

1.11 ΟΡΓΑΝΟΠΥΡΙΤΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

- Το πυρίτιο ανήκει στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με τον άνθρακα
- Το άτομο του πυριτίου είναι μεγαλύτερο και λιγότερο ηλεκτραρνητικό
- Το πυρίτιο σχηματίζει τετραεδρικές δομές όπως ο άνθρακας
- Δεν σχηματίζει διπλούς δεσμούς του τύπου Si=Si όπως C=C διότι, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του τα άτομα του πυριτίου δεν μπορούν να προσεγγίσουν έτσι ώστε να γίνει επαρκής επικάλυψη των τροχιακών για τον π δεσμό.
- Οι δεσμοί Si-Si και Si-H είναι ασθενέστεροι σε σύγκριση με τους δεσμούς C-C και C-H, αντίστοιχα.
- Η χημεία του πυριτίου κυριαρχείται από τις διατάξεις Si-O-Si και όχι από αλυσίδες Si-Si-Si, δηλαδή στις περισσότερες ενώσεις τα άτομα του πυριτίου συγκρατούνται από τη γέφυρα οξυγόνου και όχι μεταξύ τους. Η γέφυρα Si-O-Si αποδίδεται με τον όρο αλυσίδα ή σκελετός σιλικόνης.

- Τα οργανοπυριτικά που χρησιμοποιούνται ως επιφανειακοενεργές ουσίες είναι **πιο ανθεκτικά στη θέρμανση** από τα αντίστοιχα υδρογονανθρακικά.
- Το σχετικά μεγάλο μήκος δεσμού και επομένως η μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ του πυριτίου και των πολικών μεθυλομάδων επιτρέπει την καλύτερη περιστροφή των μεθυλομάδων και δίνει τη δυνατότητα στα μόρια να υιοθετήσουν τη χαμηλότερη ενεργειακά διαμόρφωση στις μεσεπιφάνειες και να οδηγούν **σε μεγαλύτερη μείωση της μεσεπιφανειακής τάσης** από τα αντίστοιχα υδρογονανθρακικά παράγωγα.

1.11.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΔΟΜΗ

Ανιονικά

- Φωσφορικοί εστέρες της διμεθικόνης
- Είναι ανάλογα με τους φωσφορικούς εστέρες της υδρογονανθρακικής σειράς. Η εστεροποίηση των πολυαιθέρων διμεθικόνης με το φωσφορικό οξύ οδηγεί σε υδατοδιαλυτά παράγωγα.
- Έχουν καλή προσκολλητική ικανότητα και διαθέτουν αντιστατική και γυαλιστική για τα μαλλιά δράση.

Κατιονικά

- Τεταρτοταγείς ενώσεις του πυριτίου
- Είναι αλκαναμιδο-παράγωγα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως ως συστατικά conditioners στα προϊόντα μαλλιών. Μειώνουν το στατικό ηλεκτρισμό και δίνουν απαλότητα χωρίς να δίνουν λιπαρότητα.

Αμφοτερικά

- Βεταΐνες σιλκόνης

Μη ιονικά

A. Πολυαιθέρες διμεθικόνης (Dimethicone Copolyol)

- Φέρουν μια υδρόφοβη, αδιάλυτη στο νερό αλυσίδα σιλικόνης με δεσμούς Si-O-Si και μια υδατοδιαλυτή πολυοξυαλκυλενομάδα π.χ. πολυαιθυλενοξειδική ή πολυπροπυλενοξειδική ομάδα.
- Χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές στην παρασκευή γαλακτωμάτων W/S και S/W καθώς και W/O, όταν στη λιπαρή φάση υπάρχουν οργανικά λάδια μικρής πολικότητας.
- Επίσης ενσωματώνονται και ως συστατικά conditioners για τα μαλλιά.

B. Πολυαιθέρες αλκυλοδιμεθικής

Είναι αλκυλιωμένα παράγωγα των πολυαιθέρων. Μια τέτοια ένωση διαθέτει στο μόριό της τρεις διαφορετικές ομάδες με τρεις διαφορετικές διαλυτότητες:

- α) Η αλυσίδα της σιλκόνης είναι διαλυτή στα λάδια σιλκόνης
- β) οι αλκυλομάδες διαλυτές στους οργανικούς διαλύτες και
- γ) η ομάδα του αθυλενοξειδίου διαλυτή στο νερό.
Χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές στην παρασκευή γαλακτωμάτων W/S και S/W.

Γ.Εστέρες των πολυαιθέρων διμεθικόνης με λιπαρά οξέα

Προέρχονται από την εστεροποίηση μια πολυοξυαιθυλενομάδας με λιπαρό οξύ. Το μόριο που προκύπτει διαθέτει τρεις διαφορετικές ομάδες με τρεις διαφορετικές διαλυτότητες:

- α) Η αλυσίδα της σιλικόνης είναι διαλυτή στα λάδια σιλικόνης
- β) Η υδρογοναθρακική αλυσίδα είναι διαλυτή στους οργανικούς διαλύτες και
- γ) Η ομάδα του αθυλενοξειδίου διαλυτή στο νερό.

Ο συνδυασμός τριών ομάδων με διαφορετικές διαλυτότητες στο ίδιο μόριο, κάνει πολύ χρήσιμους τους εστέρες αυτούς στην παρασκευή γαλακτωμάτων.

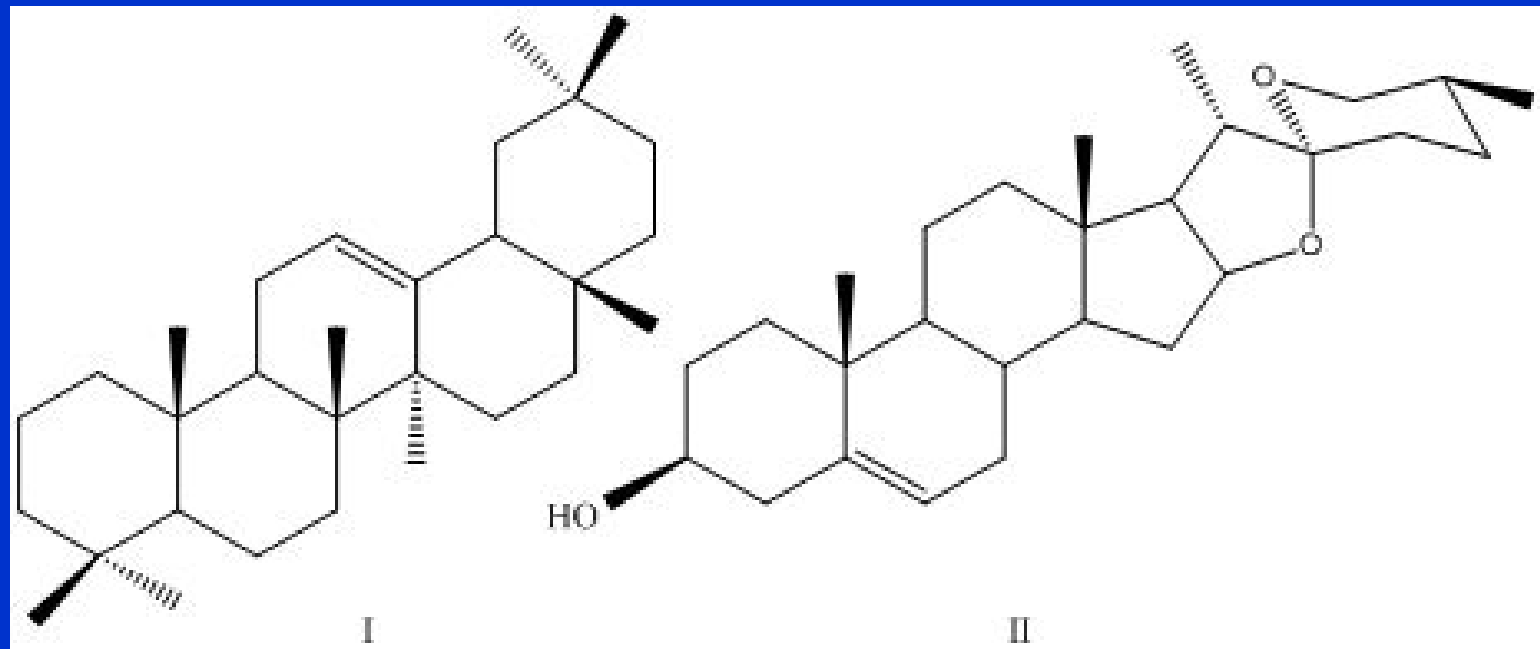
1.12 ΦΥΣΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

- **Φυσικές** ονομάζονται οι επιφανειακοενεργές ουσίες (Natural surfactants) που προέρχονται εξ ολοκλήρου και απευθείας από φυσικές πηγές και ανανεώσιμες πηγές π.χ. φυτά ή ζύμωση του κατάλληλου υποστρώματος από μικροοργανισμούς.
- Στις φυσικές επιφανειακοενεργές ουσίες συγκαταλέγονται μερικές φορές και ουσίες που προέρχονται από φυσικές πηγές αλλά έχουν υποστεί χημικές τροποποιήσεις με ήπιες και συγκεκριμένες μεθόδους.

1.12.1 Εστέρες σακχαρόζης (Sucrose esters)

- Αποτελούνται από τη **σακχαρόζη** που φέρει 8 υδροξυλομάδες (**υδρόφιλο τμήμα**) οι οποίες είναι εστεροποιημένες με **λιπαρά οξέα** που βρίσκονται στη φύση όπως το λαυρικό, το μυριστικό, το ολεϊκό κά οξέα (**λιπόφιλο τμήμα**).
- Τα μονο-ακυλιωμένα παράγωγα έχουν μεγάλη τιμή HLB,
- Ο υψηλός βαθμός εστεροποίησης συνδυάζεται με μείωση της τιμής HLB και αύξηση της λιποφιλίας του μορίου.
- Τα λιπαρά οξέα που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι κορεσμένα όπως το λαυρικό, το μυριστικό, το παλμιτικό, το στεατικό ή ακόρεστα όπως το ελαϊκό οξύ.
- Χρησιμοποιούνται ως **γαλακτωματοποιητές, διαλυτοποιητές**, ενώ αυτά που έχουν υψηλές τιμές HLB ενσωματώνονται και ως πηκτωματοποιητές σε υδατικό περιβάλλον.

1.12.2 Σαπωνίνες (Saponins)



1.12.2 Σαπωνίνες (Saponins)

- Προέρχονται από φυτά.
- Αποτελούνται από **σάκχαρα** ενωμένα μεταξύ τους με **γλυκοσιδικούς δεσμούς** (υδρόφιλο τμήμα) και από **έναν τριτερπενοειδή ή στεροειδικό δακτύλιο** (λιπόφιλο τμήμα)
- Χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά, γαλακτωματοποιητές, διαλυτοποιητές και αφριστικοί παράγοντες.

1.13 Βιοεπιφανειακοενεργές ουσίες ή βιοτεχνολογικής προέλευσης επιφανειακοενεργές ουσίες (Biosurfactants)

- Ονομάζονται οι επιφανειακοενεργές ουσίες που παράγονται από το κατάλληλο υπόστρωμα με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Είναι:
- Βιοδιασπώμενες
- Φιλικές προς το περιβάλλον
- Έχουν μικρή τοξικότητα
- Μπορούν να παράγονται από ανανεώσιμες πηγές.

Η δομή τους εξαρτάται:

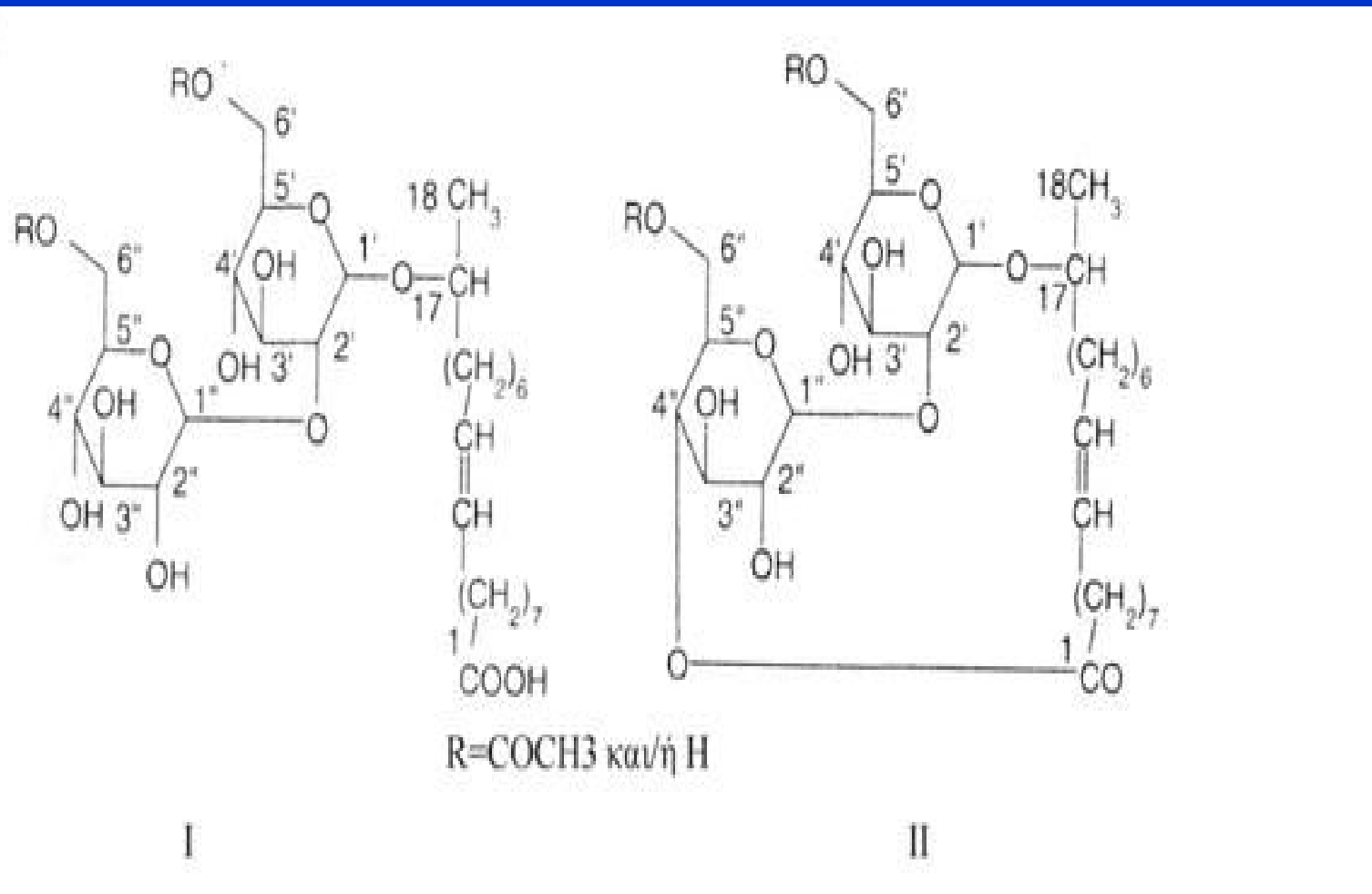
- από τους μικροοργανισμούς που μεσολαβούν για τη σύνθεσή τους,
- τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται καθώς και
- τις συνθήκες της ζύμωσης.

Γλυκολιπίδια, λιποπεπτίδια, φωσφολιπίδια, λιπαρά οξέα και πολυμερή.

- Στα γλυκολιπίδια (Glycolipids) ανήκουν και αλκυλο-πολυγλυκοσίδες (Alkylpolyglycosides, APGs)
- Έχουν υψηλές τιμές HLB, χρησιμοποιούνται για O/W γαλακτώματα και ανάλογα με το είδος των σακχάρων που φέρουν κατηγοριοποιούνται ως εξής: Ζοφορολιπίδια, ραμνοζολιπίδια και μαννο-ερυθριτολυλολιπίδια.

1.13.1 Ζοφορολιπίδια (Sphorolipids)

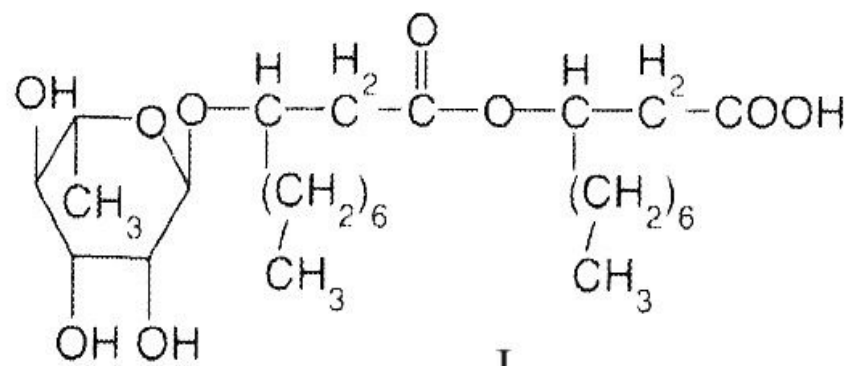
- Είναι παράγωγα του 6' ή/και 6'' ακετυλιωμένου δισακχαρίτη 2-O-β-D-γλυκοπυρανοζυλο-D-γλυκοπυρανόζη (ζοφορόζη) ενωμένου με λιπαρό οξύ.
- Το λιπαρό οξύ μπορεί να είναι ελεύθερο (I) ή εστεροποιημένο σε λακτονική μορφή με το 4''-OH (II)



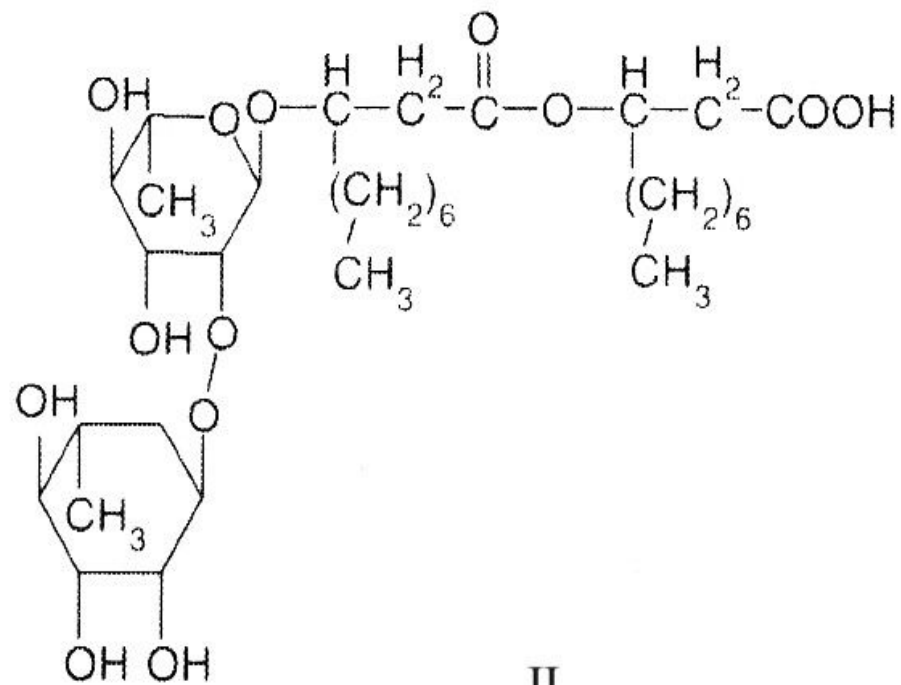
- Παράγονται κυρίως από μύκητες του γένους *Candida* π.χ. *Candida bominicola* και *Candida apicola*. Η συνύπαρξη της ζοφορόζης (υδρόφιλο τμήμα) με τα λιπαρά οξέα (λιπόφιλο τμήμα) προσδίδει στα μόρια αυτά επιφανειακοενεργές ιδιότητες.
- Μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού από τα $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (25°C) σε $35\text{-}60 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ με κρίσιμη συγκέντρωση μικύλλων (cmc) $5\text{-}80 \text{ mL}^{-1}$
- Χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές, παράγοντες σχηματισμού αφρού, διαλυτοποιητές, παράγοντες διαβροχής, απορρυπαντικά και έχουν και ενυδατικές ιδιότητες.
- Έχουν αντιμικροβιακή δράση και ενσωματώνονται ως αντιμικροβιακά σε προϊόντα για την ακμή, την πιτυρίδα και αποσμητικά.
- Προκαλούν αύξηση της παραγωγής κολλαγόνου, διαθέτουν αντιοξειδωτική δράση, έχουν αποφολιδωτική και λευκαντική δράση.
- Χρησιμοποιούνται και σε προϊόντα για την κυτταρίτιδα διότι θεωρείται ότι μειώνουν το υποδόριο λίπος.

1.13.2 Ραμνολιπίδια (Rhamnolipids)

- Φέρουν ένα (I) ή δυο μόρια ραμνόζης (II) συνδεδεμένα με υδροξυ-οξέα Η ραμνόζη αποτελεί το υδρόφιλο τμήμα και τα υδροξυ-οξέα το λιπόφιλο.
- Στο μόριο μπορεί να βρίσκονται από ένα μέχρι τρία υδροξυ-οξέα, όπου η υδροξυλομάδα του ενός να είναι ενωμένη με την καρβοξυλομάδα του άλλου με εστερικό δεσμό.
- Το μήκος της αλυσίδας του υδροξυ-οξέος μπορεί να ποικίλει από 8 έως 14.
- Το β-υδροξυ-δεκανοϊκό οξύ εμφανίζεται συχνά στα ραμνολιπίδια.



I

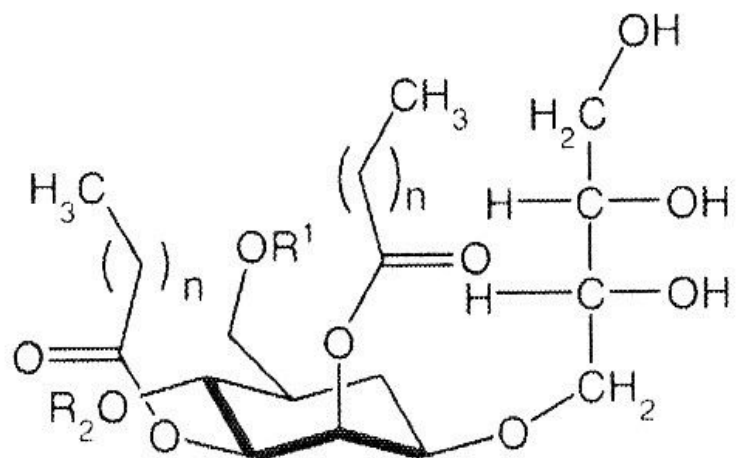


II

- Παράγονται από το μικροοργανισμό *Pseudomonasaeruginosa* σε υπόστρωμα γλυκόζης, γλυκερίνης ή τριγλυκεριδίων.
- Μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού από $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (25°C) σε $27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ με κρίσιμη συγκέντρωση μικύλλων (cmc) $110\text{-}150 \text{ mL}^{-1}$
- Ως αντιμικροβιακά σε προϊόντα για την ακμή, την πιτυρίδα, αποσμητικά, οδοντόπαστες και προϊόντα περιποίησης νυχιών.
- Επίσης χρησιμοποιούνται και σε αντιρυτιδικά και αντιγηραντικά προϊόντα.

1.13.3 Μαννο-ερυθριτολυλολιπίδια.

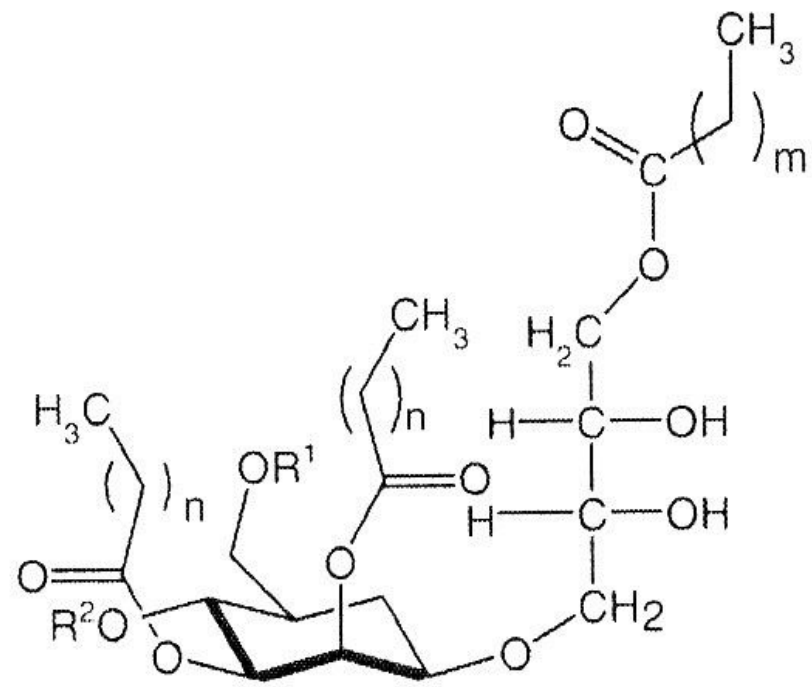
- Το υδρόφιλο τμήμα είναι η ομάδα της 4-O-β-D-μαννοζοπυρανοζο-meso-ερυθριτόλης και το λιπόφιλο αποτελείται από λιπαρά οξέα
- Είναι υδρόφιλα μόρια με τιμή HLB =12 και μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού σε $33.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (25°C) σε κρίσιμη συγκέντρωση μικύλλων (cmc) 5 έως $80 \cdot 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- Χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές και απορρυπαντικά.
- Κάποια από αυτά έχουν και αντιμικροβιακή δράση, ενώ δεν είναι ερεθιστικά για το δέρμα και τα μάτια.
- Έχουν χρησιμοποιηθεί σε αντιρυτιδικά προϊόντα και ως δραστικά συστατικά με μαλακτική δράση.



$n = 6 \sim 10$

I

R^1 και $\text{R}^2 = \text{COCH}_3$ και/ή H



$n = 6 \sim 10, m = 12 \sim 16$

II