

EWA WITEK, ANDRZEJ KOCHANOWSKI, MARCIN PAZDRO, EDGAR BORTEL

Uniwersytet Jagielloński
 Zakład Technologii Chemicznej
 ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
 e-mail: witek@chemia.uj.edu.pl

Mikroemulsje jako źródło nanolateksów i nanoreaktorów

Streszczenie — W artykule o charakterze przeglądowym przedstawiono zasady klasyfikacji emulsji, a także ogólnie scharakteryzowano mikroemulsje stanowiące podstawowy przedmiot opracowania. Szczegółowo omówiono kilka najważniejszych kierunków praktycznego wykorzystania odwróconych mikroemulsji (typu w/o), mianowicie prowadzenie w takim środowisku procesów polimeryzacji i kopolimeryzacji, formowanie nanometrycznych cząstek nieorganicznych, syntezy bioorganicznej z wykorzystaniem enzymów, a także syntezy organiczne z udziałem reagentów hydrofilowych i hydrofobowych.

Słowa kluczowe: odwrócone mikroemulsje, nanolateksy, nanocząstki nieorganiczne, enzymatyczne syntezy bioorganiczne, kompatybilne rozpuszczalniki.

MICROEMULSIONS AS THE SOURCES OF NANOLATEXES AND NANOREACTORS

Summary — In the review the rules of emulsions' classification were presented. Microemulsions, being the subject of the work, were generally characterized (Fig. 1—5, Table 1). Some most important features of practical applications of reversed microemulsions (w/o type) were discussed in detail, namely processes of polymerization or copolymerization accomplished in such environment, formation of nanometric inorganic particles (Fig. 6), bioorganic syntheses using enzymes (Fig. 7) as well as the performance organic syntheses with hydrophilic and hydrophobic reagents.

Key words: reversed microemulsions, nanolates, inorganic nanoparticles, enzymatic bioorganic syntheses, compatible solvents.

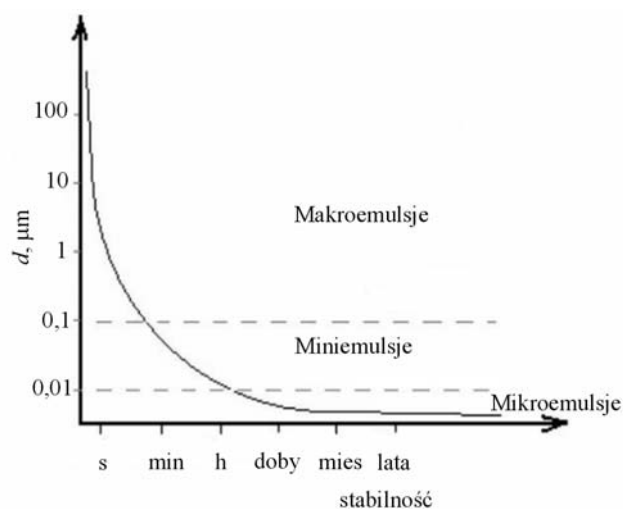
Określenie „nano” jest często nadużywane w literaturze naukowej. Przyczyny takiego faktu należy się dopatrywać w roli nowych materiałów o wymiarach nanometrycznych będących obecnie wyznacznikiem postępu w wielu dziedzinach nauki i techniki. Nanomateriały mogły być marzeniem pionierów fotografii już u schyłku XIX w, jednak brak środków technicznych, a także stan ówczesnej wiedzy, nie pozwalał na większe aniżeli mikrometryczne rozdrobnienie stosowanych w fotografii kryształów soli srebra. Sytuacja ta uległa obecnie diametralnej zmianie, albowiem opracowano wiele metod umożliwiających otrzymywanie cząstek o średnicach nanometrycznych. Przykładem takiej metody jest prowadzenie polireakcji w mikroemulsjach.

PODSTAWY KLASYFIKACJI EMULSJI

Początki syntezy polimerów w emulsji sięgają lat 30. ubiegłego stulecia [1]. W XXI w. określenie „polimeryzacja emulsyjna” wymaga jednak wyraźnego zróżnicowania i wprowadzenia odpowiedniej klasyfikacji. Od ćwierćwiecza już bowiem rozwijane są techniki polimeryzacji mini- i mikroemulsyjnej. W przeciwieństwie do technik klasycznych — obejmowanych też nazwą polimeryzacji makroemulsyjnej — opierają się one na in-

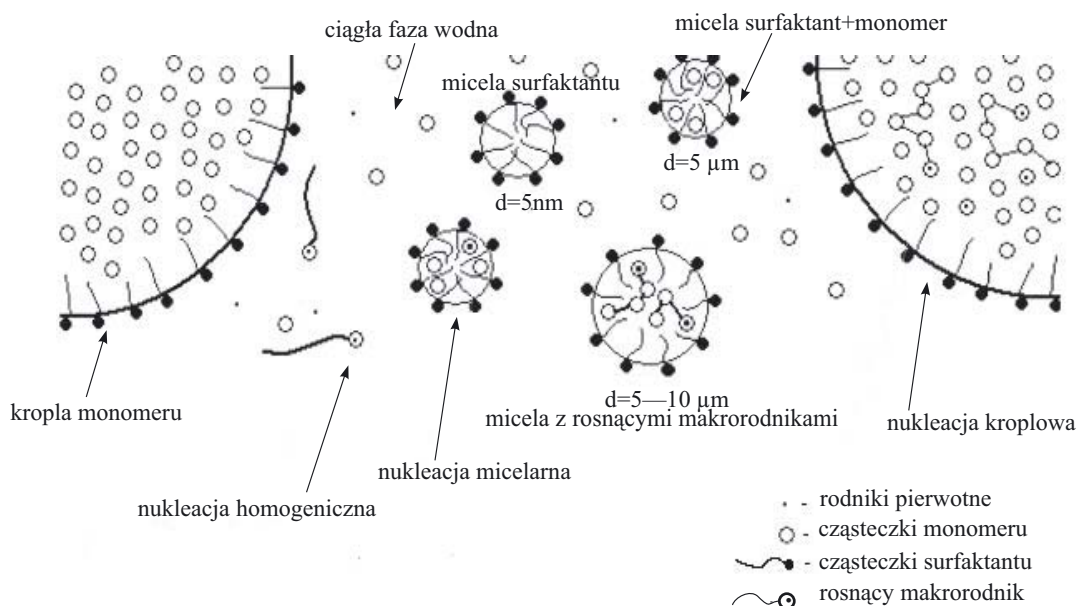
nych mechanizmach, do których nie odnosi się teoria Smitha-Ewarta.

Polimeryzacja makroemulsyjna zajmuje jednak nadal dominującą pozycję w wielkotonażowej produkcji, dos-



Rys. 1. Podział i względna stabilność trzech klas emulsji w funkcji wymiarów kropeł (d)

Fig. 1. Classification and relative stability of three classes of emulsion versus droplet dimensions (d)



Rys. 2. Rodzaje nukleacji w procesie polimeryzacji makroemulsyjnej
Fig. 2. Types of nucleation in microemulsion polymerization process

tarczając np. ponad 8 mln ton lateksów rocznie w skali globalnej [2].

Przedrostki *makro-*, *mini-* i *mikro-* wskazują na zróżnicowanie wymiarów cząstek fazy zdyspergowanej. Na rysunku 1 przedstawiono podział i względną stabilność trzech powyższych klas emulsji w funkcji wymiarów ich kropeł. Omawiane trzy typy emulsji różnią się także współczynnikami niejednorodności średnic, których wartości mieszczą się w przedziale 1,2—2,0.

W celu lepszego zrozumienia różnic w ww. technikach polimeryzacji emulsyjnej należy określić rodzaje nukleacji dominujące w poszczególnych przypadkach. Polimeryzację monomeru w makroemulsji poprzedzają 3 rodzaje nukleacji: micelarna, kropłowa i homogeniczna [3] (rys. 2). Dominuje przy tym nukleacja micelarna, ponieważ po zmieszaniu fazy wodnej z olejową w obecności surfaktantu (substancji powierzchniowo czynnej) stężenie micel utworzonych przez surfaktant znacznie przewyższa stężenie kropeł monomeru; średnie liczbowe zawartości micel i kropeł wynoszą odpowiednio 10^{17} — 10^{19} dm^{-3} i 10^9 — 10^{11} dm^{-3} .

Tak więc różnica zawiera się w przedziale 10^8 — 10^{10} na korzyść micel. Jednak nie wszystkie utworzone micelle surfaktantu ulegają solwatacji i nie wszystkie solwowane micelle są następnie aktywowane rozpuszczonymi w fazie ciągłej rodnikami pierwotnymi. Jeżeli początkowe wymiary micel wynoszą ok. 5 nm, to wzrostowi ulegają tylko te aktywowane, aż do zaniku kropeł i micel nieaktywowanych. Ten mechanizm tłumaczy występowanie w procesie polimeryzacji makroemulsyjnej zjawisk nukleacji jednocześnie na poziomie cząsteczek rozpuszczonego w fazie homogenicznej monomeru, micel surfaktantu oraz kropeł monomeru. Zainicjowanie wzrostu łańcuchów we wszystkich wymienionych przypadkach nie następuje w tej samej chwili, dlatego też

powstałe cząstki makrolateksu charakteryzują się szerokim rozkładem wymiarów. Niejednorodność ta jednak nie jest przeszkodą w wielu różnorodnych dziedzinach ich zastosowania, np. w przetwórstwie na elastomery.

Wyeliminowanie dwóch spośród trzech zachodzących równocześnie typów nukleacji pozwala na ograniczenie wspomnianej niejednorodności. Można to zrealizować wyłączając nukleację homogeniczną i kropłową albo — alternatywnie — homogeniczną i micelarną. Nukleacja homogeniczna w fazie ciągłej generuje oligorodniki dyfundujące bądź to do micel, bądź do kropeł lub otaczające się cząsteczkami surfaktantu i stanowiące przy tym oddzielne centrum polireakcji. Taką nukleację należy zatem bezwzględnie wykluczyć.

W przypadku miniemulsji — nie omawianej szczegółowo w niniejszym artykule — do zawiesiny wprowadza się tylko taką ilość surfaktantu, aby — jego stężenie w fazie ciągłej po zaadsorbowaniu się go na powierzchni cząstek zdyspergowanych — nie przekraczało progu krytycznego stężenia tworzenia się micel (CMC).

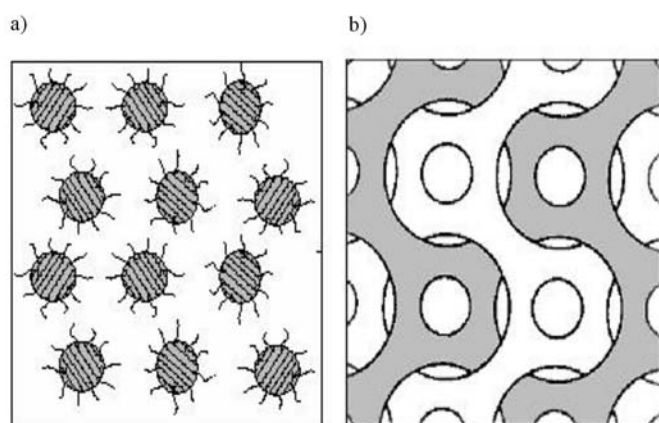
Aby zapobiec tzw. „dojrzywaniu Ostwalda”, polegającemu na przedostawaniu się cząsteczek monomeru z kropeł małych do kropeł dużych poprzez fazę ciągłą, do układu wprowadza się kosurfaktant, wspomagający efekt działania surfaktantu (por. dalszy tekst). Zaletą miniemulsji jest duże ($\geq 60\%$ mas.) stężenie monomeru oraz małe stężenie surfaktantu. Fakty te sprawiają, że polimeryzacja miniemulsyjna jest coraz częściej stosowana w skali przemysłowej [4].

Inne warunki muszą zaistnieć do generowania mikroemulsji. Mianowicie, ilości wprowadzanych do układu emulgatora (surfaktantu) i kosurfaktantu muszą być tak dobrane, aby zaistniała całkowita solubilizacja monomeru i następne zupełne jego zamknięcie w micelach. Można to osiągnąć tylko wówczas, gdy zawartość sur-

faktantu w układzie będzie względnie duża a monomeru — mała.

MIKROEMULSJE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Według definicji [5] mikroemulsja jest termodynamicznie stabilną, izotropową i przezroczystą dyspersją, złożoną z dwóch nie mieszających się wzajemnie cieczy, tj. oleju i wody. Dodatkowo w układzie są emulgatory wprowadzane w postaci jednego bądź dwóch surfaktantów i używane w ilości 10—15 % mas. w stosunku do masy układu.



Rys. 3. Rodzaje mikroemulsji: a) globularna, odwrócona, typu woda w oleju (w/o), b) z domenami biciaętymi (kolor szary — faza wodna, biały — faza olejowa)

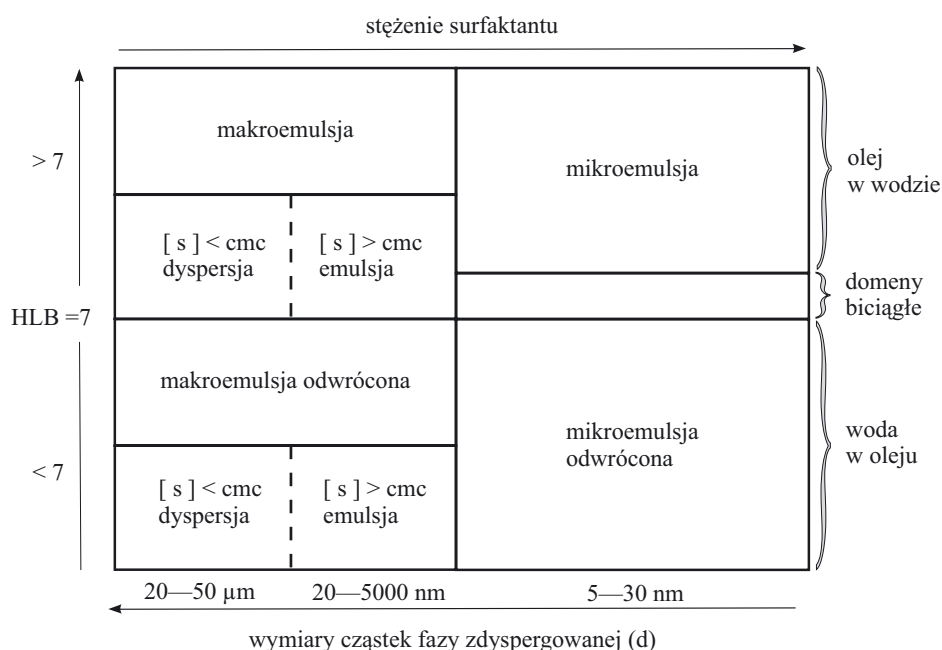
Fig. 3. Types of microemulsions: a) globular, reverse, water in oil (w/o) type, b) with bi-continuous domains (grey color — aqueous phase, white — oil phase)

Stabilność termodynamiczna mikroemulsji jest skutkiem zmniejszonego (praktycznie biorąc do zera) napięcia międzyfazowego i przyrostu entropii spowodowanego redukcją średnic kropelek do wymiarów nanometrycznych. Proces tworzenia mikroemulsji nie wymaga, w przeciwieństwie do polimeryzacji mikroemulsyjnej, energochłonnego mieszania.

Mikroemulsje, podobnie jak dwa pozostałe rodzaje emulsji, mogą być formowane w układzie olej w wodzie (o/w) lub jako odwrócona emulsja, czyli (w/o). W trakcie przechodzenia z jednej postaci w drugą utrzuca się stan przejściowy nazywany „biciaętym” (*bicontinuous*), w którym obie fazy dynamicznie się przenikają. Zatem mikroemulsje mogą występować w dwóch postaciach — typowej globularnej lub biciaętej (rys. 3).

Postać mikroemulsji zależy przede wszystkim od charakterystyki użytego surfaktantu (bądź dwóch surfaktantów), a więc od wartości równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) [6]. Zjawisko to w odniesieniu do procesów heterofazowej polimeryzacji emulsyjnej ilustruje rys. 4 [5]. Zestawienie surfaktantów najczęściej stosowanych w mikroemulsjach globularnych z podziałem na typ mikroemulsji zestawiono w tabeli 1.

Zaletą mikroemulsji globularnych jest to, że do ich formowania nie jest konieczne stosowanie dwóch surfaktantów — wystarczy użycie jednego, a w wielu przypadkach nawet bez kosurfaktantu. Najczęściej do emulsji w/o wprowadza się „Aerazol OT” wywodzący się z bezwodnika kwasu maleinowego. Preparując emulsję o/w dodaje się bromku dodecylo-trimetyloamoniowego (DTAB) [7]. Mikroemulsje globularne mają jednak podstawową wadę, mianowicie muszą spełniać warunek, zgodnie z którym zawartość monomeru nie może być



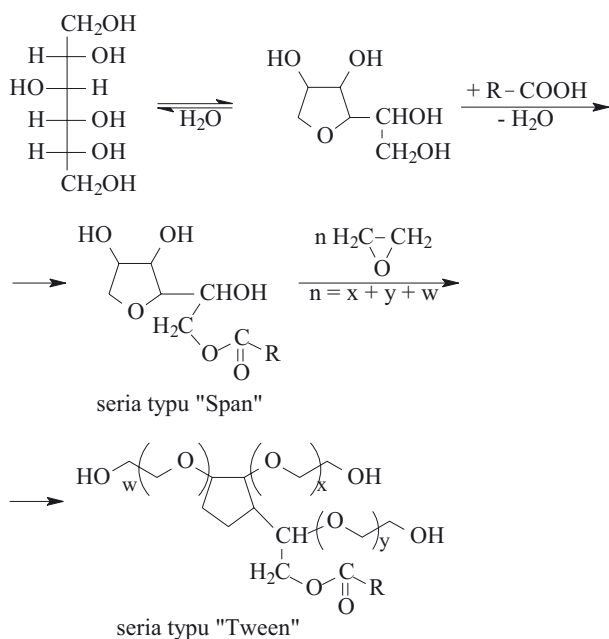
Rys. 4. Domeny heterofazowych polimeryzacji emulsyjnych w funkcji HLB surfaktantu i jego stężenia [5]

Fig. 4. Domains of heterophase emulsion polymerisations versus HLB of surfactant and its concentration [5]

Tabela 1. Zestawienie surfaktantów stosowanych do sporządzania mikroemulsji globularnych
Table 1. List of surfactants applied for preparation of globular microemulsions

Surfaktant		Typ emulsji
wzór chemiczny	nazwa	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}-\text{CH}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+ \end{array}$	1,2-bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu („Aerazol OT”)	w/o
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6-8}-\text{OH}$	wodorotlenek dodecylo-(heksa-okta)etoksylowy	w/o
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OSO}_3^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2 \end{array}$	sól sodowa siarczanu(VI) 2-heksylo-oktylo-trietoksyloowego	w/o
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2 \end{array}$	sól sodowa siarczanu(VI) 2-heksylo-decyloowego	w/o
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_3 \text{Br}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	bromek decylo-trimetyloamoniowy (DTAB)	o/w

większa niż surfaktantu (tj. 10—15 % mas.), natomiast w przypadku mikroemulsji z domenami biciałymi zawartość ta może wynosić nawet 25 % mas. w warunkach mniejszej zawartości surfaktantów (na poziomie 10 % mas.). W formowaniu mikroemulsji biciałej na ogół stosuje się dwa surfaktanty, dobrane tak, aby sumaryczna wartość HLB była najkorzystniejsza, czyli wynosiła 9—11 [8]. Warunek ten spełniają emulgatory wywodzące się z anhydrosorbitanu (dostępne najczęściej pod nazwami handlowymi „Span” i „Tween”). Sposób ich otrzymywania ilustruje schemat A [9]:



Schemat A. Otrzymywanie emulgatorów typów „Span” i „Tween”

Scheme A. Preparation of „Span” and „Tween” types of emulsifiers

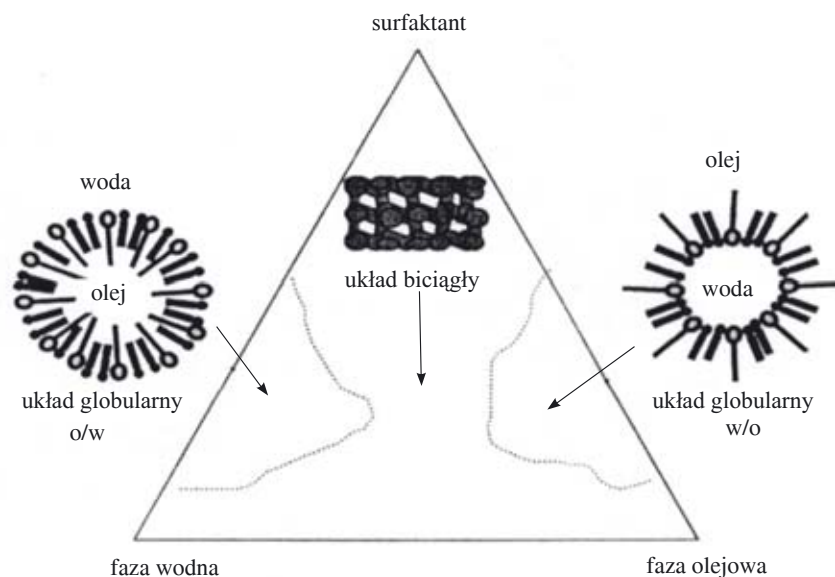
Produkty tego rodzaju otrzymuje się w dużych ilościach najczęściej z sorbitolu w wyniku odcięcia cząsteczki wody i następnej reakcji estryfikacji wyższymi kwasami tłuszczowymi (np. stearynowym, palmitynowym lub olejowym). Powstające estry typu „Span” nie rozpuszczają się w wodzie więc poddaje się je etoksyloowaniu z wykorzystaniem wolnych grup OH uzyskując serie „Tween”. Inne cukry także można funkcjonalizować w ten sposób, jednak produkowany z glukozy sorbitol jest stosunkowo najtańszy.

Ponieważ postać mikroemulsji (biciałej, globularnej o/w i globularnej w/o) determinują trzy składniki, tj. woda, olej i surfaktant, to do analizy zmian fazowych można się posłużyć trójkątem Gibbsa (rys. 5) [10]. Łatwo zauważyć, że mikroemulsje powstają w warunkach ściśle określonych proporcji ww. składników. Proporcje te w odniesieniu do danego układu ustala się doświadczalnie. Rola kosurfaktantu polega na zagęszczeniu i uelastycznieniu warstewki surfaktantu na granicy faz oraz na likwidacji „dojrzwania Ostwalda”; działanie takie stabilizuje cały układ [11].

W wielu zastosowaniach praktycznych nie wymagana jest jednorodność układu zawierającego mikroemulsję — układ taki może zawierać nadmiar fazy olejowej (Winsor I), nadmiar fazy wodnej (Winsor II) lub nadmiar obu faz (Winsor III) [12].

PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE MIKROEMULSJI

Mikroemulsja może być traktowana jako doskonały rozpuszczalnik kompatybilny zarówno z hydrofobowymi układami organicznymi, jak i z solami nieorganicznymi. Najprostszym przykładem zastosowania mikroemulsji jest oczyszczanie za jej pomocą twardych, zaoliwionych powierzchni [13].



Rys. 5. Trójskładnikowa (olej, woda, surfaktant) mikroemulsja analizowana w trójkącie Gibbsa [10]

Fig. 5. Three-component microemulsion (oil, water, surfactant) analyzed in Gibbs's triangle [10]

Na szczególną uwagę zasługują odwrócone mikroemulsje w/o, albowiem każda zawarta w nich nanokropla może stanowić nanoreaktor, w którym końcowy produkt jest formowany w postaci nanocząsteczki.

W takich mikroemulsjach realizuje się następujące procesy:

- polimeryzację i kopolimeryzację,
- formowanie nanometrycznych cząstek nieorganicznych,
- syntezy bioorganiczne z udziałem enzymów,
- syntezy organiczne z jednoczesnym udziałem reagentów hydrofilowych i hydrofobowych.

Polimeryzacja i kopolimeryzacja

Polimeryzacja w mikroemulsji dostarcza wymiarowo jednorodnych lateksów, ponadto w jej wyniku można otrzymać polimery i kopolimery o bardzo dużych ciężarach cząsteczkowych. Dodatkową zaletą jest niezwykle przyspieszenie reakcji spowodowane dużą (rozwinętą) powierzchnią fazy zdyspergowanej obejmującej określone substraty (np. gdy średnica kropli $d = 20$ nm, powierzchnia fazy zdyspergowanej wynosi $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a gdy $d = 10$ nm, powierzchnia ta jest czterokrotnie większa i wynosi $800 \text{ m}^2/\text{g}$).

Prowadzona w odpowiednich warunkach polimeryzacja w mikroemulsji z domeną globularną dostarcza transparentnych nanolateksów zawierających 5–10 % mas. polimeru. Średnice kropli fazy zdyspergowanej w wyjściowej mikroemulsji wynoszą 5–10 nm, kuleczki zaś tworzących się nanolateksów są nieco większe — wymiar ich średnic mieści się najczęściej w przedziale 20–60 nm. Różnicę tę można tłumaczyć koalescencją cząstek podczas polimeryzacji bądź też — opierając się na modelu Candeu'a-Longa-Fitcha [14] zakładającym, że nie wszystkie krople ulegają nukleacji — dyfuzją cząsteczek monomeru z kropli nieaktywnych do kropli

aktywnych. Ciężary cząsteczkowe polimerów otrzymanych techniką mikroemulsyjną są duże i przekraczają 10^6 , a liczba zawartych w cząstce lateksu łańcuchów niewielka (≤ 3). Skład otrzymywanych w takich warunkach kopolimerów jest zbliżony do składu komonomerów w wyjściowej mikroemulsji [15]. Można zatem do pewnego stopnia eliminować ograniczenia możliwości regulowania składu kopolimerów spowodowane różnicami współczynników reaktywności komonomerów.

Ważną zaletę mikrolateksów stanowi możliwość ich bezpośredniego funkcjonalizowania bez konieczności uprzedniej koagulacji. Przykładem jest poliakryloamid o ciężarze cząsteczkowym $>10^6$ poddawany reakcji Mannicha w celu wprowadzenia grup aminowych [16]. Tak spreparowane mikrolateksy są produkowane na skalę przemysłową i stosowane jako doskonałe flokulanty ścieków.

Badania polimeryzacji w mikroemulsjach prowadzi się obecnie w trzech głównych kierunkach, mianowicie:

- sterowanie wymiarem nanocząstek,
- zmniejszanie ilości dodawanego surfaktantu i jednoczesne zwiększanie zawartości monomeru w układzie,
- funkcjonalizowanie nanocząstek w wyniku naszczepiania na ich powierzchnię różnych podstawników.

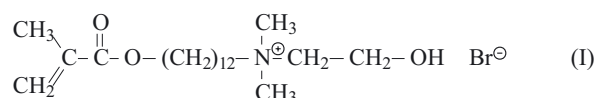
Według dobrze udokumentowanego rozpoznania [17], wymiary cząstek nanolateksów ulegają zmniejszeniu wraz ze wzrostem stosunku masowego surfaktant/monomer a także w warunkach większej dawki inicjatora, gdy zwiększa się szybkość polimeryzacji. Obecność komonomeru sieciującego także prowadzi do wspomnianego zmniejszenia wymiarów cząstek.

Zasadniczą, wspomnianą już wadą globularnej polimeryzacji mikroemulsyjnej jest mała zawartość monomeru w nadawie polimeryzacyjnej w stosunku do dużej ilości surfaktantu. Porównanie poszczególnych odmian

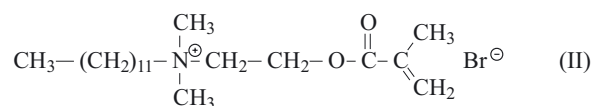
polimeryzacji w emulsji pod względem zawartości polimeru i surfaktantu można przedstawić następująco:

	Zawartość (% mas.)	
	polimer	surfaktant
makroemulsja	40—50	≈ 4
mikroemulsja globularna	≤10	10—15
biciaągła	≤25	10—15

Stosunkowo mała, możliwa do wprowadzenia zawartość monomeru w mikroemulsji globularnej zainicjowała badania mające na celu zmianę tego faktu. Jednym z rozwiązań jest tu użycie polimeryzujących surfaktantów i/lub kosurfaktantów. Dostępne w dużej liczbie substancje tego typu dzielą się na kationowe, anionowe oraz niejonowe. W przypadku emulgatorów kationowych grupa hydrofobowa, najczęściej dodecylova, może być umieszczona między ugrupowaniami metakryloilowym i jonogennym lub też może być przyłączona jednostronnie do grupy jonogennej [18]:

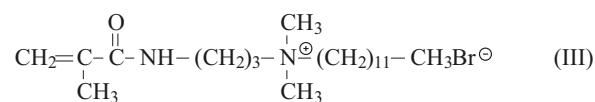


bromek 12-metakryloilo-dodecylo-1-*N*-dimetylohydroksyetyloamoniowy



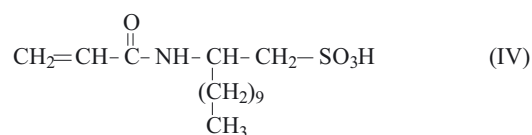
bromek *N*-dimetylo-dodecylo-etyloetakryloiloamoniowy

Opisane również amidowe pochodne monomerów surfaktantowych są bardziej odporne na hydrolizę niż zawierające grupę estrową monomery (I) i (II), zwłaszcza w środowisku alkalicznym np. [19]:



bromek 3-metyloakrylamido-1-*N*-dimetylododecyloamoniowy

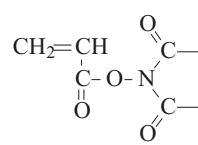
Sulfonowe monomery surfaktantowe [np. o wzorze (IV)] najłatwiej uzyskuje się w reakcji Rittera [20] z akrylonitrylu i odpowiedniej α -olefiny (najczęściej także dodecenu).



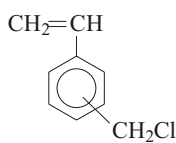
kwas 2-akryloamido-dodecylo-1-sulfonowy

Tak otrzymane monomery surfaktantowe stosowano najczęściej w procesie formowania mikrolateksów polistyrenowych [21, 22] z cząstkami o wymiarach 15—30 nm. Jako kosurfaktanty służyły hydroksyetyloakryloamid, hydroksybutyloakryloamid oraz hydroksybutyloetakryloamid. Te monomery kosurfaktantowe łatwo ulegają kopolimeryzacji ze styrenem, natomiast omówione powyżej monomery surfaktantowe są znacznie mniej podatne na tę reakcję. Obydwa jednak typy monomerów przyczyniają się do zwiększenia zawartości polimeru w mikroemulsjach globularnych.

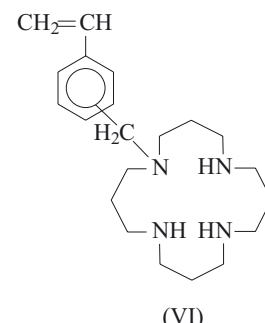
W publikacjach [23—26] opisano wykorzystanie dużej powierzchni właściwej nanolateksów do ich funkcjonalizowania odpowiednimi reagentami, np. kopolimerami styrenu, z następującymi reaktywnymi komonomerami:



(V)
akryloiloksyimid kwasu bursztynowego



(VII)
chlorek winylobenzylowy

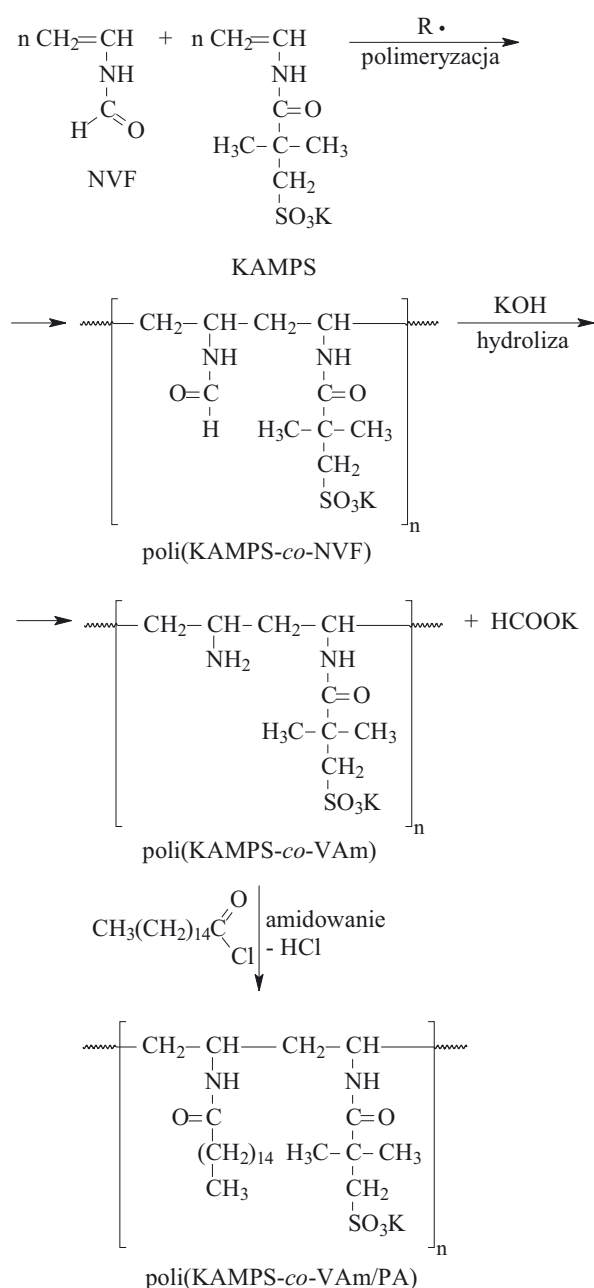


(VI)
winylobenzylocyklam
(winylobenzylotetraaza-cyklodekan)

Komonomery te mają szczególne znaczenie, ponieważ w procesie funkcjonalizowania można je łatwo zamienić na inne podstawniki, m.in. na biocząsteczki. Na przykład winylobenzylocyklam zawiera pierścień tetraazacyklodekanowy doskonale selektywnie kompleksujący jony metali, zwłaszcza zaś kationy Cu(II). Nanocząstki z fragmentami makrocyklamów stanowią więc doskonały sensor jonów miedzi [27].

Fazy zdyspergowane mikroemulsji globularnych uformowanych za pomocą zwykłych surfaktantów oraz jednego ze wspomnianych uprzednio polimeryzujących kosurfaktantów mogą zamiast monomeru zawierać inną substancję, np. zakapsułkowany w ten sposób środek leczniczy lub kosmetyczny.

Łatwiejsza niż w układzie globularnym jest polimeryzacja i kopolimeryzacja w układzie biciaągłym. W badaniach własnych udało nam się zrealizować w takim układzie kopolimeryzację *N*-winyloformamidu (NVF) z solą potasową kwasu 2-akryloamido-2-metylopropano-sulfonowego (KAMPS) [28]. W wyniku hydrolizy grup formamidowych do aminowych uzyskaliśmy kopolimer, który dzięki obecności grup NH₂, można odpowiednio sfunkcjonalizować np. chlorkiem kwasu palmitynowego (PACl) (por. schemat B).

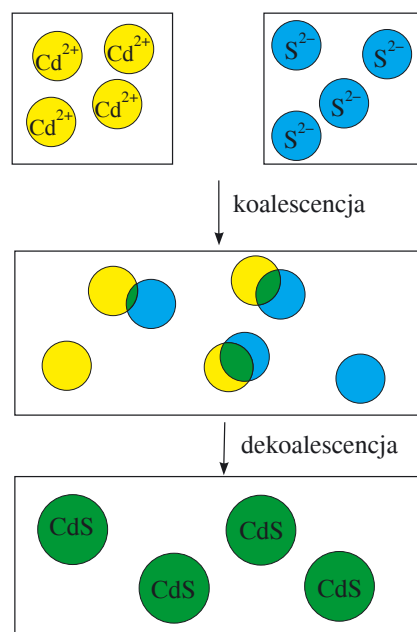


Schemat B. Przykład syntezy sfunkcjonalizowanego kopolimeru poli(KAMPS-co-VAm/PA)

Scheme B. Example of a synthesis of functionalized copolymer poly(KAMPS-co-VAm/PA)

Formowanie nanometrycznych cząstek nieorganicznych

Obecnie mikroemulsje w/o są stosowane także do preparowania cząstek nieorganicznych o wymiarach nanometrycznych. Mianowicie, niezależnie sporządza się dwie globularne mikroemulsje dwóch różnych reagentów, po czym miesza się je ze sobą. Na skutek ruchów Browna następuje koalescencja nanocząstek z powstawaniem przejściowych bicząstek, w których zachodzi wymieszanie reagentów. Bicząstki ulegają następnie dekoalescencji, tworząc jedną wspólną mikroemulsję. Na-



Rys. 6. Przykład przebiegającej w kroplowych mikroreaktorach syntezy nanometrycznych, semiprzewodzących cząstek CdS z soli $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2S [13]

Fig. 6. Example of the synthesis of nanometric semiconductive CdS particles, from $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2S salt, carried out in drop microreactors [13]

nokrople odgrywają więc w tym procesie rolę mikroreaktorów [11]. Rysunek 6 przedstawia przykład syntezy nanometrycznych cząstek CdS przebiegającej w takich mikroreaktorach w wyniku sumarycznej reakcji:



Nanocząstki siarczku kadmu są obiektem zainteresowania ze względu na swój charakter półprzewodnika, którego przejawianie się w dużym stopniu zależy od wymiarów tworzących się krystalitów, odpowiadających wymiarom kropeł mikroemulsji. Przybliżony wymiar takich kropeł oblicza się wg równania [29]:

$$r = 0,18W_0 + 1,5 \quad (2)$$

gdzie: r — promień hydrodynamiczny, μm ; W_0 — stosunek molowy wody do surfaktantu.

Podobnie jak CdS można także preparować półprzewodnikowe cząstki CdSe.

Inne reakcje realizowane techniką mikroemulsyjną w/o dotyczą preparowania nadprzewodników (Y-Ba-Cu-O, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O) i katalizatorów (Pt, Pd, Rh). W tym ostatnim przypadku przez odpowiednią sole zawarte w mikroemulsji przepuszcza się strumień wodoru, w wyniku czego wytrąca się zredukowany metaliczny pył [30].

Podobnie otrzymuje się cząstki magnetyczne w postaci czystego Fe lub jego stopu, a także jako $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Do sporządzania tych ostatnich stosuje się dwie mikroemulsje. Jedna zawiera $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, druga — NH_4HCO_3 . Jako emulgator wprowadza się bromek cetylotrimetyloamoniowy. Produktem reakcji jest układ

$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{BaCO}_3$ poddawany następnie w temp. 950 °C kalcynacji prowadzącej do utworzenia $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. W celu uniknięcia spiekania się cząstek podczas kalcynacji, prowadzi się ją w fazie pseudofluidalnej [31]. Wymagania stawiane takim stałym magnesom barowo-ferytowym to duża homogeniczność oraz określony wymiar i możliwie kulisty kształt cząstek.

Syntezy bioorganiczne z udziałem enzymów

W systemach *in vivo* enzymy działają na styku między fazą lipofilową a hydrofilową, gdzie fazą hydrofilową jest na ogół cytoplazma, zatem ilość fazy wodnej jest niewielka. W celu przeprowadzenia *in vitro* reakcji katalizowanych enzymami, podobne warunki można stworzyć w mikroemulsji w/o. Trudność związana z użyciem enzymów w przemyśle często polega na konieczności ich immobilizacji. Spośród wielu sposobów osadzania enzymu na nośniku najkorzystniejszy stanowi kowalencyjne związanie go z podłożem [30]. W przypadku użycia mikroemulsji, surfaktant nie może osłabiać aktywności enzymu, który ponadto nie powinien przedostawać się do produktu. Przykładem takiego rozwiązania immobilizacji w stosowanej na większą skalę transestryfikacji estrów za pomocą lipazy jest użycie jako czynnika immobilizującego wodnych roztworów żelatyny w temperaturze wyższej niż temperatura ich żelowania. Schemat tej metody (*microemulsion based gel* — MBG) przedstawia rys. 7 [33].

Do odwróconej mikroemulsji w/o ogrzanej do temp. 50 °C, sporządzonej przy użyciu surfaktantu AOT (fazę olejową stanowi dowolna niepolarna ciecz organiczna)

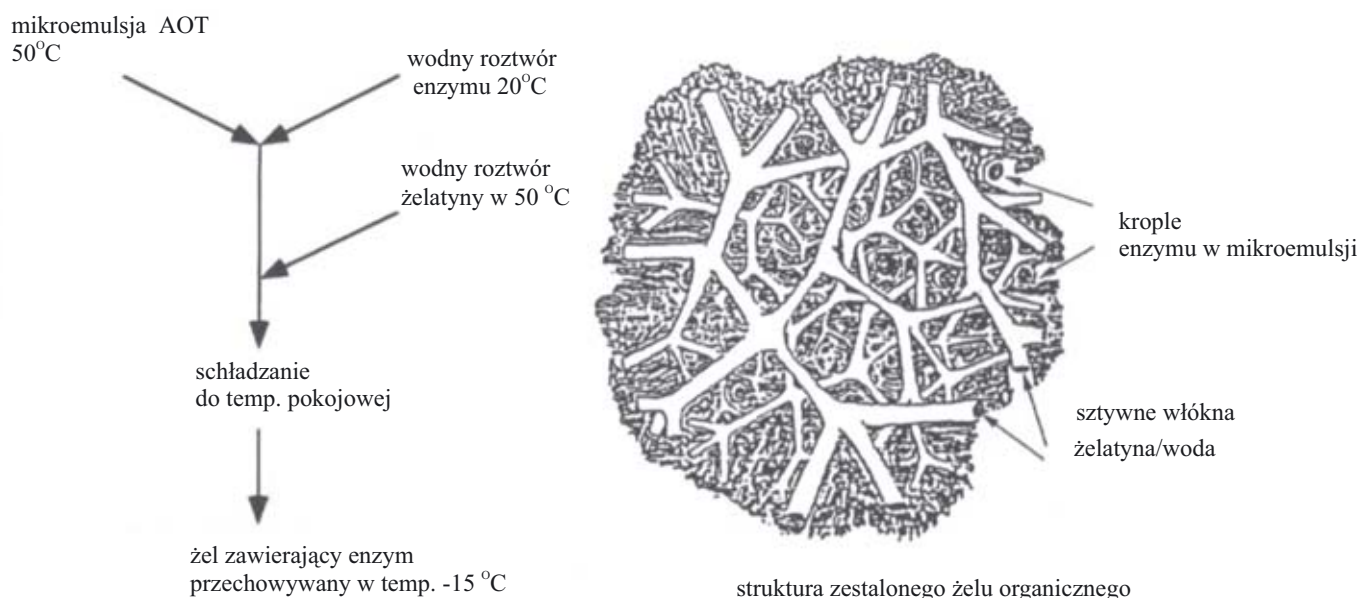
wprowadza się wodny roztwór enzymu przygotowany w temperaturze pokojowej. Całość miesza się z odrębnie przygotowanym roztworem wodnym żelatyny o temp. 50 °C. W temperaturze pokojowej układ zastyga, tworząc sztywny żel. W strukturze tego ostatniego mieszczą się liczne sztywne włókna wodno-żelatynowe, które stanowią swoisty czynnik unieruchamiający (immobilizer) enzym rozpuszczony w mikroemulsji. Preparat może być stosowany w kolumnie lub — pokrojony na kawałki — w stacjonarnym reaktorze.

W innych metodach przeprowadza się immobilizację enzymów na nośnikach w postaci usieciowanych polimerów syntetycznych zawierających ugrupowania z ruchliwymi atomami wodoru, zwłaszcza pochodzącymi z grup NH_2 . W takim przypadku polimeryczny nośnik szczerpi się aldehydem glutarowym, który następnie wiąże enzym wiązaniem kowalencyjnym [34].

W pracy własnej [34] zsyntetyzowaliśmy nadający się do immobilizacji enzymów hydrożel w postaci nano-cząstek. W tym celu sporządziliśmy mikroemulsję polimetakryloamidu typu w/o z udziałem surfaktantu AOT, następnie emulsję usieciowaliśmy aldehydem glutarowym otrzymując mikrołateks [35].

Syntezy organiczne z udziałem reagentów hydrofilowych i hydrofobowych

W chemii organicznej przeprowadzanie reakcji z jednoczesnym udziałem reagentów hydrofobowych i hydrofilowych (nawet w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli nieorganicznej) stanowi istotny problem. Reakcje tego typu są realizowane od dawna w układach dwufazo-



Rys. 7. Schemat metody immobilizacji enzymu przy użyciu wodnego roztworu żelatyny z zastosowaniem techniki mikroemulsyjnej [33]

Fig. 7. Scheme of the method of immobilization of enzyme with use of aqueous solution of gelatin, by microemulsion technique [33]

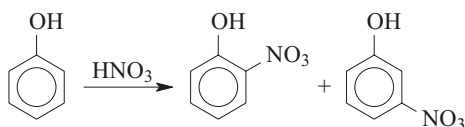
wych z dodatkiem tzw. katalizatora przeniesienia międzyfazowego, np. bromku tetrabutylamoniowego lub eteru koronowego.

Dobłą alternatywą dla typowych układów dwufazowych jest użycie mikroemulsji, solubilizuje ona bowiem substancje zarówno polarne, jak i niepolarne. Spośród wielu przykładów ważnych reakcji, gdzie zastosowanie mikroemulsji umożliwiło ich przeprowadzenie, można wymienić hydrolizę estrów alkaliem, epoksydowanie olefin nadmanganianem lub nadjodanem bądź addycję siarczyny sodu do α -olefiny. Dotyczy to także wielu innych przypadków, kiedy to kompatybilność rozpuszczalnika jest różna w odniesieniu do stosowanych reagentów. Przykładów takiego użycia mikroemulsji jest wiele [36], a efektywność w dużej mierze zależy od właściwego doboru surfaktantów. Tak więc w reakcji bromku dodecyłowego z siarczanem(IV) sodu



największą wydajność (80 % po 6 h) uzyskuje się stosując mieszaninę surfaktantów — niejonowego (etoksylowanego alkoholu tłuszczowego C_{12} z pięcioma grupami etoksyłowymi) oraz jonowego octanu cetylotrimetylamoniowego [37]. Jeżeli zastąpimy octan bromkiem, wydajność (w takich samych pozostałych warunkach) zmniejsza się prawie czterokrotnie.

Innym przykładem korzyści wynikających z zastosowania mikroemulsji jest reakcja nitrowania fenolu, w której obserwuje się znaczną poprawę regioselektywności przemiany [38]:



selektywność reakcji prowadzonej w:			
wodzie	35 %	65 %	
mikroemulsji	80 %	20 %	(4)

Polepszenie regioselektywności następuje w wyniku obracania się w obszarze międzyfazowym cząsteczek fenolu w kierunku fazy wodnej.

W mikroemulsjach przeprowadza się obecnie wiele reakcji hydrolizy, przy czym większość z nich może być realizowana w niejednorodnych układach wielofazowych wspomnianego już typu Winsor I, Winsor II lub Winsor III [36].

Mikroheterofazowy układ złożony z fazy olejowej, fazy wodnej i surfaktantu okazał się użyteczny w licznych zastosowaniach technicznych. Przykładem takiego zastosowania może być wspomagane wydobywanie ropy naftowej (EOR, *enhanced oil recovery*), bądź wspomniane już usuwanie brudu z metalowych powierzchni [39].

PODSUMOWANIE

Mikroheterofazowy układ złożony z fazy olejowej i wodnej oraz z surfaktantu pozwala na preparowanie nanolatęksów zawierających makrocząsteczki o bardzo dużych ciężarach cząsteczkowych, a także stanowi doskonały rozpuszczalnik reagentów hydrofilowych oraz hydrofobowych, w którym można prowadzić reakcje z udziałem połączeń organicznych i nieorganicznych. Wiele technologicznie zaawansowanych materiałów zawdzięcza swoje specyficzne właściwości mikrostrukturze ukształtowanej w mikroemulsjach. Zwłaszcza dotyczy to półprzewodników i nadprzewodników, katalizatorów w postaci metalicznych nanocząstek, a także cząstek o właściwościach magnetycznych. Sfunkcjonalizowanie nanolatęksów na dużej powierzchni styku międzyfazowego pozwala na preparowanie czułych sensorów wykorzystywanych w diagnostyce medycznej oraz nowoczesnych środków stosowanych w kosmetyce i biotechnologii.

LITERATURA

- Morawetz R.: „Polymers the Origin and Growth of a Science”, Wiley, New York 1985, str. 61—63.
- Urban D., Takamura K.: „Polymer Dispersions and their Industrial Applications”, Wiley, New York 2002, str. 11.
- El-Aasser M. S., Sudol E. D.: „Features of Emulsion Polymerization” w pracy zbiorowej „Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers” (red. Lovell P. A., El-Aasser M. S.), Wiley, New York 1997, str. 37—55.
- Landfester K.: „Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis” w pracy zbiorowej „Colloid Chemistry II” (red. Antonietti M.), Springer Verl., Berlin 2003, str. 75—123.
- Larpernt C.: „Microemulsion Polymerization” w pracy zbiorowej „Colloidal Polymers, Synthesis and Characterization” (red. Ellaissary A.), Marcel-Dekker, New York 2002, str. 145—148.
- Zgoda M. M., Woskowicz M., Nachajski M., Kołodziejczyk M. K., Lukosek M., Jerzykiewicz W.: *Polimery* 2005, 50, 873.
- Jönson Bo., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B.: „Surfactants and Polymers in Aqueous Solution”, Wiley, New York 1998, str. 365—380.
- Candau F., Pabon M., Anguetil J. J.: *Colloids Surf., A* 1999, 153, 47.
- Gawełek G.: „Wasch und Netzmittel”, Akademie-Verlag, Berlin 1962, str. 149.
- Candau F.: „Inverse Emulsion and Microemulsion Polymerization” w pracy zbiorowej „Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, Wiley, New York 1997, str. 7.
- Lopez-Quintela A.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 137.
- Winsor P. A.: *Trans. Faraday Soc.* 1945, 44, 376.

13. Jönson Bo., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B.: „Surfactants and Polymers in Aqueous Solution”, Wiley, New York 1998, str. 397—420.
14. Larpent C., Bernard E., Richard J., Vaslin S.: *React. Funct. Polym.* 1999, **33**, 49.
15. Candau F.: „Polymerization in Microemulsion” w pracy zbiorowej „Handbook of Microemulsion Science and Technology” (red. Kumar P., Mittal K. L.), Marcel-Dekker, New York 1999, str. 679—712.
16. *Pat. US* 5 037 881 (1991).
17. Antonietti M., Basten B., Lohman S.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 441.
18. Cochin D., Laschewsky A., Nallet F.: *Macromolecules* 1997, **30**, 2278.
19. Guyot A.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996, **1**, 580.
20. Ritter J. J., Minary P. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 1948, **70**, 7048.
21. Dreja M., Pyckhout-Jintzen W., Pieke B.: *Macromol. Rapid Commun.* 1996, **17**, 825.
22. Favero C., Graillat C., Guyot A.: *Macromol. Symp.* 2000, **150**, 235.
23. Antonietti M., Lohman S., Eisenbach C. D., Schubert U. S.: *Macromol. Rapid Commun.* 1995, **16**, 283.
24. Larpent C., Bernard E., Richard J., Vaslin S.: *Macromolecules* 1997, **30**, 354.
25. Larpent C., Bernard E., Richard J., Vaslin S.: *React. Funct. Polym.* 1997, **33**, 49.
26. Larpent C., Amigoni-Gerbier S.: *Macromolecules* 1999, **33**, 9071.
27. Amigoni-Gerbier S., Dessert S., Gulit-Kryswitzki T., Larpent C.: *Macromolecules* 2002, **35**, 1644.
28. Witek E., Bortel E., Kochanowski A., Pazdro M.: *Materialy XLVII Zjazdu PTChem i SITPChem*, t. III, Wrocław 2004, str. 238.
29. Bloor D. M., Wyn-Jones E.: „The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990, str. 373.
30. Towey T. F., Khan-Lodhi A., Robinson B. H.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, **86**, 3757.
31. Pillai V., Kumar P., Shah D. O.: *J. Magnetism Magn. Mater.* 1992, **116**, 1299.
32. Bryjak J.: *Biochem. Eng. J.* 2003, **16**, 347.
33. Rees G. D., Nascimento M. G., Jenta T. R. J., Robinson B. H.: *Biochim. Biophys. Acta* 1991, **1073**, 493.
34. Bryjak J., Kolarz B.: *Process Biochem.* 1998, **33**, 409.
35. Bortel E., Witek E., Kochanowski A., Pazdro M.: *Polimery* 2005, **50**, 491.
36. Häger M., Currie F., Holmberg K.: „Organic Reactions in Microemulsion” w pracy zbiorowej „Colloid Chemistry II” (red. Antonietti M.), Springer Verlag, Berlin 2003, str. 53—74.
37. Oh S.-G., Kizling J., Holmberg K.: *Colloid Surf. A* 1995, **104**, 217.
38. Chhatre A. S., Joshi R. A., Kulkarni B. D.: *J. Colloid Interf. Sci.* 1993, **158**, 183.
39. Azemar N.: „The Role of Microemulsion in Detergency Processes” w pracy zbiorowej „Industrial Applications of Microemulsions” (red. Solans C., Kuniada H.), Marcel-Dekker, New York 1997.