

Prozkoumání možných povrchově aktivních vlastností benzimidazoliových solí s adamantanovým skeletem

Kamila Šojdrová

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kamila Šojdrová**
Osobní číslo: **T12491**
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Prozkoumání možných povrchově aktivních vlastností benzimidazoliových solí s adamantanovým skeletem**

Zásady pro vypracování:

1. Základní charakteristiky PAL
2. Vlastnosti a typy kationických PAL
3. PAL na bázi kvarterních amoniových solí
4. Testování možných povrchově aktivních vlastností benzimidazoliových solí

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Šmidrkal J.; Tenzidy a detergenty dnes, Chem. Listy, 1999, 93, 421-427.
2. Guo J. W.; Zhong X.; Zhu H.; Feng L. J.; Cui DY. D.; Synthesis of novel quaternary ammonium surfactants containing adamantane, Chinese Chemical Letters, 2012, 23, 653-656.
3. Vashkevich E. V. et al.; Synthesis of surfactants derived from adamantane, Russ. J. Appl. Chem., 2001, 74, 1892-1898.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání bakalářské práce:

20. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

18. května 2015

Ve Zlíně dne 20. ledna 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



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

Ve Zlíně*11.5.2015*.....

.....*Kamila Šojdrová*.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

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

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

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

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

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

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

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

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

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z 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

Bakalářská práce popisuje základní vlastnosti a charakteristiky povrchově aktivních látek, jejich klasifikaci a oblast využití, zejména v kosmetickém průmyslu. Pozornost je věnována stanovení kritické micelární koncentrace (CMC) benzimidazoliových solí s adamantanovým skeletem vybranými metodami (tenziometrie, mikrokalorimetrie, změny kontaktního úhlu smáčení). V praktické části je diskutováno srovnání výsledků měření CMC za použití těchto metod pro 1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodid.

Klíčová slova:

povrchově aktivní látka (PAL), kritická micelární koncentrace (CMC), tenziometrie, mikrokalorimetrie, kontaktní úhel, benzimidazolium

ABSTRACT

The bachelor thesis describes the main properties and characteristics of surfactants, their classification and field of use particularly in the cosmetic industry. Attention is paid to the critical micellar concentration (CMC) of benzimidazolium salts bearing adamantane moiety determined by specific methods (tensiometry, microcalorimetry, monitoring of the contact angle changes under wetting). In the experimental part, the comparison of the results of measurements CMC using these methods for 1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium iodide is discussed.

Keywords:

surfactant, critical micellar concentration (CMC), tensiometry, microcalorimetry, contact angle, benzimidazolium

Mé velké poděkování za cenné rady a připomínky při zpracování bakalářské práce, za odborné vedení práce a za čas věnovaný konzultacím k dané problematice patří panu Ing. Ondřeji Rudolfovi, Ph.D., vedoucímu mé bakalářské práce.

Dále bych chtěla poděkovat také Ing. Zdeňce Pruckové, Ph.D., Ing. Aleně Hamanové a Ing. Michalu Rouchalovi, Ph.D. za čas věnovaný konzultacím praktické části bakalářské práce a cenné připomínky.

Ráda bych poděkovala také mé rodině a příteli, kteří mě podporovali a byli vždy mou velkou oporou.

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

.....
podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	11
1.1 STRUKTURA PAL	11
1.2 OBECNÉ VLASTNOSTI PAL	12
1.3 KLASIFIKACE PAL	16
1.3.1 Anionické	17
1.3.2 Kationické	18
1.3.3 Amfoterní	18
1.3.4 Neionické	19
2 VLASTNOSTI A TYPY KATIONICKÝCH PAL	21
2.1 KVARTÉRNÍ AMONIOVÉ SOLI	22
2.2 PYRIDINIOVÉ SOLI	23
2.3 IMIDAZOL, BENZIMIDAZOL A JEJICH SOLI.....	24
2.4 ADAMANTAN.....	26
3 POUŽITÍ KATIONICKÝCH PAL V KOSMETICE	29
3.1 PŘEHLED KATIONICKÝCH PAL POUŽÍVANÝCH V KOSMETICE.....	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
4 CÍL PRÁCE	37
5 MATERIÁLY A METODY	38
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSTROJE.....	38
6 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	40
6.1 PŘÍPRAVA PRACOVNÍHO ROZTOKU (POVRCHOVÉ NAPĚTÍ)	40
6.2 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ PRO MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU	40
6.3 PŘÍPRAVA PRACOVNÍHO ROZTOKU (MIKROKALORIMETR)	40
7 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	41
7.1 STANOVENÍ CMC.....	41
8 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU	42
8.1 STANOVENÍ CMC.....	42
9 MIKROKALORIMETR	43
9.1 STANOVENÍ CMC.....	43
10 VÝSLEDKY A DISKUZE	44
10.1 STANOVENÍ CMC VZORKU A METODOU ITC	44
10.2 STANOVENÍ CMC VZORKU A MĚŘENÍM KONTAKTNÍHO ÚHLU.....	45
10.3 STANOVENÍ CMC VZORKU A TENZIOMETRICKOU METODOU	46
ZÁVĚR	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	51
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	56
SEZNAM OBRÁZKŮ	57
SEZNAM TABULEK	59

ÚVOD

Adamantan a jeho deriváty pronikly již v první polovině minulého století do mnoha chemických odvětví. Díky své struktuře připomínající krystalovou mřížku diamantu byl adamantan zařazen do skupiny diamantoidů jako nejjednodušší organická sloučenina této skupiny. Díky svým specifickým vlastnostem nadále nachází využití zejména ve farmacii, medicíně a elektrochemickém průmyslu.

Začleněním adamantylových skupin do skladby povrchově aktivní látky (PAL) nabývá tato struktura zvláštních vlastností. Ty jsou dány především kritickou micelární koncentrací (CMC), která je zásadním atributem každé PAL. Při této koncentraci dochází k uskupení nízkomolekulárních látek v micely, což ovlivňuje vlastnosti a chování roztoků PAL.

V teoretické části bakalářské práce jsou popsány základní charakteristiky PAL, jejich obecné vlastnosti a typy s přihlédnutím ke kationickým PAL.

Praktická část se zabývá stanovením kritické micelární koncentrace 1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodidu. Pro stanovení CMC je použita metoda měření povrchového napětí pomocí Wilhelmyho destičky, dále metoda měření kontaktního úhlu smáčení a izotermální titrační kalorimetrie. Experimentální hodnoty CMC jsou srovnány mezi jednotlivými metodami a diskutovány.

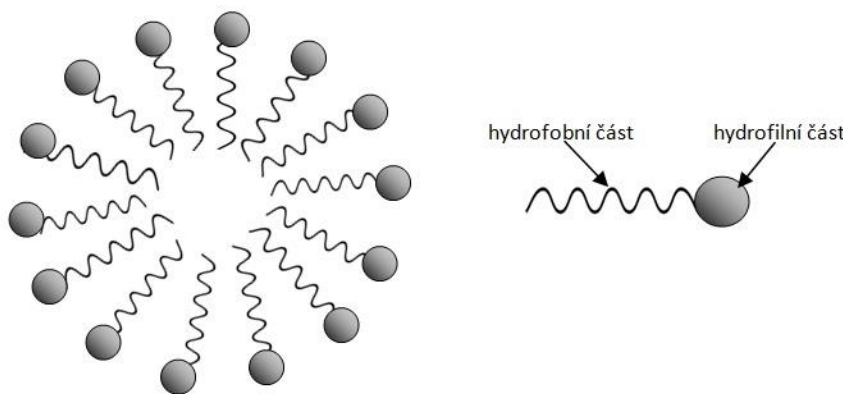
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

Pojem povrchově aktivní látky značí souhrnný název pro organické látky, známé také jako tenzidy nebo surfaktanty. Takové označení se používá i v zahraniční literatuře a pochází z anglického slova *surfactants* a německého slova *tenside*. Tyto povrchově aktivní látky jsou schopny hromadit se při nízkých koncentracích na fázovém rozhraní soustavy a ovlivňovat energetické poměry, což se projeví snížením mezifázového či povrchového napětí. Tato specifika mají vliv na vlastnosti dané látky [1] [2].

1.1 Struktura PAL

Fyzikálně-chemická struktura molekuly tenzidu má bipolárně asymetrický charakter. Mluvíme o tzv. *amfifilní molekule* (také amfipatická/obojetná), která obsahuje polární skupinu s velkou afinitou k jistému rozpouštědlu a nepolární skupinu, která toto rozpouštědlo odpuzuje. Je-li tímto rozpouštědlem voda, můžeme protichůdné části molekuly označit jako hydrofilní a hydrofobní (popř. lipofobní a lipofilní). *Hydrofilní část* má vliv na polaritu PAL a napomáhá její orientaci v rozpouštědle. Naopak *hydrofobní část* molekuly se snaží co nejvíce zamezit styku s rozpouštědlem. O tom, jak se budou PAL chovat v roztoku, rozhoduje velikost obou částí [1] [3].



Obr. 1 Struktura micely a molekuly PAL

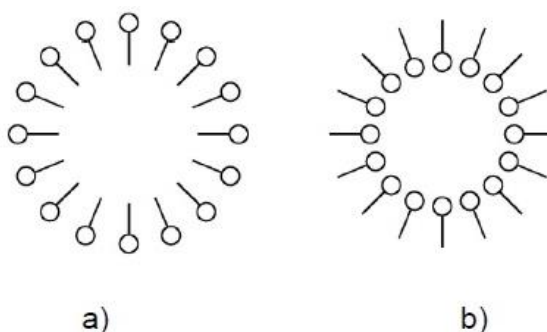
Z chemického hlediska mají tenzidy buď lineární, nebo rozvětvenou strukturu, kterou doprovází nasycené, popř. nenasycené uhlovodíkové řetězce, nejčastěji s 12–18 uhlíkovými atomy. Tyto nepolární řetězce mají charakter alkylový nebo alkybenzenový. Naproti tomu je pro polární skupinu typická přítomnost heteroatomů, jako je kyslík, síra, fosfor nebo dusík, které mohou nést částečný nebo celý náboj. Tyto prvky bývají často součástí funkčních skupin – alkoholů, thiolů, etherů, esterů, sulfátů, sulfonátů atd. [2] [4].

1.2 Obecné vlastnosti PAL

Povrchově aktivní látky především usnadňují smáčení povrchu a odstraňování nečistot snížením povrchového napětí rozpouštědel. Ovlivňují procesy v heterogenních soustavách na rozhraní dvou, popřípadě tří fází. To znamená, že stabilizují/ruší disperzní systémy. Dále také snižují tření, mají vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti materiálů, urychlují technologické postupy a aktivně se podílejí na biochemických procesech v živých organismech. PAL patří mezi jedny z nejuniverzálnějších produktů chemického průmyslu [1].

Tyto specifické vlastnosti tenzidům udává chemická a fyzikální struktura. Mluvíme o *amfifilním charakteru* molekul obsahujících hydrofilní (polární) a hydrofobní (nepolární) část [1].

Molekuly PAL se mohou v roztocích vyskytovat v různém nadmolekulárním uspořádání. Tuto organizaci ovlivňuje především jejich koncentrace. Při nízkých koncentracích se molekuly PAL vyskytují ve vodném prostředí ve dvou stavech, a to ve formě povrchového filmu a/nebo ve formě jednotlivých volně se pohybujících molekul v rozpouštědle (voda). Se zvyšováním koncentrace dochází mezi nepolárními řetězci tenzidů k vzájemným interakcím van der Waalsova typu. Molekuly se spojují a vytváří koloidní agregáty s uspořádanou strukturou, tzv. *micely*, které jsou ve vodném prostředí orientované polární (hydrofilní) částí k vodě. V nepolárním prostředí vznikají tzv. *inverzní* resp. *reverzní micely*, jejichž jádro tvoří hydrofilní částí tenzidu a hydrofobní části směřují na jejich povrch [3] [4].



Obr. 2 Micela v polárním prostředí (a),
v nepolárním prostředí (b) [4]

Jestliže dojde ke vzniku micel, je patrné, že má systém tendenci dosáhnout stavu s co nejnižší volnou energií. Počet molekul tenzidu, které tvoří micelu, vyjadřuje tzv. *agregační číslo* N [1] [2] [4].

Agregační číslo se ve vodném prostředí zvyšuje s rostoucí délkou hydrofobního řetězce a naopak s narůstající délkou hydrofilního řetězce klesá. Hodnota agregačního čísla závisí na změně vnějších vlivů, teplotě i na tvaru micely [4].

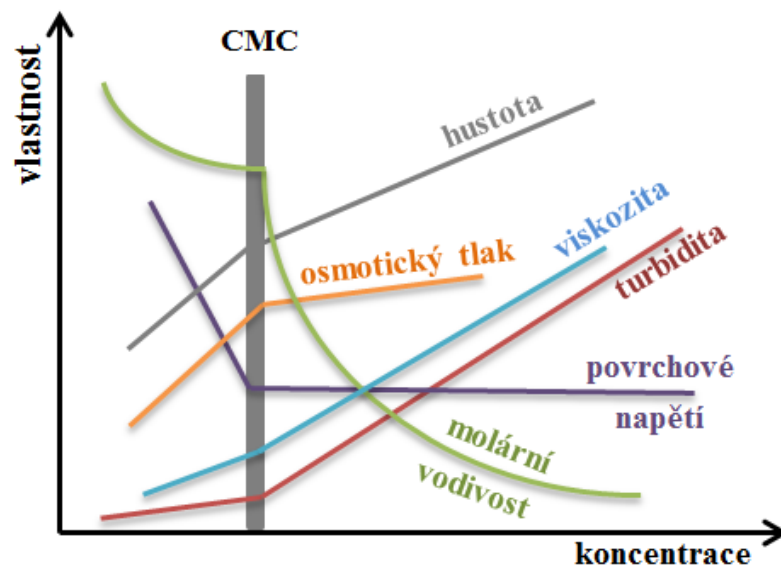
Koncentrace, při které dochází ke sdružení molekul PAL v micely, je jednou z nejdůležitějších parametrů a nazývá se *kritická micelární koncentrace* (CMC).

Kritická micelární koncentrace (CMC)

Jak již bylo řečeno, v určité koncentraci se povrchově aktivní monomery seskupují v uzavřené celky – micely. Velikost, tvar a struktura micel ovlivňuje vlastnosti roztoků PAL, např. viskozitu, schopnost solubilizace, bod zákalu [4].

Na velikost micelární koncentrace působí řada faktorů, především struktura PAL, teplota, přítomnost elektrolytu, existence organických sloučenin i přítomnost další kapalné fáze. Pro vznik micel z ionických typů PAL je nutné, aby došlo ke zvýšení teploty roztoku, čímž se zvýší rozpustnost tenzidů. U neionických tenzidů vede zvýšení teploty ke snížení rozpustnosti a vzniku zákalu. Obecně platí, že CMC neionických tenzidů je nižší než ionických [1] [4] [5].

Při dosažení CMC tenzidu v roztoku dochází ke změnám řady fyzikálních nebo fyzikálně-chemických vlastností. Většina z nich je technicky významných, proto je jim věnována velká pozornost. Jedná se např. o vodivost, hustotu, mezipovrchové napětí, osmotický tlak, detergenti aj., viz. *Obr. 3* [3] [4].



Obr. 3 Graf změny fyzikálních vlastností tenzidu v roztoku vzhledem k jeho CMC, upraveno podle [6]

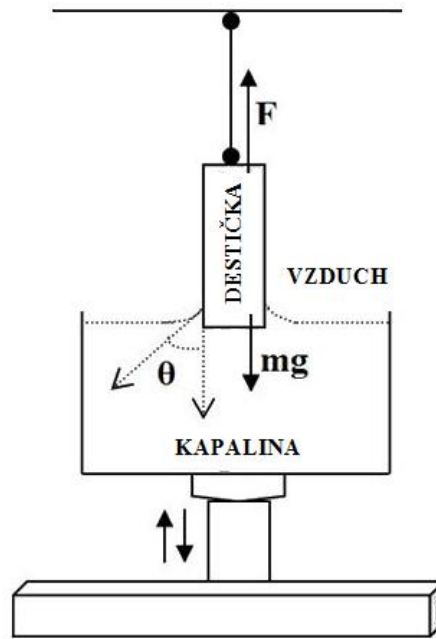
Ke stanovení CMC se nejběžněji využívá měření změny **povrchového napětí** v závislosti na koncentraci tenzidu, dále pak měření změn elektrické vodivosti, rozptylu světla, refrakčního indexu, solubilizace barviv, viskozity aj. [3] [4].

K měření povrchového napětí využíváme metody statické nebo dynamické. **Statické metody** fungují na principu ustálení rovnovážného stavu soustavy. Mohou být založeny buď na existenci tlakového rozdílu na zakřivených rozhraních, na principu určování tvaru kapky nebo na měření tlaku [7].

Tlakového rozdílu na zakřivených rozhraních využívá metoda kapilární elevace, metoda vyvažování Wilhelmyho destičky, případně Du Noüy prstencová metoda [7].

Metoda kapilární elevace pracuje na principu ponoření (nejčastěji skleněné) kapiláry do kapaliny. Povrchové napětí tak vyvolá vzestup kapaliny v kapiláře. Tímto způsobem lze stanovit i mezifázové napětí [4] [7].

Wilhelmyho metoda využívá tenké destičky (disku) svisle ponořené do kapaliny, přičemž je měřena síla, která je potřebná k vyvážení tělíska. Tělísko je silou vytaženo a dotýká se měřeného roztoku [4] [7].



Obr. 4 Schéma Wilhelmyho destičky,
upraveno podle [8]

Metodou přisedlé a visící kapky stanovujeme povrchové napětí na základě **geometrických parametrů kapky** (její délky a průměru), která může viset z kapiláry nebo je umístěna na vodorovné podložce. Tuto kapku lze vyfotografovat a proměřit v mikroskopu [7].

Existují i techniky měření povrchového napětí, které lze zařadit do skupiny **semistatických metod**. Patří sem *stalagmometrická metoda*, často označovaná jako metoda vážení kapek. Spočívá v odtržení kapek z kolmo postavených kapilár, u nichž je znám vnější i vnitřní průměr. Zachycené kapky jsou zváženy a povrchové napětí se určí ze střední hmotnosti těchto kapek [4].

Metoda maximálního přetlaku v bublině je založena na **měření tlaku** a vzniku bubliny plynu (vzduchu) v ústí kapiláry, která je ponořena do studované kapaliny. Bublina se vytvoří pomocí rostoucího přetlaku [4].

Dosáhnou-li povrchové vrstvy kapaliny v systému zřetelného nerovnovážného stavu, pak se pro stanovení povrchového napětí využívá **dynamických metod**. Mezi ně lze zařadit metodu oscilujícího proudu, oscilující kapky nebo měření rozptylu světla [4].

Hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB)

Kritériem, které do jisté míry ovlivňuje vlastnosti tenzidů, je rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí jejich molekul. Míru vyváženosti obou částí charakterizuje hodnota HLB (hydrofobic-lipophilic balance). Tyto hodnoty umožňují předpokládat chování PAL v roztocích a rozhodují tak o praktickém využití tenzidů [3].

HLB je důležitá především pro neionické PAL, kterým se přiřazují hodnoty 0 až 20. Ionické tenzidy dosahují $HLB > 20$. Podle těchto hodnot lze tenzidy klasifikovat do několika skupin: emulgátory, smáčedla, detergenty a solubilizátory, viz. *Tab. 1* [1].

Tab. 1 Aplikace tenzidů na základě hodnoty HLB, upraveno podle [1]

rozsah HLB	aplikace
3–6	emulgátory V/O
7–9	smáčedla
8–18	emulgátory O/V
13–15	detergenty
15–18	solubilizátory

Existuje řada vztahů pro výpočet HLB, přesto se nejčastěji používá původní Griffinnův vztah, tedy součet a rozdíl HLB hodnot jednotlivých skupin, které tvoří daný tenzid.

$$HLB = \sum (HLB_{\text{hydrofilní}}) - \sum (HLB_{\text{hydrofobní}}) + 7$$

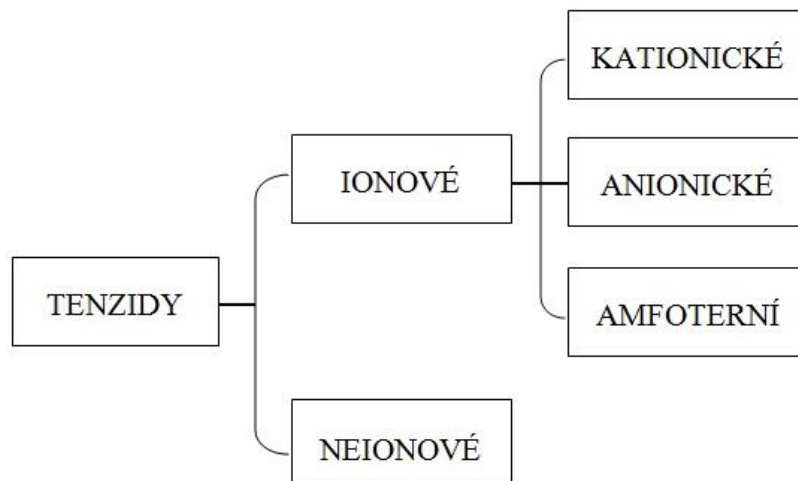
Poměr obou částí molekul je vyjádřený bezrozměrným číslem [1] [3].

Následující rovnice pro výpočet HLB podle Daviese je uvedena pro srovnání se vztahem podle Griffina [9]:

$$HLB = \sum (HLB_{\text{hydrofilní}}) - n (\text{počet } CH_2 \text{ skupin v molekule emulgátoru}) + 7$$

1.3 Klasifikace PAL

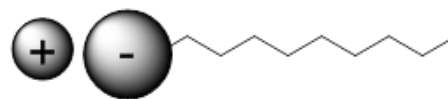
Právě povaha hydrofilní, tedy polární části molekuly PAL, rozhoduje o rozdělení tenzidů do několika skupin a tříd. Určujícím kritériem je schopnost nebo neschopnost polární skupiny disociovat ve vodném prostředí. Pokud dojde k disociaci, pak je možné z hlediska iontového charakteru zařadit PAL do skupiny ionických tenzidů, přičemž se dále dělí podle náboje na kationické, anionické a amfoterní. Jestliže polární část molekuly nedisociuje ve vodném prostředí, jedná se o skupinu neionických tenzidů [1] [4] [10].



Obr. 5 Klasifikace PAL podle typu hydrofilní složky

1.3.1 Anionické

Molekuly anionických povrchově aktivních látek bývají součástí prostředí o nepříliš nízkém pH (slabě kyselé, neutrální nebo alkalické) a nesou tak záporný náboj. Jejich maximální účinnost se projeví ve slabě alkalickém prostředí. Ionizovanou skupinou mohou být především karboxylové kyseliny a jejich soli ($-\text{COOH}$), sulfáty ($-\text{OSO}_3\text{H}$), sulfonany ($-\text{SO}_3\text{H}$), fosfáty



Obr. 6 Molekula anionických PAL

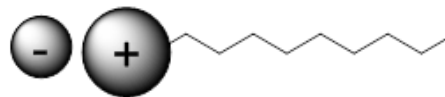
a další sloučeniny s jinými hydrofilními skupinami. Přítomnost těchto disociovatelných skupin umožňuje anionickým PAL jejich funkčnost [1] [5] [10] [11].

Anionické tenzidy jsou dnes nejrozšířenější a nejvíce používanou třídou povrchově aktivních látek, co se týče jejich čisticích a mycích vlastností. Vzhledem k jejich nízkým výrobním nákladům jsou používány prakticky v každém typu čisticího prostředku [5] [12].

Patří sem jedny z prvních PAL vyrobených člověkem – *karboxylové kyseliny a jejich soli*, běžně označované jako mýdla. Výbornou smáčecí účinnost mají *sulfonáty*, které našly využití především v kapalných pracích a mycích prostředcích. Vedle sulfonátů se jako další anionické tenzidy používají *sulfáty*. Ty se nachází zejména v kapalných mycích a čisticích prostředcích. Často jsou také aplikovány v kosmetických přípravcích, jako jsou vlasové a tělové šampony, tekutá mýdla nebo koupelové pěny [5] [13].

1.3.2 Kationické

Kationické povrchově aktivní látky se od anionických a neionických tenzidů liší svou kladně nabitou hydrofilní skupinou, která těmto látkám poskytuje specifické vlastnosti [5] [10].



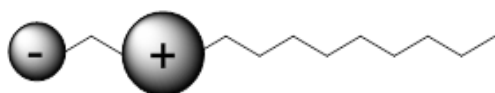
Obr. 7 Molekula kationických PAL

V současné době jejich hlavní zájem patří kosmetickému průmyslu, zejména péči o vlasy. Pro své antistatické a změkčující účinky se nachází v řadě vlasových přípravků, zvláště ve vlasových kondicionérech. Mnoho kationických tenzidů má také baktericidní a antiseptické vlastnosti, a proto bývají součástí dezinfekčních prostředků pro domácí i sanitální použití v nemocnicích [2] [10].

Kationickým tenzidům bude dále věnována pozornost v kapitole 2 a 3.

1.3.3 Amfoterní

Amfoterní tenzidy jsou charakteristické přítomností dvou hydrofilních skupin – kyselé (karboxylové nebo sulfo-skupiny) a bazické (aminoskupiny, amoniové-skupiny). Nesou tedy jak kladný, tak záporný náboj. Vlastnosti amfoterních tenzidů jsou velmi závislé na pH prostředí. V roztoku s kyselým pH molekuly získávají kladný náboj a chovají se



Obr. 8 Molekula amfoterních PAL

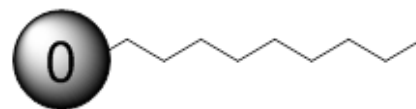
jako kationické PAL, zatímco v prostředí o zásaditém pH získávají molekuly negativní náboj a jeví se jako anionické PAL. Tyto látky mohou dosáhnout i specifického pH, tzv. izoelektrického bodu, při kterém se molekula navenek chová jako elektroneutrální. Při dosažení této obojetné formy vykazují látky nejnižší rozpustnost. Alkalické podmínky (záporně nabitá forma) vytváří pěnu a dodávají čisticí vlastnosti. Kyselé podmínky (kladně nabitá forma) poskytují vyšší afinitu [4] [10] [12].

Velkou výhodou amfoterních látek je jejich vynikající kompatibilita se všemi ostatními typy PAL. Tyto látky jsou velmi žádané, což dokazuje jejich schopnost upravovat micelární struktury. Nejčastěji se amfolyty nachází v přípravcích v kombinaci s anionickými nebo neionickými PAL. Navzdory tomu, že jsou chemicky stabilní v kyselém nebo bazickém prostředí, jsou často nerozpustné ve většině organických rozpouštědel, včetně ethanolu. Další nevýhodou může být nákladná výroba a z těchto důvodů jsou využívány převážně jen v kosmetice [4] [5] [10] [12] [14].

Příkladem takovýchto látek jsou sloučeniny s kvartérním dusíkem jako kationickou skupinou – *alkylaminokarboxylové kyseliny*. Jsou součástí kosmetiky a mimo jiné našly využití jako baktericidní prostředky nebo inhibitory koroze. Dalším typem amfoterních tenzidů jsou *alkylbetainy*, popř. *sulfobetainy*. Ty jsou často přítomny ve vlasových a tělových šamponech a tekutých mýdlech. Obecně platí, že amfoterní tenzidy méně dráždí pokožku a oči než ostatní typy PAL [4] [14].

1.3.4 Neionické

Neionické tenzidy dnes patří mezi velmi rozšířenou kategorii povrchově aktivních látek. Obsahují sloučeniny s hydrofilními skupinami, které nejsou ve vodném prostředí schopny disociace. Na hydrofobní část jsou navázány buď přímo, nebo přes další funkční skupiny, které mají silnou afinitu k vodě. Neionickým tenzidům tak zajišťují rozpustnost [3] [4].



Obr. 9 Molekula neionických PAL

Důsledkem toho, že jsou tyto surfaktanty kompatibilní se všemi ostatními typy PAL, bývají velmi vhodnými látkami pro přidání do složitých směsí komerčních produktů. Neionické tenzidy mají dobré pěnicí vlastnosti a jsou spolehlivými detergenty, smáčedly a emulgátory. Některé z nich vykazují velmi nízkou úroveň toxicity a nachází tak uplatnění při výrobě léčiv, dále pak v kosmetických a potravinářských výrobcích. Dnes se objevují v řadě domácností v podobě tekutých nebo práškových přípravků. Pokud se nachází ve správném koncentračním poměru s anionty, pak vykazují nedráždivý účinek. Proto se často vyskytují jako hlavní PAL v přípravcích pro citlivou pokožku, obličej a v přípravcích pro děti [2] [10].

Mezi jedny z prvních neionických tenzidů používaných v praxi patří *ethoxyláty vyšších mastných alkoholů*, $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Jsou součástí práškových pracích prostředků a působí jako emulgátory v různých kosmetických produktech. Podobné uplatnění nachází i *ethoxyláty esterů mastných kyselin*, $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Vynikající solubilizační účinky vykazují *ethoxyláty alkylfenolů*. Jmenované tři skupiny neionických tenzidů mají špatnou biologickou odbouratelnost, a proto našly využití v průmyslových čisticích prostředcích. Jsou známy pod obchodním označením TritonTM. V průmyslu nachází uplatnění i *ethoxyláty sorbitolových esterů s mastnými kyselinami*, známé jako Tweeny[®] [4].

Určitá pozornost z pohledu ekologie patřila i *alkylpolyglykosidům* – tenzidům, kde jsou obě části molekuly na bázi rostlinných obnovitelných zdrojů. Hydrofilní část pochází ze škrobu a hydrofobní část je tvořena mastným alkoholem vyráběným z rostlinných tuků.

Tyto tenzidy jsou dokonale a rychle biologicky rozložitelné. Používají se jako přídavky do mycích prostředků pro pevné povrchy i do práškových pracích prostředků [13].

2 VLASTNOSTI A TYPY KATIONICKÝCH PAL

Jak již bylo zmíněno, povrchovou aktivitu kationických tenzidů nesou funkční skupiny (jedna nebo více), které ve vodném prostředí disociují na kladně nabitě ionty. Vzhledem k tomu dochází k silné adsorpci na většině pevných povrchů. Ty jsou obvykle negativně nabitě a kationické tenzidy tak nejsou schopny smáčení. Nerozpouští se ve vodě a ztrácí své detergenční vlastnosti [4] [14].

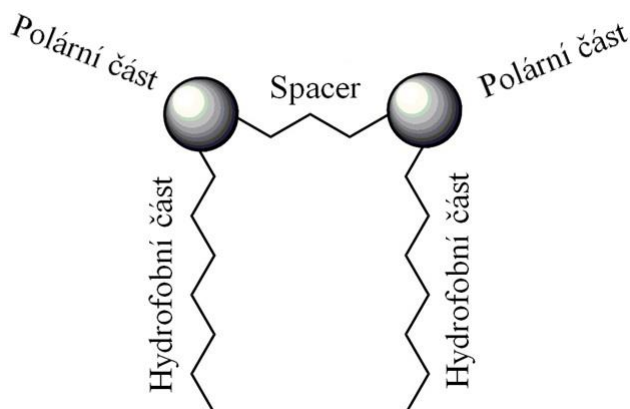
Většina kationických PAL není obvykle kompatibilní s anionickými tenzidy. Mezi určité výjimky se řadí sarkosináty [15].

Kationické tenzidy jsou převážně využívány jako antistatické přípravky, inhibiční prostředky koroze a/nebo textilní změkčovadla. Bývají také součástí baktericidních prostředků a vlasové kosmetiky [11].

Pro tuto skupinu ionických tenzidů bývá typická přítomnost kladně nabitého atomu dusíku v molekule. Mezi takové chemické sloučeniny s největším zastoupením patří soli aminů a kvartérní amoniové soli [11].

Geminální tenzidy

V posledních letech se objevily nové třídy amfifilních molekul, které přilákaly pozornost mnoha výzkumných pracovišť. Tyto dimerické povrchově aktivní látky jsou označovány jako tzv. ***gemini***. Od jiných typů kationických tenzidů se odlišují přítomností dvou a/nebo více hydrofilních a dvou a více hydrofobních skupin. Často jsou nazývány látkami bipolárními a/nebo biskvartérními amoniovými látkami [16].



Obr. 10 Struktura gemini tenzidů

Spojením dvou (nebo více) amfifilních struktur dochází k omezení pohyblivosti těchto supramolekulárních útvarů, což vede (ve srovnání s monomerními PAL o stejné délce řetězce) ke snížení hodnoty CMC a tvorbě micel. Toto netypické uspořádání má vliv na jejich fyzikálně-chemické a reologické vlastnosti [17].

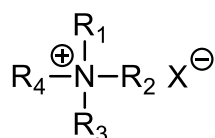
Gemini tenzidy jsou vysoce účinné při snižování mezifázového napětí a díky těmto specifickým vlastnostem mají velký potenciál pro použití jako emulgátory, baktericidní činidla, dispergátory, činidla snižující pění nebo detergenty. Mimo jiné se uplatňují i v textilním průmyslu a genové terapii [18].

Existují různé způsoby třídění gemini tenzidů. Na základě polární hlavičky můžeme rozeznávat kladně nabitě gemini (amoniové, pyridiniové), negativně nabitě gemini (s fosfátovou, sulfátovou, karboxylovou skupinou) a neionické gemini (se sacharidovou nebo peptidylovou skupinou) [17].

2.1 Kvartérní amoniové soli

Kationické PAL na bázi kvartérních amoniových solí představují důležitou skupinu dusíkatých sloučenin, které jsou užitečné v řadě různých aplikací. Za velkou výhodu lze pokládat jejich účinnost, univerzálnost, dostupnost a nízké produkční náklady [10] [19].

Obecný vzorec těchto PAL lze napsat:



Obr. 11 Tetraalkylamoniová sůl

kde:

R_1 – dlouhý uhlovodíkový zbytek (C12 a více)

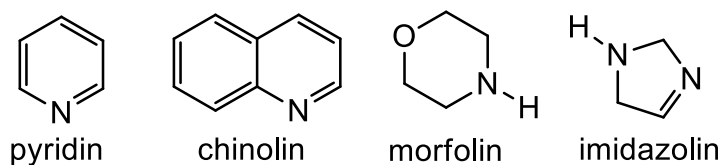
R_2 – dlouhý uhlovodíkový zbytek nebo krátký zbytek různého typu (methyl, ethyl,...)

R_3 a R_4 – krátké zbytky, alkyl, aryl [11].

Všechny vodíky aminu byly v tomto chemickém uspořádání nahrazeny organickými substituenty, tedy dlouhým uhlovodíkovým řetězcem, krátkým uhlovodíkovým řetězcem, alkylarylovou nebo arylovou skupinou. Protiiontem (X) může být aniont halogenidu, síran, acetát a další podobné skupiny [20].

Tyto formy kationických tenzidů patří mezi nejčastěji používané v komerčních produktech [10] [19]. Obvykle se využívají jako změkčovadla, biocidy, antistatická činidla, inhibitory koroze, uplatňují se také v kosmetice, při rafinaci cukru anebo flokulaci. Jsou odolné vůči působení vody a efektivní při procesech emulzifikace, dispergace a solubilizace. Některé kvartérní amoniové soli mají baktericidní, fungicidní a/nebo algicidní vlastnosti [21].

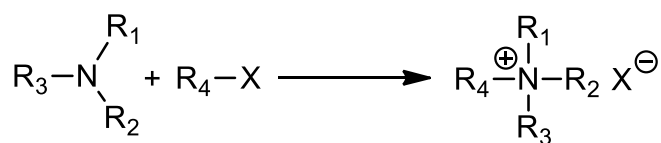
Velmi rozšířenou skupinou kationických PAL jsou kvartérní amoniové soli se zabudovaným dusíkatým heterocyklem, kterým může být pyridin, imidazolin, chinolin, morfolin, popřípadě jejich deriváty [11].



Obr. 12 Amoniové soli s dusíkatým heterocyklem

Kvarternizace

Tyto kationické tenzidy lze získat reakcí terciárních aminů s alkylačními činidly, kterými jsou nejčastěji methylchlorid, methyljodid, dimethylsulfát, benzylchlorid. Reakce se nazývá *kvarternizace* a obvykle se provádí při zvýšené teplotě nebo až za refluxu rozpouštědla. V podstatě je kvarternizace kvantitativní, je-li k dispozici pouze jeden delší alkylový řetězec a ostatní řetězce jsou methylové skupiny [22].

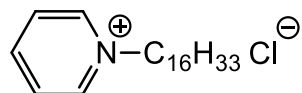


Obr. 13 Průběh kvarternizace

2.2 Pyridiniové soli

Pyridin (azin) patří mezi heterocyklické aromatické sloučeniny, které vznikly záměnou methinové skupiny ($-C=$) v benzenu za dusík. Jako báze tvoří interakci přes volný elektronový pár atomu dusíku s kyselinami pyridinové soli. Takovými kyselinami mohou

být Lewisovy kyseliny (AlCl_3 , SbCl_5 , SO_3), které s pyridinem vytváří stabilní sloučeniny. Soli tvoří také reakcí s alkyl/arylhalogenidy a halogenidy kyselin [23].



Obr. 14 Cetylpyridiniumchlorid (CPCl)

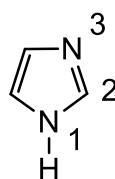
Povrchově aktivní vlastnosti pyridiniových a dalších heterocyklických aminových PAL nese alkylová skupina, která podléhá kvarternizaci [20].

Pyridiniové soli jsou obvykle ve vodě rozpustnými sloučeninami [24]. Používají se jako acylační činidla, katalyzátory fázového přenosu, iontové kapaliny nebo barviva v důsledku jejich fluorescence [25].

2.3 Imidazol, benzimidazol a jejich soli

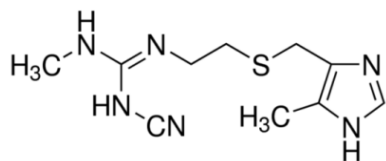
Imidazoly, benzimidazoly a jejich deriváty se staly v posledních letech pro své univerzální vlastnosti předmětem zájmu chemického i farmaceutického průmyslu. Imidazol byl poprvé syntetizován v roce 1858 a od té doby se stal zajímavým podnětem pro výzkumné účely [26].

Tyto heterocyklické sloučeniny tvoří pětičlenný planární kruh se dvěma heteroatomy dusíku v polohách 1,3.

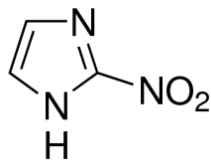


Obr. 15 Imidazol

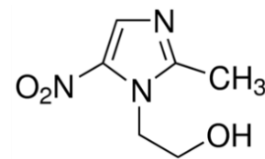
Imidazoly jsou aromatické, vysoce polární a amfoterní sloučeniny rozpustné ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech. Imidazolový kruh je součástí struktury mnoha přírodních produktů a důležitých složek lidského organismu, jako jsou nukleové kyseliny, aminokyselina histidin, dále biotin, histamin a puriny. Nachází se také ve struktuře celé řady syntetických molekul léčiv jako je cimetidin, azomycin a metronidazol [26].



Obr. 16 Cimetidin [27]

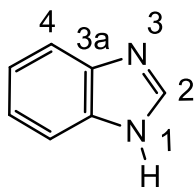


Obr. 17 Azomycin [27]



Obr. 18 Metronidazol [27]

Benzimidazoly představují třídu heterocyklických aromatických organických sloučenin, jejichž strukturu tvoří imidazol s nakondenzovaným benzenovým kruhem. Často jsou proto také označovány jako 1,3-benzodiazoly [28] [29].



Obr. 19 Benzimidazol

Imidazolové i benzimidazolové deriváty vykazují pestrou škálu biologických aktivit – antibakteriální, protirakovinná, antimykotická, analgetická, protituberkulózní, proti HIV [26].

Zejména soli, které ve své struktuře obsahují kvartérní atom dusíku (pyridiniové, imidazoliové, thiazoliové, amoniové a pyrrolidiniové soli, popř. sloučeniny fosforu či síry), vykazují iontový charakter i nízký bod tání, přičemž v jejich struktuře nedochází ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. Takové sloučeniny se označují jako tzv. **iontové kapaliny**. Jsou to látky, které sestávají z organického kationtu a anorganického či organického aniontu [30].

Kvartérní amoniové soli vstupují do systému jako kationty. Naproti tomu jsou nejběžnějšími anionty tetrachloraluminát, tetrafluoroborát, hexafluorofosfát, nitrát, acetát a další [30].

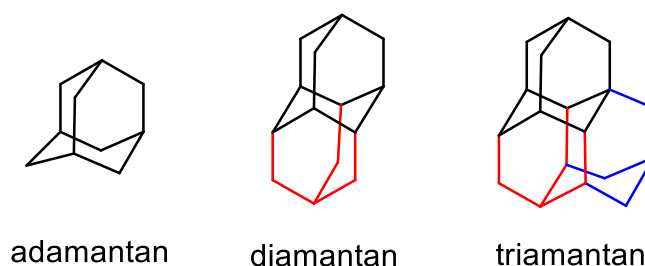
Iontové kapaliny mají typicky nižší teplotu tání než 100 °C, ale není to pravidlem. V posledních letech patří velká pozornost iontovým kapalinám, které jsou kapalné již při laboratorní teplotě. Mezi jejich hlavní výhody patří nulová tenze par, vysoká termostabilita, nízká toxicita, nehořlavost, velmi široké teplotní rozmezí, ve kterém jsou kapalné a v neposlední řadě také jejich solvatační vlastnosti [30].

Iontové kapaliny se využívají především jako kapalně prostředí pro průběh chemických procesů, většinou pro organické syntézy. Jejich použití vede často ke zvýšení aktivity, selektivity i stability katalytických reakcí. Svými vlastnostmi umožňují realizovat i reakce a chemické procesy, které v klasických rozpouštědlech neprobíhají. V mnoha případech je za jejich přítomnosti možné snadněji izolovat produkt z reakční směsi [30] [31].

2.4 Adamantan

Adamantan patří mezi nejzajímavější organické sloučeniny získané z přírodních zdrojů – ropy. Jeho nízký obsah v ropě (Hodonín, 0,02–0,03 %) způsobil, že velký podíl dnes využívaného adamantanu a jeho derivátů se vytváří synteticky [32].

Strukturně se jedná o tricyklický nasycený uhlovdík se třemi cyklohexanovými kruhy v židličkové konformaci (tricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan). Adamantan představuje velmi stabilní systém s vysoce symetrickou strukturou připomínající krystalovou mřížku diamantu. Často jsou proto takové látky, obsahující nejméně jednu jednotku adamantanu, označovány jako *diamantoidy* [19] [33] [34].



Obr. 20 Diamantoidy

Adamantanová struktura poskytuje mnoho užitečných chemických a fyzikálních vlastností, jako je například vysoká lipofilita, dobrá tepelná a oxidační stabilita, nízká povrchová energie, netoxičnost a další [19].

Aktivní uhlíkové atomy adamantanu umožňují substituci, oxidaci a alkylační reakce, přičemž vzniká široké spektrum adamantanových derivátů [35].

Praktické využití získaly adamantanové sloučeniny zejména v oblasti léčiv jako nosiče biologicky aktivních látek a v oblasti přípravy nových polymerních materiálů [34].

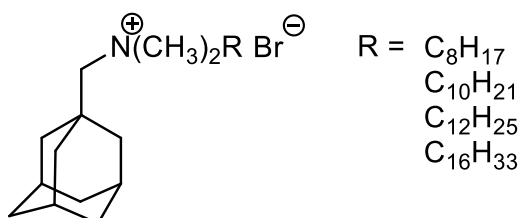
1-aminoadamantan, Amantadin, byl prvním derivátem adamantanu, u kterého byla prokázána biologická aktivita. Stal se prvním orálním preparátem účinným proti virům

chřipky A-2. Podobné účinky byly později prokázány i u aminoderivátu adamantanu – 1-(1-adamantyl)ethyaminu. Inhibiční účinky proti virům herpes simplex byly zpozorovány u mono- a dihydroxyderivátů adamantanu. Další deriváty adamantanu jsou účinné například proti virům HIV-1 a HIV-2 nebo proti ortho- a paramoxyvirům [33].

Uplatnění v oblasti polymerů našel především 1,3-dimethyladamantan jako součást akrylátů a metakrylátů. Dimethyladamantan svou přítomností zajišťuje tepelnou a hydrolytickou stabilitu polymerních materiálů, také zvyšuje jejich pevnost v ohybu, pružnost či odolnost proti nárazu [33].

Začleněním adamantylových skupin do molekulární struktury povrchově aktivních látek nabývá adamantanová struktura zvláštních vlastností [19].

Z námi dostupné literatury o monomerních adamantanových surfaktantech můžeme uvést tři příklady publikací. První z nich zahrnuje sérii látek, které byly syntetizovány na základní kostře (1-adamantylmethyl)-alkyldimethylamonium-bromidu. Z citované tabulky lze vyčíst, že CMC byla pro hexadecyl derivát relativně nízká a to okolo 2 mmol/l [19].



Obr. 21 1-adamantylmethyl-alkyldimethylamonium-bromid

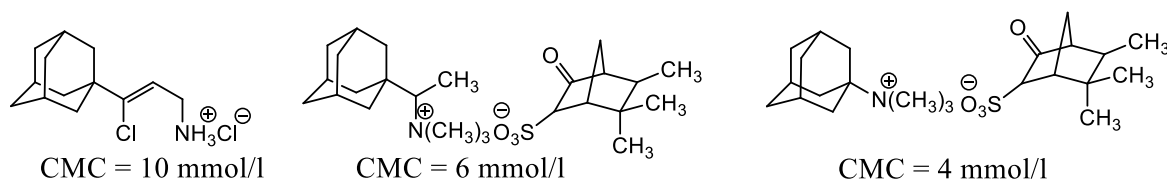
Tab. 2 Naměřené hodnoty CMC látek s adamantanovým motivem

Alkylový zbytek	CMC [mmol/l]**
Oktyl C ₈ H ₁₇	12
Decyl C ₁₀ H ₂₁	8
Dodecyl C ₁₂ H ₂₅	4
Hexadecyl C ₁₆ H ₃₃	2
*DTAB C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻	16

* Dodecyltrimethylammonium-bromid – látka ke srovnání

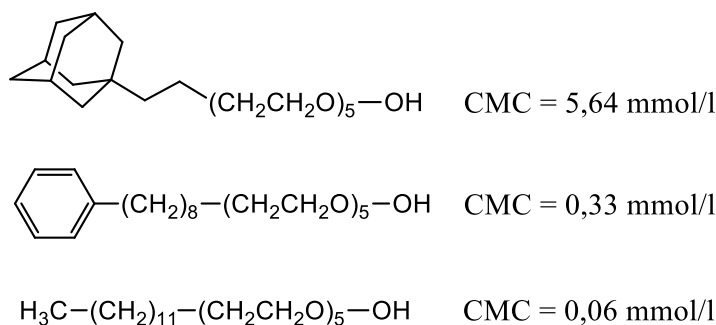
** hodnoty získány metodou Wilhelmyho destičky

Následující publikace představuje přípravu a vlastnosti tří látek obsahujících adamantanový skelet, které měly být využity jako flotační činidla při dělení minerálu sylvínu od hlušiny [36]. Naměřené hodnoty CMC prstencovou metodou jsou uvedeny pod obrázky jednotlivých látek, viz. *Obr. 22*.



Obr. 22 Naměřené hodnoty CMC látek s adamantanovým skeletem (prstencová metoda)

Z neionických surfaktantů obsahujících adamantanový motiv byl dohledán pouze jediný, a to 1-adamantylpentaethoxyethanol. Hodnoty CMC a dalších parametrů (ΔH_{mic} , ΔG_{mic} a $T\Delta S_{\text{mic}}$) byly v citovaném článku získány izotermální titrační mikrokolorimetrií. Z uvedených hodnot CMC lze vyčíst, že tato hodnota pro adamantanový derivát je k referenčním výrazně vyšší. Tuto skutečnost autoři vysvětlují tím, že adamantanové i fenylvé substituenty brání těsnému uspořádání při tvorbě micel. Avšak fenyl jako planární systém se uspořádává lépe nežli objemný adamantyl [37].



Obr. 23 Srovnání hodnot CMC látek se zabudovaným adamantanem a bez adamantanového skeletu

Začleněný adamantan může být použit jako spacer oligomerních PAL, které tak mohou mít nízkou hodnotu CMC, jsou pěnotvorné a vykazují značné antibakteriální vlastnosti [35].

Širokým spektrem biologických účinků a technických vlastností vynikají imidazoly a benzimidazoly obsahující ve své struktuře právě jednotku adamantanu [38].

3 POUŽITÍ KATIONICKÝCH PAL V KOSMETICE

Kromě svých emulgačních vlastností kationické PAL vykazují u kosmetických přípravků dezinfekční účinky, udržují vlasy pružné, působí antistaticky a zanechávají pleť i vlasy jemné na dotek. Tyto účinky nejsou u dalších přísad kosmetických produktů tak viditelné. Vzhledem k těmto vlastnostem jsou kationické PAL široce používány ve výrobcích pro péči o vlasy, jako jsou například oplachové a bezoplachové kondicionéry nebo přípravky pro trvalou ondulaci [39].

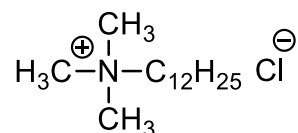
V závislosti na počtu a typu alkylových skupin můžeme rozeznat monoalkylové a dialkylové kationické tenzidy. Monoalkylové PAL jsou účinnými emulgátory a nepostradatelnou složkou vlasové kosmetiky. Dialkylové kationické PAL jsou slabými emulgátory a nemohou se v přípravcích vyskytovat samostatně. Je třeba je kombinovat s monoalkylovými kationickými PAL, přičemž pak mohou být použity jako emulgační složky krémů [39].

3.1 Přehled kationických PAL používaných v kosmetice

KATIONICKÉ PAL S JEDNÍM DLOUHÝM ŘETĚZCEM

Laurtrimonium Chloride; Dodecyltrimethylamonium-chlorid; CAS 112-00-5

Tyto kationické surfaktanty nesou jeden delší uhlovodíkový řetězec (dodecyl) a další tři krátké řetězce (methyl). Nejsou vhodnými emulgátory, ale vhodnými solubilizátory, které při nízkých teplotách nevytváří sraženiny, a proto bývají součástí transparentních systémů. Laurtrimonium chlorid může být přítomen i v tekutých produktech vlasové kosmetiky [39].

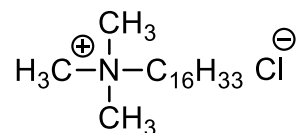


Obr. 24 Laurtrimonium Chloride

Cetrimonium Chloride (CTAC); Hexadecyltrimethylamonium-chlorid; CAS 112-02-7

Jako dlouhý řetězec zde vystupuje hexadecyl. Tento kationický surfaktant má velmi dobré emulgační schopnosti, kterými může podpořit emulgační účinky behentrimonium chloridu a behentrimonium methylsulfátu. Je vhodný zejména pro oplachové produkty vlasové kosmetiky. Cetrimonium chlorid může být použitý společně s dodecylamonium-chloridem

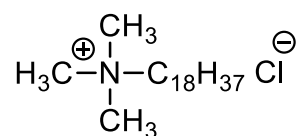
pro výrobu transparentních tekutých produktů, které při nízkých teplotách nevytváří zákal [39].



Obr. 25 CTAC

Steartrimonium Chloride; Trimethyloktadecylamonium-chlorid; CAS 112-03-8

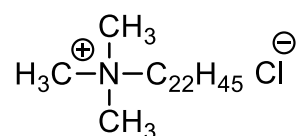
Steartrimonium chlorid je považován za neúčinnější emulgátor. Jedná se o nejrozšířenější kationický tenzid, používaný v oplachových a bezoplachových produktech. Má silné emulgační účinky a je vhodný pro krémové kondicionéry. Poskytuje vyváženou hydrataci a pocit hebkosti [39].



Obr. 26 Steartrimonium Chloride

Behentrimonium Chloride; Dokosyltrimethylamonium-chlorid; CAS 17301-53-0

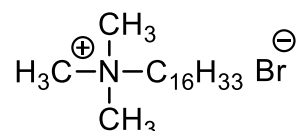
Behentrimonium chlorid nese alkylovou skupinu o 22 uhlících – dokosyl. Má slabou emulgační schopnost a jako samostatný kationický surfaktant nemůže být součástí krémů. Kombinací s kationickými nebo neionickými surfaktanty, jako je cetrimonium chlorid a steartrimonium chlorid je nezbytnou ingrediencí těchto kosmetických přípravků. Hydrofobní alkylová skupina behentrimonium chloridu způsobuje, že má tendenci zůstat na vlasech. Z tohoto důvodu bývá široce využíván v profesionálních oplachových vlasových kondicionérech. Poskytuje silný dlouhodobý pocit jemnosti a hebkosti. Není vhodný pro bezoplachové výrobky určené pro péči o vlasy, protože by mohl zanechávat pocit těžkosti [39].



Obr. 27 Behentrimonium Chloride

Cetrimonium Bromide; Hexadecyltrimethylammonium-bromid; CAS 57-09-0

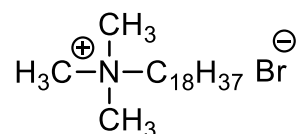
Chloridový iont v cetrimonium chloridu byl nahrazen bromidovým aniontem. Cetrimonium bromid tak nabývá slabší emulgační schopnosti (než má cetrimonium chlorid), a proto bývá součástí především oplachových vlasových kondicionérů [39].



Obr. 28 Cetrimonium Bromide

Steartrimonium Bromide; Oktadecyltrimethylammonium-bromid; CAS 1120-02-1

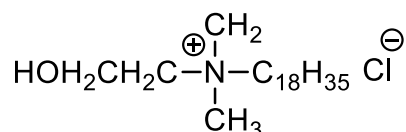
Steartrimonium bromid poskytuje větší pocit hladkosti a jemnosti než steartrimonium chlorid a můžeme ho nalézt v profesionálních vlasových přípravcích [39].



Obr. 29 Steartrimonium Bromide

Hydroxyethyl Oleyl Dimonium Chloride; (2-hydroxyethyl)dimethyl[(9Z)oktadek-9-en-1-yl]amonium-chlorid; CAS 355117-51-0

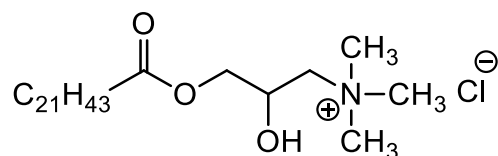
Do struktury kationického tenzidu je zabudován vedle velké skupiny (oleylu) také hydroxyethyl. Tyto alkyly společně zajistí kationickému tenzidu stabilitu při nízkých teplotách a umožňují tak jeho použití v tekutých transparentních přípravcích určených pro péči o vlasy. V kombinaci se steartrimonium chloridem bývá součástí krémů. Přítomnost oleylové skupiny dává pocit hydratace. Jako součást bezoplachových přípravků by mohl zanechávat pocit těžkosti, proto je vhodný spíše pro přípravky šamponového typu [39].



Obr. 30 Hydroxyethyl Oleyl Dimonium Chloride

Behenyl PG-trimonium Chloride; 2-hydroxy-3-[(1-oxodokosyl)oxy]propyltrimethyl ammonium-chlorid (CAS 69537-38-8)

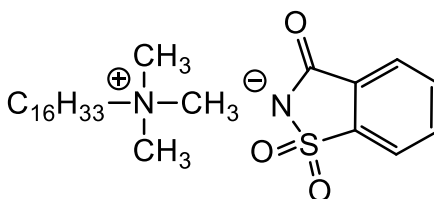
Behenyl PG-trimonium chlorid má na rozdíl od behentrimonium chloridu lepší emulgační schopnosti. Aplikace této látky má příznivý vliv na pocit jemnosti a hebkosti [39].



Obr. 31 Behenyl PG-trimonium Chloride

Cetrimonium saccharinate; Hexadecyltrimethylammonium-saccharinát; CAS 2478-29-7

Cetrimonium saccharinát je nevhodnou ingrediencí v krémech a přípravcích typu emulze. Naopak bývá součástí kapalných přípravků. Vytváří transparentní viskózní kapaliny, ale při nízkých teplotách způsobuje zákal. Jeho přítomností je přípravek na dotek jemný a hladký [39].



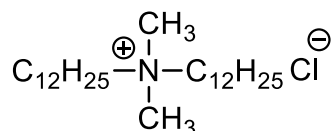
Obr. 32 Cetrimonium saccharinate

KATIONICKÉ PAL SE DVĚMA DLOUHÝMI ŘETĚZCI

Kationické PAL tohoto typu se často kombinují s monoalkylovými kationickými PAL, aby bylo možné je použít jako emulgátory v kosmetických přípravcích [39].

Cocodimonium Chloride, Di-C12-18 Alkyl Dimonium Chloride; Dialkyl-C12-C18-dimethylammonium-chlorid; CAS 68391-05-9

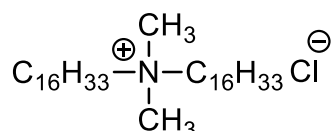
Cocodimonium chlorid poskytuje pocit hladkosti. Čím jsou alkylové skupiny delší, tím umožňují silnější hydratační účinek. Nelze jej použít pro transparentní produkty, protože dvě dodecylové skupiny způsobují při nízkých koncentracích zákal [39].



Obr. 33 Cocodimonium Chloride

Cetyl Dimonium Chloride; Dihexadecyldimethylamonium-chlorid; CAS 1812-53-9

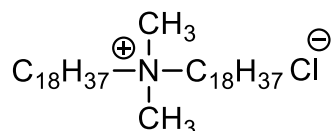
Tato látka se dvěma hexadecyly nemůže být sama o sobě emulgační přísadou např. krémů. V kombinaci se steatrimonium chloridem a behentrimonium chloridem může vytvářet kvalitní vlasové kondicionéry. Dodává trvalý pocit jemnosti a hladkého povrchu [39].



Obr. 34 Cetyl Dimonium Chloride

Stearyl Dimonium Chloride; Dimethyldioktylamonium-chlorid; CAS 107-64-2

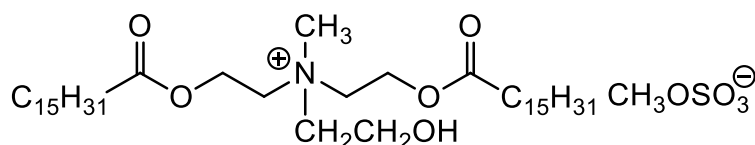
Tento dialkyl poskytuje v kombinaci s kationickými PAL alkylového a monoalkylového typu stálý, na dotek hladký pocit. Má zvlhčující účinky. Přidáním velkého množství stearyl dimonium chloridu se zhoršuje roztíratelnost přípravku [39].



Obr. 35 Stearyl Dimonium Chloride

Dicocoethyl Hydroxyethylamonium Methosulfate; Bis(2-hexadekanoylethyl)-(2-hydroxyethyl)methylamonium-methylsulfát ; CAS 161294-46-8

Dicocoethyl-hydroxyethylamonium-methosulfát sám o sobě nemůže být používán jako emulgační ingredience, proto se často kombinuje s dalšími kationickými tenzidy [39].

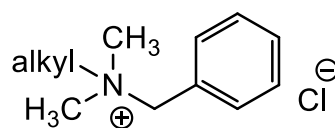


Obr. 36 Dicocoethyl Hydroxyethylamonium Methosulfate

KATIONICKÉ PAL SE SLOŽITĚJŠÍ STRUKTUROU

Benzalkonium Chloride; alkyl(dodecyl, tetradecyl, hexadecyl)dimethylbenzylamonium-chlorid; CAS 68424-85-1

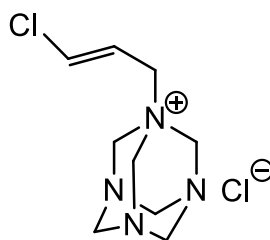
Benzalkonium chlorid je v kosmetice využíván jako antimikrobiální, bakteriostatická látka, působící proti většině gram-pozitivních a některým gram-negativním organismům. Plní úlohu konzervantu v mnoha kosmetických produktech – dětské přípravky, vlasové kondicionéry, šampony, obličejové krémy a pleťové vody, krémy na ruce, deodoranty, ústní vody, zubní pasty, ... Je-li součástí šamponů, může způsobit odbarvení již barvených vlasů. Benzalkonium lze získat v několika strukturních formách. A to buď jako čisté individua se specifikovaným dlouhým alkylem (C11–C18) nebo jako směs různých derivátů s rozličnými alkyly v různém procentuálním zastoupení. Např. databáze Reaxys udává pod číslem CAS 8001-54-5 toto složení benzalkonia – 2,5 % dodecyl, 95 % tetradecyl a 2,5 % hexadecyl. Pod stejným číslem CAS udává databáze Molbase 100% tetradecyl [40] [41] [42].



Obr. 37 Benzalkonium Chloride

Quaternium 15; 1-(3-chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-amoniumadamantan -chlorid; CAS 4080-31-3

Quaternium 15 je ve vodě vysoce rozpustná, konzervační látka přítomná v kosmetických produktech na vodné bázi – oční make-up, báze pod make-up, krémy na ruce, tělová mléka, šampony, kondicionéry, čisticí přípravky, přípravky na holení a tělové pudry. Jeho koncentrace se v komerčních produktech pohybuje od 0,1–0,2 % [40].



Obr. 38 Quaternium 15

Quaternium-18 Hectorite; CAS 71011-27-3

Quaternium-18 hectorite napomáhá ovlivňovat viskozitu produktu. Používá se jako zahusťovadlo v koncentraci 1,5 % [43].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

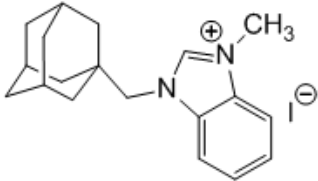
4 CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce bylo:

- zaměřit se na problematiku málo známého vzorku 1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodidu (vzorek A) dle zadaného tématu
- tenziometrickou metodou stanovit povrchová napětí různě koncentrovaných roztoků vzorku A a určit jeho CMC
- goniometricky stanovit kontaktní úhel přisedlých kapek u různě koncentrovaných roztoků vzorku A a určit jeho CMC
- proměřením vzorku A na mikrokalořimetru určit jeho CMC
- výsledky přehledně zpracovat a prodiskutovat

5 MATERIÁLY A METODY

5.1 Použité chemikálie a přístroje

název:	1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodid (vzorek A)	
sumární vzorec:	$C_{19}H_{25}IN_2$	
molární hmotnost:	408,32 g/mol	
deklarovaná CMC:	neznámá	
výrobce – producent:	Látka poskytnuta výzkumnou skupinou dr. Víchy z Ústavu chemie, FT UTB ve Zlíně, interní značení JC1116.	

Tenziometr

název:	Force Tensiometer
typ:	K100
výrobce:	Krüss
součásti:	temperační lázeň teplotní čidlo platinová destička v dřevěném pouzdře (PL02) miska plastová, skleněná ovládací panel

Digitální mikroskopická kamera

název:	DINO LITE
typ:	AM7013MT Dino-Lite Premier
rozlišení:	5 Mpx (2592 × 1944)
zvětšení:	20× ~ 50×, 200×
součásti:	držák pro digitální mikroskopickou kameru posuvný stolek světelný zdroj

Mikrokalorimetr

název:	MicroCalorimeter
typ:	VP-ITC
výrobce:	MicroCal, LLC
součásti:	odplyňovací přístroj ThermoVac automatická mikropipeta referenční a reakční cela

Dále bylo použito běžné laboratorní sklo, mikropipety, laboratorní váhy, ultrazvuková lázeň a další laboratorní vybavení.

6 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

6.1 Příprava pracovního roztoku (povrchové napětí)

Pro měření povrchového napětí byl připraven pracovní roztok navážením vypočteného množství 1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodidu (dále vzorek A) o původní koncentraci 5 mmol/l. Skutečná koncentrace byla stanovena přepočtem s využitím hodnoty skutečné navážky (13,8 mg) a činila 6,15 mmol/l. Vzorek byl navažován přímo do vialky a rozpuštěn v 5,5 ml destilované vody. K urychlení rozpouštění byl roztok s látkou umístěn do ultrazvukové vany.

6.2 Příprava roztoků pro měření kontaktního úhlu

Roztoky pro měření kontaktního úhlu byly připraveny postupným ředěním pracovního roztoku určeného pro měření povrchového napětí. Z misky o objemu 5 ml (měření na tenziometru) byl odebrán 1 ml roztoku vzorku a napipetován do uzavíratelné plastové vialky typu Eppendorf® microtube 3810X. Do misky byl přidán 1 ml destilované vody a následně byl další 1 ml (u posledního roztoku 2 ml) tohoto roztoku o nižší koncentraci převeden do další zkumavky. Tímto způsobem byla připravena koncentrační řada 12 roztoků benzimidazolia ve vodě.

6.3 Příprava pracovního roztoku (mikrokalorimetr)

Pro měření roztoku vzorku A na mikrokalorimetru byla výpočty odvozenými od zředovací rovnice stanovena navážka vzorku na 20 mg v případě koncentrace roztoku o 49 mmol/l. Skutečná navážka činila 20,04 mg a koncentrace roztoku odpovídala 49,08 mmol/l. Vzorek byl navažován přímo do vialky a rozpuštěn v 1 ml destilované vody. Rozpustnost vzorku byla velmi nízká, proto byl objem destilované vody navýšen až na 2,5 ml. Rozpouštění vzorku bylo urychleno ultrazvukem.

7 MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ

Měření povrchového napětí vzorku A bylo provedeno na tenziometru metodou Wilhelmyho destičky. Do plastové misky bylo napipetováno 5 ml roztoku vzorku. Miska se vzorkem byla umístěna do tenziometru a po celou dobu měření zde byla udržována teplota $24 \pm 0,5$ °C. Platinová destička typu PL02 byla vsunuta do příslušného místa tenziometru a po ustálení hladiny roztoku bylo zahájeno samotné měření. Ovládacím modulem byla destička uvedena do pohybu. Na základě jejího smáčení v roztoku o dané koncentraci byly softwarem odečteny a zpracovány hodnoty povrchového napětí. Pro každou koncentraci roztoku byla provedena dvě měření. Po skončení těchto dvou měření byl vždy odebrán 1 ml roztoku v misce (poslední roztok – 2 ml) a následně napipetován do vialky typu Eppendorf[®] microtube 3810X. Do misky byl přidán 1 ml destilované vody k naředění zůstatkového roztoku a platinová destička byla opláchnuta destilovanou vodou, acetonem a vyžihána nad oxidačním plamenem plynového kahanu. Následně byla provedena další dvě měření, dokud tímto způsobem nebylo proměřeno a připraveno 12 roztoků vzorku.

7.1 Stanovení CMC

Z naměřených hodnot povrchového napětí byl sestrojen graf závislosti povrchového napětí γ [mN/m] na koncentraci PAL c [mmol/l]. Tato závislost je charakterizována dvěma přímkami. Jedna přímka odpovídá koncentracím nad CMC a druhá koncentracím pod CMC. Pro zjištění hodnoty CMC bylo využito vyhodnocení na základě průsečíku dvou rovnic regresních přímek a jejich lineárním proložením. Průsečík těchto přímek představuje námi hledanou, výslednou hodnotu CMC.

8 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU

Pro měření kontaktního úhlu kapky roztoku povrchově aktivní látky bylo využito goniometru s posuvným stolcem a digitální mikroskopickou kamerou. K samotnému měření bylo použito 12 vzorků připravených při měření povrchového napětí. Na posuvný stolec byl umístěn proužek parafilmu PARAFILM „M“ Neenah, WI 54956 Bemis[®]. Aby proužek zůstal hladký, byl mírně roztažen a lepicí páskou připevněn k posuvnému stolku. Kapky roztoků vzorku A (o objemu 3 μ l) byly nanášeny pipetou na hydrofobní povrch parafilmu. Bez časové prodlevy byla kapka ihned vyfocena. Tímto způsobem byly pořízeny fotografie 10 různých kapek každé koncentrace PAL v roztoku. Vyhodnocení kontaktního úhlu bylo provedeno pomocí softwaru FTA32 Video 2.1.

8.1 Stanovení CMC

Hodnoty kontaktního úhlu každé kapky byly odečteny z programu FTA32 Video 2.1. Pro stanovení mezního kontaktního úhlu, který je teoreticky shodný s hledanou CMC, byl sestrojen graf závislosti kontaktního úhlu [$^{\circ}$] na koncentraci PAL c [mmol/l]. Námí hledaná hodnota CMC se nachází v blízkosti minima vzniklé polynomické funkce.

9 MIKROKALORIMETR

Jestliže při určité koncentraci (CMC) vznikají micely, pravděpodobně by mělo docházet i k uvolňování tepla. Proto byl roztok vzorku podroben izotermální titrační kalorimetrii, nebo-li ITC (z angl. *Isothermal Titration Calorimetry*), která pracuje na principu změny reakčních tepel při chemických procesech. ITC sestává z injektoru, referenční cely a cely se vzorkem. V našem případě byla tímto vzorkem demineralizovaná voda, která byla plněna do cely o objemu 1,4436 ml. Teplota měření byla nastavena na 25 °C a po celou dobu zůstala konstantní. Roztok vzorku byl před samotným měřením odplyněn a následně upevněn na injektor. V programu pro měření na mikrokalorimetru byly nastaveny přídavky roztoku vzorku do cely s destilovanou vodou. První přídavek byl 2 μl a každý další 5 μl až do skončení měření, tedy celkově 58 přídavků. Jehla byla vsunuta do cely s destilovanou vodou a bylo započato samotné měření. Měření trvalo cca 3,5–4 hodiny a po jeho skončení byl softwarem vyobrazen graf změny reakčního tepla v průběhu chemické reakce a tabulka s potřebnými hodnotami pro stanovení CMC.

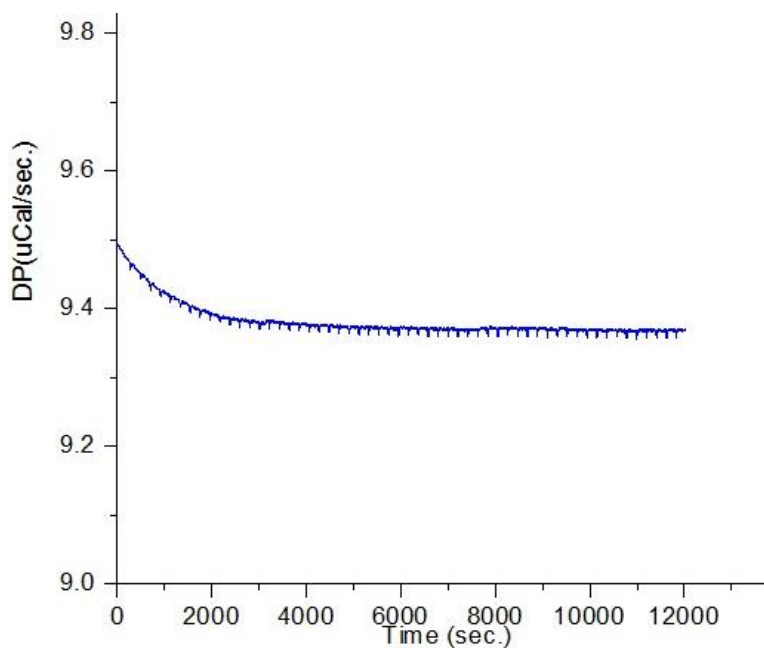
9.1 Stanovení CMC

Pokud by byly naměřeny nějaké hodnoty pro stanovení CMC, bylo by možné je po skončení měření odečíst z tabulky v programu pro ovládání mikrokalorimetru. Hledanou hodnotu CMC bychom mohli odečíst z grafu závislosti reakčního tepla ΔH [cal/mol] na koncentraci PAL c [mmol/l]. Body grafu by byly lineárně proloženy dvěma přímkami a z rovnic regresních přímek a jejich průsečíku by byla stanovena námi hledaná, výsledná hodnota CMC.

10 VÝSLEDKY A DISKUZE

10.1 Stanovení CMC vzorku A metodou ITC

Izotermální titrační kalorimetrie byla zvolena pro měření CMC vzorku A z důvodu získání přesných a reprodukovatelných výsledků. Vzhledem k tomu, že byl vzorek velmi málo rozpustný, bylo nutné neustále navyšovat objem rozpouštědla, tedy destilované vody. To se odrazilo na samotném měření CMC. Zpočátku bylo na vykreslujícím se grafu vidět, že dochází k reakci mezi roztokem vzorku PAL a destilovanou vodou v cele. Prvních cca 50 minut byla měřena reakční tepla, jak je znázorněno na *Obr. 39*. V dalším časovém úseku již nebyla naměřena reakční tepla, a bylo zřejmé, že se reakce zastavila. Z tohoto důvodu nebylo možné stanovit hodnotu CMC námi sledovaného vzorku.



Obr. 39 Graf zobrazující průběh měření metodou ITC

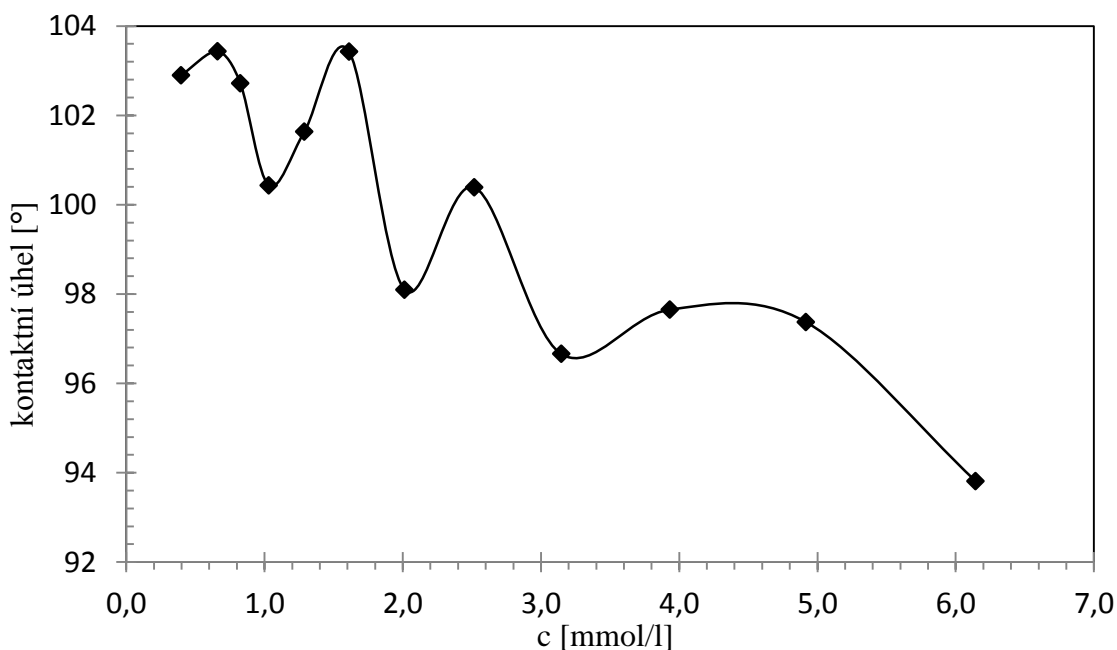
Pro ověření správnosti techniky proběhlo měření na ITC s jiným, velmi podobným vzorkem obsahujícím ve své struktuře benzenové jádro. Ani tentokrát nebylo možné stanovit hodnotu CMC. Naopak proměřením imidazoliových solí s adamantanovým skeletem na ITC byla získána hodnota CMC sledovaného vzorku. Obecně je známo, že imidazoly vykazují vyšší rozpustnost, než benzimidazoly, což mělo v našem případě velký vliv na stanovení kritické micelární koncentrace technikou ITC.

10.2 Stanovení CMC vzorku A měřením kontaktního úhlu

Tato metoda sloužící ke stanovení CMC se ve vědeckých publikacích nachází jen zřídka. Nicméně námi provedené experimenty stojí za zmínku.

Z grafu závislosti kontaktního úhlu [°] na koncentraci roztoku [mmol/l] – *Obr. 40*, lze stanovit CMC vzorku A pouze orientačně. Jestliže budeme uvažovat, že CMC se nachází v blízkosti minima vzniklé polynomické funkce, pak tato hodnota odpovídá přibližně 3,25 mmol/l. Při této hodnotě dochází ke sdružení monomerů v micely, což vede ke snížení kontaktního úhlu kapky. Je patrné, že se vodný roztok surfaktantu chová při kontaktu s hydrofobním povrchem jinak pod CMC a jinak nad CMC. V oblasti pod CMC došlo se zvýšením koncentrace PAL v roztoku k mírnému zvýšení a následně náhlému poklesu kontaktního úhlu. Naopak v oblasti nad CMC se se snižující koncentrací hodnota kontaktního úhlu zvyšovala a následně snižovala nepatrně, nebo skokem.

Je pravděpodobné, že náhlé poklesy kontaktního úhlu při koncentraci 1 mmol/l a 2 mmol/l vyjadřují změny tvaru micely.



Obr. 40 Graf závislosti kontaktního úhlu na koncentraci pro sérii 12ti roztoků vzorku A

Metoda měření změn kontaktního úhlu smáčení není vhodnou metodou pro stanovení kritické micelární koncentrace roztoků PAL. Během měření mohlo dojít

k nepřesnostem při nanášení kapek roztoku vzorku A na parafilm i při samotném vyhodnocování kontaktního úhlu softwarem.



Obr. 41 Nanesená kapka roztoku vzorku A na hydrofobní části parafilmu

Možným řešením pro určení přesnějšího výsledku CMC metodou stanovení kontaktního úhlu by bylo použít k měření plochu s definovaným, upraveným nebo speciálně upraveným povrchem.

10.3 Stanovení CMC vzorku A tenziometrickou metodou

Graf závislosti γ [mN/m] na c [mmol/l] pro vzorek A byl sestaven na základě naměřených hodnot tenziometrickou metodou, viz. Tab. 3.

Tab. 3 Naměřené hodnoty povrchového napětí při různých koncentracích vzorku A

č. vzorku	$V_{\text{po odebrání}}$ [ml]	c [mmol/l]	povrchové napětí [mN/m]		
			1	2	průměr
1		6,14	52,260	49,411	50,836
2	4	4,92	43,751	44,347	44,049
3	4	3,93	42,393	49,232	45,813
4	4	3,15	45,418	47,626	46,522
5	4	2,52	49,688	54,296	51,992
6	4	2,01	55,239	58,263	56,751
7	4	1,61	55,812	60,069	57,941
8	4	1,29	58,931	62,064	60,498
9	4	1,03	-----	62,796	62,796
10	4	0,82	62,757	68,747	65,752
11	4	0,66	62,929	69,008	65,969
12	3	0,40	68,811	70,601	69,706
voda	-----	0,00	72,603	72,751	72,677

Graf závislosti γ [mN/m] na c [mmol/l] je znázorněn na *Obr. 42*. Skutečná hodnota CMC vzorku A byla stanovena na 3,101 mmol/l porovnáním rovnic regresních přímek:

$$\gamma = -8,1683c + 72,061 \quad R^2 = 0,9824$$

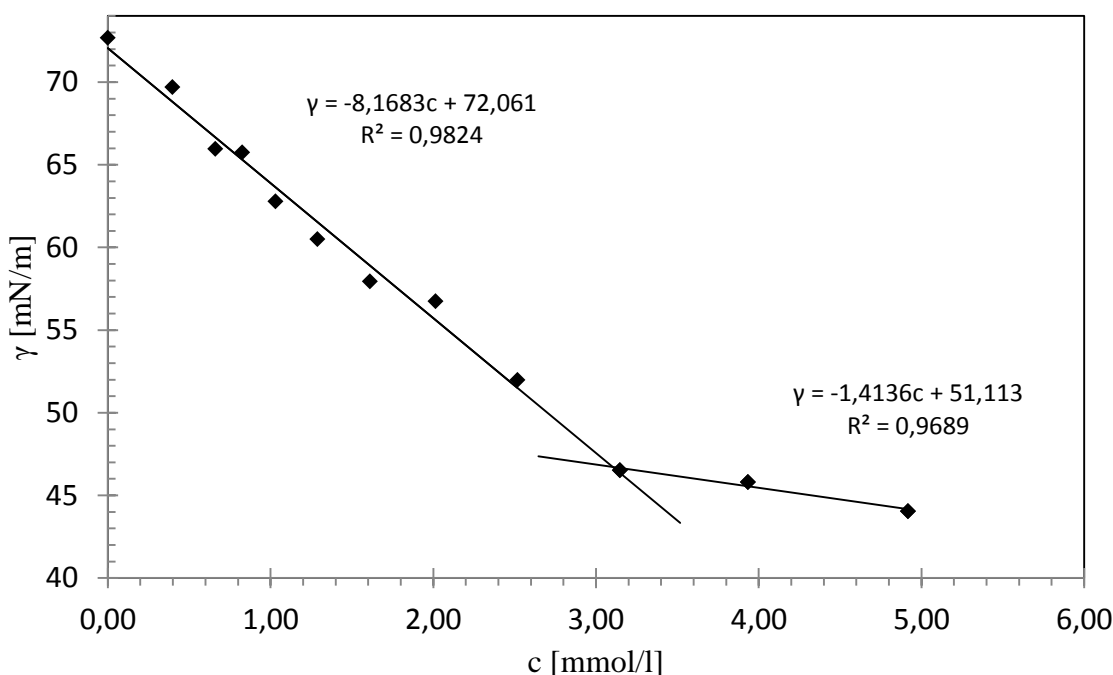
$$\gamma = -1,4136c + 51,113 \quad R^2 = 0,9689$$

$$-8,1683c + 72,061 = -1,4136c + 51,113$$

$$-6,7547c = -20,948$$

$$c = 3,101 \text{ mmol/l}$$

V tomto bodě došlo ke snížení povrchového napětí vzorku A na 46,7 mN/m a dále se se zvyšující koncentrací snižovalo. Na základě dostatečně vysokých hodnot koeficientu determinace R^2 (0; 1) můžeme předpokládat, že roztoky pro toto měření byly připraveny velmi přesně.

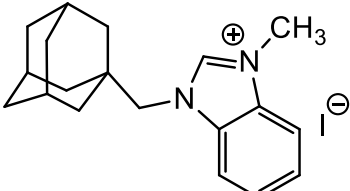
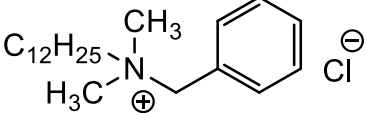
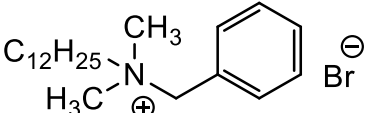
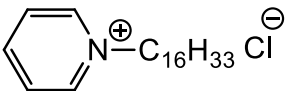
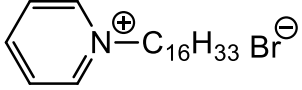
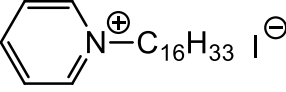
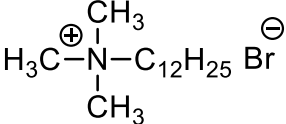
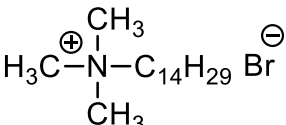
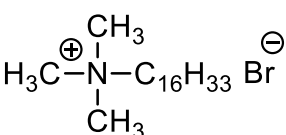


Obr. 42 Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci (tenziometrická metoda)

Lze říci, že tenziometrická metoda byla ve srovnání s dalšími námi využitými metodami nejpresnější a díky ní bylo možné stanovit relativně spolehlivé výsledky, které je možno považovat za dobře reprodukovatelné.

Námi stanovená hodnota CMC byla následně porovnána s hodnotami CMC známých kationických tenzidů uvedenými v literatuře, viz. *Tab 4*.

Tab. 4 Srovnání CMC pro vzorek A se známými kationickými PAL

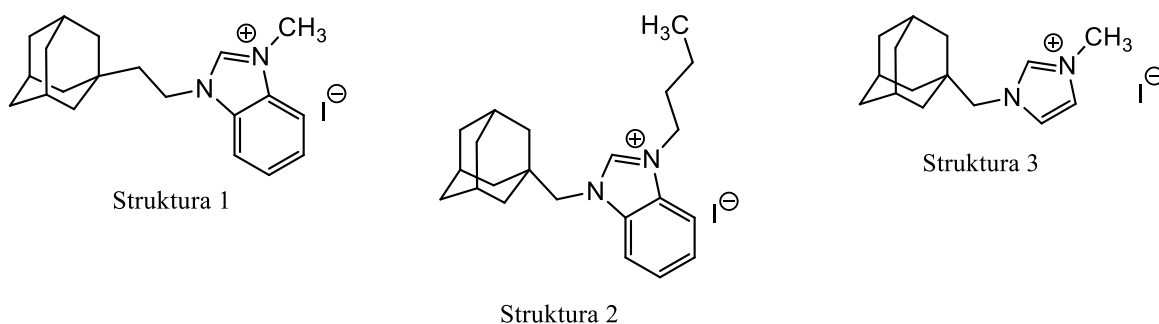
Vzorec tenzidu	Protiont	Molekulová hmotnost [g/mol]	Stanovené CMC [mmol/l]	Poznámka
Vzorek A 	jodid	408	3,101	Stanoveno
Benzalkonium-chlorid 	chlorid	340	8,79	[14]
Benzalkonium-bromid 	bromid	384	4,89	[14]
Cetyl pyridinium-chlorid 	chlorid	340	1,00	[44]
Cetylpyridinium-bromid 	bromid	384	0,79	[44]
Cetylpyridinium-jodid 	jodid	431	0,31 / 35 °C 0,44 / 50 °C	[45]
Dodecyltrimethylamonium-bromid 	bromid	308	15,15 14,8	[47] [46]
Tetradecyltrimethylamonium-bromid 	bromid	336	3,94	[47]
Hexadecyltrimethylamonium-bromid 	bromid	364	1,00	[47]

Z Tab. 4 je patrné, že vzorek A benzimidazoliové soli nevykazuje příliš nízkou CMC. Při porovnání s některými obvyklými kationickými PAL je CMC spíše průměrná.

Myslíme si, že nejlépe lze vzorek A porovnat s cetylpyridinium-jodidem. Tato látka má blízkou molekulovou hmotnost vzhledem ke zkoumanému vzorku A a stejně tak jsou totožné i jejich protiionty, které tvoří jodid. Částečným handicapem je to, že CMC byla u cetylpyridinium-jodidu stanovována při 35 a 50 °C a data pochází z roku 1956 [45], zatímco u vzorku A byla teplota experimentu $24 \pm 0,5$ °C. Hodnota CMC pro vzorek A je 3,101 mmol/l a je přibližně $10\times$ vyšší než pro cetylpyridinium-jodid (0,31 mmol/l při 35 °C). Při porovnání s dodecylbenzalkonií je CMC vzorku A přibližně o polovinu nižší [14].

Při dalším srovnání vzorku A, například se známými alkyltrimethylamonii, se hodnota CMC nejvíce blíží tetradecyltrimethylamoniu, 3,94 mmol/l [46] [47].

Pro další diskuzi vlastností našeho vzorku A by bylo namístě mít k porovnání i hodnoty látek o strukturách 1, 2 a 3, viz. Obr. 43. U struktury 1 bychom mohli pozorovat vliv ethylové spojnice mezi benzimidazoliem a adamantylem. Struktura 2 by nám podhlahila vliv alkyly v poloze 3 benzimidazolia (methyl/butyl) a struktura 3 by posloužila jako porovnání hodnoty CMC pro imidazoliové a benzimidazoliové deriváty.



Obr. 43 Navržené struktury k porovnání CMC se vzorkem A

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá klasifikací, strukturou a fyzikálně-chemickými vlastnostmi zvláště kationických PAL, které jsou častými ingrediencemi kosmetických přípravků. Pozornost byla věnována 1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodidu (vzorek A).

Cílem této práce bylo stanovit hodnotu CMC vzorku A třemi metodami – metodou ITC, tenzometrickou metodou a určit CMC na základě změn kontaktního úhlu smáčení za účelem zjištění nových poznatků o benzimidazoliových solích.

Metodou ITC se nepodařilo stanovit CMC námi zkoumaného vzorku z důvodu přítomnosti benzimidazolu ve struktuře a jeho velmi nízké rozpustnosti v destilované vodě. Měření a stanovení CMC na základě změn kontaktního úhlu je možné považovat za metodu velmi diskutabilní, jejíž výsledky jsou značně nepřesné. Pro získání přesnějších výsledků by bylo dobré se zaměřit na metodologii a vybrat vhodný smáčecí povrch pro tento typ kationických PAL. Vzhledem k limitovanému času nebyl tento postup uskutečněn.

Tenziometricky byla hodnota CMC vzorku A stanovena na 3,101 mmol/l při povrchovém napětí 46,7 mN/m. Zdá se, že tato metoda je nejvhodnější a nejpřesnější pro stanovení kritické micelární koncentrace PAL. V *Tab. 4* byl vzorek A porovnán s dalšími, často užívanými kationickými tenzidy. Z hlediska podobnosti CMC se vzorek A nejvíce shodoval s tetradecyltrimethylamonium-bromidem, jehož CMC byla stanovena na 3,94 mmol/l.

Přestože bylo měření CMC omezeno principiálně nízkou rozpustností benzimidazolia ve vodě, námi stanovené hodnoty lze považovat za spolehlivé a dobře reprodukovatelné výsledky.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLAŽEJ, A., aj. *Tenzidy*. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s.
- [2] SALAGER J.-L. SURFACTANTS, Types and Uses. Universidad de Los Andes, Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica [online]. 2002, ver. 2 [cit. 2015-05-10]. Dostupný z: <http://www.nanoparticles.org/pdf/Salager-E300A.pdf>.
- [3] Autor neznámý, Fyzikální, chemické a technické vlastnosti povrchově aktivních látek, Distanční text, CEPAC Morava, Projekt OP RLZ Opatření 3.2-0309. [online]. 2007 [cit. 2015-05-10]. Dostupný z vlastních zdrojů.
- [4] SEDLAŘÍKOVÁ, Jana. Chemie a technologie tenzidů II [elektronická skripta]. [cit. 2015-04-13]. Po bezplatné registraci a přihlášení je plný text dostupný z: <http://kosmetika.ft.utb.cz/Services/Downloader.ashx?id=134&disposition=inline>
- [5] FARN, R. J. *Chemistry and Technology of Surfactants*. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2006, 315 s. ISBN 9781405126960.
- [6] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/kriticka_micelarni_koncentrace.html
- [7] Autor neznámý, Povrchová energie a povrchové napětí, Distanční text, CEPAC Morava, Projekt OP RLZ Opatření 3.2-0309. [online]. 2007 [cit. 2015-05-10]. Dostupný z vlastních zdrojů.
- [8] PIGNATELLO, R. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*. 2013, ISBN 9789535110514. <http://dx.doi.org/10.5772/56420>.
- [9] DAVIES, J. T. A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. In: *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity*. 1957. s. 426-438. [on-line] [cit. 2015-05-08]. Dostupný z: http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/57_Chap_Davies.pdf
- [10] BAREL, A. O., PAYE, M., MAIBACH, H. I. *Handbook of Cosmetic Science and Technology*. ver. 3. New York: Informa Healthcare, 2009, 869 s. ISBN 1420069632.
- [11] Autor neznámý, Systematika povrchově aktivních látek, Distanční text, CEPAC Morava, Projekt OP RLZ Opatření 3.2-0309. [online]. 2007 [cit. 2015-04-03]. Dostupný z vlastních zdrojů.

- [12] TADROS, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. ver. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 634 s. ISBN 3527306293.
- [13] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chem. Listy*, 1999, roč. 93, 421-427 s.
- [14] ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. ver. 3. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2004, 444 s. ISBN 0471478180.
- [15] HAMPOSYL N-Acyl Sarcosinate Surfactants, Product Information, Chattem chemicals, Inc. [on-line] [cit. 2015-05-08]. Dostupný z: <http://dewolfchem.com/wp-content/uploads/2013/10/Chattem-Hamposyl-Applications-Data.pdf>
- [16] SHUKLA, D., TYAGI, V.K. Cationic Gemini Surfactants: A Review. *Journal of Oleo Science* [online]. 2006, roč. 55, č. 8, s. 381-390 [cit. 2015-05-10]. DOI: 10.5650/jos.55.381.
- [17] SHARMA, V. D., ILIES, M. A. Heterocyclic Cationic Gemini Surfactants: A Comparative Overview of Their Synthesis, Self-assembling, Physicochemical, and Biological Properties. *Medicinal Research Reviews* [online]. 2012, roč. 34, č. 1, s. 1-44 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1002/med.21272.
- [18] PATIAL, P., SHAHEEN, A., AHMAD, I. Synthesis, Characterization and Evaluation of the Surface Active Properties of Novel Cationic Imidazolium Gemini Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents* [online]. 2013, roč. 17, č. 2, s. 253-260 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1007/s11743-013-1472-2.
- [19] GUO, J. W., ZHONG, X., ZHU, X., et al. Synthesis of novel quaternary ammonium surfactants containing adamantane. *Chinese Chemical Letters* [online]. 2012, roč. 23, č. 6, s. 653-656 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1016/j.ccllet.2012.04.002.
- [20] MYERS, Drew. *Surfactant Science and Technology*. ver. 3. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006, 380 s. ISBN 0471680249.
- [21] Cationic and quaternary surfactants, *Agro applications*, Akzo Nobel Surface Chemistry [online]. 2009 [cit. 2015-04-15]. Dostupný z: http://www.sc.akzonobel.com/en/agriculture/Documents/A4_size/AkzoNobel_tb_81_Agro_Cationic_and_Quaternary_Surfactants_A4.pdf
- [22] TEXTER, J. *Reactions and synthesis in surfactant systems*. New York: Marcel Dekker, 2001, 909 s. Surfactant science series, v. 100. ISBN 0824702557-.
- [23] KOZMÍK, V. *Heterocyklické sloučeniny*. [online] [cit. 2015-05-10]. Dostupný z: http://uoch.vscht.cz/files/uzel/0006592/Heterocyklicke_slouceniny.pdf

- [24] KLINGSBERG, E. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. *Pyridine and its Derivatives*. Part Two. New York: Interscience Publishers, 1961, roč. 14. ISBN 9780470186657.
- [25] FRANCONETTI, A., CONTRERAS-BERNAL, L., CABRERA-ESCRIBANO, F. From Pirylium to Pyridinium Salts: Understanding Physicochemical Features. In: *Proceedings of The 17th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry* [online]. 2013 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.3390/ecsoc-17-a032.
- [26] VERMA, A., JOSHI, S., SINGH, D. Imidazole: Having Versatile Biological Activities. *Journal of Chemistry* [online]. 2013, roč. 2013, s. 1-12 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1155/2013/329412.
- [27] Struktura chemikálií, Sigma-Aldrich. [online] [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com>
- [28] GABA, M., SINGH, S., MOHAN, Ch. Benzimidazole: An emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* [online]. 2014, roč. 76, s. 494-505 [citováno 2015-04-03]. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.01.030.
- [29] SALAHUDDIN, SHAHARYAR, M., MAZUMDER, A. Benzimidazoles: A biologically active compounds. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2012 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2012.07.017.
- [30] HANUSEK, J. Iontové kapaliny – Nový směr v „zelené“ chemii. *Chem. Listy*, 2005, roč. 99, s. 263-294.
- [31] LANCASTER, M. *Green chemistry: an introductory text*. ver. 2. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010, 328 s. ISBN 1847558739.
- [32] VÍCHA, R. a POTÁČEK, M. Kde roste adamantan. *Chemické listy*, Praha (Czech Republic): Česká společnost chemická, 2004, roč. 98/2004, č. 2, s. 68-74. ISSN 0009-2770.
- [33] NAVRÁTILOVÁ, M., SPORKA, K. Syntéza adamantanu na zeolitických katalyzátorech. *Chem. Listy*, 1998, roč. 92, 998-1005 s.
- [34] MANSOORI, G., DE ARAUJO, P. L. B., DE ARAUJO, E. S. *Diamondoid molecules: with applications in biomedicine, materials science, nanotechnology & petroleum science*. River Edge, N.J.: World Scientific Pub., 2012, 408 s.

- [35] ZHU, H., GUO, J., et al. Synthesis of Adamantane-Based Trimeric Cationic Surfactants. *Synthetic Communications* [online]. 2013, roč. 43, č. 8, s. 1161-1167 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1080/00397911.2011.625134.
- [36] VASHKEVICH, E. V., YURASHEVICH, N. Ya., KOZLOV, N. G., POTKIN, V. I. a POTKINA, T. N.. Synthesis of surfactants derived from adamantane. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2001, roč. 74, č. 11, s. 1892-1898 [cit. 2015-04-23]. DOI: 10.1023/a:1014801013154.
- [37] LI, Y., REEVE, J., WANG, Y., THOMAS, R. K., WANG, J. a YAN, H. Microcalorimetric Study on Micellization of Nonionic Surfactants with a Benzene Ring or Adamantane in Their Hydrophobic Chains. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2005, roč. 109, č. 33, s. 16070-16074 [cit. 2015-04-24]. DOI: 10.1021/jp0523874.
- [38] NYLUND, K., JOHANSSON, P. *Heterocyclic compounds: synthesis, properties, and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2010, 389 s. ISBN 9781608763689.
- [39] IWATA, H., SHIMADA, K. *Formulas, ingredients and production of cosmetics: technology of skin- and hair-care products in Japan*. New York: Springer, 2013, 221 s. ISBN 4431540601.
- [40] SMOLINSKE, S. C. *Handbook of food, drug, and cosmetic excipients*. Boca Raton: CRC Press, 1992, 439 s. ISBN 084933585x.
- [41] Reaxys, CAS No. 8001-54-5 Alkyldimethylbenzylammonium Chloride, 2006 [online] [cit. 2015-05-13]. Dostupný z: <https://www.reaxys.com/reaxys/secured/paging.do?performed=true&action=restore>
- [42] Molbase, CAS No. 8001-54-5 Alkyldimethylbenzylammonium Chloride, 2013 [online] [cit. 2015-04-03]. Dostupný z: http://www.molbase.com/en/search.html?search_keyword=8001-54-5
- [43] MICHALUN, M., DINARDO, J. C. *Milady skin care and cosmetic ingredients dictionary*. ver. 4. 2014, 339 s. ISBN 1285060792.
- [44] MATA, J., VARADE D., BAHADUR P. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta*. č. 428(1-2): s. 147-155. DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.009. ISSN 00406031.

- [45] BALLANTINE, J. A., ADDIASON, C. C., FURMIDGE C. G. et al. Notes. Critical Concentration of Some Alkylpyridinium Iodides in Water and Xylene Evaluated from Solubility Measurements. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* s. 3224–3248 [online]. 1956 s. 3229–3230. DOI: 10.1039/jr9560003224.
- [46] ESUMI, K., TAGUMA K., KOIDE Y. Aqueous Properties of Multichain Quaternary Cationic Surfactants. *Langmuir* [online]. 1996, roč. 12, č. 16, s. 4039-4041. DOI: 10.1021/la960230k.
- [47] GILMAN L., Measuring Surface Tension and Critical Micelle Concentration on Cationic Surfactant Solution. Application Notes # 210, Krüss USA, s. 4 [online] <http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.odt.com.tw%2Fdownloads.php%3FServerFilename%3D20121002152525221.pdf%26ServerFilename1%3DAN210e%26ServerFilename2%3Ddownloads&ei=OLRIVd6yJ8y0UaHHgYgB&usg=AFQjCNFvDu9z06bP-n-goFp1kTp2Ztic5Q&sig2=VdPvL8EdYTdDm8UsE6muqw&bvm=bv.92291466,d.d24&cad=rja>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PAL	povrchově aktivní látka
CMC	kritická micelární koncentrace (critical micellar concentration)
N	agregační číslo, počet jednotek micel
HLB	hydrofilně-lipofilní rovnováha (hydrofobic-lipophilic balance)
V/O	emulze typu voda v oleji
O/V	emulze typu olej ve vodě
Σ	suma; součet všech jednotek
n	počet CH ₂ skupin v molekule emulgátoru
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů
CPCI	Cetylpyridinium Chloride
HIV	virus lidské imunitní nedostatečnosti, (Human Immunodeficiency Virus)
CTAC	Cetrimonium Chloride
ΔH_{mic}	enthalpie micelizace
ΔG_{mic}	volná energie micelizace
$T\Delta S_{mic}$	entropie micelizace
c	koncentrace
V	objem
vzorek A	1-(1-adamantylmethyl)-3-methylbenzimidazolium-jodid
R ²	koeficient determinace

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Struktura micely a molekuly PAL.....	11
<i>Obr. 2</i> Micela v polárním prostředí (a), v nepolárním prostředí (b) [4].....	12
<i>Obr. 3</i> Graf změny fyzikálních vlastností tenzidu v roztoku vzhledem k jeho CMC, upraveno podle [6]	14
<i>Obr. 4</i> Schéma Wilhelmyho destičky, upraveno podle [8].....	15
<i>Obr. 5</i> Klasifikace PAL podle typu hydrofilní složky.....	17
<i>Obr. 6</i> Molekula anionických PAL	17
<i>Obr. 7</i> Molekula kationických PAL.....	18
<i>Obr. 8</i> Molekula amfoterních PAL	18
<i>Obr. 9</i> Molekula neionických PAL.....	19
<i>Obr. 10</i> Struktura gemini tenzidů	21
<i>Obr. 11</i> Tetraalkylamoniová sůl	22
<i>Obr. 12</i> Amoniové soli s dusíkatým heterocyklem	23
<i>Obr. 13</i> Průběh kvarternizace	23
<i>Obr. 14</i> Cetylpyridiniumchlorid (CPCl).....	24
<i>Obr. 15</i> Imidazol	24
<i>Obr. 16</i> Cimetidin [27].....	25
<i>Obr. 17</i> Azomycin [27].....	25
<i>Obr. 18</i> Metronidazol [27].....	25
<i>Obr. 19</i> Benzimidazol	25
<i>Obr. 20</i> Diamantoidy	26
<i>Obr. 21</i> 1-adamantylmethyl-alkyldimethylamonium-bromid	27
<i>Obr. 22</i> Naměřené hodnoty CMC látek s adamantanovým skeletem (prstencová metoda).....	28
<i>Obr. 23</i> Srovnání hodnot CMC látek se zabudovaným adamantanem a bez adamantanového skeletu	28
<i>Obr. 24</i> Laurtrimonium Chloride	29
<i>Obr. 25</i> CTAC	30
<i>Obr. 26</i> Steartrimonium Chloride.....	30
<i>Obr. 27</i> Behentrimonium Chloride	30
<i>Obr. 28</i> Cetrimonium Bromide	31
<i>Obr. 29</i> Steartrimonium Bromide	31

<i>Obr. 30 Hydroxyethyl Oleyl Dimonium Chloride</i>	31
<i>Obr. 31 Behenyl PG-trimonium Chloride</i>	32
<i>Obr. 32 Cetrimonium saccharinate</i>	32
<i>Obr. 33 Cocodimonium Chloride</i>	33
<i>Obr. 34 Cetyl Dimonium Chloride</i>	33
<i>Obr. 35 Stearyl Dimonium Chloride</i>	33
<i>Obr. 36 Dicocoethyl Hydroxyethylamonium Methosulfate</i>	33
<i>Obr. 37 Benzalkonium Chloride</i>	34
<i>Obr. 38 Quaternium 15</i>	34
<i>Obr. 39 Graf zobrazující průběh měření metodou ITC</i>	44
<i>Obr. 40 Graf závislosti kontaktního úhlu na koncentraci pro sérii 12ti roztoků vzorku A</i>	45
<i>Obr. 41 Nanesená kapka roztoku vzorku A na hydrofobní části parafilmu</i>	46
<i>Obr. 42 Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci (tenziometrická metoda)</i>	47

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Aplikace tenzidů na základě hodnoty HLB, upraveno podle [1]</i>	<i>16</i>
<i>Tab. 2 Naměřené hodnoty CMC látek s adamantanovým motivem</i>	<i>27</i>
<i>Tab. 3 Naměřené hodnoty povrchového napětí při různých koncentracích vzorku A</i>	<i>46</i>
<i>Tab. 4 Srovnání CMC pro vzorek A se známými kationickými PAL.....</i>	<i>48</i>