

Daria Wieczorek, Dobrawa Kwaśniewska

Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Wydział Towaroznawstwa, Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE WYBRANYCH SURFAKTANTÓW BETAINOWYCH

Streszczenie: Amfoteryczne surfaktanty są powszechnie stosowane w produktach chemii gospodarczej i kosmetykach. Są one również szeroko stosowane w produktach higieny osobistej. Poznanie właściwości związków powierzchniowo czynnych determinuje jakość produktów finalnych. Do popularnych i powszechnie używanych amfoterycznych należą m.in. kokobetaina i kokohydroksylsulfobetaina. Są to łagodne surfaktanty o dobrych właściwościach powierzchniowych. Często są używane w wielu produktach higieny osobistej. Kokobetaina jest stosowana również do produkcji mydeł płynnych, szamponów, płynów do kąpieli, preparatów przeznaczonych do pielęgnacji niemowląt i higieny osobistej, a także w artykułach gospodarstwa domowego. W pracy zaprezentowano podstawowe właściwości powierzchniowe wybranych amfoterycznych związków powierzchniowo czynnych.

Słowa kluczowe: betainy, sulfobetainy, właściwości powierzchniowe.

Wstęp

Większość kosmetyków i niemal wszystkie produkty chemii gospodarczej zawierają związki powierzchniowo czynne (ZPC) [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011]. Spełniają w nich różne funkcje: myjące, emulgujące, pianotwórcze i poprawiające właściwości zwilżające. ZPC ułatwiają dyspergowanie jednej substancji w drugiej aż po żelowanie, mają właściwości zagęszczające i kondycjujące [Przondo 2007]. Związki powierzchniowo czynne, zwane inaczej surfaktantami, w kosmetyce stosowane są przede wszystkim jako podstawowe składniki preparatów do utrzymywania higieny osobistej. Stosowane są w żelach pod prysznic, płynach do kąpieli, szamponach, pastach do zębów, płynach do płukania jamy ustnej, środkach do zmywania makijażu [Hunting 2000; Motram i Lees 2000; Riley 2000].

W podziale ZPC ze względu na ich budowę wyróżnia cztery grupy: surfaktanty niejonowe, anionowe, kationowe i amfoteryczne [Ogonowski i Tomaszewicz-

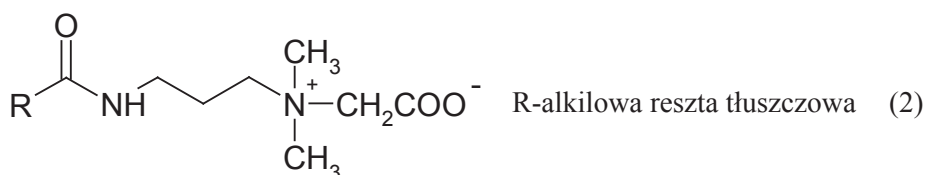
-Potępa 1999; Zieliński 2009]. Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne zapewniają szeroki wachlarz cech. W gotowych preparatach wykorzystuje się ich łagodność, lepsze właściwości zwilżające, właściwości pieniące, stabilność w obecności zasad i kwasów, a także właściwości hydrotropowe. Ponadto związki amfoteryczne posiadają wysoką zdolność do biodegradacji [Staszak, Wieczorek i Zieliński 2010; Wieczorek, Staszak i Michocka 2011]. Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne są doskonałymi modyfikatorami lepkości. Dobrze rozpuszczają się w wodzie i wysalają się z roztworu przy relatywnie wysokich stężeniach [Wilczewska, Puzanowska-Tarasiewicz 2007]. Mają również doskonałe właściwości emulgujące [Shoab, Fuller 2002]. Surfaktanty amfoteryczne (amfotenydy) wykazują właściwości powierzchniowe, obniżają napięcie powierzchniowe wody i charakteryzują się niską wartością krytycznego stężenia micelnego (CMC) [Malinka 1999; Arct 2000]. Surfaktanty amfoteryczne są także dobrymi środkami zwilżającymi. W zależności od budowy chemicznej mogą być stosowane jako związki wykazujące niskie, średnie oraz wysokie zdolności do formowania piany [Shoab i Fuller 2002]. Podział amfotenydów nie jest ujednoczony. Proponuje się m.in. wyłonienie dwóch grup tych surfaktantów [Lomax 1996]:

- amfotenydy o budowie aminokwasów,
- tenzydy alkilobetainowe.

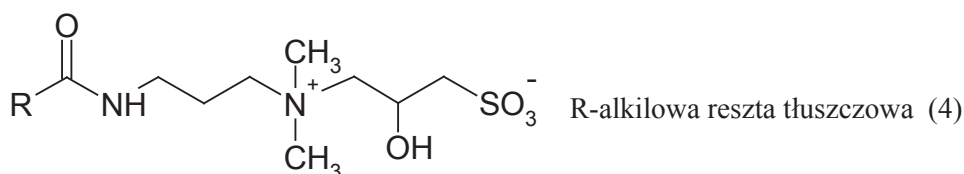
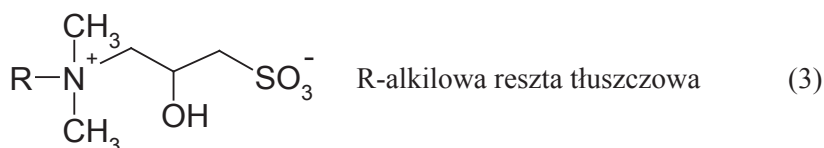
Pierwsza grupa związków zawiera obok grupy karboksylowej grupę aminową podstawioną alkilową resztą kwasu tłuszczowego. W punkcie izoelektrycznym przejawiają charakter soli wewnętrznej lub związku obojętnego. Poza punktem izoelektrycznym, zależnie od pH, w którym się znajdują, mają właściwości związku powierzchniowo czynnego anionowego lub kationowego [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011].

Grupa druga – surfaktanty alkilobetainowe – zawiera w swojej strukturze IV-rzędowy atom azotu. W roztworach alkalicznych i obojętnych występują jedynie w formie soli wewnętrznej, natomiast w roztworach kwaśnych mają postać tenzydu kationowego [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011]. Surfaktanty te noszą nazwę zwitterjonowych [Zieliński 2009]. Amfotenydy są lepiej tolerowane przez skórę i błony śluzowe niż tenzydy anionowe (najprawdopodobniej istotną rolę odgrywa tutaj ich podobieństwo do białek). Zachowują aktywność powierzchniową w szerokim zakresie pH, mają dobre właściwości myjące i pianotwórcze, wykazują zgodność zarówno z tenzydami anionowymi, jak i kationowymi [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011].

Amfotenydy betainowe są szeroko stosowane w kosmetykach i produktach chemii gospodarczej. Do grupy tych związków należą m.in. pochodne betainowe, sulfonowe i hydroksysulfonowe [Ward i in. 2002; Staszak, Wieczorek i Zieliński 2013; *Human* 2005]. Przykładem surfaktantu betainowego jest pochodna alkilobetainowa (1) oraz pochodna alkiloamidobetainowa (2) [Malinka 1999; Zieliński 2009].



Pochodnymi sulfonowymi stosowanymi w preparatach kosmetycznych są również pochodne betainy – hydroksysulfonowe (3) [Malinka 1999]. Dobre właściwości powierzchniowe wykazuje również pochodna amidohydroksysulfonowa (4) [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011].



Z przedstawionych powyżej surfaktantów najszersze zastosowanie znalazła pochodna alkiloamidobetainowa – kokobetaina. Otrzymywana w reakcji wieloetapowej, najpierw oleju kokosowego z dimetyloaminopropylaminą, a następnie z chlorooctanem sodu, występuje pod nazwą *Cocamidopropyl betaine* [MSDS 2007]. Kokobetaina jest przezroczystą żółtą cieczą o niekiedy mdłym zapachu o gęstości 1,043 g/ml w 25°C i temperaturze wrzenia 212°C. Jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, a jej 10-procentowy roztwór wykazuje lekko kwaśny odczyn (pH 5–6) [MSDS 2007]. Produktem handlowym jest roztwór wodny kokobetainy o stężeniu składników aktywnych wynoszącym 30%. Głównym surfaktantem wchodzącym w skład kokobetainy jest pochodna laurylowa (12-węglowa), niemniej jednak handlowa kokobetaina jest mieszaniną związków o długości łańcucha węglowego 8–18 [Herrwerth i in. 2008]. Produkcja kokobetainy w 2002 roku w Europie Zachodniej wyniosła 59 tys. ton, w USA 18 tys. ton oraz 10 tys. ton w Azji [Human 2005]. Kokobetaina obniża napięcie powierzchniowe kąpeli

wodnych, działa jako środek spieniający, środek zwiększający lepkość, emulgator i środek kondycjonujący [Staszak, Wieczorek i Zieliński 2011]. Kokobetaina znalazła zastosowanie w produkcji mydeł płynnych, szamponów, płynów do kąpieli, preparatów przeznaczonych do pielęgnacji niemowląt i higieny osobistej [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011]. Z uwagi na zakres pH wodnego roztworu kokobetainy wykazuje on łagodny efekt bakteriobójczy, co czyni ten surfaktant skutecznym, ale jednocześnie łagodnym środkiem do higieny osobistej [Staszak, Wieczorek i Zieliński 2011]. Kokobetaina stosowana jest jako emulgator w preparatach kosmetycznych. Do szczególnie wykorzystywanych właściwości kokobetainy jest jej zdolność do zmniejszania potencjalnego podrażnienia wywołane przez inne składniki myjące zawarte w produktach [Anonim 2000]. Ponadto produkty do pielęgnacji włosów zawierające kokobetainę powodują powstanie warstewki tłuszczowej na włosach, zapobiegając gromadzeniu się ładunków elektrycznych na powierzchni [Staszak, Wieczorek i Zieliński 2011]. Ze względu na dobre właściwości pianotwórcze oraz nawilżające roztworów wodnych kokobetainy oraz fakt, że związek ten jest kompatybilny ze wszystkimi rodzajami surfaktantów, używany jest w szerokiej gamie produktów do kąpieli, produktach do mycia włosów oraz ciała. Kokobetaina jest składnikiem wielu produktów kosmetycznych oraz produktów chemii gospodarczej. Jest ona składnikiem szamponów, żeli do mycia ciała, produktów do farbowania włosów, środków czyszczących, mydeł w płynie, dezodorantów, płynów do kąpieli, produktów o działaniu przeciwlupieżowym, produktów do leczenia trądziku i odżywkach, produktów o działaniu złuszczeniowym oraz peelingującym, produktów do usuwania makiazu oczu, płynów do ręcznego mycia naczyń [Dooms-Goossens i Blockeel 1996; <http://truthinaging>].

Dostępne na rynku produkty kosmetyczne oraz produkty chemii gospodarczej zawierają kombinację kokobetainy z innym surfaktantem, należącym głównie do niejonowych oraz jonowych ZPC. Zastosowanie w recepturach wyrobów kosmetycznych systemów surfaktantowych modyfikuje ich właściwości powierzchniowe [Staszak, Wieczorek i Zieliński 2011]. Połączenie podstawowych ZPC, np. dodecylosiarczanu sodu (SLS) z kokobetainą, redukuje podrażnienia skóry i błon śluzowych, poprawia odczucia na skórze, ułatwia zagęszczanie i daje organoleptycznie przyjemniejszą pianę [Danov i in. 2004; McLachlan i Marangoni 2006; Wydro i Paluch 2005].

W praktyce często wykorzystywanym surfaktantem jest również laurylosulfobetaina, znana pod nazwą *Lauryl sultaine*, natomiast z hydroksysulfobetain ZPC, znany pod nazwą *Cocamidopropyl hydroxysultaine* (kokoamidopropylhydroksysulfobetaina). Ich zastosowanie zawężone jest głównie do szamponów, a także preparatów myjących przeznaczonych do pielęgnacji niemowląt, a ich właściwości kosmetyczne są podobne do właściwości detergentów betainowych [Paradowska, Bartkowiak i Schroeder 2011]. Właściwości ZPC mają znaczący wpływ na

jakość produktów, w których skład wchodzi. Znajomość właściwości surfaktantów pozwala przewidzieć potencjalne ich zastosowania, a także właściwości produktu finalnego. Poznanie właściwości użytkowych pozwala kształtować jakość towarów w fazie wytwarzania, przechowywania oraz użytkowania. W pracy przedstawiono porównanie właściwości powierzchniowych wybranych betain.

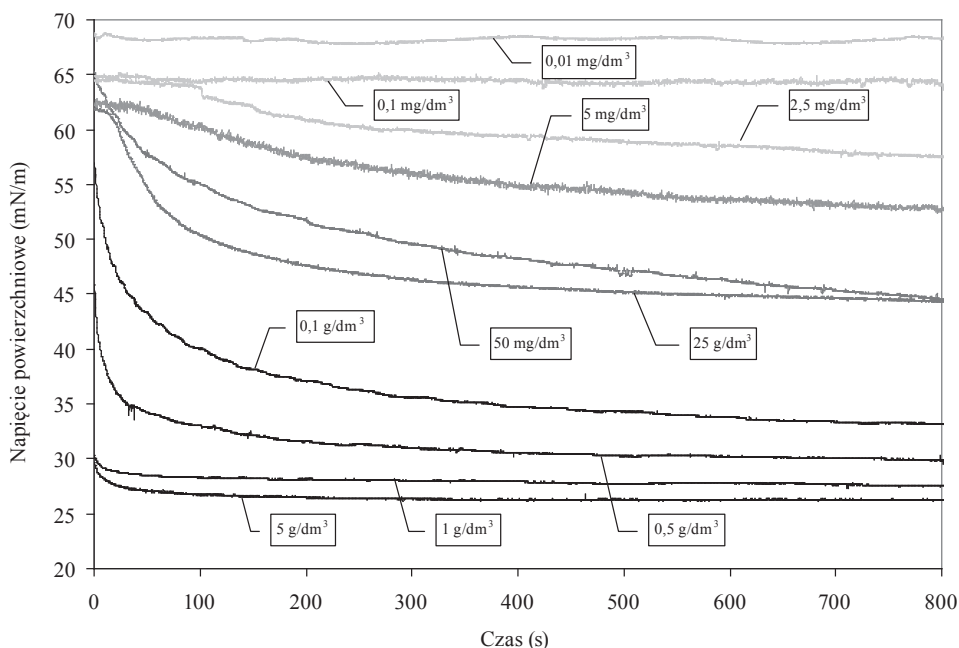
1. Materiał i metody

Zdolność obniżania napięcia powierzchniowego jest najważniejszą cechą opisującą surfaktanty. Do pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego użyto roztworów wodnych kokobetainy. W badaniach stosowano wodny roztwór kokobetainy o wyjściowym stężeniu 10 g/dm^3 . Pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego dokonano dla roztworów wyjściowych oraz dla kolejnych czternastu wodnych roztworów tego związku uzyskanych metodą kolejnych rozcieńczeń. Pomiar przeprowadzono techniką wiszącej kropli przy pomocy tensjometru TRACKER (I.T.Concept). Pomiar napięcia powierzchniowego wykonano w stałej temperaturze wynoszącej 297 K . Czas trwania pomiaru zależał od stężenia substancji w próbce, a rejestracja wyników była prowadzona do osiągnięcia stanu równowagi. Wynikiem prowadzonych analiz jest dynamiczne napięcie powierzchniowe wodnych roztworów kokobetainy w postaci wykresu ilustrującego wielkość napięcia powierzchniowego jako funkcji czasu.

2. Wyniki badań i dyskusja

Z danych doświadczalnych (rysunek 1) wynika, że czas potrzebny do osiągnięcia statycznej wartości napięcia powierzchniowego zależy od stężenia surfaktantu w roztworze.

Można zauważyć, że próbki o niskiej i wysokiej koncentracji szybko osiągną stałą wartość równowagowego napięcia powierzchniowego (ok. 30 sekund). W roztworach o stężeniu bliskim krytycznemu stężeniu micelarnemu (CMC) czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi jest bardzo długi. Długi czas adsorpcji na powierzchni wskazuje na proces ciągłego tworzenia się i rozpadu micel i migracji cząsteczek surfaktantu z fazy objętościowej roztworu do warstwy powierzchniowej i z powrotem. W roztworach, w których stężenie kokobetainy jest bliskie wartości krytycznego stężenia micelarnego, cząsteczki surfaktantu wykazują większą tendencję do tworzenia miceli niż do gromadzenia się na granicy faz cieczo-gaz. Jest to przyczyną stosunkowo powolnego osiągnięcia wartości równowagowego napięcia powierzchniowego. Po osiągnięciu stanu równowagowego wartość napięcia powierzchniowego oscyluje wokół ustalonej wielkości.



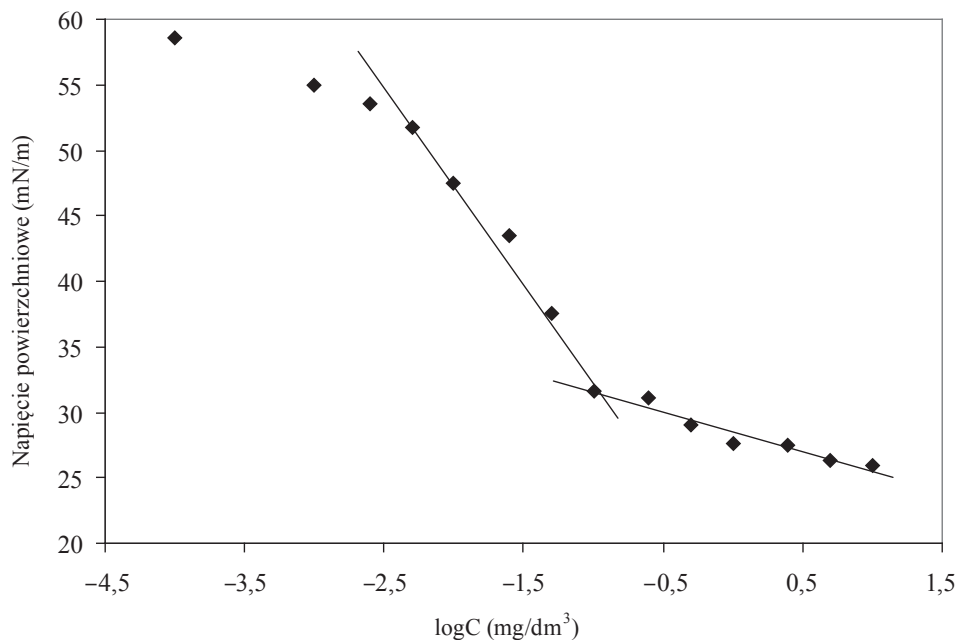
Rysunek 1. Dynamiczne napięcie powierzchniowe wodnych roztworów kokobetajny

W roztworach wodnych o niskich stężeniach cząsteczki surfaktantu występują w formie monomerycznej. Powyżej pewnego stężenia, nazywanego krytycznym stężeniem micelnym (CMC), cząsteczki surfaktantu mogą występować zarówno w formie monomerycznej, jak i grupach nazywanych micelami [Zieliński 2009].

Rysunek 2 przedstawia izotermę napięcia powierzchniowego wodnych roztworów kokobetajny w postaci zależności napięcia powierzchniowego od dziesiętnego logarytmu z wartości stężenia kokobetajny. Stosując obustronną ekstrapolację danych doświadczalnych w okolicach punktu załamania krzywej doświadczalnej, można wyznaczyć wartość CMC. Z przedstawionych na rysunek 2 danych wyznaczono wartość CMC dla kokobetajny równą $0,063 \text{ g/dm}^3$.

W tabeli przedstawiono wartości CMC dla surfaktantów betainowych i sulfobetainowych:

- lauryloamidopropylobetajna (LAPB),
- kokoamidoprobylabetajna (CAPB),
- amidoprobylabetajna o 8–10 atomach węgla w łańcuchu alkilowym (C8–10 APB),
- decylobetajna (C10 AB),
- kokoamidoprobylhydroksulsulfobetajna (CAPHS).

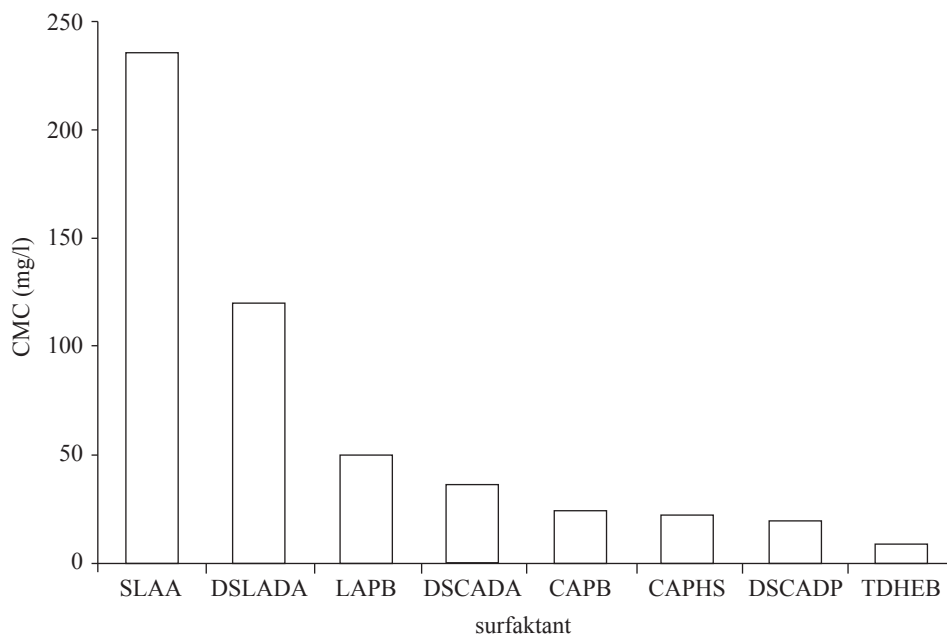


Rysunek 2. Izoterma napięcia powierzchniowego CAPB

Wartości krytycznego stężenia micelnego CMC betain i sulfobetain

Surfaktant	CMC (mg/l)
LAPB [Shoaib i Fuller 2002]	49,5
CAPB (badania własne)	63,2
CAPB [Shoaib i Fuller 2002]	23,7
CAPHS [Shoaib i Fuller 2002]	21,8
C8–10 APB [Shoaib i Fuller 2002]	343,0
C10 AB [Qi i in. 2008]	1,77

Porównanie wartości CMC różnych amfotenydów wskazuje, że najlepsze właściwości powierzchniowe z tej grupy surfaktantów ma decylobetaina. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że CMC kokobetainy wyznaczone na podstawie badań własnych jest znacznie wyższe od wartości literaturowej. Może to świadczyć o obecności w badanej próbce związków o krótszym łańcuchu alkilowym. Kokobetaina jako mieszanina substancji o różnej długości łańcucha alkilowego może wykazywać różne właściwości powierzchniowe w zależności od długości łańcucha substratów użytych do otrzymywania tego surfaktantu. Dlatego też właściwości powierzchniowe surowców handlowych pozyskiwanych z różnych źródeł mogą się różnić między sobą. Istotne jest również porównanie surfaktantów kokobetainy i kokohydroksysulfobetainy. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli wartość CMC jest niższa dla pochodnej hydroksysulfonowej.



Rysunek 3. Porównanie wartości CMC surfaktantów amfoterycznych

Źródło: [Shoaib i Fuller 2002]

Na rysunku 3 przedstawiono porównanie wartości CMC surfaktantów amfoterycznych. Jak wynika z prezentowanego rysunku, kokobetaina wykazuje dobre właściwości powierzchniowe oraz niską wartość CMC. *Sodium lauroamphoacetate* (SLAA) oraz *Disodium lauroamphodiate* (DSLADA) wykazują znacznie wyższe wartości CMC. Roztwory wodne *Disodium cocoamphodiate* (DSCADA), *Lauramidopropyl betaine* (LAPB), *Cocoamidopropyl hydroxysultaine* (CAPHS), *Disodium Cocoamphopropionate* (DSCADP) zaczynają tworzyć micelle w porównywalnym do kokobetainy zakresie stężeń. Natomiast *Tallow dihydroxyethyl betaine* (TDHEB) posiadają niższe wartości CMC niż kokobetaina [Shoaib i Fuller 2002].

Zakończenie

Korzystając z badań przeprowadzonych na roztworach wodnych kokobetainy i analizy danych literaturowych, można wnioskować, że amfotenydy wykazują dobre właściwości powierzchniowe. Właściwości kokobetainy zależą od stężenia tego związku w roztworze wodnym. Na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego można stwierdzić, że posiada ona dobre właściwości obniżania napię-

cia powierzchniowego kąpieli wodnej nawet przy niskim stężeniu surfaktantu w wodzie. Kokobetaina wykazuje długi czas adsorpcji na powierzchni w roztworach, których stężenie jest bliskie wartości CMC.

W grupie surfaktantów amfoterycznych kokobetaina charakteryzuje się niską wartością CMC. Jednocześnie istotnym wnioskiem jest fakt, że kokohydroksulfobetaina posiada niższą wartość CMC w porównaniu z kokobetainą.

Bibliografia

- Anonim, 2000, *Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne*, Kosmetyki Perfumy Chemia Gospodarcza, vol. 12, s. 469–473.
- Arct, J., 2000, *Skład i zasady komponowania szamponów*, Wiadomości PTK, vol. 3, 1.
- Danov, K.D., Kralchevska, S.D., Kralchevsky, P.A., Ananthapadmanabhan, K.P., Lips, A., 2004, *Mixed Solutions of Anionic and Zwitterionic Surfactant(betaine): Surface Tension Isotherms, Adsorption and Relaxation Kinetics*, Langmuir, vol. 20, s. 5445–5453.
- Dooms-Goossens, A., Blockeel, I., 1996, *Allergic Contact Dermatitis and Photoallergic Contact Dermatitis Due to Soaps and Detergent*, Clinics in Dermatology, no. 14, s. 67–76.
- Herrwerth, S., Leidreiter, H., Wenk, H., Farwick, M., Ulrich-Brehm, I., Gruning, G., 2008, *Highly Concentrated Cocamidopropyl Betaine – the Latest Developments for Improved Sustainability and Enhanced Skin Care*, Tenside Surfactants Detergents, vol. 45, s. 304–308.
- <http://truthinaging.com/ingredients/coco-betaine> 2009.
- Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of Household Cleaning Products, Cocamidopropyl betaine (CAPB)*, 2005, Edition 1.0.
- Hunting, A.L.L., 2000, *Bath and Shower Products in Poucher's Perfumes*, Cosmetics and Soaps, 10th ed., Hilda Butler, Kluwer Academic Publishers.
- Lomax, E.G., 1996, *Amphoteric Surfactants*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Malinka, W., 1999, *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed, Wrocław.
- McLachlan, A.A., Marangoni, D.G., 2006, *Interactions Between Zwitterionic and Conventional Anionic and Cationic Surfactant*, Journal Colloid Interface Science, vol. 295, s. 243–248.
- Motram, J.F., Lees, C.E., 2000, *Hair Shampoos in Poucher's Perfumes*, Cosmetics and Soaps, 10th ed., Hilda Butler, Kluwer Academic Publishers.
- MSDS 2007-Cocoamidopropylbetaine*.
- Ogonowski, J., Tomaszewicz-Potępa, A., 1999, *Związki powierzchniowo czynne*, WPK, Kraków.
- Paradowska, A., Bartkowiak, G., Schroeder, G., 2011, *Detergenty w kosmetyce*, Kosmetyki – chemia dla ciała, Cursivia.
- Przondo, J., 2007, *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.
- Riley, P., 2000, *Decorative Cosmetics in Poucher's Perfumes*, Cosmetics and Soaps, 10th ed., by Hilda Butler, Kluwer Academic Publishers.

- Shoaib, A., Fuller, J., 2002, *Amphoteric Surfactants for Household and I&I*, Household and Personal Products Industry, vol. 4.
- Staszak, K., Wieczorek, D., Zieliński, R., 2010, *Wetting and Surface Properties of Cocobetaine. Selected Problems of Quality of Cosmetics and Household Chemistry Products*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, s. 90–97.
- Staszak, K., Wieczorek, D., Zieliński, R., 2011, *Właściwości powierzchniowe wodnych roztworów kokobetainy. Substancje czynne w kształtowaniu jakości produktów i procesów*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, s. 82–94.
- Staszak, K., Wieczorek, D., Zieliński, R., 2013, *Synthesis and Interfacial Activity of Novel Sulfobetaines in Aqueous Solutions*, Tenside Surfactants Detergents, vol. 50, s. 45–51.
- Ward, R.S., Davies, J., Hodges, G., Roberts, D.W., 2002, *Synthesis of Quaternary Alkylammonium Sulfobetaines*, Synthesis, vol. 16, s. 24–31.
- Wieczorek, D., Staszak, K., Michocka, K., 2011, *Properties of Cocobetaine Aqueous Solutions. Current Trends in Commodity Science: New Technologies and Materials*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, s. 1148–158.
- Wilczewska, A.Z., Puzanowska-Tarasiewicz, H., 2007, *Podstawy chemii kosmetycznej*, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Kosmetologii i Ochrony Zdrowia, Białystok.
- Wydro, P., Paluch, M., 2005, *A Study of the Interaction of Dodecyl Sulfobetaine with Cationic and Anionic Surfactant in Mixed Micelles and Monolayers at the Air/Water Interface*, Journal Colloid Interface Science, vol. 286, s. 387–391.
- Qi L., Fang, Y., Wang, Z., Ma N., Jaing L., Wang Y., 2008, *Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 1, s. 55–59.
- Zieliński, R., 2009, *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.

SURFACE PROPERTIES OF SELECTED BETAINE SURFACTANTS

Summary: Amphoteric surfactants are widely used in cosmetics and household products. They are also widely used in personal care products. The properties of surfactants determine the quality of the final product. Some of the popular and widely used amphoteric surfactants are cocobetaine and cocohydroxysultaine. These are mild surfactants having good surface properties and are often used in many personal care products. Cocobetaine is also used for the production of liquid soaps, shampoos, bubble baths, cosmetics for babies and personal hygiene products as well as household products. This paper presents some basic surface properties of the amphoteric surface active agents.