

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

доктора физико-математических наук, доцента Цыбеновой Светланы Батожаргаловны 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**

Исследования процессов синтеза полимеров остаются важной и актуальной областью из-за их огромного влияния на множество аспектов современной жизни. Полимеры используются повсеместно, начиная от бытовых товаров и упаковки до передовых технологий и медицинских приборов. Создание математических моделей позволяет углубить понимание физико-химических механизмов, лежащих в основе синтеза полимеров, предсказать их свойства и поведение в различных условиях, а также минимизировать затраты на опытные испытания и исследования.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных проблеме математического моделирования и изучению кинетики сложных физико-химических процессов, использовать уже готовое модельное описание возможно далеко не всегда, поскольку его характер обусловлен не только химической сложностью реакций, но и широким спектром влияющих факторов. Полимеры могут иметь различные структурные характеристики, такие как длина цепи, ветвления, степень полимеризации, и это влияет на их свойства. Создание математических моделей, которые точно описывают эти структурные особенности, требует учета множества переменных и взаимодействий. Кроме того, важно учитывать внешние условия, такие как температура, давление, концентрации реагентов и тип катализаторов. Эти параметры могут значительно влиять на ход и скорость реакции, а также на свойства полученного полимера. Неоднородность реакционной среды, возможные изменения в самом процессе, а также нелинейные зависимости еще более повышают сложность модельного описания. Совокупность всех этих факторов требует создания детальных и адаптивных математических моделей, а также значительной вычислительной мощности для точного описания и прогнозирования процессов синтеза полимеров.

Э.Н. Мифтахов в своем исследовании ставит перед собой важную и **актуальную задачу**, направленную на разработку комплексного подхода по исследованию физико-химических закономерностей, в основе которого лежит использование методов компьютерного и имитационного моделирования применительно к процессам синтеза полимеров, которые являются классическим примером сложных систем. Масштабность создаваемого подхода при этом подтверждается еще и тем, что соискатель не ограничивается моделированием только лабораторного реактора, а ставит перед собой задачу описания процесса в масштабе непрерывного промышленного производства.

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

Диссертация Э.Н. Мифтахова состоит из введения, пяти глав, заключения и изложена на 320 страницах, включая список использованной литературы (339 наименований).

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

**В первой главе** обобщены и проанализированы математические подходы, посвященные решению задач исследования процессов синтеза полимеров в периодическом и непрерывном режимах производства. Проведен обзор методов и основных проблем при решении обратных задач физической химии. Кроме того, отдельно рассмотрены существующие на рынке программные инструменты, позволяющие эффективно решать задачи кинетики химических превращений.

**Вторая глава** посвящена решению задач восстановления кинетической схемы как набора элементарных стадий и идентификации соответствующих кинетических параметров на основании первичной физико-химической информации в виде кинетической кривой и распределения продукта по молекулярной массе. Разработан и представлен имитационный подход к решению обратной задачи, который в отличие от классического подхода, основанного на методе регуляризации А.Н. Тихонова, ориентирован не на нахождение кривой распределения активных центров, а на идентификацию их доли и соответствующих кинетических параметров, которые приводят к формированию заданного молекулярно-массового распределения. В ходе вычислительных испытаний для процесса получения полиизопрена с использованием каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с мольным составом ТИБА/ $GdCl_3 \cdot n_i \cdot PrOH \cdot kH_2O$ /ПП = 20/1/2.5 было идентифицировано наличие не менее 3 типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации и продемонстрирована высокая эффективность нового подхода к решению задач. Для случая, когда наполнение кинетического механизма известно, в данной главе также представлены основные этапы решения обратных задач химической кинетики с целью идентификации неизвестных кинетических параметров для процессов гомо- и сополимеризации.

**Третья и четвертая главы** определяют основную методологию решения прямых задач химической кинетики для исследования процессов синтеза полимеров как в периодическом, так и непрерывном режимах производства. С целью формирования модельного описания соискатель руководствуется системным подходом к решению задач, при этом на каждом этапе проводится оценка как усредненных молекулярных характеристик, так и молекулярно-массового распределения образуемого продукта, для оценки которого соискатель представил уникальную методику пошагового воспроизведения. Апробация данного комплексного подхода к решению задач позволила однозначно восстановить наполнение кинетического механизма элементарных реакций для процесса получения 1,4-цис-полиизопрена в присутствии неодимового катализатора.

Особое внимание в главе уделено реализации статистического подхода с целью оценки неоднородности продуктов по молекулярной массе, а также по размер-составу и композиционному составу для сополимеров. Обоснована необходимость использования распределенных схем ведения расчетов, основанных на использовании технологий удаленных вычислений.

Расширение созданного комплексного подхода для исследования процессов в масштабе непрерывного промышленного производства позволяет оценить влияние не

только параметров исходной реакционной смеси, но и технологических особенностей организации непрерывного производства. В главе представлены алгоритмы, которые позволяют оценить сложное итоговое распределение такого продукта в виде суперпозиции распределений, возникающих в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий. Проведенные вычислительные испытания для значимых промышленных процессов позволяют определить влияние, оказываемое условиями непрерывного производства, как один из значимых факторов управления промышленными процессами полимеризации

**Пятая глава** определяет основные функциональные возможности разработанной Э.Н. Мифтаховым информационной системы, основное вычислительное ядро которой составили созданные и представленные в работы подходы, методы и алгоритмы. В главе достаточно подробно описаны архитектура созданного приложения, а также основные используемые инструменты для организации вычислений, хранения и визуализации получаемых результатов. В главе особо отмечено, что система открыта для сторонних разработчиков и предлагает инструменты для интеграции новых программных модулей и библиотек.

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

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**, высокая. Она обеспечивается использованием в качестве основ фундаментальных законов математики, химии, физики и выбором теоретически обоснованных методов. Кроме того, соискатель проанализировал огромный перечень литературных источников, содержащих исследования как отечественных, так и зарубежных исследователей.

**Достоверность и новизна полученных результатов** подтверждается обсуждением основных положений и результатов диссертационной работы на большом количестве российских и международных конференций, а также удовлетворительным согласованием результатов проведенных расчетов с результатами экспериментов. По теме диссертации опубликовано 96 работ, из них 33 научные работы в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ, а также в изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, что подразумевает анализ рецензентами результатов, представленных в этих работах, на предмет их обоснованности и достоверности.

#### **Научная новизна работы**

К наиболее важным, обладающим научной новизной результатам, можно отнести следующие:

1. Разработана методология решения обратных задач, которая позволяет на основе ограниченных первичных физико-химических данных решать задачи восстановления кинетического механизма как набора элементарных стадий и идентификации кинетических параметров.

2. Апробация созданного имитационного подхода к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения для процесса получения полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния позволило восстановить характер кинетической неоднородности катализатора и идентифицировать наличие не менее 3 типов активных центров.

3. Разработана методология, которая позволяет для полимеризационных процессов, протекающих по разным механизмам, решать общие задачи: восстановления кинетической схемы как набора элементарных стадий; идентификации кинетических параметров; определения вида молекулярно-массового распределения; определения размер-состав и композиционного распределения для сополимеров; оценки влияния технологических параметров непрерывного производства.

4. Исследование процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимовой каталитической системы показало, что несмотря на наличие в системе диизобутилалюминийгидрида, существенную роль в механизме ограничения роста полимерных цепей несет также триизобутилалюминий, присутствующий изначально в составе каталитического комплекса. В рамках созданного комплексного подхода удалось не только восстановить наполнение механизма элементарных реакций, но и численно идентифицировать значение соответствующего кинетического параметра.

5. Впервые разработана методика адаптации модельного описания для непрерывного режима ведения процесса, позволяющая воспроизвести итоговое молекулярно-массовое распределение в виде суперпозиции распределений, которые формируются в каждом реакторе. Обновленные модели способны описывать механизм формирования молекулярно-массовых характеристик для процессов гомополимеризации, а также размер-состав характеристик для процессов сополимеризации при переменных внешних условиях.

6. В результате решения обратной задачи химической кинетики для процесса сополимеризации бутадиена со стиролом были численно определены кинетические параметры, характеризующие скорости реакций обрыва цепи по механизмам рекомбинации и диспропорционирования

7. На основе представленной методологии для проведения комплексного исследования разработана информационная система, которая интегрирована в производство полимерной продукции с целью апробации методов решения задач в масштабе крупнотоннажного производства.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации**

Э.Н. Мифтаховым разработана методология, которая на основании унифицированного модельного описания системы и интегрированных инструментов ведения расчетов, способствует более глубокому изучению сложных физико-химических процессов и позволяет проводить анализ влияния различных внешних факторов на свойства получаемого продукта. Созданный подход углубляет понимание физико-химических механизмов, лежащих в основе синтеза полимеров, и позволяет предсказать их свойства и поведение в различных условиях, а также минимизировать затраты на опытные испытания и исследования.

Разработанная по итогам проведенного исследования информационная система позволяет осуществлять эффективный контроль за характеристиками продуктов синтеза, а также ставить перспективные задачи планирования производства. Внедрение подобной системы в работу предприятия позволяет не только получить оценку корректности получаемых результатов и оценить достоверность проделанной работы, но и получить ценные рекомендации для производства, позволяющие повысить эффективность производства полимеров.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. При моделировании непрерывных процессов автор в силу технологических условий организации производства относит используемые полимеризаторы к реакторам идеального перемешивания. Очевидно, что начиная со второго реактора, в силу достаточно высокой концентрации полимера и большого молекулярного веса, вязкость растет. Выполняются ли условия идеального смешения в этом случае?

2. Из описания работы следует, что представленная методология ведения расчетов не ограничивается набором типовых схем элементарных реакций. Однако не ясно, чем обоснован выбор конкретных процессов для апробации методологии – процессов полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе титана, неодима, гадолиния, а также процесса сополимеризации бутадиена со стиролом.

3. В главе 4.1 автор достаточно подробно изложил принципы по определению характеристик продукта в пусковых и статических режимах непрерывного производства. Однако, из результатов вычислений не совсем ясно – насколько отличаются получаемые результаты в рамках реализации кинетического подхода. Подобных сравнений не приведено.

4. Несмотря на достаточно подробное описание структуры разработанной информационной системы в главе 5, автор не приводит ни одного параметра используемого высокопроизводительного оборудования, позволяющего оценить масштаб и эффективность системы.

5. В работе имеются мелкие замечания: а) стр.58 уравнение (2.7) и стр.71 уравнение (2.16), выражение для нормы нигде не определено; б) предпочтительно использовать экспоненциальную форму чисел, например, на стр. 170:  $1.77 \cdot 10^{-4}$  моль вместо 0.000177 моль; в) не ясна роль коэффициентов  $i, j, s$  в описании начальных условий (4.31) для системы дифференциальных уравнений (4.30) на стр. 216; г) отсутствует параметр функции  $\beta$  в выражениях (2.12)-(2.13) на стр.71.

Следует отметить, что указанные замечания в основном являются пожеланиями, которые могут расширить применение полученных автором результатов, и не влияют на общую положительную оценку работы Э.Н. Мифтахова.

### **Заключение**

Оценивая диссертационную работу Э.Н. Мифтахова, следует отметить, что она соответствует паспорту 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»), и является актуальной законченной научной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. Все основные результаты работы являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Э.Н. Мифтахова «Исследование физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования» по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, количеству и качеству публикаций является научно-квалификационным исследованием, совокупность результатов которого можно квалифицировать как научное достижение в области изучения сложных физико-

химических процессов, протекающих по механизму полимеризации. Диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с последующими изменениями). Автор диссертации, Мифтахов Эльдар Наилевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:  
Доктор физико-математических наук,  
доцент, ведущий научный сотрудник  
лаборатории компьютерного  
моделирования биомолекулярных  
систем и наноматериалов  
федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля РАН»



Цыбенова Светлана Батожаргаловна

«26» сентября 2023г.

Докторская диссертация защищена  
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Даю согласие на обработку персональных данных

Адрес места основной работы: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

Рабочий телефон: +7 (495) 939-74-53

Адрес электронной почты: tsybenova@mail.ru

Подпись Цыбеновой С.Б. заверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН «Институт биохимической физики

им. Н.М. Эмануэля РАН», к.б.н.



  
С.И. Скалацкая