

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Дмитрия Евгеньевича Рощина

«Моделирование реологических эффектов и кинетики радикальной полимеризации при течении многофазных неньютоновских жидкостей в микроканалах»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Развитие технологий микрофлюидики обусловлено их важностью во многих инновационных направлениях промышленности и опирается на закономерности динамического поведения многофазных жидкостей в микроскопических системах. В связи с расширением спектра используемых жидких сред – от низкомолекулярных ньютоновских жидкостей до растворов полимеров, вязкость которых варьируется с изменением скорости сдвига – требуется понимание влияния реологических свойств неньютоновских жидкостей на особенности течения однородных и многофазных сред в условиях пространственных ограничений, задаваемых микроканалами. Это особенно важно в связи с необходимостью существенного уменьшения различных используемых устройств. К ним относятся, например, новые методы медицинского анализа и биотехнологий а также получение микрочастиц, микрокапсул и микрогелей заданного размера и состава для целевой доставки биологически активных препаратов. Сконструированные частицы полимеров микроскопических и наноразмеров (так называемый «инженерный» микропластик) помогают искать ответ на вопросы об опасности микропластика для окружающей среды и здоровья человека. В связи с этим на первый план выходят задачи, связанные с синтезом полимеров внутри капельных микрореакторов в процессе их течения в микроканалах, а также контроля химических процессов в эмульсионной и суспензионной полимеризации.

Течение жидкостей в микроканалах обладает рядом особенностей, которые могут быть чрезвычайно важными при разработке микрожидкостных устройств. В частности, микроскопическим каналам свойственно высокое гидродинамическое сопротивление, а малые значения чисел Рейнольдса приводят к слабой эффективности смешивания жидкостей. При этом скорость смешения является важным, едва ли не определяющим фактором в химических и биологических приложениях микрофлюидики.

Несмотря на большое число публикаций в области микрофлюидики, к числу открытых вопросов относится установление взаимосвязи между гидродинамическим сопротивлением псевдопластичных растворов полимеров при течении в каналах с резким сужением и расширением и гидродинамической устойчивостью; до сих пор остается неизученным влияние природы внешней среды на время смешения совместимых жидкостей в микрокаплях при их течении в микроканалах; отсутствует теоретическое

описание полимеризации в микрокаплях, учитывающее процессы конвекции и диффузии реагентов реакционной смеси. Решению этих **актуальных** вопросов посвящена диссертационная работа Д. Е. Рощина, что и определяет ее **актуальность, теоретическую и практическую значимость**.

Диссертация Д. Е. Рощина состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания используемых теоретических моделей и методов решения уравнений состояния (глава 2), а также трех оригинальных глав (главы 3 – 5), в которых приведены полученные в работе результаты, заключения, списка литературы с 221 наименованием и приложения. Диссертационная работа изложена на 126 страницах, включая 87 рисунков и 7 таблиц.

В литературном обзоре, изложенном в **главе 1**, описаны существующие на сегодняшний день сведения об особенностях течения ньютоновских и псевдопластичных жидкостей в микроканалах (каналах микрометровых размеров) разной формы. Обсуждаются исследования, связанные с синтезом полимеров в микрожидкостных устройствах. Освещаются современные представления о закономерностях смешивания жидкостей в микрокаплях и микроканалах, зависимости времени перемешивания от формы микроканала и режимов течения. Литературный обзор хорошо структурирован, достаточно информативен, отражает современное состояние дел в области микрогидродинамики неньютоновских полимерных сред, динамики микрокапель и реакций полимеризации. Автор диссертации на основе обзора литературы сформулировал решаемые в диссертации задачи.

В **главе 2** изложены определяющие уравнения для моделирования физико-химических эффектов при течении многофазных полимерных сред в микроканалах. Описаны методы их численного решения. Изложен метод конечных объемов для решения систем уравнений в частных производных. Также обсуждается метод объемов жидкости, применяемый для исследования межфазных границ. Освещается метод моментов, который используется в заключительной главе диссертации для моделирования свободно-радикальной полимеризации. Приведена процедура оптимизации расчетных сеток, для которых получаемые численные решения практически не зависят от числа ячеек, что подчеркивает высокую степень **достоверности** полученных результатов.

**Глава 3** посвящена исследованию особенностей течения псевдопластичных полимерных сред в каналах с резким сужением и расширением. В рамках данной главы установлена зависимость критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода от параметров соотношения Карро-Ясуда, которое удовлетворительно описывает кривые вязкости разбавленных растворов гибкоцепных и жесткоцепных полимеров в широком диапазоне скоростей сдвига. Впервые получена зависимость критического числа

Рейнольдса бифуркационного перехода размеров угловых вихрей от геометрических параметров канала. Автор установил влияние таких бифуркаций на зависимость между перепадом давления на концах канала и объемным расходом псевдопластичных жидкостей. Оказалось, что гидродинамическое сопротивление каналов с резким сужением и расширением является немонотонной функцией от числа Рейнольдса, а ее минимум практически совпадает с критическим числом Рейнольдса бифуркационного перехода во всем исследованном диапазоне реологических параметров модели Карро-Ясуда и геометрических характеристик канала. **Практическая значимость** данного результата состоит в возможности определять критическое число Рейнольдса, а, следовательно, определять **условия устойчивости течения растворов полимеров** на основе построенных зависимостей давление-расход вместо более сложных методов анализа.

В **главе 4** изучается закономерность смешивания жидкостей в микрокапле при течении в микроканале с ньютоновской или псевдопластичными средами. Автором диссертации исследована зависимость времени смешения в микрокапле от реологических характеристик внешней среды, числа Пекле и параметра пространственных ограничений (конфаймента). Впервые обнаружена степенная зависимость времени смешения от числа Пекле. Показано, что величина показателя степени этой зависимости определяется реологическими свойствами псевдопластичной сплошной среды. Д. Е. Рощин убедительно продемонстрировал, что изменение показателя степени связано с неоднородностью вязкости раствора полимера в окрестности микрокапли. Построена зависимость времени смешения от значений параметра конфаймента. Полученные результаты представляют **практический интерес** для понимания способов увеличения эффективности смешивания жидкостей и ее взаимосвязи с реологическими свойствами псевдопластичных растворов полимеров.

Кинетические особенности свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при иницировании на границе раздела фаз изучены в **главе 5** как в состоянии покоя, так и при течении окружающей среды. В основе решения данной проблемы был использован метод моментов. Для апробации этого метода сначала была решена задача о радикальной полимеризации в массе при периодическом фотоиницировании. В рамках этой задачи впервые обнаружено ангармоническое колебание длины цепи и полидисперсности с амплитудой, зависящей от времени эксперимента. Переходя к полимеризации в микрокаплях, Д. Е. Рощин впервые установил, что при иницировании на межфазной границе возможны два режима полимеризации – кинетический и диффузионно-кинетический. В первом случае кинетика полимеризации в микронных каплях совпадает с кинетикой полимеризации в массе, а во втором – скорость полимеризации уменьшается с

ростом радиуса капли. Подробно описаны зависимости эффективной константы скорости, длины цепи и индекса полидисперсности от таких параметров, как радиус капли, концентрация инициатора и скорость течения внешней жидкости. При этом показано, что конвективное течение внутри капли повышает скорость полимеризации по сравнению с состоянием покоя, немонотонным образом изменяет среднечисленную длину цепей и понижает индекс полидисперсности. Полученные решения показывают, что течение во внешней среде может влиять на молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера в капле и потому представляет существенный **практический интерес**.

В целом, диссертация Д. Е. Рощина является законченной работой, в которой получен ряд важных результатов, имеющих фундаментальный характер и представляющих практический интерес для построения научных основ многих микрожидкостных технологий, в том числе суспензионной и эмульсионной полимеризации. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения и была подтверждена качественными и количественными совпадениями с известными экспериментальными данными и более ранними теоретическими расчетами. По материалам диссертации опубликовано 6 работ в рецензируемых журналах из Перечня ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Автореферат и опубликованные научные труды полностью соответствуют содержанию диссертации.

Однако, при ознакомлении с диссертацией возник ряд вопросов и замечаний:

- 1) Можно ли распространить используемую в работе методику численного моделирования поведения псевдопластичных жидкостей на случай вязкоупругих полимерных систем или полимерных систем, состоящих из макромолекул разветвленной (нелинейной) архитектуры, у которых вязкость может уменьшаться с ростом молекулярной массы?
- 2) Каким образом в рассматриваемых моделях можно учесть шероховатость поверхности микроканала?
- 3) При рассмотрении вопроса о смешивании совместимых жидкостей в микрокаплях, движущихся в микроканалах, автор ограничился рассмотрением жидкостей с одинаковой плотностью. Насколько такая ситуация соответствует практическим задачам? Было бы интересно оценить, каким образом различие плотности жидкостей влияет на основные закономерности, полученные в работе.
- 3) Чем обусловлен выбор диапазона скоростей течения окружающей жидкости, при которых изучались кинетические особенности свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при иницировании на границе раздела фаз?
- 4) На рис. 83а (стр. 98), по-видимому, ошибочно указано направление стрелки, отмечающей направление изменения концентрации кавитационных радикалов.

5) В работе с ошибкой написана фамилия Хаувинка (Houwink). Он почему-то назван Хуавиком (стр. 84).

Сделанные замечания не затрагивают полученные основные результаты и не снижают общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Считаю, что диссертация Д. Е. Рошина «Моделирование реологических эффектов и кинетики радикальной полимеризации при течении многофазных неньютоновских жидкостей в микроканалах» полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Дмитрий Евгеньевич Рошин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

**Официальный оппонент:**

Руководитель лаборатории теории и моделирования полимерных систем Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук (1.4.7. Высокомолекулярные соединения)

*Сергей Владимирович Люлин*



«3» мая 2024 г.

Подпись чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. Сергея Владимировича Люлина заверяю

Заместитель директора ИВС РАН, д.ф.-м.н., профессор

Бронников Сергей Васильевич



«7» мая 2024 г.