

Таким образом, впервые показана возможность реализации больших (для ПЭТФ до 200%) обратимых деформаций в аморфных стеклообразных полимерах. Поскольку сегментальное движение в этих условиях подавлено, например, ПК в наших экспериментах находился примерно на 120° ниже температуры стеклования, то это явление связано, по-видимому, с каким-то новым механизмом эластичности полимеров, природы которого выясняется.

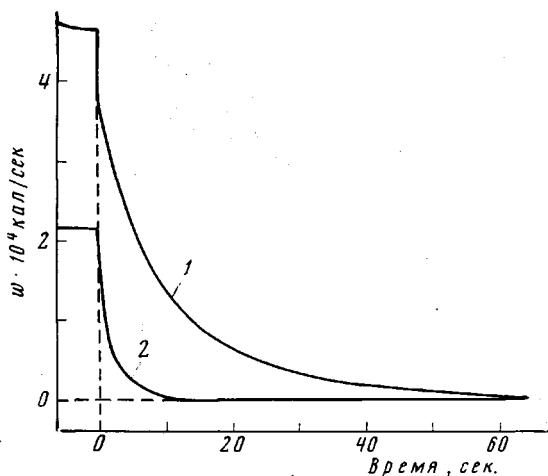
А. Л. Волынский, Т. И. Хециуриани, Н. Ф. Бакеев

Поступило в редакцию
4 II 1974

УДК 541.64:547.281.1

ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ 5° К

Ранее пост-полимеризацию формальдегида (ФА) наблюдали вплоть до 15° К [1]. На рисунке представлены результаты эксперимента, демонстрирующие протекание пост-полимеризации в ФА при 5° К. Для измерения скорости пост-полимеризации использовали калориметрическую технику, аналогичную описанной в [2]. Для быстрого выключения инициирующего γ -излучения использовали магнитный сбрасыватель. Из рисунка



Зависимость скорости тепловыделения w от времени

(кривая 1) видно, что в поле радиации при 5° К калориметр регистрирует полимеризацию ФА с радиационным выходом $\sim 1 \cdot 10^3$ молекул/100 эв [2] (навеска ФА 0,27 г, мощность дозы 60 рад/сек, температура 5° К). После быстрого выключения γ -излучения полимеризация не прекращается тотчас же и скорость ее спадает через 18–20 сек. Кривая 2 – аналогичный эксперимент, но с ПФА, демонстрирующий эффектную длительность выключения радиации. Таким образом, экспериментально продемонстрировано протекание цепной пост-полимеризации ФА при 5° К в отсутствие облучения.

Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский

Поступило в редакцию
4 II 1974

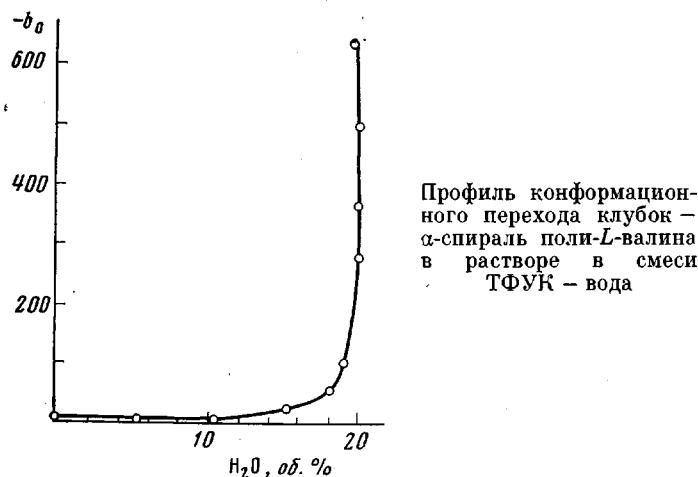
ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 211, 632, 1973.
2. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 206, 147, 1972.

УДК 541.64:539.107:532.77

СПЕЦИФИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОЛИ-*L*- ВАЛИНА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРА ИЗ РАСТВОРА

Полагают, что поли-*L*-валин (ПВал) не может находиться в α -спиральной конформации из-за разветвления на β -углеродном атоме [1]. Однако нами показано, что при введении 20 об. % воды в раствор ПВал в трифторуксусной кислоте (ТФУК) полимер осаждается в α -спиральной конформации, о чем свидетельствует положение полос поглощения амид I (1650 см^{-1}) и амид II (1550 см^{-1}) в ИК-спектре и рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 1,52 и 5,44 Å на рентгенограмме, что характерно лишь для полипептидов, находящихся в α -спиральной конформации. Факт образования α -спиральной конформации типичным β -образующим полипептидом удивителен, поэтому в дальнейшем нами был изучен процесс формирования α -спиральной конформации при введении воды в раствор ПВал в ТФУК.



Исследование процесса возникновения α -спиральной конформации вблизи точки осаждения ПВал из раствора в смеси ТФУК и воды мы проводили методом дисперсии оптического вращения (ДОВ). На рисунке представлена зависимость параметра $-b_0$, рассчитанного из данных ДОВ по уравнению Моффита – Янга, от содержания воды в системе. Как видно, введение 19 об. % воды в раствор ПВал в ТФУК приводит к незначительному увеличению $-b_0$. Дальнейшее увеличение содержания воды в системе (до 20 об. %) вызывает резкое увеличение параметра $-b_0$. При концентрации воды в системе, равной 20 об. %, раствор начинает слегка опалесцировать. Во времени опалесценция медленно увеличивается, что сопровождается ростом $-b_0$ до максимального значения, равного 630 и соответствующего 100 % α -спирали. Понижение температуры раствора ПВал в смеси ТФУК и воды (20 об. %) приводит к исчезновению опалесценции, что сопровождается понижением степени спиральности макромолекулы.