

Interakce směsi anionických tenzidů se želatinou

Bc. Eva Martincová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eva Martinčová**
Osobní číslo: **T11567**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie a ekonomika výroby tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Interakce směsi anionických tenzidů se želatinou**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma. Charakterizujte želatinu jako polyelektrolyt a vybrané tenzidy s ohledem na jejich možné využití.
2. Popište interakci bílkovin s anionickými tenzidy, s důrazem na interakci se želatinou.

II. Praktická část

1. Charakterizujte želatinu (vlhkost, izoelektrický bod).
2. Charakterizujte dodecylsulfát sodný a N-laurylsarkosinát sodný (obsah aktivní složky, CMC).
3. Stanovte interakci obou tenzidů a jejich směsí se želatinou pomocí konduktometrických titrací a stanovením změn povrchového napětí v systémech tenzidy-želatina.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. GODDARD, E. D., ANATHAPADMANABHAN, K. P. Interaction of Surfactants and Proteins, Florida, CRC Press, 1993
2. VINCENCOVÁ, E. Interakce anionických a neionických surfaktantů se želatinou. Diplomová práce UTB Zlín, 2010
3. GRIFFITHS, P. C., CHEUNG, A. Y. F. Interaction Between Surfactants and Gelatin in Aqueous Solutions. Material Science and Technology. 2002, Vol. 18, 591-599
4. SOVILJ, V. Conductometric and Potentiometric Investigations of Ionic Surfactants-Gelatin Interaction. Colloid Polymer Sci. 1998, Vol. 276, 328-334
5. BURON, C., FILIATRE, C., EMBREY, F., FOISSY, A., ARGILLIER, J.F. Interaction Between Gelatin and Sodium Dodecyl Sulphate. Binding Isotherm and Solution Properties. Colloid Polymer Sci. 2004, Vol. 282, 446-453

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jiří Krejčí, CSc.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

22. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Rahula Janiš, CSc.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MARTINCOVA EVA

Obor: CHTP - KS

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové 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 obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové 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 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohou být užitá díla – diplomovou prací 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 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 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 22.5.2013



¹⁾ 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.

²⁾ 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ 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 výdělků 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 přihlíďne k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá interakcemi želatiny B s anionickými tensidy – Dodecyl sulfátem sodným (SDS) a N-lauroyl sarkosinátem sodným (SDSa) a jejich směsí v různém poměru.

Teoretická část je zaměřena na charakteristiku základních pojmů a metod, které jsou dále využity k práci.

Praktická část je složena ze dvou pasáží. V první je sledováno chování tensidů ve vodě. Druhá část je věnována interakcím tensidů se želatinou. Reakce byly stanoveny konduktometrickými a potenciometrickými titracemi a změnami povrchového napětí. Všechna měření byla prováděna při 40 °C.

Klíčová slova: želatina, tensidy, N-lauroyl sarkosinát sodný, Dodecyl sulfát sodný, konduktometrická titrace, potenciometrická titrace, povrchové napětí, micely, kritická micelární koncentrace, kritická agregační koncentrace

ABSTRACT

This master thesis deals with interactions of gelatin B with anionic surfactants – Sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium N-lauroyl sarcosinate (SDSa) and their mixtures in various proportions.

The theoretical part is focused on the characteristic of the basic components and methods that are further used to work.

The practical part consist of two passages. The first is observed behavior of surfactants in water. The second part is devoted interactions of surfactants with gelatin. Reactions were determined by conductometric and potentiometric titration and changes in surface tension. All measurements were performed at 40 °C and at the isoelectric point of gelatin.

Keywords: gelatin, surfactants, sodium N-lauroyl sarcoinate, Sodium dodecyl sulfate, conductometric titration, potentiometric titration, surface tension, micelles, critical micellar concentration, critical agregation concentration

Touto cestou bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Jiřímu Krejčí, CSc. za trpělivost, odborné rady a cenné zkušenosti.

Dále bych chtěla poděkovat kolektivu laboratoře U1/533 a U1/535 za shovívavost a ochotu při práci na experimentální části.

Největší dík patří rodičům a mému příteli za podporu, pevné nervy a vytvoření zámezí, jak pro studium, tak pro psaní mé závěrečné práce.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY (PAL)	12
1.1 DĚLENÍ PAL	12
1.1.1 Anionické PAL.....	12
1.1.2 Kationické PAL.....	13
1.1.3 Neionické PAL.....	13
1.1.4 Amfoterní PAL.....	14
1.2 VLASTNOSTI PAL	14
1.2.1 Rozpustnost PAL	14
1.2.2 Kraftův bod	14
1.2.3 Bod zákalu.....	14
1.2.4 Tvorba micel	15
1.2.4.1 Tvar micel	15
1.2.5 Kritická micelární koncentrace (CMC).....	16
1.2.5.1 Vliv teploty na CMC.....	17
1.3 ZPŮSOBY STANOVENÍ CMC	17
1.3.1 Povrchové napětí.....	17
1.3.2 Vodivost	17
1.3.3 Solubilizace	18
1.4 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH ANIONICKÝCH TENZIDŮ	19
1.4.1 N-lauroyl sarkosinát sodný (SDSa).....	19
1.4.2 Dodecyl sulfát sodný (SDS).....	20
2 POLYMERY	21
2.1 ZÁKLADNÍ POJMY	21
2.2 KOLAGEN	21
2.3 ŽELATINA.....	22
2.3.1 Želatina jako polyamfolyt	22
3 INTERAKCE POLYMER – TENZID	23
3.1 INTERAKCE V HOMOGENNÍ FÁZI	23
3.2 INTERAKCE NABITÉHO POLYMERU S OPAČNĚ NABITÝM TENZIDEM.....	23
3.2.1 Měření adsorpční izotermy	24
3.2.2 Měření povrchového napětí.....	25
3.2.3 Konduktometrická titrace.....	26
3.2.4 Změny viskozity.....	27
3.3 INTERAKCE IONICKÝCH TENZIDŮ SE ŽELATINOU	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ	32

4.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	32
4.2	POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ.....	32
4.3	DALŠÍ POMŮCKY	32
4.4	POUŽITÉ POSTUPY A MĚŘENÍ	33
4.4.1	Charakteristika použitých chemikálií.....	33
4.4.1.1	Stanovení sušiny	33
4.4.1.2	Stanovení izoelektrického bodu želatiny [31, 39]	34
4.4.2	Příprava zásobních roztoků	36
4.4.2.1	Příprava zásobního roztoku želatiny.....	36
4.4.2.2	Příprava 0,5M roztoku SDSa.....	36
4.4.2.3	Příprava 0,15M roztoku SDS.....	36
4.4.2.4	Příprava 0,5M HCl.....	36
4.4.2.5	Příprava 0,5M roztoku NaOH.....	37
4.4.2.6	Příprava 1% roztoku želatiny.....	37
4.4.2.7	Příprava roztoků směsí jednotlivých tenzidů.....	37
5	METODY MĚŘENÍ INTERAKCÍ	38
5.1	MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	38
5.1.1	Příprava roztoků pro měření.....	39
5.2	STANOVENÍ VODIVOSTI	40
5.2.1	Příprava vzorků pro měření.....	40
5.3	MĚŘENÍ PH.....	41
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
6.1	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE SAMOTNÝCH TENZIDŮ.....	42
6.2	HODNOCENÍ SMĚSÍ TENZIDŮ	45
6.2.1	Kritické micelární koncentrace směsí	46
6.2.2	Složení směsných micel, molekulární interakční parametry a vázání protiiontů	48
6.2.3	Standardní volná energie micelizace.....	50
6.3	INTERAKCE IONICKÝCH TENZIDŮ SE ŽELATINOU B.....	51
6.3.1	Měření vodivosti a pH.....	51
6.3.2	Tenziometrická měření.....	61
	ZÁVĚR	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	72
	SEZNAM TABULEK.....	74

ÚVOD

Mýdla jsou používány od nepaměti. Již staří Babyloňané míchali vodu, louh a olej. Nepoužívali je však jako prostředek osobní hygieny, nýbrž k hojení ran. Hojně využívali mýdlo staří Egypťané. Ti se pravidelně myli směsí zvířecích nebo rostlinných tuků a zásaditých solí. Arabové, kteří byli velmi chytří chemici, vyráběli jako první tento prostředek za pomoci hydroxidu. Mýdla byla dokonce parfémovaná a barevná. Později se orientovali i na výrobu tekutého mýdla a speciálních přípravků na holení. Ve středověku bylo samotné mýdlo a voda považováno za škodlivé pro lidský organismus, a tak zaznamenává velký úpadek. K velkému návratu došlo až na přelomu 19. století. V Čechách, za dob Přemyslovců, se o výrobu staraly pouze hospodyňky, které si ho vyráběly po domácku.

Tento tenzid se používá dodnes. V první polovině 20. století se v Německu začaly používat sulfatované alkoholy (např. Dodecyl sulfát sodný – SDS). Jejich výroba je levná, mají výborné detergenční vlastnosti a jsou to vlastně nejrozšířenější tenzidy vůbec. V této době se začínají objevovat také neionické povrchově aktivní látky. Jejich využití je obrovské. Přípravky s těmito tenzidy přichází do styku s lidskou pokožkou, proto je důležité studovat interkace tenzidů např. s bílkovinami.

Tyto povrchově aktivní látky jsou součástí různých systémů, např. čistících, ve kterých jsou kromě tenzidů i látky polymerní povahy. Mezi nimi může docházet k interakci a tím pádem je velmi potřebné zjišťovat a měřit interakce mezi těmito systémy, protože mohou měnit vlastnosti samotných přípravků.

Cílem práce bylo především sledování možných interakcí želatiny B s anionickými tenzidy SDS, SDSa a jejich směsmi, při podmínkách, které jsou blízké praktickému využití těchto tenzidů v kosmetických, popřípadě čistících přípravcích.

I. TEORETICKÁ ČÁST

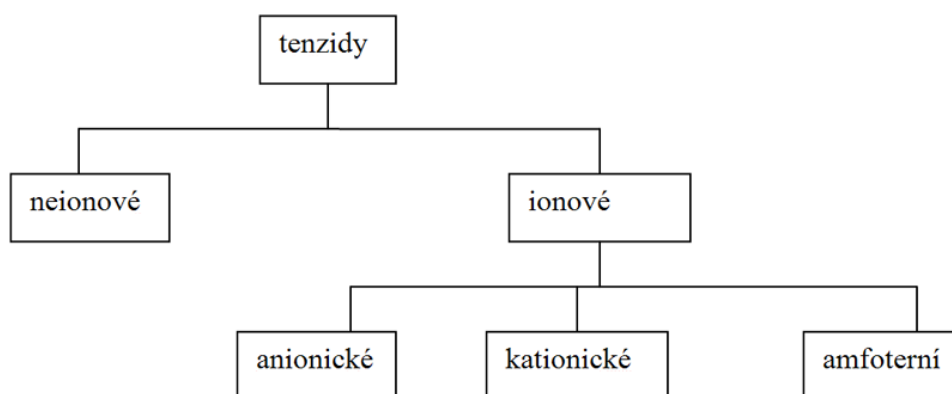
1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY (PAL)

Povrchově aktivní látky jsou látky, které již při nízkých koncentracích adsorbují na povrchu nebo fázovém rozhraní heterogenního systému, a tím výrazně mění velikost volné nebo mezifázové energie těchto ploch. Tyto vlastnosti jsou dány tzv. amfipatickou strukturou, která je lokalizovaná, což znamená výrazné místní oddělení hydrofóbní a hydrofilní části molekuly. PAL jsou nejvšestrannější produkty chemického průmyslu. Můžeme se s nimi setkat např. při výrobě motorových olejů, léků, detergentů, které se používají v domácnostech nebo jako přípravky na čištění, mytí či praní [1]. V praxi se pro tyto látky používá také označení tenzid nebo surfaktant.

1.1 Dělení PAL

Tenzidy lze klasifikovat dle řady kritérií. Nejčastěji se setkáváme s dělením dle typu hydrofóbní a hydrofilní složky, dále podle hodnoty HLB a systematiky organických sloučenin [2].

Polární skupiny ionických tenzidů jsou disociovatelné. Účinná složka je buď anion nebo kation. Amfolytické tenzidy se v závislosti na pH chovají buď jako anionické či kationické [2]. Jednoduché schéma dělení tenzidů je na obrázku č. 1.



Obr. č. 1 - Základní dělení PAL [2]

1.1.1 Anionické PAL

Mezi hlavní skupiny této třídy řadíme alkalické karboxyláty nebo mýdla, sulfáty, sulfonáty a v menší míře fosfáty [3]. Nejstarším a také nejdéle používaným anionickým tenzidem je mýdlo, tj. sodná sůl vyšších karboxylových kyselin. Ty špatně pracují v kyselém prostředí a v silně tvrdé vodě [4]. Tento tenzid tvoří část receptur toaletních a kusových mýdel. Mýdlo je také obsaženo jako vedlejší tenzid v práškových pracích pro-

středcích [5]. Alkylarylsulfonany představují nejvíce průmyslově využívanou skupinu. Díky své jednoduché výrobě jsou velmi levné a na rozdíl od mýdel mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí. Alkylsulfáty jsou vlastně estery kyseliny sírové. Díky tomu mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí. Jsou šetrnější vůči životnímu prostředí než alkylarylsulfonany. Do této skupiny patří nejznámější anionický tenzid Dodecyl sulfát sodný (SDS). Další skupinou jsou alkylsulfonany, které mají také dobrou biologickou odbouratelnost, ale na rozdíl od alkylsulfátů jsou nákladnější na výrobu. Jako poslední zde můžeme řadit fosfáty a estery kyseliny fosforečné, které mají hlavní význam v pracích prostředích, protože nejsou tak citlivé na tvrdou vodu jako předchozí skupiny (nevytváří nerozpustné vápenaté soli). Díky fosforu jsou však biologicky závadné, protože přispívají k eutrofizaci vod, a proto se od jejich použití v pracích prostředcích ustupuje [4].

1.1.2 Kationické PAL

Jsou to sloučeniny s jednou nebo více funkčními skupinami. Tyto skupiny ve vodném roztoku disociují. Dochází ke vzniku kladně nabitých organických iontů, které jsou nositelem povrchové aktivity [6]. Vyskytují se ve formě primárních až kvartérních aminů. Vzhledem k silné ionizaci jsou kvartérní aminy nejvýznamnější. Elektrický náboj molekuly není ovlivněn změnami pH. Kladný náboj zůstává v kyselých, alkalických a neutrálních podmínkách [1]. Kationické PAL mají významný mikrobicidní efekt. Dále se používají do kondičních přípravků pro vlasovou kosmetiku a nedoporučují se kombinovat s anionickými, protože se srážejí na nerozpustný aglomerát [5].

1.1.3 Neionické PAL

Neionické povrchově aktivní látky jsou amfifilní sloučeniny, které nedisociují na ionty, a proto nemají žádný náboj. Převážná část obsahuje jako polární skupinu etoxylovaný řetězec s různým počtem těchto skupin, na který je navázán hydrofóbní řetězec etherickou popřípadě esterickou vazbou. Používají se v mycích a čisticích prostředcích jako vedlejší tenzid, dále v kosmetických mycích prostředcích jako vedlejší či hlavní tenzid, a také v emulzních přípravcích jako emulgátory. Jejich aplikace se rozšiřuje také na práškové detergenty [5].

1.1.4 Amfoterní PAL

Amfoterní tenzidy lze rozdělit na klasické a zwitterionické. Tato třída obsahuje ve své molekule jak anionické, tak kationické skupiny. Jsou široce využívány jako sekundární tenzidy, které zlepšují některé technické vlastnosti primárních tenzidů (např. pěnivost) a snižují jejich iritační potenciál.

Zwitterionické obsahují stejné skupiny jako amfoterní tenzidy, ale kladný elektrický náboj je neutralizován záporným nábojem na stejné nebo vedlejší molekule [7].

1.2 Vlastnosti PAL

Jedinečné vlastnosti micelárních roztoků PAL jsou využívány prakticky ve všech odvětvích průmyslu, včetně chemického výzkumu, ale i našem každodenním životě (mytí, praní). Nejčastěji využívanými vlastnostmi tenzidů je detergence, smáčení a emulzifikace [1, 2, 8, 9].

1.2.1 Rozpustnost PAL

Hodnota HLB je veličina, dle které je možné odhadnout rozpustnost tenzidů ve vodě. Se zvyšující se HLB hodnotou, dochází ke snadnějšímu rozpouštění PAL ve vodě. Absolutní hodnoty rozpustnosti jsou rozdílné pro různé PAL a jsou dány rozdíly v jejich chemické struktuře [2].

1.2.2 Kraftův bod

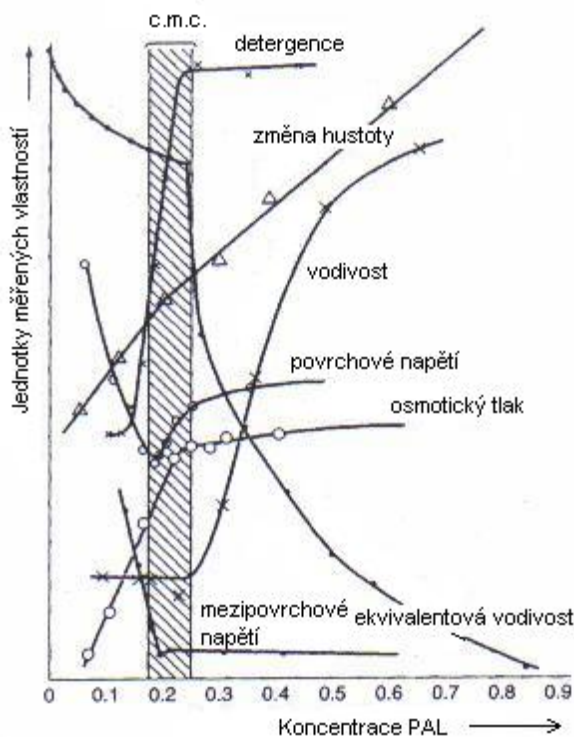
Kraftův bod je zjišťován u ionických tenzidů, protože ty mají vysokou hodnotu HLB. Ve velmi úzkém teplotním rozmezí dochází k prudkému nárůstu rozpustnosti. Tento interval je nazýván Kraftovým bodem. Rozpustnost souvisí se vznikem micel [10].

1.2.3 Bod zákalu

Bod zákalu je charakteristická vlastnost pro neionické tenzidy, které mají polyoxoethylenový řetězec. Na rozdíl od anionických tenzidů dochází při zahřívání polyoxoethylenových řetězců ke snížení rozpustnosti, která se projeví zákalem roztoku. Teplota, při které dojde k zakalení, se nazývá bod zákalu. Snížení rozpustnosti je přičítáno snižování hydratace etoxylovaných řetězců při zvyšující se teplotě. Bod zákalu, který je charakteristickou veličinou pro každý etoxylovaný tenzid je závislý na stupni etoxylace. Vysoce etoxylované tenzidy mají tento bod vyšší než 100 °C [1, 2].

1.2.4 Tvorba micel

Tvorbu micel umožňuje struktura tenzidu s jedním koncem molekuly polárním a druhým nepolárním. Ve vodném prostředí se v micelách tenzidy orientují nepolárním řetězcem dovnitř micely a polární skupinou ven [6]. Okamžik vzniku micel v roztoku se projevuje výraznou změnou některých vlastností, jak je zřejmé z obrázku č. 2 [2].



Obr. č. 2 - Změny vlastností roztoku SDS
v závislosti na jeho koncentraci [2]

1.2.4.1 Tvar micel

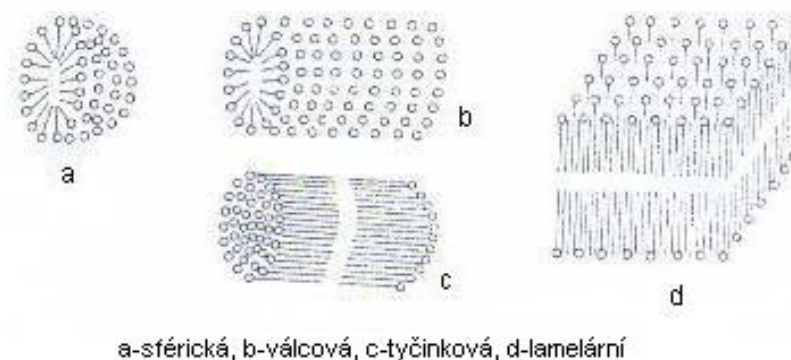
Pomocí experimentálních technik, jako je NMR a rozptyl světla byla vyloučena původní domněnka, že micely mají sférický tvar molekuly. Bylo zjištěno, že představují dynamické uspořádání, nemají rygidní strukturu a za určitých podmínek se mohou měnit v jiné. Vlastní tvary micel jsou ovlivněny konformací a velikostí molekul povrchově aktivní látky. Byla zavedena také definice kritické délky micely, tj. I_C , tato délka je menší než délka hydrofóbního řetězce nebo poloměr sférické molekuly. Dále bylo zjištěno, že tvar micely je funkcí kritické délky I_C , objemu V a povrchu micely s , který je dán výrazem $V/I_C \cdot s$ [2].

V tabulce č. 1 jsou uvedeny tvary micel v závislosti na velikosti daného výrazu. Možné tvary jsou uvedeny na obrázku č. 3.

Tab. č. 1 – Rozdělení micel podle velikosti [2]

velikost	tvary micely
$< 0,33$	sférické micely
$0,33 - 0,5$	cylindrický tvar
$0,5 - 1$	dvojvrstvá micela
> 1	reverzní micela v nepolárním prostředí

Sférické micely se nacházejí u ionických tenzidů. Naproti tomu válcové struktury najdeme spíše u neionických. Lamelární struktury nalezneme v koncentrovanějších roztocích [2].



Obr. č. 3 - Grafické znázornění tvarů micel [2]

1.2.5 Kritická micelární koncentrace (CMC)

První vytvořené agregáty, které se nazývají micely, se začínají tvořit při koncentraci, která se označuje jako kritická micelární koncentrace. Ta je jednou z nejdůležitějších vlastností povrchově aktivních látek, což je důležité zejména při praktickém použití těchto látek. V oblasti CMC dochází vlivem vzniku micel ke skokovým změnám celé řady vlastností tenzidů, např. povrchového napětí, osmotického tlaku, vodivosti, magnetické rezonance, solubilizace. Kritickou micelární koncentrací lze stanovit např. změny povrchového napětí v závislosti na koncentraci tenzidu a solubilizaci vhodných sloučenin. Solubilizace je rozpouštění nerozpustných sloučenin s tenzidy, která má blíže k tvorbě emulzí [11].

1.2.5.1 Vliv teploty na CMC

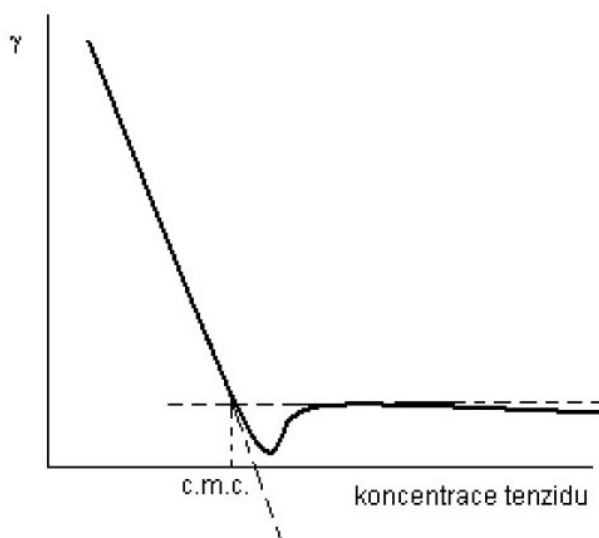
Vliv teploty na CMC je poměrně komplikovaný. U ionických tenzidů velmi často existuje určitý interval teplot, ve kterých je CMC minimální. Při snižování či zvyšování teploty mimo tento interval dochází ke zvyšování CMC [10].

1.3 Způsoby stanovení CMC

Kritickou micelární koncentrací je možné stanovit několika možnými způsoby. Mezi nejznámější patří měření povrchového napětí, vodivosti či solubilizace.

1.3.1 Povrchové napětí

Charakteristickou vlastností tenzidů je snižování povrchového napětí na mezifázovém rozhraní. Závislost γ na c má známý tvar, který je patrný z obrázku č. 4. CMC se stanoví nejlépe ze závislosti $\log c$ na γ , který umožňuje lepší odečet této hodnoty [2].

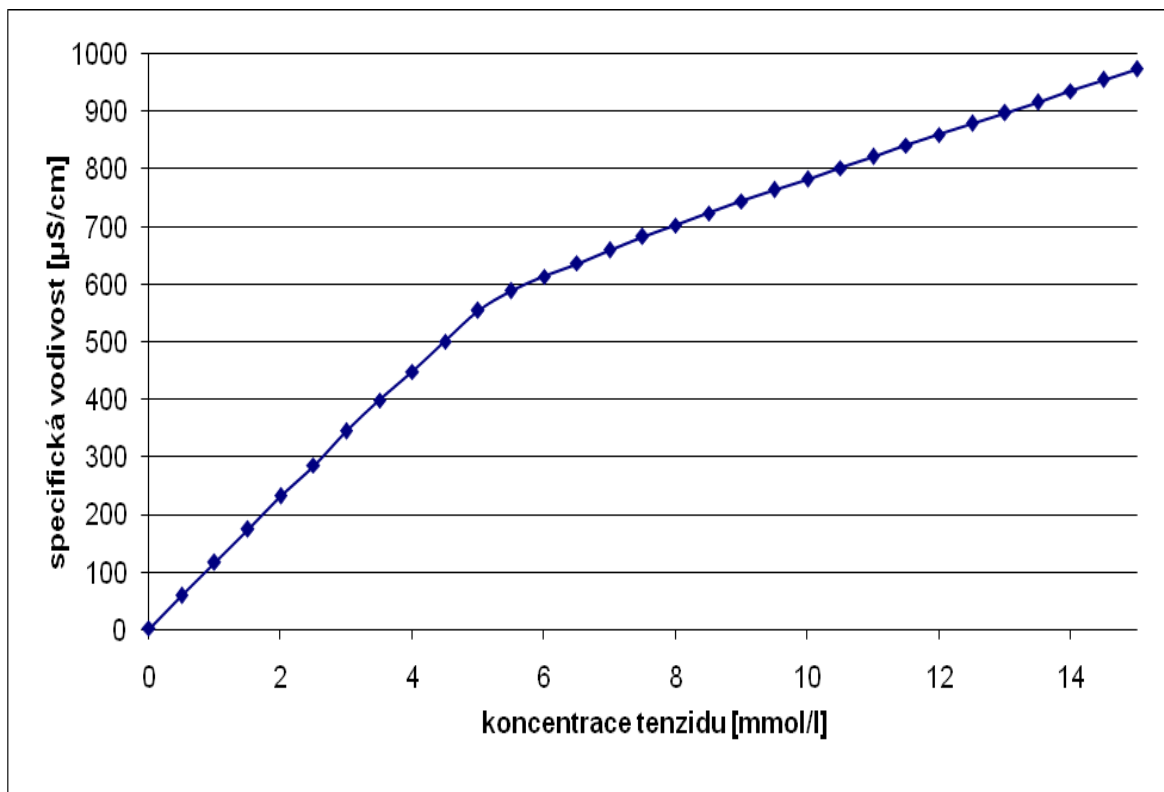


Obr. č. 4 - Závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu [2]

1.3.2 Vodivost

Měření vodivosti se dá využít pouze u ionických tenzidů. Stanovení je dále omezeno přítomností elektrolytů. Při vyšších koncentracích elektrolytů se snižuje citlivost stanovení. Typická závislost vodivosti κ na koncentraci c je na obrázku č. 5. Při zvyšování koncentrace tenzidu v roztoku je dána vodivost disociací jednotlivých molekul ionického tenzidu.

V okamžiku dosažení CMC (okamžik vzniku micel), se vodivost systému snižuje, protože část protiiontů je vázána na micely. Ze zlomu lze stanovit kritickou micelární koncentraci [1].



Obr. č. 5 - Závislost specifické vodivosti na koncentraci tenzidu

1.3.3 Solubilizace

Pod tímto pojmem rozumíme převádění původně nerozpustných látek do roztoku. Jedná se vesměs o vestavění původně nerozpustné částice do útvarů, které tvoří solubilizační činidlo. Tím je většinou tenzid o vysoké HLB hodnotě. Nejběžnější teorií při studiu je tzv. micelární teorie, která vychází z faktu, že řada původně nerozpustných látek začíná přecházet do kapalné fáze v roztocích tenzidů při koncentracích vyšších než je jejich CMC [2].

1.4 Charakteristika vybraných anionických tenzidů

Vzhledem k tomu, že v experimentální části pracuji s anionickými tenzidy, je důležité charakterizovat jejich základní vlastnosti.

1.4.1 N-lauroyl sarkosinát sodný (SDSa)

N-acylsarkosiny a jejich soli – sarkosináty jsou biologicky odbouratelné anionické tenzidy vyrobené z mastných kyselin a aminokyselin sarkosinu, N-methyl glycinu. Maximální snížení povrchového napětí dosahuje při mírně kyselém pH. To je nejvíce kompatibilní s lidskou kůží. Za optimálních podmínek může dosáhnout hodnoty povrchového napětí nižší než 21 mN/m. Dále byly zjištěny silné interakce s keramikou. Mohou také snižovat pronikání kůží a ihnibovat korozi kovů [12]. Sarkosin a metyl aminoctová kyselina se přirozeně vyskytují v celé řadě mořských živočichů, jakou jsou humři, hvězdice a mořští ježci. Komerčně se připravují z formaldehydu, kyanidu sodného a methylaminu [13].

Povrchové napětí a kritická micelární koncentrace

Minimální povrchové napětí a kritické micelární koncentrace sarkosinátů, za použití Willhelmyho destičky při pH 7 jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. č. 2 - Kritické micelární koncentrace a povrchové napětí vybraných PAL [33]

	CMC, w/w (%)	minimální povrchové napětí (mN/m)
Sodium lauroyl sarcosinate	$8,0 \times 10^{-2}$	24,3
Sodium mirystoyl sarcosinate	$7,9 \times 10^{-3}$	27,2
Sodium cocoyl sarcosinate	$8,7 \times 10^{-3}$	22,7
Sodium oleoyl sarcosinate	$2,6 \times 10^{-3}$	28,0
Sodium lauryl sulfate	$2,4 \times 10^{-1}$	33,5

Tvorba a stabilita pěn

Sarkosináty jsou účinné pěnicí a napěňovací prostředky. Stabilitu pěn lze klasifikovat pomocí Ross Millesova testu.

Hart a DeGeorge[14] studovali vliv stabilizačních látek na odtok pěny v široké škále PAL. Došli k závěru, že N-acylsarkosinát a α -olefin sulfonát jsou velmi užitečné anionické tenzidy pro úpravu šamponů.

Nelson a Stewart [15] zjistili, že sarkosináty silně adsorbují na kasein, želatinu a lidské vlasy. V mírně kyselém prostředí je adsorpce sarkosinátů zvláště významná na vlasech, které jsou poškozeny bělením peroxidem.

1.4.2 Dodecyl sulfát sodný (SDS)

SDS je jeden z nejběžnějších anionických tenzidů, který se používá, jak v kosmetice, tak při přípravě čisticích a toaletních prostředků. Důvodem jsou jeho velmi dobré detergenční vlastnosti a lepší odolnost vůči tvrdé vodě než standardní mýdla. Dále je Dodecyl sulfát sodný odolnější vůči hydrolýze a je účinný v širokém rozmezí pH. Jeho nevýhodou je, že je považován za iritant. Je využíván i ke studiu interakcí mezi polymery, bílkovinami a oxidy kovů. Kritická micelární koncentrace je udávána 8,0 mmol/l. Na této hodnotě se shodla většina autorů prací [16, 17, 18].

2 POLYMERY

Polymer je velká molekula, makromolekula, složená z opakujících se menších jednotek, merů. Přírozená hranice pro rozdělení vědy o polymerech je v biologických a nebiologických makromolekulách. Biologické makromolekuly jsou například proteiny či polysacharidy, zatímco nebiologické makromolekuly zahrnují plasty a lepidla [19].

2.1 Základní pojmy

Mer - opakující se jednotka v makromolekule polymeru, jejíž chemické složení odpovídá složení molekuly příslušného monomeru

Monomer - látka, jejíž molekuly mají schopnost se za vhodných podmínek spojovat v makromolekuly

Homopolymer – polymer, jehož makromolekuly se skládají z merů jednoho druhu

Kopolymer – polymer, jehož makromolekuly se skládají z merů dvou nebo více druhů

Polymer – látka s velkými molekulami, která obsahuje většinou atomy uhlíku, dusíku, vodíku, často také chloru a jiných prvků

Elastomer – polymer, který je za běžných podmínek většinou tvrdý, často také křehký a jeho deformace je nevratná

Relativní molekulová hmotnost – relativní molekulová hmotnost polymerů je vysoká a pohybuje se řádově v 1000 g/mol [20]

2.2 Kolagen

Kolagen je hlavní bílkovinou kůže. Diplomová práce je zaměřena na interakce směsi anionických tenzidů se želatinou a želatina je hydrolyzát kolagenu, proto je zde tato kapitola zařazena.

Kolagenní vlákna tvoří nejobjemnější strukturu všech pojivových tkání. Jsou velmi ohebná a pevná v tahu. Základem každého kožního vlákna je bílkovina kolagen, která je tvořena menšími vláknitými molekulami tropokolagenu. Každá tropokolagenová molekula se skládá ze tří spirálovitě stočených řetězců aminokyselin. Fibroblasty vylučují tropokolagen, který teprve v mezibuněčném prostoru polymeruje a formuje kolagenní vlákna [21]. Kolagen zvířecích kůží je významnou technickou surovinou, na jejímž zpracování spočívá kožedělný a obuvnický průmysl. Název kolagen je odvozen od toho, že bílkoviny se rozvá-

ří s horkou vodou a dávají kliš – řecky kolla. Jako první produkt vzniká želatina, dalším zahříváním se zmenšuje viskozita a vzniká kliš. Želatina a kliš bývají označovány jako glutin. Ochlazením, koloidní vodné roztoky želatiny a klišu tuhnou, tzn. želatínují [22].

2.3 Želatina

Želatinu lze definovat dle některých chemických a fyzikálních vlastností. Vyrábí se dva základní typy želatiny, alkalicky opracovaná (želatina typu B – vyrobená z hovězí kůže), kyselě opracovaná (želatina typu A – vyrobená z vepřové kůže). Tyto dva typy se liší především svým chemickým složením a svými izoelektrickými body (IEP), které ovlivňují další fyzikální vlastnosti. Želatina typu B má izoelektrický bod v oblasti pH 4,6 až 6,0. Kolagen má izoelektrický bod 7, posun IEP do kyselé oblasti je způsoben hydrolýzou amidoskupin glutaminu a asparaginu a poklesem množství argininu. Želatina typu A leží v alkalické oblasti při pH 8 až 8,5. Z hlediska aminokyselinového složení můžeme želatinu považovat za chemicky velmi čistou formu kolagenu [23].

2.3.1 Želatina jako polyamfolyt

Kolagen na rozdíl od hedvábí či elastinu obsahuje dvě funkční skupiny (kyselé i bazické). Tyto funkční skupiny jsou zachovány u želatiny B, navíc s přidáním některých koncových α -amino a karboxylových skupin a karboxylových skupin vzniklých hydrolýzou amidů karboxylových kyselin. V silně kyselém prostředí je želatina kladně nabitá a migruje jako kation v elektrickém poli. V silně alkalickém prostředí je nabitá negativně a migruje jako anion [24]. Existuje pH, při kterém je obsah kationických a anionických skupin stejný a roztok se navenek jeví jako elektroneutrální. Toto pH je nazýváno jako izoelektrický bod [25].

3 INTERAKCE POLYMER – TENZID

Studium interakce polymerů s tenzidy mají praktický význam. Často se setkáváme s přípravky, kde najdeme, jak polymer, tak tenzid. Vzhledem k chemickému složení součástí, je možno očekávat jejich interakce a tudíž i změny interakcí samotných přípravků. Interakce polymeru s tenzidem mohou probíhat, jak v homogenní, tak i v heterogenní fázi. Vzhledem k zaměření diplomové práce na interakce vodných roztoků želatiny s anionickými tenzidy, bude práce dále zaměřena na interakce v homogenních systémech [10].

3.1 Interakce v homogenní fázi

Homogenní interakce jsou důležité jak v přírodě, tak v technické praxi. Jde zejména o interakce rozpustný polymer – tenzid. Tyto reakce jsou často spojovány se změnami fyzikálních vlastností, mezi které řadíme např. viskozitu. Využívají se v potravinářství, farmacii a kosmetice. Jak se systém chová, záleží na řadě faktorů. Mezi nejdůležitější řadíme charakter obou složek a tedy jejich případný náboj [2]. Lze tedy uvažovat o interakcích nenabitý polymer – nabitý tenzid, nabitý polymer – opačně nabitý tenzid. Studovány byly i systémy nenabitý polymer – nenabitý tenzid [10]. Interakce mezi neionickými tenzidy a nenabitými polymery jsou slabé, a proto jsou nevýznamné.

Vzhledem k zaměření práce se další část bude týkat především interakce nabitých ionických tenzidů s nabitými polymery.

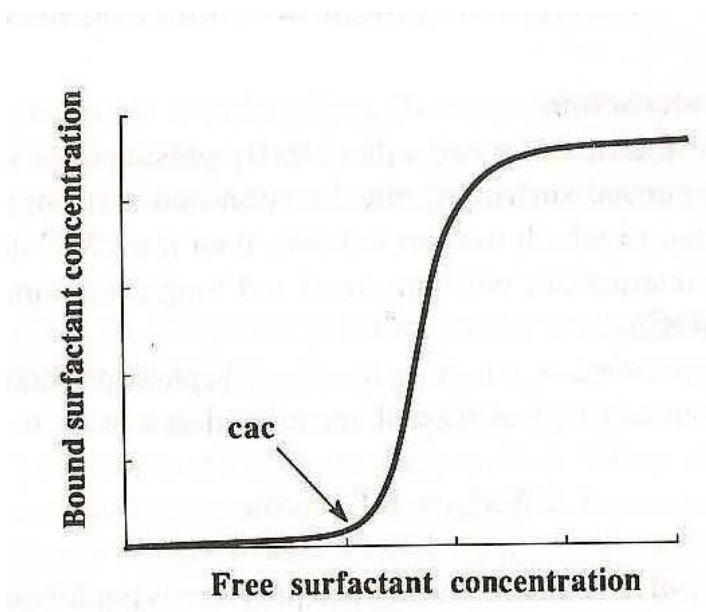
3.2 Interakce nabitého polymeru s opačně nabitým tenzidem

Interakce nabitého polymeru s opačně nabitým tenzidem patří mezi velmi často studované systémy. Oddělování fází je poměrně obecná funkce pro systém polyelektrolyt (PEL) – opačně nabitý tenzid. Zatímco vazba nenabitého polymeru s povrchově aktivní látkou vede k nabití polymeru, vazby které vytvoří PAL s opačně nabitým polyelektrolytem vedou ke snížení celkového náboje výsledného komplexu a lze tak očekávat oddělování fází. Tyto interakce jsou založeny především na působení elektrostatických sil [26]. V další fázi dochází k interakci molekul tenzidu s nenabitým komplexem polymer – tenzid, za vzniku rozpustných komplexů s nábojem, který odpovídá náboji přidávaného tenzidu [2]. Tyto interakce lze sledovat řadou metod, z nichž nejběžnější jsou stanovení adsorpční izotermy, změny viskozity systému při interakci, stanovení změn povrchového napětí v průběhu

interakce. Pro ionické tenzidy se využívá kombinace konduktometrických a potenciometrických titrací.

3.2.1 Měření adsorpční izotermy

V homogenních systémech činí stanovení adsorpční izotermy určité problémy. V systému je nutno stanovit buď množství vázaného nebo nevázaného tenzidu na polymer. V praxi se většinou využívá výhradně nevázaného (volného) tenzidu v roztoku. Pro tyto účely jsou využívány speciální iontově – selektivní elektrody v kombinaci s referenčními elektrodami, nejčastěji argento – chloridovými [3, 16, 18].

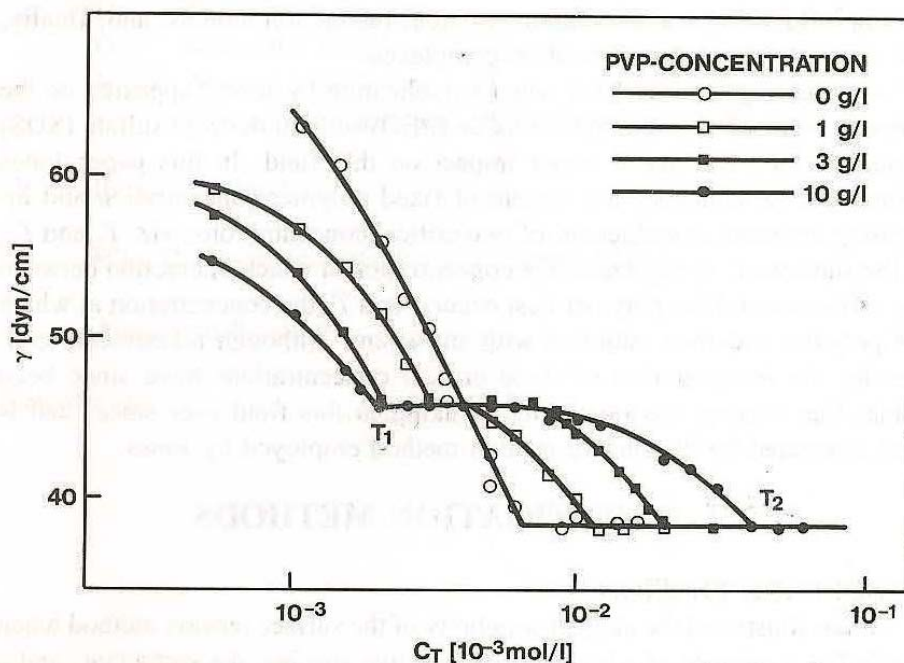


Obr. č. 6 - Závislost vázaného množství tenzidu na rovnovážné koncentraci volného tenzidu [10]

Typický příklad izotermy je uveden na obrázku č. 6. Z izotermy je možno stanovit tzv. kritickou agregační koncentraci (CAC), tj. koncentrace, při které dochází k tvorbě hemimicel (micel s nižším agregačním koeficientem), vyvolané přítomností polymeru. Jedná se tedy o koncentraci, při které je vytvořen komplex polymer – micely tenzidu. Z tvaru izotermy dále vyplývá vysoce kooperativní charakter vazby tenzidu na polymer [10].

3.2.2 Měření povrchového napětí

Tento způsob hodnocení interakce je jednou z nejuniverzálnějších metod ke stanovení interakce. Vychází z faktu, že komplex polymer – tenzid, má určitou povrchovou aktivitu, která je nižší než povrchová aktivita samotného tenzidu. Závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu v systému je uvedena na obrázku č. 7.



Obr. č. 7 - Závislost povrchového napětí
na koncentraci tenzidu [10]

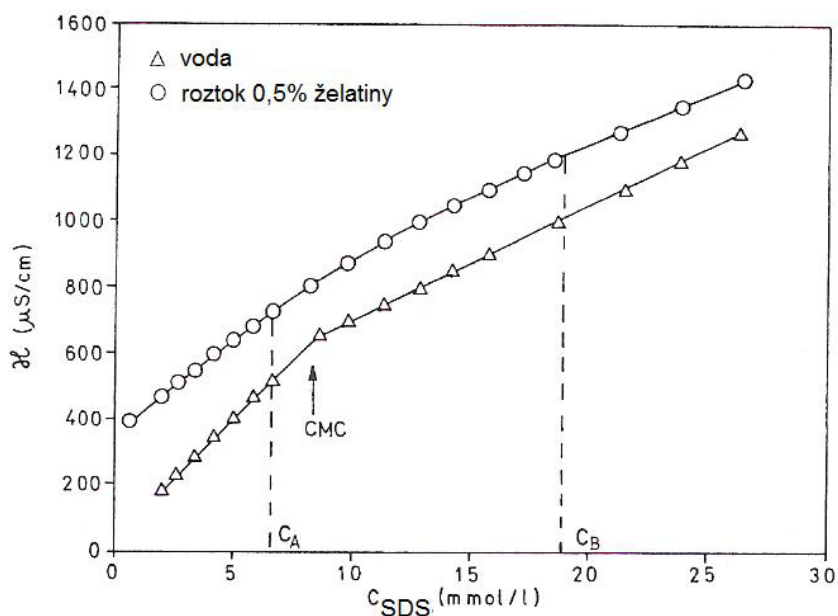
Toto stanovení lze použít v případě, kdy při interakci nevzniká nerozpustný komplex. Na obrázku č. 7 je uvedena jednak závislost povrchového napětí na koncentraci vodného roztoku tenzidu a dále závislost povrchového napětí na koncentraci SDS při různých koncentracích polyvinylpyrrolidonu (PVP). Pro systém polymer – tenzid lze vypočítat na průběhu závislosti několik charakteristických koncentrací. Koncentrace označená jako T_1 , je koncentrace, která je ekvivalentní CAC, tzn. koncentraci, při které začíná vznikat komplex polymer – tenzid. Dalším přidáním tenzidu do směsi se povrchové napětí výrazněji nemění. To je přičítáno další tvorbě výše zmíněného komplexu. Při určité koncentraci

začíná docházet k dalšímu poklesu povrchového napětí, až do hodnoty označené jako T_2 , kdy se povrchové napětí dostává na stejnou hodnotu, jako má povrchové napětí vodného

roztoku samotného tenzidu. Zmíněný pokles povrchového napětí je dán přírůstkem koncentrace jednotlivých molekul tenzidu v roztoku. Při koncentraci T_2 nastává analogická situace jako při tvorbě micel tenzidu ve vodném prostředí. Povrchové napětí v tomto bodě je tedy dáno rovnovážnou koncentrací tenzidu v systému molekula tenzidu – micela tenzidu [10].

3.2.3 Konduktometrická titrace

V kapitole č. 1 je uvedena závislost vodivosti na koncentraci tenzidu (obr. č. 5), ze které lze stanovit kritickou micelární koncentraci ionického tenzidu. Metodu lze použít i pro stanovení interakce ionického tenzidu s polymerem. Závislost je obdobná jako u výše zmíněného obrázku, ale přesto lze nalézt určité rozdíly. Konduktometrická titrační křivka 0,5% roztoku želatiny s SDS je uvedena na obr. č. 8.



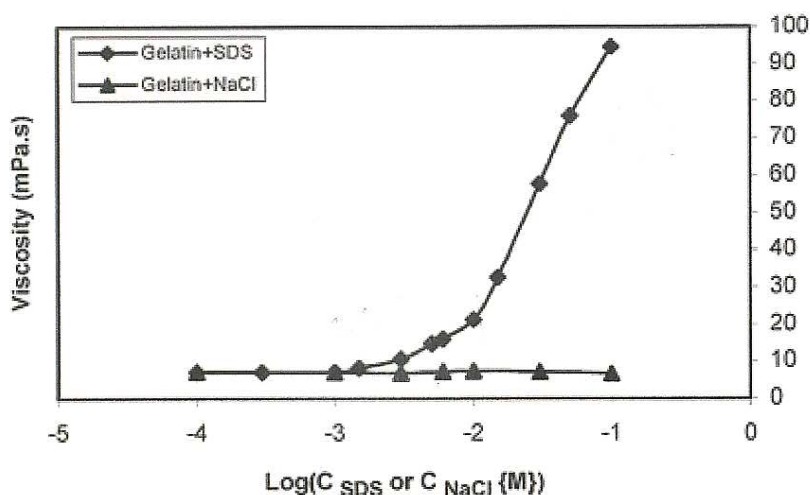
Obr. č. 8 - Závislost povrchového napětí želatiny na koncentraci SDS [17]

Zatímco u vodného roztoku tenzidu je patrná náhlá změna směrnice závislosti, v případě směsi tenzidu s polymerem existuje určitá část závislosti, která není lineární. Na obrázku č. 8 se jedná o interval mezi koncentracemi C_A a C_B . Tato nelineární část je přičítána obojímu typu interakcí (Coloumbické síly, hydrofóbní interakce) mezi tenzidem a polymerem.

Ionické surfaktanty se pevně váží na polyelektrolyty s opačným nábojem. Slabě nabitě polyamfolyty, jako jsou bílkoviny, dobře tvoří komplexy s anionickými tenzidy při pH, které je nižší než hodnota izoelektrického bodu dané bílkoviny. Interakce vede ke změně konformace řetězce bílkoviny, která se projevuje např. změnou viskozity, popřípadě hustoty apod. Tento jev je základem pro stanovení molekulové hmotnosti polypeptidů pomocí gelové elektroforézy (SDS – polyakrylamid) [16].

3.2.4 Změny viskozity

Viskozimetrické stanovení interakcí mezi systémy polymer – tenzid, je podobně jako stanovení pomocí změn povrchového napětí, metodou univerzální. Typická závislost změny viskozity na přidavku tenzidu je vedena na obrázku č. 9.



Obr. č. 9 - Závislost viskozity na log koncentrace SDS a NaCl [18]

Z obrázku vyplývá, že při nízkých koncentracích tenzidu v roztoku polymer – tenzid se viskozita systému příliš nemění až do určité koncentrace, při které dochází k výraznému zvýšení hodnot viskozity. Tato koncentrace je kritickou agregační koncentrací [27].

3.3 Interakce ionických tenzidů se želatinou

Tvorba komplexů želatiny s PAL, se využívá zejména v poslední době. Mezi hlavní důvody patří např. využití při enkapsulaci. Povrchově aktivní látky jsou obvykle začleněny

do roztoků želatiny, které podporují emulgaci a kontrolují povrchové napětí při úpravách povrchů [18].

Výše zmíněnou interakcí se zabývala např. Sovilj [17], která zkoumala interakci želatiny typu B s anionickým tenzidem – Sodium dodecyl sulfátem (SDS) a kationickým tenzidem – Cetyltrimethylammonium bromidem (CTMAB). Konduktometrické a potenciometrické titrace byly vzhledem k charakteru želatiny prováděny při 40 °C. Na obrázku č. 8 jsou vidět křivky závislosti specifické vodivosti na koncentraci SDS. Na základě kombinace metod zjišťovala jejich interakce. Zjistila, že při pH, které je nepatrně nižší než hodnota izoelektrického bodu želatiny, dochází k interakci mezi SDS a želatinou. Malý rozdíl mezi hodnotou IEP a pH interakce způsobil, že vzniklý komplex je ve vodě rozpustný. Prokázala, že při nízkých koncentracích SDS, probíhá interakce především na bázi Coloumbických sil. V další fázi dochází k postupné kombinaci elektrostatických sil s hydrofóbními interakcemi s tím, že se zvyšující koncentrací tenzidu postupně převažují hydrofóbní interakce. Při dalším zvyšování koncentrace tenzidu se v roztoku objevují vedle komplexu SDS – želatina, micely samotného SDS. Na základě měření různých koncentrací želatiny spočítala množství SDS navázaného na 1 gram želatiny. Tato hodnota činí pro SDS 1,6 mmol SDS/1 gram želatiny. Tento výsledek je v dobrém souladu s tvrzením dalších autorů, kteří stanovili hodnotu navázaného anionického tenzidu na kolagenní bílkoviny na 1,4 – 1,5 mmol/g [28, 29].

Buron et al. [18], sledovali interakce mezi želatinou A a SDS při dvou pH, tj. 4,5 a 6,5. Tedy při podmínkách, které jsou výrazně pod izoelektrickým bodem želatiny A (pH = 8). Interakce sledovali jednak turbidimetrickými měřeními, dále měřením povrchového napětí, viskozimetrickými měřeními a stanovením adsorpčních izoterm. Všechna měření prováděli při 40 °C. Z turbidimetrických měření vyplynulo, že při pH = 4,5 docházelo v rozmezí koncentrací $5 \cdot 10^{-4}$ až $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol SDS vztažených na koncentraci želatiny v mol/g k vypadávání nerozpustného komplexu SDS – želatina. Zatímco při pH = 6,5 byl komplex rozpustný v celém rozsahu sledovaných koncentrací. Tenziometrická měření byla prováděna pouze při pH 6,5. Zjistili poměrně silnou interakci. CAC stanovili na hodnotu $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Hodnot kritické micelární koncentrace samotného SDS dosáhli až při koncentraci SDS $4 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Z viskozimetrických měření vyplývá, že CAC stanovená těmito měřeními je v dobrém souladu s měřeními tenziometrickými. Prokázali, že způsob vazby SDS na želatinu je částečně závislý na koncentraci želatiny. Při

vysokých koncentracích želatiny (7 %) nedochází k interakci SDS s jednotlivými molekulami želatiny.

Holčapková [30] sledovala interakce želatiny B s anionickým tenzidem SDSa a jeho směsí s neionickým tenzidem Igepal CA 720 pomocí konduktometrických titrací. Experiment prováděla při 40 °C a v izoelektrickém bodě želatiny (pH = 5,8). Při interakci SDSa se želatinou zjistila, že se zvyšující se koncentrací želatiny se zvyšuje koncentrace systému. Po ukončení interakce docházelo k dalšímu zvyšování vodivosti pouze z důvodu přítomnosti nezreagovaného SDSa. Nepodařilo se jí však jednoznačně prokázat interakce mezi systémem polymer – tenzid.

Brychtová [27] měřila viskozitu roztoků SDSa, Igepalu CA 720 a jejich směsí v poměru 7 : 3 v roztocích s 0,5% a 1% želatinou typu B. Pro měření použila Ubbelohdeho zředovací viskozimetr. Měření prováděla při 40°C a v izoelektrickém bodě želatiny. K nárůstu relativní viskozity ve vodných roztocích SDSa, Igepalu CA 720 a jejich směsích, docházelo až při koncentracích kolem 100 mmol/l. Dále uvedla, že systém želatina – SDSa vykazoval výraznější změnu relativní viskozity mezi koncentracemi 10 – 15 mmol/l, tyto hodnoty jsou o řád nižší než ve vodných roztocích a jsou závislé na složení směsi. Ukázalo se tak, že existence brzkého nárůstu viskozity je důkazem existence interkace mezi želatinou a SDSa.

Whitesides a Miller [31] navrhli strukturu komplexu želatiny a SDS podobnou modelu „korálky – náhrdelník“ a ukázali, že micely SDS adsorbované na želatinu mají podobný tvar a velikost, jako v případě, kdy není v roztoku přítomen polymer. Nicméně, na rozdíl od neutrálních homopolymerů, vazba mezi želatinou a SDS, je výsledkem elektrostatických sil a hydrofóbních interakcí.

CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je studium chování SDS, SDSa a jejich směsí ve vodě při 40 °C. V experimentální části bude využito dvou nezávislých způsobů stanovení CMC (konduktometrie a tenziometrie) a aplikován Rubingův postup na stanovení interakcí obou tenzidů ve směsných micelách.

Dále budou studovány možné interakce SDS, SDSa a jejich směsí se želatinou typu B při 40 °C a pH těsně nad izoelektrickým bodem želatiny. Podobně jako v prvním případě bude využito tenziometrické měření (Willhelmyho metoda) a kombinace konduktometrických a potenciometrických měření.

Základním cílem této studie bude zjištění, zda-li interakce želatina – tenzid probíhá a popřípadě v jakém rozsahu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ

4.1 Použité chemikálie

0,5M HCl

0,5M NaOH

0,1% azid sodný

Gelatin Type B: From Bovine Skin, SIGMA

N-Lauroylsarcosine sodium salt ≥ 97 % (HPLC), Aldrich Chemistry

Sodium dodecyl sulfate ≥ 99 % (GC), Fluka Biochemika

4.2 Použité zařízení

Předvážky Kern 572

Analytické váhy Sartorius BA

Sušárna ULM 400 - Memmert

Termostat oběhový C10 - P5U

Tenziometr Easy Dyne Krüss

Kolorimetr Spekol 11 - Carl Zeiss Jena

Magnetické míchadlo MM 4

pH metr přenosný CPH 51

Konduktometr inoLab Cond 730

4.3 Další pomůcky

Pro práci byly použity automatické mikropipety Intech a Eppendorf. Dále speciální kádinka s dvojitým pláštěm pro měření vodivosti roztoků a další běžné vybavení laboratoře.



Obr. č. 10 - Používané mikropipety

4.4 Použité postupy a měření

4.4.1 Charakteristika použitých chemikálií

Želatina typu B a anionické tenzidy SDS a SDSa byla použita tak, jak byly dodány od výrobce.

4.4.1.1 Stanovení sušiny

Želatina typu B

Do předem zvážené a vysušené váženky se zábrusovým víčkem byl na analytických vahách navážen přibližně 1 g vzorku želatiny B. Ten byl sušen při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Stanovení bylo provedeno dvakrát vedle sebe. Výpočet sušiny byl proveden podle vzorce (1).

$$DR = \frac{M_D}{M_W} * 100$$

(1)

Kde: DR – obsah sušiny [%]

M_D – hmotnost vysušeného vzorku [g]

M_W – navážka vzorku [g]

Průměrná vlhkost byla vypočtena na 9 %. Tato hodnota byla zohledňována při navažování želatiny.

Dodecyl sulfát sodný a N-lauroyl sarkosinát sodný

Stanovení sušiny bylo provedeno stejným postupem jako v případě želatiny. Dle vzorce 1 byla pro SDSa vypočtena hodnota 6,5 % a v případě SDS 10 %. Tyto hodnoty byly zohledněny při navažování vzorků.

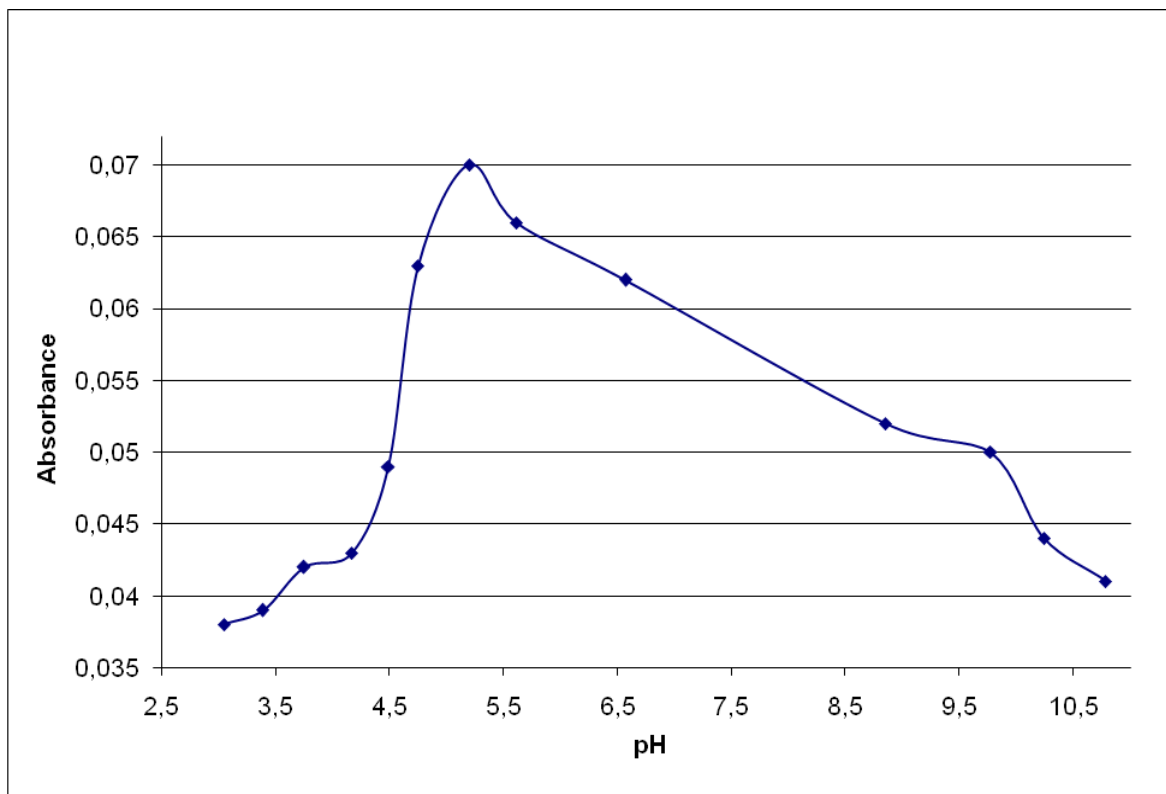
4.4.1.2 Stanovení izoelektrického bodu želatiny [30, 38]

Izoelektrický bod želatiny byl stanoven pomocí turbidimetrické a potenciometrické titrace. Turbidimetrické stanovení bylo provedeno na přístroji Kolorimetr Spekol 11 při vlnové délce $\lambda = 440$ nm. Hodnoty pH pro potenciometrickou titraci byly odečítány na pH metru.

Nejprve bylo připraveno 40 ml 1% želatiny B se 300 μ l 0,5M NaOH a byla proměřena jeho absorbance. Dále bylo přidáno 100 μ l 0,5M HCl, poté bylo provedeno 5 přidavků po 20 μ l 0,5M HCl, následně dva přidavky po 25 μ l 0,5M HCl a na závěr byly provedeny tři přidavky po 100 μ l 0,5M HCl. Po každém přidavku byl roztok promíchán a změřena hodnota absorbance.

Ve druhé části bylo připraveno 40 ml 1% želatiny s 300 μ l 0,5M NaOH a provedena potenciometrická titrace. Další přidavky byly stejné jako pro turbidimetrické stanovení.

Stanovení bylo provedeno třikrát vedle sebe. Počty přidavků byly zvoleny tak, aby bylo odečteno dostatek hodnot pro sestrojení grafu. Na závěr byl sestrojen graf závislosti absorbance na pH, který je uveden na obrázku č. 11.



Obr. č. 11 - Závislost měřené absorbance na pH

Hodnota izoelektrického bodu byla stanovena jako hodnota pH, při které bylo dosaženo maximální absorbance, tedy hodnota $\text{pH} = 5,2$.



Obr. č. 12 - Přístroj pro měření absorbance roztoků

4.4.2 Příprava zásobních roztoků

4.4.2.1 Příprava zásobního roztoku želatiny

Nejprve byl připraven zásobní roztok želatiny B. Na analytických vahách bylo naváženo vypočtené množství vzorku pro přípravu 2% roztoku. Ten byl následně promíchán s destilovanou vodou a ponechán přes noc botnat. Nabotnalá želatina byla zahřívána a kvantitativně převedena do odměrné baňky. K roztoku byly přidány 2 ml 0,1% azidu sodného, který je použit jako konzervační činidlo. Navážka byla vypočtena dle vzorce.

$$m = c * M * V$$

(2)

Kde: m - hmotnost [g]

c - koncentrace [mmol.l^{-1}]

M - molární hmotnost [g.mol^{-1}]

V – objem [l]

4.4.2.2 Příprava 0,5M roztoku SDSa

Na analytických vahách bylo naváženo předem vypočtené množství SDSa pro přípravu 250 ml 0,5M roztoku s přesností na 0,0001 g. Navážka byla vypočtena podle vzorce (2). Navážené množství bylo za současného míchání a zahřívání rozpuštěno v destilované vodě a následně kvantitativně převedeno do odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

4.4.2.3 Příprava 0,15M roztoku SDS

Na analytických vahách bylo naváženo předem vypočtené množství SDS pro přípravu 250 ml 0,15M roztoku s přesností na 0,0001 g. Navážka byla vypočtena dle vzorce (2). Navážené množství bylo za současného zahřívání a míchání rozpuštěno v destilované vodě a kvantitativně převedeno do odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

4.4.2.4 Příprava 0,5M HCl

0,5M roztok HCl byl připraven ze 37% zásobního roztoku. Dle vzorce 2 byla vypočtena zdánlivá navážka, která byla dosazena do rovnice a nepřímou úměrnou spočítána hodnota navážky v gramech. Tato hodnota byla přepočtena dle vzorce 3 na mililitry, které byly

následně pipetovány do odměrné baňky a doplněny destilovanou vodou po rysku.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3)$$

4.4.2.5 Příprava 0,5M roztoku NaOH

Na analytických vahách bylo naváženo předem vypočtené množství NaOH, které je potřebné pro přípravu 100 ml 0,5M roztoku NaOH. Navážka byla kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku. Navážka byla vypočtena dle vzorce (2).

4.4.2.6 Příprava 1% roztoku želatiny

Ze zásobního roztoku 2% želatiny B bylo odpipetováno vypočtené množství želatiny dle směšovací rovnice, tzn. do 500 ml odměrné baňky bylo napipetováno 250 ml 2% želatiny a doplněno destilovanou vodou po rysku.

$$c_1 * V_1 = c_2 * V_2 \quad (4)$$

Kde: c_1 – koncentrace zásobního roztoku [%]

c_2 – koncentrace připravovaného roztoku [%]

V_1 – objem připravovaného roztoku [ml]

V_2 – objem zásobního roztoku [ml]

4.4.2.7 Příprava roztoků směsí jednotlivých tenzidů.

Ze zásobních roztoků SDS a SDSa byly připraveny směsi v molárním poměru X_{SDS} 0,25, 0,5 a 0,75.

5 METODY MĚŘENÍ INTERAKCÍ

5.1 Měření povrchového napětí

Povrchové napětí roztoků bylo měřeno pomocí Tenziometru Easy Dyne Krüss. Tento přístroj se používá pro měření povrchu a povrchového napětí kapalin pomocí Willhelmyho destičky či Du Noüyho prstence. Kromě toho je také možné stanovení hustoty kapalin. Přístroj kombinuje snadné použití, flexibilitu a robustnost. Motorizovaný stav pro měření vzorků, lze nastavit také ručně, aby bylo měření provedeno rychle, když je během měření přístroj plynule poháněn pomocí elektromotoru. Měření se provádí automaticky a je řízeno vestavěným mikroprocesorem. Kalibrace přístroje musí být provedena pouze jednou, bez ohledu na metody měření, protože všechny parametry a kalibrační čísla se uloží automaticky. Pro přesné měření je přístroj vybaven čelním sklem, aby se vyloučil vliv proudění okolního vzduchu. Velký prostor pro vzorky a dlouhá pojezdová dráha zajišťuje snadnou manipulaci a možné měření velkých vzorků. Osvětlení pomáhá při polohování vzorků [32].

Samotné měření bylo provedeno pomocí Willhelmyho destičky. Ta je vyrobena z platiny, a tudíž je velmi měkká a citlivá na jakýkoli dotek. Proto je zakázáno na destičku jakkoliv sahat a manipulace je prováděna pouze pomocí háčku, ke kterému je připevněna. Základem správného fungování je pečlivě očištěná destička. Ta byla před každým měřením omyta pod proudem teplé tekoucí vody, dále opláchnuta destilovanou vodou a na závěr vyžhána nad kahanem.

Nemenší pozornost byla věnována také skleněné misce, do které byly nalévány roztoky pro měření. Před každým měřením byla miska důkladně vymyta teplou vodou, následně vytřena papírovými utěrkami a nakonec opláchnuta destilovanou vodou. Poté byla miska vložena do sušárny a ponechána uschnout.

Pro stanovení povrchového napětí bylo připraveno 5 sérií roztoků. Nejprve byly proměřeny vzorky destilované vody se zásobními roztoky 0,15M SDS a 0,5M SDSa a následně jejich směsi v molárním poměru X_{SDS} 0,25, 0,5 a 0,75. Dále bylo měřeno povrchové napětí pro vzorky se želatinou a tenzidy, jako v předchozím případě. Všechna stanovení byla provedena nejméně dvakrát vedle sebe při teplotě 40 °C



Obr. č. 13 - Sestava pro měření povrchového napětí

5.1.1 Příprava roztoků pro měření

Vzorky s destilovanou vodou

Do 50 ml odměrných baněk bylo napipetováno vypočtené množství tenzidů či jejich směsí a doplněno vodou po rysku. Po promíchání byly vzorky ponechány 15 minut v klidu a následně zahřáty na 40 °C. Na závěr bylo změřeno povrchové napětí.

Vzorky s 0,5% želatinou

Do 50 ml odměrných baněk bylo napipetováno 25 ml 1% želatiny, poté byly přidány vypočtené objemy tenzidů nebo jejich směsí a doplněny destilovanou vodou po rysku. Tím bylo docíleno změny koncentrace želatiny z 1% na 0,5 %. Po důkladném promíchání byly vzorky opět ponechány 15 minut v klidu a nakonec zahřáty na 40 °C. Na závěr bylo změřeno povrchové napětí.

5.2 Stanovení vodivosti

Pro měření byly použity zásobní roztoky 0,15M SDS, 0,5M SDSa a jejich molární poměry X_{SDS} 0,25, 0,5 a 0,75. Všechna stanovení byla provedena nejméně dvakrát vedle sebe při teplotě 40 °C.



Obr. č. 14 - Zařízení pro stanovení vodivosti roztoků

5.2.1 Příprava vzorků pro měření

Vzorky s destilovanou vodou

Stanovení vodivosti daných roztoků bylo měřeno pomocí konduktometrické titrace. Do speciální kádinky s dvojitým pláštěm bylo napipetováno 100 ml destilované vody a zahřáto na 40 °C. Po zahřátí bylo mikropipetou přidáváno vypočtené množství jednotlivých tenzidů nebo jejich směsí. Po každém přidavku a ustálení hodnoty vodivosti byl proveden její zápis.

Vzorky s 0,5 % želatinou

Jako v předchozím případě byla k měření použita metoda konduktometrické titrace. Do kádinky s dvojitým pláštěm bylo napipetováno 50 ml destilované vody a 50 ml 1% želatiny, tím bylo dosaženo výsledné 0,5% koncentrace roztoku želatiny. Roztok byl zahřát na 40 °C a opět byly mikropipetou přidávány vzorky tenzidů či jejich směsí a po ustálení hodnoty zapsána vodivost.

Vzorky s 1 % želatinou

Do kádinky s dvojitým pláštěm bylo napipetováno 100 ml 1% želatiny, zahřáto na 40 °C a provedeny přídavky tenzidů. V tomto případě se jednalo pouze o zásobní roztoky 0,15M SDS a 0,5M SDSa a směs těchto tenzidů v molárním poměru X_{SDS} 0,5.

5.3 Měření pH

Měření pH bylo provedeno pomocí přenosného pH metru se sdruženou elektrodou. pH bylo měřeno pro roztoky 0,5% želatiny se stejnými přídávky 0,15 M SDS, 0,5M SDSa a molárními poměry X_{SDS} 0,25, 0,5 a 0,75, jako v případě konduktometrických titrací. Stejná měření byla provedena pro vodné roztoky SDSa. Pro 1% želatinu bylo proměřeno pH pouze pro jednotlivé roztoky samotných zásobních roztoků tenzidů a směs v molárním poměru X_{SDS} 0,5. Všechna měření byla provedena nejméně dvakrát vedle sebe při 40 °C.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo především studium interakce dvou anionických tenzidů, SDS a SDSa a jejich směsí se želatinou B, pomocí vodivostních titrací a tenziometrických měření změn povrchového napětí. SDSa je tenzid, který se velmi často objevuje v kosmetických přípravcích. Jeho hlavní funkcí je snižovat iritační potenciál běžných anionických tenzidů, jako je právě SDS [33].

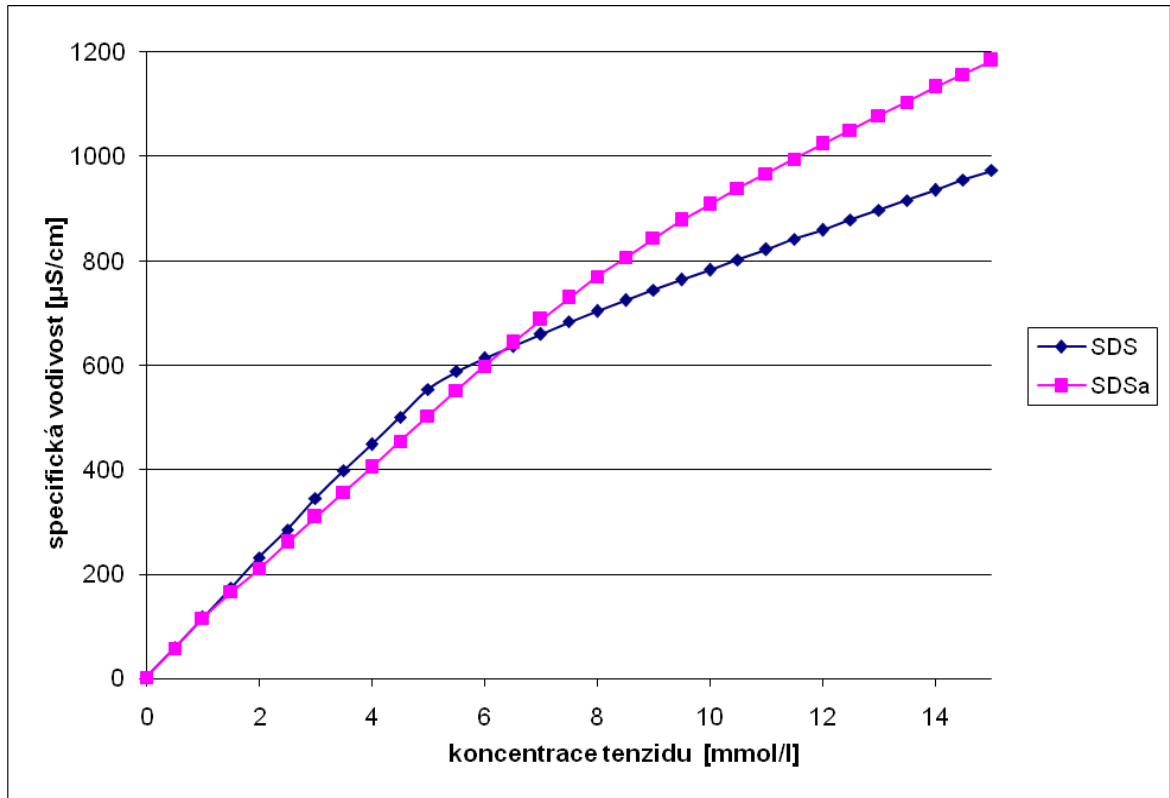
V průběhu měření bylo zaznamenáváno netypické chování obou tenzidů ve směsích, a proto byla pozornost upřena na studium tohoto chování.

Diskuze výsledků bude rozdělena do dvou celků, z nichž první bude zaměřen na chování tenzidů ve vodě a druhý potom na vlastní interakce se želatinou.

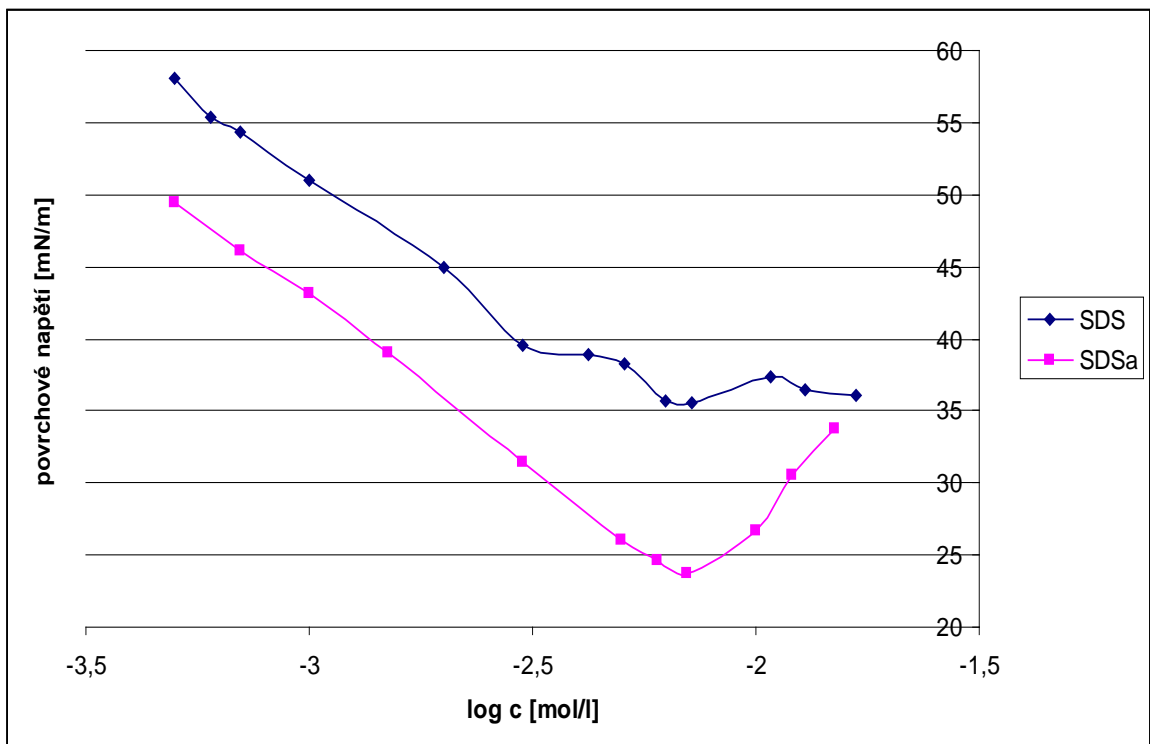
6.1 Stanovení kritické micelární koncentrace samotných tenzidů

Kritické micelární koncentrace čistých tenzidů byly měřeny, jak již bylo řečeno, konduktometrickými titracemi a stanovením změn povrchového napětí, jako funkce koncentrace tenzidu. Stanovení bylo prováděno, s ohledem na studium interakce se želatinou, při 40 °C bez úpravy pH roztoků. V případě vodivostních měření byla koncentrace tenzidu v roztoku přepočítána na skutečný objem titrovaného roztoku. Kritické micelární potom byly počítány jednak ze změny směrnice sledované závislosti (konduktometrie) a jednak ze závislosti $\gamma - \log c$ (tenziometrie), která umožňuje lepší odečtení CMC než často uváděná závislost $\gamma - c$.

Záznamy stanovení CMC oběma způsoby jsou uvedeny na obrázku 15 a 16, které jsou dále.

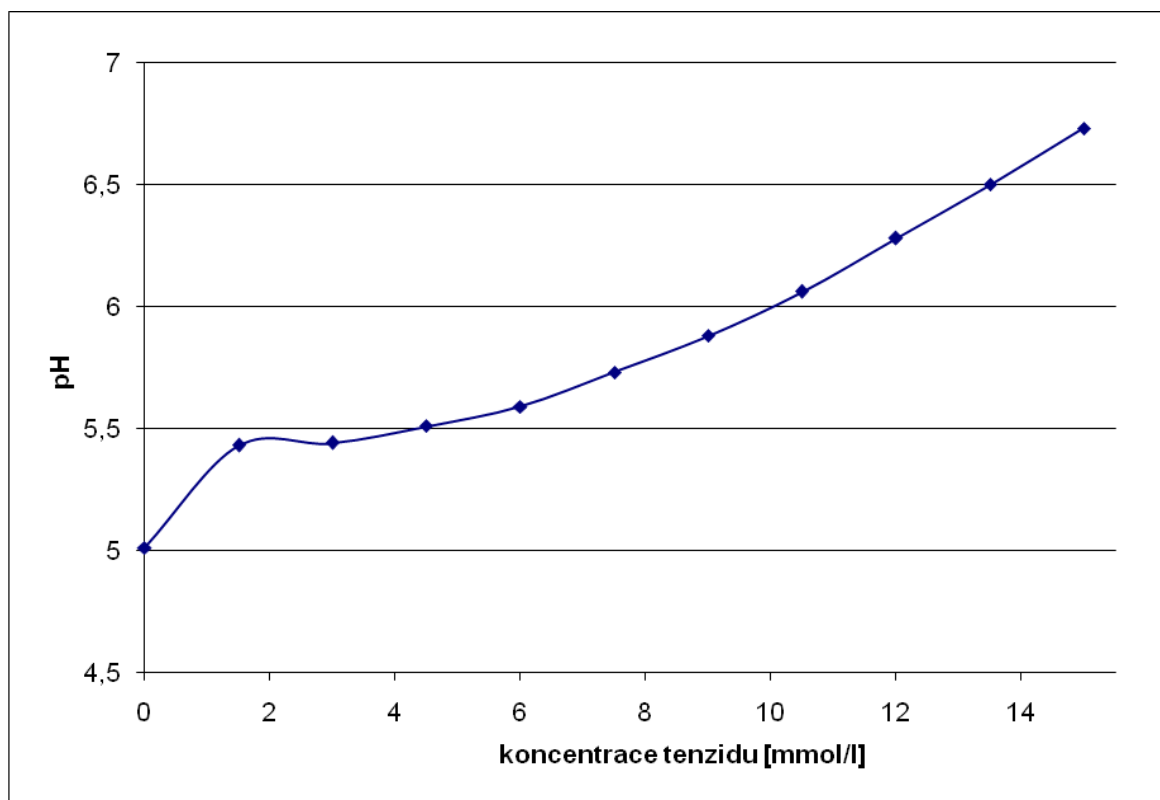


Obr. č. 15 - Konduktometrické stanovení CMC SDS a SDSa



Obr. č. 16 - Tenziometrické stanovení CMC SDS a SDSa

Z obrázku č. 15 vyplývá, že zlomy na křivkách jsou výrazné a podle očekávání rozdíly ve směrnících přímků do dosažení CMC jsou relativně malé (110 pro SDS a 97 pro SDSa). Rozdíl lze vysvětlit povahou obou funkčních skupin. Zatímco sulfátová skupina SDS je prakticky zcela disociována, lze předpokládat, že stupeň disociace karboxylové skupiny bude nižší. Protože v případě konduktometrických titrací je měřena vodivost všech přítomných iontů a rozhodující roli hrají nejvodivější ionty (v našem případě Na^+) je směrnice přímků pro SDSa nižší. Poněkud jiná situace nastává v průběhu dosažení CMC. Rozdíl mezi směrnici přímků se zvětšil (60 pro SDSa, 40 pro SDS) a tendence se obrátila. Rozdíl je dán pravděpodobně rozdílnou vazbou protiiontů na vzniklé micely. Tsubone s Rosenem [34] předpokládají, že se specificky uplatňuje struktura polární části SDSa, která zahrnuje amidickou skupinu v blízkosti skupiny karboxylové. Podle těchto autorů, může dojít k protonizaci amidové skupiny a vytvoření kruhových formací mezi oběma skupinami při tvorbě micel. To vede ve vodě ke zvýšení koncentrace hydroxylových iontů, a tedy i ke zvýšení vodivosti. Toto vysvětlení je podpořeno měřením změn pH vodného roztoku SDSa v závislosti na jeho koncentraci, které je uvedeno na obrázku 17.



Obr. č. 17 - Vliv koncentrace SDSa na pH roztoku

Závislost je zajímavá tím, že do koncentrace SDSa rovnající se přibližně jeho CMC, je přírůstek pH nepatrný. K výraznějšímu nárůstu, který je téměř lineární dochází až při hodnotách výrazněji převyšující CMC SDSa (cca 7,6 mmol/l). Zvýšení pH je dáno podle našeho názoru postupně se zvyšující koncentrací vodivějších hydroxylových iontů v roztoku. Konduktometrická měření vodných roztoků SDS odpovídala svým průběhem měření jiných autorů [17, 30, 35]. Z tenziometrických měření byly zjištěny hodnoty CMC obou tenzidů standardním postupem. Stanovené hodnoty CMC oběma způsoby jsou spolu s hodnotami CMC směsí a dalšími vypočtenými veličinami uvedeny v tab. č. 3 a 4, které jsou uvedeny níže.

Z tabulek vyplývá, že CMC SDS stanovené z vodivostních měření se pohybují v rozmezí 5,3 - 5,6 mmol/l, CMC stanovené tenziometricky v rozmezí 4,7 - 4,8 mmol/l, zatímco CMC SDSa v intervalu 6,85 - 6,95 mmol/l (tenziometrie) a v rozmezí 7,5 - 7,7 mmol/l (konduktometrie). Je vidět, že v obou případech se hodnoty CMC liší v závislosti na způsobu měření, přičemž CMC získané z vodivostních titrací jsou vyšší. Výsledky potvrzují známou skutečnost, že CMC tenzidů jsou závislé na způsobu měření [34, 35, 36, 37] a že pro oba studované tenzidy jsou vyšší ty, které jsou stanoveny konduktometricky. S porovnanými literárními údaji jsou hodnoty CMC obou tenzidů, bez ohledu na způsob stanovení nižší, a to i přes opakované stanovení a překalibrování obou přístrojů. Tuto skutečnost se nepodařilo vysvětlit.

6.2 Hodnocení směsí tenzidů

Vodné roztoky směsí tenzidů byly studovány stejně jako samotné tenzidy. Především konduktometrická měření umožňují kromě stanovení CMC i stanovení dalších micelárních charakteristik ionických tenzidů a jejich směsí. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 3 a 4.

Tab. č. 3 – Vyhodnocení konduktometrických měření tenzidů a jejich směsí

Složení směsí X_{SDS}	CMC [mM] 1. měř.	CMC [mM] 2. měř.	CMC _S [mM]	α	β	X_m	β_M	ΔG_m^0 [kJ.mol.l ⁻¹]
0	7,47	7,72	7,72	0,63	0,37	-	-	-17,5
0,25	8,13	7,90	7,04	0,39	0,61	0,24	0,74	-20,3
0,5	8,92	9,05	6,45	0,51	0,49	0,72	1,49	-18,3
0,75	8,34	8,26	6,02	0,47	0,53	X	-	-18,7
1	5,29	5,58	5,58	0,36	0,64	-	-	-22,2

Tab. č. 4 – Vyhodnocení tenziometrických měření tenzidů a jejich směsí

Složení směsí X_{SDS}	CMC [mM] 1. měř.	CMC [mM] 2. měř.	CMC _S [mM]	X_M	β_M
0	6,95	6,86	6,90	-	-
0,25	4,44	4,47	6,17	0,39	-1,41
0,5	6,08	5,99	5,65	0,61	0,29
0,75	5,25	5,26	5,15	0,83	0,13
1	4,75	4,75	4,75	-	-

6.2.1 Kritické micelární koncentrace směsí

Experimentálně stanovené CMC směsí jsou uvedeny v tab. 3 a 4. Kromě nich jsou uvedeny i CMC směsí v případě jejich ideálního mísení, v tabulkách označené jako CMC_S. Výpočet byl proveden podle Clintonova vztahu, běžně využívaného pro tyto účely:

$$\frac{1}{\text{CMC}_S} = \frac{X}{\text{CMC}_1} + \frac{1-X}{\text{CMC}_2}$$

(5)

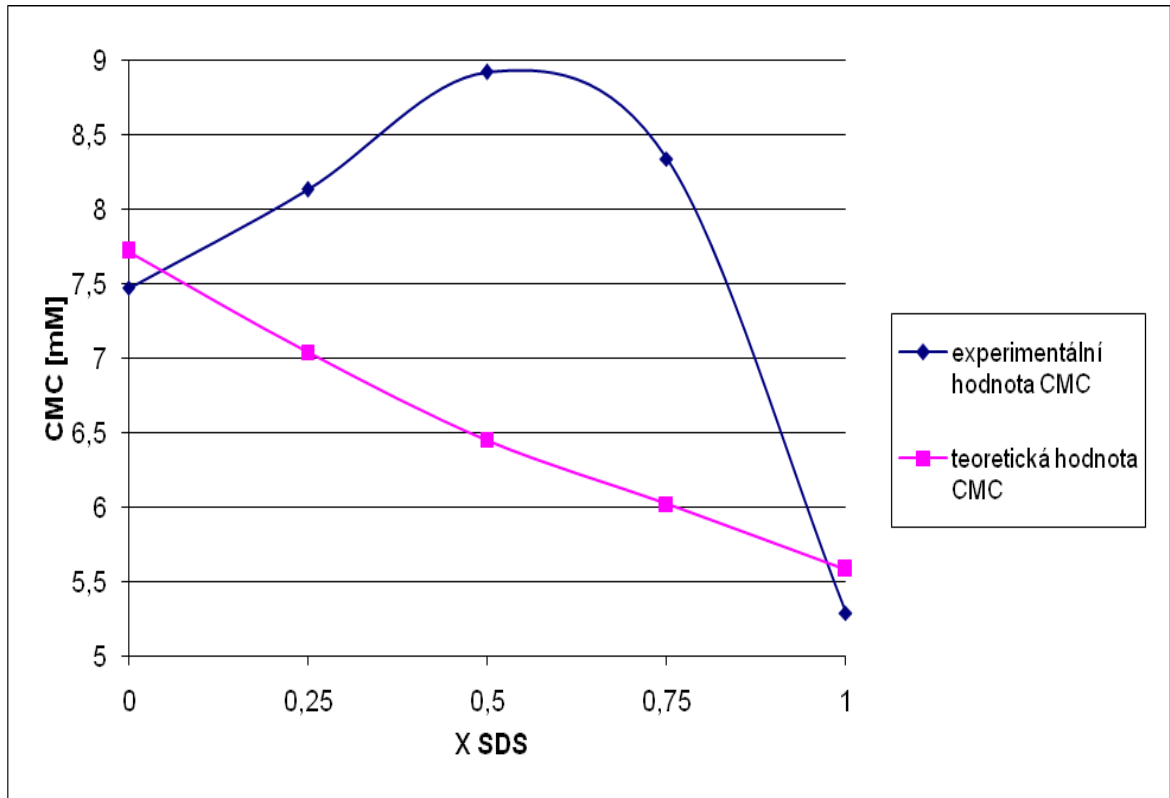
Kde: CMC_S - kritická micelární koncentrace směsí

X - molární zlomek tenzidu 1 (v našem případě SDS)

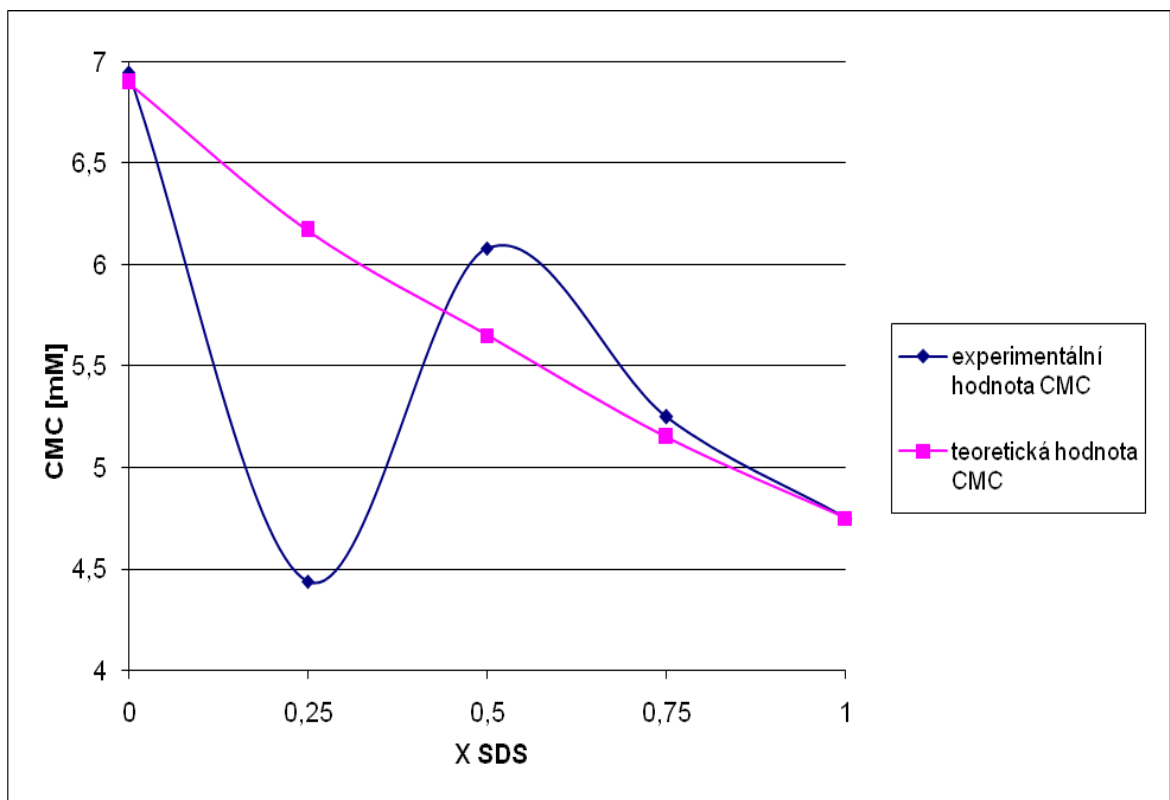
CMC₁ - kritická micelární koncentrace SDS

CMC₂ - kritická micelární koncentrace SDSa

Na obr. 18 a 19 jsou uvedena srovnání experimentálních zjištění CMC směsí a jejich vypočtené hodnoty oběma metodami.



Obr. č. 18 – Závislost CMC směsí na jejich složení – vodivostní měření



Obr. č. 19 – Závislost CMC směsí na jejich složení – tenziometrická měření

Z obou obrázků jsou zřejmé rozdíly mezi CMC vypočtenými a experimentálně zjištěnými různými technikami. V případě vodivostních měření (obr. 18) jsou všechny experimentální hodnoty vyšší. To je netypické chování, jehož důvody nejsou jasné. Ve většině publikovaných případů se totiž uplatňuje výrazný synergický efekt snižující CMC směsí tenzidů oproti čistým složkám. Ten je zaznamenávám prakticky pro všechny kombinace typů tenzidů, tedy ionický – ionický, ionický – neionický, neionický – neionický [2, 30, 37, 38, 39].

Odlišná je závislost CMC směsí na jejich složení stanovená tenziometricky (obr. 19). Z obrázku je zřejmé, že v oblasti nižších koncentrací ($X_{\text{SDS}} = 0,25$ a $0,5$) se projevuje typický pokles CMC směsí. V další fázi jsou rozdíly mezi ideálním mísením a experimentem prakticky zanedbatelné. Důvod velkých rozdílů mezi oběma typy měření se nepodařilo ze stávajících měření objasnit.

6.2.2 Složení směsných micel, molekulární interakční parametry a vázání protiiontů

Získané hodnoty CMC pro různé složení směsí umožňují výpočet molekulárního interakčního parametru ve směsných micelách β_M a složení směsných micel X_M . Výpočty vycházejí z modelu fázové separace micel [40]. Molekulární interakční parametru β_M byl počítán podle rovnice odvozené Rubinghem a Rosenem [1].

$$\beta_M = \frac{\ln \frac{(X \cdot \text{CMC}_S)}{(\text{CMC}_1 \cdot X_M)}}{(1 - X_M)^2} \quad (6)$$

Kde: X – molární zlomek SDS ve směsi

CMC_S – kritická micelární koncentrace směsi pro dané X

CMC_1 – kritická micelární koncentrace SDS

X_M – molární zlomek SDS ve směsné micelle

X_M bylo počítáno z rovnice:

$$\frac{X_M^2 \cdot \ln \frac{\text{CMC}_S \cdot X}{\text{CMC}_1 \cdot X_M}}{(1 - X_M)^2 \cdot \ln \frac{\text{CMC}_S \cdot (1 - X)}{\text{CMC}_2 \cdot (1 - X_M)}} = 1 \quad (7)$$

Kde: CMC_2 – je kritická micelární koncentrace SDSa

ostatní symboly mají stejný význam jako v předchozí rovnici

Program pro výpočet obou veličin byl vypracován FAI UTB a je k dispozici na ÚTTTK.

Z vyhodnocení konduktometrických titrací lze odečíst směrnice obou přímk před a po dosažení CMC. Změny vodivosti dané směrnice jsou závislé na disociaci jednotlivých molekul tenzidu a ve druhé fázi na uspořádání micel, vazbě protiiontů apod., tedy pohyblivosti všech vodivých součástí daného systému [1, 41]. Ze znalosti směrnice první a druhé přímky, S_1 (oblast existence monomerů tenzidu) a S_2 (micelární oblast), lze vypočítat disociační stupeň micel, jako poměr S_2/S_1 a stupeň vázání protiiontů na micelu β pomocí rovnice č. 8 [41]:

$$\beta = 1 - \frac{S_2}{S_1}$$

(8)

Zejména stupeň vázání β může blíže charakterizovat chování binární směsi dvou ionických tenzidů. Vypočtené hodnoty β_M , X_M , α a β jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4, na straně 45 a 46. Hodnoty β_M a X_M vypočtené z konduktometrických titrací (tab. 3) potvrzují odchylky chování směsi SDS a SDSa od ideálního chování, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole (obr. 18). Pro vznik směsných micel i při neideálním mísení tenzidů nebývají rozdíly mezi složením původní směsi a složením směsným micel dramaticky rozdílné [1, 19]. V našem případě lze toto tvrdit pouze u směsi $X_{SDS} = 0,25$. Další zvyšování koncentrace SDS ve výchozí směsi vede k prudkému zvýšení X_M , tedy zastoupení SDS ve směsné micelle. Při $X_{SDS} = 0,75$ již výpočet nedává fyzikální smysl (X_M je v tab. 3 označeno X), protože hodnota X_M by byla větší než 1. Zdá se, že při zvyšující se koncentraci SDS dochází k výrazným změnám ve složení micel. To potvrzují i hodnoty molekulárních interakčních parametrů β_M . Ty nabývají v případě synergického působení molekul tenzidů ve směsných micelách záporných hodnot [1, 19]. V případě směsi SDS + SDSa bylo možno vypočítat jejich hodnoty pouze pro 2 směsi a v obou případech jsou kladné. To by znamenalo, že nelze hovořit o vzájemné interakci obou tenzidů v micelle, spíše o repulzi. Za charakteristiku micel je považován stupeň vázání protiiontů na micel β . Ten je obecně závislý na pH roztoku zejména u tenzidů s ne úplně disociovanými skupinami [41]. Hodnota β pro SDS je v dobrém souladu s výsledky jiných autorů [41]. Totéž platí i pro β SDSa [34, 36]. Hodnoty β pro směsi kolísají mezi těmito krajními hodnotami, což by mělo

svědčit o určitých vzájemných interakcích mezi oběma tenzidy ve směsných micelách. Tenziometrická měření (tab. 4) umožňují stanovit kromě teoretických hodnot CMC pouze složení směsných micel X_M a molekulární interakční parametr β_M . Již z obrázku 18 a 19 je vidět diametrální rozdíl mezi chováním směsí tenzidů ve srovnání s ideálními hodnotami CMC. To potvrzují i hodnoty X_M a β_M v tab. 4. Složení směsných micel X_M má sice stoupající tendenci podobně jako konduktometrické hodnoty X_M , přesto všechny mají fyzikální smysl. Obdobně jako v předchozím způsobu stanovení, je potvrzen závěr, že stoupající koncentrace SDS ve směsi favorizuje větší zastoupení tohoto tenzidu ve směsných micelách, než by odpovídalo ideální směsi. Pro nízké zastoupení SDS ve směsi má interakční koeficient β_M zápornou hodnotu, což svědčí o vzájemné interakci obou tenzidů ve směsné micelle. Další hodnoty β_M jsou blízké 0, repulzní síly mezi molekulami by neměly být velké.

Hodnoty parametru jsou v souladu s obr. 19.

6.2.3 Standardní volná energie micelizace

Tendence surfaktantů tvořit micely může být hodnocena na základě standardní volné energie micelizace ΔG_{mic}^0 . Pokud je tvorba micel spontánní proces, jsou hodnoty standardní volné energie menší než 0 [37]. Existuje řada metod výpočtů energie v závislosti na typech tenzidů ve směsi. Pro naše výpočty byla použita rovnice.

$$\Delta G_{mic}^0 = (1 + \beta)RT \ln CMC \quad (9)$$

Kde: β - vázání protiiontů na micelu

R – univerzální plynová konstanta

T – teplota v °K

CMC – příslušná kritická micelární koncentrace

Ta bývá běžně aplikována na ionické tenzidy typu AB [42] a lze ji využít i pro směsi tenzidů [43].

Výsledky získané z konduktometrických měření jsou uvedeny v tab. 3. Ve všech případech bylo dosaženo záporných hodnot, což potvrzuje tvorbu micel bez ohledu na složení roztoku. Hodnoty ΔG_{mic}^0 jsou závislé na podmínkách měření a mohou se pohybovat v poměrně širokém rozmezí, např. pro SDS byly zaznamenány hodnoty vypočtené dle vzorce 9

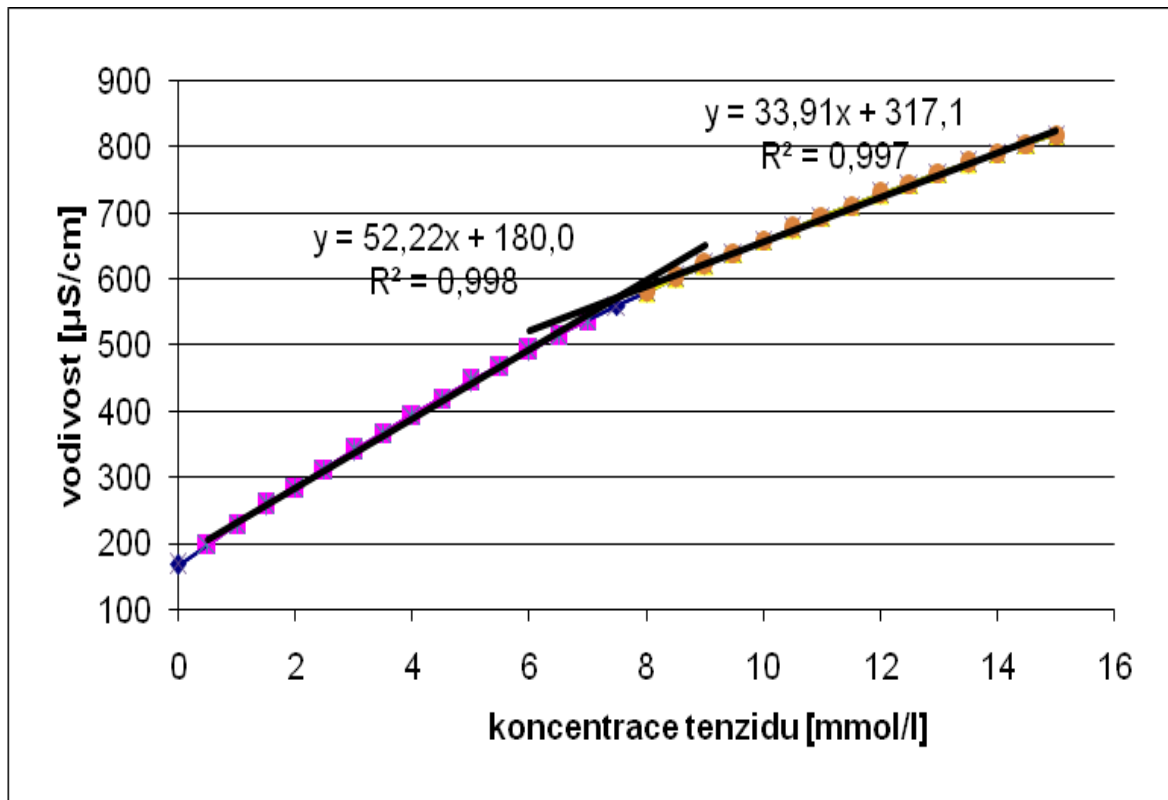
v intervalu 10 – 30 kJ/mol. Z našich měření nelze vypočítat žádné tendence v závislosti na složení směsi, lze pouze konstatovat, že tendence vzniku micel je výrazná.

6.3 Interakce ionických tenzidů se želatinou B

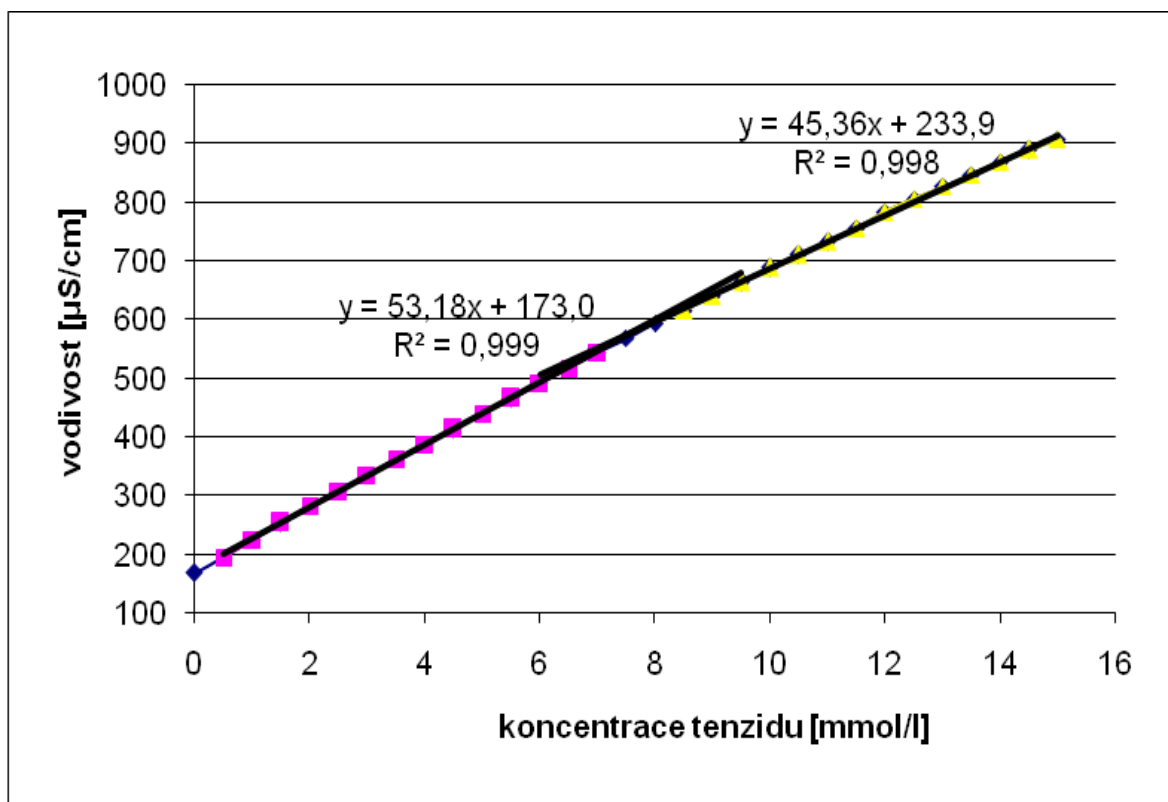
Pro sledování interakce se želatinou B byly použity anionické tenzidy SDS, SDSa a jejich směsi. Všechny složky byly použity bez předchozích úprav. Bylo pracováno pouze s vodnými roztoky bez úpravy reakčního prostředí (pH), při teplotě 40 °C, která zaručuje pro nízké koncentrace želatiny minimum mezimolekulárních interakcí [17, 18]. Vzhledem k zadání DP a vybavení laboratoře byly interakce studovány pomocí kombinace potenciometrických a vodivostních titrací a sledováním změn povrchového napětí tenziometricky Willhelmyho metodou.

6.3.1 Měření vodivosti a pH

Vodivostní a potenciometrické titrace byly prováděny pro samotné roztoky tenzidů a jejich tři směsi vyjádřené molárním zlomkem SDS jako $X_{\text{SDS}} = 0,25, 0,5$ a $0,75$ při konstantní koncentraci želatiny $c = 0,5\%$ (w/v). Pro srovnání výsledků byla provedena měření se zvýšenou koncentrací želatiny $c = 1\%$ (w/v) s čistými tenzidy a jejich směsí $X_{\text{SDS}} = 0,5$. Výsledky měření pro koncentraci želatiny $c = 0,5\%$ jsou uvedeny obrázku 20 a 21 a v tabulce č. 5.

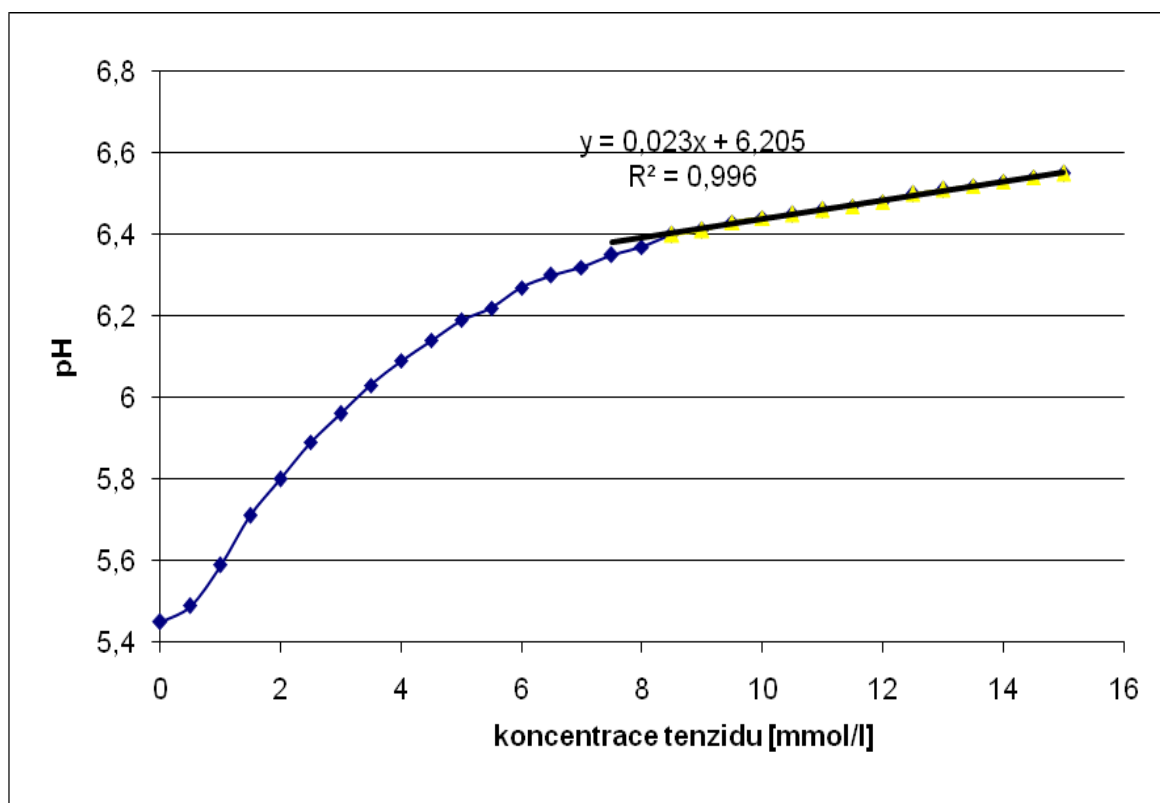


Obr. č. 20 – Závislost vodiivosti na koncentraci SDS v přítomnosti 0,5% želatiny

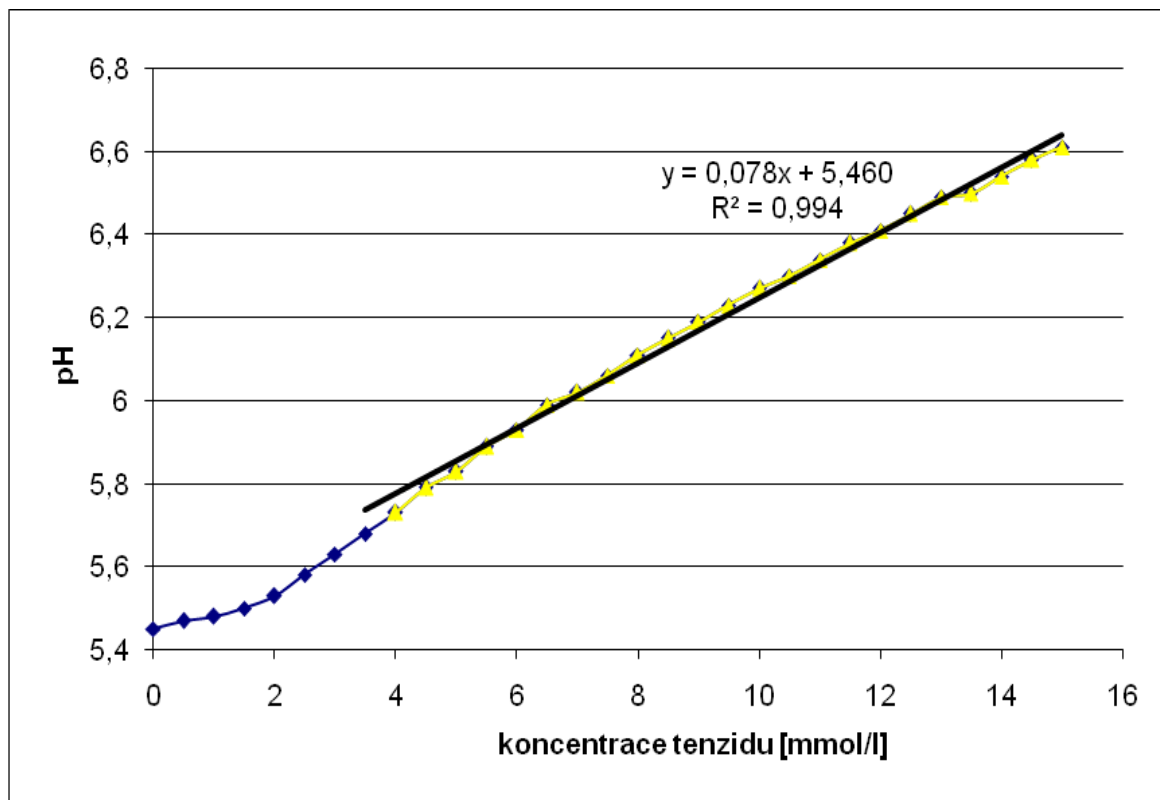


Obr. č. 21 – Závislost vodiivosti na koncentraci SDSa v přítomnosti 0,5% želatiny

Z obrázku 20 a 21 je vidět, že v obou případech lze proložit 2 přímkami v různých směrech tak, že při vysokém R^2 ($R^2 = 0,998$) jsou prakticky všechny body závislosti součástí jedné nebo druhé přímky. To by svědčilo o tom, že v systému při daných podmínkách neprobíhá prakticky žádná interakce, respektive není daným postupem zjistitelná. V případě reakce by totiž měla být část závislosti nelineární [17, 31, 44]. Důvody pro neexistenci výraznější interakce leží s největší pravděpodobností v podmínkách reakce. pH interakce začínalo těsně nad hodnotou izoelektrického bodu želatiny a přidavky tenzidů v obou případech způsobovaly postupné zvyšování pH. Jeho vyšší hodnoty vedou následně k eliminaci kladných nábojů na řetězci želatiny a tím k eliminaci vazby tenzidů na základě elektrostatických sil. Polárně – nepolární charakter takového řetězce následně snižuje i vazbu pomocí hydrofóbních interakcí.



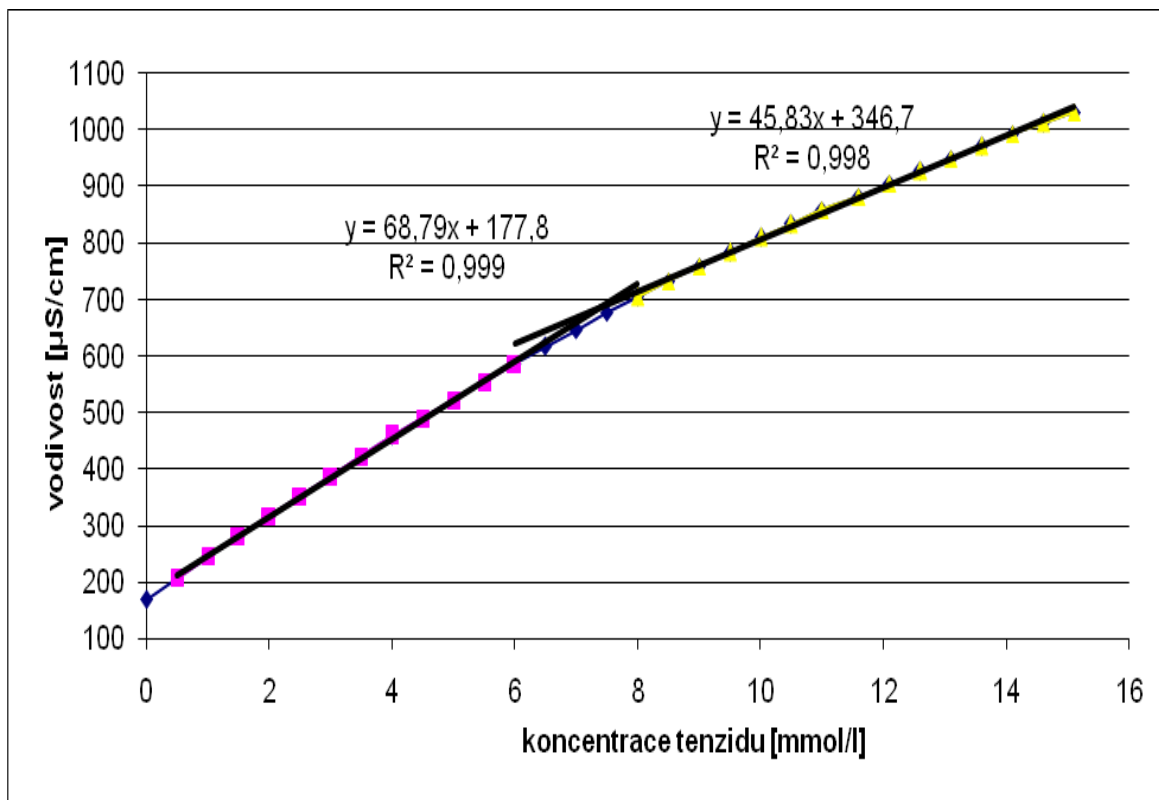
Obr.č. 22 – Potenciometrická titrace 0,5% roztoku želatiny roztokem SDS



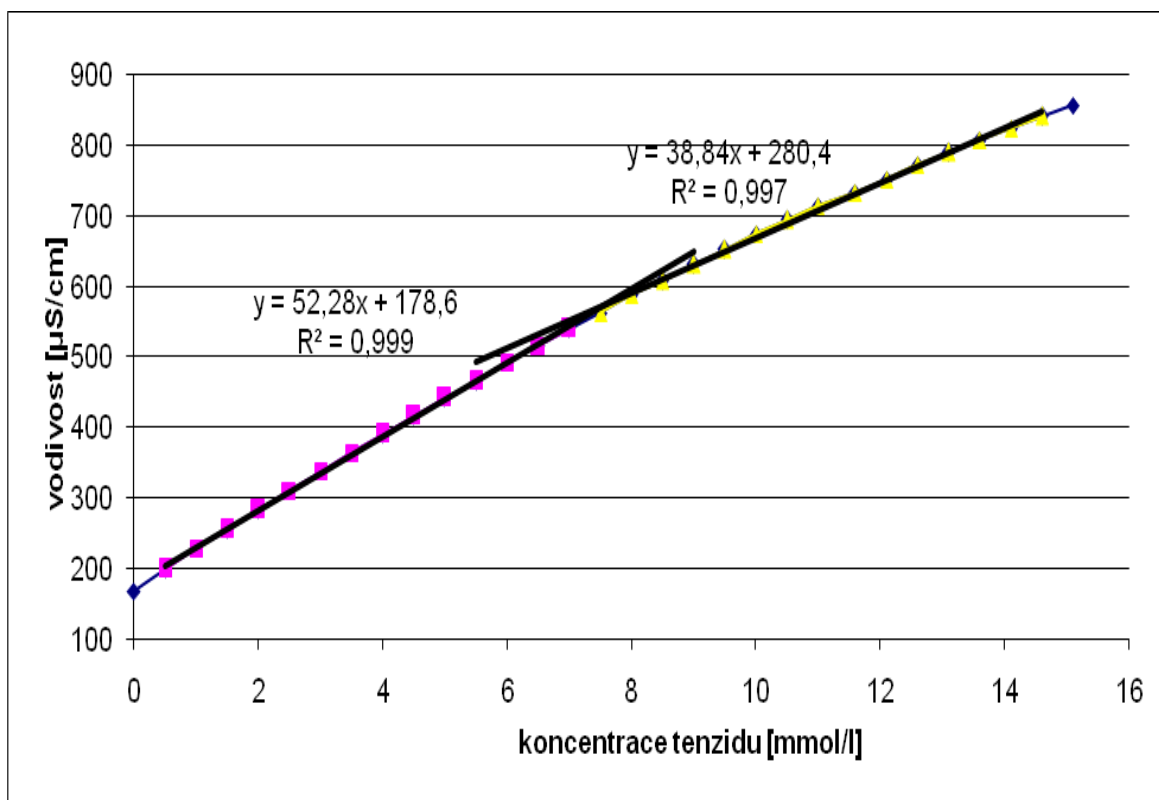
Obr. č. 23 - Potenciometrická titrace 0,5% roztoku želatiny roztokem SDSa

Na obrázku č. 22 a 23 jsou uvedeny změny pH, ke kterým došlo při potenciometrických titracích oběma tenzidy při $c_{\text{žel}} = 0,5 \%$.

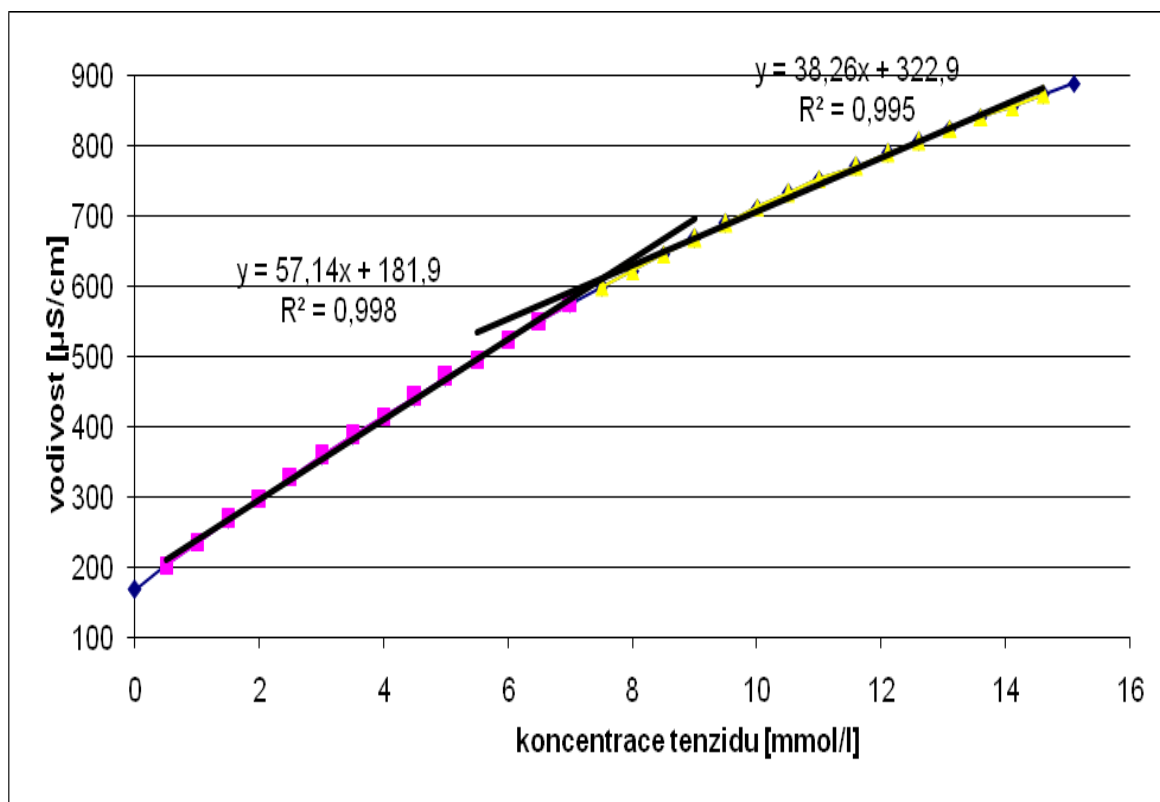
Závislost pH na koncentraci SDS (obr. 22) ukazuje na postupné ustalování hodnoty pH, kterého se ovšem v daném koncentračním intervalu nepovedlo dosáhnout. Výsledek je odlišný od obdobných měření Sovilj [17], kde došlo k ustálení hodnot pH při koncentracích těsně nad 10 mmol/l, a které signalizují ukončení elektrostatických interakcí. Důvody neustálého růstu pH vysoko nad $\text{pH} = 6$ se nepodařilo objasnit. Obdobný charakter vykazuje i SDSa (obr. 23). Postupný přídavek tenzidu do směsi vede k postupnému zvyšování pH směsi, které se pohybuje vysoko nad izoelektrickým bodem želatiny a potvrzuje, podobně jako v případě SDS, nevhodné reakční podmínky vazby tenzidů na želatinu. Charakter závislosti je podobný chování SDSa ve vodě (obr. 17) V obou případech je při nízkých koncentracích tenzidů patrná lagová fáze, která je v roztoku se želatinou výraznější. Konduktometrie směsí obou tenzidů s 0,5% želatinou je uvedena na obr. 24 - 26.



Obr. č. 24 – Konduktometrická titrace 0,5% želatiny směsí $X_{\text{SDS}} = 0,25$



Obr. č. 25 – Vodivostní titrace 0,5% želatiny směsí tenzidů $X_{\text{SDS}} = 0,5$



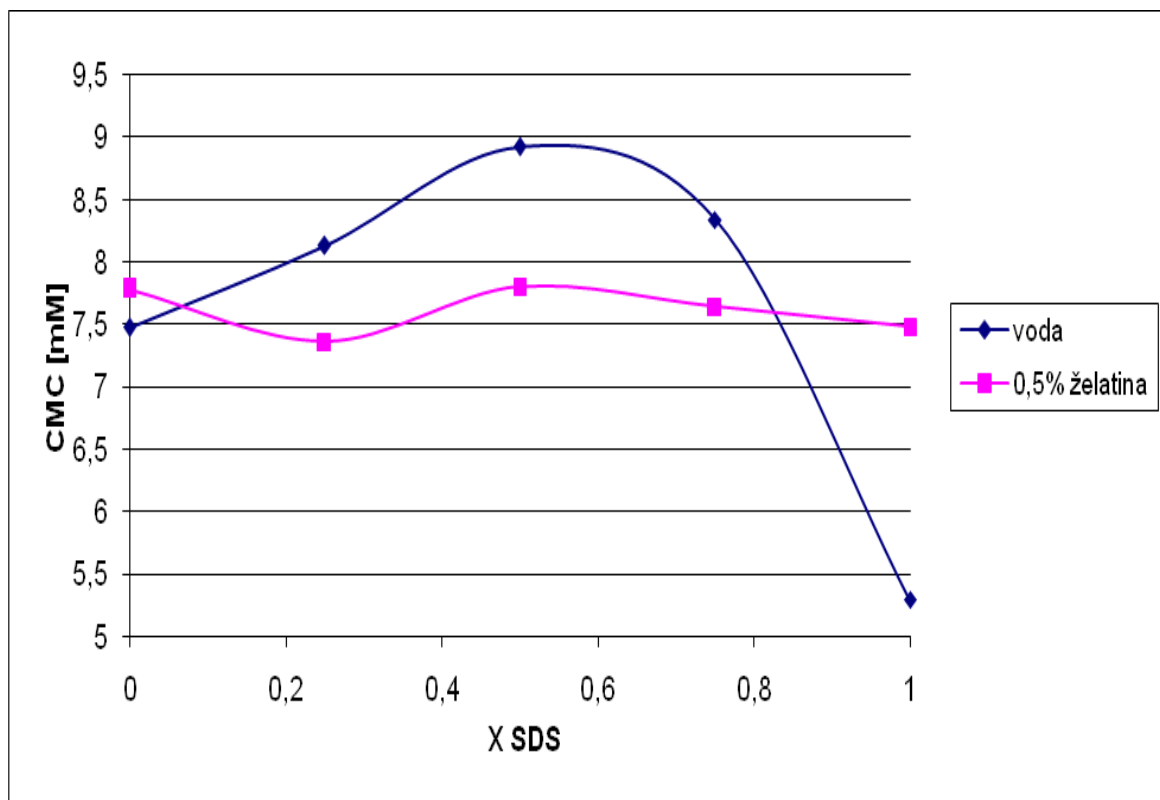
Obr. č. 26 – Závislost vodičnosti 0,5% roztoku želatiny na koncentraci směsi tenzidů $X_{SDS} = 0,75$

Obdobně jako v případě samotných tenzidů nebyly zaznamenány prakticky žádné koncentrační regiony, ve kterých by byl nelineární průběh závislosti. Ani v těchto případech tedy nebyla evidována přímou konduktometrií významnější interakce. Důvody jsou podle našeho názoru stejné, jako u jednotlivých tenzidů. Všechny uvedené titrační křivky umožnily vyhodnotit CMC čistých složek a jejich směsí standardním postupem. Výsledky jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. č. 5 – Hodnoty CMC v 0,5% želatině

Složení směsí X_{SDS}	CMC [mmol/l] 1. měř.	CMC [mmol/l] 2. měř.	Směrnice S_1 1.měř.	Směrnice S_1 2.měř.	Směrnice S_2 1.měř.	Směrnice S_2 2.měř.
0	7,78	7,87	53,2	52,0	45,4	46,5
0,25	7,36	7,30	68,8	68,8	45,8	50,4
0,5	7,80	7,58	52,2	51,6	38,3	38,8
0,75	7,64	7,47	56,6	57,1	36,6	36,8
1	7,48	7,52	52,2	52,2	33,9	34,0

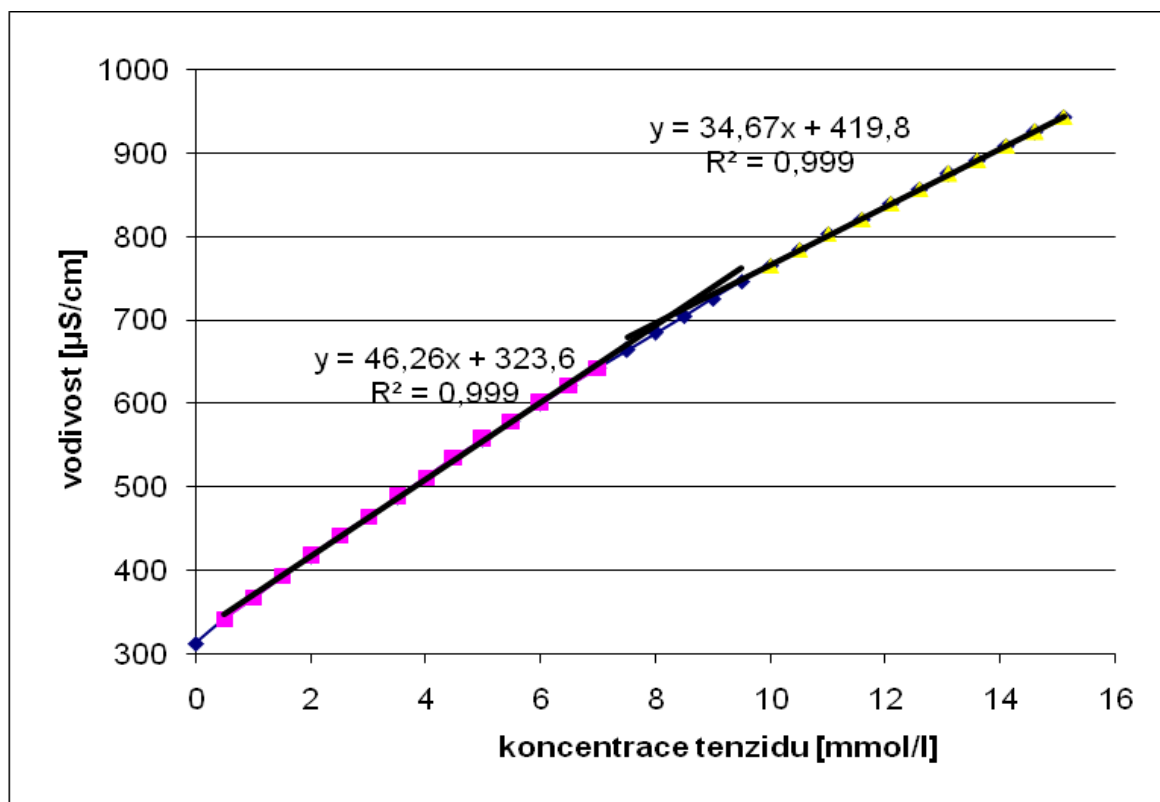
Z tabulky je především zřejmé, že hodnoty těchto CMC se pohybují ve velmi úzkém rozmezí 7,4 – 7,8 mmol/l bez ohledu na použitý tenzid nebo jeho směs. Pokud porovnáme hodnoty CMC v přítomnosti želatiny s hodnotami CMC ve vodě obr. 27, zjistíme, že všechny hodnoty CMC směsí vodných roztoků jsou větší než CMC v 0,5% želatíně.



Obr. č. 27 – Srovnání CMC ve vodě a roztoku želatiny

Je zřejmé, že klíčovou roli ve velikosti koncentrace tenzidu při které, dochází ke změně směrnice hraje želatina a rozdíly ve složení směsí se zdají být podružné. Koncentrace tenzidů uvedené v tabulce 5 a na příslušných obrázcích, jsou totiž uváděny jako celkové koncentrace obou tenzidů. Je tedy dosaženo CMC směsí vždy při různém zastoupení daného tenzidu ve směsi. Pro ověření role želatiny bude zapotřebí provést další pokusy, především s její různou koncentrací.

Z těchto důvodů byly provedeny konduktometrické titrace 1% želatiny jednotlivými tenzidy a jejich směsí 1:1 ($X_{SDS} = 0,5$).



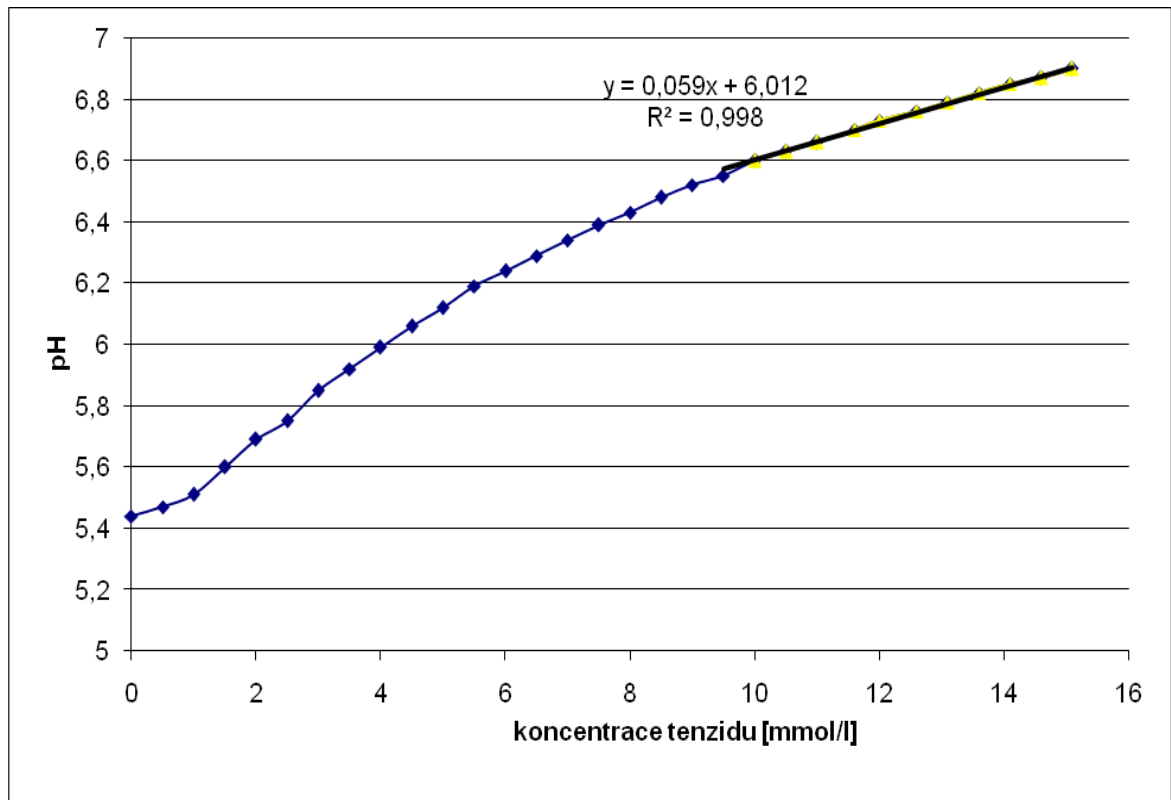
Obr. č. 28 – Konduktometrická titrace 1% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 1:1

Grafické záznamy jsou poměrně podobné. Jeden z nich, interakce se směsí tenzidů je uveden na obr. 28.

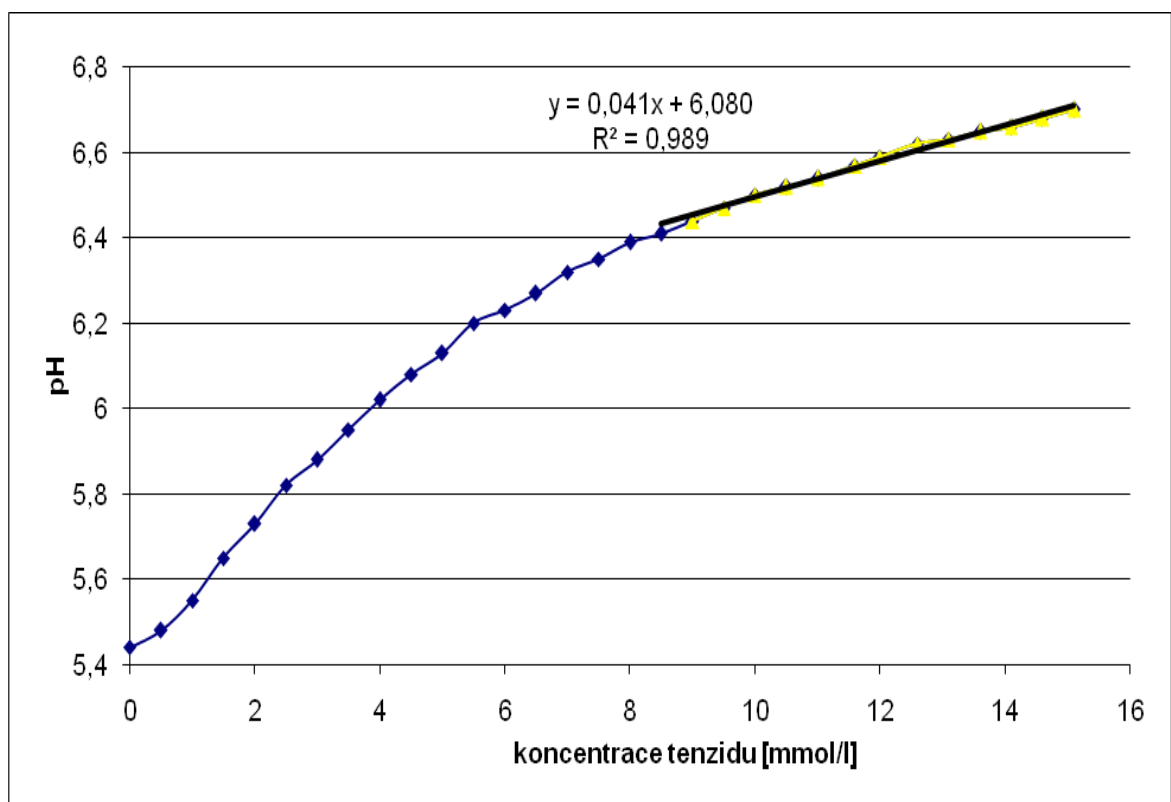
Ve všech 3 případech jsou rozdíly ve směrnících přímkových částí menší než při titraci 0,5% roztoku želatiny a zejména ve všech případech existuje úzká nelineární část v rozmezí 7,5 – 10 mmol/l tenzidu. To signalizuje možnost interakce se želatinou. Její rozsah by však byl minimální.

O velmi podobném chování obou tenzidů a jejich směsí v přítomnosti 0,5% želatiny svědčí i hodnoty směrnice první přímky S_1 (tab. 5), které jsou až na směs $X_{\text{SDS}} = 0,25$ prakticky stejné, na rozdíl od stejných směrníc v přítomnosti 1% želatiny, které se pohybují v rozmezí 44 (SDS) až 49 (SDSa). Zdá se, že sklon přímkové části v první fázi je závislý na koncentraci želatiny. Řešení tohoto problému vyžaduje další experimenty.

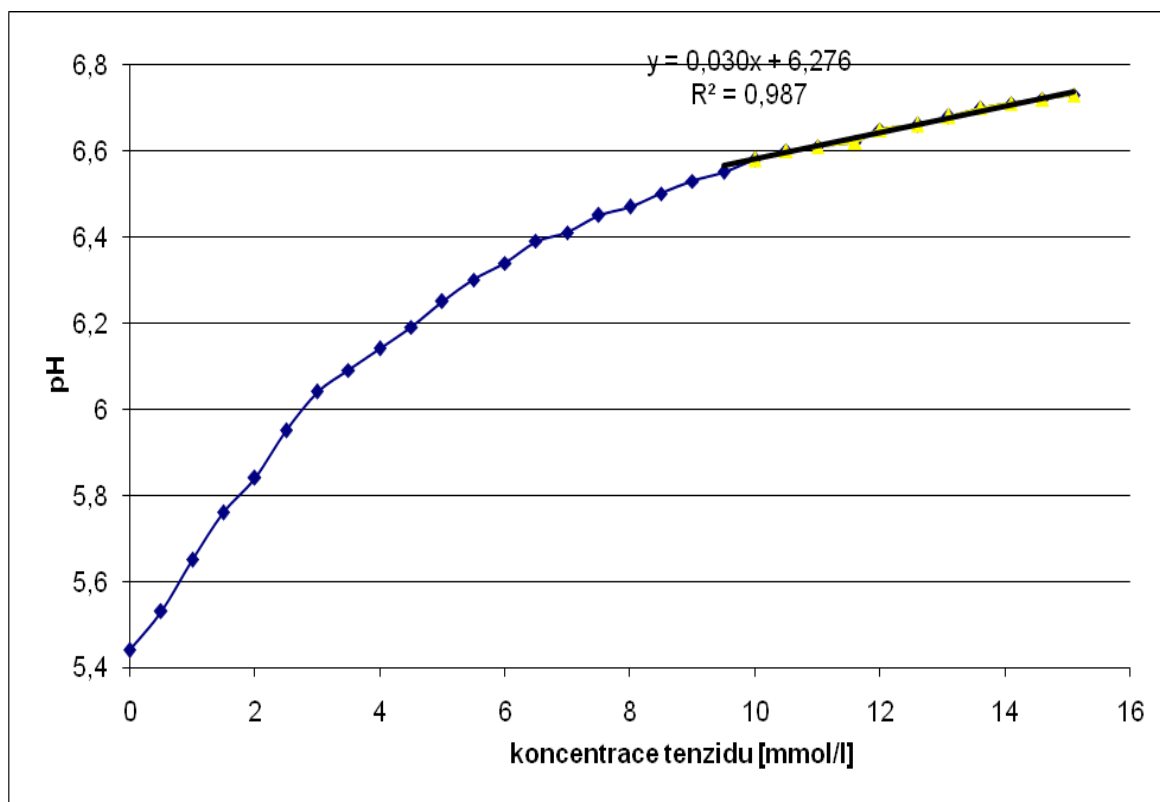
Potenciometrické závislosti pH na koncentracích tenzidů jsou uvedeny na obr. 29, 30 a 31.



Obr. č. 29 – Potenciometrická titrace 0,5% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 1:4



Obr. č. 30 – Potenciometrická titrace 0,5% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 1:1



Obr. č. 31 – Potenciometrická titrace 0,5% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 4:1

Všechny závislosti mají obdobný charakter, tj. se stoupající koncentrací tenzidů roste hodnota pH a v daném koncentračním rozmezí tenzidů nedošlo k jejímu ustálení. V případě samotného SDSa a jeho směsí lze nalézt při nízkých koncentracích určitý zlom, který se pohybuje v rozmezí 0,5 – 1 mmol/l, a který je menší než obdobný zlom ve vodném roztoku SDSa. Při vyšších koncentracích tenzidů a jejich směsí získává závislost pH na koncentraci lineární charakter. Proto byly proloženy přímkou ($R^2 = 0,995$) a určeny první experimentální body, které se od přímkového charakteru odlišují. Výsledky jsou uvedeny v tab. 6.

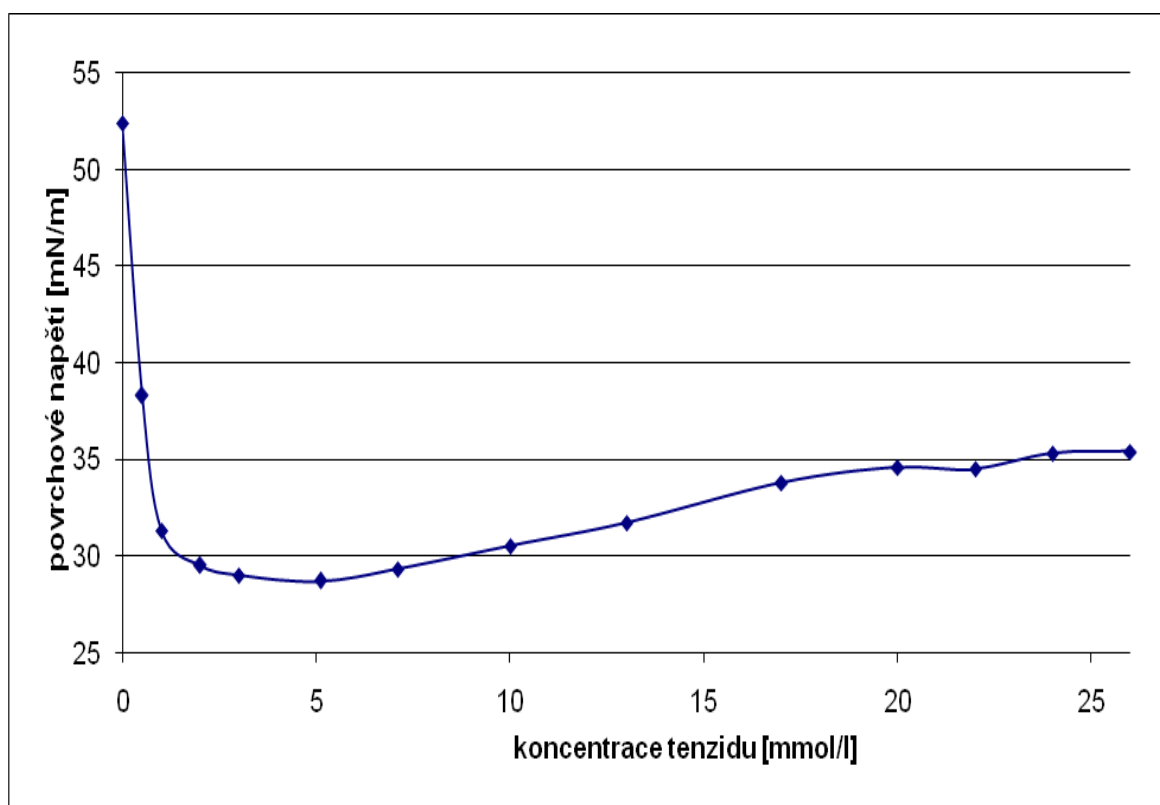
Tab. č. 6 – První hodnoty nelinearity

X_{SDS}	Koncentrace tenzidů [mmol/l]		pH	
	1.měření	2.měření	1.měření	2.měření
0	4	4,5	5,8	5,4
0,25	9,5	9,5	6,5	6,6
0,5	9	8,5	6,4	6,4
0,75	9,5	9,5	6,5	6,5
1	8	9,5	6,4	6,4

Z tabulky je zřejmé odlišné chování SDSa. Přímková závislost je delší a zasahuje do poměrně nízkých koncentrací. Domníváme se, že tento průběh je zapříčiněn vznikem ekvivalentního množství OH^- iontů [34]. Přítomnost SDS ve směsi způsobila „srovnání“ ostatních závislostí z pohledu odchylek od nelinearity prakticky na konstantní úroveň.

6.3.2 Tenziometrická měření

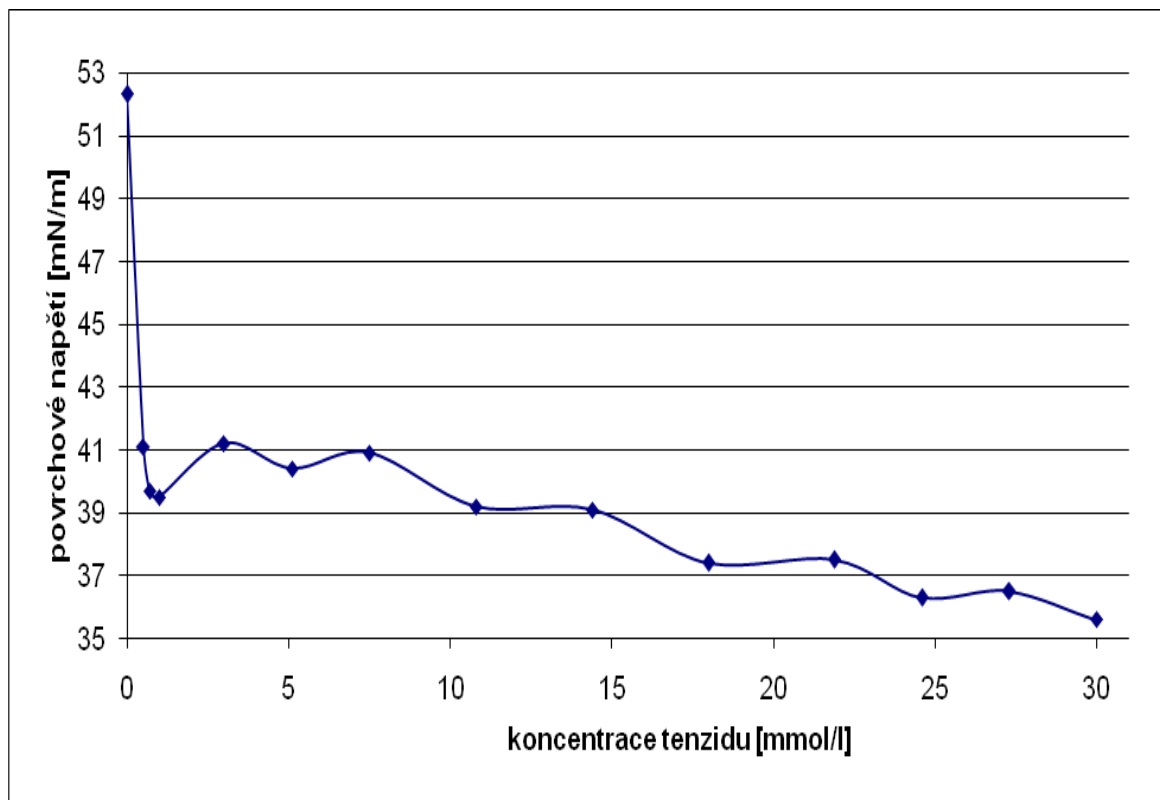
Tenziometrická měření byla provedena pouze s 0,5% želatinou, jak pro čisté tenzidy, tak i jejich směsi. Podmínky stanovení ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, bez úpravy pH) byly stejné jako při vodivostních měřeních. Každé měření bylo provedeno nejméně dvakrát. Měřilo se do takové koncentrace tenzidů a jejich směsí, při které bylo dosaženo hodnoty povrchového napětí stejné, jako při měření vodných roztoků. Výsledky jsou uvedeny na obr. č. 32 – 36.



Obr. č. 32 – Změna povrchového napětí v systému želatina – SDSa

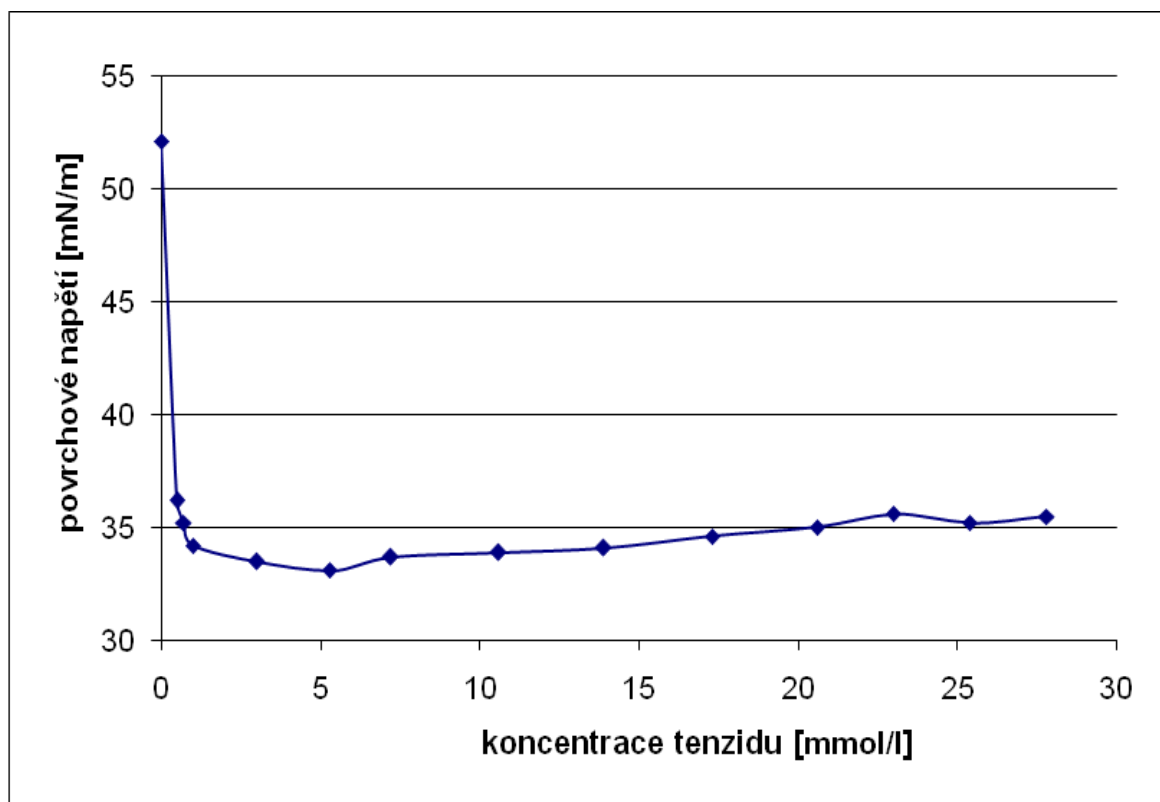
Obr. 32 znázorňuje změny povrchového napětí v závislosti na koncentraci SDSa. Průběh připomíná klasickou závislost ve vodě používanou pro stanovení CMC. Je zřejmé, že za daných podmínek nedochází k žádné interakci mezi želatinou a SDSa.

Jiný průběh má stejná závislost pro SDS (obr. 33).



Obr. č. 33 – Změna povrchového napětí v systému želatina – SDS

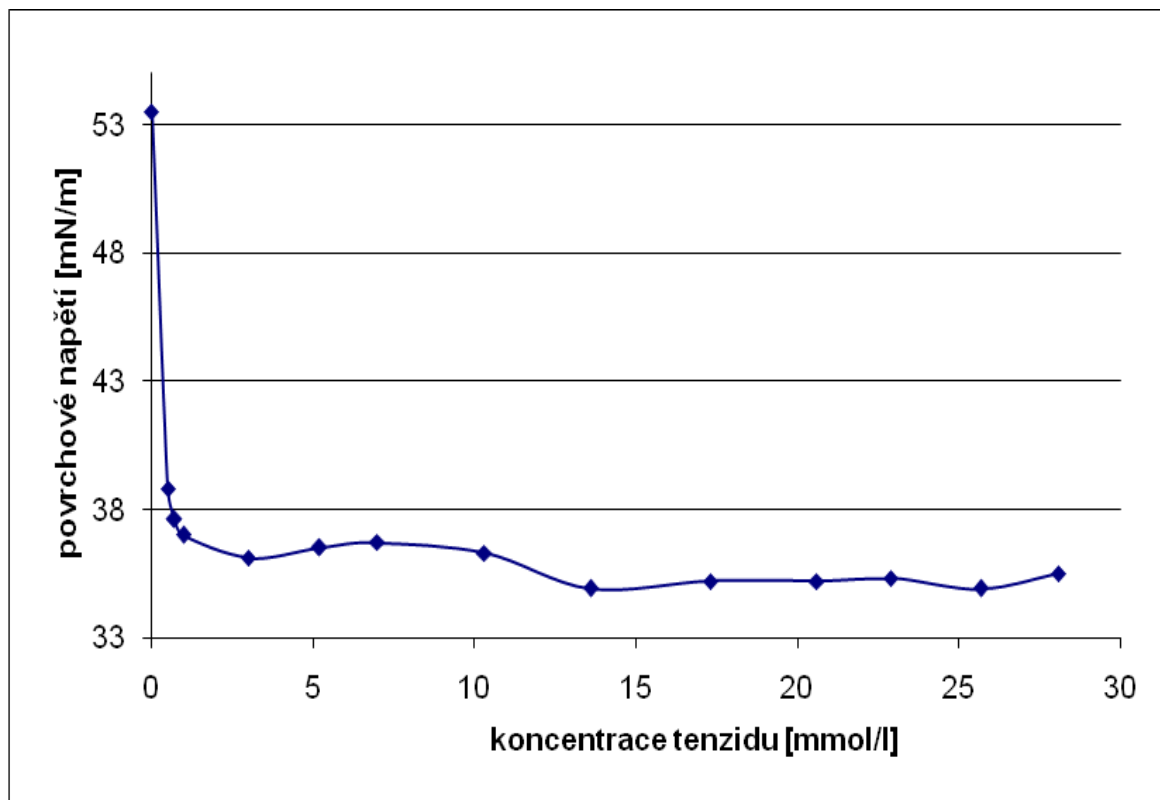
V první fázi dochází k prudkému poklesu povrchového napětí až na hodnotu 39,5 mN/m při koncentraci SDS = 1,0 mmol/l a v zápětí k růstu na 41 mN/m. Tento pokles je obdobný poklesu uváděném v literatuře [1], a který je přičítán kosurfaktantům. Některé frakce želatiny by tuto roli mohly sehrát. V další fázi se ustaluje hodnota povrchového napětí na cca 41 mN/m. K dalšímu poklesu dochází po dosažení koncentrací v rozmezí 10,5 – 14 mmol/l a k vyrovnání povrchového napětí s hodnotami vodných roztoků přibližně při 28 – 30 mN/m. Tato závislost byla proměřována několikrát, s poměrně velkým rozptylem hodnot, respektive koncentračních rozmezí SDS v intervalu vzniku komplexu želatina – SDS. Přesto lze konstatovat, že dochází k interakci a lze odhadnout i CAC_{SDS} , která se pohybuje těsně pod 1 mmol/l, což se blíží hodnotám stanoveným např. Buronem [18].



Obr. č. 34 – Změna povrchového napětí v systému želatina – 0,25 X_{SDS}

Na obr. 34 je vidět průběh studované závislosti pro směs $X_{SDS} = 0,25$. Tato směs obsahuje větší množství SDS. Ten zřejmě ovlivnil průběh závislosti. Ta je obdobná chování SDSa (obr. 32) a dokazuje, že k žádné interakci v tomto systému nedochází.

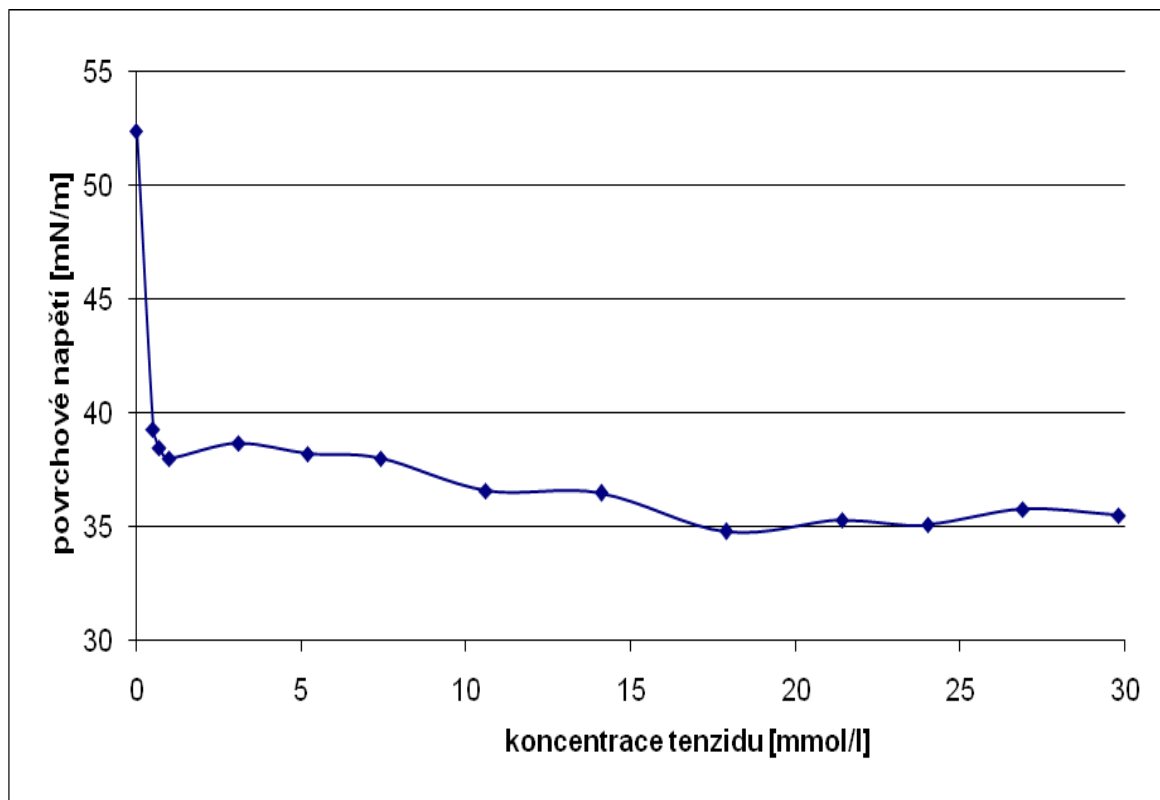
Chování molární směsi SDS:SDSa v poměru 1:1 je zřejmé na obr. 35.



Obr. č. 35 – Změna povrchového napětí v systému želatina – 0,5 X_{SDS}

V této směsi se zvyšuje podíl SDS. Závislost je opět charakterizována prudkým počátečním poklesem povrchového napětí až po koncentrační rozmezí směsi přibližně 1 mmol/l. Další průběh je charakterizován přibližně konstantní hodnotou povrchového napětí (37 mN/m) až do koncentrace směsi přibližně 10,5 – 11 mmol/l. Ustálení minimálních hodnot napětí nastává při koncentraci 13 – 14 mmol/l. Lze tedy říci, že v tomto případě byla zaznamenána slabá interakce mezi želatinou a směsí. Roli zřejmě hraje přítomnost SDS.

Výsledky studia poslední z měřených směsí $X_{SDS} = 0,75$ jsou zřejmé na obrázku 36.



Obr. č. 36 – Změna povrchového napětí v systému želatina – 0,75 X_{SDS}

Obdobně jako v jiných případech, kdy byl součástí systému SDS, je prokazatelná interakce dané směsi se želatinou. Z obrázku lze odečíst CAC, která se pohybuje kolem 0,7 mmol/l a dosažení povrchově méně aktivního komplexu se želatinou při $c_{\text{směsi}} \sim 15$ mmol/l. Povrchového napětí vodných roztoků je dosaženo při $c_{\text{směsi}} = 18 - 20$ mmol/l.

Tenziometrickým stanovením se podařilo prokázat slabé interakce mezi želatinou, SDS a směsmi, které SDS obsahovaly. SDSa a směs s nízkým obsahem SDS nejevily měřitelnou interakci. Interakce těchto směsí je tedy dána přítomností SDS. Role SDSa je nejasná, z největší pravděpodobnosti se za daných podmínek reakce nezúčastňuje.

ZÁVĚR

Diplomová práce byla vypracována dle zadání. Všechna měření probíhala v podmínkách, které jsou blízké izoelektrickému bodu želatiny typu B nebo těsně nad ním. Konduktometrické a potenciometrické titrace a tenziometrická měření byly prováděny v roztocích bez dalších úprav. Pro experimenty byla použita koncentrace želatiny $c = 0,5\%$. Pouze pro upřesnění některých skutečností byla použita 1% želatina. Praktická část byla rozdělena na dva okruhy. V prvním bylo sledováno chování vodných roztoků tenzidů a jejich směsí při podmínkách, které byly uvažovány při interakci se želatínou. Na závěr každého měření byly vypočítány kritické micelární koncentrace a další. Ve druhé části byly sledovány samotné interakce tenzidů se želatínou. Všechna měření byla provedena při $40\text{ }^\circ\text{C}$ a bez úprav reakčního prostředí. Každé stanovení bylo provedeno nejméně dvakrát.

Z provedených měření vyplývají následující závěry:

- 1 CMC vodných roztoků SDS, SDSa a jejich směsí, charakterizované molárním zlomkem X_{SDS} (0,25, 0,5 a 0,75) byly zjištěny konduktometrickými a tenziometrickými měřeními. Hodnota CMC SDSa byla oběma metodami zjištěna cca 7 mmol/l. Hodnota je nižší než CMC SDSa zjištěná jinými autory (10 – 13 mmol/l) [36]. Výsledky stanovení CMC SDS konduktometrií a tenziometrií se nepatrně liší (konduktometrie 5,3 mmol/l, tenziometrie 4,75 mmol/l). Hodnoty jsou opět nižší než běžně uváděné hodnoty CMC SDS (8,0 mmol/l) [17].
- 2 Na zjištěné hodnoty CMC obou tenzidů a jejich směsí byla aplikována Rubingova teorie potvrzující vzájemné interakce směsí tenzidů ve vodných roztocích. Dále bylo vypočteno molární složení tenzidů v micelách X_M a molární interakční parametr β . V obou případech stanovení výsledky dokazují, že oba tenzidy se ve směsných micelách chovají atypicky a dochází pravděpodobně k repulzi tenzidů.
- 3 Dále byla stanovena Gibbsova energie micelizace pro oba tenzidy a jejich směsí. Její hodnoty se pohybovaly od -22,2 do -17,5 kJ/mol. Výsledky svědčí o spontánní tvorbě micel jak u samotných tenzidů, tak u jejich směsí.
- 4 V další části byla hodnocena interakce želatiny s tenzidy a jejich směsmi kombinací potenciometrických a vodivostních měření. Kombinace těchto metod neprokázala, při daných podmínkách, interakci mezi želatínou a tenzidy.

- 5 Tenziometrické vyhodnocení interakce změn povrchového napětí přineslo odlišné výsledky od stanovení vodivostních. Byly zjištěny interakce mezi želatinou a SDS a směsí SDS:SDSa s vyšším obsahem SDS. U samotného SDSa a jeho směsí, X_{SDS} 0,25, nebyly zaznamenány interakce ani tímto způsobem.
- 6 V práci bylo konstatováno, že nastavené reakční podmínky (pH reakce mírně nad IEP želatiny) jsou nevhodné pro zjištění výraznějších interakcí především pro SDSa.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons. New Jersey 2004. ISBN 0-471-47818-0.
- 2 *Fyzikální, chemické a technické vlastnosti povrchově aktivních látek*. Vzdělávací portál UTB Zlín. [online]. [cit. 2013-25-04]. Dostupný z www: <http://utb.cepac.cz/Screens/Default.aspx>
- 3 MYERS. D. *Surfactant Science and Technology*. New Jersey 2006. ISBN 10 0-471-68024-9.
- 4 Dělení PAL. Dostupné z www: <<http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/hs.pdf>> [online] [cit. 2013-22-04].
- 5 ŠMIDRKAL, J. *Tenzidy detergenty dnes*. Chemické listy 93, 421 - 427 (1999).
- 6 BLAŽEJ, A. *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava. Alfa a SNTL, 1977.
- 7 *Handbook On Soaps, Detergents & Acid Slurry*, 2Nd Edition. ISBN 81-7833-093-8.
- 8 PATIST, A. v knize *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (Holmberg K., ed.), sv. II., kap. 13. J Wiley, London 2002.
- 9 PATIST, A., Oh. S. G., Leung, R., Shah D. O. *Colloid Surfaces*, A 176, 3 (2001).
- 10 GODDARD, E. D., ANANTHAPADMANABHAN, K. P. *Interactions of Surfactant with Polymers and Proteins*. Florida: CRC Press, 1993. ISBN 0-8493-6784-0.
- 11 GODDARD, E. D. and BENSON, G. C. *Conductivity of aqueous solutions of some paraffin chain salts*. Can. J. Chem., 35, 986, 1957.
- 12 CRUDDEN, J. J., LAMBERT, B. J., KOHL, R. W. *Industrial Applications of Surfactants III*, ed. KARSA, D. R., pp 95 - 119, Royal Society of Chemistry, 1992.
- 13 ESCHWEILER, A. 279, 39, 1994.
- 14 HART, J. R., DeGEORGE, M. T., *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 31, pp 223 - 236, Sept./Oct. 1980.
- 15 NELSON, M. F., STEWART, Jr. and D., *J. Soc Chemists*, 7, pp 122 - 131, 1956.
- 16 GRIFFITHS, P. C., CHEUNG, A. Y. F. *Interaction Between Surfactants and Gelatin in Aqueous Solutions*. Materials Science and Technology. 2002, Vol. 18, 591 – 599.

- 17 SOVILJ, V. *Conductometric and Potentiometric Investigations of Ionic Surfactant – Gelatin Interaction*. Colloid Polym Sci. 1998, Vol 276, 328 – 334.
- 18 BURON, C., FILIATRE, C., MEMBREY, F., FOISSY, A., ARGILLIER, J. F. *Interaction Between Gelatin and Sodium Dodecyl Sulphate: Binding isotherm and solution properties*. Colloid and Polymer Science. 2004, Vol. 282, 446 – 453.
- 19 HOLMBERG, K., JÖNSSON, BO., KRONBERG, B., LINDMAN, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. ISBN 0-471-49883-1.
- 20 DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- 21 DYLEVSKÝ, I. *Funkční anatomie*. Grada Publishing 2009, ISBN 978-80-247-3240-4.
- 22 MLEZIVA, J., KÁLAL, J. *Základy makromolekulární chemie*. Alfa a SNTL, 1986.
- 23 MLÁDEK, M. *Zpracování odpadů kožedělného průmyslu*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1971.
- 24 VEIS, A. *The Macromolecular Chemistry of Gelatin*, Academic Press, New York, 1964.
- 25 MC WILLIAMS, M. *Nutrition and Dietetics*, Eight Edition, ISBN 0130394866.
- 26 BROZE, G. *Handbook of detergents – Part A: Properties*. New York: Marcel Dekker, 1999. ISBN 0-8247-1417-2.
- 27 BRYCHTOVÁ, M. *Polymery v kosmetických přípravcích*. Bakalářská práce FT UTB Zlín, 2012.
- 28 MENCLOVÁ, H. *Tvorba a vlastnosti polyelektrolytových komplexů želatina/karboxymethylcelulóza*. Doktorská Disertační práce FT UTB Zlín, 2002.
- 29 KŘIVINKA, M. *Heterogenní interakce povrchově aktivních látek s polyelektrolyty a polyelektrolytovými komplexy*. Disertační práce Zlín, 1995.
- 30 HOLČAPKOVÁ, P. *Interakce polymerů s tenzidy*. Bakalářská práce FU UTB Zlín, 2012.
- 31 WHITESIDES, T. H., MILLER, D. D. *Interactions between Photographic Gelatin and Sodium Dodecyl Sulfate*. Vol 10, 1994. 2899 – 2909.
- 32 Společnost Krüss. [online] [cit. 2013-28-04]. Dostupné z www: <http://www.kruss.de/de/home.html>.

- 33 Hamposyl Surfactants: *The Use of N-acyl Sarcosinate Surfactants in Personal Care Products*. Hampshire Chemical Corporation, 2000.
- 34 TSUBONE, K. and ROSEN, M. J. *Structural Effect on Surface Activities of Anionic Surfactants Having N-acyl-N-methylamide and Carboxylate Groups*. J. Colloid Interface Sci. 2001, Vol. 244, 394 – 398.
- 35 FUGUET, E., RAFÓLS, C., ROSES, M. and BOSCH, E. *Critical Micelle Concentration of Surfactants in Aqueous buffered and unbuffered Systems*. Amel. Chim. Acta 2005, Vol. 548, 95 – 100.
- 36 RAY, G. B., GHOSH, S. and MOULIK, S. P. *Physicochemical studies on the Interfacial and Bulk Behaviours of Sodium N-Dodecanoyl Sarsocinate*. J. Surfact. Deterg. 2009, Vol. 12, 131 – 143.
- 37 SZYMCZYK, K. and JANCZUK, B. *Thermodynamics of Micellization of Aqueous Solutions of Binary Mixtures of Two Anionic Surfactants*. Langmuir 2009, Vol. 25, 4377 – 4383.
- 38 VINCENCOVÁ, E. *Interakce anionických a neionických surfaktantů se želatinou*. Diplomová práce FT UTB Zlín, 2010.
- 39 HAGUE, E., DAS, A. R., RAKSHIT, A. K. and MOULIK, S. P. *Properties of Mixed Micelles of Binary Surfactant Combinations*. Langmuir, 1996, Vol. 12, 4084 – 4089.
- 40 SARMORIA, C., PUVVADA, S. and BLANKSCHTEIN, D. *Prediction of Critical Micelle Concentrations of Non ideal Binary Surfactant Mixtures*. Langmuir 1992, Vol. 8, 2690 – 2697.
- 41 STRNADOVÁ, H., KVÍTEK, L. *Vliv pufry na tvorbu micel vybraných povrchově aktivních látek*. Chem. Listy, 2009, Vol. 103, 315 – 319.
- 42 VOJTÍKOVÁ, M., KOPECKÝ, F., GREKSÁKOVÁ O. and OREMUSOVÁ, J. *Determination of the Critical Micelle Concentration, Hydrodynamic Micelle Radius and Experimental Partition Coefficient of N-Dodecyl-N-methylephedrimium Bromide*. Tenside Surf. Det. 2003, Vol. 40, 90 – 95.
- 43 MOULIK, S. P., HAGUE, M. E., JANA P. J. and DAS, A. R. *Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States*. J. Phys. Chem. 1996, Vol. 100, 701 – 708.
- 44 TAVERMIR, B. H. J. *Colloid Interface Sci.* 1983, Vol. 93, 419.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PAL	Povrchově aktivní látka
CMC	Kritická micelární koncentrace
CAC	Kritická agregační koncentrace
SDS	Dodecyl sulfát sodný
SDSa	N-lauroyl sarkosinát sodný
IEP	Izoelektrický bod
PEL	Polyelektrolyty
NMR	Nukleární magnetická rezonance
HLB	Hydrofilně-lipofilní rovnováha
PVP	Polyvinylpyrrolidon
°C	Stupeň Celsia
FAI	Fakulta aplikované informatiky
UTB	Univerzita Tomáše Bati
ÚTTTK	Ústav technologie tuků, tenzidů, kosmetiky
CTMAB	Cetyltrimethylammonium bromidem
Např.	například
Tzv.	tak zvaný
Příp.	případně
Tj.	to je

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. č. 1 - Základní dělení PAL [2].....</i>	12
<i>Obr. č. 2 - Změny vlastností roztoku SDS v závislosti na jeho koncentraci [2]</i>	15
<i>Obr. č. 3 - Grafické znázornění tvarů micel [2]</i>	16
<i>Obr. č. 4 - Závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu [2]</i>	17
<i>Obr. č. 5 - Závislost specifické vodivosti na koncentraci tenzidu.....</i>	18
<i>Obr. č. 6 - Závislost vázaného množství tenzidu na rovnovážné koncentraci volného tenzidu [10]</i>	24
<i>Obr. č. 7 - Závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu [10].....</i>	25
<i>Obr. č. 8 - Závislost povrchového napětí želatiny na koncentraci SDS [17]</i>	26
<i>Obr. č. 9 - Závislost viskozity na log.....</i>	27
<i>Obr. č. 10 - Používané mikropipety</i>	33
<i>Obr. č. 11 - Závislost měřené absorbance na pH</i>	35
<i>Obr. č. 12 - Přístroj pro měření absorbance roztoků</i>	35
<i>Obr. č. 13 - Sestava pro měření povrchového napětí</i>	39
<i>Obr. č. 14 - Zařízení pro stanovení vodivosti roztoků</i>	40
<i>Obr. č. 15 - Konduktometrické stanovení CMC SDS a SDSa.....</i>	43
<i>Obr. č. 16 - Tenziometrické stanovení CMC SDS a SDSa.....</i>	43
<i>Obr. č. 17 - Vliv koncentrace SDSa na pH roztoku</i>	44
<i>Obr. č. 18 – Závislost CMC směsí na jejich složení – vodivostní měření.....</i>	47
<i>Obr. č. 19 – Závislost CMC směsí na jejich složení – tenziometrická měření.....</i>	47
<i>Obr. č. 20 – Závislost vodivosti na koncentraci SDS v přítomnosti 0,5% želatiny.....</i>	52
<i>Obr. č. 21 – Závislost vodivosti na koncentraci SDSa v přítomnosti 0,5% želatiny.....</i>	52
<i>Obr. č. 22 – Potenciometrická titrace 0,5% roztoku želatiny roztokem SDS</i>	53
<i>Obr. č. 23 - Potenciometrická titrace 0,5% roztoku želatiny roztokem SDSa.....</i>	54
<i>Obr. č. 24 – Konduktometrická titrace 0,5% želatiny směsí $X_{SDS} = 0,25$</i>	55
<i>Obr. č. 25 – Vodivostní titrace 0,5% želatiny směsí tenzidů $X_{SDS} = 0,5$.....</i>	55
<i>Obr. č. 26 – Závislost vodivosti 0,5% roztoku želatiny na koncentraci směsi tenzidů $X_{SDS} = 0,75$</i>	56
<i>Obr. č. 27 – Srovnání CMC ve vodě a roztoku želatiny.....</i>	57
<i>Obr. č. 28 – Konduktometrická titrace 1% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 1:1</i>	58
<i>Obr. č. 29 – Potenciometrická titrace 0,5% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 1:4</i>	59
<i>Obr. č. 30 – Potenciometrická titrace 0,5% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 1:1</i>	59

<i>Obr. č. 31 – Potenciometrická titrace 0,5% želatiny směsí SDS:SDSa v poměru 4:1</i>	<i>60</i>
<i>Obr. č. 32 – Změna povrchového napětí v systému želatina – SDSa.....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. č. 33 – Změna povrchového napětí v systému želatina – SDS.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. č. 34 – Změna povrchového napětí v systému želatina – 0,25 X_{SDS}.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. č. 35 – Změna povrchového napětí v systému želatina – 0,5 X_{SDS}.....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. č. 36 – Změna povrchového napětí v systému želatina – 0,75 X_{SDS}.....</i>	<i>65</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. č. 1 – Rozdělení micel podle velikosti [2].....</i>	<i>16</i>
<i>Tab. č. 2 - Kritické micelární koncentrace a povrchové napětí vybraných PAL [33]</i>	<i>19</i>
<i>Tab. č. 3 – Vyhodnocení konduktometrických měření tenzidů a jejich směsí</i>	<i>45</i>
<i>Tab. č. 4 – Vyhodnocení tenziometrických měření tenzidů a jejich směsí</i>	<i>46</i>
<i>Tab. č. 5 – Hodnoty CMC v 0,5% želatině</i>	<i>56</i>
<i>Tab. č. 6 – První hodnoty nelinearity</i>	<i>60</i>