

ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет»

На правах рукописи

Тихова Алина Александровна

**Коллоидно-химические эффекты
в процессе окислительной деструкции
неионогенных поверхностно-активных веществ
в водных растворах**

02.00.11 Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Глухарева Надежда Александровна

Москва – 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	7
1.1. Передовые окислительные системы.....	7
1.1.1. Окислительные системы, основанные на разложении пероксида водорода ионами железа.....	9
1.1.2. Деструктивные превращения органических веществ в системе $H_2O_2-Fe^{n+}$	13
1.1.3. Влияние различных факторов на эффективность разложения пероксида водорода в системе $H_2O_2-Fe^{n+}$	16
1.2. Экологическая опасность использования оксиэтилированных алкилфенолов.....	19
1.3. Коллоидно-химические свойства оксиэтилированных НПАВ и примеры их использования.....	21
1.4. Деструкция оксиэтилированных НПАВ.....	30
1.5. Заключение.....	34
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
2.1. Объекты исследования.....	36
2.2. Методы исследования.....	37
2.2.1 Определение коллоидно-химических характеристик НПАВ.....	37
2.2.2 Окислительная деструкция НПАВ системой Раффа.....	38
2.2.3 Определение гидродинамического диаметра рассеивающих частиц методом динамического светорассеяния.....	39

2.2.4 Определение ζ -потенциала рассеивающих частиц методом динамического светорассеяния.....	42
2.2.5 Определение формы, размеров частиц и их химического состава методом трансмиссионной электронной микроскопии.....	43
2.2.6 Окислительная деструкция 2,4-динитрофенола системой Раффа.....	43
2.2.7 Спектрофотометрическое определение концентрации 2,4-динитрофенола.....	44
2.2.8 Определение концентрации пероксида водорода.....	46
2.2.9 Определение концентрации ионов железа (III).....	46
3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗУЧАЕМЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ.....	49
4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СУБСТРАТОВ СИСТЕМОЙ РАФФА.....	66
4.1 Окислительная деструкция этоксилатов алкилфенолов.....	66
4.1.1 Процессы агрегации в ходе окислительной деструкции этоксилатов алкилфенолов.....	66
4.1.2 Влияние фонового электролита на окислительную деструкцию этоксилатов алкилфенолов.....	78
4.2 Окислительная деструкция полипропилен- и полиэтиленгликолей...	84
4.3 Окислительная деструкция 2,4-динитрофенола.....	92
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	95
ВЫВОДЫ.....	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Особое место среди способов химической деструкции устойчивых экополлютантов занимает использование окислительных систем на основе пероксида водорода – экологически чистого окислителя, образующего воду в качестве продукта восстановления. В этом отношении значительный интерес представляют системы, содержащие катионы переходных металлов в качестве катализаторов радикального распада H_2O_2 , наиболее эффективными из которых считаются системы Фентона и Раффа, включающие пероксид водорода и соли двух- либо трехвалентного железа соответственно. Их использование в сочетании с УФ-облучением или озонированием позволяет достичь полной минерализации органических соединений в мягких условиях.

Механизм действия указанных окислительных систем сложен и до конца не выяснен. Известно, что он имеет радикально-цепной характер и включает много элементарных стадий, в том числе стадий взаимопревращения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Процесс сопровождается образованием на начальном этапе высокоактивных $\bullet\text{OH}$ -радикалов, для чего необходимо поддерживать pH в узком интервале 2,7-3,5, что объясняется влиянием кислотности среды на состояние железа в растворе и, следовательно, на механизм диспропорционирования H_2O_2 . Очевидно, что в результате гидролиза в системах Фентона и Раффа могут образовываться гидроксокомплексы железа, имеющие тенденцию к полимеризации. В результате процессы, проходящие в окислительной системе, могут осложняться агрегацией коллоидных частиц гидроксида железа. Однако до сих пор в литературе окисление органических веществ пероксидом водорода в присутствии ионов железа рассматривается как гомогенно-катализируемая радикальная реакция и роль процессов агрегации в механизме не учитывается.

В последние годы появились работы, в которых изучается действие систем Фентона и Раффа на некоторые поверхностно-активные вещества (ПАВ)

в водных растворах. В частности установлено, что система Раффа, включающая соли трехвалентного железа, способна эффективно разлагать этоксилаты алкилфенолов – неионогенные ПАВ (НПАВ), характеризующиеся низкой биоразлагаемостью, при их концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Сложность изучения кинетики окислительной деструкции ПАВ обусловлена многостадийностью процесса окисления, образованием смесей разнообразных промежуточных продуктов. Кроме того, можно предположить, что способность молекул НПАВ к самоорганизации в водных растворах и адсорбции на границах раздела фаз может вносить свой вклад в механизм окисления наряду с полимеризацией гидрокомплексов железа, а также влиять на его эффективность. Поэтому актуальным является изучение коллоидно-химических эффектов процесса окислительной деструкции ПАВ с использованием ряда современных методов. Ранее в работах по химической деструкции ПАВ эти явления не описывались.

Цель работы – установление коллоидно-химических эффектов в процессе окислительной деструкции в водных растворах оксиэтилированных ПАВ различного строения, а также оценка влияния на них различных факторов.

Были поставлены следующие задачи:

- определение коллоидно-химических характеристик изучаемых НПАВ, установление температурных и концентрационных границ существования их истинных и мицеллярных растворов;
- исследование процессов агрегации в ходе окислительной деструкции этоксилатов алкилфенолов системой Раффа, оценка влияния состояния НПАВ в исходном растворе на эффективность разложения;
- установление влияния строения и поверхностной активности субстрата на полимеризацию гидрокомплексов железа в процессе окисления;
- оценка влияния температуры и фонового электролита на процессы агрегации и на эффективность окисления.

Научная новизна. Доказано, что окислительная деструкция системой Раффа органических веществ различного строения происходит в микрогетерогенной системе с образованием агрегатов гидроксида железа, непосредственно участвующих в разложении. Установлено, что процесс деструкции сопровождается адсорбцией молекул субстрата на поверхности таких частиц. С использованием методов трансмиссионной электронной микроскопии и динамического светорассеяния осуществлена визуализация процесса. Выявлена принципиальная возможность окислительной деструкции НПАВ типа этоксилатов алкилфенолов в истинном, мицеллярном и везикулярном растворах, сопровождающаяся разрушением агрегатов ПАВ уже на начальном этапе окисления.

Практическая значимость работы. В работе показано, что описываемый способ окислительной деструкции эффективен в отношении истинных, мицеллярных и везикулярных растворов НПАВ, а также полимерных глобул полиэтилен- и полипропиленгликолей. Установлено, что деструкция различных субстратов системой Раффа протекает в микрогетерогенной системе, что дает предпосылки к разработке дополнительных методов очистки воды от поверхностно-активных загрязнителей.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (госконтракт от 12 мая 2010 г. № ПЗ97), а также Министерства образования и науки в рамках базовой части госзадания № 38532011 от 17 января 2012 года.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Передовые окислительные системы.

В последние годы все большее внимание уделяется развитию методов очистки промышленных и бытовых сточных вод от органических экополлютантов, характеризующихся повышенной устойчивостью к биodeградации и токсичностью по отношению к микроорганизмам. Для решения проблемы наряду с другими методами предлагается использовать химические технологии очистки, позволяющие полностью разлагать загрязняющие вещества либо переводить их в формы, способные к дальнейшей биodeградации. Среди таких технологий наиболее перспективными и широко используемыми считаются так называемые передовые окислительные системы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), показавшие высокую эффективность в отношении целого ряда устойчивых загрязнителей, таких как пестициды, поверхностно-активные вещества (ПАВ), красители и лекарственные препараты [1-9].

Деструктивным действием по отношению к целевому органическому соединению обладают генерируемые в передовых окислительных системах высокоактивные радикальные частицы, в частности гидроксильный радикал, являющийся самым мощным окислителем после фтора [3]. $\cdot\text{OH}$ -радикалы характеризуются, помимо высокого окислительного потенциала в +2,8 В, высокой электрофильностью, что позволяет им реагировать практически со всеми органическими соединениями, превращая их в менее сложные и менее токсичные интермедиаты. В условиях, сочетающих достаточное время обработки с оптимальным соотношением реагентов, может достигаться и полная минерализация целевого соединения.

Преимуществом передовых окислительных систем по сравнению с остальными методами очистки является высокая экологичность, исключаящая перенос загрязнителя из одной фазы в другую, как в случае химического

осаждения или адсорбции, а также образование большого количества токсичных шламов.

В табл. 1.1 представлены описываемые в литературе передовые окислительные системы [1, 2].

Таблица 1.1

Передовые окислительные системы

Фотохимические процессы	Нефотохимические процессы
<i>Процессы, протекающие с участием УФ-излучения:</i>	<i>Процессы, протекающие с участием озона:</i>
УФ-излучение + H_2O_2	$O_3 + H_2O_2$
УФ-излучение + TiO_2	$O_3 + TiO_2 + H_2O_2$
УФ-излучение + O_3	$O_3 + TiO_2$
УФ-излучение + $O_3 + H_2O_2$	O_3 + сонолиз
УФ-излучение + сонолиз	<i>Процессы, протекающие с участием ультразвука:</i>
УФ-облучение + вакуум	Сонолиз + H_2O_2
Фотосистема Фентона	Сонолиз + система Фентона
Фотокатализ	Электрохимическое окисление
Сонофотокатализ	Сверхкритическое окисление
Микроволновое излучение	Ионизирующее излучение

Часть из них широко используется для обработки сточных вод на очистных сооружениях, в том числе комбинации таких процессов как УФ-облучение, озонирование, обработка пероксидом водорода и системой Фентона, окисление в среде сверхкритического флюида и ионизирующее излучение. В отличие от них обработка ультразвуком и фотокатализ до сих пор нашли свое применение лишь в лабораторных условиях.

Передовые окислительные системы, содержащие пероксид водорода в качестве основного действующего компонента, в настоящее время широко

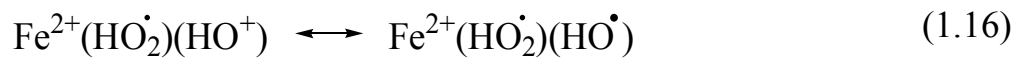
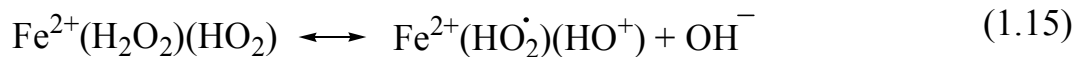
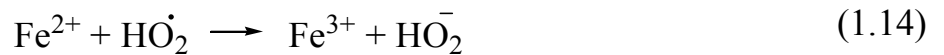
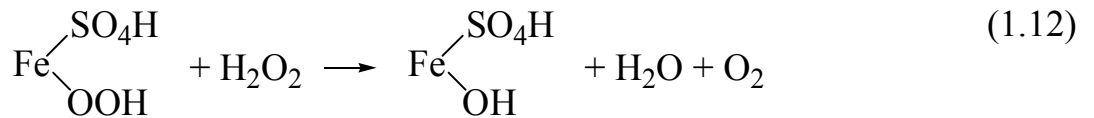
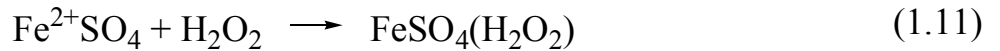
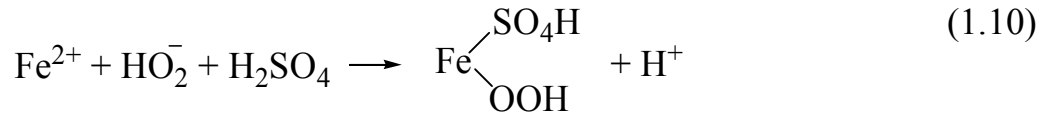
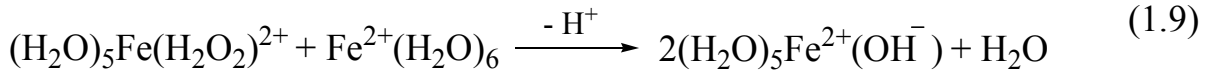
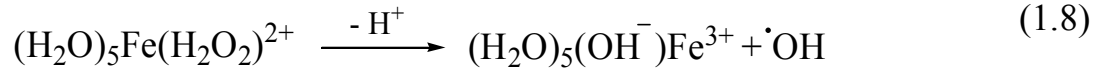
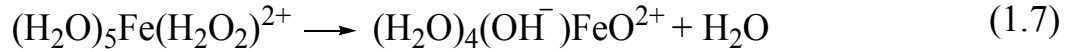
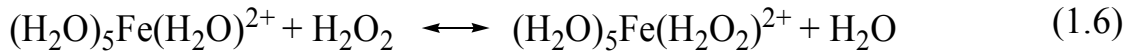
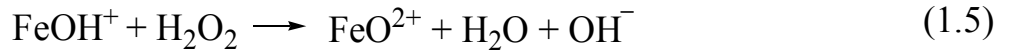
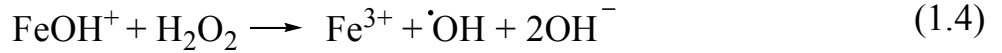
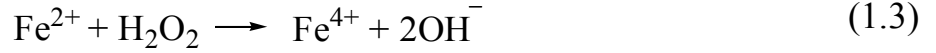
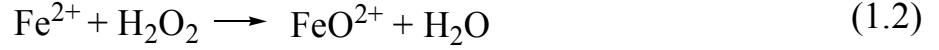
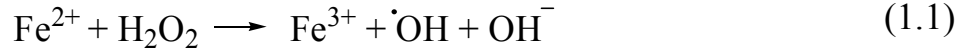
используются для деструкции целого ряда органических соединений. К основным технологическим преимуществам H_2O_2 следует отнести высокую растворимость в воде, стабильность, а также возможность обработки воды в широком диапазоне температур. Наряду с озоном и кислородом, H_2O_2 является экологически чистым окислителем, образующим в качестве продуктов восстановления кислород и воду. Однако воздействием только лишь пероксида водорода не всегда удается достигнуть необходимой степени очистки сточных вод в связи с устойчивостью многих органических соединений к его действию. Поэтому в настоящее время широкое распространение получили окислительные системы, включающие УФ-облучение или соединения переходных металлов в качестве катализаторов радикального распада H_2O_2 .

1.1.1 Окислительные системы, основанные на разложении пероксида водорода ионами железа

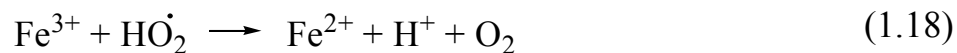
В 1894 году Генри Джоном Достманом Фентоном была обнаружена каталитическая активность ионов железа по отношению к пероксиду водорода [1-4]. Он установил, что в присутствии небольших количеств солей железа и пероксида водорода винная кислота окисляется до дигидроксималеиновой кислоты. Позже окислительная система Fe^{2+} - H_2O_2 - H_2O подтвердила свою эффективность и в отношении других оксикислот.

Механизм радикального распада пероксида водорода под действием солей железа в реактиве Фентона был предложен в 1934 году Габером и Вейсом [6-8]. Они предположили, что первичным продуктом взаимодействия Fe^{2+} с H_2O_2 является гидроксил-радикал. Позднее эта теория была подтверждена в работах Барба и Баксендаля, доказавших, что реактив Фентона способен инициировать и катализировать реакцию полимеризации олефинов путем присоединения гидроксил-радикала по двойной связи. Общая схема процессов, происходящих в системе Fe^{2+} - H_2O_2 - H_2O представлена ниже [2]:

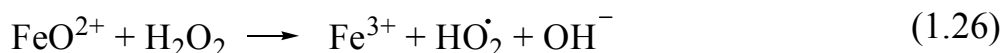
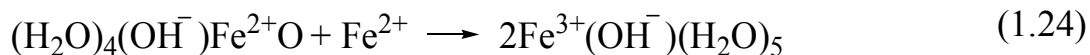
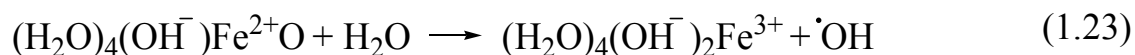
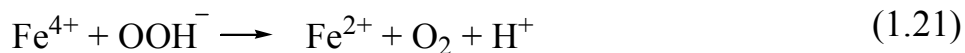
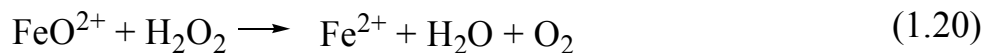
Процессы, протекающие с участием Fe^{2+} :



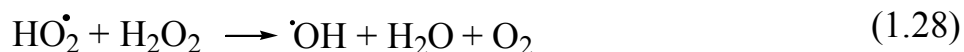
Процессы, протекающие с участием Fe^{3+} :



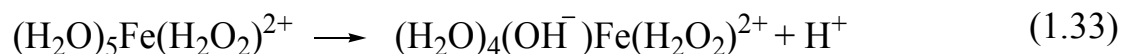
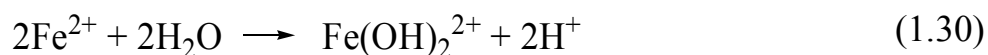
Процессы, протекающие с участием Fe^{4+} :



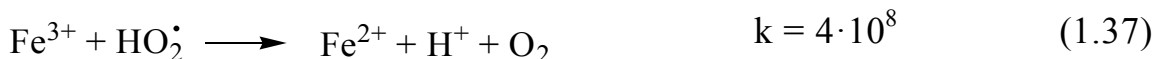
Процессы, протекающие с участием $\cdot OH$, $\cdot HO_2$ ($\cdot O_2^-$), за исключением перечисленных ранее:



Кисотно-основные равновесия:

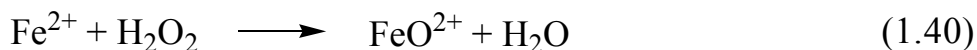


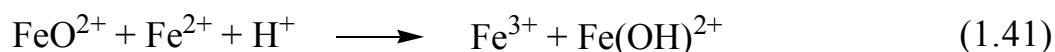
В общем для системы Фентона принят радикально-цепной механизм разложения пероксида водорода с образованием гидроксил-радикала. Его суммарная схема с константами скоростей при 25°C представлена ниже [2, 4-8]:



Уравнения (1.34)-(1.39) справедливы при $\text{pH} > 2$ и $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 200$. Увеличение концентрации пероксида водорода приводит к снижению доли реакции (1.35) и выделению молекулярного кислорода. В обратном случае в системе происходит окисление железа, а не каталитическое диспропорционирование H_2O_2 [2, 8].

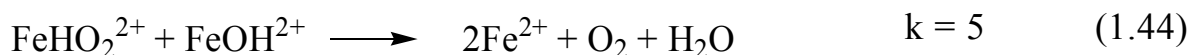
В нейтральной и слабощелочной средах, в которых, как правило, используются комплексные соединения железа, реализуется также и более селективный механизм окисления. Предполагается, что окислительным агентом в этом случае является феррил-ион $[\text{Fe}^{4+}=\text{O}]^{2+}$ (FeO^{2+}) либо соответствующие комплексы с органическими лигандами (уравнения 1.40, 1.41). В [4] установлено, что оксо-соединения железа (IV) и (V), способные временно присутствовать в водных растворах в отсутствие стабилизирующих лигандов, выступают эффективными окислителями некоторых аминокислот и других органических субстратов.





Окислительную систему, содержащую ионы трехзарядного железа в сочетании с пероксидом водорода $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$, принято называть системой Раффа. В связи с тем, что свойства систем Раффа и Фентона во многом сходны, в литературе различия между ними часто не учитываются и для них используется одно название – «фентоноподобные системы».

Для системы Раффа, эффективно работающей при $\text{pH} \leq 3$, при условии $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{Fe}^{3+}]$ в настоящее время также принят радикально-цепной механизм диспропорционирования пероксида водорода, учитывающий экспериментально установленное образование в системе радикалов $\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$ ($\text{O}_2^\cdot$), ионов Fe^{2+} , пероксокомплекса FeHO_2^{2+} и гидроксокомплекса FeOH^{2+} (уравнения 1.42-1.45). Основным отличием указанной системы от реактива Фентона является значительно более низкая начальная скорость распада H_2O_2 [2-5].



1.1.2 Деструктивные превращения органических веществ в системе $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Fe}^{n+}$

Механизм окисления органических веществ системами Фентона и Раффа зависит от ряда факторов, включающих химическое строение субстратов, их комплексообразующую способность по отношению к ионам железа, восстановительную активность и др. В общем случае схема взаимодействия субстрата с гидроксильными радикалами, образующимися в системах Фентона

и Раффа, на стадии инициирования заключается в отрыве атома водорода от молекулы субстрата (1.46). Последующие стадии продолжения, разветвления, обрыва цепи и ингибирования процесса посторонними частицами приведены ниже [1-3]:

Инициирование



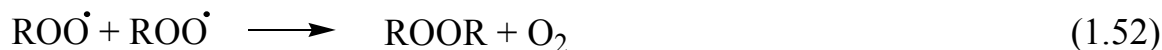
Продолжение цепи



Разветвление цепи



Обрыв цепи

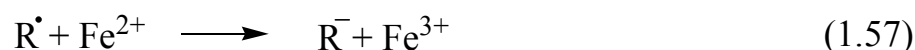
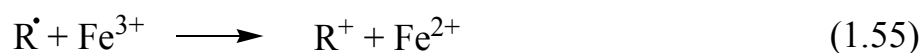
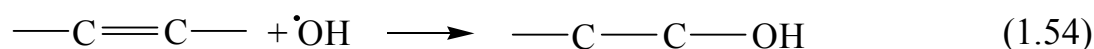


Ингибирование процесса

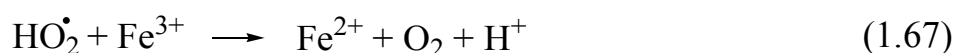
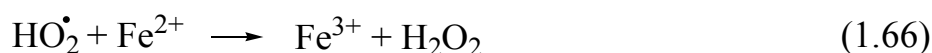
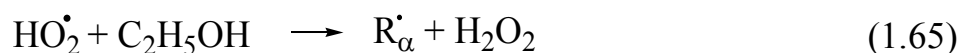
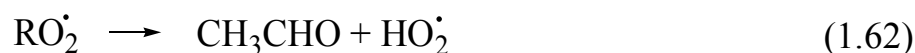
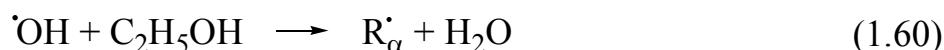
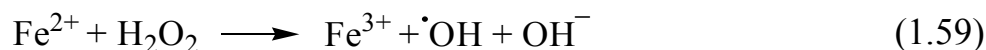


Скорость деструкции согласно приведенной схеме определяется скоростью реакций (1.47) и (1.48), при этом лимитирующей стадией является реакция (1.47), что связано с ограниченным количеством кислорода, поступающего в воду. К замедлению процесса приводит также образование малоактивного радикала $\text{X}\cdot$ по реакции (1.53). Помимо перечисленных в ходе окисления могут реализоваться стадии присоединения к субстрату частицы OH

по кратной связи (1.54), а также реакции органических радикалов с ионами железа (1.55-1.58):



В [2] приведена схема деструкция этанола в системе Фентона, также протекающая с участием гидроксильных радикалов (1.59-1.68). Основным продуктом окисления является уксусный альдегид.



В общем окислительная деструкция органических веществ системами Fe^{n+} - H_2O_2 подчиняется следующим закономерностям:

1. Органические субстраты, имеющие разветвленное строение, легче подвергаются деструкции, чем изомеры нормального строения, что объясняется более высокой реакционной способностью вторичных и третичных атомов водорода по сравнению с первичными.

2. На способность к окислительной деструкции ароматических соединений оказывает значительное влияние степень замещения и положение заместителей в ароматическом кольце, при этом полигалогенпроизводные фенола проявляют большую устойчивость к действию реактива Фентона по сравнению с моно- и дигалогенпроизводными [11].

3. К легкоразлагаемым реактивом Фентона веществам относятся многоатомные спирты – этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин; к трудноразлагаемым – хлорированные алканы, *n*-парафины и карбоновые кислоты с короткой углеродной цепью, образующиеся в результате окисления продуктов фрагментации молекул исходных веществ.

1.1.3 Влияние различных факторов на эффективность разложения пероксида водорода в системе $H_2O_2-Fe^{n+}$

Одним из первостепенных факторов, определяющих эффективность деструкции органических субстратов в системах Фентона и Раффа, является соотношение и природа окислительных реагентов. Большинство органических соединений окисляются реагентом Фентона при мольном соотношении $[H_2O_2]/[субстрат]$, равном 2-10 [8]. При этом увеличение концентрации пероксида водорода приводит к ожидаемому росту как скорости деструкции субстрата, так и конкурирующих с ним процессов разложения пероксида водорода на воду и кислород и рекомбинации гидроксильных радикалов, что приводит к снижению их доступности в окислительном процессе. В отличие от пероксида водорода, концентрация соединений железа, выступающих в роли

катализатора, в большей степени влияет на кинетику окисления субстрата. Это обусловлено тем, что начальная скорость процесса определяется количеством гидроксильных радикалов и, следовательно, зависит от содержания ионов железа, участвующих в их образовании по реакции (1.34).

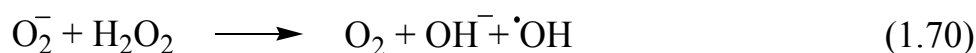
На каталитическую активность соединений железа влияет степень окисления металла и природа аниона. В связи с тем, что начальная скорость разложения пероксида водорода в системе Раффа существенно ниже, чем в системе Фентона, ион Fe^{2+} считают более активным окислителем, чем Fe^{3+} . Однако в общем случае время и степень деструкции субстрата не зависят от заряда катализатора за исключением начального этапа процесса.

Данные о влиянии природы аниона на минерализацию органических веществ в системе Фентона приведены в [1]. Показано, что такие анионы как фосфат, сульфат, фторид, бромид и хлорид ингибируют процесс разложения. При этом ингибирование реакции в присутствии сульфат-анионов объясняется образованием менее реакционноспособных комплексов с ионами трехвалентного железа, а в случае хлорид-анионов определяющим является протекание конкурентного процесса их окисления гидроксильными радикалами:

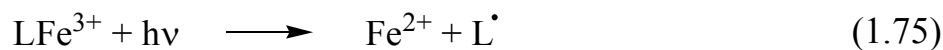
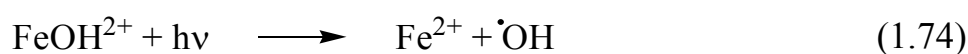


Помимо указанных параметров, непосредственное влияние на состояние катализатора в растворе оказывает величина pH, поддерживаемая в окислительной системе. Согласно данным [1, 5, 8, 9] деструкция большинства органических соединений под действием реактивов Фентона и Раффа наиболее эффективно протекает при исходных значениях pH 2,7-3,5, что объясняется влиянием кислотности среды на состояние ионов железа в растворе, а следовательно, и на их каталитические свойства. В указанном интервале pH преобладающей формой катализатора являются частицы $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, а при $\text{pH} > 4$ концентрация активной формы катализатора снижается за счет

осаждения гидроксида Fe^{3+} . Окисление пероксидом водорода в слабокислых и щелочных средах возможно при использовании в качестве катализаторов тригидрата комплексной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и хелатных соединений Fe^{3+} . В качестве примера в [4] рассматривается каталитическое действие этилендиаминтетраацетата железа (II) $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ на диспропорционирование пероксида водорода в водном растворе, а также на деструкцию в системе Фентона параквата, сильного гербицида неспецифического действия. Показано, что в присутствии $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ первый процесс протекает по уравнению (1.73), а разложение параквата представляет собой циклический процесс, включающий стадии (1.72) и (1.73).



Еще одним способом повышения эффективности окисления органических субстратов под действием $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Fe}^{n+}$ является воздействие на реакционную систему ультрафиолетового либо видимого излучения [1]. Этот эффект обусловлен процессами фотовосстановления аква- и гидроксокомплексов трехвалентного железа $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, FeOH^{2+} и $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ до более активной двухвалентной формы (1.74, 1.75), сопровождающееся в случае реакции (1.74) образованием частиц $\cdot\text{OH}$. Дополнительным источником гидроксильных радикалов в фотосистеме Фентона является фотоиндуцированное разложение H_2O_2 (1.76).



В [12] описывается применение в качестве источника излучения солнечного света, позволяющее добиться более высокой скорости и степени разложения субстрата, а также снизить себестоимость очистки сточной воды. Фотосистема Фентона показала высокую эффективность в отношении сточных вод производства оливкового масла и вина, снижая их ХПК на 50-80%, а в сочетании с аэробным биоразложением и в отношении засоленных сточных вод.

1.2 Экологическая опасность использования оксиэтилированных алкилфенолов

Одним из наиболее крупных органических загрязнителей антропогенного происхождения являются поверхностно-активные вещества, попадающие в природные водоемы с большим количеством бытовых и промышленных сточных вод. Экологические проблемы, связанные с их использованием, многочисленны, однако с частью из них до сих пор удавалось бороться, заменяя медленно подвергающиеся биоразложению и токсичные компоненты синтетических моющих средств их менее опасными аналогами [13, 14].

Нерешенными к настоящему времени остаются проблемы, связанные с использованием целого класса неионогенных ПАВ – этоксилатов алкилфенолов. Первая заключается в их устойчивости к биodeградации, а также образованию в ходе нее стойких интермедиатов, таких как нонилфенол, моно- и диэтоксилаты нонилфенола. Несмотря на обработку сточных вод на очистных сооружениях, значительная их часть все равно попадает в природные водоемы [15, 16]. В начале прошлого десятилетия на территории Европы содержание NPEO и NP₂EO в поверхностных водах варьировало от 2,45 до 100 и выше мг/л, причем максимум был зарегистрирован в Испании [16-18]. Однако со вступлением в силу 18 июня 2003 г. Директивы 2003/53/ЕС, ограничивающей в пределах Евросоюза использование оксиэтилированных алкилфенолов во всех областях на уровне <0,1%, концентрация NP₁₋₂EO сократилась до 0,66 мг/л. В отличие от Европы, в Азии загрязненность водоемов этоксилатами

алкилфенолов продолжает увеличиваться вследствие роста индустриализации и отсутствия законодательных сдерживающих факторов. Согласно результатам недавних исследований, максимальное содержание нонилфенола в речных водах Китая, Республики Корея и Сингапура находится на уровнях 28,6 мг/л, 15,8 мг/л и 3,91 мг/л соответственно [15].

Благодаря высокой липофильности, метаболиты оксиэтилированных алкилфенолов склонны к адсорбции на донных отложениях и, соответственно, биоаккумуляции. Наиболее ярко эту тенденцию демонстрирует NP, содержание которого в природных объектах увеличивается в ряду: поверхностные воды → взвешенные твердые частицы → морские донные отложения → пресноводные донные отложения. В [19] его содержание в донных отложениях озера Верхний Нанси (Северный Китай) зарегистрировано на уровне 26,5-1998,4 мг/кг. NP и NP₁₋₂EO встречаются и в других компонентах природной среды [20-46]. Результаты всестороннего исследования, проведенного Berge с сотр. [15], показывают, что в результате промышленных и автомобильных выбросов, а также сжигания твердых бытовых отходов, их следы присутствуют даже в атмосфере и дождевых водах.

Другая негативная особенность этоксилатов алкилфенолов связана с сильной токсичностью полупродуктов их биodeградации. Было обнаружено, что алкилфенолы, в частности нонил- и октилфенолы, являющиеся конечными продуктами анаэробного биоразложения, проявляют свойства, имитирующие действие одного из важнейших гормонов – эстрогена. Позднее схожие свойства были обнаружены у множества других органических соединений, способных влиять на синтез, метаболизм и связывание природного гормона и противодействовать ему, разрушая репродуктивную систему живых организмов. В литературе такие вещества получили название ксеноэстрогенов [47-51]. Действие алкилфенолов в качестве ксеноэстрогенов заключается в имитации воздействия эстрогена на обратную связь между мозгом и железами, вырабатывающими половые гормоны, что оказывает сильное феминизирующее влияние на организм.

Однако несмотря на перечисленные недостатки, оксиэтилированные алкилфенолы продолжают занимать второе место по употреблению среди всех НПАВ после оксиэтилированных спиртов (табл. 1.2) [13]. Этим фактом этоксилаты алкилфенолов обязаны сочетанию ряда полезных свойств с низкой стоимостью производства, что делает полный отказ от них невозможным.

Таблица 1.2

Мировое потребление основных типов ПАВ [13]

Вид ПАВ	Потребление, тыс. т
Линейные алкилсульфаты	3027,1
Алкилэтоксисульфаты	910,6
Оксиэтилированные спирты	849,1
Оксиэтилированные алкилфенолы	700,7
Алкилсульфаты	478,6
Четвертичные аммониевые соли	434,3
Алкилбензолсульфонаты	197,8
Бетаины	85,4
Аминоксиды	50,4
Остальные ПАВ*	3093,0

* — за исключением мыла.

1.3 Коллоидно-химические свойства оксиэтилированных НПАВ и примеры их использования

Основным свойством НПАВ, определяющим их повсеместное использование, является способность к снижению поверхностного натяжения.

В зависимости от особенностей структуры молекулы и ряда других факторов, НПАВ способны образовывать в водном растворе многочисленные фазы, характеризующиеся различными физическими свойствами. Изменение соотношения компонентов система НПАВ-вода и температуры обычно приводит к изменению структуры этих фаз и, следовательно, изменению вязкости раствора, его плотности и др. В случае окислительной деструкции НПАВ, где процесс разложения главным образом зависит от химических потенциалов реагентов, изменение фазового состояния субстрата может сопровождаться изменением механизма реакции и ее скорости, что влияет на наблюдаемую кинетику процесса по причинам, не связанным с реакционной способностью компонентов. В общем случае, изменение фазы может привести к неправильной интерпретации химии процесса. В связи с этим понимание механизмов растворения НПАВ и полная информация о фазовом составе системы при различных температурах и концентрациях являются необходимыми для подбора оптимальных условий деструкции НПАВ.

Растворимость НПАВ в воде обеспечивается гидратацией атомов кислорода полиоксиэтиленовой цепи. Экспериментально доказано, что степень гидратации, выраженная в количестве связанных молекул воды одной оксиэтиленовой группой, не зависит от степени оксиэтилирования и длины углеводородного радикала и составляет в среднем около четырех молекул воды на каждую оксиэтиленовую группу [53, 54].

Оксиэтилированные неионогенные ПАВ в растворе самоассоциируются в мицеллы, имеющие по сравнению с мицеллами ПАВ других классов ряд особенностей, связанных с наличием в молекуле полимерной оксиэтиленгликолевой цепи, за счет чего объемы полярной и неполярной части молекулы становятся близки. Гидратированные полиоксиэтиленовые цепи образуют вокруг гидрофобного углеводородного ядра мицеллы толстую гидрофильную оболочку, толщина которой значительно больше, чем в случае ионогенных ПАВ (рис. 1.1) [54].

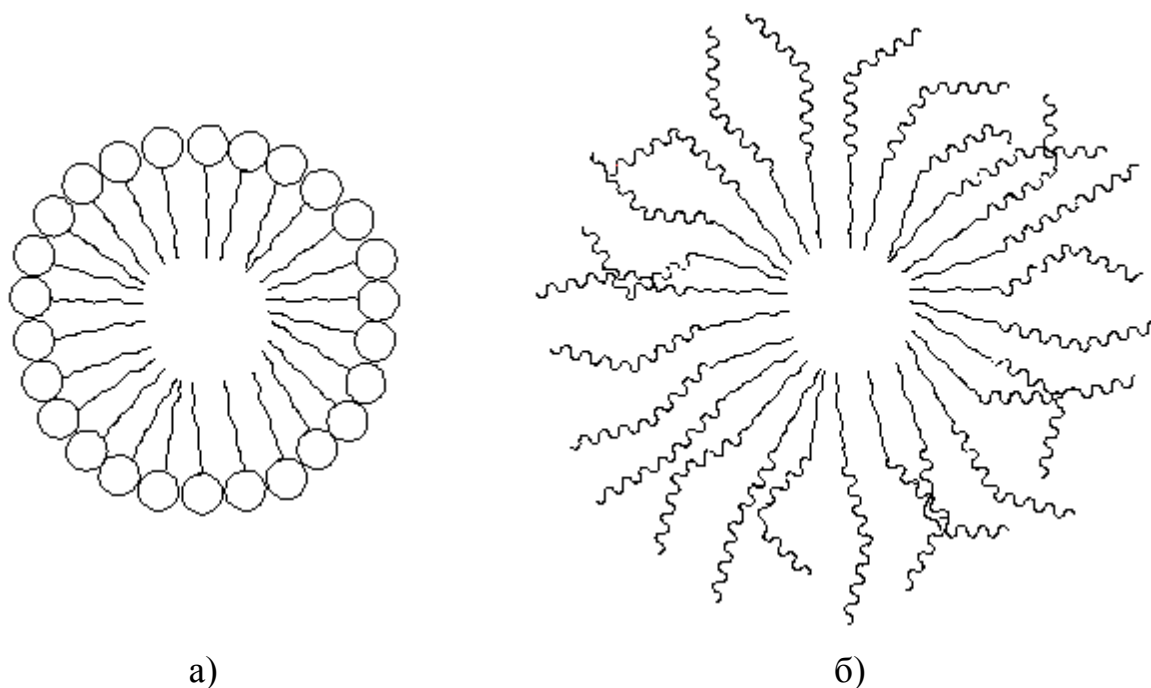


Рисунок. 1.1. Схема строения сферических мицелл ПАВ: 1 – мицелла ионогенного ПАВ; 2 – мицелла оксиэтилированного НПАВ

Для оксиэтилированных НПАВ значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) слабо зависит от длины оксиэтильной цепи. Увеличении длины алкильного радикала на одну метиленовую группу приводит к уменьшению значения ККМ в 3 раза [54]. Температурная зависимость ККМ оксиэтилированных НПАВ отличается от таковой для ионогенных ПАВ. Если для последних обычно наблюдается небольшой рост ККМ с увеличением температуры, то для оксиэтилированных НПАВ характерно снижение ККМ с ростом температуры.

Форма и размер мицелл НПАВ зависят от многих факторов, но в первую очередь от его концентрации в растворе. В области низких концентраций оксиэтилированные НПАВ склонны образовывать в водных растворах мелкие сферические мицеллы [55-58]. По мере увеличения концентрации они приобретают все более асимметричную форму. Каждый новый тип мицелл при этом существует в строго определенной области концентраций. Переход от одного типа мицелл к другому осуществляется через узкий концентрационный

интервал, который в случае перехода от сферических мицелл к асимметричным несферическим (стержнеобразным/цилиндрическим) мицеллам называют второй критической концентрацией мицеллообразования ($ККМ_2$). Согласно модельным расчетам, проведенным в [59], с ростом концентрации до $ККМ_2$ все дополнительные молекулы НПАВ идут на формирование удлиненных мицелл цилиндрической формы с торцевыми частями в виде полусфер (рис. 1.2). В [55] подобный переход описан для водных растворов пентаэтоксилата додецилового спирта.

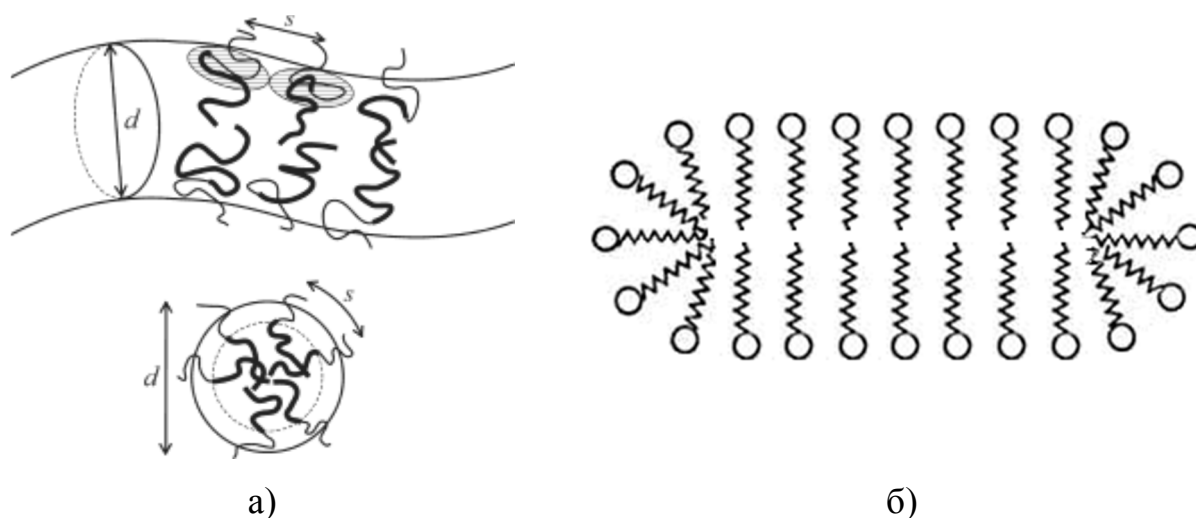


Рисунок 1.2. Схематическое изображение цилиндрических мицелл [60]

На мицеллообразование в водных растворах влияет и строение молекулы НПАВ. В работах [61-63] для симметричных линейных молекул оксиэтилированных НПАВ методом математического моделирования установлено существование сферических мицелл, в то время как для несимметричных молекул – цилиндрических мицелл. Vedö с сотр. [64] показана обратная зависимость гидродинамического радиуса мицелл оксиэтилированных алкилфенолов от длины оксиэтильной цепи. При этом НПАВ с короткой оксиэтильной цепью при одинаковой гидрофобной группе и постоянной температуре образуют мицеллы большого размера и большой молярной массы, в то время как увеличение длины оксиэтильной цепи способствует образованию небольших мицелл. С увеличением температуры размер мицелл

алкилфенолов с длиной оксиэтильной цепи $n=10$ увеличивается, для алкилфенолов с $n=20-40$ остается практически постоянным.

Добавление электролита может оказывать различное влияние на размер мицелл. Так высаливающие электролиты приводят к увеличению размера мицелл, а всаливающие ингибируют их рост.

В общем виде схему структурных превращений мицелл в растворах ПАВ можно представить следующим образом: мономерное ПАВ, сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы, гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы и далее возможно образование мицелл пластинчатого строения [52-54]. Такие мицеллы состоят из двух слоев молекул ПАВ, обращенных друг к другу неполярными углеводородными цепями, а ионогенными группами наружу. Помимо описанных мицеллярных структур существуют и другие их виды [65-94]. Например, в [57] в водных растворах оксиэтилированного октилфенола Triton X-100 в определенном интервале концентраций методом ПМР зарегистрировано присутствие мицелл эллиптической формы.

Растворимость оксиэтилированных НПАВ существенно зависит от температуры. Обычно НПАВ характеризуются наличием верхней температурной границы растворимости – точки помутнения, выше которой в системе ПАВ-растворитель происходит дегидратация молекул ПАВ с последующим выделением их в отдельную фазу. Существует также теория, согласно которой система разделяется на две фазы по энтропийным причинам: с ростом температуры происходит рост мицелл неправильной формы, что ограничивает их подвижность, и выделение в отдельную фазу жидкости с небольшим числом оставшихся мицелл дает необходимый прирост энтропии для всей системы в целом [53]. Эта теория нашла свое подтверждение в работе [95], описывающей переход цилиндрических мицелл пентаэтоксилата додецилового спирта в нитевидные вблизи точки помутнения.

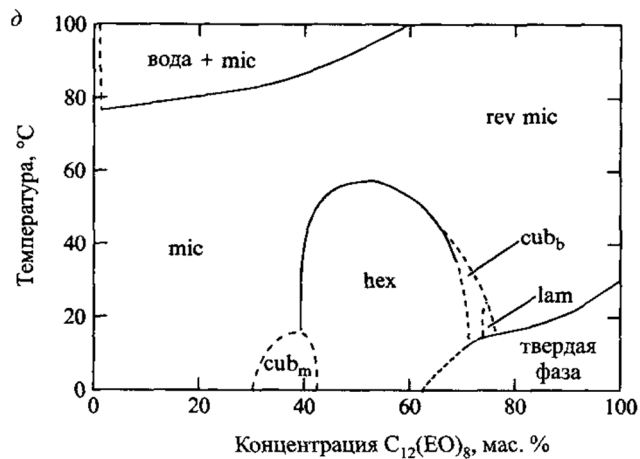
Значение температуры помутнения оксиэтилированных НПАВ зависит от степени оксиэтилирования и присутствия посторонних веществ в растворе. Так,

чем длиннее оксиэтиленовая цепь, тем выше температура дегидратации молекул НПАВ. Повышать эту температуру способны также некоторые кислоты за счет оксонирования этоксигрупп и, следовательно, повышения гидратации. Однако этот эффект может компенсироваться и перекрываться дегидратирующим действием аниона кислоты (например, H_2SO_4). Понижение температуры помутнения также достигается добавлением в раствор электролитов или оснований, вызывающих разрушение водородных связей между молекулами воды и эфирными атомами кислорода [96]. Низкомолекулярные углеводороды снижают температуру помутнения растворов, а высокомолекулярные (парафины) повышают ее. В противоположность этому, высокомолекулярные спирты понижают температуру помутнения, а низкомолекулярные, напротив, повышают [53]. Способность галогенид-ионов снижать температуру помутнения уменьшается в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ [67].

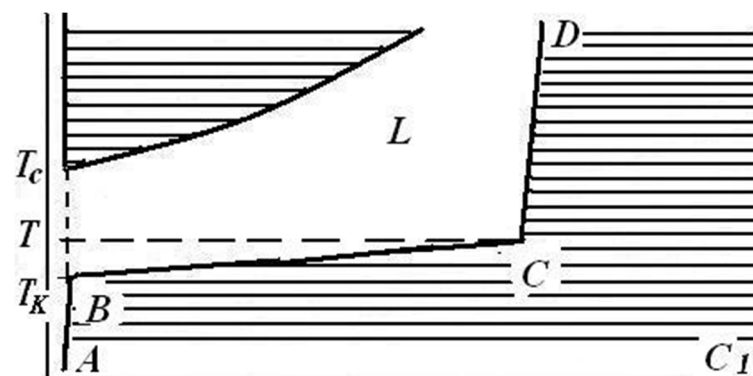
На рис. 1.3 I представлена типичная фазовая диаграмма водного раствора неионогенного ПАВ – октаэтоксилата додецилового спирта, характеризующегося наличием верхней температурной границы растворимости [54]. Мицеллообразование в растворе такого НПАВ начинается практически от 0°C . С ростом температуры до точки помутнения система расслаивается на две фазы, одна из которых обогащена мицеллами НПАВ.

Помимо верхней температурной границы растворимости для ограниченного числа НПАВ, обладающих линейным алкильным радикалом и невысокой степенью оксиэтилирования, существует также аналог нижней температурной границы мицеллообразования ионогенных ПАВ – точки Крафта. На рис. 1.3 III отображена фазовая диаграмма водного раствора анионного ПАВ [97]. На ней линия ABCD представляет собой кривую растворимости, где BC – граница Крафта. Область L – область существования мицеллярного раствора. Аналогично выглядит фазовая диаграмма раствора оксиэтилированного НПАВ, характеризующегося наличием нижней температурной границы растворимости (рис. 1.3 II) [98]. На ней область существования мицеллярного раствора

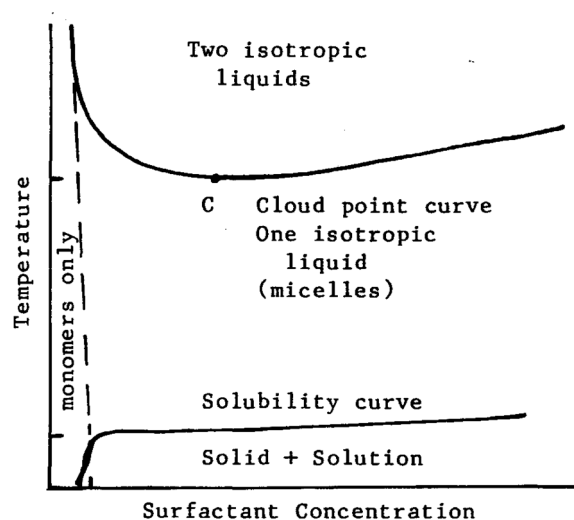
I



III



II



IV

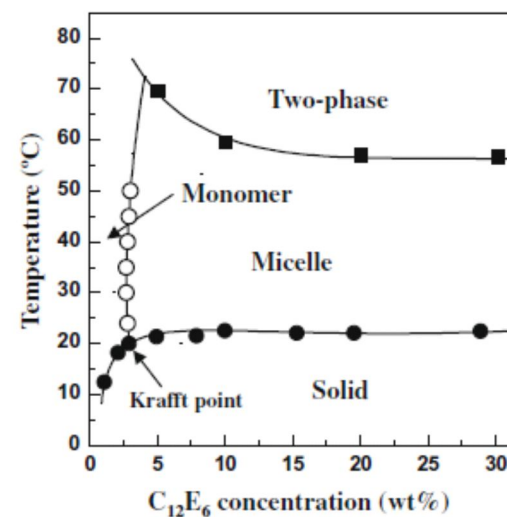


Рисунок 1.3. Фазовые диаграммы растворов ПАВ:

I – водного раствора $C_{12}EO_8$ [54], II – водного раствора НПАВ с нижней температурной границей растворимости [98],

III – водного раствора анионного ПАВ [97], IV – раствора $C_{12}EO_6$ в

1-бутил-3-метилимидазолий тетрафтороборате [100]

ограничена сверху температурой помутнения, а снизу, как и в случае анионного ПАВ, границей Крафта. Подобное поведение в водном растворе демонстрирует также триблоксополимер L62 [99] и гексаэтоксилат додецилового спирта $C_{12}EO_6$ в 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафтороборате, органическом электролите (рис. 1.3 IV) [100].

Считается, что при охлаждении водного раствора ионогенные ПАВ выпадают в осадок в виде твердого вещества, что позволяет интерпретировать границу Крафта как температуру плавления кристаллов ПАВ. Однако в случае НПАВ, а также некоторых ИПАВ с длинными алкильными цепями фаза ниже нижней границы растворимости проявляет вязко-эластические свойства, подобные свойствам распределенных в воде ламеллярных доменов разного размера [101].

Строению этой фазы посвящен ряд работ Nagai с сотр. [101-103]. В [102] в водном растворе $C_{16}EO_7$ методом конфокальной микроскопии ниже температуры Крафта обнаружены везикулы диаметром 2-4 мкм. Установлено, что они имеют сферическую форму и представляют собой полые пузырьки, заполненные водой, стенки которых состоят из 100-150 бислоев молекул НПАВ. В случае трехкомпонентной системы, содержащей $C_{16}EO_6$, $C_{16}EO_7$ и воду установлено [103], что с ростом мольной доли $C_{16}EO_7$ структура водного раствора ниже температуры растворения непрерывно меняется от ламеллярной, характерной для $C_{16}EO_6$, к везикулярной через некоторую область сосуществования этих двух фаз. Работ, изучающих поведение НПАВ ниже границы Крафта другими методами, не обнаружено.

Несмотря на опасность использования, оксиэтилированные НПАВ нашли широкое применение в промышленности и быту. Моющее действие НПАВ, хорошая совместимость с кожей, способность улучшать мылкость, стабилизировать пену, увеличивать вязкость рецептуры позволяет использовать их в составе средств бытовой химии. Эти вещества обладают умеренным пенообразованием, что особенно удобно для применения их в стиральных машинах. Устойчивость в средах с повышенной кислотностью и щелочностью,

способность не выделяться из растворов в присутствии большого количества солей позволяет использовать НПАВ в качестве активного компонента в препаратах для текстильной промышленности и при производстве химических волокон [96]. В настоящее время оксиэтилированные спирты очень широко применяются в экономичных жидких моющих средствах для стирки и в качестве антиокислительных, противозадирных и других присадок в производстве минеральных масел [104]. НПАВ способствуют также решению проблемы обеспечения достаточно высокой смачиваемости стенки трубы при гидротранспорте вязких нефтей, эффективно используются для очистки емкостей и трубопроводов. Растворы НПАВ закачиваются в нефтяные пласты для увеличения нефтеотдачи [105]. В смеси с четвертичными аммониевыми солями оксиэтилированные НПАВ широко применяются для дезинфицирующих целей в пищевой и фармацевтической промышленности [53]. В сельском хозяйстве НПАВ применяются как сырье при производстве пестицидов, фунгицидов и гербицидов. НПАВ также нашли применение в составе композиций для дезактивирования радиоактивного заражения кожи [53].

В последние годы интенсивно развиваются такие направления применения оксиэтилированных НПАВ как адресная доставка лекарственных препаратов и темплатный синтез, что обусловлено способностью НПАВ образовывать в водных растворах агрегаты различного размера и формы, а также поддерживать физиологический уровень pH.

В качестве капсул для адресной доставки лекарственных препаратов ранее применялись липосомы, имеющие ряд существенных недостатков, таких как высокая стоимость производства и ограниченный срок хранения. В настоящее время все более широкое распространение получают ниосомы – везикулы, сформированные молекулами НПАВ либо НПАВ в сочетании с холестерином или другими липидами [106-115]. Ниосомы характеризуются более высокой стабильностью и низкой токсичностью, могут быть как моно-, так и полислойными с диаметром от 100 до 2000 нм [111]. Они способны

увеличивать растворимость лекарственных средств и проницаемость клеточной стенки для таких веществ, как подофиллотоксин, этопозид и метотрексат [106] в том числе и трансдермальным способом.

Большинство работ посвящено применению в качестве материала для ниосом НПАВ типа Span, Tween и Brij. В работе [107] предлагается использовать Span 60 для адресной доставки лорноксикама, благодаря высокой температуре фазового перехода этого НПАВ, низкому значению ГЛБ и способности образовывать сферические везикулы.

В [109] проводили сравнение эффективности Span 60, Span 40, Brij 72 и Tween 80 в составе геля, содержащего противогрибковый препарат клотримазол. Установлено, что ниосомы, содержащие Span 60 и холестерол в соотношении 9:1, характеризуются наибольшей стабильностью, а также способностью к захвату и высвобождению препарата.

Что касается темплатного синтеза, то в [91] описывается применение этоксиатов нонилфенолов, содержащих различное число оксиэтильных групп в молекуле, в качестве шаблонов для получения мезопористой углеродной пены. Показано, что диаметр пор в полученном материале сильно зависит от числа оксиэтильных групп в молекуле НПАВ-шаблона.

1.4 Деструкция оксиэтилированных НПАВ

Способность ПАВ к биоразложению в первую очередь определяется строением его молекулы. Имеющиеся в настоящее время данные исследований по биохимическому потреблению кислорода показали, что оксиэтилированные алкилфенолы разлагаются с большим трудом [53]. Этот факт нашел свое подтверждение и в результатах оценки биоразлагаемости ПАВ методом «активного ила», основной характеристической величиной которого является $T_{инд}$ – время, в течение которого активный ил адаптируется к новому источнику питания. Для легко разлагающихся н-алкилсульфатов $T_{инд}$ составляет $1 \pm 0,5$ суток, в то время как для этоксиатов алкилфенолов превышает 45 суток, что

позволяет отнести их к чрезвычайно медленно разлагаемым веществам.

Механизм биоразложения оксиэтилированных алкилфенолов достаточно сложен. Ранее считалось, что на начальной стадии аэробного биоразложения оксиэтилированных алкилфенолов происходит укорочение оксиэтильной цепи с образованием моно- и диэтоксилатов алкилфенолов NP_1EO и NP_2EO (рис. 1.4 II), превращающихся в результате дальнейшего окисления в алкилфеноксиксусную NPE_1C и алкилфеноксидетоксиксусную кислоты NPE_2C [13]. Однако результаты последних исследований показывают, что процесс начинается с ω -окисления оксиэтильной цепи с образованием длинноцепочечных алкилфеноксидетоксиксусных кислот, основным продуктом деструкции которых является алкилфеноксидетоксиксусная кислота. На последнем этапе биоразложения происходит окисление алкильного радикала. В противоположность представленной схеме, при анаэробном биоразложении, протекающем на очистных сооружениях, а также под действием микроорганизмов в озерных и речных донных отложениях, укорочение оксиэтильной цепи приводит к образованию алкилфенолов в качестве конечных продуктов (рис. 1.4 I). Внутри класса способность оксиэтилированных алкилфенолов к биоразложению варьируется в зависимости от степени оксиэтилирования, увеличение которой снижает глубину биохимического разложения НПАВ.

Представленная схема биоразложения подтверждается многочисленными исследованиями. Методом жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией такие метаболиты, как нонилфенол, моно-, диэтоксилат нонилфенола и дикарбоксилаты этоксилатов алкилфенолов были обнаружены в поверхностном слое почвы и донных отложениях [14, 16, 18, 25, 30,], речных и морских водах [18, 19, 27, 44], бытовых и промышленных сточных водах [16, 17, 29, 31], а также в питьевой воде [27]. Сообщается о присутствии в природных объектах галогенированных алкилфенолов [25, 26], являющихся продуктом хлорирования водопроводной воды.

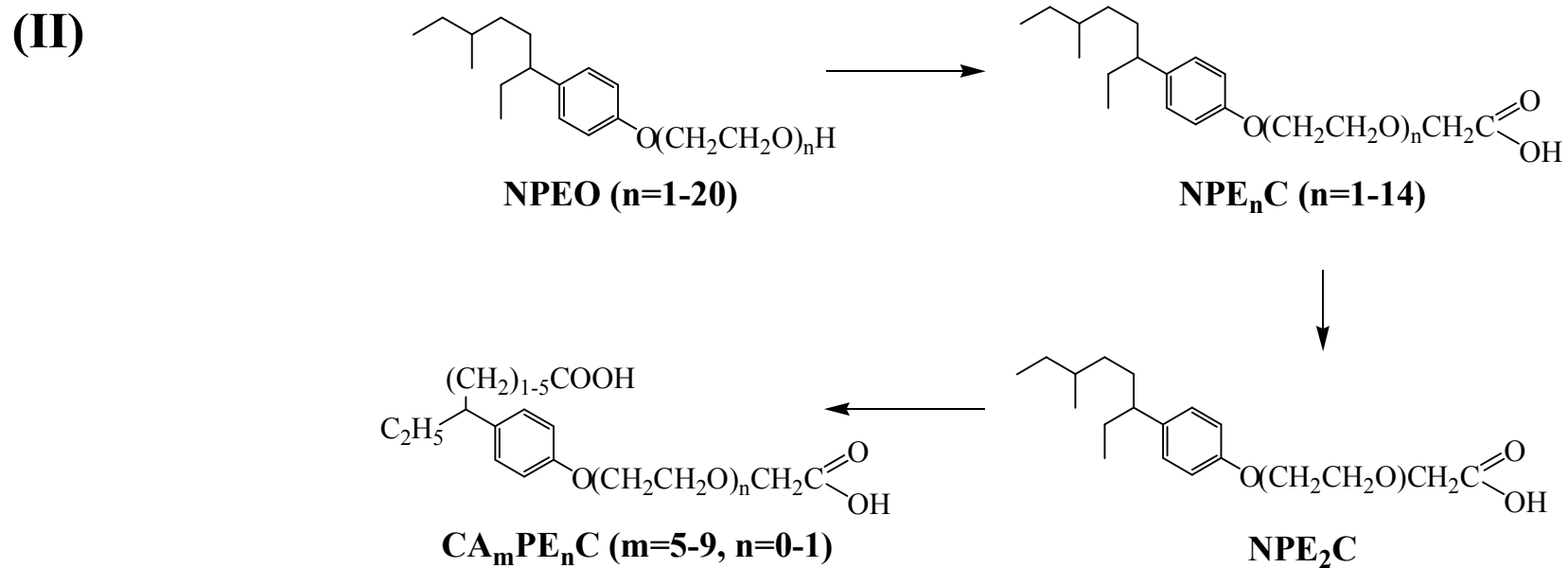
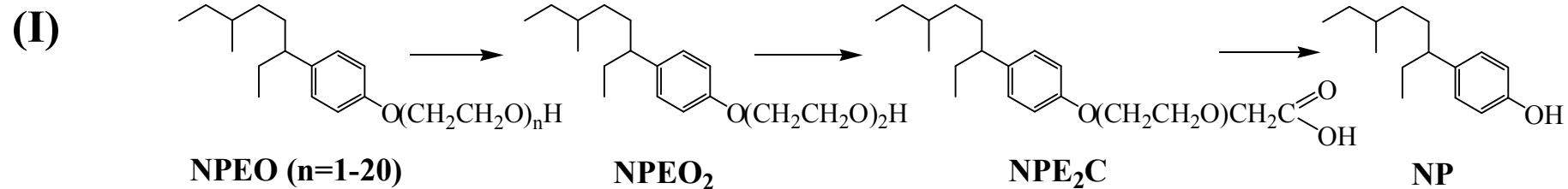


Рисунок 1.4. Схема анаэробного (I) и аэробного (II) биоразложения оксиэтилированных алкилфенолов [14]

Химическими методами, которые могут применяться для деструкции оксиэтилированных алкилфенолов, являются УФ-облучение, обработка озоном, пероксидом водорода, а также комбинации этих методов [116-118]. Известно, что под действием УФ-излучения этоксилаты алкилфенолов подвергаются разложению как по оксиэтильной цепи, так и по алкильному радикалу. В результате образуются продукты, содержащие карбоксильные, карбонильные группы, алкильные радикалы различной длины, гидрированное бензольное кольцо. Система озон-гидроксил-радикалы при воздействии на молекулу НПАВ приводит в зависимости от условий либо к расщеплению ароматического ядра, либо к расщеплению или деполимеризации оксиэтильной цепи. Причем преобладание второго процесса приводит к образованию токсичных продуктов, таких как незамещенный алкилфенол, нонилфеноксэтано́л и др. [117, 118]. Для дальнейшей деструкции алкилфенолов, в частности 4-нонилфенола, предлагается использовать фотокаталитическое окисление на поверхности TiO_2 , позволяющее добиться высокой степени минерализации (до 90%) [3]. Показано, что генерируемые в этой системе гидроксил-радикалы разрушают бензольное кольцо с образованием низкомолекулярных продуктов и CO_2 .

В настоящее время уже известно, что пероксид водорода в сочетании с ионами железа является эффективной окислительной системой для деструкции оксиэтилированных алкилфенолов [119-121]. По сравнению с другими окислительными системами, такими как пероксид водорода в сочетании с УФ-облучением раствора и реактив Фентона, система Раффа показала наилучший результат и позволила достичь степени разложения в 98% при определенном соотношении компонентов [119]. В [10] обсуждается действие реактива Фентона и фотосистемы Фентона на оксиэтилированные нонил- и октилфенолы при pH 6,7-6,9. Установлено, что в ходе деструкции происходит фрагментация полиоксиэтильной цепи с образованием короткоцепочечных этоксилатов, сопровождающееся снижением общей концентрации всех оксиэтилированных продуктов в системе. Анализ кинетических данных показал, что реакция взаимодействия обоих алкилфенолов с гидроксил-радикалами имеет второй

порядок с константой скорости $1,1 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Однако в приведенном расчете не учитывается влияние процесса полимеризации гидроксокомплексов железа, имеющего место в выбранном диапазоне pH.

В [120] показано, что с увеличением концентрации пероксида водорода окисление протекает эффективнее, в то время как увеличение концентрации ионов железа (III) оказывает противоположный эффект. Малые концентрации ионов железа (III), снижая начальную скорость процесса, обеспечивают практически полное разложение Неонола. Анион соли железа (III) также оказывает существенное влияние на процесс деструкции. Наилучший результат достигался при использовании нитрата железа. С сульфатом железа начальная скорость процесса резко снижается, и НПАВ разлагается не до конца [121]. Образование частиц смешанного коллоидного гидроксида железа в ходе процесса деструкции Неонолов системой Раффа не регистрировалось, однако в ряде случаев наблюдалось помутнение раствора, что объясняют постепенным укорочением оксиэтильной цепочки под действием окислителя и образованием на промежуточном этапе НПАВ, обладающего меньшей растворимостью по сравнению с первоначальным продуктом.

Для повышения эффективности удаления этоксилатов алкилфенолов в ряде работ предлагается сочетать химическую и биологическую деградацию. Реализация этого метода заключается в превращении субстрата в биологически разрушаемые формы введением расчетного количества окислителя, составляющего 50-65% от теоретического, и последующей биологической очисткой воды. Использование дополнительных методов очистки, таких как флокуляционное осаждение, позволяет существенно повысить степень удаления органических загрязнителей.

1.5 Заключение

Из окислительных систем одними из наиболее перспективных для деструкции НПАВ считаются системы Фентона и Раффа, включающие

пероксид водорода и соли двух- либо трехвалентного железа соответственно. Установлена эффективность системы Раффа в отношении истинных растворов НПАВ, определены некоторые эффективные кинетические характеристики деструктивного процесса. В то же время работ, посвященных агрегации гидроксокомплексов железа в ходе окисления, а также учитывающих их влияние на механизм разложения субстрата, не обнаружено.

Учитывая способность НПАВ адсорбироваться на межфазных границах, можно ожидать образования в окислительной системе коллоидных частиц смешанного коллоидного гидроксида железа, стабилизированных молекулами ПАВ. Дополнительно представляло интерес установление наличия таких эффектов в процессе деструкции субстратов, не обладающих выраженной поверхностной активностью.

методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700. Полученные ИК-спектры представлены в Приложении.

В работе без дополнительной очистки использовали образцы полиэтиленгликолей и пропиленгликоль с различными характеристиками (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Свойства образцов ПЭГ и ППГ

<i>Название</i>	<i>Общая формула</i>	<i>Средняя молекулярная масса, г/моль</i>	<i>Степень полимеризации</i>
ПЭГ-200	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	200	4
ПЭГ-400		400	8
ПЭГ-20000		20000	450
ППГ-1025	$\text{H}-(\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-\text{OH}$	1025	17

В качестве субстрата, не обладающего поверхностной активностью, в работе без дополнительной очистки использовали 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) квалификации «ч.д.а.» производства ООО «АО Реахим».

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение коллоидно-химических характеристик НПАВ

Определение температурных границ растворимости

Определение температуры помутнения оксиэтилированных НПАВ проводили в соответствии с ГОСТ Р 50346-92 [122].

Для определения точки помутнения в пробирку наливали 15 мл исследуемого раствора известной концентрации и нагревали на водяной бане

при постоянном перемешивании, отмечая температуру раствора, при которой наблюдалось помутнение. Опыт повторяли не менее трех раз. За результат принимали среднее значение температуры. Расхождение между параллельными измерениями не превышало 0,5°C.

Нижний температурный предел растворимости АФ9-15 определяли, медленно нагревая на водяной бане мутный водный раствор заданной концентрации. Отмечали температуру, при которой этот раствор резко становился прозрачным.

Определение ККМ по изотермам поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва кольца на тензиометре Krüss (Германия) с платиново-иридиевым кольцом в термостатируемой кювете. Абсолютная погрешность при измерении поверхностного натяжения $\pm 0,5$ мН/м, абсолютная погрешность при измерении температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Готовили серию растворов НПАВ на дважды дистиллированной воде последовательным разбавлением. Растворы термостатировали. Измеряли поверхностное натяжение, начиная с чистой воды, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. По полученным данным строили кривые зависимости в полулогарифмических координатах $\sigma = f(\ln C)$. Искомое значение ККМ определяли по излому на экспериментальных кривых. Результаты использовали для построения фазовых диаграмм водных растворов НПАВ.

2.2.2 Окислительная деструкция НПАВ системой Раффа

Окислительную деструкцию проводили пероксидом водорода в присутствии ионов Fe^{3+} (система Раффа). К раствору субстрата известной концентрации объемом 25 мл по каплям добавляли раствор азотной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л до pH 3. Затем к подкисленному раствору добавляли расчетные объемы 0,4 моль/л раствора пероксида водорода и 0,25 моль/л

раствора нитрата железа (III). Раствор пероксида водорода вводили однократно. Все растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Деструкцию этоксилатов алкилфенолов проводили при 25 и 60°C, ПЭГ и ППГ при 25°C.

Начальную концентрацию Неонола АФ9-10 брали как ниже, так и выше ККМ. Деструкцию АФ9-15 проводили в везикулярных растворах различной концентрации. Концентрацию ПЭГ и ППГ подбирали таким образом, чтобы поверхностное натяжение раствора было достаточно низким (50-55 мН/м).

Начальное соотношение компонентов реакционной смеси для этоксилатов алкилфенолов составляло $[\text{субстрат}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:14:228$. Количество окислителя для ПЭГ и ППГ подбирали индивидуально с учетом их молекулярной массы.

Контроль за ходом окисления осуществляли тензиометрическим методом. Измеряли поверхностное натяжение раствора НПАВ при pH 3 в присутствии соли железа (III) заданной концентрации. Затем добавляли в реакционную смесь раствор H_2O_2 и проводили измерения поверхностного натяжения с интервалом в 30 минут вплоть до окончания процесса окисления. Об окончании процесса судили по приближению поверхностного натяжения реакционной смеси к поверхностному натяжению чистой воды при данной температуре.

2.2.3 Определение гидродинамического диаметра рассеивающих частиц методом динамического светорассеяния

Параллельно осуществляли контроль за ходом окислительной деструкции методом динамического светорассеяния.

Определение размера агрегатов, присутствующих в исходных растворах и образующихся в ходе процесса, проводили с использованием анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания) с лазерным источником излучения (He-Ne, 633 нм, 4mW). Датчик прибора регистрирует изменение интенсивности рассеянного света под углом 173 градуса в зависимости от времени, это изменение обусловлено броуновским движением

рассеивающих частиц. На основании полученных данных определяется коэффициент диффузии, который используется для расчета среднего гидродинамического диаметра сферического агрегата по уравнению Эйнштейна-Смолуховского [123]. Анализатор снабжен соответствующим программным обеспечением, позволяющим дополнительно проводить расчет чисел агрегации и молекулярных масс мицелл. Результат представляется в виде кривых распределения частиц по размеру для пяти последовательных измерений светорассеяния (рис. 2.1). В случае окислительной деструкции полученные изображения часто отражают динамический характер процесса.

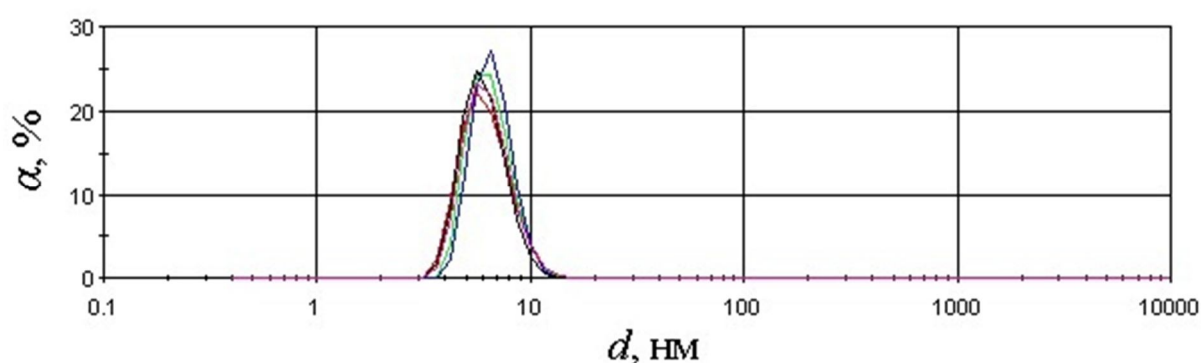


Рисунок 2.1. Распределение мицелл Неонола АФ9-10 по размерам, рассчитанное по объему дисперсной фазы ($C = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

При определении коллоидно-химических характеристик НПАВ растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Обеспыливание растворов осуществляли фильтрованием их через микрофильтр размером пор $0,2 \text{ мкм}$ в кварцевую измерительную кювету, которую перед проведением анализа многократно промывали свежеперегнанным ацетоном. Объем анализируемой пробы равен 1 мл . Устройство прибора позволяет проводить нагревание образца непосредственно в измерительной кювете.

Программное обеспечение анализатора Zetasizer Nano-ZS позволяет также проводить оценку формы частиц на основании результатов расчета фактора формы, отражающего отклонение формы частицы от сферической.

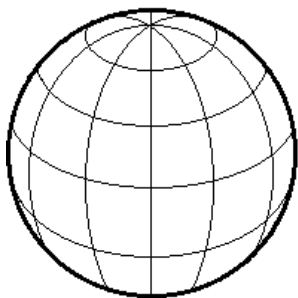
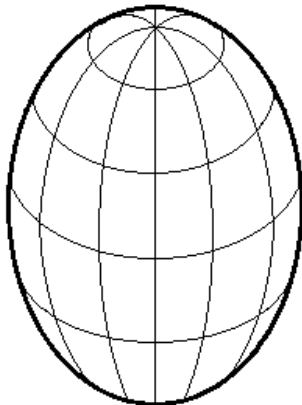
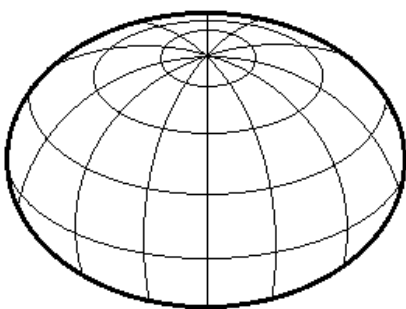
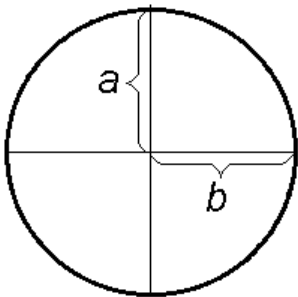
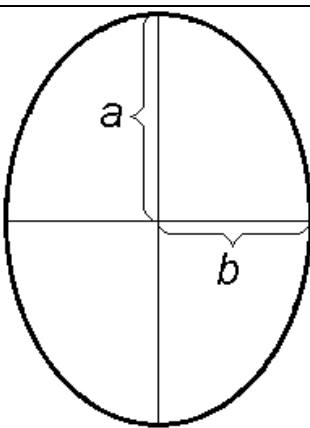
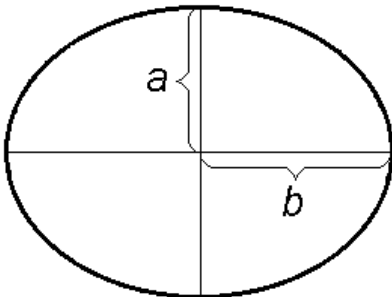
Коэффициент, полученный с учетом молекулярной массы частицы, ее гидродинамического радиуса и исключенного объема, представляет собой отношение длин полуосей жесткого сфероид (эллипсоида вращения):

$$p = a / b \quad (2.1)$$

Форма частиц, соответствующая различным значениям фактора формы p , представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Фактор формы сфероидов

$p = 1$	$p > 1$	$p < 1$
<i>Сфера</i>	<i>Вытянутый сфероид</i>	<i>Сплюснутый сфероид</i>
		
		

2.2.4 Определение ζ -потенциала рассеивающих частиц методом динамического светорассеяния

Электрокинетический потенциал рассеивающих частиц определяли методом электрофоретического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Великобритания).

Этот метод заключается в измерении электрофоретической подвижности исследуемых частиц методом Доплера с использованием быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света. Такое сочетание определяемых параметров, получившее название технологии M3-PALS, позволяет получить наилучший результат, а также существенно увеличивает чувствительность метода [124]. Полученные значения электрофоретической подвижности затем преобразуются в ζ -потенциал с помощью соответствующего программного обеспечения.

Измерения проводили в пластиковой кювете, входящей в комплектацию прибора и представляющей собой U-образную трубку, к концам которой припаяны электроды. Перед измерением кювету с помощью шприца тщательно промывали дважды дистиллированной водой. Затем заполняли исследуемым раствором, сливая первую порцию и избегая образования пузырьков воздуха. Результаты измерений получали в виде кривых распределения ζ -потенциала (рис. 2.2).

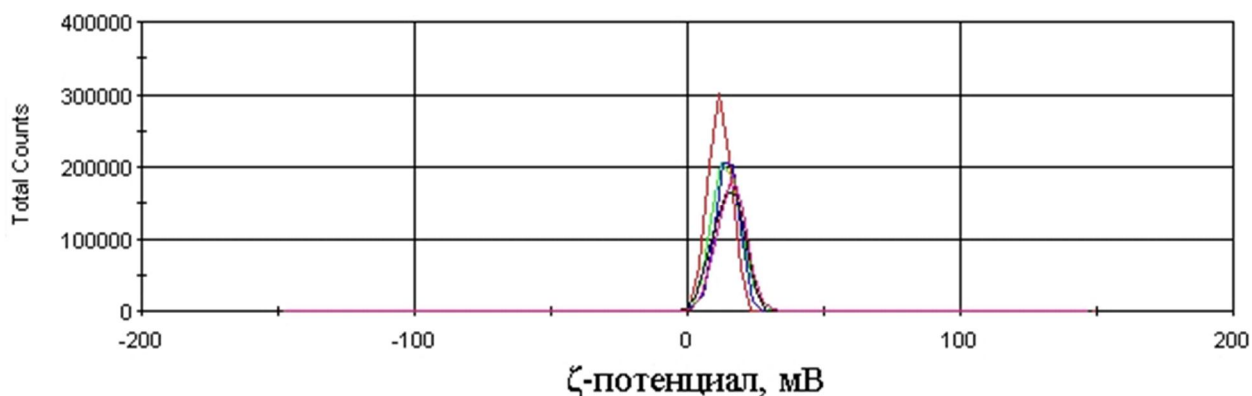


Рисунок 2.2. Распределение ζ -потенциала частиц гидрата окиси железа, образующихся в ходе деструкции мицеллярного раствора Неонола АФ9-10

2.2.5 Определение формы, размеров частиц и их химического состава методом трансмиссионной электронной микроскопии

Форму, размер и степень агломерации частиц, имеющих в исходных растворах НПАВ и образующихся после деструкции, определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 2100 (JEOL, Япония). Исследование выполнено на оборудовании ЦКП «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Раствор, содержащий изучаемые частицы, наносили на медную сетку с углеродным напылением. Образец подсушивали, затем закрепляли в специальном держателе и помещали в камеру электронного микроскопа. Изображения поверхности получали в светлопольном режиме, при котором контраст формируется за счет поглощения электронов образцом. Напряжение электронного пучка составляло 120 КэВ.

Исследование элементного состава частиц проводилось методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения с помощью энерго-дисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы INCA фирмы Oxford Instruments, установленного в микроскопе. Разрешение по энергии этого метода составляет 120 эВ, а по концентрации до 0,1% для Ag и более тяжелых элементов, порядка 0,5% для C, N и O. Съемка спектров проводилась при одинаковых условиях, при которых были проведены съемки спектров от эталонов. Расчет содержания элементов в исследуемом материале осуществлялся с помощью программы, прилагаемой вместе с микроскопом.

2.2.6 Окислительная деструкция 2,4-динитрофенола системой Раффа

Деструкцию 2,4-динитрофенола системой Раффа проводили при начальном соотношении компонентов реакционной смеси $[\text{субстрат}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1:32$, температуре 25° и pH 3. Исходная

концентрация 2,4-динитрофенола во всех экспериментах составляла $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Контроль за ходом процесса осуществляли сочетанием спектрофотометрического метода и метода динамического светорассеяния.

2.2.7 Спектрофотометрическое определение концентрации 2,4-динитрофенола

За изменением концентрации 2,4-динитрофенола в растворе следили по изменению интенсивности поглощения на спектрофотометре Specord 50 (Analytik Jena, Германия).

Для выбора необходимых условий спектрофотометрического определения концентрации 2,4-ДНФ регистрировали полный спектр поглощения его водного раствора для определения характеристической длины волны. Связи с тем, что изучаемое вещество способно к таутомерным превращениям, образуя в щелочной среде нитрофеноляты хиноидного строения, имеющие более интенсивную окраску, все эксперименты проводили в интервале pH 3,0-3,2, соответствующем условиям эффективного окисления органических соединений системой Раффа. На основании полученных данных (рис. 2.3) во всех последующих экспериментах за деструкцией 2,4-ДНФ следили по изменению оптического поглощения растворов при 345 нм.

Для построения калибровочной кривой точную массу 2,4-ДНФ растворяли в дважды дистиллированной воде, готовили серию растворов последовательным разбавлением и измеряли оптическую плотность приготовленных растворов при 345 нм и pH 3. Концентрацию субстрата определяли в линейной области полученного калибровочного графика.

Дополнительно для достоверных выводов о снижении концентрации субстрата производили вычитание оптической плотности водного раствора нитрата железа (III) соответствующей концентрации на определенной для 2,4-ДНФ длине волны (рис. 2.4).

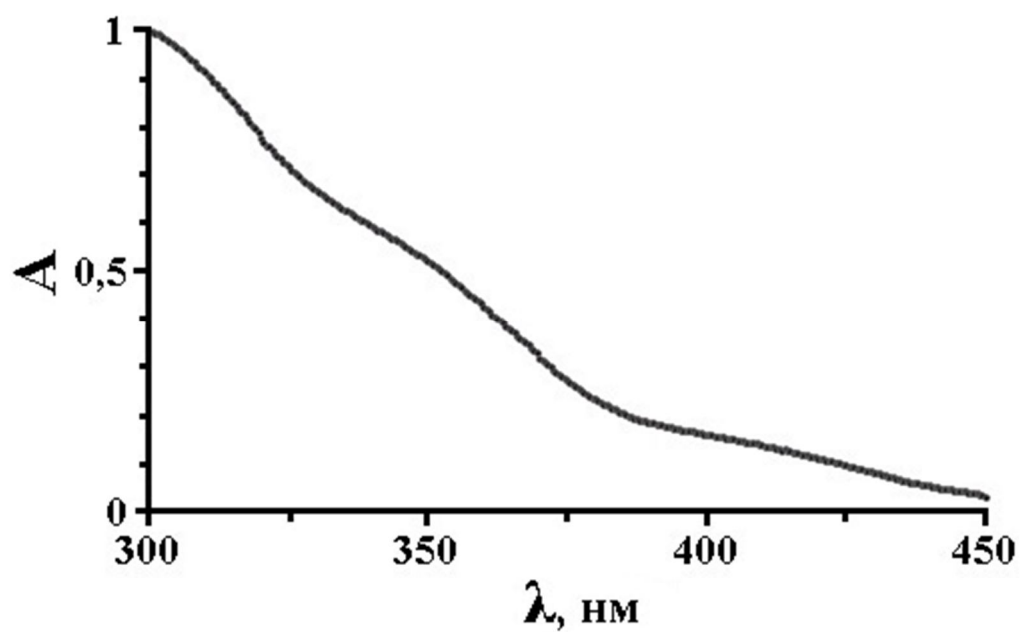


Рисунок 2.3. Спектр поглощения водного раствора 2,4-динитрофенола с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

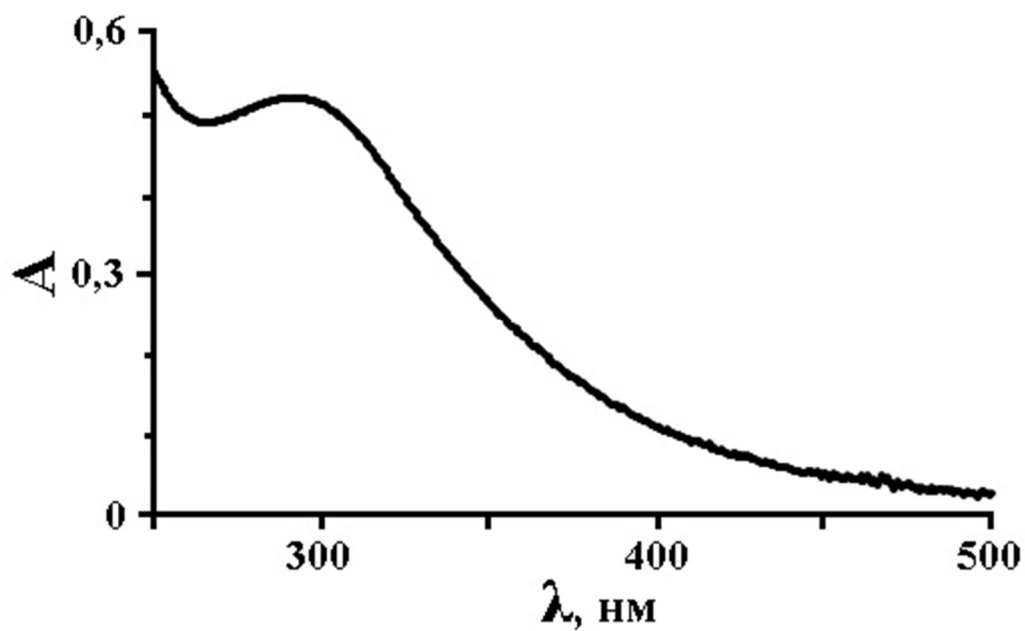


Рисунок 2.4. Спектр поглощения водного раствора нитрата железа (III) с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

2.2.8 Определение концентрации пероксида водорода

Определение концентрации пероксида водорода в растворе, используемом для окисления субстратов (см. 2.2.2), проводили методом обратного титрования [125]. Йодид калия в кислой среде реагирует с пероксидом водорода с выделением йода, который оттитровывали раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Реагенты:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,05Н стандартный раствор;
- KI , 0,4%-ный раствор;
- H_2SO_4 , 2Н раствор;
- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$;
- Крахмал, 2%-ный раствор.

Выполнение определения:

В мерную колбу на 50 мл отбирали 1 мл H_2O_2 и до метки разводили дистиллированной водой. В коническую колбу для титрования выливали приготовленную перекись, добавляли 5 мл 2Н раствора H_2SO_4 , 50-100 мл 0,4%-ного раствора KI и 2 капли $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Закрывали часовым стеклом на 10 минут. Титровали содержимое колбы 0,05 Н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до бледно-желтого окрашивания, затем добавляли 2 капли крахмала и дотитровывали до обесцвечивания раствора. Результат анализа рассчитывали по формуле:

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot \frac{V_K}{V_A} \quad (2.2)$$

2.2.9 Определение концентрации ионов железа (III)

Концентрацию ионов железа (III) в растворе, используемом для окисления НПАВ, определяли методом [126]. Метод определения основан на том, что трехвалентное железо образует с ЭДТА более прочный комплекс, чем

с сульфосалициловой кислотой. Поэтому по мере титрования индикатор вытесняется из комплекса. В точке эквивалентности комплекс железа с индикатором, который окрашивает раствор в фиолетовый цвет, полностью разрушается и раствор принимает желтую окраску, свойственный комплексу железа (III) с ЭДТА. Титруемый раствор нагревали до 60-70°C, так как при более низкой температуре комплекс трехвалентного железа с ЭДТА образуется слишком медленно. Определение проводили при pH 1-1,5. При этом pH подавляющее большинство металлов не образует устойчивых комплексов с ЭДТА.

Реагенты:

- ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор;
- Metalлоиндикатор: сульфосалициловая кислота, 25%-ный водный раствор;
- HCl, 1М, 2М растворы и концентрированная с пл.1,17 г/мл;
- HNO₃, концентрированная с пл. 1,4 г/мл;
- NH₃, 10%-ный раствор.

Выполнение определения:

2 мл раствора нитрата железа (III) в мерной колбе вместимостью 100,0 мл разбавляли до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивали. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой переносили в коническую колбу, вводили 5 мл концентрированной HCl и 2 мл концентрированной HNO₃. Колбу нагревали на водяной бане 3-5 мин, не допуская бурного кипения, до появления оранжево-желтой окраски раствора. Колбу охлаждали. Осторожно нейтрализовали содержимое раствором аммиака, вводя по каплям до перехода лимонно-желтой окраски в желтую (появляется слабая не исчезающая муть). Затем вводили 1-2 капли 2М раствора HCl, 1 мл 1М раствора HCl, разбавляли дистиллированной водой до 50 мл и нагревали почти до кипения. В горячий раствор добавляли 4-5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титровали раствором ЭДТА до перехода окраски из фиолетовой в желтую или

лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования ЭДТА прибавляли медленно и следили, чтобы раствор во время титрования оставался горячим. Результат анализа рассчитывали по формуле:

$$C(Fe^{3+}) = \frac{C(ЭДТА)V(ЭДТА)}{V(Fe^{3+})} \cdot \frac{V_K}{V_A} \quad (2.3)$$

3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗУЧАЕМЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ

Использованные в работе НПАВ обладают различными коллоидно-химическими характеристиками (табл. 3.1), что в первую очередь связано с различным строением их гидрофобных радикалов. Известно, что обычно НПАВ характеризуются наличием верхней температурной границы растворимости – точкой помутнения, выше которой в системе ПАВ-растворитель происходит дегидратация молекул ПАВ с последующим выделением их в отдельную фазу. Однако НПАВ с линейным алкильным радикалом аналогично ионогенным ПАВ характеризуются ограниченной растворимостью в воде при низких температурах. Полагают, что для них существует аналог нижней температурной границы мицеллообразования ионогенных ПАВ – точки Крафта [98-103].

В табл. 3.1 приведены коллоидно-химические характеристики этоксилата нонилфенола с разветвленным алкильным радикалом Неонола АФ9-10. Для него установлено наличие верхней температурной границы растворимости, как для большинства оксиэтилированных НПАВ.

Таблица 3.1

Коллоидно-химические характеристики Неонола АФ9-10

Температура помутнения*, °С	ККМ, моль/л (°С)
66	$8,0 \cdot 10^{-5}$ (20°С)
	$7,3 \cdot 10^{-5}$ (40°С)
	$6,9 \cdot 10^{-5}$ (60°С)

* для 1%-ного водного раствора

Значения ККМ Неонола АФ9-10 при разных температурах установлены по изотермам поверхностного натяжения, примеры которых приведены на рис. 3.1. Стоит отметить, что полученные значения слабо зависят от температуры (табл. 3.1), что согласуется с литературными данными о незначительном снижении ККМ при нагревании для НПАВ [54].

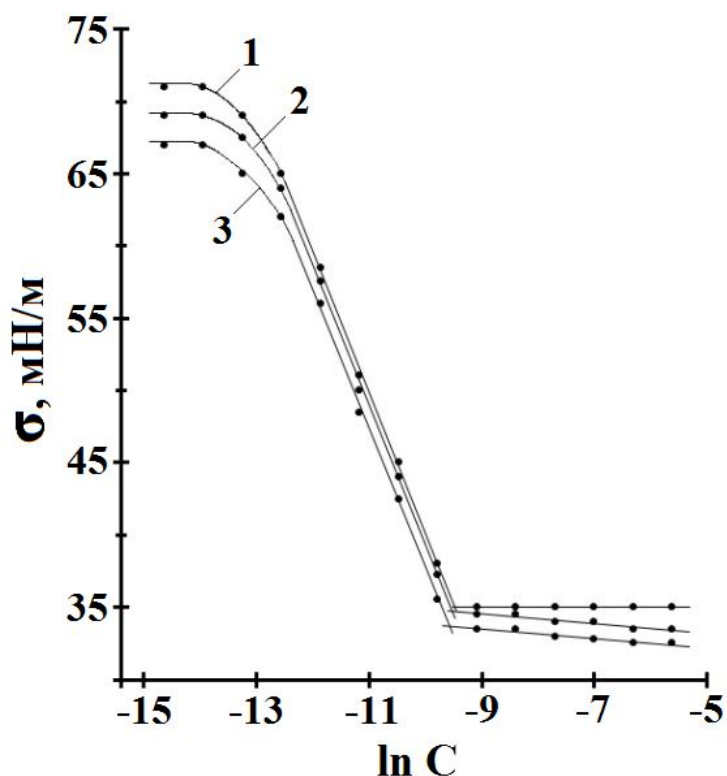


Рисунок 3.1. Изотермы поверхностного натяжения Неонола АФ9-10:

1 – 20°C; 2 – 40°C; 3 - 60°C

Данные о точках помутнения и полученные значения ККМ использованы для построения фазовой диаграммы водных растворов Неонола АФ9-10 (рис. 3.2). Она имеет вид, характерный для неионогенных ПАВ. Слева очень близко к оси ординат расположена линия ККМ (линия АВ). Область существования мицелл в растворе (область II) ограничена слева линией ККМ, сверху линией температуры помутнения (линия ВС). Мицеллы образуются в растворе, практически начиная от 0°C.

Дополнительно характер самоорганизации в растворах Неонола АФ9-10 изучали с помощью метода динамического светорассеяния. В довольно

широком интервале концентраций зарегистрировано лишь незначительное увеличение диаметра мицелл НПАВ, сопровождающееся их асимметризацией, что характерно для НПАВ с высокой степенью оксиэтилирования [54]. Так, для растворов с концентрациями 0,02%-масс. и 1%-масс. средний гидродинамический диаметр мицелл составил 6,4 и 8,2 нм соответственно. При дальнейшем повышении концентрации в растворах оксиэтилированных НПАВ могут появляться прямая гексагональная, биконтинуальная кубическая, ламеллярная фазы и др. [53, 54, 98], что в рамках данной работы не изучалось.

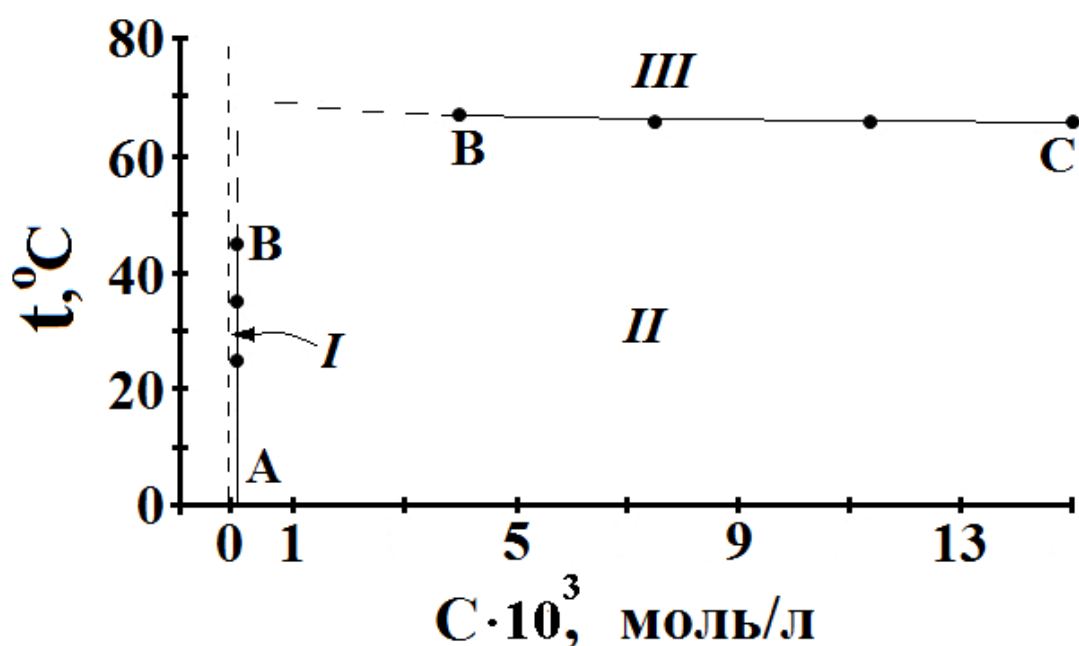


Рисунок 3.2. Фазовая диаграмма водного раствора Неонола АФ9-10: линия АВ – линия ККМ; линия ВС – линия температуры помутнения; область I – истинный раствор; область II – мицеллярный раствор; область III – двухфазная система

Размеры агрегатов Неонола АФ9-10 существенно зависят от температуры, в частности зафиксирован их резкий рост вблизи температуры помутнения. Так, в растворах с концентрациями $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (10 ККМ) и $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (20 ККМ) размер мицелл увеличивается в два раза при нагревании от 20 до 60°C . Рост мицелл и помутнение раствора в литературе объясняют снижением степени гидратации оксиэтильной цепи, в результате чего уменьшается растворимость НПАВ [52-54].

В табл. 3.2 в качестве примера приведены значения коэффициента диффузии, соответствующие значения среднего гидродинамического диаметра, молекулярной массы и фактора формы агрегатов для 5%-масс. раствора Неонола АФ9-10 при различных температурах. Измерения проводили в интервале температур 20-85°C с шагом в 5°C при медленном нагревании. Перед каждым измерением раствор термостатировали в течение 10 минут.

Таблица 3.2

Влияние температуры на размер агрегатов в 5%-ном водном растворе
Неонола АФ9-10

$T, ^\circ\text{C}$	$D_t, \mu^2/\text{с}$	$d, \text{нм}$	M, kDa	p
25	43,8	8,6	100	1,3
35	44,2	10,9	180	1,3
45	44,7	14,7	360	1,4
55	44,9	23,7	1100	1,6
60	44,7	41,2	4000	1,8
65	43,6	220	200 000	2,6
70	40,6	880	520 000	3,5
75	34,5	1375	14 600 000	3,8
80	22,9	1517	18 400 000	3,9
85	5,6	2169	42 500 000	4,2

Величина коэффициента диффузии в 5%-ном растворе Неонола АФ9-10 в интервале температур 20-50°C превышает 40 $\mu^2/\text{с}$. Полученное значение хорошо согласуется с литературными данными для подобных ПАВ. Так в работе [127] для мицеллярного раствора этоксилата октилфенола Triton X-100 с концентрацией 0,01 моль/л приводится значение 66,3 $\mu^2/\text{с}$.

В растворе 5%-масс. гидродинамический диаметр мицелл Неонола АФ9-10 при 25°C составляет 8,6 нм. Считается, что существование мицеллярной фазы, например, для этоксилатов жирных спиртов при этой температуре возможно вплоть до концентрации 40%-масс. [54]. Мицеллы Неонола АФ9-10

имеют форму вытянутого эллипсоида, размер и фактор формы которых незначительно увеличивается в интервале температур 25-60°C. Такая зависимость характерна для неионогенных ПАВ, в отличие от ионогенных, мицеллы которых уменьшаются при нагревании [53].

При температуре 65°C, близкой к температуре помутнения Неонола АФ9-10, отмечается резкое увеличение размера агрегатов до 220 нм (рис. 3.3). Дальнейшее повышение температуры приводит к выделению отдельной фазы, обогащенной НПАВ.

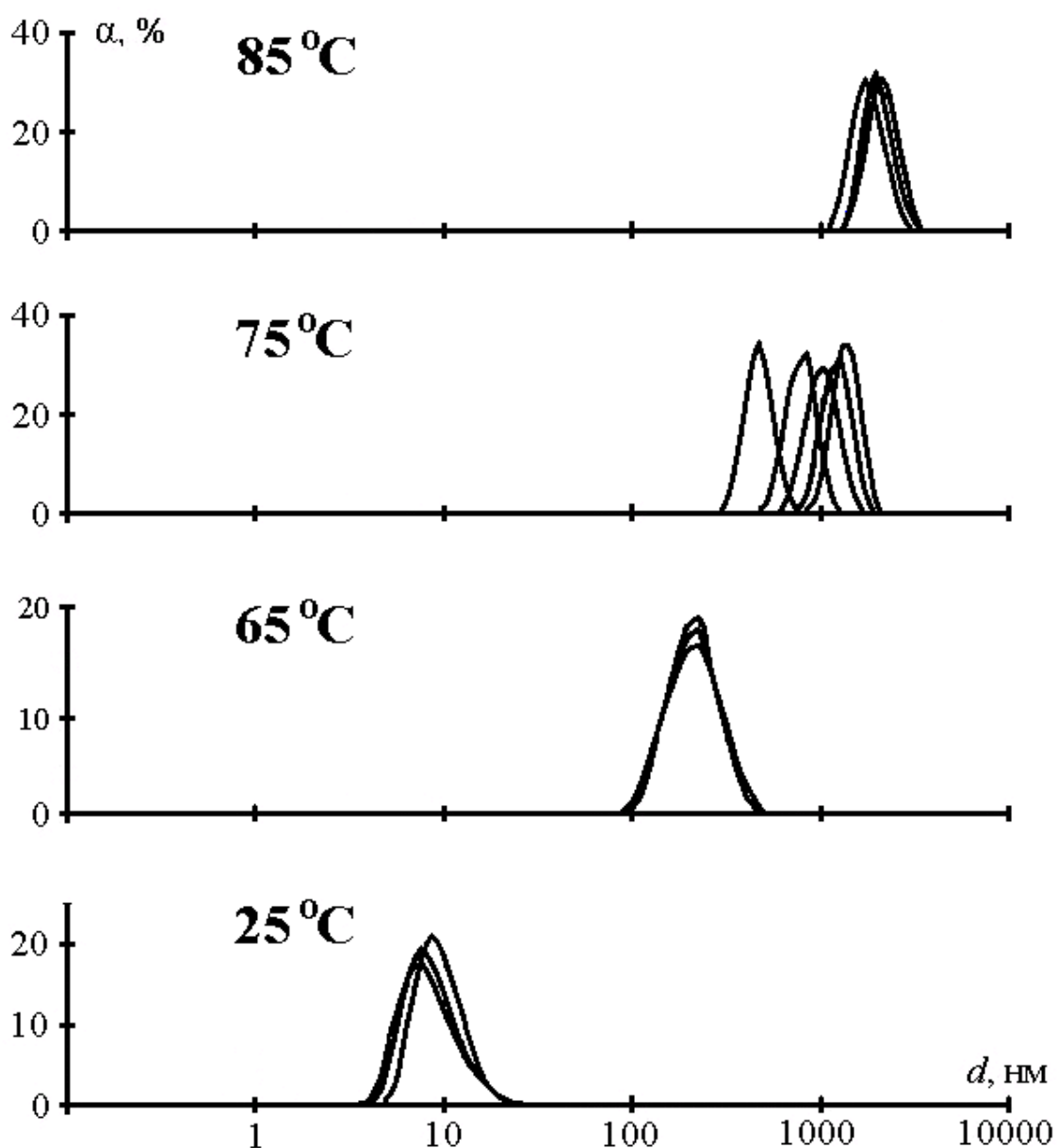


Рисунок 3.3. Распределение рассеивающих частиц по размерам в 5%-масс. растворе АФ9-15 при различных температурах

Таким образом, в бинарной системе вода-Неонол АФ9-10 образование мицеллярных растворов начинается практически от 0°C. С ростом температуры и концентрации отмечено увеличение размеров агрегатов НПАВ, сопровождающееся их асимметризацией. В области температуры помутнения методом динамического светорассеяния зарегистрировано выделение новой фазы, обогащенной НПАВ.

Далее изучали растворимость этоксилата алкилфенола с преимущественно линейным алкильным радикалом АФ9-15. Его коллоидно-химические свойства приведены в табл. 3.3, примеры изотерм поверхностного натяжения при различных температурах представлены на рис. 3.4.

Таблица 3.3

Коллоидно-химические характеристики АФ9-15

Температура помутнения*, °C	Температура растворения*, °C	ККМ, моль/л (°C)
84	54	$2,6 \cdot 10^{-5}$ (60°C)
		$3,1 \cdot 10^{-5}$ (70°C)
		$3,4 \cdot 10^{-5}$ (80°C)

* для 1%-ного водного раствора

НПАВ с линейным радикалом АФ9-15 характеризуется наличием нижнего температурного предела растворимости. На рис. 3.5 представлена фазовая диаграмма его водных растворов, построенная на основании значений ККМ и визуально полученных данных об изменении растворимости с температурой. При определении температуры растворения нагревание мутной дисперсии НПАВ проводили со скоростью 0,5°C/мин. Зафиксировать исчезновение опалесценции в таких условиях удалось и в сильно разбавленных растворах ($3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

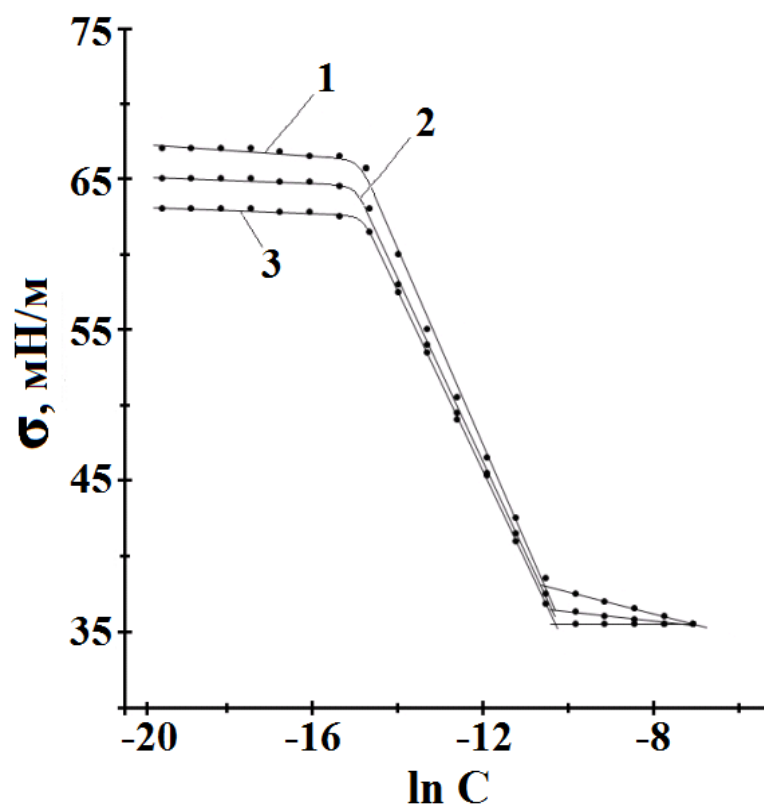


Рисунок 3.4. Изотермы поверхностного натяжения АФ9-15:

1 – 60°C; 2 – 70°C; 3 - 80°C

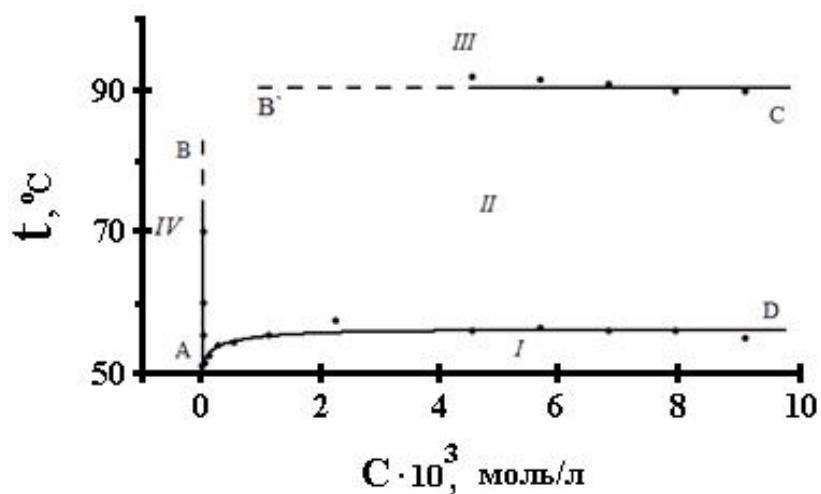


Рисунок 3.5. Фазовая диаграмма водного раствора Неонола АФ9-10:

линия АВ – линия ККМ; линия ВС – линия температуры помутнения;

область I – истинный раствор; область II – мицеллярный раствор;

область III – двухфазная система

Линия A'D' на фазовой диаграмме представляет собой температурную зависимость растворимости, которая аналогична границе Крафта для ионогенных ПАВ. Температура, при которой происходит растворение АФ9-15, немного растет с увеличением концентрации и для 1%-ного раствора составляет 54°C. Линия B'C – температура помутнения. Прямая АВ представляет собой температурную зависимость ККМ. Таким образом, область между температурой растворения и температурой помутнения, ограниченная слева линией ККМ, должна отвечать мицеллярному раствору НПАВ.

Диаграммы такого типа встречаются в литературе для этоксилатов спиртов с длинными алкильными группами и некоторых блоксополимеров [98-103]. Начало резкого роста растворимости с температурой авторы также называют температурой Крафта (точкой Крафта) по аналогии с ионогенными ПАВ. В качестве примера на рис. 3.6 представлен фрагмент фазовой диаграммы типичного ионогенного ПАВ. На фазовой диаграмме системы АФ9-15–вода расположение линии растворимости A'D' и температурной зависимости ККМ аналогично.

Структура ПАВ и в частности строение углеводородного радикала влияют на значение температуры начала мицеллообразования (точки Крафта) [128]. Известно, что ионогенные ПАВ с линейным радикалом начинают растворяться с образованием мицелл при более высокой температуре, чем ПАВ с разветвленным радикалом, подобно тому как температуры плавления линейных соединений выше, чем температуры плавления разветвленных изомеров. Аналогичная ситуация наблюдается и для этоксилатов разветвленного (АФ9-10) и преимущественно линейного (АФ9-15) алкилфенолов.

Однако более полную информацию о переходе АФ9-15 из фазы I в мицеллярный раствор с ростом температуры можно получить методом динамического светорассеяния. При медленном нагревании системы АФ9-15–вода при различной концентрации (от $9,3 \cdot 10^{-3}$ до 1%-масс) проводили

измерение среднего гидродинамического диаметра в интервале температур 5-85°C с шагом в 5°C. Перед каждым измерением раствор термостатировали в течение 15 минут.

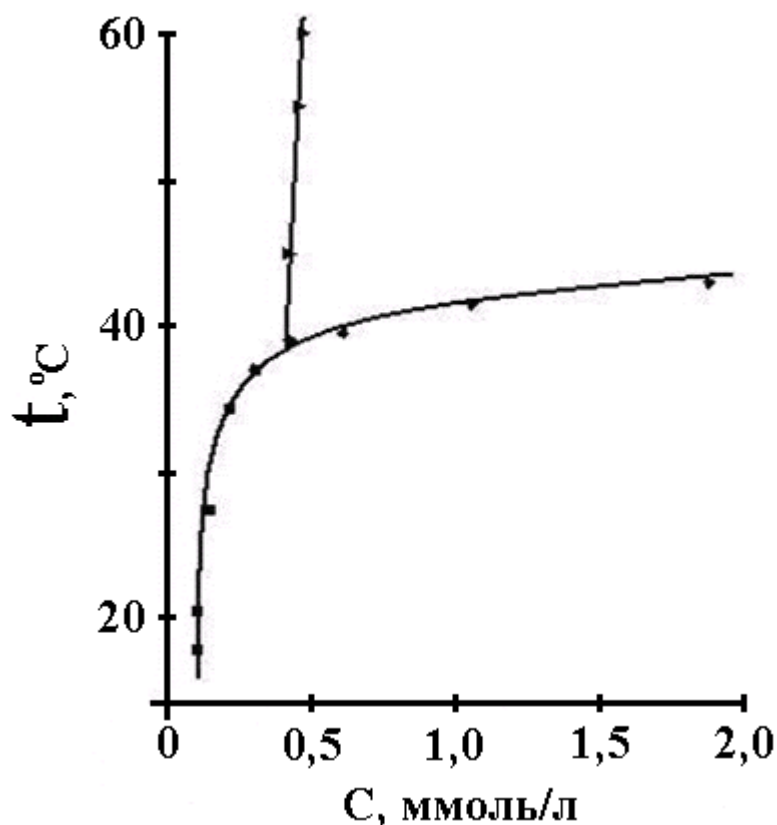
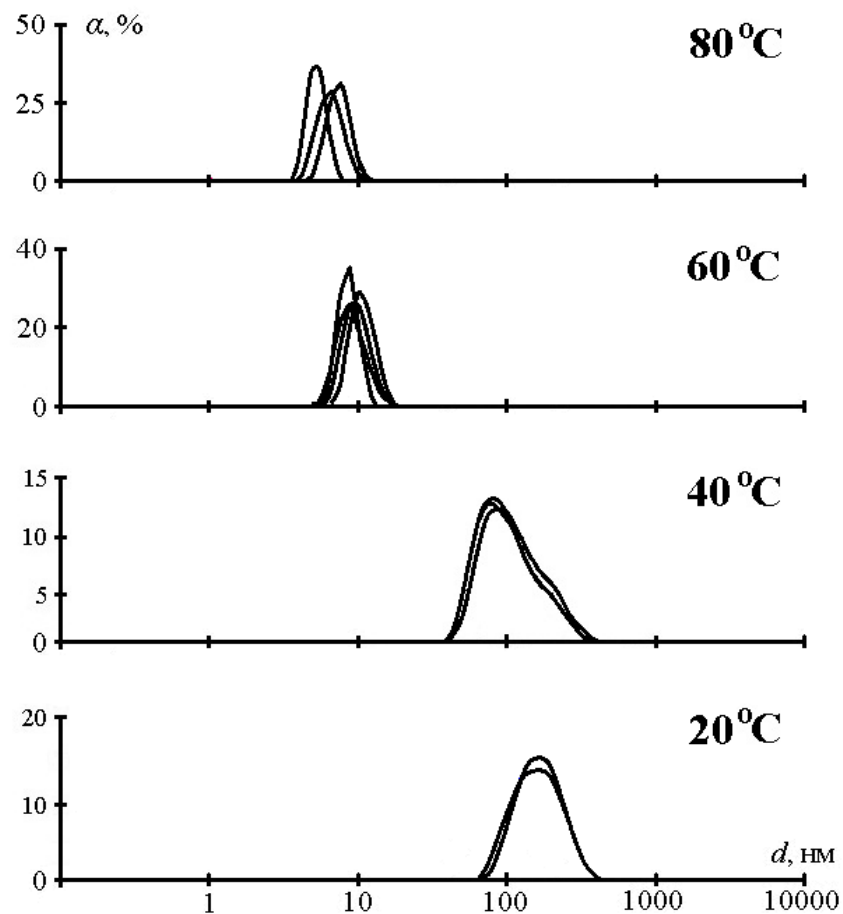
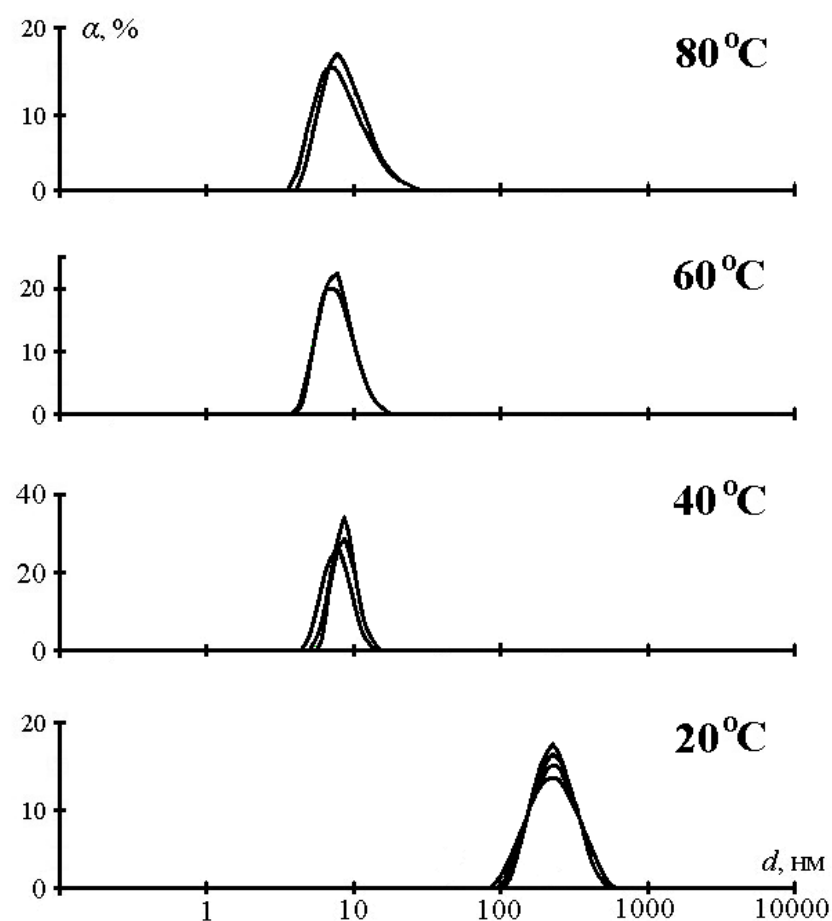


Рисунок 3.6. Фазовые диаграммы водных растворов ацилизэтионата C_{15} вблизи точки Крафта [129]

На рис. 3.7 приведены примеры распределения по размерам частиц АФ9-15 в растворах. При низких температурах (ниже 40°C) в системе вода-АФ9-15 присутствуют крупные агрегаты диаметром 120-250 нм, увеличивающиеся с ростом концентрации НПАВ. Их фактор формы составляет 2,2-2,6, что соответствует вытянутому сфероиду. С ростом температуры вплоть до температуры растворения зарегистрировано некоторое уменьшение их размеров, сопровождающееся незначительным изменением формы в сторону сферического агрегата (2,0-2,4).



а)



б)

Рисунок 3.7. Распределение рассеивающих частиц по размерам в растворах АФ9-15 при нагревании:

а – $C(\text{АФ9-15}) = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($9,3 \cdot 10^{-3}\%$ -масс.);

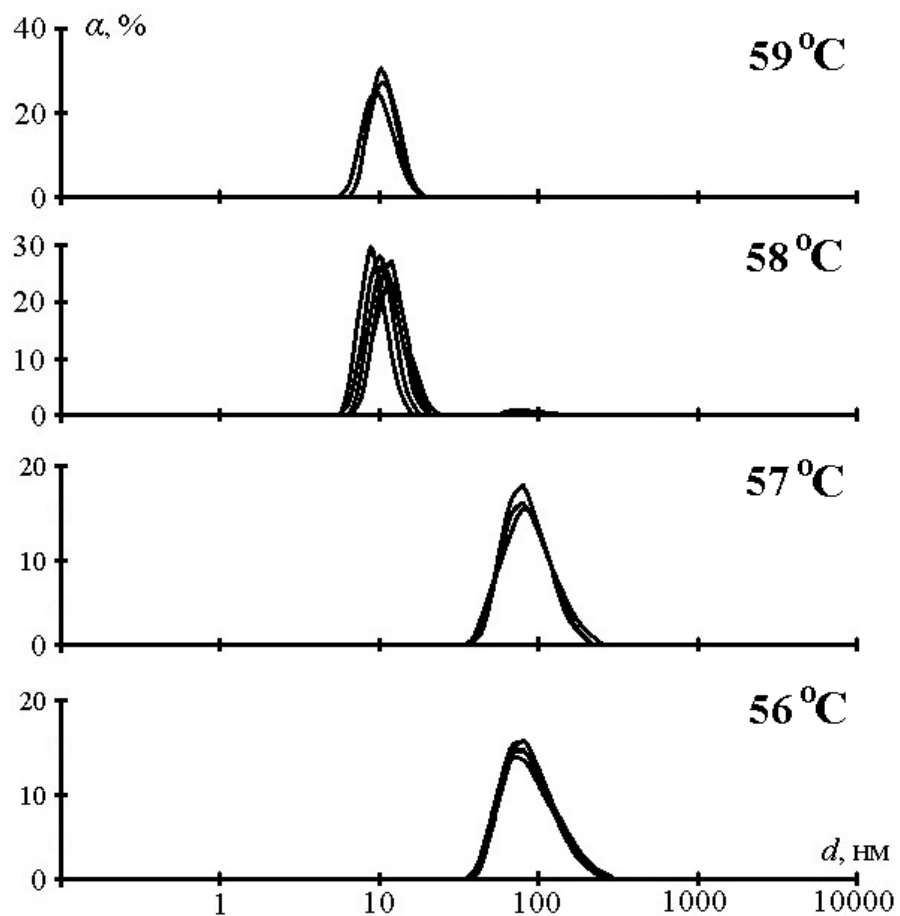
б – $C(\text{АФ9-15}) = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1,0%-масс.)

В области температуры, где регистрировалось резкое изменение размера агрегатов (40-60°C), эксперимент повторяли еще раз, проводя измерения с меньшим шагом – 1°C, так что в целом скорость нагревания образца составила ~0,05°C/мин. На рис. 3.8-3.10 хорошо видно исчезновение крупных агрегатов НПАВ и появление мелких частиц диаметром 8-10 нм, что соответствует мицеллярным размерам. Так, например, для концентраций $2,1 \cdot 10^{-4}$, $6,4 \cdot 10^{-4}$ и $5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л зарегистрировано сосуществование мицелл и более крупных агрегатов только в очень узком температурном интервале (рис. 3.8 б, 3.9 б, 3.10 а), т.е. виден сам момент растворения последних, подобный фазовому переходу. При растворении изменялась и форма, приближаясь к сферической: фактор формы мицелл АФ9-15 не превышал 1,3.

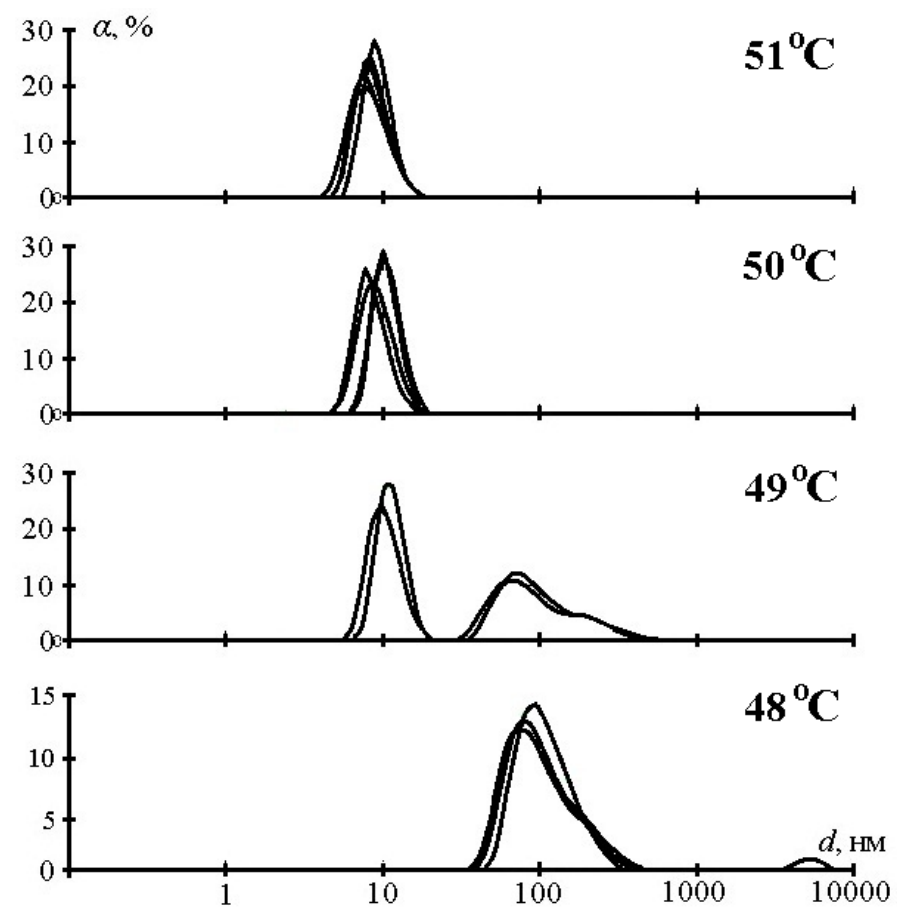
С учетом значений температуры начала мицеллообразования, найденных методом динамического светорассеяния, была построена уточненная фазовая диаграмма растворов АФ9-15 (рис. 3.11).

Методом трансмиссионной электронной микроскопии удалось получить изображения агрегатов, существующих в области I фазовой диаграммы. В связи с ограничениями метода микрофотографии получали для водного раствора АФ9-15 с достаточно высокой концентрацией – 0,5%-масс. Установлено, что при 25°C в нем присутствуют круглые агрегаты, предположительно везикулы, размер которых составляет от 100 до 200 нм (рис. 3.12). Они имеют вид прозрачных пузырьков с гладкой поверхностью, фактор формы которых согласно визуальной оценке лежит в интервале 1,5-2,0. Значения диаметра везикул АФ9-15 и их фактора формы хорошо согласуются с данными, полученными методом динамического светорассеяния.

В работах [101-103, 123] наличие везикул ниже температуры Крафта обнаружено для бинарных систем вода-этоксилат спирта. Существование ниже температуры растворения НПАВ самопроизвольно образующихся везикул подробно описано в работах [101-103]. В 10%-масс. водном растворе этоксилата гексадецилового спирта $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_7OH$ сочетанием методов конфокальной и оптической микроскопии авторами были обнаружены



а)



б)

Рисунок 3.8. Распределение рассеивающих частиц по размерам в растворах АФ9-15 вблизи температуры растворения:

а – $C(\text{АФ9-15}) = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (9,3 $\cdot 10^{-3}$ %-масс.);

б – $C(\text{АФ9-15}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1,8 $\cdot 10^{-2}$ %-масс.)

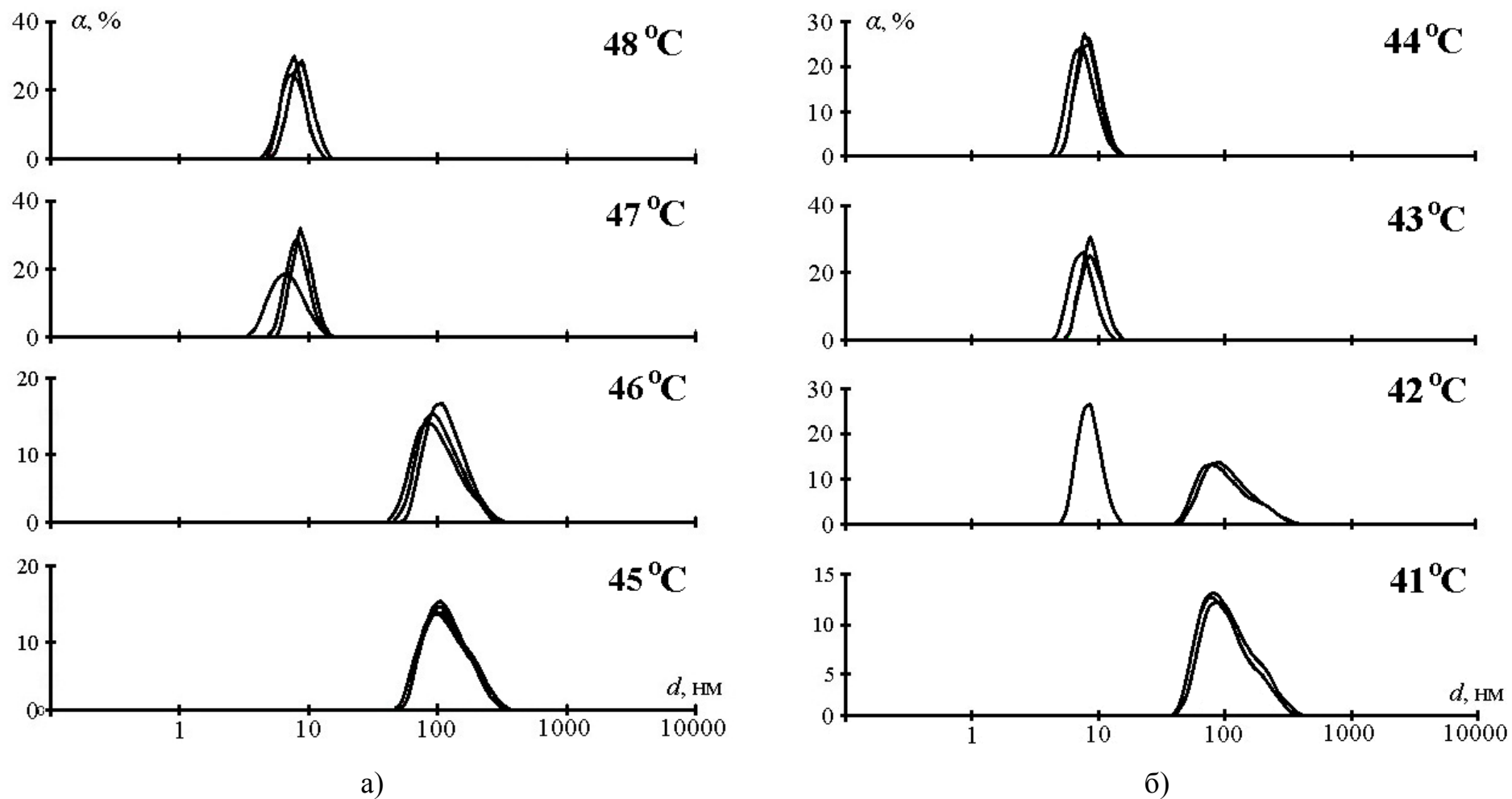
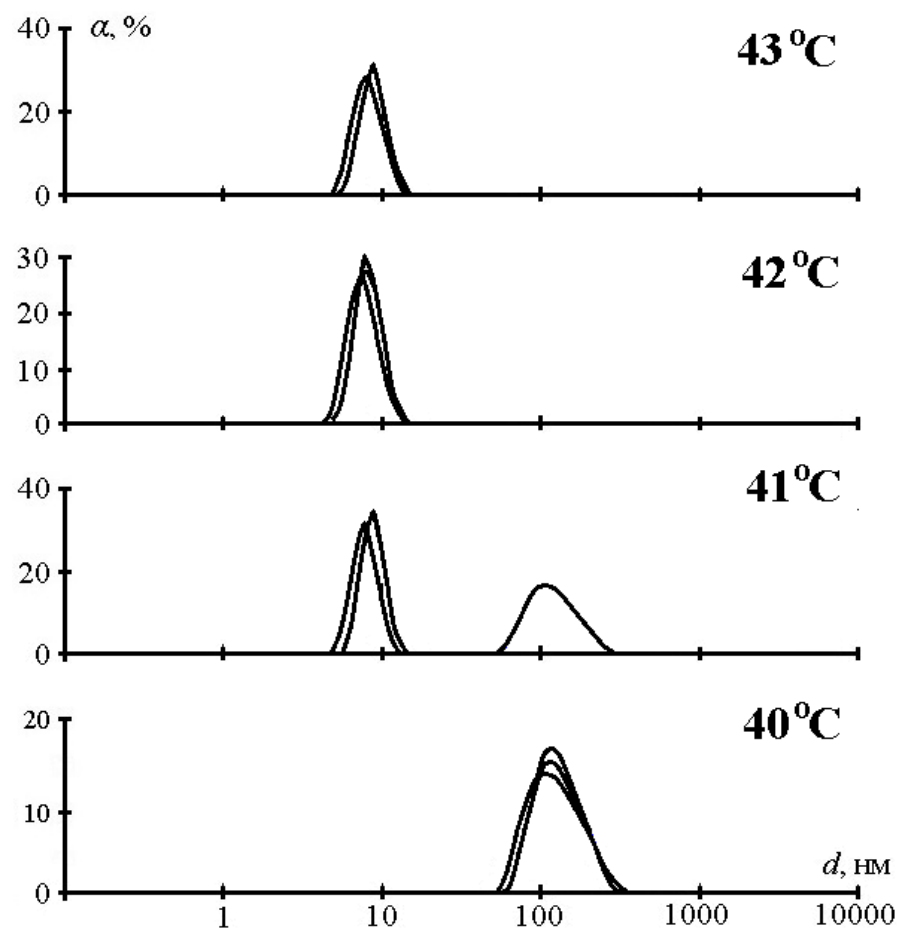


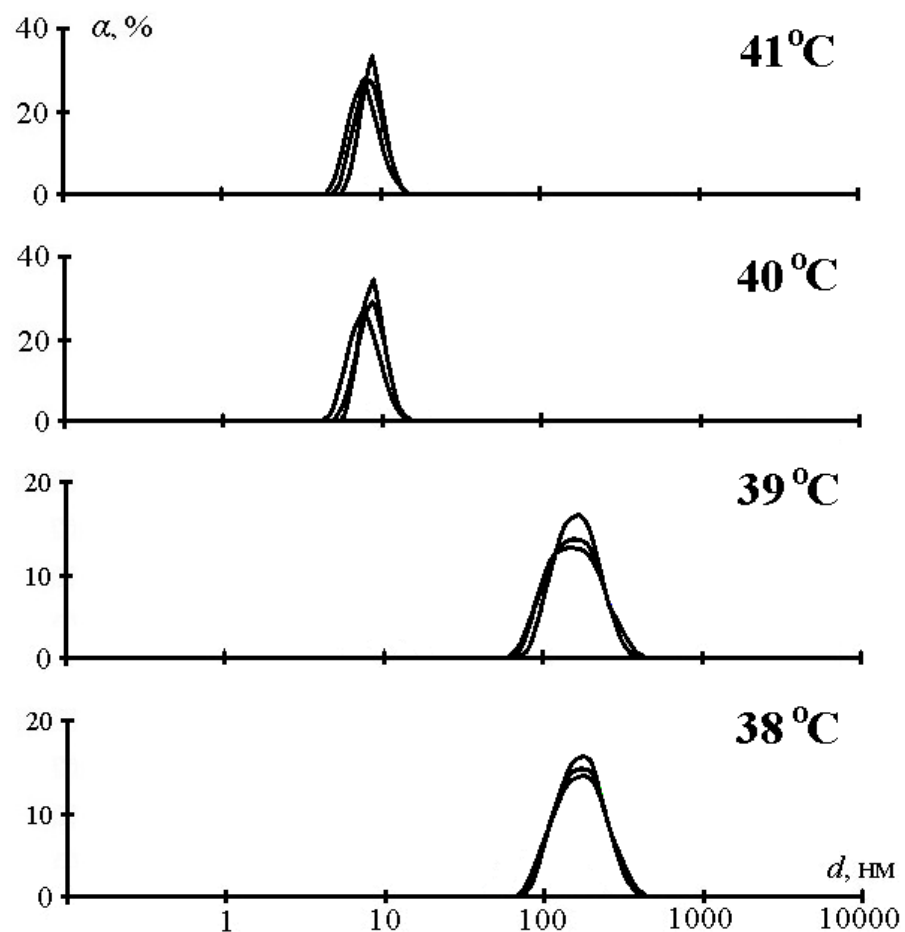
Рисунок 3.9. Распределение рассеивающих частиц по размерам в растворах АФ9-15 вблизи температуры растворения:

а – $C(\text{АФ9-15}) = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($2,8 \cdot 10^{-2}\%$ -масс.);

б – $C(\text{АФ9-15}) = 6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($5,6 \cdot 10^{-2}\%$ -масс.)



а)



б)

Рисунок 3.10. Распределение рассеивающих частиц по размерам в растворах АФ9-15 вблизи температуры растворения:

а – $C(\text{АФ9-15}) = 5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,5%-масс.);

б – $C(\text{АФ9-15}) = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1,0%-масс.)

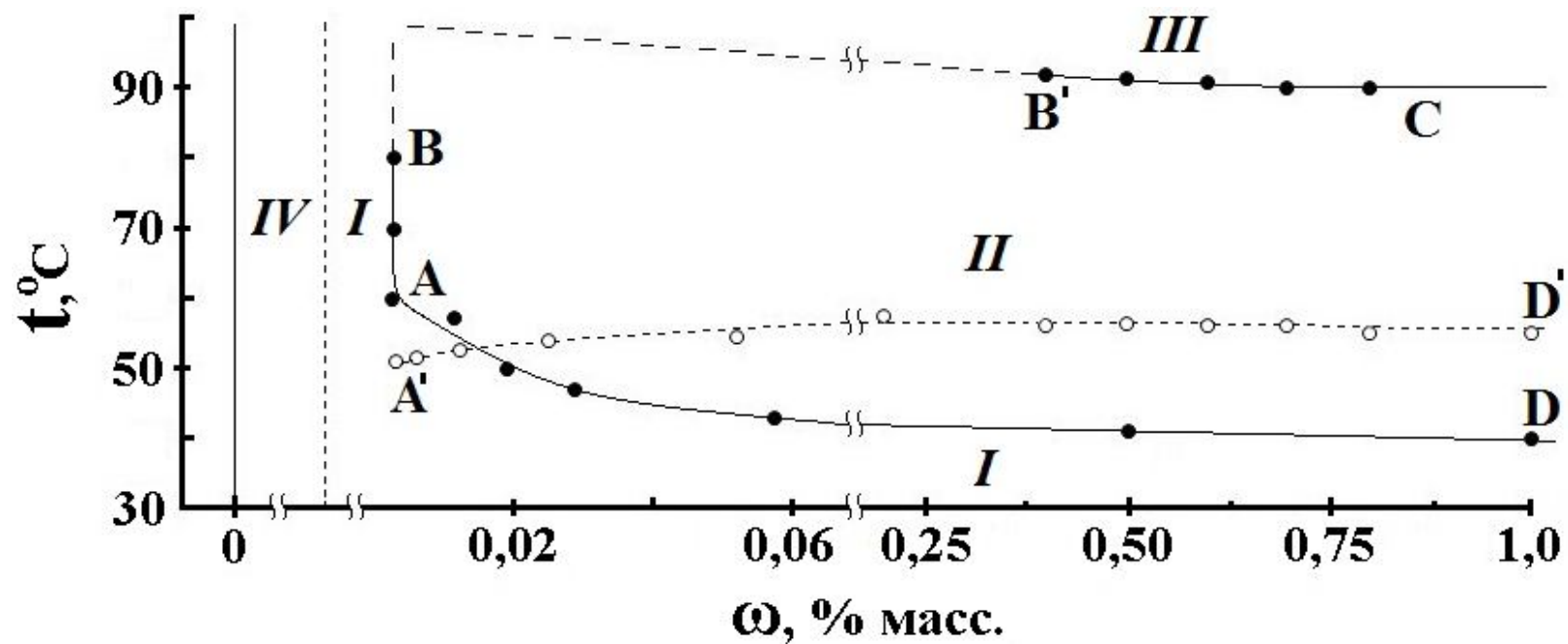


Рисунок 3.11. Фазовая диаграмма водных растворов АФ9-15:

линия АВ – линия ККМ; линия АД – линия температуры растворения;

линия В`С – линия температуры помутнения; область I – везикулярная система, область II – мицеллярный раствор;

область III – двухфазная система; область IV – истинный раствор

полибислойные (мультиламеллярные) везикулы диаметром 2-4 мкм, внутренняя полость которых заполнена свернутыми бислоями молекул ПАВ. Сравнение полученных нами микрофотографий и представленных в работе [101] изображений показало, что везикулы АФ9-15 предположительно монобислойные. Они имеют значительно меньший размер, что среди прочего может объясняться меньшей концентрацией НПАВ в растворе.

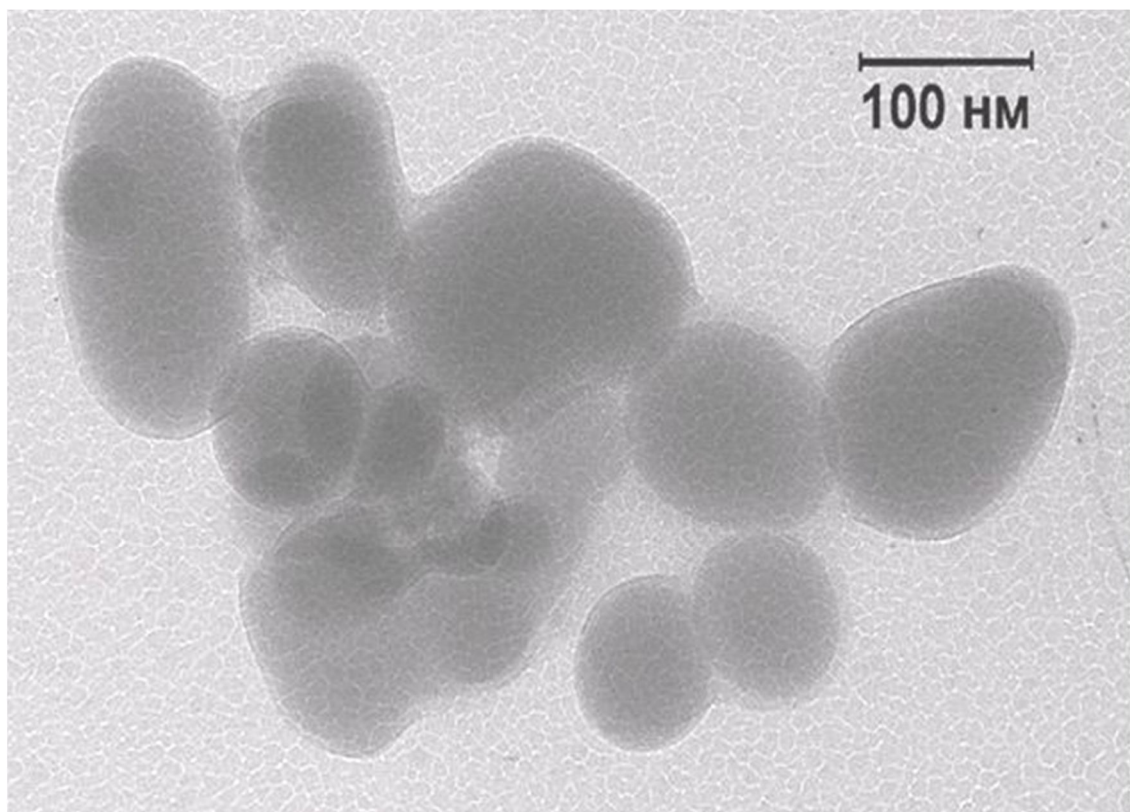


Рисунок 3.12. ТЭМ-изображение везикул в водном растворе АФ9-15 с концентрацией 0,5%-масс.

На микрофотографиях для АФ9-15 также заметны крупные деформированные везикулы, форма которых говорит о слиянии нескольких мелких везикул в одну, что согласуется с описанной в работе [102] тенденцией везикул ПАВ к укрупнению путем коалесценции. С другой стороны, такое слипание в нашем случае могло быть результатом проведения эксперимента в отсутствии замораживания. Невозможность получения изображений отдельных агрегатов, не собранных в агломераты, считается одним из недостатков метода

ТЭМ для жидких образцов, содержащих везикулы, липосомы и живые клетки [130]. Изображения таких объектов в их нативном состоянии в жидкой среде получают методом крио-ТЭМ, т.е. с предварительным быстрым замораживанием образца в жидком азоте или этане. К сожалению, получить микрофотографии методом крио-ТЭМ не было технической возможности.

Таким образом, температурная зависимость растворимости в воде изучаемых в работе НПАВ различна, что объясняется особенностями их строения. Этоксилат нонилфенола с разветвленным алкильным радикалом Неонол АФ9-10 способен растворяться с образованием мицелл практически от 0°C, в то время как АФ9-15 с линейным радикалом при низких температурах существует в виде везикулярного раствора и переходит в мицеллы при температуре выше 40°C. Полученные данные учитывали при планировании экспериментов по окислительной деструкции этих НПАВ.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СУБСТРАТОВ СИСТЕМОЙ РАФФА

4.1 Окислительная деструкция этоксилатов алкилфенолов

4.1.1 Процессы агрегации в ходе окислительной деструкции этоксилатов алкилфенолов

В работах [119-121] показано, что система Раффа является перспективной для окислительной деструкции этоксилатов алкилфенолов. Описана окислительная деструкция в истинных растворах таких НПАВ, в частности подобрано оптимальное соотношение компонентов реакционной смеси, которое было использовано и в данной работе.

В качестве экспресс-метода контроля за ходом деструкции этоксилатов алкилфенолов ранее предложено использовать метод измерения поверхностного натяжения [120], который однако не позволяет оценить эффективную константу скорости. Тензиометрия не позволяет следить непосредственно за изменением концентрации субстрата, т.к. промежуточные органические продукты деструкции тоже могут обладать поверхностной активностью и давать вклад в значение поверхностного натяжения. В целом его рост в ходе процесса связан с протеканием сложной реакции. В то же время приближение поверхностного натяжения реакционной смеси к поверхностному натяжению воды свидетельствует о глубине деструкции исходного соединения.

Температуру и начальную концентрацию НПАВ для окислительной деструкции системой Раффа выбирали на основании данных об их состоянии в растворах различной концентрации. Параллельно с измерением поверхностного натяжения измеряли светорассеяние образцов для визуализации процессов, протекающих в реакционной смеси, а также изменений, происходящих с агрегатами НПАВ под действием окислителя. Начальное содержание Неонола АФ9-10 брали как ниже, так и выше ККМ. Деструкцию АФ9-15 проводили в везикулярных и мицеллярных растворах.

На первом этапе экспериментов изучали окислительную деструкцию этоксилата алкилфенола, образующего мицеллярные растворы практически от 0°C – Неонола АФ9-10. Начальная концентрация НПАВ составляла $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т.е. окисление протекало в истинном растворе. Изменение поверхностного натяжения в ходе процесса при 25°C и pH 3 показано на рис. 4.1 (кривая 1). Рост поверхностного натяжения от 33 мН/м в растворе НПАВ до добавления окислителя протекает с постепенным уменьшением скорости. Через сутки поверхностное натяжение реакционной смеси достигает 70,5 мН/м, что свидетельствует о практически полном разложении ПАВ. В растворе практически сразу после добавления окислителя зарегистрировано появление достаточно крупных рассеивающих частиц с электрокинетическим потенциалом +18,6 мВ, размер которых через сутки достигал 260 нм (рис. 4.2).

В ходе окисления домицеллярного раствора Неонола АФ9-10 при более высокой температуре – 60°C – наблюдалось значительное увеличение начальной скорости роста поверхностного натяжения. В этих условиях разложение раствора Неонола АФ9-10 занимало всего 2,5 часа (рис. 4.1, кривая II). Следует отметить, что на начальном этапе процесс сопровождался выделением газа и помутнением реакционной смеси. В ходе окисления также было зафиксировано образование агрегатов гидроксида железа с гидродинамическим диаметром 180 нм.

С учетом отсутствия агрегации в исходном растворе АФ9-10 можно предположить, что крупные частицы представляют собой коллоидный гидроксид железа [131]. Подтверждением этого предположения может служить, во-первых, измеренное значение их электрокинетического потенциала (+18,6 мВ), т.е. они заряжены положительно. Во-вторых, образование коллоидных частиц разных размеров зарегистрировано в контрольном опыте при смешении соли железа и пероксида водорода в указанных выше концентрациях в отсутствии ПАВ.

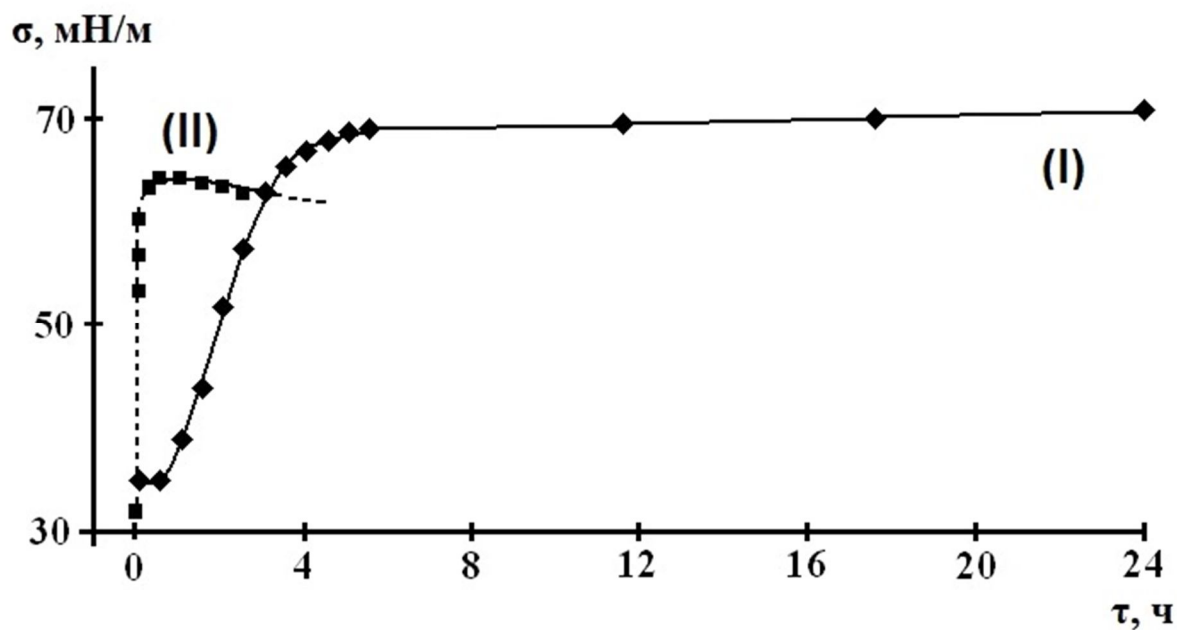


Рисунок 4.1. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции домицеллярного раствора Неонола АФ9-10: I – 25°C, II – 60°C

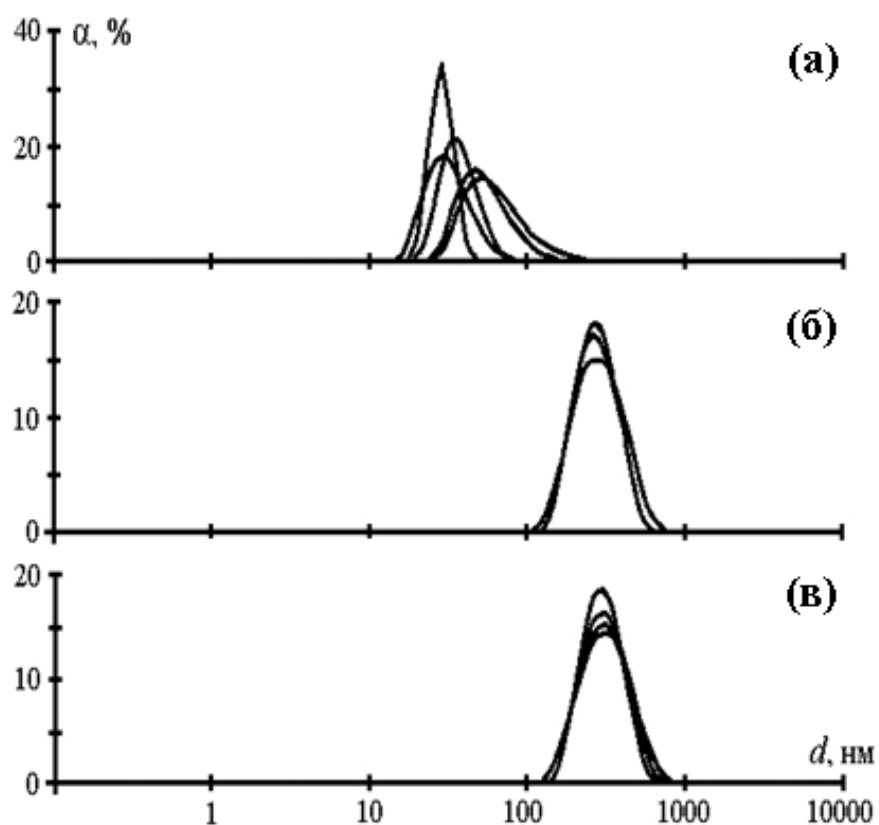


Рисунок 4.2. Распределение рассеивающих частиц по размерам в процессе деструкции домицеллярного раствора Неонола АФ9-10 при 25°C:
а – через 5 минут после начала окисления, б – через 3 часа, в – через сутки

Образование рассеивающих частиц согласуется с описанной в [8] тенденцией гидроксокомплексов Fe^{3+} к полимеризации при pH 3,5–7. Однако скорость полимеризации, по всей вероятности, сопоставима со скоростью окислительной деструкции: до превращения в неактивные полимерные формы гидроксокатионы железа успевают генерировать достаточное количество активных радикальных частиц, которые, в свою очередь, окисляют ПАВ [131]. В то же время считается [2], что сами гидроксокомплексы железа способны вступать в реакцию с пероксидом водорода с образованием гидроксил-радикалов. Тогда образуемые ими агрегаты будут непосредственно участвовать в разложении, а их отсутствие в реакционной смеси будет существенно влиять на скорость и эффективность процесса. В связи с этими наблюдениями представляло интерес осуществить окисление Неонола при других значениях pH (рис. 4.3).

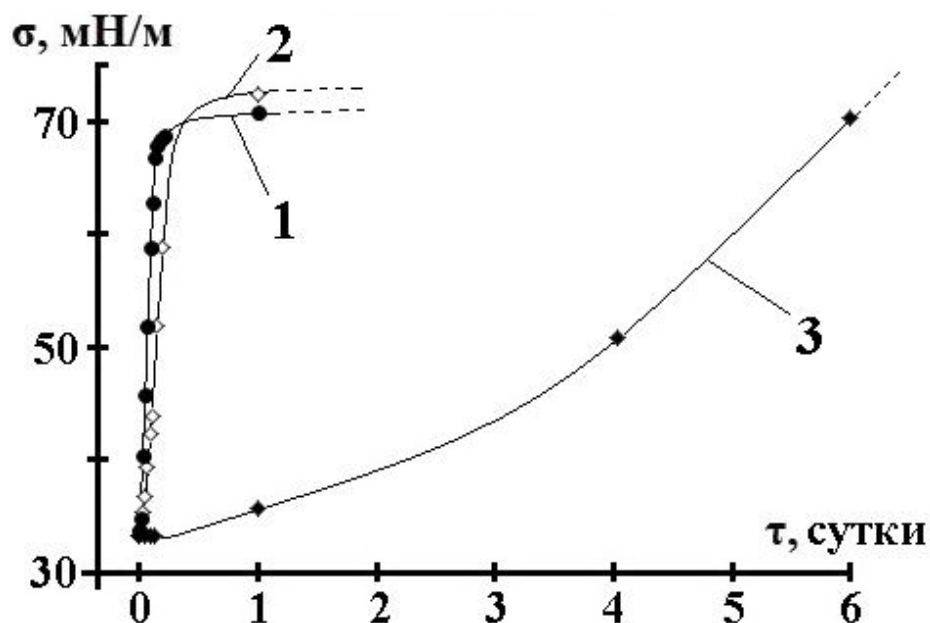


Рисунок 4.3. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции домицеллярного раствора Неонола АФ9-10:
1 – pH 3; 2 – pH 5; 3 – pH 1

При pH 1 процесс окислительной деструкции протекал очень медленно: в первые 3 ч поверхностное натяжение вообще не изменялось (33 мН/м), а заканчивалась деструкция ПАВ лишь через 12 суток, когда поверхностное натяжение

достигало 70,5 мН/м (рис. 4.3, кривая 3). Существенно, что в таком кислом растворе коллоидные частицы отсутствовали, то есть агрегация железосодержащих частиц не происходила, что очевидно для такого значения pH. Полученный результат полностью соответствует представлениям [132], согласно которым негидролизированные катионы железа малоактивны в радикальном распаде пероксида водорода.

При pH 5 и прочих равных условиях начальная скорость процесса была несколько ниже, однако через сутки поверхностное натяжение составило 71,8 мН/м, что свидетельствует о глубокой деструкции НПАВ (рис. 4.3, кривая 2). Таким образом, окисление этоксилатов алкилфенолов системой Раффа действительно протекает при участии коллоидных частиц гидроксида железа.

Далее проводили окислительную деструкцию Неонола АФ 9-10 в мицеллярном растворе, т.е. при более высокой начальной концентрации субстрата ($3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). На рис. 4.4 показано изменение поверхностного натяжения в ходе окисления этого раствора при двух температурах. Для сравнения приведена аналогичная зависимость для домицеллярного раствора (кривая 1). Стоит отметить, что на начальном этапе скорость процесса была несколько выше (кривая 2), чем в случае домицеллярного раствора при той же температуре. Через сутки поверхностное натяжение раствора достигало 69 мН/м, что говорит о достаточно глубокой деструкции НПАВ.

В исходном растворе Неонола АФ9-10 хорошо определяются мицеллы ПАВ размером ~6-7 нм (рис. 4.5 а). Через 15–20 мин после введения окислителя они уже не регистрируются; появляются крупные частицы, размер которых на начальной стадии реакции изменяется в довольно широких пределах (рис. 4.5 б). По всей вероятности, полученные данные отражают динамический характер процесса, в ходе которого одновременно протекают и разрушение мицелл, и увеличение их размеров, и образование агрегатов гидроксида железа. Нельзя исключить и влияние микропузырьков кислорода на результаты измерений, так как концентрация пероксида водорода на начальном этапе реакции довольно высока. Однако после завершения процесса и в последующие несколько суток в растворе оставались только коллоидные частицы, содержащие железо (рис. 4.5 г).

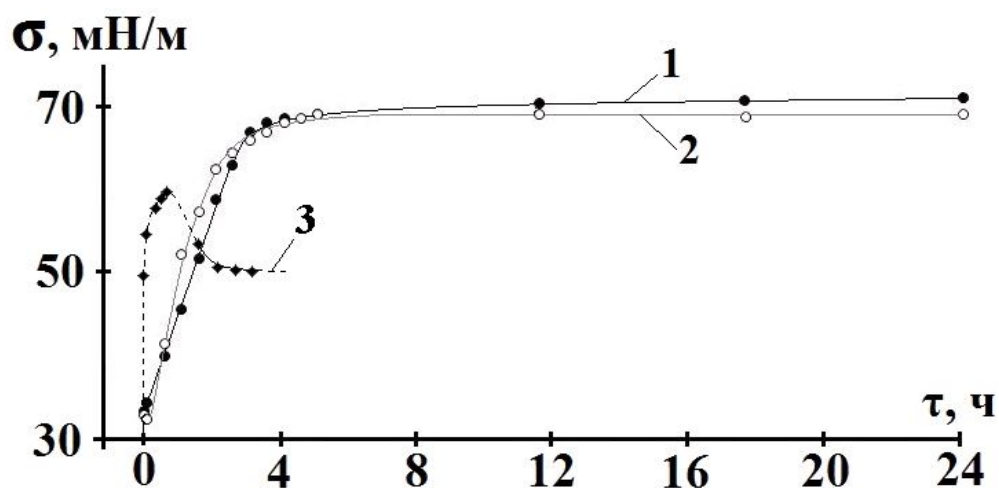


Рисунок 4.4. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции Неонола АФ9-10 при 25°C: 1 – домицеллярный раствор (25°C); 2 – мицеллярный раствор (25°C); 3 – мицеллярный раствор (60°C).

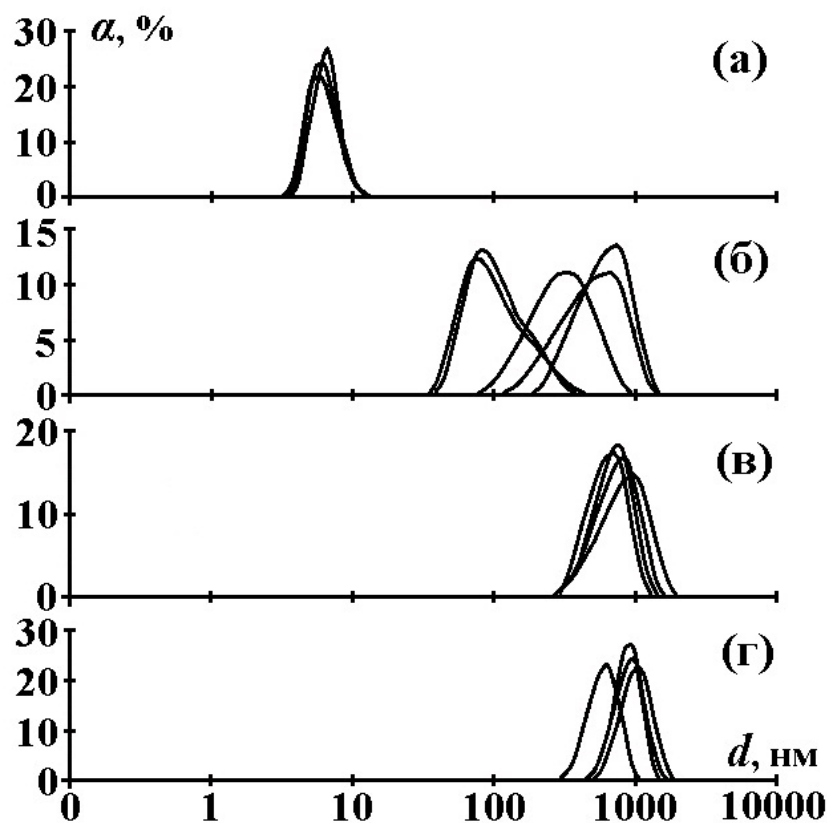


Рисунок 4.5. Распределение рассеивающих частиц по размерам:
а – мицеллярный раствор Неонола АФ9-10 без окислителя,
б – через 5 минут после начала окисления, в – через 3 часа, г – через сутки

Считается [10-12, 119-121], что на начальном этапе воздействия окислителя на этоксилаты алкилфенолов деструкции подвергается оксиэтильная цепочка, постепенно укорачиваясь. Это приводит к снижению растворимости НПАВ и слиянию мелких мицелл в более крупные вблизи точки помутнения. Действительно, при проведении окисления в мицеллярном растворе с теми же концентрациями реагентов, но при более низкой температуре – 15°C – на начальном этапе окисления отмечалось увеличение размера мицелл, обусловленное укорочением оксиэтильной цепи ПАВ. В первые два часа процесса средний диаметр рассеивающих частиц постепенно возрастал от 7,8 до 12,7 нм, а через 3 ч мицеллы уже отсутствовали, и далее процесс протекал, как описано выше.

Рост мицелл ПАВ на начальном этапе деструкции наблюдался и при недостаточном количестве окислителя и более низком значении pH. При мольном соотношении $[\text{НПАВ}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:3,2:51,6$ и pH 1,5 в первые четыре часа процесса мицеллы увеличивались постепенно до 16 нм, а по истечении 6 ч наблюдалась помутнение раствора, характерное для ПАВ с короткой оксиэтильной цепью, так что размер агрегатов вышел за пределы измерения, т.е. превысил 6 мкм. Однако окисление медленно продолжалось, сопровождаясь незначительным ростом поверхностного натяжения (до 43 мН/м в течение последующих 10 суток) и медленным уменьшением размеров рассеивающих частиц, образованных НПАВ и продуктами его неполного окисления. Добавление четырехкратного избытка окислителя (по сравнению с начальным количеством) к помутневшей реакционной смеси привело к быстрому исчезновению светорассеяния и росту поверхностного натяжения до 70,5 мН/м в течение часа, что свидетельствовало об окончании деструкции ПАВ. Помимо неоптимального соотношения компонентов, низкую скорость деструкции в данном случае можно объяснить отсутствием гидроксожелеза при столь низком pH.

Проведение окисления при оптимальном соотношении компонентов и более высокой температуре (60°C) сопровождается резким увеличением

начальной скорости реакции, как и в случае домицеллярного раствора. Однако затем поверхностное натяжение вновь снижалось и останавливалось на значении 50,5 мН/м (рис. 4.4, кривая 3). В ходе процесса наблюдалось выделение пузырьков газа из реакционной смеси. По-видимому, при этом происходило разложение пероксида водорода, и оставшаяся концентрация окислителя оказывалась недостаточной для эффективной деструкции НПАВ.

Полученные результаты позволяют утверждать, что при оптимальном соотношении ПАВ и окислительных реагентов концентрация мицелл в растворе Неонола при окислении резко снижается, и они прекращают существование практически на начальном этапе процесса. Дальнейшее разложение протекает с постепенным повышением поверхностного натяжения раствора в соответствии с закономерностями, ранее установленными для немицеллярных растворов. При недостатке окислительных реагентов, напротив, окисление ведет к росту размеров агрегатов НПАВ.

Окислительную деструкцию системой Раффа АФ9-15, этоксилата нонилфенола с преимущественно линейным алкильным радикалом, при 25°C проводили в везикулярных растворах. При pH 3 и начальной концентрации $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л (~2 ККМ) раствор НПАВ был прозрачным, однако в нем при этой температуре присутствовали везикулы величиной ~70 нм. После добавления окислительных реагентов наблюдалось некоторое снижение поверхностного натяжения (на 3-4 мН/м), через 1,5 часа сменяющееся резким ростом (рис. 4.6, кривая I). В этом временном интервале аналогичным образом изменяются и присутствующие в окислительной системе частицы: в первый час происходит уменьшение диаметра агрегатов до 45 нм, затем в течение 6 часов их размер вновь увеличивается до 200 нм. По-видимому, на данном этапе одновременно происходит разрушение везикул АФ9-15 под действием системы Раффа и агрегация гидроксокомплексов железа.

По мере протекания процесса еще через 1,5 часа рост поверхностного натяжения на некоторое время опять замедлялся, когда оно составляло 51-51,5 мН/м. Затем скорость процесса вновь возрастала, и через 7 часов поверхностное

натяжение достигало 67 мН/м. Незначительные количества продуктов неполного окисления НПАВ исчезали через сутки (70,5 мН/м). В растворе при этом оставались агрегаты гидроксожелеза с гидродинамическим диаметром 240 нм.

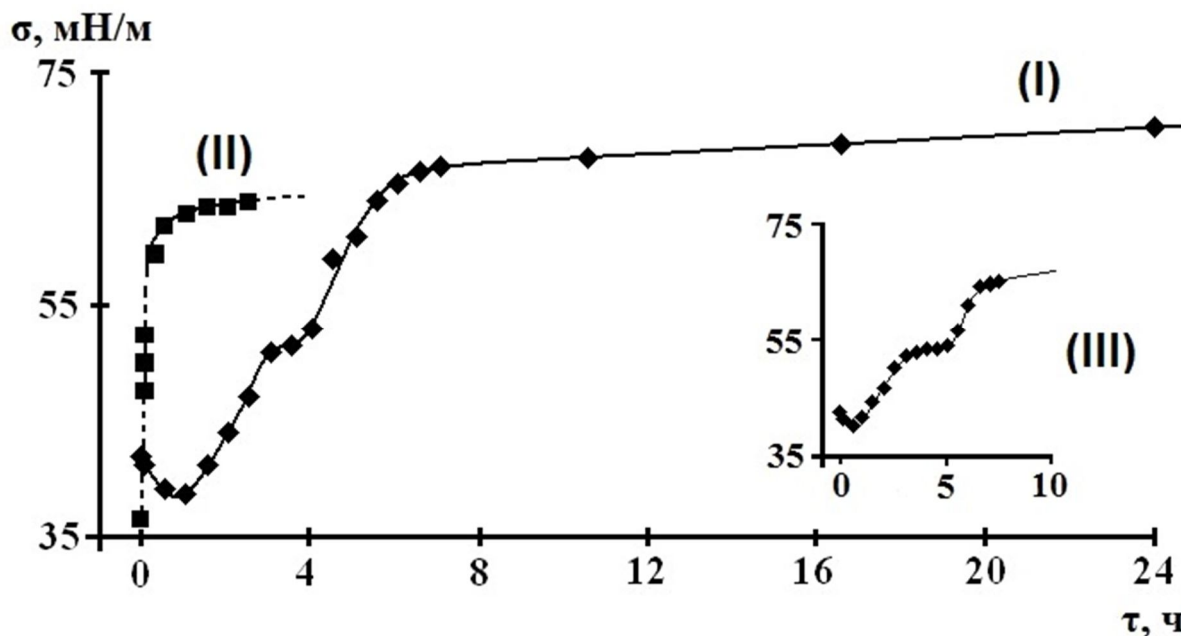


Рисунок 4.6. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции везикулярного раствора Неонола АФ9-15 ($C_0 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л): I - 25°C, II - 60°C, III - 17°C (фрагмент)

Участки замедления роста поверхностного натяжения на промежуточном этапе процесса окисления тем более выражены, чем ниже температура (рис. 4.6). По всей вероятности, на данном этапе окисления происходит укорочение оксиэтильной цепи с образованием менее гидрофильных НПАВ, характеризующихся большей поверхностной активностью [10]. Аналогично можно объяснить снижение поверхностного натяжения в первый час деструкции АФ9-15. По-видимому, происходит наложение двух эффектов – кинетики химической реакции окисления и кинетики адсорбции ПАВ и промежуточных продуктов окисления.

При 60°C деструкция АФ9-15 с начальной концентрацией $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л

протекает аналогично домицеллярному раствору Неонола АФ9-10 при такой же температуре. Гидродинамический диаметр агрегатов гидроксида железа, образовавшихся в результате деструкции АФ9-15 в этих условиях, составил 170 нм.

Для более концентрированного везикулярного раствора АФ9-15 ($2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) общий ход зависимости поверхностного натяжения от времени сохраняется (рис. 4.7, кривая II). В ходе деструкции наблюдается дробление везикул, имеющих в исходном растворе диаметр 125 нм (рис. 4.8), и последующее образование крупных агрегатов гидроксида железа с электрокинетическим потенциалом +9,9 мВ.

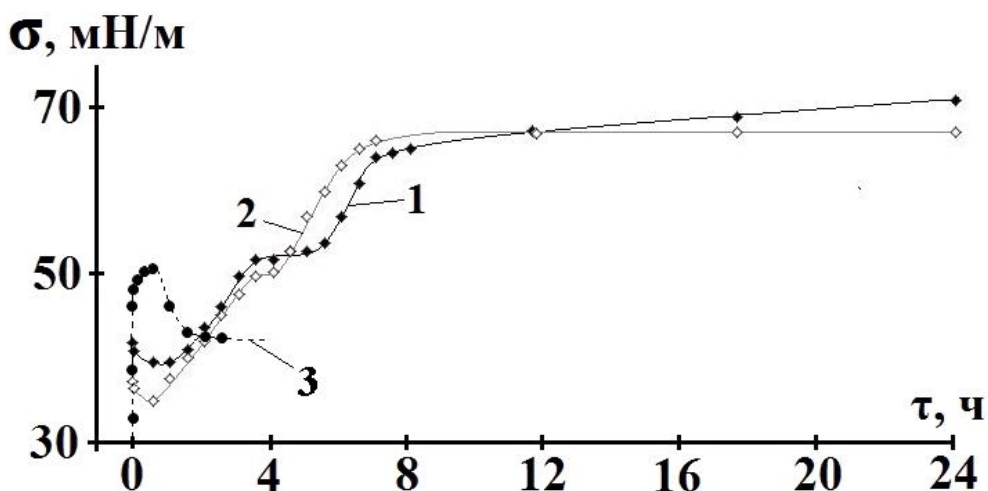


Рисунок 4.7. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции растворов АФ9-15: 1 – $C_0 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л (25°C); 2 – $C_0 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (25°C); 3 – $C_0 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (60°C)

Окисление АФ9-15 при более высокой температуре (60°C), как и в случае мицеллярного раствора Неонола АФ9-10, начинается с большей скоростью и характеризуется меньшей глубиной деструкции НПАВ. Стоит отметить, что окисление АФ9-15 в этих условиях протекает не в везикулярном, а в мицеллярном растворе (см. фазовую диаграмму). В ходе процесса также зарегистрировано разрушение мицелл НПАВ и образование коллоидных частиц смешанных гидроксидов железа (290 нм).

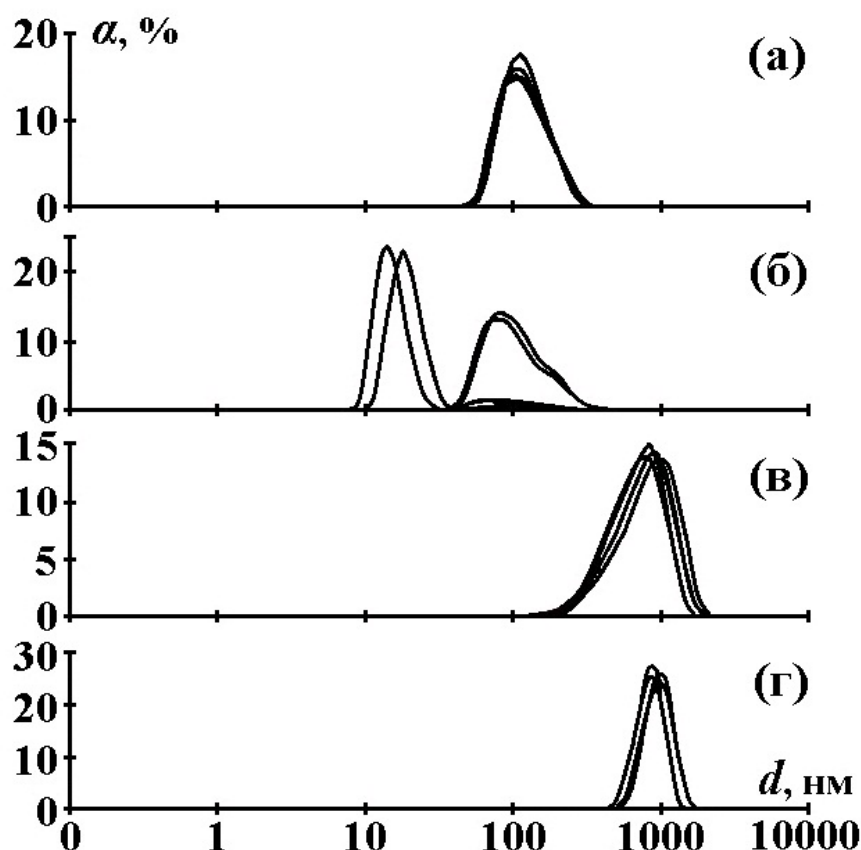


Рисунок 4.8. Распределение рассеивающих частиц по размерам:

а – раствор АФ9-15 с концентрацией $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л без окислителя,
 б – через 5 минут после начала окисления, в – через 3 часа, г – через сутки

Морфологию и химический состав частиц, образующихся в ходе деструкции, установили методом трансмиссионной электронной микроскопии. На рис. 4.9 представлены микрофотографии агрегатов, образовавшихся по окончании деструкции растворов НПАВ. Они имеют кристаллическую структуру, склонны к слипанию в агломераты большего размера и по данным энергодисперсионного анализа содержат железо. Таким образом, окисление НПАВ системой Раффа действительно протекает в микрогетерогенной системе с участием коллоидных частиц смешанного гидроксида железа.

Очевидно, процесс окислительной деструкции может сопровождаться адсорбцией НПАВ и продуктов окисления на поверхности коллоидных частиц смешанного гидроксида железа. В пользу предположения об адсорбции могло

бы свидетельствовать снижение поверхностного натяжения после добавления кислоты к реакционной смеси в результате разрушения присутствующих в окисленном растворе частиц и десорбции НПАВ.

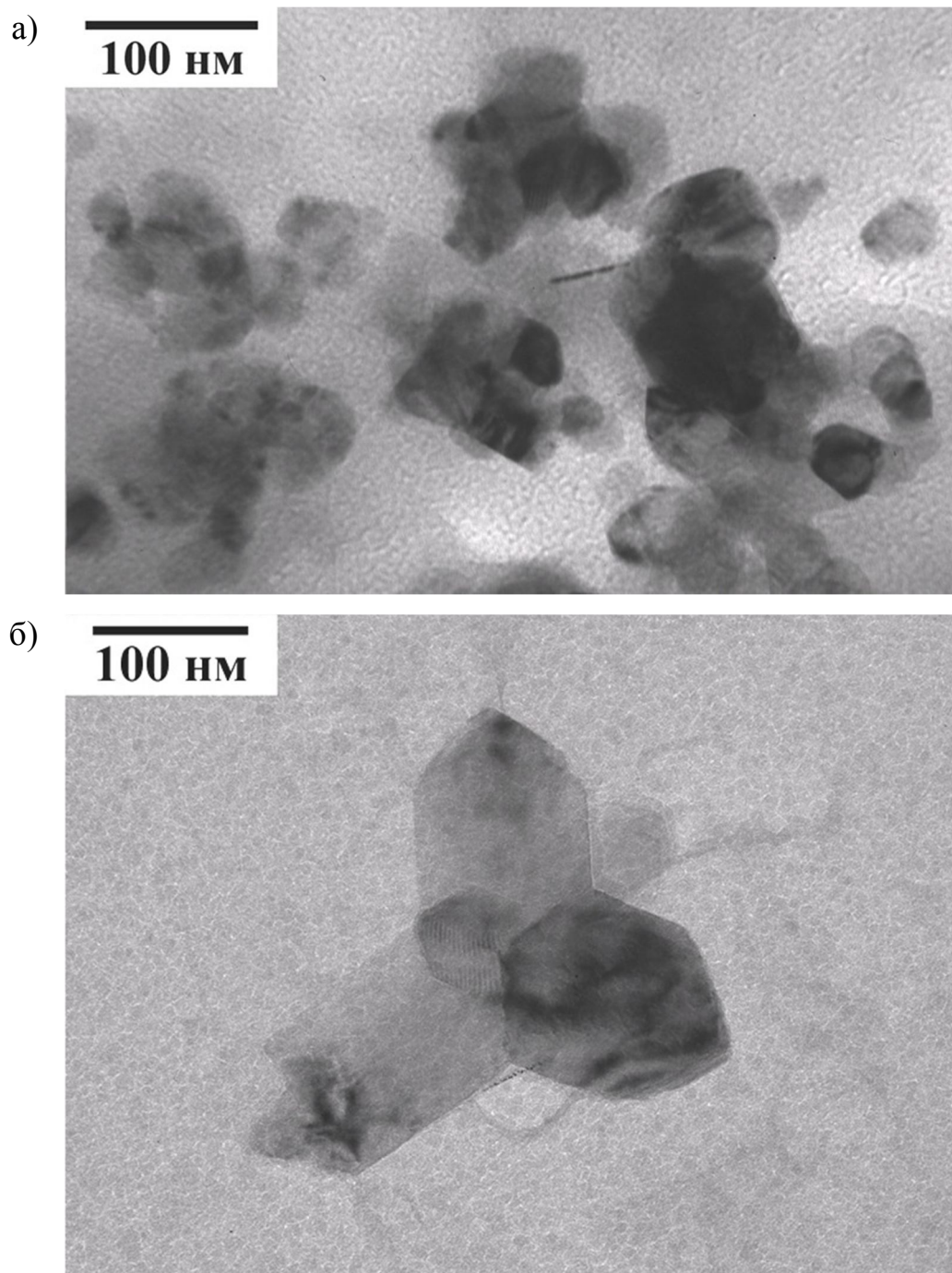


Рисунок 4.9. ТЭМ-изображения частиц гидроксида железа, образующихся в процессе окислительной деструкции: а – мицеллярного раствора Неонола АФ9-10, б – везикулярного раствора АФ9-15

Действительно, при подкислении подвергнутых деструкции мицеллярных и везикулярных растворов обоих этоксилатов алкилфенолов до pH 1 поверхностное натяжение опять снижалось (от 69-70 до 55 мН/м), что говорит о переходе в раствор продуктов, обладающих поверхностной активностью, и, следовательно, неполном разложении НПАВ. Такой эффект не наблюдался для растворов с меньшей концентрацией (1-2 ККМ), в которых происходит полное разложение субстратов. С учетом гидрофобного эффекта можно предположить, что адсорбция должна протекать с образованием бислоев молекул НПАВ при достаточной их концентрации на поверхности положительно заряженных частиц гидроксида железа.

4.1.2 Влияние фонового электролита на окислительную деструкцию этоксилатов алкилфенолов

Учитывая, что окислительная деструкция системой Раффа протекает с участием коллоидных частиц гидроксида железа, представляло интерес проследить за процессом окисления в присутствии фонового электролита. Введение электролита, с одной стороны, влияет на растворимость НПАВ и образование ими агрегатов (мицелл), с другой стороны, на устойчивость коллоидных частиц смешанных гидроксидов железа, и тем самым в целом на эффективность окисления.

Для изучения влияния фонового электролита на деструкцию этоксилатов алкилфенолов все эксперименты были повторены в присутствии нитрата и сульфата натрия при 25°C. Концентрация фонового электролита была существенно больше начальной концентрации соли железа. Выбор солей обусловлен тем, что нитрат- и сульфат-анионы не окисляются пероксидом водорода и имеют разный заряд.

Изменение поверхностного натяжения в ходе деструкции в присутствии нитрата натрия показано на рис. 4.10. Начальная скорость процесса в случае обоих этоксилатов алкилфенолов снижается с увеличением количества введенного электролита. При этом для АФ9-15 в целом отмечается более сильное ингибирование окисления (рис. 4.10 б, г).

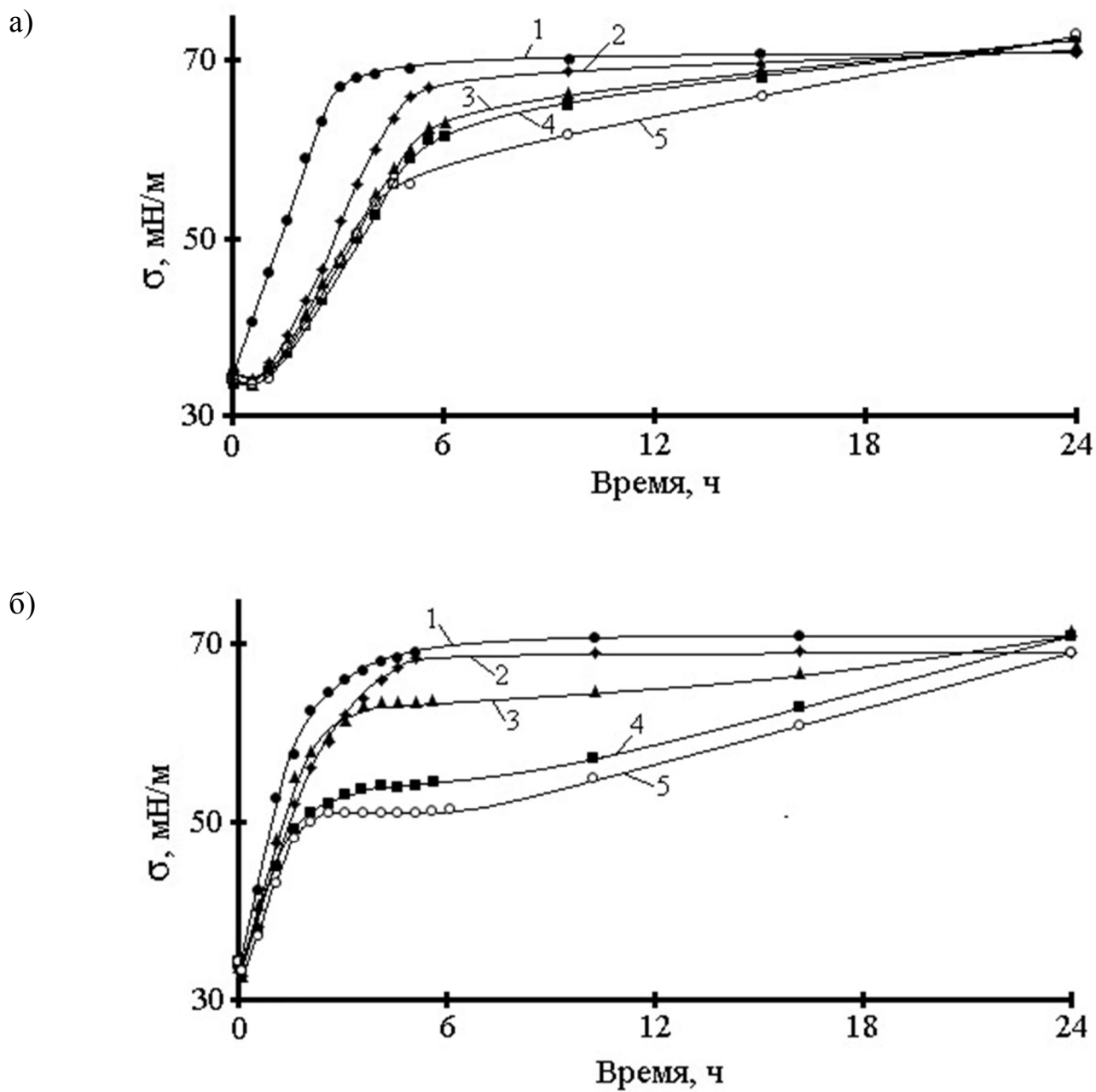


Рисунок 4.10. Изменение поверхностного натяжения в процессе деструкции растворов НПАВ на фоне нитрата натрия (25°C):

а – домицеллярного раствора Неонола АФ9-10 ($C_0 = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л),

б – мицеллярного раствора Неонола АФ9-10 ($C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л);

1 – без фонового электролита, 2 – концентрация соли 0,1 моль/л,

3 – 0,5 моль/л, 4 – 1 моль/л, 5 – 1,5 моль/л

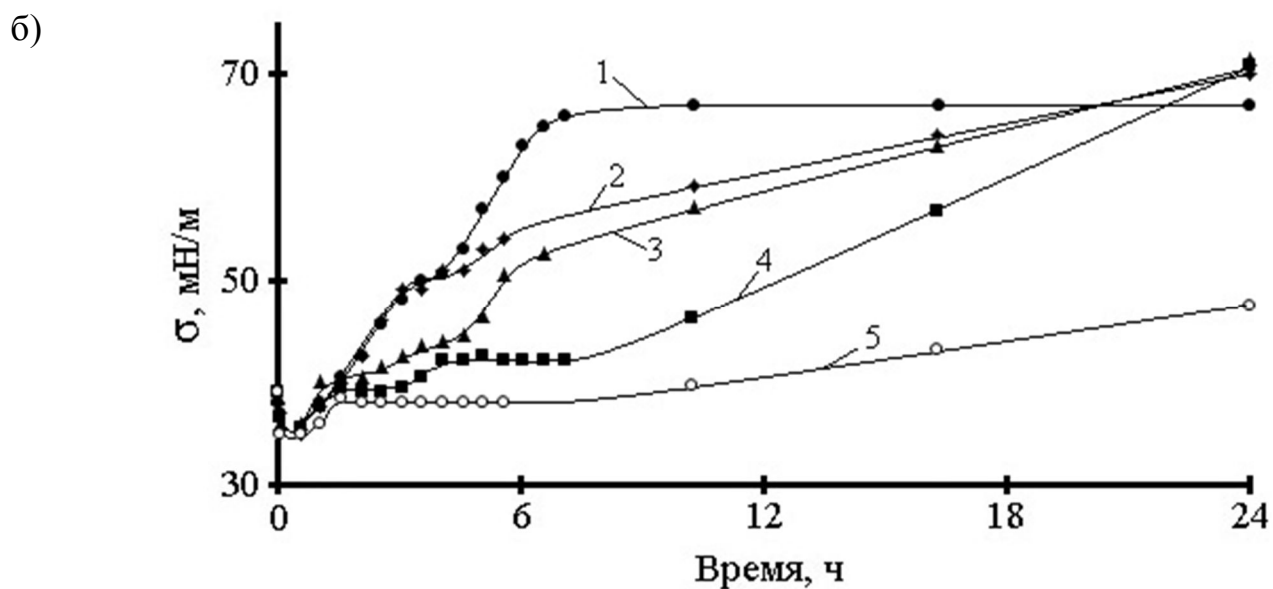
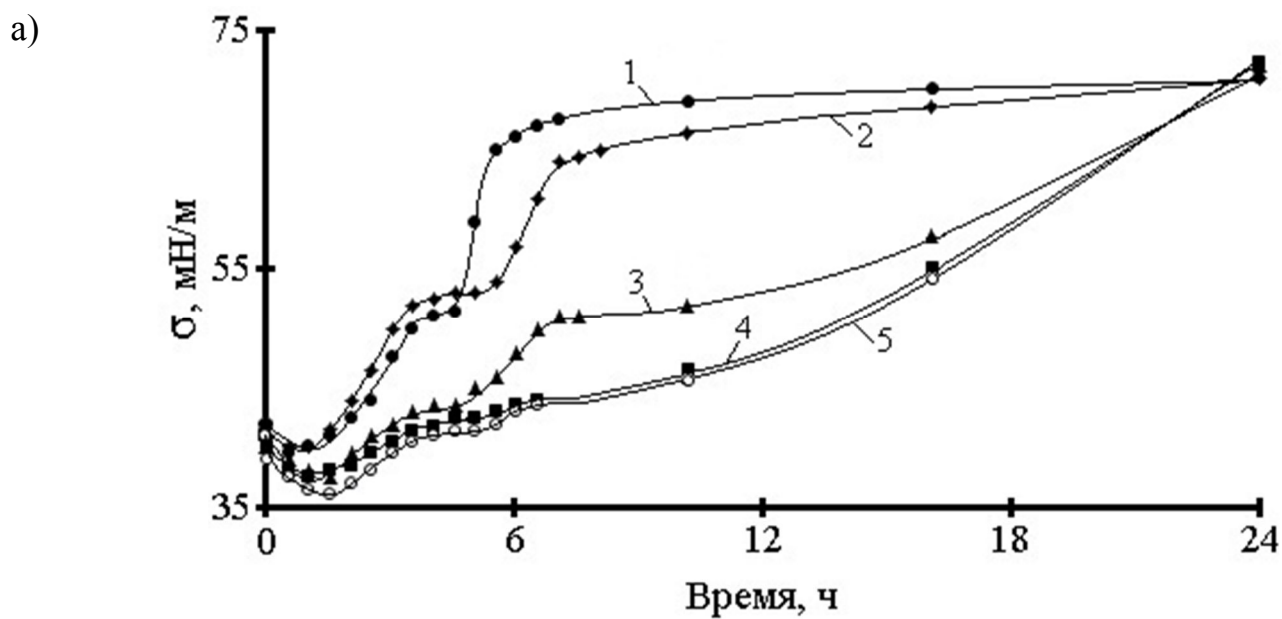


Рисунок 4.10. Изменение поверхностного натяжения в процессе деструкции растворов НПАВ на фоне нитрата натрия (25°C):
 а – везикулярного раствора АФ9-15 ($C_0 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л),
 б – везикулярного раствора АФ9-15 ($C_0 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л);
 1 – без фонового электролита, 2 – концентрация соли 0,1 моль/л,
 3 – 0,5 моль/л, 4 – 1 моль/л, 5 – 1,5 моль/л

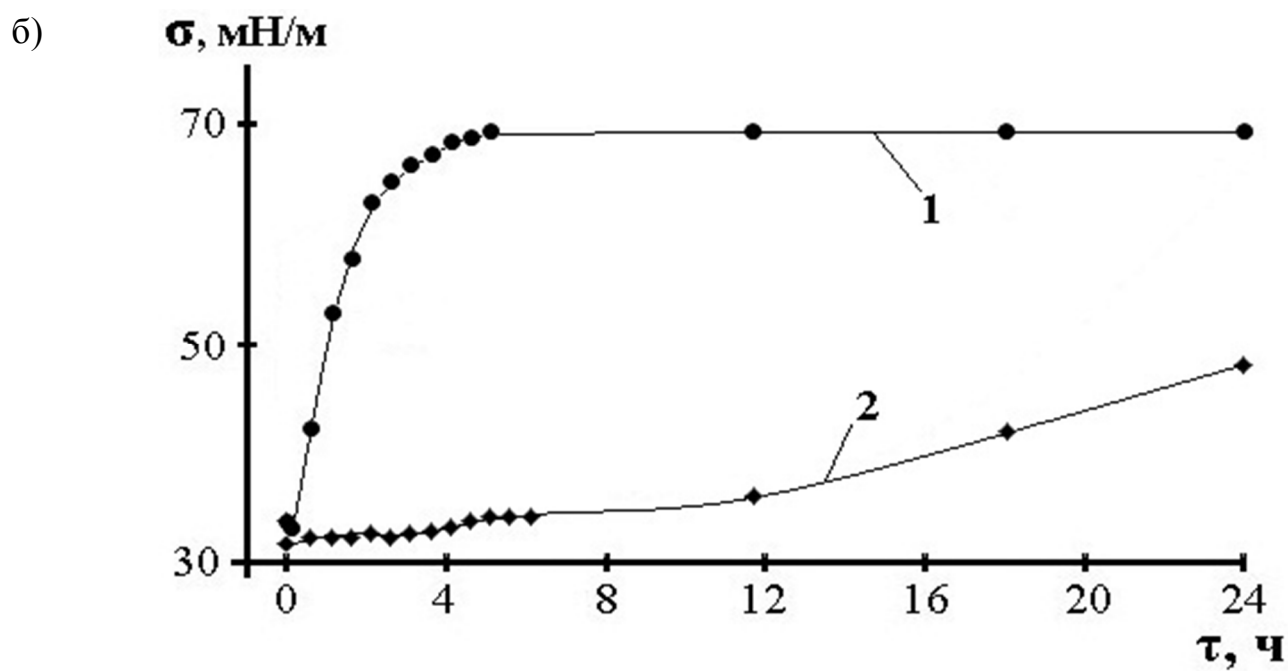
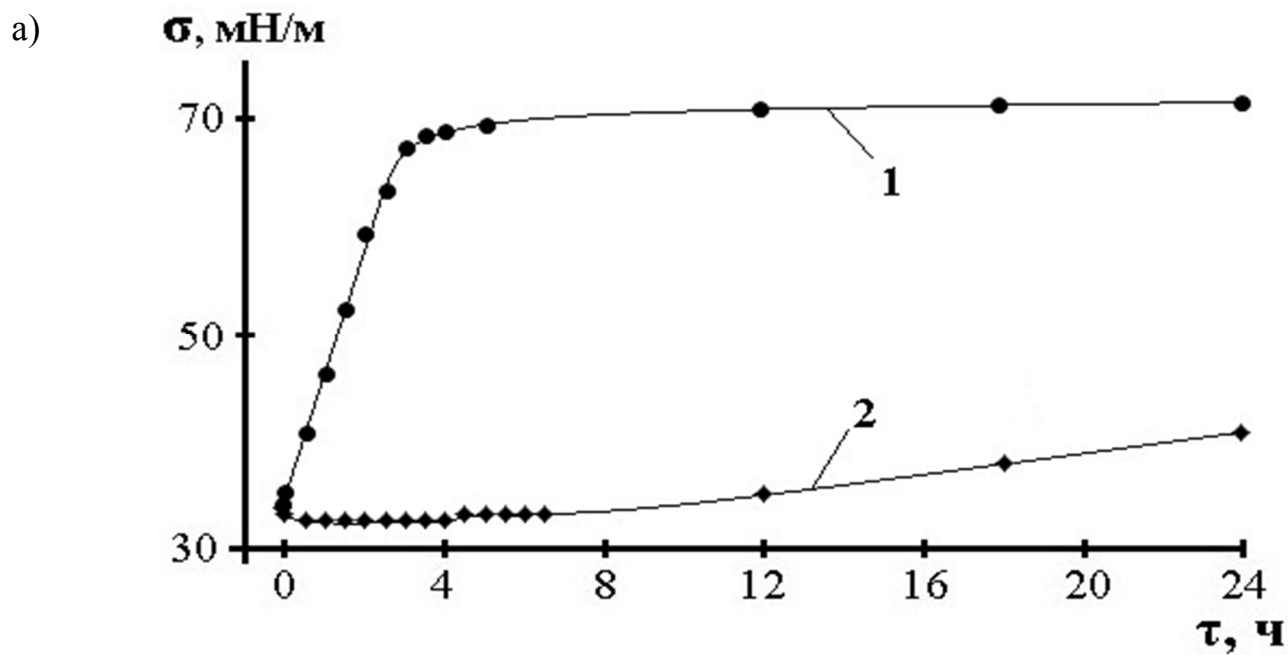


Рисунок 4.11. Изменение поверхностного натяжения в процессе деструкции растворов НПАВ на фоне сульфата натрия (25°C):

а – домицеллярного раствора Неонола АФ9-10 ($C_0 = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л),

б – мицеллярного раствора Неонола АФ9-10 ($C_0 = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л);

1 – без фонового электролита, 2 – концентрация соли 0,1 моль/л

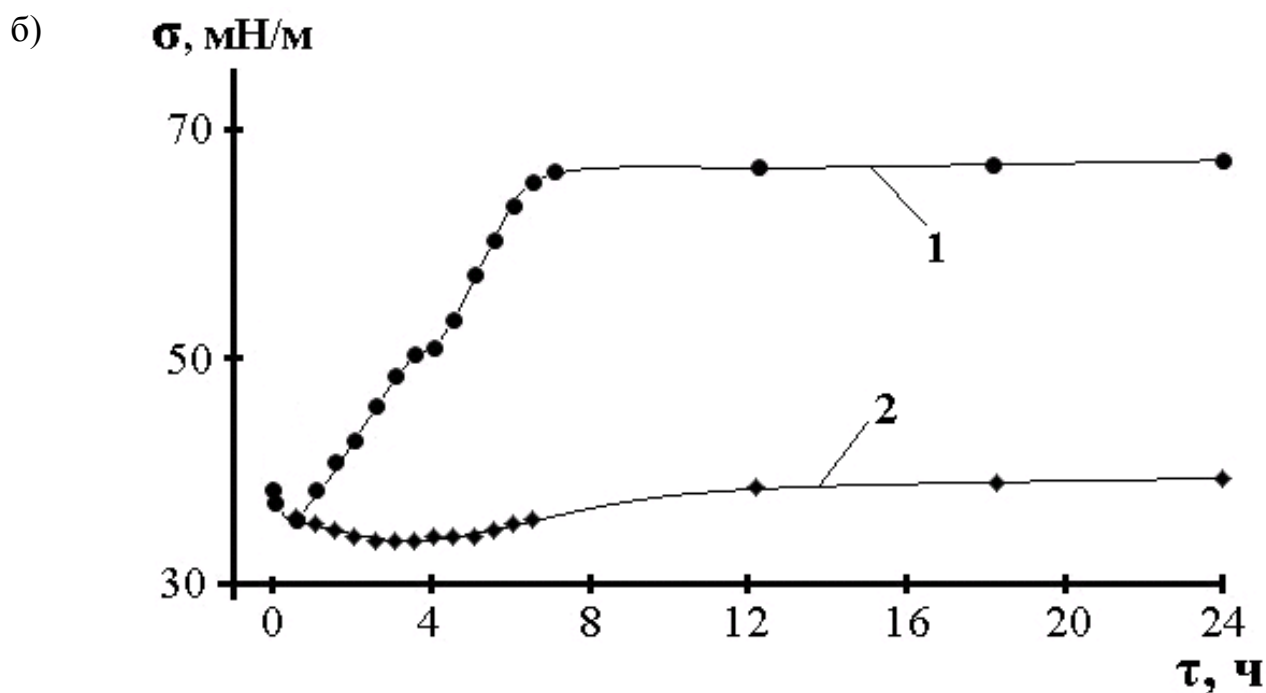
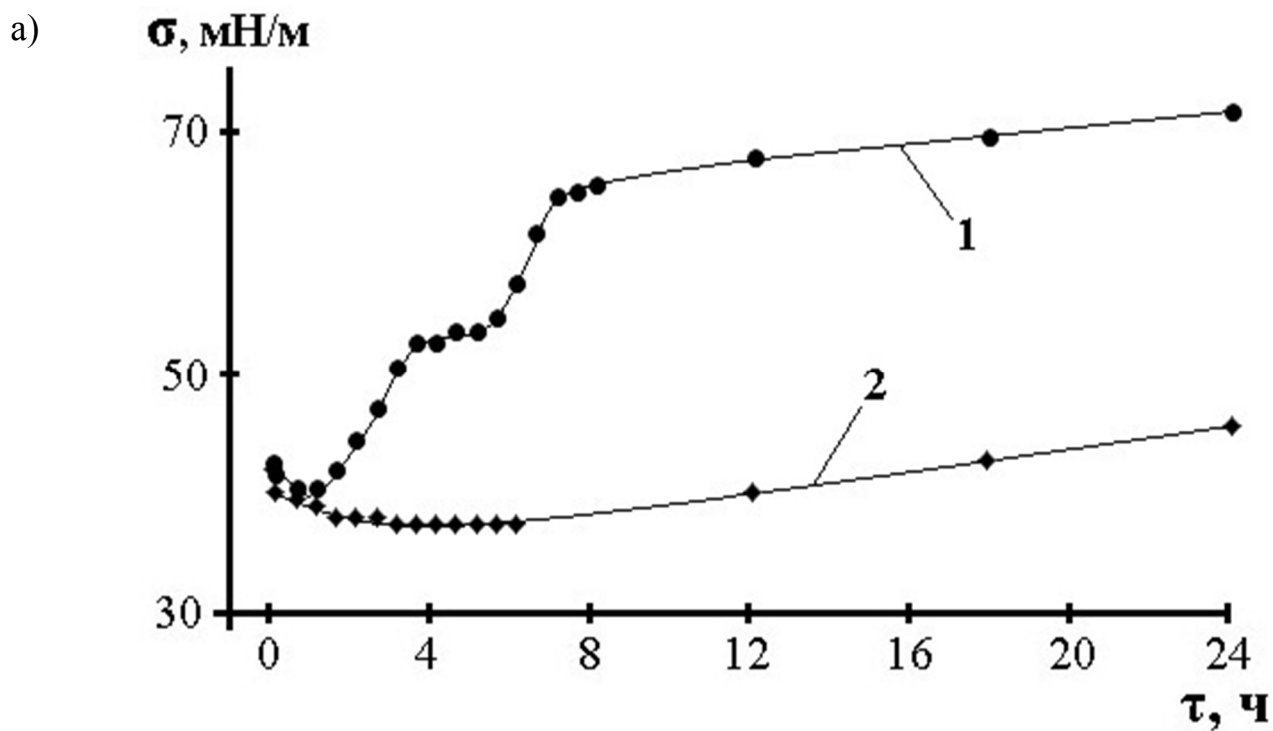


Рисунок 4.11. Изменение поверхностного натяжения в процессе деструкции растворов НПАВ на фоне сульфата натрия (25°C):
 а – везикулярного раствора АФ9-15 ($C_0 = 5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л),
 б – везикулярного раствора АФ9-15 ($C_0 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л);
 1 – без фонового электролита, 2 – концентрация соли 0,1 моль/л

Присутствие нитрата натрия оказывает значительное влияние на агрегацию в окислительной системе. В первую очередь он провоцирует укрупнение мицелл и везикул самих НПАВ в растворах до добавления окислителя (рис. 4.12), что, как известно, объясняется дегидратацией оксиэтильной цепи в присутствии ионов. С другой стороны, наблюдается увеличение гидродинамического диаметра образующихся в процессе деструкции частиц до 500 нм в случае истинного раствора Неонола АФ9-10 и до 1 мкм в растворах более высокой концентрации. Этот эффект объясняется сжатием двойного электрического слоя под действием электролита и последующей коагуляцией частиц гидроксида железа. Введение нитрата натрия в реакционную смесь приводит к уменьшению положительного электрокинетического потенциала агрегатов гидратированного оксида железа вплоть до перезарядки (табл. 4.1), когда нитрат-анионы входят в плотную часть ДЭС. Уменьшение скорости деструкции этоксилатов нонилфенолов в этом случае может объясняться снижением доступности поверхности железосодержащих частиц, оказывающих каталитическое действие.

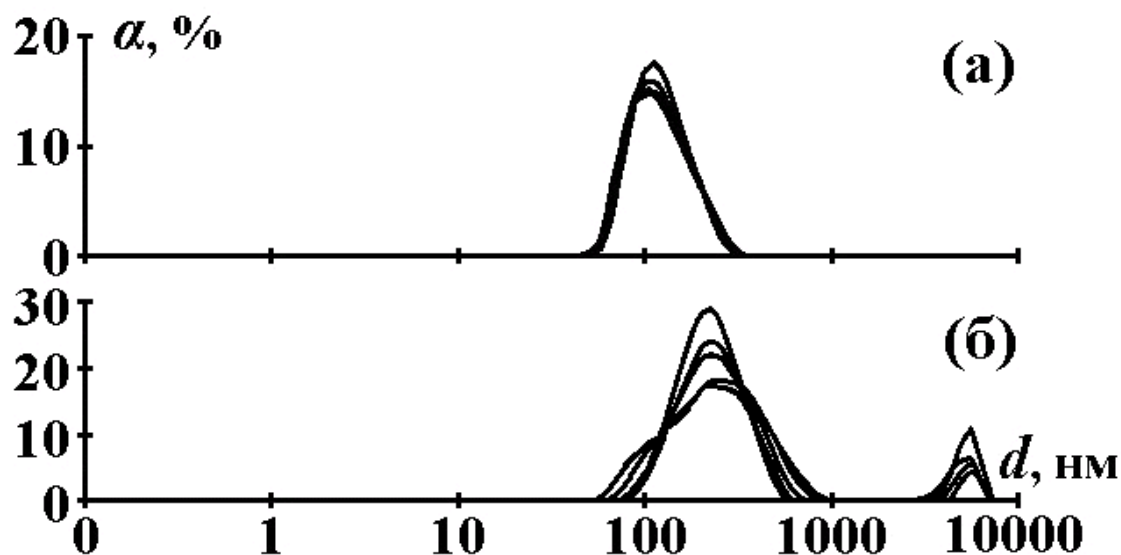


Рисунок 4.12. Распределение рассеивающих частиц по размерам в растворе АФ9-15 с концентрацией $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

1 – без фонового электролита, $C(\text{NaNO}_3)=1,5$ моль/л

Таблица 4.1

Влияние нитрата натрия на электрокинетический потенциал частиц гидроксида железа после окисления НПАВ, мВ

С (NaNO ₃), моль/л	Электрокинетический потенциал частиц гидроксида железа, мВ			
	Начальная концентрация Неонол АФ9-10, моль/л		Начальная концентрация АФ9-15, моль/л	
	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
0,0	+18,6	+16,0	+9,8	+9,9
0,1	+10,4	+3,0	+4,5	-1,4
0,5	-4,9	-3,9	-4,0	-3,5
1,0	-3,8	-2,9	-4,4	-2,6
1,5	-1,3	-2,2	-2,8	-1,9

Добавление в систему сульфата натрия практически полностью ингибирует процесс деструкции уже при самой низкой концентрации – 0,1 моль/л (рис. 4.11). Очевидно в присутствии сульфат-ионов, обладающих значительно большим коагулирующим действием, происходит коагуляция смешанного гидроксида железа, что исключает дальнейшее участие ионов железа в окислении. В ее пользу свидетельствует и размер присутствующих в системе агрегатов, достигающий 1 мкм. При 60°C в случае сульфата натрия и высоких концентраций нитрата натрия отмечалось выпадение рыхлого осадка.

В целом снижение эффективности деструкции в присутствии соли может объясняться уменьшением площади поверхности частиц гидроксида железа, в результате чего скорость гетерогенно-катализируемой реакции окисления существенно падает.

4.2 Окислительная деструкция полипропилен- и полиэтиленгликолей [133]

На начальном этапе химического окисления этоксилатов алкилфенолов деструкции подвергается оксиэтильная цепь, в связи с чем представляло интерес осуществить окислительную деструкцию системой Раффа

полиэтиленгликолей, т.е. ПАВ, не содержащих гидрофобной цепи, выступающих в качестве модели оксиэтильной цепи неионогенных ПАВ.

Окисление ПЭГ с различными молекулярными массами (ПЭГ-200, ПЭГ-400 и ПЭГ-20000) проводили при температуре 25°C и pH 3. За изменением концентрации субстрата также следили тензиометрическим методом и параллельно осуществляли определение размеров присутствующих в системе частиц методом динамического светорассеяния.

Соотношение компонентов окислительной смеси и субстрата отличалось от такового для этоксилатов алкилфенолов. Для ПЭГ-200 как самого короткоцепочечного олигомера это соотношение подбирали так, чтобы скорость деструкции позволяла следить за протеканием процесса методами тензиометрии и динамического светорассеяния и в то же время оставалась достаточно высокой. Окисление остальных субстратов проводили при таком же мольном соотношении компонентов, чтобы можно было провести сравнение скорости окисления субстратов.

Начальную концентрацию ПЭГов выбирали так, чтобы поверхностное натяжение было достаточно низким. При концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л поверхностное натяжение составляет 55 мН/м. Такая величина позволяет проследить за процессом деструкции по изменению поверхностного натяжения до 70-72 мН/м.

Влияние концентрации окислителя изучали на примере деструкции ПЭГ-200 в водном растворе при постоянной концентрации олигомера ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), варьируя начальное содержание компонентов смеси Раффа. При соотношении концентраций реагентов $[\text{ПЭГ-200}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:0,2:3,2$ окисление протекало сравнительно медленно, и деструкция полиэтиленгликоля завершалась лишь за 4 суток. При увеличении концентрации окислителя до соотношения 1:0,25:4 спустя сутки после начала эксперимента деструкция полиэтиленгликоля была весьма заметна, хотя и не завершилась полностью (поверхностное натяжение для исходного раствора ПЭГ-200 55,5 мН/м, для реакционной смеси через сутки 66,0 мН/м, а для предполагаемого состояния полной деструкции – 72 мН/м). Изменение поверхностного натяжения в ходе окисления в данной системе

показано на рис. 4.12 (кривая 1). На зависимости выделяется участок, на котором рост поверхностного натяжения замедляется, что, по-видимому, может быть связано с накоплением промежуточных продуктов деструкции.

Более глубокой деструкции ПЭГ-200 удалось добиться при еще более высокой концентрации окислительной системы. Так, при мольном соотношении реагентов 1:0,5:8 ($[\text{ПЭГ-200}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (рис. 4.13, кривая 2) поверхностное натяжение смеси, соответствующее практически полной деструкции олигомера, достигалось за 2,5 часа; а при соотношении концентраций компонентов 1:1:16 время полного разложения ПЭГ-200 составило 1,5 часа (рис. 4.12, кривая 3). Таким образом, соотношение реагентов 1:1:16 оказалось оптимальным с точки зрения скорости деструкции ПЭГ-200.

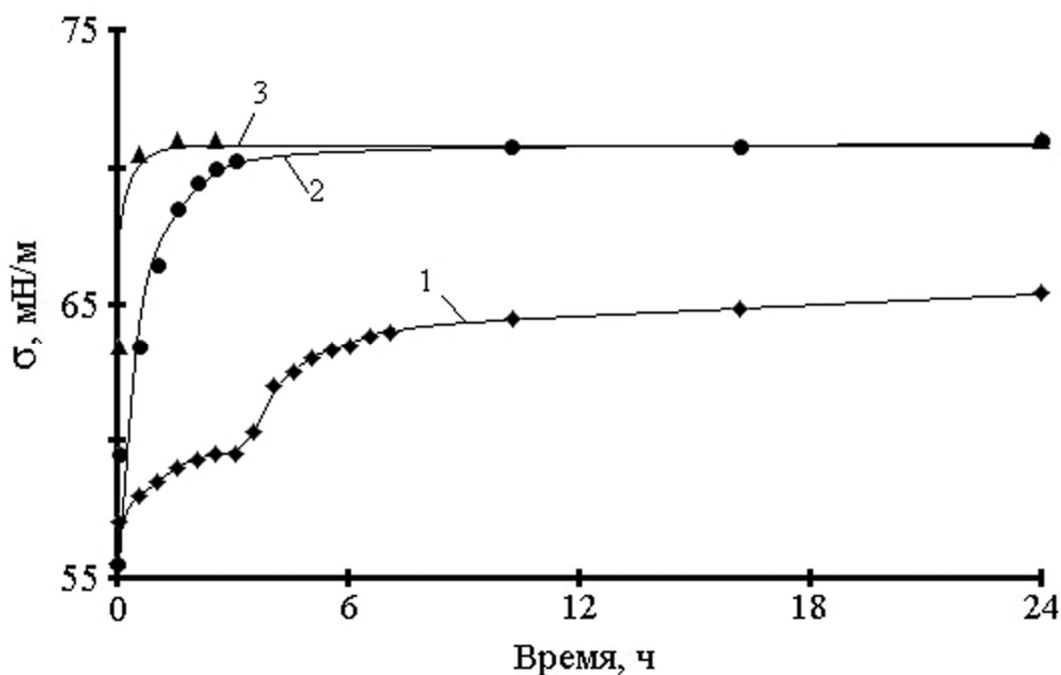


Рисунок 4.13. Изменение поверхностного натяжения в ходе окислительной деструкции ПЭГ-200 ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).
 $[\text{ПЭГ-200}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1 – 1:0,25:4, 2 – 1:0,5:8, 3 – 1:1:16.

В исходном растворе ПЭГ-200 с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л присутствия рассеивающих агрегатов не наблюдалось, что согласуется с литературными данными для низкомолекулярных полиэтиленгликолей [134]. В ходе деструкции системой Раффа в исследуемом растворе экспериментально

обнаруживали частицы различного диаметра (от 20 до 500 нм), сохраняющиеся и через сутки, когда деструкция полимера уже была завершена. Очевидно, образующиеся частицы представляют собой коллоидный смешанный гидроксид железа, как и в случае этоксилатов алкилфенолов (см. выше), что подтверждается и измеренным значением электрокинетического потенциала (от +20 до +36 мВ). Размер и индекс полидисперсности частиц существенно зависят от соотношения компонентов окислительной смеси (рис. 4.14). Снижение общей концентрации окислителя в системе способствует образованию более крупных частиц и с более узким их распределением по размеру, что может быть связано с адсорбцией неокисленного полиэтиленгликоля на поверхности агрегатов гидроксида железа и стабилизацией последних.

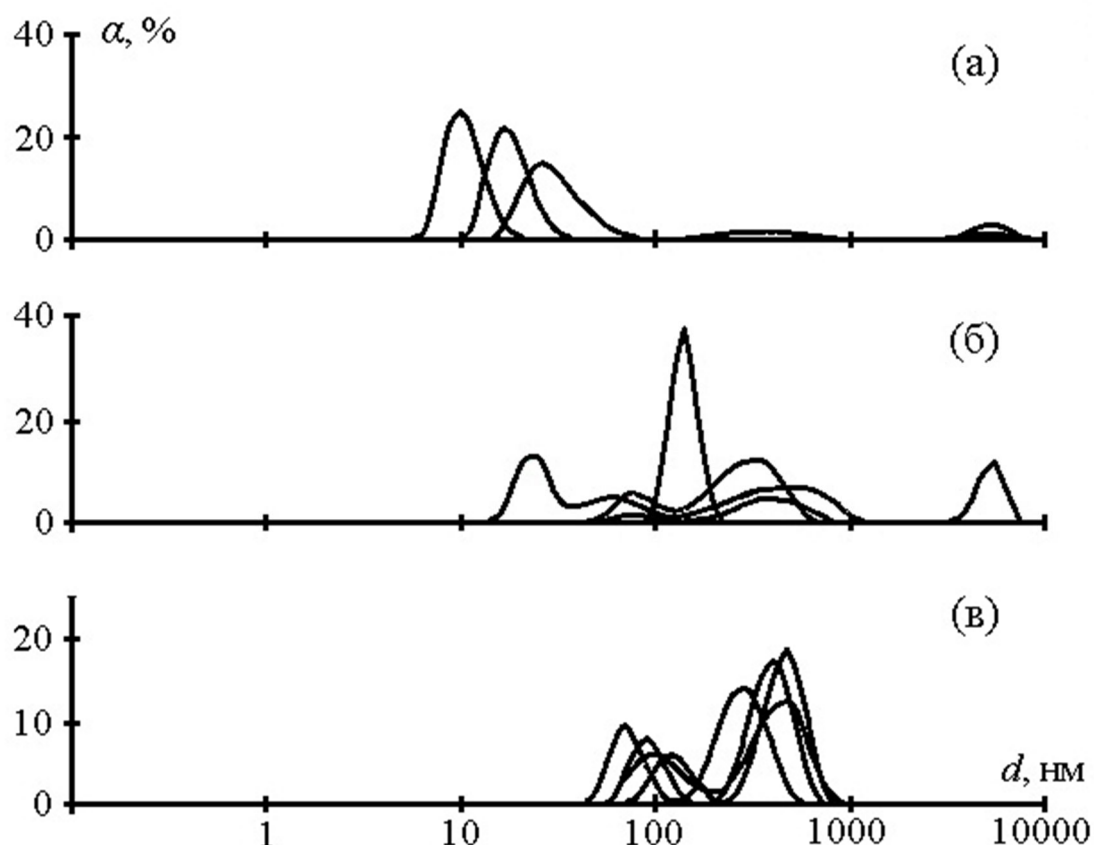


Рисунок 4.14. Распределение рассеивающих частиц по размерам через сутки после начала окисления ПЭГ-200.

[ПЭГ-200]:[Fe³⁺]:[H₂O₂]: а – 1:1:16, б – 1:0,5:8, в – 1:0,25:16

В последующих экспериментах изучали окислительную деструкцию водного раствора более длинноцепного ПЭГ-400 $[\text{ПЭГ-400}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1:16$ ($[\text{ПЭГ-400}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Время полной деструкции ПЭГ-400 составило четыре часа, что примерно вдвое превышает время деструкции ПЭГ-200 в аналогичных условиях. При окислении ПЭГ-400 было зафиксировано образование агрегатов гидроксида железа со средним гидродинамическим диаметром 250 нм.

В ходе окислительной деструкции ПЭГ-20000 при концентрации полимера $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л равновесное значение поверхностного натяжения раствора достигалось очень медленно, что вносило погрешности в оценку скорости разложения (рис. 4.15, кривая 1). В связи с этим, окисление ПЭГ-20000 было изучено в его водных растворах с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

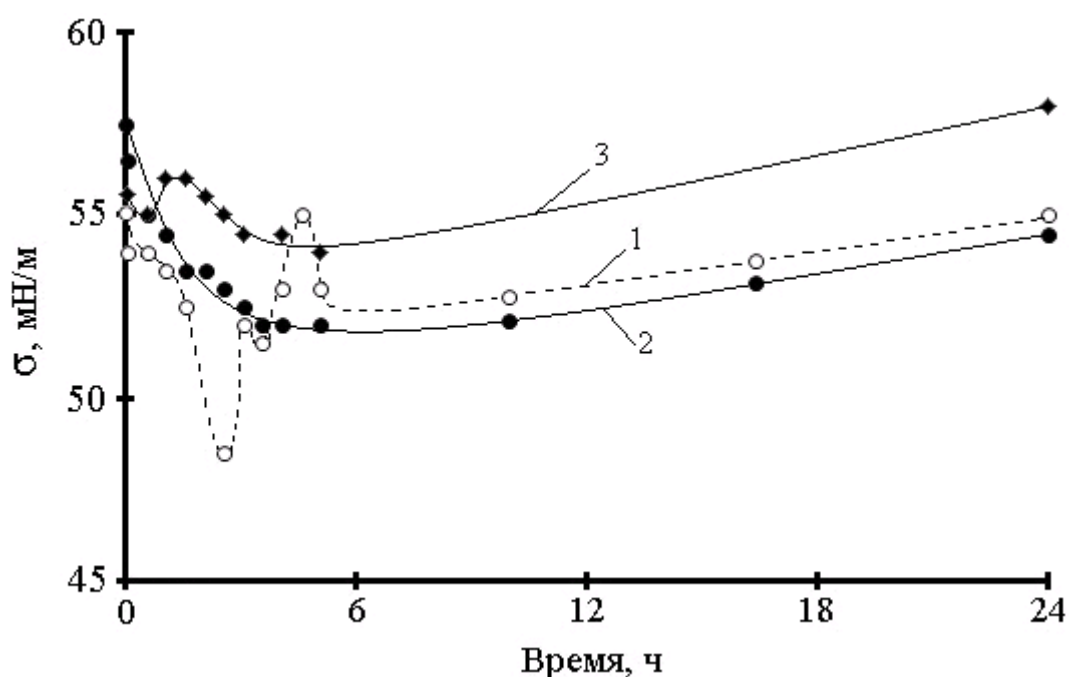


Рисунок 4.15. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции водного раствора ПЭГ-20000:

- 1 – $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПЭГ-20000}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1:16$,
- 2 – $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПЭГ-20000}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1:16$,
- 3 – $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ПЭГ-20000}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:10:160$

Оптимальное для ПЭГ-200 соотношение субстрата и компонентов окислительной смеси оказывается недостаточным для полной деструкции ПЭГ-

20000. В первые четыре часа поверхностное натяжение реакционной смеси несколько уменьшалось от 55,5 до 52 мН/м, а затем достигало 54,5 мН/м через 24 часа (рис. 4.15, кривая 2). По-видимому, в этом случае удается косвенно зафиксировать начальную стадию деструкции макромолекул до более мелких фрагментов, которые, проявляя поверхностную активность, снижают поверхностное натяжение раствора. При десятикратном увеличении концентрации компонентов системы Раффа (1:10:160) деструкция ПЭГ-20000 также протекала неэффективно (рис. 4.15, кривая 3), т. е. не приводила к полной минерализации, а останавливалась на стадии фрагментации.

В исходном растворе ПЭГ-20000 до добавления окислителя были обнаружены частицы со средним гидродинамическим диаметром 4,2 нм, представляющие собой, по-видимому, макромолекулярные клубки (рис. 4.16) [135]. В процессе окислительной деструкции в течение суток диаметр этих частиц уменьшался до 2,5 нм (соотношение концентраций реагентов 1:1:16) и 1,6 нм (1:10:160), что свидетельствует о деструкции полиэтиленоксидных цепей субстрата под действием системы Раффа. Агрегаты гидроксида железа в реакционной смеси не были обнаружены, что может объясняться высоким остаточным содержанием ПЭГов.

Представляло интерес сравнить закономерности окислительной деструкции полиэтиленгликолей и более гидрофобного субстрата – ППГ-1025. Разложение ППГ-1025 системой Раффа при тех же соотношениях компонентов, что и для полиэтиленгликоля, протекало неэффективно, что, вероятно, связано с большей гидрофобностью полипропиленгликоля, агрегацией макромолекул и, соответственно, меньшей доступностью цепей полимера для низкомолекулярного окислителя. Увеличение концентрации компонентов системы Раффа при неизменной начальной концентрации полипропиленгликоля ускоряло деструкцию, которая протекала более полно. Максимальная скорость процесса наблюдалась при концентрации окислителей, соответствующей соотношению компонентов 1:5:80 и выше (рис. 4.17). В этих условиях полное разложение ППГ-1025 занимало четыре часа, а поверхностное натяжение раствора через сутки после начала эксперимента составляло 70,5 мН/м.

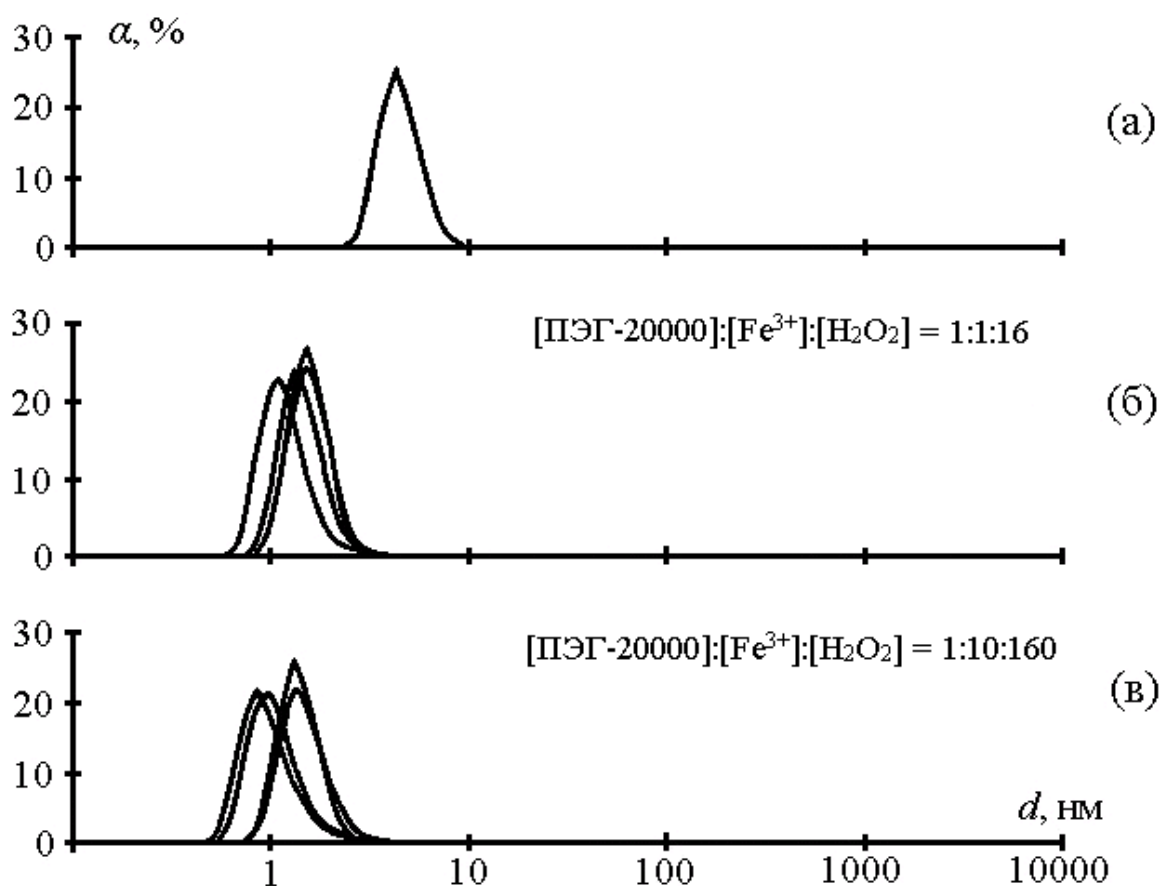


Рисунок 4.16. Распределение рассеивающих частиц по размерам:
а – исходный раствор ПЭГ-20000 с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
б, в – реакционная смесь через сутки после начала окисления

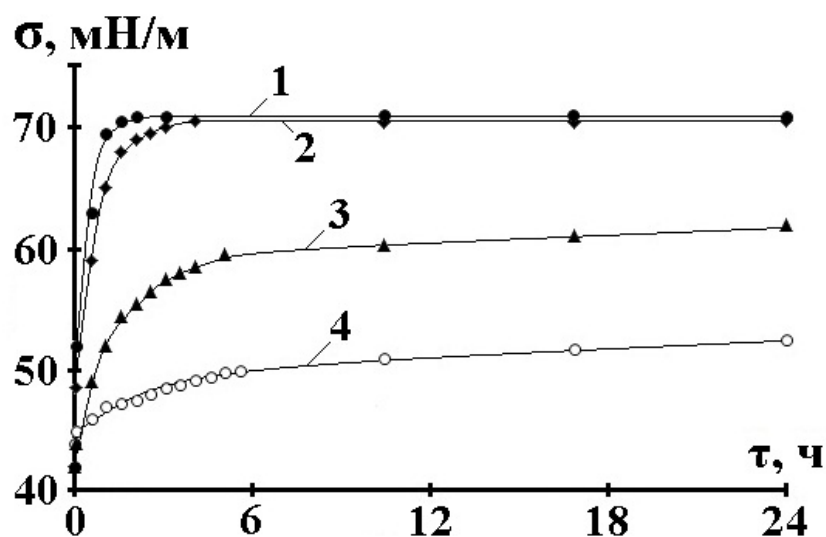


Рисунок 4.17. Изменение поверхностного натяжения в процессе окислительной деструкции водного раствора ППГ-1025 ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).
[ППГ-1025]:[Fe³⁺]:[H₂O₂]: 1 – 1:10:160, 2 – 1:5:80, 3 – 1:2:32, 4 – 1:1:16

В исходном растворе ППГ-1025 были обнаружены рассеивающие частицы со средним гидродинамическим диаметром 1,7 нм. При оптимальном для деструкции цепей соотношении компонентов эти частицы исчезали уже через несколько минут после начала окисления, а в растворе обнаруживались крупные частицы гидроксида железа (через сутки после начала эксперимента их размер достигал 160 нм, рис. 4.18). Стоит отметить, что электрокинетический потенциал частиц положителен и уменьшается с увеличением концентрации окислителей (от +18 до +10 мВ).

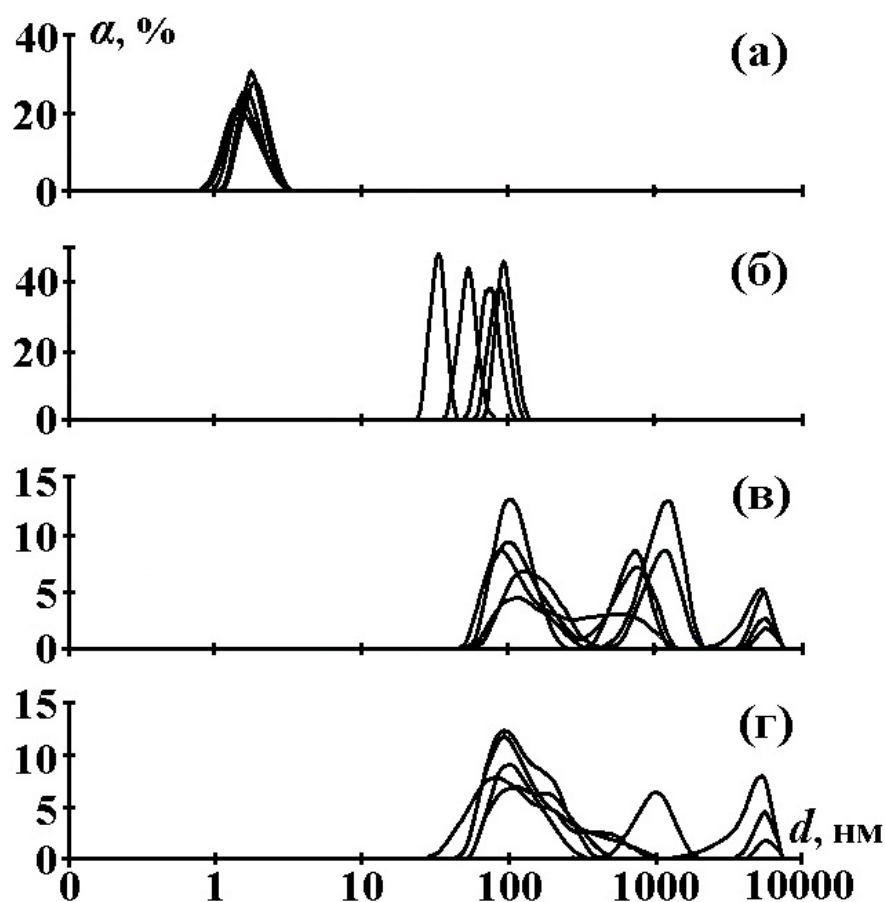


Рисунок 4.18. Распределение рассеивающих частиц по размерам в процессе окислительной деструкции ППГ-1025 ($C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л):
а – раствор ППГ-1025 без окислителя, б – через 5 минут после начала окисления, в – через 3 часа, г – через сутки

Таким образом, как и в случае неионогенных ПАВ, окислительная деструкция полипропиленгликоля и полиэтиленгликолей системой Раффа при pH 3 протекает в микрогетерогенной системе с образованием частиц гидроксида железа. В случае высокомолекулярных субстратов наблюдается исчезновение рассеивающих полимерных клубков, присутствовавших в растворе до добавления окислителя.

4.3 Окислительная деструкция 2,4-динитрофенола

Образование крупных коллоидных частиц в растворах НПАВ и полимеров при pH 3 может быть связано со стабилизацией агрегатов гидроксида железа молекулами субстратов, а также поверхностно-активных промежуточных продуктов деструкции. Представляло интерес установить, образуются ли коллоидные агрегаты гидроксида железа в процессе деструкции системой Раффа субстрата, не обладающего выраженной поверхностной активностью. В качестве объекта был выбран 2,4-динитрофенол, традиционно используемый для изучения окисления в системах Раффа и Фентона, причем концентрацию субстрата в ходе окислительной деструкции можно определять спектрофотометрическим методом [11].

В работе [11] изучалось разложение нитрофенолов под действием различных окислительных систем и установлено, что для окисления 2,4-динитрофенола системой Раффа оптимальным является соотношение компонентов $[\text{субстрат}]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1:32$. Для установления наличия коллоидно-химических эффектов описанный эксперимент был воспроизведен, в дополнение к спектрофотометрии для контроля за ходом процесса был использован метод динамического светорассеяния. Стоит отметить, что начальная концентрация ионов железа (III) в реакционной смеси ниже, чем при окислении растворов этоксилатов алкилфенолов.

При начальной концентрации субстрата $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л деструкция занимала 1 час (рис. 4.19), что согласуется с данными [11]. Сразу же после смешения реагентов появлялись частицы гидроксожелеза и к окончанию процесса достигали в размере ~ 320 нм (рис. 4.20). Можно предположить, что и

в этом случае сложная радикально-цепная реакция окислительной деструкции субстрата в системе Раффа сопровождается конденсационным образованием новой фазы, содержащей железо, и протекает в микрогетерогенной системе.

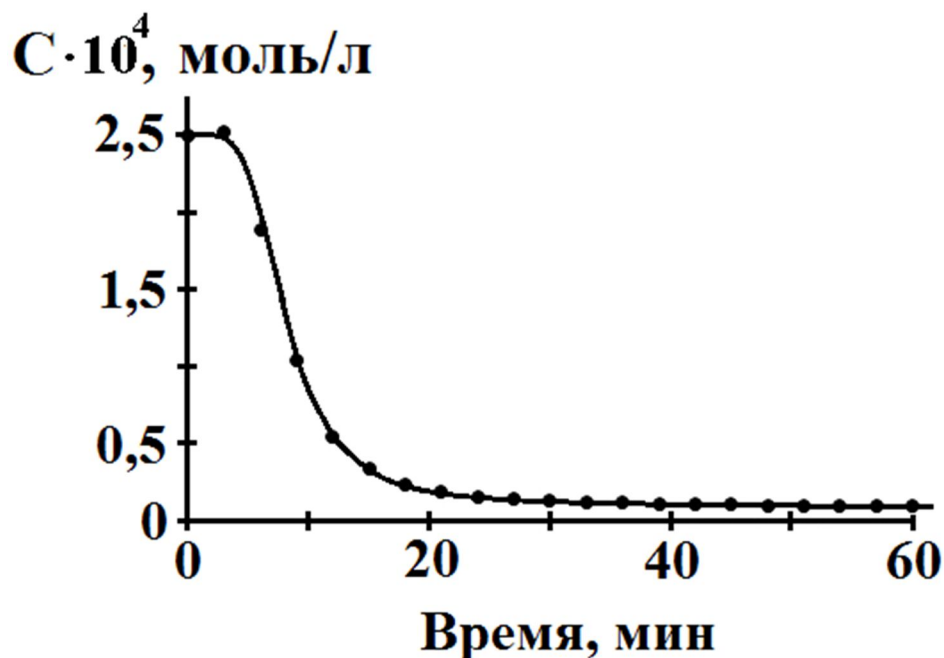


Рисунок 4.19. Изменение оптической плотности в процессе деструкции 2,4-динитрофенола ($\lambda=345\text{нм}$)

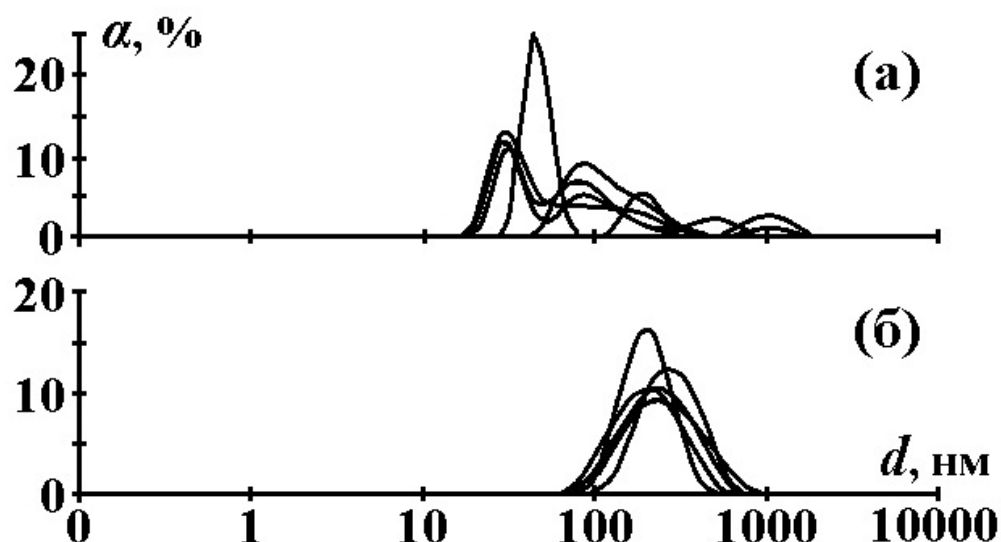


Рисунок 4.20. Распределение рассеивающих частиц по размерам: а – раствор 2,4-динитрофенола через 5 минут после добавления окислителя, б – раствор 2,4-динитрофенола через 1 час после добавления окислителя

Таким образом, установлено, что окислительная деструкция субстратов различных типов системой Раффа происходит в микрогетерогенной системе с образованием агрегатов коллоидного смешанного гидроксида железа, непосредственно участвующих в разложении. В случае субстратов, обладающих поверхностной активностью, процесс осложняется их адсорбцией на поверхности таких частиц.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПАВ – поверхностно-активное вещество

НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

НР – нонилфенол

НРЕО – моноэтоксилат нонилфенола

НР₂ЕО – диэтоксилат нонилфенола

НРЕ₁С – нонилфеноксисукусная кислота

НРЕ₂С – нонилфеноксиэтоксисукусная кислота

ТР – температура растворения, °С

σ – поверхностное натяжение, мН/м

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ППГ – полипропиленгликоль

ДНФ – динитрофенол

ВЫВОДЫ

1. Построены фазовые диаграммы водных растворов этоксилатов алкилфенолов различного строения с помощью методов динамического светорассеяния и тензиометрии. Установлено, что ниже температуры растворения в водных растворах этоксилата нонилфенола с линейным алкильным радикалом присутствуют везикулы, предположительно монослойного строения.

2. С использованием метода динамического светорассеяния осуществлена визуализация процесса и доказано, что в ходе окислительной деструкции системой Раффа этоксилатов алкилфенолов в истинных, мицеллярных и везикулярных растворах образуются коллоидные частицы гидроксида железа, при участии которых происходит разложение молекул этоксилатов. Независимо от концентрации ПАВ, деструкция протекает в микрогетерогенной системе.

3. Обнаружено отрицательное влияние электролитов на эффективность деструктивного процесса, обусловленное коагуляцией коллоидного гидроксида железа, что исключает дальнейшее участие катализатора в окислении. При введении сульфат-ионов отмечено практически полное ингибирование деструкции.

4. Установлено, что окислительная деструкция полипропилен- и полиэтиленгликолей также протекает в микрогетерогенной системе. Методом динамического светорассеяния зарегистрирована фрагментация полимерных цепей под действием системы Раффа и последующее исчезновение полимерных клубков, присутствовавших в исходном растворе субстрата.

5. На примере 2,4-динитрофенола доказано, что деструкция системой Раффа органических веществ, не обладающих поверхностной активностью, также происходит в микрогетерогенной системе с образованием агрегатов гидроксида железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stasinakis A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review // Global NEST J. 2008. V. 10. №3. P. 376-385.
2. Homogeneous catalysis with metal complexes. (Springer Ser. Chem. Phys. 102) / Ed. Duca G. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. 478 p.
3. Gültekin I., Ince N.H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes // J. Environ. Manage. 2007. V. 85. P. 816-832.
4. Goldstein S., Meyerstein D., Czapski D. The Fenton reagents // Free Radical Biol. Med. 1993. V. 15. №4. P. 435-445.
5. Stapley J. A., BeMiller J. N. The Ruff degradation: a review of previously proposed mechanisms with evidence that the reaction proceeds by a Hofer–Moest-type reaction // Carbohydr. Res. 2007. V. 342. P. 407–418.
6. Баксендаль Дж. Каталитическое разложение перекиси водорода в гомогенных водных растворах // В кн. Катализ. Исследование гомогенных процессов. М., 1957. С. 96-158.
7. Вейс Дж. Свободнорадикальный механизм в реакциях перекиси водорода // В кн. Катализ. Исследование гомогенных процессов. М., 1957. С. 159-182.
8. Соложенко Е.Г. Применение каталитической системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ при очистке воды от органических соединений // Хим. технол. воды. 2004. Т.26. №3. С.219-246.
9. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение: сопряженные реакции окисления перекисью водорода. М.: Наука, 1989. 216 с.
10. Nagarnaik P.M., Boulanger B. Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems // Chemosphere. 2011. V. 85. №5. P. 854-860.

11. Соловьева А.А. Окислительная деструкция нитрозамещенных фенолов: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Б., 2009. 120 с.
12. De la Fuente L., Acosta T., Babay P., Gustavo Curutchet G., Candal R., Litter M.I. Degradation of nonylphenol ethoxylate-9 (NPE-9) by photochemical advanced oxidation technologies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 6909–6915.
13. Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment (Compr. Anal. Chem. XL) / Ed. Knepper T.P., Barcelo D., de Voogt P. // Elsevier Science B.V., 2003. 966 p.
14. Jonkers N., Laane R.W.P.M., De Voogt P. Sources and fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in the Dutch coastal zone of the North Sea // *Mar. Chem.* 2005. V. 96. №1-2. P. 115-135.
15. Bergé A., Cladière M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R. Meta-analysis of environmental contamination by alkylphenols (Review) // *Envir. Sci. Pollut. Res.* 2012. V. 19. №9. P. 3798-3819.
16. Lara-Martín P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E. Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1137. №2. P. 188-197.
17. Lara-Martín P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E. Sources, transport and reactivity of anionic and non-ionic surfactants in several aquatic ecosystems in SW Spain: A comparative study // *Envir. Pollut.* 2008. V. 156. №1. P. 36-45.
18. Lara-Martín P.A., González-Mazo E., Brownawell B.J. Environmental analysis of alcohol ethoxylates and nonylphenol ethoxylate metabolites by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (Conference Paper) // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 402. №7. P. 2359-2368.

19. He F., Obara A., Wang S., Wang L. Behavior and distribution of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in sediments of Nansi Lake, China (Conference Paper) // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 356-360. P. 1733-1738.
20. Chang L.-L., Wun W.S.A., Wang P.S. In utero and neonate exposure to nonylphenol develops hyperadrenalism and metabolic syndrome later in life. I. First generation rats (F1) // *Toxicol.* 2012. V. 310. №1-3. P. 40-49.
21. Negm N.A., Farargy A.F.M.E., Mohammed D.E., Mohamad H.N. Environmentally friendly nonionic surfactants derived from tannic acid: Synthesis, characterization and surface activity // *J. Surf. Deterg.* 2012. V. 15. №4. P. 40-49.
22. Ono E., Tokumura M., Kawase Y. Photo-Fenton degradation of non-ionic surfactant and its mixture with cationic or anionic surfactant // *J. of Envir. Sci. and Health – Part A. Tox./Hazard. Subst. Envir. Eng.* 2012. V. 47. №8. P. 1087-1095.
23. Song M., Bielefeldt A.R. Toxicity and inhibition of bacterial growth by series of alkylphenol polyethoxylate nonionic surfactants // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 219-220. P. 127-132.
24. Ferguson P.L., Iden C.R., Brownawell B.J. Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography – Electrospray mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. №18. P. 4322-4330.
25. Ding W.-H., Tzing S.-H. Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization // *J. Chromat. A.* 1998. V. 824. №1. P. 79-90.
26. Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barceló D. Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid

- chromatography-mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. №24. P. 5886-5895.
27. Andreu V., Ferrer E., Rubio J.L., Font G., Picó Y. Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges // *Sci. Total Environ.* 2007. V. 378. №1-2. P. 124-129.
 28. Jahnke A., Gandrass J., Ruck W. Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry // *J. Chromat. A.* 2004. V. 1035. №1. P. 115-122.
 29. Shang D.Y., Macdonald R.W., Ikonomou M.G. Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. №9. P. 1366-1372.
 30. Ferguson P.L., Iden C.R., Brownawell B.J. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary // *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. №12. P. 2428-2535.
 31. González M.M., Martín J., Camacho-Muñoz D., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. Degradation and environmental risk of surfactants after the application of compost sludge to the soil // *Waste Manage.* 2012. V. 32. №7. P. 1324-1331.
 32. Barret M., Delgadillo-Mirquez L., Trably E., Delgenes N., Braun F., Cea-Barcia G., Steyer J.P., Patureau D. Anaerobic Removal of Trace Organic Contaminants in Sewage Sludge: 15 Years of Experience // *Pedosphere.* 2012. V. 22. №4. P. 508-517.
 33. McNamara P.J., Wilson C.A., Wogen M.T., Murthy S.N., Novak J.T., Novak P.J. The effect of thermal hydrolysis pretreatment on the anaerobic degradation

- of nonylphenol and short-chain nonylphenol ethoxylates in digested biosolids // Water Res. 2012. V. 46. №9. P. 2937-2946.
34. Perrotta I., Tripepi S. Ultrastructural alterations in the ventricular myocardium of the adult italian newt (*Lissotriton italicus*) following exposure to nonylphenol ethoxylate // Micron. 2012. V. 43. №2-3. P. 183-191.
 35. She Y., Wang J., Zheng Y., Cao W., Wang R., Dong F., Liu X., Qian M., Zhang H., Wu L. Determination of nonylphenol ethoxylate metabolites in vegetables and crops by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Food Chem. 2012. V. 132. №1. P. 502-507.
 36. Paterakis N., Chiu T.Y., Koh Y.K.K., Lester J.N., McAdam E.J., Scrimshaw M.D., Soares A., Cartmell E. The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates // J. Hazard. Mater. 2012. V. 199-200. P. 88-95.
 37. Tehrani-Bagha A.R., Nikkar H., Menger F.M., Holmberg K. Degradation of two persistent surfactants by UV-enhanced ozonation // J. Surf. Deterg. 2012. V. 15. №1. P. 59-66.
 38. Tunçal T., Jangam S.V., Günes E. Abatement of organic pollutant concentrations in residual treatment sludges: A review of selected treatment technologies including drying (Review) // Drying Technol. 2011. V. 29. №14. P. 1601-1610.
 39. Hao R.-X., Zhou D.-W., Zhang Y.-T., Yao N., Zheng X.-Y. Reaction mechanism for the ozonation course of NP_nEO and NP // J. Beijing Univ. Technol. 2011. V. 37. №10. P. 1543-1548.
 40. Wang P., Nong X.-H., Ge J.-H. Aerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates in shaking-flask test // Electron. J. Biotechnol. 2011. V. 14. №4. P. 1.
 41. Zhou D., Hao R., Zhang Y. Research on reaction mechanism for the catalytic ozonation of fulvic acid and NP_nEO (Conference Paper) // 2011 International

Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, RSETE 2011 (24 June 2011 - 26 June 2011, Nanjing). Article number 5965993. P. 7068-7073.

42. Lara-Martín P.A., González-Mazo E., Brownawell B.J. Multi-residue method for the analysis of synthetic surfactants and their degradation metabolites in aquatic systems by liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry // J. Chromat. A. 2011. V. 1218. №30. P. 4799-4807.
43. Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T. Determination of alkylphenols and their short-chained ethoxylates in polish river waters // Int. J. Envir. Anal. Chem. 2011. V. 91. №6. P. 576-584.
44. Anandan S., Lee G.-J., Hsieh S.-H., Ashokkumar M., Wu J.J. Amorphous titania-coated magnetite spherical nanoparticles: Sonochemical synthesis and catalytic degradation of nonylphenol ethoxylate // Ind. Engin. Chem. Res. 2011. V. 50. №13. P. 7874-7881.
45. Usui K., Hayashizaki Y., Okubo Y., Hashiyada M., Funayama M. A case of death after ingestion of an agrochemical spreading agent // Forens. Sci. Int. 2011. V. 210. №1-3. P. 117-121.
46. Frassinetti S., Barberio C., Caltavuturo L., Fava F., Di Gioia D. Genotoxicity of 4-nonylphenol and nonylphenol ethoxylate mixtures by the use of *Saccharomyces cerevisiae* D7 mutation assay and use of this text to evaluate the efficiency of biodegradation treatments // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2011. V. 74. №3. P. 253-258.
47. Chena M., Tanga R., Fuc G. Association of exposure to phenols and idiopathic male infertility // J. Hazard. Mater. 2013. V. 250-251. P. 115-121.
48. Park Y.-J., Mohamed E.A., Kwon W.S., You Y.A., Ryu B.Y., Pang M.J. Xenoestrogenic chemicals effectively alter sperm functional behavior in mice // Reprod. Toxicol. 2011. V. 32. №4. P. 418-424.

49. Osvaldo J.P., Carbone S. Evidence of reproductive disruption associated with neuroendocrine changes induced by UV-B filters, phthalates and nonylphenol during sexual maturation in rats of both gender // *Toxicol.* 2013. V. 311. №1-2. P. 41-51.
50. Genovesea G., Regueirab M., Piazzaa Y., Towlec D.W., Maggeseb M.C., Nostroa F.L. Time-course recovery of estrogen-responsive genes of a cichlid fish exposed to waterborne octylphenol // *Aquat. Toxicol.* 2012. V. 114-115. P. 1-13.
51. Чанышев М.Д., Пустыльник В.О. Тканеспецифичная экспрессия генов-мишеней гормонального канцерогенеза у крыс при воздействии полициклических ароматических углеводородов // *Биомед. хим.* 2012. Т. 59. № 3. С. 310-317.
52. Dynamics of surfactant self-assemblies: micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases (Surf. Sci. Ser. V. 125) / Ed. R. Zana. Taylor & Francis Group, 2005. 539 p.
53. Шенфельдт Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Пер. с нем. М.:Химия, 1982. 749 с.
54. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с. : ил.
55. Velinova M., Sengupta D., Tadjer A.V., Marrink S.-J. Sphere-to-rod transitions of nonionic surfactant micelles in aqueous solution modeled by molecular dynamics simulations // *Langmuir.* 2011. V. 27. №23. P. 14071-14077.
56. Sterpone F., Briganti G., Pierleoni C. Sphere versus cylinder: The effect of packing on the structure of nonionic C₁₂E₆ micelles // *Langmuir.* 2009. V. 25. №16. P. 8960-8967.
57. Denkova P.S., Van Lokeren L., Verbruggen I., Willem R. Self-aggregation and supramolecular structure investigations of Triton X-100 and SDP2S by

- NOESY and diffusion ordered NMR spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. №35. P. 10935-10941.
58. Danino D., Talmon Y., Zana R. Aggregation and microstructure in aqueous solutions of the nonionic surfactant C₁₂E₈ // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 186. №1. P. 170-179.
59. May S., Ben-Shaul A. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous micellar solutions // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. №3. P. 630-640.
60. Yoshimura S., Shirai S., Einaga Y. Wormlike micelles of pentaoxyethylene tetradecyl ether C₁₄E₅ and hexaoxyethylene hexadecyl ether C₁₆E₆ // J. Phys. Chem. B 2004, 108, 15447-15487.
61. Daful A.G., Avalos J.B., Mackie A.D. Model shape transitions of micelles: Spheres to cylinders and disks // Langmuir. 2012. V. 28. №8. P. 3730-3743.
62. Jódar-Reyes A.B., Leermakers F.A.M. Self-consistent field modeling of linear nonionic micelles // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. №12. P. 6300-6311.
63. Al-Anber Z.A., Josep Bonet Avalos J., Antonio Floriano M., Mackie A.D. Sphere-to-rod transitions of micelles in model nonionic surfactant solutions // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. №8. P. 3816-3826.
64. Zs. Bedő, E. Berecz, I. Lakatos Mass, size and shape of micelles formed in aqueous solutions of ethoxylated nonyl-phenols // Colloid. Polym. Sci. 1987. Vol. 265. No. 8. P. 715.
65. Nonionic surfactants. Organic chemistry (Surf. Sci. Ser. V. 72)/ Ed. M. Nicolson. New York: Marcel Dekker, 1998. 312 p.
66. Rocha S.A.N., Costa C.R., Celino J.J., Teixeira L.S.G. Effect of additives on the cloud point of the octylphenol ethoxylate (30EO) nonionic surfactant // J. Surf. Deterg. 2013. V. 16. №3. P. 299-303.

67. Mahale N.B., Thakkar P.D., Mali R.G., Walunj D.R., Chaudhari S.R. Niosomes: Novel sustained release nonionic stable vesicular systems - An overview // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 183-184. P. 46-54.
68. Guo C., Ren Y., Zhou P., Shao J., Yang X., Shang Z. Toward a quantitative model and prediction of the cloud point of normal nonionic surfactants and novel gemini surfactants with heuristic method and gaussian process // *J. of Dispersion Sci. Technol.* 2012. V. 33. №10. P. 1401-1410.
69. Hishida M., Tanaka K. Transition of the hydration state of a surfactant accompanying structural transitions of self-assembled aggregates // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. №28. Article number 284113.
70. Alibrahim M. Study of the cloud point of C₁₂EO₆ and C₁₂EO₈ nonionic surfactants: Effect of additives // *Tenside, Surfactants, Detergents.* 2012. V. 49. №4. P. 330-334.
71. Goodwin Jr. D.A. Adsorption of ethoxylated alkyl phenols from high salinity brines (Conference Paper) // 2012 AIChE Spring Meeting and 8th Global Congress on Process Safety, 12AIChE; Houston, TX; 1 April 2012 - 5 April 2012.
72. Takahashi K., Matsuyama S., Kato H., Kinugasa S. Development of the certified reference material of poly(ethylene glycol) nonylphenyl ether by supercritical fluid chromatography // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2012. V. 17. №3. P. 208-217.
73. Sandoval T.E., Espinoza L.J., Guerra I.A., Olea A.F., Gárate M.P. Study of the size and morphology of aggregates formed by pentaethylene glycol mono-octyl ether (C₈EO₅) in n-heptane // *Colloids Surf., A: Physicochem. Engin. Asp.* 2012. V. 398. P. 17-23.
74. Kumar S., Bhadoria A., Patel H., Aswal V.K. Morphologies near cloud point in aqueous ionic surfactant: Scattering and NMR studies // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. №12. P. 3699-3703.

75. Lin W., Zheng C., Wan X., Liang D., Zhou, Q. Transition of large compound micelles into cylinders in dilute solution: Kinetic study // *Macromol.* 2010. V. 43. №12. P. 5405-5410.
76. Kato T., Kanada M.-A., Seimiya T. A thermodynamic model for micellar growth on the basis of light scattering intensities from extremely dilute solutions of nonionic surfactant // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 181. №1. P. 149-158.
77. Ulmius J., Wennerström H., Johansson L.B.-Å., Lindblom G., Gravsholt, S. Viscoelasticity in surfactant solutions. Characteristics of the micellar aggregates and the formation of periodic colloidal structures // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. №17. P. 2232-2236.
78. González-Pérez A., Ruso J.M. Temperature dependence of micellar sphere-to-rod transition using adiabatic compressibility // *Colloids Surf., A: Physicochem. Engin. Asp.* 2010. V. 356. №1-3. P. 84-88.
79. Huang H., Chung B., Jung J., Park H.-W., Chang T. Toroidal micelles of uniform size from diblock copolymers // *Angew. Chemie – Intern. Edit.* 2009. V. 48. №25. P. 4594-4597.
80. Cummins P.G., Staples E., Penfold J., Heenan R.K. Geometry of micelles of the poly(oxyethylene) nonionic surfactants C₁₆E₆ and C₁₆E₈ in the presence of electrolyte // *Langmuir.* 1989. V. 5. №5. P. 1195-1199.
81. Lucena I.L., Canuto J.D.S., Caroni A.L.P.F., Fonseca J.L.C., Neto A.A.D., Dantas T.N.C. Characterization of nonionic surfactant micellar structures in organic solvents by small angle X-ray scattering (SAXS) // *Colloids Surf., A: Physicochem. Engin. Asp.* 2012. V. 408. P. 48-56.
82. He C., Jiao K., Zhang X., Xiang M., Li Z., Wang H. Nanoparticles, microgels and bulk hydrogels with very high mechanical strength starting from micelles // *Soft Matter.* 2011. V. 7. №6. P. 1195-1199.

83. Katritzky A.R., Pacureanu L.M., Slavov S.H., Dobchev D.A., Karelson M. QSPR study of critical micelle concentrations of nonionic surfactants // *Ind. Engin. Chem. Res.* 2008. V. 47. №23. P. 9687-9695.
84. Löf D., Niemiec A., Schillén K., Loh W., Olofsson G. A calorimetry and light scattering study of the formation and shape transition of mixed micelles of EO₂₀PO₆₈EO₂₀ triblock copolymer (P123) and nonionic surfactant (C₁₂EO₆) // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. №21. P. 5911-5920.
85. Kshevetskiy M.S., Shchekin A.K. The aggregation work and shape of molecular aggregates upon the transition from spherical to globular and cylindrical micelles // *Colloid J.* 2005. V. 67. №3. P. 324-336.
86. Kato T., Minewaki K., Yoshida H., Imai M., Ito K. Scattering study of the lyotropic lamellar phase in aqueous solutions of nonionic surfactants (Conference Paper) // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001. V. 132. P. 25-30.
87. Kjellin U.R.M., Reimer J., Hansson, P. An investigation of dynamic surface tension, critical micelle concentration, and aggregation number of three nonionic surfactants using NMR, time-resolved fluorescence quenching, and maximum bubble pressure Tensiometry // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 262. №2. P. 506-515.
88. Dimitrova G.T., Tadros Th.F., Luckham P.F. Investigations of the phase changes of nonionic surfactants using microscopy, differential scanning calorimetry, and rheology. 1. Synperonic A7, a C₁₃/C₁₅ alcohol with 7 mol of ethylene oxide // *Langmuir.* 1995. V. 11. №4. P. 1101-1111.
89. Wijmans C.M., Linse P. Modeling of nonionic micelles // *Langmuir.* 1995. V. 11. №10. P. 3748-3756.
90. Nilsson P.-G., Wennerström H., Lindman B. Structure of micellar solutions of nonionic surfactants. Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of poly(ethylene oxide) alkyl ethers // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. №8. P. 1377-1385.

91. Garcia-Cuello V.S., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. Study of the structures of carbon foams synthesized using non-ionic surfactants // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2012. V. 30. №2. P. 117-126.
92. Iyer J., Blankschtein D. Are ellipsoids feasible micelle shapes? An answer based on a molecular-thermodynamic model of nonionic surfactant micelles // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. №22. P. 6443-6454.
93. Velinova M., Tsoneva Y., Ivanova A., Tadjer A. Estimation of the mutual orientation and intermolecular interaction of C₁₂Ex from molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. №16. P. 4879-4888.
94. Zeng X., Liu Y., Impéror-Clerc M. Hexagonal close packing of nonionic surfactant micelles in water // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. №19. P. 5174-5179.
95. Bernheim-Groswasser A., Wachtel E., Talmon Y. Micellar growth, network formation, and criticality in aqueous solutions of the nonionic surfactant C₁₂E₅ // *Langmuir.* 2000. V. 16. №9. P. 4131-4140.
96. Агеев А.А., Волков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. Учебник для вузов. М: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004. 464с.
97. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280с.
98. Nonionic surfactants. Physical chemistry. / Ed. by Martin J. Schick. // *Surfactant science series. Volume 23*, 1987.
99. Watanabe K., Imai S., Mori Y.H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. P. 4846-4857.
100. Alfaro J., Landázuri G., González-Álvarez A., Macías E.R., Fernandez V.V.A., Schulz P.C., Rodríguez J.L., Soltero J.F.A. Phase and rheological behavior of

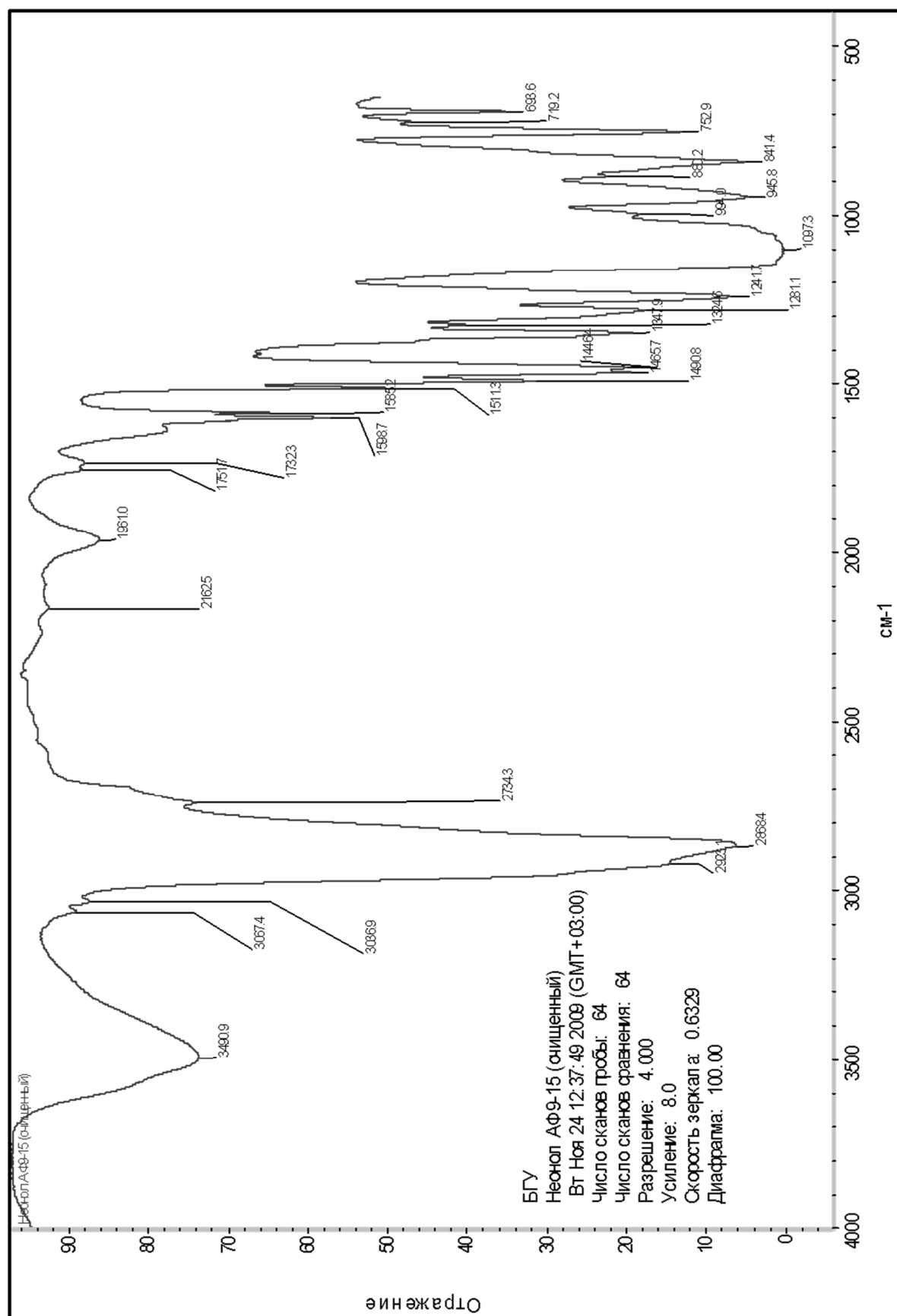
- the hexadecyl(trimethyl)azanium; 2-hydroxybenzoate/water system // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 351. P. 171-179.
101. Kawabata Y., Yashima H., Kato T. 3D structure of lamellar domains in a surfactant solution below the Krafft temperature // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 5. P. 1593.
102. Kawabata Y., Shinoda T., Kato T. Vesicle growth and deformation in a surfactant solution below the Krafft temperature // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 8. P. 3484.
103. Nagai Y., Kawabata Y., Kato T. Microscopic investigation on morphologies of bilayer gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems // J. of Phys. Chem. B. 2012. V. 116. №41. P. 12558-12566.
104. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю. Тенденции в области жидких моющих средств.// SÖFW-J. Russ. Version (2001), № 3, 57-61.
105. Ленченкова Л. Е. Повышение нефтеотдачи пластов физико-химическими методами. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1998. 394с.
106. Mahale N.B., Thakkar P.D., Mali R.G., Walunj D.R., Chaudhari S.R. Niosomes: Novel sustained release nonionic stable vesicular systems — An overview // Adv. Colloid Interface Sci. 2012. V. 183–184. P. 46–54.
107. Bini K.B., Akhilesh D., Prabhakara P., Kamath J.V. Development and characterization of non-ionic surfactant vesicles (niosomes) for oral delivery of lornoxicam // Intern. J. Drug Dev. Res. 2012. V. 4. №3. P. 147-154.
108. Girigoswami A., Das S., De S. Fluorescence and dynamic light scattering studies of niosomes-membrane mimetic systems // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. and Biomol. Spectra. 2006. V. 64. I. 4. P. 859-866.
109. Mishra A., Kapoor A., Bhargava S. Proniosomal gel as a carrier for transdermal drug delivery of Clotrimazole // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 2012. V. 4. I. SUPPL. P. 610-614.

110. Sakthivel M., Kannan K., Manavalan R., Senthamarai R. Nonionic surfactant vesicles - A review (Review) // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2012. V. 3. I. 1. P. 604-614.
111. Agarwal A., Juyal N., Kukreti G., Yadav S. Niosomes as targeted drug delivery systems (Review) // Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. 2012. V. 12. I. 1. P. 53-60.
112. Shilpa S., Srinivasan B.P., Chauhan M. Niosomes as vesicular carriers for delivery of proteins and biologicals (Review) // Int. J. Drug Deliv. 2011. V. 3. I. 1. P. 14-24.
113. Cuomo F., Lopez F., Miguel M.G., Lindman B. Vesicle-templated layer-by-layer assembly for the production of nanocapsules // Langmuir. 2010. V. 26. I. 13. P. 10555-10560.
114. Srikanth K., Nappinnai M., Gupta V.R.M., Suribabu J. Niosomes: A prominent tool for transdermal drug delivery // Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 2010. V. 1. I. 2. P. 308-316.
115. Oliviero C., Coppola L., Gianferri R., Nicotera I., Olsson U. Dynamic phase diagram and onion formation in the system $C_{10}E_3/D_2O$ // Colloids Surf., A: Physicochem. and Engin. Asp. 2003. V. 228. I. 1-3. P. 85-90.
116. Brand, N. Degradation photoinduced by Fe(III): Method of alkylphenol ethoxylates removal in water / N. Brand, G. Mailhot, M. Bolte // Environ. Sci. Technol. 1998. V.32 №18. P. 2715-2720.
117. Гончарук В.В. и др. Выбор режимов окислительной обработки растворов НПАВ с последующей биосорбцией на активном угле // Хим. технол. воды. 2005. Т.27. №1. С.3-19.
118. Гончарук В.В. и др. Контроль остаточных концентраций окислителей, в растворах СПАВ при их озонировании и O_3 /УФ–обработке // Хим. технол. воды. 2004. Т.26. №6. С.529-543.

119. Козырева Ю.Н., Желтякова Н.Е., Лебедева О.Е. Инактивация устойчивых ПАВ // Сб.: Материалы межвузовской научной конференции: Проблемы экологии в науке и образовании. Курск. 2004. – С. 47 – 50.
120. Козырева Ю.Н., Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Окислительная деструкция Неонола АФ9-12 // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 12. С. 2056 – 2058.
121. Козырева Ю.Н. Химическая деструкция устойчивых ксенобиотиков как альтернатива их биodeградации // Сборник статей российской школы конференции молодых ученых «Экотоксикология: современные биоаналитические системы, методы и технологии» – Пущино-Тула. 2006. С. 103–105.
122. ГОСТ Р 50346-92 «Неионогенные поверхностно-активные вещества, полученные на основе окиси этилена и смеси неионогенных поверхностно-активных веществ. Определение температуры помутнения».
123. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions / Ed. Schärftl W. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 191 p.
124. MRK654-01: An Introduction to Zeta Potential v3. [Электронный ресурс] URL: www.malvern.com).
125. Практикум по аналитической химии: Учебн. пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; Под. ред. В.П. Васильева. М.: Химия, 2000, 328 с.
126. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Книга вторая. М.: Химия, 1971. 456с.
127. Molina-Bolívar J. A., Aguiar J., Carnero Ruiz C. Growth and Hydration Of Triton X-100 Micelles In Monovalent Alkali Salts: A Light Scattering Study // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. №4. P. 870-877.

128. Гермашева И.И. Параметры точки Крафта: методы определения, влияние структуры ПАВ и растворителя, практическое значение // Усп. колл. хим. / Под ред. А.И. Русанова. СПб.: Химия, 1992. С. 82–107.
129. Колесникова Е.Н. Мицеллообразование в водных растворах производных сульфоянтарной кислоты: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. М., 2009. 102 с.
130. Milne J.L.S., Borgnia M.J., Bartesaghi A., Tran E.E.H., Earl L.A., Schauder D.M., Lengyel J., Pierson J., Patwardhan A., Subramaniam S. Cryo-electron microscopy: A primer for the non-microscopist // FEBS J. 2013. V. 280. № 1. P. 28–45.
131. Тихова А.А., Козырева Ю.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Коллоидно-химические эффекты в процессе окислительной деструкции этоксилата изононилфенола // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1788-1791.
132. Kremer M.L. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. №11. P. 1734.
133. Тихова А.А., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е. Окислительная деструкция полиэтиленгликолей системой Раффа в водных растворах // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. №9. С. 1570-1573.
134. Derkaoui N., Said S., Grohens Y., Olier R., Privat M. PEG400 novel phase description in water // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 305. P. 330-338.
135. Azri A., Giamarchi P., Grohens Y., Olier R., Privat M. Polyethylene glycol aggregates in water formed through hydrophobic helical structures // J Colloid Interface Sci. 2012. V. 379. P. 14-19.

Приложение 1 – ИК-спектр АФ9-15



Приложение 2 – ИК-спектр Неонола АФ9-10

