

Nederlands Tijdschrift voor

Natuurkunde

juli 2008-jaargang 74-nummer 7

Olie-watermengsels
ontrafeld

Allemaal een voldoende
Natuurkunde van het genoom

Olie-watermengsels ontrafeld

Iedereen weet dat olie en water niet mengen: waterdruppels in olie of oliedruppels in water vloeien samen tot grotere druppels, net zolang totdat volledige ontmenging een feit is. Onze recente experimentele observaties en theoretische berekeningen laten echter zien dat waterdruppels in olie soms zo sterk kunnen opladen dat ze door hun onderlinge afstoting niet meer samenvloeien. De waterdruppels kunnen zich zelfs in een regelmatig kristalrooster rangschikken. De lading van de waterdruppels blijkt veroorzaakt te worden door een asymmetrische verdeling van positieve en negatieve ionen (die altijd in olie en water aanwezig zijn) over de waterdruppels en de olie. Deze spontane ladingsscheiding is ook van belang bij het begrip van de adsorptie van geladen deeltjes aan het olie-watergrensvlak.

J. Zwanikken, M.E. Leunissen, A. van Blaaderen en R. van Roij

260

De stabiliteit van olie-wateremulsies is al eeuwen van groot economisch belang, bijvoorbeeld in de voedsel- en cosmetica-industrie. Zo wisten de oude Romeinen al hoe het vrouwelijk gelaat schoon en zacht kon worden door er gecompliceerde olie-watermengsels op te smeren [1]. De moderne studie van deeltjes-gestabiliseerde emulsies begint met het werk van Ramsden en Pickering in 1903-1907, toen deze lieten zien dat het samenvloeien van oliedruppels in water enorm vertraagd wordt door deeltjes toe te voegen, die als een bescherm laagje op het oppervlak van de druppels gaan zitten [2]. Tegenwoordig kunnen met oppervlakte-actieve moleculen, zogenaamde surfactants, zelfs thermodynamisch stabiele micro-emulsies worden gemaakt. Het algemeen heersende beeld is dan ook dat olie en water ontmengen, tenzij een stabilisator ('emulgator'), zoals deeltjes of surfactant, is toegevoegd.

Stabiele waterdruppels in olie

Onze verbazing was dan ook groot toen we na stevig ultrasoon mixen zeer stabiele emulsies vonden van water in het

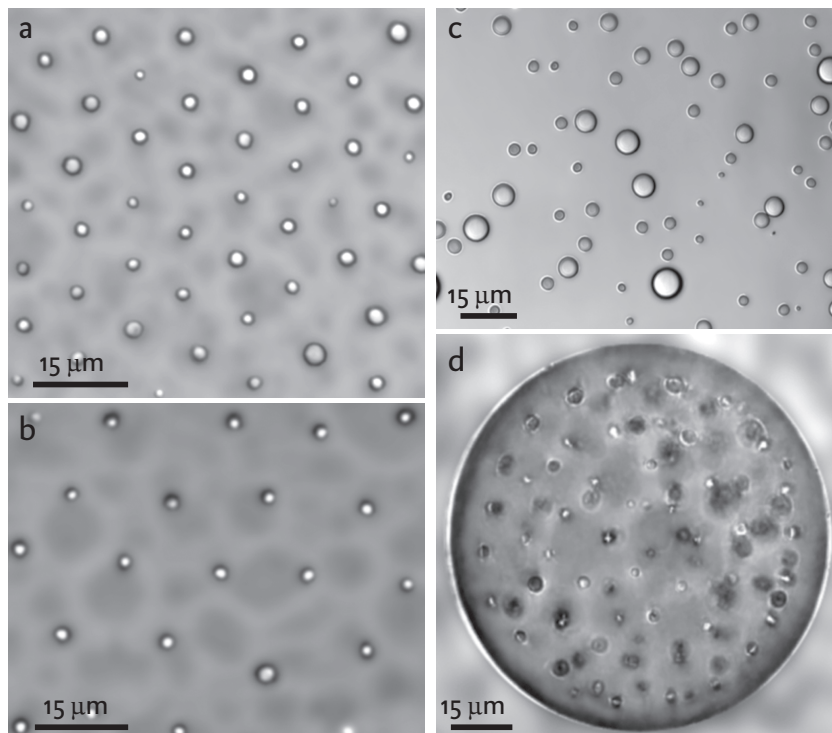
olie-achtige oplosmiddel cyclohexylbromide (CHB), zonder enige toevoeging van een stabilisator. Figuur 1 laat verschillende microscoopbeelden zien van de druppels. Door hun geringe grootte (1-2 micrometer in diameter) vertonen deze druppels een sterke thermische ('Brownse') beweging, waarbij ze elkaar zouden moeten ontmoeten en samenvloeien. In figuur 1a en 1b zien we echter waterdruppels in olie die een regelmatig kristal vormen met een roosterafstand die wel vijf maal groter is dan de diameter van de druppels. Sommige van deze kristallijne mengsels zijn nu meer dan anderhalf jaar oud en in die tijd zijn er geen druppels samengevloeid. We zien vergelijkbaar geordende druppels voor diverse andere oliën, mits de diëlektrische constante ϵ_o van de olie tussen de 4 en 10 ligt ($\epsilon_{CHB}=8$); de diëlektrische constante van water is veel groter, $\epsilon_w=80$. Omgekeerd vormen oliedruppels in water geen kristal, maar ze houden elkaar toch enkele maanden op afstand, zoals te zien is in figuur 1c. Ook worden soms complexere druppelstructuren gevormd, zie bijvoorbeeld in figuur 1d voor waterdruppels in een CHB-

druppel in water. Voor waterdruppels in meer polaire oliën ($\epsilon_o > 10$) of meer apolaire oliën ($\epsilon_o < 4$) vinden we in onze experimenten wel de verwachte ontmenging van olie en water.

Afstoting door lading

De grote roosterconstante van de kristallijne waterdruppelordeningen in oliën met $4 < \epsilon_o < 10$ duidt op een sterke druppel-druppelafstoting, die zich uitstrekt over wel 10 micrometer. We wijten deze afstoting aan de netto elektrische lading die de waterdruppels verkrijgen door het selectief opzuigen van ionen (die altijd in water en soms ook in olie aanwezig zijn, in dit geval voornamelijk H^+ en Br^-). Dat de druppels geladen zijn weten we door de beweging van individuele druppels in een aangelegd elektrisch veld te bekijken; we kunnen hieruit terugrekenen dat een druppel met een straal van, zeg, een micrometer netto typisch een paar honderd positieve elementaire ladingen bevat.

De reden dat waterdruppels ionen opzuigen uit de olie volgt uit de zelf-energie van de ionen. Deze zelf-energie is de (vrije) energie van een ion in het



Figuur 1 (a) Waterdruppels in CHB, (b) waterdruppels in CHB-decaline, (c) CHB-druppels in water, en (d) waterdruppels in een CHB-druppel in water. [3]

medium waarin het is geplaatst. In het algemeen is deze zelf-energie lager in een polaire omgeving, zoals water, dan in een apolaire omgeving, zoals olie. Immers, de dipolaire watermoleculen polariseren sterk in het elektrisch veld van een ion, schermen zo het veld af en verkleinen daarmee de zelf-energie. Beschouwen we positieve en negatieve ionen als bolletjes met een straal $a_{\pm}$ en een lading $\pm e$, dan geeft elementaire elektrostatica voor deze zelf-energie (in olie, dan wel water):

$$E_{\pm}^{o,w} = \frac{e^2}{2a_{\pm}\epsilon_{o,w}}$$

Deze uitdrukking laat zien dat de zelf-energie inderdaad kleiner is in water dan in olie (aangezien $\epsilon_w > \epsilon_o$), én dat het verschil tussen de zelf-energie in water en olie toeneemt voor kleinere ionen. Met andere woorden, in water mogen we niet alleen een hogere ionenconcentratie verwachten, maar ook meer kleine dan grote ionen. In de praktijk leidt dit tot een netto lading, omdat de positieve en negatieve ionen verschillende afmetingen hebben. Uiteraard is het olie-watmengsel globaal neutraal, zodat het water en de olie tegengesteld opladen.

Experimenteel zien we deze zoutmigratie van olie naar water in geleidbaarheidsmetingen. Het geleidend vermogen van olie zakt in zodra we het in contact brengen met bijvoorbeeld water of glycerol ($\epsilon = 42,5$ bij 25°C). Als

we dit vertalen naar de ionenconcentratie in de olie, dan kan deze gemakkelijk meer dan een miljoen maal lager zijn dan in water.

Poisson-Boltzmanntheorie

Om het ladingsmechanisme kwantitatief door te rekenen en om te begrijpen waarom de waterdruppels in olie alleen kristalliseren in een beperkt ϵ_o -interval, moeten we de elektrostatische effecten (ladingsscheiding, diëlektrisch grensvlak) combineren met energetische en entropische effecten (ionpartitionering, zelf-energie). We beschouwen hiertoe een plat olie-watergrensvlak in het vlak $z=0$, zodanig dat $\epsilon(z) = \epsilon_w$ voor $z < 0$ (water) en $\epsilon(z) = \epsilon_o$ voor $z > 0$ (olie). De nog onbekende concentratieprofielen van de positieve en negatieve ionen, $\rho_+(z)$ en $\rho_-(z)$, en de elektrische potentiaal $\psi(z)$ zijn met elkaar verbonden door de Poissonvergelijking:

$$\psi''(z) = -\frac{4\pi e}{\epsilon(z)}(\rho_+(z) - \rho_-(z)), \quad z \neq 0$$

waar een accent een afgeleide naar z aangeeft, en waar we in het rechterlid de ladingsdichtheid herkennen. Uit elementaire elektrostatica volgen tevens de randvoorwaarden

$$\psi'(\pm\infty) = 0; \quad \epsilon_w \psi'(0^-) = \epsilon_o \psi'(0^+),$$

die respectievelijk beschrijven dat er geen elektrisch veld is in de bulk en dat het veld bij het grensvlak een sprong maakt vanwege het polariteitsverschil tussen water en olie.

In thermisch evenwicht (bij kamertemperatuur T) zijn de concentraties gegeven door de Boltzmannverdeling (zie kader hieronder), waar ρ_w de ionenconcentratie in de bulk van het water is en waar we het nulpunt van de potentiaal gekozen hebben in bulk water ($\psi(-\infty) = 0$). Verder is $\beta = (k_B T)^{-1}$ met k_B de Boltzmann-constante.

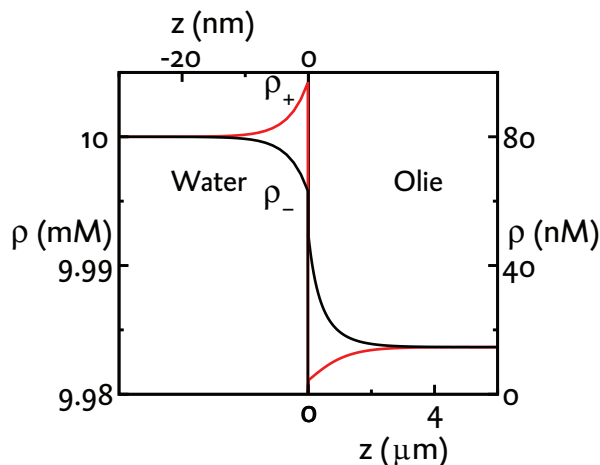
Door de Poissonvergelijking inclusief randvoorwaarden te combineren met de Boltzmannverdeling ontstaat een gesloten set vergelijkingen. In figuur 2 laten we de resulterende concentratieprofielen $\rho_{\pm}(z)$ zien voor $\epsilon_o = 5,6$, $\rho_w = 10,0 \text{ mM}$ (waarbij M staat voor mol per liter), $a_{-} = 0,33 \text{ nm}$ (typisch voor OH^- of Br^-), en $a_{+} = 0,28 \text{ nm}$ (voor H^+), waarbij we de assen hebben aangepast om de effecten rond het grensvlak duidelijk weer te kunnen geven. Allereerst zien we dat de ionen zich zo verdelen dat de concentratie in water een factor 10^7 groter is dan in olie. Dit is een rechtstreeks gevolg van de grotere zelf-energie in olie; voor onze parameters is dit verschil $17,9 k_B T$ en $15,2 k_B T$ voor respectievelijk de positieve en negatieve ionen. Daarnaast verdelen de positieve ionen zich door hun iets grotere zelf-energie anders dan de negatieve ionen, zodanig dat er meer positieve ionen in het water en meer negatieve ionen in de olie zitten. Omdat de bulkfasen neutraal zijn (geen veld, zie de randvoorwaarden) verzamelt de lading zich aan weerszijden van het grensvlak. De typische dikte van de geladen laagjes is echter heel verschillend aan weerszijden van het grensvlak: aan de waterzijde betreft het niet meer dan enkele nanometers (met een netto positieve lading) en aan de oliezijde meer dan een micrometer (met een netto negatieve lading). Het water heeft dus effectief een positieve oppervlakteladingsdichtheid ter grootte van

$$\sigma_w = e \int_{-\infty}^0 dz (\rho_+(z) - \rho_-(z)),$$

terwijl de compenserende negatieve

Boltzmannverdeling

$$\rho_{\pm}(z) = \begin{cases} \rho_w \exp[\mp e\beta\psi(z)], & z < 0; \\ \rho_w \exp[\mp e\beta\psi(z) - \beta(E_{\pm}^o - E_{\pm}^w)], & z > 0. \end{cases}$$



Figuur 2 Ionenconcentratie nabij het water-oliegrensvlak, voor $(a, a) = (0,28, 0,33)$ nm, $\epsilon_0 = 5,6$ en $\rho_w = 10$ mM.



Figuur 3 Perspexdeeltjes (rood) nabij een grensvlak van water en CHB-decaline [4].

lading zich in een diffuse wolk in de aangrenzende oliephase bevindt.

Kristallisatie

Wanneer we nu teruggaan naar de experimenteel gevonden waterdruppels in olie, dan is het niet verwonderlijk dat deze druppels, net als het platte water-oliegrensvlak, geladen zijn. Noemen we de straal van een druppel R , dan is de lading Ze van de druppel in goede benadering $Ze = 4\pi R^2 \sigma_w$. Zo vinden we voor $R = 1 \mu\text{m}$ dat $Z = +250$, in overeenstemming met de metingen. De druppels stoten elkaar op grote af-

stand af volgens een *screened Coulomb-potentiaal* $\propto (Ze)^2 \exp[-\kappa r]/\epsilon_0 r$, met $1/\kappa$ de zogeheten Debyelengte (de dikte van de diffuse, negatief geladen ionenwolk) in de oliephase. Onze berekeningen laten zien dat deze druppel-druppelafstoting alleen sterk genoeg is om tot kristallisatie te leiden in een klein ϵ_0 -interval, zoals ook experimenteel gevonden. We vinden namelijk dat de druppellading stijgt met ϵ_0 , terwijl de dikte van de afschermdende ionenwolk juist afneemt. Alleen op de gulden middenweg treedt kristallisatie op: de Debyelengte in olie moet groot genoeg zijn zodat druppels elkaar op grote afstand nog afstoten (dus ϵ_0 niet te groot), maar tegelijkertijd moet de druppellading ook groot genoeg zijn (dus ϵ_0 niet te klein), zodat de afstoting sterk genoeg is.

Onze berekeningen zijn dus volledig in overeenstemming met de experimentele waarnemingen, en bevestigen dat waterdruppels in olie door hun netto lading een stabiele emulsie kunnen vormen, zonder toevoeging van enige emulgator. In deze zin kunnen olie en water dus mengen!

Deeltjes aan olie-watergrensvlak

Niet al te apolaire oliën blijken ook zeer interessant te zijn als oplosmiddel voor geladen, hydrofobe 'colloïdale' deeltjes van enkele micrometers groot. Dit is met name het geval wanneer dit olie-colloïdmengsel in contact wordt gebracht met water: de micro-ionen prefereren het water, de grote geladen hydrofobe colloïden verblijven liever in olie, terwijl elektrostatische interacties lokale ladingsneutraliteit willen. Hierdoor zijn de micro-ionen en

de colloïden dus enigszins tot elkaar veroordeeld.

Het resultaat van deze competitie is te zien in figuur 3, een opname gemaakt met confocale microscopie. Aan de linkerzijde is het grensvlak tussen water en olie (in dit geval een CHB-decalinemengsel) te zien en aan de rechterzijde de rand van een colloïdaal kristal (roosterafstand ~ 20 micrometer) van perspexdeeltjes (2 micrometer diameter, $+450e$ lading, zeer hydrofoob).

Tegen het water-oliegrensvlak zien we een dichte monolaag zitten van collo-

René van Roij (1968) studeerde theoretische natuurkunde in Utrecht, deed zijn promotieonderzoek op AMOLF te Amsterdam, en was daarna enkele jaren als postdoc werkzaam in Lyon (Frankrijk) en Bristol (Engeland). In 1999 keerde hij als FOM-Springplanker terug naar Utrecht. Sinds 2006 is hij daar als UD verbonden aan het Instituut voor Theoretische Fysica. Zijn onderzoek richt zich op theoretische beschrijvingen van zachte gecondenseerde materie.



r.vanroij@uu.nl

Mirjam Leunissen (1979) promoveerde in 2007 bij Alfons van Blaaderen aan de Universiteit Utrecht, nu werkt ze als postdoc bij New York University (Center for Soft Matter Research).



Jos Zwanikken (1980) studeerde theoretische natuurkunde in Utrecht, en is momenteel onder begeleiding van René van Roij als promovendus verbonden aan het Instituut voor Theoretische Fysica in Utrecht.



Alfons van Blaaderen studeerde scheikunde, promoveerde en studeerde natuurkunde aan de Universiteit Utrecht. Hij was werkzaam als postdoc bij Bell labs en als groepsleider bij AMOLF. Vanaf 1999 leidt hij de groep Zachte Gecondenseerde Materie aan de Universiteit Utrecht. Zijn onderzoek richt zich op de synthese en bestudering van colloïdale modelsystemen met toepassingen in fundamentele gecondenseerde materie en fotonica.



iden, gescheiden van het kristal door een colloïd-vrije zone van wel 100 micrometer breed.

Een perspexdeeltje dat met een zogenaamd 'optisch pincet' vanuit het kristal naar het grensvlak wordt gesleept, rukt zich enkele micrometers ervoor los om tegen het grensvlak te springen. Door de Poisson-Boltzmanntheorie van hierboven zo uit te breiden dat ook de colloïden meegenomen worden, kunnen we deze verschijnselen verklaren met een mechanisme dat we dubbellaag-destructie noemen (met 'dubbellaag' bedoelen we de wolk van afschermende ionen rond een perspexdeeltje). De veel lagere zelf-energie in water, vergeleken met die in olie, heeft een 'aanzuigende' werking op de ionen in de dubbellaag nabij het water-oliegrensvlak. Op enkele Debyelengtes afstand van het grensvlak worden deze ionen dus naar het water gezogen, waardoor de dubbellaag zijn bolsymmetrie verliest. Als gevolg wordt het perspexdeeltje aangetrokken naar het grensvlak door zowel de polarisatielading op het grensvlak, als de weggezogen ionen. We berekenen dat de deeltjes in ons systeem met

zo'n $500 k_B T$ elektrostatisch aan het grensvlak gebonden worden. Dit verklaart de hoge deeltjesdichtheid aan het grensvlak en het wegspringen van deeltjes uit het optische pincet.

Onder bepaalde omstandigheden vormen de colloïden op het grensvlak een hoog geladen laag die het bulk-kristal wegduwt, zodat een colloïdvrije zone ontstaat. Onze metingen en Poisson-Boltzmannberekeningen van de dikte van deze laag, en de invloed van de zoutconcentratie hierop, zijn in goede overeenstemming [4][5].

Conclusies

De herverdeling van ionen over water en olie leidt voor enigszins polaire oliën ($4 < \epsilon_o < 10$) tot interessante elektrostatische effecten. De oplading van het water-oliegrensvlak kan er bijvoorbeeld toe leiden dat waterdruppels in olie elkaar zodanig afstoten dat ze zonder verdere toevoegingen een stabiele emulsie kunnen vormen. Dergelijke spontane ladingseffecten zijn ook van belang bij de stabilisatie van emulsies door deeltjes.

Nu is het in alle eerlijkheid maar zeer de vraag of dit inzicht daadwerkelijk

gebruikt kan worden om de crème op het nachtkastje stabiel en werkzaam te maken zonder emulgatoren. Het is waarschijnlijker dat het toegepast kan worden om elektronische inkt te verbeteren. In de beeldschermtoepassing van dit concept, waarop sinds kort een nationale kwaliteitskrant is te lezen, worden namelijk met veel moeite tegengestelde ladingen gecreëerd op pigmentdeeltjes in apolaire oliën. Door een iets meer polaire olie te gebruiken, verwachten we de beoogde ladingseffecten spontaan, waarbij tevens de stroom die gaat lopen te verwaarlozen valt. Zo wordt een kwaliteitskrant wellicht ook nog eens duurzaam.

Referenties

- 1 Publius Ovidius Naso, *Medicamina Faciei Femineae* (5 v.Chr.)
- 2 W. Ramsden, *Proc. Roy. Soc.* **72**, 156 (1903); S.U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **19**, 2001 (1907).
- 3 M.E. Leunissen et al., *PNAS* **104**, 2585 (2007)
- 4 M.E. Leunissen et al., *PCCP* **9**, 6405 (2007)
- 5 J. Zwanikken and R. van Roij, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 178301 (2007)