

нием в течение нескольких часов в воздушной среде. Присутствие свободной воды в системе нежелательно.

Соединения I—IV отличаются тем, что содержат неодинаковое количество 3,4-дигидроимидазольных групп, расположенных в разных положениях. Содержание азота в этих производных целлюлозы колеблется от 5,0 до 21,0%. Все они отличаются повышенной термостойкостью, сильно набухают, а некоторые из них частично растворяются в разбавленных кислотах. При обработке соляной кислотой соединение II связывает ~ 5,5% соляной кислоты. Соединения I—IV обладают анионообменными свойствами. В ИК-спектрах этих соединений амино- и карбоксильных групп не обнаружено. Исследование строения и свойств этого нового типа производных целлюлозы продолжается.

Д. Р. Димитров

Поступило в редакцию  
7 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгина, Э. В. Хаит, Ж. общ. химии, 7, 188, 1937.
2. Ю. С. Козлова, А. А. Погодцева, З. А. Роговин, Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 3.
3. В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, 559.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 4, 1761, 1962.

УДК 541.64 : 539.2

### ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

В литературе не описаны факты образования дефектов в высокопластифицированных полимерных материалах, находящихся в состоянии высокой эластичности, в отсутствие внешних деформирующих нагрузок и активных сред.

Нами показано, что при нагревании пластифицированного ПВХ в последнем возможно возникновение дефектов (микротреции, пор) в отсутствие вышеуказанных внешних факторов.

Наблюдаемое явление подтверждено рядом независимых методов исследования — измерением плотности образцов, выдержанных при различных температурах, оценкой их прозрачности в широком диапазоне температур, микрофотографией поверхности исследуемых объектов.

На рис. 1 представлена температурная зависимость оптической мутности образца пластифицированного ПВХ. Обращает на себя внимание четко выраженное экстремальное значение  $\tau$ . При дальнейшем повышении температуры образцы вновь светлеют, приобретая почти первоначальную прозрачность («заливаются»).

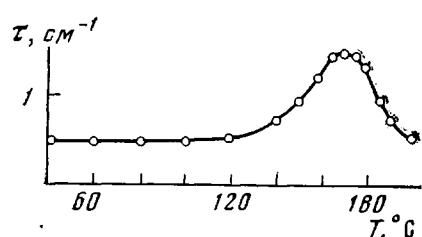


Рис. 1. Температурная зависимость оптической мутности образца ПВХ, пластифицированного 50% диоктилфталата (ДОФ)

в области высоких температур. При этом образцы вновь светлеют, приобретая почти первоначальную прозрачность («заливаются»).

Эффект уменьшения светопрозрачности пластифицированного ПВХ при высоких температурах связан с процессами образования микротреций.

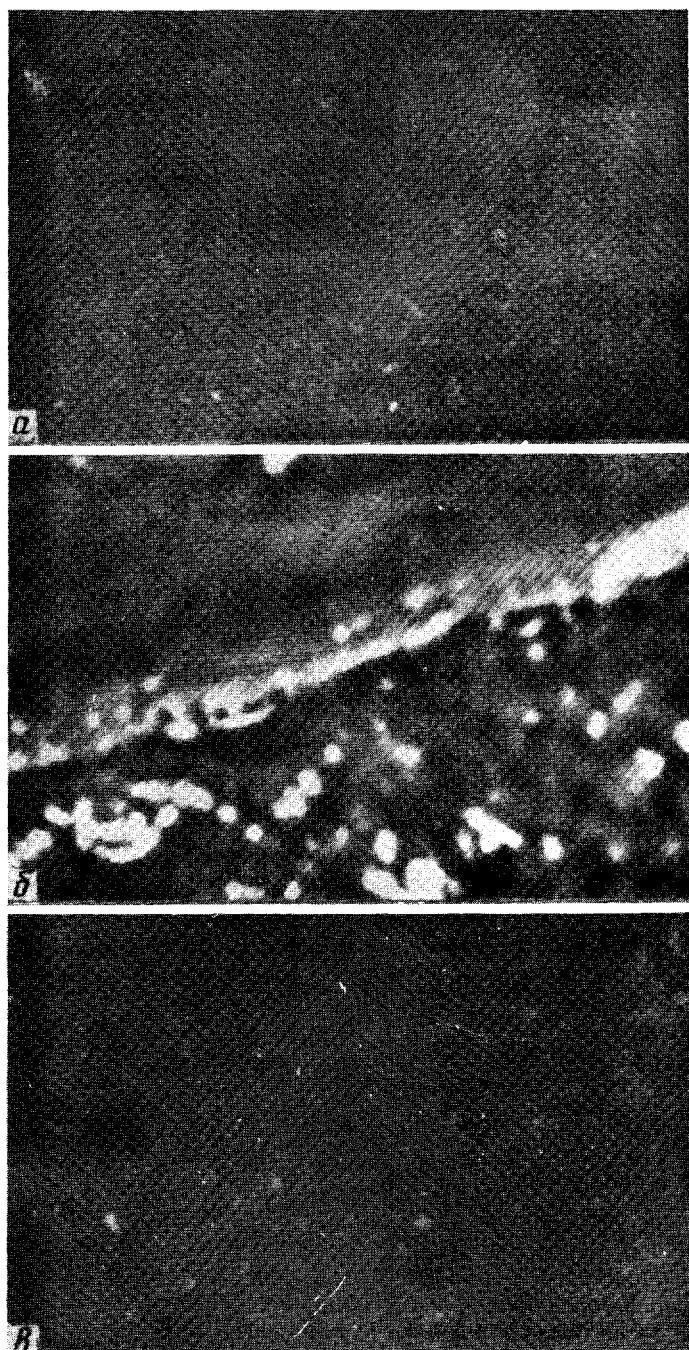


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов ПВХ, классифицированного 50% ДОФ ( $\times 10$ ):  
а — исходный образец после изготовления; б — образец выдержан при  $180^\circ$  в течение 10 мин.; в — то же, 20 мин.

и макродефектов, что достаточно наглядно иллюстрируют микрофотографии поверхности исследуемых образцов (рис. 2 вкл.), полученные соответственно до начала развития дефектов (*a*), в момент их максимального проявления (*b*) и после залечивания (*c*). Примечательно то, что процесс образования дефектов происходит в области температур, значительно превышающих температуру стеклования полимера (~ на 200°).

Образование дефектов в пластифицированном ПВХ подтверждается также изменением плотности термообработанных образцов и величиной поглощения последними ряда органических жидкостей. Моменту максимального помутнения соответствует наибольшее уменьшение плотности термообработанных образцов по сравнению с исходными и наибольшее количество жидкости, поглощаемой полимером.

По нашему мнению, причиной появления микро- и макродефектов в пластифицированном ПВХ являются задержанные высокоэластические деформации и напряжения, сохранившиеся после изготовления образцов.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Бакееву и Н. А. Платэ за участие в обсуждении результатов данной работы.

*П. М. Маргулис, Ю. В. Овчинников*

Поступило в редакцию  
27 X 1975

УДК 541.64 : 542.952

### СИНТЕЗ *цис*-ПОЛИАЛКЕНИЛЕНОВ

Нами показано, что растворимый катализатор  $\text{WCl}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , предложенный ранее для получения *транс*-полипентенилена [1], в случае полимеризации циклооктена, циклооктадиена-1,5

Полимеризация циклоолеинов и циклодиенов под действием

катализатора  $\text{WCl}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$

(W : фенол : Al = 1 : 5 : 2; 20°; [M] = 3,0 моль/л; [M]/W = 1500;  
время полимеризации 4 часа)

Мономер	Выход, %	Микроструктура, %	
		<i>цис</i>	<i>транс</i>
Циклооктен	73,2 *	72,0 **	28,0
Циклооктадиен-1,5	100,0	79,2	20,3
<i>Цис, транс, транс-1,5,9-</i> <i>циклогидодекатриен</i>	53,4	73,6	26,4

\* Характеристическая вязкость полученных образцов *цис*-полиоктенилена составляла в зависимости от условий синтеза 1,8—2,5 д.л./г (толуол, 30°).

\*\* Авторы признательны сотрудникам НИФХИ им. Л. Я. Карпова А. П. Коробко и С. Н. Свешниковой за расчет структуры полиоктенилена.

и *цис, транс, транс-1,5,9*-циклогидодекатриена приводит к образованию полимеров, содержащих 70—80% *цис*-звеньев. *Цис*-стереорегулирующее действие каталитической системы сохраняется при совместной полимеризации указанных мономеров. Полученные данные представлены в таблице.

*B. A. Ходжемиров, B. A. Евдокимова, B. M. Чередниченко*

Поступило в редакцию  
29 X 1975

### ЛИТЕРАТУРА

1. *B. A. Ходжемиров, B. A. Евдокимова, B. M. Чередниченко, Высокомолек. соед., B14, 727, 1972.*