



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454

тел.: (499) 600 80 80, факс: (495) 434 92 87

e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА – Российский
технологический университет»

д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



2024 г.

23 04 2024 № МТ-506/67

на № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Рощина Дмитрия Евгеньевича**
«Моделирование реологических эффектов и кинетики радикальной полимеризации при течении многофазных неньютоновских жидкостей в микроканалах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация **Рощина Дмитрия Евгеньевича** посвящена изучению особенностей гидродинамического поведения одно- и двухфазных полимерных жидкостей в микроканалах и их влияния на процессы смешивания жидкостей и полимеризации в микрокаплях. Данная область знаний представляет значительный интерес для развития микрожидкостных технологий. Микрожидкостные чипы позволяют значительно снизить продолжительность физико-химических анализов, эффективно отводить тепловую энергию химических реакций, создавать принципиально новые методы медицинской диагностики и средства адресной доставки лекарственных препаратов, создавать новые функциональные полимерные материалы и пр. Однако, решение подобных задач сталкивается с рядом фундаментальных проблем, обусловленных взаимосвязью малых размеров микроканалов с протекающими в них процессами массообмена, перемешивания жидкостей и химических реакций. Несмотря на значительное число исследований, в данной области остается немало нерешенных вопросов.

Многие из них находятся на стыке микрогидродинамики неньютоновских полимерных жидкостей и физической химии высокомолекулярных соединений и потому требуют новых подходов к своему решению. Так, до сих пор оставались открытыми вопросы взаимосвязи гидродинамического сопротивления микроканалов с резкими сужениями и расширениями, с неустойчивостью течения псевдопластичных растворов полимеров, и влияния реологических свойств дисперсионной среды на эффективность смешивания жидкостей в микрокаплях при течении в микроканалах. Оставалась нерешенной и задача о полимеризации внутри микрокапель, которая учитывала бы вклад конвективного течения и диффузии реагентов в реакционной смеси. Решение этих **актуальных** вопросов подчеркивает **новизну** и **значимость** в диссертации Рощина Д.Е.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 126 страницах и включает 87 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 221 наименование.

Во введении излагается **актуальность** и **научная новизна** диссертационной работы, формулируются **цели** и основные **задачи**, обосновывается ее **теоретическая** и **практическая значимость**. Кратко изложены методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора. Приводится информация об апробации результатов, объеме и структуре работы.

В **первой главе** диссертации приведен литературный обзор, в котором подробно описано современное состояние исследований об особенностях течения ньютоновских и неньютоновских жидкостей в микроканалах различной формы, в том числе в каналах с резким сужением и расширением. Рассмотрены методы формирования микрокапель средствами микрофлюидики, освещаются известные закономерности смешения жидкостей в микрокаплях и микроканалах. Описаны существующие представления о зависимости времени смешения в микрокаплях и микроканалах от формы микроканалов и условий проведения экспериментов. Также нашли отражение результаты работ по синтезу полимерных микрочастиц в микрожидкостных устройствах. В заключении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе.

Во **второй главе** описана математическая постановка решаемых в диссертации задач, изложены используемые методы математического моделирования. Автор подробно останавливается на рассмотрении метода конечных объемов, как основного метода решения систем гидродинамических

уравнений Навье-Стокса несжимаемых жидкостей, включая алгоритм PISO, используемый для расчета поля давлений. Описан метод объема жидкостей для отслеживания динамики изменения формы межфазных границ и метод моментов для моделирования свободно-радикальной полимеризации. Особое внимание уделяется вопросам оптимизации расчетных сеток и обоснования достоверности получаемых численных решений.

В **третьей главе** приводятся результаты математического моделирования течения псевдопластичных полимерных сред в каналах с резким сужением и расширением. Анализируются условия возникновения бифуркационных переходов вихревого течения на выходе из зоны сужения канала, определяется зависимость критического числа Рейнольдса от реологических характеристик псевдопластичных жидкостей Карро-Ясуда и геометрических параметров канала. В работе установлен важный результат: **обнаружено**, что при течении псевдопластичных растворов полимеров гидродинамическое сопротивление каналов с резким сужением и расширением является немонотонной функцией от числа Рейнольдса, минимум которой совпадает с точкой бифуркационного перехода. При этом, критическое число Рейнольдса падает с уменьшением показателя степени соотношения Карро-Ясуда. Это доказывает высокую степень неустойчивости полимерных псевдопластичных сред по сравнению с ньютоновскими жидкостями.

В **четвертой главе** исследуются закономерности смешения совместимых жидкостей внутри микрокапли при течении в микроканалах с ньютоновской или псевдопластичными сплошными средами. Применительно к таким жидкостям установлены зависимости времени смешения от числа Пекле и параметра конфайнмента. Показано, что в обоих случаях зависимость времени смешения от числа Пекле носит степенной характер, а показатель степени является функцией от реологических свойств сплошной среды. Достоверность данного результата определяется соответствием данного решения с известным теоретическим результатом о диффузии молекулы в вихревом поле скорости в ньютоновской жидкости. В работе **обнаружено**, что зависимость времени смешения от параметра конфайнмента распадается на три области, которые связаны с влиянием стенок канала на характер течения жидкости в микрокапле и ее деформационное состояние.

В **пятой главе** изложены результаты исследований кинетики свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз. Глава начинается с решения методологической задачи о свободно-радикальной полимеризации при периодическом инициировании методом моментов. Решение данной задачи позволило не только

продемонстрировать достоверность полученных решений путем их сопоставления с известными теоретическими и экспериментальными результатами, но также обнаружить новую закономерность: удалось показать, что при периодическом иницировании амплитуда осцилляций среднечисленной длины цепи и индекса полидисперсности изменяется во времени. Развитие метода моментов для описания свободно-радикальной полимеризации в микрокапле показало, что кинетика полимеризации зависит от радиуса капли. В малых каплях (меньше 10 мкм) полимеризация протекает в кинетическом режиме, когда скорость полимеризации совпадает со скоростью полимеризации в массе. При этом константа скорости не зависит от радиуса капли. В каплях большего размера имеет место диффузионно-кинетический режим полимеризации, при котором эффективная константа скорости степенным образом падает с увеличением радиуса капли. В том случае внутри капли обнаруживается сильно неоднородное распределение концентрации радикалов. Установлено, что течение внешней среды приводит к увеличению константы скорости полимеризации, что связано с вкладом конвективного течения жидкости внутри капли в ускорение смешивания продуктов реакции. Этот результат имеет важное значение для микрожидкостных технологий, поскольку доказывает взаимосвязь кинетики полимеризации с режимами течения жидкостей в микроканалах.

В заключение автором сформулированы основные результаты диссертационной работы и даны рекомендации для практических приложений. Достоверность полученных решений подтверждена соответствием с известными экспериментальными и теоретическими результатами. Выводы работы четко сформулированы и отражают информацию об важнейших результатах диссертационного исследования.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы **не вызывают сомнений**, так как автором получен ряд **новых** результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

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 анализа изображений движущихся микрочастиц. Полученные зависимости времени смещения 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.

Следует отметить высокий методологический уровень исследования. Автор свободно владеет широким арсеналом разнообразных расчетных методов. Это позволило автору успешно решать возникающие по ходу исследования задачи по моделированию отдельных стадий процессов, протекающих в узких каналах. При моделировании сложного многофакторного процесса радикальной полимеризации в капле с иницированием на границе раздела автором был использован метод моментов, благодаря чему удалось получить более полную и нетривиальную информацию о молекулярно-массовых характеристиках образующегося полимера и о влиянии на них различных факторов.

В то же время, при чтении диссертации возник ряд **вопросов**:

1. При получении полимерных дисперсий с размером частиц диаметром несколько микрометров и более обычно применяют маслорастворимые инициаторы, при этом закономерности процесса полимеризации в каплях не отличаются от таковых для полимеризации в массе. Чем обусловлен выбор для моделирования существенно более сложного варианта процесса полимеризации в капле с иницированием из дисперсионной среды?
2. Известно, что при проведении эмульсионной полимеризации с увеличением размера полимерно-мономерных частиц обычно наблюдается падение средней молекулярной массы, в то время как в диссертации демонстрируется обратная зависимость – рост длины цепи с увеличением размера капли. Как можно прокомментировать такое расхождение?
3. При рассмотрении полимеризации в микрокапле, диссертант ограничился рассмотрением радиусов капель в диапазоне от 5 до 1000 мкм; в отличие от этого, в эмульсионной полимеризации, как правило, наблюдается формирование частиц с размером порядка сотен нанометров. Возможно ли

распространить методику расчетов на такие размеры капель и будут ли воспроизводиться известные результаты?

4. Изменяются ли условия возникновения бифуркационного перехода в канале с резким сужением и расширением с увеличением геометрических размеров, но при сохранении параметров относительного сужения и безразмерной длины области сужения?

5. Для описания кривых вязкости псевдопластичных жидкостей существует целый ряд реологических моделей. Чем обусловлен выбор уравнения Карро-Ясуда для моделирования?

Приведенные вопросы не снижают общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, и носят, скорее, рекомендательный характер. Диссертационная работа Рощина Дмитрия Евгеньевича представляет собой **законченное научно-квалификационное исследование**, выполненное на **высоком научном уровне** с использованием современных теоретических научных представлений, программных средств и физико-химических методов исследования. По тематике исследования и по своему содержанию диссертационная работа **Рощина Дмитрия Евгеньевича соответствует** паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (физико-математические науки).

Полученные результаты могут найти применение в научных исследованиях физико-химических процессов, протекающих в микрожидкостных устройствах, которые проводятся в ряде институтов Российской академии наук – Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН, Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Институт высокомолекулярных соединений – НИЦ «Курчатовский институт», Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а также в ряде высших учебных заведений – МГУ имени М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, РТУ МИРЭА, СПбГУ, МГТУ и других.

Основные результаты диссертации изложены в шести статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, и индексируемых в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science. Автореферат и опубликованные научные труды **полностью отражают** содержание диссертации.

В целом, можно заключить, что диссертация Рощина Дмитрия Евгеньевича является **завершенной** научно-квалификационной работой. Выполненные в ней научные исследования имеют фундаментальный характер и вносят важный вклад в развитие теоретических представлений о физико-

химических процессах в микрожидкостных устройствах. По актуальности тематики, научной новизне, научной и практической значимости, диссертация Рощина Дмитрия Евгеньевича полностью соответствует требованиям, установленным в пунктах 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Роцин Дмитрий Евгеньевич, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Доклад Рощина Дмитрия Евгеньевича по теме диссертации и отзыв ведущей организации были заслушаны и обсуждены 10 апреля 2024 года на семинаре Кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева РТУ МИРЭА (протокол №9 от 10.04.2024 г.).

Отзыв подготовили:

Кузнецов Александр Алексеевич

Доктор химических наук (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»), профессор

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С.

Чвалун Сергей Николаевич

Доктор химических наук (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»), профессор, член-корреспондент Российской академии наук

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: заведующий кафедрой Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С.

Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Подписи Кузнецова А.А. и Чвалуна С.Н. заверяю:

Первый проректор

Чвалун Сергей Николаевич
8(499)600-80-80 доб. 31262
chvalun@mirea.ru
вн. № 0000-0000023026



Н.И. Прокопов