

Studium chování lauroyl glutamátu sodného v roztocích

Bc. Radka Wirthová

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. Radka Wirthová**
Osobní číslo: **T12421**
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 glutamátu 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 glutamátu sodného v laboratořích, průmyslu a běžném životě.

II. Praktická část

1. Charakterizace lauroyl glutamátu sodného dostupnými metodami EI a ESI-MS, EA, IR, c.m.c, atd.
2. Prostudovat změny pH roztoků lauroyl glutamátu sodného.
3. Prostudovat změny c.m.c roztoku lauroyl glutamátu 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

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: ...WIRTHOVÁ RADKA.....

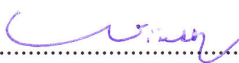
Obor: ...CHTP.....

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 ..11.4.2014.....

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se v teoretické části zabývá povrchově aktivními látkami a popisuje jejich vlastnosti, klasifikaci a chování v roztocích. Podrobněji jsou popsány fyzikálně-chemické vlastnosti aminosurfaktantů konkrétně *N*-acyl glutamové kyseliny lauroyl glutamátu sodného (C12GLUNa). Metoda měření vodivosti a povrchového napětí roztoků je v praktické části použita ke stanovení kritické micelární koncentrace (CMC) a ke studování chování této anionické povrchově aktivní látky ve směsi s dalšími tenzidy (SDS, SDBS, CPCI, CAPB), v přítomnosti elektrolytu v systému (NaCl, KSCN, Na₃PO₄) anebo pufru o různém pH. Dále byly měřeny hodnoty pH a pěnicí síla lauroyl glutamátu sodného v některých těchto systémech. Stanovení byla prováděna za laboratorní teploty 25 °C.

Klíčová slova:

aminosurfaktanty, povrchové napětí, vodivost, kritická micelární koncentrace, lauroyl glutamát sodný, iontová síla, pH, směsi tenzidů

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the theoretical part of surfactants and their characteristics, classification and behavior in solutions. Details are described physicochemical properties aminosurfactants namely *N*-acyl glutamic acid sodium lauroyl glutamate (C12GLUNa). Method of measuring the conductivity and surface tension of solutions of the practical part is utilized to determine the critical micelle concentration (CMC) and for studying the behavior of the anionic surfactants in mixture with other surfactants (SDS, SDBS, CPCI, CAPB), in the presence of electrolyte in the system (NaCl, KSCN, Na₃PO₄), or buffer at various pH. Were also measured values of pH and foaming power of sodium lauroyl glutamate, in some of these systems. Assays were carried out at laboratory temperature of 25 °C.

Keywords:

aminosurfactants, surface tension, conductivity, critical micelle concentration, sodium lauroyl glutamate, ionic strength, pH, surfactant mixture

Chtěla bych tímto poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Ondřejovi Rudolfovi za jeho vedení, rady, poznámky, poskytnuté materiály a věnovaný čas pro konzultace teoretické i praktické části.

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

Dále bych chtěla poděkovat kolektivu laboratoře fakulty technologické U1/533 a U1/535 za poskytnutí prostoru a pomůcek pro práci na experimentální části.

Motto:

„Vědecká práce je naší jedinou cestou k poznání okolní reality.“

Freud Sigmund

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 SURFAKTANTY	12
1.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK.....	12
1.1.1 Struktura PAL	12
1.1.2 Vlastnosti PAL	13
1.2 KLASIFIKACE POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK.....	13
1.2.1 Ionické tenzidy	14
1.2.2 Neionické tenzidy.....	15
1.3 VLASTNOSTI ROZTOKŮ PAL.....	17
1.3.1 Tvorba micel, kritická micelární koncentrace.....	17
1.3.2 Rozpustnost tenzidů ve vodě.....	19
1.3.3 Vliv elektrolytů na kritickou micelární koncentraci.....	20
1.3.4 Směsi PAL a směsné micely	21
1.3.5 Pěny s jejich stabilita.....	23
2 ANIONICKÉ TENZIDY	25
2.1 ANIONICKÉ TENZIDY S MŮSTKY	25
2.2 ANIONICKÉ TENZIDY V KOSMETICE.....	26
2.2.1 Anti-iritační systémy	27
2.3 SURFAKTANTY NA BÁZI AMINOKYSELIN – AMINOSURFAKTANTY	27
2.3.1 Oblasti aplikace aminosurfaktantů a jejich výhody.....	28
2.3.2 Vlastnosti aminosurfaktantů.....	29
2.4 GEMINI SURFAKTANTY	30
3 CHARAKTERISTIKA VYBRANÉHO ANIONICKÉHO TENZIDU	32
3.1 LAURYOL GLUTAMÁT SODNÝ	32
3.1.1 Názvosloví, synonyma a komerční názvy	33
3.1.2 Chemická struktura	33
3.1.3 Chemické složení tohoto tenzidu a výroba	34
3.1.4 Vlastnosti a aplikace produktu	36
3.1.5 Toxikologické údaje.....	40
4 CHARAKTERIZACE LAUROYL GLUTAMÁTU SODNÉHO URČITÝMI METODAMI	41
4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE	41
4.2 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE	42
4.2.1 Elektronová ionizace EI	42
4.2.2 Ionizace elektrosprejem ESI.....	42
4.3 METODY MĚŘENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE TENZIDŮ VE VODNÝCH ROZTOCÍCH	43
4.3.1 Měření elektrické vodivosti.....	43
4.3.2 Měření povrchového napětí.....	43

5	CÍL PRÁCE	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
6	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ.....	47
7	CHARAKTERIZACE LAUROYL GLUTAMÁTU SODNÉHO.....	50
7.1	STANOVENÍ SUŠINY	50
7.2	STANOVENÍ TEPLoty TÁNÍ	50
7.3	KVALITATIVNÍ ANALÝZA INFRAČERVENOU SPEKTROMETRIÍ	51
7.4	ESI	52
8	POUŽITÉ POSTUPY MĚŘENÍ.....	53
8.1	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ LAUROYL GLUTAMÁTU SODNÉHO.....	53
9	VÝPOČET PARAMETRU MOLEKULÁRNÍ INTERAKCE	60
10	VÝPOČET HODNOT CMC PRO SMĚSI PAL	61
11	VÝPOČET IONTOVÉ SÍLY ROZTOKŮ.....	62
12	VÝSLEDKY A DISKUZE	63
12.1	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE KONDUKTOMETRICKY.....	63
12.2	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE TENZIOMETRICKY	69
12.3	MĚŘENÍ PH ROZTOKŮ TENZIDU	73
12.4	SLEDOVÁNÍ STABILITY PĚNY SMĚSI PRIMÁRNÍHO A SEKUNDÁRNÍHO TENZIDU V ZÁVISLOSTI NA TVRDOSTI VODY	74
12.5	STANOVENÍ PĚNIVOSTI ROZTOKU TENZIDU V PŘÍTOMNOSTI NaCl.....	77
	ZÁVĚR	78
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	80
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	87
	SEZNAM OBRÁZKŮ	89
	SEZNAM TABULEK.....	90
	SEZNAM PŘÍLOH.....	91

ÚVOD

Povrchově aktivní látky neboli surfaktanty, patří vzhledem ke svým vlastnostem mezi všestranné látky s širokým rozsahem praktických aplikací. Nejvýznamnější aplikační oblastí surfaktantů je výroba detergentů, přičemž systematické změny molekulární struktury povrchově aktivních látek významně mění jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.

Anionické povrchově aktivní látky jsou široce používány jako hlavní složka nejen pro kosmetické „skincare“ přípravky. Jejich vlastnosti, které jsou dnes požadovány, jsou hlavně čisticí (detergenční) a pěnotvorné, ale také je důležitá jejich šetrnost k životnímu prostředí a biologická rozložitelnost. Z tohoto pohledu jsou anionické povrchově aktivní látky odvozené od aminokyselin (aminosurfaktanty – lauroyl glutamát sodný) známé tím, že jsou ohleduplné nejen k životnímu prostředí, a proto se stále více používají i v čisticích prostředcích. V současné době existuje silný trend z hlediska využívání obnovitelných zdrojů jakožto surovin pro syntézu povrchově aktivních látek a aminosurfaktanty jsou tak velmi zajímavé v oblasti nového výzkumu. Zmíněný zkoumaný tenzid patří také mezi tenzidy s amidickým můstkem, čímž získává výhodné vlastnosti a je proto cíleně využíván. V porovnání s běžnými povrchově aktivními látkami jsou aminosurfaktanty hned z několika aspektů označovány jako mírnější, biologicky snadno odbouratelné, stabilnější v tvrdé vodě a mnohé z nich působí také antimikrobiálně.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SURFAKTANTY

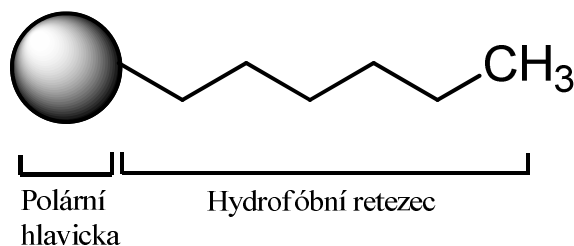
Surfaktanty jsou látky, které snižují povrchové napětí na fázovém rozhraní. Díky tomu jsou označovány jako povrchově aktivní látky (PAL). Termínům PAL a surfaktant odpovídá také název tenzid, což je v užším slova smyslu PAL snižující povrchové napětí již v relativně nízkých koncentracích a je pro to cílně využívána [6].

Pojem surfaktant převzatý z anglické literatury vychází ze zkráceného výrazu „surface active agent“ tzn. povrchově aktivní látka. V němčině se tyto látky označují názvem „tenside“. Tento název je odvozen od latinského slova *tensio*, které má v širším výkladu vyjadřovat měnící se mezipovrchové nebo povrchové napětí a tím nahradit poměrně dlouhé označení mezifázově nebo povrchově aktivní látky. Označení tenzid se velmi rychle rozšířilo a akceptovalo v odborných kruzích i u nás jako nejvšeobecnější skupinové označení povrchově aktivních sloučenin. Označení detergent, převzaté z anglické literatury, se začalo u nás používat k označení nejen samotných PAL, ale i jejich aplikačních směsí s jinými látkami. Detergent obsahuje aktivní složku tj. povrchově aktivní látku a doplňující přísady (pomocné látky, aktivační přísady, plnidla atp.) [33].

1.1 Základní charakteristiky povrchově aktivních látek

1.1.1 Struktura PAL

Molekuly tenzidů mají tzv. amfipatickou (amfifilní) strukturu, což znamená, že se skládají z jedné části hydrofobní (nepolární řetězec) a z druhé části hydrofilní (polární hlavička) jak je vidět na Obr. 1. Nepolární část představuje uhlovodíkový řetězec a je obecně snadno rozpustná v oleji, ale málo rozpustná nebo nerozpustná ve vodě. Polární část, iont, polární skupina je těžko rozpustná nebo nerozpustná v oleji, ale snadno rozpustná ve vodě [7].



Obr. 1. Schéma molekuly tenzidu [7]

1.1.2 Vlastnosti PAL

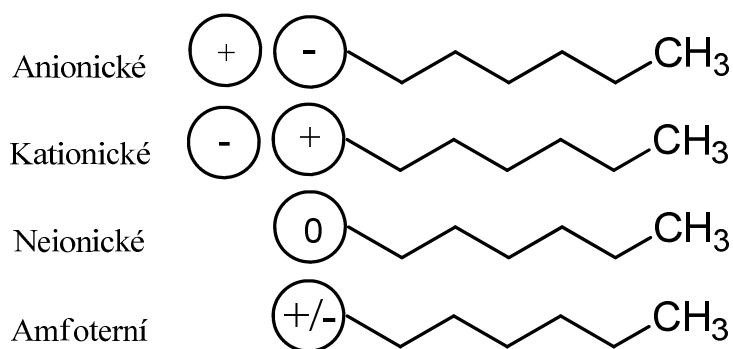
Specifické vlastnosti tenzidů jsou dány chemickou a fyzikální strukturou jejich molekul. Velikost ohraničené hydrofilní a hydrofobní části v molekule udává chování PAL v roztoku. Již zmíněná schopnost snižovat povrchové napětí rozpouštědel umožňuje smáčení povrchu a zároveň i odstraňování nečistot (detergenci). Další vlastností je možné rozpouštění látek ve vodě rozpustných nebo málo rozpustných tzv. solubilizace. Existence micel je v odborné literatuře označována jako zcela klíčová podmínka pro podstatnější solubilizaci nepolárních látek v roztoku tenzidu [29]. Tenzidy mají také výrazné emulační a pěnicí vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou také dány existencí micel [5]. Tenzidy jsou také přidávány při barvení textilních materiálů pro svou egalizační schopnost tj. schopnost rovnoměrného rozložení barviva v daném materiálu [1].

1.2 Klasifikace povrchově aktivních látek

Tenzidy lze v praxi klasifikovat podle řady kritérií, z nichž nejdůležitější jsou:

- typ hydrofilní složky
- HLB hodnota
- biologická rozložitelnost
- systematika organických sloučenin

Mezi nejčastěji používané dělení patří dělení podle typu hydrofilní složky, které určuje iontový charakter dané látky. Principem je schopnost hydrofilní skupiny se ve vodných roztocích disociovat na ionty (viz Obr. 2). Podle tohoto kritéria se rozlišují tenzidy neionické a ionické, které se dále dělí na anionické, kationické a amfoterní jak je patrné z Obr. 3 [5].



Obr. 2. Schéma různých typů tenzidů [7]

1.2.1 Ionické tenzidy

Anionické tenzidy jsou nepoužívanějšími a nejstaršími PAL. Nositelem povrchové aktivity je anion a jako protionty se nejčastěji uplatňují sodné, draselné nebo amonné kationty. Mají výborné čistící vlastnosti a kromě využití v hygienických prostředcích nacházejí uplatnění také jako smáčedla, emulgátory, detergenty, apod. Pro využití v kosmetice jsou zaváděny do molekul tenzidů různé typy můstků (amidický, esterový), které zlepšují jejich vlastnosti, jako například rozpustnost, odolnost proti tvrdé vodě, zvýšené teplotě, nižšímu pH a v neposlední řadě lepší snášenlivost s pokožkou [8].

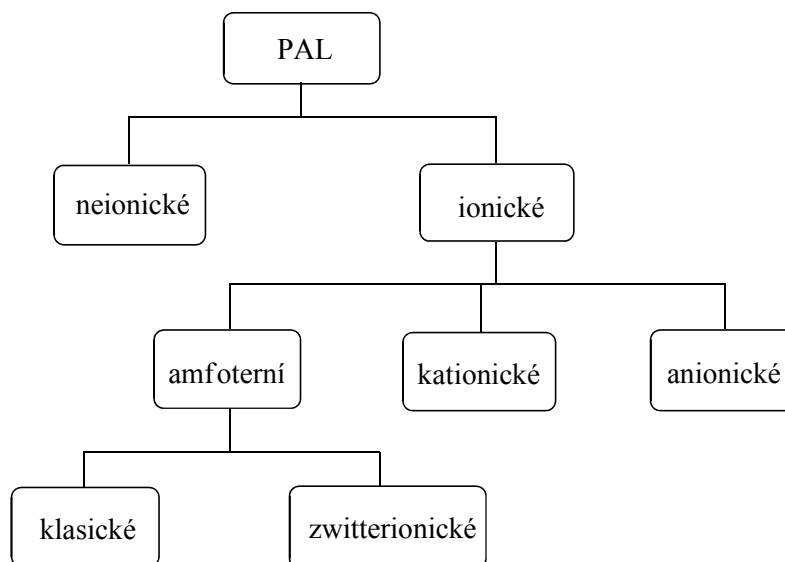
Nositelem povrchové aktivity kationických tenzidů je kation. Jde o sloučeniny s jednou nebo více funkčními skupinami. Nejběžnější jsou alkylaminy vyskytující se ve formě primárních až kvartérních aminů [5]. Detergenční účinnost je v porovnání s jinými typy PAL horší a v kombinaci s anionickými tenzidy tvoří ve vodě nerozpustné komplexy vzájemným srážením, tudíž je (až na výjimky) nelze v recepturách kombinovat. Kationické tenzidy jsou využívány především jako antistatické přípravky, inhibiční prostředky proti korozi, nebo díky avivážnímu účinku jako textilní změkčovadla či jako vlasové kondicionéry. Patří také do skupiny protimikrobních činidel [1]. Jejich biologická rozložitelnost je oproti anionickým tenzidům obecně horší [9].

Amfoterní tenzidy jsou rozdělovány na klasické a zwitterionické PAL. Klasické se chovají jako amfolyty tzn., že náboj kyselých i bazických skupin je závislý na pH prostředí [5]. Obsahují v nedisociované části své molekuly jak anion, tak kation, čímž je dána jejich unikátní vlastnost, a sice možnost jejich kombinace v recepturách s anionickými i s kationickými tenzidy. Tato kombinace je využívána k posílení požadovaných vlastností, jako je tvorba pěny nebo detergenční účinnosti v přípravcích osobní hygieny, kde jsou využívány díky jejich jemnosti a snášenlivosti s pokožkou. Často jsou také využívány jako regulátory vis-

kozity [9]. Zwitterionické tenzidy si ponechávají kladný náboj v celém rozmezí pH a jeho odstranění by způsobilo destrukci struktury molekuly [5].

1.2.2 Neionické tenzidy

Neionické tenzidy jsou sloučeniny, jejichž hydrofilní část není schopna disociace a je vázána přímo nebo přes další funkční skupinu na hydrofobní část molekuly [33]. Nejběžnější neionické PAL jsou deriváty ethylenoxidu, obsahující etherovou vazbu. Průmyslově jsou vyráběny ethoxylací alkoholů nebo působením samotného ethylenoxidu anebo propylenoxidu na mastné alkoholy [29]. Jejich výhodou oproti ionickým tenzidům je nezávislost povrchové aktivity na hodnotě pH prostředí a vzhledem k charakteru hydrofilní části molekuly nejsou citlivé na přítomnost vápenatých a hořečnatých iontů v roztocích [8]. Neionické tenzidy mají odmašťující účinek, čímž vyvolávají nepříjemný suchý pocit pokožky [1]. Pokud hydrofilní i hydrofobní část molekuly pochází z obnovitelných rostlinných surovin, pak se jedná o rychle a dokonale biologicky rozložitelné tenzidy označované jako alkylpolyglykosidy (APG), které se v současné době řadí mezi nejperspektivnější tenzidy. Mohou být použity v mycích a čisticích prostředcích jako sekundární (vedlejší) tenzid nebo v kosmetických prostředcích jako primární (hlavní) tenzid či sekundární. V současnosti se začínají aplikovat v práškových detergentech [9], [31].



Obr. 3. Základní schéma dělení tenzidů podle typu hydrofilní složky [6]

Další často používanou klasifikací tenzidů je dělení dle jejich tzv. hydrofilně-lipofilní rovnováhy (HLB hodnoty, z anglického hydrophilic-lipohilic balance) [12]. Formálně ji definoval a představil William C. Griffin v roce 1949 [14]. Hodnota HLB je vyjádřena bezrozměrným číslem v rozmezí 0–40 a je to veličina, dle které je možné odhadnout rozpustnost tenzidů ve vodě [18]. Se zvyšující se HLB hodnotou, dochází ke snadnějšímu rozpouštění PAL ve vodě [5]. Je ukazatelem relativní síly (míry vyváženosti) hydrofilní a hydrofobní části surfaktantu a rozděluje je na:

- hydrofilní (hodnoty HLB > 11)
- lipofilní (hodnoty HLB < 9)

Lipofilní PAL obvykle dobře stabilizují emulze typu voda v oleji (V/O) a hydrofilním PAL jsou dobrými stabilizátory emulzí typu olej ve vodě (O/V) [11]. Dle Griffinovy koncepce je hodnota HLB dané PAL určena algebraickým součtem HLB hodnot jednotlivých skupin atomů, které tvoří její strukturu.

Tab. 1. Hodnoty HLB aplikačních skupin PAL [1]

Rozsah HLB	Aplikační skupina
3–6	emulgátory V/O
7–9	smáčedla
8–18	emulgátory O/V
13–15	detergenty
15–18	solubilizátory

Většině tenzidů včetně všech neionických jsou přiřazeny hodnoty 0–20 [18]. Tenzidy tedy můžeme rozdělit podle hodnoty HLB na emulgátory, smáčedla, detergenty a solubilizátory, tak jak je uvedeno výše v Tab. 1 [13]. Uvedený rozsah je minimum požadované pro danou aplikaci a tenzidy s vyšší hodnotou je možné k dané aplikaci také využít. Hodnota HLB také souvisí s kritickou micelární koncentrací (CMC), která je blíže popsána dále. Zjednodušeně lze konstatovat, že tenzidy s nízkou hodnotou CMC (< 1 mmol/l) jsou převážně lipofilní a tenzidy s vysokou CMC (> 20 mmol/l) jsou převážně hydrofilní [18].

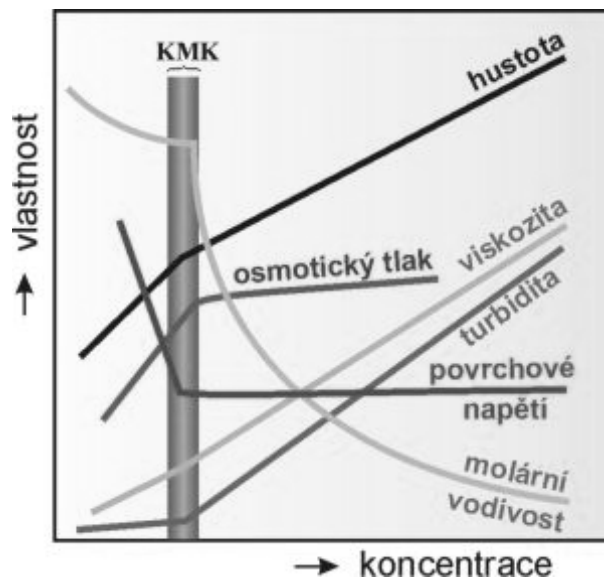
Dělení tenzidů dle jejich biodegradability patří také k základním klasifikacím. Stále více detergentů a čisticích prostředků je vyráběno z přírodních nebo obnovitelných zdrojů hlav-

ně z rostlinných olejů a živočišných tuků. Přírodní materiály také pomáhají z hlediska konečné biodegradability. Biodegradabilita neboli biodegradace je definována jako odstranění chemických látek přes biochemické rozklady způsobné účinkem živých mikroorganismů. Degradaci PAL je možné rozdělit do dvou fází: primární degradace vedoucí k eliminaci povrchově aktivních vlastností způsobená změnou chemické struktury látky a konečná neboli totální degradace, kdy dochází k přeměně látky na konečné produkty látkové přeměny mikroorganismů, jako jsou H_2O , CO_2 a anorganické anionty (NO_3^- , SO_4^{2-} aj.) [10]. Důležitým faktorem biodegradability je již zmíněná HLB hodnota související právě s rozpustností PAL ve vodě. Anionaktivní PAL mají vysokou HLB hodnotu v důsledku přítomnosti ionických hydrofilních skupin a tudíž mají vysokou biodegradabilitu, přičemž povaha hydrofobního řetězce a jeho nerozvětvenost má také významný vliv [2]. Alkylbenzensulfonany s lineárním hydrofobním řetězcem jsou biologicky velmi snadno rozložitelné na rozdíl od rozvětvených [12].

1.3 Vlastnosti roztoků PAL

1.3.1 Tvorba micel, kritická micelární koncentrace

Při nízkých koncentracích se molekuly PAL po dosažení rovnováhy vyskytují ve vodném roztoku ve dvou stavech. Molekuly PAL difundují na fázové rozhraní, kde vytváří povrchový film orientován tak, že hydrofobní řetězce směřují do plynné fáze nebo jsou jednotlivé molekuly volně pohyblivé v rozpouštědle (tj. ve vodě) [6]. Při zvyšování koncentrace PAL v roztoku nad určitou mez dochází ke spontánní asociaci molekul PAL za vzniku nadmolekulárních celků, označovaných jako micely. Příčinou vzniku micel je interakce mezi nepolárními řetězci a rozdílnost mezimolekulových sil rozpouštědla a PAL. Koncentrace, při které ke vzniku micel dochází, se nazývá kritická micelární koncentrace označovaná zkratkou CMC nebo KMK. V rozporu s označením se však jedná spíše o koncentrační rozmezí než o konkrétní hodnotu [29], [30]. Při kritické micelární koncentraci se v důsledku vzniku micel mění směrnice koncentračních závislostí mnohých fyzikálně-chemických vlastností roztoků micelárních koloidů, čehož se právě využívá při stanovení CMC. Jak ukazuje Obr. 4, je tato změna zvláště výrazná u povrchového napětí, molární vodivosti, osmotického tlaku a turbidity (optická změna zákalu) [26].

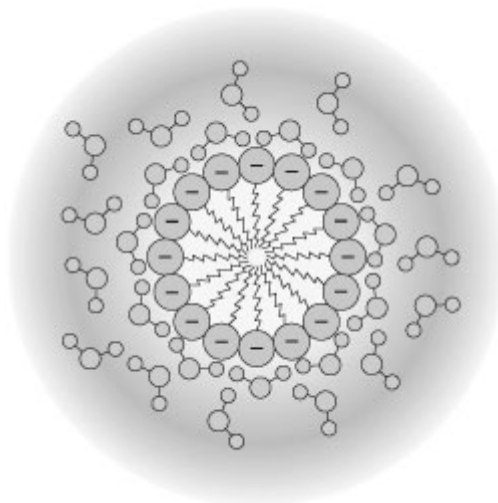


Obr. 4. Fyzikální vlastnosti roztoků micelárních koloidů [26]

Hodnota CMC obvykle odpovídá průsečíku 2 přímek získaných proložením koncentračních závislostí měřené veličiny nad a pod CMC [29]. Se vznikem micel také úzce souvisí zlepšení efektivity užitkových vlastností tenzidů, jako např. vyšší detergenční účinek, schopnost solubilizace, emulgační účinek a vyšší stálost disperzních soustav [1]. Proces solubilizace u neionických tenzidů je podmíněn přítomností micel v roztoku tenzidu, tedy překročením CMC. Proto je znalost CMC použitého tenzidu zcela zásadní [29].

Velikost CMC ovlivňuje celá řada faktorů. Mezi nejdůležitější patří již zmíněná struktura a délka uhlovodíkového řetězce PAL nebo teplota, tlak a iontová síla roztoku. S rostoucí teplotou se hodnota CMC může zvyšovat (obvykle u kationických micelárních koloidů) nebo snižovat (obvykle u neionogenních tenzidů) nebo také teplotní závislost může vykazovat zřetelné minimum. Vliv tlaku na CMC je poměrně malý i v oblastech velmi vysokých tlaků [26]. Důležitou roli při ovlivňování vlastností roztoků PAL hraje velikost, tvar a struktura micel. Micelu tvoří hydrofobní jádro a hydrofilní obal. V současné době se připouští různé tvary micel, jejichž základní typy jsou [5]:

- sférické micely – typické pro ionické tenzidy (Obr. 5)
- válcové micely – mohou tvořit některé neionické PAL
- lamelární nebo laminární micely – vyskytují se především v koncentrovanějších roztocích tenzidů.



Obr. 5. Struktura sférické micely [27]

Ve vodném prostředí tvoří jádro micely navzájem propletené uhlovodíkové řetězce molekul PAL a jejich polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely. Tím je dosaženo minimálního styku mezi molekulami vody a hydrofobními částmi molekul PAL. Jde-li o ionické PAL, polární skupiny disociují. Vznikají nabité micely obklopené elektrickou dvojvrstvou tvořenou disociací vzniklými protionty [26]. Tyto klasické micely vznikají v polárních rozpouštědlech a jde o shluky PAL orientovaných hydrofobní částí dovnitř a hydrofilní částí směrem do vody (Obr. 5). Uvnitř může být uchovaná nepolární látka (olej, tuk, mastná nečistota). V nepolárním prostředí je interakce polárních částí molekuly s okolím nevýhodná, takže hydrofilní částí molekuly jsou uschovány v jádře micely a hydrofobní skupiny tvoří vnější obal. Vznikají tak inverzní micely. CMC je v tomto případě obtížně definovatelná. Přechod z pravého roztoku na koloidní nastává v širokém intervalu koncentrací. Rozměr micel je popisován pomocí asociačního (agregačního) čísla n udávajícího počet molekul, které tvoří asociativní micelu dané PAL. Pohybuje se nejčastěji mezi 50 a 150 (inverzní micely < 10). Rozměry micel se zvětšují s rostoucí délkou hydrofobního řetězce a s rostoucí koncentrací PAL [5].

Kritická micelární koncentrace je klíčovou vlastností každé povrchově aktivní látky [39]. Metody měření CMC jsou popsány dále v kapitole 4.3.

1.3.2 Rozpustnost tenzidů ve vodě

Jak již je uvedeno výše, rozpustnost tenzidů ve vodě závisí na jejich hodnotě HLB. Lze konstatovat, že od $HLB \sim 5$ dochází se zvyšující se touto hodnotou k snadnějšímu rozpouš-

tění PAL ve vodě. Ve vodě jsou rozpustné prakticky všechny ionické tenzidy, z neionických jsou to hlavně ty, jejichž hodnoty HLB jsou vyšší než 7. Rozpustnost ionických tenzidů je závislá na některých faktorech jakou jsou např. chemické složení tenzidu, iontová síla, pH prostředí, přítomnost selektivních iontů ve vodě nebo teplota. Se zvyšující se teplotou se rozpustnost ionických povrchově aktivních látek zvyšuje, avšak tato závislost není lineární. Teplotní interval, ve kterém dojde k prudkému zvýšení rozpustnosti, se nazývá Kraftův bod a odpovídá podmínkám, za kterých v daném roztoku vznikají micely. Je také důležitou charakteristikou daného tenzidu. Neionické tenzidy se za studena rozpouštějí v závislosti na HLB poměrně dobře. Jejich rozpustnost ve vodě je založena na hydrataci polárních skupin. Při zvyšování teploty roztoku dochází k dehydrataci tenzidu, to vede ke snížení jeho rozpustnosti a při vhodné koncentraci až k jeho vypadnutí z roztoku a tvorbě zákalu. Teplota, při které dochází k tomuto jevu, bývá označována jako teplota (bod) zákalu. Toto chování neionických tenzidů je vysvětlováno jednak zvětšováním micel, a jednak změnami v hydrataci hydrofilních skupin této třídy PAL [5], [54].

1.3.3 Vliv elektrolytů na kritickou micelární koncentraci

Elektrolyty jakožto roztoky vedoucí elektrický proud (vodiče 2. třídy) vznikají obvykle rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. Proces tvorby micel a jejich charakterizace jsou doposud dobře prostudovány pro čistě vodné roztoky PAL či jejich směsi, avšak poměrně málo údajů je k dispozici o vlivu iontové síly roztoku či jeho pH na tvorbu micel. Soli mají pak různé účinky na CMC, β (parametr molekulární interakce), velikost anebo tvar micel. Prozatím získané výsledky studie vlivu elektrolytu na tvorbu micel vybraných PAL ukazují, že zvýšení iontové síly přidávkem elektrolytů (roztok soli) vede ke snížení hodnoty CMC, současně se zvyšuje agregační číslo n (velikost micel) a může docházet ke změně tvaru micel [56]. Výrazný pokles CMC s rostoucí iontovou silou roztoku PAL byl studii potvrzen u nejčastěji používané PAL v praxi a to u SDS (dodecylsírán sodný) a dále také u SDDS (*N*-dodekanoyl sarkosinát sodný) [63].

Snížení CMC alkalickými kovy není tak výrazné u anionických tenzidů (Li, K, Na). Draslík má na snížení CMC menší vliv než sodík. Anorganické soli jako jsou NaCl, KCl, KF atd. pak snižují hodnotu CMC, kdežto KCSN má přesně opačný účinek a u neionických tenzidů rozrušuje hydratační obal. Přítomnost elektrolytů, zejména pufrů tedy zásadně ovlivňuje

proces tvorby micel a to u ionických tenzidů, kdežto u neionických PAL je CMC na iontové síle nezávislá [43], [49].

Pufř (též ústojný či tlumivý roztok) je konjugovaný pár kyseliny a nebo zásady, který je schopný udržovat v jistém rozmezí stabilní pH po přidání silné kyseliny či zásady do systému. Pufř jsou obvykle směsi slabých kyselin a jejich solí, nebo směsi slabých bází a jejich solí. Pufřační kapacita je maximální, pokud je koncentrace obou konjugovaných složek pufřu stejná, tj. při pH rovném pK_a pufřu.

Iontová síla roztoku I je veličina, která v sobě zahrnuje jak hodnoty koncentrace iontů v daném roztoku (c_i), tak velikost nábojů těchto iontů (Z_i) dle následujícího vztahu:

$$I = \frac{1}{2} \sum [c_i] \cdot Z_i^2 \quad (1)$$

1.3.4 Směsi PAL a směsné micely

Vlastní aplikace PAL se velmi často účastní jejich směsné systémy. Výroba těchto systémů je levnější (než výroba čisté PAL) a pro komerční výrobu i výhodnější, protože směsi poskytují lepší práci a detergenční účinky. Směsi PAL jsou běžně využívány v mnoha případech také díky svým synergickým účinkům [40]. V kosmetickém průmyslu jsou směsné PAL rovněž vyhledávanými systémy, jelikož způsobují menší poškození epitelu pokožky. Pozorovaný synergismus směsi lze přičíst neideálnímu mísení v micelách, což může mít za následek podstatně menší hodnotu CMC, než by se dalo očekávat na základě vlastností jednotlivých, nesmísených PAL. U těchto systémů dochází podobně, jako u jednotlivých PAL k náhlým změnám fyzikálně-chemických vlastností. Při tvorbě receptur a mísení PAL pro výrobky spotřební chemie je na místě obezřetnost při mísení kationické a anionické PAL, a to z toho důvodu, že může dojít ke vzniku nerozpustné sraženiny [9]. Předcházet vzniku tohoto aglomerátu lze přidáním takového typu PAL, která má v molekule kromě ionické části i neionickou část, díky níž je zajištěna rozpustnost sraženiny ve vodě [39].

Mísení PAL za tvorby směsných micel může být ideální a neideální. Vzájemné interakce odhaduje Hollandova a Rubinghova teorie (model), kde je parametr molekulární interakce β měřítkem jisté „neideálnosti“ směsi. Tento model uvažuje koncentrace monomerů v každé ze složek směsi a zavádí aktivitní koeficienty. Ty jsou vyjádřeny jako funkce molárního

zlomku dané složky ve směsné micelle a příslušného parametru interakce v případě binárních neideálních směsí látek. Interakční parametr je definován rovnicí (2) jako:

$$\beta = \frac{\ln \frac{CMC_S \cdot x}{CMC_1 \cdot x_M}}{(1 - x_M)^2} \quad (2)$$

kde CMC_S je kritická micelární koncentrace směsi, CMC_1 je kritická micelární koncentrace PAL_1 a x_M je její molární zlomek ve směsi počítán jako řešení následující rovnice:

$$\frac{x_M^2 \cdot \ln \frac{CMC_S \cdot x}{CMC_1 \cdot x_M}}{(1 - x_M)^2 \cdot \ln \frac{CMC_S \cdot (1 - x)}{CMC_2 \cdot (1 - x_M)}} = 1 \quad (3)$$

Pokud se dva tenzidy chovají ve směsi ideálně, platí pro ně Clintonův vztah:

$$\frac{1}{CMC_S} = \frac{\alpha}{CMC_1} + \frac{(1 - \alpha)}{CMC_2} \quad (4)$$

kde CMC_2 je kritická micelární koncentrace PAL_2 , přičemž ostatní symboly mají stejný význam jako v předchozí rovnici a α je molární zlomek PAL_1 ve směsi definovaný vztahem:

$$\alpha = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \quad (5)$$

kde c_1 a c_2 jsou molární koncentrace tenzidů 1 a 2 ve směsi. Z Clintonova vztahu lze, při znalosti CMC čistých tenzidů stanovit jakékoliv CMC směsi za předpokladu tohoto ideálního mísení [50].

Směsi neionických PAL často vykazují ideální chování, naproti tomu jiné kombinace vykazují neideálnost díky interakcím mezi jednotlivými složkami. Rovnováha mezi monomery a micelami má rozhodující vliv na chování směsi PAL. Směs dvou různých PAL lze charakterizovat přítomností dvou typů micel, a to tzv. čistých micel, skládajících se z jednoho druhu PAL nebo z micel směsných, kde jsou zastoupeny oba druhy PAL. Tvorba směsných micel je oproti čistým PAL doprovázena strukturálními změnami. Důležitou roli v určení výsledné CMC hraje poměr jednotlivých PAL i jejich koncentrace [39].

1.3.5 Pěny s jejich stabilita

Základní podmínkou tvorby pěny (disperzního systému) je dostatečné snížení povrchového napětí γ na rozhraní kapalně a plynné fáze (přídavkem pěnotvorného činidla). Čím je pak povrchové napětí nižší, tím se snadněji pěna tvoří. Hlavním hlediskem pro klasifikaci pěn je velikost podílu plynné fáze v systému:

- vlhké pěny – bubliny zachovávají kulovitý tvar a jsou odděleny silnější vrstvou disperzního prostředí (75 obj. % plynu)
- suché pěny – plynný podíl zaujímá i více než 90 obj. %. Bubliny mají tvar mnohostěnnů, jejichž stěny jsou tvořeny tenkými filmy disperzního prostředí.

Dle velikosti bublin se pěny dělí na:

- krémovité – malé bubliny
- perlovité – velké bubliny

Pro vznik stabilní pěny je nutná přítomnost vhodného pěnotvorného činidla (PAL) nebo stabilizátoru, které vytváří stabilizující film okolo jednotlivých částic disperzního podílu. Jeho účinnost udává koncentrace PAL požadovaná k vytvoření dostatečného množství pěny, přičemž výška pěny většinou roste s rostoucí koncentrací PAL a to v oblasti pod hodnotou CMC. Stabilita pěny závisí mimo jiné i na přítomnosti dalších látek v systému jako jsou ionty obsažené v tvrdé vodě atd. Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty způsobují vznik sraženin ve formě nerozpustných solí, které mohou mít za následek destabilizaci pěny u systému tvořených např. základním anionickým tenzidem [52]. Neionické tenzidy jsou málo pěnivé v porovnání s anionickými. Jejich nízkoetoxylované deriváty lze využít pouze jako stabilizátory.

Dle stability lze pěny klasifikovat na:

- nestabilní – vydrží jen po krátkou dobu a rozpadají se v důsledku nedostatečného snížení povrchového napětí a gravitačních sil (sekundy a desítky sekund)
- metastabilní – stabilní po dobu několika minut až měsíců (stabilizovány na rozhraní L–G přítomností PAL nebo polymerních materiálů)
- pevné – termodynamicky stabilní systémy, mechanicky pevná struktura

Stanovení stability pěn lze pomocí metod přímých a nepřímých. Přímé metody jsou prováděny na pěnách samotných. Lze měřit dobu existence pěny tj. času, který uplyne od okamžiku vytvoření pěny do jejího úplného zániku nebo měření rovnovážné výšky sloupce pěny vznikající propouštěním bublinek plynu zpěňovanou kapalinou definovanou rychlostí. Nepřímé metody jsou založeny na životnosti jednotlivých bublinek plynu na povrchu kapaliny. Bublinka plynu vpuštěna do zkoumaného roztoku zahnutou kapilárou vypluje na povrch a zde setrvává, dokud nepraskne film, který ji dělí od atmosféry [5]. Nejčastější zkouškou je hodnocení pěnivosti roztoků PAL (schopnost PAL tvořit pěnu). V současné době existuje řada metodik, většinou usančního charakteru, kterými lze pěnivost stanovit. Nejpoužívanější je metoda Ross-Millesova, spočívající ve vytékání určitého objemu roztoku tenzidu z pipety (byrety) do odměrného válce naplněného roztokem tenzidu o stejné koncentraci. Charakteristikou pěnivosti je výška pěnového sloupce po napěnění a její úbytek v závislosti na čase (stabilita pěny). Metoda umožňuje z křivky pěnivosti, která zobrazuje závislost výšky pěny na koncentraci tenzidu, stanovit i nejvhodnější koncentraci pěnicího prostředku [5].

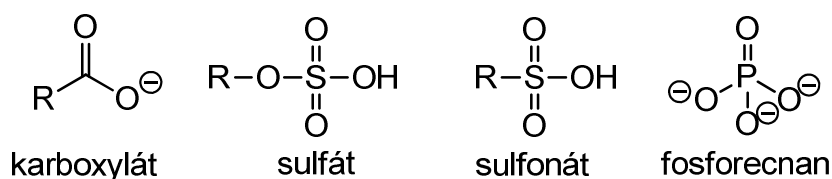
2 ANIONICKÉ TENZIDY

Z hlediska tématu mé diplomové práce se dále podrobněji zaměřuji na anionické tenszidy.

V současnosti jsou nejpoužívanější anionické tenszidy mající mezi tenszidy nejúčinnější detergentní vlastnosti. Ve vodném prostředí disociují molekuly na záporně nabitý organický iont a díky tomu podporují sorpci nečistot, které mají většinou slabý kladný náboj. Protii-iont je většinou sodný kation [18].

Podle charakteru polární skupiny rozdělujeme anionické tenszidy na [8]:

- PAL s karboxylovou skupinou (mýdla)
- sulfáty
- sulfonáty
- minoritní PAL s jinými skupinami (fosfáty aj.)



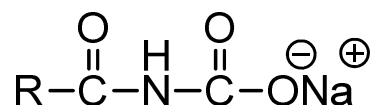
Mezi hlavní funkční skupiny tedy patří: $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3\text{H}^-$, $-\text{OSO}_3\text{H}^-$ nebo $\equiv\text{PO}_4^{3-}$. Druhy tenszidů tohoto typu lze podle počtu těchto polárních skupin a počtu disociovaných skupin rozdělit na: monofunkční, bifunkční, polyfunkční a oligomerní polyfunkční tenszidy [1].

Kromě klasických mýdel sem patří i mýdla s amidickým můstkem (nejčastěji sarkosináty a glutamáty) [8].

2.1 Anionické tenszidy s můstkem

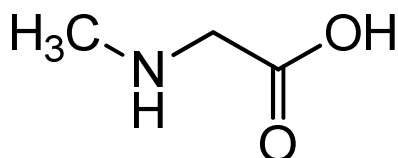
Rámcové složení tenszidu s amidickým můstkem mezi karboxylovou skupinou a hydrofobní částí je uvedeno na Obr. 6. K zavedení můstků vedla snaha odstranit největší nevýhody klasických mýdel. Existence můstků v molekule tenszidu umožňuje:

- využití i kratších mastných kyselin pro výrobu tenszidů
- zvýšit odolnost vůči tvrdé vodě
- zvýšit odolnost vůči zvýšené teplotě a nižšímu pH
- zlepšit rozpustnost ve vodě oproti klasickým mýdlům



Obr. 6. Rámcové složení tenzidu s amidickým můstkem

Látky tohoto typu se nejčastěji připravují reakcí chloridu mastné kyseliny s vhodnou aminokyselinou, popřípadě *N*-alkyl aminokyselinou. Nejběžnější z těchto tenzidů jsou PAL vyráběné na bázi chloridů mastných kyselin palmojadrového oleje se sarkosinem (*N*-methyl glycin) Obr. 7. Tyto látky bývají velmi často označovány jako tenzidy medialanového typu. Reakce může probíhat analogicky v případě mnoha různých aminokyselin [28]. Kromě substituovaných aminokyselin bývají v těchto reakcích využívány hydrolyzáty bílkovin, což je směs aminokyselin a polypeptidů. Látky tohoto typu jsou známé pod komerčním označením lamepony [8].



Obr. 7. Sarkosin, *N*-methyl glycin

Tenzidy s esterickým můstkem nemají významnější výhody před PAL s amidickým můstkem. Jejich výroba je ale dražší, a proto je jejich rozšíření menší. Známé jsou aplikace např. v textilním průmyslu jako smáčedla. Existují i další typy můstků mezi karboxylovou skupinou a hydrofobním řetězcem PAL. Technicky významnější jsou pouze tenzidy se sulfamidickým můstkem, které se vyznačují velmi dobrou stálostí v kyselém prostředí. Využívány jsou jako emulgátory různých technických emulzí. Jejich detergenční účinnost je však nízká [29].

2.2 Anionické tenzidy v kosmetice

Jako kosmetické prostředky na umývání přichází v úvahu ty, které obsahují převážně anionické tenzidy [9]. Oprávněnost speciální přípravy tenzidů v kosmetice souvisí i s jejím ekonomickým významem [1]. Drtivá většina kosmetických přípravků pak interaguje především se svrchní vrstvou epidermis *stratum corneum*. Zásadní význam této vrstvy kůže je funkce ochranná díky jejímu rohovatění (odlupování ve formě šupin). Slouží také jako bariéra proti ztrátě vody. Potenciál podráždění pokožky povrchově aktivními látkami byl

zkoumán ve velké míře v minulosti s použitím *in vivo* a *in vitro* metod. Výsledky obecně ukazují, že PAL, které silně interagují s proteiny rohovité vrstvy, mají vyšší potenciál způsobit zarudnutí a svědění kůže [34]. Při zkoumání vlivu tenzidů na pokožku je třeba brát v úvahu procesy, jako jsou: smáčení, adsorpce, penetrace, resorpce pokožkou dále také dispergační účinnost, čištění, odmaštění anebo regenerace lipidů a reakce tenzidů s rozpustnými proteiny. Tenzidy s velkou smáčecí schopností se v kosmetice nepoužívají, protože při jejich aplikaci se snášlivost pokožky velmi zmenší. Důležitý je i vliv tenzidů na fyziologickou hodnotu pH prostředí pokožky hlavně v porovnání s mýdlem. Hodnota pH povrchu pokožky je přibližně 5,5 a souvisí s izoelektrickým bodem kožních proteinů. Tato kyselá reakce pokožky je dána vylučováním nízkomolekulárních organických kyselin a tlumivá kapacita pokožky je charakteristickou vlastností proteinů (keratin). Co se týče změny pH mají syntetické anionaktivní tenzidy dokonce přednost před mýdly. Mýdla posouvají pH pokožky o hodnotu + 1,3 a syntetické tenzidy v průměru jen o hodnotu + 0,5. Pokožka se dostane do původního stavu za jednu až dvě hodiny [1].

2.2.1 Anti-iritační systémy

V současné době existuje řada systémů, které mají minimalizovat rizika možných negativních reakcí způsobených kosmetickými produkty na bázi PAL. Vzhledem k častému využívání kosmetických a hygienických přípravků, jsou tyto anti-iritační systémy velmi významné. Bylo prokázáno, že nejlepšími prostředky, snižujícími podráždění způsobené tenzidy, jsou další PAL. Mezi ně patří například amfoterní tenzidy, které jsou známé snižováním iritačního vlivu anionických tenzidů. Stejný účinek mohou mít také neionické tenzidy, aplikované v dostatečně vysoké koncentraci. Překvapivě i určité anionické tenzidy (např. sarkosináty, glutamáty, ethoxylované alkylsulfáty či tauráty) mohou redukovat dráždivý efekt jiného anionického tenzidu, namísto předpokládaného zesílení jejich účinku. Předpokládá se, že mechanismus působení těchto systémů souvisí s přítomností směsí PAL a následně ve tvorbě větších a stabilnějších micel [13], [62].

2.3 Surfaktanty na bázi aminokyselin – aminosurfaktanty

Povrchově aktivní látky na bázi aminokyselin jsou velmi zajímavé v oblasti nového výzkumu a výroby PAL, a to především díky jejich ekologické povaze a lepším vlastnostem v porovnání s běžnými povrchově aktivními látkami [16], [63]. PAL připravené

z aminokyselin, jakožto obnovitelných přírodních surovin umožňují dokonalou a rychlou biodegradaci [17].

Anionické tenzidy s amidickým můstkem do nichž patří již zmíněné glutamáty, jsou nazývány také jako tzv. „green“ surfaktanty nebo „biosurfaktanty“. Oblast aplikace je hlavně kosmetická anebo farmaceutická či potravinářská [66]. Mezi obecné vlastnosti aminosurfaktantů patří: šetrnost k životnímu prostředí, biologická rozložitelnost, výborná rozpustnost, dobrá kompatibilita s dalšími PAL, mírnost ke kůži, nedráždivost a antibakteriální účinnost. Lze je syntetizovat několika univerzálními postupy a jejich vlastnosti lze jednoduše upravovat dle potřeb [15]. Výroba těchto aminosurfaktantů a manipulace s nimi je bezpečná [16]. Tyto PAL na bázi aminokyselin mohou být rozděleny do dvou základních typů. K dispozici jsou dvě varianty prvního typu, což jsou *N*-substituované sloučeniny (v podstatě jsou to anionické povrchově aktivní látky *N*-acyl-aminokyseliny) a *C*-substituované sloučeniny (kationické PAL). U druhého typu povrchově aktivních látek (amfoterní PAL), které mají jak aminoskupinu, tak karboxylovou skupinu, jsou k dispozici také dva druhy tohoto typu, včetně *C*-alkyl a *N*-alkyl-aminokyselin [16]. Základní třídy biosurfaktantů jsou pak rozlišovány na základě netradiční struktury odvozené od aminokyselin, peptidů, oligosacharidů anebo propan-1,2,3-triolu (glycerol) [17]. Jsou to např.:

- sarkosináty (glycináty) – základem je méně obvyklá aminokyselina sarkosin. Jediné vlastnosti těchto PAL vedou k jejich širokému využití nejen v kosmetické péči ale i v průmyslu [23], [24]
- glutamáty – základem je standardní *L*-aminokyselina, kyselina glutamová. Mají podobné vlastnosti jako již zmíněné sarkosináty. Podrobnější informace o glutamátech jsou uvedeny v následujících kapitolách.

2.3.1 Oblasti aplikace aminosurfaktantů a jejich výhody

V kosmetické oblasti se využívají pro přípravky [22]:

- péče o ústní hygienu – neutrální chuť, inhibice enzymů
- péče o pleť a vlasy – podpora pěnivosti, jemná textura pěny
- péče o domácí mazlíčky – mírné, pěnotvorné, lehce omyvatelné

Prostředky pro domácnost:

- čističe tvrdých povrchů – smáčivost, pěnivost, odolnost vůči alkalickým podmínkám
- čističe skla – smáčivost, prostředek zabraňující tvorbě skvrn
- bělicí přípravky – odolnost vůči vysokému pH, zahušťovací efekt, není oxidován chlornany
- aerosolové prostředky – inhibice koroze
- kobercové šampóny – po vysušení nevznikají lepivé rezidua

V oblasti průmyslu se využívají jako:

- mazadla – inhibice koroze za dodržení hydrofobních podmínek
- obráběcí kapaliny – inhibice koroze kovů za podmínek hydrofilních

2.3.2 Vlastnosti aminosurfaktantů

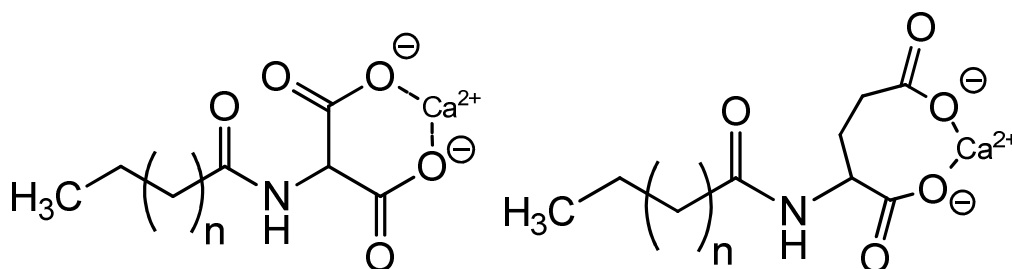
Sarkosináty a glutamáty (soli s dlouhým řetězcem *N*-acyl-aminokyseliny) mají velmi podobné vlastnosti [63]. Jsou šetrné při péči o pokožku, šetrné k životnímu prostředí a vyznačují se pufrací kapacitou. Sarkosináty se odlišují vysokou tvorbou pěny i při vysokém pH a dále kompatibilitou s oxidačními činidly [22]. Typické vlastnosti sarkosinátů a glutamátů jsou následující:

- mírnost pro kůži a oči – na základě testování na kultivovaných lidských kožních buňkách byla zjištěna nízká toxicita těchto *N*-acyl-aminokyselin, přičemž platí, že čím kratší řetězec mastné kyseliny dané PAL, tím je mírnější její chování k lidským kožním buňkám
- pufrací kapacita pH kůže – obecně vykazují pufrací kapacitu při pH 5–6,5. Při čistících procesech tedy podporují optimální pH pokožky 5,5
- tvorba jemné pěny – aminokyseliny na bázi povrchově aktivních látek zajišťují vznik velmi jemné porézní pěny. Výška pěny a její stabilita je srovnatelná s výbornými pěnicími PAL jako je např. betain

- šetrnost k životnímu prostředí a rychlá biologická odbouratelnost – bakteriální rozklad probíhá rychleji než u většiny dalších typů komerčně dostupných anionických PAL. Sarkosináty a glutamáty mají velmi vysoké hodnoty rozkladu a to téměř 100 % [22].

Některé PAL na bázi aminokyselin obsahují amidovou vazbu, která je schopna přispívat k procesu vlastní agregace vznikem mezimolekulárních vodíkových vazeb složených z protonu amidu dusíku jakožto donoru a z volného elektronového páru amidového dusíku jakožto akceptoru. Studie zkoumající význam vodíkové vazby na tvorbu micel a také na vlastní agregaci pro monokarboxylové PAL na bázi aminokyselin: dodecylglycinát sodný (C12GlyNa) a dodecylsarcosinát sodný (C12SarcNa) uvádí, že rozdíl ve struktuře těchto dvou PAL je dán výskytem právě *N*-methyl skupiny v molekule. V přítomnosti této skupiny (C12GlyNa) dochází k tvorbě mezimolekulárních vodíkových vazby, které C12SarcNa samostatně tvořit nemůže, protože je postrádán donor vodíkové vazby. Z interpretace výsledků této studie vyplývá, že vzniklá intermolekulární vodíková vazba nehraje roli při vlastní agregaci PAL, tudíž její přítomnost neovlivňuje hodnotu CMC. Amidová vazba pak dodává hydrofilnost molekule [60].

Dikarboxylové PAL mající jeden nebo dva atomy uhlíku oddělující jejich karboxylové skupiny v molekule (na Obr. 8 vlevo) by měly být schopné tvořit intramolekulární cheláty s dvojmocným iontem vápníku vedoucí k tvorbě právě šest- či sedmi-členných kruhů. PAL na bázi glutamátů (C12GLUNa₂) pak mají tři oddělující uhlíkové atomy schopné tvořit až osmi-členný kruh s Ca²⁺ (na Obr. 8 vpravo), což je méně výhodné [60].

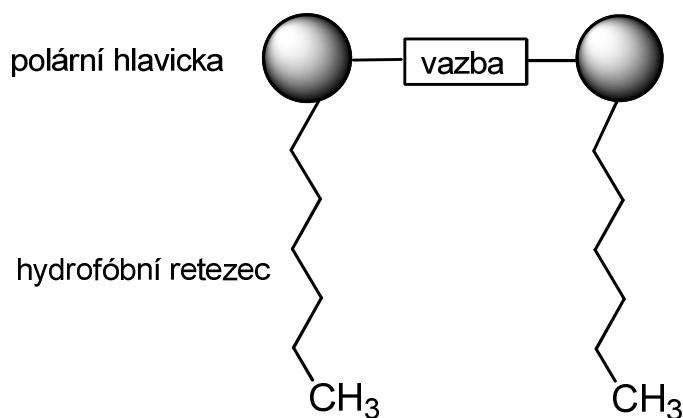


Obr. 8. Intramolekulární komplexy aminosurfaktantů s Ca²⁺ [60]

2.4 Gemini surfaktanty

Gemini surfaktanty jsou nová generace povrchově aktivních látek přitahující značný zájem od roku 1970. Jsou účinnější v souvislosti s redukcí napětí daného povrchu a tvorbou micel

v porovnání s běžnými povrchově aktivními látkami. Jedná se o skupinu (sloučeniny) strukturně rozdílných látek (nejen aminosurfaktantů) charakteristické amfipatickou strukturou. Jsou složeny ze dvou hydrofilních řetězců, symetrických nebo nesymetrických a dvou hydrofobních skupin v molekule, které jsou propojeny distančními řetězci různé povahy polární, nepolární, rigidní (pevnou) nebo flexibilní (pružnou) vazbou (Obr. 9) [38], [66]. Tyto molekuly mohou být považovány za dimery jednotlivých řetězců konvenčních povrchově aktivních látek. V posledních 15 letech bylo syntetizováno už mnoho různých typů těchto gemini surfaktantů a výzkumy prokázaly jejich neobvyklé fyzikálně-chemické vlastnosti zahrnující jejich vysokou povrchovou aktivitu, velmi nízkou CMC, dobré solubilizující, smáčecí, pěnicí a antimikrobiální vlastnosti, mimořádné změny v souvislosti s úpravou viskozity, jejich zvláštní (odlišnou) strukturu micel a odlišné chování při agregaci ve srovnání s konvenčními PAL. Na základě studií bylo zjištěno, že jejich CMC jsou alespoň o jeden řád nižší, než je u monomerních PAL, a jsou 10 až 100 krát účinnější při snižování povrchového napětí vody [32], [37].



Obr. 9. Schéma molekuly gemini surfaktantu [55]

3 CHARAKTERISTIKA VYBRANÉHO ANIONICKÉHO TENZIDU

Vzhledem k tomu, že v experimentální části pracuji s anionickým tenzidem lauroyl glutamátem sodným (komerční název: Protelan AGL 95 PV), je důležité charakterizovat jeho základní vlastnosti.

Mezi komerčně dostupné PAL na bázi glutamátů společně s lauroyl glutamátem sodným (R_{C12}) patří např.: lauroyl glutamát draselný, disodná sůl lauroyl glutamátu, disodná sůl stearyl glutamátu, sodium cocoyl glutamát ($R_{C11-C17}$; na bázi kokosového oleje), myristoyl glutamová kyselina, palmitoyl glutamová kyselina, myristoyl glutamát draselný anebo stearyl glutamát sodný [45], [57]. Tyto acylglutamáty mají vynikající bezpečnostní profil a nejsou dráždivé. Kromě toho se mohou rozdělit na mastné kyseliny a glutamové kyseliny, přirozené složky kůže patřící mezi hydratační faktory tzv. NMF (z angl. Natural Moisturizing Factor) [59].

Hlavní výhody a aplikace acylglutamátů jsou následující [47], [59]:

- hydratační účinek
- složky acylglutamátů jsou velmi důležité pro zdraví pokožky a vlasů
- mírné čisticí prostředky
- snižují absorpci jiných tenzidů na pokožku
- produkty pro citlivou nebo suchou pokožku
- přípravky pro děti
- emulze O/V (studené a tradiční emulze)

3.1 Lauryol glutamát sodný

Lauroyl glutamát sodný patří mezi tenzidy na bázi rostlinných surovin, jehož základem je aminokyselina [58]. Jak již bylo uvedeno výše, řadí se tedy tímto mezi surfaktanty na bázi aminokyselin a to glutamáty. Patří mezi tenzidy s rychlou biologickou odbouratelností a splňuje nařízení (ES) č. 648/2004 Evropského parlamentu týkající se biologické rozložitelnosti detergentů [1]. Tenzidy na bázi glutamátů patří mezi nejmírnější PAL, které jsou k dispozici na trhu [22].

3.1.1 Názvosloví, synonyma a komerční názvy

INCI: Sodium Lauroyl Glutamate	Sodium hydrogen <i>N</i> -(1-oxododecyl)- <i>L</i> -glutamate
Sodium lauroyl glutamát	<i>N</i> -Lauroyl- <i>L</i> -glutamová kyselina
Sodium lauryl glutamát	<i>L</i> -Glutamicacid
Lauroyl glutamát sodný	Sodná sůl kyseliny- <i>N</i> -dodecanoylglutamové
<i>N</i> -lauroyl glutamát sodný	Natrium- <i>N</i> -lauroylglutamate
<i>N</i> -acyl glutamát	Natrium- <i>N</i> -dodecanoylglutamate [4], [19]
Sodium <i>N</i> -lauroyl- <i>L</i> -glutamát	
Monosodium <i>N</i> -lauroyl- <i>L</i> -glutamát	

Sodium lauroyl glutamáty na trhu:

PROTELAN AGL 95 [47]

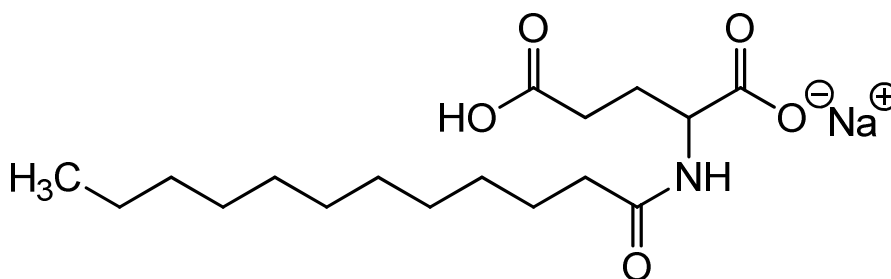
YIFN[®] SLG-12 [20]

PERLASTAN[®] SLG 30 [19]

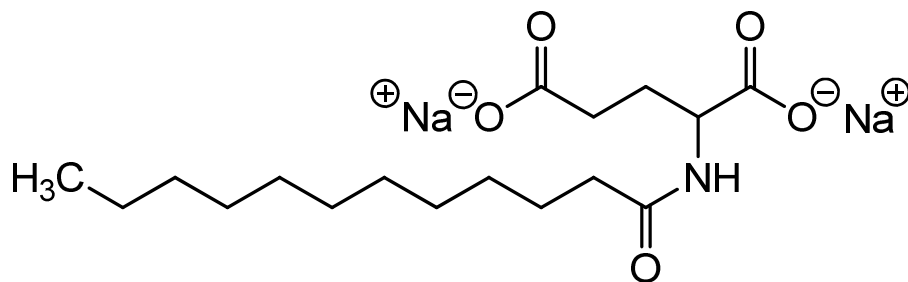
AMISOFT LS-11 [45]

3.1.2 Chemická struktura

Na Obr. 10 je zobrazena chemická struktura zkoumaného tenzidu jakožto sodná sůl *N*-alkyl glutamové kyseliny označovaná zkratkou C12GLUNa. Na Obr. 11 je znázorněna acylovaná aminokyselina jakožto produkt obsažený ve výrobcích na trhu označovaný zkratkou C12GLUNa₂ - disodná sůl *N*-alkyl glutamové kyseliny [15].



Obr. 10. Lauryol glutamát sodný [3]



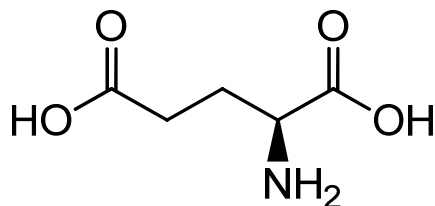
Obr. 11. Disodná sůl lauroyl glutamátu sodného [15]

Acylglutamáty jsou obecně bivalentní (dvojvazné) PAL, jejichž vlastnosti jsou ovlivněny stupněm neutralizace [25]. Vzhledem k tomu je jejich chování ve vodném roztoku závislé na hodnotě pH. Při nízkých hodnotách pH je aminoskupina protonizována a aminokyseliny pak působí jako kationty. Při vysokém pH jsou karboxylové skupiny ionizovány a tyto kyseliny se pak chovají jako anionty. V oblasti neutrálního pH může aminoskupina částečně neutralizovat karboxylovou skupinu. V tomto případě aminokyselina existuje jako obojetná molekula, která obsahuje jak anionický tak kationický náboj. Monosodná sůl vykazuje nižší povrchové napětí a lepší pěnicí schopnost v porovnání s disodnou solí. Monosodné soli jsou méně rozpustné ve vodě, ale zato mají lepší smáčecí a emulgační vlastnosti než soli disodné [45].

3.1.3 Chemické složení tohoto tenzidu a výroba

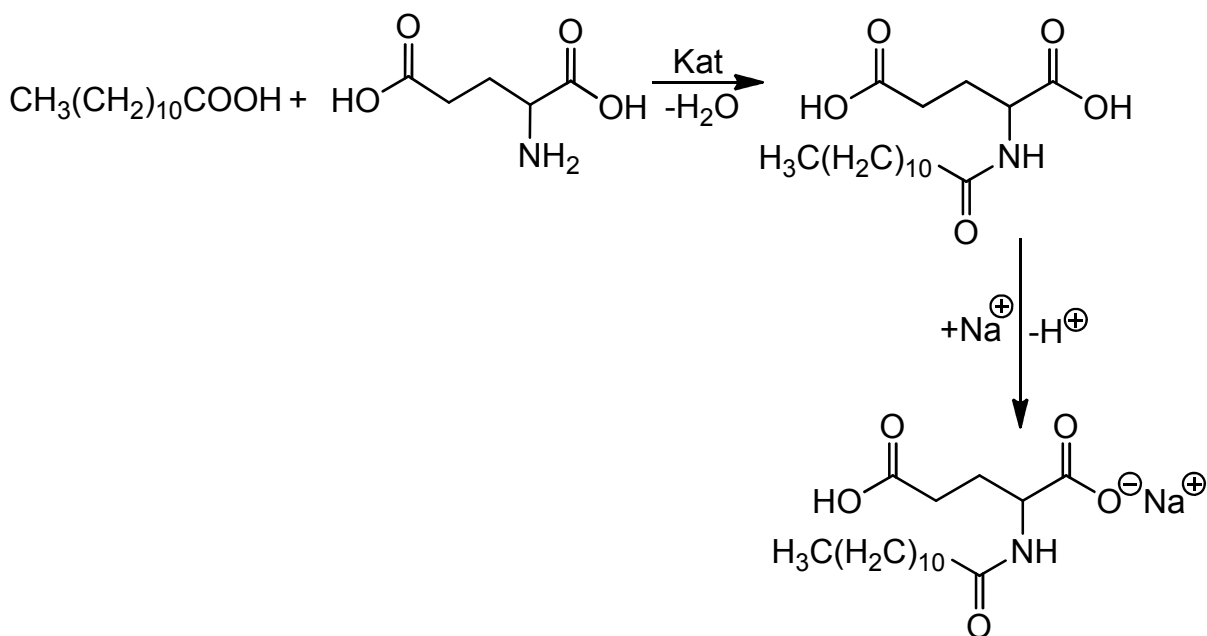
Lauroyl glutamát sodný je odvozený od jedné z dvaceti standardních *L*-aminokyselin a to kyseliny glutamové (kyselina 2-aminopentandiová), jejíž schéma je zobrazeno na Obr. 12. Tato PAL je dále odvozená od přírodní mastné kyseliny [19].

V textech je tato aminokyselina označovaná třípísmenným symbolem GLU. Dle struktury postranního řetězce lze tuto aminokyselinu zařadit mezi alifatické aminokyseliny (monoamino-karboxylové). Díky tomu, že v postranním řetězci vzniká náboj, podílí se tato aminokyselina na elektrostatických interakcích [15], [35]. Pro většinu jednoduchých aminokyselin existují dvě možnosti výroby. Buď jde o přírodní produkt získaný hydrolýzou proteinů anebo plně syntetický produkt vyrobený chemickou syntézou. Kromě stereochemie jsou získány stejné molekuly dvěma cestami. Nicméně, všechny aminokyseliny s výjimkou glycinu mají chirální atom uhlíku umožňující stereoizomerii. V případě přírodního produktu se jedná o *L*-konfiguraci. Synteticky vyrobené aminokyseliny, se pak vyskytují jako racemáty a je pravděpodobné, že existuje rozdíl v rychlosti jejich biologického rozkladu [60].



Obr. 12. Kyselina glutamová [15]

Chemismus výroby lauroyl glutamátu sodného, který je zobrazen na Obr. 13 je založen na katalytické hydrolyze (příprava N-acetylací). Reaktantem je masťná kyselina laurová (lauroyl chlorid) a kyselina glutamová (L) [36]. Vodík u α -karboxylu v produktu je prioritně nahrazen v této poloze (než v poloze γ) za kationt kovu (sodík).



Obr. 13. Schéma výroby lauroyl glutamátu sodného [19]

Vyrábí se ve formě bílého krystalického prášku nebo jako mírně nažloutlá čirá kapalina [22]. *N*-acylglutamáty s dlouhým řetězcem kyseliny lze obecně připravit kondenzací kyseliny glutamové a chloridů vyšších masťných kyselin v přítomnosti báze. Pro přípravu C12GLUNa, C12GLUNa₂ (disodná sůl *N*-dodecylglutamátu) je také vhodná Schotten-Baumannova reakce, kdy chlorid kyseliny reaguje s aminem tak, že je vytvořen amid společně s protonem a chloridovými ionty. Vodný roztok báze se pomalu přidává k reakční směsi. Přidáním báze je nutné absorbovat tento kyselý proton, aby reakce nepokračovala. Tato reakce je často využívána pro přípravu monokarboxylových *N*-acylaminokyselin [60]. Příprava *N*-acylderivátů glutamové kyseliny byla patentována v roce 1949 (United States Patent 2,463,779).

3.1.4 Vlastnosti a aplikace produktu

Hlavní využití lauroyl glutamátu sodného je jako kosmetická surovina [22]. Má vynikající vlastnosti v tvrdé vodě nebo v přítomnosti kožního mazu a je tak vhodný jako povrchově aktivní látka pro různé kosmetické prostředky a to také díky vynikajícím hydratačním vlastnostem a afinitou ke kůži (keratinu) [3], [20]. Testováním (Zschimmer & Schwarz) kosmetických přípravků bez a s obsahem lauroyl glutamátu sodného bylo pomocí korneometrického měření (Corneometr) hydratace pokožky potvrzeno krátkodobé zvyšování hydratace kůže díky jeho přítomnosti [47]. Mezi základní vlastnosti patří i baktericidní účinek proti bakteriím *Staphylococcus aureus* a proti kvasinkám [19]. Tyto mikroorganismy tvoří rezidentní (stálou) mikroflóru pokožky. *Staphylococcus aureus* je pak často hlavním původcem bakteriálních kožních onemocnění.

Vlastnosti lauroyl glutamátu sodného [4], [15], [19], [20], [47], [65]:

- jsou ovlivněné přítomností dvou karboxylových skupin v molekule
- v roztoku je slabě kyselý (pH 5,0–5,5; 1% roztok; 40 °C; monosodná sůl), $pK_a = 2,19$
- v roztoku je slabě zásaditý (pH 9,0–10,0; 20 °C; disodná sůl), $pK_a = 4,25$
- jeho rozpustnost je nižší v ethanolu než ve vodě
- poměrně silně snižuje povrchové napětí vody, což může být v souvislosti s přítomností právě dvou karboxylových skupin majících za následek silný hydratační potenciál postranních řetězců a tím stabilizaci pěn, přesto jako stabilizátor pěny je jen průměrný
- číslo kyselosti je dáno hodnotou 110–160 mg KOH/g
- agregační číslo $n = 80$ (v průměru 80 molekul tvoří jednu micelu)
- využívá se jako emulgační činidlo (hydrofilní pomocný emulgátor)
- jeho HLB hodnota je závislá na pH

Literatura uvádí poněkud odlišné hodnoty CMC tohoto tenzidu (uvedené v následující Tab. 2) i v závislosti na typu metody, kterou byla určena.

Tab. 2. Teoretické hodnoty CMC v mmol/l pro $C_{12}GLUNa$ a $C_{12}GLUNa_2$ [60], [64], [65]

	<i>konduktometrie</i>	<i>tenziometrie</i>
$C_{12}GLUNa$	10,6	10
	13	–
	14	–
$C_{12}GLUNa_2$	74	50

Pro přípravky obsahující lauryl glutamát sodný je charakteristické následující [4], [19]:

- jemný čisticí prostředek pro kůži
- velmi vysoká bezpečnost a nízká iritace
- vhodný i pro citlivou pokožku, kojence a děti, seniory
- hypoalergenní a nekomedogenní
- zanechávají hedvábný pocit pokožky po umytí
- vynikající pěnicí schopnost a stabilita pěny
- vnikající čisticí prostředek i v tvrdé vodě
- baktericidní účinek
- pufrační kapacita

Často je pro své vlastnosti využíván jako ingredience v certifikované přírodní kosmetice [21]. Je vhodný do různých forem kosmetických přípravků a to kapalných, past, pěn, prášků nebo gelů. Je vhodný i do specifických produktů určených pro etnicky odlišné rasy [47].

PROTELAN AGL 95 PV může být kombinován s anionickými, neionickými a amfoterními PAL, přičemž zlepšuje snášenlivost s pokožkou v těchto formulacích [58]. Vzhledem k tomu, že jsou obecně glutamáty kompatibilní i s kationickými tenzidy, mohou být použity i k výrobě kationických oplachových šamponů, které jsou vysoce pěnivé a umožňují lepší rozčesávání mokrých vlasů. Je tedy zvláště vhodný pro výrobu šamponů pro poškozené a suché vlasy díky svým kondičním vlastnostem [20].

Jako základní PAL je dávkován v rozmezí 20–26 % (tuhé produkty, mýdla) a jako pomocná PAL je doporučená dávka 3–5 %. Hlavní využití PROTELAN AGL 95 PV je jako sekundární

(pomocná) PAL [58]. Jak již bylo uvedeno výše, vyznačuje se také pufrační kapacitou tedy pomáhá úpravě pH pokožky během jejího čištění na $\text{pH} = 5,5$ a hodí se tak do i kyselých čistících prostředků [19]. Monosodná sůl glutamátu vykazuje pufrační kapacitu v rozmezí $\text{pH} 5,0\text{--}6,5$. Disodná sůl vykazuje pufrační kapacitu při $\text{pH} 8\text{--}9$, což je stejná hodnota jako pro mýdla (sodné soli karboxylových kyselin) [22].

Příklady kosmetických a čistících přípravků obsahujících tento tenzid [3], [19], [47]:

- čistící pleťové gely, vody, krémy
- tekuté i suché šampony
- šampony proti lupům
- sprchové gely
- gely a pěny na holení
- transparentní mýdla
- syntetická a kombinovaná mýdla
- hypoalergenní přípravky

Příklady průmyslového využití a přípravků pro domácnost obsahujících tento tenzid:

- víceúčelové čističe tvrdých povrchů
- speciální čističe pro domácnost
- přípravky pro ruční mytí
- kobercové šampóny

Přídavek lauroyl glutamátu sodného zde zvyšuje mírnost a pěnové vlastnosti těchto přípravků bez významnějšího ovlivnění tvrdostí vody [47]. Jeho přídavek také výrazně snižuje dermatologické účinky určitých méně šetrných tenzidů v daných přípravcích. Sám tedy není absorbován pokožkou, ale je schopen snížit absorpci např. laureth sulfátu sodného (SLES; nejpoužívanější primární PAL; snížení absorpce o 55 % při obsahu 25 % ve složení přípravku) [47]. Tyto přípravky obsahující lauryl glutamát sodný také vykazují synergii z hlediska zvýšení čistícího účinku a lepší kompatibilitu s kationickými povrchově aktivními látkami, což se o většině jiných anionických tenzidech říci nedá [20].

Transparentní mýdlo je jedna z aplikací acylglutamátů (*N*-acyl-*L*-glutamové kyseliny). Na jeho výrobu se používají ve vyšší koncentraci (50 hm. %). Transparentnost je vyšší ve srovnání s transparentními mýdly vyrobenými klasicky ze soli mastných kyselin. Tyto mýdla mají nejen atraktivní vzhled, ale jsou také šetrnější k pokožce. Tuhé transparentní mýdlo vyrobené z acylglutamátů je zobrazeno na Obr. 14 [25].

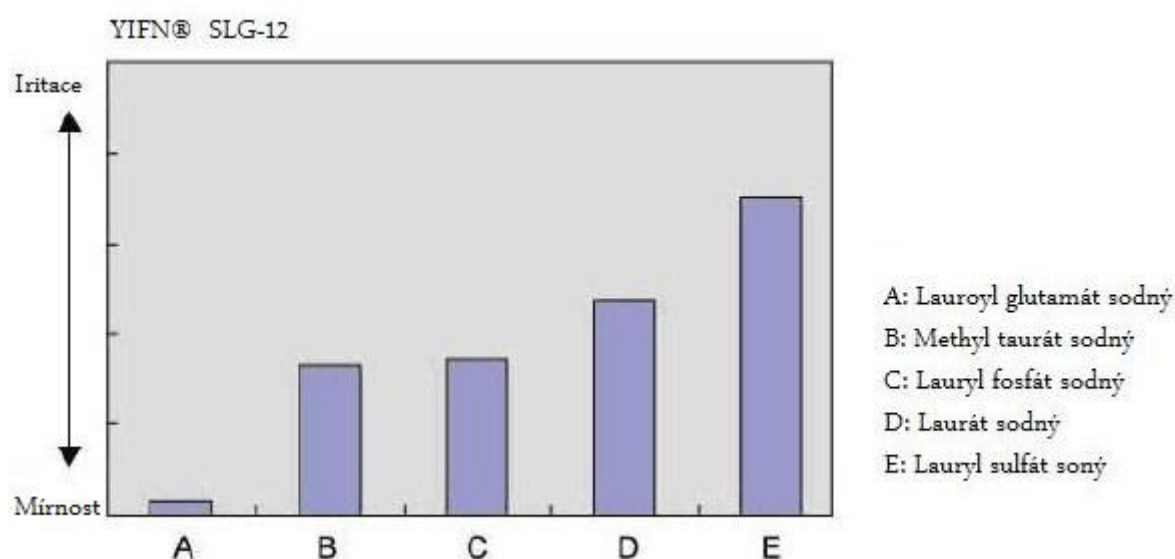


Obr. 14. Transparentní mýdlo [25]

Acylglutamáty jsou japonskými kosmetickými společnostmi široce používány do přípravků k čištění pleti. Jeden z těchto současných japonských výrobků (Page One od Loin) používá acylglutamáty jako hlavní složku ve směsi s jinými koaktivními látkami, jako jsou acylsarkosináty a mýdla. Použití této specifické kompozice obsahující *N*-acyl aminokyseliny a jejich soli pro zlepšení pěnění a pocitu jemné pokožky je v Japonsku od roku 1994 patentováno (United States Patent 5,284,602). Acylglutamáty (lauroyl glutamát sodný, cocoyl glutamát sodný) jsou používány do receptur např. i společností Nivea (sprchové gely, koupelové pěny) [57]. Pro zajímavost lze lauroyl glutamát sodný nalézt také v některých kosmetických přípravcích značky Balea nebo Nobilis Thilia rozšířené v České republice. Ačkoli jsou glutamáty, jakožto PAL velice účinné a mírné vhodné i do inovativních přípravků, existuje jen málo komerčně dostupných produktů. Hlavním důvodem je cena, jelikož jsou poměrně drahé (obvykle 5–10 krát vyšší cena než základní tenzid SLES) [45]. Předně jsou využívány japonskými společnostmi.

3.1.5 Toxikologické údaje

V porovnání s tenzidy lauryl sulfátem sodným (SLS), lauryl fosfátem sodným nebo laurátem sodným působí lauryol glutamát sodný (komerčně dostupný YIFN[®] SLG-12) několikanásobně jako nejmenší iritant (Obr. 15) [19]. V této souvislosti se nachází pod určitou hodnotou, kdy už daná látka (produkt) není považována za dráždivou, tudíž se nejedná o iritant. V souvislosti s kožní senzibilizací může být tento produkt definován jako hypoalergenní. Další studie potvrzují stejné výsledky testů i v porovnání např. s laureth sulfátem sodným (SLES) nebo cocamidopropyl betainem (CAPB) [47].



Obr. 15. Porovnání působení lauroyl glutamátu sodného (A) s jinými PAL na kůži

Jiné studie provádějící testy iritace pokožky (vznik kontaktní dermatitidy) a transepidermální ztráty vody (TEWL) byly založeny na zkoumání různých kombinací binárních směsí 1% roztoku PAL (lauroyl glutamátu sodného) s jinými anionickými PAL. Výsledky ukázaly, že zvýšení poměru acylglutamátů snížilo podráždění. Bylo také zjištěno, že zvýšení koncentrace lauroyl glutamátu sodného snížila hodnoty TEWL [45]. Oční dráždivost na Protelan AGL 95 byla testována pomocí HET-CAM testu. Výsledky testů (pro 5 % účinné látky) byly hodnoceny body 0,00 (stejně jako pro vodu). Z tohoto důvodu produkt není dráždivý pro oči. Na základě hodnocení pomocí Amesova testu (stanovení karcinogenního a mutagenního potenciálu chemických sloučenin) je Protelan AGL 95 klasifikován jako nemutagenní [47].

4 CHARAKTERIZACE LAUROYL GLUTAMÁTU SODNÉHO URČITÝMI METODAMI

4.1 Infračervená spektrometrie

Principem infračervené spektrometrie (zkráceně IR z angl. infrared spectroscopy) je absorpce záření molekulami látky. Tato metoda je používána k identifikaci organických i anorganických molekul. Energie infračerveného záření, jež nestačí na změny elektronových stavů, způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Absorbovat se může jen záření, jehož energie odpovídá příslušným vibračním a rotačním přechodům v molekule. Ty jsou u různých skupin atomů různé, a proto z vlnočtu absorbovaného záření lze získat informace pro kvalitativní analýzu. Infračervené spektrum (závislost transmitance na vlnočtu) lze rozdělit na dvě oblasti:

- Oblast skupinových vibrací (charakteristických vibrací) – mezi vlnočty 4000 až 1500 cm^{-1} nacházíme absorpční pásy vibrací různých funkčních skupin, proto tuto oblast lze využít pro identifikaci těchto skupin v molekule látky.
- Oblast otisku prstů – mezi vlnočty 1500 až 670 cm^{-1} se nacházejí pásy deformačních vibrací skupin, které jsou velmi silně ovlivněny okolními vazbami a celkovou strukturou molekuly. Jelikož jsou tyto vibrace určeny vibračním chováním celého skeletu molekuly, nenajdeme dvě látky, které by měly svá spektra v této oblasti shodná.

Transmitance je pak definována jako relativní část prošlého záření dána poměrem dopadajícího zářivého toku a prošlého toku. Často je uváděna v procentech.

Dnes jsou používány infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR spektrometry). Jako zdroj záření slouží elektricky žhavená tyčinka z karbidu křemíku nebo jiného materiálu (oxidy kovů vzácných zemin). K detekci jsou používány různé typy detektorů. DTGS detektory najdeme v moderních FTIR spektrometrech.

Pro stanovení IR spektra lauroyl glutamátu sodného jakožto tuhé látky ve formě prášku je vhodná metoda lisovaných tablet s použitím KBr (propustný pro infračervené záření) nebo vytvoření suspenze v parafínovém oleji (Nujol). [42]

4.2 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie (zkráceně MS z angl. Mass spectrometry) je separační technika, která převádí vzorek na ionizovanou plynnou fázi a vzniklé ionty separuje podle hodnoty podílu jejich hmotností a náboje při detekci. Jde o citlivou analytickou metodu sloužící pro kvalitativní i kvantitativní chemickou analýzu poskytující velké množství informací o vzorku a jeho složení [42].

4.2.1 Elektronová ionizace EI

Elektronová ionizace (EI, dříve označována jako elektronový dopad) je způsob ionizace, ve kterém elektrony s vysokou energií interagují s plynnou fází atomů nebo molekul za produkce iontů. Tato technika je široce používána v hmotnostní spektrometrii, a to zejména pro plyny, těkavé a středně těkavé organické molekuly. Iontovým zdrojem EI jsou elektrony produkované procesem termoionické emise, kdy dochází k zahřívání kovového vlákna (wolfram nebo rhenium) průchodem elektrického proudu. Elektrony jsou obvykle urychlovány na 70 eV do oblasti mezi vláknem a vstupem do iontového zdroje jako svazek paprsku, který nabourává – fragmentuje molekulu analytu. Nabitě produkty fragmentace jsou pak zaměřeny do oblasti hmotnostního analyzátoru pomocí odpuzovací elektrody. Po detekci a zpracování signálu poskytují informace o možné struktuře analytu. Účinnost ionizace a produkce fragmentů iontů silně závisí na chemickém složení analytu a energii elektronů [41].

4.2.2 Ionizace elektrosprejem ESI

Ionizace elektrosprejem (ESI) je technika používaná v hmotnostní spektrometrii na produkci iontů z makromolekul pro jejich strukturní objasnění. Tato metoda je označována zkratkou ESI-MS (hmotnostní spektrometrie pomocí ionizace elektrosprejem). Ve spojení s vysoce účinnou kapalinovou chromatografií (HPLC/ESI-MS) jde o velmi účinnou techniku molekulární frakcionace pro analýzu malých i velkých molekul různých polarit v komplexních biologických vzorcích. Další možností je také separační tandemová hmotnostní spektrometrie (MS v sérii; HPLC/ESI-MS/MS) [44].

4.3 Metody měření kritické micelární koncentrace tenzidů ve vodných roztocích

Kromě následujících běžných metod, jako je měření vodivosti nebo povrchového napětí je možné použít pro zjištění CMC i méně obvyklé metody, např. kapilární elektroforézu, infračervenou spektrometrii, UV spektrometrii, potenciometrii, metodu solubilizace, NMR (nukleární magnetická rezonance) nebo fluorescenční spektroskopii [29]. Toto velké množství možných metod poskytuje také poněkud odlišné hodnoty CMC. Je důležité si uvědomit, že mohou existovat systematické rozdíly mezi různými způsoby měření. Například metoda měření povrchového napětí závisí především na koncentraci monomerní vrstvy PAL na rozhraní kapalina-vzduch, jelikož micely nejsou povrchově aktivní. Na druhé straně metoda měření konduktivity je závislá na vodivosti právě nejvíce vodivých iontů [61]. Ke studiu byla dále využita vodivostní a tenziometrická měření, která se vhodně doplňují při studiu micelizace v roztocích elektricky nabitých i elektroneutrálních PAL. Každá z těchto metod zachycuje CMC na základě jiných fyzikálně chemických procesů probíhajících v oblasti počátku agregace molekul PAL [43].

4.3.1 Měření elektrické vodivosti

Stanovit hodnotu CMC pomocí měření elektrické vodivosti lze pouze u ionických tenzidů, kde není větší koncentrace jiných elektrolytů. V případě roztoků ionických tenzidů s jejich stoupající koncentrací roste i vodivost. Tato metoda je experimentálně poměrně nenáročná a umožňuje jednoduše získat vodivost pro velké množství koncentrací [29]. Metoda využívá sledování změny vodivosti roztoku v závislosti na koncentraci tenzidu. Při vzrůstající koncentraci dochází ke vzniku micel, který se projeví zlomem přímkové závislosti vodivosti na koncentraci. Vodivost je měřena pomocí vodivostní cely, která je ponořená v měřeném roztoku. Obvykle jde o skleněnou nebo plastovou trubici obsahující elektrody zhotovené z platiny, titanu, pozlaceného niklu nebo grafitu. Měrná vodivost κ je rovna vodivosti měřené v soustavě o jednotkovém poměru vzdálenosti a plochy elektrod. Jednotka je často uváděna přístroji v $\mu\text{S}/\text{cm}$ [42].

4.3.2 Měření povrchového napětí

Metoda stanovení CMC sledováním povrchového napětí tenzidového roztoku v závislosti na jeho koncentraci je použitelná obecně pro jakýkoliv druh PAL. Jednou z nejpoužívanějších

metod pro stanovení je Wilhelmyho destičková metoda. Princip této statické metody spočívá v měření síly, která je potřeba na odtržení speciální platinové destičky od hladiny měřeného roztoku za předpokladu nulové hodnoty smáčecího úhlu. Další klasickou „odtrhávací“ metodou založenou na stejném principu je metoda du Noüyho, kdy dochází k měření síly potřebné k odtržení tentokrát tenkého prstence (zhotoveného obvykle z platinového drátku) od fázového rozhraní. Výsledkem je charakteristická závislost povrchového napětí γ (často v mN/m nebo dyn/cm) na koncentraci tenzidu c , ze které je možno CMC stanovit [39], [51].

5 CÍL PRÁCE

Cíle diplomové práce byly stanoveny následovně:

- charakterizovat lauroyl glutamát sodný dostupnými metodami (ESI-MS, IR, atd.);
- vhodnou metodou stanovit CMC;
- prostudovat změny pH roztoku lauroyl glutamátu sodného;
- prostudovat změny CMC roztoku lauroyl glutamátu sodného v závislosti na pH, iontové síle, atd.;
- sledovat interakci s betainem či jinými povrchově aktivními látkami;
- výsledky přehledně zpracovat a diskutovat.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

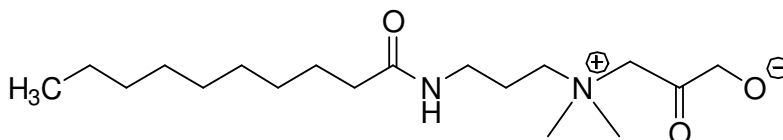
6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ

POUŽITÉ CHEMIKÁLIE:

PROTELAN AGL 95 PV, Lauroyl glutamát sodný

INCI:	Sodium Lauroyl Glutamate
čistota:	95 %
CAS:	29923-31-7
sumární vzorec:	$C_{17}H_{30}NNaO_5$
molární hmotnost:	$M = (351,41) \text{ g/mol}$
výrobce:	ZSCHIMMER & SCHVARZ, GmbH & Co KG, Německo
vzhled:	bílý prášek

Flavol KDA, Kokamidopropyl betain (CAPB)



INCI:	Cocamidopropyl Betaine
aktivní látka:	30 hm. %
CAS:	147170-44-3
sumární vzorec:	$C_{19}H_{38}N_2O_3$
molární hmotnost:	$M = (342,52) \text{ g/mol}$
výrobce:	ENASPOL a. s.
vzhled:	čirá až nažloutlá kapalina
charakteristika:	amfoterní tenzid, používaný jako zesilovač pěnění a viskozity tvořící stabilní pěny i v tvrdé vodě, kompatibilní se všemi ostatními typy tenzidů [48]

Flavol AO, Lauryl dimethylamin oxid

INCI:	Cocamine Oxide
aktivní látka:	30 hm. %
CAS:	70592-80-2
výrobce:	ENASPOL a. s.
vzhled:	čirá až nažloutlá kapalina

charakteristika: amfoterní tenzid, používaný jako zesilovač a stabilizátor pěny a viskozity, zvyšuje detergenční účinnost. Je stabilní v tvrdé vodě, kyselém prostředí i v silně elektrolytických roztocích [48]

Dodecylsulfát sodný (SDS)

INCI: Sodium Dodecyl Sulfate
čistota: $\geq 98,5 \%$
CAS: 151-21-3
 M_r : 288,38
dodavatel: Fluka, Biochemika
charakteristika: anionický tenzid

ABESON NAP, Dodecylbenzensíran sodný (SDBS)

INCI: Dodecylbenzensulfonic Acid Sodium Salt
čistota: $\geq 85 \%$
CAS: 25155-30-0
 M_r : 348,48
výrobce: ENASPOL a. s.
charakteristika: anionický tenzid

Hexadodecylpyridinium chlorid (CPCI)

INCI: Hexadodecylpyridinium chloride Monohydrate
čistota: $\geq 98 \%$
CAS: 6004-24-6
 M_r : 339,99
dodavatel: Fluka, Chemika
charakteristika: kationický tenzid

Dále: NaCl (p. a.); Thiokyanatan draselný KSCN; Fosforečnan sodný $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (p. a.); Tetraboritan sodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Chlorid vápenatý $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NaOH (98%); H_3PO_4 (85%); H_3BO_3 (99,5%); CH_3COOH (p. a.)

POUŽITÉ PŘÍSTROJE:

pH metr	Digitální pH/mV metr, typ: CPH 51, přesnost: 0,01 součásti: standardní kombinovaná pH elektroda typu HC 103
Konduktometr	typ: inoLab Cond 730 součásti: cela Tetracon 325 s konstantou $0,475 \text{ cm}^{-1}$ – WTW typ: HI 8733, HANNA Instruments
Tenziometr	typ: EasyDyne S, výrobce: KRÜSS součásti: 3 skleněné misky, platinová destička (PL21)
Koflerův blok	typ: Kofler Heiztisch-Mikroskop Polytherm A, výrobce: Wagner & Munz, součásti: teploměr (0–350 °C), mikroskop
Spektrofotometr FTIR	Nicolet iS 10
Spektrometr ESI-MS	AmaZon X s iontovou pastí Bruker Daltonics s elektrosprejem jako zdrojem iontů.

7 CHARAKTERIZACE LAUROYL GLUTAMÁTU SODNÉHO

7.1 Stanovení sušiny

Do předem vysušených a zvážených váženek se zábrusovými víčky byl navážen přibližně 1 g lauroyl glutamátu sodného. Vzorky byly sušeny po dobu cca 24 h v sušárně při teplotě 105 °C do konstantního úbytku hmotnosti. Výpočet sušiny byl proveden podle vzorce (6).

$$w_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100 \quad (6)$$

Kde: w_i – obsah sušiny [%]
 m_i – hmotnost vysušeného vzorku [g]
 m – navážka vzorku [g]

Byla provedena dvě stanovení vedle sebe. Vypočtená průměrná hodnota stanovené sušiny činila 93,9 %.

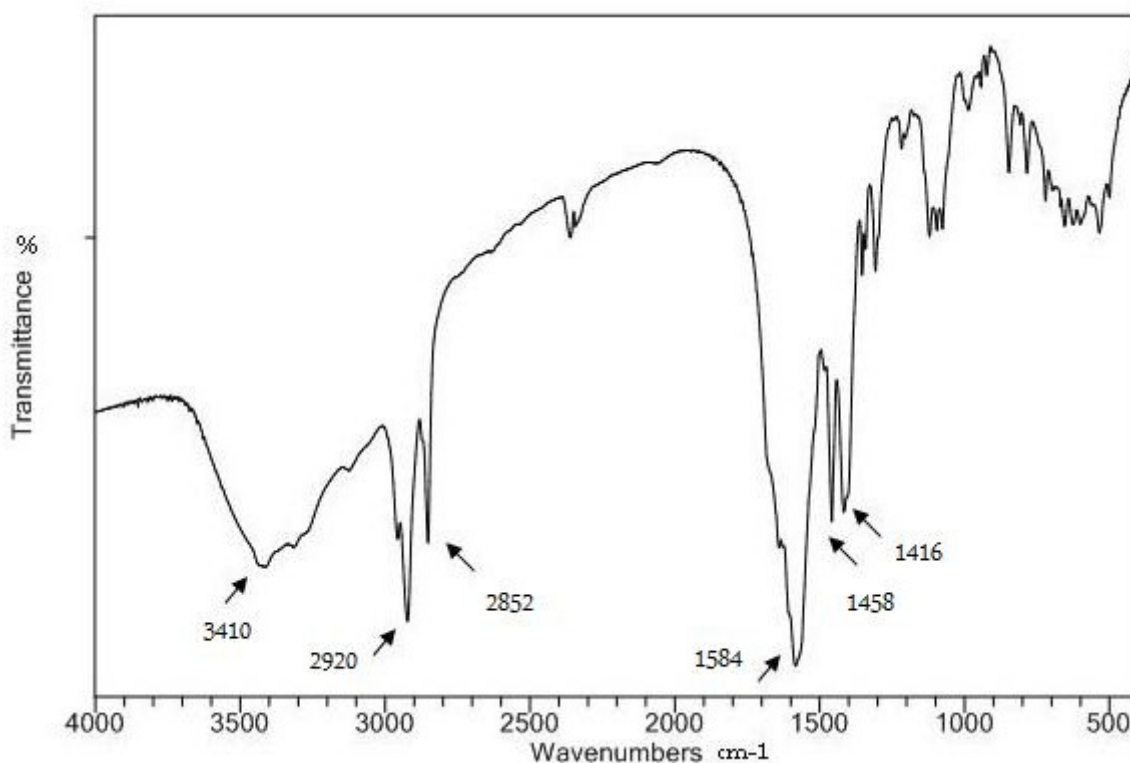
7.2 Stanovení teploty tání

Bod tání je ustálený termín pro označení teplotního intervalu, ve kterém látka při zahřívání přechází z pevného skupenství do kapalného. Slouží k charakterizaci nebo identifikaci látky a je i kriteriem její čistoty. Při zvyšování obsahu nečistot ve sloučenině se zpravidla snižují horní i dolní hranice teplotního intervalu, v němž látka taje, a také se tento teplotní interval rozšiřuje [46]. Při teplotě tání nabudou tepelné vibrace krystalové mřížky takové intenzity, že se krystality začnou rozpadat – probíhá jejich tání. Reálné systémy ovšem obsahují různé defekty (přítomnost nekystalizujících složek, chemicky odlišné úseky řetězce a místa větvení).

Pro stanovení bodu tání byl použit tzv. Koflerův blok. Je to v podstatě elektricky vyhříváný stolek umístěný pod mikroskopem. Elektrický příkon pro vyhřívání stolku je ovládán reostatem a teplota stolku je měřena digitálním teploměrem. Testovaný vzorek lauroyl glutamátu sodného (v množství přibližně 0,1 mg) byl vložen na podložní sklíčku přikryté krycím sklíčkem přímo na vyhříváný kovový povrch (stolek přístroje) za řízeného ohřevu. Obvykle je na počátku tání pozorováno zaoblování hran krystalů a následně jejich postupné oblévání kapalinou. Tání je ukončeno, když zmizí poslední krystal. Interval vymezený teplotou, při které tání začíná a teplotou, při které je tání ukončeno, je stanoveným bodem tání. U vzorku lauroyl glutamátu sodného bylo přímo sledováno rozpadání krystalické struktury. Tento rozpad nastal až při teplotě nad 320 °C. Při této teplotě nastal zároveň i rozklad vzorku.

7.3 Kvalitativní analýza infračervenou spektrometrií

Infračervené spektrum lauroyl glutamátu sodného bylo měřeno na přístroji Nicolet iS 10. Pro přípravu vzorku pro stanovení IR spektra byla použita metoda lisovaných tablet s použitím KBr. Přibližně 1 mg vzorku tenzidu byl smíchán se 150–175 mg KBr a pomocí lisu byla vylisována tableta o tloušťce 1 až 2 mm, která byla podrobena analýze na uvedeném přístroji. Na Obr. 16 je uvedena závislost transmittance T (%) na vlnočtu $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}).



Obr. 16. IR spektrum lauroyl glutamátu sodného

Příklady vlnočtů valenčních vibrací některých skupin vycházejících ze spektra oblasti skupinových vibrací a oblasti otisku prstů (Obr. 16): IR ($\tilde{\nu}$) KBr: 3410, 2956, 2920, 2852, 1584, 1458, 1416, 1353, 1341, 1307, 1217, 1121, 1095, 1076, 986, 943, 923, 847, 784, 720, 654, 625, 600, 534, 500 cm^{-1} .

Důležité vlnočty zaznačené na Obr. 16:

- 3410 cm^{-1} – signál pro amidovou skupinu; pravděpodobněji pro H–můstky karboxylové kyseliny s charakteristickým širokým pásem (1. neostrý pík)
- 2920 a 2852 cm^{-1} – pásy pro skupinu methylovou CH_3 a methylenovou CH_2 a pás pro karboxylové kyseliny a jejich deriváty

- 1584 cm^{-1} – pás vibrací pro karboxyláty
- 1458 cm^{-1} – pás pro skupinu methylovou CH_3 a methylenovou CH_2
- 1416 cm^{-1} – signál vibrací pro karboxyláty, přesněji vibrace pro vazbu typu C–O

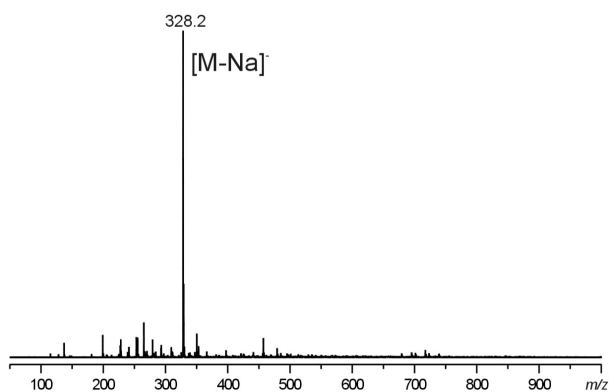
Na základě charakteristických vibrací lze určit funkční skupiny a odhadnout skelet molekuly (navržení možných struktur). Toto lze případně konfrontovat s výsledky dalších zkoušek (stanovení empirického vzorce elementární analýzou, stanovení molekulové hmotnosti atp.). Identifikace struktury lze i porovnáním změřeného spektra s atlasem nebo databází spekter pokud je k dispozici [42].

7.4 ESI

Na přístroji ESI-MS spektrometr amaZon X s elektrosprejem jako zdrojem iontů byla provedena analýza vzorku lauroyl glutamátu sodného ($M = 351,41\text{ g/mol}$) v pozitivním a negativním módu. Vzniklé ionty byly separovány podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje m/z následovně:

Pozitivní mód	374 – $[\text{M} + \text{Na}]$
	368 – $[\text{kyselina} + \text{K}]^+$
	352 – $[\text{M} + \text{H}]$
	328 – $[\text{M} - \text{Na}]$
	310 – $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]$ tzv. neutrální ztráta (ztráta molekuly H_2O)
	284 – $[\text{M} - \text{CO}_2]$
Negativní mód	328 – $[\text{M} - \text{H} - \text{Na}]^-$

M zde představuje molekulu lauroyl glutamátu sodného. Tyto signály (dle Obr. 17) nebyly doprovázeny vznikem vyšších asociátů (dimery, trimery atp.).



Obr. 17. Vyhodnocení ESI-MS pro LGS

8 POUŽITÉ POSTUPY MĚŘENÍ

8.1 Příprava roztoků lauroyl glutamátu sodného

- Stanovení CMC:

Pro měření vodivosti a povrchového napětí byl připraven zásobní roztok (ZR) PAL lauroyl glutamátu sodného (LGS) o koncentraci 20 mmol/l navážením vypočteného množství příslušné PAL podle rovnice (7) s přesností na 0,0001 g (7,3981 g 95% lauroyl glutamátu sodného), které bylo za současného míchání a zahřívání rozpuštěno v menším množství destilované vody a kvantitativně převedeno do 1000 ml odměrné baňky, která byla následně doplněna destilovanou vodou po rysku.

$$m = V \cdot c \cdot M \quad (7)$$

Kde: m – navážka vzorku [g]
 V – objem ZR [l]
 c – koncentrace ZR [mol/l]
 M – molární hmotnost [g/mol]

Pracovní roztoky (22) byly připraveny ředěním příslušného zásobního roztoku destilovanou vodou. V závislosti na přibližně známé hodnotě CMC pro C12GLUNa (10,6 mmol/l dle Tab. 2) byly vhodně určeny rozsahy koncentrací pro měření 0–19 mmol/l. Ze zásobního roztoku byl vždy do 100 ml odměrné baňky odebrán potřebný objem roztoku PAL, vypočtený podle směšovací rovnice (8) a obsah byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Rozsahy použitých koncentrací jsou uvedeny v Tab. 3.

$$V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2 \quad (8)$$

Kde: c_1 – koncentrace ZR [mmol/l]
 c_2 – koncentrace připraveného pracovního roztoku [mmol/l]
 V_1 – objem zásobního roztoku [ml]
 V_2 – objem připravovaného roztoku [ml]

Tab. 3. Rozsahy použitých koncentrací pro pracovní roztoky

č.	c [mmol/l]	č.	c [mmol/l]
1	0,0	12	9,0
2	0,5	13	9,5
3	1,0	14	10,0
4	2,0	15	11,5
5	3,0	16	12,0
6	4,0	17	12,5
7	5,0	18	13,0
8	6,0	19	14,0
9	7,0	20	15,0
10	8,0	21	17,0
11	8,5	22	19,0

Pro sledování změn CMC roztoku lauroyl glutamátu sodného v přítomnosti elektrolytů byly podobným způsobem připraveny zásobní a pracovní roztoky tohoto tenzidu o stejné koncentraci a stejném koncentračním rozmezí, které byly namísto destilované vody doplňovány připraveným vodným roztokem NaCl, KSCN nebo $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ do objemu 2000 ml a o koncentraci 10 mmol/l a 100 mmol/l.

Stejně bylo postupováno i v případě měření CMC u roztoku lauroyl glutamátu sodného doplněného tlumivými roztoky (pufry) připravenými podle Brittona a Robinsona o $\text{pH} = 5,33; 7,00$ a $8,69$ (pro $18\text{ }^\circ\text{C}$) a podle Batese a Bowera o $\text{pH} = 10,50$ (pro $25\text{ }^\circ\text{C}$). Tlumivé roztoky byly připraveny podle následující Tab. 4 tak, že např. pro $\text{pH} 5,33$ bylo smícháno 37,5 ml 0,2M NaOH a 100 ml roztoku který obsahuje 0,04M H_3PO_4 , 0,04M CH_3COOH a 0,04M H_3BO_3 . Obdobně bylo postupováno i u dalších pufřů, které byly připravovány vždy na celkový objem 2000 ml. Při přípravě pufřů podle Batese a Bowera byl roztok navíc smíchán se 100 ml destilované vody (V_D) pro získání výsledného pH [68].

Tab. 4. Příprava pufrů a jejich iontová síla I

pH	0,2 M NaOH	0,4 M H_3PO_4 + CH_3COOH + H_3BO_3	V_D [ml]	I [mol/l]
5,33	37,5	100	–	0,055
7,00	52,5	100		0,085
8,69	65,0	100		0,102
pH	0,1 M NaOH	0,025 M $Na_2B_4O_7$	V_D [ml]	I [l]
10,50	22,7	50	100	0,049

Pro měření vodivosti byly použity připravené pracovní roztoky lauroyl glutamátu sodného o $c = 0\text{--}19$ mmol/l. Stanovení vodivosti daných roztoků bylo měřeno pomocí konduktometru (inoLab Cond 730 nebo HI 8733) s vodivostní celou. Do kádinky vysokého typu bylo odlito vždy dostatečné množství roztoku pro dokonalé ponoření vodivostní cely. Hodnoty vodivosti byly odečteny vždy po důkladném promíchání a ustálení hodnoty.

Povrchové napětí roztoků bylo měřeno pomocí tenziometru EasyDyne S. Měření se provádí automaticky a je řízeno vestavěným mikroprocesorem. Samotné měření povrchového napětí bylo provedeno metodou měření pomocí Wilhelmyho destičky vyrobené z platiny. Před každým měřením bylo nutné pečlivě očistit platinovou destičku opláchnutím destilovanou vodou, acetonem a na závěr vyžháním nad kahanem. Nemenší pozornost byla věnována také skleněné misce, do které byla nalévána přiměřená množství roztoků pro měření. Před každým měřením byla miska důkladně vymyta teplou vodou, opláchnuta destilovanou a poté byla ponechána uschnout. Po ustálení hladiny roztoku a pohybu destičky umístěné na háčku bylo podle návodu přístroje provedeno samotné měření. Po vyhodnocení měření byla z přístroje odečtena průměrná hodnota povrchového napětí (přístroj provedl 5 měření). Stanovení CMC bylo prováděno třikrát vedle sebe. Stejně bylo postupováno i s připravenými roztoky tenzidů s obsahem různých elektrolytů a pufrů. Všechna měření byla prováděna při laboratorní teplotě přibližně 25 °C.

Měření vodivosti a povrchového napětí připravených roztoků lauroyl glutamátu sodného v přítomnosti pufru o pH 10,5 bylo prováděno za kalibrované teploty těchto roztoků a to na 30 °C.

- Stanovení CMC směsí pomocí dílčích přísadků tenzidu:

Pro měření vodivosti pomocí přísadků daných tenzidů byl připraven zásobní roztok lauroyl glutamátu sodného o $c = 50$ mmol/l navážením vypočteného množství příslušné PAL podle rovnice 7 (4,6238 g 95% lauroyl glutamátu sodného), které bylo za současného míchání a zahřívání rozpuštěno v menším množství destilované vody a kvantitativně převedeno do 250 ml odměrné baňky, která byla následně doplněna destilovanou vodou po rysku. Dále byl obdobným způsobem připraven zásobní roztok SDS o $c = 200$ mmol/l (navážením 14,6386 g 98,5% SDS), SDBS o $c = 200$ mmol/l (20,4988 g; 85%), CPCl o $c = 200$ mmol/l (17,3464 g; 98%) a CAPB o $c = 200$ mmol/l (57,0867 g; 30 %) vždy doplněné destilovanou vodou v odměrné baňce o objemu 250 ml.

Na základě známých koncentrací tenzidů bylo podle upravené směšovací rovnice (9) vypočteno potřebné množství tenzidu, které bylo nutno přidat k 150 ml destilované vody tak, aby bylo dosaženo výsledné koncentrace roztoku 15 mmol/l.

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot (150 + V_1) \quad (9)$$

Kde: c_1 – koncentrace ZR tenzidu [mol/l]
 c_2 – požadovaná koncentrace roztoku [0,015 mol/l]
 V_1 – objem ZR tenzidu, který je nutno přidat [ml]

Z vypočteného objemu V_1 (64,29 ml) byl vypočten objem dílčích přísadků roztoku tenzidu LGS o koncentraci 50 mmol/l. Jejich celkový počet byl 30, tedy $V_{dílčí} = V_1/30$ (2,14 ml). Tento objem byl přidáván pomocí vhodných mikropipet. Dílčí přísadky pro roztoky tenzidu SDS, SDBS, CPCl a CAPB o koncentraci 200 mmol/l pak činily 0,41 ml.

Při přípravě směsí daných tenzidů bylo při výpočtu vycházeno z koncentrací obou tenzidů a jejich zadaného poměru (dle rovnice 8; 10 a 11). Zásobní roztok SDS, SDBS, CPCl a CAPB byly ředěním upraveny také na koncentraci 50 mmol/l odebráním vypočteného objemu dle rovnice 6 (62,5 ml) a jeho převedením a doplněním destilovanou vodou do odměrných baněk o objemu 250 ml. Pro přípravu celkového přidávaného objemu směsi lze použít následujících rovnic:

$$\frac{c_1}{c_2} = p \quad (10)$$

$$V_1 + V_2 = V \quad (11)$$

Vlastní postup měření vodivosti byl pak proveden obdobně, jak již bylo uvedeno výše s tím rozdílem, že do kádinky (vysoký typ) bylo odpipetováno 150 ml destilované vody a po zasunutí měřicí sondy konduktometru a přidavku vypočtené dílčí dávky byla na přístroji odečtena vodivost. Stejným způsobem bylo přidáno a změřeno všech 30 dílčích dávek. Měření bylo provedeno u samotného roztoku LGS, SDS, SDBS, CPCl, CAPB a dále také u připravených směsí těchto tenzidů v různých poměrech s lauroyl glutamátem sodným:

- a) LGS : SDS = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1; 1 : 3 a 3 : 1
- b) LGS : SDBS = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1; 1 : 3 a 3 : 1
- c) LGS : CPCl = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1; 1 : 3 a 3 : 1
- d) LGS : CAPB = 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1; 1 : 3 a 3 : 1

- Měření pH:

Měření pH roztoků bylo provedeno pomocí přenosného digitálního pH metru se standardní kombinovanou elektrodou. pH bylo měřeno u připravených pracovních roztoků tenzidu v destilované vodě o $c = 0\text{--}19$ mmol/l, v elektrolytech i pufrch z důvodu ověření právě tlumivého účinku na pH v daném koncentračním rozmezí. Před měřením byla provedena kalibrace pH metru pomocí pufru o $\text{pH} = 7$ a $\text{pH} = 9$ s předpokladem měření pH v oblasti mírně zásadité.

- Sledování stability pěny směsí primárního a sekundárního tenzidu v závislosti na tvrdosti vody:

Pro zhodnocení kvality a stability pěny směsí daných tenzidů v závislosti na tvrdosti vody byl připraven zásobní roztok primárního anionické tenzidu (PT) o koncentraci 0,6 g/l navážením vypočteného množství LGS podle rovnice (7) s přesností na 0,0001 g (0,1258 g; 95%), které bylo rozpuštěno v menším množství destilované vody a kvantitativně převedeno do 200 ml odměrné baňky, která byla následně doplněna destilovanou vodou po rysku. Dále byly připraveny roztoky sekundárních tenzidů (ST; Flavol KDA, Flavol AO) v destilované vodě o koncentraci 0,6 g/l navážením (0,05 g; 30%) příslušného tenzidu, rozpuštěním a kvantitativním převedením do 25 ml odměrných baněk. Vzhledem k malým navážkám bylo navažováno opatrně pomocí tyčinky.

Roztoky tenzidů (primární i sekundární) byly stejným postupem připraveny znovu s tím rozdílem, že byly doplněny vodou o různé tvrdosti. Tvrdá voda byla připravenou navážením pří-

slušného množství $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vypočteného dle rovnice (7) a to o koncentraci 2,5 mmol/l (0,0919 g; středně tvrdá voda) a 1,25 mmol/l (0,0459 g) vždy do 250 ml odměrné baňky. Podle Tab. 5 bylo dále vždy do šesti odměrných válců se zábrusem (50 ml) připraveno šest směsí roztoků o různých koncentracích sekundárního tenzidu (ST; 0–10 %), tak aby celkový pipetovaný objem činil vždy 25 ml.

Tab. 5. Příprava směsí PT a ST, o různé koncentraci c sekundárního tenzidu ve směsi

c [%]	V ST [ml]	V PT [ml]
0	0	25,0
2	0,5	24,5
4	1,0	24,0
6	1,5	23,5
8	2,0	23,0
10	2,5	22,5

Takto byla postupně připravena řada s roztoky tenzidů v destilované vodě i ve vodě o daných tvrdostech vždy s každým sekundárním tenzidem zvlášť.

Směs se v zazátkovaném válci převracela po dobu cca 15 s vždy jednotným postupem u všech koncentrací (cca 20 převrácení dnem vzhůru a zpět). Následně byla zátka vyjmuta a okamžitě odečtena výška vzniklé pěny (pravítkem v cm). Odečet pěny byl znovu proveden po 5, 20, 30 a 50 minutách. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 11.

- Stanovení pěnivosti roztoku tenzidu v přítomnosti elektrolytu NaCl:

Pro zhodnocení pěnivosti lauroyl glutamátu sodného v závislosti na přítomnosti různé koncentrace NaCl v roztoku byl připraven zásobní roztok NaCl o koncentraci 20 % navážením vypočteného množství 10 g NaCl s přesností na 0,0001 g, které bylo kvantitativně převedeno do 500 ml odměrné baňky doplněné destilovanou vodou po rysku. Dále bylo připraveno osm zásobních roztoků lauroyl glutamátu sodného o koncentraci 0,6 g/l vždy navážením vypočteného množství 0,0316 g 95 % lauroyl glutamátu sodného rozpuštěného v příslušném množství odpipetovaného NaCl ze zásobního roztoku a to bylo kvantitativně převedeno a doplněno destilovanou vodou po rysku do 50 ml odměrných baněk, tak aby byla dodržena koncentrace NaCl v daném roztoku uvedena v následující Tab. 6.

Tab. 6. Příprava směsí lauroyl glutamátu sodného o různé koncentraci NaCl

<i>c</i> NaCl [%]	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
<i>V</i> NaCl [ml]	6,25	12,5	18,75	25,0	31,25	37,5	43,75	50,0

Do 16 odměrných válců se zábrusem o objemu 50 ml bylo napipetováno vždy 25 ml směsi tenzidu s NaCl z 50 ml odměrných baněk (každá koncentrace 2× vedle sebe). Pro odečet výšky pěny v cm bylo postupováno dále stejným způsobem jako při stanovení stability pěny směsí primárního a sekundárního tenzidu.

9 VÝPOČET PARAMETRU MOLEKULÁRNÍ INTERAKCE

Získané hodnoty CMC pro různé binární směsi tenzidů umožňují výpočet molekulárního interakčního parametru β ve směsných micelách anebo výpočet obsahu tenzidu x_M ve směsné micelle. Pomocí poskytnutého programu v Excelu byly vypočteny parametry β (Tab. 7) i x_M (Tab. 8) pro připravené binární směsi PAL podle výše uvedených postupů a rovnic (2) a (3).

Tab. 7. Parametr molekulární interakce β zkoumaných binárních směsí

β	1 : 3	1 : 2	1 : 1	2 : 1	3 : 1
x_{LGS}	0,25	0,33	0,50	0,66	0,75
LGS : SDS	-0,125	-0,249	0,189	0,270	0,813
LGS : SDBS	0,664	0,753	1,294	1,422	0,641
LGS : CPCI	-2,349	-3,376	0,761	1,204	1,557
LGS : CAPB	0,615	0,675	0,934	0,466	1,236

Tab. 8. Obsahu tenzidu x_M ve směsné micelle zkoumaných binárních směsí

x_M LGS	0,25	0,33	0,50	0,66	0,75
LGS : SDS	0,229	0,311	0,450	0,635	0,804
LGS : SDBS	0,124	0,197	0,159	0,403	0,614
LGS : CPCI	0,215	0,296	0,228	0,470	0,548
LGS : CAPB	0,083	0,161	0,339	0,347	0,465

Parametr β definuje složení směsné micely. Neideálnost chování směsi zapříčiňuje negativní hodnotu β vzniklou na základě interakcí (přitažlivých sil) mezi dvěma různými molekulami PAL [39]. Kladná hodnota znamená, že nelze hovořit o vzájemné interakci obou tenzidů v micelle, ale o repulzi (odpuzování). Při zvyšující se koncentraci LGS dochází k výrazným změnám ve složení micel. To potvrzují i hodnoty molekulárních interakčních parametrů β . Stoupající tendence x_M potvrzuje závěr, že s rostoucí koncentrací LGS ve směsi favorizuje větší zastoupení tohoto tenzidu ve směsných micelách.

10 VÝPOČET HODNOT CMC PRO SMĚSI PAL

Při znalosti CMC čistých tenzidů lze stanovit jakékoliv CMC směsi (CMC_S) za předpokladu ideálního mísení podle Clintonova vztahu (4). Pro výpočet byly použity hodnoty CMC směsí jednotlivých PAL stanovené v této práci (Tab. 9; hodnoty A) a také teoretické CMC studovaných PAL uvedené pod zmíněnou tabulkou. Souhrnné výsledky jsou přehledně uvedeny v Tab. 9. Příklad výpočtu pro směs LGS : SDS v poměru 1 : 1 je uveden v následujících rovnicích:

$$\frac{1}{CMC_S} = \frac{\alpha}{CMC_1} + \frac{(1-\alpha)}{CMC_2}$$
$$\frac{1}{CMC_S} = \frac{0,5}{9,15} + \frac{(1-0,5)}{7,63}$$

$$CMC_S = 8,32 \text{ mmol/l}$$

Kde: α je molární zlomek $PAL_1 = \text{LGS}$ ve směsi (0,5)

CMC_1 je kritická micelární koncentrace LGS (9,15 mmol/l)

CMC_2 je kritická micelární koncentrace SDS (7,63 mmol/l)

11 VÝPOČET IONTOVÉ SÍLY ROZTOKŮ

Iontová síla I studovaných roztoků byla stanovena výpočtem dle rovnice (1). Příklad výpočtu pro vodný roztok lauroyl glutamátu sodného (C12GLUNa) je uveden v následujících rovnicích:

$$I = \frac{1}{2} \sum [c_i] \cdot Z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot ([Glu^{2-}] \cdot (-2)^2 + [Na^+] \cdot (+1)^2 + [H^+] \cdot (+1)^2)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot ([0,02] \cdot (-2)^2 + [0,02] \cdot (+1)^2 + [0,02] \cdot (+1)^2) = 0,06$$

Výpočet I pro vodný roztok NaCl o koncentraci 10 mmol/l:

Roztok obsahuje tyto ionty: $NaCl \xrightarrow{100\%} 1Na^+ + 1Cl^-$

$$I = \frac{1}{2} \cdot ([Na^+] \cdot (+1)^2 + [Cl^-] \cdot (-1)^2)$$

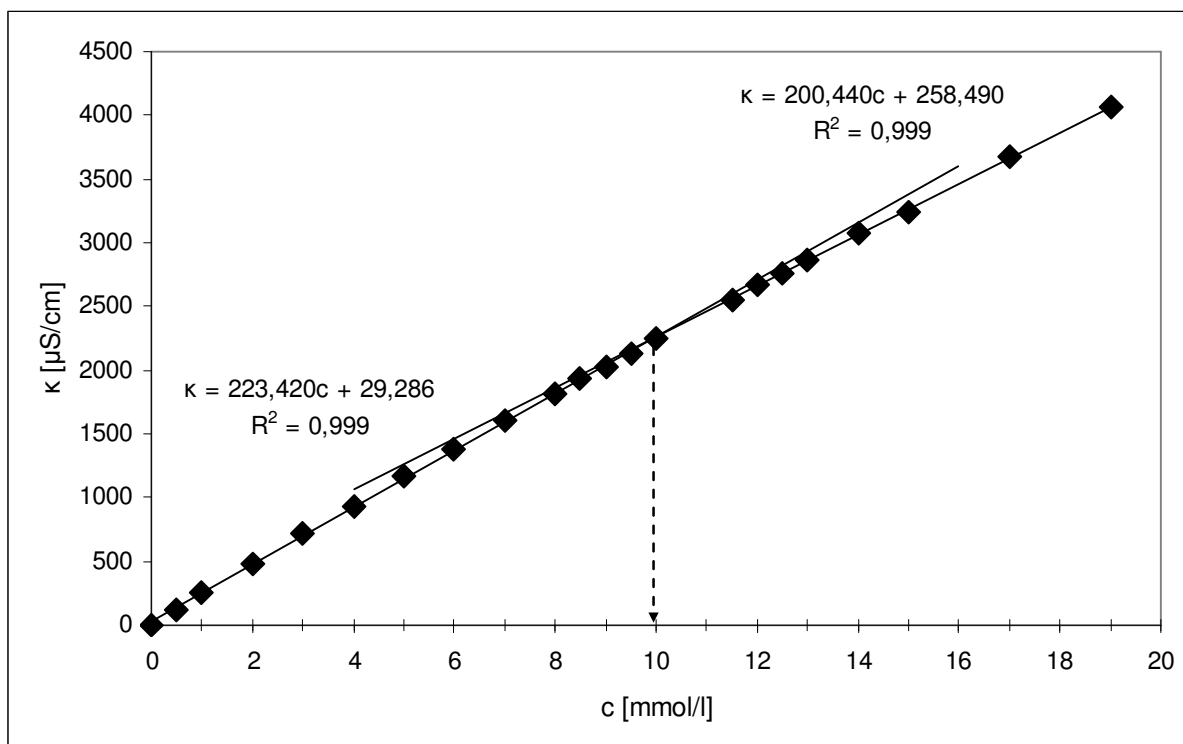
$$I = \frac{1}{2} \cdot ([0,01] \cdot (+1)^2 + [0,01] \cdot (-1)^2) = 0,01$$

Vodný roztok také vždy obsahuje ionty H^+ a OH^- přičemž hodnoty koncentrací c_i obou těchto iontů jsou v tomto případě rovny $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, a proto může být jejich přítomnost pro výpočet iontové síly oprávněně zanedbána. U iontové síly se zpravidla jednotka neuvádí, přesně vzato jsou jednotkou mol/l [67]. Výsledky iontových sil všech roztoků jsou uvedeny v souhrnné Tab. 10.

12 VÝSLEDKY A DISKUZE

12.1 Stanovení kritické micelární koncentrace konduktometricky

- Vyhodnocení měření vodivosti u roztoku tenzidu v destilované vodě:



Obr. 18. Vyhodnocení měření vodivosti pro roztok tenzidu LGS

V oblasti CMC tenzidu dochází ke změně směrnice závislosti vodivosti na jeho koncentraci. Změna je obecně způsobena charakterem micely nebo i typem polární skupiny a vazbou příslušných protiontů v rámci micely. Výsledkem je zmenšení směrnice, jak je patrné z Obr. 18. Uvedená koncentrace byla vyhodnocena pomocí stanovení rovnic přímek obou částí závislosti. Korelační koeficient (R^2) přímek by měl být vždy nejméně 0,95. Hodnota koncentrace průsečíku těchto přímek je hodnotou CMC a to 9,97 mmol/l.

- Vyhodnocení měření vodivosti u roztoku tenzidu s elektrolytem:

Přítomnost NaCl (považován za silný elektrolyt) o koncentraci 10 mmol/l v systému zapříčinila snížení CMC tenzidu o přibližně 1 mmol/l oproti roztoku LGS ve vodě. Hodnota koncentrace průsečíku těchto přímek činila 8,98 mmol/l. Přítomnost 100 mmol/l NaCl v systému snížila CMC tenzidu na hodnotu 6,36 mmol/l. Teoretický předpoklad tak potvrzuje, že přidavek elektrolytu do vodného roztoku zapříčiňuje snížení CMC [63]. Přítomnost KSCN (molekula

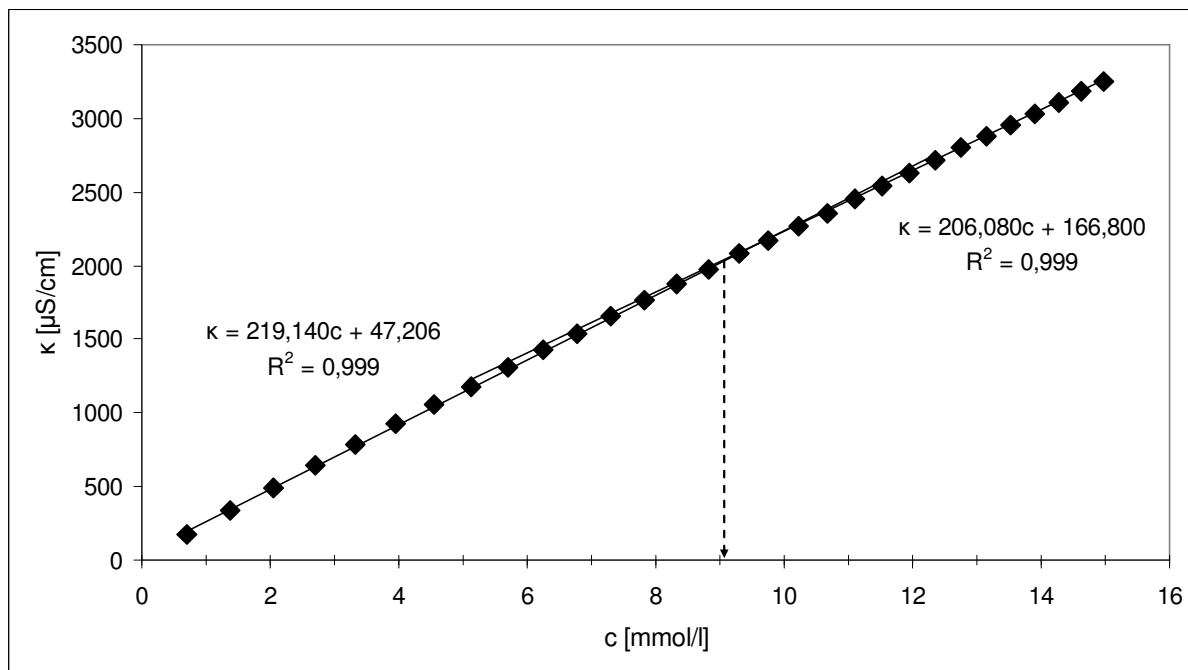
přímkového tvaru) o koncentraci 10 mmol/l v systému zapříčinila dle teoretického předpokladu zvýšení CMC tenzidu na hodnotu 10,55 mmol/l (oproti roztoku LGS ve vodě). Přítomnost 10 mmol/l Na_3PO_4 v systému výrazně hodnotu CMC samotného tenzidu nezměnila. Hodnota koncentrace průsečíku těchto přímků činila 9,94 mmol/l. Při koncentraci 100 mmol/l KSCN a Na_3PO_4 v roztoku se CMC ze závislosti vodivosti na koncentraci tenzidu nedala vyhodnotit, kvůli nepravidlostem v závislosti a nemožnosti určení směrnice přímků. Stanovit hodnotu CMC pomocí měření elektrické vodivosti lze pouze u ionických tenzidů, kde není větší koncentrace jiných elektrolytů. Grafická vyhodnocení měření vodivosti v přítomnosti elektrolytů, která byla provedena obdobným způsobem jako v předchozím případě, jsou uvedena v příloze P I.

- Vyhodnocení měření vodivosti u roztoku tenzidu s tlumivým roztokem:

V přítomnosti pufru o pH 5,33 došlo ke snížení CMC tenzidu na hodnotu 7,27 mmol/l. Při tomto pH došlo také ke vzniku zákalu (vypadnutí z roztoku) od koncentrace tenzidu 3 mmol/l v připravené koncentrační řadě. V přítomnosti pufru upravujícího pH na hodnotu 7,00 byla CMC tenzidu prakticky srovnatelná s hodnotou CMC tenzidu v destilované vodě. Tato hodnota 9,98 mmol/l je srovnatelná i s další hodnotou CMC tenzidu zjištěnou v přítomnosti pufru o pH 8,69 a to 9,94 mmol/l. Při kalibrovaném měření na 30 °C a pH roztoku 10,50 nebylo možné CMC ze závislosti vodivosti na koncentraci tenzidu vyhodnotit. Závislost byla prakticky přímkového charakteru bez možnosti určení směrnice. Vyhodnocení měření vodivosti v přítomnosti pufrů jsou uvedena v příloze P II.

Experimentálně získané hodnoty CMC z těchto měření a příslušné iontové síly jsou přehledně uvedeny v Tab. 10.

- Stanovení CMC směsí konduktometricky pomocí dílčích přídávků tenzidu:



Obr. 19. Závislost vodivosti na koncentraci roztoku tenzidu LGS měřená pomocí dílčích přídávků tenzidu

Z Obr. 19 je zřejmé, že se stoupající koncentrací tenzidu dochází opět k lineárnímu růstu vodivosti až do určité koncentrace, kdy dojde ke zlomu způsobeného vznikem micel. Další přídavek tenzidu způsobí opětovný lineární růst vodivosti s menší směrnici. CMC v tomto případě byla stanovena na hodnotu 9,15 mmol/l. Hodnota 9,97 mmol/l byla stanovena na základě měření vodivosti klasicky. I přesto že je hodnota CMC také závislá na způsobu proložení regresních přímk, jsou tyto hodnoty srovnatelné.

Měření bylo dále provedeno u SDS, SDBS, CPCI, CAPB a také u připravených směsí těchto tenzidů v různých poměrech s lauroyl glutamátem sodným. Graficky pak byla vyhodnocena závislost vodivosti na koncentraci PAL (případně směsi PAL) z nichž byly odečteny příslušné hodnoty CMC uvedené v Tab. 9 (CMC A). Výraznější změny směrnice byly pozorovány při stanovení CMC u tenzidů SDS a CPCI. Výpočet skutečné koncentrace tenzidu v roztoku po každém přídávku je možný dle rovnice (9).

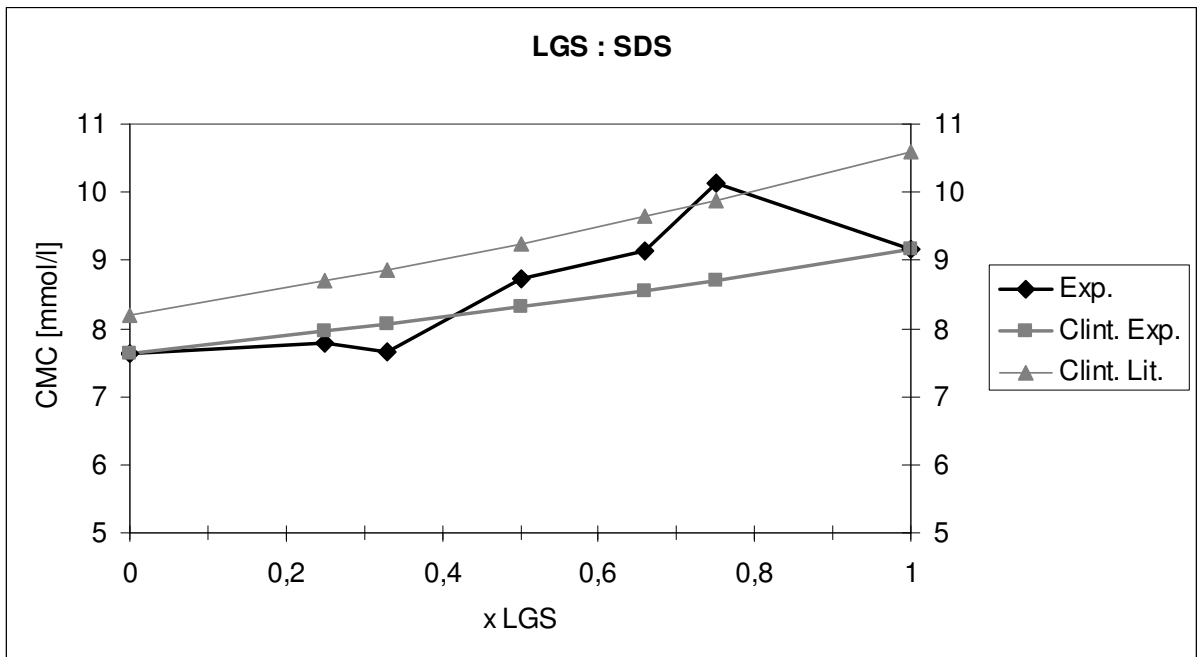
Tab. 9. Hodnoty CMC [mmol/l] pro dané směsi tenzidů získané experimentálně (A), vypočteny z experimentálních hodnot (B) anebo vypočteny z teoretických hodnot CMC čistých tenzidů (C) na základě Clintonova vztahu

x LGS	LGS : SDS			LGS : SDBS		
	CMC A	CMC B	CMC C	CMC A	CMC B	CMC C
0	7,63	–	–	4,19	–	–
0,25	7,79	7,96	8,69	8,09	4,85	3,88
0,33	7,66	8,07	8,86	8,89	5,10	4,16
0,50	8,72	8,32	9,24	7,28	5,75	4,92
0,66	9,13	8,56	9,64	9,27	6,52	5,93
0,75	10,12	8,71	9,88	8,24	7,06	6,72
1	9,15	–	–	9,15	–	–
x LGS	LGS : CPCl			LGS : CAPB		
	CMC A	CMC B	CMC C	CMC A	CMC B	CMC C
0	1,67	–	–	2,89	–	–
0,25	1,85	2,10	1,29	5,09	3,49	
0,33	1,54	2,29	1,43	7,16	3,73	
0,50	6,57	2,82	1,83	9,33	4,39	
0,66	9,14	3,63	2,49	5,87	5,27	
0,75	9,19	4,31	3,12	8,08	5,94	
1	9,15	–	–	9,15	–	

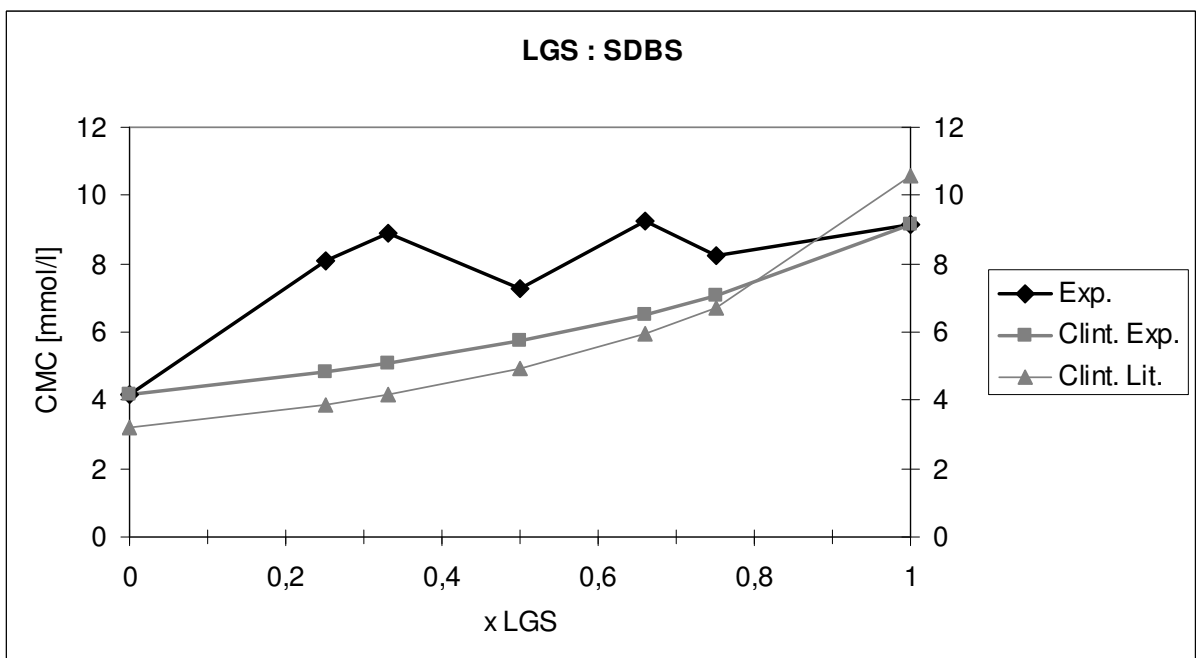
– nelze vypočíst na základě Clintonova vztahu

Tabelované hodnoty čistých tenzidů získané z chemické databáze Reaxys jsou pak následující: LGS = 10,6 mmol/l; SDS = 8,2 mmol/l; SDBS = 3,2 mmol/l; CPCl = 1 mmol/l. Jedná se o hodnoty, se kterými se lze nejčastěji setkat v literatuře. Hodnota CMC pro CAPB nebyla nalezena a tudíž nemohly být vypočteny CMC na základě této hodnoty.

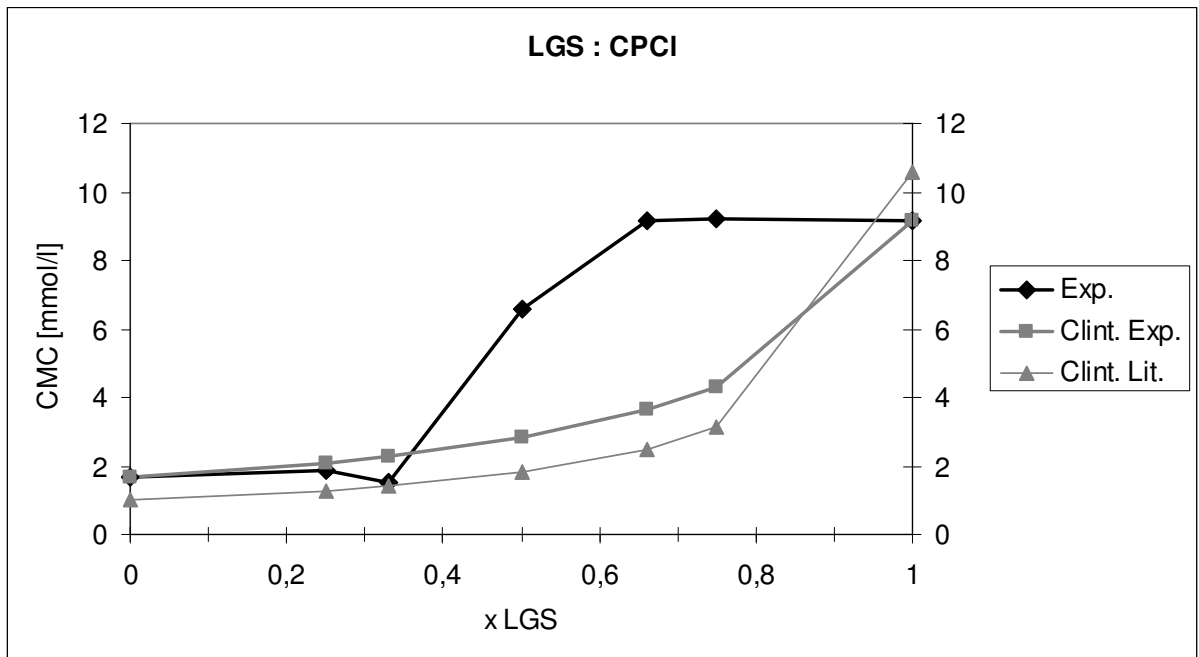
Získané hodnoty kritických micelárních koncentrací (CMC A, B, C) pro všechny tenzidy byly použity k sestavení závislosti CMC na molárním zlomku (různém poměru) povrchově aktivní látky lauroyl glutamátu sodného ve směsi (Obr. 20 až Obr. 23).



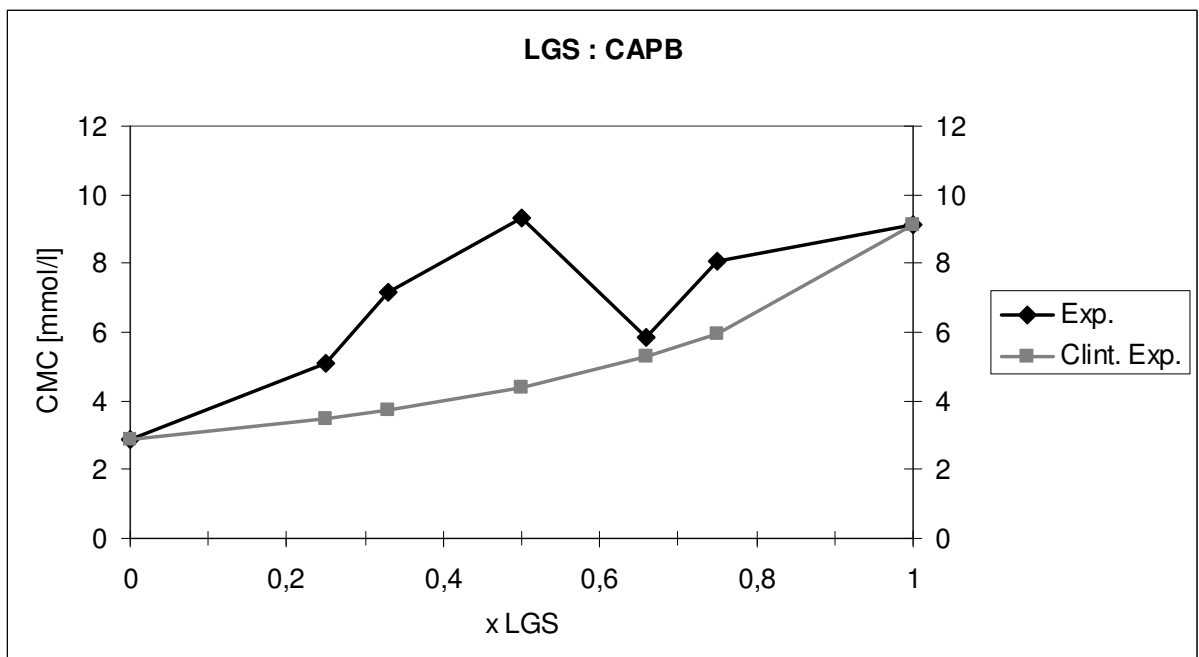
Obr. 20. Závislost CMC směsi LGS : SDS na jejím složení



Obr. 21. Závislost CMC směsi LGS : SDBS na jejím složení



Obr. 22. Závislost CMC směsi LGS : CPCI na jejím složení



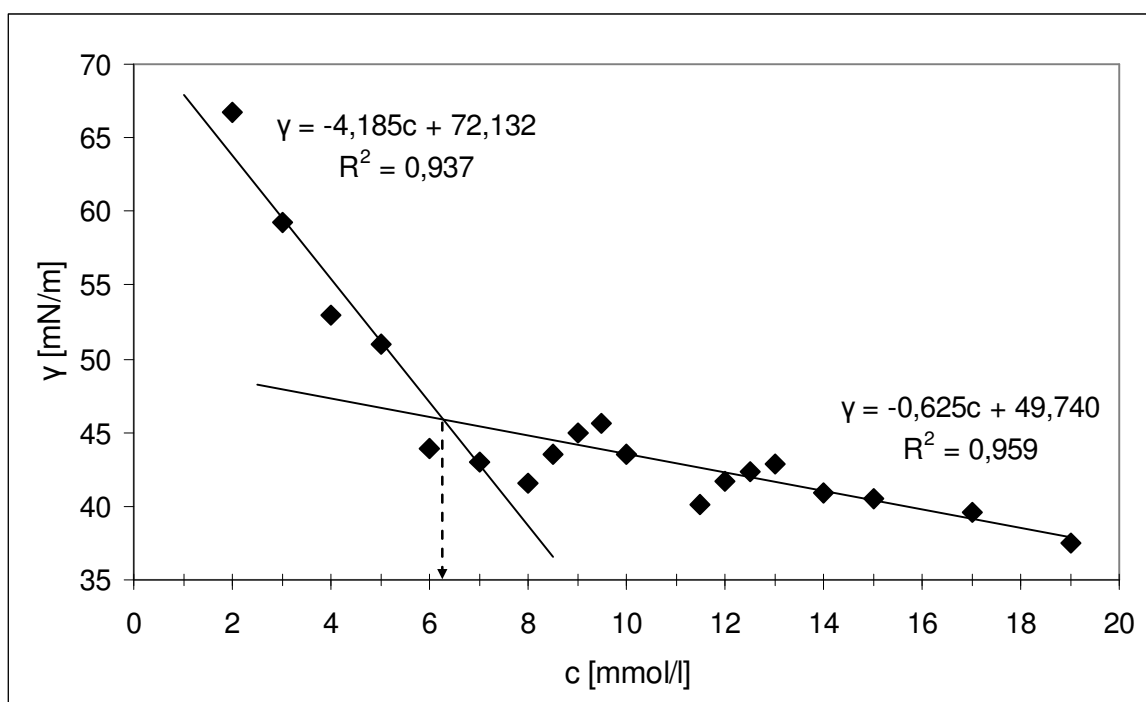
Obr. 23. Závislost CMC směsi LGS : CPCI na jejím složení

Z grafů závislosti hodnoty CMC_5 na obsahu LGS ve směsi vyplývá patrný rozdíl mezi chováním směsí tenzidů ve srovnání s ideálními hodnotami CMC vypočtenými na základě Clintonova vztahu. To je netypické chování, jehož důvody nejsou jasné. Z Obr. 20 je zřejmé, že v oblasti nižších koncentrací ($x \text{ LGS} = 0,25$ a $0,33$) se projevuje typický pokles CMC smě-

sí. V této fázi jsou rozdíly mezi ideálním mísením a experimentem prakticky zanedbatelné. S přibývajícím obsahem LGS ve směsi dochází k výraznějšímu odlišení hodnot od vypočtených. Tyto výsledky mohou být přisuzovány experimentální chybě nebo vlivu pH systému (ten by však měl být minimální). Z této závislosti je také patrné, že experimentální hodnoty CMC směsi leží z velké části pod spojnicí vypočtených CMC a dá se říci, že kopírují vzrůstající trend této křivky. V případě závislosti uvedené na Obr. 21 až Obr. 23 leží experimentální hodnoty nad spojnicí vypočtených CMC a jsou zde také patrné větší nepravidelnosti. Důvod velkých rozdílů mezi hodnotami CMC se nepodařilo ze stávajících měření objasnit a lze to přičíst neideálnímu mísení tenzidů v micelách. S rezervami se dá říci, že čím je více LGS ve směsi, tím je hodnota blíže k hodnotě CMC čistého glutamátu.

12.2 Stanovení kritické micelární koncentrace tenziometricky

- Vyhodnocení měření povrchového napětí pro čistý roztok tenzidu:



Obr. 24. Závislost povrchového napětí na koncentraci roztoku tenzidu LGS

Získané výsledky byly vyjádřeny graficky jako závislost povrchového napětí γ [mN/m] na koncentraci tenzidu c [mmol/l]. Ta je v případě jedné povrchově aktivní látky (Obr. 24) reprezentována dvěma přímkami s rozdílnými směrnici. První z nich odpovídá koncentracím pod CMC, kdy jsou v roztoku přítomny pouze jednotlivé molekuly PAL a je pro ni cha-

rakteristický prudký pokles se zvyšující se koncentrací PAL. Při vzniku micel dochází ke změně směrnice a povrchové napětí se u běžnějších PAL mění už jen pozvolna (zůstává konstantní). U lauroyl glutamátu sodného je problematičtější odečíst CMC určenou z průsečíku tečen dvou přímk dané závislosti, která v tomto případě činí 6,29 mmol/l. Opakovaným měřením byl potvrzen výskyt atypických kolísání hodnot (výkyvy při $c \approx 9,5$ a 11 mmol/l) v druhé části závislosti pravděpodobně díky přítomnosti dvou COOH skupin v molekule tohoto tenzidu (může se částečně chovat jako pufr) anebo přítomností nečistot.

Ze závislosti povrchového napětí na koncentraci, lze vyčíst další důležitý údaj a to minimální hodnotu povrchového napětí pro porovnání snížení napětí v daných systémech nebo pro užitečné srovnání účinnosti různých PAL (Tab. 10). Referenční látkou pro měření povrchového napětí byla destilovaná voda, jejíž povrchové napětí je tabelováno a byla tak ověřena správnost měření přístroje.

- Vyhodnocení měření povrchového napětí pro roztok tenzidu s elektrolytem:

V přítomnosti 10 mmol/l NaCl v systému byla stanovena hodnota CMC 6,96 mmol/l. V porovnání s hodnotou CMC tenzidu v destilované vodě 6,29 mmol/l došlo tedy k mírnému zvýšení. V tomto případě je vyhodnocení závislé více na způsobu proložení regresních přímk z důvodu prakticky jen klesajícího povrchového napětí s rostoucí koncentrací tenzidu (viz. P I, 10 mmol/l NaCl). Klesající hodnota CMC v přítomnosti elektrolytu byla potvrzena až v přítomnosti 100 mmol/l NaCl v systému, která výrazně snížila CMC tenzidu na hodnotu 2,90 mmol/l. Teoretický předpoklad zvyšování hodnoty CMC v přítomnosti elektrolytu KSCN byl měřením potvrzen opět až při jeho vyšší koncentraci v roztoku 100 mmol/l, kdy CMC činila 7,18 mmol/l v porovnání s již zmíněnou hodnotou pro vodný roztok tenzidu 6,29 mmol/l. Při koncentraci 10 mmol/l KSCN byla CMC stanovena na hodnotu 4,67 mmol/l. Přítomnost 10 mmol/l Na_3PO_4 v systému zapříčinila zvýšení hodnoty CMC z 6,29 mmol/l na 7,84 mmol/l a 100 mmol/l roztok Na_3PO_4 až na hodnotu 8,25 mmol/l. V přítomnosti tohoto elektrolytu tedy pravděpodobně dochází ke zvyšování hodnoty CMC. Vysvětlením tohoto může být i velikost fosforečnanového iontu, který může rozbíjet strukturu micely. Na základě konduktometrického vyhodnocení není možné potvrzení této teorie. V přítomnosti elektrolytu Na_3PO_4 jakožto zásadité látky docházelo z počátku měření i k narůstání hodnot povrchového napětí systému. Vyhodnocení měření povrchového napětí v přítomnosti elektrolytů jsou uvedena v příloze P I.

- Vyhodnocení měření vodivosti u roztoku tenzidu s tlumivým roztokem:

V přítomnosti pufrů se podařilo získat ideálnější závislosti a bylo tak možné bez problémů odečíst hodnoty CMC. Díky pufrací kapacitě tlumivých roztoků nebyly už v druhé části závislosti přítomné výraznější atypické výkyvy hodnot. V přítomnosti pufru o pH 5,33 byla stanovena hodnota CMC tenzidu na hodnotu 5,97 mmol/l. Při přípravě roztoků o tomto pH byl opět pozorován vznik zákalu. V přítomnosti pufru upravujícího pH na hodnotu 7,00 činila CMC tenzidu 8,24 mmol/l CMC oproti CMC tenzidu v destilované vodě 6,29 mmol/l. Hodnota CMC 10,96 mmol/l zjištěná v přítomnosti pufru o pH 8,69 je prakticky blízko hodnotě CMC uváděné literaturou pro LGS (10,6 mmol/l) stanovená tenziometricky. Laboratorně je tenziometricky obtížné potvrdit i tabelované hodnoty CMC u např. základního tenzidu SDS. Při kalibrovaném měření na 30 °C a pH roztoku 10,50 byla CMC tenzidu stanovena na hodnotu 8,44 mmol/l. Vyhodnocení měření povrchového napětí v přítomnosti pufrů jsou uvedena v příloze P II. Experimentálně získané hodnoty CMC z těchto měření a příslušné iontové síly jsou přehledně uvedeny v Tab. 10.

Shrnutí stanovení CMC:

Experimentálně získané hodnoty CMC [mmol/l] pro anionickou PAL lauroyl glutamát sodný z konduktometrických a tenzometrických měření jsou uvedeny v Tab. 10 společně s dalšími naměřenými hodnotami (rozsah pH roztoků) a vypočtenými charakteristikami (iontová síla roztoku). Iontová síla roztoku je dána jak disociací molekul PAL, tak i iontovou silou přidaného elektrolytu do roztoku nebo pufru pokud je přítomen. Pro přehled je uvedeno i naměřené minimální povrchové napětí daného systému. V ideálním případě (u běžnějších PAL) by tato hodnota měla být srovnatelná se zjištěnou CMC, což ale není případ chování lauroyl glutamátu sodného.

Hodnoty naměřené CMC pro roztok lauroyl glutamátu sodného v destilované vodě korespondují s CMC uváděnými v literatuře (viz Tab. 2 a Tab. 10).

Tab. 10. Experimentálně získané hodnoty CMC [mmol/l] pro C12GLUNa v roztocích o různém pH, iontové síle I a v přítomnosti různých elektrolytů

	<i>konduktometrie</i>	<i>tenziometrie</i>	γ_{min} [mN/m]	I [mol/l]	pH [1]
Voda	9,97	6,29	37,4	0,060	8,87–9,33
pH 5,33	7,27	5,97	23,1	0,115	5,33–5,93
pH 7,00	9,98	8,24	23,0	0,145	7,00–7,14
pH 8,69	9,94	10,96	31,5	0,162	8,69–8,75
pH 10,50	–	8,44	34,3	0,109	10,50–10,33
NaCl 10 mM	8,98	6,96	35,2	0,070	8,59–9,27
NaCl 100 mM	6,36	2,90	32,0	0,160	8,56–9,14
KSCN 10 mM	10,55	4,67	34,1	0,070	7,14–9,26
KSCN 100 mM	–	7,18	30,6	0,160	6,94–9,27
Na ₃ PO ₄ 10 mM	9,94	7,84	35,2	0,120	12,21–11,86
Na ₃ PO ₄ 100 mM	–	8,25	33,5	0,660	12,27–12,17

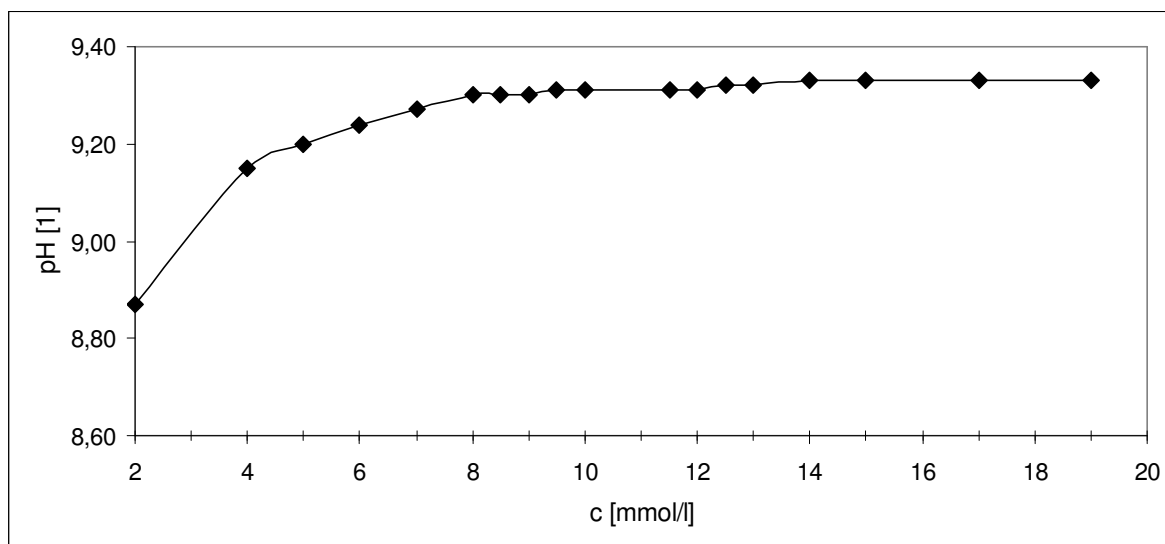
– nelze vyhodnotit

Nejvyšší snížení hodnoty povrchového napětí γ bylo naměřeno v přítomnosti pufru v systému o $pH = 7,00$. Nejnižší snížení γ bylo překvapivě naměřeno v roztoku tenzidu v destilované vodě. Z Tab. 10 lze také odvodit tvrzení, že čím nižší je pH roztoku, tím je také výraznější snížení povrchového napětí daným systémem a také, že s rostoucí koncentrací jednotlivých elektrolytů v roztoku se snižuje min. hodnota povrchového napětí.

Hodnoty CMC uvedené v Tab. 10 potvrzují významnou závislost CMC na iontové síle roztoku. Podle teoretického předpokladu by se vzrůstající iontovou silou systémů mělo docházet ke snižování hodnoty CMC. Tento předpoklad byl potvrzen pouze v případě elektrolytu NaCl. Zvýšení iontové síly roztoku vedoucí ke snížení CMC, lze zdůvodnit stínícím účinkem elektrostatické repulze mezi hydrofilními částmi molekul PAL vyvolaným protiionty [44].

12.3 Měření pH roztoků tenzidu

Měření změn pH vodného roztoku lauroyl glutamátu sodného v závislosti na jeho koncentraci je uvedeno na Obr. 25.



Obr. 25. Vliv koncentrace lauroyl glutamátu sodného na pH roztoku

Roztok lauroyl glutamátu sodného v destilované vodě vykazuje alkalickou reakci (přebytek hydroxylových iontů na úkor oxoniových) v rozmezí pH od 8,87 do pH 9,33. Závislost je zajímavá tím, že do koncentrace rovnající se přibližně CMC roztoku lauroyl glutamátu sodného (10,6 mmol/l) je přírůstek pH patrný. Při koncentracích vyšších je pH dále už téměř konstantní. Zvýšení pH je pravděpodobně dáno postupně se zvyšující koncentrací vodivějších hydroxylových iontů v roztoku. Dá se říci, že se vzrůstající koncentrací tenzidu v roztoku se zvyšuje hodnota pH. Zvýšení pH těsně pod CMC souvisí pak s vyšší hodnotou pK_a anebo se zvýšením zásaditosti dané sloučeniny [61].

Při měření pH připravených pracovních roztoků tenzidu o koncentraci $c = 0\text{--}19$ mmol/l v přítomnosti univerzálního tlumivého roztoku podle Brittona a Robinsona ($pH = 5,33$) se pH těchto roztoků pohybovalo v poměrně širokém rozmezí (nejméně stabilní) od hodnoty tedy 5,33 do pH 5,93 pro nejkonzentrovanejší pracovní roztok dle Tab. 3. U připravených roztoků vznikl zákal (opalescence). V přítomnosti pufru o $pH = 7,00$ se pH koncentrační řady roztoků pohybovalo v rozmezí 7,00 do pH 7,14. Pufr o tomto pH už byl schopný lépe udržovat stabilní pH a u připravených roztoků už vznik zákalu nebyl pozorován. V přítomnosti pufru o $pH = 8,69$ se pH pohybovalo v rozmezí 8,69 do 8,75 (nejstabilnější). V přítomnosti jiného univerzálního tlumivého roztoku podle Batese a Bowera o $pH 10,50$ bylo pozorováno

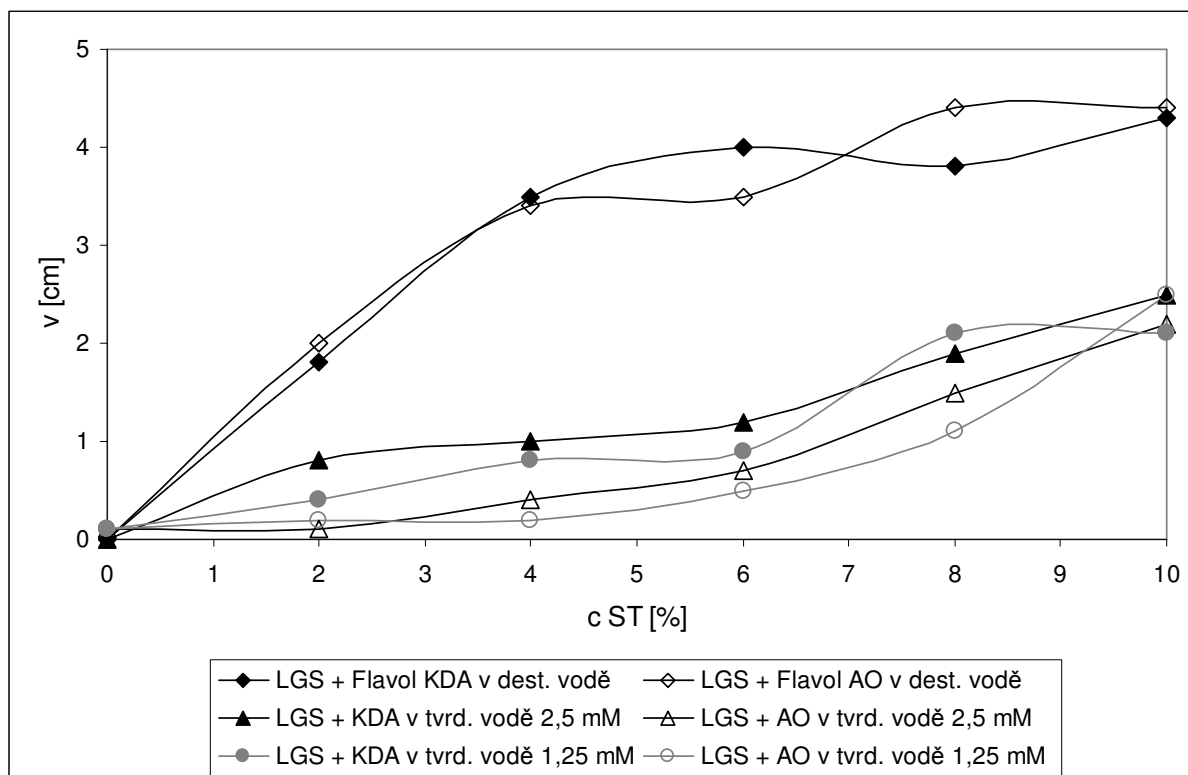
s rostoucí koncentrací tenzidu postupné snižování pH hodnoty z 10,50 na 10,33. Při přípravě roztoků tenzidu v přítomnosti těchto pufrů byla pozorována také dobrá pěnovost.

Při měření pH připravených pracovních roztoků tenzidu v přítomnosti elektrolytů je pak zajímavé snižování pH u silně zásaditého roztoku Na_3PO_4 díky zvyšující se koncentraci LGS (glutamát odebírá proton, dochází k neutralizaci) jehož pH ve vodě se pohybuje v rozmezí hodnot 8,87–9,33. Další zajímavostí je, že v přítomnosti 10 mmol/l Na_3PO_4 v roztoku dochází k vyššímu snižování pH než v přítomnosti 100 mmol/l tohoto elektrolytu v roztoku.

12.4 Sledování stability pěny směsi primárního a sekundárního tenzidu v závislosti na tvrdosti vody

Při přípravě zásobního primárního roztoku lauroyl glutamátu sodného o koncentraci 0,6 g/l ve vodě o tvrdosti 2,5 mmol/l byl pozorován mírný vznik sraženin ve formě nerozpustných (vápenatých) solí glutamátu, které vypadávaly z roztoku a zůstaly i po jeho zahřátí.

Pro zhodnocení kvality a stability pěny připravených směsí tenzidů v závislosti na tvrdosti vody byla měřena výška pěny v cm v závislosti na čase (Obr. 26 a Tab. 11). Z této závislosti se usuzuje na dlouhodobou stálost pěny v přítomnosti sekundárních tenzidů jak v tvrdé vodě, tak v destilované (měřeno do 50 min od protřepání), přičemž byla vytvořena pěna stabilní a v průběhu časového měření docházelo jen k velmi mírné destrukci horní vrstvy pěny, která byla ve styku s vnějším prostředím. Metoda umožňuje také z křivky pěnovosti obecně stanovit nejvhodnější koncentraci pěnícího prostředku. Dle klasifikace pěn na základě velikosti podílu plynné fáze v systému vznikla tzv. vlhká pěna. Dle velikosti bublin se jednalo o krémovité bubliny (malé). Významnou výšku pěny (nárůst) lze vždy zaznamenat při určité koncentraci sekundárního tenzidu ve směsi. Do koncentrace přibližně 6 % postupně dochází k prudkému nárůstu výšky pěny, která dále roste už jen pozvolna nebo zůstává konstantní (Obr. 26). Velikosti výšek vzniklých pěn v různých koncentracích obsahu tvrdé vody byly přibližně hodnotově srovnatelné u obou použitých sekundárních tenzidů Flavol KDA i Flavol AO.



Obr. 26. Křivky pěnovosti pro dané systémy v 50 min měření

V nepřítomnosti sekundárního tenzidu ve směsi byl u roztoku lauroyl glutamátu sodného v destilované vodě také pozorován mírný vznik pěny, která ale byla nestabilní a měla odlišnou strukturu - vydržela jen po krátkou dobu (10 s) a rozpadala se pravděpodobně v důsledku nedostatečného snížení povrchového napětí. U stejného systému pouze v přítomnosti tvrdé vody byl pozorován vyšší vznik pěny, která byla i z časového hlediska mnohem stabilnější. Ca^{2+} ionty ve vodě obvykle způsobují vznik sraženin, které mají za následek destabilizaci pěny u systému tvořených základním anionickým tenzidem. Lauroyl glutamát sodný však v této tvrdé vodě pěnil dobře, dokonce lépe a nedocházelo k destabilizaci pěny, což splňuje teoretické předpoklady uvedené v literatuře [19], [20]. Je zřejmé, že i při velmi nízkých koncentracích Ca^{2+} dochází k ovlivnění asociace anionických PAL na rozhraní L–G [60]. Vápenatá sůl pak snižuje povrchové napětí roztoku na hodnoty pod 30 mN/m (platí pro $\text{C}_{12}\text{GLUNa}_2$). Při hodnocení stability pěny po 30 a 50 min docházelo už jen k minimálnímu poklesu výšky pěny.

Tab. 11. Výška vzniklé pěny [cm] v závislosti na čase t [min], koncentraci sekundárního tenzidu c ST [%] a obsahu Ca^{2+} iontů pro různé roztoky LGS

LGS s Flavol KDA v destilované vodě:

c ST	t_0	t_5	t_{20}	t_{30}	t_{50}
0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
2	3,2	2,0	1,9	1,8	1,8
4	4,6	3,7	3,7	3,6	3,5
6	4,7	4,2	4,2	4,1	4,0
8	4,7	4,0	3,8	3,8	3,8
10	4,8	4,3	4,3	4,3	4,3

LGS s Flavol AO v destilované vodě:

c ST	t_0	t_5	t_{20}	t_{30}	t_{50}
0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
2	4,2	2,8	2,1	2,1	2,0
4	4,7	3,9	3,5	3,5	3,4
6	4,7	3,8	3,6	3,5	3,5
8	5,4	4,9	4,7	4,4	4,4
10	5,2	4,8	4,7	2,5	4,4

LGS s Flavol KDA v tvrdé vodě
o $c = 2,5$ mM:

c ST	t_0	t_5	t_{20}	t_{30}	t_{50}
0	2,0	0,4	0,2	0,1	0,0
2	2,0	1,4	1,0	0,9	0,8
4	1,8	1,3	1,2	1,1	1,0
6	2,1	1,5	1,3	1,2	1,2
8	2,7	2,5	2,2	2,0	1,9
10	4,6	4,4	3,0	2,9	2,5

LGS s Flavol AO v tvrdé vodě
o $c = 2,5$ mM:

c ST	t_0	t_5	t_{20}	t_{30}	t_{50}
0	1,8	0,3	0,2	0,1	0,1
2	2,2	0,6	0,3	0,1	0,1
4	2,3	1,0	0,5	0,5	0,4
6	2,8	1,4	0,8	0,7	0,7
8	3,1	1,9	1,8	1,6	1,5
10	3,0	2,4	2,2	2,2	2,2

LGS s Flavol KDA v tvrdé vodě
o $c = 1,25$ mM:

c ST	t_0	t_5	t_{20}	t_{30}	t_{50}
0	2,0	0,3	0,1	0,1	0,1
2	2,1	1,1	0,7	0,5	0,4
4	2,2	1,3	0,9	0,8	0,8
6	2,2	1,2	1,0	0,9	0,9
8	3,5	2,6	2,4	2,2	2,1
10	2,5	2,4	2,2	2,1	2,1

LGS s Flavol AO v tvrdé vodě
o $c = 1,25$ mM:

c ST	t_0	t_5	t_{20}	t_{30}	t_{50}
0	2,1	0,3	0,1	0,1	0,1
2	1,8	0,3	0,2	0,2	0,2
4	1,2	0,3	0,2	0,2	0,2
6	1,5	0,7	0,6	0,6	0,5
8	1,7	1,4	1,2	1,2	1,1
10	3,2	3,2	2,5	2,5	2,5

12.5 Stanovení pěnivosti roztoku tenzidu v přítomnosti NaCl

Jelikož sarkosináty - aminosurfaktanty příbuzné glutamátům mající velmi podobné vlastnosti, pěnění také v roztoku elektrolytu NaCl bylo provedeno toto stanovení. Jak uvádí odborná literatura, objem pěny vyrobené lauroyl sarkosinátem sodným je zvýšen přítomností chloridu sodného a to maximálně asi při 8 % soli v roztoku [53]. Dle výsledků získaných postupem (uvedeným v kapitole 8) byl naopak pozorován rychlý rozpad vzniklé pěny (s rostoucí koncentrací NaCl rostla výška pěny v cm) po protřepání válců jednotným postupem přibližně do 5 s. Vzniklá pěna byla nestabilní v přítomnosti celého koncentračního rozmezí NaCl. Z toho lze usuzovat, že lauroyl glutamát sodný v přítomnosti tohoto elektrolytu nepění a ten působí jako inhibitor pěnivosti.

ZÁVĚR

Diplomová práce byla mimo jiné zaměřena na zjištění CMC roztoků s anionickým tenzidem lauroyl glutamátem sodným (LGS) a také jeho směsi s dalšími PAL pomocí konduktometrických a tenziometrických měření (Wilhelmyho metoda). Stanovení byla prováděna za laboratorní teploty 25 °C, při různém pH nebo v přítomnosti různých elektrolytů v systému.

Z výsledků diskutovaných v experimentální části je možno učinit následující závěry:

- Kritická micelární koncentrace čistého LGS zjištěna konduktometricky byla stanovena na hodnotu 9,97 a 9,15 mmol/l, což je v souladu se zjištěními jiných autorů. Tenziometricky byla CMC stanovena na hodnotu 6,29 mmol/l, přičemž opakovaným měřením byl potvrzen výskyt atypických kolísání hodnot (výkyvy) v druhé části závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu související s přítomností dvou COOH skupin v molekule.
- Tenziometrická metoda se projevila jako vhodnější metoda pro zjišťování CMC, kterou bylo možné stanovit její hodnotu z naměřené závislosti i v těch případech, když již vodivostní měření selhávalo. Stanovit hodnotu CMC pomocí měření elektrické vodivosti lze pouze u ionických tenzidů, kde není větší koncentrace jiných elektrolytů.
- Při porovnání vlastních výsledků získaných konduktometricky a tenziometricky byly dle očekávání zjištěny odlišné hodnoty CMC na základě těchto použitých metod měření.
- Při podmínkách pokusu dochází ke změně hodnot CMC v závislosti jak na pH, iontové síle tak i přítomnosti elektrolytu. Experimentálně byl potvrzen teoretický předpoklad, že přidavek elektrolytu NaCl do vodného roztoku zapříčiňuje snížení CMC. Přítomnost KSCN zapříčiňuje dle teoretického předpokladu naopak zvýšení CMC tenzidu a Na₃PO₄ v systému způsobil zvýšení hodnoty CMC. V přítomnosti tohoto elektrolytu tedy pravděpodobně dochází také ke zvyšování této hodnoty.
- Teoretický předpoklad snižování hodnoty CMC tenzidu s rostoucí iontovou silou byl potvrzen pouze v případě elektrolytu NaCl. Na místě je třeba znovu zmínit závislost všech vyhodnocení na způsobu proložení regresních přímek.

- Ze závislosti hodnoty CMC_S na obsahu LGS ve směsi vyplývá patrný rozdíl mezi chováním směsí tenzidů ve srovnání s ideálními hodnotami CMC vypočtenými na základě Clintonova vztahu pro případ ideálního mísení. Zjištěné experimentální hodnoty leží ve většině případů nad spojnicí vypočtených CMC a jsou zde také patrné větší nepravidelnosti. Důvod velkých rozdílů mezi hodnotami se nepodařilo ze stávajících měření objasnit a lze to přičíst neideálnímu mísení tenzidů v micelách. Problematice měření směsí s lauroyl glutamátem sodným není v literatuře a odborných publikacích věnována příliš pozornost, a proto výsledky získané v této práci nelze porovnat.
- Roztok LGS v destilované vodě o daných koncentracích vykazoval alkalickou reakci v rozmezí pH od 8,87 do 9,33.
- Se vzrůstající koncentrací LGS docházelo ke zvyšování hodnoty pH u většiny roztoků. V přítomnosti elektrolytu Na_3PO_4 byl pak zjištěn opačný trend.
- V přítomnosti pufrů se podařilo získat ideálnější závislosti povrchového napětí na koncentraci.
- Experimentální prací bylo rovněž zjištěno, že LGS se osvědčil jako dobrý pěnič v tvrdé vodě, přičemž nedocházelo k náhlé destabilizaci pěny, což splňuje i teoretické předpoklady. Zajímavým zjištěním byla také rychlá destabilizace vytvořené pěny v přítomnosti NaCl. Z toho lze usuzovat, že LGS v přítomnosti této soli nepění a ta působí jako inhibitor pěnivosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEJ, Anton., a kol. *Tenzidy*. Bratislava: Alfa, 1977, 481 s.
- [2] CROSS, John. *Anionic surfactants: analytical chemistry*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 1998, 352 s. ISBN 08-247-0166-6.
- [3] Global Chemical Information Services. *Global Market Report Of Sodium lauroyl glutamate* [online]. Copyright 2013 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://www.chemhoo.net/GlobalReport/15641.html>
- [4] LookChem. *Look for Chemicals* [online]. Copyright 2008 [cit. 2013-10-27]. Dostupné z: <http://www.lookchem.com/cas-299/29923-31-7.html>
- [5] UTB ve Zlíně. *Chemie a technologie tenzidů a detergentů. Fyzikální, chemické a technické vlastnosti povrchově aktivních látek*. Vzdělávací portál [online]. Copyright 2007 [cit. 2013-10-27]. Dostupné po přihlášení z [www: http://utb.cepac.cz/screens/default.aspx](http://utb.cepac.cz/screens/default.aspx)
- [6] HOLČAPKOVÁ, Pavlína. *Interakce polymerů s tenzidy* [online]. Zlín, 2012 [cit. 2013-10-28]. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Jiří Krejčí, CSc. Po přihlášení dostupné z aplikace: portal.utb.cz
- [7] MALMSTEN, Martin. *Surfactants and Polymers in Drug Delivery*. New York: Marcel Dekker, 2002, 348 s. ISBN 0-8247-0804-0.
- [8] UTB ve Zlíně. *Chemie a technologie tenzidů a detergentů. Systematika povrchově aktivních látek*. Vzdělávací portál [online]. Copyright 2007 [cit. 2013-10-27]. Dostupné po přihlášení z [www: http://utb.cepac.cz/screens/default.aspx](http://utb.cepac.cz/screens/default.aspx)
- [9] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické Listy*, 1999, vol. 93, s. 421-427.
- [10] MYERS, Drew. *Surfactant Science and Technology*. 3. vyd. Hoboken, New Jersey 2006, 380 s. ISBN 0-471-68024-9.
- [11] HRDOVÁ, Lenka. *Stabilita emulzí O/V v přítomnosti neionogenních surfaktantů* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2013-10-29]. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati

ve Zlíně. Fakulta technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Věra Kašpárková, CSc.
Po přihlášení dostupné z aplikace: portal.utb.cz

- [12] HOLMBERG, Krister. *Novel surfactants: preparation, applications, and biodegradability*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 2003, 643 s. ISBN 08-247-4300-8.
- [13] POLZEROVÁ, Eva. *Analytika povrchově aktivních látek používaných v kosmetice* [online]. Zlín, 2012 [cit. 2013-10-29]. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Jana Sedlaříková, Ph.D. Po přihlášení dostupné z aplikace: portal.utb.cz
- [14] VYMĚTALÍKOVÁ, M. *Studium povrchově aktivních látek elektrochemickými metodami*. Olomouc, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Fakulta přírodovědecká, Katedra analytické chemie. Vedoucí práce Mgr. Jitka Součková.
- [15] BORDES, Romain. *Amino acid-based surfactants* [online]. Chalmers University, Copyright SEPAWA [cit. 2013-11-02].
Dostupné z: http://www.sepawa.org/dokument/13.%20Sepawa%20Nordic%20-%20Bordes_ppt.pdf
- [16] YUNXIANG, Li. *Synthesis and physicochemical study of novel amino acid based surfactants* [online]. Göteborg, 2011 [cit. 2013-11-02]. Diplomová práce. Chalmers University of Technology in Sweden. Vedoucí práce Dr. Romain Bordes. Dostupné z: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/155389.pdf>
- [17] RONDEL, Caroline, Bénédicte PORTET, Isabelle ALRIC, Zéphirin MOULOUGUI, Jean-François BLANCO a Françoise SILVESTRE. Green Production of Anionic Surfactant Obtained from Pea Protein. *Journal of Surfactants and Detergents* [online]. 2011, vol. 14, issue 4, s. 535-544 [cit. 2013-11-02]. DOI: 10.1007/S11743-011-1283-2. Dostupné z: http://oatao.univ-toulouse.fr/6164/1/Rondel_6164.pdf
- [18] NAVRÁTILOVÁ, M. *Tenzidy a jejich využití pro odstraňování nečistot z objektů s barevnými povrchovými úpravami*. Pardubice, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta restaurování. Vedoucí práce Ing. Karol Bayer.

- [19] FENCHEM Enjoy natural health & beauty. *Sodium Lauroyl Glutamate*. Copyright 1999 Fenchem.com [cit. 2013-11-05]. Dostupné z: <http://www.fenchem.com/upload/2013319/20130319172282258225.pdf>
- [20] YiFan Chemical: *Amino acid-based surfactants*. *YiFan Chemical* [online]. Copyright Guangzhou Yifan Chemici [cit. 2013-11-05]. Dostupné z: <http://www.yifanchem.net/main/20071215118430/Page/20092161591120/>
- [21] SCHILL + SEILACHER: *The green issue* [online]. Copyright 2013 Schill+Seilacher GmbH [cit. 2013-11-05]. Dostupné z: <http://www.struktol.com/pdfs/2011-02%20The%20green%20issue.pdf>
- [22] SCHILL + SEILACHER GMBH. *Amino acid based surfactants: PERLASTAN*® [online]. Copyright 2010, 20 s. [cit. 2013-11-09]. Dostupné z: www.schillseilacher.de
- [23] HAMPOSYL SURFACTANTS. *The use of N-acyl sarcosinate surfactants in personal care products* [online]. Copyright 2000 Hampshire Chemical Corporation, 36 s. [cit. 2013-11-09].
- [24] CRUDDEN, J.J., a kol. *Industrial Applications of Surfactants, III ed.* [online]. D.R. Karsa, Royal Society of Chemistry, 1992.
- [25] KANEKO, Daisuke a Kazutami SAKAMOTO. *Self-Assembly in Some N-Lauroyl-L-glutamate/Water Systems* [online]. Japan, Langmuir 2002, 4699-4703.
- [26] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Copyright Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2013-10-11]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [27] CHEMWIKI: THE DYNAMIC CHEMISTRY E-TEXTBOOK. *Colloids and their Uses* [online]. Copyright 2013 [cit. 2013-11-10]. Dostupné z: http://chemwiki.ucdavis.edu/Under_Construction/chem1/States_of_Matter/Colloids_and_their_Uses
- [28] SALAGER, Jean-Louis. *SURFACTANTS - TYPES and USES* [online]. Edited and published by: Laboratorio FIRP, Universidad de Los Andes, Venezuela. 2002, 50 s. [cit. 2013-11-18].

- [29] MÜLLEROVÁ, M., ŠVÁB, M., DOS SANTOS M. M. Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích. *Chemické Listy*, 2006, vol. 101, s. 509–514.
- [30] HOLMBERG, K., JONSSON B., KRONBERG B., LINDMAN B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Chichester 2003.
- [31] JUNGGERMANN, Eric. *Cationic surfactants*. New York: Marcel Dekker, 1970, xiv, 652 s.
- [32] *Tenside Surfactant Detergent: Cost Effective Procedures for Extremely Efficient Synthesis of Environmental Friendly Surfactants*. Mnichov: Carl Hanser Publisher, Copyright 2013, roč. 3, č. 50.
- [33] BAREŠ, Milan a Jiří ZAJÍC. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Vyd. 2. Praha: VŠCHT, 1988, 270 s.
- [34] RHEIN, Linda D. *Surfactants in personal care products and decorative cosmetics*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007, 480 s. ISBN 1-57444-531-6.
- [35] HOZA, Ignác, Pavel BUDINSKÝ a Daniela KRAMÁŘOVÁ. *Potravinářská biochemie II*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, 104 s. ISBN 80-7318-395-1.
- [36] *Safety Assessment of Amino Acid Alkyl Amides as Used in Cosmetics: Cosmetic Ingredient Review* [online]. Washington, 2013, 43 s. [cit. 2013-11-23].
- [37] MORÁN, Ma Carmen, Aurora PINAZO, Lourdes PÉREZ, Pere CLAPÉS, Marta ANGELET, Ma Teresa GARCÍA, Ma Pilar VINARDELL, Ma Rosa INFANTE. Green amino acid-based surfactants. *Green Chemistry*. 2004, vol. 6, issue 5, s. 233-240. DOI: 10.1039/b400293h.
- [38] CLAPÉS, Pere a María Rosa INFANTE. Amino Acid-based Surfactants: Enzymatic Synthesis, Properties and Potential Applications. *Biocatalysis and Biotransformation*. 2002, vol. 20, issue 4, Copyright 2003 EBSCO Publishing, s. 215-223.
- [39] HAMANOVÁ, Alena. *Stanovení kritické micelární koncentrace povrchově aktivních látek a jejich směsí* [online]. Zlín, 2012 [cit. 2013-11-26]. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Věra Kašpárková, CSc. Po přihlášení dostupné z aplikace: portal.utb.cz

- [40] MUNOZ, M., RODRÍGUEZ, A., DEL MAR GRACIANI, M., MOYÁ, M. L. Conductometric, Surface Tension and Kinetic Studies in Mixed SDS-TWEEN 20 and SDS-SB3-12 Micellar Solutions. *Langmuir*, 2004, vol. 20, p. 10858–10867. DOI: 10.1021/la048247n.
- [41] Electron ionization in mass spectrometry. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009-06-12. DOI: 10.1351/goldbook.E01999. Dostupné z: <http://goldbook.iupac.org/E01999.html>
- [42] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [43] STRNADOVÁ, H., KVÍTEK, L. Vliv pufru na tvorbu micel vybraných povrchově aktivních látek. *Chemické Listy*, 2009, vol. 103, s. 315–319. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_04_315-319.pdf
- [44] The clinical biochemist reviews. *National Center for Biotechnology Information: Electrospray Ionisation Mass Spectrometry: Principles and Clinical Applications* [online]. 2003 [cit. 2014-02-08]. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1853331/>
- [45] NNANNA, Ifendu A a Jiding XIA. *Protein-based surfactants: synthesis, physico-chemical properties, and applications*. New York: M. Dekker, 2001, x, 290 p. ISBN 08-247-0004-X.
- [46] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, Kolektiv vyučujících organické a anorganické chemie na UPICH. *Laboratorní postupy: Laboratoř organické chemie* [online]. 22 s. [cit. 2014-02-15]. Dostupné z: chemie.utb.cz/anorglab/laboratorni_postupy.doc
- [47] ZSCHIMMER & SCHWARZ ITALIANA S.P.A. *PROTELAN AGL 95: Acylglutamates the reason of a choice* [online]. 2004, 32 s. [cit. 2013-02-15]. Dostupné z: <http://www.erwebhosting.it/zsi/repository/Protelan%20AGL%2095%20e%2095-C%20-%20Acylglutamates%20the%20reason%20of%20a%20choice.pdf>
- [48] ENASPOL [online]. 2009 [cit. 2014-02-17]. Dostupné z: <http://www.enapol.cz/>

- [49] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, návod do laboratoří z chemie a technologie tenzidů II: Vliv elektrolytu na kritickou micelární koncentraci tenzidů. 2013.
- [50] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, návod do laboratoří z chemie a technologie tenzidů II: Konduktometrické stanovení kritické koncentrace micel tenzidů a jejich směsí. 2013.
- [51] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, návod do laboratoří z chemie a technologie tenzidů II: Stanovení kritické micelární koncentrace tenzidů a jejich směsí pomocí měření povrchového napětí Wilhelmyho metodou. 2013.
- [52] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, návod do laboratoří z chemie a technologie tenzidů II: Stabilita pěn. 2013.
- [53] *HAMPOSYL N-Acyl Sarcosinate Surfactants: Trademark of Chattem Produkt Information; Chemicals, Inc., An Elcat Company* [online]. 28 s. [cit. 2014-02-22]. Dostupné z: <http://dewolf.wpengine.com/wp-content/uploads/2013/10/Chattem-Hamposyl-Applications-Data.pdf>
- [54] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, FAKULTA TECHNOLOGICKÁ, návod do laboratoří z chemie a technologie tenzidů II: Rozpustnost tenzidů ve vodě. 2013.
- [55] HOLMBERG, Krister. *Surfactans and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2003, 545 s. ISBN 04-714-9883-1.
- [56] ZHANGUANG, Chen. SCIENCEDIRECT. *Rapid and sensitive determination of proteins by enhanced resonance light scattering spectroscopy of sodium lauroyl glutamate*. 2007, Talanta vol. 71, 1246–1251.
- [57] CLARIANT. *Mild Surfactants: Mild Surfactants for Personal Care Applications*. 2009, 39 s.
- [58] ZSCHIMMER & SCHWARZ. *PROTELAN AGL 95 PV: Basic material for the formulation of bath preparations and hair shampoos* [online]. 2014, 1 s., 2014-02-14 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.zschimmer->

schwarz.com/PROTELAN_AGL_95_PV/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/merkblatt/1_S_S_ENG_8611_10_2_100.pdf

- [59] *COLD EMULSIFICATION: Energy: Benefits of cold emulsification* [online]. 2012, 8 s. [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.search-document.com/pdf/1/6/protelan-agl-95.html>
- [60] HOLMBERG, Krister a Romain BORDES. SCIENCEDIRECT. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2011, 10 s., 2011-03-07 [cit. 2014-03-08].
- [61] TSUBONE, Kazuyuki a Milton J. ROSEN. Structural Effect on Surface Activities of Anionic Surfactants Having N-acyl-N-methylamide and Carboxylate Groups. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, vol. 244, issue 2, s. 394-398. DOI: 10.1006/jcis.2001.7995.
- [62] PAYE, M.; BAREL, A. O.; MAIBACH, H. I. *Handbook of cosmetic science and technology*. 2nd ed. New York: Taylor, 2006, 1003 s. ISBN 15-744-4824-2.
- [63] RAY, Gargi Basu, Soumen GHOSH a Satya P. MOULIK. Physicochemical Studies on the Interfacial and Bulk Behaviors of Sodium N-Dodecanoyl Sarcosinate (SDDS). *Journal of Surfactants and Detergents*. 2009, vol. 12, issue 2, s. 131-143. DOI: 10.1007/s11743-008-1105-3.
- [64] SAKAMOTO, Kazutami a Masahiro HATAMO. *Formation of Chiral Aggregates of Acilamino Acids in Solutions*. *Chemical Society of Japan*. 1980, vol. 53, s. 339-343. [cit. 2014-03-21].
- [65] ARAKAWA, Tsutomu, Yoshiko KITA a Daisuke EJIMA. Refolding Technology for scFv Using a New Detergent, N-Lauroyl-L-glutamate and Arginine. *Antibodies*. 2012, vol. 1, issue 3, s. 215-238. DOI: 10.3390/antib1020215.
- [66] KJELLIN, Mikael a Ingegärd JOHANSSON. *Surfactants from renewable resources*. Chichester, U.K.: Wiley, 2010. ISBN 04-707-6041-9.
- [67] VONDRUŠKA, Milan. *Analytická chemie*. Vyd. 1. Ve Zlíně: Univerzita Tomáše Bati, 170 s. ISBN 80-731-8212-2.
- [68] VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTULÍK a Alois JULÁK. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999, 647 s. ISBN 8071698555.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APG	alkylpolyglykosidy
CAPB	cocamidopropyl betain
CMC	kritická micelární koncentrace
CPCI	hexadodecylpyridinium chlorid
DTGS	triglycinsulfátový detektor
EI	elektronová ionizace
ESI	ionizace elektrosprejem
ESI-MS	hmotnostní spektrometrie s elektronovou ionizací
eV	elektronvolt
FTIR	spektrofotometr s Fourierovou transformací
HLB	hydrophilic-lipohilic balance – hydrofilně-lipofilní rovnováha
HPLC/ESI-MS	vysokoúčinná kapalinová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrie s elektronovou ionizací
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients – mezinárodní nomenklatura kosmetických přísad
IR	infrared spectroscopy – infračervená spektrometrie
LGS	lauroyl glutamát sodný
M	molární koncentrace
mM	mmol/l
M_r	relativní molekulová hmotnost
NMF	natural moisturizing factor – přírodní hydratační faktor
NMR	nukleární magnetická rezonance
O/V	emulze typu olej ve vodě
PAL	povrchově aktivní látka

pK _a	záporný dekadický logaritmus disociační konstanty
SDBS	dodecylbenzensíran sodný
SDDS	<i>N</i> -dodekanoyl sarkosinát sodný
SDS	dodecylsíran sodný
SLES	laureth sulfát sodný
SLS	lauryl sulfát sodný
TEWL	transepidermal water loss – transepidermální ztráta vody
UV	ultraviolet – ultrafialové záření
V/O	emulze typu voda v oleji

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Schéma molekuly tenzidu [7]</i>	12
<i>Obr. 2. Schéma různých typů tenzidů [7]</i>	14
<i>Obr. 3. Základní schéma dělení tenzidů podle typu hydrofilní</i>	15
<i>Obr. 4. Fyzikální vlastnosti roztoků micelárních koloidů [26]</i>	18
<i>Obr. 5. Struktura sférické micely [27]</i>	19
<i>Obr. 6. Rámcové složení tenzidu s amidickým můstkem</i>	26
<i>Obr. 7. Sarkosin, N-methyl glycin</i>	26
<i>Obr. 8. Intramolekulární komplexy aminosurfaktantů s Ca^{2+} [60]</i>	30
<i>Obr. 9. Schéma molekuly gemini surfaktantu [55]</i>	31
<i>Obr. 10. Lauryol glutamát sodný [3]</i>	33
<i>Obr. 11. Disodná sůl lauroyl glutamátu sodného [15]</i>	34
<i>Obr. 12. Kyselina glutamová [15]</i>	35
<i>Obr. 13. Schéma výroby lauroyl glutamátu sodného [19]</i>	35
<i>Obr. 14. Transparentní mýdlo [25]</i>	39
<i>Obr. 15. Porovnání působení lauroyl glutamátu sodného (A) s jinými PAL na kůži</i>	40
<i>Obr. 16. IR spektrum lauroyl glutamátu sodného</i>	51
<i>Obr. 17. Vyhodnocení ESI-MS pro LGS</i>	52
<i>Obr. 18. Vyhodnocení měření vodivosti pro roztok tenzidu LGS</i>	63
<i>Obr. 19. Závislost vodivosti na koncentraci roztoku tenzidu LGS měřená pomocí dílčích přísadků tenzidu</i>	65
<i>Obr. 20. Závislost CMC směsi LGS : SDS na jejím složení</i>	67
<i>Obr. 21. Závislost CMC směsi LGS : SDBS na jejím složení</i>	67
<i>Obr. 22. Závislost CMC směsi LGS : CPCl na jejím složení</i>	68
<i>Obr. 23. Závislost CMC směsi LGS : CPCl na jejím složení</i>	68
<i>Obr. 24. Závislost povrchového napětí na koncentraci roztoku tenzidu LGS</i>	69
<i>Obr. 25. Vliv koncentrace lauroyl glutamátu sodného na pH roztoku</i>	73
<i>Obr. 26. Křivky pěnivosti pro dané systémy v 50 min měření</i>	75

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Hodnoty HLB aplikačních skupin PAL [1]</i>	<i>16</i>
<i>Tab. 2. Teoretické hodnoty CMC v mmol/l pro C12GLUNa a C12GLUNa₂ [60], [64], [65]</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 3. Rozsahy použitých koncentrací pro pracovní roztoky</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 4. Příprava pufrů a jejich iontová síla I</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 5. Příprava směsí PT a ST, o různé koncentraci c sekundárního tenzidu ve směsi.....</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 6. Příprava směsí lauroyl glutamátu sodného o různé koncentraci NaCl.....</i>	<i>59</i>
<i>Tab. 7. Parametr molekulární interakce β zkoumaných binárních směsí.....</i>	<i>60</i>
<i>Tab. 8. Obsahu tenzidu x_M ve směsné mícely zkoumaných binárních směsí.....</i>	<i>60</i>
<i>Tab. 9. Hodnoty CMC [mmol/l] pro dané směsi tenzidů získané experimentálně (A), vypočteny z experimentálních hodnot (B) anebo vypočteny z teoretických hodnot CMC čistých tenzidů (C) na základě Clintonova vztahu.....</i>	<i>66</i>
<i>Tab. 10. Experimentálně získané hodnoty CMC [mmol/l] pro C12GLUNa v roztocích o různém pH, iontové síle I a v přítomnosti různých elektrolytů.....</i>	<i>72</i>
<i>Tab. 11. Výška vzniklé pěny [cm] v závislosti na čase t [min], koncentraci sekundárního tenzidu c ST [%] a obsahu Ca²⁺ iontů pro různé roztoky LGS.....</i>	<i>76</i>

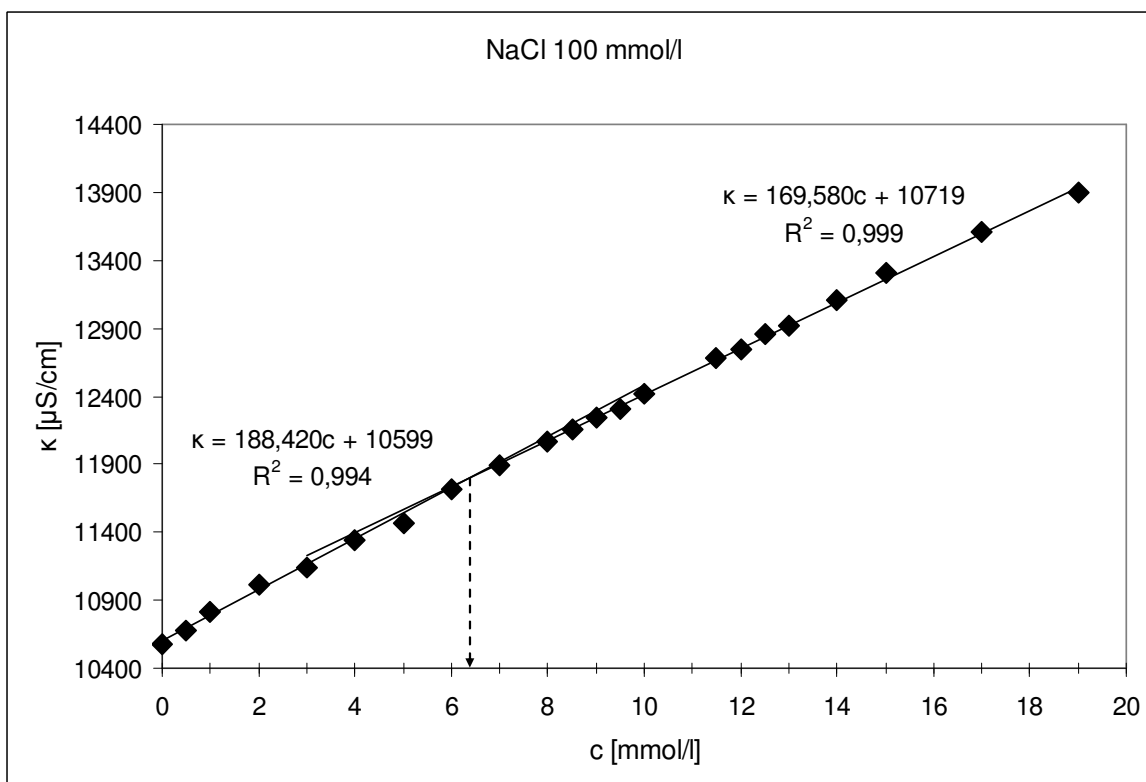
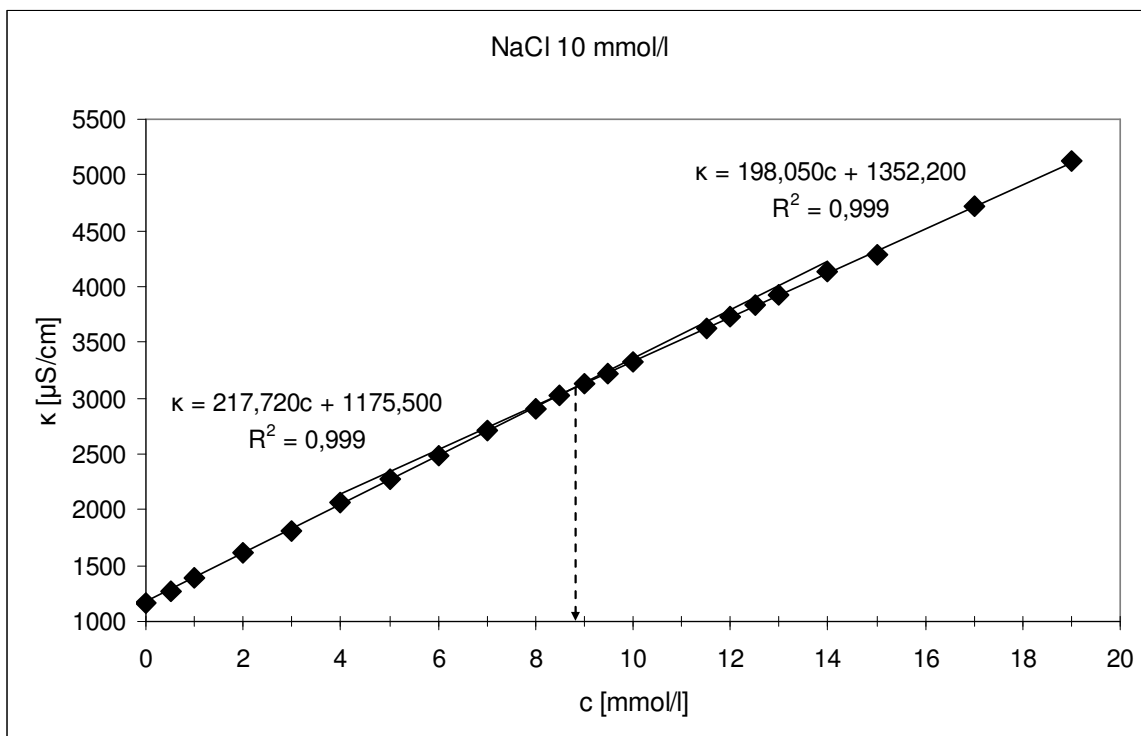
SEZNAM PŘÍLOH

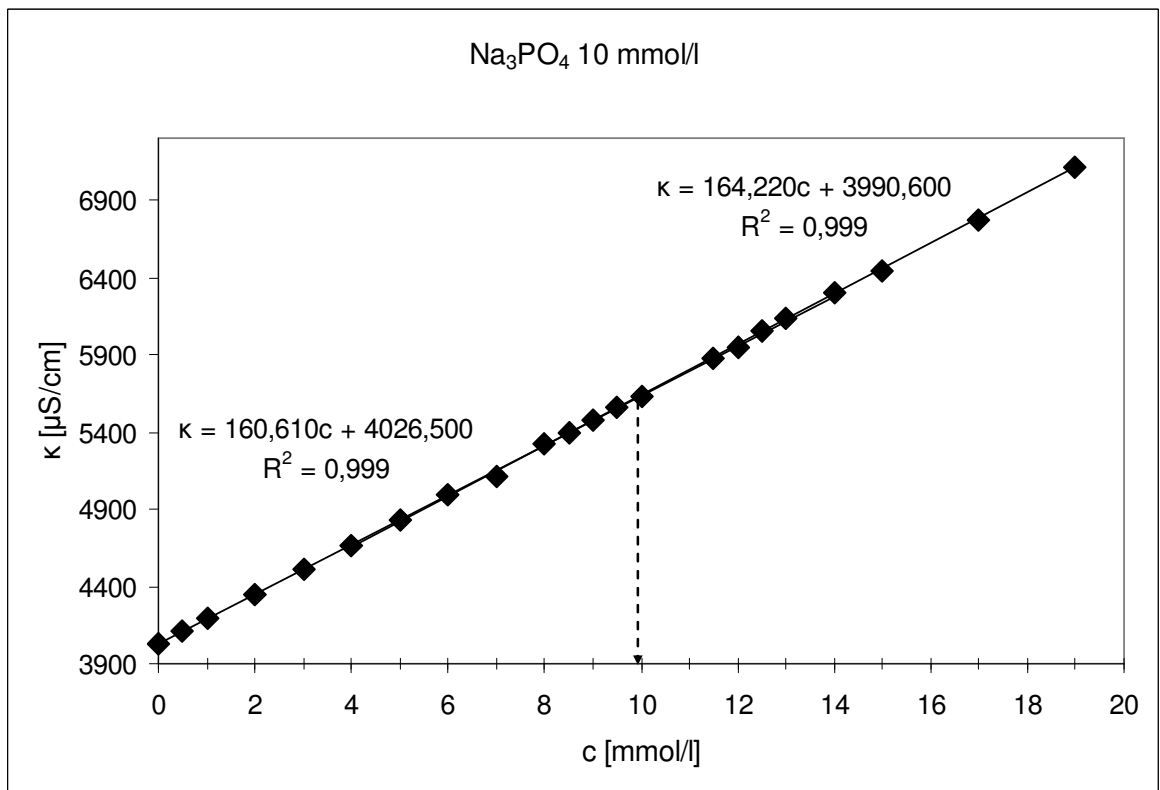
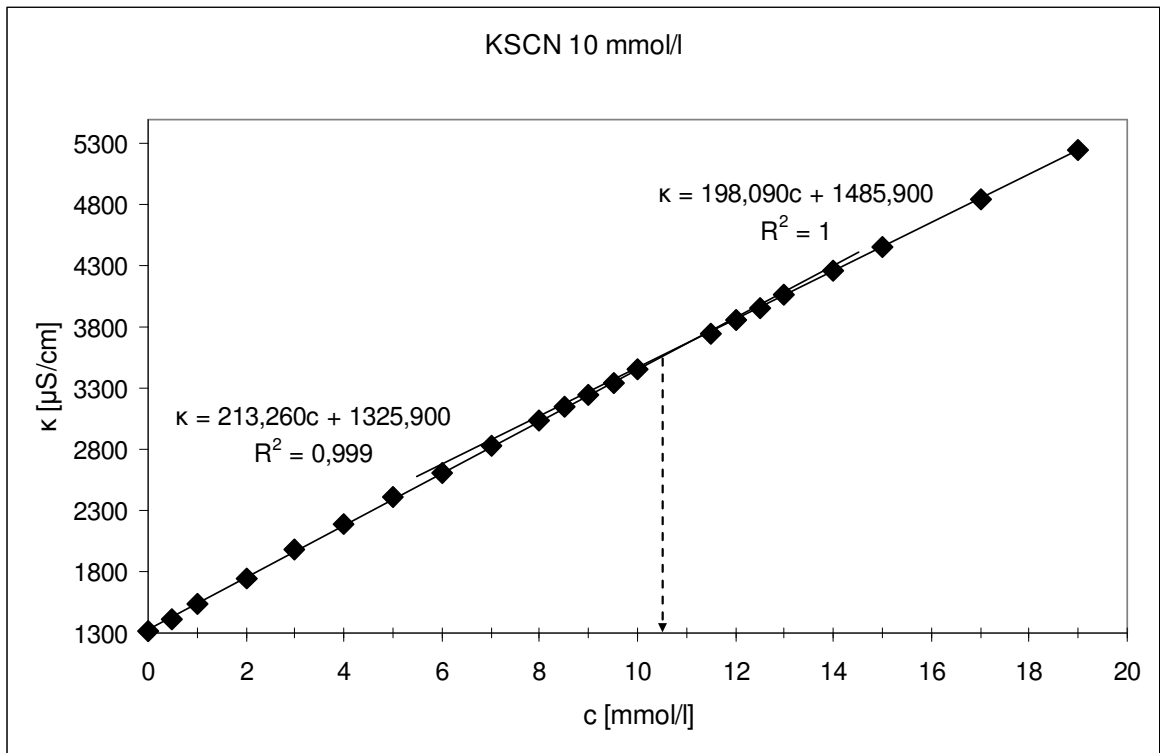
P I Vyhodnocení měření pro roztoky LGS v přítomnosti elektrolytů

P II Vyhodnocení měření pro roztoky LGS v přítomnosti pufřů

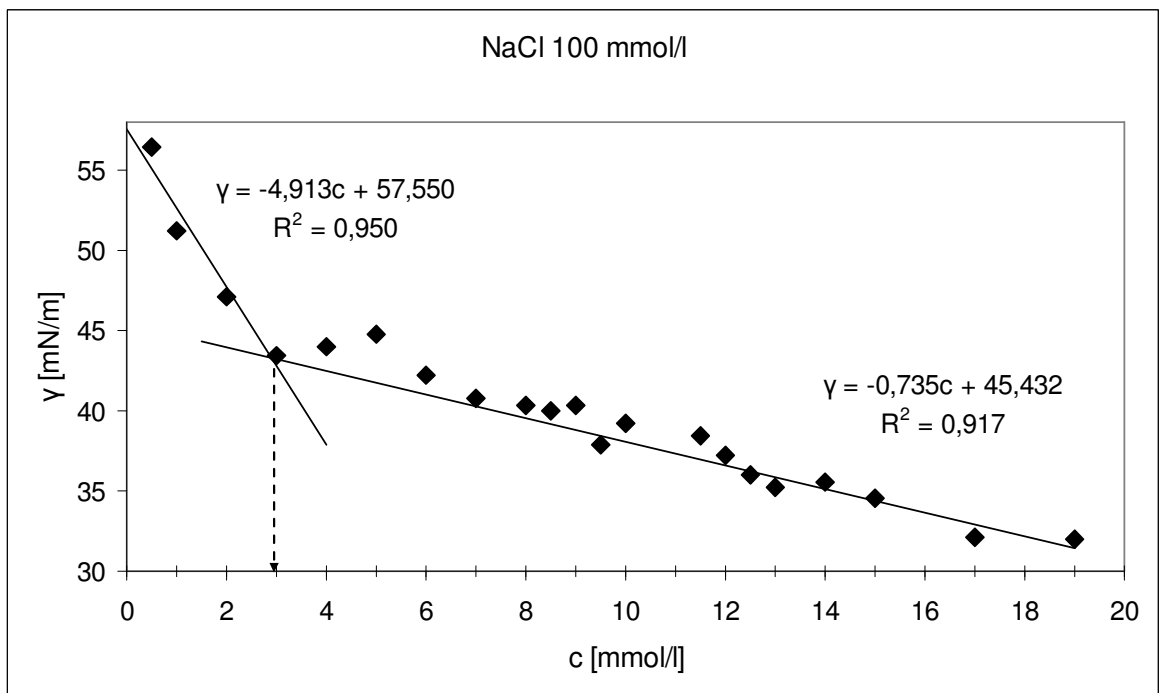
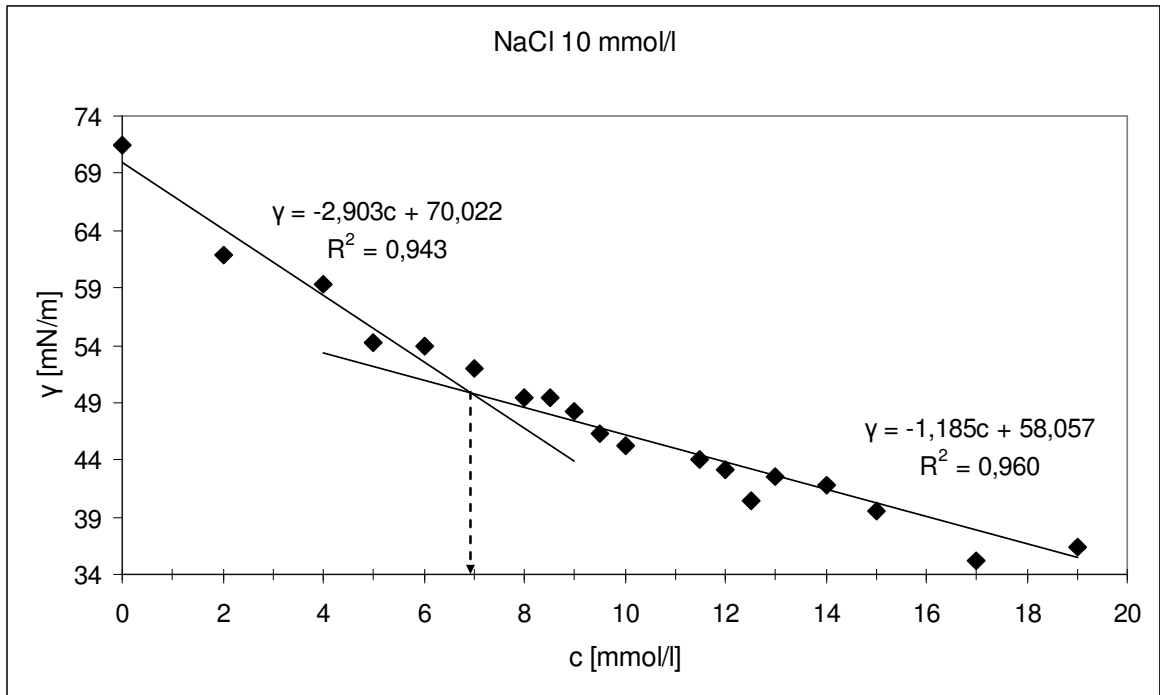
PŘÍLOHA P I: VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ PRO ROZTOKY LGS V PŘÍTOMNOSTI ELEKTROLYTŮ

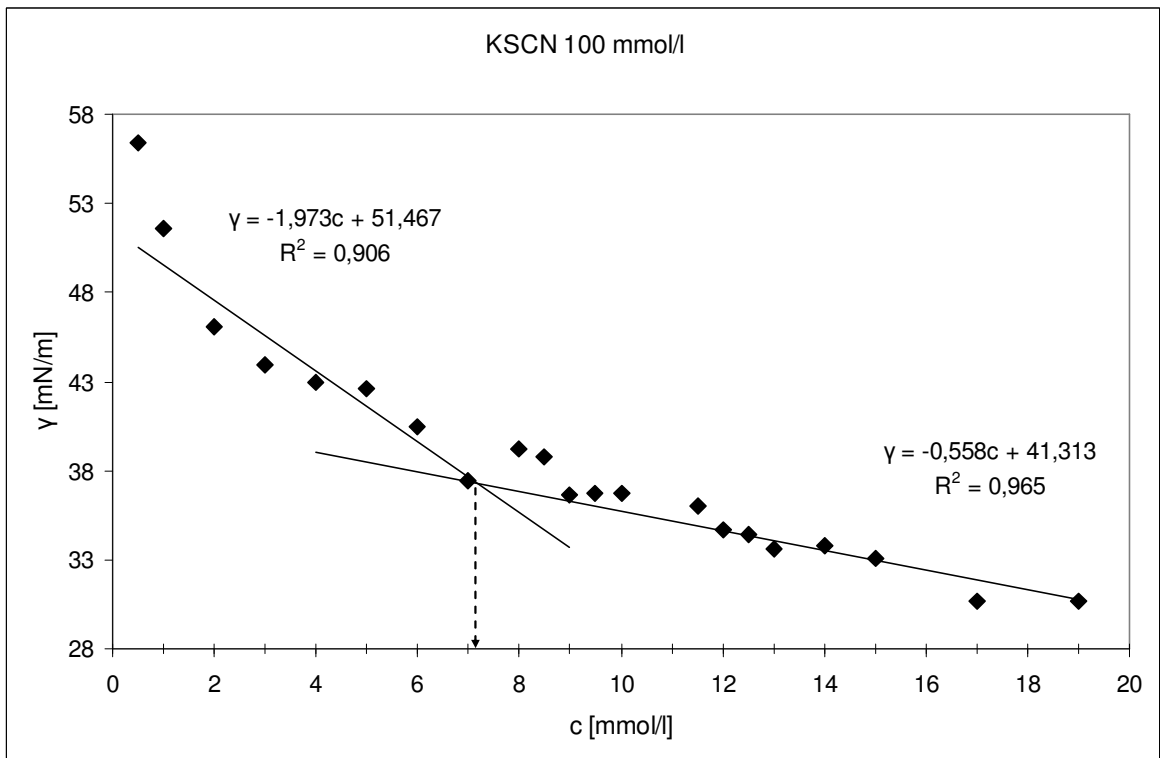
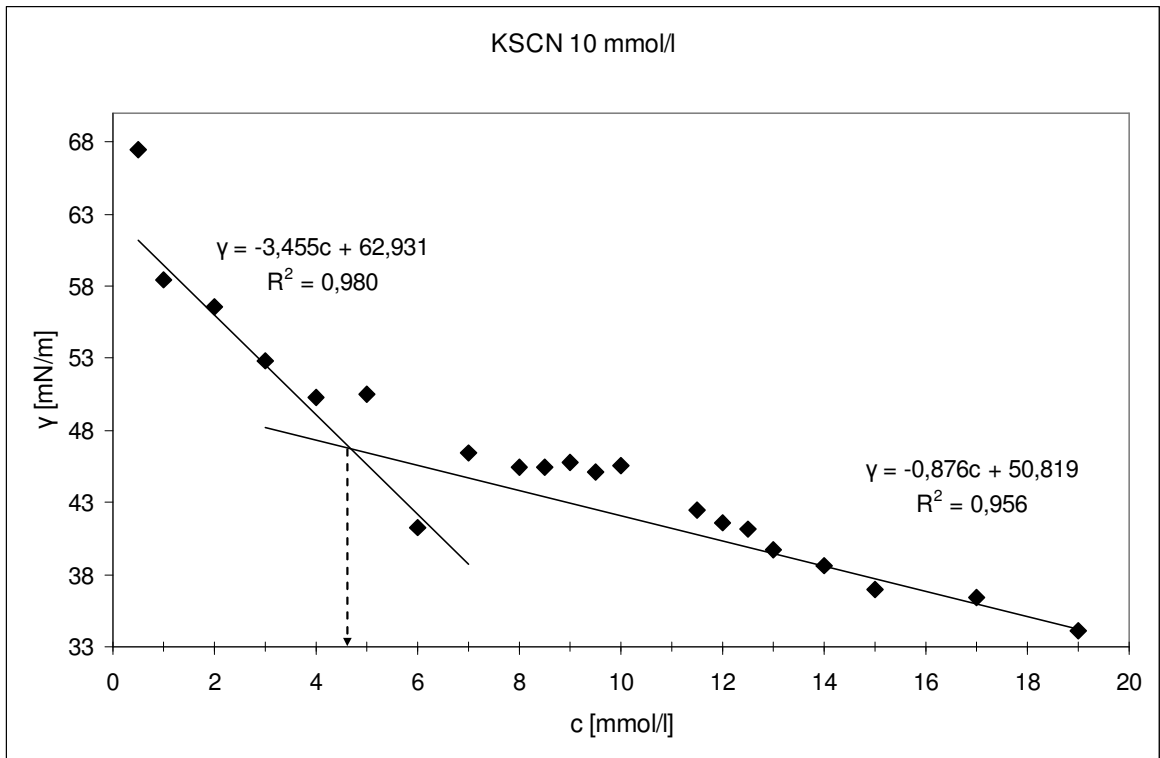
Konduktometrická měření:

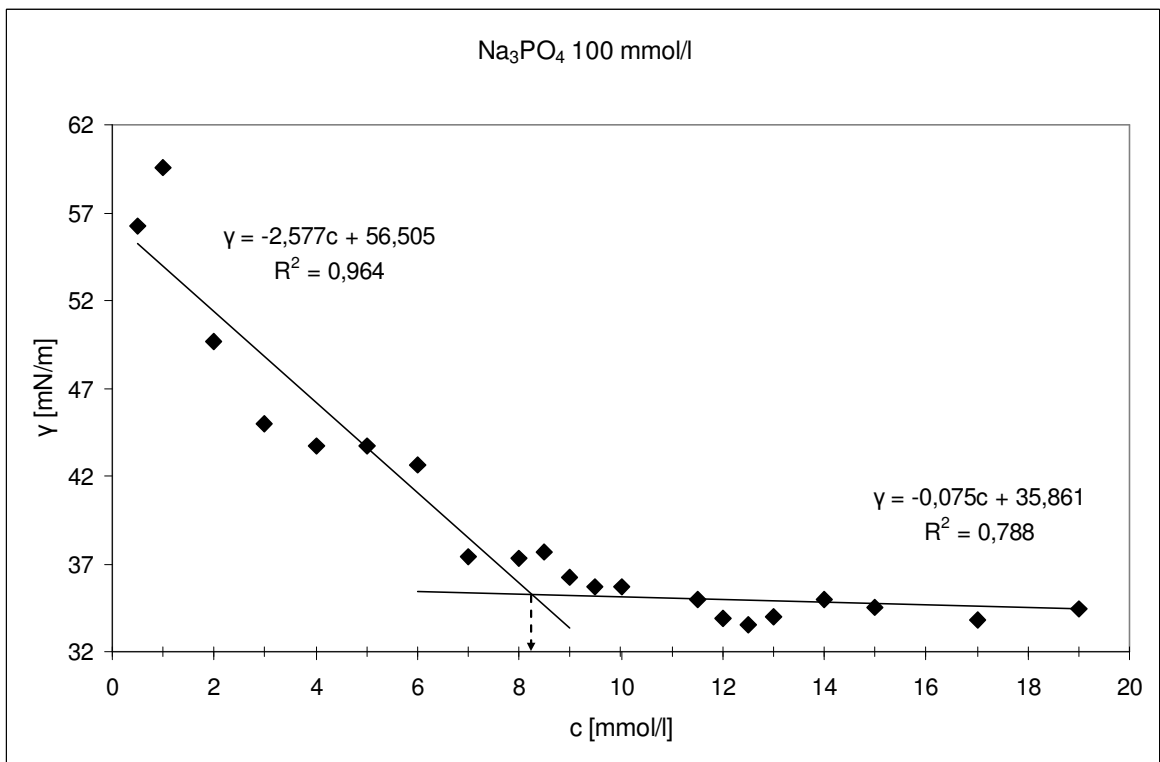
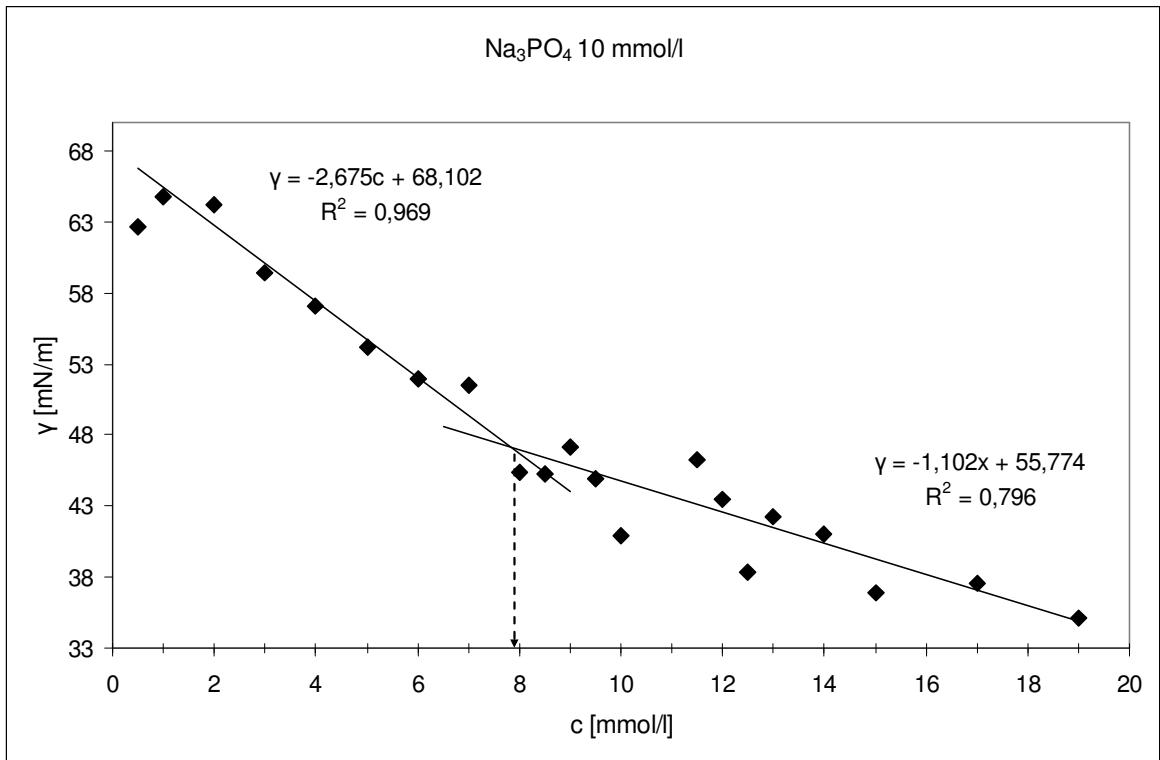




Tenziometrická měření:

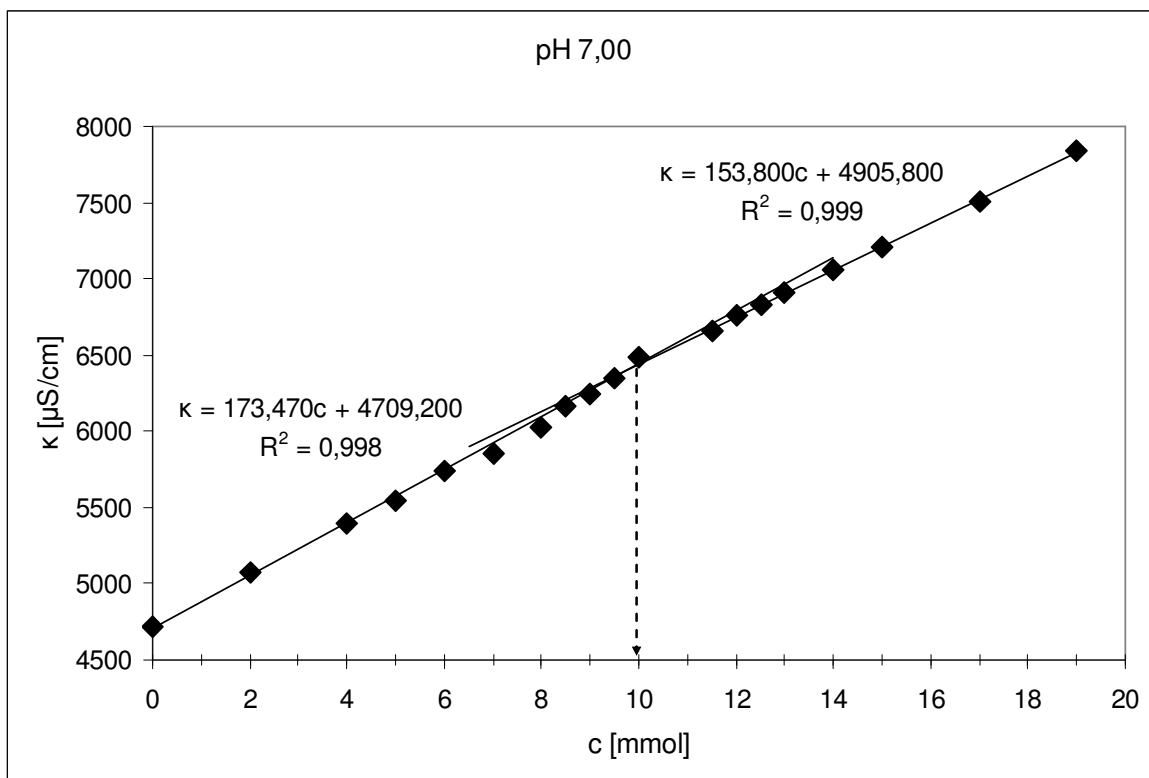
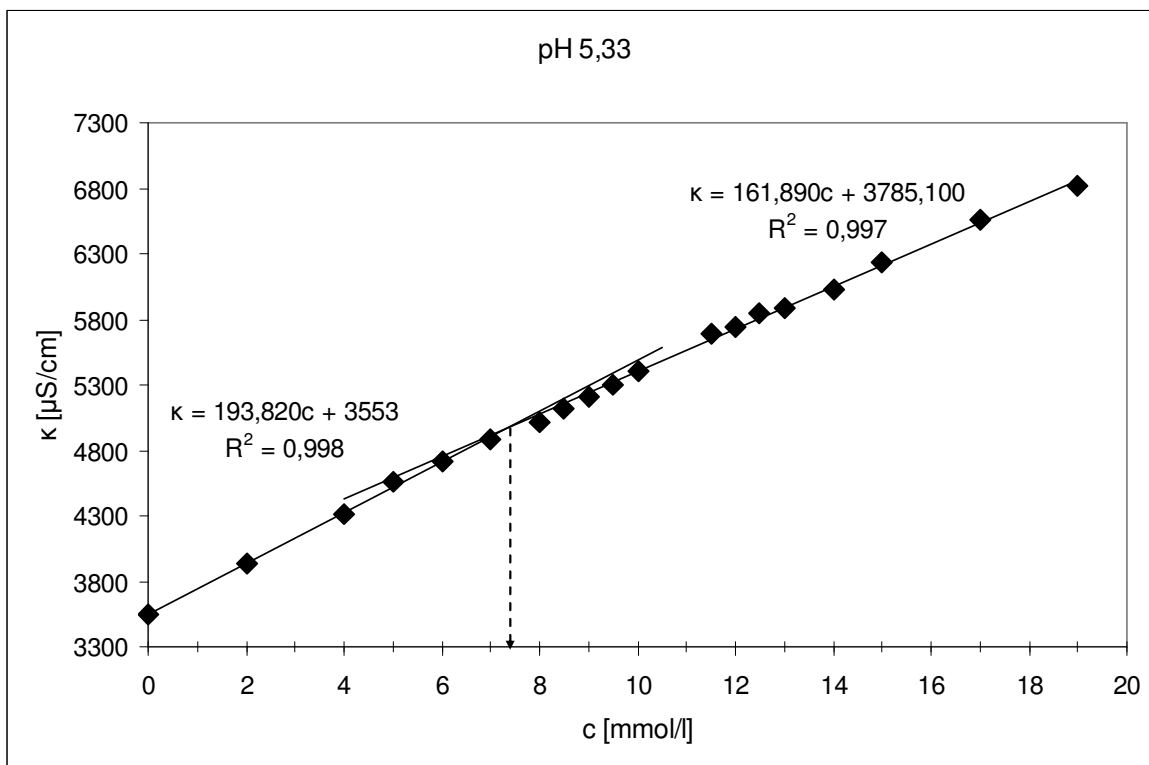


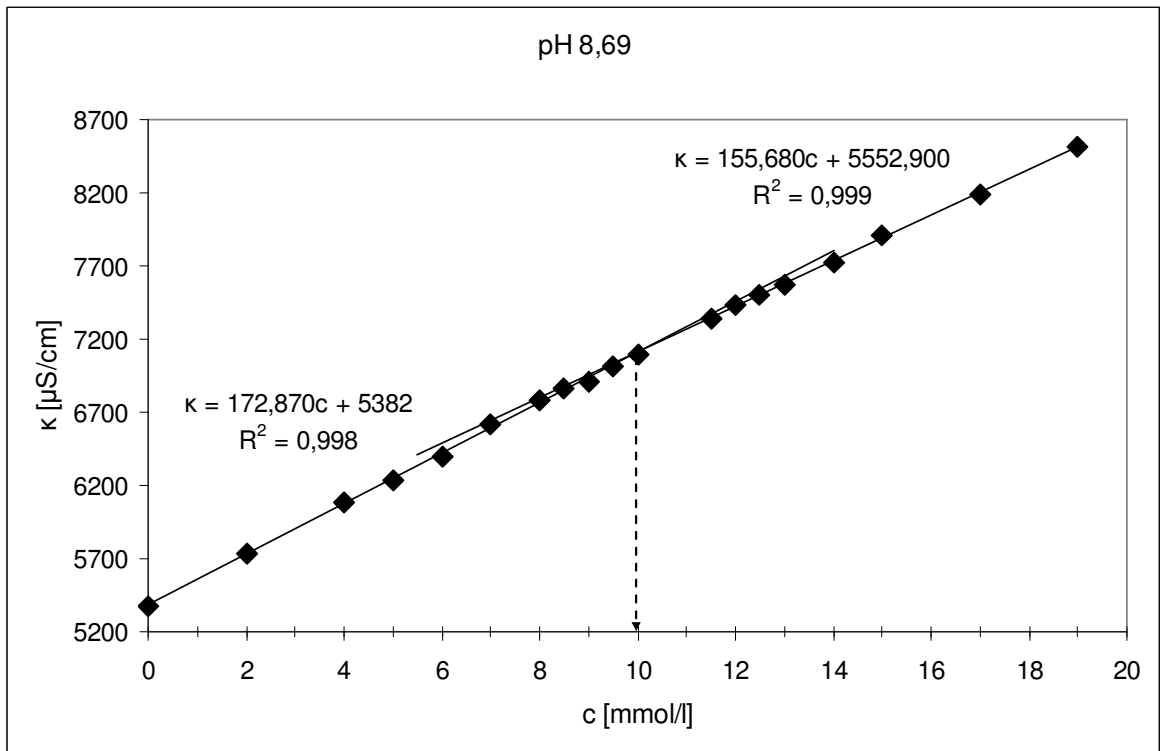




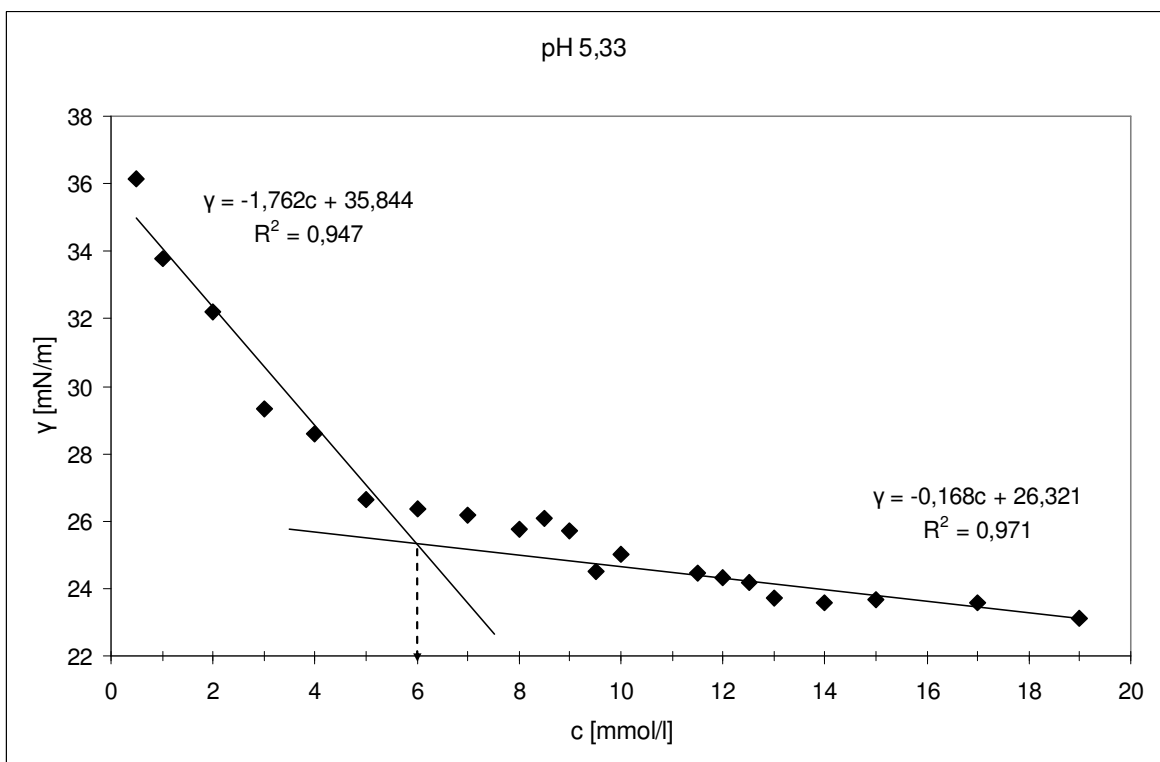
PŘÍLOHA P II: VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ PRO ROZTOKY LGS V PŘÍTOMNOSTI PUFRŮ

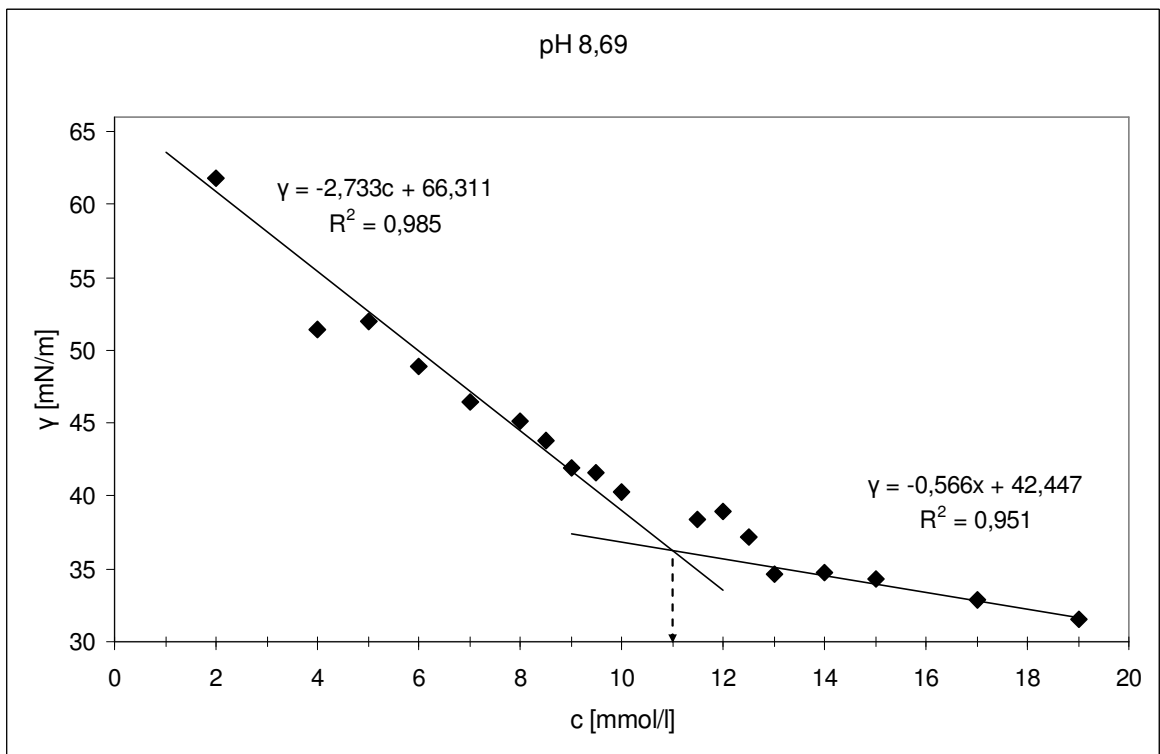
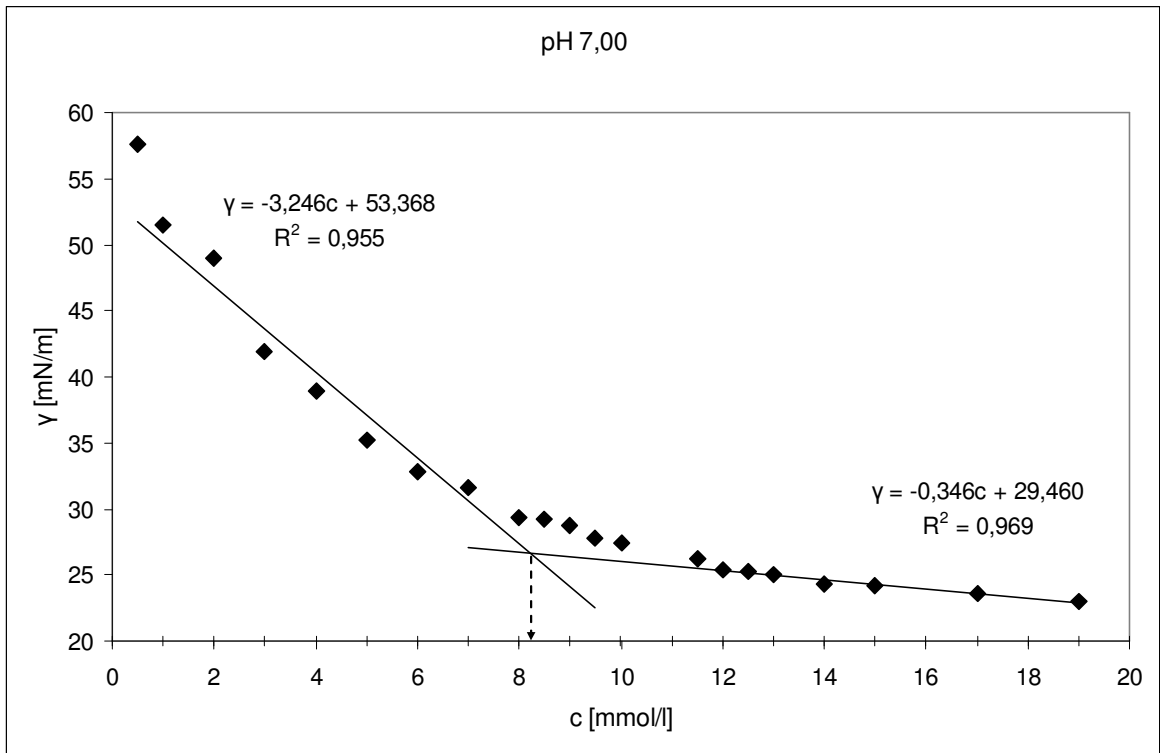
Konduktometrická měření:





Tenziometrická měření:





pH 10,50

