

TENZIDY A DETERGENTY DNES

JAN ŠMIDRKAL

Ústav technologie mléka a tuků, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 16628 Praha 6
e-mail: Jan.Smidrkal@vscht.cz

Věnováno památce prof. Milana Bareše

Došlo dne 14.IV.1999

Klíčová slova: tenzidy, detergenty

Obsah

1. Úvod
2. Terminologie
3. Anionické tenzidy
4. Kationické tenzidy
5. Amfoterní tenzidy
6. Neionické tenzidy
7. Neionické tenzidy na bázi glykosidů
8. Vývoj světové spotřeby tenzidů
9. Závěr

1. Úvod

Tenzidy obsažené v komerčních přípravcích a prostředcích působí bezprostředně na každého jedince druhu *Homo sapiens*, zejména pak na tu část populace, která pravidelně myje sebe a pokud možno všechno ve svém okolí. Aplikuje-li se na proces mytí princip zákona o zachování hmoty, platí analogicky Imbesiho zákon o zachování špíny: „Aby bylo možno jedno vyčistit, musíte něco jiného ušpinit“.

Tedy mytím (rovněž praním a čištěním) se pouze převádí nečistota (hmota) působením energie a jiné hmoty (voda a mycí prostředek) z místa na místo. Převedenou nečistotu nelze skladovat na určených lokalitách (skládkách), ale nečistota a prací prostředek s vodou přecházejí přes čističky odpadních vod do ekosystému.

Složení nečistoty nelze ovlivnit, lze však použít biologicky rozložitelný mycí prostředek. Nedílnou součástí mycího (pracího i čistícího) prostředku jsou tenzidy, proto by tenzidy použité v mycích, pracích a čistících prostředcích měly být rychle a dokonale biologicky rozložitelné.

2. Terminologie

V oboru chemie tenzidů se velmi často používá nesprávná terminologie a nomenklatura. Je to způsobeno také tím, že se o problematice tohoto oboru v chemických časopisech česky

téměř nepíše, termíny vznikají často ve výrobní praxi, odkud pak jsou přejímány do odborné literatury. Z tohoto důvodu zde uvádím upřesnění a vysvětlení několika základních termínů.

Tenzid je organická látka, která je schopna se hromadit již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy.

Povrchově aktivní látka = tenzid.

Detergent je směs tenzidů a dalších látek, která má detergentní vlastnosti. Detergence je schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku (podrobné vysvětlení viz Blažej a kol.² či Bareš a kol.³).

Saponát je starší (nepřesný) název pro syntetické tenzidy.

Syndet je zkratka názvu syntetický detergent, která se začala používat pro detergenty, jež obsahovaly syntetické tenzidy, aby se tyto detergenty odlišily od těch, které obsahovaly jako tenzid mýdlo (tj. sodnou sůl mastných kyselin, obvykle C₁₂-C₁₈).

Saponiny jsou glykosidické tenzidy obsažené v rostlinách.

Podle ionicity (nikoli ionogenity) jsou správné následující termíny pro označení tenzidů. Tenzidy ionické, které se dále dělí na anionické, kationické a amfoterní a tenzidy neionické, u kterých rozlišujeme oxyethylenáty a polyhydroxysloučeniny. Tyto termíny by se tedy měly používat místo dříve užívaných názvů: anionaktivní, kationaktivní a neionogenní tenzid.

Nakonec ještě běžně používané neionické tenzidy, které se podle nomenklatury nazývají oxyethylenáty, (obsahují oproti původní molekule jednu nebo více oxyethylenových skupin tj. -CH₂-CH₂-O-) nikoli ethoxyláty, tím méně pak etoxyláty (neboť ethoxylová skupinaje -OCH₂CH₃). Termín ethoxyláty, který se používá běžně v české i zahraniční odborné literatuře, lze tedy akceptovat jako technický termín, nikoli jako termín chemického názvosloví.

Tenzidy používané v praxi pro výrobu detergentů jsou téměř vždy směsí mnoha organických i anorganických sloučenin. Z tohoto důvodu se používají místo chemických názvů běžně technické nebo komerční názvy. Kromě toho se řada tenzidů označuje často zkratkami, převzatými z angličtiny. V tomto příspěvku budou vedle chemických názvů uváděny jak zkratky tak technické názvy.

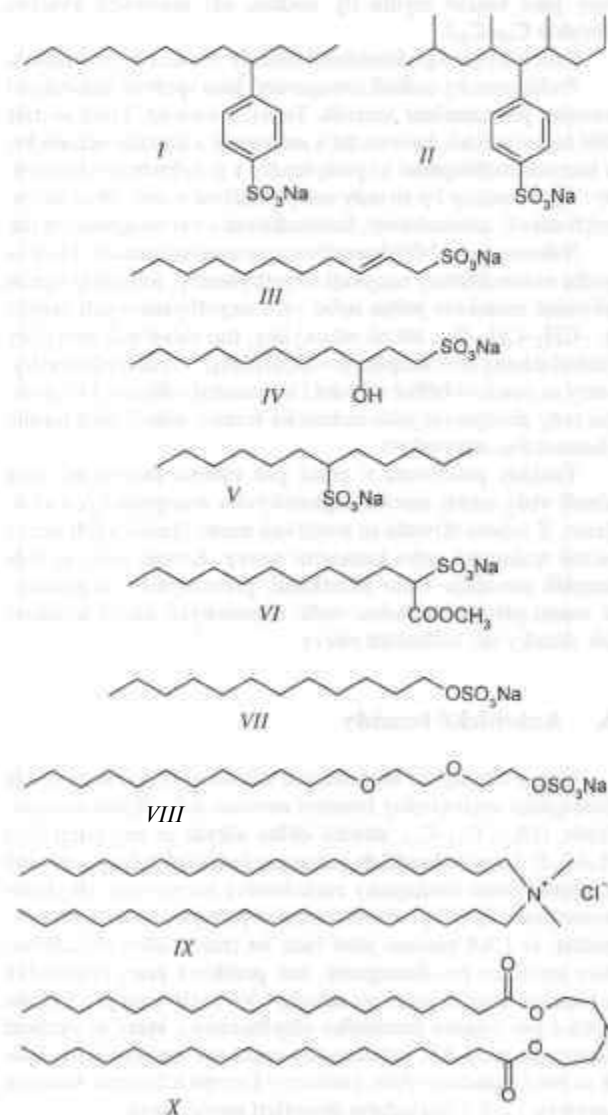
3. Anionické tenzidy

Nejrozšířenějším anionickým tenzidem je poměrně dobře biologicky rozložitelný lineární natrium-sek-alkylbensulfonát, (alkyl C₁₂-C₁₅, střední délka alkylu je nejčastěji C₁₂) (LAS, I), který nahradil do poloviny šedesátých let používaný a velmi špatně biologicky rozložitelný rozvětvený alkylbensulfonát II (alkyl tvořil tetramer propylenu). Lze předpokládat, že LAS zůstane ještě řadu let (minimálně 10) základním tenzidem pro detergenty, tzn. práškové prací prostředky a kapalné mycí a prací prostředky. Ve světě jsou pro výrobu LAS a pro výrobu lineárního alkylbenzenu, který je výchozí surovinou pro LAS, vybudovány velké výrobní kapacity. Další se staví zejména v Asii, zatímco v Evropě a Severní Americe spotřeba LAS v posledním desetiletí mírně klesá.

Dalšími velmi často používanými anionickými tensidy jsou α -olefinsulfonáty (AOS), které se vyrábějí přímou sulfonací α -olefinů (tzv. tenzidové frakce C_{14} – C_{16}), při které vzniká směs alkensulfonátů (70–80%) a hydroxyalkansulfonátů IV (20–30%). Olefinsulfonáty se používají především do kapalných mycích prostředků.

Parafinsulfonáty či přesněji sekundární alkansulfonáty V (SAS) se vyrábějí sulfoxidací alkanů frakce C_{12} – C_{18} . Mají nízkou detergenční účinnost, ale výbornou smáčecí účinnost, a proto je jejich hlavní oblast použití v kapalných pracích, mycích a smáčecích prostředcích.

Oproti všem výše uvedeným sulfonátům má natrium-dodecylbenzensulfonát (LAS) tu výhodu, že kyselina dodecylbenzensulfonová, ze které se vyrábí neutralizací hydroxidem sodným, je stabilní a dá se bez problémů transportovat a neutralizovat až na místě výroby detergentu. Ostatní sulfokyseliny, které jsou prekurzory výše uvedených anionických tenzidů jsou pouze omezeně stabilní, a proto je nutné je okamžitě neutralizovat právě z důvodu této omezené stability. Tyto tensidy se dají převážet pouze jako sodné soli ve směsi s vodou



o koncentraci cca 35–60%. Většinou to nejsou roztoky, ale pasty obsahující kapalnou i pevnou fázi, které je často nutné před čerpáním z přepravních obalů nahřívát. Tím je manipulace s nimi složitější a přepravní náklady se zvyšují.

V osmdesátých letech byly testovány methylestersulfonáty (MES) VI, které měly být náhradou LAS. Hydrofobní část molekuly tvořil methylester vyšších mastných kyselin (např. z kokosového oleje), pro sulfonaci lze však použít methylester pouze totálně hydrogenovaný. Tento anionický tenzid je používán v USA a Japonsku a pouze v omezeném množství.

Natrium-alkylsulfáty VII (AS) se používají jako další tensidy vedle sulfonátů (LAS) v práškových pracích prostředcích, ale zejména pak v kapalných mycích a čistících prostředcích.

Podobnou chemickou strukturu mají natrium-alkylpolyglykolsulfáty VIII („alkylétersulfáty“, AES), které se podobně jako alkylsulfáty používají v malém množství v práškových pracích prostředcích, ale hlavní oblast jejich použití je v kapalných mycích prostředcích (pro ruční mytí nádobí) buď jako hlavní tenzid, nebo jako vedlejší tenzid (vedle LAS). Další těžiště jejich aplikace je v kosmetických prostředcích, vlasových a tělových šamponech, tekutých mýdlech a koupelových pěnách. Ve většině těchto kosmetických mycích prostředků jsou obsaženy natrium- nebo méně často amonium-alkylpolyglykolsulfáty. Většinou se používají oligomery s dvěma až třemi oxyethylenovými skupinami, které jsou dobře snášeny pokožkou. Nejčastější alkyl AS a AES je C_{12} – C_{14} .

Nejstarším a nejdéle používaným anionickým tenzidem je mýdlo, tj. sodná sůl vyšších karboxylových kyselin (C_{10} – C_{22}). Tento tenzid tvoří majoritní část receptury toaletních i ostatních kusových mýdel (C_{10} – C_{18}). Mýdlo je obsaženo jako vedlejší tenzid v práškových pracích prostředcích, kde kromě toho působí i jako odpěňovač (C_{18} – C_{22}).

V předchozím výčtu byly uvedeny pouze nejběžnější anionické tensidy a jejich nejčastější aplikace. Jako další anionické tensidy se používají sulfosukcináty, isothionáty, tauridy, sarkosináty a další²¹³.

4. Kationické tensidy

Tkaniny vyrobené ze syntetických textilních vláken je nutné po každém praní antistaticky upravit. Tuto úpravu zajistí avivážní prostředky, které obsahují kationické tensidy jež kromě avivážního účinku vykazují i významný mikrobicidní efekt. Jejich biologická rozložitelnost je oproti anionickým tenzidům obecně horší.

Téměř u všech kationických tenzidů je kationem kvartérní dusíkový atom, tj. tyto kationické tensidy jsou kvartérní amoniové soli, a to chloridy nebo methosulfáty. Soli alkylaminů (např. C_{12} – C_{18}) jsou rovněž kationickými tensidy, ale pouze v kyselé oblasti, při středních a vyšších hodnotách pH ztrácejí kationický charakter (sůl aminu přechází na amin, který se vyloučí z roztoku).

Kvartérní amoniové soli mají většinou jeden až tři delší alkyly. Bylo zjištěno, že optimální avivážní efekt mají kationické tenzidy se dvěma alkyly C_{18} a dvěma krátkými alkyly (methyl), např. dimethyldistearylamonium-chlorid (*IX*). Pro zlepšení biologické rozložitelnosti byly tyto klasické kvartérní amoniové soli nahrazeny v recepturách avivážních prostředků tzv. „esterquaty“, jejichž typickým zástupcem je hydroxyethyl-methyl-bis-(stearoyloxyethyl)amonium-methosulfát (*X*). Koncentrace methosulfátu *X* je v běžných, zvláště těch levnějších prostředcích cca 5 %, v koncentrátech může být až 20 %. Preference levnějších výrobků o nízké koncentraci aktivní látky způsobuje to, že podíl ceny obalového materiálu na ceně výrobku je neúměrně vysoký.

Kationické tenzidy se dále používají do kondičních přípravků pro vlasovou kosmetiku. Jsou to např. kvartérní amoniové soli (*XI*) jejichž jeden substituent tvoří peptid, např. částečně hydrolyzovaný pšeničný lepek.

Strukturální variabilita kationických tenzidů je nepoměrně vyšší než anionických tenzidů, jsou to např. kvartérní soli heterocyklů, imidazolinu, pyridinu atd.

Na tomto místě budí poznámeno, že anionické tenzidy nelze kombinovat v recepturách s kationickými, neboť se vzájemně srážejí na nerozpustný aglomerát. Pokud se přesto vzájemně kombinují, pak jen ty typy, které mají v molekule kromě ionické části i neionickou část. Tato neionická část pak zajišťuje rozpustnost vzniklého aglomerátu ve vodě.

5. Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy obsahují v nedisociovatelné části své molekuly jak anion tak kation, čímž je dána jejich unikátní vlastnost a sice možnost kombinovat je v recepturách s kationickými i s anionickými tenzidy. Jejich rychlý nástup v posledních dvaceti letech lze doložit i tím, že Blažejova monografie² z roku 1977 se kromě systematického zařazení o betaínech téměř nezmiňuje a jejich význam popisují až Barešova skripta z roku 1988 (cit.³).

Nepostradatelnou součástí dnešních receptur šamponů je 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain (*XII*). Tento betain byl syntetizován v laboratořích firmy Th. Goldschmidt⁴ v Německu v šedesátých letech. Po ověření jeho aplikačních vlastností byla zahájena výroba a ke konci sedmdesátých let, po uplynutí doby platnosti patentu, začala tento betain vyrábět řada firem západní Evropy a v druhé polovině let osmdesátých byla zahájena jeho výroba i v Československu (STZ Lovosice).

Kombinace alkylnopolglykolsulfátu *VIII* s betainem *XII* tvoří tenzidový základ téměř veškerých kosmetických mycích prostředků, tj. vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Kromě toho se tato kombinace tenzidů používá buď jako hlavní nebo vedlejší tenzidový systém v mycích prostředcích na nádobí.

Betaín *XII* ve výše uvedených prostředcích nejen snižuje dermální dráždivost a stabilizuje pěnivost, ale působí i jako regulátor viskozity. Tato vlastnost, v kombinaci se zahušňova-

ním chloridem sodným umožňuje vyrábět přípravky o poměrně nízkém obsahu tenzidů, které ale díky vysoké viskozitě vypadají jako koncentráty.

6. Neionické tenzidy

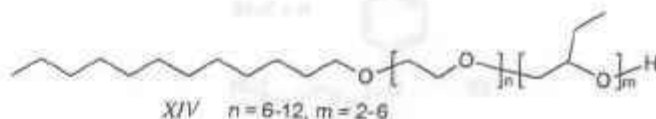
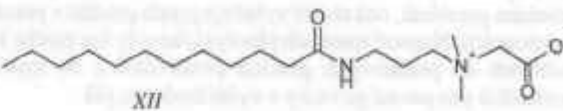
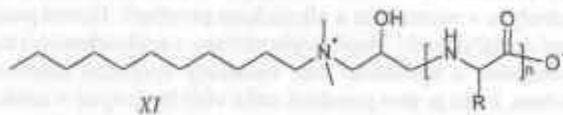
Oxyethylenáty (AE) mastných alkoholů se používají vedle natrium-dodecylbenzensulfonátu (*I*) a sodného mýdla (z mastných kyselin C_{18} – C_{22}) jako třetí základní tenzid v práškových pracích prostředcích. V současnosti se používá většinou oxyethylenát alifatického alkoholu C_{12} – C_{15} se 6–9 moly ethylenoxidu (*XIII*). V textilním průmyslu se jako lubrikant a anti-statický a apretační prostředek používá oxyethylenát alkoholu C_{16} – C_{18} s 20–40 mol ethylenoxidu. Oxyethylenáty se rovněž používají jako emulgátory v kosmetice a dalších odvětvích.

V posledních letech se aplikují v nepěnivých mycích a pracích prostředcích oxyethylenáty, které mají na konci oxyethylenového řetězce oxybutylenové skupiny *XIV* (tedy 1-(2-hydroxybutyl)-skupiny). Právě toto hydrofobnější ukončení hydrofilní části molekuly zajišťuje sníženou pěnivost uvedených neionických tenzidů (angl. tzv. end capped surfactants). Oxypropylenové skupiny na konci nejsou tak striktně hydrofobní, proto jejich vliv na vlastnosti tenzidu, co se týče pěnivosti, není tak markantní.

Oxyethylenované alkyfenoly *XV* (zkratka APE, např. nonylfenol s 9 moly ethylenoxidu) se pro svou horší biologickou rozložitelnost používají pouze ve speciálních průmyslových čistících prostředcích. Jejich specifickou vlastností jsou vynikající solubilizační účinky.

Vedle oxyethylenátů se řadí mezi neionické tenzidy polyhydroxysloučeniny, jejichž hydrofobní i hydrofilní část je na bázi obnovitelných surovin (alkylpolyglykosidy). Jejich významem pro současnost i budoucnost tak zásadní, že jim bude věnována celá následující kapitola.

Další skupinou neionických tenzidů jsou tenzidy obsahující v molekule dusíkové atomy. Nejrozšířenější jsou deriváty alkanolaminů a aminoxidy. Monoethanolamidy kokosových kyselin *XVI* (N-2-hydroxyethylamidy kokosových kyselin) se používají jako stabilizátory pěny v šamponech a koupelových pěnách. Analogické diethanolamidy kokosových kyselin



se přestávají používat, neboť ze zbytkového diethanolaminu, který obsahují, se může v kyselém prostředí tvořit nitrosamin. Kancerogenní účinky nitrosaminů jsou všeobecně známy. Lze konstatovat, že výše uvedené deriváty alkanolaminů jsou postupně v recepturách vytlačovány jinými typy tenzidů, v kosmetických mycích prostředcích a v prostředcích pro ruční mytí nádobí např. alkylopolyglykosidy. Současně s tím se rovněž v prostředcích pro osobní hygienu používají stále méně anionické tenzidy, jejichž kation tvoří alkanolamoniium. Snaha omezovat v prostředcích, které přicházejí do styku s pokožkou, deriváty ethylenoxidu je obecným trendem. Projevuje se i v emulzních přípravcích (pleťové krémy a mléka), ve kterých se čím dál více místo emulgátorů na bázi oxyethylenátů (obvykle oxyethylovaných mastných alkoholů) používají emulgátory, které nejsou na bázi ethylenoxidu. Tyto přípravky jsou označeny „PEG FREE“.

Aminoxidy (např. tetradecyldimethylaminoxid, *XVII*) jsou další významnou skupinou neionických tenzidů. Jako neionické tenzidy se však chovají v neutrálním a alkalickém prostředí. Při hodnotách $\text{pH} < 3$ se aminoxidy chovají jako kationické tenzidy. Aminoxidy se používají podobně jako betainy. Kromě toho jsou alkyldimethylaminoxidy (pouze ty s nasycenými alkyly) stále v přítomnosti silných oxidačních činidel (peroxid vodíku, chlornan sodný), což umožňuje jejich použití např. v mycích prostředcích obsahujících chlornan.

7. Neionické tenzidy na bázi glykosidů

Alkylopolyglykosidy^{5m9} (APG, *XVIII*) se řadí v současné době mezi nejperspektivnější tenzidy. Hydrofilní i hydrofobní část molekuly pochází z obnovitelných rostlinných surovin. Jsou rychle a dokonale biologicky rozložitelné. Používají se v mycích a čistících prostředcích jako vedlejší tenzid, dále v kosmetických mycích prostředcích jako vedlejší či hlavní tenzid a dále v kosmetických emulzních prostředcích jako emulgátory. Současně se začínají aplikovat v práškových detergentech.

Vlastnosti alkylopolyglykosidů jsou determinovány strukturou jejich molekuly. Alkylový řetězec je vázán glykosidickou vazbou v acetátovém seskupení, která je stabilní vůči hydrolýze v neutrálním a alkalickém prostředí. Dosud používané acylglykosidy (např. acylsorbitany a acylsacharosy) mají hydrofobní a hydrofilní část molekuly spojenou esterovou vazbou, která je sice poměrně stálá vůči hydrolýze v neutrálním a kyselém prostředí, ale zcela nestálá vůči hydrolýze v alkalickém prostředí, což téměř vylučuje jejich použití v pracích prostředcích. Naproti tomu alkylopolyglykosidy lze použít bez problémů do práškových pracích prostředků a do mycích prostředků pro pevné povrchy s vyšší hodnotou pH .

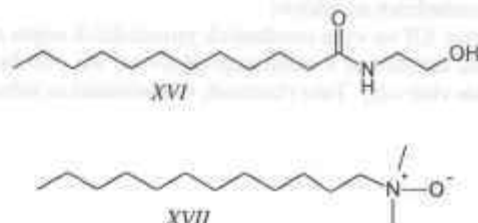
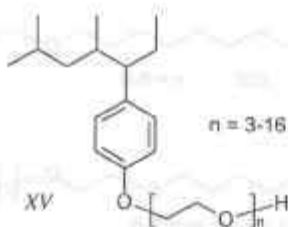
Historie alkylglykosidů trvá již sto let. V roce 1893 publikoval laureát Nobelovy ceny Emil Fischer syntézu prvního alkylglykosidu, a o dvacet let později syntetizoval první povrchově aktivní glykosid (cetylglukosid). První patent, který popisuje aplikaci alkylglykosidů v detergentech, pochází z roku 1934. Pak po uplynutí dalšího půlstoletí, během kterého bylo publikováno mnoho prací o těchto sloučeninách, se řada firemních výzkumných týmů pokoušela na principu Fischerovy glykosidace vypracovat technologii použitelnou v praxi. Při Fischerově glykosidaci, pokud se výsledný produkt neizoluje, vzniká směs mono-, di-, tri- a vyšších oligoglykosidů, které mají lepší aplikační vlastnosti než čisté alkylmonoglykosidy.

Firma Rohm & Haas (Německo) uvedla na trh alkylopolyglykosidy ($\text{C}_8\text{--C}_{10}$) koncem sedmdesátých let, a poté firmy BASF (Německo) a SEPPIC (Francie). Tyto alkylopolyglykosidy neměly z hlediska kratšímu alkylovému řetězci optimální aplikační vlastnosti. Dalším negativním faktorem bylo tmavší zabarvení produktů, které omezovalo jejich použití jen na průmyslové čistící a mycí prostředky. Během doby se technologie výroby postupně zdokonalila a zlepšila se kvalita produktu. Na začátku osmdesátých let několik společností zahájilo výrobu alkylopolyglykosidů s alkylem $\text{C}_{12}\text{--C}_{14}$, s jejichž aplikací se počítalo v kosmetice a v průmyslu detergentů. Jedno z předních míst mezi těmito výrobci náleží firmě Henkel KGaA, která vyrábí alkylopolyglykosidy v Evropě (Diisseldorf) a v Severní Americe.

Hydrofobní část molekuly alkylopolyglykosidu tvoří mastný alkohol, který se vyrábí z rostlinných tuků (např. kokosový tuk, tedy triacylglycerol se transesterifikuje na methylester a ten se hydrogenuje na mastný alkohol). Hydrofilní část molekuly pochází ze škrobu (kukuřičný, pšeničný, bramborový), pochopitelně lze použít dextrosu (monohydrát glukosy) či čistou glukosu. Cena výchozí suroviny roste v pořadí škrob, dextrosový sirup, dextrosa, glukosa, naopak v tomto pořadí klesají investiční náklady na výrobní zařízení.

Každá chemická reakce, která má být provozována v průmyslovém měřítku, musí splňovat řadu kritérií. Kromě kvality výsledného produktu a ekonomiky výroby je to např. minimalizace vedlejších reakcí, dále požadavek na pokud možno bezodpadovou technologii, která neprodukuje žádný odpadový materiál ani emise. Pro přípravu alkylopolyglykosidů existuje řada metod, ale výše uvedené nároky pro převedení do průmyslového měřítka splňuje pouze Fischerova glykosidace. Na základě Fischerovy glykosidace byly vypracovány dva technologické postupy jednostupňový (tzv. přímá syntéza) a dvou-
stupňový (tzv. transacetalizační proces).

Přímá syntéza je jednodušší z hlediska výrobního zařízení, jako výchozí složku lze však použít pouze dextrosu nebo glukosu. Glukosa reaguje přímo s mastným alkoholem v přítomnosti kyselého katalyzátoru a reakcí vzniká přímo žádaný



APG. Pro reakci je nutno použít bezvodou předsušenou glukosu, její předsušení minimalizuje vedlejší reakce. Glukosa je v reakčním prostředí ve formě jemných částic, vlastní reakce je heterogenní typu s/l, přičemž kapalnou složku tvoří roztavený mastný alkohol. Lze také použít modifikovaného způsobu, při němž se vychází z dextrosového sirupu (obsah dextrosy min. 96 %); v tomto případě je nutno použít rozpouštědlo nebo emulgátor (např. APG) a reakce pak probíhá v emulzi.

Transacetalizační proces vyžaduje složitější zařízení než přímá syntéza, jako výchozí složku lze však použít škrob či dextrosový sirup o nižším obsahu dextrosy. V prvním stupni reaguje glykosid s butanolem (kyselý katalyzátor) a depolymeruje. Po oddestilování vody se vzniklý polyglykosid acetalizuje butanolem na butylpolyglykosid. V druhém stupni se butylpolyglykosid transacetalizuje mastným alkoholem (např. C_{12} – C_{14}) na žádaný APG a butanol se vrací zpět do výrobního procesu. Na obr. 1 jsou znázorněna schémata reakcí obou způsobů výroby.

Vlastní acetalizační reakce je reakcí rovnovážnou, která je komplikována další vedlejší reakcí, při které z alkylpolyglykosidu vzniká polydextrosa. Výsledný reakční produkt není rovnovážnou směsí, je to produkt kineticky řízené reakce. Pro dosažení optimálního složení reakční směsi, je nutno přesně dodržet reakční parametry (čas, teplotu, tlak). I když jsou některá data o procesu publikována, jsou to pouze firemní

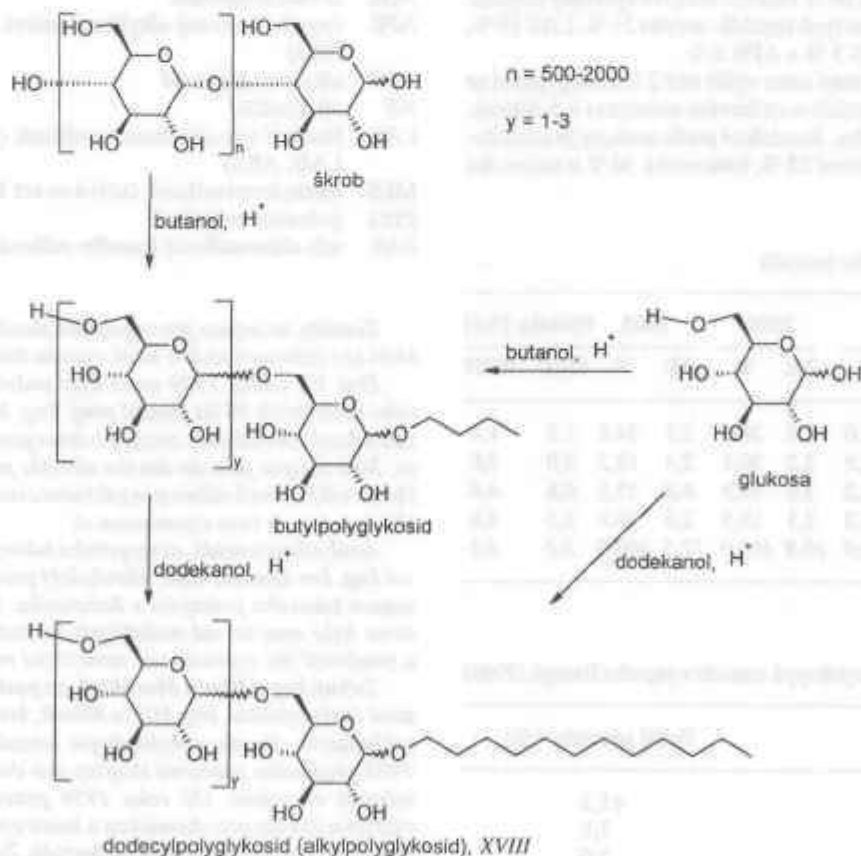
údaje a data z patentových přihlášek. Celou složitost této technologické problematiky dokládá i fakt, že pouze několik málo světových firem dokázalo tuto technologii realizovat v průmyslovém měřítku.

Na obr. 1 končí reakční schéma vzorcem APG. Výsledkem reakce však není čistý APG ale směs APG a mastného alkoholu (např. C_{12} – C_{14}) v poměru cca 1:2. Následuje neutralizace katalyzátoru (zastavení reakce) a snížení obsahu mastného alkoholu z původních cca 66 na méně než 1 % ve třech sériově zapojených odpařovacích jednotkách. Následuje obtížné rozpouštění karamelu podobného produktu ve vodě. Vodný roztok se pak oxidačně bělí a stabilizuje. Uvedeným způsobem se vyrábějí a izolují APG s alkylem C_8 – C_{14} , které jsou ve vodě rozpustné. Finální produkty jsou pak cca 50 % roztoky APG ve vodě.

U APG s alkylem C_{16} – C_{18} se při izolaci využívá jejich vyšší lipofilitu a nerozpustnosti ve vodě. Tyto APG mají vyšší obsah zbytkového mastného alkoholu, aplikují se jako emulgátory do kosmetických emulzních přípravků. Přítomný mastný alkohol působí pak v emulzním přípravku jako regulátor viskozity.

Z APG lze připravit poměrně snadno řadu dalších typů tenzidů (např. karboxyláty, sulfáty), žádný z nich se zatím nevyrábí.

Rozvoj výroby zařadil APG na prvé místo mezi glykosidickými tenzidy. Přesto si i další typy glykosidických tenzidů



Obr. 1. Reakční schéma výroby alkylpolyglykosidů

podržely svůj význam. Acylsorbitany a jejich oxyethylenáty jsou klasické tenzidy, které se používají jako emulgátory v kosmetice a řadě dalších odvětví. Acylderiváty sacharosu se používají jako přetučňující přísady v kosmetických mycích prostředcích či jako aditiva zlepšující texturu potravin.

8. Vývoj světové výroby a spotřeby tenzidů

Vývoj světové výroby a spotřeby tenzidů¹⁰ je uveden v tabulkách I a II. V tabulce I je ukázán vývoj a prognóza spotřeby tenzidů ve světě v letech 1995-2005. Je vidět, že Severní Amerika a západní Evropa spotřebovává přibližně polovinu světové výroby tenzidů a tento podíl příliš neklesne ani v příštích letech. Vyšší nárůst lze očekávat v Asii a ostatních částech světa.

Z tabulky II je zřejmé, že majoritní podíl na spotřebě mají anionické a neionické tenzidy. Proto právě jejich biologická rozložitelnost je nejvíce důležitá. Anionické a neionické tenzidy se používají v mycích a pracích prostředcích pro domácnost i průmysl, neionické navíc při úpravě textilu. Kationické tenzidy se aplikují v avivážních prostředcích a amfoterní tenzidy patří již mezi speciální tenzidy, užívané např. v kosmetických mycích prostředcích.

Podle vyráběného množství lze klasifikovat tenzidy jako základní (komoditní), speciální a perspektivní.

Základní tenzidy s cenou pod 1 USD/kg a se spotřebou 6,5 Mt/rok představují 60 % veškeré světové spotřeby tenzidů. Je to následujících šest typů tenzidů: mýdlo 21 %, LAS 19 %, AE 7 %, AES 5 %, AS 5 % a APE 3 %.

Speciální tenzidy mají cenu vyšší než 2 USD/kg; jedná se o široký sortiment tenzidů o celkovém množství 4,5 Mt/rok, tj 40 % světové spotřeby. Rozdělení podle ionicity je následující: anionické a amfoterní 25 %, kationické 30 % a neionické

Tabulka I
Vývoj světové spotřeby tenzidů

Oblast	1995		2000		2005		Přírůstky [%/t]	
	Mt	%	Mt	%	Mt	%	95/00	00/05
Sev. Amerika	2,7	29,0	2,9	26,8	3,1	24,8	1,5	1,4
Záp. Evropa	2,0	21,5	2,2	20,4	2,4	19,2	2,0	3,6
Asie	2,9	31,2	3,6	33,3	4,4	35,2	4,8	4,4
Ostatní	1,7	18,3	2,1	19,5	2,6	20,8	3,5	4,8
Celkem	9,3	100,0	10,8	100,0	12,5	100,0	3,2	3,1

Tabulka II
Podíl spotřeby jednotlivých typů tenzidů v západní Evropě (1999)

Typ	Podíl spotřeby [%]
Anionické	41,2
Kationické	7,8
Amfoterní	2,0
Neionické	49,0

37 %. Z těchto pak jsou majoritní tyto typy: betainy 500 kt/rok, aminoxidy 400 kt/rok a APG 150 kt/rok.

Cena perspektivních tenzidů se pohybuje v rozmezí 1-2 USD/kg; do této třídy patří tenzidy s nízkými výrobními náklady a s dobrými aplikačními vlastnostmi. Tyto anionické tenzidy začínají v určitých případech nahrazovat LAS. Jsou to AOS 150 kt/rok, SAS 150 kt/rok a MES 50 kt/rok.

9. Závěr

Výroba tenzidů bude mít stoupající trend i v následujících letech. V západní Evropě a v Severní Americe tento růst bude pomalejší a klasické tenzidy budou postupně nahrazovány lépe biologicky rozložitelnými tenzidy na bázi obnovitelných rostlinných surovin. V ostatních částech světa bude nárůst výroby zejména klasických tenzidů vyšší.

Tenzidy budou vyráběny nadále klasickými metodami organické technologie. Aplikace biotechnologických procesů v průmyslové praxi je zatím perspektivou vzdálenější budoucnosti.

Seznam symbolů

AE	oxyethylenát masného alkoholu
AES	alkylpolyglykolsulfát (alkylethersulfát)
AOS	α -olefin-sulfonát
APE	oxyethylenovaný alkylfenol (užívá se též APEO, APO, PEO)
APG	alkylpolyglykosid
AS	alkylsulfát
LAS	lineární sek-alkylbenzensulfonát (užívá se též LABS, LAB, ABS)
MES	methylestersulfonát (užívá se též FES, ES)
PEG	polyethylenglykol
SAS	sek-alkansulfonát (parafin sulfonát)

Tenzidy, to nejsou jen organické sloučeniny, jsou to i lidé, kteří se výzkumem těchto látek valnou část života zabývali.

Dne 19. února 1999 tomu byly právě tři roky co nás ve věku nedožitých 59 let opustil prof. Ing. Milan Bareš, DrSc, zakladatel specializace tenzidy a detergenty na VŠCHT v Praze. Jeho skripta jsou do dneška obvykle prvou literaturou, po které český chemik sáhne pro základní orientaci v tomto oboru. Všichni, kdo je čtou vzpomenu si.

Analytikou tenzidů, detergentů a tukových surovin se zabýval Ing. Ivo Zeman, CSc, dlouholetý pracovník Výzkumného ústavu tukového průmyslu v Rakovníku. Dne 19. ledna 1999 tomu bylo osm let od nedožitých šedesátin. Ti, co ho znali a používají jím vypracované analytické metody, vzpomínají.

Děkuji Ing. Milanu Morákovi, za poskytnutá data v tabulkové části referátu. Ing. Milan Morák, který patří ke generaci zakladatelů chemie a technologie tenzidů v ČR, je od roku 1993 předsedou pracovní skupiny pro detergenty České společnosti chemické. Od roku 1959 pracoval v podnikovém výzkumu Spolku pro chemickou a hutní výrobu, kde se zabýval zejména syntézou a analytikou tenzidů. Zpracovává poletně „Zprávu o tenzidech a detergencích v literatuře“, která představuje kompletní literární rešerši o této problematice za

uvedený časový úsek. Ing. Morák se v plném zdraví letos dožívá skvělých 70 let. Nezbyvá než blahopřát.

LITERATURA

1. Bloch A.: *Murphyho zákon*. Svoboda-Libertas, Praha 1993.
2. Blažej A.: *Tenzidy*. ALFA, Bratislava 1977.
3. Bareš M., Zajíc J.: *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. VŠCHT, Praha 1988.
4. Prospektová literatura firmy Th. Goldschmidt.
5. Salka B.: *Cosmetics, Toiletries* 108, 89 (1993).
6. Busch P., Hensen H., Tesman H.: *Tenside, Detergents* 30, 116(1993).
7. Weuthen M., Kawa R., Hill K., Ansmann A.: *Fat. Sci. Technol.* 97, 209 (1995).
8. Hauthal H. G.: *Seifen, Oele, Fette, Wachse* 121, 682(1995).
9. Prospektová literatura firmy Henkel.

10. Morák M.: *Zpráva o tensidech a detergentech za 1. pololetí 1998*. Morák, Ústí nad Labem 1998.

11. Morák M.: *Zpráva o tensidech a detergentech za 2. pololetí 1998*. Morák, Ústí nad Labem 1999.

J. Šmidrkal (*Department of Milk and Fat Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Tensides and Detergents Today**

The article presents a review of currently used ionic and non-ionic tensides and the further development of their production and consumption. The production of tensides will show a rising tendency. In Western Europe and in North America this increase will be slower and classic tensides will be gradually replaced by biologically degradable tensides on the basis of renewable plant raw materials (e.g. alkylpolyglycosides). In other parts of the world the increase in production of classical tensides will be higher.