

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор

федерального государственного

областного образовательного

учреждения высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический

университет»

Н.И. Прокопов

14 сентября 2023 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Мифтахова Эльдара Наилевича на тему

«Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности

1.4.4. Физическая химия

#### Актуальность темы исследования

Исследование процессов синтеза полимеров является ключевым фактором для развития устойчивой и инновационной промышленности, поскольку создают основу для производства широкого спектра материалов, используемых в различных областях, и способствуют развитию фундаментальных знаний в области химии и физики макромолекул, влияя на общее научное понимание структуры материалов и их свойства.

Использование инструментов математического моделирования для изучения таких процессов способствует более глубокому и точному изучению сложных физико-химических взаимодействий, которые происходят во время полимеризации, и определяют влияние множества параметров, таких как температура, концентрации, кинетические факторы и другие, на ход реакции и формирование структуры полимера. Этот подход обеспечивает предсказуемость процессов, оптимизацию рецептур, улучшение качества продукции и разработку новых материалов с желаемыми свойствами. В условиях быстро меняющейся научно-технической парадигмы и потребности в инновациях, математическое моделирование становится ключевым инструментом для более эффективного и устойчивого развития полимерной индустрии и сопутствующих отраслей. Создание расширенных математических подходов и методов, учитывающих различные факторы, способные влиять на кинетику и механизм реакций, является **актуальной задачей**, решение которой позволяет углубить понимание физико-химических механизмов, лежащих в основе синтеза полимеров.

Создание расширенного комплексного подхода к исследованию физико-химических закономерностей на основе методов компьютерного и имитационного моделирования является основной целью данного диссертационного исследования. Предлагаемый соискателем подход к моделированию, позволяет при ограниченной физико-химической информации проводить изучение сложных физико-химических процессов и анализ влияния различных внешних факторов на свойства получаемого продукта. Поскольку соискатель не ограничивается масштабом одного реактора, то в совокупности с предлагаемыми цифровыми инструментами организации расчетов становится возможным ставить и решать перспективные задачи

проектирования непрерывного промышленного производства и, как следствие, значительно повысить его эффективность.

### **Оценка структуры и содержания работы**

Диссертация Э.Н. Мифтахова состоит из введения, пяти глав, заключения и изложена на 320 страницах, включая список использованной литературы.

**Введение** диссертации содержит обоснование актуальности исследования, информацию об объекте исследования, формулировки цели и задач исследования, информацию о научной новизне, практической значимости результатов, методике исследования, достоверности и обоснованности положений и результатов работы, личном вкладе автора, публикациях, структуре и объеме диссертации.

**В первой главе** проведен подробный анализ существующих подходов и методов, позволяющих проводить изучение сложных физико-химических процессов на основании данных о кинетике и механизме протекающих реакций. Отдельное внимание уделено решению обратных задач физической химии. В данной главе также рассмотрены имеющиеся на рынке программные средства, назначение которых сводится к автоматизации ведения научного исследования сложных процессов. Качество литературного обзора не оставляет сомнений в прекрасной эрудиции автора в области проведенного исследования.

**Вторая глава** посвящена описанию разработанных соискателем подходов и методов решения задачи исследования кинетической неоднородности катализатора, с использованием которых становится возможным корректно описать структуру механизма на уровне элементарных реакций и псевдоэлементарных реакций. Особое внимание уделено вопросу значимости величины погрешности исходных экспериментальных данных. В условиях имеющихся недостатков существующих подходов к решению обратных задач предложены новые методы, апробация которых в ходе вычислительных экспериментов показала их эффективность. В частности, в ходе численных экспериментов для процесса получения полиизопрена с использованием каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с мольным составом ТИБА/ $GdCl_3 \cdot n \cdot PrOH \cdot kH_2O$ /ПП = 20/1/2.5 было идентифицировано наличие не менее 3 типов активных центров. Для условий, когда структура механизма на уровне элементарных реакций уже известна, соискателем предложены расширенные схемы решения задач идентификации неизвестных кинетических параметров, которые применяются на дальнейших этапах данного диссертационного исследования.

**В третьей главе** рассмотрены подходы и методы, которые позволяют с использованием численного аппарата ведения расчетов проводить полномасштабное исследование и оценку физико-химических свойств продуктов синтеза полимеров в периодическом режиме. Рассмотрены особенности эмпирического исследования при реализации кинетического подхода, а также оценки неоднородности продуктов по молекулярной массе, размер-составу и композиционному составу в результате применения метода статистических испытаний. На основании предложенных методов решения задач разработан комплексный подход к исследованию, в основе которого лежит принцип комбинирования кинетического и статистического подхода к моделированию. Апробация данного подхода позволила установить структуру механизма на уровне элементарных реакций для процесса получения 1,4-цис-полиизопрена в присутствии каталитической системы  $NdCl_3 \cdot n \cdot ИПС$ – ТИБА–ПП и независимо определить соответствующие кинетические параметры новой введенной в механизм элементарной реакции.

**В четвертой главе** представлена основная методология, позволяющая проводить оценку влияния непрерывного режима на физико-химические свойства полимерного продукта синтеза. В рамках реализации системного подхода к процессу модельного описания представлены основные этапы расширения кинетического подхода за счёт гидродинамических закономерностей в

зависимости от типа реактора, а также имитационного подхода с учетом распределения по времени пребывания частиц в реакторе. В результате проведенных диссертантом исследований становится возможным оценить влияние не только параметров исходной реакционной смеси, но и технологических особенностей организации непрерывного производства на свойства продукта. Особо выделены методы и алгоритмы, которые позволяют оценить распределение продукта по молекулярной массе и размер-составу в каскаде реакторов, которое формируется в виде суперпозиции распределений, возникающих в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий. Проведенные вычислительные эксперименты показали эффективность разработанного комплексного подхода к исследованию процессов.

**В пятой главе** все разработанные соискателем подходы, методы и алгоритмы, представлены в составе масштабной информационной системы, которая предназначена для комплексного исследования сложных физико-химических процессов, представляющих собой механизм параллельных и последовательных элементарных реакций с участием активных частиц. Определены основные функциональные возможности и область применения разработанной системы, с целью демонстрации которой представлены основные этапы проведения исследования в зависимости от класса решаемых задач.

**В Заключении** приведены основные результаты и выводы по проделанной работе.

**Область исследования диссертации** соответствует пунктам паспорта научной специальности 1.4.4 «Физическая химия»:

п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»;

п.8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»;

п.9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции».

**Оформление диссертации** соответствует ГОСТ Р 7.0.11-2011. Автореферат диссертации выполнен с соблюдением установленных требований, полностью отражает ее содержание, полученные в ней практические и теоретические результаты и выводы.

К значимым достижениям, составляющим **научную новизну работы**, можно отнести следующие:

1. Разработан имитационный подход к решению обратной задачи, который позволяет в результате серии статистических испытаний определять характер кинетической неоднородности катализаторов и соответствующие кинетические параметры на основании первичной физико-химической информации в виде данных по скорости полимеризации и молекулярно-массовому распределению получаемого продукта. Апробация данного подхода для процесса получения полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния продемонстрировала высокую эффективность и позволила идентифицировать наличие не менее 3 типов активных центров с характерной средней молекулярной массой, и долей в общем составе катализатора.

2. Разработана методология исследования сложных физико-химических процессов на основе программно-организованного комбинирования кинетического и статистического подходов, использующих итерационную последовательность решения прямых и обратных задач химической кинетики. Применение разработанной методологии к анализу результатов независимого эксперимента для процесса полимеризации изопрена с участием каталитической системы  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{ПП}$  показало, что, несмотря на наличие в системе диизобутилалюминийгидрида, выполняющего роль регулятора молекулярной массы, существенную роль в механизме ограничения роста полимерных цепей несет также триизобутилалюминий, присутствующий изначально в составе каталитического комплекса.

3. В рамках реализации имитационного подхода к решению указанных задач разработаны уникальные методы и алгоритмы, которые позволяют на основании результатов статистических испытаний проводить оценку молекулярно-массового распределения продуктов процесса гомополимеризации в условиях возможного существования нескольких типов активных центров, а также размер-состава и композиционного состава образующихся макромолекул для процессов сополимеризации. Разработанные методы позволяют в результате серии вычислительных экспериментов проводить оценку формирования структуры полимера и способствуют более глубокому пониманию сложных физико-химических взаимодействий.

4. Разработана методика адаптации модельного описания для непрерывного режима ведения процесса, позволяющая оценить влияние различных внешних факторов на неоднородность полимерного продукта по молекулярной массе, а также размер-составу и композиционному составу. В частности, в ходе серии вычислительных экспериментов было показано, что молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации в каскаде реакторов определяется путем суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий, которые определяют среднюю длину цепей.

5. На основании представленных в работе подходов, методов и алгоритмов разработана информационная система, которая интегрирована в производство полимерной продукции и позволяет в условиях недостатка физико-химической информации проводить изучение сложных физико-химических процессов и анализ влияния различных внешних факторов на свойства получаемого продукта.

#### **Степень достоверности результатов исследования**

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается корректной постановкой задач, выбором теоретически обоснованных методов исследования и удовлетворительным согласованием результатов вычислительных испытаний с результатами лабораторных и производственных экспериментов.

Основные результаты диссертации опубликованы в 96 работах, в том числе в 33 работах в научных изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, а также в изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. У соискателя также имеется 9 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных автором диссертации**

Э.Н. Мифтаховым разработан теоретически обоснованный подход, который позволяет с использованием оригинальных методов и алгоритмов проводить комплексное исследование сложных физико-химических процессов на основании задаваемого унифицированного механизма элементарных реакций. Применительно к полимеризационным процессам становится возможным определять влияние множества факторов и параметров системы на ход реакции и формирование структуры полимера, что способствует более глубокому и точному пониманию сложных физико-химических взаимодействий, которые происходят во время полимеризации.

Практическая значимость результатов, полученных автором диссертации, не вызывает сомнений. Все разработанные подходы, методы и алгоритмы представлены в виде масштабной информационной системы, позволяющей автоматизировать процесс проведения научного исследования и апробировать различные сценарии синтеза полимеров как в масштабе лабораторного реактора, так и промышленного производства.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты диссертационной работы рекомендуются к расширенному использованию на профильных химических предприятиях, специализирующихся на получении полимерной

продукции в масштабах локального и крупнотоннажного производства, а также научными и образовательными организациями, проводящими исследования в области физической химии.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. Насколько правомерно говорить о соблюдении условий изотермичности для исследуемых процессов? В частности, при исследовании процесса получения 1,4-полиизопрена в присутствии титансодержащей каталитической системы, протекающей в каскаде из 2 реакторов, достаточно четко указано, что в первом полимеризаторе достигается более чем 50-процентная степень превращения!!! (рис.4.15) Очевидно, что такой рост конверсии сопровождается значительным тепловыделением. Данный факт требует пояснения.

2. В работе достаточно подробно описаны результаты влияния гидродинамики на характер кинетической неоднородности титан- и неодим- содержащих катализаторов на примере трубчатого аппарата при турбулентном режиме. Не проводились ли подобные испытания для каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния, позволяющие оценить эффективность гидродинамического воздействия?

3. В работе не уточняются детали проведения хроматографического анализа, предполагающего предварительную калибровку по образцам полиизопрена с заданной молекулярной массой. При описании условий проведения эксперимента дается лишь ссылка на ГОСТ Р 57268.1-2016 (ИСО 16014-1:2012), определяющий общие требования к определению средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии.

4. Не указаны погрешности экспериментальных данных на представленных в работе рисунках, которые бы позволили оценить точность расчетных результатов, полученных с помощью кинетических моделей.

5. В тексте диссертации исходные данные часто приведены в разных размерностях (массовые и мольные концентрации). Не ясно, что являлось входными данными для организации расчетов и как осуществлялся расчет мольной концентрации используемых реагентов?

6. При моделировании реальных производственных процессов и их исследовании возникает проблема, которая связана с обработкой и хранением достаточно больших объемов данных. Соискатель указывает на то, что для организации подобных расчетов разработана система облачных вычислений, подробно описанная в главе 5. Однако, не совсем ясно, насколько эффективно она показала себя при организации вычислений в рамках реализации как кинетического, так и статистического подхода. И позволяет ли подобный подход получить качественно иные результаты? Удалось ли в ходе исследования получить какие-либо ценные рекомендации для промышленного производства?

7. Работа была бы более информативной, если бы лабораторные и промышленные данные были представлены в виде таблиц.

8. Единство терминологии в тексте не всегда выдерживается. Например, вычислительный эксперимент (принятый термин) иногда называется вычислительными испытаниями.

### **Заключение**

Приведенные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение основные научные и практические результаты.

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод о соответствии диссертации Мифтахова Эльдара Наилевича требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, количеству и

качеству публикаций представленная диссертационная работа является научно-квалификационным исследованием, совокупность результатов которого можно квалифицировать как научное достижение, определяющее инновационный подход к исследованию сложных физико-химических процессов и способствующее более глубокому их изучению.

Диссертационная работа Мифтахова Эльдара Наилевича «Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования» отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор представленной работы Мифтахов Эльдар Наилевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация и отзыв на нее обсуждались на совместном заседании кафедр физической химии имени Я.К. Сыркина и общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (Протокол №2/С от 14.09.2023).

Доктор химических наук,  
профессор кафедры физической химии  
имени Я.К. Сыркина



Пестов Сергей Михайлович

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»  
Докторская диссертация защищена по специальности  
02.00.04 — Физическая химия.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры общей химической  
технологии



Кацман Евгений Александрович

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»  
Докторская диссертация защищена по специальности  
02.00.04 — Физическая химия.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Адрес организации: 119454, проспект Вернадского, дом 78  
Рабочий телефон: +7 499 600-80-80 доб. 20563  
Адрес эл. почты: mirea@mirea.ru