

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н. Н.  
СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 23.05.2024 № 11

О присуждении Роцину Дмитрию Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Моделирование реологических эффектов и кинетики радикальной полимеризации при течении многофазных неньютоновских жидкостей в микроканалах» по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения принята к защите 14 марта 2024 года (протокол заседания № 6) диссертационным советом 24.1.243.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4, созданного по приказу Рособнадзора № 105нк от 11 апреля 2012 года.

**Соискатель** Роцин Дмитрий Евгеньевич, «14» октября 1996 года рождения. В 2020 году соискатель окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», с 2020 по 2024 год обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Федеральным исследовательским центром химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук в 2024 году.

**Работает** в должности научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук.

**Диссертация выполнена** в лаборатории физики и механики полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук.

**Научный руководитель** – доктор физико-математических наук, Патлажан Станислав Абрамович, главный научный сотрудник лаборатории физики и механики полимеров отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии 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 Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Кузнецовым Александром Алексеевичем, доктором химических наук, профессором кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С. и Чвалуном Сергеем Николаевичем, доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН, заведующим кафедрой Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С., указали, 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, Рошин Дмитрий Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 6 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ.

В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и (или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты 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., 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., 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.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

**От ведущей организации** — Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

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 инициированием 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?

**От официального оппонента Люлина Сергея Владимировича —** доктора физико-математических наук, члена-корреспондента РАН, профессора РАН, заведующего лабораторией Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт высокомолекулярных соединений.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

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.
  4. Чем обусловлен выбор диапазона скоростей течения окружающей жидкости, при которых изучались кинетические особенности свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз?
  5. А рис. 83а (стр. 98), по-видимому, ошибочно указано направление стрелки, отмечающей направление изменения концентрации кавитационных радикалов.
  6. В работе с ошибкой написана фамилия Хаувинка (Houwink). Он почему-то назван Хуавиком (стр. 84).

**От официального оппонента Субботина Андрея Валентиновича** — доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

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 желательно 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 клуба, что подразумевает, что раствор в капле является разбавленным. Это должно накладывать условия на концентрацию, что следовало бы обсудить в диссертации.

**От Виноградовой Ольги Игоревны** — доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника, заведующей лабораторией физико-химии модифицированных поверхностей Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Отзыв положительный, замечаний не содержит.

**От Павлова Георгия Михайловича** — доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук НИЦ «Курчатовский институт».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Поскольку автор использует в автореферате такие понятия как молекулярная масса, размеры макромолекул, то хотелось бы знать, до каких порядков этих величин можно будет доходить при «микрофлюидной полимеризации»?

**От Юдина Владимира Евгеньевича** — доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук НИЦ «Курчатовский институт».

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. На стр. 6 автореферата (конец страницы) отмечено, что к «псевдопластичным средам» диссертант относит «растворы гибкоцепных полимеров и растворы жесткоцепных полимеров», то



есть, по сути, растворы всех полимеров. Так ли это, или все-таки есть какие-то ограничения?

2. Поскольку в диссертации речь идет о более-менее конкретных объектах исследования, например, растворах полимеров, то хотелось бы уточнить — использовались ли какие-либо экспериментальные методы или могли бы быть использованы для определения традиционных реологических параметров этих растворов (динамическая или кинематическая вязкости), которые бы далее могли быть учтены в теоретических расчетах?

**От Федосеева Виктора Борисовича** — доктора химических наук, ведущего научного сотрудника института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. При изменении температуры (воздействие ультразвука и тепловые эффекты при полимеризации) кроме констант скорости реакций, должны меняться коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкость среды вне и внутри капли. К тому же вязкость внутри капли должна существенно меняться и при росте средней степени полимеризации. Естественно эти эффекты должны отразиться как на гидродинамике, так и на кинетике процессов. Можно ли оценить насколько сильно и каким образом это скажется на процессах полимеризации?
2. Движущей силой процесса смешения жидкостей является выравнивание химических потенциалов компонентов, минимизирующее энергию всей системы (капля + течение) и в капле как её подсистеме. Представляется, что избыточная энергия Гиббса с учётом кинетических вкладов движущихся компонентов по смыслу могла бы быть более адекватной "индикаторной" функцией при моделировании?
3. Можно ли предположить, что зависимость времени смешения жидкостей от параметра конфинмента связана с тем, что деформация капли уменьшает средний путь диффузии компонентов и увеличивает удельную поверхность капли, на которой происходит её взаимодействие с внешней средой?

**От Потемкина Игоря Ивановича** — доктора физико-математических наук, профессора кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. В качестве замечания следует отметить, что подписи на рисунках 11-14 оси абсцисс и легенды графиков написаны по-английски, в то время как на рисунках 15 и 17 они уже написаны по-русски.

**От Кузнецова Никиты Михайловича** — кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. На стр. 3 автореферата в разделе «Научная новизна» п. 5 автор отмечает, что «В микронных каплях реализуется кинетический режим полимеризации..., а в достаточно больших каплях реализуется диффузионно-кинетический режим...». Необходимо пояснить, в каком диапазоне размеров капель реализуется диффузионно-кинетический режим полимеризации, несмотря на то, что далее в автореферате эта информация приведена на стр. 16-17.
2. В автореферате на стр. 11, рис. 6 не ясно, отличаются ли смешиваемые в капле жидкости по вязкости и как подобные различия будут влиять на процесс смешения. Почему рассмотрена капля пулеобразной, а не сферической формы? Возможно, в диссертации это указано.
3. Как изменится кинетика полимеризации в капле при иницировании на границе раздела фаз в случае, когда сплошная среда будет иметь неньютоновскую природу (рис. 15)?

**От Парфентьевой Натальи Андреевны** — кандидата физико-математических наук, доцента, заведующей кафедры Общей и прикладной физики Национального исследовательского университета «Московский государственный строительный университет»

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:



1. Работа (третья глава) начинается с изучения движения псевдопластических сред. Было бы интересно, если бы автор объяснил практически зеркальную разность линий тока двух разных жидкостей Рис. 1 (в,д и г,е).
2. В работе недостаточно ясно сказано, от чего зависит бифуркационный переход, что является главным параметром, его характеризующим.
3. В разделе 5 записано уравнение (6) в частных производных относительно функции  $\varphi$ , но не приводятся начальные и граничные условия.

**От Рожкова Алексея Николаевича** — доктора физико-математических наук, заведующего лабораторией, главного научного сотрудника Института проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН и **Базилевского Александра Викторовича** — доктора физико-математических наук, ведущего сотрудника Института проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН.

Отзыв положительный, содержит следующие критические замечания:

1. Работа посвящена изучению течения растворов полимеров в микроканалах с резкими сужениями и расширениями, но при этом не упоминается о вязкоупругих эффектах, которые, очевидно, будут иметь место при элонгационном течении полимерных жидкостей в таких каналах.
2. К сожалению, в диссертации не упомянуты работы советских и российских ученых, посвященные течению вязкоупругих жидкостей через каналы переменного сечения.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается:**

Люлин Сергей Владимирович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией теории и моделирования полимерных систем Института высокомолекулярных соединений РАН, известный и высококвалифицированный специалист в области компьютерного моделирования полимерных систем.

Субботин Андрей Валентинович – доктор физико-математических наук, признанный специалист по реологии и гидродинамике полимерных

жидкостей, является автором многочисленных работ по динамике неньютоновских полимерных струй.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», г. Москва, кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С. Одним из важных направлений деятельности кафедры является исследование гетерогенной – суспензионной и эмульсионной – полимеризации, один из вариантов которой является объектом изучения в диссертации. Сотрудники кафедры также являются признанными специалистами в области формирования полимерных микрочастиц и микрогелей.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

доказано наличие минимума на зависимости гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса при течении псевдопластичной жидкости в канале с резким сужением и расширением, соответствующего точке бифуркационного перехода.

доказано изменение показателя степени в зависимости времени смешения совместимых жидкостей в микрокапле от числа Пекле при переходе от ньютоновской к псевдопластичной внешней жидкости.

разработана модель полимеризации в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз, учитывающая диффузионный и конвективный перенос компонентов реакционной смеси

**Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:**

изучены условия возникновения бифуркационного перехода при течении псевдопластичных полимерных жидкостей в канале с сужением и расширением в зависимости от реологических параметров жидкости и геометрических параметров канала.

изучена зависимость времени смешения совместимых жидкостей в микрокапле от параметра конфайнмента (отношения диаметра капли к ширине канала) в широком диапазоне значений параметра конфайнмента.

изложены особенности кинетики полимеризации в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз в зависимости от радиуса капли и скорости ее движения по микроканалу.



**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

представлен более простой метод определения устойчивости течения полимерных жидкостей в каналах переменного сечения по сравнению с существующим аналогом (велосиметрией частиц). Этот результат может быть использован для микрореологических измерений и волокнообразования.

определены условия протекания полимеризации в микрокаплях и принципиальная возможность регулировать скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров путем изменения размера капли или скорости движения капли в микроканале, что может быть использовано для формирования полимерных микрочастиц заданных свойств и состава методами капельной микрофлюидики.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

использованы известные и апробированные методы моделирования течения вязких неньютоновских полимерных жидкостей, основанные на численном решении уравнений Навье-Стокса методом конечных объемов.

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с экспериментальными данными и более ранними теоретическими расчетами, существующими в литературе.

**Личный вклад соискателя состоит в:**

Участии в формулировке целей и задач выполненных исследований, проведении численных расчетов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке научных публикаций и докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

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.

Автореферат и публикации полностью отражают основные научные результаты диссертации.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание от Баженова С.Л. о недостаточно полном ответе соискателя на замечания по автореферату от Рожкова А.Н. и Базилевского А.В..

Соискатель Рощин Д.Е.. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы.

На заседании «23» мая 2024 года диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи об определении закономерностей течения псевдопластичных полимерных жидкостей в микроканалах и полимеризации в микрокаплях на границе раздела фаз, имеющей существенное значение для развития микрожидкостных технологий, присудить Рощину Д. Е. ученую степень кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.7 - высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 6 докторов физико-математических наук, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за 13, против нет, недействительных бюллетеней 1

Председатель  
диссертационного совета



Берлин Александр Александрович

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ладыгина Татьяна Александровна

Дата оформления заключения 27.05.2024