

## Vodné mikroemulze, teorie a praxe

Petr Kotlík, Markéta Škrdlantová, Klára Drábková, Anna Fialová

Ústav chemické technologie restaurování památek

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

**Abstrakt** | Vodné mikroemulze organických rozpouštědel jsou velice nadějnou skupinou prostředků pro odstraňování organických látek z povrchu anorganických materiálů. Výběrem surfaktantu a rozpouštědel, případně volbou množství jednotlivých složek, lze (v určitých mezích) formulovat systémy účinné při odstranění konkrétních organických (polymerních) materiálů. Práce shrnuje základní kritéria výběru hlavních složek mikroemulzí a způsoby jejich aplikace a uvádí i možná rizika spojená s čištěním anorganických povrchů mikroemulzemi. Jsou zmíněny i příklady konkrétního a úspěšného použití mikroemulzí v památkové péči.

### Úvod

Hledáme-li obecně vhodný postup čištění (odstranění nežádoucích látek z čištěného objektu), musíme nejprve rozhodnout, co chceme odstranit a co a v jaké míře zachovat. Dále bychom se měli pokusit najít vlastnost nebo vlastnosti, ve kterých se odstraňované látky nejvíce liší od toho, co chceme zachovat (můžeme to pro zjednodušení označovat jako podklad). Následně potom hledáme metody a postupy, ve kterých se nalezené rozdíly chování nejvíce projeví (uplatní). Jde-li o organické „nečistoty“ („mastnotu“ apod.), látky povrchových úprav (vosky, oleje), konsolidanty (nejčastěji syntetické polymery), pojiva nátěrů, lepidla atd., velice často je onou hledanou vlastností rozpustnost. Zmíněné organické sloučeniny nebo jejich směsi mohou být – avšak spíše výjimečně – rozpustné ve vodě či silně polárních rozpouštědlech typu nízkých alkoholů, pravděpodobněji však v rozpouštědlech méně polárních nebo prakticky nepolárních (střední a vyšší uhlovodíky, aromáty apod.).

### Rozpouštědla a rozpustnost

Jedním z hlavních kritérií rozpustnosti dané látky v konkrétní kapalině je polarita, resp. její podobnost u obou složek – rozpouštěné látky i rozpouštědla. Důležitá je samozřejmě také velikost molekul rozpouštěné látky. Polarita sloučenin úzce souvisí se stavbou jejich molekul. Aby bylo možno kvantifikovat přitažlivé síly mezi molekulami, jež při rozpouštění hrají významnou roli, byl zaveden tak zvaný parametr rozpustnosti se symbolem  $\delta$  (Hildebrandův parametr rozpustnosti). Pro látky s jednoduchou, dobře definovanou molekulou se vypočítává jako odmocnina z podílu výparného tepla rozpouštědla a jeho molárního objemu. Pro řadu rozpouštědel je tato hodnota tabelována. U tuhých látek není

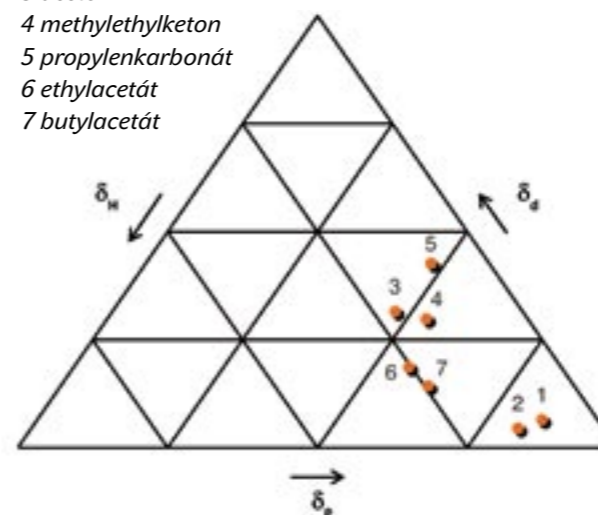
možno z pochopitelných důvodů určit parametry rozpustnosti pomocí výparných tepel, v tomto případě se určují empiricky – pomocí rozpouštědel se známými hodnotami  $\delta$ . (Mleziva, 2000)

Praxe však ukázala, že i mezi rozpouštědly se stejným (jednoduchým) parametrem rozpustnosti  $\delta$  může být v chování zřetelný rozdíl. Důvodem je fakt, že reálné chování rozpouštědel závisí na více faktorech, než které jsou zahrnuty v uvedeném parametru rozpustnosti. Pro přesnější popis tohoto chování jsou proto místo jednoho parametru posuzovány tři dílčí parametry rozpustnosti (Hansenovy), zahrnující širší spektrum mezimolekulárních sil (síly polarizační – parametr  $p$ ; Van der Waalovy, disperzní síly – parametr  $d$  a síly vodíkových můstků – parametr  $H$ ). Daná látka je potom charakterizována polohou v trojúhelníkovém diagramu (Teasův diagram), na jehož stranách jsou vynášeny hodnoty jednotlivých parametrů. (Burke, 1984; Stavroudis, 1989; Torracca, 2005) Při výběru vhodného rozpouštědla tedy vycházíme z dvojic – např. polymer/rozpouštědlo, které jsou si v tomto grafu nejbližší, tzn., že přitažlivé síly mezi jejich molekulami jsou si podobné. Zjednodušeně to vyjadřuje zásada: stejné ve stejném se rozpouští, podobné v podobném botná. Na grafech na obrázku 1 a 2 jsou v trojúhelníkovém grafu znázorněna vybraná rozpouštědla, resp. vybrané polymery.

Použití samotných rozpouštědel při čištění s sebou nese některé rizika. Většina rozpouštědel ohrožuje zdraví pracovníků, kteří s nimi pracují, představují požární nebezpečí, mnohou zhoršovat životní prostředí. V neposlední řadě může rozpouštěná látka částečně pronikat do struktury čištěného materiálu a tím účinnost čištění výrazně snižovat.

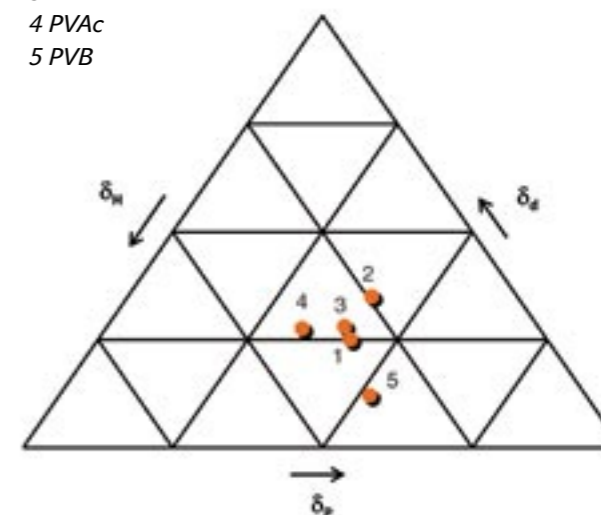
Obr. 1 Parametry rozpustnosti vybraných rozpouštědel

- 1 toluen
- 2 *p*-xylen
- 3 aceton
- 4 methylethylketon
- 5 propylenkarbonát
- 6 ethylacetát
- 7 butylacetát



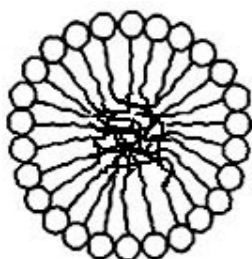
Obr. 2 Parametry rozpustnosti vybraných polymerů

- 1 nitrát celulosy
- 2 acetát celulosy
- 3 PMMA
- 4 PVAc
- 5 PVB



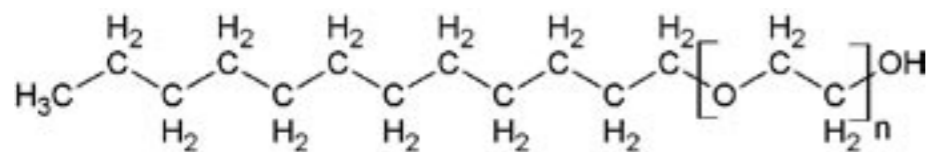
### Mikroemulze

Řadu uvedených nedostatků odstraňují systémy, ve kterých je vhodné rozpouštědlo rozptýleno ve vodném prostředí. Těmto systémům – mikroemulzním – je v současnosti věnována velká pozornost řady pracovišť. Protože většina málo polárních organických rozpouštědel je s vodou jen omezeně mísitelná a mnohdy zcela nemísitelná, je třeba hledat způsob, jak je do vodného prostředí rozptýlit tak, aby systém zůstal dlouhodobě stabilní, aby se jednotlivé fáze – polární a nepolární neoddělovaly. Tomu pomáhají látky, které mají ve své molekule výrazné části polární a nepolární a jsou rozpustné ve vodě. Obvykle je nazýváme povrchově aktivními látkami (PAL, tenzidy, smáčedla, surfaktanty). Při nižších koncentracích nebo teplotách jsou ve vodě rozptýleny převážně molekulárně, s jejich rostoucím množstvím v systému a se zvyšující se teplotou rostou jejich tendence se shlukovat. Nad tzv. kritickou micelární koncentrací tvoří uspořádané útvary – micely. Molekuly surfaktantu jsou v těchto útvarech orientovány tak, že polární části (někdy nazývané hlavy) směřují do polárního (vodného) prostředí a nepolární uhlíkaté řetězce jsou „ukryty“ uvnitř micely, chráněny od polárního prostředí obalem z polárních částí molekul. Nejjednodušším případem jsou kulovité micely, ale mohou být i válcovité, planární apod. Velikost micel je menší, než je vlnová délka viditelného světla, a proto jsou micelární systémy transparentní („bezbarvé“).



Obr. 3 Schematický obrázek kulovité micely – na povrchu polární části molekul, uvnitř hydrofobní uhlíkaté řetězce

V této souvislosti je třeba zmínit určitou nepřesnost v označování zmiňovaných systémů. Přestože se velikost micel pohybuje v jednotkách až stovkách nanometrů a jedná se v tomto smyslu o nanosystémy, jsou tradičně i v odborné literatuře nazývány mikroemulzemi.



Obr. 4 Schematický vzorec molekuly neionogenního surfaktantu

Přídavek další nepolární látky (např. organického rozpouštědla případně obsahujícího rozpouštěný polymer apod.) má snahu se v takovémto systému uložit právě uvnitř micel v jejich nepolární části. Tohoto jevu je možno využít při odstraňování organických látek z povrchu jiných materiálů. Micely mohou sloužit jako minizásobárny či minikontejnery organických rozpouštědel, rozptýlené v přebytku vody.

Jak bylo uvedeno výše, pro vznik micel musí být splněno několik podmínek; důležitá je tzv. Kraftova teplota, definována jako teplota, při níž je rozpustnost surfaktantu rovna právě kritické micelární koncentraci. Z toho plyne, že při teplotě nižší, než je teplota Kraftova, nemohou v systému micely vzniknout při jakémkoliv množství surfaktantu (rozpuští se ho méně, než je KMK za dané teploty).

Pro vznik micel je často výhodná (někdy nezbytná) přítomnost ještě dalších látek – tzv. ko-surfaktantů. Jsou to obvykle sloučeniny, které stejně jako pravé surfaktanty obsahují polární a nepolární část v molekule, ale nemají samy schopnost tvořit micely. Mohou se však v micelle vmístit mezi molekuly surfaktantu, polárními částmi orientované k povrchu micely. Kromě jiného často zvyšují rozpustnost surfaktantu. Obvykle jsou to alkoholy se střední délkou uhlíkatých řetězců – 1-pentanol, 1-hexanol apod.

Teoreticky je tedy možno vhodným výběrem surfaktantu, ko-surfaktantu a „aktivního“ rozpouštědla, či směsi rozpouštědel připravit mikroemulzi, která po nanesení na organický „povlak“ vyvolá jeho solubilizaci a umožní jeho dispergování do vodného prostředí.

### Surfaktanty

Mezi surfaktanty jsou teoreticky preferované typy ze skupiny neionogenních PAL, často polymerního (či spíše oligomerního) charakteru. Příkladem jsou deriváty obsahující nepolární delší uhlovodíkový řetězec ( $C_{12}$ ,  $C_{14}$  apod.) a několik za sebou vázaných polyoxyethylenových skupin. Schéma molekul takového surfaktantu je na obrázku 4.

Neionogenní surfaktanty jsou považovány za ekologicky příznivější, obvykle mají nižší KMK než ostatní druhy PAL, a tedy je menší nebezpečí jejich reziduí na čistěném povrchu. Díky svému složení rovněž zpravidla nemohou reagovat s přítomnými ionty (např. s vápenatými apod.). Bohužel praxe



Obr. 5 Porovnání účinnosti surfaktantů SDS (vlevo) a neionogenního Tween 20 (vpravo). Vrstva Paraloidu B72 ze dna byla v obou případech uvolněna do vodného prostředí. V emulzi s SDS oblé, zakalená kapka solubilizovaného plave u hladiny, v emulzi s Tweenem 20 leží na dně.

ukazuje, že jsou často méně účinné, obtížněji stabilizují emulzní systém a solubilizační schopnost mikroemulzí jimi stabilizovaných bývá horší.

Většina účinných mikroemulzí, jejichž použití bylo publikováno v odborné literatuře, obsahovala surfaktant anionaktivní (téměř výhradně laurylsíran sodný, v angličtině zkracovaný jako SDS – sodium dodecyl sulphate). Pokud bylo porovnáváno chování emulzí s libovolným neionogenním a tímto anionaktivním surfaktantem, prakticky vždy byl druhý typ účinnější.

Určitým problémem může být chemické chování SDS v přítomnosti některých vícesytných kationtů (např. vápenatých). Výrobci udávají pro tuto látku hodnotu pH v rozmezí 6 až 9, podle čistoty produktu (Merck, 2013). V přítomnosti dostupných vápenatých iontů (např. v důsledku kontaktu s vápenatými solemi) mohou být jimi za určitých podmínek původní sodíkové ionty částečně nahrazeny. Vzniklá vápenatá sůl – laurylsíran vápenatý – má však ve vodě podstatně nižší rozpustnost (0,26 g / litr soli vápenaté proti 10 g / litr soli sodné) (cit. Miyamoto, 1960). To může způsobovat určité obtíže při odstraňování pevných zbytků emulze. Z uvedených důvodů jsou systémy obsahující SDS podstatně citlivější např. na používání tvrdé vody při mytí atd. Navíc, pokud by se emulze obsahující SDS v některých případech chovala jako slabá kyselina,

mohla by napadat i málo rozpustný uhlíčan vápenatý a „leptat“ čistěný materiál obsahující uhlíčan jako jednu ze složek.

Výběr vhodného surfaktantu pro přípravu účinné a přitom šetrné čisticí emulze je předmětem intenzivních výzkumů řady pracovišť, stejně jako ověřování možných rizik, spojených s nejčastěji používaným surfaktantem SDS.

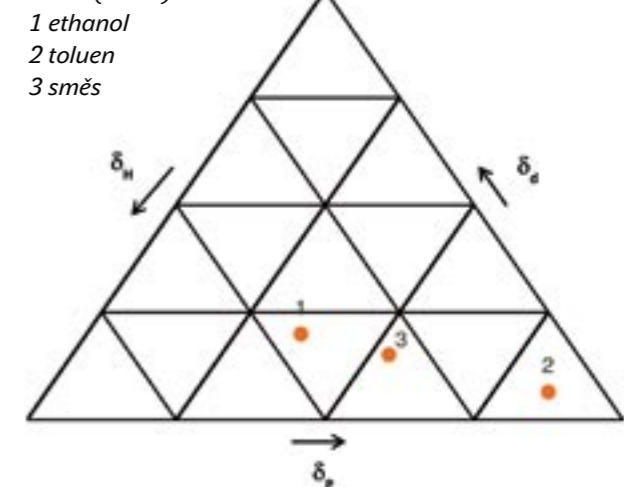
Výběr ko-surfaktantu se většinou omezuje na již zmíněný alkohol – 1-pentanol. V případě neionogenních surfaktantů nebyvá přítomnost ko-surfaktantu nutná.

### Výběr rozpouštědel

Naopak velice důležitý je výběr vhodného „aktivního“ rozpouštědla. Základní kritéria pro jeho výběr byla uvedena výše. Vycházejí z porovnání vlastností rozpouštědla i odstraňované látky, charakterizovaných parametry rozpustnosti. Pro snazší výběr je výhodné porovnávat polohu uvedených látek v trojúhelníkovém diagramu, kde jsou na jednotlivých osách vynášeny jejich dílčí parametry rozpustnosti. Blízká poloha výsledných bodů v uvedeném grafu, odpovídajících daným látkám, potvrzuje i podobnost jejich chování, pokud jde o rozpustnost, či v případě kapalin mísitelnost. V praxi jsou často používány směsi dvou i více rozpouštědel. Pro takovou směs platí, že výsledné parametry rozpustnosti jsou dány součtem parametrů jednotlivých složek v poměru jejich zastoupení ve směsi. Příkladem může být směs toluen/ethanol v obj. poměru 70:30. Parametry jednotlivých rozpouštědel jsou  $\delta_d = 15,8$ ;  $\delta_p = 8,8$ ;  $\delta_h = 19,4$  pro ethanol a  $\delta_d = 8,82$ ;  $\delta_p = 0,7$ ;  $\delta_h = 1,0$  pro toluen. (cit. Barton, 1983) Parametry výsledné směsi jsou  $\delta_d = 10,91$ ;  $\delta_p = 13,3$ ;  $\delta_h = 6,52$ .

Teoreticky je tedy možné na jedné straně při rozpouštění např. určitého polymeru nahradit jedno rozpouštědlo nebo směs jiným rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel, za předpokladu, že parametry jejich rozpustnosti jsou dostatečně blízké. Na straně druhé je možné použít pro rozpuštění směs dvou či více rozpouštědel smíchaných ve vhodném poměru

Obr. 6 Parametry rozpustnosti ethanolu, toluenu a jejich směsi (30:70)



(tak, aby parametry rozpustnosti této směsi vyhovovaly danému polymeru), ačkoliv v samotných, čistých rozpouštědlech se daná látka nerozpouští. To dává možnost připravovat systémy vodných mikroemulzí „šité“ přímo na míru látky, kterou chceme odstraňovat. Můžeme se tímto způsobem také vyhnout nebezpečným (např. zdraví poškozujícím) rozpouštědlům.

Prakticky je však při výběru rozpouštědel nutno brát v úvahu i další kritéria, nejen rozpustnost odstraňované látky. Důležitá je především schopnost emulgace navrhovaných rozpouštědel daným surfaktantem (zvoleným typem a množstvím v systému), případně mísitelnost s vodou. Je zřejmé, že rozpouštědla s vodou dobře mísitelná s ní jen obtížně tvoří emulze. Jak bylo řečeno výše, zvláště v případě anionaktivního SDS může vzniku emulze pomoci přítomnost ko-surfaktantu.

#### Příprava mikroemulzí

Za příznivých podmínek vznikne jednofázový, tedy transparentní systém samovolně prakticky ihned po smísení jednotlivých složek, někdy po mírném zamíchání. Bohužel často je dokonalá homogenizace komplikovanější a vyžaduje intenzivní míchání. Není výjimkou, že jinak vhodně zvolený systém nevytvoří homogenní jednofázovou, transparentní směs ani po dlouhém a důkladném míchání, nebo je životnost (stabilita) vzniklé emulze krátká a po určité době se rozdělí na vodnou a „olejovitou“ fázi. Dlouhodobá stabilita mikroemulzí (dostatečně dlouhá skladovatelnost beze změny vlastností) je samozřejmě výhodou.

#### Aplikace mikroemulzí

Velice důležité jsou způsoby aplikace mikroemulzí na čistěný povrch. Částice mikroemulzí jsou tak malé, že snadno pronikají papírem, buničinou apod. Proto nejjednodušší způsob použití je pomocí obkladu např. z buničiny nasycené emulzí. Další možnostmi obkladového materiálu jsou netkané textilie z polyesterových vláken. (Fialová, 2012). Na nakloněných nebo svislých površích však takovéto obklady špatně drží. Proto jsou ověřovány možnosti použití gelových nosičů emulzí. Jednou z variant jsou gely připravené z polyvinylalkoholu o vhodné molekulové hmotnosti a boraxu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). (viz obr. 7) Jejich viskozitu je možno ovlivnit nejen výchozím polymerem a množstvím borité soli, ale i hodnotou pH (viz graf na obrázku 8). Byly zkoušeny i další polymerní systémy (Carretti, 2010a, Carretti, 2010b) a také v této oblasti probíhají výzkumné práce snažící se připravit gel s vhodnou konzistencí a zároveň snadno odstranitelný. Přes dílčí úspěchy se bohužel zatím nepodařilo nalézt vhodný gelový materiál, dostatečně přilnavý k podkladu, který by bylo možno po ukončení čištění snadno a beze zbytku odstranit bez nebezpečí pro čistěný materiál.

Vlastní působení mikroemulze může vést



Obr. 7 Kádinka s gelem (PVA + borax)

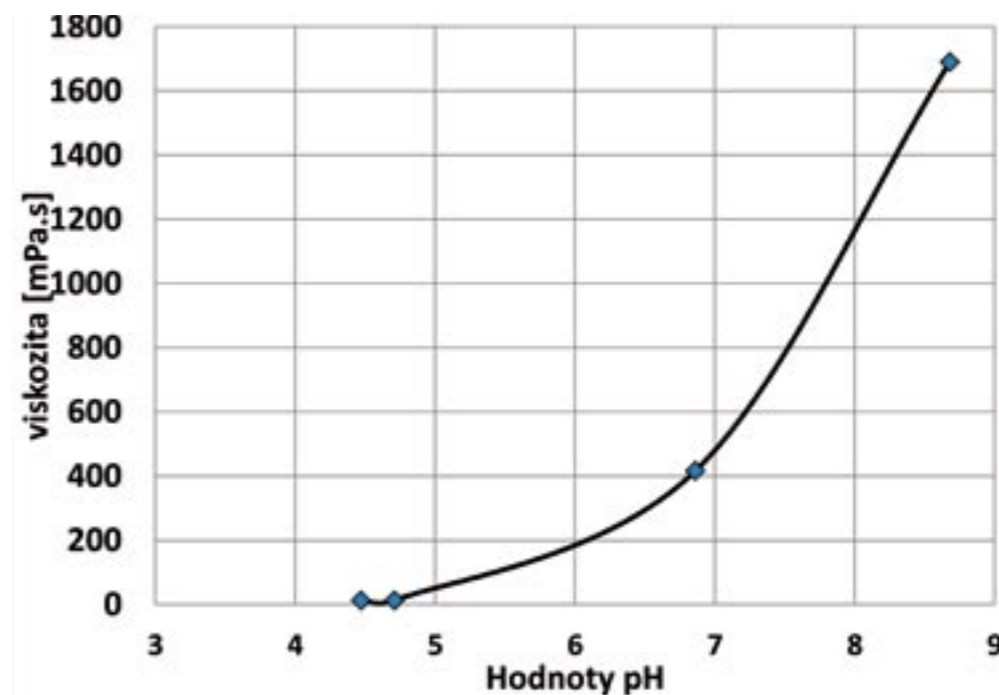
z úplnému rozptýlení odstraňované látky – solubilizaci ve vodném prostředí nebo pouze k nabotnění organické látky. První případ představuje pohodlnější, výhodnější výsledek. Za příznivých podmínek je většina uvolněných částic organické hmoty zachycena na obkladu a s ním také odstraněna. Solubilizovaná forma (na rozdíl od pravého roztoku) zároveň výrazně omezuje možnost pronikání odstraňované látky do struktury podkladu. Druhý případ – zbotnění – vede ke změknutí odstraňované látky, ztrátě adheze k podkladu atd. To následně umožní její mechanické odstranění.

#### Praktické příklady úspěšného použití mikroemulzí

Italští autoři publikovali řadu prací, v nichž referovali o úspěšném odstranění vybraných polymerních látek (především akrylátových a vinylacetátových kopolymerů) z povrchu nástěnných maleb. (Carretti, 2003) Úspěšné byly i zkoušky odstranění kopolymeru vinylacetát/butylmaleát z lněného plátna. (Giorgi, 2010) Výběrem vhodného rozpouštědlového systému lze získat mikroemulzi umožňující selektivní odstraňování terpenoidních pryskyřic použitých jako obrazové laky. Použitelný systém tohoto typu je v současnosti předmětem patentové přihlášky. (Rathouský, 2014)

Součástí mezinárodního projektu Nanofort bylo i ověřování možnosti odstraňování povrchových polymerních filmů z kamene. Praktické zkoušky na náhrobcích Starého židovského hřbitova v Praze ukázaly dobrou účinnost zkoumaných mikroemulzí při odstraňování vrstev nečistot pojených voskem (původně používaným jako hydrofobní ochrana).

Velmi dobrý čistící účinek byl konstatován při čištění pálené dlažby znečištěné nesíťujícím, minerálním olejem. Nejdříve v laboratoři na vyjmuté dlaždicí a následně na větší ploše podlahy bylo ověřeno, že povrchovou vrstvu nečistot obsahující vysoký podíl minerálního oleje (v místnosti byla dřívě mechanická dílna) je možné odstranit velmi účinně již po cca 60 minutách aplikace obkladu nasyceného



Obr. 8 Graf závislosti viskozity na hodnotě pH gelu PVA + borax

mikroemulzí vhodného složení. Laboratorní zkoušky potvrdily také vyšší účinnost mikroemulze obsahující SDS ve srovnání s emulzí, kde byl použit neionogenní surfaktant.

#### Závěr

Vodné mikroemulze organických rozpouštědel představují perspektivní čistící systémy, omezující zdravotní a další rizika při používání. Ačkoliv jsou studovány již několik desetiletí (především pro odstraňování ropných produktů), v památkové péči se objevily první zprávy o jejich zkouškách až před cca 10 lety. Komerčně jsou dostupné mikroemulzní systémy, určené pro odstraňování tuků a olejů v průmyslu. Oblast péče o památky je však dosud odkázaná na přípravu vhodných mikroemulzí „svěpomocí“, ale i zde probíhá intenzivní výzkum, který vedle přírodovědných zákonitostí bere v úvahu i potřeby a zásady památkové péče. Velká šíře možných kombinací surfaktantů, rozpouštědel i způsobů aplikace dává naději, že se tyto systémy mohou stát velmi účinným pomocníkem restaurátorů a konzervátorů objektů kulturního dědictví.

Práce vznikla s podporou projektu č. DF11P01OVV012 *Nové materiály a technologie pro konzervaci materiálů památkových objektů a preventivní památkovou péči* podporovaného Ministerstvem kultury v programu NAKI.

#### LITERATURA

- | Barton A. F. M.: Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, 1983.
- | Burke J.: Solubility Parameters: Theory and Application. The Book nad Paper Annual, 3, (1984). Dostupné z WWW: <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html> (28. 3. 2014).
- | Carretti E., Dei L., Baglioni P.: Solubilization of Acrylic and

Vinyl Polymers in Nanocontainer Solutions. Application of Microemulsions and Micelles to Cultural Heritage Conservation. Langmuir, 19, 7867-7872 (2003).

- | Carretti E., Natali I., Matarrese C., Bracco P., Weiss R. G., Baglioni P., Salvini A., Dei L.: A New Family of High Viscosity Polymeric Dispersions for Cleaning Easel Paintings. Journal of Cultural Heritage, 11, 373-380 (2010a).
- | Carretti E., Bonini M., Dei L., Berrie B. H., Angelova L. V., Baglioni P., Weiss R. G.: New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. Accounts of Chemical Research, 43, 751-760 (2010b).
- | Fialová A., Škrdlantová M., Drábková K., Kotlík P.: Mikroemulze – nové možnosti odstraňování organických látek z povrchů. Konference konzervátorů – restaurátorů, Litoměřice 11.–13. září 2012, sborník přednášek Forum pro konzervátory-restaurátory, str. 31, (Štěpánek I., ed.), Brno, 2012, TM v Brně a MCK Brno.
- | Giorgi R., Baglioni M., Berti D., Baglioni P.: New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles. Accounts of Chemical Research, 43, 695-704 (2010).
- | Kolektiv autorů: Nanoscience for the Conservation of Work of Art (Baglioni P. a Chelazzi D. ed.). RSC Nanoscience & Nanotechnology, No. 28. RSC Publishing, Cambridge, 2013.
- | Kotlík P.: Mikroemulze pro čištění – volba složení, vlastnosti. Konference konzervátorů – restaurátorů, Ústí nad Labem 9.–11. září 2014, sborník přednášek Forum pro konzervátory-restaurátory, str. 18, (Štěpánek I., ed.), Brno, 2014, TM v Brně a MCK Brno.
- | Merck KGaA: Technický list SDS (2013).
- | Miyamoto S.: The Effect of Metallic Ions on Surface Chemical Phenomena. III. Solubility of Various Metal Dodecyl Sulfates in Water. Bulletin of The Chemical Society of Japan. 33, No. 3, 371 (1960).
- | Mleziva L., Šňupárek J. Polymery, výroba struktura, vlastnosti a použití. 2. vydání, Sobotáles, Praha 2000.
- | Rathouský J.: Čistící směs pro odstraňování povlaků terpenoidních pryskyřic, patentová přihláška PV2013-805 (2014).
- | Stavroudis CH., Blank S. Solvents & Sensibility. WAAC Newsletter, 11, No. 2, 2-10 (1989).
- | Torraca G.: Solubility and Solvents for Conservation Problems. ICC Rome, 4. vyd. 2005.