

MOŽNOSTI POUŽITÍ MICELÁRNÍCH KOLOIDŮ A MIKROEMULZÍ PŘI RESTAUROVÁNÍ PAMÁTEK

PETR KOTLÍK

Ústav chemické technologie restaurování památek, Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha
kotlikp@vscht.cz

Došlo 15.11.13, přijato 20.1.14.

Klíčová slova: památky, restaurování, čištění, mikroemulze, micelární roztoky, nanosystémy

Obsah

1. Úvod
2. Povrchově aktivní látky a jejich vlastnosti
3. Solubilizace
4. Mikroemulze
5. Použití mikroemulzí
6. Způsob aplikace mikroemulzí při čištění povrchů
7. Závěr

1. Úvod

Micelární koloidy (označované také jako micelární roztoky) jsou binární systémy s velice zajímavými vlastnostmi. Jejich vznik je spojen se sloučeninami amfifilního charakteru, tzv. povrchově aktivními látkami (PAL, surfaktanty, tenzidy). Díky tomu, že ve svých molekulách mají část polární, hydrofilní (oleofobní, anglicky často označovanou jako „head“) a část nepolární, hydrofobní („tail“), mohou být rozpustné jak ve vodě, tak do určité míry (a za určitých podmínek) i v nevodném prostředí. (V tomto článku ponecháme stranou tzv. neiontové micelární koloidy, spojené s blokovými kopolymery v organických rozpouštědlech.) Uvažujeme-li o vodném prostředí, mění se chování jejich roztoků v závislosti na koncentraci. Koncentrační závislosti některých fyzikálních vlastností roztoků surfaktantů (povrchové napětí, molární vodivost, osmotický tlak apod.) vykazují při určité koncentraci zřetelný, výrazný zlom^{1,2}. Pod touto koncentrací zůstává surfaktant v roztoku molekulárně rozpuštěn, nad uvedenou koncentrací jednotlivé molekuly asociují, vznikají větší útvary, obvykle nazývané micely.

Díky výše popsané struktuře molekul mají asociáty (micely) charakteristické uspořádání – ve vodném prostředí jsou polární části molekul („hlavy“) otočeny do tohoto polárního prostředí, hydrofobní část je ukryta uvnitř micel,

tvorí jejich „jádro“. Uvedená asociace je pokládána za vratný děj. Podle tohoto předpokladu se při poklesu koncentrace pod tzv. kritickou micelární koncentraci (CMC) micely rozpadají^{1,2}. Někdy je vznik micel považován za vznik nové fáze, tzv. pseudofáze².

2. Povrchově aktivní látky a jejich vlastnosti

Povrchově aktivní látky je možno dělit podle struktury molekul na ionogenní (kationaktivní nebo anionaktivní) nebo neionogenní (obsahující větší skupiny se specifickým rozmístěním polárních atomů, které umožňuje vznik vhodných vodíkových vazeb – často oxyethylenové řetězce $-O(CH_2CH_2)_nOH$). Mezi kationaktivní PAL patří především kvarterní amoniové soli např. tetraalkylamonium halogenidy, mezi anionaktivní hlavně soli organických kyselin s dlouhými uhlíkatými řetězci, velice běžný je dodecylsulfát (laurylsíran) sodný (ang. zkratka SDS).

Samotné skupiny HO- nebo HOOC- nejsou dostatečně polární a tedy dostatečně disociované, aby umožnily rozpuštění potřebného množství molekul s dlouhými uhlíkatými řetězci ve vodě, proto např. příslušné alkoholy nebo karboxylové kyseliny tvorbu micel neumožňují¹. Na schopnost surfaktantu tvořit micely je možno soudit i podle hodnoty tzv. hydrofilně lipofilní rovnováhy (HLB), která charakterizuje poměr vlivu hydrofilní a lipofilní části jejich molekul. Vysoká hodnota HLB ukazuje na dobrou schopnost dané PAL tvořit micely. Nalezneme ji především u surfaktantů s objemnou polární částí (s velkou „hlavou“), naopak surfaktanty s objemným nepolárním zbytkem mají hodnoty HLB malé, tvoří snadněji invertované micely (typ voda v oleji). Např. zmiňovaný laurylsulfát sodný má hodnotu HLB téměř 40, naproti tomu u kyseliny olejové se tato hodnota blíží jedné³.

Existenci větších, asociovaných útvarů – micel dokládá např. měření rozptylu světla. Při sledování koncentrační závislosti je v oblasti pod CMC intenzita rozptýleného světla velice malá, nad CMC prudce roste, což dokládá vzrůst velikosti dispergovaných částic^{1,2}.

Hodnoty CMC² jsou pro různé surfaktanty většinou v rozmezí 10^{-5} až 10^{-3} mol l^{-1} . CMC velmi závisí na struktuře molekul surfaktantu. Za daných podmínek je vyšší u surfaktantů s rozvětvenými uhlíkatými řetězci, zvyšuje ji přítomnost násobných vazeb v řetězci, případně polárních skupin vázaných na základní řetězec. Naopak s rostoucí délkou uhlíkatého řetězce CMC klesá, rovněž ji snižuje např. přítomnost aromatického jádra na uhlíkatém řetězci. Při stejné délce uhlovodíkového řetězce je CMC neionogenních povrchově aktivních látek nižší než ionogenních. CMC je také do určité míry ovlivněna i charakterem „protiiontů“ vzniklých disociací PAL. S rostoucím mocenstvím těchto iontů CMC klesá^{2,4}. Obecně lze říci, že CMC

snížují ty faktory, které zvyšují asociační číslo povrchově aktivní látky¹ (viz dále).

CMC daného surfaktantu klesá i v přítomnosti některých látek – významné je toto snížení po přidavku alkoholu se střední délkou řetězce (např. butan-1-olu až hexan-1-olu)^{5–8}.

Kritická micelární koncentrace a velikost micel jsou v nepřímém vztahu. Surfaktanty s nízkou CMC tvoří obvykle micely větších rozměrů a naopak surfaktanty s vyšší CMC agregují do micel menších rozměrů⁹.

Pro každou PAL lze nalézt určitou optimální hodnotu asociačního čísla i , v micelárním roztoku existuje za daných podmínek většina micel právě s tímto počtem asociovaných molekul surfaktantu. V případě menšího počtu molekul PAL v micelě, než je optimální, není dostatek polárních skupin na jejím povrchu (na mezifázovém rozhraní), které by „chránily“ nepolární zbytek molekul před kontaktem s polárním prostředím vody. Při velkém asociačním čísle naopak není dostatek nepolárních řetězců pro vyplnění „vnitřku“ micely, což odporuje požadavku minimální kohezivní energie. Je zřejmé, že optimální asociační číslo úzce souvisí s velikostí obou částí molekuly surfaktantu (nepolární i polární). Je tím větší, čím delší je uhlovodíkový řetězec a čím menší plocha připadne na jednu polární skupinu na povrchu micely. Pouchlý¹ uvádí nejpravděpodobnější asociační číslo pro běžné micely $i \in <30,150>$ a průměr sférické micely $2R \in <3 \text{ nm}, 6 \text{ nm}>$.

Bylo zjištěno, že také asociační číslo může být ovlivněno přidavkem některých látek – např. alkoholů s krátkými nebo středními řetězci. Např. se vzrůstajícím obsahem alkoholu asociační číslo surfaktantu SDS výrazně klesá⁸.

Tvar micel závisí především na tvaru molekul surfaktantu a na jeho koncentraci. Kulovité (sférické) micely jsou nejčastější, jsou preferovány při nižších koncentracích surfaktantu, tvoří je většinou surfaktanty, mající pouze lineární alkylové řetězce. Existují však i další druhy micel – např. válcovité (tyčovitě) nebo laminární (vrstevnaté). Vznikají často při vyšších koncentracích povrchově aktivní látky, jejich vznik podporuje i složitější charakter uhlovodíkové, hydrofobní části molekul (větvené, s objemnějšími skupinami), která se obtížněji skládá do sférické micely. Také typ kationtu může ovlivňovat tvar vznikajících micel. Např. v přítomnosti vícemocných kationtů (Ca^{2+} nebo Al^{3+}) jsou u surfaktantu SDS preferovány^{10,11} micely tyčovité před sférickými, běžnými v přítomnosti kationtu Na^+ .

Vzhledem k jednostranně nebo dvoustranně protáhlému tvaru mají válcovité nebo laminární micely výrazně vyšší asociační číslo, než micely sférické¹.

Důležitý je rovněž vliv teploty na možnost vzniku micel. Při teplotě rovné hodnotě tzv. Kraftovy teploty, charakteristické pro danou povrchově aktivní látku, je koncentrace jejího nasyceného roztoku právě rovna CMC. Pod touto teplotou není v nasyceném roztoku surfaktantu dostatek molekul, aby micely mohly vznikat, nad touto teplotou jeho rozpustnost jako důsledek tvorby micel výrazně stoupá². Kraftovu teplotu (Kraftův bod) je možno snížit např. přidavkem některých alkoholů jako důsledek zvýšení rozpustnosti surfaktantu ve vodě¹² (viz dále).

Vlivem molekulární struktury na chování surfaktantů se zabývali např. Wormuth a Zushma. Zjistili, že PAL s rozvětvenými řetězci vykazují výraznější lipofilní vlastnosti než PAL s řetězci lineárními, tvoří mikroemulze při nižší teplotě, při tvorbě mikroemulzí jsou však zpravidla méně účinné než surfaktanty lineární¹³.

3. Solubilizace

Micelární roztoky (micelární koloidy) jsou schopny zvyšovat rozpustnost některých látek, v samotném disperzním prostředí jinak málo rozpustných nebo zcela nerozpustných. Tento jev bývá nazýván solubilizací. Je pozorovatelný až při koncentraci surfaktantu blízké se CMC, při výrazně nižším obsahu PAL nenastává. Mechanismus solubilizace je různý. U vodných systémů jsou molekuly nepolárních solubilizátů rozpouštěny uvnitř micel, molekuly polárních látek jsou soustředěny (adsorbovány) na povrchu micel, v blízkosti jejich polárního obalu. Amfifilní látky, jejichž molekuly mají polární i nepolární skupiny (alkoholy apod.) a samy nejsou schopny tvořit micely (viz výše), se většinou vmísťují mezi molekuly surfaktantu. Jsou orientované polárními částmi mezi polární skupiny (hlavy) PAL a nepolárními částmi mezi nepolární řetězce PAL, ve vodném prostředí tedy uvnitř micel¹⁴. Takovéto útvary jsou někdy nazývány ko-micelami a uvedený typ látek ko-surfaktanty. Jsou to velice často alkoholy se střední délkou řetězců (C_4 až C_{12})^{9,15,16}. Při solubilizaci zpravidla velikost micel roste¹⁷. Jejich objem se zvětšuje přijetím solubilizované látky, ale také v důsledku agregace dalších molekul surfaktantu, které jsou nutné pro pokrytí povrchu zvětšujících se micel.

4. Mikroemulze

S existencí micel souvisí velice důležitá skupina disperzních systémů – mikroemulze. Od běžných emulzí se liší zvýšeným množstvím surfaktantu a vedle vody a olejovité fáze obsahují ještě určité množství ko-surfaktantu² (viz výše). Mikroemulze jsou homogenní, termodynamicky stabilní, opticky izotropní a transparentní systémy^{6,14,18}. Na rozdíl od běžných emulzí vznikají snadno již při mírném míchání směsi jednotlivých složek, často i spontánně. Velikost dispergovaných částic¹⁵ obvykle bývá v desítkách nm, naproti tomu u běžných emulzí je v desítkách μm . Termín „mikroemulze“ byl poprvé použit Schulmanem a Stoeckeniusem¹⁹ v roce 1959. Popisovali jím systém obsahující vodu, organickou látku, surfaktant a alkohol (ko-surfaktant), tvořící transparentní systém.

Je zřejmé, že přítomnost ko-surfaktantů významně ovlivňuje chování celého systému. Bylo např. zjištěno²⁰, že přidavek pentan-1-olu v množství 5 hm.% prudce zvyšuje rozpustnost laurylsulfátu sodného (SDS) ve vodě a naopak snižuje jeho rozpustnost v olejové fázi. Z výsledků stejné práce plyne, že přítomnost stejného množství pentan-1-olu jako ko-surfaktantu je nezbytná pro vznik mikroemulze

cyklohexanolu ve vodě, bez uvedeného ko-surfaktantu mikroemulze nevznikne. Výrazné zvýšení rozpustnosti SDS ve vodě již vlivem malých množství některých lineárních alkoholů (C_6 , C_7 a C_8) konstatují rovněž Nakayama a Shinoda¹².

Sripriya a spol.²¹ studovali vliv dvou různých alkoholů (butan-1-olu a pentan-1-olu) ve směsi voda/organická fáze a zjistili, že zatímco v přítomnosti butan-1-olu jako ko-surfaktantu vznikla stabilní mikroemulze vody s cyklohexanem, aromátem (benzenem, toluenem nebo *p*-xylenem) i lineárním uhlovodíkem (např. hexanem, heptanem nebo isooktanem), pentan-1-ol jako ko-surfaktant umožnil vznik mikroemulze pouze v přítomnosti alifatických uhlovodíků, v případě cyklických a aromatických uhlovodíků mikroemulze nevznikala. A to při použití anionaktivního surfaktantu SDS i kationaktivního surfaktantu cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB). Rozpustnost pentan-1-olu ve vodě ($0,30 \text{ g ml}^{-1}$) je významně nižší, než rozpustnost butan-1-olu ($1,05 \text{ g ml}^{-1}$).

Přídavek heptan-1-olu k vodnému roztoku surfaktantu SDS rovněž podpořil solubilizaci pentanu (stejně jako zvýšení koncentrace surfaktantu). Naproti tomu v případě chloroformu byl vliv tohoto alkoholu i koncentrace SDS opačný – s přídavkem heptan-1-olu nebo rostoucí koncentrací surfaktantu v systému množství solubilizovaného chloroformu klesalo²². Autoři tento rozdíl vysvětlují odlišným „ukládáním“ obou solubilizovaných látek v micelách. Předpokládají, že pentan je převážně uvnitř micel – v nepolární části, chloroform naopak především na jejich polárnějším povrchu, kde si konkuruje s alkoholem – ko-surfaktantem (heptan-1-olem). Jeho přídavek k roztoku SDS ve vodě totiž nezměňuje velikost micel, lze tedy usuzovat, že se rovněž ukládá především na jejich polárním povrchu.

Práce Moulaye a spol.²³ ukazuje, že na velikost dispergovaných částic v přítomnosti tenzidu SDS nemá délka uhlíkatého řetězce ko-surfaktantu významný vliv (sledovali alkoholy C_4 až C_6).

Vliv butan-1-olu na CMC studovali McGreevy a Schechter⁵. Zjistili, že jeho přídavek v koncentraci $0,162 \text{ mol l}^{-1}$ snižuje u surfaktantu SDS hodnotu CMC ze $7,8 \text{ mmol l}^{-1}$ na $4,8 \text{ mmol l}^{-1}$. Snižování CMC kationaktivního surfaktantu alkytrimethylamonium bromidu po přídavku alkoholu konstatují ve své práci rovněž Zana a spol.²⁴.

Obecně je možno říci, že alkoholy s řetězcem kratším než C_4 fungují spíše jako pomocná rozpouštědla, na mezifázovém rozhraní voda – „olej“ se jejich účinek příliš neprojevuje. S růstem délky řetězce (přibližně od lineárního butanolu) se nejprve výrazně uplatňují jako ko-surfaktanty – především v povrchové, polární části micel. S dalším růstem délky uhlíkatého řetězce se stále více uplatňují v nepolárním jádru micel. Od určité délky řetězce se potom alkohol přestává vyskytovat na mezifázovém rozhraní, ale přechází zcela do olejové fáze.

5. Použití mikroemulzí

Mikroemulze nacházejí díky svým vlastnostem praktické uplatnění v řadě odvětví. Pomáhají při distribuci léčiv v organismech, využívají se v potravinářském a kosmetickém průmyslu, ovlivňují chování kapalných systémů v ropném nebo polygrafickém průmyslu atd. V posledním desetiletí je snaha ve větší míře využít tyto směsi i při restaurování památek. Především je ceněna schopnost solubilizovat ve vodném prostředí organické materiály, které se na povrchu materiálů památek objevují jako nečistoty (vosky, oleje apod.) nebo byly v minulosti použity pro zpevnění nebo povrchovou ochranu a v současnosti už neplní svoji původní funkci. V tomto případě se jedná nejčastěji o syntetické polymery – zpravidla vinylového typu, např. polyakryláty. Odstranění zmíněných organických látek pomocí samotných organických rozpouštědel je často možné, avšak je spojeno s rizikem transportu odstraňované látky do struktury materiálu v průběhu čištění. Použití větších množství organických rozpouštědel navíc představuje zdravotní riziko pro provádějící pracovníky a ohrožuje životní prostředí. Vodné systémy obsahující pouze malá množství organické fáze jsou v uvedených bodech podstatně výhodnější.

A právě takovou možnost mikroemulze nabízejí. Byla publikována řada prací, kde byly mikroemulze různého složení zkoušeny pro odstraňování zmíněných látek především z nástěnných maleb nebo kamene. Nejstarší dostupné zprávy o použití mikroemulzních systémů pro tento účel jsou z osmdesátých let 20. století. Např. ve Florencii byly zkoušeny při odstraňování vosků z renesančních fresek v Brancaccioho kapli^{18,25}. V tomto případě byl úspěšně použit vodný systém obsahující surfaktant SDS, pentan-1-ol jako ko-surfaktant a dodekan jako hlavní rozpouštědlo. Stejní autoři popisují i použití dalších obdobných systémů obsahující SDS jako surfaktant a pentan-1-ol jako ko-surfaktant a dále malá množství rozpouštědel typu xylynu nebo komerčního „nitroředidla“. Tentokrát bylo cílem odstranění akrylátových kopolymerů z fresek v kostele San Francesco v italském Arezzu. Pro odstranění polyvinylacetátu byl zvolen vodný systém obsahující vedle již zmíněného surfaktantu SDS ještě propylenkarbonát (PC, propan-1,2-diyl-karbonát), protože je v případě PVAc účinnější než *p*-xylen. Autoři¹⁸ konstatují, že QELS (Quasi-Elastic Light Scattering) měření neukázalo po přídavku propylenkarbonátu zvětšení micel, vysvětlují to tím, že PC, který je částečně mísitelný s vodou (cca 20 hm.%), je z větší části absorbován na povrchu a nikoliv uvnitř micel.

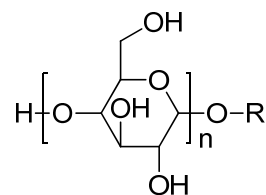
Stejní autoři uvádějí i další, komplikovanější směs označovanou jako EAPC, jež obsahuje vedle SDS, pentan-1-olu a PC ještě ethylacetát. Po laboratorním ověření její účinnosti¹⁸ byla úspěšně použita pro odstraňování kopolymeru vinylacetát/akrylát (Mowilith DM5) z mayských nástěnných maleb v Mayapanu (Mexiko)^{25,26}. Postupně byly publikovány zprávy o použití dalších mikroemulzí s mírně obměňovaným složením^{17,27,28}. Práce²⁵ upozorňuje na synergický efekt surfaktantu, ko-surfaktantu a vhodné-

ho rozpouštědla (rozpouštědel) ve vodném prostředí. Zatímco samotný vodný roztok surfaktantu SDS a ko-surfaktantu pentan-1-olu nebyl pro odstranění akrylátového kopolymeru Paraloid B72 (např. dříve rovněž použitý pro zpevnění nástěnných maleb v Mayapanu) účinný a nasycený vodný roztok rozpouštědel propylenkarbonát/ethylacetát tento polymer jen mírně botnal, disperzní systémem obsahující zmíněná rozpouštědla (v obou případech v množství 8 hm.%) jej velice úspěšně solubilizoval a tím umožnil jeho odstranění.

Carretti a spol. porovnávali účinnost dvou micelárních roztoků a dvou mikroemulzí při odstraňování vinylových (akrylátových) polymerů. Všechny sledované směsi obsahovaly vedle vody (cca 75 až 85 hm.%) surfaktant SDS a pentan-1-ol jako ko-surfaktant. Systémy označované autory jako micelární roztoky obsahovaly dále polární rozpouštědlo – komerční nitrofedidlo a PC jako korozpouštědlo (v jednom případě byl přidán i benzylalkohol). Systémy, které autoři označují jako mikroemulze, obsahovaly vedle zmíněného surfaktantu a ko-surfaktantu ještě *p*-xylen, v jednom případě opět v kombinaci s nitrofedidlem. Zjistili, že všechny zkoušené systémy umožňují solubilizaci a odstranění zmíněných vinylových (akrylátových) polymerních materiálů z povrchu nástěnných maleb²⁸. Giorgi a spol.²⁵ uvádějí, že jak micelární roztoky, tak mikroemulze slouží jako jakési nanokontejnery dopravující rozpouštědlo v podobě velmi malých částic s velkým povrchem k odstraňovanému organickému materiálu, umožňují jeho solubilizaci, dispergaci ve vodném prostředí a tím jeho odstranění.

Při použití mikroemulzí pro čištění materiálů památkových objektů je velice důležitým požadavkem, v památkové péči běžným, co nejdokonalejší odstranitelnost nejen nečistot, ale i zbytků čisticího média. Např. Rodriguez-Navarro a spol. ve své práci dokládají negativní vliv zbytků kationaktivního i anionaktivního surfaktantu v přítomnosti vápenatých iontů na odolnost porézních kamenů proti působení síranu sodného jako zástupci vodorozpustných solí. To podporuje snahu o co možná nejlepší odstranění zbytků surfaktantu u čištěného materiálu.

V této souvislosti volba surfaktantu hraje velice důležitou roli. Nejčastěji používaný SDS představuje určité riziko. Pro samotný vodný roztok této sloučeniny o koncentraci v blízkosti CMC je v literatuře^{10,29} udávána hodnota pH v rozmezí 5,8–9. Je zřejmé, že v přítomnosti vápenatých iontů je jimi část jednomocných sodných protiiontů v mikroemulzi nahrazena. To vede na jedné straně ke snížení kritické micelární koncentrace surfaktantu (cca 8,3 mmol l⁻¹ při 35 °C pro SDS oproti přibližně 2,4 mmol l⁻¹ při 55 °C pro vápenatou sůl)^{4,30}, avšak zároveň výrazně vzroste Krařtova teplota (pro SDS má hodnotu 9 °C, pro vápenatou sůl stejného aniontu hodnotu 50, resp. 58 °C)^{4,31} a k poklesu rozpustnosti dodecylsulfátu (cca 10 g l⁻¹ v případě SDS oproti přibližně 0,26 g l⁻¹ v případě vápenaté soli) na straně druhé³². Takto drastické snížení rozpustnosti může samozřejmě výrazně ztížit vymývání zbytků surfaktantu z porézního systému čištěného materiálu. Na druhou stranu Pearson a Lawrence uvádějí, že přítomnost

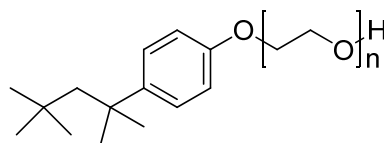


Obr. 1. Strukturální vzorec alkylpolyglykosidu, R = C₈-C₁₄, n = 1,1–2

některých polárních organických látek toleranci SDS k vápenatým iontům zlepšuje. Např. v přítomnosti hexan-1-olu dochází ke srážení málo rozpustné vápenaté soli až při koncentraci Ca²⁺ iontů přibližně třikrát vyšší než v nepřítomnosti tohoto alkoholu³¹.

Uvedené vlastnosti SDS jsou příčinou, proč jsou v současnosti hledány jiné typy surfaktantů vhodné pro přípravu mikroemulzí. Pozornost je věnována především neionogenním PAL. Jak již bylo řečeno, mají zpravidla nižší hodnoty CMC, což snižuje obsah netěkavých složek čisticích emulzí a redukuje riziko přítomnosti jejich zbytků v čištěném materiálu¹⁸. Odpadá rovněž nebezpečí reakce s vápenatými ionty (u materiálů obsahujících uhličitán vápenatý), popsané u SDS.

Byly studovány např. možnosti použití alkyl polyglykosidů – polymerních (či spíše oligomerních) acetalů mastných alkoholů a glukosy s průměrným počtem molekul glukosy v polární, hydrofilní části menším než dvě (viz obr. 1). Patří mezi „zelené“ surfaktanty s vynikající účinností a dobrou biodegradabilitou^{17,18,33}. Jejich další výhodou je malá citlivost k dalším iontům (k iontové síle prostředí), proto je možno do emulzí, které je obsahují, přidávat anorganické soli, podporující některé čisticí procesy¹⁸. Patří sem také kondenzáty (étery) alkylfenolů nebo alkoholů s krátkým či středním lineárním řetězcem a ethylenoxidu – např. komerční produkt Triton X 100 (strukturální vzorec viz obr. 2; CMC = 0,22–0,24 mmol l⁻¹; HBL = 13,5; pH 6,0–8,0)³⁴.



Obr. 2. Strukturální vzorec Tritonu X 100, n = 9–10

6. Způsob aplikace mikroemulzí při čištění povrchů

Vodné mikroemulzní systémy lze aplikovat formou obkladu – např. buničinou nasycenou emulzí. Obvykle je před přiložením obkladu čištěný povrch překryt japonským

papírem, který jej chrání před mechanickým poškozením v průběhu čištění a usnadňuje odstranění obkladu. Jako obklad je možno použít i další materiály – např. tkaninu vhodného složení, kterou lze z povrchu snáze odstranit. V uvedených případech může být problémem zajištění dokonalého kontaktu obkladu s čištěným povrchem, zvláště na hrubých površích. Proto jsou zkoumány i možnosti použití gelových materiálů jako nosičů emulze^{35–41}. V této oblasti v současnosti probíhá velice intenzivní výzkum.

7. Závěr

Vodné mikroemulze s velmi malými částicemi a relativně nízkým obsahem organických rozpouštědel, případně micelární roztoky, představují velice perspektivní oblast čistících systémů pro povrchy památkových objektů. Volbou typu a množství surfaktantu, ko-surfaktantu i vlastního „aktivního“ organického rozpouštědla lze získat řadu čistících systémů s odlišnou účinností pro různé typy odstraňovaných látek. Při hledání účinného složení čistící emulze se obvykle nejprve volí vhodné rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel pro odstraňovanou látku a následně jsou hledány další složky (především surfaktant a ko-surfaktant atd.), které umožňují vznik nanosystému (mikroemulze). Je zřejmé, že lze jen obtížně najít jednu univerzální směs, vyhovující všem případům podkladů i odstraňovaných látek, pravděpodobně bude vždy třeba na základě znalostí chování těchto systémů sestavovat vhodnou, účinnou mikroemulzi pro každý jednotlivý případ samostatně^{27,28}. Šetrnost těchto systémů k čištěnému povrchu, uživatelé i prostředí je však zřejmá.

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

- Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav* [online]. Version 1.0. VŠCHT Praha, 2008. Viz http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/170.html, staženo 11. 11. 2013.
- Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vydání. VŠCHT v Praze, Praha 2005.
- Bartovská L., Šišková M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. VŠCHT v Praze, Praha 2005. Viz http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/, staženo 11. 11. 2013.
- Zapf A., Beck R., Platz G., Hoffmann H.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102, 349 (2003).
- McGreevy R. J., Schechter R. S.: *J. Colloid Interface Sci.* 127, 209 (1989).
- Klier J., Suarez R. S., Grenn D., P., Kumar A., Hoffman M., Tucker C. J., Landes B., Redwine D.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 861 (1997).
- Zana R., Yiv S., Strazielle C., Llanos P.: *J. Colloid Interface Sci.* 127, 208 (1981).
- Zana R.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 57, 1 (1995).
- Chevalier Y., Zemb T.: *Rep. Prog. Phys.* 53, 279 (1990).
- Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastian E.: *Langmuir* 16, 947 (2000).
- Vasilescu M., Angelescu D., Caldaru H., Almgren M., Khan A.: *Colloids Surf., A* 235, 57 (2004).
- Nakayama H., Shinoda K.: *J. Phys. Chem.* 70, 3502 (1966).
- Wormuth K. R., Zushma S.: *Langmuir* 7, 2048 (1991).
- Bowcott J. E., Schulman J. H.: *Z. Elektrochem.* 59, 283 (1955).
- De Gennes P. G., Taupln C.: *J. Phys. Chem.* 86, 2294 (1982).
- Chevalier Z., Zemb T.: *J. Phys.: Condens. Matter* 18, R635 (2006).
- Carretti E., Giorgi R., Berti D., Baglioni P.: *Langmuir* 23, 6396 (2007).
- Baglioni M., Giorgi R., Berti D., Baglioni P.: *Nanoscale* 4, 42 (2012).
- Schulman J. H.; Stoeckenius W., Prince M. J.: *J. Phys. Chem.* 63, 1677 (1959).
- Verhoeckx G., De Bruyn P. L., Overbeek J. TH. G.: *J. Colloid Interface Sci.* 119, 409 (1987).
- Sripriya R., Muthu Rajab K., Santhosh G., Chandrasekaran M., Noel M.: *J. Colloid Interface Sci.* 314, 712 (2007).
- Valenzuela E., Abuin E., Lissi E. A.: *J. Colloid Interface Sci.* 102, No. 1, 46 (1984).
- Moulay S., Hadj-Ziane A. Z., Canselier J. P.: *J. Colloid Interface Sci.* 311, 556 (2007).
- Zana R., Yiv S., Strazielle C., Llanos P.: *J. Colloid Interface Sci.* 80, No. 1, 208 (1981).
- Giorgi R., Baglioni M., Berti D., Baglioni P.: *Acc. Chem. Res.* 43, No. 6, 695 (2010).
- Baglioni M., Rengstl D., Berti D., Bonini M., Giorgi R., Baglioni P.: *Nanoscale* 2, 1723 (2010).
- Grassi S., Carretti E., Pecorelli P., Iacopini F., Baglioni P., Dei L.: *J. Cultur. Herit.* 8, 119 (2007).
- Carretti E., Salvadori B., Baglioni P., Dei L.: *Stud. Conserv.* 50, 128 (2005).
- Merck KGaA, Technický list SDS, 2013. Viz http://www.merckmillipore.com/czech-republic/chemicals/dodecylsulfat-sodn%C3%BD/MDA_CHEM-112533/p_NFib.s1LBqoAAAEWD.EfVhTI?WFSimple-Search_NameOrID=+dodecylsulfat+&BackButtonText=search+results, staženo 11. 11. 2013.
- Baviere M., Bazin B., Aude R.: *J. Colloid Interface Sci.* 92, No. 2, 580 (1983).
- Pearson J. T., Lawrence A. S. C.: *Trans. Faraday Soc.* 63, 488 (1967).
- Miyamoto S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33, No. 3, 371 (1960).

33. Balzer D.: *Langmuir*, 9, 3375 (1993).
34. Sigma-Aldrich, Inc., technický list Triton X-100, 2013. Viz http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/t8532pis.Par.0001.File.tmp/t8532pis.pdf, staženo 11. 11. 2013.
35. Carretti E., Natalia I., Matarrese C., Bracco P., Weissd R. G., Baglioni P., Salvini A., Dei L.: *J. Cultur. Herit.* 11, 373 (2010).
36. Carretti E., Dei L., Weiss R. G., Baglioni P.: *J. Cultur. Herit.* 9, 386 (2008).
37. Baglioni P., Dei L., Carretti E., Giorgi R.: *Langmuir* 25, 8373 (2009).
38. Carretti E., Grassi S., Cossalter M., Natali I., Caminati G., Weiss R. G., Baglioni P., Dei L.: *Langmuir* 25, 8656 (2009).
39. Fialová A., Škrdlantová M., Drábková K., Kotlík P.: *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.
40. Škrdlantová M., Fialová A., Drábková K., Kotlík P.: *Zpravodaj STOP*, 14. č. 3, 18 (2012).
41. Škrdlantová M., Drábková K., Kotlík P.: *44. Mezinárodní konference o nátěrových hmotách, Pardubice, 20. – 22. května 2013*, Conference proceedings, str. 297, (Kalendová A., ed.), Univerzita Pardubice, Pardubice 2013.

P. Kotlík (*Department of Chemical Technology of Monument Conservation, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Potential Use of Micellar Colloids and Microemulsions in Restoration of Antiquities**

The present review summarizes the information on the structure and basic properties of aqueous micellar solutions and microemulsions of organic solvents. The effect of major components – surfactant and cosurfactant (linear alcohols) – on microemulsion behavior is described. Examples of application of these systems in removing organic coatings from materials of monuments (wall paintings, stone) are shown and requirement for good removability of microemulsion residues from the surface to be cleaned is emphasized. The unsatisfactory results obtained with sodium dodecyl sulfate (SDS) for CaCO₃-containing materials are pointed out.

Odborná skupina termické analýzy České společnosti chemické

pořádá

TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

18. červen 2015

Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

www.thermal-analysis.cz



TAS 2015

TERMOANALYTICKÝ SEMINÁŘ

18. ČERVEN 2015
PARDUBICE

Cílem semináře je umožnit studentům, mladým i zkušeným vědcům výměnu poznatků a zkušeností s využíváním termooanalytických technik v různých oblastech výzkumu. Příspěvky bude možné na semináři prezentovat formou krátkých přednášek nebo posterů. Všechny prezentované příspěvky budou uveřejněny ve sborníku s ISBN.

Závazné přihlášky: 30. duben 2015
Plné texty příspěvků: 15. květen 2015

Konferenční poplatky:
1000,- Kč (studenti: 500,- Kč)

Kontakt: petra.sulcova@upce.cz

Další informace: www.thermal-analysis.cz