



Коллоидная химия ПАВ  
*Лекция 2*

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПАВ**

*Кандидат химических наук, доцент Буканова Е.Ф.*



# Дерматологическое действие ПАВ

**Дерматологическое воздействие ПАВ порождает серьезные проблемы и является объектом многих современных исследований**

- Основные дерматологические проблемы в рабочих условиях связаны с контактом незащищенной кожи с растворами ПАВ, которые используются в качестве разнообразных чистящих средств, а также жидкостей для резки, масляных эмульсий для прокатки и тд. Обычно эффект сводится к раздражению кожи различной тяжести, реже возникают аллергические реакции. Раздражение кожи вызывается непосредственным воздействием ПАВ, а аллергические реакции активируются побочными продуктами, присутствующими в композиции.
- К числу ПАВ, мягких по отношению к коже, относятся ПАВ на основе многоатомных спиртов (алкилглюкозиды), цвиттер – ионные ПАВ (бетаины, амидобетаины). Эти ПАВ часто используются в косметических средствах.
- В гомологических рядах ПАВ обычно наблюдается максимум раздражающего действия на кожу при определенной длине гидрофобного радикала. Например, при сравнительном изучении алкилглюкозидов, содержащих 8, 10, 12, 14 и 16 атомов углерода в алкильных радикалах, максимальное воздействие на кожу обнаружено для C 12 – производных.

**К сравнительно мягким ПАВ относятся этоксилаты спиртов, но они уступают по мягкости воздействия на кожу неионным ПАВ на основе многоатомных спиртов, например алкилглюкозидам.**

**Анионные ПАВ, как правило, в большей степени воздействуют на кожу, чем НПАВ. Так, додецилсульфат натрия (ДСН), используемый в составе некоторых средств личной гигиены (например, в зубных пастах), обладает относительно высокой токсичностью по отношению к коже. Простые эфиры алкилсульфатов натрия являются более мягкими ПАВ по сравнению с алкилсульфатами натрия, по этой причине эфирные производные чаще используют в средствах для ручного мытья посуды.**





## Воздействие ПАВ на окружающую среду

**В третьем тысячелетии стало совершенно ясно, что наша природа не способна к быстрому восстановлению. Ее богатства не безграничны, а сама она легко разрушается без какой-либо надежды на полную регенерацию. Основным отрицательным фактором, пагубно влияющим на биосферу Земли, стало развивающееся интенсивными темпами производство. Человек, способствуя развитию технологий, не позаботился об экосистемах, от них же и страдающих. В сущности, на сегодняшний день так и не были разработаны эффективные регуляторы механизмов биосферы, что обязательно отразится на жизни будущих поколений**



## Лекция 2: Биоразлагаемые ПАВ

**Главным параметром, по которому исследователи оценивают предполагаемый вред тех или иных материалов для окружающей среды, является биоразлагаемость - способность материала разрушаться под воздействием природных явлений.**

Повлиять на разложение может не только вода или микроорганизмы, но и солнечные лучи или воздух. В результате процесса биоразложения образуется  $\text{CO}_2$ , вода и различные минеральные соли. Это наиболее безопасные для окружающей среды компоненты.

Понятие биоразлагаемость особенно актуально, когда дело касается ПАВ, используемых в бытовой химии и промышленном производстве. В данный момент практически все ПАВ производят из продуктов нефтепереработки, применяя при этом технологии химического синтеза. Раньше ПАВ изготавливались исключительно из натуральных продуктов, что не могло причинить ущерб природе. Современные поверхностно-активные вещества (стиральные порошки, моющие средства и т.п.) попадают в природу вместе с водой. Естественно, что первый удар приходится на водоемы и его обитателей. При этом серьезно страдает качество воды, которая в итоге начинает течь из наших кранов. Биоразлагаемость ПАВ определяется в России в соответствии с утвержденными ГОСТами. В странах Евросоюза те же показатели регулирует специальная директива от 2004 года, в которой приведены основные стандарты биоразлагаемости и методика их определения.

**Огромное количество ПАВ, использующихся в быту и в промышленности, переходит в сточные воды. Скорость биodeградации в заводских отстойниках сточных вод определяет объем ПАВ, попадающих в окружающую среду.**

**Потенциальное влияние ПАВ на окружающую среду определяют два параметра :**

- скорость биodeградации;**
- степень токсичности в водной среде .**

**Организацией экономического сотрудничества и развития (ОЭСР, OECD) разработаны правила директивы, касающиеся:**

- 1. Токсичности по отношению к водоемам**
- 2. Биоразлагаемости**
- 3. Биоаккумуляции**



## Токсичность ПАВ по отношению к водоемам

Токсичность в водной среде измеряется на рыбах, дафниях или водорослях.

Токсичность выражается как LC50 (для рыб) или EC50 (для дафний и водорослей), где LC и EC – летальные и эффективные концентрации ПАВ соответственно.

Значения концентраций ПАВ ниже 1 мг/л, приводящие за 96 ч к гибели половины особей при проведении теста на рыбах и водорослях и в течении 48 – часового теста на дафниях, указывают на токсичность ПАВ в водной среде.

**Экологически безопасные ПАВ должны иметь соответствующие значения выше 10 мг/л.**



# Биоразлагаемость ПАВ

Биоразложение (биодegradация) – это процесс, выполняемый в природе бактериями.

В результате серий ферментативных реакций молекула ПАВ в итоге превращается в **диоксид углерода, воду и оксиды других элементов**. Если продукт не подвержен естественному биоразложению, он устойчив и накапливается в окружающей среде.

**Скорость биоразложения зависит от типа ПАВ и составляет:**

- 1 – 2 часов для жирных кислот;
- 1 – 2 дня для линейных алкилбензолсульфонатов;
- нескольких месяцев для разветвленных алкилбензолсульфонатов.

**Скорость биоразложения зависит также от других факторов:**

- концентрации ПАВ,
- рН раствора ,
- температуры.
- Особенно сильное влияние оказывает температура.





## *Критерии биодegradации*

**Два критерия:**

- **первичное разложение ПАВ;**
- **конечные продукты.**

**Первичное разложение связано с потерей поверхностной активности. Этот критерий представляет интерес в особых случаях, например при решении вопроса о том, будут ли продукты накапливаться в окружающей среде, вызывая вспенивание водоемов.**

**С экологической точки зрения важнее конечные продукты биоразложения.**

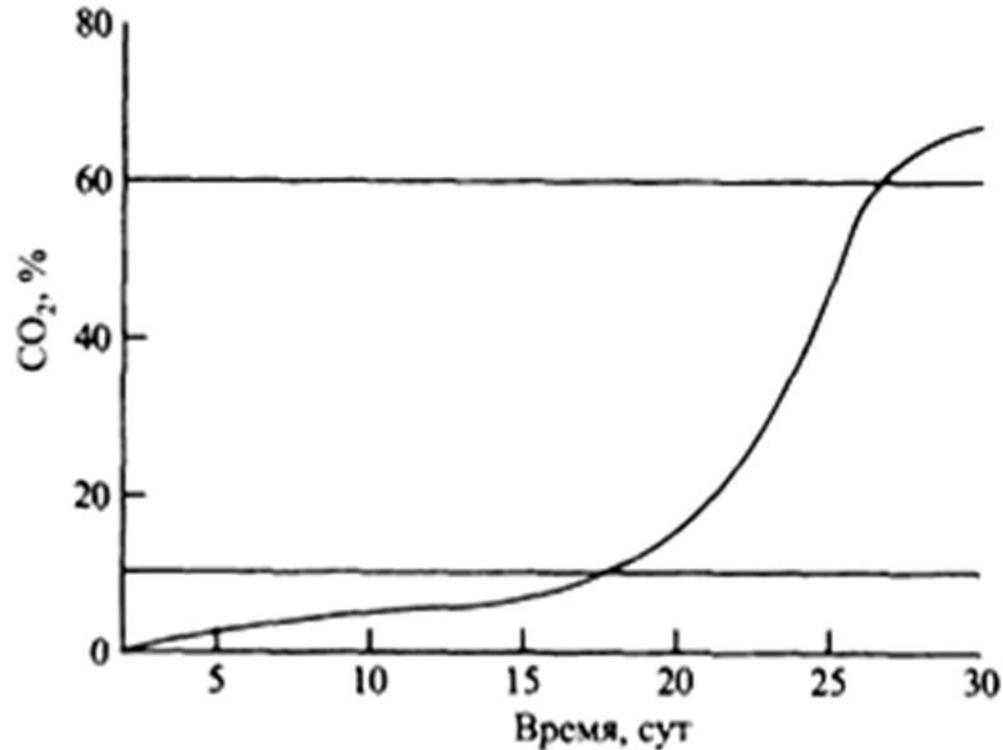


## *Методы для проведения тестов на способность к биоразложению.*

Самым популярным оказался модифицированный **тест Штурма** (ОЭСР, Тест 301 для определения предельного биоразложения). В этом тесте **определяют превращение ПАВ в диоксид углерода во времени.**

*Определение выполняют в закрытых сосудах, в которые вводят осадок из сточных вод заводского отстойника (активный ил). В одну серию сосудов вводят ПАВ, другая (контрольная) серия остается без ПАВ. Измеряют количество выделяющегося газа в зависимости от времени. Различие, регистрируемое в этих двух сериях, позволяет оценить биоразложение ПАВ.*

**Для большинства ПАВ обнаружен индукционный период биоразложения, за которым следует крутой подъем кривой выделения газа, после чего зависимость выходит на плато.**

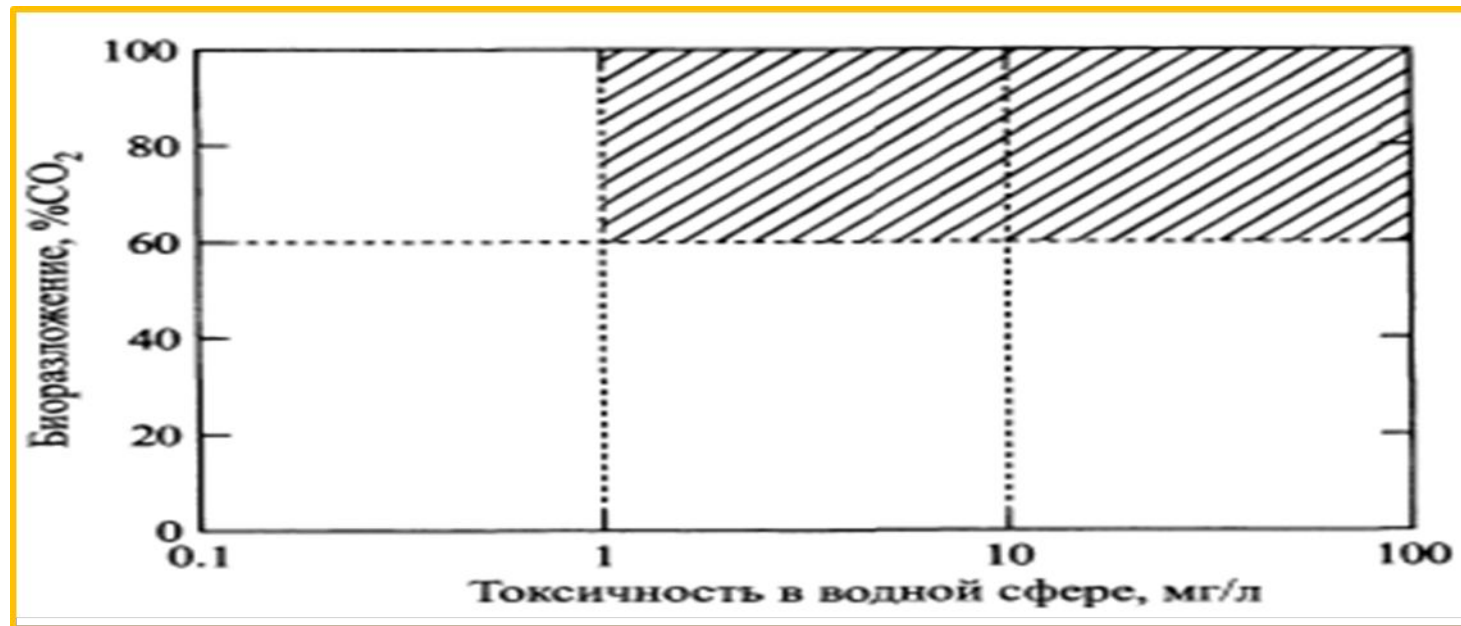


**Критерии для прохождения теста на биоразлагаемость и типичная кинетическая кривая биоразложения ПАВ.**

**Обратите внимание на продолжительный период до начала разложения!**

## Маркировка ПАВ

Согласно рекомендациям Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), маркировка ПАВ должна включать значения токсичности в водной среде и биоразлагаемости.



Заштрихованные области соответствуют допустимым значениям экологических показателей

**Тесты на токсичность для водной среды и биоразлагаемость, дают полную картину воздействия ПАВ на окружающую среду.**



**Биоразлагаемость ПАВ определяется в России в соответствии с утвержденными ГОСТами.**

### *Другие параметры, которые полезно определять для оценки экологического воздействия ПАВ.*

1. Анаэробная биоразлагаемость (алкилбензолсульфонаты, этоксилированные алкилфенолы и блоксополимеры этилен- и пропиленоксида — примеры ПАВ с очень медленным анаэробным биоразложением).
2. Продолжительный токсический эффект.
3. Влияние на работу заводских отстойников сточных вод.
4. Токсичность производства ПАВ.
5. Влияние на жизненные циклы.
6. Технические эффекты: чем более эффективно ПАВ, тем в меньшем количестве оно расходуется; таким образом, биотоксичность на единицу эффективности является очень полезной характеристикой (это особенно важно для композиций ПАВ).



## *Скорость биоразложения и структура молекул ПАВ*

### **Параметры, увеличивающие скорость биоразложения ПАВ:**

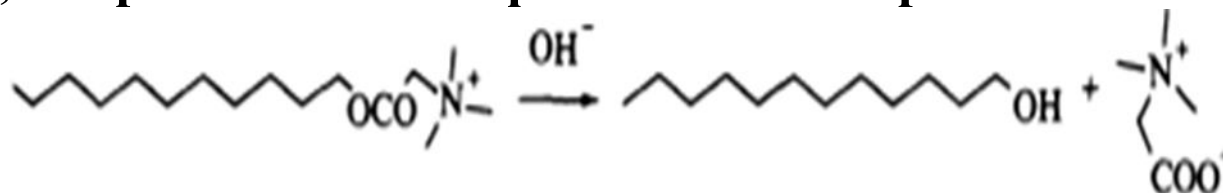
#### **1) Высокая растворимость ПАВ в воде.**

Липофильные ПАВ, такие как фтор ПАВ, накапливаются в липидных тканях организма и очень медленно разрушаются. Многие ПАВ достаточно хорошо растворимы в воде и биоаккумуляция исходного ПАВ не представляет большой угрозы.

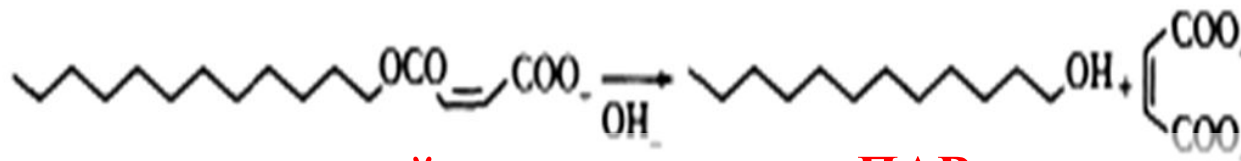
Однако начальная стадия биodeградации может заканчиваться образованием промежуточных продуктов, ограниченно растворимых в воде. Пример - этоксилированные алкилфенолы, которые разрушаются с образованием липофильных алкилфенолов с малым числом оксиэтиленовых фрагментов.

**2) Наличие в молекуле ПАВ связей, легко разрушаемых в процессе ферментативного катализа** (например, сложноэфирных и амидных, которые в процессе синтеза вводят между гидрофобным хвостом и полярной группой).

**Щелочной гидролиз катионного ПАВ, обладающего бактерицидным действием, с образованием алифатического спирта и бетаина.**



**Щелочной гидролиз анионного ПАВ (соль сложного полуэфира малеиновой кислоты) с образованием алифатического спирта и водорастворимого малеата.**



**3) Разветвленность неполярной части молекулы ПАВ.**

Скорость биоразложения возрастает при переходе от разветвленных алкилбензолсульфонатов к линейным алкилбензолсульфонатам и алкилсульфатам





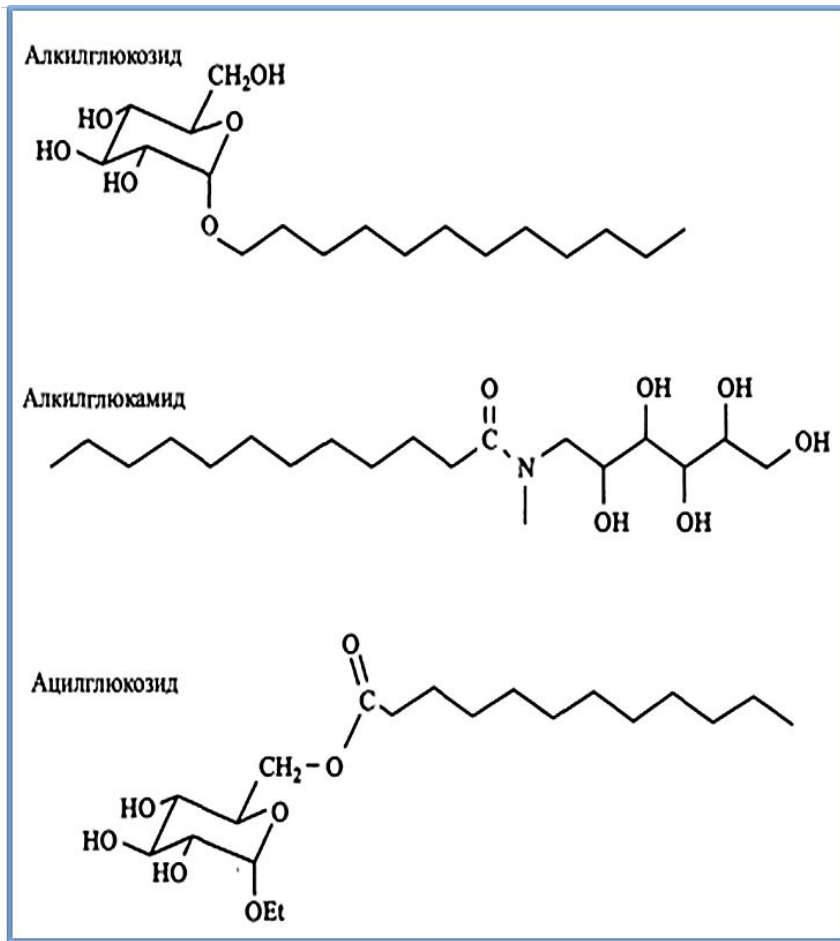
*Защита окружающей среды как стимул для  
поиска новых поверхностно – активных  
веществ*

**«Зеленые» ПАВ**

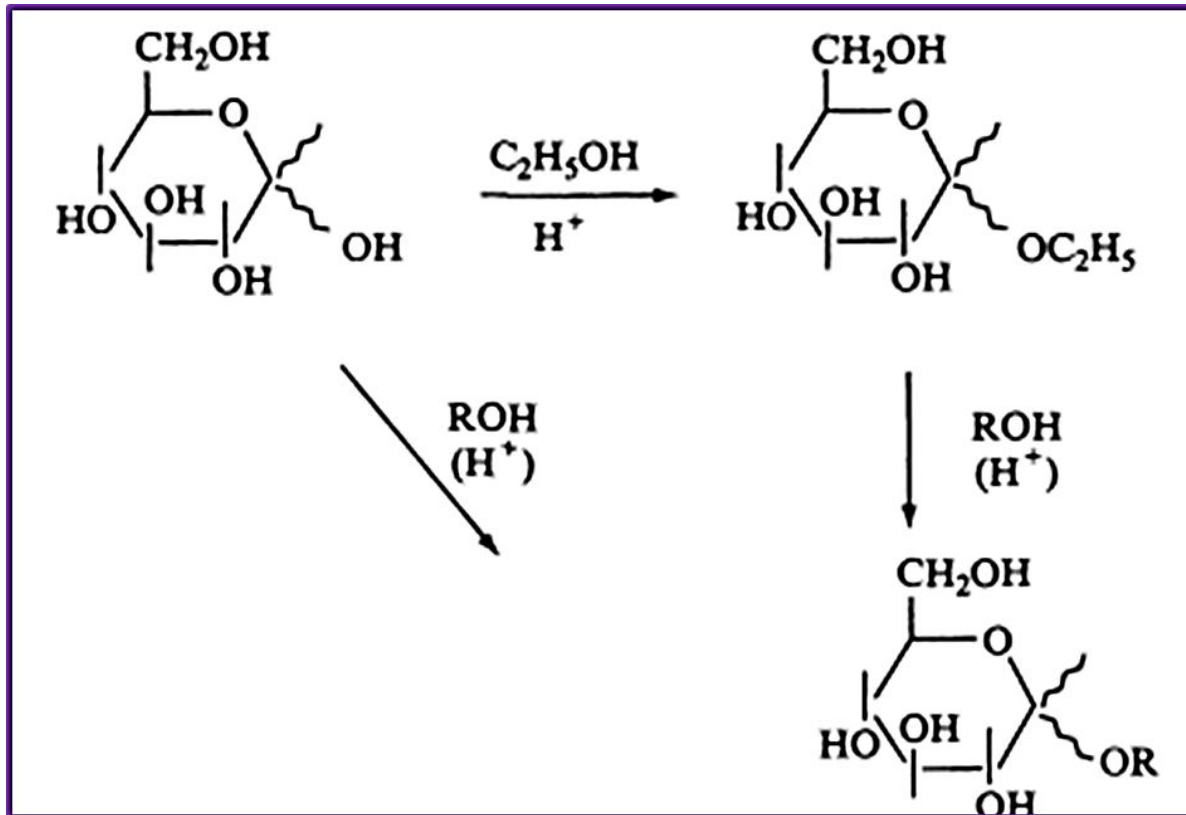
- **Синтез ПАВ из природных строительных блоков.**
- **Синтез ПАВ с разрушающимися связями.**

# Синтез ПАВ из природных строительных блоков.

**В качестве природных продуктов для органического и ферментативного синтеза «зеленых» ПАВ используют углеводы и аминокислоты. Наибольшие усилия были направлены на получение ПАВ с полярными головками из углевода.**



## Способы получения алкилглюкозидных ПАВ



Такие ПАВ синтезируют прямой реакцией взаимодействия глюкозы с жирным спиртом с применением большого избытка спирта, чтобы минимизировать олигомеризацию углевода.

Катализатор – кислота, исходное сырье – глюкоза или гидролизованный крахмал.

Альтернативный способ – трансациеталирование этил- или бутилглюкозида при реакции с длинноцепочечными спиртами.



## Важнейшие сведения об алкилглюкозидных ПАВ

1. Стабильны при высоких рН, однако чувствительны к низким рН, при которых они гидролизуются до углевода и жирного спирта.
2. Более липофобны по сравнению с неионными ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые цепи.
3. Они не обнаруживают обратной температурной зависимости, характерной для неионных ПАВ.
4. Характеризуются высокими скоростями биоразложения и нетоксичны для водоемов.
5. Они не оказывают нежелательных воздействий на кожу и глаза, что делает их привлекательными для продуктов личной гигиены.



# Поверхностно – активные вещества с разрушаемыми связями

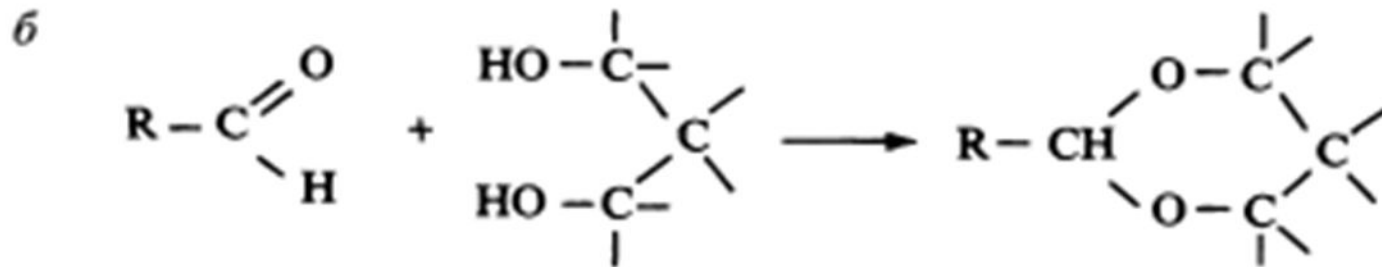
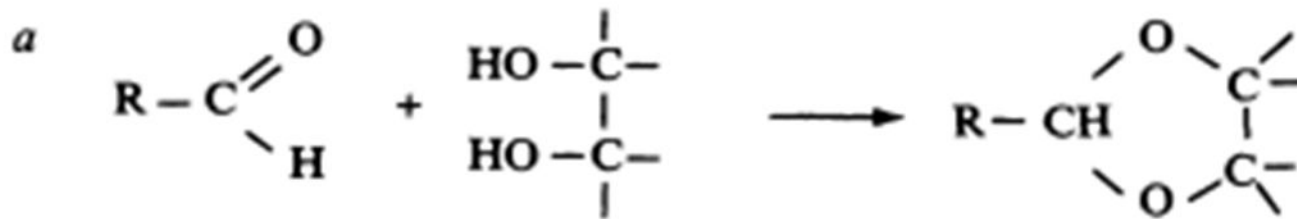
Наиболее часто используемый путь получения разрушающихся ПАВ заключается во введении в молекулы связей, лабильных в кислых и щелочных средах.

## Характерные свойства таких ПАВ :

- ✓ Предельная биоразлагаемость ПАВ;
- ✓ Устранение пенообразования и нежелательной устойчивости эмульсий при использовании композиций ПАВ

## Примеры ПАВ с лабильными связями

Лабильные ПАВ, гидролизующиеся в кислой среде

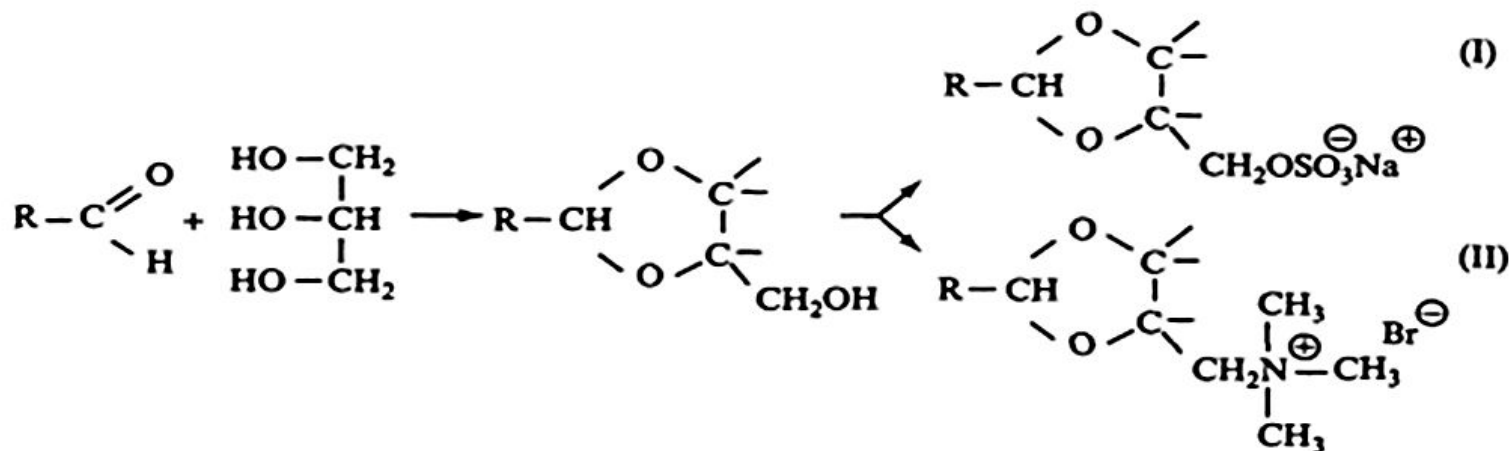


Получение а) 1,3 – диоксолановых и б) 1,3 – диоксановых ПАВ из длинноцепочечных альдегидов и 1,2 и 1,3 – диолов соответственно

Примеры 1,3 – диоксолановых ПАВ:

(I) – анионное ПАВ,

(II) – катионное ПАВ

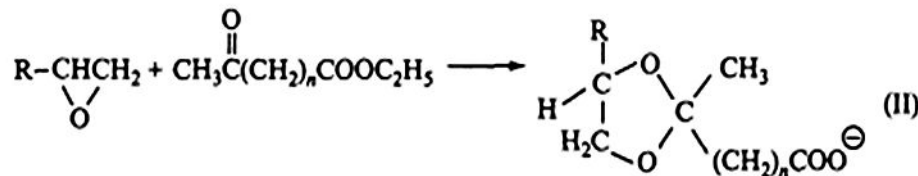
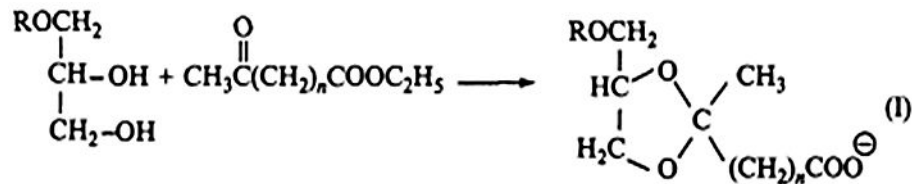


## Ациклические ацетали

Алкилглюкозиды, которые иногда ошибочно относят алкилполиглюкозидам, представляют собой циклические соединения.

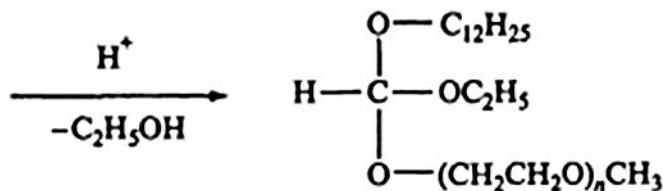
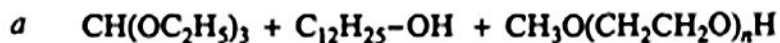
АГ гидролизуются в кислых средах с образованием глюкозы и длинноцепочечного спирта. Они абсолютно устойчивы в щелочных средах и даже при очень высоких pH. Особенности расщепления таких ПАВ наряду с относительно простым синтезом делают их весьма привлекательными в составе чистящих композиций.

### Кетали

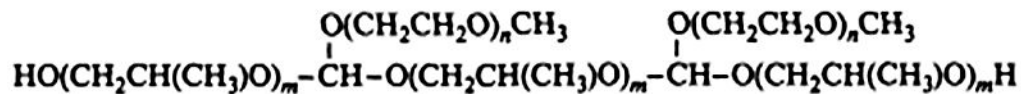


Получение анионного 1,3 – диоксоланового ПАВ из этиловых эфиров кетокислот

### Ортоэфиры



б



Синтез и структура ортоэфирных ПАВ (а) и ортоэфирных блок-сополимеров (б)





## Другие подходы к синтезу биоразлагаемых ПАВ

*Синтез ПАВ, разрушающихся при облучении ультрафиолетом.*

*Синтез озон – лабильные соединения.*

*Такие ПАВ, содержащие ненасыщенные связи, легко разрушаются при озонировании воды.*



## Оценка дифильных свойств ПАВ

- Важной количественной характеристикой коллоидных ПАВ, связанной с их различным практическим применением является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), характеризующий соотношение масс гидрофильной полярной группы и липофильного углеводородного радикала. Она является эмпирической. Система ГЛБ предложена **Гриффином** в 1949 г.
- Числа ГЛБ определяют путём сравнения способности различных ПАВ к мицеллообразованию, стабилизации эмульсий и др.
- Наиболее распространенным методом определения чисел ГЛБ является метод Гриффина, основанный на способности ПАВ образовывать устойчивые эмульсии типа вода – масло или вода – масло.
- Для олеиновой кислоты число ГЛБ условно выбрано равным 1, для олеата натрия оно равно 18.
- Чем выше гидрофильность, тем выше число ГЛБ, которое изменяется от 1 до 40.

## Экспериментальное определение чисел ГЛБ

**Определение чисел ГЛБ проводят следующим образом.**

Эмульсии выдерживают 24 часа, затем определяют наиболее устойчивую эмульсию или фиксируют обращение эмульсии и рассчитывают ГЛБ исследуя ПАВ, считая это свойство аддитивным, по формуле:

$$\text{ГЛБ}_{\text{см}} = \frac{W_A \text{ ГЛБ}_A + W_B \text{ ГЛБ}_B}{W_A + W_B}$$

где  $\text{ГЛБ}_{\text{см}}$  – число ГЛБ смеси ПАВ, обеспечивающее получение устойчивой эмульсии стандартного масла,  $W_A$  – количество эмульгатора А с известным  $\text{ГЛБ}_A$ ,  $W_B$  – количество эмульгатора с неизвестным  $\text{ГЛБ}_B$ .



## Лекция 2: Биоразлагаемые ПАВ

Для оксиэтилированных продуктов используется формула Гриффина:

$$\text{ГЛБ} = (\text{Сэт} + \text{Ссп}) / 5$$

**Сэт и Ссп –соответствующее содержание этиленоксида и спирта, % масс.**

Число ГЛБ для данного ПАВ можно рассчитать по аддитивной формуле, зная числа ГЛБ для каждой структурной единицы.

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАВ}} = 7 + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{Г}} + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{Л}} \quad (\text{Метод Девиса})$$

Значения чисел ГЛБ для некоторых радикалов

| Группа               | Групповое число | Группа   | Групповое число |
|----------------------|-----------------|--|-----------------|
| – SO <sub>4</sub> Na | 38,7            | – OH   | 1,9             |
| – COOK               | 21,1            | – O –  | 1,3             |
| – COONa              | 19,1            | – (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) –          | 0,33            |
| ≡ N                  | 9,4             | – (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) –          | -0,15           |
| – COOH               | 2,1             | = CH –, – CH <sub>2</sub> –, – CH <sub>3</sub> | -0,475          |

Числа ГЛБ для некоторых распространенных ПАВ

| ПАВ  | ГЛБ | ПАВ                   | ГЛБ |
|--|-----|-----------------------|-----|
| Лаурилсульфат натрия   | 40  | Бутанол               | 7,0 |
| Олеат калия  | 20  | Моностеарат глицерина | 3,8 |
| Олеат натрия   | 18  | Олеиновая кислота     | 1,0 |
| C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) | 10  |                       |     |



## **Система ГЛБ облегчает рациональный выбор ПАВ для решения той или иной задачи: подбора эмульгатора для образования прямой или обратной эмульсии, пенообразователя, солюбилизатора**

- При низком значении числа ГЛБ (1-4) ПАВ не растворяются и не диспергируются в воде. При значении числа ГЛБ от 8 до 10 они образуют в воде стабильные дисперсии типа молока, а выше 13- образуют прозрачные растворы.
- В зависимости от числа ГЛБ изменяется функциональное назначение ПАВ, чем определяются следующие их области применения:
  - эмульгаторы в/м-3-6,
  - смачиватели-7-9, эмульгаторы м/в-8-13,
  - моющие вещества-13-15