

2. Наличию оптических больших периодов соответствует появление H_v -дифрактограмм, связанных с возникновением координационного ориентационного порядка. В отличие от рентгеновских больших периодов, оптические большие периоды в пленках или волокнах возникают именно в результате ориентации.

3. Высказано предположение, что связанный с оптическими большими периодами уровень надмолекулярной организации может исчезать ниже обычной температуры плавления.

4. Обсуждены возможные технологические следствия существования оптических больших периодов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 162, 836, 1965.
2. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 7, 1565, 1965.
3. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Би Жу-чан, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 8, 957, 1966.
4. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 171.
5. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 166, 1155, 1966.
6. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
7. R. Nosemann, Acta Crystallogr., 4, 520, 1950.
8. К. А. Гаспарян, Я. Голоубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 86, 1968.
9. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Тезисы докл. XIV конференции Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, 1967.
10. R. S. Bear, O. E. A. Bolduan, J. Appl. Phys., 22, 191, 1951.
11. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2751, 1967.
12. А. Е. Громов, А. И. Служке, Высокомолек. соед., 4, 2534, 1962.

УДК 678.742:678.01:53

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова

В настоящее время известно, что для систем полимер — растворитель типичным является наличие как верхней (ВКТ), так и нижней (НКТ) критических температур смешения [1—3]. Обнаружение особого типа НКТ смешения, лежащей выше температуры кипения более летучего компонента, заставило пересмотреть основные положения теории растворов полимеров. В связи с этим появилась необходимость в изучении температурной зависимости термодинамических параметров растворения полимеров, в особенности таких параметров, как теплота и энтропия смешения, знак которых непосредственно связан с наличием верхней или нижней критических температур смешения. До последнего времени в литературе такие данные для растворения эластических полимеров практически отсутствовали, если не считать двух работ, в которых было показано, что теплота растворения натурального каучука не зависит от температуры [4, 5]. Следует заметить, что сами тепловые эффекты при растворении эластических полимеров очень малы, измерения теплот рас-

творения при высоких температурах осложнены побочными процессами и экспериментальные результаты, полученные ранее с помощью калориметров малой чувствительности, могут быть неверными. Последнее заключение можно подтвердить данными работы [6], в которой с помощью прецизионной калориметрии показано, что растворение полизобутилена (ПИБ) в низкомолекулярных алканах при комнатной температуре сопровождается очень небольшими экзотермическими тепловыми эффектами, которые тем меньше, чем больше молекулярный вес углеводорода. При растворении ПИБ в изооктане этот эффект настолько мал, что при измерении с помощью малочувствительных калориметров он не обнаруживается [7].

Цель данной работы — получение надежных экспериментальных данных по температурной зависимости теплот растворения ПИБ в хороших и плохих растворителях и вычисления с помощью строгих термодинамических соотношений температурных коэффициентов ряда других термодинамических функций.

Объектом исследования служила фракция ПИБ с молекулярным весом $M = 2,6 \cdot 10^6$, определенным вискозиметрическим методом для его растворов в CCl_4 по уравнению $\eta = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,63}$ [8].

Теплоты растворения ПИБ в κ -гептане, изооктане (2, 2, 4-триметилпентане) и бензоле определяли калориметрически. Измерения проводили на смонтированном нами калориметре, который отличался от калориметра Кальве [9] способом смешения компонентов: побочные тепловые эффекты, возникающие при разбивании ампулы с навеской полимера, трения, испарении растворителя, отсутствовали.

Максимальная чувствительность калориметра равна 1,7 $\mu\text{квт}$ при 40° или 0,007 $\text{дж}/\text{час}$. В ряде случаев измерения проводили с меньшей чувствительностью. Абсолютная ошибка при измерении теплот смешения порядка 0,5 дж составляла $\pm 0,01 \text{ дж}$, а при измерении теплот порядка 2 дж — не более $\pm 0,05 \text{ дж}$.

На рисунке приведена графическая зависимость теплот растворения ПИБ от температуры в различных растворителях. Из рисунка следует, что для системы ПИБ — бензол, характеризующейся ВТК смешения, равной $\sim 16^\circ$, в области температур, близкой к данной, избыточное значение * энталпии смешения положительно и не изменяется с температурой вплоть до температуры кипения растворителя. Для остальных изученных систем, характеризующихся наличием НКТ смешения [1], наблюдается экзотермическое смешение во всей изученной области температур. Полученные данные при комнатных температурах по знаку совпадают с данными работы [6] и очень незначительно отличаются по величине, что связано с различием в молекулярных весах образцов ПИБ, исследованных нами и в [6].

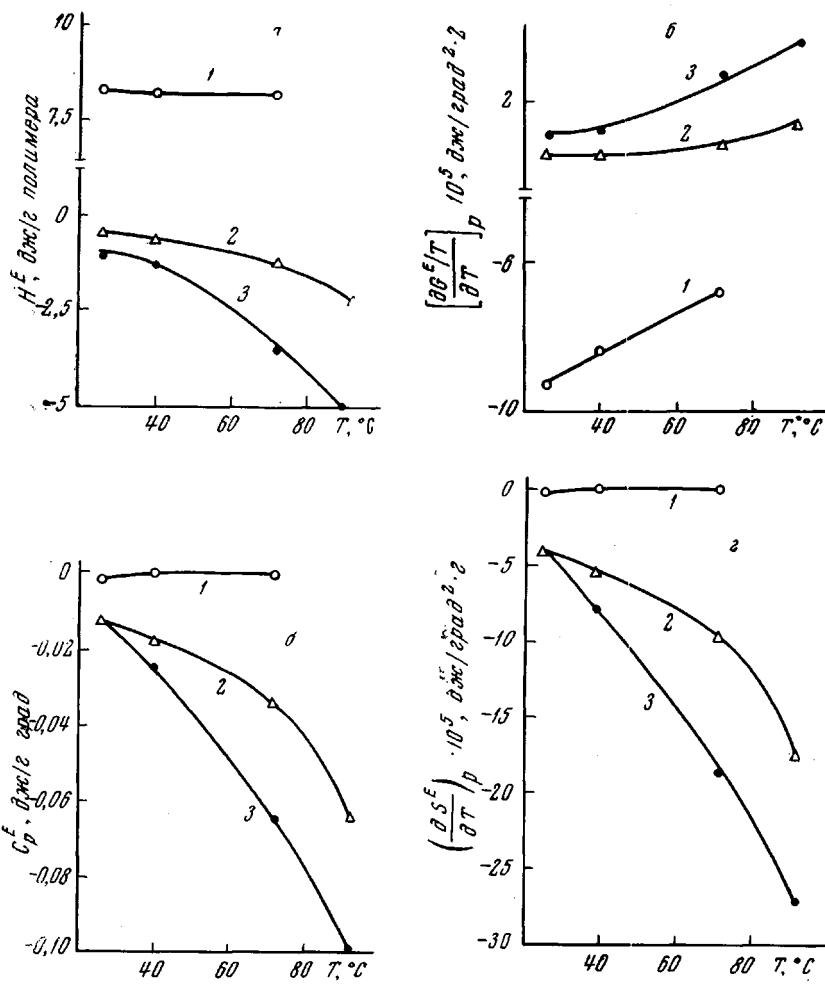
Таким образом, для систем, у которых при очень высоких температурах наблюдается расслоение НКТ, характерно экзотермическое смешение уже при комнатной температуре. Однако величины H^E малы и возрастают с повышением температуры.

На основании данных рисунка, *a* по уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T} \right)_p = - \frac{H^E}{T^2} \quad (1)$$

нами были рассчитаны температурные коэффициенты избыточной свободной энергии. Недавно Мак Глэшеном и сотр. было показано, что такие расчеты дают значения, хорошо согласующиеся с непосредственно измеренными значениями по понижению давления пара компонентов [11].

* Избыточной термодинамической функцией называется разность между значениями этой функции для реального и идеального растворов [10, 13].



Влияние температуры на термодинамические параметры при растворении ПИБ в бензоле (1), изооктане (2) и *n*-гептане (3); H^E (а), $\left[\frac{\partial (G^E / T)}{\partial T} \right]_p$ (б), C_p^E (в), $\left(\frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_p$ (г)

Зависимость величин $\left(\frac{\partial G^E / T}{\partial T} \right)_p$ от температуры приведена на рисунке, б.

Из рисунка следует, что для систем с НКТ во всей области температур наблюдается положительные коэффициенты $\frac{\partial G^E / T}{\partial T}$, значения которых с повышением температуры закономерно возрастают. Следовательно, начиная с комнатных температур, т. е. задолго до НКТ, растворимость ПИБ в алканах с повышением температуры уменьшается; при приближении к НКТ ухудшение растворимости становится все более заметным. Эти данные согласуются с данными Делмас и Паттерсона, которые наблюдали для системы ПИБ — *n*-пентан непрерывное уменьшение второго вириального коэффициента с повышением температуры [12].

Для системы ПИБ — бензол, наоборот, температурный коэффициент избыточной свободной энергии в области температур от 20 до 70° отрицателен ($\frac{\partial G^E / T}{\partial T} < 0$), т. е. положительные отклонения от идеальности

с повышением температуры уменьшаются, следовательно, растворимость $\frac{\partial G^E / T}{\partial T}$ улучшается. Однако по мере удаления величины $\frac{\partial G^E / T}{\partial T}$ уменьшаются, т. е. растворимость ПИБ в бензоле по мере повышения температуры улучшается все меньше и меньше. К сожалению, мы не имели возможности измерить теплоты растворения ПИБ в бензоле при более высоких температурах. Эта система имеет как ВКТ, так и НКТ, равную 160° . Следовательно, можно предположить, что при более высоких температурах знак производной $\frac{\partial (G^E / T)}{\partial T}$ должен измениться, т. е. растворимость полизобутилена в бензole с дальнейшим повышением температуры должна начать уменьшаться.

Согласно законам термодинамики, наиболее существенным признаком наличия НКТ смешения является отрицательное значение избыточной энтропии смешения [13].

Полученные нами результаты не позволяют рассчитать абсолютное значение величины S^E , но мы могли рассчитать температурный коэффициент этой величины $(\partial S^E / \partial T)_p$. Для этого по уравнению $C_p^E = = (\partial H^E / \partial T)_p$ нами были рассчитаны избыточные теплоемкости для всех изученных систем, а по уравнению $(\partial S^E / \partial T)_p = C_p^E / T$ — температурные коэффициенты избыточной энтропии смешения. Зависимость их от температуры приведена на рисунке, в и г.

Как и следовало ожидать, избыточные теплоемкости системы ПИБ — бензол, а также коэффициенты $(\partial S^E / \partial T)_p$ равны нулю во всей изученной области температур. Для остальных систем величины C_p^E и $(\partial S^E / \partial T)_p$ отрицательны и их абсолютное значение резко возрастает с повышением температуры. Это означает, что изменение S^E с температурой также носит нелинейный характер. Следовательно, даже в тех случаях, когда при комнатных температурах наблюдаются положительные избыточные энтропии смешения ($S^E > 0$), с повышением температуры их значения резко уменьшаются; при какой-то достаточно высокой температуре как избыточная S^E , так и сама энтропия смешения ΔS^M могут изменить свой знак. Отрицательная энтропия смешения обязана отрицательному некомбинаториальному вкладу в общую энтропию смешения, обусловленному взаимодействием между компонентами, и сжатию, которое наблюдается для систем ПИБ — алканы [14].

Таким образом, результаты данной работы в согласии с общими термодинамическими соображениями [13] свидетельствуют о том, что для систем ПИБ — растворитель наиболее существенным признаком ВКТ является положительное значение избытка энталпии смешения ($H^E > 0$), а для НКТ смешения — отрицательное значение энтропии смешения ($S^E < 0$). Последнее тем более необходимо, что отрицательное значение $H^E = \Delta H^M$, как это видно из уравнения $\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M$, благоприятствует смешению, и расслоение может произойти только в том случае, если $\Delta S^M < 0$ и $|T \Delta S^M| > \Delta H^M$.

Выводы

1. С помощью микрокалориметра Кальве измерены интегральные теплоты растворения фракции полизобутилена (ПИБ) в бензоле, *n*-гептане и изооктане в интервале температур от 26 до 92° . На основании полученных данных рассчитаны температурные коэффициенты избыточных свободной энергии и энтропии смешения.

2. В изученной области температур теплота растворения ПИБ в бензоле положительна и с температурой не изменяется. Избыточная энталпия смешения полизобутилена с алканами отрицательна, и ее абсолютное значение возрастает с повышением температуры.

3. Термодинамические расчеты предсказывают для систем ПИБ — ал-

каны существование нижней критической температуры смешения, обусловленной резким возрастанием отрицательной избыточной энтропии смешения, а для систем ПИБ — бензол — верхней критической температуры смешения, обусловленной положительным значением энталпии смешения.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
7 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960; G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181, 1965.
2. J. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., B2, 879, 1964.
3. D. Patterson, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
4. G. Gee, L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., 38, 147, 1942.
5. С. М. Липатов, С. И. Meerсон, Коллоидн. ж., 8, 233, 1946.
6. G. Delmas, D. Patterson, T. Somcunsky, J. Polymer Sci., 57, 79, 1962.
7. А. А. Тагер, А. И. Подлесная, Высокомолек. соед., 5, 87, 1963.
8. P. J. Fox, T. J. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197, 1949.
9. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1962.
10. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
11. Mc. Glashan, K. W. Moscow, A. G. Williamson, Trans. Faraday Soc., 57, 581, 588, 601, 1961.
12. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
13. J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions Inter. Publish, N. Y., 1957.
14. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сыскуева, Научн. докл. высш. школы, серия химия и химич. технология, 1, 135, 1958.

УДК 678.675 : 678.01 : 53

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД β -СТРУКТУРА — α -СПИРАЛЬ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА

Б. З. Волчек, А. В. Пуркина

Как было показано нами ранее [1], при достаточно больших ориентациях в ряде полипептидов, находящихся в неориентированном состоянии в α -спиральной конформации, происходит частичный конформационный переход в β -конформацию. В настоящей работе нами исследовано влияние различных растворителей и температуры на молекулярную и надмолекулярную структуру поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) *. Исследования проводились на инфракрасном спектрометре UR-10, в качестве поляризаторов использовали стопу селеновых пленок [2]. Образцы ориентировали на подложке из полиэтилена [1]. Контроль за конформацией полипептида вели по положению и дихроизму полосы амид-I [3].

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения ориентированных образцов ПБГ различных молекулярных весов. Образцы молекулярного веса $4,40 \cdot 10^5$ и $0,25 \cdot 10^5$ не фракционировали. Молекулярный вес определяли вискозиметрически **. При ориентации высокомолекулярных образцов ПБГ в спектре поглощения амид-I расщепляется на две компоненты с максимумами 1652 cm^{-1} с параллельным дихроизмом (α -спираль) и

* Благодарим Ю. В. Митина за предоставление некоторых образцов ПБГ.

** Приносим благодарность Н. Г. Илларионовой за измерение молекулярных весов ряда исследованных образцов.