



Politechnika Wroclawska

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Rozprawa doktorska

**Synteza, właściwości powierzchniowe i zastosowanie
surfaktantów amfoterycznych, zawierających
ugrupowanie labilne.**

mgr inż. Kamila Witek

promotor: prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk

promotor pomocniczy: dr inż. Łukasz Lamch

Wrocław, 2022

Serdeczne podziękowania składam Pani prof. dr hab. inż. Kazimierze Annie Wilk za okazaną pomoc, wsparcie merytoryczne oraz cierpliwość a także poświęcony czas w trakcie powstawania niniejszej pracy.

Dziękuję także Panu dr inż. Łukaszowi Lamchowi za cenne wskazówki, okazaną pomoc oraz wyrozumiałość podczas powstawania niniejszej pracy.

Dziękuję także Prezesowi firmie Madonis Panu Jerzemu Klimczakowi za udostępnienie sprzętu, niezbędnego do przeprowadzenia badań.

Serdecznie dziękuję mężowi Mateuszowi, córce Michalince oraz rodzicom za nieustanne wsparcie.

Niniejsza praca była wykonywana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych na Politechnice Wrocławskiej i w firmie Madonis

I. WPROWADZENIE	5
II CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
2. Surfaktanty amfoteryczne	7
2.1 Struktura i właściwości	7
2.2. Surfaktanty chemodegradowalne	24
2.3 Właściwości powierzchniowe oraz asocjacja micelarna wodnych roztworów surfaktantów	26
2.3.1 Izotermy napięcia powierzchniowego	26
2.3.2 Micelizacja surfaktantów w wodzie	30
2.4 Właściwości użytkowe surfaktantów amfoterycznych	35
2.4.1 Właściwości zwilżające	35
2.4.2 Właściwości pianotwórcze	37
2.4.3 Właściwości emulgujące	39
2.4.4 Właściwości zabezpieczające preparaty przed drobnoustrojami	39
2.4.5 Właściwości solubilizujące	39
2.4.6 Właściwości antyelektrostatyczne	40
3. Formułacje chemii kosmetycznej zawierające surfaktanty	41
3.1 Rodzaje surfaktantów stosowanych w formułacjach chemii kosmetycznej	43
III ZAŁOŻENIA I CEL PRACY	48
IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	51
4.1 Odczynniki i materiały pomocnicze	51
4.2 Syntezy	52
4.2.1 Synteza octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (CnDMPAB)- ogólna procedura	53
4.2.2 Synteza 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilodecyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (CnDMPAS) – ogólna procedura	54
4.3 Przygotowanie modelowej formułacji typu szampon do mycia włosów	55
4.4 Metody badawcze i analityczne	56
4.4.1 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	56
4.4.2 Analiza elementarna	56
4.4.3 Pomiar temperatury topnienia	57
4.4.4 Analiza ESI-MS	57
4.4.5 Pomiar temperatury Kraffta	57
4.4.6 Pomiar napięcia powierzchniowego	57

4.4.7 Pomiar kąta zwilżania	58
4.4.8 Wyznaczanie punktu izoelektrycznego.....	58
4.5 Badania fizykochemiczne formułacji typu szampon zawierającej surfaktanty typu alkiloamidopropylobetain i alkiloamidopropylosulfohydroksybetain.....	59
4.5.1 Ocena organoleptyczna	59
4.5.2 Ocena mikrobiologiczna	59
4.5.3 Pomiar lepkości.....	62
4.5.4 Pomiar stabilności.....	63
4.5.5 Pomiar pH.....	64
4.5.6 Pomiar gęstości.....	64
4.5.7 Badania dermatologiczne testem kontaktowym półotwartym.....	64
4.5.8 Pomiar pianotwórczości	65
4.5.9 Roztwarzalność szamponu w wodzie	65
V. WYNIKI I DYSKUSJA.....	66
5.1 Omówienie przeprowadzonych syntez	66
5.2 Aktywność powierzchniowa surfaktantów amfoterycznych na powierzchni swobodnej i ich micelizacja w roztworze.....	71
5.2.1 Aktywność powierzchniowa surfaktanów amfoterycznych typu alkiloamidopropylobetain	79
5.2.2 Aktywność powierzchniowa surfaktanów amfoterycznych typu alkiloamidopropylosulfohydroksybetain.....	84
5.3 Zdolność zwilżania surfaktanów amfoterycznych typu alkiloamidopropylobetain i alkiloamidopropylosulfohydroksybetain.....	88
5.4 Właściwości użytkowe modelowej formułacji typu szamponu zawierającej surfaktanty amfoteryczne typu alkiloamidopropylobetain i alkiloamidopropylosulfohydroksybetain	93
5.4.1 Ocena organoleptyczna, pomiary gęstości, pH oraz rozwarzalność	95
5.4.2 Ocena reologiczna	96
5.4.3 Ocena mikrobiologiczna	104
5.4.4 Ocena stabilności formułacji typu szampon.....	107
5.4.5 Ocena dermatologiczna.....	110
5.4.6 Ocena pianotwórczości.....	113
VI WNIOSKI.....	116
VII LITERATURA.....	120
VIII DOROBEK NAUKOWY.....	126

I. WPROWADZENIE

Stale zwiększająca się produkcja i zużycie surfaktantów dowodzą zapotrzebowania na te związki chemiczne. W szczególności będzie wzrastał popyt na amfoteryczne środki powierzchniowo czynne ze względu na ich użyteczność w tworzeniu szeregu łagodnych i efektywnych środków myjących oraz zwilżających, co jest wynikiem rosnącej świadomości społeczeństwa w zakresie higieny i opieki zdrowotnej [1]. W ostatnich latach projektowanie i synteza takich nowych biozgodnych surfaktantów, zaliczanych również do grupy surfaktantów wielofunkcyjnych, oraz potrzeba zrozumienia ich zachowania na granicach faz, a w szczególności zależności pomiędzy ich budową a najkorzystniejszymi właściwościami jest przedmiotem badań – dynamicznie rozwijających się w dziedzinie chemii i technologii chemicznej, inżynierii materiałowej czy biotechnologii. Badania te opierają się na dążeniu do otrzymania związków specjalistycznych (ang. *fine chemicals*) o określonej charakterystyce fizykochemicznej i zadanych cechach użytkowych. Oczekuje się również, aby procesy wytwarzania surfaktantów były przyjazne dla człowieka i środowiska naturalnego [2-5].

Niniejsza praca koncentruje się zarówno na opracowaniu metodologii wytwarzania o znaczeniu technologicznym łagodnych surfaktantów amfoterycznych o zadanych bardzo dobrych właściwościach powierzchniowych, jak i ocena ich przydatności w charakterze aktywnego składnika wielofunkcyjnego w nowej generacji szamponach, niezawierających dodatku chlorku sodu, biozgodnych i łagodnych (ang. *mild*). W oparciu o analizę literatury przedmiotu oraz dane patentowe dokonano selekcji stosowanych w tym celu związków powierzchniowo czynnych. Następnie dokonano oceny jakościowej i ilościowej składów szamponów dostępnych na rynku. Zauważono, że kluczowymi składnikami aktywnymi wielu ciekłych kompozycji myjących, zwłaszcza łagodnych szamponów i płynów/żeli do kąpieli, są alkiloamidopropylobetainy, zwane potocznie „betainami”. Są to łagodne, amfoteryczne surfaktanty, wśród których najczęściej stosowana jest kokoamidopropylobetaina – produkt kondensacji kwasów tłuszczowych oleju kokosowego i 3-dimetyloamino-1-propylaminy, czwartorzędowany chlorooctanem sodu. Związki te posiadają łącznik pomiędzy ugrupowaniem hydrofilowym typu betainy a hydrofobowym łańcuchem alkilowym w postaci drugorzędowego amidu i pełnią rolę łagodnych związków powierzchniowo – czynnych i modyfikatorów lepkości (w większych stężeniach lub w obecności chlorku sodu znacząco zagęszczają mieszaniny surfaktantowe, poprawiając ich właściwości reologiczne).

Biorąc pod uwagę ww. przesłanki merytoryczne zaprojektowano w pracy struktury nowych surfaktantów amfoterycznych, którymi są następujące grupy pochodnych: 2-hydroksypropanosulfoniany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe (C_n DMPAS; $n=10, 12, 14, 16$) i octany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe (C_n DMPAB; $n=10, 12, 14, 16$). Następnie opracowano dogodne ścieżki syntetyczne obu serii oraz optymalizowania sposobu izolowania i oczyszczania otrzymanych surfaktantów amfoterycznych C_n DMPAS oraz C_n DMPAB. Ocena zachowania się surfaktantów C_n DMPAS oraz C_n DMPAB na powierzchni swobodnej oraz w wodzie została dokonana na podstawie izoterm napięcia powierzchniowego i pomiarów kąta zwilżania: wyznaczenie wartości krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, CMC), termodynamicznych parametrów adsorpcji i micelizacji, zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego oraz określenie zwilżalności na różnych powierzchniach.

Właściwości fizykochemiczne i użytkowe nowych surfaktantów amfoterycznych – C_n DMPAS oraz C_n DMPAB, oraz wymagania stawiane aktualnie projektowanym formułacjom typu szampony do włosów, skłoniły Autorkę do zastąpienia kokoamidopropylobetainy nowo zsyntezowanymi związkami C_n DMPAS i C_n DMPAB oraz określenia ich wpływu na wybrane właściwości aplikacyjne kompozycji myjących. Badania te stanowią przyczynek do zaprojektowania formułacji typu szampon do włosów, zawierający możliwie największą liczbę składników pochodzenia naturalnego przy minimalnym udziale dodatków syntetycznych lub mogących posiadać negatywny wpływ na skórę i włosy [6,7]. Wykonano szereg pomiarów zgodnych z normami dla formułacji typu szampon do włosów, zarówno tej modelowej, jak i zawierającej nowe związki powierzchniowo czynne. Otrzymałą formułację kosmetyczną typu szampon oddano ocenie organoleptycznej, zostały wykonane: pomiary pH, lepkości, gęstości, zdolności pianotwórczych i wskaźnika trwałości piany, roztwarzalności, a także określone zostało bezpieczeństwo mikrobiologiczne analizowanych formułacji. Dodatkowo przeprowadzono badanie dermatologiczne, które miało potwierdzić, że otrzymane formułacje kosmetyczne są bezpieczne po zastosowaniu na skórę. Wykonane analizy umożliwiły określenie, czy surfaktany amfoteryczne z szeregów C_n DMPAS i C_n DMPAB mogą skutecznie zastępować kokoamidopropylobetainę w szamponach bez pogorszenia właściwości aplikacyjnych formułacji, stanowiąc pierwszy krok do otrzymania nowatorskich kompozycji, wykorzystujących pełny potencjał nowych grup związków powierzchniowo – czynnych.

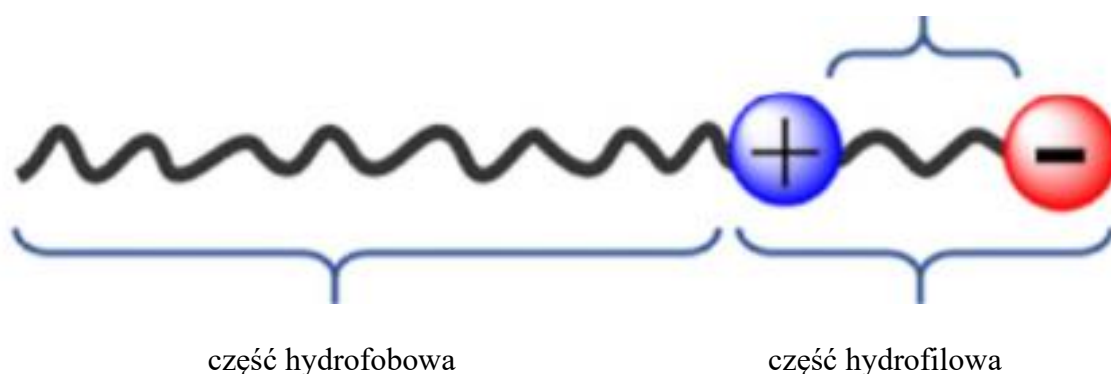
II CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Niniejszy rozdział prezentuje stan wiedzy dotyczącej surfaktantów amfoterycznych ze szczególnym wyróżnieniem struktur zawierających ugrupowania sulfonowe i karboksylowe, zwłaszcza ich metodologii syntetycznych, właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych. Wzmiankowane są również inne grupy surfaktantów (anionowe, kationowe, mezojonowe i niejonowe), zwłaszcza w aspekcie ich podobieństw i różnic w stosunku do amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych oraz wzajemnej kompatybilności w formulacjach.

2. Surfaktanty amfoteryczne

2.1 Struktura i właściwości

Surfaktanty są to substancje, które mają specyficzne właściwości wynikające z ich dualnej budowy chemicznej. Cząsteczka związku powierzchniowo czynnego zbudowana jest z dwóch części o diametralnie odmiennych właściwościach w stosunku do wody: polarnej części hydrofilowej (zwanej głową, ang. *headgroup*) oraz niepolarnej części hydrofobowej (zwanej potocznie ogonem, ang. *tail*) [8]. Na rysunku 2.1.1 zilustrowano poglądowo przykładową architekturę surfaktantu amfoterycznego. Zachowanie się surfaktantów na granicach faz jest wypadkową właśnie szeregu rozmaitych oddziaływań hydrofilowo – hydrofobowych. Oddziaływania te są podobnie klasyfikowane dla wszystkich typów surfaktantów. Autorka zatem przedstawi cechy typowe dla wszystkich grup surfaktantów.



Rys. 2.1.1 Budowa surfaktantu amfoterycznego [8].

Duże powinowactwo względem wody i innych cieczy polarnych wykazuje część hydrofilowa surfaktantu, a jej obecność w cząsteczkach surfaktantu wpływa na zdolność do rozpuszczania się w tych układach. Budowa chemiczna tego fragmentu cząsteczki określa

także zdolność całej cząsteczki związku powierzchniowo czynnego, w przypadku surfaktantów jonowych (anionowych, kationowych i amfoterycznych), do dysocjacji elektrolitycznej. Wówczas część polarna, zwana również częścią hydrofilową, zawiera w swojej budowie element o charakterze soli organicznej rozpuszczalnej w wodzie. Ugrupowanie hydrofilowe, w przypadku surfaktantów jonowych, stanowi zwykle reszta kwasowa (np. grupa karboksylowa $-\text{COOH}$, grupa siarczanowa $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, grupa sulfonowa $-\text{SO}_3\text{H}$, grupa fosforanowa $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH}_2)$) lub zasadowa (np. pierwszorzędowa grupa aminowa $-\text{NH}_2$, drugorzędowa grupa aminowa $-\text{NHR}$, trzeciorzędowa grupa aminowa $-\text{NR}_2$, czwartorzędowa grupa amoniowa $[-\text{NR}_3]^+$, grupa pirydyniowa $[-\text{NC}_5\text{H}_5]^+$) [9].

Część niepolarna cząsteczki surfaktantu wyróżnia się dużym powinowactwem do cieczy niepolarnych, natomiast charakteryzuje się brakiem powinowactwa do wody. Grupa niepolarna w cząsteczce surfaktantu odpowiada za rozpuszczalność danej cząsteczki w olejach oraz wszystkich cieczach niepolarnych. Stanowi ją najczęściej alifatyczny łańcuch węglowodorowy, zawierający zwykle od 8 do 18 atomów węgla. Łańcuch ten może być nierozgałęziony (np.: jak w przypadku reszt kwasów tłuszczowych i ich pochodnych), rozgałęziony (np. reszty węglowodorowe pochodzenia naftowego lub syntetycznego) lub stworzony z węglowodoru aromatycznego, w którym jako podstawnik występuje długi łańcuch węglowodorowy (np. pochodne alkilobenzenu) [10]. W cząsteczkach surfaktantów mogą występować również inne ugrupowania, które spełniają rolę elementów łączących poszczególne elementy cząsteczki surfaktantu. Takimi łącznikami mogą być: grupa estrowa $-\text{COO}-$, grupa amidowa $-\text{CONH}-$, grupa iminowa $-\text{NH}-$, grupa eterowa $-\text{O}-$ oraz grupa tioeterowa $-\text{S}-$. Oprócz grup hydrofilowych, które w wyniku procesu rozpuszczania cząsteczek surfaktantów w wodzie tworzą jony, surfaktanty mogą zawierać także inne grupy polarne, które w roztworach wodnych nie ulegają dysocjacji elektrolitycznej. Do takich grup należą: grupa alkoholowa (hydroksylowa) $-\text{OH}$, grupa tiolowa $-\text{SH}$, grupa etoksyłowa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, grupa propoksyłowa $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$, reszty cukrów prostych lub złożonych.

Cząsteczki związków powierzchniowo czynnych, dzięki swojej charakterystycznej budowie mogą wykazywać w roztworach wiele właściwości przedstawianych jako aktywność powierzchniowa. Aktywność powierzchniowa jest szczególnie związana ze zdolnością do obniżania napięcia powierzchniowego roztworów oraz napięcia międzyfazowego na granicy faz dwóch niemieszających się cieczy [8]. Bezpośrednią konsekwencją asymetrycznej budowy cząsteczek surfaktantu jest aktywność powierzchniowa, która ma związek z ich

gromadzeniem się na granicach międzyfazowych, z czego wynikają zmiany we właściwościach warstw powierzchniowych roztworów, w których są one rozpuszczone. Napięcie powierzchniowe występuje w cieczach lub roztworach, gdyż cząsteczki wewnątrz cieczy podlegają równoznacznemu ze wszystkich stron oddziaływaniu z sąsiadującymi z nimi cząsteczkami cieczy. Każda cząsteczka znajdująca się wewnątrz fazy ciekłej jest równomiernie otoczona przez inne cząsteczki i ma wysyczone siły wzajemnego przyciągania. Siły te są we wszystkich kierunkach przeciętnie jednakowe, a ich wypadkowa jest równa zeru. Natomiast cząsteczki położone na powierzchni fazowej, ciecz - gaz, są poddane oddziaływaniom obu ośrodków. Siła wypadkowa, skierowana prostopadle do powierzchni fazowej, dąży do wciągania cząsteczek w głąb cieczy i nosi nazwę ciśnienia powierzchniowego, natomiast siła styczna do powierzchni jest miarą napięcia powierzchniowego. Działanie tych sił wywołuje dążność układu do zmniejszania powierzchni fazowej [11]. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia wiąże się ze zjawiskiem adsorpcji substancji rozpuszczonej na granicy faz. Wpływ substancji rozpuszczonej na napięcie powierzchniowe zależy od tego, czy stężenie tej substancji w warstwie powierzchniowej jest większe, czy też mniejsze niż w głębi roztworu. To z kolei zależy od oddziaływania cząsteczek wody z cząsteczkami substancji rozpuszczonej. [12]. W przypadku mocnych elektrolitów (całkowicie zdysocjowanych) istnieje bardzo silne powinowactwo jonów do polarnych cząsteczek wody. Jony są silnie hydrofilowe (przyciągane przez cząsteczki wody) i są wciągane w głąb roztworu, stąd napięcie powierzchniowe roztworów elektrolitów mocnych jest wyższe niż wody. Inaczej jest w przypadku związków organicznych. Węglowodory i inne związki organiczne zawierające grupy alkilowe, są hydrofobowe (odpychane przez cząsteczki wody). Związki te gromadzą się na powierzchni i obniżają napięcie powierzchniowe roztworu [13]. Szczególnie aktywne powierzchniowo są związki zbudowane z długich łańcuchów węglowodorowych, zawierających na końcu grupy hydrofilowe przyciągające cząsteczki wody (np. hydroksylowe, karboksylowe, aminowe lub grupy jonogenne - dysocjujące na jony). Związki takie chętnie gromadzą się na powierzchni. Do wnętrza wody wciągane są grupy hydrofilowe z jednoczesnym silnym wypychaniem na zewnątrz łańcuchów węglowodorowych [14].

W układach zawierających dwie niemieszające się ze sobą fazy dodatek surfaktantu do tej mieszaniny heterogenicznej powoduje powstawanie tzw. warstwy adsorpcyjnej, która jest swego rodzaju łącznikiem pomiędzy fazami wzajemnie nierozpuszczalnymi. Od budowy tej warstwy zależy zarówno zasadnicze działanie surfaktantów, jak i ich praktyczne

zastosowanie. Właściwości warstwy adsorpcyjnej w układach zawierających surfaktanty zależą głównie od następujących czynników: rodzaju grupy hydrofilowej i hydrofobowej, równowagi pomiędzy właściwościami hydrofilowym a hydrofobowymi, położenia grupy hydrofilowej w stosunku do łańcucha hydrofobowego, stężenia roboczego związku powierzchniowo czynnego, stężenia obecnych w roztworach nieelektrolitów, rodzaju rozpuszczalnika, siły jonowej roztworu, rodzaju jonów obecnych w roztworze, temperatury i ciśnienia. W przypadku, gdy napięcie powierzchniowe maleje w miarę wzrostu stężenia surfaktantu, to stężenie związku powierzchniowo czynnego w warstwie powierzchniowej jest większe niż we wnętrzu roztworu. Zjawisko to nazywamy adsorpcją dodatnią. Adsorpcja to zjawisko polegające na gromadzeniu się substancji rozpuszczonych w cieczy lub obecnych w fazie gazowej na powierzchni ciała stałego lub cieczy. Jeżeli oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika są słabsze niż siły działające pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika, to substancja gromadzi się w głębi roztworu i jej stężenie na powierzchni jest mniejsze niż we wnętrzu roztworu. Wzrasta przy tym napięcie powierzchniowe, dlatego mówimy o adsorpcji ujemnej, a substancję rozpuszczoną nazywamy powierzchniowo nieczynną. Takimi substancjami są np.: sole i kwasy nieorganiczne oraz niektóre związki organiczne, jak sacharoza i mocznik. Zjawisko dodatniej adsorpcji powierzchniowej ma ogromne znaczenie w przypadku jakości wielu wyrobów rynkowych. Od charakteru tworzącej się warstwy adsorpcyjnej jest zależnych wiele właściwości użytkowych takich jak działanie piorące, pianotwórcze, myjące, zwilżające, pianotwórcze, emulgujące i dyspergujące [14]. Z praktycznego punktu formułacje kosmetyczne typu szampon, które dobrze się pienią, mogą nie wykazywać dobrej zdolności do usuwania brudu oraz pogarszają właściwości użytkowe formułacji.

Surfaktanty stanowią związki chemiczne o bardzo zróżnicowanej strukturze, które mogą być klasyfikowane ze względu na ich właściwości fizykochemiczne, architekturę czy strukturę chemiczną. Jednak najczęściej w literaturze spotykany jest podział, przyjmujący za podstawę zdolność części polarnej cząsteczek surfaktantów do dysocjacji w roztworach wodnych. Taka cecha związków powierzchniowo czynnych pozwala podzielić te związki na następujące grupy [12,14]:

- Związki jonowe: anionowe, kationowe, amfoteryczne, mezojonowe.
- Związki niejonowe (których grupy hydrofilowe nie ulegają dysocjacji elektrolitycznej)

SURFAKTANTY ANIONOWE

Anionowe surfaktanty (AZPC) są to związki amfifilowe, które w roztworach wodnych dysocjują na stosunkowo krótki łańcuch hydrofobowy i jedną grupę hydrofilową na końcu cząsteczki, długi łańcuch hydrofobowy i jedną grupę hydrofilową na końcu cząsteczki oraz długi łańcuch hydrofobowy i jedną grupę hydrofilową w środku cząsteczki. Przeciwnym, zapewniającym cząsteczek surfaktantu anionowego neutralność elektryczną, jest zwykle kation metanu, najczęściej alkalicznego, jon amonowy lub pochodna organiczna (np.: kation trójetanoloaminowy lub inny zawierający atom azotu). W surfaktantach anionowych grupa anionowa połączona jest z łańcuchem hydrofobowym poprzez wiązanie kowalencyjne, a jej kwasowy charakter ma na celu łatwiejsze tworzenie soli, co skutkuje łatwiejszym rozpuszczaniem danego anionowego surfaktantu w wodzie. Anionowe surfaktanty są często niekompatybilne z surfaktantami kationowymi. Surfaktanty anionowe znajdują zastosowanie z innymi surfaktantami co ma szczególne znaczenie podczas opracowywania receptur nowych wyrobów kosmetycznych bądź chemii gospodarczej zawierających surfaktanty [9]. Cechą, łączącą surfaktanty anionowe i amfoteryczne jest obecność trwałego (np.: grupa sulfonowa lub siarczanowa) lub zdolnego do przyjęcia / oddysocjowania protonu (np.: grupa karboksylowa), ugrupowania naładowanego ujemnie. Ze względu na wszechstronne wykorzystanie surfaktantów anionowych w produktach chemii kosmetycznej i gospodarczej (anionowe związki powierzchniowo czynne mają zdecydowanie największy udział w rynku detergentów) są one najczęściej łączone w formułacjach z surfaktantami anionowymi.

SURFAKTANTY KATIONOWE

Kationowe związki powierzchniowo czynne są to substancje, w których częścią czynną cząsteczki jest kation bezpośrednio połączony wiązaniem kowalencyjnym z łańcuchem hydrofobowym. Są to m.in. sole amin, sole alkiloamoniowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe zawierające układ heterocykliczny, np. pirydyniowe, imidazoliniowe. Ich zasadowy charakter przyczynia się do łatwiejszego tworzenia soli oraz dobrej rozpuszczalności w wodzie. Uzupełnieniem części kationowej cząsteczki kationowego związku powierzchniowo czynnego jest odpowiedni anion (często anion chlorkowy lub bromkowy), określany jako przeciwny, którego obecność zapewnia całej cząsteczce neutralność elektryczną. Grupa o charakterze zasadowym stanowi hydrofilową część cząsteczki, która nadaje rozpuszczalność danego kationowego surfaktantu

w rozpuszczalnikach polarnych. Łańcuch hydrofobowy odpowiada za rozpuszczalność całej cząsteczki w środowiskach niepolarnych. Kationowe surfaktanty znalazły zastosowanie w formułacjach kosmetycznych lub w chemii gospodarczej. Należy jednak pamiętać, że są to związki zazwyczaj niekompatybilne z surfaktantami anionowymi, lecz mogą być użyte w mieszaninie z pozostałymi grupami surfaktantów [15]. Cechą, łączącą surfaktanty kationowe i amfoteryczne jest obecność trwałego (np.: czwartorzędowa grupa amoniowa) lub zdolnego do przyjęcia / oddysocjowania protonu (np.: amina pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowa), ugrupowania naładowanego dodatnio. Surfaktanty kationowe, zwłaszcza z grupy soli czwartorzędowych, stosowane są przede wszystkim przy wykańczaniu tkanin jako środki antystatyczne i przeciwdrobnoustrojowe, w płynach do płukania tkanin – w wymienionych formułacjach mogą być łączone z surfaktantami amfoterycznymi, pełniącymi tutaj rolę modyfikatorów właściwości, np.: lepkości.

SURFAKTANTY MEZOJONOWE

Mezjonowe środki powierzchniowo czynne są to substancje, w których połączona bezpośrednio z łańcuchem hydrofobowym głowa polarna cząsteczki ma cechy substancji mezjonowej. Samo określenie „mezjony” lub „związki mezjonowe” zostało utworzone w celu opisanie połączeń chemicznych, których struktury muszą być przedstawione jako hybryda kilku postaci polarnych. Mezjonowe związki powierzchniowo czynne stanowią stosunkowo nową grupę surfaktantów.

SURFAKTANTY NIEJONOWE

Niejonowe związki powierzchniowo czynne są to substancje, w których połączona bezpośrednio z łańcuchem hydrofobowym głowa polarna cząsteczki zawiera grupy, które w roztworach wodnych nie wykazują zdolności do dysocjacji. Surfaktanty niejonowe charakteryzują się łatwością tworzenia kompleksów z anionowymi i kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi. Wysoki odczyn pH roztworów wodnych, które zawierają surfaktanty niejonowe, ma niekorzystny wpływ względem związków zawierających ugrupowanie estrowe. Im wyższa temperatura niejonowych związków powierzchniowo czynnych zawierające grupy polioksyetylenowane, to rozpuszczalność mniejsza. W wyniku tego procesu pojawia się zmętnienie oraz dochodzi do rozwarstwienia roztworu. Surfaktanty niejonowe zazwyczaj są kompatybilne ze wszystkimi pozostałymi grupami związków powierzchniowo-czynnych, co ma szczególne znaczenie przy komponowaniu formułacji

chemii gospodarczej oraz kosmetyków [17]. W odróżnieniu od surfaktantów kationowych i anionowych cząsteczka niejonowego związku powierzchniowo czynnego jest elektrycznie obojętna, co jest również cechą charakterystyczną surfaktantów amfoterycznych przy określonych wartościach pH roztworu. Z tego względu modele adsorpcji i micelizacji bardzo często uwzględniają porównywalne wartości niektórych stałych (np. współczynników równania Stauffa-Klevensa) dla surfaktantów niejonowych i amfoterycznych.

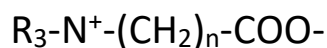
SURFAKTANTY AMFOTERYCZNE

Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne są to substancje, które charakteryzują się obecnością części hydrofobowej złączonej bezpośrednio z dwiema grupami funkcyjnymi. Grupa funkcyjna jest zależna od pH roztworu wodnego, dlatego jedna z nich może tworzyć anion, a druga kation. W literaturze najczęściej wymieniany podział surfaktantów amfoterycznych to zdolność części kationowej do przyłączania protonu, dlatego wyróżniamy dwie grupy:

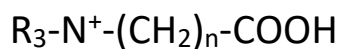
- Surfaktanty betainowe, są to związki, w których ugrupowanie kationowe cząsteczki nie ma możliwości do przyłączania protonu. Są to związki, które zawierają w swojej budowie czwartorzędowy atom azotu. Sporadycznie występują związki, które zamiast odpowiedniej grupy amoniowej posiadają w swojej strukturze inne pochodne tj. czwartorzędowe ugrupowania fosfoniowe, trzeciorzędowe pochodne sulfoniowe lub oksoniowe.
- Surfaktanty niebetainowe, są to związki, w których część kationowa cząsteczki ujawnia zdolność do przyjęcia jednego protonu. Cząsteczki tego typu surfaktantów zawierają najczęściej pierwszo-, drugo lub trzeciorzędowe ugrupowania aminowe. Związki z atomem azotu w swojej strukturze mogą zostać zastąpione pochodnymi fosforowymi, siarkowymi lub tlenowymi.

Cząsteczki surfaktantów amfoterycznych w zależności od odczynu pH roztworu mogą utworzyć dwa rodzaje jonów:

- W roztworach wodnych, gdzie wartości pH jest wysoka oraz w roztworach wodnych, gdzie wartość pH jest pośrednia, tworzą się wewnętrzne sole cząsteczek, surfaktantów amfoterycznych o charakterze jonów obojniczych. Ich część anionowa potrafi przyłączyć do siebie proton:

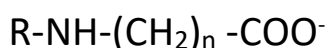


- W przypadku roztworów o odczynie kwaśnym, w których wartości pH są niskie powstają kationy typu:



Cząsteczki surfaktantów niebetainowych mogą tworzyć trzy rodzaje jonów:

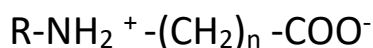
- w roztworze zasadowym zwiterjonowych związków powierzchniowo czynnych powstają aniony typu:



- w roztworze kwaśnym zwiterjonowych związków powierzchniowo czynnych powstają kationy typu:



- w roztworze obojętnym zwiterjonowych związków powierzchniowo czynnych powstają sole, czyli jony obojnacze nazywane inaczej zwiterjonami:

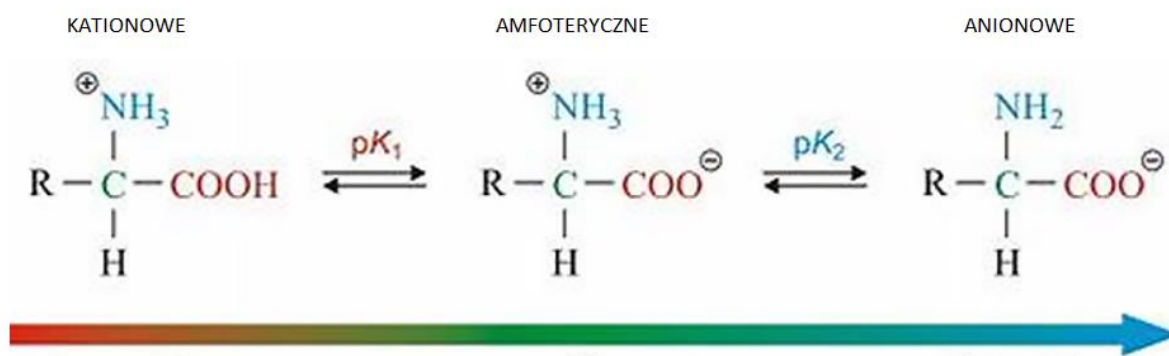


W surfaktantach amfoterycznych występują dwa rodzaje ugrupowań, są to ugrupowania kationotwórcze i anionotwórcze. Schwartz i Perry [8] dokonali podziału amfoterycznych surfaktantów ze względu na występowanie danego ugrupowania. Poniżej zostały one zestawione, są to:

- związki, które w swojej budowie zawierają grupę amoniową i karboksylową, czyli alkilobetainy i alkiloamidobetainy,
- związki, które w swojej budowie zawierają grupę amoniową i siarczanową, czyli siarczanobetainy,
- związki, które w swojej budowie zawierają grupę amoniową i sulfonową, czyli sulfobetainy,
- związki, które w swojej budowie zawierają inne grupy o charakterze zasadowym lub kwasowym.

Zachowanie się związku amfoterycznego w zależności od pH środowiska obrazuje rysunek 2.1.2. Zmiana ładunku wraz ze zmianą pH amfoterycznych środków powierzchniowo czynnych wpływa na ich właściwości użytkowe takie jak zwilżalność, zdolność piorąca, pienienie itp. W punkcie izoelektrycznym właściwości amfoterycznych związków

powierzchniowo czynnych są bardzo zbliżone do właściwości związków niejonowych. Należy tu nadmienić, że w punkcie izoelektrycznym rozpuszczalność związków amfoterycznych obniża się, jak również pogorszeniu ulegają właściwości pianotwórcze, myjące, zwilżające [18]. Gdy pH jest niższe od 7 to właściwości przesuwają się w kierunku kationowych związków powierzchniowo czynnych, a gdy mamy pH wyższe od 7 to cząsteczka surfaktantu przejmuje właściwości anionowych środków powierzchniowo czynnych.



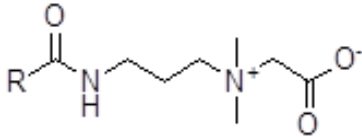
Rys. 2.1.2 Zachowanie się związku amfoterycznego w zależności od pH środowiska [8].

Surfaktanty amfoteryczne znajdują wszechstronne zastosowanie w wielu formach użytkowych. Są one kompatybilne ze wszystkimi typami surfaktantów i mają charakter produktów łagodnych (ang. *mild*). Wybrane aspekty komercyjne surfaktantów amfoterycznych zostały zgrupowanie w Tabeli 2.1.1.

Tabela 2.1.1. Przykłady zastosowań surfaktantów amfoterycznych

Struktura	Zastosowanie	Lit.
Alkilobetainy 	Alkilobetainy odznaczają się: łagodnym oddziaływaniem na skórę i oczy, wysokimi zdolnościami pianotwórczymi, wysoką tolerancją na elektrolity, niską biorozkładalnością. Wykazują one kompatybilność ze wszystkimi grupami związków powierzchniowo czynnych, wysoką aktywność powierzchniową oraz wysokie zdolności pianotwórcze w bardzo szerokim zakresie pH. Alkilobetainy są polecane jako składniki szamponów, mydeł płynnych, środków do mycia ciała, płynów do mycia samochodów.	[18,19]

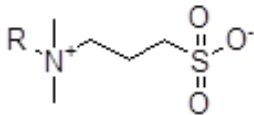
Alkiloamidobetainy



Alkiloamidobetainy są znakomitymi regulatorami lepkości, znacznie skuteczniejszymi niż alkanoloamidy. Wykazują też w porównaniu z alkanoloamidami lepsze właściwości kondycjonujące ze względu na ich wyraźny charakter kationowy w środowisku kwaśnym. Są kompatybilne ze wszystkimi grupami związków powierzchniowo czynnych. Ich oddziaływanie na skórę i oczy jest bardzo łagodne. Odznaczają się wysokimi właściwościami pianotwórczymi, są w bardzo wysokim stopniu biorozkładalne. Kierunki zastosowań alkiloamidopropylobetain: szampony, ciekłe mydła, środki do mycia ciała

[18,19]

Sulfobetainy pojedyncze

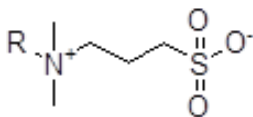


Sulfobetainy wykazują wysokie zdolności pianotwórcze i stabilizujące pianę w środowiskach o wysokiej alkaliczności.

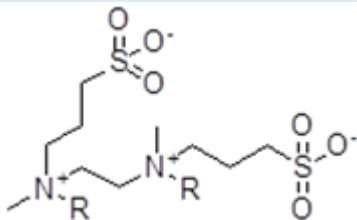
Sulfobetainy łatwo komponują się ze związkami anionowymi, są bardzo skutecznymi środkami dyspergującymi mydła wapniowe i dlatego można je stosować do baz detergentowych różnego przeznaczenia.

[18,20,21]

Sulfobetainy homogeminalne

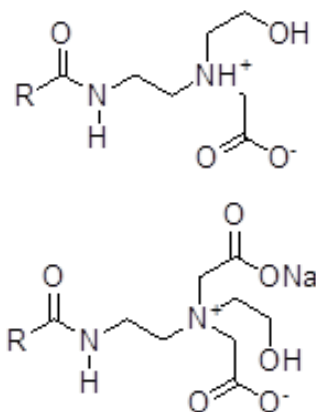


Sulfobetainy heterogeminalne



Niektóre sulfobetainy posiadają wybitne właściwości przeciwgrzybicze, antybakteryjne i stosowanie ich z innymi związkami powierzchniowo czynnymi skutecznie zapobiega rozkładowi biologicznemu kompozycji, w których występują.

Alkiloamfoglucyniany

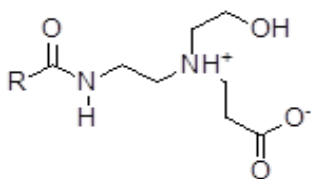


Posiadają wysokie zdolności pianotwórcze, wykazują kompatybilność ze wszystkimi rodzajami związków powierzchniowo czynnych i wysoką tolerancję na elektrolity.

Alkiloamfoglucyniany nie tylko wykazują łagodność w odniesieniu do oczu i skóry, ale również wpływają bardzo skutecznie na obniżenie działania drażniącego alkilosiarczanów i alkiloeterosiarczanów

[14,18]

Alkiloamfopropionany



Wykazują one zdolności antykorozyjne w odniesieniu do żelaza w środowiskach alkalicznych, wykazując wysokie zdolności pianotwórcze i może być stosowany jako środek wspomagający stabilność piany w środowiskach alkalicznych. [14,18]

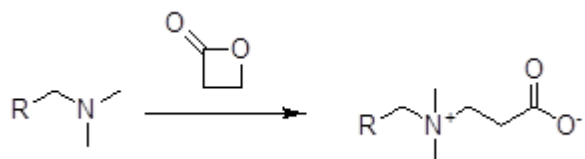
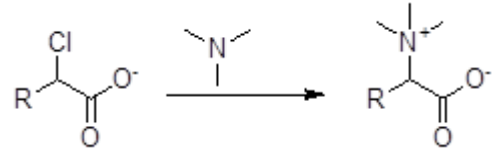
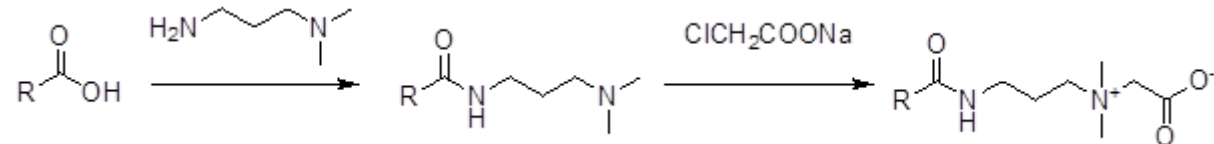
Struktury surfaktantów amfoterycznych, zwłaszcza szeregu pochodnych typu betain, są projektowane głównie w oparciu o istniejące struktury kationowych (przede wszystkim) i anionowych związków powierzchniowo czynnych. Główną cechą, łączącą struktury surfaktantów kationowych i amfoterycznych, jest występowanie czwartorzędowego ugrupowania amoniowego lub aminy (I, II lub III-rzędowej), rzadziej grupy fosfoniowej lub sulfoniowej, która stanowi nośnik ładunku dodatniego. Biorąc pod uwagę powyższy aspekt strukturalny, zrozumiałe stają się podobieństwa, związane z syntezą kationowych i amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych. Synteza obu grup surfaktantów obejmuje najczęściej kilka etapów, prowadzących do otrzymania odpowiedniego prekursora o charakterze hydrofobowym, a następnie jego czwartorzędowanie w celu uzyskania struktury amfifilowej. Najczęściej stosowaną metodą jest reakcja wyczerpującego alkilowania długołańcuchowych pierwszorzędowych amin alifatycznych (tzw. amin tłuszczowych) lub reakcja alkilowania odpowiednich amin trzeciorzędowych. Reakcje te można prowadzić na dwa sposoby, stosując amfifilową aminę i małowartościowy czynnik alkilujący lub małowartościową aminę i amfifilowy czynnik alkilujący. Jest to reakcja ogólna dla wszystkich związków organicznych posiadających w swej cząsteczce grupę aminową I, II lub III-rzędową. Szybkość tej reakcji zależy od warunków procesu i charakteru reagentów. Dużą rolę odgrywają tutaj czynniki steryczne, zasadowość aminy, reaktywność halogenków alkilowych czy polarność rozpuszczalnika (zwykle obecność polarnego rozpuszczalnika przyspiesza reakcję). Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej ugrupowania alkilowego szybkość reakcji maleje. Spośród halogenków alkilowych najszybciej reagują jodki a najwolniej chlorki. Reakcję prowadzi się zwykle w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (typowo w przedziale 80-140°C, zbyt niska temperatura może nie zapewnić dostatecznej szybkości reakcji, natomiast zbyt wysoka – prowadzić do degradacji substratów i/lub produktów, co w konsekwencji skutkuje powstaniem produktu zawierającego duże ilości zanieczyszczeń).

Oprócz trzeciorzędowych amin alifatycznych, bezpośrednio alkilowaniu poddawać można także zasady heterocykliczne, na przykład pirydynę.

Związki o charakterze czwartorzędowych soli amoniowych, w tym amfoteryczne, można otrzymać również w wyniku reakcji z bromopochodnymi kwasów organicznych lub trzeciorzędowymi aminami. Jako czynniki czwartorzędujące stosuje się najczęściej: cykliczne sulfony, pochodne kwasów karboksylowych zawierające atom chlorowca zazwyczaj chromu lub bromu. Reakcja czwartorzędowania stanowi zwykle jeden z etapów otrzymywania surfaktantów amfoterycznych, jej ogromną zaletą jest brak lub minimalna ilość nieszkodliwych produktów ubocznych. Z przedstawionych powyżej struktur surfaktantów amfoterycznych największe zastosowanie znalazła pochodna alkilamidobetainowa potocznie nazywana kokobetaina. Otrzymywana jest w reakcji wieloetapowej, gdzie pierwszym etapem jest reakcja oleju kokosowego z dimetyloaminopropylaminą, a ostatnim etapem jest reakcja z chlorooctanem sodu, związek występuje pod nazwą Cocamidopropyl betainę. Dostępne na rynku produkty kosmetyczne typu szampon zawierają kombinację kokobetainy z innym surfaktantem jonowym bądź niejonowym.

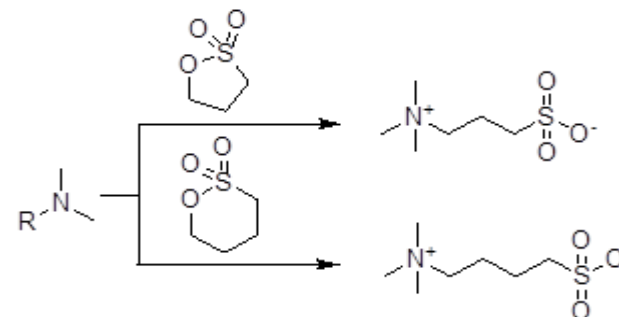
W Tabeli 2.1.2 przedstawiono przykładowe metodologie syntetyczne wraz z ich krótką charakterystyką dla wybranych surfaktantów amfoterycznych. I tak, alkilobetainy pojedyncze należą do grupy związków powierzchniowo czynnych, w których hydrofilowa głowa posiada dwa przeciwstawne rozseparowane ładunki: dodatni na atomie czwartorzędowego azotu oraz ujemny na grupie karboksylowej. Otrzymywane są one w reakcji aminy trzeciorzędowej z β -propiolaktonem (Tabela 2.1.2, przykład nr 1) [27]. Alkilobetainy pojedyncze można otrzymać także w reakcji α -chlorowcopochodnej kwasu karboksylowego z aminą trzeciorzędową, jak przedstawione to zostało w Tabeli 2.1.2 (przykład nr 1). Polarne głowy związków powierzchniowo czynnych o strukturze sulfobetain składają się z grupy sulfonowej oraz czwartorzędowego atomu azotu. Ugrupowanie kationowe rozdzielone jest od ugrupowania anionowego zwykle grupami metylenowymi. W celu otrzymania związku, w którym ugrupowania kationowe oraz anionowe są odseparowane od siebie łańcuchami propylenowym lub butylenowym stosuje się w reakcji syntezy odpowiednio 1,3-propanosulton bądź 1,4-butanosulton (Tabela 2.1.2, przykład nr 3) [28]. Sulfobetainy heterogeminalne to związki, które posiadają dwie różne pod względem budowy hydrofilowe głowy [14]. Strukturę sulfobetain geminalnych można traktować jako hybrydę pomiędzy surfaktantami kationowymi i sulfobetainami pojedynczymi.

Tabela 2.1.2 Metody otrzymywania przykładowych amfoterycznych surfaktantów

Lp.	Przykład surfaktantu amfoterycznego	Metodologie syntetyczne	Lit.
1	<p>ALKILOBETAINY POJEDYŃCZE</p>	<p>Najczęściej spotykaną reakcją otrzymywania alkilobetain pojedynczych jest reakcja aminy trzeciorzędowej z β-propiolaktonem:</p>  <p>Alkilobetainy pojedyncze można również otrzymać także w reakcji chlorku kwasowego z aminą trzeciorzędową:</p> 	[14,22]
2	<p>ALKILOAMIDOBETAINA</p>	<p>Alkiloamidbetainę otrzymuje się w dwustopniowym procesie. W pierwszym stopniu podczas reakcji kwasu tłuszczowego z dwuaminą, np. dimetyloaminopropylodiaminą otrzymuje się alkiloamidoaminę:</p>  <p>W drugim etapie reakcji prowadzi się kwaternizację alkiloamidoaminy kwasem chlorooctowym w środowisku alkalicznym</p>	[18]

Grupami budującymi polarne głowy surfaktantów o strukturze sulfobetain są zazwyczaj: grupa sulfonowa oraz czwartorzędowy atom azotu.

3 **SULFOBETAINY
POJEDYNCZE**

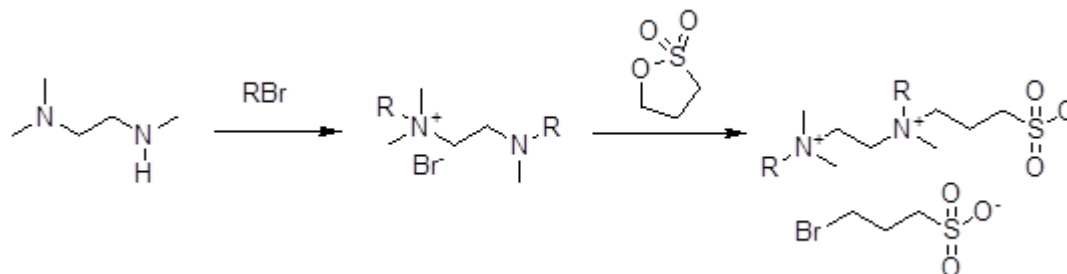


[14,23,24]

Chcąc uzyskać sulfobetainę pojedynczą, w której ugrupowania te będą oddzielone grupą propylenową stosuje się reakcje syntezy z wykorzystaniem 1,3-propanosulton, a dla separatora butylenowego – 1,4-butanosulton

4 **SULFOBETAINY
HETEROGEMINALNE**

Pierwszym etapem jest reakcja substytucji nukleofilowej diaminy z bromkiem alkilowym.



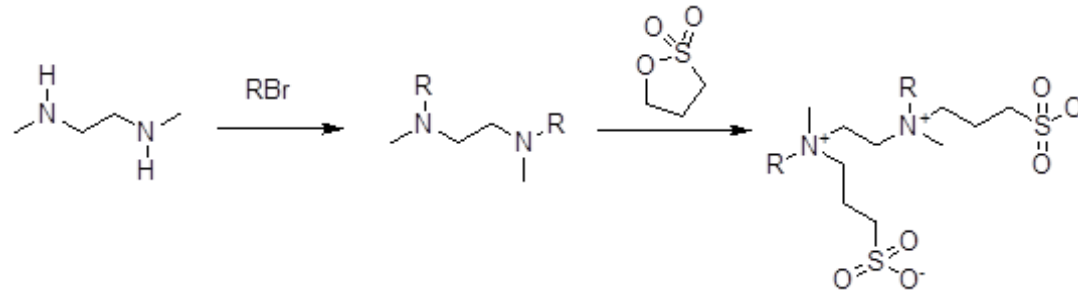
[14,25]

W wyniku reakcji powstaje związek posiadający w swej strukturze czwartorzędowy oraz trzeciorzędowy atom azotu. W dalszej kolejności przeprowadza się reakcje z 1,3-propanosultonem otrzymując pochodną heterogeminalną

Sulfobetainy homogeminalne są to związki, które w swojej budowie zawierają dwie hydrofilowe głowy posiadają w strukturze zarówno czwartorzędowe atomy azotu oraz grupy sulfonowe, które z kolei tworzą strukturę sulfobetain.

Diaminę drugorzędową poddaje się reakcji alkiłowania otrzymując diaminę o dwóch trzeciorzędowych atomach azotu.

5 **SULFOBETAINY
HOMOGEMINALNE**

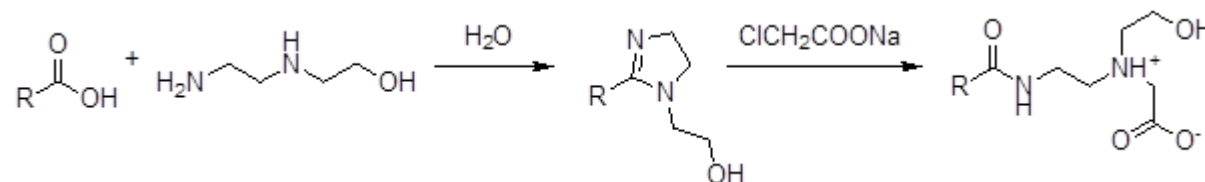


[14,26]

Kolejnym etapem syntezy jest reakcja czwartorzędowania atomów azotu przy zastosowaniu 1,3-propanosultonu

Pierwszym etapem otrzymywania tych związków jest kondensacja kwasów (lub estrów) z aminoetyloaminoetanołem, prowadząca do pochodnej imidazolinowej,

6 **ALKILOAMFOGLICYNIANY**

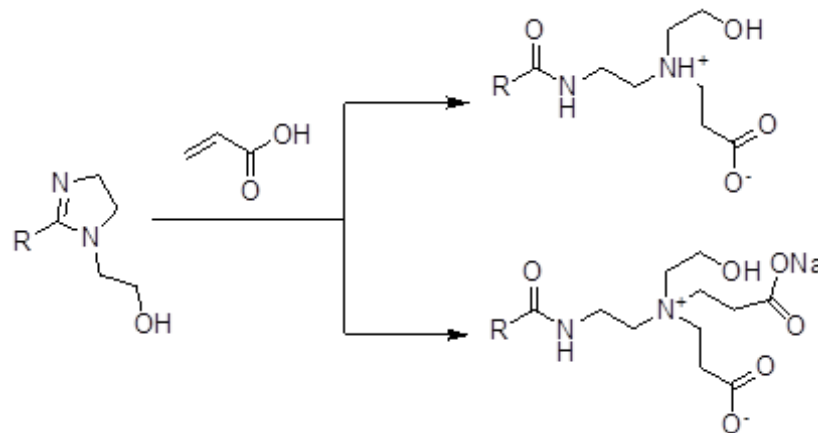


[18]

która podczas czwartorzędowania chloroocetanem sodu w środowisku alkalicznym ulega rozszczepieniu z utworzeniem związków łańcuchowych.

Jeżeli otrzymaną w wyniku kondensacji kwasu karboksylowego i aminoetyloaminoetanolu pochodną imidazolinową podda się kwaternizacji kwasem akrylowym z równoczesnym rozszczepieniem pierścienia imidazolinowego, uzyskuje się mieszaninę alkiloamfopropionianów o następującej strukturze:

7 ALKILOAMFOPROPIONIANY



[18]

W Tabeli 2.1.2 (nr 4) został przedstawiony schemat otrzymywania sulfobetain heterogeminalnych. W pierwszym etapie zachodzi reakcja substytucji nukleofilowej diaminy z bromkiem alkilowym i powstaje związek posiadający w swej strukturze czwartorzędowe ugrupowanie amoniowe oraz trzeciorzędowy atom azotu. W kolejnym etapie przeprowadza się reakcje z 1,3-propanosultonem otrzymując pochodną heterogeminalną [25]. Sulfobetainy homogeminalne są to związki, które w swojej budowie posiadają dwie hydrofilowe głowy, posiadające zarówno czwartorzędowy atom azotu, jak i grupy sulfonowe, które z kolei tworzą strukturę sulfobetain. Łańcuch alkilowy jest przyłączony do każdej z grup hydrofilowych. W literaturze najczęściej spotykana metoda otrzymywania homogeminalnych sulfobetain o krótkim łączniku to reakcja alkilowania diaminy drugorzędowej. W wyniku tego otrzymujemy diaminę o dwóch trzeciorzędowych atomach azotu. Ostatnim etapem reakcji jest reakcja czwartorzędowania atomów azotu przy zastosowaniu 1,3-propanosultonem [29]. Schemat tej reakcji przedstawiony jest w Tabeli 2.1.2 (przykład nr 5).

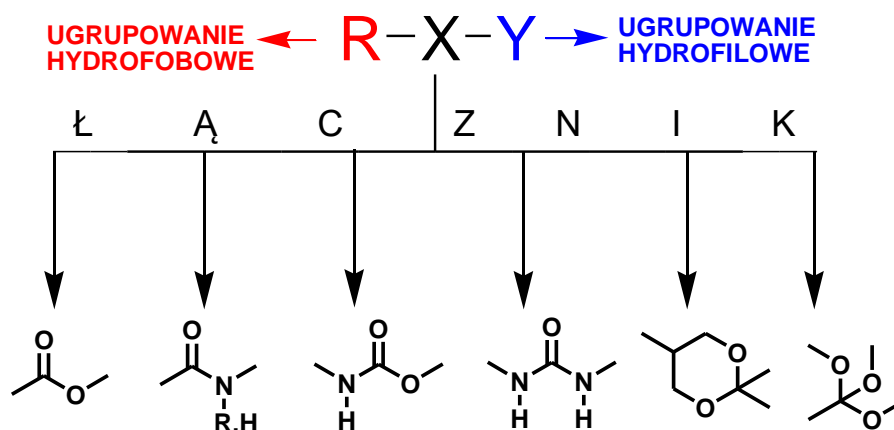
Alkiloamidobetaina jest surfaktantem, który zawiera w swojej budowie ugrupowanie zwitterjonowe typu betainy, a także amidowy łącznik pomiędzy ugrupowaniami hydrofilowym a hydrofobowym. Otrzymuje się ją w dwuetapowym procesie: w pierwszym etapie syntezy kwasu tłuszczowego z dwuaminą otrzymuje się alkiloamidoaminę, którą w kolejnym etapie poddaje się kwaternizacji kwasem chlorooctowym w środowisku alkalicznym: otrzymując jako produkt końcowy alkiloamidobetainę (przykład nr 2). Jeżeli w charakterze diaminy użyje się N,N-dimetylopropyloxydiamię uzyskuje się jako produkt alkiloamidopropylobetainę. Mając do dyspozycji kwasy $C_8 - C_{18}$, otrzymywane w wyniku hydrolizy oleju kokosowego, otrzymuje się najpopularniejszą cocoamidopropylbetainę. Produkt ten występuje pod nazwami: N-(3-cocoamido-propyl)-N,N-dimetylo-N-karboksymetyl betaina, N-cocoamidopropyldimetyloglicyna. Kolejną grupą związków powierzchniowo czynnych zaliczanych do alkiloamidobetain, a jednocześnie również do pochodnych imidazolinowych, to szereg związków znanych jako alkiloamfoglucyniany, alkiloamfooctany i alkiloiminoglicyniany. Pierwszym krokiem do otrzymania tych związków jest kondensacja kwasów (lub estrów) z aminoetyloaminoetanolem, prowadząca do pochodnej imidazolinowej, która podczas czwartorzędowania chlorooctanem sodu w środowisku alkalicznym ulega rozszczepieniu z utworzeniem związków liniowych. Schemat syntezy znajduje się w Tabeli 2.1.2 (przykład nr 6) W mieszaninie poreakcyjnej pozostają również czwartorzędowe pochodne imidazolinowe. Kolejną grupą surfaktanów

amfoterycznych są alkiloamfocjany, które pomimo struktury liniowej, a nie pierścieniowej, znane są w literaturze jako amfotery imidazolinowe. Związki te otrzymuje się w wyniku kondensacji kwasu karboksylowego i aminoetyloaminoetanolu do pochodnej imidazolowej, którą poddaje się kwaternizacji kwasem akrylowym z równoczesnym rozszczepieniem pierścienia imidazolinowego, uzyskując mieszaninę alkiloamfopropionianów o strukturze przedstawionej w Tabeli 2.1.2 (przykład nr 7). Związki amfoteryczne tego typu spotyka się pod nazwą grupową alkiloiminopropionianów.

2.2. Surfaktanty chemodegradowalne

Aktualnie stosowanym w produktach chemii kosmetycznej i gospodarczej związkom powierzchniowo czynnym, jak również ich nowoprojektowanym odpowiednikom, stawiany jest szereg wymagań. Dotyczą one zarówno ich łagodności w stosunku do skóry i innych czyszczonych powierzchni, jak również aspektów środowiskowych – surfaktant po spełnieniu swojej roli nie powinien stanowić balastu i ulegać stosunkowo łatwej biodegradacji i/lub degradacji chemicznej. Zaprojektowanie odpowiedniego surfaktantu stanowi pewien rodzaj kompromisu pomiędzy jego stabilnością w trakcie użytkowania, a podatnością na degradację chemiczną i biologiczną po jego wykorzystaniu. Odpowiedzią na tego typu wymagania jest możliwość wykorzystania odpowiedniego ugrupowania łącznikowego – najczęściej estrowego lub amidowego, rzadziej mocznikowego, uretanowego, acetalowego lub ortoestrowego – umiejscowionego pomiędzy fragmentem hydrofobowym a częścią hydrofilową [31,32].

Uniwersalność tego rozwiązania, które może być zastosowane w przypadku wszystkich klas surfaktantów, została schematycznie przedstawiona na rysunku 2.2.1. Ugrupowanie labilne jest zazwyczaj usytuowane pomiędzy fragmentem hydrofilowym a hydrofobowym surfaktantu, aby zapewnić utratę właściwości powierzchniowo czynnych po jego rozpadzie, zwykle na drodze hydrolizy [31]. Mechanizm rozpadu łącznika może obejmować zarówno hydrolizę, hydrolizę alkaliczną, degradację pod wpływem promieniowania UV jak i termiczną. Bardzo często surfaktanty są dostatecznie stabilne przy neutralnym lub zbliżonym odczynie, natomiast hydroliza zachodzi szybko przy niższych lub wyższych wartościach pH. [32].



Rys. 2.2.1. Schematyczna struktura surfaktantu, zawierającego labilny łącznik.

Znajomość wpływu budowy cząsteczki surfaktantu na jego właściwości, w tym podatność na degradację chemiczną i/lub biologiczną w określonych warunkach, pozwala na projektowanie związków powierzchniowo czynnych, spełniających szereg z góry określonych funkcji, np. aktywność przeciwdrobnoustrojową, zdolność kompleksowania metali ciężkich, aktywność antystatyczną, tworzenie nanostruktur czy stabilizowanie nanocząstek metalicznych. Związki te noszą nazwę surfaktantów wielofunkcyjnych [33]. Do najistotniejszych czynników, mających wpływ na zachowanie tych związków powierzchniowo czynnych zarówno w aspekcie aplikacyjnym, jak i podatności na degradację chemiczną / biologiczną w określonych warunkach, należy ich architektura (liczba i sposób wzajemnego połączenia ugrupowań hydrofilowych i hydrofobowych) [34], obecność ugrupowań hydrofilowych pochodzenia naturalnego (sacharydy, oligopeptydy, itp.) [35,36] oraz struktura chemiczna łącznika – ugrupowanie estrowe, amidowe, acetalowi, di siarczkowe czy inne [37]. Jednym z najpopularniejszych wiązań, zapewniających możliwość hydrolizy i biodegradacji cząsteczki (np.: związku powierzchniowo – czynnego) lub makrocząsteczki (np.: polilaktyd i polimleczan), jest wiązanie estrowe, wymienione powyżej jako pierwsze. W odniesieniu do związków powierzchniowo – czynnych zbadany został m. in. wpływ kierunku wiązania estrowego (położenie karbonylu po stronie łańcucha hydrofobowego lub ugrupowania hydrofilowego typu czwartorzędowej soli amoniowej) [38] oraz długości łącznika pomiędzy częścią hydrofilową (czwartorzędowy atom azotu) a hydrofobową [39]. Zróżnicowana architektura surfaktantów, zawierających estrowe ugrupowanie labilne, może obejmować struktury, zawierające dwa łańcuchy hydrofobowe (tzw. diesterquaty) [40], a także związki powierzchniowo – czynne typu gemini (surfaktanty zawierające dwa łańcuchy

hydrofobowe i dwa ugrupowania hydrofilowe, połączone odpowiednim łącznikiem). Innym, bardzo często stosowanym w różnego rodzaju surfaktantach, labilnym ugrupowaniem łącznikowym są wymienione amidy, zwykle drugorzędowe [41-43]. Charakteryzują się one znacznie większą stabilnością w porównaniu do estrów, ale pod wpływem czynników biologicznych (zwłaszcza obecności niektórych enzymów) łatwo ulegają hydrolizie. Pozostałe ugrupowania łącznikowe, w tym acetale, uretany, moczniki i ortoestry, są stosowane zdecydowanie rzadziej niż estry i amidy. W określonych sytuacjach, kiedy rozpad cząsteczki surfaktantu odbywa się nie na drodze hydrolizy (chemicznej lub biochemicznej), ale reakcji związanych ze zmianą stopnia utlenienia (np.: pod wpływem działania promieni UV czy zmiany potencjału redoks), stosowane są grupowania disiarczkowe lub diazowe [44]. I ten typ surfaktantów nosi miano reaktywnych. Są one stosowane w układach, gdy za pomocą ww. bodźca zewnętrznego kontrolujemy procesy agregacyjne.

2.3 Właściwości powierzchniowe oraz asocjacja micelarna wodnych roztworów surfaktantów

2.3.1 Izotermi napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów maleje wraz ze wzrostem ich stężenia. Zaobserwowano, że dla związków powierzchniowo czynnych przynależących do tego samego szeregu homologicznego zamienienie wydłużenie łańcucha hydrofobowego powoduje możliwość uzyskania takiej samej efektywności obniżania napięcia powierzchniowego przy dużo niższym stężeniu. Powyższe stwierdzenie łączy się z treścią empirycznej reguły Traubiego, która stwierdza, że w określonym szeregu homologicznym związków powierzchniowo czynnych uzyskamy ten sam efekt użytkowy jak w przypadku surfaktantu, w którym łańcuch alkilowy jest dłuższy o jedną dodatkową grupę metylenową, a stężenie trzykrotnie niższe. Jeżeli chodzi o wodne roztwory surfaktantów to reguła sprawdza się bardzo dobrze, pojawiającym się ograniczeniem w praktyce jest to, że rozpuszczalność maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha.

W wodnych roztworach surfaktantów pojawienie się efektów powierzchniowych jest zależne od dwóch czynników takich jak ilość oraz budowa cząsteczki surfaktantu znajdującego się danym roztworze. Można wnioskować, że powstające micelle w wodnych roztworach surfaktantów nie tworzą błonek adsorpcyjnych na międzyfazowych powierzchniach. Należy jednak zwrócić uwagę, że pomiędzy micelami, a cząsteczkami

monomerów (unimerów, pojedynczych cząsteczek surfaktantów) i występuje stan równowagi dynamicznej. Czynniki, które mają wpływ na powstawanie oraz niszczenie asocjacji micelarnych mają ogromny wpływ na aktywność powierzchniową. W wodnych roztworach surfaktantów tworzenie się warstwy powierzchniowej jest procesem dynamicznym, w trakcie tworzenia struktury warstwy powierzchniowej można wykonać pomiar napięcia powierzchniowego w zależności od czasu. Cechą aktywności powierzchniowej danego związku powierzchniowo czynnego w roztworze wodnym jest obniżanie napięcia powierzchniowego. W literaturze opisane jest zachowanie surfaktantu, którego stężenie jest niższe od wartości CMC. Napięcie powierzchniowe jest wtedy liniową funkcją logarytmu stężenia. W przypadku, gdy stężenie surfaktantu przekracza CMC to wartość napięcia powierzchniowego ulega nieznacznej zmianie, zatem może zostać potraktowana jako stała.

Adsorpcja to jedno z podstawowych zjawisk powierzchniowych. Proces ten opiera się głównie na samorzutnym gromadzeniu się cząsteczek na granicy faz, prowadząc do obniżenia energii powierzchniowej, wyrażającej się zmianą napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego. Aktywność powierzchniową surfaktantów w roztworze przedstawia się za najczęściej pomocą modelu adsorpcji Gibbsa, w którym przyjmujemy występowanie fazy powierzchniowej i objętościowej, oddzieloną odpowiednio powierzchnią podziału Gibbsa (ang. *Gibbs dividing surface*, GDS).

Kinetyka procesu adsorpcji uzależniona jest od transportu cząsteczki surfaktantu z fazy objętościowej do granicy międzyfazowej. Faza, która sąsiaduje z fazą powierzchniową, będąca z nią w równowadze termodynamicznej, to faza podpowierzchni (z ang. *subsurface*). Cząsteczki związku powierzchniowo czynnego, w wyniku istnienia gradientu stężeń, migrują najpierw z fazy objętościowej do obszaru wspomnianej wyżej podpowierzchni, a dopiero później do granicy międzyfazowej. Transport cząsteczek z fazy objętościowej do podpowierzchni przebiega na drodze dyfuzji [50,51] i jest procesem, który zachodzi samorzutnie lub może być kontrolowany kinetycznie [52,53].

Na rysunku 2.3.2.a zilustrowano w sposób schematyczny istnienie fazy powierzchniowej i objętościowej oraz jak w wyniku adsorpcji, ulega zmianie stężenie surfaktantu, wyrażone liczbą moli surfaktantu n_i względem rosnącej odległości od granicy faz (ciecz/gaz lub ciecz/ciało stałe) [14].

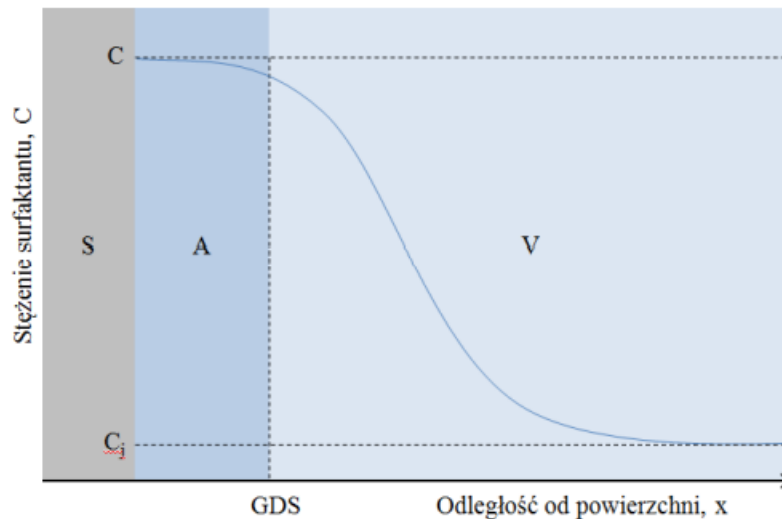
Całkowita liczba moli surfaktantu w stanie równowagowego stężenia w fazie objętościowej V wynosi:

$$n_{i(V)} = V_v \cdot C_{i(V)} \quad (1)$$

w którym V_v to objętość fazy objętościowej roztworu.

Różnice pomiędzy ilością moli surfaktantu w fazie powierzchniowej, a ilością moli w fazie objętościowej definiuje nadmiar moli surfaktantu:

$$n_{i(A)} = n_i - n_{i(V)} = n_i - V_v \cdot C_{i(V)} \quad (2)$$



Rys.2.3.2.a Schemat przedstawiający zmianę stężenia C w poszczególnych fazach w roztworze, S – gaz, A – faza powierzchniowa, V – faza objętościowa [14]

Zależność nadmiaru surfaktantu w fazie powierzchniowej od pola powierzchni tej fazy A jest powierzchniowy nadmiar liczby moli Γ_i , często nazywany w literaturze stężeniem surfaktantu w warstwie powierzchniowej lub wielkością adsorpcji:

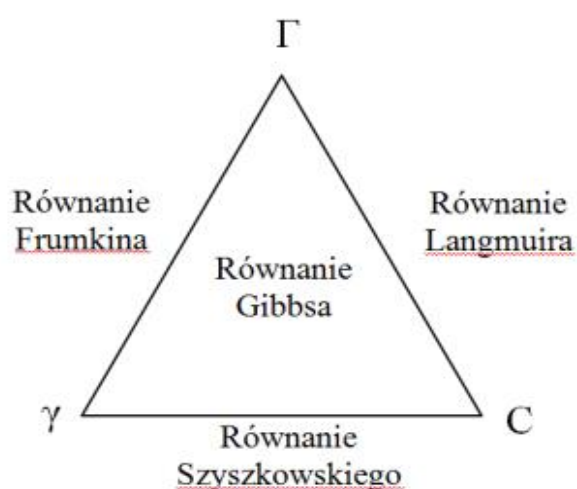
$$\Gamma_i = \frac{n_{i(A)}}{A} \quad (3)$$

Wielkości empiryczne takie jak: napięcie powierzchniowe, stężenie surfaktantu C oraz stężenie surfaktantu w fazie powierzchniowej Γ wykorzystuje się przy badaniu adsorpcji na granicy faz wodnych roztworów surfaktantów. Zależność między tymi wielkościami opisana jest równaniem różniczkowym, tzw. równaniem izotermy adsorpcji Gibbsa:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d\ln C} \quad (4)$$

gdzie T to temperatura, a R to stała gazowa.

Oprócz równania Gibbsa istnieją jeszcze trzy równania, które uwzględniają relację napięcia powierzchniowego (γ), stężenia powierzchniowego (Γ) oraz stężenia w roztworze (C). Są to równania Langmuira, Frumkina i Szyszkowskiego. Na rysunku 2.3.2.b zilustrowano wielkości występujące w każdym z tych równań, w nawiązaniu do równania Gibbsa.



Rys.2.3.2.b Schemat przedstawiający związek pomiędzy równaniami Langmuira, Frumkina i Szyszkowskiego z równaniem izotermi adsorpcji Gibbsa [14]

Równanie Langmuira określa zależność wielkości adsorpcji (stężenia powierzchniowego) od stężenia surfaktantu w roztworze:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{C}{B + C} \quad (5)$$

w którym Γ_{max} to wartość stężenia surfaktantu w warstwie powierzchniowej przy maksymalnym upakowaniu cząsteczek surfaktantu, a B to stała empiryczna uzależniona od budowy surfaktantu.

Równanie Frumkina określa stosunek napięcia powierzchniowego γ od wielkości adsorpcji Γ :

$$\gamma = \gamma_0 + RT\Gamma_{max} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}\right) \quad (6)$$

gdzie γ_0 to napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika.

Równanie Szyszkowskiego opisujące zmianę napięcia powierzchniowego γ pod wpływem zmiany stężenia surfaktantu C przyjmuje postać:

$$\gamma^{Sz} = \gamma_0 \left(1 - B_{Sz} \ln \left(\frac{C}{A_{Sz}} + 1\right)\right) \quad (7)$$

gdzie A_{Sz} i B_{Sz} to współczynniki równania Szyszkowskiego.

Należy podkreślić, że równanie Szyszkowskiego jest spełnione wyłącznie dla wodnych roztworów surfaktantów w zakresie bardzo niskich stężeń, dużo niższych od CMC.

2.3.2 Micelizacja surfaktantów w wodzie

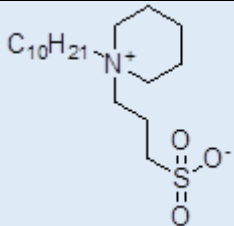
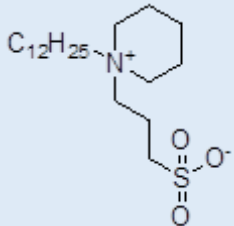
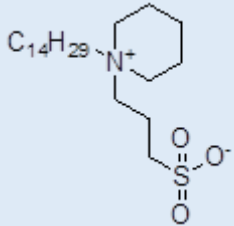
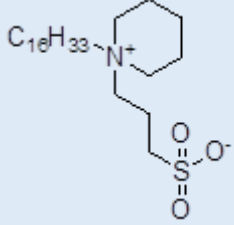
Proces micelizacji zachodzi, gdy stężenie surfaktantu w roztworze przekracza określoną wartość krytyczną, tzw. krytyczne stężenie micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, CMC). Dla niskich stężeń związku powierzchniowo czynnego amfifilowe cząsteczki surfaktantów dążą do adsorpcji na granicy faz ciecz – gaz, prowadząc do nasycenia powierzchni adsorpcyjnej. Kiedy powierzchnia adsorpcyjna ulegnie nasyceniu dalsze zwiększenie stężenia surfaktantu prowadzi do utworzenia agregatów wewnątrz roztworu: micel sferycznych, cylindrycznych, pęcherzykowych czy lameli warstwowych. Stężenie, powyżej którego zaczynają tworzyć się agregaty cząsteczek surfaktantu wewnątrz roztworu nosi właśnie wspomnianą na początku nazwę krytycznego stężenia micelizacji. Micele znajdują się w ciągłej równowadze z unimerami (monomerami, niezagregowanymi pojedynczymi cząsteczkami) surfaktantu, a szybkość wymiany pomiędzy micelą i fazą objętościową zależy od struktury związku. Redukcja energii na granicy faz jest przyczyną tworzenia się warstwy adsorpcyjnej. Energia opisywana w literaturze stanowi napięcie powierzchniowe γ , czyli wielkość pracy, jaką należy wykonać lub siła, jaka jest potrzebna, aby zwiększyć powierzchnię o jednostkę. Napięcie powierzchniowe na granicy faz jest obniżane poprzez adsorpcje związku powierzchniowo czynnego i jest w szczególności uzależnione od struktury surfaktantu, jak i rodzaju wzajemnie niemieszalnych faz. Cząsteczki surfaktantu posiadają budowę amfipatyczną, co określa ich aktywność powierzchniową, obejmującą ich zdolność do adsorpcji na granicy faz, obniżanie napięcia powierzchniowego lub

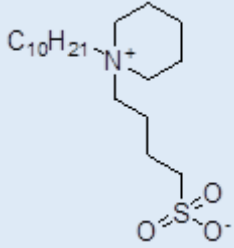
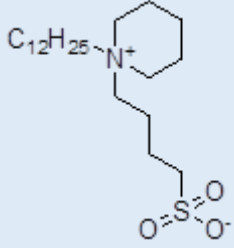
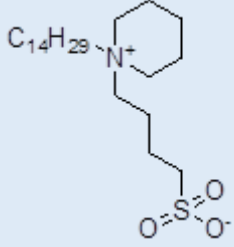
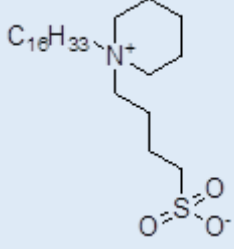
międzyfazowego oraz tworzenie micel w fazie objętościowej. Dzięki temu, surfaktanty posiadają wiele użytkowych właściwości takich jak: zdolność myjąca, zwilżająca, piorąca, pianotwórcza czy emulgująca. Są to związki, które znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu i wiele ich przedstawicieli stanowi produkty wielkotonażowe. Są wykorzystywane jako składniki aktywne lub pomocnicze w produkcji detergentów, leków, kosmetyków, farb i lakierów [14].

W niskich stężeniach jonowe związki powierzchniowo czynne zachowują się jak klasyczny elektrolit. W przeciwieństwie do związków nieposiadających budowy amfipatycznej wykazuje on istotny wpływ na napięcie powierzchniowe, którego wartości gwałtownie spadają wraz ze wzrostem jego stężenia. Jeżeli stężenia są wyższe od wartości CMC, które będą różne dla poszczególnych surfaktantów, to obserwuje się znaczące zmiany we właściwościach fizykochemicznych, zarówno tych powierzchniowych, jak i w fazie objętościowej. Wartość napięcia powierzchniowego oraz ciśnienia osmotycznego powyżej krytycznego stężenia micelizacji pozostają w równowadze, podczas gdy zmętnienie roztworu może wzrastać. Gdy stężenie wzrasta i przekracza wartość CMC, to monomery (unimery, niezagregowane pojedyncze cząsteczki surfaktantu) tworzą agregaty. Powyższe zjawisko jest spowodowane dążeniem układu do zmniejszenia energii międzyfazowej [45]. Przy określaniu i definiowaniu zadanych cech użytkowych krytyczne stężenie micelizacji jest jedną z najważniejszych wytycznych. W literaturze można znaleźć wiele metod wyznaczania CMC. Najbardziej popularna i uniwersalna z nich to pomiary napięcia powierzchniowego w warunkach stałej temperatury – na podstawie wyznaczonych tzw. izoterm napięcia powierzchniowego (wykresy zależności napięcia powierzchniowego od stężenia) możliwe jest określenie szeregu parametrów fizykochemicznych roztworu w tym wartości CMC (stężenie, powyżej którego wartość napięcia powierzchniowego nie ulega już dalszemu obniżeniu). Można również wymienić inne stosowane do wyznaczania CMC techniki eksperymentalne, np. pomiar współczynnika załamania światła, magnetyczny rezonans jądrowy NMR, pomiary konduktometryczne czy spektroskopię fluorescencyjną. W zależności od stosowanej metody, otrzymane wartości CMC dla danego związku powierzchniowo czynnego mogą się od siebie różnić [46,47]. Metody te wykorzystują zwykle skokowe lub nieciągłe zmiany właściwości fizykochemicznych (np.: przewodnictwa elektrycznego, współczynnika dyfuzji, absorpcji czy fluorescencji), które zachodzą w pobliżu stężenia surfaktantu, odpowiadającemu CMC. Wartość krytycznego stężenia micelizacji jest

powiązana ze zmianami o zróżnicowanej kinetyce, zatem metody pomiaru powinny uwzględniać ten czynnik. Procesy adsorpcji na powierzchni faz ciecz-gaz, dla wysokich stężeń związku powierzchniowo czynnego, są zwykle szybkie (rzędu wielkości – milisekundy), zatem równowaga ustala się stosunkowo szybko. Z tego względu metody oparte o pomiary napięcia powierzchniowego różnymi metodami (tensjometryczna, pęcherzykowa, wiszącej lub siedzącej kropli, itp.) są szczególnie często stosowane. Nie należy jednak zapominać o tym, że agregaty wewnątrz roztworu (premicelle, micelle, itp.) mogą pojawiać się już dla niższych stężeń, kiedy powierzchnia międzyfazowa nie jest jeszcze wysycona. Kolejnym czynnikiem, wpływającym na wyznaczanie wartości CMC, jest czas życia micel, a zatem uśredniony czas potrzebny na wymianę materiału pomiędzy wnętrzem roztworu a micelą, określane na około 10^{-8} – 10^{-6} s. Tak szybkie zmiany mogą być uchwycone jedynie przy użyciu metod, których „okno” pomiarowe jest odpowiednio dostosowane – skutkiem tego zjawiska jest detekcja jedynie najbardziej trwałych agregatów przy użyciu niektórych metod (np.: NMR dyfuzyjny). Wreszcie, wszystkie metody, oparte o solubilizację odpowiedniego związku sondy wykazującego odpowiednie zmiany w widmie absorpcji lub emisji promieniowania elektromagnetycznego, oddziaływaniu ze zmiennym polem elektrycznym lub magnetycznym, itp. pod wpływem zmiany mikrośrodowiska, obarczone są niepewnością, związaną z wpływem wprowadzonej substancji (zwykle o charakterze hydrofobowym lub amfifilowym) na zjawiska agregacyjne. Krytyczne stężenie micelizacji nie jest wielkością zdefiniowaną wprost, co może powodować trudności w jej oznaczaniu, m. in. w przypadku surfaktantów z krótkimi łańcuchami alkilowymi, które słabiej ulegają asocjacji [48]. Natomiast, gdy mamy do czynienia ze związkami amfifilowymi o dłuższych łańcuchach hydrofobowych, wyznaczenie CMC nie jest tak skomplikowane i otrzymane wyniki są podobne przy stosowaniu szeregu różnych metod. W Tabeli 2.3.1 zestawiono wartości krytycznego stężenia micelizacji, nadmiaru powierzchniowego, parametr pC_{20} , określający stężenie surfaktantu, przy którym następuje obniżenie napięcia powierzchniowego o 20 mN/m w stosunku do napięcia rozpuszczalnika, wartość napięcia powierzchniowego w punkcie CMC, standardową energię adsorpcji, standardową energię micelizacji oraz minimalną powierzchnię przypadającą na cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej dla głównych przedstawicieli grup amfoterycznych surfaktantów. Wszystkie stałe zawarte w tabeli 2.3.1 zostały dokładnie omówione w rozdziale 5.2

Tabela 2.3.1 Wartości CMC wybranych surfaktantów w roztworach wodnych w temp. 25°C [13]

Surfaktant	CMC (mmol/L)	γ_{CMC} (mN/m)	$10^6 \Gamma_{\text{MAX}}$ (mol/m ²)	$10^{20} A_{\text{min}}$ (m ²)	pC ₂₀	$\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$ (kJ/mo)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	$1,8 \times 10^{-2}$	39,7	4,15	40,0	7,0	-19,8	-31,9
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	$2,0 \times 10^{-3}$	36,5	3,57	50,0	6,5	-25,4	-38,2
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	$2,2 \times 10^{-4}$	37,5	3,53	47,0	7,5	-27,1	-40,1
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	$2,0 \times 10^{-5}$	39,7	4,13	40,0	6,9	-23,0	-45,2
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$	$5,3 \times 10^{-3}$	38,0	2,91	57,0	12,0	-28,6	-37,6
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$	$5,5 \times 10^{-4}$	39,0	2,86	58,0	14,4	-29,4	-40,3
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	$4,6 \times 10^{-3}$	33,8	2,59	61,0	11,0	-30,1	-37,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	$4,4 \times 10^{-4}$	35,0	2,49	63,0	13,6	-31,2	-41,0
	$8,7 \times 10^{-3}$	29,01	6,44	2,58	2,95	-21,43	-20,3
	$3,9 \times 10^{-3}$	39,81	2,75	6,03	3,97	-23,35	-27,4
	$1,8 \times 10^{-4}$	38,23	2,59	6,41	4,22	-30,91	-34,2
	$5,0 \times 10^{-5}$	36,66	0,99	16,76	5,66	-39,68	-61,4

	$9,8 \times 10^{-3}$	23,95	4,31	3,85	2,73	-21,14	-21,0
	$1,8 \times 10^{-3}$	31,59	3,34	4,98	3,30	-25,29	-25,7
	$1,1 \times 10^{-4}$	34,08	2,30	7,23	4,47	-32,12	-36,0
	2×10^{-5}	31,93	1,28	12,95	6,19	-41,92	-53,2

Ogólną zasadą jest, iż wraz z dodaniem jednej grupy metylenowej do łańcucha alkilowego, następuje spadek wartości CMC o jeden rząd wielkości dla surfaktanów amfoterycznych. Na proces micelizacji, oprócz budowy cząsteczki związku powierzchniowo czynnego bardzo duży wpływ ma temperatura. Wpływ temperatury na wartość krytycznego stężenia micelizacji surfaktantów w roztworach wodnych jest złożony. Wartość ta maleje wraz ze wzrostem temperatury, osiągając pewne minimum, a gdy mamy do czynienia z dalszym wzrostem temperatury CMC przyjmuje już wyższe wartości [49]. Wzrost temperatury jest przyczyną osłabienia hydratacji grup hydrofilowych, co sprzyja micelizacji. Jednocześnie, wyższa temperatura zakłóca stan wody strukturalnej wokół grup hydrofobowych, co z kolei micelizację utrudnia. Zatem, występowanie tych dwóch zjawisk warunkuje spadek lub wzrost wartości CMC w zależności od zakresu temperatury.

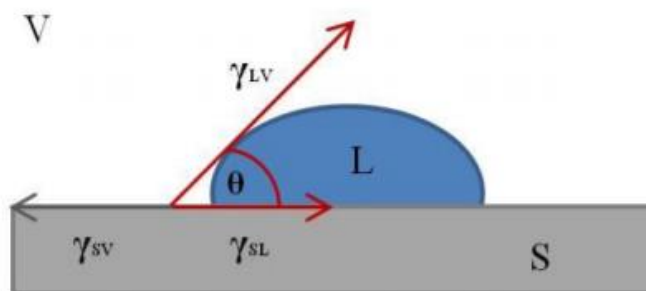
2.4 Właściwości użytkowe surfaktantów amfoterycznych

W literaturze można tak jak wyżej wspomniano znaleźć wiele rodzajów klasyfikacji związków powierzchniowo czynnych. Patrząc na surfaktanty pod kątem zastosowania w przemyśle to podział jest oparty na właściwościach użytkowych, a także na możliwościach aplikacyjnych otrzymanej formułacji kosmetycznej zawierającej związki powierzchniowo czynne [14]. Do najpopularniejszych cech użytkowych surfaktantów można zaliczyć właściwości: zwilżające, pianotwórcze, emulgujące, solibiliizujące, zabezpieczające przed drobnoustrojami, antyelektrostatyczne.

2.4.1 Właściwości zwilżające

Surfaktanty należą do grupy związków, które znajdują zastosowanie w formułacjach kosmetycznych oraz produktach chemii gospodarczej w celu poprawy procesu produkcyjnego danego wyrobu bądź jako komponenty produktu. Dodawane są również w celu poprawiania wybranych cech użytkowych gotowego produktu. Kluczowym zjawiskiem jest adsorpcja cząsteczek surfaktantów oraz ich zdolność do zwilżania powierzchni ciał stałych, która ma ogromny wpływ na różnorodne zastosowanie związków powierzchniowo czynnych w wielu procesach i produktach.

Zwilżalność można wyznaczyć poprzez kąt zwilżania (Rys 2.4.1a). Jest to kąt zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych: ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz:

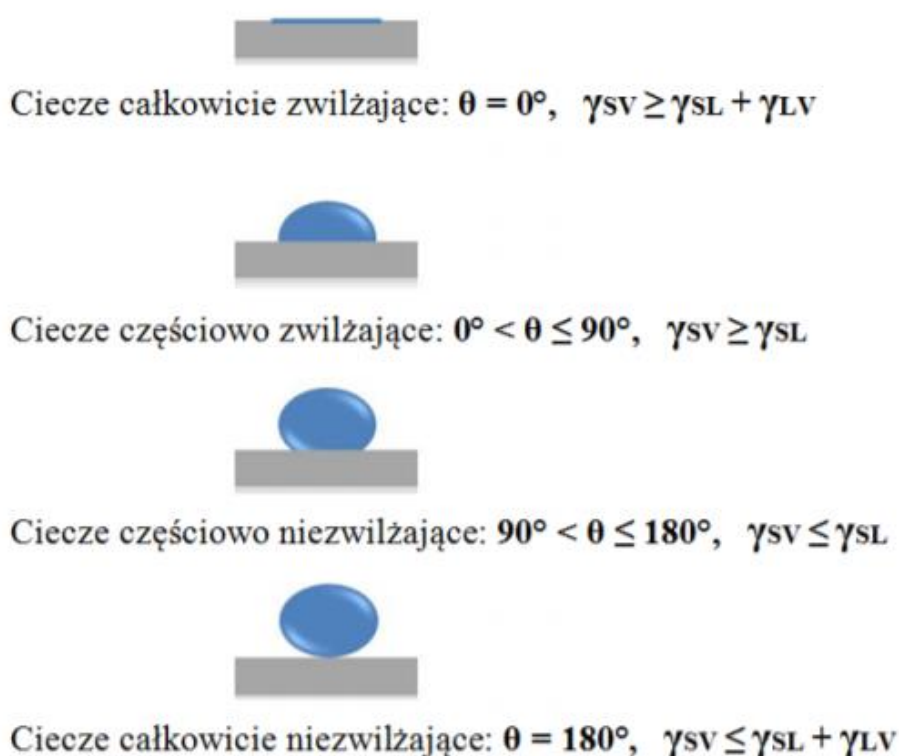


Rys.2.4.1.a Stan równowagi pomiędzy siłami napięć międzyfazowych na granicy faz; ciało stałe-ciecz (γ_{SL}), ciecz-gaz (γ_{LV}) i ciało stałe-gaz (γ_{SV}); V – gaz, L – ciecz, S – ciało stałe [14]
Podstawowym wzorem, który pozwala na wyznaczenie cosinusa kąta zwilżania, jest równanie Young'a:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (8)$$

gdzie: γ_{sv} – napięcie międzyfazowe na granicy faz: ciało stałe-gaz; γ_{sl} - napięcie międzyfazowe na granicy faz: ciało stałe-ciecz, γ_{lv} - napięcie międzyfazowe na granicy faz: ciecz-gaz.

Zwilżalność jest to zdolność badanej formulacji kosmetycznej rozpuszczonej w wodzie do obniżania napięcia powierzchniowego, między cieczą, a ciałem stałym. Podsumowując, zwilżalność to zdolność roztworów surfaktantów do rozprzestrzeniania się po zwilżonej powierzchni. Zdolność zwilżania jest funkcją wielu parametrów takich jak: stężenie, struktura zwilżanego podłoża, struktura chemiczna związku powierzchniowo czynnego [18,54].



Rys.2.4.1.b Obrazowe przedstawienie kroplel cieczy w zależności od zdolności zwilżania danej powierzchni

W zależności od wartości kąta zwilżania wyróżnia się ciecze całkowicie lub częściowo zwilżające bądź ciecze częściowo i całkowicie niezwilżające (Rys. 2.4.1.b). Badania powierzchni koncentrują się wokół pomiarów kąta zwilżania, więc im mniejszy kąt zwilżania, tym ciecz lepiej zwilża ciało stałe. Typowe przykłady wykorzystywanych powierzchni podano w Tabeli 2.4.1 dla wody o napięciu powierzchniowym 72 mN/m, pomiar wykonano na różnych podłożach.

Tabela 2.4.1 Wartości kąta zwilżania dla wody na różnych powierzchniach [11]

Powierzchnia	Kąt zwilżania
Teflon	112
Parafina	110
Polietylen	103
Szkło	0

Do wyznaczenia wielkości kąta zwilżania można stosować różne metody pomiaru. Jednak w literaturze najpopularniejsze są dwie metody pomiaru kąta w przypadku związków powierzchniowo czynnych:

- o Metoda goniometryczna: która opiera się na pomiarze granicznego kąta zwilżania z wykorzystaniem goniometru. Próbkę badanego roztworu nanosi się na gładką, horyzontalnie ułożoną powierzchnię ciała stałego i przy pomocy okularu z kątomierzem dokonuje się pomiaru. Obecnie w celu zwiększenia dokładności pomiaru profil kropli utrwalą się za pomocą kamery bądź aparatu fotograficznego, a następnie uzyskuje wielkości tj.: wysokość rzutu kropli, promień kuli kropli, promień śladu kropli.
- o Metoda Wilhelmięgo: polega na zanurzeniu gładkiej, cienkiej, wertykalnie ułożonej płytki w badanej cieczy. Następnie mierzy się siłę, jaką należy włożyć, aby wyciągnąć płytkę z roztworu. Korzystając z zależności umieszczonej poniżej wyznacza się kąt zwilżania [55].

$$\tau = \frac{F}{L} = \gamma \cdot L \cdot V \cdot \cos\theta \quad (9)$$

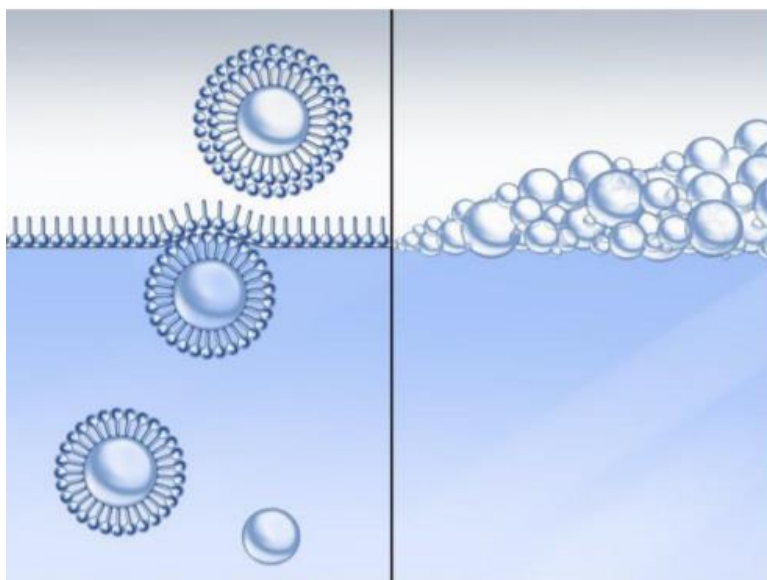
gdzie:

τ - naprężenie zwilżające, F- siła, która oddziałuje na płytkę podczas wyciągania jej z roztworu, jest to wielkość uwzględniająca poprawkę na siłę wyporu, która działa na płytkę.

2.4.2 Właściwości pianotwórcze

Pianą nazywany jest układ dyspersyjny powietrza (lub innego gazu) w cieczy [56]. Czyste ciecze nie powodują procesów spieniania. Następuje on wtedy, gdy do cieczy zawierającej odpowiedni surfaktant zostanie wprowadzone powietrze lub inny gaz, co ilustruje rysunek 2.4.2. Zdolność tworzenia piany związków powierzchniowo czynnych jest

uwarunkowana budową chemiczną surfaktantu i jego stężeniem. Ponadto na zdolność pianotwórczą roztworów surfaktantów wpływa pH roztworu, twardość wody, a także obecność innych elektrolitów i nieelektrolitów. W przypadku surfaktantów niejonowych związki zawierające łańcuch alkilowy C_{12-15} oksyetylenowane 10-12 jednostkami tlenu etylenu charakteryzują się najlepszą zdolnością pianotwórczą. Brak zdolności pianotwórczych wykazują surfaktanty z łańcuchem alkilowym poniżej 10 i powyżej 16 atomów węgla [14]. Wyróżnia się dwa rodzaje piany: suchą i moką. Piana sucha charakteryzuje się tym, że potrafi utrzymywać wytworzoną pianę od kilku minut do kilku dni. Z kolei piana mokra potrafi się pnieć bardzo krótko - maksymalnie kilka minut [58].



Rys. 2.4.2 Obrazowe przedstawienie procesu powstawania piany [57].

Do oceny zdolności tworzenia piany można wykorzystać jedną z poniższych metod [14,59] metoda Rossa-Milesa- znana objętość badanego roztworu wypływa z kapilary umieszczonej w ustalonej odległości od powierzchni pozostałej objętości badanego roztworu. Następnie dokonuje się pomiaru wysokości bądź objętości powstałej piany

- o metoda generowania piany przy użyciu perforowanego krążka- polega na mieszanii znanej objętości badanego roztworu związku powierzchniowo czynnego przy zastosowaniu krążka o perforowanej powierzchni,

- o metoda mieszania- ustaloną objętość badanego roztworu zawierającego rozpuszczony surfaktant miesza się ręcznie w wyskalowanym naczyniu i dokonuje się pomiaru objętości piany.

2.4.3 Właściwości emulgujące

Emulsja składa się z dwóch niemieszających się cieczy, z których jedna stanowi fazę ciągłą, a druga rozproszoną. Do otrzymania stabilnego układu emulsyjnego wymagany jest dodatek emulgatora, którym zwykle jest pojedynczy surfaktant bądź mieszanina związków powierzchniowo czynnych [60]. Emulgatory w formulacji mają za zadanie tworzenie i stabilizowanie emulsji. Są to substancje mające zdolność adsorbowania się na powierzchni międzyfazowej, w wyniku czego następuje obniżenie napięcia międzyfazowego pomiędzy fazą wodną a olejową, co jest przyczyną zmniejszenia ilości energii swobodnej koniecznej do deformacji i rozrywania kropli, jak również powstania ochronnej warstwy wokół kropeł fazy zdyspergowanej. Takimi substancjami są właśnie emulgatory, które posiadają charakter amfifilowy oraz zdolność do szybkiej, nieodwracalnej podczas rozcieńczania, adsorpcji na powstającej powierzchni międzyfazowej [61,62].

2.4.4 Właściwości zabezpieczające preparaty przed drobnoustrojami

Działania przeciwbakteryjne i przeciwgrzybiczne surfaktanów oraz formulacji kosmetycznych typu szampon oraz chemii gospodarczej są jedną z ważniejszych pożądanych cech tych substancji. Najczęściej takie działanie wykazują czwartorzędowe związki amoniowe [63]. Stwierdzono, że ta grupa substancji wykazuje największe działanie antagonistyczne wobec bakterii Gram-ujemnych, grzybów i drożdży. Ponadto dane literaturowe wskazują, że związki powierzchniowo czynne należące do sulfobetain, a zatem surfaktantów amfoterycznych posiadających zarówno ugrupowanie sulfonowe, jak i czwartorzędowy atom azotu, mogą być bardzo dobrymi środkami antyseptycznymi. Zaobserwowano, że aktywność sulfobetain wobec bakterii Gram-dodatnich jest wyższa niż wobec Gram-ujemnych. Stwierdzono, że aktywność ta zależy nie tylko od długości hydrofobowego łańcucha alkilowego, ale także od struktury hydrofilowej głowy surfaktantu [63].

2.4.5 Właściwości solubilizujące

Rozpuszczalność substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie, po dodaniu surfaktantu gwałtownie wzrasta, co wynika z przekroczenia CMC. Mamy do czynienia z solubilizacją, czyli

z możliwością rozpuszczania substancji w micelach [64], dlatego dochodzi do podziału substancji rozpuszczonej (solubilizatu) pomiędzy fazą wodną a fazą micelarną. Gdy stężenie związku powierzchniowo czynnego przekracza CMC, do typowych struktur micelarnych zostają włączone związki hydrofobowe, a tym samym uzyskują rozpuszczalność we wodzie. Surfaktanty niejonowe charakteryzują się najlepszymi właściwościami solubilizującymi. Istnieje kilka czynników, które mają ogromny wpływ na solubilizację są to m.in. struktura i typ surfaktantu, obecność innych substancji organicznych, obecność elektrolitów oraz temperatura [65]. Procesy solubilizacji są wykorzystywane w formulacjach produktów zawierających składniki nierozpuszczalne w wodzie, w procesach prania – usuwanie tłustych zanieczyszczeń oraz micelarnej katalizie reakcji organicznych jak i układów bezwodnych (np.: przy czyszczeniu na sucho).

2.4.6 Właściwości antyelektrostatyczne

Eteryeczność statyczna to gromadzenie ładunków dodatnich i ujemnych na powierzchni materiałów [66]. Antystatyki są to substancje, które mają za zadanie eliminowanie lub zmniejszanie elektryzowania się ciał stałych. Antystatyki to zazwyczaj środki powierzchniowo czynne, które posiadają strukturę amfifilową, czyli, zawierają część hydrofilową i hydrofobową. Rozróżnia się antystatyki ze względu na sposób nanoszenia [67]. Zewnętrzne środki antystatyczne są wprowadzane na powierzchnię gotowego tworzywa sztucznego. Do osiągnięcia danego efektu stosuje się techniki natryskowe oraz zanurzanie. Jeżeli chodzi o czas aktywności takich związków to jest on bardzo krótki, z uwagi na fakt, że pod wpływem działania czynników mechanicznych ulegają ścieraniu. Po sześciu tygodniach tracą swoją aktywność i pod tym względem są gorsze niż antystatyki wewnętrzne [68]. Jeżeli chodzi o antystatyki wewnętrzne, to są to związki które dodaje się do tworzywa sztucznego w czasie jego przeróbki, tak jak inne rodzaje dodatków do produkcji polimerów. Migrują one na powierzchnie materiału po upływie 24-48 godzin od procesu wytwarzania, gdzie tworzą higroskopijną warstwę przyciągającą wodę. Stworzona warstwa ma zadanie pełnić funkcję przewodzącą, która spowoduje odprowadzenie ładunku i zmniejszy stopień naładowania tworzywa sztucznego. Działanie antystatyczne, jeżeli mamy do czynienia z antystykami wewnętrznymi jest długotrwałe i trwa zwykle powyżej jednego roku.

3. Formulacje chemii kosmetycznej zawierające surfaktanty

Preparaty kosmetyczne można ogólnie podzielić na kosmetyki do pielęgnacji skóry, kosmetyki kolorowe, produkty do pielęgnacji ciała, włosów i produkty do pielęgnacji ciała [69]. Wszystkie klasyczne płynne szampony są w głównej mierze wodnymi roztworami związków powierzchniowo czynnych, które w recepturach mogą pełnić różne funkcje. Ich podstawową funkcją jest usuwanie z włosów zabrudzeń, ale mają ogromny wpływ na lepkość produktu, pienienie oraz łagodność preparatu [70]. Warto wspomnieć, że przygotowanie preparatów kosmetycznych do pielęgnacji włosów nie zwalnia z obecnych wysiłków na rzecz poprawy ochrony zdrowia człowieka i środowiska. Jest to tym bardziej istotne, biorąc pod uwagę Rozporządzenie (WE) nr 1223/2009 i jego załączniki związane ze stosowaniem związków chemicznych w kosmetykach czy najogólniejsze rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, tzw. REACH (Registration, oceny i autoryzacji chemikaliów), które ograniczają liczbę składników dostępnych dla przemysłu kosmetycznego do opracowywania nowych receptur i procesów [71]. Wymaga to stopniowego zastępowania wielu związków chemicznych, które były często stosowane w większości produktach dostępnych obecnie na rynku, innymi, które spełniają wymagania określone w przepisach i wykazują podobne lub nawet lepsze działanie. Oczekuje się od producentów produktów kosmetycznych o zwracanie uwagi na surowce użyte w formulacjach, zalecane jest, aby posiadały właściwości łagodne dla skóry, mają posiadać mniejszy potencjał drażniący.

Jeżeli chodzi o szampony to główną ich funkcją jest oczyszczenie skóry oraz włosów z zabrudzenia. Konsument zwraca, również uwagę na właściwości pieniące. Piana jest ważnym wskaźnikiem jakości produktu, ale niekoniecznie obfita piana powiązana jest z oczyszczającą funkcją szamponu. Mimo to konsumenci wymagają, aby szampony łatwo pieniły się i dawały dużo kremowej piany. Surfaktanty pomagają wytworzyć pianę, ponieważ są w stanie gromadzić się na granicy powietrze/woda i zmniejszać napięcie powierzchniowe. Podczas mycia włosów tworzą się małe pęcherzyki powietrza otoczone płynem. Pęcherzyki te rozciągają powierzchnię styku: powietrze/woda. Bez obecności środków powierzchniowo czynnych napięcie powierzchniowe wody szybko zamknęłoby bąbelki. Jednak w obecności środków powierzchniowo czynnych bąbelki są stabilizowane i pozostają na dłużej. W pełni uformowana pianka składa się ze ścian pęcherzyków (lub lameli) i połączeń potrójnych pęcherzyków (lub granic plateau). Lamelle są stabilizowane

przez środki powierzchniowo czynne skoncentrowane na granicy powietrze/woda. Pianki ulegają degradacji poprzez drenaż fazy ciekłej lub poprzez przebicie lameli. Związek między strukturą środka powierzchniowo czynnego a tworzeniem i trwałością piany jest złożony. Powszechnie wiadomo, że większość środków powierzchniowo czynnych o niskiej wartości CMC dobrze się pieni. Jednakże niejonowe środki powierzchniowo czynne (które mają niski CMC) generalnie gorzej pienią się, ponieważ mają trudności z bocznym upakowaniem na granicy faz powietrze/woda. Piana może być stabilizowana na różne sposoby. Najczęściej wymieniane w literaturze metody to dodatek modyfikatora reologii i zagęszczaczy. Zagęszczenie fazy ciekłej szamponu na bazie laurylosiarczanu sodu lub lauryloeterosiarczanu sodu chlorkiem sodu również pomaga w stabilizacji piany. Jednak chlorek sodu to czynnik przyczyniający się do podrażnienia oczu występującego w przypadku większości szamponów, a także może powodować suchość i swędzenie skóry głowy. Sól może również powodować wypadanie włosów [72]. Dodatek soli do wodnego roztworu surfaktantów zmienia właściwości roztworu, takie jak krytyczne stężenie micelarne, a także zachowanie fazowe roztworu surfaktanta oraz krytyczne stężenie micelarne [73]. Obecnie najczęściej stosowanymi stabilizatorami piany w szamponach są alkanoloamidy, tj. monoetanolamid kokamidu i betaina, takie jak kokamidopropylobetaina [74]. Do sprawdzenia efektywności piany, służy metoda Rossa-Milessa, jest to technika najczęściej stosowana przez producentów detergentów. Oprócz dobrego działania myjącego i pieniącego, dobrej jakości szampon powinien posiadać odpowiednią lepkość, dlatego właściwości reologiczne mają ogromny wpływ na właściwości użytkowe produktu na poszczególnych etapach. Standardowy szampon, zazwyczaj prezentowany jest w przezroczystych butelkach, dlatego powinien dobrze płynąć, gdy butelka jest przechylana z boku na bok, ponieważ wskazuje to na jakość tego produktu. Szampon powinien się łatwo dozować do ręki oraz powinien mieć odpowiedni wygląd i konsystencję w dłoni. Ostatnim bardzo ważnym czynnikiem jest jego rozprowadzanie we włosach. Oprócz korzyści sensorycznych, szampony często wymagają zawieszania materiałów, takich jak, silikony, środki przeciwłupieżowe i aktywne składniki w kapsułkach. Mamy do czynienia z formułą złożoną, w której właściwości reologiczne muszą posiadać wysoką granicę plastyczności w szerokim zakresie temperatur przechowywania. Do określenia właściwości reologicznych szamponu można wykorzystać dwa rodzaje pomiarów. Po pierwsze, lepkość produktu przy różnych szybkościach ścinania jest zwykle charakteryzowana za pomocą krzywej

płynięcia [75]. Większość szamponów wykazuje nienewtonowskie właściwości przepływu i ma wyższą lepkość przy niskich szybkościach ścinania. Jest to zwykle korzystne, ponieważ wyższe lepkości przy niskich szybkościach ścinania (np. dozowanie produktu do ręki) wpływają na jakość produktu. Jednak niskie lepkości przy dużych szybkościach ścinania (np. rozprowadzanie produktu na włosach) ułatwiają aplikację produktu. Wysokie lepkości przy niskich szybkościach ścinania mogą również pomóc w zawieszeniu materiałów w produkcie. Do obliczenia granicy plastyczności wymaganej do zawieszania materiałów o różnych rozmiarach i gęstościach względnych można zastosować różne metody [76,77]. Drugim najczęściej określanym parametrem wiskozymetrycznym jest charakterystyka lepkością, dzięki tej wielkości można w łatwy sposób zobaczyć jak produkt- szampon może odzyskać swoją lepkość po wystawieniu na ścinanie [78]. Większość szamponów wykazuje zachowanie pseudoplastyczne i posiada element elastyczny w stosunku do swoich właściwości płynięcia [79]. Jest to ważne, ponieważ produkty, które są zbyt elastyczne, mogą gęstnieć zbyt szybko po ścięciu lub ponownie się zassać do butelki podczas dozowania. Ostatnim bardzo istotnym parametrem jest łagodność produktu kosmetycznego na skórę głowy i oczy. Łagodność najczęściej wiąże się z brakiem podrażnień skóry, takimi jak zaczerwienienie, obrzęk lub ból. Z medycznego punktu widzenia podrażnienie skóry jest określane jako kontaktowe zapalenie skóry z podrażnienia (ICD). ICD jest klasyfikowany jako natychmiastowa biologiczna odpowiedź na podrażnienie wywołane przez substancję chemiczną, taką jak środek powierzchniowo czynny, lub otarcia skóry. Formułacje kosmetyczne typu szampon są poddawane testom in vivo, które polegają na nałożeniu produktu lub roztworu na skórę w postaci plastra i ocenę wizualną. Produkty kosmetyczne muszą przejść szereg badań, dzięki którym zostaną określone jako bezpieczne i zostaną dopuszczone do sprzedaży.

3.1 Rodzaje surfaktantów stosowanych w formułacjach chemii kosmetycznej

Producenci kosmetyków coraz częściej kładą nacisk na kosmetyki, w których składzie zostaną wyeliminowane związki o działaniu drażniącym oraz potencjalnych alergenów, np. konserwantów, kompozycji zapachowych i barwników. W literaturze coraz częściej spotykamy się z pracami badawczymi, które koncentrują się na doborze surowców z zachowaniem bardzo dobrych funkcji myjących, w połączeniu z łagodnym działaniem względem skóry i środowiska naturalnego. Coraz częściej producenci kładą nacisk na

używanie w formułacjach kosmetycznych związków powierzchniowo-czynnych, które łączą doskonałe właściwości myjące z wyjątkową łagodnością dla skóry i oczu. Współcześni konsumenci traktują kosmetyk do mycia włosów zarówno jako produkt do oczyszczania skóry z sebum oraz zanieczyszczeń środowiskowych, jak i element pielęgnacji włosów. Łagodne mycie i absorbcja brudu bez naruszania naturalnej warstwy hydrolipidowej skóry to cecha pożądana przez dzisiejszego konsumenta. „Naturalny, łagodny dla włosów i skóry głowy”, „micelarny” – takich formułacji oczekują klienci, dlatego drażniące anionowe surfaktanty zostają zastąpione amfoterycznymi surfaktantami, które wykazują niższy potencjał drażniący. Do amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych należą betainy, wyróżniające się nie tylko właściwościami zagęszczającymi, ale przede wszystkim bardzo dobrymi zdolnościami pianotwórczymi. Ponadto doskonale stabilizują pianę i łagodzą drażniący charakter składników formułacji, przede wszystkim Sodium Laureth Sulfate. Głównymi związkami decydującym o jakości szamponów do włosów są surfaktanty stanowiące, wraz z wodą, bazę kosmetyku. W recepturze szamponu można pominąć wprowadzenie kompozycji zapachowej lub barwnika, jednak opracowanie szamponu bez dodatku związku powierzchniowego czynnego o działaniu myjącym już staje się trudniejsze. Włosy narażone są na różnorodne czynniki, które niszczą oraz obniżają ich kondycję. Na złą kondycję włosów ma wpływ kilka czynników: wiatr, wysokie oraz bardzo niskie temperatury, promienie słoneczne, dlatego dobór surowców w produktach do mycia i pielęgnacji włosów ma istotne znaczenie na jakość otrzymanego wyrobu gotowego. W recepturze szamponu oprócz wody zawarte są [80-97]:

ZWIĄZKI POWIERZCHNIOWO CZYNNE: sole siarczanów alkoholi tłuszczowych i ich oksyetylenowane pochodne, sole sulfonianów alfa-olefin oraz sole alkilosulfobursztynianów. Wymienione związki charakteryzują się dobrą zdolnością myjącą, pianotwórczą, bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie, są również bardzo dobrymi modyfikatorami lepkości. Sole siarczanów alkoholi tłuszczowych mogą posiadać właściwości drażniące, dlatego można je obniżyć za pomocą hydrolizatów protein. Alfa olefiny mogą powodować uczucie szorstkości włosów, a sole alkilosulfobursztynianów obniżają właściwości pianotwórcze szamponu bądź innej formułacji kosmetycznej, myjącej.

POMOCNICZE SURFAKTANTY: niezbędne w formułacjach kosmetycznych typu szampon najczęściej stosowane to: alkanoloamidy kwasów tłuszczowych, betainy, alkilopoliglukozydy, acylosarkozyniany i tlenki amin. Główną ich funkcją w formułacji kosmetycznej typu szampon jest poprawienie właściwości myjących oraz pianotwórczych. Są to bardzo dobre

modyfikatory lepkości, dlatego użycie tego typu związków zwiększa lepkość danego układu. Ponadto pomocnicze surfaktanty są to związki, które mogą neutralizować podrażnienia wynikające z obecności w formulacji związków powierzchniowo czynnych.

STABILIZATORY PIANY: alanoloamidy kwasów tłuszczowych, alkilopoliglukozydy betainy, acylosarkozyniany. Grupa związków, która jest odpowiedzialna za zwiększenie objętości i trwałości piany uzyskanej przez preparaty myjące.

MODYFIKATORY LEPKOŚCI: Substancje zagęszczające stanowią jedną z ważniejszych grup wśród surowców, które biorą udział w tworzeniu nowych formułacji kosmetycznych, nie tylko ze względu na zmianę lepkości, ale także na poprawę stabilności produktu oraz jego odczucia aplikacyjnego. Można wymienić dużo różnych sposobów, by zagęścić masę kosmetyczną, ale jednak najczęściej używanym modyfikatorem w formułacjach kosmetycznych oraz preparatach chemii gospodarczej jest chlorek sodu, kolejne miejsce zajmują polimery pochodzenia naturalnego i syntetycznego oraz alkohol etylowy. W przypadku, gdy formułacja nie posiada zadowalającej lepkości, należy wprowadzić jeden z wymienionych powyżej związków. Najczęściej w przemyśle kosmetycznym stosowany jest chlorek sodu, wynika to z tego, że jest łatwo dostępny i posiada niską cenę.

ZWIĄZKI ZMĘTNIAJĄCE: najczęściej spotykane związki w tej kategorii to kopolimery styrenowo akrylowe oraz nierozpuszczalne w wodzie pochodne kwasów tłuszczowych. Dostępne na rynku szampony są różnobarwne, klarowne, spotykane są również szampony, które są nieprzezroczyste. Producent często stosuje takie rozwiązanie, ponieważ szampon w swoim składzie zawiera bardzo dużą ilość ekstraktów, które z upływem czasu wytrącają się w postaci białych osadów i osadzają na dnie butelki.

ZWIĄZKI KONDYCJONUJĄCE: do tej grupy związków możemy zaliczyć: hydrolizaty protein, lipidy, silikony, pochodne czwartorzędowych soli amonowych. Kondycjonowanie włosów polega na zwiększaniu podatności na rozczesywanie, nadawanie połysku, jedwabistość i sprężystość, ułatwiają modelowanie i układanie fryzury oraz zmniejszenie podatności na elektryzowanie włosa. Ostatnim bardzo ważnym czynnikiem jest również ochrona przed działaniem czynników atmosferycznych.

SUBSTANCJE ZAWIESZAJĄCE: Najczęściej wykorzystywana w formułacjach kosmetycznych jest guma ksantanowa, która ma za zadanie zawieszenia stałych cząsteczek. Gumę ksantanową dodaje się do formułacji kosmetycznych typu: szampon, płyny do mycia, emulsje odbudowujące warstwę hydrolipidową, pasty do zębów, kremy do twarzy. Jest to składnik

pochodzenia naturalnego, który w określonym stężeniu dodany jest do produktu kosmetycznego. Stężenie gumy ksantanowej, które zazwyczaj wykorzystuje się w przemyśle kosmetycznym, wynosi od 0.1% do 10%. Zawartość tego składnika jest zależna od rodzaju produktu (spłukiwalny, niespłukiwalny) i jego przeznaczenia.

EMOLIENCY: składniki, które zmiękcniają i wygładzają naskórek. Tworzą one na powierzchni skóry hydrofobowy film, który ma hamować ucieczkę wody przez naskórek, co skutkuje poprawą jego elastyczności i nawilżenia. Najczęściej stosowanymi emolientami są m.in. olej parafinowy, ciekłe woski.

LEZNICZE: najczęściej wykorzystywane w formulacjach kosmetycznych to ekstrakty roślinne, siarka, pirydoksyna, które odpowiadają za zmniejszeniem wydzielania łoju oraz posiadają właściwości przeciwbakteryjne lub przeciwgrzybiczne.

REGULATORY pH: wartość pH dla szamponu mieści się w zakresie 5,5-6,5. (wartość, która jest zbliżona do pH skóry). Regulator pH, pozwala na uzyskanie odpowiedniego pH kosmetyku. Znajduje się na liście substancji dozwolonych do stosowania w kosmetykach wyłącznie w ograniczonej ilości, zakresie i warunkach stosowania. Jego dopuszczalne maksymalne stężenie w gotowym produkcie: preparaty niespłukiwane: do 2,5 %. Najczęściej stosowane regulatory pH to: kwas cytrynowy, trietanolamina, kwas mlekowy, mleczan sodu, wodorowęglan sodu.

KONSERWANTY: są to związki, które obniżają aktywność pleśni i bakterii, przedłużając termin przydatności kosmetyku do użycia. Konserwanty, które są dopuszczone do użytku w formulacjach kosmetycznych, muszą spełniać rygorystyczne wytyczne np. nie mogą być wchłaniane przez skórę oraz błony śluzowe, powinny być bezbarwne, bez smaku i zapachu, bardzo dobrze rozpuszczać się w wodzie, posiadać szerokie spektrum aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz wysoką skuteczność przy niskim stężeniu. W formulacjach kosmetycznych zazwyczaj używa się substancji konserwujących tj. pochodne kwasów organicznych (alifatycznych i aromatycznych), są one zazwyczaj łączone w kosmetykach z substancjami o działaniu przeciwbakteryjnym. Do najpopularniejszych substancji konserwujących stosowanych w kosmetykach używamy: kwas propionowy i jego sole, kwas 10-undecyloyowy i jego sole, kwas benzoowy, kwas salicylowy, salol (ester fenylowy kwasu salicylowego), kwas 4- hydroksybenzoowy, estry kwasu phydroksybenzoowego. W produktach kosmetycznych obecnie dąży się do minimalizowania substancji konserwujących. Trend ten powstał w wyniku chęci zmniejszenia niepożądanego

oddziaływania kosmetyków. Należy zwrócić jednak tutaj uwagę, że mniejsza ilość konserwantów w produkcie kosmetycznym powoduje obniżenie jego trwałości, a co za tym idzie, skrócenie okresu bezpiecznego użytkowania kosmetyku.

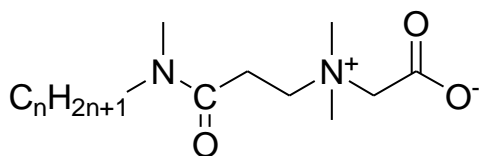
KOMPOZYCJE ZAPACHOWE: są to składniki, które poprawiają walory estetyczne produktu. Substancje zapachowe to lotne związki organiczne, pochodzenia naturalnego lub syntetyczne, o specyficznym zapachu, można je podzielić na trzy kategorie. Pierwsza kategoria to roślinne substancje zapachowe, które tworzą żywice zapachowe, wyciągi alkoholowe i tłuszczowe czy olejki eteryczne takie jak: geraniol, linalol, limonen ze skórki cytrynowej. Drugą kategorią są zwierzęce substancje zapachowe w kosmetykach, zaliczamy do nich: piżmo, ambra, cybet, kastoreum. Ostatnią kategorię stanowią Syntetyczne substancje zapachowe w kosmetykach takie jak: aldehyd benzoesowy, heliotropina, jasmon, kumaryna, wanilina.

BARWNIKI: Barwniki w formulacjach kosmetycznych oraz produktach chemii gospodarczej, są do nich dodawane w celach poprawiających wygląd. Ze względu na pochodzenie wyróżnić można dwa podziały barwników: barwniki naturalne i syntetyczne. Barwniki naturalne są pozyskiwane z surowców pochodzenia roślinnego, mineralnego lub zwierzęcego. Pod względem rozpuszczalności, wyszczególniono barwniki nierozpuszczalne i rozpuszczalne w wodzie i innych rozpuszczalnikach. Wiele z barwników i pigmentów w przemyśle kosmetycznym jest dopuszczonych do stosowania w produktach spożywczych – przykładem może być popularny ditlenek tytanu CI 77891 (E171), tlenki żelaza CI 77491, CI 77492, CI 77499 (E172), ale również barwniki takie jak CI 42090 (E133), CI 19140 (E102), CI 28440 (E151), czy także glin CI 77000 (E173). Możliwa ilość dodanego składnika do formulacji kosmetycznej jest regulowana poprzez Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego I Rady (We) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.

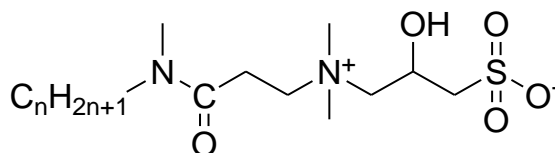
III ZAŁOŻENIA I CEL PRACY

Projektowanie nowych struktur surfaktantów oraz potrzeba zrozumienia zależności pomiędzy ich budową a zachowaniem się na granicach faz i ich najkorzystniejszymi właściwościami użytkowymi jest przedmiotem dynamicznie rozwijających się badań w wielu jednostkach naukowo-badawczych. Badania te opierają się na dążeniu do otrzymania związków o z góry zamierzonych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych. Jednocześnie oczekuje się, aby procesy wytwarzania surfaktantów były przyjazne dla człowieka i środowiska naturalnego.

Głównym celem niniejszej pracy było zaprojektowanie struktury oraz opracowanie metod syntezy surfaktantów amfoterycznych przeznaczonych do zastosowania w nowoczesnych formułacjach typu szampony. W kreowaniu nowych technologii muszą być wzięte pod uwagę takie aspekty, jak dostępność surowców, ich toksyczność, wpływ otrzymanych na ich bazie produktów na otoczenie, stosowanie bezpiecznych dla człowieka i jak najmniej uciążliwych dla środowiska naturalnego metod syntetycznych oraz ekonomiczność procesu. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych związków o budowie chemicznej dostosowanej do określonych zastosowań i sprecyzowanych właściwościach, czy też dokonuje modyfikacji struktur już istniejących. Przedmiotem badań były dwie grupy nowych surfaktantów amfoterycznych, których struktury przedstawiono na Rys 3.1.1.



octan [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowy
(*C_nDMPAB*)

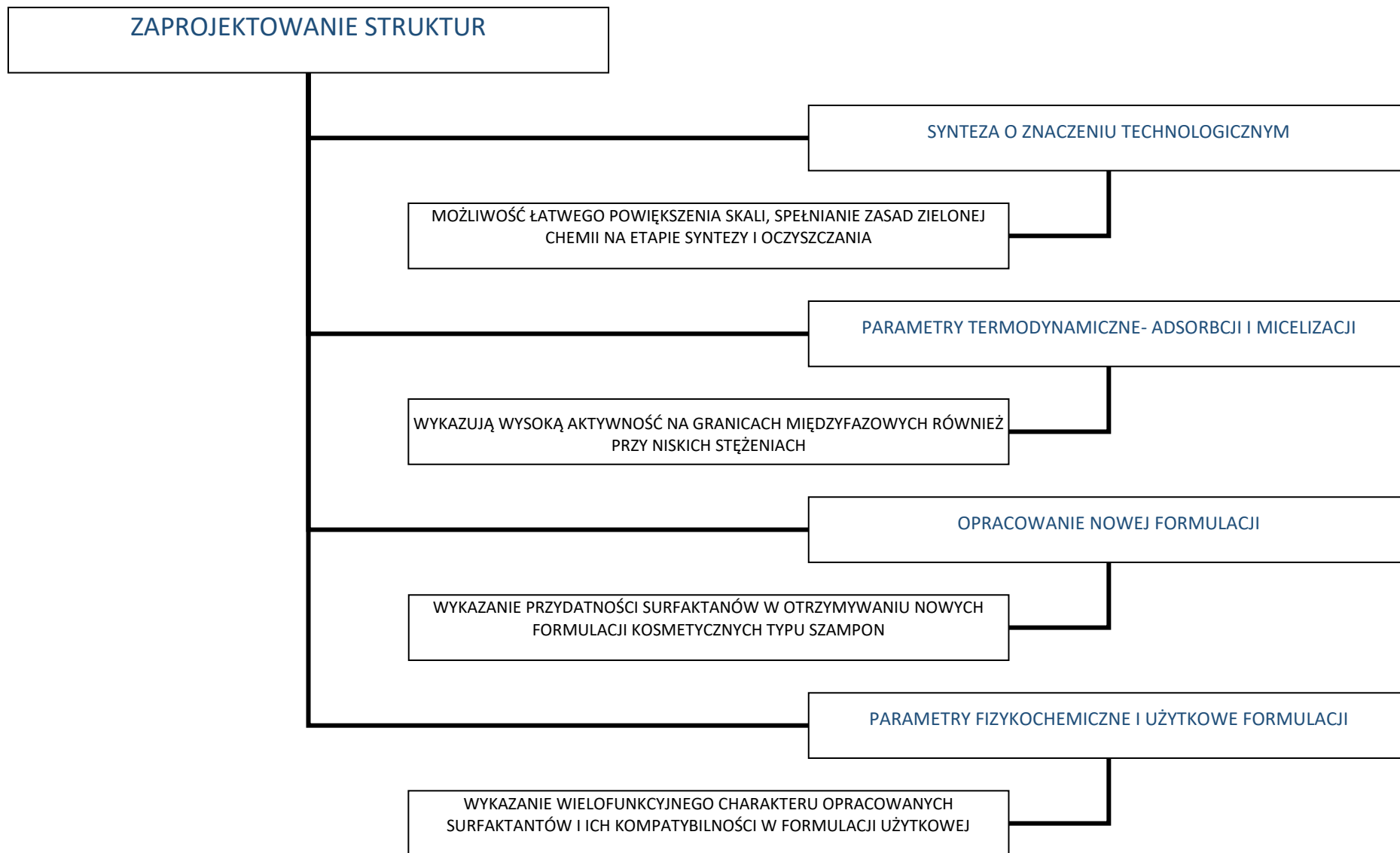


2-hydroksypropanosulfonian [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropyl]
dimetyloamoniowy (C_nDMPAS)

Rys.3.1.1 Struktury zaprojektowanych i zsyntezowanych surfaktantów amfoterycznych

Etapy szczegółowe realizacji celu głównego (przedstawione obrazowo na Schemacie 3.1) były następujące:

1. Zaprojektowanie struktur nowych grup surfaktantów amfoterycznych typu alkiloamidobetain o zmiennej długości łańcucha alkilowego ($n = 10, 12, 14, 16$), zawierających III-rzędowe ugrupowanie amidowe, oraz opracowanie metod ich syntezy i oczyszczania (zarówno dla celów preparatywnych, jak i dla potrzeb badań fizykochemicznych) o znaczeniu technologicznym oraz identyfikacja struktur i potwierdzenie czystości otrzymanych surfaktantów na podstawie analizy elementarnej i analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).
2. Ocena zachowania agregacyjnego i adsorpcyjnego surfaktantów na granicach fazowych i w fazie objętościowej na podstawie izoterm napięcia powierzchniowego i pomiarów kąta zwilżania: wyznaczenie wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) surfaktantu, termodynamicznych parametrów adsorpcji i micelizacji, zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego oraz określenie zwilżalności na różnych powierzchniach.
3. Opracowanie, na podstawie literatury fachowej oraz receptur stosowanych w firmie Madonis, prototypów trzech formułacji typu szampon do włosów, różniących się rodzajem zastosowanego amfoterycznego związku powierzchniowo czynnego (5.5 % w/w; hydroksypropanosulfonian [3-(dodecylocylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowy (C_{12} DMPAS), octan [3-(dodecylocylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowy (C_{12} DMPAB) lub kokoamidopropylobetaina – układ referencyjny).
4. Sporządzenie opracowanych receptur oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych: ocena organoleptyczna, pomiary pH, reologiczne, oznaczenie roztworzalności i zdolności pianotwórczej, gęstości, test starzeniowy, a także określenie bezpieczeństwa mikrobiologicznego oraz dermatologicznego. Wszystkie oznaczone parametry pozwoliły na określenie najważniejszych aspektów: modyfikacja lepkości, roztworzalność i bezpieczeństwo mikrobiologiczne, gdzie nowosyntezowane surfaktanty wykazywały istotną przewagę nad standardowo stosowaną kokoamidopropylobetainą w kontekście poprawy właściwości reologicznych i dyspergujących przy zmniejszonym stężeniu związku powierzchniowo czynnego oraz możliwości ograniczenia ilości wprowadzanych konserwantów.



Schemat 3.1 Schemat ideowy przedstawiający etapy realizacji celu

IV CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Odczynniki i materiały pomocnicze

Surowce do syntez surfaktantów amfoterycznych:

- Metyloamina 33% r-r w absolutnym etanolu; Sigma Aldrich
- Bromodekan, 98%, Fluka
- Bromododekan, 98%, Fluka
- Bromotertadekan, 98%, Fluka
- Bromoheksadekan, 98%, Fluka
- Sól sodowa kwasu 3-chloro-2-hydroksy-1-propanosulfonowego, 95%; Sigma Aldrich
- Chlorooctan sodu, 97%; Fluka

Rozpuszczalniki i odczynniki pomocnicze:

- Heksan, frakcja z nafty; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Octan etylu, cz.d.a; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Kwas solny (roztwór 35-38%), cz.d.a.; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Eter dietylowy, cz.d.a; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Węglan sodu, bezwodny, cz.d.a; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Dichlorometan, cz.d.a ; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Siarczan sodu, bezwodny, cz.; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Wodorotlenek sodu, cz.d.a ; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Metanol, cz.d.a; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Etanol, bezwodny, cz.d.a ; Avantor Performance Materials Poland S.A.
- Jodek potasowy, cz.; Avantor Performance Materials Poland S.A.

Materiały używane przy pomiarze napięć powierzchniowych i kątów zwilżania:

- Woda destylowana, przewodnictwo: 0,1 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- Aceton, cz.d.a; Sigma Aldrich

Surowce do sporządzenia formułacji typu szamponu do mycia włosów, zawierającej surfaktanty C_nDMPAS i C_nDMPAB :

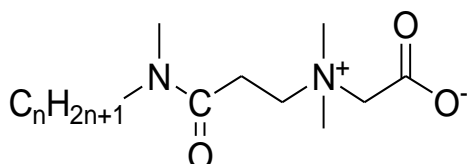
- Woda destylowana, przewodnictwo: 2,5 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- Nansa LSS 38/AS, Brenntag
- Blanowa Tens APG 2000, Donauchem

- Crodasinic LS30 NP., Croda
- Ajidew z-100, Cornelius
- Gliceryna roślinna, Brenntag
- Lustreplex- lq, Croda
- Versatix LQ, Croda
- Euxyl PE 9010, Brenntag
- Euperlan PCO, BASF
- Kompozycja zapachowa Avocado Oil& Passion Flower AR520029, Alfa Saggiarius
- Arlasilik PTM, Croda
- Hair SPA, Croda
- Phytofleur Neroli, Croda
- Sensomer 10 M Polymer, HSH
- Pear Extract H.G, Croda
- Kwas cytrynowy jednowodny, Brenntag

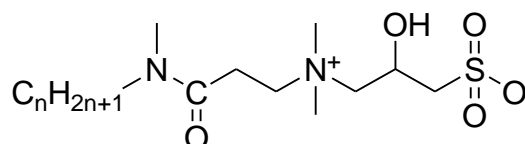
4.2 Syntezy

Zaprojektowano struktury o znaczeniu technologicznym, których wzory ogólne przedstawiono schematycznie na Rys. 5.2.1

a)



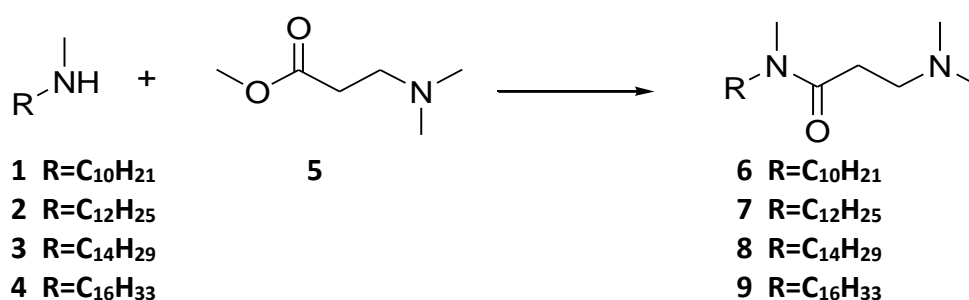
b)



Rys. 4.2. Struktury surfaktanów amfoterycznych a) octanów [3-(alkilometyloamino) -3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_n DMPAB) oraz b) 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino) -3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_n DMPAS) o znaczeniu technologicznym ($n=10, n=12, n=14, n=16$).

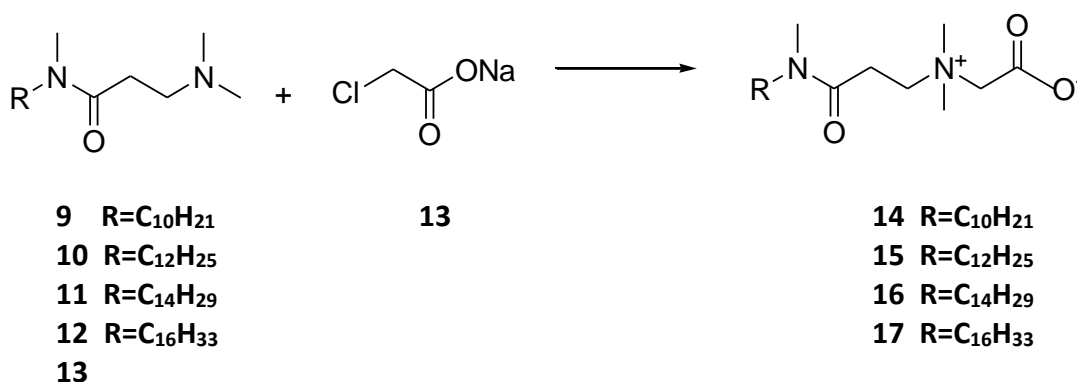
4.2.1 Synteza octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylu] dimetyloamoniowych

(CnDMPAB)- ogólna procedura

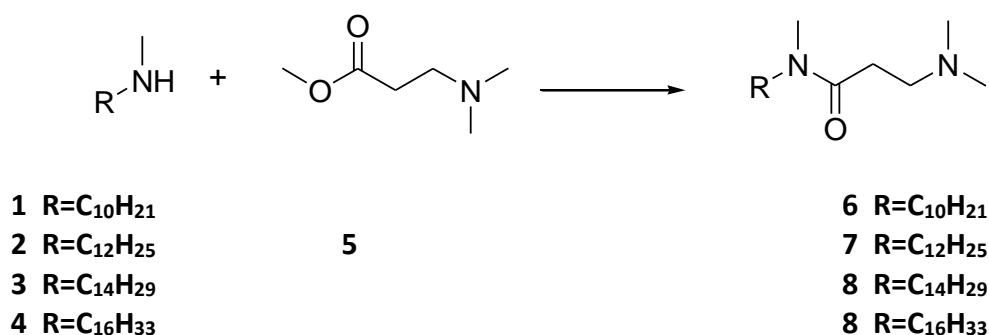


N-metylo-N-alkiloaminy zostały zsyntezowane z odpowiednich bromków alkilowych (bromodekanu, bromododekanu, bromotetradekanu, bromoheksadekanu) oraz etanolowego roztworu metyloaminy według [98]. Do kolby kulistej dwuszyjnej wprowadzono 0,05 *N*-metylo-*N*-alkiloaminy (*N*-metylo-*N*-decyloaminy **1**, *N*-metylo-*N*-dodecyloaminy **2**, *N*-metylo-*N*-tetradecyloaminy **3** lub *N*-metylo-*N*-heksadecyloaminy) **4** oraz 0,075 mola 3-dimetyloaminopropionianu metylu **5**, a następnie ogrzewano mieszaninę przez 30 godzin w temperaturze około 135 – 140 °C, przedmuchując zawartość kolby strumieniem suchego azotu. Reakcję prowadzono do zaniku obecności *N*-metylo-*N*-alkiloaminy w mieszaninie reakcyjnej (kontrola za pomocą chromatografii cienkowarstwowej; eluent: mieszanina metanol: octan etylu (1:1, v:v); faza stacjonarna: żel krzemionkowy). Po zakończeniu reakcji układ rozpuszczono w metanolu, poddano filtracji w celu usunięcia substancji nierozpuszczalnych w metanolu i odparowano do stałej masy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 3-(dimetyloamino)-*N*-alkilo-*N*-metylopropanamidy **6-8** z wydajnością 89,5-98,4 %. W celu otrzymania octanu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylu] dimetyloamoniowego do naczynia, przeznaczonego do prowadzenia reakcji pod zwiększonym ciśnieniem, wprowadzono 0,04 mola 3-(dimetyloamino)-*N*-alkilo-*N*-metylopropanamidu **9-12**, 0,05 mola chlorooctanu sodu **13** i 200 cm³ metanolu. Następnie naczynie szczelnie zamknięto i ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze 95°C na łaźni olejowej. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną przefiltrowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a przesącz odparowano do stałej masy przy użyciu wyparki obrotowej. Uzyskany produkt surowy zdyspergowano w 100 cm³ bezwodnego etanolu, ponownie przesączono, a otrzymany roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskaną pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości metanolu (około 15 cm³) i dodawano octan etylu aż do pojawienia się trwałego zmętnienia (około 250 cm³),

a następnie pozostawiono do krystalizacji w zamrażarce (temperatura -20°C) na co najmniej 24 godziny. Uzyskany produkt **14-17** odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto zimnym octanem etylu i pozostawiono do wysuszenia w eksykatorze nad P_2O_5 . W celu otrzymania surfaktantu o czystości odpowiedniej do pomiarów napięć powierzchniowych i kątów zwilżania krystalizację powtórzono 3-4 krotnie, stosując układy rozpuszczalników metanol octan etylu, etanol eter dietylowy oraz chloroform octan etylu. Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 58,2-78,5%. Struktura oraz czystość otrzymanych związków została potwierdzona za pomocą analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej (wyniki zestawione w tabeli 4.1.1)

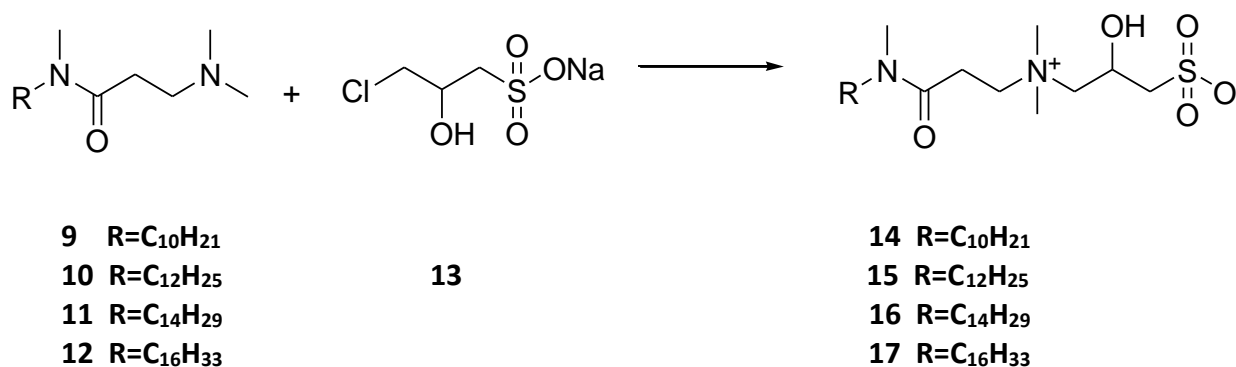


4.2.2 Synteza 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilodecyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_nDMPAS) – ogólna procedura



Opis syntezy 3-(dimetyloamino)-*N*-alkilo-*N*-metylopropanamidów został szczegółowo przedstawiony w podrozdziale 2.3. W celu otrzymania 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego do naczynia, przeznaczonego do prowadzenia reakcji pod zwiększonym ciśnieniem, wprowadzono 0,04 mola *N*-[3-(dimetyloamino)propylo]-*N*-metyloalkiloamidu **9-12**, 0,05 mola soli sodowej kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego **13** i 200 cm^3 metanolu. Następnie naczynie zamknięto

szczelnie i ogrzewano przez 60 godzin w temperaturze 110°C na łaźni olejowej, intensywnie mieszając. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną poddano filtracji, a przesącz odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu wyparki obrotowej. Do uzyskanego produktu dodano 100 cm³ bezwodnego etanolu, ponownie przesączono, a uzyskany roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości metanolu (około 25 cm³) i dodawano octan etylu aż do pojawienia się trwałego zmętnienia (około 150 cm³), a następnie pozostawiono do krystalizacji w zamrażarce (temperatura -20°C) na co najmniej 24 godziny. Uzyskany produkt **14-17** odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto zimnym octanem etylu i pozostawiono do wysuszenia w eksykatorze nad bezwodnym P₂O₅. W razie potrzeby, zwłaszcza w przypadku pomiarów napięć powierzchniowych i kątów zwilżania, krystalizację z układu metanol – octan etylu powtórzono kilkakrotnie. Struktura oraz czystość otrzymanych związków została potwierdzona za pomocą analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej (wyniki zestawione w tabeli 4.1.1).



4.3 Przygotowanie modelowej formułacji typu szampon do mycia włosów

Formulacje, zawierające surfaktanty *C₁₂DMPAS* i *C₁₂DMPAB* oraz referencyjny układ z komercyjnym surfaktantem typu alkiloamidopropylobetaina, przygotowano zgodnie z normą branżową BN-86/6145-25 „Wyroby kosmetyczne i perfumeryjne, Środki do mycia włosów, Szampony w płynie do włosów, Wspólne wymagania i badania.”

Odmierzono około 350 ml wody i ogrzano do temperatury 40-45°C. Dodano kolejno substancje kondycjonujące (wszystkie nazwy składników wg INCI): Myristamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Glycerin, Lactitol i Xylitol. Oddzielnie przygotowano roztwór antystatyku (Polyquaternium-10), poprzez rozpuszczenie go w zimnej wodzie (około 175 ml).

Otrzymany roztwór wprowadzono ostrożnie do podgrzanej formulacji, mieszając do uzyskania klarownego roztworu. Następnie do formulacji wprowadzono wybrany surfaktant amfoteryczny (C₁₂DMPAS, C₁₂DMPAB lub kokoamidopropylobetainę), decyl glucoside, sodium C14-C16 olefin sulfate, sodium lauroyl sarcosinate, a następnie wymieszano aż do uzyskania jednolitej formulacji. Oddzielnie przygotowano roztwór kwasu cytrynowego poprzez jego rozpuszczenie w gorącej wodzie (ok. 88 ml), a następnie wprowadzono do układu. Kolejno do formulacji wprowadzono mieszaninę PEG-150 Pentaerythryl Tetrastearate i PPG-2 Hydroxyethyl cocamide w wodzie, pełniącą rolę surfaktantu pomocniczego, a następnie dokładnie wymieszano do uzyskania jednorodnej konsystencji. W kolejnym etapie wprowadzono do formulacji, podczas intensywnego mieszania, pozostałe czynniki kondycjonujące włosy o charakterze kationowym (Polyquaternium-70, Dipropylene Glycol), a także ekstrakty roślinne i glicerynę. Oddzielnie przygotowano dyspersję środka zmętniającego wodnej zawiesiny Styrene/ Acrylates Copolymer i Coco-Glucoside poprzez jej rozpuszczenie w gorącej wodzie (ok. 87 ml), a następnie wprowadzono do formulacji i dokładnie wymieszano. Kolejno dodano Zinic Pyrithione (czynnik kondycjonujący włosy) i kontynuowano mieszanie przez 30 minut do uzyskania jednolitej konsystencji. Na końcu wprowadzono do kompozycji konserwant (Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin) i kompozycję zapachową oraz kontynuowano mieszanie przez 60 minut.

4.4 Metody badawcze i analityczne

4.4.1 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma ¹H NMR wykonano w Centralnym Laboratorium Analiz Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej przy użyciu spektrometru Bruker Avance DRX 600 o częstotliwości generatora 600 MHz dla roztworów badanych związków w CDCl₃ w temperaturze pokojowej. Wartość przesunięć chemicznych ¹H (przy częstotliwości 600.13 MHz) wyznaczono w stosunku do standardu zewnętrznego tetrametylosilanu ($\delta = 0$ ppm, roztwory w CDCl₃).

4.4.2 Analiza elementarna

Analizę elementarną wykonano w Laboratorium Analiz Elementarnych i Badań Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego za pomocą półautomatycznego analizatora Vario EL cube (Elementar, Niemcy).

4.4.3 Pomiar temperatury topnienia

Pomiar temperatury topnienia wykonano przy użyciu stolika Boetiusa przy narości temperatury nastawionym na 4°C/min. Pomiar dla każdego surfaktantu wykonano co najmniej dwukrotnie, a za wynik przyjęto wartość temperatury topnienia różniącą się o mniej niż 1 °C.

4.4.4 Analiza ESI-MS

Widma masowe analizowanych surfaktantów wykonano przy wykorzystaniu spektrometrii mas ze źródłem jonów typu elektrosprej (ESI-MS) przy użyciu urządzenia micrOTOF-Q (Bruker Daltonics, Niemcy). Kalibracji urządzenia, pracującego w trybie analizy jonów naładowanych dodatnio wykonano przy użyciu mieszaniny Tunemix™ (Bruker Daltonics, Niemcy). Dokładność pomiaru była większa niż 5 ppm. Obróbkę uzyskanych widm wykonano przy użyciu oprogramowania DataAnalysis 3.4 (Bruker Daltonics, Niemcy) w celu wyznaczenia masy podstawowego kationu (surfaktant z przyłączonym jednym atomem sodu).

4.4.5 Pomiar temperatury Kraffta

Próbki surfaktantów o stężeniu 1% wag. przygotowano przez rozpuszczenie związku powierzchniowo czynnego w wodzie destylowanej przy jednoczesnym umiarkowanym ogrzewaniu za pomocą strumienia ogrzanego powietrza. Probówki cienkościenne z roztworami surfaktantów pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 h w celu ustalenia się równowagi. Temperaturę Kraffta określono metodą wizualną poprzez podgrzanie 1ml próbki środka powierzchniowo czynnego w wodzie w uszczelnionej parafilmem próbówce do NMR do momentu uzyskania klarownego roztworu. Jeżeli roztwór był klarowny w temperaturze pokojowej próbki umieszczano w lodówce, sprawdzając czy nie pojawia się zmętnienie [99].

4.4.6 Pomiar napięcia powierzchniowego

Roztwory surfaktantów, które użyto do analizy, przygotowano krótko przed wykonaniem pomiarów. Analizę przeprowadzono przy użyciu tensjometru powierzchniowego Polon-Izot PI-MT1A.KOM, umożliwiającego pomiar napięcia powierzchniowego wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych metodą płytki Wilhelmy'ego. Podczas badań płytkę platynową zanurzono w roztworze środka

powierzchniowo czynnego na głębokości 3 mm, a następnie wyjmowano z roztworu z prędkością 1 mm / s. Po wykonaniu pomiaru dla danego stężenia, płytkę zdejmowano przemywano kolejno wodą destylowaną i acetonem, a następnie opalano w płomieniu alkoholu, w celu usunięcia wszystkich zanieczyszczeń. Temperatura dla wszystkich pomiarów była stała i wynosiła $22 \pm 0,5$ ° C [100].

4.4.7 Pomiar kąta zwilżania

Płytkę używaną do pomiaru kąta zwilżania wycięto z dobrej jakości strony szkła i oczyszczono acetonem oraz czystą wodą, aby dokładnie umyć powierzchnię. Po analizie dla każdego stężenia środka powierzchniowo czynnego płytkę oczyszczano powyższym sposobem opisanym powyżej dla płytki platynowej (przemycie wodą i acetonem, a następnie opalenie w płomieniu alkoholu). Dynamiczny kąt zwilżania mierzono za pomocą tensjometru powierzchniowego Polon-Izot PI-MT1A.KOM, przy prędkości podnoszenia płytki wynoszącej 0,2 mm / s i jej głębokości zanurzenia 5 mm. Wszystkie pomiary kątów zwilżania wykonano w stałej temperaturze wynoszącej $22 \pm 0,5$ ° C [100].



Rys. 4.4.6 Pomiar napięcia powierzchniowego

4.4.8 Wyznaczanie punktu izoelektrycznego

Wyznaczenie punktu izoelektrycznego wodnego roztworu surfaktantu C₁₂DMPAB oraz C₁₂DMPAS polega na wyznaczeniu krzywej miareczkowania danego wodnego roztworu surfaktantu, roztworu 0,01 molowego NaOH oraz 0,01 molowego roztworu HCl przy użyciu elektronicznego miernika uniwersalnego EMU, urządzenia wykonanego przez naukowców Politechniki Wrocławskiej. W tym celu mierzy się pH 0,005 molowego wodnego roztworu surfaktantu, 0,01 molowego roztworu NaOH oraz 0,01 molowego roztworu HCl w funkcji zarówno ilości milimoli dodanego mocnego kwasu, jak i ilości milimoli dodanej mocnej zasady. Przygotowane wodne roztwory zawierające odpowiednio surfaktanty C₁₂DMPAB oraz C₁₂DMPAS po dodaniu NaOH i HCl zostały pozostawione na pół godziny w celu osiągnięcia równowagi.

4.5 Badania fizykochemiczne formulacji typu szampon zawierającej surfaktanty typu alkiloamidopropylobetain i alkiloamidopropylosulfohydroksybetain

4.5.1 Ocena organoleptyczna

Ocena organoleptyczna została wykonana zgodnie z Polską Normą BN-86/6145-25 [101]. Jakość produktów oceniana jest przy użyciu zmysłu wzroku, węchu, dotyku oraz smaku. Ocena organoleptyczna przeprowadzana indywidualnie nie jest powtarzalna.

W zlewce umieszczono badany płyn.

- Sprawdzenie wyglądu wykonano poprzez oględziny nieuzbrojonym okiem. Sprawdzone: klarowność, jednorodność, obecność zanieczyszczeń w formulacji kosmetycznej oraz konsystencję.
- Sprawdzenie zapachu wykonano za pomocą zmysłu węchu poprzez porównanie ze wzorcem.
- Sprawdzenie barwy wykonano za pomocą zmysłu wzroku poprzez porównanie ze wzorcem.

4.5.2 Ocena mikrobiologiczna

Wykrywanie obecności *Staphylococcus aureus* zgodnie z PN – EN ISO 22718:2016 [102]

Przygotowano zawiesinę początkową oraz wzbogacono poprzez wykorzystanie nieselektywnej pożywki bulionowej, w celu wykazania zdolności wzrostu danego mikroorganizmu w pożywce: pobrano co najmniej 1 g lub 1 ml dobrze wymieszanej próbki pobranej do badań mikrobiologicznych, kolejnym krokiem było zawieszenie badanego materiału w 9 ml płynu do rozcieńczeń Eugon LT 100 broth (bulion wzbogacający). Oraz inkubowanie w temp. $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 20 h.

Dokonano izolacji i identyfikacji, dany materiał posiano eżę na Baird Parker Agar, poczym inkubowano w temp $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24-48 h, do momentu, gdy zaobserwowano wzrost czarnych błyszczących kolonii z jasną obwódką. Dokonano identyfikacji za pomocą:

- barwienia Grama - gram (+) fioletowe ziarniaki,
- testu z katalazą - Natychmiastowe wytworzenie się pęcherzyków powietrza po dodaniu odczynnika H_2O_2 do zawiesiny kolonii drobnoustrojów
- testu z koagulazą – daje wynik dodatni. W celu wykonania testu przeniesiono dobrze wyizolowane kolonie z powierzchni selektywnej pożywki do sterylnych probówek zawierających 0,5 ml osocza np. króliczego, inkubowano w temp. $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$,

przewodzą obserwacje po 3, 4, 6 godzinach. O wyniku dodatnim świadczy uformowany skrzep w próbówce. W przypadku braku koagulacji po 6 godzinach należy przeprowadzić 24 godzinna inkubację lub postępować zgodnie z zaleceniami producenta testu. Równolegle przeprowadzono kontrolę dodatnią i ujemną testu zgodnie z wytycznymi producenta.

Wykrywanie obecności *Pseudomonas aeruginosa* zgodnie z PN – EN ISO 22717:2016 [103]

Przygotowano zawiesinę początkową oraz wzbogacono poprzez wykorzystanie nieselektywnej pożywki bulionowej, w celu wykazania zdolności wzrostu danego mikroorganizmu w pożywce: pobrano co najmniej 1 g lub 1 ml dobrze wymieszanej próbki pobranej do badań mikrobiologicznych. Badany materiał zawieszono w 9 ml płynu do rozcieńczeń Euton LT 100 broth (bulion wzbogacający) oraz inkubowano w temp. $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 20 h.

Dokonano izolacji i identyfikacji. Dany materiał posiano eżą na Baird Parker Agar, poczym inkubowano w temp $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24-48 h, do momentu, gdy zaobserwowano wzrost kolonii o barwie żółto – zielonych, wykonano identyfikację:

- barwienie Grama – gram (-) różowe/czerwone pałeczki,
- test z oksydazą – pozytywny
- hodowla na *Pseudomonas* A - przesianie eżą reprezentacyjnych kolonii z Certymide agar na pożywkę do wykrywania pyjocyjaniny, inkubacja $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, kolonie charakterystyczne dla *Pseudomonas* otoczone są obwódką niebieską/zieloną od pyjocyjaniny. Czerwona/brązowa obwódka powstaje od innego barwnika – piorubiny.

Wykrywanie obecności *Escherichia coli* zgodnie z PN – EN ISO 21150:2015 [104]

Przygotowano zawiesinę początkową oraz wzbogacono poprzez wykorzystanie nieselektywnej pożywki bulionowej, w celu wykazania zdolności wzrostu danego mikroorganizmu w pożywce: pobrano co najmniej 1 g lub 1 ml dobrze wymieszanej próbki pobranej do badań mikrobiologicznych. Badany materiał zawieszono w 9 ml płynie do rozcieńczeń Euton LT 100 broth (bulion wzbogacający) oraz inkubowano w temp. $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 20 h.

Dokonano izolacji i identyfikacji. Dany materiał posiano eżą na MacConkey'a agar, poczym

inkubowano w temp $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24-48 h, do momentu, gdy zaobserwowano wzrost ceglasto-czerwonych kolonii mogących być otoczonych strefą wytrąconej żółci. Dokonano identyfikacji:

- Barwienie metodą Grama (według instrukcji Barwienie metodą Grama) – gram ujemne pałeczki,
- Hodowla na agarowej pożywce Levine’a z eozyną i błękitem metylenowym - wzrost w postaci charakterystycznych metalicznych kolonii o niebiesko – czarnym zabarwieniu w świetle przepuszczonym.

Wykrywanie obecności *Candida albicans* zgodnie z PN – EN ISO 18416:2015 [105]

Przygotowano zawiesinę początkową oraz wzbogacono poprzez wykorzystanie nieselektywnej pożywki bulionowej, w celu wykazania zdolności wzrostu danego mikroorganizmu w pożywce: pobrano co najmniej 1 g lub 1 ml dobrze wymieszanej próbki pobranej do badań mikrobiologicznych. Badany materiał zawieszono w 9 ml płynu do rozcieńczeń Euton LT 100 broth (bulion wzbogacający) oraz inkubowano w temp. $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 20 h.

Dokonano izolacji i identyfikacji. Próbkę posiano eż na podłoże SDA oraz inkubowano w temp $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 24-48 h. Gdy zaobserwowano wzrost białych/beżowych, wypukłych kolonii wykonano identyfikację,

- barwienie Grama – fioletowe wypukłe lub owale komórki
- hodowla na Corn meal agar + 1% tween 80 – przesianie eż kolonię uzyskanego wzrostu na podłożu SAB, inkubacja $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do 3 dni. Obserwacja pod mikroskopem po 24h → chlamydospory.

Oznaczanie liczby drożdży i pleśni zgodnie z PN – EN ISO 16212:2017 [106]

Przygotowano zawiesinę początkową: pobrano co najmniej 1 g lub 1 ml dobrze wymieszanej próbki pobranej do badań mikrobiologicznych. Zawieszono badany materiał w 9 ml płynu do rozcieńczeń Euton LT 100 broth (bulion wzbogacający). Otrzymano rozcieńczenie 1/10. Od czasu przygotowania początkowej zawiesiny do czasu posiewu nie powinno minąć 45 minut. Metoda posiewu wgłębnego: 1 ml zawiesiny początkowej próbki naniesiono na płytkę Petriego, zalano płynnym podłożem agarowym SDA o temp. około 45°C , ostrożnie wymieszano próbkę z podłożem i odstawiono do zestalenia. Posiew

wykonano w dwóch powtórzeniach. Inkubowano w temp $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 3-5 dni, opcjonalnie w $22,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 5- 7 dni używając podłoże bez antybiotyku. Posiew powierzchniowy: zawiesinę początkową próbki inkubowano w temp. $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 20 h, 0,2 ml zawiesiny początkowej próbki rozprowadzono głaszczką po powierzchni zestalonego podłoża agarowego SDA z chloramfenikolem. inkubowano w temp $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 3-5 dni, opcjonalnie w $22,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 5- 7. Posiew wykonano w dwóch powtórzeniach.

Zliczanie i wykrywanie mezofilnych bakterii tlenowych zgodnie z PN – EN ISO 21149:2017 [107]

Przygotowano zawiesinę początkową, pobrano co najmniej 1 g lub 1 ml dobrze wymieszanej próbki pobranej do badań mikrobiologicznych. Kolejnym krokiem było zawieszenie badanego materiału w 9 ml płynu do rozcieńczeń Eugon LT 100 broth (bulion wzbogacający). Sporządzono roztwór o rozcieńczeniu 1/10. Od czasu przygotowania początkowej zawiesiny do czasu posiewu nie powinno minąć 45 minut. Zliczanie bakterii mezofilnych – podanie ilości drobnoustrojów w badanej próbce poprzez posiew wgłębnny: 1 ml zawiesiny początkowej próbki naniesiono na płytkę Petriego, zalano 15-20 ml płynnego podłoża agarowego TSA o temp. około 45°C , ostrożnie wymieszano próbkę z podłożem i odstawiono do zestalenia. Inkubowano w temp $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez $72\text{ h} \pm 6\text{ h}$. Posiewy wykonano w dwóch powtórzeniach. Detekcja przez wzbogacenie – sprawdzono, czy mikroorganizmy mogą rozwijać się w warunkach przeprowadzonej analizy. Zawiesinę początkową próbki inkubowano w temp. $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez co najmniej 20 h. Następnie 0,2 ml zawiesiny początkowej próbki rozprowadzono głaszczką po powierzchni zestalonego podłoża agarowego TSA. Posiew wykonano w dwóch powtórzeniach, inkubowano w temp $32,5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez $48 - 72\text{ h} \pm 6\text{ h}$.

4.5.3 Pomiar lepkości

Współczynnik lepkości dynamicznej zmierzono przy użyciu reometru Anton Paar 302e. Pomiar lepkości został wykonany przy różnych prędkościach ścinania. Próbki formulacji kosmetycznych o objętości 23 cm^3 typu szampon zostały umieszczone w cylindrze pomiarowym (wykorzystywano wrzeciono pomiarowe oznaczone symbolem). Pomiar

prorowadzono w temp. 22°C, z wykorzystaniem programu RheoCompass który umożliwia automatyczny pomiar lepkości przy zadanych prędkościach ścinania oraz zapis uzyskanych wyników.



Rys. 4.5.3 Pomiar lepkości, reometr Anton Paar

4.5.4 Pomiar stabilności

Stabilność produktu kosmetycznego określono wg. guidelines on stability testing of cosmetic products (CTFA & Colipa) – 03/094 MC [109]. Próbkę formułacji przechowywano w komorze przez 8 bądź 12 tygodni, podczas których naprzemiennie co 24 h zmieniała się temperatura (40°C oraz 4°C) i oświetlenie (lampa UV i bez). Warunki te są imitacją warunków występujących w czasie przechowywania i użytkowania produktu. Próbkę obserwowano dwa razy w tygodniu, zarówno w temp. 4°C jak i w temp. 40 °C. Dodatkowo co cztery tygodnie próbka poddawana była badaniu stabilności i porównywana z próbką odwoławczą (przechowywaną w temp. pokojowej). W trakcie badania określana jest ich stabilność w danych warunkach, tzn. oceniany jest wizualnie stopień ich



Rys. 4.5.4 Pomiar stabilności

zmętnienia, rozwarstwienie, ewentualne powstanie osadów na dnie, barwa, zapach. Próbką, która nie ulegnie żadnym zmianom w trakcie 8 bądź 12 tygodni jest określana jako stabilna: receptura tej próbki jest prawidłowa. Natomiast wszystkie zmiany zaobserwowane przed upływem zaprogramowanych 8 bądź 12 tygodni należy wyjąć z komory i ocenić jako niestabilną.

4.5.5 Pomiar pH

Oznaczanie pH wykonano zgodnie z PN-EN 1262:2000 [108]. Do zlewki odważono 1 g płynu z dokładnością 0,01 g, uzupełniono wodą destylowaną do 100 g roztworu. Pehametr wzorcowano zgodnie z instrukcją aparatu przy zastosowaniu dwóch wzorców pH (roztwory buforowe o pH 4.01 i 7.00). Przygotowany roztwór podzielono na dwie porcje umożliwiające powtórzenie oznaczenia. Elektrode przemyto wodą destylowaną, a następnie niewielką ilością badanego roztworu. Zanurzono elektrodę w pierwszej porcji badanego roztworu i ostrożnie zamieszano. Odczytano pomiar, a następnie powtórzono dla kolejnych porcji. Jako wynik podano średnią z trzech pomiarów, różniących się o mniej niż 0,01.

4.5.6 Pomiar gęstości

Pomiar gęstości został wykonany zgodnie z instrukcją czynnościową nr 26/DKJ/2018 opracowaną przez pracowników firmy Madonis. Gęstościomierz przenośny DMA 35 Anton Paar wykalibrowano na wodę destylowaną (wynik mieścił w przedziale 0.9995 – 1.0008). Pomiar gęstości próbek wykonywano w stałej temperaturze 20 °C, odczekując do ustalenia się żądanych warunków pomiarów. Pomiar każdej próbki powtórzono trzykrotnie, a jako wynik podano średnią z wyników.

4.5.7 Badania dermatologiczne testem kontaktowym półotwartym.

Testy kontaktowe - płatkowe prowadzone były pod nadzorem lekarza dermatologa. Oceny tolerancji skórnej na badany preparat dokonywano na grupie 25 zdrowych probantów (wolontariuszy) bez dodatniego wywiadu alergicznego. Wyrób w postaci użytkowej nanosi się na bibułki filtracyjne o średnicy 12 mm, firmy SmartPractice®, które przymocowuje się za pomocą hypoalergicznego plastra chirurgicznego, na ramieniu lub okolicy międzyłopatkowej. W celu zobiektywizowania wyników badań wykonano dwie próby kontrolne: próbę „ślepą” oraz próbę z wykorzystaniem wody. Pierwszego odczytu dokonywano po upływie 48 godzin,

po 30 minutach od zdjęcia plastra. Drugiego odczytu dokonywano po 72 godzinach, a w przypadkach wątpliwych również po 96 godzinach. Lekarz dermatolog na podstawie obserwacji odczynu skóry oceniał tolerancję skóry na badany preparat.

4.5.8 Pomiar pianotwórczości

Badanie właściwości pianotwórczych wodnych roztworów otrzymanych związków wykonano w aparaturze szklanej przy zastosowaniu metody Ross-Miles'a na podstawie polskiej normy PN-C-04804-18:1976 [110]. Metoda ta polega na pomiarze objętości piany wytworzonej przez swobodny wypływ 1%-wego wodnego roztworu badanego preparatu z rozdzielacza na powierzchnie tego samego roztworu, znajdującego się w cylindrze pomiarowym. W zlewkach przygotowano 1% roztwory preparatów kosmetycznych. Do cylindra pomiarowego wprowadzono 50 cm³ przygotowanego roztworu w taki sposób, aby uniknąć powstania piany. W rozdzielaczu umieszczono 450 cm³ roztworu. Rozdzielacz umieszczono w statywie tak, aby nóżka rozdzielacza znajdowała się 450 mm od poziomu roztworu w cylindrze pomiarowym, następnie otwierano kran rozdzielacza. Objętość powstałej piany odczytywano po upływie 10s (zdolność pianotwórcza) oraz 1,10, 30, 60 min od jej utworzenia. Wykonano niezależnie trzy serie pomiarowe.

Zdolność pianotwórczą określoną wg równania (wynik oznaczenia podano w cm):

$$ZP = \frac{\pi \cdot 5^2}{4} \cdot h \quad (10)$$

5- średnica wewnętrzna cylindra pomiarowego[cm], h- odczytana wysokość słupa piany [cm]

Wskaźnik trwałości piany (WTP) obliczono na podstawie równania

$$WTP = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100\% \quad (11)$$

Gdzie: V₁- objętość piany zmierzona po upływie 1 min, cm³, V₂- objętość piany zmierzona po upływie 10 min, cm³

4.5.9 Roztwarzalność szamponu w wodzie

Badanie roztwarzalności szamponu w wodzie polega na określeniu czasu niezbędnego do całkowitego roztworzenia formułacji kosmetycznej w wodzie, z zachowaniem prędkości

mieszania około 100 obr/min. Do zlewki o pojemności 150 ml odmierzone 100 ml wody destylowanej i odważono 2 g badanego szamponu. Po naważeniu formułki zlewkę położono na mieszadle magnetycznym, wrzucono mieszadło magnetyczne. Po włączeniu mieszadła mierzono czas całkowitego rozтворzenia formułki kosmetycznej typu szampon w wodzie. Pomiary prowadzono w temperaturze 22°C. Wyniki są średnią arytmetyczną z trzech niezależnych pomiarów.

V. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1 Omówienie przeprowadzonych syntez

Zaprojektowane i zsyntezowane surfaktanty amfoteryczne należą do nowych związków, dotychczas nieopisanych w literaturze. Wyniki, które dotyczą sposobów wytwarzania badanych surfaktantów, zostały opracowane w postaci doniesień patentowych [111, 112] oraz uwidocznione w dorobku naukowym autorki pracy. Głównym założeniem opracowanych metodologii syntetycznych było otrzymanie produktów o zadanych właściwościach fizykochemicznych i cechach użytkowych. Procedury te powinny z jednej strony umożliwiać w przyszłości powiększenie skali (inaczej skalowanie), zaś z drugiej – uwzględniać zarówno reagenty z odnawialnej bazy surowcowej, jak i postulaty „zielonej chemii” [113]. Struktura oraz właściwości fizykochemiczne nowej grupy produktów – octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_nDMPAB) oraz 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_nDMPAS) są zestawione w tabeli 4.1.1 (część eksperymentalna).

W odniesieniu do badanych surfaktantów C_nDMPAB oraz C_nDMPAS zarówno półprodukty, jak produkty końcowe otrzymano prostymi metodami z wysokimi wydajnościami, w łagodnych warunkach temperatury i ciśnienia, używano surowców powszechnie dostępnych w skali przemysłowej, w reakcjach w których nie tworzą się produkty uboczne lub odpady. Badane surfaktanty amfoteryczne C_nDMPAB oraz C_nDMPAS otrzymano w dwuetapowym procesie obejmującym amidowanie odpowiedniej N-metyloaminy tłuszczowej z 3-(dimetyloamino)propionianem metylu. Kolejnym krokiem procedury syntetycznej było czwartorzędowanie uzyskanej amidoaminy odpowiednim czynnikiem: 3-chloro-2-hydroksy-1-propanosulfonianem sodu lub chlorooctanem sodu. Ważne podkreślenia jest fakt, że wykorzystanie reakcji 3-(dimetyloamino)propionianu z aminą tłuszczową pozwala na uniknięcie użycia chlorków kwasów tłuszczowych, z którymi zawsze

związana jest duża ilość generowanych odpadów (sole nieorganiczne lub związki chloroorganiczne). I tak, dzięki łagodnym warunkom otrzymywania w pierwszym etapie półproduktów (N-metyloamina tłuszczowa oraz 3-(dimetyloamino)propionian metylu) oraz braku wykorzystania toksycznych reagentów w całej preparatyce *C_nDMPAB* oraz *C_nDMPAS* zostały spełnione zasady „zielonej chemii”.

Metody syntezy wyżej wymienionych związków mogą obejmować m.in. niskotemperaturowe alkilowanie oraz addycję Michaela przebiegającą w temperaturze pokojowej bez wydzielenia jakichkolwiek produktów ubocznych. Dodatkowo zmniejszone jest ryzyko wprowadzenia z surowcem toksycznych i trudnych do usunięcia związków (np. pozostałości katalizatorów, produktów degradacji Hoffmana, reaktywnych pozostałości zawierające chlor), mogących stanowić zanieczyszczenie produktu. Amidoaminę otrzymano w wyniku reakcji N-metyloaminy tłuszczowej z 3-(dimetyloamino)propionianu metylu, która prowadzona była w warunkach bezrozpuszczalnikowych w podwyższonej temperaturze przy łagodnym przedmuchu gazem inertnym. Dzięki temu ograniczone było zarówno powstanie niepożądanych produktów utlenienia, jak i obyło się bez konieczności użycia rozpuszczalnika organicznego. Otrzymywanie surfaktantów *C_nDMPAB* oraz *C_nDMPAS* w reakcji kwaternizacji amidoamin prowadzone było w środowisku metanolu jako rozpuszczalnika w atmosferze gazu obojętnego w podwyższonej temperaturze i ciśnienia. Takie warunki reakcji były bardziej korzystne niż najczęściej stosowane, środowisko wodno-alkoholowe w temperaturze wrzenia w przypadku otrzymywania surfaktanów typu betain i sulfohydroksybetain. Należy również przywołać, że podczas oczyszczania produktu możliwe było uniknięcie częściowej hydrolizy amidoaminy oraz trudności związane z usuwaniem wody z roztworu surfaktantu.

Najczęściej spotykaną na rynku postacią surfaktanów amfoterycznych typu pochodnych alkiloamidopropylobetain lub alkiloamid.sulfohydroksybetain są ich wodne roztwory o stężeniu 30-40%, które mogą zawierać różnego rodzaju zanieczyszczenia oraz charakteryzują się ograniczoną stabilnością znacząco zależącą od warunków (obniżona lub podwyższona temperatura). Dodatkowo roztwory surfaktanów amfoterycznych, ze względu na obecność zanieczyszczeń, nie nadają się do precyzyjnych badań fizykochemicznych, co znacząco utrudnia ocenę ich aktywności powierzchniowej na granicy faz oraz właściwości użytkowych w skali cząsteczkowej. W celu oczyszczenia otrzymanych związków przeprowadzano krystalizację w obniżonej temperaturze. Rozpuszczalniki organiczne

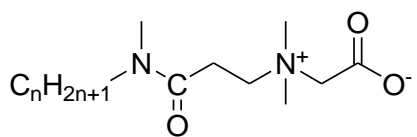
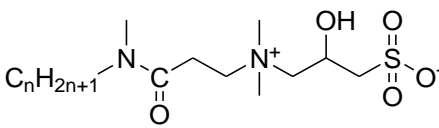
stosowane do krystalizacji zostały dobrane doświadczalnie ze szczególnym uwzględnieniem możliwości ich łatwego usunięcia poprzez odparowania z oczyszczonego produktu. W razie konieczności, zwłaszcza dla pochodnych o krótkim łańcuchu alkilowym, krystalizacja została powtórzona, niekiedy z wykorzystaniem innego zestawu rozpuszczalników. Skuteczność przeprowadzonych syntez i procedur oczyszczania została potwierdzona wynikami analiz ^1H NMR i ESI-MS (jonizacyjna spektrometria mas), które wykazały odpowiednią strukturę uzyskanych produktów oraz analizy elementarnej i pomiarów temperatury topnienia, potwierdzających czystość otrzymanych związków (wyniki zestawione w tabeli 4.1.1). Wartości przesunięć chemicznych w widmach również umieszczono w tabeli 4.1.1. Na podstawie przeprowadzonej analizy widma protonowego NMR można stwierdzić, że rejestrowane sygnały potwierdzają budowę octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych ($C_n\text{DMPAB}$) oraz 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych ($C_n\text{DMPAS}$). Na podstawie wyników analizy elementarnej można stwierdzić, że skład pierwiastków zawartych w próbce jest porównywalny ze składem wyliczonym ze wzoru sumarycznego. Otrzymane wyniki analizy elementarnej mogą potwierdzać budowę otrzymanych związków.

Jedną z podstawowych właściwości surfaktantów, pozwalających na określenie użyteczności związku powierzchniowo czynnego w danej temperaturze, jest tzw. punkt Kraffta (T_K). Określa on w sposób znormalizowany czy dany surfaktant może wykazywać rozpuszczalność gwarantującą pojawienie się micel w roztworze, a zatem optymalne właściwości do wielu zastosowań [117]. Pożądane jest, aby surfaktant jonowy posiadał możliwie najniższą wartość temperatury Kraffta (inaczej punkt Kraffta), gdyż świadczy to o jego bardzo dobrej rozpuszczalności i aktywności w niskich temperaturach. Ogólnie można stwierdzić, że surfaktanty posiadające możliwie mało miejsc zdolnych do wytworzenia wiązań wodorowych w środowisku wodnym charakteryzują się bardzo dobrą rozpuszczalnością w niskich temperaturach. Jest to szczególnie istotne w przypadku zastosowania w produktach, które muszą wykazywać optymalną efektywność w temperaturze pokojowej lub do niej zbliżonej. Dzięki obecności ugrupowania metylowego przy wiązaniu amidowym-amid trzeciorzędowy rozpuszczalność surfaktantów może być znacznie poprawiona [115,116]. W przypadku surfaktantów amfoterycznych, m. in. betain i sulfohydroksybetain, zastosowanie ich pochodnych, zawierających więcej niż 12 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, jest utrudnione ze względu na wysokie wartości temperatury

Krafft. Jedną z możliwości obniżenia temperatury Krafft jest właśnie wprowadzenie odpowiedniego łącznika – np.: amidopropylowego – co umożliwia uzyskanie zadowalającej rozpuszczalności surfaktantu nawet w zimnej wodzie. Przykładowo tetradecylowa pochodna 2-hydroksy-3-propylosulfobetainy posiada temperaturę Krafft wynoszącą 36 °C, podczas gdy jej analog, zawierający drugorzędowy łącznik propylowy, charakteryzuje się punktem Krafft poniżej 0 °C [117]. Znacznie większym wyzwaniem jest uzyskanie zadowalającej rozpuszczalności surfaktantów amfoterycznych typu sulfohydroksybetain (zawierających 16 lub więcej atomów węgla w łańcuchu alkilowym) lub analogicznych pochodnych typu betain. W tym przypadku wiele związków, nawet zawierających łącznik amidowy drugorzędowy, posiada bardzo wysokie temperatury Krafft, tj. rzędu powyżej 90°C, co praktycznie uniemożliwia jakiegokolwiek ich zastosowanie [118]. Zsyntezowane surfaktanty z grupy betain (C_n DMPAB) i sulfohydroksybetain (C_n DMPAS), zawierające trzeciorzędowe ugrupowanie amidowe w swoich strukturach (w charakterze łącznika), charakteryzują się bardzo niskimi (poniżej 25°C) wartościami temperatury Krafft, nawet dla ich heksadecylowych pochodnych (wyniki zestawione w tabeli 4.1.1).

Zaprojektowano struktury związków octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych (C_n DMPAB) oraz 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych (C_n DMPAS) o znaczeniu technologicznym i zauważalnym łagodnym oddziaływaniu. Otrzymane związki są zdolne do tworzenia formulacji kosmetycznych typu szampon. Właściwości i dane spektroskopowe związków octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych (C_n DMPAB) oraz 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych (C_n DMPAS) zostały zestawione w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Właściwości i dane spektroskopowe związków octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych (C_nDMPAB) oraz 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych (C_nDMPAS)

Struktura chemiczna	N	Masa cząsteczkowa [g/mol]	¹ H NMR, CDCl ₃ δ [ppm]	ESI-MS (MNa ⁺)	Analiza elementarna (wartości obliczone)			T _{topnienia} [°C]	T _K [°C]	Skrót
					%C	%H	%N			
	10	328,49	0.88-0.91 [t, 3H, -N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _y CH ₃]; 1.22-1.38 [m, 2yH, -	351,3	65.65 (65.81)	11.19 (11.07)	8.44 (8.53)	-	<0	C ₉ TMPAB
	12	356,54	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _y CH ₃]; 1.48-1.53 [m, 2H, - N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _y CH ₃]; 2.55-2.68 [m, 5H, -CH ₂ CH ₂ CON(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _y CH ₃];	379,3	67.45 (67.37)	11.22 (11.33)	7.97 (7.86)	49-50	<0	C ₁₁ TMPAB
	14	384,60	2.95-3.02 [t, 2H, - N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _y CH ₃]; 3.30-3.48 [m, 11H, -CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ -]; 3.91-4.00 [s, 2H; - N ⁺ CH ₂ COO ⁻]	407,3	68.61 (68.70)	11.46 (11.55)	7.21 (7.29)	74-75	~10	C ₁₃ TMPAB
	16	412,65		435,4	69.72 (69.85)	11.62 (11.75)	6.70 (6.79)	65-66	21,9	C ₁₅ TMPAB
	10	408.59	0.85-0.91 [t, 3H, -N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _z CH ₃]; 1.22-1.36 [m, 2H,	431.3	55.94 (55.85)	9.95 (9.87)	6.67 (6.86)	41-42	<0	C ₁₀ DMPAS
	12	436.65	-N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _z CH ₃]; 1.48-1.53 [m, 2H, -N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _z CH ₃]; 2.55-2.68	459.3	57.59 (57.76)	10.27 (10.16)	6.50 (6.42)	64-65	<0	C ₁₂ DMPAS
	14	464.70	[m, 5H, -CH ₂ CH ₂ CON(CH ₃)CH ₂ -]; 2.95-3.02 [t, 2H, - N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ (CH ₂) _z CH ₃]; 3.28-3.48	487.3	59.61 (59.45)	10.50 (10.41)	6.10 (6.03)	172- 173	<0	C ₁₄ DMPAS
	16	492.76	[m, 10H, -CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ CH-]; 3.85- 3.88 [m, 2H; -N ⁺ CH ₂ CH(OH)CH ₂ -]; 4.31- 4.35 [m, 1H; -N ⁺ CH ₂ CH(OH)CH ₂ SO ₃ ⁻]	515.3	61.08 (60.93)	10.57 (10.64)	5.80 (5.68)	78-79	~15	C ₁₆ DMPAS

5.2 Aktywność powierzchniowa surfaktantów amfoterycznych na powierzchni swobodnej i ich micelizacja w roztworze

Surfaktanty jako związki o budowie amfipatycznej ulegają procesowi adsorpcji na powierzchni swobodnej prowadząc do obniżenia wartości energii powierzchniowej, wyrażającej się zmianą napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia. Obrazują to tzw. izotermy napięcia powierzchniowego. Do opisu procesu adsorpcji surfaktantów na granicy międzyfazowej, w zależności od badanego układu, można stosować równania Langmuira [119] Frumkina [120], Szyszkowskiego [121]. Monowarstwy adsorbcyjne Gibbsa różnią się od nierozpuszczalnych monowarstw Langmuira przede wszystkim sposobem powstania i opisem termodynamicznym. W przypadku monowarstw Langmuira nie można mówić o nadmiarze powierzchniowym, lecz o „dwuwymiarowym” stężeniu, gdyż przyjmuje się, że monowarstwy te są nierozpuszczalne, czyli całość substancji naniesionej na powierzchnię wody pozostaje na powierzchni międzyfazowej i nie przechodzi do wnętrza roztworu. Jednakże podana przez Gibbsa w 1878 matematyczna formuła zdaje się być najczęściej stosowanym równaniem fizykochemii powierzchni [12,122-123]:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_i} \right)_{T,p} \quad (12)$$

w którym:

γ – napięcie powierzchniowe [mN/m], a – aktywność związku powierzchniowo czynnego [mol/dm³], R – stała gazowa [J/mol·K], T – temperatura [K].

Adsorpcja cząsteczek surfaktantów na granicy faz jest zasadniczo kontrolowana przez dwa procesy: dyfuzję cząsteczek surfaktantu do warstwy podpowierzchniowej z objętości roztworu i adsorpcję cząsteczek surfaktantu na granicy międzyfazowej ciecz- gaz. Model adsorpcji “kontrolowanej dyfuzją” zakłada miejscową równowagę między warstwą podpowierzchniową i powierzchnią międzyfazową. Zatem szybkość adsorpcji jest determinowana przez transport masy z objętości roztworu do warstwy podpowierzchniowej [124-126]. Adsorpcja dla surfaktantów, których stężenie jest w zakresie 10⁻² -10⁻⁴ mol/dm³ zachodzi natychmiastowo. Jeżeli stężenia znajdują się w zakresie 10⁻⁵ -10⁻⁶ mol/dm³ czas potrzebny do osiągnięcia równowagowego napięcia powierzchniowego wynosić może od

kilku minut do kilku godzin. Typowa kinetyka napięcia powierzchniowego w przypadku niskich stężeń powinna maleć aż do ustalenia się stanu równowagi, ponieważ związek powierzchniowo czynny adsorbuje się na powierzchni i dyfunduje z niej. Jeżeli mamy do czynienia z roztworami rozcieńczonymi to można przyjąć, że współczynniki aktywności są bliskie jedności, dlatego aktywność substancji rozpuszczonej jest równa stężeniu, $a_i \approx c_i$. Przybliżone równanie izotermy adsorpcji Gibbsa można zapisać następująco:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_i} \right)_{T,p} \quad (13)$$

Równanie Gibbsa łączy zmiany napięcia powierzchniowego z nadmiarem powierzchniowym oraz potencjałami chemicznymi składników roztworu [127-128]. Z występującą ogólnie regułą wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego można zauważyć wzrost aktywności powierzchniowej badanych związków. Miarą efektywności procesu adsorpcji jest nadmiar powierzchniowy przy nasyceniu warstwy adsorpcyjnej. Wartość nadmiaru powierzchniowego, z którego wynika minimalna powierzchnia przypadająca na jedną cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej, nie jest uzależniona od długości łańcucha i w szeregu homologicznym praktycznie nie zmienia się [129].

Równanie Gibbsa opisuje również zależność pomiędzy stężeniem substancji w warstwie powierzchniowej, a stężeniem objętościowym. Jeżeli $\partial\gamma/\partial c_i < 0$, wówczas $\Gamma_i > 0$. Świadczy to o zachowaniu substancji rozpuszczonej, która gromadzi się na powierzchni i powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego. Jeżeli przeanalizujemy sytuację odwrotną, gdy $\partial\gamma/\partial c_i > 0$ to można wyciągnąć wnioski, że substancja rozpuszczona jest usuwana z granicy faz i pochłaniania w głąb fazy objętościowej. Z równania Gibbsa wynika również możliwość ilościowego określania wielkości molekularnej Γ_i z pochodnej $(\partial\gamma/\partial a_i)_{T,p}$, którą otrzymano z pomiarów makroskopowych z zależności $\gamma = f(a_i)$. W przypadku związków jonowych Gibbs wzięt pod uwagę wpływ charakteru jonowego w surfaktancie poprzez wstawienie współczynnika, n , który określa liczbę molekuł obecnych w roztworze:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_i} \right)_{T,p} \quad (14)$$

Dla związków powierzchniowo czynnych ulegających dysocjacji na jednowartościowy jon surfaktantu i jednowartościowy przeciwjon $n=2$. Współczynnik n jest równy liczbie przeciwjonów surfaktantu powiększonej o jeden dla całkowicie zdysocjowanych wieloładunkowych jonów surfaktantu [130]. Jeżeli chodzi o jony wieloładunkowe to w rzeczywistości nie obserwuje się całkowitej dysocjacji, jest to związane z częściowym kompleksowaniem przeciwjonów przez jony surfaktantu. Kinetyka procesu adsorpcji jest uzależniona od transportu cząsteczki z fazy objętościowej do granicy międzyfazowej. Faza będąca z nią w równowadze oraz sąsiadująca z fazą powierzchniową nosi nazwę podpowierzchni. Cząsteczki związku powierzchniowo aktywnego w wyniku istnienia gradientu stężeń, najpierw migrują z fazy objętościowej do obszaru podpowierzchni, a dopiero po jakimś czasie do granicy międzyfazowej. Cały proces odbywa się na drodze kontrolowanej kinetycznie lub samorzutnej dyfuzji, czyli następuje transport cząsteczek z fazy objętościowej do podpowierzchni [131-133].

Nadmiar powierzchniowy, czyli ilość substancji zaadsorbowanej na powierzchni międzyfazowej wyznaczony z równania Gibbsa (równanie 5.2.2), może posłużyć do obliczenia minimalnej powierzchni przypadającej na cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej zgodnie z równaniem:

$$A_{min} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot N_A} \quad (15)$$

w którym A_{min} – minimalna powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę w warstwie adsorpcyjnej [m^2], Γ_m – nadmiar powierzchniowy przy nasyceniu warstwy adsorpcyjnej [mol/m^2], N_A – liczba Avogadro.

Parametr, który bardzo dobrze określa efektywność procesu adsorpcji to ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu. Określa on stężenie surfaktantu (jego ujemny logarytm z wartości wyrażonej w mol/dm^3), które powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika o 20 mN/m, $-\log C_{(-\Delta\gamma=20)} = \rho C_{20}$. Stężenie to można określić za pomocą wykresów zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia dla każdego związku. Poczynione obserwacje na podstawie literatury [134] wskazują, że jeżeli obniżymy napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika o 20 mN/m wskutek adsorpcji

związku powierzchniowo czynnego, to w warstwie powierzchniowej Γ , wartość stężenia surfaktantu jest bliskie jego wartości przy maksymalnym nasyceniu powierzchni. Powyższe założenie zostało potwierdzone dzięki równaniu Frumkina [120]. Do samego opisu efektywności procesu adsorpcji używa się raczej ujemnego logarytmu ze stężenia surfaktantu w fazie objętościowej niż samego stężenia C_{20} , ponieważ ujemny logarytm powinien być powiązany ze zmianą standardowej energii adsorpcji, ΔG_0 , potrzebną do przeniesienia cząsteczki surfaktantu z fazy objętościowej do powierzchni międzyfazowej. Dla szeregu homologicznego surfaktantów (które posiadają tę samą grupę hydrofilową) wartości Γ_m (oraz A_{min}) zasadniczo się nie zmienia przy wzroście liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Parametr pC_{20} w tych warunkach może być powiązany ze standardową energią adsorpcji daną zależnością:

$$pC_{20} = \left[\frac{-\Delta G^0(-CH_2-)}{2,3RT} \right] m + constans \quad (16)$$

w której m wyraża całkowitą liczbę atomów węgla w łańcuchu alkilowym

Procesy adsorpcji i micelizacji zostały określone także ilościowo, za pomocą parametrów termodynamicznych (ΔG^0_{mic} , ΔG^0_{ads}). Chcąc porównać parametry standardowych zmian entalpii swobodnych zachodzących procesów, posłużono się poniższymi zależnościami [134,135].

ΔG^0_{ads} standardowa energia adsorpcji, ΔG^0_{ads}

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \cdot 2,303 \cdot pC_{20} \quad (17)$$

ΔG^0_{mic} - standardowa zmiana entalpii swobodnej micelizacji [kJ/mol]

$$\Delta G^0_{mic} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{cmc}{\omega} \right) \quad (18)$$

W którym: cmc - krytyczne stężenie micelizacji, ω - liczba moli wody w 1 dm³ roztworu

Funkcje termodynamiczne, które charakteryzują proces tworzenia micel można przedstawić za pomocą sumy udziałów poszczególnych elementów strukturalnych cząsteczki surfaktantu:

$$\Delta G_{mic}^{\circ} = \Delta G_{mic}^{\circ}(CH_3) + (N - 1)\Delta G_{mic}^{\circ}(CH_2) + \Delta G_{mic}^{\circ}(HG) \quad (19)$$

gdzie: $\Delta G_{mic}^{\circ}(CH_3)$ – wkład końcowej grupy CH_3 , $\Delta G_{mic}^{\circ}(CH_2)$ – wkład grupy metylenowej, $\Delta G_{mic}^{\circ}(HG)$ – wkład części polarnej do zmian swobodnej energii tworzenia się micel kulistych, N – liczba atomów węgla w nierozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym.

Im niższa wartość standardowej energii adsorpcji, ΔG_0 , tym wyższa wartość parametru $\rho_{C_{20}}$, co jest związane z większą tendencją surfaktantu do adsorbowania się na powierzchni międzyfazowej i bardziej efektywnego obniżania napięcia powierzchniowego.

Proces micelizacji opisuje również: CMC krytyczne stężenie micelizacji [mol/dm^3], czyli stężenie, przy którym cząsteczki surfaktantu tworzą monowarstwę o maksymalnym upakowaniu. Agregaty cząsteczek związku powierzchniowo czynnego, czyli micelle, tworzą się równocześnie zachodzącego procesu adsorpcji w roztworze. Wartość krytycznego stężenia micelnego (CMC) zależy od struktury chemicznej surfaktantu, składu roztworu czy czynników zewnętrznych takich jak: temperatura i ciśnienie [136]. Wpływ długości łańcucha hydrofobowego na wartość CMC określana jest regułą Klevensa (Stauffa- Klevensa) opisywaną przez poniższe równanie [12].

$$\ln CMC = A \cdot N_c + B \quad (20)$$

Symbole A , B to stałe charakterystyczne dla danego szeregu homologicznego, natomiast N_c określa liczbę atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Na podstawie tej zależności możemy wywnioskować, że wydłużenie łańcucha alkilowego w dowolnym szeregu homologicznym surfaktantów powoduje obniżenie wartości CMC [12]. Współczynnik A zależy od różnych czynników tj. ładunku, rodzaju hydrofilowości głowy surfaktantu, siły jonowej i temperatury. Parametr B opisuje wpływ każdej dodatkowej grupy metylenowej na wartość CMC.

Ostatnim wyznaczonym parametrem, który opisuje proces micelizacji jest γ_{cmc} , czyli napięcie międzyfazowe w punkcie krytycznego stężenia micelizacji.

W przypadku surfaktantów amfoterycznych ich aktywność powierzchniowa jest ściśle związana z pH roztworu. Najważniejszym parametrem, określającym zależność struktury surfaktantu amfoterycznego od odczynu roztworu, jest punkt izoelektryczny. Punkt

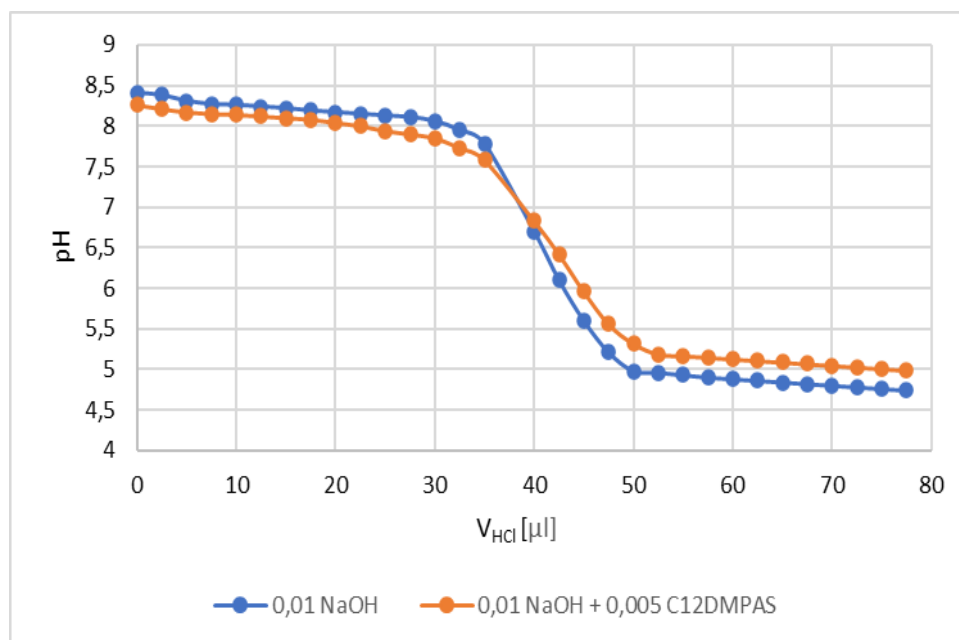
izoelektryczny jest to wartość pH, przy której populacja cząsteczek amfolytycznych, tj. posiadających kationowe i anionowe grupy funkcyjne, zawiera średnio tyle samo ładunków dodatnich co ujemnych, na skutek czego ładunek całkowity całej populacji wynosi zero. Stężenie jonu obojnacznego przyjmuje wtedy maksymalną wartość, a stężenia form anionowej i kationowej mają jednakowe, minimalne stężenie. W przypadku związków słabo rozpuszczalnych pojawiają wtedy też niezdisocjowane cząsteczki. Sytuacja taka może mieć miejsce w dwóch przypadkach: w roztworze istnieją wyłącznie jony obojnacze (tzw. zwitterjony) oraz w roztworze, gdzie istnieje taka sama liczba anionów i kationów. W punkcie izoelektrycznym surfaktanty amfoteryczne przejawiają charakter soli wewnętrznej lub związku obojętnego. Poza punktem izoelektrycznym, zależnie od pH, w którym się znajdują, mają właściwości związku powierzchniowo czynnego anionowego lub kationowego. Do określenia punktu zerowego ładunku i punktu izoelektrycznego stosuje się wiele różnych metod. Można wyróżnić na przykład metodę pomiaru: miareczkowanie potencjometryczne czy metodę suspensyjną. Nie każdy sposób daje te same wartości dla punktu izoelektrycznego danej substancji i można napotkać pewne rozbieżności w wynikach. Różnice mogą być spowodowane zmienną właściwością badanych układów, sposobem przeprowadzania badań lub niedokładnościami pomiarowymi. Amfoteryczny charakter surfaktantów ujmuje graficznie krzywa miareczkowania wodnych roztworów związków powierzchniowo czynnych roztworami kwasów albo zasad. Przedstawia ona zależność wartości pH miareczkowanego roztworu surfaktantu amfoterycznego od ilości dodanych gramorównoważników kwasu lub zasady. Wartość początkowa pH wodnego roztworu zawierającego surfaktant $C_{12}DMPAS$ wynosi odpowiednio 8,26. Zakwaszenie roztworu zawierającego surfaktant $C_{12}DMPAS$ powoduje początkowo zmniejszenie się wartości liczbowych pH już po dodaniu niewielkich ilości kwasu. Obojnacze jony surfaktantu $C_{12}DMPAS$ zachowują się jak zasada przyłączająca jony wodorowe. Krzywa miareczkowania w pewnym momencie ulega przegięciu, roztwór szybko zmienia wartości liczbowe pH. W pewnym momencie następuje przecięcie linii, które wyznaczają punkt izoelektryczny surfaktantu amfoterycznego. Analogiczny przebieg ma krzywa miareczkowania surfaktantu amfoterycznego $C_{12}DMPAB$ roztworem NaOH. W przypadku surfaktanu $C_{12}DMPAB$ wartość pH jest minimalnie wyższa niż surfaktantu $C_{12}DMPAS$, ponieważ wynosi 8,41 oraz przebieg krzywej miareczkowania ma zbliżony kształt. W tabeli 5.2.1 zestawiono wartości punktów izoelektrycznych surfaktantów $C_{12}DMPAB$ i $C_{12}DMPAS$.

Tabela 5.2.1 Punkty izoelektryczne surfaktantów C₁₂DMPAB i C₁₂DMPAS.

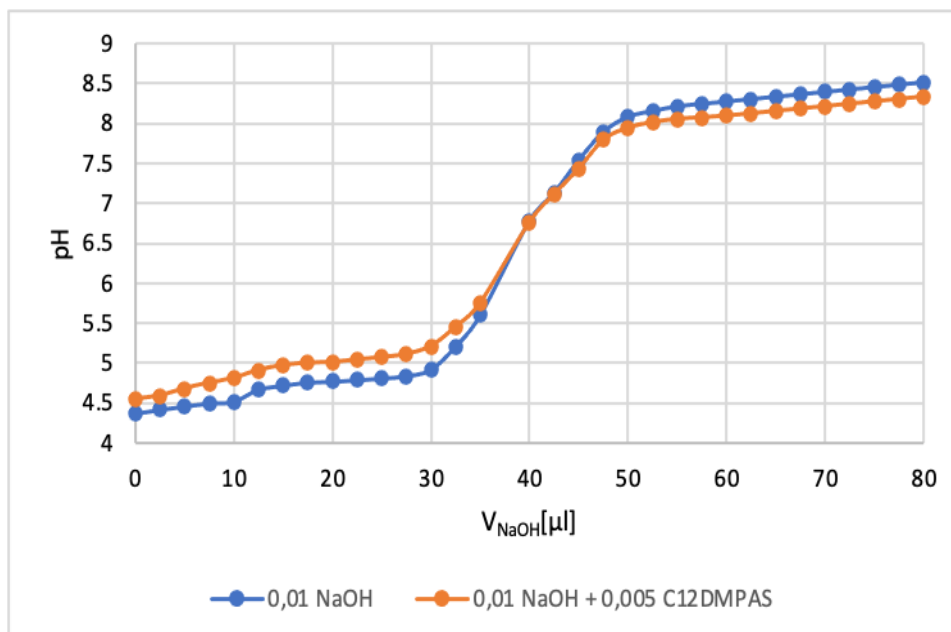
	C ₁₂ DMPAS miareczkowanie kwasem	C ₁₂ DMPAS miareczkowanie zasadą	C ₁₂ DMPAB miareczkowanie kwasem	C ₁₂ DMPAB miareczkowanie zasadą
pH	6,81	6,72	7,23	6,91

Amfoteryczny charakter surfaktantów C₁₂DMPAS oraz C₁₂DMPAB przedstawia krzywa miareczkowania wodnych roztworów związków powierzchniowo czynnych wyżej wymienionych z roztworami kwasów albo zasad.

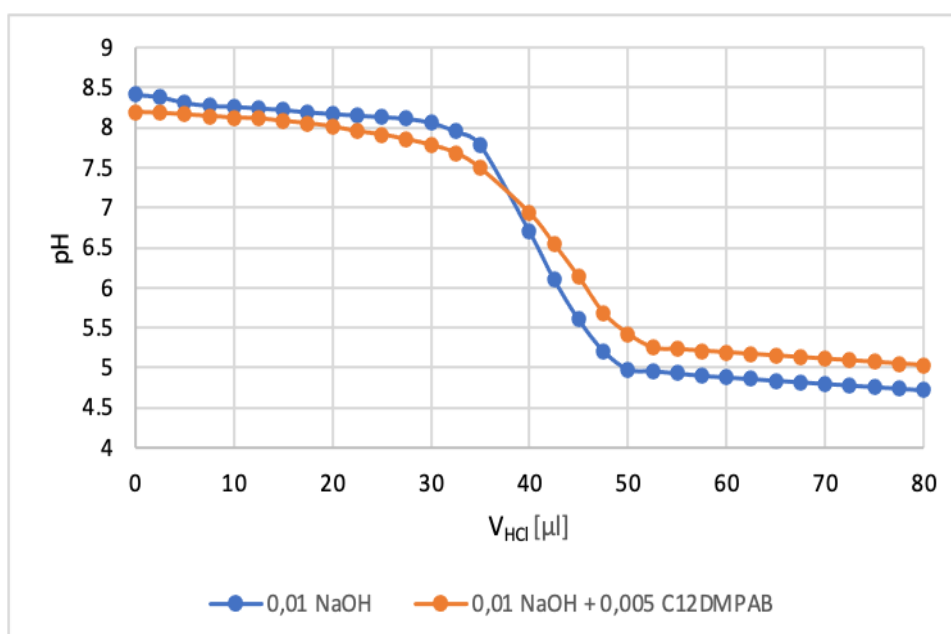
Na rys 5.2.1 i 5.2.3 została przedstawiona zależność wartości pH miareczkowanego roztworu surfaktantu amfoterycznego od ilości dodanych gramorównoważników zasady. Na rys 5.2.2 i 5.2.4 została przedstawiona zależność wartości pH miareczkowanego roztworu surfaktantu amfoterycznego od ilości dodanych gramorównoważników kwasu. Z przedstawionych zależności wynika, że punkt izoelektryczny dla wszystkich badanych surfaktantów mieści się w zakresie pH neutralnego, niezależnie od tego czy miareczkujemy kwasem czy zasadą. Otrzymane rezultaty wskazują na obecność formy jonu obojnaczego jako dominującej w warunkach pomiaru.



Rys. 5.2.1 Krzywa miareczkowania roztworu NaOH (0,01 molowego) wodnym roztworem HCl (0,01 molowym) w obecności surfaktantu C₁₂DMPAS oraz bez jego dodatku.

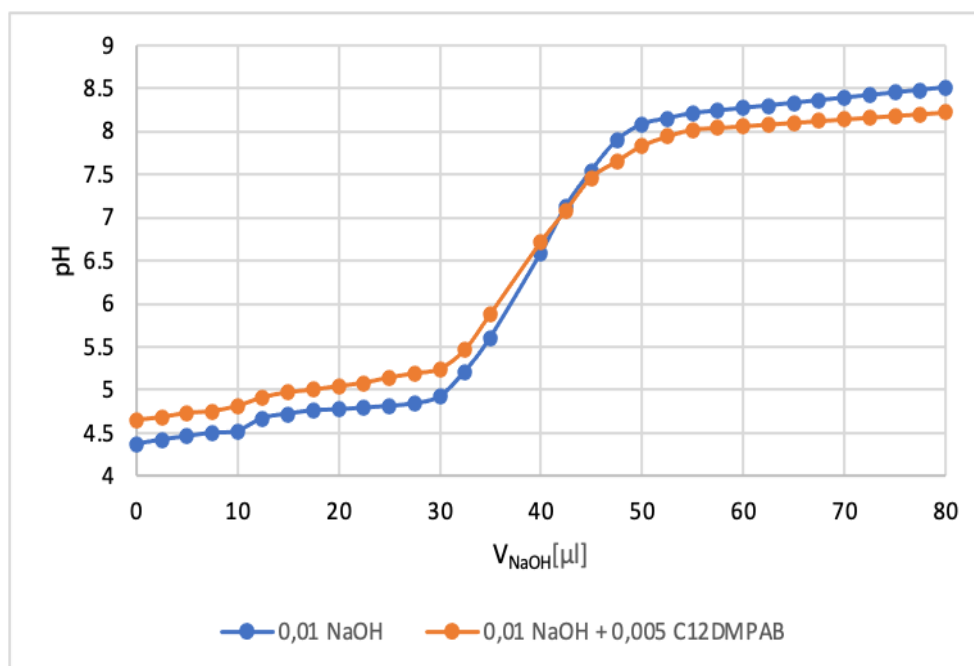


Rys. 5.2.2 Krzywa miareczkowania roztworu HCl (0,01 molowego) wodnym roztworem NaOH (0,01 molowym) w obecności surfaktantu C₁₂DMPAS oraz bez jego dodatku.



Rys. 5.2.3 Krzywa miareczkowania roztworu NaOH (0,01 molowego) wodnym roztworem HCl (0,01 molowym) w obecności surfaktantu C₁₂DMPAB oraz bez jego dodatku.

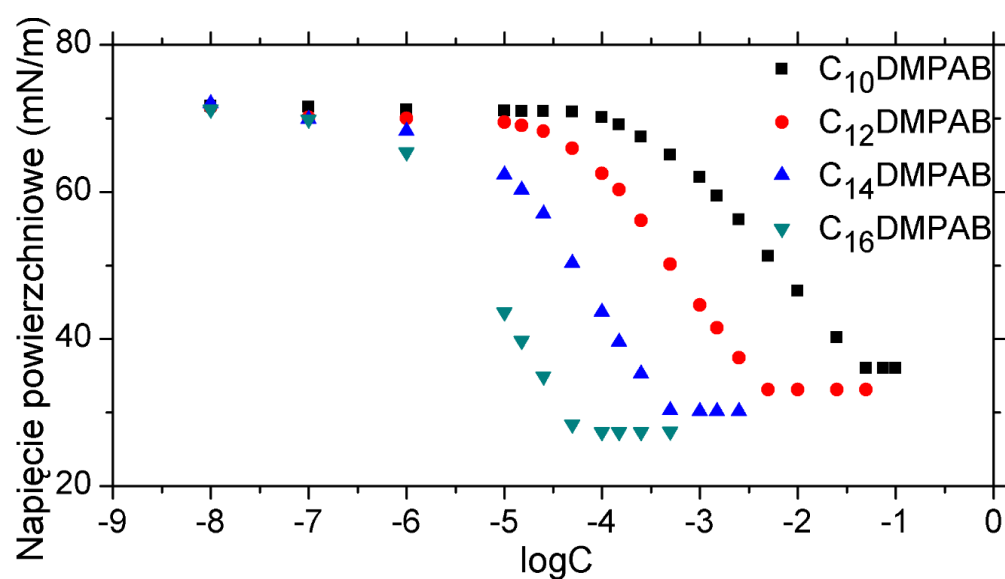
Podsumowaniem niniejszych pomiarów jest wskazanie pH ok. 7 jako najdogodniejsze do pomiarów napięcia powierzchniowego w wodzie i opisu procesu adsorpcji i micelizacji w roztworze.



Rys. 5.2.4 Krzywa miareczkowania roztworu HCl (0,01 molowego) wodnym roztworem NaOH (0,01 molowym) w obecności surfaktantu C₁₂DMPAB oraz nieobecności surfaktantu bez jego dodatku.

5.2.1 Aktywność powierzchniowa surfaktanów amfoterycznych typu alkiloamidopropylobetain

Wykonano pomiary napięcia powierzchniowego w celu scharakteryzowania procesu micelizacji oraz adsorpcji na powierzchni międzyfazowej ciecz/gaz nowo zsyntezowanych surfaktanów- C_nDMPAB.



Rys 5.2.5 Izotermi napięcia powierzchniowego dla C_nDMPAB

Wśród badanych związków znalazły się octany [3-(alkilometyloamino) -3-oksopropylo] dimetyloamoniowe o zmiennej długości łańcucha alkilowego zawierającego odpowiednio 10,12,14 oraz 16 atomów węgla. Izotermy napięć powierzchniowych surfaktantów amfoterycznych C_nDMPAB (rysunek 5.2.5) oraz wyznaczone z nich parametry adsorpcji i micelizacji (Tabela 5.2.1): maksymalny nadmiar powierzchniowy Γ_{max} , krytyczne stężenie micelizacji CMC, minimalna powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę A_{min} , efektywność obniżania napięcia powierzchniowego pC_{20} , swobodna energia adsorpcji ΔG°_{ads} , standardowa zmiana entalpii swobodnej micelizacji ΔG°_{mic} oraz napięcie międzyfazowe w punkcie krytycznego stężenia micelizacji pozwoliły na scharakteryzowanie właściwości powierzchniowych oraz agregacyjnych tych związków. Izotermy napięć powierzchniowych posłużyły również do wyznaczenia parametrów adsorpcji:

Tabela 5.2.2 Parametry adsorpcji i micelizacji C_nDMPAB w 22 °C.

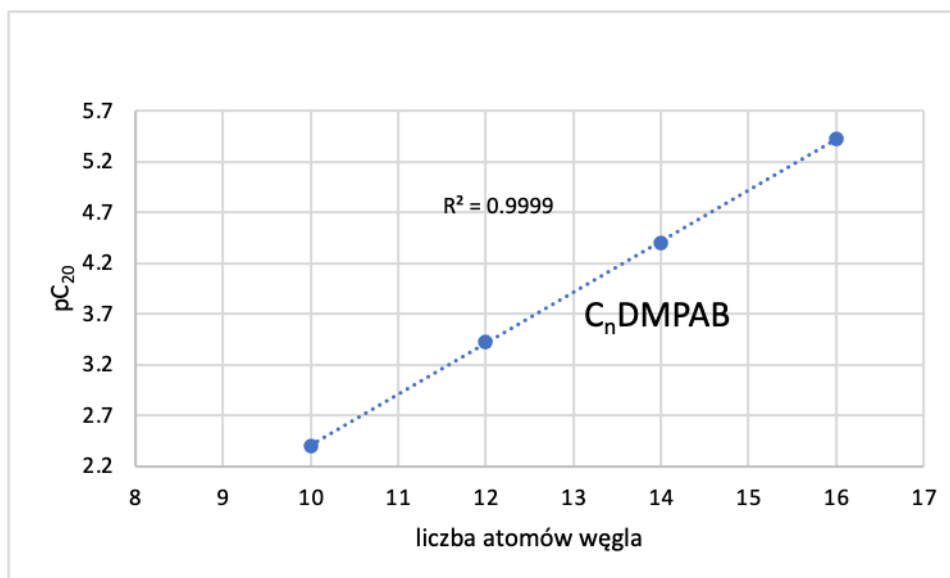
Surfaktant	CMC (mmol/L)	γ_{CMC} (mN/m)	$10^6 \Gamma_{MAX}$ (mol/m ²)	$10^{20} A_{min}$ (m ²)	pC_{20}	ΔG°_{mic} (kJ/mol)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
C ₁₀ DMPAB	46.3	36.02	2.79	59.5	2.39	7.560	13.54
C ₁₂ DMPAB	4.22	33.13	3.28	50.6	3.43	13.45	19.41
C ₁₄ DMPAB	0.404	30.24	3.94	42.2	4.40	19.23	24.93
C ₁₆ DMPAB	0.0557	27.36	3.85	43.2	5.42	24.10	30.69

Rysunek 5.2.5 przedstawia izotermy (temperatura 22°C) napięć powierzchniowych serii stężeń wodnych roztworów octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych o zróżnicowanej długości łańcucha węglowodorowego. Zaobserwowano wyraźną zmianę nachylenia prostej, która wskazuje na początek procesu micelizacji, co jest typowe dla większości surfaktantów [137]. W zakresie niższych stężeń (poniżej CMC) wartości napięć powierzchniowych spadały, wskutek gromadzenia się monomerów na granicy faz. W momencie całkowitego wysycenia granicy faz (powyżej CMC), wartości napięć powierzchniowych pozostają w stanie równowagi. Przedstawiona na rysunku 5.2.5 zależność może być interpretowana jako wykres krzywoliniowy w zakresie bardzo niskich stężeń surfaktantu, który dla zakresu pośrednich stężeń tworzy odcinek prostoliniowy o wyraźnie ujemnym nachyleniu. W przypadku zakresu z wysokimi stężeniami

badanego surfaktantu obserwuje się odcinek prostoliniowy o stałej wartości napięcia powierzchniowego [138]. Ponadto zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego w C_n DMPAB, wartości CMC maleją. Najwyższą wartość CMC (46.3 mmol/L) zaobserwowano dla octanu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl]o dimetyloamoniowego z 10 atomami węgla w łańcuchu alkilowym, a najniższą (0.0557 mmol/L) dla octanu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl]o dimetyloamoniowego o najdłuższym łańcuchu alkilowym, składającym się z 16 atomów węgla. Zaobserwowano wysoką zgodność między wartościami CMC octanu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl]o dimetyloamoniowego, a danymi literaturowymi dotyczącymi surfaktanów amfoterycznych [12].

Określono wartość nadmiaru powierzchniowego przy nasyceniu warstwy adsorpcyjnej (Γ_{MAX}), który jest miarą efektywności procesu adsorpcji. Wartość nadmiaru powierzchniowego i wynikającej z niego minimalnej powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej wzrasta około 1.5 razy wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym z 10 do 14. Wartość parametru Γ_{MAX} przy dalszym wzroście długości łańcucha alkilowego (powyżej C_{14}) pozostaje praktycznie niezmienna [139]. Do osiągnięcia pewnej wartości granicznej wzrasta również wartość nadmiaru powierzchniowego przy rosnącej długości łańcucha alkilowego - podobne zjawisko jest obserwowane dla niektórych surfaktantów niejonowych (pochodne polioksyetylenowe) oraz wybranych zwitterjonowych surfaktantów typu pochodnych sulfoimidazolowych [114]. Podobieństwo pomiędzy zachowaniem niektórych surfaktantów amfoterycznych i niejonowych związane jest z możliwością protonowania słabych ugrupowań jonowych (grupa karboksylowa) i pewnym oddaleniem ugrupowania kationowo czynnego (czwartorzędowe ugrupowanie amoniowe) od skrajnie położonego fragmentu anionowego. Ugrupowania kationowe, przy dużym stężeniu powierzchniowym podlegają silnym oddziaływaniom odpychającym, które przeciwdziałają siłom przyciągającym, związanym z łańcuchami hydrofobowymi. Minimalna powierzchnia przypadająca na cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej - A_{min} - maleje o około 50% wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym od 10 do 14, podobnie jak hydrofobowe siły przyciągające wzrastają liniowo wraz ze wydłużeniem się łańcucha alkilowego. Powyżej 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym wzrost długości fragmentu hydrofobowego nie ma praktycznie wpływu na wartość A_{min} ponieważ ta jest przede wszystkim zależna od rozmiaru

ugrupowania hydrofilowego. Dla szeregu homologicznego surfaktantów (taka sama grupa hydrofilowa) wartość Γ_m praktycznie się nie zmienia wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym. W tych warunkach parametr pC_{20} może być powiązany ze standardową energią adsorpcji. Wartość $\Delta G^{\circ}_{ads} (-CH_2-)$, czyli zmiana ΔG°_{ads} w przeliczeniu na jedno ugrupowanie metylenowe wynosi około 2,8 kJ/mol.



Rys. 5.2.6 Wpływ liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym na efektywność procesu adsorpcji wyrażonej za pomocą parametru pC_{20} dla C_n DMPAB

Współczynnik efektywności pC_{20} jest liniową funkcją liczby atomów/węgla w łańcuchu alkilowym i rośnie wraz ze wzrostem wielkości ugrupowania hydrofobowego (przedstawione na rysunku 5.2.6 Zależność ta może być opisana przy pomocy równania zbliżonego do zależności Stauffa-Klevensa. Dopasowanie prostej do omawianej zależności charakteryzuje się bardzo wysokim współczynnikiem R^2 (powyżej 0,99).

Wyznaczone wartości CMC pozwoliły na określenie standardowych energii micelizacji (ΔG°_{mic}), która oznacza różnicę pomiędzy swobodną energią w fazie wodnej i w miceli. Interpretuje się ją również jako swobodną energię przeniesienia 1 mola substancji z fazy wodnej do fazy micelarnej. Standardowe energie micelizacji (ΔG°_{mic}), różnią się o stały czynnik wynoszący około 6 kJ/mol od standardowych energii adsorpcji (ΔG°_{ads}) dla określonego surfaktantu. Podobnie jak w przypadku standardowej energii adsorpcji (ΔG°_{ads}) możliwe jest wyznaczenie wartości $\Delta G^{\circ}_{mic} (-CH_2-)$, czyli zmiany ΔG°_{mic} w przeliczeniu na jedno ugrupowanie metylenowe, która wynosi również około 2.8 kJ/mol.

Wartości współczynników A i B równania Stauffa-Klevensa dla surfaktantu C_n DMPAB wynoszą odpowiednio 3.81 i -0,51. Wartość stałej A różni się w zależności od struktury i ilości grup hydrofilowych. Natomiast stała B dostarcza informacji na temat wpływu każdej dodatkowej grupy metylenowej w łańcuchu alkilowym na wartość CMC. Wartość współczynnika A dla surfaktantów typu betaina, karboksybetaina oraz surfaktanów fosfocholinowych wynosi 3.1. Jeżeli mamy do czynienia z surfaktantami karboksimidazoliowymi parametr A jest minimalnie mniejszy i wynosi 2,8 [140,141]. Jeżeli porównamy surfaktanty amfoteryczne z surfaktantami jonowymi to współczynnik A jest dużo mniejszy dla jonowych związków powierzchniowo czynnych i wynosi odpowiednio 1,5, wynika to głównie z różnicy oddziaływań elektrostatycznych. Wartość stałej B z zależności jest zbliżona do wartości około -0,5 i odpowiada literaturowym danym opublikowanym dla surfaktanów zwitterjonowych i niejonowych. W przypadku surfaktanów jonowych wartość współczynnika B mieści się w przedziale -0,25 do -0,35 [142]. Określa ona, że wartość CMC maleje około 10-krotnie na każde dwa ugrupowania metylenowe wprowadzone do łańcucha alkilowego. Współczynniki B równania Stauffa-Klevensa odpowiadają wartości $\Delta_{tr}G/CH_2$ (standardowa energia przeniesienia jednego ugrupowania metylenowego z roztworu do wnętrza miceli) wynoszącej około 3 kJ/mol. Wartości te są większe dla surfaktantów zwitterjonowych w porównaniu do anionowych i kationowych związków powierzchniowo czynnych co związane jest z różnicami w oddziaływaniach elektrostatycznych i zmniejszonym wkładzie łańcuchów alkilowych w oddziaływania hydrofobowe naładowanych micel. Zastosowanie równania Stauffa-Klevens'a pozwala na szacowanie teoretycznych wartości CMC dla krótkołańcuchowych homologów.

Wartości Γ_{CMC} , czyli minimalne wartości napięcia powierzchniowego w CMC są zdefiniowane w celu określenia zdolności surfaktantu do obniżania napięcia powierzchniowego. Dla surfaktantu C_n DMPAB obserwowane jest stałe znaczące obniżenie minimalnego napięcia powierzchniowego o czynnik około 3,0 mN/m na każde dwa ugrupowania metylenowe wprowadzone do łańcucha alkilowego. Zgodnie z przewidywaniami surfaktanty zwitterjonowe o dłuższych łańcuchach posiadają większą zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego co związane jest z ich większą aktywnością powierzchniową.

5.2.2 Aktywność powierzchniowa surfaktanów amfoterycznych typu alkiamidopropylosulfohydroksybetain

W celu charakterystyki wpływu długości łańcucha alkilowego w C_nDMPAS na właściwości powierzchniowe, przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego dla serii wodnych roztworów. Badaniu poddano cztery serie 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego. W każdej z tych grup ilość atomów węgla n w podstawniku alkilowym wynosiła 10, 12, 14 i 16. Izotermy (Rys. 5.2.7) napięć powierzchniowych wykorzystano do wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji (CMC), napięcia powierzchniowego przy CMC (γ_{CMC}), sprawności obniżania napięcia powierzchniowego ρC_{20} , nadmiaru powierzchniowego (Γ_{MAX}), średniej powierzchni, przypadającej na cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej (A_{min}), a także standardowych energii micelizacji (ΔG°_{mic}) i adsorpcji (ΔG°_{ads}). Wyniki przedstawiono w Tabeli 5.2.3.

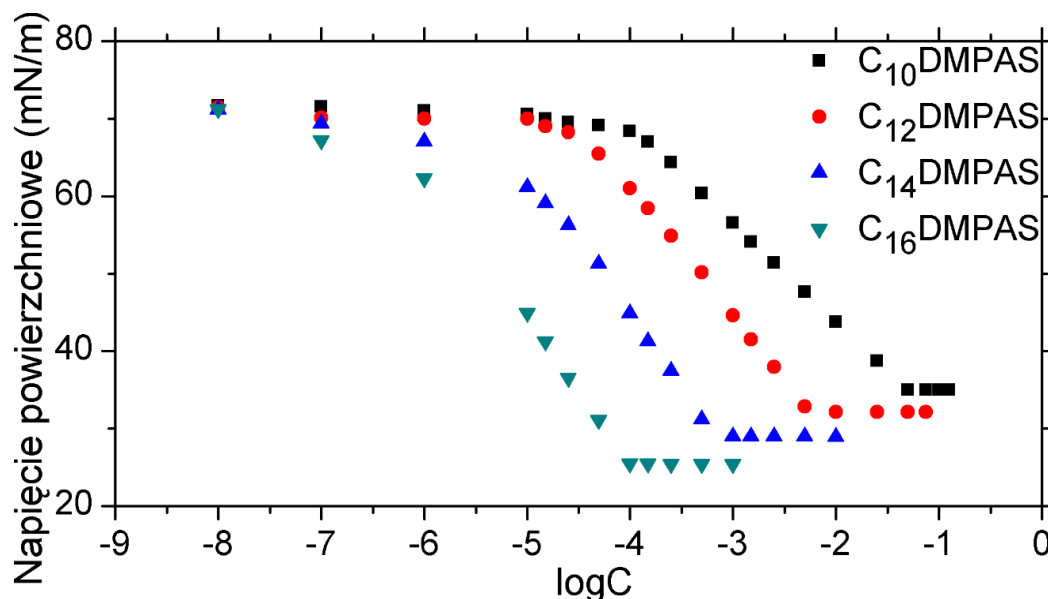
Tabela 5.2.3 Parametry adsorpcji i micelizacji C_nDMPAS w 22 °C.

Surfaktant	CMC (mmol/L)	γ_{CMC} (mN/m)	$10^6 \Gamma_{MAX}$ (mol/m ²)	$10^{20} A_{min}$ (m ²)	ρC_{20}	ΔG°_{mic} (kJ/mol)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
C ₁₀ DMPAS	49.4	35.0	2.2	74.7	2.71	7.4	15.4
C ₁₂ DMPAS	5.53	32.1	3.0	55.7	3.48	12.8	19.7
C ₁₄ DMPAS	0.65	29.0	3.5	47.4	4.39	18.1	24.8
C ₁₆ DMPAS	0.10	25.5	3.4	48.6	5.41	22.7	30.7

Zgodnie z oczekiwaniami, wartości CMC dla wodnych roztworów 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych o zmiennej długości łańcucha alkilowego zawierającego odpowiednio 10, 12, 14 oraz 16 atomów węgla malały wraz z wydłużeniem podstawnika alkilowego. Wydłużenie łańcucha alkilowego z 10 do 16 atomów węgla, spowodowało spadek wartości CMC z 49.4 mmol/L do 0.10 mmol/L.

Uzyskane izotermy napięć powierzchniowych dla surfaktantów C_nDMPAS (Rys. 5.2.7) przedstawiają klasyczne zachowanie surfaktantów na granicy faz ciecz/gaz. Zaobserwowano, również, iż wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego zawierającego odpowiednio 10,

12, 14, 16 atomów węgla w szeregach homologicznych maleje wartość CMC oraz minimalnych napięć powierzchniowych.

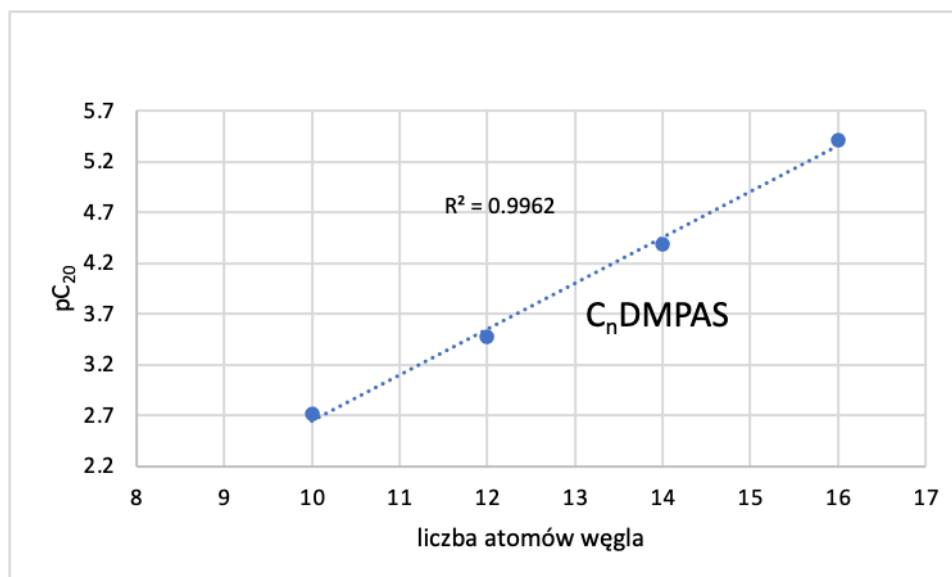


Rys 5.2.7 Izotermie napięcia powierzchniowego dla C_nDMPAS

Tendencja danego związku do tworzenia warstwy adsorpcyjnej jest większa, im niższe są wartości CMC i γ_{cmc} . Dla szeregu homologicznego surfaktantów (taka sama grupa hydrofilowa) wartość Γ_m wzrasta około 1.5 razy wraz ze wzrostem liczby atomu węgla w łańcuchu alkilowym z 10 do 14. Przy dalszym wzroście długości łańcucha alkilowego (powyżej C₁₄) wartość parametru Γ_{MAX} pozostaje praktycznie niezmienna. Odwrotna tendencja obserwowana jest dla wartości minimalnej powierzchni przypadającej na cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej (A_{min}) – we wzorze 5.2.4 wartość A_{min} powiązana jest z parametrem Γ_{MAX} podniesionym do potęgi -1. Ponadto, wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w C_nDMPAB, zaobserwowano niższe wartości A_{min} oraz wyższe wartości Γ_{max} niż w C_nDMPAS co sugeruje bardziej zwarte i prostopadłe ułożenie monomerów w fazie powierzchniowej. Im niższe wartości A_{min} i wyższe Γ_{max} , tym większe upakowanie monomerów w fazie powierzchniowej [144,145]. Opisane zachowanie zbliżone jest do analogicznych parametrów dla szeregu C_nDMPAB omawianych w podrozdziale 5.2.1 jak również wybranych surfaktantów amfoterycznych i niejonowych [146]. Nadmiar powierzchniowy przy nasyceniu warstwy adsorpcyjnej jest miarą efektywności procesu adsorpcji. Wartość nadmiaru powierzchniowego i wynikającej z niego minimalnej powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej nie zależy od długości łańcucha i minimalnie wzrasta w szeregu homologicznym. Podobieństwo

między zachowaniem, niektórych surfaktantów amfoterycznych i niejonowych związane jest najprawdopodobniej z charakterem ugrupowań sulfonowych i czwartorzędowych amoniowych, które stanowią silne kwasy lub zasady z ograniczoną zdolnością do protonowania lub deprotonowania, co powoduje powstanie trwałego dipola elektrycznego. Przy dużym stężeniu powierzchniowym wspomniane zorientowane dipole elektryczne podlegają silnym oddziaływaniom odpychającym, które przeciwdziałają siłom przyciągającym, związanym z łańcuchami hydrofobowymi.

Współczynnik efektywności pC_{20} jest liniową funkcją liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym i rośnie wraz ze wzrostem wielkości ugrupowania hydrofobowego. Stanowi on ujemny logarytm dziesiętny z wielkości C_{20} . Wielkość ta z kolei odpowiada stężeniu surfaktantu, dla którego napięcie powierzchniowe roztworu danego surfaktantu jest niższe o 20 mN/m od napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika (wody) mierzonego w tej samej temperaturze. Dane literaturowe pokazują, że im wyższa wartość pC_{20} to wyższa efektywność: procesu adsorpcji powierzchniowej oraz lepsza zdolność obniżania napięcia powierzchniowego [147]. Według Rosena i Murphęgo obniżenie napięcia powierzchniowego o 20 mN/m decyduje o utworzeniu monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej [148]. Parametr pC_{20} dla układu powierze/woda uzyskuje wartość napięcia powierzchniowego 52,3. mN/m.



Rys. 5.2.8 Wpływ liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym na efektywność procesu adsorpcji wyrażonej za pomocą parametru pC_{20} dla C_nDMPAS

Uzyskane dane, zamieszczone w tabeli 5.2.3., jednoznacznie obrazują, iż pochodna o łańcuchach 16-węglowych najefektywniej obniża napięcie powierzchniowe spośród badanych związków. Wartość ΔG°_{ads} (-CH₂-), czyli zmiana ΔG°_{ads} w przeliczeniu na jedno ugrupowanie metylenowe wynosi około 2,5 kJ/mol. Dopasowanie prostej do omawianej zależności charakteryzuje się bardzo wysokim współczynnikiem R² (powyżej 0,99). Podobnie jak w przypadku octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych współczynnik efektywności pC₂₀ dla surfaktantów C_nDMPAB jest liniową funkcją liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym i rośnie wraz ze wzrostem wielkości ugrupowania hydrofobowego (widoczne na rysunku 5.2.8). Dopasowanie prostej do omawianej zależności charakteryzuje się bardzo wysokim współczynnikiem R² (powyżej 0,99).

ΔG°_{mic} oznacza różnicę pomiędzy swobodną energią monomerów w fazie wodnej i w miceli. ΔG°_{mic} interpretuje się również jako swobodną energię przeniesienia 1 mola substancji z fazy wodnej do fazy micelarnej. Wyznaczone wartości CMC pozwoliły na określenie standardowych energii micelizacji (ΔG°_{mic}), które różnią się o stały czynnik wynoszący około 8 kJ/mol od standardowych energii adsorpcji dla surfaktantów o tej samej długości łańcucha alkilowego. Wartości ΔG°_{mic} wzrastają wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego o kolejną grupę CH₂. Podobnie jak w przypadku standardowej energii adsorpcji (ΔG°_{ads}) możliwe jest wyznaczenie wartości ΔG°_{mic} (-CH₂-), czyli zmiany ΔG°_{mic} w przeliczeniu na jedno ugrupowanie metylenowe, która wynosi około 2.5 kJ/mol.

Wartości współczynników A i B równania Stauffa-Klevensa dla surfaktantu C_nDMPAS wynoszą odpowiednio 3.17 i -0,45. Jeżeli porównamy wartości stałych A i B związku powierzchniowo czynnego C_nDMPAS z klasycznymi związkami amfoterycznymi typu betain, karbocybetain, wartość współczynnika A dla sulfobetain wynosi odpowiednio 3.1, a dla surfaktantów typu sulfoimidazoliowych wynosi odpowiednio 2,8. Wartość współczynnika B wynosi około -0,5, co jest cechą charakterystyczną dla wielu surfaktantów zwitterjonowych i niejonowych [114]. Oznacza to, że wartość CMC maleje około 10-krotnie na każde dwa ugrupowania metylenowe wprowadzone do łańcucha alkilowego. Współczynniki B równania Stauffa-Klevensa odpowiadają wartości $\Delta_{tr}G/CH_2$ wynoszącej około 2,554 kJ/mol.

Wartości gamma CMC, czyli minimalne wartości napięcia powierzchniowego w CMC są zdefiniowane w celu określenia zdolności surfaktantu do obniżania napięcia powierzchniowego. Dla surfaktantów C_nDMPAS obserwowane jest stałe znaczące obniżenie minimalnego napięcia powierzchniowego o czynnik około 2,5-3,0 mN/m na każde dwa

ugrupowania metylenowe wprowadzone do łańcucha alkilowego. Zgodnie z przewidywaniami surfaktanty zwitterjonowe o dłuższych łańcuchach posiadają większą zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego co związane jest z ich większą aktywnością powierzchniową.

Analizując wyniki przedstawione w Tabeli 5.2.2 i Tabeli 5.2.3 można zauważyć, że związek o tej samej długości łańcucha i zbliżonej budowie ugrupowań hydrofilowych C_n DMPAS wykazuje lepsze właściwości powierzchniowe w stosunku do badanego C_n DMPAB. Wraz ze wzrostem wielkości ugrupowania hydrofilowego, jak to ma miejsce w przypadku surfaktantów C_{10} DMPAS, C_{12} DMPAS, C_{14} DMPAS, C_{16} DMPAS, nadmiar powierzchniowy maleje, powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę w warstwie adsorpcyjnej rośnie i wraz z tym ich aktywność powierzchniowa maleje. Różnica w aktywności powierzchniowej badanych związków jest również widoczna w odniesieniu do wartości standardowych energii adsorpcji, ΔG°_{ads} , zestawionych w Tabeli 5.2.2 oraz Tabeli 5.2.3. Niższe wartości ΔG°_{ads} dla surfaktantów C_n DMPAS świadczą o ich wyższej tendencji do adsorbowania się na granicy międzyfazowej w porównaniu ze związkami C_n DMPAB. Dla surfaktantów C_n DMPAB uzyskano niższe wartości parametru A_{min} w stosunku do surfaktantów C_n DMPAS. Parametr ten maleje wraz ze wzrostem ugrupowania hydrofobowego dla danego szeregu homologicznego.

5.3 Zdolność zwilżania surfaktantów amfoterycznych typu alkiloamidopropylobetain i alkiloamidopropylosulfohydroksybetain

W celu scharakteryzowania właściwości zwilżających wodnych roztworów nowo zsyntezowanych surfaktantów C_n DMPAS i C_n DMPAB o zmiennej długości łańcucha alkilowego zawierającego odpowiednio 10, 12, 14 oraz 16 atomów węgla wyznaczono kąty zwilżania badanych związków powierzchniowo czynnych na powierzchni szklanej i stalowej.

Z towaroznawczego punktu widzenia zdolność zwilżająca (krótka zwilżalność) ciał stałych przez preparaty użytkowe jest jedną z bardzo ważnych właściwości użytkowych surfaktantów i produktów zawierających związki powierzchniowo czynne. Zdolność zwilżania powierzchni ciała stałego zależy zarówno od właściwości zwilżanej powierzchni jak i cieczy zwilżającej. Wartością charakteryzującą zdolność zwilżania powierzchni ciał stałych przez cieczę lub roztwory jest kąt zwilżania. Jest to kąt zawarty między płaszczyznami stycznymi do powierzchni: ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz w punkcie zetknięcia się tych powierzchni, w tzw. punkcie potrójnym. Istnieje wiele metod pomiaru kąta zwilżania – najpopularniejszą z nich

jest metoda goniometryczna, polegająca na analizie kształtu kropli (obecnie – najczęściej przy użyciu kamery CCD) umieszczone na odpowiedniej powierzchni. Kolejną, również często stosowaną metodą, jest metoda Wilhelmięgo, która umożliwia wyznaczenie wstępującego i cofającego kąta zwilżania podczas jednego cyklu pomiarowego. W przypadku analizowanych roztworów surfaktantów pomiar został wykonany zgodnie z metodą Wilhelmy'ego, która polega na prostopadłym zanurzeniu próbki (najczęściej w postaci cienkiej płytki) w cieczy pomiarowej, a następnie jej wyciągnięciu. Próbka zawieszona jest na ramieniu połączonym z układem do pomiaru siły. Mając dane wymiary płytki oraz jej głębokość zanurzenia, a także gęstość i napięcie powierzchniowe badanej cieczy można obliczyć wstępujący i cofający kąt zwilżania. Wyniki pomiarów wartości kąta zwilżania surfaktantu C_nDMPAS oraz C_nDMPAB dla powierzchni szklanej zostały zamieszczone w tabeli 5.3.1. Do pomiarów kąta zwilżania przygotowano roztwory wodne powyżej CMC, stężenie wodnych roztworów wynosiło odpowiednio $0,01 \text{ mol/dm}^3$, gdyż najlepszą zwilżalność (minimum kąta zwilżania) obserwuje się przy całkowitym wysyceniu granicy faz [149]. Przedstawiają to tzw. wykresy Zismana, które umożliwiają wyznaczenie teoretycznej minimalnej wartości napięcia powierzchniowego roztworu lub czystego związku powierzchniowo czynnego, dla którego występuje całkowite zwilżenie badanej powierzchni ($\theta = 0^\circ$ lub $\cos\theta = 1$). W praktyce obniżenie napięcia powierzchniowego do tak niskiej wartości byłoby niemożliwe, ze względu na to, iż pierwsza pojawia się micelizacja i wartości napięć powierzchniowych pozostają w stanie równowagi [149]. Kąt zwilżania zależy od właściwości zwilżanej powierzchni takich jak chropowatość, nieregularność, heterogeniczność czy obecność innych zaadsorbowanych składników na powierzchni [150]. W przypadku przemieszczania się kropli po powierzchni zmierzyć można dwie różne wartości kąta zwilżania: kąta wstępującego oraz kąta cofającego, kąt wstępujący będzie zawsze większy od kąta cofającego. Efekt ten określany jest mianem histerezy kąta zwilżania. Chibowski oraz Tadmor udowodnili, że histereza kąta zwilżania występuje na każdej powierzchni rzeczywistej [151], a równowagowy kąt zwilżania znajduje się pomiędzy wartością kąta wstępującego a kąta cofającego [152]. Występowanie histerezy kąta zwilżania można tłumaczyć przy pomocy dwóch grup zjawisk: dynamicznych i termodynamicznych. Do zjawisk dynamicznych należą: oddziaływanie ciecz-powierzchnia, przegrupowania cząsteczek czy wnikanie cieczy w pory; są one zależne od czasu obserwacji. Natomiast zjawiska termodynamiczne spowodowane są niejednorodnością powierzchni i dają możliwość

znajdowania się kropli w różnych stanach metastabilnych, do których przypisane są różne kąty zwilżania. Powierzchnie ze szkła oraz stali poddane zostały także badaniom zwilżalności przez roztwory surfaktantów amfoterycznych, różniących się długością łańcucha alkilowego. Zwilżanie ciał stałych przez wodne roztwory związków powierzchniowo czynnych zależy od ich adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze, ciało stałe-roztwór i ciało-stałe powietrze. Warstwa adsorpcyjna utworzona na tych granicach faz drastycznie zmienia swobodną energię Gibbsa w układzie ciało stałe-ciecz-powietrze, a w wyniku tego następuje zmiana współczynnika rozptywania się wodnych roztworów surfaktantów na powierzchni ciała stałego. Współczynnik ten zależy od różnicy pomiędzy pracą adhezji roztworu do powierzchni ciała stałego i pracą kohezji roztworu. Z informacji zawartych w tabeli 5.3.1 wynika, że wartości kąta zwilżania poszczególnych surfaktantów przy danej wartości stężenia różnią się w zależności od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu i są tym niższe im dłuższy jest ten łańcuch (analogicznie jak w przypadku izoterm napięcia powierzchniowego i międzyfazowego). Zarówno wstępujący, jak i cofający kąt zwilżania w początkowym zakresie temperatur jest zależnością malejącą, wyjątek stanowi C₁₆DMPAS oraz C₁₄DMPAB, gdzie wartość kąta wstępującego jest wyższa.

Tabela 5.3.1 Kąty zwilżania szkła, powierzchni metalowej przez roztwory surfaktantów C_nDMPAS i C_nDMPAB.

Surfaktant	Wartości kątów zwilżania [°]			
	Wstępujący Cofający powierzchnia szklana		Wstępujący Cofający powierzchnia metalowa	
C ₁₀ DMPAS	49,0	49,0	56,0	55,0
C ₁₂ DMPAS	28,0	36,0	35,0	40,0
C ₁₄ DMPAS	34,0	36,0	37,0	31,0
C ₁₆ DMPAS	34,0	62,0	38,0	51,0
C ₁₀ DMPAB	48,0	49,0	55,0	44,0
C ₁₂ DMPAB	35,0	39,0	42,0	44,0
C ₁₄ DMPAB	36,0	47,0	41,0	41,0
C ₁₆ DMPAB	31,0	35,0	40,0	40,0

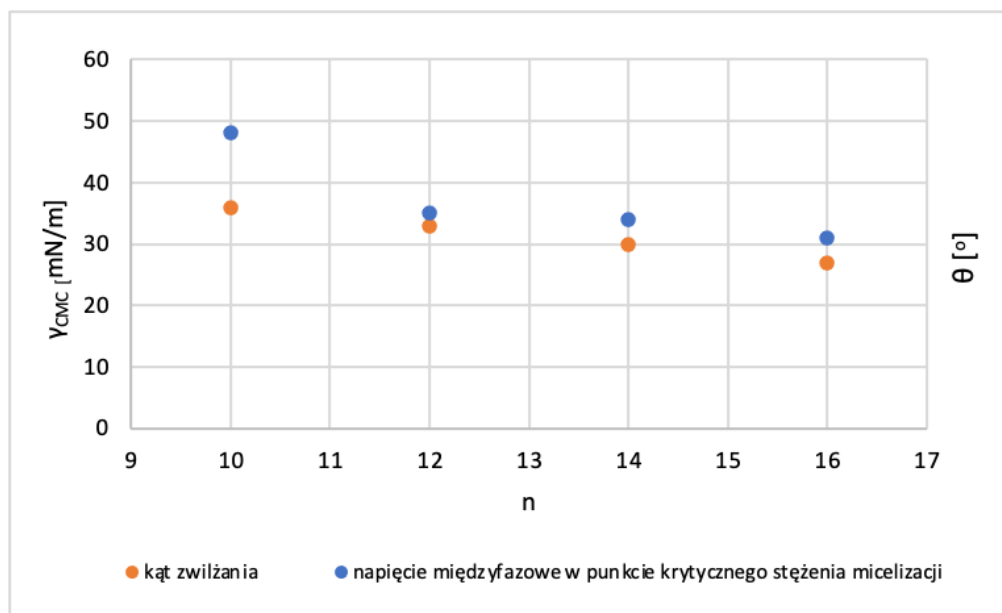
Uzyskane wartości kątów zwilżania mieszczą się w przedziale od 0° do 90° co wskazuje na częściowy zwilżający charakter roztworów badanych surfaktantów. Wyznaczone wartości kąta zwilżania wstępującego i cofającego dla wody wynosi odpowiednio 36° i 0° , podczas gdy dla roztworów środków powierzchniowo czynnych oba kąty zwilżania wahają się od około 25 do około 50, z wyjątkiem dla kąta zwilżania $C_{16}DMPAS$. Najlepsze właściwości zwilżające posiadają związki $C_{12}DMPAS$ oraz $C_{16}DMPAB$, ponieważ im mniejszy jest kąt wstępujący zwilżania, tym lepiej jest zwilżana powierzchnia przez roztwór związku powierzchniowo czynnego i tym efektywniejsze jest działanie użytkowe. W przypadku omawianych surfaktantów wartości te wynoszą odpowiednio dla $C_{12}DMPAS$ 28° , a dla $C_{16}DMPAB$ 31° w przypadku płytki szklanej. Dla płytki metalowej, również związki $C_{12}DMPAS$ oraz $C_{16}DMPAB$ wykazują najlepsze właściwości zwilżające. Otrzymano następujące wartości wstępujących kątów zwilżania dla związku $C_{12}DMPAS$ 35° oraz $C_{16}DMPAB$ 40° .

Przeanalizowano także, wpływ rodzaju płytki, na której zwilżano dany związek powierzchni. Jak widać również z tabeli 5.3.1 roztwory wodne wszystkich surfaktantów wykazywały najwyższe wartości kątów zwilżania na powierzchni stalowej (bardziej hydrofobowej) natomiast najniższe na powierzchni szklanej (bardziej hydrofilowej). Wszystkie przebadane mieszaniny surfaktantów najlepiej zwilżały powierzchnię szklaną, dla której wartości θ były niekiedy niższe niż 30° .

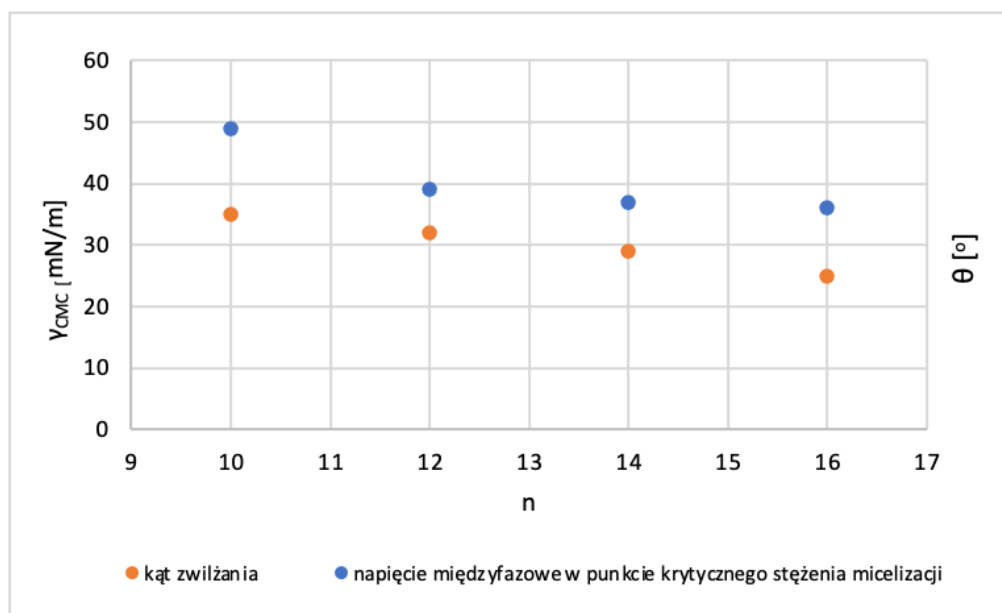
Analizując wyniki pomiarów kątów zwilżania i izoterm napięcia powierzchniowego analizowanych surfaktantów zaobserwowano wprost proporcjonalną zależność pomiędzy wartościami γ_{cmc} a wartościami kąta zwilżania (θ) badanych 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_nDMPAS) oraz octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_nDMPAB). Przygotowano roztwory wodne powyżej CMC. W warunkach pomiaru stężenie wodnych roztworów badanych surfaktantów amfoterycznych wynosiło $0,01 \text{ mol/dm}^3$, gdyż najlepszą zwilżalność (minimum kąta zwilżania) obserwuje się przy całkowitym wysyceniu granicy faz. Dokonano również pomiarów wstępujących i zstępujących kątów zwilżania dla danej powierzchni szklanej.

W przypadku C_nDMPAS i C_nDMPAB o zmiennej długości łańcucha alkilowego zawierającego odpowiednio 10, 12, 14 oraz 16 atomów węgla wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego zmniejszają się wartości γ_{cmc} i θ . Zaobserwowano, iż wyższym wartościom γ_{cmc} odpowiadają wyższe wartości θ . Zależność przedstawiona na rysunku 5.3.1 oraz 5.3.2 została

zaobserwowana również dla innych surfaktanów amfoterycznych [153] oraz kationowych związków powierzchniowo czynnych [154].



Rys. 5.3.1 Zależność pomiędzy wartościami napięć powierzchniowych przy CMC (γ_{CMC}), a wartościami kąta zwilżania (θ) wodnych roztworów octanów [3-(alkilometylamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (n – liczba atomów węgla we fragmencie hydrofobowym)



Rysunek 5.3.2 Zależność pomiędzy wartościami napięć powierzchniowych przy CMC (γ_{CMC}), a wartościami kąta zwilżania (θ) wodnych roztworów 2-hydroksypropanosulfonianu [3 (alkilometylamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego (n – liczba atomów węgla we fragmencie hydrofobowym)

5.4 Właściwości użytkowe modelowej formułacji typu szamponu zawierającej surfaktanty amfoteryczne typu alkiloamidopropylobetain i alkiloamidopropylosulfohydroksybetain

Szampony to jedna z najważniejszych grup kosmetyków myjących. Pod względem fizykochemicznym są to wodne roztwory związków powierzchniowo czynnych oraz różnych dodatków takich jak m.in.: regulatory lepkości i pH, konserwanty, związki kondycjonujące, lecznicze, substancje perlizujące, barwniki czy kompozycje zapachowe [155-160]. Głównymi składnikami formułacji są związki powierzchniowe oraz woda, to one stanowią bazę kosmetyku [161,162]. Przy tworzeniu szamponu można pominąć dodatek barwnika bądź kompozycji zapachowej, jednakże opracowanie szamponu bez dodatku surfaktantu, którego główna funkcja to myjąca byłoby trudne do osiągnięcia. Aktualnie obserwowany jest trend, polegający na wprowadzaniu do szamponu surfaktantów, które będą posiadały łagodne działanie dla skóry oraz środowiska naturalnego. Wprowadzanie do kompozycji myjących niewywołujących podrażnień wpisuje się w aktualny trend tworzenia formułacji o łagodnych właściwościach myjących oraz prozdrowotnym działaniu, które spełniają zapotrzebowanie klientów na bezpieczne i niepodrażniające formułacje, służące do codziennej pielęgnacji ciała. Wytwórcy kosmetyków często stosują łatwo dostępne oraz tanie związki powierzchniowo czynne, które w efekcie mycia prowadzą do wystąpienia niepożądanych skutków takich jak: świąd skóry, zaczerwienienie oraz wysuszenie. Bardzo często producenci niwelują efekty uboczne tanich związków powierzchniowo czynnych, dodając do receptury pantenol, glicerynę, które mają za zadanie wyrównać poziom nawilżenia skóry. Surowcem, który powoduje wysuszenie oraz podrażnienia skóry jest również chlorek sodu. Charakteryzują się niską ceną, ogólną dostępnością oraz łatwym wprowadzaniem do układów wodnych. Zastąpienie chlorku sodu w formułacjach kosmetycznych nie jest proste. Można zastosować zagęstnik, bądź zagęszczać układ związkami powierzchniowo czynnymi, lecz wiąże się to większymi nakładami finansowymi na wytworzenie danego produktu, którym pod względem jakościowym nie będzie spełniał naszych oczekiwań. Opracowanie szamponu, który będzie akceptowalny dla konsumenta, przyczyniło się do opracowania modelowych formułacji oraz podjęcia kompleksowych badań fizykochemicznych i użytkowych otrzymanej formułacji. W tabeli 5.4.1 zostały zestawione składy formułacji typu

szampon, zawierających nowosyntezowane surfaktanty C_nDMPAS i C_nDMPAB, oraz układu referencyjnego zawierającego komercyjną betainę kokosową:

Tabela 5.4.1 Skład formułacji typu szampon zawierająca surfaktanty C_nDMPAS i C_nDMPAB oraz kompozycji referencyjnej (z betainą kokosową).

Nazwa handlowa	CAS		Oznaczenie szamponów do włosów		
			S1, % mas	S2, % mas	R, % mas
Woda	7732-18-5	Aqua	Do 100	Do 100	Do 100
Nansa LSS 38/AS	68439-57-6	Sodium C14-16 Olefin Sulfonate	9,5	9,5	9,5
C _n DMPAB	-	-	1,65	-	-
C _n DMPAS	-	-	-	1,65	-
Betaina kokosowa	61789-40-0	Cocamidopropyl Betaine	-	-	5,5*
Plantacare 2000 UP	141464-42-8		3,5	3,5	3,5
Crodasinic LS30 NP.	137-16-6	Sodium Lauroyl Sarcosinate	3,0	3,0	3,0
Zinic Omadine FPS	13463-41-7	Pirytion cynku	1,5	1,5	1,5
Gliceryna roślinna	56-81-5	Glycerin	1,5	1,5	1,5
Lustrex- lq	856175-34-3	Polyquaternium-70	1,1	1,1	1,1
Versatix LQ	130249-48-8/ 201363-52-2	PEG-150 Pentaerytryl Tetrastearate, PPG-2 Hydroxyethyl Cocamide	1,0	1,0	1,0
Euxyl PE 9010	122-99-6	Phenoxyethanol	0,8	0,8	0,8
Euperlan PCO	141464-42-8/ 9010-92-8	Kopolimer styrenu/akrylanów, glikozyd kokosowy	0,7	0,7	0,7
Kompozycja zapachowa	*	Parfum	0,6	0,6	0,6
Arlasilik PTM	53568-66-4	Fosforan chlorku myristamidopropylu PG-dimonu	0,3	0,3	0,3
Hair SPA	56-81-5/ 585-86-4/ 87-99-0	Glycerin/Lactitol/ Xylitol	0,3	0,3	0,3
Ekstrakt	*	Extract	0,3	0,3	0,3
Sensomer 10 M Polymer	53568-66-4	Polyquaternium-10	0,1	0,1	0,1

* roztwór o stężeniu 30%

5.4.1 Ocena organoleptyczna, pomiary gęstości, pH oraz roztworzalność

Ocena organoleptyczna wszystkich kompozycji typu szampon do włosów, zarówno zawierających nowe surfaktanty amfoteryczne: C₁₂DMPAB i C₁₂DMPAS, jak i kompozycji referencyjnej (z betainą kokosową), wykazała, że formułacje te są białymi, nieklarownymi, jednorodnymi i lepкими cieczami o zapachu charakterystycznym dla użytej kompozycji zapachowej. Jest to najczęściej spotykana postać szamponów do włosów pozbawionych SLES (INCI: Sodium Laureth Sulfate – sól sodowa siarczanu oksyetylowanego alkoholu laurylowego) o dużej zawartości prozdrowotnych, wzmacniających i kondycjonujących włosy składników pochodzenia naturalnego, głównie w postaci ekstraktów roślinnych. Użycie nowych surfaktantów amfoterycznych nie spowodowało rozwarstwienia formułacji, co świadczy o tym, że mogą być one stosowane jako zamienniki kokoamidopropylbetainy.

Tabela 5.4.1 Zestawienie wyników dla szamponów zawierających surfaktanty C_nDMPAS i C_nDMPAB oraz kompozycji referencyjnej (z betainą kokosową).

Parametr	Oznaczenie szamponów do włosów		
	S1	S2	R
Barwa	Biała	Biała	Biała
Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej
Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.
pH in situ	5,80 (±0,02)	5,57 (±0,03)	5,69 (±0,04)
Gęstość w 20°C, g/cm ³	1,020 (±0,001)	1,015 (±0,002)	1,020 (±0,001)
Roztworzalność w wodzie dest., s	20	18	30
Roztworzalność w wodzie wodociąg., s	18	17	30

Ocena wybranych parametrów fizykochemicznych i aplikacyjnych pozwoliła na określenie wpływu nowych surfaktantów na właściwości formułacji. Dane literaturowe [160-162] wskazują, że oczyszczające kosmetyki powinny mieć pH kompatybilne z naturalnym odczynem skóry na poziomie ok. 5.5. Odczyn (pH) wszystkich analizowanych kompozycji szamponu (S1, S2 i R) mieścił się w zakresie 5,5 – 6,0, a zatem optymalnym dla

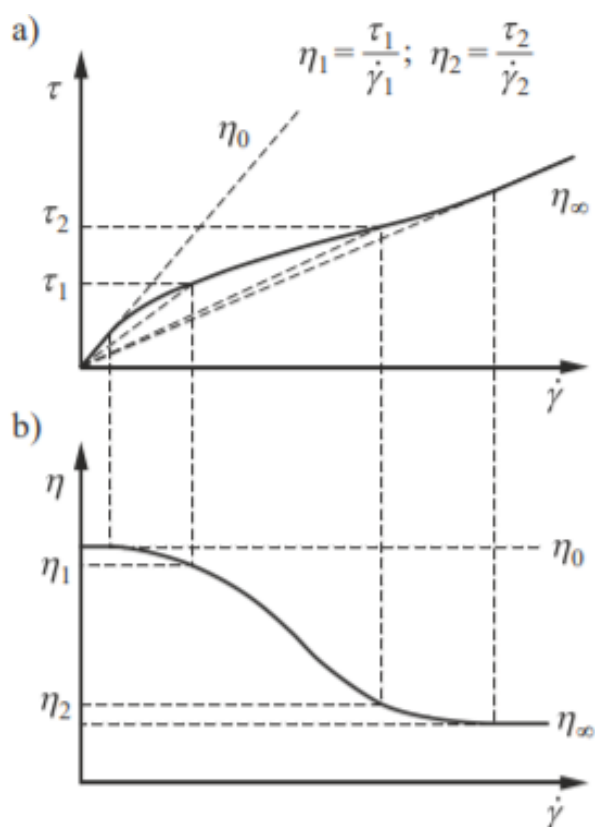
zdrowej skóry (za wartości graniczne przyjęto 4,5 i 6,5), co umożliwia ich codzienne stosowanie do mycia. Zbyt wysokie lub zbyt niskie wartości pH tego rodzaju produktów może powodować podrażnienia skóry lub jej nadmierne wysuszenie. O ile gęstość wszystkich analizowanych kompozycji zależy jedynie w niewielkim stopniu od rodzaju użytego surfaktantu (dla wszystkich analizowanych układów gęstość w temp. 20 °C wynosiła 1,015 – 1,020 g/cm³, co stanowi typową wartość dla szamponów), o tyle wpływ na roztworzalność był już istotny. Roztworzalność w wodzie dla szamponów, zawierających C₁₂DMPAB i C₁₂DMPAS, wynosiła, odpowiednio, 20 s i 18 s, w porównaniu do 30 s dla układu referencyjnego z kokoamidopropylobetainą. Przeprowadzona ocena wybranych właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych wykazała wysoki potencjał nowych surfaktantów – w stężeniach analogicznych jak kokoamidopropylobetaina (wybrana długość łańcucha alkilowego – pochodna kwasu laurylowego – ma za zadanie być możliwie dobrym odpowiednikiem pochodnych kwasów tłuszczowych oleju kokosowego) są w stanie poprawić lepkość i roztworzalność formułacji przy zachowaniu optymalnej gęstości. Szczególnie widoczna jest tutaj znacznie poprawiona (obniżona o około 30% w stosunku do formułacji referencyjnej) roztworzalność w wodzie – parametr określający jak szybko próbka formułacji zostanie zdyspergowana w wodzie. Z punktu widzenia użytkownika optymalna lepkość i dobra roztworzalność określają łatwość w rozprowadzaniu formułacji na skórze i włosach. Jest to najprawdopodobniej związane z ograniczeniem zasięgu wiązań wodorowych w ugrupowaniu amidowym trzeciorzędowym (surfaktanty C_nDMPAB i C_nDMPAS) w porównaniu do drugorzędowego (kokoamidopropylobetaina). Dodatkowo istnieje możliwość uzyskania optymalnego efektu przy zmniejszeniu ilości związku powierzchniowo – czynnego, co jest korzystne zarówno z punktu widzenia użytkownika (mniejsze stężenie surfaktantu), jak i środowiska; możliwa jest również optymalizacja długości łańcucha dla uzyskania maksymalnego efektu.

5.4.2 Ocena reologiczna

W literaturze [163-165] kwalifikacji płynów proponuje się, aby wyodrębnić dwie grupy płynów nienewtonowskich: płyny reologicznie stabilne i reologicznie niestabilne, przy czym właściwości płynów reologicznie stabilnych nie zależą od funkcji czasu, a płyny reologicznie niestabilne swoje właściwości zmieniają w czasie ścinania. Płyny, które nie spełniają prawa Newtona, nazywamy płynami nienewtonowskimi. Najprościej mówiąc płyny

nienewtonowskie to takie, których lepkość nie jest wartością stałą w danej temperaturze i ciśnieniu. W ogólnym przypadku jest ona zależna od szybkości i czasu ścinania [163-164,166] Można te dwie duże grupy płynów nienewtonowskich podzielić na kilka klas płynów o znacznie odmiennych właściwościach. Wśród płynów nienewtonowskie reologicznie stabilnych wyróżnia się następujące płyny: rozrzedzane ścinaniem, zagęszczane ścinaniem i płyny sprężystolepkie. Płyny nienewtonowskie reologicznie niestabilne można podzielić na dwie grupy: płyny tiksotropowe i płyny antytiksotropowe [167].

Płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem to płyny, które charakteryzują spadkiem lepkości ze wzrostem szybkości ścinania. Krzywa płynięcia i krzywa lepkości takiego płynu jest przedstawiona na rysunku 5.4.2.a.

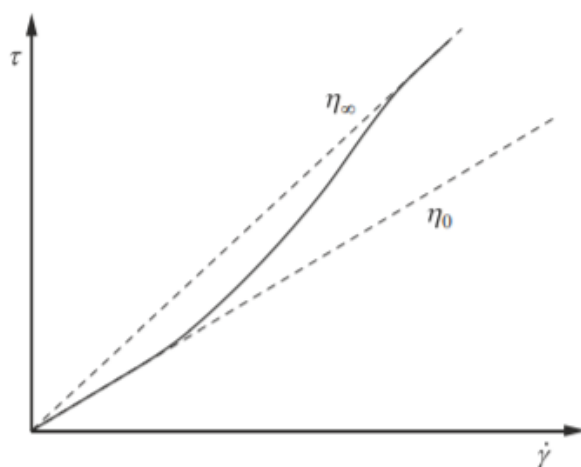


Rys. 5.4.2.a Krzywa płynięcia a) i krzywa lepkości b) płynu rozrzedzanego ścinaniem [168].

Jeżeli chodzi o krzywą płynięcia płynu rozrzedzanego ścinaniem to w odróżnieniu od krzywej płynięcia płynu newtonowskiego to nie będzie ona linią prostą. Zazwyczaj przyjmuje ona kształt „esowaty”, z wyjątkiem dla bardzo małych i bardzo dużych wartości szybkości ścinania (rzędu 10^{-6} oraz 10^8 s^{-1}), płyny te zachowują się jak ciecze newtonowskie o stałej lepkości odpowiednio η_0 i η_∞ . Jeżeli chodzi o właściwości nienewtonowskie płynów to uwidaczniają

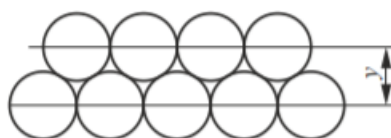
się w pośrednim zakresie szybkości ścinania. Jeżeli weźmiemy pod uwagę dwie wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}_1$ $\dot{\gamma}_2$, to odpowiadają im naprężenia τ_1 i τ_2 – można to zauważyć na rysunku 5.4.2.b. Można łatwo wywnioskować, że dużemu wzrostowi wartości szybkości ścinania będzie odpowiadał znacznie mniejszy wzrost naprężenia stycznego.

Płyny nienewtonowskie zagęszczane ścinaniem to płyny, których szybkość ścinania wzrasta wraz ze wzrostem lepkości w stałej temperaturze. Krzywa płynięcia i krzywa lepkości takiego płynu jest przedstawiona na rysunku poniżej



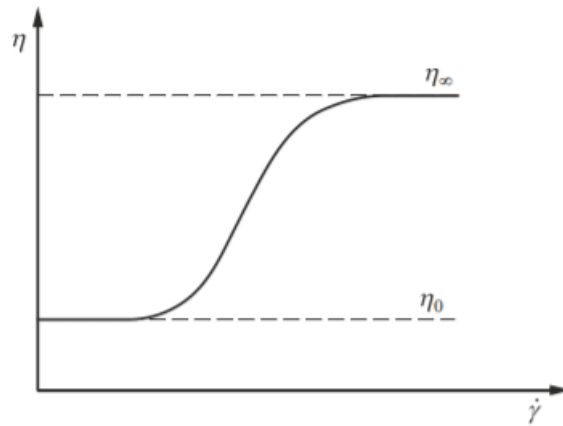
Rys. 5.4.2.b Krzywa płynięcia płynu zagęszczonego ścinaniem

Modelowy układ takich cząsteczek w stanie spoczynku i podczas ścinania zawiesiny przedstawiono na rys. 5.4.2.c. [168].



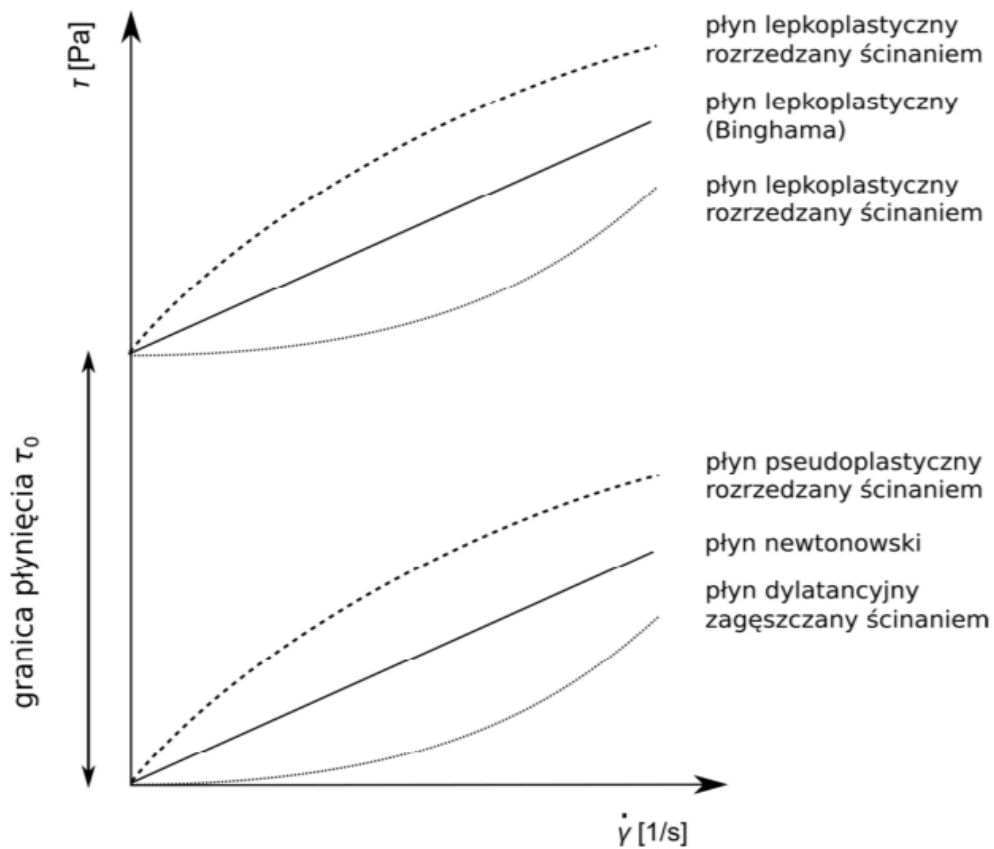
Rys. 5.4.2.c Ilustracja mechanizmu zagęszczonego ścinaniem [168].

W stanie spoczynku mamy do czynienia z silnie upakowanymi cząsteczkami. Gdy wartości ścinania są małe to siły tarcia między cząstkami są małe, dlatego, że znajdują się między nimi ciecz, która działa jak „smar”. Jeżeli dochodzi do wzrostu szybkości ścinania to następuje przemieszczanie się cząstek, w wyniku czego mamy wzrost odległości między nimi $y' > y$, i mamy wzrost wolnej przestrzeni międzyziarnowej. Przedstawione jest to na rysunku 5.4.2.c



Rys. 5.4.2.d Krzywa lepkości płynu zagęszczonego ścinaniem [168].

Płyny z granicą płynięcia, których właściwości zależą od rozrzedzania lub zagęszczania ścinaniem płynu nienewtonowskiego, mogą posiadać jeszcze jedną cechę płynu, a mianowicie granicę płynięcia którą charakteryzuje graniczna wartość naprężenia stycznego, gdzie po przekroczeniu tej granicy płyn zaczyna płynąć. Poniżej przedstawiono kształt typowych krzywych płynięcia płynów z granicą płynięcia.



Rys. 5.4.2.f Krzywe płynięcia płynów z granicą płynięcia oraz płynów bez granicy płynięcia [168].

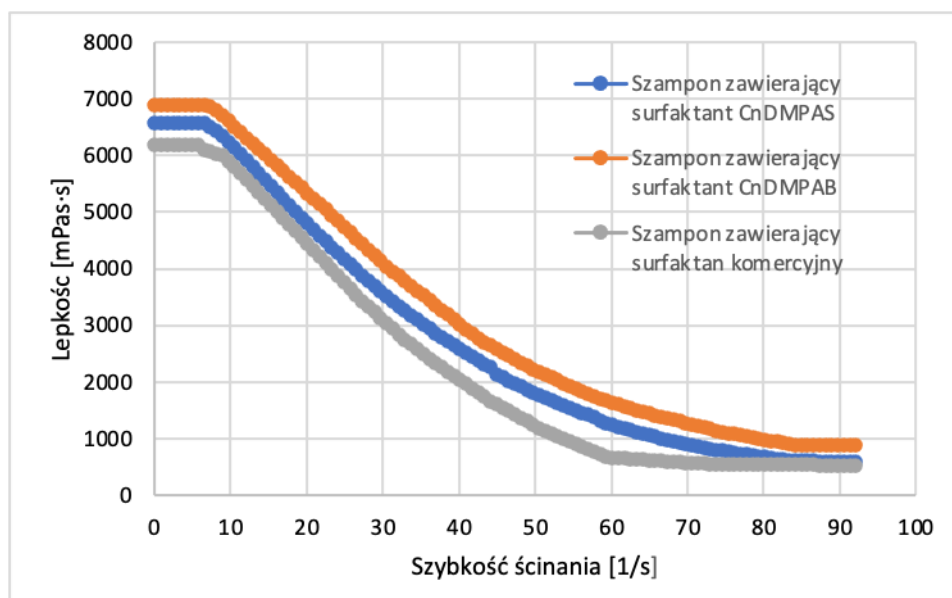
Pierwszym krokiem do analizy właściwości reologicznych jest wykreślenie krzywej płynięcia, która stanowi wykres zależności powstających w cieczy naprężeń ścinających od szybkości ścinania próbki. Na rysunku 5.4.2.f przedstawiono przykładowe przebiegi krzywych płynięcia. Interpretując kształt wykresu, można zakwalifikować analizowaną próbkę do płynów rozrzedzanych bądź zagęszczanych ścinaniem lub wykazujących zależność prostoliniową między naprężeniem i szybkością ścinania, natomiast gdy znany jest punkt przecięcia wykresu z osią rzędnych – nie występuje granica płynięcia [169-171].

Właściwości reologiczne szamponów do włosów zależą od wielu parametrów, ale najważniejsza to lepkość pozorna. Klienci – osoby używające kosmetyki – twierdzą, że wysoka lepkość pozorna postrzegana jest jako odpowiednik koncentracji substancji aktywnych, a zatem skuteczności działania danego kosmetyku oraz wysokiej jakości danej formułacji. Właściwości reologiczne szamponów stanowią bardzo cenne źródło informacji, które dotyczą właściwości użytkowych produktu, tj. czasu kontaktu ze skórą lub włosami, na które zostały naniesione, łatwości ich rozsmarowywania lub spłukiwania. Z drugiej strony zbyt wysoka lepkość pozorna również nie jest zbyt korzystna – może utrudniać rozprowadzanie preparatu na skórze oraz co za tym idzie, prowadzić do dłuższego czasu kontaktu takiej formułacji z miejscem jego aplikacji. Gdy mamy do czynienia z kosmetykami o działaniu regenerującym, łagodzącym podrażnienia, a także formułacji ochronnych, które tworzą warstwę okluzyjną na skórze, wysoka lepkość pozorna stanowi ich zaletę. Gdy nasz kosmetyk będzie posiadał zbyt niską lepkość pozorną to preparat podczas aplikacji może rozlewać się po dłoni podczas aplikacji, co znacznie utrudnia naniesienie odpowiedniej jej ilości i prowadzi do strat [172-176].

Podstawowym testem, zaliczanym do pomiarów reologicznych, jest wyznaczenie krzywych płynięcia. Więcej informacji na temat krzywych płynięcia można uzyskać opisując, te krzywe odpowiednimi modelami reologicznymi. Występuje w nich wiele zmiennych takich jak: temperatura, szybkość ścinania oraz lepkość pozorna [177]. Na podstawie otrzymanych wyników (rysunek 5.4.3.a) można stwierdzić, że wszystkie szampony są cieczami nienewtonowskimi, pseudoplastycznymi rozrzedzanymi ścinaniem. Można wywnioskować, że przebieg krzywych lepkości wszystkich produktów jest zbliżony. Najmniejszą lepkością charakteryzuje się szampon z dodatkiem kokoamidopropylobetainy, a największą – szampon

z dodatkiem surfaktantu C_n DMPAB. Składy tych trzech formułacji są bardzo podobne – różnicą jest jedynie rodzaj zastosowanego surfaktantu atmosferycznego.

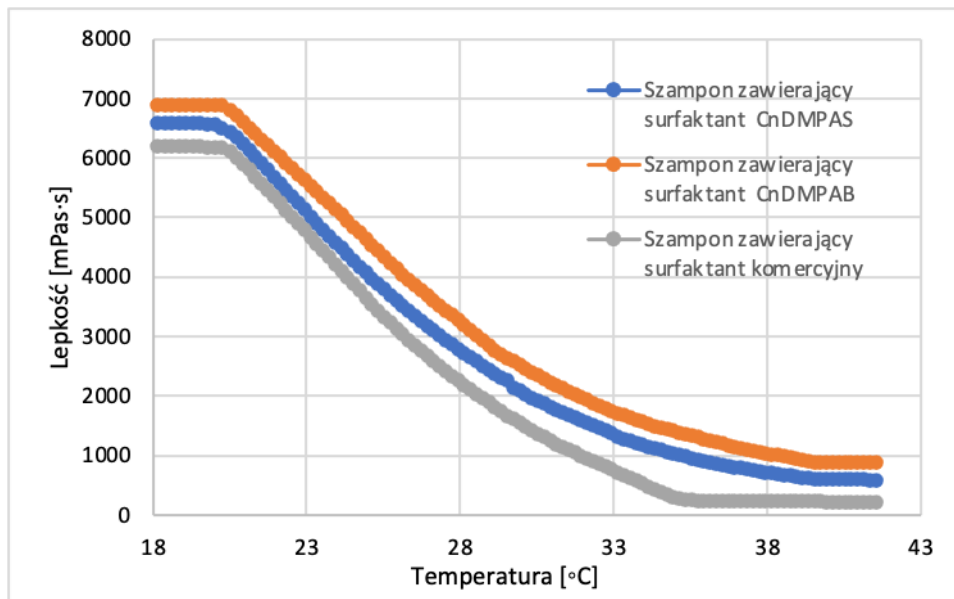
Temperatura jest miarą energii kinetycznej w układzie, co jest związane z tym, iż wyższa temperatura tym większą ruchliwość wykazują cząsteczki [178]. Na rysunku 5.4.3.b można zaobserwować, że zmiana temperatury nie wpływa znacząco na kształt krzywych lepkości szamponów. Dodatkowo można zauważyć, iż krzywe lepkości są niemal identyczne, lecz przesunięte o wektor. Najniższe wartości lepkości dynamicznej uzyskano dla szamponu zawierającego kokoamidopropylobetainę. Przy temperaturze 20°C lepkość dla wszystkich formułacji mieściła się w zakresie 6200- 6900 mPas. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość malała i przy 30°C osiągnęła wartość w zakresie 1200 mPas dla szamponu z surfaktantem komercyjnym oraz około 2000 dla szamponu C_n DMPAS.



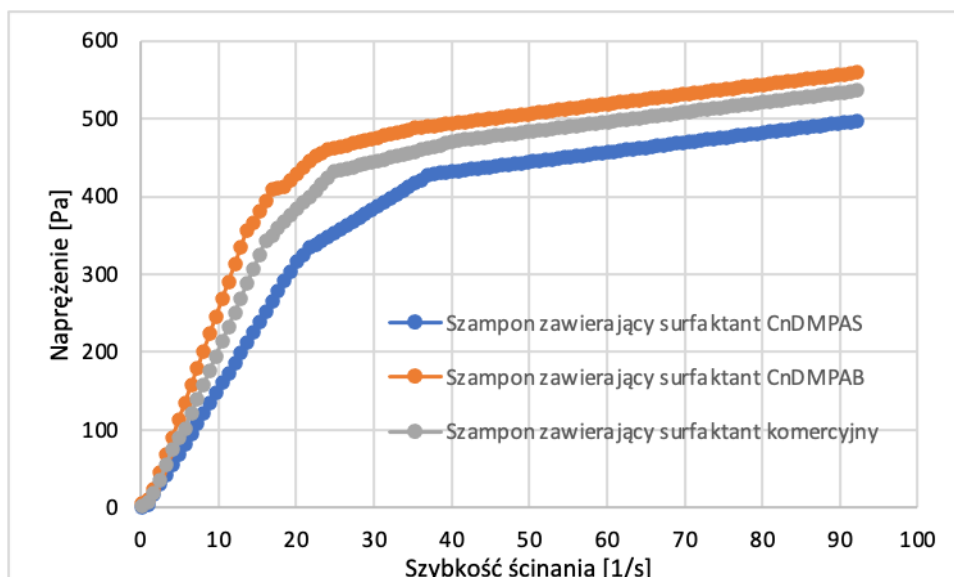
Wykres 5.4.3.a Krzywa lepkości dla płynu rozrzedzanego ścinaniem w formułacjach kosmetycznych typu szampon zawierających C_n DMPAS, C_n DMPAB oraz kokoamidopropylobetainę.

Na wykresie 5.4.3.c przedstawiono krzywą płynięcia dla szamponów zawierających odpowiednio surfaktant C_n DMPAS, C_n DMPAB oraz surfaktant komercyjny- betainę kokosową. Analizując wykres można zauważyć charakterystyczne cechy. Po pierwsze – wraz ze wzrostem szybkości ścinania rosną naprężenia ścinające dla każdego szamponu. Po drugie – krzywa płynięcia przechodzi przez początek układu współrzędnych. Na podstawie tych

dwóch cech możemy zakwalifikować otrzymane szampony do grupy płynów pseudoplastycznych rozrzedzanych ścinaniem bez granicy płynięcia.



Rys.5.4.3.b Krzywa lepkości dla płynu rozrzedzanego ściananiem w formułacjach kosmetycznych typu szampon zawierających C_nDMPAS, C_nDMPAB ORAZ kokoamidopropylobetainę w zależności od temperatury.



Wykres 5.4.2.c Krzywa płynięcia szamponu zawierającego w swoim składzie surfaktanty: C_nDMPAS, C_nDMPAB oraz kokoamidopropylobetainę.

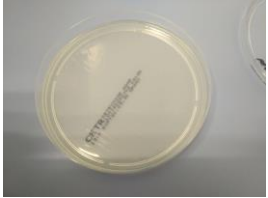



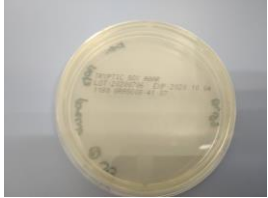
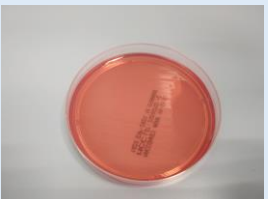
Właściwości reologiczne kosmetyków zależą od ich struktury, która wynika z zastosowanych składników. Struktura gotowego produktu kosmetycznego jest złożona, ponieważ w swoim składzie oprócz podstawowych składników, koniecznych do utworzenia tego typu formułacji: związków powierzchniowo-czynnych oraz zagęstników, produkt zawiera także substancje pomocnicze, zależne od jego przeznaczenia [179].

Przeanalizowano wpływ nowych wodnych roztworów 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego i octanu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego oraz komercyjnego związku amfoterycznego- kokoamidopropylobetainy na wybrane właściwości reologiczne formułacje kosmetycznych typu szampon. Ocenie poddano wpływ danego surfaktantu na możliwość modyfikacji. W tym celu wyznaczono zależności lepkości od prędkości ścinania oraz naprężenie od szybkości ścinania. Najpopularniejszą metodą stosowaną w przemyśle jest zagęszczanie układów detergentowych poprzez zastosowanie chlorku sodu [180,181]. Jest to metoda dość skuteczna oraz powszechnie stosowana przez producentów wyrobów kosmetycznych. Dodatek chlorku sodu intensyfikuje działanie detergencyjne, co z punktu widzenia kosmetyków stosowanych codziennie, nie jest korzystne, gdyż może prowadzić do nadmiernego usuwania lipidów ze skóry. Wprowadzenie wodnych roztworów octanu [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego i 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego do składu szamponów do włosów powoduje zwiększenie wartości uzyskanej lepkości w porównaniu z kompozycją bazową zawierającą kokoamidopropylobetainę. Dowodzi to, że modyfikacja właściwości reologicznych szamponów z nowo zsyntezowanymi surfaktantami jest korzystna, ponieważ wpływa na podwyższenie wartości η . Przy względnie wysokich prędkościach ścinania dla wszystkich badanych formułacje kosmetycznych typu szampon otrzymano zbliżone wartości lepkości. W szamponach zawierający surfaktant C_n DMPAB odnotowano wartości lepkości z przedziału 700-1200 mPas, w szamponach zawierający surfaktant C_n DMPAS odnotowano lepkości w zakresie 400- 1200 mPas. Przy tak wysokich prędkościach ścinania otrzymanie niskich lepkości dowodzi, że otrzymany produkt, będzie posiadał wygodną aplikację, co może przekładać się na łatwość dozowania szamponu z opakowania.

5.4.3 Ocena mikrobiologiczna

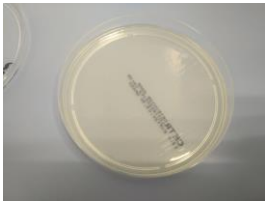
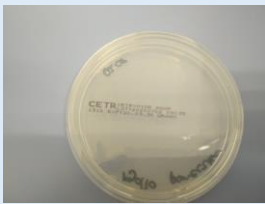
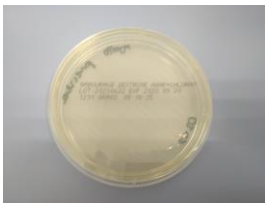


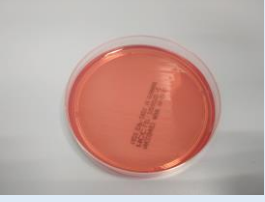
Dopuszczone do stosowania produkty kosmetyczne mogą zawierać określoną liczbę drobnoustrojów i nie powinny zawierać zdefiniowanych bakterii oraz grzybów. Obecność niektórych drobnoustrojów może mieć wpływ na obniżenie lub nawet zniesienie działania preparatu. Bardzo istotnym aspektem szamponów i innych kompozycji kosmetycznych, zwłaszcza tych, które zawierają dużo składników pochodzenia naturalnego, jest ich bezpieczeństwo mikrobiologiczne. Obecność niektórych mikroorganizmów jest dopuszczalna zgodnie z kategorią I gdzie maksymalny limit akceptacji ogólnej liczby drobnoustrojów tlenowych mezofilnych wynosi $2,0 \times 10^2$ jtk/g, drobnoustroje specyficzne (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* *Candida albicans*) nieobecne w 1 g. Dla kategorii II maksymalny limit akceptacji ogólnej liczby drobnoustrojów tlenowych mezofilnych wynosi $2,0 \times 10^3$ jtk/g, drobnoustroje specyficzne (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* *Candida albicans*) nieobecne w 1 g. Skażenie mikrobiologiczne kosmetyków wiąże się z bezpośrednim kontaktem skóry człowieka i wnikaniem drobnoustrojów do wnętrza preparatu, co przyczynia się do zmiany właściwości organoleptycznych produktu, przede wszystkim jego barwy, konsystencji oraz zapachu [182]. Największe zagrożenie stanowi *S. aureus*, Gram- -dodatnia bakteria, należąca do fizjologicznej flory bakteryjnej skóry i błon śluzowych człowieka, która może stanowić bardzo poważne zagrożenie dla zdrowia. Cechuje ją zróżnicowana patogenność, wynikająca z wytwarzania przez nią toksyn oraz licznych enzymów. Zakażenie *Staphylococcus aureus* może skutkować pojawieniem się zespołu wstrząsu toksycznego TSS (Toxic shock syndrome), zespołem oparzonej skóry noworodków, objawiającym się rozległymi pęcherzami, złuszczeniem naskórka, liszajem pęcherzykowym, wysypki rumieniowej. Może także wywołać zapalenie mieszka włosowego i czyraczność. Inną, równie ważną bakterią, pałeczką Gram-ujemną, izolowaną bardzo często z produktów kosmetycznych, jest *Pseudomonas aeruginosa*, wywołująca infekcje oka, owrzodzenie rogówki, jak i głębokie zakażenie rogówki. Grzyby drożdżopodobne, tj. *Candida albicans*, mogą również występować w kosmetykach i powodują najczęściej zanokcicę, zapalenie mieszka włosowego czy czyraczność. Natomiast Gram- -ujemne pałeczki *E.coli* mogą wywoływać zakażenia wtórne skóry po zabiegach operacyjnych i kosmetycznych [183,184].

Tabela 5.4.3.a Ocena mikrobiologiczna formułacji typu szampon zawierającej surfaktant C_nDMPAS

Parametr	Wynik akceptowalny (zgodny z zaleceniami dla I kategorii kosmetyku)			
Ogólna liczba drobnoustrojów mezofilnych	PN-EN ISO 21149:2009,	<10 jtk/g	< 10 jtk/g	
Ogólna liczba pleśni i drożdży	PN-EN ISO 16212:2011	<10 jtk/g	<10 jtk/g	
Oznaczanie obecności <i>Staphylococcus aureus</i>	PN-EN ISO 22718:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	
Oznaczanie obecności <i>Candida albicans</i>	PN-EN ISO 18416:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	
Oznaczanie obecności <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	PN-EN ISO 22717:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	
Oznaczanie obecności <i>Escherichia Coli</i>	PN-EN ISO 21150:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	

Czystość mikrobiologiczna wyrobu odpowiada wymaganiom obowiązującym dla kosmetyków, zgodnie z normą ISO 17516:2014.

Tabela 5.4.3.b Ocena mikrobiologiczna formulacji typu szampon zawierającej surfaktant C_nDMPAB

Parametr	Wynik akceptowalny (zgodny z zaleceniami dla I kategorii kosmetyku)			
Ogólna liczba drobnoustrojów mezofilnych	PN-EN ISO 21149:2009,	<10 jtk/g	< 10 jtk/g	
Ogólna liczba pleśni i drożdży	PN-EN ISO 16212:2011	<10 jtk/g	<10 jtk/g	
Oznaczenie obecności <i>Staphylococcus aureus</i>	PN-EN ISO 22718:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	
Oznaczenie obecności <i>Candida albicans</i>	PN-EN ISO 18416:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	
Oznaczenie obecności <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	PN-EN ISO 22717:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	
Oznaczenie obecności <i>Escherichia Coli</i>	PN-EN ISO 21150:2016-01	Nieobecne w 1g/ml wyrobu	Nie stwierdzono obecności w 1g próbki	

Czystość mikrobiologiczna wyrobu odpowiada wymaganiom obowiązującym dla kosmetyków, zgodnie z normą ISO 17516:2014.

Badania wykrywania *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* oraz *Escherichia coli* składały się z kilku etapów. W pierwszym etapie wzbogacono próbkę z wykorzystaniem nieselektywnej pożywki bulionowej. Miało to na celu wzrost liczby mikroorganizmów, przy jednoczesnym uniknięciu ryzyka zahamowania wzrostu jakie wywołują selektywne składniki pożywek wybiórczych. Drugi etap badania- izolowanie był prowadzony na selektywnych pożywkach, na których rośnie ograniczona ilość drobnoustrojów, a wzrost innych jest hamowany. Badania wykrywania obecności określonych drobnoustrojów mają na celu wykrycie w otrzymanych formułacjach kosmetycznych drobnoustrojów uznanych za patogenne. Obecność któregośkolwiek z tych drobnoustrojów (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*) dyskwalifikuje szampony nimi szampon. Natomiast wykrywanie obecności *Escherichia coli* ma na celu stwierdzić czy wytwarzanie badanych formułacji kosmetycznych zawierających C₁₂DMPAB i C₁₂DMPAS, oraz układ referencyjny z kokoamidopropylobetainą odbywała się w warunkach odpowiedniej czystości mikrobiologicznej. Użycie nowych surfaktantów amfoterycznych zamiast kokoamidopropylobetainy nie spowodowało pogorszenia bezpieczeństwa mikrobiologicznego formułacji (wszystkie badane parametry były w każdym przypadku w granicach normy). Z drugiej strony użycie nowych surfaktantów amfoterycznych o udowodnionym łagodnym działaniu przeciwdrobnoustrojowym może umożliwić zmniejszenie ilości wprowadzanego do formułacji konserwantu bez pogorszenia bezpieczeństwa mikrobiologicznego. W tabeli Tabeli 5.4.3.b Ocena mikrobiologiczna formułacji typu szampon zawierającej surfaktant C_nDMPAB oraz tabeli 5.4.3.a Ocena mikrobiologiczna formułacji typu szampon zawierającej surfaktant C_nDMPAS zostały zestawione wyniki oraz załączono zdjęcia, które obrazują brak zakażenia mikrobiologicznego w otrzymanych formułacjach kosmetycznych.

5.4.4 Ocena stabilności formułacji typu szampon

Ważnym aspektem w produkcji produktów kosmetycznych jest zapewnienie im stabilności podczas przechowywania i użytkowania. Producenci formułacji kosmetycznych są prawnie zobligowani do zapewnienia bezpieczeństwa i stabilności oferowanego produktu [185,186]. Kryterium stabilności jest pierwszym etapem oceny jakości preparatów myjących tj. szampon. Preparaty te mogą ulegać wielu niekorzystnym zjawiskom takim jak: rozwarstwianie, sedymentacja cząstek stałych, wydzielanie barwnika, itp. [187,188]. Dlatego

zapewnienie właściwej stabilności produktu zaczyna się już na etapie opracowywania receptur i doboru surowców [189].

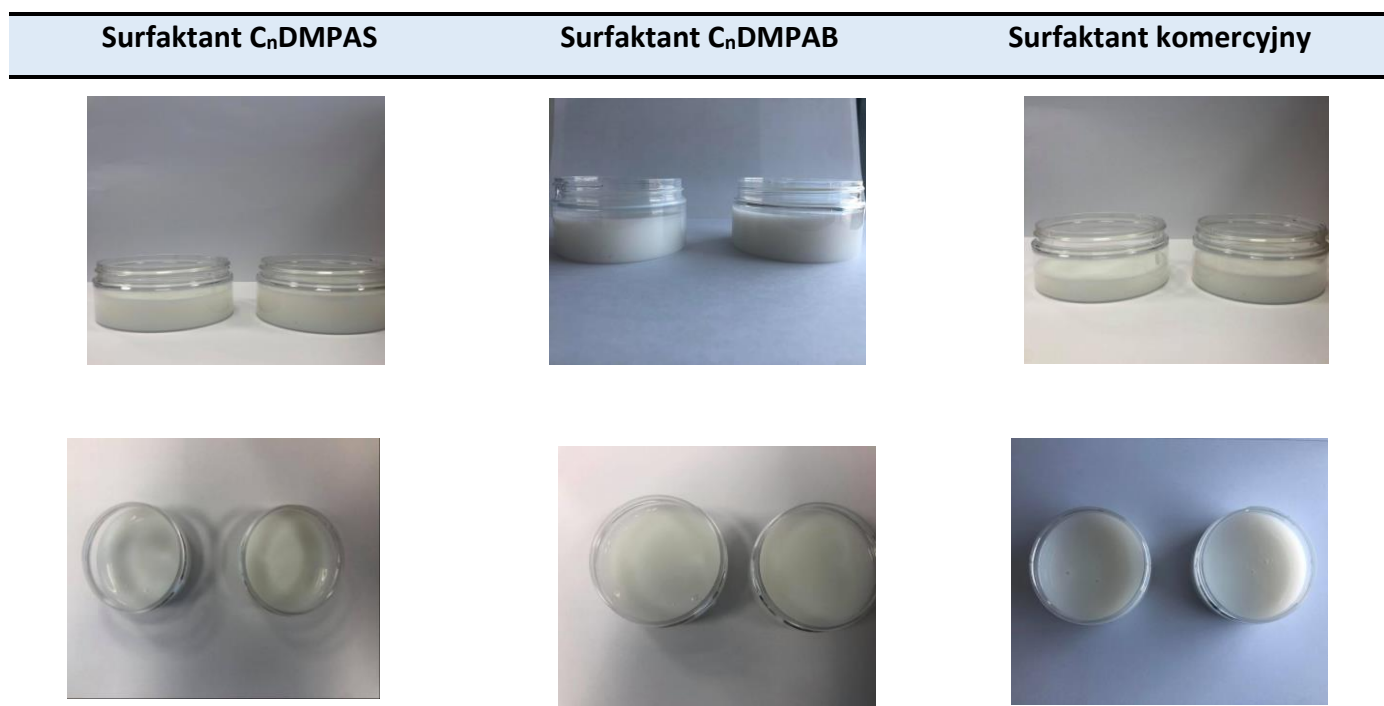
Tabela 5.4.4 Ocena stabilności formułacje kosmetycznych typu szampon.

Ocena w temperaturze 4 °C i 40 °C	Parametr	Oznaczenie szamponów do włosów		
		S1	S2	R
Ocena po 2 tygodniach przechowywania próbki w komorze klimatycznej: Próbka stabilna	Barwa	Biała	Biała	Biała
	Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej
	Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.
Ocena po 4 tygodniach przechowywania próbki w komorze klimatycznej: Próbka stabilna	Barwa	Biała	Biała	Biała
	Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej
	Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.
Ocena po 6 tygodniach przechowywania próbki w komorze klimatycznej: Próbka stabilna	Barwa	Biała	Biała	Biała
	Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej
	Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.
Ocena po 8 tygodniach przechowywania próbki w komorze klimatycznej: Próbka stabilna	Barwa	Biała	Biała	Biała
	Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej
	Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.
Ocena po 10 tygodniach przechowywania próbki w komorze klimatycznej: Próbka stabilna	Barwa	Biała	Biała	Biała
	Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej

	Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.
Ocena po 12 tygodniach przechowywania próbki w komorze klimatycznej: Próbka stabilna	Barwa	Biała	Biała	Biała
	Zapach	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej	charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej
	Wygląd	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna jednorodna lepka ciecz	Nieklarowna, jednorodna lepka ciecz.

Najistotniejsze jest zachowanie stabilności formy przez cały okres użytkowania oraz odporność na działanie czynników zewnętrznych. Próbki testowe porównywano z próbką kontrolną po zmianie warunków temperaturowych, czyli dwa razy w tygodniu w temperaturze 4 °C i 40 °C. Ocena stabilności produktu dokonywana jest poprzez ocenę zmian wizualnych. Szampony zawierające C₁₂DMPAB (S1) i C₁₂DMPAS (S2), oraz układ referencyjny z kokoamidopropylobetainą (R) były obserwowane przez okres dwunastu tygodni. Wszystkie zaobserwowane zmiany zostały omówione w tabeli 5.4.4 Ocena stabilności formułacji kosmetycznych typu szampon. Próbki formułacji nie zmieniły barwy oraz nie zauważono osadów na dnie opakowania. Nie pojawiły się wytrącenia na powierzchni preparatu. Zapach po okresie trzech miesięcy pozostał charakterystyczny dla użytej kompozycji zapachowej. Otrzymane układy były porównywane z próbką wzorcową, która była przechowywana w pomieszczeniu w warunkach pokojowych. Do badania dołączono zdjęcia próbki testowanej oraz kontrolnej wykonane przed i po testach (Rys. 5.4.6 Zdjęcie formułacji typu szampon zawierające surfaktant C_nDMPAS, C_nDMPAB oraz kokoamidopropylobetainę). Badanie stabilności połączono z badaniem kompatybilności z opakowaniem, które miało na celu sprawdzenie, czy przygotowany produkt kosmetyczny jest trwały i nie ulega zmianom pod wpływem czynników przechowywania, czyli temperatury oraz światła jarzeniowego. Dodatkowo w badaniu tym oceniono, czy opakowanie jest odpowiednio dobrane w stosunku do masy. Po zakończonym badaniu można zauważyć, że nie zachodzą widoczne interakcje między masą a opakowaniem. Wyniki badania ułatwiają określanie terminu trwałości produktu. W trakcie badań próbki kosmetyku są poddawane działaniu wysokiej temperatury mającej spowodować szybsze niż w warunkach normalnych „starzenie” produktu. W badaniu tym produkt poddaje się szokowym zmianom temperatury

z wysokiej do niskiej – bliskiej zera; z niskiej do wysokiej oraz z wysokiej do ujemnej. Formuła kosmetyku powinna być tak zaprojektowana, aby żaden z czynników środowiskowych występujących naturalnie w cyklu życia wyrobu nie spowodował pogorszenia lub utraty właściwości użytkowych wyrobu. Po przeprowadzonym przyspieszonym teście (dwunastotygodniowym) starzeniowym można stwierdzić, że formułacje kosmetyczne zawierające C₁₂DMPAB i C₁₂DMPAS, oraz układ referencyjny z kokoamidopropylobetainą są stabilne.



Rys. 5.4.6 Zdjęcie formułacji typu szampon zawierające pierwszy od lewej surfaktant C_nDMPAS, C_nDMPAB oraz kokoamidopropylobetainę.

5.4.5 Ocena dermatologiczna

Popularną praktyką wytwórców kosmetyków myjących jest stosowanie klasycznych, powszechnie dostępnych i stosunkowo tanich surfaktanów, które w efekcie działania myjącego niejednokrotnie odpowiadają za wystąpienie niepożądanych efektów, jak: wysuszenie, zaczerwienienie i świąd skóry. Surfaktanty, w szczególności anionowe, stanowiące podstawowe składniki szamponów do włosów mogą oddziaływać na warstwę rogową naskórka powodując pęcznienie tkanek, denaturację i inaktywację enzymów oraz wymywanie naturalnie występujących w nim substancji hydrofobowych [191-194]. W efekcie

może dochodzić do podrażnień, spadku nawilżenia skóry, a w skrajnych przypadkach jej zaczerwienienia, pieczenia i świądu. Główną rolę w występowaniu powyższego zjawiska, pomiędzy skórą, a kosmetykiem myjącym jest obecność w kąpeli myjącej wolnych unimerów surfaktantów, natomiast ograniczenie działania drażniących składników aktywnych powierzchniowo związane jest ze zmniejszeniem liczby wolnych unimerów w roztworze. Sprowadza się to do zabiegów polegających na zwiększeniu rozmiarów i stabilności tworzących się w kąpeli myjącej micel, bądź tworzeniu specjalnych kompleksów unimerów z wysokocząsteczkowymi składnikami produktu kosmetycznego, czego efektem jest zmniejszenie stężenia pojedynczych molekuł surfaktantów w układzie. W literaturze często spotykanymi sposobami zmniejszenia potencjału drażniącego surfaktantu jest zastosowanie surfaktantów amfoterycznych, mieszaniny surfaktantów anionowych z amfoterycznymi, wykorzystanie polimerów lub wprowadzenie substancji hydrofobowych. Celem badania była ocena tolerancji skórnej produktu, u zdrowego, dorosłego ochotnika, metodą jednokrotnie aplikowanego testu płatkowego. Dobór panelu probantów uwzględniła kryteria włączeń i wyłączeń do badań.

Tabela 5.4.5 Ocena dermatologiczna formułacje kosmetycznych typu szampon

SZAMPON S1			
	Wyniki badań po 48 h	Wyniki badań po 72 h	Wyniki badań po 96 h
Rumień	0,00	0,00	0,00
Obrzęk	0,00	0,00	0,00
$X_{\text{śr}}$		0,00	
SZAMPON S2			
	Wyniki badań po 48 h	Wyniki badań po 72 h	Wyniki badań po 96 h
Rumień	0,00	0,00	0,00
Obrzęk	0,00	0,00	0,00
$X_{\text{śr}}$		0,00	
SZAMPON R			
	Wyniki badań po 48 h	Wyniki badań po 72 h	Wyniki badań po 96 h
Rumień	0,00	0,00	0,00
Obrzęk	0,00	0,00	0,00
$X_{\text{śr}}$		0,00	

Do badania wytypowano 25 osób w wieku 19 – 63 lat. Żadna z osób nie posiadała udokumentowanej nadwrażliwości, jak również w wywiadzie nie zgłaszała niepożądanych reakcji na poszczególne składniki badanego produktu. Wszystkie osoby spełniały wymagania dotyczące włączenia do badań oraz podpisały zgodę na świadome uczestniczenie w badaniu i zostały poinformowane o celu badania, przeciwwskazaniach i zaleceniach, sposobie prowadzenia badań oraz o możliwych działaniach niepożądanych. W chwili przystąpienia do badań, skóra w miejscu aplikacji testu (ramiona lub okolica międzyłopatkowa) była prawidłowa, bez zmian chorobowych, wymagających leczenia. Probandów poinformowano o konieczności i sposobach szczególnej ostrożności w postępowaniu z zaaplikowanymi testami kontaktowymi (badanie dermatologiczne zostało przeprowadzone w J.S. HAMILTON POLAND S.A.) [195].

Poniższe wartości przedstawiają Wskaźnik Podrażnienia (x_{sr}), obliczony na podstawie sumy klasyfikacji punktowej dla rumienia oraz obrzęku/nacieku. Średni wskaźnik podrażnienia (x_{sr}) obliczany jest na podstawie odczytów reakcji skóry 25 probantów. Następnie produkt zostaje sklasyfikowany zgodnie ze skalą przedstawioną w tabeli nr 4.

Tabela 5.4.5.a Średni wskaźnik podrażnienia

Średni wskaźnik podrażnienia (x_{sr})	Klasyfikacja wyrobu
$x_{sr} < 0,50$	Niedrażniący
$0,50 \leq x_{sr} < 2,00$	Lekko drażniący
$2,00 \leq x_{sr} < 5,00$	Umiarkowanie drażniący
$5,00 \leq x_{sr}$	Silnie drażniący

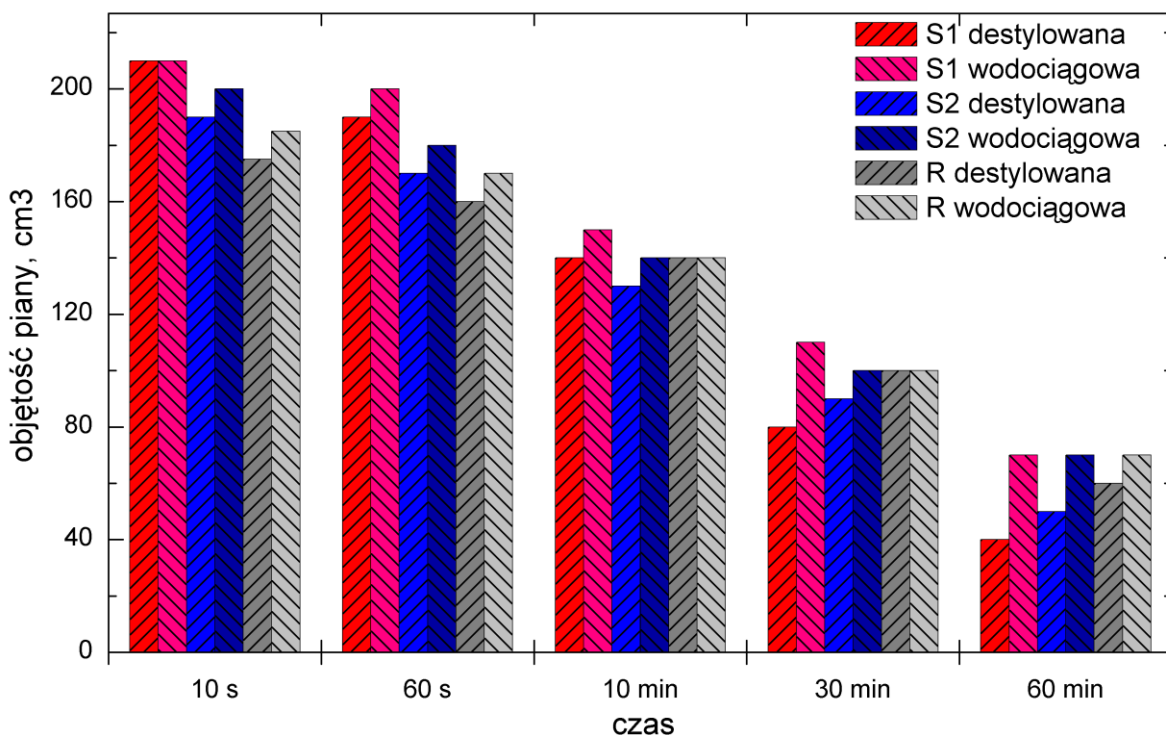
Po przeprowadzeniu prób płatkowych w grupie 25 osób, stwierdza się, że produkty S1, S2 i R stosowany przez osoby, u których nie występuje udokumentowana alergia na którykolwiek z jego składników, jest dobrze tolerowany przez skórę, ponieważ w badanej grupie nie stwierdzono żadnych podrażnień ani odczynów alergicznych. Produkty spełniają wymagania testu kompatybilności ze skórą (Skin Compatibility Test) i może zostać sklasyfikowany jako NIEDRAŻNIĄCY. Istotnym jest, iż otrzymane prototypy szamponów z dodatkami nowo zsyntezowanych amfoterycznych surfaktantów są delikatne w działaniu i nie wywołują podrażnień skóry.

5.4.6 Ocena pianotwórczości

Badania właściwości pianotwórczych wodnych formułacji kosmetycznych zawierających odpowiednio surfaktanty C₁₂DMPAS, C₁₂DMPAB i surfaktant komercyjny wyznaczono według metodyki opisanej w rozdziale 4.5.8. Pianą jest układ dyspersyjny powietrza lub innego gazu znajdującego się w cieczy. Czyste ciecze nie tworzą pian, ale gdy do cieczy, w której skład wchodzi odpowiedni surfaktant wprowadza się powietrze lub inny gaz, to wówczas zaobserwuje się powstawanie cieczy [14]. Istotną cechą związków powierzchniowo czynnych jest ich zdolność pianotwórcza. Zdolność pianotwórcza i wskaźnik trwałości piany (WTP) stanowią ważny wyznacznik jakości szamponów [196]. Obfita i trwała piana wytworzona w procesie mycia jest utożsamiana przez konsumentów z dużym stężeniem związków powierzchniowo czynnych w preparacie, a przez to z wysoką zdolnością usuwania zabrudzeń [197]. Przeprowadzono ocenę zdolności pianotwórczej i wskaźnika trwałości piany otrzymanych formułacji kosmetycznych zawierających surfaktanty C₁₂DMPAS, C₁₂DMPAB lub surfaktant komercyjny. Wyniki oznaczeń przedstawiono na Rys. 5.4.6 „Zdolność pianotwórcza i stabilność piany badanych szamponów”. Dane literaturowe wskazują, że najlepszymi właściwościami pianotwórczymi charakteryzują się związki, których łańcuchy alkilowe zawierają od 12 do 15 atomów węgla [198]. Kierując się tą wiedzą sporządzono formułację kosmetyczną zawierającą nowo zsyntezowane surfaktany z pochodną 12-węglową, zakładając, iż związek ten będzie potencjalnie posiadał najlepsze właściwości pianotwórcze. Aby ocenić czy otrzymane kompozycje posiadają właściwości pianotwórcze i jaka jest trwałość piany zastosowano metodę Rossa-Milesa [199]. W badaniu wykorzystano 1% wodny roztwór badanego szamponu. Zdolności pianotwórcze formułacji kosmetycznych zawierającej surfaktant C₁₂DMPAS, C₁₂DMPAB oraz surfaktant komercyjny były porównywalne. Największą zdolność pianotwórczą w wodzie wodociągowej wykazywał szampon S1 (zawierający surfaktant C₁₂DMPAB), dla którego objętość piany po 10 s wynosi V=210 cm³. Minimalnie mniejszą objętość piany (V=200 cm³) wykazywał szampon S2 (zawierający surfaktant C₁₂DMPAS) oraz układ referencyjny z kokoamidopropylobetainą, dla którego objętość piany wynosiła V= 190 cm³. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że trwałość piany była największa po zastosowaniu szamponów oznaczonych symbolami R (87,5%) i S1 (84%). Najmniejsza wartość WTP odnotowano przy użyciu preparatu S2 (76,5%). W analogiczny sposób przeprowadzono pomiary zdolności pianotwórczych dla układów zdyspergowanych w wodzie destylowanej. Największą

pianotwórczość w pierwszych 10 s wykazał układ S1 (zawierający $C_{12}DMPAB$), dla której objętość wynosi $V=210\text{ cm}^3$, mniejszą objętość uzyskał układ S2 (zawierający $C_{12}DMPAS$; $V=190\text{ cm}^3$), a najmniejszą – formułacja referencyjna (zawierająca kokoamidopropylobetainę) dla której objętość piany wynosiła $V=170\text{ cm}^3$. Wskaźnik trwałości piany dla szamponów S2- i R w wodzie destylowanej jest mniejszy niż w wodzie wodociągowej, wynosi odpowiednio 76,5% oraz 87,5%. Wyjątek stanowi formułacja kosmetyczna S1 zawierająca surfaktant $C_{12}DMPAB$, w której WTP jest większy w wodzie destylowanej i wynosi 84,2%. Podsumowując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że preparaty te tworzą lepszą pianę w wodzie wodociągowej. Stabilność piany, w większości przypadków, również jest lepsza dla wody wodociągowej. Te wyniki są zadowalające, gdyż zdecydowanie lepsze właściwości użytkowe tych preparatów uzyskujemy w wodzie kranowej, powszechnie stosowanej do mycia ciała.

Bardzo ważnym aspektem jest, aby kompozycje myjące/piorące w twardej wodzie wodociągowej utrzymały swoje właściwości użytkowe. Twardość wody wodociągowej wyraża się w mg węglanu wapnia na litr. Przyjmuję się, że poniżej $100\text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ - woda bardzo miękka, od 100 do $200\text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ – woda miękka, pomiędzy 200 a $350\text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ – woda średnio twarda, w granicach 350 - $550\text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ – woda twarda oraz powyżej $550\text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ – woda bardzo twarda. Woda wodociągowa zawiera m. in. kationy metali wielowartościowych takich jak wapń i magnez, co może powodować wytrącanie się osadów (np.: soli wapniowych i magnezowych wyższych kwasów tłuszczowych), jak również prowadzić do chemicznego wiązania cząsteczek związków powierzchniowo czynnych, prowadząc do utraty ich aktywności. Dodatkowo obecność jonów metali wielowartościowych może powodować ograniczenie rozpuszczalności w wodzie substancji czynnych formułacji, m. in. surfaktantów niejonowych. Formułacje kosmetyczne typu szampon, nie są w stanie całkowicie rozpuścić się w twardej wodzie. To oznacza, że do umycia tej samej powierzchni trzeba zużyć nawet do 60% więcej kosmetyku, niż przy wodzie miękkiej. Poza tym, pozostałości źle rozpuszczonego środka chemicznego nie spłukują się całkowicie z powierzchni ciała. Twarda woda ma również znaczenie dla wyglądu. Po kąpeli w twardej wodzie skóra jest podrażniona i swędząca, a włosy przesuszone. Procesy te mogą wpływać szczególnie na zdolności pianotwórcze oraz roztwarzalność formułacji, prowadząc do drastycznego ich obniżenia.



Rys. 5.4.6 Zdolność pianotwórcza i stabilność piany badanych szamponów

Wszystkie analizowane układy (referencyjny R oraz S1 i S2, zawierające nowe surfaktanty) nie wykazywały istotnego wpływu twardej wody wodociągowej zarówno na zdolność pianotwórczą i stabilność piany, można stwierdzić, że wykazują dobrą odporność na twardą wodę. Dobrymi właściwościami pianotwórczymi charakteryzują się związki powierzchniowo czynne o charakterze amfoterycznym [200-202]. Zastosowane surfaktanty amfoteryczne charakteryzują się wysokimi współczynnikami trwałości piany.

VI WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań właściwości użytkowych oceny zaprojektowanych i wytworzonych formułacji kosmetycznych typu szampon można stwierdzić, że cel pracy został osiągnięty. Zaprojektowano struktury i sposoby otrzymywania nowych surfaktantów amfoterycznych zawierających trzeciorzędowy łącznik amidowy z uwzględnieniem ich przewidywanych właściwości fizykochemicznych i użytkowych ze szczególnym uwzględnieniem optymalnej rozpuszczalności w wodzie, łagodności, odporności na twardą wodę i kompatybilności z innymi składnikami formułacji. Otrzymano innowacyjne rozwiązania recepturowe kosmetyków myjących typu szampon. Innowacyjność rozwiązań powiązana jest z opracowaniem, wykazaniem zasadności w doborze składu i technologii na drodze badań właściwości użytkowych i fizykochemicznych, a następnie wytworzeniu prototypów formułacji kosmetycznych typu szampon. Otrzymane szampony mogą stanowić istotną alternatywę dla obecnie występujących na rynku produktów, z uwagi na bezpieczeństwo stosowania kosmetyków dla skóry poprzez odpowiedni dobór jakościowy i ilościowy składników kosmetyków. Zaproponowane metody syntezy surfaktantów jak również otrzymane formułacje typu szampon uwzględniają najnowsze tendencje „zielonej chemii” przede wszystkim możliwość uzyskania efektywności przy minimalnym stężeniu związku powierzchniowo czynnego, optymalną biodegradowalność i stabilność formułacji, jak również wykorzystanie odnawialnej bazy surowcowej. Z otrzymanych wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zaproponowane sposoby syntezy dwóch szeregów homologicznych nowych, niespotykanych dotychczas w literaturze, amfoterycznych surfaktantów pozwalają otrzymać je z wysokimi wydajnościami. Do otrzymania półproduktów, jak i produktów końcowych wykorzystano proste metody w których zastosowano łagodne warunki ciśnienia i temperatury. Zastosowano surowce często stosowane w przemyśle, w reakcjach, w których praktycznie nie otrzymują się odpadów czy produktów ubocznych.
2. Badane związki powierzchniowo czynne skuteczniej obniżają napięcie powierzchniowe w porównaniu do standardowo stosowanych komercyjnych surfaktantów. Dla wodnych roztworów 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego i octanów [3-

(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelizacji metodą tensjometryczną. Obserwuje się, charakterystyczny wzrost aktywności powierzchniowej dla szeregów homologicznych wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Analizując przebieg izotermy napięcia powierzchniowego wyznaczonej dla 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowego i octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych określono ich wartości CMC. Otrzymane surfaktanty amfoteryczne charakteryzowały się zależnościami CMC od długości łańcucha zbliżonymi do innych surfaktanów amfoterycznych, a także niektórych niejonowych. Uwzględniając niższe, w porównaniu do tradycyjnych alkilamidopropylbetain, temperatury Kraffta i niskie wartości krytycznego stężenia micelizacji umożliwiają zastosowanie znacznie niższych stężeń omawianych związków w potencjalnych produktach rynkowych. Wpłyne to zarówno na cenę produktu jak i na aspekt ekologiczny stosowania związków powierzchniowo czynnych.

3. W celu scharakteryzowania właściwości zwilżających wodnych roztworów 2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowego i octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropyl] dimetyloamoniowych wyznaczono kąty zwilżania badanych związków na powierzchni szklanej oraz metalowej. Badane związki wykazują lepsze właściwości zwilżające niż standardowe surfaktanty. Najlepsze właściwości zwilżające posiadają związki C₁₂DMPAS oraz C₁₆DMPAB, które mogą potencjalnie zastąpić kokoamidopropylbetainę.
4. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań można stwierdzić, iż zastosowanie w recepturach szamponów popularnie stosowanej w przemyśle kosmetycznym betainy (Cocamidopropyl Betaine) oraz nowatorskich surfaktantów amfoterycznych wpływa na korzystną modyfikację właściwości fizykochemicznych i użytkowych tych formułacji. Istotną właściwością jest to, iż otrzymane prototypy szamponów z dodatkami nowo zsyntezowanych amfoterycznych surfaktantów są delikatne w działaniu i nie wywołują podrażnień skóry. Wartość pH wszystkich formułacji kosmetycznych typu szampon była zbliżona do wartości pH zdrowej skóry, w związku

z tym otrzymane preparaty mogą być potencjalnie wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym.

5. Bardzo ważne są aspekty związane z bezpieczeństwem stosowania względem skóry głowy, ale należy pamiętać również o właściwościach związanych z funkcjonalnością preparatów, tj. pianotwórczość, roztworzalność, konsystencja itp. Wprowadzenie do receptur szamponów amfoterycznych surfaktantów skutkowało zwiększeniem roztworzalności preparatu. Najwyższe wartości odnotowałam dla receptur z udziałem zawierając roztwory *2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego*, minimalnie niższą roztworzalność posiadała *formulacja zawierająca octan [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowy*, a najniższą szampon zawierający konwencjonalnie stosowany amfoteryczny surfaktant - Cocamidopropyl Betaine. Natomiast najwyższe zdolności pianotwórcze zaobserwowałam dla prototypu szamponu, zawierającego amfoteryczny związek powierzchniowo czynny C₁₂DMPAB, minimalne gorsze właściwości posiadał C₁₂DMPAS. Na podstawie przeprowadzonych badań reologicznych, po wprowadzeniu do receptur nowo zsyntezowanych surfaktanów amfoterycznych skutkowało podwyższeniem współczynnika lepkości kosmetyków myjących typu szampon. Najwyższe wartości odnotowałam dla związku C₁₂DMPAS, minimalnie niższe dla związków C₁₂DMPAB, są to wartości o 10% wyższe w odniesieniu do użytego komercyjnego surfaktantu typu kokoamidopropylobetaina.
6. Wszystkie analizowane kompozycje szamponów, zarówno te zawierające surfaktant komercyjny jak i nowo zsyntezowane związki powierzchniowo czynne, spełniały wszystkie wymagania związane z bezpieczeństwem mikrobiologicznym.
7. Przygotowane szampony zawierające w swoim składzie wodne roztwory *2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowego* i *octany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe* oraz *kokoaminpropylobetainę* cechowały się gładką, jednolitą konsystencją oraz białą barwą przez okres trwania testu starzeniowego. Zastosowanie nowo zsyntezowanych surfaktanów nie powoduje pogorszenia stabilności układu w trakcie przechowywania.

8. Badanie dermatologiczne dla produktów zawierające w swoim składzie wodne roztwory *2-hydroksypropanosulfonianu [3-(tetradecylometyloamino)-3-oksopropylu] dimetyloamoniowego* i *octany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylu] dimetyloamoniowe* oraz *kokoaminpropylobetainę* wykonano testem płatkowym na grupie 25 wolontariuszy ze skórą normalną. Wszystkie wytypowane do badań osoby spełniały wymagania procedury wewnętrznej dotyczące włączenia do badań oraz podpisały zgodę na świadome uczestniczenie w badaniu, a także zostały poinformowane o celu badania, sposobie jego prowadzenia oraz o możliwych działaniach niepożądanych. Probandzi podczas całego badania zostali objęci stałą opieką dermatologiczną. U żadnej z 25 osób, poddanych badaniom dermatologicznym, nie stwierdzono dodatnich odczynów, nie zauważono reakcji podrażnienia.

VII LITERATURA

- [1] Prieto-Blanco C, Fernández-Amado M., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., (ed.) *Surfactants in Cosmetics: Regulatory Aspects and Analytical Methods*, Elsevier, 2018.
- [2] Chevalier Y. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 3.
- [3] Taylor D. J. F., Thomas R. K., Penfold J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 132, 69.
- [4] Holmberg K. *Langmuir*, **2010**, 26, 9276.
- [5] Antonietti M., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 6, 244.
- [6] Piispanen P.S., *Synthesis and characterization of surfactants based on natural products*, Kungl Tekniska Högskolan, 2002
- [7] Farn R.J., (ed.) *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell Publishing, 2006.
- [8] Gerola A., Costa P., Quina F., Fiedler H., Nome F., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 32, 39.
- [9] Myers D., (ed.) *Surfactant science and technology*, John Wiley and sons, 2012.
- [10] Lim J.C., Han D.S., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2011**, 389, 166.
- [11] Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B., (ed.) *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley and Sons, 2002.
- [12] Rosen M.J., (ed.) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley and sons, 2004.
- [13] Tadros T.F., (ed.) *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2005.
- [14] Zieliński R., (ed.) *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo UE, 2012.
- [15] Kajl M., *Kosmetyki*, **1972**, 16, 3.
- [16] Mar Graciani M., Rodriguez A., Munoz M., Moya M.L., *Langmuir*, **2005**, 21, 7161.
- [17] Liang E., Rosenblatt M.N., Ajnami P.S., Hughes J.A., *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2000**, 11, 199.
- [18] Przondo J., (ed.) *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2010.
- [19] Garcia M.T., Campos E., Marsal A., Ribosa I., *Environ. Int.*, **2008**, 34, 1001.
- [20] Qu G., Cheng J., Wei J., Yu T., Ding W., Luan H., *J. Surfactants Deterg.*, **2011**, 14, 31.
- [21] Chenga G., Zhanga Z., Chena S., Bryersb J.D, Jiang S., *Biomaterials*, **2007**, 28, 4192.
- [22] Kitano H., Imai M., Gemmei-Ide M., Takaha K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 269, 459.
- [23] Staszak K., Wiczorek D., Zieliński R., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **2013**, 50, 1.
- [24] Zhu J., Qing Y., Wang T., Zhu R., Wei J., Tao Q., Yuan P., He H., *J. Colloid and Interface Sci.*, **2011**, 360, 386.
- [25] Nyuta K., Yoshimura T., Esami K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 301, 267.
- [26] Yoshimura T., Ichinokawa T., Kaji M., Esami K., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2006**, 273, 208.
- [27] Kitano H., Imai M., Gemmei-Ide M., Takaha K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 269, 459.
- [28] Kumara A., Alami E., Holmberg K., Seredyuk V., Menger F.M., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2003**, 228, 197.
- [29] Cheng C., Qu G., Wei J., Yu T., Ding W., *J. Surfactants Deterg.*, **2012**, 15, 757.
- [30] Bagha-Tehrani A., Holmberg K., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 12, 81.
- [31] Stjerndahl M., Holmberg K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 291, 570.
- [32] Hussain S.M., Fogang L.F., Kama M.S., *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1173, 983.
- [33] Holmberg K., (ed.) *Novel Surfactants: Preparation Applications and Biodegradability*, Marcel Dekker, 2003.
- [34] Santanu B., Suman S., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 914.

- [35] Holmberg K., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 6, 148.
- [36] Stubenrauch C., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 6, 16.
- [37] Sokołowski A., Bieniecki A., Wilk K.A., Burczyk B., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **1995**, 73, 82.
- [38] Tehrani-Bagha A.R., Oskarsson A., Ginkel C.G., Holmberg K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 312, 444.
- [39] Para G., Łuczyński J., Palus J., Jarek E., Wilk K.A., Warszyński P., *J. of Colloid Interface Sci.*, **2016**, 465, 174.
- [40] Wilk K.A., Syper L., Burczyk B., Sokołowski A., Domagalska B., *J. Surfactants Deterg.*, **2000**, 3, 185.
- [41] Skrzela R., Para G., Warszyński P., Wilk K.A., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 10471.
- [42] Burczyk B., Wilk K.A., Sokołowski A., Syper L., *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 240, 552.
- [43] Koźlecki T., Sokołowski A., Wilk K.A., *Langmuir*, **1997**, 13, 6889.
- [44] Lim J.C., Han D.S., *Colloids Surf. B*, **2001**, 389, 166.
- [45] Shaw D., (ed.) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann., 2000.
- [46] Bergström L.M., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 22, 46.
- [47] Möhle L., Optiz L., Ohlerich D., Berthold D., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **1993**, 30, 104.
- [48] Dong R., Hao J., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4978.
- [49] Rosen M., Cohen A., Dahanayake M., Hua X., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 541.
- [50] Miller R., Kretzschmar G., *Colloid Polymer Sci.*, **1980**, 258, 85.
- [51] Ward A. F. G., Tordai L., *J. Chem. Phys.*, **1949**, 14, 453.
- [52] Adamson A. (ed.) *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, 1963.
- [53] Baret J. F. J. *Colloid Interface Sci.*, **1969**, 30, 1.
- [54] Goud R.J., Stromberg R.R., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **1979**, 71, 283.
- [55] Peng Y., Lu F., Tong Q.X., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 433, 264.
- [56] Feng J., Yan Z., Song J., He J., Zhao G., Fan H., *Chem. Eng. Sci.*, 2021, 245, 116857.
- [57] www.pcc-exol.eu [04.12.2017].
- [58] Piłakowska-Pietras D., Lunkenheimer K., Piasecki A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 294, 423.
- [59] Kang W., Yan L., Ding F., Xu Z., *Colloids Interface Sci. Commun.*, 2021, 45, 100540.
- [60] Dubuisson P., Picard C., Grisel M., Savary G., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, 421, 150.
- [61] Campanella O. H., Dorward N. M., Sigh H., *J. Food Eng.*, **1995**, 25, 427.
- [62] Xu W., Nikolov A., Wasan D. T., Gonsalves A., Borwankar R. P., *J. Food Sci.*, 1998, 62, 183.
- [63] Obłąk E., Gamian A., *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, **2010**, 64, 201.
- [64] Tadros T. F., (ed.) *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH, 2005.
- [65] Quina F.H., Hinze W.L., *Ing. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 4150.
- [66] Myers D., John Wiley & Sons, 2012.
- [67] Duda I. *Słownik pojęć towaroznawczych*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Krakowie, Kraków 1995.
- [68] Rabek J., *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [69] Venkataramani D., Tsulaia A., Amin.S, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, 283, 102234.
- [70] Cornwell P., *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2018**, 40, 16.
- [71] Fernández-Peña L., Guzmán L., *Polymer*, **2020**, 217, 123442.
- [72] Hunting A., (ed.) *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*, Springer, 2000.
- [73] Staszak K., Wieczorek D., Michocka K., *J. Surfact. Deterg.*, **2015**, 18, 321.

- [74] Cornwell P., *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2018**, 40, 1.
- [75] Barnes H.A., Hutton, J.F., Walters, K., (ed.) *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989.
- [76] Jeffrey M., *Cosmet. Toil.*, **2015**, 130, 44.
- [77] Jeffrey M., *Cosmet. Toil.*, **2015**, 130, 38.
- [78] Agiba A.M., Abdallah M.S., Shaldam M.A., Abdallah M.A., *J. Appl. Cosmetol*, **2015**, 33, 129.
- [79] Balzer D., Varwig S. Weirauch M., *Colloids Surf. A.*, **1995**, 99, 233.
- [80] McDonnell G., Russell A.D., *Clin. Microbiol. Rev.*, **1999**, 12, 147.
- [81] Wolf R., Wolf D., Tuzun B., Tuzun B., *Clin. Dermatol.*, **2001**, 19, 393.
- [82] Khaloud A. B., Shah A. K., *Beni-Suef univ. j. basic appl. sci.*, **2014**, 3, 301.
- [83] Löffner H., Happle R., *Contact Derm.*, **2003**, 48, 26.
- [84] Mehta S.K, Bhawna A., *Colloids Surf.*, **2010**, 81, 74.
- [85] Mehling A., Kleber M., Hensen H., *Food Chem. Toxicol.*, **2007**, 45, 747.
- [86] Schnuch A., Lessmann H., Geier J., Uter W., *Contact Derm.*, **2011**, 64, 203.
- [87] Foti C., Bonamonte D., Mascolo G., Corcelli A., Lobasso A., Rigano L., Angelini G., *Contact Derm*, **2003**, 48, 194.
- [88] Gubitosa J., Rizzi J., Fini P., Cosma P., *Cosmetics*, **2019**, 6, 13.
- [89] Bojarowicz H., Wojciechowska M., Gocki J., *Problemy Higieny i Epidemiologii*, **2008**, 89, 30.
- [90] Wojciechowska M., Kołodziejczyk J., Bartuzi Z., *Pol. J. Cosmetol.* **2009**, 12, 224.
- [91] Kim J.S., Kuk E. Yu K.N., Kim J.H., Park S.J., Lee H.J., Kim S.H., Park Y.K., Hwang C.Y., Kim Y.K., Lee Y.S., Jeong D.H., Cho M.H., *Exp. Biol. Med.*, **2007**, 3, 95-101.
- [92] Ahamed M., AlSalhi M.S., Siddiqui M.K.J., *Clin. Chim. Acta*, **2010**, 411, 1841.
- [93] Kieć-Swierczyńska M., Kręcisz B., Swierczyńska-Machura D., *Medycyna Pracy*, **2004**, 55, 289.
- [94] Kieć-Swierczyńska M., Kręcisz B., Swierczyńska-Machura D., *Medycyna Pracy*, **2006**, 57, 245.
- [95] Lundov M.D., Moesby L., Zacharie C., Johansen J.D., *Contact Dermatitis*, **2009**, 60, 70.
- [96] Sasseville D., *Dermatol. Ther.*, **2004**, 17, 251.
- [97] Jabłońska-Trypuć A, Farbiszewski R. (ed.) *Sensoryka i podstawy perfumerii*, MedPharm Polska, 2008.
- [98] Burczyk B., Wilk K.A., Sokołowski A., Syper L., *J. Colloid. Interface Sci.*, **2001**, 240, 552.
- [99] Wang Y., Zhang Y., Liu X., Wang J., Wei L., Feng Y., *J. Surfact. Deterg.*, **2014**, 17, 295.
- [100] Peng Y., Lu F., Tong X-Q., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 433, 264.
- [101] Branżowa norma BN-86/6145-25, Wyroby kosmetyczne i perfumeryjne - Środki do mycia włosów - Szampony w płynie do włosów - Wspólne wymagania i badania.
- [102] Polska norma 22718, Wykrywanie obecności *Staphylococcus aureus*.
- [103] Polska norma 22717, Wykrywanie obecności *Pseudomonas aeruginosa*.
- [104] Polska norma 21150, Wykrywanie obecności *Escherichia coli*.
- [105] Polska norma 18416, Wykrywanie obecności *Candida albicans*.
- [106] Polska norma 16212, Kosmetyki - Mikrobiologia - Liczba drożdży i pleśni.
- [107] Polska norma 21149, Zliczanie i wykrywanie mezofilnych bakterii tlenowych.
- [108] Polska norma 1262:2004 Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie pH roztworów i dyspersji środków powierzchniowo czynnych.
- [109] *Cosmetics europe: guidelines on stability testing of cosmetic products* all rights reserved to ctfa and cosmetics europe, March 2004.
- [110] Polska norma PN-C-04804-18:1976, Środki do prania i mycia - Podstawowe metody badań mydeł - Oznaczanie własności pianotwórczych”

- [111] Lamch Ł., Wilk K.A., Witek K., *2-hydroksypropanosulfoniany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe i sposób ich wytwarzania*, Patent PL 237061 opubl. 08.03.2021.
- [112] Lamch Ł., Wilk K.A., Octany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe i sposób ich wytwarzania, Patent 237430 opubl. 19.04.2021.
- [113] Burczyk B., (ed.) *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 2006.
- [114] Lamch Ł., Witek K., Jarek E., Obłąk E., Warszyński P., Wilk K.A., *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 558, 220.
- [115] Burczyk B., Wilk K.A., Sokołowski A., Syper L., *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 240, 552.
- [116] Wilk K.A., Syper L., Burczyk B., Sokolowski A., Domagalska B., *J. Surf. Deterg.*, **2000**, 3, 185.
- [117] Parris N., Pierce C., Linfield W.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1977**, 54, 254.
- [118] Wang Y., Zhang Y., Liu X., Wang J., Wei L., Feng Y., *J. Surfact. Deterg.*, **2014** 17, 295.
- [119] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361.
- [120] Frumkin A.Z., *Phys. Chem.*, **1925**, 116, 466.
- [121] Szyszkowski B.Z., *Phys. Chem.*, **1908**, 64, 385.
- [122] Adamson A., Gast A. P. (ed.) *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley and Sons, 1997.
- [123] Piculell L., Thuresson K., Lindman B., *Polym. Adv. Technol.*, **2001**, 12, 44.
- [124] Miller R., Kretschmar G., *Colloid Polymer Sci.*, **1980**, 258, 85.
- [125] Ward A.F.G., Tordai L., *J. Chem. Phys.*, **1949**, 14, 453.
- [126] Baret J.F.J., *Colloid Interface Sci.*, **1969**, 30, 1.
- [127] Adamson A., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley and Sons, 1997.
- [128] Dutkiewicz T., (ed.) *Fizykochemia Powierzchni.*, WNT, 1998.
- [129] Adamson A., Gast A. P. (ed.) *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley and Sons, 1997.
- [130] Zana R., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 97, 205.
- [131] Miller R., Kretschmar G., *Colloid Polymer Sci.*, **1980**, 258, 85.
- [132] Ward A. F. G., Tordai L., *J. Chem. Phys.*, **1949**, 14, 453.
- [133] Baret J.F.J., *Colloid Interface Sci.*, **1969**, 30, 1.
- [134] Rosen M.J., Murphy D.S., *Langmuir*, **1991**, 7, 2630.
- [135] Rosen M.J., Cohen A.W., Dahanayake M., Hua X.Y., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 541.
- [136] Shaw D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, 2000.
- [137] Wang L., Wang T., Chen P., Bi Y., Yu L., *J. Mol. Liq.*, **2015**, 212, 23.
- [138] Wolfrum S., Marcus J., Touraud D., Kunz W., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, 236, 28.
- [139] Polarz S., Kunkel M., Donner A., Schlotter M., *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 18842.
- [140] Souza F.D., Souza B.S., Tondo D.W., Leopoldino E.C., Fiedler H.D., Faruk N., *Langmuir*, **2015**, 31, 3587.
- [141] Yaseen M., Lu J.R., Webster J.R.P., Penfold J., *Biophys. Chem.*, **2015**, 117, 263.
- [142] Islam M., Rahman M.R., Islam N., *Int. J. Sci. Eng.*, **2015**, 6, 1508.
- [143] Jiao J., Dong B., Zhang H., Zhao Y., Wang X., Wang R., Yu L., *J. Phys. Chem.*, **2012**, 116, 958.
- [144] Zhao M., Zheng L., *Phys. Chem.*, **2011**, 13, 1332.
- [145] Garcia M.T., Ribosa I., Perez L., Manresa A., Comelles F., *Langmuir*, **2013**, 29, 2536.
- [146] Restolho J., Mata J.L., Saramago B., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, 340, 82.
- [147] Geng, X.F., Hu, X.Q., Xia, J.J., Jia, X.C., *Applied Surface. Sci.*, **2013**, 271, 284.
- [148] Rosen M.J., Murphy D.S., *Langmuir*, **1988**, 7, 2630.
- [149] Linfield W.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1978**, 55, 87.
- [150] Pal P., Kumar N., Verma A., Ojha K., Mandal A., *Energy Fuels*, **2018**, 32, 11344.
- [151] Tadmor R., *Langmuir*, **2004**, 20, 7659.

- [152] Chibowski E., *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 319, 505.
- [153] Restolho J., Mata J.L, Saramago B., *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 340, 82.
- [154] Sritapunya T., Kitiyanan B. Scamehorn J.F, Grady B.P, Chavadej S., *Colloid. Surface. A*, **2012**, 409, 30.
- [155] Ghafari G., Liszewski W., *J. Am. Acad. Dermatol.*, **2021**, 85, 190.
- [156] Badi K., Khan S., *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, **2014**, 4, 301.
- [157] Zirwas M., Moennich J., *Contact Derm.*, **2009**, 20, 106.
- [158] Aleid N.M., Fertig R., Maddy A., Tosti A., *Skin Appendage Disord.*, **2017**, 3, 7.
- [159] Dhurat R.; Chitallia J.; May T.W.; Jayaraaman A.M.; Madhukara J.; Anandan S.; Vaidya P.; Klenk. *Ski. Pharmacol. Physiol.*, **2017**, 30, 298.
- [160] Zirwas MJ., *Clin. Rev. Allergy Immunol.*, **2019**, 56, 119.
- [161] Mitsui T., (ed.) *New Cosmetic science*, Elsevier, 1998.
- [162] Hiwatan Y., Yoshida K., Akutsu T., Yabu M., Iwai S., *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2004**, 26, 316.
- [163] Butler H. *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [164] Kembłowski Z. (ed.) *Reometria płynów nienewtonowskich*, WNT, 1973.
- [165] Macosko Ch.W., (ed.) *Rheology, principles, measurement and applications*, VCH Publishers Inc., 1999.
- [166] Mason T.G., *Rheol. Acta.*, **2000**, 39, 371.
- [167] Ferguson J., Kembłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Markus, 1995.
- [168] Chhabra R., Richardson J., (ed.) *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology*, Butterworth-Heinemann, 1999.
- [169] Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J. (ed.) *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. Wyd. Politechniki Łódzkiej, 2014.
- [170] Choi Y.H., Yoo B., *Int. J. Food Sci. Tech.*, **2004**, 39, 801.
- [171] Viswanath D.S., Ghosh T., Prasad D.H.L., Dutt N.V.K., Rani K.Y., (ed.) *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*, Springer, 2007.
- [172] Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J., (ed.) *Podstawy reologii i reometrii płynów*, *Wyd. Politechniki Łódzkiej*, 2009.
- [173] Susło E., Zieliński R., *Zeszyty naukowe*, **2012**, 244, 32.
- [174] Sikora M., *Rynek kosmetyków i farmaceutyków*, **2007**, 2, 36.
- [175] Figiel B., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, **2006**, 27, 403.
- [176] Brummer R., Hamer G., *Second World Congress on Emulsion*, **1997**, 2, 2.
- [177] Brummer, R.; Godersky, S., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **1999**, 2, 89.
- [178] Yavrukova W., Krassimir G., Kralchevsky P., Xu H., WeiUng Y., Petkov J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, 275, 102062.
- [178] Peacock A.J., Calhoun A.; (ed), *Polymer Chemistry: Properties and Applications*, Hanser Publications, 2006.
- [180] Calvo F., Gómez J., Ricardez-Sandoval L., Alvarez O., *Chem Eng Res Des.*, **2020**, 161, 279.
- [181] L. Cohen, F. Soto, A. Melgarejo, D.W. Roberts, *J. Surfactants Deterg.*, **2008**, 11, 181.
- [182] Wasilewski T., Przondo J., Gorzelak J., *Przem. Chem.* **2011**, 90, 1586.
- [183] Musiał W., *Homines Hominibus*, **2010**, 6, 97.
- [184] Obrębska K., SzczygłaA., Matejczyk M., *Postępy Mikrobiologii*, **2008**, 47, 65.
- [185] Muszyński Z., *Homines Hominibus*, **2010**, 6, 55.
- [186] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z 30 listopada 2009 r. (Dz. Urz. UE L 342 z 22.12.2009, str. 59, z późn. zm.)

- [187] Ustawa z dnia 30 marca 2001r. o kosmetykach, Dz. U. z 2001 r. Nr 42, poz. 473.
- [188] Mainkar A.R., Jolly C.I., *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2001**, 23, 59.
- [189] Guaratini T., Gianeti M. D., Campos, P. M., *Int. J. Pharm.*, **2006**, 327, 12.
- [190] Moschini Daudt R., Wstecz P.I., Cardozo N.S., Damasceno L. Marczak F., Clemes I. *Carbohydr. Polym.*, **2015**, 134, 573.
- [191] Żerańska J., Pocheć K., Dołęga D., *Świat Przemysłu Kosmetycznego*, **2021**, 2,1.
- [192] Arct J., Niemczyńska P., Dzierzgowski S., *Pol. Cosmetol.*, **2013**, 16, 190.
- [193] Jurkowska S. (ed.) *Surowce kosmetyczne*. Wyższa Szkoła Fizykoterapii, 2005.
- [194] Jabłońska-Trypuć A., Czerpak R, (ed.) *Surowce kosmetyczne i ich składniki*, MedPharm, 2008.
- [195] Dziankowski M. (ed.) *Chemia surowców kosmetycznych*. Wydawnictwo Spółdzielcze, 1981.
- [196] Kaniewski J., Sraga A., Giemza M., *Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie*, 1999, 525, 71–81.
- [197] Draelos Z.D., *Dermatol Clin.*, **2013**, 31, 173.
- [198] Badi K., Khan S., *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, **2014**, 3, 301.
- [199] Bois R., Abdellahi A., Mika B., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2020**, 607, 125525.
- [200] PN-ISO 696 „Środki powierzchniowo czynne. Oznaczanie zdolności pianotwórczych zmodyfikowaną metodą RossMiles'a”.
- [201] Piispanen P.S, Persson M., Claesson P., Norin T., *J. Surfact. Deterg.*, **2004**, 7, 161.
- [202] Tharwat F.T., *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley and Sons, Hoboken, 2005.
- [203] Anastasiu S., Jelescu E., *Środki powierzchniowo czynne*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1973

VIII DOROBEK NAUKOWY

Artykuły:

1. Lamch Ł., Witek K., Jarek E., Obłąk E., Warszński P., Wilk K.A, *New mild amphoteric sulfohydroxybetaine-type surfactants containing different labile spacers: Synthesis, surface properties and performance*, J. Colloid Interface Sci., 558 (2020) 220-229.

Patent:

2. Lamch Ł., Wilk K.A, Witek K., *2-hydroksypropanosulfoniany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe i sposób ich wytwarzania*, Patent PL 237061 opubl. 08.03.2021.

Zgłoszenia patentowe:

3. Wilk K.A., Lamch Ł., Witek K., *Kompozycja szamponu do włosów oraz sposób jej wytwarzania*, Zgłosz. pat. nr P 440200 z 24.01.2022.

Komunikat konferencyjny:

4. Lamch Ł., Witek K., Wilk K.A., *N-methylalkylamide-derived zwitterionic surfactants – performance in salt free shampoo formulations*, 23rd International Symposium on Surfactants in Solution (SIS2022), 11-16.09.2022, Lublin, Poland

Współudział we wdrożeniach (Madonis sp. z o.o.)

1. Seria kosmetyków myjących dla dzieci w skład której wchodzi: Szampon do mycia włosów LOL watermelon, Żel pod prysznic LOL watermelon; Płyn do kąpieli LOL watermelon, Mydło w płynie LOL watermelon oraz pianka do mycia rąk watermelon; praca nad projektem: 2020-2021
2. Wody toaletowe, wody perfumowane oraz perfumy; praca nad projektem: 2021-obecnie;

Szkolenia uzupełniające:

1. Kurs "Safety Assessment of Cosmetics in the EU - Training Course" na Vrije Universiteit Brussels; certyfikat międzynarodowy, Bruksela, 06-12.02.2017.
2. „Audytor wewnętrzny systemu zarządzania jakością wg wymagań standardu IFS HPC”, Wieruszów, TÜV Rheinland, 04-05.03.2021
3. „Metody badań skuteczności produktów kosmetycznych” Polskie Stowarzyszenie Przemysłu Kosmetycznego i Detergentowego, Warszawa 30.05.2017

4. „Ocena bezpieczeństwa kosmetyku przygotowanie raportu bezpieczeństwa”, THETA, Warszawa 13.09.2017
5. „Budowa systemu zarządzania jakością w laboratorium, Wieruszów, TÜV Rheinland 12-14.12.2016
6. „Audytor wewnętrzny Systemu Zarządzania jakością w laboratorium według normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005, TÜV Rheinland , Wrocław 2014
7. „Auditor Wewnętrzny Dobrych Praktyk Produkcji (GMP) w branży kosmetycznej zgodny z wymaganiami normy ISO 22716”, TÜV Rheinland, Wieruszów 2018