

Charakterizace roztoků tenzidů pomocí tenziometrie

Martin Novák

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Novák**
Osobní číslo: **T12328**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace roztoků tenzidů pomocí tenziometrie**

Zásady pro vypracování:

1. Nejprve vypracujte rešerši zaměřenou chování tenzidů (zejména kvartérních solí) ve vodných roztocích. Soustředte se především na kritickou micelární koncentraci a s ní související Kraftův bod.
2. Proveďte měření povrchového napětí roztoků vybraných kvartérních solí. Stanovte jejich kritickou micelární koncentraci a Kraftův bod.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

[1] Mukerjee, P. a Mysels, K. J.; **Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems**; NSRDS-NBS 36; National Bureau of Standards: Washington, DC, 1971.

[2] Mata, J., Varade, D., Bahadur, P. (2005). **Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants**. *Thermochimica Acta*, 428, 147155.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

22. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 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, považuji 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 Zlíně8.5.2015.....

.....Novák.....

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). Odpirá-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

Práce je zaměřena na měření kritické micelární koncentrace (CMC) kationických a anionických tenzidů, konkrétně Hexadecyltrimethylammonium bromidu (CTAB), Benzethonium chloridu (BZCl) a Dodecylbenzen sulfonátu sodného (SDBS), v různých prostředích a teplotách. Jako základ pro porovnání výsledků s literaturou, a k měření závislosti na teplotě, byla zvolena de-ionizovaná voda. Dalším měřeným prostředím byl fyziologický roztok. V teoretické části jsou vysvětleny pojmy tenzid, kritická micelární a kritická agregační koncentrace. Obecně jsou zde uvedeny teoretické předpoklady pro chování daných tenzidů v příslušných prostředích. Dále jsou diskutovány vybrané způsoby měření CMC a nakonec vypsán výběr nejdůležitějších vlastností daných tenzidů a možnosti jejich použití. Tyto tenzidy byly pro potřeby výzkumu měřeny pomocí metody Wilhelmyho destičky. Praktická část se zaměřuje na měření a vyhodnocení CMC za různých teplot a taktéž na určení Kraftovy teploty z daných dat.

Klíčová slova: tenzid, kritická micelární koncentrace, kritická agregační koncentrace, povrchově aktivní látky, metody měření CMC, Kraftova teplota.

ABSTRACT

Aim of this work is to measure critical micelle concentration (CMC) of cationic and anionic surfactants, more precisely Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), Benzethonium chloride (BZCl) and Sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS), in different solvents and temperatures. As a base to compare results with literature, and to measure influence of temperature, de-ionized water was selected. Another solvent was saline. In theoretical part, notions such as surfactant, critical micellar and critical aggregation concentration are explained. General theoretical assumptions for behaviour in those solvents are listed. In addition, selected paths to measure CMC are discussed and in the end, list of most important properties of selected surfactants and their uses was listed. These surfactants were for needs of this research measured by Wilhelmy plate method. Experimental part is focused on measurements and evaluation of CMC in different temperatures and also to determine Kraft temperature from acquired data.

Keywords: surfactant, critical micelle concentration, critical aggregation concentration, surface active agents, CMC measurement methods, Kraft temperature.

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce doc. dr. Aleši Mráčkovi a dále Ing. Lence Gřundělové, Ph.D za pomoc a trpělivost při jejím vypracování. Za jejich čas, ochotu a cenné rady v průběhu práce na tomto díle. Poděkování samozřejmě patří taktéž mé rodině za jejich podporu v mém studiu i jiných oblastech života.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	11
1.1 VLASTNOSTI A DEFINICE	11
1.2 ROZDĚLENÍ TENZIDŮ	13
2 KRITICKÁ MICELÁRNÍ KONCENTRACE	16
2.1 KRITICKÁ MICELÁRNÍ KONCENTRACE, KRITICKÁ AGREGAČNÍ KONCENTRACE.....	16
2.1.1 Krafftova teplota (Krafftův bod).....	16
2.1.2 „Cloud point“	17
2.2 OVLIVŇUJÍCÍ FAKTORY CMC A CAC.....	18
2.3 METODY MĚŘENÍ CMC A CAC	19
2.3.1 Tenziometrie	20
2.3.2 Ostatní metody měření CMC	23
3 VLASTNOSTI VYBRANÝCH TENZIDŮ	28
3.1 HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMID (CTAB)	28
3.2 BENZETHONIUM CHLORID (BZCL)	29
3.3 DODECYLBENZEN SULFONÁT SODNÝ (SDBS)	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
4 PŘÍPRAVA	33
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKU	33
4.1.1 Materiály	33
4.1.2 Příprava vzorku a vyhodnocování výsledků	33
4.2 METODY.....	34
4.2.1 Podmínky měření	35
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
5.1 MĚŘENÍ ZA KONSTANTNÍ TEPLoty (25 °C)	37
5.2 MĚŘENÍ ZA TEPLOTNÍ ZÁVISLOSTI.....	38
5.2.1 CTAB	38
5.2.2 SDBS.....	40
5.2.3 BZCL.....	43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	47
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	55
SEZNAM OBRÁZKŮ	57
SEZNAM TABULEK	58
SEZNAM PŘÍLOH	59

ÚVOD

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky (PAL), které v dnešní době nacházejí velmi široké uplatnění, ať už jako detergenty, bělidla, antistatika nebo emulgátory. Hrají důležitou roli v antimikrobiálních činidlech, používají se jako součást antiseptik, v kosmetice a nespočtu dalších přípravků.

Jedná se o látky, které při nízkých koncentracích postupně na mezifázovém rozhraní vytvářejí orientovanou monovrstvu. Při dalším zvyšování koncentrace se uvnitř roztoku začínají tvořit tzv. micely. Právě tato schopnost adsorbce drasticky mění vlastnosti daného rozhraní a často mu dává velmi užitečné vlastnosti. Jako příklad lze uvést větší smáčivost vody po přidání pracího prostředku. Přesná znalost kritické micelární koncentrace u povrchově aktivních látek obecně ovšem nalezne své využití nejen u pracích prášků, ale také například i v lékařství (kde mají velký význam především kvartérní amoniové soli).

Práce se zabývá měřením kritické micelární koncentrace několika vybraných tenzidů v prostředí vody, pufru, fyziologického roztoku a několika vybraných iontových roztoků. Tyto byly měřeny tzv. Wilhelmyho metodou. Tenzidy vybrané pro tuto práci jsou jmenovitě Centrimoniumbromid (Hexadecyltrimethylammonium bromide - CTAB), Benzethonium chlorid (BZCl) a Dodecylbenzen sulfonát sodný (Sodiumdodecylbenzene sulfonate – SDBS). Teoretická část se zabývá definicemi úzce souvisejících pojmů, vysvětlením či alespoň vyjmenováním základních metod pro měření CMC a nakonec výčtem těch nejzákladnějších vlastností a užitných možností použitých tenzidů. Praktická část srovnává CMC těchto tenzidů v různých prostředích.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

1.1 Vlastnosti a definice

Jedná se o látky, které snižují povrchovou energii fázového rozhraní, a mají schopnost na tomto rozhraní adsorbovat. Pro vysoce povrchově aktivní látky používáme označení tenzidy či surfaktanty. [1]

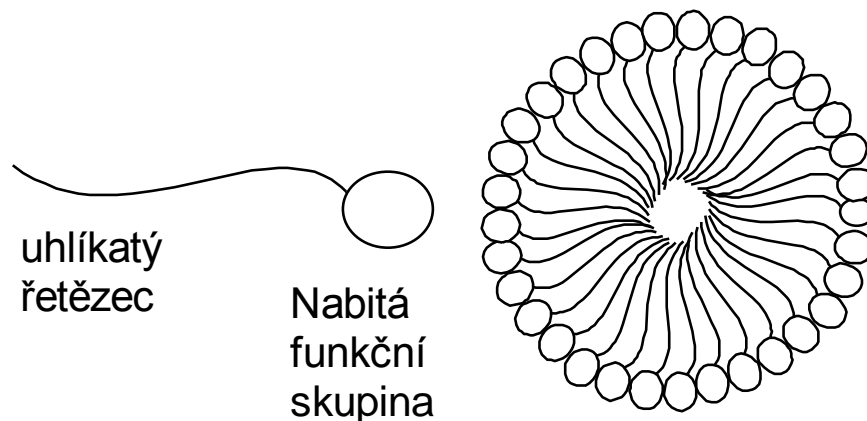
Surfaktanty ve vodném prostředí po překročení určité koncentrace vytváří koloidní roztoky vyznačující se především tím, že i přes vliv gravitace nesedimentují a mají nízkou rozpustnost. Velikost koloidních částic se pohybuje od 1 μm do 1nm. [2]

Tato charakteristika stále platí a dnes jsou koloidy popisovány jako látky jemně dispergované v jiné látce. Látky jsou obvykle rozdělené na dispergovanou fázi a disperzní médium. Před dosažením této koncentrace je můžeme považovat také za molekulární roztok. To je způsobeno především skutečností, že tyto agregáty amfifilních molekul obsahují hydrofilní (polární) i hydrofobní (nepolární) skupiny. [3]

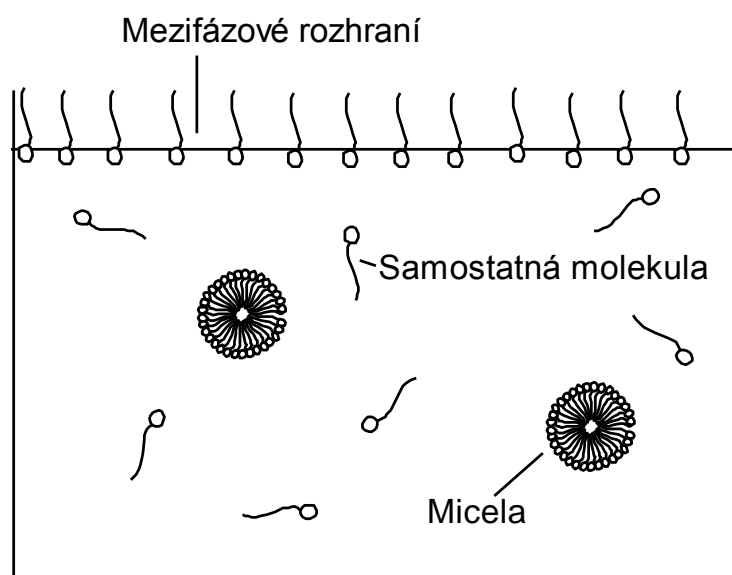
Oproti skupině lyofobních koloidů, je v této práci kladen důraz především na surfaktanty řadící se do druhé skupiny, tzv. lyofilních koloidů. Což jsou roztoky teplotně stabilní a samovolně se vytvářející. A následně je můžeme přiřadit do podskupiny lyofilních koloidů, tzv. asociativních koloidů. [3]

Právě schopnost surfaktantů (ve vodných roztocích při nízkých koncentracích) adsorbovat se na rozhraní jim umožňuje výrazně měnit vlastnosti na tomto mezifázovém rozhraní. Tyto rozhraní mohou být typu kapalina/kapalina, pevná látka/kapalina a nebo plyn/kapalina, přičemž u posledního zmiňovaného můžeme místo pojmu rozhraní použít pojem povrch. [3]

Ve vodě se chovají tak, že hydrofobní část se uspořádá na povrchu kapaliny, přičemž hydrofilní konec molekuly směřuje dovnitř roztoku. Dochází k poklesu povrchového napětí kapaliny, který je způsoben výraznými změnami volné energie na povrchu. Abychom však látku mohly považovat za surfaktant, musí navíc na rozhraní vytvářet orientovanou monovrstvu a při vyšších koncentracích micely uvnitř roztoku (viz Obr. 1. a 2.). Oproti ostatním povrchově aktivním činidlům se surfaktanty vyznačují i jinými vlastnostmi jako je pění, emulzifikace a smáčivost. [3]



Obr. 1.: Schématická struktura tenzidů (micela + samostatná molekula) [4]



Obr. 2.: Adsorpce na mezifázovém rozhraní a tvorba micel

Při překročení přibližně 40% koncentrace ve vodných roztocích mají navíc schopnost vytvářet tekuté krystaly. Což jsou vlastně velké organizované struktury vytvořené postupnou agregací. Tyto kapalně-krystalické látky vykazují optickou aktivitu v polarizovaném světle ("stáčí" rovinu polarizovaného světla) a lze je tedy analyzovat pomocí optické mikroskopie [3].

1.2 Rozdělení tenzidů

Tenzidy dělíme na několik skupin jak podle hydrofobní (nepolární), tak podle hydrofilní (polární) části. Nejjednodušší rozdělení je však podle typu hydrofilní části a to:

I) Kationické

1) alkylaminy, RNH_2 skupina PAL vyznačující se nízkou povrchovou aktivitou a navíc jsou silně omezeny v alkalickém prostředí, při středních a vyšších hodnotách pH totiž ztrácí kationický charakter kvůli nízké disociaci aminoskupiny. [5, 6]

2) soli kvartérních amoniových zásad (QAC), $(\text{RNR}_3^+)^+X^-$. Jedná se o nepoužívanější skupinu kationických PAL jejichž hlavní uhlovodíkový řetězec je nejčastěji tvořen 12 až 18 uhlíky. Zbývající jeden až tři řetězce, jsou tvořeny buď methylovými nebo ethylovými skupinami. Aniontem bývá obvykle halogenid. Nejznámějším představitelem QAC je cetyltrimethylammonium bromid (CTAB) se sumárním vzorcem $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$. [5, 6]

3) soli pyridiniových zásad, $\text{RC}_5\text{H}_5\text{N}^+X^-$ resp. $(\text{RCHR}')\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+X^-$ stejně jako QAC vykazují dostatečnou povrchovou aktivitu i v alkalickém prostředí a navíc, jestliže má řetězec vhodnou délku, mohou občas vykazovat baktericidní účinky. [6]

II) Anionické

1) mýdla – RCO_2Na (sodné mýdla) sodné a draselné soli karboxylových kyselin, jsou nejdéle používané, oproti alkylarylsulfonanům a alkylsulfátům mají obecně o něco nižší povrchovou aktivitu. Mají nízkou účinnost ve velmi „tvrdé“ vodě a kyselém prostředí. [6, 7]

2) alkylarylsulfonany, $\text{RArSO}_3^-\text{Me}^+$ jsou nejvíce průmyslově využívané povrchově aktivní látky. Jednoduchá výroba – velmi levné a na rozdíl od mýdel mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí. Problémem je jejich nízká biologická odbouratelnost. Mezi ně patří například SDBS (dodecylbenzen sulfonát sodný). [5, 6]

3) alkylsulfáty, $\text{ROSO}_3^-\text{Me}^+$ představují v podstatě estery kyseliny sírové. Mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí a na rozdíl od alkylarylsulfonanů jsou i šetrnější vůči životnímu prostředí, na druhou stranu je jejich výroba nákladnější. Obvykle se zde délka uhlovodíkového řetězce pohybuje od 10 do 18 uhlíků. Do této skupiny patří

jeden z nejznámějších tenzidů - dodecylsulfát sodný (SDS) se sumárním vzorcem $C_{12}H_{25}OSO_3Na$. [6, 7]

4) alkylsulfonany, $RSO_3^-Me^+$. Mají podobnou biologická odbouratelnost jako alkylsulfáty, jsou ale ještě dražší. [6]

5) fosfáty a estery kyseliny fosforečné mají hlavní význam v pracích prostředcích, protože nejsou tak citlivé jako předchozí skupiny na tvrdou vodu (nevytváří nerozpustné vápenaté soli). Obsah fosforu je ale činí biologicky závadnými - zvyšují eutrofizaci vod (růst řas a sinic) a proto se od jejich používání v pracích prostředcích ustupuje. [6]

III) Neionické – obsahují vysoce polární nenabitou polovinu jako je např. polyethylen glykol ($-OCH_2CH_2O-$)

1) oxyethylenáty vyšších (mastných) alkoholů, $RO(CH_2CH_2O)_nH$. Jedná se o jedny z prvních neionických PAL používaných v praxi. Problémem je vysoká cena a nízká biodegradovatelnost. Stále nachází uplatnění například v kosmetice a textilním průmyslu. [5, 6]

2) oxyethylenáty esterů mastných kyselin, $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$. Jejich aplikace i nevýhody jsou obdobné jako u oxyethylenátů. [6]

3) oxyethylenáty alkylfenolů, $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$. Postupně se především kvůli své ceně staly nejrozšířenějšími tenzidy používanými v průmyslu. Na druhou stranu stejně jako předchozí skupiny trpí nízkou biodegradovatelností. Označují se nejčastěji pod obchodní značkou Triton. Mají vynikající solubilizační účinky. [5, 6]

4) kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu. Tyto se vyznačují schopností regulovat svou povrchovou aktivitu jednoduchou změnou poměru stavebních jednotek. [6]

5) oxyethylenáty sorbitolových esterů s mastnými kyselinami jsou další velkou skupinou průmyslově využívaných povrchově aktivních látek, u kterých jsou jejich vlastnosti řízeny počtem oxyethylenových jednotek – asi nejznámějšími představiteli jsou tzv. Tweeny. [6]

6) alkypolyglykosidy (zkráceně APG) jsou v současnosti nejrychleji vyvíjené PAL, a to především díky svým povrchovým, biologickým vlastnostem a v neposlední řadě i nízké výrobní ceně na které se podepisují hlavně nepříliš složité výrobní postupy a přírodní suroviny. Jsou navíc rychle a dokonale biologicky rozložitelné. Uplatnění nacházejí v mycích a čistících prostředcích, kosmetických mycích prostředcích a začínají se aplikovat i v práškových detergentech. [5, 6]

7) přírodní molekuly – hlavně glyceridy, glykosidy a sacharidy. I přes svou vyšší cenu jsou často využívány v kosmetice. [6]

IV) Amfoterní – kombinují jak pozitivně nabitou tak negativně nabitou skupinu

Některé nové struktury zahrnují: kataniony (např. SDS/CTAB), bolaformy (amfifilní molekuly s hydrofilní skupinou na obou koncích nebo jedním dlouhým hydrofobním řetězcem), dimerní nebo polymerní surfaktanty [8, 9]

2 KRITICKÁ MICELÁRNÍ KONCENTRACE

2.1 Kritická micelární koncentrace, kritická agregační koncentrace

Kritická micelární koncentrace (CMC) je nejvyšší možná koncentrace PAL, při které jsou tyto látky ještě ve formě monomerních jednotek. Po překročení CMC dojde k agregaci tenzidu uvnitř roztoku, čímž se tvoří micely, přičemž se ve vodných roztocích molekuly tenzidů orientují svým polárním koncem směrem ven a nepolární směruje dovnitř micely (viz Obr. 1. a 2.). [10]

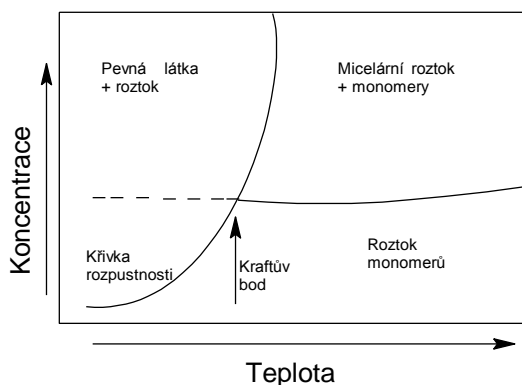
Při dalším zvyšování koncentrace asociují nové molekuly do micel, přičemž je možno dosáhnout kritické agregační koncentrace, kdy dochází k přeměně menších micel ve větší agregáty (například trubičky) [11, 12], ale také se toto označení používá pro hodnotu, kdy iontové surfaktanty začínají tvořit agregáty s nenabitými, vodorozpustnými polymery, přičemž v tomto případě je hodnota CAC asi o řád či více nižší než hodnota CMC vodného roztoku příslušného surfaktantu a měří se obvykle pomocí povrchového napětí nebo specifickými elektrodami pro daný surfaktant [13, 14]. Nedávné kalorimetrické pokusy [15] a pokusy s elektrickým dvojlomem (dvojlomem k němuž v roztoku dochází při jeho vystavení elektrickému proudu) [16] s kationickými surfaktanty a anionickými polymery ukázaly, že k asociaci surfaktant/polymer dochází již před dosažením CAC, ale bylo navrženo, že toto shlukování není kooperativní a kooperativním se stane teprve po dosažení CAC [13]. To znamená, že se ojedinele agregáty začínají tvořit již před dosažením CAC.

Pro shrnutí, CMC je hodnota, u které začne docházet k vytváření micel v roztoku. CAC označuje jak změnu struktury micel (toto je někdy označováno taky jako CMC2) tak také hodnotu, kdy se micely tvoří v roztoku, kde je přítomný vodě rozpustný polymer.

2.1.1 Krafftova teplota (Krafftův bod)

Většina vodných roztoků vykazuje vyšší rozpustnost při zvyšování teploty. Pro iontové surfaktanty, které jsou většinou nerozpustné, však existuje teplota, při které rozpustnost dramaticky stoupne. Surfaktanty totiž přecházejí ze své „krystalické fáze“ do podoby jed-

notlivých řetězců a následně při zvýšení koncentrace vytváří micely. Právě tato teplota je označována jako Krafftova teplota či Krafftův bod. Významná je tím, že při nižší teplotě není roztok schopen tvořit micely. Tento bod je definován jako teplota, při které se rozpustnost (při závislosti koncentrace na teplotě) rovná křivce CMC (viz Obr. 3.).



Obr. 3.: Krafftova teplota [17]

Hodnota Krafftovy teploty iontových surfaktantů se mění s přidáním opačného iontu, délkou řetězce a jeho strukturou [18].

2.1.2 „Cloud point“

Pro neiontové surfaktanty je běžně pozorováno, že se micelární roztoky za přesně definované teploty zakalí. Právě tato teplota je označována jako „Cloud point“. Právě při této teplotě se roztok rozdělí, a to na fázi téměř bez micel při koncentraci odpovídající CMC surfaktantu za dané teploty, a na fázi bohatou na micely. Toto je způsobeno prudkým nárůstem agregačního čísla a snížením odpuzivých sil mezi micelami [19, 20], což vytváří rozdíl v hustotách těchto fází. Jelikož jsou vytvářeny mnohem větší částice, roztok se stává zakaleným s velkými micelami efektivně rozptylujícími světlo.

Stejně jako u Krafftovy teploty i zde závisí na chemické struktuře.

2.2 Ovlivňující faktory CMC a CAC

Hodnota CMC je ovlivněna více faktory. Vliv má délka a struktura uhlovodíkového řetězce tenzidu. Hodnota CMC je menší, čím delší je uhlovodíkový řetězec, kdy pro stejnorodou směs lineárních surfaktantů s jedním řetězcem CMC klesá logaritmičtě s uhlíkovým číslem – vztah lze obvykle popsat Klevensovou rovnicí [21]:

$$\text{Log}_{10}(\text{CMC}) = A - Bn_c, \quad (1)$$

kde A a B jsou konstanty pro danou stejnorodou sérii a teplotu a n_c je počet uhlovodíkových atomů v dané PAL. Konstanta A se liší podle počtu a vlastností hydrofilních skupin, kdežto B zůstává v tomto případě stejná a je rovna přibližně $\text{Log}_{10} 2$ pro všechny soli s alkanovým řetězcem a jednou ionickou hlavičkou (čili snižují CMC na polovinu s každou přidanou CH_2 skupinou) [3]. Tyto konstanty můžeme získat empiricky.

CMC také klesá, je-li k alkylovému řetězci připojeno benzenové jádro. Naopak hodnota CMC roste s rozvětvením uhlovodíkového řetězce a s výskytem dvojných vazeb.

Významným faktorem je změna teploty. U ionogenních tenzidů se hodnota CMC s rostoucí teplotou může zvyšovat a u neionogenních tenzidů snižovat. Ionogenní tenzidy často také vykazují při určité teplotě zřetelné minimum. Jinak ovšem tyto vlivy nejsou příliš velké, s výjimkou již dříve zmiňované Kraftovy teploty a „Cloud pointu“. [3]

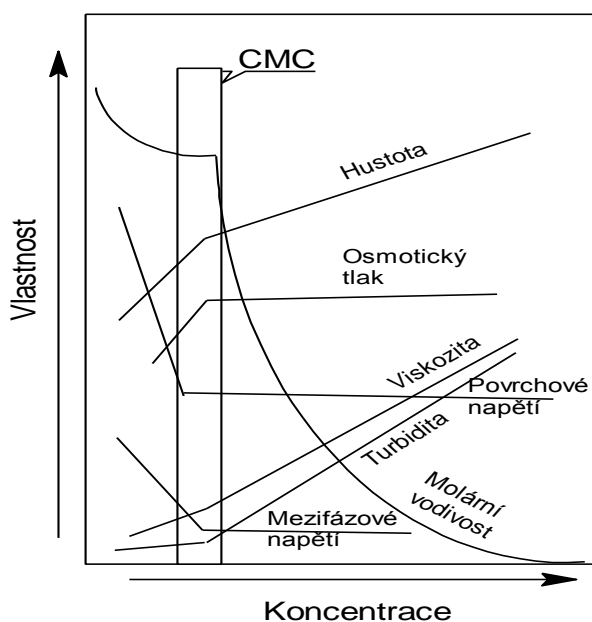
Tlak, ani při vysokých hodnotách, nemá na CMC výrazný vliv. Důvodem je zde velmi malá stlačitelnost kapalin. Dalším faktorem jsou vlastnosti hydrofilní skupiny, záleží především na náboji. Rozměr a povaha hydrofilní skupiny u neionogenních tenzidů výrazně mění hodnotu CMC, u ionogenních tenzidů jsou jen malé rozdíly. Vliv má i přítomnost dalších látek v roztoku. Přidáním jednoduchého anorganického elektrolytu se hodnota CMC se zvyšující se koncentrací elektrolytu a se zvyšujícím se mocenstvím opačně nabitého iontu snižuje. Opačně nabité ionty totiž přitahují polární část micely více s jejich rostoucím mocenstvím a koncentrací a snižují tak energii potřebnou k vytvoření micel.

Přítomnost neelektrolytů se projevuje různě. Např. lineární alkoholy s dlouhým řetězcem způsobí snížení CMC tím více, čím delší mají alifatický řetězec a s rostoucí koncentrací alkoholu.

To znamená, že fyziologický roztok (roztok NaCl) a jednoduché anorganické elektrolyty (jako například KBr, KF, MgCl, KI) drasticky sníží hodnotu CMC a zvýší stupeň agregace (počet molekul v micelle). [12, 22] Lze říci, že micely stabilizují.

Kvartérní amoniové soli vykazují nižší bod CMC se zvyšující se hydrofobicitou což znamená výraznější micelizaci. [23]

2.3 Metody měření CMC a CAC

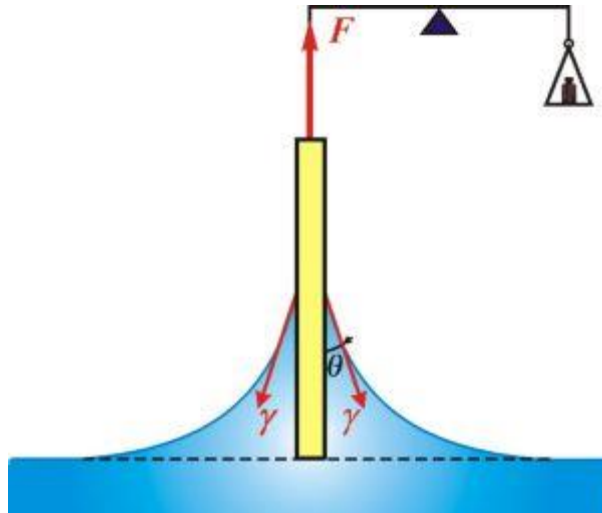


Obr. 4.: Křivky některých druhů měření CMC [1, 24]

Pro měření CMC můžeme používat velké množství různých metod jako je např. NMR [25], spektrofotometrie, metodu rotující kapky, atd. Obr. 4 ukazuje některé křivky, které získáme při použití některých z nejvyužívanějších metod. V obrázku můžeme pozorovat křivky, jež vznikají při měření pomocí změny osmotického tlaku, hustoty, turbidity, molární vodivosti, díky změně viskozity (měřeno viskozimetrem), či povrchového a mezifázového napětí. Především měřením povrchového napětí se tato práce zabývá podrobněji.

2.3.1 Tenziometrie

Wilhelmyho metoda



Obr. 5.: Wilhelmyho metoda [1]

Nachází využití nejenom pro určování povrchového napětí kapalin ale i kontaktního úhlu pevných látek. Používá se předem zvážený plíšek, obvykle platinový nebo skleněný, který je přiveden do kontaktu s kapalinou. Povrchové napětí je dále změřeno díky váze kapaliny, která na plíšku ulpívá díky smáčivosti. Někdy se místo plíšku používá i váleček. Je důležité zaznamenat výšku povrchu, kterou přístroj sám nastavuje jako nulovou hodnotu. Poté se plíšek ponoří do předem určené hloubky a zpětně vyjede do nulové polohy. Až poté je možno zvážit hmotnost kapaliny pomocí integrovaných, velmi přesných, vah. Dále je důležité zajistit co nejdokonalejší čistotu plíšku. Můžeme měřit také hysterezi úhlu smáčení pomocí rozdílu mezi úhly na postupujícím rozhraní (plíšek se pouze dotkne hladiny a změní se hmotnost kapaliny) a úhlu na ustupujícím rozhraní (plíšek zajede pod hladinu a následně je vyzdvižen do úrovně hladiny). Toto je ale možné pouze za předpokladu, že známe hodnotu příslušného mezifázového napětí. Je možné měřit také pevné látky.

Výpočet je založen na předpokladu, že mezi silou F a úhlem smáčení θ platí vztah:

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta, \quad (2)$$

kde L je obvod destičky a γ je mezifázové napětí.

Pokud ponoříme destičku do větší hloubky, je potřeba počítat s vytlačeným objemem kapaliny V . Poté platí vztah:

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta - V \cdot \Delta\rho \cdot g, \quad (3)$$

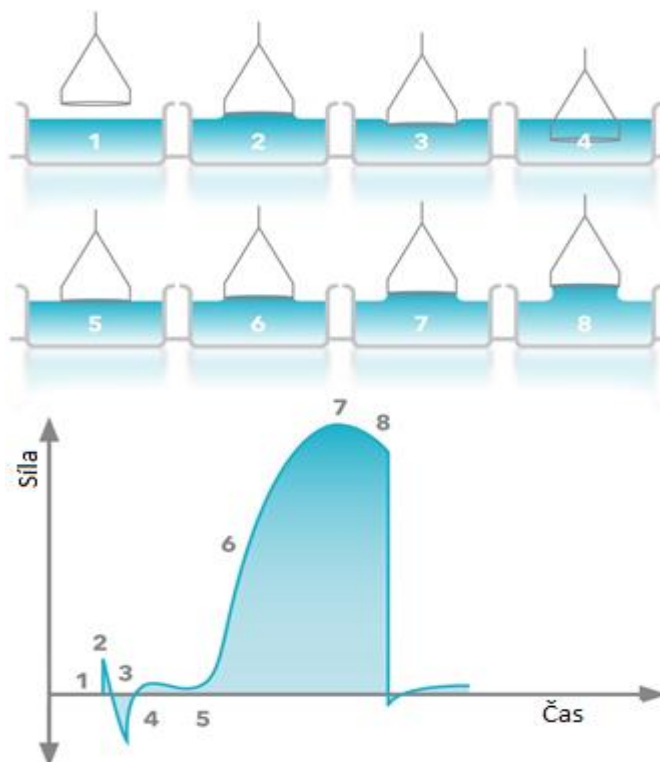
kde $\Delta\rho$ je rozdíl hustot obou měřených tekutin a g je tíhové zrychlení.

Pro měření maximální síly se využívá toho, že se na povrchu destičky z obou stran vytvoří menisky, jejichž tvar a výška je popsána Laplaceovou-Youngovou rovnicí. Můžeme předpokládat, že pohybuje-li se fázové rozhraní vzhledem k desce dolů, a síla F , která působí na destičku, roste a v okamžiku těsně před odtržením dosahuje maxim, pak pro velmi tenkou destičku platí rovnice:

$$F_{\text{MAX}} = 2 \cdot l \cdot \gamma, \quad (4)$$

kde γ je povrchové nebo mezifázové napětí a l její délka. [1, 26, 27]

Du Noüygiho prstenec



Obr. 6.: Du Noüygiho prstenec znázornění + křivka [27]

Stejně jako u Wilhelmyho destičky, i zde se jedná o odtrhávací metodu. Prstenec je ponořen do kapaliny a následně zvedán, čímž se vytvoří menisky. Maximální vydaná síla před odtržením je poté změřena. Obvykle je opět používána platina jako materiál prstence.

Pro tuto metodu platí vzorec:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi \cdot r_p} \cdot \Phi, \quad (5)$$

kde F je síla potřebná k odtržení tenkého prstence od fázového rozhraní, r_p je poloměr prstence a Φ korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci při odtržení od hladiny. Tento koeficient se uvádí ve speciálních tabulkách [28] a je závislý na geometrii prstence.

[1, 3, 26, 27]

Stalagmometrická metoda - vážení kapky nebo měření objemu kapky



Obr. 7.: Průběh odkapávání kapky z kapilár [29]

Principem je měření maximálního objemu kapky vytvořené na konci přesně definované kapiláry. Jakmile tíha kapky přesáhne kompenzační schopnosti povrchové napětí, kapka spadne, což zaznamená světločivné čidlo.

$$m \cdot g = 2\pi \cdot R \cdot \gamma \quad (6)$$

Opět je zde ale potřeba určitých korekcí, jelikož část kapaliny obvykle ulpí v kapiláře a při odpadnutí se nevytvoří pouze jedna kapka, ale většinou je velká kapka následována jednou nebo několika menšími. [1, 3, 26]

Při měření fáze kapalina-kapalina se měří objem kapky, která odkápne z konce kapiláry do druhé kapaliny. Uvnitř kapiláry musí být umístěna vždy ta kapalina, která lépe smáčí materiál kapiláry. Konec kapiláry je podle relativních hustot obou kapalin otočen nahoru nebo dolů.

Pro mezifázové napětí platí:

$$\gamma = \frac{V(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{2\pi \cdot R \cdot \Phi}, \quad (7)$$

kde V je změřený objem kapky, ρ_1 a ρ_2 jsou hustoty měřených kapalin, Φ korekční faktor na proměnlivou velikost odpadávající kapky, stejný jako u kapkové metody pro měření povrchového napětí a R je vnější poloměr kapiláry. [1]

2.3.2 Ostatní metody měření CMC

Elektrochemické metody

Konduktometrie, Potenciometrie, Voltametrické metody (Tensametrie, Polarografie, Voltametrie) atd. [30]

Je skupina metod určování CMC pomocí elektrického proudu. Mezi ně patří cyklická voltametrie, při nichž prochází soustavou elektrický proud, který je z počátku zvyšován od počátečního potenciálu ke zlomovému a následně opět snížen ke konečnému potenciálu. Podle potřeby je proveden jeden nebo více cyklů. Často v tříelektrodevém zapojení. Nej- snadnější je vyhodnocení specifické konduktivity oproti koncentraci sloučeniny, kdy dostaneme dvě prakticky rovné čáry, v jejichž průsečíku se nachází CMC. [30, 31, 32]

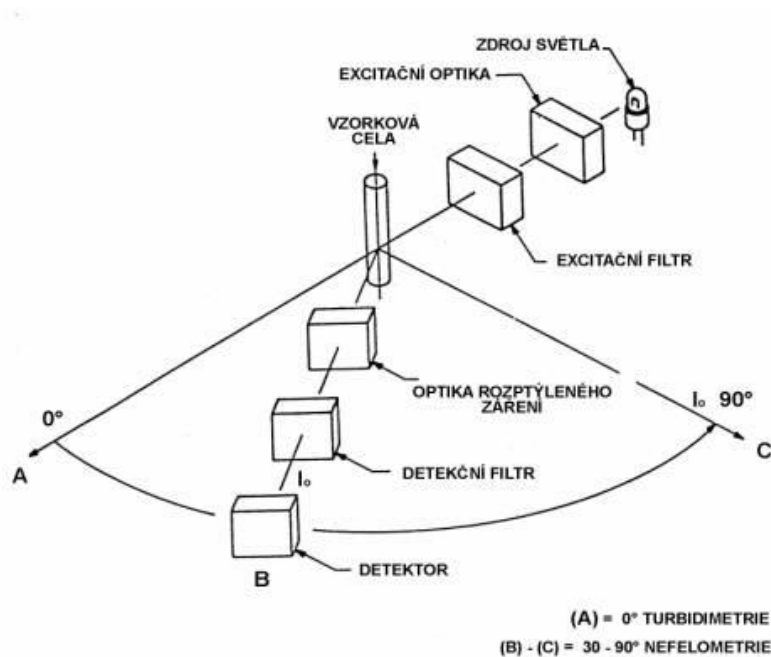
Mezi další pokročilejší metody patří:

1) Vyhodnocení diferenciální konduktivity $(\frac{\partial K}{\partial c})_{T,P}$ oproti odmocnině koncentrace sloučeniny. [33] Konvenční metoda založená na grafickém znázornění závislosti konduktivity na celkové koncentraci surfaktantu je upravena derivací poměru této konduktivity a koncentrace. Získaná derivace je následně graficky znázorněna v závislosti na odmocnině koncentrace. Z grafu vzejde reverzní sigmoidální křivka, kde CMC je inflexní bod, čili celý střed této křivky. [34]

2) Přirovnávání nezpracovaných experimentálních dat k jednoduché nelineární funkci získané přímou integrací sigmoidální funkce Boltzmannova typu. [35]

3) Aplikace lokální polynomické regresní metody založené na neparametrickém odhadu regresní funkce na experimentální data. [36]

Nefelometrie



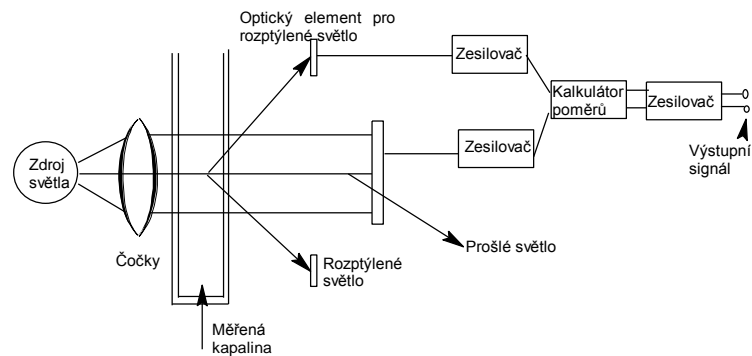
Obr. 8.: Nefelometrie (porovnání s turbidimetrií) [37]

Využívá rozptylu světla v koloidních disperzích. Při určitém směru totiž při průniku světla můžeme sledovat opalescenci. Tento úkaz se nazývá Tyndallův jev (Tyndallovo světlo). Nefelometr sleduje právě intenzitu tohoto rozptýleného světla. [38]

Konvenční nefelometry používají jako zdroj světla především žárovky s halogenovou atmosférou nebo xenonové výbojky, a jsou vybaveny interferenčním filtrem kvůli polychromatické povaze poskytovaného světla. [37]

Laserové nefelometry používají jako zdroj laser – většinou helium-neonový. Oproti konvenčním nefelometrům má poskytovaný paprsek vysoký úhel směrovosti a sleduje se detektorem nastaveným pod úhlem 5°-35°. Jako detektor se používá buď fotonka, nebo foto násobič. [37]

Turbidimetrie



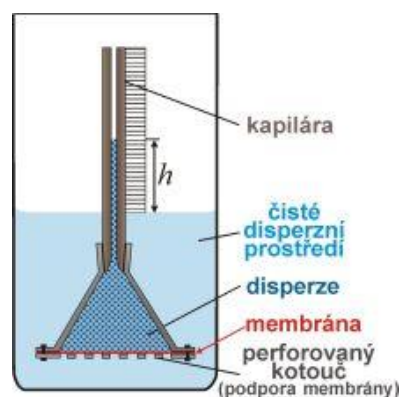
Obr. 9.: Turbidimetr využívající princip rozptylu světla [39]

Metoda podobná nefelometrii, ale je založená na měření hodnoty zeslabení procházejícího světla oproti hodnotě rozptylu. [38]

Osmometrie

Osmometr je v podstatě složený ze dvou membránou oddělených prostorů - jednoho pro čisté rozpouštědlo, druhého pro disperzi. Mezi těmito prostory pak zjišťujeme rozdíl tlaků.

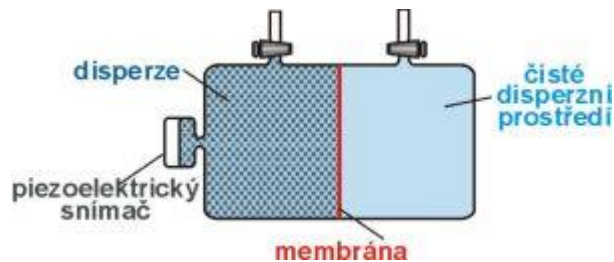
Klasicky se měří hydrostatický tlak, který zastaví osmózu. Zjišťuje se měřením výšky hladiny ve svislé kapiláře, připojené k cele s roztokem (kapilára je používána pro omezení vlivu pronikajícího rozpouštědla. Výsledky poté korigujeme na kapilární elevaci, nebo měříme rozdíl hladin mezi kapilárami v cele s rozpouštědlem a v cele s roztokem). Rychlost, jakou se nám ustanoví rovnováha, je ovlivňována především vlastnostmi membrány (poměr povrchu membrány a objemu roztoku), poloměrem kapiláry i viskozitou našeho rozpouštědla. [1]



Obr. 10.: Klasický osmometr [1]

Lze měřit ve statickém a dynamickém módu.

V uzavřených osmometrech se rovnovážný tlak ustanoví již při proniknutí malého množství rozpouštědla. Měření tak trvá kratší dobu. Rozdíl tlaků je měřen piezoelektricky. [1]



Obr. 11.: Uzavřený osmometr [1]

Viskozimetrie

Měření kapilárou:

Je založeno na Poiseuillově rovnici:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta\rho \cdot \tau}{8V \cdot l}, \quad (8)$$

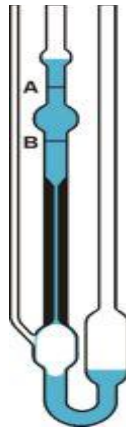
kde $\Delta\rho$ je rozdíl tlaků, daný hydrostatickým tlakem kapaliny ve svislé kapiláře, jenž je úměrný hustotě kapaliny, V je objem kapaliny a τ čas za který tento objem kapilárou protече, r je poloměr kapiláry a l její délka.

Obvykle se provádí měření relativní. Na stejném viskozimetru porovnává viskozita měřené kapaliny η se známou viskozitou srovnávací kapaliny η_{ref} :

$$\frac{\eta}{\eta_{ref}} = \frac{\tau}{\tau_{ref}} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ref}}, \quad (9)$$

kde τ , τ_{ref} jsou doby průtoku daného objemu měřené a srovnávací kapaliny, ρ a ρ_{ref} jsou pak hustoty měřené a srovnávací (referentní) kapaliny. Obr. 12. představuje často využívaný Ubbelohdeův viskozimetr.

Kapilární viskozimetry jsou přesné (0,01 až 0,1 %), ale nelze je použít pro měření nenevtonských kapalin. [1]

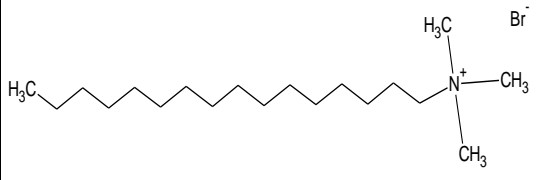


Obr. 12.: Ubbelohdeův kapilární viskozimetr [1]

Viskozita se dále dá měřit například metodou padající kuličky nebo rotačními viskozimetry založenými na měření torzní síly, kterou kapalina působí na element zavěšený na torzním vlákně. [1]

3 VLASTNOSTI VYBRANÝCH TENZIDŮ

3.1 Hexadecyltrimethylammonium bromid (CTAB)

Vlastnosti		Vzorec a další názvy
Molární hmotnost [g/mol]	364,5[40]	$C_{19}H_{42}BrN$
CMC [mmol/l]	0,9-1mM [13, 41, 42, 43,44,45]	
pH	6.0-7.5 (0.1 M H ₂ O, 0 °C). [46]	
Teplota tání [°C]	218-245[47, 48]	
Agregační číslo	61[45, 49]	
Druh	Kationický	CTAB, Centrimonium bromid, Cetyltrimethylammonium bromide, N,N,N-Trimethyl-1-hexadecanaminium bromide

Tento surfaktant je cytotoxický (IC_{50} nižší než $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) s teratogenními účinky na vodní organismy [50, 51].

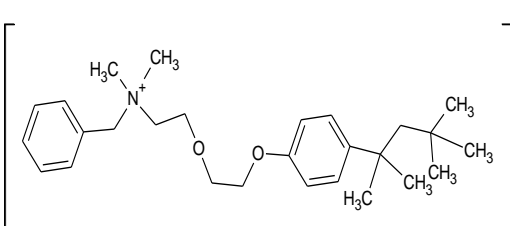
Bílý až nažloutlý, práškovitý, rozpustný (100 mg/ml) ve vodě. Volně rozpustný v alkoholu, částečně v acetonu, prakticky nerozpustný v étheru a benzenu.[48]

Tento produkt je určený převážně pro potřeby molekulární biologie a používán například k vysrážení DNA. Analyzován je také kvůli absenci nukleáz. Používán jako antiseptikum proti houbám a bakteriím a dále jako přídatek do vlasových kondicionérů. Dále se využívá pro PCR analýzu DNA [52, 53, 54]

Ve vodném prostředí vykazuje kladný náboj. Jeho molekula obsahuje hydrofilní část s kladným nábojem, na kterou je navázán kvartérní dusík. Hydrofobní částí je řetězec tvořený šestnácti uhlíky. Neutralizován mýdly a anionovými surfaktanty jako například sodium dodecyl sulfát (SDS), (Dodecylsulfát sodný (SLS)). S SDS vytváří nerozpustné komplexy [44]. Je aktivní v zásaditém prostředí proti Gram-pozitivním i negativním bakteriím. [55]

Pomáhá Concanavalinem A zprostředkované aglutinaci (stmelování). Je používán k určení molární váhy v elektroforetických systémech a k určování cmc jiných detergentů. [56, 57, 58]

3.2 Benzethonium chlorid (BZCl)

Vlastnosti		Vzorec a další názvy
Molární hmotnost [g/mol]	448,08	$C_{27}H_{42}ClNO_2$
CMC [mmol/l]	1,78-3,35 [23, 59, 60]	
pH	4-7[16] (5 při 1 % sol./H ₂ O)[61]	
Teplota tání [°C]	158[61]-163[62]	
Agregační číslo	60-65 [63, 64]	
Hustota [g/ml]	0,998 [65, 66]	
Druh	Kationický	BZCl, Salanine, BZT, Diapp, Quatrachlor, Polymine D, Phemithyn, Antiseptol, Disilyn, Phermerol, BEC

Jedná se o bílou práškovou látku, rozpustnou v polárních i nepolárních rozpouštědlech jako je například tetrachlorethan a benzen (100 mg/ml ve vodě[62]). Částečně je také rozpustná v diethyléru [61]

BZCl můžeme vyextrahovat například ze semínek grapefruitu.

Používá se jako anestetikum nanášené na pokožku, vykazuje značné antimikrobiální účinky. Jedná se o součást antiseptik používaných v lékárníčkách první pomoci, kde funguje jako antimikrobiální činidlo a má také protizánětlivé vlastnosti. Dále nachází uplatnění v kosmetice, ústní vodě (testován pro orální použití i proti HIV, výsledky ale pro dané koncentrace nebyly uspokojivé [67]), prostředcích proti svědění, antibakteriálních vlhčících kapesníčcích atd.[23, 68, 69]

Ve vyšších koncentracích působí na pokožku dráždivě.

Benzethonium chlorid je vysoce účinný proti bakteriím, houbám, plísním a virům. Jedná se například o takové patogeny jako je lékům odolný *Staphylococcus aureus* (zlatý staphylococcus) [70], hepatitis B (žloutenka typu B), hepatitis C (žloutenka typu C), herpes simplex (HSV)(opar), MRSA [71], virus HIV (BZCl patří mezi kvartérní amoniové sloučeniny (QAC), které zvládají virus HIV deaktivovat během 1 minuty [68]) [67, 72], *Salmonella* (různé druhy salmonely), *Escherichia coli* a norovirus. [23, 68, 73, 74]

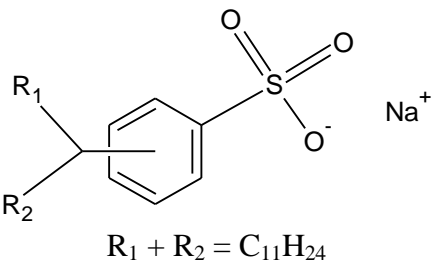
A je taktéž součástí jediné známé vakcíny proti anthraxu, používané pod značkou Biothrax. [75]

Co se týče bezpečnosti, bylo prokázáno, že QAC jsou téměř bez výjimky bezpečné pro použití na povrch kůže, jelikož ji pouze výjimečně dráždí. [16]

Pokusy bylo prokázáno, že přidání NaCl (0.003, 0.1 a 0.15 mol/l) do vodného roztoku snižuje CMC téměř desetkrát. [23]

Může reagovat s dusičnany. Citlivý na světlo. [76]

3.3 Dodecylbenzen Sulfonát Sodný (SDBS)

Vlastnosti		Vzorec a další názvy
Molární hmotnost [g/mol]	348.48[77]	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
CMC [mmol/l]	1,2mM (H ₂ O (60°C)) [78], 1,4-1,63mM [11], 1,53mM [79]	 <p style="text-align: center;">$R_1 + R_2 = C_{11}H_{24}$</p>
pH	7.0~10.5 [80]	
Teplota tání [°C]	>300°C [81]	
Agregační číslo	27-65[82]	
Hustota [g/ml]	≥ 0.18 [80, 83]	
Druh	Anionický	Sodiumdodecylbenzene sulfonate, LAS; lineární alkylbenzen sulfonát [20], SDBS

Je toxický (LD50 = 2.3 mg/l pro ryby (ovlivněna mírou izomerizace)). [84]

Ve vodě je rozpustný až do 20% [77, 81, 84].

SDBS bývá obvykle produkován jako směs příbuzných sulfonátů. Většina z nich se řadí mezi lineární alkylbenzen sulfonáty, což znamená že dodecyllová skupina je nerozvětvená. Odtud pochází zkratka LAS.

Jedná se o nejčastěji používaný, poměrně dobře biodegradovatelný anionický tenzid, který od šedesátých let nahradil hůře odbouratelný rozvětvený alkylbensulfonát (alkylem byl tetramer propylenu).

Jeho dodecyllová skupina je napojena na benzenový kruh, přičemž je vzhledem k sulfonové skupině v poloze para.

V reálné výrobě zkratka LAS zastupuje celou skupinu produktů s rozdílnou délkou řetězce (10-16 uhlíkových atomů).

Připravuje se ve velkých množstvích nejčastěji alkylací benzenu dlouhými monoalkeny (např. dodecen), přičemž jako katalyzátor slouží kyselina fluorovodíková. Přechištěný do-

decylbenzen a jeho deriváty jsou poté sulfonované oxidem sírovým za vzniku sulfonové kyseliny (přesněji dodecylbenzen sulfonové), která je následně neutralizována hydroxidem sodným. Tato kyselina je stabilní, díky čemuž ji lze bezpečně přepravovat a neutralizovat až na místě výroby detergentu. [84, 85, 86]

Použití:

Dodecylbenzesulfonát sodný (SDBS, LAS) může být použit jako účinné emulgační činidlo pro polymerizaci adheziv citlivých na tlak. Zde je dávka 1-0,1%. Dále bývá hlavní součástí kvalitních detergentů a čistidel, může bělit, odstraňuje tuky a oleje a potlačuje tvorbu statické elektřiny. Z tohoto důvodu se používá jako antistatické aditivum s čistící funkcí v textilním oleji, polyesterovém substrátu a ve filmovém základu, zvláště tedy na polyesteru založené filmové pásce používané v kinech a filmovém pásku. V tomto případě je dávkou přibližně 0,5%. Dále je SDBS využíván u výroby polyolefinů, polyesterů a jiných polymerních materiálů. Dále se může používat jako anti hydrokopické aditivum a aditivum proti spékání pro práškové chemické produkty, které snadno absorbují vzdušnou vlhkost a tvoří hrudky jako například methenamin, karbamid a dusičnan amonný. Přidáním 0,3~0,5% můžeme zvýšit krystalizaci částic a odolnost vůči vlhkosti a zvýšit tak kvalitu organických a anorganických produktů. Jedná se také o dobré odmašťovadlo používané na kvalitní kůži. [80]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA

4.1 Použité materiály a příprava vzorku

4.1.1 Materiály

Tato bakalářská práce se zabývá studiem chování surfaktantů ve vodě o různých teplotách a ve fyziologickém roztoku. Pro tuto práci tudíž byly využity následující materiály:

- Hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB) – $C_{19}H_{42}BrN$ – $M_w=364,45\text{g/mol}$
(Sigma-Aldrich; $\geq 99\%$ čistota; 55-09-0)
- Dodecylbenzen sulfonát sodný (SDBS) – $C_{18}H_{29}NaO_3S$ – $M_w=348,48\text{g/mol}$
(Sigma-Aldrich; technická třída; 25155-30-0)
- Benzethonium chlorid (BZCl) – $C_{27}H_{42}ClNO_2$ – $M_w=448,08\text{g/mol}$
(Sigma-Aldrich; $\geq 97\%$ (titrace), $\geq 98\%$ (HPCL); 121-54-0)
- Voda (DEMI) – vodivost $18,2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ při 25°C – ultračistá
- NaCl

4.1.2 Příprava vzorku a vyhodnocování výsledků

Byly připraveny 0,5% vodné roztoky těchto tří tenzidů (CTAB, SDBS, BZCl) a byla vypočtena jejich koncentrace.

$$c_{surf.(0,5\%)} = \frac{m}{V}, \quad (10)$$

kde m je hmotnost surfaktantu, M jeho molární hmotnost a V objem rozpouštědla.

Pro přístroj KRÜSS bylo taktéž nutné vypočítat objem přidávaného roztoku

$$V_{přid.} = \frac{(V_{H_2O} \cdot c_{zad.})}{(c_{surf.} - c_{zad.})}, \quad (11)$$

kde $V_{přid.}$ je objem přidaného zásobního roztoku, V_{H_2O} je objem vody, $c_{surf.}$ je koncentrace surfaktantu a $c_{zad.}$ byla zadaná koncentrace, které bylo nutno přídatkem dosáhnout.

Do nádoby s rozpouštědlem byl postupně kvantitativně převeden příslušný tenzid a za zvýšené teploty pomocí vloženého magnetického míchadla rozpuštěn. Takto připravený roztok byl uchováván v lednici do spotřebování.

Pro měření v prostředí fyziologického roztoku byl tento roztok připraven přidáním 9 g NaCl do DEMI vody.

Vyhodnocení

Získané hodnoty povrchového napětí byly vyhodnoceny pomocí aplikace Excel díky lineární regresi. Výpočtem průsečíku dvou regresí lze vypočítat kritická micelární koncentrace (CMC). Tyto hodnoty byly vyneseny do tabulek. Pro CTAB byl pro teploty, kde bylo naměřeno více než tři různé cmc, proveden Dean-Dixonův test za účelem vyloučení odlehých hodnot.

Příklad výpočtů:

Koncentrace:

$$c_{surf.(0,5\%)} = \frac{m}{V} = \frac{5 \text{ g}}{\frac{364,45 \text{ g/mol}}{1 \text{ l}}} = 0,01372 \text{ mol/l}$$

Dean Dixonův test:

$$Q_{min.} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{0,703 - 0,681}{0,758 - 0,681} = 0,29$$

$$Q_{max.} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{0,758 - 0,725}{0,758 - 0,681} = 0,43$$

Tímto testem jsme zjistili, že hodnota 0,758 mM je odlehlejší než hodnota 0,681 mM. Hodnota 0,758 tudíž byla vyloučena. Abychom získali pouze 3 hodnoty, test byl proveden ještě jednou.

Objem přidávaného roztoku:

$$V_{přid.} = \frac{(V_{H_2O} \cdot c_{zad.})}{(c_{surf.} - c_{zad.})} = \frac{(3000 \text{ ml} \cdot 0,00019 \text{ mol/l})}{(0,01372 \text{ mol/l} - 0,00019 \text{ mol/l})} = 42 \mu\text{l}$$

4.2 Metody

Kritickou micelární koncentrací (CMC) je možno měřit několika různými metodami. Jedná se například o měření osmotického tlaku, konduktometrii nebo díky měření povrchového napětí. Právě měřením povrchového napětí byla v této bakalářské práci CMC zjišťována.

4.2.1 Podmínky měření

Použity byly přístroje *KRÜSS* a *Sigma700*.

Podmínky měření (*KRÜSS*):

- Hloubka ponoru plíšku – 2 mm
- Doba měření – 60 s
- 10 hodnot
- Každá koncentrace změřena 3x
- Rychlost detekce – 6 mm/min

Podmínky měření (*Sigma700*):

Dávkování:

- Nominální objem – 15 ml
- Rychlost dávkování – 5 ml/min

CTAB:

- Výchozí koncentrace – $3,43 \cdot 10^{-6}$ mol/l
- Konečná koncentrace – $4,50 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 7 bodů na dekádu
- Hloubka ponoru 3 mm
- Objem rozpouštědla (vody) – 40 ml
- Maximální odchylka – 0,5 mN/m
- Každá koncentrace změřena 3x

SDBS:

- Výchozí koncentrace – $3,43 \cdot 10^{-6}$ mol/l
- Konečná koncentrace – $7,00 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 7 bodů na dekádu
- Hloubka ponoru 3 mm
- Objem rozpouštědla (vody) – 40 ml
- Maximální odchylka – 0,5 mN/m
- Každá koncentrace změřena 3x

BZCl:

- Výchozí koncentrace – $3,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l
- Konečná koncentrace – $6,00 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- 12 bodů na dekádu
- Hloubka ponoru 3 mm
- Objem rozpouštědla (vody) – 40 ml
- Maximální odchylka – 0,5 mN/m
- Každá koncentrace změřena 3x

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Měření za konstantní teploty (25 °C)

Jako první bylo provedeno měření tří různých tenzidů za konstantní teploty ve dvou různých prostředích. Jednalo se o de-ionizovanou vodu a fyziologický roztok. Výsledky (viz Tab. 1.) pro SDBS ($CMC = 1,40 \pm 0,03$ mM) a BZCl ($CMC = 2,24 \pm 0,09$ mM) ve vodě jsou plně v rozmezí udávaném literaturou [11, 23, 59, 60, 78, 79]. CTAB ($CMC = 0,63 \pm 0,2$ mM) je nižší než je běžně udávané v literatuře (0,9-1,0 mM), ale některé zdroje uvádí i hodnotu 0,7 mM [87]. Rozdíl zde může být způsoben stylem vyhodnocování anebo chybami měření. V prostředí fyziologického roztoku můžeme pozorovat snížení CMC o 1-2 řády což je v souladu s předpokladem. Nejvíce citlivým na přítomnost NaCl je BZCl což je s velkou pravděpodobností dáno skutečností, že jeho polární skupina obsahuje Cl⁻.

Prostředí	Tenzid	Pokus	CMC[mmol/l]		
			CMC	Průměr	Směrodatná odchylka
DEMI	CTAB Kationický	1.	0,66	0,63	0,02
		2.	0,62		
		3.	0,63		
	SDBS Anionický	1.	1,43	1,40	0,03
		2.	1,37		
		3.	1,41		
	BZCl Kationický	1.	2,11	2,24	0,09
		2.	2,27		
		3.	2,34		
Fyz. roztok	CTAB Katio- nický	1.	0,025	0,025	0,0004
		2.	0,025		
		3.	0,024		
	SDBS Anionický	1.	0,074	0,072	0,002
		2.	0,070		
		3.	0,073		
	BZCl Kationický	1.	0,047	0,049	0,003
		2.	0,048		
		3.	0,053		

Tab. 1.: Naměřené hodnoty CMC za konstantní teploty (T=25 °C)

5.2 Měření za teplotní závislosti

5.2.1 CTAB

Jako první jsme provedli měření teplotní závislosti CTAB (viz tab. 2.). U teplot 10 a 15 °C se neobjevil žádný citelný zlom, podle kterého zjišťujeme CMC, navíc v roztoku vznikly stříbřitě bílé krystalky. Z těchto faktů můžeme usuzovat, že Kraftova teplota je v tomto případě mezi 15 a 20 °C. Tento výsledek dobře koresponduje s literaturou, která pro CTAB uvádí T_K (Kraftovu teplotu) 24,88 °C. [88]

Jak lze taktéž vidět, při teplotě 20 °C je CMC téměř totožné s hodnotou udávanou v literatuře, ale vykazuje značné rozdíly. To může být způsobeno právě blízkostí Kraftova bodu. Oproti hodnotě 1 mM při 30°C v literatuře je však naše hodnoty značně odlišné. [89]

T [°C]	CMC [mmol/l]			Průměr	Směrodatná odchylka
	1.	2.	3.		
10					
15					
20	0,92	0,88	0,76	0,85	0,06
25	0,66	0,62	0,63	0,63	0,02
30	0,70	0,71	0,73	0,71	0,01
35	0,69	0,70	0,76	0,72	0,03
40	0,71	0,78	0,78	0,76	0,03
45	0,69	0,71	0,74	0,71	0,02
50	0,59	0,75	0,75	0,69	0,07
55	0,51	0,52	0,56	0,53	0,02

Tab. 2.: Závislost CMC CTAB ve vodě na teplotě po provedení Dean-Dixonova testu a zaokrouhlení

Z předchozích hodnot jsme získali chybu našeho měření, počítanou jako:

$$\frac{SMODCH.VÝBĚR.S.}{ODMOCNINA(n-1)}$$

kde:

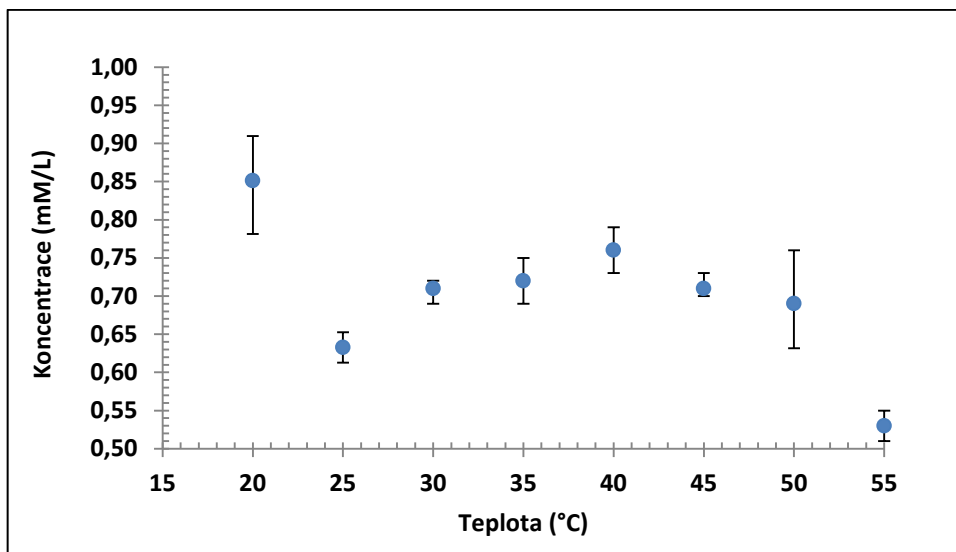
SMODCH.VÝBĚR.S. - je funkce aplikace Excel,

n - je počet měření

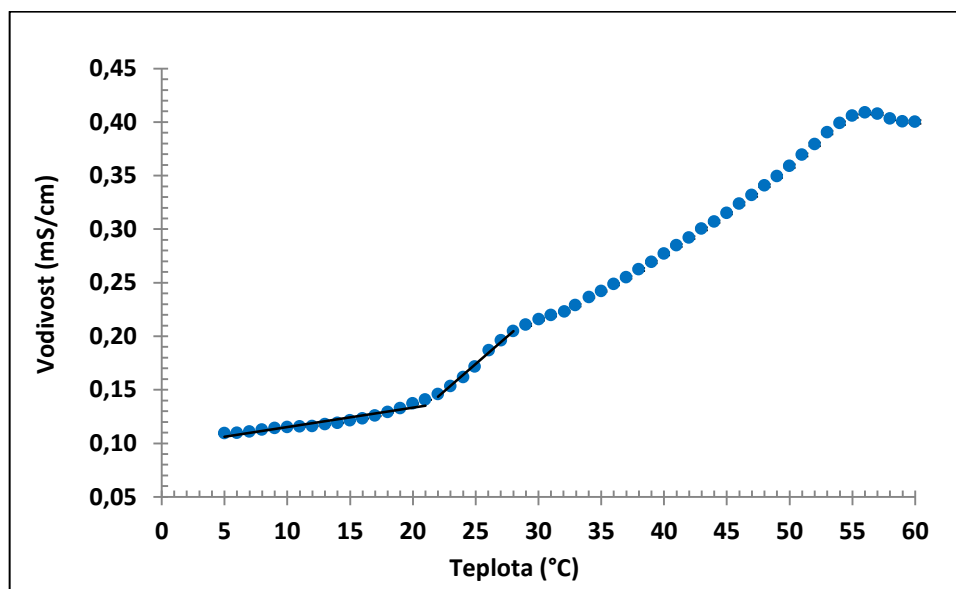
Bylo získáno rozdílné množství hodnot pro každou z teplot. Pro vyloučení odlehlých hodnot a sjednocení počtu hodnot pro výpočet průměru a směrodatné odchylky tak byly podrobeny Dean-Dixonovu testu (hodnoty pro 30-55 °C). Vzhledem k tomu, že bylo třeba vybrat 3 hodnoty z 5, byl tento test proveden 2x místo toho abychom pouze vyloučili maximální a minimální hodnotu. Data pro provedení těchto operací ukazuje právě tab. 2.

Teplotní závislost lze lépe pozorovat z grafu. Pro CTAB viz obr. 13.

Jak jde vidět, objevilo se nám zde minimum někde v intervalu 20-30 °C, načež následoval mírný vzrůst. Opětovný pokles se objevil významně při překročení 50 °C. V tomto případě se výsledky dobře shodují se srovnávacím měřením pomocí vodivosti, viz obr. 14. Jež nám udává $T_K = 21$ °C.



Obr. 13.: Závislost CMC na teplotě pro CTAB



Obr. 14.: Teplotní závislost vodivosti CTAB

5.2.2 SDBS

CMC pro SDBS bylo měřeno pro každou teplotu 3x. Pouze při teplotě 65 °C se objevily velké rozdíly v naměřených hodnotách, a proto bylo provedeno další kontrolní měření.

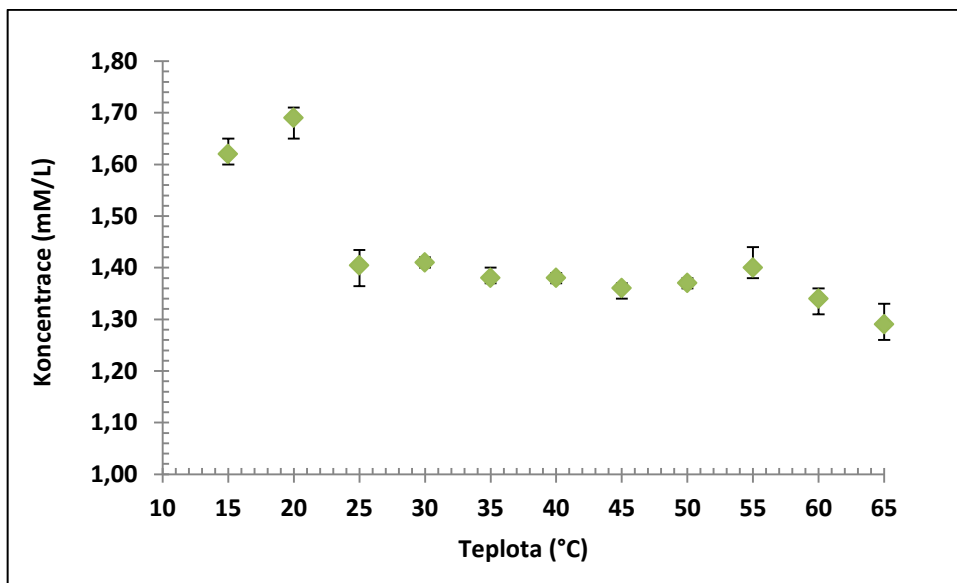
Hodnota pro 25 °C byla měřena pomocí přístroje *KRÜSS* – bylo využito předchozího měření pro konstantní teplotu. Zbytek dat byl měřen pomocí přístroje *Sigma700*. Pro srovnatelnost měření byla data vyhodnocována v programu Excel.

T [°C]	CMC [mmol/l]			Průměr	Směrodatná odchylka
	1.	2.	3.		
15	1,59	1,62	1,65	1,62	0,03
20	1,68	1,71	1,67	1,69	0,02
25	1,43	1,38	1,41	1,40	0,03
30	1,41	1,40	1,42	1,41	0,01
35	1,38	1,37	1,40	1,38	0,02
40	1,37	1,39	1,39	1,38	0,01
45	1,37	1,35	1,37	1,36	0,01
50	1,37	1,37	1,36	1,37	0,01
55	1,39	1,36	1,45	1,40	0,04
60	1,32	1,36	1,34	1,34	0,02
65	1,25	1,34	1,29	1,29	0,04

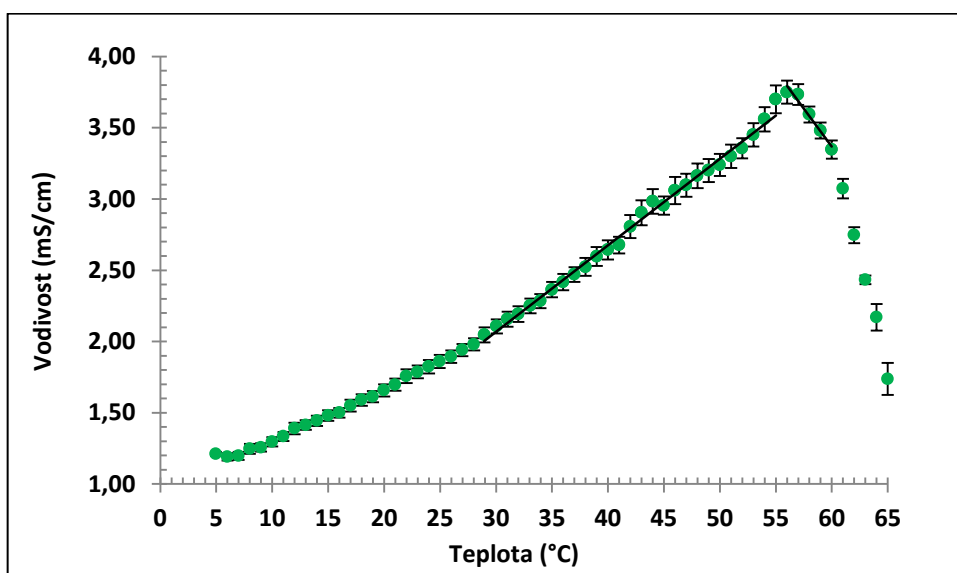
Tab. 3.: Závislost CMC SDBS ve vodě na teplotě po provedení Dean-Dixonova testu

Získané hodnoty po provedení Dean-Dixonova testu spolu s chybou měření lze pozorovat na tab. 3. Postup byl stejný jako v případě CTAB. V této tabulce i na obr. 15. jde vidět pokles CMC v intervalu 20-25 °C. U SDBS nastává složitější situace. V této bakalářské práci byla použita technická třída tohoto surfaktantu, což znamená, že obsahuje poměrně velké množství nečistot z výrobního procesu a především velké množství izomerů. Tyto izomery vykazují prokazatelně rozdílné T_K , někdy i 140 °C v případě nerozvětvených derivátů. Jeho lineární jednořetězcový izomer má $T_K = 27,68$ °C. Rozdílné izomery v komerčně dostupném SDBS tak vedou k ještě nižším T_K . [90, 91, 92]

Problémem je, že ani v tomto intervalu se Kraftovu teplotu nalézt nepovedlo, pokud tedy nepočítáme pokles v intervalu 20-25 °C za Kraftovu teplotu, čemuž odporuje její definice.



Obr. 15.: Závislost CMC na teplotě pro SDBS



Obr. 16.: Teplotní závislost vodivosti SDBS

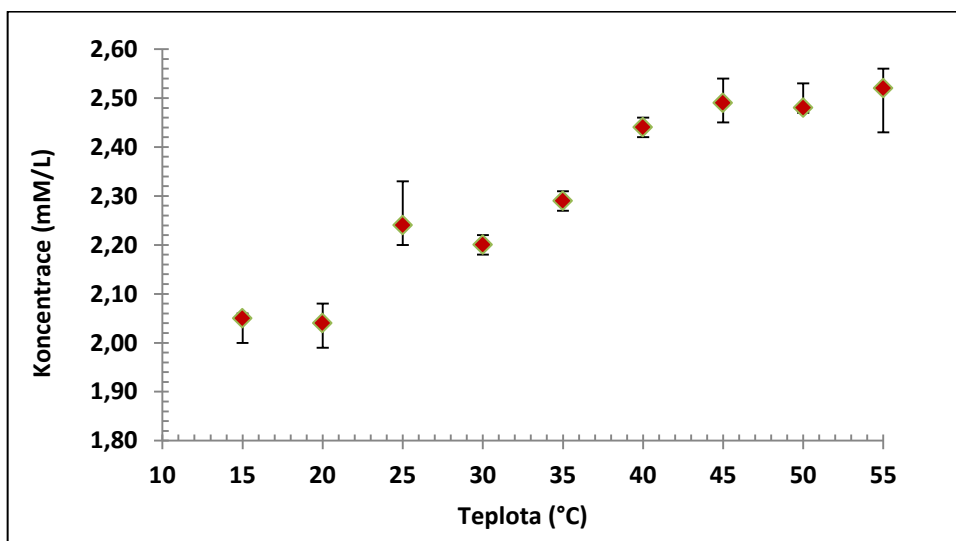
Jak jde vidět z obr. 16., oproti teplotní závislosti vodivosti pro CTAB je křivka do teploty 55 °C lineárnější a T_K tak bylo určeno při 57 °C. I pod touto teplotou se však dařilo měřit zlom při měření CMC. Všimnout si jde taky drobného zlomu nad teplotou 30 °C a drobných fluktuací nad touto teplotou. Je možné, že právě zde se jedná o T_K jednotlivých izomerů SDBS vyskytujících se v technické třídě produktu, jež byl pro měření využit.

5.2.3 BZCI

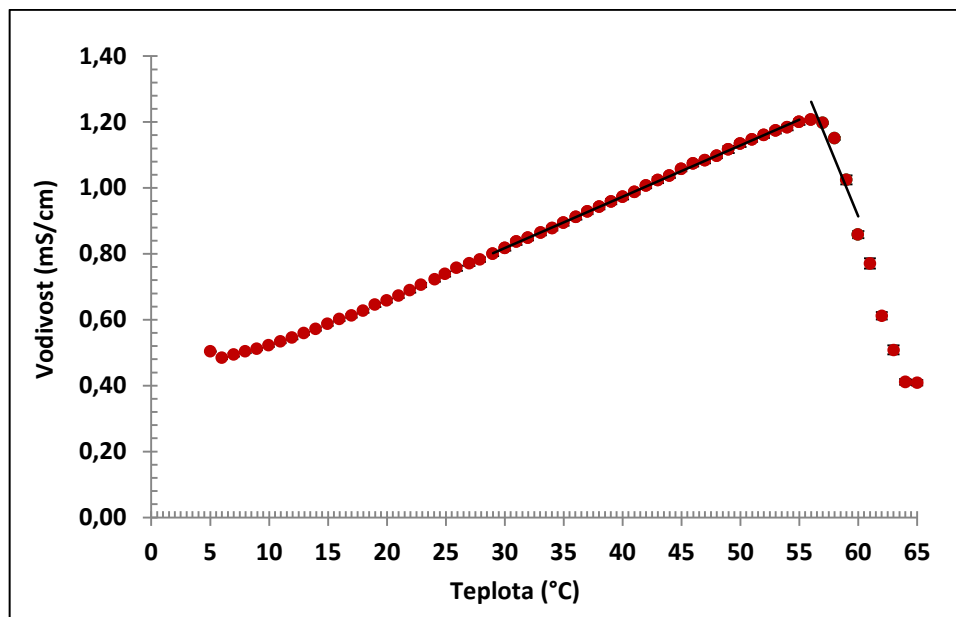
BZCI naměřený ve vodě poskytl na rozdíl od prvních dvou tenzidů CMC rostoucí se zvyšující se teplotou bez minima, jak ukazuje po provedení Dean-Dixonova testu a výpočtu směrodatné odchylky ukazuje tab. 4. Test byl nutný, jelikož se první hodnota pro 40 °C a třetí hodnota pro 45°C značně lišily. Bylo provedeno čtvrté měření a odlehlá hodnota byla vyloučena dříve zmíněným testem. Tato tabulka ukazuje trend vzrůstání CMC s rostoucí teplotou. Stejně jako v případě SDBS se však nepodařilo zjistit Kraftovu teplotu. V tomto případě se nelze opřít ani o literární prameny, jelikož Kraftova teplota pro tento tenzid nebyla nalezena.

T [°C]	CMC [mmol/l]			Průměr	Směrodatná odchylka
	1.	2.	3.		
15	2,04	2,05	2,06	2,05	0,01
20	2,07	1,99	2,06	2,04	0,04
25	2,11	2,27	2,34	2,24	0,09
30	2,21	2,17	2,22	2,20	0,02
35	2,32	2,28	2,28	2,29	0,02
40	2,43	2,43	2,46	2,44	0,02
45	2,56	2,43	2,48	2,49	0,05
50	2,47	2,54	2,42	2,48	0,05
55	2,57	2,50	2,48	2,52	0,04

Tab. 4.: Závislost CMC BZCI ve vodě na teplotě po provedení Dean-Dixonova testu



Obr. 17.: Závislost CMC na teplotě pro BZCI



Obr. 18.: Teplotní závislost vodivosti BZCI

Obdobný případ jako u SDBS nastává i zde jak lze vidět z obr. 18. Kraftova teplota byla určena ve zlomu při 57 °C s předešlou lineární částí. Pokud se v intervalu do 57 °C vyskytuje zlom, je pouze neznatelný a stejně jako u SDBS se dařilo měřit CMC dle Wilhelmyho metody bez problémů i před touto teplotou.

Stručný přehled výsledků

Pro názornost byla zpracována tab. 5., jež ukazuje stručný přehled výsledků, přesněji průměr a směrodatnou odchylku CMC za všech podmínek. Uváděné průměry a odchylky byly počítány z dat, které již prodělali Dean-Dixonův test a byly tak vyloučeny odlehlé hodnoty. Jako první je uvedena hodnota 25 °C v prostředí de-ionizované vody a fyziologického roztoku. Tyto hodnoty byly totiž vypůjčeny do měření závislosti CMC na teplotě a měřeny výhradně na přístroji KRÜSS, kdežto teplotní závislost SDBS a BZCI byla téměř výhradně měřena na přístroji Sigma700 s výjimkou právě 25 °C.

prostředí	TENZID	TEPLOTA [°C]	CMC [mmol/l]	
			PRŮMĚR	Směrodatná odchylka
DEMI	1. CTAB-kat.	25	0,63	0,02
	2. SDBS-anion.		1,40	0,03
	3. BZCl-kat.		2,24	0,09
Fyz. Roztok	1. CTAB-kat.	25	0,025	0,0004
	2. SDBS-anion.		0,072	0,002
	3. BZCl-kat.		0,049	0,003
de-ionizovaná voda	1. CTAB-kat.	15	není	
	2. SDBS-anion.		1,62	0,03
	3. BZCl-kat.		2,05	0,01
	1. CTAB-kat.	20	0,85	0,06
	2. SDBS-anion.		1,69	0,02
	3. BZCl-kat.		2,04	0,04
	1. CTAB-kat.	30	0,71	0,01
	2. SDBS-anion.		1,41	0,01
	3. BZCl-kat.		2,20	0,02
	1. CTAB-kat.	35	0,72	0,03
	2. SDBS-anion.		1,38	0,02
	3. BZCl-kat.		2,29	0,02
	1. CTAB-kat.	40	0,76	0,03
	2. SDBS-anion.		1,38	0,01
	3. BZCl-kat.		2,44	0,02
	1. CTAB-kat.	45	0,71	0,02
	2. SDBS-anion.		1,36	0,01
	3. BZCl-kat.		2,49	0,05
	1. CTAB-kat.	50	0,69	0,07
	2. SDBS-anion.		1,37	0,01
	3. BZCl-kat.		2,48	0,05
	1. CTAB-kat.	55	0,53	0,02
	2. SDBS-anion.		1,40	0,04
	3. BZCl-kat.		2,52	0,04
1. CTAB-kat.	60	neměřeno		
2. SDBS-anion.		1,34	0,02	
3. BZCl-kat.		neměřeno		
1. CTAB-kat.	65	neměřeno		
2. SDBS-anion.		1,29	0,04	
3. BZCl-kat.		neměřeno		

Tab. 5.: Souhrn teplotní závislosti CMC surfaktantů

ZÁVĚR

V této práci bylo cílem změřit a vyhodnotit hodnoty kritické micelární koncentrace tří různých tenzidů, porovnat její hodnoty za konstantní teploty v prostředí de-ionizované vody a fyziologického roztoku a nakonec její závislost na teplotě v de-ionizované vodě.

Jak bylo již řečeno dříve, data byla vyhodnocována pomocí aplikace Excel, jelikož vbudovaný software pro Sigma700 nám při vyhodnocování udá jiné hodnoty. V tomto případě je nutno zabývat se místo přesné hodnoty CMC spíše křivkou závislosti a tudíž byla zvolena stejná metoda vyhodnocování jako u přístroje KRÜSS. Právě způsob vyhodnocování je tudíž pravděpodobně důvodem, proč se CMC při 25°C liší od hodnot udávaných v literatuře. Kraftovu teplotu se pomocí metody Wilhelmyho destičky nepodařilo změřit pro SDBS ani BZCl. U BZCl je možné, že měřený interval ležel nad Kraftovou teplotou, ale u SDBS je teplota udávaná značně nad počáteční teplotou při jeho měření. Pravděpodobným důvodem, pro jednak nemožnost naměřit Kraftovu u SDBS, tak i pro nižší než udávanou Kraftovu teplotu u CTAB, je hystereze. Bylo dokázáno, že vlastnosti CTAB jsou značně závislé na jeho teplotní historii, což pravděpodobně platí taktéž u SDBS, a jak tento pokus ukazuje, jeho vlastnosti ještě více tímto fenoménem ovlivňovány než právě v případě CTAB. [93]

Druhou možností je absence Kraftova bodu nad teplotou 0 °C pro BZCl a některý (či skupinu) z izomerů SDBS. V případě SDBS by tak micely byly tvořeny právě izomery s velmi nízkou Kraftovou teplotou. Bohužel o tomto úkazu se nepodařilo v literatuře najít zmínku a vzhledem k faktu, že je pod touto teplotou měření naráží na jednak technické omezení přístroje, tak na bod tání vody, minimálně v případě BZCl, tak lze prohlásit metodu měření povrchového napětí pomocí Wilhelmyho destičky za nevhodnou pro určování Kraftovy teploty.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BARTOVSKÁ, L. a ŠIŠKOVÁ M. *Elektronická publikace „Co je co v povrchové a koloidní chemii“*; (2005). Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [2] GRAHAM, T. Liquid Diffusion Applied to Analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* [online]. 1861, vol. 151, issue 0, s. 183-224 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1098/rstl.1861.0011.
- [3] EASTOE, J. Surfactant chemistry and general phase behaviour. *Surfactant Chemistry*. Bristol UK - 12 May 2003. Dostupné z: http://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf_Chem/
- [4] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-10-28]. Dostupné z WWW:
<http://www.chempoint.cz/studium-tvorby-micel>
- [5] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* 93, 421-427 (1999).
- [6] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:
<http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/hs.pdf>
- [7] SALGER, J-L. *Surfactants types and uses*. Mérida-Venezuela Versión # 2 (2002)
- [8] ROBB, I. *Specialist surfactants*. 1st ed. New York: Blackie Academic & Professional, 1997, xii, 272 p. ISBN 0751403407.
- [9] HOLMBERG, K. *Novel surfactants: preparation, applications, and biodegradability*. New York: M. Dekker, c1998, viii, 362 p. ISBN 0824702034.
- [10] BLAŽEJ, A. *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977, 481 s., příl
- [11] DAOYONG, Yu, FANG, Huang a HAI Xu. Determination of Critical Concentrations by Synchronous Fluorescence Spectrometry. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Analytical Methods*. The Royal Society of Chemistry (2011).
Dostupné z WWW: <http://www.rsc.org/suppdata/ay/c1/c1ay05495c/c1ay05495c.pdf>
- [12] ŠVECOVÁ, H., SOUČKOVÁ, J., SKOPALOVÁ, J., NOVOTNÝ, R. a BARTÁK, P. *Studium agregace fosfolipidových molekul*. *Chem. Listy* 106, 200-205 (2012)
Dostupné z WWW: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_03_200-205.pdf
- [13] JAIN, N., TRABELSI, S., GUILLOT, S., McLOUGHLIN, D., LANGEVIN, D., LETELLIER, P. a TURMINE, M. *Critical Aggregation Concentration in Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants*. *Langmuir*, 20, 8496-8503, (2004).

Dostupné z WWW: <http://pubs.acs.org.proxy.k.utb.cz/doi/pdf/10.1021/la0489918>

[14] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://utb-files.cepac.cz/moduly/M0006_chemie_a_technologie_tuku_a_detergentu/distancni_text_II/M0006_chemie_a_technologie_tuku_a_detergentu_distancni_text_ii.pdf

[15] WANG, C. a K. C. TAM. New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems. *Langmuir* [online]. 2002, vol. 18, issue 17, s. 6484-6490 [cit. 2015-05-04]. DOI: 10.1021/la025573z

[16] RITACCO H., KURLAT D. H. *Colloid Surf., A*, 218, 27, (2003).

[17] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-30]. Dostupné z WWW:

<http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/amphi.html>

[18] HATO, M., TAHARA, M., SUDA, Y.; *J. Coll. Interface Sci.*, 72, 458, (1979).

[19] STAPLES, E.J., TIDDY G.J.T.J; *Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 74, 2530 25, (1978).

[20] TIDDY, G. J. T; *Phys. Rep.*, 57, 1, (1980).

[21] KLEVEN, H. J. *Am.Oil Chem. Soc.*, 30, 7, 4, (1953).

[22] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://is.muni.cz/th/85305/prif_m/DP-_Kationicke_liposomy_pro_transfekci_bunek.txt

[23] KOPECKÝ, F., KOPECKÁ, B., KACLÍK P. *Properties of benzethonium chloride in micellar solutions and the effect of added sodium chloride*. PMID:16921736 [PubMed - indexed for MEDLINE]

[24] PRESTON, W. C. *Some correlating principles of detergent action*. *J. Phys. Colloid Chem.*, 52, p. 84-96 (1948).

[25] ALLGYER, T. T., WELLS, M. A. *Biochemistry* 18, 4354 (1979).

[26] HOFMANN, A. *The scientific background to tensiometric measurements*. Reprinted from LabPlus international, June (2003). Dostupné z WWW:

[http://www.infoserv.de/hosting/lauda/website_fr.nsf/urlnames/fachaufsaetze_messgeraete2/\\$file/LABPLUS-06-03.pdf](http://www.infoserv.de/hosting/lauda/website_fr.nsf/urlnames/fachaufsaetze_messgeraete2/$file/LABPLUS-06-03.pdf)

[27] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.attension.com/applications/measurements/surface-tension>

[28] HARKINS, W.D., JORDAN, H.F. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1751 (1930).

[29] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-10-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.thermopedia.com/content/30/>

[30] NESMĚRÁK, K. a I. NĚMCOVÁ. Determination of Critical Micelle Concentration by Electrochemical Means. *Analytical Letters* [online]. 2006, vol. 39, issue 6, s. 1023-1040 [cit. 2015-05-04]. DOI: 10.1080/00032710600620302.

[31]] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf

[32] ŠVECOVÁ, H., SOUČKOVÁ, J. a SKOPALOVÁ, J. *Studium agregace fosfolipidových molekul*. Chem. Listy 105, s73-s75 (2011)

[33] FUJIWARA, M., OKANO, T., NAKASHIMA, T., NAKAMURA, A.A., a SUGIHARA G. *A temperature study on critical micellization concentration (CMC), solubility, and degree of counterion binding of alpha-sulfonatomyristic acid methyl ester in water by electroconductivity measurements*. Colloid Polym. Sci., 275 (5): 474–479; (1997).

[34] RUIZ, C. Carnero. Thermodynamics of micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide in ethylene glycol-water binary mixtures. *Colloid & Polymer Science* [online]. 1999, vol. 277, issue 7, s. 701-707 [cit. 2015-05-03]. DOI: 10.1007/s003960050443.

[35] CARPENA, P., AGUIAR, J.N., BERNAOLA-GALVAN, P. a RUIZ, C.C. *Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions:simulations and experiments*. Langmuir, 18 (16): 6054–6058; (2002).

[36] LOPEZ-FONTÁN, J.L., COSTA, J., RUSO, J.M., PRIETO, G. a SARMIENTO, F. *Electrical conductivities and critical micelle concentrations (determined by the local polynomial regression method) of imipramine and clomipramine hydrochlorides from(283 to 313)K*. J. Chem. Engin. Data, 49 (4): 1008–1012; (2004).

[37] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-10-28]. Dostupné z WWW:

http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS4/hypertext/JVABV.htm

[38] ŠTERN, P. *Současné možnosti turbidimetrie a nefelometrie*. Klin. Biochem. Metab., 14 (35), 2006, No. 3, p. 146–151

[39] YASUAKI, M. *et al. Principles of Analyzers for Water Pollution Continuous Monitoring*. Water Pollution Continuous Monitoring Technology in Japan, (1997).

[40] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW: http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/h6269pis.Par.0001.File.tmp/h6269pis.pdf

- [41] MUKERJEE, P. a K. J. MYSELS. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*. Washington: U.S. National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1971, v, 222 p.
- [42] CAMPBELL, R. A., PARKER, S. R. W., DAY, J P. R. a C. D. BAIN. *External Reflection FTIR Spectroscopy of the Cationic Surfactant Hexadecyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on an Overflowing Cylinder*; *Langmuir*, 2004, 20 (20), pp 8740–8753; DOI: 10.1021/la048680x; Publication Date (Web): August 31, (2004).
- [43] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:
http://www.netl.doe.gov/kmd/cds/disk44/C-Chemical%20Flooding/MT93007_T1.pdf
- [44] HARRIS, E. L. V. a ANGAL, S. *Protein Purification Applications: A Practical Approach*. eds.; IRL Press at Oxford University Press (New York, NY: 1990), p. 71
- [45] NEUGEBAUER, J. M. *Detergents: An Overview*; *Meth. Enzymol.*, 182, 239-253 (1990).
- [46] Fluka Biochemika, Handbook, p. 557, (1989).
- [47] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-10-30]. Dostupné z WWW:
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5754.html?rid=e4a34706-564a-4bef-a8ca-79c35e0c47c4>
- [48] The Merck Index, 12th ed., Entry# 2068.
- [49] HELENIUS, A. a SIMONS K. *Solubilization of Membranes by Detergents*. *Biochim. Biophys. Acta.*, 415(1), 29-79 (1975).
- [50] COLOMER, A., A. PINAZO, M. T. GARCÍA, M. MITJANS, M. P. VINARDELL, M. R. INFANTE, V. MARTÍNEZ a L. PÉREZ. PH-Sensitive Surfactants from Lysine: Assessment of Their Cytotoxicity and Environmental Behavior. *Langmuir* [online]. 2012, vol. 28, issue 14, s. 5900-5912 [cit. 2015-05-04]. DOI: 10.1021/la203974f.
- [51] Material Safety Data Sheet: Cetyltrimethylammonium bromide MSDS. Science Lab.com[online]. Dostupné z WWW: <http://www.sciencelab.com>
- [52] MURRAY, M. G. a THOMPSON, W. F. *Rapid Isolation of High Molecular Weight Plant DNA*; *Nucleic Acids Res.*, 8(19), 4321-4325 (1980).
- [53] AUSUBEL, F. M. *Short Protocols in Molecular Biology*; 3rd ed., et al.; Wiley (New York, NY: 1995), pp. 2-10.

- [54] DEMPSTER, E. L., et al. *Rapid DNA Extraction from Ferns for PCR-based Analyses*; Biotechniques, 27(1), 66-68 (1999).
- [55] DAWSON, R. M. C. *Data for Biochemical Research*; 3rd ed., et al.; Oxford University Press (New York, NY: 1986), p. 287
- [56] PANYIM, S., et al. *A Simplified Gel Electrophoretic System and Its Validity for Molecular Weight Determinations of Protein-cetyltrimethylammonium Complexes*. Anal. Biochem., 81(2),320-327 (1977).
- [57] AKINS, R. E., et al. *Cetyltrimethylammonium Bromide Discontinuous Gel Electrophoresis: Mr-based Separation of Proteins with Retention of Enzymatic Activity*. Anal. Biochem., 202(1), 172-178 (1992).
- [58] SAMSONOFF, C., et al. *The Use of Coomassie Brilliant Blue for Critical Micelle Concentration Determination of Detergents*. J. Colloid Interface Sci.,109(2), 325-329 (1986).
- [59] JUNGSMANN, N., SCHMIDT, M. a MASKOS, M. *Characterization of Polyorganosiloxane Nanoparticles in Aqueous Dispersion by Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation*. Macromolecules, 2001, 34 (23), pp 8347–8353; DOI: 10.1021/ma0106752; Publication Date (Web): October 12, (2001)
- [60] PARADIES, H. H., HINZE, U., THIES, M. *Light scattering and small-angle X-ray scattering on micellar benzethonium chloride (bromide) solutions. III: Micellar structure of BZCl at different solvent electron densities*. Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects. ISSN 0927-7757; European chemistry at interfaces conference N°13, Kiev , UKRAINE (11/09/1994), vol. 101, n° 2-3 (192 p.) (34 ref.), [Notes: Selected papers], 261-277; (1995). Dostupné z WWW: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=3680929>
- [61] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923044>
- [62] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/b8879?lang=en®ion=CZ>
- [63] PARADIES, H. H., HINZE, U., THIES, M. *Micellar properties and structure of benzethonium chloride in aqueous solutions*. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 98, p. 715-725, (1994).

[64] PARADIES, H. H., HINZE, U., THIES, M. *Hydrodynamic studies on benzethonium chloride micelles in dilute aqueous solutions*; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 98, p. 938-946, (1994).

[65] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://us.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB9382932.aspx

[66] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.guidechem.com/dictionary/en/121-54-0.html>

[67] SUZUKI, M., NAKASHIMA, H. a SHINOZAKI, F. *Quantitative Evaluation of the Inactivation of Human Immunodeficiency Virus (HIV) by Antiseptics for the Oral Cavity*. Bull Yamaguchi Med Sch 37(3-4): 95-100, (1990).

[68] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://www.havlon.com/documents/Handbook_of_topical_microbials.pdf

[69] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.drugs.com/ingredient/benzethonium-chloride.html>

[70] BEARDEN, D. T., G. P. ALLEN a J. M. CHRISTENSEN. Comparative in vitro activities of topical wound care products against community-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* [online]. 2008, vol. 62, issue 4, s. 769-772 [cit. 2015-05-04]. DOI: 10.1093/jac/dkn272.

[71] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-30]. Dostupné z WWW:

<http://www.news-medical.net/news/2007/12/04/33135.aspx>

[72] WONG, Y.L., CURFMAN, C.L., DONCEL, G.F., HUBIEKI, M.P., DUDDING, T.C., SAVLE, P.S., GANDOUR, R.D. *Spermicidal, anti-HIV, and micellar properties of di- and trihydroxylated cationic surfactants*; Tetrahedron 58, p. 45-54, (2002).

[73] SHINTRE, Milind S., Trupti A. GAONKAR a Shanta M. MODAK. Efficacy of an alcohol-based healthcare hand rub containing synergistic combination of farnesol and benzethonium chloride. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2006, vol. 209, issue 5, s. 477-487 [cit. 2015-05-04]. DOI: 10.1016/j.ijheh.2006.04.006.

[74] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-30]. Dostupné z WWW:

<http://doc.ccc-group.com/spec/234900.pdf>

[75] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-30]. Dostupné z WWW:

<http://www.fda.gov/downloads/BiologicsBloodVaccines/BloodBloodProducts/ApprovedProducts/LicensedProductsBLAs/UCM074923.pdf>

[76] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9382932.htm

[77] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-30]. Dostupné z WWW:

<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1189.htm>

[78] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.faqs.org/patents/app/20120172523>

[79] WIJANARKO, A., et. al. *Adsorption of Alkyl Benzene Sulfonate Surfactant on Activated carbon For Biobarrier Purpose*; Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology 2006; Putrajaya, Malaysia, 584-590, 24-25th July (2006). Dostupné z WWW:

http://eprints.utm.my/326/2/AnondhoWijanarko2006_Adsorptionofalkylbenzenesulfonate.pdf

[80] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.irochemical.com/product/Surfactants/LAS.htm>

[81] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1189.html>

[82] AL-SOUFI, W., PIÑEIRO, L., NOVO M. Model for Monomer and Micellar Concentrations in Surfactant Solutions. Application to Conductivity, NMR, Diffusion and Surface Tension data. *Journal of Colloid and Interface Science*; (2012). Dostupné z WWW:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.037>

[83] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://www.cavernco.com/product_show.asp?ID=167

[84] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_dodecylbenzenesulfonate

[85] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* 93, 421-427 (1999).

[86] Internetové stránky. [on-line]. [cit. 2013-8-28]. Dostupné z WWW:

http://en.wikipedia.org/wiki/Laundry_detergent

[87] MOULIK, S. P., HAQUE, M. E., JANA, P. K., DAS, A. R. *Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States*. J. Phys. Chem., 1996, 100 (2), pp 701–708

DOI: 10.1021/jp9506494

[88] Carolina Vautier-Giongo a Barney L. Bales; *Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements*; J. Phys. Chem. B 2003, 107,

5398-5403

[89] MATA, J., D. VARADE a P. BAHADUR. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta* [online]. 2005, vol. 428, 1-2, s. 147-155

[cit. 2015-05-04]. DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.009.

[90] RAMARAJU, S. M., CARROLL, B. J., CHAMBERS, J. G. a G. J. T. Tiddy; *Colloids Surf. A* 2006, 288, 77.

[91] SEGOTA, S., HEIMER, S., TEZAK, G. *Colloids Surf. A* 2006, 274, 91.

[92] DÖLLE, S., Bob-Dan LECHNER, Ji Hyun PARK, S. SCHYMURA, J. P. F. LAGERWALL a G. SCALIA. Utilizing the Krafft Phenomenon to Generate Ideal Micelle-Free Surfactant-Stabilized Nanoparticle Suspensions. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2012, vol. 51, issue 13, s. 3254-3257 [cit. 2015-05-04]. DOI:

10.1002/anie.201106793.

[93] MANOJLOVIC, J. *Structure, morphology and history effects in surfactant self-assembly*. Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 16509, 2006.

Dostupné z WWW: <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-005244240>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CMC	Kritická micelární koncentrace
CAC	Kritická agregační koncentrace
IC ₅₀	Poloviční maximální inhibiční koncentrace
LD ₅₀	Dávka při které uhynie 50% testovaných subjektů
PAL	Povrchově aktivní látky
QAC	kvartérní amoniové sloučeniny
PCR	Polymerase chain reaction – řetězová reakce polymerázy
CTAB	Hexadecyltrimethylammonium bromid
SDBS	Dodecylbenzensulfonát sodný
SDS	Dodecylsulfonát sodný
BZCl	Benzethonium chlorid
APG	Alkylpolyglykosidy
NMR	Nukleární magnetická resonance
L	Obvod destičky
γ	Mezifázové napětí
θ	Úhel smáčnění
ρ	Hustota
g	Tíhové zrychlení
l	Délka
r_p	Poloměr prstence
r	Poloměr
F	Síla
Φ	Korekce na kapalinu
m	Hmotnost
V	Objem
R	Vnější poloměr kapiláry
Φ	Korekční faktor na proměnlivou velikost kapky
K	Konduktivita

c	Koncentrace
η	Dynamická viskozita
τ	Čas
M	Molární hmotnost

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.: Schématická struktura tenzidů (micela + samostatná molekula) [4].....	12
Obr. 2.: Adsorpce na mezifázovém rozhraní a tvorba micel	12
Obr. 3.: Kraftova teplota [17]	17
Obr. 4.: Křivky některých druhů měření CMC [1, 24]	19
Obr. 5.: Wilhelmyho metoda [1].....	20
Obr. 6.: Du Noüygiho prstenec znázornění + křivka [27]	21
Obr. 7.: Průběh odkapávání kapky z kapilár [29]	22
Obr. 8.: Nefelometrie (porovnání s turbidimetrií) [37].....	24
Obr. 9.: Turbidimetr využívající princip rozptylu světla [39]	25
Obr. 10.: Klasický osmometr [1]	25
Obr. 11.: Uzavřený osmometr [1].....	26
Obr. 12.: Ubbelohdeův kapilární viskozimetr [1].....	27
Obr. 13.: Závislost CMC na teplotě pro CTAB	40
Obr. 14.: Teplotní závislost vodivosti CTAB	40
Obr. 15.: Závislost CMC na teplotě pro SDBS.....	42
Obr. 16.: Teplotní závislost vodivosti SDBS.....	42
Obr. 17.: Závislost CMC na teplotě pro BZCl.....	43
Obr. 18.: Teplotní závislost vodivosti BZCl.....	44

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.: Naměřené hodnoty CMC za konstantní teploty ($T=25\text{ °C}$).....	38
Tab. 2.: Závislost CMC CTAB ve vodě na teplotě po provedení Dean-Dixonova testu a zaokrouhlení	39
Tab. 3.: Závislost CMC SDBS ve vodě na teplotě po provedení Dean-Dixonova testu	41
Tab. 4.: Závislost CMC BZCl ve vodě na teplotě po provedení Dean-Dixonova testu	43
Tab. 5.: Souhrn teplotní závislosti CMC surfaktantů	45

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY