

Micelizační chování směsí běžných a polymerních tenzidů a interakce s biopolymery

Bc. Soňa Doleželová

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Soňa Doleželová**
Osobní číslo: **T16227**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Micelizační chování směsí běžných a polymerních tenzidů a interakce s biopolymery**

Zásady pro vypracování:

Teoretická část

1. Tenzidy klasifikace, vlastnosti.
2. Biopolymery definice, rozdělení, využití.
3. Interakce mezi tenzidy a polymery, praktický význam.

Praktická část

1. Micelární chování jednotlivých vybraných tenzidů a jejich směsí.
2. Příprava systémů na bázi těchto tenzidů a biopolymeru.
3. Studium vzájemných interakcí (tenziometrie, viskozitní měření atd.).
4. Diskuze dosažených výsledků a závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. GODDARD, E. D., ANATHAPADMANABHAN, K. P. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. CRC Press, Inc., Boca Raton FL, 1993, ISBN 978-08-4936-784-7.
2. MACAKOVA, L. Interactions between Biopolymers and Surfactants with Focus on Fluorosurfactants and Proteins. Stockholm: 2007, ISBN 978-91-7178-739-2.
3. MYERS, D. Surfactant Science and Technology. New Persey, John Wiley&Sons, Inc., 2006, ISBN 978-0-471-68024-6.
4. Databáze elektronických knih a časopisů (Web of Science, ScienceDirect, ..)

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jana Sedlaříková, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

5. února 2018

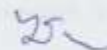
Termín odevzdání diplomové práce:

18. května 2018

Ve Zlíně dne 5. února 2018



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



doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: DOLEŽELOVA SOJKA

Obor: ITDK

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 užit 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 neobhajení práce.

Ve Zlíně 14. 5. 2018

Doleželová

⁽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 odborných prací

⁽²⁾ Vysoké školy nesystematicky zveřejňují disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých probíhá obhajoba, včetně posudků zkomentářů a výsledků obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví univ. předpis vysoké školy.

(2) *Dizertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce navedené uchazečem k obhajobě musí být již nejméně jít zpracovány dle před-
kládaných zveřejněny k nahlédnutí 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 výtisk, zkopii nebo
záznamy.*

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

¹ *zákon č. 122/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve
změně pozdějších právních předpisů, § 33 odst. 3.*

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

² *zákon č. 122/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve
změně pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo.*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na užití díla licenční smlouvou o užití školního díla (9 22
odst. 3). Odpírá-li autor takového díla užití ovšem bez věcného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybného projevu jeho
vítě v soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užití 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 výsledku jin zveřejnění v souvislosti s
užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle
obstojnosti až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výsledku zveřejnění školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití
školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Teoretická část diplomové práce je zaměřena na obecné vlastnosti tenzidů a jejich chování ve směsi s důrazem na charakterizaci tenzidů použitých v experimentální části. Dále jsou zde klasifikovány biopolymery a v neposlední řadě jsou popsány vzájemné interakce mezi nimi a povrchově aktivními látkami.

V praktické části byly zkoumány micelizační charakteristiky vybraných tenzidů, neionického Poloxameru 188, anionického dioktyl sulfosukcinátu sodného a jejich směsí v závislosti na pH prostředí pomocí měření povrchového napětí a velikosti částic. Interakce v systémech tenzid/chitosan byly studovány opět prostřednictvím tenziometrie, dále měření viskozity a zeta potenciálu.

Klíčová slova: biopolymer, dioktyl sulfosukcinát sodný, chitosan, kritická micelární koncentrace, poloxamer, povrchové napětí, tenzid.

ABSTRACT

The theoretical part of the diploma thesis is focused on the general properties of surfactants and their behavior in mixture with the emphasis on the characterization of surfactants used in the experimental part. Biopolymers are also classified here and, last but not least, the interactions between them and surfactants are described.

In the practical part, the micellization characteristics of selected surfactants, nonionic Poloxamer 188, anionic sodium dioctyl sulfosuccinate and their mixtures, depending on the pH of the medium, were examined by measuring surface tension and particle size. Interactions in surfactant/chitosan systems were studied by tensiometry, viscosity and zeta potential measurements.

Keywords: biopolymer, chitosan, critical micelle concentration, poloxamer, sodium dioctyl sulfosuccinate, surface tension, surfactant.

PODĚKOVÁNÍ

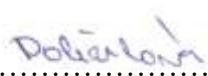
Tímto bych chtěla poděkovat své vedoucí Ing. Janě Sedlaříkové, Ph.D. za odbornou pomoc, cenné rady, vedení a ochotu při psaní této práce. Poděkování patří také paní Lence Plechačové za neocenitelnou pomoc při práci v laboratoři. Velké díky patří také rodině, přátelům a všem, kteří mě podporovali nejen při psaní této práce, ale i po celou dobu studia. Tuto práci bych chtěla věnovat svým prarodičům, paní Márii Doleželové, panu Zdeňku Doleželovi a panu Zdeňku Orságovi, kteří už u této chvíle nemohou být osobně.

„Největší chyba, kterou v životě můžete udělat, je mít pořád strach, že nějakou uděláte.“

Elbert Hubbard

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně dne 14. 5. 2018


.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 TENZIDY	12
1.1 DĚLENÍ TENZIDŮ	12
1.1.1 Anionické tenzidy	13
1.1.2 Kationické tenzidy	13
1.1.3 Neionické tenzidy.....	14
1.1.4 Amfoterní tenzidy	14
1.1.4.1 Klasické amfoterní tenzidy	14
1.1.4.2 Zwitterionické tenzidy	14
2 POVRCHOVÉ VLASTNOSTI	15
2.1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ	15
2.2 POVRCHOVÁ ENERGIE	15
2.3 POVRCHOVÉ VLASTNOSTI ROZTOKŮ TENZIDŮ	16
2.3.1 Adsorpce na rozhraní	16
2.3.2 Adsorpce na pevný substrát	17
2.3.2.1 Langmuirova adsorpční izoterma	17
3 TVORBA MICEL	19
3.1 TVORBA SMĚSNÝCH MICEL.....	22
3.2 TERMODYNAMIKA TVORBY MICEL	23
4 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH TENZIDŮ	25
4.1 POLOXAMER 188.....	25
4.1.1 Micely PEO-PPO-PEO blokových kopolymerů	26
4.1.2 Využití polymerních micel.....	27
4.2 DIOKTYL SULFOSUKCINÁT SODNÝ.....	28
4.2.1 Využití dioktyl sulfosukcinátu sodného.....	30
5 BIOPOLYMERY	32
5.1 POLYSACHARIDY.....	32
5.1.1 Kyselina hyaluronová.....	32
5.1.2 Chitin a chitosan.....	33
5.1.3 Škrob	34
5.2 PROTEINY.....	35
5.2.1 Kolagen a želatina	36
5.2.2 Hedvábí	36
5.2.3 Syntetické polypeptidy.....	36
5.3 MIKROBIÁLNÍ POLYMERY	37
5.3.1 Kyselina poly(mléčná)	37
5.3.2 Kyselina poly(γ -glutamová).....	37
5.3.3 Polyhydroxyalkanoáty.....	38
5.3.4 Bakteriální celulóza.....	39
6 INTERAKCE MEZI TENZIDY A POLYMERY	40

6.1	INTERAKCE S NEIONICKÝM POLYMEREM	41
6.2	INTERAKCE S POLYELEKTROLYTEM.....	42
6.3	REOLOGICKÉ VLASTNOSTI SYSTÉMŮ TENZID/POLYMER.....	44
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
7	CÍLE PRÁCE	47
8	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ZAŘÍZENÍ A POSTUPY	48
8.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	48
8.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	48
8.3	STANOVENÍ SUŠINY	49
8.4	PŘÍPRAVA PUFRŮ O pH 4 A 5.....	49
8.5	PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍCH ROZTOKŮ TENZIDŮ	50
8.5.1	Příprava roztoku Poloxameru 188.....	50
8.5.2	Příprava roztoku dioktyl sulfosukcinátu sodného	50
8.5.3	Příprava roztoků směsí tenzidů DSS:P188	50
8.6	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE JEDNOTLIVÝCH TENZIDŮ A JEJICH SMĚSÍ	51
8.7	MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC.....	52
8.8	STUDIUM INTERAKCÍ VE SMĚSI TENZID/CHITOSAN.....	52
8.8.1	Příprava roztoku chitosanu.....	52
8.8.2	Příprava roztoku dioktyl sulfosukcinátu sodného	53
8.8.3	Příprava roztoku Poloxameru 188.....	53
8.8.4	Měření povrchového napětí.....	53
8.8.5	Měření viskozity.....	54
8.8.6	Měření zeta potenciálu	54
9	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	55
9.1	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE TENZIDŮ A JEJICH SMĚSÍ.....	55
9.2	VLIV TEPLoty NA MICELIZAČNÍ CHOVÁNÍ POLOXAMERU 188.....	63
9.3	MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC.....	65
9.4	INTERAKCE TENZID/CHITOSAN	66
9.4.1	Měření povrchového napětí systémů DSS/chitosan a P188/chitosan	66
9.4.2	Měření viskozity systémů DSS/chitosan a P188/chitosan	69
9.4.3	Měření zeta potenciálu systémů DSS/chitosan a P188/chitosan.....	72
	ZÁVĚR	75
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	77
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	87
	SEZNAM TABULEK.....	89

ÚVOD

Tenzidy jsou vzhledem ke své povrchové aktivitě využívány v mnoha oborech, jako je například výroba detergentů, potravinářský, kosmetický a farmaceutický průmysl. Tenzidy jsou tedy součástí mnoha produktů, které lidé běžně využívají v každodenním životě. Vzhledem k tomu je kladen vysoký důraz na jejich bezpečnost, netoxicitu a nízkou dráždivost. Za účelem optimalizace vlastností těchto povrchově aktivních látek jsou často aplikovány ve formě směsí, u nichž je využíván jejich synergický efekt. Ovšem, stejně jako v případě jiných látek, může docházet i k opačnému jevu a negativním interakcím. Pro volbu správného systému je tedy nutno studovat vlastnosti jak jednotlivých tenzidů, tak i jejich směsí. Přestože se touto problematikou zabývá řada studií, nebyla doposud dostatečná pozornost věnována kombinacím méně běžných tenzidů ionického a neionického typu. Neionický Poloxamer 188 je blokový kopolymer vykazující nízkou hodnotu kritické micelární koncentrace, která je zásadně závislá na teplotě. Na druhou stranu, dioktyl sulfosukcinát sodný je anionický tenzid obsahující ve své molekule dva hydrofobní řetězce. Vyznačuje se silnou povrchovou aktivitou, je biokompatibilní a jeho vlastnosti jsou silně závislé na iontové síle roztoku. Oba vybrané tenzidy jsou perspektivními adepty pro řadu aplikací, například jako nosiče léčiv a aktivních látek s řízeným uvolňováním.

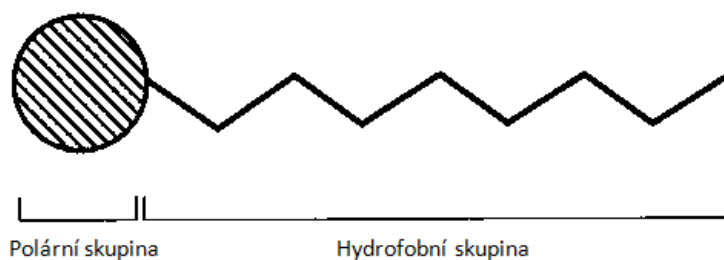
Vlastnosti tenzidů lze ovlivnit také jejich kombinací s různými polymery. Výzkumu těchto systémů se v posledních letech věnovalo hodně prací, atraktivní jsou zejména aplikace ionického tenzidu s opačně nabitým polymerem. Pro toto použití je vhodný biopolymer chitosan, který je získáván částečnou deacetylací chitinu. Chitosan je netoxický, biodegradabilní a biokompatibilní materiál, který je rozpustný v kyselém prostředí a získává tak kladný náboj, díky čemuž tvoří snadno komplexy s anionickými tenzidy. Tyto se vyznačují řadou zajímavých vlastností, které mohou být s výhodou využívány například pro enkapsulaci aktivních látek nebo pro stabilizaci emulzních kosmetických přípravků.

Cílem předložené diplomové práce bylo studium agregačního chování zmíněných méně běžných typů tenzidů a dále pak sledování potenciálních interakcí s biopolymerem chitosanem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TENZIDY

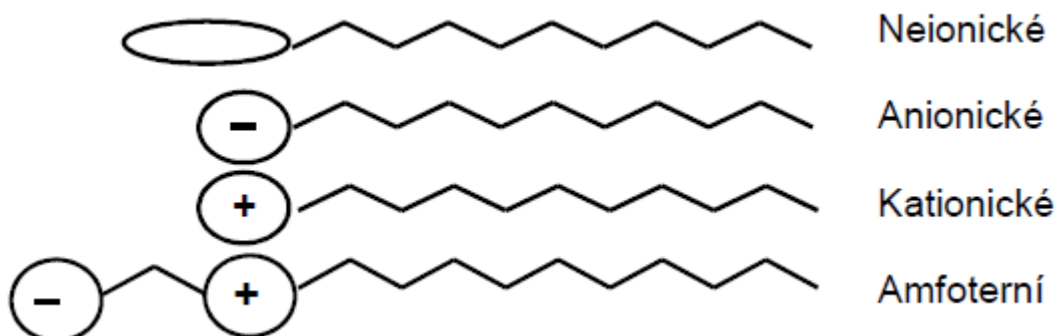
Povrchově aktivní látky nebo také tenzidy jsou amfifilní sloučeniny, které jsou schopné se již při nízkých koncentracích soustřeďovat se na fázových rozhraních, kde se adsorbují ve formě monomolekulární vrstvy a snižují povrchové nebo mezifázové napětí. Při vyšších koncentracích pak v roztoku tvoří různé nadmolekulární struktury [1, s. 1], [2, s. 3]. Fázová rozhraní jsou plochy, které oddělují dvě různé fáze, a můžeme je dělit na pohyblivá a pevná. Mezi pohyblivá fázová rozhraní patří rozhraní kapalina/kapalina a kapalina/plyn, pevným fázovým rozhraním označujeme systém pevná látka/kapalina. Vlastnosti tenzidů vycházejí z chemické a fyzikální struktury jejich molekuly, která je složena ze dvou částí, hydrofilní a hydrofobní [3, s. 15]. Hydrofobní část molekuly je obecně snadno rozpustná v oleji, zatímco hydrofilní část se snadno rozpouští ve vodě a polárních rozpouštědlech [4, s. 2]. Hydrofobní část molekuly zpravidla obsahuje uhlovodíkové řetězce, případně aromatické skupiny. Hydrofilní část je tvořena polární skupinou, která může nést náboj, ale může být i nenabitá [5, s. 6]. Obecná struktura molekuly tenzidu je zobrazena na obrázku 1.



Obr. 1: Obecná struktura molekuly tenzidu [4, s. 2]

1.1 Dělení tenzidů

Existuje mnoho různých kritérií, podle kterých lze tenzidy dělit, jako například typ hydrofilní a hydrofobní části molekuly, hodnota HLB, aplikace. Nejvýznamnějším kritériem je typ hydrofilní části, podle které můžeme tenzidy klasifikovat na ionické a neionické. Ionické tenzidy disociují ve vodných roztocích na ionty, které nesou povrchovou aktivitu a podle typu iontu je můžeme dále dělit na anionické, kationické a amfoterní [6, s. 7]. Dělení tenzidů podle polární skupiny je znázorněno na obrázku 2 a vlastnosti jednotlivých skupin budou součástí dalších kapitol.



Obr. 2: Dělení tensidů podle typu hydrofilní části [6, s. 7]

1.1.1 Anionické tensidy

Anionické tensidy obsahují povrchově aktivní anion, který je nezbytnou součástí molekuly a je přímo nebo nepřímo připojen k uhlovodíkovému řetězci. Jejich disociací ve vodě vznikají povrchově aktivní anionty a hydratované kationty, což jsou nejčastěji kationty alkalických kovů nebo amonné kationty. Hydrofobní části jsou nejčastěji tvořeny alifatickými uhlovodíkovými řetězci, ale mohou obsahovat i rozvětvené řetězce, nenasycené radikály, nebo benzenové a fenolové zbytky a polární skupiny [1, s. 20]. Mezi nejběžnější anionické tensidy patří karboxyláty, sulfáty, sulfonáty a fosfáty [3, s. 30].

Obecně se anionické tensidy aplikují jako emulgátory, čisticí složky ve vlasové kosmetice, v pracích, čistících a smáčecích prostředcích pro domácnost i průmysl. Mohou se využívat také jako inhibitory koroze a při flotaci rud [6, s. 9].

1.1.2 Kationické tensidy

Tenzid lze označit za kationický, pokud jeho molekula v roztoku disociuje za vzniku povrchově aktivního kationtu. Podle chemické struktury je můžeme rozdělit na alkylaminy, ethoxylované aminy, alkylimidazoliny a kvartérní amoniové soli [1, s. 43]. Vzhledem k jejich struktuře nejsou využívány v klasických detergentech. Jelikož je většina pevných povrchů záporně nabitá, dochází k jejich adsorpci na tyto povrchy, čímž jim udělují hydrofobní charakter [6, s. 10].

Kationické tensidy se využívají jako baktericidní, fungicidní a herbicidní přípravky, jako změkčovadla tkanin, antistatické a protispékavé přípravky a jako součást vlasových kondi-

cionérů. Některé kationické tenzidy slouží jako výchozí látky pro syntézu jiných povrchově aktivních látek [1, s. 44].

1.1.3 Neionické tenzidy

Molekuly neionických tenzidů obsahují polární skupiny, které v roztoku nedisociují. Mají vysokou afinitu k vodě a dalším polárním látkám. Polární skupiny těchto tenzidů obvykle obsahují atomy kyslíku, dusíku, fosforu nebo síry [7, s. 5]. Mezi dvě hlavní výhody neionických tenzidů patří jejich stabilita v celém rozsahu pH a kompatibilita s jinými skupinami tenzidů [5, s. 10]. Vzhledem k charakteru molekuly jsou méně citlivé na přítomnost solí v roztoku, na druhou stranu jsou jejich vlastnosti zásadně závislé na teplotě. Kritická micelární koncentrace je mnohem nižší než u odpovídajících ionických tenzidů. Jsou také méně dráždivé a dermatologicky lépe snášeny než anionické a kationické typy [4, s. 7]. Mezi neionické tenzidy patří například ethoxyláty mastných kyselin a alkoholů, kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu a alkylpolyglykosidy [6, s. 12].

1.1.4 Amfoterní tenzidy

Tyto povrchově aktivní látky obsahují zásadité i kyselé funkční skupiny. Svůj náboj získávají v závislosti na pH prostředí a mohou se tak chovat jako anionické nebo kationické tenzidy [2, s. 8]. Často obsahují kvartérní aminoskupinu v kombinaci se sulfonovými nebo karboxylovými skupinami. Tyto tenzidy vykazují menší dráždivost a často se používají v přípravcích pro osobní péči [4, s. 7]. Amfoterní tenzidy můžeme rozdělit na klasické amfoterní a zwitterionické typy.

1.1.4.1 Klasické amfoterní tenzidy

Tato skupina amfoterních tenzidů vykazuje náboj podle hodnoty pH. Tenzid se chová jako kationický při nízkých hodnotách pH a jako anionický při vysokých hodnotách pH [6, s. 11].

1.1.4.2 Zwitterionické tenzidy

Zwitterionické povrchově aktivní látky mají ve své struktuře zabudovanou skupinu s kladným nábojem, tudíž vykazují kladný náboj v celém rozsahu pH. Druhá kyselé skupina je schopná disociace kromě prostředí s příliš nízkým pH [6, s. 11].

2 POVRCHOVÉ VLASTNOSTI

Povrchově aktivní látky mají velký význam pro řadu heterogenních soustav, které obsahují fázová rozhraní, tedy oblasti, oddělující dvě homogenní části soustavy, které jsou označovány jako fáze. Vlastnosti jednotlivých fází se na rozhraní mění skokem. Tenzidy často ovlivňují systémy obsahující jednu nebo více kapalných fází [3, s. 18].

Kapaliny jsou látky, uvnitř kterých dochází k vzájemnému ovlivňování molekul. Kohezními silami na sebe působí částice téže látky v jedné fázi A, adhezní síly působí mezi molekulami dvou povrchových vrstev různých látek A a B. Síly, které je nutno překonat pro oddělení fáze A od B, se vyjadřují pomocí práce adheze. Analogicky, sílu, kterou je nutno vykonat pro rozdělení jedné fáze, nazýváme práci koheze [6, s. 15].

Při posuzování vlastností kapalin je nutno brát v úvahu, že síly, které působí na molekuly v povrchové vrstvě, jsou rozdílné od sil, působících na molekuly v objemové fázi. První skupina molekul je pak ovlivňována výslednou silou, směřující dovnitř kapaliny, naopak výslednice sil, působících na objemové molekuly, je nulová. Důsledkem těchto jevů je tendence kapalin zaujímat tvar s co nejmenším povrchem [3, s. 18].

2.1 Povrchové napětí

Jak bylo zmíněno výše, tenzidy v roztoku ovlivňují povrchové nebo mezifázové napětí. Povrchové napětí v systémech kapalina/plyn je síla, která působí ve směru tečny k povrchu kolmo na jednotku délky myšleného řezu kapalinou. Značí se symbolem γ , jednotkou je N/m, popřípadě mN/m a lze jej vyjádřit rovnicí (1). Povrchové napětí je závislé na teplotě, s rostoucí teplotou klesá a při určité teplotě je rovno nule. Tato teplota je označována jako kritická. Povrchové napětí čistých kapalin se pohybuje v širokém rozmezí, u roztoků je povrchové napětí závislé na rozpuštěné látce a na povaze rozpouštědla. Důležitá je také koncentrace a čas [8].

$$\gamma = \frac{dF}{dl} \quad (1)$$

Kde F je povrchová síla [N] a l je délka myšleného řezu povrchem kapaliny [m].

2.2 Povrchová energie

U čistých kapalin je povrchové napětí číselně i rozměrově rovno povrchové energii. Obecně je povrchová energie kapalin definována jako práce, která je potřebná pro zvětšení po-

vrchu o jednotku plochy. Povrchová energie se značí symbolem σ a jednotkou je J/m^2 , popřípadě mJ/m^2 [8]. Povrchovou energii lze vyjádřit rovnicí (2).

$$\sigma = \frac{dA}{dS} \quad (2)$$

Kde A je práce [J] a S je plocha [m^2].

2.3 Povrchové vlastnosti roztoků tenzidů

2.3.1 Adsorpce na rozhraní

Vlastnosti tenzidů v roztoku jsou řízeny jejich tendencí minimalizovat kontakt hydrofobních skupin s vodou. Toho je dosaženo jednak adsorpcí na rozhraní a jednak tvorbou agregátů v roztoku. Termodynamickým základem pro adsorpci na rozhraní je Gibbsova rovnice (3), která poskytuje kvantitativní vztah mezi aktivitou molekul na povrchu nebo rozhraní a aktivitou v objemové fázi:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3)$$

kde $d\gamma$ je změna povrchového napětí rozpouštědla, Γ je přebytek látky i na rozhraní a $d\mu_i$ je změna chemického potenciálu. Podle této rovnice může být adsorpce na rozhraní buď pozitivní, nebo negativní. Pokud se rozpuštěná látka adsorbuje pozitivně, dochází ke snížení povrchového napětí rozpouštědla a naopak složka, která se adsorbuje negativně, může vést ke zvýšení povrchového napětí [5, s. 11, 12].

Změnu chemického potenciálu rozpuštěné látky na koncentraci lze vyjádřit rovnicí:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln c_i \quad (4)$$

Jelikož platí:

$$d\mu = RT \cdot d(\ln c) = RT \cdot dc/c \quad (5)$$

lze psát:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc} \quad (6)$$

což je rovnice Gibbsovy adsorpční izotermy [9, s. 87].

Pro roztoky obsahující jednu rozpuštěnou látku, lze Gibbsovu rovnici psát ve tvaru:

$$d\gamma = -RT(\Gamma_0 d \ln a_0 + \Gamma_1 d \ln a_1) \quad (7)$$

Kde index 0 odpovídá rozpouštědлу a 1 rozpuštěné látce.

Za předpokladu, že $\Gamma_0 = 0$, lze psát [5, s. 13]:

$$d\gamma = -RT \Gamma_1 d \ln c_1 \quad (8)$$

2.3.2 Adsorpce na pevný substrát

Tento typ adsorpce má z hlediska praktických aplikací velký význam. Efektivita adsorpce na pevných substrátech závisí jak na vlastnostech tenzidového roztoku, tak na charakteru sorbentu a potenciálních interakcích mezi rozpuštěnými látkami [10, s. 38].

Adsorpce tenzidu vždy dosahuje limitní hodnoty Γ_{max} při koncentraci vyšší než CMC. Při koncentracích nad CMC je aktivita tenzidu v roztoku konstantní a naadsorbované množství by se nemělo dále zvyšovat. Adsorpce je obecně popisována pomocí adsorpční izotermy.

Koncentrace tenzidu na rozhraní Γ_1 [mol/cm²] může být vyjádřena z rovnice (9), pokud je známa plocha povrchu připadající na jednotku hmotnosti pevného adsorbentu a_s [cm²/g]:

$$\Gamma_1 = \frac{\Delta C_1 V}{a_s \cdot m} \quad (9)$$

kde ΔC_1 je změna molární koncentrace tenzidu před a po adsorpci a V je objem kapalné fáze v litrech. Adsorpční izoterma pak může být vynesena jako závislost Γ_1 na C_1 . Plochu povrchu adsorbentu připadající na jednu molekulu tenzidu a_1^s vyjádřenou jako 1 Å² můžeme vypočítat z rovnice (10):

$$a_1^s = \frac{10^{16}}{N\Gamma_1} \quad (10)$$

kde N je Avogardova konstanta [11, s. 153, 154], [10, s. 43, 44].

2.3.2.1 Langmuirova adsorpční izoterma

Adsorpce tenzidů bývá často analyzována z hlediska vybraného teoretického modelu. Výsledky takové analýzy lze použít pro pochopení adsorpčního chování různých povrchově aktivních látek. Pro tuto analýzu se nejčastěji používá Langmuirova rovnice, která vychází z předpokladů, že je povrch adsorbentu homogenní, povrchově aktivní látka se adsorbuje pouze v monomolekulární vrstvě, nedochází k interakcím mezi molekulami tenzidu a rozpouštědla, mezi molekulami tenzidu navzájem a molekuly tenzidu a rozpouštědla mají stejnou plochu průřezu. V reálných systémech nejsou tyto předpoklady vždy splněny a přesto mnoho povrchově aktivních látek vykazuje tento typ chování [11, s. 169], [10, s. 44].

Matematicky lze Langmuirovu adsorpční izotermu vyjádřit rovnicí (11):

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_m C_1}{C_1 + a} \quad (11)$$

kde Γ_m je koncentrace tenzidu na rozhraní, při adsorpci monomolekulární vrstvy [mol/cm^2], C_1 je koncentrace tenzidu v objemové fázi při adsorpční rovnováze [mol/l] a a je konstanta při termodynamické teplotě blízké pokojové teplotě [mol/l]. Pokud je adsorpce řízená Langmuirovou rovnicí, umožňuje stanovení hodnot Γ_m a a výpočet plochy povrchu připadajícího na jednu molekulu povrchově aktivní látky při úplném nasycení povrchu a volnou energii adsorpce při nekonečném ředění [10, s. 44], [11, s. 169, 170].

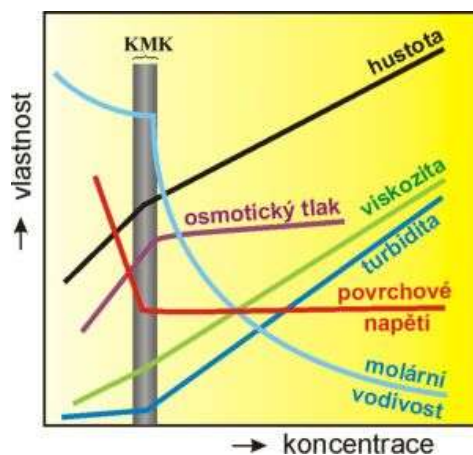
3 TVORBA MICEL

Molekuly tenzidů se při nižších koncentracích vyskytují buď ve formě jednotlivých molekul, nebo se adsorbují na fázová rozhraní tak, aby co nejvíce eliminovaly styk hydrofobních skupin s vodou. Důsledkem toho je, že molekuly vody na rozhraní jsou nahrazeny molekulami tenzidu, respektive jejich uhlovodíkovými řetězci nebo jinými hydrofobními skupinami [5, s. 11].

Při vyšších koncentracích se tenzidy agregují do útvarů, tzv. micel. Koncentrace, při které dochází ke vzniku micel, se nazývá kritická micelární koncentrace (critical micelle concentration, CMC nebo KMK). Tvorba micel je obecně doprovázena skokovými změnami různých vlastností roztoku (povrchové napětí, rozptyl světla, elektrická vodivost). Změny těchto vlastností jsou zobrazeny na obrázku 3.

Kritická micelární koncentrace obecně závisí na několika parametrech:

- délka a struktura uhlovodíkového řetězce (s rostoucí délkou hydrofobního řetězce CMC klesá)
- povaha hydrofilní skupiny (neionické tenzidy mají nižší CMC než ionické při stejné délce uhlovodíkového řetězce)
- povaha protiiontů (se zvyšujícím se nábojem CMC klesá)
- přítomnost rozpuštěných látek (anorganické elektrolyty většinou snižují CMC ionických povrchově aktivních látek)
- teplota a tlak (CMC se může s rostoucí teplotou snižovat i zvyšovat, v závislosti na podmínkách; tlak má zanedbatelný vliv na CMC) [8].

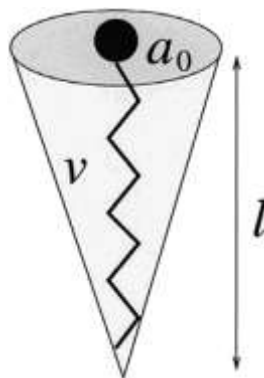


Obr. 3: Fyzikální vlastnosti roztoků micelárních koloidů [8]

Pokud se micely tvoří ve vodném roztoku, jsou jejich organické (hydrofobní) části sbaleny do kapalného uhlovodíkového jádra, zatímco polární hydratované skupiny směřují do vody a brání tak kontaktu hydrofobního jádra s vodou. Aby se mohly tvořit micely, musí molekuly tenzidu obsahovat dostatečně silné polární skupiny, které jsou schopné clonit nepolární uhlovodíkové jádro. Tenzidy, jejichž molekuly mají slabě polární skupiny (-OH a -NH₂ skupiny), krátké uhlovodíkové řetězce ($C < 7$), rigidní aromatické a acyklické nepolární části, jsou schopné tvořit dimery a trimery, ale micely většinou netvoří [7, s. 56].

Micela tenzidu je tvořena určitým počtem molekul, který lze vyjádřit pomocí tzv. agregačního nebo asociačního čísla N . Agregační číslo roste s délkou uhlovodíkového řetězce, klesá s velikostí polární skupiny a závisí i na fyzikálních podmínkách. Agregační číslo poskytuje informaci o velikosti a tvaru micely. Pro sférické micely se agregační číslo pohybuje mezi 50 a 150, u inverzních micel je agregační číslo menší než 15 [8], [7, s. 59].

Každou molekulu tenzidu v micelle je možno popsat pomocí plochy hydrofilní části a_0 , délky uhlovodíkového řetězce l_c a objemu hydrofobní části v (Obr. 4).



Obr. 4: Parametry molekuly tenzidu pro výpočet CPP [12, s. 41]

Na základě těchto údajů lze spočítat tzv. kritický agregační parametr CPP (critical packing parameter), který lze vypočítat podle rovnice (12).

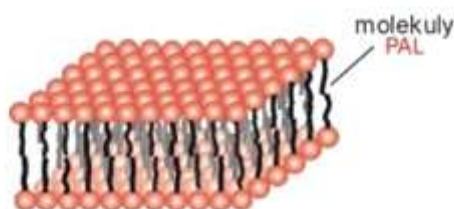
$$CPP = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \quad (12)$$

Pokud je $CPP < 1/3$ vznikají sférické (tzv. Hartleyovy) micely, které jsou nejmenší (Obr. 5). Pokud je $1/3 < CPP < 1/2$, vznikají podlouhlé nebo válcovité micely. V případě $1/2 < CPP < 1$,

vznikají lamelární (tzv. McBainovy) micely (Obr. 6) a pokud je $CPP > 1$, tvoří se micely inverzní [12, s. 42].

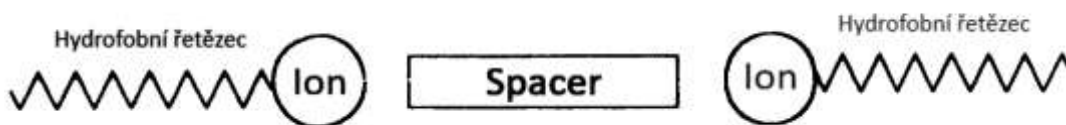


Obr. 5: Hartleyova micela [8]



Obr. 6: McBainova lamelární micela [8]

Zajímavou skupinou povrchově aktivních látek jsou tzv. gemini tenzidy, které jsou složeny ze dvou nebo více hydrofobních řetězců, které jsou zakončeny polární skupinou a navzájem spojeny spacerem (Obr. 7).



Obr. 7: Struktura gemini tenzidu [13]

Gemini tenzidy jsou charakterizovány hodnotami CMC, které jsou o jeden až dva řády nižší než u odpovídajících konvenčních tenzidů se stejnou délkou hydrofobního řetězce. Hodnota CMC závisí jednak na délce uhlovodíkového řetězce a jednak na délce spaceru [13].

Jak již bylo zmíněno, hodnota CMC monomerních tenzidů klesá lineárně s rostoucím počtem uhlíků v uhlovodíkovém řetězci. V případě gemini tenzidů je tento pokles ještě mno-

hem výraznější a může činit až několik řádů. Závislost CMC na délce spaceru gemini tenzidů je nelineární a vykazuje maximální pokles při délce spaceru 4 až 6 metylenových skupin. Typ spaceru ovlivňuje také tvar vznikajících agregátů. Gemini s krátkým spacerem tvoří tyčinkovité micely, s rostoucí délkou dochází nejdříve k tvorbě sférických micel a následně k tvorbě vezikul [13], [12, s. 37, 38].

3.1 Tvorba směsných micel

Výroba čistých tenzidů je náročná a poměrně drahá. Navíc použití jen jednoho typu povrchově aktivní látky v různých přípravcích by bylo neekonomické, musel by se přidat ve vyšší koncentraci, což by mohlo způsobovat iritaci pokožky. Proto je použití směsných systémů tenzidů v mnoha ohledech výhodnější, než použití tenzidů samostatných. Směsi tenzidů vykazují lepší detergenční schopnost a díky nižší koncentraci použitých tenzidů jsou šetrnější k pokožce, což je výhodou u kosmetických přípravků. U směsi, stejně jako u samostatných tenzidů, se při určité koncentraci tvoří micely. Ve směsi dvou tenzidů se mohou vyskytovat jak micely složené z jednoho tenzidu, tak micely směsné. V případě směsných micel může docházet k ideálnímu nebo neideálnímu mísení jednotlivých tenzidů. Mírou neideálnosti směsi je parametr β , který vychází z Hollandovy a Rubinghovy teorie [14], [15], [16, s. 21]. Negativní odchylka od ideálního mísení je důsledkem přitažlivých sil mezi tenzidovými molekulami, tj. synergického efektu tenzidů ve směsných micelách.

Pro výpočet parametru β je potřeba znát hodnotu CMC směsi. Tu lze získat experimentálním stanovením nebo na základě teoretických hodnot CMC. V případě ideálního chování směsi platí Clintonův vztah popsáný rovnicí (13).

$$\frac{1}{CMC_s} = \frac{\alpha}{CMC_1} + \frac{(1-\alpha)}{CMC_2} \quad (13)$$

Kde CMC_s je kritická micelární koncentrace směsi, α je molární zlomek prvního tenzidu definovaný rovnicí (14), CMC_1 a CMC_2 jsou kritické micelární koncentrace jednotlivých tenzidů.

$$\alpha = \frac{c_1}{c_1+c_2} \quad (14)$$

Z rovnice (15) lze pomocí Rubinghovy teorie vypočítat molární zlomek x_M tenzidu 1 ve směsné micelě a tím složení směsné micely.

$$x_M^2 \cdot \frac{\ln\left(\frac{CMC_s \cdot x}{CMC_1 \cdot x_M}\right)}{(1-x_M)^2} \cdot \ln\left[\frac{CMC_s \cdot (1-x)}{CMC_2 \cdot (1-x_M)}\right] = 1 \quad (15)$$

Kde x_M je molární zlomek tenzidu 1 ve směsné micelě, CMC_s je kritická micelární koncentrace směsi, CMC_1 a CMC_2 jsou kritické micelární koncentrace jednotlivých tenzidů a x je molární zlomek tenzidu 1 ve směsi. Parametr neideálnosti směsi β lze vypočítat z rovnice (16).

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{x \cdot CMC_s}{CMC_1 \cdot x_M}\right)}{(1-x_M)^2} \quad (16)$$

Kde jednotlivé symboly mají stejný význam, jako u předchozí rovnice [10, s. 167, 180, 181], [17], [18, s. 72,78], [16, s. 22].

3.2 Termodynamika tvorby micel

Existují dva klasické přístupy procesu micelizace, a to model fázové separace a zákon o aktivním působení hmoty. V modelu fázové separace se micely vznikající nad kritickou micelární koncentrací považují za samostatnou fázi, zatímco ve druhém zmíněném přístupu je předpokládána rovnováha mezi micelami a volnými monomery tenzidu. Oba modely vedou k téměř identickým matematickým výrazům pro volnou energii micelizace [5, s. 43].

Jak bylo napsáno výše, u zákona o aktivním působení hmoty se předpokládá existence rovnováhy v micelárním systému, která je popsána rovnicemi (17) a (18) [9, s. 122], [11, s. 87].



Kde S je neasociovaná jednotka, n je počet jednotek a S_n asociovaná jednotka.

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (18)$$

Kde K_m je rovnovážná konstanta, $[S_n]$ je koncentrace micel a $[S]$ je koncentrace tenzidu. [7, s. 56, 57], [3, s. 223].

Standardní volná energie micelizace ΔG_m° pro neionické tenzidy je potom dána rovnicí (19):

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K_m \quad (19)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota a K_m je rovnovážná konstanta.

Pokud je n dostatečně velké, lze rovnici (19) redukovat na tvar:

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln x_{cmc} \quad (20)$$

kde x_{cmc} je molární zlomek monomeru při CMC vyjádřený rovnicí:

$$x_{cmc} = \frac{n_s}{n_s + n_{H_2O}} \quad (21)$$

kde n_s a n_{H_2O} vyjadřuje počet molů tenzidu a vody v systému [5, s. 44, 45], [19].

Pro další odvození byl zaveden předpoklad, že koncentrace volného tenzidu v přítomnosti micel je konstantní a rovná se hodnotě CMC [20]. Pak lze psát:

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln CMC \quad (22)$$

U ionických tenzidů je situace poněkud komplikovanější, protože je nutno vzít v úvahu přítomnost protiiontů a stupeň asociace s micelou.

Standardní volná energie micelizace ΔG_m° vztažená na mol monomerního tenzidu je dána rovnicí :

$$\Delta G_m^\circ = -(RT/n) \ln K_m \quad (23)$$

Tato rovnice může být pro velké n za podmínek blízkých CMC upravena na tvar :

$$\Delta G_m^\circ = (2 - \alpha)RT \ln x_{cmc} \quad (24)$$

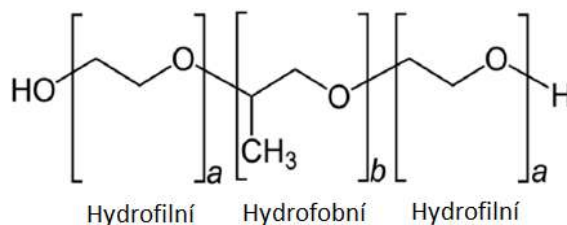
kde $(2 - \alpha)$ je zlomek nábojů micel neutralizovaných protiionty. Odvozením vztahů pro volnou energii micelizace podle modelu fázové separace lze získat totožné matematické výrazy [5, s. 43-45], [9, s. 124, 125].

4 CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH TENZIDŮ

V této práci byly použity dva druhy tenzidů, a to neionický blokový kopolymer s komerčním názvem Poloxamer 188, a anionický dioktyl sulfosukcinát sodný. Jejich charakteristiky budou uvedeny dále.

4.1 Poloxamer 188

Poloxamery jsou komerčně dostupné neionické amfifilní látky obsahující hydrofilní a hydrofobní části uspořádané do triblokové struktury. Jde tedy o tzv. blokové kopolymery, které jsou syntetizovány současnou polymerací více než jednoho typu monomeru. Poloxamery mají charakteristickou ABA strukturu na bázi poly(etylenoxid)_a-poly(propylenoxid)_b-poly(etylenoxid)_a (dále jen PEO-PPO-PEO). Molekula je tedy zakončena hydrofilními bloky polyetylenoxidu (PEO) s primárními hydroxylovými skupinami na obou koncích [21]. Hydrofobní části jsou tvořeny jednotkami polypropylenoxidu (PPO). Různé poměry hydrofilních a hydrofobních PEO/PPO jednotek, jejich délka a molekulová hmotnost umožňují produkci molekul s variabilními vlastnostmi, díky čemuž splňují specifické požadavky různých technologických oblastí [19], [20]. Obecná struktura je znázorněna na obrázku 8.



Obr. 8: Obecná struktura Poloxameru [22]

V této práci byl použit Poloxamer 188 (dále jen P188) známý také pod komerčními názvy Kolliphor® P 188, Pluronic® F68 a Lutrol® F68. Poloxamer 188 může být použit v široké škále aplikací, například stabilizuje suspenze, zlepšuje rozpustnost, absorpci a biologickou dostupnost aktivních látek ve formulacích. Dále může sloužit jako plastifikační činidlo, solubilizátor a emulgátor pro tuhé i kapalné disperze, a jako koemulgátor v kosmetických krémech a emulzích [22], [23]. Typické vlastnosti P188 jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: Vlastnosti Poloxameru 188 [19], [21], [23]

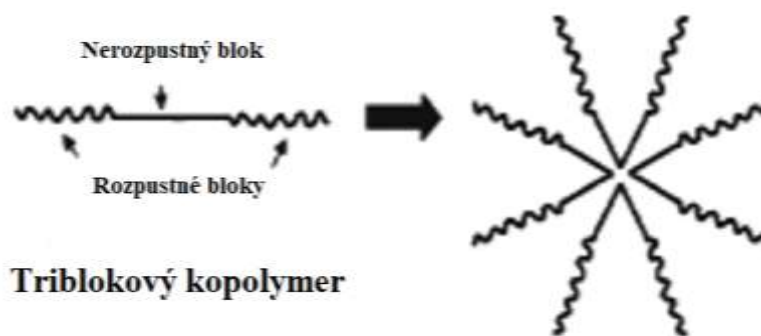
Molekulová hmotnost	8400 g/mol
Teplota tání	52°C
Bod zákalu (1% roztok)	>100°C
Výška pěny (Ross Miles 0,1% roztok)	95 mm
Povrchové napětí (0,1% roztok)	50 mN/m při 25°C
Kritická micelární koncentrace	$4,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l
HLB	29
Rozpustnost ve vodě při 25°C	>10 %
pH (2,5% roztok)	6,0 – 7,5

4.1.1 Micely PEO-PPO-PEO blokových kopolymerů

Micelizace blokových kopolymerů ve vodném prostředí je v podstatě entropicky řízený proces a volná energie micelizace je primárně důsledkem hydrofobních interakcí [20]. Na druhou stranu, tvorba micel v nevodném prostředí je proces, řízený entalpií. Entropie systému je v tomto případě negativní, jelikož řetězce kopolymerů v micelách jsou méně zbotnalé než v neasociované formě [24].

Polymerní micely, podobně jako micely běžných povrchově aktivních látek, vznikají v roztocích po překročení kritické micelární koncentrace a mohou zaujímat různé tvary (sférické, válcové, lamelární). Stejně jako klasické micely jsou ty polymerní schopny solubilizovat materiály (např. aktivní, léčivé látky) a mohou tvořit nadmolekulární agregáty, které lze využívat ke stabilizaci koloidních disperzí [9, s. 229], [21]. Micelizační proces blokových kopolymerů je silně závislý na teplotě. Při nízké teplotě se kopolymery rozpouštějí jako jednotlivé unimery. Se zvyšováním teploty, při tzv. kritické micelární teplotě (critical micellar temperature CMT), se však propylenoxidové zbytky (PO) stávají hydrofobnějšími a díky tomu dochází k agregaci kopolymerů do micel, které jsou složeny z jádra tvořeného nerozpustnými PO bloky a okraje na bázi rozpustných EO jednotek (Obr. 9). Dalším zvyšováním teploty dochází k dehydrataci etylenoxidových skupin (EO), což vede k makroskopické separaci fází a k tvorbě zákalu [24], [25].

Zajímavou vlastností blokových kopolymerů je také to, že jsou schopny tvořit micely při vhodném pH. Selektivní rozpouštědlo je takové, které rozpouští jeden z bloků a druhý blok je v něm nerozpustný. Řetězce kopolymerů se tak mohou reverzibilně spojovat do micelárních agregátů, které se většinou podobají micelám tenzidů s nízkou molekulovou hmotností.



Obr. 9: Struktura micely triblokového kopolymeru [26]

Vzniklé micely mají obvykle hydrodynamický poloměr okolo 10 nm a agregační číslo řádově kolem 50. Předpokladem je, že je agregační číslo závislé na koncentraci kopolymeru a s rostoucí teplotou se zvyšuje. Při zvyšování koncentrace blokového kopolymeru v roztoku dochází k tvorbě gelu, který je pravděpodobně tvořen neporušenými micelami v krystalickém stavu. Teplota gelovatění a teplotní stabilita gelu roste s rostoucí délkou PEO bloku. Micelizace amfifilních blokových kopolymerů je tedy obecně složitější než u klasických tenzidů s nízkou molekulovou hmotností. Vzhledem k jejich kompoziční polydisperzitě nebyly u blokových kopolymerů pozorovány ostré hodnoty CMC a CMT. V praxi je obvykle zjištěna řada hodnot CMC stanovených různými technikami. Citlivost metod na přítomnost unimerů v roztoku je různá, proto se liší i jednotlivé hodnoty CMC a CMT [20].

4.1.2 Využití polymerních micel

Existují četné problémy spojené s aplikací hydrofobních léčiv. Jejich nízká rozpustnost ve vodě vede k nízké biologické dostupnosti a intravenózní aplikace těchto léčiv může způsobit komplikace jako je embolie a lokální toxicita. Za účelem předcházení těmto problémům je výhodná aplikace léčiv nanesených na nosičích jako jsou micely, polymerní nanočástice a liposomy [27].

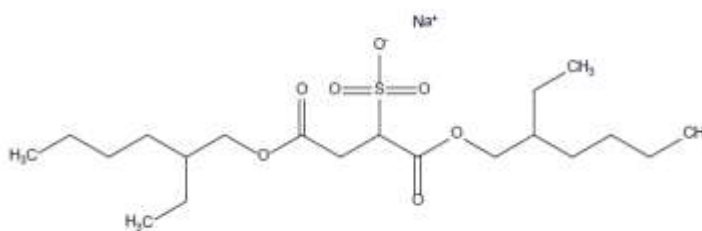
Pro toto použití jsou vhodné micely amfifilních blokových kopolymerů, které zvyšují rozpustnost hydrofobních léčiv. Vhodnost těchto polymerních micel závisí na klíčových vlastnostech micely, jako je stabilita, zatížitelnost, kinetika uvolňování léčiva a zejména jejich netoxicity. Schopnost solubilizace polymerních micel je závislá na velikosti, na distribuci velikostí micel a na rozdělovacím koeficientu [21]. Polymerní micely byly hodnoceny v několika studiích jako slibný nano nosič pro onkologická léčiva, která jsou špatně rozpustná a navíc vykazují systémovou toxicitu, díky čemuž je jejich aplikace extrémně omezená [22]. Struktura jádro/obal polymerních micel je velmi důležitá. Vnější hydrofilní obal stabilizuje micely ve vodném prostředí a minimalizuje ztráty v systému, zatímco hydrofobní jádro funguje jako rezervoár pro léčivo. Solubilizační schopnost polymerních tenzidů je obecně lepší než u konvenčních tenzidů, a to zejména díky jejich nízké CMC a tepelné stálosti micel [27].

Bylo také zjištěno, že tyto polymerní micely jsou schopny interagovat s rakovinnými buňkami, které jsou rezistentní vůči více druhům léčiv. Díky těmto interakcím dochází k drastické senzibilizaci nádorových buněk, vůči některým typům léčiv [22]. Dále byly také zkoumány směsné systémy kopolymerů, které mají synergické vlastnosti, jako je zvýšená stabilita micel a účinnější dávkování léčiva [27].

4.2 Dioktyl sulfosukcinát sodný

Sulfosukcináty jsou soli diesterů kyseliny 2-sulfojantarové. Jádro těchto látek je tvořeno sulfonovanou kyselinou jantarovou a pomocí esterové vazby jsou na něj navázány dva alkylové řetězce. Vzhledem k přítomné esterové vazbě jsou sulfosukcináty citlivé k hydrolyze. Dialkyl sulfosukcináty sodné jsou připravovány ve dvou krocích. Nejdříve dochází k působení alkoholů s požadovanou délkou řetězce na anhydrid kyseliny maleinové za vzniku diesteru, který se sulfonuje pomocí hydrogensířičitanu sodného [28].

V této práci byl použit dioktyl sulfosukcinát sodný (dále jen DSS), který je známý také jako dokusát sodný nebo Aerosol OT. Další chemická označení jsou 1,4-bis-(2-ethylhexyl)-sulfosukcinát sodný a sodná sůl sulfo-1,4-bis-(2-ethylhexyl) esteru kyseliny butandiové [29]. Struktura DSS je uvedena na obrázku 10 a typické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2.



Obr. 10: Struktura DSS [28]

Tab. 2: Vlastnosti DSS [28], [30]

Molekulová hmotnost	444,56 g/mol
Teplota tání	153-157°C
Fyzický vzhled	voskovitá pevná látka
Minimální povrchové napětí	26 mN/m
Hustota	1,1 g/m ³
Kritická micelární koncentrace	0,12 % hm.
Rozpustnost ve vodě při 25°C	1,5 g / 100 ml
Biologická rozložitelnost	snadno rozložitelný

Na rozdíl od běžných anionických tenzidů s jedním řetězcem vykazuje DSS některé specifické vlastnosti:

- je schopen vytvářet mikroemulze bez přítomnosti kosurfaktantu,
- konstanta pro vazbu protiiontu se dvojnásobně zvýší při kritické koncentraci sodíkových iontů c^* , která je přibližně 0,02 mol/kg,
- tvar agregátů DSS se při c^* změní,
- účinek močoviny na DSS se liší od účinku na ostatní tenzidy,
- ve směsi vody a etylenglykolu vykazuje povrchové napětí DSS premicelární zlom v důsledku vodíkové vazby s rozpouštědlem [31].

Dioktyl sulfosukcinát sodný je tvořen dvěma hydrofobními alkylovými řetězci a relativně malou hydrofilní hlavou, a proto je vhodný pro tvorbu inverzních micel [32]. Inverzní micely jsou termodynamicky stabilní agregáty s polárním jádrem, které se tvoří spontánně.

Tyto micely mají schopnost solubilizovat značné množství vody. Přidání malého množství vody do systému s inverzními micelami vede obvykle k růstu sférických micel, bez významných změn makroskopických vlastností. Systém s inverzními micelami vykazuje jistou polydisperzitu v distribuci velikostí micel s průměrným poloměrem, který přímo závisí na molárním zlomku vody a je téměř nezávislý na koncentraci tenzidu [33]. Agregací čísla inverzních micel zjištěná pomocí různých technik se mírně liší, ale obecně je počet monomerů v inverzní micle mezi 20 a 30 [34].

Obecně se předpokládá, že dvouřetězcové tenzidy tvoří ve vodném prostředí vezikuly, zejména pokud mají dostatečně dlouhé řetězce. Příkladem mohou být fosfolipidy biologických membrán, které mají ve své molekule dva řetězce. Na druhou stranu mohou dvouřetězcové fosfolipidy s krátkým řetězcem tvořit micely a vezikuly mohou být tvořeny jednořetězcovými molekulami. Zdá se tedy, že délka řetězce je rozhodující pro tvar vznikajících agregátů [35]. Uvádí se, že DSS tvoří při nižších koncentracích sférické micely, jejichž tvar se postupně mění na elipsoidní s rostoucí koncentrací. Při vyšších koncentracích potom dochází k tvorbě hexagonálních a lamelárních struktur [36]. Agregací čísla DSS uvedené v literatuře se pohybují od 22 do 56.

4.2.1 Využití dioktyl sulfosukcinátu sodného

Vzhledem k jeho nízké toxicitě a univerzálním vlastnostem nalézá DSS uplatnění jako dispergační činidlo, smáčedlo a také jako nosič léčiv [36]. Vzniklé unilamelární, termodynamicky stabilní vezikuly mají značnou podobnost s biologickými membránami, které nacházejí významné uplatnění při enkapsulaci aktivních látek. Hydrofilní část vezikul může pojmout vodorozpustné látky a hydrofobní složky jsou zapouzdřeny do dvojvrstvé struktury, která tvoří bariéru mezi vnitřním a vnějším prostředím. Díky tomu přitahují vezikuly velkou pozornost jako možné nosiče léčiv, protože pomáhají zlepšit terapeutickou aktivitu léčiv, snižují jejich toxicitu a snižují použitou dávku léčiva. Rovněž mohou být používány jako systémy s řízeným uvolňováním a pomáhají udržovat požadovanou koncentraci léčiva v krvi nebo cílových orgánech. Je vyžadováno, aby účinné koncentrace léčiva bylo dosaženo rychle a následovalo pozvolné uvolňování, které udržuje požadovanou koncentraci. Takováto kinetika uvolňování vyžaduje dobře definované chování systému [37].

Mezi další využití DSS patří například použití ve sprejích na vlasy, v potravinářství se využívá jako ředidlo pro barviva, emulgátor, aditivum v polevách. Dále se využívá jako odštěňovací činidlo při výrobě papíru a lepenky, při výrobě celofánu, polymerních a textilních

vláknech a v dezinfekčních přípravcích [28]. Používá se také při výrobě polymethylmetakrylátu pro optimalizaci velikosti částic, u inkoustu podporuje adhezi k papíru, barvivům dodává vysoký lesk a lehkost nátěru, při výrobě polyethylenu se používá jako antistatická látka a při barvení plastů je účinným dispergačním činidlem [30].

5 BIOPOLYMERY

Polymer je makromolekulární chemická látka sestávající z mnoha malých, opakujících se jednotek, které jsou spojeny kovalentní vazbou. Základní jednotky, ze kterých je syntetizován makromolekulární řetězec, se nazývají monomery. Monomery obsahující dvě reaktivní funkční skupiny tvoří lineární polymery, zatímco monomery s více než dvěma funkčními skupinami mohou tvořit rozvětvené nebo dokonce síťované polymery [38, s. 207, 208].

Velké množství polymerů je syntetizováno živými organizmy a jsou biologicky rozložitelné. Tyto polymery se liší svou strukturou a funkcí a jsou označovány jako biopolymery. V živých organizmech mají biopolymery řadu funkcí. Tvoří základní stavební jednotku buněk a tkání, přenášejí signály mezi buňkami, přispívají k hydrataci a pružnosti pokožky, chrání nás před patogeny a mnoho dalších. Mezi důležité vlastnosti těchto polymerů patří biologická rozložitelnost, biologická kompatibilita a antibakteriální aktivita. K degradaci biopolymerů dochází v důsledku působení mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy [39].

Nejběžnější rozdělení biopolymerů vychází z jejich struktury a zdroje. Podle těchto hledisek lze biopolymery rozdělit do tří skupin na polysacharidy, proteiny a mikrobiální polymery [40].

5.1 Polysacharidy

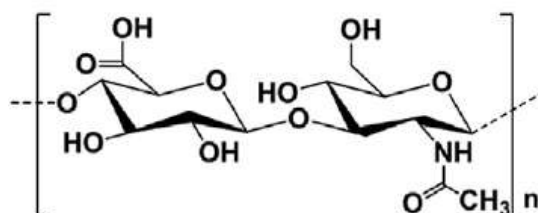
Polysacharidy se skládají z monosacharidů spojených glykosidickými vazbami. Ačkoli se vyskytují téměř ve všech živých organizmech, jejich funkce jsou omezené. Nejdůležitější funkce polysacharidů jsou zásobní a strukturální. Komerčně důležité polysacharidy se často získávají z vyšších rostlin, mořských řas a mikroorganismů. Tyto polysacharidy mohou být použity v oblasti tkáňového inženýrství [38, s. 219], [40].

5.1.1 Kyselina hyaluronová

Kyselina hyaluronová (hyaluronic acid, HA) patří do skupiny glykosaminoglykanů (GAG), což jsou přírodní, složité, nerozvětvené polydisperzní polysacharidy. Struktury GAG jsou velmi heterogenní s různou hustotou náboje a chemickými vlastnostmi [41, s. 4].

Kyselina hyaluronová je nesulfátovaný, lineární přírodní polysacharid složený z kyseliny D-glukuronové, která je spojena β -1, 4 a β -1, 3 glykosidickými vazbami s D-N-acetylglukosaminem. Má vysokou molekulovou hmotnost, která ovlivňuje její biologické

funkce a reologické vlastnosti. Kyselina hyaluronová je hlavní složkou extracelulární matrice kůže, chrupavek a sklivce a může ovlivňovat proliferaci, diferenciaci a regeneraci buněk. Koncentrace HA v mezibuněčném prostoru dosahuje až 2,5 g/l. Pro izolaci a produkci HA s vysokou molekulovou hmotností se používají živočišné tkáně. Struktura HA je uvedena na obrázku 11 [40].



Obr. 11: Struktura HA [40]

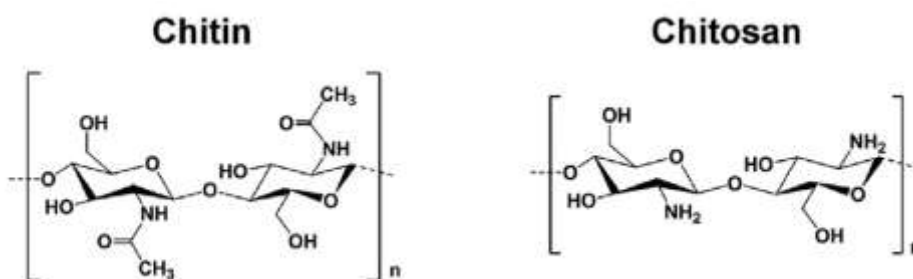
5.1.2 Chitin a chitosan

Chitin je vysoce bazický polysacharid složený z 2-acetamid-2-deoxy- β -D-glukózových zbytků spojených prostřednictvím β -1, 4 vazeb. Je nerozpustný ve vodě a většině organických rozpouštědel. Koncentrace dusíku v molekule chitinu je okolo 7 %, což jej činí užitečným chelatačním činidlem. Chitin je druhým nejhojněji se vyskytujícím přírodním polymerem po celulóze. Je obsažen v buněčných stěnách hub, v exoskeletu hmyzu a u mořských korýšů. Skořápka korýše obsahuje obecně mezi 20 % a 30 % chitinu. V přírodě se chitin vyskytuje ve formě krystalických mikrofibril [40], [41, s. 131], [42, s. 34].

Průmyslově je chitin extrahován ve dvou stupních. V první fázi je aplikován kyselý uhličitán vápenatý pro rozpuštění biologického materiálu a druhým krokem je alkalická extrakce. Pro odstranění zbývajících pigmentů z produktu se provádí odbarvení. Pro jednotlivé zdroje chitinu, se tento postup mírně liší. Výsledný chitin se dělí podle čistoty a barvy. Za účelem optimalizace vlastností chitinu se provádí proces deacetylace. Jakmile stupeň deacetylace dosahuje přibližně 50 %, mění se chitin na chitosan [43].

Chitosan je polykrystalický polymer rozpustný ve vodném kyselém prostředí. Z chemického hlediska je chitosan poly(β -[1, 4]-D-glukosamin. K rozpouštění chitosanu se nejčastěji používají vodné roztoky kyseliny octové, chlorovodíkové, mravenčí, vinné, valerové, mléčné, glykolové a citronové. Chitosan se rozpouští a chová jako polykationt při $\text{pH} < 6$,

díky protonaci aminoskupin při nízkých hodnotách pH. Jelikož se tyto kationty mohou vázat na anionická místa proteinů, vykazuje chitosan antifungální a antimikrobiální účinky. Při zásaditém pH dochází ke srážení chitosanu a tvorbě gelu, protože dochází k neutralizaci aminoskupin. Vlastnosti chitosanu závisí na molekulové hmotnosti, stupni deacetylce a na distribuci acetylových skupin v základním řetězci. Síťováním pomocí dialdehydů a karbo-diimidových sloučenin mohou být tyto charakteristiky ovlivňovány, protože kationické skupiny chitosanu snadno reagují s anionickými skupinami. Chitosan je netoxický, biologicky odbouratelný, má schopnost vázat vodu, vykazuje propustnost pro kyslík, díky nimž má široké využití [40], [41, s. 129], [42, s. 34]. Struktury chitinu a chitosanu jsou znázorněny na obrázku 12.

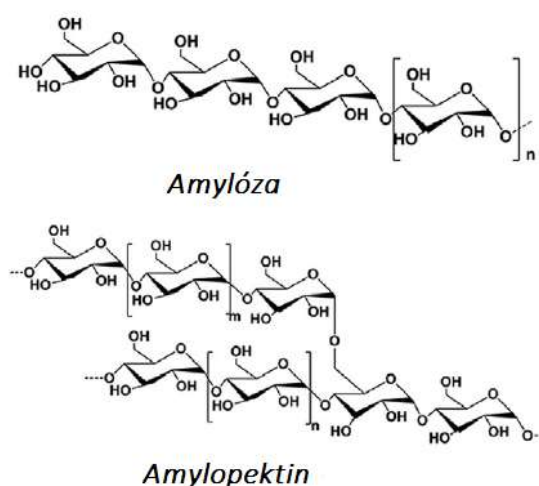


Obr. 12: Struktury chitinu a chitosanu [40]

5.1.3 Škrob

Škrob je jedním z nejrozšířenějších polysacharidů, který je produkován řadou rostlin, u kterých zastává funkci zásobárny energie. Je uložen v rostlinných chloroplastech v kořenech, stoncích a plodech plodin jako je rýže, kukuřice, brambory, pšenice a tapiok. Škrob je nerozpustný granulát složený z α -amylózy a amylopektinu. Amylóza je lineární polymer složený z glukózových zbytků spojených α -1,4-vazbami. Amylopektin obsahuje kromě α -1, 4-vazeb mezi glukózovými zbytky také α -1, 6-vazby na každé 24-30 jednotce glukózy, díky čemuž dochází k rozvětvení řetězce. Molekuly amylopektinu obsahují až 10^6 glukózových zbytků [40].

Škrobové granule jsou hydrofilní a pomocí vodíkových můstků dochází k jejich asociaci. Hydroxylové skupiny na základním řetězci mohou být oxidovány nebo redukovány a podílejí se na tvorbě těchto vodíkových můstků. Škrob může být hydrolyzován pomocí mikroorganismů nebo enzymů na glukózu a poté na oxid uhličitý a vodu [40]. Struktura amylózy a amylopektinu je uvedena na obrázku 13.



Obr. 13: Struktura amyulózy a amylopektinu

[40]

Granulovaná struktura přírodního škrobu musí být destrukturalizována před tím, než může být zpracován v tavenině. Destrukturalizovaný škrob se získává z nativního škrobu pomocí plastifikátoru nebo botnacího činidla, přičemž podíl plastifikátoru může být až 40 % z celkové hmotnosti směsi. Destrukturalizovaný škrob se chová jako termoplastický polymer, který může být zpracován konvenčními technikami. Mezi vhodné přirozeně se vyskytující škroby patří škrob kukuřičný, bramborový, pšeničný, tapiokový, rýžový, sójový a mnoho dalších [42, s. 34].

5.2 Proteiny

Monomery tvořící proteiny jsou α -aminokyseliny, které mohou existovat ve dvou konfiguracích, avšak do proteinů v živých organizmech se začleňují pouze L- α -aminokyseliny. V primárním řetězci jsou jednotlivé aminokyseliny spojeny peptidovými vazbami. Většina polypeptidových řetězců má na jednom konci volnou aminoskupinu a na druhém konci karboxyskupinu. Proteiny jsou tedy velké biologické molekuly složené z jednoho nebo více dlouhých polypeptidových řetězců. Proteiny jsou velmi pohyblivé, pružné a mají velkou stabilitu, proto tvoří skelet buněk a chrání buňky, tkáň i celé organizmy [38, s. 209, 210], [40].

5.2.1 Kolagen a želatina

Kolagen je hlavní protein pojivových tkání a tvoří přibližně 30 % celkové koncentrace bílkovin v těle. Kolagenové molekuly mají strukturu trojitě šroubovice a jsou stabilizovány vodíkovými můstky uvnitř molekul i mezi molekulami. Kovalentní síťování jednoho nebo více typů kolagenu usnadňuje agregaci do vyšších struktur, které následně tvoří kůži, kosti, šlachy, chrupavky a cévy. Zesíťovaný kolagen je uspořádán do sítí s vysoce organizovanými 3D strukturami [40].

Želatina je rozpustná sloučenina proteinů, která se získává částečnou hydrolyzou kolagenu. Vlastnosti želatiny ovlivňuje zdroj, věk zvířete a typ kolagenu. Stupeň konverze kolagenu na želatinu závisí na předběžných úpravách, na pH, teplotě a době extrakce. Tepelným zpracováním dochází ke štěpení vodíkových můstků a kovalentních vazeb a destabilizuje strukturu trojitě šroubovice kolagenu. Za účelem zlepšení mechanických vlastností lze želatinu modifikovat síťováním pomocí činidel jako je karbodiimid nebo glutaraldehyd [40].

5.2.2 Hedvábí

Hedvábí je unikátní biopolymerní přírodní protein syntetizovaný larvami bource morušového. Hedvábná nit se skládá ze dvou vláken fibrinových proteinů, jejichž primární struktura sestává hlavně z glycinu, alaninu a serinu, která jsou potažena sericinovými bílkoviny. Sericin působí jako lepidlo a váže obě vlákna dohromady. Fibroinová vlákna jsou sestavena z tisíců paralelních domén polyalaninu, které tvoří β -skládané listy a poskytují proteinu pevnost v tahu. Skládané β -listy tvoří krystalickou oblast a nekrystalická oblast je složená z mikrovláken a amorfních struktur. Polymerní řetězce hedvábných vláken jsou uloženy převážně paralelně k ose, díky čemuž vzniká silné a poměrně neroztažitelné vlákno. Při postupném odstraňování vody z koncentrovaného roztoku fibroinu vznikají nadmolekulární struktury podobné micelám. Hedvábné proteiny mohou být použity na výrobu nanovláken, membrán, gelů a prášků, které jsou vhodné pro tvorbu bariérových membrán a pro doručování léčiv [40], [44].

5.2.3 Syntetické polypeptidy

Živočišné proteiny mají určité nevýhody při biologických aplikacích. Mají špatné mechanické vlastnosti, nízkou tepelnou stabilitu, vysokou imunogenitu a vysokou enzymatickou odbouratelnost. Tyto nedostatky lze eliminovat použitím syntetických polypeptidů, což

jsou biokompatibilní a biologicky odbouratelné polymery se strukturami podobnými přírodním proteinům [40].

Například přírodní elastin je nerozpustný díky rozsáhlému síťování a to komplikuje jeho zpracování, zatímco syntetické typy jsou ve vodě snadno rozpustné a jejich primární struktura je podobná struktuře přírodního elastinu. Tyto proteiny vykazují vynikající mechanické vlastnosti [40].

5.3 Mikrobiální polymery

Do této skupiny se řadí především polysacharidy, polyestery a polyamidy. Některé z mikrobiálních polymerů jsou vyráběny fermentací komerčně a ve velkém měřítku. Genetickou modifikací mikroorganismů lze získat biopolymery s požadovanými vlastnostmi [40].

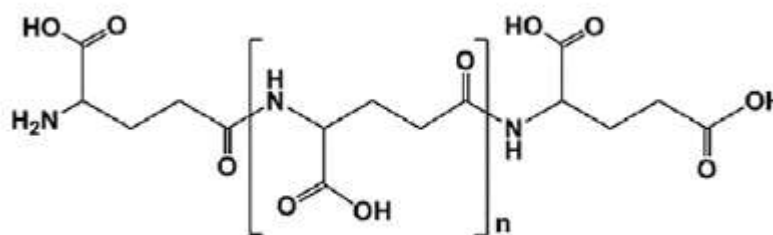
5.3.1 Kyselina poly(mléčná)

Kyselina poly(mléčná) [poly(lactic acid, PLA)] je biopolymer syntetizovaný z netoxických, obnovitelných surovin. Monomerem pro PLA je kyselina mléčná, která je syntetizována bakteriemi mléčného kvašení během fermentace. Nejčastěji jsou používány mikroorganismy rodu *Lactobacillus*. Mezi důležité parametry fermentace patří hodnota pH, teplota a rychlost cyklu [40]. Kyselinu poly(mléčnou) lze také získat polykondenzací kyseliny mléčné nebo iontovou polymerací laktidu. Samotný laktid lze vyrobit fermentací kyseliny mléčné. Výroba polykondenzací poskytuje polymery s nízkou molekulovou hmotností a odstraňování rozpouštědla je problematické [42, s. 5]. Kyselina mléčná se vyskytuje ve dvou konfiguracích (L- a D-izomer) a stereochemická struktura polymeru může být snadno modifikována pomocí výchozí směsi. Vznikají tak amorfni nebo krystalické polymery s vysokou molekulovou hmotností. Mechanické vlastnosti a krystalizační chování PLA závisí na molekulové hmotnosti a stereochemickém složení. Degradace PLA je způsobena hydrolýzou esterových vazeb a není katalyzována enzymy. Rychlost degradace závisí na velikosti, tvaru, poměru izomerů a teplotě hydrolýzy [40].

5.3.2 Kyselina poly(γ -glutamová)

Kyselina poly(γ -glutamová) [poly(glutamic acid), PGA] je biologicky odbouratelný, neimunogenní, neobvyklý anionický polypeptid obsahující jednotky D- a/nebo L-glutamové kyseliny. Monomery jsou navzájem spojeny prostřednictvím γ -amidových vazeb mezi α -aminoskupinami a γ -karboxyskupinami (Obr. 14). Mezi jednotlivými monomery mohou

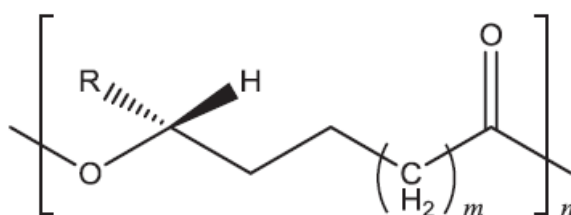
být také α -amidové vazby, ale bakteriální produkce α -PGA je obtížná. Byly popsány tři stereochemicky odlišné typy PGA: homopolymer z D-glutamátu, homopolymer složený z L-glutamátu a kopolymer obsahující D- a L-izomery. Poprvé byla PGA izolována z bakterie *Bacillus anthracis*. V dnešní době je možné získat velké množství PGA z různých druhů rodu *Bacillus*. Kyselina poly(γ -glutamová) může existovat buď ve formě volné, ve vodě nerozpustné kyseliny, nebo jako sůl s různými kationty (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ nebo Ca^{2+}), která je zcela rozpustná. Vzniklé polymery s vysokou molekulovou hmotností jsou obtížně modifikovatelné chemickými činidly. Mezi důležité vlastnosti PGA patří netoxičita, biologická rozložitelnost, hydrofilita a vysoká viskozita i při nízkých koncentracích. Funkce PGA závisí na organismu, prostředí a také na tom, zda je vázaná na peptidoglykan [40], [45].



Obr. 14: Struktura PGA [40]

5.3.3 Polyhydroxyalkanoáty

Polyhydroxyalkanoáty (polyhydroxyalkanoates, PHA) jsou biokompatibilní a biologicky rozložitelné sloučeniny s termoplastickými vlastnostmi. Jsou to polyester hydroxyalkanových kyselin, které se liší jednak polohou hydroxylové skupiny ve vztahu ke karboxyskupině a také délkou vedlejšího alkylového řetězce. Vedle lineárních a rozvětvených kyselin byly popsány také kyseliny obsahující halogenové nebo aromatické postranní řetězce. Obecně platí, že PHA z monomerů s krátkým řetězcem jsou křehké a s rostoucí délkou řetězce monomeru se stávají pružnějšími [42, s. 12]. Jejich molekulová hmotnost závisí na zdroji a podmínkách růstu. Mnoho mikroorganismů produkuje PHA za podmínek s omezeným zdrojem dusíku a fosforu a za přebytku zdroje uhlíku. Pro výrobu PHA jsou využívány bakterie *Ralstonia eutropa*, *Alcaligenes caviae*, *Pseudomonas putida* a *Escherichia coli* [40]. Obecná struktura PHA je na obrázku 15.



Obr. 15: Obecná struktura PHA [42, s. 12]

Nejlépe prozkoumaný PHA je poly(3-hydroxybutyrát) (PHB), jehož mechanické vlastnosti jsou velmi podobné běžným plastům, jako je polyetylen a polypropylen. PHB může být zpracován vytlačováním, tvarováním, spřádáním do vláken a může tvořit filmy. Je však méně krystalický a pružný. Navzdory četným výhodám PHB dosud nenahradil konvenční plasty ve velkém měřítku, a to kvůli vysokým nákladům [40].

5.3.4 Bakteriální celulóza

Celulóza je nejrozšířenějším přírodním polysacharidem složeným z β -(1 \rightarrow 4)-D-glukózy a nachází se především v rostlinných stěnách. Je to komplexní polysacharid podobný škrobu, ovšem ve srovnání s ním je odolnější vůči hydrolýze díky silnějším vodíkovým vazbám. Přírodní celulóza nemůže být termoplasticky zpracována vzhledem k tomu, že její teplota rozkladu je nižší než teplota tání. Modifikace nativní celulózy umožňuje její použití jako termoplastu [41, s. 59], [42, s. 32].

Bakteriální celulóza (BC) má chemickou strukturu stejnou jako rostlinná celulóza. Je produkována bakteriemi octového kvašení v syntetickém i nesyntetickém prostředí prostřednictvím oxidační fermentace různých cukrů, které slouží jako zdroj uhlíku. Při stacionární kultivaci vzniká na povrchu kapalného média gel nebo blána z celulózy. Na rozdíl od rostlinné celulózy tvoří BC dvě krystalické formy, má vyšší čistotu, vyšší stupeň polymerace a větší pevnost v tahu. Strukturu BC tvoří fibrily složené z monomerů glukózy, které tvoří vláknitou síť s velkým povrchem a porézností. Tato síť může být použita jak v přirozeném stavu jako gelovitý materiál, tak za horka lisovaná do suchého listu nebo lyofilizovaná. Síť BC mohou také tvořit kompozity s jinými materiály. Díky vlastnostem BC jako je biokompatibilita, mechanická pevnost, vysoká čistota a vysoký obsah vody, může být BC použita ve farmacii. Vysoké náklady, nízké výnosy a špatná degradace BC v živých organizmech avšak omezily průmyslovou výrobu a komerční využití BC [40], [41, s. 297].

6 INTERAKCE MEZI TENZIDY A POLYMERY

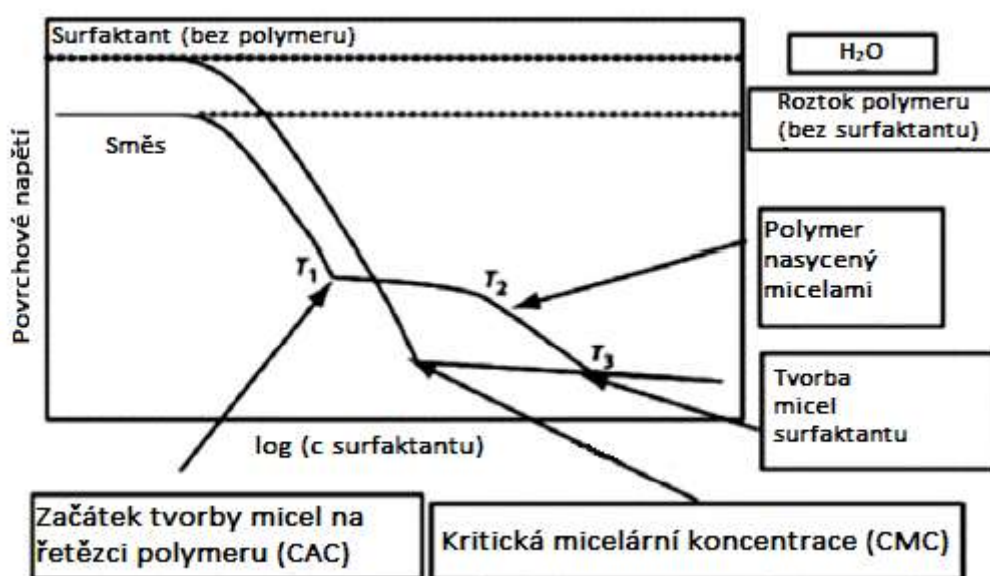
Směsi polymerů a tenzidů jsou využívány v širokém spektru aplikací a jejich chování v roztoku i na rozhraní je velmi zajímavé. Tyto systémy mohou být použity v potravinářské technologii, kosmetice, při řízeném dodávání léčiv a pro stabilizaci disperzních systémů (emulze a pěny), kde ovlivňují reologické vlastnosti, stabilizaci a povrchovou adsorpci [46], [47].

Mezi tenzidy a polymery může docházet k relativně slabým interakcím, a to mezi polymerními řetězci a hydrofilními skupinami tenzidu, nebo k silným elektrostatickým interakcím mezi polyelektrolytem a opačně nabitou hydrofilní hlavou amfifilní molekuly tenzidu. V některých systémech mohou být převažující také hydrofobní interakce mezi polymery a příslušnými tenzidovými řetězci. Hlavním nástrojem pro studium vlastností na rozhraní vzduch/roztok je povrchové napětí [48]. Interakce polymer/surfaktant závisí na různých aspektech, a to především na hustotě náboje řetězců, hydrofobním a iontovém charakteru tenzidu a silových poměrech mezi řetězci polymeru a molekulami nebo micelami surfaktantu [46]. Pokud polymer a povrchově aktivní činidlo interagují v roztoku, tvoří obvykle strukturu podobnou náhrdelníku, který je tvořen micelami tenzidu navázanými na polymerním řetězci [5, s. 165], [48]. Z makroskopického hlediska mohou výsledné systémy zaujímat různé stavy, jako komplexy, sraženiny a gely. Adsorpční chování těchto systémů je dáno řadou faktorů, mezi které patří povrchová aktivita polymeru, interakce mezi povrchově aktivní látkou a polymerem na rozhraní, konformace a tuhost polymerního řetězce, typ surfaktantu (HLB a náboj), povaha rozhraní (voda/vzduch, voda/olej, voda/pevná látka), pH, iontová síla, teplota a typ vznikajících agregátů [46], [48].

Systémy polymer/tenzid lze rozdělit podle typu polymeru do dvou skupin. Do první skupiny patří neionické polymery, u kterých převažují hydrofobní interakce nebo slabé interakce s hydrofilními skupinami. Do druhé skupiny patří polyelektrolyty, kde převládají silné elektrostatické interakce s hlavovými skupinami povrchově aktivních látek, a významnou roli zde ovšem hrají také hydrofobní interakce [48]. Potenciální interakce mezi tenzidy a polymery mohou být studovány pomocí mnoha technik, kromě měření povrchového napětí jde například o měření zeta potenciálu/elektroforetické mobility, dynamického a statického rozptylu světla, viskozity, rozptylu neutronů, rentgenové difrakce, turbidimetrie, kalorimetrie a měření vodivosti [46].

6.1 Interakce s neionickým polymerem

V systému neionického polymeru s ionickým tenzidem dochází pouze k slabým interakcím. Na obr. 16 je znázorněna závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu v a bez přítomnosti polymeru. V případě jednoduchých tenzidových roztoků a jejich směsí dochází s jejich zvyšující se koncentrací k charakteristickému poklesu povrchového napětí, až do oblasti počátku tvorby micel (CMC). V grafu závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu při konstantní koncentraci polymeru existují tři body, které jsou konvenčně označovány jako T_1 , T_2 a T_3 , jak je znázorněno na obrázku 16 [48].



Obr. 16: Závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu bez a v přítomnosti polymeru [48]

V oblasti T_1 dochází k interakcím mezi povrchově aktivní látkou a polymerem a je označována jako kritická agregační koncentrace (critical aggregation concentration, CAC), která je nižší než kritická micelární koncentrace příslušné povrchově aktivní látky. Při dalším zvyšování koncentrace tenzidu dochází k nasycení polymerního řetězce agregáty surfaktantu (tato koncentrace je označována jako T_2). Při dalším zvyšování koncentrace povrchově aktivní látky již nedochází k vazbě na polymerní řetězec, a proto je povrchové napětí opět snižováno, dokud není dosaženo T_3 , oblasti odpovídající tvorbě volných micel a tedy kritické micelární koncentraci daného systému [48]. Hodnota T_3 systému je obvykle vyšší než hodnota CMC samotného surfaktantu [5, s. 125], [47].

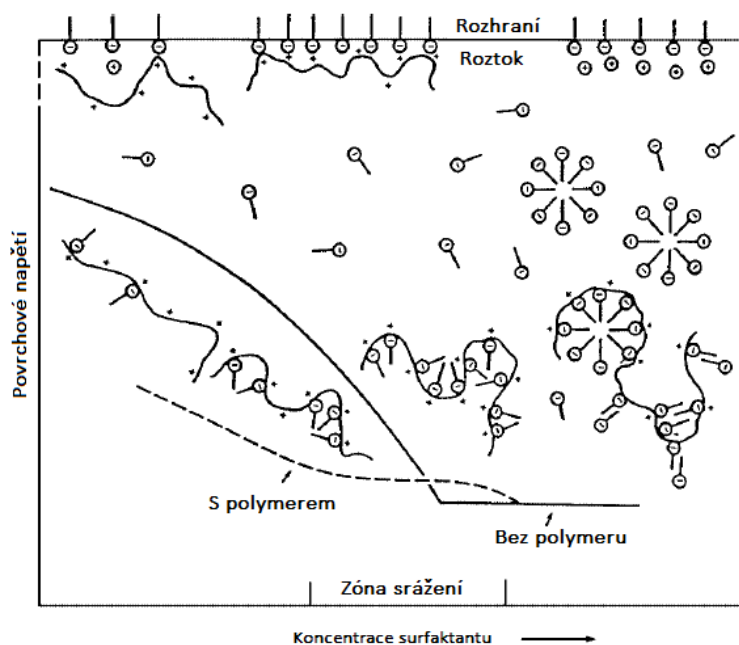
Vzhledem k tomu, že T_1 je obecně nižší než CMC tenzidu, lze konstatovat, že adsorbovaný nebo agregovaný stav surfaktantu na polymeru je energeticky výhodnější než tvorba volných micel [5, s. 125]. V oblasti mezi T_1 a T_2 je povrchové napětí téměř konstantní nebo se snižuje jen pomalu, protože se agregáty surfaktantu tvoří na řetězci polymeru. Z obr. 16 je také patrné, že v oblasti nízkých koncentrací (koncentrace $< T_1$) je povrchové napětí směsi nižší než povrchové napětí roztoku samotného tenzidu, což znamená, že polymer sám o sobě vykazuje povrchovou aktivitu [49].

Bylo prokázáno, že hodnota T_1 je jen slabě závislá na množství polymeru v roztoku. Na druhou stranu hodnota T_2 , která představují nasycení polymerního řetězce, a hodnota T_3 jsou přímo úměrné koncentraci polymeru. Přítomnost solí a zvýšení délky hydrofobního řetězce surfaktantu výrazně snižuje hodnotu T_1 a asociace se objevuje při nižší koncentraci tenzidu. Byla prokázána také skutečnost, že neionické polymery mnohem snáze reagují s anionickými surfaktanty než s kationickými, a reakce s neionickými tenzidy je velmi omezená [5, s. 125, 126, 155, 156].

6.2 Interakce s polyelektrolytem

V případě interakcí nabitých polymerů s tenzidy má zásadní význam typ náboje. Je třeba zdůraznit, že pokud jsou náboje polymeru a tenzidu stejné, interakce mezi nimi budou slabé nebo žádné. V případě opačně nabitých polymerů a tenzidů lze naopak očekávat velmi silné interakce, které jsou pro praktické aplikace velmi významné [5, s. 172]. Ionické povrchově aktivní látky reagují snadno s opačně nabitými skupinami polyelektrolytů v důsledku kombinace elektrostatických a hydrofobních interakcí. Stejně jako u neionických polymerů dochází k vazbě až v okamžiku, kdy koncentrace tenzidu dosáhne CAC. Polyelektrolyt působí jako protiiont a CAC je zpravidla mnohem nižší než CMC v nepřítomnosti elektrolytu. Poměr CAC/CMC se zvyšuje se zvyšující se iontovou silou roztoku. Schopnost polyelektrolytu působit jako protiiont závisí na jeho struktuře a poměr CAC/CMC klesá s rostoucí hustotou náboje polyelektrolytu. Přítomnost hydrofobních skupin polymeru vede ke snížení poměru CAC/CMC, protože jsou tyto skupiny začleňovány do vznikajících agregátů. V tomto případě je CAC silně závislá na koncentraci polyelektrolytu v roztoku [50]. Vazba povrchově aktivních látek na polyelektrolyt je doprovázena konformačními změnami, ke kterým může docházet v závislosti na molekulové struktuře a složení. Tyto komplexy mění svůj stav v závislosti na poměru nábojů S/P, kde P je počet ionizovaných skupin polymeru a S je počet ionizovaných skupin tenzidu. V první fázi je poměr S/P < 1 ,

koncentrace surfaktantu je nižší než CMC a kooperativně se váže na polymer. Roztok vznikajících komplexů je jednofázový a komplex nese náboj polymeru. Ve druhé fázi dochází k neutralizaci náboje polymeru a poměr $S/P = 1$, komplex se stává nerozpustným a dochází k jeho vysrážení. Vysrážený komplex může vykazovat uspořádanou vnitřní strukturu, která může být lamelární, šestihránná nebo kubická, v závislosti na systému. Se zvyšující se koncentrací tenzidu je poměr $S/P > 1$, dochází k postupné tvorbě micel na sraženém komplexu a k jeho resolubilizaci, v roztoku, vznikají také volné micely surfaktantu. V této fázi nese komplex náboj tenzidu [50], [51]. Jednotlivé fáze jsou znázorněny na obrázku 17.



Obr. 17: Fáze interakcí tenzidu s opačně nabitým polymerem

[49]

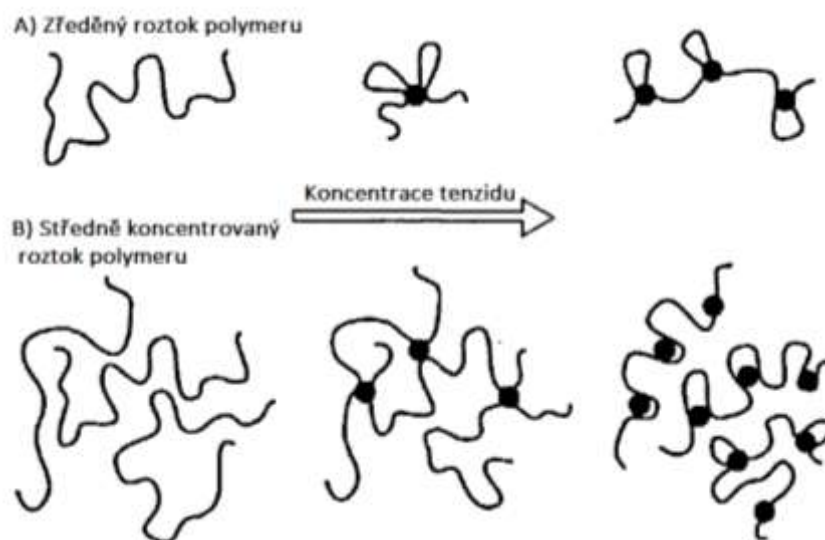
Chování těchto systémů se může ještě lišit v závislosti na konkrétní kombinaci polymeru a tenzidu ve směsi. Například u dvojice kationický tenzid/anionický polymer mají křivky závislosti povrchového napětí na koncentraci surfaktantu podobný celkový trend, jako u systémů s neionickým polymerem, avšak existují zde některé důležité rozdíly. Prvním z nich je poloha T_1 , která je závislá na koncentraci polymeru. Druhým rozdílem je poloha T_3 , která je jen o málo vyšší než CMC čistého surfaktantu. Posledním rozdílem je necitlivost hodnoty CMC na celkovou koncentraci polymeru. Na druhou stranu, v případě interakce anionický tenzid/kationický polymer je závislost povrchového napětí systému zcela odlišná

a má čtyři zlomové body. Poloha T_1 je nezávislá na koncentraci polymeru a hodnota CMC je pouze mírně vyšší. Nejvýraznějším rozdílem je pík na křivce povrchového napětí, k němuž dochází při vyšších koncentracích tenzidu se zvyšující se koncentrací polymeru [48].

6.3 Reologické vlastnosti systémů tenzid/polymer

V důsledku interakcí mezi tenzidy a polymery může docházet k dramatickým změnám fyzikálních a chemických vlastností roztoku. Tyto změny jsou nejvíce patrné při koncentracích tenzidu těsně nad CAC, protože dochází k částečné neutralizaci náboje systému, což způsobuje změnu konformace polymerního řetězce [52], [53].

Ve zředěných roztocích polymeru může navázání tenzidu způsobit „skládání“ polymerních řetězců kolem agregátů tenzidu. Tyto intrapolymerní interakce následně způsobí snížení viskozity. Na druhou stranu, v koncentrovanějších systémech mohou tenzidové agregáty posilovat již existující vazby mezi segmenty na různých místech polymerní molekuly, což vede ke zvýšení viskozity [53]. Oba případy jsou znázorněny na obrázku 18. Při vysokých koncentracích tenzidu dochází k opětovnému snížení viskozity, což lze vysvětlit solubilizací hydrofobních částí polymeru do micel [52].



Obr. 18: Chování polymerních řetězců v závislosti na koncentraci tenzidu [52]

Zásadní význam má opět i náboj polymeru a tenzidu. V případě opačně nabitých složek dochází primárně k navázání tenzidu na polymerní řetězec prostřednictvím hydrofilní hlavy, alkylová část pak směřuje do roztoku a tenzid není termodynamicky stabilní. Díky to-

mu dochází k přitahování dalších hydrofobních řetězců tenzidu a tvorbě termodynamicky stabilního prostředí. Následkem tohoto chování je přesmyk polymerních řetězců a zmenšení jejich velikosti, což vede ke snížení viskozity roztoku [53].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍLE PRÁCE

Cíle překládané diplomové práce byly:

- příprava vodných roztoků jednotlivých tenzidů a jejich směsí,
- studium agregačního chování připravených roztoků v závislosti na pH,
- příprava systémů na bázi chitosan/tenzid a zhodnocení jejich vzájemných interakcí při různém pH,
- diskuze dosažených výsledků.

8 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ZAŘÍZENÍ A POSTUPY

8.1 Použité chemikálie

Octan sodný čistý ($C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$), Lachema n.p. Brno

Kyselina octová ledová p.a. ($C_2H_4O_2$)

Dioktyl sulfosukcinát sodný 98 %, Aldrich

Poloxamer 188, Sigma

Chitosan (nízká molekulová hmotnost), Aldrich

Fosfátový pufr (pH 7), Penta

Ftalátový pufr (pH 4), Penta

8.2 Použité přístroje a pomůcky

Analytické váhy Sartorius Basic 110 S

Magnetické míchadlo Lavat Chotutice

Tenziometr Easy Dyne Krüss

Termostat Thermo HAAKE C 10

Sušárna Memmert ULM 400

Bateriový pH metr CPH 51 s kombinovanou pH elektrodou HC 103

Magnetické míchadlo MAGNETIC STIRRER HI 190 M

Detektor intenzity rozptylu světla Zetasizer Nano series

Ruční stopky

Parafilm M Laboratory Seal film

Reometr BROOKFIELD DV - III ULTRA se spindlem SC4-18

Mikropipety Eppendorf reaserch plus

Laboratorní sklo (kádinky, odměrné baňky, pipety, odměrné válce, misky, frity S3, filtrační baňky)

8.3 Stanovení sušiny

Sušina chitosanu a dioktyl sulfosukcinátu sodného byla stanovena následovně. Byly naváženy 3 g vzorku s přesností na 0,0001 g do dvou předem vysušených a zvážených váženek s víčkem. Vzorky byly sušeny při teplotě 102 °C do konstantní hmotnosti. Sušina byla vypočítána z následujícího vzorce (25).

$$S = \frac{m_s}{m_p} \cdot 100 \quad (25)$$

Kde

S sušina [%]

m_s hmotnost vysušeného vzorku [g]

m_p hmotnost nevysušeného vzorku [g]

Hodnota sušiny pro chitosan činila 92,36 %, pro dioktyl sulfosukcinát sodný 97,65 %. Sušina Poloxameru 188 nebyla stanovena vzhledem k nízkému bodu tání daného polymerního tenzidu.

8.4 Příprava pufrů o pH 4 a 5

Pro jednotlivá měření byly připraveny acetátové pufrы o pH 4 a 5 smícháním 0,2 M roztoku kyseliny octové a 0,2 M roztoku octanu sodného podle návodu uvedeného v [54]. Jednotlivé složky byly smíchány v poměrech uvedených v tabulce 3.

Tab. 3: Poměry pro přípravu acetátových pufrů [54]

pH	0,2 M kyselina octová [ml]	0,2 M octan sodný [ml]
4	820	180
5	295	705

U připravených roztoků pufrů bylo kontrolováno pH pomocí bateriového pH metru, který byl kalibrován fosfátovým a ftalátovým pufrem.

8.5 Příprava zásobních roztoků tenzidů

8.5.1 Příprava roztoku Poloxameru 188

Pro stanovení micelárních parametrů P188 bylo připraveno 100 ml zásobního roztoku o koncentraci 5 hm. % (odpovídá 6 mmol/l pro Mw Poloxameru 188~8400 g/mol) navážením vypočítaného množství s přesností na 0,0001 g. Navážka byla rozpuštěna v destilované vodě, případně pufru o daném pH a po rozpuštění byl vzorek kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn po rysku.

8.5.2 Příprava roztoku dioktyl sulfosukcinátu sodného

Pro stanovení kritické micelární koncentrace DSS bylo připraveno 200 ml zásobního roztoku o koncentraci 1 hm. % (odpovídá 22 mmol/l pro Mw DSS 444,56 g/mol) navážením vypočítaného množství s přesností na 0,0001 g. Navážka vzorku byla rozpuštěna v destilované vodě, resp. pufru o daném pH za mírného zahřívání. Rozpuštěný vzorek byl ochlazen, kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn po rysku.

8.5.3 Příprava roztoků směsí tenzidů DSS:P188

Zásobní roztoky směsí tenzidů byly připraveny smícháním roztoku DSS a P188 tak, aby výsledná koncentrace roztoku byla 1 %. Jednotlivé roztoky tenzidů byly připraveny navážením příslušného množství DSS a P188 s přesností na 0,0001 g. Navážky byly rozpuštěny za mírného zahřívání. Roztoky byly smíchány a převedeny do 100 ml odměrné baňky, která byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Koncentrace roztoků směsí byla počítána pomocí směšovací rovnice (26). Roztoky v pufrách pH 4 a 5 byly připraveny stejným způsobem. Poměry v roztocích DSS:P188 činily 1:1 ($x_{DSS} 0,5$), 3:7 ($x_{DSS} 0,3$) a 7:3 ($x_{DSS} 0,7$).

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_3 \cdot V_3 \quad (26)$$

Kde

- c_1 koncentrace roztoku DSS [%]
- V_1 objem roztoku DSS [l]
- c_2 koncentrace roztoku P188 [%]
- V_2 objem roztoku P188 [l]
- c_3 koncentrace roztoku směsi [%]

V_3 objem roztoku směsi [l]

8.6 Stanovení kritické micelární koncentrace jednotlivých tenzidů a jejich směsí

Hodnoty CMC byly stanoveny měřením povrchového napětí, za použití metody Wilhelmyho destičky při teplotě $25\pm 3^\circ\text{C}$. Z jednotlivých zásobních roztoků byly připraveny pracovní roztoky do 50 ml odměrných baněk. Ze zásobního roztoku P188 byly dle zředovací rovnice (27) připraveny pracovní roztoky o koncentracích od 0,005 do 2 % (odpovídá 0,006 do 2,4 mmol/l). Ze zásobního roztoku DSS byly připraveny pracovní roztoky o koncentracích od 0,001 do 0,8 % (odpovídá 0,02 do 18 mmol/l). Ze zásobních roztoků směsí tenzidů byly připraveny pracovní roztoky o koncentracích v příslušném rozsahu (pro x_{SDS} 0,5 od 0,05 do 6 mmol/l, x_{SDS} 0,3 od 0,03 do 2,3 mmol/l, x_{SDS} 0,7 od 0,04 do 4,9 mmol/l). Jednotlivé roztoky byly přelity do misek tenziometru a po ustálení bylo měřeno povrchové napětí (hodnoty byly přístrojem automaticky počítány z 5 měření). Hodnoty CMC pak byly stanoveny vždy ze dvou sérií vzorků.

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (27)$$

Kde

c_1 koncentrace zásobního roztoku [mol/l]

V_1 objem zásobního roztoku [l]

c_2 koncentrace pracovního roztoku [mol/l]

V_2 objem pracovního roztoku [l]

V případě samotného Poloxameru 188 bylo prováděno měření povrchového napětí i při vyšších teplotách za účelem ověření vlivu teploty na proces micelizace. Ze zásobního 5% roztoku byla připravena řada pracovních roztoků v koncentračním rozmezí od 0,005 do 1 %. Měření probíhalo při teplotách $35\pm 2^\circ\text{C}$ a $45\pm 2^\circ\text{C}$. Měřený roztok byl přelit do misky od tenziometru, vytemperován na požadovanou teplotu a poté bylo měřeno povrchové napětí. Aparatura přístroje pro tenziometrické měření je na obrázku 19.



Obr. 19: Tenziometr s připojeným termostatem

8.7 Měření velikosti částic

Velikost částic byla měřena na přístroji Zetasizer Nano series na základě dynamického rozptylu světla. Získaná data byla zaznamenávána a vyhodnocována pomocí programu Zetasizer Software. Pro měření velikosti částic byly připraveny roztoky jednotlivých vzorků o koncentraci odpovídající dvojnásobné hodnotě CMC. Pro ředění vzorků byla použita dvakrát filtrovaná destilovaná voda, připravená pomocí stříkačkového filtru VWR (velikost pórů 0,2 μm). Vzorky byly připraveny smícháním 0,5 ml roztoku vzorku s 1 ml filtrované destilované vody. Pro měření byla použita polystyrenová kyveta DTS0012, která byla uzavřena víčkem. Vlastní měření vzorku probíhalo ve třech opakováních při teplotě $25\pm 3^\circ\text{C}$.

8.8 Studium interakcí ve směsi tenzid/chitosan

Pro sledování interakcí mezi tenzidem a biopolymerem byly připraveny roztoky na bázi Poloxamer 188/chitosan a dioktyl sulfosukcinát sodný/chitosan při pH 4 a 5, které byly studovány pomocí měření povrchového napětí, viskozity a zeta potenciálu.

8.8.1 Příprava roztoku chitosanu

Bylo připraveno 500 ml roztoku chitosanu o koncentraci 0,01 % v pufru pH 4 nebo pH 5, navážením 0,05 g chitosanu s přesností na 0,0001 g. K navážce bylo přidáno přibližně

400 ml daného pufru, kádinka byla překryta parafilmem a vzorek byl míchán 24 hodin. Druhý den byl vzorek kvantitativně převeden do 500 ml odměrné baňky a doplněn příslušným pufrem po rysku. Takto připravený roztok byl filtrován přes fritu S3 (střední velikost pórů 15-40 μm).

8.8.2 Příprava roztoku dioktyl sulfosukcinátu sodného

Bylo připraveno 50 ml roztoku DSS o koncentraci 50 mM. Vypočtené množství (dle rovnice 28) bylo naváženo s přesností na 0,0001 g a následně za mírného zahřívání rozpuštěno v příslušném pufru. Po rozpuštění a ochlazení byl roztok kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn příslušným pufrem po rysku.

$$m = V \cdot c \cdot M \quad (28)$$

Kde

m hmotnost DSS [g]

V objem roztoku [l]

c koncentrace roztoku [mol/l]

M molekulová hmotnost DSS [g/mol]

8.8.3 Příprava roztoku Poloxameru 188

Bylo připraveno 50 ml roztoku P188 o koncentraci 1 % (odpovídá 1,2 mmol/l) navážením 0,5 g vzorku P188 s přesností na 0,0001 g. Navážené množství bylo rozpuštěno v příslušném pufru. Po rozpuštění byl roztok kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn příslušným pufrem po rysku.

8.8.4 Měření povrchového napětí

Pracovní roztoky pro měření povrchového napětí byly připraveny smícháním 50 ml 0,01% roztoku chitosanu a příslušného objemu roztoku tenzidu (DSS nebo P188), který odpovídal požadované koncentraci. Koncentrace připravených roztoků tenzidů byly v rozmezí od 0,0005 mmol/l do 0,6 mmol/l pro DSS a v rozmezí od 0,03 % do 0,2 % (odpovídá 0,04 do 0,24 mmol/l) pro P188. Směs chitosanu s příslušným tenzidem byla míchána po dobu 10 minut, následně byla převedena do misky od tenziometru a po ustálení bylo měřeno povrchové napětí (při teplotě $25 \pm 5^\circ\text{C}$). Měření bylo provedeno stejně pro systémy P188/chitosan a DSS/chitosan při pH 4 a 5.

8.8.5 Měření viskozity

Pro měření viskozity byly použity roztoky připravené pro měření povrchového napětí (kapitola 8.8.4). Do nádoby reometru bylo nalito přibližně 8 ml vzorku, nádoba byla umístěna do kalibračního pouzdra, k němuž bylo připevněno teplotní čidlo. Měření bylo prováděno na viskozimetru Brookfield (Obr. 20) při 200 rpm za použití spindlu SC4-18 při teplotě $25\pm 5^\circ\text{C}$. Stejným způsobem byl proveden experiment pro všechny systémy, tedy P188/chitosan a DSS/chitosan při pH 4 a 5. Hodnoty viskozity jsou průměrem ze dvou stanovení.



Obr. 20: Viskozimetr Brookfield

8.8.6 Měření zeta potenciálu

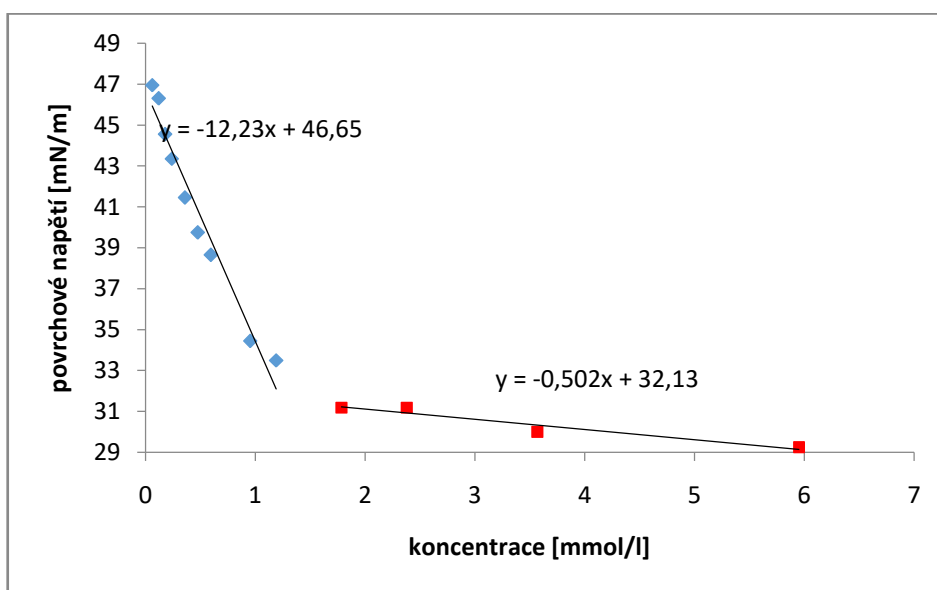
Pro měření zeta potenciálu byly použity vzorky připravené pro měření povrchového napětí (kapitola 8.8.4), které byly naředěny dvakrát filtrovanou destilovanou vodou (připravenou pomocí stříkačkového filtru VWR o velikosti pórů $0,2\ \mu\text{m}$). Roztoky na bázi DSS/chitosan byly připraveny smícháním $6\ \mu\text{l}$ vzorku se 3 ml filtrované destilované vody, roztoky P188/chitosan byly připraveny smícháním $0,5\ \text{ml}$ vzorku s 5 ml filtrované destilované vody. Měření zeta potenciálu probíhalo při teplotě $25\pm 5^\circ\text{C}$, hodnoty byly průměrem ze tří měření ve dvou sériích vzorků.

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 Stanovení kritické micelární koncentrace tenzidů a jejich směsí

Kritická micelární koncentrace (CMC) tenzidů a jejich směsí je důležitá vlastnost, charakteristická pro daný systém, která má zásadní význam pro praktické aplikace. Díky stanovení hodnoty CMC je možno lépe porozumět agregačnímu chování jednotlivých tenzidů i jejich směsí.

Kritické micelární koncentrace anionického tenzidu DSS, neionického tenzidu P188 a jejich směsí byly stanoveny pomocí měření povrchového napětí metodou Wilhelmyho destičky. Zjištěné hodnoty povrchového napětí byly vyneseny do grafu jako funkce koncentrace daného tenzidu nebo směsi. Hodnoty CMC byly odečteny jako průsečíky směrnic jednotlivých částí grafů. Na obrázku 21 je vzorový graf pro výpočet hodnoty CMC, která byla počítána vždy jako průměr ze dvou měření.



Obr. 21: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci směsi tenzidů ($x_{DSS} = 0,5$) v destilované vodě

V tabulkách 4 až 6 jsou uvedeny hodnoty CMC, minimálního povrchového napětí γ_{MIN} , parametr β , X_M (molární zlomek tenzidu DSS ve směsné micelě), koncentrace tenzidu na rozhraní Γ a plocha a připadající na molekulu tenzidu pro DSS, P188 a jejich směsí ve vodě a v pufrch pH 4 a 5. Z výsledků je patrné, že hodnota kritické micelární koncentrace polymerního neionického tenzidu P188 (0,15 mM) ve vodném prostředí je o jeden řád nižší

než u DSS (2,15 mM). S rostoucí iontovou silou byl patrný výrazný pokles CMC pro anionický dioktyl sulfosukcinát, který v případě iontové síly 0,141 mol/l činil až 85 %. Výsledná hodnota 0,33 mM je řádově srovnatelná s CMC Poloxameru 188. Tento pokles je způsoben citlivostí ionických tenzidů na přítomnost iontů v roztoku, díky čemuž dochází ke snížení elektrostatického odpuzování hydrofilních skupin a snazší tvorbě micel [8]. U neionického P188 nebyl pozorován výraznější vliv iontové síly na CMC, což je v souladu s obecným předpokladem.

Hodnoty CMC pro P188 uvedené v literatuře jsou rozdílné v závislosti na použité metodě stanovení. Například Schmolka [55] ve své studii stanovil CMC P188 ve vodě pomocí měření povrchového napětí v rozmezí 0,1–0,2 % wt. (0,11–0,23 mM), což odpovídá i našim výsledkům (0,15 mM). Na druhou stranu, Olea a spol. [21] ve své práci uvádí hodnotu CMC pro P188 ve vodě 0,44 mM, přičemž tato hodnota byla získána fluorescenční metodou. Podobné rozdíly v hodnotách CMC získaných různými postupy můžeme sledovat i u anionického dioktyl sulfosukcinátu sodného. Cheng a kol. [56] uvádí ve své práci srovnání výsledků dvou experimentálních metod, kdy byly stanoveny hodnoty CMC 2,4 mM (tenziometrické měření) a 3,7 mM (fluorescenční metoda). V další studii Sansanwala [57] byla tenziometricky zjištěná hodnota CMC 2,65 mM. Z tabulky 4 je patrné, že námi stanovená hodnota kritické micelární koncentrace DSS ve vodě byla poněkud nižší, a to 2,15 mM.

Hodnoty adsorpce na rozhraní Γ byly ve všech případech nejnižší u P188, což odpovídá také největší ploše rozhraní připadající na molekulu tenzidu. Hodnota a připadající na molekulu P188 byla největší ve vodě (3,01 nm²) a s rostoucí iontovou silou došlo k poklesu až na 1,62 nm². Podobně, v práci Pepiče a kol. [58] byl sledován pokles hodnoty a s nárůstem iontové síly u kopolymeru F127, kdy ve vodě byla naměřena hodnota 3,43 nm² a při pH 6,5 (iontová síla 0,5) hodnota 1,98 nm². Na základě úvahy ze stejné studie lze odhadovat celkovou plochu molekuly. Vzhledem k tomu, že plocha jedné propylenoxidové skupiny zaujímá 0,11 nm² a tenzid P188 jich obsahuje v průměru 30, lze počítat s celkovou plochou molekuly 3,3 nm², což je v souladu s naší hodnotou (Tab. 4).

V případě DSS byl sledován opačný trend, tedy nárůst plochy a se zvyšující se iontovou silou. Ve studii Chenga a kol. [56] byla plocha připadající na jednu molekulu DSS 1,28 nm², což je více než pětinasobná hodnota v porovnání s naším měřením. Nižší hodnota a v našem případě indikuje těsnější uspořádání molekul tenzidu na rozhraní voda/vzduch. Tento fakt byl potvrzen také hodnotou adsorpce Γ , která byla ve srovnání se zmíněnou studií vyšší u našeho systému. U jednotlivých směsí byly průměrné hodnoty plo-

chy rozhraní připadající na jednu molekulu $0,33 \text{ nm}^2$ (ve vodě), byla $0,32 \text{ nm}^2$ (pro pH 4) a byla $0,36 \text{ nm}^2$ (pro pH 5).

Tab. 4: Micelární parametry tenzidů a jejich směsí v destilované vodě

Molární zlomek DSS (x_{DSS})	CMC [mM]	γ_{MIN} [mN/m]	β	X_{M}	Γ [mol/m ²]	a [nm ²]
0	0,15±0,01	45,3±1,9	-	-	$5,51 \cdot 10^{-7}$	3,01
0,3	0,55±0,03	32,8±0,0	0,54	0,05	$4,43 \cdot 10^{-6}$	0,37
0,5	1,24±0,02	29,0±0,3	0,65	0,19	$6,63 \cdot 10^{-6}$	0,25
0,7	1,05±0,06	28,8±0,2	0,72	0,22	$4,64 \cdot 10^{-6}$	0,36
1	2,15±0,00	26,1±0,1	-	-	$7,30 \cdot 10^{-6}$	0,23

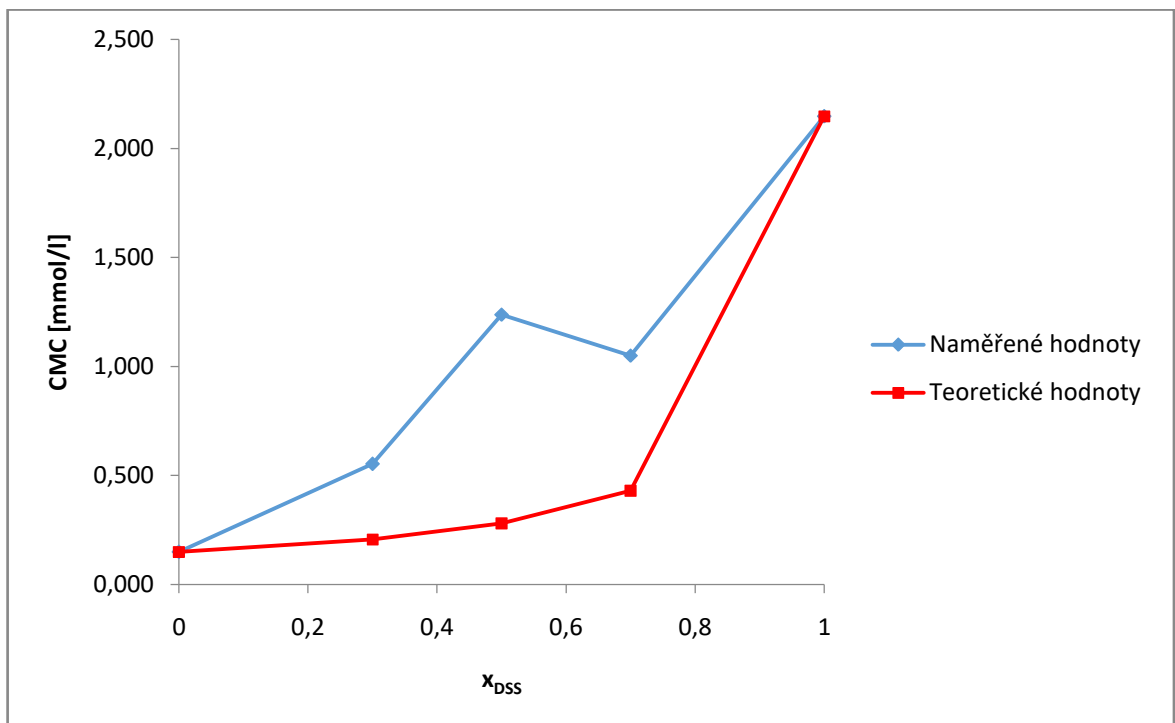
Tab. 5: Micelární parametry tenzidů a jejich směsí v pufru pH 4 (iontová síla 0,036 mol/l)

Molární zlomek DSS (x_{DSS})	CMC [mM]	γ_{MIN} [mN/m]	β	X_{M}	Γ [mol/m ²]	a [nm ²]
0	0,14±0,01	43,9±0,0	-	-	$7,72 \cdot 10^{-7}$	2,15
0,3	0,42±0,00	25,8±0,1	0,69	0,19	$5,52 \cdot 10^{-6}$	0,30
0,5	0,60±0,00	25,1±0,0	1,28	0,53	$4,98 \cdot 10^{-6}$	0,33
0,7	0,49±0,01	25,2±0,0	1,83	0,60	$5,24 \cdot 10^{-6}$	0,32
1	0,43±0,00	25,1±0,1	-	-	$5,39 \cdot 10^{-6}$	0,31

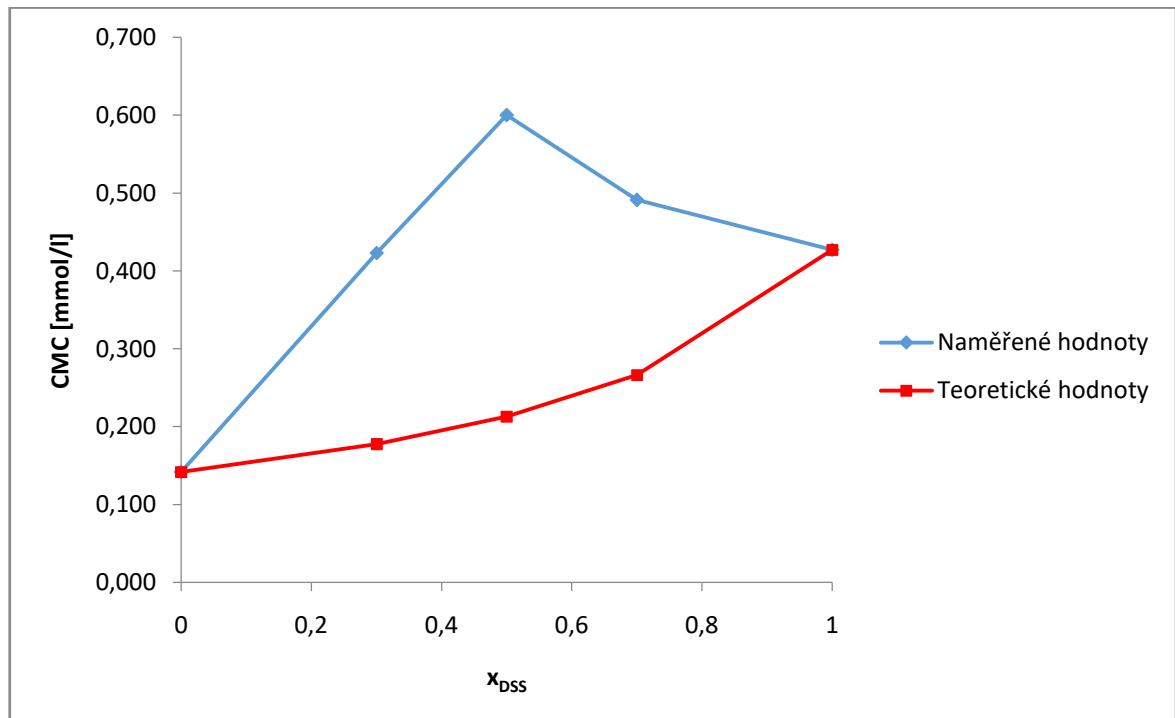
Tab. 6: Micelární parametry tenzidů a jejich směsí v pufru pH 5 (iontová síla 0,141 mol/l)

Molární zlomek DSS (x_{DSS})	CMC [mM]	γ_{MIN} [mN/m]	β	X_M	Γ [mol/m ²]	a [nm ²]
0	0,15±0,01	43,5±0,2	-	-	1,02 · 10 ⁻⁶	1,62
0,3	0,25±0,01	25,2±0,1	0,74	0,13	5,66 · 10 ⁻⁶	0,29
0,5	0,38±0,02	25,2±0,1	1,07	0,37	3,71 · 10 ⁻⁶	0,45
0,7	0,24±0,01	25,2±0,0	-0,01	0,51	5,04 · 10 ⁻⁶	0,33
1	0,33±0,00	25,2±0,0	-	-	3,45 · 10 ⁻⁶	0,48

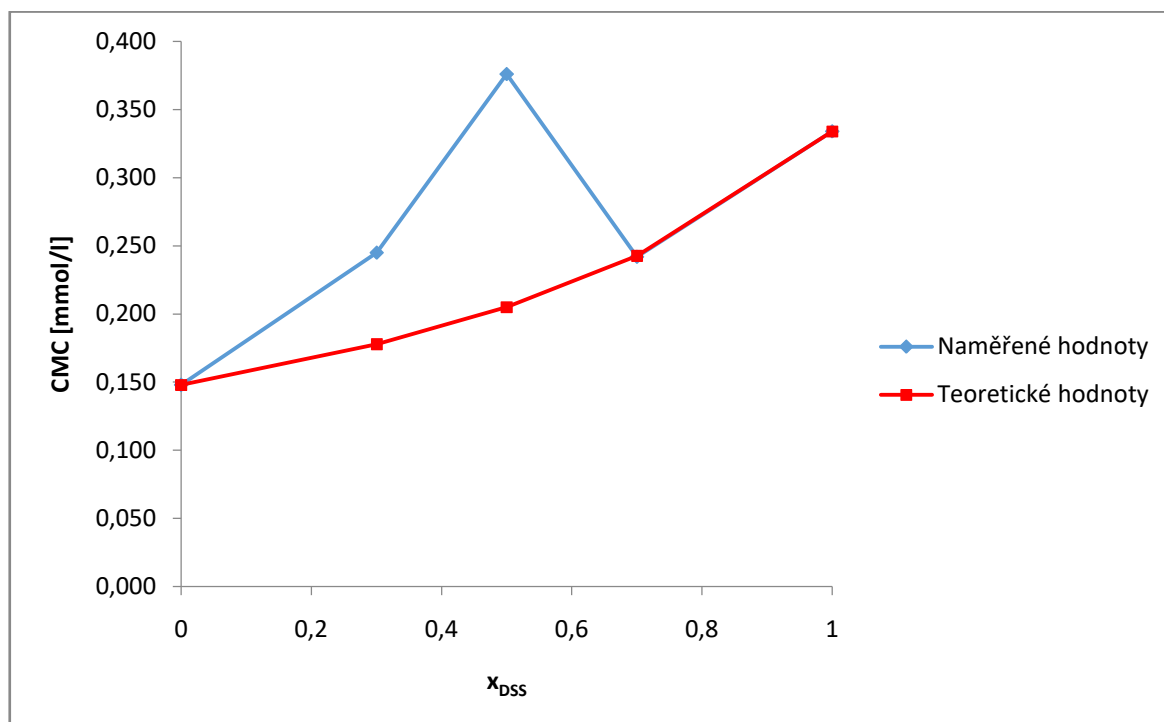
Hodnoty CMC směsí ve vodě byly ve všech případech nižší než hodnoty CMC pro DSS, můžeme tedy říci, že mezi tenzidy dochází k synergickému efektu. Při pH 4 a 5 byl synergický efekt sledován pouze u některých směsí (x_{DSS} 0,3 při pH 4 a x_{DSS} 0,3 a 0,7 při pH 5). Na obrázcích 22 až 24 je uvedeno srovnání naměřených hodnot CMC s teoretickými hodnotami CMC_t , které byly počítány z Clintonova vztahu (viz rovnice 13). Z obrázků je patrné, že teoretické hodnoty CMC vykazují stoupající trend s narůstající koncentrací DSS ve směsi. Ovšem, experimentálně získané hodnoty CMC jsou ve většině případů vyšší, pouze u směsi x_{DSS} 0,7 při pH 5 se experimentální hodnota shoduje s hodnotou teoretickou.



Obr. 22: Srovnání hodnot CMC v závislosti na x_{DSS} ve vodě



Obr. 23: Srovnání hodnot CMC v závislosti na x_{DSS} při pH 4

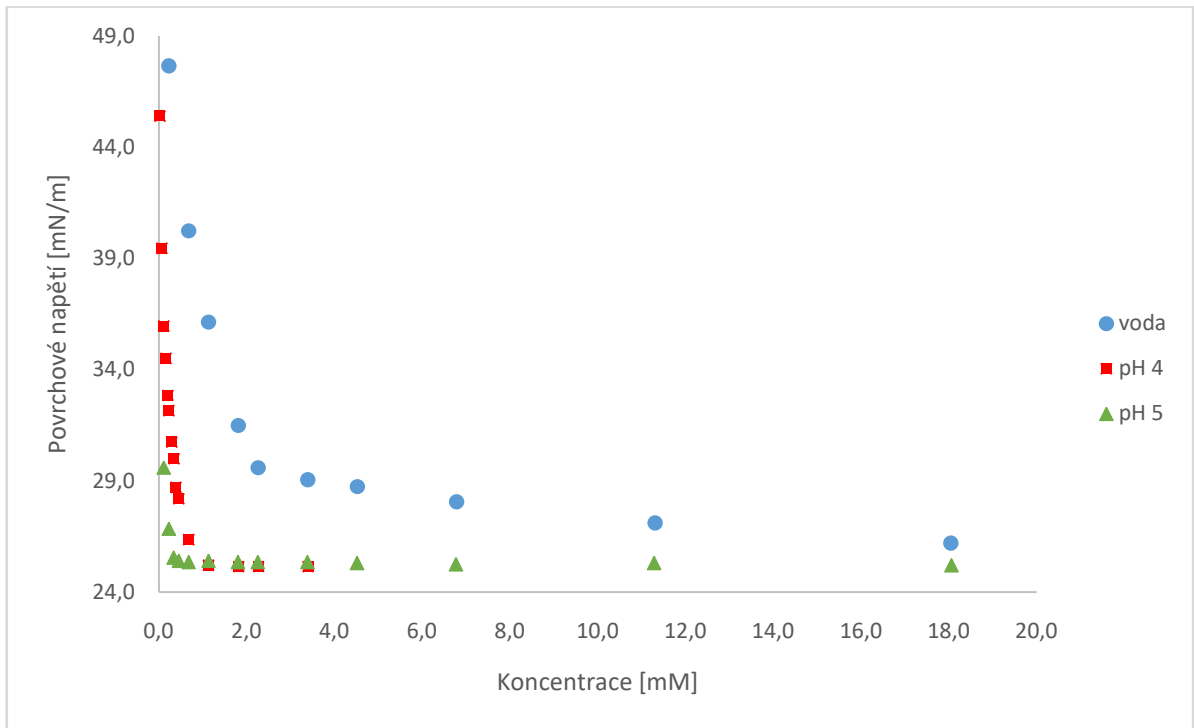


Obr. 24: Srovnání hodnot CMC v závislosti na x_{DSS} při pH 5

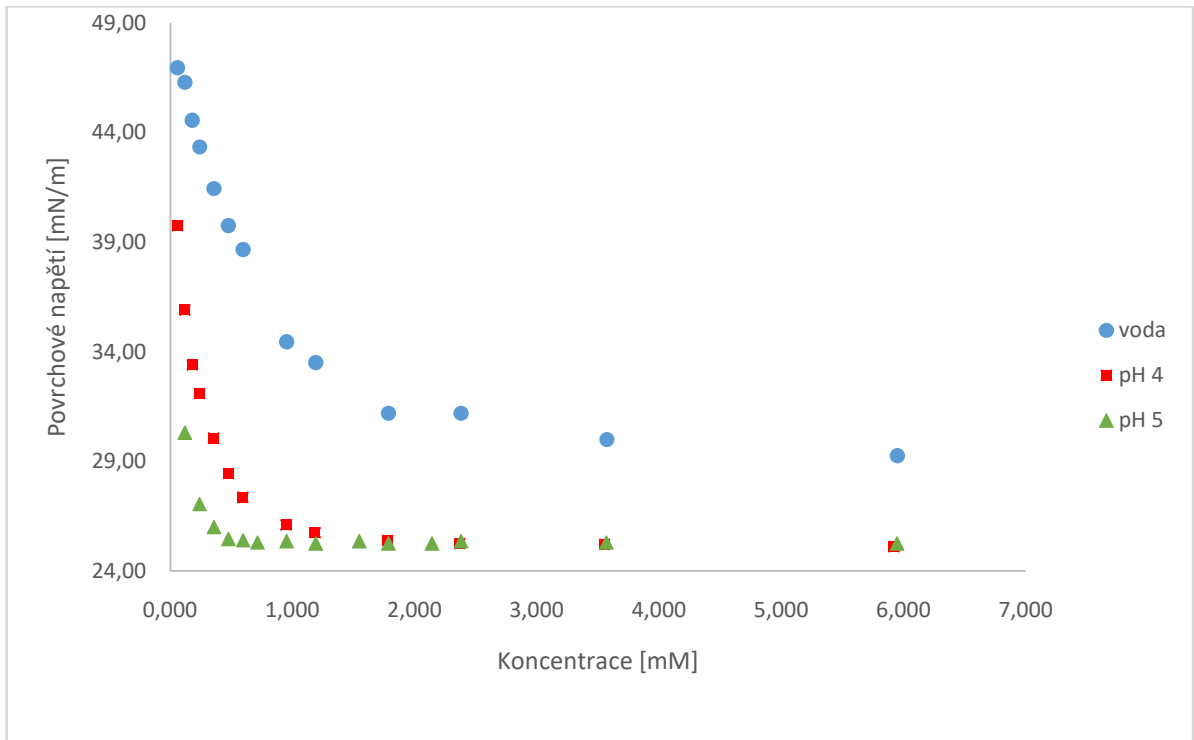
Z naměřených hodnot CMC bylo možné vypočítat také interakční parametry β a zhodnotit složení směsných micel prostřednictvím zlomku X_M pro jednotlivé kombinace tensidů (viz Tabulky 4 až 6). Parametr β vyjadřuje míru neideálnosti chování směsi. Čím více se parametr blíží 0, tím ideálnější chování směs vykazuje, zatímco záporná odchylka od ideálního chování vyjadřuje synergický efekt tensidů ve směsi. Ve většině případů vykazovaly získané parametry β kladnou hodnotu, mírný synergický efekt byl pozorován pouze u směsi x_{DSS} 0,7 při pH 5. Získané výsledky mohou být způsobeny rozdílným charakterem agregátů tvořených vybranými tensidy. Je známo, že anionický DSS tvoří preferenčně lamelární micely, zatímco neionický P188 tvoří micely sférické [9, s. 229], [21], [35]. Neideální mísení těchto směsí potvrzují také hodnoty X_M , které by se neměly zásadně lišit od původního složení směsi, což v našem případě nebylo prokázáno.

Hodnota minimálního dosaženého povrchového napětí byla v případě samotného P188 okolo 41 mN/m. Zásadnější pokles byl zaznamenán ve směsích s anionickým DSS, kdy se hodnoty pohybovaly okolo 30 mN/m v destilované vodě a 25 mN/m v pufrech o pH 4 a 5 (viz tab. 4 až 6).

Dosažené hodnoty γ_{MIN} jsou patrné také z obr. 25 až 27, kde je znázorněno srovnání průběhu povrchového napětí při různých hodnotách pH pro DSS, P188 a směs x_{DSS} 0,5.

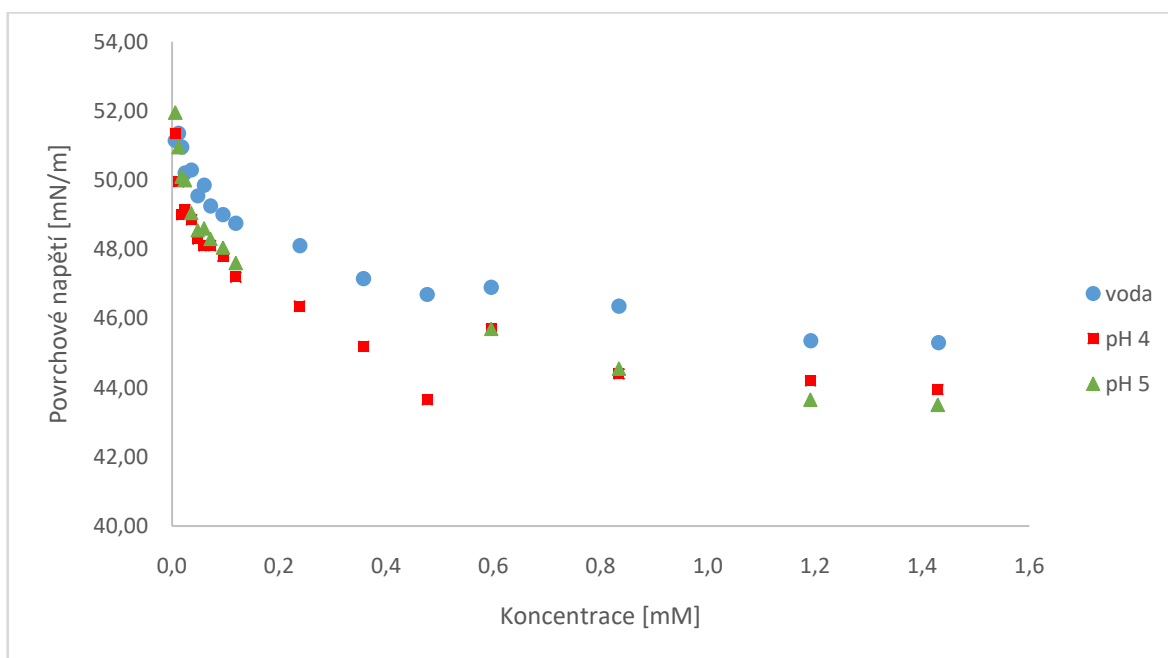


Obr. 25: Závislost povrchového napětí na koncentraci DSS při různém pH



Obr. 26: Závislost povrchového napětí na koncentraci směsi tenzidů
($x_{DSS} = 0,5$) při různém pH

Při porovnání obr. 25 a 27 je také vidět zřejmý rozdíl mezi jednotlivými závislostmi povrchových napětí. Zatímco křivka pro DSS vykazuje klasický trend, tedy pokles hodnot povrchového napětí do oblasti CMC, kdy se závislost víceméně stabilizuje, tak v případě polymerního tenzidu P188 byly získány křivky se dvěma zlomy. Tato skutečnost byla prokázána i v dalších studiích. Například v práci Svitova a Radke [59] je tenziometrická závislost P188 rozdělena do tří oblastí, přičemž poslední zlom odpovídá hodnotě CMC. Podobný charakter byl zaznamenán i ve studiích [58], [60], kde autoři sledovali povrchovou aktivitu blokového kopolymeru Lutrol F127 (jinak nazývaný Poloxamer 407), který se od P188 liší molekulovou hmotností ($M_w = 12220$) a počtem EO a PO jednotek. Předpokládá se, že druhý zlom odpovídá tvorbě micel, zatímco pro první zlom při nižších koncentracích polymerního tenzidu existuje více teorií. Jedním z vysvětlení je, že v oblasti prvního zlomu dochází k agregaci jednotlivých molekul do dimerů a větších útvarů, další tvrzení předpokládá, že první zlom je důsledkem změny konfigurace molekul kopolymeru na rozhraní vzduch/roztok [58], [59].



Obr. 27: Závislost povrchového napětí na koncentraci P188 při různém pH

Vzhledem k tomu, že v našem případě je první zlom křivky P188 (odpovídající v podstatě agregační koncentraci CAC) v příliš nízkých koncentracích, jeho hodnota pro jednotlivé pH je pouze odhadována. Pro přesnější stanovení by bylo potřeba provést doplňující měře-

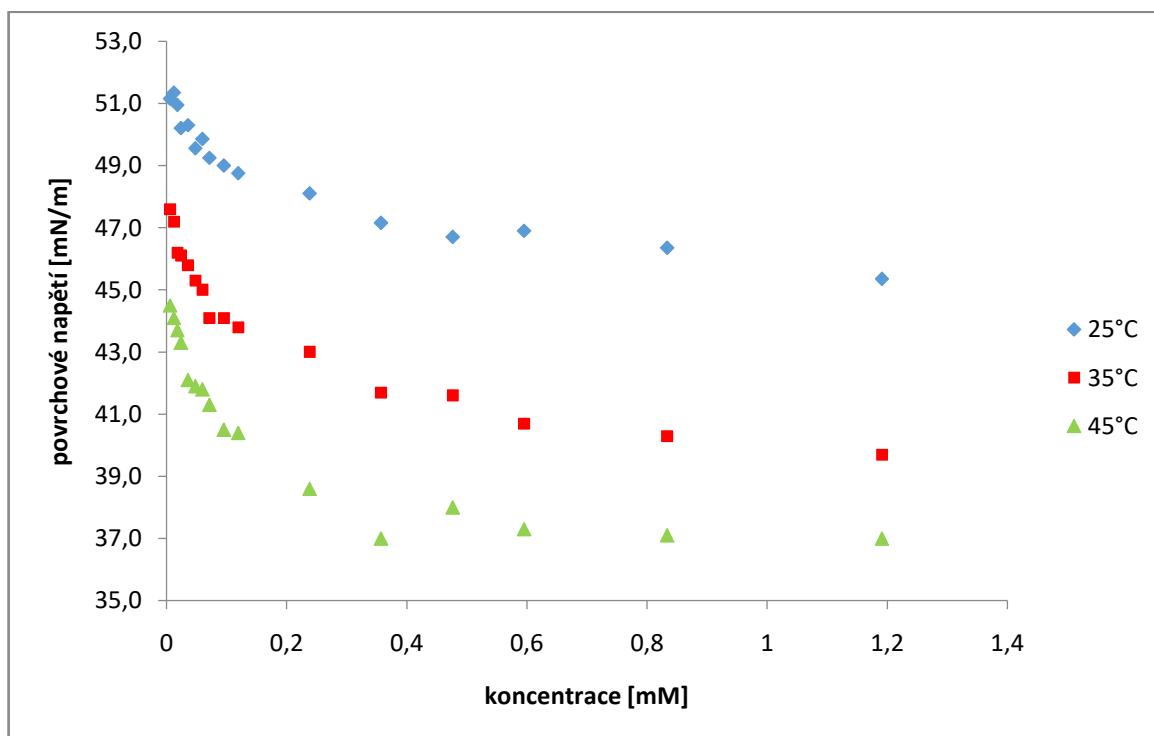
ní povrchového napětí při nižších koncentracích P188. Pro srovnání jsou uvedeny orientační hodnoty CAC v tabulce 7.

Tab. 7: Srovnání hodnot CAC a CMC
pro P188

	CAC [mM]	CMC [mM]
voda	0,05±0,01	0,15±0,01
pH 4	0,03±0,00	0,14±0,01
pH 5	0,02±0,00	0,15±0,01

9.2 Vliv teploty na micelizační chování Poloxameru 188

Kromě koncentrace je micelizační proces neionických tenzidů silně ovlivňován teplotou. V případě poloxamerů dochází se zvyšující se teplotou k dehydrataci polypropylenoxidových skupin v řetězci. Tvorba micel v roztocích s vyšší teplotou je proto snazší. Bylo prokázáno, že zvýšení teploty o 20°C může vyústit ve snížení CMC některých blokových kopolymerů až o 2 řády [60].



Obr. 28: Závislost povrchového napětí na koncentraci P188 při různých teplotách

Z obrázku 28, který znázorňuje srovnání závislostí povrchového napětí na koncentraci P188 při různých teplotách, je jasně patrné, že se zvyšující se teplotou dochází ke snižování hodnot povrchového napětí. V tabulce 8 jsou uvedeny micelární charakteristiky těchto systémů. Kromě kritické micelární koncentrace jsou zde zahrnuty také hodnoty Gibbsovy micelizační energie a dále hodnoty Γ a a vypovídající o uspořádání tenzidových molekul na rozhraní. Z uvedených hodnot je patrné, že se zvyšující se teplotou dochází ke snížení CMC a také minimálního dosaženého povrchového napětí γ_{MIN} , což je v souladu s obecným předpokladem. Tvrzení o vlivu teploty na agregační chování tohoto typu tenzidu potvrzuje také Gibbsova energie micelizace, která se s rostoucí teplotou systému posunuje do zápornějších hodnot, což naznačuje spontánnější proces tvorby micel. S rostoucí teplotou se zvyšuje také adsorpce P188 na rozhraní, což je opět dáno dehydratací PPO skupin řetězce a těsnějším uspořádáním jednotlivých molekul [24], [25]. Hodnota a se při vyšší teplotě naopak snižuje. Podobných výsledků bylo dosaženo v práci [58] v případě kopolymeru F127 při sledovaných teplotách 25 a 34°C.

Tab. 8: Vliv teploty na micelární charakteristiky P188

Teplota [°C]	CMC [mM]	γ_{MIN} [mN/m]	ΔG_{m} [kJ/mol]	Γ [mol/m ²]	a [nm ²]
25	0,15±0,01	45,3±1,9	-4695,25	$5,51 \cdot 10^{-07}$	3,01
35	0,12	39,7	-5532,51	$1,11 \cdot 10^{-06}$	1,50
45	0,10	37,0	-6065,47	$2,05 \cdot 10^{-06}$	0,81

Stejně jako v předchozí kapitole byly sledovány dva zlomy v závislosti povrchového napětí na koncentraci P188. Přestože stanovené hodnoty v oblasti prvního zlomu odpovídající koncentraci CAC jsou opět pouze orientační, je zřejmé, že jsou o řád nižší než hodnoty CMC pro všechny měřené teploty (Tab. 9). Ve všech případech došlo k poklesu sledovaných hodnot s rostoucí teplotou. Ovšem rozdíl v hodnotách CAC pro nejnižší a nejvyšší teplotu byl zásadnější (činil zhruba 50 %) v porovnání s hodnotami CMC. Podobný trend, tedy pokles hodnot kritické micelární koncentrace s rostoucí teplotou, byl zjištěn například ve studii Li a kol. [61], a to u blokového kopolymeru typu Poloxamer 407.

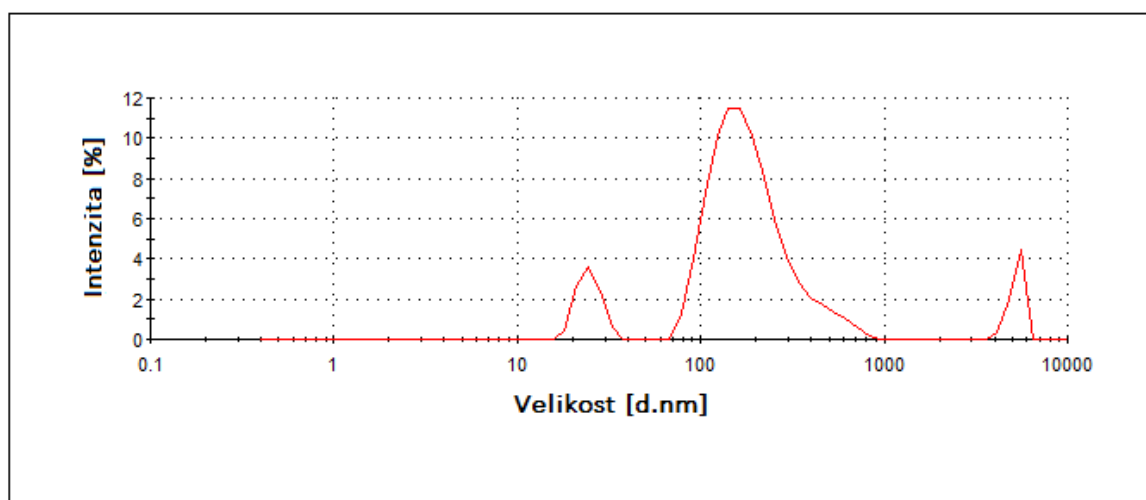
Tab. 9: Srovnání hodnot CAC a CMC

teplota [°C]	CAC [mM]	CMC [mM]
25	0,048±0,00	0,150±0,01
35	0,018	0,115
45	0,024	0,101

9.3 Měření velikosti částic

Další charakteristikou významnou pro studium agregačního chování v systémech DSS a P188 je distribuce velikosti částic.

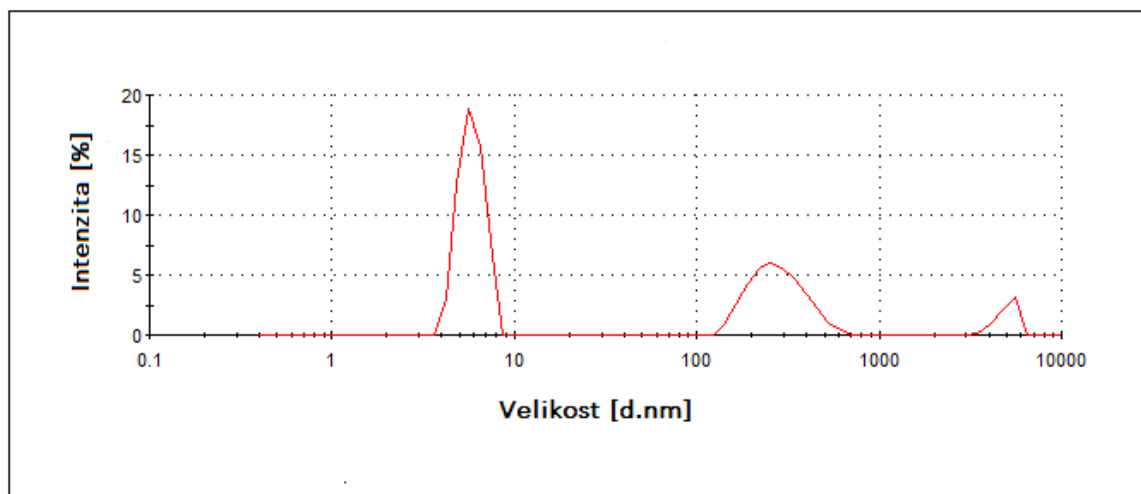
Průměrné velikosti částic pro roztok DSS ve vodě byly 25 nm, 202 nm a 5265 nm (Obr. 29). Ve studii Mandala a De [62] byly měření velikosti částic DSS ve vodě získány dva píky s průměrnými hodnotami 90 nm a 300 nm. Tento odlišný výsledek by mohl být způsoben jinými podmínkami při přípravě a ředění našich vzorků.



Obr. 29: Distribuce velikosti částic DSS ve vodě

Obr. 30 znázorňuje vybraný graf distribuce velikostí částic pro Poloxamer 188 v destilované vodě. Měření probíhalo pomocí dynamického rozptylu světla, tedy metody poskytující tzv. hydrodynamický průměr micel, který zahrnuje molekuly vody přítomné ve svrchní vrstvě [21]. Byla prokázána přítomnost tří typů agregátů o průměrných velikostech částic 6 nm, 287 nm a 5016 nm. Různé velikosti agregátů (5 nm, 93 nm a 322 nm) byly naměřeny i v práci [21]. Přestože se velikosti částic zcela neshodují s námi získanými výsledky, v obou případech byly nejintenzivnější signály prokázány u nejmenších částic, od-

povídajících sférickým micelám. Další píky jsou důsledkem vzniku větších agregátů, jejichž velikosti se mohou měnit v závislosti na podmínkách přípravy vzorku a samotného měření. U vybraných vzorků byly částice změřeny také po 24 hodinovém stání, ovšem z výsledků nebylo možno prokázat žádný obecný trend.



Obr. 30: Distribuce velikosti částic P188 ve vodě

Velikost částic byla měřena i u jednotlivých směsí DSS a P188, ovšem nebyla pozorována žádná pravidelnost, ani diskutovatelný trend. V této oblasti je třeba provést další experimenty s ohledem na optimalizaci způsobu přípravy vzorků.

9.4 Interakce tenzid/chitosan

Interakce v systémech DSS/chitosan a P188/chitosan byly sledovány pomocí měření povrchového napětí, viskozity a zeta potenciálu, a to při pH 4 a 5.

9.4.1 Měření povrchového napětí systémů DSS/chitosan a P188/chitosan

Křivky povrchového napětí pro systémy tenzid/polymer vykazují odlišný průběh, než pro samotné tenzidy, jelikož již při koncentracích nižších než je běžná CMC se očekává vznik prvních agregátů, tzv. hemimicel. Tato oblast se pak označuje jako kritická agregační koncentrace (CAC). Vzájemné interakce mezi tenzidy a polymery zásadně závisí na typu/náboji obou složek. Mezi opačně nabitými materiály se budou silně uplatňovat elektrostatické interakce (v našem případě mezi DSS a chitosanem), zatímco v případě neionického P188 budou hrát primární roli interakce hydrofobní. Při přípravě roztoků na bázi DSS/chitosan docházelo při určitých koncentracích k tvorbě sraženiny, přičemž lze před-

pokládat, že tato oblast odpovídá přibližně CAC. Při dalším zvyšování koncentrace tenzidu docházelo k opětovnému rozpouštění sraženiny.

Hodnoty CAC a CMC pro oba systémy při pH 4 a 5 jsou uvedeny v tabulce 10. V případě systému DSS/chitosan bylo dosaženo hodnot CAC o řád (při pH 4) až o dva řády nižší (při pH 5) než byla CMC samotného DSS v těchto případech (viz Tab. 5 a 6). Lze tedy opět potvrdit vliv rostoucí iontové síly na pokles kritické agregační koncentrace v případě přítomnosti ionického tenzidu. U hodnot CMC nebyl tento jev pozorován, což ovšem mohlo být způsobeno nepřesným měřením povrchového napětí v oblasti vzniku výše popsané sraženiny. V obou případech bylo ale dosaženo hodnot o řád nižších v porovnání s kritickou micelární koncentrací DSS bez přítomnosti polymeru.

V případě směsi P188/chitosan byly hodnoty CMC téměř srovnatelné nebo pouze nepatrně nižší než u samotného P188 (viz Tab. 5 a 6). Jak je ovšem patrné z Tab. 10, kritické agregační koncentrace CAC byly o jeden řád nižší než hodnoty CMC dané směsi bez ohledu na použitý pufr. Vliv iontové síly na agregační chování směsi zde není tak zásadní jako v případě systému DSS/chitosan. Pepić a spol. [58] studovali interakce mezi již zmiňovaným kopolymerem Lutrolem F127 a chitosanem. Zjištěné hodnoty CAC a CMC pro směs s 0,01% chitosanem při pH 6 byly 0,0102 mM a 0,298 mM. Zvýšení iontové síly při pH 6,5 ovlivnilo především hodnotu CMC, která byla o řád nižší.

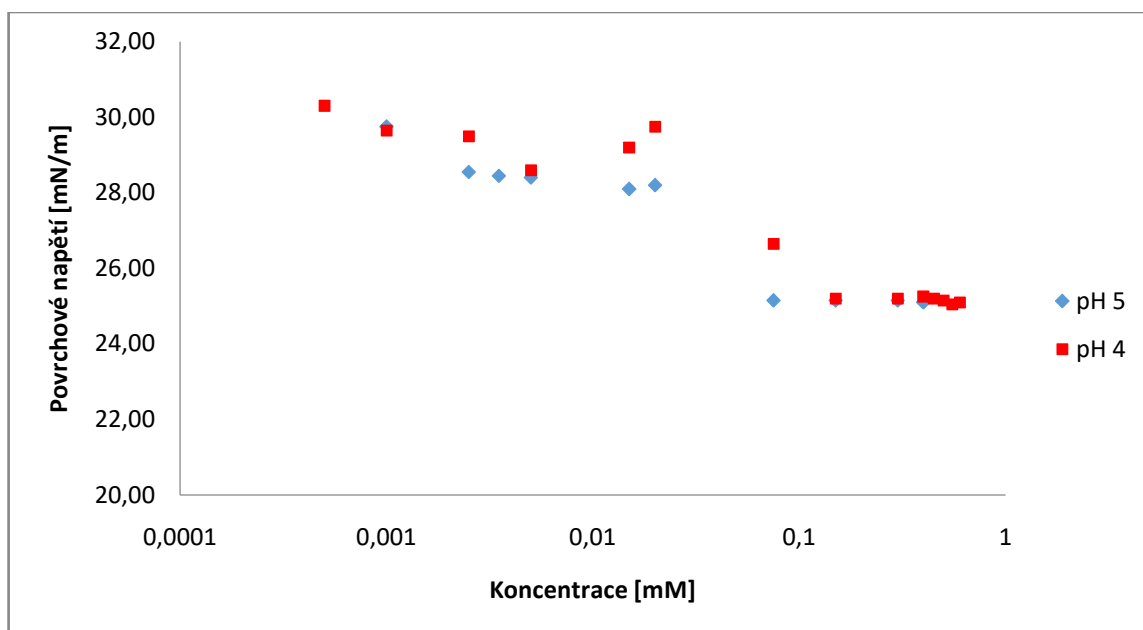
Tab. 10: Kritické agregační a micelární koncentrace pro směsi DSS, resp. P188 s 0,01 hm. % chitosanem při pH 4 a 5

Systém	pH 4			pH 5		
	CAC [mM]	CMC [mM]	γ_{MIN} [mN/m]	CAC [mM]	CMC [mM]	γ_{MIN} [mN/m]
P188/CH	0,050±0,00	0,157±0,02	45,9	0,075±0,01	0,116±0,01	44,6
DSS/CH	0,010±0,01	0,123±0,05	25,0	0,003±0,00	0,166±0,04	25,1

Při porovnání výsledků pro směs DSS/chitosan a P188/chitosan můžeme konstatovat, že přidavek chitosanu do systému měl větší vliv na agregační chování anionického DSS než neionického P188. Stejně jako v případě tenzidů bez přídavku chitosanu, bylo dosaženo nižšího povrchového napětí v systému DSS/chitosan. Nejnižší dosažené povrchové napětí

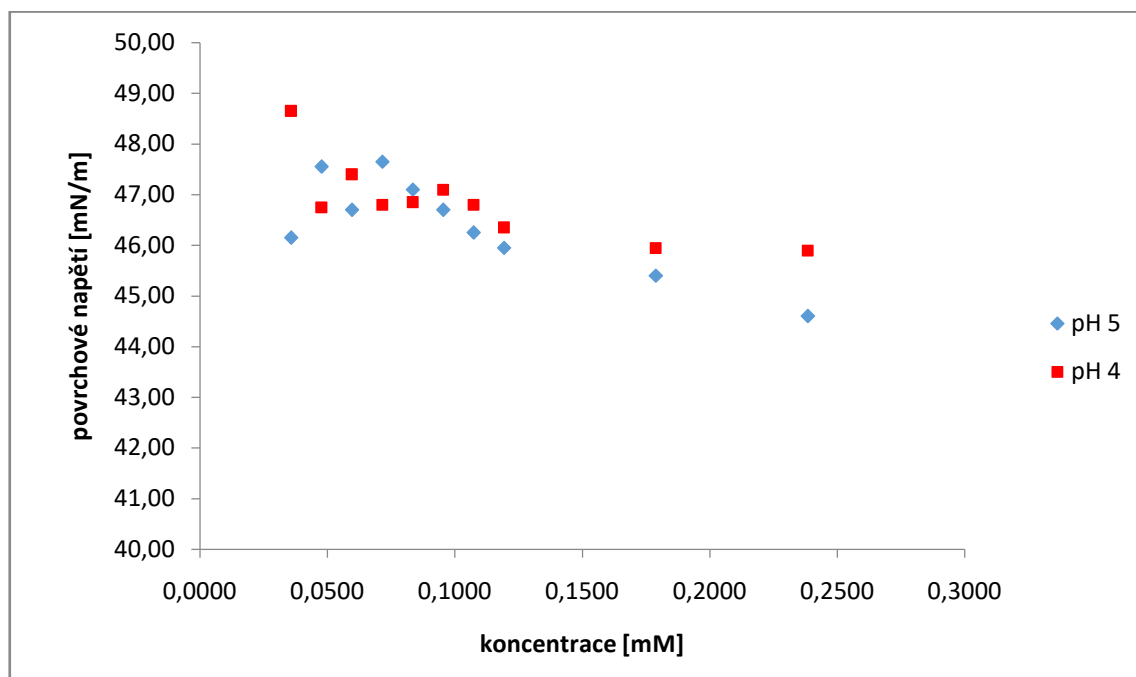
zde bylo stejné jako v případě samotného DSS, zatímco v systému P188/chitosan byla hodnota γ_{MIN} o něco vyšší než v případě samotného P188.

Srovnání závislosti povrchového napětí směsi DSS/chitosan na koncentraci DSS pro pH 4 a 5 je znázorněno na obrázku 31. Přestože křivky mají podobný průběh, je zřejmé, že ve střední oblasti koncentrací (od cca 0,002 do 0,08 mM) je povrchové napětí více ovlivněno iontovou silou roztoku, tedy při pH 5 jsou hodnoty nižší. Při koncentracích nad CMC systému již není tento vliv pozorován.



Obr. 31: Závislost povrchového napětí na koncentraci DSS ve směsi s chitosanem

Na obrázku 32 je srovnání výsledků tenziometrického měření směsí P188/chitosan při pH 4 a 5. Závislosti mají podobný trend a rozdíly hodnot povrchových napětí při srovnání obou pufrů jsou méně patrné v celém rozsahu měřených koncentrací.



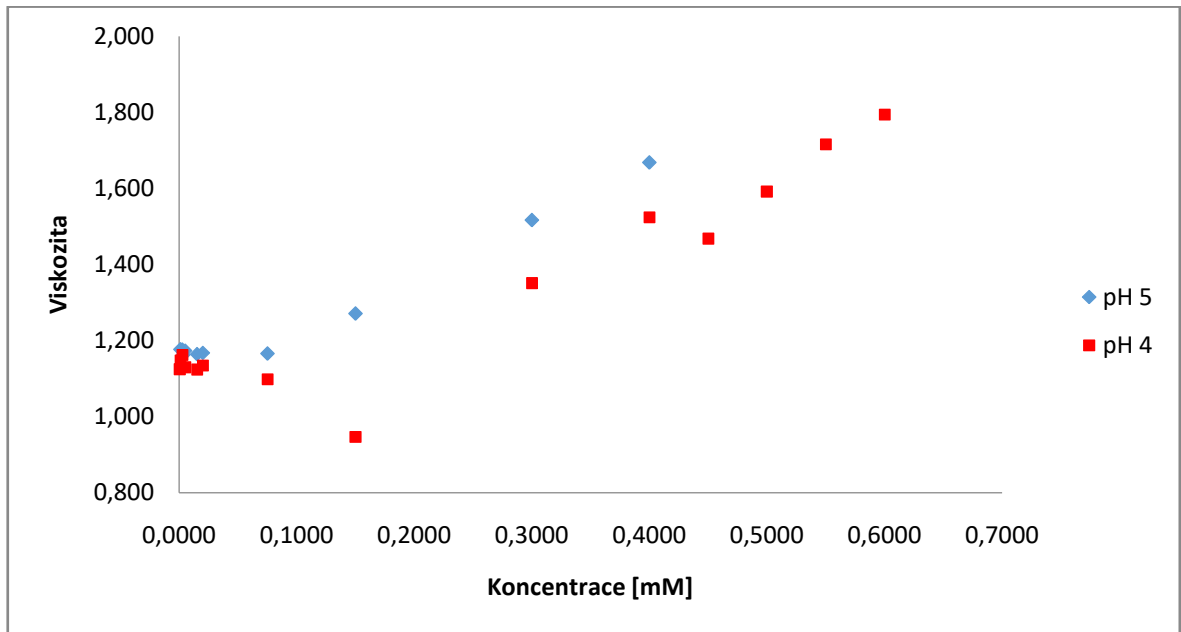
Obr. 32: Závislost povrchového napětí na koncentraci P188 ve směsi s chitosanem

9.4.2 Měření viskozity systémů DSS/chitosan a P188/chitosan

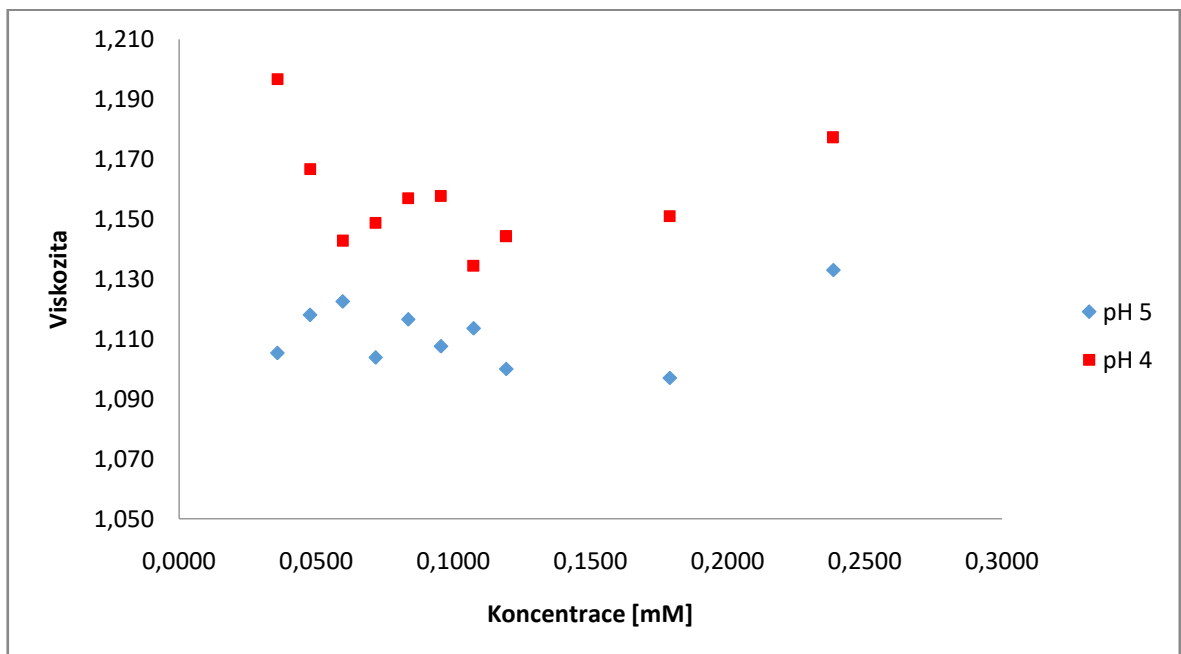
Sledování změn viskozity v závislosti na koncentraci tenzidu může být užitečné pro pochopení konformačních změn komplexů tenzid/polymer. Obecně se dá předpokládat, že viskozita polymerního roztoku se bude zvyšovat s rostoucí koncentrací tenzidu z důvodu vzniku komplexů, který je doprovázen expanzí polymerních řetězců a jejich asociací s tenzidem. Ovšem, řada studií prokázala, že chování je především závislé na konkrétní kombinaci polymeru a tenzidu a jejich charakteru.

Viskozita samotného chitosanového roztoku byla v průměru 1,14 cP a zásadně se nelišila s ohledem na použitý pufr. Na obrázku 33 jsou zobrazeny výsledky viskozitních měření pro DSS/chitosan při pH 4 a 5. Na rozdíl od případu P188/chitosan (viz Obr. 34) je zde viskozita nižší při pH 4. Průběh křivek odpovídá také pozorovanému vzniku sraženiny a jejímu rozpouštění při koncentracích nad CMC. Petrović a kolektiv [63] sledovali závislost viskozity na koncentraci SDS v přítomnosti různých koncentrací chitosanu při pH 4. Z jejich výsledků je patrné, že nízké koncentrace SDS nemají zásadní vliv na viskozitu, protože k interakcím mezi SDS a chitosanem dochází na rozhraní. Při určitých koncentracích došlo k úplnému vysrážení komplexů SDS/chitosan, což vedlo k poklesu viskozity na minimální hodnotu. Další zvýšení koncentrace SDS vedlo k opětovnému růstu viskozity, což

indikuje lepší rozpouštění vytvořených komplexů [63]. Podobný trend byl pozorován také při našem měření a stejně jako v uvedené studii, nebyl pokles viskozity příliš výrazný při koncentraci chitosanu 0,01 %. Toto chování odpovídá také teoretickým předpokladům uvedeným v kapitole 6.3.



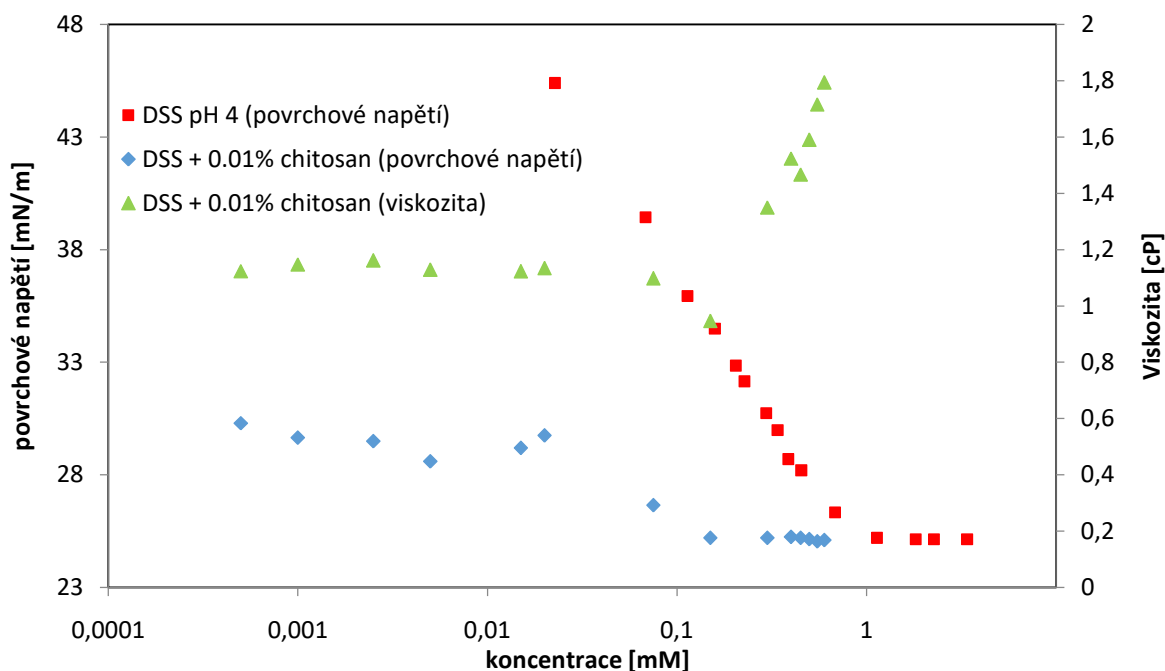
Obr. 33: Závislost viskozity na koncentraci DSS ve směsi s chitosanem



Obr. 34: Závislost viskozity na koncentraci P188 ve směsi s chitosanem

Srovnání výsledků měření viskozity při pH 4 a 5 pro případ P188/chitosan jsou uvedeny na obrázku 34. Při pH 5 byly prokázány nepatrně nižší hodnoty viskozity roztoků. V závislosti na koncentraci tenzidu hodnoty spíše oscilují kolem určité střední hodnoty (1,11 cP při pH 5 a 1,16 při pH 4) a při zvyšující se koncentraci nedochází k žádným významným změnám konformace vzniklých komplexů. Ve studii Jovice a kol. [64] byla sledována časová závislost viskozity 0,12% roztoku chitosanu s neionickým tenzidem na bázi oktaetylglykol mono dodecyl etheru. Viskozitní závislost měřená ihned po přípravě směsi nevykazovala žádný zásadní trend, podobně jako v našem případě. Na druhou stranu, v případě měření viskozity v různých časových intervalech po přípravě směsi byl prokázán zásadní pokles hodnot s rostoucí koncentrací tenzidu. Je tedy možné, že i v případě našeho systému by mohlo dojít k jinému průběhu měření, pokud by se zopakovalo po určitých časových intervalech.

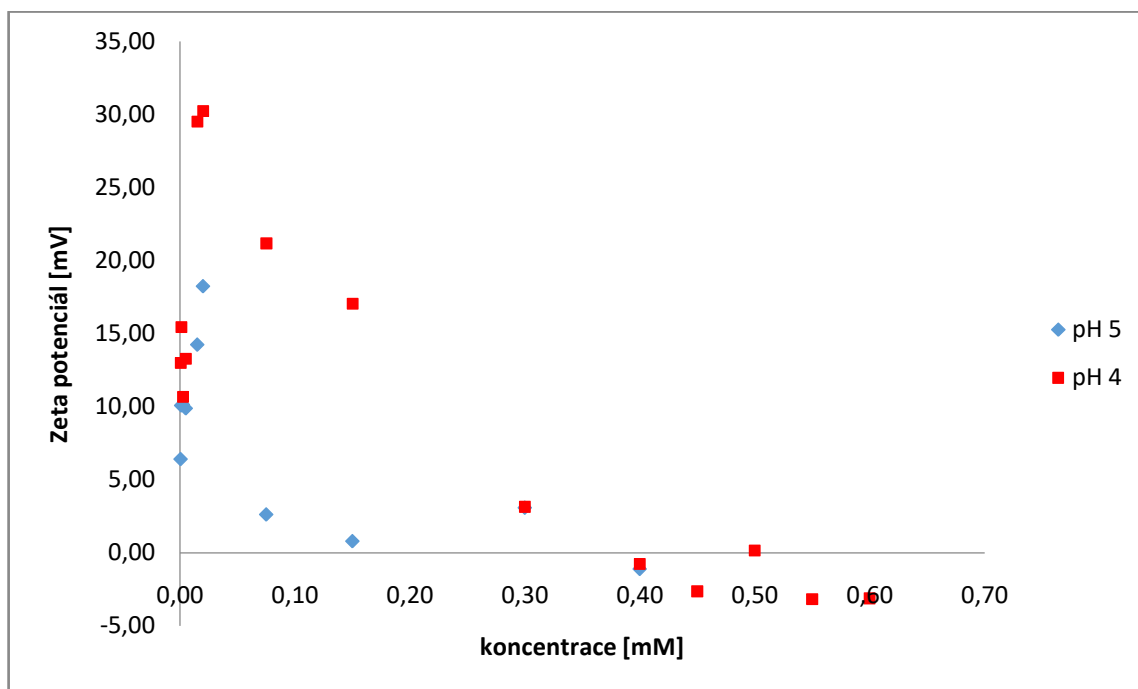
Na obrázku 35 lze vidět souhrnné srovnání tenziometrického a viskozimetrického měření samotného DSS a směsi DSS/chitosan při pH 4. Závislost povrchového napětí na koncentraci samotného tenzidu vykazuje klasický průběh a minimálního povrchového napětí (25,1 mN/m) dosahuje při koncentraci DSS 1,8 mM. Křivka povrchového napětí systému DSS/chitosan vykazuje dva zlomy, z nichž první odpovídá CAC a druhý tvorbě klasických micel (CMC). Nejnižšího povrchového napětí (25,1 mN/m) bylo dosaženo již při koncentraci 0,55 mM. Z viskozitního měření lze pozorovat pokles viskozity na hodnotu 0,94 cP při koncentraci DSS 0,15 mM, která odpovídá nasycení polymerního řetězce a tvorbě micel a dobře tak koresponduje s tenziometrickým stanovením. Při dalším zvyšování koncentrace DSS byl pozorován opětovný nárůst viskozity systému.



Obr. 35: Závislost povrchového napětí a viskozity na koncentraci DSS při pH 4

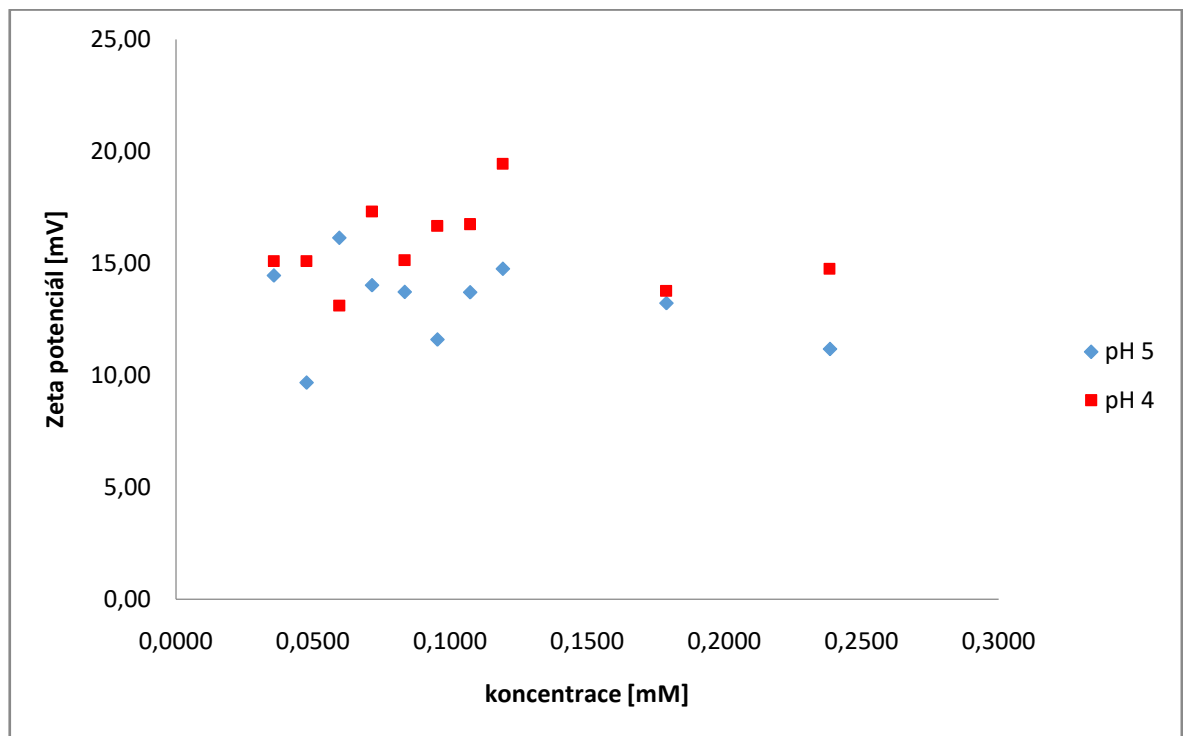
9.4.3 Měření zeta potenciálu systémů DSS/chitosan a P188/chitosan

Pro lepší pochopení interakcí ve směsích DSS/chitosan a P188/chitosan byl provedeno doplňující měření zeta potenciálu. Picone a Cunha [65] ve své studii uvedli hodnotu zeta potenciálu pro 0,01% chitosan 51,3 mV. Z obrázku 36 je tedy zřejmé, že již malý přírůstek anionického DSS (okolo 0,005 mM) k roztoku chitosanu vedl k výraznému poklesu hodnot zeta potenciálu (na cca 13 mV při pH 4 a 6,41 mV při pH 5). Při nižších koncentracích DSS byl sledován nárůst zeta potenciálu, který se v rámci naší práce nepodařilo uspokojivě vysvětlit. Důvodem by mohly být určité konformační změny v rámci samotného DSS. Zeta potenciál dosáhl maximální hodnoty při koncentraci 0,02 mM DSS, bez ohledu na použitý pufr (pH 4 i pH 5). Při dalším zvyšování koncentrace DSS ve směsi lze, vzhledem k charakteru hydrofilní části jeho molekuly, předpokládat posun do záporných hodnot. Přejít zeta potenciálu přes nulovou hodnotu se očekává při nasycení polymerních řetězců a neutralizaci náboje. Z obr. 36 vyplývá, že nulových hodnot bylo dosaženo až při koncentracích DSS 0,38 mM (pH 4) a 0,37 mM (pH 5), tedy několikanásobně vyšších hodnotách oproti teoretickému předpokladu. Nejnižší dosažené hodnoty zeta potenciálu byly -1,1 mV (pH 5) a -3,16 mV (pH 4).



Obr. 36: Závislost zeta potenciálu na koncentraci DSS ve směsi s chitosanem

Odlišná závislost byla získána při měření směsi P188/chitosan. Vliv rostoucí koncentrace P188 na zeta potenciál směsi P188/chitosan není nijak výrazný, což odpovídá předpokladu s ohledem na charakter molekuly neionického Poloxameru 188. Na obrázku 37 lze pozorovat podobný průběh jako u viskozitního měření tohoto systému. Hodnoty zeta potenciálu v závislosti na koncentraci oscilují kolem určité střední hodnoty (13,24 mV pro pH 5 a 15,72 mV pro pH 4). Je ovšem zřejmé, že hodnoty zeta potenciálu u všech měřených vzorků byly nižší než u samotného chitosanu, tudíž lze předpokládat, že došlo k částečné neutralizaci jeho náboje.



Obr. 37: Závislost zeta potenciálu na koncentraci P188 ve směsi s chitosanem

Je třeba zmínit, že měření zeta potenciálu neprobíhalo ideálním způsobem a reprodukovatelnost výsledků byla nižší. Z tohoto důvodu by se této problematice měla věnovat pozornost v rámci dalších experimentů.

ZÁVĚR

Cílem první části diplomové práce bylo studium micelizačního chování neionického tenzidu Poloxameru 188 (P188), anionického tenzidu dioktyl sulfosukcinátu sodného (DSS) a jejich směsí v závislosti na různém pH. V druhé části byly zkoumány interakce mezi jednotlivými tenzidy a biopolymerem chitosanem.

Charakterizace tenzidů a směsí ve vodě a pufrech byla provedena pomocí povrchového napětí a velikosti částic. Vzhledem k tomu, že vlastnosti neionických tenzidů jsou silně závislé na teplotě, byl sledován vliv tohoto faktoru na agregační chování Poloxameru 188 ve vodě. Sledování interakcí v systémech tenzid/chitosan v pufrech bylo provedeno pomocí povrchového napětí, viskozity a zeta potenciálu.

Výsledky sledování agregačního chování tenzidů a jejich směsí lze shrnout následovně:

- Zjištěné hodnoty kritických micelárních koncentrací (CMC) jednotlivých tenzidů ve vodě se víceméně shodují s hodnotami v literatuře. Vliv iontové síly rozpouštědla na CMC byl výraznější u anionického DSS, což odpovídalo teoretickému předpokladu. Při pH 5 (iontová síla 0,141 mol/l) došlo ke snížení CMC o 85 % (0,33 mmol/l) oproti hodnotě CMC ve vodě (2,15 mmol/l). U tenziometrických křivek P188 byly sledovány dva zlomy, jejichž přítomnost byla také potvrzena v dalších studiích. Z průběhu povrchového napětí na koncentraci bylo možno vypočítat také hodnotu adsorpce na rozhraní a plochu rozhraní připadající na molekulu tenzidu. Nižší míra adsorpce a větší plocha rozhraní byla pozorována u P188.
- Vzhledem k neobvyklé kombinaci těchto dvou tenzidů nebylo možné porovnat hodnoty CMC směsí s literárními údaji. U všech směsí byl opět pozorován vliv iontové síly a nejnižší hodnoty CMC pro všechny směsi byly pozorovány při pH 5. Dle hodnot CMC směsí lze konstatovat pozitivní efekt kombinací vybraných tenzidů P188 a DSS. Avšak na základě parametru β lze mírný synergický efekt potvrdit pouze pro směs 7:3 (x_{DSS} 0,7) při pH 5. U velikostí ploch rozhraní připadajících na molekulu tenzidu ve směsi nebyl pozorován žádný trend. Byly tedy vyhodnoceny průměrné hodnoty pro jednotlivá rozpouštědla (0,33 nm² ve vodě, 0,32 nm² pro pH 4 a 0,36 nm² pro pH 5).
- U neionického P188 byl sledován pokles hodnot CMC s rostoucí teplotou, stejně jako pokles Gibbsovy energie micelizace. Rostoucí teplota také způsobila těsnější uspořádání řetězců P188.

- Při měření velikosti částic byly pro P188 a DSS ve vodě zaznamenány podobné výsledky jako v literatuře. Velikost částic byla měřena také u jednotlivých směsí, kde nebyla sledována žádná pravidelnost, a vzhledem k nedostupnosti údajů v literatuře nebylo možné porovnat dosažené výsledky.

Výsledky sledování interakcí tenzid/chitosan lze shrnout následovně:

- Z měření povrchového napětí v systémech tenzid/chitosan byly vyhodnoceny dva zlomy odpovídající CAC a CMC. Z výsledků bylo patrné, že přídavek chitosanu do systému měl větší vliv na chování anionického DSS. Zjištěná hodnota CAC pro systém DSS/chitosan při pH 4 byla pětikrát nižší a při pH 5 byla nižší o řád než u systému P188/chitosan.
- Při viskozitním měření systému DSS/chitosan byl sledován nárůst viskozity při koncentracích nad CMC systému, což odpovídá také údajům v literatuře. U systému P188/chitosan nebyl sledován žádný trend, hodnoty viskozity se pohybovaly kolem střední hodnoty (1,11 cP při pH 5 a 1,16 cP při pH 4) a výraznější změny nebyly sledovány ani při vyšších koncentracích.
- Z měření zeta potenciálu vyplynulo, že již malé přídavky tenzidů k roztoku chitosanu vedly k zásadnímu poklesu zeta potenciálu, po kterém byl v případě DSS/chitosan zaznamenán opětovný nárůst hodnot (na 30,23 mV při pH 4 a 18,23 mV při pH 5) a maxima bylo v obou případech dosaženo při koncentraci 0,02 mmol/l DSS. Nulové hodnoty náboje bylo dosaženo při koncentracích 0,38 mmol/l (pH 4) a 0,37 mmol/l (pH 5). Nejnižší dosažené hodnoty zeta potenciálu byly -1,1 mV (pH 5) a -3,16 mV (pH 4). V systému P188/chitosan nebyl sledován nijak výrazný vliv koncentrace P188 na zeta potenciál směsi.

Na základě výsledků předložené diplomové práce lze konstatovat, že vhodnou kombinací povrchově aktivních látek, případně jejich interakcí s biopolymery lze docílit zásadních změn jejich vlastností, které mohou být zajímavé pro praktické aplikace s ohledem na možnost snížení obsahu jednotlivých složek ve výsledném produktu a tím i jejich iritačního potenciálu, stejně jako na pozitivní environmentální dopad obecně. Vzhledem k povaze použitých tenzidů a nedostupnosti literárních údajů o chování jejich směsí mohou tyto výsledky sloužit jako základ pro další experimenty zaměřené na optimalizaci reakčních podmínek a výběr dalších analytických metod pro charakterizaci připravených systémů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FAINERMAN, Valentin B., D. MÖBIUS a Reinhard MILLER. *Surfactants: chemistry, interfacial properties, applications*. Amsterdam: Elsevier, 2001, xvi, 661 s. Studies in interface science. ISBN 9780444509628. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/bookseries/13837303/13>
- [2] BAREŠ, Milan a Jiří ZAJÍC. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Vyd. 2. Praha: VŠCHT, 1988, 270 s.
- [3] BLAŽEJ, Anton. *Tenzidy*. Bratislava: Alfa, 1977, 481 s.
- [4] MALMSTEN, Martin. *Surfactants and polymers in drug delivery*. New York: Marcel Dekker, c2002, vii, 348 p. Drugs and the pharmaceutical sciences. ISBN 9780824743758. Dostupné také z: <http://marc.crcnetbase.com/isbn/9780824743758>
- [5] GODDARD, E. D. *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. Boca Raton: CRC Press, 1993, 427 s. ISBN 0849367840.
- [6] SEDLAŘÍKOVÁ, J. *Chemie a technologie tensidů II* [online]. Zlín [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <http://kosmetika.ft.utb.cz/Services/Downloader.ashx?id=134&disposition=inline>. Učební text. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [7] KRUGLIAKOV, P. M. *Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles: physicochemical aspects and applications*. New York: Elsevier Science B. V., 2000. ISBN 04-445-0257-2.
- [8] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Copyright Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2017-11-10]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [9] MYERS, Drew. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2006. ISBN 13 978-0-471-68024-6.
- [10] ROSEN, Milton J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2004. ISBN 04-714-7818-0.
- [11] KRONBERG, Bengt, Krister HOLMBERG a Björn LINDMAN. *Surface chemistry of surfactants and polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-1-119-96124-6.

- [12] ZANA, R. a J. XIA. *Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications*. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-4705-4.
- [13] HAIT, S. K. a S. P. MOULIK. Gemini surfactants: A distinct class of selfassembling molecules. *CURRENT SCIENCE* [online]. India: Department of Chemistry, Jadavpur University, 2002, 82(9), 1101–1111 [cit. 2017-11-20]. Dostupné z: <http://www.iisc.ernet.in/currsci/may102002/1101.pdf>.
- [14] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické Listy*, 1999, vol. 93, s. 421–427.
- [15] MUNOZ, M., RODRÍGUEZ, A., DEL MAR GRACIANI, M., MOYÁ, M. L. Conductometric, Surface Tension and Kinetic Studies in Mixed SDS-TWEEN 20 and SDS-SB3-12 Micellar Solutions. *Langmuir*, 2004, vol. 20, p. 10858–10867. DOI: 10.1021/la048247n.
- [16] WIRTHOVÁ, Radka. *Studium chování lauroyl glutamátu sodného v roztocích*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014, 100 s. (124725 znaků). Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/28996>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky. Vedoucí práce Rudolf, Ondřej.
- [17] LOPEZ-FONTAN, J. Micellar Behavior of n-Alkyl Sulfates in Binary Mixed Systems. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2000, roč. 223, č. 2 [cit. 2017-11-20]. DOI: 10.1006/jcis.1999.6642. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979799966420>
- [18] NETÍKOVÁ, Jaroslava. *Studium chování lauroyl sarkosinátu sodného v roztocích*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014, 99 s. (113 795 znaků). Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/28925>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky. Vedoucí práce Rudolf, Ondřej.
- [19] AFZAL, Mohammad Ati Faiz. *Pluronic block copolymer micelles: structure and dynamics* [online]. , 1-39 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/0b58/e57ffd3092b7aef0c656b31751fd8ce3451f.pdf>
- [20] ALEXANDRIDIS, Paschalis a T. Alan HATTON. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aque-

- ous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. **96**(1-2), 1-46. DOI: 10.1016/0927-7757(94)03028-X.
- [21] OLEA, Andrés F., Héctor CARRASCO, Luis ESPINOZA a Betsabe ACEVEDO. Solubilization of p-alkylphenols in Pluronic F-68 and F-127 micelles: Partition coefficients and effect of solute on the aggregate structure. *Journal of the Chilean Chemical Society*. **59**(2), 2452-2455. DOI: 10.4067/SO717-97072014000200011.
- [22] LEE, Chin-Fen, Hsueh-Wen TSENG, Pratap BAHADUR a Li-Jen CHEN. Synergistic Effect of Binary Mixed-Pluronic Systems on Temperature Dependent Self-assembly Process and Drug Solubility. *Polymers*. 2018, **10** (1)(105), 1-17. DOI: 10.3390/polym10010105.
- [23] Kolliphor® P 188. *BASF* [online]. [cit. 2018-02-10]. Dostupné z: <https://pharmaceutical.basf.com/en/Drug-Formulation/Kolliphor-P188.html>
- [24] RIESS, G. Micellization of block copolymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 2003, **28**(7), 1107-1170 [cit. 2017-12-14]. DOI: 10.1016/S0079-6700(03)00015-7. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670003000157>
- [25] JIA, Lianwei, Chen GUO, Liangrong YANG, Junfeng XIANG, Yalin TANG, Chunzhao LIU a Huizhou LIU. Mechanism of PEO–PPO–PEO micellization in aqueous solutions studied by two-dimensional correlation FTIR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. Elsevier, 2010, **345**(2), 332-337 [cit. 2017-12-14]. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.01.060. ISSN 00219797.
- [26] GIFFARD, Marion, Vanessa DELFOSSE, Giuliano SCIARA, Claudine MAYER, Christian CAMBILLAU, Mohamed EL HAJJI, Bertrand CASTRO a Françoise BONNETÉ. Surfactant Poloxamer 188 as a New Crystallizing Agent for Urate Oxidase. *Crystal Growth & Design* [online]. 2009, **9**(9), 4199-4206 [cit. 2018-02-10]. DOI: 10.1021/cg900473n. ISSN 1528-7483. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg900473n>
- [27] CHAUDHARI, Shilpa Praveen a Jayashree Ramesh PATIL. Study of block copolymer micelles as vehicles for hydrophobic drug Lamotrigine. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research* [online]. 2014, **48**(supplementary), 55-

- 66 [cit. 2018-03-04]. DOI: 10.5530/ijper.48.4s.8. ISSN 00195464. Dostupné z: <http://www.ijper.org/article/189>
- [28] FIUME, Monice M., Bart HELDRETH, Wilma F. BERGFELD, et al. Safety Assessment of Dialkyl Sulfosuccinate Salts as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology* [online]. 2016, **35**(3_suppl), 34S-46S [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1177/1091581816673808. ISSN 1091-5818. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1091581816673808>
- [29] DIOCTYL SODIUM SULFOSUCCINATE. *Food and Agriculture Organization* [online]. FNP 52, 1993 [cit. 2018-03-14]. Dostupné z: <http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/specs/Monograph1/Additive-159.pdf>
- [30] AEROSOL® Surfactants. *CYTEC SOLVAY GROUP* [online]. Woodland Park: Cytec Industries, 2015 [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: https://www.cytec.com/sites/default/files/files/SURFACTANTS_BROCHURE-01.pdf
- [31] SRIVASTAVA, A. a K. ISMAIL. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous sodium dioctylsulfosuccinate solutions. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2014, **195**, 105-109 [cit. 2018-03-13]. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.02.007. ISSN 01677322. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732214000658>
- [32] LIQIANG ZHENG, FANG LI, JINGCHENG HAO a GANZUO LI. Fluorescence probe studies of bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (AOT) and AOT/cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1995, **98**(1-2), 11-18 [cit. 2018-03-09]. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03100-R. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092777579503100R>
- [33] GOCHMAN-HECHT, Hadas a Havazelet BIANCO-PELED. Structure of AOT reverse micelles under shear. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2005, **288**(1), 230-237 [cit. 2018-03-09]. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.083. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979705002407>
- [34] KARVAR, M, F STRUBBE, F BEUNIS, R KEMP, N SMITH, M GOULDING a K NEYTS. Charging Dynamics of Aerosol OT Inverse Micelles. *LANGMUIR*

- [online]. Amer Chemical Soc, 2015, **31**(40), 10939-10945 [cit. 2018-03-06]. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01677. ISSN 07437463.
- [35] JOBE, David J. a Vincent C. REINSBOROUGH. Micellar properties of sodium alkyl sulfoacetates and sodium dialkyl sulfosuccinates in water. *Can. J. Chem.* [online]. 1983, **62**(280) [cit. 2018-03-04]. Dostupné z: <http://www.nrcresearchpress.com/>
- [36] FAJALIA, Ankitkumar I., Eleftheria ANTONIOU, Paschalis ALEXANDRIDIS a Marina TSIANOU. Self-assembly of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate in aqueous solutions: Modulation of micelle structure and interactions by cyclodextrins investigated by small-angle neutron scattering. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2015, **210**, 125-135 [cit. 2018-03-09]. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.02.011. ISSN 01677322. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732215001014>
- [37] SAHA, Ranajay, Pramod Kumar VERMA, Rajib Kumar MITRA a Samir Kumar PAL. Structural and dynamical characterization of unilamellar AOT vesicles in aqueous solutions and their efficacy as potential drug delivery vehicle. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2011, **88**(1), 345-353 [cit. 2018-03-09]. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.012. ISSN 09277765. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927776511004036>
- [38] MACGREGOR, E. Ann. Biopolymers. *Encyclopedia of Physical Science and Technology* [online]. Elsevier, 2003, 2003, s. 207-245 [cit. 2018-03-20]. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00064-8. ISBN 9780122274107. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122274105000648>
- [39] PATTANASHETTI, Nandini A., Geetha B. HEGGANAVAR a Mahadevappa Y. KARIDURAGANAVAR. Smart Biopolymers and their Biomedical Applications. *Procedia Manufacturing* [online]. 2017, **12**, 263-279 [cit. 2018-03-16]. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.08.030. ISSN 23519789. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351978917306194>
- [40] PARK, Sung-Bin, Eugene LIH, Kwang-Sook PARK, Yoon Ki JOUNG a Dong Keun HAN. Biopolymer-based functional composites for medical applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2016, **68**, 77-105 [cit. 2018-03-16]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.003 0079-6700. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670016301137?via%3Dihub>

- [41] KALIA, Susheel. a Luc. AVÉROUS. *Biopolymers: biomedical and environmental applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2011. ISBN 978-0-470-63923-8.
- [42] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: processing and products*. Amsterdam: Elsevier, c2015. *Plastics design library*. ISBN 978-0-323-26698-7
- [43] RINAUDO, Marguerite. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2006, **31**(7), 603-632 [cit. 2018-03-29]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670006000530>
- [44] XUE, Ye, Dave JAO, Wenbing HU a Xiao HU. Silk-silk blend materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2017, **127**(1), 915-921 [cit. 2018-03-29]. DOI: 10.1007/s10973-016-5699-9. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5699-9>
- [45] OGUNLEYE, Adetoro, Victor U. IRORERE, Craig WILLIAMS, David HILL, Aditya BHAT a Iza RADECKA. Poly- γ -glutamic acid: production, properties and applications. *Microbiology* [online]. 2015, **161**(1), 1-17 [cit. 2018-03-29]. DOI: 10.1099/mic.0.081448-0. ISSN 1350-0872. Dostupné z: <http://www.microbiologyresearch.org/content/journal/micro/10.1099/mic.0.081448-0>
- [46] GUZMÁN, Eduardo, Sara LLAMAS, Armando MAESTRO, Laura FERNÁNDEZ-PEÑA, Andrew AKANNO, Reinhard MILLER, Francisco ORTEGA a Ramón G. RUBIO. Polymer–surfactant systems in bulk and at fluid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2016, **233**, 38-64 [cit. 2018-03-30]. DOI: 10.1016/j.cis.2015.11.001. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186861500192X>
- [47] REHMAN, Noor, Abbas KHAN, Iram BIBI, Clara I. D. BICA a Mohammad SIDDIQ. Intermolecular Interactions of Polymer/Surfactants Mixture in Aqueous Solution Investigated by Various Techniques. *Journal of Dispersion Science and Technology* [online]. 2013, **34**(9), 1202-1210 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1080/01932691.2012.739940. ISSN 0193-2691. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2012.739940>
- [48] TAYLOR, D.J.F., R.K. THOMAS a J. PENFOLD. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. *Advances in Colloid and Interface Science* [online].

- 2007, **132**(2), 69-110 [cit. 2018-03-30]. DOI: 10.1016/j.cis.2007.01.002. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868607000310>
- [49] GODDARD, E.D. Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2002, **256**(1), 228-235 [cit. 2018-03-30]. DOI: 10.1006/jcis.2001.8066. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970198066X>
- [50] MACAKOVA, Lubica. *Interactions between Biopolymers and Surfactants with focus on Fluorosurfactants and Proteins*. Stockholm, 2007. Doktorská práce. Royal Institute of Technology Stockholm.
- [51] MIYAKE, M. Recent progress of the characterization of oppositely charged polymer/surfactant complex in dilution deposition system. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2017, **239**, 146-157 [cit. 2018-03-30]. DOI: 10.1016/j.cis.2016.04.007. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868616300483>
- [52] HANSSON, Per, Björn LINDMAN. Surfactant-polymer interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 1996, **1**(5), 604-613 [cit. 2018-03-30]. DOI: 10.1016/S1359-0294(96)80098-7. ISSN 13590294. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029496800987>
- [53] HUANG, R.Y.M., G.Y. MOON a R. PAL. Chitosan/anionic surfactant complex membranes for the pervaporation separation of methanol/MTBE and characterization of the polymer/surfactant system. *Journal of Membrane Science* [online]. 2001, **184**(1), 1-15 [cit. 2018-04-09]. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00604-9. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800006049>
- [54] SÝKORA, Václav a Vladimír ZÁTKA. *Příruční tabulky pro chemiky*. 3., přeprac. a dopl. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1967.
- [55] SCHMOLKA, I. R. A review of block polymer surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 54, 1977, str. 110–116.
- [56] CHENG, Ni, Xiaoyuan MA, Xiang SHENG, Tao WANG, Rui WANG, Jingjing JIAO a Li YU. Aggregation behavior of anionic surface active ionic liquids with double hydrocarbon chains in aqueous solution: Experimental and theoretical in-

- vestigations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2014, **453**, 53-61 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.083. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775714003215>
- [57] SANSANWAL, P. K. Effect of co-solutes on the physico-chemical properties of surfactant solutions. *Journal of Scientific & Industrial Research* [online]. 2016, **65**(1), 57-64 [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/123456789/4802>
- [58] PEPIĆ, I., J. FILIPOVIĆ-GRČIĆ a I. JALŠENJAK. Interactions in a nonionic surfactant and chitosan mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2008, **327**(1-3), 95-102 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.06.009. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775708004044>
- [59] SVITOVÁ, T. F. a C. J. RADKE. AOT and Pluronic F68 Coadsorption at Fluid/Fluid Interfaces: A Continuous-Flow Tensiometry Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2005, **44**(5), 1129-1138 [cit. 2018-05-03]. DOI: 10.1021/ie049676j. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie049676j>
- [60] DESAI, P.R., N.J. JAIN, R.K. SHARMA a P. BAHADUR. Effect of additives on the micellization of PEO/PPO/PEO block copolymer F127 in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2001, **178**(1-3), 57-69 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00493-3. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775700004933>
- [61] LI, Y., R. XU, D. M. BLOOR, J. F. HOLZWARTH a E. WYN-JONES. The Binding of Sodium Dodecyl Sulfate to the ABA Block Copolymer Pluronic F127 (EO 97 PO 69 EO 97): An Electromotive Force, Microcalorimetry, and Light Scattering Investigation. *Langmuir* [online]. 2000, **16**(26), 10515-10520 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1021/la000899y. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la000899y>
- [62] MANDAL, Suman a Swati DE. Copper nanoparticles in AOT “revisited”-direct micelles versus reverse micelles. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, **183**, 410-421 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.08.046. ISSN

02540584.

Dostupné

z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058416306575>

- [63] PETROVIC, Lidija, Jelena MILINKOVIC, Jadranka FRAJ, Sandra BUCKO a Jaroslav KATONA. An investigation of chitosan and sodium dodecyl sulfate interactions in acetic media. *Journal of the Serbian Chemical Society* [online]. 2016, (00), 24-24 [cit. 2018-04-09]. DOI: 10.2298/JSC151119024P. ISSN 0352-5139. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391600024P>
- [64] JOCIĆ, D., M. R. JULIÁ a P. ERRA. The time dependence of chitosan/nonionic surfactant solution viscosity. *Colloid & Polymer Science* [online]. 1996, **274**(4), 375-383 [cit. 2018-04-27]. DOI: 10.1007/BF00654058. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00654058>
- [65] PICONE, Carolina Siqueira Franco a Rosiane Lopes CUNHA. Chitosan–gellan electrostatic complexes: Influence of preparation conditions and surfactant presence. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2013, **94**(1), 695-703 [cit. 2018-05-08]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.092. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861713001380>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BC	Bakteriální celulóza.
CAC	Kritická agregační koncentrace.
CMC	Kritická micelární koncentrace.
CMC _t	Teoretická kritická micelární koncentrace.
CMT	Kritická micelární teplota.
CPP	Kritický agregační parametr.
DSS	Dioktyl sulfosukcinát sodný.
EO	Ethylen oxid.
GAG	Glykosaminoglykany.
HA	Kyselina hyaluronová.
HLB	Hydrofilně lipofilní rovnováha.
M _w	Molekulová hmotnost.
n.p.	Národní podnik.
p.a.	Pro analýzu.
P188	Poloxamer 188.
PEO	Polyethylen oxid
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PLA	Kyselina polyléčná
PO	Propylen oxid.
PPO	Polypropylen oxid.
SDS	Dodecylsulfát sodný.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Obecná struktura molekuly tenzidu [4, s. 2]</i>	12
<i>Obr. 2: Dělení tenzidů podle typu hydrofilní části [6, s. 7]</i>	13
<i>Obr. 3: Fyzikální vlastnosti roztoků micelárních koloidů [8]</i>	19
<i>Obr. 4: Parametry molekuly tenzidu pro výpočet CPP [12, s. 41]</i>	20
<i>Obr. 5: Hartleyova micela [8]</i>	21
<i>Obr. 6: McBainova lamelární micela [8]</i>	21
<i>Obr. 7: Struktura gemini tenzidu [13]</i>	21
<i>Obr. 8: Obecná struktura Poloxameru [22]</i>	25
<i>Obr. 9: Struktura micely triblokového kopolymeru [26]</i>	27
<i>Obr. 10: Struktura DSS [28]</i>	29
<i>Obr. 11: Struktura HA [40]</i>	33
<i>Obr. 12: Struktury chitinu a chitosanu [40]</i>	34
<i>Obr. 13: Struktura amylozy a amylopektinu [40]</i>	35
<i>Obr. 14: Struktura PGA [40]</i>	38
<i>Obr. 15: Obecná struktura PHA [42, s. 12]</i>	39
<i>Obr. 16: Závislost povrchového napětí na koncentraci tenzidu bez a v přítomnosti polymeru [48]</i>	41
<i>Obr. 17: Fáze interakcí tenzidu s opačně nabitým polymerem [49]</i>	43
<i>Obr. 18: Chování polymerních řetězců v závislosti na koncentraci tenzidu [52]</i>	44
<i>Obr. 19: Tenziometr s připojeným termostatem</i>	52
<i>Obr. 20: Viskozimetr Brookfield</i>	54
<i>Obr. 21: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci směsi tenzidů ($x_{DSS} =$ $0,5$) v destilované vodě</i>	55
<i>Obr. 22: Srovnání hodnot CMC v závislosti na x_{DSS} ve vodě</i>	59
<i>Obr. 23: Srovnání hodnot CMC v závislosti na x_{DSS} při pH 4</i>	59
<i>Obr. 24: Srovnání hodnot CMC v závislosti na x_{DSS} při pH 5</i>	60
<i>Obr. 25: Závislost povrchového napětí na koncentraci DSS při různém pH</i>	61
<i>Obr. 26: Závislost povrchového napětí na koncentraci směsi tenzidů ($x_{DSS} = 0,5$) při různém pH</i>	61
<i>Obr. 27: Závislost povrchového napětí na koncentraci P188 při různém pH</i>	62
<i>Obr. 28: Závislost povrchového napětí na koncentraci P188 při různých teplotách</i>	63
<i>Obr. 29: Distribuce velikosti částic DSS ve vodě</i>	65

<i>Obr. 30: Distribuce velikosti částic P188 ve vodě.....</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 31: Závislost povrchového napětí na koncentraci DSS ve směsi s chitosanem.....</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 32: Závislost povrchového napětí na koncentraci P188 ve směsi s chitosanem</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 33: Závislost viskozity na koncentraci DSS ve směsi s chitosanem</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 34: Závislost viskozity na koncentraci P188 ve směsi s chitosanem</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 35: Závislost povrchového napětí a viskozity na koncentraci DSS při pH 4</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 36: Závislost zeta potenciálu na koncentraci DSS ve směsi s chitosanem</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 37: Závislost zeta potenciálu na koncentraci P188 ve směsi s chitosanem</i>	<i>74</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Vlastnosti Poloxameru 188 [19], [21], [23]</i>	<i>26</i>
<i>Tab. 2: Vlastnosti DSS [28], [30]</i>	<i>29</i>
<i>Tab. 3: Poměry pro přípravu acetátových pufrů [54]</i>	<i>49</i>
<i>Tab. 4: Micelární parametry tenzidů a jejich směsí v destilované vodě.....</i>	<i>57</i>
<i>Tab. 5: Micelární parametry tenzidů a jejich směsí v pufru pH 4 (iontová síla 0,036 mol/l)</i>	<i>57</i>
<i>Tab. 6: Micelární parametry tenzidů a jejich směsí v pufru pH 5 (iontová síla 0,141 mol/l)</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 7: Srovnání hodnot CAC a CMC pro P188</i>	<i>63</i>
<i>Tab. 8: Vliv teploty na micelární charakteristiky P188</i>	<i>64</i>
<i>Tab. 9: Srovnání hodnot CAC a CMC</i>	<i>65</i>
<i>Tab. 10: Kritické agregační a micelární koncentrace pro směsi DSS, resp. P188 s 0,01 hm. % chitosanem při pH 4 a 5</i>	<i>67</i>