

А.А. Абрамзон

**Поверхностно-активные
вещества**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
А11

А11 **А.А. Абрамзон**
Поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон – М.: Книга по Требова-
нию, 2021. – 305 с.

ISBN 978-5-458-25433-5

ISBN 978-5-458-25433-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, Z	— коэффициенты
C	— концентрация
C_m	— объемная концентрация, при которой достигается предельная адсорбция
$C_{об}$	— объемная концентрация дисперсной фазы
c	— удельная теплоемкость
D	— коэффициент диффузии
D_s	— коэффициент самодиффузии
E	— энергия
E_D	— энергия активации диффузии
E_s	— энергия активации самодиффузии
E_η	— энергия активации вязкости
E_i	— энергия активации испарения
ΔG_i	— свободная энергия* испарения соединения
$\Delta G'_i$	— свободная энергия испарения отдельной функциональной группы
ΔG_p	— свободная энергия растворения
ΔG_o	— свободная энергия взаимодействия соединения с органическим растворителем
$\Delta G'_o$	— свободная энергия взаимодействия отдельной функциональной группы с органическим растворителем
ΔG_v	— свободная энергия взаимодействия соединения с водой
$\Delta G'_v$	— свободная энергия взаимодействия отдельной функциональной группы с водой
ΔG_m	— свободная энергия мицеллообразования
ΔH_i	— теплота испарения
K	— константа скорости коалесценции
K_p	— коэффициент распределения
k	— постоянная Больцмана
M	— молекулярная масса
N	— число Авогадро
N_l	— молярная доля
n	— число СН-связей в алифатической цепи
n_c	— число атомов углерода в алифатической цепи
P	— давление насыщенного пара
R	— газовая постоянная
r	— радиус или межмолекулярное расстояние
F	— сила сдвига
S	— поверхность
S'	— поверхность функциональной группы
S_∞	— поверхность предельной эмульсии
$S_m = 1/\Gamma_m$	— поверхность, занимаемая молекулами вещества в предельном монослое
ΔS	— энтропия

* Везде $\Delta G'_i$ — стандартная свободная энергия.

T, t — температура
 V — объем
 W — работа адсорбции
 W_v — работа адсорбции из водной фазы
 W_o — работа адсорбции из органической фазы
 W_a — работа адгезии
 W_k — работа когезии
 α — постоянная уравнения адсорбции Лэнгмюра
 α' — поляризуемость
 β — коэффициент правила Траубе
 Γ — адсорбция
 Γ_m — предельная адсорбция
 γ — коэффициент активности
 δ — толщина поверхностного слоя
 ε — диэлектрическая проницаемость
 ζ — электрокинетический потенциал
 η — коэффициент вязкости
 κ — электрическая проводимость
 θ — угол смачивания
 μ — химический потенциал
 μ — коэффициент трения
 π — поверхностное давление
 ρ — плотность
 σ — поверхностное натяжение
 τ — время
 Φ — потенциальная энергия
 Ω — силовое поле молекулы

Индекс 1 относится к дисперсионной среде эмульсии, индекс
 ной фазе.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия. В принципе, любое вещество, понижающее поверхностное натяжение, является поверхностно-активным, однако термином ПАВ обозначают вещества с определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью.

Выделяют два больших класса ПАВ, различающихся характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем.

К первому классу относятся *низкомолекулярные соединения* дифильного характера, т. е. соединения, имеющие гидрофильную «голову» (одну или несколько полярных групп, например, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$, $-\text{NH}_2$) и гидрофобный «хвост» (как правило, алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу). По своему применению ПАВ данного класса делятся на смачиватели, солюбилизаторы, эмульгаторы, моющие агенты, пенообразователи и т. д. По химическим свойствам они разделяются на: 1) анионоактивные (например, соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты); 2) катионоактивные (например, четвертичные аммониевые основания, соли аминов); 3) неионогенные (спирты, эфиры и т. д.).

Ко второму классу относятся *высокомолекулярные соединения*, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи. От них следует отличать высокомолекулярные ПАВ, построенные из двух или трех отрезков, каждый из которых состоит из гидрофильных или гидрофобных блоков мономеров. В качестве примера можно назвать плуроник, состоящий из гидрофильной цепи оксиэтилена и гидрофобной цепи оксипропилена. По механизму адсорбции и эмульгирующим свойствам такие соединения следует относить к поверхностно-активным веществам первого класса.

Примерами высокомолекулярных ПАВ могут служить поливиниловые спирты, желатина, казеин, полиакриламид и т. д.

Классификация свойств веществ. Физические и химические свойства органических соединений зависят от массы молекул, расположения в ней атомов, взаимодействия молекул друг с другом (межмолекулярные силы или связи) и атомов в молекуле (внутримолекулярные силы или связи).

Обычно выделяют три вида свойств:

1. Свойства, которые зависят только от общего числа молекул, — *коллигативные*. Для моля эти свойства постоянны. К ним относятся: объем моля газа, давление идеальных газов, осмотическое давление, повышение температуры кипения и понижение температуры затвердевания.

2. Свойства, величина которых может быть выражена как сумма величин свойств отдельных атомов или групп атомов, входящих в молекулу, — *аддитивные*. В качестве примера можно привести молекулярную рефракцию, паракор, теплоту сгорания и т. д.

3. Свойства, обусловленные наличием определенных атомов или групп атомов и их расположением в пространстве, — *конститутивные*. Характерно, что они проявляются только при определенном соединении атомов между собой. Примером могут служить дипольные моменты, но только в том случае, если в молекуле один диполь. Другим примером является окраска соединения благодаря наличию определенных хромофорных групп.

Коллигативные свойства веществ являются функцией кинетической энергии RT , а аддитивные свойства — функцией массы молекулы и молекулярных сил.

Чтобы понять связь физических свойств веществ с их строением, необходимо знать природу сил, действующих между молекулами. До сих пор не существует строгой теории межмолекулярных сил. Суть современных теорий сводится к тому, что выявлены три наиболее вероятные причины, обуславливающие межмолекулярное взаимодействие неионогенных соединений (*вандерваальсовы силы*) — взаимодействие постоянных диполей (*ориентационные силы Кeesома*); взаимодействие наведенных диполей (*индукционные силы Дебая*); взаимодействие мгновенных диполей, образованных благодаря определенному положению электронов в молекуле (*дисперсионные силы Лондона*).

Ориентационные и индукционные силы часто не разделяют, называя их сумму *полярными силами*. Под дисперсионными силами ниже мы понимаем универсальные силы, обусловленные флуктуацией электронной плотности и в чистом виде проявляющиеся у неполярных молекул (таких, как парафиновые углеводороды, благородные газы и т. д.) безотносительно к тому, какой формулой описывается взаимодействие (Лондона, Лифшица, Фольмера и др.). Под полярными силами мы будем понимать силы, обусловленные наличием дипольного момента у молекул, также безотносительно к агрегатному состоянию вещества и к формуле, описывающей взаимодействие.

К этим трем видам сил можно добавить силы слабого химического взаимодействия типа водородных связей и слабых комплексоподобных взаимодействий. Иногда водородные связи не выделяют из ориентационных сил, отмечая их одинаковую природу. Мелвин-Хьюз относит к межмолекулярным силам взаимодействие

между ионами, хотя в равной степени их можно отнести к внутри-молекулярным связям.

Иногда при расчетах исследователи не разделяют межмолекулярные вандерваальсовы силы на составляющие, а используют полуэмпирические приемы, дающие сумму сил.

Экспериментальными характеристиками межмолекулярного взаимодействия являются следующие. Теплота и работа испарения при небольших давлениях насыщенного пара — это те реальные энергии, которые необходимы, чтобы перенести молекулы из потенциальной ямы в жидкости на бесконечно удаленные друг от друга расстояния, на которых межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь, т. е. в идеальный газ. Хорошо коррелируется с межмолекулярным взаимодействием диэлектрическая проницаемость и ее функции.

Мы будем придерживаться классификации свойств на коллигативные, конститутивные и аддитивные, ибо она имеет и познавательную, и прагматическую ценность, так как дает возможность рассчитывать свойства веществ или экстраполировать свойства одних соединений на другие. Сложные свойства, являющиеся функцией ряда простых, не всегда можно отнести к тому или иному виду. Тогда удобно выделить факторы, определяющие данное свойство, и проанализировать каждый фактор в отдельности.

Кроме того, свойства вещества бывают двумерными — поверхностными, трехмерными — объемными и четырехмерными — объемными, изменяющимися во времени. Наиболее простыми являются двумерные свойства, что и обусловило более глубокую разработку их теории.

Коллигативные свойства. Этот вид свойств самый удобный для расчета, так как является общим для всех веществ. Однако коллигативность выполняется не при всех условиях, например, при высоких концентрациях играют роль осложняющие факторы. Классические примеры коллигативных свойств — давление P и мольный объем V газа. При низких концентрациях хорошо выполняется уравнение:

$$PV = RT$$

Однако при высоких концентрациях приходится вводить поправки на межмолекулярное взаимодействие и собственный объем молекул

$$\left(P + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT$$

и коллигативность нарушается.

Осмотическое давление $P_{\text{ос}}$ растворенного вещества описывается тем же уравнением, что и давление идеального газа

$$P_{\text{ос}}V'_m = RT \quad \text{или} \quad P_{\text{ос}} = cRT$$

где V'_m — объем раствора, в котором содержится моль растворенного вещества, $V'_m = 1/c$.

Идентичность уравнений состояния и осмотического давления указывает на то, что осмотическое давление есть функция только кинетической энергии молекул растворенного вещества и при выполнении уравнения не зависит от сольватации и других осложняющих явлений, аналогично тому, как это имеет место для да-

вления пара вещества над раствором (P_i), описываемого законом Рауля

$$P_i = P_i^0 N_i^p$$

где P_i^0 — давление пара чистого i -го вещества; N_i^p — мольная доля i -го компонента в растворе.

По аналогии с уравнением состояния идеального газа для поверхностного давления π , создаваемого молекулами ПАВ на поверхности жидкости, получено уравнение

$$\pi S = RT \text{ или } \pi = RT\Gamma$$

где S — поверхность; Γ — адсорбция.

Оно выведено Лэнгмюром из уравнения Гиббса [1].

Подтверждается это уравнение следующими данными. На рис. 1

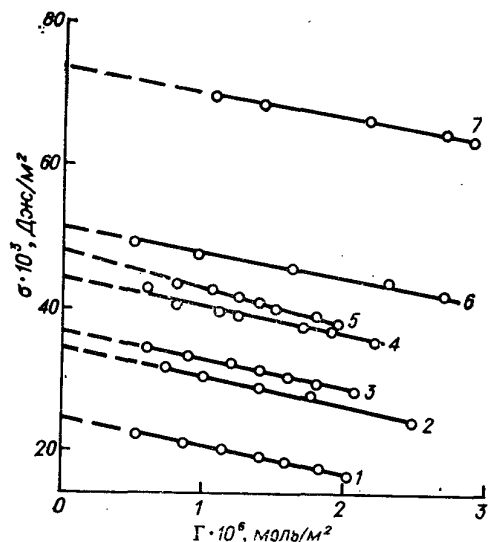


Рис. 1. Зависимость Γ — σ растворимых ПАВ:

1 — гексанол в системе вода — нитробензол, 20 °С; 2 — капроновая кислота в системе вода — бензол, 20 °С; 3 — цетильтриметиламмоний бромид в системе вода — толуол, 20 °С; 4 — гексанол в системе вода — четыреххлористый углерод, 20 °С; 5 — тетрадецилсульфат натрия в системе вода — гептан, 50 °С; 6 — диундецилдиметиламмоний бромид в системе вода — октан, 20 °С; 7 — гексанол в системе вода — воздух, 20 °С.

приведена зависимость σ от Γ при низких концентрациях различных ПАВ на поверхности раздела фаз, т. е. на начальном участке изотермы поверхностного натяжения. Такие зависимости построены для большого числа ПАВ различных классов. Во всех случаях получается идентичный результат. Значения Γ были рассчитаны по изотермам поверхностного натяжения с помощью уравнения Гиббса. Представленные на рис. 1 зависимости σ от Γ выражаются линейным уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 - b\Gamma$$

В этом уравнении $b = d\sigma/d\Gamma$. В таблице приведены значения b для различных ПАВ. Из данных таблицы видно, что при одной температуре как в системе жидкость—жидкость, так и в системе жидкость—газ для всех членов гомологического ряда раствори-

ТАБЛИЦА. Коэффициенты уравнения $\sigma = \sigma_0 - b \Gamma$, рассчитанные по экспериментальным данным для различных классов растворимых ПАВ

$t, ^\circ\text{C}$	ПАВ	Система	$\sigma_0 \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$b, \text{кДж/моль}$
20	Карбоновые кислоты:			
	уксусная	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$	35,0	4,0
	масляная	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{14}$	50,5	4,0
	валериановая	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	50,5	4,3
	стеариновая	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{12}$	50,5	4,7
20	Спирты:			
	этанол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	51,2	3,7
	бутанол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	24,1	3,2
		$\text{H}_2\text{O}-\text{воздух}$	72,5	4,0
		$\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$	45,9	4,2
25	октанол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,3	3,60
	деканол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	52,4	4,55
	додеканол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,0	3,72
	тетрадеканол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,7	4,00
	додеканол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,4	3,5
	гексадеканол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	51,8	3,5
20	На-соли карбоновых кислот:			
	каприматы	$\text{H}_2\text{O}-\text{парафиновое масло}$	44,0	3,2
	миристы	$\text{H}_2\text{O}-\text{парафиновое масло}$	44,0	2,7
	стеараты	$\text{H}_2\text{O}-\text{парафиновое масло}$	45,6	3,5
50	На-соли алкилсерной кислоты:			
	октилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	52,0	6,5
	лаурилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	49,3	5,3
	миристилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	48,2	5,4
	стеарилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	50,7	5,9
20	Четвертичные аммониевые основания:			
	$(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,5	3,7
	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_8$	50,5	4,1

ных ПАВ значения b близки и лежат в пределах 3—4,5 кДж/моль, несмотря на различия в длине алифатической цепи, природе полярной группы и значениях предельной адсорбции молекулы. Этот факт свидетельствует о том, что все растворимые ПАВ, находясь на поверхности раздела фаз, одинаково понижают поверхностное натяжение при данной температуре. Различие поверхностной активности в гомологическом ряду ПАВ, находящихся в объеме, обусловлено различной адсорбцией гомологов в зависимости от длины алифатической цепи и природы полярной группы. Таким образом, молекулы ПАВ адсорбируются по-разному, но адсорбировавшись, одинаково понижают поверхностное натяжение. В соответствии с данными таблицы уравнение состояния может быть записано так:

$$\pi S = \frac{3}{2}RT$$

Коэффициент $\frac{3}{2}$ указывает на три степени свободы молекул на поверхности в случае растворимых ПАВ, т. е. на взаимобмен молекул поверхности и объема.

При рассмотрении как трехмерного, так и двумерного состояния вещества видно, что коллигативные свойства описываются подобными уравнениями.

Конститутивные свойства ПАВ. Характерные особенности строения молекул ПАВ — полярная голова и неполярный хвост — обуславливают интерес к такому свойству, как дипольный момент молекулы, который в случае алифатических молекул является типично конститутивным свойством. Действительно, из приведенных ниже данных видно, что дипольный момент молекул ПАВ практически не изменяется в гомологическом ряду и зависит лишь от полярной группы.

Дипольные моменты (в D) гомологов первичных аминов и меркаптанов [2], полученные в бензоле:

Алифатический радикал	Амин	Меркаптан
Метил	1,46	1,26
Этил	1,40	1,38—1,48
Пролил	1,26—1,35	1,33—1,51
Бутил	1,32—1,45	1,32—1,53
Амил	1,55	1,50
Гексил	1,38—1,59	—
Гептил	1,60	1,55
Октил	1,41	—

В случае наличия нескольких полярных групп в молекуле, обладающих диполями, суммарный момент аддитивен, однако их следует складывать векторно, ибо дипольный момент — векторная величина.

Связи C—H, хотя и имеют отличное от нуля значение дипольного момента, но в алифатических предельных соединениях и их производных взаимно компенсируются, давая нуль. При нахождении нескольких полярных групп у одного атома углерода аддитивность нарушается, благодаря взаимному влиянию. При нахождении полярных групп у разных атомов углерода следует учитывать заторможенное или свободное вращение. При заторможенном вращении дипольные моменты векторно складываются; при свободном вращении, как, например, у дихлорэтана, аддитивность не простая, необходимо учитывать *син*- и *анти*-формы. Зависимости дипольного момента от строения вещества достаточно полно изучены и описаны [3, 4].

Аддитивные свойства ПАВ. К аддитивным свойствам относятся геометрические характеристики молекул и свойства, обусловленные молекулярными силами. Аддитивность особенно важна для поверхностно-активных веществ, которые при адсорбции на поверхностях взаимодействуют отдельными группами с различными фазами. Строение молекул ПАВ (полярная группа — «голова» и неполярная — «хвост») облегчает исследование их свойств:

они обладают рядом аддитивных свойств, которые просто интерпретируются и поддаются расчету, при этом необходимо знать взаимодействие различных групп с разными фазами и поверхностями.

В настоящее время достаточно хорошо разработаны методы расчета и определения геометрических параметров молекул. Модели Стьюарта—Бриглеба дают возможность представить геометрические особенности молекул. Однако часто необходимо знать такие свойства, как объем или поверхность, занимаемые молекулами, которые зависят не только от собственного объема молекулы, но и от молекулярно-кинетического движения.

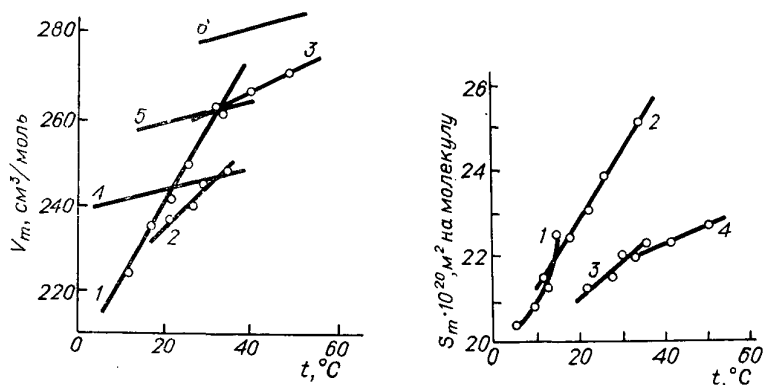


Рис. 2. Зависимость от температуры молярного объема молекул кислот на поверхности раздела фаз (1—3) и в объеме (4—6):

1 — мирисинговая кислота; 2 — пентадекановая кислота; 3 — пальмитиновая кислота; 4 — тридекан; 5 — тетрадекан; 6 — пентадекан.

Рис. 3. Зависимость S_m от температуры кислот.

Кислоты: 1 — тридекановая; 2 — мирисинговая; 3 — пентадекановая; 4 — пальмитиновая.

Молярный объем газа — свойство коллигативное, а молярный объем жидкости — аддитивное и определяется как частное от деления молекулярной массы на плотность: $V_m = M/\rho$; V_m равен произведению объема, приходящегося на отдельную молекулу, на число молекул. Есть два метода сравнения молярных объемов: при произвольно выбранной температуре и при определенных температурах, например при температуре кипения, критической температуре и т. д.

Для ПАВ более важен первый метод, так как их применяют в относительно узких температурных интервалах. Кроме того, при таком методе сравнения аддитивность проявляется лучше. Так, для парафиновых углеводородов при 20 °C V_m определяют по формуле [2]:

$$V_m = 32,05 + 16,27n_C$$

где n_C — число атомов углерода в алифатической цепи.

Для сложных эфиров:

$$V_m = 37,55 + 16,27n_c$$

На рис. 2 приведена зависимость V_m от температуры.

Лэнгмюр показал, что монослой ПАВ поджигается на поверхности воды до определенного значения, близкого поперечному сечению молекулы. Площадь, занимаемая молекулой в предельном монослое, названа посадочной площадкой молекулы (S'_m). Подробно описана [1] зависимость S'_m от структуры молекулы. Многочисленными исследованиями показано, что при нормальной температуре посадочная площадка линейной углеводородной цепочки (именно она определяет поперечное сечение молекул спиртов, кислот, аминов) примерно $21 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, олеиновой цепочки около $25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, а ароматического кольца — около $32 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. При измерении поперечного сечения, например алифатической цепочки, по моделям Стьюарта—Бриглеба, размеры которых получены из свойств, экстраполированных к абсолютному нулю, получаются значения $16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

С повышением температуры посадочная площадка увеличивается (рис. 3). По этим данным рассчитана зависимость от температуры мольного объема молекул кислот на поверхности раздела фаз и в объеме (см. рис. 2). Из данных рис. 2 видно, что хотя зависимости мольного объема внутренней и поверхностной фаз от температуры выражаются уравнениями прямых, но последняя значительно более резкая. Это естественно, так как плотность внутренней фазы с температурой изменяется лишь благодаря молекулярно-кинетическому движению в объемной фазе. В поверхностном слое плотность понижается еще благодаря дополнительному движению, обусловленному взаимобменом молекул воды с газовой фазой. Чем выше температура, тем больше давление насыщенного пара и интенсивнее обмен молекул газовой и жидкой фаз, который дополнительно «разрыхляет» поверхностный слой. Чем больше молекулярное взаимодействие в монослое, т. е. чем больше число атомов углерода в алифатической цепи, тем слабее это влияние, что видно из угла наклона прямых рис. 2 и 3. Криволинейный характер зависимости тридекановой кислоты (см. рис. 3) обусловлен, видимо, ее значительной растворимостью в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер. с англ./Под ред. А. С. Ахматова. М., Гостехиздат, 1947. 550 с.
2. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. М., Высшая школа, 1971. 416 с.
3. Креман Р., Пестемер М. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Пер. с нем./Под ред. Н. Д. Зелинского. Л., ГОНТИ, 1939. 216 с.
4. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Т. 2. Пер. с нем./Под ред. О. А. Реутова. М., ИЛ, 1958. 648 с.