

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»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук

Патлажан Станислав Абрамович

Москва — 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	9
1.1. Особенности течения жидкостей в микроканалах.....	9
1.2. Ньютоновские и псевдопластичные жидкости	10
1.3. Течение псевдопластичных жидкостей в микроканалах с сужением и расширением	12
1.4. Смешение жидкостей в микрожидкостных устройствах	23
1.5. Синтез высокомолекулярных соединений в микрокаплях	32
Глава 2. Методы численного моделирования	39
2.1. Численное моделирование течения несжимаемых жидкостей.....	39
2.1.1. Математическая постановка задачи	39
2.1.2. Метод объема жидкости.....	40
2.1.3. Метод конечных объемов	41
2.2. Метод моментов для моделирования кинетики свободно-радикальной полимеризации	44
2.3. Выбор и оптимизация расчетных сеток	45
2.3.1. Течение псевдопластичных жидкостей в канале с сужением и расширением	45
2.3.2. Смешение в микрокапле при течении в микроканале с ньютоновской и псевдопластичной средами	47
2.3.3. Полимеризация в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз	48
Глава 3. Особенности течения псевдопластичных полимерных сред в каналах с резким сужением и расширением.....	50
3.1. Влияние параметров модели Карро-Ясуда на условия бифуркационного перехода.	51
3.2. Влияние геометрических параметров канала с резким сужением и расширением на условия бифуркационного перехода.	56
3.3. Взаимосвязь бифуркационных переходов и гидродинамического сопротивления каналов с резким сужением и расширением	58
Выводы по главе 3.....	62

Глава 4. Смешивание совместимых жидкостей в микрокапле при течении с ньютоновскими и псевдопластичными средами	63
4.1. Влияние числа Пекле на время смешения жидкостей в микрокапле при течении в микроканале с ньютоновскими и псевдопластичными средами	66
4.1.1. Ньютоновская сплошная среда.....	66
4.1.2. Псевдопластичная сплошная среда.....	67
4.2. Влияние параметра конфайнмента на время смешения в микрокапле при течении с ньютоновскими и псевдопластичными средами.....	72
Выводы по главе 4.....	75
Глава 5. Моделирование свободно-радикальной полимеризации	76
5.1. Свободно-радикальная полимеризация при периодическом фотоиницировании	78
5.2. Свободно-радикальная полимеризация в капле.....	83
5.2.1. Влияние радиуса капли и концентрации инициатора во внешней среде на скорость полимеризации	86
5.2.3. Суспензионная полимеризация н-бутилметакрилата под действием ультразвука	93
5.3. Влияние вихревых течений в микрокапле на скорость полимеризации при инициировании на границе раздела фаз.	99
Выводы по главе 5.....	103
Основные результаты и выводы	104
Список литературы	106
Приложение. Эксперимент по суспензионной полимеризации н-бутилметакрилата.....	124

Введение

Актуальность темы исследования

Микрофлюидика является развивающейся областью науки и техники, которая направлена на изучение и практическое использование особенностей течения однородных и многофазных жидких сред в каналах с поперечным размером от единиц до нескольких сотен микрон. Применение микрожидкостных технологий позволяет миниатюризировать многие физико-химические и биологические исследования, тем самым значительно сокращая время и средства, необходимые для проведения лабораторных испытаний и, в перспективе, промышленных процессов. Малость поперечных размеров микроканалов обуславливает ряд особенностей течения в них ньютоновских и неньютоновских жидких сред. В частности, течение жидкостей в микроканалах ограничено малыми числами Рейнольдса, что затрудняет процессы смешивания и ограничивает возможности масштабирования микрожидкостных устройств. Кроме того, из-за высокого отношения площади межфазных границ к объему дисперсных фаз, капиллярные напряжения могут доминировать над вязкими и инерционными силами, что предоставляет возможность регулируемого формирования устойчивых и практически монодисперсных эмульсий, в том числе композитных микрокапель и Янус-частиц. На этом также основан один из методов интенсификации смешения жидкостей в микроканалах путем инкапсуляции совместимых жидкостей в микрокаплях и последующего перемешивания за счет внутренних рециркуляций в процессе течения. Смешение жидкостей является одним из наиболее важных процессов для приложений, связанных с проведением химических реакций в микрообъемах, в которых скорость и качество перемешивания определяет не только скорость синтеза, но и селективность по требуемому продукту. Другими важными направлениями применения микрожидкостных технологий являются биологические исследования, измерение реологических свойств жидких сред, синтез микрочастиц заданной формы и свойств. Во многих из этих приложений используются неньютоновские жидкости – растворы полимеров, эмульсии или биологические жидкости, такие как кровь. Однако, несмотря на большое число исследований динамического поведения неньютоновских жидкостей в микроканалах, систематические изучения взаимосвязи реологических свойств полимерных сред с эффективностью смешения жидкостей внутри микрокапель и гидродинамическим сопротивлением микроканалов 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 в процессе течения в микроканалах. До настоящего времени остаются слабо проработанными вопросы взаимосвязи кинетики свободно-радикальной полимеризации с размером капель и скоростью течения

окружающей среды. 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. Получена 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 ширине

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 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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Особенности течения жидкостей в микроканалах

Микрофлюидика, или микрогидродинамика, является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники [1]. В рамках микрофлюидики изучаются течения одно- и многофазных жидкостей в каналах, характерный размер которых составляет от десятков до сотен микрон [1-3]. Практическая значимость микрофлюидики обусловлена широкой востребованностью как в исследовательской практике, так и в многочисленных приложениях. Венцом микрожидкостных технологий являются лаборатории на чипе [4,5], которые позволяют миниатюризировать процессы химического [6-8] и медицинского анализа [9,10], реологические измерения [11-13] синтез новых химических соединений [14,15] и полимерных частиц [16-20].

Однако, при реализации вышеперечисленных процессов в микроустройствах неизбежно возникает ряд проблем, связанных с малостью поперечных размеров d микроканалов. Это приводит к малости числа Рейнольдса $Re = \rho v d / \eta$ (v – скорость течения жидкости, ρ – плотность жидкости, η – вязкость) и, следовательно, ламинарному течению в микроканалах [2,3]. В этом случае становится затруднительным быстрое перемешивание жидкостей, тогда как эффективность перемешивания является одним из определяющих факторов для химических приложений микрофлюидики.

Другой характерной особенностью является чрезвычайно высокое гидродинамическое сопротивление микроканалов [21]. Действительно, для канала круглого сечения, перепад давления Δp , необходимый для поддержания заданного расхода жидкости Q зависит от диаметра канала как $\Delta p \sim d^{-4}$. В результате, при переходе к каналам микронного размера, перепад давления, необходимый для прокачки такого же количества жидкости за единицу времени увеличивается на несколько порядков.

Помимо этого, особенности течения многофазных сред в микроканалах существенно отличаются от макроскопических каналов. Это связано с очень высокой удельной поверхностью микроканалов, $\kappa = S/V \sim 1/d$. В этом случае капиллярные силы доминируют над объемными, что, в частности, делает возможным генерацию монодисперсных микрокапель [22], а их форма, условия деформации и распада становятся хорошо контролируемыми [23]. Такие особенности способствовали развитию капельной микрофлюидики, на основе которой генерируются полимерные микрочастицы и микрокапсулы [16-20, 24,25], синтезируются наночастицы металлов [26,27], проводится секвенирование ДНК [28] и реализуется полимерная цепная реакция [29,30].

В большей части отмеченных приложений микрофлюидики используются неньютоновские жидкости – растворы полимеров [31,32] или такие биологические жидкости, как кровь [33]. Реологические свойства используемых жидкостей могут оказывать существенное влияние на условия проведения и результаты микрожидкостных технологий и должно приниматься во внимание при проектировании соответствующих устройств.

1.2. Ньютоновские и псевдопластичные жидкости

Для многих жидкостей напряжение сдвига σ связано со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ линейным образом, как

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Подобная зависимость называется законом Ньютона, а жидкости, для которых она выполняется – ньютоновскими. В качестве примеров таких жидкостей могут служить вода, глицерин и его растворы, мед и иные низкомолекулярные жидкости.

Некоторые жидкости, например растворы полимеров [31,32], биологические жидкости [33], ионные жидкости [34] отклоняются от зависимости (1). Такие жидкости называются неньютоновскими. Одной из причин отклонения от закона Ньютона может быть зависимость вязкости от скорости сдвига. По характеру зависимости вязкости от скорости сдвига такие жидкости разделяют на псевдопластичные и дилатантные. Для псевдопластичных жидкостей вязкость падает с ростом скорости сдвига, а для дилатантных – растет. Пример кривых вязкости приведен на рис. 1

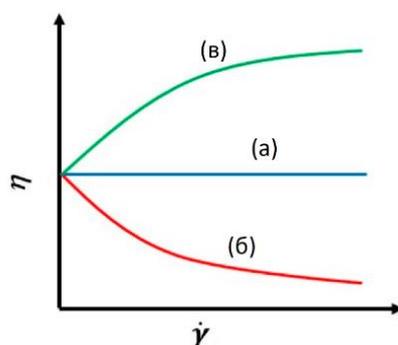


Рис. 1 Характерные кривые вязкости для ньютоновской (а), псевдопластичной (б) и дилатантной (в) жидкостей.

Изменение вязкости может быть обусловлено различным факторами. Так, в растворах гибкоцепных полимеров изменение вязкости связано с деформацией или втягиванием полимерных клубков [31], тогда как для крови [35] или растворов жесткоцепных полимеров (таких, как ДНК, гидроксиметилцеллюлоза и др.) [36] изменение вязкости вызвано ориентацией структурных элементов вдоль направления течения. В результате, сопротивление течению и эффективная вязкость таких жидкостей падает.

Зависимость вязкости разбавленных растворов полимеров от скорости сдвига можно разделить на три области (рис. 2). При низких значениях скорости сдвига, вязкость не зависит от скорости сдвига, что соответствует так называемому первому ньютоновскому плато с постоянной вязкостью η_0 . После превышения некоторого предельного значения скорости сдвига вязкость начинает падать. В этой области, как показывает опыт, зависимость вязкости от скорости сдвига хорошо описывается степенной функцией [31, 37]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad n < 1 \quad (2)$$

Дальнейшее увеличение скорости сдвига выводит вязкость на второе плато с постоянным значением η_∞ .

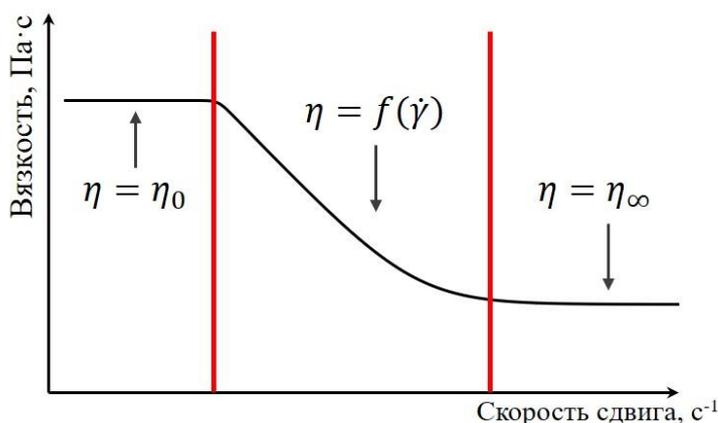


Рис. 2. Кривая вязкости псевдопластичной жидкости.

Для феноменологического описания реологического поведения псевдопластичных жидкостей используются несколько модельных соотношений. Простейшее из них, как отмечалось, соответствует степенной жидкости (2). Такая модель хорошо описывает зависимость вязкости от скорости сдвига в средней области кривой вязкости (рис. 2). Однако соотношение (2) не учитывает выполаживание вязкости при низких и высоких скоростях сдвига. Тем не менее, в силу математического удобства модель степенной жидкости широко используют как в аналитических [38,39], так и в численных [40-42] расчетах при исследовании течений псевдопластичных жидкостей.

При течении простого сдвига модель Карро-Ясуда описывает как первое, так и второе ньютоновское плато:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda\dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}, \quad n < 1 \quad (3a)$$

В этой модели, как и в формуле (2), показатель степени n отражает то, насколько резко падает вязкость с увеличением скорости сдвига. Параметр λ определяет предельную скорость сдвига, соответствующую переходу от первого ньютоновского плато к степенной области (рис. 2), а параметр a характеризует форму перехода. Частным случаем модели Карро-Ясуда (3) является

модель Карро, для которой $a = 2$. В случае более сложных течений вместо скорости сдвига $\dot{\gamma}$ следует подставить второй инвариант $I_2 = \sqrt{2 \sum_i \sum_j D_{i,j} D_{j,i}}$ тензора скоростей деформации $\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$ и соотношение (3а) принимает вид:

$$\eta(I_2) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda I_2)^a)^{\frac{n-1}{a}}, \quad n < 1 \quad (36)$$

При течении простого сдвига второй инвариант I_2 тензора \mathbf{D} совпадает со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. Уравнение (3) позволяет успешно фитировать зависимости вязкости от скорости сдвига для различных полимерных растворов [32,43,45,46], биологических [33,44] и ионных жидкостей [34]. Примеры соответствующих параметров соотношений (3) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры модели Карро-Ясуда (3), соответствующие разным псевдопластичным жидкостям.

Жидкость	η_0 , Па·с	η_∞ , Па·с	λ , с ⁻¹	n	a	Источник
1.5% СМС*	0.1452	0	0.02673	0.7588	2	[43]
Кровь	0.056	0.036	3.13	0.3568	2	[33,44]
1.2 % SCMC**	10.26	0	0.2069	0.2069	0.2297	[45]
0.2 % ксантановая камедь	2.05	0.00089	21.2	0.406	2	[32]
РААм*** (500 ppm)	1.08	0.0023	5	0.2	1	[46]

* СМС – Карбоксиметилцеллюлоза, ** SCMC – Метилцеллюлозы карбоксилат натрия, *** РААм – Полиакриламид.

1.3. Течение псевдопластичных жидкостей в микроканалах с сужением и расширением

Неньютоновский характер течения псевдопластичных жидкостей оказывает существенное влияние на многие гидродинамические характеристики. В частности, в прямой цилиндрической трубе для ньютоновской жидкости перепад давления прямо-пропорционален расходу жидкости, $\Delta p \sim Q$ [47], тогда как для степенной псевдопластичной жидкости имеет место нелинейное соотношение [38]

$$\Delta p = \left(\frac{n\pi R^3}{1 + 3n} \right)^{-n} \frac{2kL}{R} Q^n \quad (4)$$

где R – радиус трубы, k – коэффициент в формуле (2), L – длина трубы. Из соотношения (4) следует, что для поддержания фиксированного расхода псевдопластичных жидкостей с показателем $n < 1$ необходимо прикладывать меньший перепад давления. Это соответствует тому, что в прямолинейных каналах гидродинамическое сопротивление $\Delta p/Q$ у псевдопластичных сред меньше, чем у ньютоновских жидкостей [38,39,48,49]. Последнее можно связать с эффективным скольжением псевдопластичных жидкостей [49] из-за

значительного увеличения градиента скорости на стенках канала по сравнению с ньютоновской жидкостью. Типичный вид профилей скорости псевдопластичной жидкости представлен на рис. 3. Видно, что по мере увеличения параметра n , регулирующего скорость падения кривой вязкости в степенной области (рис. 2), профиль из параболического постепенно начинает переходить в плоский. При этом с сохранением средней скорости течения жидкости (а, значит, и расхода) заметно увеличивается скорость сдвига вблизи стенок, а в центре канала – уменьшается.

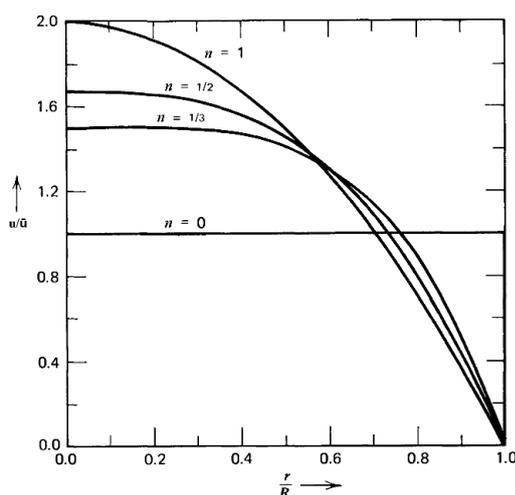


Рис. 3. Профили скорости течения различных псевдопластичных жидкостей в прямолинейной круглой трубе [38].

Такая форма профиля скорости, в частности, приводит к тому, что частицы, распределенные в псевдопластичной среде в процессе течения в микроканале, сдвигаются в сторону стенок [50]. Варьирование параметра n позволяет изменить скорость и долю мигрирующих частиц, что может приводить к их агрегации на стенках канала [51,52].

Гидродинамическое сопротивление является особенно важной характеристикой при рассмотрении микроканалов с сужением и расширением, поскольку наличие переменного сечения дополнительно повышает сопротивление потоку, которое в микроканалах может быть особенно высоким ввиду малости поперечного сечения. В простейшем случае канал с резким сужением и расширением включает три области – две широкие камеры (рис. 4, области I, III) и зону сужения (рис. 4, область II). Подобные каналы широко применяются в лабораторной практике и в промышленности. Примером их использования в микрофлюидике могут служить устройства для генерации микрокапель и струй [53-55], селективного разделения частиц и клеток [56-58], исследования кинетики абсорбции поверхностно-активных веществ [59,60] и даже кинетики межфазной полимеризации [55,61].

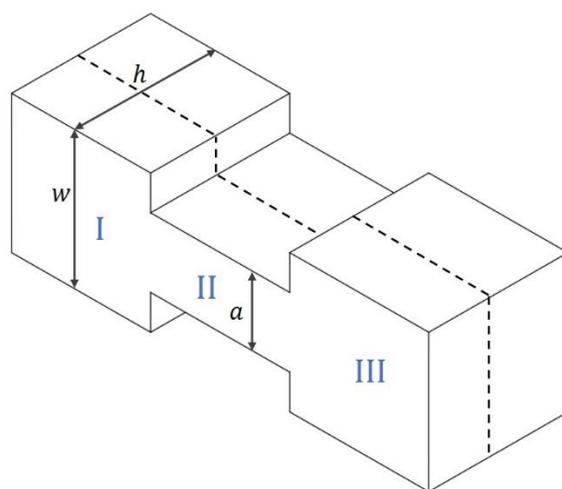


Рис. 4. Схематичное изображение канала с резким сужением и расширением. I, III – широкие зоны, II – зона сужения. Пунктир соответствует продольному центральному сечению.

Наличие резкого сужения и расширения приводит к нелинейной зависимости перепада давления от расхода даже для ньютоновских жидкостей. Такая зависимость была получена экспериментально и методом численного моделирования в работе [62] (см. рис. 5).

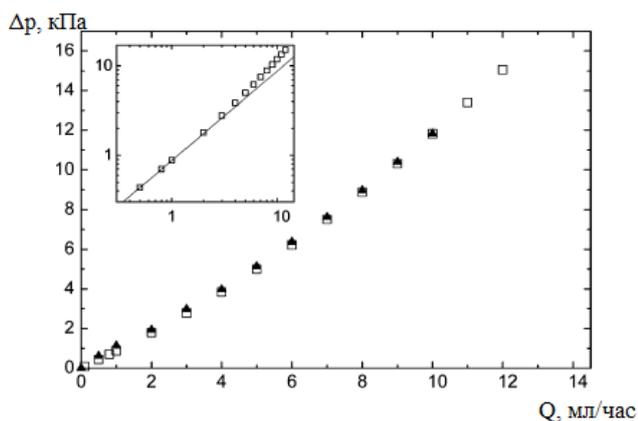


Рис. 5. Зависимость перепада давления от расхода ньютоновской жидкости для канала с резким сужением и расширением. Белые символы соответствуют численному моделированию, а черные – эксперименту [62].

Рисунок 5 показывает, что для больших значений расхода наблюдается отклонение от линейной зависимости. Такое отклонение обусловлено инерционными эффектами на входе и выходе из зоны сужения, которые связаны с резким перепадом давления. Видно также, что отклонение возрастает с объемным расходом жидкости, а следовательно, и с увеличением числа Рейнольдса. Профиль давления вдоль центральной линии канала приведен на рис. 6 [62]. Видно, что по мере увеличения числа Рейнольдса возрастает отклонение от гипотетического профиля, который предполагается увидеть при последовательном соединении трех каналов разной ширины. Наибольший вклад при этом, как видно из рис. 6б, вносит именно резкий

перепад градиента давления на входе в канал, в то время как скачок градиента давления на выходе из сужения оказывается малозаметным.

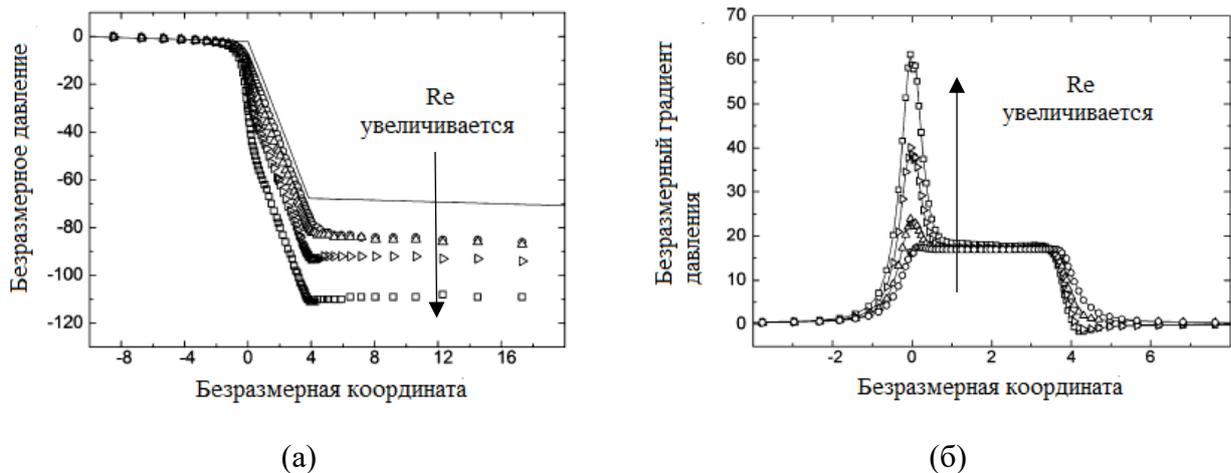


Рис. 6. Профили давления (а) и градиента давления (б) вдоль центральной линии канала для разных чисел Рейнольдса. Сплошная линия – гипотетический профиль давления в отсутствии эффектов, связанных с наличием сужения [62].

Одним из способов количественно описать вклад дополнительного перепада давления является поправка Куэтта, которая рассчитывается по формуле $C = \frac{2\Delta p_{exc}}{\frac{\partial p}{\partial x}|_c w}$, где Δp_{exc} – дополнительный перепад давления, обусловленный наличием сужения и расширения, а индекс «с» обозначает узкую часть канала [63]. Интересно отметить, что зависимость поправки Куэтта от числа Рейнольдса более чувствительна к глубине канала [62], чем относительное сужение [64]. Зависимости поправки Куэтта от числа Рейнольдса при различных значениях ширины канала h , полученные численно, приведены на рис. 7.

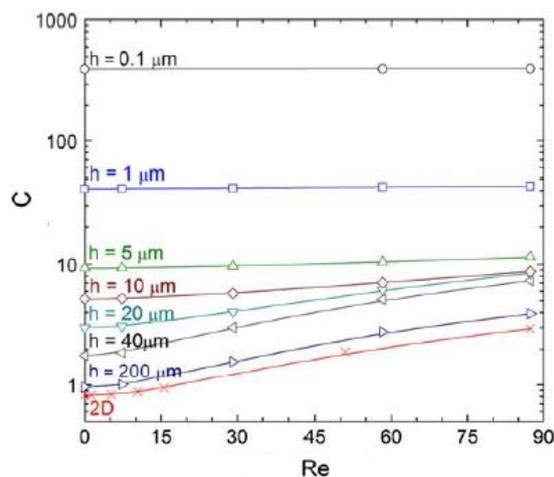


Рис. 7. Зависимость поправки Куэтта от числа Рейнольдса для трехмерных каналов с различной шириной h [62].

Видно, что для более глубоких каналов отклонение поправки Куэтта C от постоянного значения оказываются более выраженными, хотя абсолютное значение данного параметра выше для каналов с меньшей глубиной. Другое интересное наблюдение заключается в том, что

по мере увеличения глубины канала зависимость поправки Куэтта от числа Рейнольдса сходится к таковой для двумерного расчета. Это косвенно указывает на схожесть структур течения в двумерных и трехмерных каналах достаточно большой глубины.

Особенности зависимости гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса, характерные для псевдопластичных жидкостей, изучались в работах [40, 41, 48, 64]. Следует подчеркнуть, что все данные, которые можно обнаружить в литературе на сегодняшний день, получены для степенной модели псевдопластичных жидкостей (2). В то же время для более реалистичной модели Карро-Ясуда отмеченные зависимости практически не исследованы. Имеющиеся результаты говорят о том, что избыточный перепад давления, связанный с наличием сужения и расширения, падает с уменьшением показателя n степенной жидкости [48, 64]. Это означает, что избыточный перепад давления (а, следовательно, и гидродинамическое сопротивление) оказывается тем меньше, чем сильнее реология псевдопластичной среды отличается от ньютоновской жидкости. На рис. 8 приведена зависимость поправочного коэффициента $C_I = \frac{\Delta p}{1/2\rho U^2}$ от числа Рейнольдса для степенных жидкостей с различными показателями n при течении в канале с резким расширением [48]. Видно, что уменьшение показателя n приводит к падению избыточного перепада давления, что можно связать с эффективным скольжением на стенках канала [49]. Стоит также отметить, что после достижения определенного критического значения числа Рейнольдса коэффициент C_I практически перестает зависеть от Re , хотя в цитируемой работе причины такого поведения кривой $C_I(Re)$ не обсуждались.

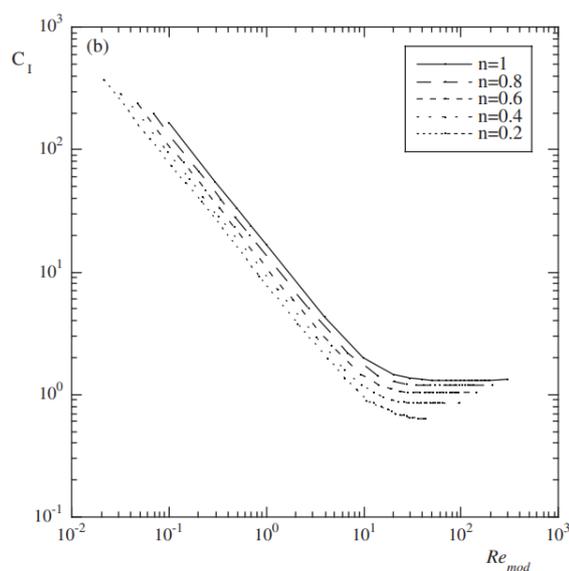


Рис. 8. Зависимость поправочного коэффициента C_I от числа Рейнольдса для степенных жидкостей с различными показателями n [48].

Отдельной сложностью при изучении течений псевдопластичных сред является корректность определение числа Рейнольдса. По своему смыслу число Рейнольдса задается, как отношение инерционных сил к вязкостным, что в случае Ньютонских сред приводит к следующему выражению

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (4)$$

где ρ – плотность жидкости, v – характерная скорость, d – характерный размер, а η – вязкость жидкости. Поскольку вязкость в случае псевдопластичных сред уменьшается с ростом скорости сдвига, то определение (4) требуется пересмотреть. Одним из возможных вариантов альтернативного определения является так называемое обобщенное число Рейнольдса Re_{gen} [40-42,48,65]. Оно задается следующим образом:

$$Re_{gen} = \frac{6\rho v^{2-n} d^n}{K \left(\frac{4n+2}{n}\right)^n} \quad (5)$$

При построении этого соотношения авторы работы [66] опирались на представление о том, что для степенных жидкостей, как и для ньютоновских, коэффициент трения $f = \Delta p / \rho U^2$ должен быть связан с выражением $f = 12/Re$, которое следует из закона Пуазейля [47]. Однако, несмотря на повсеместное использование, определение (5) обладает рядом недостатков, так как оно было выведено для ламинарного безвихревого течения в трубах круглого сечения, что является весьма частным случаем. Кроме того, для случая $n = 0$, который не является особенным ни для модели степенной жидкости, ни для модели Карро-Ясуда, Re_{gen} оказывается независящим от характерного размера d . В качестве альтернативы используется другое определение, которое получается прямой подстановкой в определение (4) вязкости, как функции скорости сдвига:

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta(\dot{\gamma})} \quad (6)$$

Определение (6) используется в работах [67,68], где в качестве скорости сдвига рассматривается средняя скорость сдвига, определенная, как отношение средней скорости в широкой части канала к соответствующему поперечному размеру. Безусловным преимуществом такого определения является отсутствие ограничений формулы (5). Менее распространённым вариантом определения числа Рейнольдса является модифицированное число Рейнольдса Re_{mod} , которое задается соотношением

$$Re_{mod} = \frac{\rho v^{2-n} d^n}{K} \quad (7)$$

Определение (7) использовалось в работах [65,68]. Нетрудно заметить, что оно обладает теми же недостатками, что и обобщенное число Рейнольдса (5).

При исследовании кинематических характеристик течения в каналах с резким сужением и расширением внимание, как правило, сосредоточено на вихрях, возникающих в углах на выходе из зоны сужения (переход между областями II и III на рис. 4). Типичная картина подобных вихревых течений приведена на рис. 9 [62].

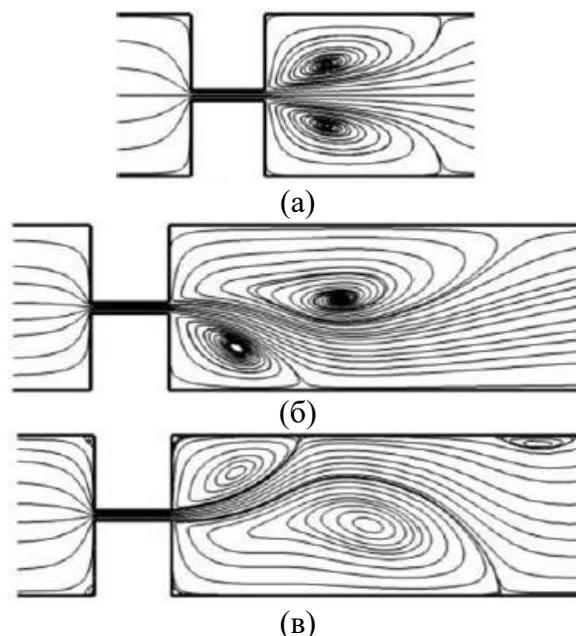


Рис. 9. Картины вихревого течения на выходе из области сужения: симметричное течение (а), ассиметричное течение (б), ассиметричное течение с образованием сателлитного вихря (в) [62].

При увеличении числа Рейнольдса размер симметричных угловых вихрей вначале возрастает вплоть до некоторого критического значения (рис. 9а). Выше критического числа Рейнольдса возникает бифуркация и симметрия течения нарушается с образованием ассиметричных вихрей разных размеров (рис. 9б). Дальнейшее увеличение числа Рейнольдса приводит к новым бифуркациям с образованием трех и большего числа вихрей (рис. 9в) с последующим развитием турбулентного течения.

Прежде чем перейти к обсуждению условий бифуркации, стоит отметить, что область устойчивого симметричного течения достаточно подробно исследована. Так, для ньютоновских при низких числах Рейнольдса жидкостей показана возможность наряду с угловыми вихрями образования у выхода из зоны сужения малых вихрей (lip vortex) [62]. Помимо этого, в работе [40] было последовательно изучено течение степенных жидкостей при очень низких значениях чисел Рейнольдса и показано, что при $Re \rightarrow 0$ размер угловых вихрей не спадает до нуля, а выходит на постоянное значение, величина которого зависит от показателя степени n . Увеличение n приводит к формированию вихрей большего размера.

Бифуркационные переходы при течении жидкостей в каналах с резким сужением и расширением, аналогичные приведенным на рис. 9, характеризуются с помощью бифуркационных диаграмм – зависимости размера вихрей от числа Рейнольдса. Пример бифуркационной диаграммы приведен на рис. 10.

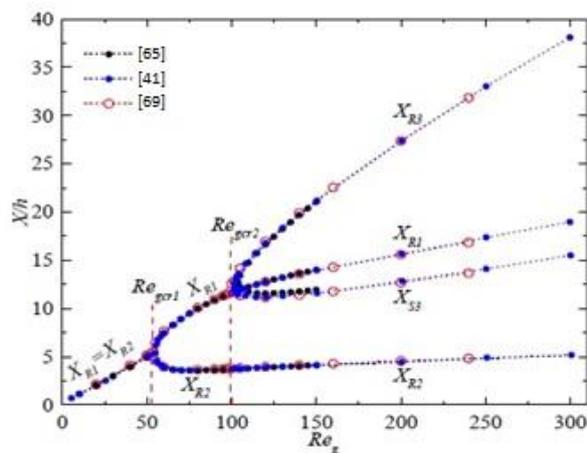


Рис. 10. Бифуркационные диаграммы ньютоновской жидкости при течении в канале с сужением и расширением ($CR = 3$). [41, 65, 69].

Как видно из рис. 10, до достижения первого критического числа Рейнольдса Re_{cr1} , вихри остаются одинакового размера. Выше Re_{cr1} на бифуркационной диаграмме образуются две ветви, а при достижении второго критического числа Рейнольдса Re_{cr2} больший из вихрей также теряет устойчивость с образованием новой бифуркации. Первая бифуркация течения в канале с резким сужением и расширением, фактически, является первым шагом при переходе от ламинарного течения к турбулентному. Поэтому первое критическое число Рейнольдса является важной характеристикой, позволяющей судить об устойчивости течения.

В литературе исследовалось влияние различных факторов на значение критического числа Рейнольдса первого бифуркационного перехода. Первым в качестве таких факторов можно выделить геометрические характеристики канала. Для описания геометрических характеристик трехмерных каналов с резким сужением и расширением (рис. 4) рассматривают 1) относительную глубину трехмерного канала $AR = h/w$, где h – размер канала в направлении ортогональном центральному сечению вдоль вектора течения, а w – размер поперечного сечения широких областей I и III на рис. 4, и 2) относительное сужение $CR = w/a$, где a – размер поперечного сечения узкой части канала (область II на рис. 4). На примере ньютоновских жидкостей в работе [62] было показано, что критическое число Рейнольдса зависит от относительной глубины трехмерного канала AR . При увеличении AR критическое число Рейнольдса выполаживается (см. рис. 11), тогда как уменьшение AR приводит к резкому росту критического числа Рейнольдса, что говорит о стабилизации течения за счет стенок.

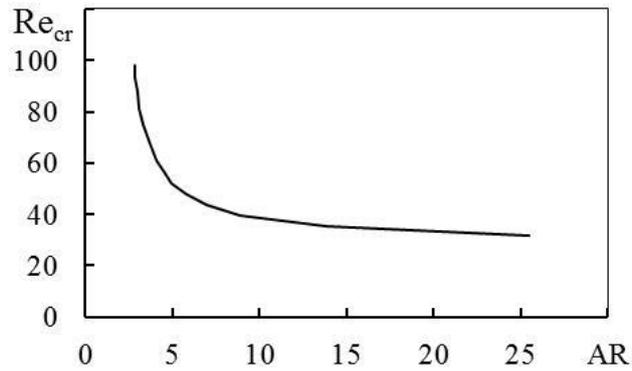


Рис. 11. Зависимость критического числа Рейнольдса от относительной глубины канала AR для ньютоновской жидкости при течении через канал с сужением и расширением. [62].

Другой важной особенностью, обнаруженной в работе [62], является то, что в достаточно широком трехмерном канале ($AR \gg 1$) картины, образованные линиями тока в его центральном сечении (обозначено пунктирами на рис. 4) практически полностью совпадают с картинами течения, рассчитанными в двумерном случае при различных расходах жидкости. Это наглядно демонстрирует рис. 12. Данный факт служит обоснованием правомерности использования двумерных моделей каналов с резким сужением и расширением, которые требуют значительно меньшего времени для расчета полей скорости и давления.

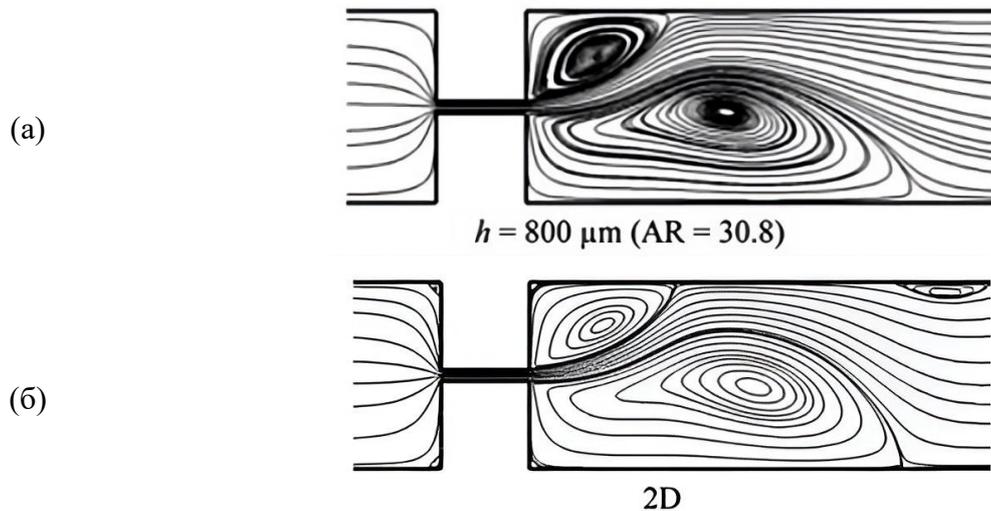


Рис. 12. Расчетные линии тока ньютоновской жидкости в центральном сечении широкого трехмерного канала (а) и соответствующего двумерного канала с резким сужением и расширением (б) [62].

Влияние относительного сужения CR на значение критического числа Рейнольдса Re_{cr} бифуркационных переходов ньютоновских жидкостей исследовано в работе [70]. Было обнаружено, что значение Re_{cr} падает с увеличением CR степенным образом. Это говорит о том, что рост относительного сужения приводит к снижению устойчивости течения ньютоновских жидкостей. Стоит отметить, что вопрос о влиянии геометрических

характеристик на устойчивость течения псевдопластичных жидкостей в каналах с резким сужением и расширением оставался открытым.

Данные о зависимости критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода от реологических характеристик неньютоновских жидкостей, в частности показателя n степенной жидкости (см. формулу (2)), противоречивы. Так, в работе [41] приведены зависимости критических чисел Рейнольдса первого и второго бифуркационного перехода как для псевдопластичных ($n < 1$), так и для дилатантных ($n > 1$) жидкостей в широком интервале показателя n (рис. 13а). Показано, что увеличение n приводит к снижению критического значения числа Рейнольдса. Это означает, что течение псевдопластичных жидкостей в канале с резким сужением и расширением оказывается более устойчивым, чем ньютоновских. В то же время, в работе [71] была установлена обратная зависимость первого критического числа Рейнольдса от показателя степени n (рис. 13б).

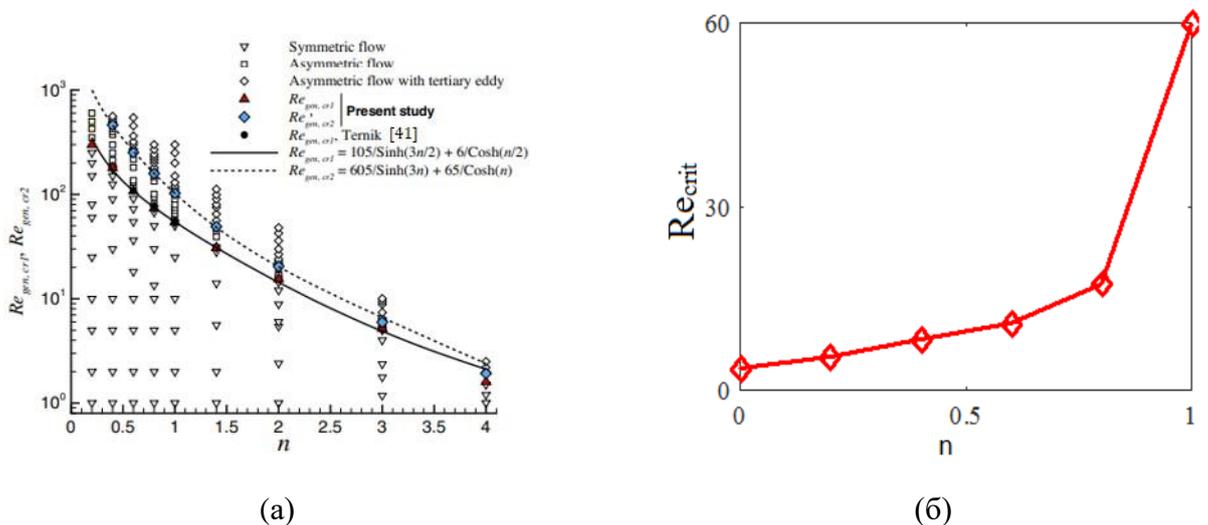


Рис. 13. Зависимость критического числа Рейнольдса от показателя n степенной модели псевдопластичной жидкости. Данные из работ [41] (а) и [71] (б).

Важно отметить, что в то время, как в работе [41] было использовано обобщенное число Рейнольдса (5), в работе [71] использовалось определение (6), что может приводить к различным зависимостям Re_{crit} от показателя n . Учитывая ограничения, накладываемые на обобщенное число Рейнольдса, которые обсуждались выше, можно сделать вывод, что кривая на рис. 13б – более реалистична.

Стоит отметить, что для растворов полимеров псевдопластичное поведение проявляется при низких концентрациях, когда влиянием упругости можно пренебречь. При теоретическом исследовании концентрированных растворов или расплавов полимеров рассматривают вязкоупругие модели, которые включают в себя такие дополнительные параметры, как спектры времен релаксации и предел текучести [31, 37]. Вязкоупругое поведение жидкости характеризуется рядом эффектов, которые не свойственны ньютоновским и псевдопластичным

жидкостям. В частности, при течении вязкоупругих сред в каналах с резким сужением и расширением наблюдается образование вихрей не только на выходе из области сужения, но и на входе. Пример таких вихрей приведен на рис. 14 [72].

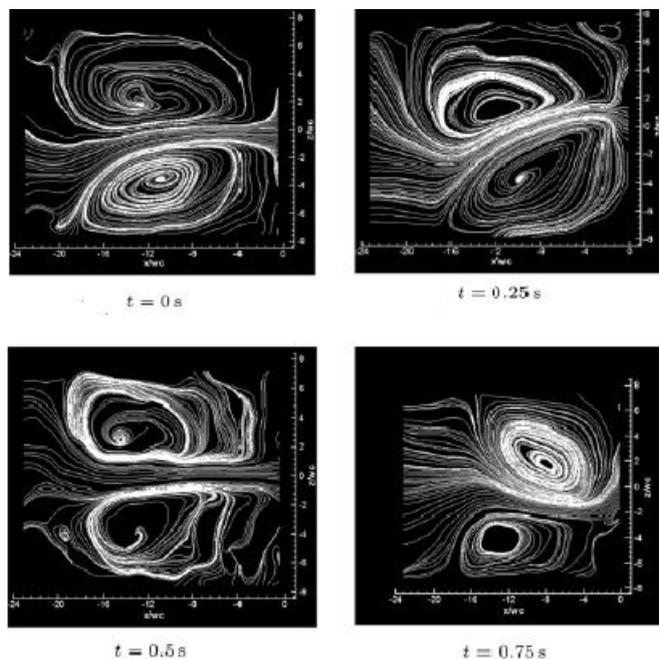


Рис. 14. Картина течения у входа в область сужения для вязкоупругой среды в разные моменты времени [72].

Кроме того, в случае вязкоупругих сред вихри на входе в канал с резким сужением и расширением начиная с некоторого критического числа Рейнольдса перестают не только быть симметричными, но и стационарными, что приводит к временной зависимости картин течения. Но даже в области, когда вихри устойчивы, возможно нарушение симметрии между вихрями на входе и выходе в область сужения [73]. И хотя такие явления представляют определенный интерес, их рассмотрение выходит за рамки данной диссертации.

В заключение стоит заметить, что хотя такие динамические характеристики, как гидродинамическое сопротивление, неразрывно связаны с кинематическими особенностями, до настоящего времени отсутствуют работы, показывающие эту связь в явном виде. В частности, отсутствует понимание того, как именно бифуркационные переходы могут повлиять на гидродинамическое сопротивление при течении псевдопластичных жидкостей в каналах с резким сужением и расширением при разных значениях числа Рейнольдса. Знание этих зависимостей могло бы существенно упростить конструирование и эксплуатацию микрожидкостных устройств, включающих в себя модули с резким сужением и расширением.

1.4. Смешение жидкостей в микрожидкостных устройствах

Как было отмечено выше, течение жидкостей в каналах с характерным размером порядка десятков или сотен микрон, как правило, является ламинарным в силу низких значений числа Рейнольдса. При таком режиме течения смешение совместимых жидкостей в основном происходит за счет диффузионных процессов. И хотя при малых размерах L микроканалов характерное время диффузии $\tau_D \sim L^2/D$ (D – коэффициент диффузии) [2] также мало, его оказывается недостаточно для проведения ряда быстрых химических реакций, для которых эффективное смешение является необходимым условием для получения продуктов с высоким выходом. В качестве примера можно привести параллельные реакции, широко используемые в аналитической химии [74]. Кроме того, диффузионное перемешивание оказывается неравномерным, в том числе из-за такого явления, как дисперсия Тейлора-Ариса [75]. В этом случае возникает неоднородное размывание концентрации вещества вследствие параболического профиля скорости. Стоит заметить, что иногда отсутствие быстрого перемешивания оказывается преимуществом – например, при создании микрожидкостных экстракторов [76, 77] или генераторов градиентов для биологических приложений [78].

Для активизации перемешивания в микроканалах используют два различных подхода – пассивное и активное перемешивание [79]. Устройства, построенные по принципам активного перемешивания (активные микромиксеры) используют внешний источник энергии для интенсификации смешения путем генерации возмущений поля скорости. Такие устройства могут использовать энергию акустических волн [80], тепловую энергию для создания конвективных потоков, вызванных градиентом температуры [81], энергию электромагнитного поля [82], в том числе для индуцирования вращающего момента путем воздействия на диспергированные наночастицы [83]. Примеры микрожидкостных устройств, работающих по принципу активного перемешивания, показаны на рис. 15. Создание таких устройств сопряжено с известными трудностями. Во-первых, введение дополнительного источника энергии делает устройство более сложным при конструировании и эксплуатации. Во-вторых, в некоторых случаях использование внешних источников энергии невозможно из-за специфики процесса. Например, при исследовании биологических образцов это может привести к их деградации [84].

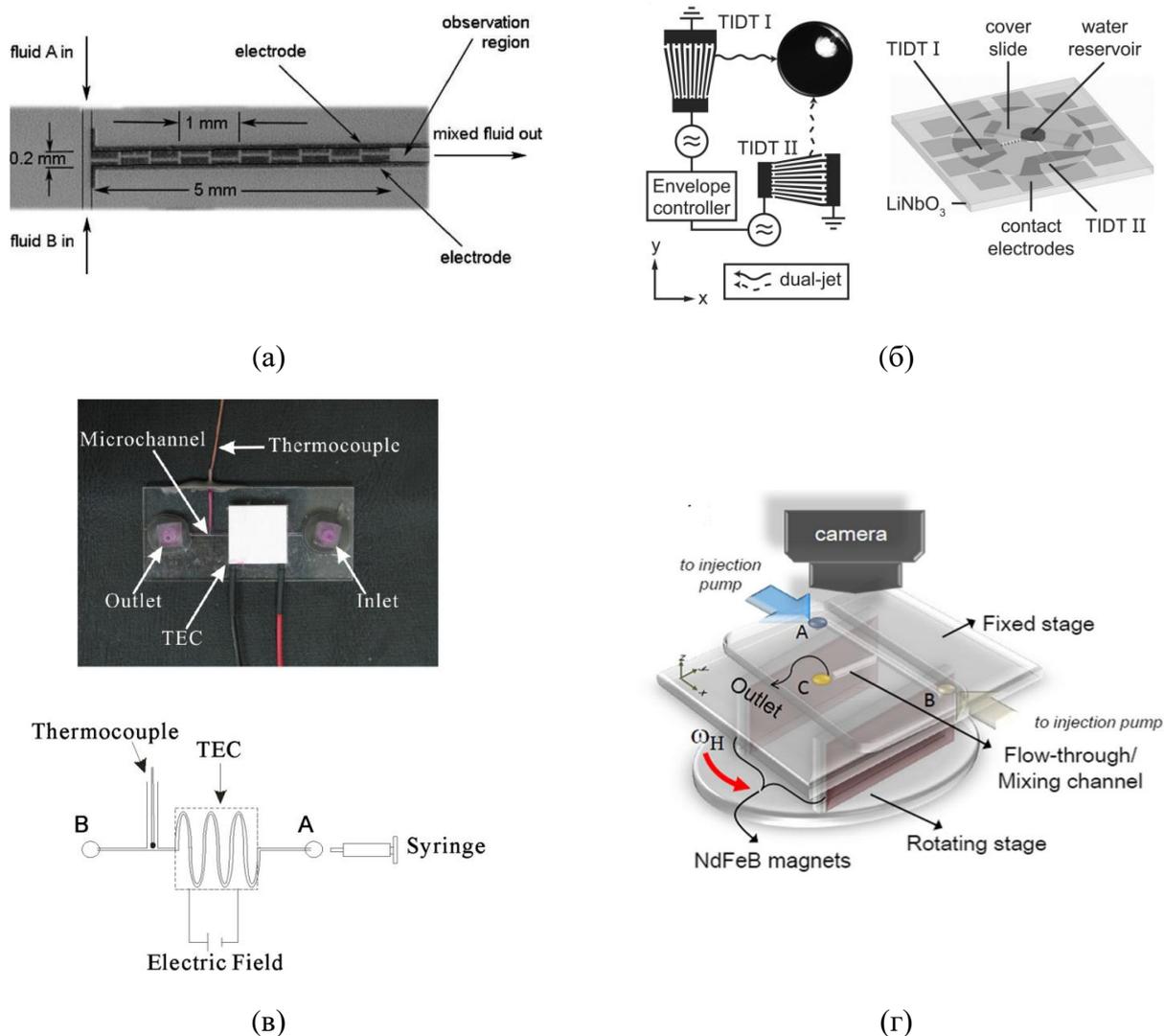
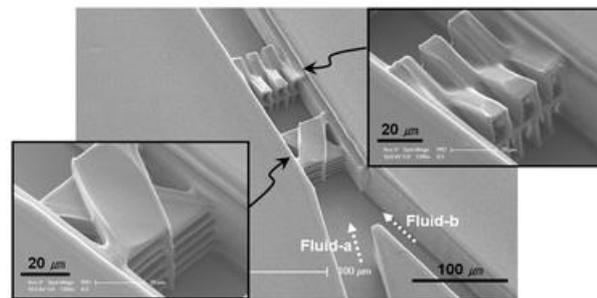
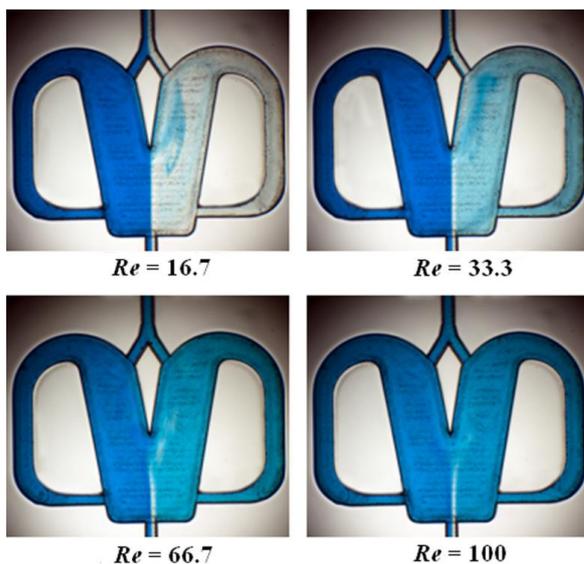
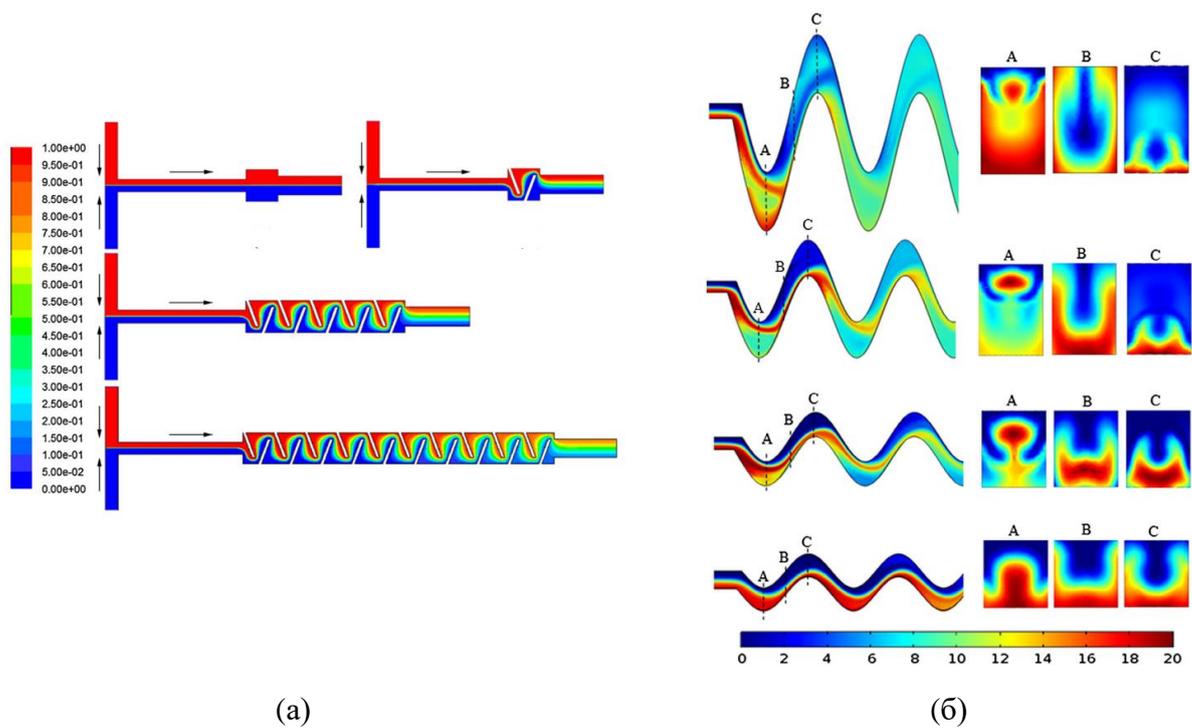


Рис. 15. Примеры активных микромиксеров, основанных на использовании различных типов энергии: электрической (а) [85], акустической (б) [86], тепловой (в) [87], магнитной (г) [88].

В связи с этим большим спросом пользуются устройства, построенные на принципах пассивного перемешивания жидкостей (пассивные микромиксеры). В таких устройствах используется энергия течения самой жидкости. Это достигается путем добавления препятствий на пути потока [89-91], искривления микроканалов или добавления фрагментов Г-образной формы [92-93], многократного разделения и соединения потоков (ламелляция) [94-95]. Примеры устройств для организации пассивного перемешивания в микроканалах приведены на рис. 16. Их использование позволяет существенно ускорить смешение совместимых жидкостей по сравнению с чисто диффузионными процессами, достигая времен смешения порядка нескольких миллисекунд [96, 97].



(b)

(g)

Рис. 16. Примеры пассивных микромиксеров: микроканалы с препятствиями (а) [98], микроканалы с изгибами (б) [99], ячейка рециркуляции (в) [100], ламелляция (г) [101].

Количественно степень смешения совместимых жидкостей в микроканалах часто характеризуют среднеквадратичным отклонением σ концентрации одного из реагентов смеси от среднего значения \bar{C} , достигаемого в условиях полной гомогенизации. Если разбить объем V рассматриваемой области на N элементарных объемов, концентрация i -того компонента в каждом из которых составляет C_i , то среднеквадратичное отклонение запишется в виде (8) [102].

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2} \quad (8)$$

Чтобы нормировать стандартное отклонение на единицу, корень часто дополняют множителем $1/\bar{C}$. В результате получается распространенный параметр смешения S [103-104].

$$S = 1 - \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2} \quad (9)$$

Если распределение концентрации является непрерывной функцией, то суммирование в уравнении (9) следует заменить интегрированием по всему объему капли:

$$S = 1 - \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{V} \int (C - \bar{C})^2 dV} \quad (10)$$

Интегральное представление (10) удобно как при аналитических вычислениях, так и при численном моделировании процессов смешения, поскольку позволяет рассматривать разный объем ячеек в различных областях расчетной сетки.

Поскольку прямое измерение локальной концентрации зачастую оказывается затруднительным или даже невозможным, то в эксперименте используют различные величины, пропорциональные концентрации определяемого вещества – интенсивность флюоресценции [105-106], спектроскопические данные [107], оптическую плотность [108] и другие. При этом для характеристики степени смешения используют те же формулы (8)–(10), заменяя в них концентрацию на экспериментально определяемую величину.

В качестве примера на рис. 17 приведена зависимость параметра смешения, определенного согласно уравнению (10), от числа Рейнольдса для зигзагообразных каналов (рис. 16 б) [99]. Представлены данные для различной относительной ширины трехмерного канала AR , определенной также, как это сделано в предыдущем разделе для каналов с резким сужением и расширением.

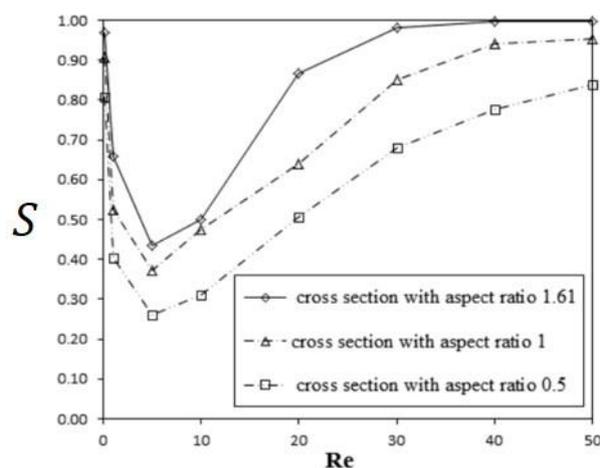


Рис. 17. Зависимость параметра смешения от числа Рейнольдса в зигзагообразных каналах с различной относительной глубиной [99].

Из рисунка следует, что наилучшее смешение достигается либо при очень малых, либо при очень больших значениях числа Рейнольдса. Это объясняется тем, что при низких числах Рейнольдса скорость течения жидкости оказывается очень малой, а время $\tau \sim L/u$ пребывания жидкости в канале длины L , движущейся с малой скоростью u – является много больше характерного времени диффузии, вследствие чего совместимые жидкости успевают гомогенизироваться чисто диффузионным образом. С другой стороны, при высоких скоростях течения перпендикулярные к потоку компоненты скорости становятся достаточно большими из-за наличия кривизны канала. Благодаря этому смешивание жидкостей происходит быстрее. Помимо сказанного, из рис. 17 можно заключить, что наилучшее смешение происходит при наибольшей относительной ширине трехмерного канала, что связано с меньшим влиянием его боковых стенок.

Перечисленные выше методы интенсификации смешения обладают, однако, общим недостатком в виде значительного гидродинамического сопротивления из-за наличия препятствий и изгибов на пути потока. Это становится особенно важно в свете того, что для любых микрожидкостных устройств характерно высокое гидродинамическое сопротивление и его дополнительное повышение может приводить к серьезным сложностям в эксплуатации. Другим недостатком традиционных пассивных методов смешения в микрожидкостных устройствах является неопределенность времени начала смешения, связанная с широкой линией контакта жидкостей [109].

Этих недостатков лишен метод смешения, основанный на инкапсулировании совместимых жидкостей в микрокаплях [110]. При течении микрокапли в несовместимой сплошной среде внутри капли формируются вихревые течения [111-113], которые существенно интенсифицируют процесс смешивания жидкостей. Поле скорости внутри капли радиуса R при

течении в неограниченной среде со средней скоростью U при малых числах Рейнольдса и капиллярных числах определяется следующим выражением [111-112,114]:

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

где λ – отношение вязкостей капли и сплошной среды, $r^2 = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}$, \mathbf{I} – единичный диагональный тензор, а $\mathbf{x}\mathbf{x}$ – прямое произведение векторов, а \mathbf{e}_z – единичный вектор вдоль направления течения. Линии тока такого поля скорости представлены на рис. 18 [114]. Хотя решение (11) было получено в рамках совершенствования решения Стокса об обтекании твердой сферы, полученного в 1851 г., с развитием микрофлюидики на первый план вышло исследование поля скорости внутри капли при ее течении в микроканалах различной конфигурации.

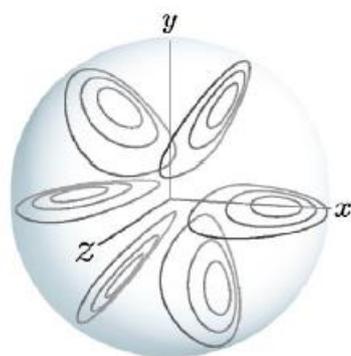


Рис. 18. Линии тока внутри капли при течении в несовместимой сплошной среде, которые определяются из соотношения (11) [114].

Из рис. 18 видно, что внутри капли формируется устойчивое торообразное течение. Исторически первой попыткой экспериментально исследовать поле скорости внутри микрокапли была работа [115], в рамках которой были обнаружены линии тока, аналогичные задаваемым уравнением (11). В ней показано, что такое течение обладает высокой симметрией. Влияние внутреннего течения на смешение совместимых жидкостей внутри микрокапли было продемонстрировано в работе [116]. В ее рамках изучалось влияние начального распределения концентрации жидкостей на скорость перемешивания. На рис. 19 показаны распределения концентраций двух совместимых жидкостей при формировании капли в T-образном микроканале при разных отношениях расходов дисперсной Q_d и сплошной Q_c фаз. Видно, что за счет вихревого течения в микрокапле с начальным распределением компонентов типа «лево-право» происходит довольно быстрая гомогенизация малых капель. В то же время в каплях бóльшего размера с начальным распределением совместимых жидкостей типа «низ-верх», их перемешивание происходит довольно медленно из-за меньшего вклада внутреннего вихревого течения.

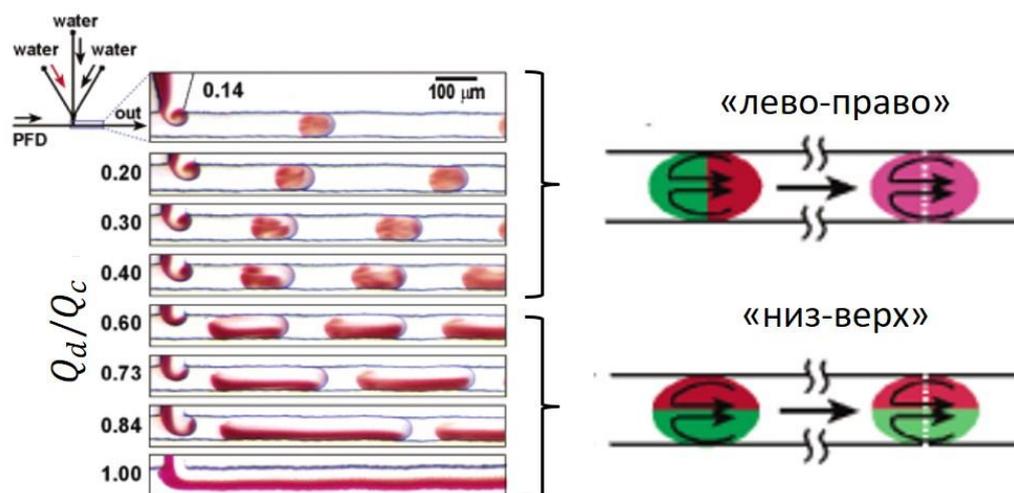
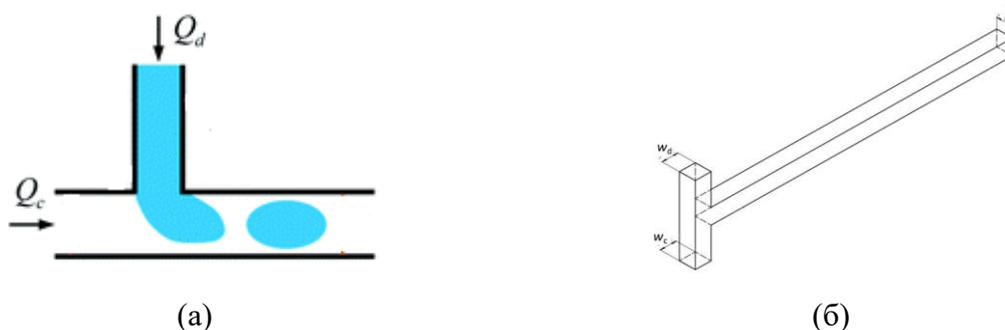
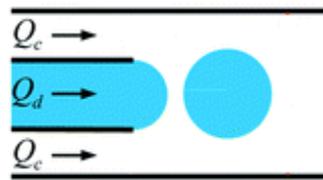
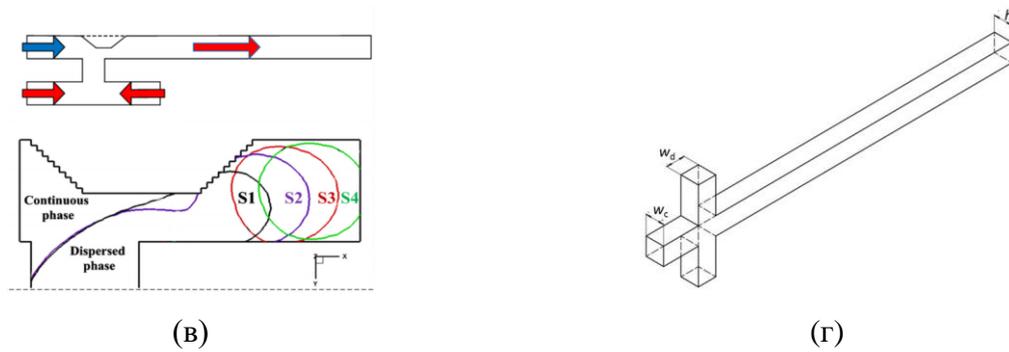


Рис. 19. Смешение в совместимых жидкостей в микрокапле при разных отношениях расходов дисперсной и сплошной среды и различных начальных распределениях концентрации смешиваемых жидкостей [116].

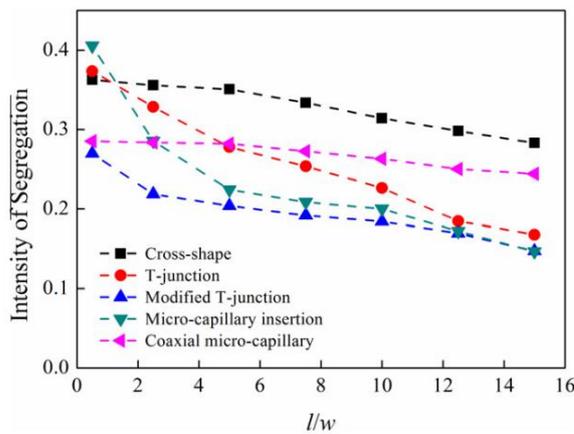
Распределение концентрации реагентов, показанное на рис. 19, формировалось при разных условиях образования микрокапель. Это указывает на то, что способ формирования микрокапель оказывает существенное влияние на время смешения. Данный вопрос систематически исследовался в работах [117, 118]. Были проанализированы такие способы формирования микрокапель (рис. 20), как горизонтальное (а), вертикальное (б) и модифицированное дополнительными ступенями (в) Т-образное соединение, а также фокусирующие (г) и коаксиальные (д) капилляры. В каждой из исследованных конфигураций изучалась степень смешения, которая определялась соотношениями (8) [117] или (9) [118], как функция длины пути капли в микроканале после ее формирования. Соответствующие графики приведены на рис. 20 (е, ж). Из рис. 20 видно, что наиболее эффективное смешение достигается при формировании капель в модифицированном Т-образном соединении, показанном на рис. 20в. В этом случае ускорение смешения происходит за счет возмущений потока при движении формирующейся капли вдоль ступенек.

Смешение жидкостей в микрокапле при течении в прямолинейном микроканале было подробно изучено в работе [120]. Полученная зависимость параметра смешения от времени показана на рис. 21 для начального распределения реагентов типа «лево-право».

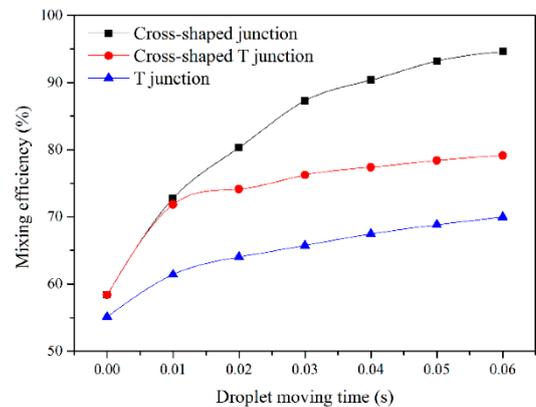




(д)



(е)



(ж)

Рис. 20. Методы формирования микрокапель: горизонтальное (а) [119], вертикальное (б) [118] и горизонтальное модифицированное (в) [117] Т-образные соединения, фокусирующее устройство (г) [118] и коаксиальные капилляры (д) [119]. Зависимости параметров смешения от относительной длины пути капли в микроканале (е) [117] и времени движения (ж) [118].

Приведенные на рис. 21 кривые можно разделить на две области с резким и плавным снижением параметра смешения на малых и больших временах соответственно. Быстрое перемешивание совместимых жидкостей связано с влиянием вихревого течения, тогда как медленная гомогенизация объясняется преобладанием диффузии вещества из застойных зон рециркуляции. Кроме того, рис. 21 показывает, что увеличение скорости сплошной среды и приводит к существенному ускорению смешения. Такое поведение было теоретически обосновано в работе [121] для диффузии частицы в вихревом поле скорости ньютоновской жидкости, в которой было установлено, что характерное время смешения t_{mix} уменьшается вместе с числом Пекле $Pe = uR/D$ (R – радиус вихря) как $t_{mix} \sim Pe^{-1/3}$. Такая зависимость была подтверждена и в численных расчетах [122].

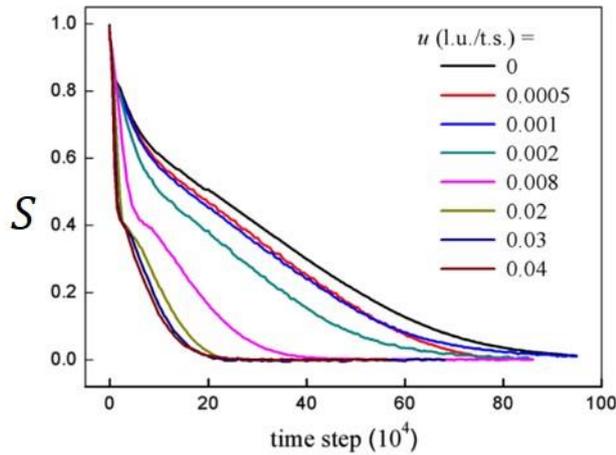


Рис. 21. Эволюция параметра смешения жидкостей в микрокапле с начальным распределением концентрации «лево-право» при течении в прямолинейном микроканале [120].

Как отмечалось выше, вихревое течение, формирующееся внутри капли при течении в прямолинейном микроканале постоянного сечения, обладает высокой симметрией и устойчивостью. Это может препятствовать более быстрому перемешиванию жидкостей. Зигзагообразные каналы позволяют нарушить такую симметрию. По мере течения в таких микроканалах структура течения в микрокапле претерпевает периодические изменения. Упрощенная, но показательная модель периодического изменения поля течения в капле при движении в зигзагообразном канале показана на рис. 22а [114].

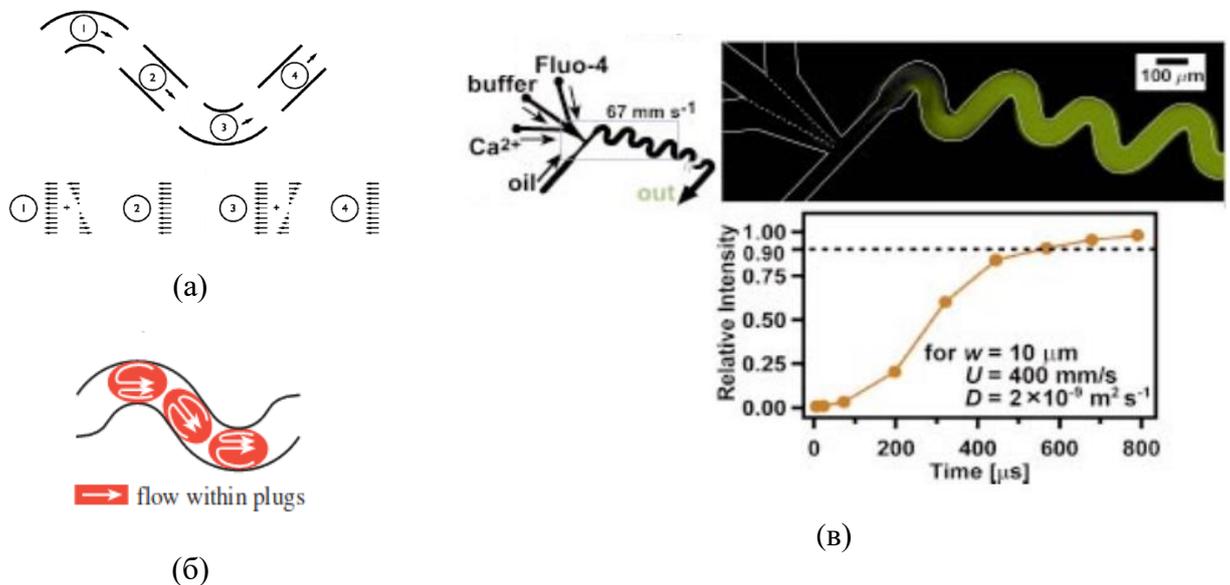


Рис. 22. Поле течения жидкости в капле при движении в зигзагообразном микроканале (а) [114]. Схема вихревого течения внутри капли (б) [123] Эволюция интенсивности флуоресценции жидкости при втекании микрокапли в микроканал (в). Флуоресцирующее вещество формируется при смешении внутренних жидкостей [125].

Из рис. 22б показывает периодическое изменение картины течения жидкости в микрокапле при ее движении в зигзагообразном микроканале. На примере течения между

плоскостями было показано [124], что при периодическом изменении направления вращения вихрей течение становится хаотичным, что позволяет достичь времени смешения менее 1 мс [125] (рис. 22в). Эффективность зигзагообразных каналов впоследствии была неоднократно подтверждена как в численных [126–130], так и экспериментальных [126, 130–131] исследованиях.

Другим способом генерации периодически изменяющегося вихревого течения в микрокапле, является применение канала с периодическим сужением и расширением. Как было показано в единственной на сегодняшний день работе [122], периодические сужения и расширения микроканала не позволяют реализовать хаотическое течение внутри капли, как в зигзагообразных каналах, хотя и ускоряют смешение жидкостей по сравнению с течением микрокапли в прямолинейном канале постоянного сечения.

Стоит отметить, что помимо перечисленных способов интенсификации смешения жидкостей в капле существует ряд других методов, которые сложно отнести к пассивному или активному перемешиванию. В качестве примера можно назвать смешивание жидкостей при коалесценции микрокапель [106, 132], использование воздушного потока для инициирования внутренних рециркуляций [133], применение поверхностно-активных веществ [134], а также введение магнитных наночастиц в перемешиваемые жидкости [83, 135].

Хотя на сегодняшний день смешение в микроканалах и микрокаплях широко освещено в научной литературе, все еще остается ряд фундаментальных вопросов, ответ на который позволил бы более точно описать механизмы смешения, а также правильнее проектировать и эксплуатировать микрожидкостные устройства. В частности, в литературе отсутствует систематическое описание зависимости времени смешения от параметра конфайнмента (отношение диаметра капли к глубине канала) даже для прямолинейных микроканалов постоянного сечения, а данные о смешении в каналах переменного сечения ограничены одним значением относительного сужения CR [122]. Кроме того, во всех описанных выше исследованиях рассматривались ньютоновские жидкости, в то время как смешение с участием неньютоновских сред остается неизученной областью. Вышесказанное приводит к заключению, что изучение смешения жидкостей в микрокаплях и микроканалах, в особенности с участием неньютоновских полимерных сред, остается актуальной задачей.

1.5. Синтез высокомолекулярных соединений в микрокаплях

Одним из главных приложений микрофлюидики является миниатюризация химических и биологических исследований [136,137]. Очевидными преимуществами микрожидкостных технологий по сравнению с традиционными методами исследования является кратно меньший расход реагентов [14], более эффективный теплообмен за счет большой удельной поверхности

[138] и значительно сокращение времени на отдельный эксперимент [139]. Кроме того, меньший расход реагентов позволяет проводить опасные химические реакции со значительно меньшим риском [140]. Микрожидкостные реакторы получили широкое распространение как инструмент для проведения химического синтеза. В научной литературе можно найти много примеров реакций, проведение которых в микрореакторах гораздо предпочтительнее, чем с использованием традиционных методов (см. [141]).

Особняком стоят методы, в которых микрокапли используются в качестве индивидуальных микрореакторов. Благодаря возможности инкапсуляции реагирующих веществ в каплях микронных размеров, количество экспериментов, которые можно проводить в единицу времени, возрастает многократно [136]. Кроме того, в последние годы появились многочисленные свидетельства [142-144], что кинетические и даже термодинамические особенности протекания некоторых химических реакций в микрокаплях оказываются отличны от таковых в макрообъемах благодаря ускорению реакции на границе раздела [145, 146]. Процесс синтеза высокомолекулярных соединений в микрообъемах, на которые разбивается реакционная среда, называют суспензионной или эмульсионной полимеризацией, в зависимости от используемых стабилизаторов эмульсии и локализации инициатора радикальной полимеризации – вне или внутри микрокапель мономера [147, 148]. Такие методы успели стать традиционными и широко распространены в промышленности.

В эмульсионной полимеризации в качестве стабилизаторов используются поверхностно-активные вещества в концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования, из-за чего в реакционной среде возникают мицеллы, инкапсулирующие в себе молекулы мономера. Используемый при этом инициатор растворим в дисперсионной жидкости и нерастворим в среде мономера. Поскольку удельная поверхность мицелл на много порядков выше удельной поверхности капель мономера, то на ранних стадиях мицеллы оказываются основным центром реакции [148, 149], в то время как капли служат лишь в качестве источника молекул мономера, поступающего в мицеллы диффузионным образом. Ввиду малости размеров мицелл в них на начальных стадиях процесса полимеризации присутствует небольшое количество радикалов [150]. Однако, по мере накопления мономера, среднее число радикалов в одной частице возрастает до тех пор, пока их концентрация не станет соизмеримой с таковой для полимеризации в макрообъеме. После этого кинетика полимеризации оказывается неотличимой от полимеризации в блоке, включая возможные диффузионные эффекты, такие как гель-эффект [148].

При проведении суспензионной полимеризации инициатор помещается в дисперсную среду, а в качестве стабилизаторов эмульсии используются твердые или полимерные частицы [149]. Поскольку полимеризация происходит внутри изолированных микрокапель без

дополнительного поступления радикалов или молекул мономера, то кинетика суспензионной полимеризации не отличается от таковой для блочной полимеризации. В то же время, размер формирующихся частиц в суспензионной полимеризации сильно зависит от гидродинамических условий и определяется динамикой коалесценции и разрыва капель [151, 152].

Оба традиционных метода проведения полимеризации в микрообъемах жидкости – суспензионный и эмульсионный – обладают существенными недостатками. Использование стабилизаторов эмульсии, особенно в виде твердых частиц, зачастую делает необходимой стадию очистки полученного продукта. Кроме того, размер и распределение по размерам получаемых полимерных частиц делается трудно контролируемым из-за стохастической природы процессов коалесценции и распада капель в турбулентных реакторах.

Отмеченных недостатков лишены микрожидкостные технологии. Высокое отношение площади к объему микроканалов позволяет создавать практически монодисперсные микрокапли, а ламинарный характер течения практически полностью исключает их нежелательную коалесценцию. Кроме того, перестает быть необходимым использование поверхностно-активных веществ в концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования, в связи с чем механизм полимеризации становится гораздо проще контролировать. На сегодняшний день известно много примеров успешного синтеза полимерных микрочастиц в микроканалах [19, 20]. Типичная схема эксперимента по синтезу полимерных микрочастиц показана на рис. 23.

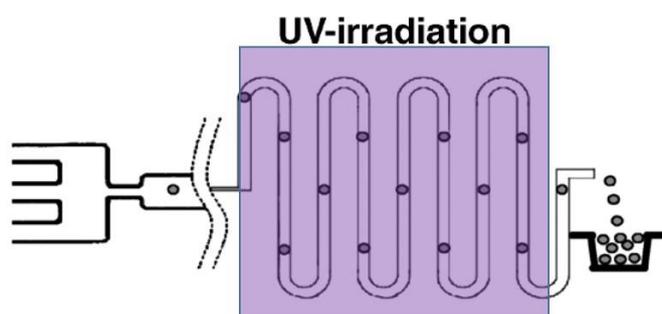


Рис. 23. Схема микрожидкостного синтезатора полимерных частиц [20].

Так, после формирования микрокапли мономера любым из распространенных в микрофлюидике способов ([119], рис. 20) она попадает в область, находящуюся под воздействием ультрафиолетового излучения или повышенной температуры, где протекает полимеризация. Такой подход, помимо очень низкой полидисперсности получаемых полимерных частиц, обладает другим важным преимуществом – более равномерным распределением температуры за счет высокой скорости теплоотдачи от микрокапли, в которой происходит полимеризация, что позволяет получать полимер с меньшим значением

полидисперсности и более высокой длиной цепи, как это было показано на примере н-бутилметакрилата в работе [153]. В другой работе была показана возможность использовать малую растворимость метилметакрилата в воде для синтеза полимерных наночастиц с использованием обратной эмульсии без привлечения поверхностно-активных веществ [154].

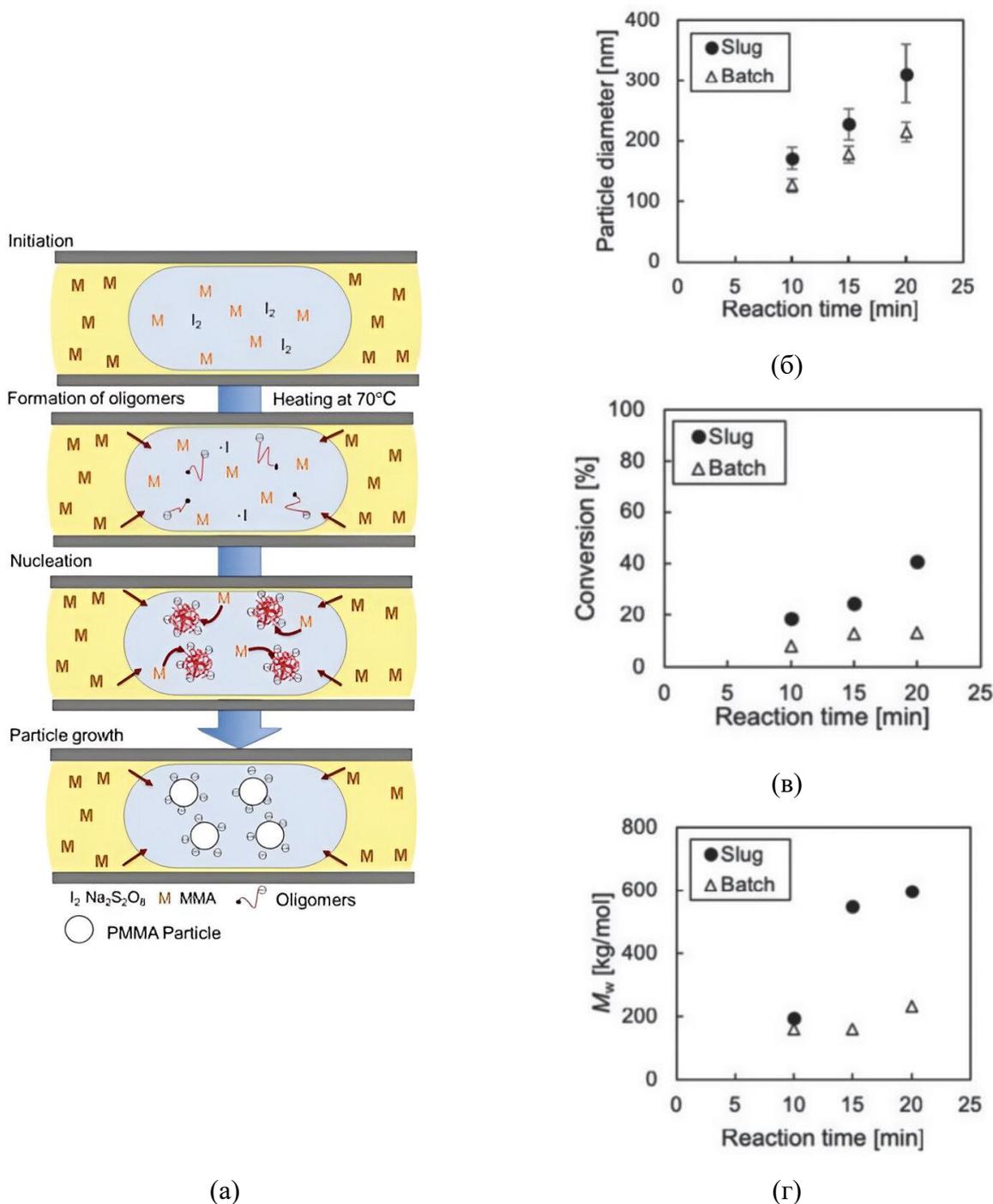


Рис. 24. Схема получения наночастиц метилметакрилата в обратной эмульсии в микрореакторе (а). Сравнение результатов эксперимента в микрореакторе и в реакторе с мешалкой: размер частиц (б), степень конверсии (в), средневесовая молекулярная масса (г) [154].

Схема процессов, протекающих в эксперименте, проведенном в работе [154], показана на рис. 24а. Так, после повышения температуры, инициатор распался внутри водного

раствора мономера, инициируя его полимеризацию. Мономер метилметакрилата в воде присутствует благодаря низкой, но не нулевой растворимости. По мере расходования мономера в водной фазе новые молекулы поступали за счет диффузии, в результате чего продолжался рост цепи с последующим формированием полимерных наночастиц. На рисунках 24(б-г) приведено сравнение диаметра, конверсии и среднего молекулярного веса получаемых полимерных частиц в микрожидкостном реакторе и в традиционном реакторе с мешалкой. Видно, что микрожидкостная технология позволяет получать частицы меньшего размера с большей молекулярной массой и более высокой скоростью реакции.

Таким же или похожим образом были успешно синтезированы полимерные микрочастицы с различной морфологией [153,155-167], включая янус-частицы [158,159], композитные частицы [160] и капсулы [161]. Некоторые примеры таких микрочастиц, синтезированных в микрожидкостных реакторах, приведены на рис. 25. Удобство микрожидкостных технологий для производства микрокапель произвольного состава сделало возможным многостадийный синтез внутри индивидуальной микрокапли [162]. Так, в микрокапле, содержащей мономеры акрилата и уретана, теплота, выделяющаяся в результате радикальной полимеризации первого, инициировала поликонденсацию второго, в результате чего образовывались сложные переплетенные структуры.

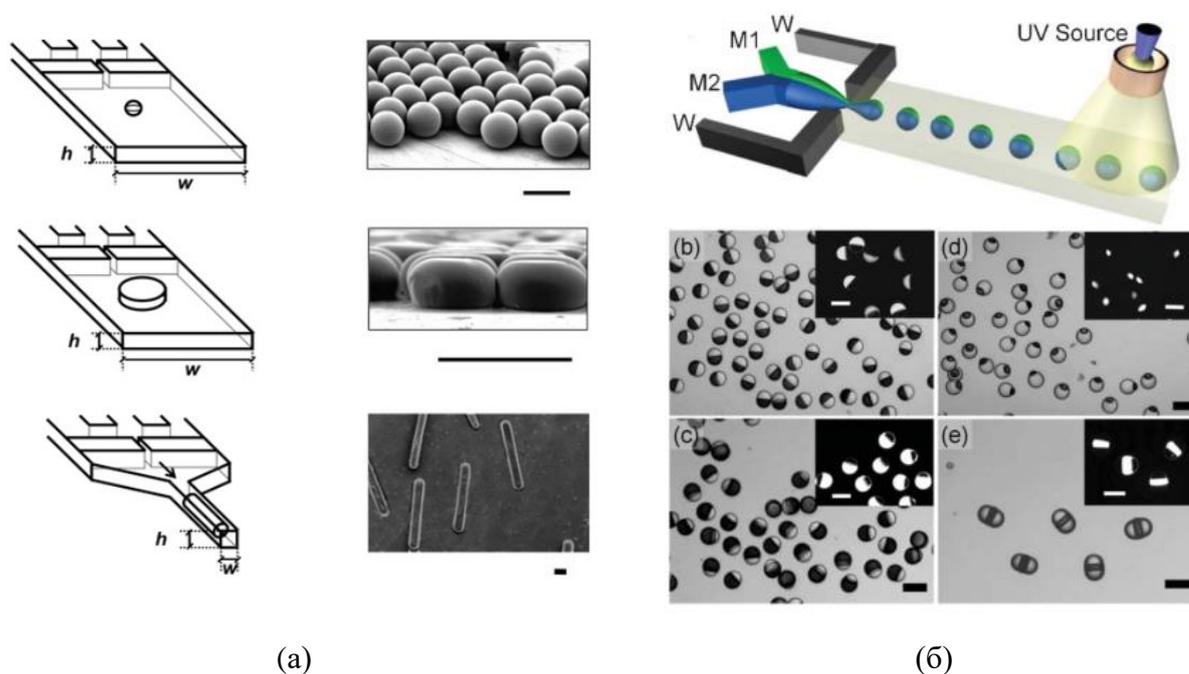


Рис. 25. Схема синтеза и примеры синтезируемых полимерных частиц различной морфологии [155] (а) и янус-частиц [157] (б).

Помимо полимеризации в объеме микрокапель в литературе также освещен процесс полимеризации (и сополимеризации) на границе раздела двух жидкостей [162-166]. Это особенно важно, поскольку формирующиеся в таких процессах микрокапсулы находят широкое

применение в активно развивающейся области разработки методов адресной доставки лекарств [167]. Другим важным приложением микрокапсул является разработка протоклеток [168], как в целях создания новых методов лечения, так и для понимания происхождения жизни на Земле [169,170]. Применение микрожидкостных технологий позволяет не только облегчать процесс сополимеризации на межфазной границе благодаря формированию устойчивых монодисперсных эмульсий, но и изучать кинетические особенности сополимеризации более простыми, по сравнению с традиционными, методами. Например, в работе [61] для отслеживания процесса микроинкапсуляции был использован тот факт, что формирование оболочки на границе микрокапли существенно влияет на ее способность деформироваться под действием течения растяжения. Путем многократного пропускания капли, на поверхности которой протекает сополимеризация, через области сужения и расширения микроканала были получены зависимости максимальной деформации от времени. В предположении, что максимальная деформация капли пропорциональна концентрации полимера на ее границе, были установлены порядки реакции по каждому и реагентов и константы скорости, которые хорошо согласуются с аналогичными значениями для близких по строению мономеров.

Стоит отметить, что не смотря на обилие экспериментальных данных, до сих пор не было предложено теоретической модели, описывающей влияние диффузионных процессов на полимеризацию в индивидуальной микрокапле. Это особенно важно, когда полимеризация инициируется исключительно на границе раздела двух фаз. Кроме того, ни в одной работе по полимеризации микрокапель не обсуждается влияние вихревых течений, образующихся при обтекании капли внешней средой.

Выводы по главе 1

1. Исследование особенностей течений в микроканалах является актуальной задачей, решение которой необходимо для эффективного конструирования и эксплуатации микрожидкостных устройств. Одним из наиболее важных и распространенных типов течения является течение в микроканале с областями сужения и расширения. Несмотря на большое количество данных о поле скоростей и гидродинамическом сопротивлении в таких микроканалах, все еще остается ряд открытых вопросов. В частности, остается неизученным влияние реологических свойств псевдопластичных жидкостей и геометрических параметров микроканалов с резким сужением и расширением на устойчивость течения и взаимосвязь бифуркационных переходов с гидродинамическим сопротивлением.
2. Механизмы смешения совместимых жидкостей в микрокаплях исследованы только при течении капель с ньютоновскими жидкостями, хотя во многих приложениях используются неньютоновские среды. В связи с этим, возникает необходимость исследовать влияние неньютоновских, в частности, псевдопластичных сплошных сред (растворы полимеров, кровь) на скорость смешения совместимых жидкостей внутри микрокапли при течении в прямолинейных микроканалах. Также остается открытым вопрос о влиянии параметра конфинмента (отношения диаметра капли к ширине канала) на эффективность смешивания жидкостей в микрокапле.
3. Полимеризация микрокапель дает возможность синтезировать множество различных типов микрочастиц для разнообразных приложений. Тем не менее, исследования в этой области носят исключительно экспериментальный характер. В связи с этим, актуальной является задача о теоретическом исследовании процесса полимеризации в микрокапле, целью которого является изучение влияния диффузионных процессов на кинетические особенности процесса радикальной полимеризации, с иницированием на межфазной границе.

Глава 2. Методы численного моделирования

2.1. Численное моделирование течения несжимаемых жидкостей

2.1.1. Математическая постановка задачи

Математическое описание течения несжимаемых одно- и многофазных жидких сред в общем случае основано на решении системы уравнений Навье-Стокса с уравнением несжимаемости:

$$\rho_i \left[\frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial t} + (\mathbf{u}_i \cdot \nabla) \mathbf{u}_i \right] = -\nabla p_i + \nabla \cdot (2\eta_i \mathbf{D}_i) + \mathbf{F} \quad (12.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_i = 0 \quad (12.2)$$

В приведенных уравнениях приняты следующие обозначения: ρ_i и η_i – плотность и вязкость, \mathbf{u}_i и p_i – скорость и давление жидкостей и тензор скоростей деформации i -той фазы, а \mathbf{F} – внешняя объемная сила. Тензор скоростей деформации определяется как $\mathbf{D}_i = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u}_i + (\nabla \mathbf{u}_i)^T)$. В качестве граничных условий на стенках каналов было использовано условие прилипания, а на входе в микроканал задавался либо постоянный расход жидкости (см. Глава 3) или использовались периодические условия на входе и выходе из канала (см. Глава 4). Наличие межфазной границы в двухкомпонентной среде накладывает дополнительные граничные условия в виде непрерывности скоростей и касательных компонент тензора напряжений:

$$\mathbf{u}_{s,1} = \mathbf{u}_{s,2} \quad (13.1)$$

$$\mathbf{t}_s \cdot (\boldsymbol{\sigma}_{s,1} - \boldsymbol{\sigma}_{s,2}) \cdot \mathbf{n}_s = 0 \quad (13.2)$$

где индекс s указывает на то, что скорости $\mathbf{u}_{s,i}$ и напряжения $\boldsymbol{\sigma}_{s,i} = 2\eta_i \mathbf{D}_{s,i}$ и тензор скоростей деформации $\mathbf{D}_{s,i}$ i -той фазы берутся на межфазной границе, а \mathbf{t}_s и \mathbf{n}_s – касательный и нормальный векторы к ней. Ввиду наличия межфазного натяжения на границе раздела фаз образуется скачок нормальных компонент тензора напряжений, который определяет еще одно граничное условие:

$$\mathbf{n}_s \cdot (\boldsymbol{\sigma}_{s,1} - \boldsymbol{\sigma}_{s,2}) \cdot \mathbf{n}_s - (p_{s,1} - p_{s,2}) = \sigma_{12}\kappa \quad (14)$$

где σ_{12} – межфазное натяжение, а κ – кривизна поверхности, определяемая как $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}_s$.

Система уравнений (12) с набором граничных условий на стенках и дополнительными условиями (13) и (14) полностью описывает течение многофазной жидкости. На практике, однако, вместо граничных условий (13) и (14) оказывается удобнее использовать объемную силу, локализованную на межфазной границе. Такой подход известен как Continuum Surface Force Model (CFS) [171], а объемная сила выражается как $\mathbf{F} = \sigma_{12}\kappa\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_s)\mathbf{n}_s$, где $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_s)$ – дельта-функция Дирака на границе \mathbf{x}_s дисперсной фазы. Если в уравнении (12.1) объемная сила \mathbf{F} сила выражена именно таким образом, то условия (13) и (14) выполняются автоматически. Сложность такого подхода заключается в необходимости отслеживать положение границы

раздела двух сред, \mathbf{x}_s . В данной работе для этого использовался метод объема жидкости (Volume of Fluid) [172].

2. 1. 2. Метод объема жидкости

В рамках этого метода вводится индикаторная функция $\alpha(\mathbf{x}, t)$, определяемая следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha &= 0, & \mathbf{x} &\subset 1 \\ 0 < \alpha < 1, & \mathbf{x} &= \mathbf{x}_s \\ \alpha &= 1, & \mathbf{x} &\subset 2 \end{aligned}$$

Другими словами данная функция равна единице, если в точке \mathbf{x} находится фаза 2, нулю, если в точке \mathbf{x} находится фаза 1 и изменяется от нуля до единицы на межфазной границе. Пример значений индикаторной функции вблизи границы раздела фаз показан на рис. 26.

0	0	0	0
0,75	0,4	0,05	0
1	1	0,3	0
1	1	0,4	0

Рис. 26. Пример распределения функции $\alpha(\mathbf{x}, t)$ вблизи границы раздела фаз. Цифрами обозначено значение функции в ячейке расчётной сетки.

Эволюция индикаторной функции описывается уравнением переноса (15).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha = 0 \quad (15)$$

С учетом такого определения единичный вектор нормали к поверхности и ее кривизна задаются соотношениями $\mathbf{n}_s = \frac{\nabla \alpha}{|\nabla \alpha|}$, $\kappa = \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \alpha_1}{|\nabla \alpha_1|} \right)$. Поскольку при таком определении индикаторной функции градиент $|\nabla \alpha|$ оказывается эквивалентен дельта-функции $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_s)$, то произведение $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_s)\mathbf{n}_s$, входящее в объемную силу \mathbf{F} , действующую на границе раздела двух жидкостей, сводится просто к градиенту $\nabla \alpha$. При описании процесса смешения в микрокапле рассматривалась система, состоящая из трех жидкостей, две из которых находятся в капле и совместимы друг с другом, а третья – сплошная среда несовместимая жидкостями капли. В таком случае рассматривается набор из трех индикаторных функций $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, отвечающих каждой из этих жидкостей. Набор уравнений, при условии, что фаза 1 несовместима с фазами 2 и 3, выглядит следующим образом (16):

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha_1 = 0 \quad (16.1)$$

$$\frac{\partial \alpha_2}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha_2 + \nabla \cdot [D \nabla \alpha_2] = 0 \quad (16.2)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 \quad (16.3)\Gamma$$

где D – коэффициент диффузии. Зная значения индикаторных функций, становится возможным рассчитать плотности и вязкости в каждой точке расчетной области как $\rho(\alpha) = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2 + \alpha_3 \rho_3$ и $\eta(\alpha) = \alpha_1 \eta_1 + \alpha_2 \eta_2 + \alpha_3 \eta_3$. Таким образом, вместо системы уравнений (12) для каждой из фаз, можно рассматривать общее уравнение Навье-Стокса со средними плотностями и вязкостью, рассчитанными по индикаторным функциям. С учетом сказанного система уравнений для определения полей скорости и давления принимает следующий вид.

$$\rho(\alpha) \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot [2\eta(\alpha) \mathbf{D}] + \sigma \kappa \nabla \alpha \quad (17.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (17.2)$$

2.1.3. Метод конечных объемов

В данной работе система уравнений (12), а в главе 4 – система уравнений (16-17) решались численно методом конечных объемов [173], на базе открытой вычислительной платформы OpenFoam [174]. В рамках данного метода расчетная область разбивается на ячейки произвольной формы в виде выпуклых многогранников, полностью покрывающими расчетную область (ими могут быть ячейки расчетной сетки). Такие ячейки называются контрольными объемами. Решение представляется в виде значений искомых функций в центрах ячеек и на их гранях. Для этого исходная система уравнений представляется в следующем интегральном виде

$$\int_t^{t+\Delta t} \rho \left[\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_p} \mathbf{u} dV + \int_{V_p} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} dV \right] dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{V_p} -\nabla p dV + \int_{V_p} \nabla \cdot (2\eta \mathbf{D}) dV \right] dt \quad (19.1)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{V_p} \nabla \cdot \mathbf{u} dV \right] dt = 0 \quad (19.2)$$

где каждое из слагаемых уравнения Навье-Стокса интегрируется по объему ячейки V_p с использованием величин искомых функций в центрах ячеек и на их гранях [173-175]. Численное определение интегралов по объему ячейки проводится путем применения теоремы Остроградского-Гаусса. Например, для уравнения несжимаемости (19.2):

$$\int_{V_p} \nabla \cdot \mathbf{u} dV = \oint_{dS} \mathbf{u} d\mathbf{S} \approx \sum_f \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{S}_f = 0 \quad (20)$$

где индексом f обозначены значения функций на гранях ячеек. Дискретизация по времени проводится с использованием явного метода Эйлера:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_p = \frac{\psi^M - \psi^{M-1}}{\Delta t} \quad (21.1)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \psi(t) dt = \frac{1}{2}(\psi^M + \psi^{M+1})\Delta t \quad (21.2)$$

Проводя дискретизацию каждого из слагаемых уравнения (19.1) таким же образом, как в соотношении (20), можно получить линейную систему, позволяющую рассчитать значения скорости и давления в каждой точке. При этом возникают две сложности: 1) нелинейность конвективного слагаемого в уравнении (19.1) (второе слева) и 2) отсутствие уравнения для давления, позволяющего выразить последнее в явном виде. Проблема нелинейности конвективного слагаемого решается путем линеаризации с использованием поля скорости с предыдущего шага по времени:

$$\int_{V_p} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} dV \approx \sum_f \mathbf{u}_f^M (\mathbf{u}_f^{M-1} \cdot \mathbf{S}_f) = \sum_f F^{M-1} \mathbf{u}_f^M \quad (22)$$

Поле давления получается следующим образом. В первую очередь система (19) дискретизируется по всем слагаемым, кроме градиента давления с получением следующего уравнения

$$a_p \mathbf{u}_p = \mathbf{H}(\mathbf{u}) - \nabla p \quad (23)$$

Здесь \mathbf{u}_p – скорости в центрах расчетных ячеек, а $\mathbf{H}(\mathbf{u}) = \frac{u_p}{\Delta t} - \sum_N a_N u_N$, где a_p и a_N диагональные и недиагональные элементы матрицы, получаемой после частичной дискретизации. После определения скорости в центрах ячеек из уравнения (23) и экстраполяции ее значений на грани ячеек можно получить уравнение для скоростей на гранях \mathbf{u}_f :

$$\mathbf{u}_f = \frac{\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a_p} \Big|_f - \frac{\nabla p}{a_p} \Big|_f \quad (24)$$

Подставляя уравнение (24) в дискретную форму уравнения несжимаемости (20), получим уравнение Пуассона для поля давления:

$$\sum_f \frac{\mathbf{H}(\mathbf{u})}{a_p} \Big|_f \cdot \mathbf{S}_f = \sum_f \frac{\nabla p}{a_p} \Big|_f \cdot \mathbf{S}_f \quad (25)$$

Уравнение для скорости затем выводится путем полной дискретизации соотношения (23):

$$a_p \mathbf{u}_p = \mathbf{H}(\mathbf{u}) - \sum_f p_f \mathbf{S}_f \quad (26)$$

Таким образом, конечная система уравнений для скорости и давления состоит из соотношений (25) и (26), дополненных уравнениями (16) для индикаторных функций, дискретизация которых аналогична описанной выше процедуре. Система (25) и (26) решалась путем последовательных итераций методом PISO (Pressure Implicit with Splitting of Operators) вычислительной платформы OpenFoam. Соответствующая блок-схема приведена на рис. 27.

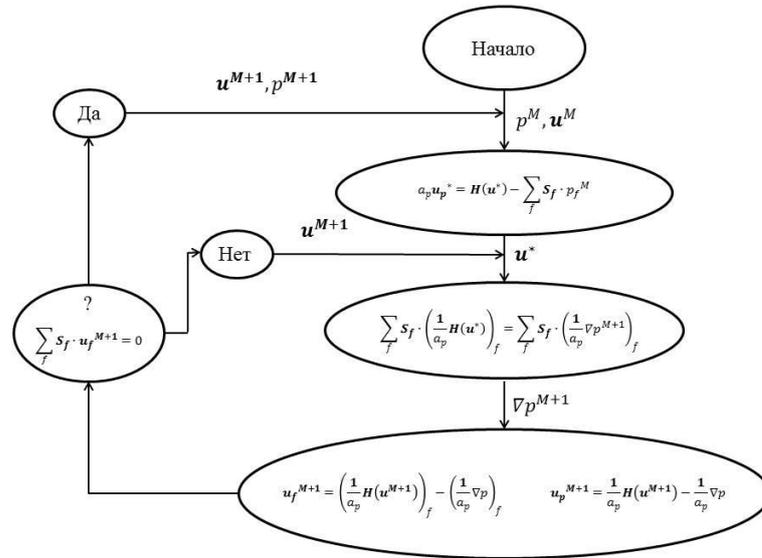


Рис. 27. Блок-схема алгоритма PISO.

При моделировании двухфазного течения уравнение (16.1) представлялось в виде:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \alpha_1 + \nabla \cdot [\mathbf{u}_r \alpha_1 (1 - \alpha_1)] = 0 \quad (27)$$

где $\mathbf{u}_r = \min [C_\alpha |\mathbf{u}_s|, \max(|\mathbf{u}|)] \mathbf{n}_s$ – вектор скорости, направленной нормально к границе раздела. Последнее слагаемое в (27) добавляется для снижения нежелательного численного размывания границы раздела, возникающей из-за накапливающихся ошибок при решении уравнений переноса. Постоянная C_α принималась равной 1.5, что позволяло обеспечить необходимую толщину переходного слоя в 5-6 ячеек расчетной сетки. Диффузионный поток в уравнении 16.2 был ограничен таким образом, чтобы диффузия протекала только в области, занятой совместимыми жидкостями 2 и 3, но не в область сплошной среды 1. Уравнения (16) решались методом MULES (Multidimensional Universal Limiter for Explicit Solution) [176,177]. В силу того, что значения индикаторных функций ограничены в пределах $0 < \alpha < 1$, то необходимо гарантировать, что из-за неточности численных решений их значения не выйдут за эти пределы. Это достигалось при помощи следующего алгоритма:

- 1) Вычисляются потоки F^L функции α с использованием схемы низкого порядка, которая гарантирует монотонность решения.
- 2) Вычисляются потоки F^H функции α с использованием схемы более высокого порядка, которая гарантирует ограниченность решения.
- 3) Определяется разница A между потоками F^L и F^H $A = F^H - F^L$.
- 4) Проводится корректировка потоков: $F^C = F^L + \lambda A$, где веса λ находились в интервале $0 < \lambda < 1$.

5) Уравнения (16) решаются с использованием скорректированных потоков через грани ячеек.

Несомненно, самым трудоемким шагом в алгоритме является определение весов λ . В рамках платформы OpenFoam реализована итеративная процедура их поиска, основанная на определении разности между значениями индикаторных функций в соседних ячейках [178].

При численном моделировании многофазных течений методом объема жидкости в окрестности границ раздела фаз могут возникать паразитные течения [179-181]. Их образование связано со значительной погрешностью расчета градиента $\nabla\alpha_1$, возникающей из-за низкой толщины переходного слоя на межфазной границе. В свою очередь, это вносит нежелательный вклад в кривизну поверхности, которая входит в источник член уравнения Навье-Стокса (17.1). Чтобы минимизировать влияние паразитных токов, индикаторная функция α_1 дополнительно усреднялась с использованием ее значений в соседних ячейках расчетной сетки:

$\tilde{\alpha}_1 = \frac{\sum_{f=1}^N \alpha_{1,f} S_f}{\sum_{f=1}^N S_f}$, а для расчета кривизны межфазной границы использовалось сглаженное значение функции $\tilde{\alpha}_1$: $\kappa = \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \tilde{\alpha}_1}{|\nabla \tilde{\alpha}_1|} \right)$, как это предложено в работе [182].

При моделировании течений в главах 3 и 4 шаг по времени определялся с использованием критерия Куранта [183] вместе с критерием, минимизирующим влияние паразитных токов на картину течения [171]. Согласно критерию Куранта, шаг по времени должен удовлетворять условию $\Delta t_c < \frac{Co\Delta x}{\bar{u}}$, где \bar{u} – средняя скорость течения в расчетной области, Δx – линейный размер ячеек, а Co – число Куранта, которое принималось равным 0.1. Согласно работе [171], шаг по времени должен также удовлетворять следующему неравенству $\Delta t_\rho < \sqrt{\frac{\rho\Delta x^3}{2\pi\sigma}}$. Поэтому в целом шаг по времени следует определять из условия $\Delta t \leq \min(\Delta t_c, \Delta t_\rho)$.

2.2. Метод моментов для моделирования кинетики свободно-радикальной полимеризации

При моделировании кинетики свободно-радикальной полимеризации необходимо отслеживать зависимость от времени концентрации мономера $[M]$, инициатора $[I]$, радикалов $[P_r^*]$ и мертвых цепей $[P_r]$ каждой возможной длины r . Теоретически, для этого необходимо решать бесконечное число дифференциальных уравнений, поскольку максимально возможная длина цепи заранее неизвестна и может меняться со временем. Даже если оборвать эту последовательность на некоторой максимальной длине цепи r , количество уравнений все равно получается слишком большим, чтобы его можно было решить за разумное время. Одним из возможных выходов является применение метода моментов [184]. Он заключается в расчете

моментов молекулярно-массового распределения (ММР) радикалов Y_i и мертвых цепей Q_i , которые определяются следующими соотношениями:

$$Y_i = \sum_r r^i [P_r] \quad (28.1)$$

$$Q_i = \sum_r r^i [P_r] \quad (28.2)$$

Уравнения для моментов Y_i и Q_i выводятся путем суммирования соответствующих кинетических уравнений для радикалов и мертвых цепей по их длине r с учетом определений (28). Система уравнений на моменты ММР, в отличие от системы уравнений на все возможные радикалы и мертвые цепи, оказывается замкнутой. Кроме того, нулевые моменты обладают физическим смыслом – так, нулевой момент $Y_0 = \sum_r [P_r]$ соответствует общей концентрации радикалов, а $Q_0 = \sum_r [P_r]$ – суммарной концентрации мертвых цепей. Среднечисленное и средневесовое распределение по длине цепи определяются выражениями [184]:

$$n(r) = \frac{[P_r]}{\sum_r [P_r]} = \frac{[P_r]}{Q_0} \quad (29.1)$$

$$w(r) = \frac{r[P_r]}{\sum_r r[P_r]} = \frac{r[P_r]}{Q_1} \quad (29.2)$$

Зная моменты распределения мертвых цепей с нулевого по второй, можно при помощи соотношений (29) рассчитать среднечисленную r_n и средневесовую r_w длины цепи, а также индекс полидисперсности PDI :

$$r_n = \frac{Q_1}{Q_0} \quad (30.1)$$

$$r_w = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (30.2)$$

$$PDI = \frac{r_w}{r_n} = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2} \quad (30.3)$$

2.3. Выбор и оптимизация расчетных сеток

2.3.1. Течение псевдопластичных жидкостей в канале с сужением и расширением

При исследовании особенностей течения псевдопластичных жидкостей в канале с резким сужением и расширением расчетная область разбивалась на равномерные прямоугольные ячейки. При этом размер ячеек уменьшался вблизи области сужения, что связано с необходимостью получать более точные решения вблизи сужения, где скорость и давление меняются особенно резко. Как отмечалось выше, картина течения в трехмерном канале с резким сужением и расширением большой ширины оказывается неотличимым от

соответствующего двумерного канала [62] (см. рис. 4 и 12). В связи с этим в настоящей работе использовалась двумерная модель, расчетная сетка которой представлена на рис. 28.

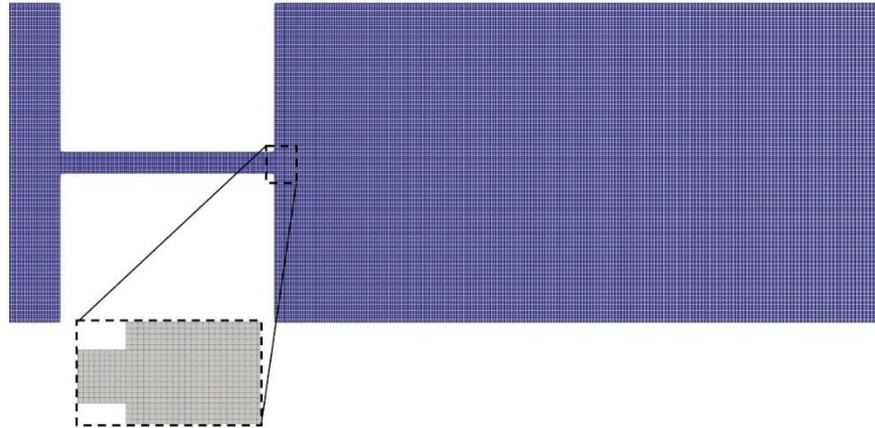


Рис. 28. Расчетная сетка при решении задачи о течении псевдопластичных жидкостей в канале с резким сужением и расширением.

Для оптимизации параметров расчетной сетки были выполнены расчеты вихревого течения ньютоновской жидкости при $Re = 16$ для канала с относительными сужением и длиной узкой части канала равными $CR = \frac{w}{a} = 15$ и $A = \frac{l_2}{a} = 10$ соответственно. Сетка оптимизировали по размерам вихрей в верхней (d_1) и нижней (d_2) половинах канала. Для расчета относительной длины вихрей $L_1 = d_1/w$ и $L_2 = d_2/w$ определяли горизонтальные компоненты скорости вблизи верхней и нижней стенок канала в области расширения как $u_x(x, y_0)$ и $u_x(x, w - y_0)$, где $y_0 = 1$ мм. Относительная длина вихря L_i соответствовала такой координате x , при которой горизонтальная компонента скорости u_x изменяет знак. Полученные размеры вихрей для сеток с разным числом ячеек представлены в таблице 2.

Таблица 2 Влияние числа ячеек в расчетной сетке на относительный размер вихрей $\{L_1, L_2\}$.

Число ячеек	1175×210	1185×256	1210×274	1344×304
$\{L_1, L_2\}$	{0.85, 1.8}	{0.833, 1.842}	{0.83, 1.8425}	{0.835, 1.843}

Как видно, увеличение числа ячеек в расчетной области выше 1185×256 не приводит к существенному изменению размеров вихрей. В связи с этим сетка с числом ячеек 1185×256 была принята оптимальной. Стоит отметить, что при варьировании геометрических параметров канала CR и A число ячеек в сетке изменялось таким образом, чтобы количество ячеек на единицу площади расчетной области оставалось постоянным.

2.3.2. Смещение в микрокапле при течении в микроканале с ньютоновской и псевдопластичной средами

Рассматривалась двумерная расчетная область поскольку это позволило существенно ускорить расчеты, не жертвуя при этом физическим содержанием задачи: ни рассчитанное время смешения [114, 185], ни форма межфазной границы при движении капли [186] не изменяются существенно при переходе от двумерной к трехмерной задаче. На верхней и нижней стенке канала для скорости рассматривали условие прилипания, $\mathbf{u}_{wall} = 0$, а для индикаторных функций α – условие, позволяющее фиксировать контактный угол между жидкостями и стенкой канала. В предположении, что капля не смачивает стенки канала, контактный угол был принят равным 160° . На входе и выходе из канала использовали периодические граничные условия, что позволяло отслеживать эволюцию поля индикаторных функций на протяжении многих циклов прохождения капли через расчетную область, вплоть до полной гомогенизации жидкостей внутри микрокапли. Расчетную область разбивали на равномерную прямоугольную расчетную сетку (см. рис. 29).

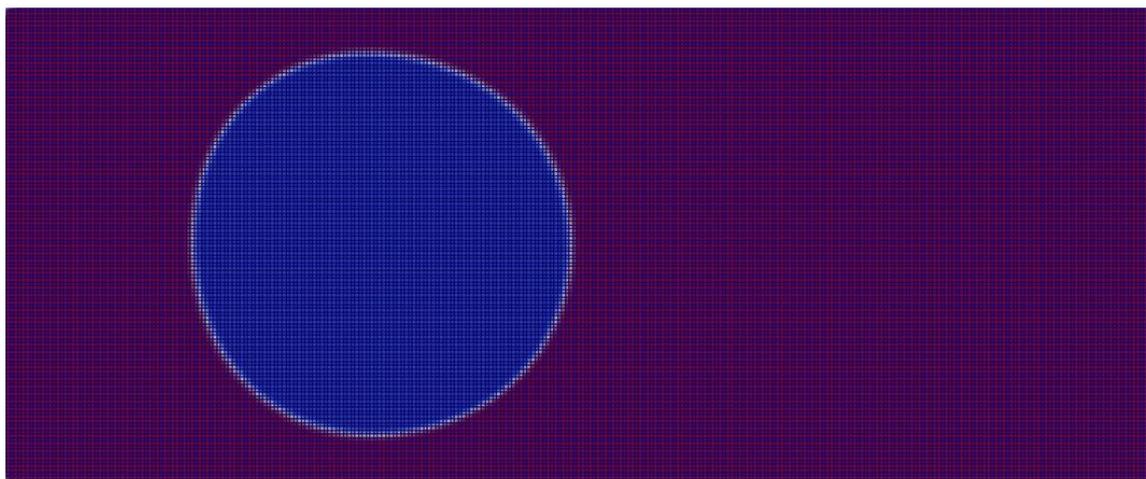


Рис. 29. Расчетная сетка в задаче о смешении жидкостей в микрокапле. Синяя область соответствует $\alpha_1 = 0$, фиолетовая – $\alpha_1 = 1$.

Число ячеек сетки оптимизировали по времени смешения. Для этого провели расчеты для течения ньютоновской капли в ньютоновской жидкости с отношением вязкостей $m = 0.1$, параметром конфинмента $g = 0.8$ и числом Пекле $Pe = 1200$. Время смешения определяли из соотношения $S(t_{mix}) = 0.1$, где $S(t)$ – функция смешения, определенная согласно формуле (34). Полученные времена смешения для различных расчетных сеток представлены в Табл. 3.

Таблица 3. Время смешения совместимых жидкостей в микрокапле для различных расчетных сеток. $m = 0.1$, $g = 0.8$, $Pe = 1200$.

Число ячеек	144×60	216×90	300×125	432×180
Время смешения t_{mix} , с	0.058	0.0555	0.05475	0.055

Из таблицы видно, что начиная с сетки с числом ячеек 216×90 , время смешения меняется не более чем на 0.25 мс. Следовательно, такую сетку можно использовать как оптимальную.

2.3.3. Полимеризация в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз

В разделе 5.2 главы 5 решается задача о свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при локальном инициировании на межфазной границе. В отсутствие течения данная задача обладает центральной симметрией, а с учетом течения капли – аксиальной симметрией. В связи с этим для уменьшения числа ячеек с целью ускорения расчетов рассматривали половину капли, на плоской грани которой накладывали симметричное граничное условие. Расчетную область разбивали на неравномерную тетрагональную сетку, содержащую 110000 ячеек (см. рис. 30).

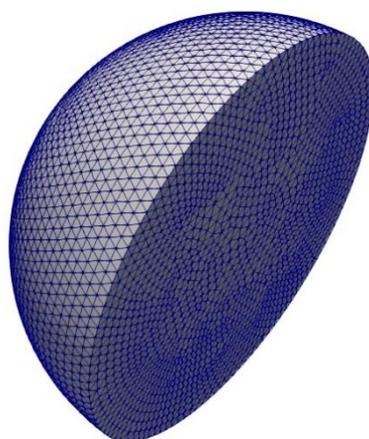


Рис. 30. Расчетная сетка при решении задачи о радикальной полимеризации с инициированием на границе раздела фаз.

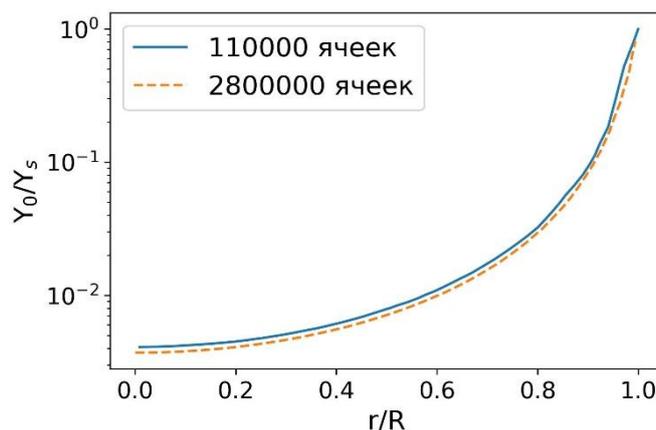


Рис. 31. Зависимость концентрации радикалов, отнесенной к концентрации на границе капли, от относительного радиуса для расчетных сеток различной густоты.

Чтобы убедиться, что решение не меняется при дальнейшем увеличении количества ячеек, был проведен расчет на более густой сетке, содержащей 2800000 ячеек, для случая, когда скорость течения внешней жидкости равна нулю, а реагенты распространяются вглубь капли

только за счет диффузии. Для обеих расчетных сеток профиль концентрации радикалов вдоль радиуса капли представлен на рис. 31. Как видно, увеличение густоты сетки в 25.5 раз приводит к незначительному изменению получаемого решения. В связи с этим для сокращения расчетного времени использовали сетку с меньшим числом ячеек.

Глава 3. Особенности течения псевдопластичных полимерных сред в каналах с резким сужением и расширением

Каналы с резким сужением и расширением играют важную роль в различных приложениях микрофлюидики. При этом известно, что даже при небольших числах Рейнольдса формирующееся в таких каналах поле течения является достаточно сложным ввиду наличия вихрей на выходе из области сужения, симметрия которых может нарушаться. Большая часть исследований, посвященных изучению течения в каналах с резким сужением и расширением, сосредоточены на исследовании ньютоновских или вязкоупругих сред, в то время как такой важный класс неньютоновских жидкостей, как псевдопластичные среды, к которым принадлежат растворы полимеров и некоторые биологические жидкости, остается изученным слабо. В связи с этим исследование кинематических и динамических свойств псевдопластичных жидкостей при течении в каналах с резким сужением и расширением является актуальной задачей.

Схема двумерной расчетной области представлена на рис. 32. Сумма длин всех трех частей канала всегда принималась постоянной и равной $l = l_1 + l_2 + l_3 = 452$ мм. Постоянными оставались также длина и ширина входной части канала – $l_1 = 150$ мм и $w = 30$ мм, соответственно. Ширина a узкой части канала определялась значением относительного сужения $CR = w/a$, которое варьировалось в пределах $3 \leq CR \leq 15$, что соответствовало интервалу значений a от 2 до 10 мм. Длина области сужения l_2 , в свою очередь, определялась задаваемым значением относительной длины $A = l_2/a$, которая варьировалась в пределах $3 \leq A \leq 20$. Поскольку исследование влияния относительной длины A проводилось при $CR = 15$, то значения l_2 лежали в интервале от 6 до 40 мм.

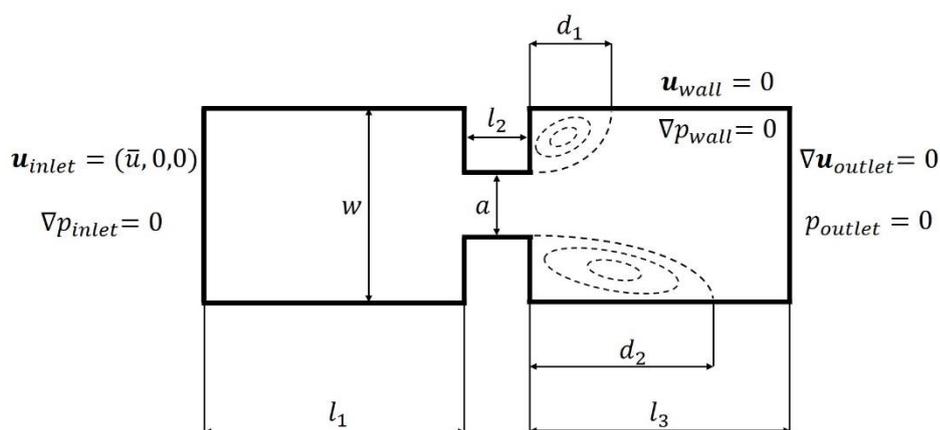


Рис. 32. Расчетная область с основными геометрическими параметрами и граничными условиями.

Следует отметить, что задаваемая начальная скорость \mathbf{u}_{inlet} переходит в развитое ламинарное течение не сразу, а на некотором расстоянии от входа в канал. Такое расстояние называется входной длиной l_e . При $Re \leq 10$ входная длина пропорциональна ширине канала

$l_e \sim w$ и не зависит от числа Рейнольдса [187, 188]. В то же время, при $10 \leq Re < 100$ входная длина l_e растет пропорционально ширине канала, но не превышает $5w$. Поскольку в данной работе значение числа Рейнольдса не превышает 40, то при выбранной длине входной части канала профиль скорости течения успевает перейти к стационарному течению. Поэтому граничные условия не оказывают влияния на получаемые решения.

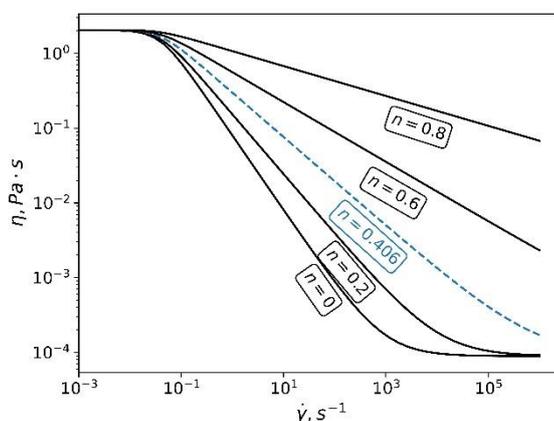


Рис. 33. Кривые вязкости, рассчитанные по модели Карро-Ясуда (31). Кривая, соответствующая значению $n = 0.406$ (синий пунктир) соответствует 0.2 % раствору ксантановой камеди и была измерена в работе [32].

Для моделирования переменной вязкости псевдопластичной жидкости использовали модель Карро-Ясуда

$$\eta(I_2) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda I_2)^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (31)$$

с параметрами, определенными экспериментально для 0.2 % раствора ксантановой камеди [32], а именно $\eta_\infty = 0.89$ мПа · с, $\eta_0 = 2.05$ Па · с, $\lambda = 25.6$, $n = 0.406$. При моделировании других псевдопластичных жидкостей параметр n , определяющий угол наклона кривой вязкости, варьировали в пределах $0 \leq n < 1$. Пример кривых вязкости, определяемых соотношением (31), приведен на рис. 33. Число Рейнольдса определяли по формуле (6) с вязкостью, задаваемой соотношением (31).

3.1. Влияние параметров модели Карро-Ясуда на условия бифуркационного перехода.

Известно, что псевдопластичное поведение разбавленных растворов полимеров, крови и пр. оказывает существенное влияние на устойчивость течения таких сред. Этот вопрос предметно изучен автором диссертации в работах [189, 190]. В первую очередь, были численно рассчитаны профили скорости в широкой части канала. В центре входной камеры ($x = 0.08$ м) профили скорости, как и общая картина течения, практически полностью совпадают с распределением скорости в широком трехмерном канале, как это было ранее установлено в работе [62]. Рассчитанные профили скорости для разных значений показателя степени n модели

Карро-Ясуда (31) приведены на рис. 34 при средней скорости $U = 0.25$ м/с. Видно, что при $n \rightarrow 1$ профили скорости псевдопластичной жидкости сходятся к параболическому распределению, характерному для течения Пуазейля ньютоновской жидкости между двумя параллельными стенками. По мере уменьшения параметра n , когда изменение вязкости со скоростью сдвига становится более ярко выраженной, профиль скорости уплощается, что приводит к увеличению скорости сдвига вблизи стенок канала. Это, в частности, приводит к эффективному пристеночному скольжению [49]. Полученные профили хорошо согласуются с таковыми, полученными как аналитически [38], так и численно [40,41,191], что свидетельствует о достоверности полученных решений.

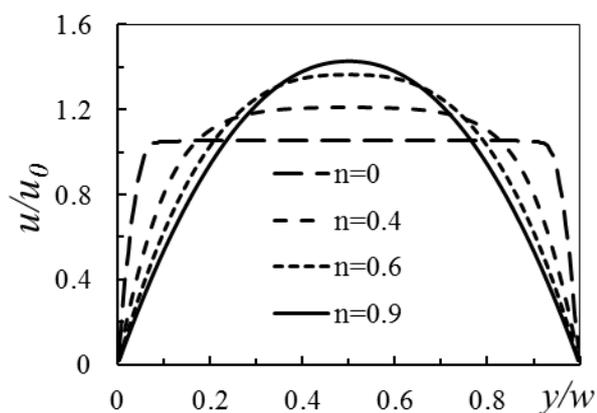


Рис. 34. Профили скорости в широкой части канала с резким сужением и расширением для различных показателей степени n модели Карро-Ясуда.

После анализа профилей скорости в широкой части канала, исследовали поле скорости на выходе из узкой части канала. Известно, что при малых числах Рейнольдса как ньютоновских, так и псевдопластичных жидкостей на выходе из зоны сужения формируются симметричные угловые вихри, размер которых растет вместе с увеличением числа Рейнольдса. При достижении некоторого критического значения числа Рейнольдса Re_{cr} размеры вихрей в верхней и нижней половинах канала становятся разными, что приводит к асимметрии картины течения. Переход от симметричной к асимметричной картине течения называется бифуркацией. Дальнейшее увеличение числа Рейнольдса будет приводить к новым бифуркациям вплоть до развитого турбулентного течения. В связи с этим первую бифуркацию можно рассматривать, как иллюстрацию потери устойчивости течения, а по величине критического числа Рейнольдса Re_{cr} можно судить о чувствительности к потере устойчивости той или иной жидкости.

На рис. 35 приведены рассчитанные линии тока ньютоновской и псевдопластичной жидкостей при $Re < Re_{cr}$ (симметричное течение – рис. 35(а,б), и при $Re > Re_{cr}$ (асимметричное течение – рис. 35(в–е). Соответствующие бифуркационные диаграммы изображены на рис. 36(а). Расчеты для рисунков 35 и 36 были выполнены при значениях

относительного сужения и относительной длины узкой части канала равных $CR = 15$ и $A = 10$ соответственно.

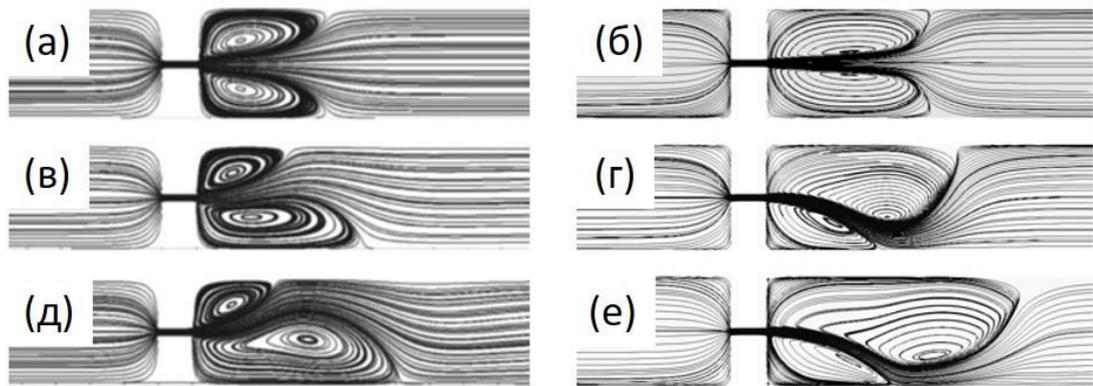


Рис. 35. Линии тока ньютоновской (а, в, д) и псевдопластичной (б, г, е) жидкостей при течении в канале с резким сужением и расширением для относительных чисел Рейнольдса $Re/Re_{cr} = 1$ (а, б), 1.11 (в, г), 1.45 (д, е).

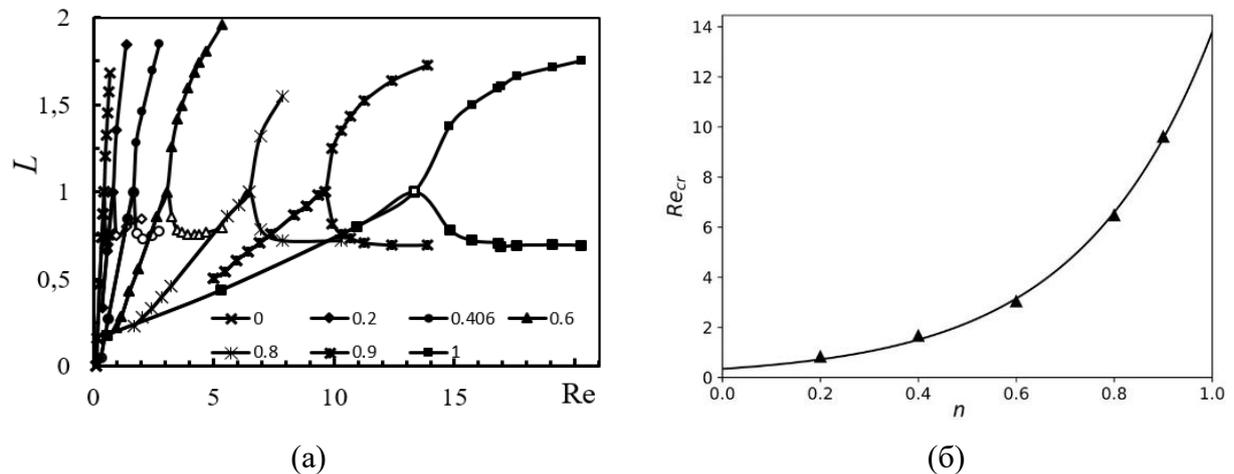


Рис. 36. Бифуркационные диаграммы для псевдопластичных сред с различными показателями n (а) и зависимости критического значения числа Рейнольдса Re_{cr} от показателя степени n [189].

Как видно из графика 36а, при уменьшении показателя n критическое число Рейнольдса бифуркационного перехода снижается, что говорит о меньшей устойчивости псевдопластичных жидкостей при течении в канале с резким сужением и расширением. Стоит также отметить, что при увеличении числа Рейнольдса размер большего вихря возрастает, а размер меньшего вихря остается практически неизменным. При этом размер последнего всегда меньше критического размера вихря в точке бифуркации L_{cr} . Зависимость критического числа Рейнольдса от показателя степени n модели Карро-Ясуда показана на рис. 36б. Она хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$Re_{cr} = 0.43 \exp(3.4n) \quad (32)$$

Интересно отметить, что при варьировании показателя n изменяется не только значение критического числа Рейнольдса Re_{cr} , но и критический размер вихрей L_{cr} . Зависимость

последнего от показателя степени n модели Карро-Ясуда приведена на рис. 37. Видно, что L_{cr} растет с уменьшением параметра n только при $n < 0.6$. Отсюда можно сделать вывод, что существенное изменение размеров вихрей в точке бифуркации наблюдается только для сильно неньютоновских жидкостей.

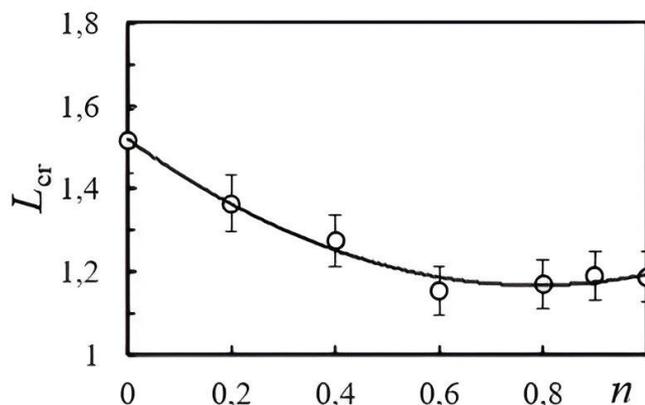


Рис. 37. Зависимость критического размера вихрей L_{cr} в точке бифуркации от показателя степени n модели Карро-Ясуда.

В силу различия критических чисел Рейнольдса Re_{cr} и размера вихрей L_{cr} для разных значений показателя n , представляет интерес анализ совокупности бифуркационных диаграмм, представленных на рис. 36а, путем построения совмещенной диаграммы в координатах $Re/Re_{cr} - L/L_{cr}$, на которой все исследованные жидкости имеют общую точку бифуркации (1,1). Такая диаграмма представлена на рис. 38а. Из нее видно, что при $Re/Re_{cr} > 1$ размер меньшего из вихрей практически не зависит от показателя степени n , в то время как больший вихрь растет с увеличением n . Размер вихрей в области симметричного течения $Re/Re_{cr} < 1$ также зависит от показателя степени n Карро-Ясуда: при уменьшении n размер вихрей падает, как показано на рис. 38б.

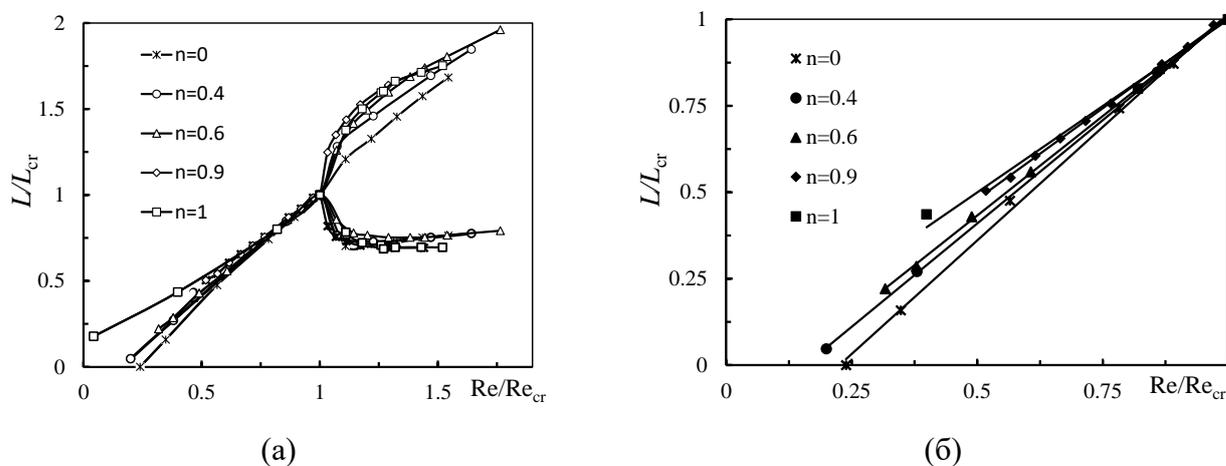


Рис. 38. Совмещенная бифуркационная диаграмма для псевдопластичных жидкостей с различными показателями n модели Карро-Ясуда (а) и область при $Re/Re_{cr} < 1$ (б).

Из рисунка 38б также видно, что относительный размер вихрей L/L_{cr} линейно зависит от относительного числа Рейнольдса Re/Re_{cr} и может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{L}{L_{cr}} = \alpha(n) \frac{Re}{Re_{cr}} + \beta(n) \quad (33)$$

где коэффициенты α и β зависят от параметра n . В этом уравнении угловой коэффициент $\alpha(n)$ можно трактовать как скорость роста вихря с увеличением числа Рейнольдса, а величину $-\frac{\beta(n)}{\alpha(n)}$ как некоторое предельное значение относительного числа Рейнольдса, при достижении которого размер симметричных вихрей начинает возрастать. Стоит отметить, что, хотя из уравнения (33) следует, что при $\frac{Re}{Re_{cr}} < -\frac{\beta(n)}{\alpha(n)}$ вихри на выходе из сужения не образуются, в действительности продолжают существовать угловые вихри небольшого по сравнению с шириной канала размера, как это показано в работе [40]. В связи с этим можно заключить, что выражение (33) применимо лишь в интервале значений относительного числа Рейнольдса $-\frac{\beta(n)}{\alpha(n)} \leq \frac{Re}{Re_{cr}} \leq 1$. Коэффициенты $\alpha(n)$ и $\beta(n)$, полученные при фитировании прямых на рисунке 38б, приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения параметров $\alpha(n)$ и $\beta(n)$ в уравнении (39).

n	0	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0
α	1.3132	1.201	1.1949	1.1502	1.0523	1.052	0.926
β	-0.2961	-0.1945	-0.1875	-0.1423	-0.0536	-0.046	0.0603

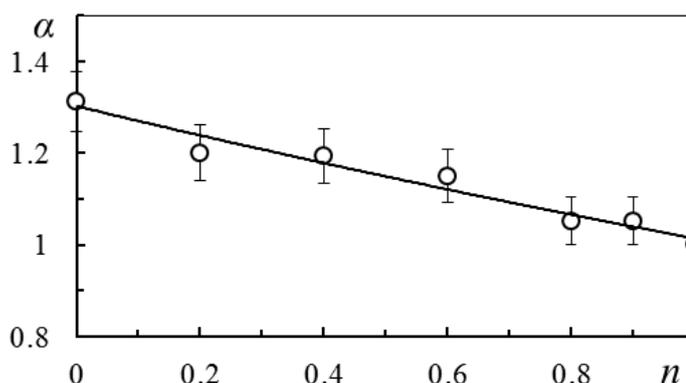


Рис. 39. Зависимость коэффициента $\alpha(n)$ в уравнении (39) от показателя степени n .

При этом с ростом показателя n скорость увеличения вихрей $\alpha(n)$ линейно падает (см. рис. 39). Это говорит о том, что у псевдопластичных жидкостей скорость роста вихрей с увеличением числа Рейнольдса выше, чем у ньютоновских жидкостей.

3.2. Влияние геометрических параметров канала с резким сужением и расширением на условия бифуркационного перехода.

После рассмотрения влияния реологических параметров псевдопластичных жидкостей была рассмотрена задача о бифуркации течения в канале с резким сужением и расширением для различных значений относительного сужения $CR = w/a$ и относительной длины сужения $A = l_2/a$. Результаты этого и следующего разделов описаны автором диссертации в работе [192].

Бифуркационные диаграммы для различного значения относительного сужения CR представлены на рис. 40. Для бифуркационных диаграмм на рисунке 40, как и для некоторых других результатов в данном разделе, рассматривалась жидкость с показателем степени модели Карро-Ясуда $n = 0$. Такой выбор степени обусловлен стремлением рассмотреть жидкость, для которой псевдопластичные свойства проявляются наиболее ярко, а также тем, что жидкости с $n = 0$ не освещены в литературе, хотя ни степенная модель (2), ни модель Карро-Ясуда (3) не имеют особенностей при $n = 0$. Примером жидкостей с показателем степени, близким к нулю или даже принимающим отрицательные значения, могут служить некоторые промышленные смазки и жиры [193].

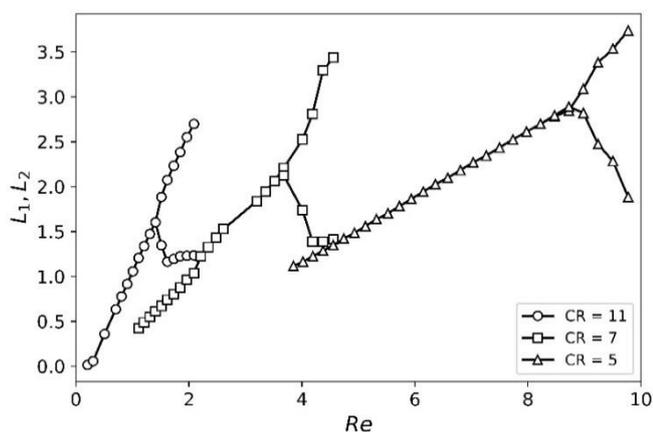


Рис. 40. Бифуркационные диаграммы для каналов с различным относительным сужением. Относительная длина $A = 10$, $n = 0$.

Как видно из диаграмм на рис. 40, изменение относительного сужения приводит к уменьшению как критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода Re_{cr} , так и размера вихрей в точке бифуркации L_{cr} . Аналогичные зависимости были ранее обнаружены для ньютоновских жидкостей [70, 71, 194], однако сравнение соответствующих закономерностей для ньютоновских и псевдопластичных сред раньше не проводилось. Зависимость Re_{cr} и L_{cr} от относительного сужения для псевдопластичной среды и ньютоновской показаны на рис. 41. Данные для ньютоновской жидкости взяты из работы [70].

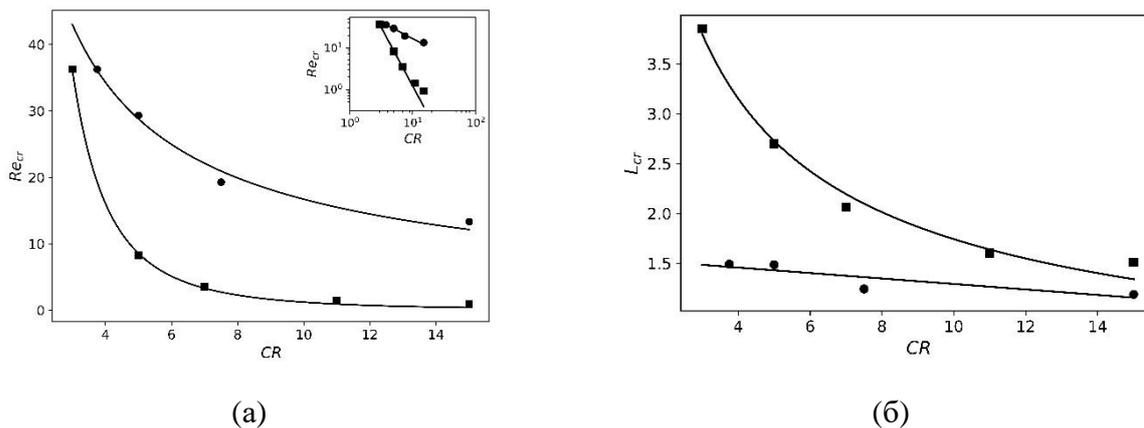


Рис. 41. Зависимость критического числа Рейнольдса (а) и длины вихрей в точке бифуркации (б) от относительного сужения. Круги – ньютоновская жидкость [70], квадраты – псевдопластичная жидкость Карро-Ясуда с $n = 0$. Сплошные линии соответствуют степенной аппроксимации.

Рисунок 41, что критическое число Рейнольдса и критический размер вихрей псевдопластичных жидкостей хорошо аппроксимируются степенными зависимостями типа $Re_{cr} \sim CR^{-\gamma}$, $L_{cr} \sim CR^{-\varepsilon}$. С использованием данных, приведенных на рис. 38а, было определено, что параметр γ принимает значение 2.82 для псевдопластичных жидкостей с $n = 0$, в то время как для ньютоновских жидкостей $\gamma = 0.76$, из чего можно заключить, что степень γ лежит в интервале $2.82 \geq \gamma \geq 0.76$ при $0 \leq n \leq 1$.

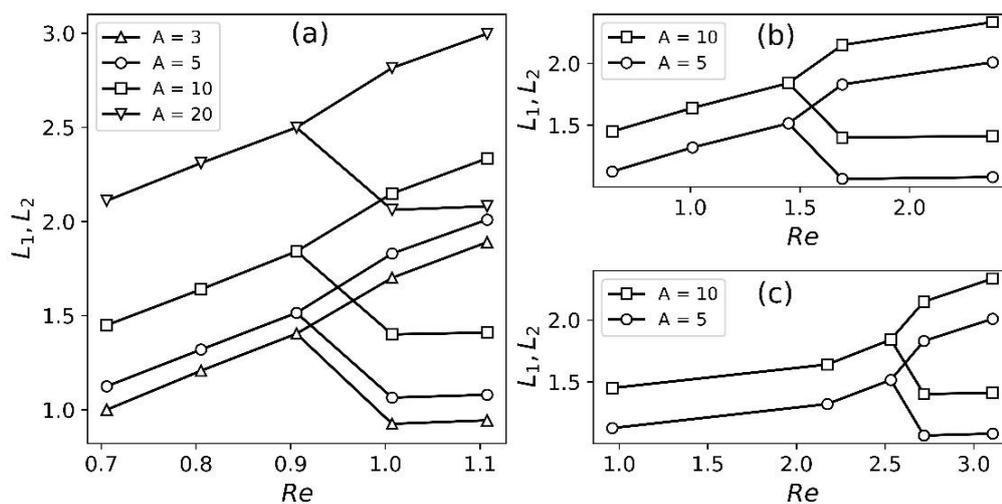


Рис. 42. Бифуркационные диаграммы, полученные для псевдопластичных жидкостей с $n = 0$ (а), 0.2 (б), 0.4 (в) при различных значениях относительной длины области сужения A и относительном сужении $CR = 15$.

Поскольку уменьшение значения критического числа Рейнольдса говорит об уменьшении устойчивости течения, то из увеличения степени γ можно сделать вывод, что устойчивость течения псевдопластичных жидкостей спадает гораздо более резко, чем ньютоновских, что связано с резким перепадом вязкости на выходе из зоны сужения. Из рис. 41б видно, что зависимость критического размера вихрей L_{cr} от относительного сужения для

ньютоновских жидкостей оказывается линейной, в то время как для псевдопластичной жидкости с показателем степени $n = 0$ аналогичная зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией со степенью $\varepsilon = 0.65$. Важно отметить, что в случае псевдопластичной жидкости размер вихрей при малом значении относительного сужения CR оказывается существенно выше, чем для ньютоновских, достигая величин в несколько раз превышающих ширину канала w .

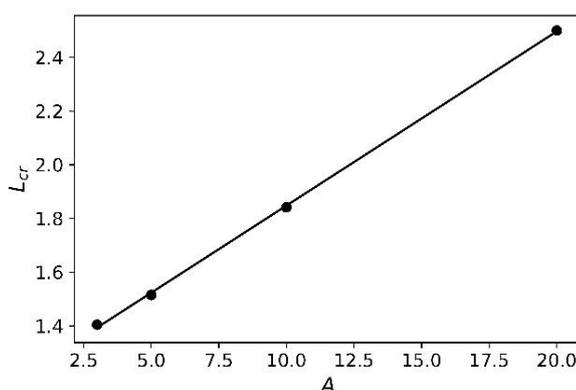


Рис. 43. Зависимость критического размера вихрей от относительной длины канала при $n = 0$ и $CR = 15$.

На рис. 42 представлены бифуркационные диаграммы для различных значений относительной длины области сужения $A = l_2/a$. Как видно из представленных диаграмм, критическое число Рейнольдса оказывается независящим от относительной длины A , в то время как значение критической длины вихря L_{cr} , как и вся бифуркационная диаграмма, претерпевает параллельный сдвиг по вертикальной оси. Более того, как показано на рис. 43, значение критического размера вихрей L_{cr} оказывается линейно зависящим от относительной длины области сужения.

3.3. Взаимосвязь бифуркационных переходов и гидродинамического сопротивления каналов с резким сужением и расширением

Известно, что для ньютоновских жидкостей при течении в каналах постоянного сечения существует линейная связь между перепадом давления Δp и расходом Q [47]. В то же время, для неньютоновских том числе и псевдопластичных жидкостей эта связь становится нелинейной даже в канале постоянного сечения [38]. В каналах с переменным сечением отклонение от линейной зависимости образуется и при рассмотрении ньютоновских жидкостей, что вызвано доминированием инерциальных эффектов на входе и выходе из области сужения [62]. В связи с этим, актуальным и не до конца изученным на сегодняшний день вопросом является определение взаимосвязи между перепадом давления и расходом псевдопластичных жидкостей при их течении в каналах с резким сужением и расширением. На рис. 44а

представлена зависимость $\Delta p = f(Q)$, полученная для псевдопластичных жидкостей с различными показателями степени n в модели Карро-Ясуда. Видно, что уменьшение показателя степени n приводит к падению перепада давления, необходимого для поддержания заданного расхода.

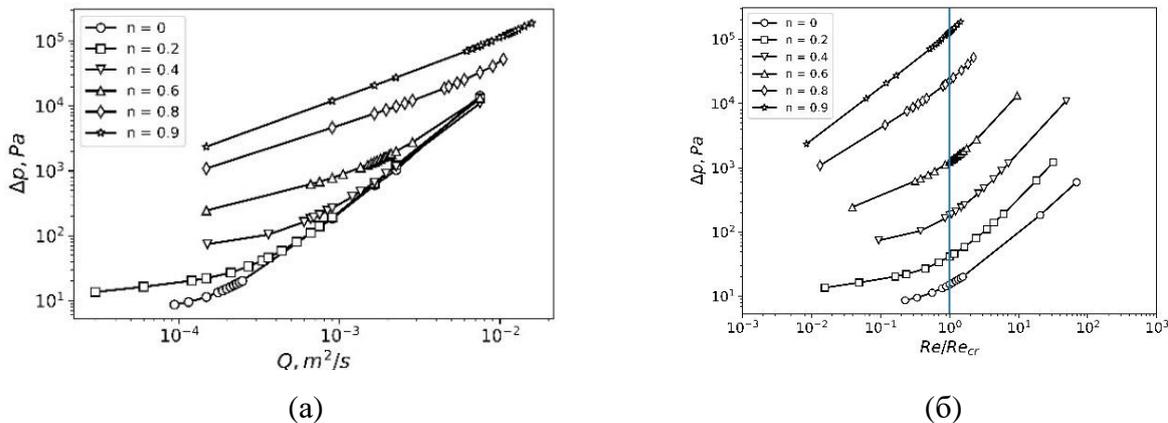


Рис. 44. Зависимость перепада давления Δp в каналах с резким сужением и расширением от расхода Q (а) и относительного числа Рейнольдса Re/Re_{cr} (б) для псевдопластичных жидкостей с разными показателем n модели Карро-Ясуда при $CR = 15$ и $A = 10$.

Это означает, что течение псевдопластичных жидкостей в каналах с резким сужением и расширением характеризуется меньшим гидродинамическим сопротивлением по сравнению с ньютоновскими. Кроме того, из рис. 44 видно, что эта разница становится особенно заметна при уменьшении расхода жидкости, в то время как при больших расходах рассчитанные кривые сходятся к одной общей прямой. Для разных показателей степени n переход от нелинейной к линейной зависимости происходит при разных значениях расхода. При этом с увеличением n значение расхода, при котором происходит такой переход, возрастает так же, как и критическое значения числа Рейнольдса бифуркационного перехода (рис. 36б). Такая корреляция наталкивает на мысль, что переход от нелинейной зависимости к линейной может быть связан с бифуркационным переходом, как индикатором потери устойчивости течения. Это предположение косвенно подтверждается кривыми, приведенными на рис. 44б, где показана зависимости перепада давления от относительного числа Рейнольдса $\frac{Re}{Re_{cr}}$. Из этого графика

видно, что после достижения значения $\frac{Re}{Re_{cr}} = 1$ кривые переходят в прямые линии с одинаковым углом наклона. Это особенно заметно при рассмотрении зависимости гидродинамического сопротивления $\Delta p/Q$ от относительного числа Рейнольдса $\frac{Re}{Re_{cr}}$, которая показана на рис. 45а. Видно, что зависимость гидродинамического сопротивления от относительного числа Рейнольдса является немонотонной с минимумом в окрестности точки $\frac{Re}{Re_{cr}} = 1$, соответствующей бифуркационному переходу. Положение минимума

гидродинамического сопротивления для псевдопластичных жидкостей с разными значениями показателя n показано на рис. 45б. Можно видеть, что этот минимум всегда близок к точке бифуркации с небольшими отклонениями при $n = 0$ и для жидкостей, близких к ньютоновским ($n = 0.8, 0.9$). Такие отклонения обусловлены разными причинами: в первом случае, минимум гидродинамического сопротивления имеет место при очень малом значении числа Рейнольдса, когда вязкость псевдопластичной жидкости может частично или полностью лежать в области первого ньютоновского плато η_0 , что приводит к ошибкам при определении критического числа Рейнольдса Re_{cr} . Отклонения $\frac{Re_{min}}{Re_{cr}}$ от единицы при $n = 0.8, 0.9$ связаны с тем, что минимум на кривой гидродинамического сопротивления довольно размытый, что не позволяет определить отношение $\frac{Re_{min}}{Re_{cr}}$ с достаточной точностью.

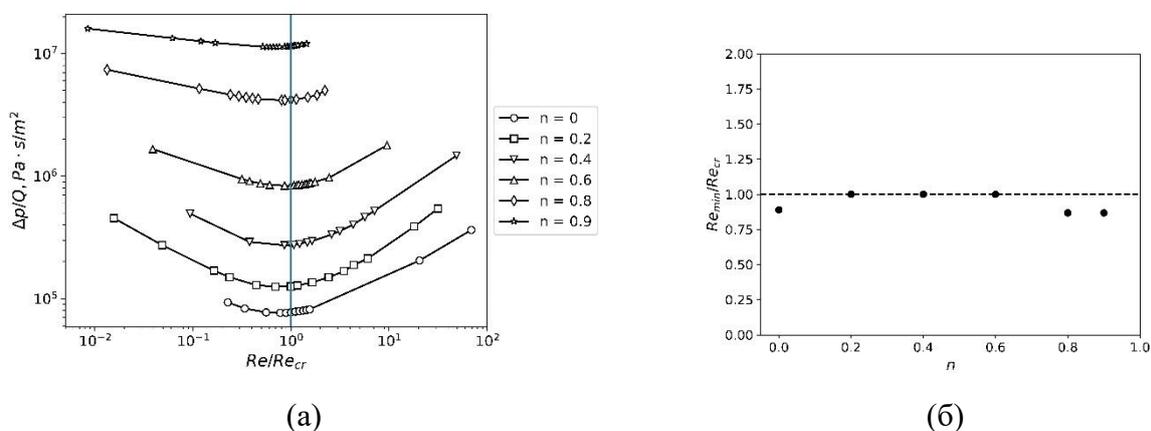


Рис. 45. Гидродинамическое сопротивление канала с резким сужением и расширением ($CR = 15$ и $A = 10$) при течении псевдопластичных жидкостей с разным показателями степени n модели Карро-Ясуда (а) и зависимость относительного числа Рейнольдса, соответствующего минимуму гидродинамического сопротивления, от показателя степени n .

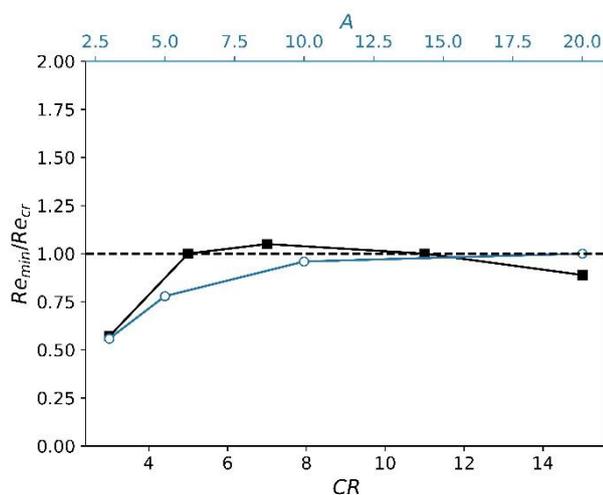


Рис. 46. Зависимость положения минимума гидродинамического сопротивления от относительного сужения CR (квадраты) и относительной длины канала A (окружности) при $n = 0$.

Необходимо также отметить, что положение минимума гидродинамического сопротивления оказывается зависящим от геометрических параметров канала – относительного сужения CR и относительной длины канала A . Действительно, рис. 46 показывает, что положение минимума зависит от относительного сужения и длины узкой части канала только в области малых значений CR и A . Это объясняется тем, что профиль скорости в коротких и широких каналах не успевает перейти в стационарный после того, как претерпевает возмущение на входе в область сужения. Если быть более точным, то наиболее близким к точке бифуркации оказывается положение минимума, определяемое в каналах, для которых $A > 10$ и $CR > 5$.

Выявленная особенность на зависимости гидродинамического сопротивления от относительного числа Рейнольдса может лечь в основу метода определения критического числа Рейнольдса для псевдопластичных жидкостей путем определения взаимосвязи перепада давления с расходом жидкости. Такой способ гораздо менее трудозатратен, чем при помощи метода велосипетрии частиц (particle image velocimetry), который используется в настоящее время [59,60,62]. Кроме того, зная зависимость критического числа Рейнольдса от показателя степени n модели Карро ясуда, можно также по поведению по гидродинамического сопротивления определять реологические характеристики псевдопластичных жидкостей, другими словами, использовать установленную в диссертационной работе взаимосвязь между гидродинамическим сопротивлением и бифуркационным переходом, как дополнительный инструмент для реологических измерений.

Выводы по главе 3

1. Значения критического числа Рейнольдса чувствительны к показателю степени n псевдопластичной жидкости Карро-Ясуда. Найдена зависимость $Re_{cr} = 0.43 \exp(3.4n)$, которая говорит об экспоненциальном уменьшении критического числа Рейнольдса с уменьшением показателя степени n , а следовательно, меньшей устойчивости течения псевдопластичных жидкостей при течении в каналах с резким сужением и расширением по сравнению с ньютоновскими.
2. Увеличение относительного сужения CR приводит к уменьшению как критического числа Рейнольдса бифуркационного перехода, так и критического размера вихрей. Зависимость критического числа Рейнольдса от относительного сужения имеет вид $Re_{cr} \sim CR^{-\gamma}$, где показатель степени γ меняется в интервале $2.82 \geq \gamma \geq 0.76$ при $0 \leq n \leq 1$, что говорит о гораздо большей чувствительности устойчивости течения псевдопластичных жидкостей к изменению относительного сужения по сравнению с ньютоновскими. Зависимость критического размера вихрей от относительного сужения имеет вид $L_{cr} \sim CR^{-0.65}$ для псевдопластичных жидкостей с $n = 0$, в то время как для ньютоновских жидкостей наблюдается линейная зависимость. Изменение относительной длины канала не изменяет критического числа Рейнольдса, но приводит к линейному росту критического размера вихрей на выходе из области сужения.
3. На зависимости гидродинамического сопротивления $\Delta p/Q$ от относительного числа Рейнольдса найден минимум, соответствующий точке бифуркации $\frac{Re}{Re_{cr}} = 1$. Положение минимума практически не чувствительно к величине показателя степени n , однако начинает зависеть от геометрических параметров канала при $A < 10$ и $CR < 5$. Найденная особенность на зависимости гидродинамического сопротивления от относительного числа Рейнольдса может служить для определения критического значения числа Рейнольдса и, косвенно, реологических параметров псевдопластичных жидкостей.

Глава 4. Смешивание совместимых жидкостей в микрокапле при течении с ньютоновскими и псевдопластичными средами

Реализация многих химических и биологических приложений капельной микрофлюидики зависит от скорости перемешивания жидкостей внутри микрокапель. Смешение в движущихся микрокаплях интенсифицируется за счет возникновения в них конвективных потоков, которые ускоряют процесс гомогенизации совместимых жидкостей по сравнению с покоящейся каплей, в которой выравнивание концентраций реагентов происходит только за счет диффузии.

В данной главе исследуются особенности смешивания совместимых жидкостей в микрокапле в процессе ее течения в микроканалах с несовместимой с ней ньютоновской или псевдопластичной средами. Для численной реализации данной задачи рассматривали расчетную область, показанную на рис. 47. На ней приведено начальное распределение компонентов системы вместе с используемыми физическими и геометрическими параметрами.

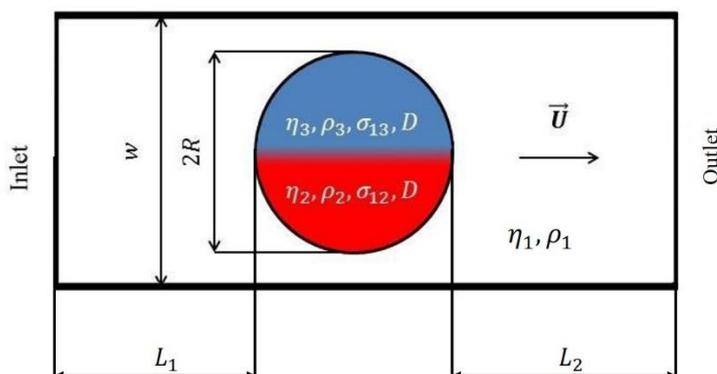


Рис. 47. Расчетная область и основные физические и геометрические параметры в задаче о смешении совместимых жидкостей в микрокапле при течении в микроканале.

Капля состоит из двух совместимых жидкостей с одинаковыми вязкостями $\eta_2 = \eta_3 = 10$ мПа·с. Межфазное натяжение между внешней средой 1 и внутренними жидкостями также принято идентичными и составляло $\sigma_{12} = \sigma_{13} = 3$ мН/м, что является типичным значением для систем типа масло/вода. В системе ньютоновских жидкостей, вязкость внешней среды варьировали в пределах от 1 до 100 мПа·с. Для псевдопластичной внешней среды использовали параметры модели Карро-Ясуда (31) для 0.2 % раствора ксантановой камеди [32]. Показатель n , который определяет тангенс угла наклона кривой вязкости, варьировали в пределах $0.2 \leq n \leq 0.6$. Чтобы исключить влияние инерции, плотности всех трех жидкостей были приняты одинаковыми $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$. Чтобы характерное время диффузии в микрокапле $t_D = R^2/D$ оставалось неизменным, радиус капли принимался постоянным и равным $R = 50$ мкм во всех численных экспериментах. Параметр конфинмента $g = \frac{2R}{w}$, определенный как отношение диаметра капли к размеру w поперечного сечения широкой части канала,

варьировали путем изменения ширины канала w . В качестве основных безразмерных параметров использовали отношение вязкостей $m = \frac{\eta_2}{\eta_1}$ и число Пекле $Pe = \frac{2RU}{D}$, где U – средняя скорость сплошной среды, а $D = 3 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{c}$ – коэффициент диффузии. В зависимости от значения средней скорости U число Пекле изменяли в пределах $128 \leq Pe \leq 1200$.

Степень смешения жидкостей отслеживали с помощью усредненного по объему капли (в двумерном случае – площади) среднеквадратичного отклонения индикаторной функции α_2 от среднего значения $\bar{\alpha}_2 = 0.5$. Эта величина называется функцией смешения $S(t)$ и определяется, как

$$S(t) = \frac{1}{\bar{\alpha}_2} \left[\frac{1}{V_d} \int_{V_d} [\alpha_2(t) - \bar{\alpha}_2]^2 dV \right]^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

При полном разделении жидкостей в начальный момент времени, как это показано на рис. 47, $S(0) = 1$. В то же время при полном смешении жидкостей $S(t) = 0$. Поскольку для достижения нулевого значения функции смешения требуется большое расчетное время, то в качестве времени смешения t_{mix} выбран такой интервал времени, который удовлетворяет условию $S(t_{mix}) = 0.1$. В дальнейшем мы также используем безразмерное время смешения, равное $t_{mix}^* = \frac{t_{mix}}{t_d} = \frac{t_{mix}D}{R^2}$.

Помимо оптимизации расчетной сетки, рассмотренное в Главе 2, было также выполнено сравнение формы капли в процессе течения, получаемой из численных расчетов, с аналитическим результатом, полученным для малых чисел Рейнольдса и капиллярных чисел. Как показано в работах [186,195] в центральном сечении капли ее форма может быть записана следующим образом:

$$r(\varphi) = R \left[1 + 0.2Ca \left(\frac{2R}{w} \right)^2 \frac{10 + 11m}{8(1 + m)} \cos(\varphi) (1 - 5\sin^2(\varphi)) \right] \quad (35)$$

где r, φ – радиус и азимутальный угол, а капиллярное число задавалось как $Ca = \frac{u_{max}\eta_1}{\sigma}$; u_{max} – максимальная скорость сплошной среды в микроканале. На рис. 48 показано сравнение формы капли для разных капиллярных числах при фиксированном значении параметра конфинмента $g = 0.8$. Из рисунка видно, что имеет место практически полное совпадение формы капли, рассчитанной численно и аналитически, вплоть до $Ca = 0.5$, что связано с ограниченной применимостью формулы (35) при больших значениях капиллярных чисел. Стоит также отметить, что выражение (35) соответствует центральному сечению трехмерной капли. Таким образом, полученное совпадение формы капель является дополнительным аргументом в пользу того, что двумерная модель капли является вполне адекватной.

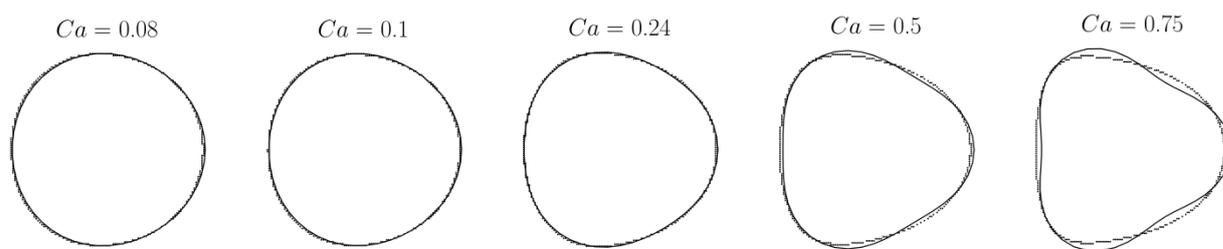


Рис. 48. Форма капли при течении в микроканале при разных капиллярных числах. Сплошная линия соответствует аналитическому решению (35) [186,195], а штриховая – результат численных расчетов настоящей работы .

Для примера, на рис. 49 приведены картины распределения концентрации одной из двух совместимых ньютоновских жидкостей, входящих в состав капли, в процессе ее течения в микроканале в разные моменты времени. Численные расчеты проведены при значениях параметра конфинмента $g = 0.8$, числа Пекле $Pe = 1200$ и отношении вязкостей капли и сплошной среды $m = 0.1$.

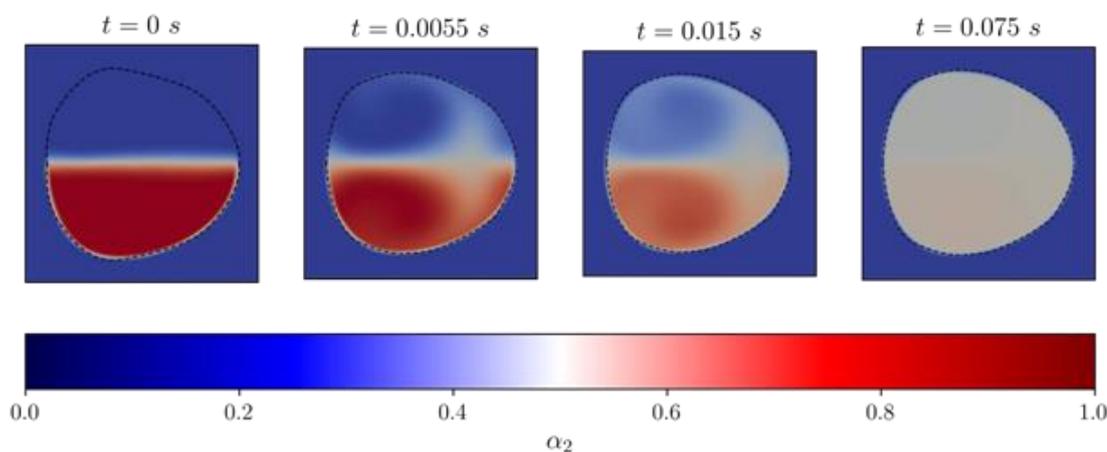


Рис. 49. Распределение концентрации жидкости 2 внутри микрокапли в различные моменты времени при смешении ньютоновских жидкостей в микроканале, движущейся в ньютоновской сплошной среде при $g = 0.8$, $Pe = 1200$ и $m = 0.1$.

Скорость смешения совместимых жидкостей в микрокапле зависит от многих параметров: отношения вязкостей капли и внешней среды, скорости течения, параметра конфинмента, межфазного натяжения. В существующих работах эти вопросы в основном изучались на примере ньютоновской сплошной среды. Ниже рассматриваются нерешенные вопросы взаимосвязи эффективности смешивания совместимых жидкостей в микрокапле при течении в микроканале с ньютоновской и псевдопластичной сплошной средой. Материал данной главы изложен автором в работе [196].

4.1. Влияние числа Пекле на время смешения жидкостей в микрокапле при течении в микроканале с ньютоновскими и псевдопластичными средами

4.1.1. Ньютоновская сплошная среда

Скорость смешения описывали при помощи функции смешения $S(t^*)$, заданной соотношением (34). $t^* = \frac{tD}{R^2}$ – безразмерное время относительно характеристического времени диффузии в капле. На рис. 50 показана эволюция функции смешения $S(t^*)$, рассчитанная для ньютоновских капли и сплошной среды с отношением вязкостей $m = 0.1$ при течении в микроканале с параметром конфайнмента $g = 0.8$ при разных числах Пекле.

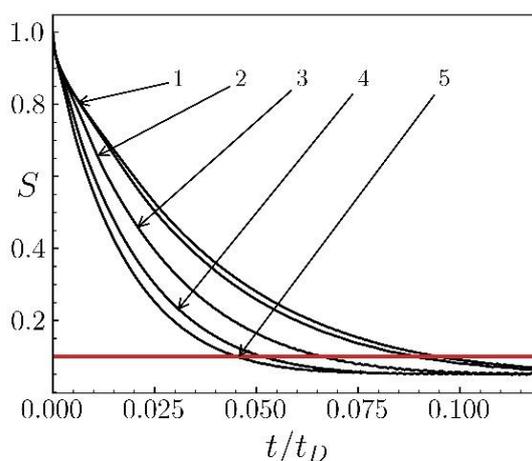


Рис. 50. Зависимость функции смешения от времени при отношении вязкостей $m = 0.1$ и значении параметра конфайнмента $g = 0.8$ при разных числах Пекле: $Pe = 126$ (1), 160 (2), 400 (3), 800 (4) и 1200 (5). Красная прямая соответствует условию $S(t_{mix}) = 0.1$.

Видно, что чем больше число Пекле, тем быстрее уменьшается функция смешения. Условие $S(t_{mix}) = 0.1$ отражает практически полное смешение совместимых жидкостей внутри капли за время t_{mix} . Функции смешения позволяют рассчитать зависимость времени смешения от числа Пекле при разных отношениях m вязкостей капли и сплошной среды. Рис. 51 показывает, что увеличение относительной вязкости капли приводит к росту времени смешения при любых числах Пекле, что находится в согласии с результатами работы [114].

Вставка на рис. 51 показывает, что функции смешения, рассчитанные при разных значениях относительных вязкостей капли совпадают друг с другом в координатах $t^*Pe^{1/3}$. Это значит, что для ньютоновских жидкостей время смешения можно представить в виде следующей степенной функции:

$$t_{mix} = k(m, g)Pe^{-1/3} \quad (36)$$

где коэффициент k зависит только от отношения вязкостей m и параметра конфайнмента g . Значения k , полученные при фитировании кривых на рис. 51, приведены в табл. 5.

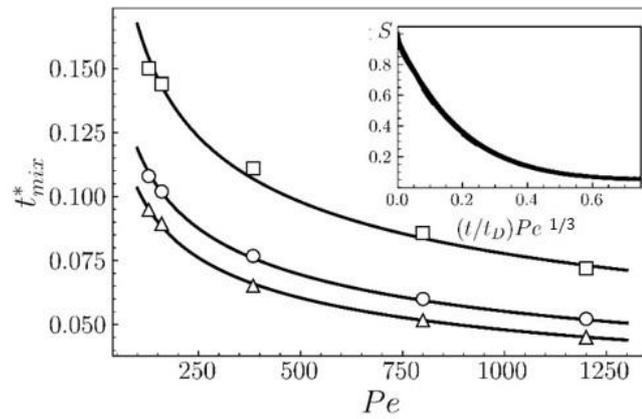


Рис. 51. Зависимость времени смешения от числа Пекле в микроканале с параметром конфайнмента $g = 0.8$ при разных относительных вязкостях капли $m = 10$ (квадраты), 1 (окружности), 0.1 (треугольники). Сплошные кривые соответствуют аппроксимации $t_{mix}^* \sim Pe^{-1/3}$. На вставке приведена зависимость исходных функций смешения от приведенного относительного времени $t^*Pe^{1/3}$.

Таблица 5. Зависимость коэффициента k в уравнении (40) от отношения вязкостей. $g = 0.8$.

m	0.1	1	10
k	0.41	0.44	0.61

Такая же зависимость была выведена в теоретической работе о диффузии трейсера в вихре [121], а также в численных расчетах [120], хотя функция смешения в последней работе была определена несколько иначе: $S' = [V^{-1}[\bar{c}(c_0 - \bar{c})]^{-1} \int (c - \bar{c})^2 dV]^{1/2}$, где \bar{c} - средняя, а c_0 - начальная концентрация одной из жидкостей в капле. Соответствие полученных результатов подтверждает их достоверность и адекватность используемых методов расчета.

4.1.2. Псевдопластичная сплошная среда

Исследовали влияние псевдопластичных сплошных сред (растворы полимеров и биологические жидкости) на время смешивания совместимых ньютоновских жидкостей внутри микрокапли. Реологическое поведение псевдопластичных сред описывали моделью Карро-Ясуда (31) с разными показателями степени n . На рис. 52 приведена зависимость времени смешения в микрокапле от числа Пекле при течении в микроканале с псевдопластичными средами с разными показателями степени n , а также красные кривые для ньютоновских сплошных сред с отношением вязкостей $m = 0.1$ и $m = 1$. Кривые на рис. 52 описываются следующими степенными зависимостями

$$t_{mix} = k'Pe^{-\xi} \quad (37)$$

При этом показатель степени ξ для псевдопластичной сплошной среды зависит от параметра n модели Карро-Ясуда. Это показано в табл. 6.

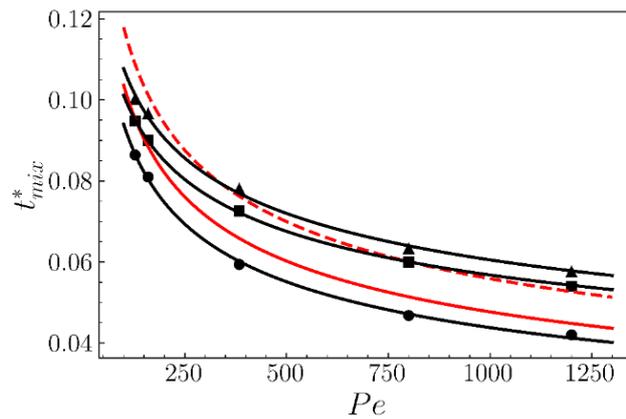


Рис. 52. Зависимость времени смешения в микрокапле от числа Пекле при течении с псевдопластичными средами при $n = 0.2$ (треугольники), 0.4 (квадраты), 0.6 (окружности). Красные линии соответствуют ньютоновским жидкостям при $m = 0.1$ (сплошная кривая) и $m = 1$ (пунктир). Черные кривые – аппроксимация в соответствии с соотношением (37).

Таблица 6. Зависимость показателя степени ξ в уравнении (37) от показателя степени n модели Карро-Ясуда. $g = 0.8$.

n	0.2	0.4	0.6
ξ	0.25	0.25	0.34

Из таблицы 6 можно сделать следующий вывод: показатель степени ξ для псевдопластичных жидкостей при $n < 0.6$ оказывается меньше по сравнению с ньютоновскими сплошными средами. Это говорит о худшем смешении в микрокапле при ее обтекании псевдопластичными средами. В то же время при $n = 0.6$ показатель степени оказывается близким к 0.33, как это показано для ньютоновских внешних жидкостей. Полученная зависимость времени смешения в микрокаплях от числа Пекле объясняется неравномерным распределением вязкости вокруг микрокапли при ее течении в псевдопластичной среде. Типичное распределение вязкости вокруг микрокапли показано на рис. 53, где разным оттенкам цветов соответствуют разные вязкости (см. цветовую шкалу).

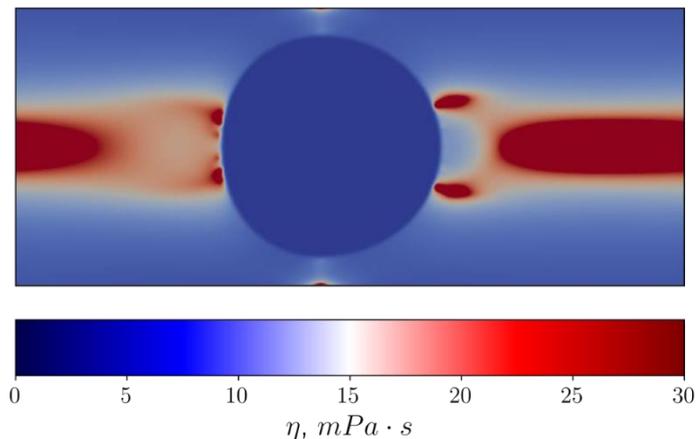


Рис. 53. Распределение вязкости вокруг микрокапли при течении в микроканале совместно с псевдопластичной сплошной средой при $n = 0.4$, $Pe = 384$, $g = 0.8$.

На некотором расстоянии от капли вязкость псевдопластичной жидкости в центре канала оказывается закономерно выше, поскольку в окрестности оси канала скорость сдвига значительно меньше, чем у его стенок. Вблизи границы капли поле вязкости имеет достаточно сложный вид. Чтобы его охарактеризовать, построили зависимость относительной вязкости $m(\varphi) = \eta_d/\eta_c(\varphi)$ от азимутального угла φ на небольшом расстоянии от межфазной границы при разных значениях чисел Пекле, $n = 0.4$ и $g = 0.8$ (см. рис. 54).

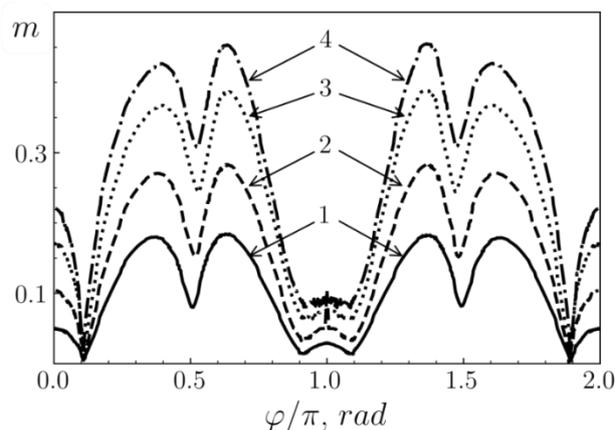


Рис. 54. Распределение относительной вязкости $m(\varphi) = \eta_d/\eta_c(\varphi)$ вблизи межфазной границы при $Pe = 160$ (1), 400 (2), 800 (3) и 1200 (4); $n = 0.4$ и $g = 0.8$.

Видно, что относительная вязкость $m(\varphi)$ растет с увеличением числа Пекле при любых значениях азимутального угла φ . Помимо этого, на распределении относительной вязкости имеет место минимум при $\varphi = \frac{\pi}{2}$ и $\varphi = \frac{3\pi}{2}$, который наблюдается также и на рис. 53. Наличие этого минимума обусловлено значительным ростом скорости внешней среды при преодолении зазора между каплей и стенкой.

Полученные распределения относительных вязкостей усреднили по азимутальному углу φ и рассчитали средние значения относительных вязкостей $\bar{m} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} m(\varphi) d\varphi$ при разных числах Пекле. Зависимость \bar{m} от числа Пекле при различных значениях показателей степени n модели Карро-Ясуда приведена на рис. 55. Видно, что полученные зависимости $\bar{m}(Pe)$ хорошо аппроксимируются степенной функцией $\bar{m} = a(n)Pe^{1/2}$. Соответствующие коэффициенты $a(n)$ равны 0.062, 0.0081, 0.00115 при $n = 0.2, 0.4, 0.6$, соответственно.

Из приведенных на рис. 55 кривых видно, что уменьшение показателя степени n приводит к более выраженной зависимости средней относительной вязкости \bar{m} вокруг микрокапли от числа Пекле. Вариация средней вязкости сплошной псевдопластичной среды вокруг капли является основной причиной отклонения показателя степени ξ в уравнении (37) от значения $1/3$, характерного для ньютоновских жидкостей. Кроме того, из рис. 55 следует, что при $n = 0.6$ среднее отношение вязкости слабо зависит от числа Пекле, что объясняет близость

показателя ξ к значению для ньютоновской жидкости (см. Табл. 6). В то же время при $n = 0.6$ средняя относительная вязкость $\bar{m} < 0.1$ во всем исследованном диапазоне чисел Рейнольдса. По этой причине время смешения в микрокапле в этом случае оказывается меньше, чем для ньютоновской жидкости с отношением вязкостей $m = 0.1$ (ср. рис. 52).

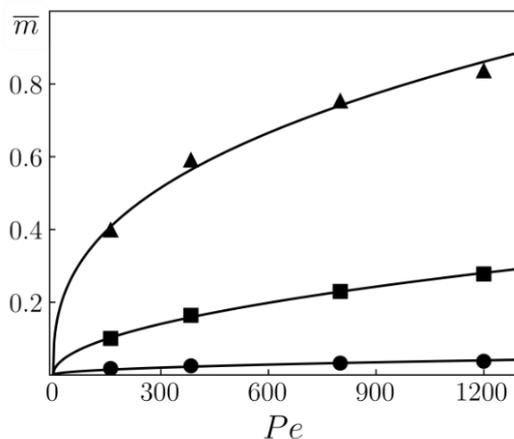


Рис. 55. Зависимость среднего отношения вязкостей капли и псевдопластичной среды вблизи границы раздела фаз от числа Пекле при $n = 0.2$ (треугольники), 0.4 (квадраты) и 0.6 (окружности). Сплошные линии соответствуют аппроксимации по закону $\bar{m} \sim Pe^{1/2}$.

Поскольку отношение вязкостей капли и сплошной среды, наряду с капиллярным числом $Ca = \bar{\eta}_1 U / \sigma$, определяет деформационное поведение капель в процессе течения, представляется разумным сравнить деформацию капель при совместном течении с ньютоновской и псевдопластичной средами. Рассчитанная форма капли при разных значениях чисел Пекле и показателей n модели Карро-Ясуда представлена на рис. 56.

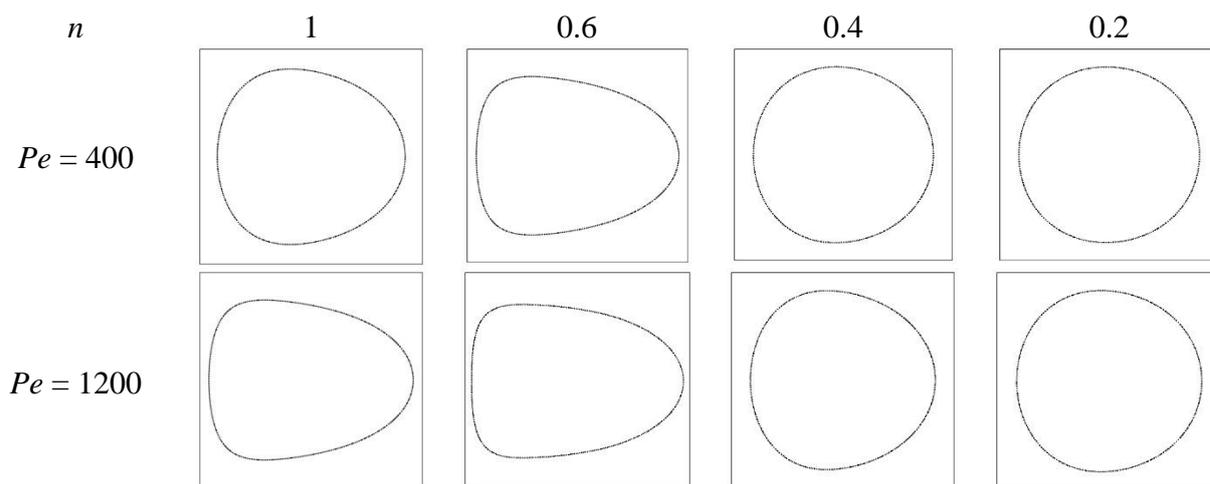


Рис. 56. Форма капли при течении в микроканале с ньютоновской и псевдопластичными средами с разными показателями n . Для ньютоновской жидкости отношение вязкостей $m = 0.1$. Параметр конфайнмента $g = 0.8$.

Видно, что капля слабо деформируется при обтекании жидкостями с меньшим показателем степени n , за исключением случая $n = 0.6$ при $Pe = 1200$. Для объяснения этого

факта подставим выражение для числа Пекле $Pe = \frac{2RU}{D}$ в определение капиллярного числа $Ca = \bar{\eta}_1 U / \sigma$. Тогда

$$Ca = \frac{\gamma Pe}{\bar{m}} \quad (38)$$

где множитель $\gamma = \frac{D\eta_2}{2R\sigma}$ составлен из постоянных параметров задачи. Поскольку для ньютоновских жидкостей $\bar{m} = \text{const}$ из выражения (38) вытекает, что $Ca \sim Pe$. В то же время, выше было показано, что согласно рис. 55, для псевдопластичных жидкостей средняя относительная вязкость вокруг капли зависит от числа Пекле как $\bar{m} = a(n)Pe^{1/2}$. Поэтому выражение (38) приводится к следующему виду:

$$Ca = \frac{\gamma Pe^{1/2}}{a(n)} \quad (39)$$

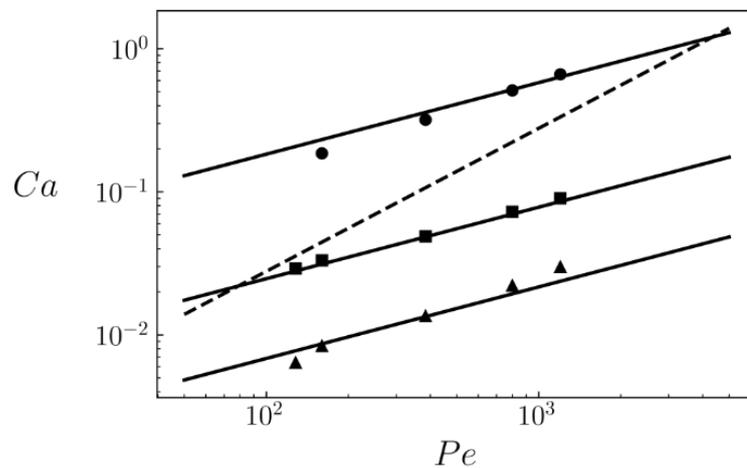


Рис. 57. Зависимость капиллярного числа от числа Пекле при течении капли в микроканале совместно с псевдопластичными средами при $n = 0.2$ (треугольники), 0.4 (квадраты) и 0.6 (окружности) и с ньютоновской жидкостью при $m = 0.1$ (пунктирная линия, рассчитанная по формуле (38)). Сплошные линии соответствуют формуле (43).

Численные расчеты, приведенные на рис. 57 в виде символов, подтверждают выведенную формулу (39) для зависимости капиллярного числа от числа Пекле при течении капли в микроканале вместе с псевдопластичными средами при разных значениях показателя n модели Карро-Ясуда. Из рисунка видно, что при $n < 0.6$ капиллярное число для псевдопластичной сплошной среды оказывается ниже, чем для ньютоновской жидкости при любом значении числа Пекле. В то же время при $n = 0.6$ ситуация оказывается обратной. Поскольку при течении в микроканалах деформация капель с ростом капиллярного числа возрастает [197], то показанное на рис. 57 соотношение между капиллярными числами псевдопластичной и ньютоновской жидкостей объясняет наблюдаемое снижение деформации капель при меньших значениях показателя n .

4.2. Влияние параметра конфайнмента на время смешения в микрокапле при течении с ньютоновскими и псевдопластичными средами

Отношение диаметра капли к ширине канала, $g = 2R/w$, значительно влияет на время смешения в микрокапле. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, характерное время диффузии в микрокапле $t_d \sim l^2/D$ сильно зависит от характерного размера l капли, представляющего в данном случае расстояние от центра капли до границы раздела. Размер l варьируется от $l = R$ в случае, если капля свободна, то есть при условии, что параметр конфайнмента удовлетворяет неравенству $g \ll 1$ и до $l \rightarrow 0$, когда капля сильно сжата стенками канала, то есть при $g \gg 1$. Во-вторых, уменьшение расстояния между границей капли и стенками канала приводит к росту сдвиговых напряжений на границе раздела фаз, что ускоряет вихревые течения внутри капли. Для исследования этих причин были проведены численные эксперименты в широком диапазоне параметров конфайнмента. Полученные зависимости $t_{mix}^* = f(g)$ приведены на рис. 58 для ньютоновских капли и сплошной среды.

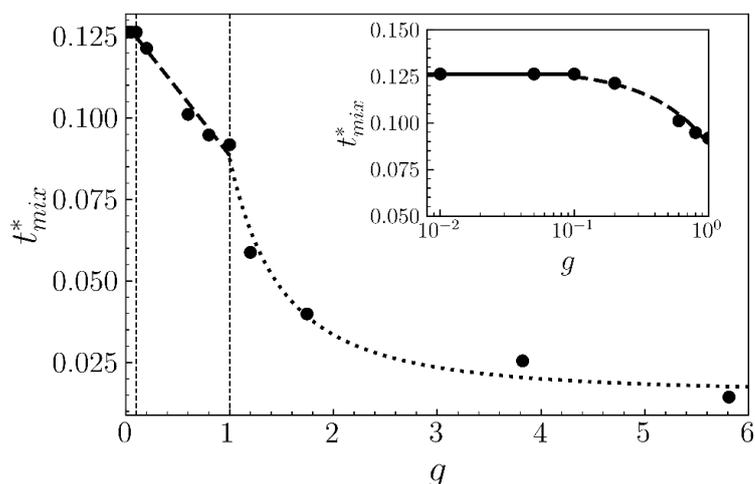


Рис. 58. Зависимость относительного времени смешения от параметра конфайнмента при $Pe = 160$ для пары ньютоновских жидкостей с $m = 0.1$. Символы соответствуют численным расчетам, а аппроксимационные кривые соответствуют соотношениям $t_{mix}^* = 0.11 - 0.034g$ (пунктир), $t_{mix}^* = 0.06g^{-2} + 0.013$ (точки), $t_{mix}^* = 0.125$ (сплошная прямая).

Видно, что зависимость времени смешения от параметра конфайнмента может быть разбита на три области: (i) $g < 0.1$, где время смешения не зависит от параметра конфайнмента, (ii) $0.1 < g < 1$, где время смешения зависит от параметра конфайнмента как $t_{mix}^* = -a_1g + b_1$ и (iii) $g > 1$, где зависимость имеет вид $t_{mix}^* = a_2/g^2 + b_2$. Коэффициенты a_i и b_i в этих зависимостях являются функциями относительных вязкостей и числа Пекле. Их значения приведены в подписи к рис. 58 для $m = 0.1$ и $Pe = 160$. Рассмотрим подробнее каждую из областей.

При $g < 0.1$ капля находится настолько далеко от стенок, что дальнейшее уменьшение параметра конфайнмента не приводит к изменению времени смешения. В третьей области, при

$g > 1$, капля сильно сжата между стенками канала и характерный размер l , определяющий время диффузии, оказывается равным ширине канала w . В этом случае снижение времени смешения обусловлено уменьшением времени диффузии. Это видно из следующей цепочки соотношений: $t_{mix} \sim t_D \sim \frac{w^2}{D} = \frac{4R^2}{Dg^2} \sim 1/g^2$. Данный результат согласуется с проведенными численными расчетами при $g > 1$ (см. рис. 58).

В промежуточной области при $0.1 < g < 1$ капля расположена вблизи стенок микроканала, а ее деформация при малых числах Пекле недостаточна, чтобы существенно повлиять на характерный размер l . По мере уменьшения расстояния между границей капли и стенками канала в образующихся зазорах возрастает скорость течения сплошной среды. Это приводит к ускорению вихревого течения внутри капли. Рассмотрим верхнюю половину канала, где расстояние между границей капли и стенкой канала равно $h = \frac{w}{2} - R$ (деформацией капли пренебрегаем). Среднюю скорость внешней среды U' в двумерном зазоре можно определить из условия сохранения расхода: $U \cdot w = 2U' \cdot h = U'(w - 2R) = U'w(1 - g)$. Отсюда следует, что $U' = U/(1 - g)$. Полагая, что время смешения обратно пропорционально угловой скорости вихрей в капле, $t_{mix} \sim \frac{1}{\omega} = \frac{R}{U'}$, получим $t_{mix} \sim 1 - g$. Данная зависимость от параметра конфайнмента также согласуется с полученным численным решением (см. рис. 58).

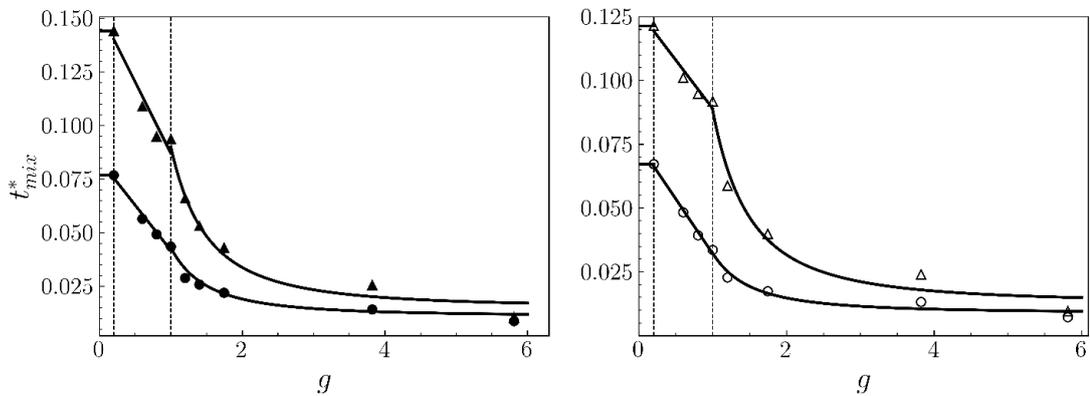


Рис. 59. Зависимость времени смешения в капле от параметра конфайнмента при течении в микроканале с ньютоновской жидкостью с $m = 0.1$ (слева) и псевдопластичной средой с $n = 0.4$ (справа). Число Пекле $Pe = 160$ (треугольные символы) и 1200 (круглые символы).

Наконец, сравним зависимость времени смешения от параметра конфайнмента для ньютоновской и псевдопластичной сплошных сред. Рис. 59 показывает, что описанные закономерности выполняются как для ньютоновской, так и псевдопластичной сред. Кроме того, при больших значениях параметра конфайнмента g (узкий канал) уменьшается различие во времени смешения для различных обтекающих жидкостей и разных значениях числа Пекле. Это обусловлено тем, что при $g \gg 1$ капля оказывается сильно зажата между стенками канала и характерный размер l , определяющий время диффузии $t_D \sim \frac{l^2}{D}$, становится гораздо меньше

радиуса капли. В таком случае время диффузии оказывается гораздо меньше характерного времени конвекции, и гомогенизация жидкостей внутри капли осуществляется по диффузионному механизму, который не зависит ни от скорости течения, ни от природы сплошной среды.

Выводы по главе 4

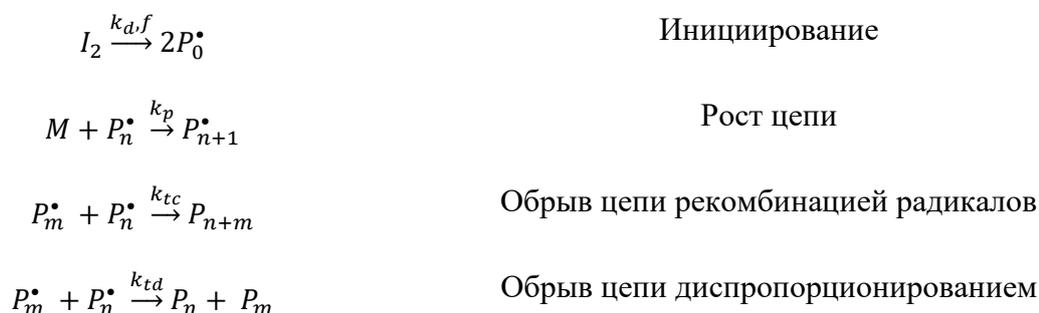
1. Время смешения жидкостей внутри микрокапли при совместном течении с ньютоновской и псевдопластичной внешними средами зависит от числа Пекле степенным образом. При этом показатель степени ξ зависит от реологических свойств сплошной среды: $\xi \approx 1/3$ для ньютоновской жидкости, и псевдопластичной среды при $n \geq 0.6$, а а при $n < 0.6$ показатель степени $\xi \approx 1/4$. Изменение ξ связано с неоднородным распределением вязкости вокруг микрокапли в процессе ее течения.
2. Среднее значение вязкости в окрестности микрокапли изменяется с числом Пекле, как $\bar{m} \sim Pe^{1/2}$. Это следует учитывать при расчете капиллярного числа и объясняет различное деформационное поведение микрокапель при течении микрокапли в псевдопластичных и ньютоновских средах.
3. Зависимость времени смешения в микрокапле от параметра конфинмента g микроканала при течении с ньютоновскими и псевдопластичными средами разбивается на три характерных области:
 - (i) $g < 0.1, t_{mix}^* = \text{const}$
 - (ii) $0.1 < g < 1, t_{mix}^* \sim 1 - g$
 - (iii) $g > 1, t_{mix}^* \sim 1/g^2$

Разные зависимости времени смешения от параметра конфинмента связаны с различным соотношением между диффузионными и конвективными процессами в микрокапле при разных значениях параметра g .

Глава 5. Моделирование свободно-радикальной полимеризации

Одним из важнейших приложений микрофлюидики является синтез полимерных микро- и наночастиц. Несмотря на множество примеров реализации микрожидкостного синтеза полимерных частиц, до сих пор отсутствует теоретическое описание процессов радикальной полимеризации в микрокаплях с учетом диффузионных и конвективных процессов при условии, что инициатор растворим во внешней, несовместимой с каплей среде. Понимание закономерностей этих физико-химических процессов может внести вклад в технологию синтеза полимеров в микрокаплях с использованием микрожидкостных устройств.

В данной работе рассматривалась свободно-радикальная полимеризация, состоящая из стадий инициирования, роста и обрыва цепи. Общая схема реакций выглядит следующим образом:



Здесь M – мономер, I_2 – инициатор, P_n^\bullet и P_n – радикал и мертвая цепь длины n соответственно, f – эффективность инициатора, k_p , k_{tc} и k_{td} – константы скорости полимеризации и обрыва цепи. Приведенная выше схема реакций описывается формально бесконечной системой кинетических уравнений:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -k_d[I_2] \quad (40.1)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sum_r [P_r^\bullet] \quad (40.2)$$

$$\frac{d[P_0^\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] - k_p[M][P_0^\bullet] - k_t[P_0^\bullet] \sum_s [P_s^\bullet] \quad (40.3)$$

$$\frac{d[P_r^\bullet]}{dt} = k_p[M][P_{r-1}^\bullet] - k_p[M][P_r^\bullet] - k_t[P_r^\bullet] \sum_s [P_s^\bullet], \quad r \geq 1 \quad (40.4)$$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = k_{td}[P_r^\bullet] \sum_s [P_s^\bullet] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_s [P_s^\bullet][P_{r-s}^\bullet], \quad r \geq 0 \quad (40.5)$$

Чтобы получить замкнутую систему уравнений, использовали метод моментов (см. раздел 2.2 Главы 2). В рамках данного метода вводятся моменты молекулярно-массового распределения радикалов Y_i и мертвых цепей Q_i , которые определены формулами (28.1) (28.2).

После подстановки в (40) определений (28) и суммирования по длине цепи r приходим к следующей замкнутой системе уравнений на моменты ММР радикалов и мертвых цепей Y_i и Q_i при $0 \leq i \leq 2$:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M]Y_0 \quad (41.2)$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] - k_tY_0^2 \quad (41.3)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]Y_0 - k_tY_0Y_1 \quad (41.4)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_p[M]Y_0 + 2k_p[M]Y_1 - k_tY_0Y_2 \quad (41.5)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \left(k_{td} + \frac{k_{tc}}{2}\right)Y_0^2 \quad (41.6)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_tY_0Y_1 \quad (41.7)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = k_tY_0Y_2 + k_{tc}Y_1^2 \quad (41.8)$$

где $k_t = k_{tc} + k_{td}$. Система уравнений (41) вместе с уравнением (40.1) позволяет описать кинетику свободно-радикальной полимеризации. Зная несколько первых моментов распределения радикалов и мертвых цепей, можно рассчитать ряд важных характеристик полимеризационной системы. К ним относится нулевой момент распределения $Y_0 = \sum_r [P_r^*]$, который определяет кинетику изменения общей концентрации радикалов. Кроме того, зная моменты мертвых цепей, можно определить среднечисленную r_n и средневесовую r_w длину цепей (см. формулы (30.1) и (30.2)), а также индекс полидисперсности (30.3) [184].

В качестве модельного мономера рассматривали метилметакрилат, полимеризация которого исследовалась во многих задачах. Соответствующие константы скорости составляют $k_p = 510$ л/(моль·с), $k_{td} = k_{tc} = 2.1 \cdot 10^7$ л/(моль·с) [198]. Если в качестве модельного мономера используется метакриловая кислота (см. раздел 5.1), то константы скорости составляли $k_p = 3287$ л/(моль·с) и $k_{tc} = k_{td} = 9.5 \cdot 10^6$ л/(моль·с) [199]. В качестве инициатора рассматривались либо липофильный 2,2'-азо-изобутиронитрил (AIBN) с константой скорости инициирования $k_d = 8.5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ и эффективностью $f = 0.6$ [198], либо водорастворимый 2,2'-азо-бис(2-метилпропионамидина)дигидрохлорид (V-50) с константой скорости инициирования $k_d = 3.15 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ и такой же эффективностью f [200].

Для демонстрации адекватности используемого метода рассчитали кинетическую кривую полимеризации метилметакрилата и сопоставили ее с экспериментальными данными [198], представленными на рис. 60.

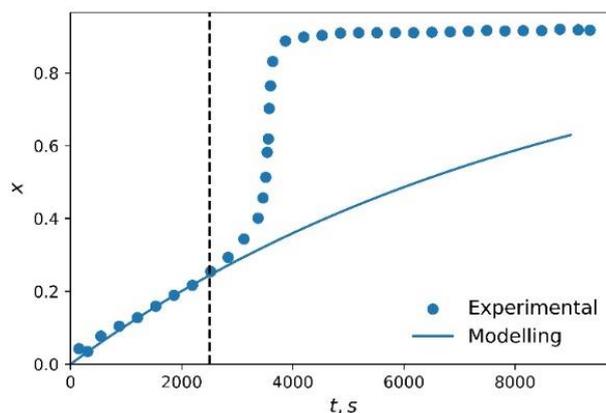


Рис. 60. Экспериментальная зависимость конверсии от времени (символы) [198] и соответствующий результат моделирования с использованием уравнений (40.1), (41.2) и (41.3) (сплошная кривая) для полимеризации метилметакрилата при 60°C при концентрации инициатора AIBN 0.1 моль/л.

Наблюдается хорошее согласие результатов эксперимента и моделирования вплоть до момента t_0 , при котором происходит резкое ускорение полимеризации, известное как гель-эффект [201]. Для различных инициаторов такое ускорение происходит при достаточно больших временах: $t_0 \sim 2500$ с для инициатора AIBN и $t_0 \sim 1500$ с для V-50. Время пребывания капли в микроканале можно оценить из соотношения $t_r \sim L/U$, где L – длина микроканала, а U – средняя скорость течения. При характерных значениях L от 10 см до 1 м и U от 1 до 100 мм/с интервал времен пребывания может лежать в диапазоне от 10 до 1000 с, что существенно меньше времени, необходимого для возникновения гель-эффекта в рассматриваемых системах. В связи с этим, интервал времени после возникновения гель-эффекта в данной работе не рассматривался.

5.1. Свободно-радикальная полимеризация при периодическом фотоиницировании

Прежде, чем рассматривать полимеризацию в микрокаплях, была решена вспомогательная чисто кинетическая задача о свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоиницировании. Периодическое инициирование используется, в частности, при определении константы скорости роста цепи методом вращающегося сектора [201]. В микрожидкостном исполнении метод вращающегося сектора может быть реализован путем наложения непрозрачных полосок на микроканал, по которому течет микрокапля мономера при освещении ультрафиолетом (рис. 61). Результаты по данному разделу описаны автором в работе [202].

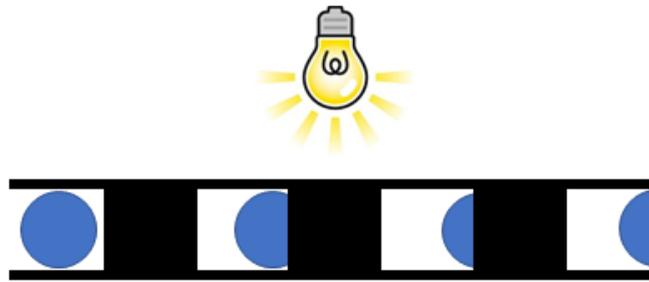


Рис. 61. Возможная микрожидкостная реализация метода вращающегося сектора

Периодическое инициирование моделировали путем задания константы скорости инициирования k_d в виде периодической ступенчатой функции от времени с варьируемой частотой ω . Пример временной зависимости $k_d(t)$ для двух разных частот представлен на рис. 62.

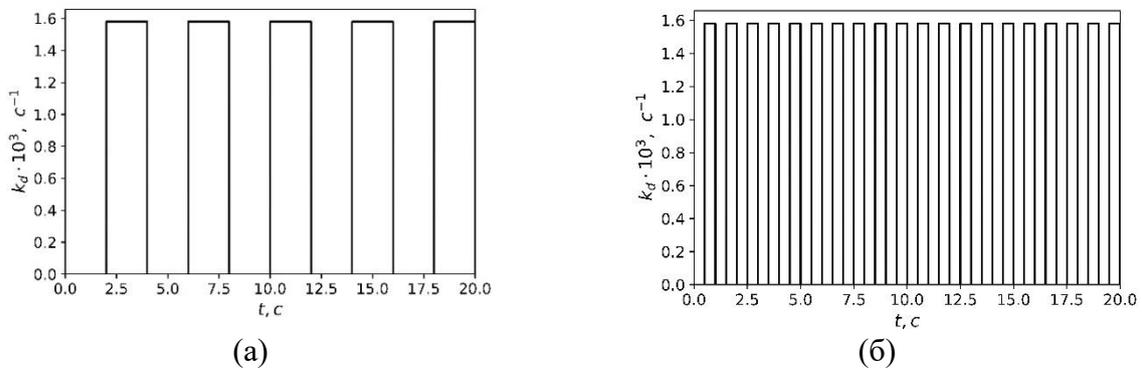


Рис. 62. Зависимость константы скорости инициирования от времени для двух частот инициирования. $\omega = 0.25 \text{ c}^{-1}$ (а) и 1 c^{-1} (б).

Для такой периодической зависимости константы скорости инициирования от времени решали систему уравнений (41) совместно с уравнением (40.1). В первую очередь проанализировали динамику концентрации радикалов. Для этого построили зависимость нулевого момента распределения радикалов $Y_0 = \sum [P_r^*]$, соответствующего суммарной концентрации радикалов по всем длинам. Рассчитанные зависимости $Y_0(t)$ при двух различных частотах инициирования ω приведены на рис. 63. Видно, что при малых ω концентрация радикалов в «световых» зонах (когда $k_d \neq 0$) возрастает до постоянного значения Y_0^* , соответствующего концентрации радикалов в квазистационарном приближении [201]:

$$Y_0^* = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (42)$$

В то же время, при больших частотах инициирования концентрация радикалов колеблется вокруг некоторого среднего значения, зависящего от ω . Стоит отметить, что рассчитанные зависимости концентрации радикалов от времени совпадают с полученными в более ранних

аналитических и численных работах, что доказывает адекватность используемого нами метода моментов [201, 203].

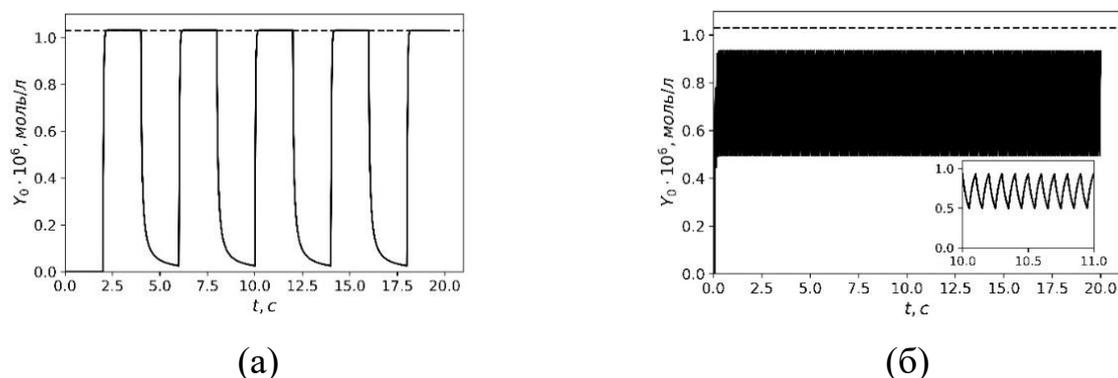


Рис. 63. Зависимость концентрации радикалов от времени при $\omega = 0.25 \text{ с}^{-1}$ (а) и 10 с^{-1} (б). Пунктирная линия соответствует равновесной концентрации радикалов, задаваемой соотношением (42).

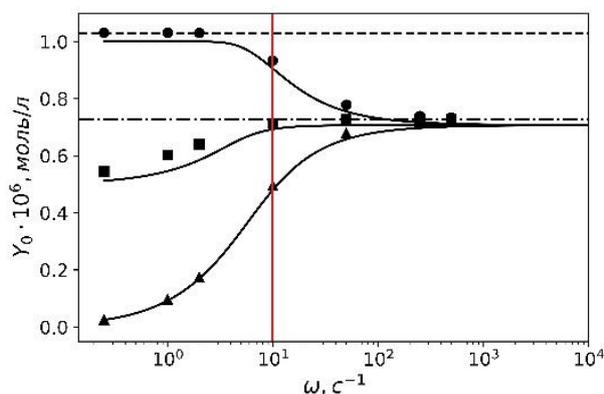


Рис. 64. Зависимость максимальной (круглые символы), средней (квадраты) и минимальной (треугольники) концентрации радикалов от частоты инициирования ω . Пунктирная линия соответствует равновесной концентрации радикалов Y_0^* , штрихпунктирная – концентрации $Y_0^*/\sqrt{2}$. Сплошные кривые – аналитический результат из работы [201].

Для каждой функции концентрации радикалов от времени было определено максимальное, минимальное и среднее значение, зависимость которых от частоты инициирования показана на рис. 64. Здесь нужно отметить, что расчетные точки хорошо согласуются с полученными ранее теоретическими кривыми [201]. Кроме того, как и предсказывается, при больших частотах инициирования концентрация радикалов оказывается в $\sqrt{2}$ раз меньше равновесной, задаваемой уравнением (42), и не зависящей от частоты. Из этого следует, что при высокой частоте инициирования полимеризация протекает также, как при постоянном освещении, интенсивность которого в 2 раза меньше. Видно также, что концентрация радикалов практически перестает зависеть от частоты инициирования, когда длина световой зоны оказывается сопоставимой с временем жизни радикалов, то есть при $\omega_c = 2k_t Y_0^* = 10 \text{ с}^{-1}$ (красная отметка на рис. 64).

На рис. 65 приведена зависимость конверсии мономера от времени при разных частотах инициирования. Видно, что при малых частотах изменение конверсии происходит ступенчато, в то время как по мере роста частоты инициирования эти зависимости сходятся к единой прямой с угловым коэффициентом меньшим, чем при постоянном инициировании. Зависимость конверсии мономера от времени при малых конверсиях задается следующим соотношением [201]:

$$\chi = 1 - \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} t\right) \quad (43)$$

При малых временах разложение выражения (43) в ряд Тейлора приводит к прямой с угловым коэффициентом $k_p \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$, которая показана на рис. 65 пунктирной линией. Прямая, полученная при больших частотах инициирования, имеет такой же угловой коэффициент $\frac{k_p}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$, что полностью соответствует приведенным выше рассуждениям. Описанные результаты демонстрируют, что метод моментов хорошо воспроизводит известные результаты свободно-радикальной полимеризации, в том числе при периодическом инициировании.

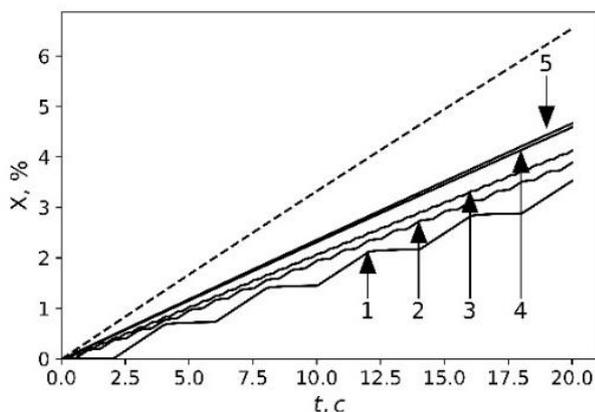


Рис. 65. Зависимость конверсии мономера от времени при частотах инициирования $\omega = 0.25$ (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 50 (5) c^{-1} и при постоянном инициировании (пунктирная кривая).

Помимо верификации метода моментов на адекватность при моделировании радикальной полимеризации, была обнаружена оригинальная особенность зависимости среднечисленной длины цепи и полидисперсности от времени (см. рис. 66). Видно, что колебания длины цепи на начальном этапе происходят с переменной амплитудой, которая со временем выходит на постоянное значение. Причем время, за которое происходит выполаживание амплитуды, зависит от частоты инициирования. По кривым, приведенным на рис. 66а была определена зависимость амплитуды колебаний среднечисленной длины цепи от времени (см. рис. 66в). Видно, что за время эксперимента при частоте $\omega = 0.25 \text{ c}^{-1}$ амплитуда не успевает выйти на постоянное значение, в то время как при больших частотах амплитуда падает

со временем практически ступенчато. Из этого следует, что измерения следует начинать проводить спустя некоторый индукционный период t_I , когда амплитуда колебаний перестает зависеть от времени. Из кривых на рис. 66в определили величину t_I как длину отрезка на оси абсцисс, отсекаемого касательной на начальном участке графика. Зависимость индукционного периода от частоты показана на вставке к рис. 66в. Из нее видно, что для малых частот инициирования величина t_I может превышать 10 с.

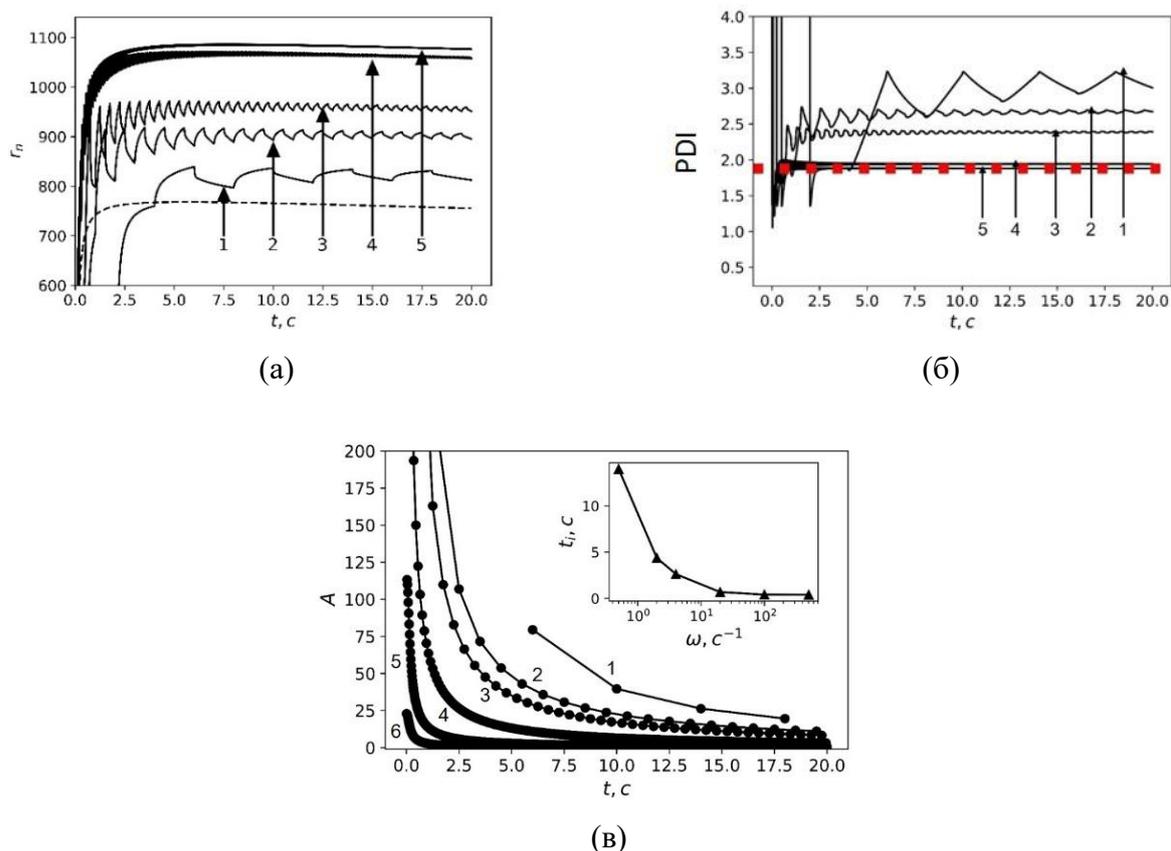


Рис. 66. Зависимость среднечисленной длины цепи (а) и полидисперсности (б) от времени при частоте инициирования $\omega = 0.25$ (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 50 (5) c^{-1} и при постоянном инициировании (пунктирная кривая (а) и красные квадраты (б)). Зависимость амплитуды колебаний среднечисленной длины цепи от времени (в), на вставке – значение индукционного периода для различных частот инициирования.

Стоит также отметить, что при увеличении частоты инициирования длина цепи возрастает, а полидисперсность формирующегося полимера падает, как это видно из рис. 66а и 66б. Увеличение длины цепи следует, в частности, из теории радикальной полимеризации – среднекинетическая длина цепи r_n зависит от константы скорости инициирования как $r_n \sim 1/\sqrt{k_d}$. Увеличение же индекса полидисперсности объясняется, вероятно, формированием полимодального ММР при проведении полимеризации с периодическим инициированием как методом вращающегося сектора, так и при лазерном импульсном инициировании [203, 204]. Однако проверить такое предположение в рамках метода моментов не представляется

возможным, поскольку данный метод не предоставляет информации о полном молекулярно-массовом распределении формирующегося полимера, оперируя только усредненными величинами.

5.2. Свободно-радикальная полимеризация в капле

Значительная часть приложений капельной микрофлюидики связана с формированием полимерных микрочастиц [19, 20, 153-166]. Тем не менее, в литературе отсутствует последовательное теоретическое описание полимеризации в микрокаплях с учетом диффузии и вихревых течений, образующихся при течении капли. Примером процесса, в котором такие процессы могут оказывать существенное влияние на протекание свободно-радикальной полимеризации, является полимеризация микрокапли мономера, окруженного несовместимым с ней раствором инициатора. При повышении температуры или под действием ультрафиолетового излучения инициатор во внешней среде может распадаться, инициируя радикальную полимеризацию на границе микрокапель. Полимерные радикалы, формирующиеся на межфазной границе, переносятся внутрь микрокапли за счет диффузии и/или вихревых течений в микрокапле. Это может приводить к зависимости кинетики полимеризации и молекулярно-массовых характеристик синтезируемого полимера как от радиуса капли, так и от скорости сплошной среды. Именно такой случай рассмотрен в данном разделе. Описанные результаты опубликованы автором в работе [205].

При неоднородном распределении реагентов в микрокапле скорость полимеризации должна зависеть от скорости диффузии и вихревого течения в капле. В этом случае эволюция поля концентрации реагентов описывается не только уравнениями химической кинетики, но и процессами массопереноса:

$$\frac{\partial[\varphi]}{\partial t} = \nabla \cdot [D_\varphi \nabla[\varphi]] + \mathbf{u} \cdot \nabla[\varphi] + f_\varphi \quad (44)$$

где φ соответствует M , P_r и P_r ; D_φ – коэффициент диффузии соответствующего продукта, f_φ – источниковый член, описывающий кинетику полимеризации согласно с системой уравнений (40). Здесь предполагается, что полимеризация протекает в несжимаемой жидкости, так что при условии $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ имеем $\nabla \cdot [\mathbf{u}[\varphi]] = \mathbf{u} \cdot \nabla[\varphi] + [\varphi]\nabla \cdot \mathbf{u} = \mathbf{u} \cdot \nabla[\varphi]$. Для того, чтобы перейти от уравнений на концентрации индивидуальных радикалов и мертвых цепей к уравнениям на моменты молекулярно-массового распределения, необходимо при суммировании уравнений (44) по степени полимеризации иметь возможность вынести коэффициент диффузии D_φ . Однако в общем случае это не представляется возможным, поскольку коэффициенты диффузии разных цепей отличаются по величине. В связи с этим использовали приближение средних

коэффициентов диффузии для мономеров (D_M), радикалов (D_R) и мертвых цепей (D_P), которые определяются соотношением Эйнштейна-Смолуховского:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i} \quad (45)$$

где η – вязкость раствора полимера в мономере, R_i – средний радиус мономера, радикалов, или мертвых цепей. В качестве вязкости полимеризующейся среды использовали экспериментально измеренную вязкость системы метилметакрилат-полиметилметакрилат (ММА-ПММА) как функцию концентрации полимера [206]. На рис. 67 приведена зависимость относительной вязкости $\eta_r = \eta/\eta_0$ раствора ММА-ПММА от произведения характеристической вязкости $[\eta]$ и концентрации полимера c (η_0 – вязкость чистого ММА). Видно, что в широком интервале произведения $[\eta]c$ эта зависимость хорошо аппроксимируется экспонентой с единственным феноменологическим параметром A , равным 0.86.

Характеристическую вязкость определяли из уравнения Марка-Куна-Хаурика, $[\eta] = K_n M_w^a$, где K_n и a – феноменологические постоянные, значения которых определены в работе [206], а средневесовая молекулярная масса определялась с помощью средневесовой длины цепи (30.2) как $M_w = r_w M_M$, где M_M – молекулярная масса мономера. Концентрация полимера c связана со степенью конверсии мономера χ соотношением $c = \frac{\chi[M]_0 M_M}{1000}$, где $[M]_0$ – концентрация мономера в начальный момент времени.

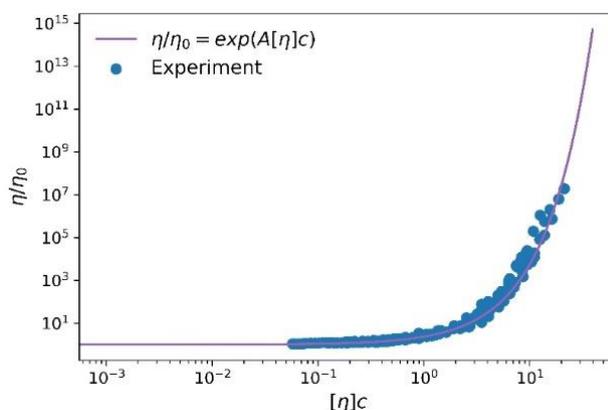


Рис. 67. Зависимость относительной вязкости раствора ММА-ПММА от произведения $[\eta]c$. Сплошная линия – экспоненциальная аппроксимация, точки – экспериментальные данные, полученные в работе [206].

Радиус частиц R_i для радикалов и мертвых цепей рассчитывали как радиус полимерного клубка в атермическом растворителе: $R_P \cong R_M r_n^\nu$, $R_R = R_M (r_n/2)^\nu$ где $\nu = \frac{3}{5}$ [207], а R_M – размер молекул мономера, который был оценен из полярной площади поверхности S_{tp} [208] как $R_M = \sqrt{S_{tp}/4\pi} = 0.137$ нм. После подстановки выражений для радиусов клубков радикалов и

мертвых цепей и вязкости раствора ММА-ПММА в соотношение (45) получили выражения для средних коэффициентов диффузии мономера, радикалов и мертвых цепей:

$$D_M = \frac{D_0}{\eta_r} \quad (46.1)$$

$$D_R = \frac{2^v D_0}{\eta_r r_n^v} \quad (46.2)$$

$$D_P = \frac{D_0}{\eta_r r_n^v} \quad (46.3)$$

где величина $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_M} = 4.95 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ – постоянная задачи, которая по смыслу соответствует коэффициенту самодиффузии метилметакрилата. После подстановки коэффициентов диффузии (46) в уравнения (44), соответствующие концентрации радикалов $[P_r^*]$ и мертвых цепей $[P_r]$ удастся просуммировать и представить в виде определенных выше моментов Y_i и Q_i с $0 \leq i \leq 2$, а источниковые члены f_φ выразить в виде правых частей системы уравнений (41). При таком преобразовании система уравнений (44) сохраняет свою форму, а функция φ соответствует введенным моментам ММР.

Систему уравнений (44) для свободно-радикальной полимеризации в капле при иницировании на межфазной границе (рис. 68а) решали численно путем применения расчетной области, показанной на рис. 68б.

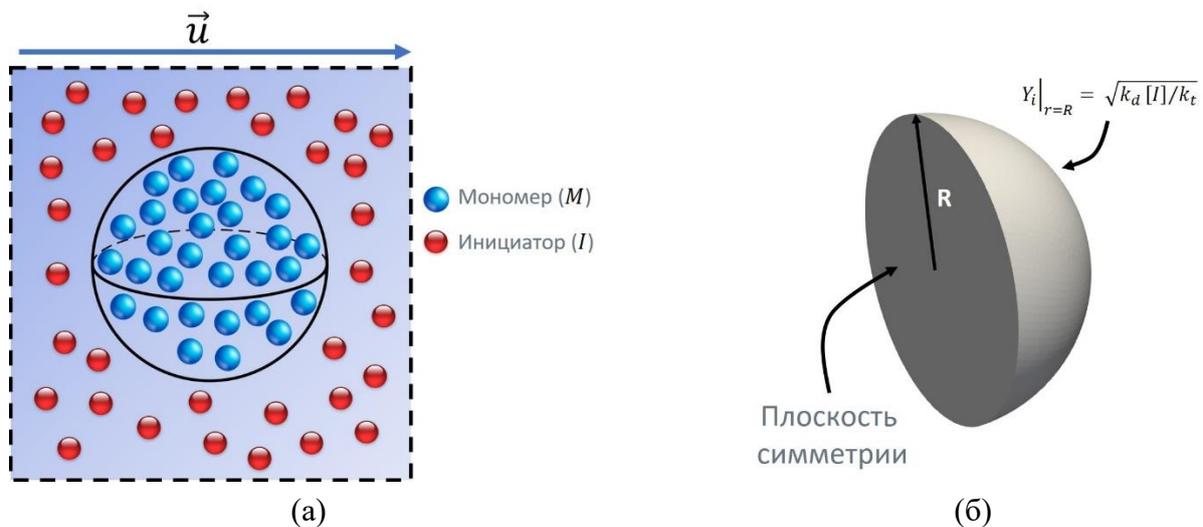


Рис. 68. Схематичное представление капли мономера в несовместимом растворе инициатора (а) и расчетная область с граничными условиями (б).

На поверхность капли накладывали граничные условия непроницаемости $\nabla\varphi|_{r=R} = 0$ для концентрации мономера и других моментов φ кроме моментов молекулярно-массового распределения радикалов Y_i . В последнем случае на межфазной границе выполняется граничное условие Дирихле $Y_i|_{r=R} = \sqrt{k_d [I]/k_t}$, которое выводится из предположения о существовании равновесия между инициатором и первичными радикалами во внешней среде $I_2 \xrightleftharpoons{k_d, k_t} 2I \cdot$.

Поле скорости \mathbf{u} внутри капли радиуса R в неограниченной среде, движущейся вдоль оси z со средней скоростью U определяется выражением (11), выведенном при малых числах Рейнольдса в работе [111]. Его покомпонентная запись имеет вид:

$$u_x = U \frac{xz}{2R^2(1 + \lambda(r_w, x))} \quad (47.1)$$

$$u_y = U \frac{yz}{2R^2(1 + \lambda(r_w, x))} \quad (47.2)$$

$$u_z = U \frac{1 - 2\left(\frac{\rho}{R}\right)^2 + \left(\frac{z}{R}\right)^2}{2(1 + \lambda(r_w, x))} \quad (47.3)$$

где $\lambda(r_w, x)$ – отношение вязкостей капли и внешней среды, $\rho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Линии тока, определяемые компонентам скорости (47), показаны на рис. 69. Видно, что поле скорости в капле соответствует вихревому течению симметричному относительно оси z .

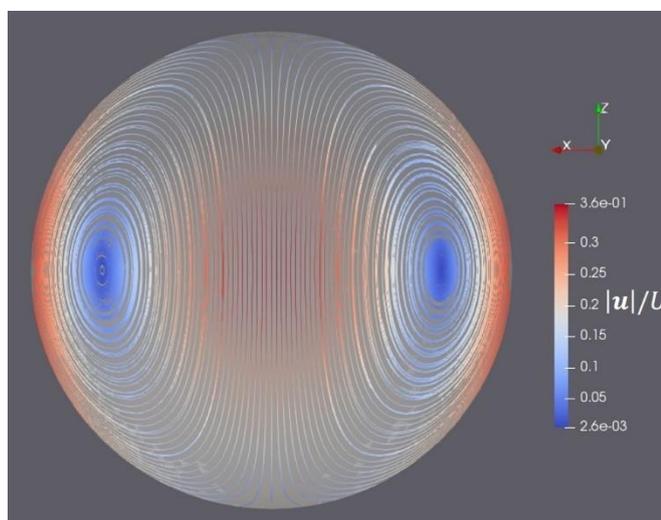


Рис. 69. Линии тока, рассчитанные по соотношениям (47) в центральном сечении капли.

5.2.1. Влияние радиуса капли и концентрации инициатора во внешней среде на скорость полимеризации

Решение системы уравнений (44) относительно моментов ММР радикалов Y_i и мертвых цепей Q_i от нулевого до второго порядка позволило установить как кинетические особенности полимеризации в микрокапле при иницировании на границе раздела фаз, так и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. В первую очередь была исследована полимеризация покоящейся микрокапли. В этом случае скорость сплошной среды равна нулю и решаемая задача становится центрально симметричной. Другими словами, все искомые величины зависят только от расстояния до центра капли $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$.

На рис. 70 показаны рассчитанные профили конверсии мономера χ в радиальном направлении в разные моменты времени при разных значениях радиуса капли R . Видно, что

ввиду быстрой диффузии молекул мономера профиль конверсии почти всегда оказывается плоским с небольшими отклонениями при достаточно больших значения радиуса капли порядка $R = 1$ мм. Кроме того, рис. 70 показывает, что с увеличением радиуса капли конверсия сильно падает, что свидетельствует о замедлении реакции полимеризации.

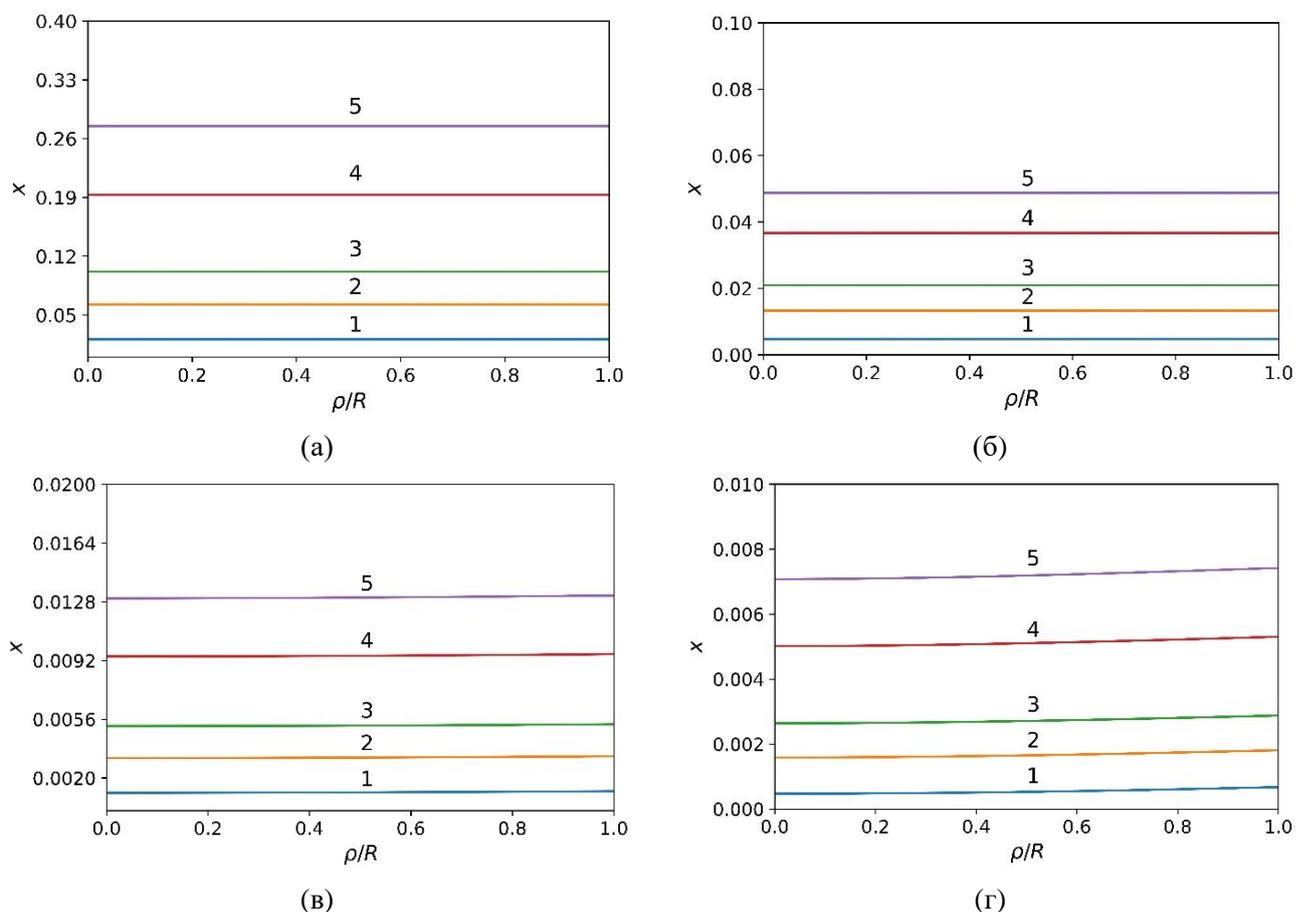


Рис. 70. Профили конверсии для капель различных размеров: $R = 5$ (а), 100 (б), 500 (в), 1000 мкм (г) в разные моменты времени: $t = 100$ (1), 300 (2), 500 (3), 1000 (4), и 1500 с (5). Концентрация инициатора во внешней среде равна $[I] = 0.1$ моль/л.

Поскольку профили конверсии являются практически плоскими, представляется разумным рассмотреть зависимость от времени конверсии, усредненной по всему объему капли $\langle \chi \rangle$. Здесь и в дальнейшем треугольные скобки обозначают среднее по объему капли V_R , которое определяется, как $\langle \chi \rangle = \frac{1}{V_R} \int_0^R \chi(\rho) \rho^2 d\rho$. На рис. 71 показана зависимость средней конверсии $\langle \chi \rangle$ от времени для капель разного радиуса при концентрации инициатора в окружающей среде $[I] = 0.1$ моль/л. Хорошо видно, что для капель микронного размера ($R = 5$ мкм) расчетная конверсия полностью совпадает с кинетической, полученной путем решения системы уравнений (41). В то же время при увеличении радиуса капли скорость полимеризации падает, вплоть до очень маленьких конверсий для миллиметровых капель.

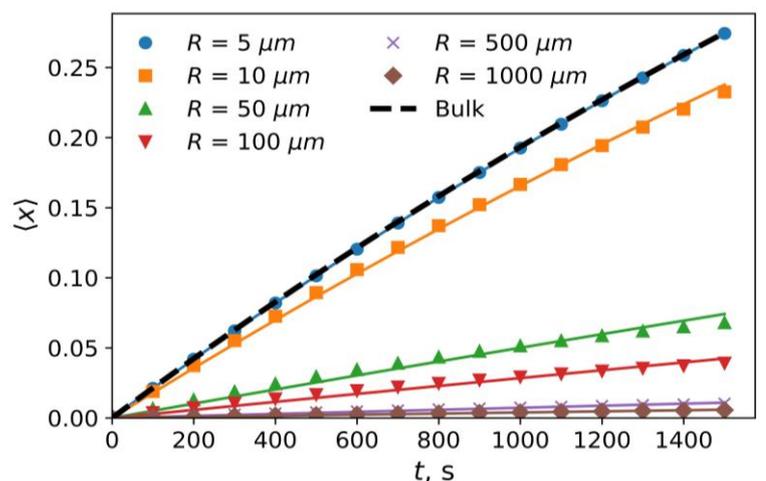


Рис. 71. Зависимость средней конверсии от времени в микрокаплях различных радиусов: $R = 5$ (окружности), 10 (квадраты), 50 (треугольники), 100 (перевернутые треугольники), 500 (кресты), 1000 мкм (ромбы). Пунктирная линия соответствует чисто кинетическому расчету, сплошные линии – результат аппроксимации по формуле (48). Концентрация инициатора во внешней среде равна $[I] = 0.1$ моль/л.

Снижение скорости полимеризации может быть объяснено неоднородным распределением концентрации радикалов в микрокапле. Действительно, как показывает рис. 72, концентрация радикалов внутри микрокапли резко уменьшается по сравнению со значением на межфазной границе. В частности, для миллиметровой капли, падение концентрации радикалов в ее центре составляет четыре порядка. Чем меньше радиус капли, тем меньше время диффузии, и радикалы, сформированные на границе раздела, с большей вероятностью оказываются в центре капли прежде, чем погибнуть вследствие рекомбинации или диспропорционирования. В капле радиуса 5 мкм, как видно из рис. 72, концентрация радикалов в каждой точке капли примерно одинаковая и равна концентрации на ее границе, чем и объясняется совпадение скорости реакции с чисто кинетическим расчетом (см. рис. 71).

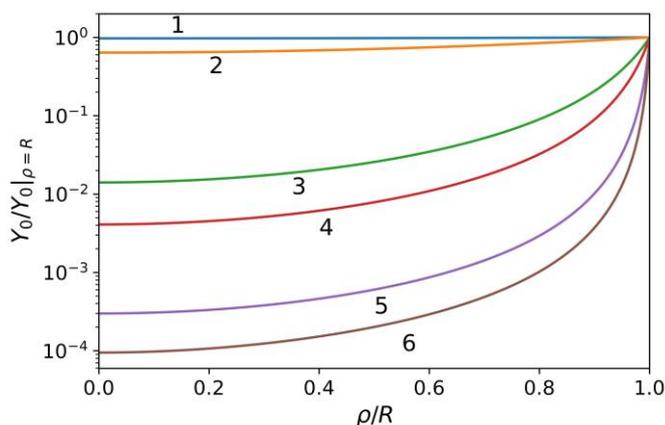


Рис. 72. Профиль концентрации радикалов в каплях разного размера: $R = 5$ (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 500 (5) и 1000 мкм при фиксированной концентрации инициатора во внешней жидкости равной $[I] = 0.1$ моль/л.

Для анализа кинетических кривых, показанных на рис. 71, было использовано выражение для кинетики конверсии, формально аналогичное соотношению (43), но неявно учитывающее зависимость скорости полимеризации от радиуса капли:

$$\chi(t) = 1 - \exp[-k_{eff}(R)t] \quad (48)$$

Эффективная константа скорости k_{eff} полимеризации была рассчитана путем фитирования кривых средней конверсии на рис. 71. Зависимость относительной константы k_{eff}/k_{kin} от радиуса капли приведена на рис. 73, где $k_{kin} = k_p \sqrt{2fk_d k_t^{-1}[I]}$ – константа скорости полимеризации в квазистационарном приближении. Видно, что для малых капель отношение k_{eff}/k_{kin} сходится к единице ниже некоторого порогового значения R_c радиуса капли. При этом R_c , зависит от концентрации инициатора. При $R > R_c$ эффективная константа скорости полимеризации становится убывающей степенной функцией:

$$\frac{k_{eff}}{k_{kin}} = \alpha R^{-\beta} \quad (49a)$$

Показатель степени β , как оказалось, не зависит от концентрации инициатора и почти всегда равен $\beta \cong 0.84$, а множитель α является медленно спадающей степенной функцией концентрации инициатора $[I]$:

$$\alpha = \alpha_0 [I]^{-\gamma} \quad (49b)$$

с параметрами $\gamma = 0.12$ и $\alpha_0 = 4.76$.

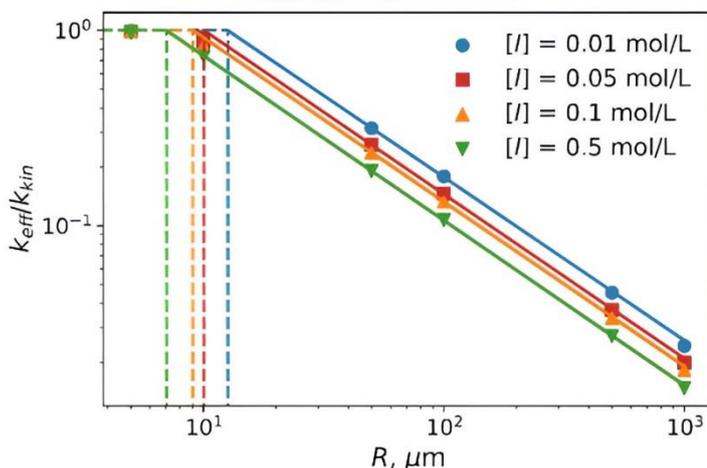


Рис. 73. Зависимость эффективной константы скорости от радиуса капли при разных концентрациях инициатора во внешней среде: $[I] = 0.01$ (круги), 0.05 (квадраты), 0.1 (треугольники), 0.5 (перевернутые треугольники) моль/л. Сплошные прямые – результат фитирования по формулам (49).

Кинетическому режиму отвечает условие $\frac{k_{eff}}{k_{kin}} \leq 1$. Отсюда можно вывести и пороговый радиус между кинетическим и диффузионным режимами полимеризации. Из равенства

выражения (49а) вытекает условие $\alpha R_c^{-\beta} = 1$. Отсюда и из соотношения (49б) получили формулу для критического радиуса:

$$R_c = \alpha_0^{\frac{1}{\beta}} [I]^{-\frac{\gamma}{\beta}} \quad (50)$$

Зависимость критического радиуса от концентрации инициатора во внешней среде показана на рис. 74. Видно, что увеличение концентрации инициатора во внешней среде приводит уменьшению радиуса капли, в которой полимеризация протекает в диффузионном режиме.

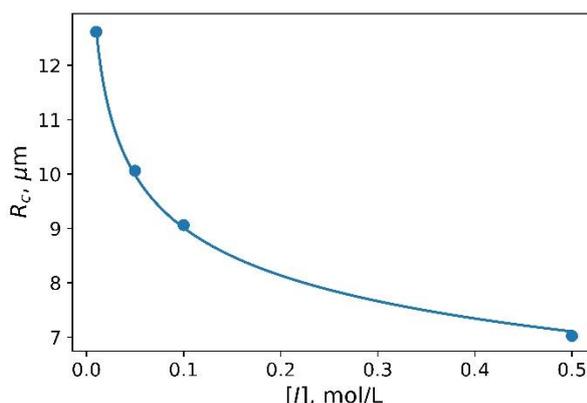


Рис. 74. Зависимость критического радиуса R_c от концентрации инициатора во внешней среде.

Зависимость, аналогичная формуле (50), может быть получена из соотношения между характерным временем диффузии $\tau_D \sim R^2/D_R$ и временем жизни радикалов $\tau_t \sim 1/(k_t Y_0|_{\rho=R})$. Кинетический режим реализуется тогда, когда радикалы успевают распределиться за счет диффузии раньше, чем расходятся на реакции обрыва цепи. Это условие выражается неравенством $\tau_D/\tau_t < 1$. Принимая длину цепи равной среднекинетической $r_{kin} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{2fk_d k_t [I]}}$ [201] и полагая относительную вязкость капли близкой к единице, а также принимая во внимание формулу (46.2) для коэффициента диффузии радикалов, можно получить следующую зависимость критического радиуса капли от концентрации инициатора в окружающей среде:

$$R_c^{theor} \cong K [I]^{-\frac{1}{10}} \quad (51)$$

где коэффициент $K = 2^{\frac{3}{10}} \sqrt{D_0} (k_p[M])^{-\frac{3}{10}} (2fk_d k_t)^{-1/10} = 2.65 \text{ мкм}(\text{моль/л})^{1/10}$. Отметим, что хотя показатели степени в соотношениях (49) и (50) близки друг к другу, множители оказываются различными. Это связано, во-первых, с очень грубой оценкой характерных времен диффузии и жизни радикалов, а во-вторых, отсутствием учета зависимости длины цепи от радиуса капли, которая демонстрируется ниже.

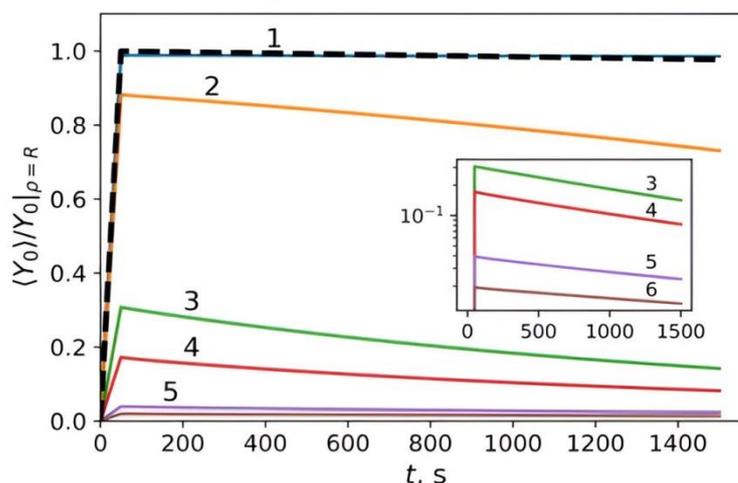


Рис. 75. Зависимость средней концентрации радикалов в микрокапле от времени. Радиус капли $R = 5$ (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 500 (5), и 1000 мкм (6), концентрация инициатора в окружающей среде $[I] = 0.1$ моль/л. Пунктирная кривая соответствует чисто кинетическому расчету. На вставке в полулогарифмических координатах показаны кривые (3)-(6).

При выводе выражения для кинетической кривой первого порядка (48) предполагалось, что концентрация радикалов не меняется во времени (квазистационарное приближение). Однако, стоит отметить, что при рассмотрении полимеризации в микрокапле такое приближение выполняется неидеально и профили концентраций радикалов, показанные на рис. 72, также слабо зависят от времени. Чтобы продемонстрировать это на рис. 75 показаны зависимости средней концентрации радикалов в капле $\langle Y_0 \rangle / Y_0|_{\rho=R}$ от времени. Из графиков видно, что средняя концентрация радикалов в капле оказывается слабо спадающей функцией от времени, причем эта зависимость тем более выражена, чем больше радиус капли. Такое падение концентрации радикалов также вносит некоторый вклад в замедление реакции при увеличении размеров капли. Этот вклад, однако, не является определяющим, поскольку кинетические кривые хорошо фитируются простыми экспоненциальными зависимостями.

5.2.2. Влияние радиуса капли и концентрации инициатора во внешней среде на молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации

Рассмотрели влияние радиуса капли и концентрации инициатора в окружающей среде на молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера. На рис. 76 приведены зависимости от времени среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б), усредненных по объему капли для капель разных размеров. Видно, что со временем эти зависимости выходят на плато, как это характерно для радикальной полимеризации [184, 201]. Однако стационарные значения среднечисленной длины цепи и полидисперсности оказывается сильно зависящим от радиуса капли.

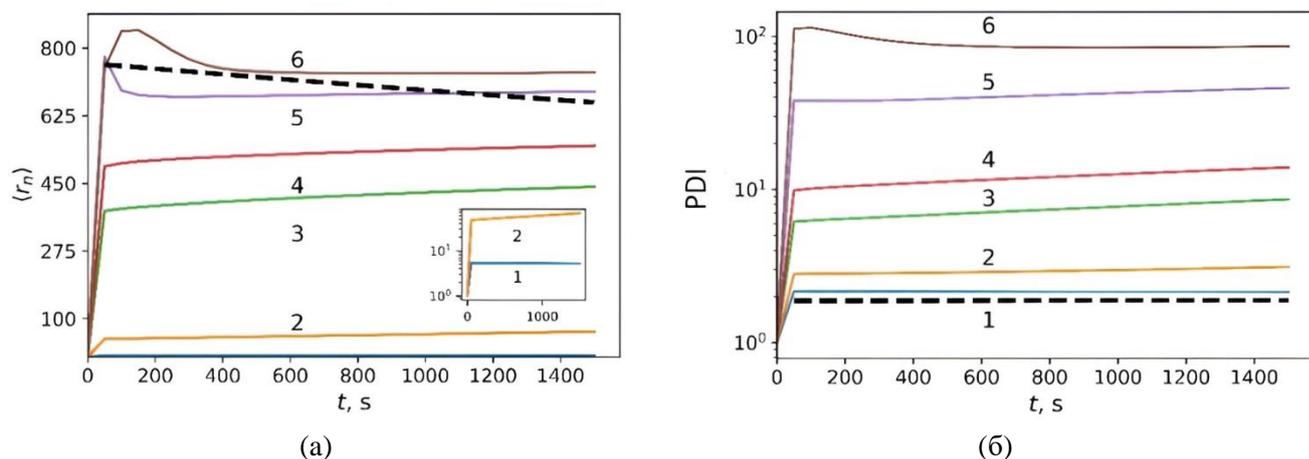


Рис. 76. Зависимость усредненных по объему капли среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б), от времени для разных капель: $R = 5$ (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 500 (5), и 1000 мкм (6) при концентрации инициатора в окружающей среде $[I] = 0.1$ моль/л. Пунктирная кривая соответствует чисто кинетическому расчету.

Рис. 76а показывает, что для больших капель ($R \geq 500$ мкм) средняя длина цепи слабо отличается от расчетов в кинетическом режиме. В то же время для более мелких капель длина формирующихся полимерных цепей оказывается значительно меньше и характерна для олигомеров (например, $\langle r_n \rangle \approx 5$ при $R = 5$ мкм). Это вызвано более высокой концентрацией радикалов в маленьких каплях и, тем самым, более высокой вероятностью обрыва цепи. С другой стороны, индекс полидисперсности растет вместе с увеличением радиуса капли (см. рис. 76б). Это связано с неоднородностью распределения радикалов вдоль радиуса капли (ср. рис. 72). Поскольку в разных точках капли концентрация радикалов различна, то в них формируются полимерные цепи разной длины, которые затем перераспределяются посредством диффузии. Это приводит к существенному уширению среднего молекулярно-массового распределения полимера в микрокапле.

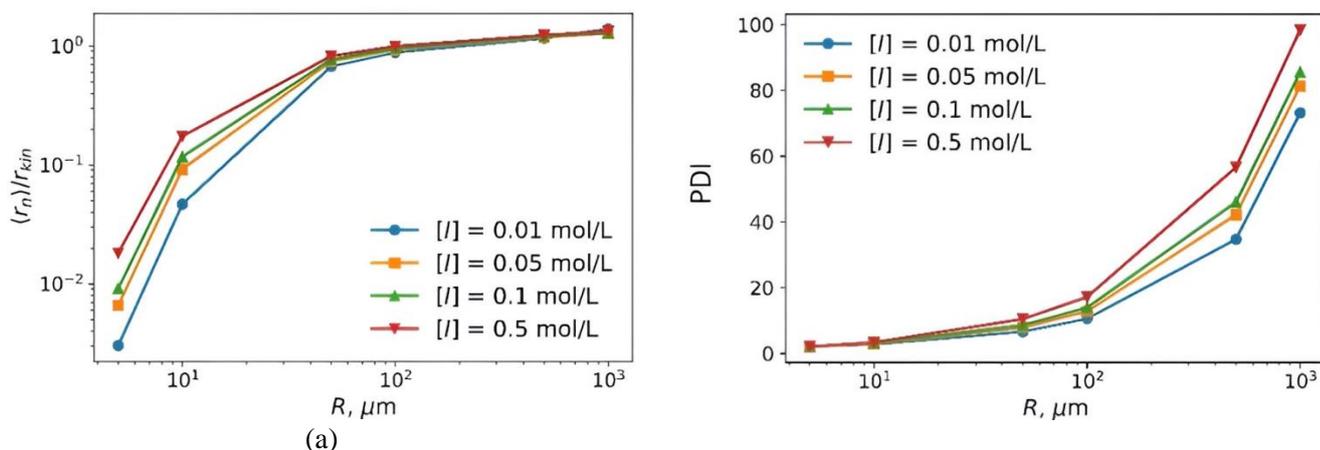


Рис. 77. Зависимость средних по объему капли среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б) от радиуса капли в конечный момент времени $t_0 = 1500$ с при разных концентрациях инициатора: $[I] = 0.01$ (окружности), 0.05 (квадраты), 0.1 (треугольники), и 0.5 (перевернутые треугольники) моль/л.

Представляет интерес проанализировать зависимость молекулярно-массовых характеристик формирующегося полимера от концентрации инициатора во внешней среде. На рис. 77 представлены зависимости среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б) от радиуса капли для разных концентраций инициатора в конечный момент времени $t_0 = 1500$ с. Как видно, среднекинетическая длина цепи сильно зависит от концентрации инициатора только для малых капель, в то время как индекс полидисперсности, наоборот, существенно меняется только для капель миллиметрового размера. Кроме того, как отмечалось ранее, в каплях малого радиуса ($R \leq 10$ мкм) при любых концентрациях инициатора формируются цепи, длина которых существенно ниже среднекинетической. Из этого следует, что радикальную полимеризацию в микрокапле при иницировании на границе раздела фаз можно рассматривать как инструмент для формирования олигомерных молекул, что весьма актуально в связи с их широким спектром применения [209].

5.2.3. Суспензионная полимеризация н-бутилметакрилата под действием ультразвука

Как было показано выше, для капель достаточно малого радиуса ($R \leq 10$ мкм в случае метилметакрилата) скорость реакции при иницировании на границе раздела фаз мало отличается от скорости полимеризации в массе. Этот факт, в частности, позволяет моделировать процесс гетерогенной полимеризации в индивидуальной микрокапле при помощи чисто кинетических уравнений, не привлекая для этого уравнения переноса. Такая ситуация, помимо микрожидкостных приложений, может возникать и в традиционных методах гетерогенной полимеризации, например суспензионной. Одним из наиболее распространенных методов формирования эмульсий мономера является ультразвуковая гомогенизация. При этом в объеме жидкости могут образовываться кавитационные пузыри, температура в которых достигает 5000 К, а давление – 3000 бар [210]. Это объясняется тем, что под действием ультразвука локальное давление в жидкости может превышать давление насыщенного пара. В таких условиях возможна генерация радикалов, которые, приходя в контакт с каплями мономера, способны иницировать радикальную полимеризацию на границе раздела фаз.

Суспензионная полимеризация н-бутилметакрилата была исследована экспериментально М. Коркуновым и К. Шияновой в ФИЦ ХФ РАН. Подробности постановки эксперимента приведены в приложении А. Микрофотографии эмульсий, полученных в ультразвуковом диспергаторе, представлены на рис. 78. Видно, что средний размер капель эмульсии в любой момент времени не превышает 10-20 мкм. Следовательно, концентрация генерируемых радикалов успевает равномерно распределиться в объеме капель за время меньше времени жизни радикалов. Поэтому полимеризация протекает в чисто кинетическом режиме. Такой

процесс можно моделировать при помощи кинетических уравнений, не прибегая к решению уравнений переноса.

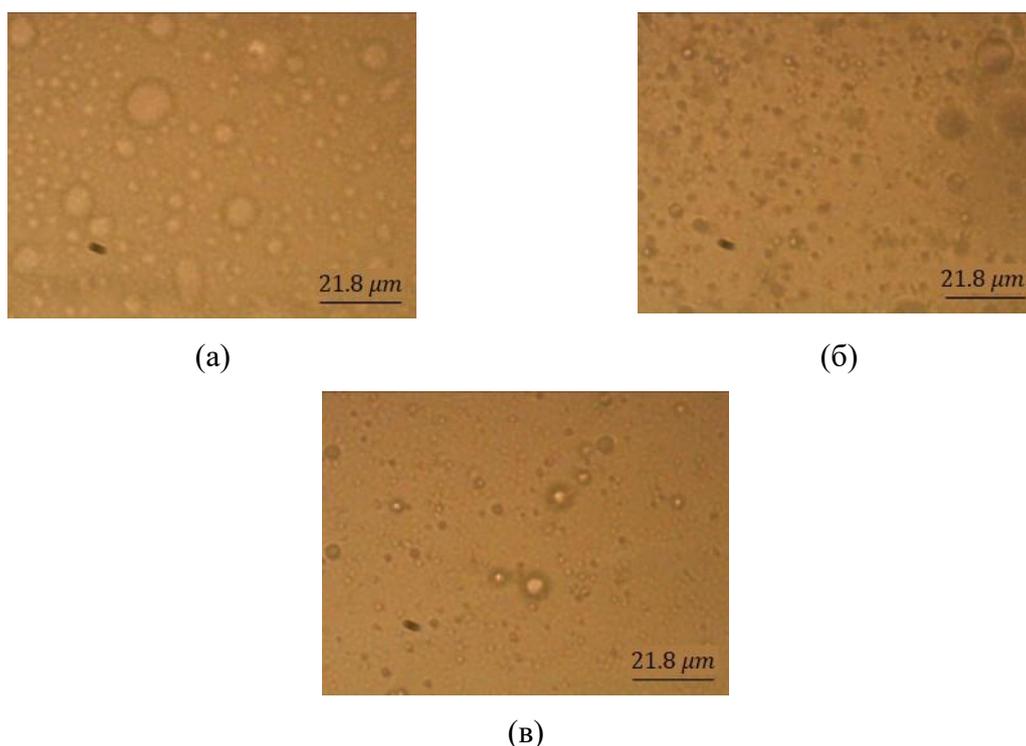


Рис. 78. Микрофотографии суспензии н-бутилметакрилата, полученной при ультразвуковом диспергировании в различные моменты времени $t = 180$ с (а), 190 с (б), 270 с (в).

В кавитационных пузырьках могут образовываться гидроксильные и водородные радикалы. Кроме того, ввиду очень малой, но не нулевой растворимости н-бутилметакрилата в воде, могут также формироваться мономерные радикалы. В рамках предлагаемой модели рассматривалась совокупная концентрация радикалов (кавитационные радикалы), обозначенная как $[CR]$. Кавитационные радикалы способны на границе капли реагировать с молекулами мономера, цепными радикалами и растворенным в мономере кислородом. Поэтому схема реакций выглядит следующим образом:

Реакция	Константа скорости
$I_2 \rightarrow 2P_0^{\cdot}$	k_d, f
$P_r^{\cdot} + M \rightarrow P_{r+1}^{\cdot}$	k_p
$M + CR \rightarrow P_1^{\cdot}$	k_p
$P_r^{\cdot} + CR \rightarrow P_r$	k_t
$P_r^{\cdot} + O_{2,s} \rightarrow SR$	k_0
$P_r^{\cdot} + P_s^{\cdot} \rightarrow P_{r+s}$	k_{tc}
$P_r^{\cdot} + P_s^{\cdot} \rightarrow P_r + P_s$	k_{td}

Здесь I_2 – инициатор, содержащийся в каплях мономера, $O_{2,s}$ – растворенный кислород, SR – стабильные пероксидные радикалы. Предполагается, что реакции с участием стабильных радикалов не вносят существенного вклада в кинетику полимеризации. Концентрация кислорода в насыщенном н-бутилметакрилате $[O_{2,s}] = 2.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л [211]. Применяя метод моментов [184] к представленной схеме реакций, получили следующую систему уравнений на моменты молекулярно-массового распределения радикалов и мертвых цепей порядком от нуля до двух с учетом влияния кавитационных радикалов и растворенного кислорода:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] \quad (52.1)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M](Y_0 + [CR]) \quad (52.2)$$

$$\frac{dY_0}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M][CR] - k_tY_0(Y_0 + [CR]) - k_0Y_0[O_{2,s}] \quad (52.3)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]Y_0 - k_tY_1(Y_0 + [CR]) - k_0Y_1[O_{2,s}] \quad (52.4)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = 2k_p[M]Y_1 + k_p[M]Y_0 - k_tY_2(Y_0 + [CR]) - k_0Y_2[O_{2,s}] \quad (52.5)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{1}{2}k_tY_0(Y_0 + [CR]) + \frac{1}{4}k_tY_0^2 \quad (52.6)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{1}{2}k_tY_1(Y_0 + [CR]) + \frac{1}{2}k_tY_1Y_0 \quad (52.7)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{1}{2}k_tY_2(Y_0 + [CR]) + \frac{1}{2}k_tY_2Y_0 + \frac{1}{2}k_tY_1^2 \quad (52.8)$$

Важно отметить, что в отсутствии кавитационных радикалов и растворенного кислорода, система (52) сводится к системе уравнений (41). Реакционная смесь под действием ультразвукового поля сильно нагревается, вследствие чего условия проведения реакции нельзя считать изотермическими. Из-за этого необходимо учесть зависимость констант скорости от температуры, а уравнения (52) дополнить уравнением теплового баланса

$$V_{mix}\rho_{mix}C_{mix}\frac{dT}{dt} = k(T^\infty - T) \quad (53)$$

где V_{mix} , ρ_{mix} и C_{mix} – объем, плотность и теплоемкость реакционной смеси соответственно, а k и T^∞ – феноменологические параметры, определяемые из зависимости температуры реакционной смеси от времени. Параметры аррениусовских зависимостей $k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$ для каждой из использованных констант скорости, как и процедура определения параметров уравнения (53), описаны в Приложении.

Полученные кинетические кривые для суспензионной полимеризации н-бутилметакрилата под действием ультразвукового поля приведены на рис. 79. Концентрация кавитационных радикалов $[CR] = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л была подобрана таким образом, чтобы лучше всего фитировать экспериментальные данные. Для сравнения приведена пунктирная кривая, полученная без учета кавитационных радикалов ($[CR] = 0$ моль/л). Из графика хорошо видно, что учет кавитационных радикалов позволяет лучше описывать кинетику радикальной полимеризации при ультразвуковом диспергировании.

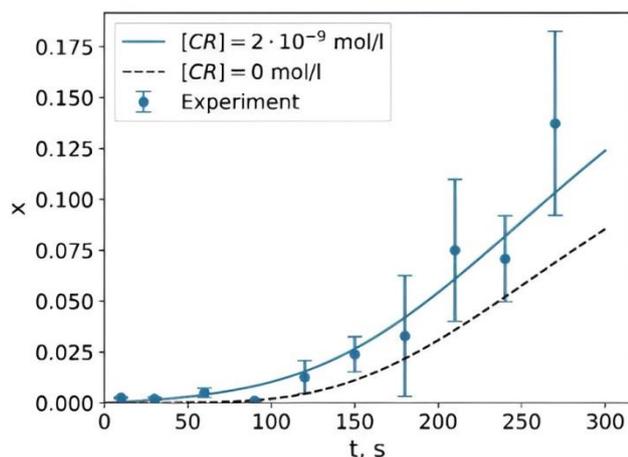


Рис. 79. Кинетические кривые свободно-радикальной полимеризации н-бутилметакрилата под действием ультразвука. Сплошная кривая соответствует $[CR] = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а пунктир – $[CR] = 0$ моль/л. Символы соответствуют экспериментальным точкам.

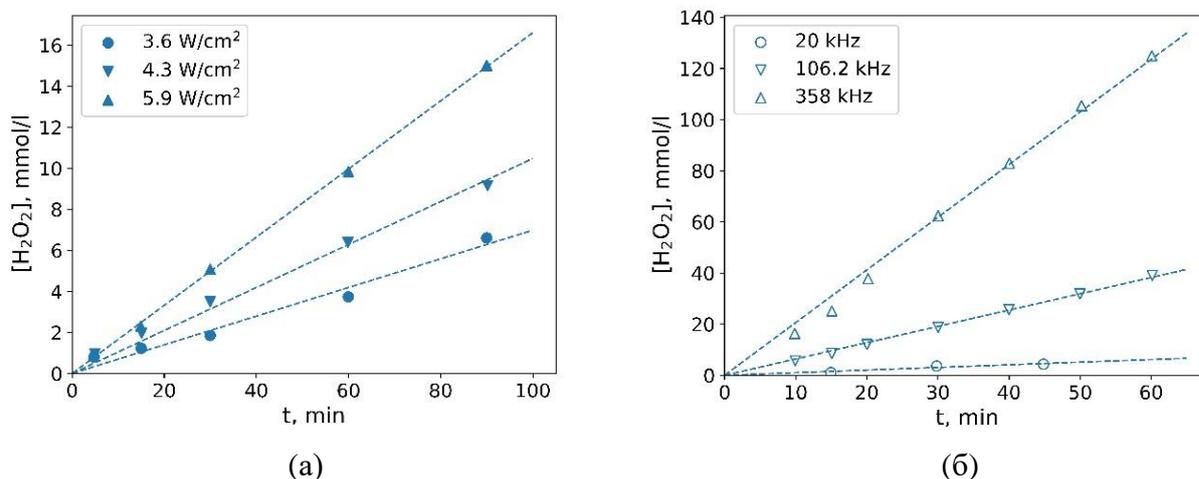


Рис. 80. Зависимость концентрации пероксида водорода от времени в воде под действием ультразвукового излучения различной интенсивности (при частоте 20 кГц) (а) и частоты (при интенсивности 0.9 Вт/см^2) (б). Данные работ [212, 213].

Сравнили определенную концентрацию кавитационных радикалов $[CR] = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л с имеющимися литературными данными. Известно, что под действием ультразвукового излучения в воде может накапливаться пероксид водорода. Причем скорость накопления зависит как от интенсивности ультразвукового излучения, так и его частоты. Зависимость

накопленного количества пероксида водорода от времени приведена на рис. 80 для различных интенсивностей (а) и частот (б) ультразвукового излучения [212, 213].

Учитывая, что пероксид водорода образуется по реакции $2\text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, соответствующее кинетическое уравнение второго порядка имеет вид $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{OH}\cdot]^2$. Рис. 80 показывает, что зависимость концентрации $[\text{H}_2\text{O}_2]$ от времени – линейна. Это значит, что величина $k[\text{OH}\cdot]^2$ не зависит от времени. Тогда равновесная концентрация пероксид-радикалов может быть определена как $[\text{OH}\cdot] = \sqrt{\alpha/k}$, где α – угловой коэффициент прямых на рис. 80. Константа рекомбинации пероксид-радикалов, согласно работе [214], равна $k = 2 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Зависимость равновесной концентрации радикалов $[\text{OH}\cdot]$ от интенсивности и частоты ультразвука представлена на рис. 81. Определенная таким образом равновесная концентрация пероксид-радикалов при небольших интенсивностях и частотах по порядку величины равна 10^{-8} моль/л, что на порядок отличается от определенной нами концентрации кавитационных радикалов. Такое различие объясняется тем, что только ~20% сгенерированных радикалов участвуют в иницировании полимеризации, как это было показано при исследовании эмульсионной полимеризации под действием ультразвука [215]. Учет этого множителя дает порядок величины $[CR] \sim 10^{-9}$ моль/л, который хорошо согласуется с концентрацией $[CR]$, рассчитанной по кинетическим данным на рис. 79.

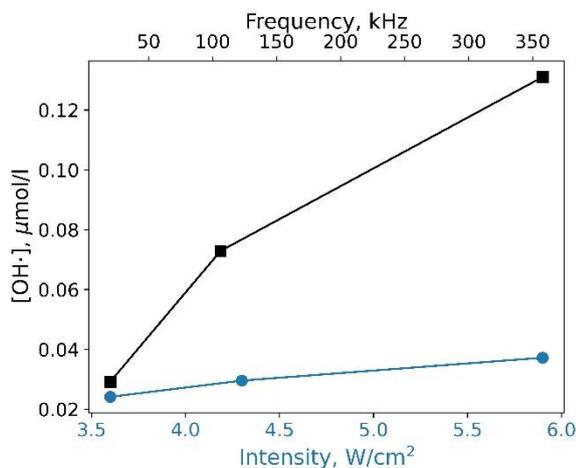


Рис. 81. Зависимость равновесной концентрации пероксид-радикалов при различной интенсивности (голубые кружки) и частоте (черные квадраты) на основе экспериментальных данных из [212, 213].

Поскольку концентрация кавитационных радикалов может существенно варьироваться в зависимости от параметров диспергатора (интенсивность, частота), то целесообразно рассмотреть влияние кавитационных радикалов на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики формирующегося полимера. Дальнейшие расчеты проводились без учета растворенного кислорода ($[O_{2,s}] = 0$), поскольку из-за сильного ингибирующего действия

его влияние не позволяет рассмотреть процесс во всем интервале конверсий. Рассчитанные кинетические кривые полимеризации н-бутилметакрилата для разных концентраций кавитационных радикалов $[CR]$ приведены на рис. 82. Видно, что увеличение концентрации радикалов приводит к резкому ускорению полимеризации. При этом для больших концентраций кавитационных радикалов перестает быть заметным индукционный период, возникающий из-за постепенного разогрева реакционной смеси под действием ультразвука.

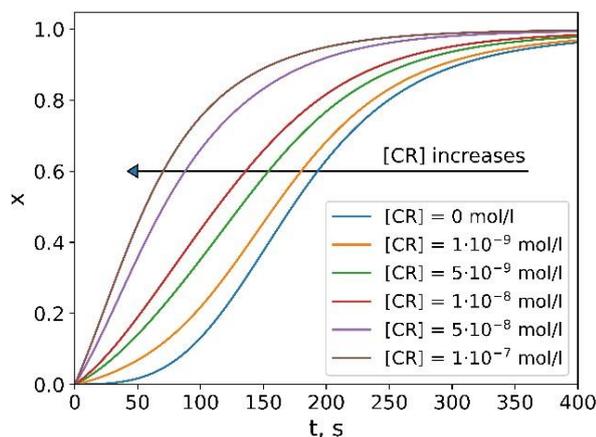


Рис. 82. Кинетические кривые суспензионной полимеризации н-бутилметкарилата при различных концентрациях кавитационных радикалов $[CR]$. $[O_{2,s}] = 0$.

Так как при изменении $[CR]$ изменяется также вид зависимости конверсии от времени, то при рассмотрении среднечисленной длины цепи формирующегося полимера целесообразнее строить зависимости не от времени, а от конверсии мономера (рис. 83а).

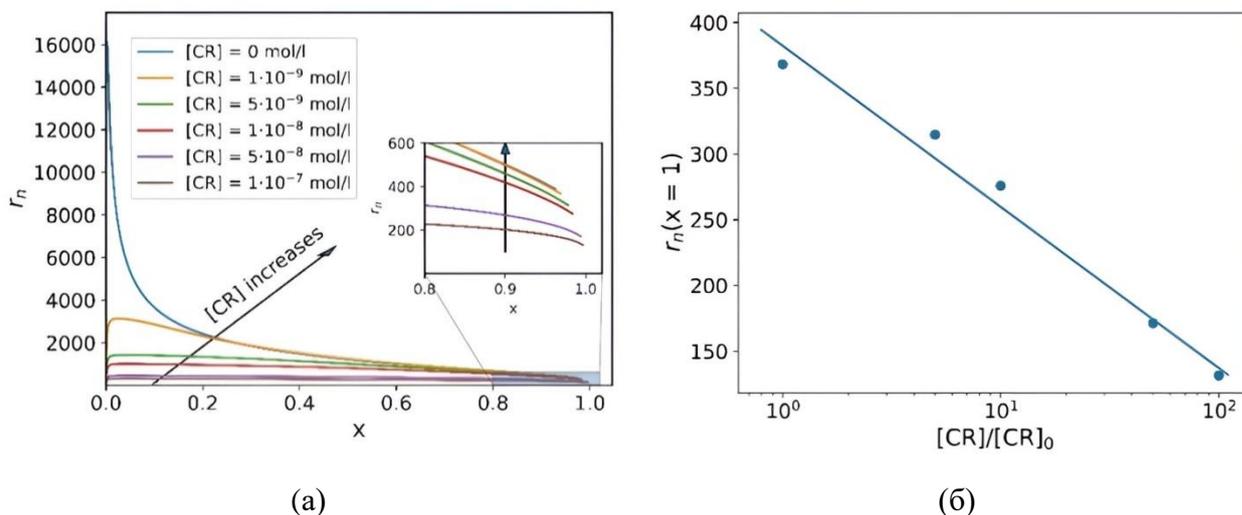


Рис. 83. Зависимость среднечисленной длины цепи при суспензионной полимеризации н-бутилметакрилата от конверсии при разных значениях $[CR]$ (а), а также зависимость длины цепи от $[CR]$ при полной конверсии мономера (б).

Рис. 83а показывает, что на начальных этапах полимеризации значения длины цепи достигают очень высоких значений. Действительно, из определения среднекинетической длины цепи $r_{kin} = \frac{v_p}{v_t} = k_p[M]/k_t Y_0$ видно, что при очень малых концентрациях радикалов на

начальном этапе полимеризации ($Y_0 \rightarrow 0$) длина цепи может быть весьма большой ($r_{kin} \rightarrow \infty$). Наличие же кавитационных радикалов сильно сглаживает пик на начальном этапе, как это видно из представленных кривых. Кроме того, видно, что при больших конверсиях мономера длина цепи оказывается меньше при больших концентрациях кавитационных радикалов. Зависимость длины цепи при полной конверсии от относительной концентрации кавитационных радикалов ($[CR]_0 = 10^{-9}$ моль/л) показана на рис. 83б. Помимо уже отмеченной тенденции видно, что зависимость длины цепи от концентрации кавитационных радикалов спрямляется в полулогарифмических координатах. Из этого следует, что длина цепи при больших конверсиях зависит от концентрации кавитационных радикалов логарифмическим образом, как $r_n \sim \ln\left(\frac{[CR]_0}{[CR]}\right)$. Интересно отметить, что при исследовании эмульсионной полимеризации, в отличие от суспензионной, рассмотренной в данной работе, под действием ультразвукового излучения наблюдалось, наоборот, увеличение длины цепи по сравнению с диспергированием традиционными методами [216].

5.3. Влияние вихревых течений в микрокапле на скорость полимеризации при иницировании на границе раздела фаз.

Помимо диффузионных процессов, на эффективную скорость радикальной полимеризации с иницированием на границе раздела фаз может оказывать влияние конвективный перенос внутри капли, возникающий в процессе течения. Интенсивность вихревого течения в капле определяется формулами (47) и зависит от средней скорости течения U окружающей среды.

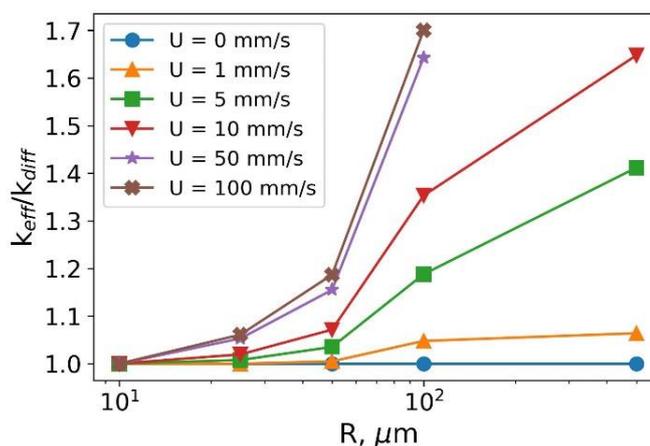


Рис. 84. Зависимость относительной эффективной константы скорости полимеризации от радиуса капли от радиуса капли при разной скорости сплошной среды: $U = 0$ (окружности), 1 (треугольники), 5 (квадраты), 10 (перевернутые треугольники), 50 (звезды), 100 (крестики) мм/с.

Для того, чтобы отделить влияние конвективного переноса от диффузионного, на рис. 84 построена зависимость относительной эффективной константы скорости полимеризации

k_{eff}/k_{diff} от радиуса капли, где k_{diff} – эффективная константа скорости, полученная при $U = 0$. Рис. 84 показывает, что увеличение скорости течения внешней среды U приводит к ускорению реакции для любых капель размером больше 10 мкм. При этом такое ускорение более существенно для капель большего размера. Отсюда можно сделать вывод, что увеличение скорости сплошной среды приводит к ускорению реакции в диффузионно-кинетическом режиме, в то время как в кинетическом режиме наличие вихрей не оказывает влияния на скорость полимеризации. Причина ускорения полимеризации с увеличением скорости внешней жидкости заключается в более быстром переносе радикалов с поверхности в объем капли и, как следствие, увеличением их концентрации в объеме капли. Чтобы продемонстрировать это, было построено распределение суммарной концентрации радикалов в центральном сечении капли ($y = 0$) (см. рис. 85).

Из рис. 85 видно, что при течении концентрация радикалов увеличивается в большей части объема капли. Наименьшая концентрация наблюдается в центре вихрей, что связано с более низкой скоростью течения внутри вихря и, соответственно, более длительным пребыванием радикалов в этой зоне капли. Кроме того, при небольших скоростях течения наблюдается асимметричная картина распределения радикалов. Это обусловлено различным соотношением между временем конвекции и временем жизни радикалов. Так, если время жизни радикалов $\tau_t \sim 1/(k_t Y_0|_R)$ превышает характерное время конвекции $\tau_c \sim R/U$, то радикалы будут успевать сделать полный оборот вокруг центра вихря прежде, чем оборваться с образованием мертвой цепи. В результате будет наблюдаться картина, характерная для капель большого размера и большой скорости сплошной среды. Наоборот, если время жизни радикалов меньше времени конвекции, то часть радикалов успевает погибнуть раньше, чем доберется до противоположного конца капли. Это приводит к наблюдаемому накоплению радикалов на одном из полюсов капли.

Влияние конвективного переноса на молекулярно-массовые характеристики формирующихся полимерных цепей можно видеть из графиков, приведенных на рис. 86. Как и для константы скорости, чтобы отделить влияние вихревого течения от чисто диффузионных процессов, средняя длина цепей и индекс полидисперсности были построены в виде отношения к аналогичным величинам, полученным в состоянии покоя при $U = 0$.

Из кривых на рис. 86а видно, что при небольших скоростях течения ($U < 50$ мм/с) среднечисленная длина цепи слабо чувствительна к увеличению скорости внешней жидкости. При этом зависимость длины цепи от радиуса капли для таких скоростей проходит через минимум, после чего устанавливается практически на уровне, характерном для чисто диффузионного процесса. В то же время для больших скоростей течения ($U > 50$ мм/с) наблюдается падение длины цепи почти в два раза.

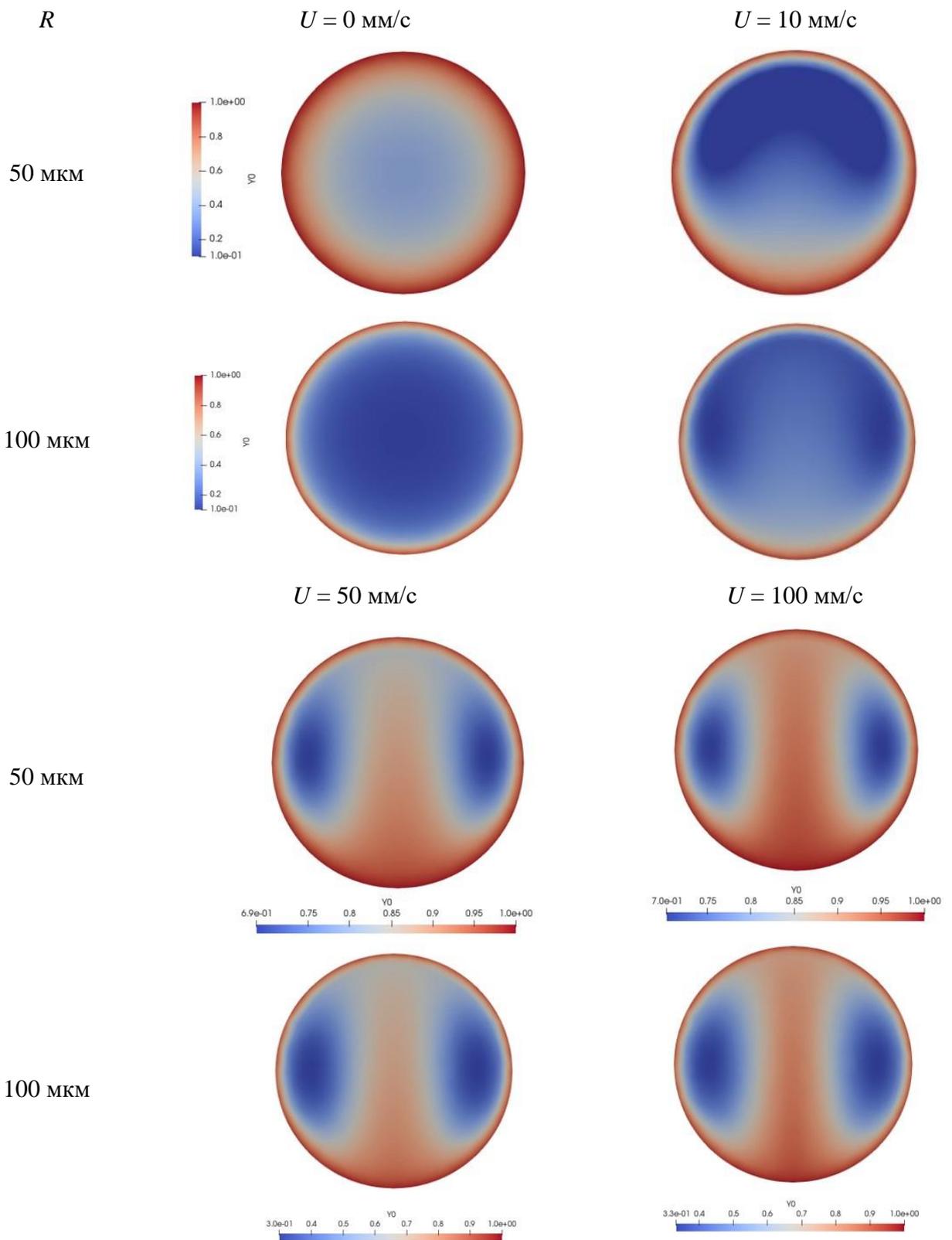


Рис. 85. Распределение концентрации радикалов в центральном сечении капель разных радиусов при разной средней скорости сплошной среды.

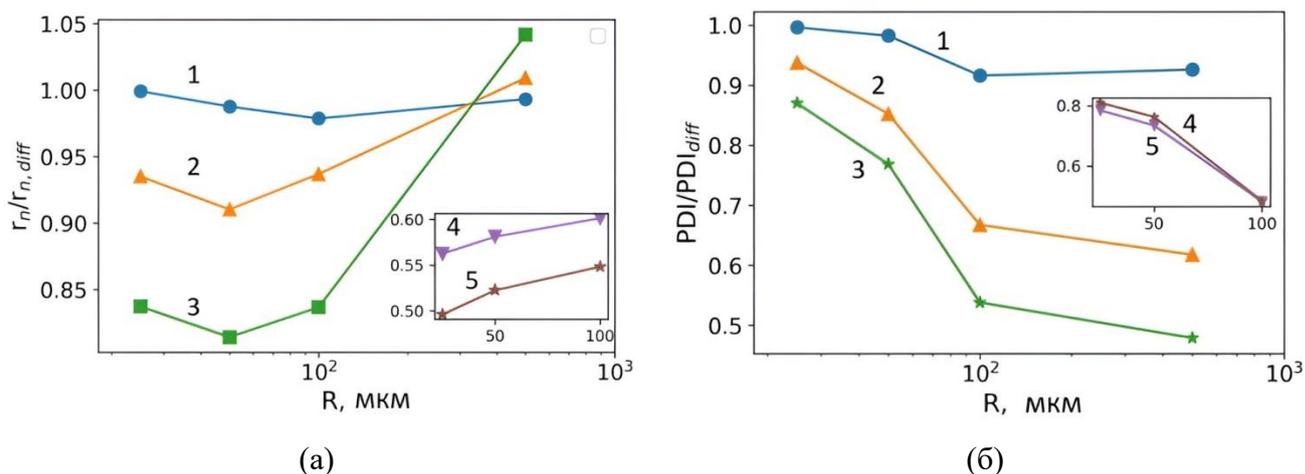


Рис. 86. Зависимость среднечисленной длины цепи (а) и индекса полидисперсности (б), отнесенных к соответствующим величинам, полученным в состоянии покоя при средней скорости сплошной среды $U = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5) мм/с.

Из этого можно заключить, что увеличение скорости сплошной среды приводит к уменьшению среднечисленной длины цепи. Наиболее заметно это происходит при достаточно больших скоростях течения окружающей среды. Полученная зависимость полидисперсности от скорости течения при различных радиусах капли (см. рис. 86б) указывает на то, что увеличение скорости U приводит к значительному снижению индекса полидисперсности. Это уменьшение тем более существенно, чем больше радиус капли. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что вихревое течение в капле приводит к более равномерному распределению радикалов.

Выводы по главе 5

1. Моделирование свободно-радикальной полимеризации методом моментов дает результаты, согласующиеся с известными теоретическими выводами. Это было продемонстрировано на примере моделирования полимеризации с периодическим фотоиницированием. Было обнаружено, что амплитуда колебаний среднечисленной длины цепи зависит от времени выхода на стационарное значение через некоторый индукционный период t_i . Найдена зависимость индукционного периода от частоты фотоиницирования ω .
2. При исследовании кинетики свободно-радикальной полимеризации в микрокапле при инициировании на границе раздела фаз обнаружено, что в зависимости от радиуса капли эффективная константа скорости полимеризации k_{eff} соответствует двум различным режимам полимеризации: (а) кинетический, при котором k_{eff} не зависит от радиуса капли и (б) диффузионно-кинетический, при котором эффективная константа скорости полимеризации убывает с увеличением радиуса капли степенным образом, $k_{eff} \sim R^{-\beta}$. Для метилметакрилата кинетический режим реализуется в каплях микронного размера, $R \lesssim 10$ мкм, а диффузионно-кинетический при $R \gtrsim 10$ мкм. Критический радиус перехода между режимами R_c является слабо спадающей степенной функцией концентрации инициатора во внешней среде.
3. Увеличение радиуса капли приводит к заметному росту среднечисленной длины цепи и индекса полидисперсности. Для очень малых капель наблюдается формирование очень коротких цепей, что может быть использовано для создания нового метода синтеза олигомерных молекул.
4. Учет вихревых течений в движущейся капле приводит к увеличению эффективной константы скорости k_{eff} в 1,5-2 раза с ростом средней скорости внешней жидкости. Увеличение скорости среды приводит к заметному снижению как среднечисленной длины цепи, так и индекса полидисперсности формирующихся макромолекул.

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 распределению 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 ξ 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 конфинмента g микроканала: 1) 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 конфинмента, $t_{mix}^* \sim g^{-2}$.

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.

Список литературы

1. Whitesides G. M. The origins and the future of microfluidics // *Nature*. — 2006. — Vol. 442, № 7101. — Pp. 368–373.
2. Kirby B.J. *Micro- and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices*. — Cambridge University Press. — 2010. — 536 C.
3. Bruus H. *Theoretical microfluidics*. Oxford Master Series in Physics. — OUP Oxford. — 2008. — 304 C.
4. Narayanamurthy V., Jeroish Z. E., Bhuvaneshwari K. S., Bayat P., Premkumar R., Samsuri F., Yusoff, M. M. Advances in passively driven microfluidics and lab-on-chip devices: a comprehensive literature review and patent analysis // *RSC Advances*. — 2020. — Vol. 10, № 20. — Pp. 11652–11680.
5. Abgrall P., Gué A.-M. Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review // *J. Micromech. Microeng.* — 2007. — Vol. 17, № 5. — Pp. R15–R49.
6. Garcia-Egido E., Spikmans V., Wong S. Y. F. Warrington, B. H. Synthesis and analysis of combinatorial libraries performed in an automated micro reactor system // *Lab on a Chip*. — 2003. — Vol. 3. — Pp. 73–76.
7. Basova E.Y., Foret F. Droplet microfluidics in (bio)chemical analysis // *The Analyst*. — 2015. — Vol. 140, № 1. — Pp. 22–38.
8. Livak-Dahl E., Sinn I., Burns M. Microfluidic chemical analysis systems // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. — 2011. — Vol. 2, № 1. — Pp. 325–353.
9. Wu J., Dong M., Rigatto C., Liu Y., Lin F. Lab-on-chip technology for chronic disease diagnosis // *npj Digital Medicine*. — 2018. — Vol. 1 — Pp. 7.
10. Arshavsky-Graham S., Segal E. Lab-on-a-Chip Devices for Point-of-Care Medical Diagnostics // *Adv Biochem Eng Biotechnol*. — 2020. — Vol. 179. — Pp. 247–265.
11. Xin Hu, Pouyan E. Boukany, Orin L. Hemminger, L. James Lee The Use of Microfluidics in Rheology // *Macromolecular Materials and Engineering*. — Vol. 296, № 3–4 — Pp. 308–320.
12. Gupta S., Wang W.S., Vanapalli S.A. Microfluidic viscometers for shear rheology of complex fluids and biofluids // *Biomicrofluidics*. — 2016. — Vol. 10, № 4. — P. 043402
13. Del Giudice F. A Review of Microfluidic Devices for Rheological Characterization // *Micromachines*. — 2022. — Vol. 13, № 2. — P. 167.

14. Liu Y., Jiang X. Why microfluidics? Merits and trends in chemical synthesis // *Lab on a Chip*. — 2017. — Vol. 17, № 23. — Pp. 3960–3978.
15. Liu Y., Sun L., Zhang H., Shang L., Zhao Y. Microfluidics for Drug Development: From Synthesis to Evaluation // *Chemical Reviews*. — 2021. — Vol. 121, № 13. — Pp. 7468–7529.
16. Boskovic D., Loebbecke S. Synthesis of polymer particles and capsules employing microfluidic techniques // *Nanotechnology Reviews*. — 2014. — Vol. 3, № 1 — Pp. 27–38.
17. Wang J.-T., Wang J., Han J.-J. Fabrication of Advanced Particles and Particle-Based Materials Assisted by Droplet-Based Microfluidics // *Small*. — 2011. — Vol. 7, № 13 — Pp. 1728–1754.
18. Ling F.W.M., Abdulbari H.A., Chin S.Y. Heterogeneous Microfluidic Reactors: A Review and an Insight of Enzymatic Reactions // *ChemBioEng Reviews*. — 2022. — Vol. 9, № 3. — Pp. 265–285
19. Seo M., Nie Z., Xu S., Mok M., Lewis P. C., Graham R., Kumacheva E. Continuous Microfluidic Reactors for Polymer Particles // *Langmuir*. — 2005. — Vol. 21, № 25. — Pp. 11614–11622.
20. Kumacheva, E., Garstecki, P. *Microfluidic Reactors for Polymer Particles* // John Wiley and Sons, 2011
21. Choi S., Lee M.G., Park J.-K. Microfluidic parallel circuit for measurement of hydraulic resistance // *Biomicrofluidics*. — 2010. — Vol. 4, № 3. — Pp. 034110.
22. Ding Y., Howes P.D., deMello A.J. Recent Advances in Droplet Microfluidics // *Analytical Chemistry*. — 2019. — Vol. 92, № 1. — Pp. 132–149.
23. Cubaud T. Deformation and breakup of high-viscosity droplets with symmetric microfluidic cross flows // *Physical Review E*. — 2009. — Vol. 80, № 2. — P. 026307
24. Feng H. et al. Droplet-based microfluidics systems in biomedical applications // *Electrophoresis*. — 2019. — Vol. 40, № 11. — Pp. 1580–1590.
25. Shah R. K., Kim J.-W., Agresti J. J., Weitz D. A., Chu L.-Y. Fabrication of monodisperse thermosensitive microgels and gel capsules in microfluidic devices // *Soft Matter*. — 2008. — Vol. 4, № 12. — Pp. 2303.
26. Illath K., Narasimahan A. K., Nagai M., Wankhar S., Santra T. S. *Microfluidics-Based Metallic Nanoparticle Synthesis and Applications* // *Microfluidics and Bio-MEMS*. Jenny Stanford Publishing, 2020. — P. 429–501.
27. Abou-Hassan A., Sandre O., Cabuil V. *Microfluidics in Inorganic Chemistry* // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — Vol. 49, № 36. — Pp. 6268–6286.

28. High-throughput single-cell DNA sequencing of acute myeloid leukemia tumors with droplet microfluidics/ Pellegrino M. et al. // *Genome Research*. — 2018. — Vol. 28, № 9. — Pp. 1345–1352.
29. Zhang C., Xu J., Ma W., Zheng W. PCR microfluidic devices for DNA amplification // *Biotechnology Advances*. — 2006. — Vol. 24, № 3. — Pp. 243–284.
30. Ahrberg C.D., Manz A., Chung B.G. Polymerase chain reaction in microfluidic devices // *Lab on a Chip*. — 2016. — Vol. 16, № 20. — Pp. 3866–3884.
31. Macosko C.W. *Rheology: principles, measurements, and applications*. — Wiley-VCH. — 1994. — 578 p.
32. Haase A. S., Wood J. A., Sprakel L. M. J., Lammertink R. G. H. Inelastic non-Newtonian flow over heterogeneously slippery surfaces // *Physical Review E*. — 2017.—Vol. 95.—P.023105.
33. Tazraei, P., Riasi, A. and Takabi, B. The Influence of the Non-Newtonian Properties of Blood on Blood-Hammer through the Posterior Cerebral Artery // *Mathematical Biosciences*. — 2015. Vol. 264. — Pp. 119-127
34. Burrell G. L., Dunlop N. F., Separovic F. Non-Newtonian viscous shear thinning in ionic liquids // *Soft Matter*. — 2010. — Vol. 6. – Pp. 2080-2086.
35. Red cells' dynamic morphologies govern blood shear thinning under microcirculatory flow conditions/ Lanotte L. et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2016. — Vol. 113, № 47. — Pp. 13289–13294.
36. Teixeira R. E., Babcock H. P., Shaqfeh E. S. G., Chu S. Shear Thinning and Tumbling Dynamics of Single Polymers in the Flow-Gradient Plane // *Macromolecules*. — 2004. — Vol. 38, № 2. — Pp. 581–592.
37. Malkin A.Ya., Isayev A.I. *Rheology. Concepts, Methods, and Applications*. — Elsevier. — 2012. Pp. 127–221.
38. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1. Fluid Mechanics* — Wiley&Sons. — 1987. — 670 p.
39. Boyko E., Stone H.A., Flow rate–pressure drop relation for shear-thinning fluids in narrow channels: approximate solutions and comparison with experiments. // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2021. — Vol. 923. — P. R5
40. Ternik, P. New contributions on laminar flow of inelastic non-Newtonian fluid in the two-dimensional symmetric expansion: Creeping and slowly moving flow conditions // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2010. — Vol. 165. — Pp. 1400-1411

41. Dhinakaran S., Oliveira M. S. N., Pinho F. T., Alves M. A. Steady flow of power-law fluids in a 1:3 planar sudden expansion // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2013. — Vol. 198. — Pp. 48-58
42. R. J. Poole, M. Alfateh, A. P. Gauntlett, Bifurcation in a T-channel junction: Effects of aspect ratio and shear-thinning. // *Chemical Engineering Science*. — 2013. — Vol. 108. — Pp. 839-848
43. Abdallah A. Al-Habahbeh. Simulations Of Newtonian And Non-Newtonian Flows In Deformable Tubes. // PhD thesis. – Michigan University. - 2013
44. Abdollahzadeh Jamalabadi M. Y., Daqiqshirazi M., Nasiri H., Safaei M. R., & Nguyen T. K. Modeling and analysis of biomagnetic blood Carreau fluid flow through a stenosis artery with magnetic heat transfer: A transient study.// *PloS ONE*. — 2017. — Vol. 13 № 2. — P. e0192138
45. Wong V.-L., Loizou K., Lau P.-L., Graham R. S., Hewakandamby B. N. Numerical studies of shear-thinning droplet formation in a microfluidic T-junction using two-phase level-SET method. // *Chemical Engineering Science*. — 2017. — Vol. 174. — Pp. 157-173
46. Balan C. M., Balan C. μ PIV Measurement and numerical computation of the velocity profiles in microchannels // *U.P.B. Sci. Bull. Ser. D*. —2010.—Vol. 72. — P. 121 – 128
47. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том VI. Гидродинамика — М.: Наука — 1988. — 773 с.
48. Pinho F.T., Oliveira P.J., Miranda J.P. Pressure losses in the laminar flow of shear-thinning power-law fluids across a sudden axisymmetric expansion // *International Journal of Heat and Fluid Flow*. — 2003. — Vol. 24, № 5. — Pp. 747–761.
49. Malkin A. Y., Patlazhan S. A. Wall slip for complex liquids – phenomenon and its causes. // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2018. — Vol. 257. — Pp. 42-57.
50. Karimi A., Yazdi S., Ardekani A.M. Hydrodynamic mechanisms of cell and particle trapping in microfluidics // *Biomicrofluidics*. — 2013. — Vol. 7, № 2. — P. 21501.
51. D’Avino G., Maffettone P. L., Greco F., Hulsen M. A. Viscoelasticity-induced migration of a rigid sphere in confined shear flow // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2010. — Vol. 165, № 9–10. — Pp. 466–474.
52. D’Avino G., Romeo G., Villone M. M., Greco F., Netti P. A., Maffettone P. L. Single line particle focusing induced by viscoelasticity of the suspending liquid: theory, experiments and simulations to design a micropipe flow-focuser // *Lab on a Chip*. — 2012. — Vol. 12, № 9. — P. 1638.

53. Zhu P., Wang L., Passive and active droplet generation with microfluidics: a review. // *Lab on a Chip*. — 2017. — Vol. 17. — Pp. 34-75.
54. Kavidar E., Modeling droplet deformation through converging–diverging microchannels at low Reynolds number. // *Acta Mechanica*. — 2018. — Vol. 229. — Pp. 4239–4250.
55. Brosseau Q., Vrignona J., Baret J.-C., Microfluidic Dynamic Interfacial Tensiometry (μ DIT). // *Soft Matter*. — 2014. — Vol. 10. — Pp. 366-376.
56. Haddadi H., Naghsh-Nilchi H., Di Carlo D. Separation of cancer cells using vortical microfluidic flows. // *Biomicrofluidics*. — 2018. — Vol. 12. — P. 014112.
57. Zhang J., Chintalaramulu N., Vadivelu R., An H., Yuan D., Jin J., Ooi C. H., Cock I. E., Li W., Nam-Trung N. Inertial Microfluidic Purification of Floating Cancer Cells for Drug Screening and Three-Dimensional Tumor Models. // *Analytical Chemistry*. — 2020. — Vol. 92. — Pp. 11558–11564.
58. Jiang D., Ni C., Tang W., Huang D., Xiang N. Inertial microfluidics in contraction–expansion microchannels: A review. // *Biomicrofluidics*. — 2021. — Vol. 15. — P. 041501.
59. Galindo-Rosales F.J., Alves M.A., Oliveira M.S.N. Microdevices for extensional rheometry of low viscosity elastic liquids: a review. // *Microfluidics Nanofluidics*. — 2013. — Vol. 14. — Pp. 1-19.
60. Alves M. A., Viscoelastic flow in a 3D square/square contraction: Visualizations and simulations. // *Journal of Rheology*. — 2008. — Vol. 52. — Pp. 1347-1368.
61. Polenz I., Brosseau Q., Baret J.-C. Monitoring reactive microencapsulation dynamics using microfluidics. // *Soft Matter*. — 2015. — Vol. 11. — Pp. 2916-2923.
62. Oliveira M. S. N., Rodd L. E., McKinley G. H., Alves M. A. Simulations of extensional flow in microrheometric devices // *Microfluidics Nanofluidics*. — 2008. — Vol. 5. — Pp. 809-826
63. Boger D. V. Circular entry flows of inelastic and viscoelastic fluids. // *Advances in transport processes*. — 1982. — Vol. 2. — Pp. 43-98
64. Dutt N.V.K. Determination of Hagenbach and Couette Correction Factors for the Flow of Power Law Fluids // *Physics and Chemistry of Liquids*. — 1998. — Vol. 35, № 4. — Pp. 237–242.
65. Ternik P. Planar sudden symmetric expansion flows and bifurcation phenomena of purely viscous shear-thinning fluids // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2009. — Vol. 157, № 1–2. — Pp. 15–25.
66. Metzner A.B., Reed J.C. Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions // *AIChE Journal*. — 1955. — Vol. 1, № 4. — Pp. 434–440.

67. Jagdale P. P., Li D., Shao X., Bostwick J. B., Xuan X. Fluid Rheological Effects on the Flow of Polymer Solutions in a Contraction–Expansion Microchannel // *Micromachines*. — 2020. — Vol. 11, № 3. — Pp. 278.
68. Manica R., De Bortoli A.L. Simulation of sudden expansion flows for power-law fluids // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2004. — Vol. 121, № 1. — Pp. 35–40.
69. Menouer A., Chemloul N. S., Chaib K., Kadari A. Steady Flow of Purely Viscous Shear-Thinning Fluids in a 1:3 Planar Gradual Expansion // *Journal of Applied Fluid Mechanics*. — 2019. — Vol. 12, № 3. — Pp. 789-801.
70. Patlazhan S. A., Kravchenko I. V., Muller R., Hoarau Y., Remond Y., Berlin A. A. Bifurcation of a Newtonian-Fluid Flow in a Planar Channel with Sudden Contraction and Expansion // *Doklady Physics*. — 2017. — Vol. 62. — Pp. 145-148.
71. Saha, S., Das A. N. Flow Bifurcation Phenomena of Shear-Thinning and Newtonian Fluids in a Rectangular Channel in Presence of Intermediate Steps: using Carreau-Yasuda Model // *Journal of Applied Fluid Mechanics*. — 2021. — Vol. 14, № 4. — Pp. 1283-1293.
72. Lanzaro A., Yuan X. F. Effects of contraction ratio on non-linear dynamics of semi-dilute, highly polydisperse PAAm solutions in microfluidics // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2011. — Vol. 166. — Pp. 1064-1075.
73. López-Aguilar J. E., Webster M. F., Tamaddon-Jahromi H. R., Pérez-Camacho M., Manero O. Contraction-ratio variation and prediction of large experimental pressure-drops in sharp-corner circular contraction-expansions–Boger fluids // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. — 2016. — Vol. 237. — Pp. 39–53.
74. Song H., Ismagilov R.F. Millisecond Kinetics on a Microfluidic Chip Using Nanoliters of Reagents // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, № 47. — Pp. 14613–14619.
75. Dorfman K.D., Brenner H. Generalized Taylor-Aris dispersion in discrete spatially periodic networks: Microfluidic applications // *Physical Review E*. — 2002. — Vol. 65, № 2. — P. 021103
76. Huh Y. S., Jeon S. J., Lee E. Z., Park H. S., Hong, W. H. Microfluidic extraction using two phase laminar flow for chemical and biological applications // *Korean Journal of Chemical Engineering*. — 2011. — Vol. 28. — Pp. 633-642
77. Priest C., Zhou J., Sedev R., Ralston J., Aota A., Mawatari K., Kitamori T. Microfluidic extraction of copper from particle-laden solutions // *International Journal of Mineral Processing*. — 2011. — Vol. 98. — Pp. 168-173

78. Toh A. G. G., Wang Z. P., Yang C., Nguyen N.-T. Engineering microfluidic concentration gradient generators for biological applications // *Microfluid Nanofluid.* — 2013. — Vol. 16. - Pp. 1-18.
79. Hessel V., Löwe H., Schönfeld F. Micromixers – a review on passive and active mixing principles // *Chemical Engineering Science.* — 2005. — Vol. 60. — Pp. 2479-2501
80. Chang C.-C., Yang R.-J. Eletrokinetic mixing in microfluidic systems // *Microfluid Nanofluid.* — 2007. — Vol. 3. — Pp. 501-525.
81. Darhuber A. A., Chen J. Z., Davis J. M., Troian S. M. A study of mixing in thermocapillary flows on micropatterned surfaces // *Philosophical transactions of the royal society A – mathematical, physical and engineering sciences.* — 2004. — Vol. 362. — Pp. 1037–1058
82. Kumar, V. Single-phase fluid flow and mixing in microchannels // *Chemical engineering science* — 2011. — Vol. 66. — Pp. 1329-1373
83. Maleki M. A., Soltani M., Kashaninejad N., Nguyen N.-T. Effects of magnetic nanoparticles on mixing in droplet-based microfluidics // *Physics of Fluids.* — 2019. — Vol. 31, № 3. — p. 032001
84. Capretto L., Cheng W., Hill M., Zhang X. Micromixing Within Microfluidic Devices // *Microfluidics.* — 2011. — Vol. 304. — Pp. 27–68.
85. Lee C.-Y., Chang C.-L., Wang Y.-N., Fu L.-M. Microfluidic Mixing: A Review // *International Journal of Molecular Sciences.* — 2011. — Vol. 12, № 5 — Pp. 3263–3287.
86. Frommelt T., Kostur M., Wenzel-Schäfer M., Talkner P., Hänggi P., Wixforth A. Microfluidic Mixing via Acoustically Driven Chaotic Advection // *Physical Review Letters.* — 2008. — Vol. 100, № 3. — p. 034502
87. Xu B., Wong T. N., Nguyen N.-T., Che Z., Chai J. C. K. Thermal mixing of two miscible fluids in a T-shaped microchannel // *Biomicrofluidics.* — 2010. — Vol. 4, № 4. — p. 044102
88. Chang M., Gabayno J. L. F., Ye R., Huang K.-W., Chang Y.-J. Mixing efficiency enhancing in micromixer by controlled magnetic stirring of Fe₃O₄ nanomaterial // *Microsystem Technologies.* — 2016. — Vol. 23, № 2. — Pp. 457–463.
89. Ortega-Casanova J., Enchasing mixing at a very low Reynolds number by a heaving square cylinder // *Journal of Fluids and Structures.* — 2016. — Vol. 65. — Pp. 1-20
90. Antognoli M., Stoecklein D., Galletti C., Brunazzi E., Di Carlo D. Optimized design of obstacle sequences for microfluidic mixing in an inertial regime // *Lab on a Chip.* — 2021. — Vol. 21, № 20. — Pp. 3910–3923.

91. Wang H., Iovenitti P., Harvey E., Masood S. Optimizing layout of obstacles for enhanced mixing in microchannels // *Smart Materials and Structures*. — 2002. — Vol. 11, № 5. — Pp. 662–667.
92. Lee M. G., Choi S., Park J.-K. Rapid multivortex mixing in alternately formed contraction-expansion array microchannel // *Biomed Microdevices*. — 2010. — Vol. 12. — Pp. 1019-1026
93. Altay R., Yetisgin A. A., Erdem K., Koşar A. The effect of varying radius of curvature on mixing in elliptical spiral microchannels // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. — 2021. — Vol. 164. — Pp. 108401.
94. Jeon W., Shin C.B. Design and simulation of passive mixing in microfluidic systems with geometric variations // *Chemical Engineering Journal*. — 2009. — Vol. 152, № 2–3. — Pp. 575–582.
95. Lin Y.-C., Chung Y.-C., Wu C.-Y. Mixing enhancement of the passive microfluidic mixer with J-shaped baffles in the tee channel // *Biomedical Microdevices*. — 2006. — Vol. 9, № 2. — Pp. 215–221.
96. Li Z., Zhang B., Dang D., Yang X., Yang W., Liang, W. A review of microfluidic-based mixing methods // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2022. — Vol. 344. — p. 113757.
97. Lee C.-Y., Wang W.-T., Liu C.-C., Fu L.-M. Passive mixers in microfluidic systems: A review // *Chemical Engineering Journal*. — 2016. — Vol. 288. — Pp. 146–160.
98. Fang Y., Ye Y., Shen R., Zhu P., Guo R., Hu Y., Wu L. Mixing enhancement by simple periodic geometric features in microchannels // *Chemical Engineering Journal*. — 2012. — Vol. 187. — Pp. 306–310.
99. Khosravi Parsa M., Hormozi F., Jafari D. Mixing enhancement in a passive micromixer with convergent–divergent sinusoidal microchannels and different ratio of amplitude to wave length // *Computers & Fluids*. — 2014. — Vol. 105. — Pp. 82–90
100. Xie, T. and Xu, C. Numerical and experimental investigations of chaotic mixing behavior in an oscillating feedback micromixer // *Chemical Engineering Science*. — 2018. — Vol. 171 — Pp. 303–317.
101. Lim T. W., Son Y., Jeong Y. J., Yang D.-Y., Kong H.-J., Lee K.-S., Kim D.-P. Three-dimensionally crossing manifold micro-mixer for fast mixing in a short channel length // *Lab on a Chip*. — 2011. — Vol. 11, № 1. — Pp. 100–103.
102. Davanlou A., Kumar R. Passive mixing enhancement of microliter droplets in a thermocapillary environment // *Microfluidics and Nanofluidics*. — 2015. — Vol. 19, № 6. — Pp. 1507–1513.

103. Cortes-Quiroz C.A., Azarbadegan A., Zangeneh M. Effect of channel aspect ratio of 3-D T-mixer on flow patterns and convective mixing for a wide range of Reynolds number // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2017. — Vol. 239. — Pp. 1153–1176.
104. Harshe Y. M., van Eijk M. J., Kleijn C. R., Kreutzer M. T., Boukany P. E. Scaling of mixing time for droplets of different sizes traveling through a serpentine microchannel // *RSC Advances*. — 2016. Vol. 6, № 101. — Pp. 98812–98815.
105. Dong Z., Zhao S., Zhang Y., Yao C., Yuan Q., Chen G. Mixing and residence time distribution in ultrasonic microreactors // *AIChE Journal*. — 2016. — Vol. 63, № 4. — Pp. 1404–1418.
106. Sarrazin F., Prat L., Di Miceli N., Cristobal G., Link D. R., Weitz D. A. Mixing characterization inside microdroplets engineered on a microcoalescer // *Chemical Engineering Science*. — 2007. Vol. 62 № 4. — Pp. 1042–1048.
107. Zeng Y., Jiang L., Zheng W., Li D., Yao S., Qu J. Y. Quantitative imaging of mixing dynamics in microfluidic droplets using two-photon fluorescence lifetime imaging // *Optics Letters*. — 2011. — Vol. 36, № 12. — Pp. 2236.
108. Bansal S., Sen P. Mixing enhancement by degenerate modes in electrically actuated sessile droplets // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2016. — Vol. 232. — Pp. 318–326.
109. Bringer M. R., Gerdts C. J., Song H., Tice J. D., Ismagilov R. F. Microfluidic systems for chemical kinetics that rely on chaotic mixing in droplets // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* — 2004. — Vol. 362, № 1818. — Pp. 1087–1104.
110. Passive Mixing inside Microdroplets / Chen C., Zhao Y., Wang J. et al. // *Micromachines*. — 2018. — Vol. 9, № 4. — p. 160.
111. Hadamard J.S. Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux // *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. — 1911. — Vol. 152. — P. 1735-1752 (in French).
112. Rybczynski W. Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium // *Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie*. — P. 40-46 (in German)
113. Taylor T.D., Acrivos A. On the deformation and drag of a falling viscous drop at low Reynolds number // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1964. — Vol. 18, № 03. — p. 466.
114. Stone Z.B., Stone H.A. Imaging and quantifying mixing in a model droplet micromixer // *Physics of Fluids*. — 2005. Vol. 17, № 6.

115. Grigoriev R. O., Schatz M. F., Sharma V. Chaotic mixing in droplets // *Lab on a Chip*. — 2006. — Vol. 6. — Pp. 1369-1372
116. Tice J. D., Song H., Lyon A. D., Ismagilov R. F. Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers // *Langmuir*. — 2003. — Vol. 19. — Pp. 9127-9133
117. Zhao S., Wang W., Zhang M., Shao T., Jin Y., Cheng Y. Three-dimensional simulation of mixing performance inside droplets in micro-channels by Lattice Boltzmann method // *Chemical Engineering Journal*. — 2012. — Vol. 207-208. — Pp. 267-277.
118. Qian J., Li X., Gao Z., Jin Z. Mixing efficiency analysis on droplet formation process in microchannels by numerical methods // *Processes*. — 2019. — Vol. 7, № 1. — p. 33.
119. Zhu P., Wang L. Passive and active droplet generation with microfluidics: a review // *Lab on a Chip*. — 2017. — Vol. 17. — Pp. 34-75.
120. Zhao S., Riaud A., Luo G., Jin Y., Cheng Y. Simulation of liquid mixing inside micro-droplets by a lattice Boltzmann method // *Chemical Engineering Science*. — 2015. — Vol. 131. — Pp. 118–128.
121. Young W., Pumar A., Pomeau Y. Anomalous diffusion of tracer in convection rolls // *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*. — 1989. — Vol. 1, № 3. — Pp. 462–469.
122. Fu Y., Wang H., Zhang X., Bai L., Jin Y., Cheng Y. Numerical simulation of liquid mixing inside soft droplets with periodic deformation by a lattice Boltzmann method // *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*. — 2018. — Vol. 98. — Pp. 37-44
123. Song H., Tice J.D., Ismagilov R.F. A Microfluidic System for Controlling Reaction Networks in Time // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2003. — Vol. 42, № 7. — Pp. 768–772.
124. Strobel H. Ottino, J. M., *The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport*. // Cambridge University Press 1989. 364 pp., ISBN 0–521–36878-2
125. Song H., Bringer M. R., Tice J. D., Gerds C. J., Ismagilov R. F. Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83, № 22. — Pp. 4664–4666.
126. Jiang L., Zeng Y., Zhou H., Qu J. Y., Yao S. Visualizing millisecond chaotic mixing dynamics in microdroplets: A direct comparison of experiment and simulation // *Biomicrofluidics*. — 2012. — Vol. 6. — p. 012810
127. Muradoglu M., Stone H. A. Mixing in a drop moving through a serpentine channel: A computational study // *Physics of Fluids*. — 2005. — Vol. 17. — p. 073305

128. Wang J., Wang J., Feng L., Lin T. Fluid mixing in droplet-based microfluidics with a serpentine microchannel // *Royal Society of Chemistry Advanced*. — 2015. — Vol. 5. — p. 104138
129. Liu Z., Li M., Pang Y., Zhang L., Ren Y., Wang J. Flow characteristics inside droplets moving in a curved microchannel with rectangular section // *Physics of Fluids*. — 2019. — Vol. 31. — p. 022004
130. Menger V., Josserand J., Girault H.H. Mixing Processes in a Zigzag Microchannel: Finite Element Simulations and Optical Study // *Analytical Chemistry*. — 2002. — Vol. 74, № 16. — Pp. 4279–4286.
131. Tsai C.-H.D., Lin X.-Y. Experimental Study on Microfluidic Mixing with Different Zigzag Angles // *Micromachines*. — 2019. — Vol. 10, № 9. — Pp. 583.
132. Yeh S.-I., Sheen H.-J., Yang J.-T. Chemical reaction and mixing inside a coalesced droplet after a head-on collision // *Microfluidics and Nanofluidics*. — 2014. — Vol. 18, № 5–6. — Pp. 1355–1363.
133. Liu Z., Huang Y., Jin Y., Cheng Y. Mixing intensification by chaotic advection inside droplets for controlled nanoparticle preparation // *Microfluidics and Nanofluidics*. — 2010. — Vol. 9, № 4–5. — Pp. 773–786.
134. Sattari-Najafabadi M., Nasr Esfahany M.N. Intensification of liquid-liquid mass transfer in a circular microchannel in the presence of sodium dodecyl sulfate // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. — 2017. — Vol. 117. — Pp. 9–17.
135. Chong W. H., Huang Y., Wong T. N., Ooi K. T., Zhu G. Magnetic nanorobots, generating vortexes inside nanoliter droplets for effective mixing // *Advanced Materials Technologies*. — 2018. — Vol. 3, № 4. — p. 1700312
136. Theberge A. B., Courtois F., Schaerli Y., Fischlechner M., Abell C., Hollfelder F., Huck W. T. S. Microdroplets in microfluidics: an evolving platform for discoveries in chemistry and biology // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — Vol. 49, № 34. — Pp. 5846–5868.
137. Yan X. Emerging microdroplet chemistry for synthesis and analysis // *International Journal of Mass Spectrometry*. — 2021. — Vol. 468. — p. 116639.
138. Pelleter J., Renaud F. Facile fast and safe process development of nitration and bromination reactions using continuous flow reactors // *Organic Process Research & Development*. — 2009. — Vol. 13, № 4. — Pp. 698–705.
139. Elvira K. S., i Solvas X. C., Wootton R. C. R., deMello A. J. The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis // *Nature Chemistry*. — 2013. — Vol. 5, № 11. — Pp. 905–915.

140. Multistep synthesis of a radiolabeled imaging probe using integrated microfluidics / Lee C.-C., Sui G., Elizarov A. et al.// *Science*. — 2005. — Vol. 310, № 5755. — Pp. 1793–1796.
141. Plutschack M. B., Pieber B., Gilmore K., Seeberger, P. H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry // *Chemical Reviews*. — 2017. — Vol. 117, № 18. — Pp. 11796–11893.
142. Wei Z., Li Y., Cooks R. G., Yan, X. Accelerated Reaction Kinetics in Microdroplets: Overview and Recent Developments // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2020. — Vol. 71, № 1. — Pp. 31–51.
143. Kafeenah H., Jen H., Chen S. Microdroplet mass spectrometry: Accelerating reaction and application // *Electrophoresis*. — 2021. — Vol. 43, № 1–2. — Pp. 74–81.
144. Banerjee S., Gnanamani E., Yan X., Zare R. N. Can all bulk-phase reactions be accelerated in microdroplets? // *The Analyst*. — 2017. — Vol. 142, № 9. — Pp. 1399–1402.
145. Enhanced Chemical Synthesis at Soft Interfaces: A Universal Reaction-Adsorption Mechanism in Microcompartments/ Fallah-Araghi A., Meguellati K., Baret, J.-C. et al.// *Physical Review Letters*. — 2014. — Vol. 112, № 2. — p. 028301
146. Wilson K. R., Prophet A. M., Rovelli G., Willis M. D., Rapf R. J., Jacobs, M. I. A kinetic description of how interfaces accelerate reactions in micro-compartments // *Chemical Science*. — 2020. — Vol. 11, № 32. — Pp. 8533–8545.
147. Brooks B. Suspension Polymerization Processes // *Chemical Engineering & Technology*. — 2010. Vol. 33, № 11. — Pp. 1737–1744.
148. Lovell P.A., Schork F.J. Fundamentals of Emulsion Polymerization // *Biomacromolecules*. — 2020. — Vol. 21, № 11. — P. 4396–4441.
149. Thickett S.C., Gilbert R.G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms // *Polymer*. — 2007. — Vol. 48, № 24. — Pp. 6965–6991.
150. Zetterlund P.B., D'hooge D.R. The Nanoreactor Concept: Kinetic Features of Compartmentalization in Dispersed Phase Polymerization // *Macromolecules*. — 2019. — Vol. 52, № 21. — P. 7963–7976.
151. Alexopoulos A.H., Maggioris D., Kiparissides C. CFD analysis of turbulence non-homogeneity in mixing vessels // *Chemical Engineering Science*. — 2002. — Vol. 57, № 10. — Pp. 1735–1752.
152. Maggioris D., Goulas A., Alexopoulos A. H., Chatzi E. G., Kiparissides C. Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors: effect of turbulence nonhomogeneity // *Chemical Engineering Science*. — 2000. — Vol. 55, № 20. — Pp. 4611–4627.

153. Liu Z., Lu Y., Yang B., Luo G. Controllable preparation of poly(butyl acrylate) by suspension polymerization in a coaxial capillary microreactor // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2011. — Vol. 50, № 21. — Pp. 11853–11862.
154. Watanabe T., Karita K., Tawara K., Soga T., Ono T. Rapid synthesis of poly(methyl methacrylate) particles with high molecular weight by soap-free emulsion polymerization using water-in-oil slug flow // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2019. — Vol. 220, № 9. — p. 1900021
155. Serra C.A., Chang Z. Microfluidic-Assisted Synthesis of Polymer Particles // *Chemical Engineering & Technology*. — 2008. — Vol. 31, № 8. — Pp. 1099–1115.
156. Droplet Microfluidics for the Production of Microparticles and Nanoparticles./ Wang J., Li Y., Wang X., Wang J. et al. // *Micromachines*. — 2017. — Vol. 8, № 1. — Pp. 22
157. Lone S., Cheong I.W. Fabrication of polymeric Janus particles by droplet microfluidics // *Advances*. — 2014. — Vol. 4, № 26. — Pp. 13322–13333.
158. Yang S., Guo F., Kiraly B., Mao X., Lu M., Leong K. W., Huang T. J. Microfluidic synthesis of multifunctional Janus particles for biomedical applications // *Lab on a Chip*. — 2012. — Vol. 12, № 12. — p. 2097.
159. Köhler J. M., März A., Popp J., Knauer A., Kraus I., Faerber J., Serra C. Polyacrylamid/Silver Composite Particles Produced via Microfluidic Photopolymerization for Single Particle-Based SERS Microsensorics // *Analytical Chemistry*. — 2012. — Vol. 85, № 1. — Pp. 313–318.
160. Yang C.-H., Wang C.-Y., Huang K.-S., Kung C.-P., Chang Y.-C., Shaw J.-F. Microfluidic one-step synthesis of Fe₃O₄-chitosan composite particles and their applications // *International Journal of Pharmaceutics*. — 2014. — Vol. 463, № 2. — Pp. 155–160.
161. Chen P.W., Erb R.M., Studart A.R. Designer polymer-based microcapsules made using microfluidics // *Langmuir*. — 2011. — Vol. 28, № 1. — Pp. 144–152.
162. Sarkar D., El-Khoury J., Lopina S. T., Hu J. An effective method for preparing polymer nanocapsules with hydrophobic acrylic shell and hydrophilic interior by inverse emulsion radical polymerization // *Macromolecules*. — 2005. — Vol. 38, № 20. — Pp. 8603–8605.
163. Piradashvili K., Alexandrino E. M., Wurm F. R., Landfester K. Reactions and polymerizations at the liquid–liquid interface // *Chemical Reviews*. American Chemical Society (ACS), 2015. Vol. 116, № 4. P. 2141–2169.
164. Liu P., Mu B., Du P., Hong, Z. Polymeric nanocapsules with controllable crosslinking degree via combination of surface-initiated atom transfer radical polymerisation and photocrosslinking techniques // *IET Nanobiotechnology*. — 2013. — Vol. 7, № 2. — Pp. 63–68.

165. Vrignaud S., Benoit J.-P., Saulnier P. Strategies for the nanoencapsulation of hydrophilic molecules in polymer-based nanoparticles // *Biomaterials*. — 2011. — Vol. 32, № 33. — Pp. 8593–8604.
166. Mu B., Shen R., Liu P. Facile preparation of crosslinked polymeric nanocapsules via combination of surface-initiated atom transfer radical polymerization and ultraviolet irradiated crosslinking techniques // *Nanoscale Research Letters*. — 2009. — Vol. 4, № 7. — p. 773
167. Multilayer capsules in drug delivery / De Cock L. J., De Koker S., De Geest B. G. et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — Vol. 49, № 39. — Pp. 6954–6973.
168. Protocells: milestones and recent advances / Gözen I., Köksal E. S., Pöldsalu I. et al. // *Small*. — 2022. — Vol. 18, № 18. — p. 2106624
169. Stano P., Mavelli F. Protocells models in origin of life and synthetic biology // *Life*. — 2015. — Vol. 5, № 4. — Pp. 1700–1702.
170. Lopez A., Fiore M. Investigating prebiotic protocells for a comprehensive understanding of the origins of life: a prebiotic systems chemistry perspective // *Life*. — 2019. — Vol. 9, № 2. — p. 49.
171. Brackbill J., Kothe D., Zemach, C. A continuum method for modeling surface tension // *J. Comput. Phys.* — 1992. — Vol. 100. — Pp. 335-354.
172. C. W. Hirt, B. D. Nicholas, Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries // *J. Comput. Phys.* — 1981. — Vol. 39. — Pp. 201-225
173. Jasak H. Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method With Application to Fluid Flows // Ph.D. thesis, University of Zagreb. — 1996. — 394 p.
174. Moukalled F., Mangani L., Darwish M. The Finite Volume Method in computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFoam and Matlab. // *Fluid Mechanics and Its Applications*. — Springer International Publishing — 2015 — 791 p.
175. Versteeg H.K., Malalasekera W. An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method. // *Pearson Education* — 2007. — 503 p.
176. Zalesak, S. Fully multidimensional Flux-corrected transport algorithms for fluids. // *Computers & Fluids* — 1979. — Vol. 31. — Pp. 335-362
177. Kuzmin D., Möller M., Turek S. Multidimensional FEM-FCT schemes for arbitrary time stepping // *International Journal for Numerical Methods in Fluids*. — 2003. — Vol. 42, № 3. — Pp. 265–295.
178. Santiago M. D. An Extended Mixture Model for the Simultaneous Treatment of Short and Long Scale Interfaces // PhD thesis, National University of the Littoral. — 2013

179. Sashikumaar G., Gunar M., Lutz T. On spurious velocities in incompressible flow problems with interfaces // *Computational Methods in Applied Mechanics and Engineering* — 2007. — Vol. 197. — Pp. 1193-1202
180. Zahedi S., Kronbichler M., Kreiss G. Spurious currents in finite element based level set methods for two-phase flow. // *International Journal for Numerical Methods in Fluids*. — 2012. — Vol. 69. — Pp. 1433-1456.
181. Deshpande S. S., Anumolu L., Trujillo M. F. Evaluating the performance of the two-phase flow solver interFoam. // *Computational Science & Discovery*. — 2012. — Vol. 5. — p. 014016.
182. Duong Anh Hoang. Breakup of confined droplets in microfluidics // Ph.D. thesis, Gyeongsang National University. — 2013. — 126 p.
183. Courant R., Friedrichs K., Lewy H. Uber die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik // *Mathematische Annalen*. — 1928. — Vol. 100, № 1. — P. 32–74. (in German)
184. Mastan E., Zhu S. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics // *European Polymer Journal*. — 2015. — Vol. 68. — Pp. 139–160.
185. Kašpar O., Koyuncu A. H., Hubatová-Vacková A., Balouch M., Tokárová V. Influence of channel height on mixing efficiency and synthesis of iron oxide nanoparticles using droplet-based microfluidics // *RSC Advances*. — 2020. Vol. 10, № 26. — Pp. 15179–15189.
186. Nadim A., Stone H.A. The Motion of Small Particles and Droplets in Quadratic Flows // *Studies in Applied Mathematics*. — 1991. — Vol. 85, № 1. — Pp. 53–73.
187. F. Durst, S. Ray, B. Ünsal, O. A. Bayoumi. The development lengths of laminar pipe and channel flows. // *Journal of Fluids Engineering*. — 2005. — Vol. 127. — Pp. 1154-1160.
188. R. J. Poole, B. S. Ridley, Fvelopment-length requirements for fully developed laminar pipe flow of inelastic non-newtonian liquids. // *Journal of Fluids Engineering*. — 2007. — Vol. 129. — Pp. 1281-1287.
189. Patlazhan S. A., Roshchin D. E., Kravchenko I. V., Berlin A. A. Flow bifurcations of shear-thinning fluids in a channel with sudden contraction and expansion // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. — 2019. — Vol. 13, № 5. — Pp. 842–848.
190. 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. — Vol. 1556, № 1. — Pp. 012060.

191. Wang L., Tian F.-B. Heat transfer in non-newtonian flows by a hybrid immersed boundary–lattice boltzmann and finite difference method // *Applied Sciences*. — 2018. — Vol. 8, № 4. — p. 559.
192. Roshchin D., Kravchenko I., Fu T., Patlazhan, S. Effect of flow bifurcation transitions of shear-thinning fluids on hydrodynamic resistance of channels with sudden contraction and expansion // *Chemical Engineering Science*. — 2023. — Vol. 281. — Pp. 119169.
193. Wozniak M., Rylski A., Lason-Rydel M., Orczykowska M., Obraniak A., Siczek K. Some rheological properties of plastic greases by Carreau-Yasuda model // *Tribology International*. — 2023. — Vol. 183. — p. 108372.
194. Ameer H. Pressure Drop and Vortex Size of Power Law Fluids Flow in Branching Channels with Sudden Expansion // *Journal of Applied Fluid Mechanics*. — 2018. — Vol. 11, № 6. — Pp. 1739–1749.
195. Pan D., Lin Y., Zhang L., Shao X. Motion and deformation of immiscible droplet in plane Poiseuille flow at low Reynolds number // *Journal of Hydrodynamics*. — 2016. — Vol. 28, № 4. — Pp. 702–708.
196. 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. — Vol. 158. — p. 104288.
197. Taylor I. G. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. — 1932. — Vol. 138, № 834. — Pp. 41–48.
198. Carswell T. G., Hill D. J. T., Londero D. I., O'Donnell J. H., Pomery P. J., Winzor C. L. Kinetic parameters for polymerization of methyl methacrylate at 60°C // *Polymer*. — 1992. — Vol. 33, № 1. — Pp. 137–140.
199. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Hutchinson R. A., Kukučková S., Lacík I. Termination kinetics of the free-radical polymerization of nonionized methacrylic acid in aqueous solution // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41, № 10. — Pp. 3513–3520.
200. URL: <https://specchem-wako.fujifilm.com/asia/water-soluble-azo-initiators/V-50.htm>.
201. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. — М.: Наука — 1966. — 300 с.
202. Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A. Modeling of free-radical polymerization under periodic photoinitiation // *Polymer Science, Series B*. — 2022. — Vol. 64, № 1. — Pp. 78–87.
203. Moss S.J. Free-radical polymerization using the rotating-sector method: A computer-based study // *Journal of Chemical Education*. — 1982. — Vol. 59, № 12. — p. 1021.

204. Drawe P., Buback M. The PLP-SEC method: perspectives and limitations // *Macromolecular Theory and Simulations*. — 2015. — Vol. 25, № 1. — Pp. 74–84.
205. Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A. free-radical polymerization in a droplet with initiation at the interface // *European Polymer Journal*. — 2023. — Vol. 190. — p. 112002.
206. Stickler M., Panke D., Wunderlich W. Solution properties of poly(methyl methacrylate) in methyl methacrylate, 1. Viscosities from the dilute to the concentrated solution regime // *Die Makromolekulare Chemie*. — 1987. — Vol. 188, № 11. — Pp. 2651–2664.
207. A. R. Khokhlov, A. I. U. Grosberg, V. Pande, *Statistical physics of macromolecules, Polymers and Complex Materials*. // American Institute of Physics — 1997.
208. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-methacrylate#section=Chemical-and-Physical-Properties>
209. van Genabeek B., Lamers B. A. G., Hawker C. J., Meijer E. W., Gutekunst W. R., Schmidt B. V. K. J. Properties and applications of precision oligomer materials; where organic and polymer chemistry join forces // *Journal of Polymer Science*. — 2021. — Vol. 59, № 5. — Pp. 373–403.
210. Mason T., Peters D. *An introduction to the uses of power ultrasound in chemistry // Practical Sonochemistry*. — Woodhead Publishing. — 2002. — P. 1–48.
211. Oxygen-Initiated Free-Radical Polymerization of Alkyl Acrylates at High Temperatures / Liu S., Chua L., Shamsabadi A. A. et al. // *Macromolecules*. — 2021. — Vol. 54, № 17. — Pp. 7925–7930.
212. Ashokkumar M., Sunartio D., Kentish S., Mawson R., Simons L., Vilku K., Versteeg C. Modification of food ingredients by ultrasound to improve functionality: A preliminary study on a model system // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. — 2008. — Vol. 9, № 2. — Pp. 155–160.
213. Ziembowicz S., Kida M., Koszelnik P. Sonochemical Formation of Hydrogen Peroxide // *The 2nd International Electronic Conference on Water Sciences*. — 2017.
214. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O, HO, NO and SO species / Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A. et al. // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2004. — Vol. 4, № 6. — Pp. 1461–1738.
215. Bradley M. A., Prescott S. W., Schoonbrood H. A. S., Landfester K., Grieser F. Miniemulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate by Ultrasonic Initiation // *Macromolecules*. — 2005. — Vol. 38, № 15. — Pp. 6346–6351.

216. McKenzie T. G., Karimi F., Ashokkumar M., Qiao G. G. Ultrasound and sonochemistry for radical polymerization: sound synthesis // *Chemistry – A European Journal*. — 2019. — Vol. 25, № 21. — Pp. 5372–5388.
217. León-Boigues L., Pérez L.A., Mijangos C. In Situ Synthesis of Poly(butyl methacrylate) in Anodic Aluminum Oxide Nanoreactors by Radical Polymerization: A Comparative Kinetics Analysis by Differential Scanning Calorimetry and ¹H-NMR // *Polymers*. — 2021. — Vol. 13, № 4. — p. 602.
218. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 3. Propagation rate coefficients for alkyl methacrylates / Beuermann S., Buback M., Davis T. P. et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2000. — Vol. 201, № 12. — Pp. 1355–1364.
219. Buback M., Junkers T. Termination Kinetics of tert-Butyl Methacrylate and of n-Butyl Methacrylate Free-Radical Bulk Homopolymerizations // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2006. — Vol. 207, № 18. — P. 1640–1650.
220. Nouryon, “Perkadox 16” Product Data Sheet.
221. Dorfman L.M., Adams G.E. Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions. — 1973.

Приложение. Эксперимент по суспензионной полимеризации н-бутилметакрилата

В данном приложении описывается кинетический эксперимент по суспензионной полимеризации н-бутилметакрилата, проведенный К. Шияновой и М. Крокуновым из ФИЦ ХФ РАН, а также вывод уравнения теплового баланса и активационные параметры всех используемых констант скорости.

А.1. Материалы

В качестве дисперсной фазы использовался н-бутилметакрилат (БМА) ($M = 142.20$ г/моль, 1 л = 0.89 кг, Merck, Дармштадт, Германия), а в качестве дисперсионной среды – дистиллированная вода. В качестве растворимого в мономере инициатора использовался ди(4-метилбензоил) пероксид (Perkadox® PM-W75, Nouryon, Амстердам, Нидерланды).

А.2. Экспериментальная процедура

10 мл БМА, 1 мас. % инициатора и дистиллированную воду помещали в стакан для обработки ультразвуком. Для эксперимента было выбрано соотношение БМА и воды 1:2. Полученные смеси обрабатывали ультразвуковым диспергатором с рабочей частотой 22 кГц до разделения смеси на воду и полимер. Ориентировочное время УЗ обработки составляло 6 минут. Гомогенная суспензия образовывалась уже на первых секундах обработки.

Каждые 30 секунд УЗ обработки фиксировали температуру суспензии и отбирали пробу в пробирку Эппендорфа. С момента начала синтеза и на всем его протяжении отбирали пробу каждые 30 сек для изучения протекающих процессов при помощи оптического микроскопа POLAR 3 (Micromed, Шэньчжэнь, Китай).

Отобранные пробы замораживали в жидком азоте для полной остановки полимеризации. После того, как все образцы были заморожены, вода с непрореагировавшим мономером удалялась путем лиофильной сушки. Затем методом гравиметрии определяли конверсию мономера по разности между массой пробирки с реакционной смесью и массой пробирки с полимером.

А.3. Вывод уравнения теплового баланса

Чтобы учесть изменение температуры в ходе реакции уравнение теплового баланса было представлено в следующем виде:

$$V_{mix}\rho_{mix}C_{mix}\frac{dT}{dt} = q_{u-s} + \Delta_r H \frac{d[M]}{dt} \varphi_M \quad (A. 1)$$

где V_{mix} , ρ_{mix} и C_{mix} – плотность и теплоемкость реакционной смеси соответственно, $\Delta_r H$ – энтальпия полимеризации (40.3 кДж/моль [217]), φ_M – мольная доля мономера в исходной

смеси, q_{u-s} – суммарный тепловой источник, учитывающий теплоту, получаемую смесью от ультразвука и теряющуюся в результате теплообмена с окружающей средой через стенки. Чтобы определить вид зависимости $q_{u-s}(T)$ была экспериментально получена зависимость температуры воды от времени при воздействии ультразвука (рис. А.1). При отсутствии полимеризации уравнение (А.1) упрощается до вида $m_w C_w \frac{dT}{dt} = q_{u-s}$ (m_w и C_w – масса и теплоемкость воды соответственно). Если предположить, что источник имеет вид $q_{u-s} = k(T^\infty - T)$, а температура при $t = 0$ равна T_0 , то решением такого уравнения будет функция:

$$T(t) = T^\infty - (T^\infty - T_0) \exp\left(-\frac{k}{m_w c_w} t\right) \quad (\text{А.2})$$

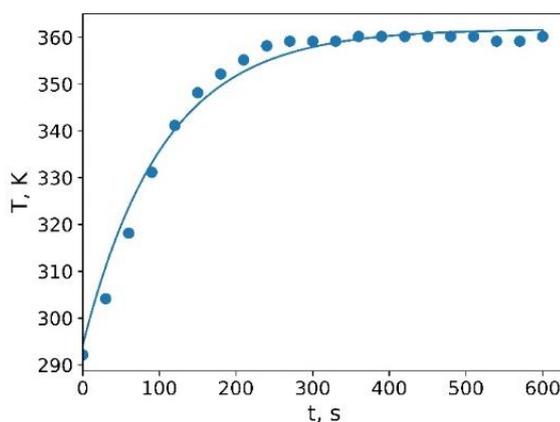


Рис. А.1. Зависимость температуры воды от времени при обработке ультразвуком. Символы – экспериментальные точки, линия – аппроксимация уравнением (А.2).

Фитирование экспериментальной зависимости температуры воды от времени при помощи функции (А.2) дает значения параметров $T^\infty = 361$ К, $k = 1.2$ Дж/(К·с). Поскольку источник q_{u-s} неявно учитывает изменение внешних условий (например, температуры в лаборатории), то постоянные k и T^∞ не являются универсальными и их необходимо определять для каждого эксперимента по зависимости температуры от времени. Кроме того, если принять $\frac{d[M]}{dt}$ в уравнении (15) равным $k_p[M]Y_0$, то с учетом типичной величины стационарной концентрации радикалов ($Y_0 \sim 10^{-6}$ моль/л) становится видно, что второе слагаемое в правой части уравнения (А.1) оказывается много меньше первого, то есть влиянием полимеризации на тепловой баланс можно пренебречь. Таким образом, окончательно уравнение теплового баланса имеет вид (53).

А.4. Активационные параметры констант скорости

Константы скорости были использованы в виде уравнения Аррениуса $k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$ с параметрами, указанными в табл. А.1.

Таблица А.1 Кинетические параметры свободно-радикальной полимеризации н-бутилметакрилата.

k_i	A_i	E_i , кДж/моль	Источник
k_p	$10^{6.58}$ л/(моль·с)	22.9	[218]
k_t	$7.1 \cdot 10^9$ л/(моль·с)	24.4	[219]
k_d	$7.4 \cdot 10^{15}$ 1/с	126.39	[220]
k_0	$50k_p$		[221]
f	0.6		[184]