

# **Stanovení kritické micelární koncentrace povrchově aktivních látek a jejich směsí**

Alena Hamanová

---

Bakalářská práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky  
akademický rok: 2011/2012

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Alena HAMANOVÁ**  
Osobní číslo: **T09050**  
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů**

Téma práce: **Stanovení kritické micelární koncentrace povrchově aktivních látek a jejich směsí**

Zásady pro vypracování:

## I. Teoretická část

1. V teoretické části práce zpracujte literární rešerši na zadané téma. Charakterizujte povrchově aktivní látky (PAL), popište jejich vlastnosti a rozdělení. Definujte kritickou micelární koncentraci PAL (CMC) a uveďte metody vhodné pro její stanovení. Soustředte se na metodu stanovení CMC pomocí měření povrchového napětí.

## II. Praktická část

1. V praktické části stanovte hodnoty CMC vybraných PAL a jejich směsí a zhodnoťte vliv složení směsí na výslednou hodnotu CMC. Získané výsledky vhodnou formou zpracujte a formulujte závěry.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] **BLAŽEJ, A., et al. Tensidy. Bratislava: Alfa, 1977. 481 p.**

[2] **FLORENCE, A. T., ATTWOOD, D. Physicochemical Principles of Pharmacy. 4th ed. UK: Pharmaceutical Press, 2006. 6. kapitola, Surfactants, p. 178?228. ISBN 0 85369 608 X.**

[3] **MYERS, D. Surfactant science and technology. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 3rd ed. 380 p.**

[4] **MUNOZ, M., RODRÍGUEZ, A., DEL MAR GRACIANI, M., MOYÁ, M. L. Conductometric, Surface Tension and Kinetic Studies in Mixed SDS-Tween 20 and SDS-SB3-12 Micellar Solutions. Langmuir, 2004, vol. 20, p. 10858?10867.**

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Věra Kašpárková, CSc.**

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání bakalářské práce:

**24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**21. května 2012**

Ve Zlíně dne 24. února 2012

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



doc. Ing. Rahula Janiš, CSc.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: HAMANOVÁ Alena


Obor: Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30. 4. 2012

  
.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.



(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

<sup>2)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

<sup>3)</sup> *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá povrchově aktivními látkami a popisuje jejich vlastnosti, klasifikaci a možnosti využití. Pozornost je věnována stanovení povrchového napětí tenziometrickou metodou. Měření povrchového napětí je použito ke stanovení kritické micelární koncentrace jak čistých, neionických povrchově aktivních látek TWEEN 20 a TWEEN 60, tak také jejich směsí (30:70, 50:50, 70:30; m/m). V teoretické i experimentální části je diskutována možnost výskytu více druhů micel ve studovaných směsích.

Klíčová slova:

povrchově aktivní látka, směs, povrchové napětí, kritická micelární koncentrace

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis is focused on surfactants and describes their properties, classification and fields of application. Attention is paid to determination of surface tension, using tensiometer. Surface tension measurements were applied for determination of critical micelle concentration of pure, nonionic surfactants TWEEN 20 and TWEEN 60, as well as their mixtures (30:70, 50:50, 70:30; w/w). In theoretical and experimental part, possibility of the occurrence of several types of micelles in the mixtures was discussed.

Keywords:

surfactant, mixture, surface tension, critical micelle concentration

Chtěla bych tímto poděkovat vedoucí mé bakalářské práce paní doc. Ing. Věře Kašpárkové CSc. za její odborné vedení, rady, poskytnuté materiály a věnovaný čas pro konzultace teoretické i praktické části bakalářské práce.

Mé poděkování patří také panu Ing. Jiřímu Krejčí CSc. za cenné připomínky.

Ráda bych poděkovala i své rodině, která mě ve studiu podporuje.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Dále prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

podpis studenta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY</b> .....	<b>12</b>
<b>2 VLASTNOSTI PAL</b> .....	<b>13</b>
2.1 POVRCHOVÁ ENERGIE A POVRCHOVÉ NAPĚTÍ .....	13
2.1.1 Měření povrchového napětí.....	13
2.1.1.1 Statické metody měření povrchového napětí.....	13
2.1.1.2 Dynamické metody měření povrchového napětí .....	14
2.2 YOUNGOVA ROVNICE .....	14
<b>3 KLASIFIKACE PAL</b> .....	<b>16</b>
3.1 KLASIFIKACE DLE TYPU HYDROFILNÍ SLOŽKY .....	16
3.1.1 Ionické PAL .....	16
3.1.2 Neionické PAL.....	17
3.2 KLASIFIKACE DLE HYDROFILNĚ LIPOFILNÍ ROVNOVÁHY.....	18
3.2.1 Hydrofilně lipo filní rovnováha.....	18
<b>4 MICELY</b> .....	<b>20</b>
4.1 TVORBA A VLASTNOSTI MICEL.....	20
4.2 STRUKTURA MICEL .....	22
4.3 TVAR MICEL .....	22
4.4 METODY STANOVENÍ CMC .....	23
4.4.1 Měření povrchového napětí.....	24
4.4.2 Měření rozptylu světla.....	24
4.4.3 Měření elektrické vodivosti.....	24
4.4.4 Solubilizace barviv .....	25
<b>5 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI PAL</b> .....	<b>26</b>
5.1 ROZPUSTNOST .....	26
5.2 SMÁČIVOST .....	27
5.2.1 Úhel smáčení .....	27
5.3 DETERGENCE.....	27
<b>6 SMĚSI PAL</b> .....	<b>29</b>
6.1 SMĚSNÉ MICELY .....	30
6.2 SMĚSI DVOU IONICKÝCH PAL .....	30
6.3 SMĚSI DVOU NEIONICKÝCH PAL .....	31
6.4 SMĚSI IONICKÁ-NEIONICKÁ PAL.....	31
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
<b>7 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>34</b>
<b>8 MATERIÁLY A METODY</b> .....	<b>35</b>
8.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	35
8.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	36
<b>9 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ</b> .....	<b>37</b>



9.1	PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍCH ROZTOKŮ .....	37
9.2	PŘÍPRAVA PRACOVNÍCH ROZTOKŮ.....	37
<b>10</b>	<b>MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ .....</b>	<b>39</b>
10.1	STANOVENÍ CMC.....	39
<b>11</b>	<b>VÝPOČET TEORETICKÝCH HODNOT CMC PRO SMĚSI PAL TWEEN 20:TWEEN 60 .....</b>	<b>40</b>
<b>12</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>41</b>
12.1	STANOVENÍ CMC INDIVIDUÁLNÍCH PAL, TWEEN 20 A TWEEN 60.....	41
12.2	STANOVENÍ CMC SMĚSÍ PAL, TWEEN 20:TWEEN 60.....	43
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>52</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>54</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>57</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>60</b>

## ÚVOD

Kritická micelární koncentrace (CMC) je klíčovou vlastností každé povrchově aktivní látky (PAL). Je to koncentrace, kdy se původně izolované molekuly PAL začínají sdružovat do micel. Tato hodnota je zásadní pro určení momentu, kdy dochází k solubilizaci, tj. „uzavření“ přítomných aktivních látek do středu micel. Toho je v praxi využíváno například při dodávání aktivních látek v léčivých substancích, ve kterých jsou pro své vhodné vlastnosti využívány i povrchově aktivní látky TWEENy. Tyto neionické povrchově aktivní látky jsou přítomny i v kosmetice díky své schopnosti efektivně stabilizovat disperzní systémy.

Bakalářská práce se zabývá studiem kritické micelární koncentrace neionických povrchově aktivních látek typu TWEEN 20, TWEEN 60 a jejich směsí. Problematice měření směsí neionických PAL není v literatuře a odborných publikacích věnována příliš pozornost a právě proto je práce na tyto PAL zaměřena. Pro stanovení CMC je použita metoda měření povrchového napětí pomocí Wilhelmyho destičky. Touto metodou jsou určeny, jak hodnoty CMC jednotlivých PAL, tak jejich směsí v poměrech TWEEN 20:TWEEN 60 30:70, 50:50 a 70:30 (m/m). Experimentální hodnoty CMC směsí jsou srovnány s hodnotami teoretickými, získanými výpočtem představujícím ideální mísení obou látek, a jsou diskutovány.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

Pod pojmem povrchově aktivní látky (dále jen PAL), jinak označované také jako tenzidy nebo surfaktanty, rozumíme takové látky, kterými jsou ovlivňovány energetické poměry na rozhraní dvou fází nejčastěji ve smyslu snížení mezifázového napětí [1] [8].

PAL stabilizují, případně ruší disperzní systémy, snižují tření, urychlují technologické procesy, ovlivňují fyzikálně mechanické vlastnosti surovin, materiálů a výrobků, mají aktivní podíl na biochemických procesech v živých organismech aj. Tyto specifické vlastnosti jsou dány strukturou jejich molekul, které mají charakter asymetrického dipólu. Mluvíme o tzv. **amfipatické struktuře** molekuly, kde se současně nachází skupiny s velkou afinitou k určitému rozpouštědlu a takové, které toto rozpouštědlo odpuzují. Pokud je za dané rozpouštědlo uvažována voda, označují se tyto skupiny jako hydrofobní a hydrofilní (případně lipofilní a lipofobní) [1] [8]. Chování PAL v roztoku závisí na velikosti obou oblastí. *Hydrofilní část* s vysokou afinitou k polárním rozpouštědlům napomáhá orientaci molekul PAL, má vliv na celkovou polaritu a iontový charakter [1]. Její struktura může být ionická nebo neionická. PAL jsou často také podle této struktury klasifikovány (kapitola 3.1) [2]. *Hydrofobní část* zaujímá v polárním rozpouštědle takové uskupení, které co nejvíce omezuje její styk s rozpouštědlem [1]. Bývá obvykle tvořena nasyceným nebo nenasyčeným, rozvětveným nebo lineárním uhlovodíkovým řetězcem, nejčastěji s 12 až 18 uhlíkovými atomy. V některých případech může její struktura obsahovat i heterocyklické nebo aromatické systémy [2] [8]. Díky amfipatickému charakteru molekuly dochází často ke vzniku nekovalentních interakcí jak mezi jednotlivými molekulami PAL, tak i mezi jednotlivými částmi molekul PAL a rozpouštědla [1].

V roztoku molekuly PAL difundují na povrch rozpouštědla, kde se adsorbují na fázové rozhraní. Zde dochází k tvorbě monomolekulární vrstvy povrchového filmu a k poklesu povrchového napětí [1] [8]. Vznik povrchového filmu je nejvýraznější na fázovém rozhraní kapalina-pára a tuhá fáze-pára. Roztoky PAL, které se vyznačují pozitivní adsorpcí PAL na fázovém rozhraní, mají menší povrchové napětí než čisté rozpouštědlo.

Při určité koncentraci PAL (tzv. kritické micelární koncentraci) dochází k agregaci molekul do supramolekulárních útvarů zvaných micely [1] [8]. Tyto agregáty se přímo neúčastní tvorby povrchového filmu, ale ovlivňují snižování povrchového napětí na rozhraní fází v důsledku dynamické rovnováhy mezi koncentrací micel a neagregovaných molekul PAL [1].

## 2 VLASTNOSTI PAL

### 2.1 Povrchová energie a povrchové napětí

Povrchová aktivita hraje významnou roli zvláště u vodných roztoků PAL. Voda má jako čisté rozpouštědlo poměrně vysoké povrchové napětí a pokud dojde k jeho snížení prostřednictvím PAL, snižuje se práce potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny (resp. fázového rozhraní mezi dvěma kapalinami). Pro dosažení daných vlastností je nutné použít takové množství PAL, aby byla plocha fázového rozhraní pokryta monomolekulární vrstvou. Roztok tak získá mnohé vlastnosti, díky nimž lze vytvořit pěnu, emulzi, je zajištěna smáčivost, případně dispergace [8].

Všechny interakce probíhající na styku dvou nebo více fází souvisí se změnou povrchové energie. Povrchové napětí  $\gamma$  a volná povrchová energie  $\sigma$  jsou výsledkem působení mezimolekulárních sil v kapalinách (disperzní Londonovy síly, van der Waalsovy síly a další nekovalentní interakce). Příčinou vzniku povrchové energie a povrchového napětí je jednostranné působení přitažlivých mezimolekulárních sil v povrchové vrstvě. Schopnost PAL adsorbovat se na fázovém rozhraní je mírou jejich povrchové aktivity [8].

#### 2.1.1 Měření povrchového napětí

Povrchové napětí může být měřeno statickými nebo dynamickými metodami, přičemž mnohé statické metody mohou být použity i jako dynamické.

##### 2.1.1.1 *Statické metody měření povrchového napětí*

Statické metody mohou být založeny na **existenci tlakového rozdílu na zakřivených rozhraních**. Mezi takové metody je zařazena např. kapilární elevace, metoda Wilhelmyho destičky nebo Du Noüyho prstence.

*Metoda kapilární elevace* je jedna z nejstarších a její princip je založen na ponoření skleněné kapiláry do kapaliny, jejíž povrchové napětí způsobí vzrůst hladiny v kapiláře.

*Metoda Wilhelmyho destičky (Wilhelmy plate)* je hojně využívána pro měření rovnovážného povrchového napětí. Je měřena síla, která je potřebná k vytažení tenké destičky dotýkající se měřeného roztoku. U této metody, i u metody kapilární, je důležité, aby byly povrchy měřicích zařízení řádně vyčištěny a aby byl navozen stav úplného smáčení [5].

Statické metody mohou být založeny také na principu **určování tvaru**. Mezi takové je zařazována *metoda přisedlé a visící kapky*. Jejím principem je stanovení povrchového napětí z geometrických parametrů kapky, jež může viset ze zabroušeného konce trubice nebo může být položena vodorovně na podložce. Kapku je možno vyfotografovat nebo proměřit mikroskopem. Z délky a průměru kapky je zjištěno povrchové napětí pomocí tabelovaných funkcí.

Existují metody na hranici statických a dynamických postupů, mezi takové bývají řazeny metoda maximálního přetlaku v bublině a metoda stalagmometrická.

*Stalagmometrická metoda*, také často označována jako metoda vážení kapek, je založena na tvorbě a odkapávání kapek z kolmo postavených kapilár, u nichž je znám vnitřní i vnější průměr. Zachycené kapky jsou váženy.

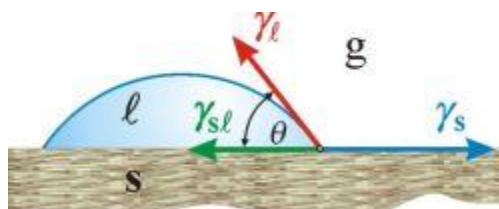
*Metoda maximálního přetlaku v bublině*, je založena na **měření tlaku** a vychází ze vzniku bubliny vzduchu v ústí kapiláry, která je ponořena do kapaliny. Když dochází k tvorbě bubliny, vzrůstá tlak potřebný právě pro vytvoření bubliny. V okamžiku kdy je bublina odtržena od kapiláry, je tlak maximální [5].

### 2.1.1.2 Dynamické metody měření povrchového napětí

Tyto metody jsou užívány u výrazně nerovnovážných stavů povrchových vrstev kapalin. Jsou zde zmiňovány metoda oscilujícího proudu, měření rozptylu světla, sledování kapilárního vlnění na fázovém rozhraní a oscilující kapka [5].

## 2.2 Youngova rovnice

Tvar kapky na pevném povrchu je ovlivňován třemi druhy povrchových napětí:  $\gamma_s$  (povrchové napětí pevné látky),  $\gamma_L$  (povrchové napětí kapaliny) a  $\gamma_{L,S}$  (povrchové napětí fázového rozhraní), kdy poslední dvě svírají úhel smáčení  $\theta$  [8].



Obr. 1 Silové poměry pro systém tuhá látka-kapalina [5]



Povrchová napětí  $\gamma_{L,S}$  a  $\gamma_L$  se snaží kapku zmenšit, kdežto povrchové napětí  $\gamma_S$  působí v opačném směru. Daný systém lze vyjádřit Duprého rovnicí, kde  $W_{S,L}$  je práce adheze [8]:

$$W_{S,L} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{S,L} \quad (1)$$

V případě ustanovení rovnováhy je součet napětí roven nule. Tento stav popisuje Youngova rovnice [1] [8]:

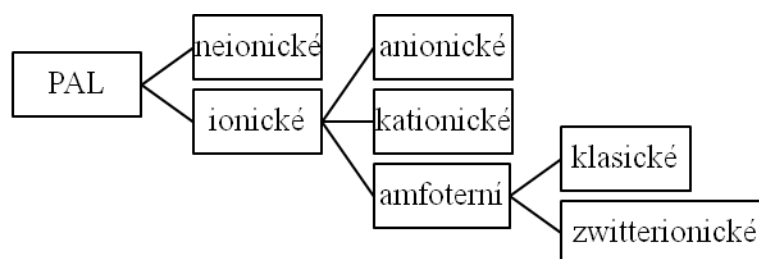
$$\gamma_S = \gamma_{S,L} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (2)$$

### 3 KLASIFIKACE PAL

Povrchově aktivní látky lze klasifikovat podle řady hledisek, například podle jejich hydrofobní složky, hydrofilní složky (iontového charakteru), hodnoty HLB (tj. hydrofilně lipofilní rovnováhy), podle jejich použití, biodegradability nebo dle systematiky organických sloučenin. V praxi jsou využívanými kritérii zejména typ hydrofilní složky a hodnota HLB [1] [8].

#### 3.1 Klasifikace dle typu hydrofilní složky

Podle schopnosti hydrofilní skupiny disociovat na ionty jsou PAL děleny následovně (Obr. 2):



Obr. 2 Rozdělení PAL podle typu hydrofilní složky

##### 3.1.1 Ionické PAL

Ionické PAL ve vodném roztoku disociují, přičemž vznikají kladně nebo záporně nabitě ionty (tj. kationty nebo anionty), jejichž náboj závisí na pH prostředí. Tyto částice jsou nositeli povrchové aktivity [8].

Mezi **anionické** PAL jsou řazena mýdla, alkylfosfáty, alkylsulfáty, alkylsulfonáty, dialkylsukcináty, jejichž ionizace v uvedeném pořadí roste. Na anionické PAL může být nahlíženo i z hlediska počtu polárních funkčních skupin a disociovaných skupin. Potom hovoříme o monofunkčních, bifunkčních, polyfunkčních a oligomerně polyfunkčních PAL [1].

**Kationické** PAL mají v molekule funkční skupiny (jednu nebo více), u nichž dochází ve vodném prostředí k disociaci na kladně nabitě organické ionty, jež jsou nositeli povrchové aktivity [8]. Mezi nejběžnější kationické PAL jsou zařazovány alkylaminy [1].

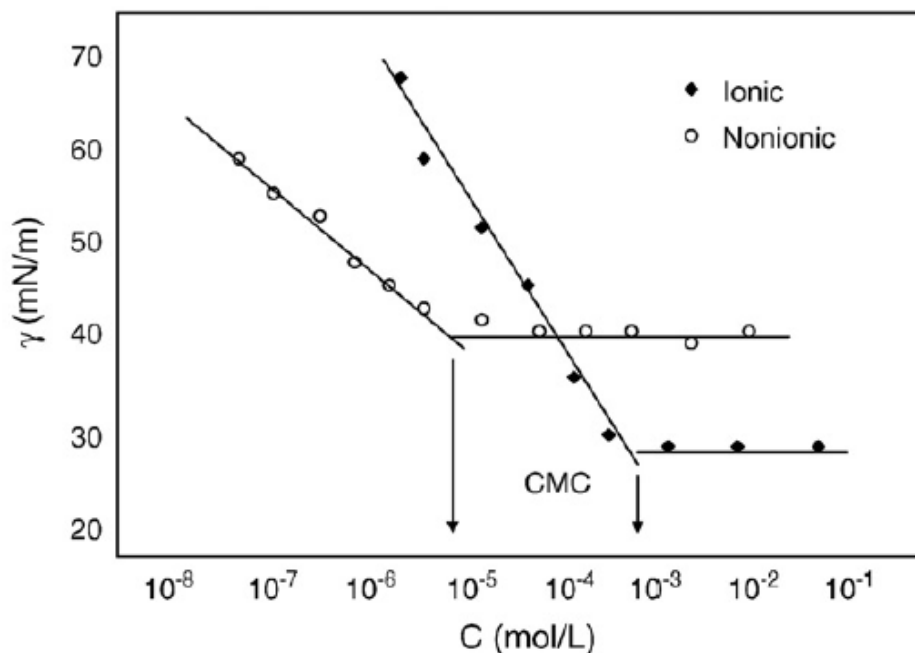
Ve struktuře **amfoterních** PAL je v nedisociovatelné části molekuly obsažen jak kation, tak i anion [3] [8]. Do této skupiny řadíme *klasické amfoterní* PAL, náboj jejich bazické i kyselých skupin závisí na pH prostředí. Kdežto PAL *zwitterionické* povahy mají

zachovaný kladný náboj v celé šíři pH a záporný náboj je závislý na pH prostředí. Díky amfifilnímu charakteru těchto PAL je možná jejich kombinace s kationickými i anionickými PAL. Hlavními amfoterními PAL jsou alkybetainy, sulfobetainy a alkyaminokarboxylové kyseliny [1].

### 3.1.2 Neionické PAL

Jedná se o řadu látek, jejichž hydrofilní část nedisociuje. V závislosti na polaritě hydrofilní části je daná PAL rozpustná ve vodě nebo v oleji [3] [11]. Dle druhu můstku, kterým je spojena hydrofilní část s hydrofobní částí molekuly, mohou být tyto PAL označovány jako PAL s eterickým můstkem, s amidickým a aminovým můstkem a PAL s esterickým můstkem. Vyčlení se tak skupiny etylenoxidu a propylenoxidu s hydroxysloučeninami (alkylpolyetylen glykoly), alkanolaminy nebo alkanolamidy, alkanolaminy vyšších mastných kyselin, estery vyšších mastných kyselin s polyglykoly, glycerolem, a další substituované etery sacharidů [1] [8], kopolymery etylenoxidu s propylenoxidem [1], oxyetylenáty, oxyetylenované alkylfenoly nebo deriváty alkanolaminů a aminoxidy. Velkou budoucností jsou polyhydroxysloučeniny s hydrofobní i hydrofilní částí na bázi obnovitelných surovin, jakými jsou například alkylpolyglykosidy [3].

*Povrchové napětí* polyetoxylovaných neionických PAL, při kterém jsou detekovány micely, je obvykle ve srovnání s ionickými PAL vyšší. Díky tomu působí neionické PAL méně destruktivně na buněčné membrány, a proto jsou považovány za méně dráždivé a toxické [11]. Naopak *hodnota kritické micelární koncentrace* (CMC) je vyšší u ionických než u neionických PAL [11].



Obr. 3 Srovnání povrchového napětí a CMC ionické a neionické PAL (průměrné hodnoty pro typickou ionickou PAL, sodium lauryl sulfate, a neionickou PAL, TWEEN 80) [11]

## 3.2 Klasifikace dle hydrofilně lipofilní rovnováhy

### 3.2.1 Hydrofilně lipofilní rovnováha

Hodnota hydrofilně lipofilní rovnováhy (dále jen HLB) je definována jako rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly PAL. Vlastnosti PAL jsou na poměru velikostí obou částí molekuly závislé [1]. Podle Griffina je hodnota HLB dána součtem hodnot HLB u jednotlivých skupin, které danou PAL tvoří [8] [5]:

Tab. 1 Skupinové hodnoty HLB [5]

skupina	HLB	skupina	HLB
-SO <sub>4</sub> Na	38.7	-CH-	
-COOK	21.1	-CH <sub>2</sub> -	-0.475
-COONa	19.1	-CH <sub>3</sub>	
terciární amin	9.4	-CH=	
-COOH	2.1	-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)-	-0.33
-OH	1.9	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	-0.15
-O-	1.3		

V případě, že je použita směs PAL, její výsledná hodnota HLB je stanovena podle vztahu (3) [8]:

$$HLB_S = \frac{w_1 \cdot (HLB)_1 + w_2 \cdot (HLB)_2}{w_1 + w_2} \quad (3)$$

Kde  $w_1$  a  $w_2$  jsou množství PAL v hmotnostních procentech ve směsi.

Hodnota HLB je důležitá především pro neionické PAL a pohybuje se v rozmezí 0 až 40 [15]. Pro lipofilní typy emulgátorů je charakteristická nízká hodnota HLB (2-6), pro hydrofilní emulgátory vyšší hodnota HLB (8-18) [8]. Dělení PAL dle HLB může být z důvodu hraničních hodnot různé. Pokud je hodnota HLB u dané PAL známa, lze předvídat její chování v roztocích a určit tak následnou aplikaci v praxi, jak je naznačeno v *Tab. 2* [8].

*Tab. 2 Možnosti praktického využití PAL v závislosti na HLB [15]*

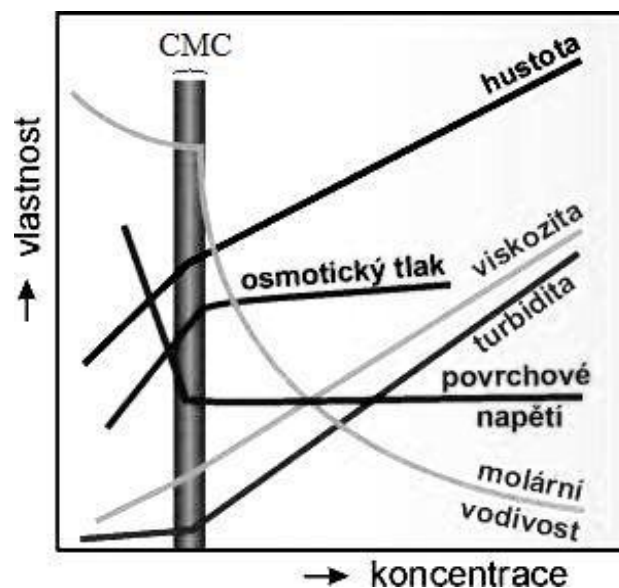
<b>HLB</b>	<b>použití</b>
<b>3 – 6</b>	emulze V/O
<b>7 – 9</b>	smáčedla
<b>8 – 15</b>	emulze O/V
<b>13 – 15</b>	detergenty
<b>15 – 18</b>	solubilizátory

## 4 MICELY

Koloidní vlastnosti PAL byly popsány roku 1913 Jamesem Williamem McBainem. Agregáty „koloidních iontů“ nazval micelami.

Příčinou vzniku micel je rozdílnost mezimolekulových sil rozpouštědla a PAL. Systém má tendenci dosáhnout stavu s nejnižší volnou energií [1]. Ve vodném roztoku je jádro micely tvořeno uhlovodíkovými řetězci molekul PAL, přičemž jsou jejich polární struktury umístěny na vnějším povrchu micely, tím je minimalizován styk molekul vody s hydrofobními částmi molekul PAL. V případě ionických PAL dochází k disociaci polárních skupin a následnému vzniku nabitých micel, jež jsou obklopeny elektrickou dvojvrstvou, která je tvořena protionty vzniklými disociací [5].

Existence micel se navenek projeví nelineární koncentrační závislostí různých fyzikálních vlastností, čehož se využívá při stanovení kritické micelární koncentrace (*Obr. 4*) [1].



*Obr. 4 Fyzikální vlastnosti roztoků micelárních koloidů [5]*

### 4.1 Tvorba a vlastnosti micel

K tvorbě micel dochází na základě interakcí mezi nepolárními řetězci při zvýšení koncentrace PAL nad určitou mez. Tuto koncentraci, při které dochází k výrazné změně fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností, označujeme jako **kritickou micelární koncentraci (CMC)** [8] [10]. Jak roste koncentrace PAL ve vodném roztoku, adekvátně klesá

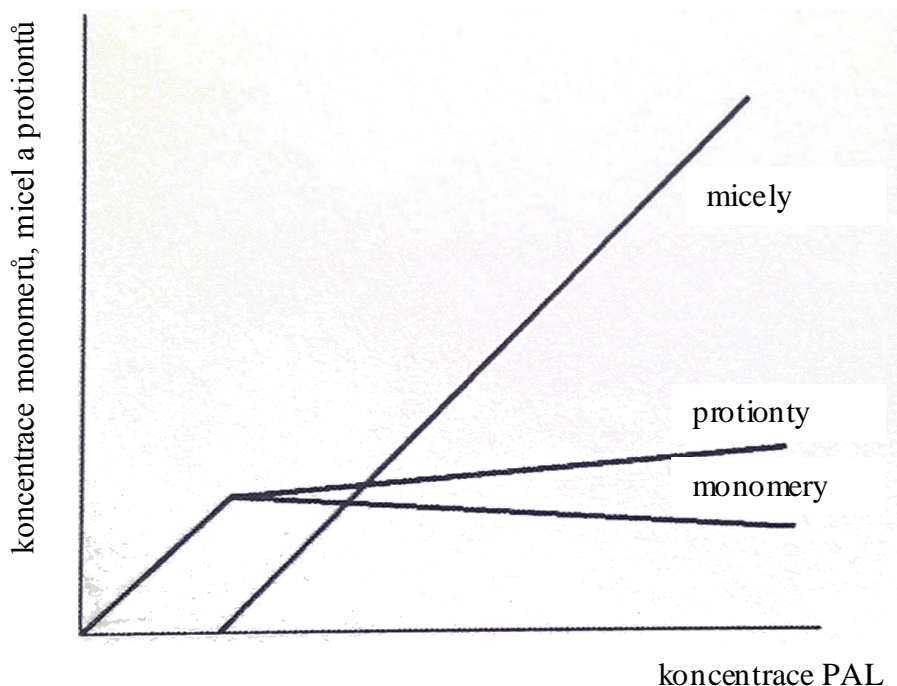


volná energie systému. Tohoto jevu využívají různé metody k detekci přechodu monomerů do micel. Tento děj je doprovázen přechodem uhlovodíkového řetězce z vodného prostředí do vnitřní části micely.

**Proces micelizace** popisuje několik modelů. Jedním z nich je **model fázové separace**, kde se předpokládá, že CMC představuje koncentraci, při které je roztok nasycen neasociovanými molekulami (monomery) a micely jsou považovány za jinou fázi, která se při CMC separuje. Další model, resp. **zákon o působení aktivní hmoty**, předpokládá existenci rovnováhy mezi monomery a micelami. Nelze tvrdit, který model daný proces lépe vystihuje, ale předpokládá se, že zákon o působení aktivní hmoty popisuje micelizaci více realisticky [2]. Rovnováhu asociované ( $S_n$ ) a neasociované formy (S) popisuje rovnice (4) [1], kde n je počet jednotek.



Vznik micel může být charakterizován jako rychlá, asociačně-agregační, dynamická rovnováha [8]. Jejich detekce je možná až po dosažení CMC, jak je patrné z *Obr. 5*.



*Obr. 5 Závislost koncentrace jednotlivých uspořádání molekul PAL na celkové koncentraci PAL [2]*

S rostoucí koncentrací PAL se počet micel lineárně zvyšuje. Koncentrace jednotlivých molekul roste lineárně až do CMC, potom je jejich koncentrace konstantní.

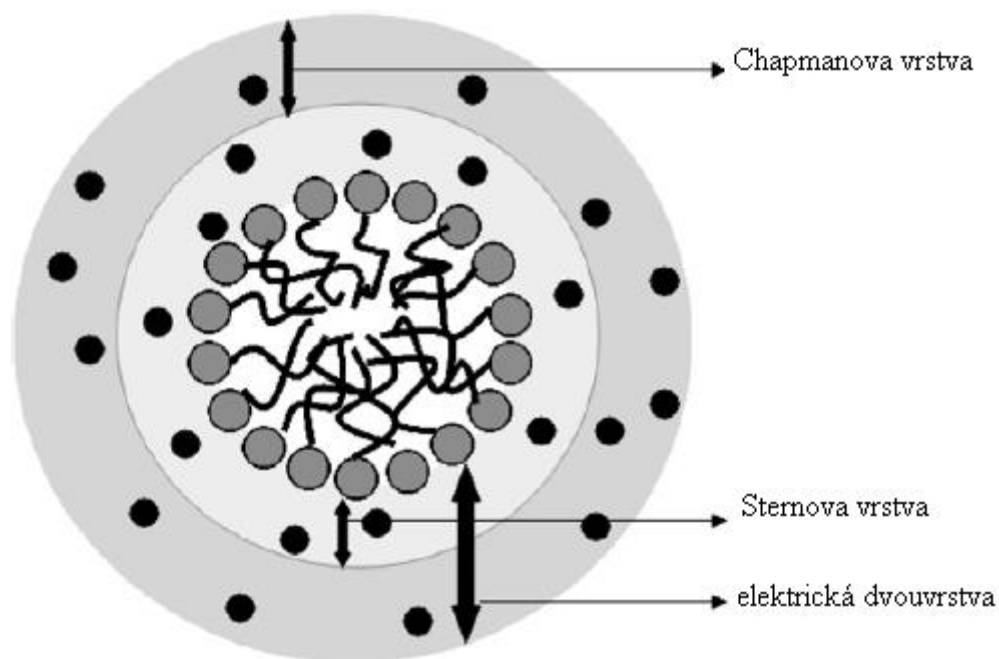
Hodnota CMC u ionických PAL závisí na iontové síle roztoku, takže i na přítomnosti elektrolytů, kdežto u neionických PAL je CMC na iontové síle nezávislá [9].

## 4.2 Struktura micel

Na vlastnosti roztoků PAL má vliv velikost, tvar a struktura micel. Ve vodném prostředí je micela tvořena hydrofobním jádrem a hydrofilním obalem. Můžeme tedy říct, že molekulová stavba PAL je charakterizována hodnotou HLB [1].

Díky hydrofobním interakcím je zajištěna nepropustnost molekul vody do jádra. Povrch jádra je tvořen hydratovanými polárními nebo disociovatelnými skupinami – v tomto případě dochází na povrchu micely k tvorbě elektrické dvojvrstvy.

Určité procento protiontů, například u alkylsulfát až 70 %, je pevně vázáno v tzv. Sternově vrstvě, zbytek je pohyblivý v tzv. Chapmanově vrstvě a podílí se na stabilitě micel (Obr. 6) [6].



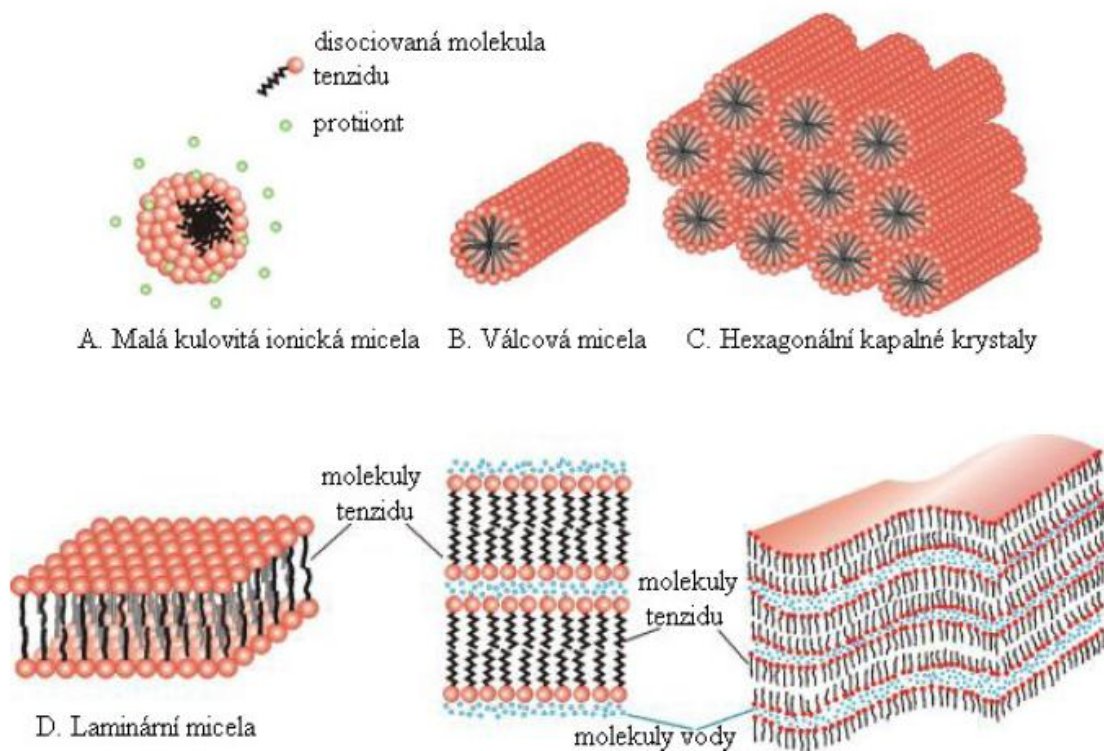
Obr. 6 Micelární mikrostruktura [6].

## 4.3 Tvar micel

Ve zředěných roztocích mohou být pozorovány kulovité tzv. Hartleyovy micely o poloměru blízcím se délce molekuly PAL (Obr. 7A).

Větší micely se vyskytují ve více koncentrovaných roztocích. Jejich uhlovodíkové řetězce se začínají orientovat navzájem rovnoběžně a dávají tak vzniknout válcovitým strukturám (*Obr. 7B*), které se mohou shlukovat a vytvářet tak kapalné krystaly s hexagonálním uspořádáním (*Obr. 7C*). V případě dalšího nárůstu koncentrace může dojít k tvorbě tzv. McBainových micel laminárního charakteru (*Obr. 7D*) [5].

Rozměry micel se zvětšují s rostoucí délkou hydrofobního řetězce PAL. Ke zvětšení micel vede také např. přidavek elektrolytu do roztoku ionické PAL. Rostoucí teplota se naopak podílí na snížení velikosti micel. Zvýšení agregačního čísla vede ke změně tvaru micely ze sférického na válcový [8].



*Obr. 7 Základní modely micel* [5]

#### 4.4 Metody stanovení CMC

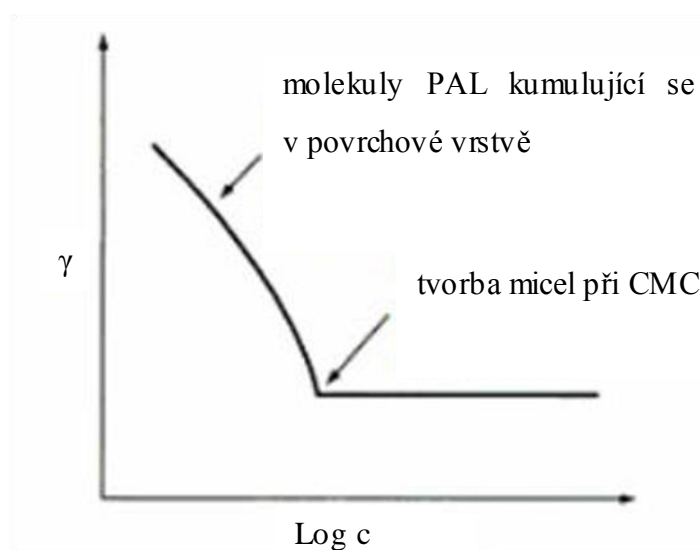
Když koncentrace roztoku PAL dosáhne CMC, dojde ke skokové změně řady jeho technicky významných vlastností. Pro stanovení CMC je tedy využíváno těch vlastností roztoků, které se v oblasti CMC výrazně mění, a mohou být snadno změřeny. Běžně jsou

používány například povrchové napětí, vodivost, magnetická rezonance, rozptyl světla, viskozita, elektrická vodivost, solubilizace barviv, elektroforetická pohyblivost aj. [7].

#### 4.4.1 Měření povrchového napětí

Metodu stanovení CMC měřením povrchového napětí je možno aplikovat na jakoukoliv PAL [7]. Snižování povrchového napětí je patrné již při nízkých koncentracích PAL. S rostoucí koncentrací PAL klesá povrchové napětí až do dosažení CMC [2].

Popis jednotlivých metod je uveden v kapitole 2.1.1. Grafická závislost povrchového napětí na logaritmické koncentraci je uvedena na *Obr. 8*.



*Obr. 8* Závislost povrchového napětí na logaritmické koncentraci PAL [2]

#### 4.4.2 Měření rozptylu světla

V důsledku nedokonale hladkého fázového rozhraní vznikají vlny sinusové povahy tvořící difrakční mřížku, na které dochází k rozptylu světla. Měření je založeno na zjištění podílu světla rozptýleného rozhraním pod daným úhlem, který ovlivňuje povrchové (mezi-fázové) napětí, rozdíl hustot obou fází a jejich relativní indexy lomu [5].

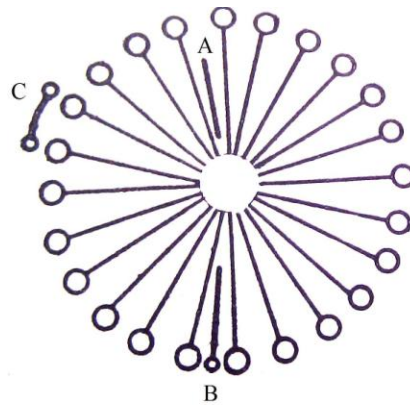
#### 4.4.3 Měření elektrické vodivosti

Elektrická vodivost může být měřena pouze u ionických PAL. Tato metoda sleduje změnu vodivosti roztoku v závislosti na koncentraci PAL. Při koncentraci nižší než CMC

se v roztoku vyskytují pouze jednotlivé molekuly PAL. Při vzrůstající koncentraci dochází ke vzniku micel, který se projeví zlomem přímkové závislosti vodivosti na koncentraci [7].

#### 4.4.4 Solubilizace barviv

Za solubilizaci můžeme označit děj, při kterém jsou barviva, která jsou nerozpustná ve vodě, rozpouštěna ve vodných roztocích PAL, když jejich koncentrace překročí CMC. Existuje několik mechanismů solubilizace (Obr. 9). Pokud k solubilizaci dochází v blízkosti středu micely, tj. u uhlovodíkového řetězce (A), je označována jako nepolární. Pokud jsou molekuly solubilizované látky orientovány v micelle jako molekuly PAL (B) je daná solubilizace označena jako polárně-nepolární. Polární solubilizace probíhá na povrchu micely nebo v jeho blízkém okolí (C) [8].



Obr. 9 Mechanismus solubilizace [8]

V ideálním případě se množství solubilizované látky úměrně zvyšuje s množstvím micel v roztoku [5] [8].

## 5 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI PAL

Fyzikálními vlastnostmi PAL se rozumí již zmíněná tvorba micel, schopnost solubilizace, dále pak adsorpce na povrch tuhé, případně kapalně fáze, tvorba a stabilizace disperzí, popř. emulzí aj [1].

### 5.1 Rozpustnost

PAL mohou být vzhledem ke své amfipatické struktuře rozpouštěny v mnohých rozpouštědlech. Díky hodnotě HLB je možno usuzovat na rozpustnost PAL ve vodě. Je známo, že od HLB přibližně se rovnající pěti se PAL ve vodě rozpouští. Dochází k hydrataci hydrofilní skupiny a lipofilní část molekuly je vytlačována kohezními silami vody z roztoku. Na rozpustnost má vliv *chemická struktura* (délka řetězce lipofilní části molekuly, tvar molekuly, přítomnost dvojných vazeb), proto se absolutní hodnoty rozpustnosti PAL liší. Rozpustnost také ovlivňují *velikost, druh a tvar hydrofilní skupiny a přítomné protionty*. Rozpustnost neionických PAL podle velikosti polyetylen glykoleterové skupiny je definována **Cohenovým pravidlem** [1]:

$$H(CH_2)_x - (CH_2 - CH_2 - O)_y - OH \quad (5)$$

Aby byly PAL rozpustné ve vodě, musí pro indexy  $x$ ,  $y$  z rovnice (5) platit:

$$y = x - 3 \quad (6)$$

Dalším parametrem, který je třeba brát v úvahu, je *teplota*, kdy se zvyšující se teplotou postupně roste i rozpustnost PAL ionické povahy [1] [4]. Teplota (přesněji teplotní interval), kdy dochází ke zvýšení rozpustnosti, označujeme u ionických PAL jako **Krafftův bod** [16]. U neionických PAL nehovoříme o Krafftovu bodu. Jejich rozpustnost s rostoucí teplotou klesá. Neionické PAL tak mohou přicházet o svou povrchovou aktivitu v teplotním přechodu zvaném **bod zákalu** [17].

Chování neionických PAL polyetylenoxidového typu při rozpouštění ve vodě je odlišné. V závislosti na HLB jsou neionické PAL za studena rozpouštěny poměrně dobře. Při zahřívání polyetylenoxidové skupiny interagují s vodou a zvýšením teploty dojde k vytvoření dvou heterogenních kapalných fází a k zakalení roztoku PAL. Může být pozorováno i postupné vypadávání PAL z roztoku [1].



## 5.2 Smáčivost

Smáčivost je charakteristika vyjádřená jako poměr daný tím, kolik z povrchu kapky je přímo v kontaktu s rovnou plochou, na které se nachází. Závisí na povrchovém napětí v kapalině, ale také na tvaru mikronerovností povrchu. Smáčení lze tedy popsat jako proces tvorby nového fázového rozhraní tuhé a kapalné fáze. Dochází k projevům vlastností jednotlivých fází souvisejících se smáčecí schopností kapaliny a smáčitelností tuhé látky. Při smáčení se uplatňují mnohé faktory, jako je např. povrchové napětí kapaliny, mezipovrchové napětí na rozhraní fází, volná povrchová energie, struktura povrchu tuhé fáze, adheze, koncentrace PAL, teplota aj. [1].

### 5.2.1 Úhel smáčení

Úhel smáčení  $\theta$  je úhel svíraný tečnou k povrchu kapky, jež je vedená v bodě styku kapky s rozhraním (*Obr. 1*). Jeho hraniční hodnota je  $90^\circ$ . Při nižších úhlech kapalina povrch pevné látky smáčí, při vyšších nesmáčí. V případě, že je úhel smáčení roven nule, kapalina daný povrch dokonale smáčí, v případě  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  se jedná o dobré smáčení, když je úhel v intervalech  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  mluvíme již o špatném smáčení (nesmáčení) a v situaci  $\theta = 180^\circ$  o dokonalém nesmáčení [5]. V případě kapky na hladkém povrchu, kdy je její tvar sférický, platí [1]:

$$\theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{2h}{d} \quad (7)$$

kde  $\theta$  je úhel smáčení,  $h$  výška kapky a  $d$  její průměr.

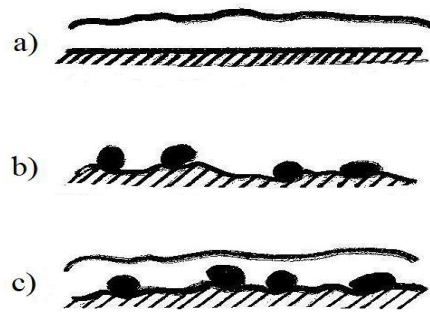
Úhel smáčení je ovlivňován drsností povrchu, jeho nehomogenitou, mikrotrhlinami, vadami materiálu, adsorpcí látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky, hysterezi úhlu smáčení a ději, k nimž může docházet mezi tuhou a kapalnou fází systému, jako jsou např. chemické reakce, rozpouštění tuhé látky kapalinou, případně její bobtnání. [5]

## 5.3 Detergence

Detergence je definována jako proces, při kterém dochází k mechanickému odstranění nečistoty ze substrátu v prostředí vhodného rozpouštědla s látkami, které snižují adhezi nečistoty k substrátu [1], a ta je tak převáděna do roztoku nebo disperze [8]. Obvykle je nečistota směsí tuhých a kapalných látek. Nečistoty lze rozdělit na *látky rozpustné ve vodě, nerozpustné ve vodě, látky tukového charakteru, bílkoviny, barviva*, která lze vybělit. Mezi

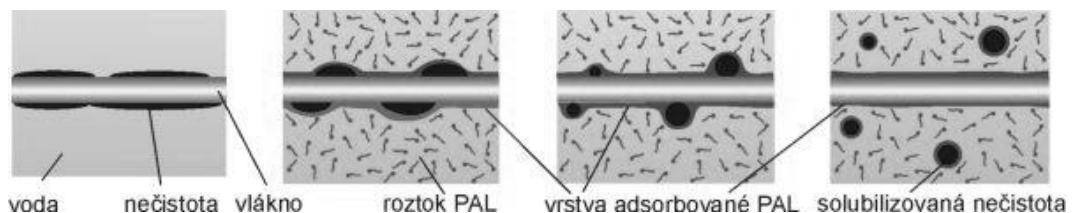
nečistotou a substrátem existují *mechanické, kapilární, elektrostatické, van der Waalsovy a disperzní* interakce, které mohou být vyjádřeny prací adheze [1] [8].

Existují tři modely dle typu nečistoty: a) *kapalná nečistota na tuhém povrchu*, b) *tuhá nečistota na tuhém povrchu*, c) *směsná nečistota na tuhém povrchu* [1].



Obr. 10 Modely znečištění tuhých povrchů

**Primární fáze** detergentu je představována smáčením znečištěného povrchu. Jeho cílem je uvolnění nečistoty z povrchu substrátu do objemu čisticí lázně. Účelem **sekundární fáze** je stabilizace uvolněných částic nečistoty, a zabránění tak jejich zpětnému usazování na čistěném povrchu [1] [8].



Obr. 11 Průběh odlučování nečistoty z textilního vlákna působením detergentu [5]

Pro dosažení žádoucích detergentních účinků PAL je nutno používat je v koncentracích vyšších, než je jejich CMC [8].

## 6 SMĚSI PAL

Vlastní aplikace PAL se velmi často účastní jejich směsné systémy. Vznik směsných systémů může být přirozený (polydisperzní směsi při výrobě v důsledku znečištění výchozích surovin a proměnlivosti reakčních produktů) nebo záměrný [10]. Směsi povrchově aktivních látek jsou běžně využívány v mnoha přípravcích, protože složky směsi se často chovají synergicky příznivěji a mají lepší účinky (např. čištění a změkčování tkanin), než kdyby se jednalo o jednotlivé PAL [12]. Výroba směsných systémů je rovněž levnější, než výroba čisté PAL, a pro komerční výrobu i výhodnější, protože směsi poskytují lepší práci a čisticí účinky. Směsi PAL se také přidávají jako aditiva pro stabilizaci přípravků. V kosmetickém průmyslu jsou směsné PAL rovněž vyhledávanými systémy, jelikož způsobují menší poškození epitelu a tkáně rohovky [22].

Jak už bylo výše zmíněno, směsi různých typů PAL často působí synergicky na vlastnosti systému. Pozorovaný synergismus lze přičíst neideálnímu mísení v micelách, což může mít za následek podstatně menší hodnotu CMC i mezipovrchového napětí, než by se dalo očekávat na základě vlastností jednotlivých, nesmísených PAL [10].

Podobně jako u jednotlivých PAL, dochází i u smísených systémů k náhlým změnám fyzikálně-chemických vlastností, které mohou být sledovány pomocí vhodných experimentálních metod [12].

Mísení PAL za tvorby směsných micel může být ideální a neideální [13] [14]. Směsi neionických PAL často vykazují ideální chování, naproti tomu jiné kombinace vykazují neideálnost díky přitažlivým nebo odpudivým interakcím mezi jednotlivými složkami [13]. Ideální situaci pro binární systémy popisuje Clintova rovnice [12] [14], kde  $CMC_i$  a  $CMC_{obs}$  jsou hodnoty CMC  $i$ -té složky a směsi a  $X_i$  je molární zlomek  $i$ -té složky ve směsi.

$$\frac{1}{CMC_{obs}} = \sum_i \frac{X_i}{CMC_i} \quad (8)$$

Znalost experimentálních hodnot CMC jednotlivých PAL, CMC binárních směsí a molárních zlomků PAL v binárních roztocích dovoluje získat informace o interakcích molekul PAL ve směsných micelách [12].

## 6.1 Směsné micely

Rovnováha mezi monomery a micelami má rozhodující vliv na chování směsi PAL [10]. Směs dvou různých PAL lze charakterizovat přítomností dvou typů micel, a to tzv. čistých micel, skládajících se z jednoho druhu PAL nebo z micel směsných, kde jsou zastoupeny oba druhy PAL. Ve druhém případě může být určeno složení směsných micel, stejně tak jako jeho závislost na celkové koncentraci PAL. Tvorba směsných micel je oproti čistým PAL doprovázena strukturálními změnami. Může docházet ke změnám agregačního čísla micely [12], tj. počtu molekul PAL tvořících asociační micelu [5], velikosti, tvaru a stupni ionizace (u ionických PAL). Všechny tyto strukturální a termodynamické změny mohou být dokázány díky rozdílům v rychlostech reakcí příslušných procesů, které u směsných roztoků PAL nastávají při změnách micel. V těchto případech hraje důležitou roli poměr jednotlivých PAL i jejich koncentrace [12].

## 6.2 Směsi dvou ionických PAL

Složení micel může být určeno pomocí Motomurova modelu a vzájemné interakce odhaduje Hollandova a Rubinghova teorie, kde je parametr molekulární interakce  $\beta_{12}$  měřítkem jisté „neideálnosti“ směsi.

**Motomurův model** neuvažuje termodynamické veličiny a umožňuje získat složení monomerní a micelární fáze směsi pomocí molárních zlomků složek směsi a počtu kationtů a aniontů vzniklých při disociaci obou PAL.

**Hollandův a Rubinghův model** uvažuje koncentrace monomerů v každé ze složek směsi a zavádí aktivitní koeficienty. Ty jsou vyjádřeny jako funkce molárního zlomku dané složky ve směsné micelle a příslušného parametru interakce, v případě binárních neideálních směsí látek,  $\beta_{12}$  [13]. Interakční parametr je definován jako:

$$\beta_{12} = \frac{\ln \left( \frac{CMC^* \cdot x}{CMC_1 \cdot x_M} \right)}{(1 - x_M)^2} \quad (9)$$

Při praktickém hodnocení směsí PAL je odchylka interakčního parametru od 0, tedy od ideálního mísení, výsledkem specifických interakcí mezi „hlavičkami“ PAL. Negativní odchylka od ideálního chování CMC, funkce poskytuje negativní hodnotu  $\beta_{12}$ , vzniká na základě přitažlivých sil mezi dvěma různými molekulami PAL.

Složení směsných micel lze vypočítat z molárního zlomku PAL1 ( $x_M$ ) pomocí Rubinghovy teorie:

$$x_M^2 \cdot \frac{\ln\left(\frac{CMC^* \cdot x}{CMC_1 \cdot x_M}\right)}{(1-x_M)^2} \cdot \ln\left[\frac{CMC^* \cdot (1-x)}{CMC_2 \cdot (1-x_M)}\right] = 1 \quad (10)$$

Dle **Clintova modelu** lze vypočítat CMC směsi PAL při ideálním směřování:

$$\frac{1}{CMC^*} = \frac{x}{CMC_1} + \frac{(1-x)}{CMC_2} \quad (11)$$

kde  $CMC^*$  je kritická micelární koncentrace směsi,  $CMC_1$  a  $CMC_2$  jsou kritické micelární koncentrace PAL1 a PAL2,  $x$  je molární zlomek PAL1 ve směsi [18].

Při přípravě receptur výrobků spotřební chemie je na místě obezřetnost při mísení kationické a anionické PAL, a to z toho důvodu, že může dojít ke vzniku nerozpustné sraženiny. Předcházet vzniku tohoto aglomerátu lze přidáním takového typu PAL, která má v molekule kromě ionické části i neionickou část, díky níž je zajištěna rozpustnost sraženiny ve vodě [3].

### 6.3 Směsi dvou neionických PAL

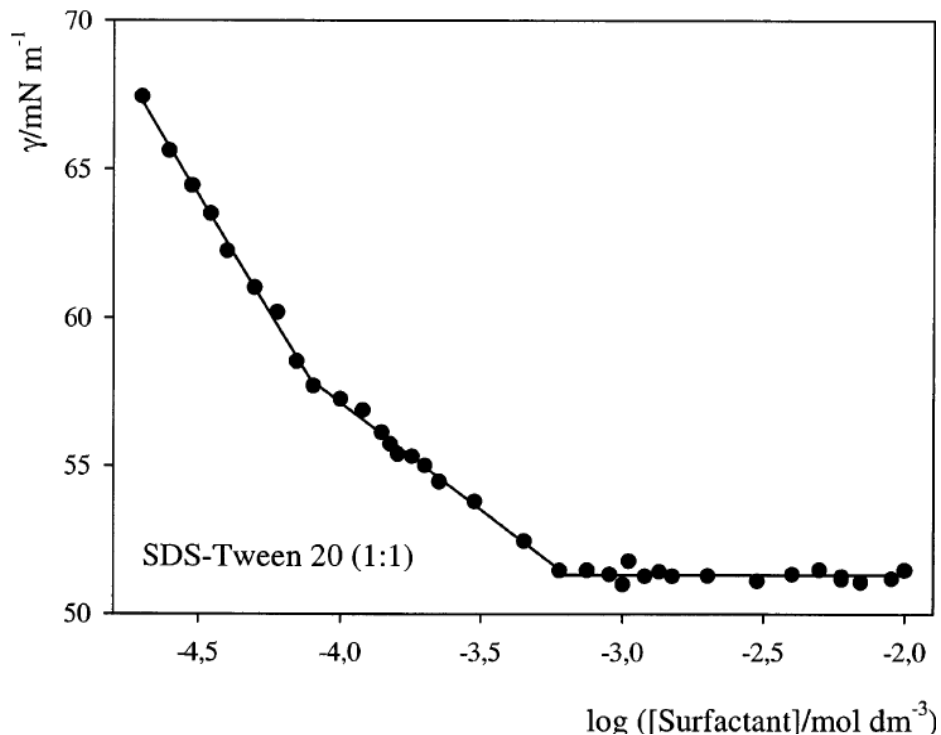
Binární směsi TWEEN 20 a BRIJ 35 vykazují dobrý stupeň „ideálnosti“ a stanovené hodnoty CMC dobře korespondují s teoretickými hodnotami  $CMC^*$  predikovanými pomocí Clintovy rovnice. Směs studovaných PAL vykazovala slabý synergický efekt, charakterizovaný negativní hodnotou  $\beta_{12}$ . Malý rozdíl ve struktuře „hlavičkové“ polární části obou PAL se projevil přítomností slabých přitažlivých interakcí [14].

### 6.4 Směsi ionická-neionická PAL

Směsi ionických a neionických PAL jsou systémy, které byly v posledním desetiletí předmětem intenzivního výzkumu. Směs SDS a TWEENu 20 byla například studována v publikaci [12]. Fyzikálně chemické vlastnosti anionické PAL (SDS) jsou ve směsných micelách ovlivňovány solvatací (hydratací) a polyetylenoxidovými skupinami neionické PAL (TWEEN 20) [14].

Dva zlomy v závislosti povrchového napětí na koncentraci (*Obr. 12*) značí body, v nichž dochází k tvorbě dvou různých druhů micel. Prvnímu poklesu, při nízké koncentraci PAL, odpovídají směsné micely s vysokým stupněm ionizace. Druhý pokles, při vyšší

koncentraci PAL, odpovídá existenci směsných micel. Včleňování molekul neionické PAL do ionických micel vyúsťuje v pokles odpuzivých sil mezi ionickými „hlavičkami“ micel, a proto přitažlivá síla k protiontu klesá, čímž se zvyšuje stupeň micelární ionizace, který vyjadřuje, že počet molekul PAL tvořících micelu závisí pouze na koncentraci protiontů ve vodném roztoku [12].



Obr. 12 Závislost povrchového napětí na logaritmu koncentrace PAL pro směs SDS-TWEEN 20 (1:1) v micelárním roztoku,  $T = 298.2 \text{ K}$  [12]

Ve studiích zabývajících se strukturálními charakteristikami směsných micelárních roztoků je důležité prozkoumat celou škálu koncentrací PAL, od koncentrace nižší než je nejnižší hodnota CMC odpovídající čisté PAL, až nad nejvyšší hodnotu CMC druhé čisté PAL. Tímto experimentálním způsobem je teprve možné zjistit, jestli bude vznikat více než jeden typ micel [12].



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 CÍL PRÁCE

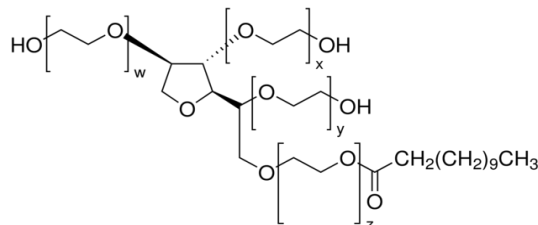
Cíle bakalářské práce byly stanoveny následovně:

- vypracovat rešerši na zadané téma se zaměřením na problematiku směsí dvou PAL;
- tenziometrickou metodou stanovit povrchová napětí roztoků čistých neionických povrchově aktivních látek TWEEN 20 a TWEEN 60 a určit jejich CMC;
- tenziometrickou metodou stanovit povrchová napětí směsí povrchově aktivních látek TWEEN 20 a TWEEN 60 v poměrech 30:70, 50:50, 70:30 (m/m) a určit jejich CMC;
- sledovat vliv složení směsí na výslednou hodnotu CMC, povrchového napětí  $\gamma_{CMC}$  a zhodnotit případné vzájemné interakce obou PAL;
- zaměřit se na možnost výskytu různých typů micel projevujícího se více zlomy v grafickém znázornění závislosti  $\gamma$  vs  $c$ ;
- výsledky přehledně zpracovat a diskutovat.

## 8 MATERIÁLY A METODY

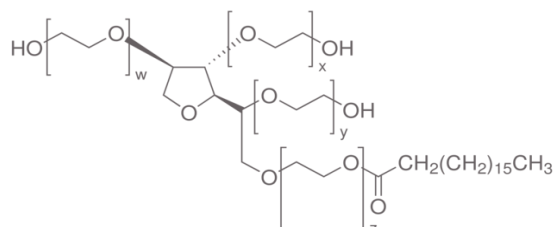
### 8.1 Použité chemikálie

#### TWEEN®20



název:	Polyoxyethylenesorbitan monolaurate Polyethylene glycol sorbitan monolaurate
sumární vzorec:	$C_{58}H_{114}O_{26}$
molární hmotnost:	1228 mol/L
hustota:	1.095 g/mL (25 °C)
deklarovaná CMC:	0.06 mM (20-25 °C)
deklarovaná HLB:	16.7
výrobce:	Sigma-Aldrich
CAS:	9005-67-8
č. šarže:	SZBB1080V

#### TWEEN®60



název:	Polyoxyethylenesorbitan monostearate Polyethylene glycol sorbitan monostearate
sumární vzorec:	$C_{64}H_{126}O_{26}$
molární hmotnost:	1311.70 g/mol
hustota:	1.044 g/mL (25 °C)
deklarovaná CMC:	0.02 mM
deklarovaná HLB:	14.9
výrobce:	Sigma-Aldrich
CAS:	9005-67-8
č. šarže:	MKBJ0348V

Byly použity komerční roztoky bez dalšího čištění.

Dále byla použita čištěná voda.

## 8.2 Použité přístroje

### Tenziometr

název:	EasyDyne
typ:	K20
výrobce:	KRÜSS
Sériové č.:	20020410
součásti:	temperační lázeň teplotní čidlo 2 skleněné misky 1 platinová destička v dřevěném pouzdře (PL21)

### Termostat

název:	HAAKE
typ:	C10 (ovládací panel) P5 (lázeň s topným systémem)
výrobce:	THERMO electron corporation
součásti:	teploměr, přívodný a odvodný systém temperační kapaliny

### Laboratorní váhy

název:	KERN EW420-NM
výrobce:	Kern & Sohn
rozsah měření:	0.02 – 420 g
přesnost:	0.001 g
Sériové č.:	087730071

### Automatická pipeta

název:	Intech
výrobce:	MERCI
rozsah měření:	100 – 1000 $\mu$ L

Dále bylo použito běžné laboratorní sklo a vybavení.

## 9 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

### 9.1 Příprava zásobních roztoků

Pro měření povrchového napětí byly připraveny zásobní roztoky dvou neionických PAL o koncentraci 6.0 mM (TWEEN 20) a 1.5 mM (TWEEN 60). Každý zásobní roztok byl připraven navážením vypočteného množství příslušné PAL, které bylo rozpuštěno v malém množství vody a kvantitativně převedeno do 100 mL odměrné baňky, která byla destilovanou vodou doplněna po rysku. Zásobní roztoky byly před dalším ředěním ekvilibrovány po 20 hodin při laboratorní teplotě.

### 9.2 Příprava pracovních roztoků

Pracovní roztoky jednotlivých PAL byly připraveny ředěním příslušného zásobního roztoku destilovanou vodou. V závislosti na hodnotě CMC deklarované pro příslušné PAL výrobcem (viz. *Tab. 3*) byly určeny vhodné rozsahy koncentrací pro měření povrchového napětí. Ze zásobního roztoku byl do 100 mL odměrné baňky odebrán potřebný objem PAL, vypočtený podle směšovací rovnice, a obsah byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Rozsahy použitých koncentrací jsou uvedeny v *Tab. 4*. Připravené roztoky byly ekvilibrovány 4 hodiny při laboratorní teplotě.

Pro stanovení CMC směsí PAL byly do 100 mL odměrných baněk připraveny vodné zásobní roztoky, ve kterých byly jednotlivé PAL v poměrech TWEEN 20:TWEEN 60 30:70, 50:50 a 70:30 (m/m). Navážky jsou uvedeny v *Tab. 5*.

*Tab. 3 CMC hodnoty deklarované společností Sigma-Aldrich [19]*

PAL	CMC [mM]
TWEEN 20	0.06
TWEEN 60	0.02

Tab. 4 Vhodný rozsah koncentrací PAL pro měření CMC, navržený na základě hodnot uvedených v

<b>TWEEN 20</b> [mM]	<b>TWEEN 60</b> [mM]	<b>směsi TWEEN 20:TWEEN 60</b> [mM]
0.02	0.005	0.006
0.03	0.006	0.008
0.04	0.007	0.010
0.06	0.009	0.015
0.08	0.010	0.020
0.10	0.012	0.022
0.30	0.015	0.025
0.60	0.017	0.030
1.00	0.020	0.040
1.50	0.040	0.050
	0.070	0.060
	0.090	0.070
	0.120	0.080
	0.150	0.100
		0.200

Tab. 5 Teoretické navážky PAL pro přípravu zásobních roztoků

<b>TWEEN 20:TWEEN 60</b> [g]	<b>TWEEN 20</b> [g]	<b>TWEEN 60</b> [g]
<b>100:0</b>	0.7368	-
<b>0:100</b>	-	0.1965
<b>30:70</b>	0.2100	0.4900
<b>50:50</b>	0.3500	0.3500
<b>70:30</b>	0.4900	0.2100

## 10 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ

Tenziometrická měření byla provedena na tenziometru EasyDyne 20 s využitím metody Wilhelmyho destičky. Do skleněné misky bylo nalito přiměřené množství měřeného roztoku. Miska se vzorkem byla umístěna do temperační jednotky tenziometru. Teplota po dobu měření byla udržována v rozmezí  $25.1 \pm 0.3$  °C. Na háček byla umístěna platinová destička. Po ustálení hladiny roztoku a pohybu destičky bylo provedeno samotné měření. Po vyhodnocení měření byla z přístroje odečtena průměrná hodnota povrchového napětí a teploty (přístroj provedl 5 měření). Po měření byla miska řádně umyta vodou, opláchnuta destilovanou vodou a acetonem. Platinová destička byla opláchnuta destilovanou vodou, acetonem a vyžhána nad plamenem. Každý vzorek byl proměřen minimálně dvakrát vždy ve dvou dnech. V jednom dnu byly vždy použity stejné zásobní roztoky PAL.

### 10.1 Stanovení CMC

Z naměřených hodnot povrchového napětí byla sestrojena závislost povrchového napětí  $\gamma$  [mN/m] na koncentraci PAL  $c$  [mM]. Ta je v případě jedné povrchově aktivní látky reprezentována dvěma přímkami s rozdílnými směnicemi. První z nich odpovídá koncentracím pod CMC, kdy jsou v roztoku přítomny pouze jednotlivé molekuly PAL, a je pro ni charakteristický prudký pokles se zvyšující se koncentrací PAL. Při vyšších koncentracích, při vzniku micel, dochází ke změně směrnice a povrchové napětí se mění už jen pozvolna. Průsečík těchto přímk představuje výslednou hodnotu CMC. Pro zjištění hodnoty CMC bylo použito vyhodnocení pomocí metody průsečíku dvou rovnic regresních přímk, které byly proloženy oběma lineárními úseky závislosti  $\gamma$  vs  $c$ .

Poměry PAL jsou uváděny v pořadí TWEEN 20:TWEEN 60. Referenční látkou pro měření povrchového napětí byla při každém měření čištěná voda, jejíž povrchové napětí je tabelováno a byla tak ověřena správnost měření přístroje.

## 11 VÝPOČET TEORETICKÝCH HODNOT CMC PRO SMĚSI PAL TWEEN 20:TWEEN 60

Teoretické hodnoty  $CMC^*$  studovaných směsí PAL odpovídající ideálnímu mísení byly stanoveny výpočtem podle rovnice (11). Pro výpočet byly použity hodnoty CMC jednotlivých PAL (TWEEN 20, TWEEN 60) stanovené v této práci (viz. Část 12.1). Příklad výpočtu pro směs TWEEN 20:TWEEN 60 v poměru 30:70 je uveden v následujících rovnicích.

$$\frac{1}{CMC^*} = \frac{x}{CMC_1} + \frac{(1-x)}{CMC_2}$$

$$\frac{1}{CMC^*} = \frac{0.315}{0.0832 \text{ mM}} + \frac{(1-0.315)}{0.0265 \text{ mM}}$$

$$CMC^* = 0.0337 \text{ mM}$$

kde

$x_1$  je molární zlomek PAL TWEEN 20 (0.315);

$CMC_1$  je kritická micelární koncentrace PAL TWEEN 20 (0.083 mM);

$CMC_2$  je kritická micelární koncentrace PAL TWEEN 60 (0.027 mM);

$CMC^*$  je kritická micelární koncentrace směsi při ideálním směřování.

Vypočtené hodnoty  $CMC^*$  směsí obou PAL spolu s hodnotami CMC obou čistých PAL stanovenými měřeními byly graficky znázorněny v závislosti na molárním zlomku  $x_{TWEEN 20}$  ve směsi.



## 12 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 12.1 Stanovení CMC individuálních PAL TWEEN 20 a TWEEN 60

Grafy závislosti  $\gamma$  vs  $c$  pro čisté PAL jsou znázorněny na *Obr. 13* (TWEEN 20) a *Obr. 14* (TWEEN 60). Příslušné hodnoty CMC shmují *Tab. 6* a *Tab. 7*. V tabulkách jsou rovněž uvedeny hodnoty povrchového napětí  $\gamma_{CMC}$  odečtené v hodnotě kritické micelární koncentrace. Pro TWEEN 20 byla průměrná hodnota CMC stanovena na 0.083 mM a v tomto bodě došlo ke snížení povrchového napětí na 40 mN/m. Průměrná hodnota CMC pro TWEEN 60 byla stanovena na 0.027 mM, a povrchové napětí se v tomto bodě snížilo na 48 mN/m.

Hodnoty naměřené CMC korespondují s CMC uváděnými v literatuře. Literární data se od sebe mírně liší, což může být způsobeno jak vlivem čistoty jednotlivých studovaných PAL, tak vlivem rozdílných metod, které byly pro měření CMC použity. Dobrou shodu prezentovaných výsledků s literárními údaji lze dokumentovat na příkladě publikace [21], která uvádí pro TWEEN 20 hodnotu CMC 0.0804 mM, která byla rovněž stanovena pomocí tenziometrických měření za srovnatelných podmínek (Tenziometer KRUSS, K14, při 21°C). Hodnoty pro TWEEN 60, které byly zjištěny měřením v této bakalářské práci, odpovídají rovněž hodnotám uvedeným v literatuře [2], tj. 0.028 g/L, resp. 0.0214 mM. Zlom v závislosti  $\gamma$  vs  $c$ , odrážející agregaci monomerů do micel, je na závislosti  $\gamma$  vs  $c$  velmi dobře patrný a určení CMC bylo tedy jednoznačné a spolehlivé. Výsledky tohoto měření lze považovat za dobře reprodukovatelné.

Měření ukazují, že hodnoty CMC čistých PAL nabývají relativně nízkých hodnot, což je pro neionické PAL charakteristické, a tato skutečnost je v souladu s teorií uvedenou v literárních zdrojích. Ke vzniku micel dochází u TWEENu 60 při nižších koncentracích než u TWEENu 20.

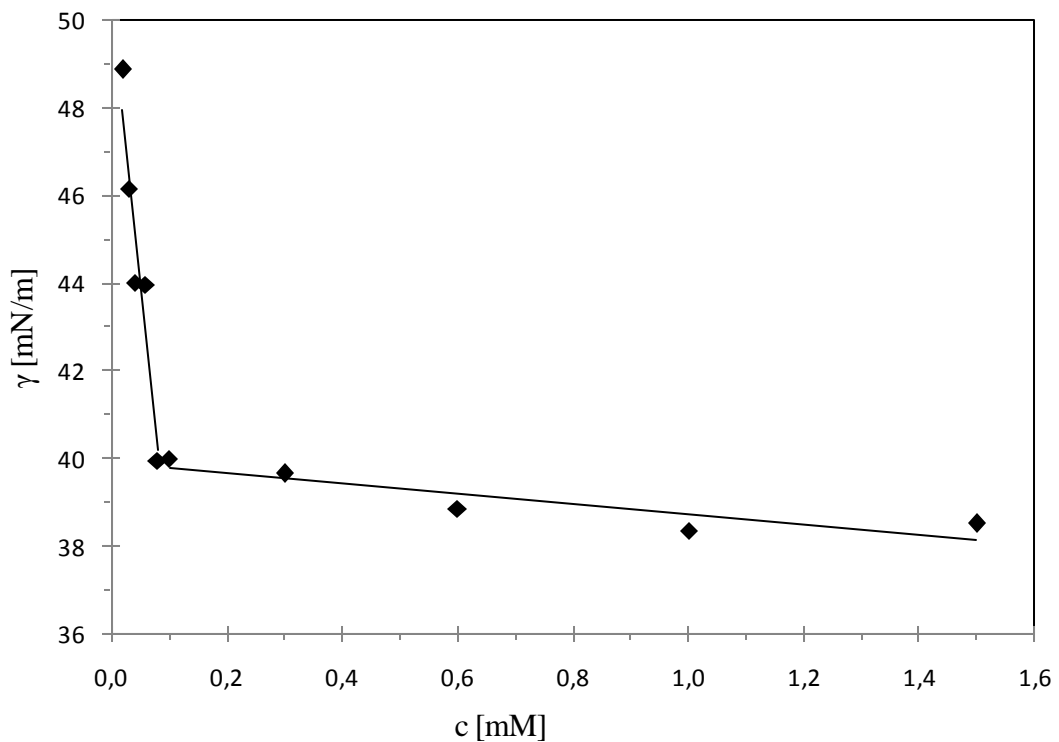
Současně lze tvrdit, že TWEENem 20 je snižováno povrchové napětí více, tj. má nižší  $\gamma_{CMC}$  než TWEEN 60.

Tab. 6 Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro TWEEN 20

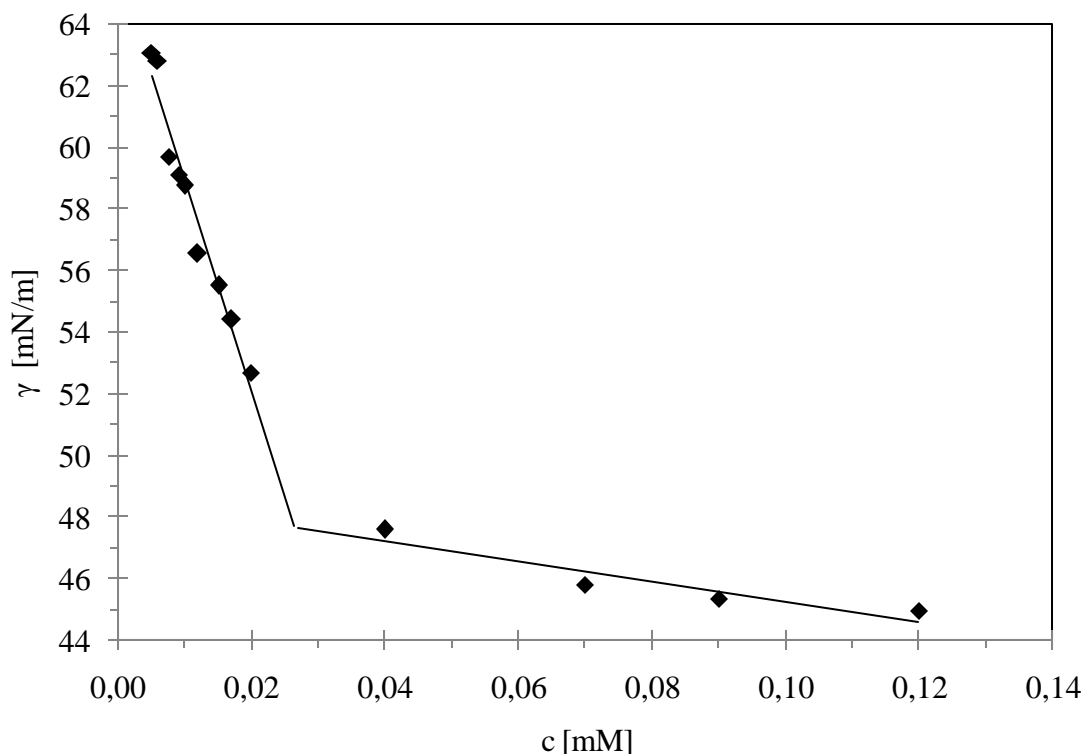
Číslo měření	CMC [mM]	$\gamma_{CMC}$ [mN/m]
1	0.0839	40.5
2	0.0826	39.1
Průměr	0.083	39.8

Tab. 7 Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro TWEEN 60

Číslo měření	CMC [mM]	$\gamma_{CMC}$ [mN/m]
1	0.0263	48.2
2	0.0267	47.2
průměr	0.027	47.7



Obr. 13 Graf závislosti povrchvého napětí na koncentraci stanovený pro TWEEN 20



Obr. 14 Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci stanovený pro TWEEN 60

## 12.2 Stanovení CMC směsí PAL, TWEEN 20:TWEEN 60

Stanovení CMC pro tři směsi povrchově aktivních látek TWEEN 20 a TWEEN 60 připravené v poměrech 30:70, 50:50 a 70:30 je uvedeno a diskutováno v následující části práce. Výsledky jsou prezentovány jak formou tabulek, tak formou obrázků znázorňujících závislost  $\gamma$  vs  $c$ .

Měření povrchového napětí a následné určení CMC směsi dvou neionických PAL není v literatuře příliš zkoumáno. Častěji se autoři zaměřují na interakce, které probíhají při mísení kationických a anionických, případně anionických a neionických PAL. Výsledky získané v této práci lze tedy jen obtížně porovnat s literaturou.

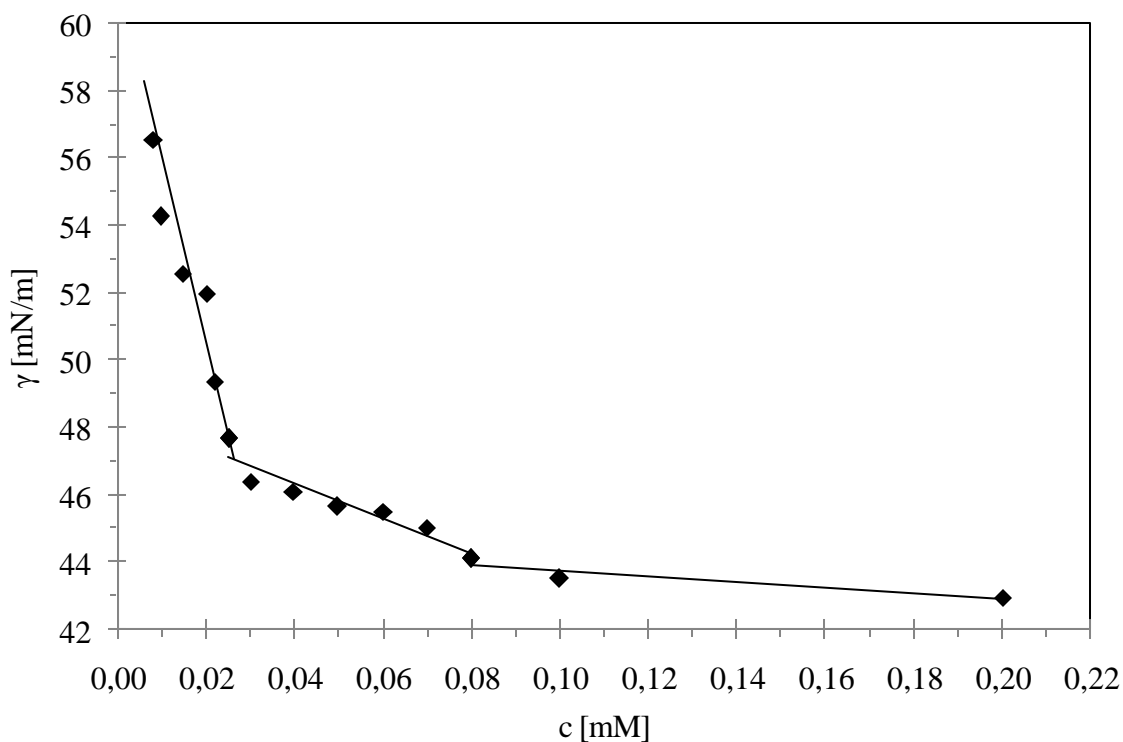
Měření povrchového napětí směsi 30:70 je uvedeno na Obr. 15 a hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  uvádí Tab. 8. Měření bylo v každém ze dvou měřicích dnů vždy minimálně dvakrát opakováno a poskytlo srovnatelné výsledky závislosti  $\gamma$  vs  $c$ . V grafickém znázornění jsou ze závislosti povrchového napětí na koncentraci patrné dva zřetelné zlomy, jejichž příto m-

nost byla popsána v literatuře [12], například pro směs anionické povrchově aktivní látky SDS s neionickou povrchově aktivní látkou TWEEN 20 mísených v poměru 1:1. Výsledky z prvního měření ukazují, že první zlom závislosti uvedené na *Obr. 15* indikující hodnotu  $CMC_{130/70}$  je blízký  $CMC$  stanovené pro čistou PAL TWEEN 60 (0.027 mM). Druhá  $CMC_{230/70}$  odpovídá rovněž naměřeným hodnotám čisté PAL TWEEN 20 (0.083 mM).

Z *Tab. 8* je zároveň patrné, že numerické hodnoty  $CMC_1$  a  $CMC_2$  stanovené ve dvou měřících dnech se od sebe liší. Pro zvýšení přesnosti stanovení jednotlivých hodnot  $CMC$  bude tedy při další práci vhodné soustředit se na proměření koncentrací v blízkosti obou zlomů.

*Tab. 8 Hodnoty  $CMC$  a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 30:70*

Číslo měření	1. zlom		2. zlom	
	$CMC_1$ [mM]	$\gamma_{CMC_1}$ [mN/m]	$CMC_2$ [mM]	$\gamma_{CMC_2}$ [mN/m]
1	0.019	47.5	0.078	42.7
2	0.026	47.0	0.088	43.8



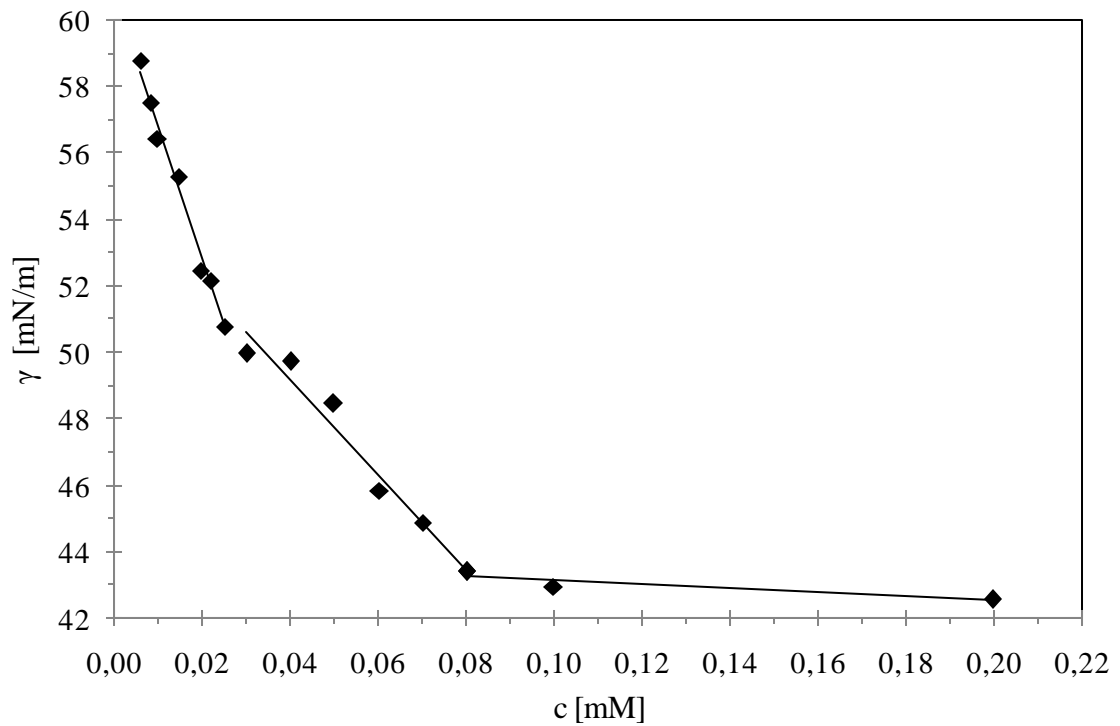
*Obr. 15 Hodnoty  $CMC$  a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 30:70*

Měření povrchového napětí směsi 50:50 je uvedeno na *Obr. 16*, hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  uvádí *Tab. 9*. V grafickém znázornění na *Obr. 16* jsou ze závislosti povrchového napětí na koncentraci patrné, obdobně jako u předchozí směsi, dva poměrně zřetelné zlomy, přičemž první zlom indikující  $CMC_{150/50}$  je v oblasti odpovídající CMC čisté PAL TWEEN 60 a hodnota  $CMC_{250/50}$  se blíží hodnotám naměřené CMC čisté PAL TWEEN 20.

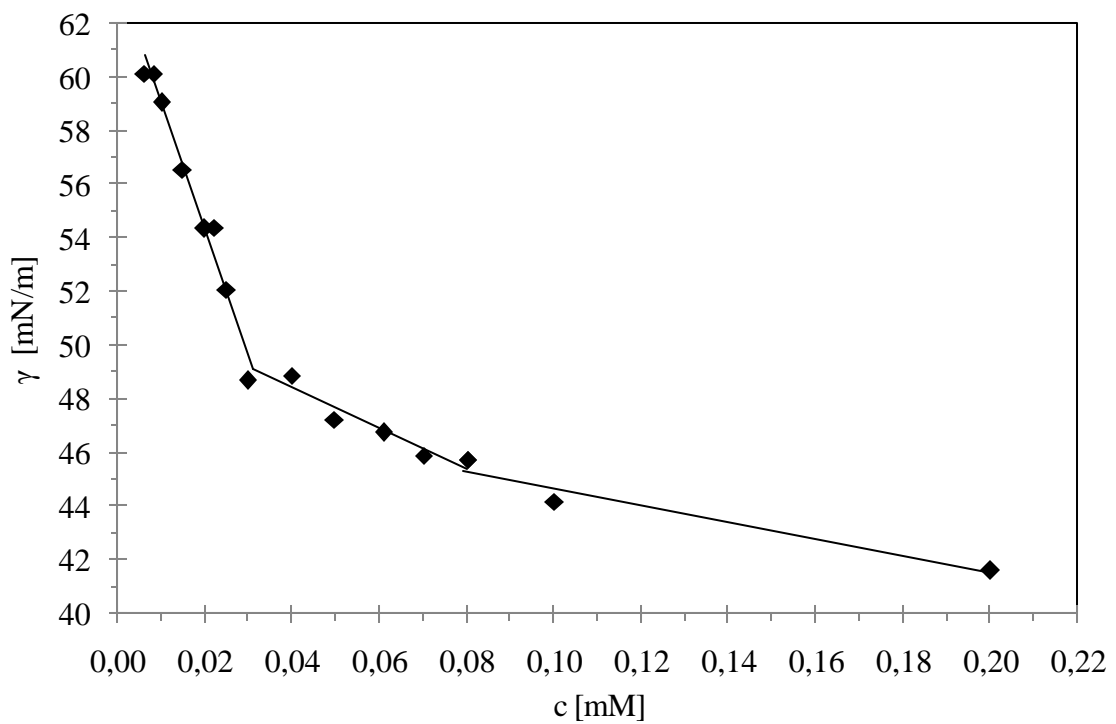
Vzhledem k tomu, že hodnoty CMC1 nebyly dobře reprodukovatelné, bude v další práci vhodné změřit povrchové napětí podrobněji v oblastech výskytu zlomů a zpřesnit tak hodnotu CMC1.

*Tab. 9 Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 50:50*

Číslo měření	1. zlom		2. zlom	
	CMC1 [mM]	$\gamma_{CMC1}$ [mN/m]	CMC2 [mM]	$\gamma_{CMC2}$ [mN/m]
1	0.023	51.6	0.082	43.2
2	0.031	49.1	0.083	45.2



Obr. 16 Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 50:50 (měření č. 1)

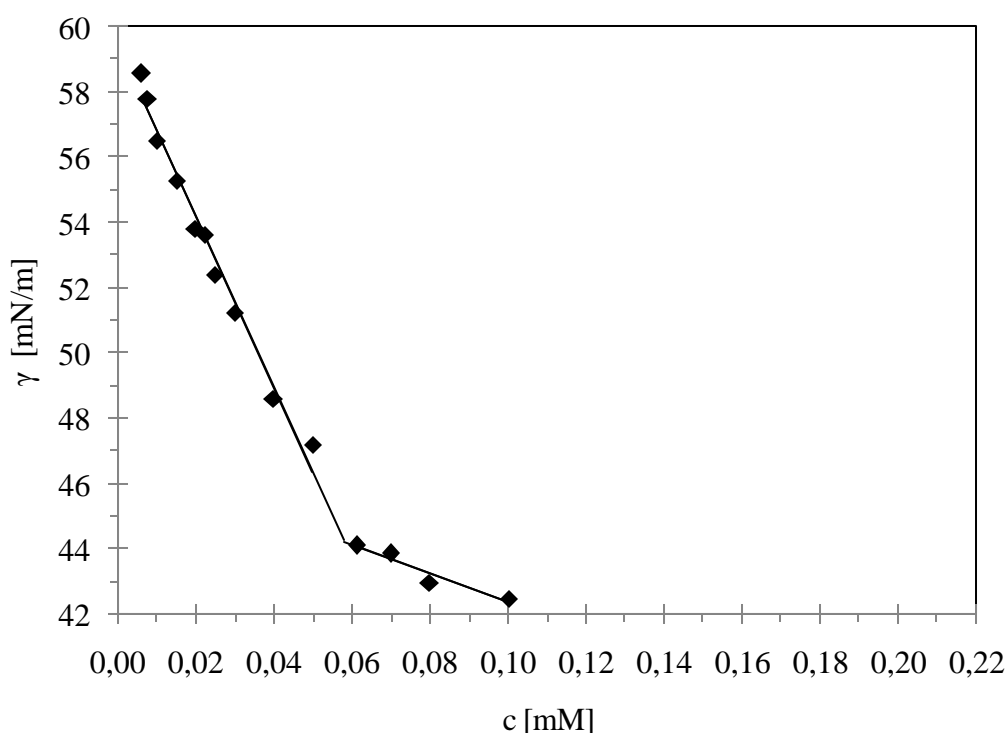


Obr. 17 Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 50:50 (měření č. 2)

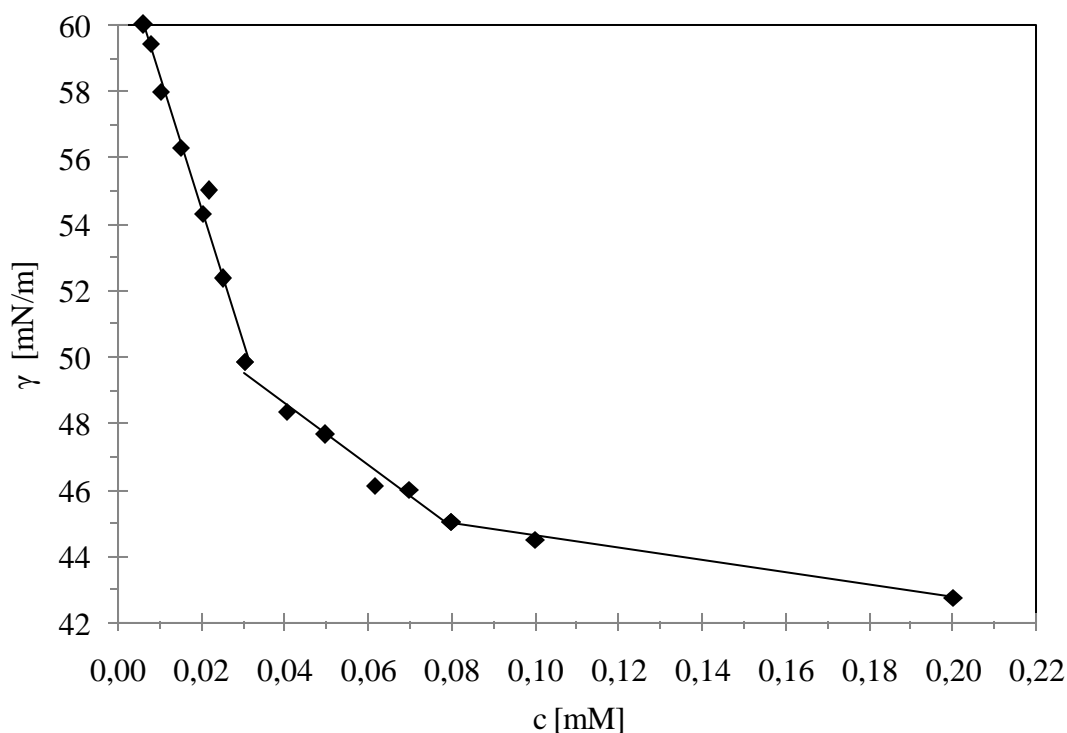
Měření povrchového napětí směsi 70:30 je uvedeno na *Obr. 18*, hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  uvádí *Tab. 10*. Rovněž v případě této směsi nejsou získané výsledky jednoznačné. První měření vykazuje pouze jeden jasný zlom (na rozdíl od směsi 30:70). Hodnota CMC je vyšší než CMC čisté PAL TWEEN 60 (0.027 mM) a současně nižší než CMC čisté PAL TWEEN 20 (0.083 mM). Toto měření však bylo provedeno v úzkém koncentračním rozsahu PAL. Opakované měření s rozšířenou koncentrační řadou PAL indikuje, obdobně jako v předchozích případech, přítomnost dvou hodnot CMC.

*Tab. 10* Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 70:30

Číslo měření	1. zlom		2. zlom	
	CMC1 [mM]	$\gamma_{CMC1}$ [mN/m]	CMC2 [mM]	$\gamma_{CMC2}$ [mN/m]
1	0.058	44.2	-	-
2	0.033	49.2	0.078	45.0



*Obr. 18* Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 70:30

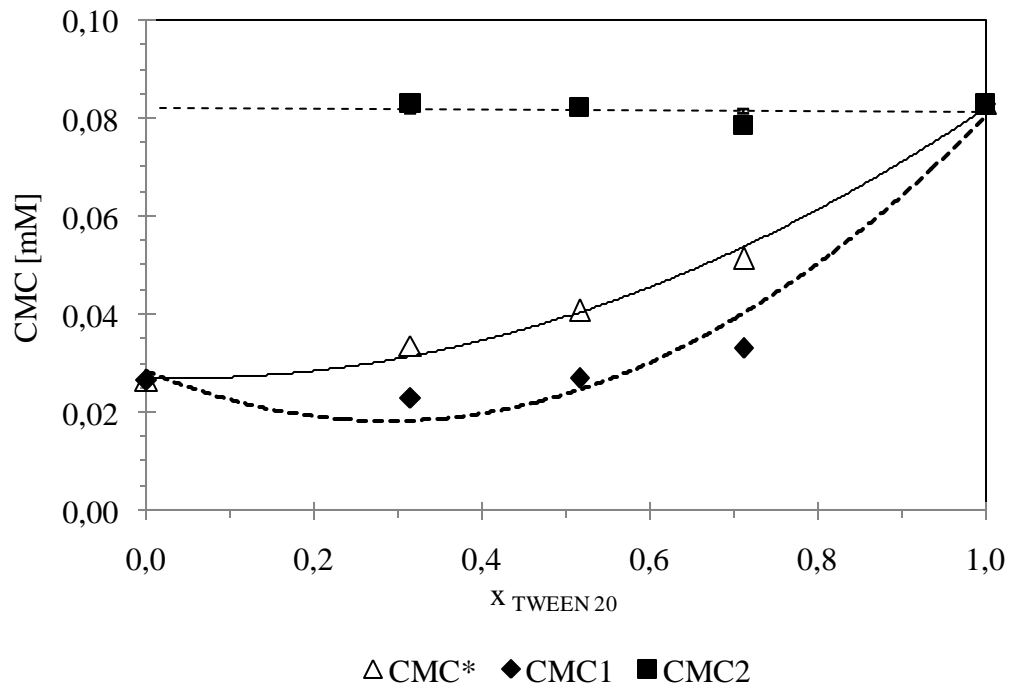


Obr. 19 Hodnoty CMC a  $\gamma_{CMC}$  stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 70:30

Průměrné hodnoty kritických micelárních koncentrací stanovené v části 12.1 a 12.2 této práce byly použity k sestavení závislosti CMC na molárním zlomku povrchově aktivní látky TWEEN 20 ve směsi (Obr. 20). V tomto grafu je rovněž uvedena křivka procházející teoretickými hodnotami  $CMC^*$  směsí TWEEN 20:TWEEN 60, vypočítaným postupem uvedeným v části 11. Z obrázku je patrné, že naměřené hodnoty  $CMC_1$  směsí leží pod spojnicí vypočtených  $CMC^*$  a kopírují vzrůstající trend této křivky. Nad teoretickou závislostí  $CMC^*$  vs  $x_{TWEEN20}$ , reprezentující ideální mísení, se vyskytují hodnoty  $CMC_2$ . Tyto hodnoty stanovené měřením směsí nevykazují závislost na složení a zůstávají s nárůstem obsahu TWEENU 20 ve směsi téměř nezměněny.

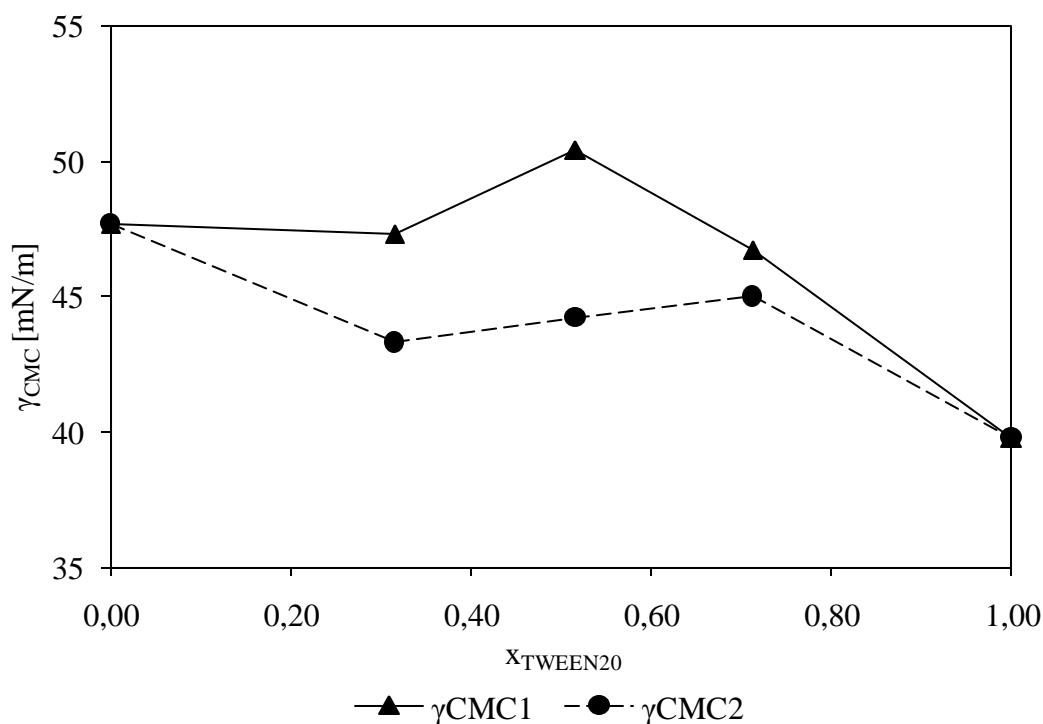
Z obrázku je zřejmé, že ve srovnání s čistou PAL TWEEN 60 (0.027 mM) směs 30:70 vykazuje hodnotu  $CMC_{130:70}$  nepatrně nižší než je CMC čisté PAL TWEEN 60. U směsi 50:50 lze pozorovat, že se hodnoty  $CMC_{150:50}$  a CMC čisté PAL TWEEN 60 takřka shodují a pro směs 70:30 je stanovená hodnota  $CMC_{170:30}$  nad hodnotou PAL TWEEN 60, což indikuje vzrůstající množství TWEENU 20 ve směsi. Jak již bylo uvedeno, u hodnot  $CMC_2$  měřených směsí nedochází k výrazným změnám v jejich hodnotách.





Obr. 20 Závislost CMC směsí PAL TWEEN 20 a TWEEN 60 na molárním zlomku TWEENu 20 ve směsi. CMC\* (plná čára) představuje hodnotu vypočtenou dle rovnice (11) z naměřených CMC čistých PAL

Další diskutovanou závislostí je korelace mezi povrchovým napětím  $\gamma_{\text{CMC}}$  a molárním zlomkem TWEENu 20 ve směsi (Obr. 21).



Obr. 21 Závislost  $\gamma_{CMC}$  na molárním zlomku TWEENu 20 ve směsi

Z obrázku je patrné, že čistá povrchově aktivní látka TWEEN 20 snižuje při CMC povrchové napětí více než čistá PAL TWEEN 60. Povrchové napětí při první kritické micelární koncentraci směsi 30:70 (47,3 mN/m) odpovídá přibližně povrchovému napětí při CMC čistého TWEENu 60 (47,7 mN/m). Přídavkem TWEENu 20 tak nedošlo k výraznému poklesu povrchového napětí při CMC1. Snížení povrchového napětí se u směsi 30:70 projevilo až při CMC2. Povrchové napětí  $\gamma_{CMC1}$  v případě směsi 50:50 nabývá vyšší hodnoty než u čistého TWEENu 60 a výrazně vyšší hodnoty než u čistého TWEENu 20. Povrchové napětí při CMC2 pak vykazuje s přídavkem TWEENu 20 (70:30) jen mírně vzrůstající trend a lze tedy konstatovat, že se v závislosti na složení směsi výrazně nemění.

Průběh závislosti  $\gamma$  vs  $c$  znázorněný na Obr. 15 až Obr. 19 naznačuje, že mísením dvou neionických PAL TWEEN 20 a TWEEN 60 vznikají dva typy micel, což lze odvodit na základě přítomnosti dvou zřetelných zlomů. Prvním typem micel, které se vytváří při CMC1, není povrchové napětí směsi v porovnání s čistými PAL příliš snižováno, dokonce v případě směsi 50:50 dochází k nárůstu  $\gamma_{CMC}$ . Snižování povrchového napětí směsi oproti čistému TWEENu 60 je pozorováno až se vznikem druhého typu micel. Vznik těchto micel

je zřejmě ovlivněn přítomností TWEENu 20, s jehož rostoucím množstvím ve směsi  $\gamma_{CMC}$  klesá. Je však nutno konstatovat, že ani jedna ze směsí nepůsobí snížení hodnoty povrchového napětí pod hodnotu čisté PAL TWEEN 20.

Hodnoty kritické micelární koncentrace CMC1, při které dochází ke vzniku prvního druhu micel, vykazují pro  $x_{TWEEN\ 20} < 0.5$  „plateau“ (Obr. 20). Za touto částí dochází s rostoucím zastoupením TWEENu 20 ve směsi k růstu hodnot CMC1. Naproti tomu hodnoty CMC2 se s nárůstem TWEENu 20 ve směsi nemění a odpovídají jeho CMC (0.083 mM). Odchyly od teoretické závislosti lze vysvětlit existencí rozdílů v efektivitě směsí PAL při micelizačním procesu a také synergickými efekty.

Zvolené PAL si jsou strukturou molekul velmi podobné. Hydrofilní část je totožná (polyetylen glykol sorbitan), hydrofobní část je v případě TWEENu 20 tvořena zbytkem kyseliny laurové (C12) a u TWEENu 60 je hydrofobní část tvořena zbytkem kyseliny stearové (C18). Liší se tedy pouze délkou hydrofobního řetězce, a to o šest  $-CH_2-$  skupin. Vzhledem k tomu, že TWEEN 60 má delší hydrofobní řetězec a tedy i nižší hodnoty CMC než TWEEN 20, lze předpokládat, že micely vytvořené při nižší koncentraci PAL jsou bohatší na TWEEN 60, než micely, které se vytvoří v případě vyšší koncentraci PAL. Ze shodnosti struktury hydrofilní části obou PAL ve směsi lze rovněž usuzovat, že jejich mísení bude ovlivněno převážně hydrofobní částí molekuly.

## ZÁVĚR

Bakalářská práce se věnuje stanovení kritické micelární koncentrace směsí dvou neionických PAL TWEEN 20 a TWEEN 60 pomocí tenziometrie. Měření povrchového napětí byly stanoveny hodnoty CMC čistých PAL TWEEN 20 (0.083 mM) a TWEEN 60 (0.027 mM), které odpovídaly hodnotám publikovaným v literatuře [2] a [21]. Analýzou směsí obou PAL v poměrech 70:30, 50:50 a 30:70 byla nastíněna možnost výskytu dvou typů micel, o jejichž přítomnosti svědčí existence dvou zlomů patrných na závislosti  $\gamma$  vs  $c$ . Hodnoty CMC2, tj. vyšší koncentrace PAL, při které dochází v roztoku k výskytu druhého typu micel, nebyly složením směsí významně ovlivněny. Hodnoty CMC1 mají s rostoucím množstvím TWEENU 20 ve směsi vzrůstající trend, který kopíruje teoretické hodnoty  $CMC^*$ , získané výpočtem pro případ ideálního mísení. Hodnoty CMC1 leží pod touto teoretickou závislostí. Experimentální prací bylo rovněž zjištěno, že povrchové napětí při kritické micelární koncentraci  $\gamma_{CMC}$  je nižší pro TWEEN 20 (39.8 mN/m) ve srovnání s TWEENem 60 (47.7 mN/m).

Prezentovaná měření povrchového napětí směsí PAL a hodnoty jejich CMC je nutno považovat, vzhledem k limitovanému času pro zpracování bakalářské práce, za úvod do studia problematiky směsí neionických PAL. Pro ověření existence více hodnot CMC bude příští práce zaměřena na další měření povrchového napětí ve vhodných koncentračních intervalech, a to zejména v blízkosti zlomů indikujících hodnoty CMC. Takto ověřené hodnoty  $\gamma$  a CMC budou dále použity k výpočtům veličin charakterizujících směsi PAL, kterými budou

- parametr  $\beta_{12}$  vyjadřující molekulární interakci mezi dvěma různými PAL adsorbovanými na různých rozhraních a popisující povahu a sílu těchto interakcí;
- $pC_{20}$  – záporný logaritmus molární koncentrace PAL potřebné pro snížení povrchového napětí o 20 mN/m;
- $\Gamma_{max}$  – maximální přebytečná povrchová koncentrace PAL na rozhraní voda/vzduch;
- $A_{min}$  – minimální plocha vztážená na molekulu PAL na rozhraní voda/vzduch;
- poměr  $CMC/C_{20}$  – kterým lze vyjádřit tendenci PAL adsorbovat se na rozhraní relativně k její tendenci účastnit se micelizačního procesu.

Tyto údaje spolu s poznatky z předkládané práce pak pomohou rozšířit informace o málo studované problematice interakcí neionických PAL.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] BLAŽEJ, A., et al. *Tensidy*. Bratislava: Alfa, 1977. 481 p.
- [2] FLORENCE, A. T., ATTWOOD, D. *Physicochemical Principles of Pharmacy*. 4th ed. UK: Pharmaceutical Press, 2006. 6. kapitola, Surfactants, p. 178–228. ISBN 0 85369 608 X.
- [3] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chem. Listy*, 1999, vol. 93, p. 421-427.
- [4] MYERS, D. *Surfactant science and technology*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 3rd ed. 380 p.
- [5] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2011-10-13]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/)
- [6] CHAKRABORTY, T., CHAKRABORTY, I., GHOSH, S. The Methods of Determination of Critical Micellar Concentrations of the Amphiphilic Systems in Aqueous Medium. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, vol. 4, p. 265–270. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.06.045.
- [7] MÜLLEROVÁ, M., ŠVÁB, M., DOS SANTOS M. M. Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích. *Chem. Listy*, 2006, vol. 101, p. 509-514
- [8] BAREŠ, M., ZAJÍC, J. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Praha: VŠCHT, 1988. 270 p.
- [9] STRNADOVÁ, H., KVÍTEK, L. Vliv pufru na tvorbu micel vybraných povrchově aktivních látek. *Chem. Listy*, 2009, vol. 103, p. 317.
- [10] HOLLAND, P. M., RUBINGH, D. N. *Mixed Surfactant Systems*. ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1992. An Overview, p. 2–23. DOI: 10.1021/bk-1992-0501.ch001.
- [11] JIAO, J. Polyoxyethylated Nonionic Surfactants and Their Applications in Topical Ocular Drug Delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2008, vol. 60, p. 1663–1673. DOI: 10.1016/j.addr.2008.09.002.

- [12] MUNOZ, M., RODRÍGUEZ, A., DEL MAR GRACIANI, M., MOYÁ, M. L. Conductometric, Surface Tension and Kinetic Studies in Mixed SDS-TWEEN 20 and SDS-SB3-12 Micellar Solutions. *Langmuir*, 2004, vol. 20, p. 10858–10867. DOI: 10.1021/la048247n.
- [13] LÓPEZ-FONTÁN, J. L., SUÁREZ, M. J., MOSQUERA, V., SARMIENTO, F. Micellar Behavior of n-Alkyl Sulfates in Binary Mixed Systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, vol. 223, p. 185–189. DOI: 10.1006/jcis.1999.6642.
- [14] GHOSH, S., MOULIK, S. P. Interfacial and Micellization Behaviors of Binary and Ternary Mixtures of Amphiphiles (TWEEN-20, Brij-35, and Sodium Dodecyl Sulfate) in Aqueous Medium. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, vol. 208, p. 357–366.
- [15] HAIT, S. K., MOULIK, S. P. Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactants by Donor-Acceptor Interaction with Iodine and Correlation of CMC with Hydrophile-Lipophile Balance and Other Parameters of Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2001, vol. 4, no. 3, p. 303–309.
- [16] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Sestavili: A. D. McNaught, A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line korekturovaná verze: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) vytvořili: M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; aktualizace sestavil: A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. DOI:10.1351/goldbook. Poslední aktualizace: 2012-03-23; verze: 2.3.1.
- [17] SCHRAMM, L. L., STASIUK, E. N., MARANGONI, D. G. Surfactants and Their Applications. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 2003, vol. 99, p. 3–48. DOI: 10.1039/b208499f.
- [18] KREJČÍ, J. Interaction of Mixture of Anionic Surfactants with Collagen. *International Journal of Cosmetic Science*, 2007, vol. 29, p. 121–129.
- [19] Specifikace chemikálií, Sigma-Aldrich. [online]. [citováno 2012-04-21]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/p1379?lang=en&ion=CZ> a z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p1629?lang=en&region=CZ>.

- [20] JAUREGI, P., DERMIKI, M. *Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries*. Woodhead Publishing, 2010. Separation of Value-Added Bioproducts by Colloidal Gas Aphrons (CGA) Flo-tation and Applications in the Recovery of Value-Added Food Products, p. 284–313. ISBN 184569645X.
- [21] KIM, Ch., HSIEH, Y. L. Wetting and Absorbency of Nonionic Surfactant Solutions on Cotton Fabrics. *Colloids Surf., A*, 2001, vol. 187, p. 385–397. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00653-7.
- [22] BLAKE-HASKINS, J. C., SCALA, D., RHEIN, L. D., ROBBINS, C. R. Predicting Surfactant Irritation from the Swelling Response of a Collagen Film. *J. Soc. Cos-met. Chem.*, 1986, vol. 37, p. 199–210.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PAL	povrchově aktivní látka
$\gamma$	povrchové napětí
$\sigma$	volná povrchová energie
$\gamma_s$	povrchové napětí pevné látky
$\gamma_L$	povrchové napětí kapaliny
$\gamma_{S,L}$	povrchové napětí fázového rozhraní
$\theta$	úhel smáčení
$W_{S,L}$	práce adheze
HLB	hydrofilně-lipofilní rovnováha
CMC	kritická micelární koncentrace
w	hmotnostní zlomek (hmotnostní procento)
V/O	emulze typu voda v oleji
O/V	emulze typu olej ve vodě
$S_n$	asociovaná forma micel
S	neasociovaná forma micel
n	počet jednotek micel, agregační číslo
h	výška kapky
d	přůměr kapky
$CMC_i$	kritická micelární koncentrace <i>i</i> -té složky ve směsi
CM-	kritická micelární koncentrace směsi
$C_{obs}$	
$x_i$	molární zlomek <i>i</i> -té složky ve směsi
$\beta_{12}$	parametr molekulární interakce binární směsi
SDS	dodecylsulfát sodný
T	termodynamická teplota

---

CMC*	kritická micelární koncentrace směsi PAL 1 a 2
CMC <sub>1</sub>	kritická micelární koncentrace PAL 1
CMC <sub>2</sub>	kritická micelární koncentrace PAL 2
K	Kelvin
x <sub>M</sub>	molární zlomek PAL 1
CMC1	kritická micelární koncentrace odpovídající prvnímu zlomu
CMC2	kritická micelární koncentrace odpovídající druhému zlomu
mM	mmol/L
c	koncentrace
m/m	hmotnostní poměr

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Silové poměry pro systém tuhá látka-kapalina [5]</i> .....	14
<i>Obr. 2 Rozdělení PAL podle typu hydrofilní složky</i> .....	16
<i>Obr. 3 Srovnání povrchového napětí a CMC ionické a neionické PAL (průměrné hodnoty pro typickou ionickou PAL, sodium lauryl sulfate, a neionickou PAL, TWEEN 80) [11]</i> .....	18
<i>Obr. 4 Fyzikální vlastnosti roztoků micelárních koloidů [5]</i> .....	20
<i>Obr. 5 Závislost koncentrace jednotlivých uspořádání molekul PAL na celkové koncentraci PAL [2]</i> .....	21
<i>Obr. 6 Micelární mikrostruktura [6]</i> .....	22
<i>Obr. 7 Základní modely micel [5]</i> .....	23
<i>Obr. 8 Závislost povrchového napětí na logaritmické koncentraci PAL [2]</i> .....	24
<i>Obr. 9 Mechanismus solubilizace [8]</i> .....	25
<i>Obr. 10 Modely znečištění tuhých povrchů</i> .....	28
<i>Obr. 11 Průběh odlučování nečistoty z textilního vlákna působením detergentu [5]</i> .....	28
<i>Obr. 12 Závislost povrchového napětí na logaritmu koncentrace PAL pro směs SDS-TWEEN 20 (1:1) v micelárním roztoku, <math>T = 298.2 \text{ K}</math> [12]</i> .....	32
<i>Obr. 13 Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci stanovený pro TWEEN 20</i> .....	42
<i>Obr. 14 Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci stanovený pro TWEEN 60</i> .....	43
<i>Obr. 15 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 30:70</i> .....	44
<i>Obr. 16 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 50:50 (měření č. 1)</i> .....	46
<i>Obr. 17 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 50:50 (měření č. 2)</i> .....	46
<i>Obr. 18 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 70:30</i> .....	47
<i>Obr. 19 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 70:30</i> .....	48
<i>Obr. 20 Závislost CMC směsí PAL TWEEN 20 a TWEEN 60 na molárním zlomku TWEENU 20 ve směsi. CMC* (plná čára) představuje hodnotu vypočtenou dle rovnice (11) z naměřených CMC čistých PAL</i> .....	49
<i>Obr. 21 Závislost <math>\gamma_{CMC}</math> na molárním zlomku TWEENU 20 ve směsi</i> .....	50

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1 Skupinové hodnoty HLB [5].....</i>	<i>18</i>
<i>Tab. 2 Možnosti praktického využití PAL v závislosti na HLB [15] .....</i>	<i>19</i>
<i>Tab. 3 CMC hodnoty deklarované společností Sigma-Aldrich [19] .....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 4 Vhodný rozsah koncentrací PAL pro měření CMC, navržený na základě hodnot uvedených v Tab. 3.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 5 Teoretické navážky PAL pro přípravu zásobních roztoků.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 6 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro TWEEN 20.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 7 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro TWEEN 60.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 8 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 30:70 .....</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 9 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 50:50 .....</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 10 Hodnoty CMC a <math>\gamma_{CMC}</math> stanovené pro směs TWEEN 20:TWEEN 60, 70:30 .....</i>	<i>47</i>