

# Gemini tenzidy

Nikola Kostková

---

Bakalářská práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Nikola Kostková**  
Osobní číslo: **T12481**  
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**  
Studijní obor: **Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Gemini tenzidy**

Zásady pro vypracování:

1. Definice gemini tenzidů (GT)
2. Struktura GT
3. Vlastnosti GT
4. Použití GT v praxi



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **F. M. Menger. and C. A. Littau, Gemini Surfactants: A New Class of Self-Assembling Molecules, J. Am. Chem. Soc., 1993,115, 1008310090.**
2. **S. K. Hait and S. P. Moulik, Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules, CURRENT SCIENCE, 2002, 82, 11011111.**

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.**

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání bakalářské práce:

**20. ledna 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**18. května 2016**

Ve Zlíně dne 20. ledna 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



Ing. Martina Černeková, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: NIKOLA KOSTKOVÁ

Obor: TVT&D

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu 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 5.5.2016

  
.....

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 nevydávalečně 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 nahlázení 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 přihlíží k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tématem bakalářské práce jsou gemini tenzidy (GT), které můžeme zařadit do relativně nové třídy tenzidů. V první části je stručně popsána obecná charakteristika tenzidů. V dalších částech je práce zaměřena na kationické GT, které patří mezi nejznámější a poté méně zkoumané anionické GT. Mezi základní charakteristiky byly zahrnuty především povrchově aktivní vlastnosti, které byly srovnávány s konvenčními tenzidy. Malá část je věnována aplikaci GT v kosmetických přípravcích, čisticích detergentech a novým typům GT, které jsou dobře biologicky rozložitelné.

Klíčová slova: gemini tenzidy, dimerní tenzidy, spacer, bis-kvartérní amoniové soli, povrchově aktivní látka.

## **ABSTRACT**

The topic of a bachelor's thesis is gemini surfactants (GT), which we can classify into relatively new class of surfactants. The first section briefly describes general characteristics of surfactants. In others parts of the thesis the focus is on cationic GT, which are among the best known and there are less examined anionic GT. Among basic characteristics were included primarily surface active properties, which were compared to conventional surfactants. A small part is dedicated to the application of GT in cosmetic products, cleaning detergents and new types of GT, which are well biodegradable.

Keywords: gemini surfactants, dimeric surfactants, spacer, bis-quaternary ammonium salts, surface active agent.

Velké poděkování patří především mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Ondřeji Rudolfovi, Ph.D. za vedení práce, věnovaný čas a vstřícné jednání.

Dále bych chtěla poděkovat známým, kteří mi byli nápomocni s problematikou překladů některých zdrojů.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Dále prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány.

Ve Zlíně

.....

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TENZIDY - OBECNĚ</b> .....	<b>12</b>
1.1 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA TENZIDŮ .....	12
1.2 POVRCHOVÉ JEVY.....	12
1.3 STRUKTURA .....	12
1.4 KLASIFIKACE TENZIDŮ .....	13
1.4.1 Klasifikace na základě hydrofobní složky .....	13
1.4.2 Klasifikace na základě iontového charakteru.....	13
Anionické tenzidy .....	14
Kationické tenzidy .....	14
Neionické tenzidy .....	14
Amfoterní tenzidy .....	14
1.4.3 Klasifikace podle HLB hodnoty.....	15
1.5 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI TENZIDŮ.....	15
1.5.1 Kritická micelární koncentrace (KMK, CMC) .....	15
1.5.1.1 Micely .....	16
1.5.2 Asociační číslo .....	16
1.5.3 Krafftova teplota .....	17
<b>2 GEMINI TENZIDY</b> .....	<b>18</b>
2.1 HISTORICKÉ ASPEKTY .....	19
2.2 STRUKTURA .....	19
2.3 CHARAKTERISTIKA.....	20
2.3.1 Povrchové chování .....	22
2.3.2 Hodnota CMC .....	22
2.3.3 Rozpustnost ve vodě .....	22
2.4 APLIKACE GEMINI TENZIDŮ.....	23
2.4.1 Čisticí prostředky a detergenty.....	23
2.4.2 Kosmetika a produkty osobní péče .....	24
<b>3 KATIONICKÉ GEMINI</b> .....	<b>25</b>
3.1 STRUKTURA .....	25
3.2 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ VLASTNOSTI.....	26
3.3 SOLUBILIZACE.....	27
3.4 EMULGAČNÍ VLASTNOSTI .....	27
3.5 ANTIMIKROBIÁLNÍ VLASTNOSTI .....	27
3.6 NOVÉ HYDROLYZOVATELNÉ A BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ KATIONICKÉ GEMINI .....	28
3.7 APLIKACE GEMINI TENZIDŮ.....	29
<b>4 ANIONICKÉ GEMINI</b> .....	<b>30</b>
4.1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ VLASTNOSTI.....	31
4.1.1 Kritická micelární koncentrace (KMK, CMC) .....	31
4.1.2 Asociační číslo .....	32



4.1.3	Krafftova teplota .....	32
4.1.4	Odolnost vůči tvrdé vodě .....	33
4.1.5	Tepelná stabilita .....	33
4.1.6	Anionické gemini se čtyřmi karboxylovými skupinami .....	34
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>35</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>		<b>36</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>41</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>42</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>		<b>43</b>

## ÚVOD

Gemini tenzidy (GT) jsou známy v odborné literatuře od roku 1935. Jsou tvořeny ze dvou a více identických nebo odlišných amfifilních částí. Významnou část struktury tvoří spacer, který spojuje hlavní skupiny. GT zdůraznila především nízká kritická micelární koncentrace a vysoká účinnost ve snižování povrchového napětí. Mezi další charakteristiky patří emulgační vlastnosti, antimikrobiální vlastnosti nebo tepelná stabilita.

Cílem práce bylo charakterizovat tento relativně nový druh tenzidů a zvýraznit jejich velmi dobré vlastnosti pro laboratorní i průmyslová odvětví.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 TENZIDY - OBECNĚ

Tenzidy jsou organické látky, které ve velké míře mění fyzikální a reakční podmínky na fázovém rozhraní. Výrazně ovlivňují energetické poměry na rozmezí fází, což se projevuje nejviditelněji snížením povrchového napětí, povrchové energie. Proto jsou tenzidy pro tuto schopnost cíleně využívány v mnoha oblastech lidské působnosti. [1, s. 15] [2]

### 1.1 Základní charakteristika tenzidů

Primární funkcí tenzidů je upravit rozhraní mezi dvěma nebo více fázemi, tak aby se snížila povrchová energie mezi jednotlivými podíly systému. Schopnost povrchově aktivních látek se soustředit na rozhraních vyplývá z jejich amfifilního charakteru – kombinace hydrofilních a hydrofobních částí molekul, funkčních skupin v téže molekule. [1, s. 15] [3]

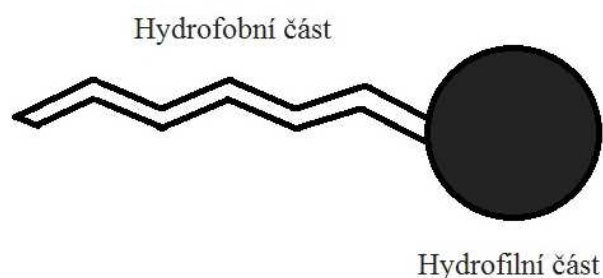
### 1.2 Povrchové jevy

Povrchové jevy mají rozhodující úlohu v technologických procesech jako flokulace, adsorpce, vytváření disperzí, suspenzí, pěn, emulgace, dále ve smáčecích procesech, ale také při praní, čištění a solubilizaci. V praktickém významu se uplatňují v heterogenních více-složkových a vícefázových soustavách. Homogenní část soustavy se označuje jako fáze. Fáze je oddělená od okolí fázovým rozhraním, na kterém se vlastnosti mění skokem.

[1, s. 15]

### 1.3 Struktura

Tenzidy mají povětšinou lineární strukturu. Jejich molekuly mají asymetrický bipolární charakter. Vždy obsahují dvě protikladné části, hydrofilní a hydrofobní. Označujeme je jako amfifilní. Hydrofilní část může být iontová nebo vysoce polární skupina, která může vykazovat určitou rozpustnost v molekule vody. Hydrofobní část tenzidů vytvářejí uhlovodíkové zbytky. [1, s. 18] [4]



Obr. 1: Obecné strukturní schéma tenzidů

## 1.4 Klasifikace tenzidů

Pro zlepšení přehledu a orientace ve sloučeninách z oboru tenzidů byla zavedena systematická klasifikace tenzidů podle několika pohledů na molekulu. [1, s. 28]

### 1.4.1 Klasifikace na základě hydrofobní složky

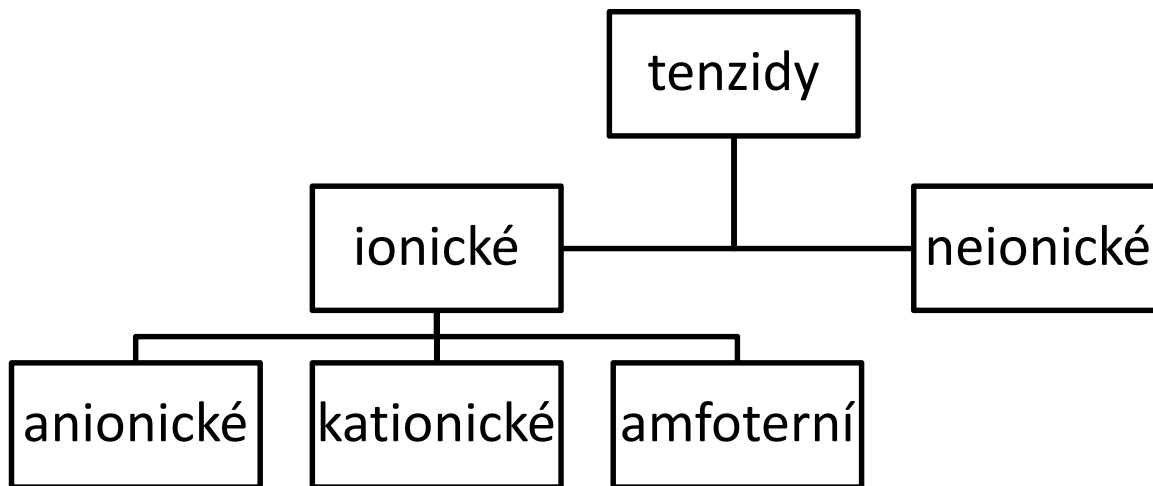
Hydrofobní složku tenzidů tvoří uhlovodíkové zbytky s dlouhým řetězcem a jejich kyslíkaté deriváty. Nicméně zde můžeme zahrnout i různé struktury, které můžeme rozdělit do několika skupin:

1. Alifatické uhlovodíky s řetězcem  $C_8-C_{20}$  uhlíkových atomů
2. Alicyklické struktury uhlovodíku
3. Aromatické uhlovodíky a hydroxylové sloučeniny
4. Polymerní aromatické uhlovodíky
5. Alkylované aromatické sloučeniny
6. Polymerní lineární makromolekulární sloučeniny
7. Ostatní hydrofobní zbytky [1, s. 28] [4]

### 1.4.2 Klasifikace na základě iontového charakteru

Podle iontové povahy polární skupiny se tenzidy rozdělují na dvě skupiny a rozsáhlé podskupiny. Tenzidy ionické, které se dále dělí na anionické, kationické, amfoterní a tenzidy neionické. Neionické povrchově aktivní látky mají hydrofilní složku, která není ionizována, ale je hydratována molekulami vody. Typické neionické tenzidy se skládají z polyoxyethylenu, polyoxypropylenu, alkanolamidů nebo esterů cukrů. Ionické tenzidy obsahují funkční skupiny, které ve vodném roztoku disociují, přičemž vzniknou záporně nebo kladně nabitě ionty, anebo jejich náboj molekuly závisí na pH prostředí. Tyto ionty jsou nositelé povrchové aktivity. [1, s. 30] [2, 3]

Podle toho, jak jsou tenzidy ve vodných roztocích disociované, rozeznáváme tyto skupiny:



Obr. 2: Schéma rozdělení tenzidů [1, s. 30]

### ***Anionické tenzidy***

Hydrofilní část je záporně nabitá skupina. Typické skupiny této části tenzidů jsou např. karboxyly ( $R-COO^-M^+$ ), sulfonáty ( $R-SO_3^-M^+$ ), sírany/sulfáty ( $R-OSO_3^-M^+$ ), nebo fosfáty ( $R-OPO_3^-M^+$ ); Kde  $M^+$  je nejčastěji kovový nebo amonný kationt.

### ***Kationické tenzidy***

Hydrofilní část nese pozitivní náboj, jako například kvarterní amoniové soli ( $R_4-N^+X^-$ ). Čtyři R-skupiny mohou nebo nemusí být všechny stejné.

### ***Neionické tenzidy***

V tomto případě hydrofilní část nemá náboj, ale rozpustnost ve vodě bývá odvozována z vysoce polárních skupin jako je polyoxyethylen nebo polyoxypropylen (POE nebo  $R-CH_2CH_2O-$ , POP nebo  $R-CH_2(CH_3)CH_2O-$ ).

### ***Amfoterní tenzidy***

Molekula obsahuje nebo může potenciálně obsahovat jak negativní náboj, tak i kladný náboj, jako jsou například sulfobetainy  $R-N^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ . [4]

### 1.4.3 Klasifikace podle HLB hodnoty

HLB hodnota je definována jako rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly. Může se jednat o vzájemný poměr polární části nebo polárních skupin a nepolárního zbytku podmíněné afinity molekul tenzidu k vodě a ke slabě polárním organickým rozpouštědlům. Poměr těchto afinit představuje hydrofilně-lipofilní rovnováhu sloučeniny. Tento poměr je vyjádřený bezrozměrným číslem. Neiontovým tenzidům se přiřazují hodnoty 0 až 20. Tenzidy můžeme podle hodnoty HLB rozdělit do těchto aplikačních skupin: emulgátory, smáčedla, detergenty a solubilizátory. Rozsahy hodnot HLB je uvedený v tabulce 1. Jednotlivé hodnoty se však mohou podle literárního zdroje lišit i podle způsobu výpočtu HLB (Griffin, 1949 nebo Davies, 1957) nebo podle způsobu stanovení.

Tab. 1: Hodnoty HLB hlavních aplikačních skupin tenzidů [1, s. 39]

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

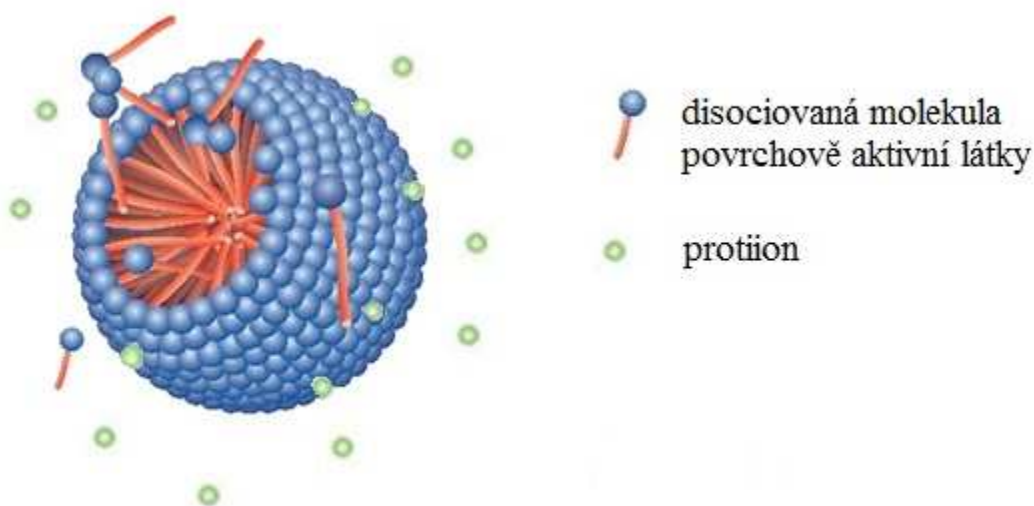
## 1.5 Fyzikálně-chemické vlastnosti tenzidů

### 1.5.1 Kritická micelární koncentrace (KMK, CMC)

Kritická micelární koncentrace je koncentrace, při které dochází k tvorbě micel. Tato koncentrace není příliš vysoká, pro různé látky kolísá v rozmezí  $10^{-5}$  až  $10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Hydrofobní část v povrchově aktivních molekulách má mimořádně malou rozpustnost ve vodě a hydrofilní část má velmi malou rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. Proto hydrofobní efekt řídí povrchové monomery za vzniku samoorganizujících agregátů nad kritickou micelární koncentrací. Tyto agregáty se nazývají micely. Kritická micelární koncentrace závisí na délce a struktuře uhlovodíkového řetězce, na vlastnostech hydrofilní skupiny, na přítomnosti dalších látek v roztoku (ionty, organická rozpouštědla) a do jisté míry také na teplotě a tlaku. Např. SDS má CMC 7–10 mM, hexadecyltrimethylamonium-bromid (CTAB) má CMC 0,92 mM, Triton™ X-100 má CMC 0,2–0,9 mM. [5, 8, 9]

### 1.5.1.1 Micely

Micely jsou zvláštní útvary, které vznikají agregací molekul PAL po dosažení CMC. Pro vytvoření stabilní struktury agregátu je důležitá amfifilní struktura molekul a existence Van der Waalsových sil. Podle toho, která část je ve styku s rozpouštědlem, mohou být micely lyofobní či lyofilní. U lyofobních micel ve vodném prostředí není potřeba ke vzniku micel umělá stabilizace. Velikost a koncentrace micel je dána okamžitými stavovými veličinami (teplota, tlak), nikoliv minulostí systému. Tyto systémy jsou termodynamicky stabilní. Ve vodném prostředí, je tvořeno jádro micelami uhlovodíkového řetězce PAL, které jsou navzájem propletené. Polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely, a tím je dosaženo minimálního styku hydrofobních částí molekuly s molekulami vody. Pokud je PAL ionogenní, disociují polární skupiny. Vznikají nabité micely, které jsou obklopeny elektrickou dvojvrstvou tvořenou disociací vzniklými protiionty. [6, 7, 8, 9, 10]



Obr. 3: Schéma ionogenní micely [7]

### 1.5.2 Asociační číslo

Asociační nebo agregační číslo je další z charakteristik tenzidů. Toto číslo udává počet molekul povrchově aktivní látky, které tvoří danou micelu. S délkou uhlovodíkového řetězce asociační číslo roste a klesá s velikostí plochy, kterou na povrchu micely zaujímá jedna polární skupina. Závisí na chemické struktuře micelárního koloidu i na fyzikálních podmínkách. Parametry běžných micel se pohybují v rozmezí 30–150. Např. SDS má asociační číslo 62, hexadecyltrimethylamonium-bromid 170 a Triton™ X-100 má asociační číslo v rozsahu 100–155. [5, 10, 11]



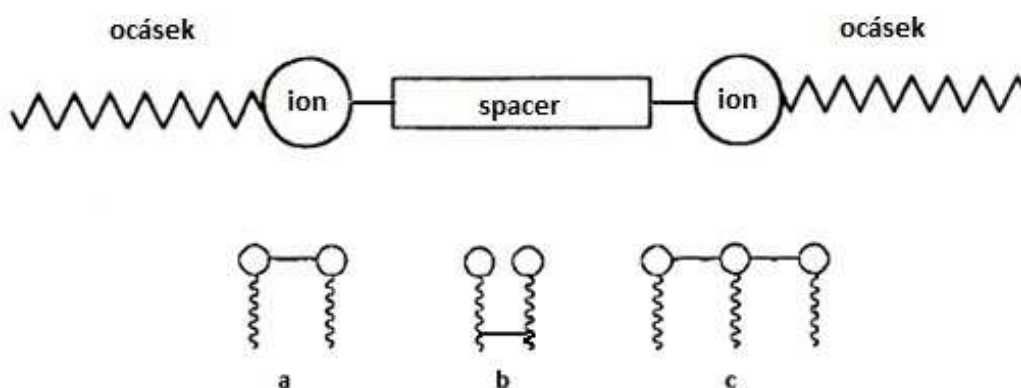
### 1.5.3 Krafftova teplota

Při Krafftově teplotě se kritická micelární koncentrace CMC protíná s teplotní závislostí. S rostoucí teplotou se CMC může zvyšovat nebo snižovat. Molekuly PAL s amfifilní stavbou mají neobvyklý průběh rozpustnosti v závislosti na teplotě. Micely se v roztoku nemohou tvořit, pokud je při nízkých teplotách koncentrace nasyceného roztoku nižší než CMC. Teplota, která stoupne na hodnotu, při níž je rozpustnost rovna CMC, označujeme jako Krafftova teplota  $T_K$ . Krafftovu teplotu je možno snížit např. přidáním některých alkoholů.

Na neionické povrchově aktivní látky se Krafftova teplota nevztahuje. Jejich rozpustnost klesá s rostoucí teplotou a to z důvodu narušování hydratačního obalu hydrofilních skupin molekuly, který zabezpečuje rozpustnost neionických PAL ve vodě. Teplota, při které neionická PAL „vypadne“, vykrystalizuje z roztoku, jako tuhá látka se nazývá bod zákalu, cloud point. [9, 10, 11, 12, 13]

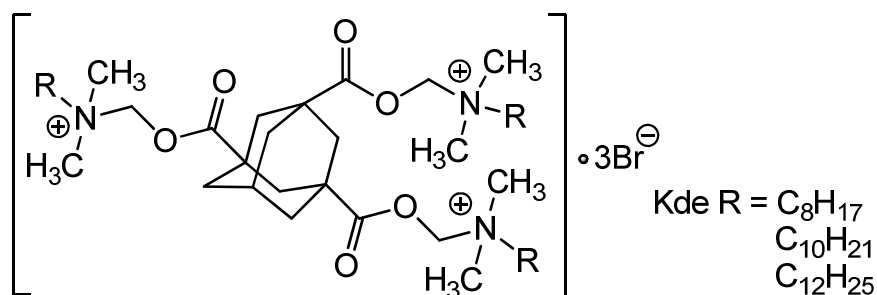
## 2 GEMINI TENZIDY

Gemini tenzidy (GT) neboli též dimerní tenzidy tvoří relativně novou třídu tenzidů vytvořených ze dvou a více identických nebo odlišných amfifilních částí, které mají strukturu konvenčních monomerních tenzidů spojených specifickou částí nazývanou spacer. Spacer může být hydrofobní nebo hydrofilní, dále může mít charakter ohebného řetězce nebo rigidní sestavy atomů. Mezi rigidní spacery můžeme zařadit například vinyl, acetylen, fenylen nebo stilben a nebo heterocyklické struktury. Kationické GT mají často navázaný butylenový spacer. Je zde kladen důraz na to, že spacer musí spojit dvě amfifilní poloviny v jedné úrovni nebo v blízkosti vedoucích skupin. Potenciál pro obměny struktur GT je široký. Ve skutečnosti je možné spojit jakékoliv dvě stejné nebo různé konvenční amfifilní skupiny pomocí spaceru, čímž se vytvoří symetrický nebo nesymetrický gemini surfaktant. První studie gemini povrchově aktivních látek zdůraznila, že jsou schopny účinně snižovat povrchové napětí vody.



Obr. 4: Schématické znázornění gemini tenzidů [15, 23]

Na obrázku 4 v části a) vidíme znázornění dimerního surfaktantu se spacerem spojující dvě hydrofilní skupiny. V části b) je spacer např. uhlovodíkový řetězec a spojuje dva amfifilní zbytky v místech konců alkylových řetězců. Ve skutečnosti jde o tzv. bola-formu s rozvětveným alkylovým řetězcem. Bola-forma je amfifilní molekula, která má hydrofilní skupiny na obou koncích dostatečně dlouhého hydrofobního uhlovodíkového řetězce. V části c) je znázorněn trimerní surfaktant. Další možné rozložení trimerního surfaktantu je znázorněno na obrázku 5, kde je jako centrální spacer použit uhlovodíkový skelet adamantanu. [14, 15,17]



Obr. 5: Trimerní gemini tenzid [17]

## 2.1 Historické aspekty

Gemini tenzidy jsou známy v odborné literatuře od roku 1935. Nejvíce podložených informací bylo získáno z odborné literatury od roku 1971, kdy Bunton a spol. publikovali svůj článek [16]. Autoři se zabývali syntézami gemini tenzidů na základě bis-kvartérních amoniových solí a zkoumali, jak tyto sloučeniny ovlivňují rychlost některých chemických reakcí. Tomuto tématu se rovněž věnoval Devinsky a spol., který syntetizoval bis-kvartérní amoniové GT s širokou variací struktur a taktéž Okahara a spol., který syntetizoval velký počet anionických gemini tenzidů. Různorodost GT, které byly syntetizovány do této doby, je velmi různorodá a bohatá. Mezi GT můžeme nalézt skupiny anionické, kationické, amfoterní i neionické tenzidy se všemi možnými druhy spaceru. [15, 16, 19]

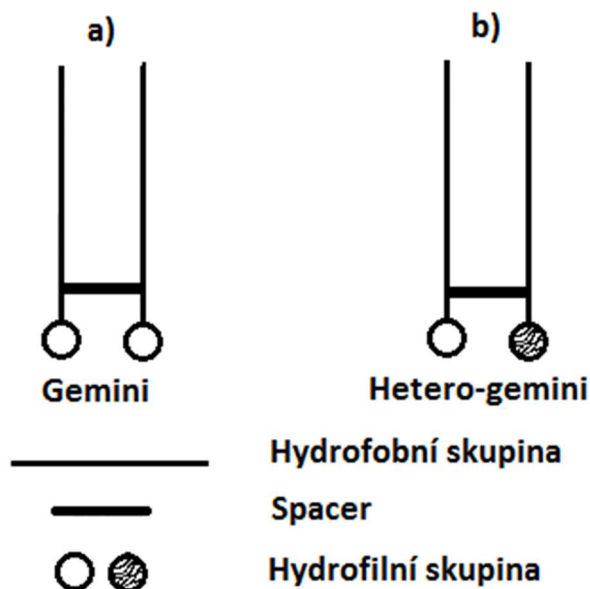
## 2.2 Struktura

Důležitými rysy GT jsou:

- a) všechny gemini mají přinejmenším dva hydrofobní řetězce a dvě ionické nebo polární skupiny.
  - b) velký podíl variací existuje ve vlastnostech spaceru. Může mít například dvě krátké nebo dvanáct dlouhých methylenových skupin; pevné, zvané též rigidní nebo ohebné řetězce polárního nebo nepolárního charakteru.
  - c) polární skupina může být pozitivní, negativní nebo může být neutrální náboj.
  - d) ačkoliv má většina gemini tenzidů identické polární skupiny nebo dva identické řetězce, můžeme se setkat i s asymetrickými GT.
  - e) syntetizovány jsou GT i se třemi nebo více polárními nebo nepolárními skupinami.
- [15, 19]

GT mají díky své struktuře jedinečné vlastnosti. Na obrázku 6 a) je znázornění jejich pravidelné struktury a v části obrázku 6 b) je heterogenní, asymetrická struktura.

Povaha a struktura spaceru mezi dvěma hlavními skupinami je rozhodující pro vlastnosti GT, protože spacer může být použit pro manipulaci s hydrofobními interakcemi, například omezit elektrostatické odpuzování mezi hydrofilními skupinami iontové povahy.

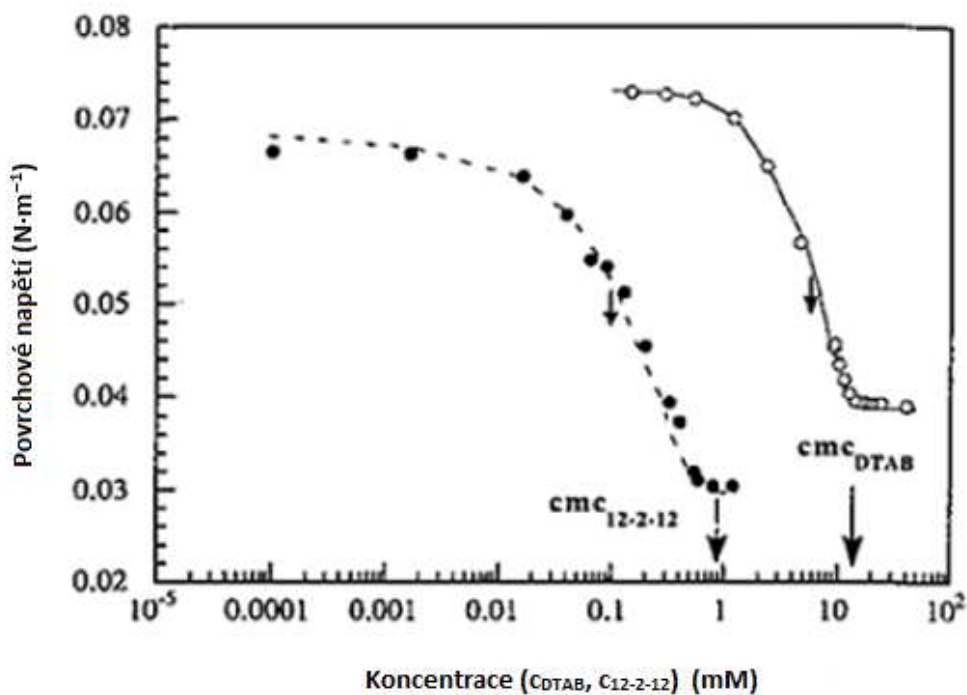


Obr. 6: Chemická struktura gemini tenzidů

a) pravidelná struktura; b) asymetrická struktura [15, 19]

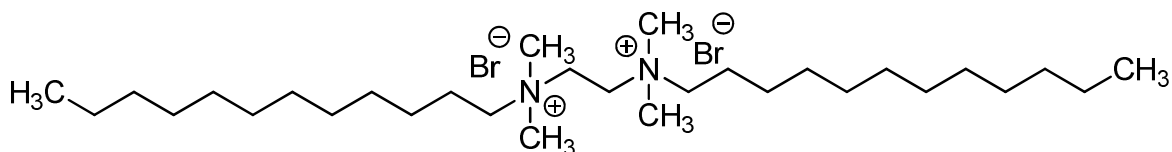
### 2.3 Charakteristika

Gemini tenzidy se vyznačují nízkou hodnotou CMC, která je o jeden až dva řády nižší než u odpovídající konvenční povrchově aktivní látky anebo k látce, která byla autory publikací vybrána jako referenční. Na obrázku 7 je znázorněn průběh poklesu povrchového napětí v závislosti na koncentraci dvou kationických PAL. Dimerní PAL 12-2-12 [dimethylen-1,2-bis(dodecyldimethylamonium-bromid)] a známé DTAB (dodecyltrimethylamonium-bromid). Z grafu můžeme vypočítat, že dosažené minimální povrchové napětí roztoku je u GT přibližně o  $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  nižší než u DTAB. Proto se také v literatuře uvádí, že hodnota C20 je pro GT nižší. Hodnota koncentrace C20 znamená, že dané množství povrchově aktivní látky sníží povrchové napětí vody o  $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

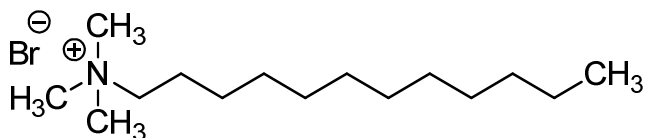


Obr. 7: Graf změny povrchového napětí a koncentrace C20 pro DTAB a 12-2-12 [15]

Z obrázku 7 je také vidět, že hodnota CMC pro molekulu 12-2-12 je přibližně 0,14 mM. Naproti tomu CMC pro známou látku DTAB je 6,8 mM.



Obr. 8: Chemická struktura dimerní PAL 12-2-12 [dimethylen-1,2-bis(dodecyldimethylamonium-bromid)] [15]



Obr. 9: Chemická struktura DTAB  
(dodecyltrimethylamonium-bromid) [15]

Vodné roztoky některých gemini tenzidů s krátkým spacerem mohou mít velmi nízkou viskozitu při relativně nízké koncentraci, přičemž roztok odpovídající monomerní povrchově aktivní látce zůstává viskóznější. [14, 15]

### 2.3.1 Povrchové chování

Plocha „zaplněná“ molekulou v nasycené monovrstvě na rozhraní voda-vzduch, vytvořená z gemini tenzidů s polyethylenovým spacerem ( $m$ - $s$ - $m$  surfaktant, kde  $s$  je délka spaceru a  $m$  je délka ocásku uhlovodíkové skupiny) nemá monotónní závislost na  $s$ . Pro daný příklad plocha s rostoucím spacerem  $s$  roste maximálně do velikosti 10–12 CH<sub>2</sub> skupin a následně se snižuje pro vyšší  $s$ . [15]

### 2.3.2 Hodnota CMC

Pro konvenční (monomerní) PAL se CMC obvykle snižuje monotónně s nárůstem počtu CH<sub>2</sub> skupin z důvodu zvýšené molekulové hydrofobnosti. V případě  $m$ - $s$ - $m$  surfaktantu pro nárůst velikosti  $s$  je tato situace mírně rozdílná. Nejnižší CMC pro dané uspořádání lze dosáhnout při velikosti spaceru 4–6 methylenových jednotek. Podobná závislost byla uvedena i pro Krafftovu teplotu a maximum micelizační entalpie. [15]

### 2.3.3 Rozpustnost ve vodě

Hydrofilní skupina gemini tenzidů má vliv na rozpustnost ve vodě tak i k toleranci přítomnosti dvoj a vícemocných kationtů kovů (tvrdá voda), má vliv na pěnotvornost a další vlastnosti. Rozpustnost GT ve vodě značně závisí na jejich chemické struktuře. Následující strukturální faktory zvyšují rozpustnost GT ve vodě:

1. Kratší spacery jsou pro rozpustnost výhodnější nežli delší;
2. Rozvětvení hlavních hydrofobních řetězců;
3. Hydrofilní skupiny umístit v centrální části molekuly;
4. Zavedením nenasycených vazeb;
5. Zavedením polárních skupin mezi hlavní hydrofobní řetězce a hydrofilní skupiny;
6. Do struktury molekuly použít spacer s hydrofilním charakterem nežli rigidní a hydrofobní [15]

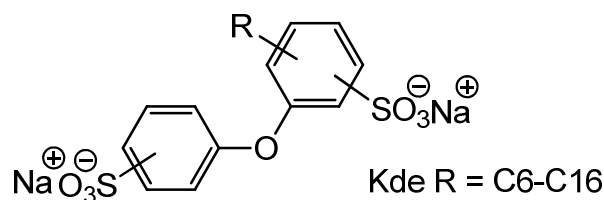
## 2.4 Aplikace gemini tenzidů

Jak již bylo zmíněno, gemini tenzidy jsou pozoruhodně lepší než konvenční povrchově aktivní látky v mnoha ohledech. Mají mnohem nižší CMC, nižší hodnoty koncentrace C20 a taky nižší Krafftovu teplotu. Tyto výhody vedly mnohé vědce, výzkumníky a výrobce k vývoji nových druhů gemini tenzidů pro průmyslové, zemědělské, biologické nebo každodenní použití. Některé gemini tenzidy s konkrétními aplikacemi byly zavedeny do praxe jako komerční produkty, jednotlivě nebo ve směsi s jinými PAL.

### 2.4.1 Čisticí prostředky a detergenty

Nižší hodnoty CMC gemini tenzidů znamenají, že koncentrace nutná k dosažení CMC v roztoku je mnohem nižší. To může mít za následek nižší toxicitu, žádné nebo minimální podráždění pokožky a také vyšší účinnost při solubilizaci ve vodě nerozpustného materiálu. GT s krátkými a nerozvětvenými řetězci a krátké vazby mezi hydrofilními skupinami vykazují vynikající dynamickou smáčivost. Například GT hydrogenfosforečnan sodný  $\{C_mH_{2m+1}OCH_2CH(CH_2)[OP(O)(O^- Na^+)(OH)]_2Y$ , kde  $Y=O(CH_2CH_2O)_x$ , má dobré pěnotvorné vlastnosti, zatímco tetrasodné soli této kyseliny nevykazují téměř žádné pění při testování 0,1% roztoku.

Komerční GT Dowfax™ společnosti Dow Chemical Company jsou k dispozici s jedním nebo dvěma alkylovými řetězci v rozmezí od C6 do C16. Jde o alkylované difenyloxiddisulfonáty (ADPODS). Tyto komerční PAL se používají v čisticích prostředcích a při zpracování textilu. Jsou známy pro jejich vynikající toleranci k elektrolytům, bělicím schopnostem a dobré detergenci při nízkých teplotách. Jeden z Dowfax surfaktantu je například MAMS = monoalkyldifenylethersulfonát nebo DADS = dialkyldifenyletherdisulfonát. [6, s.100] [20, 21]



Obr. 10: Obecná chemická struktura tenzidů Dowfax™

### 2.4.2 Kosmetika a produkty osobní péče

Gemini tenzidy jsou v hledáčku výrobců kosmetiky, šamponů, pleťových vod a výrobků pro osobní péči. Zanechávají jemný pocit na kůži a nijak ji nedráždí. Například gemini sulfoestery se strukturou  $[C_{12}H_{25}CH(SO_3^-Na^+COOCH_2)_2]$  nezanechávají žádné zarudnutí pokožky nebo ani kožní vyrážku.

Deodoranty, spíše antiperspiranty se používají pro osobní hygienu k odstranění a zamaskování nepříjemného tělesného pachu, který vzniká v důsledku bakteriálního rozkladu potu, a to zejména v oblasti podpaží. Zápach může být omezen pomocí přípravku, který inhibuje sekreci potu nebo jeho rozkladu. Typické účinné látky jsou aluminiumchlorhydráty nebo kyselina citronová, ale jejich inhibiční účinek vykazuje jen omezenou dobu. Bylo zjištěno, že formulace obsahující i gemini povrchově aktivní látky (gemini dimer alkoholsulfátu, alkoholethersulfátu nebo trimer alkoholtriethersulfátu) s aluminiumchlorhydrátem, jsou velmi účinné. Tyto surfaktanty působí na serin esterázy a serinové proteázy bez zhoršení biologické rovnováhy pokožky. [15, 19]

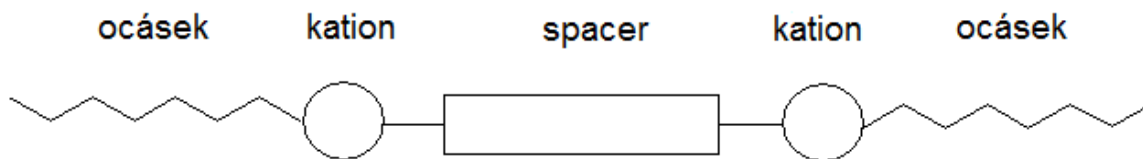


### 3 KATIONICKÉ GEMINI

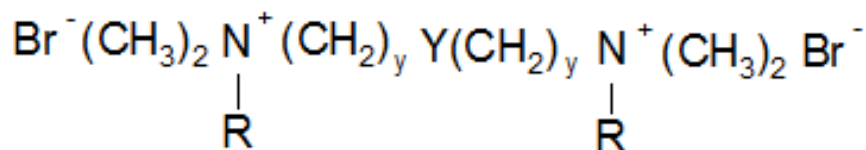
Gemini kationické látky, také nejčastěji označovány jako bis-kvartérní amoniové soli patří do novějších tříd amfifilních molekul. Tyto látky jsou lepší v určitých vlastnostech než skupina dalších konvenčních monomerních tenzidů, které se skládají z jedné hydrofilní a jedné hydrofobní skupiny a mohou zahrnovat jeden nebo více alkylových řetězců. Díky převládající negativně nabitě povaze přírodních koloidů a povrchů, tvoří silné adsorpční vrstvy a hydrofobizují povrchy těchto materiálů. S rostoucím rozvojem průmyslové technologie jsou navyšovány požadavky na vysoko účinné PAL. Pro tyto požadavky byly navrhnuty a úspěšně nasyntetizovány nové kationické GT. Kationické gemini mají mnohem lepší povrchově aktivní vlastnosti než jejich konvenční analogy. Použití kationických látek zahrnují změkčovače, kosmetické produkty, elektro povlaky a stabilizaci lepkavých polymerových latexů, jako také použití v hornictví a výrobě papíru. Při testování kožní a oční dráždivosti dikationické GT se strukturou  $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CONH]_2Y$ , kde Y je  $-(CH_2)_4-$  nebo  $-(CH_2)_2S-S(CH_2)_2-$  nedráždí při koncentraci nižší než  $< 0,5 \%$ . Dále také potvrdily antimikrobiální vlastnosti. [22, 23]

#### 3.1 Struktura

Kationické gemini jsou složeny nejčastěji ze dvou kationických hlavních skupin a dvou hydrofobních skupin oddělených spacerem. Schéma kationické gemini je ukázáno na obrázku 11. Některé příklady kationických gemini jsou nakresleny na obrázku 12.



Obr. 11: Schéma kationického gemini tenzidů [22, 23]



Obr. 12: Struktura kationického gemini tenzidů [22]

### 3.2 Povrchově aktivní vlastnosti

Byly zkoumány povrchově aktivní vlastnosti u některých bis-kvartérních amoniových sloučenin se dvěma alkylovými řetězci a dvěma amoniovými skupinami, Obr. 12. Tyto surfaktanty ukazovaly excelentní povrchově aktivní vlastnosti jako anionické typy. Jedna z vlastností je dobrá rozpustnost ve vodě a fakt, že jejich Krafftovy teploty leží pod 0 °C, kromě těch se stearylovou skupinou. Díky přítomnosti dvou alkylových řetězců, je pravděpodobné, že bis-kvartérní amoniové soli projevují velké intermolekulární hydrofobní interakce, které jim usnadňují tvořit agregáty ve vodě lépe než kationické nebo anionické PAL.

Sloučeniny s decylovými a dodecylovými řetězci ukazují na maximální schopnost snižovat povrchové napětí. Jejich  $\gamma_{\text{CMC}}$  má lehce snižující hodnoty s dále se zvyšující se délkou uhlodíkového řetězce v homologických řadách.

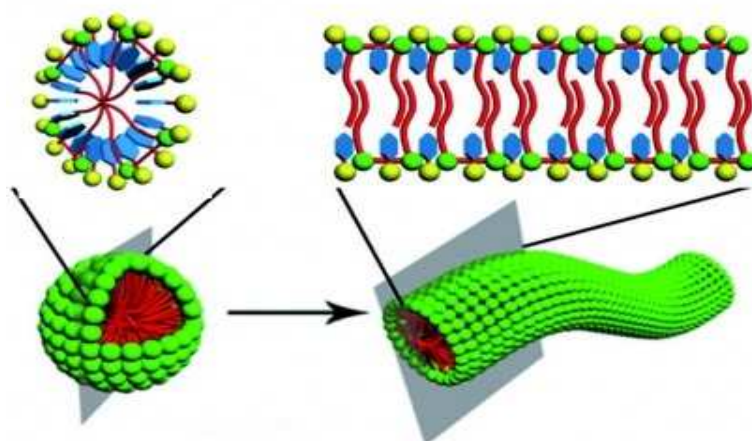
Pěnotvorné vlastnosti a pěnotvorná stabilita bis-kvartérních amoniových solí, Obr. 12, je také velmi zajímavá. Pěnotvorná schopnost konvenčních dodecyltrimethylamoniumchloridů je poměrně nízká, zatímco pěnotvornost bis-kvartérních amoniových solí s dodecylovými řetězci je extrémně vysoká a dokonce vyšší než u SDS, dokonce stabilita pěny je vysoká. [22, 23, 24, 25]

Tab. 2: Hodnoty povrchově aktivních vlastností gemini tenzidů v porovnání s konvenčními tenzidy [22, 26 s. 1464, 27 s. 60, 28, 29, 30, 31]

	Kationické gemini tenzidy			Konvenční kationické tenzidy		
	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CTAB	CPCl	CPB
CMC [mmol·l <sup>-1</sup> ]	3,2	0,98	0,015	0,989	0,948	0,677
$\gamma_{\text{CMC}}$ [mN·m <sup>-1</sup> ]	36,5	39,2	42,0	34	45	–
K <sub>T</sub> (°C)	<0	<0	<0	25,4	20,05	30,4

### 3.3 Solubilizace

Solubilizace je důležitá vlastnost, která je požadována například při těžbě ropy a při procesu detergence. Kationické GT jsou lepší solubilizátory než konvenční surfaktanty. Je to díky tvorbě trubkovitých agregátů. Mají také výraznou preferenci pro rozpuštění aromatických uhlovodíků před n-hexanem, což je pravděpodobně způsobeno ion – dipólovou interakcí, čehož se využívá v ropném průmyslu. [22, 33]



Obr. 13: Schéma trubkového tvaru vytvářejících agregátů [32]

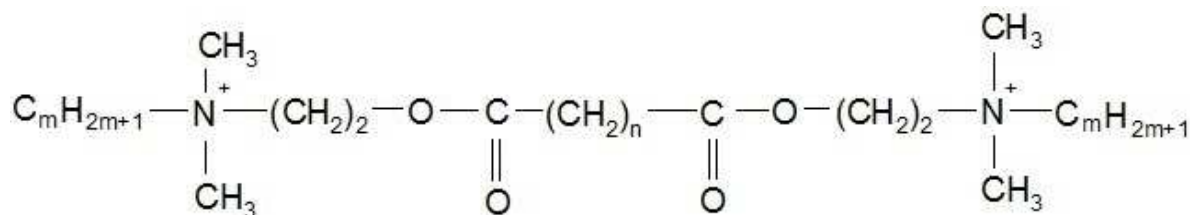
### 3.4 Emulgační vlastnosti

Gemini tenzidy jsou nadřazeny konvenčním surfaktantům při emulgaci např. styrenu ve vodě. Polymerizace styrenu do sférických a mono rozptýlených latexových částic může být provedena v prostředí mikroemulzí O/V. Mikroemulze O/V jsou termodynamicky stabilní, opticky transparentní směs uhlovodíku a vody. Použité surfaktanty vytvoří „trojitou kulovitou mikroemulzi“ ze styrenu bez pomoci dalších surfaktantu. Mezi těmito jsou n-alkyltrimethylamonium-halogeny. Dá se vyhnout komplikaci a vsázce iniciátoru, kdy je reakční směs ozařována vysokoenergetickým zářením jako iniciační a reakční pobídkou bez nutnosti použít chemický iniciátor. [22]

### 3.5 Antimikrobiální vlastnosti

Kvartérní amoniové soli jsou obecně známy svými antimikrobiálními vlastnostmi. Mezi běžné příklady řadíme hexadecyltrimethylamonium bromid (HTAB) nebo benzyldodecyl-di-

methylamonium bromid (BDDAB). Antimikrobní účinnost gemini sloučenin závisí na délce a typu spaceru a hydrofobním uhlovodíkovém řetězci.



Obr. 14: Příklad antimikrobiálního kationického GT [22]

Efektem délky spaceru a hydrofobního ocásku na antimikrobní účinnost se zabýval tým Mengera a Keipera [19]. Minimální inhibiční koncentrace (MIC) růstu bakterie *Escherichia coli* pro různé GT shrnuje tabulka 3. Minimální inhibiční koncentrace je definována jako nejnižší koncentrace antibakteriálního činidla inhibující viditelný růst po 24 hodinách inkubace při 37 °C. [19, 22, 23, 34]

Tab. 3: Hodnoty MIC pro gemini proti *E. coli*. [19]

Gemini		
m (délka řetězce)	n (délka spaceru)	MIC/μM
6	2	21000
12	2	6
16	2	5700
6	4	8100
12	4	25
16	4	2800
6	8	930
12	8	190
16	8	5200

### 3.6 Nové hydrolyzovatelné a biologicky rozložitelné kationické gemini

Dvouřetězcové surfaktanty mají slibné šance ve vytváření nové třídy surfaktantů, které jsou ohleduplné k životnímu prostředí. Dialkylamoniové soli byly široce využívány v průmyslu a domácích čistících prostředcích. Nicméně zvýšená spotřeba poukázala na problémy způsobené jejich nízkou biologickou rozložitelností. Některé GT byly studovány s ohledem na jejich velmi dobré povrchově aktivních vlastnosti. Časem začaly vzbuzovat i pozornost směrem k jejich vlivu na životní prostředí.

Byl připraven například nový typ hydrolyzovatelných kationických GT, bis(esteramoniové) soli. Nové kationické gemini surfaktanty mají hydrolyzovatelné oxykarbonylové skupiny (poloviny) v lipofilních částech molekuly. Tyto surfaktanty mají velmi dobré povrchově aktivní vlastnosti, ale především jsou dobře biologicky rozložitelné. Povrchově aktivní vlastnosti mohou být ovlivněny změnou pozice oxykarbonylové skupiny v lipofilní části molekuly GT. Mezi další dobře biologicky rozložitelné řadíme i nové kationické GT bis(alkylamonium-dichloridy), které mají butylenový spacer a oxykarbonylovou skupinu opět v lipofilní části molekuly GT. [22]

### 3.7 Aplikace gemini tenzidů

Rozsah aplikací je velmi široký a to především díky dobrým povrchově aktivním vlastnostem. Základní přehled navržených a odzkoušených uplatnění GT uvádí ve své knize Zana a Xia [22]. Následující aplikace mohou být:

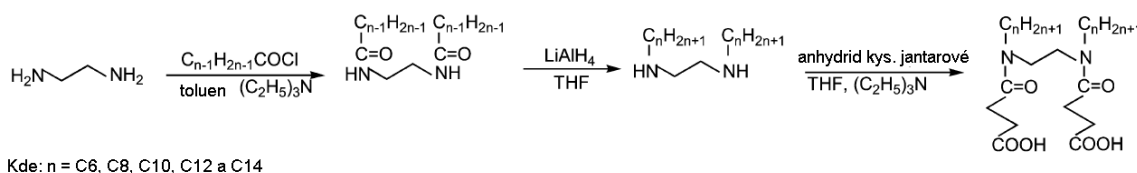
- nové kationické GT derivovány z aminokyselinových zdrojů (arginin) mají potenciál v aplikaci pěnотvorných a čistících procesech.
- bis-kvarterní amoniové soli našly široké použití od průmyslových aplikací až po prostředky osobní péče.
- bis-kvarterní amoniové soli se ukázaly jako efektivní katalyzátory fázového přenosu.
- vodorozpustné estery obsahující dvě kvarterní amoniové skupiny jsou užitečné jako aktivátory bělidel.
- některé kationické GT jsou používány jako vlasové kondicionéry a změkčovače vláken. [22]

## 4 ANIONICKÉ GEMINI

Od roku 1971, kdy Bunton a spol. [16] poprvé tyto látky syntetizovali, jsou zdaleka nejvíce zkoumány kationické gemini. Vykazují lepší povrchově aktivní vlastnosti, emulgační vlastnosti, mají mnohem nižší hodnoty kritické micelární koncentrace a další výhodnější vlastnosti v porovnání s konvenčními monomerními povrchově aktivními látkami.

Na druhé straně existuje několik zpráv o anionických gemini tenzidech. Jejich vlastnosti jako CMC, povrchové napětí, pěnotvorné a smáčecí schopnosti jsou stále zkoumány. Do dnešních dnů není k dispozici dostatek dat na stanovení vztahu mezi strukturou anionických gemini tenzidů a jejich obecnými vlastnostmi. [35]

Byly například syntetizovány nové anionické GT, a to 1,2-bis-(*N*-β-karboxypropanoyl-*N*-alkylamino)ethany, se dvěma uhlovodíkovými řetězci, dvěma karboxylovými skupinami a dvěma amidovými skupinami, které byly syntetizovány třemi postupnými reakcemi, které jsou znázorněny na obrázku 15 [35]. Z tabulky můžeme vidět, že i velmi krátký řetězec (C6) v těchto studovaných strukturách dokáže účinně snížit povrchové napětí až k 31 mN·m<sup>-1</sup> a dosažené CMC je přibližně u 2 mmol·l<sup>-1</sup>. S narůstajícím uhlovodíkovým řetězcem, C14, již pokles povrchového napětí není zaznamenán tak výrazný, avšak CMC pokleslo až k 0,003 mmol·l<sup>-1</sup>



Obr. 15: Reakční cesta pro syntézu anionického gemini tenzidu, schéma upraveno dle [35]

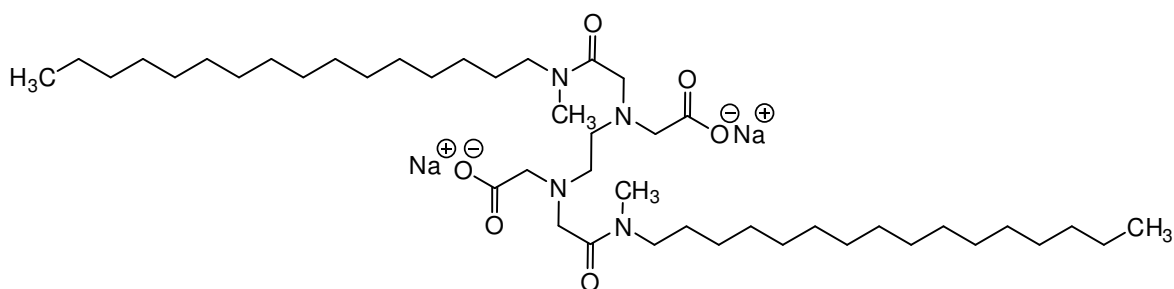
Tab. 4: Základní charakteristiky syntetizovaných anionických GT [35]

Délka alkylového řetězce	CMC [mN·m <sup>-1</sup> ]	γ <sub>CMC</sub> [mN·m <sup>-1</sup> ]
C6	2,22	31
C10	0,066	28
C14	0,003	31
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	20,000	38
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	8,200	33

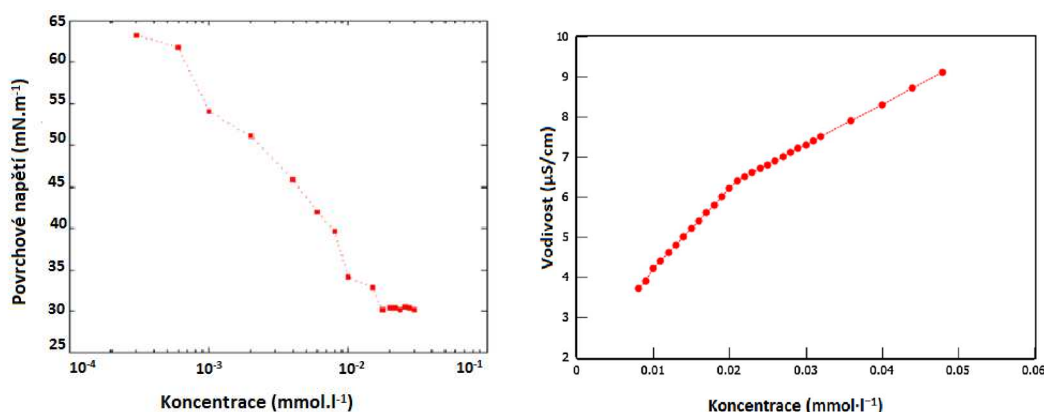
## 4.1 Povrchově aktivní vlastnosti

### 4.1.1 Kritická micelární koncentrace (KMK, CMC)

Hodnota CMC pro některé anionické GT byla odvozena z bodu zlomu grafu závislosti povrchového napětí na koncentraci. Průběh chování povrchového napětí gemini tenzidu ve vodném roztoku je popsán na obrázku 17 nalevo, závislost vodivosti na koncentraci testovaného tenzidu je uvedena v pravé části obrázku 17. [36]



Obr. 16: Chemická struktura anionického gemini tenzidu G16 [36]



Obr. 17: Graf závislosti povrchového napětí a vodivosti na koncentraci GT ve vodném roztoku při 25 °C [36]

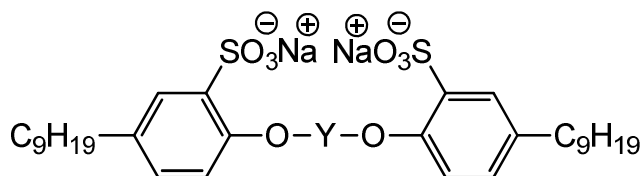
Parametry povrchově aktivních vlastností některých anionických gemini tenzidů byly porovnány s klasickými monomerními tenzidy, s dodecylsulfátem sodným (SDS), laurátem sodným (SL) a dodecylsulfonátem sodným (AS).

Jednotlivé hodnoty parametrů jsou shrnuty v tabulce 5. Jak je možno vidět, hodnota CMC u gemini tenzidů byla mnohem nižší než u konvenčních monomerních tenzidů. Tyto výsledky naznačují, že tyto anionické gemini surfaktanty mají schopnost tvořit micely při nízkých koncentracích. Mají mnohem větší efektivitu při snižování povrchového napětí ve

srovnání s konvenčními analogy, přibližně o  $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . To může být z důvodu, že zkoumané surfaktanty mají dva hydrofobní řetězce, a to způsobí narušení struktury vody, a tím dojde k většímu snížení povrchového napětí ve srovnání s konvenčními tenzidy. [36, 37, 38, 39]

Tab. 5: Hodnoty povrchově aktivních vlastností gemini tenzidů v porovnání s konvenčními tenzidy [36, 37, 38, 40]

	Anionické gemini tenzidy			Konvenční tenzidy		
	Gemini G16	Gemini A	Gemini B	SDS	SL	AS
CMC [ $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	0,018	0,197	0,181	8,5	20	12
$\gamma_{\text{CMC}}$ [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	30,1	35,9	36,7	35	37,5	33
$K_T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	<0	<0	<0	16	21,5	38



Obr. 18: Chemická struktura gemini A [37]

#### 4.1.2 Asociační číslo

Stanovení agregačních čísel je náročnější v porovnání s analýzou konvenčních PAL podle Mathias a spol. [15, 38]. Výsledky ukazují, že asociační číslo se zvýší s délkou spaceru. Důvodem může být vyšší flexibilita spaceru, která způsobuje snížení coulombické odpuzování mezi karboxylovými skupinami a umožňuje tak shromažďování poměrně velkých, pevných agregátů. Dalším důvodem může být malá vzdálenost dvou amidických skupin spojené ethylenovým spacerem. [37, 38, 39]

#### 4.1.3 Krafftova teplota

Krafftova teplota povrchově aktivních látek může být použita pro stanovení jejich stabilizační síly. Čím je nižší hodnota Krafftovy teploty povrchově aktivní látky, tím je větší její rozpustnost ve vodě. Výsledky experimentu ukazují, že Krafftova teplota syntetizovaného gemini tenzidu G16, Obr. 16, byla nižší než  $0^{\circ}\text{C}$ , jako i pro další studované gemini tenzidy. Tento nízký bod umožňuje použití anionických gemini i ve studené vodě. [36]

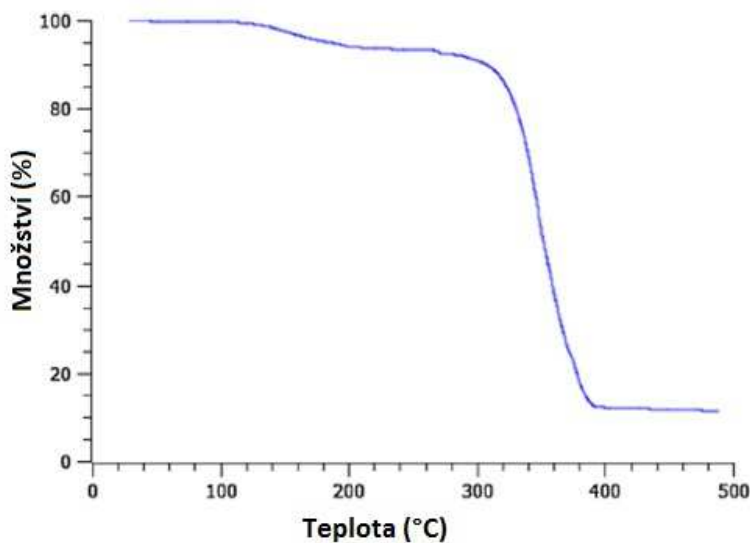


#### 4.1.4 Odolnost vůči tvrdé vodě

Anionické gemini tenzidy ve studii prokázaly dobrou účinnost v tvrdé vodě [35, 36, 41]. Jednalo se o GT na bázi EDTA, Obr. 16. Jak je známo EDTA je známé chelatační/komplexotvorné činidlo jak v analytické chemii, tak i v kosmetologii. Sodné soli EDTA zachytávají vápenaté soli z tvrdé vody a dovolují ostatním PAL např. mýdlům fungovat i v tvrdé vodě. Pro stanovení odolnosti GT s označením G16 k tvrdé vodě byla použita pěnicí metoda, kdy se dispergovalo vápenaté mýdlo, stearát vápenatý. Roztok stearátu vápenatého vytvořil a udržel po napěnění a pětiminutovém stání vrstvu pěny vysokou cca 40 mm naproti tomu po přidavku 0,1 % tenzidu G16 se podařilo napěnit a pěnovou vrstvu udržet ve výšce 71 mm. [35, 36, 41]

#### 4.1.5 Tepelná stabilita

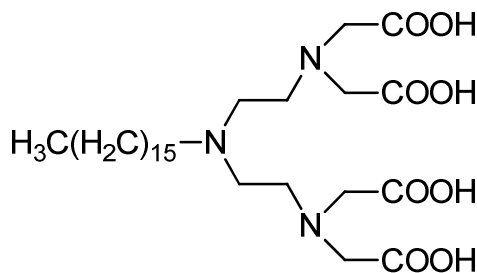
Vyhodnocení tepelné stability pro gemini tenzidy bylo provedeno termogravimetrickou analýzou (TGA). TGA analýza měří hmotnostní úbytek z naváženého vzorku v závislosti na teplotě, na teplotním gradientu nebo v izotermálním chodu, současně v atmosféře dusíku, hélia, vzduchu, jiného plynu nebo vakua. Vzorky mohou být analyzovány ve formě prášku nebo jako malé kousky tak, aby vnitřní teplota vzorku zůstávala blízko k naměřené teplotě plynu. Použitý gemini tenzid G16 byl ve formě prášku. Výsledný termogram na obrázku 19 ukazuje zjištění, že anionický gemini tenzid G16 je teplotně stabilní do 150 °C. Tepelný rozklad začíná nad 180 °C. Lze tedy říci, že vybraný anionický gemini tenzid má dobrou tepelnou stabilitu. [36, 42]



Obr. 19: Termogravimetrická analýza anionického gemini [36]

#### 4.1.6 Anionické gemini se čtyřmi karboxylovými skupinami

Jako určitou zajímavost uvádíme anionický gemini tenzid se čtyřmi  $\text{COO}^-$  skupinami který podle autorů práce tvoří lamelární mezostruktury. Tato látka při teplotě měření  $25\text{ }^\circ\text{C}$  vykazovala CMC při  $2,99\text{ mM}$ , při nárůstu teploty o  $10\text{ }^\circ\text{C}$  se CMC zvyšovala o  $1\text{ mM}$ . Testovaná látka dokázala snížit při CMC povrchové napětí vodného roztoku na hodnotu  $37\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . [43]



Obr. 20: Struktura tetrakarboxylového gemini tenzidu [43]

## ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá tématem gemini tenzidů. Pro porozumění souvislostí GT s jejich povrchově aktivními vlastnostmi je první část práce věnována obecnému přehledu a charakteristice tenzidů. Přiblížením základních fyzikálně-chemických vlastností konvenčních tenzidů přispívá k lepšímu porovnání s vlastnostmi gemini tenzidů.

Závěrem lze říct, že gemini tenzidy v porovnání s konvenčními monomerními tenzidy vynikají v široké škále vlastností. Malá část zahraničních firem tuto skutečnost GT využívá a posunula tak vývoj do praktické výroby. Pro mnoho firem stále hraje roli finanční stránka volby tenzidů, a proto u nás moc o použití gemini tenzidů neslyšíme. Ale se vzrůstající ekologičtější a šetrnější výrobou, by se časem mohly dostat do podvědomí nás všech.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] BLAŽEJ, A. *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s. ISBN 661.185.
- [2] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*. 1999, 93, 421–427.
- [3] SHOWELL, M. S., *Handbook of detergents, Part D: Formulation*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-8247-0350-2.
- [4] MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006. ISBN-13 978-0-471-68024-9.
- [5] Sigma-aldrich®. *Sigma-aldrich* [online]. Praha 8: Sigma-Aldrich spol. s r.o, 2016 [cit. 2016-03-23]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>.
- [6] FARN, R. J. *Chemistry and technology of surfactants*. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2006. ISBN-13 978-14051-2696-0.
- [7] *DataPhysics: Understanding Interfaces* [online]. Filderstadt, Německo: DataPhysics Instruments GmbH [cit. 2016-02-23]. Dostupné z: <http://www.dataphysics.de/2/start/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-and-critical-micelle-concentration-cmc/>.
- [8] SOPOUŠEK, J. Kritická micelární koncentrace. In: *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. Brno: Fakulta informatiky Masarykovy univerzity, 2016 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/podzim2007/C5160/um/2407143/micely11c.pdf>.
- [9] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠÍŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [10] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠÍŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. VŠCHT v Praze, Praha 2005. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-001/index.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/index.html).
- [11] POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [12] KOLÍK, P. Možnosti použití micelárních koloidů a mikroemulzí při restaurování památek. *Chemické listy*. 2014, 108, 1113–1118.
- [13] SCHRAMM, L. L., E. N. STASIUK a D. G. MARANGONI. Surfactants and their applications. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* [online]. 2003, 99, 3–48 [cit. 2016-03-05]. DOI: 10.1039/b208499f. ISSN 0260-1826.

- [14] HAIT, S. K. a S. P. MOULIK. Gemini surfactants: A distinct class of self-assembling molecules. *CURRENT SCIENCE* [online]. India: Department of Chemistry, Jadavpur University, 2002, 82(9), 1101–1111 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://www.iisc.ernet.in/currsci/may102002/1101.pdf>.
- [15] ZANA, R. a J. XIA. *Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications*. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-4705-4.
- [16] BUNTON, C. A., L. B. ROBINSON, J. SCHAAK a M. F. STAM. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents. *The Journal of Organic Chemistry*. 1971, 36(16), 2346–2350. DOI: 10.1021/jo00815a033.
- [17] ZANA, R. Bolaform and dimeric (gemini) surfactants. *Specialist Surfactants* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996, 81 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1007/978-94-009-1557-2\_4.
- [18] ZHU, H., J. GUO, C. YANG, S. LIU, Y. CUI a X. ZHONG. Synthesis of Adamantane-Based Trimeric Cationic Surfactants. *Synthetic Communications*. 2013, 43(8), 1161–1167. DOI: 10.1080/00397911.2011.625134.
- [19] MENGER, F. M. a J. S. KEIPER. Gemini Surfactants. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2000, 39(11), 1906–1920 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/15213773%2820000602%2939:11%3C1906::AID-ANIE1906%3E3.0.CO;2-Q/full>.
- [20] SCHRAMM, L. L. *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. New York: Cambridge University Press, 2000. ISBN 05-216-4067-9. s. 142, 146, 147.
- [21] *DOWFAX ANIONIC SURFACTANTS: For high-performance products* [online]. Trademark of The Dow Chemical Company, 2000, 2–19 [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_007e/0901b8038007e\\_d62.pdf?filepath=surfactants/pdfs/noreg/119-01180.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_007e/0901b8038007e_d62.pdf?filepath=surfactants/pdfs/noreg/119-01180.pdf&fromPage=GetDoc).
- [22] SHUKLA, D. a V. K. TYAGI. Cationic Gemini Surfactants: A Review. *JOURNAL OF OLEO SCIENCE* [online]. Japan Oil Chemists' Society, 2006, 55(8), 381–390 [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: [http://www.firp.ula.ve/archivos/material\\_web\\_4xx/06\\_JOS\\_Shukla.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/material_web_4xx/06_JOS_Shukla.pdf).

- [23] MENGER, F. M. a C. A. LITTAU. Gemini-surfactants: synthesis and properties. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1991, 113(4), 1451–1452 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1021/ja00004a077.
- [24] DAM, Th., J. B. F. N. ENGBERTS, J. KARTHÄUSER, S. KARABORNI a N. M. VAN OS. Synthesis, surface properties and oil solubilisation capacity of cationic gemini surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1996, 118(1–2), 41–49 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03383-1.
- [25] AL-AMERI, N. Z. a M. J. AL-ASADI. Novel Cationic Gemini surfactants: Preparation, characterization and Breaking of Water – in – Crude Oil Emulsions. *International Journal of Applied Chemical Sciences Research* [online]. 2014, 2(3), 1–13 [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: [http://www.ijacsr.com/IJACSR\\_Vol.%202,%20No.%203,%20June%202014/Novel%20Cationic.pdf](http://www.ijacsr.com/IJACSR_Vol.%202,%20No.%203,%20June%202014/Novel%20Cationic.pdf).
- [26] ATWOOD, J. L. a J. W. STEED. *Encyclopedia of supramolecular chemistry*. Boca Raton: CRC Press/Taylor, 2004. ISBN 08-247-4724-0.
- [27] Edited by D.A. KNOWLES. *Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998. ISBN 978-940-1149-563.
- [28] ROY, J. C., M. N. ISLAM a G. AKTARUZZAMAN. The Effect of NaCl on the Krafft Temperature and Related Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2014, 17(2), 231–242. DOI: 10.1007/s11743-013-1510-0.
- [29] ISLAM, M. N., K. C. SARKER a K. K. SHARKER. Influence of Some Hofmeister Anions on the Krafft Temperature and Micelle Formation of Cetylpyridinium Bromide in Aqueous Solution. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2015, 18(1), 9–16. DOI: 10.1007/s11743-014-1642-x. ISSN 1097-3958.
- [30] ISLAM M. N., K. C. SARKER a G. AKTARUZZAMAN. Effect of Electrolytes on the Krafft Temperature of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solution. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2014, 17(3), 525–530. DOI: 10.1007/s11743-014-1577-2. ISSN 1097-3958.
- [31] BAKSHI, M. S., R. SOOD a G. AKTARUZZAMAN. Cationic surfactant–poly(amido amine) dendrimer interactions studied by Krafft temperature measure-

- ments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, 233(1-3), 203–210. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.11.015. ISSN 09277757.
- [32] WANG, R., M. TIAN a Y. WANG. Coacervation and aggregate transitions of a cationic ammonium gemini surfactant with sodium benzoate in aqueous solution. *Soft Matter* [online]. 2014, 10(11), 1705–1713 [cit. 2016-03-22]. DOI: 10.1039/c3sm52819g. ISSN 1744-683x.
- [33] Anisotropic Growth of Gold Nanoparticles. *Titoo.dk* [online]. Dánsko, 2015 [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: <http://www.titoo.dk/anisotropic-growth-gold-nanoparticles/>.
- [34] ROSEN, M. J. a D. J. TRACY. Gemini surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* [online]. 1998, 1(4), 547–554 [cit. 2016-04-22]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11743-998-0057-8>.
- [35] YOSHIMURA, T. a K. ESUMI. Synthesis and surface properties of anionic gemini surfactants with amide groups. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, (276), 231–238 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.045.
- [36] KUMAR, N. a R. TYAGI. Synthesis and surface studies of anionic gemini surfactant in the different counter-ions. *International Journal of Industrial Chemistry* [online]. 2015, 6, 59–66 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1007/s40090-015-0032-1.
- [37] ZHU, S., F. CHENG, J. WANG a J. YU. Anionic Gemini surfactants: Synthesis and aggregation properties in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* [online]. 2006, 281, 35–39 [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.045.
- [38] ZHU, S., L. LIU a F. CHENG. Influence of Spacer Nature on the Aggregation Properties of Anionic Gemini Surfactants in Aqueous Solutions. *Journal of Surfactants and Detergents* [online]. 2011, 14(2), 221–225 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1007/s11743-010-1226-3.
- [39] BEN-MOSHE, M. a S. MAGDASSI. Surface activity and micellar properties of anionic gemini surfactants and their analogues. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* [online]. 2004, 250, 403–408 [cit. 2016-03-16]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.01.044.
- [40] Sodium Lauryl Sulfate. *ChemSpider: Search and share chemistry* [online]. Royal Society of Chemistry, 2015 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z:

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8677.html?rid=631c2273-2f2f-40af-9ebf-04a709713a9b>.

- [41] Wikipedia: Otevřená encyklopedie. *EDTA* [online]. Wikimedia Foundation [cit. 2016-03-27]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD\\_strana](https://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana).
- [42] Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA) or Thermal Gravitric Analysis. *Anderson Materials Evaluation* [online]. Columbia: Anderson Materials Evaluation, Inc., 2006 [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <http://www.andersonmaterials.com/tga.html>.
- [43] SUN, L.-H., S. WANG, W.-L. SHI, S. ZHANG, X. CHEN a Q. CAI. A new type of anionic surfactant with four carboxylates for the preparation of mesoporous materials. *Frontiers of Materials Science* [online]. 2012, 6(3), 268–277 [cit. 2016-03-21]. DOI: 10.1007/s11706-012-0173-5.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ADPODS	Difenoloxiddisulfonáty.
$\gamma_{\text{CMC}}$	Povrchové napětí.
12-2-12	Dimethylen-1,2-bis(dodecyldimethylamonium-bromid).
AS	Sodiumdodecylsulfát.
BDDAB	Benzyl-dodecyldimethylamonium-bromid.
CPB	Cetylpyridinium-bromid.
CPCI	Cetylpyridinium-chlorid.
CTAB	Hexadecyltrimethylamonium-bromid.
DADS	Dialkyldifenylether-disulfonát.
GT	Gemini tenzidy.
HLB	Hydrofilně-lipofilní rovnováha.
HTAB	Hexadecyltrimethylamonium-bromid.
KMK, CMC	Kritická micelární koncentrace.
$\text{LiAlH}_4$	Tetrahydridohlinitan lithný.
MAMS	Monoalkyldifenylether-sulfonát.
MIC	Minimální inhibiční koncentrace.
PAL	Povrchově aktivní látka.
SDS	Dodecylsulfát sodný.
SL	Laurát sodný.
TGA	Termogravimetrická analýza.
THF	Tetrahydrofuran.
$T_K$	Krafftova teplota.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1: Obecné strukturní schéma tenzidů</i> .....	13
<i>Obr. 2: Schéma rozdělení tenzidů</i> .....	14
<i>Obr. 3: Schéma ionogenní micely</i> .....	16
<i>Obr. 4: Schématické znázornění gemini tenzidů</i> .....	18
<i>Obr. 5: Trimerní gemini tenzid</i> .....	19
<i>Obr. 6: Chemická struktura gemini tenzidů</i> .....	20
<i>Obr. 7: Graf změny povrchového napětí a koncentrace C20 pro DTAB a 12-2-12</i> .....	21
<i>Obr. 8: Chemická struktura dimerní PAL 12-2-12 [dimethylen-1,2-bis(dodecyldimethyl amonium-bromid)]</i> .....	21
<i>Obr. 9: Chemická struktura DTAB</i> .....	21
<i>Obr. 10: Obecná chemická struktura tenzidů Dowfax™</i> .....	23
<i>Obr. 11: Schéma kationického gemini tenzidů</i> .....	25
<i>Obr. 12: Struktura kationického gemini tenzidů</i> .....	26
<i>Obr. 13: Schéma trubkového tvaru vytvářejících agregátů</i> .....	27
<i>Obr. 14: Příklad antimikrobiálního kationického GT</i> .....	28
<i>Obr. 15: Reakční cesta pro syntézu anionického gemini tenzidu, schéma upraveno dle [35]</i> .....	30
<i>Obr. 16: Chemická struktura anionického gemini tenzidů G16</i> .....	31
<i>Obr. 17: Graf závislosti povrchového napětí a vodivosti na koncentraci GT ve vodném roztoku při 25 °C</i> .....	31
<i>Obr. 18: Chemická struktura gemini A</i> .....	32
<i>Obr. 19: Termogravimetrická analýza anionického gemini</i> .....	34
<i>Obr. 20: Struktura tetrakarboxylového gemini tenzidu</i> .....	34

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1: Hodnoty HLB hlavních aplikačních skupin tenzidů .....</i>	15
<i>Tab. 2: Hodnoty povrchově aktivních vlastností gemini tenzidů v porovnání s konvenčními tenzidy .....</i>	26
<i>Tab. 3: Hodnoty MIC pro gemini proti E. coli. ....</i>	28
<i>Tab. 4: Základní charakteristiky syntetizovaných anionických GT .....</i>	30
<i>Tab. 5: Hodnoty povrchově aktivních vlastností gemini tenzidů v porovnání s konvenčními tenzidy .....</i>	32