

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

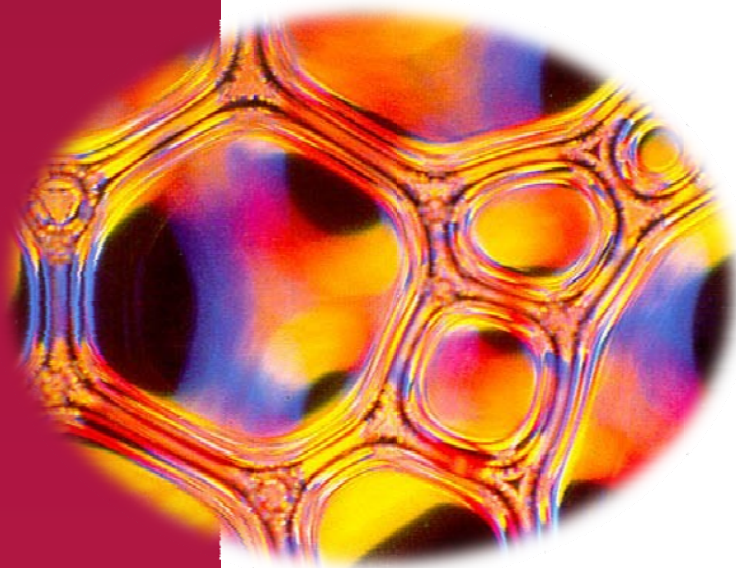
**ΣΧΟΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΠΡΟΝΟΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΔΙΣΘΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΟΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΑ
ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ**

ΑΝΤΩΝΙΑ ΜΑΣΤΡΑΓΓΕΛΗ



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΥΓΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΠΡΟΝΟΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΔΙΣΘΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΟΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΑ
ΚΑΛΛΥΝΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ**

ΑΝΤΩΝΙΑ ΜΑΣΤΡΑΓΓΕΛΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ANNA ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ

**TECHNOLOGICAL EDUCATIONAL
INSTITUTE OF THESSALONIKI
SCHOOL OF HEALTH AND MEDICAL CARE
DEPARTMENT OF AESTHETICS AND
COSMETOLOGY**

FINAL PAPER

**SURFACE ACTIVE AGENTS IN COSMETIC
PRODUCTS**

ANTONIA MASTRANGELI

SUPERVISOR

ANNA GIANNAKOUDAKI

ΕΠΙΤΟΜΗ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών στα καλλυντικά προϊόντα. Σκοπός της ήταν η μελέτη της επίδρασης των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών τους στον τρόπο δράσης τους καθώς και των αποτελεσμάτων που αυτός επιφέρει στο τελικό προϊόν. Αρχικά έγινε περιγραφή κάποιων βασικών εννοιών, όπως η «διεπιφάνεια» και η «προσρόφηση», προκειμένου να γίνει ευκολότερα αντιληπτός ο τρόπος δράσης των επιφανειοδραστικών ουσιών. Εν συνεχεία μελετήθηκαν οι παραπάνω ουσίες με γνώμονα την κατηγορία στην οποία ανήκουν. Συγκεκριμένα έγινε περιγραφή του τρόπου παρασκευής τους, της χημικής τους δομής και των φυσικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον αναλύθηκε ο ρόλος των ενώσεων κάθε κατηγορίας επιφανειοδραστικών ουσιών στα καλλυντικά σκευάσματα και συσχετίστηκε η δομή τους με τον τρόπο δράσης τους. Τέλος έγινε μια σύντομη αναφορά σε αποτελέσματα ερευνών σχετικά με την πιθανότητα πρόκλησης βλάβης στον δερματικό ιστό, γενικά της κάθε κατηγορίας αλλά και ειδικά κάποιων αντιπροσωπευτικών ενώσεων της κάθε μιας. Συμπερασματικά διαπιστώθηκε η σημαντικότητα της προσθήκης επιφανειοδραστικών ουσιών και η χρησιμότητά τους στα καλλυντικά προϊόντα.

Λέξεις – κλειδιά: surfactants, anionic, cationic, amphoteric, non-ionic, cosmetics, adsorption, surface tension, interface, emulsifier, shampoo, skin irritation, HLB, detergent, επιφανειοδραστικές ουσίες, συστήματα διασποράς, προσρόφηση,

ABSTRACT

The present study dealt with the addition of surface active agents or surfactants in cosmetic products. Its purpose was to study the effect of their physical and chemical characteristics in their mode of action as well as the results that the later brings about in the final product. Initially, certain basic concepts were described, such as “interface” and “adsorption” in order to make the surfactants’ mode of action more understandable. Subsequently, the above substances were studied according to the category that they are classified. Specifically, the preparation methods as well as their chemical structures and their physical properties were described. Furthermore, the role of the substances of each category in cosmetic preparations was analyzed and a correlation between their structure and their mode of action was made. Finally, a brief reference was made to the results of researches concerning safety issues of surfactants in contact with the skin. In conclusion, this study confirmed the significance of the addition of surfactants to cosmetic products as well as their usefulness to these products.

Key – words: surfactants, anionic, cationic, amphoteric, non-ionic, cosmetics, adsorption, surface tension, interface, emulsifier, shampoo, skin irritation, HLB, detergent, επιφανειοδραστικές ουσίες, συστήματα διασποράς, προσρόφιση,

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2. ΓΕΝΙΚΑ.....	12
2.1. Εισαγωγικές έννοιες.....	12
2.1.1. Επιφάνεια φάσεων ή διεπιφάνεια	12
2.1.2. Επιφανειακή και μεσεπιφανειακή τάση.....	12
2.1.2.1. Διαβροχή στερεών	14
2.1.3. Προσρόφηση.....	15
2.1.4. Συστήματα διασποράς της ύλης.....	15
2.2. Επιφανειοδραστικές ουσίες.....	17
2.2.1. Ορισμός.....	17
2.2.2. Ιδιότητες επιφανειοδραστικών ουσιών	17
2.2.2.1. Αμφίφιλη φύση και προσρόφηση στις διεπιφάνειες.....	17
2.2.2.2. Σχηματισμός μικκυλίων – κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων.....	18
2.2.2.4. Σχηματισμός γαλακτωμάτων	21
2.2.2.5. Υδρόφιλη – λιπόφιλη ισορροπία	21
2.3. Καλλυντικά.....	22
2.3.1. Ορισμός.....	22
2.3.2. Ιστορικά στοιχεία.....	22
2.3.3. Καλλυντικοτεχνικές μορφές καλλυντικών προϊόντων	23
2.3.3.1. Κόνεις	23
2.3.3.2. Διαλύματα	23
2.3.3.3. Αιωρήματα.....	24
2.3.3.4. Γαλακτώματα.....	24
2.3.3.5. Πηκτές ή γέλες.....	25
2.3.3.6. Αφροί.....	25
3. ΚΑΤΙΟΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	26
3.1. Γενικά.....	26
3.2. Διαχωρισμός και παρασκευές.....	26
3.2.1. Αλκυλαμίνες	26
3.2.2. Ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου	28
3.2.2.1. Ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου με ευθεία αλυσίδα.....	28
3.2.2.2. Ετεροκυκλικές τεταρτοταγείς ενώσεις	29
3.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες και εφαρμογές	30
3.3.1. Μαλακτική δράση.....	30
3.3.1.1. Μαλακτικά προϊόντα μαλλιών.....	31

3.3.1.2. Σαμπουάν	33
3.3.1.3. Ξεβγάματα μαλλιών	34
3.3.2. Αντιμικροβιακή δράση	35
3.3.2.1. Στοματικά διαλύματα.....	36
3.3.2.2. Αποσμητικά και αντιδρωτικά προϊόντα.....	37
3.3.2.3. Προϊόντα για μετά το ξύρισμα.....	38
3.3.2.4. Τονωτικά μαλλιών	39
3.3.3. Γαλακτωματοποιητική δράση.....	39
3.3.4. Επιπλέον χρήσεις	41
3.3.4.1. Αφαιρετικά επονουχίων	41
4. ΑΝΙΟΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	42
4.1. Γενικά.....	42
4.2. Διαχωρισμός και παρασκευές	42
4.2.1. Άλατα, εστέρες και αιθέρες λιπαρών καρβοξυλικών οξέων	42
4.2.1.1. Άλατα λιπαρών καρβοξυλικών οξέων ή σάπωνες.....	42
4.2.1.2. Άλατα εστέρων πολυκαρβοξυλικών οξέων	44
4.2.1.3. Άλατα αιθέρων καρβοξυλικών οξέων	45
4.2.2. Παράγωγα του θεικού οξέος.....	45
4.2.2.1. Άλατα θεικών αλκυλεστέρων	45
4.2.2.2. Άλατα αιθοξυλιωμένων θεικών εστέρων.....	46
4.2.3. Παράγωγα του σουλφονικού οξέος	47
4.2.3.1. Αλκυλοσουλφονικά άλατα.....	47
4.2.3.2. Άλατα σουλφονικών αλκυλαρυλίων.....	47
4.2.3.3. Άλατα των εστέρων του θειοηλεκτρικού οξέος.....	48
4.2.3.4. Άλατα ισαιθιονικών εστέρων και ταυρίδες λιπαρών οξέων	48
4.2.4. Οξέα και άλατά ακυλοαμίνων	49
4.2.4.1. Ακυλοσαρκοσίδες	49
4.2.4.2. Ακυλογλουταμικά	49
4.2.4.3. Ακυλοπεπτίδια	50
4.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες εφαρμογές.....	50
4.3.1. Απορρύπανση – Παραγωγή αφρού.....	50
4.3.1.1. Μηχανισμοί απορρυπαντικής δράσης στα μαλλιά	51
4.3.1.2. Σαμπουάν	53
4.3.1.3. Αφρόλουτρα.....	57
4.3.2. Γαλακτωματοποίηση.....	58
4.3.2.1. Σάπωνες λιπαρών οξέων	58
4.3.2.2. Παράγωγα του θεικού οξέος.....	63
5. ΕΠΑΜΦΟΤΕΡΙΖΟΥΣΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	64

5.1. Γενικά.....	64
5.2. Διαχωρισμός και παρασκευές	65
5.2.1. Αμφοτερικά παράγωγα της μιδαζολίνης.....	65
5.2.2. Βεταΐνες	67
5.2.3. Αμφολυτικά αμινοξέα.....	69
5.2.4. Λεκιθίνη και σχετικά φωσφολιπίδια.....	70
5.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες και εφαρμογές	71
5.3.1. Σαμπουάν	71
5.3.2. Καθαριστικά προϊόντα δέρματος.....	72
6. ΜΗ ΙΟΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	72
6.1. Γενικά.....	72
6.2. Διαχωρισμός και παρασκευές	73
6.2.1. Αιθέρες.....	73
6.2.1.1. Αλκοξυλιωμένες αλκοόλες	73
6.2.1.2. Πολυμερή κατά τμήματα ΕΟ/ΡΟ.....	74
6.2.1.3. Αλκυλοπολυγλυκοζίτες.....	75
6.2.1.4. Αιθοξυλιωμένα λίπη και έλαια	75
6.2.2. Αλκανολαμίδια	75
6.2.2.1. Λιπαρά αλκανολαμίδια	75
6.2.2.2. Αιθοξυλιωμένα λιπαρά αλκανολαμίδια	76
6.2.3. Εστέρες	76
6.2.3.1. Αιθοξυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων.....	76
6.2.3.2. Εστέρες πολυολών με λιπαρά οξέα και αιθοξυλιωμένα παράγωγά.....	77
6.2.4. Αμινοξείδια	78
6.2.5. Άλλες μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες.....	78
6.2.5.1. Ανώτερες λιπαρές Αλκοόλες	78
6.2.5.2. Αλκοξυλιωμένα πολυσιλοξάνια.....	78
6.2.5.3. Πολυαιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες.....	79
6.2.5.4. Πολυαιθοξυλιωμένες μερκαπτάνες.....	80
6.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες και εφαρμογές	80
6.3.1. Αιθέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης και της πολυπροπυλενογλυκόλης	81
6.3.2. Εστέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης	83
6.3.3. Στεατικός μονοεστέρας της γλυκερόλης ή μονοστεατική γλυκερίνη.....	84
6.3.4. Εστέρες και πολυοξυαιθυλιωμένοι εστέρες της σορβιτάνης.....	85
6.3.5. Πολυμερή κατά τμήματα ΕΟ/ΡΟ.....	88
6.3.6. Λιπαρά αλκανολαμίδια	89
6.3.7. Αλκυλοπολυγλυκοζίτες.....	90
6.3.8. Ανώτερες λιπαρές αλκοόλες.....	90

7. ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ ...	91
7.1. Γενικά.....	91
7.2. Δομή και λειτουργίες του δέρματος	91
7.3. Επιφανειοδραστικές ουσίες και δέρμα.....	92
7.3.1. Ανιονικές.....	93
7.3.1.1. Λαουρικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου	93
7.3.2. Κατιονικές.....	94
7.3.2.1. Χλωρίδια του βενζαλκονίου	95
7.3.2.2. Βρωμίδιο του κετριμονίου	95
7.3.2.3. Χλωρεξιδίνη.....	95
7.3.3. Επαμφοτερίζουσες	96
7.3.3.1. Κοκοαμιδοπροπυλική βεταΐνη	96
7.3.4. Μη ιονικές.....	96
8. ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 Διεπιφάνεια σ με πάχος δ που διαχωρίζει δυο ομογενείς φάσεις α, β	13
Εικόνα 2.2 Επίδραση ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων στον κύριο όγκο (bulk) της υγρής φάσης και στην επιφάνεια (surface).....	14
Εικόνα 2.3 Τρεις τυπικές περιπτώσεις διαβροχής.....	16
Εικόνα 2.4 Σχηματική απεικόνιση της δομής μιας επιφανειοδραστικής ουσίας και του προσανατολισμού της στην διεπιφάνεια δυο μη αναμιγνύμενων φάσεων.....	19
Εικόνα 2.5 Σχηματική απεικόνιση μικκυλίου.....	20
Εικόνα 3.1 Γενική δομή αλκυλαμινών.....	28
Εικόνα 3.2 Αλκυλοπυριδίνιο (α) και άλας αυτού (β).....	31
Εικόνα 3.3 Αλκυλομορφολίνιο (α) και άλας αυτού (β).....	31
Εικόνα 4.1 Άλας διεστέρα κιτρικού οξέος και πολυαιθοξυλιωμένης λαουρυλικής αλκοόλης με νάτριο.....	46
Εικόνα 4.2 Θεικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου (SLS).....	48
Εικόνα 4.3 Αιθοξυλιωμένος θεικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου.....	48
Εικόνα 4.4 Σημαντικότερα αλκυλοσουλφονικά άλατα.....	49
Εικόνα 5.1 Παράδειγμα αμφολυτικής επιφανειοδραστικής ουσίας (αλκυλοβεταΐνη).....	67
Εικόνα 5.2 Αμφοπροπιονικές ενώσεις.....	69
Εικόνα 5.3 Οξική τριμεθυλαμίνη.....	70
Εικόνα 5.4 Ένωση προερχόμενη από ακυλιωμένη πολυαμίνη (α) και ένωση με πρώτη ύλη ολεϊκό οξύ (β).....	72
Εικόνα 5.5 Διάφορες μορφές φωσφατιδίου.....	73
Εικόνα 6.1 Προποξυλιωμένος αιθέρας πολυαιθυλενογλυκόλης.....	77
Εικόνα 6.2 Μονοαλκανολαμίδιο (α) και διαλκανολαμίδιο (β).....	78
Εικόνα 6.3 Πολυαιθοξυλιωμένο 1,3 – διγλυκερίδιο.....	80
Εικόνα 6.4 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο.....	81
Εικόνα 6.5 Συμπολυμερές πολυαιθερικού πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου.....	82
Εικόνα 6.6 Μονοεστέρας σορβιτάνης (α) και τριεστέρας σορβιτάνης (β).....	89
Εικόνα 6.7 Πολυαιθοξυλιωμένος μονοεστέρας σορβιτάνης.....	90

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες αποτελούν μια ξεχωριστή ομάδα χημικών ενώσεων. Το κυριότερο χαρακτηριστικό τους είναι η δομή των μορίων τους, τα οποία αποτελούνται από ένα πολικό και ένα μη πολικό μέρος. Λόγω αυτής της ιδιαίτερης δομής έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν δραματικά τα φυσικά χαρακτηριστικά των διεπιφανειών με τις οποίες έρχονται σ' επαφή και να σχηματίζουν συσσωματώματα κολλοειδών διαστάσεων. (Schramm, Stasiuk & Marangoni, 2003). Οι ιδιότητες που προκύπτουν από την παραπάνω δράση αξιοποιούνται σε μεγάλο βαθμό από πολλούς βιομηχανικούς κλάδους όπως η πετρελαιοβιομηχανία, η κλωστοϋφαντουργία, η βιομηχανία τροφίμων και φυσικά η βιομηχανία παρασκευής καλλυντικών προϊόντων. (Myers, 2006)

Η μελέτη αυτή ασχολήθηκε με την προσθήκη των παραπάνω ουσιών στα καλλυντικά σκευάσματα. Σκοπός της ήταν να μελετήσει την επίδραση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών τους στον τρόπο δράσης τους και τα αποτελέσματα που ο τελευταίος επιφέρει στα προϊόντα. Αρχικά έγινε μια σύντομη περιγραφή κάποιων φαινομένων και όρων, όπως η προσρόφηση και η επιφανειακή τάση, προκειμένου να καταστεί περισσότερο κατανοητός ο τρόπος με τον οποίον δρουν. Ακόμα δόθηκε ο ορισμός των επιφανειοδραστικών ουσιών, έγινε διάκριση τους σε κατηγορίες ανάλογα με το φορτίο τους και παρουσιάστηκαν οι ιδιότητες που τις χαρακτηρίζουν ως ομάδα χημικών ενώσεων, όπως η αμφίφιλη φύση τους, η δυνατότητα σχηματισμού μικκυλίων, η διαλυτοποίηση κ.α. Επιπλέον έγινε μια σύντομη αναφορά στον ορισμό των καλλυντικών προϊόντων και στις καλλυντικοτεχνικές μορφές τους.

Στην συνέχεια μελετήθηκε ξεχωριστά η κάθε κατηγορία των επιφανειοδραστικών ουσιών και ο ρόλος της στα καλλυντικά προϊόντα. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν η δομή των ενώσεων που περιλαμβάνονται στην κάθε μια, ο τρόπος παρασκευής τους και οι κοσμητολογικές ιδιότητες που προκύπτουν από το φορτίο που φέρουν. Επιπλέον παρουσιάστηκαν τα καλλυντικά προϊόντα στα οποία χρησιμοποιείται η κάθε κατηγορία επιφανειοδραστικών ουσιών, καθώς και οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες σ' αυτά ενώσεις. Τέλος θεωρήθηκε απαραίτητη μια σύντομη αναφορά σε αποτελέσματα ερευνών σχετικά με την πιθανότητα πρόκλησης βλάβης στον δερματικό ιστό, γενικά της κάθε κατηγορίας αλλά και ειδικά κάποιων αντιπροσωπευτικών ενώσεων της κάθε μιας.

2. ΓΕΝΙΚΑ

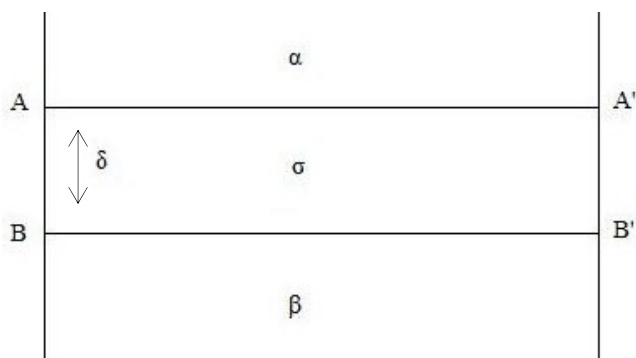
2.1. Εισαγωγικές έννοιες

2.1.1. Επιφάνεια φάσεων ή διεπιφάνεια

Η επιφάνεια φάσεων ή διεπιφάνεια, είναι η διαχωριστική επιφάνεια που σχηματίζεται ανάμεσα σε δυο επαπτόμενες φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία (Παναγιώτου, 1998). Έχει μικρό αλλά όχι μηδενικό, πεπερασμένο πάχος και οι ιδιότητές της (σύσταση και ενέργεια) μεταβάλλονται με συνεχή τρόπο από την μια φάση στην άλλη (Παναγιώτου, 1998 • Ρέτσος, 2001). Όταν σ' ένα σύστημα η μια φάση είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας ή το κενό, συνήθως οι ιδιότητες της διεπιφάνειας δεν επηρεάζονται απ' αυτήν αλλά εξαρτώνται κυρίως από την φύση της άλλης φάσης. Όταν οι φάσεις του συστήματος είναι οι άλλες δυο καταστάσεις της ύλης σε οποιονδήποτε συνδυασμό, οι ιδιότητες της διεπιφάνειας τους εξαρτώνται απ' τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων της κάθε μιας. (Lautrup, 2009)

Συνήθως όταν μια διεπιφάνεια διαχωρίζει τον αέρα από μια άλλη φάση τότε καλείται απλά επιφάνεια. (Durbut, 1999)

Εικόνα 2.1. Διεπιφάνεια σ με πάχος δ που διαχωρίζει δυο ομογενείς φάσεις α , β .



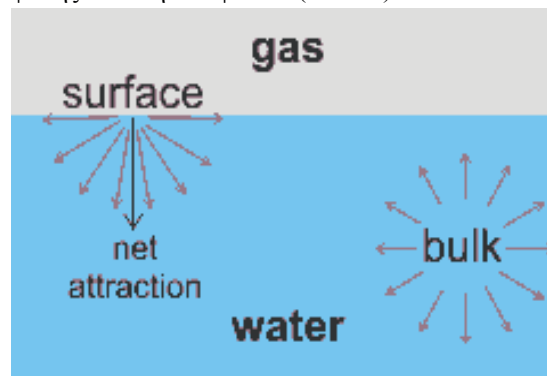
Πηγή: http://elocus.lib.uoc.gr/php/pdf_pager.php?filename=/var/www/dlib-portal//dlib/c/d/a/attached-metadata-dlib-2001retsos/2001retsos.pdf&lang=el&pageno=1&pagestart=1&width=&height=&maxpage=

2.1.2. Επιφανειακή και μεσεπιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση είναι αποτέλεσμα των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων μιας ουσίας. Παρατηρείται στις επιφάνειες τόσο των υγρών όσο και των στερεών, όμως στα υγρά κατέχει ιδιαίτερο ρόλο (Józefaciuk, 2011 • Lautrup, 2009). Το φαινόμενο της επιφανειακής τάσης είναι ιδιαίτερα εμφανές σ' ένα σύστημα φάσεων υγρού/αέρα ή υγρού/κενού. Στο εσωτερικό μιας ομογενούς «καθαρής» υγρής φάσης το κάθε μόριο ασκεί και δέχεται ελκτικές δυνάμεις από τα περιβάλλοντά του

μόρια. Η συνισταμένη αυτών των δυνάμεων είναι μηδενική. Τα μόρια της επιφάνειας της φάσης όμως έλκονται μόνο μεταξύ τους και από τα υποκείμενα τους, διότι τα μόρια του αέρα έχουν μικρότερες δυνάμεις συνοχής και τα έλκουν ελάχιστα. Έτσι η συνισταμένη αυτών των δυνάμεων τα έλκει προς το εσωτερικό της μάζας της φάσης, δημιουργώντας μια ελαστική «μεμβράνη» στην επιφάνειά της. (Józefaciuk, 2011 • Lautrup, 2009 • Παναγιώτου, 1998) Η απουσία ελκτικών

Εικόνα 2.2 Επίδραση ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων στον κύριο όγκο (bulk) της υγρής φάσης και στην επιφάνεια (surface)



Πηγή: <http://www.lsbu.ac.uk/water/explan5.html>

δυνάμεων από τα μόρια του αέρα, μπορεί να θεωρηθεί ως επιπλέον προστιθέμενη (ελεύθερη) ενέργεια στο σύνολο της επιφάνειας. Το ποσό της ελεύθερης ενέργειας της επιφάνειας είναι ανάλογο του εμβαδού της, επομένως όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο περισσότερη ελεύθερη ενέργεια περιέχει. Το σύστημα προκειμένου να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργειά της επιφάνειάς του, τείνει να μειώσει το εμβαδόν της επιλέγοντας το σφαιρικό σχήμα, καθώς είναι αυτό με την μικρότερη δυνατή επιφάνεια για τον ίδιο όγκο. Αυτή η συμπεριφορά είναι ορατή στο σχήμα των σταγόνων που είναι σχεδόν σφαιρικό (εξαιτίας της επίδρασης της βαρύτητας) αλλά και σε περιβάλλον έλλειψης ή εξουδετέρωσης της βαρύτητας όπως στο κενό ή σ' ένα υγρό ίδιας πυκνότητας, όπου το σχήμα τους είναι σφαιρικό. (Lautrup, 2009 • Παναγιώτου, 1998)

Επομένως ως επιφανειακή τάση μπορεί να οριστεί η δύναμη που ασκείται στην επιφάνεια ενός υγρού και τείνει να ελαττώσει όσο το δυνατόν περισσότερο το εμβαδόν της.

Η επιφανειακή τάση ενός υγρού μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες ουσίες που προστίθενται σ' αυτό. Για παράδειγμα η επιφανειακή τάση του νερού παραμένει ανεπηρέαστη από την προσθήκη ζάχαρης, όμως αυξάνεται με την προσθήκη διαλυτών αλάτων, καθώς αυτά δίστανται και τα ιόντα τους αντιδρούν με τα μόρια του νερού. Αντιθέτως η επιφανειακή τάση μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, όπως οι σάπωνες και οι λιπαρές αλκοόλες. (Józefaciuk, 2011) Ακόμα μειώνεται και με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Μεσεπιφανειακή ή διεπιφανειακή τάση είναι η επιφανειακή τάση που αναπτύσσεται στην επιφάνεια διαχωρισμού δυο υγρών φάσεων.

Φαινόμενα που οφείλονται στην επιφανειακή τάση των υγρών, είναι η διαβροχή των στερεών και τα τριχοειδή φαινόμενα.

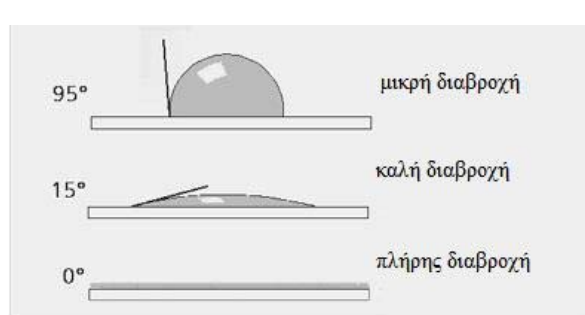
2.1.2.1. Διαβροχή στερεών

Όταν η σταγόνα ενός υγρού αφεθεί επάνω σε επίπεδη στερεή επιφάνεια σχηματίζονται τρεις διεπιφάνειες: αέρα/υγρού, υγρού/στερεού και στερεού/αερίου. Το σχήμα που θα πάρει η σταγόνα εξαρτάται απ' την τιμή των διεπιφανειακών τάσεων των παραπάνω διεπιφανειών. Όπως αναφέρθηκε η διεπιφανειακή τάση και η τιμή της είναι αποτέλεσμα των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων μιας φάσης και της ισχύος που αυτές έχουν. Έτσι αν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του υγρού είναι μικρότερες από τις ελκτικές δυνάμεις που τους ασκούν τα μόρια του στερεού, στην διεπιφάνεια υγρού/στερεού, τότε η σταγόνα εφαπλώνεται στην επιφάνεια. Αυτή η εμφάνιση καλείται διαβροχή του στερεού απ' το υγρό.

Όταν οι ελκτικές δυνάμεις του στερεού είναι πολύ ισχυρές τότε το υγρό διαβρέχει πλήρως το στερεό, δηλαδή δημιουργεί ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνειά του. Αντίθετα όταν οι ελκτικές δυνάμεις του στερεού δεν καταφέρνουν να ξεπεράσουν τις δυνάμεις συνοχής των μορίων του υγρού, τότε το στερεό δεν διαβρέχεται από το υγρό και η επιφάνεια επαφής τους είναι μικρή. Φυσικά υπάρχουν και ενδιάμεσες καταστάσεις μερικής διαβροχής.

Οι σταγόνες των υγρών όταν έρχονται σε επαφή με τα στερεά σχηματίζουν μια γωνία με την επιφάνειά τους, μεταξύ 0° και 180° μοιρών, η οποία ονομάζεται γωνία επαφής ή διαβροχής. Όταν η γωνία αυτή είναι οξεία τότε το στερεό διαβρέχεται από το υγρό ενώ όταν είναι αμβλεία δεν διαβρέχεται. Έτσι

Εικόνα 2.3 Τρεις τυπικές περιπτώσεις διαβροχής



Πηγή: <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/wetting-envelope.html>

στην περίπτωση της πλήρους διαβροχής η γωνία διαβροχής είναι ίση με 0° ενώ στα πλήρη αδιάβροχα στερεά είναι ίση με 180° , αν και η τελευταία περίπτωση παρατηρείται σπάνια. (Παναγιώτου, 1998)

Το φαινόμενο της διαβροχής διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο κατά την διαδικασία της απορρόπησης με επιφανειοδραστικές ουσίες, η οποία αναλύεται σε παρακάτω κεφάλαιο.

2.1.3. Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η προσκόλληση ή συγκράτηση μορίων, ατόμων και ιόντων διαφόρων ουσιών από τις επιφάνειες στερεών και υγρών (Βέγκος, 2004). Αυτή η προσκόλληση μπορεί να γίνει είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Στον φυσικό τρόπο η προσρόφηση οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals, είναι πάντα αντιστρεπτή και η προσροφούμενη ουσία έχει την τάση να καλύψει όλη την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Επιπλέον είναι δυνατός ο σχηματισμός μονών ή πολλαπλών στρωμάτων της προσροφημένης ουσίας επάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στον χημικό τρόπο η προσρόφηση είναι αποτέλεσμα δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου, συνήθως είναι μη αντιστρεπτή και το ποσό που προσροφάται είναι όσο χρειάζεται για τον σχηματισμό ενός μονού στρώματος. (Ibach, 2006 • Παναγιώτου, 1998) Ωστόσο αυτοί οι δυο τύποι προσρόφησης δεν μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητοι αφού συνήθως για να πραγματοποιηθεί η χημική προσρόφηση θα πρέπει να έχει προηγηθεί η φυσική (Παναγιώτου, 1998).

Ακόμα διακρίνεται ένας επιπλέον τύπος προσρόφησης που αφορά ιόντα που προέρχονται από ηλεκτρολύτες και ονομάζεται ειδική προσρόφηση ιόντων. Αυτός ο τύπος προσρόφησης είναι ίδιος με τον χημικό τύπο προσρόφησης απλώς διαφέρει η αρχική κατάσταση της προσροφούμενης ουσίας. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων η προσρόφηση των ιόντων είναι πιο περίπλοκη καθώς περιλαμβάνει την μερική απογύμνωση τους από το περίβλημα του διαλύτη (Ibach, 2006).

Τα προσροφητικά μέσα μπορεί να είναι στερεά ή υγρά ενώ οι προσροφούμενες ουσίες μπορεί να είναι και αέρια.

2.1.4. Συστήματα διασποράς της ύλης

Συστήματα διασποράς της ύλης προκύπτουν όταν αναμιγνύονται δυο ή περισσότερες φάσεις των οποίων τα συστατικά δεν αντιδρούν μεταξύ τους (Βέγκος, 2004 • Σκουλικίδης, 1986). Η φάση που βρίσκεται σε περίσσεια καλείται μέσο

διασποράς ενώ αυτή που διασπείρεται, διεσπαρμένη ουσία. Ανάλογα με τις διαστάσεις των σωματιδίων της διεσπαρμένης ουσίας διακρίνονται τα εξής συστήματα διασποράς:

α) Αδρομερή συστήματα διασποράς. Είναι ετερογενή συστήματα όπου η διάμετρος d των σωματιδίων της διεσπαρμένης ουσίας είναι μεγαλύτερη από 5×10^{-5} cm, είναι δηλαδή $d > 5 \times 10^{-5}$ cm. Οι φάσεις αυτών των συστημάτων είναι μακροσκοπικά ευδιάκριτες. (Βέγκος, 2004)

β) Κολλοειδή συστήματα διασποράς. Είναι ετερογενή συστήματα όπου η διάμετρος d των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης βρίσκεται μεταξύ 5×10^{-5} cm και 10^{-7} cm, είναι δηλαδή $10^{-7} < d < 5 \times 10^{-5}$. Σ' αυτά τα συστήματα η ετερογένεια των φάσεων είναι μόνο μικροσκοπικά ορατή και όχι μακροσκοπικά. (Βέγκος, 2004 • Σκουλικίδης, 1986) Η παρασκευή τους μπορεί να γίνει με δυο τρόπους: i) την μέθοδο της συσσωμάτωσης, κατά την οποία τα διεσπαρμένα μόρια ενός μοριακού διαλύματος, υπό κατάλληλες συνθήκες, συνενώνονται και δημιουργούν σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων και ii) την μέθοδο του διαμερισμού, κατά την οποία τα σωματίδια της διεσπαρμένης φάσης έχουν αδρομερείς διαστάσεις και διαμερίζονται με διάφορους τρόπους (π.χ. λειοτρίβηση, ανάδευση, γαλακτωματοποίηση) ώστε να φτάσουν τις κολλοειδείς. (Παναγιώτου, 1998) Αυτού του είδους η διασπορά αποτελεί πολύτιμο εργαλείο για τον κλάδο παρασκευής καλλυντικών, όπως θ' αναλυθεί σε επόμενες παραγράφους.

γ) Μοριακά συστήματα διασποράς ή μοριακά διαλύματα. Είναι ομογενή συστήματα όπου η διάμετρος της διεσπαρμένης φάσης είναι μικρότερη των 10^{-7} cm, είναι δηλαδή $d < 10^{-7}$. Σ' αυτά τα συστήματα η διεσπαρμένη φάση δεν διακρίνεται ούτε μακροσκοπικά ούτε μικροσκοπικά, έτσι ουσιαστικά πρόκειται για μονοφασικά διαλύματα.

Τα συστήματα διασποράς της ύλης μπορούν να δημιουργηθούν από όλους τους συνδυασμούς των τριών καταστάσεων της ύλης εκτός απ' τον συνδυασμό αερίου/αέριο καθώς οι δυο αέριες φάσεις αναμιγνύονται τέλεια και σχηματίζουν μόνο μοριακά συστήματα. (Σκουλικίδης, 1986)

2.2. Επιφανειοδραστικές ουσίες

2.2.1. Ορισμός

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες σύμφωνα με τον Harry (1982) ορίζονται ως «Ουσίες που έχουν την ιδιότητα, μέσω του φαινομένου της προσρόφησης, να μεταβάλλουν την επιφανειακή ενέργεια της επιφάνειας με την οποία έρχονται σε επαφή». Η ιδιότητά τους αυτή οφείλεται κατά βάση στην φύση των μορίων τους που είναι αμφίφιλη, δηλαδή αποτελείται από ένα πολικό και ένα μη πολικό μέρος. Το πολικό μέρος συνήθως απαρτίζεται από υδρόφιλες πολικές ομάδες όπως είναι το καρβοξύλιο, το υδροξύλιο, το πολυοξυαιθυλένιο κ. α., ενώ το μη πολικό από υδρόφοβες μη πολικές ομάδες, όπως οι μακριές υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Το πολικό, υδρόφιλο μέρος τους καθορίζει αν η ένωση θα είναι φορτισμένη ή όχι και βάσει αυτού κατατάσσεται στις κατιονικές, ανιονικές, επαμφοτερίζουσες ή μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Το μη πολικό, υδρόφοβο μέρος καθορίζει το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας, τον βαθμό κορεσμού και διακλάδωσής της και την ύπαρξη αρυλιακών ομάδων. (Harry, 1982)

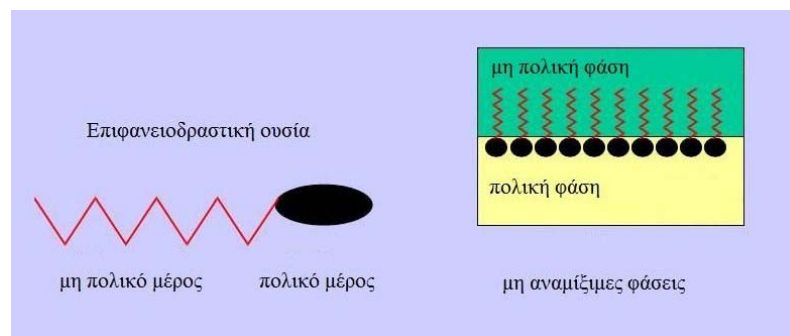
2.2.2. Ιδιότητες επιφανειοδραστικών ουσιών

2.2.2.1. Αμφίφιλη φύση και προσρόφηση στις διεπιφάνειες

Η κυριότερη ιδιότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι η προσρόφηση σε μια διεπιφάνεια με συνέπεια την μείωση της επιφανειακής της τάσης (Harry, 1982). Αυτή τους η δράση είναι αποτέλεσμα της αμφίφιλης φύσης των μορίων τους. Όταν βρεθούν σε ένα σύστημα αποτελούμενο από μια πολική φάση, όπως το νερό, και μια μη πολική φάση, όπως ο αέρας ή κάποιο έλαιο, οι οποίες δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, προσροφώνται στην διεπιφάνειά τους και προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε το πολικό υδρόφιλο μέρος τους να βρίσκεται στην πολική φάση και το μη πολικό υδρόφοβο μέρος τους στην μη πολική. Ουσιαστικά αυτή η προσρόφηση είναι αποτέλεσμα της απόρριψης του κάθε μέρους της ένωσης από την αντίθετη φάση. Δηλαδή η υδατική φάση απορρίπτει το υδρόφοβο μέρος της αποβάλλοντάς το απ' το εσωτερικό της και η λιπαρή φάση αντιστοίχως αποβάλλει το υδρόφιλο. (Durbut, 1999) Για παράδειγμα, όταν μια υδρόφοβη ομάδα παρασυρθεί μέσα στον κύριο όγκο της υδατικής φάσης οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζουν τα παρακείμενα μόρια του νερού μεταξύ τους διακόπτονται και σχηματίζεται μια κοιλότητα γύρω απ' την υδρόφοβη ουσία. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε ενίσχυση της δομής των

παρακείμενων μορίων του νερού η οποία όμως έχει ως συνέπεια την αύξηση της ελεύθερης ενέργειάς τους (αρνητική μεταβολή εντροπίας). Έτσι τελικά, προκειμένου να επ-

Εικόνα 2.4 Σχηματική απεικόνιση της δομής μιας επιφανειοδραστικής ουσίας και του προσανατολισμού της στην διεπιφάνεια δυο μη αναμίξιμων



έλθει ξανά η ενεργει-

Πηγή <https://sites.google.com/site/bakshichem/1.micelles>

ακή ισορροπία εξωθείται όλη η ένωση στην επιφάνεια ή στην διεπιφάνεια του συστήματος και προσροφάται με το υδρόφιλο μέρος προς στην υδατική φάση και το λιπόφιλο στην λιπαρή φάση ή τον αέρα. (Durbut, 1999) Όσο μεγαλύτερο είναι το υδρόφοβο μέρος της επιφανειοδραστικής ουσίας τόσο μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση εμφανίζει. (Παναγιώτου, 2004)

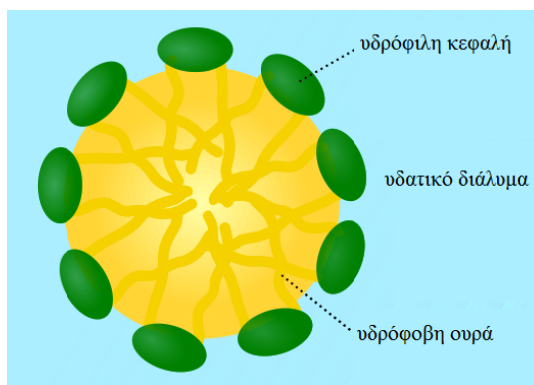
Συνέπεια της παραπάνω συμπεριφοράς των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι η μείωση της επιφανειακής ή της μεσεπιφανειακής τάσης των δυο επαπτόμενων φάσεων. Με την μείωση της επιφανειακής τάσης ευνοείται η ανάμειξη των φυσιολογικά μη αναμίξιμων φάσεων και η δημιουργία συστημάτων διασποράς, αδρομερών ή κολλοειδών διαστάσεων, όπως ο αφρός και τα γαλακτώματα.

2.2.2.2. Σχηματισμός μικκυλίων – κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (CMC)

Όταν μια επιφανειοδραστική ουσία πολύ μικρής συγκέντρωσης βρίσκεται σ' ένα υδατικό διάλυμα αρχικά συμπεριφέρεται όπως κάθε διαλυμένη ουσία, χωρίς καμιά ιδιαίτερη συμπεριφορά. (Παναγιώτου, 1998) Όσο όμως αυξάνεται η συγκέντρωση της στο διάλυμα τα μόριά της αρχίζουν να προσροφώνται στην διεπιφάνεια νερού/αέρα σχηματίζοντας ένα μονομοριακό στρώμα. Σ' αυτό το σημείο δημιουργείται μια δυναμική κατανομή μεταξύ της επιφάνειας του διαλύματος και του κυρίου όγκου του κατά την οποία ο ίδιος αριθμός μορίων επιφανειοδραστικής ουσίας που προσροφώνται στην επιφάνεια ισούται με τον αριθμό των μορίων που επιστρέφουν στο εσωτερικό του διαλύματος. Καθώς όμως η συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας αυξάνεται ακόμα περισσότερο και η διαθέσιμη ελεύθερη επιφάνεια γίνεται υπέρκορη, το σύστημα καταφεύγει σε άλλους τρόπους μείωσης της ενέργειάς του, όπως τον σχηματισμό μικκυλίων.

Τα μικκύλια σύμφωνα με τον McBain (1920), ο οποίος τα περιέγραψε για πρώτη φορά, αποτελούν οργανωμένα μοριακά συσσωματώματα κολλοειδών διαστάσεων, στα οποία το υδρόφοβο μέρος του μορίου στρέφεται προς το εσωτερικό τους ενώ το υδρόφιλο στρέφεται προς την υδατική φάση. Μ' αυτόν τον τρόπο το υδρόφοβο μέρος αποφεύγει την επαφή με την υδατική φάση. Τα μικκύλια αποτελούν την δομική μονάδα των κολλοειδών συστημάτων και είναι θερμοδυναμικά σταθερές οντότητες, με ξεχωριστές ιδιότητες. (Βέγκος, 2004 • Παναγιώτου 1998) Η διαδικασία σχηματισμού τους ονομάζεται μικκυλιοποίηση.

Εικόνα 2.5 Σχηματική απεικόνιση μικκυλίου



Πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Micelle_scheme-en.svg

Ο σχηματισμός μικκυλίων επηρεάζει σημαντικά κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος, όπως η οσμωτική πίεση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η θολότητα και φυσικά η επιφανειακή τάση. Συγκεκριμένα παρατηρείται απότομη αλλαγή στον ρυθμό μεταβολής τους κοντά σε μια πολύ μικρή περιοχή τιμών συγκέντρωσης της επιφανειοδραστικής ουσίας. Αυτή η περιοχή τιμών απ' την οποία και επάνω ο ρυθμός μεταβολής των παραπάνω ιδιοτήτων αλλάζει απότομα καλείται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (cmc) και χαρακτηρίζεται από ραγδαία αύξηση του ρυθμού σχηματισμού μικκυλίων. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων είναι χαρακτηριστικό της κάθε επιφανειοδραστικής ουσίας και εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από το υδρόφοβο μέρος του μορίου της. Συγκεκριμένα για κάθε μια μεθυλενομάδα $-CH_2-$ που προστίθεται στην υδρογονανθρακική αλυσίδα μιας ομόλογης σειράς, η cmc υποδιπλασιάζεται. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται για μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες μπορεί ακόμα και να υποδεκαπλασιαστεί. (Παναγιώτου, 1998) Αντίθετα η cmc αυξάνεται όταν η υδρογονανθρακική αλυσίδα για δεδομένο αριθμό ατόμων άνθρακα εμφανίζει διακλαδώσεις. (Durbut, 1999)

Ο σχηματισμός μικκυλίων εξαρτάται σημαντικά από την θερμοκρασία καθώς επηρεάζει την διαλυτότητα των επιφανειοδραστικών ουσιών. Μάλιστα από μια ορισμένη θερμοκρασία και πάνω, η διαλυτότητά τους αυξάνεται απότομα. Αυτή η θερμοκρασία είναι γνωστή ως σημείο Krafft και πάνω από αυτήν μπορούν να διασπαρθούν μεγάλες ποσότητες επιφανειοδραστικών ουσιών με τη μορφή

μικκυλίων. Αυτό συμβαίνει διότι η διαλυτότητα των ελεύθερων επιφανειοδραστικών είναι μικρότερη από αυτήν των μικκυλίων και κάτω από το σημείο Krafft δεν είναι αρκετή για τον σχηματισμό τους. Το σημείο Krafft είναι η θερμοκρασία που συμπίπτει με την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων. (Παναγιώτου, 1998)

Σχετικά με το σχήμα των μικκυλίων αρχικά είχε προταθεί από τον McBain ο ταυτόχρονος σχηματισμός δυο ειδών μικκυλίων, τα μικρού μεγέθους ιονικά σφαιρικά μικκύλια και τα μεγάλου μεγέθους μη ιονικά μικκύλια με φυλλοειδή δομή (Debye, 1949). Αυτή η υπόθεση έγινε προκειμένου να μπορέσουν να εξηγηθούν οι μεταβολές στην οσμωτική πίεση και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Myers, 2006). Αργότερα ο Hartley (1936) πρότεινε ότι για την εξήγηση των παραπάνω μεταβολών επαρκούσε η ύπαρξη ενός μόνο είδους μικκυλίου με σφαιρικό σχήμα. (Debye, 1949) Σήμερα είναι γενικά αποδεκτή η πρόταση του Hartley αν και έχει διαπιστωθεί ότι τα μικκύλια μπορούν να πάρουν και άλλες δομές αναλόγως με την συγκέντρωσή τους. Σε συγκεντρώσεις λίγο υψηλότερες από την κρίσιμη συγκέντρωση έχουν πράγματι σφαιρικό σχήμα. Για συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες από την κρίσιμη συγκέντρωση μπορούν να πάρουν φυλλοειδές ή ακόμα και κυλινδρικό σχήμα. (Παναγιώτου, 1998)

Η μικκυλιοποίηση δίνει την δυνατότητα δημιουργίας συστημάτων διασποράς κολλοειδών διαστάσεων και την ενσωμάτωση σ' αυτά διάφορων ουσιών με την διαδικασία της διαλυτοποίησης.

2.2.2.3. Διαλυτοποίηση

Σύμφωνα με τον IUPAC σ' ένα σύστημα που αποτελείται από έναν διαλύτη, από μικκύλια και ένα αδιάλυτο συστατικό η εισαγωγή του τελευταίου στο εσωτερικό ή στην επιφάνεια των μικκυλίων ονομάζεται διαλυτοποίηση. Όταν ο διαλύτης είναι το νερό, τα διαλυτοποιούμενα συστατικά συνήθως είναι οργανικά υλικά λιπαρής φύσης, όπως κάποιες χρωστικές ουσίες, φυτικά έλαια, αρωματικές ύλες κ.α. (Balsam, 1972 • Παναγιώτου, 1998). Όταν ο διαλύτης είναι ελαιώδης, οι διαλυτοποιημένες ουσίες είναι υδατικής φύσης. Αναλόγως την ισορροπία των ηλεκτροστατικών και υδροφοβικών διαμοριακών δυνάμεων, η διαλυτοποιημένη ουσία μπορεί να λάβει διάφορες θέσεις στο μικκύλιο. Έτσι ανευρίσκεται είτε στον πυρήνα του, είτε στο εσωτερικό του αλλά κοντά στην επιφάνεια ή ακόμα και προσκολλημένη στην επιφάνειά του (Παναγιώτου, 1998).

2.2.2.4. Σχηματισμός γαλακτωμάτων

Τα γαλακτώματα αποτελούν κolloειδή συστήματα διασποράς στα οποία το μέσο διασποράς και η διεσπαρμένη ουσία είναι υγρές φάσεις. Μπορούν να υπάρξουν από μόνα τους στη φύση και σχηματίζονται χάριν σε ουσίες που ονομάζονται γαλακτωματοποιητές. Το πιο γνωστό φυσικό γαλάκτωμα είναι το γάλα του οποίου γαλακτωματοποιητής είναι η καζεΐνη.

Ως γαλακτωματοποιητές μπορούν να δράσουν φυσικά μακρομόρια, όπως οι πρωτεΐνες, λεπτομερώς καταμερισμένα στερεά και οι επιφανειοδραστικές ουσίες. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες συγκεκριμένα βοηθούν στην σταθεροποίηση του γαλακτώματος με τους εξής τρόπους: α) μειώνουν την διεπιφανειακή ενέργεια του συστήματος, β) σχηματίζουν ένα ανθεκτικό φράγμα στην επιφάνεια των διεσπαρμένων σταγόνων, το οποίο τις εμποδίζει να συνενωθούν κατά την σύγκρουσή τους, γ) οι ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες προσδίδουν φορτίο στην επιφάνεια των διεσπαρμένων σταγόνων και αυτές καθώς είναι ομώνυμα φορτισμένες απωθούνται μεταξύ τους, σταθεροποιώντας ακόμα περισσότερο το σύστημα.

Τα γαλακτώματα περιγράφονται αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο.

2.2.2.5. Υδρόφιλη – λιπόφιλη ισορροπία (HLB)

Σημαντικός παράγοντας της συμπεριφοράς μιας επιφανειοδραστικής ουσίας σ' ένα σύστημα, εκτός απ' τα επιμέρους χαρακτηριστικά των μερών της, είναι και η μεταξύ τους σχέση, δηλαδή το κατά πόσο υπερισχύει το ένα έναντι του άλλου. Ο όρος «υπερισχύει» ουσιαστικά αναφέρεται στη συγγένεια του κάθε μέρους της επιφανειοδραστικής ουσίας με την αντίστοιχη φάση του συστήματος, δηλαδή το κατά πόσο υπερισχύει η συγγένεια του λιπόφιλου μέρους της ένωσης και της ελαιώδους φάσης σε σχέση με αυτήν του υδρόφιλου μέρους και της υδατικής. (Harry, 1982) Αυτή η αναλογία ονομάζεται υδρόφιλη – λιπόφιλη ισορροπία (HLB) και είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε επιφανειοδραστική ουσία. Ορίστηκε για πρώτη φορά από τον Griffin (1940) και παρά το ότι έχει εμπειρικό χαρακτήρα και δεν είναι τόσο ακριβής, αποτελεί μέχρι σήμερα σημαντική παράμετρο σύγκρισης μεταξύ των επιφανειοδραστικών ουσιών και ενδεικτική των ιδιοτήτων τους. Για την μέτρησή της έχει καθιερωθεί μια αυθαίρετη κλίμακα από το 0 ως το 20. (Salager, 1999) Στις χαμηλότερες τιμές αντιστοιχούν επιφανειοδραστικές ουσίες με ιδιαίτερα υδρόφοβο χαρακτήρα ενώ στις υψηλότερες αντιστοιχούν οι περισσότερο υδρόφιλες. Γενικά η

αντιστοιχία τιμής HLB και των ιδιοτήτων των επιφανειοδραστικών ουσιών φαίνεται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Χρήσεις επιφανειοδραστικών ουσιών για διάφορες τιμές HLB

Περιοχή HLB	Ιδιότητες
0 – 3	Αντιαφριστικοί παράγοντες
3 – 6	Γαλακτωματοποιητές W/O
7 – 9	Διαβροχοποιητές
8 – 18	Γαλακτωματοποιητές O/W
13 – 15	Απορρυπαντικά
10 – 18	Διαλυτοποιητές

Πηγή: <http://www.slideshare.net/eckotanglao/interfacial-phenomena#btnNext>

Η κλίμακα HLB είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την παρασκευή γαλακτωμάτων καθώς συντελεί στην πρόβλεψη του τύπου του σχηματιζόμενου γαλακτώματος και στην επιτυχή γαλακτωματοποίηση των διαφόρων ελαιωδών ουσιών.

2.3. Καλλυντικά

2.3.1. Ορισμός

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Δίκαιο (Οδηγία Καλλυντικών 76/768/EEC, άρθρο 1) ως καλλυντικό θεωρείται: «Κάθε συστατικό ή παρασκευή που σκοπεύει να έρθει σ' επαφή με διάφορα εξωτερικά μέρη του ανθρώπινου σώματος (την επιδερμίδα, τις τριχοσηγματικές μονάδες, τα νύχια, τα χείλη και τα εξωτερικά γεννητικά όργανα) ή τα δόντια και τους βλεννογόνους της στοματικής κοιλότητας με αποκλειστικό ή κύριο σκοπό τον καθαρισμό τους, τον αρωματισμό τους, την μεταβολή της εμφάνισής τους και/ή την διόρθωση των σωματικών οσμών και/ή την προστασία ή την διατήρησή τους σε καλή κατάσταση».

2.3.2. Ιστορικά στοιχεία

Η χρήση καλλυντικών σκευασμάτων έχει τις ρίζες της στους αρχαίους πολιτισμούς και προηγείται της γραπτής ιστορίας (Lawrence & Crissley, 1988). Στις πρωτόγονες φυλές, αποσκοπούσε στην προστασία από τους κινδύνους του εξωτερικού περιβάλλοντος αλλά και στην διάκριση της ιεραρχίας μεταξύ των μελών τους. Με την εξέλιξη του πολιτισμού υιοθετήθηκε ως μέσο βελτίωσης της εξωτερικής εμφάνισης, προσέλκυσης του αντίθετου φύλου και κοινωνικής αποδοχής. Έτσι στην αρχαία Αίγυπτο αλλά και στους σύγχρονους της και μεταγενέστερους πολιτισμούς, η ψιμυθίωση του προσώπου και του σώματος αποτελούσε σημαντικό κομμάτι της καθημερινής περιποίησης ανδρών και γυναικών. Εξίσου διαδεδομένη ήταν και η

χρήση αιθέριων ελαίων για τον αρωματισμό του σώματος και την προαγωγή της σωματικής και ψυχικής ευεξίας.(Σαββίδου, 2008) Ακόμα είναι γνωστή η χρήση διαφόρων σκευασμάτων ως μέσα προστασίας από την γήρανση και την απαλοιφή των ρυτίδων.

Κατά τους πρώτους χριστιανικούς χρόνους και το μεσαίωνα η χρήση καλλυντικών θεωρήθηκε αμαρτία από την εκκλησία και κατακρίθηκε έντονα αλλά δεν κατάφερε να περιοριστεί. (Σαββίδου, 2008) Στους μετέπειτα χρόνους η ψιμυθίωση, κρυφή ή φανερή, και η χρήση καλλυντικών σκευασμάτων επανερχόταν και υποχωρούσε ακολουθώντας τις τάσεις κάθε εποχής και τις κοινωνικοπολιτικές διακρίσεις.

Δυστυχώς η εμπειρική γνώση της παρασκευής των καλλυντικών πολλές φορές οδήγησε στην χρήση σκευασμάτων, όπως ο ανθρακικός μόλυβδος και το χρωματισμένο υγρό αρσενικό, (επονομαζόμενο ως «aqua toffana»), τα οποία είχαν καταστροφικές επιπτώσεις στο δέρμα και στην περίπτωση του δεύτερου ακόμα και θανατηφόρες. (Σαββίδου, 2008)

Η παρασκευή καλλυντικών πέρασε σε βιομηχανικό και επιστημονικό επίπεδο κατά τον 20^ο αιώνα και έκτοτε συνεχώς εξελίσσεται. Η χρήση των καλλυντικών στις μέρες μας αποτελεί κυρίως προσωπικό ζήτημα του κάθε ατόμου ενώ η ασφάλεια των προϊόντων απαιτεί έγκριση από αρμόδιους οργανισμούς κάθε χώρας.

2.3.3. Καλλυντικοτεχνικές μορφές καλλυντικών προϊόντων

Οι καλλυντικοτεχνικές μορφές των καλλυντικών προϊόντων ποικίλλουν αναλόγως με τα φυσικά τους χαρακτηριστικά και διακρίνονται σε κόνεις, διαλύματα, αιωρήματα, γαλακτώματα, πηκτές και αφρούς.

2.3.3.1. Κόνεις

Οι κόνεις αποτελούν ομοιόμορφα μίγματα λεπτά κονιοποιημένων ουσιών (ανόργανων, οργανικών ή κολλοειδών), που έχουν αναμιχθεί, αρωματιστεί και/ή χρωματιστεί. Είναι κατάλληλα επεξεργασμένες ώστε να είναι απαλλαγμένες από σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το επιθυμητό. Παραδείγματα κόνεων είναι οι πούδρες προσώπου, οι σκιές ματιών, τα ρουζ κ.α. (Scali-Snipes, 1998)

2.3.3.2. Διαλύματα

Όπως αναφέρθηκε τα διαλύματα είναι ομογενή συστήματα διασποράς, στερεών, υγρών ή αερίων σε κάποιον διαλύτη, συνήθως υγρό. Όταν αφεθούν σε ελεύθερη

κατάσταση δεν διαχωρίζονται στα συστατικά τους. Ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος διαλύτης είναι το νερό, καθώς μπορεί να διαλύσει περισσότερες ουσίες από οποιονδήποτε άλλον διαλύτη. Άλλοι συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες στα καλλυντικά είναι η αιθανόλη (οινόπνευμα) και η γλυκερίνη. (Scali-Snipes, 1998) Τα διαλύματα ανάλογα με την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μπορούν να είναι:

- αραιά, όπου η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή σε σχέση με του διαλύτη
- συμπυκνωμένα, όπου η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μεγάλη σε σχέση με του διαλύτη
- κορεσμένα, όπου ο διαλύτης δεν μπορεί να διαλύσει παραπάνω ουσία

2.3.3.3. Αιωρήματα

Τα αιωρήματα αποτελούν συστήματα διασποράς σωματιδίων στερεών με κολλοειδείς ή αδρομερείς διαστάσεις σε υγρές ή αέριες φάσεις (Józefaciuk, 2011 • Βέγκος, 2004). Συγκεκριμένα τα αιωρήματα στερεών σε αέρια ονομάζονται αεροζόλ (aerosols) ή αερολύματα (Βέγκος, 2004). Παράδειγμα αιωρημάτων είναι τα κρεμώδη make up, τα οποία αποτελούν διασπορά πιγμέντων, όπως διοξείδιο του τιτανίου, σε γαλακτωματοποιημένη λοσιόν (Haggy, 1982) αλλά και τα κραγιόν που είναι διασπορά πιγμέντων σε λιπαρή βάση. Παραδείγματα αερολυμάτων είναι τα αποσμητικά, οι κολόνιες και τα προϊόντα μαλλιών σε μορφή σπρέι (spray). (Root, 1972)

2.3.3.4. Γαλακτώματα

Τα γαλακτώματα, όπως αναφέρθηκε, είναι συστήματα διασποράς σταγόνων υγρού κολλοειδών διαστάσεων σε υγρό μέσο διασποράς. Συνήθως η μια απ' τις δυο φάσεις είναι το νερό. Όταν το μέσο διασποράς είναι το νερό και η διεσπαρμένη φάση κάποιο υγρό λιπαρής φύσης, το γαλάκτωμα είναι τύπου έλαιο σε νερό ή O/W (oil to water). Όταν το μέσο διασποράς είναι κάποια υγρή ουσία λιπαρής φύσης και διεσπαρμένη φάση το νερό τότε το γαλάκτωμα είναι τύπου νερό σε έλαιο ή W/O (water to oil). Ο συνηθέστερος τρόπος παρασκευής ενός γαλακτώματος είναι η γαλακτωματοποίηση, δηλαδή η ανάδευση των δυο φάσεων, μαζί με τον κατάλληλο γαλακτωματοποιητή. Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την διασπορά της μιας φάσης μέσα στην άλλη υπό την μορφή σταγονιδίων κολλοειδών διαστάσεων και

τον σχηματισμό μικκυλίων (Harry, 1982). Η προσθήκη ενός γαλακτωματοποιητικού παράγοντα είναι απαραίτητη προκειμένου να σταθεροποιηθεί το σύστημα, ειδάλως μετά από κάποια ώρα θα διαχωριστεί ξανά στις δυο φάσεις του.

Ο τύπος (O/W ή W/O) του παρασκευαζόμενου γαλακτώματος εξαρτάται απ' την φύση του γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιείται. Στην περίπτωση των επιφανειοδραστικών ουσιών εξαρτάται απ' την τιμή HLB της ένωσης. Στις χαμηλές τιμές HLB αντιστοιχούν λιπόφιλες ουσίες που προάγουν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων W/O ενώ στις υψηλότερες αντιστοιχούν υδροφιλικότερες ενώσεις που προάγουν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων O/W. Επιφανειοδραστικές με διαφορετικές τιμές HLB είναι δυνατόν να συνδυαστούν προκειμένου να παρασκευαστούν γαλακτώματα με συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες. Τα γαλακτώματα αποτελούν την συχνότερη μορφή καλλυντικών προϊόντων καθώς δίνουν την δυνατότητα ενσωμάτωσης συστατικών με διαφορετική φύση και ιδιότητες στο ίδιο σκεύασμα. Παραδείγματα γαλακτωμάτων είναι τα διάφορα είδη κρεμών, ενυδατικές, μαλακτικές, νυκτός κ.α. καθώς και πολλά προϊόντα καθαρισμού του προσώπου.

2.3.3.5. Πηκτές ή γέλες (*gels*)

Οι πηκτές ανήκουν και αυτές στα κολλοειδή συστήματα. Είναι στερεά ή ημιστερεά με τρισδιάστατη δικτυωτή δομή και μεγάλο συντελεστή ιξώδους. (Βέγκος, 2004 • Παναγιώτου, 1998) Η μάζα τους είναι συμπυκνωμένη και ως διεσπαρμένη φάση εμπεριέχει κάποιο υγρό. (Buchmann, 2001) Όταν αυτό το υγρό είναι το νερό, ονομάζονται υδροπηκτές. Οι υδροπηκτές δεν διαλύονται στο νερό αλλά έχουν την ιδιότητα να διογκώνονται μέχρι κάποιο όριο διατηρώντας το αρχικό τους σχήμα. (Παναγιώτου, 1998)

Οι πηκτές και ιδιαίτερα οι υδροπηκτές, αποτελούν συχνά χρησιμοποιούμενα έκδοχα καλλυντικών καθώς απορροφώνται αρκετά εύκολα από το δέρμα. (Μουλοπούλου, 1998)

2.3.3.6. Αφροί

Οι αφροί είναι κολλοειδή και αδρομερή συστήματα διασποράς αερίου σε υγρό ή αερίου σε στερεό. Παραδείγματα προϊόντων υπό μορφή αφρού είναι οι αφροί ξυρίσματος, οι αφροί μαλλιών κ.λπ. (Βέγκος, 2004)

3. ΚΑΤΙΟΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

3.1. Γενικά

Ο όρος «κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες» αναφέρεται σε χημικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν τουλάχιστον μια υδρόφοβη υδρογονανθρακική αλυσίδα (R), η οποία προέρχεται συνήθως είτε από λιπαρό οξύ είτε από πετροχημικές πηγές, και ένα θετικά φορτισμένο ιόν αζώτου. Η ομάδα R μπορεί να συνδέεται με το άτομο του αζώτου είτε άμεσα, όπως στην περίπτωση του στεατυλοτριμεθυλαμμωνίου, είτε έμμεσα, όπως στην περίπτωση του χλωριδίου του βενζεθονίου. Το άτομο του αζώτου μπορεί επίσης να είναι μέρος ενός ετεροκυκλικού δακτυλίου, όπως στην περίπτωση των αλάτων του αλκυλοπυριδινίου (Jungermann, 1970).

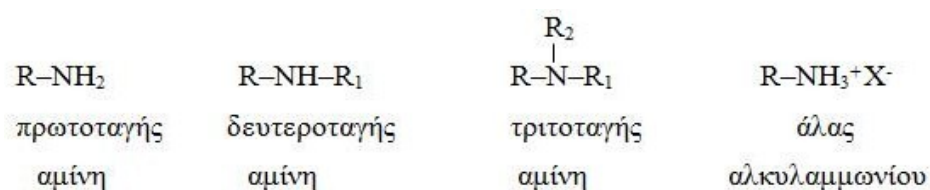
Όταν η ομάδα R αποκτάται από λιπαρά οξέα που προέρχονται από φυσικές πηγές όπως είναι το ξύγκι ή το έλαιο καρύδας, τότε ποικίλλει όχι μόνο όσο αναφορά στο μήκος της αλειφατικής αλυσίδας αλλά και στο βαθμό κορεσμού της. Όταν προέρχεται από πετροχημικές πηγές σημειώνεται ένας μεγάλος αριθμός συστατικών εξαιτίας των διαφορών στο μοριακό βάρος, τους βαθμούς διακλάδωσης, την παρουσία κυκλικών προσμίξεων ή τα διαφορετικά υποκατάστατα στους δακτυλίους των αρωματικών συστημάτων. (Jungermann, 1970).

3.2. Διαχωρισμός και παρασκευές

3.2.1. Αλκυλαμίνες

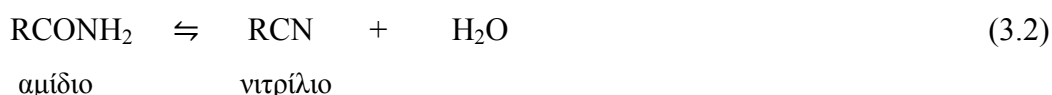
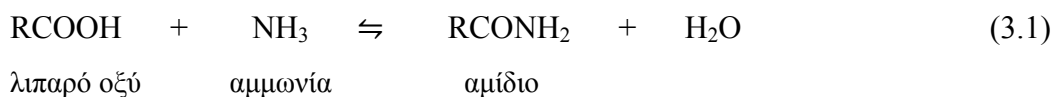
Εδώ ανήκουν οι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς λιπαρές αμίνες και τα άλατά τους, με μήκος λιπαρής αλυσίδας μεγαλύτερο του C₈. Αυτό το όριο του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας βασίζεται στο ότι στις ενώσεις με λιπαρή αλυσίδα μικρότερου μήκους από C₈ δεν παρατηρείται καμιά επιφανειοδραστική δραστηριότητα. (Linfield, 1970)

Εικόνα 3.1 Γενική δομή αλκυλαμινών, όπου οι ομάδες R₁ και R₂, είναι συνήθως μικρές οργανικές ομάδες όπως μεθύλιο ή αιθύλιο, ενώ η R είναι η λιπαρή ανθρακική αλυσίδα. Το X⁻ είναι ένα ανιόν όπως χλώριο ή βρώμιο.

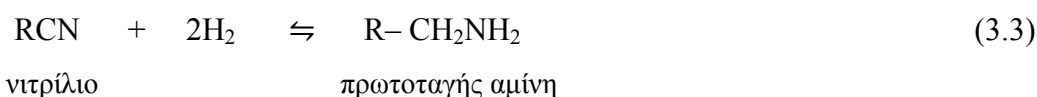


Πηγή: <http://www.nanoparticles.org/pdf/Salager-E300A.pdf>

Οι πρωτοταγείς λιπαρές αμίνες παρασκευάζονται με μια σειρά αντιδράσεων η οποία ξεκινάει με την αντίδραση ενός λιπαρού οξέως ζωικής ή φυτικής προέλευσης με C₈ ως C₂₂ με την αμμωνία και την αφυδάτωση του παραγόμενου αμιδίου, προς παρασκευή του ανάλογου νιτρίλιου:

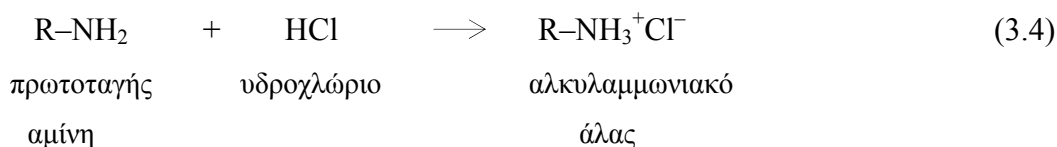


Το νιτρίλιο με την σειρά του μετασχηματίζεται σε πρωτοταγή αμίνη με υδρογόνωση με χρήση καταλύτη νικελίου, όπως φαίνεται στην χημική εξίσωση 3.3



Οι πρωτοταγείς λιπαρές αμίνες χρησιμοποιούνται περισσότερο σαν βάση για την παρασκευή των υπολοίπων, ενώ οι δευτεροταγείς και οι τριτοταγείς ως χημικά ενδιάμεσα για την παρασκευή του τεταρτοταγούς αμμωνίου. (Linfield, 1970)

Τα άλατα των παραπάνω αμινών παρασκευάζονται από την αντίδραση τους με κάποιο ανόργανο οξύ, όπως φαίνεται στην χημική εξίσωση 3.4 ή κάποιο οργανικό οξύ. Το ανόργανο οξύ που χρησιμοποιείται συνήθως είναι υδροχλώριο ή υδροβρώμιο ενώ το οργανικό μπορεί να είναι γλυκολικό, γαλακτικό κ.α.



Γενικά τα οργανικά άλατα είναι περισσότερο ευδιάλυτα απ' ό,τι τα ανόργανα όμως τείνουν να μετατραπούν σε αμίδια.

Οι αλκυλαμίνες δεν φέρουν φορτίο σε ουδέτερο pH και έτσι δεν θεωρούνται αυστηρά κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Επομένως οι αλκυλαμίνες με μακριά λιπαρή αλυσίδα, στις οποίες το υδρόφιλο τμήμα αποτελείται μόνο από την αμινομάδα εμφανίζουν υδρόφοβη συμπεριφορά σε αλκαλικό περιβάλλον. Αντιθέτως τα άλατα των τριτοταγών αμινών θεωρούνται αποτελεσματικές επιφανειοδραστικές ουσίες. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

Στην πραγματικότητα οι λιπαρές αμίνες ανήκουν στις ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες αλλά κατατάσσονται στις κατιονικές διότι στο pH που χρησιμοποιούνται, που είναι όξινο, τα άλατά τους είναι κατιονικά. (Linfield, 1970)

Σ' αυτήν την κατηγορία ανήκουν και οι αμιδοαμίνες και οι αιθοξυλιωμένες αλκυλαμίνες. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

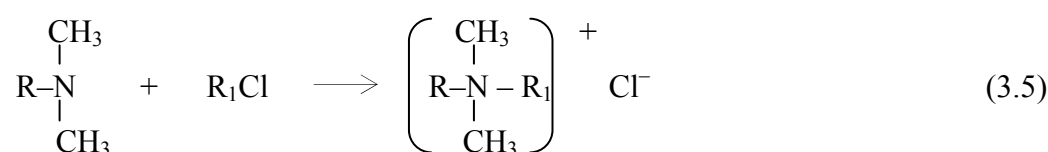
3.2.2. Ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου (quats)

Εδώ ανήκουν οι τεταρτοταγείς λιπαρές αμίνες και τα άλατά τους. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

Διακρίνονται ανάλογα με τη θέση του ιόντος του αζώτου σε α) ενώσεις με ευθεία αλυσίδα, όπου το άτομο του αζώτου συνδέεται απ' ευθείας σ' αυτήν και β) ενώσεις, όπου το άτομο του αζώτου είναι μέρος ενός ετεροκυκλικού δακτυλίου.

3.2.2.1. Ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου με ευθεία αλυσίδα

Παρασκευάζονται από τις αλκυλαμίνες με τους εξής τρόπους: α) με εξαντλητική αλκυλίωση μιας πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς λιπαρής αμίνης, β) με αλκυλίωση μιας τριτοταγούς αμίνης (χημ. εξ. 3.5) γ) με αλκυλίωση μιας τριτοταγούς αμίνης χαμηλού μοριακού βάρους, όπως της τριμεθυλαμίνης ή της τριαιθυλαμίνης με ένα λιπαρό αλκυλαλογονίδιο, δ) με κατεργασία μιας τριτοταγούς αμίνης ή του άλατος της με ένα εποξείδιο. (Linfield, 1970)



όπου R₁ είναι κάποια αλκυλομάδα μικρού μοριακού βάρους, όπως μεθύλιο, αιθύλιο κ. λ. π.

Μπορεί να είναι μονοαλκυλικές, με μια λιπαρή αλυσίδα ή διαλκυλικές, με δυο λιπαρές αλυσίδες. Οι μονοαλκυλικές έχουν γενική χημική δομή:



μονοαλκυλική ένωση

π. χ. χλωρίδιο του αλκυλοτριμεθυλαμμωνίου

όπου οι ομάδες R₁, R₂ και R₃ είναι μικρές οργανικές ομάδες όπως μεθύλιο, αιθύλιο ή βενζύλιο κ. α. ενώ η R είναι η λιπαρή ανθρακική αλυσίδα.

Οι διαλκυλικές (diquats) έχουν γενική χημική δομή:



διαλκυλική ένωση

π.χ. χλωρίδιο του δικετυλοδιμεθυλαμμωνίου

όπου R η λιπαρή αλυσίδα και R₁, R₂ μικρές οργανικές ομάδες όπως μεθύλιο, αιθύλιο ή βενζύλιο κ. α.

3.2.2.2. Ετεροκυκλικές τεταρτοταγείς ενώσεις

Εδώ ανήκουν οι ενώσεις στις οποίες το άτομο του αζώτου που φέρει το κατιονικό φορτίο είναι μέρος ενός ετεροκυκλικού δακτυλίου. Διαχωρίζονται στις ακόρεστες και στις κορεσμένες. Στις ακόρεστες ανήκουν τα άλατα των παραγώγων του πυριδινίου, του μιδαζολινίου, του κινολινίου, του ισοκινολινίου, του φθαλαζινίου, του βενζιμιδαζολινίου, του βενζοθειαζολινίου και του βενζοτριαζολινίου. (Linfield, 1970)

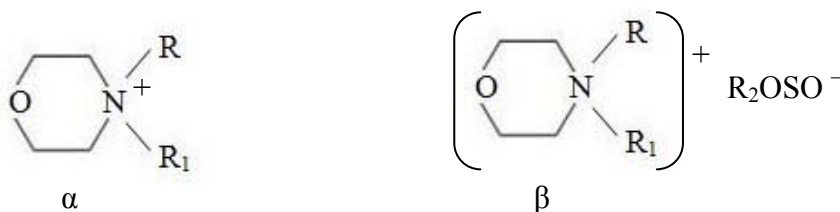
Εικόνα 3.2 Αλκυλοπυριδίνιο (α) και άλας αυτού (β)



Πηγή: Jungermann, E. (1970). *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker.

Στις κορεσμένες ανήκουν τα παράγωγα των αλάτων του πιπεριδινίου, του μορφολινίου, του θιαμορφολινίου και του πιπεραζινίου. (Linfield, 1970)

Εικόνα 3.3 Αλκυλομορφολίνιο (α) και άλας αυτού (β)



Πηγή: Jungermann, E. (1970). *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker.

3.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες και εφαρμογές

Οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι περισσότερο γνωστές στην κοσμητολογία για τις μαλακτικές και αντιμικροβιακές τους ιδιότητες παρά για την γαλακτωματοποιητική τους δράση. Αυτό συμβαίνει λόγω της ασυμβατότητάς τους με πολλές ανιονικές ύλες που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά σκευάσματα. (Fox, 1974 • Idson, 1985) Αυτή η ασυμβατότητα παρατηρείται γιατί τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα αντιδρούν με το θετικό ιόν του αζώτου σχηματίζοντας ένα αδρανές ίζημα. (Idson, 1985)

Οι περισσότερες εμπορικές εφαρμογές αυτών των ενώσεων βασίζονται σε ιδιότητές τους προερχόμενες από το θετικά φορτισμένο ιόν του αζώτου, το οποίο επιτρέπει στο κατιόν να προσροφάται σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες όπως οι τρίχες. (Idson, 1985)

Έτσι στη βιομηχανία των καλλυντικών χρησιμοποιούνται κυρίως ως μαλακτικοί παράγοντες σε μαλακτικές κρέμες μαλλιών, σαμπουάν και ξεβγάλματα μαλλιών και ως αντιμικροβιακοί παράγοντες σε στοματικά διαλύματα, αποσμητικά, προϊόντα για μετά το ξύρισμα και τονωτικά σκευάσματα μαλλιών.

3.3.1. Μαλακτική δράση

Η μαλακτική τους δράση βασίζεται στην μείωση του ηλεκτροστατικού φορτίου των ινών της τρίχας (Powers, 1972). Κάθε κύτταρο της εξωτερικής επιφάνειας της τρίχας (περιτρίχιο), καλύπτεται εξωτερικά από ένα λιπαρό στρώμα, το οποίο μεταξύ άλλων περιέχει και 18 – μεθυλοεικοσαϊνικό οξύ. Αυτό το στρώμα συνδέεται με το υποκείμενο περιτριχιακό κύτταρο με θειοεστερικούς δεσμούς, οι οποίοι σχηματίζονται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του δεύτερου σε κυστίνη, ένα αμινοξύ πλούσιο σε θείο). Έτσι η επιφάνεια μιας μη τραυματισμένης και μη μεταποιημένης χημικά τρίχας είναι υδρόφοβη και με μικρό ηλεκτροστατικό φορτίο. Όταν όμως η τρίχα τραυματίζεται ή φθείρεται είτε από μηχανικά ή χημικά μέσα (όπως το χτένισμα ή η βοστρύχωση) είτε από τις καιρικές συνθήκες (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) η δομή της επιφάνειάς της διαταράσσεται καθώς μειώνονται τα ελεύθερα λιπίδια και το 18 – μεθυλοεικοσαϊνικό οξύ (φωτοχημική διάσπαση των θειοεστερικών δεσμών του). Έτσι εκτίθενται πρωτεΐνες από το εσωτερικό των κυττάρων οι οποίες οξειδώνονται και σχηματίζουν θειούχες ενώσεις, με μερκαπτανικές και οι σουλφονικές ομάδες, που έχουν αρνητικό φορτίο (εξαιτίας της

υψηλής περιεκτικότητας του εσωτερικού του κυττάρου σε κυστίνη) Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μετατροπή της σε μια πιο υδρόφιλη, πολική και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια. Οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες λόγω του θετικού τους φορτίου προσροφώνται σ' αυτήν την επιφάνεια με ιοντικούς δεσμούς (Robbins, 2012).

Η δέσμευση αυτών των ουσιών από την επιφάνεια της τρίχας ενισχύεται επίσης και από το χαμηλό ισοηλεκτρικό σημείο της επιφάνειας της τραυματισμένης τρίχας, το οποίο είναι κοντά στο 3.7. Αυτό σημαίνει ότι όταν το pH είναι χαμηλότερο του 3.7 η επιφάνειά της είναι θετικά φορτισμένη ενώ όταν είναι υψηλότερο του 3.7 είναι αρνητικά. Επομένως όταν χρησιμοποιούνται προϊόντα με pH υψηλότερο του 3.7 όπως τα περισσότερα σαμπουάν, η επιφάνεια θα έχει αρνητικό φορτίο. (O'Lenick, 2005)

Ακόμα η δέσμευσή τους εξαρτάται και από το κατά πόσο το λιπόφιλο μέρος του μορίου τους συγκρατείται από την υδατική φάση του περιβάλλοντός του. Έτσι όσο μικρότερο είναι το λιπόφιλο μέρος, τόσο περισσότερο η υδατική φάση τείνει να συγκρατήσει την ουσία, ενώ όσο μεγαλύτερο είναι το λιπόφιλο μέρος τόσο περισσότερο τείνει να την απελευθερώσει. Γι' αυτό και ενώσεις με μεγάλο μήκος λιπαρής αλυσίδας τείνουν να προσροφώνται ευκολότερα στην επιφάνεια των τριχών. (Robbins, 2012)

Χάριν στα παραπάνω οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες προσδένονται ισχυρά στην επιφάνεια των τριχών και δεν απομακρύνονται με το ξέβγαλμα. (Powers, 1972)

Ακόμα ένα αποτέλεσμα της δράσης τους είναι η μείωση του «πετάγματος» των μαλλιών μετά το χτένισμα. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται λόγω της δημιουργίας επιπλέον στατικού ηλεκτρικού φορτίου μέσω τριβής στην επιφάνεια των τριχών. Μετά το χτένισμα αυτό το φορτίο παραμένει στην επιφάνεια λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας (άρα υψηλής αντίστασης) των τριχών με αποτέλεσμα την μεταξύ τους άπωση. Έρευνες έδειξαν ότι οι τεταρτοταγείς ενώσεις του αμμωνίου με μακριά αλυσίδα αυξάνουν την αγωγιμότητα των τριχών και μειώνουν την τριβή της επιφάνειάς τους. (Robbins, 2012)

3.3.1.1. Μαλακτικά προϊόντα μαλλιών (Conditioners)

Τα μαλακτικά προϊόντα μαλλιών είναι ρευστά σκευάσματα, κρέμες, πάστες ή γέλες τα οποία έχουν σκοπό να καταστήσουν τα μαλλιά εύκολα στον χειρισμό, στιλπνά και

μαλακά. Ακόμα τα μαλακτικά αποσκοπούν στην επαναφορά των μαλλιών μετά από μηχανική ή χημική φθορά, όπως το υπέρμετρο χτένισμα, το στέγνωμα με ζεστό αέρα, η βοστρύχωση, ο αποχρωματισμός, η βαφή κ.α. (Kececioglu – Draelos, 2008). Συνήθως χρησιμοποιούνται ως ξεχωριστά προϊόντα και διαχωρίζονται σε instant, deep και leave-on conditioners. (Kececioglu – Draelos, 1995)

Στα conditioners χρησιμοποιούνται περισσότερο οι ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου με ευθεία αλυσίδα, ενώ συνήθως ανευρίσκονται στα instant conditioners, τα οποία εφαρμόζονται μετά το σαμπουάν. Ο ρόλος τους σ' αυτά τα σκευάσματα είναι να αποφέρουν μια μικρή επανόρθωση των φθαρμένων μαλλιών ενώ παράλληλα είναι πολύ αποτελεσματικά στην εξομάλυνση της επιφάνειας των τριχών και στην εξουδετέρωση του στατικού ηλεκτρισμού. Αυτές οι ιδιότητες τα καθιστούν εξαιρετικά μαλακτικά για την εξομάλυνση της καθημερινής φθοράς των μαλλιών αλλά και για μόνιμα βαμμένα ή βοστρυχωμένα μαλλιά όπου η επιφάνεια των τριχών έχει φθαρεί λόγω των χημικών διεργασιών. (Kececioglu – Draelos, 1995)

Πολλά conditioners περιέχουν ως συνεργητικό παράγοντα και μια λιπαρή αλκοόλη όπως η κετυλική αλκοόλη ή η στεατική αλκοόλη, καθώς αυτή προσδένεται στην επιφάνεια της τρίχας μαζί με την κατιονική επιφανειοδραστική ουσία ενισχύοντας έτσι την μαλακτική ιδιότητα του προϊόντος και διευκολύνοντας το χτένισμα. (Robbins, 2012)

Συχνά χρησιμοποιούμενες τεταρτοταγείς αμμωνιακές ενώσεις στα παραπάνω προϊόντα είναι (Iwata & Shimada, 2013):

- Άλατα του κετυλοτριμεθυλαμμωνίου ή κετριμονίου:
Έχουν μήκος αλυσίδας C_{16} και είναι τα εξής
 - χλωρίδιο του κετυλοτριμεθυλαμμωνίου, $C_{19}H_{42}NCl$, αντιστατικός, γαλακτωματοποιητικός παράγοντας
 - βρωμίδιο του κετυλοτριμεθυλαμμωνίου ή CETAB, $C_{19}H_{42}NBr$, αντιστατικός, γαλακτωματοποιητικός παράγοντας
 - μεθυλοθειικό κετυλοτριμεθυλαμμώνιο, $C_{20}H_{45}NO_4S$, αντιστατικός παράγοντας
- Άλατα του στεατυλοτριμεθυλαμμωνίου:
Έχουν μήκος αλυσίδας C_{18} και είναι τα εξής:
 - χλωρίδιο του στεατυλοτριμεθυλαμμωνίου ή quaternium 10, $C_{21}H_{46}ClN$, γαλακτωματοποιητής, αντιστατικός και μαλακτικός παράγοντας, είναι απ' τα

περισσότερο χρησιμοποιούμενα κατιονικά επιφανειοδραστικά σε μαλακτικά προϊόντα τύπου instant και leave-on,

- στεατυλοτριμεθυλοβρωμιούχο αμμώνιο, $C_{21}H_{46}BrN$, αντιστατικός και μαλακτικός παράγοντας χρησιμοποιείται σε επαγγελματικά μαλακτικά προϊόντα, σε συγκέντρωση ως 20% (Μουλοπούλου – Καρακίτσου, 1998)
- Άλατα του δοκοσυλοτριμεθαλαμμωνίου:
Έχουν μήκος αλυσίδας C_{22} και είναι τα εξής:
 - χλωρίδιο του δοκοσυλοτριμεθαλαμμωνίου, $C_{25}H_{54}ClN$ κύριος μαλακτικός παράγοντας· εξαιτίας της μακριάς του αλυσίδας είναι αρκετά υδρόφοβο και τείνει να παραμείνει στην επιφάνεια της τρίχας. Χρησιμοποιείται σε επαγγελματικά μαλακτικά προϊόντα τύπου instant.
 - μεθυλοθειικό δοκοσυλοτριμεθαλαμμώνιο, $C_{26}H_{57}NO_4S$, είναι ο πιο ήπιος μαλακτικός παράγοντας που χρησιμοποιείται σήμερα, γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε leave-on μαλακτικά προϊόντα
- Ενώσεις με δυο αλκυλικές αλυσίδες:
 - χλωρίδιο του δικετυλοδιμεθυλαμμωνίου ή quaternium 31, $C_{34}H_{72}ClN$, μαλακτικός παράγοντας· πρόκειται για διαλκυλική τεταρτοταγή ένωση, η οποία σχηματίζει πολύ καλά μαλακτικά προϊόντα σε συνδυασμό με το χλωρίδιο του στεατυλοτριμεθυλαμμωνίου και του δοκοσυλοτριμεθαλαμμωνίου .
 - χλωρίδιο του διστεατυλοδιμεθυλαμμωνίου ή quaternium 5, $C_{38}H_{80}ClN$
- Χλωρίδιο του στεατυλοδιμεθυλοβενζυλαμμωνίου $C_{27}H_{50}ClN$ με μήκος αλυσίδας C_{18} και μια βενζυλομάδα, παράγωγο του αλκυλοδιμεθυλοβενζυλαμμωνίου ή βενζαλκονίου (Larsen et al.1992), σε συγκεντρώσεις < 0.5% (Wallhauer, 1995)

3.3.1.2. Σαμπουάν (Shampoos)

Οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες εμφανίζουν πτωχή απορρυπαντική και αφριστική δράση. (Barker, 1985) Γι' αυτό στα σαμπουάν χρησιμοποιούνται συχνότερα λόγω των μαλακτικών και των αντιστατικών τους ιδιοτήτων και ως βοηθητικές επιφανειοδραστικές ουσίες προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των μαλλιών. Η παρουσία μαλακτικού παράγοντα στα σαμπουάν είναι απαραίτητη διότι ο κύριος απορρυπαντικός παράγοντας, ο οποίος είναι συνήθως κάποια ανιονική επιφανειοδραστική ουσία, αφήνει τα μαλλιά ξηρά και δύσκολα να χτενιστούν (Χατζηαντωνίου, 2010). Το ποσοστό τους είναι μικρότερο του 5% προκειμένου να

είναι αποτελεσματικές αλλά να μην επηρεάζουν τα ανιονικά συστατικά των σκευασμάτων.

Στα σύγχρονα προϊόντα ως μαλακτικοί παράγοντες στα σαμπουάν, αντί για κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται περισσότερο κατιονικά πολυμερή, όπως το polyquaternium 10, και παράγωγα της σιλικόνης, όπως η διμεθικόνη.

Παρ' όλα αυτά μερικές κατιονικές επιφανειοδραστικές που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής :

- Χλωρίδιο του στεατυλοδιμεθυλοβενζυλαμμωνίου, $C_{27}H_{50}ClN$ (Χατζηαντωνίου, 2010)
- Οι ενώσεις του αλκυλοτριμεθυλαμμωνίου με C_{14} κ' C_{16} , μυριστυλοτριμεθυλαμμώνιο και κετυλοτριμεθυλαμμώνιο αντίστοιχα
- Το χλωρίδιο του δικετυλοδιμεθυλαμμωνίου ή quaternium – 31, $C_{34}H_{72}ClN$
- Το χλωρίδιο του διστεατυλοδιμεθυλαμμωνίου ή quaternium – 5, $C_{38}H_{80}ClN$ (Harry, 1982)

3.3.1.3. Ξεβγάλματα μαλλιών (Hair rinses)

Τα ξεβγάλματα μαλλιών ξεκίνησαν απ' τα παλιά χρόνια καθώς χρησιμοποιούνταν για να ξεπλένουν τους σάπωνες με βάση το ασβέστιο αλλά και για να επαναφέρουν το pH των μαλλιών κοντά στο ισοηλεκτρικό τους σημείο. (Harry, 1982) Γι' αυτό το σκοπό αρχικά χρησιμοποιούνταν διαλύματα κιτρικού, ταρταρικού ή μηλικού οξέος, τα οποία προσέδιδαν και μια ελαφριά λάμψη. (Berger & Megerle, 1972) Πλέον χρησιμοποιούνται ορισμένες κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, όχι για να αφαιρούν τα υπολείμματα του ασβεστοσάπωνα αλλά για να αφήνουν τα μαλλιά μαλακά και εύκολα στο χτένισμα.

Μια συχνά χρησιμοποιούμενη ουσία τέτοιου είδους είναι το χλωρίδιο του στεατυλοδιμεθυλοβενζυλαμμωνίου σε συνδυασμό με λιπαρές αλκοόλες. Ο καλύτερος συνδυασμός των παραπάνω ουσιών είναι στο Triton X-400, ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει 20% χλωρίδιο του στεατυλοδιμεθυλοβενζυλαμμωνίου και 5% στεατική αλκοόλη, το οποίο βελτιώνει την διαχείριση των μαλλιών, το στεγνό και υγρό χτένισμα και αφήνει τα μαλλιά απαλά. (Harry, 1982)

Άλλες κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σ' αυτά τα σκευάσματα είναι τα:

- Χλωρίδιο του στεατυλοπυρίου ή Emcol E607S ή quaternium – 7, $C_{27}H_{47}ClN_2O_3$

- Αιθοξυλιωμένες τεταρτοταγείς ενώσεις του αμμωνίου ή Dehyquart. (Harry, 1982)

3.3.2. Αντιμικροβιακή δράση

Οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι γνωστές για τις αντιμικροβιακές τους ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται ευρέως ως γενικά και ιατρικά αντισηπτικά, αντισηπτικά δέρματος, χειρουργικά αντισηπτικά, νοσοκομειακά γενικά απολυμαντικά, πρόσθετα καθαριστηρίου ρούχων, ως απολυμαντικοί παράγοντες για σκευή φαγητού και ποτών κ.α. (Lawrence, 1970).

Στην βιομηχανία των καλλυντικών χρησιμοποιούνται ως ήπιοι αντισηπτικοί παράγοντες και βακτηριοστατικά σε προϊόντα που έχουν ως άμεσο ή έμμεσο σκοπό την αντισηψία του δέρματος, του τριχωτού της κεφαλής και της στοματικής κοιλότητας. Τέτοια προϊόντα είναι τα στοματικά διαλύματα, τα αποσμητικά και αντιδρωτικά προϊόντα, τα παρασκευάσματα για πριν και μετά το ξύρισμα, τα τονωτικά μαλλιών και τα αντιπυριδικά σκευάσματα. Τα πλεονεκτήματά τους είναι η συνεχής βακτηριοστατική τους δράση σε χαμηλές συγκεντρώσεις (περίπου 5–20 ppm) και η καλή ανεκτικότητα που εμφανίζει το δέρμα σε αυτά.

Η επίδραση στους μικροοργανισμούς γίνεται με δυο τρόπους, είτε μεταβάλλοντας κάποια μορφολογικά χαρακτηριστικά των κυττάρων, όπως τους μηχανισμούς κινητικότητας στα πρωτόζωα, είτε επηρεάζοντας ζωτικές κυτταρικές λειτουργίες, όπως η κυτταρική αναπνοή στα βακτήρια. (Lawrence, 1970) Η αποτελεσματικότητά τους διαφέρει και αυτή ανάλογα με το είδος του μικροοργανισμού. Μελέτες έδειξαν ότι είναι αποτελεσματικότερα στα βακτήρια και στα πρωτόζωα, παρά στους ιούς και στους μύκητες.

Ακόμα η αποτελεσματικότητά τους ποικίλλει αναλόγως με το μήκος της υδρόφοβης αλυσίδας. Οι πιο αποτελεσματικές ενώσεις έχουν μήκος αλυσίδας μεταξύ 12 – 14 άτομα άνθρακα. (Harry, 1982)

Οι τεταρτοταγείς ενώσεις είναι πιο αποτελεσματικές στα Gram θετικά βακτήρια παρά στα αρνητικά. Γενικώς τα κατιονικά είναι ασύμβατα με μια σημαντική ποικιλία υλών, κυρίως με τα ανιονικά επιφανειοδραστικά, αλλά και με τα πυριτικά και τα αλγινικά άλατα, την μεθυλοκυτταρίνη, την λανολίνη κ.α. (Harry, 1982)

Οι περισσότερες τεταρτοταγείς ενώσεις είναι αποτελεσματικές σε τιμές pH υψηλότερες του ουδέτερου (Rosenthal, 1972).

3.3.2.1. Στοματικά διαλύματα (Mouthwashes)

Σ' αυτά τα προϊόντα χρησιμοποιούνται κατιονικές επιφανειοδραστικές απόκλειστικά για τις αντιμικροβιακές τους ιδιότητες (Pader, 1985), καθώς παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα δράσης έναντι των μικροοργανισμών (Lehne, 1972).

Δρουν ως παράγοντες αναστολής του σχηματισμού τερηδόνας και πλάκας (μείωση ως και 30%), βοηθούν στην αντιμετώπιση της ουλίτιδας ενώ καταστρέφουν τους μικροοργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την κακοσμία του στόματος. Η προσθήκη αυτών των ουσιών στα στοματικά διαλύματα δεν μπορεί να ξεπερνάει 0.05% λόγω της πικρής γεύσης που προσδίδουν, (Pader, 1985) η οποία πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή προσροφητικότητα που παρουσιάζουν στον στοματικό βλεννογόνο και ιδιαίτερα στους γευστικούς κάλυκες (Rosenthal, 1972)

Οι περισσότερες χρησιμοποιούμενες ουσίες στα στοματικά διαλύματα είναι οι εξής:

- Χλωρίδιο του κετυλοπυριδινίου, $C_{21}H_{38}ClN$

Είναι μια ένωση ευδιάλυτη στο νερό και στην αλκοόλη και ελαφρώς διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες. Είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη κατιονική επιφανειοδραστική ουσία σ' αυτά τα σκευάσματα καθώς είναι αποτελεσματική σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH (Rosenthal, 1972). Πραγματοποιηθείσες έρευνες έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητα στοματικών διαλυμάτων που το περιέχουν έναντι του σχηματισμού της πλάκας (περιεκτικότητα 0.05%) (Ciancio et al, 1978 οπ. αναφ. στο Pader, 1985) και της ουλίτιδας (περιεκτικότητα 0.1 – 0.05%) (Lobene et al, 1978 οπ. αναφ. στο Pader, 1985).

- Ενώσεις της χλωρεξιδίνης, $C_{22}H_{30}Cl_2N_{10}$

Ακόμα μια εξίσου συχνά χρησιμοποιούμενη κατιονική επιφανειοδραστική ουσία είναι η χλωρεξιδίνη. Στην πραγματικότητα δεν είναι τεταρτοταγής ένωση παρ' όλα αυτά τους μοιάζει στο ότι αδρανοποιείται από ανιονικούς παράγοντες. (Harry, 1982) Καθώς παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα, στο εμπόριο ανευρίσκεται ως άλας, δηλαδή ως διοξική χλωρεξιδίνη, διγλουκονική χλωρεξιδίνη και διυδροχλωρίδιο χλωρεξιδίνης. (Μουλοπούλου – Καρακίτσου, 1998). Εμφανίζει πολύ καλές μικροβιοκτόνες ιδιότητες (Harry, 1982) καθώς είναι αποτελεσματική και στους Gram θετικά και αρνητικά μικροοργανισμούς. Είναι αποτελεσματική ως παράγοντας μείωσης ή αδρανοποίησης της πλάκας. Πιθανόν ο κυριότερος τρόπος δράσης της για την μείωση της πλάκας είναι η προσρόφησή της στις αρνητικές ομάδες των Gram θετικών βακτηρίων που βρίσκονται στην επιφάνεια των κυττάρων τους, εμποδίζοντάς

τα να προσκολληθούν στην αρνητικά φορτισμένη μεμβράνη των δοντιών. (Pader, 1985) Η συγκέντρωσή της δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 0.1% .(Μουλοπούλου – Καρακίτσου, 1998) Γενικά έχει καλό ιστορικό ασφάλειας και μη τοξικότητας (Harry, 1982)

Άλλες κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα στοματικά διαλύματα αλλά με λιγότερη συχνότητα είναι:

- Το χλωρίδιο του βενζαλκονίου το οποίο όμως θεωρείται σημαντικό αλλεργιογόνο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1 – 2 % .(Μουλοπούλου – Καρακίτσου, 1998)
- Το κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (cetrimonium) και τα παράγωγά του.(Μουλοπούλου – Καρακίτσου, 1998)

3.3.2.2. Αποσμητικά και αντιδρωτικά προϊόντα

Τα αποσμητικά και τα αντιδρωτικά προϊόντα είναι παρασκευές οι οποίες καλύπτουν, εξαλείφουν ή μειώνουν την οσμή του ιδρώτα.

Η οσμή του φρέσκου ιδρώτα ποικίλλει από άτομο σε άτομο αλλά και στο ίδιο το άτομο αναλόγως την αιτία παραγωγής του (σωματική δραστηριότητα, συναισθηματική κατάσταση κ. α.). Ο φρέσκος ιδρώτας του καθαρού δέρματος έχει μια ελαφριά και όχι τόσο ενοχλητική οσμή. Γίνεται δύσοσμος όταν παραμένει στο ίδιο σημείο εξαιτίας της αποσύνθεσής του από τους μικροοργανισμούς του δέρματος. Επιπλέον η ύπαρξη τριχών σε περιοχές όπως η μασχάλες αυξάνει την συγκέντρωση του ιδρώτα αλλά και των βακτηρίων με αποτέλεσμα η οσμή να γίνεται πιο έντονη. (Plechner, 1972)

Τα αποσμητικά προϊόντα στοχεύουν στην καταστροφή των βακτηρίων που αποικοδομούν τον ιδρώτα και ευθύνονται για την μετατροπή του σε δύσοσμο. Η προσθήκη κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε αυτά τα προϊόντα έχει αυτόν ακριβώς τον σκοπό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τύπους αποσμητικών καθώς είναι ευδιάλυτα στη αλκοόλη, άοσμα και άχρωμα. Είναι κατάλληλα για υδατικά αποσμητικά σκευάσματα, καθώς τείνουν να προσκολλώνται στην επιφάνεια του δέρματος και να μην απομακρύνονται με την συνεχή εφίδρωση (Plechner, 1972)

Όμως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αποσμητικά με μορφή σκόνης καθώς απορροφώνται απ' τον τάλκη ο οποίος συνήθως είναι το βασικό συστατικό αυτού του τύπου των προϊόντων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντιβακτηριδιακή τους δράση.

(Plechner, 1972) Κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως αποσμητικοί παράγοντες είναι:

- το χλωρίδιο του βενζεθονίου, $C_{27}H_{42}ClNO_2$ σε συγκεντρώσεις ως 0.1% και
- η διοξική χλωρεξιδίνη, $C_{26}H_{38}Cl_2N_{10}O_4$ (Harry, 1982),

Τα αντιδρωτικά προϊόντα αποσκοπούν περισσότερο στην παρεμπόδιση της έκκρισης του ιδρώτα παρά στην αντιμετώπιση της οσμής του να εκκριθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με την αύξηση της διαπερατότητας των τοιχωμάτων των εκφορητικών πόρων των ιδρωτοποιών αδένων, με αποτέλεσμα την επαναρρόφηση του ιδρώτα από τον δερματικό ιστό, πριν αυτός φτάσει στην επιφάνεια. Σ' αυτά τα προϊόντα οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να προστεθούν προληπτικά, ως αποσμητικοί παράγοντες. (Plechner, 1972)

3.3.2.3. Προϊόντα για μετά το ξύρισμα (Aftershaves)

Η λειτουργία αυτών των προϊόντων είναι να ανακουφίζουν την ένταση του δέρματος και το αίσθημα δυσφορίας που συνήθως δημιουργείται μετά το ξύρισμα. Ο σκοπός τους είναι να αναζωογονήσουν και να δροσίσουν το δέρμα, να καταπραΰνουν τους μικροερεθισμούς του κ να προσδώσουν ένα αίσθημα ευεξίας. (Bell, 1972). Συναντώνται με τη μορφή καθαρής λοσιόν, λοσιόν σε μορφή ραβδίων (stick lotions), κρέμας και γαλακτωματοποιημένης λοσιόν, gel και πούδρας.

Η παρουσία αντιμικροβιακών παραγόντων σε αυτά τα σκευάσματα είναι επιθυμητή, αν όχι απαραίτητη, περισσότερο σαν μέτρο πρόληψης. Οι μικροτραυματισμοί και άλλες λύσεις της συνέχειας του δέρματος που προκαλούνται απ' το ξύρισμα, μπορούν να προκαλέσουν μόλυνση από τα μικρόβια που βρίσκονται στη φυσιολογική μικροχλωρίδα του δέρματος. Ακόμα μολύνσεις είναι συχνές σε περιοχές με σκληρό νερό διότι τα αδιάλυτα υπολείμματα σαπώνων επάνω στη λεπίδα του ξυραφιού, στις πετσέτες και στο πρόσωπο υποκρύπτουν βιώσιμους μικροοργανισμούς για αρκετό καιρό οι οποίοι επανέρχονται στο δέρμα εισχωρούν στις δερματικές πτυχές και στους σμηγματογόνους αδένες και δημιουργούν μολύνσεις. (Bell, 1972)

Οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μερικά από αυτά τα προϊόντα, όπως στις καθαρές λοσιόν, θα πρέπει να είναι συμβατές με τις ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες για να μην αδρανοποιούνται απ' τα υπολείμματα σαπώνων πάνω στο δέρμα. (Bell, 1972)

Μερικά απ' τα συχνά χρησιμοποιούμενα τεταρτοταγή άλατα του αμμωνίου στις ελεύθερες λοσιόν είναι:

- το χλωρίδιο του βενζαλκονίου
- το βρωμίδιο του κετυλοτριμεθυλαμμωνίου
- το χλωρίδιο του κετυλοπυριδινίου,
- και το χλωρίδιο του λαπυρίου ή Emcol – E607, $C_{21}H_{35}ClN_2O_3$ (Bell, 1972)

3.3.2.4. Τονωτικά μαλλιών (*Hair tonics*)

Τα τονωτικά μαλλιών παρουσιάζονται ως προϊόντα για την θεραπεία της αλωπεκίας, την ανακούφιση του λιπαρού ή ξηρού δέρματος της κεφαλής και την πρόληψη και την θεραπεία της πιτυρίδας. Ωστόσο κανένα δεν έχει αποδειχθεί ότι διεγείρει την επανέκφυση των τριχών εφόσον αυτή έχει σταματήσει.

Εδώ οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στοχεύουν στην βελτίωση της εικόνας της πιτυρίδας. Το τριχωτό της κεφαλής αποτελεί ένα πλούσιο περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροοργανισμών και η ιδιαίτερα αυξημένη δημιουργία λεπιών στην πιτυρίδα καθιστά το περιβάλλον ακόμα πιο ευνοϊκό. Όμως παρά την γενική αύξηση των μικροοργανισμών σε περιπτώσεις πιτυρίδας, δραματική αύξηση παρουσιάζει ο ζυμομύκητας *Pityrosporum ovale* (περίπου κατά 75%). Έτσι η προσθήκη κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών σ' αυτά τα σκευάσματα στοχεύει στην μείωση του πολλαπλασιασμού των παραπάνω μικροοργανισμών. Τέτοιες ουσίες είναι τα άλατα του βενζαλκονίου, του κετυλοτριμεθυλαμμωνίου και του κετυλοπυριδινίου. (Harry, 1982)

3.3.3. Γαλακτωματοποιητική δράση

Όπως αναφέρθηκε η χρήση αυτών των ουσιών ως γαλακτωματοποιητές είναι περιορισμένη λόγω της ασυμβατότητάς τους με ανιονικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε πολλά προϊόντα. Ωστόσο αυτές που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- Αιθοξυλιωμένες αμίνες:

Ουσίες τέτοιου τύπου που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι το Ethomeen 18/12, το Ethomeen 18/15 κ. α. (Fox, 1974)

- Άλατα αμιδοαμινών

Οι αμιδοαμίνες είναι προϊόντα συμπύκνωσης ενός λιπαρού οξέος όπως το στεατικό ή το ολεϊκό με μια πολυλειτουργική αμίνη. Αντιδρούν με μια μεγάλη ποικιλία οργανικών και ανόργανων οξέων και σχηματίζουν υδατοδιαλυτά άλατα τα οποία συμπεριφέρονται ως κατιονικοί γαλακτωματοποιητές. Ακόμα σε

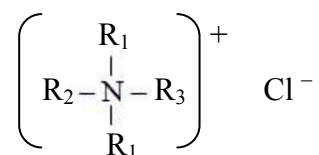
συνδυασμό κυρίως με μη ιονικούς γαλακτωματοποιητές, όπως η μονοστεατική γλυκερίνη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή μιας ποικιλίας γαλακτωμάτων ανθεκτικών σε όξινο περιβάλλον κ την παρουσία ηλεκτρολυτών. (Idson, 1985)

- Αλογονίδια του πυριδινίου

Εδώ ανήκουν τα Emcol E607 και Emcol E607S, τα οποία αξιοποιούνται και για τις γαλακτωματοποιητικές τους ιδιότητες εκτός απ' τις μαλακτικές.

- Χλωρίδια του τεταρτοταγούς πολυπροποξυαμμωνίου

Μια σειρά πολυπροποξυλιωμένων τεταρτοταγών χλωριδίων του αμμωνίου που χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές είναι το Emcol CC-9, Emcol CC-36, Emcol CC-42 με γενική δομή:



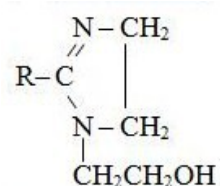
όπου τα R₁ αντιπροσωπεύουν αιθύλιο, το R₂ μεθύλιο και το R₃ πολυοξυπροπυλένιο.

- Τεταρτοταγείς λιπαρές αμίνες

Οι υψηλότερου μοριακού βάρους τεταρτοταγείς αμίνες με μήκος αλυσίδας 16C – 18C που χρησιμοποιούνται στα μαλακτικά μαλλιών ως αντιστατικοί και μαλακτικοί παράγοντες, προωθούν επίσης και τον σχηματισμό γαλακτωμάτων O/W. Ένα παράδειγμα είναι το Triton – 400.

- Ιμιδαζολίνες

Μια σειρά ιμιδαζολινών με γενική δομή:



όπου το R είναι μια αλκυλική αλυσίδα που αποτελείται από 11-17 άτομα άνθρακα. Αυτές οι ενώσεις είναι λιποδιαλυτές και τείνουν να σχηματίζουν γαλακτώματα W/O. Όμως υπό την παρουσία όξινου παράγοντα σχηματίζουν το αντίστοιχο άλας και έτσι προωθείται ο σχηματισμός γαλακτωμάτων O/W.

(Fox, 1974)

3.3.4. Επιπλέον χρήσεις

3.3.4.1. Αφαιρετικά επονυχίων (*cuticle removers*)

Τα επονύχια αποτελούνται από νεκρό δερματικό ιστό και αποτελούν συνέχεια της κεράτινης στιβάδας της επιδερμίδας γύρω απ' το νύχι. Επειδή όμως πολλές φορές η κατανομή τους γύρω απ' τα νύχια είναι ανώμαλη, δεν αποτελούν στοιχείο ενός περιποιημένου χεριού, έτσι συνήθως η αφαίρεση τους είναι επιθυμητή (Viola, 1972).

Σ' αυτό το είδος προϊόντων οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται και για τις αντιβακτηριδιακές αλλά και για τις μαλακτικές τους ιδιότητες.

Οι μαλακτικές ιδιότητες είναι απαραίτητες προκειμένου να μαλακώσουν τα επονύχια και να αφαιρεθούν ευκολότερα. Αυτό επιτυγχάνεται χάριν στην υψηλή έλξη που έχουν τα τεταρτοταγή για τις αρνητικά φορτισμένες πρωτεΐνες. Οι αντιβακτηριδιακές ιδιότητες είναι απαραίτητες σε περιπτώσεις που θα δημιουργηθούν μικροτραυματισμοί κατά την μηχανική αφαίρεση των επονυχίων. (Harry, 1982) Η συγκέντρωσή των τεταρτοταγών υδροξειδίων και αλάτων του αμμωνίου σ' αυτά τα σκευάσματα πρέπει να είναι από 0.1% ως 1.0% προκειμένου να είναι αποτελεσματικά. (Viola, 1972).

Σ' αυτά τα προϊόντα χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων (Harry, 1982):

- το βρωμίδιο του κετυλοτριμεθυλαμμωνίου
- το χλωρίδιο του διμεθυλοβενζυλαμμωνίου,
- το στεατικό κετυλοτριμεθυλαμμώνιο,
- το χλωρίδιο και το βρωμίδιο του κετυλοπυριδινίου

4. ΑΝΙΟΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

4.1. Γενικά

Ως ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες θεωρούνται αυτές που στο υδρόφιλο μέρος τους φέρουν αρνητικό φορτίο. Αποτελούνται από τουλάχιστον μια υδρόφοβη υδρογονανθρακική αλυσίδα, προερχόμενη από φυτικά ή ζωικά λίπη και έλαια ή από πετροχημικές πηγές. Μπορούν να διαχωριστούν σε μη συνθετικές και σε συνθετικές ενώσεις. Ως μη συνθετικές θεωρούνται οι ουσίες που παρασκευάζονται με σαπωνοποίηση, ενώ ως συνθετικές αυτές που παρασκευάζονται με συνδυασμούς διεργασιών διαφορετικών της σαπωνοποίησης, συνήθως εστεροποίηση, αιθοξυλίωση ή σουλφούρωση. (Landeck et al., 2012) Η πιο εκτεταμένη χρήση τους στην κοσμητολογία είναι στα σαμπουάν. Ένα άλλο μεγάλο μέρος τους είναι ως γαλακτωματοποιητές σε γαλακτώματα τύπου O/W και W/O, σε καθαριστικά και αφρόλουτρα (Idson, 1985).

4.2. Διαχωρισμός και παρασκευές

Ανάλογα με την ομάδα που αποτελεί το υδρόφιλο αρνητικά φορτισμένο μέρος τους διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες.

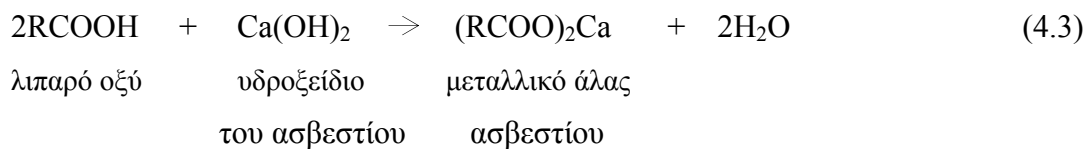
4.2.1. Άλατα, εστέρες και αιθέρες λιπαρών καρβοξυλικών οξέων

4.2.1.1. Άλατα λιπαρών καρβοξυλικών οξέων ή σάπωνες

Τα πιο παλιά και γνωστά ανιονικά επιφανειοδραστικά είναι οι σάπωνες, τα άλατα των λιπαρών καρβοξυλικών οξέων με κάποιο μεταλλικό κατιόν. Έχουν την γενική δομή RCOOM όπου R είναι συνήθως μια ευθεία, κορεσμένη ή μη, αλειφατική ομάδα, προερχόμενη από λιπαρό καρβοξυλικό οξύ και M είναι ένα μονοσθενές ή πολυσθενές μεταλλικό κατιόν ή κάποια αμίνη μικρού μοριακού βάρους. Η λιπαρή αλυσίδα των οξέων θα πρέπει να έχει μήκος μεταξύ 12 και 18 ατόμων άνθρακα. Αυτό είναι απαραίτητο διότι οξέα με μήκος αλυσίδας μικρότερο των 12 ατόμων άνθρακα, σχηματίζουν πολύ υδρόφιλα άλατα ενώ αυτά με μεγαλύτερο των 18 σχηματίζουν πολύ υδρόφοβα, οπότε και στις δυο περιπτώσεις η επιφανειοδραστική τους δράση είναι φτωχή. Επομένως σ' αυτό το φάσμα η υδροφιλική – υδροφοβική ισορροπία είναι καλή και αποτελούν καλές επιφανειοδραστικές ουσίες και κυρίως καλούς γαλακτωματοποιητές.

- Μεταλλικοί σάπωνες

Έχουν ως κατιόν είτε κάποια αλκαλική γαία, όπως ασβέστιο ή μαγνήσιο, είτε κάποιο άλλο δισθενές ή πολυσθενές μέταλλο, όπως ψευδάργυρο ή αλουμίνιο. Έχουν τύπο $(RCOO^-)_2M^+$ και συνήθως παρασκευάζονται και αυτοί in situ με εξουδετέρωση ενός μονοσθενούς καρβοξυλικού οξέος με έναν αλκαλικό παράγοντα αποτελούμενο απ' τα παραπάνω ιόντα, όπως $Ca(OH)_2$. (4.3)

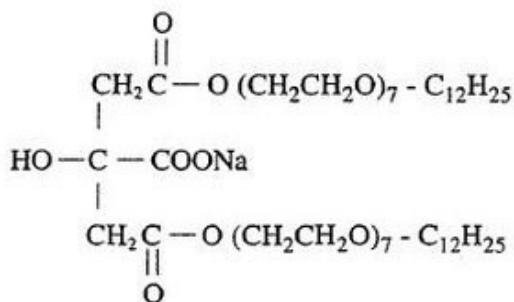


Οι μεταλλικοί σάπωνες εμφανίζουν ελάχιστη αν όχι καθόλου διαλυτότητα στο νερό, διότι οι δυο λιπαρές αλυσίδες που περιέχουν τους καθιστούν εξαιρετικά λιπόφιλους (Idson, 1985).

4.2.1.2. Άλατα εστέρων πολυκαρβοξυλικών οξέων

Είναι άλατα εστέρων δι- και τρι- καρβοξυλικών οξέων με κάποιο μέταλλο, συνήθως νάτριο. Αυτοί οι εστέρες παρασκευάζονται από αντιδράσεις συμπύκνωσης οι οποίες συμπεριλαμβάνουν διαφορετικούς τύπους μορίων, δηλαδή είτε μια αλκοόλη με ένα καρβοξυλικό οξύ όπως ταρταρικό ή κιτρικό, ή ένα υδροξυξύ, όπως γαλακτικό ή κιτρικό με ένα καρβοξυλικό οξύ. Η αλκοόλη μπορεί προηγουμένως να έχει αιθοξυλιωθεί¹ προκειμένου να ενισχυθεί η διαλυτότητα στο νερό και η επιφανειοδραστική δράση. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

Εικόνα 4.1 Άλας διεστέρα κιτρικού οξέος και πολυαιθοξυλιωμένης λαουρυλικής αλκοόλης με νάτριο

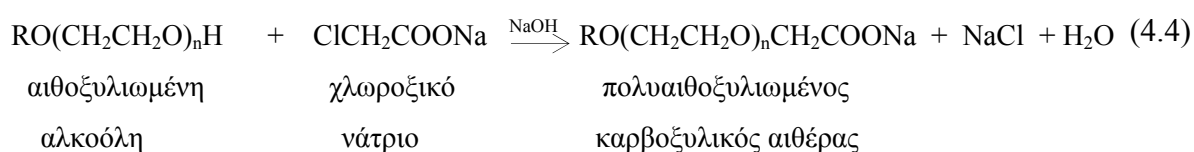


Πηγή: <http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>

¹ Κατά την αιθοξυλίωση των αλκοολών προστίθεται οξείδιο του αιθυλενίου C_2H_4O με καταλύτη KOH

4.2.1.3. Άλατα αιθέρων καρβοξυλικών οξέων

Αυτές οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να θεωρηθούν ως διακεκομμένοι σάπωνες λιπαρών οξέων με μια αλυσίδα πολυοξαιθυλενίου τοποθετημένη μεταξύ της λιπαρής αλυσίδας και της καρβοξυλικής ομάδας. Γενικώς αντιπροσωπεύονται από τον τύπο $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2COOM$ όπου R είναι μια λιπαρή αλκυλική ομάδα με $C_8 - C_{18}$, το n ποικίλλει από 2 – 4 και όπου το M είναι ένα μονοσθενές ή πολυσθενές κατιόν, συνήθως νάτριο. Παρασκευάζονται από την αντίδραση χλωροξικού νατρίου με αιθοξυλιωμένες αλκοόλες, όπως φαίνεται στην χημική εξίσωση 4.4:



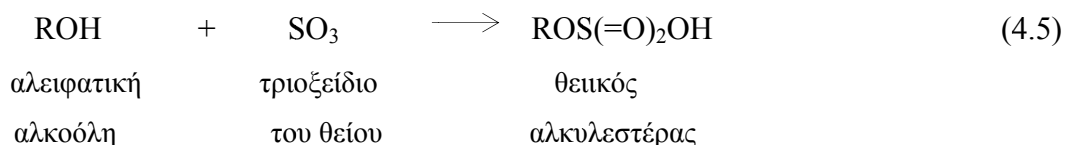
Αντίθετα με τους αλκυλοσάπωνες, οι αιθέρεις καρβοξυλικών οξέων είναι ανεπηρέαστοι από τους ηλεκτρολύτες και το σκληρό νερό. Ακόμα ένα πλεονέκτημα είναι η συμβατότητά τους με όλους τους τύπους επιφανειοδραστικών, συμπεριλαμβανομένων και των κατιονικών. Η κυριότερη χρήση τους είναι στα σαμπουάν (Oldenhove de Guertechin, 1999)

4.2.2. Παράγωγα του θειικού οξέος

4.2.2.1. Άλατα θειικών αλκυλεστέρων

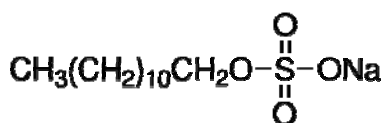
Τα άλατα των θειικών αλκυλεστέρων προέρχονται από οργανικούς εστέρες του θειικού οξέος με ανώτερες αλειφατικές αλκοόλες (Βεγκος, 2004). Έχουν γενικό μοριακό τύπο $ROSO_3^-M^+$ όπου η αλυσίδα R μπορεί να έχει 12 – 18 άτομα άνθρακα (Idson, 1985). Το άτομο του θείου είναι συνδεδεμένο με την υδρογονανθρακική αλυσίδα μέσω ενός ατόμου οξυγόνου (Edgar, 1985). Το κατιόν M συνήθως είναι νάτριο αλλά μπορεί να είναι και αμμώνιο ή κάποια αμίνη μικρού μοριακού βάρους, όπως αιθανολαμίνη .

Οι οργανικοί εστέρες του θειικού οξέος παρασκευάζονται με την προσθήκη μιας θειικής ομάδας $-O-S(=O)_2-O$ σε μια αλειφατική αλκοόλη σύμφωνα με την χημική εξίσωση 4.5:



Τα άλατά τους παράγονται με την εξουδετέρωση των εστέρων του θειικού οξέος συνήθως με NaOH ή NH₄ ή κάποια αμίνη. Σημαντικός εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι ο θειικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου ή λαουρυλοθειικό νάτριο (SLS)

Εικόνα 4.2 Θειικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου (SLS)



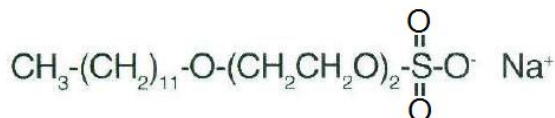
Πηγή: <http://www.mpbio.com/US/Pages/Product.aspx?pid=04811030>

Η χαμηλή απόδοση των σαπώνων στο σκληρό νερό διορθώθηκε με την χρήση των αλάτων των αλκυλοθειικών εστέρων (Edgar, 1985).

4.2.2.2. Άλατα αιθοξυλιωμένων θειικών εστέρων (AES)

Έχουν τύπο R(-OCH₂CH₂)_n-OSO₃⁻M⁺. Προέρχονται και αυτά από οργανικούς εστέρες του θειικού οξέος με κάποια ανώτερη αλειφατική αλκοόλη, μόνο που εδώ η χρησιμοποιούμενη αλκοόλη είναι αιθοξυλιωμένη. Με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω προστίθεται στην αλκοόλη μια θειική ομάδα -OSO₃⁻ και έτσι παρασκευάζονται οι αιθοξυλιωμένοι εστέρες του θειικού οξέος με τύπο R(OCH₂CH₂)_nOSO₃H. Για την παρασκευή των αλάτων τους χρησιμοποιούνται πάλι οι ίδιες βάσεις, όπως και παραπάνω. Σημαντικός εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι ο αιθοξυλιωμένος θειικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου ή λαουρυλοαιθεροθειικό νάτριο (SLES) (Edgar, 1985)

Εικόνα 4.3 Αιθοξυλιωμένος θειικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου



Πηγή: <http://web.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=84d45d78-d761-40a3-96e5-a9dcec210a5c%40-sessionmgr114&vid=12&hid=112>

Ο βαθμός αιθοξυλίωσης n ποικίλλει από 1-12 και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την γαλακτωματοποιητική συμπεριφορά, την διαλυτότητα, και τον αφρισμό των ενώσεων. Στις χαμηλές τιμές n= 1...4 αυτές οι επιφανειοδραστικές ευνοούν τον

σχηματισμό γαλακτωμάτων W/O και είναι από διεσπαρμένες ως ελάχιστα διαλυμένες στο νερό, ενώ για $n > 5$ οι ενώσεις ευνοούν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων O/W και η διαλυτότητά τους στο νερό αυξάνεται. (Idson, 1985)

4.2.3. Παράγωγα του σουλφονικού οξέος

4.2.3.1. Αλκυλοσουλφονικά άλατα

Αυτές οι ενώσεις προκύπτουν από την προσθήκη σουλφονικού οξέος SO_3H στα αλκάνια (παραφίνες) και στα αλκένια (ολεφίνες). Τρία είδη αλκυλοσουλφονικών αλάτων είναι τα πιο σημαντικά: οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς σουλφονικές παραφίνες και οι σουλφονικές α-ολεφίνες. Εδώ το άτομο του θείου συνδέεται απ' ευθείας με την αλκυλική αλυσίδα, χωρίς να μεσολαβεί άτομο οξυγόνου.

Εικόνα 4.4 Σημαντικότερα αλκυλοσουλφονικά άλατα

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$	πρωτοταγής σουλφονική παραφίνη
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHSO}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3]^-\text{M}^+$	δευτεροταγής σουλφονική παραφίνη
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-\text{M}^+$	σουλφονική α-ολεφίνη

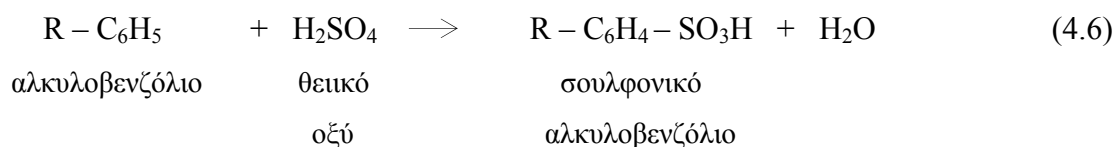
Πηγή: Broze, G. (1999). *Handbook of Detergents Part A: Properties*. Switzerland: Marcel Dekker Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος: <http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>

Οι σουλφονικές παραφίνες παρασκευάζονται από την σουλφοξείδωση των n – παραφίνων και για την επίτευξή της απαιτούνται πολλά ενδιάμεσα στάδια (Oldenhove de Guertechin, 1999).

Οι σουλφονικές α – ολεφίνες παρασκευάζονται με την αντίδραση του SO_3 με γραμμικές α – ολεφίνες (Idson, 1985).

4.2.3.2. Άλατα σουλφονικών αλκυλαρυλίων

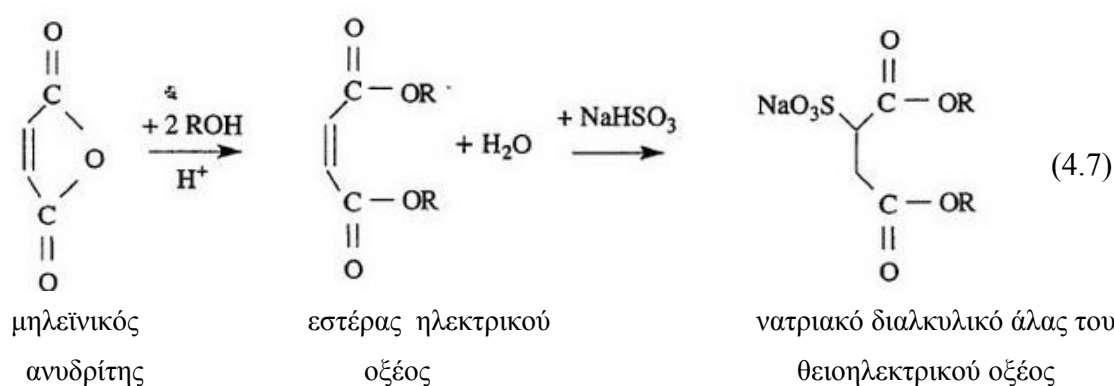
Είναι άλατα που προέρχονται από σουλφονικά παράγωγα αλκυλιωμένων αρωματικών ενώσεων, με σημαντικότερα αυτά του βενζολίου. Τα σουλφονικά παράγωγα του αλκυλιωμένου βενζολίου έχουν τύπο $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3$ και παρασκευάζονται με την επίδραση θεικού οξέος ή τριοξειδίου του θείου σε ένα αλκυλοβενζόλιο (Oldenhove de Guertechin, 1999), σύμφωνα με την χημική εξίσωση 4.6:



Τα άλατα παρασκευάζονται με την εξουδετέρωση του σουλφονικού αλκυλοβενζολίου με μια από τις γνωστές βάσεις, NaOH, NH₃ κ. λ .π.

4.2.3.3. Άλατα των εστέρων του θειοηλεκτρικού οξέος

Είναι νατριάκα άλατα των αλκυλεστέρων του θειοηλεκτρικού οξέος. Παρασκευάζονται με την συμπύκνωση μηλεϊνικού ανυδρίτη C₂H₂(CO)₂O με μια λιπαρή αλκοόλη, ROH, ακολουθούμενη από σουλφούρωσή του παραγόμενου εστέρα με όξινο θειώδες νάτριο NaHSO₃, όπως φαίνεται στην εξίσωση 4.7



μηλεϊνικός
ανυδρίτης

εστέρας ηλεκτρικού
οξέος

νατριάκο διαλκυλικό άλας του
θειοηλεκτρικού οξέος

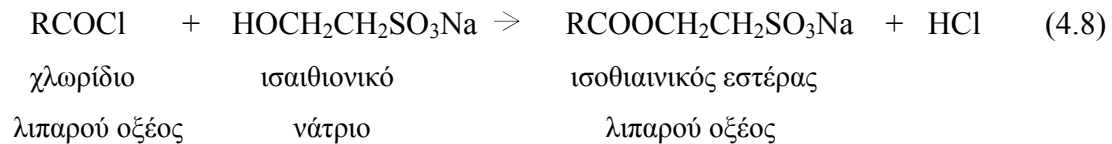
(Oldenhove de Guertechin, 1999)

Μπορούν όμως να παρασκευαστούν και από άλλα υποκατεστημένα λιπαρά μόρια όπως αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες, λιπαρές αμίνες ή λιπαρά αλκανολαμίδια.

Οι μονοεστέρες του θειοηλεκτρικού οξέος που βασίζονται σε γραμμικές λιπαρές αλκοόλες είναι μόνο μερικώς ευδιάλυτοι στο νερό. Αυτοί που βασίζονται σε αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες παρουσιάζουν πολύ καλύτερη διαλυτότητα. Οι διαλκυλικοί εστέρες που βασίζονται σε αλκοόλες με λιγότερα από 9 άτομα άνθρακα, κατά προτίμηση από 5 ως 8, είναι ευδιάλυτες στο νερό και προτιμώνται περισσότερο. Τα δινατριάκα άλατα των μονοεστέρων παρουσιάζουν καλή απορρυπαντική και αφριστική δράση. Εξαιτίας του εστερικού δεσμού όλα τα θειοηλεκτρικά άλατα είναι ευαίσθητα στην υδρόλυση, κυρίως σε όξινο περιβάλλον (Idson, 1985).

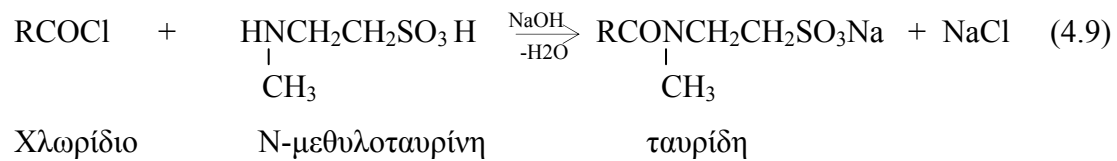
4.2.3.4. Άλατα ισαιθιονικών εστέρων και ταυρίδες λιπαρών οξέων

Οι ισαιθιονικοί εστέρες λιπαρών οξέων έχουν τύπο RCOOCH₂ – CH₂ – SO₃M και συνήθως παρασκευάζονται με την αντίδραση ενός χλωριδίου λιπαρού οξέος και του ισαιθιονικού νατρίου (HO – CH₂ – CH₂ – SO₃ – Na), σύμφωνα με την χημική εξίσωση 4.8



Είναι ευαίσθητοι στην υδρόλυση αλλά ανθεκτικοί στο σκληρό νερό.

Οι ταυρίδες είναι σουλφονικά ακυλαμινοαλκάνια που έχουν συγγενική χημική δομή με τους ισαιθιονικούς εστέρες. Έχουν τύπο $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ και παρασκευάζονται από την αντίδραση ενός χλωριδίου λιπαρού οξέος με την Ν-μεθυλοταυρίνη.



Οι ταυρίδες δεν είναι πολύ ευαίσθητες στην υδρόλυση ούτε στο σκληρό νερό.

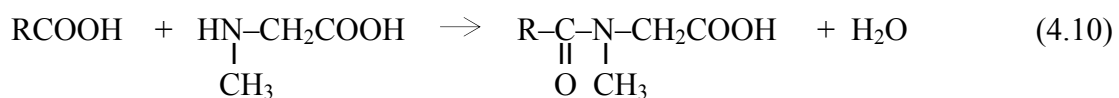
(Oldenhove de Guertechin, 1999)

4.2.4. Οξέα και άλατά ακυλοαμίνων

4.2.4.1. Ακυλοσαρκοσίδες

Είναι τα προϊόντα συμπύκνωσης λιπαρών οξέων με την Ν-μεθυλογλυκίνη ή σαρκοσίνη $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$ και έχουν τύπο $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{I}}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{COOH}$. Η παρασκευή

τους γίνεται σύμφωνα με την χημική εξίσωση 4.10



λιπαρό Ν-μεθυλογλυκίνη ακυλοσαρκοσίδα
 οξύ

(Oldenhove de Guertechin, 1999)

4.2.4.2. Ακυλογλουταμικά

Έχουν γενικό τύπο $\text{MOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NCOR})\text{-COOM}$ και παρασκευάζονται από την ακυλίωση του αμινοξέος γλουταμινικό οξύ $\text{HOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ (Oldenhove de Guertechin, 1999). Η λιπαρή αλυσίδα R του ακυλίου COR, έχει μήκος $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$. Δομικά είναι παρόμοιες ενώσεις με τις ακυλοσαρκοσίδες με τη διαφορά ότι περιέχουν δυο καρβοξυλικές ομάδες (Idson, 1985).

Είναι πιο ανθεκτικά στην υδρόλυση από τις επιφανειοδραστικές ενώσεις που έχουν σαν βάση έναν εστέρα.

4.2.4.3. Ακυλοπεπτίδια

Έχουν τύπο $\left[\begin{array}{ccccccc} \text{R}-\text{C}-\text{NH} & [\text{CHC} & \text{NHCH}]_n & -\text{C}- & \text{O} \\ | & | & || & | & || \\ \text{O} & \text{X} & \text{O} & \text{X} & \text{O} \end{array} \right]^- \text{Na}^+$, όπου X οι πλευρικές ομάδες των

αμινοξέων και παρασκευάζονται από υδρολυμένες πρωτεΐνες όπως το ζωικό κολλαγόνο. Το μέσο πολυπετιδιακό μοριακό βάρος μπορεί να ποικίλλει μεταξύ 350 – 2000.

(Oldenhove de Guertechin, 1999)

4.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες εφαρμογές

Οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες εμφανίζουν αρκετές αξιοποιήσιμες κοσμητολογικά ιδιότητες γι' αυτό και βρίσκουν εφαρμογή σε πλήθος καλλυντικών προϊόντων. Χρησιμοποιούνται α) στα σαμπουάν και στα αφρόλουτρα ως απορρυπαντικοί παράγοντες, λόγω της ιδιότητάς τους να διαβρέχουν και να διαλυτοποιούν τους λιπαρούς ρύπους αλλά και ως μέσα παραγωγής αφρού β) σε πολλά γαλακτώματα και κρέμες ως κύριοι γαλακτωματοποιητές, λόγω της ιδιότητάς τους να σχηματίζουν γαλακτώματα *in situ* αλλά και ως παράγοντες διαλυτοποίησης. (Harry, 1982)

4.3.1. Απορρύπανση – Παραγωγή αφρού

Η διαδικασία της απορρύπανσης με ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες περιλαμβάνει περίπλοκα φυσικά φαινόμενα, όπως η διαβροχή, η διαλυτοποίηση των ρύπων και η παραγωγή αφρού (Harry, 1982).

Η διαβροχή τόσο του υποστρώματος όσο και του ρύπου από ένα προϊόν απορρύπανσης, το οποίο περιέχει ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί η απομάκρυνση του δεύτερου απ' το υπόστρωμα (Harry, 1982 • Παναγιώτου, 1998). Μεταξύ του ρύπου, του υποστρώματος και του νερού που τα περιβάλλει δημιουργούνται τρεις διεπιφάνειες: η διεπιφάνεια νερού/υποστρώματος, η διεπιφάνεια νερού/ρύπου και η διεπιφάνεια ρύπου/υποστρώματος. Με την διαβροχή των δυο πρώτων παραπάνω διεπιφανειών από το απορρυπαντικό διάλυμα πραγματοποιείται σ' αυτές προσρόφηση των επιφανειοδραστικών ουσιών (Παναγιώτου, 1998), με αποτέλεσμα την μείωση της διεπιφανειακής τους τάσης και την εισχώρηση του διαλύματος στην τρίτη διεπιφάνεια

ρύπου/υποστρώματος (Harry, 1982). Η προσρόφιση των επιφανειοδραστικών ουσιών οφείλεται στην αμφίφιλη φύση των μορίων τους. Το λιπόφιλο μέρος τους έχει την ιδιότητα να προσροφάται στην επιφάνεια των λιπαρών ρύπων, ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό μικκυλίων. Ακόμα προσροφώνται σε αρνητικά φορτισμένα υποστρώματα, όπως οι ίνες των τριχών, στρέφοντας τις αρνητικά φορτισμένες, υδρόφιλες κεφαλές τους προς το υδατικό περιβάλλον. (Barker, 1985) Στην συνέχεια ακολουθεί σταδιακή «λαίμωση» του ρύπου και τελικά πραγματοποιείται η διαλυτοποίησή του σε μικκύλια από τις επιφανειοδραστικές ουσίες.

Η διαλυτοποίηση του ρύπου είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας κατά την απορρύπανση, διότι μ' αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η εκ νέου εναπόθεση του επάνω στο υπόστρωμα και επιτυγχάνεται η οριστική απομάκρυνσή του (Παναγιώτου, 1998).

Η παραγωγή αφρού και η σταθεροποίηση είναι ακόμα μια σημαντική ιδιότητα των ανιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών που αξιοποιείται κατά την απορρύπανση. Ο αφρός είναι ένα σύστημα διασποράς στο οποίο το μέσο διασποράς είναι το νερό και η διεσπαρμένη φάση είναι ένα αέριο, συνήθως ο ατμοσφαιρικός αέρας, υπό την μορφή φυσαλίδων. (Παναγιώτου, 1998) Το μέγεθος των φυσαλίδων ξεφεύγει απ' τα όρια των κολλοειδών διαστάσεων, έτσι μπορεί να είναι της τάξης των μm ή ακόμα και της τάξης των cm (Βέγκος, 2004). Ένα «καθαρό» υγρό δεν παράγει αφρό. Αφρός παράγεται όταν σ' ένα υγρό που περιέχει επιφανειοδραστικές ουσίες δημιουργείται μια μη ισορροπημένη διασπορά αέριων φυσαλίδων. Ο ευκολότερος τρόπος παρασκευής αφρού σε ένα υγρό μέσο είναι η ανάδευση του υγρού και του αερίου. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες προσροφώνται στην διεπιφάνεια υγρού/αερίου (Amaral et al., 2008) και έτσι παράγονται φυσαλίδες αέρα οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από λεπτά υδατικά υμένια κολλοειδών διαστάσεων (Παναγιώτου, 1998). Επιπλέον οι επιφανειοδραστικές ουσίες σταθεροποιούν τον παραγόμενο αφρό συμβάλλοντας στην αύξηση της ελαστικότητας αυτών των υμενίων ώστε να μην διαρρηγνύονται από την μηχανική πίεση και από τους διάφορους ρύπους κατά το σαπύνισμα (Robbins, 2012).

4.3.1.1. Μηχανισμοί απορρυπαντικής δράσης στα μαλλιά

Οι μηχανισμοί απορρυπαντικής δράσης θεωρούν τους ρύπους των μαλλιών ως λιπαρούς (υγροί ρύποι) ή ως σωματίδια (στερεοί ρύποι). Οι λιπαροί ρύποι είναι οι πιο κοινοί ρύποι των μαλλιών και εμφανίζονται σαν λιπαροί μανδύες ποικίλου πάχους και κατανομής επάνω στην επιφάνεια των ινών της τρίχας. Η απομάκρυνση των

λιπαρών ρύπων περιλαμβάνει διάχυση του νερού στην διεπιφάνεια ρύπου – τρίχας και την αναδίπλωση του ρύπου. Η αναδίπλωση του ρύπου γενικώς καθορίζει το βαθμό απομάκρυνσής του, αν και η διαλυτοποίηση και η γαλακτωματοποίηση του έχουν επίσης σημασία. Για να προκληθεί αναδίπλωση του ρύπου, θα πρέπει η επιφάνεια της ίνας της τρίχας να γίνει πιο υδροφιλική. Έτσι η απομάκρυνση του λιπαρού ρύπου κυριαρχείται από την υδροφιλικότητα της επιφάνειας της τριχικής ίνας. Οτιδήποτε μπορεί να γίνει προκειμένου να μετατραπεί η επιφάνεια της ίνας σε πιο υδροφιλική, όπως ο αποχρωματισμός των μαλλιών ή το λούσιμο τους με ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες σε νερό, λειτουργεί ευνοϊκά προς την απομάκρυνση των λιπαρών ρύπων. Αυτός είναι και ένας λόγος που τα τραυματισμένα μαλλιά, των οποίων η επιφάνεια είναι πιο υδροφιλική από αυτή των υγιών μαλλιών, είναι τόσο ευαίσθητα στην απομάκρυνση των λιπαρών ρύπων και φαίνονται τόσο ξηρά μετά το καθάρισμα με σαμπουάν (Robbins, 2012).

Η διαλυτοποίηση των υδρόφοβων ρύπων είναι εξίσου σημαντική με την αναδίπλωση στην καθαριστικότητα των σαμπουάν. Τα σαμπουάν είναι στην πραγματικότητα ένα μίγμα επιφανειοδραστικών συστημάτων αποτελούμενα από αναμειγμένα μικκύλια, τα οποία μειώνουν την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων του συστήματος. Έτσι οι υδροφοβικοί ρύποι του σμήγματος και άλλοι λιπαροί ρύποι, μπορούν να διαλυθούν στο σύστημα με την ενσωμάτωσή τους στα μικκύλια του σαμπουάν. Η διαλυτοποίηση είναι ένας πολύ σημαντικός μηχανισμός για το καθάρισμα των λιπαρών ρύπων από τα μαλλιά κατά το σαπούνισμα (Robbins, 2012).

Οι σωματιδιακοί ρύποι προκύπτουν από την σκόνη, το χώμα, την αιθάλη (καπνός), τους υδρογονάνθρακες, τα οξείδια μετάλλων ακόμα και από τα προϊόντα μαλλιών τα οποία εναποθέτουν υλικά όπως οξείδια του πυριτίου, του αλουμινίου ή του τιτανίου, μεγέθους από 1μm ως και μικρότερα από 0.1μm. Η απομάκρυνση των σωματιδιακών ρύπων δεν ελέγχεται από την υδροφιλικότητα της επιφάνειας της ίνας, αλλά από τον δεσμό τους με την επιφάνεια, την θέση τους και το μέγεθός τους. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ο σημαντικότερος παράγοντας καθώς όσο αυτό μειώνεται τόσο αυξάνεται η επιφάνεια επαφής με την επιφάνεια της τρίχας, καθιστώντας δύσκολη την απομάκρυνσή τους. Όταν το σωματίδιο του ρύπου αποτελείται από μη πολικούς παράγοντες, η προσκόλληση του εξαρτάται κυρίως στις δυνάμεις Van der Waals (Robbins, 2012).

Έτσι η απομάκρυνση αυτών των ρύπων πραγματοποιείται χάριν στον αφρό που παράγεται, η σταθερότητα του οποίου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την κύρια

επιφανειοδραστική ουσία που χρησιμοποιείται. Η κύρια λειτουργία του αφρού είναι να λειτουργεί ως μέσο αποκοπής των σωματιδιακών ρύπων και διασποράς τους μέσα σ' αυτόν, αποτρέποντας έτσι την επαναπόθεσή τους επάνω στην επιφάνεια της τρίχας.

Ακόμα αποτελεί και ψυχολογικό παράγοντα για τον καταναλωτή ο οποίος κρίνει την καθαριστική δύναμη και την αποτελεσματικότητα του προϊόντος από την αφριστική του δράση (Barker, 1985).

4.3.1.2. Σαμπουάν (Shampoos)

Τα σαμπουάν έχουν ως κύριο σκοπό την απορρύπανση των μαλλιών από διάφορους ρύπους. Οι περισσότεροι απ' αυτούς έχουν λιπαρή φύση και μπορούν να καταταχθούν σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες:

- α) Λιπαροί ρύποι, οι οποίοι είναι και το μεγαλύτερο ποσοστό των ρύπων των μαλλιών και προέρχονται κυρίως από εκκρίσεις των σμηγματογόνων αδένων
- β) Ρύποι που προέρχονται από άλλα προϊόντα μαλλιών και αποτελούνται από μια ποικιλία διαφόρων κατιονικών συστατικών, πολυμερών και λιπόφιλων παραγόντων
- γ) Μεταλλικά ιόντα και παράγωγά τους στα οποία συμπεριλαμβάνονται λιπαρές θειικές αλκοόλες ενωμένες σε κατάλοιπα του κυστεϊκού οξέος
- δ) Πρωτεϊνικοί ρύποι προερχόμενοι απ' το δέρμα, οι οποίοι όμως απομακρύνονται σχετικά εύκολα
- ε) Περιβαλλοντικοί ρύποι που συνήθως είναι σωματίδια από τον αέρα (υδρογονάνθρακες και αιθάλη) και μεταλλικά στοιχεία από το νερό.

(Robbins, 2012)

Τα σαμπουάν για να είναι αποτελεσματικά πρέπει να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- α) Καλές αφριστικές ιδιότητες και παραγωγή πυκνού αφρού
- β) Καλή απορρυπαντική δράση για την απομάκρυνση επιφανειακών εναποθεμάτων από την επιφάνεια των τριχών και το δέρμα της κεφαλής χωρίς την πρόκληση υπερβολικής απολίπανσης και ξηρότητας
- γ) Εύκολη απομάκρυνση από τα μαλλιά με το ξέβγαλμα
- δ) Να προσδίδουν στα μαλλιά ελάχιστη αντίσταση στο υγρό χτένισμα
- ε) Ελεγχόμενη εναπόθεση μαλακτικών παραγόντων χωρίς οπτικά ή χειροπιαστά κατάλοιπα
- στ) Χαμηλή ερεθιστικότητα και τοξικότητα

ζ) Λειτουργικότητα κάτω από διάφορες συνθήκες, όπως σκληρό και μαλακό νερό, και σε διάφορους τύπους μαλλιών.

(Barker, 1985)

Για να πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις ένα σαμπουάν μπορεί να περιέχει μίγματα επιφανειοδραστικών ουσιών, η καθεμιά με τον δικό της σκοπό, εφόσον βέβαια αυτές είναι συμβατές μεταξύ τους και δεν εμποδίζει η μια τη λειτουργία της άλλης ή ολόκληρου του σκευάσματος.

Οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες λειτουργούν ως απορρυπαντικοί, διαβρεχτικοί και διαλυτοποιητικοί παράγοντες γι' αυτό και αποτελούν την κύρια επιφανειοδραστική ουσία του προϊόντος. Κάποιες ανιονικές επιφανειοδραστικές λειτουργούν και ως καλοί αφριστικοί παράγοντες αλλά συνήθως απαιτείται η παρουσία κάποιας άλλης βοηθητικής ουσίας. Αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο στα σαμπουάν είναι οι εξής:

- **Παράγωγα του θειικού οξέος**

Είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη τάξη επιφανειοδραστικών στα σαμπουάν και κυρίως τα παράγωγα που προέρχονται από την λαουρική και μυριστική αλκοόλη. Χρησιμοποιούνται ως κύρια επιφανειοδραστικά. Τα λαουρυλοθειικά παράγωγα αποδίδουν μεγαλύτερο όγκο αφρού ενώ τα μυριστυλοθειικά αποδίδουν μια πιο πλούσια «υφή» (Harry, 1982). Έχουν υψηλή απορρυπαντική δράση και γαλακτωματοποιητική ικανότητα (Iwata & Shimada, 2013). Εμφανίζουν καλές αφριστικές ιδιότητες αλλά επειδή ο αφρός καταρρέει γρήγορα, συνδυάζονται με κάποια άλλη επιφανειοδραστική ουσία, συνήθως αμφοτερική (Abrutyn, 2011). Εξαιτίας του επιπλέον ατόμου οξυγόνου είναι πιο υδροφιλικές από τα σουλφονικά παράγωγα (Oldenhove de Guertechin, 1999). Τα αλκυλοθειικά άλατα ιζηματοποιούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες εξαιτίας του χαμηλού σημείου Krafft ($=16^{\circ}\text{C}$) και της χαμηλής τους διαλυτότητας. Τα μέλη με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα ($C > 16$) λειτουργούν περισσότερο ως αντιαφριστικά μέσα γι' αυτό η χρήση τους αποφεύγεται (Harry, 1982).

- Θεικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου ή λαουρυλοθειικό νάτριο, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$. Έχει μορφή σκόνης, με άσπρο χρώμα και χαμηλή διαλυτότητα στο κρύο νερό αλλά με μεγαλύτερη στο ζεστό ($35 - 40^{\circ}\text{C}$). Κύρια επιφανειοδραστική ουσία με συγκεντρώσεις $7 - 15\%$. (Μουλοπούλου – Καρακίτσου,

1998). Λόγω της ιζηματοποίησης του σε χαμηλές θερμοκρασίες αποφεύγεται η χρήση του σε διαφανή σαμπουάν (Iwata & Shimada, 2013).

- Θεϊκός δωδεκυλεστέρας αλκανολαμίνων, $C_{12}H_{25}OSO_3^- R_1R_2R_3NH^+$ όπου οι ομάδες R μπορεί να είναι υδρογόνο ή μικρές οργανικές ομάδες όπως μεθύλιο ή αιθύλιο. Ως πρώτες ύλες ανευρίσκονται σε διαλύματα συγκέντρωσης 30 – 40 % με κίτρινο χρώμα και χαμηλό ιξώδες. Το χρώμα τείνει προς το σκούρο με το πέρασμα του χρόνου και την έκθεση στο φως. Λόγω του χρώματός τους αποφεύγεται η χρήση τους σε διαφανή σαμπουάν (Iwata & Shimada, 2013). Παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό και χαμηλότερο σημείο θόλωσης απ' τα παράγωγα του νατρίου. Είναι ηπιότερες απορρυπαντικές ενώσεις και απολυπαίνουν λιγότερο το δέρμα, αποφεύγοντας έτσι την υπερβολική ξηρότητα μετά το ξέβγαλμα. Περισσότερο χρησιμοποιείται το άλας της τριαιθανολαμίνης (TEA) αν και υπάρχει κίνδυνος υδρόλυσης της σε χαμηλό pH (Harry, 1982 • Hyun Im, 2012).
 - Θεϊκός δωδεκυλεστέρας του αμμωνίου ή λαουρυλοθειικό αμμώνιο, $C_{12}H_{25}OSO_3^- NH_4^+$: Έχει καλές αφριστικές ιδιότητες και καλή διαλυτότητα. Ακόμα εμφανίζει σταθερότητα έναντι στην υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον (pH > 4.5)(Harry, 1982). Όταν χρησιμοποιείται σε σαμπουάν το pH θα πρέπει να παραμένει χαμηλό διότι σε υψηλές τιμές απελευθερώνεται αέρια αμμωνία
- **Αιθοξυλιωμένα παράγωγα του θεϊκού οξέος**

Με την αντικατάσταση των χρησιμοποιούμενων αλκοολών για την παραγωγή των θεϊκών αλκυλεστέρων από αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες προκύπτουν ενώσεις με βελτιωμένες ιδιότητες από αυτές των μη αιθοξυλιωμένων ομολόγων τους. Η διαλυτότητά τους στο νερό μπορεί να αυξηθεί ως και 50 % (Harry, 1982) και η αντοχή τους στο σκληρό νερό αυξάνεται ανάλογα με τον βαθμό αιθοξυλίωσης (Oldenhove de Guertechin, 1999). Ακόμα αυξάνεται το σημείο Krafft και παρεμποδίζεται η ιζηματοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες (Iwata & Shimada, 2013). Οι αφριστικές τους ιδιότητες είναι καλές αλλά ο αφρός που παράγεται είναι πιο ελαφρύς και με μικρότερη συνοχή σε σχέση με αυτόν που παράγουν οι μη αιθοξυλιωμένες ενώσεις, με αποτέλεσμα να καταρρέει εύκολα με την παρουσία λιπαρότητας. Γι' αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητος ο συνδυασμός τους με κάποια σταθεροποιητική και ενισχυτική ουσία αφρού (Harry, 1982). Το ιξώδες τους μπορεί να ρυθμιστεί εύκολα στο επιθυμητό επίπεδο με την προσθήκη κάποιου ηλεκτρολύτη

όπως γλωριούχο νάτριο (Oldenhove de Guertechin, 1999). Ακόμα η ερεθιστικότητα τους στο δέρμα μειώνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός αιθοξυλίωσης (Harry, 1982).

- Αιθοξυλιωμένος θειικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου ή λαουρυλοαιθεροθειικό νάτριο, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$, με $n=2-3$: Χρησιμοποιείται σε διαφανή και ιριδίζοντα σαμπουάν. Έχει καλές αφριστικές ιδιότητες και είναι σταθερό ακόμα και σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον.
- Αιθοξυλιωμένος θειικός δωδεκυλεστέρας του αμμωνίου ή λαουρυλοαιθεροθειικό αμμώνιο, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOSO_3NH_4$ με $n=2-3$: Χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με το λαουρυλοθειικό αμμώνιο. (Iwata & Shimada, 2013).

- **Παράγωγα του σουλφονικού οξέος**

- Σουλφονικές α – ολεφίνες, $CH_3 - (CH_2)_m - CH = CH - (CH_2)_n - SO_3^- M^+$, όπου $9 \leq n + m \leq 15$: δηλαδή η ανθρακική αλυσίδα αποτελείται συνολικά από 12 ως 18 άτομα άνθρακα. (Oldenhove de Guertechin, 1999). Αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο όμως είναι αυτές με 14 και 16 άτομα άνθρακα (Harry, 1982 & Barker, 1985). Έχουν καλές αφριστικές ιδιότητες και ο παραγόμενος αφρός είναι αρκετά ανθεκτικός στην παρουσία ρύπων και λιπαρότητας (Iwata & Shimada, 2013). Είναι σταθερές σε ένα ευρύ φάσμα pH και θερμοκρασίας και είναι ανθεκτικές στο σκληρό νερό (Harry, 1982) Ακόμα είναι φιλικές προς το δέρμα καθώς είναι υποαλλεργικές (Iwata & Shimada, 2013).
- Ισαιθιονικοί εστέρες του νατρίου, $RCOOCH_2 - CH_2 - SO_3 Na$, γνωστοί και ως Hostapon A. Η ποιότητα των προϊόντων που αποδίδουν μοιάζει με αυτή των θεικών αλκυλεστέρων με ίδιο μήκος αλυσίδας. Είναι πολύ ήπιες με το δέρμα και τις τρίχες της κεφαλής και δεν επηρεάζονται από τα ιόντα του ασβεστίου (Harry, 1982). Είναι όμως ευαίσθητοι στην υδρόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον λόγω του εστερικού δεσμού (Iwata & Shimada, 2013).
- Μεθυλοταυρίδες, $RCON(-CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$, η ομάδα R μπορεί να είναι κοκοϋλίο ή λαουρύλιο: Όταν προστίθενται σε διαφανή σαμπουάν θα πρέπει να αφαιρούνται τα άλατα γιατί προκαλείται ιζηματοποίηση και θολότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα διαφανή σαμπουάν που παράγονται τότε έχουν pH = 5.5 ή και χαμηλότερο. Η κοκοϋλική μεθυλοταυρίνη του νατρίου προσδίδει στα μαλλιά μια λεία και απαλή αίσθηση (Iwata & Shimada, 2013).

- Ακυλοσαρκοσίδες, $\text{RCON}(-\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{COO}^- \text{M}^+$: Χρησιμοποιούνται ως βοηθητικές επιφανειοδραστικές ουσίες στους θεικούς δωδεκυλεστέρες και στις αμφοτερικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Παρουσιάζουν καλές αφριστικές ιδιότητες και αφήνουν μια καλή αίσθηση στα μαλλιά και στο δέρμα. Ακόμα εμφανίζουν αξιοσημείωτη συμβατότητα με πολλές κατιονικές ύλες χωρίς να επηρεάζουν τις μαλακτικές ή τις μικροβιοκτόνες ιδιότητές τους. Αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι η μυριστική και η λαουρυλική σαρκοσίδη του νατρίου. (Harry, 1982)
- Ακυλοπεπτίδια, $\text{R-CO-NH-[CH(-X)-CO-NH-CH(-X)]}_n-\text{COO}^- \text{M}^+$: Χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τους θεικούς αλκυλεστέρες προκειμένου να μειώσουν την ερεθιστικότητά τους και να προωθήσουν την παραγωγή κρεμώδους και μαλακού αφρού (Harry, 1982). Επίσης είναι ανθεκτικά στο σκληρό νερό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μαλακτικοί παράγοντες λόγω της συμβατότητάς τους με την κερατίνη των τριχών και με τις κατιονικές ύλες αλλά είναι ευαίσθητα στην υδρόλυση και στην αποσύνθεση από μικροοργανισμούς (αν μολυνθούν ή αν δεν διατηρούνται σωστά) (Oldenhove de Guertechin, 1999).

4.3.1.3. Αφρόλουτρα (Bubble baths, Shower gels)

Τα αφρόλουτρα είναι σκευάσματα που έχουν ως κύριο σκοπό την απορρύπανση του δέρματος από διάφορους ρύπους και παράλληλα, την περιποίηση, την απόσμηση και τον αρωματισμό του (Harry, 1982).

Οι ρύποι που παρατηρούνται στην επιφάνεια του δέρματος είναι εκκρίσεις του σώματος, όπως σμήγμα και ιδρώτας, υπολείμματα νεκρών δερματικών κυττάρων, μικροοργανισμοί αλλά και εξωγενείς ρύποι, όπως υπολείμματα άλλων κοσμητικών προϊόντων, φάρμακα κ. α. (Thau, 1985)

Ένα καλό αφρόλουτρο θα πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες:

- α) Να παρέχει άφθονο αφρό ακόμα και στην μικρότερη δυνατή συγκέντρωση της απορρυπαντικής επιφανειοδραστικής ουσίας.
- β) Ο αφρός που παράγεται θα πρέπει να είναι σταθερός, ιδιαίτερα στην παρουσία σαπώνων, ρύπων και σκληρού νερού και για ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιακών μεταβολών.
- γ) Δεν θα πρέπει να είναι ερεθιστικό για τα μάτια, το δέρμα και τους βλεννογόνους.

δ) Θα πρέπει να έχει επαρκή απορρυπαντική δράση ώστε να καθαρίζει το δέρμα από τελεσματικά

(Harry, 1982 • Sauté, 1975).

Οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σ' αυτά τα σκευάσματα είναι περίπου οι ίδιες που χρησιμοποιούνται και στα σαμπουάν μιας και το υπόστρωμα που πρόκειται να καθαριστεί είναι πάλι η κερατίνη και η παραγωγή αφρού είναι και εδώ απαραίτητη.

• **Παράγωγα του θειικού οξέος:**

- θειικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου ή λαουρυλοθειικό νάτριο, έχει ως μειονέκτημα το υψηλό σημείο θολότητας και τη σχετικά χαμηλή διαλυτότητα.
- θειικός δωδεκυλεστέρας του αμμωνίου ή λαουρυλοθειικό αμμώνιο, έχει ως μειονέκτημα τον κίνδυνο απελευθέρωσης αέριας αμμωνίας σε υψηλές τιμές pH.
- θειικός δωδεκυλεστέρας των αλκυλαμινών ή λαουρυλοθειικές αλκυλαμίνες, εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα και χαμηλότερο ιξώδες απ' τα προηγούμενα επιτρέποντας έτσι την παρασκευή ρευστών προϊόντων με μεγαλύτερη συγκέντρωση. Έχει ως μειονέκτημα την παραγωγή λιγότερου αφρού.
- αιθοξυλιωμένοι θειικοί αλκυλεστέρες: κυρίως αιθοξυλιωμένοι δωδεκυλεστέρες του νατρίου ή του αμμωνίου, με 2-3 mole αιθοξυλενίου ανά mole θειικού δωδεκυλεστέρα. Παράγουν άφθονο αφρό ανεξάρτητα από την σκληρότητα του νερού με καλή σταθερότητα υπό την παρουσία ρύπων, και εμφανίζουν καλή συμβατότητα με το δέρμα. (Harry, 1982)

4.3.2. Γαλακτωματοποίηση

4.3.2.1. Σάπωνες λιπαρών οξέων

Χρησιμοποιούνται ως βασικοί γαλακτωματοποιητές σε πολλά καλλυντικά σκευάσματα, κυρίως κρέμες και γαλακτώματα. Κάποιες χαρακτηριστικές χρήσεις τους είναι στις ψυχρές κρέμες, στις στεατικές κρέμες και σε κάποιες μαλακτικές κρέμες. Το βασικό χαρακτηριστικό τους είναι η ευκολία παρασκευής τους, καθώς όπως αναφέρθηκε παρασκευάζονται *in situ*. Τα προϊόντα που παρασκευάζονται με

την χρήση σαπώνων ως γαλακτωματοποιητές έχουν ελαφρώς αλκαλικό pH μεταξύ 7.5 – 9.5.

Οι σάπωνες των καρβοξυλικών οξέων με αλκάλια και αμίνες είναι ευαίσθητα στο ασβέστιο και σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα ασβεστίου στο σκληρό νερό. Αυτό οδηγεί σε αντιστροφή ή συχνότερα, διάλυση του γαλακτώματος. Αυτή η μη αντοχή στο σκληρό νερό έχει πρακτικά αποκλείσει την χρήση των κλασικών σαπώνων στα σαμπουάν. Όμως με την προσθήκη χηλικών αντιδραστηρίων όπως το EDTA, η ίζηματοποίηση των αλάτων του ασβεστίου μπορεί να αποφευχθεί (Idson, 1985).

- **Αλκαλικοί σάπωνες**

Οι σάπωνες του νατρίου χρησιμοποιούνται κυρίως σε γαλακτώματα ο/w. Έχουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό και αποδίδουν σταθερά και σφιχτά γαλακτώματα, προσδίδοντας «σώμα» στις κρέμες που προστίθενται.

Τα άλατα με βάση το κάλιο δεν είναι τόσο σκληρά και έχουν μαλακότερη αίσθηση στο δέρμα.

Σε υδατικά διαλύματα, οι σάπωνες δίνουν pH περίπου 10. Ως αποτέλεσμα είναι αποτελεσματικά μόνο σε γαλακτώματα στα οποία ένα σχετικά υψηλό pH είναι ανεκτό. (Idson, 1985).

- Σύστημα κηρός μέλισσας – βόρακας

Ένα απ' τα πιο γνωστά συστήματα γαλακτωματοποίησης που βασίζονται στην εξουδετέρωση λιπαρού οξέος – βάσης, με το νάτριο ως αλκαλικό παράγοντα είναι το σύστημα κηρού μέλισσας – βόρακας, το οποίο δίνει γαλακτώματα O/W. Ο κηρός μέλισσας είναι μια πρώτη ύλη φυσικής προέλευσης που αποτελεί μίγμα εστέρων από οξέα κηρών, κυρίως παλμιτικό μυρικυλεστέρα, υδρογονάνθρακες, κυρίως $C_{31}H_{64}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{30}H_{60}$, ελεύθερα οξέα κηρών, κυρίως κηρωτικό και μελισσικό οξύ, ελεύθερες ανώτερες αλκοόλες, όπως μυρικυλική αλκοόλη (Δούκας, 1998). Ο βόρακας είναι κρυσταλλικό ένυδρο άλας του τετραβορικού οξέος ($H_2B_4O_7$) με το νάτριο, με χημικό τύπο $Na_2B_4O_7$ (Βέγκος, 2004). Ο βόρακας αντιδρά με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που περιέχονται στο κερί μέλισσας και σχηματίζονται άλατα νατρίου, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση (Δούκας, 2002):

λιγότερο σταθερό από το επιθυμητό. Όταν βρίσκεται σε περίσσεια μπορεί να δώσει μια σπειρωτή κρέμα η οποία μπορεί να διαχωριστεί με την ψύξη. Το οξύ που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το στεατικό οξύ. Όταν η τριαιθανολαμίνη αντιδράει με το στεατικό οξύ σχηματίζεται το στεατικό τριμεθυλαμμώνιο, όπως έχει περιγραφεί παραπάνω. Όταν το στεατικό οξύ βρίσκεται σε μια μικρή περίσσεια αποδίδει μια ιριδίζουσα (περλέ) εμφάνιση, λόγω της ελαφριάς κρυσταλλοποίησης της ελεύθερης μορφής του. Οι σάπωνες και οι κρέμες της TEA τείνουν να κιτρινίζουν με το πέρασμα του χρόνου υπό ορισμένες συνθήκες. Η αποφυγή των μεταλλικών ρύπων, όπως του σιδήρου, βοηθά στην αποφυγή αυτού του φαινομένου.

(Idson, 1985)

Οι σάπωνες της TEA βρίσκουν ευρεία χρήση στις παρασκευές απορροφούμενων (ή εξαφανιζόμενων κρεμών). Ιδιαίτερα ο συνδυασμός της με το στεατικό οξύ συναντάται σε πολλά είδη κρεμών, όπως είναι οι ενυδατικές, οι κρέμες βάσεις, οι κρέμες χεριών και σώματος. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γαλακτωματοποιητές σε καθαριστικές κρέμες με λιγότερο λιπαρό περιεχόμενο απ' αυτό του συστήματος βόρακας – κερι μέλισσας. (Harry, 1982)

Το ολεϊκό αμμώνιο χρησιμοποιείται εξίσου εκτεταμένα στις παρασκευές χρωματισμού μαλλιών και στα προϊόντα αποχρωματισμού στα οποία απαιτείται ένα υψηλότερο pH.

- **Μεταλλικοί σάπωνες**

Εμφανίζουν εμφανείς διαφορές απ' τους αλκαλικούς. Αυτοί δεν χρησιμοποιούνται συχνά ως γαλακτωματοποιητές. Η περιστασιακή τους χρήση ως γαλακτωματοποιητές είναι περιορισμένη σε προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε έλαια του τύπου W/O, όπως σε καθαριστικές κρέμες και σε κρέμες νυκτός. Όταν διαλυθούν στο έλαιο, αυτοί οι μεταλλικοί σάπωνες πηξουν την λιπαρή φάση και βοηθούν στην σταθεροποίηση του γαλακτώματος. Η διαφορετική γαλακτωματοποιητική συμπεριφορά προκύπτει διότι οι μεταλλικοί σάπωνες περιέχουν τουλάχιστον δυο λιπαρές αλυσίδες, με δυο λιποδιαλυτές ομάδες. Έτσι έχουν μεγαλύτερη έλξη για την λιπαρή φάση ενός γαλακτώματος απ' ότι οι σάπωνες του νατρίου, που έχουν μια λιπαρή αλυσίδα. (Idson, 1985)

Ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι:

- στεατικό μαγνήσιο, $C_{36}H_{70}MgO_4$, λευκή σκόνη, αδιάλυτη στο νερό, σταθεροποιητής γαλακτωμάτων W/O (Βέγκος, 2004)

- **Λιπαρά οξέα**

- Λαουρικό οξύ, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$: Λιπαρό οξύ με ευθεία αλυσίδα, οι σάπωνες του με υδροξείδιο του καλίου χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υγρών καθαριστικών σαπουνιών και σαπούνια σώματος. (Iwata & Shimada, 2013)
- Μυριστικό οξύ, $CH_3(CH_2)_{12}COOH$: Χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το λαουρικό οξύ. Οι σάπωνες τους με υδροξείδιο του καλίου χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σαπουνιών σώματος. Επίσης χρησιμοποιείται σε μίγματα παλμιτικού και στεατικού οξέος για την παρασκευή κρεμοσάπωνων. (Iwata & Shimada, 2013)
- Παλμιτικό οξύ, $CH_3(CH_2)_{14}COOH$: Δεν χρησιμοποιείται καθαρό αλλά μόνο σε μίγματα με το στεατικό οξύ (Iwata & Shimada, 2013)
- Στεατικό οξύ, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$: Το στεατικό οξύ είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο για τον σχηματισμό γαλακτωμάτων O/W (Idson, 1985). Στο εμπόριο δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή αλλά σε μίγματα με άλλα λιπαρά οξέα, όπως το παλμιτικό και το μυριστικό, γνωστό ως στεαρίνη (Δούκας, 1998). Το προτιμητέο μίγμα στεαρίνης είναι αυτό που προέρχεται από τριπλή πίεση της και η αναλογία στεατικού οξέος : παλμιτικού οξέος είναι 45% : 55%. (Δούκας, 1998 • Idson, 1985 • Fox, 1974). Το μίγμα αυτό προέρχεται από ζωικό λίπος (ξύγκι) και περιέχει και ολεϊκό οξύ. Όμως η παρουσία ολεϊκού οξέος στο μίγμα δεν είναι επιθυμητή λόγω του υψηλού κινδύνου τάγγισης που αυτό προσδίδει. Το ολεϊκό οξύ απομακρύνεται με πίεση του μίγματος, έτσι ύστερα από τριπλή πίεση η στεαρίνη που προκύπτει είναι καθαρή από ολεϊκό οξύ. Το παλμιτικό οξύ επηρεάζει το ιξώδες του προϊόντος, έτσι προϊόντα που περιέχουν στεαρίνη με μεγαλύτερη αναλογία στεατικού : παλμιτικού οξέος (μεταξύ 50:50 ως 90:10) είναι σκληρά και με μεγάλο ιξώδες, ενώ προϊόντα με ποσοστό παλμιτικού οξέος μεγαλύτερο απ' αυτό του στεατικού είναι πιο μαλακά και έχουν μικρότερο ιξώδες. (Fox, 1974) Το είδος της βάσης που χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση διαμορφώνει σημαντικά τις ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων. Οι σάπωνες με νάτριο δίνουν σχετικά σκληρά και τραχιά προϊόντα, οι σάπωνες με κάλιο δίνουν μαλακότερα προϊόντα με μέτριο

ιξώδες και ωραία, στιλπνή εμφάνιση ενώ οι σάπωνες με τριαιθανολαμίνη δίνουν μαλακά προϊόντα, με χαμηλό ιξώδες και στιλπνή υφή. (Iwata & Shimada, 2013)

- Βεχενικό οξύ, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ και κηρωτικό οξύ, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$: Αυτά τα οξέα βρίσκονται στο κερι μέλισσας και οι σάπωνες τους με τον βόρακα, όπως περιγράφηκε αποτελούν γαλακτωματοποιητές o/w. (Iwata & Shimada, 2013)
- Ελαϊκό οξύ, *cis* – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$: Είναι ακόρεστο λιπαρό οξύ με έναν διπλό δεσμό. Η χρήση του ως κύριος γαλακτωματοποιητής αποφεύγεται λόγω της αυξημένης τάσης του οξειδωση. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να επιβραδυνθεί σε μεγάλο βαθμό με τη χρήση πολύ καθαρού ελαϊκού οξέος και την προσθήκη κατάλληλων αντιοξειδωτικών. Η πιο επιθυμητή μορφή του ελαϊκού οξέος στην κοσμητολογία είναι η λεγόμενη «λευκή». Τα γαλακτώματα που σχηματίζει είναι υγρά, έτσι χρησιμοποιείται περισσότερο ως ρυθμιστής ιξώδους των στεατικών σαπώνων. Ακόμα μια σημαντική χρήση του είναι στην *in situ* γαλακτωματοποίηση σε σαμπουάν τύπου Καστίλης. Γενικώς οι σάπωνες των ακόρεστων λιπαρών οξέων, παρουσιάζουν αυξημένη τάση για οξειδωση και τάγιση, λόγω των πολλαπλών δεσμών που περιέχουν (Idson, 1985)
- Ισοστεατικό οξύ, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$: Τα ισοστεατικά οξέα που προέρχονται από το πετρέλαιο, είναι περίπλοκα μίγματα υγρών, κορεσμένων ισομερών λιπαρών οξέων με διακλαδούμενη αλυσίδα με 18 άτομα άνθρακα. Ο υψηλός βαθμός κορεσμού έχει σαν αποτέλεσμα την καλή αντίσταση στην οξειδωση και την σταθερότητα του χρώματος. (Idson, 1985) Είναι κατάλληλα για υγρές παρασκευές και μπορούν να αντικαταστήσουν το ελαϊκό οξύ σε κρέμες με χαμηλό ιξώδες. (Iwata & Shimada, 2013)

4.3.2.2. Παράγωγα του θεικού οξέος

Η χρήση τους ως γαλακτωματοποιητές σε προϊόντα που παραμένουν στο δέρμα είναι προσεκτική κυρίως λόγω της αυξημένης ερεθιστικότητάς που προκαλούν (Spiess, 1996). Γι' αυτόν τον λόγο ανευρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις.

Τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα παράγωγα του θεικού οξέος είναι οι θεικοί αλκυλεστέρες, οι οποίοι κατά κανόνα σχηματίζουν γαλακτώματα O/W (Oldenhove de Guertechin, 1999). Λόγω του χαμηλού σημείου θάλωσής τους ιζηματοποιούνται στις

χαμηλές θερμοκρασίες γι' αυτό και είναι προτιμότερη η χρήση των αιθοξυλιωμένων θεικών αλκυλεστέρων, οι οποίοι έχουν υψηλότερο σημείο θόλωσης και δίνουν πιο σταθερά γαλακτώματα (Iwata & Shimada, 2013)

- Ο θεικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου χρησιμοποιείται ως κύριος γαλακτωματοποιητής σε κρέμες και λοσιόν ο/w, όμως λόγω της υψηλής του υδροφιλικότητας απαιτείται ο συνδυασμός του με έναν γαλακτωματοποιητή με μικρότερο HLB προκειμένου να εξισορροπηθεί το γαλάκτωμα (Idson, 1985).
- Ο αιθοξυλιωμένος θεικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γαλακτωματοποιητής σε καθαριστικά γαλακτώματα προσώπου, όπου είναι επιθυμητή η ελαφριά παραγωγή αφρού. (Harry, 1982)

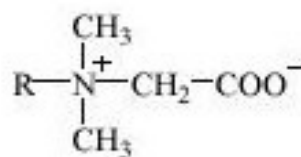
5. ΕΠΑΜΦΟΤΕΡΙΖΟΥΣΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

5.1. Γενικά

Ως επαμφοτερίζουσες επιφανειοδραστικές ουσίες ή αμφολύτες, χαρακτηρίζονται οι επιφανειοδραστικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν ή δύνανται να σχηματίσουν στο ίδιο μόριο κατιονικές και ανιονικές λειτουργικές ομάδες, υπό συγκεκριμένες συνθήκες (Myers, 2006).

Συγκεκριμένα το φορτίο τους επηρεάζεται από το pH του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται, έτσι σε χαμηλές τιμές pH φορτίζονται θετικά και λειτουργούν ως κατιονικές ενώσεις ενώ σε υψηλές τιμές pH φορτίζονται αρνητικά και λειτουργούν ως ανιονικές ενώσεις (Idson, 1985). Όταν το pH βρίσκεται κοντά στο ισοηλεκτρικό τους σημείο λειτουργούν ως διοντικές ενώσεις με ουδέτερο συνολικό φορτίο (Oldenhove de Guertechin, 1999). Ένα χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν οι περισσότερες επαμφοτερίζουσες επιφανειοδραστικές ενώσεις είναι η μείωση της διαλυτότητάς τους στο νερό, όταν το pH βρίσκεται κοντά ή ακριβώς στο ισοηλεκτρικό τους σημείο.

Εικόνα 5.1 Παράδειγμα αμφολυτικής επιφανειοδραστικής ουσίας (αλκυλοβεταΐνη)

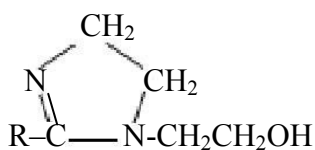


Πηγή: http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2001/87-7944-596-9/html/kap06_eng.htm

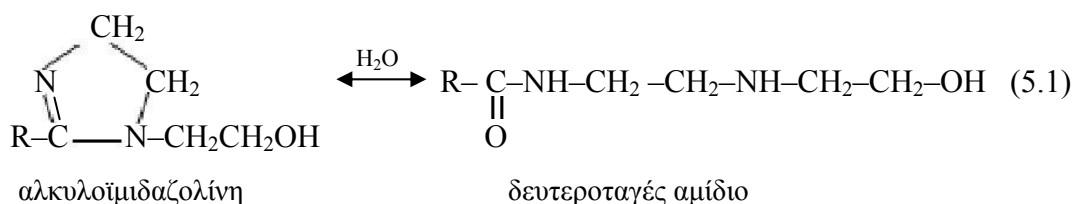
5.2. Διαχωρισμός και παρασκευές

5.2.1. Αμφοτερικά παράγωγα της ιμιδαζολίνης

Παρασκευάζονται σε δυο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο πραγματοποιείται συμπύκνωση ενός λιπαρού οξέος, με μήκος αλυσίδας από 8–18 άτομα C, με μια πολυαμίνη και παράγεται μια κυκλική αλκυλοϊμιδαζολίνη (Myers, 2006). Η πολυαμίνη που χρησιμοποιείται περισσότερο μέχρι σήμερα είναι η αμινοαιθυλοαιθανολαμίνη, με τύπο $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, έτσι η αλκυλοϊμιδαζολίνη που προκύπτει έχει την παρακάτω δομή (Oldenhove de Guertechin, 1999):



Στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται αλκυλίωση του παραπάνω δακτυλίου με αλκυλοκαρβοξυλικές ή σουλφονικές οργανικές ενώσεις σε αλκαλικό υδατικό περιβάλλον, η οποία αναγκαστικά οδηγεί σε διάνοιξη του λόγω υδρόλυσης, σύμφωνα με την χημική εξίσωση 5.1 (Christiansen, 1982).



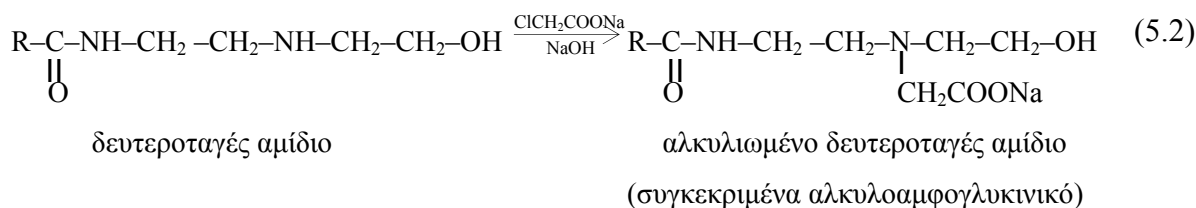
Υπό τις παραπάνω συνθήκες υδρόλυσης συνήθως παράγονται και τριτοταγή αμίδια

$$\begin{array}{c}
 \text{R-C-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \\
 \parallel \quad | \\
 \text{O} \quad \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}
 \end{array}$$

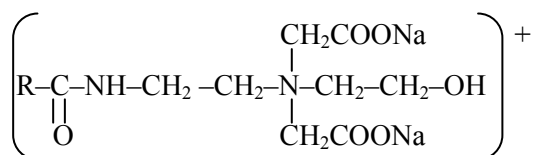
αλλά σε μικρότερο βαθμό.

Με την διαδικασία της αλκυλίωσης εισάγεται στο μόριο το ανιονικό μέλος της ένωσης.

Όταν η αλκυλίωση πραγματοποιείται με αλκυλοκαρβοξυλικές ενώσεις το ανιονικό μέλος της αμφολυτικής ένωσης θα είναι καρβοξυλομάδα. Η αλκυλοκαρβοξυλική ένωση που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι το χλωροξικό νάτριο, $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες αλκυλοκαρβοξυλικές ενώσεις όπως το ακρυλικό οξύ και ο ακρυλικός μεθυλ- και αιθυλεστέρας (Christiansen, 1982). Στην χημική εξίσωση 5.2 φαίνεται η αλκυλίωση δευτεροταγούς αμιδίου με χλωροξικό νάτριο.



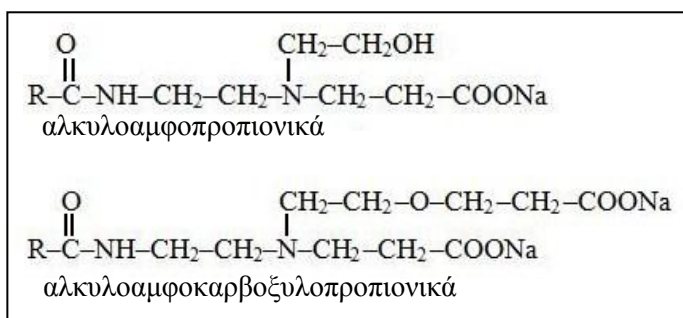
Αν η αλκυλίωση συνεχιστεί, παράγονται τεταρτοταγείς ενώσεις με την εξής δομή:



αλκυλοαμφοκαρβοξυλογλυκινικό ιόν

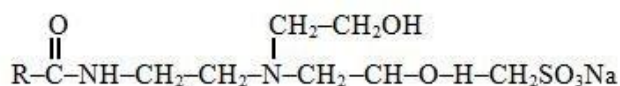
Όταν χρησιμοποιείται το χλωροξικό νάτριο παράγονται οι παραπάνω ενώσεις οι οποίες ονομάζονται αμφογλυκινικά, ενώ όταν χρησιμοποιείται το ακρυλικό οξύ, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, παράγονται ενώσεις που ονομάζονται αμφοπροπιονικά.

Εικόνα 5.2 Αμφοπροπιονικές ενώσεις



Πηγή: Bluestein, B. (1982). *Amphoteric Surfactants*. New York: Marcel Dekker

Όταν ο αλκυλιωτικός παράγοντας είναι κάποια σουλφονική οργανική ένωση, όπως το 3-χλωρο-2-υδροξυπροπανοσουλφονικό οξύ προκύπτουν ενώσεις όπου το ανιονικό μέρος τους είναι σουλφονική ομάδα, όπως η παρακάτω:



αλκυλοαμφοπροποσουλφονικό νάτριο

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι για τα αμφολυτικά παράγωγα της ιμιδαζολίνης υπάρχουν δυο πιθανά κατιονικά μέλη και δυο ανιονικά. Τα κατιονικά είναι η τριτοταγής αμίνη $-\text{NR}_2$ και το τεταρτοταγές αμμώνιο $-\text{N}^+\text{R}_3$, ενώ τα ανιονικά είναι η καρβοξυλομάδα $-\text{COOH}$ και η σουλφονομάδα $-\text{SO}_3\text{H}$ (Christiansen, 1982)

Το τεταρτοταγές αμμώνιο είναι πιο ισχυρό κατιονικό μέλος απ' ότι η τριτοταγής αμίνη και η σουλφονομάδα είναι πιο ισχυρό ανιονικό μέλος απ' ότι η καρβοξυλομάδα. Έτσι μπορούν να διακριθούν οι εξής κατηγορίες όπως συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.1 Ιονικά μέλη αμφοτερικών παραγώγων ιμιδαζολίνης και το φορτίο τους σε διάφορες περιοχές pH

Κατηγορία	Μέλη	Όξινο	Ισοηλεκτρική περιοχή	Αλκαλικό
1	-COOH -NR ₂	-COOH -N ⁺ R ₂ H	-COO ⁻ -N ⁺ R ₂ H	-COO ⁻ -NR ₂
2	-COOH -N ⁺ R ₃	-COOH -N ⁺ R ₃	-COO ⁻ -N ⁺ R ₃	-COO ⁻ -N ⁺ R ₃
3	-SO ₃ H -NR ₂	-SO ₃ ⁻ -N ⁺ R ₂ H	-SO ₃ ⁻ -N ⁺ R ₂ H	-SO ₃ ⁻ -NR ₂
4	-SO ₃ H -N ⁺ R ₃	-SO ₃ ⁻ -N ⁺ R ₃	-SO ₃ ⁻ -N ⁺ R ₃	-SO ₃ ⁻ -N ⁺ R ₃

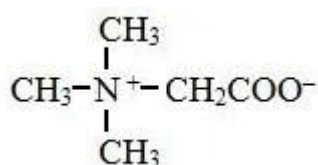
(Christiansen, 1982)

Όπως φαίνεται, οι ενώσεις της πρώτης κατηγορίας θα είναι κατιονικές σε όξινο περιβάλλον, ισοηλεκτρικές κοντά στο ουδέτερο και ανιονικές σε αλκαλικό. Οι ενώσεις της δεύτερης κατηγορίας θα είναι κατιονικές σε όξινο περιβάλλον ενώ θα μετατρέπονται σε ισοηλεκτρικές σε ελαφρώς αλκαλικό. Οι ενώσεις της τρίτης κατηγορίας θα είναι ισοηλεκτρικές ακόμα και σε αρκετά όξινο περιβάλλον ενώ θα είναι ανιονικές σε αλκαλικό. Τέλος οι ενώσεις της τέταρτης κατηγορίας θα είναι ισοηλεκτρικές σε ένα ευρύ φάσμα pH (Myers, 2006).

5.2.2. Βεταΐνες

Ο όρος «Βεταΐνες» χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τον Brühl (1876) για να περιγράψει τις όμοιες δομικά ενώσεις με την οξική τριμεθυλαμίνη, ένα φυσικό προϊόν προερχόμενο απ' το φυτό Beta Vulgaris (Ernst & Miller, 1982).

Εικόνα 5.3 Οξική τριμεθυλαμίνη



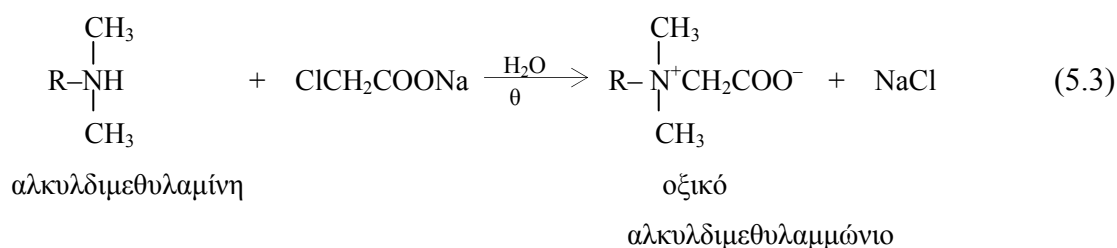
Πηγή: Bluestein, B. (1982). *Amphoteric Surfactants*. New York: Marcel Dekker

Η ίδια η ένωση δεν αποτελεί επιφανειοδραστική ουσία, όταν όμως μια μεθυλική ομάδα αντικατασταθεί με μια μεγάλη αλκυλική υδρόφοβη αλυσίδα τότε οι ενώσεις που προκύπτουν έχουν σημαντικές επιφανειοδραστικές ιδιότητες. Η υδρόφοβη αλυσίδα συνήθως προέρχεται από κάποιο λιπαρό οξύ ή μπορεί να είναι και αλκυλοαμίδιο λιπαρού οξέος (Myers, 2006).

Σήμερα ο όρος «βεταΐνες», από άποψη χημικής ονοματολογίας, δεν είναι τεχνικά σωστός καθώς οι ιδιότητές των ενώσεων στις οποίες αναφέρεται διαφέρουν ουσιαστικά από εκείνες της πραγματικής βεταΐνης. Παρόλα αυτά εξακολουθούν να παραμένουν υπό αυτήν την ονομασία στην υπηρεσία παροχής περιλήψεων επιστημονικών δημοσιεύσεων χημείας (CAS). Οι βεταΐνες μπορούν να ονομαστούν βάσει του αμινοξέος απ' το οποίο υπάρχει δυνατότητα να προέρχονται, για παράδειγμα η ένωση $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$ μπορεί να ονομαστεί δωδεκυλοβεταΐνη, N-δωδεκυλ-N,N-διμεθυλογλυκίνη ή οξικό διμεθυλοδωδεκυλαμμωνιο.

Το κεντρικό μόριο της ένωσης μπορεί να είναι τεταρτοταγές αμμώνιο R_4N^+ , σουλφόνιο R_3S^+ ή R_4P^+ , όμως μεγαλύτερη εμπορική σημασία και περισσότερες εφαρμογές βρίσκουν οι βεταΐνες του τεταρτοταγούς αμμωνίου.

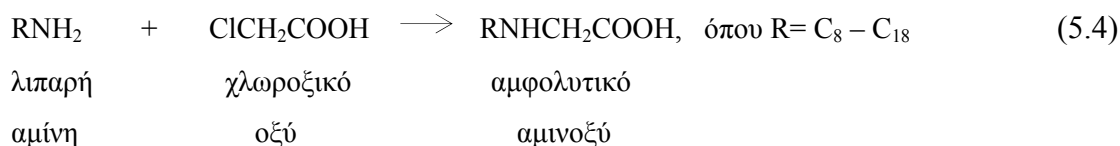
Ο πιο απλός τρόπος παρασκευής τους είναι η αντίδραση μιας τριτοταγούς αμίνης, συνήθως αλκυλδιμεθυλαμίνης με χλωροξικό νάτριο (Myers, 2006):



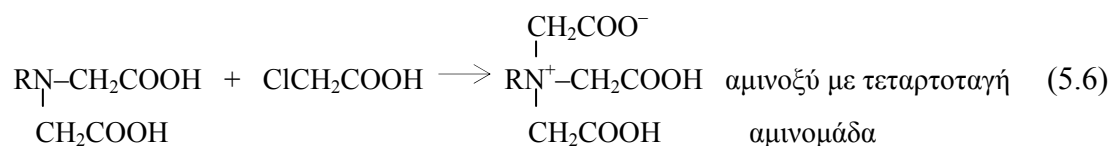
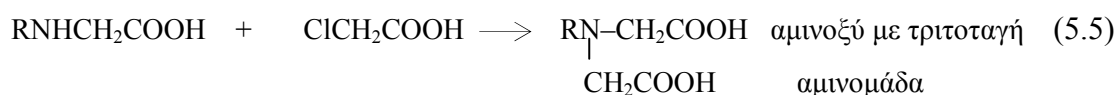
Οι ιδιότητές τους διαφέρουν αρκετά σε σχέση με την προηγούμενη κατηγορία αμφολυτών καθώς εμφανίζουν ελάχιστα έως καθόλου ανιονικό χαρακτήρα σε αλκαλικό pH και η διαλυτότητά τους στο νερό παραμένει καλή ακόμα και στο ισοηλεκτρικό τους σημείο (Ernst & Miller, 1982). Μάλιστα, λόγω του ιδιαίτερα κατιονικού χαρακτήρα τους έχει αμφισβητηθεί από μερικούς συγγραφείς η κατάταξή τους στις επαμφοτερίζουσες επιφανειοδραστικές ουσίες.

5.2.3. Αμφολυτικά αμινοξέα

Ο ευκολότερος τρόπος παρασκευής τους είναι η αντίδραση ανώτερων λιπαρών αμινών με αλογονούχα καρβοξυλικά οξέα, όπως το χλωροξικό οξύ:

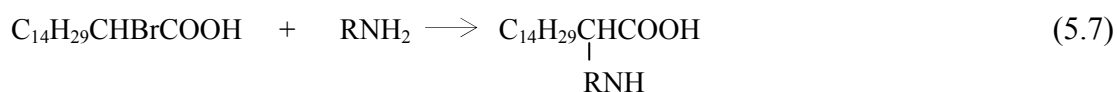


Αν το χλωροξικό οξύ βρίσκεται σε επαρκή περίσσεια τότε η αντίδραση συνεχίζεται αποδίδοντας αμινοξέα με τριτοταγείς και τεταρτοταγείς αμινομάδες:



Αυτές οι ενώσεις εμφανίζουν επιφανειοδραστικές ιδιότητες και σε όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον.

Η αντίδραση με α - αλογονωμένα καρβοξυλικά οξέα, όπως το α - βρωμοπαλμιτικό οξύ αποδίδει ενώσεις με παραπάνω από μια λιπαρή αλυσίδα, όπως φαίνεται στην χημική εξίσωση 5.7:



Η παρασκευή αμινοκαρβοξυλικών οξέων είναι δυνατή και με άλλες πολυπλοκότερες διαδικασίες οι οποίες αποδίδουν ενώσεις με διάφορες δομές, όπως αυτές της εικόνας 5.4 (Rosenblatt, 1982).

Εικόνα 5.4 Ένωση με πρώτη ύλη ολεϊκό οξύ (α) και ένωση προερχόμενη από ακυλιωμένη πολυαμίνη (β)



Πηγή: Bluestein, B. (1982). *Amphoteric Surfactants*. New York: Marcel Dekker

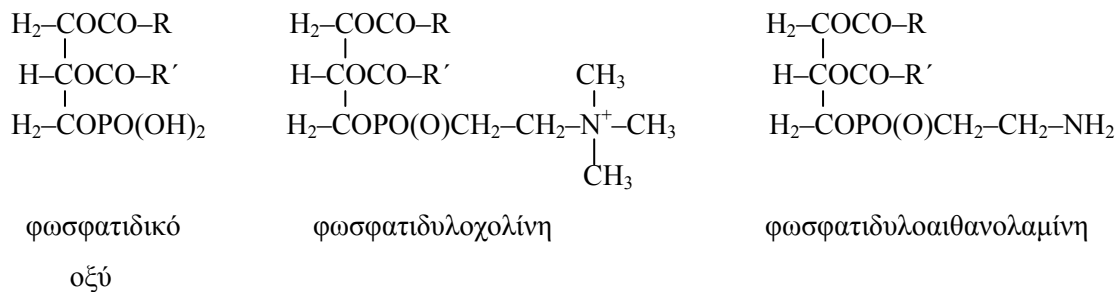
Οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας εμφανίζουν εξαιρετική συμβατότητα με τις άλλες επιφανειοδραστικές ουσίες, τους ηλεκτρολύτες και το σκληρό νερό. Είναι ανθεκτικές σε οξειδωτικούς και υδρολυτικούς παράγοντες.

Είναι ευδιάλυτες σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Ενώσεις με παραπάνω από μια καρβοξυλική ομάδα είναι περισσότερο ευδιάλυτες. Μια μείωση της διαλυτότητας παρατηρείται κοντά στο ισοηλεκτρικό τους σημείο. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

5.2.4. Λεκιθίνη και σχετικά φωσφολιπίδια

Ο όρος λεκιθίνη χρησιμοποιείται στο εμπόριο για να περιγράψει ένα μίγμα ενώσεων φυσικής προέλευσης αναγνωρισμένες ως φωσφατίδια ή φωσφολιπίδια. Αποτελούν φυσικές επαμφοτερίζουσες ενώσεις που συναντώνται σε όλους τους οργανισμούς ως συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών.

Προέρχονται από την σόγια καθώς αποτελούν υποπροϊόντα της παραγωγής σογιέλαιου. Αποτελούνται από γλυκερόλη εστεροποιημένη με δυο λιπαρά οξέα και φωσφορικό οξύ. Στο τελευταίο συνδέεται μια αμινομάδα, όπως, αιθανολαμίνη, χολίνη, σερίνη κ.α (Cowell, Sullivan & Szuhaj, 1982)

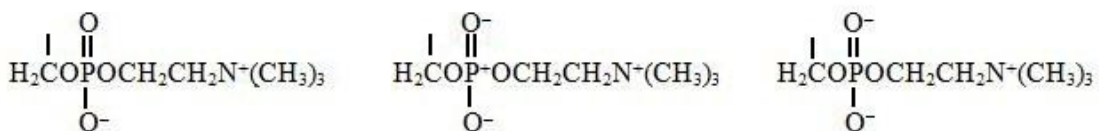


Έτσι αναλόγως τα λιπαρά οξέα και το είδος των αμινομάδων μπορούν να προκύψουν πολυάριθμες λεκιθίνες. Χημικά μόνο οι φωσφατιδικοί εστέρες της χολίνης είναι πραγματικές λεκιθίνες.

Ο διοντικός χαρακτήρας εμφανίζεται στο φωσφατίδιο των ενώσεων και μπορεί να έχει μια από τις μορφές που φαίνονται στην εικόνα 5.5 (Cowell et al., 1982)

Οι φυσικές λεκιθίνες είναι γενικά αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές στα έλαια γι' αυτό και χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές W/O (Myers, 2006).

Εικόνα 5.5 Διάφορες μορφές φωσφατιδίου



Πηγή: Bluestein, B. (1982). *Amphoteric Surfactants*. New York: Marcel Dekker

5.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες και εφαρμογές

Οι αμφολυτικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι συμβατές με κατιονικές, ανιονικές και μη ιονικές ύλες και εμφανίζουν καλή ανθεκτικότητα στα αλκάλια και στους ηλεκτρολύτες. Ακόμα αποτελούν καλούς γαλακτωματοποιητικούς και διαβρεκτικούς παράγοντες και σε συνδυασμό με ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, αποτελούν αξιόλογες βοηθητικές αφριστικές ουσίες. Οι παραπάνω ιδιότητες σε συνδυασμό με τον ήπιο και μη ερεθιστικό, για το δέρμα και τους οφθαλμούς, χαρακτήρα τους τις καθιστούν κατάλληλα συστατικά πολλών καλλυντικών προϊόντων. Χαρακτηριστική είναι η χρήση τους στα προϊόντα περιποίησης μαλλιών, στα αφρόλουτρα καθώς και στα ενυδατικά προϊόντα δέρματος (Cowell et al., 1982)

5.3.1. Σαμπουάν

Η χρήση τους σ' αυτά τα προϊόντα αποσκοπεί στην μείωση της ερεθιστικότητας που προκαλούν οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, στην ρύθμιση του ιξώδους τους και στην αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου αφρού καθώς και στην σταθεροποίησή του. Βρίσκονται σε ποσοστό ως 10% (Iwata & Shimada, 2013).

Χρησιμοποιούνται περισσότερο ως βοηθητικές επιφανειοδραστικές ουσίες, καθώς αποτελούν πτωχούς αφριστικούς παράγοντες. Μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν και ως κύριες επιφανειοδραστικές ουσίες αλλά μόνο στα βρεφικά σαμπουάν (Barker, 1985). Εδώ απαιτείται ήπια απορρυπαντική δράση και μηδενική ερεθιστικότητα ενώ η αφριστική ικανότητα περνάει σε δεύτερη μοίρα (Harry, 1982).

Μερικές από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες επαμφοτερίζουσες επιφανειοδραστικές ουσίες στα σαμπουάν είναι οι εξής:

- αμφογλυκινικά και αμφοκαρβοξυγλυκινικά, στα οποία η λιπαρή ρίζα προέρχεται από το λαουρικό ή το κοκοϋλικό οξύ, χρησιμοποιούνται στα βρεφικά σαμπουάν (Christansen, 1982, οπ. αναφ. στο Bluestein, 1982) Σε συνδυασμό με το λαουρυλοθειικό εστέρα του νατρίου προσδίδουν το υψηλότερο ιξώδες (Iwata & Shimada, 2013).

- λαουρική και κοκοϋλική αμιδοπροπυλική βεταΐνη, αποτελούν τους ευρύτερα χρησιμοποιούμενους αμφολύτες στα σαμπουάν (Iwata & Shimada, 2013).
- οξικό διμεθυλοδωδεκυλαμμωνιο, παράγοντας ενίσχυσης αφρού (Iwata & Shimada, 2013).
- άλας του N-λαουρικού/μυριστικού-β-αμινοπροπιονικού οξέος ή Deriphath 170C με την τριαιθανολαμίνη, σημαντική αύξηση του όγκου του αφρού (Rosenblatt, 1982)

5.3.2. Καθαριστικά προϊόντα δέρματος

Σ' αυτά τα προϊόντα ανευρίσκονται περισσότερο τα παράγωγα της ιμιδαζολίνης, οι βεταΐνες και τα N-αλκυλοαμινοπροπιονικά αμινοξέα. Όπως οι περισσότερες αμφολυτικές επιφανειοδραστικές ουσίες έτσι και αυτές χρησιμοποιούνται για την μη ερεθιστικότητά τους στα μάτια και στο δέρμα, την συμβατότητά τους με τις άλλες επιφανειοδραστικές ουσίες κ.α. Μάλιστα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως κύρια επιφανειοδραστικά σε συνδυασμό με μικρότερη ποσότητα ανιονικών ή κατιονικών (Thau, 1985).

6. ΜΗ ΙΟΝΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

6.1. Γενικά

Οι μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι η μεγαλύτερη ομάδα επιφανειοδραστικών ουσιών. Διαφέρουν από τις προηγούμενες στο ότι δεν είναι φορτισμένα μόρια (Idson, 1985) δηλαδή το υδρόφιλο τμήμα τους αποτελείται από έναν αριθμό μικρών μη φορτισμένων πολικών ομάδων και το λιπόφιλο από μεγάλες ανθρακούχες ρίζες (Βέγκος, 2004).

Το κυριότερο δομικό χαρακτηριστικό των περισσότερων μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών είναι ότι αποτελούν πολυαιθοξυλιωμένες ή πολυπροποξυλιωμένες ενώσεις.

Ως επί το πλείστον οι μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH και είναι ανθεκτικές στην παρουσία ηλεκτρολυτών ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις (Idson, 1985). Ακόμα λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητάς τους είναι συμβατές με πολλές ιονικές ενώσεις (Fox,

1974). Επιπλέον είναι λιγότερο ερεθιστικές για το δέρμα απ' τις ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες και αυτό τις καθιστά κατάλληλες για χρήση σε προϊόντα όπου απαιτείται όσο το δυνατόν χαμηλότερη ερεθιστικότητα, όπως τα βρεφικά (Idson, 1985).

Μια ακόμα διαφορά των μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών, ιδιαίτερα της οικογένειας των πολυοξαιθυλενίων, με τις ιονικές είναι η αντίστροφη σχέση που παρουσιάζει η διαλυτότητά τους στο νερό με την θερμοκρασία. Δηλαδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η διαλυτότητά τους στο νερό μειώνεται, πράγμα που οφείλεται στην διαταραχή συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων όπως, στην αναφερθείσα περίπτωση, των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων του πολυοξαιθυλενίου και του νερού (Myers, 2006)

6.2. Διαχωρισμός και παρασκευές

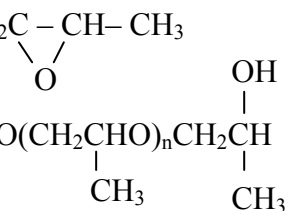
Οι σπουδαιότερες κατηγορίες είναι οι εστέρες των πολυολών, όπως οι εστέρες της αιθυλενογλυκόλης, και τα παράγωγα του πολυαιθυλενοξειδίου και του πολυπροπυλενοξειδίου. Ωστόσο ένας πιο ολοκληρωμένος τρόπος διαχωρισμού είναι βάση της τάξης στην οποία ανήκουν.

6.2.1. Αιθέρες

6.2.1.1. Αλκοξυλιωμένες αλκοόλες

i) Αιθοξυλιωμένες αλκοόλες (αιθέρες πολυαιθυλενογλυκόλης ή αιθέρες PEG) Παρασκευάζονται απ' την αντίδραση λιπαρών αλκοολών με οξείδιο του αιθυλενίου (EO) κ έχουν γενικό μοριακό τύπο $R-O-(CH_2CH_2O)_n H$ (Oldenhove de Guertechin, 1999). Οι λιπαρές αλκοόλες μπορεί να είναι λαουρυλική, κετυλική, μυριστική, στεατική, ολεϊκή και ισοκητυλική ενώ οι τιμές του n ποικίλλουν μεταξύ 2 – 100 (Idson, 1985). Όσο αυξάνεται ο αριθμός των ομάδων οξυαιθυλενίου αυξάνεται και η διαλυτότητά τους στο νερό, έτσι μπορεί να εμφανίζουν πλήρη διαλυτότητα στο έλαιο ως και πλήρη διαλυτότητα στο νερό. Γενικά η μεταβολή του αριθμού των ομάδων οξυαιθυλενίου επηρεάζει περισσότερο τις ιδιότητές τους απ' ότι η μεταβολή της λιπαρής αλκοόλης απ' την οποία προέρχονται. Οι αιθοξυλιωμένες αλκοόλες είναι σταθερές έναντι της υδρόλυσης σε ένα ευρύ φάσμα pH χάριν στον αιθερικό δεσμό που περιέχουν.

ii) Προποξυλιωμένες αλκοόλες (αιθέρες της πολυπροπυλενογλυκόλης ή αιθέρες PPG): Παρασκευάζονται απ' την αντίδραση μιας λιπαρής αλκοόλης, όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω, με το οξείδιο του προπυλενίου (PO)



(Oldenhove de Guertechin, 1999). Έχουν γενικό μοριακό τύπο $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{CH}_2\text{CH}$

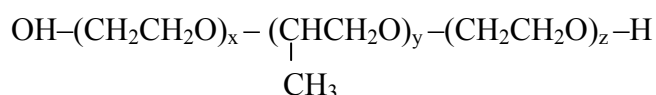
(Fox, 1974). Λόγω της μικρής υδροφιλικότητας της προπυλενογλυκόλης, η διαλυτότητά τους στο νερό δεν αυξάνεται με τον αριθμό οξειδίου του προπυλενίου (Oldenhove de Guertechin, 1999). Οι κυριότεροι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι η προποξυλιωμένες κετυλική και στεατική αλκοόλη (Idson, 1985).

6.2.1.2. Πολυμερή κατά τμήματα EO/PO

Μικτές αιθοξυλιωμένες/προποξυλιωμένες ενώσεις προκύπτουν όταν μια λιπαρή αλκοόλη αιθοξυλιώνεται και το προϊόν που προκύπτει προποξυλιώνεται ή το αντίθετο.

Αναλόγως τον τρόπο παρασκευής τους εμφανίζουν κεντρικές ομάδες PEG (αιθοξυλιωμένοι αιθέρες PPG) ή κεντρικές ομάδες PPG (προποξυλιωμένοι αιθέρες PEG). (Oldenhove de Guertechin, 1999)

Εικόνα 6.1 Προποξυλιωμένος αιθέρας πολυαιθυλενογλυκόλης



Πηγή: Broze, G. (1999). *Handbook of Detergents Part A: Properties*. Switzerland: Marcel Dekker Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος: <http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>

Μια άλλη ομάδα πολυμερών κατά τμήματα EO/PO παρασκευάζεται από την αντίδραση οξειδίου του αιθυλενίου με μια πολυπροπυλενογλυκόλη με μοριακό βάρος 1200 ή μεγαλύτερο. Αυτή η ομάδα είναι γνωστή ως “poloxamers” (Idson, 1985) Στις ενώσεις αυτές το λιπόφιλο μέρος είναι το πολυμερισμένο προποξύλιο ενώ το υδρόφιλο είναι το πολυμερισμένο αιθοξύλιο. Έτσι οι ιδιότητές τους ποικίλλουν αναλόγως με το μοριακό βάρος του κάθε μέλους και την μεταξύ τους HLB ισορροπία. Είναι ήπιες επιφανειοδραστικές ουσίες. (Fox, 1974 • Idson, 1985 • Oldenhove de Guertechin, 1999)

6.2.1.3. Αλκυλοπολυγλυκοζίτες

Παρασκευάζονται από την αλκυλίωση γλυκοζιτών με μικρή αλυσίδα, οι οποίοι προκύπτουν από την όξινη αλκοόλυση πολυσακχαριτών όπως το άμυλο. Οι γλυκοζίτες μπορεί να είναι φουρανοζίτες γλυκόζης ή πυρανοζίτες γλυκόζης με δομές α- ή β- (Oldenhove de Guertechin, 1999).

6.2.1.4. Αιθοξυλιωμένα λίπη και έλαια

Αυτή η ομάδα εκπροσωπείται κυρίως από τα αιθοξυλιωμένα παράγωγα της λανολίνης και του καστορέλαιου.

Η λανολίνη είναι ένας κηρός που προέρχεται από το μαλλί του προβάτου και αποτελεί μίγμα εστέρων και πολυεστέρων λιπαρών οξέων με αλκοόλες υψηλού μοριακού βάρους. Η αιθοξυλίωση πραγματοποιείται στα προϊόντα κλασμάτωσης της λανολίνης, δηλαδή σε κατώτερες αλειφατικές αλκοόλες και στερόλες.

Το καστορέλαιο είναι το φυσικό εκχύλισμα που προκύπτει από την πίεση των σπόρων του ρίκινου του κοινού (*ricinus communis*). Είναι ένα μίγμα τριγλυκεριδίων λιπαρών οξέων, με επικρατέστερο το ρικινολεϊκό οξύ (87.5 %) και ακολουθούν το ολεϊκό (4%), το λινολεϊκό (4%), το παλμιτικό (1.5%), το λινολενικό, το στεατικό, το διυδροξυστεατικό και το αραχιδικό (0.5% το καθένα) (Oldenhove de Guertechin, 1999).

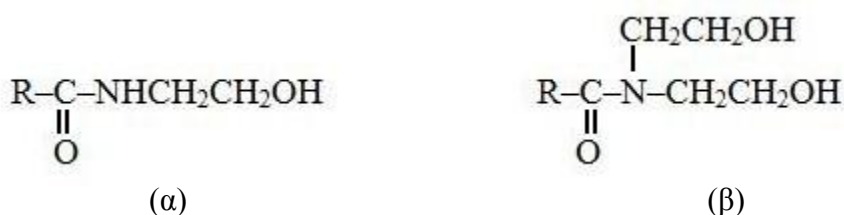
6.2.2. Αλκανολαμίδια

6.2.2.1. Λιπαρά αλκανολαμίδια

Τα αλκανολαμίδια είναι προϊόντα συμπύκνωσης λιπαρών οξέων με αλκυλαμίνες, όπως η μονοαιθυλαμίνη, η διαιθυλαμίνη και η μονοισοπροπανολαμίνη (Idson, 1985). Οι πιο σημαντικοί τύποι αλκανολαμιδίων είναι:

- i) τα αλκανολαμίδια τύπου 1:1 τα οποία είναι μονοαλκανολαμίδια ή διαλκανολαμίδια που προκύπτουν από την αντίδραση ενός λιπαρού οξέος ή εστέρα με μονοαιθανολαμίνη ή διαιθανολαμίνη με την παραπάνω στοιχειομετρική αναλογία.
- ii) τα αλκανολαμίδια τύπου 2:1 ή αλκανολαμίδια Kritchevsky τα οποία είναι ένα μίγμα μονο- ή δι- αλκανολαμιδίων και ελεύθερης μονο- ή δι- αλκανολαμίνης. Παράγονται από την αντίδραση μονο- ή δι- αλκανολαμίνης με ένα λιπαρό οξύ ή εστέρα σε στοιχειομετρική αναλογία 2:1 (Oldenhove de Guertechin, 1999).

Εικόνα 6.2 Μονοαλκανολαμίδιο (α) και διαλκανολαμίδιο (β)



Πηγή: Broze, G. (1999). *Handbook of Detergents Part A: Properties*. Switzerland: Marcel Dekker
 Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος: <http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>

Τα αλκανολαμίδια τύπου 1:1 έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα αλκανολαμίδια τύπου 2:1 είναι πιο ευδιάλυτα λόγω της παρουσίας της ελεύθερης διαλκανολαμίνης. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

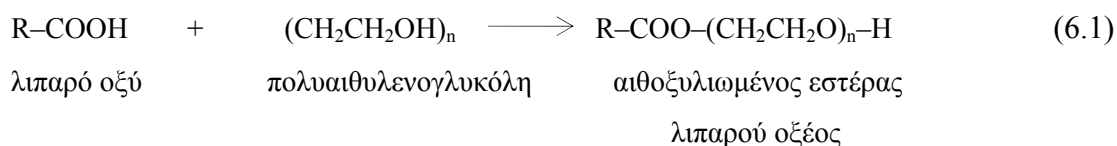
6.2.2.2. Αιθοξυλιωμένα λιπαρά αλκανολαμίδια

Αυτά προκύπτουν από την αντίδραση ενός αλκανολαμιδίου με το οξείδιο του αιθυλενίου και έχουν γενική δομή $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Οι ιδιότητές τους είναι παρόμοιες με αυτές των αιθοξυλιωμένων αλκοολών.

6.2.3. Εστέρες

6.2.3.1. Αιθοξυλιωμένοι εστέρες λιπαρών οξέων

Εδώ περιλαμβάνονται μονοεστέρες και διεστέρες που παρασκευάζονται από την αντίδραση λιπαρών οξέων είτε με οξείδιο του αιθυλενίου είτε με πολυαιθυλενογλυκόλη, όπως φαίνεται στην χημική εξίσωση 6.1

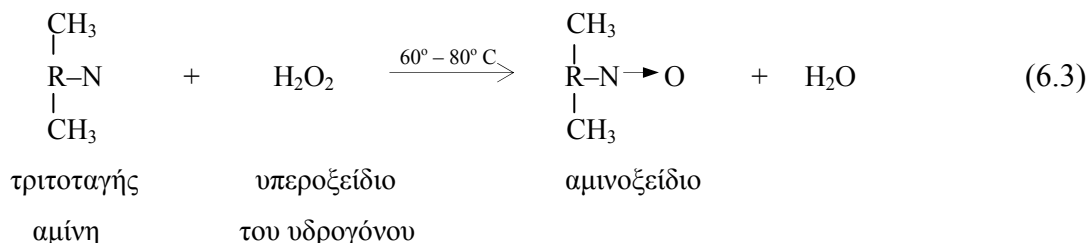


Η παραγωγή τους από το οξείδιο του αιθυλενίου οδηγεί στην παραγωγή μονοεστέρα αν και παράλληλα προκύπτουν και μερικοί διεστέρες λόγω της μετεστεροποίησης του μονοεστέρα με τον αλκαλικό καταλύτη. Η αντίδραση με πολυαιθυλενογλυκόλη αποδίδει ένα μίγμα μονοεστέρα, πολυαιθυλενογλυκόλης, διεστέρα και λιπαρού οξέος που δεν έχει αντιδράσει.

Οι μονοεστέρες εμφανίζουν καλύτερη διαλυτότητα στο νερό από τους διεστέρες. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, αυτές είναι χημικά ασταθείς, δηλαδή υδρολύονται εύκολα σε αλκαλικό ή όξινο περιβάλλον.

6.2.4. Αμινοξείδια

Παρασκευάζονται από την οξείδωση τριτοταγών αμινών με υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 . Οι τριτοταγείς αμίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν μια λιπαρή ομάδα R από 12–18 άτομα άνθρακα και δυο μεθυλικές ομάδες



Αν και ο ημιπολικός δεσμός μεταξύ του ατόμου του αζώτου και του οξυγόνου είναι πολωμένος, το μόριο στο σύνολό του δεν φέρει φορτίο και δεν ιονίζεται. Σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον διατηρούν τον μη ιονικό χαρακτήρα τους ενώ σε όξινο περιβάλλον τείνουν να εμφανίσουν ένα ασθενές κατιονικό φορτίο. (Idson, 1985 • Oldenhove de Guertechin, 1999)

6.2.5. Άλλες μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες

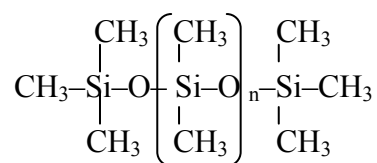
6.2.5.1. Ανώτερες λιπαρές Αλκοόλες

Παρά την δράση τους στις επιφάνειες και στις διεπιφάνειες, δεν θεωρούνται πραγματικές επιφανειοδραστικές ουσίες λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους στο νερό. Γι' αυτό χρησιμοποιούνται περισσότερο ως βοηθητικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Ακόμα χρησιμοποιούνται και ως πρόδρομες ουσίες για την παρασκευή των αιθοξυλιωμένων αλκοολών και των ανιονικών θεικών αλκυλεστέρων. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

6.2.5.2. Αλκοξυλιωμένα πολυσιλοξάνια

Γενικώς ανήκουν στην χημική τάξη των οργανοσιλικόνων. Προέρχονται από πολυδιμεθυλοσιλοξάνια (PDMS) στα οποία μερικές μεθυλικές ομάδες έχουν αντικατασταθεί με υδροφιλικές ομάδες μη ιονικής φύσης.

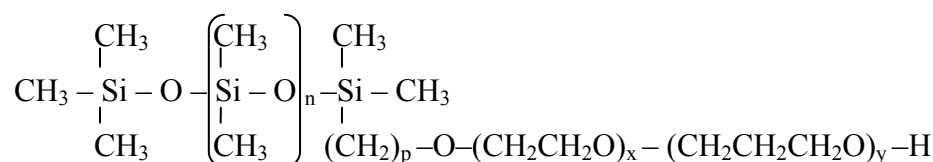
Εικόνα 6.4 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο



Πηγή: Broze, G. (1999). *Handbook of Detergents Part A: Properties*. Switzerland: Marcel Dekker Ανακτήθηκε 25/10/ 2012, Δικτυακός τόπος: <http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>

Από τα μη ιονικά παράγωγά τους τα πιο αντιπροσωπευτικά είναι τα συμπολυμερή πολυαιθερικά πολυδιμεθυλοσιλοξάνια, όπου η υδροφιλική αλυσίδα συνήθως περιέχει πολυμερή κατά τμήματα ΕΟ/ΡΟ.

Εικόνα 6.5 Συμπολυμερές πολυαιθερικού πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου, το p μπορεί να είναι από 0 ως

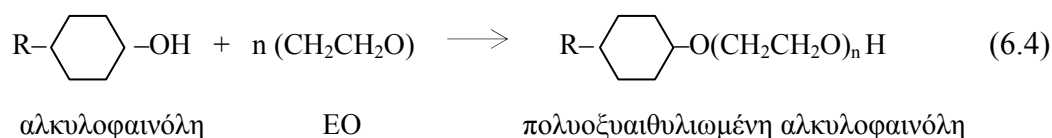


Πηγή: Broze, G. (1999). *Handbook of Detergents Part A: Properties*. Switzerland: Marcel Dekker Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος: <http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>

Όπως και στις υπόλοιπες πολυαιθοξυλιωμένες και πολυπροποξυλιωμένες μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, η διαλυτότητά τους στο νερό ποικίλλει αναλόγως με την αναλογία ΕΟ/ΡΟ. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

6.2.5.3. Πολυαιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες

Παρασκευάζονται από την αντίδραση αλκυλιωμένων φαινολών με οξείδιο του αιθυλενίου (ΕΟ):



Όταν $n > 1$ η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Στο 1^ο στάδιο τα παραπάνω αντιδρώντα είναι ισομοριακά, έτσι παράγεται αιθοξυλιωμένη αλκυλοφαινόλη με μια οξαιθυλενική ομάδα ($n=1$). Στο 2^ο στάδιο η παραχθείσα φαινόλη αντιδρά με m μόρια ΕΟ και έτσι παράγεται η πολυοξαιθυλιωμένη αλκυλοφαινόλη. Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται υπό την επίδραση αλκαλικού

καταλύτη (NaOH, KOH, Na, CH₃COONa κ.α.) σε θερμοκρασία 170 ± 30°C (Eneyart, 1967).

Είναι πολύ σταθερές ενώσεις, τόσο σε αλκαλικό όσο και σε όξινο περιβάλλον και ανθεκτικές στις υψηλές θερμοκρασίες.

6.2.5.4. Πολυαιθοξυλιωμένες μερκαπτάνες

Παρασκευάζονται από την αντίδραση μερκαπτανών (R-SH) με οξείδιο του αιθυλενίου (EO). Η χρήση του ως επιφανειοδραστικές ουσίες είναι περιορισμένη κυρίως λόγω του κινδύνου απελευθέρωσης δυσάρεστων οσμών (Lemaire, 1967).

6.3. Κοσμητολογικές ιδιότητες και εφαρμογές

Οι μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των χρησιμοποιούμενων επιφανειοδραστικών στα καλλυντικά προϊόντα. Αυτή η εκτεταμένη χρήση τους οφείλεται σε διάφορες φυσικοχημικές και μη ιδιότητες τους:

- i) Εμφανίζουν ανθεκτικότητα στους ηλεκτρολύτες, ακόμα και όταν αυτοί βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ανθεκτικότητα στο σκληρό νερό και σε ένα ευρύ φάσμα pH (Idson, 1985 • Oldenhove de Guertechin, 1999) π.χ. η μονοστεατική γλυκερίνη και οι εστέρες πολυολών είναι ανθεκτικοί σε τιμές pH από 4 – 9 και οι αιθέρες είναι ανθεκτικοί σε ακόμα πιο ακραίες συνθήκες pH (Barnett, 1972)
- ii) Προσφέρουν δυνατότητα ρύθμισης της τιμής λιπόφιλης – υδρόφιλης ισορροπίας HLB, της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίων cmc και της διαλυτότητας στο νερό των αιθοξυλιωμένων ενώσεων στα εκάστοτε επιθυμητά πλαίσια (Oldenhove de Guertechin, 1999). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά εξαρτώνται απ' τον βαθμό αιθοξυλίωσης της κάθε ένωσης για δεδομένη υδρόφοβη ρίζα.

Η τιμή της HLB αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ομάδων του αιθοξυλενίου. Συγκεκριμένα κάθε ομάδα αιθοξυλενίου (-CH₂CH₂O-) της υδρόφιλης πολυοξυαιθυλενικής αλυσίδας εξισορροπεί μια ομάδα CH₃- ή -CH₂- στην υδρόφοβη αλυσίδα. Επομένως όσο αυξάνεται ο αριθμός ομάδων αιθοξυλενίου στο μόριο και η υδρόφοβη αλυσίδα παραμένει σταθερή η HLB αυξάνεται. (Harry, 1982)

Αντίθετα η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων cmc μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός ομάδων αιθυλενοξειδίου. Μάλιστα μπορεί να φτάσει και το 1/100 των ιονικών επιφανειοδραστικών με αντίστοιχα υδρόφοβα μέλη (Becher, 1967).

Η διαλυτότητα τους στο νερό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό των ομάδων οξυαιθυλενίου. Ενώσεις με μικρό αριθμό EO, περίπου 2 – 5, είναι αδιάλυτες στο νερό ενώ όσο αυξάνεται ο αριθμός EO αυξάνεται και η διαλυτότητά τους. Ενώσεις με αριθμό EO>10 είναι πλήρως διαλυτές στο νερό (Idson, 1985)

- iii) Η ηλεκτρική τους ουδετερότητα τις καθιστά συμβατές με πολλές ιονικές ύλες (Fox, 1974). Ως εκ τούτου μπορούν να συνδυαστούν με ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες προκειμένου να ενισχύσουν και να βελτιώσουν την ποιότητα και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα η προσθήκη τους στα σαμπουάν ελαττώνει την ερεθιστικότητα των ανιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ως κύριοι απορρυπαντικοί παράγοντες. Ακόμα μια ιδιότητα που προκύπτει από την συμβατότητά τους με ιονικές ύλες, είναι η δυνατότητα ελέγχου της υφής του τελικού προϊόντος.
- iv) Είναι συμβατές με το δέρμα και η πιθανότητα πρόκλησης ερεθιστικότητας στις ποσότητες που χρησιμοποιούνται είναι ελάχιστη ως μηδαμινή.

Παρ' όλα αυτά παρουσιάζουν και μειονεκτήματα κυρίως μειωμένη παραγωγή αφρού, πτωχή απορρυπαντική δράση και μείωση της διαλυτότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας (Oldenhove de Guertechin, 1999)

Βάσει των παραπάνω ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές στην πλειοψηφία των καλλυντικών σκευασμάτων, ως ρυθμιστές του ιξώδους και ως διαλυτοποιητές ελαίων και χρωστικών ουσιών, καθώς δίνουν την δυνατότητα προσαρμογής του τελικού προϊόντος ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο προορίζεται, π.χ. παρασκευή λιπαρών μαλακτικών κρεμών για ξηρά δέρματα ή παρασκευή υδατικών μαλακτικών κρεμών για περισσότερο λιπαρά δέρματα.

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες κατηγορίες μη ιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών, είναι οι πολυαιθοξυλιωμένες και πολυπροποξυλιωμένες αλκοόλες, οι εστέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης και της πολυπροπυλενογλυκόλης, οι πολυοξυαιθυλενικοί εστέρες της σορβιτάνης και ο στεατικός εστέρας της γλυκερόλης.

6.3.1. Αιθέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης και της πολυπροπυλενογλυκόλης

- i) Οι πολυαιθοξυλιωμένες αλκοόλες ή αιθέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης, γνωστοί και ως PEG ethers, χρησιμοποιούνται ευρέως ως γαλακτωματοποιητές σε κρέμες

και λωσιόν. Οι γαλακτωματοποιητικές τους ιδιότητες εξαρτώνται κυρίως απ' τον βαθμό αιθοξυλίωσής τους, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.1 Όσο αναφορά στις γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες που προκύπτουν απ' την μεταβολή της λιπαρής αλυσίδας, αξίζει να αναφερθεί το μήκος στο οποίο εμφανίζονται οι βέλτιστες ιδιότητες:

- οι πολυαιθοξυλιωμένες αλκοόλες με μήκος αλυσίδας C₁₂ εμφανίζουν τις βέλτιστες διαβρεχτικές και αφριστικές ιδιότητες, π.χ. PEG – 23 λαουρικός αιθέρας
- οι πολυαιθοξυλιωμένες αλκοόλες με μήκος αλυσίδας C₁₆ εμφανίζουν τις βέλτιστες ιδιότητες διασποράς κολλοειδών π.χ. PEG – 20 κητυλικός αιθέρας
- οι πολυαιθοξυλιωμένες αλκοόλες με μήκος αλυσίδας C₂₀ εμφανίζουν της καλύτερες ιξωδοαυξητικές ιδιότητες

Τα ολεϊκά παράγωγα είναι τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα καθώς σχηματίζουν σταθερά μικρογαλακτώματα, τα οποία χρησιμοποιούνται συγκεκριμένα στα ξεβγάλματα μαλλιών. Επίσης βοηθούν στην παροχή ευρύτερου φάσματος ελέγχου της γλοιότητας στις διασπορές χρωστικών ουσιών, δηλαδή στα make up. Τα λαουρικά παράγωγα αποδίδουν τον καλύτερο δυνατό αφρό σε συνδυασμό με το μικρότερο ιξώδες και χρησιμοποιούνται στα σαμπουάν και στα αφρόλουτρα. Τα στεατικά και κητυλικά παράγωγα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα μαλακτικά μαλλιών (Idson, 1985).

Πίνακας 6.1 Γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες πολυαιθοξυλιωμένων λιπαρών αλκοολών ανάλογα με τον αριθμό ΕΟ

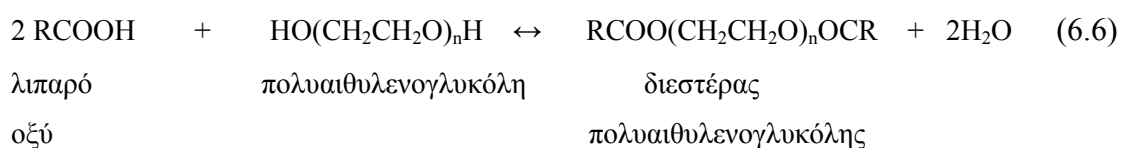
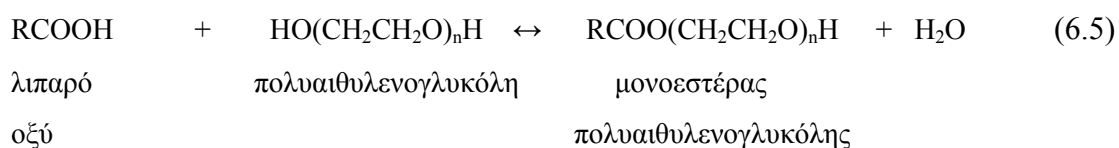
Αριθμός ΕΟ	Γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες
2	καλοί γαλακτωματοποιητές για υδρογονάνθρακες παράγουν γαλακτώματα W/O
4	καλοί γαλακτωματοποιητές για μίγματα υδρογονανθράκων παράγουν γαλακτώματα O/W
6	καλοί γαλακτωματοποιητές για υδρογονάνθρακες παράγουν γαλακτώματα O/W
10	καλοί γαλακτωματοποιητές μιγμάτων κατά κύριο λόγο πολικών ουσιών παράγουν γαλακτώματα O/W
20	καλοί γαλακτωματοποιητές πολικών ουσιών παράγουν γαλακτώματα O/W
>20	καλοί διαλυτοποιητές ελαίων

Πηγή: Lissant, K. J. (1974). *Emulsions and emulsion technology*. New York: Marcel Dekker

ii) Οι πολυπροποξυλιωμένες αλκοόλες ή αιθέρες της πολυπροπυλενογλυκόλης, γνωστοί και ως PPG ethers, εμφανίζουν αυξημένη διαλυτότητα σε υδροαλκοολικό περιβάλλον πράγμα που επιτρέπει την παρασκευή τέτοιων προϊόντων. Επίσης είναι αξιόλογες ως μαλακτικοί παράγοντες σε προϊόντα για τα μαλλιά, αντηλιακά και στις λοσιόν σώματος και χεριών. Ακόμα είναι άριστοι διαλυτοποιητές των αρωμάτων. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι PPG αιθέρες είναι οι κητυλικοί και οι στεατικοί. (Idson, 1985)

6.3.2. Εστέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης

Οι εστέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης ή καρβοκηροί (carbowax) είναι γνωστοί με την εμπορική ονομασία PEG esters, π.χ. PEG-3 stearate, $C_{17}H_{36}-COO-(CH_2CH_2O)_3H$. Αναλόγως την στοιχειομετρία των αντιδρώντων παρασκευάζονται μονοεστέρες ή διεστέρες,



Καθώς οι αντιδράσεις αυτές είναι δυνατόν να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα, συνήθως προκύπτει ένα μίγμα μονοεστέρα και διεστέρα, στο οποίο, αναλόγως αν η αντίδραση είναι ισομοριακή ή το λιπαρό οξύ είναι σε περίσσεια, υπερέχει ο πρώτος ή ο δεύτερος αντίστοιχα Ο αριθμός n της οξυαιθυλενικής ομάδας ποικίλλει μεταξύ 5–100 αλλά μπορεί και παραπάνω. (Idson, 1985 • Satkowski, Huang & Liss 1967).

Οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες προκύπτουν από έναν συνδυασμό παραγόντων ο οποίος περιλαμβάνει το μήκος της πολυοξυαιθυλενικής αλυσίδας, τον τύπο του οξέος που αποτελεί την λιπαρή αλυσίδα και την αναλογία μονοεστέρων και διεστέρων στο τελικό προϊόν. Όσο πιο μακριά είναι η πολυοξυαιθυλενική αλυσίδα, τόσο πιο υδρόφιλο γίνεται το μόριο και τόσο αυξάνεται η τιμή HLB του. Γενικώς εστέρες της πολυαιθυλενογλυκόλης με λιγότερα από 8 moles οξυαιθυλενίου δεν είναι διαλυτοί

στο νερό αλλά στα έλαια και ευνοούν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων W/O ενώ αυτοί με περισσότερα από 12 moles είναι ευδιάλυτοι στο νερό, αδιάλυτοι στα έλαια και ευνοούν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων τύπου O/W.

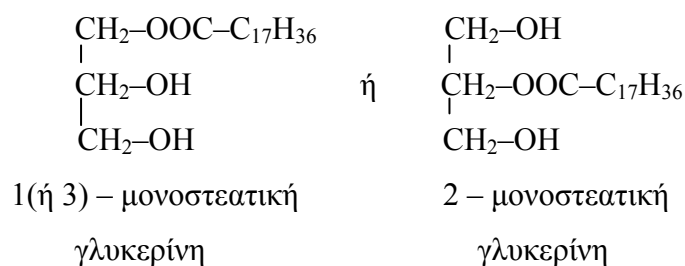
Οι PEG εστέρες που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά είναι πολυάριθμοι και βρίσκουν εφαρμογή ως γαλακτωματοποιητικοί, ιξωδοαυξητικοί, μαλακτικοί και αντιστατικοί παράγοντες. (Μουλοπούλου, 1998)

Σε γενικές γραμμές οι εστέρες της σειράς PEG-8 και PEG-12 είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι στα καλλυντικά, κυρίως ως γαλακτωματοποιητές O/W: Το λαουρικό PEG - 8 χρησιμοποιείται σε υδροαλκοολικά ξεβγάλματα μαλλιών. Το διολειικό PEG - 8 στην διασπορά των ελαίων του λουτρού προκειμένου να σχηματιστεί ένα λιπαρό φιλμ στο νερό. Το στεατικό PEG - 8 χρησιμοποιείται ως γαλακτωματοποιητής σε κρέμες ενώ το διστεατικό PEG - 8 στα κρεμώδη σαμπουάν προκειμένου να προσδώσει αδιαφάνεια και «σώμα» αλλά και στα κρεμώδη make up για να διευκολύνει την διασπορά των χρωστικών. Το στεατικό PEG - 12 είναι καλός γαλακτωματοποιητής και μαλακτικό του δέρματος. Το διστεατικό PEG - 150 βρίσκει εφαρμογή στα προϊόντα μαλλιών ως παράγοντας αύξησης ιξώδους (Idson, 1985)

6.3.3. Στεατικός μονοεστέρας της γλυκερόλης ή μονοστεατική γλυκερίνη

Είναι λευκό, κηρώδες σώμα (Δούκας, 2006) και στο εμπόριο είναι γνωστή ως GMS.

Έχει χημικό τύπο:



είναι αδιάλυτη στο νερό ενώ διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες, όπως στην αλκοόλη και στο ορυκτέλαιο. Η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού ευνοεί την διασπορά της σ' αυτό όμως είναι απαραίτητη κάποια κατάλληλη επιφανειοδραστική ουσία (Μουλοπούλου, 1998)

Παρά το ότι ονομάζεται μονοστεατική, τα μονογλυκερίδια που παράγονται κατά την αντίδρασή της με το στεατικό οξύ είναι μίγματα από 1- ή 2- μονογλυκερίδια, 1,2- και 1,3- διγλυκερίδια, τριγλυκερίδια και μερικές ποσότητες από τα αντιδρώντα.

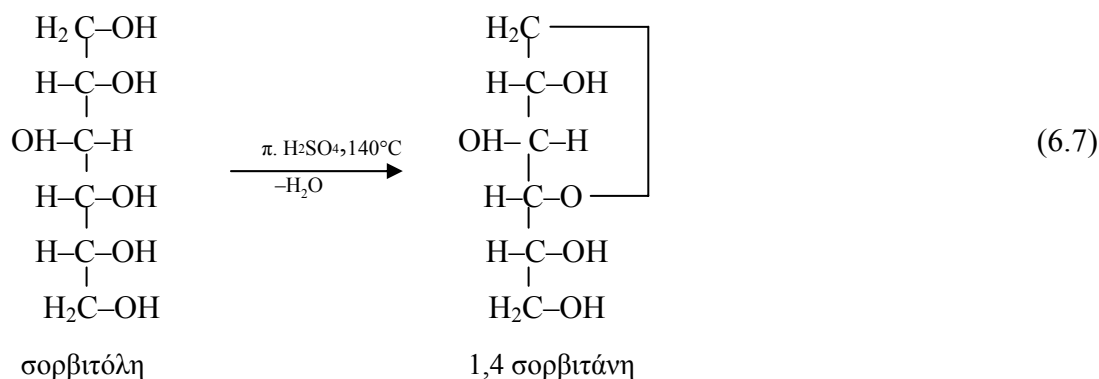
Η επιφανειοδραστικές ιδιότητες αποδίδονται στο στεατικό μονογλυκερίδιο ενώ τα υπόλοιπα δεν έχουν καμιά ιδιότητα.

Στο εμπόριο κυκλοφορούν διάφοροι τύποι μονοστεατικής γλυκερίνης, οι οποίοι διαφέρουν στην αναλογία μονο-, δι- και τρι- γλυκεριδίων που περιέχουν. Ο πιο συνηθισμένος τύπος στα καλλυντικά έχει περιεκτικότητα σε μη διασπειρόμενη μονοστεατική γλυκερίνη 40 – 45%. Έχει τιμή HLB = 3.8 και κατά κανόνα δρα ως γαλακτωματοποιητής τύπου W/O, ιδιαίτερα όταν αναμιγνύεται με παραφινέλαιο, βαζελίνη ή λίπη. Στο εμπόριο είναι διαθέσιμος και ο αποσταγμένος τύπος μονοστεατικής γλυκερίνης, ο οποίος είναι απαλλαγμένος από τα δι- και τρι- γλυκερίδια και περιέχει ως και 90% μονογλυκερίδιο. Αυτός ο τύπος GMS είναι πιο ισχυρός γαλακτωματοποιητής τύπου W/O απ' ό τι ο προηγούμενος. Ακόμα ένας τύπος μονοστεατικής γλυκερίνης που είναι διαθέσιμος στο εμπόριο είναι η GMS S/E. Αυτός ο τύπος είναι μίγμα της GMS με κάποιες υδρόφιλες ουσίες που δίνουν στο τελικό προϊόν την δυνατότητα αυτογαλακτωματοποίησης (Βέγκος, 2004).

Η μονοστεατική γλυκερίνη χρησιμοποιείται ως βοηθητικός γαλακτωματοποιητής σε πολλές κρέμες και λοσιόν όπου λειτουργεί ως ιξωδοαυξητικός παράγοντας και προσδίδει αδιαφάνεια και απαλότητα. Αυξάνει την σταθερότητα των προϊόντων, εμποδίζοντας την συσσωμάτωση των φάσεων και τον διαχωρισμό του γαλακτώματος (Idson, 1985). Ακόμα χρησιμοποιείται σε διασπορές χρωστικών όπως τα συμπαγή και ημίρρευστα make up, τα mascara και τα λευκαντικά ονύχων (Μουλοπούλου). Καθώς δεν είναι αρκετά διαλυτή στο νερό ώστε να δρα ως κύριος γαλακτωματοποιητής συνδυάζεται μαζί με άλλες πιο υδατοδιαλυτές επιφανειοδραστικές ουσίες.

6.3.4. Εστέρες και πολυοξαιθυλιωμένοι εστέρες της σορβιτάνης

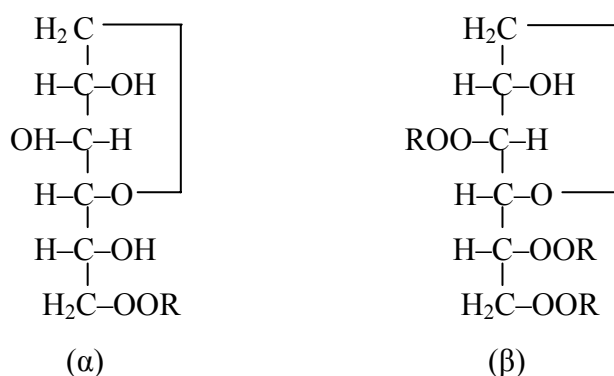
Η σορβιτάνη είναι ο ανυδρίτης της σορβιτόλης και παράγεται με αφυδάτωση της δεύτερης, συνήθως με την επίδραση θερμότητας ή όξινων αντιδραστηρίων, όπως θειικό οξύ ή και των δυο:



Κατά την πραγματοποίηση αυτής της αντίδρασης σχηματίζεται εσωτερικός αιθερικός δεσμός ο οποίος αποτελεί χαρακτηριστικό των σακχαροαλκοολών υπό την επίδραση των παραπάνω παραγόντων (Benson, 1967). Αξίζει να σημειωθεί ότι το άνυδρο προϊόν που παράγεται από αυτήν την αντίδραση εξαρτάται από την διάρκεια της και μπορεί να είναι κάτι άλλο αν η θέρμανση συνεχιστεί, όπως το ισοσορβίδιο. Οι εστέρες της σορβιτάνης διαχωρίζονται σε απλούς και αιθοξυλιωμένους.

- i) Οι εστέρες της σορβιτάνης με λιπαρά οξέα μπορούν να παρασκευαστούν απευθείας από την αντίδραση της σορβιτόλης με κάποιο απ' αυτά χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία κάποιου επιπλέον όξινου παράγοντα (Benson, 1967). Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι μίγματα εστέρων διαφόρων βαθμών, όπως μονοεστέρες, διεστέρες, τριεστέρες αλλά ο μονοεστέρας είναι ο επικρατέστερος.

Εικόνα 6.6 Μονοεστέρας σορβιτάνης (α) και τριεστέρας σορβιτάνης (β)



Πηγή: Schick, M. (1967). *Nonionic Surfactants*. New York: Martin Dekker.

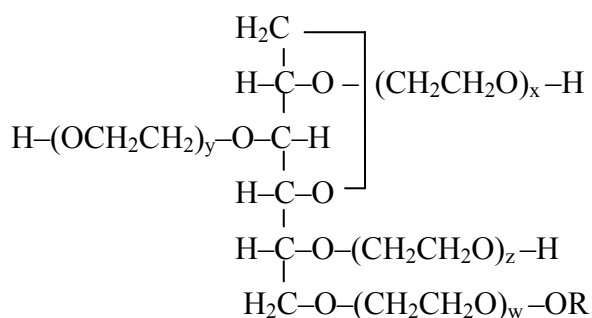
Είναι γνωστοί ως Span και δρουν ως γαλακτωματοποιητές W/O. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως βοηθητικές επιφανειοδραστικές ουσίες στην σταθεροποίηση διαφόρων λοσιόν και κρεμών. Ακόμα χρησιμοποιούνται σε γαλακτώματα με υψηλό λιπαρό περιεχόμενο ως μαλακτικές ουσίες και ως παράγοντες που προσδίδουν αδιαφάνεια και «σώμα» (Idson, 1985). Ακόμα αποτελούν καλές απορρυπαντικές ουσίες για το μικτό δέρμα προσδίδοντάς του παράλληλα και λάμψη (Μουλοπούλου). Ο συνδυασμός τους με τους αντίστοιχους αιθοξυλιωμένους εστέρες της σορβιτάνης σε ποσοστό 1 – 5%, αποφέρει πολύ σταθερά γαλακτώματα, καθώς αυτές οι ουσίες είναι απόλυτα συμβατές μεταξύ τους (Idson, 1985). Μερικοί συχνά χρησιμοποιούμενοι εστέρες είναι:

- η μονοελαϊκή σορβιτάνη ή Span 80, $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$, με HLB = 4.3
- η μονοστεατική σορβιτάνη ή Span 60, $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_6$, με HLB = 4.7

- η μονολαουρική σορβιτάνη ή Span 20, $C_{18}H_{34}O_6$, με HLB = 8.6
- η μονοπαλμιτική σορβιτάνη ή Span 40, $C_{22}H_{42}O_6$, με HLB = 6.7
- η σισκιελαϊκή σορβιτάνη ή Span 83, $C_{66}H_{126}O_{16}$, με HLB = 3.7
(Fox, 1974)

ii) Οι πολυαιθοξυλιωμένοι εστέρες της σορβιτάνης παρασκευάζονται είτε με την αιθοξυλίωση της σορβιτόλης πριν την αντίδραση της με το λιπαρό οξύ, είτε με την αιθοξυλίωση της παραγόμενης σορβιτάνης (Idson, 1985).

Εικόνα 6.7 Πολυαιθοξυλιωμένος μονοεστέρας σορβιτάνης



Πηγή: Schick, M. (1967). *Nonionic Surfactants*. New York: Martin Dekker.

Είναι γνωστοί ως πολυσορβίτες ή Tweens και είναι απ' τις πιο χρησιμοποιούμενες μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες στην κοσμητολογία. Είναι υδροφιλικές ενώσεις και σχηματίζουν γαλακτώματα τύπου O/W. Αποτελούν άριστους διαλυτοποιητές και γαλακτωματοποιητές για σαμπουάν σε συνδυασμό με ελάχιστη ή καθόλου ερεθιστικότητα. Αυτές οι ιδιότητες τα καθιστούν κατάλληλα και για βρεφικά προϊόντα μαλλιών. (Harry, 1982) Όπως αναφέρθηκε συνδυάζονται συχνά με τους αντίστοιχους λιπόφιλους εστέρες της σορβιτάνης με αποτέλεσμα τα παραγόμενα γαλακτώματα να είναι πολύ σταθερά. Με αυτόν τον συνδυασμό μπορούν να παρασκευαστούν τόσο γαλακτώματα O/W όσο και O/W απλώς μεταβάλλοντας τα ποσοστά των παραπάνω επιφανειοδραστικών ουσιών (Idson, 1985 • Masters, 1972). Συνεπώς αποτελούν πολύ χρήσιμες πρώτες ύλες για διάφορους τύπους προϊόντων όπως, καθαριστικές, μαλακτικές, ενυδατικές κρέμες κ.α. Είναι πολύτιμα συστατικά σε προϊόντα στοματικής υγιεινής καθώς δρουν ως διαλυτοποιητές ή παράγοντες διασποράς των ελαίων που δίνουν γεύση. Ακόμα δρουν ως σταθεροποιητές γαλακτωμάτων O/W στα στοματικά διαλύματα (Pader, 1985).

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι πολυσορβίτες είναι:

- πολυαιθοξυλιωμένη (20) μονολαουρική σορβιτάνη ή Tween 20, $C_{58}H_{114}O_{26}$, με $HLB=16.7$
- πολυαιθοξυλιωμένη (20) μονοπαλμιτική σορβιτάνη ή Tween 40, $C_{62}H_{122}O_{26}$, με $HLB=15.6$
- πολυαιθοξυλιωμένη (20) μονοστεατική σορβιτάνη ή Tween 60, $C_{64}H_{126}O_{26}$, με $HLB=14.9$
- πολυαιθοξυλιωμένη (20) μονοολεϊκή σορβιτάνη ή Tween 80, $C_{64}H_{124}O_{26}$, με $HLB=15.0$ (Fox, 1974)

Οι παραπάνω ενώσεις είναι μονοεστέρες και έχουν σύνολο ομάδων οξυαιθυλενίου $x + y + w + z = 20$, υπάρχουν όμως και πολυσορβίτες με μικρότερο σύνολο ομάδων οξυαιθυλενίου όπως η πολυαιθοξυλιωμένη (4) μονολαουρική σορβιτάνη ή Tween 21, $C_{26}H_{50}O_{10}$, με $HLB = 13.3$ καθώς και με παραπάνω από ένα εστεροποιημένα υδροξύλια, όπως η πολυαιθοξυλιωμένη (20) τριστεατική σορβιτάνη ή Tween 65, $C_{100}H_{194}O_{26}$, με $HLB = 10.5$.

Εδώ φαίνεται η επίδραση του μήκους της υδρόφοβης αλυσίδας αλλά και του βαθμού αιθοξυλίωσης στην τιμή HLB. Για παράδειγμα όταν ο βαθμός αιθοξυλίωσης στους μονοεστέρες παραμένει σταθερός π.χ. όταν $x + y + w + z = 20$, όσο αυξάνεται το μήκος της υδρόφοβης αλυσίδας η τιμή HLB μειώνεται. Επίσης η HLB μειώνεται όταν μειώνεται και ο βαθμός αιθοξυλίωσης για δεδομένη υδρόφοβη αλυσίδα π.χ. $HLB_{\text{Tween 20}} > HLB_{\text{Tween 21}}$

6.3.5. Πολυμερή κατά τμήματα EO/PO

Οι ιδιότητες των μελών αυτής της κατηγορίας ποικίλλουν ανάλογα με το μοριακό βάρος των αιθοξυλομάδων και των προποξυλομάδων και την αναλογία τους στο κάθε μόριο. Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα πολυμερή κατά τμήματα EO/PO είναι τα poloxamers, τα οποία καθώς είναι αιθέρεις αλκοολών, είναι σταθερά σε ένα ευρύ φάσμα pH. Διαλύονται ευκολότερα στο κρύο νερό παρά στο ζεστό λόγω των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το νερό με το οξυγόνο των αιθέρων. Χρησιμοποιούνται ως παράγοντες διασποράς χρωστικών στα make-up, σαν γαλακτωματοποιητικοί παράγοντες σε κρέμες και λοσιόν και σαν παράγοντες «πάχυνσης» προκειμένου να

σχηματιστούν ισχυρές και διαυγείς γέλες. Ο πιο ισχυρός παράγοντας σχηματισμού γελών είναι το Poloxamer 407.

Γενικώς είναι πολύ ήπια με το δέρμα, τα μαλλιά και τα μάτια, κάτι που ίσως να οφείλεται στο μεγάλο μοριακό τους βάρος. Αυτή τους η ιδιότητα τα καθιστά κατάλληλα για προϊόντα καθαρισμού του δέρματος και για προϊόντα αφαίρεσης του make up.

Ακόμα χρησιμοποιούνται στα στοματικά διαλύματα ως διαλυτοποιητές γευστικών και χρωστικών παραγόντων (poloxamers 188, 338, 407).

Στα σαμπουάν χρησιμοποιούνται ελάχιστα διότι είναι κακοί ή μέτριοι αφριστικοί παράγοντες. Η προσθήκη τους αποσκοπεί κυρίως στην μείωση της ερεθιστικότητας των ανιονικών επιφανειοδραστικών. (Pader, 1985)

6.3.6. Λιπαρά αλκανολαμίδια

Αποτελούν σημαντικά συστατικά των σαμπουάν ως ενισχυτές της δράσης των ανιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών και ως σταθεροποιητές του αφρού. Η σταθεροποίηση του παραγόμενου αφρού πραγματοποιείται με την εισχώρηση των αλκανολαμιδίων στην διεπιφάνεια νερού/αέρα των μικκυλίων που σχηματίζονται από τις ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες. Εκεί χάριν στον μη φορτισμένο χαρακτήρα του μορίου τους διατάσσονται ανάμεσα στα ανιονικά μόρια μειώνοντας έτσι τις απωστικές δυνάμεις των ομώνυμα φορτισμένων κεφαλών τους. Μ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ένα φιλμ με μεγαλύτερη συνεκτικότητα γύρω από τις φυσαλίδες του αέρα και αυξάνεται η σταθερότητά του αφρού (Robbins, 2012). Τα μονοαλκανολαμίδια και κυρίως τα μονοαιθανολαμίδια και τα ισοπροπανολαμίδια με χημικούς τύπους $RCONHCH_2CH_2OH$ και $RCONHCH_2CH(CH_3)OH$ αντίστοιχα συνδυάζονται συχνά με τα λαουρυλοθειικά άλατα και σε ποσοστά μεταξύ 10 – 15 % έχουν τα εξής αποτελέσματα:

- Αυξάνουν την διαλυτότητα των λαουρυλοθεικών αλάτων, π.χ. σε ένα προϊόν που περιέχει 15% λαουρυλοθειικό νάτριο και είναι υπό μορφή πάστας, η προσθήκη 2% λαουρικού μονοαιθανολαμιδίου, $C_{14}H_{29}NO_2$, το μετατρέπει σε διαυγές διάλυμα
- Αυξάνουν το ιξώδες και την όψη του προϊόντος π.χ. το ελαϊκό, $C_{20}H_{39}NO_2$, και το στεατικό, $C_{20}H_{41}NO_2$, αιθανολαμίδιο προσδίδουν πάχος στα προϊόντα, ενώ το δεύτερο προσδίδει και μια ιριδίζουσα όψη

- Αφήνουν τα μαλλιά μαλακά καθώς παρουσιάζουν μαλακτικές ιδιότητες π.χ. το ελαϊκό αιθανολαμίδιο
- Βελτιώνουν τον όγκο και την ποιότητα του αφρού

Επίσης χρησιμοποιούνται και στα αφρόλουτρα για τους ίδιους λόγους. Συχνά χρησιμοποιούμενα αλκανολαμίδια στα αφρόλουτρα είναι το λαουρικό και το κοκοϋλικό διαιθανολαμίδιο (Sauté, 1972).

6.3.7. Αλκυλοπολυγλυκοζίτες

Γνωστές και ως APG παρουσιάζουν αρκετά καλή διαλυτότητα στο νερό χάριν στις πολυάριθμες υδροξυλικές ομάδες των γλυκοζιτών. Έχουν υψηλά σημεία θόλωσης (συνήθως πάνω από 100°C), είναι ελάχιστα ευαίσθητες στην παρουσία ηλεκτρολυτών και ανεπηρέαστες από το σκληρό νερό. Ακόμα είναι αρκετά σταθερές στο ουδέτερο και αλκαλικό pH όμως καταστρέφονται σε όξινο περιβάλλον με $\text{pH} < 5$. Εμφανίζουν πολύ καλές διαβρεκτικές και αφριστικές ιδιότητες ενώ βέλτιστη απορρυπαντική δράση παρατηρείται στις ενώσεις με μέσο μήκος αλκυλικής αλυσίδας περίπου 13 άτομα C και περιεχόμενο γλυκοζιτών περίπου 65%. (Oldenhove de Guertechin, 1999)

Οι παραπάνω ιδιότητές τους σε συνδυασμό με την χαμηλή ως μηδαμινή ερεθιστικότητά τους, τις καθιστούν κατάλληλες για χρήση στα σαμπουάν. Επιπλέον λειτουργούν και ως ιξωδοαυξητικοί παράγοντες σε διάφορα προϊόντα, όπως κρέμες, καθαριστικά γαλακτώματα, σαμπουάν κ.α. (Hyun Im, 2012 • Iwata & Shimada, 2013)

6.3.8. Ανώτερες λιπαρές αλκοόλες

Όπως αναφέρθηκε οι ανώτερες αλειφατικές αλκοόλες, όπως η κητυλική, η στεατική και η ολεϊκή δεν χρησιμοποιούνται ως κύριες επιφανειοδραστικές ουσίες αλλά ως βοηθητικές επιφανειοδραστικές και ως σταθεροποιητικές ουσίες γαλακτωμάτων. Έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν συμπλέγματα με την κύρια επιφανειοδραστική ουσία, όπως το αλκυλοθειικό νάτριο, δημιουργώντας ένα ισχυρότερο φιλμ γύρω απ' την διεσπαρμένη σταγόνα του ελαίου. Επιπλέον η προσθήκη κορεσμένων λιπαρών αλκοολών αυξάνει το ιξώδες των γαλακτωμάτων. Με τους παραπάνω τρόπους συνεισφέρουν στην σταθερότητα των γαλακτωμάτων (Fox, 1974).

7. ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΔΕΡΜΑ

7.1. Γενικά

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες, σε γενικές γραμμές, εμφανίζουν μικρή τοξικότητα (Μουλοπούλου, 1998 • Harry, 1982). Ωστόσο κατά καιρούς έχουν παρατηρηθεί διάφορες δερματικές αντιδράσεις σε ορισμένες απ' αυτές και σε προϊόντα που τις περιέχουν. Γι' αυτόν τον λόγο έχει πραγματοποιηθεί μεγάλος αριθμός ερευνών και μελετών σχετικά με τις επιδράσεις που έχουν συγκεκριμένες ενώσεις και συνδυασμοί ενώσεων στο δέρμα.

Έχει αποδειχθεί ότι οι ανιονικές αποτελούν τους ισχυρότερους ερεθιστικούς παράγοντες μεταξύ των επιφανειοδραστικών ουσιών ενώ οι κατιονικές θεωρούνται και αυτές εξίσου ισχυρές. Σε αντίθεση οι μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν ελάχιστες πιθανότητες να προκαλέσουν κάποια ανεπιθύμητη ενέργεια. (Effendy & Maibach, 1995) Παρόλα αυτά ο χαρακτηρισμός των επιφανειοδραστικών ουσιών ως ερεθιστικών ή μη βάσει της κατηγορίας στην οποία ανήκουν, αν και πρακτικός, θεωρείται γενικευμένος καθώς υπάρχουν ενώσεις και στις τέσσερις κατηγορίες που αποτελούν εξαιρέσεις (Effendy & Maibach, 2006). Για τον παραπάνω λόγο στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις επιδράσεις των πιο χαρακτηριστικών ενώσεων κάθε κατηγορίας, που είναι και οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες στα καλλυντικά προϊόντα.

7.2. Δομή και λειτουργίες του δέρματος

Το δέρμα μπορεί να θεωρηθεί ως η διεπιφάνεια που διαχωρίζει το εξωτερικό περιβάλλον από τον υπόλοιπο οργανισμό (Dykes, 1998). Διαχωρίζεται σε δυο κυρίως μέρη, την επιδερμίδα και το ιδίως δέρμα ή χόριο. Η επιδερμίδα αποτελείται από πολύστιβο πλακώδες επιθήλιο του οποίου το ανώτερο στρώμα αποτελείται από πλήρως κερατινοποιημένα κύτταρα (κεράτινη στιβάδα). Ακόμα στην επιδερμίδα εντοπίζονται οι σμηγματογόνοι και οι ιδρωτοποιοί αδένες, τα μελανοκύτταρα, διάφορα νευρικά σωματίδια και τρίχες. Το ιδίως δέρμα ή χόριο αποτελείται από διάφορα είδη κυττάρων και ινών, θεμέλιο ουσία, αγγεία και νεύρα (Menendez & Norman, 2008). Η επιφάνεια του δέρματος καλύπτεται από ένα μίγμα λιπιδίων και ιδρώτα το οποίο συνεισφέρει στην διατήρηση της υγρασίας του, της ελαστικότητας του και της προστασίας του από μικροοργανισμούς. (Singer & Pittz, 1985)

Οι λειτουργίες που επιτελεί είναι πολλαπλές και περιλαμβάνουν την προάσπιση του οργανισμού έναντι εξωτερικών παραγόντων, την θερμορύθμιση, την συμμετοχή στον ανοσοποιητικό μηχανισμό και σε μεταβολικές διεργασίες, την δυνατότητα αίσθησης απαγωγικών και προσαγωγικών νευρικών ερεθισμάτων, την διατήρηση της υγρασίας των υποκείμενων ιστών και την απορρόφηση ουσιών. (Lanigan & Zaidi, 2010)

Έτσι γίνεται αντιληπτό ότι κατέχει σημαντικό ρόλο στην διατήρηση της ομοιόστασης του οργανισμού.

7.3. Επιφανειοδραστικές ουσίες και δέρμα

Σύμφωνα με έρευνες οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να αποτελέσουν παράγοντες πρόκλησης δερματικών αντιδράσεων, όπως δερματίτιδα εξ' επαφής (Effender & Maibach, 1995 • Lee et al, 1994). Αυτό συμβαίνει όταν οι επιφανειοδραστικές ουσίες έρχονται σ' επαφή με το δέρμα υπό την μονομερή τους μορφή και όχι υπό την μορφή μικκυλίων, καθώς τα τελευταία δεν έχουν επιφανειοδραστικές ιδιότητες και δεν μπορούν να διαπεράσουν την επιδερμίδα λόγω του μεγέθους τους (Moore et al, 2003 • Robbins, 2012)

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες in vivo και in vitro έδειξαν ότι μπορούν να προκληθούν βιοχημικές μεταβολές στο δέρμα από την τοπική εφαρμογή τους. (Effender & Maibach, 1995) Οι κυριότερες απ' αυτές περιλαμβάνουν μετουσίωση πρωτεϊνών, επιλεκτική απομάκρυνση λιπιδίων από την κεράτινη στιβάδα και αποδιοργάνωση της δομής των διπλοστιβάδων των κυτταρικών μεμβρανών στην ζώσα επιδερμίδα. (Moore et al, 2003)

Οι φυσικές ιδιότητες της επιδερμίδας επηρεάζονται εξίσου απ' την επίδραση των επιφανειοδραστικών ουσιών. Έχει παρατηρηθεί μεταβολή του pH της επιφάνειάς της (Dykes, 1998 • Volcheck, 2009), μεταβολή της διαπερατότητάς της (Walters et al, 1993), υπερενυδάτωση της κεράτινης στιβάδας (Wilhelm et al., 1993) και αύξηση της διαδερμικής απώλειας νερού (TEWL).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαπερατότητα της επιδερμίδας μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί υπό την επίδραση επιφανειοδραστικών ουσιών με αποτέλεσμα να ενισχύεται ή να επιβραδύνεται η απορρόφηση άλλων ουσιών. Αυτή η ιδιότητα αξιοποιείται από φαρμακευτικά σκευάσματα που εφαρμόζονται στο δέρμα προκειμένου να αυξηθεί η ποσότητα των απορροφούμενων δραστικών συστατικών (αύξηση της διαπερατό-

τητας). Επίσης αξιοποιείται και σε καλλυντικά που έχουν ως σκοπό την επιβράδυνση της απορρόφησης κάποιων ουσιών όπως στα αντηλιακά προϊόντα και στα προϊόντα χρωματισμού των μαλλιών. (Walters et al., 1993)

7.3.1. Ανιονικές

Οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται συχνά ως απορρυπαντικοί παράγοντες σε διάφορα καλλυντικά προϊόντα – αλλά και σε απορρυπαντικά σκευάσματα που προορίζονται για οικιακή χρήση π.χ. απορρυπαντικά πιάτων – λόγω της αποτελεσματικότητάς τους και της υψηλής τους απόδοσης. Έτσι το δέρμα μπορεί να εκτεθεί καθημερινά και επανειλημμένα στην δράση τους, η οποία υπό αυτές τις συνθήκες δύναται να προκαλέσει ανεπιθύμητα αποτελέσματα.

Διάφορες έρευνες έχουν δείξει, ότι, ανάμεσα στις ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, την μεγαλύτερη ερεθιστικότητα παρουσιάζουν αυτές με μήκος αλυσίδας 12 – 14 άτομα άνθρακα, ανεξάρτητα από την υδρόφιλη ομάδα που περιέχουν. (Robbins, 2012) Έτσι, για παράδειγμα, τα μέλη των αλκυλοθειικών ενώσεων και των σαπώνων των λιπαρών οξέων του νατρίου, με το παραπάνω μήκος αλυσίδας προκαλούν τη μεγαλύτερη ερεθιστικότητα στο δέρμα απ' τα υπόλοιπα της κατηγορίας τους (Kligman & Wooding, 1967 • Robbins, 2012) ενώ τα αντίστοιχα μέλη των α – σουλφονικών ολεφινών προκαλούν την μέγιστη τραχύτητα στο δέρμα (Imokawa et al, 1975).

7.3.1.1. Λαουρικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου (SLS)

Ο λαουρικός δωδεκυλεστέρας του νατρίου αποτελεί γνωστό παράγοντα πρόκλησης δερματικών αντιδράσεων και χρησιμοποιείται συχνά ως πρότυπη ερεθιστική ουσία σε έρευνες σχετικά με τον δερματικό ερεθισμό. (Effendy & Maibach, 1995 • Geier et al, 2003 • La Coz & Lepoittevin, 2007) Ο βαθμός και η σοβαρότητα των δερματικών αντιδράσεων που εκδηλώνονται από την επίδραση του SLS στο δέρμα εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση της ουσίας, ο τρόπος εφαρμογής της στο δέρμα και φυσικά η διάρκεια της έκθεσης του σ' αυτήν. (Aramaki et al., 2001 • Lee & Maibach, 2006 • Welzel et al., 1998)

Η επίδρασή του μπορεί να προκαλέσει διάφορες ιστοπαθολογικές μεταβολές. Πραγματοποιηθείσες έρευνες σε δέρμα αρουραίων αλλά και ανθρώπινο έδειξαν ότι στην επιδερμίδα μπορεί να προκληθεί υπερκεράτωση, παρακεράτωση (Moon et al.,

2001 • Tovell et al., 1974 • Willis et al., 1989), σπογγίωση, οιδηματώδης εκφύλιση των κυττάρων της βασικής στιβάδας και επιφανειακή νέκρωση (Moon et al., 2001 • Scheynius, et al., 1984). Στο ιδίως δέρμα έχουν παρατηρηθεί διάφοροι βαθμοί φλεγμονώδους κυτταρικής διήθησης, οίδημα και εκφύλιση του κολλαγόνου. (Lee & Maibach, 2006 • Scheynius, et al., 1984) Φυσικά τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν ύστερα από πολύωρη και συνεχόμενη έκθεση του δέρματος στο SLS – έως και 72 ώρες.

Η κλινική εικόνα που παρατηρείται λόγω οξείας αντίδρασης του δέρματος μετά από έκθεση σε SLS συνήθως χαρακτηρίζεται από ερύθημα της περιοχής, διήθηση και επιφανειακή διάβρωση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις SLS έχουν παρατηρηθεί ακόμα και φλυκταινώδεις βλάβες. (Turker et al., 1997 • Lee & Maibach, 2006)

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση του στα καλλυντικά προϊόντα πρέπει να περιορίζεται σε σκευάσματα που προορίζονται για μικρή διάρκεια επαφής με το δέρμα, όπως τα σαμπουάν και τα αφρόλουτρα. Επιπλέον θα πρέπει να συνοδεύεται και από κάποιον αντιερεθιστικό παράγοντα, όπως κάποια μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία ή όπως είθισται, από κάποια επαμφοτερίζουσα. Ωστόσο ακόμα και υπό αυτές τις συνθήκες έχει παρατηρηθεί ξήρωση του δέρματος της κεφαλής με επακόλουθο έκζεμα, λόγω υπερβολικής απολίπανσης του. (Draelos – Kececioglu, 1995)

7.3.2. Κατιονικές

Οι κατιονικές επιφανειοδραστικές ενώσεις θεωρούνται εξίσου, αν όχι περισσότερο, ερεθιστικές με τις ανιονικές (Effendy & Maibach, 2006). Πραγματοποιηθείσες έρευνες ανέδειξαν ως πιθανότερους ερεθιστικούς παράγοντες τις ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου, με κυριότερους εκπρόσωπους τα χλωρίδια του αλκυλοδιμεθυλοβενζυλαμμωνίου ή βενζαλκονίου (BAC) (Afzelius & Thulin, 1979), το βρωμίδιο αλκυλοτριμεθυλαμμωνίου ή κετριμονίου (CTAB) (Lansdown & Grasso, 1974) και την χλωρεξιδίνη (Liipio et al. 2011). Οι αλκυλαμίνες δεν έχουν παρουσιάσει κάποια ανεπιθύμητη ενέργεια (Walters et al, 1993)

7.3.2.1. Χλωρίδια του βενζαλκονίου

Τα χλωρίδια του βενζαλκονίου αποτελούν ισχυρό ερεθιστικό παράγοντα και χρησιμοποιούνται και αυτά σε έρευνες σχετικά με τον δερματικό ερεθισμό. (Basketter et al, 2004)

Η έκθεση στις παραπάνω ενώσεις για διάρκεια 48 ωρών μπορεί να προκαλέσει από απαλό και ανομοιόμορφο ερύθημα ως και έντονο πομφολυγώδες ερύθημα. (Willis et al., 1988)

Από μερικούς ερευνητές θεωρούνται παράγοντες πρόκλησης αλλεργικής δερματίτιδας, (Chowdhury & Statham, 2002 • Wong & Watson 2001) ενώ από άλλους θεωρούνται απλώς ερεθιστικοί παράγοντες πρόκλησης δερματίτιδας εξ επαφής (Basketter et al, 2004).

Στα καλλυντικά προϊόντα χρησιμοποιούνται ως μαλακτικοί και βακτηριοστατικοί παράγοντες και δεν προκαλούν ανεπιθύμητα αποτελέσματα εφόσον η συγκέντρωσή τους δεν ξεπερνάει τα επιτρεπτά όρια. (Μουλοπούλου, 1998)

7.3.2.2. Βρωμίδιο του κετριμονίου

Σπάνια αποτελεί αιτία πρόκλησης δερματίτιδας εξ επαφής. Ωστόσο έχουν καταγραφεί περιστατικά σοβαρής δερματικής αντίδρασης σε αντισηπτικά προϊόντα που περιείχαν 3% βρωμίδιο του κετριμονίου. (Yu–Yun Lee & Wang, 1995) Οι βλάβες που παρατηρήθηκαν σ' αυτές τις περιπτώσεις, στις ήπιες μορφές τους, περιελάμβαναν ξηρό και λεπιδώδες δέρμα, παρόμοιο με αυτό που εμφανίζεται στην ιχθύαση, ενώ στις σοβαρότερες μορφές παρατηρήθηκαν μεγάλες περιοχές ανοιχτού ως σκούρου πορφυρού χρώματος, με στιλπνή επιφάνεια. Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρήθηκαν εντοπισμένες διαβρώσεις και επιφανειακά έλκη. (Yu–Yun Lee & Wang, 1995)

Σύμφωνα με άλλες έρευνες το βρωμίδιο του κετριμονίου μπορεί να καταστεί περισσότερο ερεθιστικό από το SLS ακόμα και σε μικρότερο χρόνο έκθεσης απ' αυτό. (Lansdown & Grasso, 1972)

7.3.2.3. Χλωρεξιδίνη

Γενικά θεωρείται ασφαλής ουσία (Μουλοπούλου, 1998 • Goon et al., 2004) ωστόσο έρευνες έχουν δείξει ότι μπορεί να αποτελέσει παράγοντα πρόκλησης αλλεργικής δερματίτιδας εξ επαφής. (Goon et al., 2004 • Liipo et al. 2011)

7.3.3. Επαμφοτερίζουσες

Αν και οι επαμφοτερίζουσες επιφανειοδραστικές ενώσεις φημίζονται για την ικανότητά τους να ελαττώνουν την ερεθιστικότητα των ανιονικών, όταν έρθουν σε επαφή με το δέρμα, χωρίς την ύπαρξη κάποιας άλλης ουσίας, είναι πιθανό να προκαλέσουν ερεθισμό. (Robbins, 2012)

7.3.3.1. Κοκοαμιδοπροπυλική βεταΐνη

Θεωρείται γενικά ασφαλής ουσία. (Schnuch et al., 2011) Παρόλα αυτά έχουν καταγραφεί περιστατικά αλλεργικής δερματίτιδας εξ επαφής σε προϊόντα που την περιείχαν (De Groot, 1995 • Li, 2008 • Raz et al. 2006). Νέες έρευνες έδειξαν ότι οι αλλεργικές αντιδράσεις που είχαν παρατηρηθεί εξαιτίας της παραπάνω ένωσης δεν οφείλονταν τόσο στην ίδια την ένωση αλλά σε υπολείμματα ουσιών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες κατά την παρασκευή της ή ενδιάμεσων προϊόντων. (Schnuch et al., 2011). Έτσι γίνεται εμφανής η αναγκαιότητα χρήσης πλήρους καθαρής κοκοαμιδοπροπυλικής βεταΐνης στα καλλυντικά σκευάσματα.

7.3.4. Μη ιονικές

Είναι λιγότερο ερεθιστικές από όλες τις υπόλοιπες κατηγορίες επιφανειοδραστικών ουσιών (Robbins, 2012 • Effendy & Maibach, 2006). Ωστόσο πάντα υπάρχει μια πιθανότητα πρόκλησης ερεθισμού η οποία μειώνεται όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ομάδων πολυοξυαιθυλενίου (Robbins, 2012).

8. ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με σκοπό να μελετήσει την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών στα καλλυντικά προϊόντα. Συγκεκριμένα ασχολήθηκε με την επίδραση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των παραπάνω ουσιών στον τρόπο δράσης τους καθώς και των αποτελεσμάτων που αυτός επιφέρει στο τελικό προϊόν.

Όπως διαπιστώθηκε, η αμφίφιλη φύση τους είναι το φυσικό χαρακτηριστικό που τους προσδίδει τις επιφανειοδραστικές ιδιότητες ενώ το ηλεκτρικό φορτίο το οποίο φέρουν καθορίζει την χημική τους συμπεριφορά. Η πρώτη, τις καθιστά ικανές να

προσροφώνται στις διεπιφάνειες, να μεταβάλλουν την ενεργειακή τους κατάσταση μειώνοντας την επιφανειακή τους τάση και να σχηματίζουν μικκύλια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάμιξη ουσιών οι οποίες, υπό κανονικές συνθήκες, θα ήταν μη αναμίξιμες, όπως το νερό με τα έλαια, καθώς επίσης και την διαλυτοποίηση κατά τ' άλλα αδιάλυτων ουσιών, όπως οι αρωματικές ύλες. Το ηλεκτρικό φορτίο που φέρουν στο πολικό τους μέρος τις διαχωρίζει σε κατιονικές (θετικά φορτισμένες), ανιονικές (αρνητικά φορτισμένες), επαμφοτερίζουσες (δυνητικά θετικά και/ή αρνητικά φορτισμένες) και μη ιονικές (μη φορτισμένες).

Το θετικό φορτίο των κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών τους επιτρέπει να προσροφώνται σε αρνητικά φορτισμένα υποστρώματα, όπως η κερατίνη των τριχών και οι πλασματικές μεμβράνες κάποιων μικροοργανισμών. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται στην κοσμητολογία ως μαλακτικοί παράγοντες σε μαλακτικά προϊόντα μαλλιών, ξεβγάλματα μαλλιών και σαμπουάν και ως αντιμικροβιακοί παράγοντες σε αποσμητικά προϊόντα, στοματικά διαλύματα, τονωτικά μαλλιών και προϊόντα για μετά το ξύρισμα. Ωστόσο ο συνδυασμός τους με ανιονικές ύλες είναι προβληματικός καθώς, λόγω του ετερόνυμου φορτίου τους, σχηματίζουν αδρανή ιζήματα.

Οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες (και κυρίως τα αλκυλοθειικά) χρησιμοποιούνται ως κύριοι απορρυπαντικοί παράγοντες και διαλυτοποιητές στα σαμπουάν και στα αφρόλουτρα καθώς το αρνητικό τους φορτίο αποτρέπει την επαναπόθεσή του ρύπου ενώ παράλληλα επιτρέπει την εύκολη απομάκρυνσή του με το ξέβγαλμα. Επιπλέον χρησιμοποιούνται στα ίδια προϊόντα ως αφρογόνοι παράγοντες. Μια άλλη ομάδα των ανιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών αντιδράει με αλκαλικούς παράγοντες σχηματίζοντας *in situ* οργανικά άλατα που λειτουργούν ως άριστοι γαλακτωματοποιητές, όπως η στεατική τριαιθανολαμίνη. Αυτού του τύπου οι γαλακτωματοποιητές χρησιμοποιούνται σε πολλών ειδών παρασκευές, όπως οι καθαριστικές κρέμες, οι κρέμες ημέρας και νυκτός, τα καθαριστικά γαλακτώματα κ.α.

Οι επαμφοτερίζουσες ενώσεις δρουν συνεργητικά με τις ανιονικές, ενισχύοντας και σταθεροποιώντας τον παραγόμενο αφρό στα σαμπουάν και στα αφρόλουτρα.

Τέλος, οι μη ιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, καθώς δεν φέρουν ηλεκτρικό φορτίο είναι συμβατές με όλες τις υπόλοιπες κατηγορίες επιφανειοδραστικών, γεγονός που επιτρέπει την χρήση τους σε μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων. Ακόμα το πολικό μέρος τους, που αποτελείται από πολυμερισμένες ομάδες οξυαιθυλενίου, δίνει την δυνατότητα παρασκευής ενώσεων με τις εκάστοτε επιθυμητές ιδιότητες (τιμή

HLB, cmc, διαλυτότητα στο νερό). Έτσι αποτελούν μεγάλο μέρος της ομάδας των γαλακτωματοποιητών και χρησιμοποιούνται σε πλήθος κοσμητολογικών παρασκευών. Επίσης, εκτεταμένη είναι και η χρήση τους ως διαλυτοποιητές χρωστικών ουσιών σε make – up και κραγιόν αλλά και ως ιξωδοαυξητικοί παράγοντες σε κρέμες, λοσιόν κ.α.

Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι η δομή τους και το είδος του φορτίου τους κατέχουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο δράσης τους και επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των καλλυντικών προϊόντων. Επιπλέον διαπιστώνεται η αναγκαιότητα και η χρησιμότητα της προσθήκης τους στα καλλυντικά σκευάσματα, καθώς κάποια από αυτά, όπως τα σαμπουάν, βασίζονται αποκλειστικά σ' αυτές τις ουσίες προκειμένου να είναι λειτουργικά και αποδοτικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

1. Abrutyn, E. (2011, Δεκέμβριος). Shampoos *Cosmetics & Toiletries* 126, (12). Ανακτήθηκε 2 Νοεμβρίου, 2012, από:
<http://web.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=757cdd6c-5c7a-4a2d-b26c-3c7db7e6ad39%40sessionmgr115&vid=2&hid=106>.
2. Afzelius, H., & Thulin, H. (1979). Allergic reactions to benzalkonium chloride. *Contact dermatitis*. 5, (1), 60-60. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.1979.tb05546.x/abstract>
3. Amaral, M. H., Das Neves, J., Oliviera, Z. A., & Bahia, F. M. (2008, 12 Σεπτεμβρίου). Foamability of Detergent Solutions Prepared with Different Types of Surfactants and Waters. *Journal of Surfactants and Detergents*. Ανακτήθηκε 29 Νοεμβρίου, 2012, από Springerlink:
http://download.springer.com/static/pdf/887/art%253A10.1007%252Fs11743-008-1088-0.pdf?auth66=1354185111_db66a72bda2aad6bd5ea2a41db1b3551&ext=.pdf.
4. Aramaki, J., Löffler, C., Kawana, S., Effendy, I., Happle, R., & Löffler, H. (2001). Irritant patch testing with sodium lauryl sulphate: interrelation between concentration and exposure time.. *British journal of dermatology*. 145, (5), 704-708. Ανακτήθηκε 28 Ιανουαρίου, 2013, από PubMed:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11736892>
5. Balsam, M. S. (1972). Fragrance. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 599-634). New York: John Wiley & Sons, Inc.
6. Barker, G. (1985). Surfactants in shampoos. Σε M. Rieger (Επιμ.), *Surfactants in cosmetics* (σ. 251-286). New York: Marcel Dekker, Inc.
7. Barnett, G. (1972). Emollient creams and solutions. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 1* (σ. 27-104). New York: John Wiley & Sons, Inc.

8. Basketter, D. A., Mariott, M., Gilmour, N. J., & White, I. R. (2004). Strong irritants masquerading as skin allergens: the case of benzalkonium chloride. *Contact dermatitis*. 50, (4), 213-217. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.0105-1873.2004.00331.x/abstract>
9. Becher, P. (1967). Micelle formation in aqueous and non aqueous solutions. Σε M. Schick (Επιμ.), *Nonionic surfactants* (σ. 478-513). New York: Marcel Dekker Inc.
10. Bell, S. A. (1972). Preshave and aftershave preparations. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 13-38). New York: John Wiley & Sons, Inc.
11. Benson, F. R. (1967). Polyol surfactants. Σε M. Schick (Επιμ.), *Nonionic surfactants* (σ. 247-292). New York: Marcel Dekker Inc.
12. Berger, F. J., & Megerle, G. H. (1972). Hair conditioners, lacquers setting lotions and rinses. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 345-372). New York: John Wiley & Sons, Inc.
13. Buchmann, S. O. (2001). Main cosmetic vehicles. Σε A. Barel, H. I. Maibach & M. Paye (Επιμ.), *Handbook of cosmetic science and technology* (σ. 145-170). New York: Marcel Dekker Inc. Ανακτήθηκε 17 Νοεμβρίου 2012 από http://books.google.gr/books?id=3dzCrVrGuigC&printsec=frontcover&hl=el&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q=conditioner&f=false
14. Chowdhury, M. M., Statham, B. N. (2002). Allergic contact dermatitis from dibutyl phthalate and benzalkonium chloride in Timodine cream. *Contact Dermatitis*. 46, (1), 57. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1034/j.16000536.2002.460115.x/abstract>
15. Christiansen, A. (1982). Amphoteric imidazoline derivatives. Σε B. Bluestein (Επιμ.), *Amphoteric surfactants* (σ. 1-70). New York: Marcel Dekker, Inc.

16. Cowell, R. D., Sullivan, D. R., & Szuhaj, B. F. (1982). Lecithin and related phosphatides. Σε B. Bluestein (Επιμ.), *Amphoteric surfactants* (σ. 229-264). New York: Marcel Dekker, Inc.
17. Crissey, J. (1988). Cosmetics: A historical review. *Clinics in Dermatology*. 6, (3), 1-4. Ανακτήθηκε 6 Ιανουαρίου, 2013, από ScienceDirect:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0738081X88900247#>
18. De Groot, A. C., Van der Walle, H. B., Weyland, J. W. (1995). Contact allergy to cocamidopropyl betaine. *Contact dermatitis*. 33, (6), 419-422. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.16000536.1995.tb02078.x/abstract>
19. Debye, P. (1949). Light Scattering in Soap Solutions. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 51 Molecular Interactions, (4), 575-592. Ανακτήθηκε 1 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley Online Library:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27293.x/pdf>
20. Draelos - Kececioglu, Z. (1995, Μάρτιος – Απρίλιος). Cosmetics: An overview *Current Problems in Dermatology* 7, (2). Ανακτήθηκε 24 Ιουνίου, 2012, από ScienceDirect:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1040048609800173>.
21. Draelos- Kececioglu, Z. (2008). Hair cosmetics. Σε D. Whitting (Επιμ.), *Hair growth and disorders* (σ. 499-512). Ανακτήθηκε 27 Ιουνίου, 2012, από Springerlink: <http://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-46911-7/page/2>.
22. Durbut, P. (1999). Surface activity. Σε G. Broze (Επιμ.), *Handbook of detergents Part A: Properties* (σ. 47-98). New York: Marcel Dekker, Inc. Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος:
<http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>
23. Dykes, P. (1998). Surfactants and the skin. *International journal of cosmetic science*. 20, (1), 53-61. Ανακτήθηκε 11 Δεκεμβρίου, 2012, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1467-2494.1998.171735.x/pdf>

24. Edgar, W. (1985). *The Manufacture of Soaps, Other Detergents and Glycerine*. New York: Halsted Press.
25. Effendy, I., & Maibach, H. I. (1995). Surfactants and experimental irritant contact dermatitis. *Contact dermatitis*. 33, (4), 217-225. Ανακτήθηκε 27 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.1995.tb00470.x/pdf>
26. Effendy, I., & Maibach, H. I. (2006). Detergents. Στο A.-L. Chew, & H. I. Maibach, *Irritants dermatitis* (σσ. 249-256). Germany: Marion Philipp. Ανακτήθηκε 24 Ιανουαρίου, 2013 από Springerlink: http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-31294-3_29
27. Enyeart, C. R. (1967). Polyoxyethylene Alkylphenols. Σε M. Schick (Επιμ.), *Nonionic surfactants* (σ. 44-82). New York: Marcel Dekker Inc.
28. Ernst, R. & Miller Jr., E. J. (1982). Surface active betaines. Σε B. Bluestein (Επιμ.), *Amphoteric surfactants* (σ. 71-174). New York: Marcel Dekker, Inc.
29. Fox, C. (1974). Cosmetic emulsions. Σε K. J. Lissant (Επιμ.), *Emulsions and emulsion technology* (σ. 701-918). New York: Marcel Dekker, Inc.
30. Geier, J., Uter, W., Pirker, C., & Frosch, P. J. (2003). Patch testing with the irritant sodium lauryl sulfate (SLS) is useful in interpreting weak reactions to contact allergens as allergic or irritant. *Contact dermatitis*. 48, (2), 99-107. Ανακτήθηκε 29 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1034/j.1600-0536.2003.480209.x/pdf>
31. Goon, A. T., White, I. R., Rycroft, R. J., & McFadden, J. P. (2004). Allergic contact dermatitis from chlorhexidine. *Journal of the American contact dermatitis society*. 15, (1), 45-47. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από PubMed: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15573648>
32. Harry, R. G. (1982). *Harry's cosmeticology*. London: George Godwin.
33. Hyun Im, S. (2012). Handbook of Hair in Health and Disease. Σε V. Preedy (Επιμ.), *Human Health Handbook No 1* (σ. 437). Ανακτήθηκε 15 Νοεμβρίου, 2012, από Springerlink:

http://download.springer.com/static/pdf/306/chp%253A10.3920%252F978-90-8686728822.pdf?auth66=1353010278_625018c7eef7c803bd3a75870daaa183&ext=.pdf

34. Ibach, H. (2006). *Physics of Surfaces and Interfaces*. [χ.τ.]: Springer Berlin Heidelberg. Ανακτήθηκε 28 Δεκεμβρίου, 2012, από Springerlink: http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F3-540-34710-0_6.
35. Idson, B. (1985). Surfactants for cosmetic macroemulsions: Properties and application. Σε M. Rieger (Επιμ.), *Surfactants in cosmetics* (σ. 1-26). New York: Marcel Dekker, Inc.
36. Imokawa, G., Sumura, K., & Katsumi, M. (1975). Study on skin roughness caused by surfactants: II. Correlation between protein denaturation and skin roughness. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 52, (12), 484-489. Ανακτήθηκε 23 Ιανουαρίου, 2013, από Springerlink: http://link.springer.com/article/10.1007%2F978-1-4419-9999-9_10
37. Iwata, H., & Shimada, K. (2013). *Formulas, Ingredients and Production of Cosmetics*. [χ.τ.]: [χ.ε.]. Ανακτήθηκε 6 Νοεμβρίου, 2012, από Springerlink: <http://link.springer.com/book/10.1007/978-4-431-54061-8/page/1>.
38. Józefaciuk, G. (2011). Surface Properties and Related Phenomena in Soils and Plants. *Encyclopedia of Earth Sciences Series*. 877-886. Ανακτήθηκε 29 Δεκεμβρίου, 2012, από Springerlink: http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-90-481-3585-1_844
39. Jungermann, E. (1970). *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker.
40. Kligman, A. M., & Wooding, W. M. (1967). A method for the measurement and evaluation of irritants on human skin. *Journal of Investigative Dermatology*. 49, (1), 78–94. Ανακτήθηκε 22 Ιανουαρίου, 2013 από: <http://www.nature.com/jid/journal/v49/n1/abs/jid1967106a.html>
41. Lanigan, S., & Zaidi, Z. (2010). *Dermatology in Clinical Practice*. [χ.τ.]: Springer – Verlag. Ανακτήθηκε 26 Ιανουαρίου, 2013, από Springerlink: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-84882-862-9_1

42. Lansdown, A. B. G., Grasso, P. (1972). Physico-chemical factors influencing epidermal damage by surface active agents. *British journal of dermatology*. 86, (4), 361-378. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.13652133.1972.tb05049.x/abstract>
43. Larsen, W. A Primer on Cosmetics *Journal of the American Academy of Dermatology*. Ανακτήθηκε 24 Ιουνίου, 2012, από http://ac.els-cdn.com/S0190962208808900/1-s2.0-S0190962208808900-main.pdf?_tid=ef9e0dca64741356c248beb60148bced&acd.
44. Lautrup, B. (2009). *Physics of Continuous Matter: Exotic and Everyday Phenomena in the Macroscopic World*. The Niels Bohr Institute University of Copenhagen Denmark: [χ.ε.]. Ανακτήθηκε 29 Δεκεμβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος: <http://www.cns.gatech.edu/~predrag/courses/PHYS-4421-13/Lautrup/surface.pdf>.
45. Lawrence, C. (1970). Germicidal properties of cationic surfactants. Σε E. Jungermann (Επιμ.), *Cationic surfactants* (σ. 491-521). New York: Marcel Dekker, Inc.
46. Le Coz, C. J., & Lepoittevin, J.-P. (2007). Dictionary of Contact Allergens: Chemical Structures, Sources and References. Στο C. J. Le Coz, & J.-P. Lepoittevin, *Dictionary of Contact Allergens* (σσ. 1-254). Springer-Verlag . Ανακτήθηκε 24 Ιανουαρίου 2013, από Springerlink: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-74165-7_1
47. Lee, C. H., & Maibach, H. I. (2006). Sodium Lauryl Sulfate. Στο A.-L. Chew, & H. I. Maibach, *Irritants dermatitis* (σσ. 257-267). Germany: Marion Philipp. Ανακτήθηκε 28 Ιανουαρίου, 2013 από Springerlink: http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-31294-3_30
48. Lee, C., Kawasaki, Y., & Maibach, H. I. (1994). Effect of surfactant mixtures on irritant contact dermatitis potential in man: sodium lauroyl glutamate and sodium lauryl sulphate. *Contact dermatitis*. 30, (4), 205-209. Ανακτήθηκε 29 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.1994.tb00644.x/abstract>

49. Lehne, R. K. (1972). Hair - grooming preparations. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 117-168). New York: John Wiley & Sons, Inc.
50. Lemaire, H. (1967). Polyoxyethylene Mercaptans. Σε M. Schick (Επιμ.), *Nonionic surfactants* (σ. 175-185). New York: Marcel Dekker Inc.
51. Li, L. (2008). A study of the sensitization rate to cocamidopropyl betaine in patients patch tested in a university hospital of Beijing. *Contact dermatitis*. 58, (1), 24-27. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.2007.01251.x/abstract>
52. Liipo, J., Kousa, P., & Lammintausta, K. (2011). The relevance of chlorhexidine contact allergy. *Contact dermatitis*. 64, (4), 229-234. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.2010.01851.x/abstract>
53. Linfield, W. (1970). Straight-chain alkylammonium compounds. Σε E. Jungermann (Επιμ.), *Cationic surfactants* (σ. 9-64). New York: Marcel Dekker, Inc.
54. Masters, E. J. (1972). Cleansing creams and lotions. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 1* (σ. 1-26). New York: John Wiley & Sons, Inc.
55. Menendez, R., & Norman, R. A. (2008). Structure and Function of Aging Skin. Στο R. A. Norman, *Diagnosis of Aging Skin Diseases* (σσ. 5-10). London: Springer-Verlag. Ανακτήθηκε 26 Ιανουαρίου, 2013 από Springerlink:
http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-84628-678-0_2
56. Moon, S. H., Seo, K. I., Han, W. S., Suh, D. H., Cho, K. H., Kim, J. J., & Eun, H. C. (2001). Pathological findings in cumulative irritation induced by SLS and croton oil in hairless mice. *Contact dermatitis*. 44, (4), 240-245. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library:
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1034/j.16000536.2001.044004240.x/abstract>
57. Moore, P. N., Puvvada, S., & Blankschtein, D. (2003). Challenging the surfactant monomer skin penetration model: Penetration of sodium dodecyl sulfate micelles

- into the epidermis. *Journal of cosmetic science*. 54, (1), 29-46. Ανακτήθηκε 28 Ιανουαρίου, 2013, από Society of cosmetic chemists:
<http://journal.sconline.org/contents/cc2003/cc054n01.html>
58. Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*. New Jersey: Wiley & Sons. Ανακτήθηκε 14 Νοεμβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος:
<http://www.slideshare.net/astridkuyuzzz/surfactant-science-and-technology-third-edition>.
59. Oldenhove de Guertechin, L. (1999). Surfactants: Classification. Σε G. Broze (Επιμ.), *Handbook of detergents Part A: Properties* (σ. 7-46). New York: Marcel Dekker, Inc. Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος:
<http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>
60. Pader, M. (1985). Surfactants in oral hygiene products. Σε M. Rieger (Επιμ.), *Surfactants in cosmetics* (σ. 293-341). New York: Marcel Dekker, Inc.
61. Plechner, S. (1972). Antiperspirants and deodorants. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 373-416). New York: John Wiley & Sons, Inc.
62. Powers, D. H. (1972). Shampoos. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 73-116). New York: John Wiley & Sons, Inc.
63. Raz, O., Slodownik, D., & Inqber, A. (2006). Allergic contact dermatitis to cocamidopropyl betaine among Israeli patients with cosmetic allergy. *Harefuah*. 145, (7), 486-488. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από PubMed:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16900735>
64. Robbins, C. (2012). *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. [χ.τ.]: [χ.ε.]. Ανακτήθηκε 4 Νοεμβρίου, 2012, από Springerlink:
<http://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-25611-0/page/1>.
65. Root, M. J. (1972). Aerosol cosmetics. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 417-486). New York: John Wiley & Sons, Inc.

66. Rosenblatt, W. (1982). Aminoacid type amphoteric containing carboxyl, sulphonate or sulfate anion. Σε B. Bluestein (Επιμ.), *Amphoteric surfactants* (σ. 175-228). New York: Marcel Dekker, Inc.
67. Rosenthal, M. W. (1972). Mouthwashes. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 1*(σ. 533-564). New York: John Wiley & Sons, Inc.
68. Salager, J. (1999). Microemulsions. Σε G. Broze (Επιμ.), *Handbook of detergents Part A: Properties* (σ. 181-252). New York: Marcel Dekker, Inc. Ανακτήθηκε 25 Οκτωβρίου, 2012, Δικτυακός τόπος:
<http://www.scribd.com/doc/73348582/Handbook-of-Detergents-Part-a-Properties>
69. Satkowski, W. B., Huang, S. K., & Liss, R. L. (1967). Polyoxyethylene esters of fatty acids. Σε M. Schick (Επιμ.), *Nonionic surfactants* (σ. 142-170). New York: Marcel Dekker Inc.
70. Sauté, R. E. (1972). Bath preparations. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 503-520). New York: John Wiley & Sons, Inc.
71. Scali-Snipes, M. (1998). *Milady's Standard Textbook of Professional Barber-Styling*. [χ.τ.]: Cengage Learning. Ανακτήθηκε 2 Ιανουαρίου, 2013, από:
http://books.google.gr/books?id=nZ0cTwgiMIgC&pg=PA543&lpg=PA543&dq=physical+and+chemical+classification+of+cosmetics&source=bl&ots=M7X4cU03b0&sig=nevRM3iUxkWVggR0eAFmNHAVlpY&hl=el&sa=X&ei=IR3nUODZCM_LsgbvgIGoBw&ved=0CDAQ6AEwAA#v=onepage&q=physical%20and%200chemical%20classification%20of%20cosmetics&f=false
72. Scheynius, A., Fischer, T., Forsum, U., & Klareskog, L. (1984). Phenotypic characterization in situ of inflammatory cells in allergic and irritant contact dermatitis in man.. *Clinical and experimental immunology*. 55, (1), 81-90. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από PMC:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1535769/>
73. Schnuch, A., Lessmann, H., Geier, J., & Uter, W. (2011). Is cocamidopropyl betaine a contact allergen? Analysis of network data and short review of the

- literature. *Contact dermatitis*. 64, (4), 203-211. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.2010.01863.x/abstract>
74. Schramm, L., L., Stasiuk, E., N., & Marangoni, G., D. (2003). Surfactants and their applications. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section "C": Physical Chemistry*. 99, 3-49. Ανακτήθηκε 19 Δεκεμβρίου, 2012, από RSC Publishing: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2003/PC/b208499f>
75. Singer, E. J., & Pittz, E., P. (1985). Interaction of surfactants with epidermal tissues: Biochemical and toxicological aspects. Σε M. Rieger (Επιμ.), *Surfactants in cosmetics* (σ. 133-186). New York: Marcel Dekker, Inc.
76. Spiess, E. (1996). Raw materials. Σε D. F. Williams (Επιμ.), *Chemistry and technology of the cosmetics and toiletries industry* (σ. 1-33). Great Britain: Kluwer academic publishers. Ανακτήθηκε 12 Νοεμβρίου 2012 από <http://books.google.gr/books?id=q1W7VtF8rJgC&printsec=frontcover&dq=chemistry+and+technology+of+cosmetics+and+toiletries+industry&hl=el&sa=X&ei=r0xXUdHKCIGVtQbjuoCwAw&ved=0CDUQ6AEwAA>
77. Thau, P. (1985). Surfactants for skin cleansers. Σε M. Rieger (Επιμ.), *Surfactants in cosmetics* (σ. 349-373). New York: Marcel Dekker, Inc.
78. Tovell, P. W. A., Weaver, A. C., Hope, J., & Sprott, W. E. (1974). The action of sodium lauryl sulphate on rat skin-an ultrastructural study. *British Journal of Dermatology*. 90, (5), 501-506. Ανακτήθηκε 27 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2133.1974.tb06444.x/abstract>
79. Tupker, R. A., Willis, C., Berardksca, E., Lee, C. H., Fartasch, M., Atinrat, T., & Serup, J. (1997). Guidelines on sodium lauryl sulfate (SLS) exposure tests. *Contact dermatitis*. 37, (2), 53-69. Ανακτήθηκε 30 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.1997.tb00041.x/abstract>

80. Viola, L. J. (1972). Fingernail elongators and accessory nail preparations. Σε M. Balsam & E. Sagarin (Επιμ.), *Cosmetic science and technology vol. 2* (σ. 543-580). New York: John Wiley & Sons, Inc.
81. Volcheck, G. W. (2009). *Clinical Allergy Diagnosis and Management*. [χ.τ.]: Humana press. Ανακτήθηκε 24 Ιανουαρίου, 2013, από Springerlink: <http://link.springer.com/book/10.1007/978-1-59745-315-8/page/1>.
82. Walters, K. A., Bialik, W., & Brain, K. R. (1993). The effects of surfactants on penetration across the skin. *International Journal of Cosmetic Science*. 15, (6), 260-270. Ανακτήθηκε 22 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1467-2494.1993.tb00572.x/pdf>
83. Welzel, J., Metker, C., Wolff, H. H., & Wilhelm, C. P. (1998). SLS-irritated human skin shows no correlation between degree of proliferation and TEWL increase. *Archives of Dermatological Research*. 290, (11), 615-620. Ανακτήθηκε 27 Ιανουαρίου, 2013, από Springerlink: <http://link.springer.com/article/10.1007/s004030050361>
84. Wilhelm, K. P., Cua, A. B., Wolff, H. H., & Maibach, H. I. (1993). Surfactant-induced stratum corneum hydration in vivo: prediction of the irritation potential of anionic surfactants.. *Journal of investigative dermatology*. 101, (3), 310-315. Ανακτήθηκε 27 Ιανουαρίου, 2013, από PubMed: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8370967>
85. Willis, C. M., Stephens, C. J. M., Wilkinson J. D. (1988). Experimentally-induced irritant contact dermatitis: Determination of optimum irritant concentrations. *Contact dermatitis*. 18, (1), 20-24. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.1988.tb05484.x/abstract>
86. Willis, C. M., Stephens, C. J., & Wilkinson, J. D. (1989). Epidermal damage induced by irritants in man: a light and electron microscopic study. *Journal of investigative dermatology*. 93, (5), 695-699. Ανακτήθηκε 29 Ιανουαρίου, 2013, από PubMed: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2794551>

87. Wong, D. A., Watson, A. B. (2001). Allergic contact dermatitis due to benzalkonium chloride in plaster of Paris. *Australasian Journal of Dermatology*. 42, (1), 33-35. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1046/j.1440-0960.2001.00469.x/abstract>
88. Yu-yun Lee, J., & Wang, B. Jr. (1995). Contact dermatitis caused by cetrimide in antiseptics. *Contact dermatitis*. 33, (3), 168-171. Ανακτήθηκε 31 Ιανουαρίου, 2013, από Wiley online library: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1600-0536.1995.tb00539.x/abstract>

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Αλεξάνδρου, Ν. Ε. & Βάρβογλης, Α. Γ. (1996). *Οργανική Χημεία*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη
2. Βέγκος, Α. Σ. (2004). *Κοσμητολογία*. Αθήνα: Interbooks.
3. Δούκας, Χ. (2002). *Σημειώσεις Κοσμητολογίας II*. Θεσσαλονίκη.
4. Δούκας, Χ. (2006). *Σημειώσεις Κοσμητολογίας III*. Θεσσαλονίκη
5. Μουλοπούλου, Κ. Κ., Στρατηγός, Ι., & Ρηγόπουλος, Δ. (1998). *Καλλυντικά Συστατικά και Εφαρμογές*. Αθήνα: Εκδόσεις Βήτα.
6. Παναγιώτου, Κ. (1998). *Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα*. Θεσσαλονίκη: Ζήτη.
7. Ρέτσος, Χ. (2001). *Μελέτη και Τροποποίηση Δομής και Ιδιοτήτων Επιφανειών/Διεπιφανειών Πολυμερών*. Μη εκδεδομένη διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης – Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών – Τμήμα Φυσικής, [χ.τ.]. Ανακτήθηκε 26 Δεκεμβρίου, 2012, από: <http://elocus.lib.uoc.gr/dlib/c/d/a/metadata-dlib-2001retsos.tkl#>
8. Σαββίδου, Α. (2008). *Μορφολογία - Ιδιότητες Προσώπου*. Θεσσαλονίκη: Τμήμα Εκδόσεων Α.Τ.Ε.Ι Θεσσαλονίκης.
9. Σκουλικίδης, Θ. (1986). *Φυσικοχημεία I*. Αθήνα: Συμμετρία. Ανακτήθηκε 3 Ιανουαρίου, 2013, από: http://www.chemeng.ntua.gr/the_ebooks.

10. Χατζηαντωνίου, Σ. (2010). Τεχνολογία και συστατικά των προϊόντων για το λούσιμο των μαλλιών - Σαμπουάν. *Το Καλλυντικό*. 22, 4–8. Ανακτήθηκε 12 Ιουνίου 2010, από: http://users.uoa.gr/~gpapaio/files/KALLYNTIKO_22.pdf

