

1,2-ジクロロエタン|水界面における電気化学的不安定性による乳化過程の顕微鏡観察

(京大院工)○北隅 優希、西 直哉、山本 雅博、垣内 隆

Microscopic observation of the emulsification process caused by the electrochemical instability at the 1,2-dichloroethane|water interface

Y. Kitazumi, N. Nishi, M. Yamamoto, T. Kakiuchi (Kyoto Univ.)

1. 目的

界面活性剤の存在が引き起こす液液界面の不安定性による自発的乳化は古くから知られてきた。界面活性を持つイオンの界面への吸着と界面を横切るイオン移動に伴い液液界面が不安定になることも知られている。これらを説明するために我々が最近提案した電気化学的不安定性の理論[1]は、界面活性イオンの液液界面を横切るイオン移動における不安定性をよく説明する[2-4]。この理論は熱力学的な不安定性に関するものであり、不安定性発現のメカニズムを説明しない。本研究では電気化学的不安定性発現の理解のために、界面活性イオン共存下での液液界面を詳細に観測した。顕微鏡を用いて μm スケールで界面の直接観察を行った。今回は、イオン性界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム(SDS)、塩化デシルアンモニウム($\text{DeNH}_3^+\text{Cl}^-$)、docusate sodium salt(AOT)を使用し、1,2-ジクロロエタン(DCE)|水界面(界面面積 8 cm^2)での乳化を顕微鏡観察した結果について報告する。電気化学的不安定性に基づく自発的乳化と、電位規制下での乳化が観測された。

2. 方法

1.2 mM AOT の DCE 溶液を milli-Q 水の下に流し込み、形成した DCE|水界面において発生する自発的乳化を顕微鏡観察した。

界面の電位規制には4電極式のポテンショスタットを使用した。自作したセルに20 mM のテトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレートを支持塩とする DCE 相と、支持塩として100 mM の LiCl と界面活性イオンとして0.5 mM SDS もしくは1 mM DeNH_3^+ を含んだ水相を入れ DCE|水界面を形成した。DCE 相側参照極の水相として5 mM ナトリウムテトラフェニルボレートと10 mM MgCl_2 を、参照極、対極はそれぞれ Ag/AgCl、Pt を用いて電位を制御しながら観察を行った。顕微鏡観察には水浸対物レンズを使用した微分干渉法を用いた。

3. 結果および検討

自発的乳化の観察では DCE 相中で形成した W/O 型エマルションの増加および成長が観察された。浮力によりエマルションが DCE 相の上部に集中するため合一が促進され、エマルションの大きさは界

面付近で最大となった。平面界面における30分静置後のエマルション直径は $3\mu\text{m}$ 程度であったが、DCE 相が上に凸となる界面の頂上部では直径 $20\mu\text{m}$ 程度となった。自発的乳化で生じたエマルションは、数週間放置しても消失しなかった。

界面活性剤として SDS を用いた場合電気化学的不安定性を引き起こす界面電位差にすると両相で激しい対流が生じた。その後対流を生じない界面電位差にすることで DCE 相側に生成したエマルションを確認した。不安定性を引き起こさない電位を保つと、エマルションが直径 $5\mu\text{m}$ 程度まで成長することを観察した。さらに個々のエマルションを追跡することで、DCE|水界面とエマルションの合一を観測した(Fig. 1)。液液界面の電気化学的不安定性による乳化は μm スケールのエマルション生成を伴うことが明らかとなった。

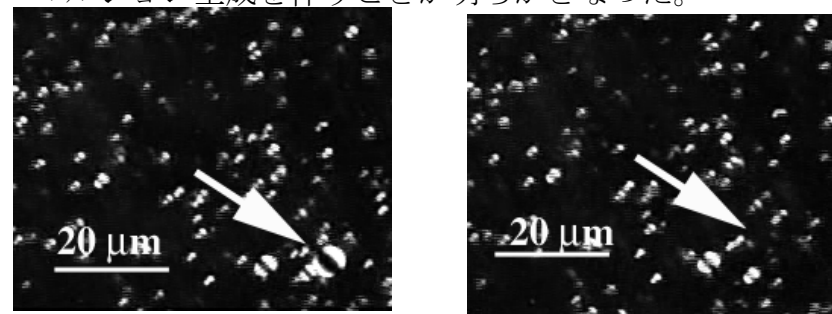


Fig. 1 DCE|水界面とエマルションの合一の前(左)、後(右)

4. 参考文献

- [1] T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 536, 63-69.
- [2] T. Kakiuchi, M. Chiba, N. Sezaki, N. Nakagawa, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 701-704
- [3] T. Kakiuchi, N. Nishi, T. Kasahara, M. Chiba, *ChemPhysChem.* **2003**, 4, 179-185
- [4] T. Kasahara, N. Nishi, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Langmuir* **2004**, 20, 875-881