

Studium chování lauroyl sarkosinátu sodného v roztocích

Bc. Jaroslava Netíková

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslava Netíková**
Osobní číslo: **T12414**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie a ekonomika výroby tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**
Téma práce: **Studium chování lauroyl sarkosinátu sodného v roztocích**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Zopakování základů chemie tenzidů a jejich rozšíření o rozsáhlejší znalosti.
2. Podrobné studium vlastností, použití, aplikací lauroyl sarkosinátu sodného v laboratořích, průmyslu a běžném životě.

II. Praktická část

1. Charakterizace lauroyl sarkosinátu sodného dostupnými metodami (EI a ESI-MS, EA, IR, c.m.c, atd.)
2. Prostudovat změny pH roztoků lauroyl sarkosinátu sodného.
3. Změny c.m.c roztoku lauroyl sarkosinátu sodného na pH, iontové síle, atd.
4. Intrakce s betainem či jinými povrchově aktivními látkami.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] HOLMBERG, Krister. Surfactans and polymers in aqueous solution. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2003. ISBN 04-714-9883-1.

[2] MYERS, Drew. Surfactant science and technology. 3. vydání. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. ISBN 13978-0-471-68024-6.

[3] a další.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Rudolf

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

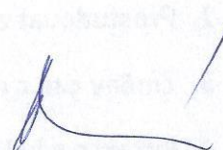
Termín odevzdání diplomové práce:

26. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Martina Černeková, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: NETIKOVÁ JAROSLAVA

Obor: TEVTDK

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 1.5.2014

.....
Netiková

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 nevydělečně 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 vzdělávacího 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 výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Teoretická část diplomové práce je zaměřena na zopakování základů chemie tenzidů a jejich rozšíření o rozsáhlejší znalosti. Dále jsou v práci podrobně prostudovány vlastnosti, použití a aplikace lauroyl sarkosinátu sodného v laboratořích, průmyslu a běžném životě.

V praktické části práce je lauroyl sarkosinát sodný charakterizován dostupnými metodami (ESI-MS, IR). Dále jsou popsány změny kritické micelární koncentrace roztoku lauroyl sarkosinátu sodného v závislosti na iontové síle. Část práce je věnována interakcím lauroyl sarkosinátu sodného s betainem a jinými povrchově aktivními látkami (SDS, SDBS, CPCI).

Klíčová slova:

Povrchově aktivní látky, tenzidy na bázi aminokyselin, sarkosiny, sarkosináty, kritická micelární koncentrace

ABSTRACT

The theoretical part of the thesis is focused on the repetition of basic chemistry of surfactants and their extensive knowledge of the extension. The thesis studied in detail the properties, uses and applications of sodium lauroyl sarcosinate in laboratories, industry and everyday life.

In the practical part of the thesis sodium lauroyl sarcosinate is characterized by available methods (ESI-MS, IR). Described are also changes the critical micellar concentration of the sodium lauroyl sarcosinate solution depending on the ionic strength. Part of the work is devoted to the interaction of sodium lauroyl sarcosinate with betaine and other surfactants (SDS, SDBS, CPCI).

Keywords:

Surfactants, amino acid based surfactants, sarcosines, sarcosinates, critical micellar concentration

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému vedoucímu diplomové práce, Ing. Ondřeji Rudolfovi, za jeho péči, trpělivost a pomoc při jejím vypracování. Také bych mu ráda poděkovala za veškeré cenné rady, které mi poskytl, čas, který mi obětoval a v neposlední řadě také za pomoc při práci v laboratoři. Poděkování patří samozřejmě také celé mé rodině, která mě při studiu aktivně podporuje.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 TENZIDY	12
1.1 CHEMICKÁ STRUKTURA TENZIDŮ	12
1.2 KLASIFIKACE TENZIDŮ PODLE IONTOVÉHO CHARAKTERU	13
1.2.1 Anionické tenzidy	13
1.2.2 Kationické tenzidy	14
1.2.3 Amfoterní tenzidy	15
1.2.4 Neionické tenzidy.....	15
1.3 KLASIFIKACE TENZIDŮ PODLE HLB HODNOTY	16
1.4 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI TENZIDŮ	17
1.4.1 Kritická micelární koncentrace	17
1.4.2 Rozpustnost tenzidů	20
1.4.3 Adsorpce tenzidů.....	21
1.4.4 Pěnicí schopnosti.....	22
1.4.5 Biologická degradabilita	23
1.5 PRÁVNÍ PŘEDPISY O TENZIDECH A DETERGENTECH	24
2 TENZIDY NA BÁZI AMINOKYSELIN	26
2.1 CHARAKTERISTIKA.....	26
2.2 HISTORIE.....	26
2.3 KLASIFIKACE.....	27
2.4 N-ACYL SARKOSINÁTY	27
2.4.1 Syntéza	28
2.4.2 Chemická struktura	29
2.4.3 Fyzikální vlastnosti	30
2.4.4 Fyziologické a environmentální vlastnosti.....	33
2.4.5 Oblasti použití v osobní péči.....	34
3 LAUROYL SARKOSINÁT SODNÝ	37
3.1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	38
4 CHARAKTERIZACE LAUROYL SARKOSINÁTU SODNÉHO DOSTUPNÝMI METODAMI	40
4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE	40
4.2 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE.....	40
4.3 STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE	42
4.3.1 Konduktometrie.....	42
4.3.2 Odtrhávací metody	42
II PRAKTICKÁ ČÁST	45
5 CÍL PRÁCE	46
6 MATERIÁLY A METODY	47
6.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	47
6.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	49
7 CHARAKTERISTIKA LAUROYL SARKOSINÁTU SODNÉHO	50

7.1	STANOVENÍ SUŠINY	50
7.2	STANOVENÍ TEPLoty TÁNÍ	50
7.3	INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE	51
7.4	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE.....	53
8	MĚŘENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE.....	55
8.1	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	55
8.1.1	Příprava zásobního roztoku.....	55
8.1.2	Příprava pracovních roztoků	55
8.1.3	Příprava zásobního roztoku elektrolytu	56
8.1.4	Příprava pufřů.....	56
8.2	MĚŘENÍ VODIVOSTI.....	56
8.3	MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	57
8.4	STANOVENÍ CMC.....	57
8.5	MĚŘENÍ PH.....	57
9	STANOVENÍ CMC SMĚSÍ TENZIDŮ METODOU KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE.....	59
9.1	PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍCH ROZTOKŮ	59
9.2	MĚŘENÍ VODIVOSTI PO DÍLČÍCH PŘÍDAVCÍCH TENZIDU	60
10	STANOVENÍ STABILITY PĚN	61
10.1	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	61
10.1.1	Příprava zásobního roztoku primárního tenzidu	61
10.1.2	Příprava zásobního roztoku sekundárního tenzidu	61
10.1.3	Příprava roztoků tenzidu v elektrolytu	61
10.2	SLEDOVÁNÍ STABILITY SMĚSÍ PRIMÁRNÍHO A SEKUNDÁRNÍHO TENZIDU.....	62
11	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	63
11.1	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE SDSA V DESTIL. VODĚ	63
11.2	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE SDSA V ELEKTROLYTECH A PUFRECH.....	66
11.3	HODNOCENÍ SMĚSÍ TENZIDŮ	69
11.3.1	Kritické micelární koncentrace směsí	69
11.3.2	Clintonův vztah	72
11.3.3	Složení směsných micel a molekulární interakční parametry.....	77
11.4	STANOVENÍ PĚNIVOSTI	79
11.4.1	Vliv tvrdé vody na stabilitu pěny	79
11.4.2	Vliv elektrolytu na stabilitu pěny	82
	ZÁVĚR	85
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	87
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	94
	SEZNAM OBRÁZKŮ	96
	SEZNAM TABULEK.....	98

ÚVOD

Tenzidy, vzhledem k jejich povrchovým vlastnostem, patří mezi nejvšestrannější a velmi často využívané látky ve farmaceutickém, kosmetickém, ale i technologickém průmyslu. Svou roli hrají v každodenním životě lidí jakožto součást celé řady různých produktů.

Světová produkce tenzidů se v roce 1999 pohybovala okolo 9 milionů tun v hodnotě 10 miliard eur. Sektorem, ve kterém jsou tenzidy nejvíce využívány, jsou zejména domácnosti (61 %), využití nachází také při průmyslových procesech (25 %), v kosmetických přípravcích určených k osobní péči (8 %) a při speciálním čištění (6 %).

Kvůli výše jmenovaným skutečnostem je nezbytně nutné vyvíjet tenzidy snadno biologicky rozložitelné, ale zároveň biokompatibilní, s nízkou toxicitou a výbornými emulgačními vlastnostmi. V současné době se objevuje rostoucí zájem o takové produkty, které jsou svou chemickou strukturou podobné přírodním látkám a jsou vyrobeny technologiemi využívajícími přírodní zdroje a zároveň mající nízký dopad na životní prostředí.

Tenzidy na bázi aminokyselin se v posledních letech těší velkému zájmu, a to zejména pro jejich šetrnost k životnímu prostředí, snadnou biologickou rozložitelnost, nízkou toxicitu pro vodní živočichy, nízkou hemolytickou aktivitu a využití obnovitelných zdrojů při jejich syntéze. Jedním z nejznámějších představitelů tenzidů na bázi aminokyselin jsou právě sarkosináty [1] [2].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TENZIDY

Tenzidy je skupinové označení organických látek, jejichž společnou vlastností je to, že jsou povrchově aktivní. Tenzidy už při nízkých koncentracích ve velké míře mění podmínky na fázovém rozhraní. V důsledku specifické interakce s molekulami disperzního prostředí výrazně ovlivňují energetické poměry na rozhraní, což se projevuje především snížením povrchového napětí. Stabilizují, anebo v případě potřeby ruší disperzní systémy, snižují tření, urychlují technologické procesy, ovlivňují fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálů atd. [3] [4] [5] [6].

Tenzidy se často označují také jako povrchově aktivní látky (dále jen PAL). Tomuto názvu je ekvivalentní také ve světě často používaný termín surfactant (v češtině surfaktant) [7].

Detergentem se myslí směs tenzidů a dalších látek, která má detergenční vlastnosti, tzn., že má schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku. Saponát je starší název pro syntetické tenzidy. Syndet je zkratka anglického názvu syntetický detergent [4].

Tenzidy používané pro výrobu detergentů jsou velmi často směsí mnoha organických i anorganických sloučenin. Z tohoto důvodu se místo chemických názvů často používají názvy triviální, technické nebo komerční [4].

1.1 Chemická struktura tenzidů

Specifické vlastnosti, které tenzidy vykazují, jsou determinovány chemickou strukturou jejich molekul a jejich fyzikální chováním, které mají asymetrický dipolární charakter s výrazným dipólovým momentem. Jedná se o amfipatickou (amfifilní) strukturu, což znamená, že molekula obsahuje v zásadě vždy funkční skupiny, které mají velkou afinitu k rozpouštědлу a jiné, které naopak rozpouštědlo odpuzují. Je-li rozpouštědlem voda, respektive organické rozpouštědlo, hovoříme o hydrofilních a hydrofobních, resp. lipofobních a lipofilních skupinách [8].

Pojmem hydrofobní skupina se označuje nepolární část molekuly tenzidu, která odpuzuje vodu [3]. Hydrofobní část v molekule tenzidu je nejčastěji tvořena uhlovodíkovým řetězcem, který může mít také substituované vodíkové atomy, např. atomy fluoru nebo obsahovat ethericky vázaný kyslík. Uhlovodíkový řetězec má lineární nebo rozvětvenou strukturu. Hydrofobní část obsahuje zpravidla 12–18 uhlíkových atomů [8] [9] [12].

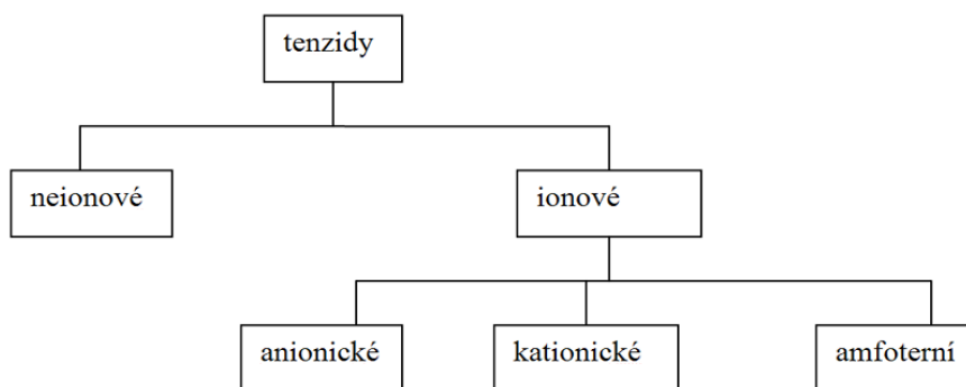
Naproti tomu hydrofilní skupina reprezentuje polární část molekuly, která má velkou afinitu k vodě, ve vodném prostředí je velmi hydratovaná. Specifická funkce hydrofilu přítomného v molekule tenzidu se zakládá na ovlivnění celkové polaridy, rozdělení elektrického náboje a také určení celkového iontového charakteru [3]. Hydrofilní část molekuly tenzidů se skládá z iontové nebo silně polární skupiny. Obdobně jako hydrofobní část může mít rozvětvenou strukturu [8].

1.2 Klasifikace tenzidů podle iontového charakteru

Klasifikace tenzidů na základě jejich iontového charakteru rozděluje tenzidy podle povahy hydrofilní skupiny na dvě základní skupiny: ionické a neionické.

Ionické tenzidy obsahují funkční hydrofilní skupiny, které ve vodě disociují, přičemž vznikají záporně nebo kladně nabitě ionty nebo ionty, jejichž náboj závisí na pH prostředí. Tyto ionty tvořené hydrofobní skupinou vázanou buď přímo polární disociovanou skupinu, nebo přes další funkční skupinu jsou nositeli povrchové aktivity. Podle tohoto rozdělení rozeznáváme podrobněji další skupiny ionických tenzidů.

Neionické tenzidy obsahují hydrofilní skupiny, které ve vodě nedisociují a jsou vázány přímo nebo přes další funkční skupinu na hydrofobní část molekuly [8].



Obr. 1. Rozdělení tenzidů na základě jejich schopnosti disociovat na ionty [7]

1.2.1 Anionické tenzidy

Anionické tenzidy jsou PAL, kde nositelem povrchové aktivity je anion. Jako protionty, se kterými se lze nejčastěji setkat, působí sodné, draselné nebo amonné kationty. Tato skupina PAL je historicky nejstarší, ale přesto v současnosti nejvíce používaná. Maximální účinnost vykazují v mírně alkalickém prostředí [11] [13].

Anionické tenzidy jsou klasifikovány dle druhu disociovatelné skupiny. Nejběžnější skupiny včetně schopnosti disociace jsou: mýdla, alkylofosfáty, alkylsulfáty, alkylsulfonáty a dialkyljantaráty. Hydrofobní část molekuly R může být různá. Nejčastěji se lze setkat s alkyly o délce 8–18 atomů uhlíku. Součástí řetězce mohou být i arylové zbytky [7].

Jako další anionické tenzidy se používají sulfosukcináty, isothionáty, tauridy, sarkosináty a další [4] [10].

Zřejmě nejznámějším a nejdéle používaným anionickým tenzidem je mýdlo. Jedná se o sůl vyšších karboxylových kyselin s délkou řetězce 10–22 uhlíků. Tento tenzid je hlavní součástí toaletních i ostatních kusových mýdel. Mimo to se hojně využívá jako vedlejší tenzid v práškových pracích prostředcích, kde působí také jako odpěňovač [4].

Tyto tenzidy jsou využívány nejen v osobní hygieně, ale také jako smáčedla, emulgátory, detergenty, penetrátory atd. [13].

1.2.2 Kationické tenzidy

Kationické tenzidy obsahují ve své molekule jednu nebo více funkčních skupin, které jsou schopny ve vodě vytvářet organické kationty odpovědné za povrchovou aktivitu. Typickou vlastností této třídy PAL je jejich silná adsorpce na všechny negativně nabitě povrchy (celulóza, sklo, bílkoviny, atd.) jejichž povrchové vlastnosti významně modifikuje (přechod na hydrofobní povrchy). Kationické tenzidy mají většinou horší detergenční schopnost, nežli jiné třídy PAL [11] [13].

Nejběžnější jsou alkylaminy s délkou řetězce 8–18 atomů uhlíku. Vyskytují se ve formě primárních až kvarterních aminů. Kvarterní aminy s kvarterním dusíkem, jsou i vzhledem k silné ionizaci nejvýznamnější [7]. Tyto kationické tenzidy jsou tedy zejména kvarterní amoniové soli, a to chloridy nebo methosulfáty. Soli alkylaminů jsou taktéž kationickými tenzidy, ale pouze v kyselé oblasti, při středních a vyšších hodnotách pH ztrácejí kationický charakter (hydrochloridy). Strukturální variabilita kationických tenzidů je nepoměrně vyšší než anionických tenzidů, jsou to např. kvarterní soli *N*-heterocyklů, např. imidazolu, pyridinu [4] [10].

Kationické tenzidy jsou hojně využívány v avivážních prostředcích pro svůj antistatický účinek. Kromě toho vykazují i významný mikrobicidní efekt. Dále se používají do kondičních přípravků pro vlasovou kosmetiku. Jsou to např. kvarterní amoniové soli, jejichž jeden substituent tvoří peptid, např. částečně hydrolyzovaný pšeničný lepek. Jejich biologická rozložitelnost je oproti anionickým tenzidům obecně horší [4].

Tyto tenzidy nelze v recepturách kombinovat s anionickými tenzidy, jelikož se vzájemně srážejí na nerozpustný aglomerát. Pokud se přesto vzájemně kombinují, pak jen ty typy, které mají v molekule kromě ionické části i neionickou část. Tato neionická část pak zajišťuje rozpustnost vzniklého aglomerátu ve vodě [4].

1.2.3 Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy obsahují v nedisociovatelné části své molekuly jak anion, tak kation, čímž je dána jejich unikátní vlastnost, a sice možnost kombinovat tyto tenzidy v recepturách s tenzidy kationickými i anionickými [4] [11].

Do této skupiny jsou zařazovány jednak klasické amfoterní tak i zwitterionické PAL. Amfoterní tenzidy se chovají jako klasické amfolyty. Náboj obou skupin, jak bazické tak kyselé, je závislý na pH prostředí. V alkalickém prostředí ztrácí náboj bazická skupina, v kyselém nedisociuje kyselá skupina. Zwitterionické tenzidy si ponechávají kladný náboj v celém rozmezí pH. Jeho zánik by byl spojen s destrukcí molekuly. Náboj kyselé skupiny (karboxylové) je závislý podobně jako u amfoterních tenzidů na pH prostředí [13].

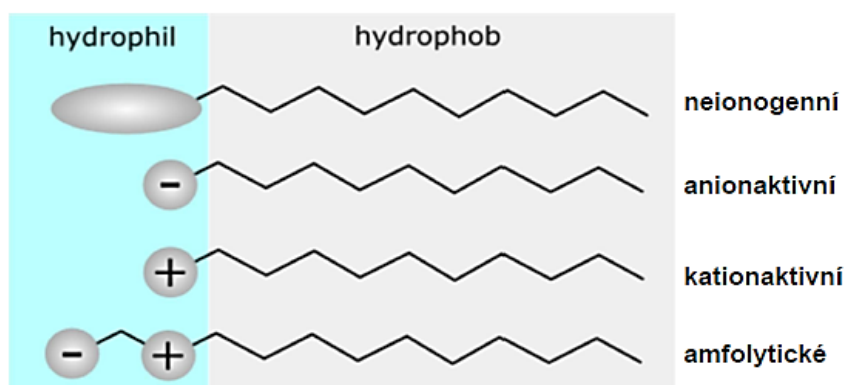
Zřejmě nejznámějším představitelem této skupiny tenzidů jsou karboxybetainy, pro něž se vžil zjednodušený název betainy [13]. Ty se často kombinují s alkylpolyglykolsulfáty a tvoří tak tenzidový základ téměř všech kosmetických mycích prostředků, tj. vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Tato kombinace tenzidů se využívá také jako hlavní nebo vedlejší systém v mycích prostředcích na nádobí. Betain snižuje dermální dráždivost, stabilizuje pěnivost a působí také jako regulátor viskozity ve výše uvedených prostředcích [4].

1.2.4 Neionické tenzidy

Neionické tenzidy jsou sloučeniny, jejichž hydrofilní skupiny ve vodě nedisociují a rozpustnost ve vodě je tedy umožněna jejich silnou afinitou k vodě. Podle druhu můstku, který spojuje hydrofilní polyethylenoxidovou resp. polyhydroxyalkylovou část s hydrofobní částí molekuly můžeme neionické tenzidy rozdělit na tenzidy s etherickým můstkem, tenzidy s aminovým a amidickým můstkem a tenzidy s esterickým můstkem. Zbývající látky řadíme do skupin tenzidů na bázi oxidů [8].

Neionické tenzidy mají některé vlastnosti, kterými se od předchozích tříd PAL liší, např. vliv pH na povrchově aktivní vlastnosti je nevýrazný stejně tak závislost rozpustnosti tenzidů na teplotě. Většina z nich má nejméně o 1 řád nižší kritickou micelární koncentraci

(dále jen CMC) než ionické tenzidy a vzhledem k charakteru hydrofilní části molekuly nejsou citlivé na tvrdost vody (přítomnost Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů). [13]



Obr. 2. Struktura jednotlivých typů tenzidů [14]

1.3 Klasifikace tenzidů podle HLB hodnoty

Od roku 1949, kdy Griffin definoval pro tenzidy hodnotu HLB (hydrofilně-lipofilní rovnováha) jakožto rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly, začala se v literatuře používat klasifikace tenzidů podle této hodnoty [3].

Hydrofilně-lipofilní rovnováha je rozhodující poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly. Je úměrná poměru rozpustností tenzidu ve vodné a v olejové fázi. Tento poměr je vyjádřený bezrozměrným číslem a neionickým tenzidům se přiřazují hodnoty 0–20. Vysoké hodnoty HLB mají hydrofilní tenzidy s velkou rozpustností ve vodě, které obvykle dobře stabilizují emulze typu O/V (olej ve vodě), zatímco tenzidy s nízkou hodnotou HLB jsou málo rozpustné ve vodě a dobře stabilizují emulze typu V/O (voda v oleji) [14] - [20]. Hodnota HLB je důležitá pro neionické tenzidy. Ionické dosahují hodnot HLB vyšších než 20 [7]. Podle hodnoty HLB mohou být tenzidy rozděleny do těchto aplikačních skupin: emulgátory, smáčedla, detergenty a solubilizátory [3]. Rozsah hodnot je uveden v tabulce 1.

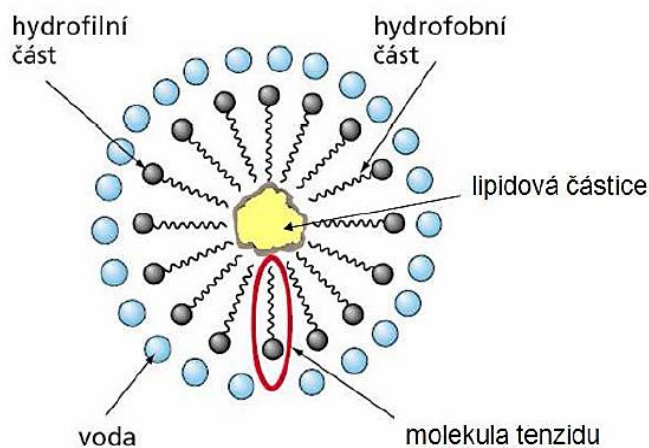
Tab. 1. Možnosti praktického využití tenzidů v závislosti na hodnotě HLB [7]

Vzhled disperze	HLB	Použití
Netvoří disperzi ve vodě	0	emulgátory V/O
	2	
	4	
	6	
Mlékovitá nestabilní disperze	8	smáčedla
Mlékovitá stabilní disperze	10	
Čirá disperze	12	detergenty
	14	
	16	solubilizátory
	18	
		emulgátory O/V

1.4 Fyzikální vlastnosti tenzidů

1.4.1 Kritická micelární koncentrace

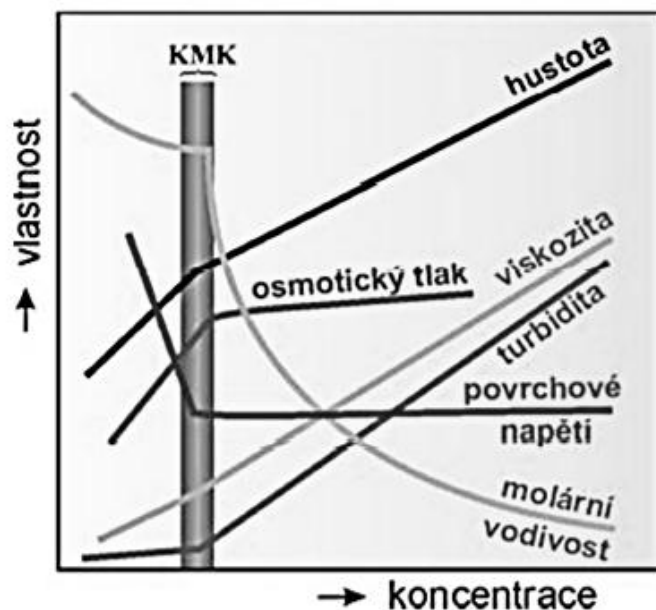
Ve všech oblastech aplikace tenzidu se využívá jeho vlastnosti shlukovat se a tvořit tak struktury zvané micely. Tvorba micel je umožněna strukturou molekuly tenzidu s jedním koncem molekuly nepolárním (hydrofobním) a druhým polárním (hydrofilním). Ve vodném prostředí se v micelách tenzidy orientují nepolárním řetězcem dovnitř micely a polární skupinou ven. Uvnitř micely tak vzniká nepolární prostředí, kde mohou být obsaženy nepolární látky, např. nečistoty [3] [24].



Obr. 3. Micela ve vodném prostředí [9]

Existence micel je v odborné literatuře označována jako zcela zásadní podmínka pro solubilizaci nepolárních látek ve vodném prostředí, ve kterém jsou jinak velmi špatně rozpustné. Micely však nejsou v roztoku tenzidu přítomné v celém koncentračním rozmezí. Při nízkých koncentracích tenzidu se molekuly ve vodném roztoku vyskytují ve dvou stavech, a to ve formě povrchového filmu, který je orientován tak, že hydrofobní řetězce směřují do plynné fáze a ve formě jednotlivých molekul volně pohyblivých v rozpouštědle. Teprve po dosažení určité koncentrace se molekuly začínají agregovat do micel. Tato koncentrace se označuje jako kritická micelární koncentrace. Ve skutečnosti se nejedná o jednu konkrétní hodnotu, ale spíše o koncentrační rozmezí [3] [7] [21] [22] [24].

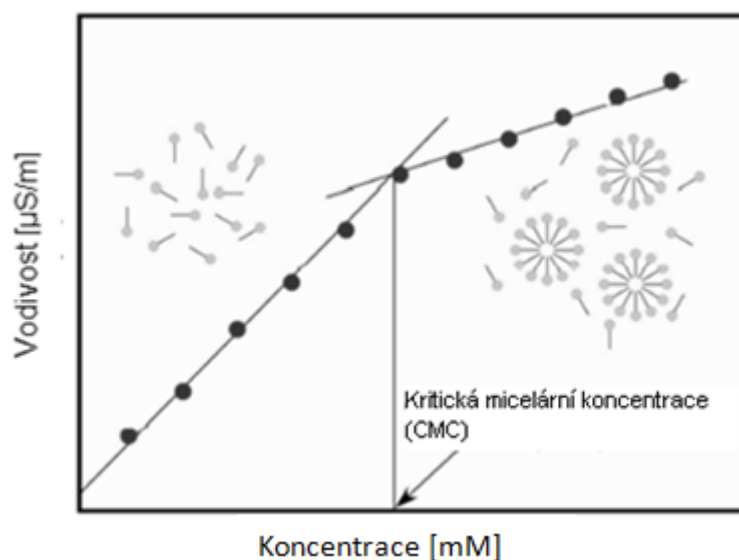
V oblasti CMC dochází vlivem vzniku micel ke skokovým změnám celé řady vlastností roztoku tenzidu, např. povrchového napětí, osmotického tlaku, vodivosti, viskozity nebo solubilizace (viz obrázek 4). Těchto změn využívají jednotlivé metody pro stanovení CMC. Tyto metody obecně vycházejí ze sledování závislosti některé z těchto veličin na koncentraci tenzidu a z indikace změn [23] [24].



Obr. 4. Oblast CMC, kde dochází ke skokovým změnám některých vlastností roztoku tenzidu [14].

Hodnota CMC obvykle odpovídá průsečíku dvou přímek získaných proložením koncentračních závislostí měřené veličiny nad a pod CMC. Kromě běžných metod, jako je měření vodivosti, povrchového napětí nebo solubilizace přidaného barviva, je možné využít i mé-

ně obvyklé metody, např. kapilární elektroforézu, infračervenou spektrometrii, potenciometrii, nukleární magnetickou rezonancí nebo fluorescenční spektroskopii [24].



Obr. 5. Závislost vodivosti na koncentraci roztoku proložená dvěma přímkami [14].

Problémem při měření CMC obvykle bývá obtížné srovnání naměřených hodnot s literaturou. V literatuře jsou totiž uvedeny hodnoty téměř výhradně pro čisté tenzidy. Pro komerční směsi tenzidů jsou hodnoty CMC pro porovnání výsledků dosažitelné poměrně obtížně [21].

V praxi jsou však směsi tenzidů využívány velmi často. Takové směsi mohou tvořit směsné micely s různým zastoupením přítomných tenzidů. Jejich CMC je odlišná od CMC jednotlivých složek a často se liší od vypočtených hodnot odpovídajících složení tenzidů. Pokud se dva tenzidy chovají ve směsi ideálně, platí pro ně Clintonův vztah:

$$\frac{1}{CMC_s} = \frac{x}{CMC_1} + \frac{(1-x)}{CMC_2}$$

(1)

Kde CMC_s , CMC_1 a CMC_2 znamenají CMC směsi a tenzidů 1 a 2, x je molární zlomek tenzidu 1 ve směsi.

Z Clintonova vztahu lze při znalosti CMC čistých tenzidů zjistit jakékoliv CMC směsi za předpokladu jejich ideálního míšení. Experimentálním stanovením CMC směsí lze posou-

dit, popř. pomocí různých teoretických vztahů vypočítat interakci tenzidů ve smíšených micelách.

Hodnoty hlavních micelárních parametrů – velikosti, tvaru, struktury, náboje a agregačního čísla závisí jednak na teplotě a tlaku, jednak na chemické struktuře molekul PAL a také na celkovém složení roztoku, ve kterém micely vznikly (pH, iontová síla, typ protiiontu).

U protiiontů vzniklých disociací závisí zejména na jejich mocenství, hodnota CMC se snižuje se zvyšujícím se nábojem protiiontu. Bylo zjištěno, že CMC tenzidu s daným hydrofobním řetězcem a anionickou hydrofilní skupinou klesá v pořadí $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+ > \text{Ca}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}$. V případě kationických tenzidů CMC klesá v řadě $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [26].

Přítomnost elektrolytu způsobuje ve vodných roztocích změny hodnot CMC, přičemž je tento efekt více patrný v případě anionických a kationických tenzidů v porovnání se sloučeninami amfoterními a dále pak neionickými. Jednoduché elektrolyty snižují hodnotu CMC, a to tím víc, čím vyšší je koncentrace elektrolytu a čím vyšší je mocenství protiiontu. V případě neionických tenzidů je vliv elektrolytu méně výrazný než u ionických typů. [26] - [29].

Jedinečné vlastnosti micelárních roztoků PAL, jsou využívány prakticky ve všech odvětvích průmyslu, včetně chemického výzkumu, ale i v našem každodenním životě (praní, mytí). V poslední době se objevují nové oblasti využití micelárních soustav například jako nosiče léků nebo jako prostředí pro syntézu nanostrukturních látek [30] - [33].

1.4.2 Rozpustnost tenzidů

Tenzidy jsou vzhledem ke své amfipatické struktuře schopny rozpouštět se v mnohých rozpouštědlech. Rozpustnost v polárních rozpouštědlech se zvětšuje s převahou hydrofilní části tenzidu a naopak, což souvisí s hodnotou HLB. Rozpustnost se tedy mění podle chemické struktury tenzidů. Rozpustnost je ovlivněna nejen délkou řetězce lipofilní části molekuly tenzidu, ale také tvarem této lipofilní části a přítomností dvojných vazeb. Rozvětvenost a přítomnost dvojných vazeb rozpustnost tenzidů zlepšuje. Na rozpustnost má vliv také velikost, tvar a druh hydrofilní skupiny [3].

Rozpustnost je ovlivněna nejen chemickou strukturou tenzidu, ale také teplotou celého systému. Rozpustnost ionických tenzidů s teplotou postupně narůstá, avšak nárůst není výrazný. V úzkém teplotním intervalu dojde nepatrným zvýšením teploty k prudkému zvýšení rozpustnosti tenzidu. Teplota, respektive teplotní interval, kdy k tomuto zvýšení roz-

pustnosti dojde, se nazývá Krafftův bod. Ten je důležitou charakteristikou daného tenzidu. Prudké zvětšení rozpustnosti od tohoto bodu je podmíněné vznikem micel.

Neionické tenzidy se při rozpouštění ve vodě chovají odlišně. Za studena se ve vodě rozpouštějí poměrně dobře. Původně čiré roztoky se zahříváním zakalí a dochází k postupnému vypadávání tenzidu z roztoku. Teplota, při které zákal vznikne, se nazývá bodem zákalu. Tento bod zákalu je poměrně citlivý na přítomnost dalších látek v roztoku. Toto chování neionických tenzidů je vysvětlováno zvětšováním micel a změnami v hydrataci hydrofilních skupin této třídy PAL [3] [7].

1.4.3 Adsorpce tenzidů

Charakteristickou vlastností tenzidů je jejich adsorpce z roztoku na rozhraní kapalina – plyn, kapalina – kapalina nebo kapalina – tuhá látka. Účinkem povrchových sil se zvyšuje koncentrace molekul rozpuštěné látky na fázovém rozhraní, jehož vlastnosti se tímto velmi mění. Nejvýrazněji se toto projevuje ve změně povrchového napětí a mezipovrchového napětí.

V případě fázových rozhraní kapalina – plyn se sorpce řídí Gibbsovou adsorpční izotermou. Pokud má dojít k pozitivní sorpci na fázovém rozhraní, musí dojít ke snížení povrchové energie, respektive povrchového napětí.

Volná energie adsorpce tenzidu z roztoku na pevný substrát může být definována jako součet příspěvků dílčích interakcí, mezi které lze řadit elektrostatické síly, hydrofobní interakce, vazbu vodíkovým můstkem, specifické interakce daného systému atd. Pro celkovou volnou energii lze tedy psát:

$$\Delta G_{ads.} = \Delta G_{el.síly} + \Delta G_{hydrofob.} + \Delta G_{H-můstku} + \Delta G_{spec.} \quad (2)$$

Adsorpce, resp. volná energie, je ovlivňována:

- charakterem PAL
- typem adsorbentu
- pH prostředí
- iontovou silou prostředí

Z praktického hlediska jsou velmi důležité sorpce na rozhraní tuhá fáze – kapalina. Adsorpce PAL na pevný substrát je dána kromě vlastností tenzidů v roztoku také vlastnostmi

rozhraní pevná látka – kapalina a interakcemi mezi různými rozpouštěnými látkami. Velikost sorpce je zásadně ovlivněna charakterem polární skupiny tenzidu a především skutečností, jedná-li se o ionický nebo neionický tenzid. To je významné zejména u těch sorbentů, které mohou nést náboj, tedy u polárních sorbentů. Interakci ovlivňuje také délka hydrofobního řetězce PAL. U ionických tenzidů se s rostoucí délkou řetězce nasorbované množství zvyšuje. U neionických tenzidů oxyethylovaného typu závisí míra sorpce především na délce oxyethylovaného řetězce. Čím kratší řetězec, tím vyšší sorpce.

Na adsorpci má mimo jiné vliv také pH a iontová síla prostředí. Hodnota pH ovlivňuje především sorpci na polární substráty, jelikož mění jejich nábojovou hustotu. Při extrémních hodnotách může ovlivňovat také disociaci ionických PAL. Adsorpce neionických PAL je hodnotou pH ovlivňována méně. Iontová síla je ovlivňována zejména přidávkou elektrolytů. U řady substrátů platí, že se stoupající iontovou silou se celkově naadsorbované množství zvyšuje [3] [7] [8] [11].

1.4.4 Pěnicí schopnosti

Pěna je disperzní systém, ve kterém je disperzní prostředí kapalné (nejčastěji voda) a dispergovaný podíl plyn. Pěna vzniká zabudováním plynu do kapaliny. Základní podmínkou vzniku pěny je dostatečné snížení povrchového napětí na rozhraní kapalina - plyn. Čím je povrchové napětí nižší, tím snadněji se pěna tvoří a tím tenčí jsou filmy kapaliny oddělující navzájem jednotlivé plynové bubliny od sebe. Filmy musí mít určitou pevnost, která souvisí jednak s tloušťkou stěny, jednak s její konstrukcí.

Pěny jsou využívány v řadě průmyslových odvětví, např. při flotačních procesech, v potravinářském průmyslu a také v čistících a kosmetických prostředcích. Ve všech těchto oblastech je jedním z nejdůležitějších faktorů stabilita pěn. Ta je zajištěna pomocí povrchově aktivních látek, které snižují mezifázové napětí na rozhraní plynné a kapalné fáze.

Stabilita pěn závisí tedy na výběru a koncentraci PAL, tloušťce přepážek mezi buňkami plynu, viskozitě disperzního prostředí, vlivu dalších přítomných látek v systému, jako jsou ionty obsažené v tvrdé vodě atd. Vápenaté a hořečnaté ionty způsobují vznik sraženin ve formě nerozpustných solí, které mají za následek destabilizaci pěny u systémů tvořených základním anionickým tenzidem.

Podle velikosti bublin pěny jsou rozeznávány pěny krémovité (malé bubliny) a perlovité pěny (velké bubliny). Podle poměru objemu kapaliny a plynu se hovoří o vlhkých (75 % plynu) a suchých pěnách (více než 90 % plynu z objemu pěny).

Charakteristickými vlastnostmi pěn je velikost bublin, hustota, objem, stálost a rychlost jejich tvorby.

Pěnivost je schopnost roztoku povrchově aktivní látky tvořit pěnu. V současnosti je známo přibližně 60 základních a modifikovaných metod stanovení pěnivosti. Jako porovnávací metoda hodnocení pěnivosti se upřednostňuje Ross-Millesova metoda. Tato metoda je založena na principu vytékání roztoku tenzidu nebo jiného pěnicího prostředku z pipety (byrety), který po dopadu na hladinu stejně koncentrovaného roztoku v odměrném válci vytváří pěnový sloupec. Charakteristikou pěnivosti je výška tohoto pěnového sloupce vytvořeného během napěňování. Měří se výška pěny v závislosti na čase. Z této závislosti se usuzuje na stálost pěny. Metoda umožňuje z křivky pěnivosti, která zobrazuje závislost výšky pěny na koncentraci tenzidu, stanovit i nejvhodnější koncentraci pěnicího prostředku. Typický tvar křivky pěnivosti je na obrázku 6 [3] [7] [8].



Obr. 6. Křivka pěnivosti [7]

1.4.5 Biologická degradabilita

Problém biodegradability tenzidů se výrazně projevil při rychlém rozvoji syntetických tenzidů a s jejich negativními důsledky, především na vodní zdroje [3] [8].

Pojmem biodegradabilita je všeobecně označován biochemický rozklad látek způsobený účinkem živých mikroorganismů. Nejdůležitější mikroorganismy v přírodě z hlediska biochemické degradace jsou bakterie. Určité druhy bakterií jsou schopny metabolizovat i tenzidy, které využívají jako zdroj energie a stavebních látek k růstu vlastního těla. Zpravidla se jedná o směsi více kultur, které biochemickou oxidací rozkládají molekulu tenzidu na

jednodušší sloučeniny. Tenzid musí mít určitou chemickou strukturu, která způsobuje jeho povrchové vlastnosti. Při ztrátě povrchově aktivních vlastností v důsledku štěpení mikroorganismem hovoříme o primární biodegradabilitě, která je velmi často považována za kritérium biologické odbouratelnosti tenzidů. Většina metod rozložitelnosti se zakládá na posuzování tenzidů jen z hlediska tohoto primárního děje: např. ztráty pěnivosti, změny povrchového napětí.

Z ekologického hlediska je potřebné, aby byla dosažena úplná odbouratelnost tenzidů a jejich konverze na konečné produkty látkové přeměny, tedy CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , resp. produkty spojené s metabolismem mikroorganismů [3] [8] [34].

Pro testování úplné biodegradability je specifikováno několik respirometrických metod. Respirometrické metody jsou založeny na hodnocení rozkladu látek na základě spotřeby O_2 nebo produkce CO_2 a za limit pro klasifikaci tenzidu jako úplně rozložitelného je ustanoven stupeň rozkladu alespoň 60 % na konci testu. V případě metod sledování úbytku množství rozpuštěného organického kyslíku DOC (z angl. dissolved organic carbon) je stanoven přísnější limit úplného rozkladu, a to 70 % [35].

1.5 Právní předpisy o tenzidech a detergentech

Problematika tenzidů a detergentů je v legislativě Evropské unie řešena od 70. let minulého století a postupně se stala předmětem značného množství předpisů, z nichž řada byla opakovaně měněna nebo nahrazena dalšími. Zpočátku byla právní úprava této oblasti velmi nepřehledná a skýtala řadu nedostatků, což vyústilo v přepracování do jediné právní normy, a to nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 o detergentech, které vstoupilo v platnost v říjnu 2005. Tímto nařízením se změnil především způsob posuzování biodegradability tenzidů obsažených v detergentech: místo primárního rozkladu je limitován úplný biologický rozklad za aerobních podmínek. Jako další nesporný přínos tohoto nařízení lze hodnotit zavedení jednotných metod testování biodegradability všech typů tenzidů a nastolení závazných pravidel pro uvádění složení, dávkování a dalších informací o detergentech na obalech. Několik důležitých oblastí zájmu ovšem nadále zůstává právně neošetřených, např. obsah fosforečnanů v detergentech (ponecháno v kompetenci členských států EU), anaerobní biologická rozložitelnost tenzidů a biodegradabilita ostatních (povrchově neaktivních) složek detergentů. Dalším významným právním aktem je nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, tzv. naří-

zení REACH (Registration, Evaluation, and Authorisation of Chemicals), které se týká registrace, hodnocení a povolování chemikálií všeobecně, tedy i tenzidů.

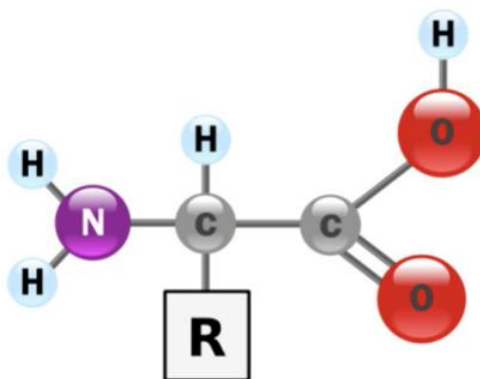
V České republice začal vývoj právních předpisů upravující oblast tenzidů a detergentů přibližně o dvacet let později než v tehdejší Evropské unii, a to nejprve na základě dobrovolné dohody, která předcházela legislativní úpravě. Po vstupu České republiky do EU došlo k implementaci příslušných směrnic do naší národní legislativy a veškerá nařízení Evropského parlamentu jsou právně závazná též v naší zemi [35].

2 TENZIDY NA BÁZI AMINOKYSELIN

O povrchově aktivní látky na bázi aminokyselin je v posledních letech velký zájem, zejména v oblasti výzkumu nových typů PAL. Děje se tak kvůli jejich jedinečným vlastnostem – jsou šetrné k životnímu prostředí a rychle biologicky odbouratelné. Tyto tenzidy se vyrábí z aminokyselin, které samy o sobě vykazují nízkou toxicitu a rychlou biodegradaci. Proto mají velký potenciál pro využití v potravinářství, farmacii a kosmetickém průmyslu [36] - [38].

2.1 Charakteristika

Jak už bylo řečeno, jako výchozí látky pro výrobu tenzidů na bázi aminokyselin, jsou využívány právě aminokyseliny. Aminokyselina nebo její zbytek představují v molekule tenzidu jeho hydrofilní část. Základní forma aminokyseliny má dvě funkční skupiny – jednou z nich je aminová skupina ($-NH_2$), druhou karboxylová skupina ($-COOH$), což jim dodává zajímavé vlastnosti. Kromě toho mají také postranní řetězec (označen jako R), jak je vidno na obrázku 7. Chemické vlastnosti konkrétní aminokyseliny silně závisí právě na tomto postranním řetězci [37] [39].



Obr. 7. Základní struktura aminokyseliny

2.2 Historie

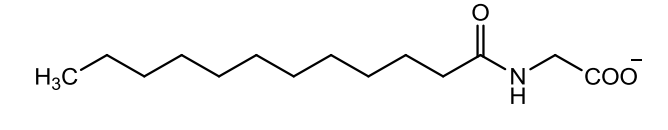
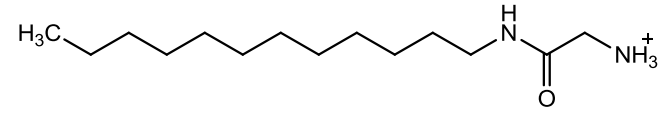
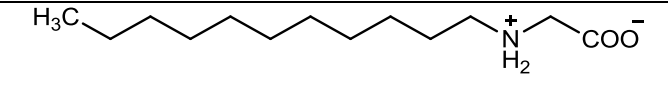
Tenzidy na bázi aminokyselin se začaly hojně využívat již na počátku 20. století. Své uplatnění tehdy nacházely především v medicíně a to zejména pro své baktericidní a virucidní účinky. Koncem roku 1988 byly tyto tenzidy dostupné za relativně nízkou cenu a díky tomu započalo jejich intenzivní zkoumání pro použití těchto tenzidů v kosmetickém průmyslu. S vývojem biotechnologií je dnes možno produkovat některé aminokyseliny ve

velkém objemu prostřednictvím kvasinek, což znamená, že i samotná produkce tenzidů na bázi aminokyselin je šetrnější k životnímu prostředí [37].

2.3 Klasifikace

Tenzidy na bázi aminokyselin je možno rozdělit na dva základní typy, jež jsou znázorněny v tabulce.

Tab. 2. Základní struktury tenzidů na bázi aminokyselin (v tomto případě AMK glycinu) [37]

Typ 1	<i>N</i> -substituované		Anionické
	<i>C</i> -substituované		Kationické
Typ 2	<i>N</i> -alkyl		Amfoterní

Existují dvě varianty typu 1. Jedná se o *N*-substituované sloučeniny a *C*-substituované sloučeniny. U *N*-substituovaných sloučenin je aminoskupina nahrazena skupinou hydrofobní nebo karboxylovou a zároveň molekula ztrácí svůj zásaditý charakter. *N*-substituované sloučeniny jsou v tomto případě zpravidla anionické tenzidy. Mají amidovou vazbu mezi hydrofobní a hydrofilní částí molekuly. Amidová vazba má schopnost silně vázat vodík. Toto spojení však může být porušeno hydrolýzou v kyselém prostředí.

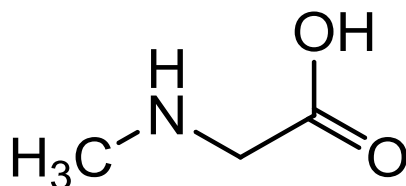
V případě *C*-substituovaných sloučenin je karboxylová skupina substituována amidovou nebo esterovou vazbou. Jedná se tedy o amidy nebo estery a řadíme je mezi kationické tenzidy.

U druhého typu jsou v hydrofilní části molekuly tenzidu přítomny obě skupiny, aminová i karboxylová. I v tomto případě existují dvě varianty, *C*-alkyl a *N*-alkyl-aminosurfaktanty amfoterního charakteru [37].

2.4 *N*-acyl sarkosináty

Sarkosin je aminokyselina přirozeně se vyskytující ve velké řadě mořských živočichů, jako jsou např. humři, mořské hvězdice a ježovky. Komerčně je připravován z formaldehydu,

kyanidu sodného a methylaminu či tepelným rozkladem kofeinu v přítomnosti uhličitanu barnatého [40] [41].



Obr. 8. Sarkosin

N-acyl sarkosiny a jejich soli, tzv. sarkosináty, jsou mírné, snadno rozložitelné, anionické surfaktanty, vyráběné z mastných kyselin a aminokyseliny sarkosinu, *N*-methylglycinu. Maximální povrchovou aktivitu vykazují při mírně kyselém pH 5,5, které je nejvíce kompatibilní s lidskou pokožkou. Za optimálních podmínek snižují povrchové napětí až na 21 mN/m. Silně se vážou na povrchy bílkovinné povahy, stejně tak na povrchy kovové, čímž inhibují korozi kovů. Na povrchu pokožky tvoří hydrofobní film, který snižuje její propustnost. Tyto unikátní vlastnosti *N*-acyl sarkosinátů vedly k jejich praktickému použití nejen v průmyslu, ale také v kosmetických přípravcích určených k osobní péči [40] [41].

2.4.1 Syntéza

N-acyl sarkosináty se vyrábí Shotten-Baumannovým postupem (Schéma 1). Reakcí chloridu mastné kyseliny se sarkosinátem sodným se v bazickém prostředí tvoří dobře rozpustné sodné soli sarkosinátu. Okyselením reakční směsi kyselinou sírovou se vyloučí ve vodě nerozpustné volné kyseliny sarkosinu (acyl sarkosiny), které lze z reakční směsi izolovat. Acyl sarkosiny mohou být neutralizovány pomocí NaOH, KOH, NH₃ nebo TEA k výrobě vodných roztoků [40] [41] [42].

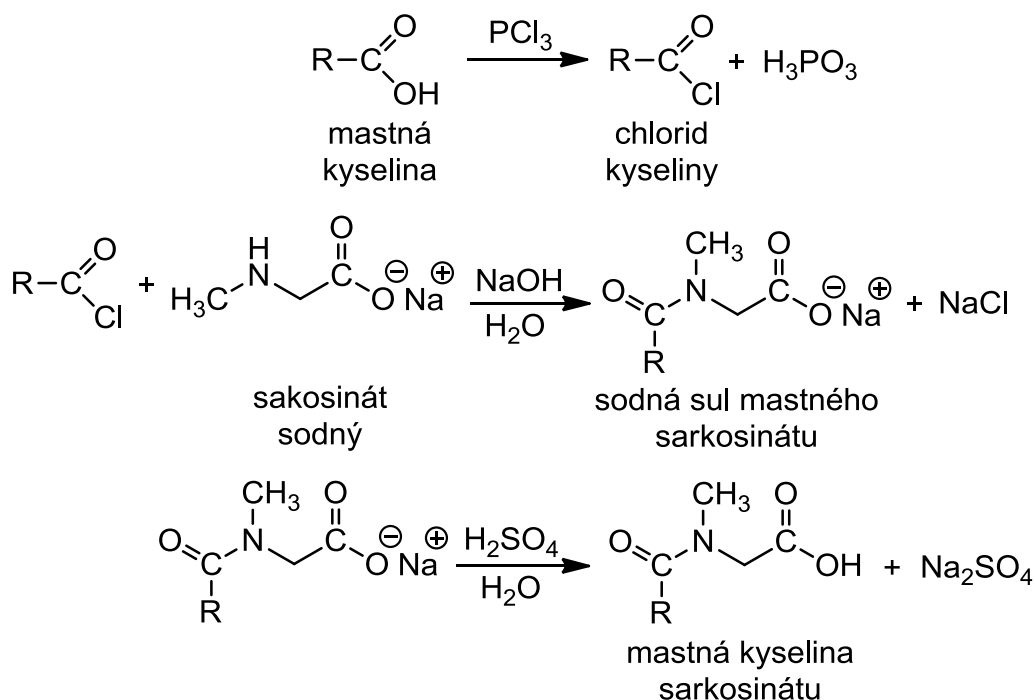
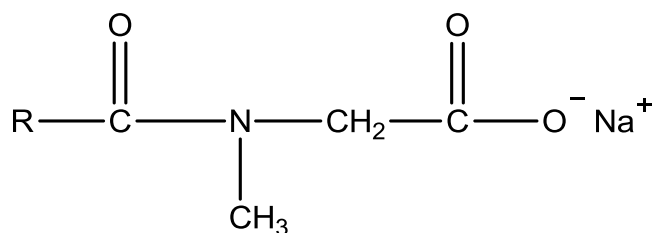


Schéma 1. Syntéza N-acyl sarkosinátu [40]

2.4.2 Chemická struktura

Chemická struktura acylsarkosinátů se vyznačuje přítomností alkylamidové skupiny s hydrofobní částí odvozenou od nerozvětvené, lineární mastné kyseliny. Hydrofilní část je tvořena aminokyselinou sarkosinem. Obě tyto molekuly jsou kompatibilní s keratinem, a to díky strukturální podobnosti a absenci sulfátových skupin, které jsou nahrazeny skupinami karboxylovými. Acylsarkosiny jsou odvozeny od slabých kyselin a mají pufovací účinky. Netvoří silné iontové vazby s povrchovými vrstvami pokožky a bariérové lipidy v kůži rozpouští velmi omezeně. Kromě toho je molekula acylsarkosinátu poměrně objemná, tudíž nedochází k jejímu pronikání do hlubších vrstev kůže [43].



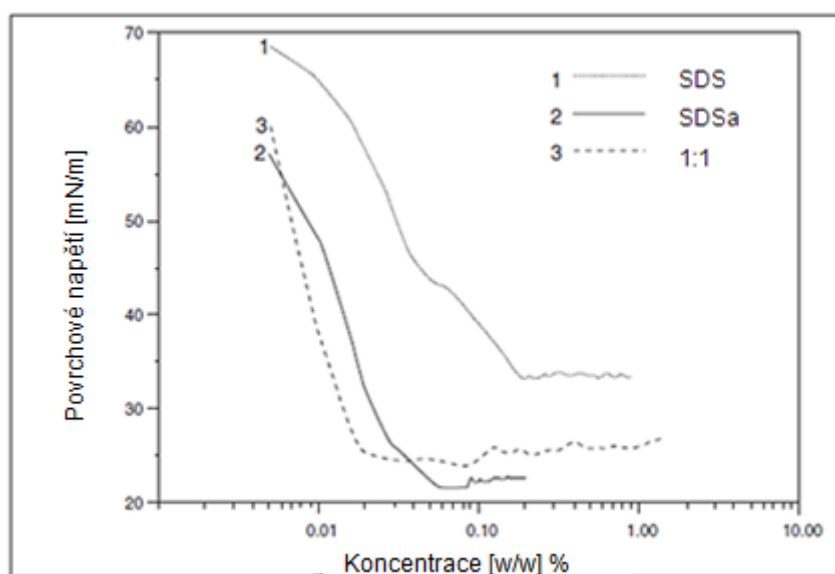
Obr. 9. Obecný vzorec acylsarkosinátů

2.4.3 Fyzikální vlastnosti

Kompatibilita sarkosinátů s jinými povrchově aktivními látkami

Sarkosináty, jakožto anionické tenzidy, jsou kompatibilní s tenzidy anionickými, neionickými a amfoterními. Přesto, na rozdíl od mnoha anionických tenzidů, vykazují kompatibilitu také s tenzidy kationickými v širokém koncentračním rozmezí. Míchání sarkosinátů s jinými tenzidy vede k synergickému snížení povrchového napětí, snížení CMC a zvýšení stability pěny. Sarkosináty ve směsích s konvenčními mýdly fungují dobře i při pH 7 a nižším, kdežto samotná mýdla fungují dobře pouze za vysokého pH. Sarkosináty jsou schopny snižovat Krafftův bod anionických tenzidů a naopak zvyšují bod zákalu u tenzidů neionických.

Na obrázku 10 lze vidět, jak sarkosináty snižují povrchové napětí systému, který obsahuje dodecylsírán sodný (dále jen SDS), až k hodnotám 25 mN/m. Směs těchto tenzidů má nižší i CMC než oba tenzidy v samostatné formě.

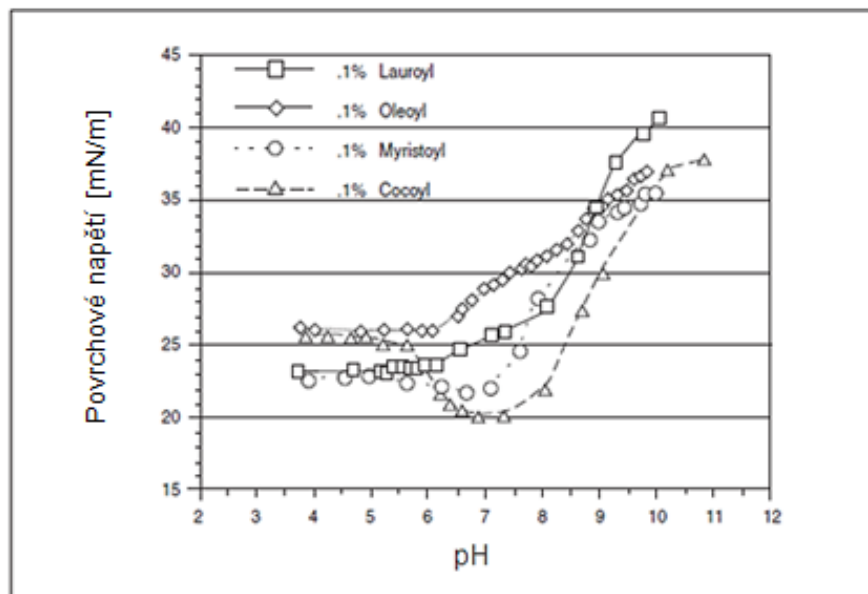


Obr. 10. Závislost povrchového napětí roztoků dodecylsírán sodného (SDS), sodium lauroyl sarkosinátu (SDSa) a jejich směsi na koncentraci tenzidu v roztoku [40]

Povrchové napětí roztoků sarkosinátů

Povrchové napětí roztoků sarkosinátů se s rostoucím pH zvyšuje. S klesajícím pH se povrchové napětí rychle snižuje a minima dosahuje při pH 5,5–7. Pokud je pH nižší než 5, za-

čne převládat nerozpustná kyselá forma surfaktantu, která začne z roztoku vypadávat jako krystalický podíl špatně rozpustné volné kyseliny [40] [41]. Změny povrchového napětí 1% roztoků sarkosinátů v závislosti na pH jsou znázorněny na obrázku 11.

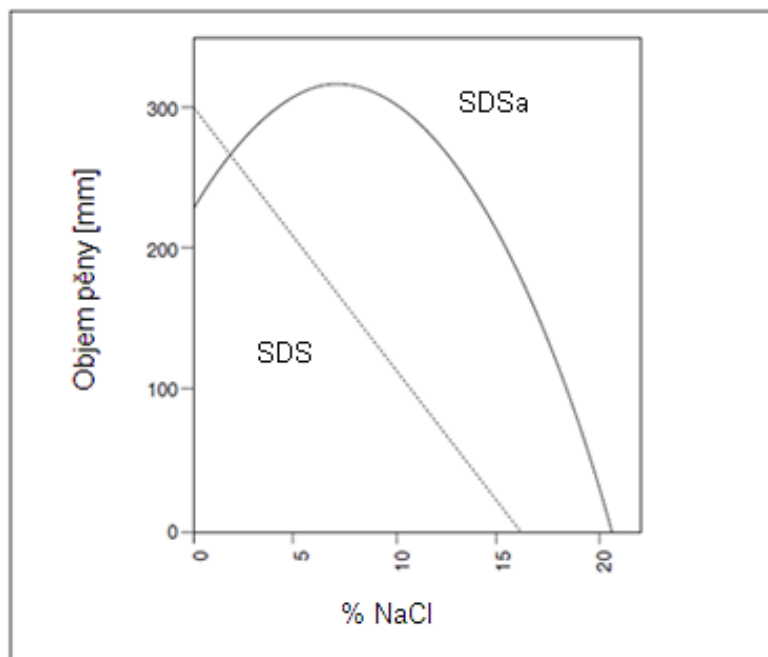


Obr. 11. Závislost povrchového napětí 1% roztoků N-acyl sarkosinátů na pH [40]

Pěnicí schopnosti sarkosinátů

Sarkosináty mají mimo jiné i výborné pěnicí schopnosti [44]. Maximální výšky pěny bývá dosaženo při pH 5,0. Stabilita pěny bývá nejčastěji hodnocena pomocí Ross Milesova testu a je značně ovlivněna tvrdostí vody. Zajímavostí je, že tvrdá voda výrazně snižuje stabilitu pěny mnoha tenzidů, např. SDS nebo lauryl sulfátu. Opačně je tomu u sarkosinátů, kdy je stabilita pěny v přítomnosti tvrdé vody vyšší než při použití vody destilované. Sarkosináty, na rozdíl od jiných tenzidů, vykazují značnou stabilitu pěny i v přítomnosti seba (kožního mazu). To jim umožňuje efektivně fungovat v šamponech určených na mastné vlasy [40].

Důležitou roli ve vztahu k objemu pěny u roztoků sarkosinátů hraje přítomnost elektrolytu. Nejvyššího objemu pěny je dosaženo u 8% roztoku NaCl. U jiných surfaktantů, např. u SDS, naopak jakákoliv přítomnost elektrolytu okamžitě pěnivost snižuje [40]. Tato skutečnost je dobře patrná z obrázku 12.



Obr. 12. Vliv chloridu sodného na objem pěny [40]

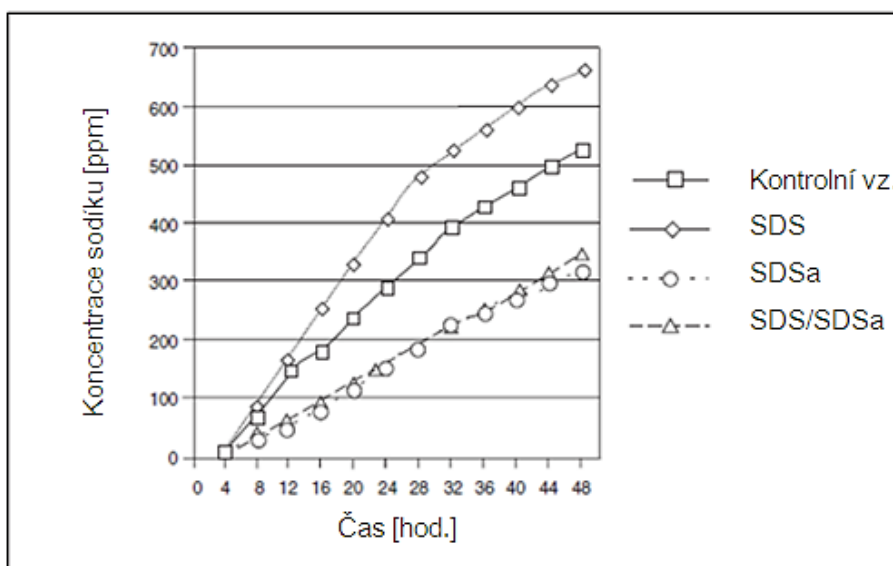
Ochrana kůže

Sarkosináty jsou schopny tvořit na povrchu kovových materiálů hydrofobní film, čímž zabráňují korozi. Podobný ochranný film tvoří sarkosináty i na lidské kůži, která je takto chráněna před různými iritanty obsaženými v čistících přípravcích. Sarkosináty se silně adsorbují také na povrch lidského vlasu a to zejména při nižším pH a také v případě, že byl vlas poškozen peroxidovým bělením [40] [41].

Sarkosináty jsou schopny dodávat kůži potřebné volné mastné kyseliny. Volných mastných kyselin je v rohové vrstvě asi 25 % z celkového množství lipidů, zatímco v nižších vrstvách je jich pouze 5 %. Volné mastné kyseliny jsou nezbytné pro bariérový efekt kůže (udržují pleť vláčnou, pružnou a dobře hydratovanou) [43].

Nedávná studie potvrdila, že SDS odmašťuje lidskou kůži a zvyšuje tak její propustnost, zatímco SDSa tuto propustnost snižuje díky hydrofobnímu filmu, který na povrchu pokožky tvoří. To je dobře patrné z obrázku 13. Permeabilita kůže byla stanovena na základě pronikání sodných iontů do kůže z roztoku chloridu sodného, do kterého byly přidány výše zmiňované tenzidy. V případě, že je použit SDSa v kombinaci s SDS, je propustnost kůže snížena na takovou úroveň, jako při použití samotného SDSa a pronikání sodných iontů je

za těchto okolností dokonce menší než z čistého roztoku chloridu sodného, do kterého nebyly přidány žádné tenzidy (kontrolní vzorek) [40] [41].



Obr. 13. Pronikání sodíku do kůže při pH 7 [40]

2.4.4 Fyziologické a environmentální vlastnosti

V 50. letech 20. století byla provedena rozsáhlá studie, při které bylo zjištěno, že SDSa je neškodný pro použití v péči o dutinu ústní. Nezpůsobuje iritaci sliznice dutiny ústní ani jinak nepoškozuje kůži. Při požití je SDSa v žaludku velmi obtížně hydrolyzován a proto bývá z těla vyloučen v téměř nezměněné formě [40].

Toxicita sarkosinátů

Marchetti [45] se zabýval toxickým působením SDSa a jiných tenzidů na různé druhy ryb. Z mnoha hodnocených tenzidů byly sarkosináty shledány jako nejméně toxické. Letální dávky SDSa, způsobující úhyn 50 % testovaných živočichů (pstruhů duhových, *Oncorhynchus mykiss*), jsou uvedeny v tabulce spolu s hodnotou pro SDS ke srovnání. Pstruh duhový a jeho poddruhy jsou schválenými indikátory pro akutní testování toxicity ve vodě [46]. Velikost letální dávky se běžně uvádí v mg/kg živé hmotnosti [47] [48] [49] [50]. V tabulce jsou však hodnoty uvedeny v miligramech na litr vody, v níž testované ryby pobývaly. Z tabulky je zřejmé, že sarkosináty jsou pro ryby 5× méně toxické než SDS.

Tab. 3. Toxické působení *N-lauroyl sarkosínátu* na pstruha duhového [40]

Doba působení [hod]	LD ₅₀ [mg/l]
24	93
48	61
72	56
96	56
100 % mrtvých při dávce 72 mg/l	
100 % přeživších při dávce 46 mg/l	
LD ₅₀ u SDS se pohybuje v rozmezí 1–10 mg/l	

Iritace kůže

Testováním acyl sarkosinátů prostřednictvím epikutánních testů bylo prokázáno, že se jedná o látky vysoce kompatibilní s lidskou kůží. Během těchto testů byly sarkosináty ve formě vodných roztoků aplikovány na kůži osob trpících ekzémem a ponechány k zaschnutí. Tyto experimenty prokázaly vynikající snášenlivost s pokožkou – na pokožce nebyla pozorována prakticky žádná reakce [41].

Baktericidní účinky sarkosinátů

Sarkosináty mají mimo jiné také baktericidní účinky, a to zejména v kyselém prostředí. Při pH nižším než 5,8 působí dobře proti bakterii *Staphylococcus aureus* a při pH nižším než 4 i proti bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Při koncentraci 0,25 % inhibují bakteriální flóru v lidských slinách. Také pro svou výbornou pěnovost a jemnou chuť jsou sarkosináty velmi často nedílnou součástí zubních past.

Synergický baktericidní efekt vykazují sarkosináty v kombinaci s celou řadou kationických tenzidů a jiných baktericidních látek [40] [41] [43].

2.4.5 Oblasti použití v osobní péči

Sarkosináty jsou pro své jedinečné vlastnosti používány v široké škále výrobků určených k osobní péči. Reprezentativní, avšak zdaleka ne úplný seznam výrobků, kde sarkosináty nacházejí své uplatnění, je uveden v následující tabulce.

Tab. 4. Sarkosináty v přípravcích určených k osobní péči [40]

Péče o ústní dutinu	Zubní pasty Ústní vody
Péče o vlasy	Šampony proti lupům Šampony pro barvené a poškozené vlasy Šampony 2v1 (s kondicionérem)
Péče o pleť	Krémy na ruce Opalovací krémy Sprchové gely Mycí gely na obličej
Léčivé přípravky	Přípravky proti akné Baktericidní mýdla Analgetické krémy

Kosmetické přípravky s obsahem sarkosinátů jsou vhodné zejména pro citlivou pokožku a citlivé oblasti kůže. Často tedy sarkosináty nachází uplatnění nejen v kosmetických přípravcích určených dětem, ale také v přírodní kosmetice. Je možno je použít všude tam, kde je vyžadována jemnost ale zároveň účinnost [43].

Vzhledem k tomu, že sarkosiny mohou přecházet na *N*-nitrososarkosin, známý zvířecí karcinogen, neměly by být přidávány do těch kosmetických přípravků, ve kterých by tyto *N*-nitroso sloučeniny mohly vznikat. Na základě dostupných údajů bylo rozhodnuto, že acylsarkosiny a sarkosináty jsou bezpečné v tzv. rinse-off přípravcích (oplachují se). Bezpečně mohou být použity i v tzv. leave-on přípravcích, ale pouze v koncentraci do 5 %, což je nejvyšší, klinicky testovaná koncentrace [52].

Sarkosináty jsou mimo kosmetické přípravky hojně využívány také v čisticích prostředcích určených pro domácnost. Velmi účinné jsou např. jako součást prostředků určených k čištění kobereců, jelikož nezanechávají lepkavé zbytky přitahující další nečistoty. S oblibou jsou přidávány také do prostředků určených k mytí oken - na skleněném povrchu nezanechávají mastný film. Mají vynikající smáčecí vlastnosti na vlnu (v kyselém pH) a

hedvábí (v zásaditém pH). Snižují podráždění pokožky způsobené prostředky na mytí nádobí a zároveň zlepšují účinnost neionických tenzidů v těchto prostředcích obsažených [43].

.

3 LAUROYL SARKOSINÁT SODNÝ

Lauroyl sarkosinát sodný, známý také jako sarcosyl či sarkosyl a dle INCI (mezinárodní nomenklatura kosmetických přísad) označovaný jako sodium lauroyl sarcosinate, patří mezi anionické tenzidy. Atom dusíku v amidové vazně není pH aktivní a neutrální zůstává bez ohledu na hodnotu pH. Karboxylová skupina s pK_a 3,6 je záporně nabitá v každém fyziologickém roztoku. Sarkosyl vykazuje velmi vysokou povrchovou aktivitu v širokém rozmezí pH a jeho povrchové napětí dosahuje hodnot od 34 do 29 mN/m [51].

Sarkosyl je připravován z lauroyl chloridu a aminokyseliny sarkosinu za přítomnosti hydroxidu sodného. Následně je přečištěn rekrystalizací z alkoholu nebo okyselením prostřednictvím minerální kyseliny. Vzniklá volná kyselina je oddělena a neutralizována. Sarkosyl uváděný v literatuře bývá nejčastěji od dodavatele Sigma-Aldrich® [51].

Sarkosyl je pro své výborné pěnicí schopnosti i v přítomnosti kožního mazu a chloridu sodného, antimikrobiální aktivitu a synergický účinek s kationickými tenzidy hojně využíván v různých kosmetických přípravcích, jako jsou např. šampony, kondicionéry, přípravky určené k mytí těla a obličeje, zubní pasty atd. Na základě analýzy kosmetických přípravků pomocí plynové chromatografie bylo zjištěno, že koncentrace sarkosylu v těchto přípravcích bývá nejčastěji od 2,8 do 12,9 % [52].

Sarkosyl nachází využití také jako hydrofilní emulzifikátor při výrobě emulzí typu O/V. Jeho HLB hodnoty jsou závislé na hodnotách pH.

Tab. 5. Vztah mezi hodnotou HLB a pH

HLB hodnota	pH
31,2	5,0
31,2	6,0
32,8	7,0
34,3	8,0
38,9	9,0

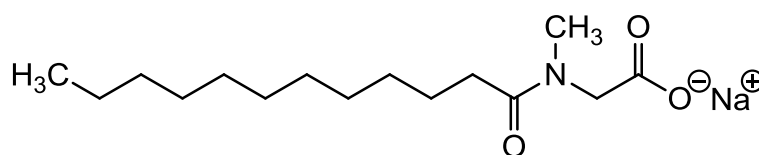
Antimikrobiální aktivita sarkosylu je silně závislá na pH. Při pH vyšším než 7 nebyla pozorována žádná antimikrobiální aktivita. Při pH 5,8 funguje sarkosyl dobře proti bakteriím *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis*, plísni *Tricophyton mentagrophytes* a kvasince *Pityrosporum ovale*. Při pH 4 funguje dobře také proti bakterii *Pseudomonas aerugi-*

nosa. Sarkosyl vykazuje také virucidní aktivitu. Na rozdíl od jiných anionických tenzidů, může být sarkosyl kombinován s dalšími antimikrobiálními látkami, jako jsou např. kvarterní amoniové sloučeniny a aktivitu těchto látek zvyšuje [41].

Sarkosyl se pro své antikorozivní účinky využívá také k povrchové úpravě kovů. Uplatnění nachází také v potravinářském průmyslu – je schválen pro použití při zpracování, balení a přepravě potravin určených pro lidskou spotřebu. Využíván bývá i při různých laboratorních experimentech díky své výborné rozpustnosti ve vodě, vysoké stabilitě pěny a silné sorpci k proteinům. Kromě toho inhibuje iniciaci transkripce DNA. Sarkosyl narušuje vnější buněčnou membránu gramnegativních bakterií, aniž by došlo k denuraci buněčných proteinů. Tohoto účinku se využívá zejména při izolaci biotechnologických produktů z geneticky transformovaných mikroorganismů [51].

Zdrojem následujících údajů je Bezpečnostní list od dodavatele Sigma-Aldrich® [54].

Synonyma:	Sarkosyl NL <i>N</i> -Dodecanoyl- <i>N</i> -methylglycine
Sumární vzorec:	$C_{15}H_{28}NNaO_3$
Molekulová hmotnost:	293,38 g/mol
Číslo CAS:	137-16-6
Číslo ES:	205-281-5



Obr. 14. Lauroyl sarkosinát sodný [53]

3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Vzhled:	bílý prášek
pH:	7,0–9 při 293 g/l při 25 °C
Bod tání: :	146,1 °C při 1,013 hPa
Bod vzplanutí:	267 °C – uzavřený kelímek
Bod varu a rozmezí varu:	350–410 °C při 1,013 hPa

Tlak páry:	0,02 hPa při 20 °C
Relativní hustota:	1,141 g/cm ³ při 20 °C
Rozpustnost ve vodě:	293 g/l při 20 °C - plně rozpustná látka
Sypná měrná hmotnost:	400 kg/m ³
Povrchové napětí:	40,5 mN/m při 20 °C
CMC:	14,6 mM (20–25 °C)

4 CHARAKTERIZACE LAUROYL SARKOSINÁTU SODNÉHO DOSTUPNÝMI METODAMI

4.1 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným vzorkem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800–10 cm⁻¹. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000–4000 cm⁻¹) střední (4000–200 cm⁻¹) a vzdálenou infračervenou oblast (200–10 cm⁻¹), přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (*T*) nebo jednotkách absorbance (*A*) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (*I*), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (*I₀*). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus 1/*T*. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočty, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární.

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu 4000–1500 cm⁻¹ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. –OH, C=O, N–H, CH₃ aj.) Pásy v oblasti 1500–400 cm⁻¹ jsou nazývané oblastí otisku palce (fingerprint region). Pomocí tzv. Search programů a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevují software, které umožňují simulovat infračervené spektrum organických molekul [55] [56].

4.2 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (zkratka MS z anglického Mass spectrometry) je metoda analytické chemie. Hmotnostní spektrometrie pracuje s dělením podle poměru *m/z*, kde *m* je hmotnost a *z* je náboj fragmentu. Používá se pro určení hmotnosti částic, či stanovení

elementárního složení vzorku nebo molekuly, a pro objasnění chemické struktury molekul, jako jsou peptidy a jiné chemické sloučeniny. Princip hmotnostní spektrometrie je založen na ionizujících chemických sloučeninách, výrobě nabitě molekuly nebo fragmentu molekuly a měření jejich hmotnosti vzhledem k náboji.

Hmotnostní spektrometr je složen z těchto částí:

- iontový zdroj
- hmotnostní analyzátor
- detektor
- počítačová jednotka

K produkci iontů (ionizaci) se v hmotnostní spektrometrii používá několik způsobů:

- ionizace elektronovým paprskem (EI, electron ionization)
- chemická ionizace (CI)
- ionizace rychlými atomy a ionty (FAB, fast atom bombardment)
- působením elektrostatického pole (FI – field ionisation, FD – field desorption)
- desorpce plasmou (PD)
- desorpce laserem za přítomnosti matrice (MALDI – matrix-assisted laser desorption/ionization) / pevných částic (SALDI)
- ionizace elektrosprejem (ESI) / termosprejem (TSI)

Hmotnostní analyzátory umožňují v čase anebo v prostoru separaci směsi iontů o různých hmotnostech. Rozlišujeme několik druhů hmotnostních analyzátorů:

- kvadrupolový analyzátor (je tvořený čtyřmi paralelními kovovými tyčemi uspořádanými symetricky vzhledem k trajektorii procházejících iontů, které jsou vzájemně elektricky propojeny, přičemž ionty produkované v iontovém zdroji jsou postupně propoušteny přes kvadrupol změnou velikosti napětí)
- ion-cyklotronová rezonance (ICR, ionty se pohybují po uzavřených kruhových drahách, kde jsou vystavené homogennímu magnetickému poli)
- iontová past (funkční obdoba kvadrupolových analyzátorů s uzavřeným elektrostatickým polem)

- průletové analyzátoři (TOF, ionty jsou z iontového zdroje akcelerovány napětím a stanovuje se doba průletu iontu letovou trubicí k detektoru)

Detektory pak následně poskytují signál úměrný počtu dopadajících iontů, buď detekcí elektrického proudu, vznikajícího přímým dopadem iontů anebo pomocí elektronového násobiče pracujícího na principu sekundární emise elektronů, kde dochází k zesilování primárního signálu. Výsledkem metody je záznam iontů zkoumaného vzorku, tzv. hmotnostní spektrum, na kterém je v závislosti na hodnotě m/z zobrazeno zastoupení jednotlivých iontů.

Technika má jak kvalitativní a kvantitativní využití. Patří mezi ně identifikace neznámých látek, určování izotopového složení prvků v molekule a stanovení struktury sloučeniny tím, že pozoruje jeho roztržitost. Další použití zahrnují kvantitativní množství směsi ve vzorcích nebo studium základů iontů v plynné fázi chemie (chemie iontů a neutrálních ve vakuu). Hmotnostní spektrometrie se nyní velmi běžně používá v analytických laboratořích, které studují fyzikální, chemické nebo biologické vlastnosti nejrůznějších sloučenin [57] [58].

4.3 Stanovení kritické micelární koncentrace

4.3.1 Konduktometrie

Měření změn vodivosti patří mezi základní metody k určení CMC. Elektrická vodivost je závislá na přítomnosti iontů, což znamená, že tato metoda je využitelná pouze pro studium roztoků ionických tenzidů.

S rostoucí koncentrací ionických tenzidů v roztoku roste i vodivost. Závislost vodivosti na koncentraci tenzidu je reprezentována dvěma přímkami s rozdílnými směrnici. První z nich odpovídá koncentracím pod CMC, kdy jsou v roztoku přítomny pouze jednotlivé molekuly tenzidu. Při vyšších koncentracích začínají vznikat micely a dochází ke změně směrnice. Průsečík těchto přímek představuje výslednou hodnotu CMC [60].

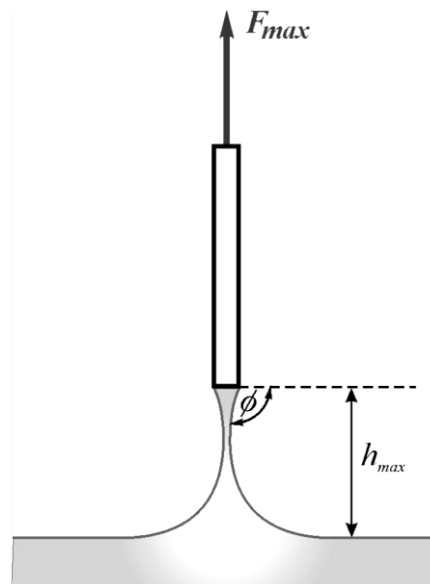
4.3.2 Odtrhávací metody

Jednou z dalších možností stanovení CMC je stanovení mezipovrchového napětí γ v závislosti na koncentraci tenzidu. Výsledkem je charakteristická závislost, ze které je možno CMC stanovit [61].

Principem je měření síly F potřebné k odtržení tenkého prstence (metoda du Noüyho) nebo tenké destičky (Wilhelmyho metoda) od fázového rozhraní. Výhodou je časová nenáročnost a možnost použití těchto metod jak k měření povrchového, tak mezifázového napětí na rozhraní dvou kapalin. K měření se využívají vhodně uzpůsobené váhy [26].

Wilhelmyho destičková metoda

Používá se tenká destička definovaných rozměrů, dobře smáčená studovanou kapalinou, která se upevní na vahadlo vah a ponoří do kapaliny. Na povrchu destičky se tvoří z obou stran menisky, jejichž tvar a maximální výška vzestupu je určena Laplace-Youngovou rovnicí. Při pohybu destičky vzhůru je vyvinuta síla F , která roste a v okamžiku těsně před odtržením dosahuje maxima [26] [62] [63].

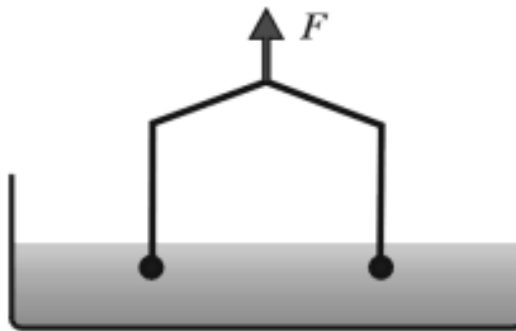


Obr. 15. Wilhelmyho destička těsně před odtržením od rozhraní [63].

Du Noüyho prstencová metoda

Princip je podobný jako u Wilhelmyho metody, ovšem místo destičky je v tomto případě použit prstenec z platinového drátku. Ten je ponořen pod hladinu zkoušené kapaliny a je opět zjišťována síla F potřebná k odtržení prstence od fázového rozhraní. Při provádění

měření je nutné, aby drát byl úplně smáčen a aby jeho tloušťka byla mnohem menší než poloměr kroužku [26] [62] [63].



Obr. 16. Odtrhávání prstence [63].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cíle diplomové práce byly stanoveny následovně:

- charakterizovat lauroyl sarkosinát sodný dostupnými metodami (ESI-MS, IR, CMC atd.);
- prostudovat změny pH roztoku lauroyl sarkosinátu sodného;
- prostudovat změny CMC roztoku lauroyl sarkosinátu sodného na iontové síle
- sledovat interakce s betainem či jinými povrchově aktivními látkami;
- výsledky přehledně zpracovat a diskutovat.

6 MATERIÁLY A METODY

6.1 Použité chemikálie

Lauroyl sarkosinát sodný (SDSa)

INCI:	Sodium Lauroyl Sarcosinate
Molekulová hmotnost:	293,38 g/mol
Číslo CAS:	137-16-6
Čistota:	≥97 % (HPLC)
Výrobce:	Sigma-Aldrich

Flavol KDA

INCI:	Cocamidopropyl Betaine
Molární hmotnost:	342,52 g/mol
Číslo CAS:	147170-44-3
Aktivní látky, % hmotn.:	30 ± 1
Výrobce:	Enaspol a. s.

Charakteristika:

Jemný amfoterní tenzid, zesilovač pění a viskozity, přitučňovadlo, smáčedlo a antistatické činidlo v tenzidových směsích, především pak v produktech osobní hygieny, kosmetických přípravcích a čistících prostředcích pro domácnosti i průmysl. K typickým vlastnostem Flavolu KDA patří vynikající pění, stabilita pěny i v tvrdé vodě, velmi dobrá snášlivost s pokožkou a sliznicemi, kondičionální efekt vůči vlasům i pokožce a také kompatibilita se všemi ostatními typy tenzidů [64].

Flavol AO

INCI:	Cocamine Oxide
Molární hmotnost:	240 g/mol
Číslo CAS:	70592-80-2

Aktivní látky, % hmotn.: 30 ± 1

Výrobce: Enapol a. s.

Charakteristika:

Univerzálně použitelný amfoterní tenzid užívaný ve formulacích produktů osobní hygieny a čisticích a pracích prostředcích pro domácnosti a průmysl. Zesilovač a stabilizátor pěny, regulátor viskozity a činidlo zvyšující detergenční účinnost tenzidových formulací. Stabilní v tvrdé vodě, kyselých prostředích i v silně elektrolytických a chlornanových bělicích roztocích. Při nižších hodnotách pH získává částečný kationický charakter a tím i avivující účinek vůči vlasům a pokožce (využití v kondicionerech, tekutých mýdlech a holicích krémech) [65].

Sodium dodecyl sulfát (SDS)

INCI: Sodium dodecyl sulfate

Čistota: ≥98,5 %

Molární hmotnost: 288,38 g/mol

Číslo CAS: 151-21-3

Výrobce: Fluka Biochemika

Abeson NAP (SDBS)

INCI: Sodium dodecylbenzenesulfonate

Čistota: 85 %

Molární hmotnost: 348,48 g/mol

Číslo CAS: 25155-30-0

Výrobce: Enapol a. s.

Cetylpyridiniumchlorid (CPCI)

Molární hmotnost: 339,99 g/mol

Číslo CAS: 123-03-5

Výrobce: Lachema, Brno

Thiokyanatan draselný (KSCN); M. h.: 97,18 g/mol; číslo CAS: 333-20-0

Fosforečnan sodný dodekahydrát (Na₃PO₄·12 H₂O); M. h.: 380,18 g/mol; číslo CAS: 10101-89-0; výrobce: Lachema, Brno

Chlorid sodný (NaCl); M. h.: 58,44 g/mol; číslo CAS: 7647-14-5; výrobce: Penta, Ing. Petr Švarc

Chlorid vápenatý dihydrát (CaCl₂·2H₂O); M. h.: 147,02 g/mol; číslo CAS: 10035-04-8; výrobce: Avondale Laboratories Limited, Banbury Oxon England

Pro přípravu pufrů byly použity:

Hydroxid sodný (NaOH), kyselina octová (CH₃COOH), kyselina fosforečná (H₃PO₄), kyselina boritá (H₃BO₃), tetraboritan disodný (Na₂B₄O₇)

6.2 Použité přístroje

- Předvážky – KERN 572
- Analytické váhy – Sartorius Basic 110 S
- Digitální pH/mV metr – CPH 51 bateriový se standardní kombinovanou pH elektrodou typu HC 103
- Konduktometr inoLab Cond 730 s celou Tetracon 325 s konstantou 0,475 cm⁻¹ – WTW
- Míchadlo magnetické MR 100 – Heidolph
- Sušárna HS61 A
- Termostat U1 – MLW Prüfgeräte-werk medingen
- Tenziometr EasyDyne, Krüss
- Mikroskop POLYTHERM A, Wogner a Munz
- Přístroj FTIR - Spektrofotometr Nicolet iS 10, metodou KBr
- Přístroj ESI-MS - Spektrometr amaZon X s iontovou pastí Bruker Daltonics s elektrosprejem jako zdrojem iontů

7 CHARAKTERISTIKA LAUROYL SARKOSINÁTU SODNÉHO

7.1 Stanovení sušiny

Do předem zvážené a vysušené váženky se zábrusovým víčkem byl na analytických vahách navážen přibližně 1 g SDSa s přesností na 0,0001 g. Ten byl sušen při teplotě 103 ± 1 °C do konstantní hmotnosti. Stanovení bylo provedeno dvakrát vedle sebe. Výpočet sušiny byl proveden podle vzorce (1).

$$D_R = \frac{M_D}{M_W} \cdot 100 \quad (3)$$

Kde: DR – obsah sušiny [%]

M_D – hmotnost vysušeného vzorku [g]

M_W – navážka vzorku [g]

Průměrná sušina byla stanovena na 98 %. Tato hodnota byla zohledňována ve všech výpočtech navážky SDSa.

7.2 Stanovení teploty tání

Ke stanovení teploty tání byl použit tzv. Koflerův blok. Jedná se o vyhřívaný stolek umístěný pod mikroskopem. Elektrický příkon pro vyhřívání stolku byl ovládán reostatem, teplota stolku byla měřena rtuťovým teploměrem.

Přibližně 0,1 mg SDSa bylo umístěno na podložní sklíčko a přikryto sklíčkem krycím. Takto připravený preparát byl položen na vyhřívaný stolek. Stolek s preparátem byl přikryt svrchním krycím sklem. Umístění preparátu bylo zkontrolováno přímo v okuláru mikroskopu. Poté bylo zapnuto vyhřívání přístroje. Na počátku tání bylo pozorováno zaoblování hran krystalů. Krystaly byly následně oblévány kapalinou. Jejich množství postupně ubývalo, naopak přibývalo kapaliny. Tání je ukončeno tehdy, kdy zmizí poslední krystal. Interval vymezený teplotou, při které tání začíná a teplotou, při které je tání ukončeno, je stanoveným bodem tání.

Pro SDSa byla stanovena teplota tání při 142–153 °C.

7.3 Infračervená spektrometrie

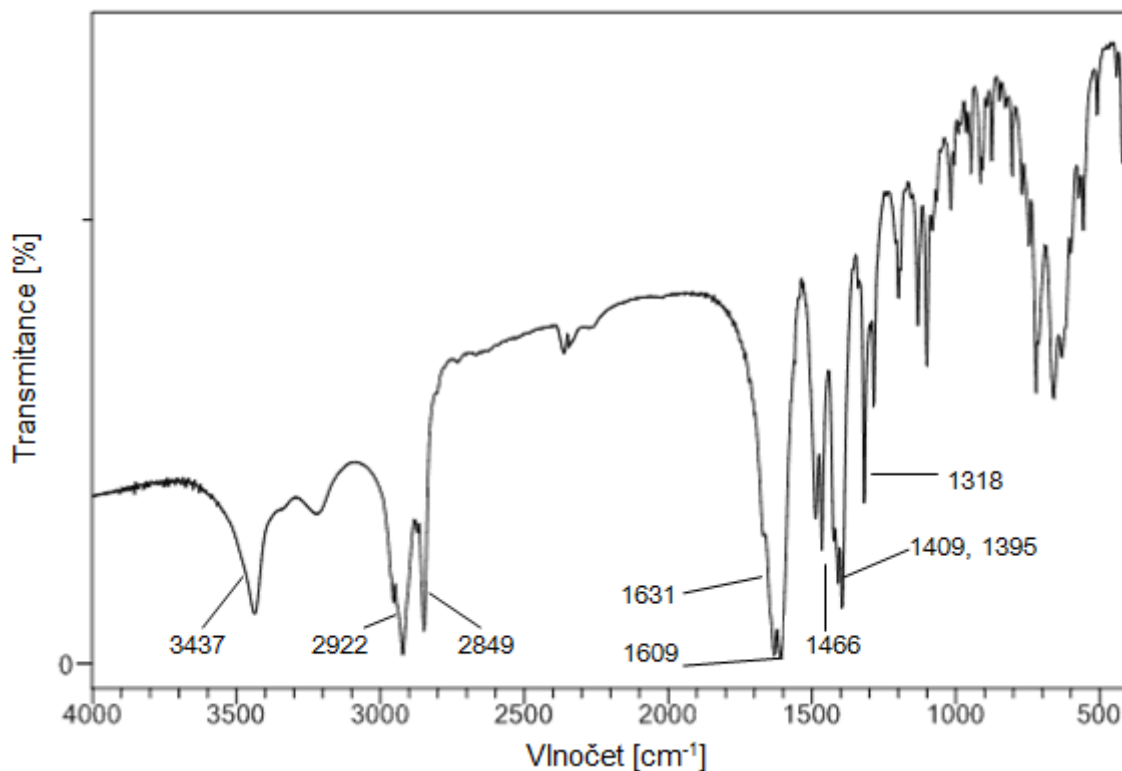
Při měření infračerveného spektra SDSa byla využita technika KBr tablet: malé množství vzorku (1 mg SDSa) bylo v hmoždíři rozdrceno a homogenizováno se 150 mg bromidu draselného. Při tlaku přibližně 200 kPa byla vylišována tableta, přičemž byla vytvořena tzv. sklovitá modifikace KBr, u níž při průchodu infračerveného záření dochází k jen malým ztrátám intenzity záření způsobené odrazem.

IR spektrum lauroyl sarkosinátu sodného je uvedeno na obrázku 17. Významné píky byly zaznamenány při těchto vlnových délkách:

IR ($\tilde{\nu}$) KBr: 3437, 3221, 2954, 2922, 2849, 1631, 1609, 1488, 1466, 1425, 1409, 1395, 1318, 1286, 1199, 1133, 1101, 1082, 1018, 947, 914, 876, 848, 805, 770, 746, 721, 660, 632, 573, 509, 442, 421 cm^{-1}

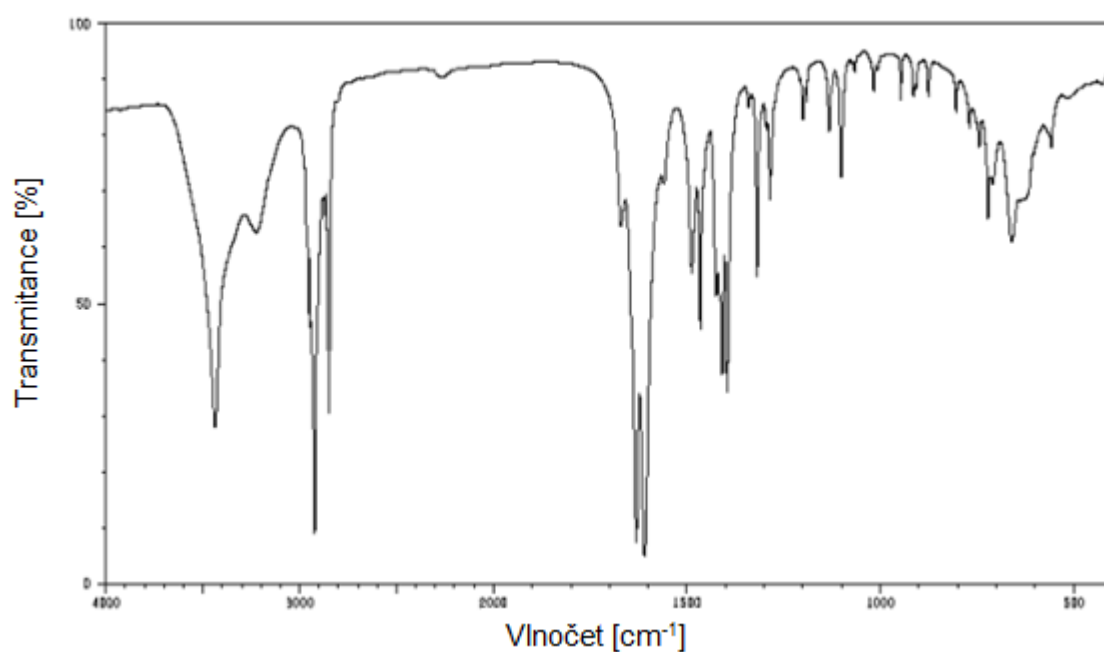
Při důkazu jednotlivých skupin postupujeme od pásů při nejvyšších vlnočtech směrem k vlnočtům nižším. V případě spektra na obr. 17 absorpční pás 3437 cm^{-1} napovídá o přítomnosti amidové skupiny. Přítomnost CH_2 a CH_3 skupin prokazují absorpční pásy jejich valenčních vibrací s hodnotami vlnočtů 2922 a 1466 cm^{-1} . Přítomnost karboxylových kyselin a jejich derivátů potvrzuje absorpční pás při 2849 cm^{-1} , hodnoty 1609, 1409, 1395 a 1318 cm^{-1} jsou signálem vibrací pro karboxyláty. Absorpční pás při 1631 cm^{-1} indikuje karbonylovou skupinu amidů.

Je potřeba upozornit, že se nesnažíme přiřadit za všech okolností všechny pásy ve spektru. Zejména v oblasti tzv. „otisku palce“ (cca pod 1300 cm^{-1}) nalezneme pásy, které nelze přiřadit dílčím funkčním skupinám, ale jsou charakteristické pro molekulu jako celek. Tyto pásy je možné analyzovat s využitím spektrálních knihoven.



Obr. 17. Infračervené spektrum SDSa

Na obr. 18 je pro porovnání infračervené spektrum SDSa získané z internetové databáze spekter organických sloučenin. Absorpční pásy jsou téměř identické s těmi na obr. 17.



Obr. 18. Infračervené spektrum SDSa získané z databáze spekter organických sloučenin [66]

7.4 Hmotnostní spektrometrie

K vytvoření nabitě molekuly byla použita ionizace elektrosprejem. Vzniklé ionty byly separovány dle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje m/z .

ESI-MS experimenty tenzidu SDSa byly provedeny jak v pozitivním, tak negativním módu. V pozitivním módu bylo možno pozorovat několik významných píků (vrcholů) pro následující struktury:

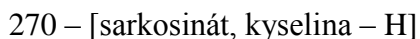


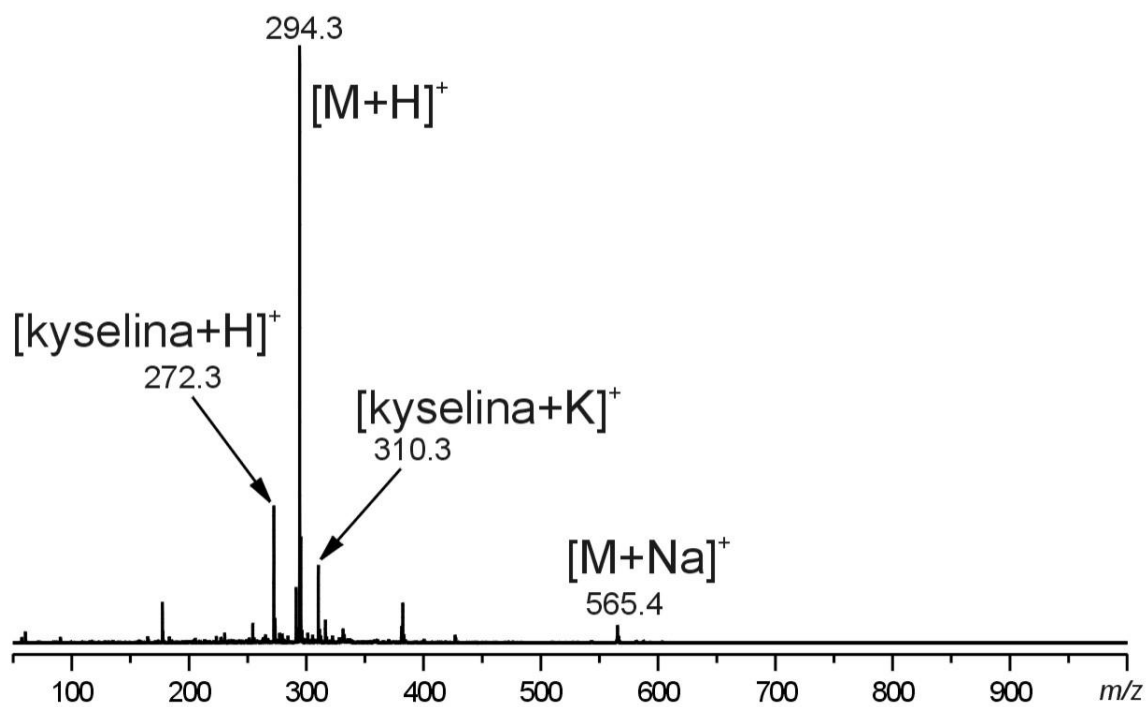
V negativním módu byl zaznamenán vznik zejména vyšších asociátů - nenabitých dimerů.

Na tyto asociáty se vázaly atomy Na a H:



Dále byla v tomto módu zaznamenána také volná kyselina sarkosinátu, z které byl odštěpen atom vodíku:





Obr. 19. Hmotnostní spektrum SDSa.

8 MĚŘENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE

8.1 Příprava roztoků

8.1.1 Příprava zásobního roztoku

Pro měření povrchového napětí a elektrické vodivosti byl připraven zásobní roztok SDSa o koncentraci 100 mM. Vypočítané množství SDSa bylo po navážení rozpuštěno v destilované vodě a kvantitativně převedeno do 250 ml odměrné baňky, která byla destilovanou vodou doplněna po rysku.

Stejným způsobem byly připraveny také zásobní roztoky tenzidu v elektrolytu NaCl, KSCN a Na₃PO₄ o koncentraci 10, 100 popř. 300 mM a zásobní roztoky tenzidu v pufru o pH 5,33, 7, 8,69 a 10,5.

8.1.2 Příprava pracovních roztoků

Pracovní roztoky SDSa byly připraveny ředěním příslušného zásobního roztoku destilovanou vodou (v případě roztoku tenzidu v elektrolytu zásobním roztokem elektrolytu o příslušné koncentraci, či příslušným pufrem). V závislosti na hodnotě CMC deklarované pro příslušné PAL výrobcem (14,6 mM) byly určeny vhodné rozsahy koncentrací pro měření povrchového napětí. Ze zásobního roztoku byl do 100 ml odměrné baňky odebrán potřebný objem PAL, vypočtený dle směšovací rovnice, a obsah byl doplněn destilovanou vodou (elektrolytem či pufrem) po rysku. Rozsahy použitých koncentrací jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 6. Koncentrace pracovních roztoků SDSa.

Vzorek	SDSa [mM]	Vzorek	SDSa [mM]
1	0	13	12,5
2	0,5	14	13
3	1	15	13,5
4	1,5	16	14
5	2	17	14,5
6	4	18	15
7	6	19	15,5

Vzorek	SDSa [mM]	Vzorek	SDSa [mM]
8	8	20	16
9	10	21	17
10	11	22	18
11	11,5	23	20
12	12		

8.1.3 Příprava zásobního roztoku elektrolytu

Byly připraveny 2 litry zásobního roztoku elektrolytu (NaCl, KSCN, Na₃PO₄) o koncentraci 10, 100 případně i 300 mM navážením vypočteného množství do kádinky, rozpuštěním v destilované vodě, kvantitativním převedením do 2l odměrné baňky a doplněním destilovanou vodou po rysku.

8.1.4 Příprava pufrů

Dle Brittona a Robinsona byly připraveny tři druhy pufrů o různém pH:

- Pro pH 5,33 bylo smícháno 37,5 ml 0,2M NaOH a 100 ml roztoku, který obsahoval 0,04M H₃PO₄, 0,04M CH₃COOH a 0,04M H₃BO₃. Iontová síla tohoto roztoku je 0,055.
- Pro pH 7 bylo smícháno 52,5 ml 0,2M NaOH a 100 ml roztoku, který obsahoval 0,04M H₃PO₄, 0,04M CH₃COOH a 0,04M H₃BO₃. Iontová síla tohoto roztoku je 0,085.
- Pro pH 8,69 bylo smícháno 65 ml 0,2M NaOH a 100 ml roztoku, který obsahoval 0,04M H₃PO₄, 0,04M CH₃COOH a 0,04M H₃BO₃. Iontová síla tohoto roztoku je 0,102 [67].

Dle Batese a Bowera byl připraven pufr o pH 10,5:

- Pro pH 10,5 bylo smícháno 22,7 ml 0,1M NaOH a 50 ml 0,025M Na₂B₄O₇. Roztok byl doplněn destilovanou vodou na 100 ml. Iontová síla tohoto roztoku je 0,049 [67].

8.2 Měření vodivosti

V pracovních roztocích tenzidu ve vodě (elektrolytu a pufru) byla pomocí konduktometru inoLab Cond 730 stanovena jejich vodivost. Nejdříve byla vodivost změřena v roztoku o

nejnižší koncentraci tenzidu a dále se postupovalo k roztokům s vyšší koncentrací. Do kádinky byl nalit měřený roztok, vloženo magnetické míchadlo a kádinka byla umístěna na míchačku. Poté byla do roztoku ponořena měřící cela konduktometru tak, aby se nedotýkala míchadla. Po ustálení byla odečtena hodnota vodivosti roztoku. Po ukončení série měření (po měření roztoku s nejvyšší koncentrací tenzidu) byla měřící cela důkladně opláchnuta destilovanou vodou. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 25 °C.

8.3 Měření povrchového napětí

Tenziometrická měření byla provedena na tenziometru EasyDyne 20 s využitím metody Wilhelmyho destičky. Do skleněné misky bylo nalito přiměřené množství měřeného roztoku. Miska se vzorkem byla umístěna do temperační jednotky tenziometru. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 25 °C. Na háček byla umístěna platinová destička. Po ustálení hladiny roztoku a pohybu destičky bylo provedeno samotné měření. Po vyhodnocení měření byla z přístroje odečtena průměrná hodnota povrchového napětí a teploty (přístroj provedl 5 měření). Po měření byla miska řádně umyta vodou, opláchnuta destilovanou vodou a acetonem. Platinová destička byla opláchnuta destilovanou vodou, acetonem a vyžihána nad plamenem.

8.4 Stanovení CMC

Z naměřených hodnot elektrické vodivosti byla sestrojena závislost elektrické vodivosti κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$] na koncentraci tenzidu c [mM]. Ta je v případě jedné povrchově aktivní látky reprezentována dvěma přímkami s rozdílnými směrnici. První z nich odpovídá koncentracím pod CMC, kdy jsou v roztoku přítomny pouze jednotlivé molekuly tenzidu. Při vyšších koncentracích, při vzniku micel, dochází ke změně směrnice a vodivost se mění už jen pozvolna. Průsečík těchto přímek představuje výslednou hodnotu CMC. Pro zjištění hodnoty CMC bylo použito vyhodnocení pomocí metody průsečíku dvou rovnic regresních přímek, které byly proloženy oběma lineárními úseky závislosti κ vs c .

Stejným způsobem byla graficky vyjádřena závislost povrchového napětí γ [mN/m] na koncentraci tenzidu c [mM].

8.5 Měření pH

Měření pH bylo provedeno pomocí přenosného pH metru se sdruženou elektrodou. pH bylo měřeno u všech pracovních roztoků SDSa v destilované vodě, dále pak u všech pracovních roztoků SDSa v elektrolytu (NaCl , KSCN , Na_3PO_4) a pufru (pH 5,33, 7, 8,69 a

10,5). pH metr byl vždy před začátkem měření kalibrován pomocí pufrů o pH 7 a 9 vzhledem k zásaditému charakteru SDSa. Všechna měření byla provedena nejméně dvakrát vedle sebe při teplotě 25 °C.

9 STANOVENÍ CMC SMĚSÍ TENZIDŮ METODOU KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE

9.1 Příprava zásobních roztoků

Do 250 ml odměrné baňky byl připraven zásobní roztok SDSa o výsledné koncentraci 200 mM. Stejným způsobem byly připraveny také zásobní roztoky tenzidů SDS, SDBS, CPCl a betainu. Zásobní roztok SDSa byl poté míchán se zásobními roztoky výše jmenovaných tenzidů, a to vždy v poměru 1:0, 0:1, 1:1, 1:2, 2:1, 1:3, 3:1.

Na základě výsledné koncentrace roztoku SDSa a jeho směsí (200 mM) bylo přes směšovací rovnici vypočteno množství tenzidu, které je nutno přidat k 150 ml destilované vody tak, aby bylo dosaženo výsledné koncentrace roztoku 15 mM. Z vypočteného objemu byl zjištěn objem dílčích přísad roztoku tenzidu. Celkový počet přísad byl 30.

Tab. 7. Objem tenzidu v roztoku a jeho koncentrace po dílčích přísadách.

Vzorek	V [ml]	c[mM]	Vzorek	V [ml]	c[mM]
1	0,41	0,55	16	6,56	8,38
2	0,82	1,09	17	6,97	8,88
3	1,23	1,63	18	7,38	9,38
4	1,64	2,16	19	7,79	9,87
5	2,05	2,7	20	8,2	10,37
6	2,46	3,23	21	8,61	10,86
7	2,87	3,75	22	9,02	11,34
8	3,28	4,28	23	9,43	11,83
9	3,69	4,8	24	9,84	12,31
10	4,1	5,32	25	10,25	12,79
11	4,51	5,84	26	10,66	13,27
12	4,92	6,35	27	11,07	13,75
13	5,33	6,86	28	11,48	14,22
14	5,74	7,37	29	11,89	14,69
15	6,15	7,88	30	12,3	15,16

9.2 Měření vodivosti po dílčích přídavcích tenzidu

Do kádinky o objemu 150 ml (vysoký typ) bylo odpipetováno 150 ml destilované vody a bylo vloženo magnetické míchadlo. Po zasunutí sondy konduktometru do destil. vody byla změřena vodivost. Poté byla pomocí mikropipety přidána vypočtená dílčí dávka roztoku tenzidu a po ustálení hodnoty vodivosti byla tato hodnota odečtena. Stejným způsobem bylo přidáno všech 30 dílčích dávek.

10 STANOVENÍ STABILITY PĚN

10.1 Příprava roztoků

10.1.1 Příprava zásobního roztoku primárního tenzidu

Pro stanovení stability pěn byl připraven zásobní roztok anionického tenzidu SDSa o koncentraci účinné látky 0,6 g/l. Roztok byl připraven navážením vypočítaného množství SDSa do kádinky, rozpuštěním v menším množství destilované vody a kvantitativním převedením do 200 ml odměrné baňky. Roztok byl doplněn destilovanou vodou po rysku.

Stejným způsobem byl připraven zásobní roztok SDSa v tvrdé vodě o koncentraci 1,25 mM a 2,5 mM $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tvrdá voda byla připravena navážením vypočteného množství $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do kádinky, rozpuštěním v menším množství destilované vody, kvantitativním převedením do odměrné baňky o objemu 250 ml a doplněním destilovanou vodou po rysku.

10.1.2 Příprava zásobního roztoku sekundárního tenzidu

Do 25 ml odměrné baňky byl připraven zásobní roztok sekundárního tenzidu v destilované vodě o koncentraci účinné látky 0,6 g/l. Byly použity dva typy sekundárních tenzidů: Flavol KDA a Flavol AO. Zásobní roztok sekundárního tenzidu byl připraven výše popsáním způsobem. Stejným způsobem byly připraveny také zásobní roztoky sekundárního tenzidu v tvrdé vodě o koncentraci 1,25 mM a 2,5 mM $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

10.1.3 Příprava roztoků tenzidu v elektrolytu

Nejdříve byl do 500 ml odměrné baňky připraven zásobní roztok elektrolytu o koncentraci 20 hm. % NaCl. Dále bylo připraveno 8 roztoků SDSa v elektrolytu. Koncentrace SDSa byla v každém roztoku vždy 0,6 g/l. Koncentrace elektrolytu byly zvoleny v rozsahu 2,5–20 hm. % NaCl a jsou uvedeny v tabulce 8. Vypočítané množství SDSa bylo naváženo do kádinky, rozpuštěno v takovém množství zásobního roztoku elektrolytu, které bylo vypočítáno přes směšovací rovnici, kvantitativně převedeno do 50 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Tab. 8. Koncentrace elektrolytu v roztocích.

Vzorek	c_{NaCl} [%]	Vzorek	c_{NaCl} [%]
1	2,5	5	12,5
2	5	6	15
3	7,5	7	17,5
4	10	8	20

10.2 Sledování stability směsí primárního a sekundárního tenzidu

Do 6 odměrných válců (50 ml) se zábrusem bylo připraveno celkem 6 roztoků o různých koncentracích sekundárního tenzidu (0–10%), tak aby celkový objem směsi činil vždy 25 ml. Pipetované objemy sekundárního tenzidu jsou uvedeny v tabulce 9.

Tab. 9. Pipetované objemy roztoků primárního a sekundárního tenzidu.

c sek. tenzidu [%]	V sekundární tenzid [ml]	V primární tenzid [ml]
0	0	25
2	0,5	24,5
4	1	24
6	1,5	23,5
8	2	23
10	2,5	22,5

Nejdříve byla připravena směs tenzidů v destilované vodě, poté ve vodě tvrdé o koncentraci 1,25 mM a 2,5 mM $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Směs se v zazátkovaném válci převracela po dobu 15 s (cca 20 převrácení dnem vzhůru a zpět.) Následně byla z válce vyjmuta zátka a okamžitě odečtena výška vzniklé pěny (pravítkem v cm). Odečet pěny byl znovu proveden po 5, 20, 30 a 50 minutách.

Obdobným způsobem byla sledována stabilita pěny v přítomnosti různých koncentrací elektrolytu. V tomto případě byl použit pouze primární tenzid bez přídavku sekundárního tenzidu. Stanovení proběhlo paralelně dvakrát vedle sebe pro každou koncentraci elektrolytu a to tak, že z každé 50 ml odměrné baňky bylo do dvou válců odpipetováno 25 ml roztoku.

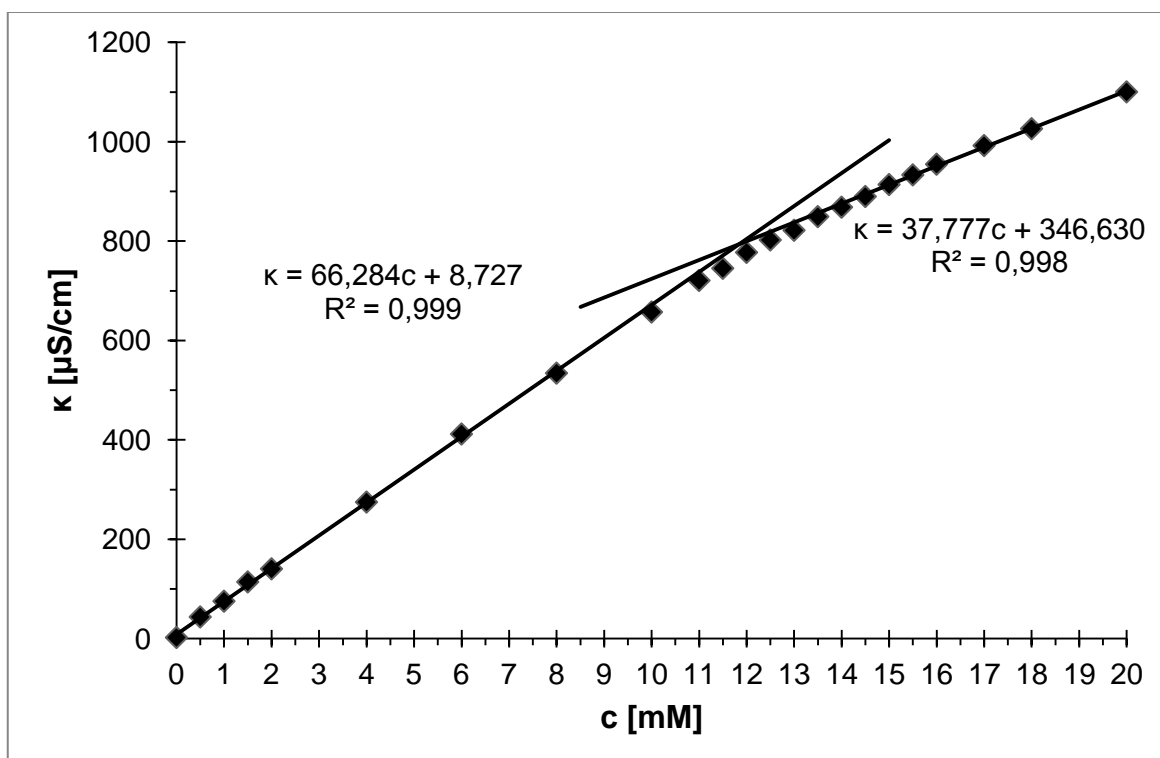
11 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo především prostudovat změny CMC roztoků SDSa v závislosti na iontové síle, a to pomocí konduktometrických a tenziometrických měření. Část práce se zabývá interakcemi SDSa s betainem a jinými povrchově aktivními látkami. Na závěr byla sledována pěnovost SDSa v přítomnosti tvrdé vody a elektrolytu.

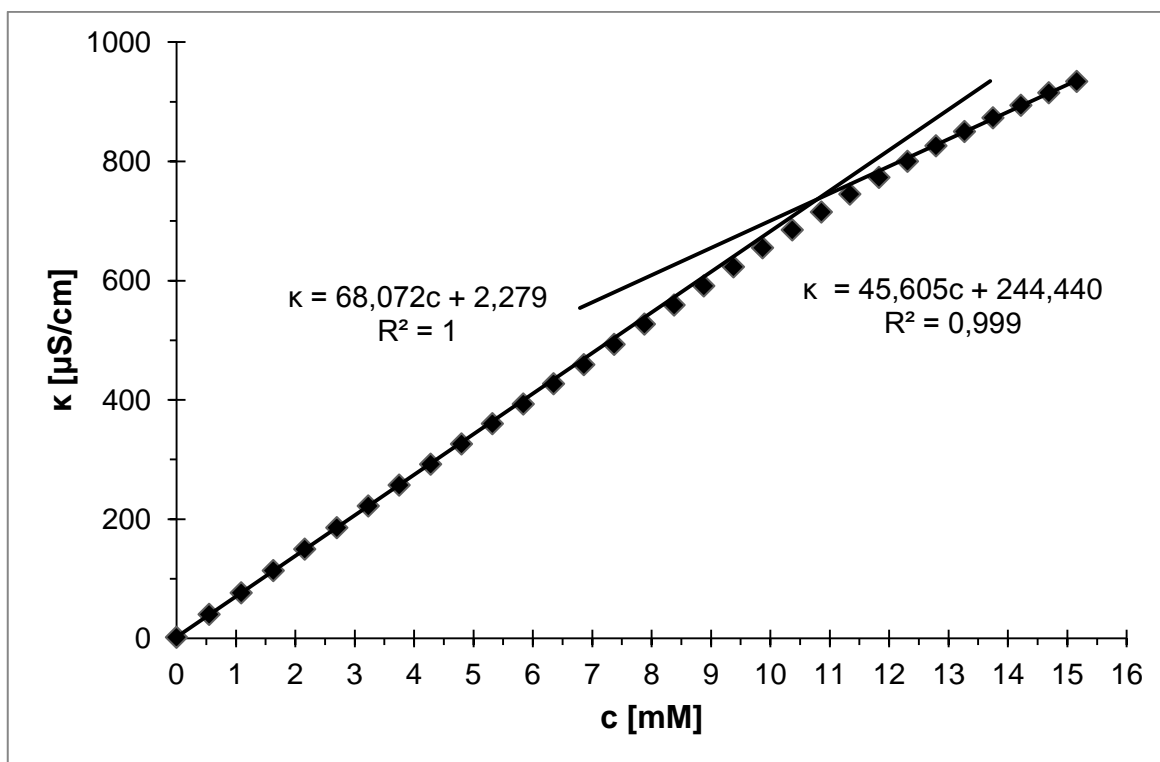
11.1 Stanovení kritické micelární koncentrace SDSa v destil. vodě

Stanovení CMC z vodivostních měření

Nejpoužívanější metodu stanovení CMC ionických tenzidů představuje měření elektrické vodivosti roztoku, v níž se při zvyšování koncentrace tenzidu v roztoku odráží rozdíl v pohyblivosti monomerů a vznikajících micel tenzidu. Typický tvar grafické závislosti konduktivity κ na koncentraci tenzidu představují dva přímkové úseky s rozdílnými směrnici, jejichž průsečík odpovídá hodnotě CMC (obrázek 20 a 21).



Obr. 20. Vodivost roztoků SDSa v destil. vodě v závislosti na jejich koncentraci.



Obr. 21. Vodivost roztoku SDSa v destil. vodě v závislosti na jeho koncentraci (metoda přikapávání).

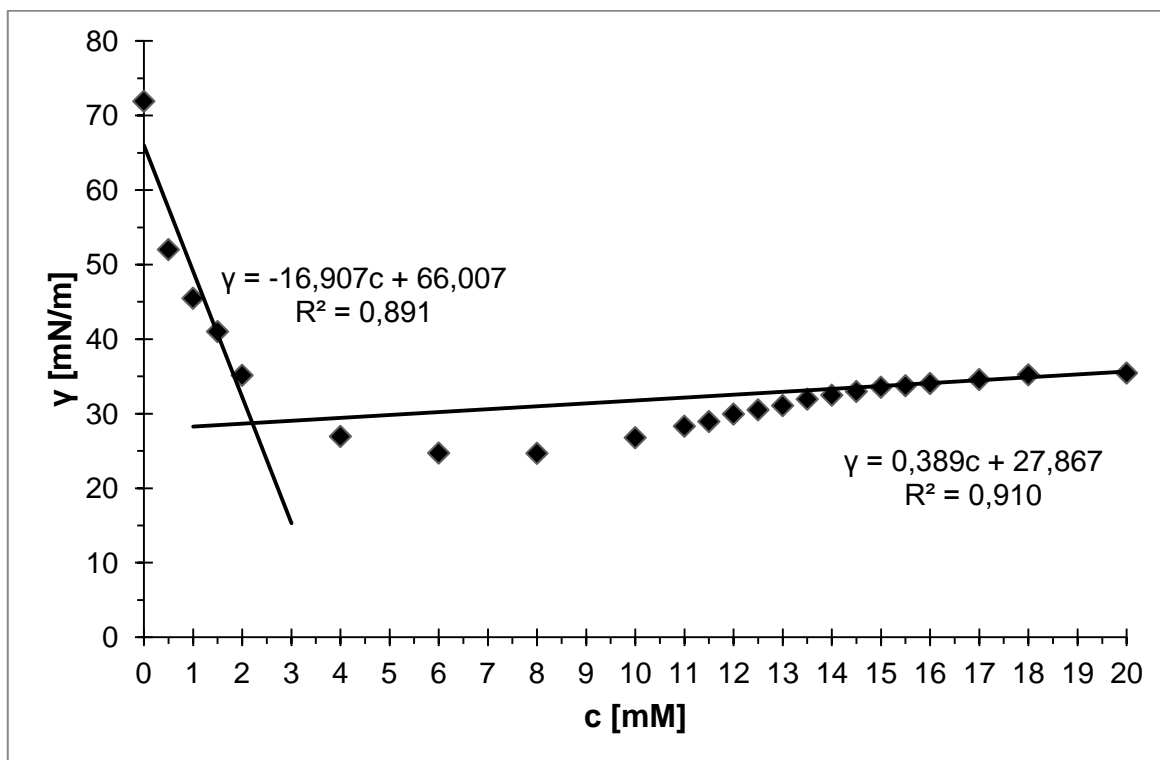
Hodnota CMC roztoku SDSa v destilované vodě získaná vodivostním měřením (11,85 mM) se od té, kterou uvádí výrobce (14,6 mM) lehce liší. Ani metodou přikapávání roztoku SDSa do destilované vody nebylo této hodnoty dosaženo (CMC = 10,78 mM). Otázkou však zůstává, jakou metodu při měření CMC použil sám výrobce.

Tato metoda je experimentálně poměrně nenáročná a umožňuje jednoduše získat vodivost pro velké množství koncentrací. Stejným způsobem byly vyhodnoceny obdobné křivky získané nejen pro roztok SDSa v destilované vodě, ale také pro roztoky SDSa v různých elektrolytech (NaCl, KSCN, Na₃PO₄) o různých koncentracích (10, 100 popř. 300 mM) a v pufrch o pH 5,33, 7, 8,69 a 10,5. Souhrnné výsledky jsou uvedeny v tabulce 10 na str. 64.

Stanovení CMC z tenziometrických měření

Tuto metodu je možné použít pro stanovení CMC obou skupin tenzidů – ionických i neionických. Hodnota povrchového napětí roztoku tenzidu s jeho rostoucí koncentrací klesá,

v oblasti CMC dochází ke zpomalení tohoto poklesu. Tato skutečnost je dobře vidět na obrázku 22, který zobrazuje závislost povrchového napětí γ roztoku SDSa v destil. vodě na koncentraci tohoto tenzidu. Obdobně jako u metody měření vodivosti je možné hodnotu CMC tenzidu vypočítat jako průsečík dvou přímek.



Obr. 22. Povrchové napětí roztoků SDSa v destil. vodě v závislosti na jejich koncentraci.

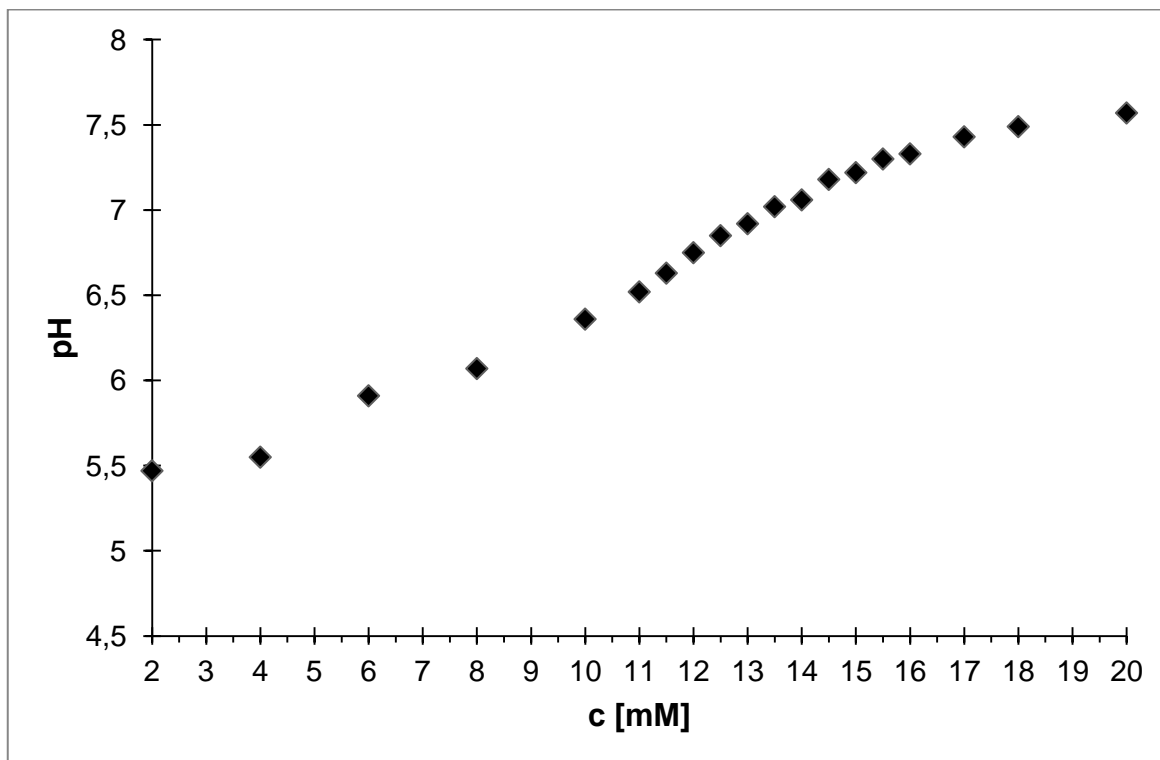
Na základě tenziometrického měření byla CMC roztoku SDSa v destilované vodě stanovena při koncentraci 2,21 mM.

Pro všechny ostatní roztoky SDSa bylo měření provedeno a vyhodnoceno obdobným způsobem jaký znázorňuje obrázek 22. Výsledné CMC jsou shrnuty v tabulce 10.

Závislost pH na koncentraci SDSa v roztoku

Závislost pH na koncentraci SDSa v destilované vodě se vyznačuje tím, že do koncentrace SDSa rovnající se přibližně jeho CMC (11,85 mM) je přírůstek pH poměrně pozvolný. K výraznějšímu nárůstu dochází až při hodnotách převyšující CMC SDSa. Toto zvýšení může být způsobeno zvyšující se koncentrací hydroxylových iontů v roztoku. Tsubone a Rosen [69] totiž předpokládají, že se specificky uplatňuje struktura polární části SDSa, která

zahrnuje amidickou skupinu v blízkosti karboxylové. Při protonizaci amidové skupiny, ke které dle autorů může docházet, se vytvářejí kruhové formace mezi oběma skupinami při tvorbě micel, což má za následek zvýšení koncentrace hydroxylových iontů.



Obr. 23. Závislost pH na koncentraci SDSa v destilované vodě.

11.2 Stanovení kritické micelární koncentrace SDSa v elektrolytech a pufrech

Experimentálně získané hodnoty CMC z konduktometrických měření jsou uvedeny v tabulce 10 společně s hodnotami CMC získanými měřením povrchového napětí roztoků, nejnižšími naměřenými hodnotami povrchového napětí roztoků, dále jsou v tabulce uvedeny rozsahy pH roztoků a jejich iontová síla.

Iontová síla byla vypočítána podle vzorce:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

(4)

kde I je iontová síla roztoku, která se spočítá jako polovina sumy všech koncentrací iontů (c , obvykle molárních) násobených druhou mocninou mocenství (z) daných iontů. Zname-

ná to, že ionty o vysokém mocenství (např. Ca^{2+} , Al^{3+}) přispívají k iontové síle mnohem více než ionty s mocenstvím 1. V případě rozpuštěných látek, u nichž příslušné ionty disociují v poměru 1:1 (např. chlorid sodný, NaCl, nebo chlorovodík, HCl), je iontová síla z principu rovna molární koncentraci této rozpuštěné látky [68].

Tab. 10. Hodnoty CMC [mM] roztoků SDSa v destil. vodě, elektrolytech a puřech, nejnížší povrchové napětí těchto roztoků [mN/m], jejich pH [-] a iontová síla [mol/l].

	Tenziometrie [mM]	Konduktometrie [mM]	γ_{\min} [mN/m]	pH [-]	<i>I</i> [mol/l]
SDSa v destil. H₂O	2,21	11,85	24,7	5,47–7,57	0,1
10 mM NaCl	1,88	11,66	26,9	5,41–7,92	0,11
100 mM NaCl	1,33	7,70	28,2	5,7–7,68	0,2
300 mM NaCl	0,81	-	29,2	-	0,4
10 mM KSCN	1,61	10,44	26,1	5,85–7,58	0,11
100 mM KSCN	1,47	3,43	30,2	6,26–7,78	0,2
10 mM Na₃PO₄	2,68	14,34	37,5	12,14–12,19	0,16
100 mM Na₃PO₄	1,61	-	36,2	-	0,7
pH 5,33	0,95	9,93	25,5	5,33–5,75	0,155
pH 7,0	1,63	6,79	34,5	7,03–7,05	0,185
pH 8,69	1,55	4,20	38,7	8,72–8,74	0,202
pH 10,5 při 30 °C	2,16	11,81	39,9	10,45–10,50	0,149

* Laboratorní teplota při měření 25 °C

* γ_{\min} Nejnížší naměřené povrchové napětí

* *I* Iontová síla

Z hodnot uvedených v tabulce je patrné, že jednoduchý elektrolyt (NaCl) CMC snižuje. Čím vyšší koncentrace tohoto elektrolytu byla použita, tím bylo snížení CMC výraznější. Při koncentraci elektrolytu 300 mM není CMC konduktometricky měřitelná. Obsah elektrolytu je již natolik vysoký, že vodivost byla u celé řady pracovních roztoků prakticky stejná.

Molekula KSCN má lineární tvar a iont SCN^- je poměrně atypický. Oproti NaCl je u tohoto elektrolytu snížení CMC podstatně větší, i když je iontová síla roztoku stejná. 100mM roztok KSCN snížil v případě konduktometrie CMC daleko více než 100mM roztok NaCl. KSCN u neionických tenzidů rozrušuje hydratační obal micel, což má za následek zvýšení CMC. U ionických tenzidů však funguje jako klasický elektrolyt snižující CMC.

Na_3PO_4 v obou případech CMC zvyšuje. Vysvětlením tohoto jevu může být velikost fosforečnanového iontu, jenž může rozbít strukturu micely.

SDSa v pufru o pH 5,33 má oproti roztoku SDSa v destilované vodě CMC nižší, stejně tak SDSa v pufru o pH 7 a 8,69. Při pH 10,5 se CMC naopak zvyšuje. Vliv zde má iontová síla roztoku, která je ve srovnání s iontovými silami ostatních pufrů nejnižší.

Co se týká povrchového napětí roztoků, nejnižší bylo naměřeno v případě SDSa v destilované vodě, dále při pH 5,33 a při koncentraci elektrolytu 10 mM KSCN. Při vyšších koncentracích elektrolytu je povrchové napětí poměrně vysoké. Také byla potvrzena teorie, že s rostoucím pH se povrchové napětí roztoků sarkosinátů zvyšuje. Vliv na povrchové napětí má i v tomto případě iontová síla.

Se zvyšující se koncentrací tenzidu v roztoku roste i pH. Velmi vysoké hodnoty pH byly naměřeny u roztoků SDSa v elektrolytu Na_3PO_4 a to z toho důvodu, že samotný roztok Na_3PO_4 je zásaditého charakteru. V případě pufrů se osvědčila jejich puфраční schopnost, u těchto roztoků bylo pH téměř neměnné.

Výsledky získané vodivostním měřením ukazují, že zvýšení iontové síly (I) roztoku vede ke snížení CMC, což lze zdůvodnit stínícím účinkem elektrostatické repulze mezi hydrofilními částmi molekul tenzidu vyvolané protiionty. Jejich koncentrace v roztoku je dána jednak disociací molekul tenzidu, ale i přidáním elektrolytu do roztoku.

Hodnoty CMC získané z tenziometrických měření uvedené v tabulce 10 potvrzují výsledky získané konduktometricky, tedy významnou závislost CMC na iontové síle roztoku. Hodnota i v tomto případě klesá s rostoucí iontovou silou.

Lze rovněž konstatovat, že data získaná měřením povrchového napětí studovaných roztoků nejsou srovnatelná s hodnotami získanými z vodivostních měření, a to proto, že každá z těchto metod zachycuje kritickou micelární koncentraci na základě jiných fyzikálně chemických procesů probíhajících v oblasti počátku agregace molekul PAL.

Hodnoty CMC roztoku SDSa v pufru o pH 10,5 změřené při teplotě 30 °C se od těch, které naměřili K. Tsubone a M. J. Rosen [69] při svém experimentu, liší poměrně výrazně, zejména co se týká tenzometrického měření. U konduktometrického měření nebyl rozdíl tolik markantní. To může být způsobeno tím, že povrchové napětí bylo v jejich experimentu měřeno pomocí tenziometru jiného výrobce a v přítomnosti dusíkové atmosféry. Stejně tak při měření vodivosti roztoků byl použit konduktometr jiného výrobce s platínovou elektrodou. V jejich práci jsou tedy pro roztok SDSa v pufru o pH 10,5 při 30 °C uvedeny tyto hodnoty:

- Tenziometrie: CMC = 10,2 mM
- Konduktometrie: CMC = 13,8 mM

11.3 Hodnocení směsí tenzidů

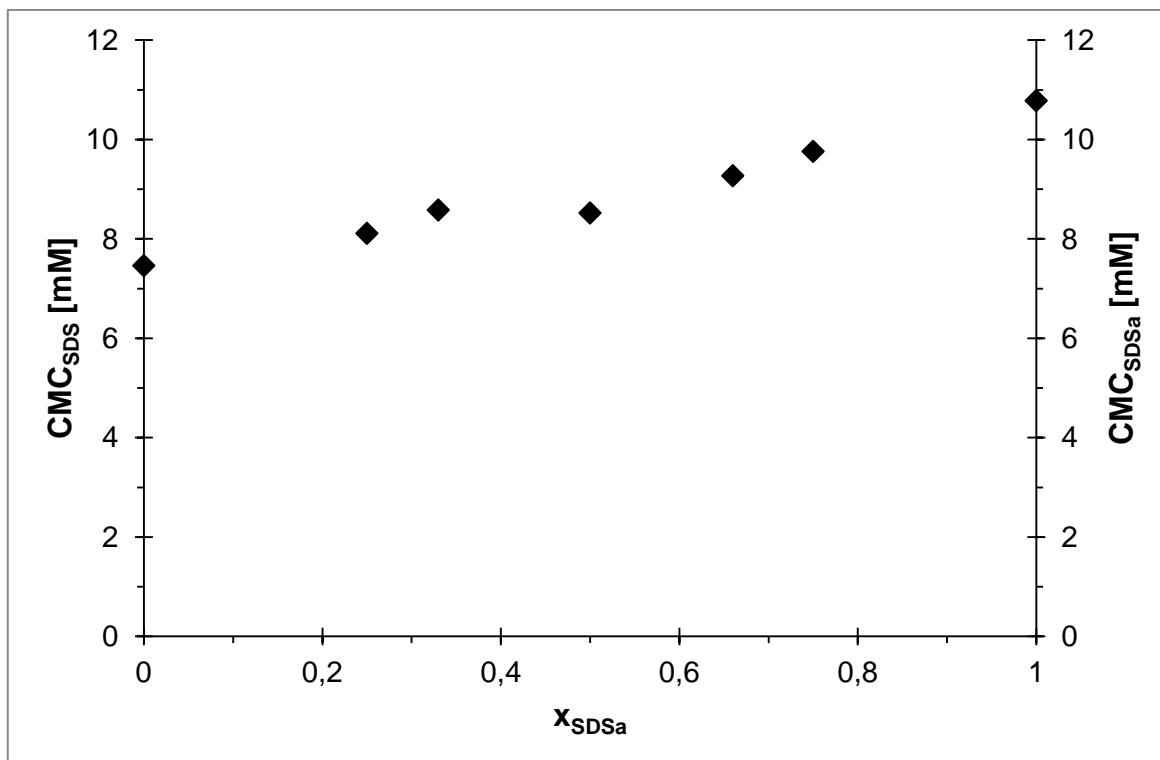
11.3.1 Kritické micelární koncentrace směsí

Kritické micelární koncentrace vodných roztoků směsí tenzidů byly stanoveny pomocí konduktometrických titrací a jsou uvedeny níže v tabulce 11.

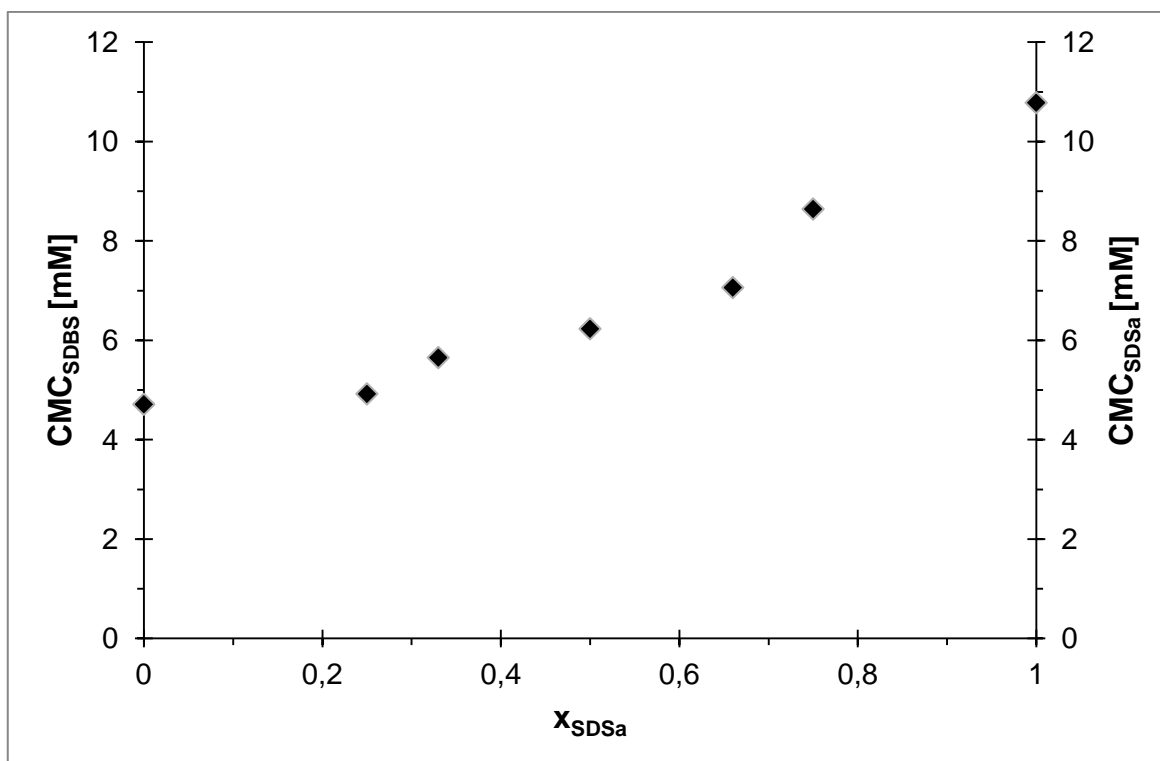
Tab. 11. Hodnoty CMC [mM] směsí tenzidů míchaných v určitém poměru.

	SDSa : SDS	SDSa : SDBS	SDSa : CPCI	SDSa : Betain
0 : 1	7,46	4,71	1,53	3,95
1 : 3	8,11	4,92	2,76	5,81
1 : 2	8,58	5,65	9,08	5,01
1 : 1	8,52	6,23	8,65	5,09
2 : 1	9,27	7,06	7,32	6,66
3 : 1	9,76	8,64	7,16	9,51
1 : 0	10,78	10,78	10,78	10,78

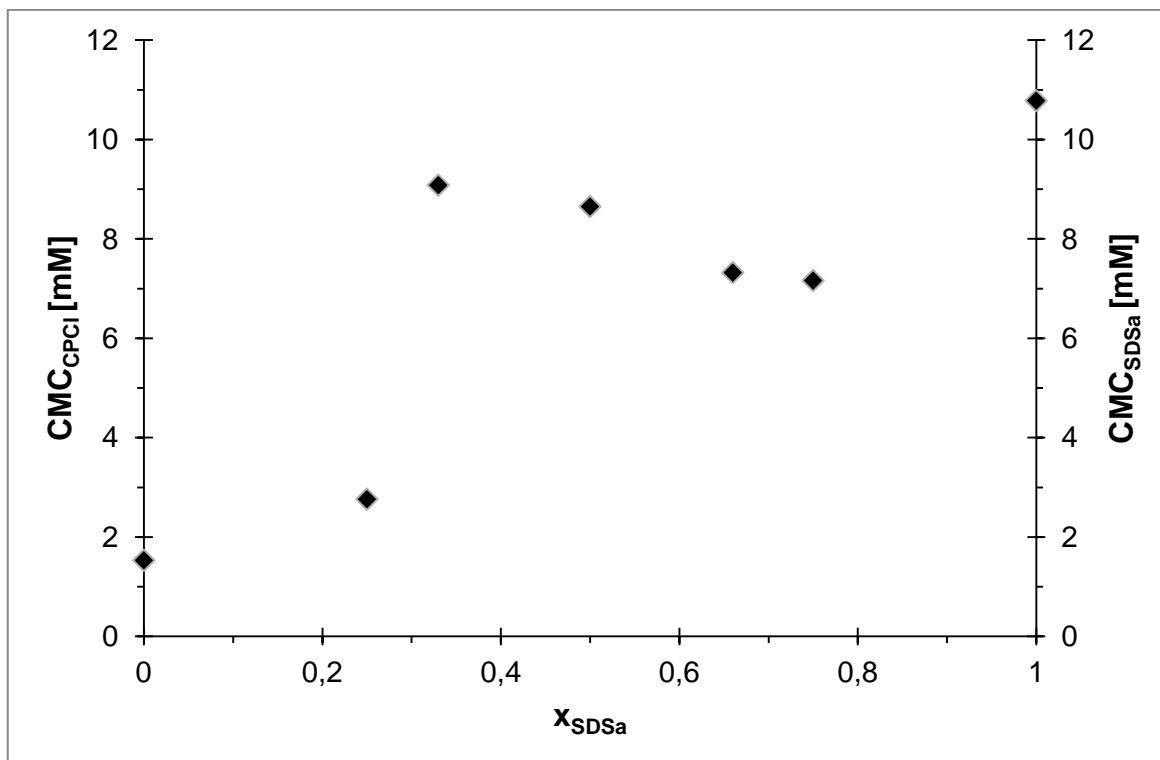
* Laboratorní teplota při měření 25 °C



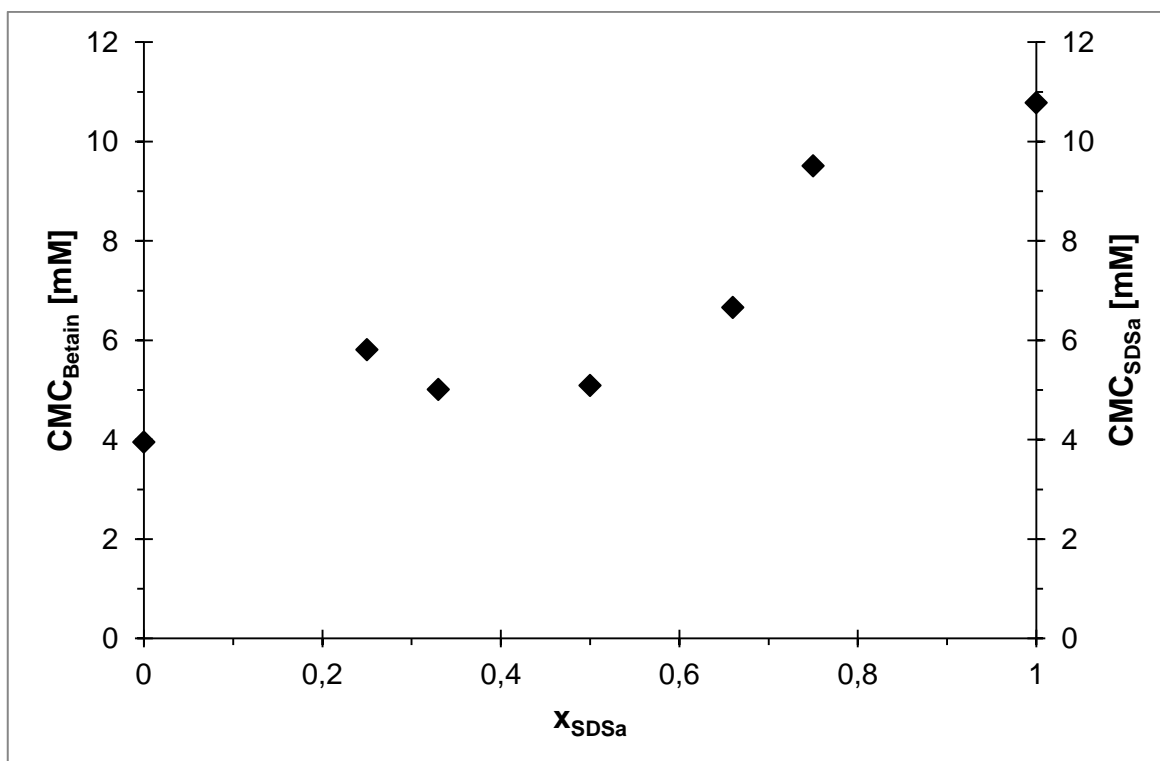
Obr. 24. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + SDS.



Obr. 25. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + SDBS.



Obr. 26. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + CPCl.



Obr. 27. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + betain.

Na základě hodnot uvedených v tab. 11 a při pohledu na příslušné obrázky (24–27) lze konstatovat, že s přibývajícím množstvím SDSa ve směsi roste i hodnota CMC. Z obrázků je patrné, že nárůst je poměrně plynulý v případě směsí SDSa + SDS a SDSa + SDBS, tedy u míchání anionického tenzidu s anionickým. U směsi SDSa + CPCl (anionický + kationický tenzid) došlo k prudkému zvýšení CMC při $x_{\text{SDSa}} = 0,33$. Poté se zvyšujícím se množstvím SDSa ve směsi hodnoty CMC mírně klesaly. Křivka závislosti CMC na obsahu SDSa ve směsi SDSa + betain (anionický + amfoterní tenzid) má spíše sigmoidní tvar.

Jelikož všechny tenzidy použité ve směsi s SDSa měly hodnotu CMC nižší než tento tenzid, nebylo možné pozorovat schopnost sarkosinátu tuto hodnotu snižovat, nýbrž docházelo k opačnému jevu.

11.3.2 Clintonův vztah

Z Clintonova vztahu lze při znalosti CMC čistých tenzidů zjistit jakékoliv CMC směsi za předpokladu jejich ideálního míšení. Směsi tenzidů mohou tvořit směsné micely s různým zastoupením přítomných tenzidů. Jejich CMC je odlišná od CMC jednotlivých složek a často se liší od vypočtených hodnot odpovídajících složení tenzidů. Experimentálním stanovením CMC směsi lze posoudit, popř. pomocí různých teoretických vztahů vypočítat interakci tenzidů ve smíšených micelách. Pokud se dva tenzidy chovají ve směsi ideálně, platí pro ně Clintonův vztah:

$$\frac{1}{CMC_s} = \frac{x}{CMC_1} + \frac{(1-x)}{CMC_2}$$

(1)

Kde: CMC_s – kritická micelární koncentrace směsi

X – molární zlomek tenzidu SDSa

CMC_1 – kritická micelární koncentrace SDSa

CMC_2 – kritická micelární koncentrace tenzidu (SDS, SDBS, CPCl, betain)

V tabulce 12 jsou pro studované tenzidy uvedeny hodnoty CMC, se kterými se lze nejčastěji setkat v literatuře či databázi Reaxys a dále hodnoty CMC zjištěné experimentálně konduktometrickou titrací. Na základě těchto hodnot byla vypočtena CMC směsi za před-

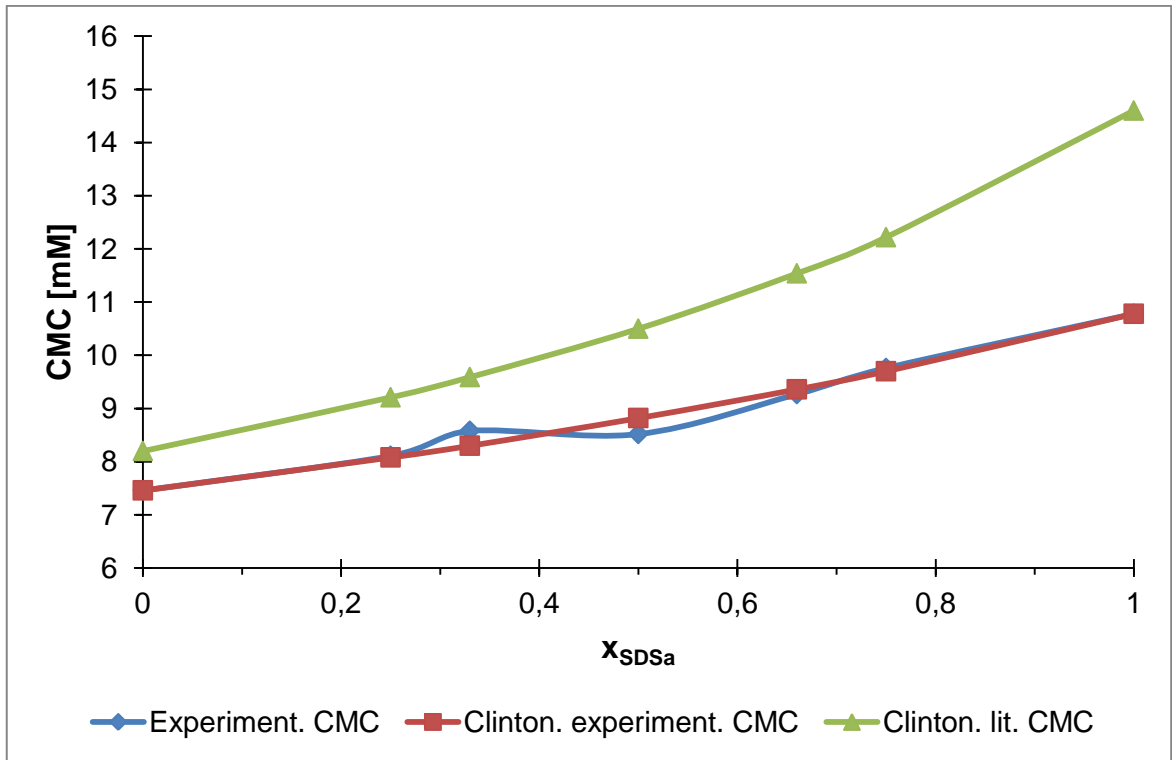
pokladu jejich ideálního míšení (tab. 13 a 14). Hodnotu CMC betainu nebylo možné nalézt v žádné literatuře, proto nebyl proveden ani výpočet dle Clintonova vztahu.

Tab. 12. Hodnoty CMC [mM] tenzidů uváděné v literatuře a zjištěné experimentálně pomocí konduktometrického měření (metodou přikapávání).

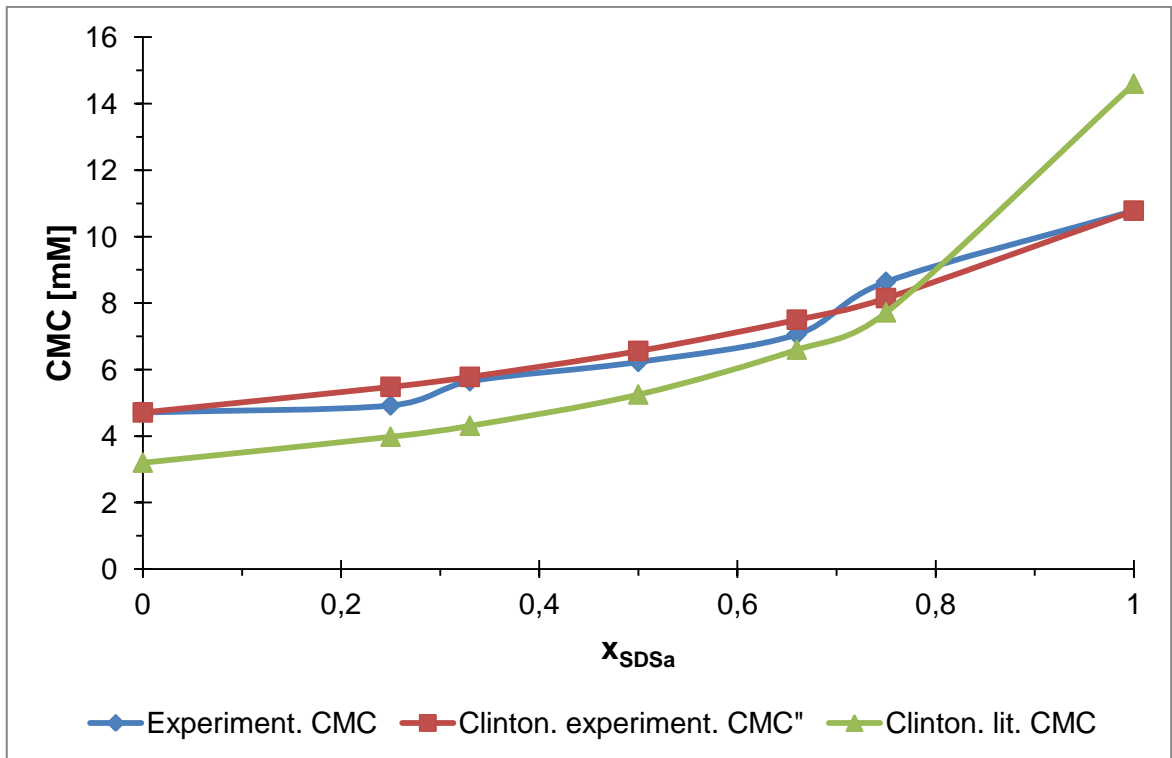
	CMC _{Literatura} [mM]	CMC _{Experiment} [mM]
SDSa	14,6	10,78
SDS	8,2	7,46
SDBS	3,2	4,71
CPCI	1	1,53
Betain	-	3,95

Tab. 13. Hodnoty CMC [mM] směsí tenzidů stanovené experimentálně pomocí konduktometrické titrace (CMC_{Exp}) a vypočítané z Clintonova vztahu (CMC_{Clint} a CMC_{Lit}).

x _{SDSa}	SDSa + SDS			SDSa + SDBS		
	CMC _{Exp}	CMC _{Clint}	CMC _{Lit}	CMC _{Exp}	CMC _{Clint}	CMC _{Lit}
0	7,46	7,46	8,20	4,71	4,71	3,20
0,25	8,11	8,08	9,21	4,92	5,48	3,98
0,33	8,58	8,30	9,59	5,65	5,78	4,31
0,5	8,52	8,82	10,50	6,23	6,56	5,25
0,66	9,27	9,36	11,54	7,06	7,5	6,60
0,75	9,76	9,70	12,22	8,64	8,15	7,72
1	10,78	10,78	14,60	10,78	10,78	14,60



Obr. 28. Závislost CMC směsi SDSa + SDS na jejím složení.

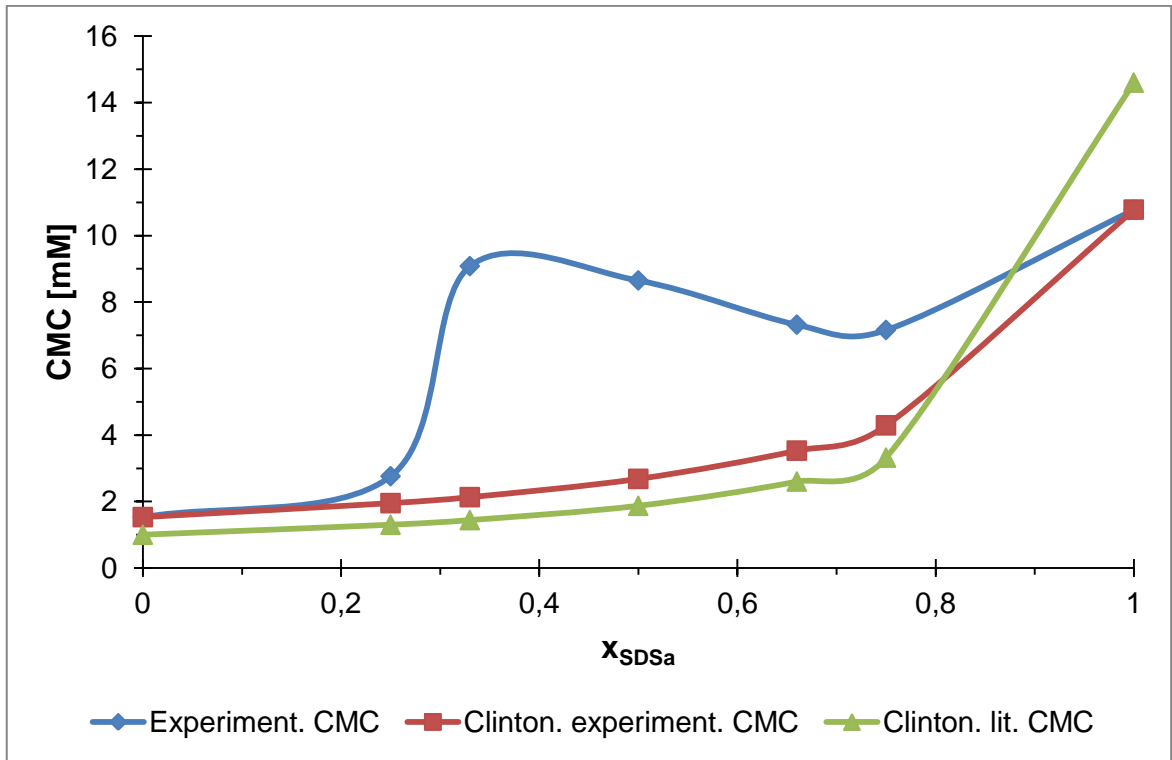


Obr. 29. Závislost CMC směsi SDSa + SDBS na jejím složení.

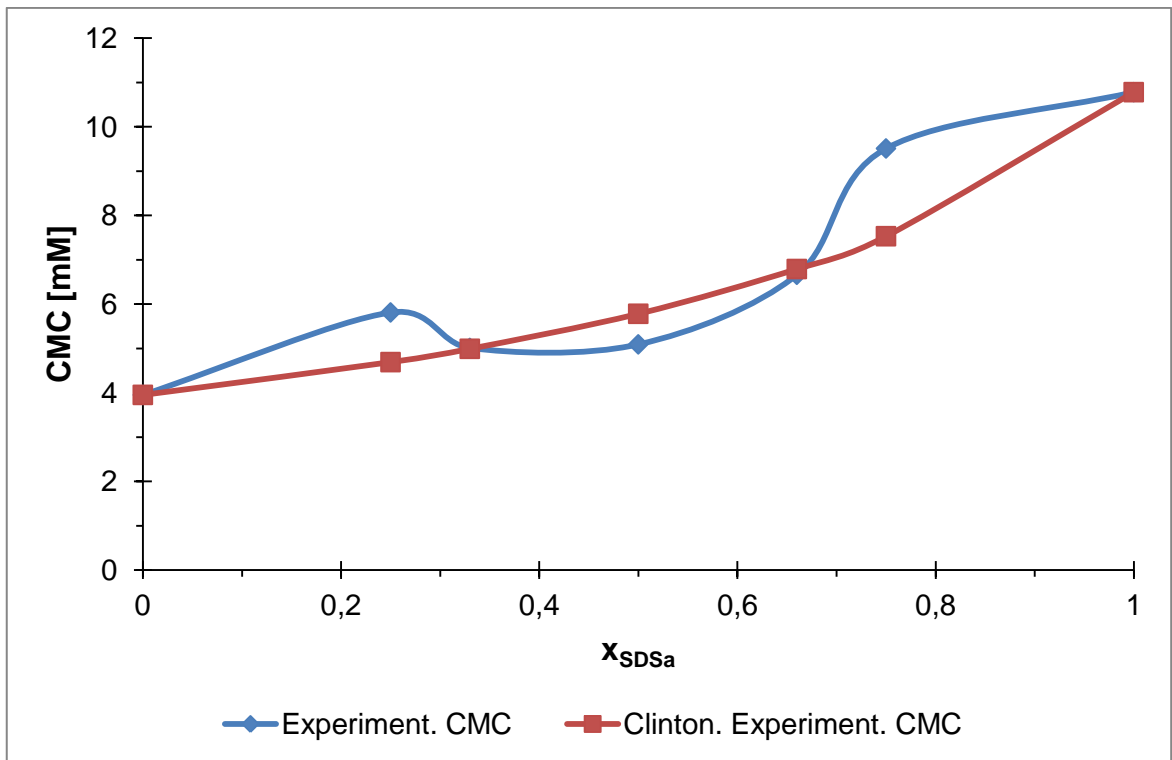
Z obrázků 28 a 29 jsou zřejmé jen velmi malé rozdíly mezi CMC vypočtenými z Clintonova vztahu a experimentálně zjištěnými metodou konduktometrické titrace. Toto téměř ideální chování je zřejmě způsobeno tím, že se v obou případech jedná o směsi anionických tenzidů.

Tab. 14. Hodnoty CMC [mM] směsí tenzidů stanovené experimentálně pomocí konduktometrické titrace (CMC_{Exp}) a vypočítané z Clintonova vztahu (CMC_{Clint} a CMC_{Lit}).

X_{SDSa}	SDSa + CPCI			SDSa + Betain		
	CMC_{Exp}	CMC_{Clint}	CMC_{Lit}	CMC_{Exp}	CMC_{Clint}	CMC_{Lit}
0	1,53	1,53	1,00	3,95	3,95	-
0,25	2,76	1,95	1,30	5,81	4,69	-
0,33	9,08	2,13	1,44	5,01	4,99	-
0,5	8,65	2,68	1,87	5,09	5,78	-
0,66	7,32	3,53	2,60	6,66	6,79	-
0,75	7,16	4,29	3,32	9,51	7,53	-
1	10,78	10,78	14,60	10,78	10,78	-



Obr. 30. Závislost CMC směsi SDSa + CPCl na jejím složení.



Obr. 31. Závislost CMC směsi SDSa + betain na jejím složení.

V případě směsi anionického a kationického tenzidu (SDSa + CPCl) jsou rozdíly mezi CMC zjištěnými experimentálně a vypočítanými poměrně markantní. Všechny experimentální hodnoty jsou vyšší. Jedná se o atypické chování, které může být způsobeno přítomností gelu, který při míchání těchto dvou tenzidů vzniká. Hustota tohoto gelu byla závislá na složení směsi. Nej hustší gel vzniká u směsi $x_{\text{SDSa}} = 0,33$ a $x_{\text{SDSa}} = 0,5$, u ostatních směsí vzniká gel poměrně řídké konzistence. U všech vzniklých gelů bylo změřeno jejich pH, které je uvedeno v tabulce 15. Lze konstatovat, že se zvyšujícím se množstvím SDSa ve směsi rostlo i pH vzniklého gelu.

U směsi anionického a amfoterního tenzidu (SDSa + betain) se hodnoty CMC experimentálně zjištěné od hodnot teoretických také liší. Toto chování je pravděpodobně způsobeno přechodem pH – se zvyšujícím se množstvím SDSa ve směsi hodnota pH roste a náboj betainu, jakožto amfoterního tenzidu, je na pH prostředí závislý.

Tab. 15. pH gelů vzniklých smícháním anionického tenzidu SDSa s kationickým CPCl.

x_{SDSa}	pH
0,25	5,96
0,33	6,24
0,5	7,03
0,66	8,12
0,75	8,22

11.3.3 Složení směsných micel a molekulární interakční parametry

Vzájemné interakce u směsných micel odhaduje Hollandova a Rubinghova teorie, kde je parametr molekulární interakce β_M měřítkem jisté neideálnosti směsi.

Hollandův a Rubinghův model uvažuje koncentrace monomerů v každé ze složek směsi a zavádí aktivní koeficienty. Ty jsou vyjádřeny jako funkce molárního zlomku dané složky ve směsné micelě a příslušného parametru interakce β_M [70].

Hodnoty CMC získané konduktometrickou titrací pro různé složení směsí umožňují výpočet molekulárního interakčního parametru ve směsných micelách β_M a složení micel x_M . Interakční parametr je definován jako [22]:

$$\beta_M = \frac{\ln\left(\frac{x \cdot CMC_S}{CMC_1 \cdot x_M}\right)}{(1 - x_M)^2} \quad (5)$$

Kde: x – molární zlomek SDSa ve směsi

CMC_S – kritická micelární koncentrace směsi pro dané x

CMC_1 – kritická micelární koncentrace SDSa

x_M – molární zlomek SDSa ve směsné micelě

Složení směsných micel lze vypočítat z molárního zlomku x_M pomocí Rubinghovy teorie:

$$x_M^2 \cdot \frac{\ln\left(\frac{CMC_S \cdot x}{CMC_1 \cdot x_M}\right)}{(1 - x_M)^2} \cdot \ln\left[\frac{CMC_S \cdot (1 - x)}{CMC_2 \cdot (1 - x_M)}\right] = 1 \quad (6)$$

Kde: CMC_2 – kritická micelární koncentrace tenzidu přidaného k SDSa

Ostatní symboly mají stejný význam jako v předchozí rovnici

Tab. 16. Molekulární interakční parametry β_M a složení micel x_M směsí tenzidů.

x_{SDSa}		SDSa : SDS		SDSa : SDBS		SDSa : CPCl		SDSa : Betain	
		x_M	β_M	x_M	β_M	x_M	β_M	x_M	β_M
0	0 : 1	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25	1 : 3	0,1853	0,022	0,1928	-0,805	0,0385	0,550	0,0749	0,686
0,33	1 : 2	0,237	0,177	0,1916	-0,157	0,1799	0,647	0,1507	0,024
0,5	1 : 1	0,4148	-0,142	0,3222	-0,237	0,2672	0,757	0,3151	-0,615
0,66	2 : 1	0,5718	-0,041	0,4633	-0,241	0,2917	0,856	0,4188	-0,079
0,75	3 : 1	0,6771	0,027	0,5761	0,237	0,3047	1,017	0,5444	0,940
1	1 : 0	-	-	-	-	-	-	-	-

Při praktickém hodnocení směsí tenzidů je odchylka interakčního parametru od 0, tedy od ideálního mísení, výsledkem specifických interakcí mezi hlavičkami (hydrofilními částmi)

tenzidu. Negativní odchylka od ideálního chování CMC (záporná hodnota β_M) vzniká na základě přitažlivých sil mezi dvěma různými molekulami tenzidu.

Vypočtené hodnoty β_M a x_M jsou uvedeny v tabulce 16. Hodnoty β_M a x_M potvrzují odchylky chování směsí tenzidů od ideálního chování. Při zvyšování koncentrace SDSa ve výchozí směsi vede k nárůstu hodnot x_M , tedy zastoupení SDSa ve směsné micelle. Při zvyšující se koncentraci SDSa dochází k výrazným změnám ve složení micel. Tento fakt potvrzují i hodnoty molekulárních interakčních parametrů β_M . Ty nabývají v případě synergického působení molekul tenzidů ve směsných micelách záporných hodnot. V případě směsi SDSa + CPCI (anionický + kationický tenzid) jsou všechny hodnoty kladné, což znamená, že u této směsi nelze hovořit o vzájemné interakci obou tenzidů v micelle, spíše o repulzi (odpuzování).

11.4 Stanovení pěnivosti

Jelikož se lze v literatuře [40] [41] [43] často setkat s tvrzením, že sarkosináty patří mezi tenzidy s výbornými pěnicími vlastnostmi, byla i tato jejich charakteristika předmětem studia. Sarkosináty se v kosmetických přípravcích nevyskytují samostatně, ale ve směsích s jinými tenzidy, kde působí zejména jako sekundární tenzidy podporující pěnivost a snižující iritaci kůže. Proto byl SDSa míchán s amfoterními tenzidy Flavol AO a Flavol KDA, tedy takovými, které jsou v kosmetice hojně využívány a jsou také známy tím, že mají výborné pěnicí vlastnosti. V tomto experimentu však vystupuje SDSa jako primární tenzid a Flavoly jako tenzidy sekundární.

11.4.1 Vliv tvrdé vody na stabilitu pěny

Pěnivost byla stanovena u směsi těchto tenzidů v destilované vodě (tab. 17) a dále ve vodě o různé tvrdosti (tab. 18 a 19). Výška pěny v cm byla odečítána pomocí pravítka ihned po protřepání odměrného válce a dále po 5, 20, 30 a 50 minutách.

Tab. 17. Výška pěny [cm] tenzidů v destilované vodě.

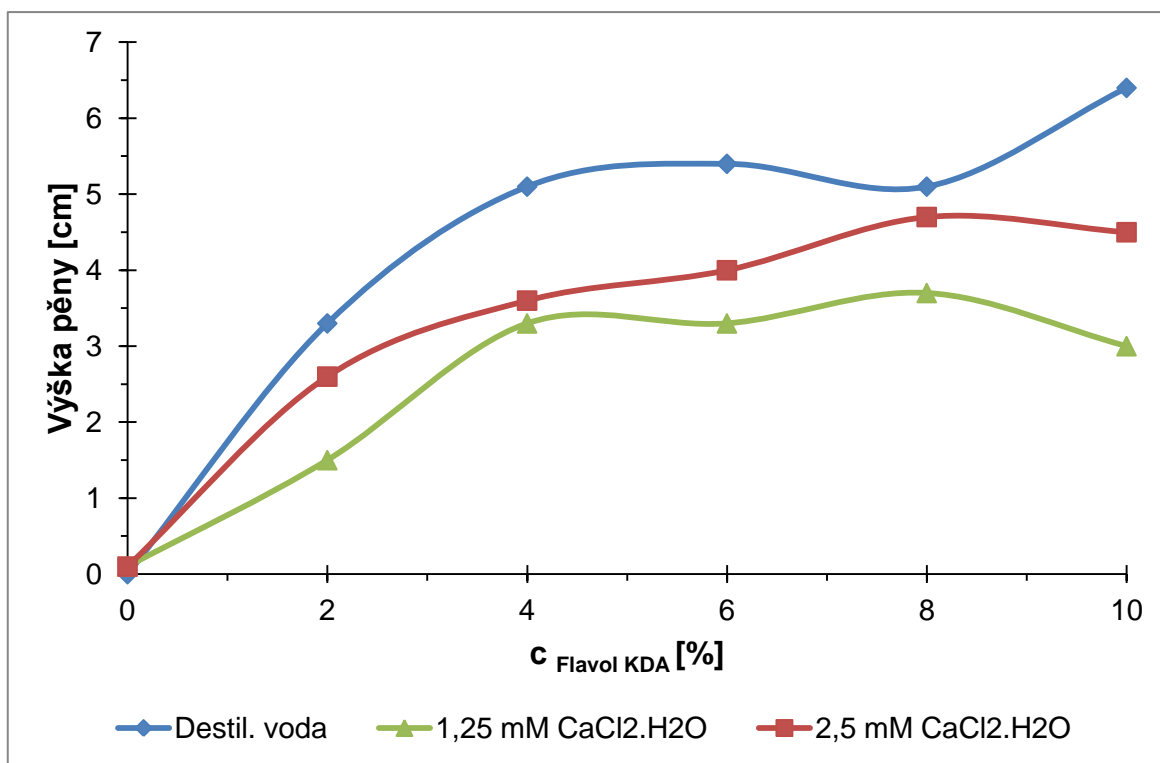
Čas [min]	C Flavol KDA [%]						Čas [min]	C Flavol AO [%]					
	0	2	4	6	8	10		0	2	4	6	8	10
0	2	3,7	6	6,5	5,8	7,2	0	2,8	4,7	5,7	6,3	5,8	7
5	0,5	3,5	5,4	5,9	5,2	6,5	5	1	4,5	5,3	6,1	5,4	6,7
20	0,3	3,5	5,3	5,7	5,2	6,5	20	0,1	4,5	5,3	6	5,3	6,5
30	0,2	3,4	5,2	5,5	5,2	6,4	30	0	4,4	5,3	5,8	5,3	6,4
50	0	3,3	5,1	5,4	5,1	6,4	50	0	4,3	5,3	5,7	5,2	6,2

Tab. 18. Výška pěny [cm] tenzidů v tvrdé vodě o koncentraci 1,25 mM CaCl₂.H₂O.

Čas [min]	C Flavol KDA [%]						Čas [min]	C Flavol AO [%]					
	0	2	4	6	8	10		0	2	4	6	8	10
0	0,3	2,5	4	4	4,5	3,6	0	0,7	3	3,7	4	5,6	4,5
5	0,1	2	3,8	3,7	3,8	3,1	5	0,1	2,5	3,2	3,7	5,1	4,1
20	0,1	1,7	3,5	3,3	3,7	3	20	0,1	2,4	3,1	3,6	5	4
30	0,1	1,5	3,4	3,3	3,7	3	30	0,1	2,4	3,1	3,5	5	4
50	0,1	1,5	3,3	3,3	3,7	3	50	0,1	2,3	3	3,5	4,9	3,9

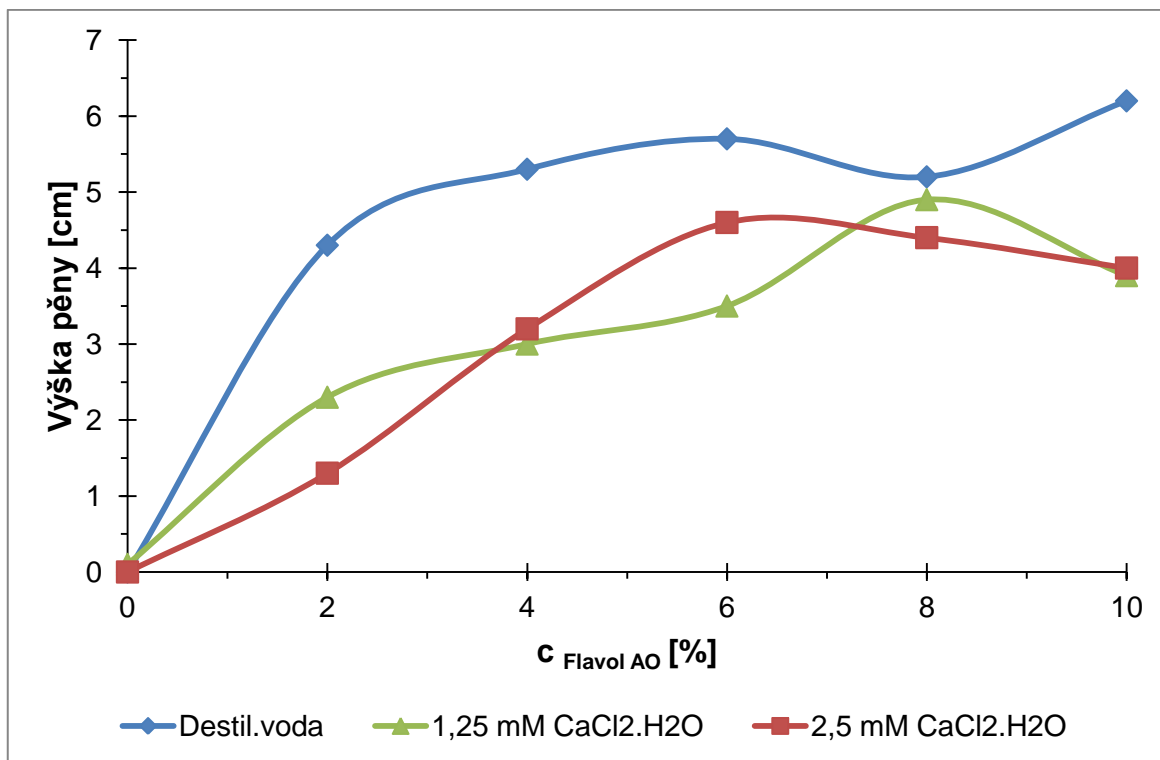
Tab. 19. Výška pěny [cm] tenzidů v tvrdé vodě o koncentraci 2,5 mM CaCl₂.H₂O.

Čas [min]	C Flavol KDA [%]						Čas [min]	C Flavol AO [%]					
	0	2	4	6	8	10		0	2	4	6	8	10
0	0,4	3,2	4	4,6	5	4,9	0	0,2	1,5	3,5	5,2	5	4,5
5	0,1	2,7	3,8	4,2	4,9	4,5	5	0	1,3	3,4	4,9	4,6	4,3
20	0,1	2,6	3,7	4,1	4,8	4,5	20	0	1,3	3,3	4,7	4,5	4,2
30	0,1	2,6	3,7	4,1	4,8	4,5	30	0	1,3	3,3	4,6	4,5	4,1
50	0,1	2,6	3,6	4	4,7	4,5	50	0	1,3	3,2	4,6	4,4	4



Obr. 32. Závislost výšky pěny v 50. minutě na obsahu Flavolu KDA ve směsi SDSa + Flavol KDA.

Z obrázku 32 je patrné, že nejvyšší pěnivost vykazovala směs tenzidů SDSa + Flavol KDA v destilované vodě. Při 8% koncentraci Flavolu v roztoku se výška pěny mírně snížila, poté začala opět narůstat. Toto chování je u některých tenzidů poměrně běžné – při určité koncentraci tenzidu v roztoku dojde ke snížení schopnosti tenzidu tvořit pěnu a poté pěnivost opět narůstá. Pěnivost směsi tenzidů v tvrdé vodě byla obecně horší než ve vodě destilované, i když literatura [40] [41] [43] uvádí, že pěnivost a stabilita pěny sarkosinátů je v přítomnosti tvrdé lepší než ve vodě destilované. Zajímavostí však je, že lepší pěnivosti bylo dosaženo u směsi, kde byla použita vyšší koncentrace $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. V případě obou tvrdých vod bylo nejvyšší pěnivosti dosaženo při 8% koncentraci Flavolu KDA ve směsi. Dalším zajímavým jevem, ke kterému během experimentu došlo, bylo to, že po smíchání SDSa s tvrdou vodou vznikal zákal. Čím tvrdší voda byla použita, tím byl zákal intenzivnější. Toto chování lze vysvětlit tím, že v přítomnosti tvrdé vody vznikají nerozpustné vápenaté soli sarkosinátu. Tím pádem se snižuje i obsah účinné látky v roztoku, která přešla na nerozpustnou formu.



Obr. 33. Závislost výšky pěny v 50. minutě na obsahu Flavolu AO ve směsi SDSa + Flavol AO.

U směsi SDSa + Flavol AO v destilované vodě docházelo k podobnému jevu jako u předchozí směsi SDSa + Flavol KDA. Také v tomto případě došlo při 8% koncentraci sekundárního tenzidu k poklesu pěnovosti, která se ovšem v zápětí začala opět zvyšovat. I v tomto případě byla pěnovost tenzidů v přítomnosti tvrdé vody obecně horší, ovšem u obou tvrdých vod bylo dosaženo téměř stejné maximální výšky pěny jen s tím rozdílem, že u 1,25mM roztoku CaCl₂.H₂O bylo maxima dosaženo při 8% koncentraci Flavolu AO, u 2,5mM roztoku CaCl₂.H₂O již při 6% koncentraci tohoto tenzidu.

Z příslušných tabulek (17, 18 a 19) je také zřejmé, že s přítomností sekundárního tenzidu v roztoku se nejen zvyšuje pěnovost, ale značně se zlepšila také stabilita pěny, než při použití samotného SDSa, kdy již po 5 minutách pěna téměř zcela zmizela.

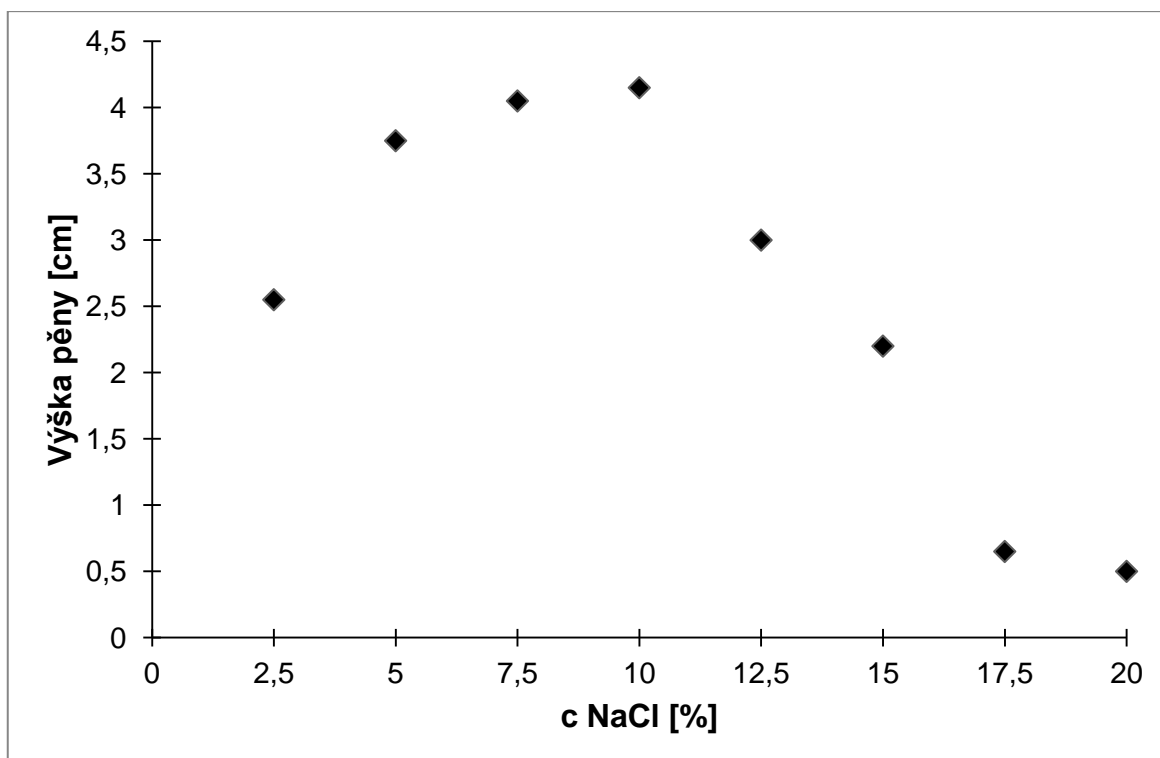
11.4.2 Vliv elektrolytu na stabilitu pěny

Na pěnovost a stabilitu pěny nemá vliv jenom tvrdost vody, ale také přítomnost elektrolytu. V literatuře se objevuje tvrzení, že sarkosináty vykazují výborné pěnicí vlastnosti i v přítomnosti NaCl, kdežto u jiných běžných tenzidů, jako je např. SDS, přítomnost jaké-

hokoliv množství elektrolytu v roztoku pěnovost okamžitě snižuje. Nejvyšší pěnovosti sarkosinátů má být dle literatury [40] [41] dosaženo u 8% roztoku NaCl.

Tab. 20. Výška pěny [cm] SDSa při různých koncentracích elektrolytu měřena v časových intervalech po 5, 20, 30 a 50 minutách.

Čas [min]	c _{NaCl} [%]							
	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20
0	5	5,4	4,95	5,25	5,45	5,75	5,8	5,85
5	3,65	4,7	4,45	4,85	5	5,4	4,5	0,9
20	3,35	4,25	4,2	4,3	4,35	3,2	1,45	0,7
30	3	3,9	4,1	4,2	4	2,85	0,85	0,55
50	2,55	3,75	4,05	4,15	3	2,2	0,65	0,5



Obr. 34. Závislost výšky pěny SDSa na koncentraci elektrolytu v roztoku (měřeno v 50. minutě).

V tomto experimentu byl použit pouze samotný SDSa bez přídavku sekundárního tenzidu. Z obrázku 34 je zřejmé, že s rostoucí koncentrací elektrolytu v roztoku dochází ke zvyšování pěnovosti SDSa. Maximální výšky pěny bylo dosaženo u 10% roztoku elektrolytu, poté se pěnovost pozvolna snižuje a u 17,5% roztoku NaCl dochází k ustálení. Graf byl zkonstruován na základě hodnot výšky pěny v 50. minutě.

ZÁVĚR

Diplomová práce byla vypracována dle zadání. Praktická část je rozdělena na tři celky. V prvním bylo sledováno chování roztoků SDSa v destilované vodě, elektrolytech (NaCl, KSCN, Na₃PO₄) o koncentraci 10, 100 popř. 300 mM a pufrech o pH 5,33, 7, 8,69 a 10,5. Na základě konduktometrického a tenziometrického měření byla vypočítána CMC těchto roztoků a dále bylo u roztoků změřeno jejich pH.

Druhá část se zabývá směsmi tenzidů, kdy byl SDSa míchán s tenzidy anionickými (SDS, SDBS), kationickými (CPCI) a amfoterními (betain) v různých poměrech. U těchto směsí byla pomocí konduktometrych titrací zjištěna jejich CMC.

V poslední části je sledována pěnovost a stabilita pěny SDSa v přítomnosti tvrdé vody a elektrolytu. Hodnocena byla výška pěny v závislosti na čase.

Všechna měření byla provedena při teplotě 25 °C. Každé stanovení bylo provedeno nejméně dvakrát.

Z provedených měření vyplývají následující závěry:

- CMC roztoku SDSa v destilované vodě byla zjištěna pomocí konduktometrických a tenziometrických měření. Hodnota CMC pro anionický tenzid SDSa byla metodou konduktometrie stanovena na 11,85 mM (u řady pracovních roztoků), metodou tenziometrie na 2,21 mM. Obě hodnoty jsou nižší než ta, kterou uvádí výrobce tohoto tenzidu (14,6 mM).
- U roztoků SDSa v elektrolytech a pufrech byla zjištěna značná závislost CMC na iontové síle roztoku. Výsledky získané vodivostním měřením ukazují, že zvýšení iontové síly (I) roztoku vede ke snížení CMC, což lze zdůvodnit stínícím účinkem elektrostatické repulze mezi hydrofilními částmi molekul tenzidu vyvolané protionty. Hodnoty CMC získané z tenziometrických měření potvrzují výsledky získané konduktometricky, tedy významnou závislost CMC na iontové síle roztoku. Hodnota i v tomto případě klesá s rostoucí iontovou silou.
- V další části byla za pomoci konduktometrických titrací zjišťována hodnota CMC směsí tenzidů. Lze konstatovat, že s přibývajícím množstvím SDSa ve směsi rostla i hodnota CMC.

Jelikož všechny tenzidy použité ve směsi s SDSa měly hodnotu CMC nižší než tento tenzid, nebylo možné pozorovat schopnost sarkosinátu tuto hodnotu snižovat, nýbrž docházelo k opačnému jevu.

- Na zjištěné hodnoty CMC směsí tenzidů byla aplikována Rubinghova teorie potvrzující vzájemné interakce směsí tenzidů ve vodných roztocích. Bylo vypočítáno molární složení tenzidů v micelách x_M a molární interakční parametr β_M . Výsledky dokazují, že u směsi dvou anionických tenzidů SDSa + SDBS dochází k synergickému působení, kdežto u směsi anionického a kationického tenzidu SDSa + CPCl dochází s největší pravděpodobností k repulzi.
- Na závěr byla sledována pěnivost tenzidu SDSa v přítomnosti tvrdé vody a elektrolytu. Měřením výšky pěny v závislosti na uplynulém čase bylo zjištěno, že pěnivost v tvrdé vodě byla obecně horší než ve vodě destilované. S rostoucí koncentrací elektrolytu v roztoku dochází ke zvyšování pěnivosti SDSa. Maximální výšky pěny bylo dosaženo u 10% roztoku elektrolytu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SÁNCHEZ, L., V. MARTÍNEZ, M. ROSA INFANTE, M. MITJANS a M. PILAR VINARDELL. Hemolysis and antihemolysis induced by amino acid-based surfactants. *Toxicology Letters* [online]. 2007, roč. 169, č. 2 [cit. 2014-04-30]. DOI: 10.1016/j.toxlet.2007.01.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427407000306>
- [2] CLAPÉS, P. a M. ROSA INFANTE. Amino Acid-based Surfactants: Enzymatic Synthesis, Properties and Potential Applications. *Biocatalysis and Biotransformation* [online]. 2002, roč. 20, č. 4 [cit. 2014-04-06]. DOI: 10.1080/10242420290004947. Dostupné z: <http://informahealthcare.com/doi/abs/10.1080/10242420290004947>
- [3] BLAŽEJ, A. *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava. Alfa a SNTL, 1977.
- [4] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy detergenty dnes. *Chemické listy*. 1999, č. 93.
- [5] STRNADOVÁ, H. a L. KVÍTEK. Vliv pufru na tvorbu micel vybraných povrchově aktivních látek. *Chemické listy*. 2009, č. 103.
- [6] OROLÍNOVÁ, M. *Chémia a životné prostredie*. Trnava: Trnavská univerzita v Trnave, Pedagogická fakulta, 2009. ISBN 978-80-8082-298-9.
- [7] UTB ve Zlíně. *Fyzikální, chemické a technické vlastnosti povrchově aktivních látek*. Vzdělávací portál [online]. 2007 [cit. 2013-10-22]. Dostupný z WWW: <<http://utb.cepac.cz/screens/default.aspx>>
- [8] BAREŠ, M. a J. ZAJÍC. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. 2. vydání. Praha: VŠCHT Praha v Čs. redakci VN MON, 1988.
- [9] ZÁRUBA, L., G. DORNÍKOVÁ a J. ŠKODA. *Tenzidy? Tenzidy! (modifikace e léčebné vložky a výplachu v endodoncii)* [online]. [cit. 2013-10-22]. Dostupné z: <http://www.ladislavzaruba.eu/files/tenzidy.pdf>
- [10] FAINERMAN, V.B, D. MÖBIUS a R. MILLER. *Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications*. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. ISBN 04-445-0962-3.
- [11] MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3. vydání. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. ISBN 13978-0-471-68024-6.

- [12] KEDDINGTON, P. *Surfactant Properties, Application and Review of Effectiveness* [online]. 1999 [cit. 2013-10-23]. Dostupné z: <http://ce540.groups.et.byu.net/syllabus/termpaper/1999-W/keddington.pdf>
- [13] UTB ve Zlíně. *Systematika povrchově aktivních látek*. Vzdělávací portál [online]. [cit. 2013-10-22]. Dostupný z WWW: <http://utb.cepac.cz/screens/default.aspx>
- [14] VIK, M. a M. VIKOVÁ. *Předúprava textilií* [online]. [cit. 2013-10-22]. Dostupné z: <http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/sylaby/ZUT/ZUT%202.pdf>
- [15] Surfactants Classified by HLB Numbers. In: *Sigma-Aldrich* [online]. [cit. 2013-10-22]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=22686648>
- [16] GRIFFIN, W. C. Classification of Surface Active Agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1949, 1, 311-326.
- [17] *The HLB System, a Time Saving Guide to Emulsifier Selection* [online]. [cit. 2013-10-22]. ICI Americas Inc., 1980. Dostupné z: http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76_Book_HLB_ICI.pdf
- [18] KRUGLIAKOV, P. M. *Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles: physicochemical aspects and applications*. New York: Elsevier Science B. V., 2000. ISBN 04-445-0257-2.
- [19] AKZO NOBEL SURFACE CHEMISTRY LLC. *HLB & Emulsification: Description of Hydrophile, Lipophile Balance and use of HLB in Producing Emulsions* [online]. 2011 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: http://sc.akzonobel.com/en/fabric-cleaning/Documents/AkzoNobel_tb_HlbEmulsions.pdf
- [20] ČEJKOVÁ, J. a M. JAKUBEC. *Emulze: příprava a stabilizace* [online]. [cit. 2013-10-31]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/Laboratore_3_rocnik/E.pdf
- [21] MÜLLEROVÁ, M., M. ŠVÁB a M. M. DOS SANTOS. Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích. *Chemické listy*. 2007, č. 101.
- [22] ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3. vydání. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 04-714-7818-0.
- [23] SCHRAMM, L. L., E. N. STASIUK a D. G. MARANGONI. Surfactants and their applications. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* [online]. 2003, č. 99

- [cit. 2013-10-28]. DOI: 10.1039/B208499F. Dostupné z: <http://wlxt.whut.edu.cn/new/chem/chem/File/HXQY/%E7%89%A9%E7%90%86%E5%8C%96%E5%AD%A6%E5%89%8D%E6%B2%BF/Surfactants%20and%20their%20applications.pdf>
- [24] HOLMBERG, K. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2003. ISBN 04-714-9883-1.
- [25] FUGUET, E., C. RAFOLS a E. BOSCH. *Anal. Chim. Acta*. 2005, roč. 95, č. 548.
- [26] SEDLAŘÍKOVÁ, J. *Chemie a technologie tenzidů II* [online]. Zlín [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <http://kosmetika.ft.utb.cz/Services/Downloader.ashx?id=134&disposition=inline>. Učební text. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [27] PATIST, A., S. S. BHAGWAT, K. W. PENFIELD a P. AIKENS. *J. Surf. Det.* 2000, roč. 53, č. 3.
- [28] PRAMAURO, Edmondo a E. PELEZETTI. *Surfactants in analytical chemistry: applications of organized amphiphilic media*. 2. vydání. New York: Elsevier, 1996. ISBN 04-448-9033-5.
- [29] MAIBAUM, L., A. R. DINNER a D. CHANDLER. *J. Phys. Chem.* 2004, roč. 6778, č. 108.
- [30] DRUMMOND, C. J. a C. FONG. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, roč. 449, č. 4.
- [31] ABBOTT, N. L. a R. A. MACKAY. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, roč. 323, č. 4.
- [32] BOGNOLO, G. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003, roč. 169, č. 106.
- [33] JOHN, V. T., B. SIMMONS, G. MCPHERSON a A. BOSE. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2002, roč. 288, č. 7.
- [34] SOUKUPOVÁ, A. *Zhodnocení metod pro stanovení tenzidů* [online]. Brno, 2009 [cit. 2013-11-19]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/9688/bak_prace.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.

- [35] KUJALOVÁ, H., M. HEJNICOVÁ a V. SÝKORA. Právní předpisy o tenzidech a detergentech. *Chemické listy*. 2011, č. 105. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_06_445-451.pdf
- [36] NNANNA, I. A. a J. XIA. *Protein-based surfactants: synthesis, physicochemical properties, and applications*. New York: M. Dekker, 2001. ISBN 08-247-0004-X.
- [37] LI, Y. *Synthesis and physicochemical study of novel amino acid based surfactants* [online]. Göteborg, 2011 [cit. 2013-11-19]. Dostupné z: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/155389.pdf>. Diplomová práce. Chalmers University of Technology.
- [38] INFANTE, M. R., L. PEREZ, A. PINAZO, P. CLAPES a M. C. MORAN Amino acid-based surfactants. HOLMBERG, K. *Novel surfactants: preparation, applications, and biodegradability*. 2. vyd. New York: M. Dekker, 2003. ISBN 0-8247-4300-8.
- [39] Aminokyseliny. *Genetika - Biologie* [online]. [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://www.genetika-biologie.cz/aminokyseliny>
- [40] HAMPOSYL SURFACTANTS. *The use of N-acyl sarcosinate surfactants in personal care products* [online]. Hampshire Chemical Corporation, 2000 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: http://www.glenncorp.com/pdf/Chattem_Personal_Care_Brochure.pdf
- [41] HAMPOSYL SURFACTANTS. *N-Acyl Sarcosinate Surfactants: Product Information* [online]. Chattanooga [cit. 2014-02-12]. Dostupné z: <http://dewolf.wpengine.com/wp-content/uploads/2013/10/Chattem-Hamposyl-Applications-Data.pdf>
- [42] ZHANG, Guiju, Baocai XU, Fu HAN, Yawen ZHOU, Hongqin LIU, Yunxia LI, Lu CUI, Tingting TAN a Nan WANG. Green Synthesis, Composition Analysis and Surface Active Properties of Sodium Cocoyl Glycinate. *American Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2013, roč. 4, č. 9 [cit. 2014-02-12]. DOI: 10.4236/ajac.2013.49056. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/ajac.2013.49056>
- [43] ZSCHIMMER & SCHWARZ ITALIANA S.P.A. *Protelan LS 9001: The goal of selective skin cleansing* [online]. 2003 [cit. 2014-02-12]. Dostupné z:

- <http://www.erwebhosting.it/zsi/repository/Protelan%20LS%209011%20-%20The%20goal%20of%20selective%20skin%20cleansing.pdf>
- [44] GAD, E. A. M, M. M. A. EL-SUKKARY a D. A. ISMAIL. Surface and thermodynamic parameters of Sodium N-acyl Sarcosinate surfactant solutions. *JAOCS* [online]. 1997, roč. 74, č. 1 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-997-0117-x#page-2>
- [45] MARCHETTI, R. Toxicity of Some Surfactants to Fish. *Riv. Ital. Sostanze. Grasse*, 1964, roč. 41, č. 10.
- [46] Pstruh duhový. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-10-31]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Pstruh_duhov%C3%BD
- [47] TREVAN, J. W. The Error of Determination of Toxicity. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*. 1927-07-01, č. 712, s. 483–514.
- [48] ŠIMŮNEK, J. *Mykotoxiny: Slovník výrazů* [online]. Brno, 2003 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://www.med.muni.cz/prelek/MYKOTW/mtslv.htm>
- [49] What is a LD50 and LC50?. In: *Canadian Centre for Occupational Health & Safety* [online]. 2013, 2013-08-28 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/ld50.html>
- [50] LD50. In: *Encyklopedie CoJeCo* [online]. 2000, 2006-08-14 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: http://www.cojeco.cz/index.php?id_desc=52176&s_lang=2&detail=1&title=LD50
- [51] JOHNSON, M. Detergents: Triton X-100, Tween-20, and More. *Labome: The world of laboratories*[online]. 2013, roč. 3, č. 163 [cit. 2014-02-12]. DOI: <http://dx.doi.org/10.13070/mm.en.3.163>. Dostupné z: <http://www.labome.com/method/Detergents-Triton-X-100-Tween-20-and-More.html>
- [52] LANIGAN, R. Final report on the safety assessment of Cocoyl Sarcosine, Lauroyl Sarcosine, Myristoyl Sarcosine, Oleoyl Sarcosine, Stearoyl Sarcosine, Sodium Cocoyl Sarcosinate, Sodium Lauroyl Sarcosinate, Sodium Myristoyl Sarcosinate, Ammonium Cocoyl Sarcosinate, and Ammonium Lauroyl Sarcosinate. *Int J Toxicol*. 2001, roč. 20, č. 1.

- [53] BORDERS, R. *Amino acid - based surfactants*. Göteborg. Dostupné z: http://www.sepawa.org/dokument/13.%20Sepawa%20Nordic%20-%20Bordes_ppt.pdf. Prezentace. Chalmers University, Departement of Applied Surface Chemistry.
- [54] SIGMA-ALDRICH. *Bezpečnostní list: N-Lauroylsarcosine sodium salt* [online]. 2013 [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CZ&language=cs&productNumber=61745&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F61745%3Flang%3Den>
- [55] Infračervená spektroskopie a její techniky. [online]. [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm#Techniky>
- [56] KANIA, P. *Infračervená spektrometrie* [online]. [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [57] Hmotnostní spektrometrie. *Laboratoř experimentální medicíny* [online]. [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://lem.ocol.cz/cs/info/hmotnostni-spektrometrie>
- [58] Hmotnostní spektrometrie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2014 [cit. 2014-02-04]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Hmotnostn%C3%ADspektrometrie>
- [59] DIRAM s. r. o. *Elementární analýza* [online]. [cit. 2014-04-13]. Dostupné z: <http://www.diram.cz/coulometrie/elementarni-analyza>
- [60] *Vliv elektrolytu na kritickou micelární koncentraci tenzidů*. Zlín, 2013. Návod do laboratoří. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [61] *Stanovení kritické micelární koncentrace tenzidů a jejich směsí pomocí měření povrchového napětí Wilhelmyho metodou*. Zlín, 2013. Návod do laboratoří. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [62] VÍKOVÁ, M. *Kontaktní úhel* [online]. [cit. 2014-02-05]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/11smac3.pdf

- [63] *Odtrhávací metody* [online]. [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/metody.odtrhavaci_metody.html
- [64] ENASPOL a. s. *Flavol KDA* [online]. 2009 [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <http://www.enaspol.cz/produkty/flavol-kda-31-21>
- [65] ENASPOL a. s. *Flavol AO* [online]. 2009 [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <http://www.enaspol.cz/produkty/flavol-ao-34-31>
- [66] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST). *Spectral Database for Organic Compounds* [online]. [cit. 2014-04-06]. Dostupné z: http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [67] VOHLÍDAL, J. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999, 647 s. ISBN 80-716-9855-5.
- [68] MORTIMER, R. G. *Physical chemistry*. 3. vyd. Boston: Academic Press/Elsevier, 2008. ISBN 01-237-0617-3
- [69] TSUBONE, K. a M. J. ROSEN. Structural Effect on Surface Activities of Anionic Surfactants Having N-acyl-N-methylamide and Carboxylate Groups. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2001, roč. 244, č. 2 [cit. 2014-04-15]. DOI: 10.1006/jcis.2001.7995. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701979950>
- [70] LOPEZ-FONTAN, J. Micellar Behavior of n-Alkyl Sulfates in Binary Mixed Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2000, roč. 223, č. 2 [cit. 2014-04-24]. DOI: 10.1006/jcis.1999.6642. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979799966420>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AMK	Aminokyselina
CMC	Kritická micelární koncentrace
CPCI	Cetylpyridinium chlorid
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
EA	Elementární analýza
EHS	Evropské hospodářské společenství
EI	Elektronová ionizace
ESI-MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem
EU	Evropská unie
HLB	Hydrofilně-lipofilní rovnováha
INCI	Mezinárodní nomenklatura kosmetických přísad (z angl. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)
LD ₅₀	Letální dávka, která způsobí úhyn 50 % testovaných jedinců
MS	Hmotnostní spektrometrie
O/V	Emulze typu olej ve vodě
PAL	Povrchově aktivní látka
pK _a	Disociační konstanta
ppm	Parts per million (10 ⁻⁶)
REACH	Registrace, evaluace a autorizace chemických látek (z angl. Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals)
SDBS	Sodium dodecylbenzensulfonate
SDS	Sodium dodecyl sulfate; sodium lauryl sulfate
SDSa	Sodium lauroyl sarcosinate; lauroyl sarkosinát sodný, sarkosyl
TEA	Triethylamin

V/O Emulze typu voda v oleji

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Rozdělení tenzidů na základě jejich schopnosti disociovat na ionty [7]</i>	13
<i>Obr. 2. Struktura jednotlivých typů tenzidů [14]</i>	16
<i>Obr. 3. Micela ve vodném prostředí [9]</i>	17
<i>Obr. 4. Oblast CMC, kde dochází ke skokovým změnám některých vlastností roztoku tenzidu [14].</i>	18
<i>Obr. 5. Závislost vodivosti na koncentraci roztoku proložená dvěma přímkami [14].</i>	19
<i>Obr. 6. Křivka pěnovosti [7]</i>	23
<i>Obr. 7. Základní struktura aminokyseliny</i>	26
<i>Obr. 8. Sarkosin</i>	28
<i>Obr. 9. Obecný vzorec acylsarkosinátů</i>	29
<i>Obr. 10. Závislost povrchového napětí roztoků dodecylsírany sodného (SDS), sodium lauroyl sarkosinátu (SDSa) a jejich směsi na koncentraci tenzidu v roztoku [40]</i>	30
<i>Obr. 11. Závislost povrchového napětí 1% roztoků N-acyl sarkosinátů na pH [40]</i>	31
<i>Obr. 12. Vliv chloridu sodného na objem pěny [40]</i>	32
<i>Obr. 13. Pronikání sodíku do kůže při pH 7 [40]</i>	33
<i>Obr. 14. Lauroyl sarkosinát sodný [53]</i>	38
<i>Obr. 15. Wilhelmyho destička těsně před odtržením od rozhraní [63].</i>	43
<i>Obr. 16. Odtrhávání prstence [63].</i>	44
<i>Obr. 17. Infračervené spektrum SDSa</i>	52
<i>Obr. 18. Infračervené spektrum SDSa získané z databáze spekter organických sloučenin [66]</i>	52
<i>Obr. 19. Vodivost roztoků SDSa v destil. vodě v závislosti na jejich koncentraci.</i>	63
<i>Obr. 20. Vodivost roztoku SDSa v destil. vodě v závislosti na jeho koncentraci (metoda přikapávání).</i>	64
<i>Obr. 21. Povrchové napětí roztoků SDSa v destil. vodě v závislosti na jejich koncentraci.</i>	65
<i>Obr. 22. Závislost pH na koncentraci SDSa v destilované vodě.</i>	66
<i>Obr. 23. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + SDS.</i>	70
<i>Obr. 24. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + SDBS.</i>	70
<i>Obr. 25. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + CPCl.</i>	71
<i>Obr. 26. Závislost CMC [mM] na obsahu SDSa ve směsi SDSa + betain.</i>	71

<i>Obr. 27. Závislost CMC směsi SDSa + SDS na jejím složení.</i>	74
<i>Obr. 28. Závislost CMC směsi SDSa + SDBS na jejím složení.</i>	74
<i>Obr. 29. Závislost CMC směsi SDSa + CPCl na jejím složení.</i>	76
<i>Obr. 30. Závislost CMC směsi SDSa + betain na jejím složení.</i>	76
<i>Obr. 31. Závislost výšky pěny v 50. minutě na obsahu Flavolu KDA ve směsi SDSa + Flavol KDA.</i>	81
<i>Obr. 32. Závislost výšky pěny v 50. minutě na obsahu Flavolu AO ve směsi SDSa + Flavol AO.</i>	82
<i>Obr. 33. Závislost výšky pěny SDSa na koncentraci elektrolytu v roztoku (měřeno v 50. minutě).</i>	83

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Možnosti praktického využití tenzidů v závislosti na hodnotě HLB [7]</i>	17
<i>Tab. 2. Základní struktury tenzidů na bázi aminokyselin (v tomto případě AMK glycinu) [37].....</i>	27
<i>Tab. 3. Toxické působení N-lauroyl sarkosinátu na pstruha duhového [40]</i>	34
<i>Tab. 4. Sarkosináty v přípravcích určených k osobní péči [40]</i>	35
<i>Tab. 5. Vztah mezi hodnotou HLB a pH</i>	37
<i>Tab. 6. Koncentrace pracovních roztoků SDSa.</i>	55
<i>Tab. 7. Objem tenzidu v roztoku a jeho koncentrace po dílčích přídavech.</i>	59
<i>Tab. 8. Koncentrace elektrolytu v roztocích.</i>	62
<i>Tab. 9. Pipetované objemy roztoků primárního a sekundárního tenzidu.</i>	62
<i>Tab. 10. Hodnoty CMC [mM] roztoků SDSa v destil. vodě, elektrolytech a pufrech, nejnižší povrchové napětí těchto roztoků [mN/m], jejich pH [-] a iontová síla [mol/l].....</i>	67
<i>Tab. 11. Hodnoty CMC [mM] směsí tenzidů míchaných v určitém poměru.</i>	69
<i>Tab. 12. Hodnoty CMC [mM] tenzidů uváděné v literatuře a zjištěné pomocí konduktometrického měření (metodou přikapávání).</i>	73
<i>Tab. 13. Hodnoty CMC [mM] směsí tenzidů stanovené experimentálně pomocí konduktometrické titrace (CMC_{Exp}) a vypočítané z Clintonova vztahu (CMC_{Clint} a CMC_{Lit}).</i>	73
<i>Tab. 14. Hodnoty CMC [mM] směsí tenzidů stanovené experimentálně pomocí konduktometrické titrace (CMC_{Exp}) a vypočítané z Clintonova vztahu (CMC_{Clint} a CMC_{Lit}).</i>	75
<i>Tab. 15. pH gelů vzniklých smícháním anionického tenzidu SDSa s kationickým CPCL.</i>	77
<i>Tab. 16. Molekulární interakční parametry β_M a složení micel x_M směsí tenzidů.</i>	78
<i>Tab. 17. Výška pěny [cm] tenzidů v destilované vodě.</i>	80
<i>Tab. 18. Výška pěny [cm] tenzidů v tvrdé vodě o koncentraci 1,25 mM $CaCl_2 \cdot H_2O$.</i>	80
<i>Tab. 19. Výška pěny [cm] tenzidů v tvrdé vodě o koncentraci 2,5 mM $CaCl_2 \cdot H_2O$.</i>	80
<i>Tab. 20. Výška pěny [cm] SDSa při různých koncentracích elektrolytu měřena v časových intervalech po 5, 20, 30 a 50 minutách.</i>	83

