

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЛЬВАТА ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ 1,4-*цис*-ПОЛИИЗОПРЕНА

© Э. Н. Мифтахов¹, С. А. Мустафина¹, И. Ш. Насыров², В. Ю. Фаизова³

¹ Башкирский государственный университет,
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

² ОАО «Синтез-каучук»,
453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14

³ ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод»,
453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 10А
E-mail: promif@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2022 г.

После доработки 29 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 апреля 2022 г.

*Представлены результаты исследования кинетической неоднородности каталитической системы на основе гадолиния при синтезе 1,4-*цис*-полиизопрена. Путем постановки и решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения методом регуляризации А. Н. Тихонова с применением численных методов расчета получен окончательный вид функции распределения активных центров при заданной точности. Полученные результаты позволяют утверждать, что в системе имеется как минимум три типа активных центров с различной кинетической активностью.*

Ключевые слова: гадолиний; неоднородность; обратная задача; полиизопрен; метод регуляризации

DOI: 10.31857/S0044461822030100, EDN: DFUWXF

В связи с разработкой каталитических систем из класса лантаноидов [1], которые могут использоваться в процессе получения полиизопрена, обращают на себя внимание соединения гадолиния [2, 3]. Продукты синтеза, полученные с использованием гадолиниевого катализатора, характеризуются отсутствием гель-фракции, высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев 98.7–99.1% и небольшим содержанием 3,4-звеньев [4]. Интерес к гадолиниевой системе вызван также относительной дешевизной соединений гадолиния в сравнении с неодимовыми соединениями [5, 6]. Проведенные исследования, в частности, показывают, что катализатор на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния и триизобутилалюминия характеризуется более высокой стереоселективностью в реакциях полимеризации изопрена по сравнению с неодимовыми промышленными каталитическими системами [7], а физико-механические свойства вулканизатов на основе полиизопрена, синтезированного

с использованием каталитической системы на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, превосходят характеристики полиизопрена, полученного в присутствии соединений неодима [8].

В условиях перехода на новый катализатор актуальной задачей является исследование его природы и кинетической активности. По молекулярно-массовому распределению продуктов полимеризации и значению полидисперсности можно определить наличие в системе кинетически неоднородных активных центров. Для более полного понимания механизма процесса синтеза полиизопрена необходимы сведения о кинетической неоднородности [9] каталитических систем, которые можно получить с применением средств математического моделирования. Под кинетической неоднородностью понимают сосуществование различных типов активных центров, на каждом из которых формируются соединения полимера с различными молекулярными характеристиками. Обладая

сведениями о распределении активных центров полимеризации, можно ставить задачи оптимизации процессов получения полимера.

Цель работы — исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе гадолиния, используемой при синтезе 1,4-*цис*-полиизопрена.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использовали изопентан (содержание основного вещества 99.6 мас%, АО «Синтез-Каучук»); изопрен (сорт высший, массовая доля основного вещества не менее 97.0%, АО «Синтез-Каучук»); пиперилен (П-1, массовая доля основного вещества не менее 97%, АО «Синтез-Каучук»); триизобутилалюминий (технический, сорт высший, массовая доля основного вещества в растворе толуола не менее 40%, АО «Синтез-Каучук»); диизобутилалюминийгидрид (СТП 020-10 «Диизобутилалюминийгидрид», массовая доля диизобутилалюминийгидрида в растворе толуола не менее 40.0%, массовая доля триизобутилалюминия не более 20.0%, АО «Синтез-Каучук»); азот газообразный (повышенной чистоты, сорт 2, объемная доля азота не менее 99.95%, объемная доля кислорода не более 0.05, объемная доля водяного пара не более 0.004%, АО «Башкирская содовая компания»); толуол для эксклюзионной хроматографии (массовая доля основного вещества не менее 99.9%, влаги не более 0.01%, Panreac); антиоксидант С-789 (N-2-этилгексил-N'-фенилпарафенилендиамин (8 ПФДА), массовая доля основного вещества не менее 95.5%, ПАО «Химпром»). Изопропанольный сольват хлорида гадолиния синтезирован в АО «Синтез-Каучук» согласно [10] с использованием оксида гадолиния (массовая доля основного вещества 99.4%, компания Chinalco Rare Earth, Китай); хлористого водорода (объемная доля основного вещества 99.9%, ООО «Скоропусковский синтез»), изопропилового спирта (абсолютированный, массовая доля изопропилового спирта не менее 99.97%, ПАО «Орскнефтеоргсинтез»).

Исходный состав катализатора формировали исходя из соотношения триизобутилалюминий/изопропанольный сольват хлорида гадолиния/пиперилен = 20/1/2.5 (моль/моль/моль). Концентрация катализатора по гадолинию составляла 0.024 моль·л⁻¹.

Процесс полимеризации изопрена проводили в периодическом режиме в реакторе автоклавного типа объемом 2 л. Реактор снабжен перемешивающим устройством и рубашкой для подачи теплоносителя.

После предварительного удаления кислорода путем пропускания азота в реактор загружали расчетное количество раствора изопрена в изопентане концентрацией 16.7 мас%. С помощью шприца в реактор вводили 3%-ный раствор диизобутилалюминийгидрида в толуоле из расчета $3.6 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль изопрена. Далее, также с помощью шприца, добавляли гадолиниевый каталитический комплекс в расчете 1 моль гадолиния на $15.6 \cdot 10^3$ моль изопрена. Процесс полимеризации проводили при избыточном давлении 2 кг·см⁻² и температуре 38°C до конверсии изопрена 70%, которая достигалась за 2.5 ч. Процесс дезактивировали этиловым спиртом, полученный раствор полиизопрена (полимеризат) стабилизировали антиоксидантом N-2-этилгексил-N'-фенилпарафенилендиамином и выделяли путем выпаривания растворителя при 75–80°C.

Полученный полиизопрен исследовали методом гелипроникающей хроматографии.* В качестве элюента использовали толуол. Для проведения анализа использовали жидкостный хроматограф Alliance GPCV-2000 (Waters). Хроматограф оснащен рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. В качестве разделяющей системы использовали набор из 4 стирогелевых хроматографических колонок (Waters) с размерами пор 500, 10³, 10⁴ и 10⁶ Å. Калибровку прибора осуществляли по полистирольным стандартам PSS-pskith 682÷2 520 000 (PolymerS tandards Service GmbH).

Суммарную эффективность хроматографической системы оценивали числом теоретических тарелок N (т. т.) по пику гексана с массовой долей в толуоле 0.3%. Общая эффективность хроматографической системы составляла $\Sigma N = 10\,000$ т. т.

При такой эффективности разделяющей системы молекулярные характеристики, определенные методом гелипроникающей хроматографии, отличаются от результатов, полученных абсолютными методами, основанными на статическом светорассеянии, не более чем на 5%.

Обсуждение результатов

Экспериментально определенное значение индекса полидисперсности ($P = M_w/M_n$) (см. таблицу) и достаточно широкое молекулярно-массовое распределение (рис. 1) позволяют предположить полицен-

* ГОСТ Р 57268.1–2016 (ИСО 16014-1:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии.

Молекулярные характеристики полиизопрена

Показатель	Значение показателей
Среднечисленная молекулярная масса $M_n, \times 10^3$	361
Среднемассовая молекулярная масса $M_w, \times 10^3$	1603
Z-Средняя молекулярная масса $M_z, \times 10^3$	3635
Индекс полидисперсности $\Pi = M_w/M_n$	4.44
Фракционный состав, %:	48.5
>1000000 молекул	20.5
500000–1000000 молекул	24
100000–500000 молекул	7
<100000 молекул	

тровость применяемого каталитического комплекса. С целью анализа кинетической неоднородности сформулирована и решена обратная задача формирования молекулярно-массового распределения [11, 12]. Обратная задача формирования молекулярно-массового распределения позволяет выявить закономерности распределения центров полимеризации различных типов в каталитической системе.

Основываясь на том, что для каждого активного центра, инициирующего процесс полимеризации, характерно определенное значение статистического параметра λ (параметр Френкеля), по которому существует некоторое распределение активных центров $\varphi(\lambda)$ [13], экспериментальную кривую молекулярно-

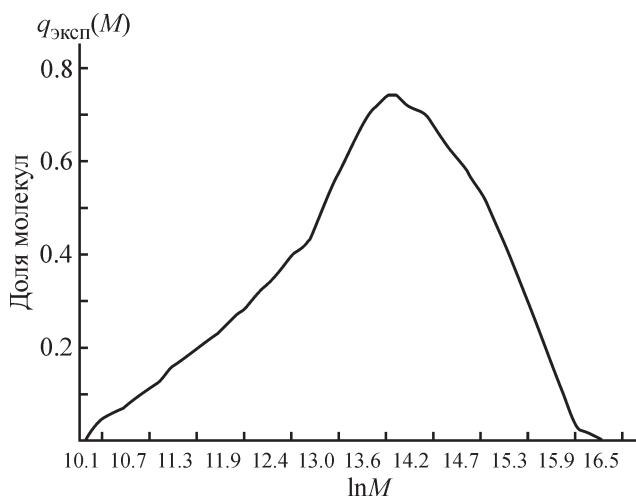


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3$ -изопропанол- $Al(i-C_4H_9)_3$ -пиперидин.
 M — молекулярная масса.

но-массового распределения $q_{\text{эксп}}(M)$ можно описать следующим выражением:

$$q_{\text{эксп}}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \quad (1)$$

где $K(\lambda, M)$ — ядро интегрального уравнения, отражающее механизм полимеризационного процесса, вид которого подбирается исходя из кинетической схемы процесса; $\varphi(\lambda)$ — искомое распределение активных центров.

Обратная задача формирования молекулярно-массового распределения сводится к поиску подынтегральной функции $\varphi(\lambda)$ из решения уравнения (1). Поскольку малым возмущениям левой части уравнения (1) могут соответствовать сколь угодно большие отклонения решения $\varphi(\lambda)$, подобные задачи относятся к некорректно поставленным задачам [14], для численного решения которых может быть применен метод регуляризации А. Н. Тихонова [15]. Для этого в постановке обратной задачи минимизируется следующий функционал:

$$M_{\alpha}[\varphi] = \int_c^d \left[\int_a^b \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda - q_{\text{эксп}}(M) \right]^2 dM + \alpha \int_a^b \left[\varphi^2 + \left(\frac{d\varphi}{d\lambda} \right)^2 \right] d\lambda \rightarrow \min, \quad (2)$$

где α — числовой параметр регуляризации ($\alpha > 0$).

Целью решения обратной задачи является нахождение такой функции $\varphi(\lambda)$, при которой $M_{\alpha}[\varphi]$ обращается в минимум.

Для численного решения уравнения (2) введем предварительную дискретизацию уравнения и аппроксимацию функционала (2). Результатом подобных преобразований является сведение задачи (2) к уравнению Эйлера:

$$W_{\alpha} = W\varphi + \alpha C\varphi = V, \quad (3)$$

где заполнение векторов W , C и V стандартизировано и подчиняется правилам [16].

Отдельно следует отметить, что на получаемое решение накладывается условие неотрицательности, в связи с чем итерационные численные методы решения систем линейных алгебраических уравнений не всегда могут быть успешно применены. Оптимальным для решения системы уравнений (3) является применение метода сопряженных градиентов или представление исходной задачи в каноническом представлении задачи линейного программирования [17].

Наличие определенных элементарных стадий в процессе полимеризации напрямую определяет вид

образующегося молекулярно-массового распределения. Для рассматриваемого процесса характерно, что длина образующихся макромолекул контролируется реакциями передачи цепи на низкомолекулярные вещества, а гибель активных центров мономолекулярна. В качестве ядра интегрального уравнения (1) тогда можно использовать распределение Флори [11]:

$$K(\lambda, M) = \lambda^2 M \exp(-\lambda M). \quad (4)$$

Поскольку калибровочная зависимость метода гельпроникающей хроматографии определяет молекулярно-массовое распределение в координатах $q_w(M) - \ln M$, для удобства ведения расчетов также перейдем к логарифмическим координатам $x = \ln M$ и $s = \ln \lambda$. Ядро интегрального уравнения $K(\lambda, M)$, определяемое выражением (4), тогда будет иметь вид

$$K(s, x) = \exp[2(s + x) - \exp(s + x)]. \quad (5)$$

Для решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения система уравнений (3) была представлена в виде задачи линейного программирования с участием значений допустимой погрешности экспериментальных данных, определяющих вид молекулярно-массового распределения. Численное решение получено с применением метода внутренних точек (метод барьерных функций) [18]. Большой интерес при численном решении представляет параметр регуляризации α , от выбора которого зависит корректность и точность решения обратной

задачи формирования молекулярно-массового распределения. Выбор параметра регуляризации проведен исходя из условий минимума функции невязки:

$$\beta(\alpha) = \|\varphi(s)K(s, x) - q_{\text{эксп}}(x)\|^2 = \delta^2, \quad (6)$$

где $\|x\|^2 = \sum x_i^2$.

Для корректного выбора значения α проводилось многократное решение задачи (4) в интервале $[0; 1]$ с шагом, не превышающим значения допустимой точности. Далее, исходя из условий минимума функционала (6) значение α и $\varphi(s)$ фиксировалось.

Минимум функционала А. Н. Тихонова был достигнут при оптимальном параметре регуляризации $\alpha = 6.86 \cdot 10^{-6}$ и среднеквадратичной ошибке эксперимента, не превышающей 1%, при этом невязка составила 0.003 (рис. 2). Каждый пик на приведенном рисунке соответствует как минимум одному типу активного центра. Анализ кривой $\varphi(s)$ позволяет утверждать, что для данного типа каталитического комплекса характерно наличие в системе трех типов активных центров: тип $A_{Gd} - \ln M = 11.1$, тип $B_{Gd} - \ln M = 12.9$ и тип $C_{Gd} - \ln M = 14.1$. Площадь пика, соответствующего определенному типу активного центра, равна доле мономера, полимеризация которого происходит на этом типе активных центров и характеризует кинетическую активность. Для расчета площади кривой применялись численные методы расчета, в соответствии с которыми было получено, что доля активных центров типа A_{Gd} составляет 0.13, типа B_{Gd} — 0.42, типа C_{Gd} — 0.45.

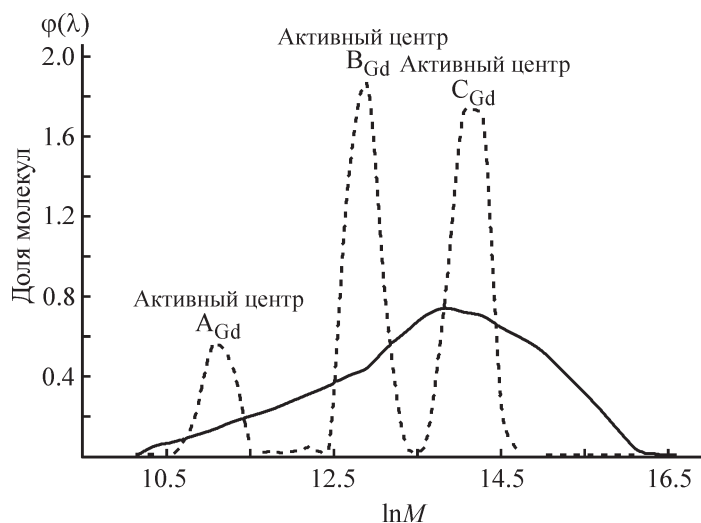


Рис. 2. Результаты решения обратной задачи при оптимальном параметре регуляризации $\alpha = 10^{-4}$ (сплошная линия — исходная кривая молекулярно-массового распределения, штриховая линия — рассчитанная функция распределения активных центров).

M — молекулярная масса.

Ранее приведенный подход к решению обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения уже применялся в исследовании кинетической неоднородности полиизопрена, получаемого в присутствии титансодержащей каталитической системы [16]. Результаты решения позволили идентифицировать наличие двух типов активных центров $A_{Ti} - \ln M = 11.2$ и $B_{Ti} - \ln M = 13.3$. В работе [19] проводилось аналогичное исследование с целью оценки эффекта от оказываемого гидродинамического воздействия в турбулентных потоках [20, 21] на титансодержащий и неодимсодержащий каталитический комплекс в производстве 1,4-*цис*-полиизопрена. В частности, дополнительное воздействие гидродинамического характера в трубчатом турбулентном аппарате привело к тому, что каталитическая система на основе неодима трансформируется в моноцентровую, где содержится один тип центров $\ln M = 13.4$. Каталитический комплекс на основе титана по-прежнему содержит неоднородность с преобладающим функционированием активных центров типа $B_{Ti} - \ln M = 13.4$ (доля 0.92).

Чтобы убедиться в корректности получаемых расчетных результатов, перемножим полученную функцию распределения $\varphi(s)$ на ядро интегрального уравнения $K(s, x)$ и построим расчетную кривую молекулярно-массового распределения получаемого продукта (рис. 3).

Большое значение при оценке кинетической неоднородности имеет числовое значение погрешности экспериментальных данных, используемых при построении молекулярно-массового распределе-

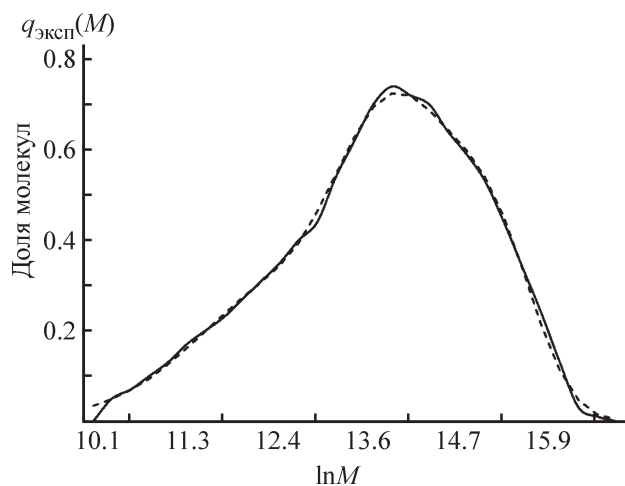


Рис. 3. Сравнение расчетной и экспериментальной кривых молекулярно-массового распределения полиизопрена (сплошная линия — исходная кривая молекулярно-массового распределения, штриховая — кривая, полученная расчетным путем).

M — молекулярная масса.

ния получаемого продукта. При проведении вычислительного эксперимента предъявлялись высокие требования, согласно которым оценка погрешности эксперимента не превосходила 1%. Изменение степени погрешности до 5%, а тем более 10% приводит к искажению картины, позволяющей оценивать динамику изменения кинетической неоднородности катализатора (рис. 4). Анализ расчетной кривой, соответствующей ошибке 5%, показывает, что положения максимумов четко проявляются, но их взаимное положение смещается. Увеличение ошибки до 10% приво-

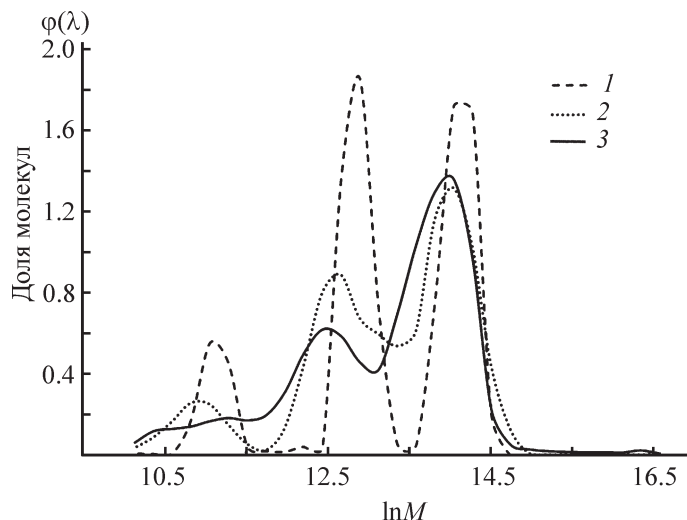


Рис. 4. Результаты расчетов распределений по кинетической активности каталитической системы $GdCl_3 \cdot AИПС - Al(i-C_4H_9)_3$ — пиперилен (АИПС — абсолютный изопропиловый спирт) при погрешности экспериментальных данных 1 (1), 5 (2), 10% (3).

дит к еще большему искажению картины максимумов до такого состояния, что анализировать такие кривые с целью идентификации кинетической модели и закономерностей полимеризации становится невозможно.

Выводы

Путем решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения получено, что каталитический комплекс на основе изопропанольного сольвата хлорида гадолиния, используемый для синтеза 1,4-*цис*-полиизопрена, характеризуется наличием в системе как минимум трех типов активных центров. Доля активных центров типа A_{Gd} , на которых образуются полимеры с наиболее низким молекулярным весом, наиболее мала и не превышает 0.13. Полимеры, сформированные на активных центрах типа B_{Gd} и C_{Gd} , наиболее близки по характерной молекулярной массе. Очевидно, что дополнительное воздействие на каталитический комплекс, связанное как с особенностями приготовления катализатора, так и с дополнительным воздействием гидродинамического характера, может существенно изменить картину, отражающую динамику изменения кинетической неоднородности катализатора, как это было ранее продемонстрировано для неодимсодержащего каталитического комплекса [19]. Полученные результаты следует учитывать при моделировании процессов полимеризации, поскольку описание кинетической модели процесса подразумевает однозначное усложнение кинетической схемы процесса и идентификацию ряда кинетических параметров, характерных для каждого типа активных центров.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Э. Н. Мифтахов участвовал в постановке и численном решении обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения, в интерпретации получаемых расчетных результатов; С. А. Мустафина

и И. Ш. Насыров осуществляли постановку задачи исследования; С. А. Мустафина осуществляла планирование необходимых вычислительных экспериментов по решению обратной задачи и интерпретацию получаемых расчетных результатов; И. Ш. Насыров осуществлял планирование эксперимента по синтезу образцов полиизопрена, анализ экспериментальных результатов; В. Ю. Фаизова проводила необходимый синтез образцов полиизопрена и последующий гель-хроматографический анализ с целью построения молекулярно-массового распределения.

Информация об авторах

Мифтахов Эльдар Наилевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры математического моделирования факультета математики и информационных технологий Башкирского государственного университета, РИНЦ Author ID: 902445

Мустафина Светлана Анатольевна, д.ф.-м.н., проф., проректор по научной и инновационной работе Башкирского государственного университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

Насыров Ильдус Шайхитдинович, к.х.н., заместитель директора по развитию ОАО «Синтез-Каучук», РИНЦ AuthorID: 393111

Фаизова Виктория Юрьевна, начальник лаборатории полимеризации, каучуков и резины ЦЗЛ ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5179-7502>

Список литературы

- [1] *Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Сабиров З. М., Толстиков Г. А.* Соединения лантаноидов — катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33. № 3. С. 467–496 [*Marina N., Monakov Y., Sabirov Z., Tolstikov G.* Lanthanide compounds — catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers // Rev. Polym. Sci. USSR. 1991. V. 33. N 3. P. 387–417. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(91\)90237-K](https://doi.org/10.1016/0032-3950(91)90237-K)].
- [2] *Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Сабиров З. М.* Полимеризация диенов в присутствии лантаноидсодержащих катализаторов // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680–1697 [*Marina N., Monakov Y., Sabirov Z.* Polymerization of dienes in the presence of lanthanide-containing catalysts // Polym. Sci. 1994. V. 36. P. 1404–1420].
- [3] Пат. РФ 2352585 (опубл. 2009). Способ получения диалкилфосфатов редкоземельных элементов — компонентов катализатора (со)полимеризации сопряженных диенов.

- [4] Кормер В. А., Васильев В. А., Бубнова С. В., Долинская Э. Р. Особенности микроструктуры полиизопрена, полученного в присутствии редкоземельных катализаторов // *Каучук и резина*. 1986. № 1. С. 5–8.
- [5] Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors // *Molecular catalysis of rare-earth elements. Structure and bonding* / Ed by P. Roesky. Springer Berlin: Heidelberg, 2010. V. 137. P. 49–108. https://doi.org/10.1007/430_2010_16
- [6] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // *Adv. Polym. Sci.* 2006. P. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
- [7] Левковская Е. И., Бубнова С. В., Бодрова В. С., Дроздов Б. Т., Васильев В. А. Полимеризация изопрена в присутствии каталитических систем на основе соединений гадолиния // *Каучук и резина*. 2014. № 1. С. 12–15.
- [8] Левковская Е. И., Бубнова С. В., Васильев В. А., Цыпкина И. М. Физико-механические характеристики полиизопрена, полученного на катализаторе с использованием сольвата хлорида гадолиния // *Каучук и резина*. 2016. № 1. С. 10–12.
- [9] Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. Active sites of polymerization. Multiplicity: Stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005. P. 369–397.
- [10] Пат. РФ 2668977 (опубл. 2018). Способ получения каталитического комплекса и цис-1,4-полиизопрен, полученный с использованием этого каталитического комплекса.
- [11] Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. С. 119–145.
- [12] Бигаева Л. А., Усманов А. С., Гайсин Ф. Р., Усманов С. М. Обратная задача молекулярно-массового распределения и анализ функций распределения // *Башкир. хим. журн.* 2014. Т. 21. № 2. С. 65–59.
- [13] Усманов А. С., Спивак С. И., Насыров И. Ш., Усманов С. М. Расчет функции распределения активных центров в процессе ионно-координационной полимеризации // *Системы управления и информационные технологии*. 2004. № 4. С. 34–38.
- [14] Тихонов А. Н., Леонов А. С., Ягола А. Г. Нелинейные некорректные задачи. М.: Наука, 1995. С. 91–140.
- [15] Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. С. 101–156.
- [16] Усманов Т. С., Усманов А. С., Усманов С. М., Ягола А. Г. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения в процессах полимеризации // *Выч. методы и програм.* 2006. Т. 7. № 4. С. 294–299.
- [17] Пантелеев А. В., Летова Т. А. Методы оптимизации в примерах и задачах. СПб: Лань, 2015. С. 317–366.
- [18] Зоркальцев В. И., Мокрый И. В. Алгоритмы внутренних точек в линейной оптимизации // *Сиб. журн. индустр. матем.* 2018. Т. 21. № 1. С. 11–20. <https://doi.org/10.17377/sibjim.2018.21.102>
- [19] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 3. С. 69–75. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139> [Zakharov V., Mingaleev V., Berlin A., Nasyrov I., Zhavoronkov D., Zakharova E. Kinetic inhomogeneity of titanium- and neodymium-based catalysts for the production of cis-1,4-polyisoprene // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 9. P. 300–305. <https://doi.org/10.1134/S199079311502013X>].
- [20] Deberdeev R., Berlin A., Dyakonov G., Zakharov V., Monakov Y. Fast chemical reaction in turbulent flows: Theory and practice. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire (Unnited Kingdom): Smithers Rapra, 2013. P. 3–101.
- [21] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Захарова Е. М., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 6. С. 967–971 [Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Zakharova E. M., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 6. P. 909–913. <https://doi.org/10.1134/S1070427213060219>].