

界面活性剤吸着膜の相転移を応用したピッカリングエマルジョンの自発解乳化

広島大学大学院先進理工系科学研究科

松原 弘樹

The adsorbed film of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) at the tetradecane (C14) – water interface undergoes a first-order surface transition from two-dimensional liquid to solid states upon cooling. In this study, we utilized this surface freezing transition to realize a spontaneous demulsification of Pickering emulsions stabilized by silica particles. In the temperature range above the surface freezing transition, the interfacial tension of silica laden oil-water interface was lower than CTAC adsorbed film, hence, stable Pickering emulsion was obtained by vortex mixing. However, the interfacial tension of CTAC adsorbed film decreased rapidly below the surface freezing temperature and became lower than the silica laden interface. The reversal of the interfacial tensions between silica laden and CTAC adsorbed films gave rise to Pickering emulsion demulsification by the desorption of silica particles from the oil-water interface. Similar behavior was also confirmed with the surface frozen film of CTAC and hexadecanol (C16OH), and fluorinated alcohols at dodecane-aqueous interfaces.

1. 緒言

近年、界面活性剤の代わりに微粒子で液滴表面を被覆した乳化系（ピッカリングエマルジョン）が、コロイド化学分野で精力的に研究されている。ピッカリングエマルジョンは、金属酸化物やシリカ、ラテックスなどの代表的な無機、高分子微粒子に加え、粘土鉱物、蛋白質、固体脂、食品粉末など、様々な粒子で容易に調製できることから、食品、化粧品、医薬品への応用も盛んである。

粒子の液液界面吸着の駆動力は、吸着粒子がこれらの界面を置き換えることにより界面張力（界面エネルギー）が減少することにある。微粒子の吸着膜（粒子膜）は液滴の合一を力学的に抑制するため、ピッカリングエマルジョンは界面活性剤を乳化剤とする一般的なエマルジョンに比べ極めて高い経時安定性を有する¹⁾。しかしながら、ピッカリングエマルジョンの高い安定性は、①内包物の徐放、②ピッカリングエマルジョンを含有する廃油、廃水の処理、その低コスト化、資源再利用など、解乳化を基盤とする応用、及び、技術の構築という面では大きなデメリットもなっていた。

ピッカリングエマルジョンを解乳化するためには、乳化粒子に吸着した微粒子を自発的に液液界面から脱着させる工夫が必要である。温度応答性高分子などで粒子を化学修飾し、外部刺激（温度）で粒子の濡れ性を変化させて解乳化を促進する方法が現在の研究の主流であるが²⁾、この戦

略にはあらかじめ化学修飾を施した特定の粒子にしか適用できないという問題があり、したがってこの方法は上記①の解決には有効であるものの、様々な経路で混入したピッカリングエマルジョンを粒子の種類に依らずに解乳化することが求められる②の解決法にはなりえない。

そこで本研究では、筆者らが独自に見出した界面活性剤の吸着膜相転移を応用して粒子膜と吸着膜の界面張力を逆転させ、乳化粒子の表面で粒子と界面活性剤が交換することによって、ピッカリングエマルジョンを自発的に解乳化できるかについて検討を行った。

2. 方法

粒子膜と界面活性剤の吸着膜が交換するためには、(1) 粒子膜よりも吸着膜の界面張力が低い、すなわち、液液界面に吸着して界面のエネルギーを低下させる効果が高く、(2) 吸着膜の被覆率が十分に大きいという2つの条件を満たす必要がある。(1)の条件を満たす界面活性剤は、ポリオキシエチレン鎖を親水基にもつ非イオン界面活性剤などを使えば比較的容易に達成できるが、通常、ほとんどの界面活性剤の吸着膜は2次元液体（膨張膜）の状態であり、その界面被覆率は飽和吸着の状態でもせいぜい50%程度であることが知られている。この場合、界面活性剤に被覆されていない空間を補う形で粒子も界面に共存できるため、粒子の界面からの脱着は部分的にしか起こらないと考えられる。

したがって、本研究では、初めに四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤（塩化セチルトリメチルアンモニウム；CTAC）が降温過程で同程度の鎖長の飽和アルカン（テトラデカン）、または、飽和アルコール（ヘキサデカノール）を取り込んだ場合に形成される2次元固体膜（凝縮膜）形成を利用し^{3,4)}、界面張力を低下させつつ100%に近い被覆率を実現した。吸着膜の相転移温度は油水界面張力の温



Spontaneous Pickering emulsion breaking by surface freezing of surfactant adsorbed films

Hiroki Matsubara

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

度変化により決定した。膨張膜状態でシリカ粒子を加えて超音波処理によりピッカリングエマルジョンを調製し、連続降温する過程で凝縮膜形成にともなって自発解乳化が起こることを目視観察した。

また、長鎖アルコールは単独で凝縮膜を形成できることが知られており⁵⁾、CTACとは異なりそれ自身には乳化能がないため、降温時によりスムーズな解乳化が実現できる可能性がある。そこで2番目の研究では、一般的な炭化水素系の飽和アルコールよりも界面張力低下能が大きいフルオロカーボン系の飽和アルコール（フルオロデカノール；FC10OH）を用いて同様の実験を行った。

本報告では便宜上、以下、界面活性剤と混合して凝縮膜を形成する飽和アルカンや飽和アルコールを界面充填剤と呼称する。

3. 結果と考察

3.1. CTAC吸着膜の界面充填剤としてテトラデカンを用いた場合^{6,7)}

図1にテトラデカンとCTAC水溶液の界面張力の温度

変化を示した。シリカ粒子を加えていない曲線（青）で10℃付近に現れる界面張力の折れ曲がり吸着膜の相転移点である。シリカ粒子の濃度は水相に対する重量比で0.033wt%、CTAC濃度は1.0mmol kg⁻¹である。

シリカ粒子を加えて界面張力を測定すると（白）、相転移温度より高温では界面張力が低下することが確認され、この温度領域ではシリカ粒子が油水界面に吸着することが分かる（図中（a））。しかし、図中点（b）以下の温度では2つの界面張力曲線はシリカ粒子の有無に関わらず一致しており、シリカ粒子は油水界面から排斥され、CTACとテトラデカンの混合凝縮膜に置換されていることが分かる。

実際にシリカ粒子が油水界面に吸着できる点（a）でピッカリングエマルジョンを調製し、点（c）まで連続的に温度を下げながら観察を行うと、調製時には安定なピッカリングエマルジョンが形成されるものの、点（b）→（c）の過程でピッカリングエマルジョンが不安定化し、当初の予想通り、自発的に解乳化が起こることが確認された。

図2はCTAC濃度を一定としてシリカ粒子の重量濃度を0.0033wt%から0.050wt%まで増加した場合のピッカ

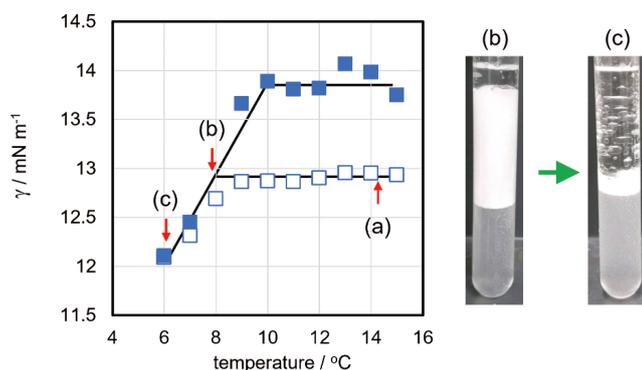


図1 水相にシリカ粒子を添加した場合（白抜き）とシリカ粒子を添加しなかった場合（青塗り）のテトラデカン-CTAC水溶液の界面張力の温度変化。右の写真は点（a）で調整したピッカリングエマルジョンを連続降温した場合に点（b）→（c）の過程で観察した解乳化の様子。

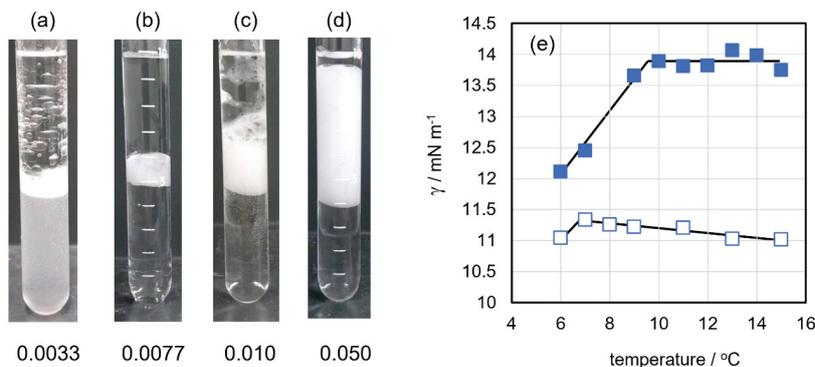


図2 CTAC水溶液濃度を1.0mmol kg⁻¹で固定しシリカ粒子の重量濃度を0.0033wt%から0.050wt%まで増加したときのピッカリングエマルジョンの安定性。図（e）はシリカ重量濃度0.050wt%での界面張力-温度曲線。

リングエマルジョンの安定性を調べた結果である。図2 (a) - (c) の条件では図1と同様、低温領域でシリカ粒子を添加した場合と添加しなかった場合で界面張力が一致しており、連続降温をする過程で自発解乳化が確認されるが、図2 (d) の条件では自発解乳化は観察されなかった。この条件で測定した界面張力-温度曲線は吸着膜相転移の後もシリカ粒子を加えた方が界面張力が低い結果となっており、粒子膜を混合凝縮膜で完全に置換できないことが分かった(図2(e))。また、同様の結果は、シリカ粒子の濃度を一定としてCTAC濃度を低下させる過程でも見られており、これらの結果から、吸着膜相転移と連動してピッカリングエマルジョンの解乳化を誘起するためには、界面活性剤濃度と粒子濃度の相対的な割合を適切に設定することが重要であることが示唆される。

3. 2. CTAC吸着膜の界面充填剤としてヘキサデカノールを用いた場合

前項で述べた実験は、溶媒であるテトラデカンが界面充填剤として働くケースであったが、吸着膜相転移温度が室温よりかなり低く、室温付近で吸着膜相転移が起こる、あ

るいは、ある程度広い温度範囲で吸着膜相転移温度を制御できるような実験系を開拓することは、ピッカリングエマルジョンの解乳化法として本実験を確立する上では重要な課題であると考えられる。そこで本研究では次に、界面活性剤と同じ炭化水素鎖長をもち、それ自身が界面活性を有するヘキサデカノールを界面充填剤としてとして選び、これをドデカンに溶解させて、同様の実験を行った。

実験結果の一例として、図3にはヘキサデカノールのドデカン中での濃度を 15mmol kg^{-1} 、水相中でのCTAC濃度を 0.9mmol kg^{-1} としたときの界面張力の測定結果を示した。35℃で水相に0.0015wt%のシリカ粒子を分散させると、図1と同様、界面張力がシリカ粒子を加えていない青の曲線より減少する。この条件で調製したピッカリングエマルジョン図3 (b) を、界面張力が一致する25℃まで降温した状態が図3 (c) である。この場合も界面活性剤と界面充填剤の濃度を一定に保ったまま、シリカ粒子の濃度を増加させると再び低温で界面張力が一致なくなり、自発解乳化現象が消失することが明らかとなっている。

表1に示したように、吸着膜相転移温度は界面活性剤と界面充填剤の組合せによって大きく変化する。例えば、界

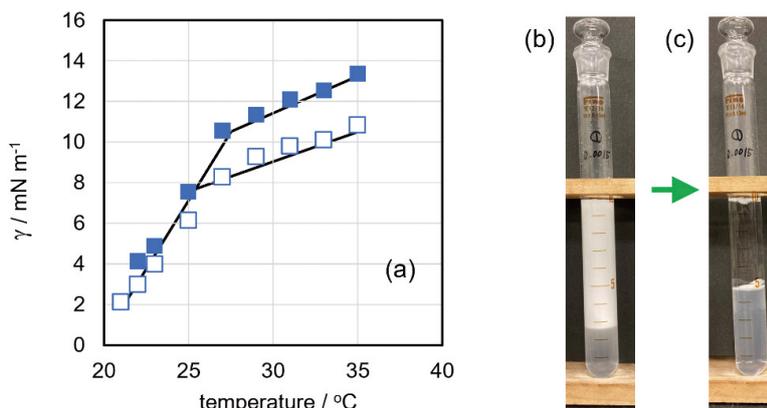


図3 水相にシリカ粒子を添加した場合(白抜き)とシリカ粒子を添加しなかった場合(青塗り)のヘキサデカノールのドデカン溶液とCTAC水溶液の界面張力の温度変化。右の写真は点 (b) が35℃、点 (c) が25℃で観察したピッカリングエマルジョンの外観。

表1 界面活性剤と界面充填剤の組合せによる吸着膜相転移温度の変化。界面活性剤の略称は本文を参照。

	界面活性剤	溶媒	界面充填剤	相転移温度	参考論文
1	CTAB	dodecane	dodecane	3 °C	8
2		tetradecane	tetradecane	12 °C	8
3		dodecane-tetradecane	tetradecane	3~12 °C	8
4		dodecane-hexadecane	hexadecane	3~8 °C	8
5		tetradecane-hexadecane	hexadecane	12~14 °C	8
6	CTAC	tetradecane	tetradecane	10 °C	3
7		dodecane	hexadecanol	20~25 °C	4
8		Isopropyl palmitate	hexadecane	13~25 °C	9
9	SHS	dodecane	hexadecanol	20~35 °C	10

面活性剤を臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) として、界面充填剤 (溶媒) をドデカン (表中の番号 1) からテトラデカン (番号 2) に変えると相転移温度は 10℃ 程度上昇する。

番号 3～5 の例は、油相を鎖長の異なるアルカンの混合物として、その混合比を変えながら吸着膜相転移温度を測定した結果であるが、この実験では界面活性剤と鎖長に近いアルカンの溶液組成が増えるとともに吸着膜相転移温度が上昇するだけでなく、混合凝縮膜には界面活性剤と鎖長のマッチングがよいアルカンが界面充填剤として優先的に取り込まれ、鎖長のマッチングが悪いアルカンはほぼ油水界面から排斥されることも明らかとなっている。混合凝縮膜形成時に、吸着膜中で界面活性剤と充填効率のもっともよい界面充填剤が油相中から自動的に選択されるという現象は、パルミチン酸イソプロピルを主溶媒としてヘキサデカンを添加した混合油相 (モル比 9:1) と CTAC 水溶液の界面においても確認されている (ヘキサデカンがパルミチン酸イソプロピルを界面から排斥して CTAC と混合凝縮膜を形成する)。

化粧品などでピッカリングエマルジョンを用いる場合には、粒子とともに種々の界面活性剤、溶剤が混在している場合がほとんどである。このことを考えると、溶剤としての添加量が少ない場合でも界面活性剤と同じ鎖長の飽和アルカンや飽和アルコールが選択的に吸着膜に取り込まれて混合凝縮膜を形成するという事実は、実際的な使用環境において安定にピッカリングエマルジョンを調製するための処方を考える上でも大変重要であると考えられる。

3.3. フルオロデカノールによるピッカリングエマルジョンの解乳化

図 4 の黄色の曲線は、純粋なドデカンと水の界面張力で

ある。シリカ粒子を水相に分散させると界面張力は図中の緑の曲線となり、シリカ粒子がドデカン-水界面に吸着して、界面張力が低下することが分かる。青の曲線は FC10OH ドデカン溶液 (20mmol kg⁻¹) と純水、赤の曲線は FC10OH ドデカン溶液とシリカ分散液の界面張力を表す。これまでの結果と同様、FC10OH を添加した場合はシリカ粒子の有無に関わらず界面張力が一致しており、凝縮膜形成により油水界面からシリカ粒子が排斥されることが分かる。また、FC10OH は測定した温度範囲の全てで凝縮膜を形成していることが明らかとなった。シリカ粒子の濃度は水相に対する重量濃度で 0.01wt% である。

したがって、この実験では連続降温による解乳化の観察を行う代わりに、FC10OH を加えて調製したピッカリングエマルジョンから油相が溶出する挙動を経時的に観察した。図 4 写真にあるように、FC10OH を加え 24 時間程度静置した場合、FC10OH 濃度が 30mmol kg⁻¹ に達したあたりから顕著な解乳化挙動が見られ、FC10OH 濃度 40mmol kg⁻¹ では乳化前の油相の体積のおよそ 90% に当たるドデカンが溶出していることが分かる。このことから調製時に油滴の表面にシリカ粒子が一時的に吸着し、過渡的に安定化されたピッカリングエマルジョンは、時間の経過とともにシリカ粒子とフルオロデカノールが置換されて不安定化し自発解乳化したと考えられる。

図 5 は同様の実験をカーボンブラックを用いて行った結果である。今回用いたカーボンブラックはドデカン相に分散し、WO 型のピッカリングエマルジョンを形成する。図 5 右上の写真に示したように、フルオロデカノール濃度が小さい条件では、カーボンブラックの凝集体が油水界面に吸着してしまうため、前項図 4 の緑に相当するカーボンブラックのドデカン分散液と純水との間の界面張力は測定することができなかった。しかしながら、ドデカン

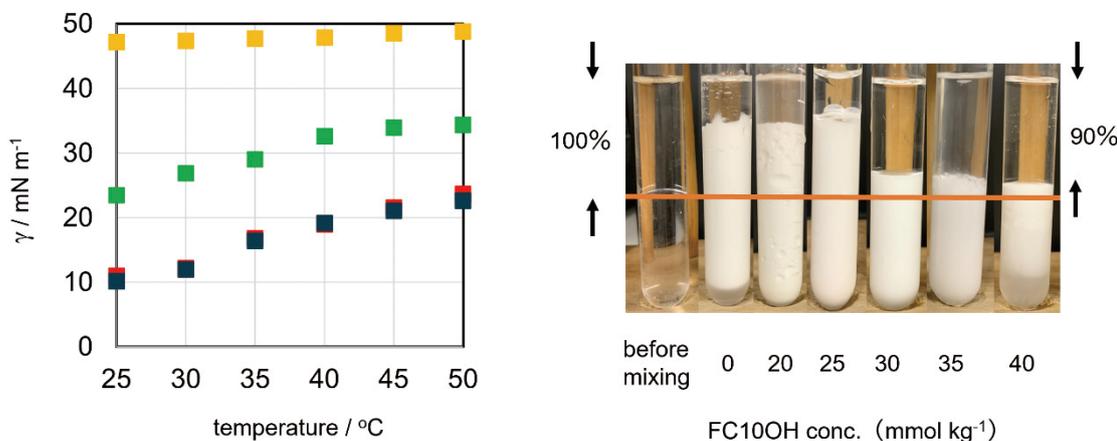


図 4 ドデカン-純水 (黄)、ドデカン-シリカ粒子分散液 (緑)、FC10OH ドデカン溶液-純水 (青)、FC10OH ドデカン溶液-シリカ粒子分散液 (赤) の界面張力-温度曲線。写真は調製後 24 時間でのピッカリングエマルジョンの外観。

中のFC10OH濃度を増加させるとカーボンブラックの液滴表面への吸着が徐々に抑制されるようになり、油相に20mmol kg⁻¹ FC10OHを添加すると、界面張力の測定が可能となった(図5上の赤の曲線)。この条件では、シリカ粒子の実験と同様、FC10OHドデカン溶液と純水の間の界面張力(青)と、ほぼ同じ界面張力が得られることから、カーボンブラックが油水界面から排斥されることが予想される。実際に、図5右下に示した写真でも、ドデカン中のFC10OH濃度が低い場合は、油相中でカーボンブラックに被覆されたWOエマルションが形成されるため上相が黒く、ドデカン相に20mmol kg⁻¹ FC10OHを添加すると、ピッカリングエマルションが解乳化して上相が透明になることが分かる。カーボンブラックを用いた場合も解乳化後はほぼ完全に油相が溶出しており、FC10OHのピッカリングエマルション解乳化剤としての性能は総じて高いように思われる。

4. 総括

本研究では、ピッカリングエマルションを自発解乳化するための新しい方法論を確立すべく、油水界面吸着膜の相転移に注目した研究を行った。

陽イオン界面活性剤と飽和アルカン、飽和アルコールの混合凝縮膜形成では、吸着膜相転移より高温では粒子膜の界面張力が吸着膜の界面張力よりも低く、超音波処理によ

り安定なピッカリングエマルションが形成され、降温過程で両者の界面張力の大小関係が逆転すると転移的な解乳化が起こることが明らかとなった。また、混合吸着膜形成は、油相が様々な油剤の混合物であっても、界面活性剤と炭化水素鎖長の等しい飽和アルカンや飽和アルコールが選択的に取り込まれて起こるといふ発見は、今後、粒子と界面活性剤が共存する条件で安定にピッカリングエマルションを調製するための指標を考える上でも重要であることが結論された。また、本文中では述べなかったが混合凝縮膜は陽イオン界面活性剤に限らず、陰イオン界面活性剤(表1の番号9のヘキサデシル硫酸ナトリウム; SHS)や非イオン界面活性剤でも形成することが可能である。ただし、非イオン界面活性剤の場合は界面活性剤が油相と水相の両方に分配するため界面張力が平衡値に達する時間が長く温度変化にともなう自発解乳化剤としての応用には不向きであるかもしれない。

また、フルオロカーボンアルコールは室温よりもかなり高い温度領域でも単独で凝縮膜を可能であり、OW型、WO型の区別なく適切な濃度を加えれば、ピッカリングエマルションを解乳化できることも明らかになった。

現在は、酸化チタンなどの他の微粒子での研究を進めつつ、これに並行して、微粒子が混合した状態での解乳挙動などについても発展的な研究を継続している。

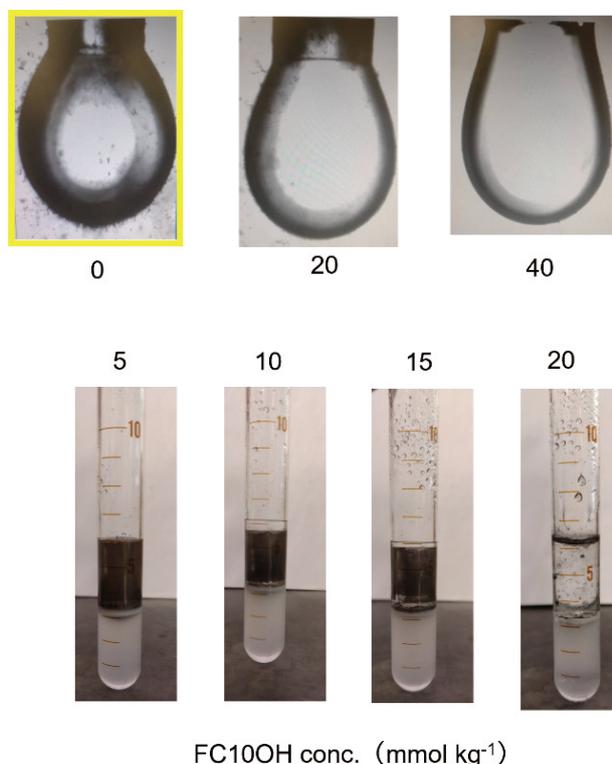
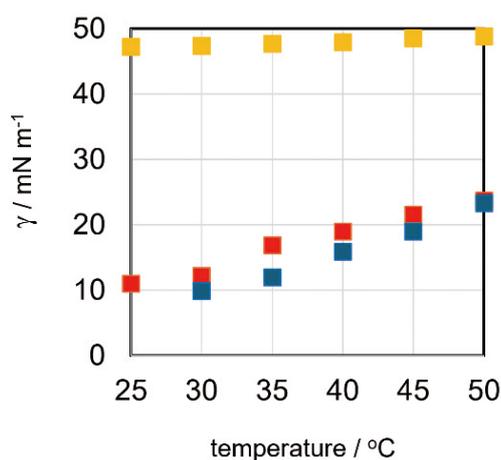


図5 ドデカン-純水(黄)、FC10OHドデカン溶液-純水(青)、カーボンブラックを分散したFC10OHドデカン溶液-純水(赤)の界面張力-温度曲線。写真上は水滴表面に吸着したカーボンブラック凝集体がFC10OH濃度の増加とともに油水界面から脱着する様子を、写真下は調製後24時間でのピッカリングエマルションの外観を示す。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご援助を賜りました公益財団法人コーセーコスメトロジー研究財団に深く感謝申し上げます。

(引用文献)

- 1) B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. *Langmuir*, **16**, 8622-8631, 2000.
- 2) C.L.G. Harman, M.A. Patel, S. Guldin, G.L. Davies, Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **39**, 173-189, 2019.
- 3) Y. Tokiwa, E. Ohtomi, T. Takiue, M. Aratono, C.D. Bain, H. Matsubara, Effect of Surface Phase Transition on OW Emulsion Stability. *Langmuir*, **34**, 6205-6209, 2018.
- 4) H. Sakamoto, A. Masunaga, H. Tanida, T. Uruga, K. Nitta, A. Prause, M. Gradzielski, H. Matsubara, Surface freezing of cetyltrimethylammonium chloride-hexadecanol mixed adsorbed film. *Langmuir*, **36**, 14811-14818, 2020.
- 5) T. Takiue, T. Matsuo, N. Ikeda, K. Motomura, M. Aratono, Thermodynamic Study on Phase Transition in Adsorbed Film of Fluoroalkanol at the Hexane/Water Interface. 4. Phase Transition in the Adsorbed Film of Alkanol and Fluoroalkanol Mixture. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4906-4911, 1998.
- 6) K. Shishida, H. Matsubara, Demulsification of silica stabilized Pickering emulsions using surface freezing transition of CTAC adsorbed films at the tetradecane-water interface. *J. Oleo Sci.*, **72**, 1083-1089, 2023.
- 7) H. Matsubara, Y. Tokiwa, A. Masunaga, H. Sakamoto, K. Shishida, K. Ohshima, A. Prause, M. Gradzielski, Surface freezing of cationic surfactant-adsorbed films at the oil-water interface: Impact on oil-in-water emulsion and Pickering emulsion stability. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **334**, 103309, 2024.
- 8) Y. Tokiwa, H. Sakamoto, T. Takiue, M. Aratono, H. Matsubara, Effect of Alkane Chain Length and Counterion on the Freezing Transition of Cationic Surfactant Adsorbed Film at Alkane Mixture-Water Interfaces. *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6235-6241, 2015.
- 9) H. Matsubara, H. Sakamoto, A. Prause, M. Gradzielski, Surface freezing of CTAC-hexadecane mixed adsorbed film at the isopropyl palmitate - water interface; a way to stabilize emulsions. *Colloid Polym. Sci.*, **301**, 745-752, 2023.
- 10) H. Matsubara, K. Kato, Effect of Surface Freezing of Sodium Hexadecyl Sulfate - Hexadecanol Mixed Adsorbed film on OW Emulsion Stability. *J. Oleo. Sci.*, **73**, 1289-1294, 2024.