



## ХИМИЯ

УДК: 542.06; 544.77

### ПЕНООБРАЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ ЛАУРАТА НАТРИЯ С АМФОТЕРНЫМИ ПАВ ТИПА АЦИЛАМИДОПРОПИЛКАРБОКСИБЕТАИНОВ<sup>1</sup>

**Е.И. Демьянова<sup>1</sup>,  
Н.А. Глухарева<sup>2</sup>,  
Т.А. Крысанова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Открытое акционерное общество  
«Эфирное», Россия, 309850,  
Белгородская обл., г. Алексеевка,  
ул. Фрунзе 2

<sup>2</sup> Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет, Россия, 308015,  
г. Белгород, ул. Победы, 85

<sup>3</sup> Воронежский государственный  
университет, Россия, 394006,  
г. Воронеж, Университетская пл., 1

E-mail: e.i.demyanova@efko.org;  
glukhareva@bsu.edu.ru; takrys@yandex.ru

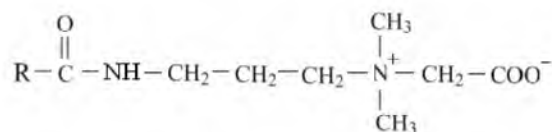
Синтезированы амфотерные поверхностно-активные вещества типа ациламидопропилкарбоксибетаинов из индивидуальных жирных кислот – каприновой, лауриновой, миристиновой. Методом Росса-Майлса определена пенообразующая способность полученных амфотерных ПАВ, а также смесей их с индивидуальным мылом лауратом натрия в дистиллированной и жесткой воде. Показано, что добавление амфотерных ПАВ способствует пенообразованию мыла в жесткой воде, причем более эффективными являются карбоксибетаины, включающие ацильную группу каприновой и лауриновой кислоты.

Ключевые слова: амфотерные ПАВ, карбоксибетаины, мыла, пенообразование.

#### Введение

В последние десятилетия наблюдается тенденция использования воспроизводимых источников гидрофобного сырья для получения амфифильных соединений – поверхностно-активных веществ (ПАВ). Традиционно из натуральных жиров и масел получают всем известные мыла. В настоящее время натуральные масла, в частности, кокосовое, пальмоядровое уже используются для синтеза алкилоламидов жирных кислот, алкилполиглюкозидов, спиртов для последующего их модифицирования в анионные ПАВ, некоторых видов амфотерных и катионных ПАВ.

Поверхностно-активные вещества типа алкилбетаинов и амидобетаинов известны с середины 20 века. Своё название они получили от соединения природного происхождения «бетаин»  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , обнаруженного более 100 лет назад в соке сахарной свёклы [1]. Молекулы алкилбетаинов и амидобетаинов содержат положительный аммонийный азот и отрицательно заряженные анионы кислотных остатков, т.е. представляют собой диполярные ионы и являются цвиттер-ионными ПАВ [2, 3]. В настоящее время среди цвиттер-ионных ПАВ наибольшее распространение получили ациламидопропилкарбоксибетаины, а именно кока-мидопропилкарбоксибетаин (название согласно Международной номенклатуре косметических ингредиентов INCI), представляющий собой продукт, полученный на основе жирных кислот кокосового масла.



<sup>1</sup> Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор №02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.



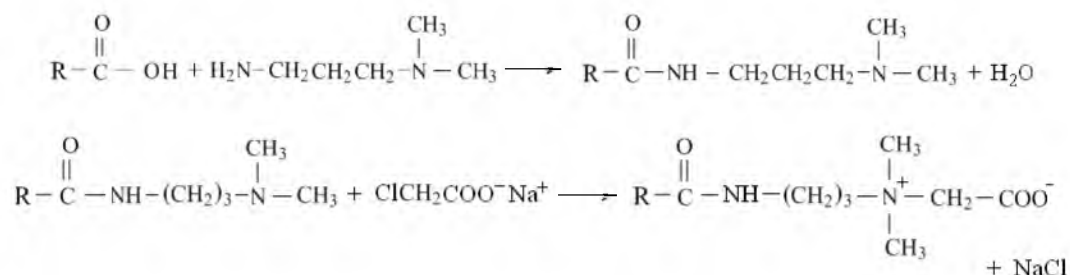
Исходными веществами для получения ациламинопропилкарбоксібетаинов могут выступать длинноцепочечные карбоновые кислоты, либо метиловые эфиры кислот, либо натуральные масла (триглицериды жирных кислот), а также диметиламинопропиламин (ДМАПА) и хлорацетат натрия. Жирнокислотный состав исходного сырья будет определять состав целевого продукта. Выбор исходных кислот диктуется доступностью сырья и желаемыми свойствами целевого ПАВ для выбранной области применения.

Одно из направлений использования ПАВ такого типа – косметико-гигиенические моющие средства. Добавление кокаמידопропилбетаинов, например, к лаурилэтоксисульфатам как основному активному компоненту в составах шампуней, способствует улучшению дерматологических свойств, повышению пенообразования и моющей способности, а также вязкости, придаёт кондиционирующее действие шампуням, облегчает введение катионных полимеров в композиции [2]. Известно, что кокоамидопропилбетаины обладают неплохой диспергирующей эффективностью в отношении известковых мыл, т.е. предотвращают образование нерастворимых кальциевых и магниевых солей жирных кислот в жёсткой воде, что делает возможным их применение в смесях с традиционными мылами. Обычно при введении ПАВ-ДКМ в количестве 3–5 % от массы мыла даже при значительном избытке солей жёсткости раствор мыла остаётся однородным и, как полагают, не утрачивает моющей способности [4]. Однако систематических данных о пенообразовании в смесях натриевых мыл и амфотерных ПАВ типа бетаинов нами обнаружено не было.

Целью настоящей работы являлся синтез ациламинопропилбетаинов на основе индивидуальных жирных кислот и определение пенообразующей способности их в смесях с индивидуальным натриевым мылом.

### Объекты и методы исследования

Ациламинопропилкарбоксібетаины получали из индивидуальных жирных кислот с различной длиной алкильной цепи: каприновой  $C_{10}$ , лауриновой  $C_{12}$ , миристиновой  $C_{14}$ . Синтез продуктов осуществляли известным методом в две стадии [1, 5], которые описываются следующими уравнениями реакций.



Первая стадия – получение амидамина из жирной кислоты и ДМАПА. В трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой и термометром, помещали расчётное количество реагентов. Использовали 20%-ный избыток ДМАПА для более полной конверсии исходных кислот. Смесь при перемешивании нагревали до 150 °С и выдерживали при данной температуре 8–10 часов. Завершение первой стадии контролировали по аминному числу, которое определяли титрованием навески реакционной смеси 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора бромфенолового синего из синей в жёлтую. После окончания реакции из реакционной смеси, содержащей амидамин, отгоняли воду и избыток ДМАПА. Вторая стадия – карбоксиметилирование полученного амидамина хлоруксусной кислотой с последующей нейтрализацией реакционной смеси гидроксидом натрия. В результате получали водный раствор амфотерного ПАВ.

В продукте определяли содержание ПАВ, хлорида натрия по ГОСТ 22567 [6], а также кислотное число по ГОСТ 52110 [7] и аминное число. Характеристика полученных продуктов приведена в таблице 1. По основным физико-химическим показателям полученные продукты на индивидуальных жирных кислотах сходны с коммерческим кокаמידопропилбетаином «БетаПАВ А» (НИИПАВ, г. Волгодонск). Консистенция полученных продуктов зависела от длины алкильной цепи исходных кислот. Так при 25° С ацилбетаины из каприновой и лауриновой кислот имели жидкую консистенцию, в то время как продукт на основе миристиновой кислоты представлял собой гель.



Таблица 1

**Характеристика ациламидопропилкарбоксібетаинов**

Ацил RCO– (число атомов C)	Массовая доля активного вещества, %	Массовая доля NaCl, %	Аминное число, мг HCl/г	Кислотное число, мг KOH/г
C <sub>10</sub>	27	5.2	17.9	4.1
C <sub>12</sub>	29	3.8	16.2	5.4
C <sub>14</sub>	27	3.8	11.1	6.7

Полученные растворы амфотерных ПАВ без дополнительной очистки использовали для оценки пенообразующей способности.

Индивидуальное мыло лаурат натрия CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COONa готовили нейтрализацией лауриновой кислоты водным раствором NaOH с концентрацией 1 моль/л, используя небольшой избыток щелочи, так чтобы pH раствора был не ниже 8.

Пенообразующую способность определяли методом Росс-Майлса по ГОСТ 22567.1-77 [8]. Согласно этому методу пенообразующую способность характеризуют начальной высотой столба пены (H<sub>0</sub>), образующейся в цилиндре диаметра d≈50 мм при падении струи раствора с высоты 900 мм на 50 мл предварительно помещенного в цилиндр раствора ПАВ. Высоту столба пены измеряли через 30 секунд после падения последней капли. Окончательный результат H<sub>0</sub> вычисляли с учетом поправочного коэффициента  $K H_0 = K \times H_{измер}$ , который определяли,

учитывая реальный диаметр трубки прибора d (мм), следующим образом:  $K = \frac{d^2}{2500}$ . Поправочный коэффициент прибора составил 0.64.

Устойчивость пены оценивали как отношение высоты пены через пять минут (H<sub>5</sub>) к начальной высоте:  $y = H_5 / H_0$ .

Определение проводили при температурах 37±2°C, 60 ±2°C, концентрации растворов по активному веществу 5 г/л в дистиллированной воде и в воде с жесткостью 3.5 ммоль-экв/л.

**Результаты и обсуждение**

Пенообразующая способность является важной характеристикой различных продуктов на основе ПАВ, таких как шампуни, гели для душа, пены для ванн и другие моющие композиции. Известно, что сами по себе амфотерные ПАВ типа карбоксібетаинов и мыла являются хорошими пенообразователями, однако в жесткой воде мыла пенятся плохо из-за образования нерастворимых кальциевых солей. Добавление диспергаторов кальциевых мыл предотвращает образование осадка, однако на пенообразование мыл они могут влиять по-разному в зависимости от строения.

В таблице 2 приведены значения начальной высоты столба пены и ее устойчивости для растворов карбоксібетаинов (5 г/л) в дистиллированной и жесткой воде.

Таблица 2

**Пенообразующая способность по Россу-Майлсу растворов ациламидопропилкарбоксібетаинов**

Ацил RCO– (число атомов C)	Дистиллированная вода				Жесткая вода			
	37°C		60°C		37°C		60°C	
	H <sub>0</sub> , мм	y	H <sub>0</sub> , мм	y	H <sub>0</sub> , мм	y	H <sub>0</sub> , мм	y
C <sub>10</sub>	148	0.96	153	0.47	140	0.91	150	0.37
C <sub>12</sub>	143	0.97	167	0.39	143	0.97	167	0.29
C <sub>14</sub>	145	0.97	161	0.46	145	0.98	152	0.43

При 37°C изученные карбоксібетаины дают достаточно высокую и весьма устойчивую пену как в дистиллированной, так и в умеренно жесткой воде. С ростом температуры, однако, устойчивость снижается.

На рис. 1 представлены результаты определения пенообразующей способности растворов смесей лаурата натрия с карбоксібетаинами в дистиллированной воде. Добавление



карбоксибетаина, полученного из каприновой кислоты, улучшает пенообразование, и при содержании амфотерного ПАВ 30% в смеси с лауратом высота столба пены уже приближена к таковой для самого карбоксибетаина. В то же время добавление ациламинопропилкарбоксибетаинов, полученных из кислот с более длинной углеводородной цепью (лауриновой и миристиновой), несколько снижает пенообразование мыла при температуре 37°C. Повышение температуры положительно сказывается на пенообразовании смесей, причем при температуре 60°C гомолог карбоксибетаина из лауриновой кислоты в смеси с мылом также дает более высокую пену.

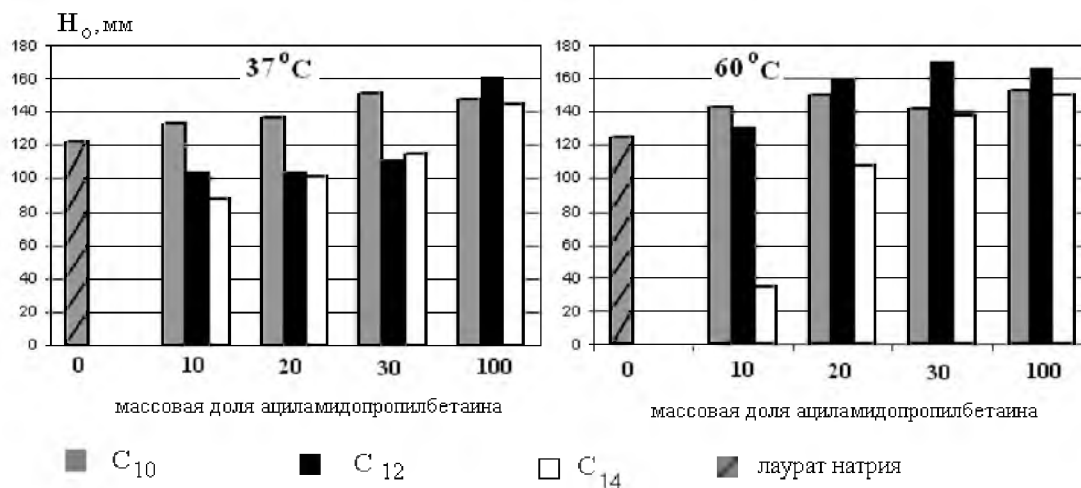


Рис. 1. Начальная высота пены в растворах смесей лаурат натрия/ациламинопропилбетаин в дистиллированной воде. Концентрация смеси ПАВ в растворе 5 г/л.

Более важный результат с точки зрения практического применения смесей – пенообразующая способность в жесткой воде (рис. 2). Лаурат натрия сам по себе в жесткой воде образует осадок кальциевого мыла и потому плохо пенится. В присутствии карбоксибетаинов кальциевое мыло не отделяется, и растворы достаточно хорошо пенятся. В жесткой воде, как и в дистиллированной, амфотерное ПАВ с менее длинным углеводородным радикалом в целом оказывает более благоприятное воздействие, однако различия между гомологами C<sub>10</sub> и C<sub>12</sub> менее выражены.

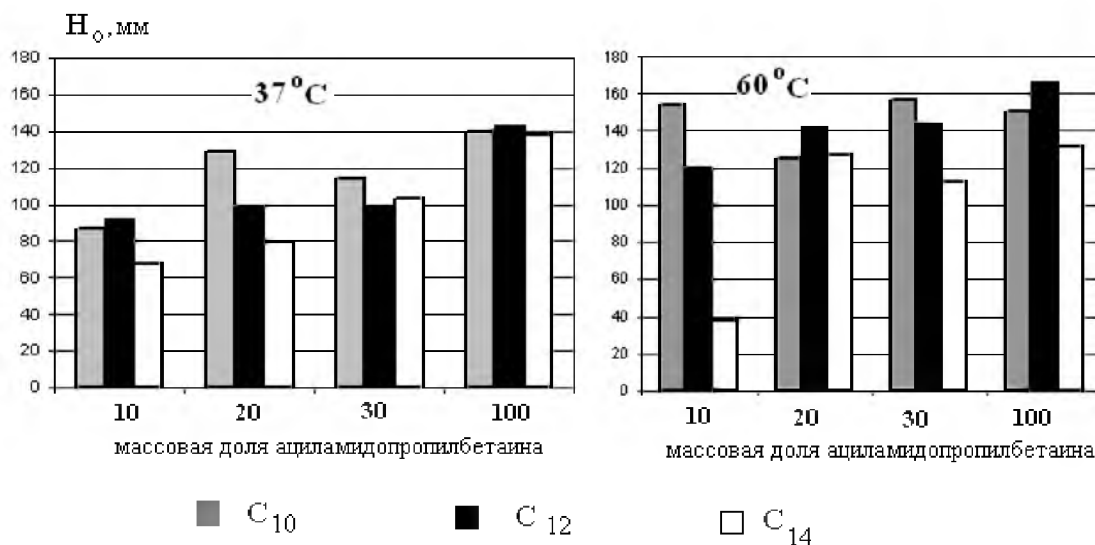


Рис. 2. Начальная высота пены в растворах смесей лаурат натрия/ациламинопропилбетаин в воде с жесткостью 3,5 ммоль-экв/л.

Данные по устойчивости пены бинарных смесей, включающих лаурат натрия и ациламинокарбоксибетаины, приведены в таблице 3. Пена, образованная лауратом натрия в дистиллированной воде при его концентрации 5 г/л, хотя и была достаточно высокой (~120 мм), но



разрушалась быстро, что согласуется с известными данными. В жесткой воде она разрушалась практически сразу, в течение нескольких секунд. Добавление амфотерных ПАВ значительно повышало устойчивость пены как в дистиллированной, так и в жесткой воде. При температуре 37°C особых различий для гомологов ациламинокарбоксиветинамов не выявлено. При повышенной температуре наибольшая устойчивость пены отмечается для смесей с лауроилкарбоксиветаном (C<sub>12</sub>). В жесткой воде как при 37°C, так и при 60°C устойчивую пену дают смеси лаурата натрия с карбоксиветанами C<sub>10</sub> и C<sub>12</sub>.

Таблица 3

**Устойчивость пены в смесях лаурат натрия/ациламинопропилбетанин**

Массовая доля амфотерного ПАВ в смеси, %	Дистиллированная вода		Жесткая вода	
	37 °C	60°C	37 °C	60 °C
0	0.03	0.01	–	–
C <sub>10</sub>	10	0.69	0.18	0.97
	20	0.96	0.52	0.95
	30	0.97	0.77	0.94
C <sub>12</sub>	10	0.98	0.97	0.98
	20	0.97	0.98	0.92
	30	0.98	0.97	0.97
C <sub>14</sub>	10	0.88	0.20	0.74
	20	0.97	0.15	0.97
	30	0.96	0.29	0.97

Таким образом, добавление ациламинопропилкарбоксиветанов положительно влияет на пенообразование мыла в жесткой вод, причем более эффективными являются карбоксиветаны, включающие ацил каприновой и лауриновой кислоты.

**Список литературы**

1. Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ.– Таллин: Валгус, 1984. – 209 с.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под редакцией М.Ю. Плетнёва.– М: «ООО Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
3. Плетнёв М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
4. Linfield W. M. Lime soap dispersants. In: Detergency: Theory and Technology. – New York: M. Dekker, 1987. – 457 p.
5. Leidreiter H.I., Grüning B., Kaseborn D. Amphoteric surfactants: processing, product composition and properties//International Journal of Cosmetic Science.1997. V.19. P. 239–253.
6. ГОСТ 22567.6-87 Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли ПАВ.
7. ГОСТ Р 52110-2003. Масла растительные. Методы определения кислотных чисел.
8. ГОСТ 22567.1-77 СМС. Метод определения пенообразующей способности.

**THE FOAMING POWER OF MIXTURES CONTAINING SODIUM LAURATE AND AMPHOTERIC SURFACTANTS ACYLAMIDOPROPYL BETAINES**

**E.I. Demyanova<sup>1</sup>,  
N.A. Glukhareva<sup>2</sup>,  
T.A. Krysanova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> EFKO Group, Frunze str. 2, Alexeyevka, Belgorod Region, 309850, Russian Federation

E-mail: e.i.demyanova@efko.org

<sup>2</sup> Belgorod State National Research University Pobedy St. 85, Belgorod, 308015, Russian Federation

E-mail: glukhareva@bsu.edu.ru

<sup>3</sup> Voronezh State University Universitetskaya Sqr., 1, Voronezh, 394006, Russian Federation

E-mail: takrys@yandex.ru

Amphoteric surfactants acylamidopropyl carboxy betaines have been synthesized from individual fatty acids namely caprylic, lauric, and myristic acids. The foaming power of the obtained amphoteric as well as of their mixtures with sodium laurate in distilled and hard water has been measured by the Ross-Miles method. The addition of the amphoteric is shown to improve soap foaming in hard water, the carboxy betaines containing caprylic and lauric acyl groups being more effective.

Key words: amphoteric surfactants, carboxy betaines, soaps, foaming power.