

Содержание белка в продуктах взаимодействия указанных выше производных целлюлозы с глюкоамилазой составляло (в % от веса производного целлюлозы): для III — 6,4, IV — 2,0, VI — 10, I — 6,0 и V — 10,0%. При взаимодействии глюкоамилазы с III и VI ~ 35% фермента присоединяется к производным целлюлозы ионной связью и десорбируется при длительной промывке 2 M NaCl. Активность полученных нерастворимых производных глюкоамилазы (в расчете на 1 г присоединенного фермента) составляла для III — 42, IV — 55, VI — 23, I — 53 и V — 40% активности исходного фермента. Для проверки возможности многократного использования полученных нерастворимых производных глюкоамилазы при ферментативном гидролизе крахмала один и тот же препарат использовали для гидролиза 2%-ного раствора растворимого крахмала в течение многих циклов, имитирующих условия определения глюкоамилазной активности. После каждого цикла препарат нерастворимой глюкоамилазы отделяли от раствора центрифугированием и помещали в новую порцию субстрата. В каждом цикле определяли ферментативную активность нерастворимой глюкоамилазы. Эти опыты проводили до тех пор, пока препараты полностью не утрачивали ферментативную активность.

Проведенные опыты показали, что продукты взаимодействия глюкоамилазы с соединениями III, IV и VI сохраняют активность в течение 45, 16 и 24 циклов соответственно. Суммарная активность указанных выше нерастворимых производных глюкоамилазы при их многократном использовании в 2,5—4,5 раза превышает активность исходного фермента при его однократном использовании. Продукты взаимодействия глюкоамилазы с соединениями I и V, где макромолекулы глюкоамилазы и производных целлюлозы соединены ионными связями, менее стабильны при многократном применении.

Московский
текстильный институт

Поступила в редакцию
28 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Grzykiewicz, *Folia biologia*, 19, 119, 1971.
2. A. Д. Вирник, Успехи химии, 42, 547, 1973.
3. A. И. Кестнер, Успехи химии, 43, 1480, 1974.
4. В. И. Суровцев, Успехи совр. биологии, 77, 117, 1974.
5. C. K. Glassmeyer, J. D. Ogle, *Biochem.*, 10, 786, 1971.
6. R. J. H. Wilson, G. Kay, M. D. Lilly, *Biochem. J.*, 108, 845, 1968.
7. O. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. Z. Farr, R. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 265, 1951.
8. И. М. Грачева, А. И. Садова, Э. В. Кольцова, Т. В. Иванюшкина, Прикл. биохимия и микробиол., 6, 602, 1970.

УДК 541.64:536.7:532.78

О ТЕПЛОТЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Г. П. Андрианова, Ю. В. Попов, С. Д. Артамонова

В последнее время интерес многочисленных исследователей привлекает эффект «ориентационной кристаллизации» полимеров. Хотя явление ускорения кристаллизации деформированного материала известно весьма давно для резин, обнаружение принципиально новых структурных аспектов этого явления для термопластов (кристаллизация с выпрямленными конформациями цепей, образование «шиш-кебабных» структур и т. п.) заставляет более широко взглянуть на ориентационную кристаллизацию.

термопластов. Между тем, существующая литература в этой области, как общее правило, ограничена сугубо качественными и морфологическими наблюдениями, хотя получение количественной информации о закономерностях ориентационной кристаллизации имеет первостепенное значение для всего комплекса проблем, связанных с названным явлением.

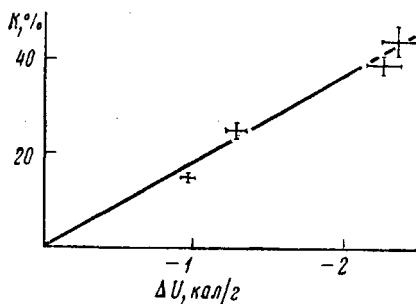
Одним из вопросов, относящихся к этой проблеме, является оценка теплоты фазового перехода при ориентационной кристаллизации и установление ее зависимости от условий нагружения (скорости, температуры, степени вытяжки) образца. Принципиальное значение этого вопроса связано с тем, что величина теплоты фазового перехода q и ее зависимости от характеристик деформированного состояния входит в дифференциальное уравнение Клаузуса — Клапейрона для равновесной температуры перехода, и знание q необходимо для интегрирования этого уравнения. Данные такого рода для полимеров в литературе практически отсутствуют. Поэтому задачей настоящего исследования было получение количественной информации относительно величины фазового перехода при ориентационной кристаллизации полимеров.

Основой использованной методики было сопоставление степени кристалличности типичного кристаллизующегося полимера — ПЭТФ в процессе ориентационной кристаллизации с параллельными измерением теплового эффекта процесса деформирования. Для этого использовали калориметр типа Тиана — Кальвэ, дополненный механической системой нагрузки и регистрации усилия Z (подробно описание калориметра см. в [1]). Опыты проводили в интервале температур 20–100° при скорости растяжения 1 мин^{-1} . При этом следует заметить, что изменение скорости деформирования до 10 раз не влияло на получаемые результаты.

При температурах 20–70° растяжение не сопровождается фазовым переходом, вся внешняя работа затрачивается на изменение энтропии материала, и изменение внутренней энергии в пределах точности измерений отсутствует. При температурах >94,5° кристаллизация начинается при самых малых напряжениях с образованием изотропной кристаллической структуры.

Основной интерес представляет область температур от 70 до 94,5°, в которой осуществляется ориентационная кристаллизация ПЭТФ, и в силу различия величины теплового эффекта и совершающейся внешней работы наблюдается заметное изменение внутренней энергии полимера ΔU . Выше уже отмечалось, что при растяжении аморфного ПЭТФ изменения внутренней энергии отсутствуют, поэтому при наблюдаемом в этой области температур растяжения значения ΔU следует связать с происходящим процессом фазового перехода. Ориентационная кристаллизация ПЭТФ начинается лишь при достижении довольно значительных деформаций порядка 160% и отражается как на характере наблюдаемой зависимости усилия от деформации, так и на результатах прямых рентгеноструктурных исследований.

Достигаемые при растяжении полимера до 400% при различных температурах предельные степени кристалличности K оценивали рентгеноструктурным методом по отношению интегральной интенсивности аморфного гало к суммарной интегральной интенсивности кристаллических рефлексов. Сопоставление ΔU с K (рисунок) показывает, что зависимость изменения внутренней энергии от степени кристалличности хорошо аппроксимируется линейной зависимостью.



Зависимость степени кристалличности от внутренней энергии

проксимируется прямой, проходящей через начало координат. Угловой коэффициент этой прямой представляет собой теплоту фазового перехода q . Вне зависимости от температуры растяжения при ориентационной кристаллизации его величина оказывается постоянной и равной $5,5 \pm 0,1$ кал/г. Полученное значение q , по-видимому, специфично именно для процесса ориентационной кристаллизации, когда относительная упорядоченность создается уже в процессе предварительной вытяжки, а кристаллизация происходит в области больших деформаций. Поэтому полученные значения q оказываются существенно меньшими, чем теплота фазового перехода ПЭТФ при равновесной температуре плавления (267°), равная 28,1 кал/г (по калориметрическим измерениям [2]).

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
13 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Попов, Диссертация, 1974.
 2. C. W. Smith, M. Dole, J. Polymer Sci., 20, 37, 1956.
-