

神秘的皮克林乳液探索之旅 ——推荐一个化学科普实验

李覃*, 贾子瑶, 陈烨, 马铭泽, 李琳*, 黄涛

中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074

摘要: 皮克林乳液——一种由胶体尺寸固体颗粒稳定水油界面所形成的乳液——是科学研究和生活生产的热点话题。本文对“皮克林乳液”这一概念进行科普, 介绍了传统乳液和皮克林乳液的基本概念、形成原理、制备方法、实验室表征结果及在光催化等领域的应用等, 让大学生、青少年、幼小小学生乃至社会大众通过皮克林乳液体化学之美和化学之趣。

关键词: 皮克林乳液; 接触角; 光催化; 科普实验

中图分类号: G64; O6

A Journey into the Enigmatic World of Pickering Emulsion: A Chemical Science Popularization Experiment

Qin Li*, Ziyao Jia, Ye Chen, Mingze Ma, Lin Li*, Tao Huang

School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China.

Abstract: Pickering emulsion, an emulsion stabilized by colloidal solid particles at the water-oil interface, is a highly intriguing subject in scientific research, daily life, and industrial production. This paper aims to demystify the concept of “Pickering emulsion”. It delves into the fundamental principles, formation mechanisms, preparation techniques, laboratory findings, and applications in the field of photocatalysis. By doing so, it provides college students, teenagers, elementary school students, and even the general public with an opportunity to discover the beauty and wonders of chemistry through the lens of Pickering emulsion.

Key Words: Pickering emulsion; Contact angle; Photocatalysis; Science popularization experiment

1 引言

人们每天都会与乳液打交道, 例如, 牛奶、黄油、沐浴露、护肤霜等在本质上都是乳液体系。乳液(emulsion), 是由两种不相混溶的液体所构成的分散系统, 其中一种液体以极小的液滴形式分散在另一种液体中。通常, 其中一种液体是水或水溶液, 另一种则是与水不互溶的有机液体, 一般统称为“油”。乳液一般分为水包油(图1a)和油包水(图1b)两种类型, 其与多种因素有关, 包括油和水相的性质、油水体积比、乳化剂和添加剂的性质、温度等等。需要注意的是, 不管形成何种类型的有一定稳定性的乳液, 都要有乳化剂存在, 其作用在于使由机械分散所得的液滴不相互聚结。传统乳化剂可以是天然产物分子, 如蛋白质、树胶、皂素、磷脂等, 也可以是人工合成的两亲性表面活性剂分子, 分为阴离子型、阳离子型或非离子型。

收稿: 2023-06-13; 录用: 2023-10-08; 网络发表: 2023-11-07

*通讯作者, Emails: liqin0518@mail.scuec.edu.cn (李覃); lilinchem@126.com (李琳)

基金资助: 国家自然科学基金项目(21972171); 教育部民族院校应用化学专业虚拟教研室(PRBY19001); 中南民族大学研究生教育教学研究专项项目(YJS22099); 湖北省一流本科课程(YLKCS21004); 课程思政示范课程(KCSZX22013)

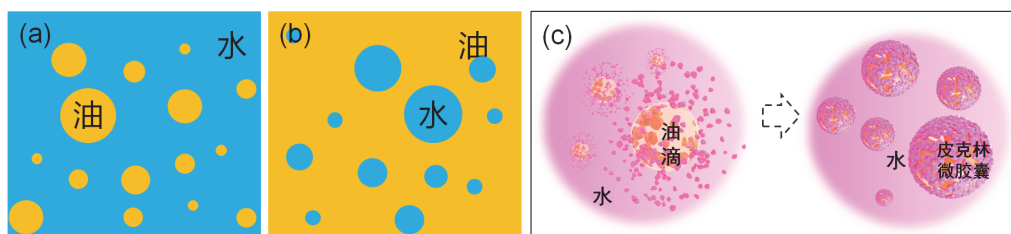


图1 传统乳液类型

(a) 水包油型乳液；(b) 油包水型乳液；(c) 由两亲性胶体颗粒稳定的皮克林乳液形成过程示意图

1907年，一位名叫皮克林(S. Pickering)的英国化学家发现，表面具有两亲性的胶体尺寸的固体颗粒也可以起到乳化剂的作用。它自发地排布在水油界面上，形成热力学稳定微胶囊，所得到的乳液体系被称作皮克林乳液^[1](图1c)。与传统乳液相比，皮克林乳液具有较高的热力学稳定性、较少稳定剂用量、颗粒可选种类较多、制备工艺简单、易于工业化等优点，可广泛应用于化妆品^[2-4]、食品^[5]、清洁用品^[6]、药品^[7]、大孔材料制备工艺^[8]、催化体系^[9]等。

为揭开皮克林乳液这一新型乳液的神秘面纱，本实验设计了一种简单的皮克林乳液制备方法，并面向不同知识储备人群，针对性地开发了系列科普活动方案。具体如下：(1) 面向化学类和非化学类大学生，进行实验教学，内容包括皮克林乳液形成原理、制备、表征等，时长设置为6-8课时；充分利用大学丰富的校园活动，吸引更多非化学专业大学生前来尝试制作；(2) 面向中小学生和幼儿，进行简单展示和趣味互动，激发他们对学习化学的兴趣和热情；(3) 面向社会大众，让化学从实验室走向生活，寻找实验室原料在生活中的替代品，让人们在家中就可以体验到皮克林乳液的制作和乐趣；帮助公众了解和正确认识化学，感受化学之美和化学之趣。

2 实验部分

2.1 实验原理

根据Finkle准则，皮克林乳液的类型和稳定性的关键参数是两亲性固体颗粒在油水界面的接触角 θ_{ow} ，即颗粒在水油界面上时，其通过三相接触点的指向水相的切线与水油界面之间的夹角^[10-12]。如图2所示：当 $60^\circ < \theta_{ow} < 90^\circ$ 时，易形成水包油(O/W)型微胶囊(图2a, 2c)，反之，当 $90^\circ < \theta_{ow} < 120^\circ$ 时，则将形成油包水(W/O)型微胶囊(图2b, d)，而当颗粒表面呈强亲水性($\theta_{ow} < 20^\circ$)或强疏水性($\theta_{ow} > 160^\circ$)时，则不能稳定皮克林乳液。图2e提供了三相接触角 θ_{ow} 与颗粒在水油界面上的吸附能之间的变化关系^[11]——吸附能越大，颗粒越具备稳定水油界面的能力。可见， θ_{ow} 越接近 90° ，颗粒越适合用作皮克林乳液乳化剂。

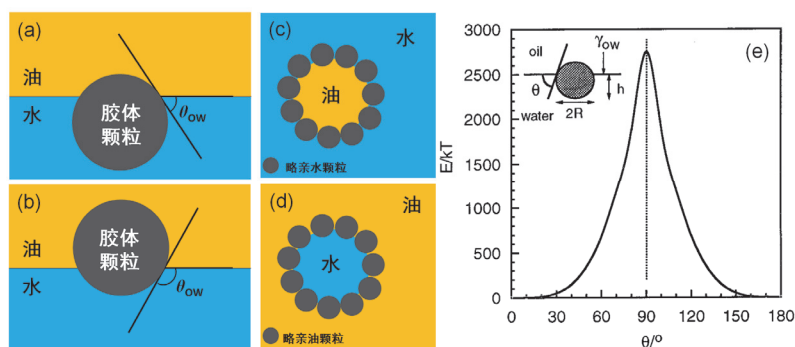


图2 (a, b) 胶体颗粒与水、油界面之间的界面张力及接触角示意图；(c) “水包油”型皮克林乳液示意图；(d) “油包水”型皮克林乳液示意图；(e) 固体-水-油三相接触角 θ_{ow} 与颗粒在水油界面上的吸附能之间的变化关系^[11]

本实验利用亲水基团和疏水基团并存的磺酸基偶氮染料分子修饰强亲水性TiO₂纳米颗粒,使其具备一定两亲性,即水油接触角达到合适数值,从而直接乳化染料水溶液(水相)和不相溶有机溶剂液体石蜡(油相),构建稳定的皮克林微胶囊^[9]。为了便于非化学背景人群理解,将染料分子结构比喻成一个小蝌蚪,如图3所示,头部亲水,尾部疏水(又称亲油),染料通过亲水基团(头部)与亲水性TiO₂纳米颗粒相连,露出亲油基团(尾部),则赋予TiO₂纳米颗粒表面一定的两亲性,满足充当水油界面稳定剂(又称乳化剂)的条件。

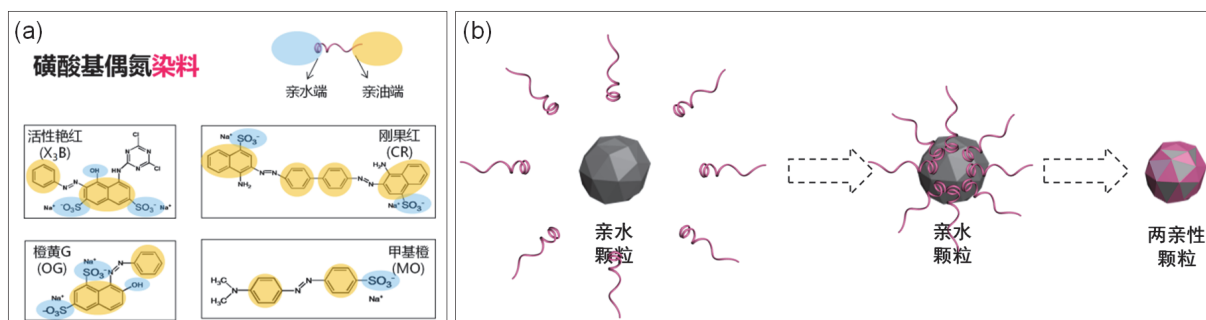


图3 (a) 4种磺酸基偶氮染料的分子结构式和分子简化模型;
(b) 染料分子修饰亲水颗粒赋予其两亲性过程示意图

2.2 实验试剂及材料

实验所用的试剂及材料详见表1。

表1 实验所用试剂及材料

主要试剂	纯度/规格	生产厂家
TiO ₂ 粉末	99.9%	北京国创高能科技有限公司
活性艳红	25 g	中国远航试剂厂
甲基橙	25 g	国药集团化学试剂有限公司
橙黄G	≥ 80.0%	中国远航试剂厂
刚果红	25 g	中国远航试剂厂
液体石蜡	≥ 99%	国药集团化学试剂有限公司

2.3 实验仪器

实验所用仪器见表2。

表2 实验所用仪器

仪器	型号	生产厂家
分析电子天平	ME204	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9123A	上海精宏仪器有限公司
光学显微镜	CX31	日本奥林巴斯
接触角测量仪	JC2000D1	上海中晨数字技术设备有限公司
离心机	TGL-16C	上海安亭科学仪器厂
摇床	HY-4A	常州澳华仪器有限公司
智能静音超声波清洗机	XM-400UVF	小美超声仪器(昆山)有限公司

2.4 实验步骤

2.4.1 皮克林乳液的配制

在实验室中配制皮克林乳液的过程如图4所示。需要准备的材料有：一定浓度的染料水溶液(水相)，液体石蜡(油相)，TiO₂粉末(胶体颗粒)。以染料橙黄G为例，具体配制过程为：称取30 mg TiO₂粉末置于50 mL离心管中，加入30 mL橙黄G染料溶液(50 mg·L⁻¹)，混匀后超声分散5 min，再置于摇床进行避光振荡30 min。结束后，加入6 mL石蜡油，盖上盖子，沿上下方向剧烈摇动5 min，即完成乳化过程。离心管上层乳白色液体即为皮克林乳液。在一定体积的水和油混合体系中，需要加入合适质量的粉末方可形成理想的皮克林乳液。如图5所示，如若粉末过少，则无法包覆所有的油滴，使得油相过量；如若粉末过多，多余的粉末则会分散在水相中，造成水相浑浊。通过观察乳液状态，不断调节和优化油相、水相和固体颗粒三组分的相对比例。针对4种不同的染料(活性艳红，甲基橙，刚果红，橙黄G)，我们得到了各组分的最优配比，用于制备皮克林乳液，见表3。



图4 皮克林乳液制备流程图(以甲基橙染料为例)



图5 粉末、油相和水相在不同配比情况下所制备出的皮克林乳液照片(以活性艳红染料为例)

表3 实验试剂配比

染料	染料浓度/ (mg·L ⁻¹)	粉末质量 : 油相体积 : 水相体积	粉末质量/ mg	油相体积/ mL	水相体积/ mL
活性艳红	80	50 : 3 : 20	50	3	20
甲基橙	12	7 : 1 : 7	28	4	28
刚果红	100	6 : 3 : 10	18	9	30
橙黄G	50	5 : 1 : 5	30	6	30

2.4.2 仪器表征

首先，采用光学显微镜观察皮克林乳液的微观形貌。将乳液滴加到载玻片上，在光学显微镜下观察，可以看到许多稳定的液泡(图6a)，它们的直径在70 μm左右，与一根头发丝的直径差不多大。由于这些液泡表面颗粒很小，光可以透过它们，所以液泡看上去是透明的。光学显微镜常用于中小学所设立的自然、生物、化学等课堂上，因此，针对本实验所制备出的乳液进行相关观察，完全可以在中小学进行。此外，还可以让中小学生们通过观察头发丝，与乳液中的液泡大小进行对比，从而认识“微米”(即百万分之一米)的概念，走近微观世界。

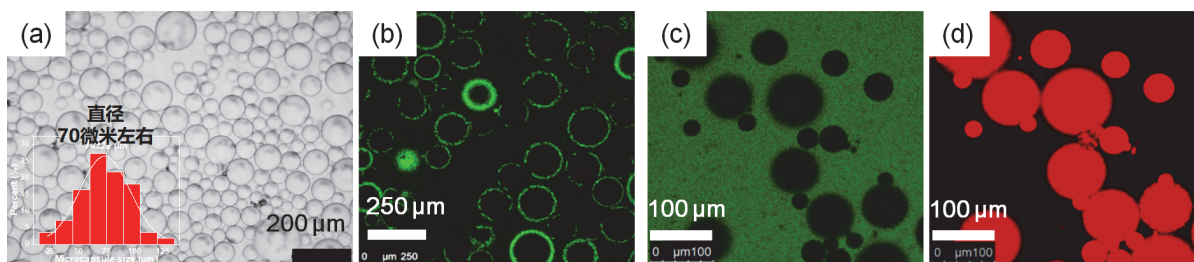


图6 (a) 光学显微镜下皮克林乳液的液泡照片; (b-d) 荧光共聚焦显微镜下皮克林乳液的照片

当用荧光染料分别标记 TiO_2 颗粒、水相和油相时，在荧光共聚焦显微镜下可以看到，荧光剂标记的 TiO_2 纳米颗粒呈现球状，证明光学显微镜下透明的液泡表面确实包裹着一层 TiO_2 颗粒(图6b)。然后，用水溶性的钙黄绿素标记水相，发现液泡外的液体显绿色(图6c)，再用尼罗红标记油相，发现液泡内显红色(图6d)，这说明油相位于水相内部，所形成的是水包油型皮克林乳液。

分别将200 mg TiO_2 粉末和修饰有染料分子的 TiO_2 粉末压成薄片，利用接触角仪测试固体-水-油三相接触角^[13]，考察 TiO_2 被染料分子修饰前后的表面性质。结果显示，纯 TiO_2 的三相接触角为 43° (图7a)，说明其具有典型的亲水特性；而经染料表面修饰后，三相接触角明显增大至 61° (图7b)，相应的，颗粒在水油界面上的吸附能成倍增长(图7c)，这说明染料的修饰使得 TiO_2 颗粒具备了一定两亲性，稳定乳液的能力增强^[11]。

为了使没有化学基础的公众更轻松的理解“两亲性颗粒”的概念，可以将皮克林乳液进行离心破乳来观察粉末所处位置。无论用哪种染料制备的皮克林乳液，均可以进行这个实验。为了便于观察，我们选用色彩更为鲜明的活性艳红染料所制备的皮克林乳液进行离心破乳。正常情况下，水中的粉末在离心力的作用下沉到底部(图7d)；然而，将乳液离心破乳后发现，大部分粉末并没有沉底，而是位于水油之间(图7e)，这就从宏观上证明了，乳液中的颗粒具备一定两亲性，即，既能分散在水中，又能分散于油中。

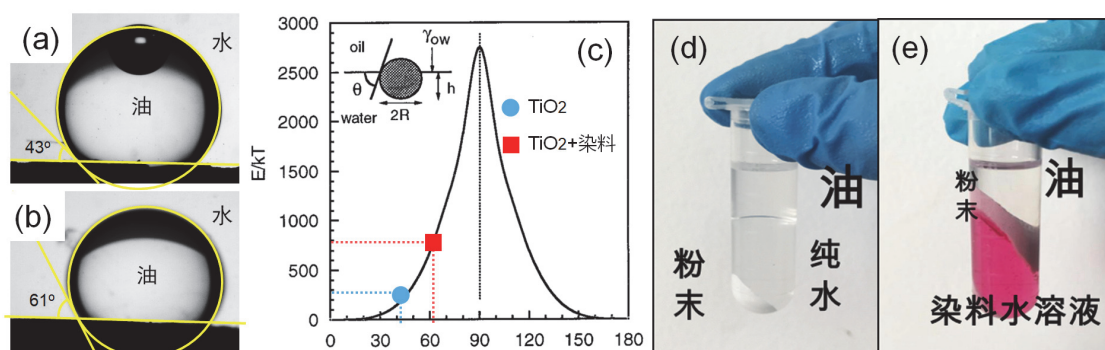


图7 染料修饰前(a)和修饰后(b) TiO_2 颗粒的固体-水-油三相接触角; (c) 固体-水-油三相接触角 θ_{ow} 与颗粒在水油界面上的吸附能之间的变化关系^[11]; 普通粉末的油水体系(d)和皮克林乳液(e)经过离心后的照片对比图

3 应用

本实验所制备的皮克林乳液可以直接用于光催化降解印染废水。印染废水的主要成分是水溶性好的磺酸基偶氮染料人工色素，难以自然降解，对水体环境有害。将染料和光催化剂颗粒制成皮克林乳液，置于光照下，可以通过光催化技术实现染料快速降解褪色。

如图8a所示，将刚果红染料修饰的颗粒制成的皮克林乳液放在模拟太阳光(氙灯)下照射，可以观察到颜色逐渐变浅，直至褪色。这是因为 TiO_2 是一种半导体光催化剂，在光照下将被激发出电子和

空穴，与氧气和水分子反应，生成带有强氧化性的超氧自由基和羟基自由基。这些自由基将染料分子氧化降解，从而实现印染废水净化。刚果红染料在皮克林乳液体系(v)、粉末分散体系(iv)、薄膜体系(iii)、含油无催化剂体系(ii)和不含油无催化剂体系(i)中的降解曲线如图8b所示，可以看出染料在皮克林乳液体系中降解效果最为显著^[9]。这是因为在乳液中，颗粒高度分散，不会发生团聚，从而具有更大的比表面积和更多反应活性位点。此外，我们还提取出皮克林乳液在光照1 h后其油相内部的物质进行质谱分析，检测到了一些降解中间产物，主要成分为苯并杂环类羧酸衍生物，如香豆素、苯酐、苯酞等(图8c)，这说明皮克林乳液中的油相能够萃取染料降解过程中所产生的脂溶性中间产物，有利于工业回收再利用，具有较高经济价值(图8d)。

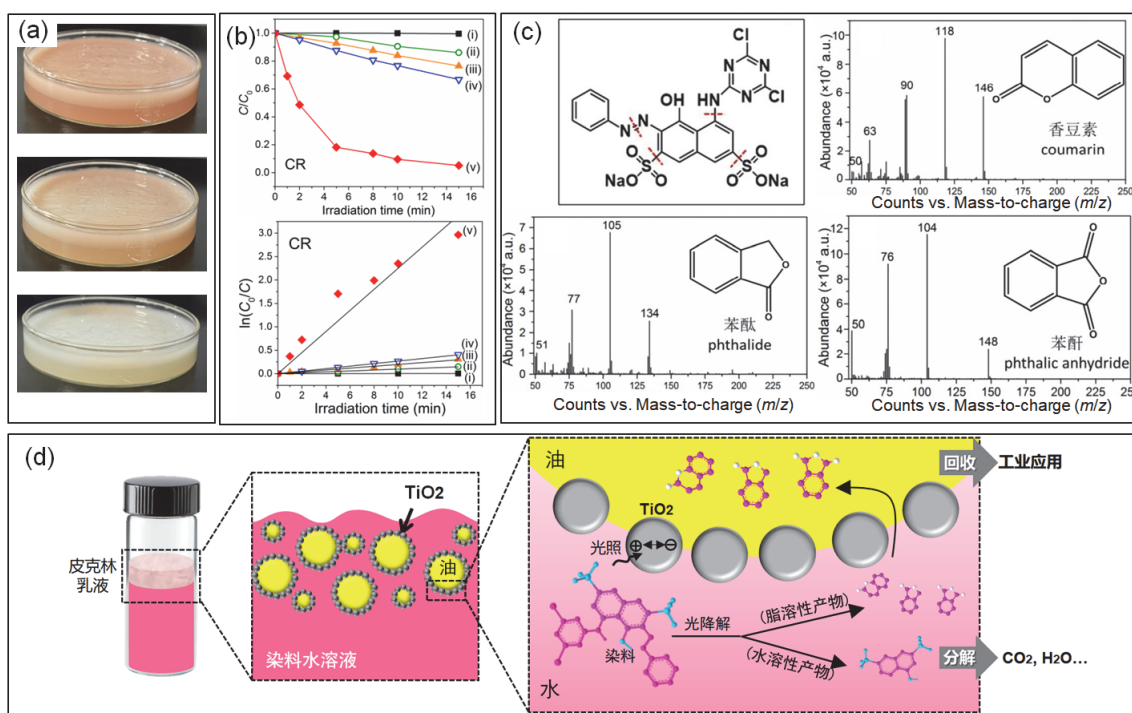


图8 (a) 刚果红染料修饰TiO₂所制备的皮克林乳液在光照下的脱色过程照片；
(b) 刚果红染料在皮克林乳液体系(v)、粉末分散体系(iv)、薄膜体系(iii)、含油无催化剂体系(ii)和不含油无催化剂体系(i)中的降解曲线；(c) 活性艳红染料的分子结构式及其在皮克林乳液油相中的降解中间产物质谱图；(d) 皮克林乳液降解染料及其回收脂溶性中间产物机理图

除了净化污水之外，皮克林乳液还有许多其他应用，例如在化妆品中，日本资生堂的一款防晒霜就用到了皮克林乳液^[2]；在食品中，皮克林乳液可作为脂肪代替品，代替黄油进行烘焙^[14,15]；生活中常用的洗涤剂中，用皮克林乳液制成的洗涤剂是由颗粒代替表面活性剂分子，不仅有更好的去污效果，而且更加环保^[6]。此外，皮克林乳液还在医药行业^[7]、制造业^[8]、传感工业^[16]等方面均有应用价值和前景，是当今的研究热点。

可见，通过对皮克林乳液的了解，可以帮助社会大众了解和正确认识化学，感受化学对社会发展的贡献。

4 科普展示和互动方案

本实验以提高学生化学素养和弘扬科学精神为设计理念，将科学研究成果、实验教学和生活可取材料相结合，通过对皮克林乳液的科普宣传，来启迪创新。本实验操作简便，普适性强，可以在

大学、中小学乃至社区广场中展开，对科学抱有好奇心、期待新知识的人群都可以参与。

4.1 面对本科生

本作品原理易懂，实验时长适中，操作简单，成本低廉，条件友好，适合设置课堂实验教学，内容包括形成原理、制备、仪器表征、性能测试等，时长可设置为6–8课时。另外，还可以充分利用大学丰富的校园活动，如科技文化节、化学实验周等活动，以摆台的形式吸引非化学专业本科生进行尝试操作，体验化学乐趣。今后还可以进一步面向非化学类大学生设立相关实验教学，拓展其知识面，锻炼其动手能力和科学思维。

4.2 面对中小學生

走向户外，让小学生和幼儿园小朋友听取志愿者讲解皮克林乳液形成原理，并亲手制备皮克林乳液，通过有趣的互动问答，激发小朋友们的科学兴趣；还可以走进高中课堂，借助已有条件(如光学显微镜等)，让中学生通过制备和观察有趣的皮克林乳液，深入理解科学实验的现象和设立思路，通过科普实验助力青少年爱化学、学化学。

4.3 面对大众

面向社会大众，让化学从实验室走向生活。例如，用磨碎的粉饼代替 TiO_2 颗粒，用花生油代替石蜡油，用彩虹糖提取色素代替染料，让人们在家中就可以体验到皮克林乳液的制作过程。这是因为粉饼原料所用颗粒细腻，符合胶体尺寸范畴，花生油与水不互溶，可做油相，彩虹糖所用色素，如日落黄、诱惑红等，均属于磺酸基偶氮染料，符合本实验原理(图9)。当然，生活中还有其他原料，等待公众的发掘。不同原料所适用的油-水-颗粒配比不同，需要人们通过简单的实验，摸索最佳配比，使得水相澄清，油相全部变成乳液相。在整个探索过程中，引发大众思考，培养成就感，并激发其对化学的正确认识和兴趣。

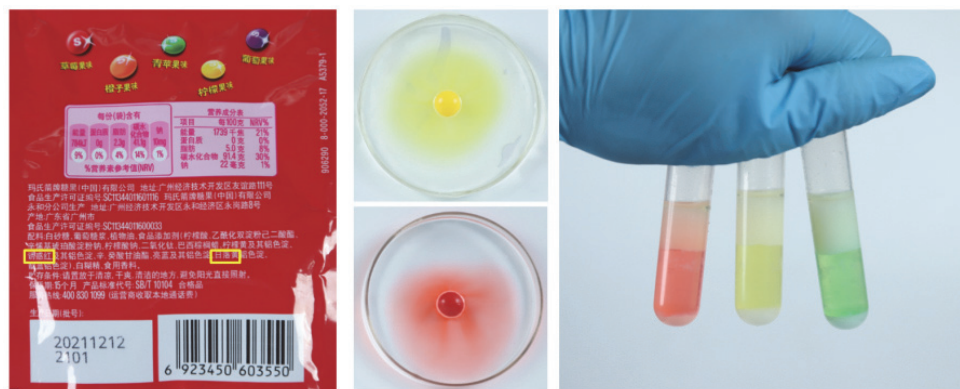


图9 用生活可取材料制作皮克林乳液

5 结语

本科普实验将科学研究成果、实验教学和生活中可取材料相结合，安全、有趣、易操作，将皮克林乳液的形成原理和制备过程设计成不同的科普方案，适合各类人群参与，展示化学之美、化学之趣，具有良好的创新性。同时，通过让参与者制作皮克林乳液，观察乳液光催化降解和化学红绿灯等色彩变化现象，增强实验的视觉效果。设计梯度展示和互动环节，多方位展现化学的美丽与魅力，帮助公众了解和正确认识化学，激发青少年学习化学的兴趣和热情。

参 考 文 献

- [1] Pickering, S. U. *J. Chem. Soc. Trans.* 1907, 91, 2001.

- [2] 陈凤凤, 陶胜男, 龚穗菁, 张圣伟, 孙亚娟, 杨成, 李云兴. 日用化学工业, **2021**, *51* (2), 89.
- [3] Marto, J.; Gouveia, L. F.; Chiari, B. G.; Paiva, A.; Isaac, V.; Pinto, P.; Simões, P.; Almeida, A. J.; Ribeiro, H. M. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *80*, 93.
- [4] 白瑞雪, 豆荣昆, 薛龙辉, 孟世昕, 谢春燕, 郭婷, 孟涛. 日用化学工业, **2016**, *46* (10), 585.
- [5] Xia, T. H.; Xue, C. H.; Wei, Z. H. *Trends Food Sci. Tech.* **2021**, *107*, 1.
- [6] Liu, B.; Li, T.; Wang, W. Y.; Sagis, L. M. C.; Yuan, Q. P.; Lei, X. G.; Cohen Stuart, M. A.; Li, D.; Bao, C.; Bai, J.; *et al.* *Nat. Sustain.* **2020**, *3* (6), 448.
- [7] Mwangi, W. W.; Lim, H. P.; Low, L. E.; Tey, B. T.; Chan, E. S. *Trends Food Sci. Tech.* **2020**, *100*, 320.
- [8] Schroder, A.; Sprakel, J.; Schroen, K.; Berton-Carabin, C. C. *Soft Matter* **2017**, *13* (17), 3190.
- [9] Li, Q.; Zhao, T. T.; Li, M.; Li, W. T.; Yang, B.; Qin, D. R.; Lv, K. L.; Wang, X.; Wu, L. M.; Wu, X. F.; *et al.* *Appl. Catal. B* **2019**, *249*, 1.
- [10] Destribats, M.; Gineste, S.; Laurichesse, E.; Tanner, H.; Leal-Calderon, F.; Heroguez, V.; Schmitt, V. *Langmuir* **2014**, *30* (31), 9313.
- [11] Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir* **2000**, *16*, 8622.
- [12] Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H.; Junk, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45* (12), 2780.
- [13] 黄才利, 陈冰钰, 关凯中. 一种部分相溶液液体体系的三相接触角测量方法及其应用: 中国, CN 113029870 A[P]. 2021-06-25.
- [14] Feng, X.; Sun, Y. J.; Yang, Y. Y.; Zhou, X.; Cen, K. Y.; Yu, C.; Xu, T.; Tang, X. Z. *LWT-Food Sci. Tech.* **2020**, *122*, 109025.
- [15] Feng, X.; Dai, H. J.; Ma, L.; Yu, Y.; Tang, M.; Li, Y.; Hu, W. J.; Liu, T. W.; Zhang, Y. H. *Foods* **2019**, *8* (10), 479.
- [16] Laquerbe, S.; Carvalho, A.; Schmutz, M.; Poirier, A.; Baccile, N.; Ben Messaoud, G. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *600*, 23.