

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИРОПИРАНА С СОПОЛИМЕРОМ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ОКТИЛМЕТАКРИЛАТА В ОБЛАСТИ 0–350 К¹

© 2003 г. Т. А. Быкова*, Б. В. Лебедев, К. В. Кириянов**,
Н. Н. Смирнова*, Л. А. Смирнова**, О. В. Каменева**, В. А. Барабашевский***

* Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

*** Центр фотохимии Российской академии наук
117421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Поступила в редакцию 05.02.2003 г.
Принята в печать 19.03.2003 г.

По данным адиабатической вакуумной калориметрии и теплопроводящей микрокалориметрии рассчитаны термодинамические характеристики гипотетического процесса получения фотохромных полимерных композиций на основе сopolимера метилметакрилата (80 мол.%) и октилметакрилата (20 мол.%) с 3 и 10 мас.% 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро-(2'Н,1'-бензопиран)-2,2'-индолина (спиропирана) в области 0–350 К и стандартном давлении. В этой связи изучена температурная зависимость теплоемкости композиций и составляющих их компонентов в области 6–350 К с погрешностью в основном 0.2%; выявлены и охарактеризованы параметры стеклования и стеклообразного состояния исходного сopolимера и фотохромных полимерных композиций, определены энтальпии синтеза композиций при 298.15 К. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ изученных соединений для области 0–350 К, стандартные энтропии их образования ΔS_f° при $T = 298.15$ К и термодинамические характеристики получения композиций в области 0–350 К. Приведенные данные свидетельствуют о термодинамической устойчивости фотохромных полимерных композиций и наличии ван-дер-ваальсового взаимодействия между их компонентами.

К настоящему времени синтезировано большое количество органических и неорганических веществ, испытывающих разнообразные фотохромные превращения. Отличительной особенностью органических фотохромных систем является селективность полос поглощения, а также высокие коэффициенты экстинции фотонизированной формы, что позволяет получать на их основе высокочувствительные материалы микронной толщины с многоцветной записью информации. Наиболее светочувствительны органичес-

кие фотохромные системы с индолиновыми спиропиранами [1]. Недостатком фотохромных систем на основе спиропиранов является их низкая светостойкость при длительной фотоактивации вследствие протекания наряду с фотохромными процессами необратимых фотохимических и термических реакций [2]. Этот недостаток в значительной степени нивелируется при введении спиропиранов в полимерные матрицы. Последние должны обладать, с одной стороны, удовлетворительными физико-химическими свойствами, в частности высокой прозрачностью и совместимостью с фотохромным соединением, с другой стороны – обеспечивать свободу изомеризации этого соединения. В качестве полимерных матриц наиболее широко используют ПС, ПММА, полигидроксиэтилакрилаты и метакрилаты. Бла-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-40136, 01-03-32061, 02-03-32162, 99-03-32021) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (Решение от 15.01.1996 г.).

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru (Быкова Татьяна Алексеевна).

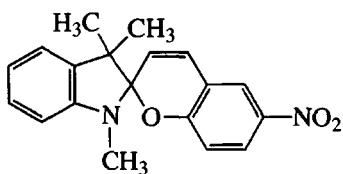
годаря наибольшей оптической прозрачности ведущее место среди них занимает ПММА и сополимеры метакрилата [2]. Термодинамическую совместимость полимерных матриц с фотохромными системами при образовании фотохромных полимерных композиций до сих пор не изучали, нет данных о термодинамических свойствах как исходных веществ, так и самих композиций, хотя теоретический и практический интерес к ним вполне очевиден.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств фотохромных композиций, исходных сополимера и спиропира на методом адиабатической вакуумной калориметрии в области 6–350 К; определение энタルпий растворения композиций и сополимера в толуоле, а также энталпий растворения спиропира в толуольном растворе сополимера методом теплопроводящей микрокалориметрии при 298.15 К и стандартном давлении. На основании полученных данных определены термодинамические характеристики процесса образования фотохромных полимерных композиций на основе сополимера метилметакрилата (80 мол.%) и октилметакрилата (20 мол.%) с 3 и 10 мас.% 1,3,3- trimetil-6'-нитроспиро-(2'Н,1'-бензопиран)-2,2'- индолина в области 0–350 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

Фотохромное соединение 1,3,3- trimetil-6'-нитроспиро-(2'Н,1'-бензопиран)-2,2'-индолин (СПП)



предоставлен Центром фотохимии РАН (Москва). Содержание примесей, определенное методом ГЖХ, составило 0.87 мол.% [3].

Сополимер ММА (80 мол.%)–ОМА (20 мол.%) получали полимеризацией в толуоле при 333 К в присутствии 1.2×10^{-2} моль/л ДАК до глубоких конверсий. Используемый ММА сушили CaH_2 , затем очищали вакуумной ректификацией ($T_{\text{кип}} = 295$ К при $p = 260$ Па). Содержание основного вещества составляло 99.9%. ОМА предоставлен

фирмой “Репер-НН” (Нижний Новгород); его использовали без дополнительной очистки. Содержание основного вещества в ОМА 98.8%. Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из диэтилового эфира ($T_{\text{пп}}^{\circ} = 376.5$ К).

Пленки сополимера ММА–ОМА и фотохромных композиций на его основе с содержанием СПП 3 и 10 мас.% (ФПК-1 и ФПК-2 соответственно) толщиной от 200 до 10 мкм получали методом полива из 15–20%-ных растворов сополимеров в толуоле [4]. Пленки сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы, затем прогревали при 353 К в течение 5 ч в вакууме. Плотность сополимеров определяли в соответствии с методикой [5]. ММ сополимеров оценивали методом гель-хроматографии. Сополимеры характеризовались унимодальным ММР и средними значениями M_w в пределах $(1.8\text{--}2.5) \times 10^5$.

РСА (дифрактометр ДРОН-4 с использованием CuK_{α} -излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке) показал, что полимеры являлись аморфными с зонами упорядоченности ленточного типа за счет “хвостов” длинноцепных алкильных заместителей ОМА.

Ниже приведены брутто-формулы исследованных соединений, их ММ и ММ повторяющегося звена полимера (условный моль), на которые проводили все расчеты.

Вещество	Брутто-формула	ММ
СПП	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$	322.363
Сополимер	$\text{C}_{6.4}\text{H}_{10.8}\text{O}_2$	119.755
ММА–ОМА		
ФПК-1	$\text{C}_{6.543121}\text{H}_{10.881783}\text{O}_{2.011359}\text{N}_{0.022718}$	122.057
ФПК-2	$\text{C}_{6.899473}\text{H}_{11.085413}\text{O}_{2.039641}\text{N}_{0.079281}$	127.786

Аппаратура и методики измерений

Теплоемкость исследуемых веществ определяли в полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3.0 с использованием в качестве хладагентов жидкого гелия и азота. Устройство установки и методика измерений аналогичны описанным в работе [6]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из ана-

лиза полученных результатов следует, что погрешность определения C_p° при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и при $T > 40$ К составляет ~0.2%.

Энталпию растворения измеряли в микрокалориметре ДАК1-1А типа Кальве. Конструкция калориметра и методики работы описаны в публикациях [7, 8]. Минимальная измеряемая мощность 10^{-6} Вт, максимальная – 0.3 Вт. Электрическая схема обеспечивает определение энергии тепловыделения не менее, чем на 98%. Калибровку калориметра осуществляли электрическим током. Метрологические характеристики микрокалориметра проверены измерением стандартной энталпии растворения KCl (х.ч.) в бидистиллированной воде. Среднее значение величины при 298.15 К составило 17.80 ± 0.30 кДж/моль по 12 определениям. Соответствующее литературное значение 17.58 ± 0.24 кДж/моль [9, 10]. Погрешности здесь и далее, в соответствии с рекомендациями [11], выражены в виде среднего квадратичного отклонения от среднего результата. Суммарную погрешность энталпии гипотетической реакции синтеза фотохромной полимерной композиции рассчитывали по формуле

$$\sigma = (\sum \sigma_i^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где σ_i – погрешность промежуточных энталпий реакций.

Определение теплоемкости

Теплоемкость СПП измеряли в области 6–345 К, сopolимера MMA–OMA – в интервале 6.5–348 К, ФПК-1 – в диапазоне 7.5–347 К, ФПК-2 – в области 82–348 К. Массы образцов, помещенных в ампулу адиабатического калориметра, составили 0.5502, 0.1925, 0.2921 и 0.2991 г для СПП, сopolимера MMA–OMA, ФПК-1 и ФПК-2 соответственно. Давление теплообменного газа (гелия особой чистоты) в ампуле с веществом при обычной температуре равно 40 Па. Во всей изученной области температуры теплоемкость СПП составляла 25–60% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом, сopolимера MMA–OMA – 15–40%, ФПК-1 – 20–48%, ФПК-2 – 20–32%. Экспериментальные значения C_p° усредняли на ЭВМ с помощью степенных и полулога-

рифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение точек C_p° от соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.11% в интервале 6–40 К, 0.08% в диапазоне 40–90 К и 0.05% в области 90–340 К.

Энталпии растворения

Ниже приведены данные опытов по определению энталпии растворения $\Delta H_{\text{раст}}^\circ$ сopolимера, ФПК-1, ФПК-2 в толуоле и СПП в толуольном растворе сopolимера (в пределах погрешности измерения последняя величина не зависела от массы растворяющегося СПП).

Вещество	Количество опытов	Масса навески $\times 10^{-3}$, г	$\Delta H_{\text{раст}}^\circ$, кДж/моль
Сopolимер	10	17–20	-1.53 ± 0.02
ФПК-1	5	18–20	-1.57 ± 0.03
ФПК-2	7	20–23	-0.88 ± 0.03
СПП	18	0.1–75	16.3 ± 0.3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости СПП, а на рис. 2 – сopolимера: экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ в области 6–350 К. Видно, что $C_p^\circ = f(T)$ СПП (рис. 1) не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры во всей изученной области. Температурная зависимость теплоемкости сopolимера (рис. 2) является типичной для полимеров в аморфном состоянии: теплоемкость стеклообразного сopolимера плавно увеличивается с повышением температуры (кривая АБ), резкий рост C_p° (участок БД) связан с его расстекловыванием, после чего наблюдается линейное изменение C_p° от T в высокоэластическом состоянии (кривая ДЕ). Температурная зависимость теплоемкости сopolимеров ФПК-1 и ФПК-2 аналогична зависимости C_p° от T , приведенной на рис. 2.

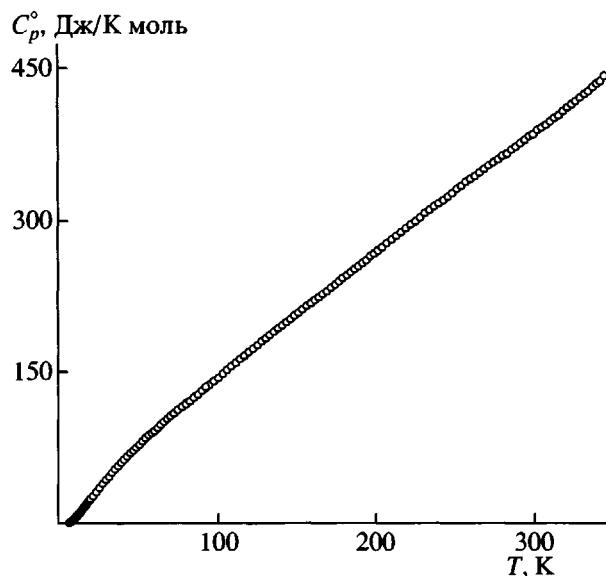


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости СПП.

По экспериментальным данным о теплоемкости сополимера и ФПК-1 нами оценено значение для них фрактальной размерности D – важнейшего параметра фрактальной теории теплоемкости [12, 13]. В результате для сополимера в интервале 20–50 К получили $D = 1.6$, максимальная характеристическая температура $\theta_{\max} = 248.9$ К, а для ФПК-1 соответственно 1.5 и 243.3 К. При оценке значения D исходили из того, что для $T < (50–60)$ К $C_p^{\circ} = C_V$. При этом условии приведенное в работе [12] уравнение

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D \quad (2)$$

(N – число атомов в молекуле, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, θ_{\max} – характеристическая температура) можно записать как

$$C_V = AT^D, \quad (3)$$

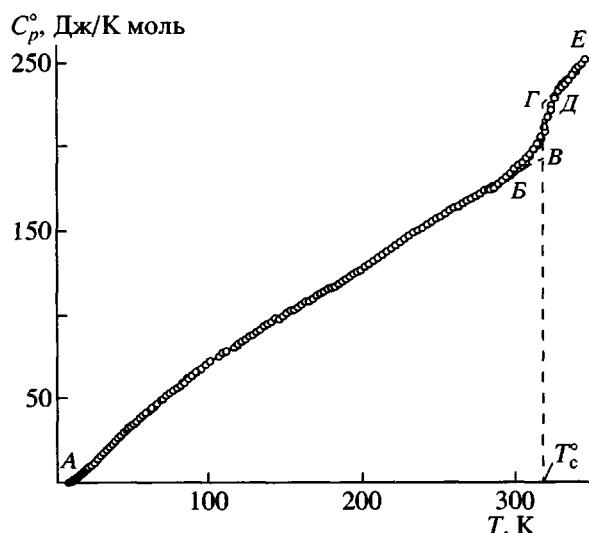


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости сополимера MMA-ОМА: AB – стеклообразный, GE – высокоэластичный, BG – увеличение теплоемкости при растекловывании.

где $A = [3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)]/\theta_{\max}^D$. Далее по графику $\ln C_V - \ln T$ легко получаются значения D для прямолинейных участков как наклон соответствующих прямых. Согласно работе [14], величина D указывает на гетеродинамичность твердых тел: $D = 1$ соответствует телам цепочечной структуры, $D = 2$ – слоистой и $D = 3$ – пространственной. Дробные значения D указывают на смешанные гетеродинамические структуры. Для сополимера и ФПК-1 в рассматриваемом интервале температур D имеет практически одинаковые значения, численные значения параметра указывают на то, что сополимер и ФПК-1 имеют слоисто-цепную структуру.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния всех изученных сополимеров приведены в табл. 1. Интервал растекловывания определяли графически. Температуру стеклования находили по зависимости $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0) = f(T)$ методом [15]. Увеличение теплоемкости при растекловы-

Таблица 1. Параметры стеклования и стеклообразного состояния изученных сополимеров ($p = 101.325$ кПа)

Вещество	Интервал стеклования, К	T_c° , К	$\Delta C_p^{\circ}(T_c^{\circ})$, Дж/К моль	S_{conf}° , Дж/К моль
ММА-ОМА	290–333	319 ± 1	31.5	8
ФПК-1	285–325	314 ± 1	33.7	8.6
ФПК-2	270–318	304 ± 1	28.6	7.3

вании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ получили также графически – экстраполяцией нормального хода кривых $C_p^\circ = f(T)$ при $T < T_c^\circ$ и $T > T_c^\circ$ до T_c° . Например, для сополимера $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ – это отрезок $B\Gamma$ на рис. 2, полученный экстраполяцией кривых $A\dot{B}B$ и $G\dot{E}$ до T_c° . Конфигурационные энтропии S_{conf}° сополимеров оценивали исходя из величин $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ для них по формуле

$$S_{conf}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29, \quad (4)$$

где 1.29 – постоянная, представляющая собой отношение температур стеклования T_c° и Кауцмана T_2° .

Данные табл. 1 указывают на то, что введение спиропирана в сополимер приводит к снижению его T_c° : так, при введении 3 мас.% СПП T_c° сополимера уменьшается на 5 К, а 10 мас.% – на 15 К. Это, по-видимому, обусловлено уменьшением межмолекулярного взаимодействия в сополимере при введении в него молекул спиропирана, следствием чего может быть появление сегментальной подвижности сополимера в фотохромной композиции при более низкой температуре. При этом конфигурационные энтропии как у сополимера, так и у ФПК-1 и ФПК-2, близки.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций СПП, сополимера и ФПК-1 зависимости C_p° от T для них экстраполировали от температуры нач-

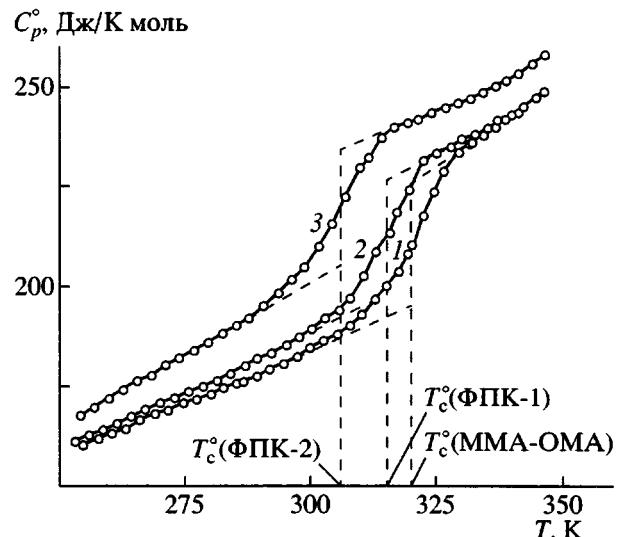


Рис. 3. Проявление расстекловывания на зависимостях $C_p^\circ = f(T)$: 1 – сополимер MMA–OMA, 2 – ФПК-1, 3 – ФПК-2.

ла измерения C_p° до $T \rightarrow 0$ К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD'(\theta_D/T), \quad (5)$$

где D' – символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры. Для СПП $n = 6$ и $\theta_D = 81.9$ К, для сополимера – 4 и 93.8 К, для ФПК-1 – 4 и 97.1 К соответственно. С этими параметрами уравнение (5) описывает температурную зависимость теплоемкости указанных соединений в интервале 6–11 К с погрешностью в среднем ~1.5%. При расчете функций полагали, что при $T < 6$ К уравнение (5) с подобранными параметрами n и θ_D воспроизводит теплоемкости изученных веществ с такими же погрешностями. Для расчета термодинамических функций ФПК-2 его температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от 82 К до

Таблица 2. Термодинамические функции изученных соединений ($T = 298.15$ К, $p = 101.325$ кПа)

Вещество	C_p° , Дж/К моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/К моль	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
СПП	384.9	60.54	402.4*	59.45
MMA–OMA	181.7	28.96	190.6	27.87
ФПК-1	185.5	28.99	189.2	27.43
ФПК-2	198.9	30.52	202.6	29.89

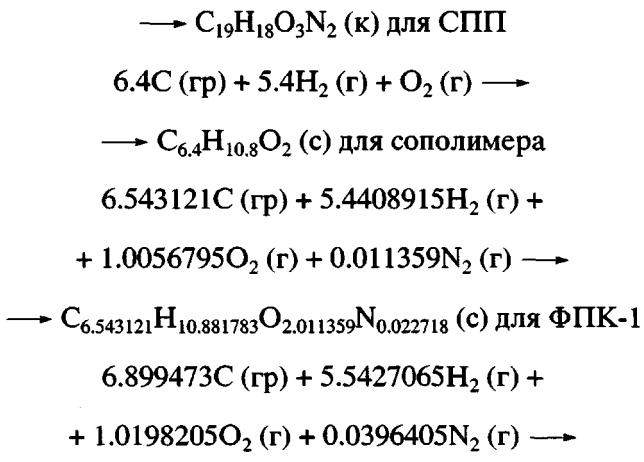
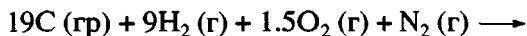
* Для СПП $S^\circ(0) = 0$, для сополимера MMA–OMA, ФПК-1 и ФПК-2 $S^\circ(0) \neq 0$.

$T \rightarrow 0$ по методу Келли–Паркса [16], при этом за основу принята температурная зависимость теплопроводности ФПК-1.

Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычислили по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ [17]. Термодинамические функции для всех изученных соединений рассчитаны для области 0–350 К, в табл. 2 они приведены для $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа.

Используя значения абсолютных энтропий изученных веществ при $T = 298.15$ К (табл. 1 и 2), приняв при этом, что $S^\circ(0) = S_{conf}^\circ$, рассчитали стандартные мольные энтропии их образования ΔS_f° из простых веществ при $T = 298.15$ К. Были получены следующие результаты: $-S_f = -1380.4 \pm 3.2$, -778.0 ± 1.7 , -758.3 ± 1.9 и -769.8 ± 1.8 Дж/К моль для СПП, сополимера ММА–ОМА, ФПК-1 и ФПК-2 соответственно.

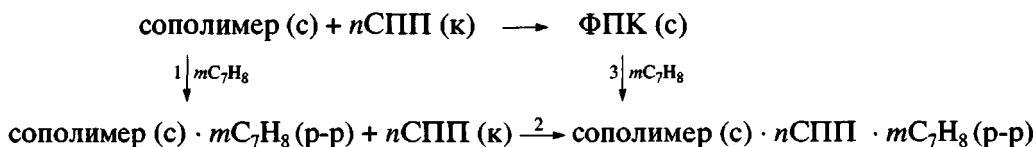
Приведенные величины соответствуют процессам



В скобках приведены физические состояния реагентов: гр – углерод в форме графита, к – кристаллический, с – стеклообразный, г – газообразный. Значения абсолютных энтропий углерода в форме графита, газообразных водорода, кислорода и азота взяты из работы [9].

Термодинамические характеристики взаимодействия

Энтальпию процесса получения фотохромной полимерной композиции ΔH_p° определили из следующего цикла превращений:



На схеме 1 и 3 – номера соответствующих процессов растворения полимерной матрицы сополимера и ФПК на его основе в толуоле, 2 – процесс растворения СПП (к) в толуольном растворе сополимера, n и m – числа молей реагентов, физические состояния которых обозначены в скобках (к – кристаллический, с – стеклообразный, р-р – реагенты в растворе).

В соответствии с первым началом термодинамики

$$\Delta H_p^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ, \quad (6)$$

где ΔH_p° , ΔH_1° , ΔH_2° и ΔH_3° энталпии указанных выше процессов при $T = 298.15$ К и стандартном давлении с учетом стехиометрических коэффициентов реагентов. Для расчета ΔH_p° значения энталпий ΔH_1° , ΔH_2° и ΔH_3° были измерены экспериментально, они приведены выше. Расчет энталпии взаимодействия сополимера со спиропираном в соответствии со схемой приводит к значению 0.24 кДж/моль при получении ФПК-1 и 0.05 кДж/моль при получении ФПК-2.

В табл. 3 даны значения энталпии, энтропии и функции Гиббса гипотетической реакции получения ФПК-1 и ФПК-2 в массе взаимодействием со-

Таблица 3. Термодинамические характеристики получения фотохромных полимерных композиций ($p = 101.325$ кПа)

T, K	Физическое состояние реагентов*	$\Delta H_p^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p^\circ, \text{Дж/К моль}$	$\Delta G_p^\circ, \text{кДж/моль}$
ФПК-1				
100	с, к; с	0.4	-1	0.5
200	с, к; с	0.2	-3	1
298.15	с, к; с	0.2	-3	1
350	в.э., к; в.э.	0.4	-3	1
ФПК-2				
100	с, к; с	0	4	-0.4
200	с, к; с	0	3	-0.6
298.15	с, к; с	0	3	-1
350	в.э., к; в.э.	1	6	-1

* к – кристаллический, с – стеклообразный, в.э. – высокоэластический.

полимера MMA–OMA со спиропираном по реакции $v_1\text{СПП} + v_2(\text{ММА–OMA}) \rightarrow \text{ФПК}$ (v_1 и v_2 – мольные доли спиропирана и сополимера соответственно) в области 0–350 К и стандартном давлении (при расчете энтропии процесса учитывали $S^\circ(0)$ реагентов).

Как следует из приведенных данных, значения функции Гиббса процессов получения ФПК-1 и ФПК-2 близки к нулю и находятся в пределах погрешностей определения и расчетов входящих в нее величин. Тем не менее эти данные свидетельствуют о несколько большей термодинамической устойчивости ФПК-2 по сравнению с ФПК-1. Небольшие положительные энталпии указанных реакций, отвечающие гипотетическому процессу получения ФПК при смешении спиропирана с сополимером, указывают на наличие только ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами спиропирана и макромолекулами сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
- Барачевский В.А., Гальберштам М.А., Герасименко Ю.Е., Герулайтис Ю.Н. // ЖВХО. 1974. Т. 19. № 1. С. 85.
- Кулагина Т.Г., Маркин А.В., Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Смирнова Л.А., Барачевский В.А. // Журн. физ. химии (в печати).
- Серенсон У., Кемпбелл Т. Препартивные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Гермер Ю.Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниреба, 1973. С. 539.
- Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 139.
- Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ. 1965–1982. Вып. 1–10.
- Мищенко С.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 328.
- Рекомендации IUPAC // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 7. P. 603.
- Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
- Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всесоюз. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань: КНЦ РАН, 1996. С. 200.
- Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 9. С. 1374.
- Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
- Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. № 12. P. 2267.
- Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

Thermodynamics of Interaction between Spiropyran and Methyl Methacrylate–Octyl Methacrylate Copolymer in the Range 0–350 K

T. A. Bykova*, B. V. Lebedev, K. V. Kir'yyanov**, N. N. Smirnova*,
L. A. Smirnova**, O. V. Kameneva**, and V. A. Barachevskii***

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

***Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Novatorov 7a, Moscow, 117421 Russia

Abstract—Using data from adiabatic vacuum calorimetry and heat-conducting microcalorimetry, thermodynamic characteristics for the hypothetical reaction of preparing photochromic polymer compositions based on the methyl methacrylate–octyl methacrylate (80 : 20 mol %) copolymer and 3 and 10 wt % 1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiro-(2'H,1'-benzopyrane)-2,2'-indoline (spiropyran) were calculated in the temperature range 0–350 K under standard pressure. In this connection, heat capacities of compositions and constituent components were studied in the range from 6 to 350 K for the most part with an error of 0.2%, the parameters of glass transition and glassy state of the starting copolymer and photochromic polymer compositions were revealed and characterized, and the enthalpies of the synthesis of the compositions at 298.15 K were determined. Based on the experimental evidence, the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ were calculated for the compounds under study in the range 0–350 K, as well as the standard entropies of their formation ΔS_f° at 298.15 K and the thermodynamic characteristics for preparing compositions in the range 0–350 K. The data obtained are evidence that the photochromic polymer compositions mentioned above are thermodynamically stable and that van der Waals interactions exist between their components.