

ля) фенилгидразина. Выпадают желтые кристаллы бензальфенилгидразина, 6,9 г (95%), т. пл. 156° [4]. Смешанная точка плавления с заведомо известным образом не дает депрессии.

*Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с гидразингидратом.* К 1,3 г (0,01 моля) соединения I прибавляют 1 г (0,014 моля) гидразингидрата. Через 3—4 ч выпадают желтые кристаллы бензальазина, 2 г (почти колич.), т. пл. 93°. Смешанная точка плавления с заведомо известным образом не дает депрессии температуры плавления [4].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ликогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.
2. *Answers K. V., Ottens B.* — Ber., 192', Bds. 57. № 2, S 4 6.
3. *Lieberman S. V.* — J. Am. Chem. Soc., 19 5, v. 77. № 5, p. 1114.
4. Справочник химика—Л.-М., Химия, 1964, т. 2, с. 470.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 379—381 (1988 г.)*

УДК 678.763.2 : 620 193.418.001.5

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

И. М. ПИРОЕВА, В. А. МРДОЯН, Ю. К. КАБАЛЯН и С. М. АИРАПЕТЯН

Ереванский филиал ВНИИКП

Поступило 16 III 1987

Применение в кабельной промышленности сшитого полиэтилена (ПЭ) в качестве электроизоляционного материала позволяет значительно повысить рабочую температуру кабелей. Сшивание ПЭ осуществляется с использованием перекисей, в частности, перекиси кумола, или облучением быстрыми электронами. В обоих случаях процесс сводится к отрыву атома водорода от полимерной цепи и рекомбинации макрорадикалов [1—5]. При этом частично образующиеся низкомолекулярные соединения—ацетон и метилфенилкетон—в случае сшивания перекисью кумола, и водород—при облучении электронами могут вызвать порообразование. Поэтому в обоих случаях во избежание порообразования процесс сшивания осуществляют под давлением.

Структурирование ПЭ можно проводить без избыточного давления при использовании разработанной в Ереванском филиале ВНИИКП полиэтиленовой композиции, содержащей триаллилцианурат (ТАЦ).

Механизм структурирования ПЭ свободно-радикальный. Предполагается, что первичные и полимерные радикалы инициируют полимеризацию ТАЦ. ТАЦ, будучи трехфункциональным полимером, прививаясь на макромолекулы ПЭ, приводит к эффективному структурированию как путем дальнейшей полимеризации, так и рекомбинационного обрыва. В результате удастся уменьшить количество перекиси и,

следовательно, побочно образующихся порообразователей, и проводить сшивание без избыточного давления.

Исследовано влияние способа вулканизации на степень сшивки и термические характеристики сшитого ПЭ. Образцы для исследований сшитых ПЭ композиций взяты из кабельных изделий различных марок—ВКП-1 (сшивка химическая без давления, I), 107—73 (сшивка химическая под давлением, II) и 107—01 К (сшивка облучением, III). Степень сшивки оценивали экстрагированием несшитой части образцов кипящим *n*-ксилолом в течение 8 ч. Как видно из таблицы, по этому параметру все образцы находятся почти на одном уровне.

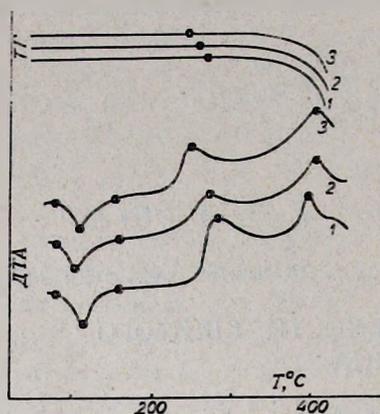


Рис. Термограммы полиэтилена, сшитого различными способами: 1—сшитый без давления, 2—сшитый под давлением, 3—сшитый облучением.

Термостабильность сшитых образцов ПЭ определяли на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей» в интервале температур 20—450° при скорости нагрева 5°/мин. По данным термогравиметрического анализа (рис.), эндотермические пики, характерные для плавления ПЭ, лежат в интервале 107—110°, но отличаются по интенсивности и ширине, что обусловлено различной степенью сшивки и кристалличности.

При дальнейшем нагревании происходит необратимая деструкция у всех образцов ПЭ при различных температурах. Если у образца III экзотермический пик (II) фиксируется при 244°, то у образца I—при 278°, а у II—при 270°. Следовательно, можно предположить, что если в образцах II и III образуются только поперечные углерод-углеродные связи, то в I—более прочные каркасные связи за счет аллиловых групп. Это подтверждается также кривыми (ТГ) потери массы, где температура начала потери соответственно у образца III 243°, у образца II при 258°, а у образца I при 265°, т. е. самым термостабильным оказался образец марки ВКП-1, вулканизованный без давления. Общая потеря при 400° у всех образцов одинакова и составляет около 12% от начального веса. Для изучаемых образцов рассчитаны кинетические параметры по уравнению Аррениуса [6], приведенные в таблице.

Установлено, что скорость разложения всех образцов подчиняется кинетическому уравнению дробного порядка—0,6. Значение энергии активации наибольшее у самого термостабильного образца (I). Оно составляет 121,8 кДж/моль.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что разработанная композиция ПЭ, вулканизуемая без избыточного давления, по своим тепловым характеристикам не уступает серийно выпускаемым композициям ВПЭ. Использование ТАЦ как соагента для вулканизации ПЭ позволяет не только повысить термостабильность, но и уменьшить количество перекиси.

Характеристики ПЭ, сшитого различными способами

Таблица

№ образца	Темп. пика плавления, °С	Темп. начала потери, °С	Темп. экзот. пика, °С	Порядок реакции, (n)	Энергия активации, кДж/моль	Степень ошибки, %
I	110	255	278	0,6	121,8	85
II	107	258	270	0,6	113,4	83,5
III	109	243	244	0,6	105	78

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров /Под ред. Г. Аллигера, И. Съетуна. М., Химия, 1967, 428 с.
2. Махлис Ф. А. — Радиационная физика и химия полимеров. М., Атомиздат, 1972, 362 с.
3. Сирота А. Г. — Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., Химия, 1974, 176 с.
4. Гофман В. — Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л., Химия, 1968, 464 с.
5. Химические реакции полимеров. М., Химия, 1967, т. 2, 536 с.
6. Новое в методах исследования полимеров/Под ред. Роговина З. А., М, Мир, 1968, 374 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 381—383 (1988 г.)

УДК 548+548.3

## ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛПИРОКАТЕХИНОВ

З. А. АКОПЯН и Э. В. ДЖУАРЯН

Ереванский государственный университет  
Ленинканский филиал Ереванского политехнического  
института им. К. Маркса

Поступило 11 III 1986

Цель исследования — получить кристаллографические характеристики для пяти кристаллических алкилпирокатехинов (табл.). Данные настоящего исследования являются необходимой первичной информацией для дальнейшего рентгеноструктурного анализа с выяснением реальной геометрии и конформации изучаемых молекул. Особый интерес при этом представляют соединения I [1] и IV [2], относящиеся к пространственно затрудненным фенолам.