

Accounts of Materials & Surface Research

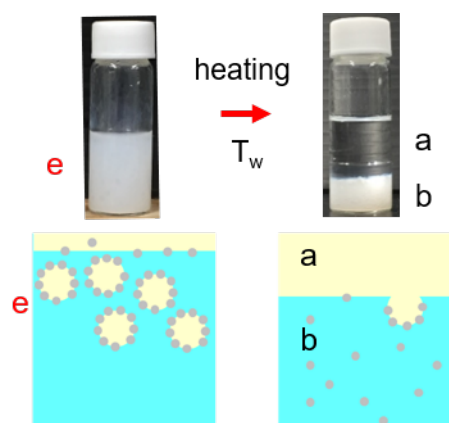
Demulsification of Pickering emulsion in methanol-cyclohexane critical mixture

Kotaro Isono¹ and Hiroki Matsubara^{1,2*}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University,
Motooka 744, Fukuoka 819-0395, Japan

² Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University
Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan
hmtbr@hiroshima-u.ac.jp

Silica particle (c) stabilized Pickering emulsions (denoted by e in the graphical abstract) prepared in the two-phase region of the critical liquid mixture of methanol (b) and cyclohexane (a) showed a demulsification transition at temperatures below the upper critical solution temperature T_c (46.0 °C). This behavior is explained by the wetting transition of silica particle by the methanol-rich phase (a) when the a-b interfacial tension decreases by its critical exponent faster than the difference between the a-c and b-c interfacial tensions. The wetting transition temperature T_w increased toward the upper critical temperature for smaller particle radii, which was explained by the difference in the gravitational force exerted on the silica particle.



Keyword: Pickering emulsion, Silica particle, Critical mixture, Wetting transition, Demulsification

Kotaro Isono received his BS degree at 2018 from Kyushu University under the supervision of Prof. Hiroki Matsubara. Then, he continued his research work under the supervision of Prof. Kaoru Tamada in Kyushu University and received his MS degree at 2020.



Hiroki Matsubara is an associate professor in the Graduate School of Advanced Science and Engineering at the Hiroshima University. He obtained his Ph.D. in 2003 at the Kyushu University in the area of physical chemistry of interfaces under the supervision of professor Makoto Aratono. Subsequently, he moved to the Tokyo University of Science, where he worked as a postdoctoral research associate with professor Hiroyuki Ohshima and then promoted to an assistant professor and went on to an associate professor at the Kyushu University. Then he moved to his current post from 2020. He also worked with professor Colin Bain as a visiting student in 2002 at the Oxford University.



メタノール-シクロヘキサン系の上部臨界溶解点近傍でのピッカリングエマルジョンの解乳化に関する一考察

磯野晃太郎¹、松原弘樹^{1,2}¹九州大学大学院理学府化学専攻²広島大学大学院先進理工系科学研究科

1. 緒言

微粒子が液液界面を被覆した乳化系(ピッカリングエマルジョン)は、界面活性剤で安定化された乳化系に比べ高い経時安定性を示すことが知られている。^{1,2} ピッカリングエマルジョンの安定性は、液相 a と液相 b の界面への粒子の吸着エネルギーで評価される。³

$$\Delta E_{ad} = \gamma^{ab} \pi R^2 (1 \pm \cos\theta)^2 \dots (1)$$

ここで γ^{ab} は液液界面張力、 R は粒子の半径、 θ は液液界面での粒子の接触角である。したがって、吸着エネルギーの観点からは同じ材質の粒子を用いた場合には、粒径の大きな粒子がより安定性の高いピッカリングエマルジョンを形成すると結論される。

しかしながら、我々は 2,6-ルチジンと水からなる 2 液相系を大きさの異なるシリカ粒子で乳化した場合、ピッカリングエマルジョンを下部臨界溶解温度(T_c)に向かって連続的に降温する過程で起こる解乳化転移は、シリカ粒子の粒径が大きいほどより高温で起こること、即ち、安定なピッカリングエマルジョンが得られる温度範囲が狭いことを明らかにした。⁴ 本稿では、この研究を上部臨界溶解点をもつメタノール-シクロヘキサン系に拡張して同様の実験を行い、シリカ粒子のサイズとピッカリングエマルジョンの解乳化転移の相関の一般性を検証するとともに、その理論的な背景について紹介する。

2. 臨界濡れ

臨界溶解温度の近傍での液液界面張力の温度依存性はスケーリング則により次式で表される。⁵

$$\gamma^{ab} = M|T - T_c|^\mu \dots (2)$$

式(2)より、 γ^{ab} は T_c に接近する過程で温度と共に

に指数関数的に減少し T_c でゼロになることが分かる。一方、平らな固体基板をcで表すと、固液界面張力 γ^{ac} および γ^{bc} は、臨界溶解点に接近するとa相、b相の組成がともに臨界組成に接近するため、それらの差も指数関的にゼロになる。これを臨界指数を用いて表すと次のようになる。

$$|\gamma^{ac} - \gamma^{bc}| = B|T - T_c|^\beta \dots (3)$$

ここで M と B は実験系ごとに異なる比例定数である。臨界指数の値は初め $\mu = 1.4$ 、 $\beta = 0.3$ 程度と見積もられていたが、^{6,7}特に β については0.8程度の値も提案されており議論の余地がある。^{8,9}しかしながら、 γ^{ab} の指数が $|\gamma^{ac} - \gamma^{bc}|$ の指数よりも大きいことは実験的にも理論的にも確かめられており、したがって、図1に模式的に示したように、 $|T_w - T_c| = (M/B)^{1/(\beta-\mu)}$ となる温度 T_w で、 T_c に到達する前に濡れ転移が起こる。これを本稿では臨界濡れとよぶ。

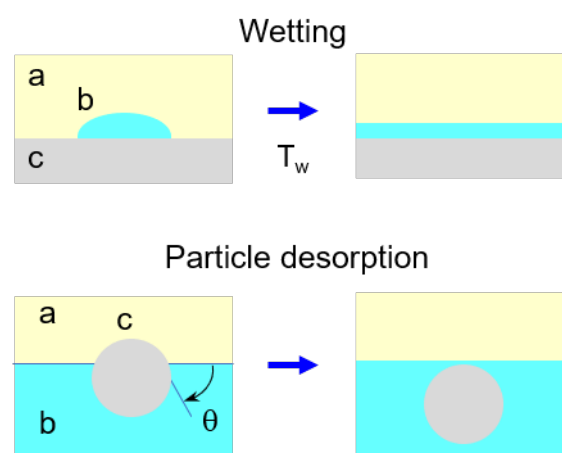


Figure 1. A schematic illustration for critical wetting of liquid phase b at the a-c interface (top) and corresponding particle desorption at the a-b interface (bottom).

臨界濡れの考え方をピッカリングエマルジョンに適用すると、臨界溶解温度をもつ2液相の界面に微粒子が吸着する場合、臨界溶解温度から十分温度が離れていれば、粒子が液液界面に有限な接触角で吸着できるので安定なピッカリングエマルジョンを形成できるが、臨界溶解温度に接近していくと、ある温度で粒子はいずれかの溶媒に完全に濡れるようになるため、界面から脱着して解乳化を引き起こすことになる。

この考え方の定性的な正しさと、上の議論では考慮されていなかった粒子サイズと臨界濡れとの関係については、実験結果を確認しながら次節以降で議論する。

3. 実験方法

メタノールは和光純薬 (>99.8%) から、シクロヘキサンはナカライ (>98%) からそれぞれ購入したものをそのまま使用した。粒径 5 nm、30 nm のシリカ粒子は EVONIK、粒径 1000 nm のシリカ粒子は Alfa Aesar から購入した。

初めにシリカ粒子を加えずに、重量分率の異なるメタノール-シクロヘキサンの混合物を調製し、マグネチックスターラーで攪拌しながら昇温した。白濁した2液相混合物が透明になる温度を測定して液液相分離曲線を作成した。

メタノールに分散したシリカ粒子のゼータ電位は-20 (5 nm)、-27 (30 nm)、-26 mV (1000 nm) であった。ピッカリングエマルジョンを調製する際には、少量の塩酸を加えてゼータ電位が 1 mV になるように調整した。ゼータ電位の測定には Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments) を使用した。

シクロヘキサンの重量分率 69wt% のメタノール-シクロヘキサンの混合物に、シリカ粒子を 2 wt% 加え、超音波ホモジナイザー (三井電気精機) を用いて室温でピッカリングエマルジョンを調製した。昇温過程でピッカリングエマルジョンが解乳化する点を目視観察した。

4. 実験結果

図 2 にメタノール-シクロヘキサン系の相分

離曲線を示した。上部臨界溶解温度は 46.0 °C で、臨界組成は 0.69 である。臨界温度より低温の領域にはメタノールに富んだ液相 (b) とシクロヘキサンに富んだ液相 (a) からなる2液相共存領域が存在する。

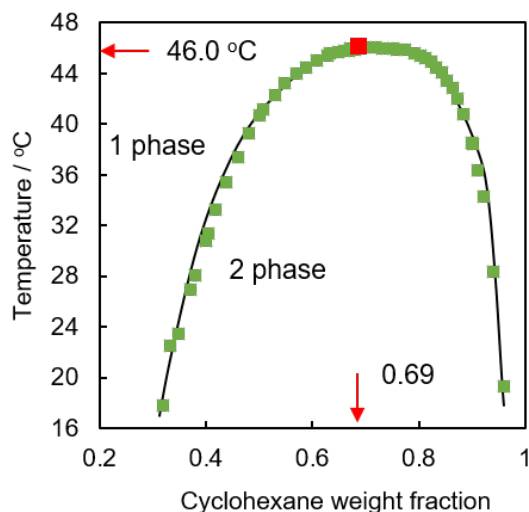


Figure 2. temperature - weight fraction phase diagram of methanol - cyclohexane mixture. Critical solution temperature (46.0 °C) and critical composition (0.69) are represented by red arrows, respectively.

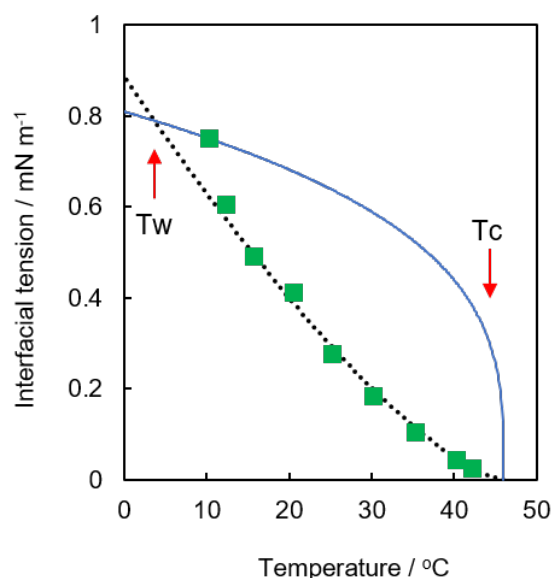


Figure 3. Interfacial tension vs. temperature curve measured at the critical composition (0.69) of methanol-cyclohexane mixture. Dotted and solid curves are theoretical fit with eqs. (2) and (3).

また図3には臨界組成で測定した界面張力-温度曲線を示した。図中の点線は臨界指数 $\mu = 1.4$ 、 $M = 4.2 \times 10^{-3}$ として式(2)により測定値をフィッティングしたものである。式(3)の $\beta = 0.3$ 、 $B = 2.6 \times 10^{-1}$ とすると、平坦なガラス表面での濡れ転移温度(3.7°C)¹⁰を、式(2)と(3)の交点として再現することができる(図中青の実線)。

臨界組成の溶液にシリカ粒子を 2 wt% 加え、臨界点より十分低い温度で超音波処理してピッカリングエマルジョンを調製した(図4a)。これを恒温槽中で連続的に昇温しながら観察すると粒径ごとに異なる温度で解乳化が起こる(図4b)。ピッカリングエマルジョンの内液相はシクロヘキサン相、外液相はメタノール相である。

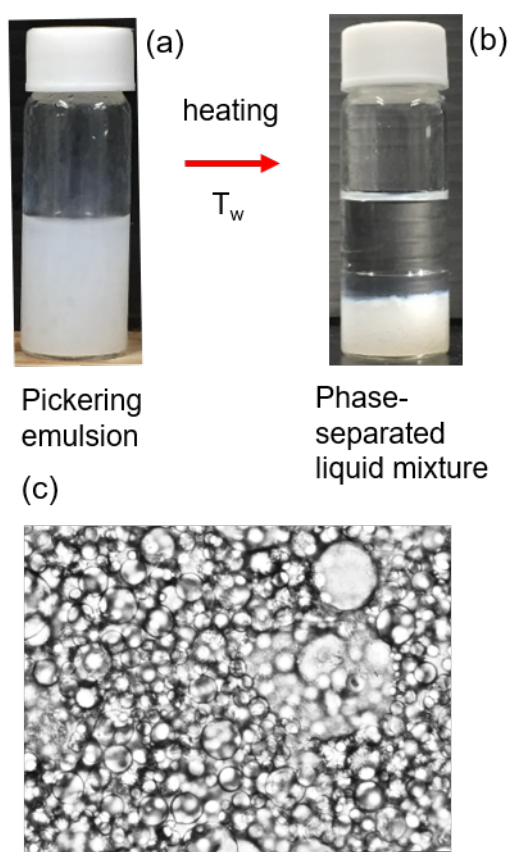


Figure 4. Pickering emulsion prepared at 20 °C (a) shows demulsification transition at the wetting temperature T_w (b). (c) shows microscope image of Pickering emulsion with 5 nm silica at 20 °C (red bar shows 200 μm).

図4cには光学顕微鏡で撮影したピッカリングエマルジョンを示した。解乳化温度から十分に離れていれば、ピッカリングエマルジョンの調整直後の粒径は概ね $\sim 100 \mu\text{m}$ で、今回の実験の範囲内ではシリカ粒子の粒径との間に明確な関連性は見いだせなかった。

解乳化温度をシリカ粒子の粒径ごとに図2の相図上に記したものが図5である。粒子のサイズに依らず臨界温度に到達する前に解乳化が起こる点は理論的に予想された通りであるが、粒径が小さいシリカ粒子で調製したピッカリングエマルジョンの方が、広い温度範囲で安定である(解乳化を起こさない)ことが分かる。平坦なガラス表面での濡れ転移温度と比べると、シリカ粒子表面での濡れ転移温度は 1000 nm で 27 °C であり、30 nm では 45 °C に、5 nm ではほぼ臨界温度と等しい温度まで上昇していることが分かる。

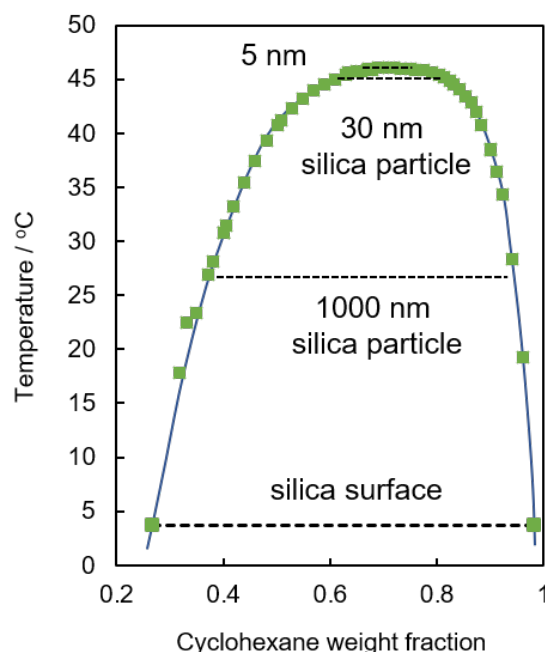


Figure 5. Demulsification temperature (dotted line) for Pickering emulsions stabilized by 5, 30, and 1000 nm silica particles. Wetting transition temperature at the flat silica (glass) surface (3.7 °C) was taken from the reference [10].

5. 臨界濡れの粒子サイズ効果

上述した臨界濡れの理論は、曲率をもった液液界面に微粒子が吸着することと、吸着した粒子に働く重力(浮力)の効果が粒子の液液界面からの脱着に与える影響を考慮していない。そこで図6に示した幾何学的な定義を用いてこれらの効果を考察する。

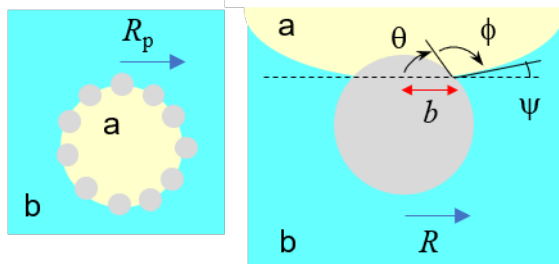


Figure 6. Pickering emulsion droplet of radius R_p (left) and the lowest silica particle adsorbed at the Pickering emulsion surface (right). The right-hand-side figure defines the lateral radius b , angles θ , ϕ , and ψ , relative to the horizontal at the three-phase contact line (dotted line).

液液界面での微粒子の濡れを考える場合、3相接触線に働く線張力 τ の効果を考慮しなければならない。平界面での接触角を $\theta = \theta_\infty$ と定義しなおすと、微粒子の液液界面での接触角 θ との間には次の関係が成り立つ。^{11,12}

$$\cos\theta = \frac{\cos\theta_\infty}{\left(1 - \frac{\tau}{\gamma^{ab}R\sin\theta}\right)} \dots (4)$$

線張力を考えない場合($\tau = 0$)、あるいは平界面での濡れを考える場合($R \rightarrow 0$)は $\theta = \theta_\infty$ になるが、線張力が有限の値をもつ場合、 θ は θ_∞ とは異なる値となり、結果的に微粒子のb相による濡れ転移温度 $T_w(R)$ も平界面での濡れ転移温度 $T_w(\infty)$ とは異なる値になる。しかし、線張力の大きさは 10^{-9} N程度であり、図4に現れた濡れ転移温度の粒子サイズ依存性の主要因には成り得ない。

一方で、式(4)は $\theta \rightarrow 0$ 、即ち $\cos\theta \rightarrow 1$ になる過程で同時に $\sin\theta \rightarrow 0$ になることから、微粒子系の濡れにおいては、接触角は連続的に0になれないことを示している。つまり、微粒

子系では $T_w(R)$ において(数度程度の)有限の接触角から不連続に接触角が0になる。

この点に注意して濡れ転移点近傍でピッカリングエマルジョンの下端に吸着している微粒子に働く力の釣合いを考える(図6右)。下端の粒子が液液界面から脱着する条件が満たされれば、他の粒子の脱着も引き続いて起こり、最終的にはピッカリングエマルジョンは表面から粒子を失って不安定化する。

接触角は数度程度で粒子はほぼb相中に存在しているので、この粒子に働く重力は

$$\frac{4}{3}\pi R^3(\rho_c - \rho_b)g$$

と表される。 ρ_c と ρ_b は粒子とb相の密度、 g は重力加速度である。界面張力の垂直成分と液滴の曲率によって生じるラプラス圧との釣合いから、¹³⁻¹⁵

$$\frac{4}{3}\pi R^3(\rho_c - \rho_b)g \geq 2\pi b\gamma^{ab}\sin\psi - \frac{2\gamma^{ab}}{R_p}\pi b^2 \dots (5)$$

が、微粒子が液液界面から脱着する条件である。 $b = R\sin\theta$ を代入して整理すると

$$\frac{2}{3}(\rho_c - \rho_b)g \geq \frac{\gamma^{ab}}{R^2}\sin\theta\sin\psi \dots (6)$$

が得られる。ただし、 $R/R_p \sim 0$ と近似した。

微粒子の液液界面での接触角を正確に見積もることは難しいので、式(6)を使って図5の結果を定量的に評価することはできないが、右辺の R^{-2} の効果によって、ピッカリングエマルジョンの調製にサイズの大きな粒子を用いた方が、より臨界溶解温度より離れた温度で解乳化が起こることを定性的に理解することができる。

6. まとめ

本稿では、メタノール-シクロヘキサン系の上部臨界溶解点近傍でのピッカリングエマルジョンの解乳化転移と、シリカ粒子のサイズの相関に関する研究について報告した。臨界溶解点に接近する過程でシリカ粒子のメタノール相による臨界濡れ転移が起こり、シリカ粒子が液液界面から脱着して解乳化が起こること、解乳化転移はシリカ粒子のサイズが大きい方

が臨界点からより離れた温度で起こることなど、定性的な振る舞いは、以前に報告した水-2,6ルチジン系の下部臨界溶解点近傍で行った実験と同じであった。

微粒子の液液界面への吸着エネルギーの説明に広く用いられている式(1)では、微粒子のサイズが大きい方が、液液界面に吸着する際のエネルギー低下が大きいことが結論されるが、これは界面張力の効果が微粒子に働く重力より十分大きいときに正しい。しかし、本稿で取り扱った臨界溶解点近傍での議論に限らず、液液界面張力が小さい場合、あるいは、微粒子の液液界面からの脱着過程を問題にする場合には、サイズの大きな粒子で調製したピッカリングエマルションの方が、吸着粒子に重力の効果が強く働くため、ピッカリングエマルションの不安定性が高くなる。

本稿5節で紹介した理論的な取り扱いとは、本来、前提となる条件をより丁寧に確認しながら導出されるべきものであるが、今回は定性的な紹介に留めた。詳細に興味がある方は参考文献[4]を参照されたい。

7. 謝辞

本研究は科学研究費補助金 (17H02943) の支援のもとに行われました。またカンザス州立大学 B.M. Law 教授には臨界濡れの理論的な取り扱いについて多くの助言を頂きました。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) B.P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 7, 21-41.
- 2) R. Aveyard, B.P. Binks, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 100-102, 503-546.
- 3) B.P. Binks, S.O. Lumsdon, *Langmuir*, **2000**, 16, 8622-8631.
- 4) H. Matsubara, K. Chiguchi, B.M. Law, *Langmuir*, **2020**, 36, 12601-12606.
- 5) J. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 3667-3672.
- 6) C. Warren, W.W. Webb, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50, 3694-3700.

- 7) S. Fisk, B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50, 3219-3227.
- 8) L. Sigl, W. Fenzl, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 2191-2194.
- 9) K. Binder, D.P. Landau, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 318-321.
- 10) M.R. Moldover, J.W. Cahn, *Science*, **1980**, 207, 1073-1075.
- 11) F. Bresme, M. Oettel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2007**, 19, 413101.
- 12) B.M. Law, S.P. McBride, J.Y. Wang, H.S. Wi, G. Paneru, S. Betelu, B. Ushijima, Y. Takata, B. Flanders, F. Bresme, H. Matsubara, T. Takiue, M. Aratono, *Prog. Surf. Sci.* **2017**, 92, 1-39.
- 13) I.B. Ivanov, P.A. Kralchevsky, A.D. Nikolov, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 112, 97-107.
- 14) P. Kralchevsky, K. Nagayama, *Particles at fluid interfaces and membranes: attachment of colloid particles and proteins to interfaces and formation of two-dimensional arrays*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- 15) J. Guzowski, M. Tasinkevych, S. Dietrich, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2010**, 33, 219-242.