



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



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 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. Биоаккумулирования**



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 (биodeградация) – 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.

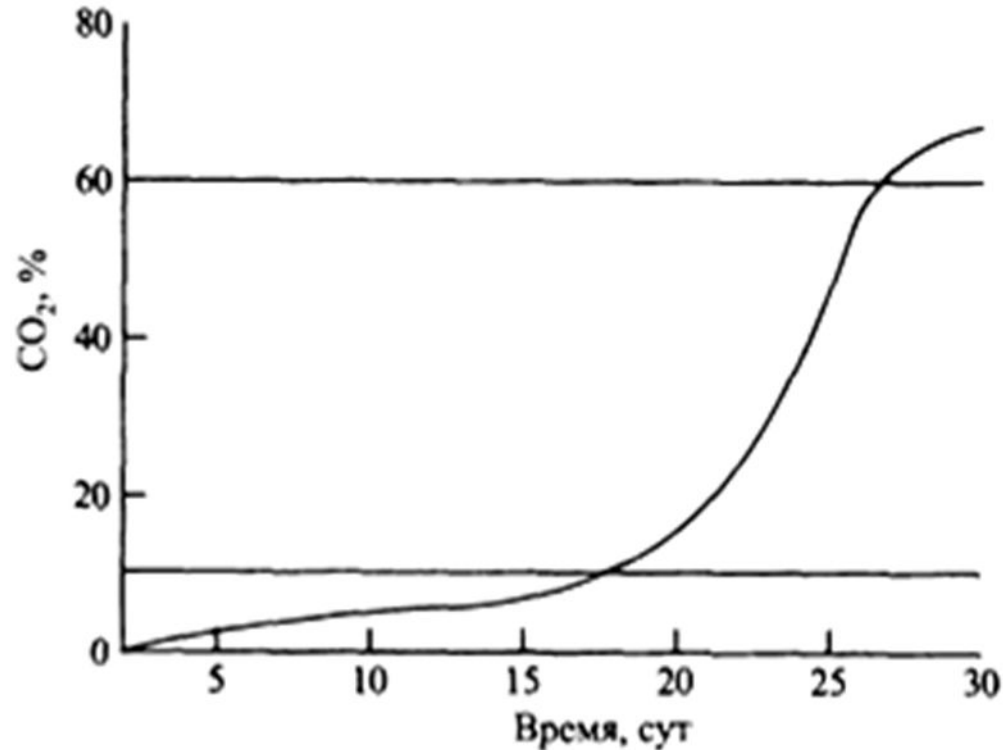
С экологической точки зрения важнее конечные продукты биоразложения.

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.

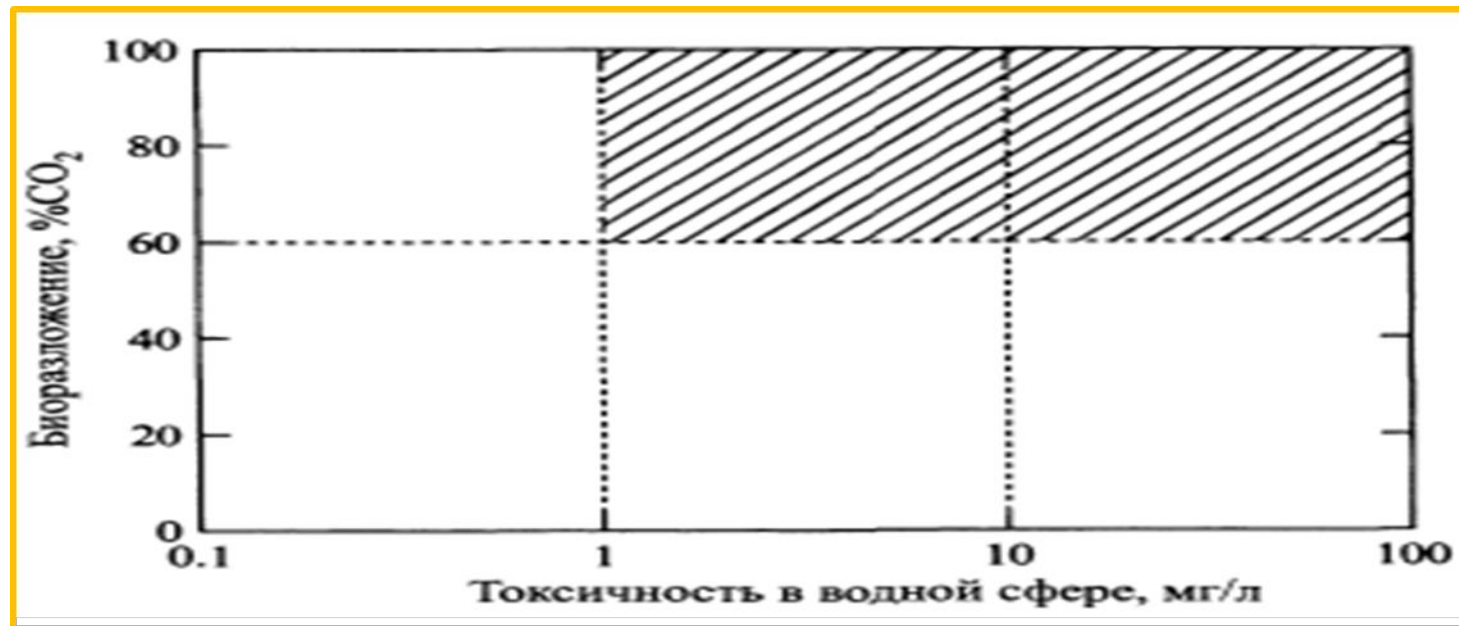


Критерии для прохождения теста на биоразлагаемость и типичная кинетическая кривая биоразложения ПАВ.

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:

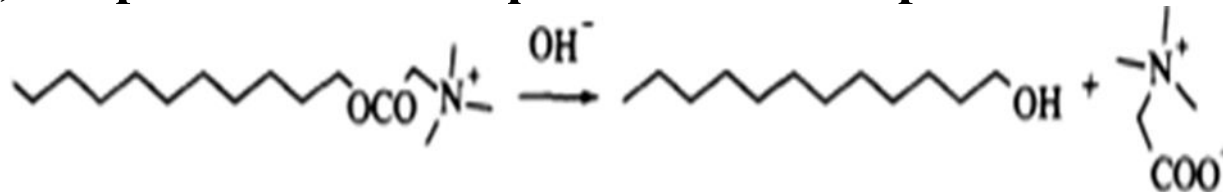
1) Высокая растворимость ПАВ в воде.

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.

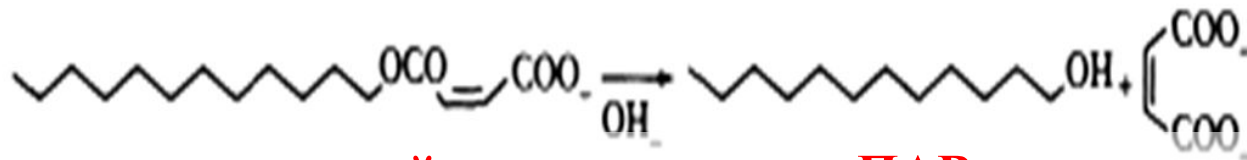
Однако начальная стадия биodeградации может заканчиваться образованием промежуточных продуктов, ограниченно растворимых в воде. Пример - этоксилированные алкилфенолы, которые разрушаются с образованием липофильных алкилфенолов с малым числом оксиэтиленовых фрагментов.

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

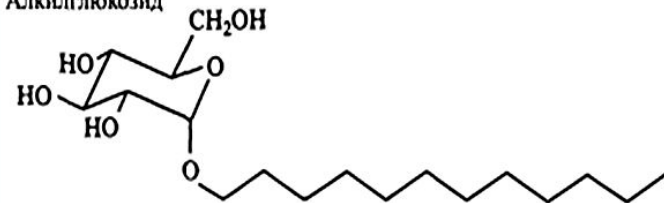
«Зеленые» ПАВ

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

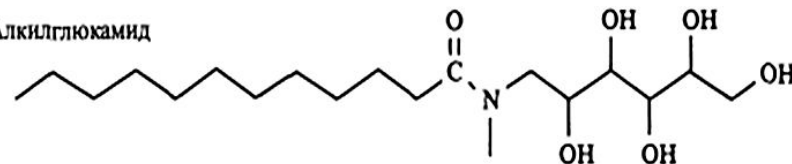
Синтез ПАВ из природных строительных блоков.

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.

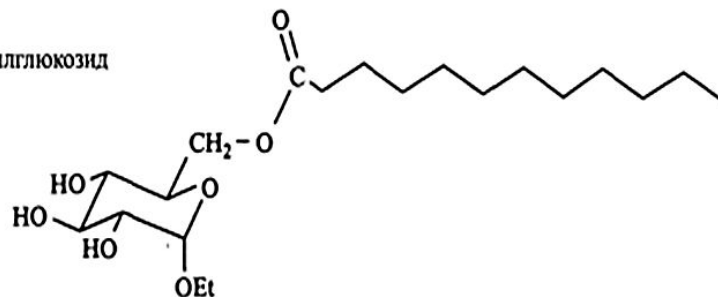
Алкилглюкозид



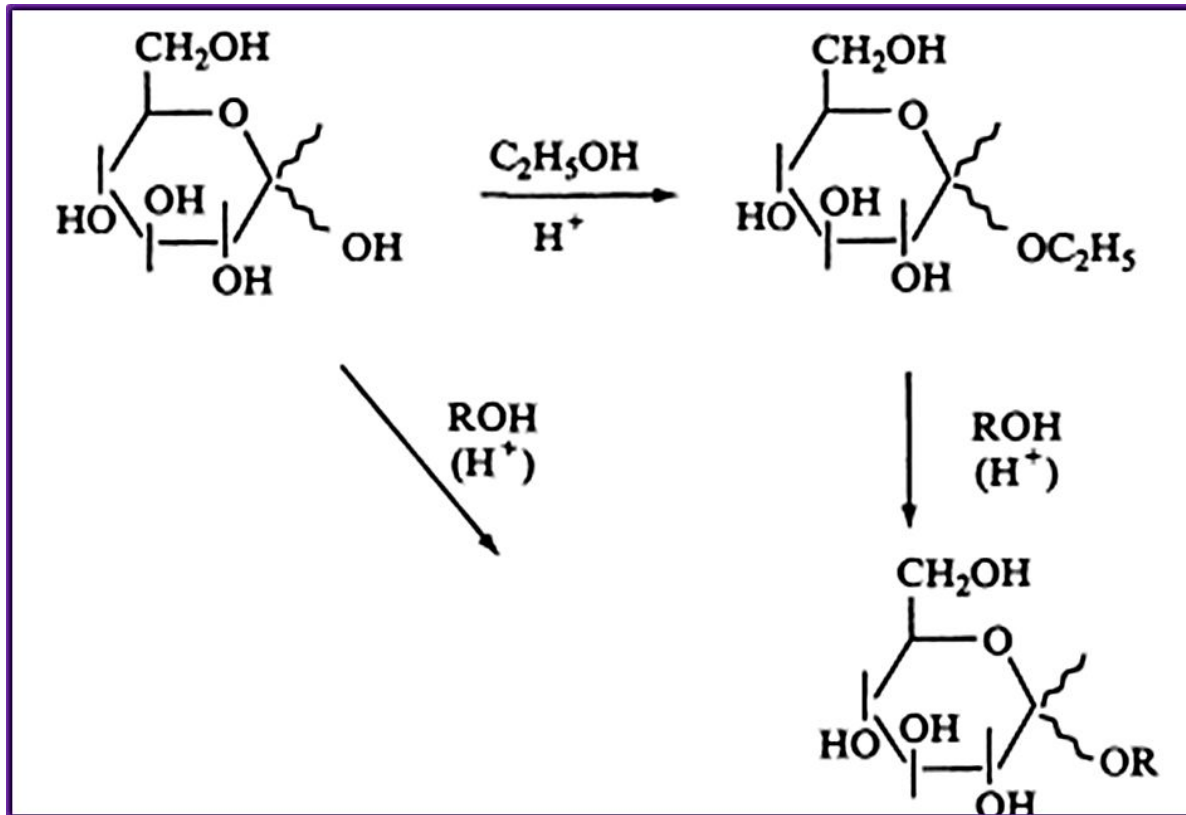
Алкилглюкамид



Ацилглюкозид



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 – трансацеталирование 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

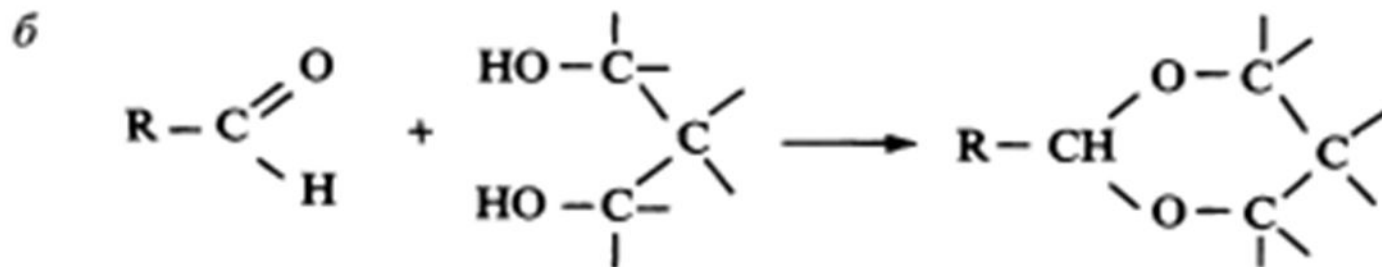
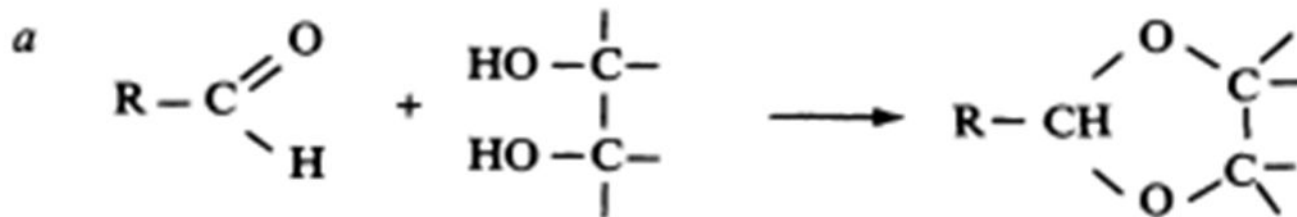
Наиболее часто используемый путь получения разрушающихся ПАВ заключается во введении в молекулы связей, лабильных в кислых и щелочных средах.

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

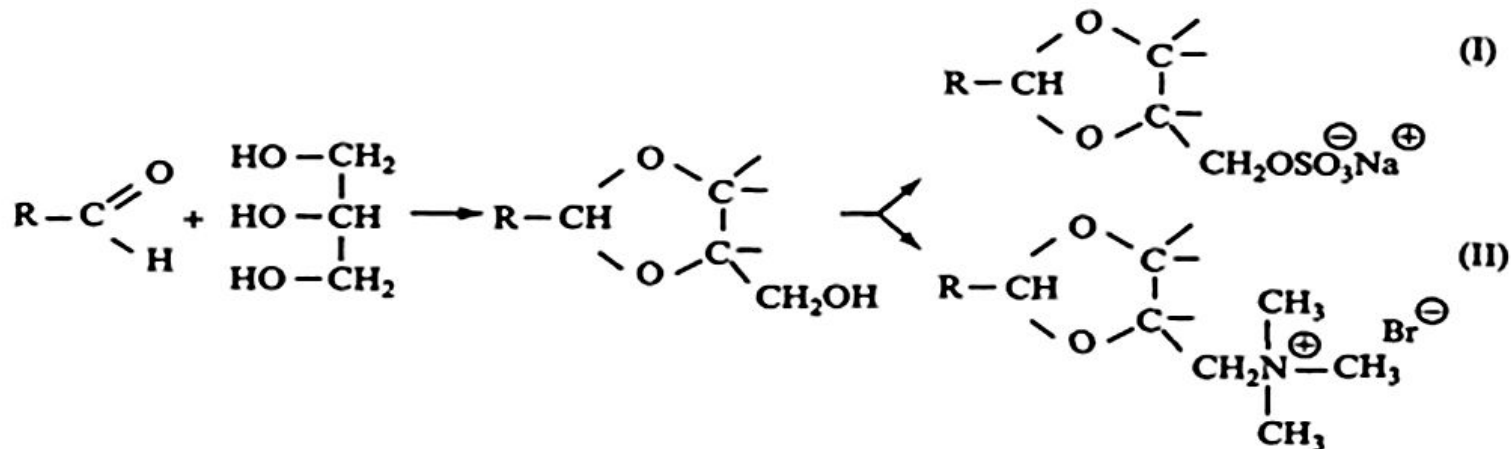


Получение а) 1,3 – диоксолановых и б) 1,3 – диоксановых ПАВ
из длинноцепочечных альдегидов и 1,2 и 1,3 – диолов
соответственно

Примеры 1,3 – диоксолановых ПАВ:

(I) – анионное ПАВ,

(II) – катионное ПАВ

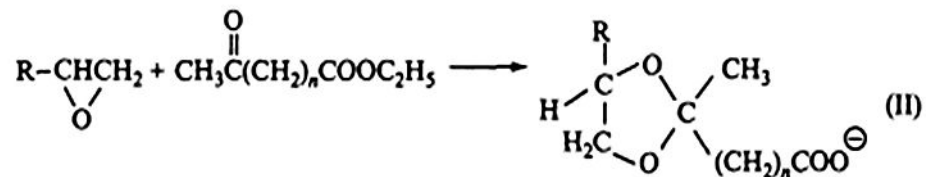
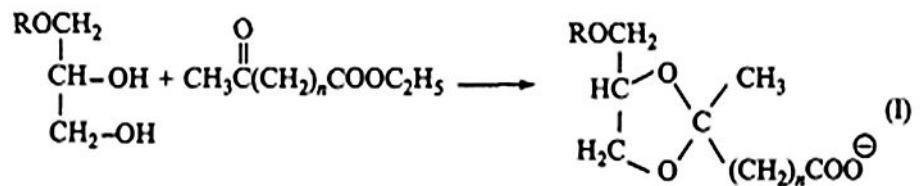


Ациклические ацетали

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

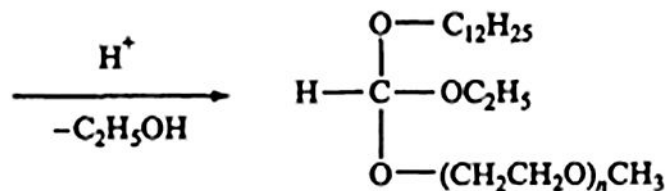
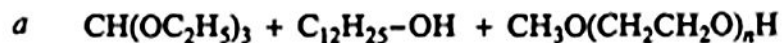
АГ гидролизуются в кислых средах с образованием глюкозы и длинноцепочечного спирта. Они абсолютно устойчивы в щелочных средах и даже при очень высоких pH. Особенности расщепления таких ПАВ наряду с относительно простым синтезом делают их весьма привлекательными в составе чистящих композиций.

Кетали

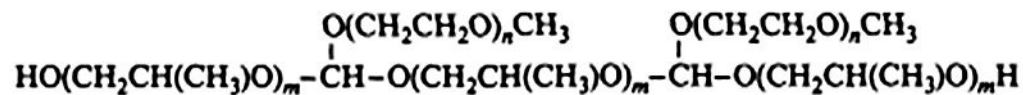


Получение анионного 1,3 – диоксоланового ПАВ из этиловых эфиров кетокислот

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 ГЛБ_A , W_B – количество эмульгатора с неизвестным 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 ₄ Na	38,7	– OH	1,9
– COOK	21,1	– O –	1,3
– COONa	19,1	– (C ₂ H ₄ O) –	0,33
≡ N	9,4	– (C ₃ H ₆ O) –	-0,15
– COOH	2,1	= CH –, – CH ₂ –, – CH ₃	-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 ₁₈ H ₃₇ N(C ₂ H ₄ OH)(C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ 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