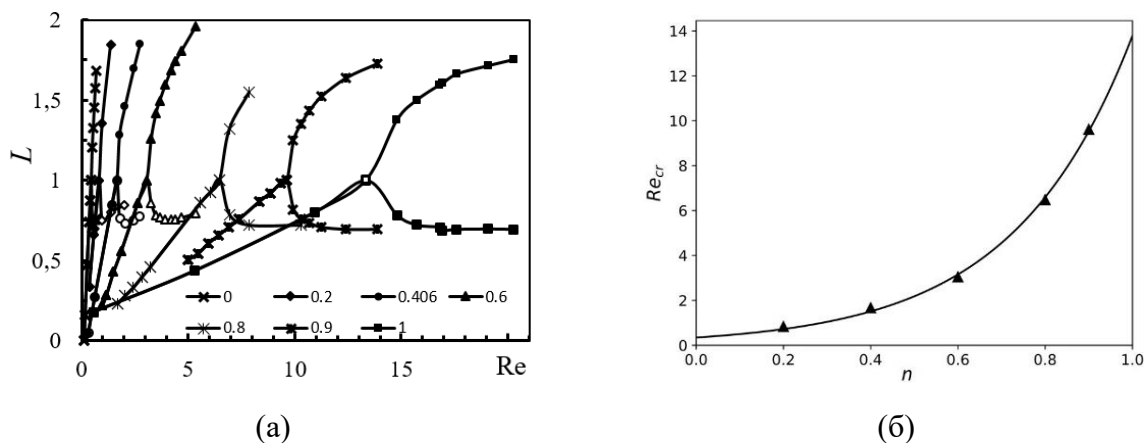


Рис. 2. Бифуркационные диаграммы псевдопластичных жидкостей при разных значениях показателя  $n$  модели Карро-Ясуда (а) и зависимости критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода от  $n$  (б).

Другими словами, при переходе от псевдопластичных к ньютоновским жидкостям критическое число Рейнольдса возрастает. Этот результат свидетельствует о том, что течение ньютоновских жидкостей в канале с резким сужением и расширением более устойчиво, чем течение псевдопластичных сред.

Влияние геометрических параметров канала с относительным сужением  $CR = w/a$  и длиной  $A = l/a$  зоны сужения ( $l$ ,  $a$  и  $w$  – продольные и поперечные размеры узкой и широкой частей канала) на условия бифуркационного перехода исследовалось в **разделе 3.2**. На рис. 3 приведены зависимости критического числа Рейнольдса и размера вихрей в точке бифуркационного перехода ( $Re = Re_{cr}$ ) от относительного сужения  $CR$  для ньютоновской ( $n = 1$ ) и псевдопластичной ( $n = 0$ ) жидкостей.

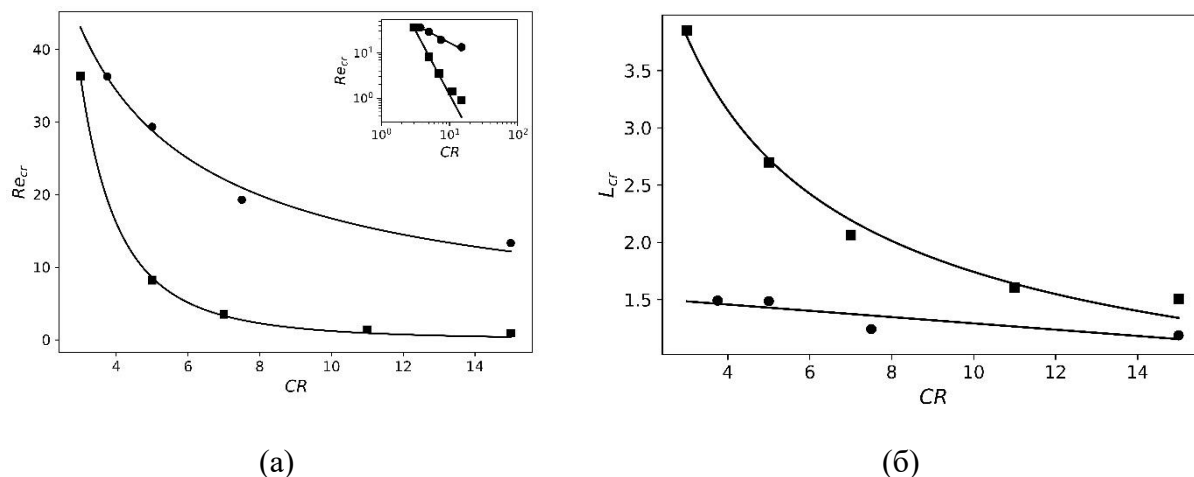


Рис. 3. Зависимость критического числа Рейнольдса (а) и размера вихрей в точке бифуркационного перехода (б) от относительного сужения  $CR$ . Квадратные символы соответствуют псевдопластичной жидкости ( $n = 0$ ), круглые – ньютоновской ( $n = 1$ ).

Рис. 3а показывает, что с ростом  $CR$  критическое число Рейнольдса уменьшается степенным образом, как

$$Re_{cr} \sim CR^{-\beta}. \quad (3)$$

При этом для разных псевдопластичных сред показатель  $\beta$  принимает разные значения. Так при  $n = 0$   $\beta = 2.82$ , а для ньютоновской жидкости ( $n = 1$ )  $\beta = 0.76$ . Таким образом, можно заключить, что у псевдопластичных полимерных сред критическое число Рейнольдса бифуркационного перехода более чувствительно к вариациям относительного сужения, чем у ньютоновских жидкостей. Из рис. 3б следует, что у псевдопластичных жидкостей размер угловых вихрей в точке бифуркации также падает степенным образом,  $L_{cr} \sim CR^{-\varepsilon}$ , в то время как у ньютоновских жидкостей эта тенденция оказывается линейной. В частности, при  $n = 0$   $\varepsilon = 0.65$ . Исследование влияния относительной длины сужения  $A$  показало, что критическое число Рейнольдса не зависит от  $A$ , в то время как размер вихрей в точке бифуркации возрастает линейно с увеличением длины области сужения.

**Раздел 3.3** посвящен исследованию важного вопроса о влиянии устойчивости течения псевдопластичных сред на гидродинамическое сопротивление каналов с резким сужением и расширением. Гидродинамическое сопротивление определяется как отношение перепада давления  $\Delta p$  на концах канала к расходу жидкости  $Q$ . Оно, в частности, играет важную роль для функционирования микрожидкостных устройств, поскольку может достигать очень высоких значений из-за малости характерных размеров микроканалов. На рис. 4 приведена зависимость гидродинамического сопротивления от относительного числа Рейнольдса  $Re/Re_{cr}$  псевдопластичных сред с разными показателями степени  $n$  модели Карро-Ясуда.

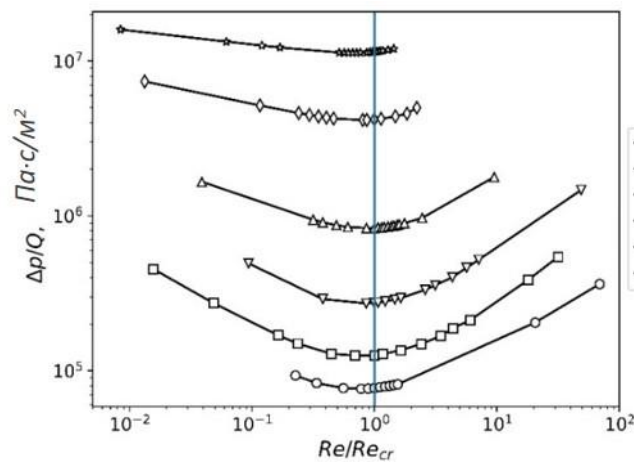


Рис. 4. Зависимость гидродинамического сопротивления  $\Delta p/Q$  канала с резким сужением и расширением ( $CR = 15$  и  $A = 10$ ) от относительного числа Рейнольдса  $Re/Re_{cr}$  псевдопластичных жидкостей с разными показателями  $n$ .

Из рисунка видно, что все представленные зависимости являются немонотонными и имеют минимум в узкой окрестности точки бифуркации, т.е. при  $Re/Re_{cr} = 1$ . Это

подтверждает рис. 5, который показывает зависимости положения минимума гидродинамического сопротивления от показателя  $n$  (рис. 5а) и от геометрических параметров канала  $CR$  и  $A$  (рис. 5б). Видно, что положение минимума действительно находится вблизи критической точки бифуркации,  $Re/Re_{cr} = 1$ . Данный результат можно использовать для определения критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода псевдопластичных жидкостей путем измерения положения минимума гидродинамического сопротивления в зависимости от числа Рейнольдса, что значительно проще и дешевле метода велосиметрии микрочастиц ( $\mu$ -Particle Image Velocimetry).

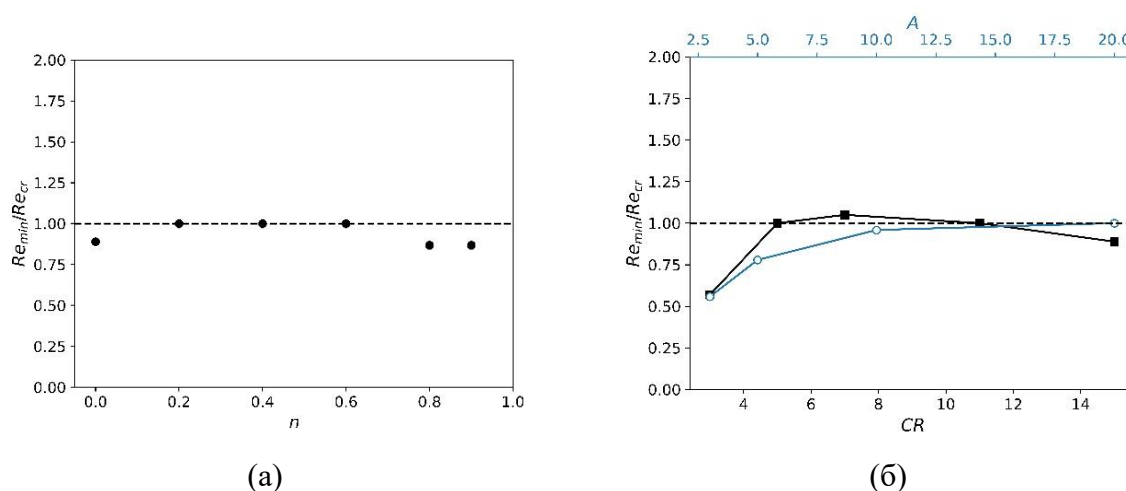


Рис. 5. Зависимость положения минимума  $Re_{min}/Re_{cr}$  гидродинамического сопротивления при разных значениях показателя  $n$  модели Карро-Ясуда (а) и геометрических параметров канала с резким сужением и расширением (б).

В четвертой главе диссертации представлены результаты моделирования механизмов смешения совместимых жидкостей в двумерной микрокапле в процессе течения в микроканале с несовместимыми ньютоновскими или псевдопластичными средами. Динамическое смешивание жидкостей наряду с диффузионными процессами внутри микрокапель является важным этапом микрожидкостных технологий, требующих эффективной гомогенизации реагентов в капельных микрореакторах. В этой связи в диссертации проведен анализ зависимости скорости смешения совместимых жидкостей в микрокапле от числа Пекле  $Pe$  и параметра конфинмента  $g$  при разных отношениях  $m$  вязкостей капли и сплошной среды. Степень смешения жидкостей отслеживали путем расчета временной зависимости относительного среднеквадратичного отклонения доли одного из жидких компонентов в микрокапле от среднего значения. Данную характеристику назвали функцией смешения. Последовательность на рис. 6 отображает эволюцию поля концентрации одного из компонентов при течении микрокапли радиуса 50 мкм в прямолинейном микроканале.

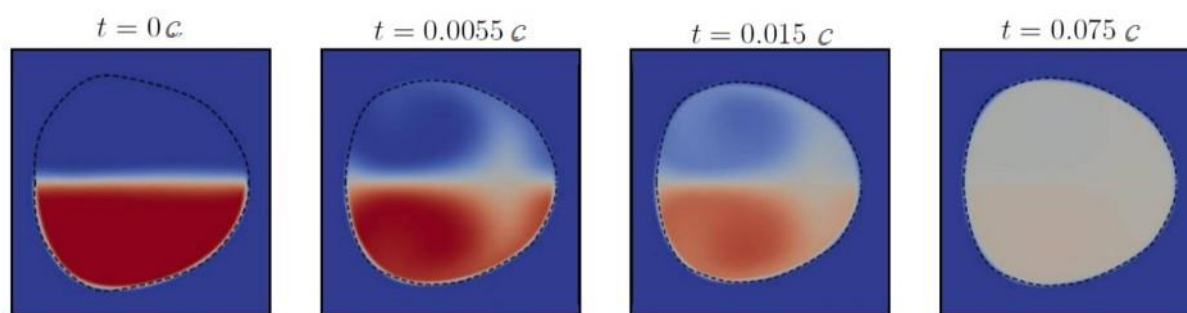


Рис. 6. Распределение совместимых жидкостей в микрокапле в разные моменты времени при течении в микроканале с ньютоновской сплошной средой. Параметр конфинмента  $g = 0.8$ , число Пекле  $Pe = 1200$ , относительная вязкость капли  $m = 0.1$ .

В разделе 4.1 исследуется зависимость времени смешения  $t_{mix}$  совместимых жидкостей в микрокапле от числа Пекле в процессе течения с ньютоновской и псевдопластичной внешними средами. Число Пекле определяли, как отношение характерных времен диффузии и конвекции жидкости в микрокапле радиуса  $R$ :  $Pe = 2RU/D$  ( $U$  и  $D$  – средняя скорость сплошной среды и коэффициент диффузии). Число Пекле варьировали путем изменения средней скорости сплошной среды.

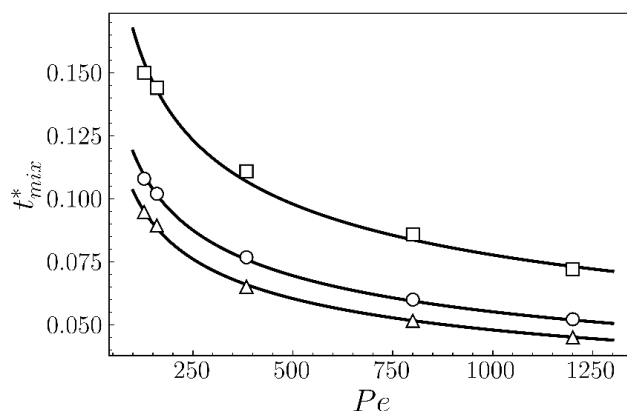


Рис. 7. Зависимость времени смешения совместимых жидкостей в микрокапле от числа Пекле при течении в микроканале с ньютоновской сплошной средой при разных относительных вязкостях  $m = 0.1$  (треугольники), 1 (окружности), 10 (квадраты).

На рис. 7 показана зависимость безразмерного времени смешения  $t_{mix}^* = t_{mix}/t_D$  в микрокапле относительно характерного времени диффузии  $t_D = R^2/D$  от числа Пекле  $Pe$  при разных значениях относительной вязкости капли  $m$ . Анализ показал, что расчетные точки хорошо ложатся на степенные кривые типа  $t_{mix}^* \sim Pe^{-1/3}$ . Ранее такая зависимость была выведена теоретически для диффузии микрочастицы в вихревом потоке, что указывает на достоверность полученного результата.

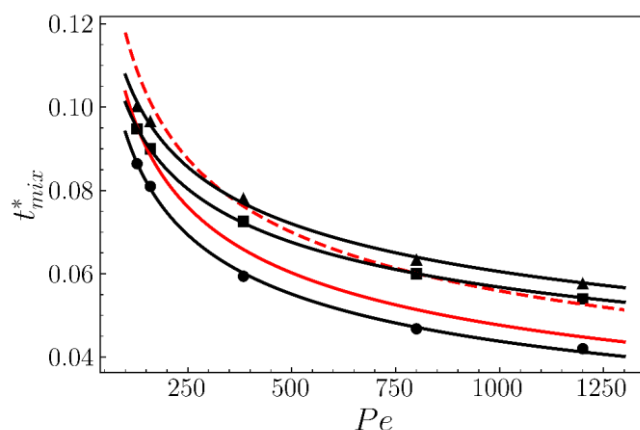


Рис. 8. Зависимость относительного времени смешения совместимых жидкостей в микрокапле от числа Пекле для псевдопластичных сплошных сред с разными показателями  $n$ :  $n = 0.2$  (треугольники),  $0.4$  (квадраты),  $0.6$  (окружности). Черные линии – аппроксимационные зависимости степенные зависимости со степенью  $\xi$ , указанной в табл. 1. Красные линии – зависимости для Ньютоновских обтекающих жидкостей с отношением вязкости  $m = 0.1$  (сплошная линия) и  $m = 1$  (пунктир).

Из рис. 7 следует, что увеличение относительной вязкости капли  $m$  приводит к росту времени смешения. На рис. 8 представлена зависимость времени смешения в микрокапле от числа Пекле для псевдопластичных внешних сред с разными показателями степени  $n$  соотношения Карро-Ясуда (1). Показано, что расчетные данные хорошо аппроксимируются степенной функцией

$$t_{mix}^* \sim Pe^{-\xi}. \quad (4)$$

Здесь важно отметить, что показатель степени  $\xi$  оказывается зависящим от показателя  $n$ . Действительно, из Таблицы 1 следует, что при  $n > 0.6$  имеет место скачкообразное изменение показателя степени выражения (4) от  $\xi \cong 1/3$ , характерного для ньютоновских жидкостей, до значения  $\xi = 1/4$ , которое было впервые обнаружено в настоящей работе.

Табл. 1. Зависимость параметра  $\xi$  в формуле (4) от показателя степени  $n$  модели Карро-Ясуда (1).

$n$	1	0.6	0.4	0.2
$\xi$	0.337	0.332	0.2506	0.2504

В диссертации установлено, что такое изменение показателя  $\xi$  связано с неоднородным распределением вязкости псевдопластичной внешней среды в окрестности микрокапли в процессе течения в микроканале. В частности, показано, что при  $n > 0.6$  изменение вязкости окружающей среды незначительно и ее можно считать практически постоянной. Вследствие этого показатель степени  $\xi$  оказывается близким к значению  $1/3$ , характерному для ньютоновских сплошных сред. С другой стороны, при  $n < 0.6$  вязкость псевдопластичной среды существенно зависит от локальных скоростей сдвига, что

приводит к ее неоднородному распределению в окрестности микрокапли. Это является основной причиной заметного изменения показателя степени  $\xi$  в соотношении (4).

Зависимость характерного времени смешения от параметра конфайнмента  $g = 2R/H$  описана в разделе 4.2. Установлено, что увеличение параметра  $g$  за счет сужения канала или увеличения размера капли приводит к трем качественно разным зависимостям безразмерного времени смешения  $t_{mix}^*$  от  $g$ . Это иллюстрируется рис. 9 на примере ньютоновских жидкостей с относительной вязкостью  $m = 0.1$ .

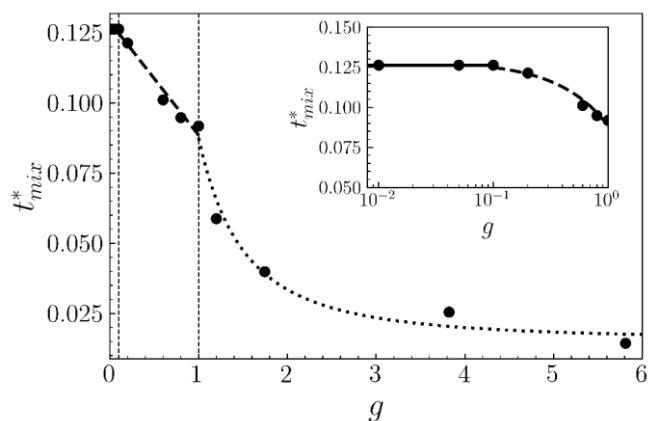


Рис. 9. Зависимость безразмерного времени смешения  $t_{mix}^*$  в микрокапле с относительной вязкостью  $m = 0.1$  от параметра конфайнмента  $g$  при течении в микроканале с ньютоновской сплошной средой.

При малых значениях параметра конфайнмента время смешения практически не зависит от  $g$  и определяется лишь скоростью сплошной среды. Это обусловлено отсутствием или слабым влиянием стенок канала. В диапазоне значений параметра конфайнмента  $0.1 < g \leq 1$  время смешения снижается линейным образом с увеличением параметра  $g$ , что непосредственно связано с интенсификацией вихревого течения в капле из-за относительной близости стенок канала. Однако, при  $g > 1$  диаметр невозмущенной капли выходит за рамки ширины канала, что приводит к сплющиванию капли. В результате, при больших значениях  $g$  время смешения начинает зависеть от параметра конфайнмента как  $t_{mix}^* \sim g^{-2}$ . Последнее обусловлено тем, что доминирующую роль в смешивании совместимых жидкостей в сплюснутой капле играют процессы диффузии. В работе показано, что аналогичные зависимости времени смешения от параметра конфайнмента имеют место и для псевдопластичных сплошных сред.

**Глава 5** посвящена изучению особенностей свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при иницировании на границе раздела фаз. Поскольку одним из важнейших приложений микрофлюидики является синтез полимерных микрочастиц, то всестороннее изучение процессов полимеризации в микрокаплях является весьма актуальной задачей. В данной части диссертации изучается кинетика свободно-

радикальной полимеризации внутри капли мономера при условии, что инициатор растворен во внешней, несовместимой с ней среде, а процесс полимеризации инициируется на межфазной границе. Моделирование процесса полимеризации было реализовано с использованием метода моментов. Для апробации данного метода в первую очередь была рассмотрена кинетическая задача фотополимеризации. Обобщение метода моментов позволило затем рассмотреть задачи о радикальной полимеризации в капле при учете диффузии компонентов смеси от границы раздела в ее объеме в состоянии покоя, а затем и с учетом совместного вклада диффузии и конвективных потоков в движущейся микрокапле.

В разделе 5.1 решена вспомогательная задача о моделировании свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоиницировании. В рамках метода моментов вместо концентрации радикалов  $[P_r^*]$  и мертвых цепей  $[P_r]$  длины  $r$  рассматривались моменты молекулярно-массового распределения  $Y_i = \sum_r r^i [P_r^*]$  и  $Q_i = \sum_r r^i [P_r]$ , которые подчиняются замкнутой системе кинетических уравнений:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -k_d[I_2] \quad (5.1)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M]Y_0 \quad (5.2)$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_t Y_0^2 \quad (5.3)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]Y_0 - k_t Y_0 Y_1 \quad (5.4)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_p[M]Y_0 + 2k_p[M]Y_1 - k_t Y_0 Y_2 \quad (5.5)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \left(k_{td} + \frac{k_{tc}}{2}\right) Y_0^2 \quad (5.6)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_t Y_0 Y_1 \quad (5.7)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_t Y_0 Y_2 + k_{tc} Y_1^2 \quad (5.8)$$

В приведенной системе уравнений фигурируют также концентрации мономера  $[M]$  и инициатора полимеризации  $[I_2]$ . Зная моменты молекулярно-массового распределения, рассчитывали среднечисленную  $r_n = \frac{Q_1}{Q_0}$  и средневесовую  $r_w = \frac{Q_2}{Q_1}$  длину цепей, а также индекс полидисперсности  $PDI = \frac{r_w}{r_n} = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2}$ .

Периодическое фотоиницирование радикальной полимеризации моделировали путем задания константы скорости инициирования  $k_d$  в виде периодических ступенчатых



функций от времени разной частоты  $\omega$ . Такая постановка задачи эквивалентна известному методу вращающегося сектора, который используется для определения константы скорости роста цепи. Была изучена зависимость от времени конверсии мономера, среднечисленной длины цепи и полидисперсности формирующегося полимера.

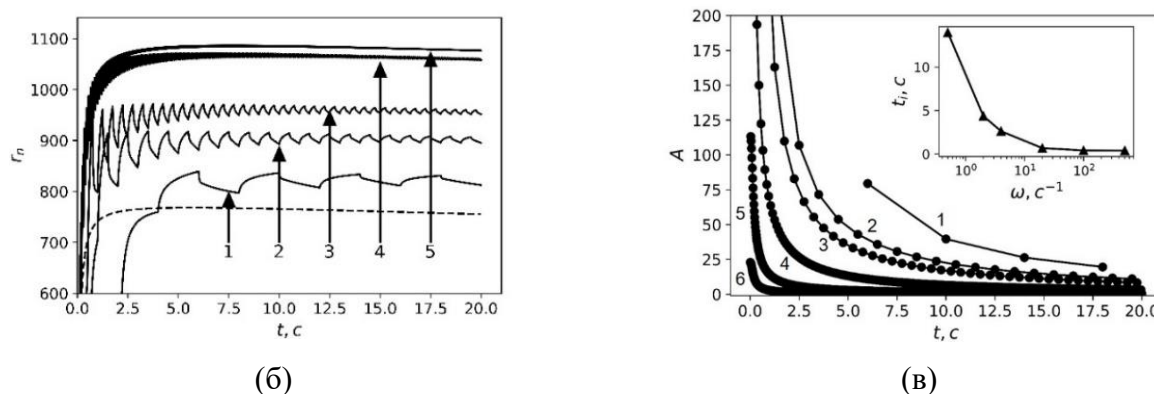


Рис. 10. Эволюция во времени среднечисленной длины цепи (а) и амплитуды ее колебаний (б) при разной частоте инициирования:  $\omega = 0.25$  (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 50 (5), 100 (6)  $c^{-1}$ .

На вставке показана зависимость индукционного периода изменения амплитуды колебаний от частоты фотоинициирования. Штриховая кривая соответствует непрерывному фотоинициированию радикальной полимеризации.

В результате обнаружено, что при малых скоростях инициирования конверсия мономера со временем увеличивается ступенчатым образом, тогда как при больших частотах  $\omega$  данная зависимость представляется прямой с углом наклона в  $\sqrt{2}$  раз меньше, чем при непрерывном фотоинициировании, что находится в хорошем согласии с известными результатами. Эволюция среднечисленной длины цепи при полимеризации с периодическим фотоинициированием приведена на рис. 10а. Видно, что амплитуда колебания среднечисленной длины цепи со временем уменьшается до тех пор, пока не достигнет постоянного значения через некоторый индукционный период  $t_i$ . На рис. 10б представлена временная зависимость амплитуды колебаний длины цепи при разной частоте инициирования. На вставке к рисунку показана определенная по этим кривым частотная зависимость индукционного периода  $t_i$ . Видно, что при малых частотах фотоинициирования индукционный период может составлять более 10 с, что существенно для экспериментов с небольшой конверсией полимера. Данный эффект может быть использован для повышения точности измерения константы скорости роста цепи.

В разделе 5.2.1 обсуждаются результаты исследования особенностей кинетики свободно-радикальной полимеризации внутри микрокапли при инициировании реакции на ее границе с учетом диффузии компонентов реакционной смеси от границы раздела в объем капли. Для учета диффузионных процессов решали систему диффузионно-кинетических уравнений

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{\varphi} \nabla \varphi] + f_{\varphi}, \quad (6)$$

в которой функция  $\varphi$  соответствует концентрации мономера  $[M]$  и моментам  $Y_i$  и  $Q_i$  молекулярно-массового распределения, а источник  $f_{\varphi}$  задается правыми частями системы кинетических уравнений (5). Для определения эффективной константы скорости полимеризации  $k_{eff}$  исследовали зависимость средней конверсии мономера от времени, которая определялась, как  $\langle \chi \rangle(t) = 1/V_d \int_0^R \chi(\rho, t) \rho^2 d\rho$  ( $V_d$  – объем капли радиуса  $R$ ).

На рис. 11 показана рассчитанная эволюция средней конверсии во времени для капель разного радиуса. Видно, что по мере увеличения размера капли скорость полимеризации снижается, а для малых капель  $R = 5$  мкм кинетика полимеризации совпадает с таковой при проведении реакции в массе мономера (чисто кинетический режим). Чтобы количественно оценить изменение скорости полимеризации в каплях разного размера, расчетные кривые на рис. 11 аппроксимировали следующим соотношением:

$$\langle \chi \rangle(t) = 1 - \exp(-k_{eff} t), \quad (7)$$

которое соответствует решению кинетического уравнения реакции первого порядка. Полученная в результате такого сравнения эффективная константа скорости полимеризации  $k_{eff}$  приведена на рис. 12, как функция от радиуса капли при разных концентрациях инициатора в окружающей среде.

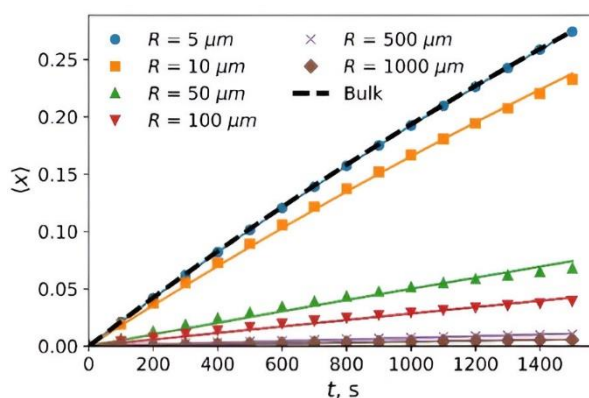


Рис. 11. Зависимость средней конверсии мономера от времени для капель разного радиуса  $R$  (символы) и в кинетическом расчете (пунктир). Сплошные линии – аппроксимация по формуле (7).

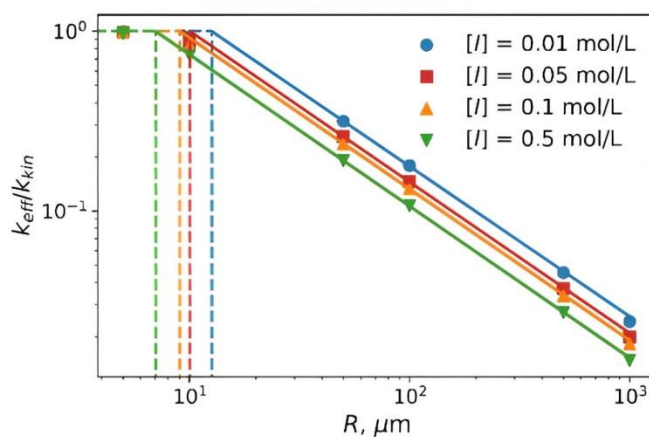


Рис. 12. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации от радиуса капли при разных концентрациях инициатора в окружающей среде.

Видно, что зависимость эффективной константы скорости от радиуса капли можно разделить на две области. 1) Для достаточно малых капель эффективная константа скорости  $k_{eff}$  не зависит от их радиуса и совпадает с эффективной константой скорости  $k_{kin}$ , полученной в квазистационарном приближении. Это указывает на то, что в микронных каплях имеет место кинетический режим, который соответствует полимеризации в массе. 2) При увеличении радиуса капли эффективная константа скорости падает. Такое поведение описывается степенной функцией  $k_{eff}/k_{kin} = \alpha R^{-\beta}$  с показателем степени  $\beta \approx 0.84$  для всех исследованных концентраций инициатора. При этом множитель  $\alpha = 0.12[I]^{-4.76}$ . Такой режим соответствует диффузионно-кинетическому режиму полимеризации. Критический радиус капли  $R_c$ , отвечающий переходу между двумя режимами полимеризации, удовлетворяет условию  $\alpha R_c^{-\beta} = 1$ . Отсюда следует, что критический радиус  $R_c$  является медленно спадающей функцией концентрации инициатора:

$$R_c = 6.4[I]^{-0.145} \quad (8)$$

На рис. 13а и 13б приведены зависимости среднечисленной длины цепи и индекса полидисперсности полимерных цепей в конечный момент времени  $t_0 = 1500$  с для разных радиусов капли и концентраций инициатора в окружающей среде. Среднечисленная длина цепи на рис. 13а отнесена к среднекинетической длине цепи  $r_{kin}$ , соответствующей радикальной полимеризации в квазистационарном приближении.

Видно, что увеличение радиуса капли и/или концентрации инициатора приводит к росту длины цепи и индекса полидисперсности синтезируемого полимера. Важно отметить, что длина цепей, формируемых в микронных каплях, остается малой при малой дисперсности (см. рис. 13а). Например,  $\langle r_n \rangle = 5$  при  $R = 5$  мкм и концентрации инициатора  $[I] = 0.1$  моль/л.

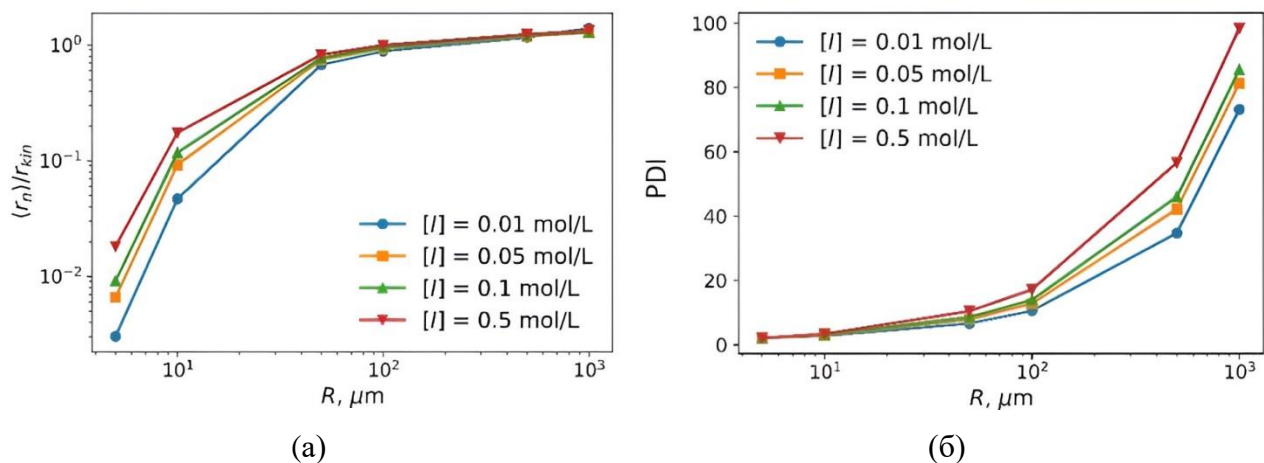


Рис. 13. Зависимость среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б) от радиуса капли и концентрации инициатора в окружающей среде.

Последнее позволяет заключить, что данный подход к проведению свободно-радикальной полимеризации может служить способом получения олигомеров с очень маленьким, и при этом строго контролируемым числом полимерных звеньев в цепи. Стоит отметить, что при полимеризации в достаточно больших каплях наблюдается высокий индекс полидисперсности (рис. 13б), что связано сильно неравномерным распределением радикалов вдоль радиуса капли.

Одна из возможных экспериментальных реализаций кинетического режима полимеризации при иницировании на границе раздела фаз демонстрируется в **разделе 5.2.2**. При формировании исходных дисперсий для суспензионной полимеризации часто используются ультразвуковые диспергаторы. Под действием ультразвука в окружающей каплю сплошной среде образуются кавитационные пузырьки, в которых под действием высокой температуры и давления формируются радикалы. Вступая в контакт с поверхностью капель мономера, такие радикалы способны иницировать полимеризацию. Крокуновым М.К. и Шияновой К.А. из ФИЦ ХФ РАН был проведен эксперимент по полимеризации бутилметакрилата под действием ультразвука. Методом микроскопии было показано, что формирующиеся капли имеют размер не более 10-20 мкм, из чего следовало, что иницирование полимеризации внешними, кавитационными радикалами протекает в кинетическом режиме (см. рис. 12). В связи с этим, моделирование суспензионной полимеризации микрокапель можно проводить на основе кинетической модели, не прибегая к решению уравнений переноса. Ниже представлена система кинетических уравнений радикальной полимеризации, учитывающая влияние кавитационных радикалов ( $CR$ ):

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] \quad (9.1)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M](Y_0 + [CR]) \quad (9.2)$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M][CR] - k_tY_0(Y_0 + [CR]) - k_0Y_0[O_{2,s}] \quad (9.3)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]Y_0 - k_tY_1(Y_0 + [CR]) - k_0Y_1[O_{2,s}] \quad (9.4)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = 2k_p[M]Y_1 + k_p[M]Y_0 - k_tY_2(Y_0 + [CR]) - k_0Y_2[O_{2,s}] \quad (9.5)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{1}{2}k_tY_0(Y_0 + [CR]) + \frac{1}{4}k_tY_0^2 \quad (9.6)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{1}{2}k_tY_1(Y_0 + [CR]) + \frac{1}{2}k_tY_1Y_0 \quad (9.7)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{1}{2}k_tY_2(Y_0 + [CR]) + \frac{1}{2}k_tY_2Y_0 + \frac{1}{2}k_tY_1^2 \quad (9.8)$$

где  $[O_{2,s}]$  – концентрация растворенного кислорода. Стоит отметить, что при  $[CR] = 0$  и  $[O_{2,s}] = 0$  система уравнений (9) сводится к системе уравнений (5). На рис. 14а приведены результаты решения приведенной выше системы уравнений с учетом кавитационных радикалов ( $[CR] = 2 \cdot 10^{-9}$  моль/л) и без них. Видно, что предложенная модель позволяет достаточно точно описать эксперимент по ультразвуковой полимеризации н-бутилметакрилата.

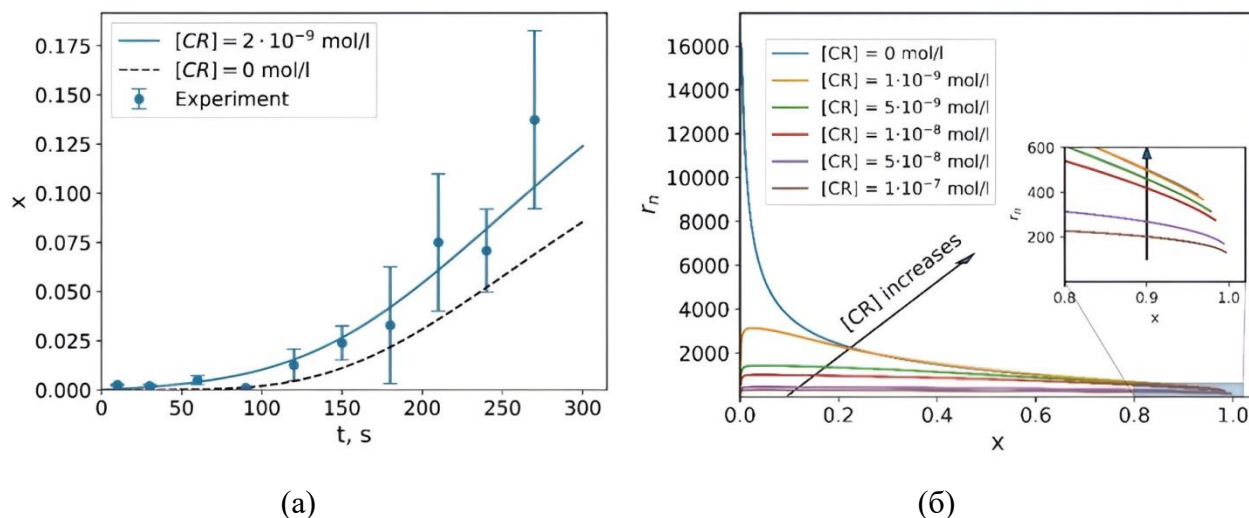


Рис. 14. (а) Расчетные кинетические кривые свободно-радикальной полимеризации н-бутилметакрилата под действием ультразвукового поля при  $[CR] = 2 \cdot 10^{-9}$  моль/л (сплошная кривая) и  $[CR] = 0$  (пунктир). Символы соответствуют экспериментальным точкам. (б) Зависимость среднечисленной длины цепи от конверсии мономера при разных концентрациях кавитационных радикалов  $[CR]$ .

Также была проанализирована зависимость длины синтезируемых цепей от концентрации кавитационных радикалов  $[CR]$ , которую можно регулировать путем варьирования мощности или частоты ультразвукового излучения. Как видно из зависимости длины цепи от конверсии мономера (рис. 14б), увеличение концентрации кавитационных радикалов приводит к уменьшению среднечисленной длины цепи при

любых значениях конверсии, что связано с обрывом макрорадикалов на кавитационных радикалах. Анализ зависимости длины цепи при полной конверсии показал, что среднечисленная длина цепи подчиняется соотношению  $r_n \sim \ln\left(\frac{[CR]_0}{[CR]}\right)$ .

В разделе 5.3 обсуждается влияние вихревых течений, образующихся в микрокапле при течении в окружающей ньютоновской жидкости, на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики формирующегося полимера. Для расчета вклада этих процессов в кинетику полимеризации решали следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot [D_\varphi \nabla \varphi] + \mathbf{u} \cdot \nabla \varphi + f_\varphi, \quad (10)$$

в которой искомая функция  $\varphi$ , как и в системе уравнений (6), соответствует концентрации мономера  $[M]$  и моментам  $Y_i$  и  $Q_i$ , а источник  $f_\varphi$  отвечает правым частям системы кинетических уравнений (5). В качестве поля скорости  $\mathbf{u}$  в капле использовали известное решение уравнения Стокса при малых капиллярных числах:

$$\mathbf{u} = -\frac{U \mathbf{e}_z}{2R^2(1 + \lambda)} \cdot [(2r^2 - R^2) \mathbf{I} - \mathbf{x}\mathbf{x}] \quad (11)$$

где  $\lambda$  – текущее отношение вязкостей капли и окружающей жидкости,  $U$  – средняя скорость течения сплошной среды в направлении  $\mathbf{e}_z$ ,  $r^2 = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}$ ,  $\mathbf{I}$  – единичный диагональный тензор, а  $\mathbf{x}\mathbf{x}$  – прямое произведение векторов. Показано, что изменение скорости течения  $U$  существенно влияет на величину эффективной константы скорости полимеризации в диффузионной области. Чтобы отделить влияние внутренних течений на скорость полимеризации от чисто диффузионных процессов, которые обсуждались в разделе 5.2.1, на рис. 15 построена зависимость относительной эффективной константы скорости полимеризации  $k_{eff}/k_{diff}$ , где  $k_{diff}$  – эффективная константа в состоянии покоя.

Рис. 15 показывает, что увеличение средней скорости  $U$  сплошной среды приводит к ускорению полимеризации. Такое ускорение наиболее заметно для капель большого радиуса. Также видно, что вне зависимости от скорости  $U$  при малых размерах капли эффективная константа становится равной диффузионной, что говорит о переходе в кинетический режим. Различие в скорости полимеризации при разных значениях средней скорости сплошной среды объясняется изменением распределения концентрации радикалов, вызванным вихревым течением жидкости внутри капли. Это приводит к увеличению концентрации радикалов в объеме капли и, как следствие, к ускорению реакции полимеризации.

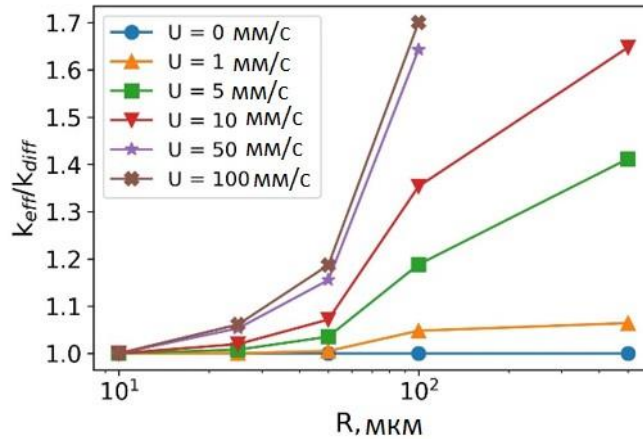


Рис. 15. Относительная эффективная константа скорости полимеризации в зависимости от радиуса капли, рассчитанная при разных скоростях  $U$  сплошной среды.

В качестве иллюстрации на рис. 16 приведены изображения распределения относительной концентрации радикалов  $Y_0/Y_0|_R$  в объеме капли радиуса  $R = 100$  мкм при разных скоростях сплошной среды.

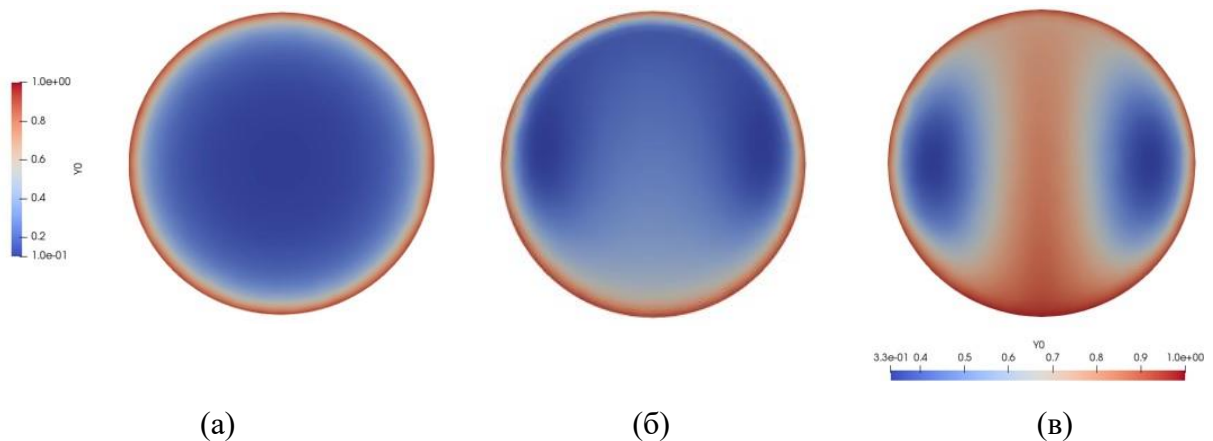


Рис. 16. Распределение относительной концентрации радикалов  $Y_0/Y_0|_R$  в микрокапле радиуса  $R = 100$  при  $U = 0$  (а), 10 (б), 100 (в) мм/с.

Стоит отметить, что в распределении радикалов наблюдается некоторая асимметрия, в результате которой у одного из полюсов капли концентрация радикалов оказывается больше, чем у другого. Этот эффект связан с тем, что в силу сравнительно небольшой скорости течения характерное время жизни радикалов в капле оказывается соизмеримым с временем конвекции и часть радикалов гибнет ранее, чем достигает противоположного полюса капли.

При изучении влияния течения на молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера было установлено, что увеличение средней скорости  $U$  приводит к заметному изменению среднеквадратичной длины цепей  $r_n$  и индекса полидисперсности  $PDI$ . На рис. 17 это продемонстрировано на примере зависимостей

указанных характеристик от радиуса каплей относительно соответствующих результатов, рассчитанных в состоянии покоя.

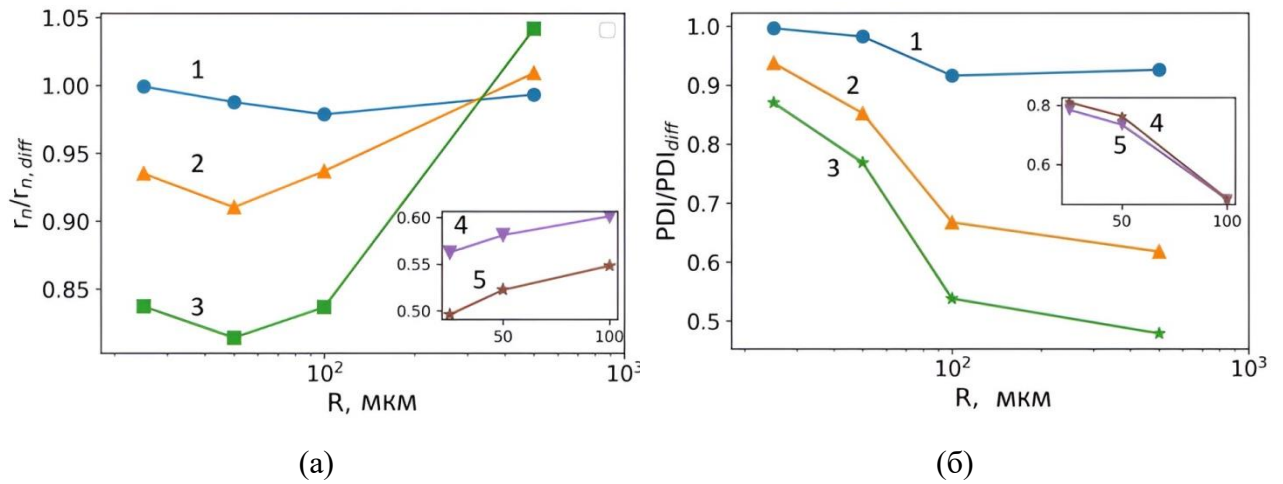


Рис. 17. Зависимость среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б), отнесенных к соответствующим величинам, рассчитанным в состоянии покоя. Скорость сплошной среды  $U = 1$  (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5) мм/с.

Видно, что при небольших значениях средней скорости  $U$  течения среднеквадратичная длина цепи слабо чувствительна к изменению скорости среды, а зависимость относительной длины цепи от радиуса капли является немонотонной. При этом в миллиметровых каплях  $r_n$  восстанавливается до значений, близких к длине цепи  $r_{n,diff}$  в чисто диффузионном режиме. Такое поведение среднеквадратичной длины цепи в зависимости от радиуса капли связано с различным соотношением скоростей диффузии и конвективного переноса при разных скоростях внешней среды и радиусах капель. Стоит отметить, что при больших скоростях среды наблюдается существенное уменьшение длины цепи по сравнению с чисто диффузионным процессом (см. вставку к рис. 17а). Напротив, индекс полидисперсности с ростом радиуса капель изменяется монотонным образом (см. рис. 17б), а увеличение скорости окружающей среды  $U$  приводит к значительному снижению индекса полидисперсности. Такое различие оказывается особенно заметным для капель большего радиуса.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Решение поставленных в диссертационной работе задач позволило установить ряд новых закономерностей, связанных с влиянием реологических свойств жидкостей на особенности течения псевдопластичных полимерных сред и смешивание совместимых жидкостей в микрокаплях, а также определить кинетику свободно-радикальной полимеризации в капле при инициировании на границе раздела фаз в состоянии покоя и при течении.



1. Критическое число Рейнольдса  $Re_{cr}$  бифуркационного перехода при течении псевдопластичной полимерной жидкости в микроканале с резким сужением и расширением экспоненциально возрастает с увеличением показателя степени  $n$  модели Карро-Ясуда, характеризующего интенсивность снижения вязкости с увеличением скорости сдвига, и подчиняется соотношению  $Re_{cr} = 0.43 \exp(3.4n)$ .
2. Гидродинамическое сопротивление псевдопластичных жидкостей в микроканалах с резким сужением и расширением зависит от их гидродинамической устойчивости. Это отражается в немонотонной зависимости гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса, минимум которой лежит в узкой окрестности критического числа Рейнольдса, соответствующего бифуркационному переходу от симметричного к асимметричному состоянию угловых вихрей. Этот эффект может быть использован для разработки более простого и дешевого метода определения критического числа Рейнольдса псевдопластичных жидкостей.
3. Характерное время смешения совместимых жидкостей в микрокапле при ее течении в микроканале уменьшается с увеличением числа Пекле степенным образом, как  $t_{mix}^* \sim Pe^{-\xi}$ . Показатель степени  $\xi$  существенно зависит от показателя степени  $n$  модели Карро-Ясуда, характеризующего неньютоновское поведение полимерных сред. Для ньютоновских жидкостей  $\xi = 1/3$ , а для псевдопластичных сред  $\xi = 1/4$  при  $n < 0.6$ .
4. Время смешения совместимых жидкостей в микрокапле коррелирует с величиной параметра конфайнмента  $g$  микроканала: 1) в широком канале ( $g \ll 1$ ) время смешения остается постоянным, 2) когда диаметр капли и ширина канала соизмеримы ( $g \sim 1$ ) время смешения линейно уменьшается с ростом  $g$ , 3) если капля сильно зажата между стенками канала ( $g \gg 1$ ), то время смешения обратно пропорционально квадрату параметра конфайнмента,  $t_{mix}^* \sim g^{-2}$ .
5. Свободно-радикальная полимеризация в капле при инициировании на границе раздела фаз может протекать в двух разных режимах в зависимости от размера капель: в микронных каплях реализуется кинетический режим полимеризации, а в достаточно больших каплях – диффузионно-кинетический. В кинетическом режиме эффективная константа скорости полимеризации не зависит от размера капли. В диффузионно-кинетическом режиме эффективная константа скорости уменьшается с увеличением капли и концентрации инициатора как  $k_{eff} \sim [I]^{-0.12} R^{-0.84}$ . Увеличение скорости течения внешней среды приводит к росту скорости полимеризации.
6. Длина цепи и индекс полидисперсности макромолекул, синтезированных в капле при свободно-радикальной полимеризации, инициированной на межфазной границе,

возрастают с увеличением размера капли. Напротив, в микронных каплях формируются очень короткие цепи, что может быть использовано в качестве основы для производства олигомеров. При небольших значениях скорости течения средняя длина цепи слабо зависит от скорости сплошной среды  $U$ . Однако при  $U > 50$  мм/с имеет место снижение длины цепи в 2 раза по сравнению с состоянием покоя. Увеличение скорости течения приводит к уменьшению индекса полидисперсности при любых значениях скорости и радиуса капли.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Roshchin D.E.**, Kravchenko I.V., Fu T., Patlazhan S.A. Effect of flow bifurcation transitions of shear-thinning fluids on hydrodynamic resistance of channels with sudden contraction and expansion. // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – V. 281. – P. 119169.
2. **Roshchin D.E.**, Patlazhan S.A., and Berlin A.A. (2023). Free-radical polymerization in a droplet with initiation at the interface. // *European Polymer Journal*. – 2023. – V. 190. – P. 112002.
3. **Roshchin D.E.**, and Patlazhan S.A. Mixing inside droplet co-flowing with Newtonian and shear-thinning fluids in microchannel. // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2023. – V. 158. – P. 104288.
4. **Roshchin D.E.**, Patlazhan S.A., Berlin A.A. Modeling of Free-Radical Polymerization under Periodic Photoinitiation. // *Polymer Science, Series B*. – 2022. – V. 64. – P. 78–87.
5. **Roshchin D.E.**, Kravchenko I.V., Patlazhan S.A. Flow bifurcation transitions of inelastic shear thinning fluids in a channel with sudden contraction and expansion. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1556. – P. 012060.
6. Patlazhan S.A., **Roshchin D.E.**, Kravchenko I.V., and Berlin, A.A. Flow Bifurcations of Shear-Thinning Fluids in a Channel with Sudden Contraction and Expansion. // *Russian Journal of Physical Chemistry, Series B*. – 2019. – V. 13. – P. 842–848.