

УДК 519.62

DOI: 10.255559/SITITO.15.201904.1013-1021

Решение прямой задачи химической кинетики для процессов получения синтетических каучуков в условиях неопределенности кинетических данных

И. В. Григорьев*, С. А. Мустафина

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

* grigoryevigor@mail.ru

Аннотация

При решении научных проблем важную роль играют вопросы исследования процессов, протекающих в химических реакторах. К процессам, имеющим важное практическое применение, относятся процессы промышленного получения синтетического каучука. Экспериментальные способы исследования процессов такого рода, как правило, дороги, а зачастую вообще не осуществимы. В этих условиях особое значение приобретает выполняемый с использованием компьютера вычислительный эксперимент. Одной из важных задач при изучении процессов является определение оптимального режима их проведения. Решение такой задачи дает возможность оценить предельные показатели реальных технологий. Но, как правило, при исследовании математических моделей с помощью численных методов возникает проблема решения задач, в которых часть параметров моделей задана неточно. К таким задачам относится и прямая задача химической кинетики, точность решения которой зависит от точности кинетических параметров. Как правило, кинетические параметры, к которым относятся константы скорости, определяются экспериментально либо при решении обратной задачи. Это означает, что кинетические параметры содержат погрешность, величина которой может достигать более 20%. Поэтому при решении прямой задачи целесообразно задавать кинетические параметры не числами, а интервалами. В ходе работы были разработаны алгоритмы, позволяющие моделировать процессы полимеризации на основе кинетического подхода и метода моментов. Построен алгоритм поиска интервального решения прямой кинетической задачи, который позволяет определить доверительный интервал изменения концентраций, участвующих в реакции веществ, в условиях заданной ошибки начальных значений кинетических параметров. Алгоритм апробирован на процессе полимеризации бутадиена для различных каталитических систем. Получены кинетические кривые изменения концентраций веществ и усредненных молекулярных характеристик от времени полимеризации в условиях 10% неопределенности в кинетических данных. Создан программный комплекс, реализованный в среде Embarcadero Delphi, позволяющий решать задачу прямого моделирования полимеризационных процессов в условиях неопределенности кинетических данных.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



Ключевые слова: интервальный анализ; полимеризация, кинетическая модель, константы скорости, прямая кинетическая задача, интервалы неопределенности кинетических параметров.

Финансирование: данная работа была подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научных проектов № 18-38-00255 «Разработка математических методов и программного обеспечения задач планирования эксперимента промышленного производства синтетического каучука» и № 17-47-020068 «Математические основы моделирования процессов нефтехимических производств с учетом неопределенности в исходной физико-химической информации».

Для цитирования: Григорьев И. В., Мустафина С. А. Решение прямой задачи химической кинетики для процессов получения синтетических каучуков в условиях неопределенности кинетических данных // Современные информационные технологии и ИТ-образование. 2019. Т. 15, № 4. С. 1013-1021. DOI: 10.25559/SITITO.15.201904.1013-1021

© Григорьев И.В., Мустафина С.А., 2019

Solution of the Direct Problem of Chemical Kinetics for Synthetic Rubber Production Processes in the Conditions of Uncertainty of Kinetic Data

I. V. Grigoryev*, S. A. Mustafina

Bashkir State University, Ufa, Russia

32 Validy Str., 450076 Ufa, Russia

*grigoryevigor@mail.ru

Abstract

A direct problem of chemical kinetics is the calculation of the composition of a multicomponent reactive mixture and the reaction rate on the basis of a mathematical model with known parameters, such as rate constants and initial concentrations. As a rule, the kinetic parameters are in a range of possible values, since they are determined on the basis of the obtained set of experimental data, which has a certain inaccuracy. However, when modeling chemical reactions, it is customary to use average values of kinetic constants, which does not guarantee the mode of functioning that occurs during operation. Thus, when solving the direct problem of chemical kinetics, there is a need to apply methods of interval analysis. The influence of uncertainty in the kinetic parameters on the solution of the direct problem is considered. The kinetic data is submitted in the form of intervals and is treated as an object of interval analysis. The computing algorithm of receiving interval estimates of direct process modeling is constructed. The computing experiment on the example of process of receiving butadiene rubber on creation of bilateral estimates of solutions of the differential equations including interval parameters is made. The algorithm and software complex implemented in the Embarcadero Delphi environment has been developed, which allows solving the problem of direct modeling of polymerization processes under conditions of uncertainty of kinetic data.

Keywords: interval analysis, butadiene polymerization, kinetic model, speed constants, direct kinetic problem, uncertainty intervals of kinetic parameters.

Funding: This work was prepared with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of research projects № 18-38-00255 “Development of Mathematical Methods and Software for the Planning of Experimental Industrial Production of Synthetic Rubber” and № 17-47-020068 “Mathematical Bases for Modeling the Processes of Petrochemical Production, Taking into Account the Uncertainty in the Initial Physico-Chemical Information”.

For citation: Grigoryev I.V., Mustafina S.A. Solution of the Direct Problem of Chemical Kinetics for Synthetic Rubber Production Processes in the Conditions of Uncertainty of Kinetic Data. *Sovremennye informacionnye tehnologii i IT-obrazovanie* = Modern Information Technologies and IT-Education. 2019; 15(4):1013-1021. DOI: 10.25559/SITITO.15.201904.1013-1021



Введение

Прямая задача химической кинетики – это расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции на основе математической модели с известными параметрами, такими как константы скоростей и энергии активации реакции. Как правило, кинетические параметры находятся в некотором диапазоне возможных значений, поскольку определяются на основе полученной совокупности экспериментальных данных, которым присуща определенная неточность. Однако при моделировании химических реакций принято использовать средние значения кинетических констант, что не гарантирует режим функционирования, который возникает в процессе эксплуатации. Таким образом, при решении прямой задачи химической кинетики целесообразно задавать кинетические параметры не числами, а интервалами [1]-[8].

К настоящему времени разработаны приемы интервальных вычислений, пакеты прикладных программ и алгоритмических макроязыков, реализующих элементы интервального анализа. В основе таких подходов и программ лежит замена арифметических операций и вещественных функций над вещественными числами интервальными операциями и функциями над интервальными числами. К пакетам прикладных программ, в которых реализуются интервальные вычисления, можно отнести Matlab, Maple, Scilab и др. Основным недостатком пакетов является отсутствие возможности изменения программного кода, потребность в которой может возникнуть в ходе моделирования реальных химических процессов [9-13].

Основная часть

Математическая модель химического процесса представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$y_i' = f_i(t, k, y), \quad (1)$$

с начальными условиями при $t = 0$:

$$y_i(0) = y_i^0, i = 1 \dots n, \quad (2)$$

где $t \in [0; T]$ – время протекания реакции, $y = (y_1, \dots, y_n)^T$ – вектор концентраций компонентов, n – количество реагентов, $k = (k_1, \dots, k_m)^T$ – вектор кинетических констант.

Система (1)-(2) представляет собой задачу Коши для систем обыкновенных дифференциальных уравнений, которая может быть решена, например, явным или неявным методом Рунге-Кутты 4-го порядка точности. В тоже время кинетические константы в исследуемых процессах могут быть представлены в виде интервалов:

$$k = (k_1, \dots, k_m)^T \in \mathbf{K}, \quad (3)$$

где $k_j = \left[\begin{matrix} k_j \\ -j \end{matrix} \right] = \left\{ k_j \in \mathbf{R} \mid k_j \leq k_j \leq \bar{k}_j \right\}, j = 1 \dots m$ – интер-

вальные оценки с разбросом в пределах некоторого процента относительно известного среднего значения, k_j – нижняя гра-

ница интервала, \bar{k}_j – верхняя граница интервала. Тогда метод Рунге-Кутты в качестве метода для решения задач прямого моделирования становится непригодным, так как метод не адаптирован к работе с интервалами.

Решение системы (1)-(2) в условиях (3) будем искать в виде $y = (y_1, \dots, y_n)^T \in \mathbf{Y}$,

где $y_i = \left[\begin{matrix} y_i \\ -i \end{matrix} \right] = \left\{ y_i \in \mathbf{R} \mid y_i \leq y_i \leq \bar{y}_i \right\}, i = 1 \dots n$, y – нижняя и

\bar{y}_i – верхняя границы соответствующего интервала, \mathbf{Y} – множество допустимых решений.

Существующий эффект раскрутки или эффект Мура [14] состоит в чрезмерном увеличении ширины интервального решения системы дифференциальных уравнений по сравнению с точным решением. Данный эффект связан с внутренними свойствами интервальных методов безотносительно к ошибкам численных решений. Подробный обзор интервальных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений содержится в работе [15-18].

Рассмотрим асимптотически двухсторонний метод решения задачи Коши, который основан на построении пары формул интегрирования с противоположными по знаку главными членами погрешности, и адаптируем данный метод для решения задач химической кинетики.

Основную идею данного метода продемонстрируем на методе Рунге – Кутта. Пусть задана разностная сетка $\omega_h = \{x_i = ih, i = 0, 1, \dots\}$ с шагом $h > 0$ и две формулы Рунге – Кутта 3 порядка с начальным условием y_0 в точке x_0 [19]:

$$k_1 = hf(x_0, y_0),$$

$$k_2 = hf\left(x_0 + \frac{h}{3}, y_0 + \frac{k_1}{3}\right),$$

$$k_3^{(1)} = hf\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_0 + \frac{k_2}{2}\right), \quad (4)$$

$$k_3^{(2)} = hf\left(x_0 + \frac{5h}{6}, y_0 + \frac{5k_2}{6}\right),$$

$$y_{(1)}^h(x_0 + h) = y_0 + k_3,$$

$$y_{(2)}^h(x_0 + h) = y_0 + \frac{2k_1}{5} + \frac{3k_3^{(2)}}{5}.$$

Подробный вывод метода, анализ его работы и оценка погрешности приведены в работе [19]. Здесь мы остановимся лишь на адаптации данного алгоритма для решения задач моделирования химических процессов. Приведем разработанный алгоритм прямого моделирования полимеризационных процессов в условиях неопределенности кинетических данных:

Шаг 1. На основе кинетической схемы полимеризационного процесса построим математическую модель в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Шаг 2. При помощи метода моментов преобразуем систему к замкнутому виду.

Шаг 3. Зададим начальные данные для исследуемого процесса: концентрации реагирующих веществ и интервальные кинетические константы.

Шаг 4. Решим систему обыкновенных дифференциальных уравнений, применяя формулы (4), следующим образом. При известных границах асимптотически двустороннего решения $y(x)$ в некоторой точке $x \in \omega_h$ возьмем в качестве начального приближения y_0 сначала $\bar{y}(x+h)$, а затем $y(x+h)$, по

формулам (4) получим два интервала: $y_1(x+h)$ и $y_2(x+h)$, интервальная оболочка которых дает асимптотически двустороннее решение $y(x+h)$. Выбирая в качестве $x = 0, h, 2h, \dots$, вычислим асимптотически двусторонние оценки $y(x)$ в остальных узлах сетки ω_h .

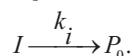


Полученные результаты

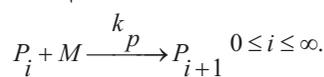
Применим построенный алгоритм при проведении вычислительного эксперимента полимеризации бутадиена. Процессы полимеризации на сегодняшний день являются наиболее востребованными исследовательскими процессами в связи с их повсеместной распространенностью и большими возможностями использования. Применение бутадиеновых синтетических каучуков нашло себя в различных отраслях науки техники: они не ограничиваются только шинной промышленностью, их используют и в медицине, и при производстве бытовой техники, и в других областях.

Кинетическая схема рассматриваемого процесса включает следующие элементарные стадии:

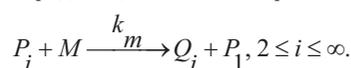
Зарождение активных центров:



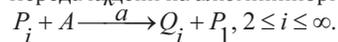
Рост цепи:



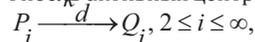
Передача цепи на мономер М:



Передача цепи на алюминийорганическое соединение А:



Гибель активных центров:



где M – молекулы мономера, A – молекулы алюминийорганического соединения, I – молекулы инициатора, P_n, Q_n – ак-

тивные и неактивные цепи полимера длиной n , соответственно, содержащие n звеньев M мономера, k_i, k_p, k_m, k_a, k_d – константы элементарных стадий инициирования, роста цепи, передачи цепи на мономер, на алюминийорганическое соединение и гибели активных центров соответственно.

На основе данной кинетической схемы полимеризации бутадиена построена математическая модель, приведенная к замкнутому типу с помощью метода статистических моментов первого и второго порядка [20-22]:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_i [I],$$

$$\frac{d[P_0]}{dt} = k_i [I] - k_p [M][P_0],$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = \left(-k_p [P_1] + k_m \mu_0 \right) [M] + k_a [A] \mu_0 - k_d [P_1],$$

$$\frac{d[M]}{dt} = - \left(k_p + k_m \right) [M][P_1] - \left(k_p + k_m \right) [M] \mu_0,$$

$$\frac{d[Q_1]}{dt} = k_m [M][P_1] + k_a [A][P_1] + k_d [P_1],$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a [A][P_1] - k_a [A] \mu_0, \quad (5)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_p [M][P_1] - \left(k_m [M] + k_a [A] + k_d \right) \mu_0,$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \left(1 + \mu_0 \right) k_p [M][P_1] - \left(k_m [M] + k_a [A] + k_d \right) \mu_1,$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \left(\mu_2 + 2\mu_1 + \mu_0 \right) k_p [M][P_1] - \left(k_p [M] - k_m [M] - k_a [A] - k_d \right) \mu_2,$$

$$\frac{d\eta_0}{dt} = \left(k_m [M] + k_a [A] + k_d \right) \mu_0.$$

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \left(k_m [M] + k_a [A] + k_d \right) \mu_1.$$

$$\frac{d\eta_2}{dt} = \left(k_m [M] + k_a [A] + k_d \right) \mu_2.$$

Исходные данные могут быть представлены в виде:

$$\left[I^{(0)} \right] = [I(0)], \quad \left[M^{(0)} \right] = [M(0)], \quad \left[R^{(0)} \right] = 0,$$

$$\left[P_1^{(0)} \right] = 0, \quad \left[Q_1^{(0)} \right] = 0, \quad \mu_k(0) = 0, \quad \eta_k(0) = 0, \quad k = 0, 1, 2. \quad (6)$$

Результатом решения прямой кинетической задачи (5)-(6) являются зависимости изменения молекулярных характеристик образующегося полимера от времени полимеризации: среднечисленной M_n и среднемассовой молекулярных масс M_w [23].

Величина M_n определяет среднюю молекулярную массу полимера и называется среднечисленной молекулярной массой. Она рассчитывается по следующей формуле:

$$M_n(t) = m \frac{\mu_1(t) + \eta_1(t)}{\mu_0(t) + \eta_0(t)}, \quad (7)$$

где m – молекулярная масса мономера.

Если параметр M_n характеризует, как правило, низкомолекулярную часть молекулярно-массового распределения, то параметр M_w – среднюю часть распределения молекулярной массы и рассчитывается по формуле:

$$M_w(t) = m \frac{\mu_2(t) + \eta_2(t)}{\mu_1(t) + \eta_1(t)}, \quad (8)$$

где m – молекулярная масса мономера.

В качестве начальных концентраций веществ каталитической системы NdCl_3 -ЗТБФ-ТИБА [24, 25] примем вырожденные интервалы, т.е. представим дискретные значения начальных концентраций через интервалы, ширина которых равна нулю: $C_M^{(0)} = [1.5; 1.5]$ моль/л,

$$C_A^{(0)} = [3 \cdot 10^{-2}; 3 \cdot 10^{-2}] \text{ моль/л,}$$

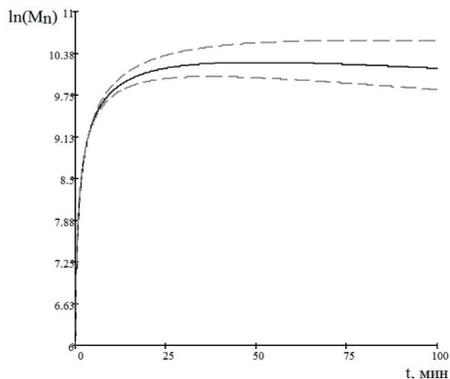
$$C_{Nd}^{(0)} = [10^{-3}; 10^{-3}] \text{ моль/л.}$$

Время протекания реакции также представим в виде интервала $t \in [0; 100]$.

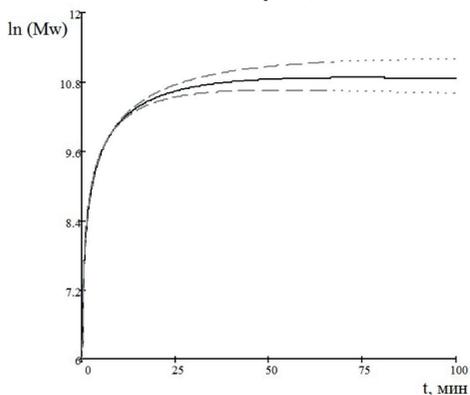
Графическое двустороннее решение прямой задачи для процесса получения бутадиенового каучука на рис. 1 (сплошная линия – решение при средних значениях параметров; пунктирные ли-



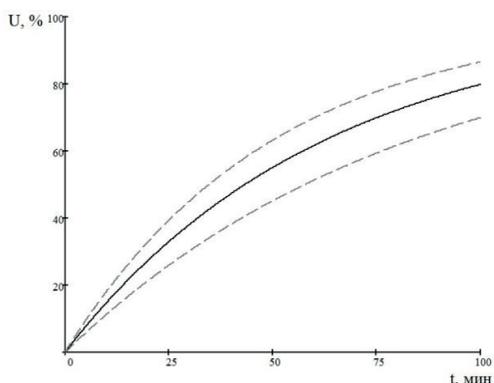
нии – двустороннее решение задачи). Ширина полученных интервалов молекулярных характеристик характеризует степень влияния констант скорости реакции на молекулярные характеристики. Чем шире рассчитанный интервал, тем большее влияние оказывает константа на данную характеристику.



а) Зависимость среднечисленной молекулярной массы от продолжительности полимеризации



б) Зависимость среднемассовой молекулярной массы от продолжительности полимеризации



в) Зависимость конверсии мономера от продолжительности полимеризации

Р и с. 1. Двусторонние ограничения решения прямой задачи полимеризации бутадиена в условиях 10% неопределенности в кинетических данных

а) Dependence of number average molecular weight on the duration of polymerization

б) The dependence of the mass-average molecular weight on the duration of polymerization

с) Dependence of monomer conversion on polymerization duration

Fig. 1. Bilateral constraints on the direct polymerization of butadiene under 10% uncertainty in kinetic data

Заключение

Таким образом, в работе построен алгоритм поиска интервального решения прямой кинетической задачи, который позволяет определить доверительный интервал изменения концентраций, участвующих в реакции веществ, в условиях заданной ошибки начальных значений кинетических параметров. На основе математического обеспечения для решения жестких и нежестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих процессы полимеризации, построен комплекс программ, реализованный в среде Embarcadero Delphi. Комплекс программ позволяет определить усредненные молекулярные характеристики полимера и построить двусторонние оценки решения прямой задачи в условиях неопределенности кинетических данных. Вычислительные эксперименты проводились в центральной заводской лаборатории ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак, Республика Башкортостан) и лаборатории физико-химических исследований полимеров БашГУ. Разработанный программный комплекс может применяться в проектных организациях нефтехимического профиля и высших учебных заведениях.

Список использованных источников

- [1] Grigoryev I., Mustafina S. Mathematical modeling of the copolymerization of α -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous environment // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 201. Pp. 639-644. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.09.678
- [2] Mingaleev V. Z., Ionova I. A., Chirko K. S., Mingaleeva G. R., Sagitov D. R., Yaparova A. G. Structural and kinetic continuum in the butadiene polymerization with titanium catalysts // *Doklady Physical Chemistry*. 2017. Vol. 476, Issue 2. Pp. 177-180. DOI: 10.1134/S0012501617100037
- [3] Manuiko G. V., Salakhov I. I., Aminova G. A., Akhmetov I. G., Dyakonov G. S., Bronskaya V. V., Demidova E. V. Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2010. Vol. 44, Issue 2. Pp. 139-149. DOI: 10.1134/S0040579510020041
- [4] Mingaleev V. Z. Short-time polymerization and convolution kinetics in the analysis of the initiation step of isoprene polymerization over neodymium catalyst // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. Vol. 68, Issue 3. Pp. 500-506. DOI: 10.1007/s11172-019-2445-z
- [5] Grigoryev I., Mustafina S., Vaytiev V. Numerical solving optimal control problems by the method of variations // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2017. Vol. 12, No. 7. Pp. 2230-2234. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29493250> (дата обращения: 15.09.2019).
- [6] Piradashvili K., Alexandrino E. M., Wurm F. R., Landfester K. Reactions and Polymerizations at the Liquid-Liquid Interface // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116, Issue 4. Pp. 2141-2169. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00567
- [7] Langeslay R. R., Kaphan D. M., Marshall C. L., Stair P. C., Sattelberger A. P., Delferro M. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective // *Chemical Reviews*. 2019. Vol. 119, Issue 4. Pp. 2128-2191. DOI: 10.1021/acs.



- chemrev.8b00245
- [8] Nishimori K., Sawamoto M., Ouchi M. Design of maleimide monomer for higher level of alternating sequence in radical copolymerization with styrene // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2019. Vol. 57, Issue 3. Pp. 367-375. DOI: 10.1002/pola.29191
- [9] Шангареева Г. Р., Мустафина С. А., Мифтахов Э. Н. Двусторонние оценки решения прямой задачи химической кинетики // *Вестник Башкирского университета*. 2018. Т. 23, № 1. С. 40-44. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32777568> (дата обращения: 15.09.2019).
- [10] Сахибгареева М. В., Глущенко Е. И., Еникеева Л. В., Шарипова Г. М. Облачный сервис решения задач химической кинетики с использованием параллельных вычислений // *Системы и средства информатики*. 2017. Т. 27, № 1. С. 155-166. DOI: 10.14357/08696527170111
- [11] Вайтмиев В. А., Мустафина С. А. Поиск областей неопределенности кинетических параметров математических моделей химической кинетики на основе интервальных вычислений // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математическое моделирование и программирование*. 2014. Т. 7, № 2. С. 99-110. DOI: 10.14529/mmp140209
- [12] Ikratov R. D., Mustafina S. A. Numerical study of the oregonator models on the basis of the two-phase Rozenbrock's method with complex coefficients // *Engineering Journal*. 2016. Vol. 20, No. 1. Pp. 155-163. DOI: 10.4186/ej.2016.20.1.155
- [13] Sakhibgareeva M. V. Interval Algorithm for the Global Search of Uncertainty Domains in Simulating the Kinetics of Complex Chemical Reactions // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 53, Issue 3. Pp. 389-394. DOI: 10.1134/S0040579519020143
- [14] Moore R. E., Kearfott R. B., Cloud M. J. Introduction to interval analysis. Philadelphia: SIAM, 2009. DOI: 10.1137/1.9780898717716
- [15] Добронец Б. С. Интервальная математика. Красноярск: КрасГУ, 2004. С. 216.
- [16] Шокин Ю. И. Интервальный анализ. Новосибирск: Сибир. отд. изд-ва «Наука». 1981. 250 с.
- [17] Ахматсафина Э. Р. Вычисление областей неопределенности решения обратных задач химической кинетики на основе многопроцессорных технологий: дисс. канд. физ.-мат. наук. Уфа: БашГУ, 2010.
- [18] Margolin A. L. Uncertainty and Invariants of Inverse Problem Solutions for a First-Order Reaction // *Kinetics and Catalysis*. 2003. Vol. 44, Issue 4. Pp. 450-458. DOI: 10.1023/A:1025173513325
- [19] Хайдаров А. Г. Методы, алгоритмы и программы моделирования кинетики химических и биохимических процессов с использованием интервального анализа: дисс. канд. техн. наук. 05.13.18. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. 149 с.
- [20] Grigoryev I., Mustafina S., Medvedeva O., Mustafina S., Larin O. Numerical study of polymerization processes on various catalytic systems // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Institute of Physics Publishing. 2019. Vol. 282, No. 1. Pp. 012031. DOI: 10.1088/1755-1315/282/1/012031
- [21] Grigoryev I. V., Mustafina S. A. Simulation of the polymerization process of butadiene per neodymium catalytic system // *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics Publishing. 2018. Vol. 1096, No. 1. Pp. 012152. DOI: 10.1088/1742-6596/1096/1/012152
- [22] Ferreira F. V., Cividanes L. S., Gouveia R. F., Lona L. M. F. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites // *Polymer Engineering and Science*. 2019. Vol. 59, Issue s2. Special Issue: Applied Polymers. Pp. E7-E15. DOI: 10.1002/pen.24770
- [23] Grigoryev I., Mustafina S., Mustafina S. Mathematical modeling of the polymerization of butadiene on neodymium-containing catalyst systems // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019. Vol. 14, No. 19. Pp. 3358-3363. URL: http://www.arpnjournals.org/jeas/research_papers/rp_2019/jeas_1019_7939.pdf (дата обращения: 15.09.2019).
- [24] Medvedeva O. A., Mustafina S. A., Grigoryev I. V., Mustafina S. I. Bilateral assessments of the solution of the direct problem of chemical kinetics of polymerization processes // *Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems*. 2019. Vol. 11, No. 8. Pp. 438-445. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41621145> (дата обращения: 15.09.2019).
- [25] Гиззатова Э. Р. Обратные задачи химической кинетики для кинетически неоднородных реакций полимеризаций: дисс. докт. физ.-мат. наук. Уфа: БашГУ, 2015. 268 с.

Поступила 15.09.2019; принята к публикации 30.11.2019;
опубликована онлайн 23.12.2019.

Об авторах:

Григорьев Игорь Владимирович, старший преподаватель кафедры математического моделирования, факультет математики и информационных технологий, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета (453103, Россия, г. Стерлитамак, пр. Ленина, д. 37), ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2396-7524>, grigoryevigor@mail.ru

Мустафина Светлана Анатольевна, профессор кафедры математического моделирования, факультет математики и информационных технологий, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета (453103, Россия, г. Стерлитамак, пр. Ленина, д. 37), доктор физико-математических наук, профессор, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6363-1665>, mustafina_sa@mail.ru

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

References

- [1] Grigoryev I., Mustafina S. Mathematical modeling of the copolymerization of α -methylstyrene with maleic anhydride in a heterogeneous environment. *Procedia Engineering*. 2017; 201:639-644. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.proeng.2017.09.678
- [2] Mingaleev V.Z., Ionova I.A., Chirko K.S., Mingaleeva G.R., Sagitov D.R., Yaparova A.G. Structural and kinetic continuum in the butadiene polymerization with titanium cata-



- lysts. *Doklady Physical Chemistry*. 2017; 476(2):177-180. (In Eng.) DOI: 10.1134/S0012501617100037
- [3] Manuiko G.V., Salakhov I.I., Aminova G.A., Akhmetov I.G., Dyakonov G.S., Bronskaya V.V., Demidova E.V. Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2010; 44(2):139-149. (In Eng.) DOI: 10.1134/S0040579510020041
- [4] Mingaleev V.Z. Short-time polymerization and convolution kinetics in the analysis of the initiation step of isoprene polymerization over neodymium catalyst. *Russian Chemical Bulletin*. 2019; 68(3):500-506. (In Eng.) DOI: 10.1007/s11172-019-2445-z
- [5] Grigoryev I., Mustafina S., Vaytiev V. Numerical solving optimal control problems by the method of variations. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2017; 12(7):2230-2234. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29493250> (accessed 15.09.2019). (In Eng.)
- [6] Piradashvili K., Alexandrino E.M., Wurm F.R., Landfester K. Reactions and Polymerizations at the Liquid-Liquid Interface. *Chemical Reviews*. 2016; 116(4):2141-2169. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00567
- [7] Langeslay R.R., Kaphan D.M., Marshall C.L., Stair P.C., Sattelberger A.P., Delferro M. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective. *Chemical Reviews*. 2019; 119(4):2128-2191. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00245
- [8] Nishimori K., Sawamoto M., Ouchi M. Design of maleimide monomer for higher level of alternating sequence in radical copolymerization with styrene. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2019; 57(3):367-375. (In Eng.) DOI: 10.1002/pola.29191
- [9] Shangareeva G.R., Mustafina S.A., Miftakhov E.N. Two-Sided Estimates of the Solution of Direct Problem of Chemical Kinetics. *Vestnik Bashkirskogo universiteta = Bulletin of Bashkir University*. 2018; 23(1):40-44. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32777568> (accessed 15.09.2019). (In Russ., abstract in Eng.)
- [10] Sahibgareeva M.V., Glushchenko E.I., Enikeeva L.V., Sharipova G.M. Cloud service for solving problems of chemical kinetics using parallel computing. *Systems and Means of Informatics*. 2017; 27(1):155-166. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: 10.14357/08696527170111
- [11] Vaytiev V.A., Mustafina S.A. Searching for Uncertainty Regions of Kinetic Parameters in the Mathematical Models of Chemical Kinetics Based on Interval Arithmetic. *Bulletin of the South Ural State University, Series "Mathematical Modeling, Programming & Computer Softwar"*. 2014; 7(2):99-110. (In Russ., abstract in Eng.) DOI: 10.14529/mmp140209
- [12] Ikramov R.D., Mustafina S.A. Numerical study of the orogonator models on the basis of the two-phase Rozenbrock's method with complex coefficients. *Engineering Journal*. 2016; 20(1):155-163. (In Eng.) DOI: 10.4186/ej.2016.20.1.155
- [13] Sakhibgareeva M.V. Interval Algorithm for the Global Search of Uncertainty Domains in Simulating the Kinetics of Complex Chemical Reactions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2019; 53(3):389-394. (In Eng.) DOI: 10.1134/S0040579519020143
- [14] Moore R.E., Kearfott R.B., Cloud M.J. Introduction to interval analysis. Philadelphia: SIAM, 2009. (In Eng.) DOI: 10.1137/1.9780898717716
- [15] Dobronets B.S. *Interval'naya matematika* [Interval mathematics]. KrasSU, Krasnoyarsk, 2004. (In Russ.)
- [16] Shokin Yu.I. *Interval'nyj analiz* [Interval analysis]. Sib. branch of Nauka Publ., Novosibirsk, 1981. (In Russ.)
- [17] Akhmetsafina E.R. *Vychislenie oblastej neopredelennosti resheniya obratnykh zadach himicheskoy kinetiki na osnove mnogoprocessornykh tekhnologij* [Calculation of the uncertainty region of the solution of inverse problems of chemical kinetics based on multiprocessor technology]: dis. ... Ph.D. (Phys.-Math.). Ufa, 2010. (In Russ.)
- [18] Margolin A.L. Uncertainty and Invariants of Inverse Problem Solutions for a First-Order Reaction. *Kinetics and Catalysis*. 2003; 44(4):450-458. (In Eng.) DOI: 10.1023/A:1025173513325
- [19] Haidarov A.G. *Metody, algoritmy i programmy modelirovaniya kinetiki himicheskikh i biokhimicheskikh processov s ispol'zovaniem interval'nogo analiza* [Methods, algorithms and programs for modeling kinetics of chemical and biochemical processes using interval analysis]: dis. ... Ph.D. (Technology). Saint-Petersburg, 2012. (In Russ.)
- [20] Grigoryev I., Mustafina S., Medvedeva O., Mustafina S., Larin O. Numerical study of polymerization processes on various catalytic systems. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Institute of Physics Publishing*. 2019; 282(1):012031. (In Eng.) DOI: 10.1088/1755-1315/282/1/012031
- [21] Grigoryev I.V., Mustafina S.A. Simulation of the polymerization process of butadiene per neodymium catalytic system. *Journal of Physics: Conference Series. Institute of Physics Publishing*. 2018; 1096(1):012152. (In Eng.) DOI: 10.1088/1742-6596/1096/1/012152
- [22] Ferreira F.V., Cividanes L.S., Gouveia R.F., Lona L.M.F. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites. *Polymer Engineering and Science*. 2019; 59(s2 Special Issue: Applied Polymers):E7-E15. (In Eng.) DOI: 10.1002/pen.24770
- [23] Grigoryev I., Mustafina S., Mustafina S. Mathematical modeling of the polymerization of butadiene on neodymium-containing catalyst systems. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2019; 14(19):3358-3363. Available at: http://www.arpnjournals.org/jeas/research_papers/rp_2019/jeas_1019_7939.pdf (accessed 15.09.2019). (In Eng.)
- [24] Medvedeva O.A., Mustafina S.A., Grigoryev I.V., Mustafina S.I. Bilateral assessments of the solution of the direct problem of chemical kinetics of polymerization processes. *Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems*. 2019; 11(8):438-445. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41621145> (accessed 15.09.2019). (In Eng.)
- [25] Gizzatova E.R. *Obratnye zadachi himicheskoy kinetiki dlya kineticheski neodnorodnykh reakcij polimerizacij* [Inverse problems of chemical kinetics for kinetically inhomogeneous polymerization reactions]: dis. ... Dr.Sci. (Phys.-Math.). Ufa, 2015. (In Russ.)

Submitted 15.09.2019; revised 20.11.2019;
published online 23.12.2019.



About the authors:

Igor V. Grigoryev, Senior Lecturer of the Department of Mathematical Modeling, Faculty of Mathematics and Information Technology, Sterlitamak Branch of Bashkir State University (37 Lenin Ave., Sterlitamak 453103, Russia), ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2396-7524>, grigoryevigor@mail.ru

Svetlana A. Mustafina, Professor of the Department of Mathematical Modeling, Faculty of Mathematics and Information Technology, Sterlitamak Branch of Bashkir State University (37 Lenin Ave., Sterlitamak 453103, Russia), Dr.Sci. (Phys.-Math.), Professor; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6363-1665>, mustafina_sa@mail.ru

All authors have read and approved the final manuscript.

