УДК 541.64+547.315.2

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{TiCl}_4\text{--}^i\text{BuCl}$ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© В. М. Янборисов^{1*}, В. Г. Козлов²

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

²Институт экологии Волжского бассейна РАН
Россия, 445003 г. Тольятти, ул. Комзина, 10.

Тел.: +7 (347) 272 63 70.

*Email: YanborisovVM@mail.ru

При моделировании методом Монте-Карло процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--}^i\text{BuCl}$ выявлено, что адекватное описание экспериментальных данных по конверсии мономера и средним молекулярным массам достигается при учете в кинетической схеме процесса следующих реакций: роста цепи, передачи цепи на мономер и взаимодействия макроионов с двойными связями $\text{C}=\text{C}$ в полимерных цепях. Путем аппроксимации экспериментальных данных по конверсии изопрена определена активность макроионов в реакции роста цепей. Произведена оценка максимальной концентрации активных центров полимеризации и минимальных констант скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер, а также константы скорости реакции макроионов со связями $\text{C}=\text{C}$ в полимерных цепях.

Ключевые слова: катионная полимеризация, полиизопрен, четыреххлористый титан, трет-бутилхлорид, молекулярная масса, конверсия, механизм реакций.

Введение

Одной из особенностей катионной полимеризации диенов является возможная реакция макрокатионов с двойными связями $\text{C}=\text{C}$ макромолекул синтезируемого полимера в процессе полимеризации [1–3]. Такая реакция достаточно сильно выражена при полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--}^i\text{BuCl}$, когда взаимодействие макрокатионов со связями $\text{C}=\text{C}$ макроцепей приводит к уменьшению ненасыщенности полимерных цепей, а также к образованию разветвленных макромолекул и формированию сеток, вплоть до появления нерастворимой фракции в полимере [4–5]. Понимание механизма реакций, протекающих при синтезе полиизопрена в этой системе, и знание кинетических характеристик реакций необходимо для управления процессом синтеза с целью получения полимеров с заданными свойствами.

Данная работа посвящена выявлению механизма реакций, протекающих при полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--}^i\text{BuCl}$ и определению кинетических параметров этих реакций. Цель достигается путем моделирования реакций, протекающих при синтезе полиизопрена, методом Монте-Карло (МК).

Методическая часть

В работе [4] показано, что в полимеризационной системе присутствуют АЦ только одного типа, причем с постоянной концентрацией в ходе полимеризации, т.е. реакции дезактивации АЦ не протекают. В публикации [4] приведены схемы реакций инициирования, роста цепей, передачи цепи на мономер и сокатализатор, а также схема предполагаемых реакций взаимодействия как АЦ, так и ионных пар с $\text{C}=\text{C}$ -связями, находящимися в растущих

«живых» макро-ионах. От механизма этих реакций существенным образом зависят молекулярные характеристики (вид ММР, уровень средних молекулярных масс, наличие разветвленных цепей, непредельность и др.), а, следовательно, и свойства полимера.

Для целей моделирования эти реакции представили в следующем виде:

Обозначения: $\oplus$ – ионная пара (противоион не указан), M – мономер, $M_n^\oplus$ – макроион, P_j – «мертвая» макромолекула, нижние индексы – степень полимеризации; k_i , k_{ii} , k_p , k_m , k_c , k_l – константы скоростей реакций инициирования и реиницирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и сокатализатор, реакции макроиона с $\text{C}=\text{C}$ -связью макроиона или «мертвой» цепи, соответственно.

В статье [4] авторы не приводят реакции ионных пар и АЦ с «мертвыми» макромолекулами. Такие реакции нами учтены в реакциях (e, f). Постулировали, что реакционная способность АЦ на конце цепи и в середине цепи одинакова во всех реакциях.

Соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\frac{d[Bu^+]}{dt} = -k_i[Bu^+][M] - k_{ii}[Bu^+]([M]_0 - [M]) +$$

$$+ k_c[C] \cdot [BuCl]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_i[Bu^+][M] + k_{ii}[Bu^+]([M]_0 - [M]) -$$

$$- k_{\bar{n}}[C] \cdot [C_{cok}]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_i[Bu^+][M] - k_p[C][M] -$$

$$- k_m[C] \cdot [M]$$

$$\frac{d[BuCl]}{dt} = -k_c[C] \cdot [BuCl]$$

$$\frac{d[Bu]}{dt} = k_i[Bu^+][M] + k_{ii}[Bu^+]([M]_0 - [M]) \times$$

$$\times ([M]_0 - [M])$$

$$\frac{d[P]}{dt} = A_m \cdot [M] + A_c \cdot [M] - A_l \cdot ([M]_0 - [M])$$

где $[Bu^+]$ – концентрация ионных пар, $[C]$ – общая концентрация макроионов. Предположили, что в начальный момент времени в системе присутствуют ионные пары, а концентрация АЦ полимеризации равна нулю, т.е. начальные условия: $[M](0) = [M]_0$, $[BuCl](0) = [BuCl]_0$, $[Bu^+](0) = [Bu^+]_0$, $[C](0) = 0$, $[Bu](0) = 0$.

Таблица 1

Значения средних степеней полимеризации полиизопрена [5]:
условия полимеризации: $[M]_0 = 4$ М, $[TiCl_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ М, $t = 20$ °С

t, мин	P_n					P_w				
	$[BuCl]/[TiCl_4]$			среднее	погр.	$[BuCl]/[TiCl_4]$			среднее	погр.
	20	100	300			20	100	300		
5	–	22	21	21.3	3%	–	91	75	83	10%
15	–	22	25	23.5	6%	–	94	103	98	4%
30	25	23	25	24.5	3%	117	101	119	113	7%
120	32	–	28	30.1	7%	220	–	135	178	24%
240	44	32	–	38.2	15%	940	189	–	564	66%

Результаты и их обсуждение

Обратим внимание на экспериментальные данные по молекулярным массам полиизопрена, синтезированного при 20 °С при различных соотношениях $[BuCl]/[TiCl_4]$ [4–5]. Очевидно, среднечисленная молекулярная масса полиизопрена не зависит от концентрации сокатализатора (табл. 1). Отсюда можно сделать вывод, что реакция передачи цепи на сокатализатор (d) не протекает. Соответственно, реакция реиницирования (f) отсутствует. Таким образом, формирование ММР в ходе полимеризации может быть обусловлено реакцией передачи цепи на мономер (c) и реакцией взаимодействия макроионов с С=С-связями в полимерных цепях (e). Поэтому моделировали именно эти реакции.

Систему дифференциальных уравнений (1)–(6) решили численно методом Монте-Карло с применением инверсного алгоритма [6–7]. В работах [6–7]

приведена схема и описание алгоритма, проведено тестирование программы в случае имитации реакций роста цепей, дезактивации АЦ, реакций передачи цепи на мономер и сокатализатор. Новым в данной работе является блок программы, имитирующий реакцию взаимодействия макроионов с С=С связями в полимерных цепях. Алгоритм этого блока следующий. Количество актов реакции на малом шаге времени Δt рассчитывали в соответствии с уравнением (6) отдельно для «живых» и «мертвых» цепей. Акт реакции имитировали в следующем порядке. С помощью датчика псевдослучайных чисел определяли номер АЦ и номер С=С-связи, между которыми произойдет реакция. Затем определяли, какому именно макроиону принадлежит АЦ, и какой макромолекуле («живой» или «мертвой») принадлежит С=С-связь. В результат акта образуется новый макроион, длина которого равна сумме длин взаимодействующих макромоле-

кул. Если одной из реагирующих цепей была «мертвая» макромолекула, то она исключается из ансамбля мертвых цепей. Количество, место и длину разветвлений не отслеживали, представляя все макромолекулы как линейные. Поэтому программа позволяет имитировать процесс полимеризации только до появления геля.

Сравнение модельных зависимостей конверсии мономера $U(t)$, средних степеней полимеризации $P_n(t)$ и $P_w(t)$ с экспериментальными зависимостями возможно только при оптимизированных значениях констант скоростей реакций. Поэтому решали обратную кинетическую задачу: при заданной схеме реакций оптимизировали значения констант скоростей реакций, добиваясь совпадения модельных и экспериментальных зависимостей по методу наименьших квадратов.

Обратную задачу решали поэтапно. На первом этапе аппроксимировали экспериментальную зависимость $U(t)$. Пренебрегая расходом мономера в реакциях инициирования и передачи цепи на мономер, решением уравнения (3) является выражение для конверсии мономера в %:

$$U = 100 \cdot (1 - e^{-A_p t}) \quad (7)$$

где $A_p = k_p C$ это активность АЦ в реакции роста цепи, которую определяли, аппроксимируя экспериментальную зависимость конверсии от времени полимеризации. Отметим, что возможно определить лишь произведение $A_p = k_p C$, но не сомножители по отдельности.

На втором этапе аппроксимировали экспериментальную зависимость $P_n(t)$. При условии, что, константы скорости реакций инициирования и реинициирования равны константе скорости роста це-

пей, среднечисленную степень полимеризации можно приближенно рассчитать по формуле (8).

Аппроксимируя экспериментальную зависимость среднечисленной степени полимеризации выражением (8) при фиксированном значении A_p , полученном на предыдущем этапе, оценили значения еще двух кинетических параметров: A_m и A_t . Окончательно значения этих параметров определяли при моделировании реакций методом Монте-Карло. Ключевым моментом является определение концентрации АЦ при разных температурах. Точное определение концентрации макроионов $[C]$ по кинетическим данным невозможно в силу слабой зависимости $\bar{P}_n$ от этой величины в выражении (8), поскольку первое слагаемое в знаменателе гораздо меньше остальных слагаемых. Однако возможна оценка границ диапазона значений концентрации $[C]$. Верхнюю границу определяли, моделируя процесс полимеризации методом Монте-Карло, по виду ММР, в котором должны отсутствовать пики распределения Пуассона.

На третьем этапе решения обратной задачи моделировали процесс полимеризации методом Монте-Карло.

Расчеты проведены для полимеризации изопрена при разных температурах и различных соотношениях $[^t\text{BuCl}] / [\text{TiCl}_4]$ (табл. 1–2).

Аппроксимация конверсионных кривых показала, что экспериментальные данные отлично описываются выражением (7) для всех температур и соотношений $[^t\text{BuCl}] / [\text{TiCl}_4]$ (рис. 1) с высокими коэффициентами корреляции более 0.99. Значения активностей A_p , определенные в результате аппроксимации, приведены в табл. 2.

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 \cdot (1 - e^{-A_p t})}{[C] + [^t\text{BuCl}]_0 \cdot (1 - e^{-A_c t}) + \frac{(A_m + A_t) \cdot [M]_0 \cdot (1 - e^{-A_p t})}{A_p} - A_t [M]_0 t}, \quad (8)$$

где $A_c = k_c C$, $A_m = k_m C$, $A_t = k_t C$ – активности АЦ в реакциях передачи цепи на сокатализатор, мономер и полимер.

Рис. 1. Зависимость конверсии изопрена от продолжительности полимеризации: символы – эксперимент [5], линии – расчет по формуле (7) при значениях активностей A_p , указанных в табл. 1; условия полимеризации: $[M]_0 = 4$, $[\text{TiCl}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2}$, $[^t\text{BuCl}] = 4.5 \text{ M}$; при -78°C (1), -20°C (2), 20°C (3).

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации изопрена в присутствии TiCl_4 - $t\text{BuCl}$.

$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{t\text{BuCl}}{\text{TiCl}_4}$	$A_p, \text{мин}^{-1}$	$A_m \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$A_t \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$k_p, \text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	$k_m, \text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	$k_t, \text{М}^{-1}\text{мин}^{-1}$	$[C] \cdot 10^5, \text{М}$
20	20	0.010	0.45	0.46	> 500	> 23	> 0.60	< 2
	100	0.027	1.2	1.0	> 400	> 22	> 0.57	< 5.4
	300	0.039	1.7	0.45	> 500	> 22	> 0.58	< 7.8
-20	300	0.097	2.2	0.5	> 940	> 22	> 5.0	< 10
-78	300	0.423	3.8	3.1	> 2300	> 21	> 16.8	< 18.5

Рис. 2. Изменение среднечисленных степеней полимеризации полиизопрена: символы – эксперимент [5], линии – моделирование МК при значениях A_p, A_m, A_t , указанных в табл. 2; $[\text{BuCl}] / [\text{TiCl}_4]$: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 300; $[\text{M}]_0 = 4$, $[\text{TiCl}_4] = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Экспериментальные зависимости среднечисленной степени полимеризации полиизопрена также отлично аппроксимируются выражением (8) с высоким коэффициентом корреляции. Однако здесь решение обратной задачи не является единственным: практически одинаково хорошо выражение (8) описывает экспериментальные данные при различных концентрациях АЦ. Приведенные в табл. 1 значения концентраций АЦ являются максимальными значениями, при которых в ММР не наблюдается Пуассоновских пиков при моделировании процесса полимеризации методом МК.

При моделировании методом МК полимеризации изопрена при различных температурах и разном соотношении $[\text{BuCl}] / [\text{TiCl}_4]$ сравнивали экспериментальные и модельные температурные зависимости конверсии мономера (рис. 1), среднечисленной и среднемассовой степеней полимеризации (рис. 2). Для первых двух зависимостей удалось вывести аналитические формулы (7–8) для расчета, и результаты моделирования методом МК полностью совпадают с расчетами по этим формулам (рис. 1–2).

Для зависимости среднемассовой степени полимеризации от продолжительности полимеризации аналитическое выражение невозможно в принципе. На рис. 2 изображено изменение среднемассовой степени полимеризации при температурах –78 и –20 °C (соотношение $[\text{BuCl}] / [\text{TiCl}_4] = 300$) и температуре 20 °C (при соотношениях $[\text{BuCl}] / [\text{TiCl}_4] = 20, 100$ и 300). При –78 °C модельная кривая $P_w(t)$ хорошо описывает экспериментальные данные (рис. 2). Однако при –20 и 20 °C модельные зависимости располагаются ниже экспериментальных точек, т.е. не наблюдается количественного совпадения. Это связано с тем, что в эксперименте [4–5] с самого начала полимеризации изопрена при –20 и 20 °C наблюдаются достаточно высокие значения полидисперсности – до 4, тогда как при –78 °C они гораздо ближе к 2, что соответствует распределению Флори. Наличие реакции (е) взаимодействия макроионов с $\text{C}=\text{C}$ -связями в полимерных цепях приводит к уширению ММР. Это уширение незначительно в начале полимеризации, т.к. скорость реакции (е) невысока ввиду малой концентрации $\text{C}=\text{C}$ -связей в полимере. С увеличением конверсии мономера и соответствующего увеличения концентрации $\text{C}=\text{C}$ связей скорость реакции (е) резко возрастает, что приводит к быстрому возрастанию среднемассовой степени полимеризации (рис. 2). Наблюдаемое расхождение может быть

связано с тем, что преобразование гель-хроматографических хроматограмм в ММР недостаточно учитывает разветвленность коротких макромолекул. Тем не менее, отметим, что во всех случаях отмечается качественное поведение модельных зависимостей $P_w(t)$.

Выводы

Таким образом, при моделировании процесса полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы TiCl_4 – BuCl методом МК выявлено, что адекватное описание экспериментальных данных по конверсии мономера и средним молекулярным массам достигается при учете в кинетической схеме процесса следующих реакций: роста цепи, передачи цепи на мономер и взаимодействия макроионов с двойными $\text{C}=\text{C}$ -связями в полимерных цепях. Определена активность макроионов в реакции роста цепей.

Произведена оценка максимальной концентрации активных центров полимеризации и минимальных констант скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер, а также константы скорости реакции макроионов с $\text{C}=\text{C}$ -связями в полимерных цепях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Korovina N. A., Stotskaya O. A., Gnezdilov O. I., Kostjuk S. V. The Structure of Cationic Polyisoprene: Branching versus Cyclization // *Macromol. Chem. Phys.* 2016. 217. №16. Pp. 1860–1867.
2. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Korovina N. A., Kostjuk S. V. New Insight into Mechanism of 1,3-Dienes Cationic Polymerization I: Polymerization of 1,3-pentadiene with BuCl/TiCl_4 Initiating System: Kinetic and Mechanistic Study // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. Pp. 2694–2704.
3. Розенцвет В. А., Козлов В. Г., Зиганшина Э. Ф., Борейко Н. П., Монаков Ю. Б. Катионная полимеризация изопрена под действием оксихлорида ванадия // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2011. Т. 54, №2. С. 86–90.
4. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Sablina N. A., Stotskaya O. A., Peruch F., Kostjuk S. V. New insight into the polymerization mechanism of 1,3-dienes cationic polymerization. IV. Mechanism of unsaturation loss in the polymerization of isoprene // *Polymer Chem.* 2017. Т. 8. №5. Pp. 926–935.
5. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Stotskaya O. A., Sablina N. A., Ivanova V. P., Tolstoy P. M. Kinetic parameters of cationic polymerization of 1,3-dienes // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Т. 66. №6. Pp. 1088–1093.
6. Янборисов В. М., Янборисов Э. В., Спивак С. И. Алгоритм моделирования полимеризации на катализаторах Циглера–Натта с учетом изменения активности катализатора // *Матем. моделирование.* 2010. Т. 22. №3. С. 15–25.
7. Янборисов В. М., Султанова А. А., Колесов С. В. Инверсный алгоритм моделирования радикальной полимеризации методом Моне–Карло // *Матем. моделирование.* 2016. Т. 28. №4. С. 3–15.

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.9

MONTE-CARLO MODELING OF ISOPRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF THE TiCl_4 - $t\text{BuCl}$ CATALYTIC SYSTEM

© V. M. Ianborisov^{1*}, V. G. Kozlov²¹*Bashkir State University**32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Institute of Ecology of the Volga Basin of the Russian Academy of Sciences**10 Komzin Street, 445003 Togliatti, Russia.**Phone: +7 (347) 272 63 70.***Email: yanborisovvm@mail.ru*

The work is devoted to the identification of the mechanism of the reactions occurring during the polymerization of isoprene in the presence of the TiCl_4 - $t\text{BuCl}$ catalytic system and the determination of the kinetic parameters of these reactions. A possible reaction scheme was drawn up, including initiation, propagation, chain transfer to monomer and cocatalyst, interaction of macroions with double C=C bonds in polymer chains, and reinitiation. The Monte Carlo simulation of isoprene polymerization in the presence of the TiCl_4 - $t\text{BuCl}$ catalytic system revealed that an adequate description of the experimental data on monomer conversion and average molecular weights is achieved when the following reactions are taken into account in the kinetic scheme of the process: chain growth, chain transfer to monomer, and macroion interaction with double C=C bonds in polymer chains. By approximating experimental data on isoprene conversion, the activity of macroions in the chain growth reaction was determined, which is the product of the chain growth rate constant and the concentration of active polymerization sites. Similarly, when approximating the number-average degree of polymerization, the activity of macroions in reactions of chain transfer to monomer and the activity of the reaction of interaction of macrocations with double C=C bonds in macromolecules of the synthesized polymer were determined. The maximum concentration of active centers of polymerization and the minimum rate constants of the reactions of growth and chain transfer to the monomer, as well as the rate constants of the reaction of macroions with C=C bonds in polymer chains, were estimated.

Keywords: cationic polymerization, polyisoprene, titanium tetrachloride, tert-butyl chloride, reaction mechanism.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Korovina N. A., Stotskaya O. A., Gnezdilov O. I., Kostjuk S. V. *Macromol. Chem. Phys.* 2016. 217. No. 16. Pp. 1860–1867.
2. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Korovina N. A., Kostjuk S. V. *Macromol. Chem. Phys.* 2013. Vol. 214. Pp. 2694–2704.
3. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Ziganshina E. F., Boreiko N. P., Monakov Yu. B. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2011. Vol. 54, No. 2, Pp. 86–90.
4. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Sablina N. A., Stotskaya O. A., Peruch F., Kostjuk S. V. *Polymer Chem.* 2017. Vol. 8. No. 5. Pp. 926–935.
5. Rozentsvet V. A., Kozlov V. G., Stotskaya O. A., Sablina N. A., Ivanova V. P., Tolstoy P. M. *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66. No. 6. Pp. 1088–1093.
6. Yanborisov V. M., Yanborisov E. V., Spivak S. I. *Matem. modelirovanie.* 2010. Vol. 22. No. 3. Pp. 15–25.
7. Yanborisov V. M., Sultanova A. A., Kolesov S. V. *Matem. modelirovanie.* 2016. Vol. 28. No. 4. Pp. 3–15.

Received 25.01.2021.