

сокая степень дезориентации макромолекул, несмотря на то, что время пребывания их в реакционной среде почти в 2 раза меньше, чем в 5 %-м растворе.

Рассмотренные зависимости разрывной нагрузки окисленных целлюлозных нитей с содержанием карбоксильных групп 0,7–1,6 ммоль/г от концентрации растворов оксида азота (IV) свидетельствуют о том, что оптимальными концентрациями окислителя, при которых происходит минимальное падение прочности, для вязкозных нитей являются 5–10 %, а для хлопчатобумажных – 30 %.

Механические свойства целлюлозных нитей, полученных при оптимальных условиях, приведены в таблице. Из экспериментальных данных следует, что потеря относительной прочности окисленными нитями с содержанием карбоксильных групп 0,7–1,6 ммоль/г по отношению к исходным для хлопчатобумажных волокон составляет 16,3–20,7 %, крученого и некрученого вязкозного корда – 24,5–44,8 % и 6,8–15,3 % соответственно.

Таким образом, были отработаны оптимальные условия получения окисленных целлюлозных нитей, которые по своим прочностным характеристикам отвечают требованиям медицины.

#### в системе $N_2O_4-CCl_4$ хлопчатобумажных и вязкозных нитей

Кордные нити					
184 текс			439 текс		
0	0,8	1,6	0	0,7	1,6
35,3±0,5	32,9±1,0	29,9±1,0	33,0±0,6	24,9±0,9	18,2±0,6
11,0±3,0	14,9±0,6	21,6±1,0	9,1±1,0	17,1±2,4	26,1±1,9
21,1±1,5	20,9±0,9	17,2±1,3	21,4±1,3	14,9±0,6	12,8±0,8
18,5±1,2	16,9±1,8	17,4±1,5	14,2±1,4	13,1±0,7	11,9±1,1
–	6,8	15,3	–	24,5	44,8

чены в 30 %-м растворе  $N_2O_4 - CCl_4$  в течение 3 и 8 ч соответственно; окисленные кордные нити соответственно в течение 7 ч;  $\Delta P = \frac{(P_{исх} - P_{мкц})}{P_{исх}} \cdot 100 \%$ , где  $P_{исх}$  и  $P_{мкц}$  – разрывная

1. Капуцкий В. Е., Юркштович Т. Л., Балабаева М. Д. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. 1968. Сер. 2. № 1. С. 15.
2. Трикотажные исследования. Государственные стандарты СССР. М., 1975. Т. 1.
3. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению. М., 1987. С. 95.
4. Папков С. П. // Теоретические основы производства химических волокон. М., 1990.

Поступила в редакцию 26.06.2000

УДК 541.658.567:66.01

#### Г.Я. КАБО, А.В. БЛОХИН, О.В. ТРАХАНОВА, Е.В. ПАВЛЕЧКО ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЫРОК В ЖИДКОМ ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТЕ

Thermodynamic characteristics of hole formation in the liquid cyclohexyl formate were determined from the temperature dependence of its density between 294 and 339 K. The enthalpies of hole formation obtained on the basis of the calorimetric data and from the temperature dependence of the molar volume of the liquid are in good agreement. It was shown that the total increase of hole volume in the liquid of cyclohexyl formate are caused by both the increase of hole concentration and the increase of the mean molar volume of holes.

Ранее был предложен метод определения энтальпии образования дырок в жидких органических веществах  $\Delta_d H$  на основании скачка теплоемкости при переходе «стекло → метастабильная жидкость» соединений [1].

При допущении, что собственный объем молекул мало изменяется с изменением температуры не более чем на 100 К, альтернативным способом может быть определение термодинамических параметров образования дырок на основании температурной зависимости плотности веществ в жидком



состоянии. Данный способ является менее трудоемким, более универсальным и обеспечивает большую точность определения  $\Delta_d H$  по сравнению с оценками из калориметрических измерений [1].

В настоящей работе представлены результаты измерения плотности жидкого циклогексилформиата (ЦГФ) в интервале 294–339 К и определены термодинамические характеристики образования дырок в жидкости этого соединения.

#### Экспериментальная часть

Для измерения плотности использовались два пикнометра типа Гей-Люссака с узким капиллярным горлышком и плоским верхним срезом. Такая конструкция обеспечивает воспроизводимость объема жидкости, помещаемой в пикнометр, и высокую точность определения плотности до  $10^{-4}$  г·см<sup>-3</sup>, что является достаточным для оценки энтальпии образования дырок  $\Delta_d H$  в температурном интервале проведения эксперимента с погрешностью 0,1 кДж моль<sup>-1</sup>.

В качестве калибровочной жидкости использовалась дважды дистиллированная вода. Заполнение пикнометров жидкостью осуществлялось с помощью шприца. Затем пикнометр помещался в пробирку, в которую наливался бидистиллят таким образом, чтобы пикнометр был полностью погружен в воду. Содержимое пробирки кипятилось несколько раз с целью дегазации содержимого пикнометра. После охлаждения пробирки до комнатной температуры пикнометр вынимали, протирали фильтровальной бумагой и приступали к термостатированию.

Для опытов использовался автоматический термостат АТС-10 с областью рабочей температуры 0–100 °С, обеспечивающий постоянство температуры с точностью  $\pm 0,05$  °С. В термостат помещался массивный медный цилиндр с тремя ячейками. Две ячейки соответствующих размеров использовались для пикнометров, в третью помещался термометр. Измерения температуры термостата проводили ртутными термометрами со шкалами 0–55 °С (ГОСТ 215-73 ТЛ-4) и 50–100 °С (ГОСТ 215-57) и ценой деления 0,1 °С. Для внесения поправки на выступающий столбик ртути измерение температуры воздуха, окружающего выступающую часть термометра, обеспечивалось вспомогательным ртутным термометром со шкалой 0–50 °С и ценой деления 1 °С. Термометры были проверены на нулевую точку в ледяной бане из дважды дистиллированной воды.

Выделившаяся при термостатировании жидкость удалялась в плоского среза горловины пикнометра тefлоновым шпателем. Для уменьшения испарения воды при высоких температурах использовались тefлоновые колпачки, которые надевались на пикнометры в термостате после снятия капли. После термического вытеснения жидкости при постоянной температуре пикнометры охлаждались до комнатной температуры и взвешивались на весах AG-240 фирмы Mettler с точностью до  $10^{-7}$  г. Масса воды, приведенная к вакууму, определялась из следующего соотношения:

$$m_{\text{вак}} = m + m \frac{\rho_{\text{возд}}}{\rho_{\text{вод}}}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса воды на воздухе;  $\rho_{\text{возд}}$  – плотность воздуха (0,0012 г·см<sup>-3</sup>);  $\rho_{\text{вод}}$  – плотность воды при температуре взвешивания, которая определялась по полиному, полученному на основании значений плотности воды в интервале температур 15–100 °С [2]:

$$\rho/\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} = 999,95279 + 0,04796t - 7,68912 \cdot 10^{-3}t^2 + 5,12898 \cdot 10^{-5}t^3 - 2,72858 \cdot 10^{-7}t^4 + 6,49616 \cdot 10^{-10}t^5, \quad (2)$$

где  $t$  – температура, °С.

Результаты калибровки пикнометров представлены в табл. 1. Температурные зависимости объемов пикнометров 1 и 2 описываются линейными уравнениями

$$V_1=(1,21542\pm 0,00007)+(1,8\pm 0,1)10^{-5}(T-273,15), \quad (3)$$

$$V_2=(1,22130\pm 0,00011)+(1,9\pm 0,2)10^{-5}(T-273,15) \quad (4)$$

с коэффициентами корреляции 0,988 и 0,965 соответственно.

Таблица 1

Результаты калибровки пикнометров

T, °C	$m_{\text{екд.екк}}$ г	$\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$V_{\text{пикн}}$ см <sup>3</sup>	T, °C	$m_{\text{екд.екк}}$ г	$\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$V_{\text{пикн}}$ см <sup>3</sup>
Пикнометр 1				Пикнометр 2			
25,87	1,21205	0,99682	1,21592	25,87	1,21778	0,99682	1,22166
26,10	1,21193	0,99676	1,21587	26,10	1,21778	0,99676	1,22174
26,13	1,21191	0,99675	1,21586	26,13	1,21791	0,99675	1,22188
26,14	1,21195	0,99675	1,21591	26,14	1,21789	0,99675	1,22186
				26,14	1,21783	0,99675	1,22180
35,75	1,20855	0,99378	1,21612	35,75	1,21421	0,99378	1,22181
35,93	1,20833	0,99371	1,21597	35,93	1,21427	0,99371	1,22195
35,95	1,20843	0,99371	1,21608	35,95	1,21431	0,99371	1,22200
35,98	1,20841	0,99370	1,21608	35,98	1,21445	0,99370	1,22216
				35,98	1,21440	0,99370	1,22210
45,66	1,20255	0,98994	1,21623	45,66	1,21002	0,98994	1,22232
45,77	1,20389	0,98989	1,21618	45,77	1,20985	0,98989	1,22220
45,86	1,20393	0,98985	1,21627	45,86	1,20977	0,98985	1,22217
				45,86	1,20977	0,98985	1,22217
45,87	1,20397	0,98985	1,21631	45,87	1,20999	0,98985	1,22240
55,43	1,19875	0,98549	1,21641	55,43	1,20463	0,98549	1,22237
55,49	1,19873	0,98546	1,21642	55,49	1,20457	0,98546	1,22235
				55,53	1,20449	0,98544	1,22229
				65,09	1,19869	0,98050	1,22253
65,21	1,19269	0,98044	1,21649	65,21	1,19852	0,98044	1,22243
65,21	1,19270	0,98044	1,21650	65,21	1,19863	0,98044	1,22255
65,21	1,19277	0,98044	1,21657	65,21	1,19870	0,98044	1,22262
				74,82	1,19206	0,97495	1,22269
				74,89	1,19203	0,97491	1,22271
74,90	1,18620	0,97490	1,21674	74,90	1,19203	0,97490	1,22271
74,90	1,18631	0,97490	1,21785	74,90	1,19224	0,97490	1,22293
74,90	1,18622	0,97490	1,21676	74,90	1,19196	0,97490	1,22264
84,53	1,17916	0,96892	1,21699	84,53	1,18488	0,96892	1,22289
				84,62	1,18503	0,96886	1,22312

Определение плотности ЦГФ проводилось по методике, аналогичной описанной для калибровки. Как показали предварительные опыты, выделение растворенных газов в ЦГФ с ростом температуры не наблюдается, поэтому процедура дегазации была исключена. Проводились три серии опытов, результаты которых представлены в табл. 2. Зависимость плотности ЦГФ от температуры в интервале 20–65 °C хорошо описывается линейным уравнением

$$\rho/\text{г} \cdot \text{см}^{-3}=(1,01338\pm 0,000014)-(96,0\pm 0,3)10^{-5}(T-273,15) \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции 0,99998, что существенно лучше, чем при калибровке по воде.

#### Расчет термодинамических параметров образования дырок в жидком циклогексилформиате

Термодинамические параметры образования дырок в жидком ЦГФ могут быть определены на основании температурной зависимости его объема с использованием следующего уравнения [1]:

$$\ln\left(\frac{N_d V_d}{N_m V_m}\right) = -\frac{\Delta_d G}{RT} = -\frac{\Delta_d S}{R} - \frac{\Delta_d H}{RT} \quad (6)$$

Таблица 2  
Результаты определения плотности жидкого циклогексилформата

T, °C	$\rho_{\text{жидк.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{\text{жидк.}}$ , см <sup>3</sup>	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Серия 1, пикнометр 1			
20,82	1,20748	1,21575	0,99319
26,25	1,20132	1,21586	0,98804
36,09	1,19012	1,21606	0,97867
45,94	1,17884	1,21625	0,96924
55,53	1,16756	1,21644	0,95981
65,29	1,15617	1,21664	0,95030
Серия 2, пикнометр 2			
26,32	1,20705	1,22179	0,98793
36,09	1,19593	1,22200	0,97867
45,92	1,18452	1,22219	0,96917
55,54	1,17337	1,22240	0,95989
65,22	1,16191	1,22260	0,95036
Серия 3, пикнометр 2			
20,75	1,21353	1,22168	0,99333
26,18	1,20720	1,22179	0,98806
35,94	1,19608	1,22199	0,97880
45,93	1,18442	1,22220	0,96909
55,55	1,17328	1,22240	0,95982
65,31	1,16196	1,22260	0,95040

и определяется на основании значений плотности, рассчитанных при соответствующих температурах по уравнению (5).

Ван-дер-Ваальсов объем молекулы ЦГФ  $v_{\text{вдв}}$  рассчитан с помощью программы SPACEFILL, в которой реализован алгоритм [4], с использованием радиусов атомов из [5] и равен  $129,5 \text{ \AA}^3$ . Коэффициент молекулярной упаковки  $K$  принят близким к значению, соответствующему плотнейшей упаковке шаров (0,74). Тогда объем  $v_{\dots}$  занимаемый 1 моль плотноупакованных молекул ЦГФ, равен

$$V_M = \frac{v_{\text{вдв}}}{K} N_A = 105,4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \quad (8)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Величина  $v_{\dots}$  как принято выше, не зависит от температуры в интервале 293–338 К.

Таблица 3  
Мольные и дырочные объемы жидкого циклогексилформата ( $M = 128,1706 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ )

T, K	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_m$ , см <sup>3</sup>	$N_D V_D$ , см <sup>3</sup>	$\frac{N_D V_D}{N_M V_M}$
293,15	0,99409	128,93	23,58	0,22385
298,15	0,98927	129,56	24,21	0,22981
303,15	0,98445	130,20	24,85	0,23583
308,15	0,97963	130,84	25,49	0,24192
313,15	0,97481	131,48	26,13	0,24806
318,15	0,96999	132,14	26,79	0,25426
323,15	0,96516	132,80	27,45	0,26053
328,15	0,96034	133,46	28,11	0,26686
333,15	0,95552	134,14	28,79	0,27325
338,15	0,95070	134,82	29,47	0,27971

где  $N_D$  и  $N_M$  – число молей дырок и молекул в жидкости соответственно;  $V_D$  и  $V_M$  – молярные объемы дырок и молекул соответственно;  $\Delta_d G$ ,  $\Delta_d H$  и  $\Delta_d S$  – свободная энергия, энтальпия и энтропия образования 1 моль дырок.

Принимается ряд допущений:

1. Собственный объем молекул во всем температурном интервале определения плотности жидкого вещества остается постоянным, а увеличение объема жидкости происходит только за счет увеличения объема, занимаемого дырками.

2. Величины энтальпийного и энтропийного вкладов в свободную энергию образования дырок относятся к средней температуре измерений.

3. Мольный объем жидкости  $V_m(T)$  равен [1, 3]:

$$V_m(T) = N_M V_M + N_D V_D = V_M + N_D V_D \quad (7)$$

Значения дырочных объемов жидкого ЦГФ при температуре 293–338 К, рассчитанные как разность  $N_D V_D = V_m - V_{\dots}$ , представлены в табл. 3. Температурная зависимость отношения  $(N_D V_D)/(N_M V_M)$  описывается уравнением:

$$\ln \left( \frac{N_D V_D}{N_M V_M} \right) = (0,175 \pm 0,027) - (490,7 \pm 8,8) \frac{1}{T} \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции 0,9995.

Тогда для средней температуры интервала  $T = 315,7 \text{ K}$ :

$$\Delta_d H (315,7 \text{ K}) = (4,08 \pm 0,07) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta_d S (315,7 \text{ K}) = (1,5 \pm 0,2) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_d G (315,7 \text{ K}) = (3,62 \pm 0,14) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ранее энтальпия образования дырок в жидком ЦГФ при температуре стеклования  $T_g = 140,0 \text{ K}$  была оценена на основании дырочной составляющей

щей скачка теплоемкости при переходе «стекло → метастабильная жидкость» и энтальпии испарения исследуемого вещества в предположении, что  $\Delta_d G \approx \Delta_d H$ , и составила  $\Delta_d H(140,0 \text{ K}) = (3,2 \pm 0,3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [6]. Если принять, что значения  $\Delta_d H$  и  $\Delta_d S$ , рассчитанные на основании температурной зависимости объема жидкого ЦГФ, остаются постоянными в интервале от 315,7 К до 140,0 К, то  $\Delta_d G(140,0 \text{ K}) = 3,87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и ввиду принятых ранее допущений хорошо согласуются со значением, полученным на основе калориметрических данных.

Согласно [7] энтальпия образования дырок  $\Delta_d H$  и энергия когезии жидкости  $\Delta_{\text{кор}} E$  связаны соотношением

$$\frac{\Delta_{\text{кор}} E}{\Delta_d H} \approx \frac{V_M}{V_D}, \quad (10)$$

где  $(V_M/V_D)$  – среднее отношение мольных объемов молекул и дырок. Энергию когезии жидкости можно оценить на основании энтальпии испарения вещества по формуле  $\Delta_{\text{кор}} E = \Delta_{\text{вap}} H^\circ(T) - RT$ . С учетом средневзвешенного значения  $\Delta_{\text{вap}} H^\circ(283,19 \text{ K}) = (49,77 \pm 0,24) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , полученного по результатам определения энтальпии испарения ЦГФ в дифференциальном микрокалориметре МИД-200 и температурной зависимости давления насыщенного пара, а также разностей теплоемкостей между газом и жидкостью энергии когезии жидкого ЦГФ при 140,0 К и 315,7 К составили соответственно 60,73 кДж · моль<sup>-1</sup> и 44,93 кДж · моль<sup>-1</sup>. Тогда при 140,0 К и 315,7 К отношения мольных объемов молекул и дырок равны соответственно:

$$\frac{V_M}{V_D} = \frac{\Delta_{\text{кор}} E(140,0 \text{ K})}{\Delta_d H(140,0 \text{ K})} = \frac{60,73}{3,2} = 19$$

и

$$\frac{V_M}{V_D} = \frac{\Delta_{\text{кор}} E(315,7 \text{ K})}{\Delta_d H(315,7 \text{ K})} = \frac{44,93}{4,08} = 11.$$

Таким образом, можно предположить, что общее увеличение дырочного объема в жидком ЦГФ ( $N_D V_D$ ) при повышении температуры происходит как за счет роста концентрации дырок, так и за счет увеличения их среднего мольного объема.

1. Блохин А. В., Кабо Г. Я., Кабо А. Г. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 812.
2. TRC Thermodynamics Tables, TRC, Texas A&M University: College Station, 1998. d-tables.
3. Wunderlich B. // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. P. 1052.
4. Connolly M. L. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 1118.
5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983.
6. Павлечко Е. В. // Физика конденсированных сред: Тез. докл. VII Респ. науч. конф. студ. и асп. Гродно, 1999. С. 193.
7. Hirai N., Eyring H. // J. Polym. Science. 1959. Vol. 37. P. 51.

Поступила в редакцию 22.10.99.

УДК 547.458.1+577.157.2

Ю.А. ЛЕСНИКОВИЧ, В.М. ШКУМАТОВ

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИТИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ И РАЗДЕЛЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ БЕЛКОВЫХ КОМПОНЕНТОВ PPSB-КОМПЛЕКСА

With the help of anion-exchange HPLS and SDS - gel - electrophoresis the quantitative estimation of proenzymes and activated factors in a PPSB-complex is carried out. The data of HPLS are well corresponded with the specification of the factors contents determination on the data of activity determination. For preparative isolation of individual proteins from PPSB-complex the methods of hydrophobic and group-specific chromatography on cholate- and heparin - substituted agaroses are offered.

