

ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора физико-математических наук, доцента Колединой Камилы Феликсовны
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

В современной науке и промышленности синтез полимеров занимает ключевое место, поскольку получаемые продукты широко применяются во множестве областей, таких как упаковка, медицина, электроника, строительство и другие. Синтез полимеров представляет собой многоступенчатый процесс, который включает различные химические реакции, физико-химические взаимодействия и гидродинамические явления. Используя методы моделирования, появляются возможности оценить влияние различных параметров и условий на ход реакций, структуру и свойства получаемых полимеров.

Важным аспектом в моделировании является необходимость учета кинетических и термодинамических характеристик реакций, механизмов образования и разрушения связей между молекулами в процессе синтеза, а также учета влияния внешних факторов, таких как температура, давление, концентрации реагентов и другие, на ход реакции и свойства образующихся полимеров. В связи с этим, разработка и адаптация математических моделей для моделирования процессов синтеза полимеров требует высокой степени детализации.

Несмотря на все сложности, моделирование предоставляет уникальные возможности для предсказания поведения полимерных систем, оптимизации производственных процессов и создания новых материалов с желаемыми свойствами, что делает эту область исследования важной и актуальной для современной химической промышленности. Характерная для полимеризационных процессов детерминированно-стохастическая природа и существенная нестационарность их протекания значительно усложняет процесс исследования и определяет необходимость систематизации сведений по их математическому описанию и использованию нетривиальных подходов к решению задач.

В связи с этим работа Э.Н. Мифтахова, целью которой является разработка комплексного подхода по исследованию физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров на основе методов компьютерного и имитационного моделирования, является **актуальной**, а использование данного подхода позволит проводить исследование физико-химических процессов в условиях полной и неполной информации экспериментальных данных.

Оценка структуры и содержания работы

Диссертация Э.Н. Мифтахова состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 320 страницах, содержит 26 таблиц и 74 рисунка.

Введение диссертации содержит обоснование актуальности, формулировки цели и задач исследования, информацию о научной новизне, практической значимости результатов, а также выносимых на защиту положений.

В первой главе произведена оценка существующих математических подходов и методов, позволяющих эффективно решать задачи, связанные с исследованием процессов синтеза полимеров в различных режимах производства. Также был осуществлен обзор различных методов и выделены основные проблемы, возникающие при решении обратных задач в области физической химии. Отдельное внимание уделено современному состоянию исследований в области проектирования информационных систем, способных эффективно решать задачи кинетики химических превращений.

Во второй главе приведены основные математические подходы, методы и алгоритмы, которые позволяют, исходя из имеющихся физико-химических данных, решать задачи восстановления кинетической схемы в виде набора элементарных реакций и определения кинетических параметров. В ходе многочисленных вычислительных испытаний показано, что классический подход к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения, основанный на методе регуляризации А.Н. Тихонова, демонстрирует достаточно высокую чувствительность к величине ошибки в исходных экспериментальных данных. В условиях возникающих проблем был разработан и представлен инновационный подход, который позволяет автоматически идентифицировать количество активных центров, долю каждого типа и характерные для них кинетические параметры, позволяющие получить продукт с заданной молекулярной массой.

В ходе апробации новой методологии решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения 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, инициирующих процесс полимеризации. Также была показана эффективность и точность новой методологии в решении обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения для данного процесса.

На последующем этапе, при использовании кинетической кривой, удается определить кинетические параметры для каждого типа активных центров. В данной главе подробно описаны основные этапы решения обратных задач химической кинетики с целью идентификации неизвестных кинетических параметров для процессов гомо- и сополимеризации. Особое внимание уделено процессу сополимеризации бутадиена со стиролом, в рамках которого удалось определить неизвестные кинетические параметры,

отвечающие за скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования. Проведенный анализ данных позволил выявить, что основную роль в ограничении молекулярной массы полимеров играет трет-додецилмеркаптан, применяемый в качестве регулятора молекулярной массы в схеме непрерывного промышленного производства.

В третьей главе представлена методология решения прямых задач химической кинетики для исследования процессов синтеза полимеров в периодическом режиме производства. С целью оценки корректности выбора кинетических параметров и наполнения механизма элементарных стадий в рамках реализации комплексного подхода проводится оценка усредненных молекулярных масс и молекулярно-массового распределения образуемого продукта. Для решения задачи комплексного исследования процессов синтеза полимеров, используется комбинированный подход, включающий методы кинетического и статистического моделирования. Анализ результатов независимого эксперимента с полимеризацией изопрена в присутствии неодимовой каталитической системы показал, что помимо диизобутилалюминийгидрида, регулирующего молекулярную массу, существенную роль в ограничении роста полимерных цепей играет триизобутилалюминий, который уже присутствует в каталитическом комплексе. Игнорирование этой стадии в модельном описании приводит к значительным отклонениям расчетных результатов от экспериментальных, более чем на 20%.

В данной главе представлены разработанные автором методы и алгоритмы, которые позволяют независимо от заложенного механизма элементарных реакций определить вид молекулярно-массового распределения как суперпозиции распределений в случае широких полимодальных распределений, а также размер-состав и композиционного распределения для сополимеров. Использование модельных функций при этом не требуется. Проведенные вычислительные испытания для процессов с катализаторами типа Циглера-Натта показали отклонение расчетной кривой молекулярно-массового распределения от экспериментальной не превышающее 10%. С целью оценки неоднородности продукта сополимеризации по размер-составу и композиционному составу методология была значительно переработана и представлена в виде пошагового алгоритма оценки, апробированного в ходе очередных вычислительных испытаний.

В четвертой главе исследование было масштабировано до режима непрерывного промышленного производства, в связи с чем разработанная методология исследования сложных процессов была дополнена возможностью учета распределения макромолекул по времени пребывания в каждом из моделируемых реакторов каскада. Таким образом, модернизированная методология позволяет проводить исследование процессов в масштабе крупнотоннажного производства, что придает проекту практическую значимость. Оценка зависимости молекулярных характеристик образуемого продукта вызывает интерес, поскольку показано не только влияние параметров исходной реакционной смеси, но и влияние

технологических особенностей организации непрерывного производства. В соответствии с разработанной и представленной методологией ведения расчетов, итоговое распределение такого продукта формируется в результате суперпозиции распределений, возникающих в каждом реакторе за счет изменения кинетических параметров элементарных стадий, определяющих среднюю длину и состав цепей. Такой подход позволяет получить кривые молекулярно-массового распределения и определить размер-состав и композиционное распределение продуктов непрерывного производства. Применительно к процессу эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом было проведено сравнение формируемого молекулярно-массового распределения продукта для условий 2-х и 3-х точечного регулирования молекулярной массы с целью оценки влияния технологии подачи регулирующих примесей. Анализ кривых молекулярно-массового распределения показал, что добавление третьей точки подачи регулятора способствует снижению среднемассовой молекулярной массы сополимера, приводя к увеличению доли низкомолекулярных фракций и уменьшению доли высокомолекулярных фракций полимера. Применение данной методологии на примере продукта полимеризации изопрена в присутствии неодимового катализатора с мольным составом $\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3/\text{пиперилен} = 1/12/2$ показало, что с увеличением числа реакторов наблюдается устойчивый рост усредненных молекулярных характеристик при сохранении ширины молекулярно-массового распределения получаемого продукта. При значительном увеличении длины каскада значения среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс приближаются к значениям усредненных масс, полученных для условий периодического процесса ($M_n=365 \cdot 10^3$, $M_w=748 \cdot 10^3$). Эти результаты позволяют отнести гидродинамическое воздействие, оказываемое условиями непрерывного производства, к факторам управления промышленными процессами полимеризации, что позволяет регулировать молекулярно-массовые характеристики получаемого продукта путем изменения длины каскада при постоянном технологическом режиме работы реакторов.

В пятой главе представлено описание разработанной информационной системы, ориентированной на комплексное исследование процессов промышленного синтеза полимеров. Эта система основана на разработанных автором методах и алгоритмах ведения расчетов и включает в себя использование облачных технологий. Архитектура системы представлена на трех уровнях организации сетевого доступа и предоставляет возможности для анализа сложных процессов на основании закладываемого механизма элементарных реакций. Подробно описана структура работы информационной системы и масштабность использования сетевых ресурсов для осуществления расчетов. Применение разработанных алгоритмов распределения облачных вычислительных ресурсов обеспечивает эффективную параллельную обработку различных исходных условий процесса, что предоставляет уникальные методические и алгоритмические основы для проведения эмпирического исследования. Отмечено, что внедрение в систему инструментов распараллеливания

вычислений позволяет не только проводить эмпирическую оценку продукта, но также решать задачи подбора оптимальных условий синтеза крупнотоннажных полимеров в зависимости от требуемых скоростей процессов и молекулярных характеристик.

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

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Она обеспечивается использованием в качестве основ фундаментальных законов математики, химии, физики и выбором теоретически обоснованных методов, а также анализом широкого круга библиографических источников, содержащих исследования отечественных и зарубежных авторов по рассматриваемой проблеме.

Достоверность и новизна полученных результатов подтверждается удовлетворительным согласованием результатов проведенных расчетов с экспериментальными данными и опубликованными данными других исследователей. 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, 50 работ в сборниках трудов конференций различного уровня. Получено 9 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Научная новизна работы

К наиболее важным, обладающим научной новизной результатам, полученным Э.Н. Мифтаховым, 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. Разработан и представлен комбинированный подход к исследованию сложных физико-химических процессов, который базируется на совокупном использовании технологий компьютерного и имитационного моделирования. Использование данного подхода позволяет более глубоко понять механизмы сложных реакций, таких как синтез полимеров, и предоставляет новые инструменты для анализа и оптимизации производственных процессов.

3. Разработаны уникальные методы и алгоритмы, позволяющие проводить оценку неоднородности полимерных продуктов по молекулярной массе в условиях моно- и полицентровой природы катализатора, а также неоднородности сополимерных продуктов по размер-составу и композиционному составу. Новые подходы к оценке неоднородности

образующихся продуктов позволяют решать задачи как эмпирической оценки, так и оптимизации характеристик полимерных материалов.

4. С целью изменения масштабности проводимых исследований разработанные модели, методы и алгоритмы были адаптированы под непрерывный режим производства. В этом случае возможно описать механизм формирования молекулярно-массовых характеристик для процессов гомополимеризации, а также размер-состав характеристик для процессов сополимеризации при переменных внешних условиях.

5. Все созданные модели, методы и алгоритмы, представлены в виде информационной системы, которая объединяет результаты всех натурных и вычислительных экспериментов, а также позволяет проводить контроль за физико-химическими свойствами продуктов синтеза полимеров в режиме эмпирического исследования. Необходимые вычислительные ресурсы при этом предоставляются в режиме полноценного сетевого доступа в рамках реализованной системы распределения в несколько потоков.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Результаты диссертации являются теоретически значимыми для более глубокого описания химической кинетики сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму полимеризации поскольку позволяют описать механизм формирования молекулярно-массовых характеристик продукта в непрерывном режиме производства при переменных внешних условиях. Предлагаемый автором комбинированный подход, использующий компьютерное и имитационное моделирование, способствует более глубокому пониманию сложных химических процессов и позволяет анализировать взаимодействие и влияние различных факторов на свойства производимого продукта.

Практическая значимость состоит в разработанной информационной системе, которая предназначена для исследования процессов промышленного синтеза полимеров и может быть использована в реальных производственных условиях. Это обеспечивает возможность более эффективного контроля за характеристиками продуктов синтеза, что способствует улучшению качества и оптимизации производственных процессов. Внедрение разработанных методов и алгоритмов в совместную работу с промышленными предприятиями может способствовать оптимизации производственных процессов, снижению затрат и повышению эффективности производства полимеров.

Замечания по диссертационной работе

1. В диссертации приводятся значения кинетических параметров, характеризующих скорости основных элементарных реакций. Но при этом не учитывается влияние температуры и из текста работы неясно, изменяется ли температура в течение всего процесса?

2. На стр.123 автор приводит выражения, позволяющие рассчитать величину дисперсии композиционного распределения. Однако в тексте диссертации не приведены результаты подобных расчетов. Аналогичное замечание можно применить к выражению для расчетов величины M_z в таблице (3.1) на стр.117-118. Не ясно, какую роль она выполняет, если статистические моменты 3-го порядка не рассчитывались.

3. Известно, что даже разбавленные растворы полимеров характеризуются достаточно высокой вязкостью реакционной смеси, однако автор при модельном описании процесса не учитывает диффузионные ограничения для протекания химических процессов.

4. Из текста диссертации неясно была ли проведена оценка погрешности при применении метода статистических моментов для решения системы дифференциальных уравнений процессов полимеризации?

5. В п. 5.1 диссертации, в таблицах 5.1-5.3 приведены отдельные файлы для решения прямой задачи полимеризации с числом активных центров 1, 2, 3, 4. Если в задаче будет 5 типов активных центров или более, то необходимо заново писать программу? Не автоматизирован процесс формирования системы дифференциальных уравнений в зависимости от введенного числа активных центров. Также Web клиент разработанной информационной системы, находящийся в локальном доступе, пока не позволяет исследователям применить его для решения научных задач.

6. В диссертации встречаются неточности и опечатки:

- в табл. 3.5 нет значения параметра k_{da} из схемы на стр. 167, но при этом приводится k_c , которого нет в схеме;

- стр. 64-65 диссертации на рис. 2.3 представлена зависимость от $\ln M$, а в табл. 2.2 приводится $\lg M$;

- в п. 2.1.1 не поясняется переход от уравнения (2.9) к (2.10), поскольку простое преобразование должно приводить к другому виду уравнения;

- рис. 2.7, 2.8 нет подписи осей.

Указанные замечания не снижают существенным образом общую положительную оценку работы Э.Н. Мифтахова.

Заключение

Диссертационная работа Э.Н. Мифтахова соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, **пунктам:** 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». Автореферат диссертации Э.Н. Мифтахова соответствует содержанию диссертации.

Диссертационную работу Мифтахова Эльдара Наилевича можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в разработке комплексного подхода по исследованию физико-химических закономерностей процессов синтеза полимеров на основе методов компьютерного и имитационного моделирования. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная работа в полной мере соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Считаю, что 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,
старший научный сотрудник лаборатории
математической химии Института
нефтехимии и катализа – обособленного
структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного научного
учреждения «Уфимский федеральный
исследовательский центр РАН»

 / Коледина Камила Феликсовна

«12» сентября 2023г.

Докторская диссертация защищена по специальности 02.00.04 – Физическая химия

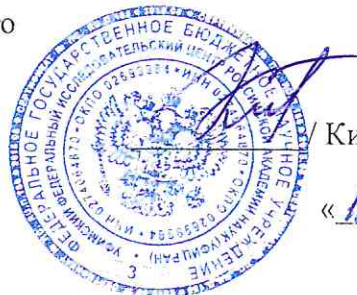
Даю согласие на обработку персональных данных

Адрес места основной работы: 450075, Республика Башкортостан, г.Уфа, пр. Октября, 141

Рабочий телефон: +7 (347) 284-27-50

Адрес электронной почты: koledinakamila@mail.ru

Подпись Колединой К.Ф. заверяю
Ученый секретарь Института нефтехимии и
катализа – обособленного структурного
подразделения Федерального
государственного бюджетного научного
учреждения «Уфимский федеральный
исследовательский центр РАН»
кандидат химических наук



 / Кинзябаева З.С.

«12» сентября 2023г.