

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ РЕГУЛЯРНО ЧЕРЕДУЮЩЕГОСЯ  
ИЗОПРЕНПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА  
НА ЕГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В., Кипарисова Е. Г.,  
Кропачева Е. Н., Мягкова Л. А.*

Методами вакуумной адиабатической и изотермической калориметрии выявлено влияние *цис*- и *транс*-изомерии регулярно чередующегося изопренпропиленового сополимера на его термодинамические свойства и термодинамические параметры получения для области 0—330 К. Температуры стеклования изомеров различаются на 29 К, а верхние предельные температуры их синтеза — на 190 К. Показано, что во всей исследованной области температур термодинамически разрешенными являются процессы получения обоих изомеров, а также процесс превращения *транс*-изомера в *цис*.

По-видимому, одним из эффективных путей регулирования свойств полиалкиленов является изменение соотношения *цис*- и *транс*-звеньев в макромолекулах указанных полимеров. Так, в работе [1] выявлены существенные различия термодинамических свойств *цис*- и *транс*-полиисопрена и термодинамических параметров его получения полимеризацией циклопентена [2]. В настоящей работе приводятся данные о влиянии стереоизомерии на термодинамические свойства регулярно чередующегося *цис*- и *транс*-изопренпропиленового сополимера (ИПС) и термодинамические критерии его получения сополимеризацией изопрена с пропиленом. Эти данные получены на основании результатов прецизионных калориметрических исследований двух образцов сополимеров ИПС-I и ИПС-II.

ИПС-I и ИПС-II синтезировали сополимеризацией изопрена с пропиленом под влиянием каталитических систем  $TiCl_4 - CH_3CoC_6H_5 - Al(iso-C_4H_9)_3$  и  $[(CH_3)_3SiO] \cdot VOCl_2 - Al(iso-C_4H_9)_3$  при 243 К. Найдено (вес. %) для ИПС-I: С 86,89; Н 12,95 и для ИПС-II: С 86,74; Н 12,92. Вычислено для ИПС-I и ИПС-II: С 87,20; Н 12,80. Каждый из образцов содержал приблизительно по 93% диад изопрен — пропилен и по 7% полиизопрена. Соотношение стереоизомерных звеньев у ИПС-I составляло 97% *цис* и 3% *транс*, у ИПС-II — 34 и 66% соответственно.

Эти данные были получены в результате количественной обработки спектров ЯМР  $^{13}C$ , снятых на приборе «Брукер-ИХ-270» при 67,88 МГц в импульсном режиме с фурье-преобразователем и при подавлении спин-спинового взаимодействия  $^{13}C - H$ .

Значения характеристической вязкости (толуол, 298 К) составляли 0,099 и 0,075 м<sup>3</sup>/кг для ИПС-I и ИПС-II соответственно. По калориметрическим данным, образцы аморфны.

В адиабатическом вакуумном калориметре по методике [3] измеряли изобарную теплоемкость  $C_p^\circ$  образцов ИПС-I и ИПС-II в стеклообразном и высокоэластическом состоянии в области 10—330 К с точностью ~0,2%, определяли температуры стеклования. Массы изученных образцов — 4,3240 и 6,8839 г соответственно. Теплоемкость их всюду составляла ~65% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Для ИПС-I в 11 сериях измерений было получено 81 экспериментальное значение  $C_p^\circ$ , для ИПС-II в 12 сериях — 87 значений  $C_p^\circ$  (табл. 1). Усреднение экспериментальных точек проводили по методике [3]. Среднеквадратичное отклонение точек от соответствующих усредняющих кривых  $C_p^\circ = f(T)$  для ИПС-I и ИПС-II не превышали 0,55% в интервале 10—30 К, 0,07% при 30—100 К и 0,02% в интервале 100—330 К. Температура стеклования  $T_c$  ИПС-I составляла  $212 \pm 1$ , ИПС-II —  $194 \pm 1$  К ( $T_c$  находили из графика  $C_p^\circ - T$  по методике [4]).

В изотермическом калориметре с бомбой определяли энталпии сгорания ИПС-I и ИПС-II. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работе [5]. Анализ газообразных продуктов сгорания на содержание CO<sub>2</sub> показал, что отношение количества углекислоты в продуктах сгорания к количеству ее, вычисленному по уравнению реакции горения, составляет  $99,80 \pm 0,04$  и  $99,95 \pm 0,04\%$  для

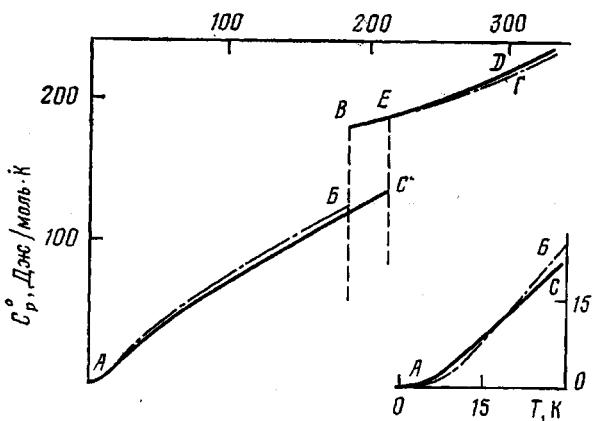
Таблица 1

## Экспериментальные значения теплоемкости изученных образцов ИПС

$T, K$	$C_p^{\circ},$ Дж/моль· К	$T, K$	$C_p^{\circ},$ Дж/моль· К	$T, K$	$C_p^{\circ},$ Дж/моль· К	$T, K$	$C_p^{\circ},$ Дж/моль· К
<b>ИПС-І</b>							
10,89	4,773	50,28	38,90	130,94	90,89	218,96	190,7
11,72	5,379	53,35	40,92	136,86	94,64	221,59	191,2
14,41	7,370	56,57	43,49	139,94	96,41	224,95	192,5
15,15	8,526	59,85	45,80	144,46	99,17	228,38	193,6
15,92	9,515	63,08	48,14	148,92	101,62	233,05	194,7
16,79	10,07	66,28	50,45	153,31	103,96	236,90	196,4
17,88	10,97	69,47	52,57	157,87	106,3	241,67	198,4
19,46	12,43	72,60	55,08	162,41	109,1	247,05	200,0
20,98	14,75	75,97	57,31	166,85	111,6	252,58	202,1
22,72	15,60	79,40	59,81	177,10	116,6	258,07	205,0
24,79	17,54	83,05	61,80	181,47	119,5	263,50	207,1
27,00	19,51	85,90	63,72	185,79	122,5	269,81	209,2
29,09	21,43	94,58	68,90	190,09	124,2	275,88	211,9
31,05	23,15	98,22	71,19	194,84	127,1	281,47	214,2
33,31	25,05	101,76	73,50	200,04	131,2	287,57	217,2
35,96	27,33	106,38	76,29	205,14	137,3	294,15	219,3
38,76	29,60	111,69	79,88	209,43	147,9	300,70	222,1
41,54	31,88	117,03	83,02	212,06	164,7	307,20	224,7
44,33	34,04	124,71	85,45	214,44	185,3	314,67	228,8
47,26	36,37	126,37	88,06	216,70	188,6	323,06	232,2
						329,28	234,7
<b>ИПС-II</b>							
11,28	5,40	60,15	48,99	141,01	99,62	218,26	191,1
12,39	5,48	64,22	51,91	144,58	101,7	222,01	192,0
13,43	6,61	68,66	54,73	147,37	103,2	226,29	193,4
14,40	7,48	73,58	58,38	149,91	104,6	230,67	194,8
15,63	8,62	77,97	61,15	152,89	106,2	235,73	196,8
17,77	11,24	81,60	63,53	156,66	108,5	242,14	198,7
19,44	12,97	84,93	65,91	159,79	109,9	248,54	201,0
20,58	14,17	83,78	65,19	162,89	111,7	253,97	203,2
22,10	15,78	87,18	67,42	166,53	113,6	259,35	204,1
23,65	16,92	90,49	68,65	170,04	115,9	264,55	205,2
25,16	18,96	93,89	71,72	174,45	118,4	269,28	206,6
27,31	21,08	97,59	73,51	178,80	121,2	274,73	210,1
29,82	23,55	98,67	74,60	184,06	125,5	281,42	212,8
32,07	25,44	101,52	78,88	187,39	129,3	288,01	215,1
34,47	27,60	107,08	79,12	190,67	134,9	294,51	218,6
36,96	29,81	109,88	81,20	193,59	150,9	305,22	220,7
39,65	32,10	112,52	83,46	195,95	171,3	309,56	223,9
42,52	34,65	114,98	84,64	198,99	182,0	316,22	227,0
45,37	37,06	120,88	88,28	202,65	185,3	324,48	230,9
48,49	39,57	124,74	90,24	205,32	186,4	328,46	232,6
52,53	42,88	129,08	92,70	208,41	187,4		
56,70	46,39	133,47	95,21	211,95	188,6		

Примечание.  $M_{C_6H_{14}} = 110,19$  г/моль;  $p = 101,325$  мПа.

ИПС-І и ИПС-ІІ соответственно. Оксись углерода не обнаружена ни в одном из опытов (чувствительность анализа  $6 \cdot 10^{-6}$  г). При стандартных давлении и температуре (101,325 кПа, 298,15 К) для ИПС-І получили  $\Delta H_c^{\circ} = -5028 \pm 1,3$  кДж/моль по данным 10 определений, для ИПС-ІІ  $-\Delta H_c^{\circ} = -5064 \pm 3,3$  кДж/моль по данным шести определений (указанны удвояенные среднеквадратичные отклонения). Оба образца при условиях сгорания находились в высокозластическом состоянии. По экспериментальным результатам вычислили функции  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ ,  $S^{\circ}(T)$ ,  $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  для области 0–330 К по методике [6]. Экстраполяция  $C_p^{\circ}$  от 10 до 0 К для ИПС-І и ИПС-ІІ выполняли по функции Дебая  $C_p^{\circ} = nD(\theta/T)$ , где  $D$  – символ теплоемкости Дебая,  $n$  и  $\theta$  – специально подобранные параметры; для ИПС-І  $n=2$  и  $\theta=62,1$  К, для ИПС-ІІ  $n=3$  и  $\theta=81,2$ . При расчете  $S^{\circ}(T)$  учитывали энтропию сополимеров при 0 К  $S^{\circ}(0)$ , которую в свою очередь оценивали по калориметрическим данным методом [7]: у ИПС-І и ИПС-ІІ  $S^{\circ}(0) \approx 13,2$  Дж/моль·К. При стандартных  $T$  и  $p$  вычисляли термодинамические параметры образования ИПС-І и ИПС-ІІ ( $\Delta H_f^{\circ}$ ,  $\Delta S_f^{\circ}$  и  $\Delta G_f^{\circ}$ ) из простых веществ. Методика расчета аналогична описанной в работе [6]. Полученные результаты вместе с термодинамическими данными для изопрена [8, 9] и пропилена [9, 10] использовали для расчета энталпии  $\Delta H^{\circ}$ , энтропии  $\Delta S^{\circ}$ , энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}$  и верхней предельной температуры  $T_{pr}$  для реакции сополимеризации в массе изопрена.



Теплоемкость транс- ( $AB$ ,  $BG$ ) и цис-ИПС ( $AC$ ,  $ED$ ), находящихся в стеклообразном ( $AB$ ,  $AC$ ) и высокоэластическом состоянии ( $BG$ ,  $ED$ ). Штриховые линии —  $T_c$  транс- и цис-изомеров (слева направо)

с пропиленом в области 0–330 К при нормальном давлении. Результаты измерений и расчетов использовали для вычисления термодинамических свойств 100% цис-ИПС и транс-ИПС, а также параметров образования их в зависимости от температуры. В расчетах принимали, что при данных температуре и давлении свойства ИПС линейно зависят от содержания транс- или цис-звеньев<sup>1</sup>. Учитывали также наличие в изученных образцах сополимеров полизопрена. Ввиду этого для некоторого свойства  $X$  имеем:  $X$  (100% цис-)– $X$ (ИПС-I)+0,04762 [ $X$ (ИПС-II)– $X$ (ИПС-I)];  $X$  (100% транс-)– $X$ (ИПС-II)+0,5397 [ $X$ (ИПС-I)– $X$ (ИПС-II)], где  $X$ (ИПС-I) и  $X$ (ИПС-II) – соответствующее свойство изученных образцов ИПС-I и ИПС-II, изомерный состав которых указан выше.

На рисунке представлена рассчитанная таким образом теплоемкость цис- и транс-ИПС, а в табл. 2–4 – найденные термодинамические функции и параметры образования сополимеров из простых веществ, а также термодинамические критерии реакций сополимеризации изопрена с пропиленом, в результате которой образуются цис- и транс-изомерные ИПС. Как видно из рисунка, различие в значениях теплоемкости изомеров в одном и том же физическом состоянии (кривые  $AB$  и  $AC$ ,  $BG$  и  $ED$ ) невелико и не превышает  $\sim 4$  Дж/моль·К. В исследованной области температур  $C_p$  стеклообразного транс-сополимера растет с повышением температуры несколько сильнее, чем теплоемкость цис-сополимера, а в высокоэластическом состоянии наоборот:  $C_p = f(T)$  изомерных сополимеров пересекаются при 15 и 220 К. Сильно различаются температуры стеклования:  $T_c$  цис-ИПС 213, а транс – 184 К.

Как видно из табл. 2, энтропия  $S^\circ(T)$  и энтальпия нагревания  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  у транс-изомера больше, чем у цис. Термохимические параметры образования (табл. 3) также больше у транс-ИПС. Энталпия горения, наоборот, больше у цис-изомера.

Термодинамические параметры сополимеризации изопрена с пропиленом (отрицательные величины) по абсолютной величине для процесса получения цис-ИПС больше, чем для транс (табл. 4).

Поскольку  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  обоих процессов отрицательны, они имеют верхние предельные температуры сополимеризации  $T_{pr}$ , которые определяли по точке пересечения соответствующих графиков  $\Delta H^\circ = f(T)$  и  $T \Delta S^\circ = -f(T)$ . Для процесса изопрен (г) + пропилен (г) → цис-ИПС (в.э.)  $T_{pr} = -620$  К, а для реакции изопрен (г) + пропилен (г) → транс-ИПС (в.э.)  $T_{pr} = -480$  К (г – газообразный, в.э – высокоэластический).

Из данных табл. 4 получены результаты, представленные в табл. 5. При указанных в таблице условиях термодинамика разрешает превращение транс-изомера в цис. Обратный процесс термодинамически запрещен.

Из приведенного в настоящей работе термодинамического материала

<sup>1</sup> Для статистических виниловых сополимеров без сильных межмолекулярных взаимодействий аддитивность термодинамических свойств относительно свойств соответствующих гомополимеров и состава сополимера доказана в работе [11].

Таблица 2

**Термодинамические функции *цис*- и *транс*-ИПС**  
( $p=101,325$  кПа)

T, K	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль		$S^\circ(T)$ , Дж/моль·К		$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , кДж/моль	
	<i>цис</i> -ИПС	<i>транс</i> -ИПС	<i>цис</i> -ИПС	<i>транс</i> -ИПС	<i>цис</i> -ИПС	<i>транс</i> -ИПС
Стеклообразное состояние						
0	0	0	13	13	0	0
25	0,175	0,174	24,3	23,4	0,434	0,411
50	0,882	0,951	33,1	34,1	0,773	0,751
100	3,68	3,97	80,5	84,6	4,37	4,49
150	8,04	8,57	116	121	9,36	9,58
Высокоэластическое состояние						
250	22,8	25,1	188	203	24,2	25,7
298	33,0	35,2	225	240	34,1	36,4
330	40,2	42,4	249	263	42,0	44,4

Таблица 3

**Энталпии сгорания и термохимические параметры образования *цис*- и *транс*-ИПС в высокоэластическом состоянии**  
( $p=101,325$  кПа, 298,15 K)

Соединение	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$ , Дж/моль·К
	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	
<i>цис</i> -ИПС	5026	122	97	734
<i>транс</i> -ИПС	5083	65	149	719

Таблица 4

**Термодинамические параметры сополимеризации изопрена с пропиленом**  
( $p=101,325$  кПа)

T, K	Физическое состояние * изопрена, пропилена, сополимера	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль		$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К		$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль	
		<i>цис</i> -ИПС	<i>транс</i> -ИПС	<i>цис</i> -ИПС	<i>транс</i> -ИПС	<i>цис</i> -ИПС	<i>транс</i> -ИПС
0	к, к, с	152	97	13	13	152	97
100	к, ж, с	158	103	78	74	150	96
150	ж, ж, с	168	113	155	150	145	90
298	ж, г, в. э	192	135	269	254	112	59
330	г, г, в. э	217	160	349	334	101	50

\* к — кристаллический, с — стеклообразный, ж — жидкий, в. э — высокоэластический, г — газообразный.

Таблица 5

**Термодинамические параметры изомеризации *транс*- в *цис*-ИПС**  
( $p=101,325$  кПа)

T, K	Физическое состояние <i>цис</i> - и <i>транс</i> -ИПС	$-\Delta H^\circ$ , кДж/моль <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль <sup>-1</sup>
0	с, с	55	0	55
100	с, с	55	4	55
200	в. э, с.	57	12	54
298	в. э, в. э	57	15	53
330	в. э, в. э	57	15	51

следует, что соотношение *цис*- и *транс*-звеньев в ИПС при катализитическом получении его из изопрена и пропилена определяется как кинетическими факторами (специфическим действием катализитической системы), так и термодинамическими параметрами, причем с ростом температуры выход *цис*-звеньев будет увеличиваться, а при  $T>480$  K возможно получение лишь *цис*-изомера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Б. В., Рабинович И. Е., Литягов В. Я. Докл. АН СССР, 1977, № 4, с. 237.
2. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. Angew. Chemie, 1964, v. 76, № 18, p. 765.
3. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, № 5, с. 89.
4. Alford G. S., Dole M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4774.
5. Кирьянов К. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978. 109 с.
6. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
7. Gibbs G. H., Dimarzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 2, p. 273.
8. Messerly John F., To da Samuel S., Guthrie George B. J. Chem. and Eng. Data, 1970, v. 15, N 2, p. 227.
9. Сталь Д., Веструм Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
10. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1967. 220 с.
11. Шейман М. С. Тр. по химии и хим. технол. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1972, № 2, с. 83.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
10.IX.1982

## INFLUENCE OF STEREOISOMERYSM OF REGULARLY ALTERNATING ISOPRENE — PROPYLENE COPOLYMER ON ITS THERMODYNAMIC PROPERTIES

*Smirnova N. N., Lebedev B. V., Kiparisova Ye. G.,  
Kropacheva Ye. N., Myagkov L. A.*

### Summary

The influence of *cis*–*trans*-isomerism of regularly alternating isoprene – propylene copolymer on its thermodynamic properties and thermodynamic parameters of synthesis in the 0–330 K range has been demonstrated by vacuum adiabatic and isothermal calorimetry methods. The difference between glass transition temperatures of isomers is equal to 29 K and between ceiling temperatures – to 190 K. The processes of synthesis of both polymers are shown to be thermodynamically allowed in all studied temperature range, as well as the process of transformation of *trans*-isomer into the *cis*-isomer.