

УДК 691.215.5+661.494+678.744

Մ.Բ. ՄԻՆԱՏՅԱՆ, Մ.Լ. ԱԿՈՅԱՆ, Ա.Գ. ԴՅԻՐՅԱՆ, Լ.Ա. ԱԿՈՅԱՆ

## ВЛИЯНИЕ МЕЛА НА РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

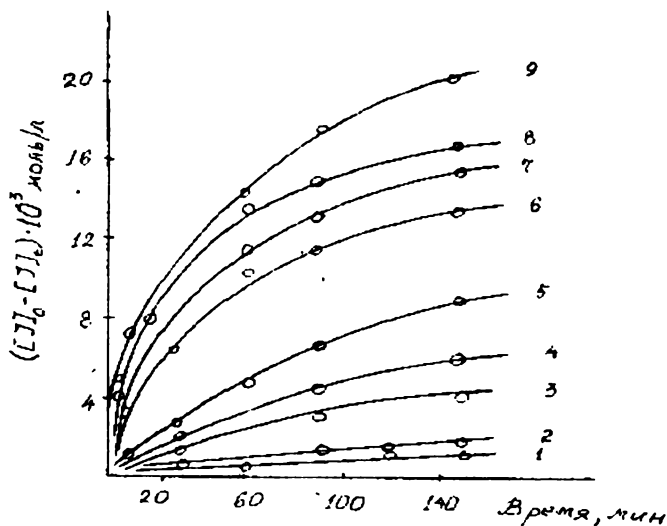
Ранее была разработана методика полимерной модификации мела в водной среде. С целью объяснения механизма процесса нами сделана попытка качественно оценить зависимость суммарной скорости распада персульфата калия (ПК) в водной среде от концентрации поливинилового спирта (ПВС) в присутствии дисперсного наполнителя - мела.

Ранее было показано, что при полимеризационной модификации мела (полимеризационном наполнении, когда наполнитель на порядок и более преобладает над полимером) полихлоропреном (ПХП) в вододисперсионной системе, стабилизированной ПВС в присутствии ПК, повышение концентрации ПВС до  $0,16 \text{ моль/л}$  приводит к образованию полимера с возрастающей скоростью (причем практически только на поверхности мела). При полимеризации хлоропрена в отсутствие мела при прочих равных условиях не нарушается эта закономерность, однако кинетическая кривая зависимости выхода полимера от концентрации ПВС пересекается с таковой при наличии мела (при  $C_{\text{ПК}} = 0,045 \text{ моль/л}$ ), причем в области до пересечения кривых выход полимера больше в случае полимеризации в присутствии мела [1]. Из литературы известно также, что в данном концентрационном интервале зависимость равновесной концентрации ПВС в системе водный раствор ПВС - мел проходит через максимум, что обусловлено внутри- и межмолекулярными водородными связями [2].

Для понимания процесса полимеризационной модификации наполнителей, в частности мела, в данной работе сделана попытка качественно оценить зависимость суммарной скорости распада ПК в водной среде от концентрации ПВС в присутствии дисперсного наполнителя - мела.

В стеклянный реактор, термостатированный при  $60^\circ\text{C}$ , вводили раствор ПВС в воде ( $30 \text{ мл}$ ), прибавляли 5г природного обогащенного мела и перемешивали 60 минут, после прибавляли водный раствор двукратно перекристаллизованного ПК ( $0,27\text{г}$  ПК в  $20 \text{ мл}$  воды). Процесс проводили в токе азота при интенсивном перемешивании. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, фильтровали раствор, мел на фильтре промывали дистиллированной водой, соединяли с фильтратом и определяли содержание ПК йодометрическим методом [3]. Результаты опытов приведены на рисунке.

Из результатов эксперимента следует, что в отсутствие ПВС мел практически не влияет на скорость распада ПК. Добавление ПВС приводит к существенному возрастанию скорости распада, что объясняется, как известно, тем, что ПВС, взаимодействуя по цепному механизму с ПК, вызывает его индуцированный распад [4,5]. С повышением концентрации ПВС при прочих равных условиях имеет место монотонное увеличение скорости распада ПК, причем безэкстремальных явлений. Исключение мела при том же количестве ПВС приводит к возрастанию скорости распада, поскольку в присутствии мела часть ПВС бывает адсорбирована на его по-



Кинетические кривые распада ПК в водном растворе: 1 - в отсутствие ПВС и мела; 2 - в присутствии мела без ПВС, в остальных случаях присутствуют как мел в количестве 100 г/л, так и ПВС при концентрациях в моль/л, 3 - 0,012; 4 - 0,023; 5 - 0,057; 6 - 0,110; 7 - 0,170; 8 - 0,230; 9 - 0,230 без мела. [ПК] = 0,02 моль/л.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что пересечение кривых зависимости выхода ПХП от концентрации ПВС в присутствии мела и без него [1] не является результатом экстремальной зависимости скорости распада ПК от концентрации ПВС. По всей вероятности, пересечение кривых выходов ПХП можно объяснить тем, что мел, чьи свойства стабилизировать дисперсии гораздо слабее выражены, чем у классических поверхностно активных веществ и полимерных защитных коллоидов [8], во взятом количестве лучше диспергирует систему, чем ПВС при концентрациях ниже 0,045 моль/л.

Работа выполнена в рамках научной темы под шифром 92-176, финансируемой из государственных централизованных источников РА.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 4.04.1997

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Айрапетян С.М., Амбарцумян А.Ф., Даниелян В.А., Акопян Л.А., ДАН АрмССР, 1988, т. 87, с. 174.
2. Ильичев И.Е., Нечасев А.Ф., Паус К.Ф. Изв. ВУЗов. Сер: Химия и хим. технология, 1985, т. 28, с. 116.
3. Шаширо С.А., Шаширо М.А. Аналитическая химия. М.: изд-во Высшая школа, 1963, с. 288.
4. Самвелян А.Л., Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М. ДАН АрмССР, 1966, т. 43, с. 32.
5. Бейлерян Н.М., Самвелян А.Л., Чалтыкян О.А. Арм. хим. ж., 1967, т. 20, с. 338.
6. Акопян Л.А., Покрикий Э.В., Сардарян А.Е., Цатурян И.С., Айрапетян С.М., Макоян С.Г. Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 262.
7. Покрикий Э.В., Цатурян И.С., Айрапетян С.М., Акопян Л.А., Макоян С.Г. Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 525.
8. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1984.

**ԿԱՎՃԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ  
ՎՐԱ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ**

**Ա մ փ ո փ ո ս մ**

Նախկինում մշակված է ջրային միջավայրում կավճի պոլիմերացման ձևափոխման եղանակ: Գոյծրնրացի մեխանիզմի պարզաբանման նպատակով ուսումնասիրվել է պոլիմերային պաշտպանիչ կոլոիդի պոլիվինիլային սպիրտի (ՊՎՍ) ազդեցությունը հարուցիչի՝ կալիումի պերսուլֆատի (ԿՊ) քայքայման գոմարային արագության վրա ձևափոխմանը համանման պայմաններում: Ցույց է տրված, որ ՊՎՍ-ի կոնցենտրացիայի ավելացումը բերում է ԿՊ-ի քայքայման արագության մոնոտոն մեծացման, էքստրեմալ երևույթներ չկան:

УДК 556.5

Ա.Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Թ.Գ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԵՐԿՐՆԵՐԻ ԳԵՏԵՐԻ ՋՐԻ ՕՐԱԿԱՆ ՄԻՋԻՆ ՋԵՐՍԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԱՍԻՆ, (ՀՀ ՕՐԻՆԱԿՈՎ)

Գետերի ջրի օրական ջերմաստիճանների դիտարկումների վրա են հենվում ջերմաստացային ռեժիմի բոլոր հաշվարկները, որոնք ունեն ինչպես գիտական, այնպես էլ կիրառական կատար նշանակություն: Մակայն այդ դիտարկումների (որոնք կատարվում են օրական 2 անգամ՝ ժամը 8-ին և 20-ին [1]) միջին արժեքը, մեր կարծիքով, չի կարող արտահայտել գետի ջրի իրական ջերմաստիճանը: Դա պայմանավորված է դիտարկումների ժամերի ճիշտ բնությունով: Ինչպես նաև հաճախականությամբ: Բնական է, որքան դիտարկումների շարքը երկար լինի, այնքան միջին արժեքի հավաստիությունը մեծ կլինի և ավելի մոտ կլինի նորմային: Մակայն դիտարկումները օրական երկու անգամ են (8 և 20) և բացի այդ ժամերը նույնպես հարմար չեն ընտրված (մասնավորապես, ձմռանը, երբ նշված ժամերին դիտարկումներ կատարելը, այն էլ բարձր լեռնային շրջաններում, դառնում է գրեթե անհնար):

Այս խնդրին որոշակի լուծում տալու համար առաջարկում ենք մի մեթոդ, որի կիրառումն ընկած է մեր կողմից կատարված դաշտային կարճաժամկետ (յուրաքանչյուր գետի համար մինչև 5 օր տևողությամբ) ջրի ջերմաստիճանի դիտարկումները ՀՀ տարբեր գետային ավազաններում (ընդամենը 63 դեպք):

Դիտարկումները կատարվել են տարբա տարբ սեզոնին, հետևյալ գետ-դիտակետերում՝ Ախուրյան-Կապա, Հաստղ-Հարրավան, Մանրաշ-Մեծ Մանրաշ, Փամբակ-Վանաձոր, Փամբակ-Թոմանյան, Զոյազետ-Ստեփանավան, Տաշիր-Ստեփանավան, Դեբեդ-Թոմանյան, Դեբեդ-Ալավերդի, Հսխոմ-Պառավաքար, Տավոշ-Թովուզ, Այստե-Իջևան, Արփա-Կեչուտ, Արփա-Գետափ, Ռոտուն-Ռոտուն, Ողջի-Կապան:

Գետերի ջրի ջերմաստիճանի չափումները կատարվել են ժամը 6-ից մինչև 24-ը ներառյալ՝ ժամը մեկ անգամ հաճախականությամբ, իսկ օրական միջին ջերմաստիճանը որոշվել է դիտարկումների միջին քվարանական արժեքով:

Ուսումնասիրություններն ու հաշվարկները ցույց տվեցին, որ գետի փաստացի դիտարկված ջրի օրական միջին ջերմաստիճանը ( $t_{\text{օր}}$ ) կախված է ժամը 18-ին ( $t_{18}$ ) դիտված ջրի ջերմաստիճանից.

$$t_{\text{օր}} = a t_{18},$$

որտեղ  $a$ -ն հաստատուն մեծություն է՝  $a = \frac{t_{\text{օր}}}{t_{18}}$ , որի միջին արժեքը հավասար է

0,88-ի: Այսպիսով, չափելով գետի ջրի ջերմաստիճանը միայն մեկ անգամ՝ ժամը 18-ին, կարող ենք անցումային գործակցի միջոցով ( $a$ ) որոշել օրական միջին ջերմաստիճանը:

Ամփոփելով նշենք, որ այս մեթոդը ոչ միայն կրճատում է դիտարկումների քանակն ու ֆինանսական ծախսերը, այլև ավանդական մեթոդի համեմատ բարձրագնում է հուսալիության աստիճանը: Վերջինիս երաշխիքը մեր կողմից ստացված օրական