

придатна для ефективного врахування її в процесі проектування взуття і сприяє забезпеченню високої якості і оперативності впровадження нового асортименту.

#### Висновки

Проведений аналіз анатомії, морфологічних і функціональних характеристик будови стоп дозволяє раціонально проектувати ДВВ та суттєво підвищити якість та споживчі властивості взуття.

#### Література

1. Бегняк В. І. Основи конструювання і проектування виробів із шкіри: Навч. посібник. – Хмельницький, 2002. – 260 с.
2. Універсальний довідник взуттєвика: навчальний посібник / В. П. Коновал, С. С. Гаркавенко, Л. Т. Свістунова та ін. – К.: Лібра, 2005. – 720 с.
3. Довнич І.І. Технологія виробництва обуви. – М.: Академія, 2004. – 288 с.
4. Слюсарев А. О. та ін. Біологія: Навч. посібник / За ред. В.О. Мотузного. – К.: Вища шк., 2002. – 122 с.
5. Кернеш В. П. Проектування взуттєвих колодок для дітей-старшокласників на основі антропометричних досліджень ступні / В. П. Кернеш, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 29-31.
6. Первая Н. В. Проектування юнацьких колодок до взуття для ігрових видів спорту на основі антропометричних досліджень ступні / Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 1. – С. 118-121.
7. Резнік Н. Ф. Дослідження антропо- та біометричних передумов проектування раціональних дитячих колодок та взуття / Н. Ф. Резнік, Н. М. Омельченко, В. П. Коновал // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2001. – № 5. – С. 114-115.
8. Коновал В. П. Теоретические и практические основы создания и фиксации формы обуви: дис. ... докт. техн. наук: 05.19.06 / Коновал В. П. – К.: ГАЛПУ, 1994. – 180 с.
9. Разработка унифицированной внутренней формы и верха детской тренировочной обуви для игровых видов спорта: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.19.06 / Н.В. Первая / Киев. нац. ун-т технологий и дизайна. – К., 2001. – 19 с.
10. Чертенко Л.П. Розробка комп'ютерної технології проектування внутрішньої форми взуття та деталей низу: дис. ... кан. техн. наук: 05.19.06 / Чертенко Лілія Павлівна. К.: КНУТД, 2003. – 179 с.
11. Стогній О.С. Розробка раціонального взуття для вагітних жінок на базі антропометричних досліджень стоп: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.06 / Стогній Оксана Сергіївна. К.: КНУТД, 2007. – 128 с.
12. [http://anatomium.ru/photo\\_anat/](http://anatomium.ru/photo_anat/)
13. Надопта Т. А. Розмірні характеристики стопи // Надопта Т. А. Розмірні характеристики стопи // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008, № 1. – С. 102-106.
14. Надопта Т.А. Анатомо-морфо-функціональне обґрунтування раціональної конструкції верху взуття з низьким каблучком // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010, № 1. – С. 283-287.
15. Фукин В.А. Проектирование внутренней формы обуви / В. А. Фукин – М.: Легпромбытгиздат, 1985, с.47-49.

Надійшла 17.2.2010 р.

УДК 661.185: 648.28

С.А. КАРВАН, О.А. ПАРАСКА  
Хмельницький національний університет

## ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

*Визначено критичну концентрацію міцелоутворення поверхнево-активних речовин у водних і неводних розчинах при різних температурах. На основі розрахунків термодинамічних функцій міцелоутворення встановлено механізм агрегації поверхнево-активних речовин і показано роль активуючих добавок (полярних спиртів) при утворенні змішаних міцел.*

*Critical concentration of micel forming ability of surface active substances in water and non-water solutions at different temperatures it has been determined. The mechanism of aggregating of surface active substances has been revealed on the basis of calculations of thermodynamics functions of micel forming ability. The role of activating additions (polar alcohols) at formation of mixed micel has been shown.*

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, міцелоутворення, змішані міцели, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса.

#### Вступ

Дослідження закономірностей видалення забруднень з текстильних матеріалів в процесі хімічного чищення [1– 3] показали, що незважаючи на те, що органічні розчинники (перхлоретилен (ПХЕ), уайт-

спірит (УС)) мають низький поверхневий натяг, високу змочувальну і розчинюючу здатність по відношенню до жиру-масляних забруднень, цих властивостей недостатньо для того, щоб розчинники володіли високою мийною здатністю. Інтенсифікацію мийного процесу при хімічному чищенні можна здійснити за рахунок впровадження складних багатокомпонентних систем в якості мийних засобів і мийного середовища, при використанні яких підвищується ефективність видалення забруднень з текстильних виробів.

Спеціальні мийні добавки застосовують для підвищення ефективності хімічного чищення шляхом додавання їх в мийну ванну (за допомогою дозуючих приладів в барабан із забрудненими виробами і органічним розчинником) або шляхом нанесення на найбільш забруднені ділянки виробів до миття в машині хімічної чистки. В першому випадку мийний засіб називають, як правило, посилювачем, в другому – засобом для зачищення. На сьогоднішній день більшість подібних препаратів мають універсальний характер, тому можуть застосовуватися і як посилювачі, і як засоби для зачищення.

Авторами статті була розроблена мийна композиція (МК) для посилення мийної дії органічних розчинників [4, 5], до складу якої входять компоненти: поверхнево-активні речовини (ПАР) і співрозчинники – полярні спирти (мас. %):

- фібро-текс 25 – 11,0;
- фосфоксит – 7: 6,8;
- синтанол ДС – 10: 5,0;
- 2-пропанол: – 22,5;
- циклогексанол: – до 100.

Фібро-текс 25 представляє собою суміш неіоногенних ПАР на основі оксіетильованих продуктів. Фосфоксит-7 є триетаноламіною сіллю алкилфенілетоксифосфата. Синтанол ДС-10 – це суміш моноалкилових естерів поліетиленгліколя на основі первинних жирних спиртів.

Обов'язковий компонент посилювачів – співрозчинники – вводять для покращення розчинності ПАР, води та інших водорозчинних речовин в органічних розчинниках. Оскільки забруднення містять в своєму складі полярні і неполярні речовини, то присутність полярних співрозчинників в неполярному мийному середовищі (ПХЕ, УС) є достатньо обґрунтованою. Видалення забруднень покращується, якщо створити накопичення полярних молекул в забрудненні або на поверхні розділу його з мийним розчином. Для цього часто використовують нижчі аліфатичні і високомолекулярні спирти: 2-пропанол, бутанол, ізобутанол, циклогексанол та ін. Крім того, використання сумішей розчинників зі спиртами призводить до зниження в'язкості деяких забруднень, які важко видаляються (полімеризовані олії, масляна фарба). Також відомо, що введення ізопропанолу в композицію сприяє підвищенню мийної здатності препаратів на водній основі, оскільки цей спирт добре розчиняє ПАР, мила і жирні кислоти, а також видаляє плями від дубильних речовин, вина, фруктів, масла і має дезинфікуючу дію [6]. Введення спиртів в мийну композицію сприяє збільшенню її сольобілізійної здатності по відношенню до води в неводному середовищі. При цьому 2-пропанол може з ПХЕ і водою утворити бездетергентні мікроемульсії, а циклогексанол – детергентні при певному співвідношенні з ПАР [7].

#### Мета дослідження

Оскільки механізм дії спиртів на міцелярні структури ПАР недостатньо вивчений, то метою наукової роботи стало дослідження колоїдно-хімічних властивостей розробленої композиції і порівняння процесу міцелоутворення у водному розчині і неводному середовищі.

#### Об'єкти і методи дослідження

В роботі визначали критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) при різних температурах трьох розчинів, які містили компоненти розробленої композиції:

- розчин № 1 – водний розчин ПАР: фосфоксит-7, фібро-текс 25 і синтанол ДС-10;
- розчин № 2 – розчин ПАР в ПХЕ: фосфоксит-7, фібро-текс 25 і синтанол ДС-10;
- розчин № 3 – розчин МК в ПХЕ.

ККМ визначали двома методами, які давали добру узгодженість результатів: за ізотермами поверхневого натягу і залежністю показника заломлення розчинів від їх концентрації.

#### Результати досліджень

ККМ ПАР та їх сумішей має важливе практичне значення при дослідженні процесів відмивання текстильних матеріалів від забруднень, оскільки з появою в розчинах міцел пов'язано проявлення специфічних властивостей мийних композицій: сольобілізійної, емульгуювальної, диспергувальної здатностей. Залежно від хімічної природи і полярності розчинника (водне, неводне середовище, присутність полярних добавок) міцелоутворення відбувається за різним механізмом, що пов'язано з орієнтацією молекул дифільних ПАР на поверхні розділу фаз (рис. 1), при якій гідрофільна частина їх молекули „голова” (позначена на рис. 1 кулькою ●) направлена у бік полярної води, а гідрофобний карбоновий ланцюг „хвіст” (позначений на рис. 1 паличкою ───) орієнтується в бік неполярної рідини (масло, ПХЕ), внаслідок чого міцели, які утворюються у воді і неполярному середовищі, відрізняються за механізмом агрегації і своєю структурою (рис. 1). На відміну від водних розчинів ПАР, в яких утворення міцел визначається дисперсійною взаємодією вуглеводневих радикалів, в неполярному середовищі міцели утворюються і перебудовуються за рахунок диполь-дипольної взаємодії або виникнення водневих зв'язків.

## Орієнтація молекул ПАР на межі розділу фаз двох рідин, які не змішуються між собою

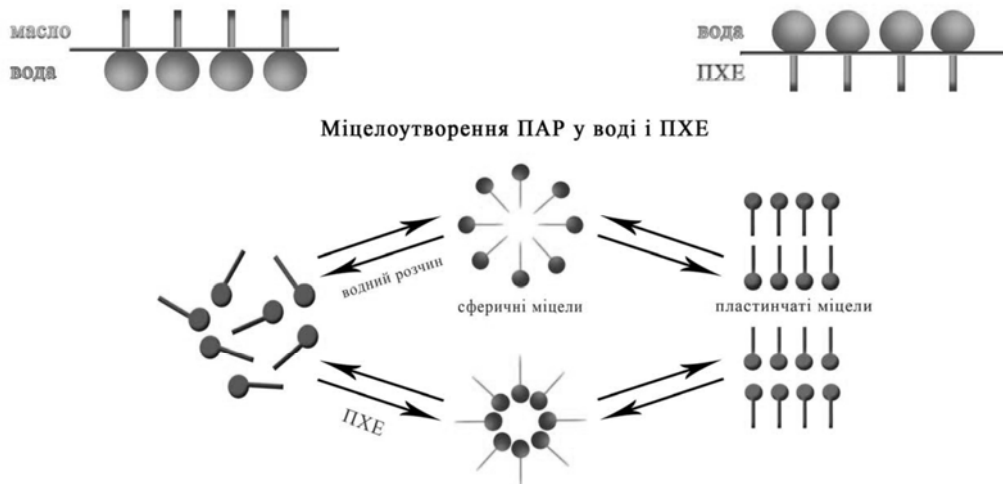
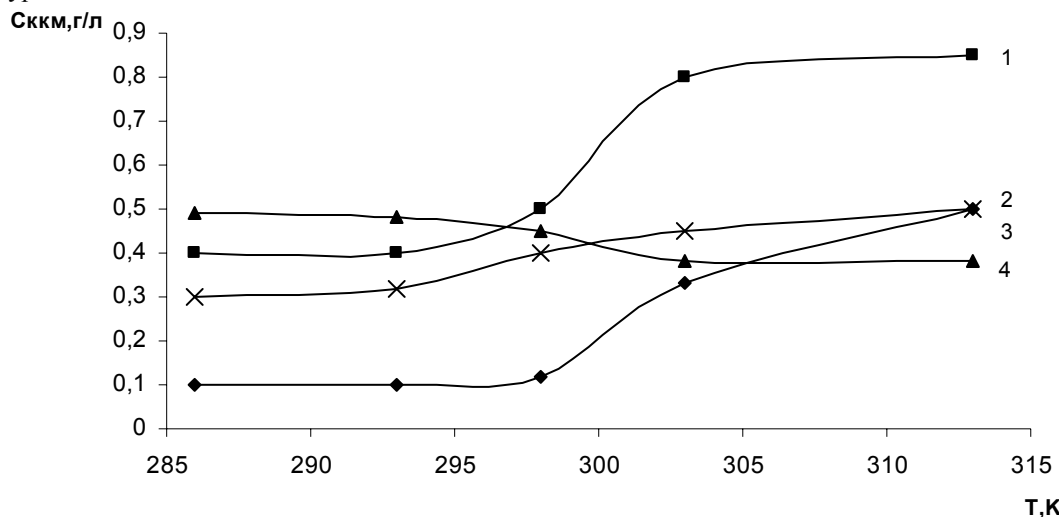


Рис. 1. Схема утворення міцел у водному розчині і неполярному середовищі (ПХЕ)

Дослідження показали, що для водних розчинів ПАР характерна наявність двох ККМ, значення яких зростають при збільшенні температури, що пов'язано з міцелярним переходом сферичних міцел в несферичні. Неводні розчини відрізняються від водних присутністю на графіках одної ККМ, яка має більше значення, ніж величина першої ККМ для розчину № 1. ККМ неводних розчинів ПАР № 2 зменшується при зростанні температури, а розчинів № 3 – збільшується (рис. 2). Слід зазначити суттєву відмінність у визначенні ККМ у воді і в ПХЕ. Міцелоутворення у водному розчині відбувається при конкретній концентрації молекул ПАР ( $ККМ_1$ ,  $ККМ_2$ ), в той час як в ПХЕ міцелоутворення спостерігається в деякому діапазоні концентрацій. Це можна пояснити тим, що процес агрегації молекул ПАР в органічних розчинниках відбувається ступенево, що дещо ускладнює визначення ККМ у неводному середовищі.

Поверхневий натяг водних розчинів № 1 зменшується приблизно в 2 рази порівняно з водою (до 32,85 мН/м при 40<sup>0</sup>С і 34,68 мН/м при 20<sup>0</sup>С), а для неводних розчинів зменшення поверхневого натягу (до 22 – 25 мН/м) не таке істотне, оскільки чистий ПХЕ як вуглеводневий розчинник має низький поверхневий натяг (30 – 33 мН/м залежно від температури). В присутності спиртів-співрозчинників поверхневий натяг зменшується більше (до 18-20 мН/м). Результати досліджень можна пояснити з позиції того, що у воді і неводному середовищі міцелоутворення відбувається за різним механізмом. Для підтвердження цього розраховали термодинамічні параметри міцелоутворення композицій ПАР у воді і ПХЕ на основі температурної залежності ККМ.

Рис. 2. Залежність ККМ від температури: 1 –  $ККМ_2$  розчинів № 1; 2 –  $ККМ$  розчинів № 3; 3 –  $ККМ_1$  розчинів № 1; 4 –  $ККМ$  розчинів № 2

Для здійснення термодинамічного підходу міцелоутворення слід розглядати як процес утворення нової фази, а ККМ – як граничну розчинність молекул ПАР або концентрацію насичення розчину неагрегованими молекулами ПАР. При цій концентрації починається утворення зародків нової фази – міцел. Вище ККМ концентрація молекулярно-дисперсної ПАР залишається постійною, а зростає лише число міцел. При цьому міцели і неагреговані молекули ПАР знаходяться в рівновазі [8].

Залежність ККМ від температури має різний характер і пов'язана з класом ПАР (іоногенні, неіоногенні), їх розчинністю, активністю молекул ПАР, зміною чисел агрегації, присутністю добавок, в тому

числі та інших ПАР, інтервалом досліджуваних температур.

За результатами дослідження визначали ККМ в одиницях молярної концентрації, розрахувавши середню молярну масу суміші ПАР (фосфоксит-7, синтанол ДС-10, фібро-текс 25)  $M \approx 700$  г/моль, враховуючи, що кожна з трьох ПАР не є індивідуальною речовиною, а являє собою суміш оксіетильованих продуктів.

Ентальпію міцелотворення  $\Delta H_M$  можна розрахувати за відомою формулою [8]:

$$-d \ln C_{KKM} = \frac{\Delta H_M}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \quad (1)$$

де  $C_{KKM}$  – концентрація ПАР при ККМ, моль/л;  
 $R$  – газова стала;  
 $T$  – температура, К.

Для цього будували графіки в координатах  $\ln C_{KKM} = f(1/T)$  (рис. 3) і за тангенсом кута нахилу прямої ( $\text{tg}\alpha$ ) визначали  $\Delta H_M$ :

$$\Delta H_M = R \cdot \text{tg}\alpha, \quad (2)$$

Вільну енергію Гіббса  $\Delta G_M$  і ентропію міцелотворення  $\Delta S_M$  розраховували за відповідними формулами:

$$\Delta G_M = RT \cdot \ln C_{KKM} \quad (3)$$

$$\Delta S_M = \frac{\Delta H_M - \Delta G_M}{T} \quad (4)$$

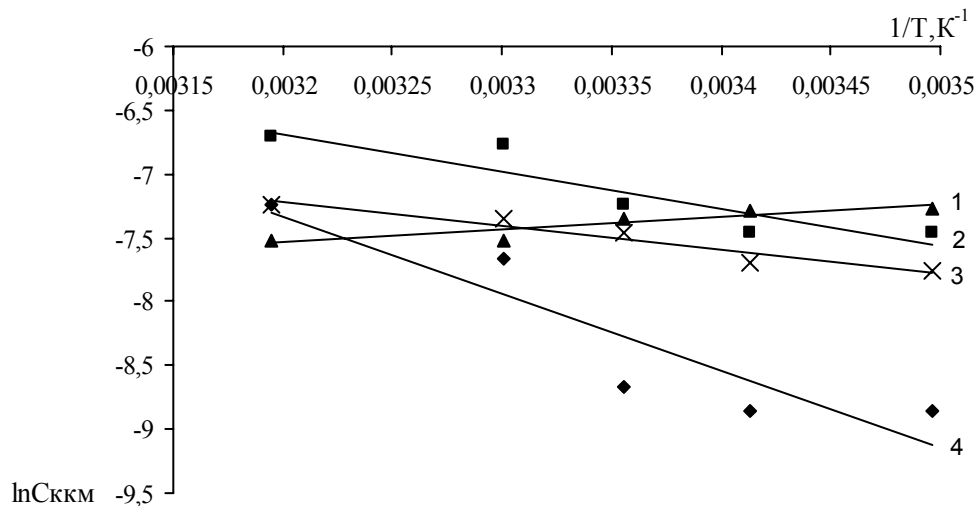


Рис. 3. Залежність  $\ln C_{KKM}$  від  $1/T$ : 1 – розчин № 2; 2 – розчин № 1 (ККМ<sub>2</sub>); 3 – розчин № 3; 4 – розчин № 1 (ККМ<sub>1</sub>)

Аналізуючи термодинамічні параметри міцелотворення ( $\Delta H_M$ , кДж/моль;  $\Delta S_M$ , Дж/(моль·К);  $\Delta G_M$ , кДж/моль при  $C_{KKM}$ , моль/л) композицій ПАР у воді і в ПХЕ (табл. 1) можна відмітити, що міцелотворення в усіх розчинах відбувається самовільно в досліджуваному діапазоні температур, про що свідчать негативні значення вільної енергії Гіббса. Більша енергія асоціації ПАР спостерігається у водному розчині при ККМ<sub>1</sub>.

Таблиця 1

#### Термодинамічні параметри міцелотворення

T, К	Розчин № 1				Розчин № 2		Розчин № 3	
	$C_{KKM1} \times 10^{-4}$	$\Delta G_{M1}$	$C_{KKM2} \times 10^{-4}$	$\Delta G_{M2}$	$C_{KKM} \times 10^{-4}$	$\Delta G_M$	$C_{KKM} \times 10^{-4}$	$\Delta G_M$
286	1,429	-21,05	5,714	-17,76	7,000	-17,27	4,286	-18,44
293	1,429	-21,88	5,714	-18,19	6,857	-17,75	4,571	-18,73
298	1,714	-21,59	7,143	-17,95	6,429	-18,21	5,714	-18,50
303	4,714	-19,30	11,429	-17,07	5,429	-18,94	6,429	-18,51
313	7,143	-18,85	12,143	-17,47	5,429	-19,57	7,143	-18,85
$\Delta H_M$	-6,04	–	-2,95	–	0,99	–	-1,85	–
$\Delta S_M$	-99,81	–	-23,04	–	89,07	–	10,72	–

Міцелотворення у водних розчинах характеризується негативними значеннями ентальпії і ентропії процесу, що вказує на достатньо сильну взаємодію між молекулами ПАР при їх агрегації і впорядкування агрегатів – міцел під дією полярних молекул води, що узгоджується з літературними даними [9]. Малий позитивний тепловий ефект міцелотворення в ПХЕ свідчить про те, що зміна температури дуже слабо впливає на ККМ суміші ПАР в неводному середовищі. Отже, міцелотворення в неполярному розчиннику

відбувається важко і може бути обумовлено виникненням дипольної взаємодії, яка супроводжується деякою ізоляцією олеофільної частини молекули від розчинника. Оскільки в композицію входять неіоногенні ПАР (синтанол ДС-10, фібро-текс 25), а аніоноактивний фосфоксит-7 не дисоціює в ПХЕ, то одержані результати узгоджуються з літературними даними, одержаними для подібних систем [8].

Міцелоутворення в розчині ПАР в ПХЕ в присутності полярних спиртів (2-пропанол, циклогексанол) характеризуються малим, але негативним значенням ентальпії. Це може бути пов'язано з тим, що молекули спиртів утворюють змішані міцели з молекулами ПАР в результаті взаємодії їх полярних груп. Добавки спиртів, які також можуть сольобілізуватися всередині міцел, змінюють діелектричну проникність її ядра і змінюють ККМ і розмір міцел.

На відміну від водних розчинів міцелоутворення суміші ПАР в ПХЕ супроводжується позитивною зміною ентропії. Основною причиною цього є збільшення конфігураційної ентропії вуглеводневого ланцюга молекул ПАР при переході з розчину в ядро міцели [8].

В цілому можна відмітити, що термодинамічні параметри міцелоутворення індивідуальних ПАР і їх сумішей розрізняються у водному і неводному середовищі, що пов'язано з присутністю аніоноактивного фосфокситу-7, який у воді дисоціює, а в ПХЕ веде себе як неіоногенна ПАР.

Експериментальні дані можна пояснити тим, що при додаванні спиртів до розчинів ПАР утворюються змішані міцели, властивості яких відрізняються від властивостей міцел, що утворені тільки з молекул і йонів ПАР. Молекули спиртів розташовуються на поверхні міцел і змішують рівновагу гідрофільно-ліпофільного балансу в бік утворення більш гідрофільних асоціатів. При цьому відбувається збільшення розміру і гідрофільності міцел, що буде супроводжуватися зростанням їх сольобілізійної ємності.

#### Висновки

Таким чином, проведені дослідження міцелоутворення ПАР у воді і в ПХЕ та розрахунок його термодинамічних параметрів підтверджують різний механізм агрегації молекул ПАР в цих середовищах. При цьому важливу роль слід надати введенню в розчин полярних добавок, які можуть, з одного боку, ініціювати процес міцелоутворення, а, з іншого боку, утворювати змішані міцели за рахунок взаємодії з гідрофільними частинами молекул ПАР і проникнення в ядро міцел, що, в свою чергу, призводить до зміни їх властивостей і сольобілізійної ємності.

#### Література

1. Федорова А.Ф. Технология химической чистки и крашения: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 336 с.
2. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
3. Карван С.А., Бубенщикова Г.Т., Параска О.А. Видалення забруднень різної природи з текстильних матеріалів в процесі хімічного чищення // Проблеми легкої і текстильної промисловості України. – 2003. – № 1 (7). – С. 37-39.
4. Параска О.А., Карван С.А. Розробка трикомпонентної миючої композиції // Матеріали IV МНПК „Динаміка наукових досліджень – 2005”, 20-30.06.2005 р., Дніпропетровськ. – Дніпропетровськ: Наука і освіта. – Т.65. Хімія. – С.33 – 35.
5. Пат. на корисну модель 43606 Україна, МПК D06 M23/00. Композиція для хімічної чистки текстильних виробів з антистатичною і брудовідштовхувальною дією / О.А.Параска, С.А.Карван, Н.І.Ксенжук. – № 200902561; заявл. 23.03.2009; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16. – 4 с.
6. Ермакова П.М., Филожова Г.К. ДКМ-1 – препарат для чистки ковров и мягкой мебели в бытовых условиях // Проблеми химической чистки и крашения одежды: Научные труды. Респ. сб. – М.: НИТХИБ, 1978. – Вып. 7. – С. 60-69.
7. Карван С.А. Теоретичні і практичні аспекти розробки мікроемulsion для хімічної чистки // Вісник ХНУ. – 2007. – № 3. Т. 2. – С. 145-154.
8. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ): Уч. пос. для вузов / Р.Э.Нейман, В.Н.Вережников, А.П.Кирдеева и др.; под ред. Р.Э.Неймана. – М.: Высшая школа, 1971. – 176 с.
9. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К.Шинода, Т.Такагава, Н.Тамамуси, Т.Исемура: Пер. с англ. / Под ред. А.Б.Таубмана и З.Н.Маркиной. – М.: Мир, 1966. – 320 с.

Надійшла 10.2.2010 р.