

Uvod u mikroemulzije

KUI – 22/2013
Prispjelo 21. rujna 2012.
Prihvaćeno 1. ožujka 2013.

T. Jurkin* i M. Gotić

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54,
10 000 Zagreb, Hrvatska

U pregledu su prikazane glavne karakteristike mikroemulzija i njihove primjene. Mikroemulzije su termodinamički stabilni i optički izotropni sustavi koji se sastoje od ulja, vode i amfifilnih molekula koje nazivamo surfaktantima i kosurfaktantima. Mikroemulzija može biti sastavljena od mikrokapljica ulja u vodi ili od mikrokapljica vode u ulju, ili može biti tzv. bikontinuirana faza u kojoj se voda i ulje kontinuirano isprepliću u strukturi nalik spužvi. Mikroemulzije su samoorganizirajući sustavi i nastaju bez utroška energije. Mikroemulzije voda-u-ulju važne su za sintezu raznih anorganskih materijala. Reakcije se zbivaju u malom obujmu vode unutar mikrokapljice i zbog toga produkti često imaju poboljšane karakteristike u pogledu čistoće i raspodjele čestica po veličini. Veličinu mikrokapljica moguće je kontrolirati vrstom i omjerom surfaktanta i kosurfaktanta te kemijskim sastavom uljne i vodene faze. Mikroemulzije mogu imati složeno fazno ponašanje, koje se obično prikazuje faznim dijagramom. Osim spomenutih čistih strukturnih tipova, u mikroemulziji može biti zastupljeno i više njih odjednom. Surfaktanti su amfifilne molekule građene od hidrofilne glave i lipofilnog repa, zbog čega imaju afinitet i prema vodi i prema ulju. Njihova glavna svojstva su adsorpcija na međupovršini i samoorganizacija u supramolekulske strukture. Stvaranjem sloja na granici faza surfaktanti smanjuju površinsku napetost i stabiliziraju mikroemulziju. Prema vrsti hidrofilnog dijela surfaktanti se dijele u anionske, kationske, neionske i amfoterne. U pregledu su prikazane kemijske strukture njihovih tipičnih predstavnika. Mikroemulzijski agregati mogu imati različit oblik, kao npr. sferičan, elipsoidan, cilindričan, crvolik ili dvoslojni. Bikontinuirana faza također se javlja u više različitih oblika, npr. u heksagonskom, lamelnom ili kubičnom. Glavni parametri koji određuju mikrostrukturu su zakrivljenost međupovršinskog filma i kritični parametar pakiranja.

Ključne riječi: Mikroemulzija, fazni dijagram, surfaktanti, micelle, mikroemulzijski agregati, mikroemulzija voda-u-ulju

Uvod

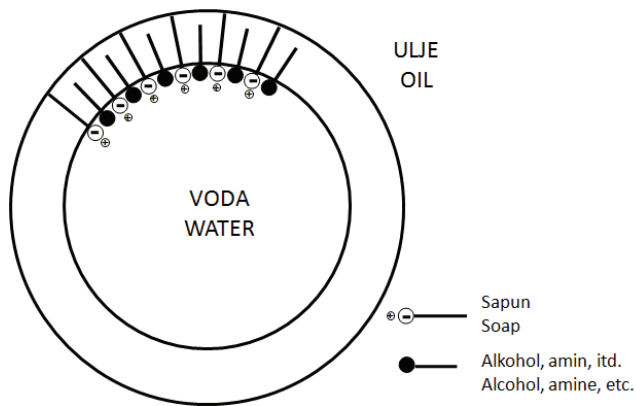
Hoar i Schulman¹ u radu objavljenom 1943. godine u časopisu *Nature* opisali su optički transparentnu disperziju vode u ulju (engl. *water-in-oil*). Primijetili su da kod određene koncentracije vode, ulja, deterdženta (surfaktanta, tj. površinski aktivne tvari) i alkohola spontano nastaje bistra, homogena otopina. Kao uljnu fazu upotrijebili su ugljikovodike dugog lanca, a kao surfaktant dugolančanu organsku molekulu s hidrofilnom "glavom" i lipofilnim "repom" – cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) koji se i danas intenzivno upotrebljava u pripravi mikroemulzija. Amfifilni karakter surfaktanata, tj. svojstvo da jednako "vole" hidrofilne i lipofilne molekule, čini ih topljivima u vodi i uljima. Međutim, iako miješanjem surfaktanta, vode i ulja nastaje optički izotropna tekućina koja se na makroskopskoj razini ne razlikuje od otopine, takve "otopine" pokazuju Tyndallov efekt, što dokazuje da je sustav heterogen na mikroskopskoj razini. Hoar i Schulman su pretpostavili postojanje inverznih micela prema modelu na slici 1.

U takvom sustavu molekule surfaktanta nalaze se između vode i ulja, s polarnim krajevima usmjerenim prema središtu, tj. vodenoj fazi, a s nepolarnim ugljikovodikovim lancima od središta prema van, tj. prema uljnoj fazi. Molekule

alkohola djeluju kao kosurfaktant i stabiliziraju micelu smanjujući elektrostatsko odbijanje između pozitivno nabijenih krajeva surfaktanta. Molekule surfaktanta u mikroemulziji orijentiraju se na opisani način kako bi se površinska napetost svela na minimum i zbog toga su mikroemulzije termodinamički stabilni sustavi.

Schulman u radu² objavljenom 1959. godine prvi put takve disperzne sustave naziva *mikroemulzijama*. Isprva su mikroemulzije smatrane disperzijama kao i emulzije, pa otud i pogrešan naziv za mikroemulzije. Naziv mikroemulzije implicira strukturu sličnu emulzijama, s kapljicama jedne tekućine dispergiranim u drugoj. Uz strukturu disperzije jedne tekućine u drugoj kod približno jednakog udjela vode i ulja postoji i bikontinuirana faza, faza kontinuiranog prijelaza iz sustava bogatog vodom u sustav bogat uljem. Dugo nije postojala točna definicija mikroemulzija, a i danas različiti autori različito definiraju mikroemulziju i postoje određena razilaženja.³ IUPAC-ova definicija mikroemulzije⁴ kao disperzije sačinjene od vode, ulja i surfaktanta, sustava koji je izotropan i termodinamički stabilan s dispergiranim domenama dijametra od približno 1 do 100 nm, obično između 10 i 50 nm, ("dispersion made of water, oil, and surfactant(s) that is an isotropic and thermodynamically stable system with dispersed domain diameter varying approximately from 1 to 100 nm, usually 10 to 50 nm") u skladu je s propitivanjem definicije mikroemulzije u ovom radu.

* Autor za dopisivanje: Dr. sc. Tanja Jurkin
e-pošta: tjurkin@irb.hr



Slika 1 – Schulmanov model inverzne submikroskopske micelle. Takve "oleopatske hidromicelle", odnosno micelle "voda-u-ulju" sastoje se od kuglica s molekulama vode i sloja između vodene i uljne faze. Molekule surfaktanta u međusloju orijentirane su svojim polarnim krajevima prema središtu, tj. vodenoj fazi, a nepolarnim ugljikovodikovim lancima od središta prema van, tj. prema uljnoj fazi. Molekule alkohola elektrostatski razdvajaju pozitivne naboje surfaktanta i na taj način dodatno stabiliziraju micelu.¹

Fig. 1 – Schulman's model of inverse submicroscopic micelle. Such "oleopathic hydro-micelles", that is "water-in-oil" micelles, have a core of water molecules and a surface monolayer of surfactant molecules with the polar head oriented toward water phase and the hydrocarbon tails oriented outward toward oil phase. The alcohol molecules separate positive charges of surfactant molecules, reduce repulsion between them, and thus stabilize the micelles.¹

Mikroemulzije su našle široku primjenu u tehnologiji (goriva, deterdženti, agrokemijska industrija, ekstrakcija iz kemijski kontaminirane zemlje), tekstilnoj i prehrambenoj industriji, kozmetici, farmaciji (mikroemulzije kao sustavi za kontroliranu dostavu lijeka zbog mogućnosti istovremenog otapanja tvari topljivih u vodi, kao i onih topljivih u ulju), biomedicini i biotehnologiji (enzimske reakcije, imobilizacija proteina, mikroemulzije za bioseparaciju) i u sintezi nanočestica.^{5,6,7} Mikroemulzije su izuzetno pogodan medij za sintezu polimernih, organskih ili anorganskih nanočestica zbog termodinamičke stabilnosti, velike površine i malog obujma agregata unutar kojih se odvija sinteza kao i zbog mogućnosti određivanja veličine i oblika sintetiziranih čestica. Sintetizirane nanočestice u pravilu su uniformne veličine (monodisperzne) sa znatno boljim mehaničkim, optičkim, električnim i/ili magnetskim svojstvima od istih čestica sintetiziranih klasičnim tehnikama kao što su reakcije u čvrstom stanju, precipitacija u vodenom mediju itd. U sljedniku ovog rada poseban naglasak dan je na sintezu anorganskih nanočestica mikroemulzijskom tehnikom.

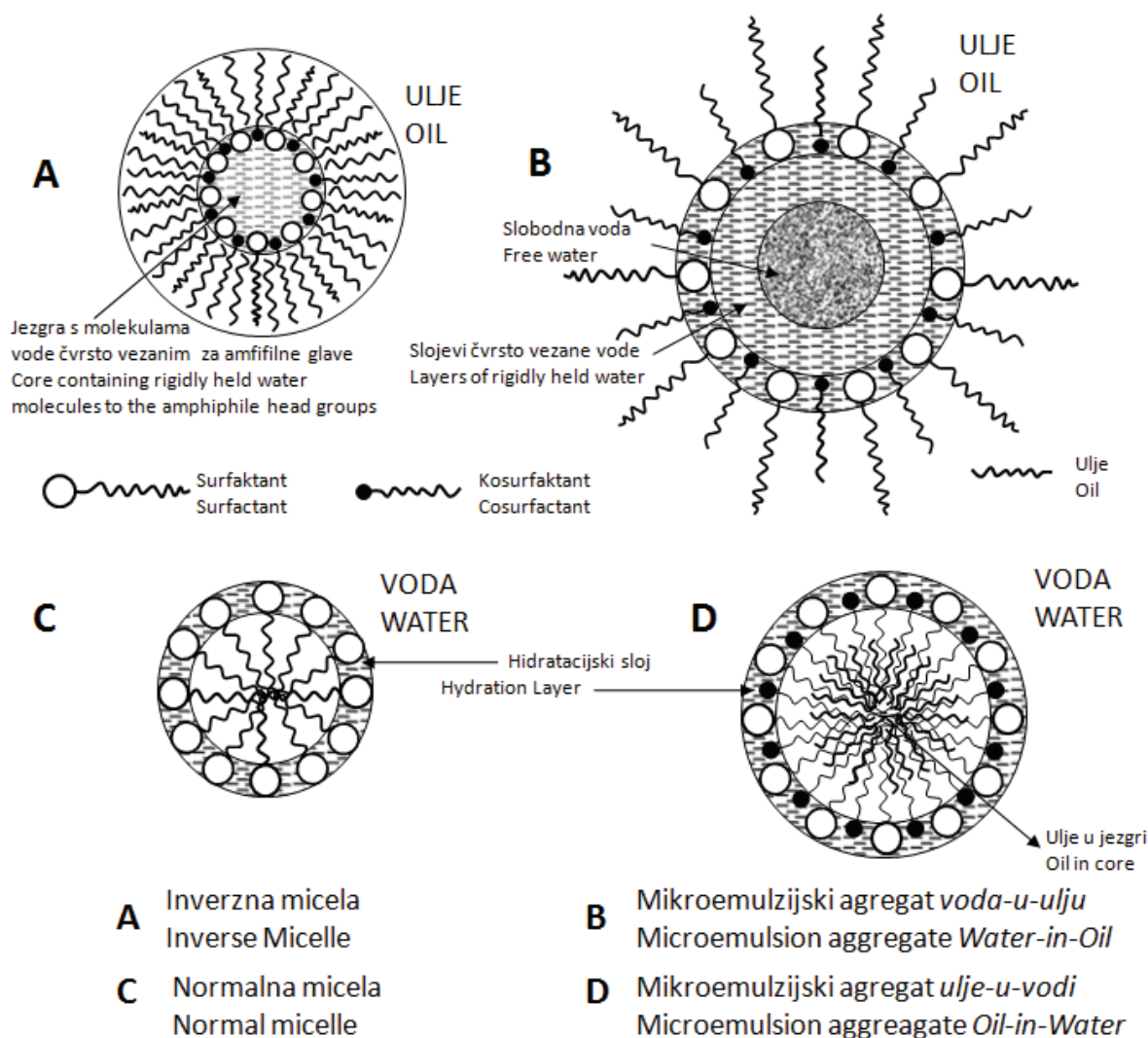
Definicija mikroemulzija i razlika između mikroemulzija i emulzija

Mikroemulzije se ne mogu jednostavno promatrati kao emulzije s kapljicama male veličine – one se bitno razlikuju.

Poznato je da su voda i ulje tekućine koje se međusobno spontano ne miješaju. To znači da se miješanjem vode i ulja dobiva tekućina s jasno vidljivim razdvojenim fazama. Takav sustav moguće je izmiješati, odnosno dispergirati

jednu fazu (dispergirana faza) u drugoj (kontinuirana faza ili disperzno sredstvo) dovođenjem energije koja kompenzira veliku površinsku napetost na granici dviju faza, ulja i vode. Emulzije su definirane kao heterogeni sustavi dviju ili više tekućina koje se ne miješaju i u kojem je jedna faza dispergirana u drugoj u obliku kapljica. Mlijeko je emulzija u kojoj voda okružuje kapljice ulja (emulzija *ulje-u-vodi*). U maslacu i margarinu ulje okružuje kapljice vode (emulzija *voda-u-ulju*). Emulzije su termodinamički nestabilne i s vremenom dolazi do razdvajanja uljne i vodene faze.^{5,7,8} Emulzija se može stabilizirati površinski aktivnom tvari (emulgatorom), međutim kod emulzija površinski aktivne molekule imaju neefikasno pakiranje i samo djelomično obavijaju kapljice dispergirane faze tako da njezina površina dijelom ostaje nezaštićena u izravnom kontaktu s kontinuiranom fazom, vremenom dolazi do koalescencije i agregacije kapljica, a to neminovno dovodi do razdvajanja faza.^{5,7,8,9,10} Mikroemulzije su naprotiv termodinamički stabilni i optički izotropni prozirni sustavi^{5,7,10} (otopine¹¹, mješavine^{3,8}, disperzije^{12,13}), koji se sastoje od ulja, vode i amfifilnih molekula (surfaktanta i kosurfaktanta). Po unutrašnjoj strukturi mikroemulzija može sadržavati kapljice ulja-u-vodi (u/v) stabilizirane međupovršinskim slojem surfaktanta (i kosurfaktanta), kapljice vode-u-ulju (v/u) ili može biti bikontinuirana faza.^{3,6,8,11} Mikroemulzije su samoorganizirajući sustavi i za njihovo nastajanje nije potrebno dovoditi energiju. U mikroemulzijama amfifilne molekule surfaktanta potpuno obavijaju kapljice, pa disperzna i kontinuirana faza nisu u izravnom kontaktu.¹⁰ Surfaktanti koji se upotrebljavaju u mikroemulzijama imaju dobro uravnotežen hidrofilni i lipofilni dio molekule, tako da spontano stvaraju zakrivljeni oblik na granici dviju faza. U mikroemulziji je zbog toga međupovršinska napetost na granici faza izrazito mala ($10^{-6} - 20 \text{ mN m}^{-1}$).^{3,7,10} Mikroemulzija nastaje spontano, interakcijska energija između kapljica je zanemariva, slobodna energija nastajanja mikroemulzije ima vrijednost oko nule, a može biti i negativna.⁵ Energiju potrebnu za disperziju faza unutar mikroemulzije "osigurava" surfaktant snizujući površinsku slobodnu energiju na vrijednost koja odgovara utrošenoj energiji za disperziju jedne faze u drugoj.¹⁰ U emulzijama međupovršinska napetost ima vrijednost $20 - 50 \text{ mN m}^{-1}$, micelle su veće od 200 nm i stoga raspršuju vidljivo svjetlo. Emulzija je makroskopski heterogen sustav, što je i vidljivo po mliječnoj zamućenoj boji. Viskoznost mikroemulzija je relativno niska i usporediva s viskoznošću vode, dok su emulzije znatno viskoznije.^{5,10} Mikroemulzija je makroskopski homogena i potpuno prozirna tekućina, ali na molekulskoj razini je heterogena, jer sadrži dobro dispergirane agregate promjera manjih od 100 nm. Mikroemulzije imaju veliku graničnu površinu, pa je u odnosu na emulzije potrebna veća količina surfaktanta.^{5,7,10}

Iznad određene koncentracije surfaktanta, poznate kao *kritična micelizacijska koncentracija* (CMC), u sustavu se spontano formiraju micelle. Ako je ulje dispergirano u vodenoj fazi, amfifilne molekule surfaktanta orijentirat će se polarnim krajevima prema van (vodi), a hidrofobni lanci bit će usmjereni prema unutra (micelle ulje-u-vodi). Ako je voda dispergirana u uljnoj fazi, bit će obrnuto. Međutim uloga surfaktanta u mikroemulziji nije ograničena na stvaranje micela. Surfaktant u mikroemulziji ne samo što dispergira nego i povećava topljivost dispergirane faze u kontinuiranoj fazi.¹⁰ Sferni agregati u mikroemulziji često se u literaturi nazivaju micelama, odnosno inverznim micelama, iako



Slika 2 – Slikoviti prikaz razlike između micela i mikroemulzijskih agregata. Za razliku od inverznih micela, mikroemulzije voda-u-ulju sadrže slobodnu vodu u središtu agregata.¹⁴

Fig. 2 – Pictorial representation of micelles and microemulsion aggregates. In contrast to inverse micelle, water-in-oil microemulsion aggregates have mobile or free water in the core of aggregate.¹⁴

se od njih razlikuju. Slika 2 prikazuje razliku između micela i mikroemulzijskih agregata (asocijata). Topološki, micelle i mikroemulzijski agregati su veoma slični s jednakom orijentacijom površinski aktivnih molekula, ali za razliku od inverznih micela, mikroemulzije voda-u-ulju sadrže slobodnu vodu u središtu agregata.^{14,15} Slobodna voda unutar agregata i što veći udio otopljene vode u mikroemulziji veoma su važni za sintezu nanočestica mikroemulzijskom tehnikom, jer su iskorištenja kod sinteze nanočestica mikroemulzijskom tehnikom veoma mala.

Veličina mikroemulzijskih agregata i dinamika mikroemulzija

Sferični agregati u mikroemulzijama v/u karakterizirani su omjerom koncentracija vode i surfaktanta:

$$\omega_0 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{surfaktant}]} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{surf}}},$$

gdje su n_{surf} množina surfaktanta i vode po agregatu.

Polumjer mikroemulzijskog agregata ("micelle") prikazan je izrazom:

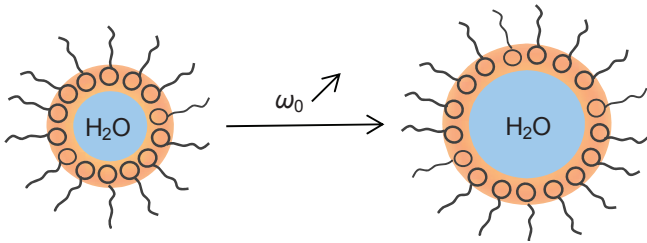
$$r_M = \frac{3V_{\text{surf}}}{\Sigma_{\text{surf}}} + \frac{3V_{\text{voda}} \omega_0}{\Sigma_{\text{surf}}},$$

gdje V_{voda} označava molarni obujam vode u miceli, V_{surf} je molarni obujam surfaktanta u miceli, a Σ_{surf} je molarna površina područja na granici surfaktant/ulje.¹⁵ Za razne sustave voda/ulje/AOT ustanovljena je približna ovisnost polumjera vodene jezgre:^{3,8}

$$r_w = 0,18 \omega_0.$$

Empirijski je utvrđeno da polumjer agregata linearno raste s porastom sadržaja vode u raznim mikroemulzijskim sustavima s AOT i CTAB iznad kritičnog ω_0 od oko 10. Stoga se veličina vodene jezgre mikroemulzijskog agregata može kontrolirati omjerom $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{surf}]$, kada je $\omega_0 \geq 10$ (slika 3).¹⁵

Ostali parametri koji utječu na veličinu i oblik vodene jezgre su: vrsta (struktura) surfaktanta i kosurfaktanta, kemijski



Slika 3 – Shematski prikaz kontrole veličine vodene jezgre mikroemulzijskog agregata, odnosno veličine mikroemulzijskog agregata, omjerom koncentracije vode i surfaktanta (ω_0)

Fig. 3 – Controlling the size of the microemulsion aggregate by varying the water to surfactant ratio (ω_0)

sastav ulja i vodene faze, obujamski omjer surfaktanta i kosurfaktanta (δ) (ili maseni omjer surfaktanta i kosurfaktanta, ρ).

Termodinamički model povezuje polumjer dispergiranih kapljica, r , s međupovršinskom napetošću, σ_{ab} ,

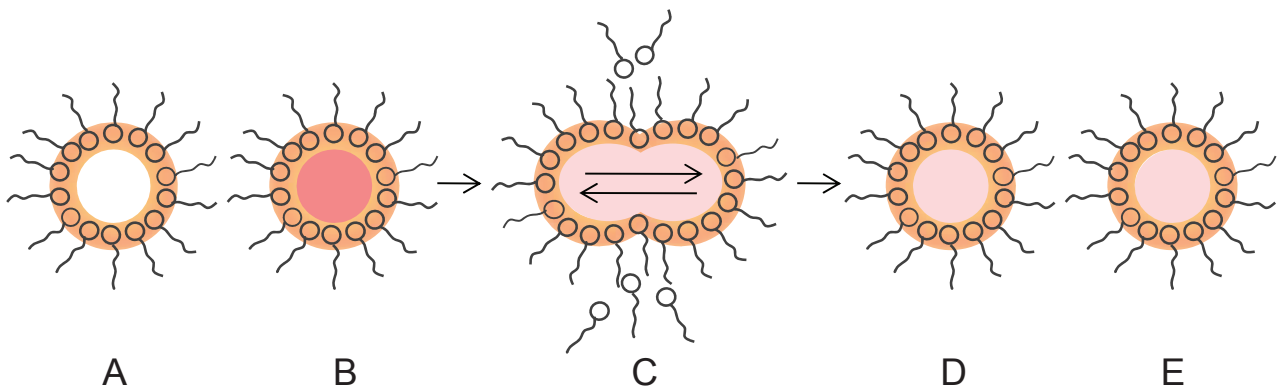
$$\sigma_{ab} r^2 = k_B T,$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta.⁶ Fizički opis strukture⁶ povezuje međupovršinsku napetost, odnosno polumjer r , sa spontanom prosječnom zakrivljenošću H_0 i modulom savijanja k :

$$\sigma_{ab} = k/(2 r H_0).$$

U mikroemulzijama postoji stalno Brownovo gibanje, čak i na sobnoj temperaturi. Agregati ("micele") se sudaraju, nastaju kratkoživući dimeri (s poluživotom od oko 100 ns), dolazi do inverzije zakrivljenosti sloja surfaktanta¹³ i do razmjene sadržaja agregata, što rezultira ravnotežnom distribucijom sadržaja (slika 4).^{8,11,13,15}

Upravo ova dinamika i izmjena sadržaja u mikroemulzijskim agregatima čine mikroemulzije dobrim nanoreaktorima za sintezu nanočestica uniformne veličine. Kontrolom veličine i oblika vodene jezgre mogu se kontrolirati veličina i oblik čestica.



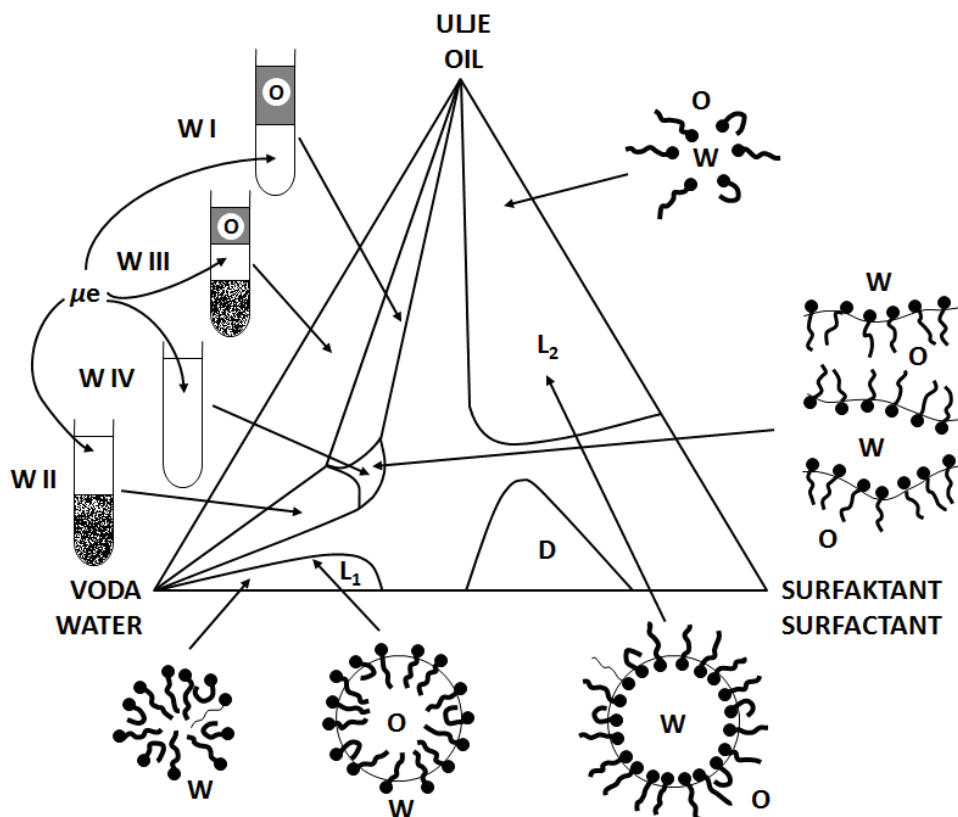
Slika 4 – Izmjena sadržaja mikroemulzijskih agregata A i B sudarima i stvaranjem kratkoživućih dimera (C). Dio molekula surfaktanta otpušta se u kontinuiranu uljnu fazu (C).¹⁵ Mikroemulzijski agregati D i E sadrže jednu komponentu koja odgovara pomiješanom sadržaju iz mikroemulzijskih agregata A i B.

Fig. 4 – Exchange of the contents of aqueous cores by collisions between microemulsion aggregates A and B and formation of a short-lived dimer (C). Some surfactant molecules are expelled into the bulk oil phase (C).¹⁵ Microemulsion aggregates D and E consist of one component that corresponds to the exchanged contents of microemulsion aggregates A and B.

Fazni dijagrami

Uvjeti za dobivanje mikroemulzije ovise o tipu i koncentraciji amfifila (surfaktant i kosurfaktant) i ulja, o fizičko-kemijskim svojstvima amfifila (hidrofilnost/lipofilnost – HLB vrijednost, pK_a i polarnost), o kemijskom sastavu vodene faze, pH, o temperaturi,^{3,16} a općenito se mogu predvidjeti na osnovi faznog dijagrama (ternarni i kvarterni fazni dijagrami). Za stalan omjer surfaktanta i kosurfaktanta, faze u mikroemulziji na određenoj temperaturi mogu se prikazati pseudo-ternarnim ili ternarnim faznim dijagramom (voda/amfifil/ulje) (slika 5). Pri niskoj koncentraciji surfaktanta sustav može biti u jednoj od faznih ravnoteža koje su poznate kao Winsorovi tipovi.^{3,5,8} Winsorov tip I ima dvije faze u ravnoteži: donju mikroemulzijsku fazu ulje-u-vodi (u/v) koja je u ravnoteži s gornjom, pretežno uljnom fazom (W I na slici 5). Winsorov tip II sastoji se od gornje mikroemulzijske faze voda-u-ulju (v/u), u ravnoteži s donjom, pretežno vodenom fazom (W II na slici 5). Winsorov tip III ima tri faze, u sredini je mikroemulzija (u/v ili v/u ili bikontinuirana faza) koja je u ravnoteži s gornjom, pretežno uljnom fazom i donjom, pretežno vodenom fazom (W III na slici 5). U Winsorovu tipu IV prisutna je jedna faza s homogeno pomiješanim uljem, vodom i surfaktantom (kao mikroemulzija u/v ili v/u), W IV na slici 5. Pored četiri Winsorove faze u takvu sustavu mogu simultano biti prisutne dvije mikroemulzijske faze, jedna u kontaktu s vodom, a druga u kontaktu s uljem.⁵ U faznom dijagramu na slici 5 označena su i područja L_1 i L_2 . U L_1 postoji samo jedna faza s normalno orijentiranim micelama ili s mikroemulzijom ulje-u-vodi (u/v), a u L_2 su prisutne inverzne micele ili mikroemulzija voda-u-ulju (v/u). Fazno ponašanje može biti još složenije i uključivati dodatne faze – lamelnih dvosloja, tekućih kristala itd.⁵

Na stabilnost mikroemulzije može se utjecati dodatkom soli i drugih aditiva te promjenom temperature i tlaka.⁵ Utjecaj tlaka na fazno ponašanje je malen,³ pa se uglavnom promatra samo utjecaj temperature (v. sliku 12). Kod neionskih surfaktanata prijelaz između tipova (I→III→II) može se postići povišenjem temperature, a kod ionskih koji sadrže elektrolite povećanjem ionske jakosti.^{8,16}



Slika 5 – Shematski prikaz ternarnog faznog dijagrama za smjesu voda-ulje-surfaktant na stalnoj temperaturi. Označeni su Winsorovi tipovi i njihova tipična struktura i unutarnji oblici. L_1 je područje s normalno orijentiranim micelama ili s mikroemulzijom ulje-u-vodi (u/v); L_2 predstavlja područje inverznih micela ili područje mikroemulzije vode-u-ulju (v/u); D predstavlja anizotropno područje lamelne faze tekućeg kristala. Mikroemulzija je označena s “ μe ”, ulje s “O”, a voda s “W”.⁵

Fig. 5 – Schematic ternary phase diagram of water-oil-surfactant mixtures at constant temperature representing Winsor classification and internal structures. L_1 is a single phase region of normal micelles or oil-in-water (o/w) microemulsion; L_2 reverse micelles or water-in-oil (w/o) microemulsions; D anisotropic lamellar liquid crystalline phase. The microemulsion is marked by “ μe ”, oil by “O” and water by “W”.⁵

Surfaktanti i kosurfaktanti

Surfaktanti (engl. *surface active agents, surfactants*) ili površinski aktivne tvari (PAT) su amfifilne molekule građene od hidrofilne “glave” (ionska ili jako polarna skupina) i lipofilnog (hidrofobnog) “repa” (najčešće dugi ugljikovodični lanac), koje zbog svoje strukture imaju afinitet prema vodi, odnosno prema ulju. Dva glavna svojstva surfaktanata su adsorpcija na međupovršini i samoorganizacija u razne supramolekulske strukture (asocijate) iznad kritične micelizacijske koncentracije (CMC). Stvarajući (mono)sloj na granici faza, surfaktanti smanjuju površinsku napetost između dviju tekućina koje se inače ne miješaju i tako povećavaju stabilnost mikroemulzije.^{10,11}

Izbor surfaktanta je veoma važan za fizičko-kemijska i mikrostrukturna svojstva mikroemulzije. Prema vrsti hidrofilnog dijela molekule surfaktanti se mogu podijeliti na anionske, kationske, neionske i amfoterne.

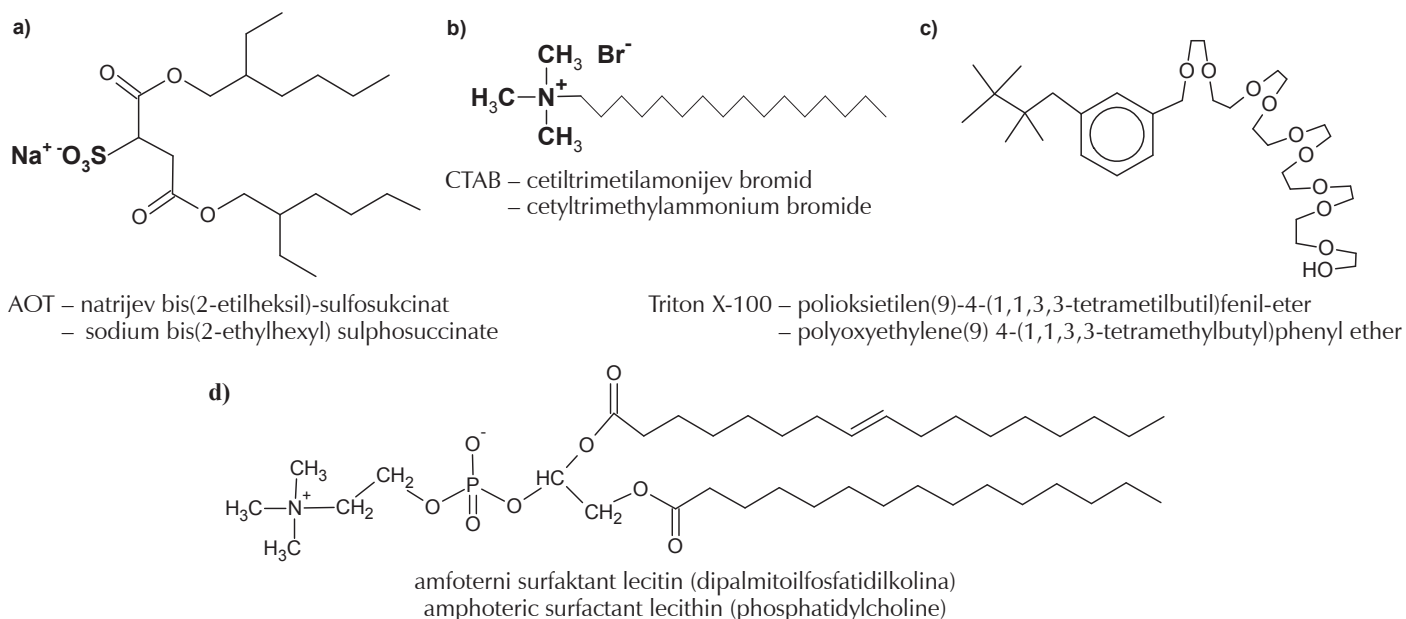
Anionski surfaktanti najbrojnija su skupina sa širokom primjenom. Anionski surfaktanti sastoje se od izrazito polarne negativno nabijene “glave” (jako elektronegativan atom) i malog kationa kao što je natrijev ion. Soli karboksilne kiseline ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), sulfati ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$) i sulfonati ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$), te rjeđe fosfati, neke su podskupine anionskih surfaktanata. Na slici 6a tipičan je predstavnik anionskih surfaktanata.

Kationski surfaktanti sastoje se od izrazito pozitivne “glave”, obično s dušikovim atomom ili amidnom skupinom. Protuanion može biti halogeni ion, sulfatna ili acetatna skupina. Slika 6b prikazuje kemijsku strukturu tipičnog kationskog surfaktanta.

Disocijacijom kationskih i anionskih surfaktanata u vodenom mediju nastaje pozitivni ili negativni naboj na “glavi” molekule. Kod neionskih surfaktanata polarnost i veličina “glave” reguliraju topljivost u vodi i površinsku aktivnost. pH otopine ne utječe bitno na površinsku aktivnost neionskih surfaktanata i to je njihova prednost. Viši masni alkoholi, esteri i eteri polioksietilena i esteri glicerola i sorbitola su neke podskupine neionskih surfaktanata. Na slici 6c prikazan je tipičan neionski surfaktant.

Amfoterni (*zwitterion*) surfaktanti mogu imati i pozitivne i negativne funkcionalne skupine, ovisno o uvjetima. Kompatibilni su s drugim surfaktantima. U ovoj su grupi derivati imidazola, betaini i sulfobetaini (poput dodecylbetaina $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), derivati aminokiselina i lecitini (slika 6d).

Veoma važne karakteristike mikroemulzija su čvrstoća, savitljivost i zakrivljenost međupovršinskog sloja. Adsorpcija surfaktanta u međupovršinskom sloju često nije dovoljna za spontano nastajanje mikroemulzije. Za mnoge sustave



Slika 6 – Kemijske strukture tipičnih surfaktanata

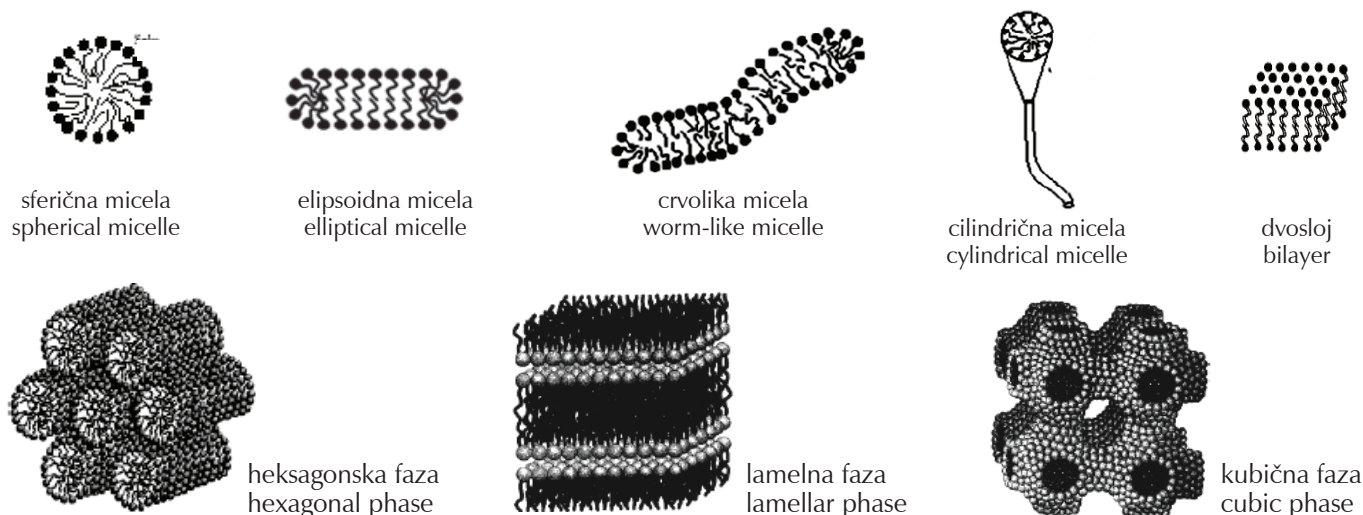
Fig. 6 – Chemical structures of typical surfactants

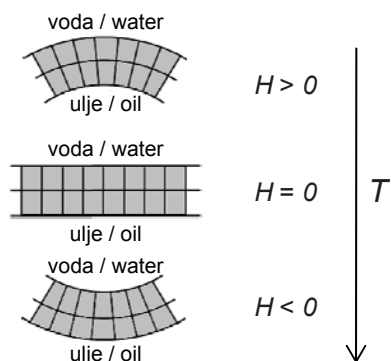
voda/surfaktant/ulje s neionskim surfaktantom pakiranje je dovoljno gusto i površinska energija je dovoljno niska za spontano formiranje mikroemulzijskih asocijata. Međutim za ionske surfaktante zbog elektrostatskog odbijanja površinska napetost nije dovoljno niska i potrebno je dodati kosurfaktant (izuzetak je AOT).^{3,7} Dodatak kosurfaktanta, alkohola s lancem od 4 do 8 ugljikovih atoma, povećava topljivost surfaktanta i njegovu koncentraciju u međupovršinskom sloju, a time smanjuje površinsku napetost na granici faza.⁵ Molekule alkohola se jednako orijentiraju u međupovršinskom sloju kao i molekule surfaktanta, međutim znatno su manje i mogu se umetnuti između molekula surfaktanta (slike 1 i 2b). Kosurfaktanti omogućuju znatno kompaktniji međupovršinski sloj s većom koncentracijom površinski aktivnih tvari, i spontano nastajanje mikroemulzija s većom zakrivljenošću međupovršinskog sloja i manjim radijusom agregata.^{3,5,10}

U odabiru surfaktanta važno je da bude kemijski inertan prema svim komponentama, stoga je kod sinteze u mikroemulzijama važno da surfaktant bude stabilan u prisutnosti oksidirajućih i reducirajućih tvari.¹⁵ Ionski surfaktanti mogu reagirati i s ionima u sustavu; npr. u sintezi koja uključuje Ag⁺, ioni Br⁻ iz CTAB-a odmah bi istaložili AgBr.¹⁵

Mikrostruktura mikroemulzijskih agregata (asocijata)

Mikroemulzijski agregati (asocijati) ne poprimaju samo sferične oblike. Ovisno o kemijskom sastavu, izboru surfaktanta, uljne i vodene faze, koncentraciji surfaktanta, temperaturi, pH i ionskoj jakosti mikroemulzijski agregati mogu imati elipsoidne, cilindrične, crvolike, lančaste, dvoslojne i bikontinuirane oblike (slika 7).^{3,10} Prijelaz iz jedne faze u

Slika 7 – Neki mogući oblici i faze mikroemulzijskih agregata (asocijata)⁸Fig. 7 – Some possible morphologies and phases of microemulsion aggregates⁸



Slika 8 – Prosječna zakrivljenost (H ili C) filma neionskog surfaktanta kao funkcija temperature. Kad je H pozitivan, nastaju u/v strukture, kada je negativan, v/u strukture, a u slučaju $H \approx 0$ lamelarna struktura ili bikontinuirane mikroemulzije.^{3,8}

Fig. 8 – Mean curvature (H or C) of a non-ionic surfactant film at the water/oil interface as a function of temperature. o/w structure are formed when H is positive, w/o structures when H is negative, and when $H \approx 0$ lamellar structure or bicontinuous microemulsion is formed.^{3,8}

drugu je moguć buduću da između agregata vladaju slabe međumolekulske sile kao što su Van der Waalsove, hidrofobne, vodikove i elektrostatske sile. Npr. kod male kon-

centracije dispergirane faze agregati su većinom sferične kapljice, a porastom koncentracije surfaktanta ili dodatkom elektrolita mogu nastati crvolike micelle itd. Također mikroemulzijski agregati mogu postojati i u fazama tekućih kristala, heksagonskoj, kubičnoj ili lamelnoj fazi (slika 7).^{3,10,11}

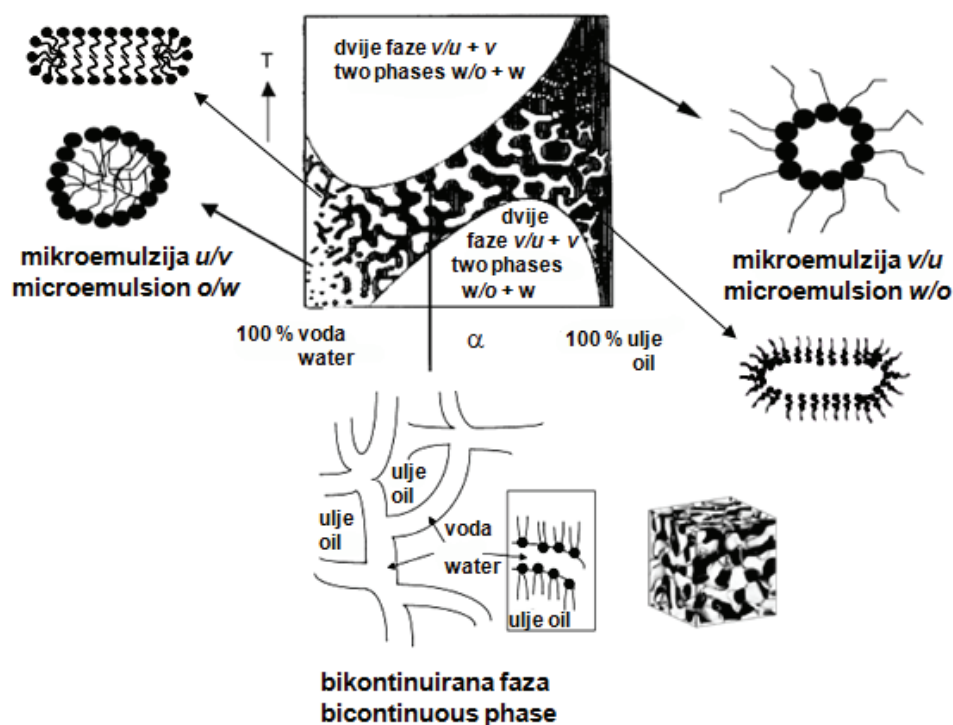
Glavni parametar koji utječe na mikrostrukturu je zakrivljenost (H) međupovršinskog filma surfaktanta, a ta zakrivljenost ovisi o temperaturi (slika 8), ionskoj jakosti, sastavu amfifila (hidrofilno-lipofilnom balansu, ali i geometriji surfaktanta) i dr.

Slika 9 shematski prikazuje utjecaj temperature i omjera voda/ulje na faze i oblike u neionskom mikroemulzijskom sustavu.

Struktura agregata i nastanak mikroemulzija karakteriziraju se geometrijskim parametrom pakiranja surfaktanta u micelne agregate. Nedostatak ovog pristupa je zanemarivanje zakrivljenosti površine. Kritični parametar pakiranja je:

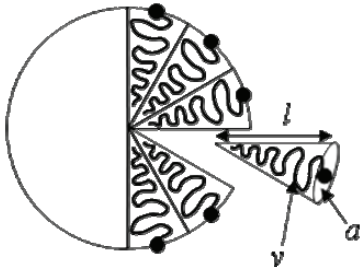
$$CPP = v/(a \cdot l),$$

gdje je v obujam ugljikovodičnog dijela surfaktanta, a površina polarne "glave" surfaktanta (optimalna površina hidrofilne skupine), a l duljina izduženog hidrofobnog lanca surfaktanta (slika 10). Kad je vrijednost ovoga izraza veća od 1, agregat je zakrivljen prema vodi. Sferične micelle nastaju



Slika 9 – Fazni dijagram smjese vode, alkana i neionskog amfifila u ovisnosti o temperaturi i omjeru vode i ulja. Jednofazno područje je ograničeno s dva različita dvofazna područja. Pri velikom udjelu vode mikroemulzija se sastoji od stabilne disperzije kapljica ulja-u-vodi (u/v), koje koaguliraju povišenjem temperature. Povećanjem koncentracije ulja dolazi do fazne inverzije i pri velikom udjelu ulja mikroemulzija se sastoji od vodenih kapljica dispergiranih u uljnoj fazi (v/u) koje koaguliraju sniženjem temperature. Pri podjednakom udjelu vode i ulja struktura je bikontinuirana (poput spužve), s isprepletenim domenama ulja i vode. Sustav je jako osjetljiv na promjenu temperature.^{6,17}

Fig. 9 – Phase diagram region of a mixture of water, an alkane and a nonionic amphiphile as a function of temperature and water/oil ratio. The single-phase region is surrounded by two different two-phase regions. At high concentration of water, the microemulsion consists of a stable dispersion of oil droplets in a continuous water phase (o/w microemulsion); the droplets coagulate with rising temperature. With increased oil concentration phase inversion occurs and at high concentration of oil the microemulsion consists of water droplets in a continuous oil phase, which coagulate with decreasing temperature. At approximately equal amounts of water and oil, a bicontinuous phase is obtained (sponge-like). The system is strongly sensitive with respect to temperature.^{6,17}



Slika 10 – Shematski prikaz micela koji ilustrira kritični parametar pakiranja (CPP ili P). v je obujam ugljikovodičnog dijela surfaktanta, a je površina polarne "glave" surfaktanta tj. optimalna površina hidrofилne skupine, a l je duljina izduženog lanca surfaktanta.⁸

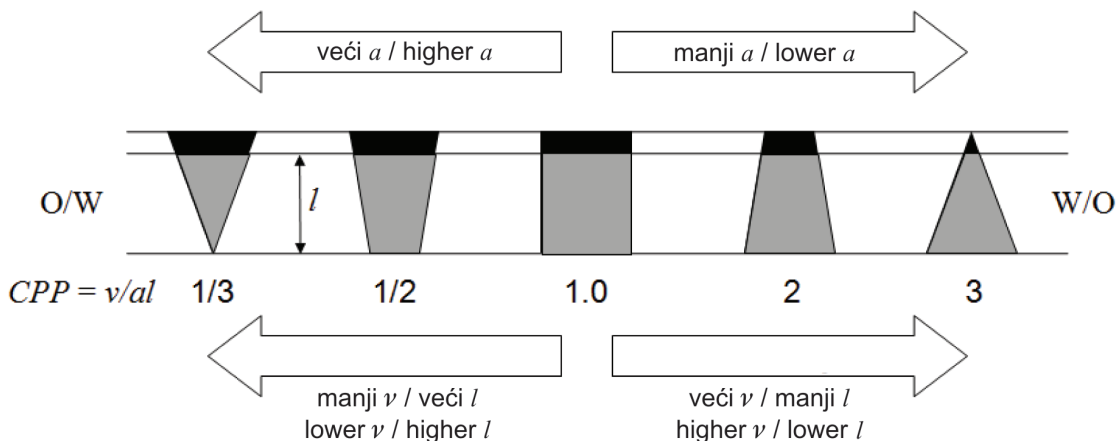
Fig. 10 – Schematic illustration of micelle showing the critical packing parameter (CPP or P). v is the volume of the hydrophobic part of surfactant molecule, a is head group area, i.e. optimal surface of hydrophile group, and l is extended length of hydrophobic part of surfactant molecule.⁸

kada je $CPP < 1/3$. Granična vrijednost za cilindrične micelle i planarne dvosloje je $1/3$, odnosno 1 . Inverzne strukture nastaju kod $CPP > 2$ (inverzni cilindri ≤ 2 , inverzne sferične micelle > 3). Mikroemulzija u/v nastaje kad je $CPP < 1$, dok pri $CPP > 1$ nastaje mikroemulzija v/u. Kad je $CPP \approx 1$, opaža se lamelna faza (dvosloji) ili bikontinuirana mikroemulzija, ovisno o fleksibilnosti filma surfaktanta (fleksibilniji film \rightarrow bikontinuirana mikroemulzija).^{8,11,16} Surfaktanti s dugačkim ravnim alifatskim repovima i velikim ionskim skupinama najbolji su za pripremu mikroemulzija u/v, a oni s razgranatim hidrofobnim repovima i malim ionskim skupinama za mikroemulziju v/u.⁸ Slika 11 prikazuje kako se CPP mijenja s oblikom micela.

Oblik agregata je jedna od važnih veličina za ciljanu sintezu nanočestica u obliku štapića, nanocjevčica, diskova, itd.

Tehnike istraživanja mikroemulzija

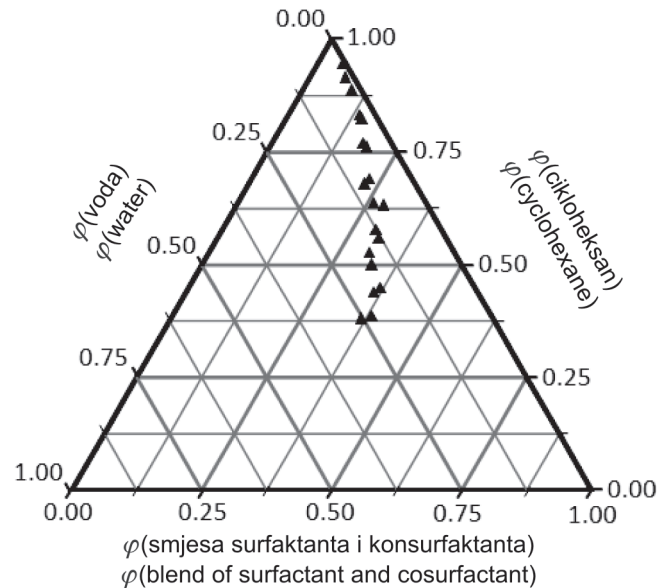
Svojstva mikroemulzija ovise o veličini i obliku dispergiranih agregata, čvrstoći i svojstvima međupovršinskog sloja, koalescenciji agregata, termodinamici nastajanja, itd. Fizič-



Slika 11 – Uzdužni presjek micela (mikroemulzijskog agregata) u ovisnosti o kritičnom parametru pakiranja (CPP ili P).¹⁸ Tamno područje u gornjem dijelu presjeka prikazuje efektivnu veličinu polarne "glave" surfaktanta.

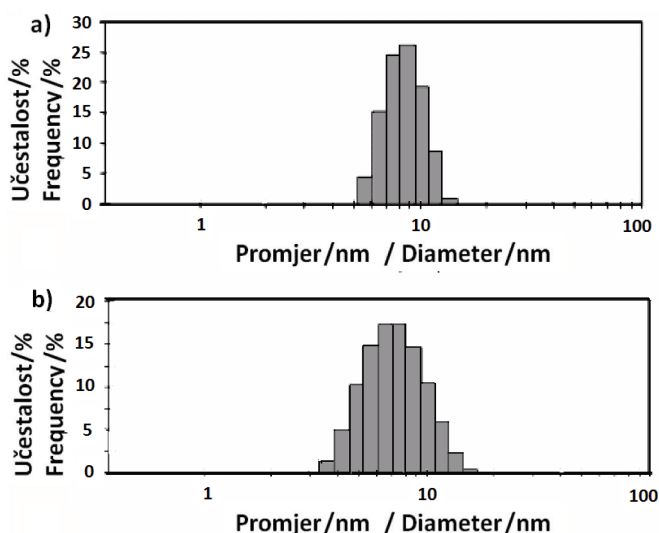
Fig. 11 – Longitudinal cross section of micelle (microemulsion aggregates) as it varies with the critical packing parameter (CPP or P).¹⁸ Dark area in the upper part of the cross section represents effective size of the surfactant's polar head.

ko-kemijska svojstva, morfologija i struktura mikroemulzijskih agregata istražuju se mnogobrojnim tehnikama, kao što su dinamičko raspršenje svjetla (DLS), raspršenje neutrona (SANS) i rendgenskih zraka kod malih kutova (SAXS), nuklearna magnetska rezonancija (NMR), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), mjerenje vodljivosti, viskoznosti i dr.^{3,7,19} Tako se mjerenjem električne vodljivosti mogu razlikovati mikroemulzije v/u, gdje je vodljivost niska, od mikroemulzije u/v ili bikontinuirane faze, gdje je vodljivost visoka (usporediva s vodljivošću čiste vode).^{7,19} NMR samodifuzija (NMR tehnika spin-odjek) također omogućuje kvalitativno određivanje mikroemulzije.^{3,7} Tehnike raspršenja omogućuju određivanje oblika i veličine



Slika 12 – Pseudoternarni fazni dijagram za sustav voda/Triton X-100/heksan-1-ol/cikloheksan. Omjer surfaktanta i kosurfaktanta je stalan. Označene su vrijednosti topljivosti vode kod različitih udjela surfaktanta i ulja.¹⁹

Fig. 12 – Pseudoternary phase diagram for Triton X-100/hexan-1-ol/cyclohexane system. The surfactant to cosurfactant ratio is constant. Solubility of water is denoted at various ratios of surfactant to oil.¹⁹



Slika 13 – Distribucija veličine agregata za mikroemulzijski sustav pripremljen od 30 ml cikloheksana, 4,5 ml Tritona X-100, 3,0 ml heksan-1-ola i 1 ml vode (a) i 1,5 ml vode (b)¹⁹

Fig. 13 – Size distribution plot for microemulsion system with composition: 30 ml cyclohexane, 4.5 ml Triton X-100, 3.0 ml hexan-1-ol and 1 ml water (a) and 1.5 ml water (b)¹⁹

mikroemulzijskih agregata, ali nije moguće istodobno određivanje svih parametara, npr. veličina agregata može se odrediti samo pod pretpostavkom određenog oblika micle.⁷

*Kaushik i sur.*¹⁹ istraživali su mikroemulzijski sustav voda/Triton X-100/cikloheksan. Topljivost vode u tom sustavu ispitana je uz dva različita kosurfaktanta: 2-metilpropan-1-olom (izobutanolom) i heksan-1-olom. Topljivost vode rasla je s porastom koncentracije surfaktanta i bila je znatno veća s heksan-1-olom nego s 2-metilpropan-1-olom (izobutanolom). Bolja topljivost u mikroemulziji s heksan-1-olom objašnjena je njegovim optimalnim hidrofilno-lipofilnim balansom (HLB). Topljivost vode određena je mjerenjem vodljivosti. Polaganim dodavanjem kapljica vode u sustav Triton X-100/heksan-1-ol/cikloheksan vodljivost sustava raste do određenog maksimuma, a zatim pada. Maksimum vodljivosti odgovara najvećoj topljivosti vode u mikroemulzijskim agregatima v/u, tj. kod tog obujamskog odnosa surfaktanta, ulja i kosurfaktanta jezgra agregata v/u sadrži najveći udjel vodene faze. Slika 12 prikazuje pseudoternarni fazni dijagram za mikroemulzijski sustav voda/TritonX-100/heksan-1-ol/cikloheksan s označenim vrijednostima topljivosti vode kod različitih udjela surfaktanta i ulja. Područje mikroemulzije v/u nalazi se duž granice označene trokutima i desno od te granice.

Osim velikog udjela vode u mikroemulzijskom agregatu (asocijatu), veličina i distribucija po veličini (polidisperznost) mikroemulzijskih agregata su veoma važni za sintezu nanočestica mikroemulzijskom tehnikom. Distribucija po veličini određena je tehnikom dinamičkog raspršenja svjetla. Slika 13 prikazuje distribuciju veličine agregata za sustav pripremljen od 30 ml cikloheksana, 4,5 ml Triton X-100, 3,0 ml heksan-1-ola te 1 ml vode (slika 13a) odnosno 1,5 ml vode (slika 13b). Prosječna veličina čestica u oba slučaja je približno jednaka (8 – 9 nm), međutim širina distribucije kod 1,5 ml dodane vode je znatno veća. Široka distribucija mikroemulzijskih agregata nije dobra za sintezu

nanočestica. Dakle, u sustavu voda/Triton X-100/heksan-1-ol/cikloheksan samo jedna točka u faznom dijagramu zadovoljava uvjete za sintezu nanočestica. Kod kemijskog sastava: 1,0 ml vode, 4,5 ml Triton X-100, 30,0 ml cikloheksana i 3,0 ml heksan-1-ola nastaje stabilna mikroemulzija v/u s prosječnom veličinom agregata od 8 – 9 nm i uskom širinom distribucije po veličini.

ZAHVALA

Autori zahvaljuju dr. sc. Darku Babiću na kritičkom čitanju teksta i mnogobrojnim prijedlozima za njegovo poboljšanje.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

- a – površina polarne glave molekule surfaktanta, nm²
– head group area of surfactant molecule, nm²
- $H(c)$ – prosječna zakrivljenost, m⁻¹, nm⁻¹
– mean curvature, m⁻¹, nm⁻¹
- k – modul savijanja, N m⁻¹
– bending modulus, N m⁻¹
- k_B – Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹
– Boltzmann constant, $k_B = 1.3806504 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹
- l – duljina izduženog hidrofobnog lanca surfaktanta, nm
– extended length of hydrophobic part of surfactant molecule, nm
- n – množina tvari, mol
– amount of substance, mol
- r_M – polumjer mikroemulzijskog agregata ("micle"), nm
– micellar radius, nm
- r_w – polumjer vodene jezgre mikroemulzijskog agregata ("micle"), nm
– radius of the water pool of microemulsion aggregate, nm
- r – polumjer dispergirane kapljice, nm
– radius of the dispersed droplet, nm
- H_0 – spontana prosječna zakrivljenost, m⁻¹, nm⁻¹
– mean spontaneous curvature, m⁻¹, nm⁻¹
- T – temperatura, K
– temperature, K
- V – molarni obujam, m³ mol⁻¹
– molar volume, m³ mol⁻¹
- α – maseni udjel ulja u smjesi ulja i vode, %
– weight fraction of the oil in the mixture of oil and water, %
- δ – obujamski omjer surfaktanta i kosurfaktanta
– volume ratio of surfactant to cosurfactant
- v – obujam ugljikovodičnog dijela molekule surfaktanta, nm³
– volume of the hydrophobic part of surfactant molecule, nm³
- ρ – maseni omjer surfaktanta i kosurfaktanta
– weight ratio of surfactant to cosurfactant
- Σ – molarna površina, m² mol⁻¹
– molar surface, m² mol⁻¹
- σ_{ab} – međupovršinska napetost, N m⁻¹, mN m⁻¹
– interfacial tension, N m⁻¹, mN m⁻¹
- φ – obujamski udjel, %
– volume fraction, %
- ω_0 – množinski (koncentracijski) omjer vode i surfaktanta
– amount (concentration) ratio of water to surfactant

- AOT – Aerosol-OT, natrijev bis(2-etilheksil)-sulfo sukcinat
– Aerosol-OT, sodium bis(2-ethylhexyl)-sulphosuccinate
- CMC – kritična micelizacijska koncentracija, mol dm⁻³
– critical micelle concentration, mol dm⁻³
- CPP(P) – kritični parametar pakiranja
– critical packing parameter
- CTAB – cetiltrimetilamonijev bromid
– cetyltrimethylammonium bromide
- C₁₂E₉ – polioksietilen(9)-dodecil-eter
– polyoxyethylene(9) dodecyl ether
- D – lamelna faza
– lamellar phase
- DLS – dinamičko raspršenje svjetla
– dynamic light scattering
- HLB – hidrofilno-lipofilni balans
– hydrophilic-lipophilic balance
- L₁ – faza u/v mikroemulzije
– o/w microemulsion phase
- L₂ – faza v/u mikroemulzije
– w/o microemulsion phase
- NMR – nuklearna magnetska rezonancija
– nuclear magnetic resonance
- o/w – oil-in-water microemulsion
– mikroemulzija ulje u vodi
- PAT – površinski aktivna tvar, surfaktant
– surface active agent, surfactant
- SANS – raspršenje neutrona pod malim kutom
– small angle neutron scattering
- SAXS – raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutom
– small angle x-ray scattering
- TEM – transmisijaska elektronska mikroskopija
– transmission electron microscopy
- Triton X-100 – polioksietilen(9)-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-eter
– polyoxyethylene(9) 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl ether
- u/v – mikroemulzija ulje u vodi
– oil-in-water microemulsion
- v/u – mikroemulzija voda u ulju
– water-in-oil microemulsion
- w/o – water-in-oil microemulsion
– mikroemulzija voda u ulju
- W I – faza Winsor I
– Winsor I phase
- W II – faza Winsor II
– Winsor II phase
- W III – faza Winsor III
– Winsor III phase
- W IV – faza Winsor IV
– Winsor IV phase
1. *J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince*, Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 1677–1680.
 2. *T. Sottmann, C. Stubenrauch*, Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Chapter 1, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 1–47.
 3. *S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R. F. T. Stepto*, Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl Chem.* **83** (2011) 2229–2259.
 4. *B. K. Paul, S. P. Moulik*, Uses and applications of microemulsions, *Curr. Sci.* **80** (2001) 990–1001.
 5. *M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker*, Microemulsions in Technical Processes, *Chem. Rev.* **95** (1995) 849–864.
 6. *M. Malmsten*, Surfactants and Polymers in Drug Delivery. Chapter 5. Microemulsions, Marcel Dekker, New York, Basel, 2002.
 7. *K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman*, Surfactants and polymers in aqueous solutions. John Wiley and Sons, Chichester, 2003., poglavlje 2. *Surfactant micellization* (str. 39–66), poglavlje 3. *Phase behaviour of concentrated surfactant systems* (str. 67–98), poglavlje 6. *Microemulsions* (str. 139–156), poglavlje 23. *Chemical reactions in microheterogeneous systems* (str. 493–518).
 8. *R. Zana*, Dynamic Processes in Microemulsions, u R. Zana (ur.), *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases*. Chapter 5 Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, 2005., str. 233–298.
 9. *J. Harrison*, Speciality Chemicals Magazine, studeni 2004., str. 32–36. URL: www.specchemonline.com.
 10. *I. Capek*, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **110** (2004) 49–74.
 11. *S. P. Moulik, A. K. Rakshit, I. Capek*, Microemulsions as Templates for Nanomaterials, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Chapter 6, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 180–210.
 12. *M. A. López-Quintela*, Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 137–144.
 13. *S. P. Moulik, B. K. Paul*, Structure, dynamics and transport properties of microemulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **78** (1998) 99–105.
 14. *B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor*, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3893–3946.
 15. *V. B. Patravale, A. A. Date*, Microemulsions: Pharmaceutical Applications, u C. Stubenrauch (ur.), *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*, poglavlje 9, Blackwell Publ. (John Wiley and Sons), Chichester, 2009., str. 259–301.
 16. *S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet*, Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis, *Appl. Catal., A* **265** (2004) 207–219.
 17. *J. N. Israelachvili*, Intermolecular and Surface Forces, 3. izd., Elsevier, Amsterdam, 2011., str. 540.
 18. *P. Kaushik, S. Vaidya, T. Ahmad, A. K. Ganguli*, Optimizing the hydrodynamic radii and polydispersity of reverse micelles in the Triton X-100/water/cyclohexane system using dynamic light scattering and other studies, *Colloids Surf., A* **293** (2007) 162–166.

Literatura References

1. *T. P. Hoar, J. H. Schulman*, Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle, *Nature* **152** (1943) 102–103.

SUMMARY

Introduction to Microemulsions

T. Jurkin and M. Gotić*

Hoar and Schulman were the first (in 1943) to describe the transparent water-in-oil dispersion. They noted that a certain combination of water, oil, surfactant and alcohol cosurfactant would produce a clear homogeneous "solution", which Schulman in 1959 termed microemulsion. Schulman's model of the inverse submicroscopic micelle is shown in Fig. 1. The IUPAC definition describes microemulsion as a dispersion made of water, oil, and surfactant(s), which is an isotropic and thermodynamically stable system with dispersed domain diameter varying approximately from 1 to 100 nm, usually 10 to 50 nm. Water-in-oil microemulsions are important for the synthesis of various inorganic materials. In contrast to inverse micelle, water-in-oil microemulsion aggregates have mobile or free water in the core of the aggregate (Fig. 2). Reactions take place in a small volume of water inside a microdroplet, which results in improved properties of the products in terms of purity and particle size distribution. Microdroplet size can be controlled by suitable choice and mixing ratio of surfactant and cosurfactant (Fig. 3) and by the chemical composition of the oil and water phases. Microemulsions may have complex phase behaviour, commonly displayed in a phase diagram (Fig. 5 and Fig. 12). Surfactants are amphiphile molecules with hydrophilic head and hydrophobic tail, thus bringing them affinity both to water and oil. Their main characteristics are adsorption at the interface and self-organization into supramolecular structures. By forming the interface layer, surfactants decrease surface tension and stabilize the microemulsion. According to the character of the hydrophilic head, surfactants are divided into anionic, cationic, nonionic, and amphoteric. Chemical structures of typical representatives are given in Fig. 6. Microemulsion aggregates may have various shapes, e.g. spherical, ellipsoidal, cylindrical, worm-like or bilayer (Fig. 7). Bicontinuous phase also occurs in different forms, e.g. hexagonal, lamellar or cubic. The main parameters that determine the microstructure are curvature of the interface film (Fig. 8) and critical packing parameter (Fig. 10). A microemulsion can be composed of microdroplets of oil in water, or microdroplets of water in oil, or it can be the so-called bicontinuous phase in which water and oil are continuously intermixed in a sponge-like structure (Fig. 9). The solubility of water in microemulsion (Fig. 12) as well as morphology of microemulsion aggregates (Fig. 7) are very important for the synthesis of nanoparticles using microemulsion technique.

*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54,
10 000 Zagreb, Croatia*

*Received September 21, 2012
Accepted March 1, 2013*