

А. В. Бодулев, Н. В. Ухова, Ю. М. Сивергин,
С. М. Усманов, Д. А. Шиян, Н. В. Улитин

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ ДИЭПОКСИД - ДИАМИН В РАМКАХ ФОРМИРОВАНИЯ ЕДИНИЧНОГО ТРЁХМЕРНОГО СТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА

Ключевые слова: *единичный трёхмерный структурный элемент (ЕТСЭ), метод Монте-Карло, поликонденсация эпоксидных соединений.*

В рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ) выполнено моделирование методом Монте-Карло процесса трёхмерной поликонденсации эпоксидных соединений (ЭС) в присутствии диаминовых (ДА) отвердителей. Получены и проанализированы кинетические кривые (степень превращения, скорость реакции) отверждения ЭС диаминами с выделением кинетических кривых для функциональных групп.

Key words: *single three-dimensional structural element, Monte-Carlo method, polycondensation of epoxy compounds.*

Within the framework formation of single three-dimensional structural element (ETSE) was modeled by Monte-Carlo method of polycondensation process of three-dimensional epoxy compounds (ES) in the presence of diamine (DA) hardeners. Was obtained and analyzed kinetic curves (conversion and reaction rate) curing ES by diamines with releasing kinetic curves for functional groups.

Введение

На кинетику отверждения системы диэпоксид+диамин (ДЭ+ДА) на начальных стадиях процесса влияют химическая природа компонентов системы и размеры их молекул, определяющие вязкость и др. свойства системы. Для системы ДЭ+диметилбензиламин характерно отсутствие образования микрогелей. Сравнение результатов моделирования отверждения системы ДЭ+ДА методами теории разветвления и Монте-Карло (методики изложены в [1] и [2]) показало [3] хорошую сходимость результатов, полученных обоими методами ($M(\alpha)$, доля растворимой фракции, подвешенных групп и упруго-эффективных цепей от α , плотность сшивок от α , изменение числа моно-, ди-, три- и тетрафункциональных узлов от α и др.). На начальных стадиях реакции фенилглицидиловый эфир+оксиамин заметный вклад в её кинетику вносят НО-группы (водородные связи, ассоциация, комплексообразование) [4]. Процесс случайной ступенчатой полимеризации трифункционального мономера с нахождением гелевой точки, средне-массовой степени полимеризации до и выше гелевой точки и др. рассмотрен в [5]. Разработан метод построения атомистической модели трёхмерных эпоксиполимеров с определением упругих констант системы и плотности [6]. Кинетика построения гиперразветвлённых макромолекул моделированием процесса методом МК представлена в [7]. Для реакции ДЭ с дициандиамидом выведено уравнение первого порядка с автоускорением вида

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)(1 + c\alpha) \quad (1)$$

где $k = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ($T=423\text{K}$) и $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ($T=433 \text{ K}$), энергия активации $E = 134 \text{ кДж/моль}$ [8]. В [9] разработана диффузионная модификация

эпоксиполимеров. Моделируя [10] изменение фазовых переходов в процессе отверждения ДЭ установили, что с ростом реакционной способности реагентов скорость разделения фаз увеличивается, а затем падает. Образование структуры эпоксиполимеров имитировали методами МК и молекулярной динамики в рамках атомистического подхода [11]. Изменение термодинамических и структурных свойств в процессе отверждения ДЭ имитировали с использованием молекулярной динамики [12]. ИК-методом получили кинетические кривые $\alpha(t)$ для системы ДЭ+ДЭ и проанализировали с использованием фрактального анализа и теории перколяции ($\alpha : t^{(3-D)/2}$, где D – фрактальная размерность и $D = 1,5; 1,8; 2,1$ и др.) [13]. В ряде работ разработан фрактальный анализ структурообразования трёхмерных эпоксидных полимеров с выявлением локального порядка в кластерах, фрактальных параметров, изменения молекулярных и др. параметров в ходе отверждения ДЭ, функциональности кластеров, иерархии структур и др. [14]. Авторы [15] для системы ДЭ+этилендиамин использовали уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_{\text{noncat}} \text{Э}_0 + k_{\text{cat}} \text{Э}_0 \text{ОН})_0 + k_{\text{cat}} \text{Э}_0 \alpha (1 - \alpha^2) \quad (2)$$

и нашли

$$k_{\text{cat}} = 2,17 \cdot 10^5 e^{\frac{-7060}{T}} \text{ и } k_{\text{noncat}} = 7,7 \cdot 10^{11} e^{\frac{-12330}{T}}.$$

Особенности (высокая зависимость структурообразования от условий отверждения и др.) кинетики отверждения системы ДЭ+дициандиамид ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N}$) представлены в [16]. Как показано в [17], кинетические кривые $T(t)$ отверждения системы ДЭ+ДА в адиабатических условиях описываются уравнением

$$-\frac{d[E]}{dt} = 2,704e^{\frac{-7991}{T}} [E]^{2,8} + 2,704e^{\frac{-4640}{T}} [E]^2 \quad (3)$$

В работах [18-22] исследовали кинетику отверждения ДЭ диаминами с участием реакций Э+NH₂, Э+NH, Э+НО в адиабатическом режиме и режиме распространения фронта реакции и выявили переход от послойного отверждения в объёмное, условия оптимизации режима отверждения ДЭ и монолитизации полимеризата, особенности кинетики и механизма реакций, что следствием кинетической неоднородности процесса может быть молекулярная неоднородность в реакционной системе; представлены уравнения $k_1 = 930e^{\frac{-14300}{RT}}$

(реакция Э+NH₂), $k'_1 = 490e^{\frac{-10000}{RT}}$ (комплекс Э(OH)+NH₂) и др. В обзоре [23] по связующим рассмотрены структура и свойства трёхмерных полимеров на их основе, топологическая структура (циклы, число сшивок, локальный избыток функциональных групп, концевые группы), морфология структуры и др. Моделируя на квадратной решётке автокаталитические реакции эпосидов при варьируемой подвижности шаров получили кинетические кривые $\alpha(t)$ [21]. Используя безрешёточную перколяционную модель в кубическом ящике нашли положение геля-точки, критические экспоненты и др. в разных условиях [24].

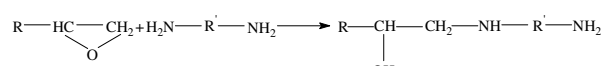
В отличие от многочисленных опубликованных работ по моделированию кинетики полимеризации полифункциональных мономеров и олигомеров [5-10, 25, 26], в нашей работе была поставлена задача разработать статистическую модель, позволяющую выявить особенности кинетики и структурообразования в отверждающейся системе ДЭ+ДА в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ). Нами создана подобная модель с использованием метода Монте-Карло. [27].

Экспериментальная часть

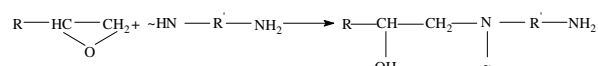
В настоящей работе был выбран режим стохастического поступления реагентов в реакционную систему, т. е. без выполнения условия выполнимости эквимолярного соотношения реагентов. Функциональность f диэпосидной молекулы $f = 2$, функциональность молекулы ДА $f = 4$. На простой кубической решётке 10^3 стохастическим способом размещали молекулу ДА (она занимала два ребра (три узла)). Затем случайным образом выбирали функциональный узел в этой молекуле ДА и реализовывали реакцию ДЭ+RNH₂ → (молекула ДЭ поступала в систему из междоузлий). Построение молекулы ДЭ (2 ребра (три узла)) на решётке также осуществляли стохастическим способом. Случайным образом выбираем узел с NH₂-группой, с NH-группой или с эпокси-группой и осуществляем реакцию (пусть

выпал узел с эпокси-группой) этой эпокси-группы с амино-группой, которая принадлежит новой молекуле ДА, поступившей из междоузлия (реакция Э+NH₂→). После реализации этой реакции на решётке имеем: 0 эпокси-групп, 2 NH₂-группы, 2 NH-группы, 2 HO-группы (возникли в ходе реакции ДЭ+ДА→). Ввиду отсутствия эпокси-групп на следующем акте реакции происходит детерминистский выбор одной из 4^х амино-групп и реализуется реакция с новой молекулой ДЭ. Дальнейший процесс отверждения ДЭ протекает по вышеописанной схеме.

Обозначим группы символами Э = X, NH₂ = Y, NH = Z, третичный N = N, HO = G. В реакционной системе протекают две реакции:



со скоростью реакции $V_1 = k_1[X][Y]$ (4)



со скоростью реакции $V_2 = k_2[X][Z]$ (5).

Степень превращения определяется по X-группам как $\alpha = \frac{x_{pr}}{x_0}$, по Y-группам $\beta = \frac{y_{pr}}{y_0}$, по Z-группам $\gamma = \frac{z_{pr}}{z_0}$, где индекс pr относится к прореагировавшим группам, а индекс 0 к начальному состоянию групп. Перепишем уравнения (4) и (5) к виду:

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha')(1-\beta) + k_2(1-\alpha'')(1-\gamma), \quad (6)$$

$$V_1 = \frac{d\beta}{dt} = k_1(1-\alpha')(1-\beta), \quad (7)$$

$$V_2 = \frac{d\gamma}{dt} = k_2(1-\alpha'')(1-\gamma), \quad (8)$$

здесь α' указывает степень превращения по X-группам, вступившим в реакцию с NH₂-группами, а α'' – по X-группам, вступившим в реакцию с NH-группами.

Вероятность p_i протекания i -той реакции равна

$$p_i = \frac{V_i}{V}, \quad (9)$$

где $V = \sum V_i$.

Общая вероятность

$$P = \sum p_i \quad (10)$$

Тип элементарной реакции находили из условия

$$\sum_{i=1}^{k-1} p_i \leq \xi_i \leq \sum_{i=1}^k p_i. \quad (11)$$

Время ожидания конкретной реакции:

$$\tau_k = -\frac{\ln \xi_2}{V}, \quad (12)$$

здесь ξ_1 и ξ_2 – случайные числа, равномерно распределенные в интервале $[0;1)$. Общее время полимеризации (t_{pol}) определялось суммой времен ожидания всех реакций (τ_k). Для привязки к временной шкале использовали k_1 , полагая её константой скорости реакции псевдопервого порядка.

В процессе реализации численного эксперимента по отверждению ДЭ диаминами были взяты следующие значения кинетических констант скоростей реакций:

При $k_1=5 \cdot 10^{-7}$ л/моль·с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-7}$; $1 \cdot 10^{-7}$; $0,2 \cdot 10^{-7}$ (л/моль·с); при $k_1=5 \cdot 10^{-6}$ л/моль·с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-6}$; $0,2 \cdot 10^{-6}$ (л/моль·с); при $k_1=5 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $0,2 \cdot 10^{-5}$ (л/моль·с); при $k_1=5 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с, k_2 было равно $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $0,2 \cdot 10^{-4}$ (л/моль·с)

Вариация значений констант скоростей реакций позволяет учесть влияние химической природы молекул реагентов и условий процесса (температура, давление и др.). Процесс продолжали до момента достижения предельных значений числа реакционных групп или невозможности встраивания в систему новых молекул. Средние значения параметров находили по 5000 параллельных опытов.

Результаты и их обсуждение

Были получены кинетические кривые $\alpha(t)$, $\beta(t)$, $\gamma(t)$ при значениях констант скоростей реакций k_1 и k_2 , указанных выше [28]. В целях экономии места в качестве иллюстрации мы приводим кривые $\alpha(t)$, $\beta(t)$, $\gamma(t)$ только для значений $k_1=5 \cdot 10^{-7}$, $k_2=0,2 \cdot 10^{-7}$ и $k_1=5 \cdot 10^{-4}$, $k_2=0,2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с (рис. 1).

Для кривых $\alpha(t)$ и $\beta(t)$ характерен вид кривых, типичных для реакций n -го порядка, исключая участок кривых на конечных стадиях процесса отверждения ДЭ+ДА, на которых имеет место ускоренный расход эпокси- и NH_2 -групп из-за их повышенной локальной концентрации (рис. 1а, 1б). В работе [29] даны кинетические кривые при разных константах скоростей реакций и температурных режимах. На рис. 2 приведены рассчитанные нами кинетические кривые и экспериментальные кривые. Расчетные кривые на начальной стадии отверждения с точностью до 1% совпадают с экспериментальными.

Кривые $\gamma(t)$ характеризуются S-образным видом, обусловленным более низкой реакционной способностью NH -групп и зависимостью их образования от реакции $X+Y$ для этого варианта (рис. 1в).

Предельная степень превращения эпокси- и NH_2 -групп заметно превышает степень превращения NH -групп (табл.1).

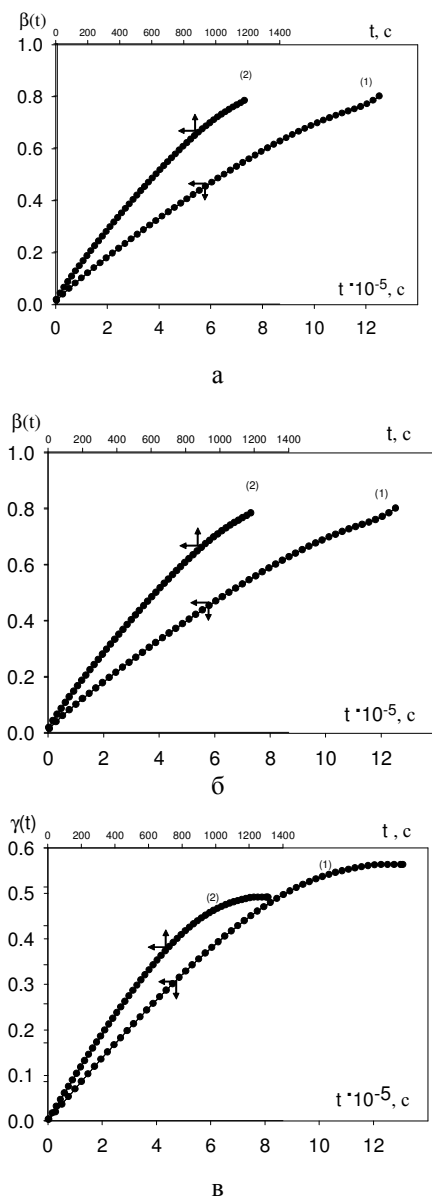


Рис. 1 – Кинетические кривые отверждения ДЭ в присутствии диамина: а) зависимость глубины превращения эпокси-групп от времени реакции при $k_1 = 5 \cdot 10^{-7}$, $k_2 = 0,2 \cdot 10^{-7}$ (1) и $k_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ (2), л/моль·с; б) изменение глубины превращения NH_2 -групп от времени реакции при тех же значениях k_1 и k_2 ; в) изменение глубины превращения NH -групп от времени реакции при тех же значениях k_1 и k_2

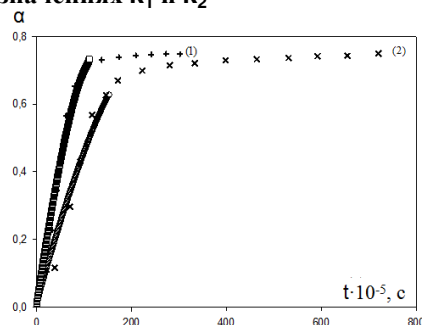


Рис. 2 – Сравнение расчетных и экспериментальных кинетических кривых отверждения ДЭ в присутствии диамина: (1) – при температуре 120С, (2) – при температуре 110С

Величина α_{lim} при $k_1=k_2$ варьирует в пределах $0,76 \div 0,806$, $\beta_{lim} = 0,88 \div 0,908$, $\gamma_{lim} = 0,47 \div 0,575$. При $k_1 = 5k_2$ значение $\alpha_{lim} = 0,793 \div 0,866$, $\beta_{lim} = 0,873 \div 0,889$, $\gamma_{lim} = 0,347 \div 0,496$, а при $k_1 = 25k_2$ $\alpha_{lim} = 0,815 \div 0,845$, $\beta_{lim} = 0,913 \div 0,934$, $\gamma_{lim} = 0,305 \div 0,363$ (табл.1).

С уменьшением реакционной способности NH-группы α_{lim} и β_{lim} проявляют тенденцию к росту, а γ_{lim} , как и ожидалось, к заметному понижению. Число узлов с третичным азотом также уменьшается, а число ρ_{OH} (НО-групп) изменяется мало, т. к. имеет место компенсация в образовании НО-групп за счёт реакции $X + Y \rightarrow$. С уменьшением величины k_1 вышеописанные особенности проявляются незначительно (табл.1).

Таблица 1 – Значения k_1 и k_2 и предельные значения P_n и других параметров

k_1 , л/моль·с	k_2 , л/моль·с	P_n	α	β	γ	ρ_{OH}	ρ_N	k_{up}
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	197	0,788	0,89	0,515	197	67	0,759
$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	197	0,828	0,88	0,417	197	58	0,757
$5 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	199	0,836	0,92	0,336	199	50	0,75
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	203	0,76	0,91	0,574	203	74	0,763
$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	199	0,793	0,887	0,496	199	66	0,754
$5 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-5}$	198	0,815	0,934	0,356	198	52	0,755
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	200	0,76	0,907	0,575	200	73	0,761
$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	194	0,847	0,89	0,347	194	50	0,75
$5 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	197	0,845	0,921	0,305	197	46	0,757
$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	195	0,806	0,88	0,47	195	63	0,759
$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	194	0,866	0,873	0,338	194	49	0,757
$5 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$	199	0,829	0,913	0,363	199	53	0,75

ρ_{OH} – число гидроксильных групп, ρ_N – число азота, k_{up} – коэффициент упаковки

Таким образом, нами исследована кинетика процесса поликонденсации диэпоксидов с диаминами в рамках формирования ЕТСЭ, образующих наногели. Далее схема образования структуры тела полимеризата имеет вид: наногели ($\equiv$ ЕТСЭ) $\rightarrow$ микрогели $\rightarrow$ макротело образца-изделия. Численный эксперимент позволил выявить особенности кинетики отверждения системы ДЭ+ДА.

Литература

1. DryAdd. Oxford Materials Ltd., Cheshire Innovation Park, Chester, Cheshire, UK.
2. Claybourn M. Prediction of the mechanical properties of a crosslinking polymer from a combination of the measured kinetics and a model for network growth / M. Claybourn, M. Reading // Journal of Applied Polymer Science. – 1992. – V. 44, Iss. 4. – P. 565-575.
3. Hädicke E. Comparison of the structure of step-growth networks obtained by Monte Carlo simulation and branching theory / E. Hädicke, H. Stutz // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – V. 86, Iss. 5. – P. 929-935.
4. Жорина Л.А. Особенности реакций гидроксил эпоксид в сетчатых полимерах на основе ароматических аминов и эпоксидов / Л.А. Жорина, М.И. Кнунянц, Л.В. Владимиров, А.Н. Зеленцкий, В.В. Иванов // Высокомолекулярные соединения. – 1986. – Т. 28(А), № 6. – С. 1310-1345.
5. Šomvarski J. Kinetic Monte-Carlo simulation of network formation / J. Šomvarski, K. Dušek // Polymer Bulletin. – 1994. – V. 33, Iss. 3. – P. 369-376; P. 377-384.
6. Wu C. Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin / C.Wu, W. Xu // Polymer. – 2006. – V. 47, Iss. 16. – P. 6004-6009.
7. Jo W.H. Off-Lattice Monte Carlo simulation of hyperbranched polymers. 2. Effect of the reactivity ratio of linear to terminal unit on the microstructure of hyperbranched polymers based on AB_2 monomers / W.H. Jo, Y.U. Lee // Macromolecular Theory and Simulations. – 2001. – V. 10, Iss. 4. – P. 225-233.
8. Казаков С.И. Особенности отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 дициандиамином / С.И. Казаков, М.Л. Кербер, И.Ю. Горбунова // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47, № 9. – С. 1621-1627.
9. Абдрахманова Л.А. Диффузионная модификация полимеров реакционноспособными олигомерами. Казань. Докторская дисс. 1996.
10. Jo W.H. Research article structure development in epoxy resin modified with thermoplastic polymer: a Monte Carlo simulation approach / W.H. Jo, M.B. Ko // Macromolecules. – 1993. – V. 26, Iss. 20 – P. 5473-5478.
11. Komarov P.V. Highly cross-linked epoxy resins: an atomistic molecular dynamics simulation combined with a mapping/reverse mapping procedure / P.V. Komarov, C. Yu-Tsing, C. Shih-Ming // Macromolecules. – 2007. – V. 40, Iss. 22. – P. 8104-8113.
12. Varshney V. A molecular dynamics study of epoxy-based networks: cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties / V. Varshney, S.S. Patnaik, A.K. Roy, L.F. Barry // Macromolecules. – 2008. – V. 41, Iss. 18. – P. 6837-6842.
13. Kozlov G.V. Fractal analysis of polymers. From synthesis to composites / G.V. Kozlov, A.A. Bejev, Yu.S. Lipatov. – N.Y.: Novor Sci. Pubs., 2003. – 226 p.
14. Chu B. Monte Carlo simulation of process polymerization / B. Chu, C Wu., D-q. Wu, J.C. Phillips // Macromolecules. – 1994. – V. 32, Iss. 24. – P. 4533-4544.
15. Riccardi C.C. Curing reaction of epoxy resins with diamines / C.C. Riccardi, H.E. Adabbo, R.J.J. Williams // Journal of Applied Polymer Science. – 1984. – V. 29, Iss. 8. – P. 2481-2492.
16. Hagnauer G.L. Epoxy resin chemistry II / G.L. Hagnauer, B.R. LaLiberte, D.A. Dunn, R.S. Bauer. – Washington: ACS symposium, 1983. – 244 p.
17. Adsorption of linear aliphatic alcohols at the free surface of DMSO: surface tension and surface potential measurements / Dabkowski J. [et al.]. – N.-Y.: Electrochimica Acta, 1997. – 342 p.
18. Ланцов В.М., Пактер М.К., Иржак В.И. // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. 29(А), № 11. – С. 2292-2293.
19. Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – Т. 19(А), № 12. – С. 2726-2740.
20. Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А. // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 223, № 3. – С. 657-665.
21. Иржак В.И., Перегудов Н.И., Розенберг Б.А. // Доклады АН СССР. – 1982. – Т. 263, № 3. – С. 630-634.
22. Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. // ЖВХО. – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 298-305.
23. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф., Иржак В.И. // ЖВХО. – 1978. – Т. 23, № 3. – С. 272-280.

24. Critical exponents for off-lattice gelation of polymer chains / L.Y. Shy, Y.K. Leung, B.E. Eichinger // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18, Iss. 5. – P. 983-986.
25. Шакирьянов Э.Д. Имитационное моделирование блочной трехмерной свободно-радикальной полимеризации диаллизофталата / Э.Д. Шакирьянов, М.Н. Фаттахов, С.М. Усманов, Ю.М. Сивергин, Н.В. Улитин, Т.Р. Дебердеев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, № 5. – С.133-138.
26. Дебердеев Т.Р. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксиаминных систем / Т.Р. Дебердеев, Р.М. Гарипов, М.В. Сычева, Н.В. Улитин, А.А. Фомин, В.И. Иржак // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2008. – № 5. – С. 112-118.
27. Сивергин Ю.М. Отверждение эпоксидных соединений диаминами. моделирование методом Монте-Карло / Ю.М. Сивергин, Н.В. Ухова, С.М. Усманов // *Пластические массы*. – 2011. – № 4. – С. 29-35.
28. Ewa Schab-Balcerzak Curing behaviour of epoxy resins with a diamine bearing an azobenzene group / Schab-Balcerzak Ewa, Bednarski Henryk, Janeczek Henryk, Sęk Danuta // *E-Polymers*. – 2005. – V. 5, Iss. 1. –P. 80-91
29. Бодулев А.В. Моделирование методом Монте-Карло отверждения системы диэпоксид-диамин в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента. Структурообразование. Монография, Ч. 1 / А.В. Бодулев, Н.В. Ухова, Ю.М. Сивергин, С.М. Усманов. – Бирск, 2013. – 132 с.

© **А. В. Бодулев** – ассистент каф. алгебры, геометрии и методики преподавания математики Бирского филиала БашГУ; **Н. В. Ухова** – асс. каф. математического моделирования и информационных Бирского филиала БашГУ; **Ю. М. Сивергин** – д.х.н., профессор, ИХФ РАН; **С. М. Усманов** – д.ф.-м.н., проф. каф. математического моделирования и информационных систем факультета физики и математики, дир. Бирского филиала БашГУ; **Д. А. Шиян** – магистрант кафедры ТППКМ КНИТУ, daria-shiyan@yandex.ru; **Н. В. Улитин** – д.х.н., профессор кафедры ТППКМ КНИТУ.