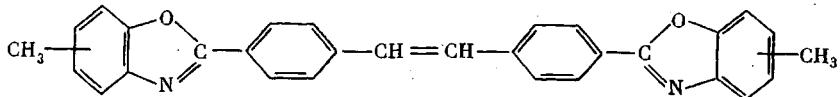


макромолекул. В предлагаемой работе приводятся такие доказательства на примере исследования полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с введенным через расплав люминофором



(PSN, Sumito Chemical)

Для определения степени ориентации молекул люминофора относительно направления вытяжки образца использовали электронную спектроскопию. Измерения дихроичного отношения выбранной полосы поглощения (рисунок) проводили на пленках ПЭВД, подвергнутых предварительной вытяжке на 400% и ориентированных параллельно и перпендикулярно плоскости пропускания поляризатора в кюветном отделении прибора «Specord UV VIS» (ГДР). С учетом собственного поглощения поляризатора дихроичное отношение полосы $24\ 500\text{ см}^{-1}$ составило 110 ± 30 , причем в расчете предполагалось, что момент перехода для данной полосы поглощения направлен вдоль большой оси молекулы люминофора. Согласно [4], это означает, что угол разориентации диполей поглощения введенных молекул люминофора составляет в среднем 8° относительно направления вытяжки. Это согласуется с оценками степени ориентации структурных элементов высокоориентированных пленок ПЭ другими методами [5].

Э. С. Эдильян, А. Н. Красовский,
К. К. Калниньш, Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель

Поступило в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
2. R. Disper, J. Kimura, J. Appl. Phys., 38, 4225, 1967.
3. К. Р. Попов, Оптика и спектроскопия, 39, 240, 1975.
4. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 260.
5. Ю. В. Бресткин, Д. Рашидов, Высокомолек. соед., A15, 1953, 1973.

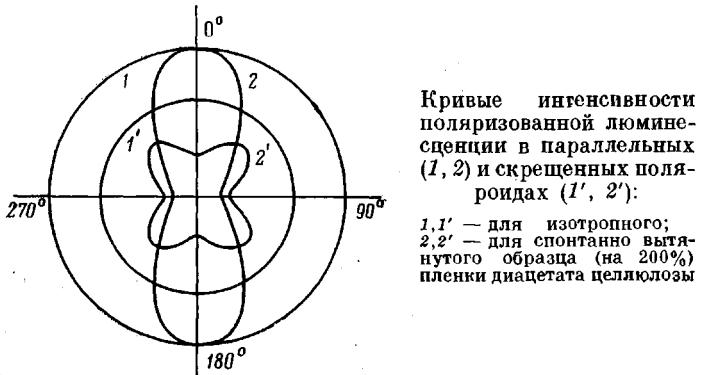
УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.82

СПОНТАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКАХ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В своей основополагающей работе по теории образования нематической фазы в системах жесткоцепных или полужестких макромолекул Флори [1] в качестве возможного экспериментального подтверждения теории ссыпался на работу английских авторов [2], наблюдавших при некоторых специфических условиях самоизвольное удлинение на 200—300% аморфных пленок диацетилцеллюзы, предварительно растянутых на 30%.

Мы повторили эти опыты, контролируя изменение молекулярной ориентации методом поляризованной люминесценции [3, 4]. Пленки получали полным растворением диацетата целлюлозы в обезвоженном ацетоне с последующим удалением растворителя. Далее по методу, описанному в работе [2], пленку помещали в 75%-ный водный этанол, где проводили предварительное удлинение (на 30%). Затем вытянутую пленку переносили в ванну, содержащую 96% воды, 2% фенола, 2% Na_2SO_4 . Для оценки изменений ориентации в систему вводили анизотропный люминофор

[4]. Рисунок показывает изменение индикатриссы поляризованной люминесценции при достижении максимального спонтанного удлинения. Характер индикатрис для исходной и спонтанно удлиненной пленок качественно однозначно указывает (в полном согласии с теорией Флори) на развитие высокой степени молекулярной ориентации спонтанно удлинившейся пленки, причем именно в направлении предварительной вытяжки.



В меру осведомленности авторов, этот результат является первым прямым доказательством полной применимости концепции Флори не к абсолютно жестким цепям, а к полужестким макромолекулам, у которых значение критериального параметра гибкости f не слишком отдалено от критического значения 0,63 (для стержневидных молекул $f = 0$). Это тем более существенно, что совсем недавно приложимость концепции Флори к полужестким цепям оспаривалась [5].

Количественный анализ степени ориентации и детальная интерпретация результатов в духе развиваемой в нашей лаборатории теории образования упорядоченных мезофаз в полимерах [6, 7] будут даны в более подробном сообщении.

*Н. Г. Бельникович, Л. С. Болотникова,
 Э. С. Эдилян, Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель*

Поступило в редакцию
 24 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, Proc. Roy. Soc., A 234, 73, 1956.
2. T. G. Majury, H. J. Wellard, Simposio internazionale di chimica macromolecolare, Roma, 1955, p. 354.
3. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
4. C. Disper, I. Kimura, J. Appl. Phys., 38, 4225, 1967.
5. A. Ciferri, J. Polymer Engng Sci., 15, 191, 1975.
6. S. Frenkel, J. Polymer Sci., C 44, 49, 1974.
7. S. Frenkel, Pure and Appl. Chem., 38, 117, 1974.

УДК 541.64 : 542.92

О ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР

Вопрос о циклизации при формировании сетчатых полимеров связывается обычно с вероятностью замыкания линейной цепи, и поэтому такой возможностью пренебрегают, по крайней мере, до точки гелеобразования [1], что является не вполне правомерным.

Допустим, что образование циклов протекает только в результате реакции между концевыми группами. Тогда для линейной цепи, объем ко-