

УДК:
677.027.423.14

РОМАНКЕВИЧ О.В.

Николаевский национальный университет
имени В. А. Сухомлинского

ГАРАНИНА О.А.

Київський національний університет технологій та дизайну

ТЕРМОДИНАМИКА КРАШЕНИЯ ДИСПЕРСНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Робота присвячується дослідженню термодинамічних параметрів процесу фарбування. Визначена зміна ентальпії при фарбуванні дисперсними барвниками. Доведено, що опис термодинаміки розчину з використанням стандартних хімічних потенціалів не доцільно використовувати для аналізу розподілу компонента в двох на змішуваних фазах. Запропоновано рівняння для процесу фарбування при незмінності умов для одно типових дисперсних барвників.

Ключові слова: термодинаміка фарбування дисперсними барвниками, емпіричні ентропійні коефіцієнти активності, величина спорідненості барвника до волокна.

THERMODYNAMICS DYEING DISPERSE DYES

ROMANKEVICH O.V.

Nikolayev National University named after V. A. Sukhomlynskyi

GARANINA O.A.

Kyiv National University of Technologies and Design

The work is devoted to research of the thermodynamic parameters of the dyeing process. The change in enthalpy when dyeing with disperse dyes. An equation for the dyeing process at constant conditions for similar dyes.

Keywords: thermodynamics dyeing disperse dyes, empirical entropy activity coefficients, value to dye fiber affinity.

При исследовании крашения волокнистых материалов является существенным определение термодинамических параметров процесса [1-6]. Описание термодинамики этих процессов с использованием стандартных химических потенциалов наталкивается на проблемы [7-9]. Цель работы: рассмотреть определение изменения энтальпии и энтропии при крашении дисперсными красителями.

Так как образование идеального раствора происходит без теплового эффекта, то химический потенциал μ_i - того компонента (μ_i) в идеальном растворе [10]:

$$\mu_i = \mu_i^0 - T\Delta s_i \quad (1)$$

μ_i^0 - стандартный химический потенциал (в данном случае химический потенциал чистого i - того компонента), Δs_i - парциальная мольная энтропия смешения i - того компонента, $\Delta s_i = (\partial(\Delta S) / \partial n_i)_{T,P,n_j \neq i}$, n_i и x_i - число молей и мольная доля i - того компонента, ΔS -

комбинаториальная энтропия смешения. Величина $s_i = -R \ln x_i$, определяется с использованием уравнения Больцмана [11-13]. Подстановка величины Δs_i в уравнение (1) приводит к обычному выражению [10,11,14]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (2)$$

Так как рассматриваются идеальные растворы, то уравнение (2) содержит в правой части только энтропийный член, ответственный за смешение, и не содержит энтальпийного члена (в виде изменения парциальной мольной энтальпии Δh_i).

Химический потенциал идеальных растворов неионогенного красителя ϵ в аморфных областях волокна (F) и в красильной ванне (S), будет равен, соответственно:

$$\mu_F = \mu_F^0 + RT \ln(x_F) \quad \text{и} \quad (3)$$

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln(x_S)$$

при равновесии $\mu_F = \mu_S$:

$$\Delta\mu^o = \mu_F^o - \mu_S^o = -RT \ln(x_F / x_S) = -RT \ln K_\varepsilon \quad (4)$$

K_ε - коэффициент распределения компонента ε между фазами F и S . Если μ_i^o химический потенциал чистого красителя, то $\mu_F^o = \mu_S^o$, величина $\Delta\mu^o = 0$, а $K_\varepsilon = 1$ независимо от природы красителя и волокна. При использовании в качестве стандартного химического потенциала раствора красителя с мольной концентрацией, например, 1 моль/л $\mu_{cF}^o \neq \mu_{cS}^o$ и величина $\Delta\mu_c^o \neq 0$. Таким образом, описание термодинамики раствора с использованием стандартных химических потенциалов неприменимо для анализа распределения компонента в двух несмешивающихся фазах. Определение на этой основе величины изменения стандартной энтальпии крашения ΔH_{dye}^o , например, [1-5] не имеет смысла, так как в зависимости от выбора стандартного состояния могут быть получены качественно различающиеся результаты.

Для описания свойств реальных растворов с тепловым эффектом растворения Льюис изменил уравнение (2) [15], в котором в правой части два члена. Первый – стандартный химический потенциал, который, по определению, изменять нежелательно. Второй член (энтропийный) претерпел изменение. Чтобы заменить реальную величину x_i эффективной величиной, при которой идеальная система обладала бы свойствами реальной, в правой части уравнения (2) появился подгоночный коэффициент – коэффициент активности [15] – $\lambda_i = a_i / x_i$, где a_i - активность i - того компонента:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\lambda_i x_i) \quad (5)$$

Введение λ_i в энтропийный член уравнения (2) позволило эмпирическим путем подбирать такие величины λ_i , чтобы расчетная величина изменения комбинаториальной энтропии (в виде $s_i = -R \ln(\lambda_i x_i)$) при новой мольной доле растворенного вещества $a_i = \lambda_i x_i$, могла бы численно компенсировать наличие теплового эффекта и удовлетворительно описывать свойства реальных растворов.

В ряде работ уравнение (5) представляется в виде [11, 14,16 -20]:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i + RT \ln \lambda_i, \quad (6)$$

в котором $RT \ln \lambda_i$ рассматривается, как вклад энтальпийных эффектов (несмотря на его энтропийное происхождение) в отклонение растворов от идеальности. В работе [11, с.23] физическая сущность эмпирического коэффициента λ_i представляется следующим образом: "коэффициент активности связан с изотермически-изобарной работой, затрачиваемой на переход молекулы данного вещества из идеальной системы в реальную". Разность свободных энергий для идеального и реального растворов обозначается, как избыточная свободная энергия G_E [17, с.82], Из уравнения (6) следует, что для реального раствора $(\partial(\Delta G_E) / \partial n_i)_{T,P,i \neq j} = \mu_{Ei} = \mu_i - (\mu_i^o + RT \ln x_i) = RT \ln \lambda_i$ (7)

Последующее применение уравнений (6) и (7) привело авторов работ, например, [14,19,20] к определению величины изменения парциальной мольной энтальпии Δh_i при образовании реального раствора:

$$(\partial \ln \lambda_i / \partial T)_{P,x_i} = -\Delta h_i / RT^2 \quad (8)$$

Уравнение (8) не может применяться для расчета изменения энтальпии в процессах крашения, так как величина избыточной свободной энергии при описании химического потенциала с помощью уравнения (7) определяется только энтропийной составляющей.

Концентрации дисперсных красителей в молекулярном растворе красителя в воде ≤ 0.01 моль/л, концентрация красителя в волокне при 4% выкраске, например, ацетатного волокна ≈ 40 г/кг или менее 0.2-0.3 моль/л. Это позволяет предположить, что растворы дисперсных красителей могут быть регулярными растворами в условиях крашения.

Возможным путем решения проблемы является выражение для химического потенциала i -того компонента при образовании регулярного раствора (образование раствора проходит с тепловым эффектом, а изменение энтропии соответствует величине комбинаториальной энтропии [11-13]) в виде:

$$\mu_i = \mu_i^o + \Delta h_i - T \Delta s_i = \mu_i^o + \Delta h_i + RT \ln x_i \quad (9)$$

где μ_i^o - химический потенциал растворенного вещества в чистом виде, Δh_i и Δs_i - изменения парциальных мольных энтальпии и энтропии i -того компонента при образовании регулярного раствора. В данной работе изменение энтальпии при образовании раствора учитывается введением величины Δh_i в уравнение (1) для химического потенциала растворенного красителя. Как следствие, использование коэффициента активности по Льюису [15] не представляется необходимым. Уместно отметить, что в работах по термодинамике крашения дисперсными красителями необходимость учета величин активности растворов при крашении дисперсными красителями только декларируется, а в действительности не имеет места [1-6]. При равновесии волокна и красильной ванны с растворенным в них красителем ε :

$$\mu_\varepsilon^o + \Delta h_F - T\Delta s_F = \mu_\varepsilon^o + \Delta h_S - T\Delta s_S$$

Как следствие,

$$\Delta h_D - T\Delta s_D = 0 \quad (10)$$

где $\Delta h_D = \Delta h_F - \Delta h_S$ и $\Delta s_D = \Delta s_F - \Delta s_S$.

Для регулярного раствора коэффициент распределения красителя и изменение парциальной мольной энтропии Δs_D (комбинаториальной по своей сути) при переходе красителя из красильной ванны в волокно взаимосвязаны:

$$\Delta s_D = \Delta s_F - \Delta s_S = -R \ln x_F + R \ln x_S = -R \ln(x_F / x_S) = -R \ln K_\varepsilon \quad (11)$$

При равновесии регулярных растворов красителя в волокне и в воде величина изменения парциальной мольной энтальпии Δh_D при переходе красителя ε из ванны в волокно определяется через Δs_D и K_ε :

$$\Delta h_D = T\Delta s_D = -RT \ln K_\varepsilon \quad (12)$$

Наличие для регулярных растворов равенства $\Delta h_D = T\Delta s_D = -RT \ln K_\varepsilon$ дает возможность расчета по зависимости (12) при известных $\ln K_\varepsilon$ и T величин Δh_D и Δs_D при переходе красителя из красильной ванны в волокно (без использования зависимости константы равновесия от температуры в виде изобары Вант-Гоффа).

Необходимо отметить, что, если величина $\Delta \mu^o$ часто принимается как характеристика стандартного сродства красителя, то применение величины Δh_D оправдано для неразрывной пары: окрашенное волокно – красильная ванна. Изменение характера волокна или условий крашения приведет к изменению величины Δh_D . Δh_F - изменение парциальной мольной энтальпии при растворении чистого красителя в волокне (без посредника – красильной ванны), $|\Delta h_F| > |\Delta h_D|$ [21,22]. Использование величин коэффициентов распределения азобензола в ацетатном волокне в условиях крашения из пара и из раствора красителя [22] приводит в результате расчета по (12) к величинам Δh_F и Δh_D равным -30.15 и -19.4 кДж/моль, соответственно. Величины Δh_S и Δh_D зависят от растворимости красителя в красильной ванне.

Кристаллизующиеся полимеры содержат участки не способные растворять краситель. В связи с этим, для сопоставления полученных результатов для регулярных растворов красителя с экспериментом в работе использовались данные по крашению ацетатного волокна. В работе [21] приведены величины $\Delta \mu^o$ (уравнение (4)), рассчитанные без использования коэффициентов активности Льюиса для растворов дисперсного красителя в ацетатном волокне и в красильной ванне, которые, как это вытекает из сопоставления уравнений (4) и (12), являются, по сути, величинами изменения парциальных мольных энтальпий при крашении с участием регулярных растворов красителя. Расчет по уравнению (12) приводит к величинам Δh_D , согласующимся с величинами $\Delta \mu^o$ работы [21].

При крашении k -ым дисперсным красителем с образованием его регулярных растворов в красильной ванне и в волокне выполняется условие, которое является следствием равновесия между фазами волокна и водного раствора:

$$\Delta s_{D,k} = \Delta h_{D,k} / T \quad (13)$$

$k+1$ - того дисперсного красителя в аналогичных условиях крашения иная величина $\Delta h_{D,k+1}$ должна компенсироваться соответствующим изменением $\Delta s_{D,k+1}$, чтобы выполнялось условие равновесия между регулярными растворами красителя в обеих фазах.

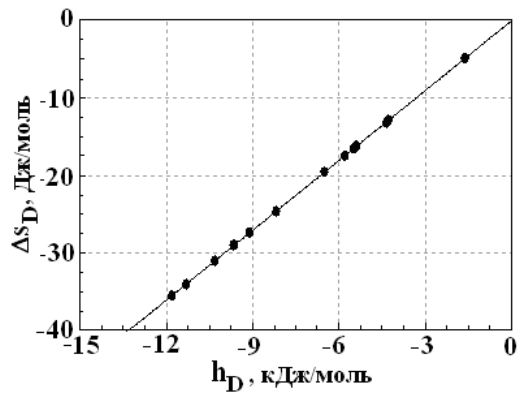


Рис. 1. Зависимость Δs_D от Δh_D при крашении целлюлозного волокна неионогенными красителями при 333К.
 $K_{kor} = 0.9999$. $\Delta s_D = \Delta h_D / 332.7 + 0.02$.

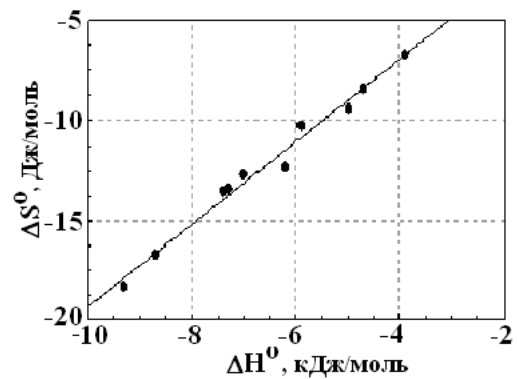


Рис. 2. Зависимость ΔS^0 от ΔH^0 при крашении целлюлозного волокна неионогенными красителями при 333К.
 $K_{kor} = 0.99$. $\Delta S^0 = 2.06\Delta H^0 + 1.34$.

Таким образом, при крашении серий однотипных красителей в аналогичных условиях с образованием регулярных растворов зависимость Δs_D от Δh_D должна описываться прямой, проходящей через начало координат. На рис.1 и 3 приведены графики зависимостей Δs_D от Δh_D , которые в пределах ошибки опыта описываются уравнением (13).

Сродство дисперсных красителей и их аналогов, использованных в работе [23], к целлюлозе: концентрация насыщения в ацетатном волокне при 333К в 50 ÷ 100 раз выше, чем в целлюлозе. Это обстоятельство в сочетании с низкими концентрациями способствует образованию регулярных растворов.

Экспериментальные данные рис.1 подтверждают справедливость выводов работы относительно величин Δs_D и Δh_D при крашении дисперсными красителями при условии образования регулярных растворов красителей в воде и в волокне. Расчет величин Δs_D и Δh_D проводился по коэффициентам распределения работы [23] с использованием уравнения (13), коэффициент корреляции (K_{kor}) для прямой на рис. 1, проходящей через начало координат, более 0.9999.

Наличие аморфных областей в целлюлозе не оказывает влияния на отношение $\Delta s_D / \Delta h_D$. Для регулярных растворов при доле аморфных областей в целлюлозе, равной ϕ :

$$\Delta s_D / \Delta h_D = -R \ln(x_F / x_S \phi) / \{-RT \ln(x_F / x_S \phi)\} = 1/T$$

На рис.2 приведена зависимость стандартных величин ΔS^0 от ΔH^0 для тех же неионогенных красящих веществ. Расчет проводился в работе [23] с использованием величины $\Delta \mu^0 \neq 0$ (без применения коэффициентов активности) с последующим определением величин ΔS^0 и ΔH^0 . Прямая на графике не проходит через начало координат.

При равновесии (условие определения $\Delta \mu^0$) для стандартных растворов красителя в красильной ванне и в волокне $T\Delta S^0 \neq \Delta H^0$. Стандартные растворы далеки от действительного состояния в системе красильная ванна – волокно.

На рис. 3 показана зависимость Δs_D от Δh_D для 29 дисперсных красителей и их аналогов при крашении ацетатного волокна при 333К (расчет по экспериментальным коэффициентам распределения, приведенным в работе [24]).

Зависимость линейна, прямая проходит через начало координат (в пределах статистической погрешности).

Таким образом, использованный в работе подход к определению изменения величин энтальпии и энтропии при крашении дисперсными красителями оправдывается в предположении образования регулярных растворов.

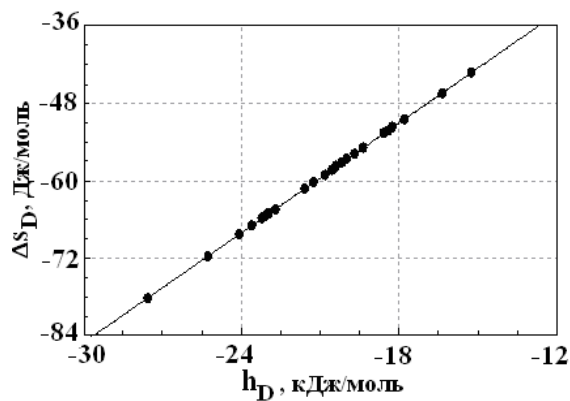


Рис. 3. Зависимость Δs_D от Δh_D при крашении ацетатного волокна азо- и нитроариламиновыми, антрахиноновыми дисперсными красителями при 353К. $K_{кор} = 0.9999$ $\Delta s_D = \Delta h_D / 352.75 + 0.045$

В работах [25,26] предполагалось, что корреляция между Δs_D и Δh_D в серии однотипных процессов крашения может быть случайной. Однако, так как Δs_D рассчитывается по величине коэффициента равновесия при образовании регулярного раствора и $s_i = -R \ln x_i$, то наличие зависимости в виде $\Delta s_{D,k} = \Delta h_{D,k} / T$ определяется тремя

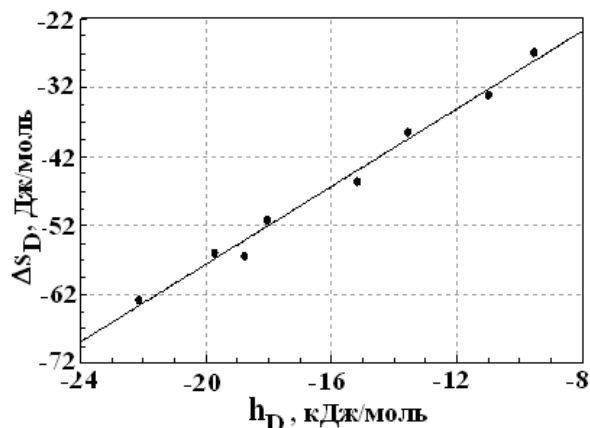


Рис. 4. Корреляция между Δs_D и Δh_D при крашении триацетатного волокна аналогами дисперсных красителей при 333 и 353К. Коэффициенты распределения по [21]. $K_{кор} = 0.994$. $\Delta s_D = \Delta h_D / 355.5 - 1.27$.

В системе полимер - низкомолекулярное соединение (НМС) величина изменения парциальной мольной энтропии НМС при образовании его регулярного раствора в полимере отличается от раствора НМС-НМС [13,27]. Для учета полимерного состояния волокна

основными условиями для растворов: 1) однотипные, 2) регулярные, 3) равновесие фаз. Наблюдаемое на рис. 1 и 2 уменьшение величины Δs_D обуславливается увеличением теплового эффекта при крашении и соответствующим уменьшением термодинамической вероятности системы.

На рис. 4 приведены данные, характеризующие взаимосвязь между Δs_D и Δh_D (рассчитаны по величинам экспериментальных коэффициентов распределения работы [21]) при крашении триацетатного волокна аналогами дисперсных красителей.

Эмпирическое уравнение

$$\Delta s_D = \Delta h_D / 355.5 - 1.27$$

показывает, что в данном случае изменение парциальной мольной энтропии при переходе красителя из раствора в волокно может быть не равно комбинаториальной величине, возможно образование растворов, которые не являются регулярными.

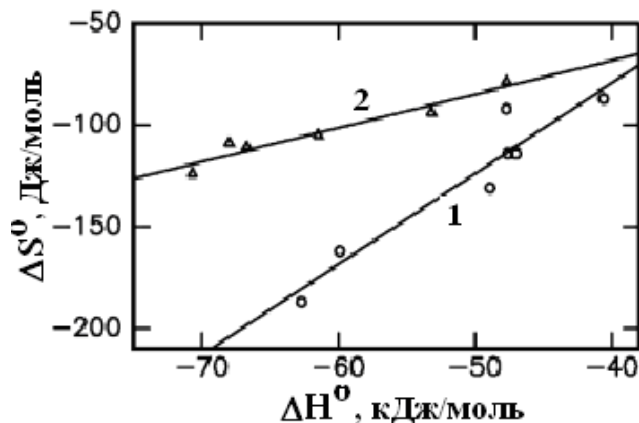


Рис. 5. Соотношение между ΔS^0 и ΔH^0 при добавлении первых капель воды в несольватированный дипептид - прямая 1; 2 - пептид с 15-20 составляющими [25].

введем полимерный коэффициент активности λ_p , учитывающий отличие волокон по изменению комбинаториальной энтропии от низкомолекулярных систем. Тогда для раствора красителя в волокне, $\Delta s_{FP} = \Delta s_F - R \ln(\lambda_p)$.

Взаимодействие компонентов раствора с образованием ассоциатов, сольватов, комплексов, частичная диссоциация на ионы приводят к отклонениям реальной величины парциальной мольной энтропии от рассчитываемой комбинаториальной энтропии. Учет подобных отклонений достаточно труден [12,13]. С целью учета отклонений реальных растворов от регулярных растворов по энтропии введем эмпирические энтропийные коэффициенты активности λ_{eF} и λ_{eS} . Для реальных растворов красителя в красильной ванне при $\Delta s_{S\lambda} = \Delta s_S - R \ln(\lambda_{eS})$:

$$\mu_S = \mu_S^0 + \Delta h_S - T\Delta s_\lambda = \mu_S^0 + \Delta h_S - T\Delta s_S + RT \ln(\lambda_{eS}), \quad (14)$$

В аморфных участках окрашенного волокна при $\Delta s_{F\lambda} = \Delta s_F - R \ln(\lambda_{eF}\lambda_p)$:

$$\mu_F = \mu_F^0 + \Delta h_F - T\Delta s_\lambda = \mu_F^0 + \Delta h_F - T\Delta s_F + RT \ln(\lambda_{eF}\lambda_p) \quad (15)$$

Использование $\mu_F = \mu_S$ и $b = R \ln(\gamma_{eF}\lambda_p / \lambda_{eS})$ приводит к

$$\Delta s_D = \Delta h_D / T + b \quad (16)$$

Таким образом, можно предполагать, что вид эмпирического уравнения для зависимости Δs_D от Δh_D на рис.5 обусловлен отклонением свойств реального раствора красителя в волокне и в красильной ванне от свойств регулярного раствора. Можно выделить несколько причин: 1) отличие в величинах парциальной мольной энтропии для ВМС и НМС; 2) изменение состояния красителя в растворе, например, сольватация; 3) экспериментальная методика, например, с использованием произвольных единиц измерения концентрации и 4) использование уравнений без учета их физико-химической сущности, например, в работе [28] определено соотношение между ΔS^o и ΔH^o при добавлении первых капель воды к дипептиду.

Наличие корреляции между величинами ΔS и ΔH , например, величин предэкспоненциального члена и энергии активации в уравнении Аррениуса известно достаточно давно и уравнения вида $\Delta S = \Delta H + \text{const}$ получены при описании кинетики процессов и термодинамики реакций, например, [16, 29-32]. Наличие корреляции иногда называют компенсационным эффектом. Одним из

условий проявления эффекта Киреев считал «однотипность» реакций или процессов [31], в работе [16] отмечается, что линейные зависимости между изменениями стандартных энтропий и энтальпий реакций встречаются, когда изменения в структуре реагента существенно не затрагивают реакционный центр. Взаимосвязь между изменениями в энтропии и в энтальпии может быть достаточно общей для двух фаз, находящихся в равновесии, для равновесия двух обратимых процессов.

Выводы

1. Расчет величин изменения парциальных мольных энтальпии и энтропии при крашении возможен по величинам K_ε и T для дисперсных красителей, образующих регулярные растворы в волокне и в красильной ванне.
2. Наличие эмпирического уравнения для процесса крашения при неизменности условий рядом однотипных дисперсных красителей в виде $\Delta s_D = \Delta h_D / T + b$ является свидетельством необходимости анализа причин появления слагаемого b , в частности, учета полимерного и энтропийного коэффициентов активности при расчете Δs_D и Δh_D .

Список используемой литературы:

1. Виккерстафф Т. Физическая химия крашения / – М.: ГНТИ, 1956. – 574 с.
2. Мельников Б.Н. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов / Б.Н.Мельников, И.Б.Блиничева // – М.: Легкая индустрия, 1978. – 304 с.
3. Кричевский Г.Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания / – М.: Легкая индустрия, 1981. – 208 с.
4. Петерс Р.Х. Текстильная химия (физическая химия крашения): В 2 ч. Ч. 1 / – Москва: Легпромбытиздат, 1989. – 368 с.
5. Koh J. Dyeing with Disperse Dyes / Textile Dyeing Ed. P.J. Hauser // – Rijeka, Croatia: InTech., 2011. – P. 195–220.
6. Агеев А.А. О термодинамике адсорбции из растворов на волокнах тканей и определении химического сродства красителей к волокнам / А.А. Агеев, В.А. Волков // Хим. волокна – 2012. – №3. – С.39-43.
7. Романкевич Я.О. Константа равновесия реакции в растворе / Я.О. Романкевич, О.А. Гаранина, О.В.Романкевич //Доп. НАНУ. – 2009. – №10. – с.155-159

8. Романкевич О.В. Термодинаміка мембран при діалізі / О.В.Романкевич, О.О.Гараніна, П.В.Вакулук // XXI Український семінар «Мембранні і сорбційні процеси та технології» (10–11 березня 2011р.), Київ.

9. Романкевич О.В. Сорбція. Екстракція. Мембранне розділення в двухфазній полімерній системі. / Изв.ВУЗ»ов. Технология легкой промышленности. – 2012. – №3. – С.8-10.

10. Герасимов Я.И. Курс физической химии, том 1 / Я.И. Герасимов, В.П.Древинг, Е.Н. Еремин и др. // – М.: Химия, 1964. – 624 с.

11. Семенченко В.К. Физическая химия растворов – М.-Л.: Гостехтеориздат, 1941. – 344 с.

12. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Ленинград: Химия, 1987. – 336 с.

13. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1995. – 736 с.

14. Льюис Г.Н. Химическая термодинамика / Г.Н. Льюис, М.Рендалл // – Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. – 532 с.

15. Klotz I.M. Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods / I.M. Klotz, R.M. Rosenberg // – New Jersey, US.: John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 563 p.

16. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С.Глесстон, К. Лейдлер, Г.Эйринг // - М.: Издательство, 1948. – 583 с.

17. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. / – М.: Химия, 1966. – 724 с.

18. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / – М.: Химия, 1976. – 488 с.

19. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны: / – М.: Мир, 1983. – 264 с.

20. Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

21. Majury T. G. The Dyeing of Cellulose Acetate with Non-ionic Dyes. I-Absolute Heats of Association / J.Soc.Dyers.Colour. – 1954. – Vol. 70. N 10. – P. 442 – 445.

22. McGregor R. J.Soc.Dyers.Colour. – 1967. – Vol 83. – P. 52-61.

23. Aspland J.R. Adsorption of Non-ionic Dyes by Cellulose / J.R. Aspland, C.L. Bird // J. Soc. Dyers Colour. – 1961. – Vol. 77. – P.9 – 12.

24. Bird C.L. The Dyeing of Cellulose Acetate with Disperse Dyes VI-Affinities, Heats of Dyeing, and Heats of Solution / C. L.Bird, P. Harris // J.Soc.Dyers.Colour. – 1957. Vol. 73. – P.199 – 202.

25. McGregor R., Miličević B. On the Enthalpy–Entropy Relationship / R. McGregor, B. Miličević // Nature – 1966 – Vol.211. – P. 523 – 525

26. McGregor R. Some Modern Aspects of Dyeing Theory or 'Things May not Be as they Seem' / J. Soc. Dyers Colour. – 1967. – Vol. 83. – N 12. – P.477 – 480.

27. Нестеров А.Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров /А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов // – Киев: Наук, думка, 1984. – 300 с.

28. Kohtani M. Water Molecule Adsorption on Protonated Dipeptides / M. Kohtani, G. A. Breaux, M. F. Jarrold // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126 (4). – P. 1206-1213.

29. Leffler J. E. Rates and Equilibria of Organic Reactions As Treated by Statistical, Thermodynamic, and Extrathermodynamic Methods / J. E. Leffler, E. Grunwald // – N.Y., Dover Publications, Inc. – 1963. – 539 p.

30. Гаммет Л. Основы физической органической химии / – М.: Мир. – 1972. – 534 с.

31. Киреев В.А. Курс физической химии / – М.: Химия, 1975. – 776 с.

32. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / – М.: Высшая школа. – 1980. – 352 с.



генеральный дилер в Украине
"Durkopp Adler"

ТОВ "ВінШвейМаш"

надійний партнер
у вирішенні швейних проблем

21100, Україна, м. Вінниця,
вул. Коцюбинського, 39,
тел.: (0432) 55-44-57
(067) 430-49-87
тел./факс: (0432) 27-57-05
e-mail: vinshwaymach@vinnitsa.com

