

ОТЗЫВ
официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Рощина Дмитрия Евгеньевича
на тему: «Моделирование реологических эффектов и кинетики радикальной
полимеризации при течении многофазных неньютоновских жидкостей в
микроканалах» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения»

Исследование течения неньютоновских жидкостей в микрообъемах является одной из фундаментальных проблем физико-химической гидродинамики, имеющей важное значение для миниатюризации технологических процессов, в которых используются высокомолекулярные соединения, и для понимания течения биологических жидкостей в живых системах. Диссертационная работа Рощина Д.Е. посвящена изучению течения псевдопластичных жидкостей в микроканалах и процессам смешения и радикальной полимеризации в микрокаплях. В своем исследовании автор использует численные методы решения уравнений гидродинамики с учетом неньютоновского характера определяющего реологического уравнения состояния. Автором получены важные результаты, касающиеся влияния геометрии системы и реологии псевдопластичных жидкостей на их течение и перемешивание на микромасштабах, а также протеканию свободно-радикальной полимеризации внутри капель при течении. Проблематика работы находится в русле современного развития науки о полимерах и, безусловно, является *актуальной*.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, содержащего 221 наименование и одного приложения. Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертации, формулирует цели работы, а также полученные в ходе ее выполнения результаты и их научную новизну. Кроме того, кратко обсуждается возможность практического применения результатов. Первая глава является обзорной, во второй главе дается описание используемых в диссертации численных методов, а в трех последующих главах представлены оригинальные результаты.

В первой главе автор определяет задачи микрофлюидики, обсуждает особенности течения жидкостей в микроканалах, обусловленные малостью их размеров и большой удельной поверхностью. Затем дается определение псевдопластичной жидкости, приводятся примеры таких жидкостей и формулируется их реологическое уравнение в рамках модели Карро-Ясуда. Далее представлен критический анализ полученных ранее результатов исследования течений псевдопластичных жидкостей в каналах с сужением и расширением, вводятся определения числа Рейнольдса для псевдопластичных жидкостей и его связь с вихревыми течениями. Другая обсуждаемая автором проблема касается смешения жидкостей в микроустройствах. Для количественного описания смешения вводится параметр смешения, приводятся примеры пассивного и активного перемешивания, показаны преимущества использования капель для перемешивания жидкостей на микромасштабе. В последней части главы обсуждаются вопросы полимеризации в каплях. В целом обзор дает подробное представление о современном состоянии исследований в области микрофлюидики.

Во второй главе сформулированы базовые уравнения, которые в дальнейшем используются для исследования течений в микроканалах и микрокаплях. Здесь автор дает обзор численных методов для их решения: метод объема жидкости, метод конечных

объемов и метод моментов для моделирования радикальной полимеризации. Во второй части главы представлена реализация и адаптация представленных методов для исследования систем, заявленных в диссертации.

В третьей главе исследуется течение псевдопластичной жидкости в микроканале с сужением и расширением. В ней основное внимание уделяется бифуркационному переходу, связанному с изменением формы вихрей с симметричной на асимметричную после выхода жидкости из узкого канала. Автор рассмотрел влияние на бифуркационный переход геометрии канала и параметра степени n , который входит в реологическое уравнение и характеризует зависимость падения вязкости от скорости сдвига. Показано, что критическое значение числа Рейнольдса соответствующее точке бифуркации увеличивается с n экспоненциальным образом. Определена зависимость от n размеров вихрей. В последней части рассмотрен вопрос о влиянии бифуркации на сопротивление, которое оказывает канал на течение жидкости. Показано, что минимум гидродинамического сопротивления находится в точке бифуркационного перехода. Полученные результаты интересны с точки зрения создания оптимальных условий течения неньютоновских жидкостей в микроканалах с неоднородным сечением.

Четвертая глава посвящена изучению перемешивания совместимых жидкостей в микрокапле за счет возникновения в ней вихревых течений, индуцируемых течением окружающей жидкости. Предполагается, что капля находится в микроканале и не растворяется окружающей жидкостью, причем последняя может быть, как ньютоновской так и псевдопластичной. Рассмотрены случаи больших чисел Пекле, при которых диффузия относительно мала и перемешивание происходит в основном за счет вихревого течения в капле. Показано, что с увеличением числа Пекле время смешения уменьшается по степенному закону, причем показатель степени резко меняется от значения $-1/3$ до $-1/4$ при уменьшении показателя степени реологического уравнения n в области значения $n=0.6$. Также исследована зависимость времени смешения от отношения диаметра капли к ширине канала g . Обнаружено уменьшение времени смешения с уменьшением ширины канала. Когда размер капли превосходит размер канала и капля становится сплюснутой, время смешения уменьшается по квадратичному закону g^{-2} . Эти результаты можно использовать для создания устройств, позволяющих ускорить смешение жидкостей в микрообъемах.

В пятой главе изучаются процессы свободно-радикальной полимеризации в капле, когда инициатор поступает в каплю из окружающей жидкости и реакции инициируется на межфазной границе. Здесь автор решает несколько задач. В первой части главы рассмотрено моделирование радикальной полимеризации за счет периодического фотоинициирования, что позволило обосновать используемый метод моментов. Далее рассматривается задача полимеризации внутри капли при наличии диффузии компонентов реакционной смеси от границы в объем капли. Последняя решаемая задача связана с изучением влияния на процессы полимеризации вихревого течения в капле, возникающего за счет ее движения. Были получены зависимости от времени, от размера капель и концентрации инициатора таких параметров как средняя конверсия мономера, эффективная константа скорости реакции, среднечисленная длина цепи и степень полидисперсности. Показано, что в отсутствие течения, когда радиус капли меньше критического значения, эффективная константа скорости реакции не зависит от радиуса и реализуется кинетический режим. Когда размер капли превышает критический, константа

скорости реакции уменьшается с ростом радиуса и реализуется диффузионно-кинетический режим. Средняя длина цепей и полидисперсность увеличиваются с увеличением радиуса капли и концентрации инициатора. Возникновение вихревого течения в капле ускоряет процесс полимеризации и приводит к немонотонной зависимости средней длины цепи от радиуса капли: при этом индекс полидисперсности монотонно уменьшается. Полученные результаты согласуются с экспериментом.

В целом работа производит хорошее впечатление, в изложении материала прослеживается логическая связь, получены интересные результаты по изучению течений псевдопластичных жидкостей в микрообъемах. При выполнении работы Рошин Д. Е. продемонстрировал хороший уровень понимания физики исследуемых систем, эффективно используя при этом современные компьютерные методы. В работе демонстрируется соответствие между результатами, полученными в результате компьютерных расчетов и наблюдаемых в эксперименте. Это обеспечивает их *достоверность* и *обоснованность* основных выводов диссертации. Результаты работы опубликованы в рейтинговых журналах и докладывались на научных конференциях. Автор работы показал хорошее владение современными методами и представлениями физики и химии высокомолекулярных соединений, умение формулировать и решать задачи, анализировать полученные результаты. Автореферат и опубликованные научные статьи соответствуют содержанию диссертации.

В представленной к защите диссертации Рошин Д.Е. решил ряд важных и интересных задач, и к ней нет претензий по существу, однако по работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. Известно, что полимерные жидкости обладают вязкоупругим поведением, т.е. наряду с вязкостью они характеризуются также модулем упругости. Во введении автор частично обсуждает какие качественные отличия привносит вязкоупругость при рассмотрении течения в канале с сужением и расширением. Может ли учет вязкоупругости качественно повлиять на результаты по смешению жидкостей в капле?
2. Во второй главе при формулировке математической постановки задачи следовало бы записать уравнение Навье-Стокса в общем виде через тензор напряжений, а затем сформулировать отдельно реологическое уравнение на тензор напряжений.
3. В главе 3 желательным было бы обсудить причину экспоненциальной зависимости критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода от параметра степени n , который входит в реологическое уравнение.
4. При рассмотрении радикальной полимеризации коэффициенты диффузии цепей рассчитываются исходя из модели набухшего клубка, что подразумевает, что раствор в капле является разбавленным. Это должно накладывать условия на концентрацию, что следовало бы обсудить в диссертации.

Отмеченные недостатки, однако, не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» (по физико-математическим наукам) и полностью удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г., предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Рошин Дмитрий Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения».

Официальный оппонент:
ведущий научный сотрудник лаборатории реологии полимеров № 11 Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
доктор физико-математических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Субботин Андрей Валентинович



Контактные данные:

тел.: 7(495) 9554320, e-mail: subbotin@ips.ac.ru

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской
Академии Наук, (ИНХС РАН)
Тел.: (495)9554201; e-mail: director@ips.ac.ru

Подпись сотрудника ИНХС РАН

А.В. Субботина удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН

д.х.н., доцент



Ю.В. Костина