

分类号：O648

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220620130

Pickering-Janus 乳状液及相变微胶囊的制备
Preparation of Pickering-Janus emulsion and its
phase change microcapsules

学生姓名： 马兴涛

指导教师： 许茂东（教授）

专 业： 化学

研究方向： 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：马兴涛

日期：2025年5月10日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：马兴涛

指导教师签名：许茂东

日期：2025年5月10日

日期：2025年5月10日

Pickering-Janus 乳状液及相变微胶囊的制备

摘 要

近年来, 基于固体颗粒稳定的 Pickering 乳状液体系在科学研究领域引起了广泛的关注。相较于表面活性剂稳定的乳状液体系, Pickering 乳状液体系在安全性、稳定性和刺激响应性等方面表现更优异, 使其在食品技术、化妆品、石油回收和药物输送等领域展现出广阔的应用前景。此外, 研究者们还以 Pickering 乳状液为模板, 制备了具有多孔结构或刺激响应性材料的胶体颗粒壳微胶囊, 进一步拓展了 Pickering 乳状液的应用范围。

基于制备 Pickering 乳状液所用颗粒的性质差异, 可将颗粒分为: 无机固体颗粒、高分子自组装颗粒、Janus 颗粒和天然颗粒等。其中, 天然颗粒乳化剂, 因其具有高比表面积、易于改性和良好的生物相容性等优点, 被广泛应用于 Pickering 乳状液的制备。然而, 在现有的文献报道中, 绝大多数天然颗粒乳化剂制备过程复杂, 还需进行原位亲疏水化改性处理, 为其实际应用造成了阻碍。

在此背景下, 本课题旨在开发一种无需改性的天然颗粒乳化剂, 并研究其不同乳状液体系中的界面特性, 从而为天然颗粒乳化剂的开发和应用提供实验依据与理论指导。

本文主要得到了以下三个结论。

(1) 发现了一种天然 Janus 颗粒乳化剂-菠萝蜜内种皮颗粒, 并初步探究了其稳定机制。

众所周知, 只有具备足够双亲性的颗粒才能单独稳定 Pickering

乳状液。然而，天然颗粒通常只表现单亲水性或单亲油性，因此需要对其进行改性以使其具备双亲性。研究表明，菠萝蜜内种皮颗粒本身具备平衡的双亲性，并且其水合粒子还具有较强的带电性，这两种属性使其无需表面改性处理便可在极低的颗粒浓度下，稳定烷烃、芳香烃、植物油和酯类油脂与水形成的乳状液体系。此外，菠萝蜜内种皮颗粒适用于 pH 为 3-10 的水相体系，具有较宽的使用范围。本发现不仅为天然颗粒乳化剂的开发提供了实验依据，还符合绿色化学的发展理念。

(2) 用菠萝蜜内种皮颗粒制备出了新型 Pickering-Janus 相变乳状液。

目前，Janus 乳状液的研究主要集中在 $(W_1+W_2)/O$ 或 $(O_1+O_2)/W$ 型上。本文借助菠萝蜜内种皮颗粒，抑制了固体石蜡 (s) 从 Janus 乳状液液滴表面脱落，从而制备出了 Pickering-Janus 相变乳状液。实验结果表明，通过调控油相中两种组成极性和密度偏差，可以制备出 $(O+S)/W$ 和 $(S+O)/W$ 型 Janus 相变乳状液。本研究不仅为相变材料在乳状液界面的封装机制提供了实验依据，还扩展了环境友好型天然粒子乳化剂在 Janus 乳状液体系中的应用。

(3) 用 CTAB 改性的纳米 SiO_2 颗粒作为壳材，固体石蜡作为芯材，制备出了 Pickering 相变微胶囊。

将 2 wt.% 的 SiO_2 分散于 1 倍临界胶束浓度 (cmc) 的 CTAB 水溶液中时，其稳定的石蜡/水 Pickering 乳状液呈现较好的流动性和稳定性。乳状液干燥后的 SEM 图像证实了，石蜡相变微胶囊的成功制备。

此外，通过调整乳状液的制备条件和油水质量比，可实现对相变微胶囊的尺寸有效控制。

关键词：颗粒乳化剂，双亲性，Pickering 乳状液，Janus 乳状液，相变微胶囊

PREPARATION OF PICKERING-JANUS EMULSION AND PHASE CHANGE MICROCAPSULES

ABSTRACT

In recent years, Pickering emulsion systems stabilized by solid particles have attracted extensive attention in scientific research. Compared to surfactant-stabilized emulsions, Pickering emulsions demonstrate superior safety, stability, and stimulus responsiveness, making them highly promising for applications in food technology, cosmetics, petroleum recovery, and drug delivery. Furthermore, researchers have used Pickering emulsions as templates to fabricate colloidal particle-shell microcapsules with porous structures or stimulus-responsive materials, further expanding the potential applications of Pickering emulsions.

Depending on the properties of the particles used for stabilizing Pickering emulsions, they can be categorized into inorganic solid particles, polymer self-assembled particles, Janus particles, and natural particles. Among these, natural particle emulsifiers have gained considerable interests due to their high specific surface area, ease of modification, and excellent biocompatibility. However, in most reported studies, the preparation process of natural particle emulsifiers is complex,

which often requires in situ hydrophobic modification, and them significantly limits their practical applications.

Against this background, this study aims to develop a natural particle emulsifier that does not require modification and to investigate its interfacial properties in different emulsion systems, thereby providing experimental evidence and theoretical guidance for the development and application of natural particle emulsifiers.

This study draws the following three main conclusions:

(1) Discovery of a natural Janus particle emulsifier—jackfruit inner seed coat particles and preliminary investigation of its stabilization mechanism.

It is well known that only particles with sufficient amphiphilicity can stably form Pickering emulsions on their own. However, natural particles typically exhibit either hydrophilicity or hydrophobicity, necessitating modification to impart amphiphilicity. This study demonstrates that the seed coat particles of jackfruit inherently possess balanced amphiphilicity, and their hydrated particles also exhibit strong charge characteristics. These two properties enable the particles to stabilize emulsions formed by alkanes, aromatic hydrocarbons, vegetable oils, and ester oils with water at extremely low particle concentrations, without the need for surface modification. Additionally, jackfruit inner seed coat particles are applicable in aqueous systems with a pH range of 3–10, demonstrating

broad usability. This discovery not only provides experimental evidence for the development of natural particle emulsifiers but also aligns with the principles of green chemistry.

(2) Preparation of novel Pickering-Janus phase change emulsions using jackfruit inner seed testa particles.

Currently, research on Janus emulsions mainly focuses on $(W_1+W_2)/O$ or $(O_1+O_2)/W$ types. In this study, jackfruit inner seed testa particles were utilized to prevent solid paraffin (S) from detaching from the surface of Janus emulsion droplets, thereby successfully preparing Pickering-Janus phase-transition emulsions. Experimental results indicate that by modulating the polarity and density deviation of the two oil-phase components, $(O+S)/W$ and $(S+O)/W$ type Janus phase-transition emulsions can be obtained. This study not only provides experimental evidence for the encapsulation mechanisms of phase change materials at emulsion interfaces but also broadens the application of environmentally friendly natural particle emulsifiers in Janus emulsion systems.

(3) Preparation of Pickering phase-change microcapsules using CTAB modified nano-SiO₂ particles as the shell material and solid paraffin wax as the core material.

When 2 wt.% SiO₂ was dispersed in a 1 cmc (critical micelle concentration) CTAB aqueous solution, the resulting stable paraffin wax-in-water emulsion exhibited excellent fluidity and stability. SEM

images of the dried emulsion confirmed the successful preparation of phase change microcapsules containing solid paraffin wax. Moreover, by adjusting the preparation conditions of the emulsion and the oil-to-water mass ratio, effective control over the size of the phase change microcapsules can be achieved.

KEY WORDS: Particle emulsifier, Amphiphilicity, Pickering emulsion, Janus emulsion, Phase change microcapsule

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目 录.....	VIII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 Pickering 乳状液.....	1
1.2.1 Pickering 乳状液的概述	1
1.2.2 颗粒性质对 Pickering 乳状液制备的影响	4
1.2.3 Pickering 乳状液在相变微胶囊制备中的应用	5
1.3 Janus 乳状液	7
1.3.1 Janus 乳状液的概述.....	7
1.3.2 Janus 乳状液的应用.....	8
1.4 本课题的研究目的及意义	10
第 2 章 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 Pickering 乳状液及其稳定机制探究	12
2.1 引言	12
2.2 实验材料	13
2.3 实验仪器	13
2.4 实验方法	14
2.4.1 菠萝蜜内种皮正反面的宏观和微观形貌的表征.....	14
2.4.2 菠萝蜜内种皮颗粒的制备.....	14
2.4.3 菠萝蜜内种皮颗粒的基本表征.....	14
2.4.4 菠萝蜜内种皮颗粒灰分的分析.....	15
2.4.5 菠萝蜜内种皮颗粒 Zeta 电位及粒径分布的测定	16
2.4.6 菠萝蜜内种皮颗粒上清液粘度的测定.....	16
2.4.7 菠萝蜜内种皮颗粒上清液表面张力与正癸烷界面张力的测定..	16
2.4.8 菠萝蜜内种皮及其颗粒的接触角测试.....	18
2.4.9 菠萝蜜内种皮颗粒的化学成分的分析.....	18
2.4.10 乳状液的制备.....	18

2.4.11	乳状液的宏观和微观表征.....	19
2.4.12	乳状液干燥后的形貌表征.....	19
2.4.13	乳状液类型的鉴别及能谱分析.....	20
2.5	结果与讨论	20
2.5.1	菠萝蜜内种皮颗粒稳定的乳状液.....	20
2.5.2	菠萝蜜内种皮颗粒的基本表征.....	27
2.5.3	乳状液类型的鉴定.....	29
2.5.4	乳状液稳定机制的探究.....	32
2.5.5	菠萝蜜内种皮颗粒乳化剂的普适性.....	44
2.5.6	菠萝蜜外种皮乳化能力的探究.....	52
2.6	本章小结	55
第 3 章	菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 (O+S)/W 和 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液	56
3.1	引言	56
3.2	实验材料	57
3.3	实验仪器	57
3.4	实验方法	58
3.4.1	不同油相体系中的界面相变现象.....	58
3.4.2	不同油相体系的热物理表征.....	58
3.4.3	乳状液的制备.....	59
3.4.4	乳状液的宏观和微观表征.....	60
3.4.5	乳状液干燥后的形貌表征.....	60
3.5	结果与讨论	60
3.5.1	不同油相体系中的界面相变现象.....	60
3.5.2	不同油相体系的热物理表征.....	61
3.5.3	菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 Janus 相变乳状液.....	66
3.6	本章小结	73
第 4 章	Pickering 相变微胶囊的制备	74
4.1	引言	74
4.2	实验材料	74
4.3	实验仪器	75

4.4	实验方法	75
4.4.1	纳米 SiO ₂ 颗粒的基本表征	75
4.4.2	纳米 SiO ₂ 颗粒 Zeta 电位及粒径分布的测定	76
4.4.3	乳状液的制备	76
4.4.4	乳状液的宏观和外观表征	77
4.4.5	乳状液干燥后的形貌表征	77
4.5	结果与讨论	78
4.5.1	菠萝蜜内种皮颗粒稳定的石蜡/水乳状液	78
4.5.2	纳米 SiO ₂ 的基本表征	80
4.5.3	纳米 SiO ₂ 颗粒/CTAB 共同稳定的正癸烷/水乳状液	82
4.5.4	纳米 SiO ₂ 颗粒/CTAB 共同稳定的石蜡/水乳状液	93
4.6	本章小结	100
第 5 章	结论与展望	101
5.1	结论	101
5.2	展望	102
参考文献		103
附录	攻读学位期间发表的学术成果目录	121
致谢		122

第 1 章 绪论

1.1 引言

乳状液在医药^[1-6]、化妆品^[7-12]、农药乳剂^[13-17]、原油开采及输送^[18-21]、含油废水处理^[22-25]、纺织工业^[26-29]，以及制革工业^[30-34]等领域的广泛应用潜力，引起了研究者极大的兴趣。

根据乳状液稳定机制的不同，可将乳状液分为传统乳状液^[35]和 Pickering 乳状液^[36]。传统乳状液通常被视为一种热力学不稳定的体系，其稳定主要依赖于表面活性剂降低油水界面张力实现。而 Pickering 乳状液的稳定主要依赖于，吸附于油水界面的固体颗粒形成的壁垒。由于双亲性的固体颗粒在油水界面上具有较大的吸附能，从而能够有效防止乳状液液滴的聚并，因此 Pickering 乳状液的稳定性要强于传统乳状液^[37]。

此外，按照乳状液组成和结构的不同，可将乳状液大致分为普通乳状液 (O/W ^[38]和 W/O ^[39])、多重乳状液 ($W/W/W$ ^[40]、 $O/W/O$ ^[41, 42]、 $W/O/W$ ^[43, 44]和 $G/W/O$ ^[45] 等) 和 Janus 乳状液 ($(W_1+W_2)/O$ ^[46]、 $(O_1+W)/O_2$ ^[47, 48]和 $(O_1+O_2)/W$ ^[49-51])。下面本文将对 Pickering 乳状液和 Janus 乳状液进行简单的介绍。

1.2 Pickering 乳状液

1.2.1 Pickering 乳状液的概述

在 1904 年，Ramsden^[52]首次提出了固体颗粒能够吸附在油水界面上，从而起到稳定乳状液的作用。随后，在 1907 年，Pickering^[53]系统地描述了固体颗粒在油水界面上的吸附机制。Pickering 的实验结果表明，固体颗粒能够代替传统的表面活性剂，在油水界面上形成固体壁垒，减缓乳状液液滴的聚结，从而增强乳状液的稳定性。基于制备 Pickering 乳状液所用颗粒的性质差异，可将颗粒分为：无机固体颗粒、Janus 颗粒和天然颗粒等。

(1) 无机固体颗粒

常用于稳定 Pickering 乳状液的无机固体颗粒包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 、 CaCO_3 和氧化石墨烯^[54-62]等。然而，这类无机固体颗粒通常表现出较强的单亲水性或单疏水性特征，因此，需要对其表面进行改性处理，使转变为双亲性颗粒。

Lebdioua 等人^[63]将带负电的 SiO_2 与带正电的表面活性剂相结合，使亲水性颗粒变为双亲性颗粒，并制备了稳定的 Pickering 乳状液。Mi 等人^[64]使用溴化聚苯乙烯 (BPS) 对氧化石墨烯 (rGO) 进行改性，提高了其疏水性和分散性。实验结果表明，改性后的 BPS-rGO 能够稳定甲苯/水 Pickering 乳状液，且乳状液稳定性随着 BPS-rGO 浓度和水油比的增加而提高。这些研究表明，具有足够的双亲性的颗粒可以单独稳定 Pickering 乳状液。

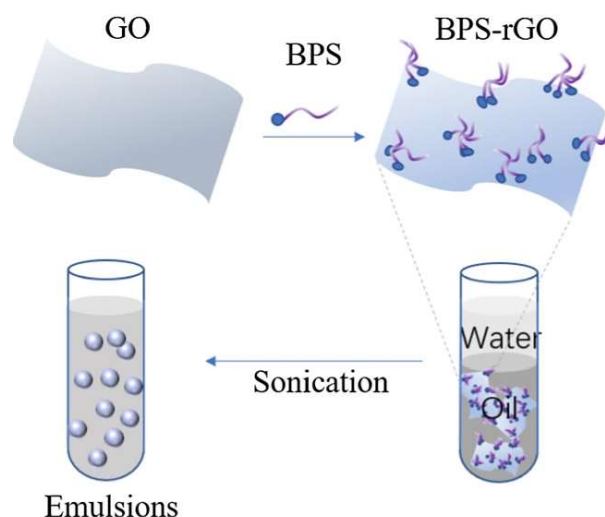


图 1-1 BPS-rGO 及其乳状液制备示意图^[64]

Fig.1-1 Schematic diagrams of BPS-rGO and emulsion preparations^[64].

(2) Janus 颗粒

Janus 颗粒^[65-73]是一种具有多种表面化学性质和组成的胶体颗粒，其尺寸范围从数百纳米到几微米不等。由于其表面性质的不对称性，类似于古罗马的 Janus 两面神相似，故称其为 Janus 颗粒。其中，双亲性 Janus 颗粒由于其结构类似于表面活性剂，无需经过改性即可有效地稳定 Pickering 乳状液，这一特性引起了研究者们广泛的关注。

Jiang 等人^[74]通过蜡乳状液法合成了 SiO_2 Janus 颗粒，实验结果表明该 Janus 颗粒可以很好的稳定甲苯/水 Pickering 乳状液。Lan 等人^[75]通过种子乳状液聚合法，制备了具有可调结构和化学性质的双亲性 Janus 颗粒 (LPS/P(S-co-tBA) 和

LPS/P(S-co-AA))。实验结果表明,这两种 Janus 颗粒对甲苯/水 Pickering 乳状液具有良好的稳定性。此外,通过引入 Janus 结构参数的概念,进一步描述了 Janus 颗粒的结构与其稳定的乳状液类型的关系。

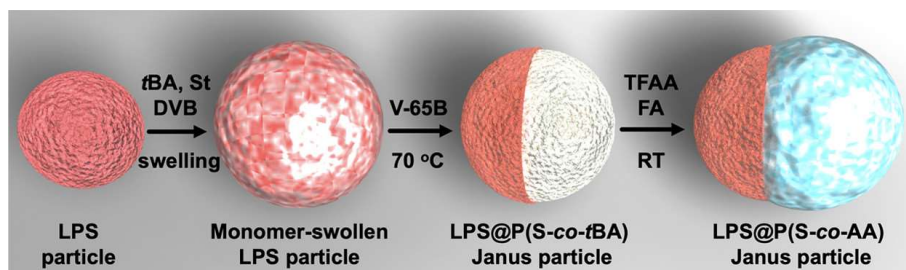


图 1-2 双亲性 LPS/P(S-co-tBA) 和 LPS/P(S-co-AA) Janus 颗粒的合成过程示意图^[75]

Fig.1-2 Schematic diagram of the synthetic procedure of amphiphilic LPS/P(S-co-tBA) and LPS/P(S-co-AA) Janus particles^[75].

(3) 天然颗粒

此外,天然大分子颗粒如纤维素、甲壳素、淀粉纳米晶、大豆球蛋白以及玉米醇蛋白等^[76-87],也被广泛应用于 Pickering 乳状液的制备。

Kaya 等人^[88]利用纤维素纳米纤维 (CNF) 稳定的 Pickering 乳状液对正十六烷进行微胶囊化处理。实验结果表明,基于 CNF 的 Pickering 乳状液可以成功实现相变材料 (PCM) 的微胶囊化,为开发环保型热能存储材料提供了新的途径。

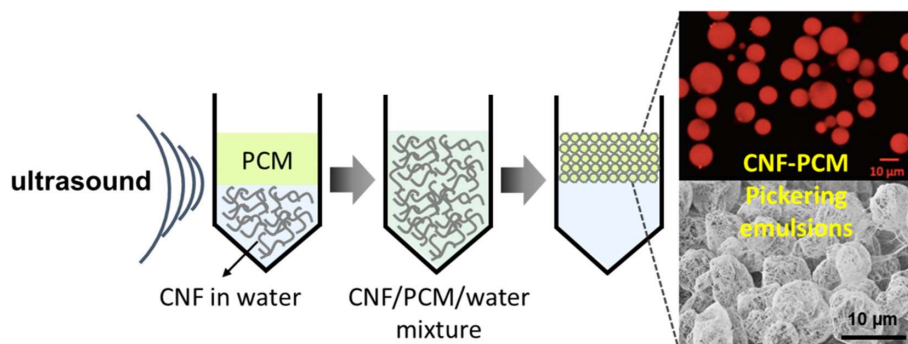
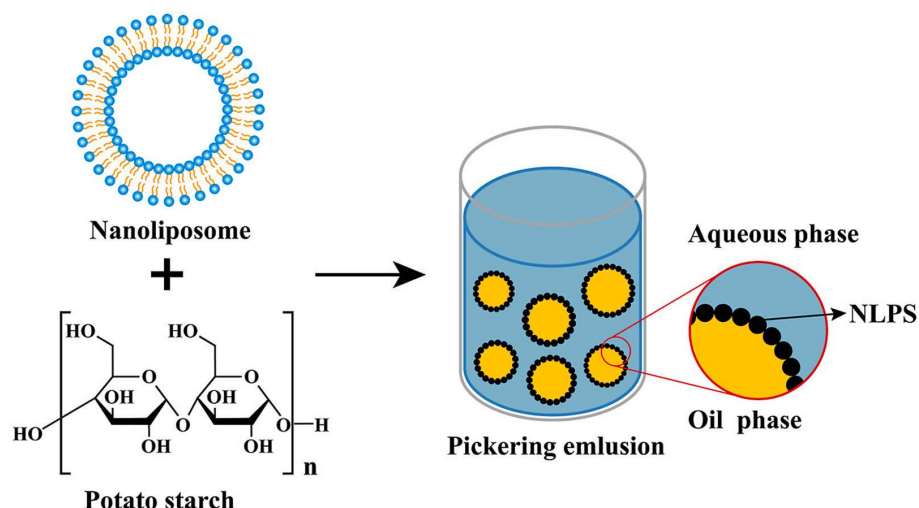


图 1-3 通过声化学技术制备 PCM-CNF Pickering 乳状液的示意图^[88]

Fig.1-3 A schematic diagram illustrating the preparation of the PCM-CNF Pickering emulsions through a sonochemical technique^[88].

Xu 等人^[89]研究了纳米脂质体 (NL) 和马铃薯淀粉 (PS) 之间的复合作用,对其稳定 Pickering 乳状液能力的影响。实验结果表明,PS 与 NL 络合后,PS 的双亲性增强,且表面张力和界面张力显著降低。因此,其稳定的 Pickering 乳状液的稳定性显著增强。

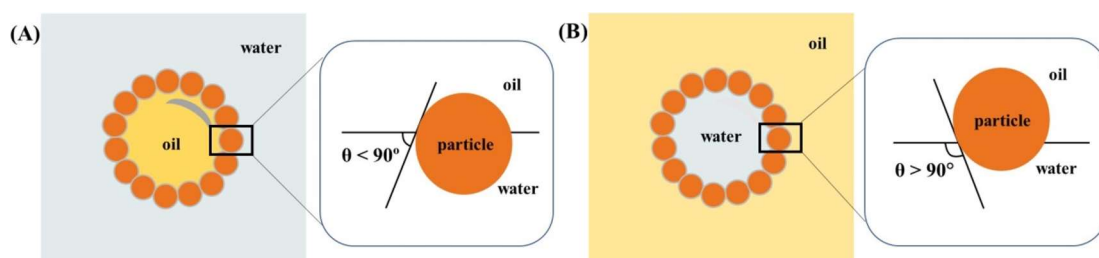
图 1-4 NLPS 稳定的 Pickering 乳状液制备示意图^[89]Fig.1-4 Schematic diagram of the preparation of NLPS-stabilized Pickering emulsions^[89].

1.2.2 颗粒性质对 Pickering 乳状液制备的影响

众所周知，Pickering 乳状液是一种由颗粒稳定的乳状液体系。因此，颗粒的润湿性、粒径、和浓度等性质，对 Pickering 乳状液的制备具有重要的影响。

1) 颗粒的润湿性

固体颗粒在油相和水相中的润湿性，决定了其稳定的乳状液的类型 (O/W^[90, 91]型和 W/O^[92, 93]型)。通常，固体颗粒的润湿性可以通过其在油水界面上的接触角 θ 来描述^[94]。具体来说，当颗粒的接触角 θ 小于 90° 时，颗粒表现出亲水性，倾向于移向水相，从而形成 O/W 型 Pickering 乳状液。反之，当接触角 θ 大于 90° 时，颗粒则表现为疏水性，更倾向于进入油相，形成 W/O 型 Pickering 乳状液。

图 1-5 固体颗粒的液滴界面接触角与乳状液类型的描述图^[94]Fig.1-5 Diagram of droplet interface contact angle of solid particles and emulsion type ^[94].

此外, 根据 Binks 的理论^[95], 当固体颗粒的接触角 θ 在 90° 附近时, 所制备的 Pickering 乳状液的稳定性最佳。油-水界面上颗粒的脱附能 E 计算公式, 见方程式 (1)。

$$E = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 + \cos \theta)^2 \quad (1)$$

方程式中 R 为单个球形颗粒的半径, γ 为界面张力, θ 为颗粒的接触角。

2) 颗粒的粒径

从方程式 (1) 中可以看出, 颗粒的粒径对其脱附能具有显著的影响。Binks 等人^[96]通过使用不同粒径的单分散疏水性颗粒, 探究了颗粒大小对所制备乳状液性质的影响。实验结果表明, 在 $0.21\text{-}2.7\mu\text{m}$ 范围内, 随着颗粒直径的增大, 乳状液的沉降稳定性逐渐下降。然而, 颗粒粒径过小也可能对乳状液的稳定性产生影响。具体来说, 当颗粒的尺寸低于某一临界值时, 即使其比表面积较大且具备较高的吸附能, 也难以有效地吸附在油水界面上, 因此无法形成稳定的 Pickering 乳状液^[57]。

3) 颗粒的浓度

当其他条件不变时, 颗粒浓度的增加对乳状液的稳定性具有重要的影响。具体而言, 颗粒浓度的增加不仅会减小乳状液液滴的尺寸, 还能在液滴周围形成网络结构, 从而进一步提高 Pickering 乳状液的稳定性。Gelot 等人^[97]发现, 随着颗粒浓度的增加, 乳状液的抗聚结稳定时间更长。这是因为更多的颗粒进入界面, 提高了乳状液的稳定性。Frelichowska 等人^[98]的研究表明, 低浓度的纳米 SiO_2 颗粒无法稳定水包油型乳状液, 而当颗粒含量增加时, 乳状液的稳定性随之提升。此外, 颗粒浓度的变化还会影响液滴的大小。Arditty 等人^[99]发现, 在颗粒浓度较低的情况下, 乳状液液滴表面无法被完全覆盖, 导致液滴发生聚结。而随着颗粒浓度的增加, 乳状液的稳定性也随之增强。

1.2.3 Pickering 乳状液在相变微胶囊制备中的应用

Pickering 乳状液是一种由固体颗粒稳定的乳状液, 它也可以作为一种有前景的平台来引入和稳定相变材料 (PCM)^[100-104]。与其他方法相比, 使用 Pickering 乳状液作为稳定 PCM 的平台有以下几个优点, 包括提高稳定性、减少团聚、防止 PCM 泄漏和增加传热面积等^[105, 106]。此外, 用于稳定 Pickering 乳状液的固体

颗粒可以是多种类型的，包括二氧化硅、金属氧化物、粘土和纤维素纳米材料等 [107, 108]。

Liu 等人^[109]以纤维素纳米纤维 (CNFs) 稳定的 Pickering 乳状液为模板，成功的实现了固体石蜡 (PW) 的微胶囊化。实验结果表明，该相变微胶囊具有较好的热性能且包覆率高达 80%。此外，该方法为相变材料的微胶囊化提供了简单有效的策略，并为新型储能系统设计提供了参考。

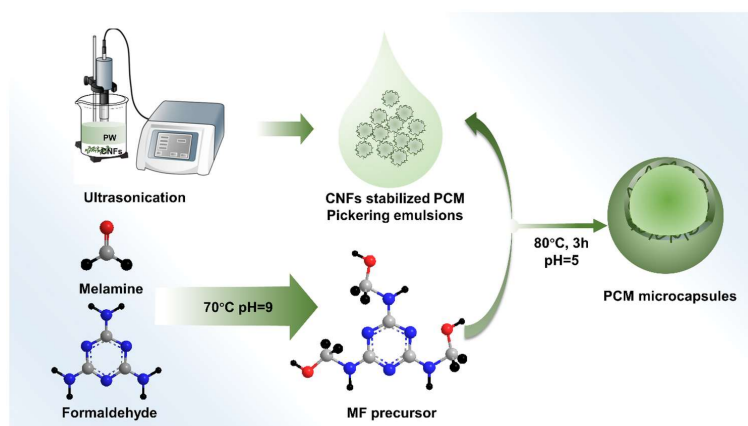


图 1-6 PCM 微胶囊的制备示意图^[109]

Fig.1-6 Schematic of the preparation of PCM microcapsules^[109].

Wang 等人^[110]通过 Pickering 乳状液聚合法，使用有机改性的 SiO_2 和 TiC 纳米颗粒制备了 SiO_2/TiC 杂化壳的相变微胶囊。实验结果表明，该相变微胶囊具有优异的储能放热性能、较强的稳定性和热导率，并且可通过调整颗粒的浓度来调控胶囊的大小。

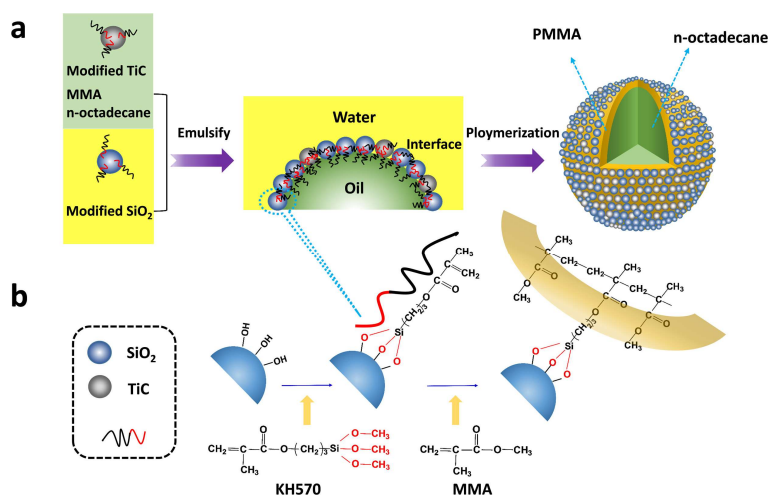


图 1-7 聚合物- SiO_2/TiC 混合壳微胶囊的示意制备过程^[110]

Fig.1-7 Schematic fabrication process of microcapsules with a polymer- SiO_2/TiC hybrid shell^[110].

总的来说, Pickering 模板法是一种高效、简单的相变微胶囊制备方法, 并且在储热领域中具有广阔的应用前景。

1.3 Janus 乳状液

1.3.1 Janus 乳状液的概述

Janus 乳状液是由两个不互溶的液相各自以“准半球形”构成^[47, 111-114], 其具有不对称的界面特性, 该特性与古罗马 Janus 神像类似, 由此得以命名。Janus 乳状液被广泛应用于成像和显示^[115], 细菌检测^[116]和材料合成^[117]等领域。目前, Janus 乳状液相关的研究多以 $(O_1+O_2)/W$ 和 $(W_1+W_2)/O$ 型乳状液为主, 这些乳状液液的稳定主要通过构建密集的表面活性剂油/水界面膜来实现。

(1) $(O_1+O_2)/W$ 型 Janus 乳状液

Ding 等人^[118]以烷烃、环烷烃、芳香烃、醇类和酯类等有机溶剂和不相混溶的油作为油相, 采用一步漩涡混合法制备了 $(O_1+O_2)/W$ 型 Janus 乳状液。实验结果表明, 通过改变表面活性剂的浓度和体积比, 可以获得“雪人”、“哑铃”和“完美 Janus”等拓扑结构。该方法提供了理想的微反应器和材料合成模板, 具有广泛的应用潜力。

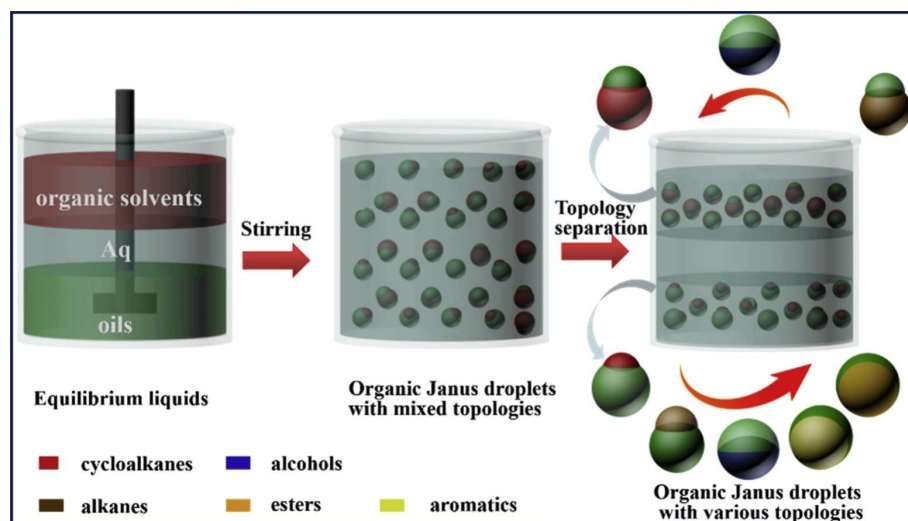


图 1-8 $(O_1+O_2)/W$ 型 Janus 乳状液制备示意图^[118]

Fig.1-8 Schematic diagram of the preparation of $(O_1+O_2)/W$ type Janus emulsion^[118].

Hasinovic 等人^[47]以植物油和硅油作为油相, 采用一步振动混合法制备了 $(O_1+O_2)/W$ 型 Janus 乳状液。实验结果表明, 界面自由能的差异是 Janus 乳状液

形成的重要因素。此外，通过调整初始乳状液中油相的质量比，乳状液液滴可呈现从“雪人”到“哑铃”状的变化。

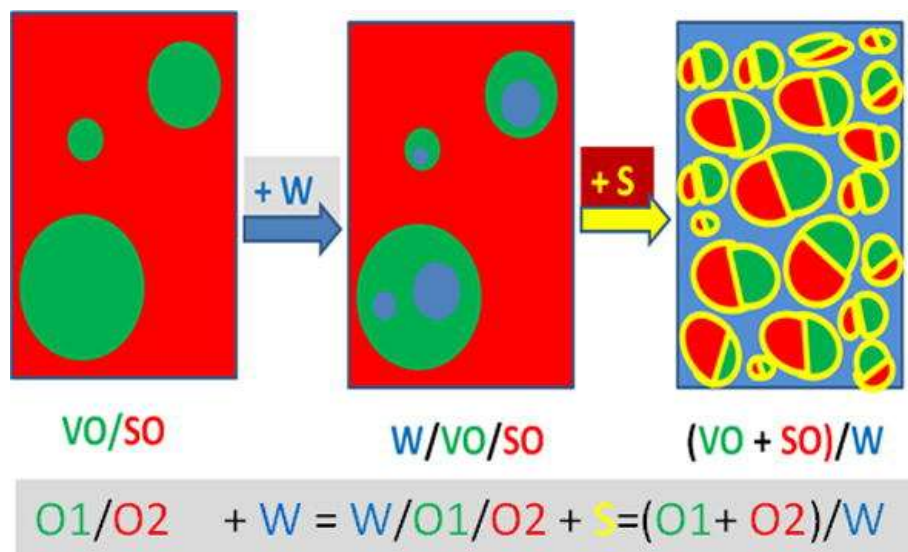


图 1-9 (植物油+硅油)/水型 Janus 乳状液制备示意图^[47]

Fig.1-9 Schematic diagram of the preparation of (VO+SO)/W type Janus emulsion^[47].

(2) $(W_1+W_2)/O$ 型 Janus 乳状液

Ge 等人^[46]以碳酸钠和乙醇作为水相，植物油作为油相，采用一步漩涡混合法制备了 $(W_1+W_2)/O$ 型 Janus 乳状液。实验结果表明，改变水相的组成可以很容易的调控 Janus 乳状液液滴的几何构型。此外，该方法为合成具有各种先进形态的水基材料提供了载体，在仿生、制药和食品等领域具有较好的应用潜力。

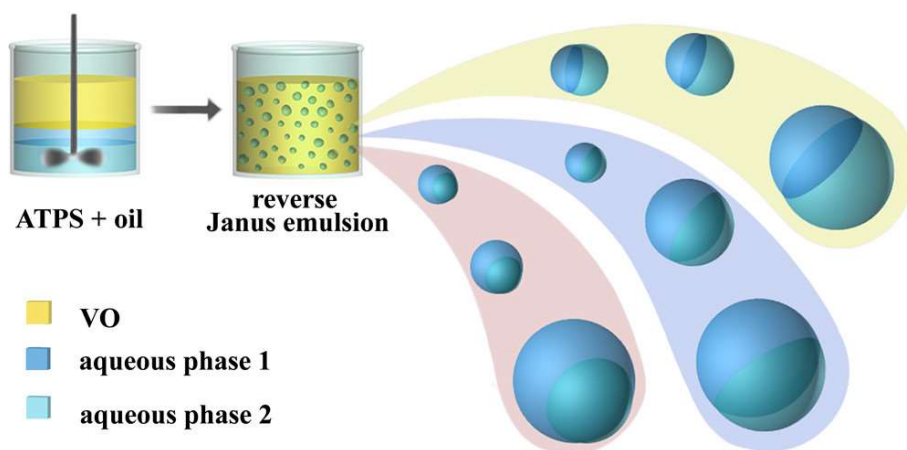


图 1-10 $(W_1+W_2)/O$ 型 Janus 乳状液制备示意图^[46]

Fig.1-10 Schematic diagram of the preparation of $(W_1+W_2)/O$ type Janus emulsion^[46].

1.3.2 Janus 乳状液的应用

Wei 等人^[119]通过一步振动混合法,成功批量制备了 Janus 乳状液,并利用其作为模板合成了具有高度可调形状的 Janus 颗粒 (JPs)。实验结果表明通过调整油的质量比、表面活性剂比例和乳化能量,可以精确控制 JPs 的几何形状和尺寸,且形态在几百纳米到几百微米范围内稳定。该策略不仅能够合成功形状和化学各向异性的复合聚合物 JPs,还能作为乳化剂应用于稳定 Pickering 乳状液,并轻松诱导乳状液反转。这种技术简单、可扩展,并具有广泛的应用前景。

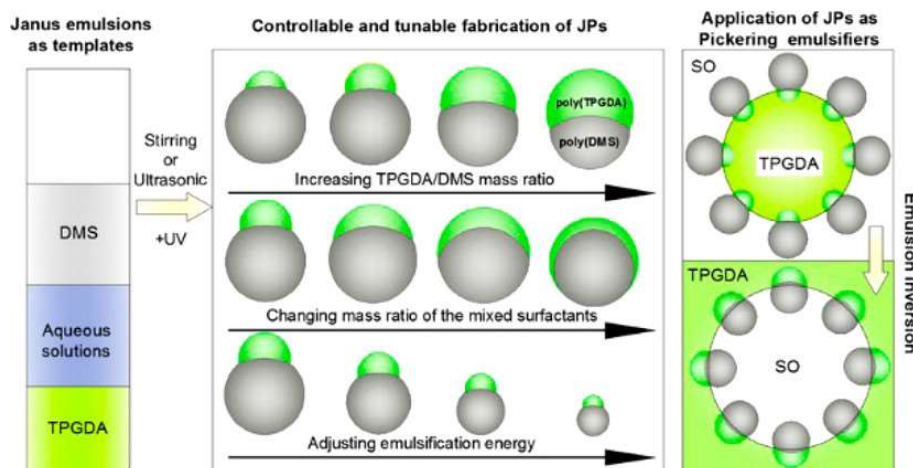


图 1-11 以 Janus 乳状液为模板的 Janus 颗粒制备示意图^[119]

Fig.1-11 Schematic diagram of preparation of Janus particles with Janus emulsion as template^[119].

Kovach 等人^[120]使用明胶-壳聚糖 (GC) 共混物和 GC 稳定的橄榄油/硅油 Janus 乳状液,成功制备了纳米多孔磷酸钙球 (约 $10\ \mu\text{m}$) 增强的三维多孔生物聚合物支架。实验结果表明, Janus 乳状液的使用有效降低了孔径,磷酸钙球的引入进一步增强了热稳定性。

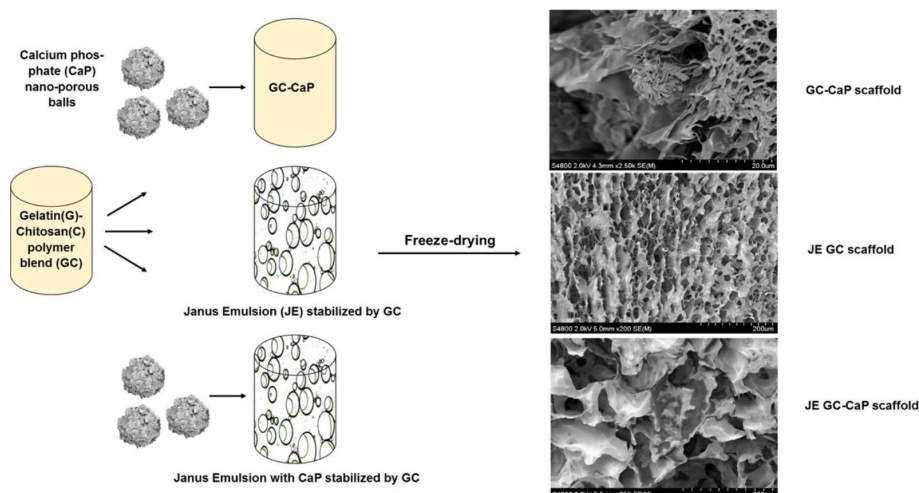


图 1-12 生物支架制备示意图^[120]

Fig.1-12 Schematic diagram of the scaffold bio-fabrication^[120].

1.4 本课题的研究目的及意义

尽管,天然颗粒乳化剂因其良好的生物相容性、环境友好性和易于改性等优点,受到了研究者们广泛的关注和研究。然而,在现有的文献报道中,绝大多数天然颗粒乳化剂不仅需要进行改性处理而且制备过程较为复杂,从而无法直接用于稳定 Pickering 乳状液。

在这一背景下,本课题试图寻找一种可以直接用于稳定 Pickering 乳状液天然颗粒乳化剂。由上文对 Pickering 乳状液的简要介绍可知,能够单独稳定 Pickering 乳状液的固体颗粒都有一个共同的特点,那就是具有足够的双亲性。通常来说,菠萝蜜种子的发芽和生长离不开水分和营养。其中,水分主要来源于外界的吸收,而营养主要是通过分解自身储备的油脂来提供的。那么,负责传输水分和油脂的种皮是否具有双亲性呢?为了验证这一猜想,本文对菠萝蜜种皮的润湿性进行了研究。实验结果表明,菠萝蜜内种皮的正面表现出较强的亲水性,而背面则表现出较强的疏水性,这表明菠萝蜜内种皮是一种天然 Janus 界面膜。这一发现令人惊喜,因为这可能标志着一种纯天然 Janus 颗粒乳化剂的发现。

因此,本文以菠萝蜜内种皮为研究主体,拟开展以下几个方面的研究:

1、借助正癸烷/水乳状液体系,考察菠萝蜜内种皮颗粒的乳化能力。如果能形成稳定乳状液,则进一步研究以下问题:

- (1) 乳状液的宏观和微观结构?
- (2) 菠萝蜜内种皮及其颗粒的基本性质?
- (3) 乳状液的稳定机理?
- (4) 菠萝蜜内种皮颗粒乳化能力的普适性?

2、以固体石蜡为相变材料,开发出一种由菠萝蜜内种皮颗粒乳化剂稳定的具有相变功能的 Pickering Janus 乳状液体系

目前,Janus 乳状液的研究以 $(W_1+W_2)/O$ 或 $(O_1+O_2)/W$ 型为主,这些 Janus 乳状液的稳定,主要通过表面活性剂在油/水界面上形成致密的吸附膜来实现。此外,也有研究者报道颗粒乳化剂有助于强化 Janus 乳状液的稳定性,并把此类乳状液称之为 Pickering Janus 乳状液^[51, 121]。因此,本文引入固体石蜡作为相变材料 (S),并试图开发出一种以菠萝蜜内种皮颗粒作为乳化剂的 $(O+S)/W$ 型 Pickering Janus 乳状液。如果乳状液成功的制备,那么将进一步考察下列问题:

- (1) 乳状液的宏观和微观结构？
- (2) 乳状液结构的调控？
- (3) 乳状液相变能力的考察与优化？

3、借助 Pickering 乳状液模板法，开发出一种菠萝蜜内种皮颗粒为壳材，固体石蜡为芯材的相变微胶囊。如果微胶囊制备成功，则进一步研究以下问题：

- (1) 相变微胶囊的结构？
- (2) 相变微胶囊结构的调控与优化？
- (3) 相变微胶囊的储能换热能力的考察与优化？

第2章 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 Pickering 乳状液及其稳定机制探究

2.1 引言

众所周知, Pickering 乳状液是一种由颗粒乳化剂稳定的乳状液体系^[122]。这种乳状液的稳定性主要归因于颗粒乳化剂在乳状液液滴油-水界面上的极高吸附自由能。正因为如此, Pickering 乳状液中的颗粒乳化剂不像表面活性剂分子那样容易从乳状液液滴的表面逃逸, 而是在乳状液液滴的表面形成致密的固体颗粒屏障, 从而抑制了乳状液液滴之间的聚并和融合, 使得 Pickering 乳状液比其他类型的乳液体系更加稳定^[123]。

基于制备 Pickering 乳状液所用颗粒的性质差异, 可将颗粒分为: 无机固体颗粒、高分子自组装颗粒、Janus 颗粒和天然颗粒等。其中, 天然颗粒乳化剂在医药和食品等领域展现出良好的应用潜力, 受到了研究者们广泛的关注。然而, 在现有的文献报道中, 绝大多数天然颗粒乳化剂不仅制备过程复杂, 还需要进行原位疏水化改性处理^[124-128]。

有趣的是, 我们发现菠萝蜜内种皮的正面具有较强的亲水性, 而背面则表现出显著的疏水性如图 2-1 所示。这种表面性质的不对称性, 与古罗马的 Janus 两面神相似, 故称其为天然 Janus 膜。那么这种天然 Janus 膜所制备的颗粒, 是否具有稳定乳状液的能力呢? 因此, 本章对菠萝蜜内种皮颗粒的性质及其稳定乳状液的性能与机制进行了探究。

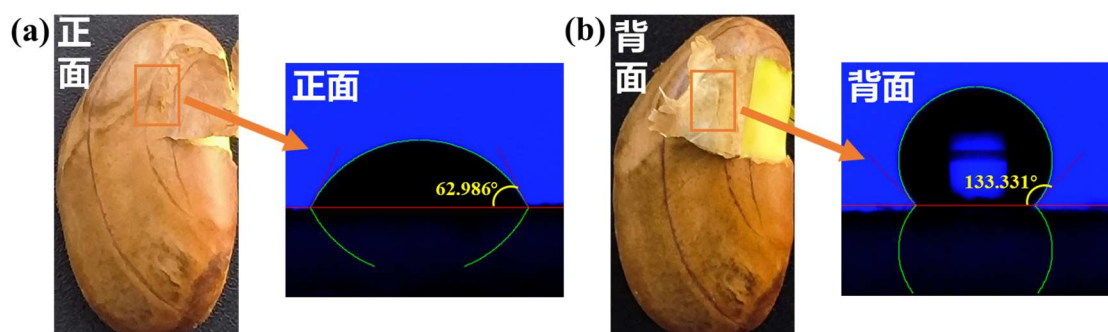


图 2-1 菠萝蜜内种皮外观及其水接触角 (a) 正面 (b) 背面

Fig.2-1 Appearance and water contact angle of inner seed testa of jackfruit

(a) front side (b) back side.

2.2 实验材料

正癸烷 (N-decane, 纯度>99.0%)、橄榄油 (Olive oil, 化学纯), 购自中国上海阿拉丁生化科技有限公司。异硫氰酸荧光素 (FITC)、无水乙醇 (HPLC 级, 纯度≥99.8 %), 购自中国上海麦克林生化科技有限公司。邻二甲苯 (C_8H_{10} , 化学纯)、盐酸 (HCl, 分析纯) 和氢氧化钠 (NaOH, 分析纯), 购自国药集团化学试剂有限公司。甲醇 (CH_4O , 纯度>99.5%)、甲酸 (CH_2O_2 , 纯度>99.0%), 购自 Thermo Fisher 公司。显微镜载玻片购自 Fisher Finest。双面棉纸胶带 24 mm×9.1 m 购自得力集团有限公司。双面碳导电胶带 8 mm×20 m 购自日本日新。1.5 mL 离心管、15 mL 离心管及进样小瓶购自 Axygen 公司。所有化学品均按原样使用, 实验用去离子水由 (HHitech 和泰实验室纯水系统, Basic-Q15) 制得, 电阻率为 18.2 $M\Omega \cdot cm$, pH 为 6.5±0.2。菠萝蜜种子产自广东省湛江市。

2.3 实验仪器

表 2-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Table 2-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments

设备名称	设备型号	公司名称
超声清洗机	JP-040S	深圳市洁盟清洗设备有限公司
全自动表面张力仪	BZY-2	上海衡平仪器表厂
生物显微镜	WMS-1030	上海无陌光学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞电器有限公司
实验室纯水系统	BASIC-Q15	上海和泰仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立株式会社
全自动 BET 比表面测试仪	ASAP 2460 3.01	Micromeritics
高分辨液质联用仪	Q EXACTIVE PLUS	Thermo Fisher
超高效液相色谱及自动进样器	U3000	Thermo Fisher
涡旋混合器	VORTEX-2 GENIE	Scientific Industries
低温离心机	5810R	Eppendorf
超声波清洗器	WD-9415C	北京市六一仪器厂

续表 2-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Continuation table 2-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments

设备名称	设备型号	公司名称
色谱柱	ACQUITY UPLC HSS T3	Waters
光学接触角仪	SL250	美国科诺科学仪器有限公司
旋转流变仪	HAAKE MARS40	Thermo Fisher
X 射线荧光分析仪	SPECTROCUBE	德国斯派克分析仪器公司
pH 计	PT-15	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
手动单道可调移液器	TOPPETTE	大龙兴创仪器(北京)股份公司
分析天平	FA2004N	常州市幸运电子设备有限公司
纳米粒度及 ZETA 电位分析仪	ZETASIZER PRO	英国马尔文帕纳科公司
均质乳化机	HR-25	上海沪析实业有限公司

2.4 实验方法

2.4.1 菠萝蜜内种皮正反面的宏观和微观形貌的表征

样品制备：用去离子水洗涤菠萝蜜内种皮表面，然后将其置于 40 °C 烘箱中干燥 24 h。将干燥好的样品切割成 1 mm×1 mm 的尺寸，粘在导电胶上。

测试方法：为了提高样品的导电性，对干燥后的样品表面进行喷金处理。然后，使用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜，对样品进行观察和拍照。

2.4.2 菠萝蜜内种皮颗粒的制备

首先，用去离子水洗涤菠萝蜜种子表面，然后将其置于 40 °C 烘箱中干燥 24 h 至恒重。随后剥去菠萝蜜种子的外种皮，取出内种皮。将得到的内种皮用高速粉碎机 (转速为 25000 r/min) 完全粉碎，接着通过 500 目筛网过筛，最后将所得 500 目内种皮颗粒再次干燥至恒重，备用。

2.4.3 菠萝蜜内种皮颗粒的基本表征

(1) 扫描电镜表征

为了研究菠萝蜜内种皮颗粒的形貌和粒度,使用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对颗粒进行了观察。

样品制备:用 200 μL 移液枪从 0.5 wt.%的菠萝蜜内种皮悬浮液中吸取 20 μL ,滴加到洁净的单晶硅片上,然后放置在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中进行干燥。

测试方法:首先,对干燥后的样品表面进行喷金处理。接着,使用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜,对样品进行观察和拍摄图像。

(2) 颗粒比表面积测定

使用 Micromeritics ASAP 2020 MP 型全自动比表面积及微孔物理吸附仪,对颗粒的比表面积和孔道结构进行了系统性分析。

样品制备:首先,将 1g 初始样品置于 45 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h,以去除样品中的水分和有机物杂质。随后,将干燥后的样品转移至干燥皿中保存。

测试方法:取约 0.1 g 的干燥后的菠萝蜜内种皮颗粒,置于 77 K 的真空环境下进行脱气处理。为确保样品表面完全清洁并达到适合的测试状态,脱气过程设定为 523 K 下持续 360 min。在此过程中,通过真空加热去除可能影响吸附行为的残余气体和挥发性成分。最后,比表面积的计算基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型,通过分析相对压力 (P/P_0) 在 0.05~0.30 区间内的数据得出。计算结果以比表面积 S_{BET} ,单位为 m^2/g 。

2.4.4 菠萝蜜内种皮颗粒灰分的分析

为了进一步确定菠萝蜜内种皮颗粒的元素组成,采用德国斯派克分析仪器公司的 SPECTROCUBE 型 X 射线荧光分析仪对菠萝蜜内种皮颗粒灰分进行测试分析。

样品制备:称取 12 g 干燥的菠萝蜜内种皮颗粒置于坩埚中,将坩埚放入管式炉的中间以确保温度均匀。然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 550 $^{\circ}\text{C}$,待样品完全灰化且质量恒定后冷却至室温。接着称量灰分,并计算其含量。最后,将灰分放入样品杯中并压实备用。

测试方法:进行样品测试前,先使用已知成分的标准样品校准 XRF 分析仪,然后将待测样品放置在 XRF 分析仪的样品台上。仪器发射 X 射线照射样品,激发样品中的元素产生荧光。XRF 分析仪检测并记录样品发出的特征 X 射线光谱,

并通过软件处理光谱数据，识别出其中的元素并计算其含量。

2.4.5 菠萝蜜内种皮颗粒 Zeta 电位及粒径分布的测定

样品制备：将质量分数为 0.03 wt.% 的菠萝蜜内种皮颗粒分散于 8 mL 的去离子水中，并使用 NaOH 或 HCl 调节水溶液的 pH 值。接着，用超声清洗机 JP-040S 在 40 kHz, 120 W 的功率下分散 1 分钟，然后在室温下静置 24 小时，使分散体系到达传质平衡。

测试方法：在进行粒径和 Zeta 电位测试之前，先用超声清洗机 JP-040S 在 40 kHz, 120 W 条件下对样品进行 10 分钟的超声处理。测试步骤如下：1. 将 DTS1070 样品池倒置。2. 使用注射器或移液管缓慢将样品注入样品池，加注至超过一半容量。3. 检查样品池内是否有气泡，如有气泡，轻轻敲击样品池排出。4. 使样品池直立，继续缓慢注射样品，直至样品到达电极顶部。5. 取出注射器，在每个样品口插入样品池塞。6. 捏住样品池顶部的靠近部位，远离下部测量区，将其推入样品池支架中，直至完全固定。7. 将样品池装入仪器，设置测试步骤后进行测试。

2.4.6 菠萝蜜内种皮颗粒上清液粘度的测定

为了研究菠萝蜜内种皮颗粒对去离子水粘度的影响，采用 TA 仪器公司的 DHR-1 型旋转流变仪对样品的粘度进行了测定。

样品制备：首先，配制 8 mL 质量分数为 0.3 wt.% 的菠萝蜜内种皮上清液，通过逐级稀释，制备了质量分数分别为 0.0003 wt.%、0.003 wt.%、0.03 wt.% 菠萝蜜内种皮水溶液各 20 mL，并用超声清洗机 JP-040S 在 40 kHz, 120 W 的功率下分散 1 分钟。

测试方法：使用直径 60 mm、锥角 2°、间隙 52 μm 的椎板进行测试。测试过程中温度控制在 25 $^{\circ}\text{C}$ ，剪切速率的设定范围为 0.1-100 s^{-1} ，测定其稳态流变下的粘度值。

2.4.7 菠萝蜜内种皮颗粒上清液表面张力与正癸烷界面张力的测定

表面张力和界面张力都是由分子间相互作用引起的现象，但它们适用于不同

的界面类型。表面张力作用于液体和气体之间的界面，而界面张力则作用于任意不相混溶两相之间的界面。本实验使用两种方法在 $25\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下对样品的表面张力和油/水的界面张力进行测定：铂金环法（全自动表面张力仪 BZY-2）；悬滴法（接触角测量仪 SL250）。

样品制备：首先，用分析天平 FA2004N 称取 0.15 g 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒，将其放入 50 mL 烧杯中，并加入等量的去离子水。接着，使用超声清洗机 JP-040S，以 40 kHz 频率和 120 W 功率对样品进行 1 分钟超声处理，使颗粒在水中均匀分散，配置成质量分数为 0.3 wt.% 的母液。随后，用保鲜膜覆盖烧杯，并在室温下静置 24 小时。之后，按照质量分数由低到高的顺序，从母液中依次取出所需体积的分散液，再分别置于 30 mL 样品瓶 ($\phi 27\times 72.5\text{ mm}$) 中，并用去离子水稀释至 8 mL。

测试方法：一、铂金环法测定样品表面张力的操作步骤如下：首先，打开低温恒温槽，将测试温度稳定在 $25\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然后，用乙醇清洗铂金环，接着用酒精灯将铂金环烧红，自然冷却后备用。将待测液体倒入干净的样品皿中，确保铂金环可以完全浸入液体而不接触样品皿的侧壁或底部。通过调节升降器抬升样品皿，让铂金环接近但未浸入液体，接着将天平示数归零。然后，继续抬升样品，使铂金环浸入液体约 4-6 mm。随后，缓慢降低升降台，使液膜逐渐形成，直至液膜破裂。观察电子天平上数据的变化，记录达到的最大值 (g, 分辨率 0.0001 g)。重复上述操作五次，计算平均值。样品与正癸烷的界面张力测定步骤如下：在样品中加入足量的正癸烷以形成油/水界面，并在铂金环浸入正癸烷后清零示数。其余操作步骤与样品表面张力的测定方法相同。二、悬滴法测定样品表面张力的操作步骤如下：首先，将待测样注入干净的针管中，取下镜头盖，打开光源旋钮，并根据电脑显示图像调整光源亮度。将针头调整到图像的中上部，调节好放大率。然后，根据针头的位置设置垂直线（垂直于针头两边）和基准线（平行于针头底部）。调整镜头焦距，直至图像清晰，并将进液设置为 2 μL 。在电脑上点击开始测试，选择测定方法（悬滴法）、拟合方法（Young-Laplace），并设置拍摄频率为 20.0000 pcs/s。随后，打开电机控制点击进液，当针管开始进液后点击继续，开始拍照。当液滴完全从针头上脱落后，停止拍摄。软件将根据拍摄的图像自动进行拟合计算，并得到样品的表面张力数据。重复上述操作五次，计算平均值。样品与正癸烷的界面张力测定步骤如下：首先，将一个长方形的石英皿 (5 cm (L) $\times$ 5

cm (W)×3 cm (H))放置在样品台上。然后,向石英皿中加入适量的正癸烷。随后,将针管的针头浸没在正癸烷中。其余操作步骤与样品表面张力的测定方法相同。

2.4.8 菠萝蜜内种皮及其颗粒的接触角测试

为了评估菠萝蜜内种皮及其颗粒在油-水界面的润湿性,并预测其稳定乳液的类型,本实验使用美国科诺 SL250 光学接触角仪对待测样品进行测试。

样品制备:先用去离子水清洗待测样品表面,自然风干后,将其粘在贴有双面胶的载玻片 (25.4×76.2 mm) 上,并压平。

测试方法:首先,将去离子水或正癸烷注入干净的针管中,取下镜头盖,打开光源旋钮,并根据电脑显示图像调整光源亮度。将待测样品放置于样品台上,设置基准线 (平行于样品表面)。调整镜头焦距,直至图像清晰,并将进液设置为 2 μL 。在电脑上点击开始测试,选择测定方法 (停滴法)、拟合方法 (Young-Laplace),并根据样品的亲疏水性设置合适的拍摄频率。接着,打开电机控制,点击 Z 轴使针管向下移动,直到针头距离样品 1 mm 时停止,点击进液。当针管开始进液后,点击继续开始拍照,液滴完全滴落在样品表面后,点击 Z 轴向上使针管开始上移。等待液滴接触角稳定后停止拍摄。软件将根据拍摄的图像自动进行拟合计算,并得到样品的接触角数据。重复上述操作五次,计算平均值。

2.4.9 菠萝蜜内种皮颗粒的化学成分的分析

液相色谱-质谱联用技术是一种结合了液相色谱的分离能力与质谱的检测及鉴定能力相结合的分析方法,可实现复杂化合物的高效分离、定量分析以及结构鉴定。因此,本研究利用液相色谱串联高分辨质谱仪技术,对菠萝蜜内种皮颗粒的化学成分进行系统分析。

2.4.10 乳状液的制备

本章节制备了由菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水、邻二甲苯/水、橄榄油/水和甘油三酯/水乳状液,这四种乳状液的制备方法相同。首先,用分析天平 FA2004N 称取 0.15 g 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒,将其放入 50 mL 烧杯中,

并加入等量的去离子水。接着,使用超声清洗机 JP-040S,以 40 kHz 频率和 120 W 功率对样品进行 1 分钟超声处理,使颗粒在水中均匀分散,配置成质量分数为 0.3 wt.% 的母液。随后,用保鲜膜覆盖烧杯,并在室温下静置 24 小时。之后,按照质量分数由低到高的顺序,从母液中依次取出所需体积的分散液,再分别置于 30 mL 样品瓶 ($\phi 27 \times 72.5$ mm) 中,并用去离子水稀释至 8 mL。接着,向每个样品瓶中加入 8 mL 正癸烷。按照菠萝蜜内种皮颗粒上清液浓度由小到大的顺序,使用 HR-25D 均质机以 10000 r/min 的转速,依次均质剪切 2 分钟。最后,将均质乳化后的样品置于 25 °C 恒温箱中静置,以便后期分析使用。

2.4.11 乳状液的宏观和微观表征

(1) 乳状液宏观表征

在乳状液样品分别静置 24 小时、一周和一个月后,使用手机相机拍摄其外观形态。

(2) 乳状液微观形貌表征

为了研究乳状液的微观结构,采用上海无陌光学仪器有限公司的 WMS-1030 型生物显微镜对样品进行观察和拍照。

样品制备:首先,使用移液枪从待测乳状液样品的中部抽取 10 μ L 乳状液,滴在干净的载玻片上 (25.4×76.2 mm),然后轻轻晃动以确保其均匀平铺。

测试方法:首先,将样品放置在显微镜的载物平台上。然后,使用光源和 10 倍物镜对样品进行观察并拍摄图像。

2.4.12 乳状液干燥后的形貌表征

为了更清晰的观察乳状液的微观形貌,采用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对干燥后的样品进行观察和拍照。

样品制备:首先,使用移液枪从制备的乳状液样品中吸取少量的乳状液,并将其均匀滴加于洁净的单晶硅片上。然而,将硅片置于 25 °C 恒温箱中至样品完全干燥。

测试方法:首先,对干燥后的样品表面进行喷金处理。接着,使用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜对样品进行观察并拍摄图像。

2.4.13 乳状液类型的鉴别及能谱分析

(1) 乳状液类型的鉴别

乳状液可以根据其乳化剂种类的不同,大致可分为两种类型:传统乳状液和 Pickering 乳状液;也可以根据连续相和分散相的差异,分为水包油 (O/W) 型和油包水 (W/O) 型乳状液。本文将从这两方面来鉴别由菠萝蜜内种皮颗粒稳定的乳状液类型。

鉴别方法如下:使用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察是否出现由颗粒组装形成的圆形边界,以及干燥的乳液液滴上是否形成大量的褶皱;使用 1 mg/mL 的水溶性异硫氰酸荧光素 (FITC) 作为荧光染料加入乳液,然后在荧光显微镜下观察,若水相呈现绿色荧光,则该乳状液为水包油 (O/W) 型乳状液,反之则为油包水 (W/O) 型乳状液。

(2) 乳状液的能谱分析

为了分析菠萝蜜内种皮颗粒的元素组成,采用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜配备的牛津 X 射线能谱仪 (EDS) 进行检测。

测试方法:为了提高样品的导电性,对干燥后的样品表面进行喷金处理。

2.5 结果与讨论

2.5.1 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的乳状液

一般来说,颗粒具备足够的双亲性便能单独稳定 Pickering 乳状液,并且颗粒含量的增加有助于提高乳状液的稳定性^[129, 130]。那么,菠萝蜜内种皮作为一种天然的 Janus 膜,所制备的颗粒是否能够稳定乳状液呢?为了验证这一推测,本文借助正癸烷/水乳状液体系,探究了菠萝蜜内种皮颗粒的含量对乳状液稳定性的影响,实验结果如图 2-2 所示。

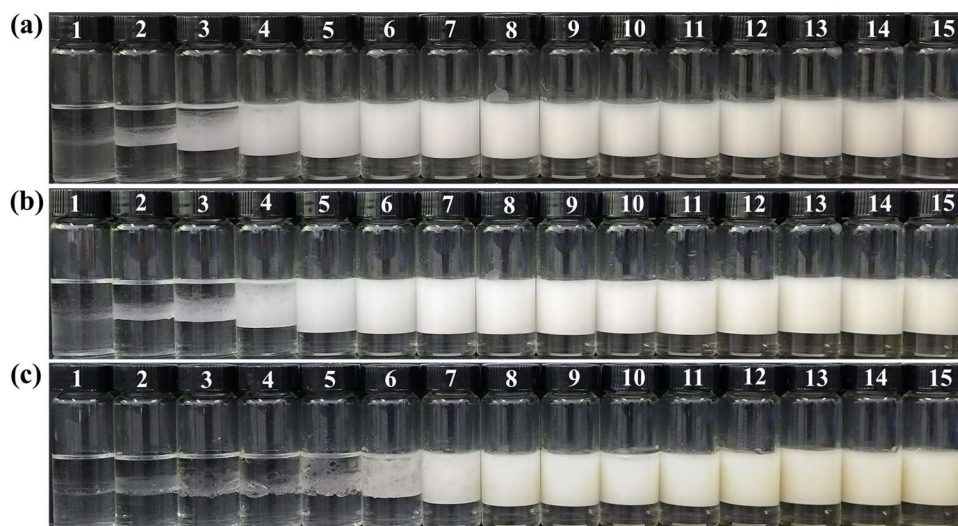


图 2-2 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片 (乳状液制备 24 小时(a)、一周 (b) 和一个月 (c))。样品瓶上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0、0.0003、0.0006、0.0009、0.0018、0.003、0.006、0.009、0.012、0.015、0.018、0.021、0.024、0.027 和 0.03 wt.%

Fig.2-2 Digital photos of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b), and one month (c)). The numbers marked at the top of the sample bottle are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0, 0.0003, 0.0006, 0.0009, 0.0018, 0.003, 0.006, 0.009, 0.012, 0.015, 0.018, 0.021, 0.024, 0.027 and 0.03 wt.%.

图 2-2 为不同浓度的菠萝蜜内种皮颗粒上清液 (8 mL, 水相) 与等体积的正癸烷 (8 mL, 油相) 进行均质乳化, 静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 的外观照片。从中可以看出, 纯水相与正癸烷无法形成稳定的乳状液。然而, 当颗粒浓度高于 0.0003 wt.%时, 正癸烷/水乳状液体系开始出现乳化现象。并且当颗粒浓度高于 0.0009 wt.%时, 所形成的乳状液较为稳定。通过比较图 2-2 (a)、(b) 和 (c) 中乳状液的稳定性, 可以获知, 当水相中颗粒浓度高于 0.003 wt.%时, 正癸烷/水乳状液体系表现出极佳的稳定性。此外, 乳状液样品的水相呈现出透明状态, 这表明水相中的颗粒已完全迁移至乳状液相中。因此, 推测该乳状液类型为 Pickering 乳状液^[131]。

为了进一步研究图 2-2 中乳状液的微观形貌, 使用 WMS-1030 生物显微镜对图 2-2 中的乳状液样品进行了拍照分析, 结果如图 2-3 所示。

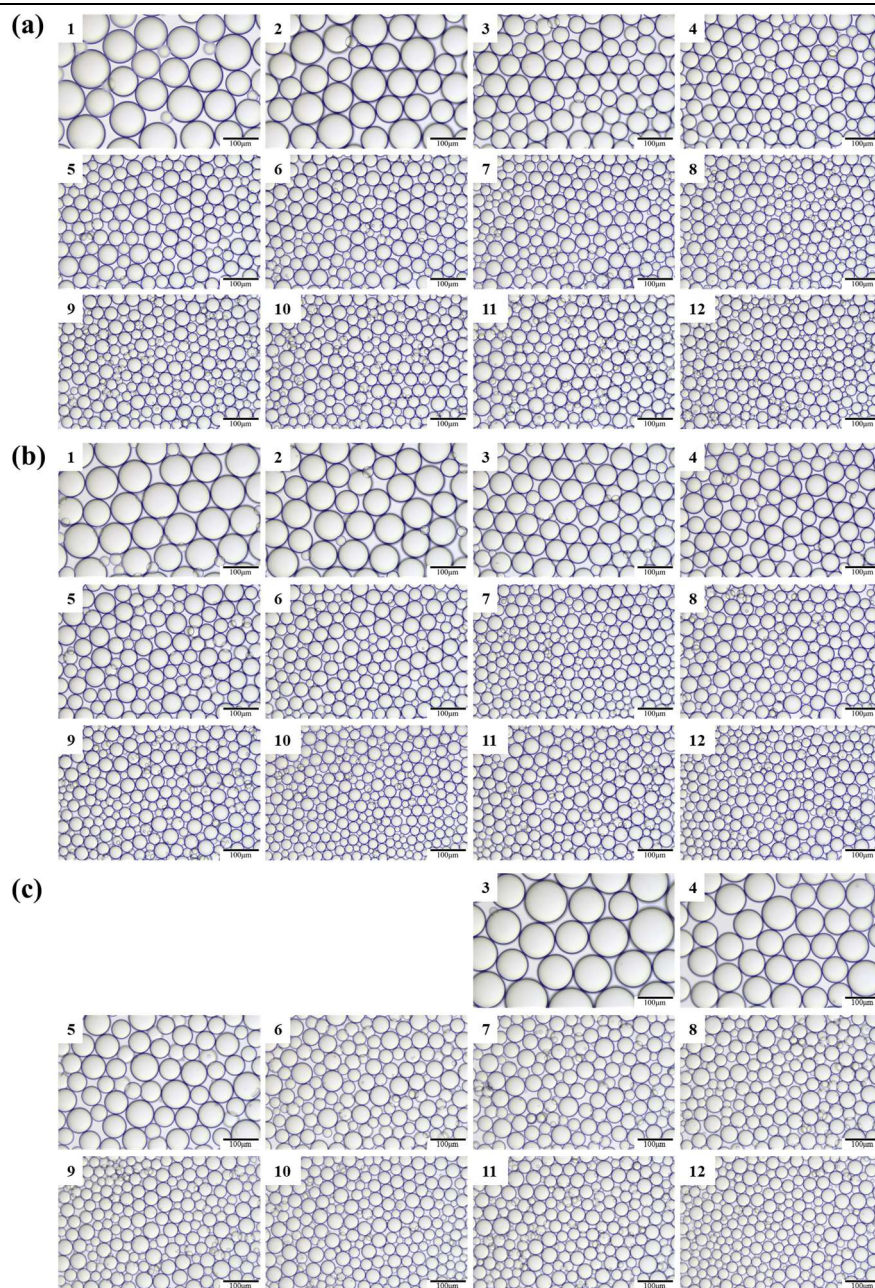


图 2-3 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c))。图片上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0.0009、0.0018、0.003、0.006、0.009、0.012、0.015、0.018、0.021、0.024、0.027 和 0.03 wt.%

Fig.2-3 Micrographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b), and one month (c)). The numbers marked at the top of the picture are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0.0009, 0.0018, 0.003, 0.006, 0.009, 0.012, 0.015, 0.018, 0.021, 0.024, 0.027 and 0.03 wt.%.

图 2-3 为不同浓度 (wt.%) 的菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 的显微照片。其中颗粒浓度分别为: 0.0009、0.0018、0.003、0.006、0.009、0.012、0.015、0.018、0.021、0.024、0.027 和 0.03 wt.%. 由图可知, 乳状液液滴的粒径, 随着颗粒浓度的增大而减小。此外, 从乳状液平均液滴粒径图 (图 2-4) 中可以看出, 当颗粒浓度高于 0.015 wt.% 时, 乳状液液滴的粒径变化并不明显。

上述实验结果表明, 菠萝蜜内种皮颗粒具有优异的乳化性能。值得注意的是, 该颗粒无需改性即可稳定正癸烷/水乳状液, 且所需浓度仅为 0.0009 wt.%, 显著低于常规 Pickering 乳状液所需的颗粒浓度 (通常为 0.5-1.0 wt.%)^[132, 133], 约为其 1/1000 倍。此外, 当颗粒浓度高于 0.015 wt.% 时, 乳状液液滴粒径变化趋于稳定, 这表明进一步增加颗粒浓度对乳状液稳定性的提升有限。

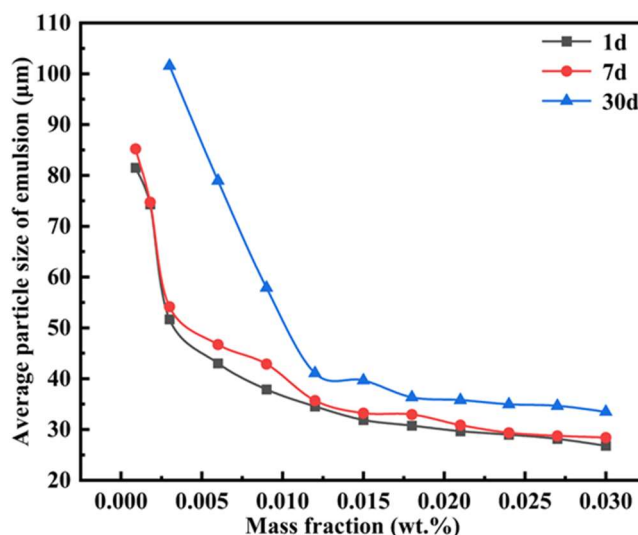


图 2-4 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴的平均粒径图 (■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.2-4 The average droplet size of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

一般来说, 水相 pH 值的改变会直接影响颗粒的 zeta 电位、粒径及其表面性质, 从而影响 Pickering 乳状液的稳定性^[134]。因此, 本文进一步探究了水相 pH 值对菠萝蜜内种皮颗粒稳定的正癸烷/水乳状液稳定性的影响, 实验结果如图 2-5 所示。



图 2-5 不同 pH 下的 500 目 0.03 wt.%菠萝蜜内种皮上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c)) (样品瓶上的数字为 pH 值)

Fig.2-5 Digital photos of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by 0.03 wt.% jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different pH. (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b) and one month (c) after). (The numbers on the sample bottles indicate pH values)

图 2-5 显示了 pH 值为 2.98、4.01、5.02、5.98、7.00、8.00、9.04、10.00、11.01 和 11.98 的菠萝蜜内种皮颗粒上清液 (8 mL 0.03 wt.%, 水相) 与等体积的正癸烷 (8 mL, 油相) 进行均质乳化, 静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 的外观照片。从中可以观察到, 当颗粒上清液的 pH 值为 11.01 和 11.98 时, 样品未出现明显的乳化现象。然而, 当颗粒上清液的 pH 值小于 11.01 时, 形成的乳状液静置三十天后仍然保持稳定。上述实验结果表明, 该颗粒乳化剂适用于 pH 值为 3-10 的水相体系。

为了进一步了解图 2-5 中乳状液的微观形貌, 借助生物显微镜对图 2-5 中的乳状液样品进行了拍照分析, 测定结果如图 2-6 所示。

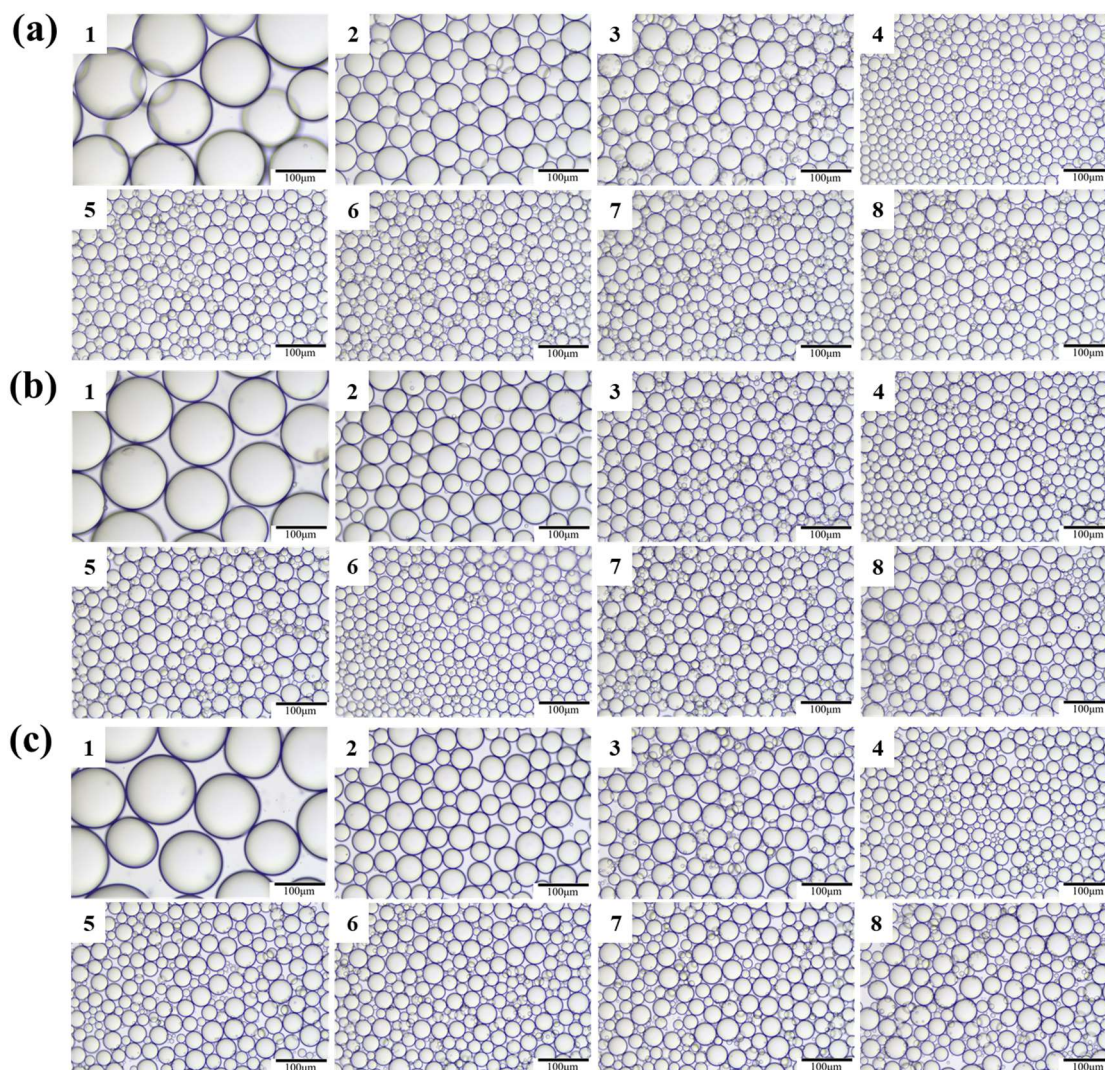


图 2-6 不同 pH 下的 500 目 0.03 wt.%菠萝蜜内种皮上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c)) 图片上部标注的数字为样品编号, 表示样品 pH 依次为 2.98、4.01、5.02、5.98、7.00、8.00、9.04、10.00、11.01 和 11.98

Fig.2-6 Micrographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by 0.03 wt.% jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different pH. (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b) and one month (c)). The numbers marked at the top of the images correspond to the sample numbers, indicating the pH of the samples as 2.98, 4.01, 5.02, 5.98, 7.00, 8.00, 9.04, 10.00, 11.01 and 11.98, respectively.

图 2-6 为不同 pH 值的菠萝蜜内种皮颗粒上清液, 稳定的正癸烷/水乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 的显微照片, 其中颗粒上清液的 pH 值分别为 2.98、4.01、5.02、5.98、7.00、8.00、9.04 和 10.00。从图中可以看出, 乳

状液的液滴粒径，随着上清液 pH 值的升高而降低。此外，对样品的乳状液液滴尺寸进行了统计分析，得到了各乳状液样品的平均液滴粒径图 (图 2-7)。

由图 2-7 可知，随着颗粒上清液 pH 值从 2.98 升高至 10.00，其稳定的乳状液液滴尺寸呈现减小趋势。其中，颗粒上清液 pH 值在中性附近时，其稳定的乳状液液滴尺寸较小。这主要归因于上清液 pH 值的增大，增强了颗粒间的静电斥力，从而导致颗粒粒径的减小^[135]。通常情况下，粒径较小的颗粒在油水界面上分布的更均匀，这有利于形成液滴尺寸较小的乳状液^[136]。此外，乳状液制备 24 小时(■)、一周(●)、一个月(▲)后的液滴尺寸变化并不明显。

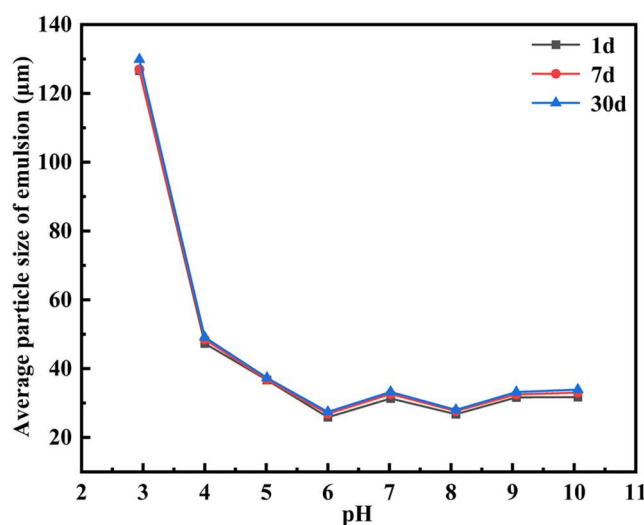


图 2-7 不同 pH 下的 500 目 0.03 wt.%菠萝蜜内种皮上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴的平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.2-7 The average droplet size of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by 0.03 wt.% jackfruit seed coat supernatant of 500 mesh at different pH values. (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

2.5.2 菠萝蜜内种皮颗粒的基本表征

众所周知, Pickering 乳状液是一种由颗粒乳化剂稳定的乳状液体系, 其是否稳定主要取决于固体颗粒乳化剂的性能^[137, 138]。因此, 我们通过扫描电镜、氮气吸附脱附、zeta 电位和粒径等测试, 对菠萝蜜内种皮颗粒的性质进行了初步研究。

首先, 通过扫描电镜对菠萝蜜内种皮颗粒进行了测定 (图 2-8)。从图中可知, 菠萝蜜内种皮颗粒在水溶液中的粒径分散尺寸约为 $3\ \mu\text{m}$, 并且形貌以球形为主。

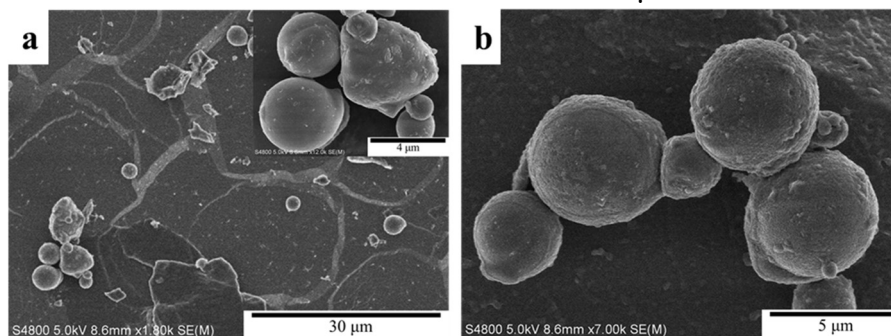


图 2-8 菠萝蜜内种皮颗粒的 SEM 图

Fig.2-8 SEM of jackfruit inner seed testa particles.

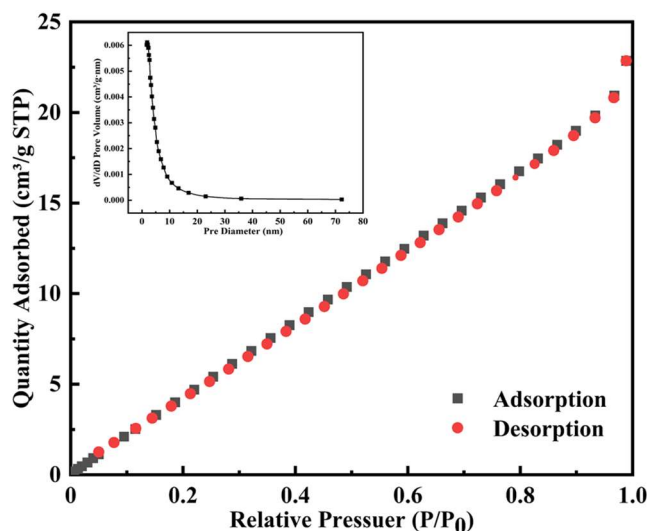


图 2-9 菠萝蜜内种皮颗粒的氮气吸附-脱附等温线

Fig.2-9 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the inner seed testa particles of jackfruit.

接着, 使用 Micromeritics ASAP 2020 MP 型全自动比表面积及微孔物理吸附仪得到了菠萝蜜内种皮颗粒的氮气吸附-脱附等温线 (图 2-9)。此外, 菠萝蜜内种皮颗粒的比表面积 S_{BET} 约为 $34.93\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔径约为 $4.77\ \text{nm}$ 属于介孔材料^[139]。

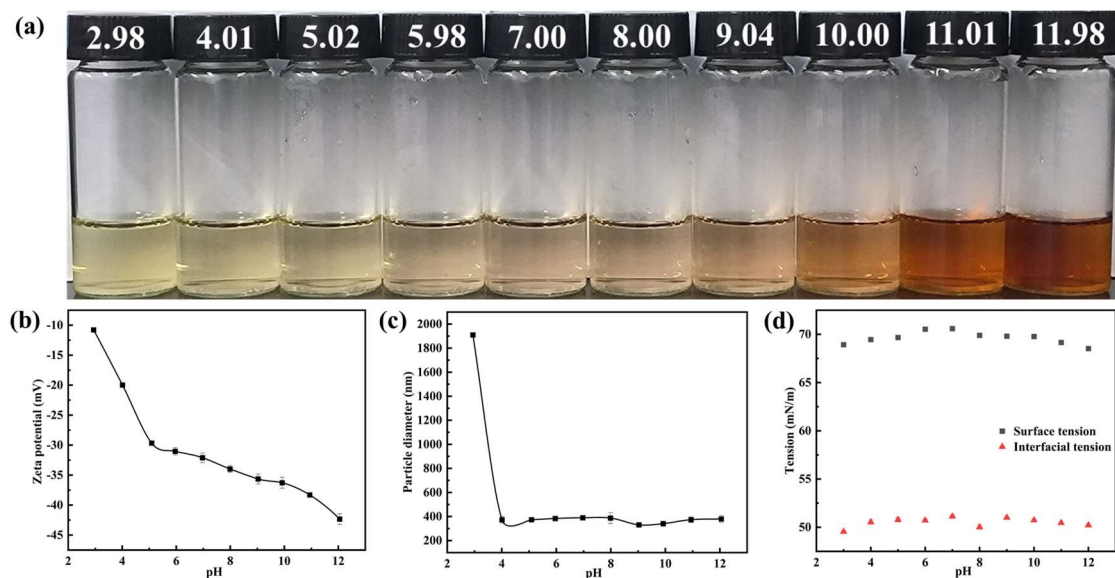


图 2-10 25 °C 下不同 pH 的 0.03 wt.% 菠萝蜜内种皮颗粒上清液静置 24 小时后的外观照 (a)

(b) Zeta 电位 (c) 粒径分布 (d) 表面张力及界面张力。pH 值标注于样品瓶上

Fig.2-10 Digital photos of 0.03 wt.% jackfruit inner seed testa particle supernatant at different pH values after standing for 24 hours at 25 °C (a) Zeta potential (b) particle size distribution (c) and surface tension and interfacial tension with n-decane (d). The pH values are labeled on the sample bottles.

最后,借助 zeta 电位及纳米粒度分析仪,测定了颗粒在不同 pH 水相中的 zeta 电位和粒径分布情况。因为,水相 pH 的改变会直接影响 Pickering 乳状液的制备^[140, 141]。此外,使用美国 KINO 光学接触角仪测定了颗粒在不同 pH 水相中的表面张力与正癸烷界面张力的变化情况。

图 2-10 (a) 为菠萝蜜内种皮颗粒上清液 (8 mL 0.03 wt.%, pH 值从左到右依次为 2.98、4.01、5.02、5.98、7.00、8.00、9.04、10.00、11.01 和 11.98) 静置 24 小时后的外观照片。从图中可以看出,内种皮颗粒上清液的颜色随着水相 pH 的升高而加深,这可能与其所含成分的酸碱指示特性有关^[142, 143]。

由图 2-10 (b) 和图 2-10 (c) 可知,随着颗粒上清液 pH 值从 2.98 升高到 11.98,其 zeta 电位的绝对值逐渐增大,而粒径显著减小。这一现象表明, pH 值的升高增强了颗粒之间的静电斥力,从而有效地抑制了颗粒的团聚^[144]。从图 2-10 (d) 中可以看出,随着颗粒上清液 pH 值从 2.98 升高到 11.98,其表面张力及与正癸烷界面张力的变化均不明显。

2.5.3 乳状液类型的鉴定

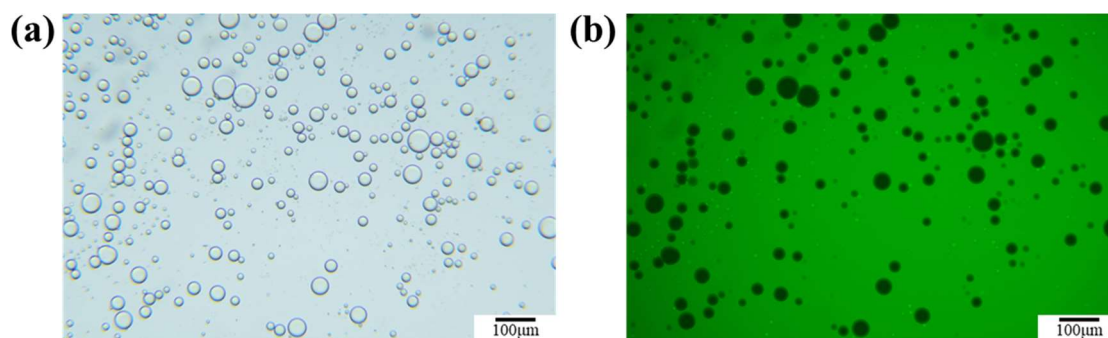


图 2-11 0.03 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微 (a) 和荧光显微照片 (b)

Fig.2-11 Micrograph (a) and fluorescence micrograph (b) of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by 0.03 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant.

为了确定菠萝蜜内种皮颗粒稳定的正癸烷/水乳状液的包覆类型，本文将质量分数为 0.03 wt.%的颗粒分散于 8 mL 的去离子水中，并与等体积的正癸烷在 10000 rpm/min 的转速下均质乳化 2 min，以制备乳状液。随后，使用 0.1 mg/mL 的异硫氰酸荧光素 (FITC) 溶液对乳状液的水相进行染色，并在 488 nm 激光激发下，借助荧光显微镜观察和拍摄其微观形貌，实验结果如图 2-11 所示。

图2-11 为0.03 wt.%的菠萝蜜内种皮颗粒稳定的正癸烷/水乳状液液滴的显微和荧光显微照片。通过对比图 (a) 和 (b) 可以发现，在 FITC 染料的作用下乳状液的水相 (连续相) 呈现绿色，而油相 (分散相) 则显示为黑色。因此，按照连续相与分散相的包覆关系，可以确定该乳状液为水包油型 (O/W) 乳状液^[145]。

为了进一步证实图 2-2 中菠萝蜜内种皮颗粒稳定的乳状液为 Pickering 乳状液，本文使用扫描电子显微镜对干燥后的乳状液样品的微观形貌进行了考察，实验结果如图 2-12 所示。

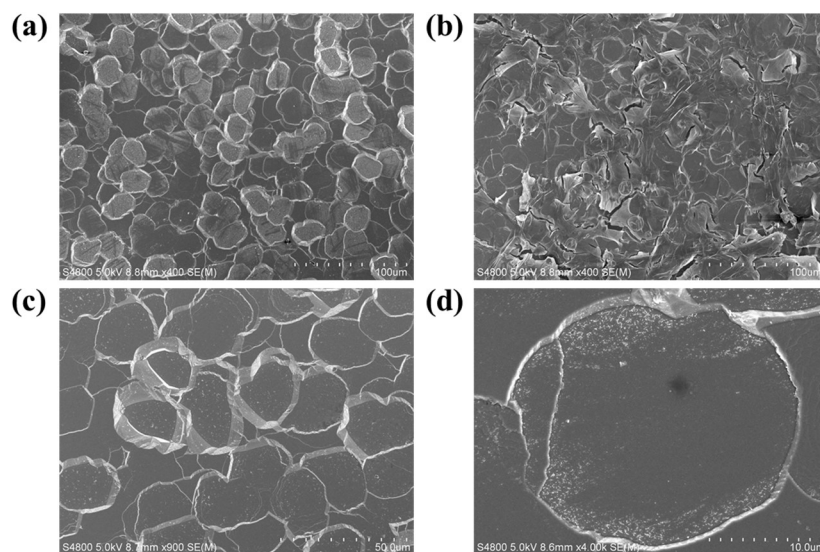


图 2-12 0.03 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL)
干燥后不同尺寸的 SEM 图

Fig.2-12 SEM images at different magnifications of the dried n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by 0.03 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant.

图2-12为0.03 wt.%菠萝蜜内种皮颗粒稳定的正癸烷/水乳状液液滴干燥后的扫描电镜图像。从图 (a) 和 (c) 中可以观察到, 乳状液干燥后形成了大量的圆形外壳。然后, 从图 (b) 中可以观察到, 干燥后的乳状液液滴表面存在明显的褶皱, 这些褶皱主要集中在液滴的中间部位。这一现象是 Pickering 乳状液干燥过程中的典型特征^[132, 146]。此外, 从图 (d) 中可以看到, 乳状液干燥后形成了完整的圆形界面, 并且其周围附着了大量的颗粒。因此, 可以确定该乳状液为 Pickering 乳状液。

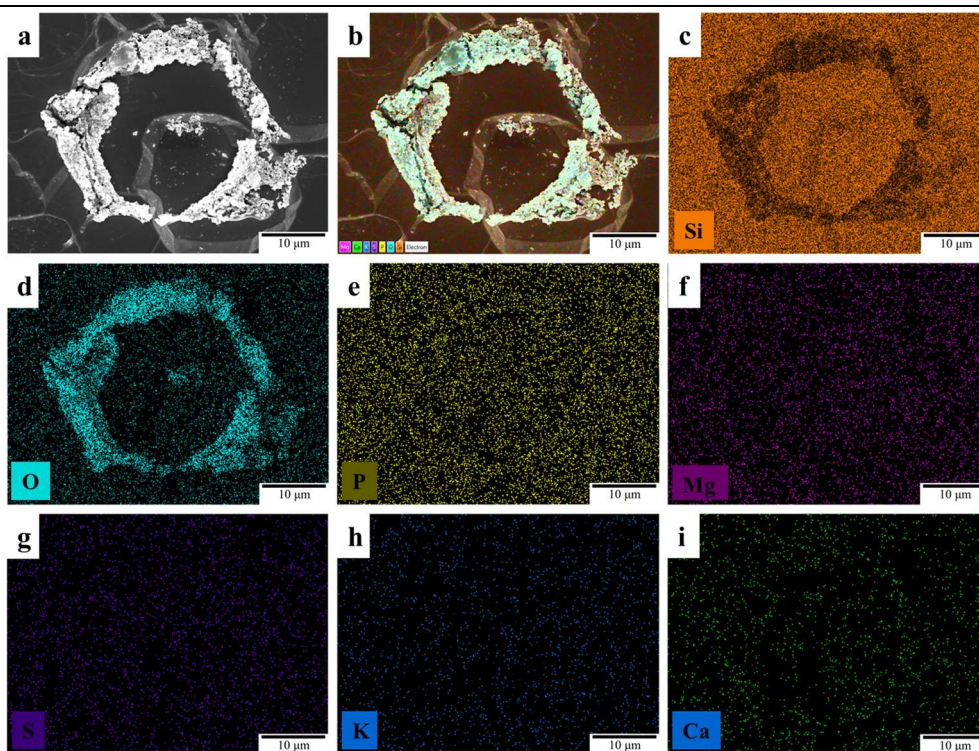


图 2-13 0.03 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL)
干燥后的 SEM 及能谱图

Fig.2-13 SEM and EDS images of the dried n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized
by 0.03 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particles supernatant.

为了验证扫描电镜中观察到的颗粒是否为菠萝蜜内种皮颗粒,采用能谱仪对干燥后的乳状液样品进行元素组成分析 (图 2-13)。另外,使用 X 射线荧光分析仪对菠萝蜜内种皮颗粒的灰分组成进行分析 (表 2-2)。测试结果表明,该乳状液由菠萝蜜内种皮颗粒稳定形成。

表 2-2 菠萝蜜内种皮颗粒的灰分组成

Table 2-2 Ash composition of jackfruit inner seed testa particles

物质名称	浓 度(%)	误差(%)
K ₂ O	17.84	0.01
CaO	13.89	0.01
SO ₃	13.19	0.01
MgO	11.24	0.05
P ₂ O ₅	6.202	0.008
SiO ₂	5.556	0.009
Cl	1.211	0.001

2.5.4 乳状液稳定机制的探究

前文已经证明，菠萝蜜内种皮颗粒稳定的乳状液为 Pickering 乳状液。众所周知，Pickering 乳状液是一种由固体颗粒稳定的乳状液，其稳定主要依赖于固体颗粒在油水界面的高吸附能，以及颗粒在液滴之间形成的固体屏障。

然而，菠萝蜜内种皮颗粒在稳定乳状液时，不仅无需进行原位疏水化处理，而且所需颗粒浓度仅为常规 Pickering 乳状液的 1/1000 倍。目前，就颗粒浓度而言，能与之媲美的仅有协同乳状液体系。在该体系中，依靠表面活性剂的协同作用，颗粒浓度最低可达 0.0001wt.%^[147]。这一现象表明，菠萝蜜内种皮颗粒可能具有独特的界面特性和稳定机制。

因此，本文将从多个方面对乳状液的稳定机制进行探究，包括乳状液的 zeta 电位、乳状液连续相的粘度、空气/颗粒上清液表面张力、颗粒上清液/正癸烷界面张力、菠萝蜜内种皮的接触角、微观形貌和成分。

(1) 乳状液的 zeta 电位

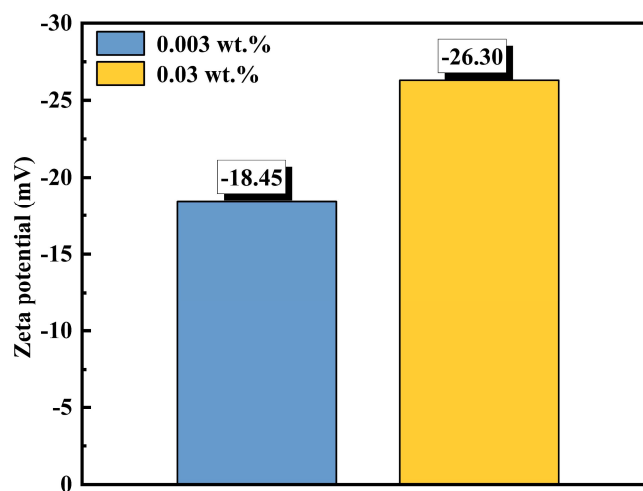


图 2-14 25 °C 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的 zeta 电位

Fig.2-14 Zeta potential of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by the supernatant of 500-mesh jackfruit inner seed testa particles at different concentrations (wt.%) at 25 °C.

为了研究颗粒在油水界面上的带电性及其对乳状液稳定性的影响，考察了图 2-2 中颗粒浓度分别为 0.003 和 0.03 wt.% 的乳状液样品的 zeta 电位，测定结果图 2-14 所示。

从图 2-14 中可见，随着颗粒浓度的增加，乳状液的 zeta 电位绝对值从 18.45

升高至 26.30 mV。相应地，当颗粒浓度为 0.003 wt.% 时，乳状液在静置三十天后发生破乳；而当颗粒浓度提高至 0.03 wt.% 时，乳状液在相同条件下仍保持较好的稳定性。这一现象可能与菠萝蜜内种皮颗粒的电位有关。

具体而言，在 Pickering 乳状液的研究中，通常认为颗粒乳化剂在其 zeta 电位值接近等电点时^[40, 41]，其稳定乳液的能力最佳，这一结论主要适用于单亲性的无机颗粒。此时，所形成的 Pickering 乳状液，其乳状液液滴的界面电位也几乎为 0 mV。然而，在本研究中我们使用的菠萝蜜内种皮颗粒乳化剂，由于无需任何原位疏水化改性处理，其原生颗粒乳化剂的 zeta 电位值可高达 -32.11 mV，从而导致由其稳定的 Pickering 乳状液液滴的 zeta 电位为 -26.30 mV，乳液液滴之间较大的静电斥力抑制了乳状液液滴之间的聚并融合，并最终强化了乳状液的稳定性。

(2) 乳状液连续相的粘度

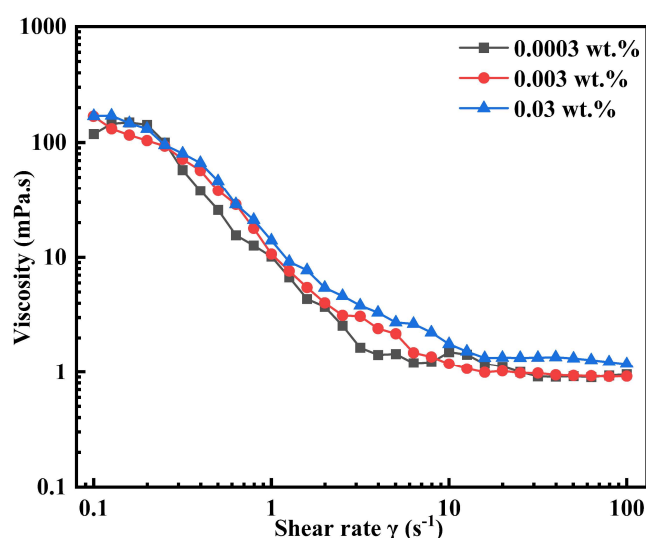


图 2-15 25 °C 下不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液的粘度随剪切速率的变化关系

Fig.2-15 The viscosity of the supernatant of 500-mesh jackfruit inner seed testa particles at different concentrations (wt.%) as a function of shear rate at 25 °C.

为了探究乳状液的稳定是否与连续相的粘度增大有关^[148]，对图 2-2 中颗粒浓度分别为 0.0003、0.003 和 0.03 wt.% 的上清液粘度进行了测定，结果如图 2-15 所示。

从图 2-15 中可以看出，三组样品均表现出剪切变稀的特性，这表明它们属于幂律型流体。此外，当剪切速率达到 25 s⁻¹ 时，流体从假塑区过渡到第二牛顿

区，粘度逐渐趋于稳定。其中，颗粒浓度为 0.0003 wt.% 的上清液在剪切速率从 0.1 s^{-1} 逐步升高至 100 s^{-1} 的过程中，其粘度由初始的 $118.61 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 逐步下降至 $1.12 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 并趋于恒定。而对于颗粒浓度分别为 0.003 和 0.03 wt.% 的样品，其粘度均有所提高，在剪切速率为 0.1 s^{-1} 时，两者的粘度值均接近 $169.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。由此可见，连续相粘度的增加对乳状液稳定性的提升较为有限。

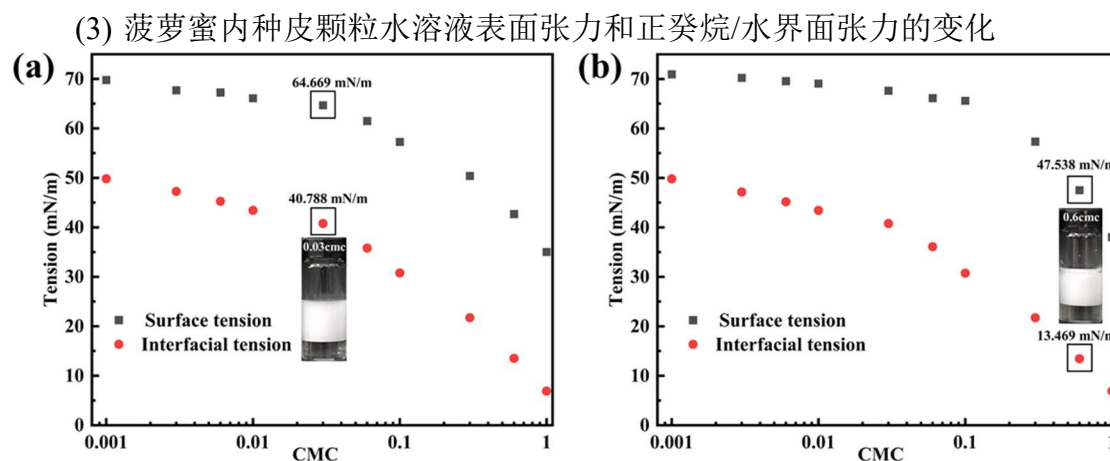


图 2-16 25 °C 下滴外形法测定的不同浓度 (CMC) 的 SDS (a)、CTAB (b) 的表面张力及其与正癸烷界面张力的变化。(■) 表面张力、(●) 界面张力

Fig.2-16 The surface tension of SDS (a) and CTAB (b) at different concentrations (CMC) and their interfacial tension with n-decane were measured by pendant drop method at 25 °C. (■) surface tension, and (●) interfacial tension.

众所周知，在油-水两相中添加表面活性剂，可以显著降低油-水两相的界面张力，从而能够有效降低乳状液体系的整体界面能，最终实现乳状液体系达到稳定^[149]。那么，乳状液的稳定是否与水溶液中分散的菠萝蜜内种皮颗粒有关？这些颗粒是否大幅度的降低了水的表面张力及正癸烷/水的界面张力，从而导致乳状液体系的界面能下降，并最终实现了乳状液体系的稳定？为了验证这一假设，本文通过悬滴法测定了不同浓度的 SDS 和 CTAB 水溶液的表面张力及其与正癸烷的界面张力，实验结果如图 2-16 所示。

从图 2-16 中可见，水相的表面张力及与正癸烷的界面张力，随着 SDS 或 CTAB 水溶液浓度的增大而减小。此外，当 SDS 浓度为 0.03 cmc 时 (表面张力为 64.669 mN/m，界面张力为 40.788 mN/m)，其稳定的正癸烷/水乳状液静置一天后仍然稳定。当 CTAB 浓度为 0.6 cmc 时 (表面张力为 47.538 mN/m，界面张力为 13.469 mN/m)，其稳定的正癸烷/水乳状液静置一天后仍然稳定。在得知稳

定正癸烷/水乳状液所对应的表界面张力后，接下来对不同浓度的菠萝蜜内种皮颗粒上清液的表面张力及与正癸烷的界面张力进行了测定，测定结果如图 2-17 所示。

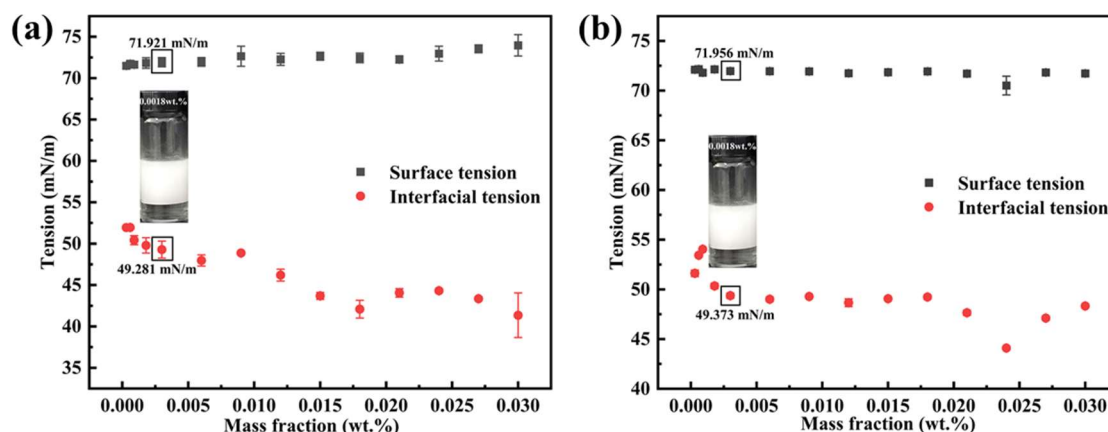


图 2-17 25 °C下 (a) 悬滴法 (b) 铂金环法测定的不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮上清液的表面张力及其与正癸烷界面张力的变化 (■) 表面张力、(●) 界面张力

Fig.2-17 The surface tension and interfacial tension of the supernatant of 500-mesh jackfruit inner seed testa particles at different concentrations (wt.%) measured by (a) pendant drop method and (b) platinum ring method at 25 °C. (■) surface tension, and (●) interfacial tension.

本文采用悬滴法 (图 2-17a) 和铂金环法 (图 2-17b), 测定了不同浓度的菠萝蜜内种皮颗粒上清液的表面张力及与正癸烷的界面张力。由图 2-17 可知, 水相的表面张力, 随颗粒浓度的增大变化并不明显。而水相与正癸烷的界面张力, 随着颗粒浓度的增大而略有减小, 这表明菠萝蜜内种皮颗粒具有一定的界面活性。此外, 当颗粒浓度为 0.0018 wt.% 时 (表面张力为 71.921 mN/m, 界面张力为 49.281 mN/m), 其稳定的正癸烷/水乳状液静置一天后仍然稳定。通过对比图 2-16 和图 2-17 可知, 在水/正癸烷两相中添加菠萝蜜内种皮颗粒有助于降低两相的界面张力, 但显著高于 SDS 和 CTAB 水溶液在相同体系下降低的界面张力值。因此, 该乳状液的稳定并非由系统界面张力降低引起的。

(4) 菠萝蜜内种皮及其颗粒的润湿性

既然乳状液的稳定与连续相的粘度和界面张力均没有直接的关系。那么是否因为菠萝蜜内种皮颗粒本身具有足够的双亲性，可以直接吸附在油/水界面上形成固体屏障，进而实现了乳状液的稳定？因此，对菠萝蜜内种皮及其颗粒的润湿性进行了考察。

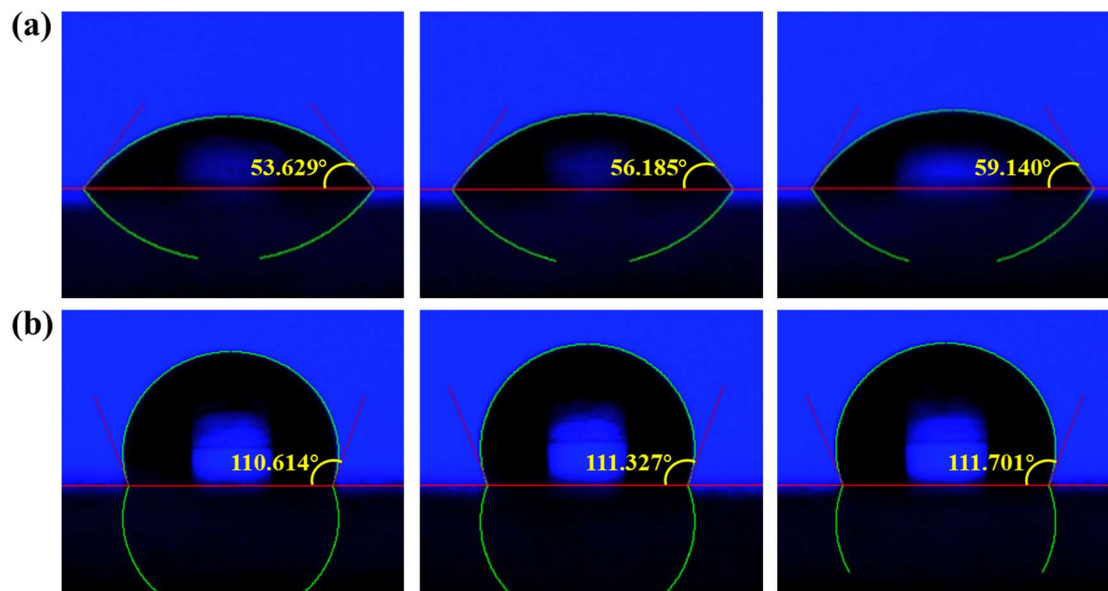


图 2-18 样品的三相接触角 (水、空气、样品): (a) 玻璃板 (b) 双面胶

Fig.2-18 Three-phase contact angle of the sample (water, air, and sample): (a) glass plate (b) double-sided tape.

首先对空白样品的三相接触角进行了测试，测定结果如图 2-18 所示。从图中可以看出，玻璃板的水接触角为 $56^\circ \pm 3^\circ$ ，表现出一定的亲水性。而双面胶的水接触角为 $111^\circ \pm 1^\circ$ ，表现出一定的疏水性。

接下来，对菠萝蜜内种皮正面、背面和颗粒的三相接触角进行了测试，测定结果见图 2-19。

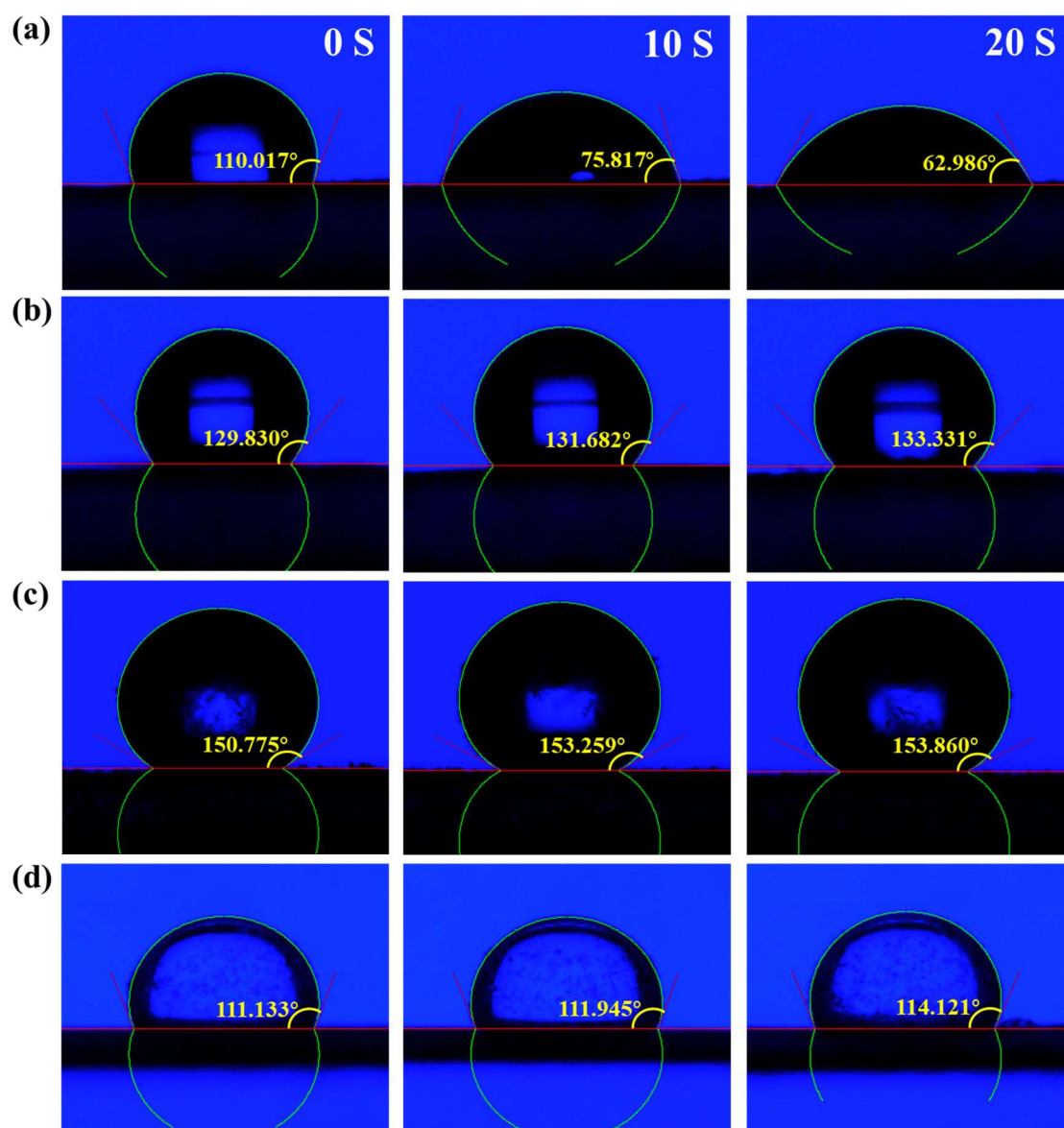


图 2-19 样品的三相接触角。(a) 菠萝蜜内种皮正面 (b) 菠萝蜜内种皮背面 (c) 500 目菠萝蜜内种皮颗粒 (水、空气、样品) (d) 500 目菠萝蜜内种皮颗粒 (水、正癸烷、样品)

Fig.2-19 Three-phase contact angle of the sample. (a) Front side of jackfruit inner seed testa (b) Back side of jackfruit inner seed testa (c) 500 mesh jackfruit inner seed testa particles (water, air and sample) (d) 500 mesh jackfruit inner seed testa particles (water, n-decane and sample).

如图 2-19 所示, 菠萝蜜内种皮正面的水接触角, 随着测试时间的增加 (0-20s) 从 110° 减小至 63° (图 2-19a)。菠萝蜜内种皮背面的水接触角为 $131^\circ \pm 2^\circ$ (图 2-19b), 表现出一定的疏水性。此外, 菠萝蜜内种皮颗粒的水接触角为 $152^\circ \pm 2^\circ$ (图 2-19c), 表明其疏水性明显强于背面。

为了了解菠萝蜜内种皮颗粒在正癸烷/水界面的竞争关系,并预测其稳定的乳状液的类型。本文对菠萝蜜内种皮颗粒的三相接触角(水、正癸烷、样品)进行了测定,结果显示其三相接触角为 $112^{\circ}\pm 2^{\circ}$ (图 2-19d)。此外,根据 Binks 的理论,当颗粒的三相接触角 θ 在 90° 附近时,所制备的 Pickering 乳状液的稳定性最佳^[150]。因此,本文推测菠萝蜜内种皮颗粒具有平衡的亲疏水性,使其能够牢固的吸附在油水界面上,从而有效地稳定乳状液。

然而,根据三相接触角理论,具有疏水性特征的颗粒乳化剂,通常稳定的乳状液类型应为 W/O 型乳状液^[92]。但是,菠萝蜜内种皮颗粒稳定的正癸烷/水乳状液的荧光显微图像(图 2-11b)显示,该乳状液为 O/W 型乳状液。这一现象可能与颗粒的 zeta 电位有关,由于该颗粒乳化剂的 zeta 电位为 -32.11 mV (图 2-40),即使其表观特征表现为疏水的情况下,该颗粒仍然表现出较强的极性特征,能够在水溶液中进行较好的分散,这可能是该乳状液倾向于形成 O/W 型乳状液的原因。

(5) 菠萝蜜内种皮结构的表征

经过接触角测试可知,菠萝蜜内种皮正面的水接触角为 62.986° (图 2-1a),而背面的水接触角为 133.331° (图 2-1b)。那么这种亲疏水性的差异是否与其结构有关呢?所以,通过扫描电镜对菠萝蜜内种皮的正反面进行了测定,如图 2-20 和图 2-21 所示。

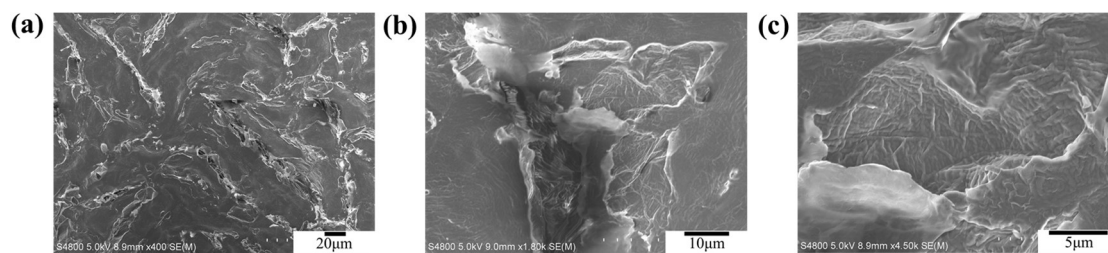


图 2-20 菠萝蜜内种皮正面的 SEM 图

Fig.2-20 Front side SEM images of jackfruit inner seed testa.

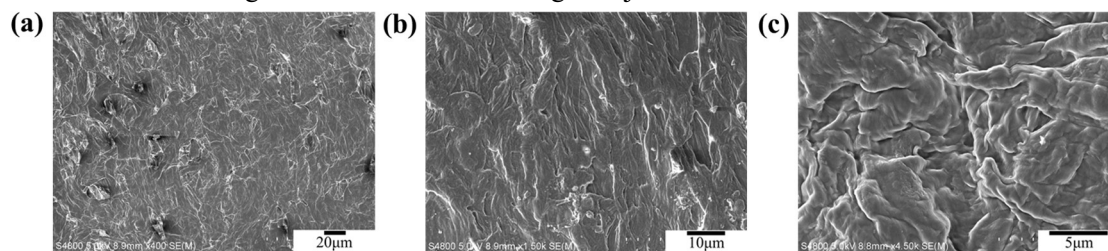


图 2-21 菠萝蜜内种皮正面的 SEM 图

Fig.2-21 Back side SEM images of jackfruit inner seed testa.

从图 2-20 中可以看出, 菠萝蜜内种皮正面的形貌较为复杂且无序。具体而言, 在低倍镜下观察到的突起结构, 伴随着微小的空隙和裂纹。高倍镜下进一步展现了其细致的网格状纹理结构。相比之下, 菠萝蜜内种皮的背面 (图 2-21) 较为光滑, 裂纹和空隙数量相对较少, 主要呈现出层状结构。

相关文献报道指出, 竹子叶背光面的疏水性与其背面分布的毛刺和球状物相关^[151]。然而, 在菠萝蜜内种皮表面未观察到类似的结构或物质。那么, 菠萝蜜内种皮颗粒的双亲性是否与其组成成分有关呢? 所以, 接下来对菠萝蜜内种皮的具体成分进行了测定。

(6) 菠萝蜜内种皮成分的测试

本文使用了液相色谱-高分辨质谱仪, 为菠萝蜜内种皮物质组成进行了详细分析, 以了解其亲疏水性占比。菠萝蜜内种皮的 TIC 图如图 2-22 和图 2-23 所示, 空白对比样品的 TIC 图见图 2-24 和图 2-25。

通过实验获得的谱图展示了分析过程中所有化合物的信息, 如保留时间。然而, 由于 TIC 图是累加信号, 难以对每个分析物进行单独分析。因此, 利用 Compound discover 3.2 软件对质谱数据, 进行深入的辅助分析, 以提取和鉴定样品中的特征峰。为了确保分析结果的准确性和可靠性, 在特征峰的分析过程中, 严格设定质量偏差参数。具体而言, 将元素匹配、分子式预测以及同位素分布匹配的质量偏差限制在 5 ppm 以内。

通过对比样品与空白样品的谱图、特征峰位置和物质保留时间, 可推断该样品中化学物质的分子量和含量。例如, 蔗糖 (Sucrose) 在实验所得谱图中显示出保留时间为 1.525 min, 分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。通过对比标准溶液的色谱 (图 2-26) 和质谱图 (图 2-27 和图 2-28), 能够确定该物质为蔗糖。

菠萝蜜内种皮样品中具体的物质成分如表 2-3 所示。根据每种物质的结构式, 进一步判断其亲疏水性, 主要参考油水分配系数的对数值 $\log P$ 值 (值越大越亲油)。在此, 本文将 $\log P < 0$ 的视为亲水物, $\log P > 0$ 的视为疏水物, 经过反复分析和确认, 最终得出菠萝蜜内种皮中约 54.98% 的物质为疏水物, 约 45.019% 为亲水物 (图 2-29)。这一结果也解释了, 为什么菠萝蜜内种皮颗粒的三相接触角为 $112^\circ \pm 2^\circ$ (图 2-19)。

因此,本文推断菠萝蜜内种皮颗粒稳定乳状液,主要依赖于其平衡的亲疏水性。具体而言,菠萝蜜内种皮颗粒因其平衡的亲疏水性,使其无需进行原位疏水化处理,便能牢固的吸附在油水界面上从而稳定乳状液。

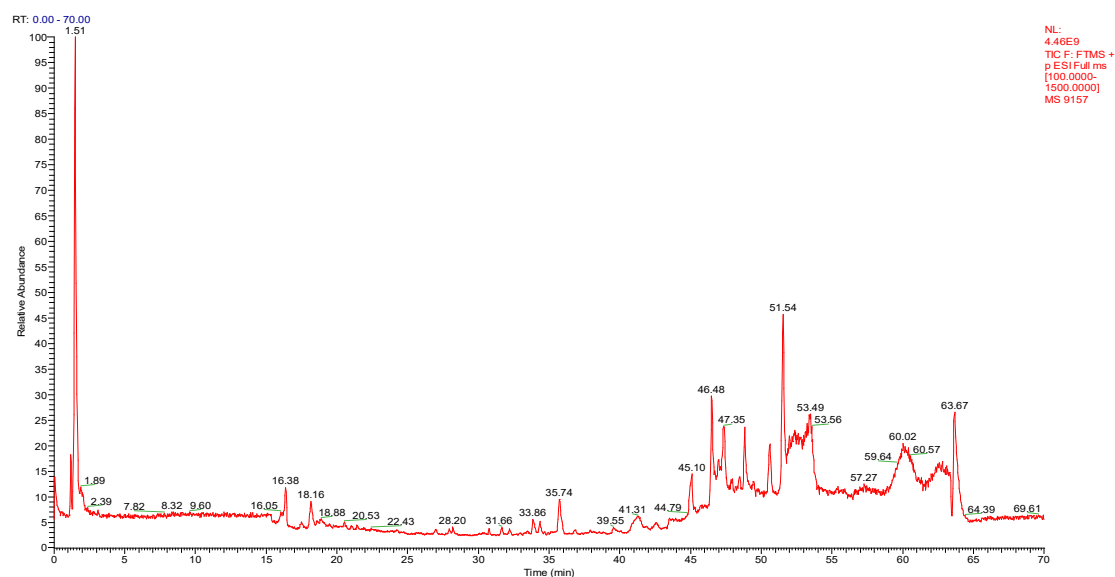


图 2-22 正离子模式下的菠萝蜜内种皮样品 TIC 图

Fig.2-22 TIC of the jackfruit inner seed testa in positive ion mode.

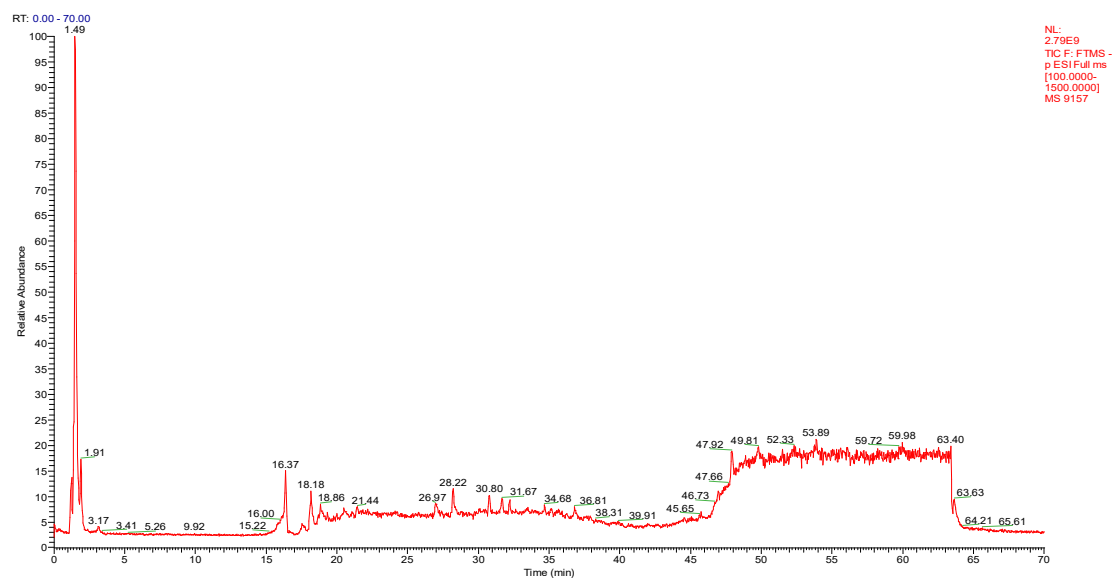


图 2-23 负离子模式下的菠萝蜜内种皮样品 TIC 图

Fig.2-23 TIC of the jackfruit inner seed testa in negative ion mode.

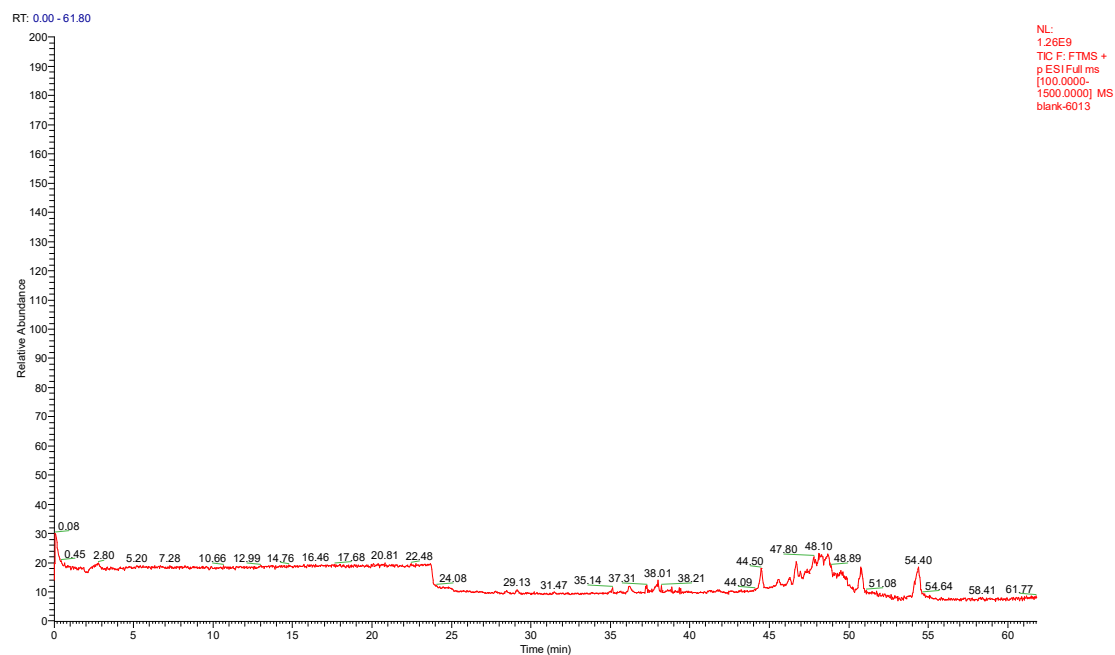


图 2-24 正离子模式下的空白样品 TIC 图

Fig.2-24 TIC of the blank sample in positive ion mode.

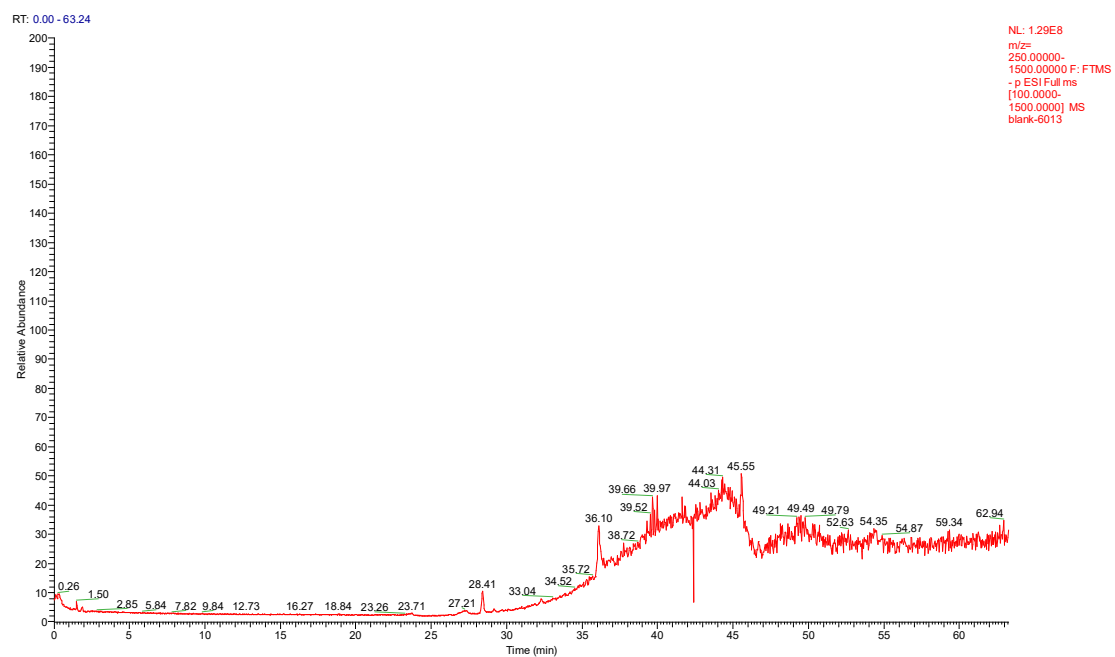


图 2-25 负离子模式下的空白样品 TIC 图

Fig.2-25 TIC of the blank sample in negative ion mode.

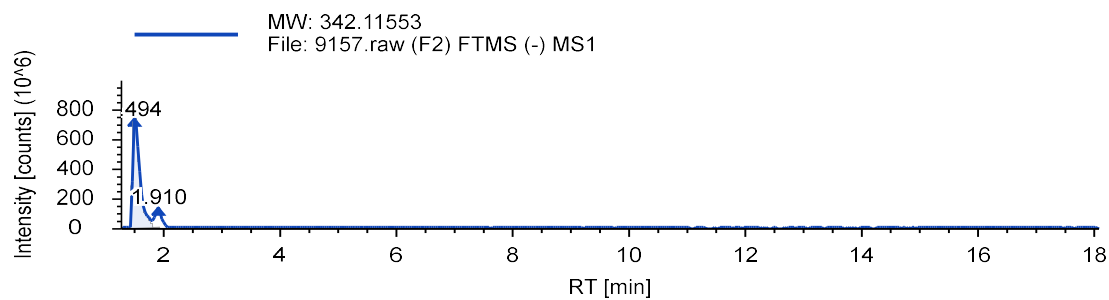


图 2-26 蔗糖标准溶液提取离子色谱图

Fig.2-26 Extracted ion chromatogram of the sucrose standard solution.

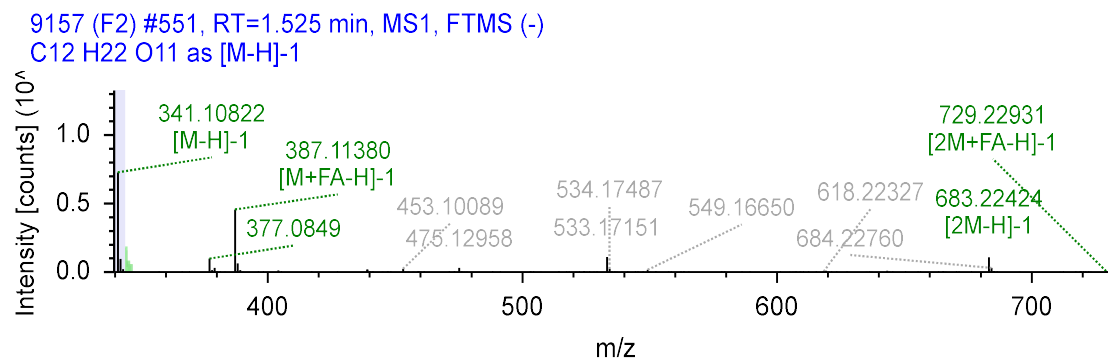


图 2-27 蔗糖 MS¹ 质谱图

Fig.2-27 MS¹ Mass spectrum of sucrose.

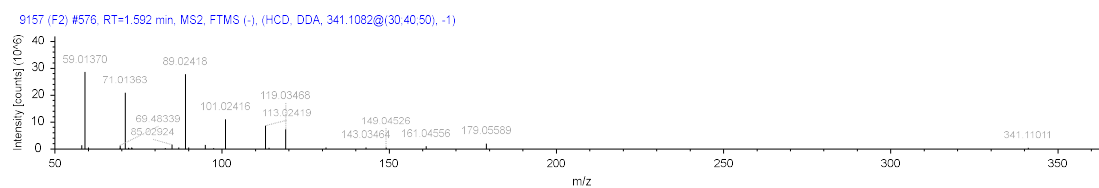


图 2-28 蔗糖 MS² 质谱图

Fig.2-28 MS² Mass spectrum of sucrose.

表 2-3 菠萝蜜内种皮的化学成分分析

Table 2-3 Analysis of the chemical composition of the jackfruit inner seed testa

名称	LogP	亲疏水性	相对含量(%)
Sucrose 蔗糖	-5.396	亲	29.919
Stachydrine 水苏碱	0.269	疏	29.905
2-Pyrrolidinecarboxylic acid L-脯氨酸	0.152	疏	12.080
Trigonelline HCl 盐酸葫芦巴碱	-0.323	亲	5.615
Quinic acid 右旋奎宁酸	-2.321	亲	3.654
Citric acid 柠檬酸	-1.249	亲	3.364
(+)-Catechin hydrate (+)-儿茶素	0.400	疏	2.691
Procyanidin B1 原花青素 B1	2.995	疏	1.674
Protocatechualdehyde 原儿茶醛	0.910	疏	1.620
Cryptochlorogenic acid 隐绿原酸	-0.646	亲	1.305
Protocatechuic acid 原儿茶酸	0.796	疏	0.981
Bavachin 补骨脂甲素	4.313	疏	0.798
5-Hydroxymethylfurfural 5-羟甲基糠醛	0.584	疏	0.790
Luteolin 木犀草素	2.282	疏	0.734
α -Linolenic acid α -亚麻酸	5.661	疏	0.703
Raffinose 棉籽糖	-7.571	亲	0.559
Roburic acid 栎樱酸	8.285	疏	0.492
Methyl hexadecanoate 棕榈酸甲酯	5.641	疏	0.382
1-Caffeoylquinic acid 1-咖啡酰奎宁酸	-0.646	亲	0.360
Lupenone 羽扇烯酮	8.233	疏	0.350
Diosmetin 香叶木素	2.585	疏	0.349
Taxifolin 二氢槲皮素	1.186	疏	0.291
Isobavachalcone 补骨脂乙素	4.208	疏	0.273
Isobavachin 异补骨脂二氢黄酮	4.313	疏	0.213
Manninotriose 甘露三糖	-7.730	亲	0.105
Oxyresveratrol 氧化白藜芦醇	2.679	疏	0.098
Quercetin 槲皮素	1.988	疏	0.096
Forsythin 连翘苷	0.966	疏	0.095
Isorhamnetin 异鼠李素	2.291	疏	0.079
Hyperoside 金丝桃苷	-0.539	亲	0.069
Benzoic acid 苯甲酸	1.385	疏	0.059
Liquiritigenin 甘草素	2.804	疏	0.056
Ferulic acid 阿魏酸	1.499	疏	0.053
Uridine 尿苷	-2.852	亲	0.048
Diosmetin-7-O- β -D-glucopyranoside 香叶木素-7-O- β -D-葡萄糖苷	0.059	疏	0.047
Eriodictyol 圣草酚	2.216	疏	0.040
Artemisinic acid 青蒿酸	3.646	疏	0.031
Trilobatin 三叶苷	-0.202	亲	0.021

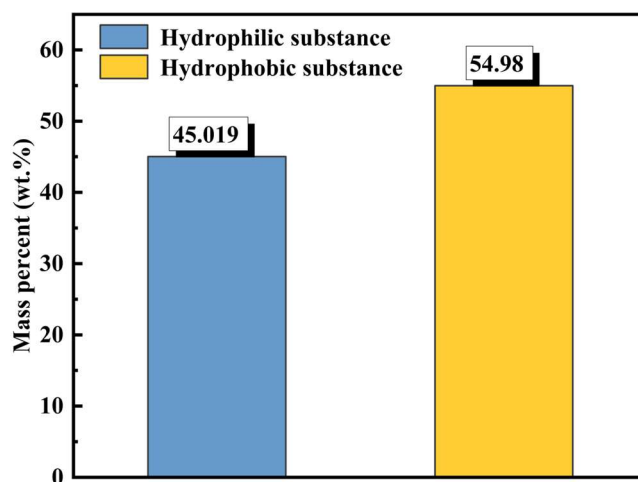


图 2-29 菠萝蜜内种皮化学成分中亲疏水性物质的质量百分比对比图

Fig.2-29 Comparison of the mass percentages of hydrophilic and hydrophobic substances in the chemical composition of the jackfruit inner seed testa.

2.5.5 菠萝蜜内种皮颗粒乳化剂的普适性

根据上述分析,菠萝蜜内种皮颗粒的优异乳化能力,主要源自其平衡的亲疏水占比和较强的带电性。此外,当水相中分散菠萝蜜内种皮颗粒时,可增加连续相的粘度并降低正癸烷/水的界面张力,这也有助于乳状液的稳定。如果这一推测成立,那么它可能具有一定的普适性。

接着,本文将通过改变油相的组成,探究菠萝蜜内种皮颗粒对不同类型油相的乳化能力。接下来,将分别选择芳香烃类(邻二甲苯)、植物油(橄榄油)和酯类(甘油三酯)作为油相,以探究菠萝蜜内种皮颗粒乳化能力的普适性。

(1) 芳香烃/水体系

为了探究菠萝蜜内种皮颗粒在不同类型的油相/水体系中的乳化性能,本文以芳香烃(邻二甲苯)替代此前乳状液体系中的烷烃油相(正癸烷),实验结果如图 2-30 所示。

从图 2-30 中可以看出,纯水相无法与邻二甲苯形成稳定的乳状液。然而,当菠萝蜜内种皮颗粒浓度为 0.001 wt.%时,便能形成稳定地乳状液。通过对比图 2-30 (a)、(b) 和 (c) 中乳状液的稳定性,可以获知当颗粒浓度达到 0.01 wt.%时,所制备的邻二甲苯/水乳状液,在静置三十天后仍表现出极佳的稳定性。这一现象表明,菠萝蜜内种皮颗粒在邻二甲苯/水乳状液体系中具有良好的乳化能力,所需的颗粒浓度也仅为常规 Pickering 乳状液的 1/1000 倍。

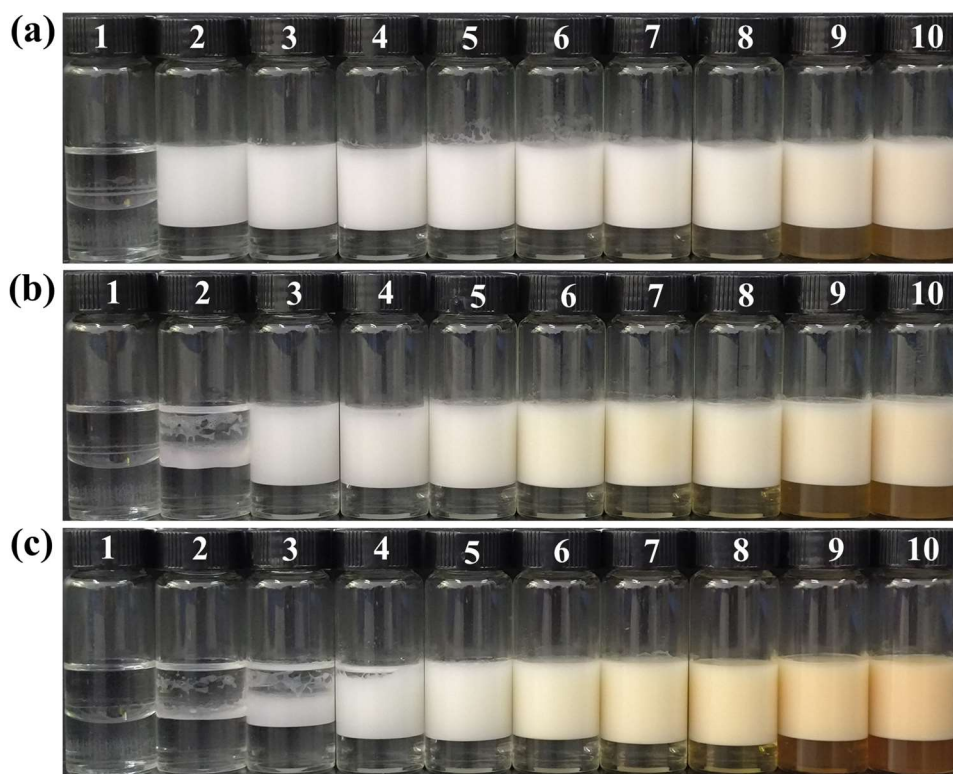


图 2-30 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的邻二甲苯/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c))。样品瓶上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0、0.001、0.003、0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3 和 0.6 wt.%

Fig.2-30 Digital photos of o-xylene-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b), and one month (c) after). The numbers marked at the top of the sample bottle are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0, 0.001, 0.003, 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3 and 0.6 wt.%.

为了从微观层面上了解菠萝蜜内种皮颗粒对邻二甲苯/水乳状液的乳化效果, 使用生物显微镜对图 2-30 中乳状液的液滴形貌进行了测定, 实验结果见图 2-31。

由图 2-31 和图 2-32 可知, 当菠萝蜜内种皮颗粒浓度为 0.001-0.03 wt.%时, 乳状液液滴的粒径随着颗粒浓度的增大而明显减小。然而, 当颗粒浓度为 0.03-0.6 wt.%时, 乳状液液滴的粒径随着颗粒浓度的增大而无明显变化。

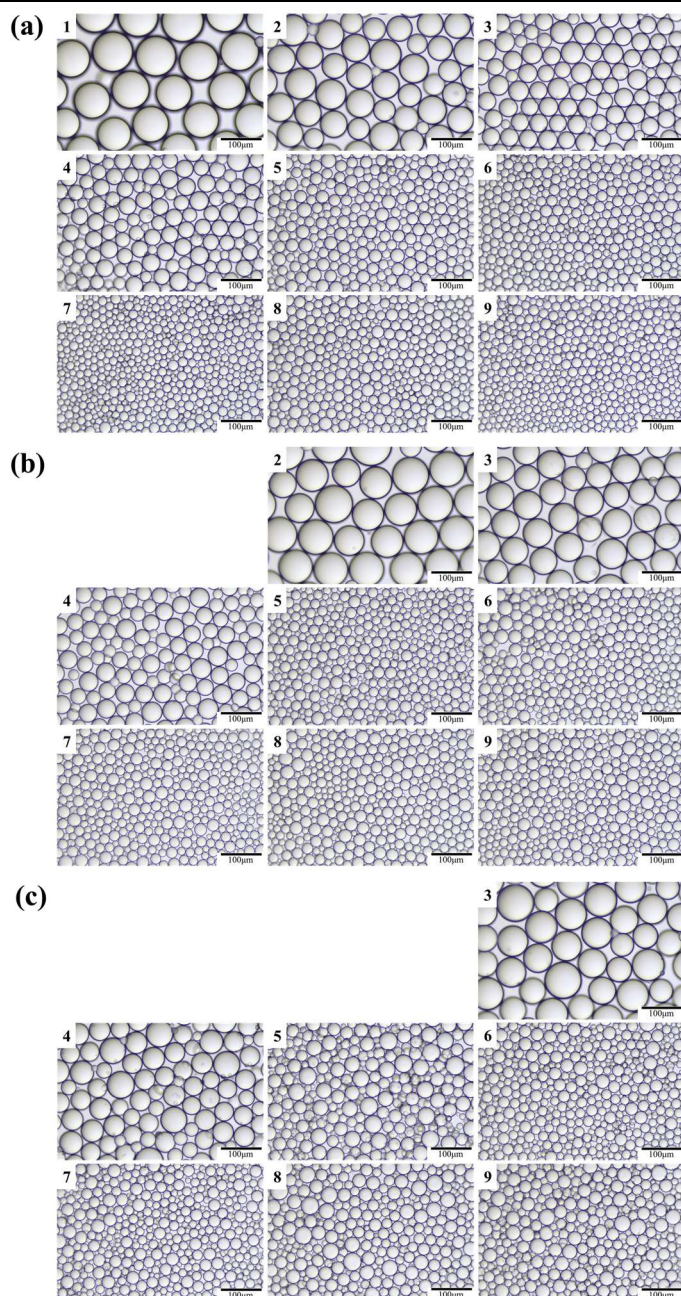


图 2-31 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的邻二甲苯/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c))。图片上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0.001、0.003、0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3 和 0.6 wt.%

Fig.2-31 Micrographs of o-xylene-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b) and one month (c)). The numbers marked at the top of the picture are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0.001, 0.003, 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3 and 0.6 wt.%.

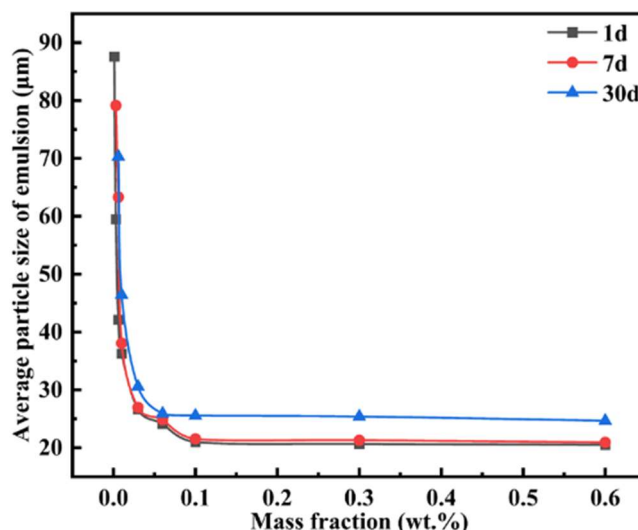


图 2-32 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的邻二甲苯/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴的平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.2-32 The average droplet size of o-xylene-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

(2) 橄榄油/水体系

为了进一步考察菠萝蜜内种皮颗粒对植物油的乳化性能, 选用植物油 (橄榄油) 替代之前乳状液体系中的烷烃油相 (正癸烷), 实验结果如图 2-33 所示。

从图 2-33 中可以看出, 纯水相无法与橄榄油形成稳定的乳状液。当菠萝蜜颗粒浓度为 0.03 wt.%, 出现了明显的乳化现象。通过对比图 2-33 (a)、(b) 和 (c) 可知, 当菠萝蜜内种皮颗粒浓度为 0.06 wt.% 时, 所制备的乳状液样品静置三十天后仍保持良好的稳定性, 所需的颗粒浓度也为常规 Pickering 乳状液的 1/16 倍。这说明菠萝蜜内种皮颗粒能够稳定橄榄油/水乳状液, 但是不如在芳香烃/水乳状液体系中高效。

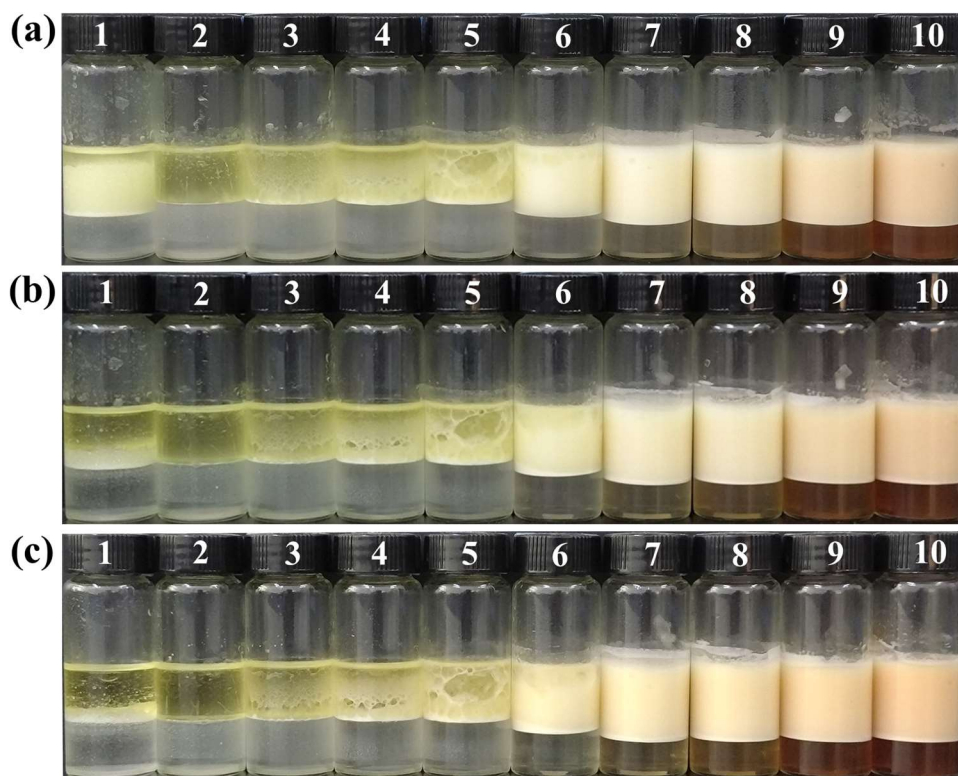


图 2-33 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的橄榄油/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c))。样品瓶上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0、0.001、0.003、0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3 和 0.6 wt.%

Fig.2-33 Digital photos of olive oil-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b) and one month (c)). The numbers marked at the top of the picture are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0, 0.001, 0.003, 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3 and 0.6 wt.%.

为了从微观层面上了解菠萝蜜内种皮颗粒对邻二甲苯/水乳状液的乳化效果, 借助生物显微镜对图 2-33 中乳状液的液滴形貌进行了测定, 实验结果见图 2-34。

从图 2-34 和图 2-35 中可以看出, 乳状液液滴随着颗粒浓度的增大而减小。而且, 乳状液样品液滴粒径随着时间的增大变化并不明显。所以, 菠萝蜜内种皮颗粒对邻二甲苯/水乳状液具有良好的乳化效果。

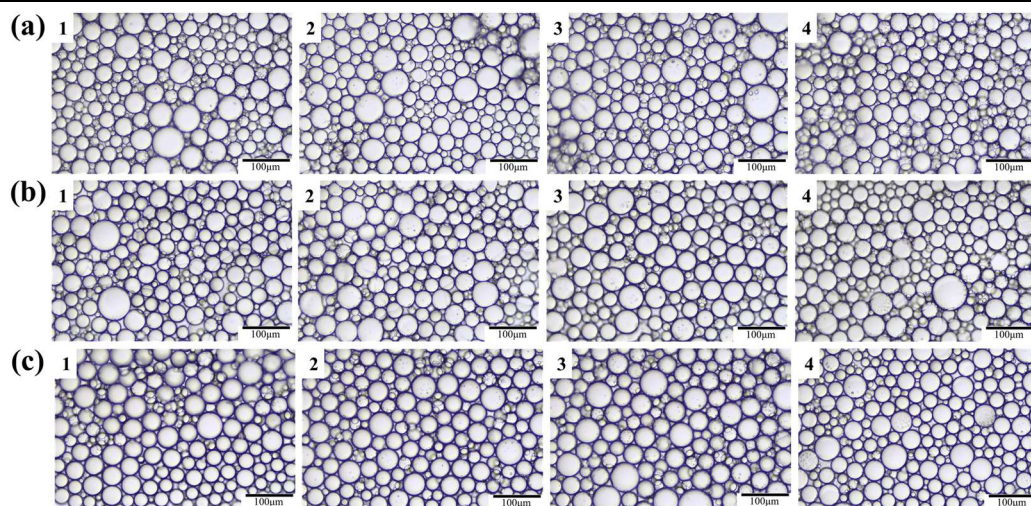


图 2-34 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的橄榄油/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片 (乳状液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c))。图片上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0.06、0.1、0.3 和 0.6 wt.%

Fig.2-34 Micrographs of olive oil-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b) and one month (c) after). The numbers marked at the top of the picture are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order:

0.06, 0.1, 0.3 and 0.6 wt.%.

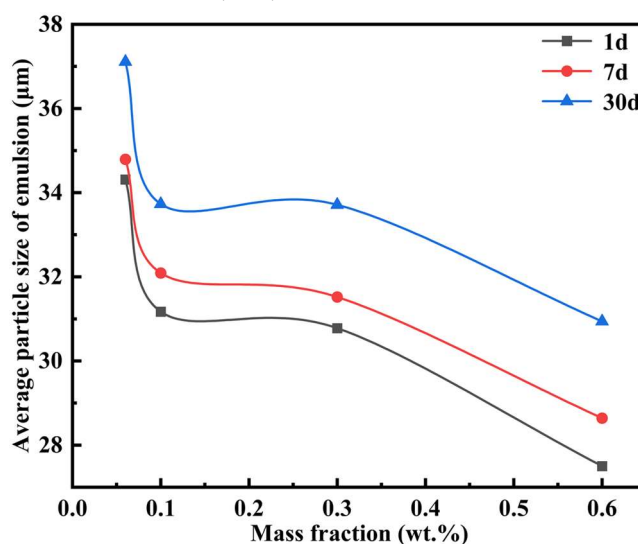


图 2-35 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的橄榄油/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴的平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.2-35 The average droplet size of olive oil-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (■) 24 hours (●) one week, and (▲) one month.

(3) 甘油三酯/水体系

选用酯类（甘油三酯）替代之前乳状液体系中的烷烃油相（正癸烷），进一步考察了菠萝蜜内种皮颗粒对酯类的乳化性能，实验结果如图 2-36 所示。

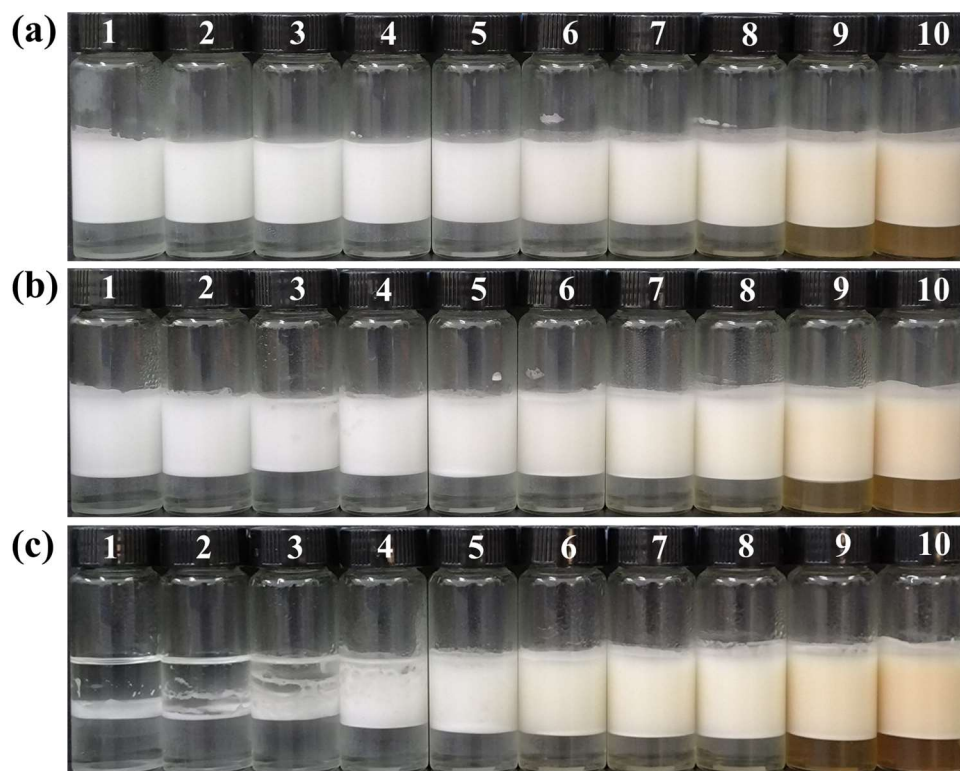


图 2-36 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的甘油三酯/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片 (乳状液制备 24 小时(a)、一周(b)、一个月(c))。样品瓶上部标注的数字为样品编号，表示颗粒浓度依次为: 0、0.001、0.003、0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3 和 0.6 wt.%

Fig.2-36 Digital photos of triglyceride-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b), and one month (c)). The numbers marked at the top of the picture are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0, 0.001, 0.003, 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3 and 0.6 wt.%.

通过对比图 2-36 (a)、(b) 和 (c) 可知，当菠萝蜜内种皮颗粒浓度为 0.01 wt.% 时，所制备的乳状液样品静置三十天后仍保持良好的稳定性，所需的颗粒浓度也为常规 Pickering 乳状液的 1/100 倍。这一现象表明，菠萝蜜内种皮颗粒在甘油三酯/水乳状液体系中具有良好的乳化能力。

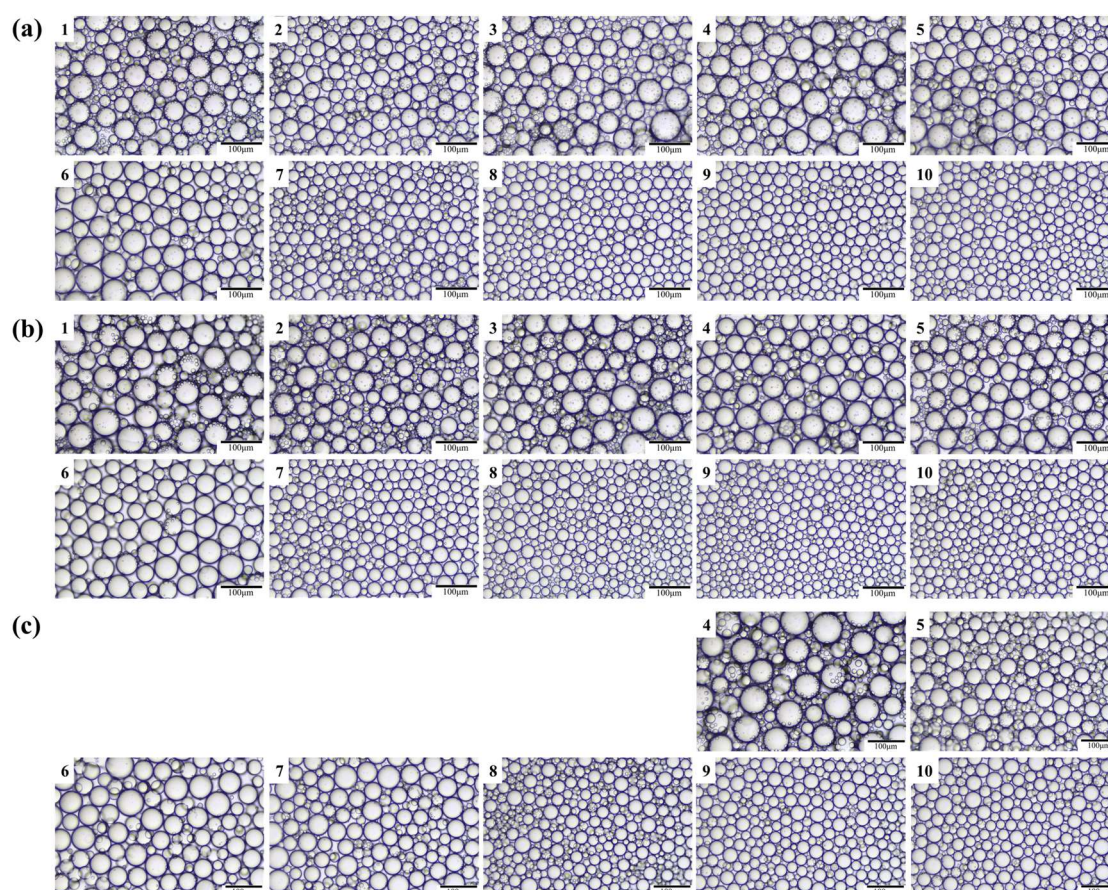


图 2-37 不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的甘油三酯/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片 (乳液制备 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 后拍摄)。图片上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为: 0、0.001、0.003、0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3 和 0.6 wt.%

Fig.2-37 Micrographs of triglyceride-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (Emulsion preparation for 24 hours (a), one week (b) and one month (c)). The numbers marked at the top of the picture are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0, 0.001, 0.003, 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3 and 0.6 wt.%.

接着使用生物显微镜对甘油三酯/水乳状液的微观形貌进行了观察, 如图 2-37 所示。从图 2-37 和图 2-38 中可以看出, 当菠萝蜜内种皮颗粒浓度为 0-0.06 wt.% 时, 乳状液液滴的粒径随着颗粒浓度的增大而明显减小。然而, 当颗粒浓度为 0.06-0.6 wt.% 时, 乳状液液滴的粒径随着颗粒浓度的增大而无明显变化。

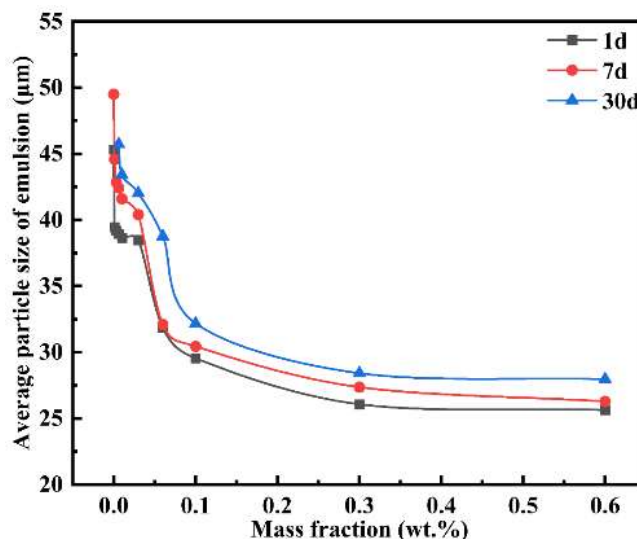


图 2-38 仅用不同浓度 (wt.%) 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的甘油三酯/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴的平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.2-38 The average droplet size of triglyceride-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by jackfruit inner seed testa particle supernatant of 500 mesh at different concentrations (wt.%). (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

总之，通过上面实验的论证，获知菠萝蜜内种皮颗粒在正癸烷/水、邻二甲苯/水、橄榄油/水和甘油三酯/水乳状液体系中均表现出良好的乳化性能。因此，该颗粒乳化剂在稳定乳状液方面具有较强的普适性。

2.5.6 菠萝蜜外种皮乳化能力的探究

一般来说，菠萝蜜种子的种皮有两层，外种皮呈白色膜状，而内种皮呈黄褐色膜状。其中，菠萝蜜内种皮颗粒在不同类型的油/水乳状液体系中，均表现出良好的乳化性能。那么，菠萝蜜外种皮颗粒是否也具有稳定乳状液的能力呢？接下来，本文对菠萝蜜外种皮的乳化能力进行了探究。

图 2-39 显示的是质量分率为 0、0.0003、0.0006、0.0009、0.0018、0.003、0.006、0.009、0.012、0.015、0.018、0.021、0.024、0.027 和 0.03 wt.% 的颗粒上清液 (8 mL, 水相) 与等体积的正癸烷 (8 mL, 油相) 进行均质乳化，静置 24 小时后拍摄的外观照片。其中 (a) 为菠萝蜜外种皮颗粒，(b) 为菠萝蜜内种皮颗粒。从图中可以看出，菠萝蜜外种皮颗粒无法稳定正癸烷/水乳状液。



图 2-39 不同浓度(wt.%)的 500 目颗粒上清液稳定的正癸烷/水乳液 (8 mL/8 mL) 制备 24 小时后的外观照片 (菠萝蜜外种皮 (a)、菠萝蜜内种皮 (b))。样品瓶上部标注的数字为样品编号, 表示颗粒浓度依次为:0、0.0003、0.0006、0.0009、0.0018、0.003、0.006、0.009、0.012、0.015、0.018、0.021、0.024、0.027 和 0.03 wt.%

Fig.2-39 Digital photos of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by supernatants of 500 mesh particles at different concentrations (wt.%) after 24 hours. (Jackfruit outer seed testa (a), jackfruit inner seed testa (b)) The numbers marked at the top of the sample bottle are sample numbers, indicating the particle concentration in the following order: 0, 0.0003, 0.0006, 0.0009, 0.0018, 0.003, 0.006, 0.009, 0.012, 0.015, 0.018, 0.021, 0.024, 0.027 and 0.03 wt.%.

通过之前的分析, 已经获知菠萝蜜内种皮颗粒优异的乳化性能, 主要来源于其平衡的亲疏水占比和较强的带电性。因此, 接下来对菠萝蜜外种皮颗粒的带电性和润湿性进行了测试。

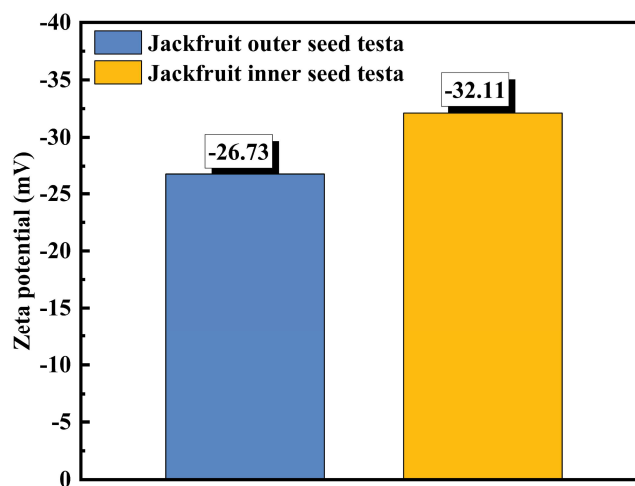


图 2-40 500 目菠萝蜜外种皮、内种皮颗粒上清液的 Zeta 电位

Fig.2-40 Zeta potential of supernatants from 500 mesh jackfruit outer seed testa, and inner seed testa particles.

菠萝蜜内种皮和外种皮颗粒上清液的 zeta 电位如图 2-40 所示。从图中可以看出，菠萝蜜内种皮颗粒的 zeta 电位 (-32.11 mV) 绝对值要高于外种皮颗粒 (-26.73 mV)。然而，胶体颗粒的聚集阈值一般为 -10 mV 至 -15 mV ，所以菠萝蜜外种皮分散在水相中不易聚集，从而影响乳状液的制备。

既然菠萝蜜外种皮颗粒具有较强的带电性，在水相中不易团聚。那么是否因为菠萝蜜外种皮颗粒本身不具备足够的双亲性，无法吸附在油/水界面上形成固体屏障，从而无法稳定乳状液呢？因此，对菠萝蜜外种皮及其颗粒的润湿性进行了考察 (图 2-41)。

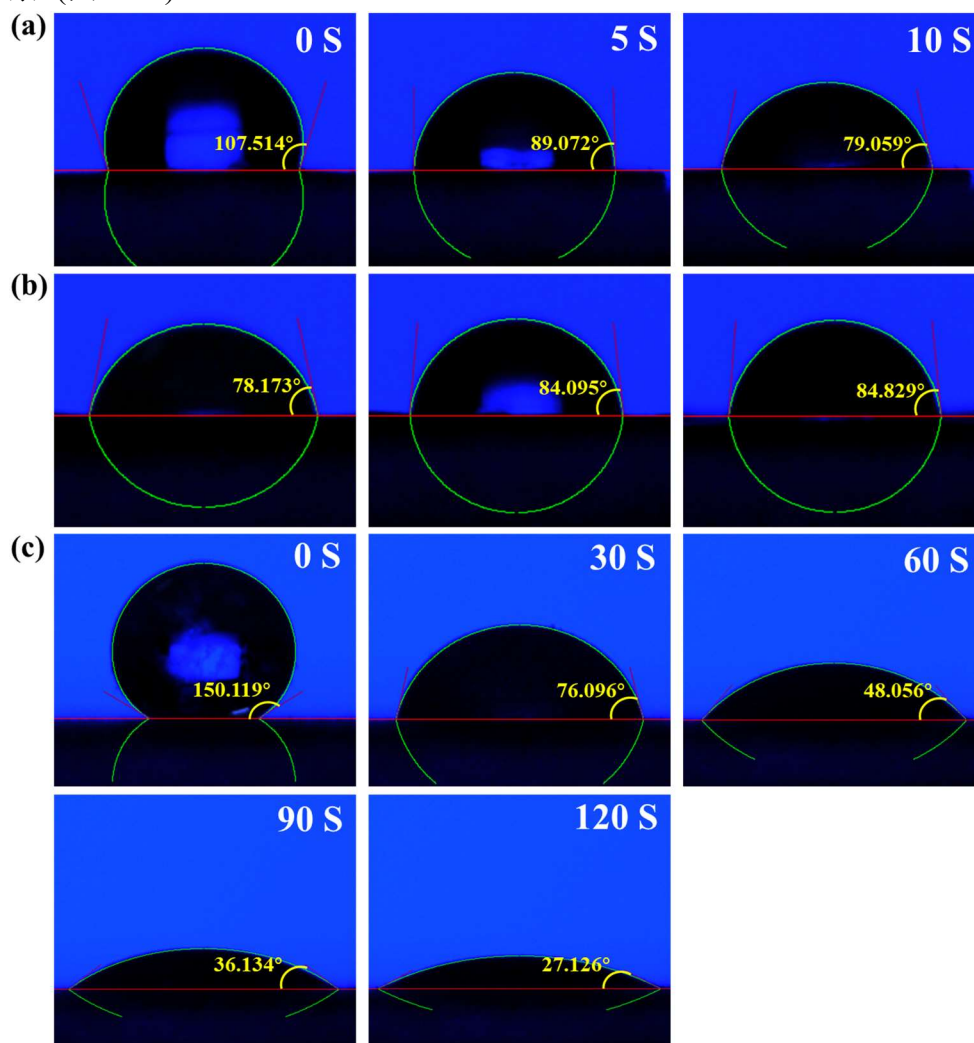


图 2-41 样品的三相接触角 (水、空气、样品)。(a) 菠萝蜜外种皮正面 (b) 菠萝蜜外种皮背面 (c) 500 目菠萝蜜外种皮颗粒

Fig.2-41 Three-phase contact angle of the sample (water, air, and sample). (a) Front side of jackfruit outer seed testa (b) Back side of jackfruit outer seed testa (c) 500 mesh jackfruit outer seed testa particles.

从图 2-41 中可以看出, 菠萝蜜外种皮正面的水接触角, 随着测试时间的增加 (0-20 S) 从 107.514° 减小至 79.095° (图 2-41a)。菠萝蜜外种皮背面的水接触角为 $81 \pm 3^{\circ}$ (图 2-41b), 也表现出一定的亲水性。此外, 菠萝蜜外种皮颗粒的水接触角, 随着测试时间的增加 (0-120 S) 从 150.119° 减小至 27.126° , 表现出较强的亲水性。由此可见, 菠萝蜜外种皮颗粒无法稳定乳状液, 主要是因为其本身不具备足够的双亲性, 无法吸附在油/水界面上形成固体屏障, 从而无法稳定乳状液。

2.6 本章小结

1. 菠萝蜜内种皮颗粒无需改性即可稳定正癸烷/水 Pickering 乳状液, 且所需浓度仅为 0.0009 wt.%, 为常规 Pickering 乳状液的 1/1000 倍。此外, 菠萝蜜内种皮颗粒适用于 pH 为 3-10 的水相体系, 具有较宽的使用范围。

2. 菠萝蜜内种皮颗粒稳定乳状液, 主要依赖于其平衡的亲疏水性占比和较强的带电性。此外, 当水相中分散菠萝蜜内种皮颗粒时, 可增加连续相的粘度并降低正癸烷/水的界面张力, 这也有助于乳状液的稳定。

3. 菠萝蜜内种皮颗粒可以稳定多种油类, 包括烷烃、芳香烃、植物油和甘油三脂类, 其乳化能力具有一定的普适性。

4. 菠萝蜜外种皮颗粒因其亲疏水性差异较大, 无法吸附在油/水界面上形成固体屏障, 从而无法稳定正癸烷/水 Pickering 乳状液。

第3章 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 (O+S)/W 和 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液

3.1 引言

我们偶尔发现,泡沫表面的液态水在低温下 (低于 0 °C) 会发生相变,并在泡沫表面形成大量的固体冰晶。随着冷却的持续,液态泡沫会转变为由冰晶组成的固态泡沫,从而显著增强泡沫表面的稳定性,如图 3-1 所示。受到这一现象的启发,本文设想开发出一种以固体石蜡作为相变材料 (S) 的 (O+S)/W 和 (S+O)/W 型 Janus 乳状液。

目前,Janus 乳状液的研究主要集中在 $(W_1+W_2)/O$ ^[46]或 $(O_1+O_2)/W$ ^[49]乳状液,其稳定主要依赖于表面活性剂在油/水界面上形成致密的吸附膜。然而,在这些体系中,固体石蜡 (S) 与液相 (O) 之间微小的密度差异,会使固体石蜡容易从表面活性剂分子构建的乳状液界面吸附膜中脱离,导致固/液相分离,从而降低乳状液的稳定性。那么,是否可以利用颗粒乳化剂在固/液型 Janus 乳状液液滴的表面形成固体屏障,抑制固体石蜡从乳状液液滴表面逃逸,从而开发出由颗粒乳化剂稳定的具有相变功能的 Janus 乳状液体系呢?

根据第 2 章内容可知,菠萝蜜内种皮颗粒无需改性,凭借其平衡的亲水性和较强带电性,不仅能牢固的吸附在油/水界面上形成固体屏障,还能在稳定的乳状液液滴之间产生较强的静电斥力。所以,该颗粒乳化剂能够在极低的浓度下制备稳定的乳状液。因此,本文使用菠萝蜜内种皮颗粒上清液作为水相 (W),固体石蜡作为界面相变材料 (S),正癸烷或全氟辛烷作为油相 (O),以制备出准半球形的 (O+S)/W 和 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液。此外,该乳状液体系在智能纳米农药、相变胶囊封装与开发等领域具有良好的应用潜力。

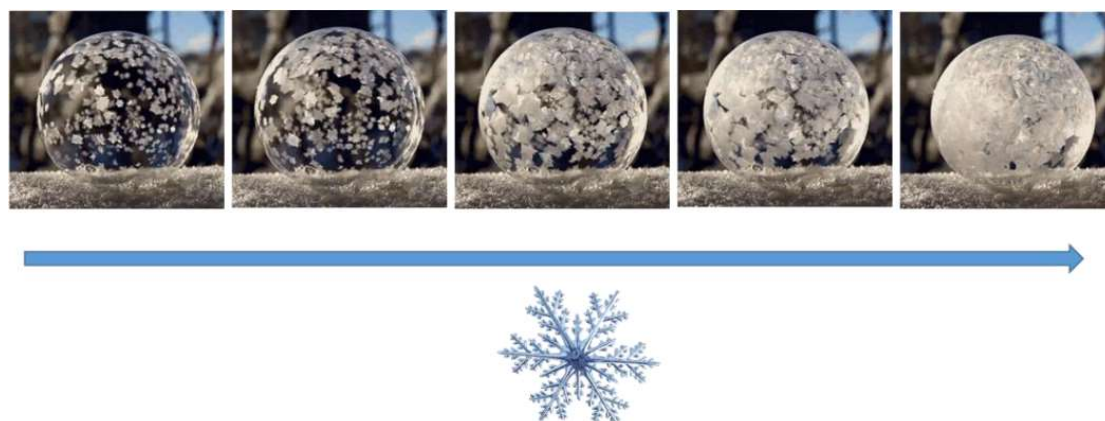


图 3-1 低温下泡沫表面界面相变过程示意图

Fig.3-1 Schematic diagram of interfacial phase transformation process on the surface of foams at low temperature.

3.2 实验材料

正癸烷 (N-decane, 纯度>99.0%)、全氟辛烷 (Perfluorooctane, 化学纯), 购自中国上海阿拉丁生化科技有限公司。切片石蜡 (病理级, 60-62 °C), 购自上海麦克林生化科技有限公司。显微镜载玻片购自 Fisher Finest。单面抛光硅片, 厚度 $250 \pm 1 \mu\text{m}$, 直径 $100 \pm 0.4 \text{ mm}$, 电阻率 $10\text{-}50 \Omega \cdot \text{cm}$, 购自浙江立晶光电科技。所有化学品均按原样使用, 实验用去离子水由 (HHitech 和泰实验室纯水系统, Basic-Q15) 制得, 电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, pH 为 6.5 ± 0.2 。菠萝蜜种子产自广东省湛江市。

3.3 实验仪器

表 3-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Table 3-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments

设备名称	设备型号	公司名称
超声清洗机	JP-040S	深圳市洁盟清洗设备有限公司
生物显微镜	WMS-1030	上海无陌光学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞电器有限公司
实验室纯水系统	BASIC-Q15	上海和泰仪器有限公司

续表 3-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Continuation table 3-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments		
设备名称	设备型号	公司名称
分析天平	FA2004N	常州市幸运电子设备有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立株式会社
集热式磁力搅拌器	DF-101S	常州国宇仪器制造有限公司
智能磁力搅拌加热锅	ZNCL-G240*150	重庆东悦仪器有限公司
电热恒温水浴锅	DK-8D	上海一恒科学仪器有限公司
原位红外光谱仪	NICOLET iS20	Thermo Scientific
拉曼光谱仪	DXR2XI	Thermo Fischer
同步热分析仪	STA449 F3	NETZSCH
手持式均质机	D-160	大龙兴创仪器(北京)股份公司

3.4 实验方法

3.4.1 不同油相体系中的界面相变现象

为了优化 Janus 相变乳状液的制备, 本文首先对不同油相体系的界面相变现象进行了研究。具体实验步骤如下: 首先, 将等体积比的石蜡与正癸烷、固体石蜡与全氟辛烷分别置于 30 mL 的样品瓶 ($\phi 27 \times 72.5$ mm) 中。接着, 将样品瓶置于水浴锅中加热, 直至石蜡完全熔化, 随后水浴冷却至室温。

3.4.2 不同油相体系的热物理表征

为了深入研究不同油相体系界面相变现象的差异, 本文对正癸烷+石蜡和全氟辛烷+石蜡体系进行了热物理表征。在进行热物理表征之前, 按 1:1 的体积比制备了石蜡+正癸烷混合物和石蜡+全氟辛烷混合物。

使用原位红外光谱仪 (FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20), 通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析了石蜡、正癸烷、全氟辛烷及其混合物 (石蜡+正癸烷、石蜡+全氟辛烷) 的红外特征谱, 分析在 4000 至 650 cm^{-1} 的波数之间进行。

采用拉曼光谱仪 (RS, Thermo Fischer DXR) 采用 532 nm 激光激发, 在 50 至 4000 cm^{-1} 测定了石蜡、正癸烷、全氟辛烷及其混合物 (石蜡+正癸烷、石蜡+

全氟辛烷) 的分子结构。

使用同步热分析仪(TG-DSC, NETZSCH STA 449 F3) 测定了石蜡、正癸烷、全氟辛烷及其混合物 (石蜡+正癸烷、石蜡+全氟辛烷) 的相变温度、潜热和热稳定性。测试条件为: 氮气气氛下, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度区间为 $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.4.3 乳状液的制备

首先, 使用 FA2004N 分析天平称取所需质量的菠萝蜜内种皮颗粒, 将其转移至 30 mL 玻璃瓶中, 并加入适量的去离子水。接着, 使用 JP-040S 超声清洗机在 40 kHz , 120 W 的功率下分散 1 分钟, 使颗粒均匀分散在水相中, 配置成所需质量分数的母液。在室温下静置 24 h 后, 从母液中取出所需体积的上清液, 将其转移至 30 mL 的样品瓶中, 并加入适量的去离子水。接着, 准确称取所需量的石蜡和正癸烷 (或全氟辛烷), 并将其置于样品瓶中。随后, 将样品瓶放入 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中加热, 直至石蜡完全熔化。接下来, 使用 D160 均质机对熔化后的混合物进行均质剪切处理。在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴环境中, 以 $10000\text{ r}/\text{min}$ 的转速对样品进行均质剪切处理, 持续时间为 2 分钟。最后, 将制备好的乳状液放入水浴中, 使其逐渐冷却至室温, 如图 3-2 所示。

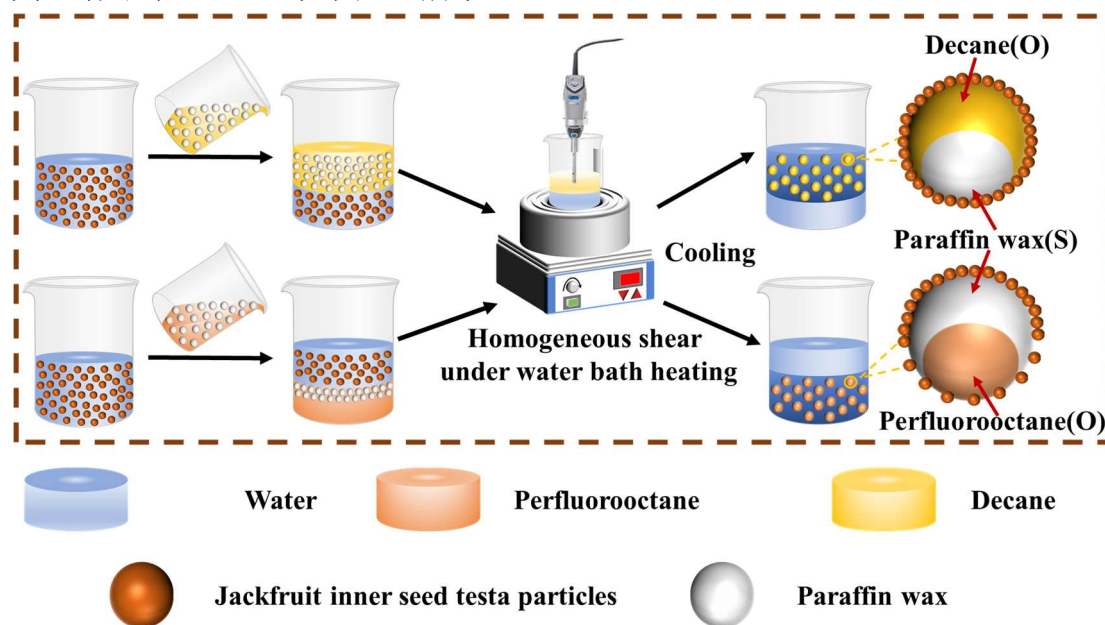


图 3-2 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 Janus 相变乳状液

Fig.3-2 Janus phase change emulsions stabilized by Jackfruit inner seed testa particles.

3.4.4 乳状液的宏观和微观表征

参考 2.3.11 乳状液的宏观和微观表征

3.4.5 乳状液干燥后的形貌表征

参考 2.3.12 乳状液干燥后的形貌表征

3.5 结果与讨论

3.5.1 不同油相体系中的界面相变现象

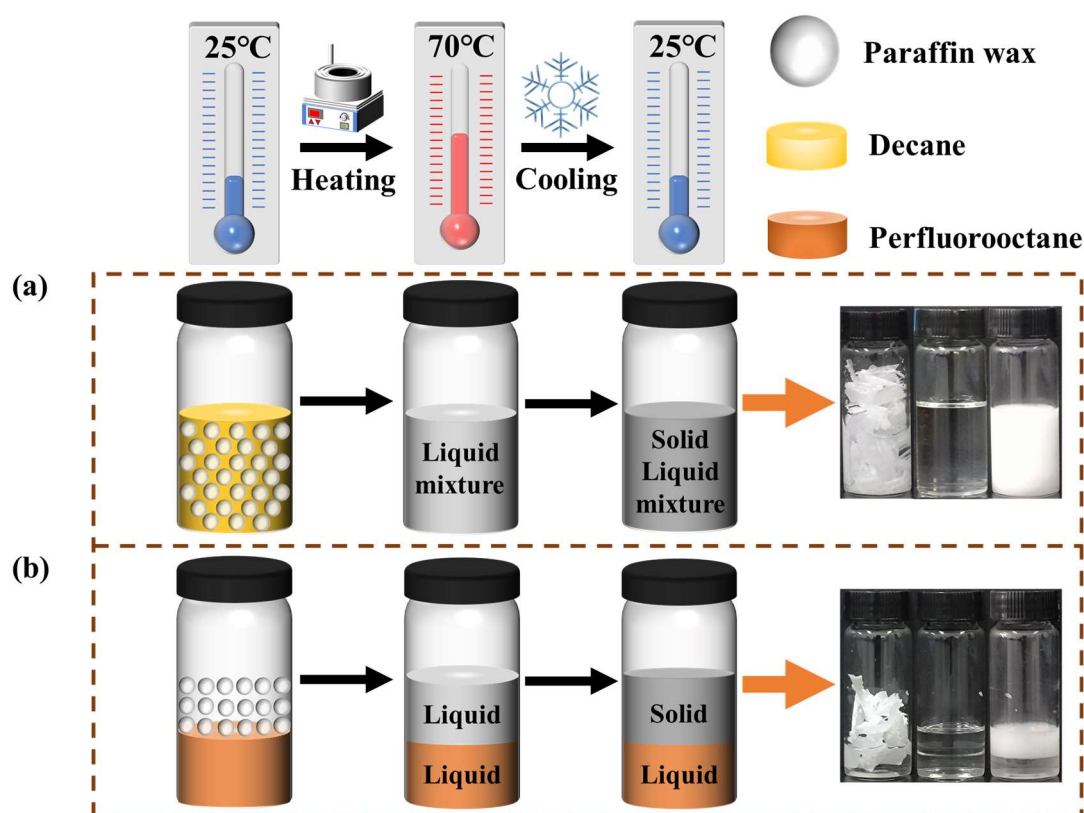


图 3-3 不同混合体系中界面相变现象随温度变化的趋势。(a) 极性相似的石蜡与正癸烷的混合体系, (b) 极性不同的石蜡与全氟辛烷混合体系

Fig.3-3 The variation of interfacial phase change phenomena with temperature in different mixture systems. (a) a mixture system of paraffin wax and decane with similar polarity, (b) a mixture system of paraffin wax and perfluorooctane with different polarity.

如图 3-3a 所示, 首先将石蜡 (白色, 8 mL) 与液态正癸烷 (透明, 8 mL) 在室温下混合。然后, 将混合物加热至 70 °C, 此时二者形成了均匀的液体混合物,

并呈现透明状态。然而，当液体混合物自然冷却至 25 °C 时，我们观察到一个有趣的现象：它们固化形成了共连续混合物，而非液固分离的状态。这一现象可能源于石蜡与正癸烷具有相似的极性。相比之下，石蜡与全氟辛烷的混合物在冷却过程中并未呈现类似的现象（图 3-3b）。当固态石蜡与全氟辛烷（4 mL: 4 mL）加热至 70 °C 时，形成了液相混合物，并且中间位置形成了清晰的液-液界面（石蜡位于上层，全氟辛烷位于下层）。此外，当液相混合物冷却至 25 °C 时，并未形成共连续混合物。为进一步探讨上述界面相变现象的差异，我们研究了石蜡、正癸烷、全氟辛烷、石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷的热物理性质。

3.5.2 不同油相体系的热物理表征

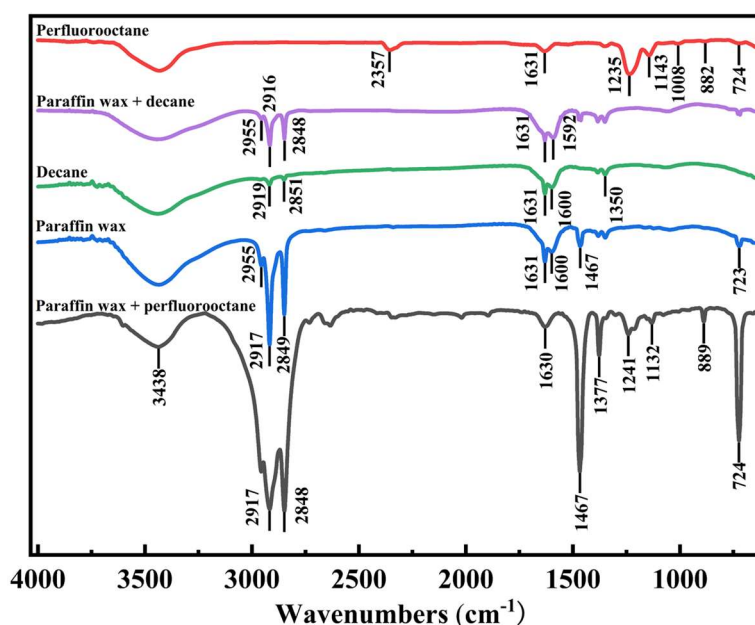


图 3-4 石蜡、正癸烷、全氟辛烷、石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷混合物的红外光谱图

Fig.3-4 FTIR of paraffin wax, decane, perfluorooctane, paraffin wax/decane mixture and paraffin wax/perfluorooctane mixture.

石蜡、正癸烷、全氟辛烷及其混合物（石蜡+正癸烷、石蜡+全氟辛烷）的 FTIR 光谱如图 3-4 所示。石蜡的 FTIR 光谱中，2955 cm^{-1} 、2917 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 处分别出现了 -CH、-CH₃ 和 -CH₂ 基团的对称伸缩振动峰，体现了石蜡分子的典型特征。1467 cm^{-1} 处的非对称变形振动峰对应 -CH₂ 和 -CH₃ 基团，723 cm^{-1} 则是 -CH₂ 基团的摇摆振动峰^[83]。正癸烷的 FTIR 光谱中，3447 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 分别对应水分子 O-H 键的伸缩振动和弯曲振动；2919 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基 C-H 键的伸缩振动峰；1350 cm^{-1} 处则是亚甲基基团的摇摆振动峰^[152]。全氟辛烷



Fig.3-5 Raman spectra of paraffin wax, decane, perfluorooctane, paraffin wax/decane mixture and paraffin wax/perfluorooctane mixture.

图 3-5 展示了石蜡、正癸烷、全氟辛烷及其混合物 (石蜡+正癸烷、石蜡+全氟辛烷) 的拉曼光谱。石蜡光谱在 1056、1125、1289、1436、1457、2717、2844 和 2877 cm^{-1} 处出现了明显的拉曼峰, 分别对应于 C-O 键的对称伸缩振动、C-C 键的伸缩振动、 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动、 $-\text{CH}_2$ 的非对称弯曲振动、 $-\text{CH}_2$ 的弯曲和摆动振动、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的伸缩振动、 $-\text{CH}_2$ 的对称振动和 $-\text{CH}_2$ 的非对称振动^[154]。正癸烷的光谱在 1296、1439、2723、2851、2874 和 2928 cm^{-1} 处出现了显著的拉曼

峰, 分别对应于 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动、 $-\text{CH}_2$ 的非对称弯曲振动、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的伸缩振动、 $-\text{CH}_2$ 的对称振动、 $-\text{CH}_2$ 的非对称振动和 $-\text{CH}_3$ 的对称振动^[155]。全氟辛烷的光谱则在 438、748、808、1414、1532 和 1639 cm^{-1} 处显示了拉曼峰, 分别与 C-F 键的弯曲振动、 $-\text{CF}_2$ 的扭曲振动、 $-\text{CF}_2$ 的摆动振动、 $-\text{CF}_2$ 的对称伸缩振动、 $-\text{CF}_2$ 的非对称伸缩振动以及 C-C 骨架的伸缩振动相关^[156]。石蜡/正癸烷混合物的拉曼光谱是两者拉曼峰的简单叠加, 其峰强度、宽度和位置介于单一成分之间。这可能是因为两者的分子结构和化学性质相似所致。相比之下, 石蜡/全氟辛烷混合物的拉曼光谱不仅包含了石蜡和全氟辛烷的特征振动, 峰的强度和峰宽还出现了显著的变化。这一现象可能源于混合物中分子间相互作用, 改变了振动模式的拉曼活性。

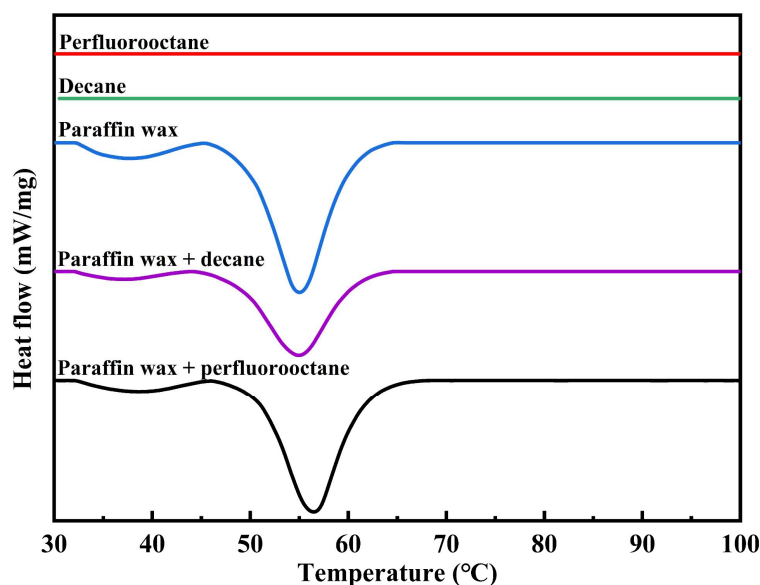


图 3-6 石蜡、正癸烷、全氟辛烷、石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷混合物的 DSC 曲线

Fig.3-6 DSC curves of paraffin wax, decane, perfluorooctane, paraffin wax/decane mixture and paraffin wax/perfluorooctane mixture.

为了研究正癸烷和全氟辛烷对石蜡冰点的影响, 进行了 DSC 测试, 结果如图 3-6 所示。石蜡、石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷混合物的 DSC 曲线均显示出两个明显的相变峰。此外, 正癸烷和全氟辛烷的 DSC 曲线上未观察到相变峰, 这表明石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷混合物的相变峰和熔化焓完全来源于石蜡。实验中使用的石蜡是由多脂烃组成的混合物, 所以其 DSC 曲线中出现了一个次峰和一个主峰。次峰出现在较低温度范围, 代表石蜡的固-固相变, 而主峰出现在

较高温度范围，代表石蜡的固-液相变^[157]。

表 3-2 石蜡、石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷混合物的 DSC 结果

Table 3-2 DSC results of paraffin wax, paraffin wax/decane, paraffin wax/Perfluorooctane mixture

Sample	Melting process			
	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)	H _m (J/g)
Paraffin wax	45.10	55.13	66.82	168.71
Paraffin wax/decane	44.04	55.06	64.30	106.94
Paraffin wax/Perfluorooctane	45.82	56.59	68.46	153.80

DSC 分析结果总结如表 3-2 所示。由表 3-2 可知，与纯石蜡相比，石蜡/正癸烷混合物的熔程变窄，熔融焓显著降低。这一现象可能与正癸烷与石蜡在分子结构及极性上的相似性有关。正癸烷的加入可能破坏了部分石蜡的晶格结构，降低了其晶格稳定性，从而减少了混合物熔融所需的热量^[158]。另一方面，石蜡/全氟辛烷混合物的熔程较纯石蜡有所变宽。这可能是由于全氟辛烷中 C-F 键的热稳定性高于 C-H 键^[159]。同时，混合物的熔融焓略低于纯石蜡，这可能是由于全氟辛烷的分子结构及极性与石蜡差异较大，因此对石蜡晶格稳定性的影响有限，仅轻微降低了混合物的熔融焓。

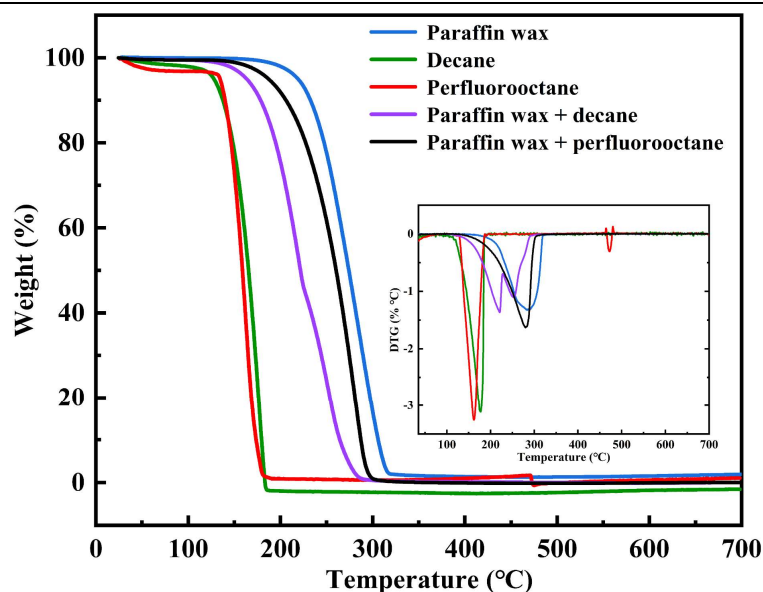


图 3-7 石蜡、正癸烷、全氟辛烷、石蜡/正癸烷和石蜡/全氟辛烷混合物的 TG 和 DTG

Fig.3-7 TG and DTG curves of paraffin wax, decane, perfluorooctane, paraffin wax/decane mixture and paraffin wax/perfluorooctane mixture.

图 3-7 显示了石蜡，正癸烷，全氟辛烷及其混合物（石蜡+正癸烷和石蜡+全氟辛烷）的热重分析和微分热重曲线。石蜡在 283 °C 时完全失重，其中 180 °C 后的失重主要由石蜡的分解和蒸发引起^[160]。正癸烷在 177 °C 时完全失重。由于石蜡和正癸烷具有不同的挥发性和分解温度，以及分解环境的变化，导致石蜡+正癸烷混合物的分解过程分为两步。第一步发生在 145 °C 至 227 °C 之间，主要由正癸烷蒸发引起。第二步发生在 230 °C 至 292 °C 之间，主要由石蜡的分解和蒸发导致。全氟辛烷的分解过程也分为两步，第一步发生在 130 °C 至 183 °C 之间，主要由全氟辛烷的蒸发引起。第二步发生在 459 °C 至 479 °C 之间，主要由全氟辛烷的热分解导致。石蜡和全氟辛烷混合后，分解过程为一步，并在 279 °C 时完全失重。上述结果表明，在正癸烷和全氟辛烷中添加石蜡后，显著提高了正癸烷和全氟辛烷的热稳定性，确保了其在 70 °C 下不会发生热分解，从而影响 Janus 相变乳液的制备。基于两种混合物的 DSC、TG 和 DTG 测试结果，并考虑常压下水的沸点 (100 °C) 后，将制备乳液的水浴温度设定为 70 °C。

3.5.3 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的 Janus 相变乳状液

根据第 2 章内容可知,菠萝蜜内种皮颗粒无需改性,便能在极低的浓度下稳定 Pickering 乳状液。所以,本文期望借助菠萝蜜内种皮颗粒稳定 Pickering 乳状液形成的固体界面膜,来强化 Janus 乳状液的液/液界面,从而提高其稳定性。此外,图 3-3a 的实验现象表明,等体积比的石蜡和正癸烷经加热冷却后,固化形成了共连续混合物。为了弱化石蜡固化对正癸烷的影响,以获得完整的石蜡界面膜,将石蜡与正癸烷的体积比依次控制为 1:30、1:25、1:20、1:15、1:10 和 1:5,并将油水比设定为 3:5。最终,制备出了一种由石蜡重力驱动的 (O+S)/W 型 Janus 相变乳状液。

0.15 wt.%的菠萝蜜内种皮颗粒上清液与不同体积比的石蜡和正癸烷混合物乳化 24 小时后的外观如图 3-8a 所示。从图中可以观察到,随着石蜡含量的增加,样品底部水相析出量增多,这表明乳状液的稳定性随着石蜡含量的增加而下降。通过乳状液的显微镜图像 (图 3-8b) 和扫描电镜图像 (图 3-8c),进一步确认了所有样品均为固/液型 Janus 相变乳状液。另外,当石蜡与正癸烷体积比为 1:5 时,在样品中观察到了球状和半碗状石蜡。

上述实验结果表明,低浓度的菠萝蜜内种皮颗粒作为乳化剂能够成功制备出 (O+S)/W 型 Janus 相变乳状液。此外,样品中石蜡的含量对乳状液的稳定性和微观结构具有重要的影响^[161]。

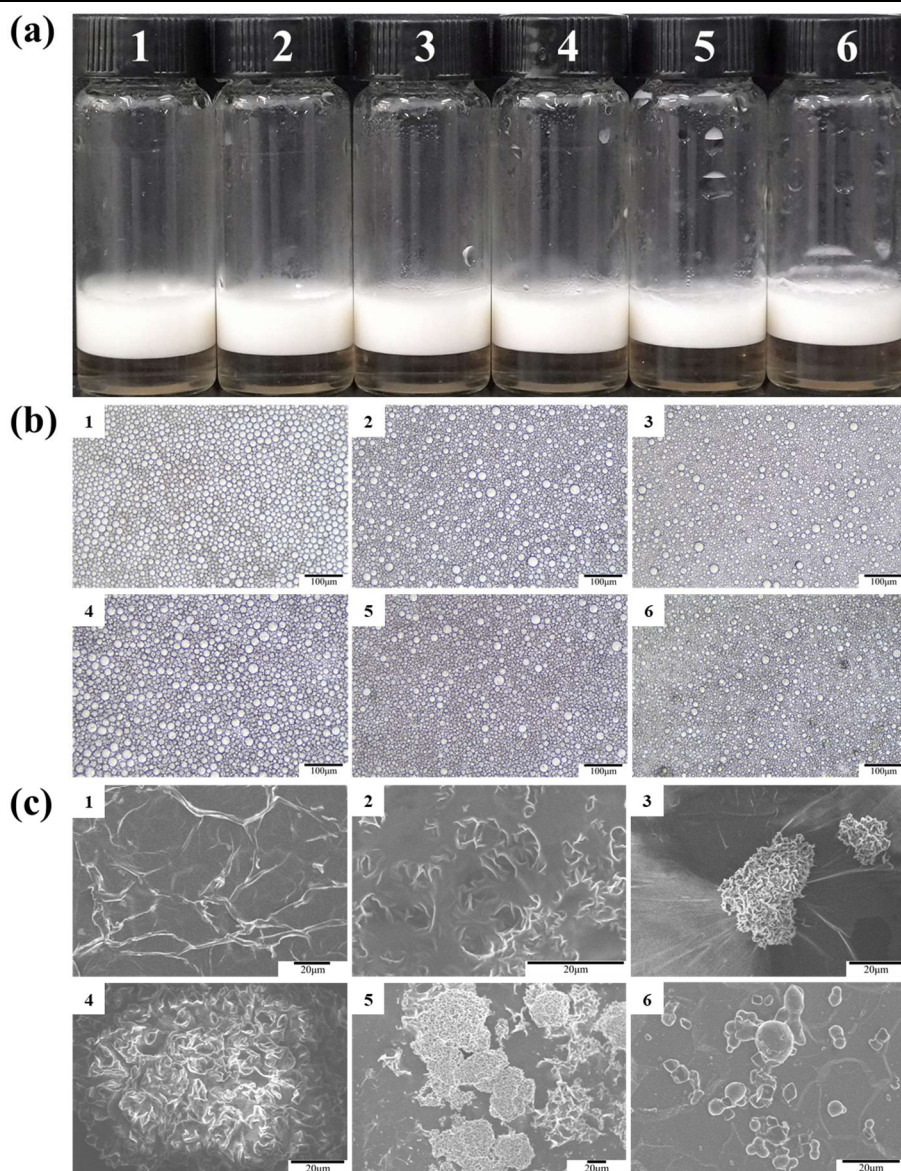


图 3-8 0.15 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的 (O+S)/W 型 Janus 乳液 (3 mL 正癸烷+石蜡/ 5 mL 去离子水)。(a) 样品乳化 24 h 后的数码照片 (b) 样品乳化 24 h 后的显微照片 (c) 样品在硅片上干燥后的扫描电镜图像。玻璃瓶上部标注的数字为样品编号, ABC 中 1-6 均相对应, 表示石蜡与正癸烷的体积比依次为 1:30、1:25、1:20、1:15、1:10 和 1:5

Fig.3-8 (O+S)/W type Janus phase change emulsion (3 mL paraffin wax + decane / 5 mL deionized water) stabilized by 0.15 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant. (a) Digital Photograph of samples 24 h after emulsification. (b) Micrograph of samples 24 h after emulsification. (c) SEM image of samples dried on a silicon wafer. The numbers at the top of the glass bottle represent the sample numbers, ABC 1-6 correspond respectively, indicating the volume ratio of paraffin wax to decane as 1:30, 1:25, 1:20, 1:15, 1:10 and 1:5.

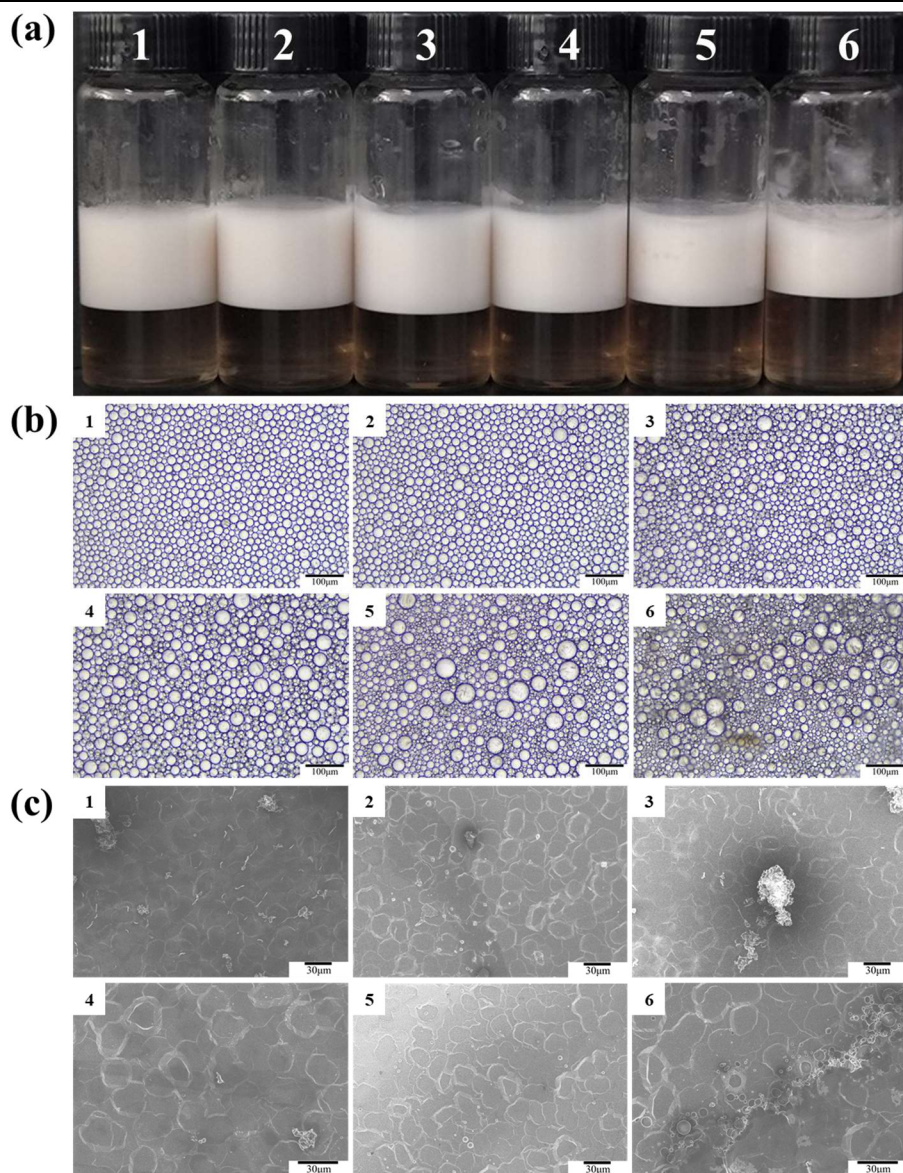


图 3-9 0.15 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的 (O+S)/W 型 Janus 乳液 (6 mL 正癸烷+石蜡/ 10 mL 去离子水)。(a) 样品乳化 24 h 后的数码照片 (b) 样品乳化 24 h 后的显微照片 (c) 样品在硅片上干燥后的扫描电镜图像。玻璃瓶上部标注的数字为样品编号, ABC 中 1-6 均相对应, 表示石蜡与正癸烷的体积比依次为 1:30、1:25、1:20、1:15、1:10 和 1:5

Fig.3-9 (O+S)/W type Janus phase change emulsion (6 mL paraffin wax + decane / 10 mL deionized water) stabilized by 0.15 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant. (a) Digital Photograph of samples 24 h after emulsification. (b) Micrograph of samples 24 h after emulsification. (c) SEM image of samples dried on a silicon wafer. The numbers at the top of the glass bottle represent the sample numbers, ABC 1-6 correspond respectively, indicating the volume ratio of paraffin wax to decane as 1:30, 1:25, 1:20, 1:15, 1:10 and 1:5.

为了探究油水体积的变化对 (O+S)/W 型 Janus 相变乳状液稳定性的影响, 将油水体积比从 3:5 调整为 6:10。从图 3-9a 中可以看出, 随着石蜡含量的增加, 样品底部水相增多, 这与图 3-8a 中观察到的现象类似。此外, 乳状液的显微图像 (图 3-9b) 显示, 乳状液液滴表面呈现出现了明显的褶皱, 并且液滴的尺寸随着石蜡含量的增大而增大, 明显大于图 3-8b 中观察到的液滴。乳状液的扫描电镜图像 (图 3-9c) 进一步显示, 所有样品均为固/液型 Janus 相变乳状液。另外, 当石蜡与正癸烷体积比为 1:5 时, 样品中同样观察到了球状和半碗状石蜡, 并且两者的含量显著增多。上述实验结果表明, 当石蜡与正癸烷的体积比为 1:5 时, 提高油水体积有助于增加球状和半碗状石蜡的含量。

因此, 将石蜡与正癸烷的体积比设定为 1:15, 同时控制油水相的体积比依次为 1:15、2:14、3:13、4:12、5:11 和 6:12, 以进一步探究油水体积变化对 (O+S)/W 型 Janus 相变乳状液稳定性的影响。从图 3-10a 中可以观察到, 随着油水相体积比的增大 (1:15-6:12), 样品底部水相减少。通过乳状液的显微图像 (图 3-10b) 可以发现, 所有乳状液样品的液滴尺寸较为接近, 并且液滴表面都出现了明显的褶皱。此外, 从乳状液的扫描电镜图像 (图 3-10c) 中可以观察到较多的球状和半球状石蜡, 这进一步表明所有样品均为固/液型 Janus 相变乳状液。

上述实验结果表明, 油水体积比对 (O+S)/W 型 Janus 相变乳状液的稳定性和微观结构具有重要的影响。特别是当石蜡与正癸烷的体积比为 1:5 时, 调控油水相的体积比, 可以有效控制球状和半球状石蜡的含量^[162, 163]。

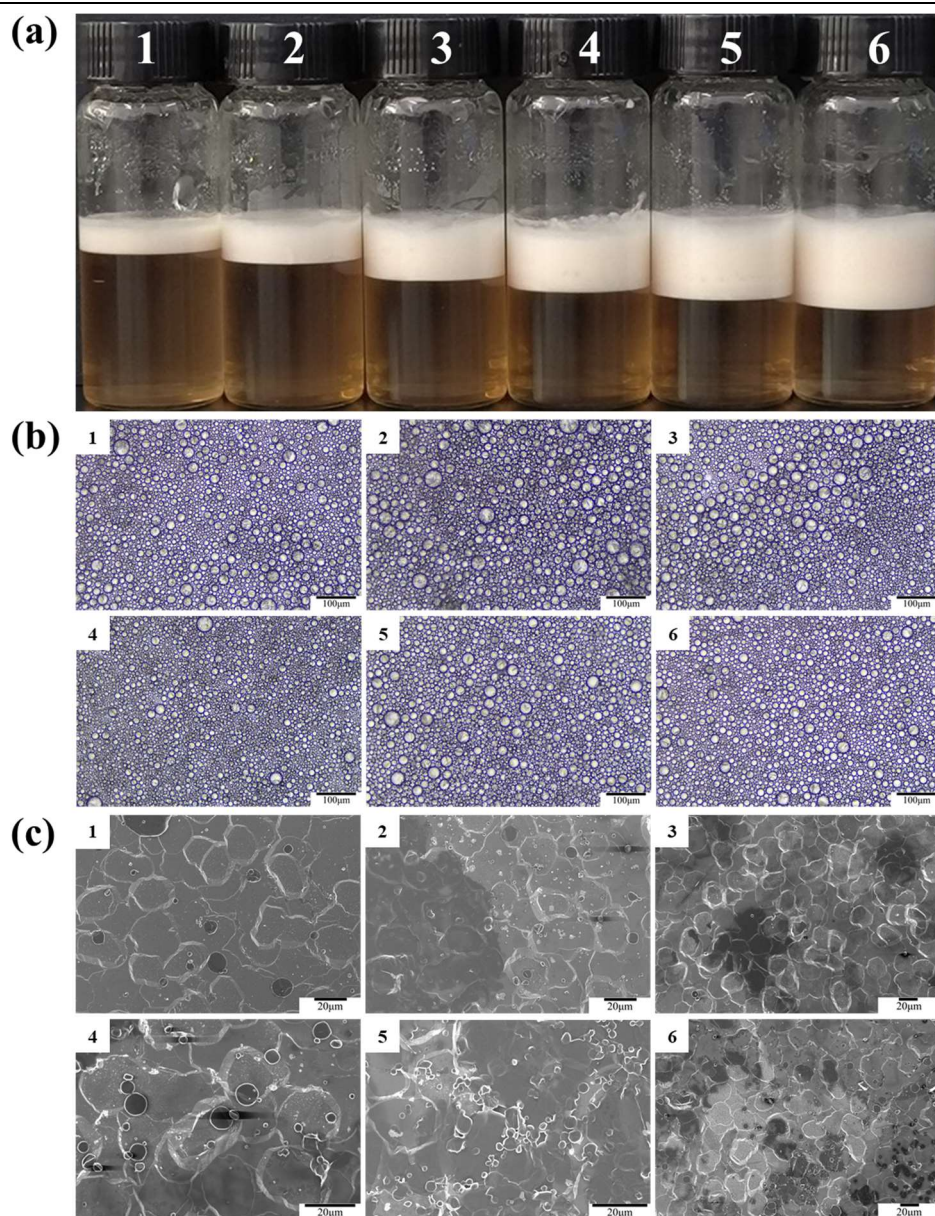


图 3-10 0.15 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒水溶液稳定的 (O+S)/W 型 Janus 乳液 (1-6 mL 正癸烷+石蜡/ 15-10 mL 去离子水)。(a) 样品乳化 24 h 后的数码照片 (b) 样品乳化 24 h 后的显微照片 (c) 样品在硅片上干燥后的扫描电镜图像。玻璃瓶上部标注的数字为样品编号，

ABC 中 1-6 均相对应，石蜡与正癸烷的体积比为 1:5

Fig.3-10 (O+S)/W type Janus phase change emulsion (1-6 mL paraffin wax + decane / 15-10 mL deionized water) stabilized by 0.15 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant. (a) Digital Photograph of samples 24 h after emulsification. (b) Micrograph of samples 24 h after emulsification. (c) SEM image of samples dried on a silicon wafer. The numbers at the top of the glass bottle represent the sample numbers, ABC 1-6 correspond respectively, the volume ratio of paraffin wax to decane as 1:5.

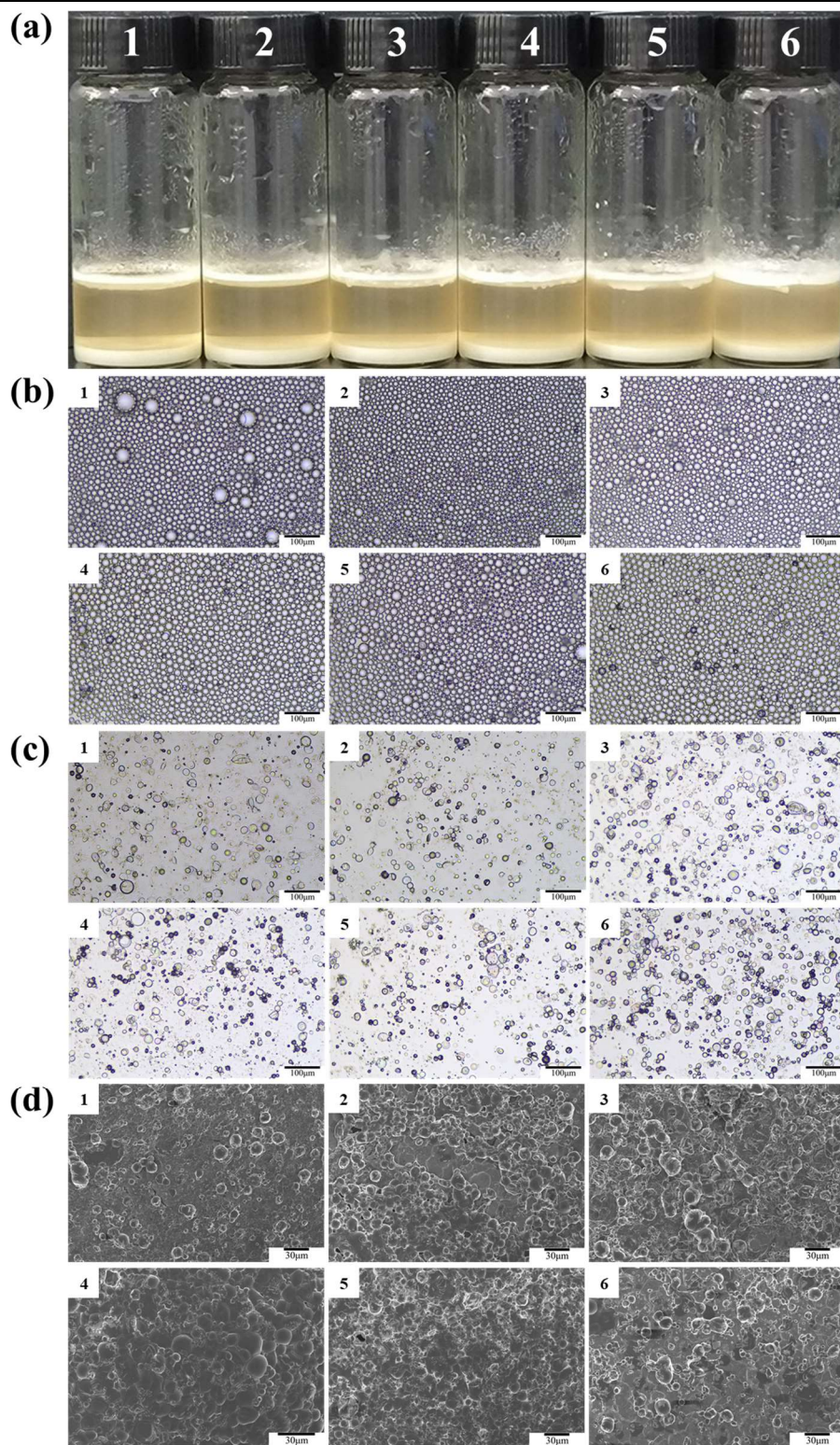


图 3-11 0.15 wt.%的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的 (S+O)/W 型 Janus 乳液 (1 mL 全氟辛烷+石蜡/ 7 mL 去离子水)。(a) 样品乳化 24 h 后的数码照片 (b) 样品乳化 24 h 后的显微照片 (c) 样品乳化 24 h 干燥后的显微照片 (d) 样品在硅片上干燥后的扫描电镜图像。玻璃瓶上部标注的数字为样品编号，ABC 中 1-6 均相对应，表示石蜡与正癸烷的体积比依次为 1:30、1:25、1:20、1:15、1:10、1:5

Fig.3-11 (S+O)/W type Janus phase change emulsion (1 mL paraffin wax + perfluorooctane / 7 mL deionized water) stabilized by 0.15 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant. (a) Digital Photograph of samples 24 h after emulsification. (b) Micrograph of samples 24 h after emulsification. (c) Micrograph of dried samples 24 h after emulsification. (d) SEM image of samples dried on a silicon wafer. The numbers at the top of the glass bottle represent the sample numbers, ABC 1-6 correspond respectively, indicating the volume ratio of paraffin wax to perfluorooctane as 1:30, 1:25, 1:20, 1:15, 1:10 and 1:5.

图 3-3b 的实验现象表明, 等体积比的石蜡和全氟辛烷经加热冷却后, 仅失蜡层凝固, 并与全氟辛烷形成了清晰的固液分层界面, 这种现象有利于石蜡界面膜的形成。因此, 本文使用全氟辛烷来替代正癸烷, 来避免石蜡与油相中另一组分互溶, 从而促使石蜡更容易在乳状液油滴表面发生独自相变, 来优化界面相变过程。此外, 将油水比设定为 1:7, 同时控制石蜡与全氟辛烷的体积比依次为 1:30、1:25、1:20、1:15、1:10 和 1:5。最终, 制备出了一种由石蜡浮力驱动的 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液。

当全氟辛烷替代正癸烷后, 乳化 24 h 后的外观如图 3-11a 所示, 样品明显分为三层, 并且与图 3-8a 中观察到的现象存在显著差异, 这一变化可能与石蜡和油相之间的密度及分子极性差异有关。具体而言, 正癸烷的密度小于水和石蜡, 而全氟辛烷则相反, 这使得乳状液的形成驱动力由石蜡引起的重力作用转变为浮力作用。因此, 推测样品自上而下的分层依次为石蜡壳、菠萝蜜内种皮颗粒上清液和 (石蜡+全氟辛烷)/水型 Janus 相变乳状液。乳状液的显微照片 (图 3-11b) 显示, 所有乳状液样品的液滴尺寸具有较高的一致性, 并且液滴表面出现了明显的褶皱。此外, 从乳状液干燥后的显微照片 (图 3-11c) 和扫描电镜图像 (图 3-11d) 中可以观察到大量的球状和半碗状石蜡。

上述实验结果表明, 选用密度和极性与石蜡差异较大的全氟辛烷作为油相, 可显著提高 Janus 相变乳状液的制备效果。此外, 菠萝蜜内种皮颗粒乳化剂在乳状液界面形成的固体界面膜, 有助于增强了 Janus 相变乳状液的稳定性^[51, 121]。

3.6 本章小结

1. 红外吸收光谱和拉曼光谱分析表明，石蜡与正癸烷具有相似的分子极性，因此其混合物在加热冷却后能够形成共连续混合物。而石蜡与全氟辛烷的极性差异较大，导致其混合物在相同条件下未能形成共连续混合物，而是出现了明显的固液分层现象。

2. DSC 测试结果表明，与纯石蜡相比，石蜡/正癸烷混合物的熔融区间变窄，熔融焓显著降低。这表明正癸烷破坏了石蜡的部分晶格结构，降低了其稳定性，从而促进了两者在冷却后形成共连续结构。相较之下，石蜡/全氟辛烷混合物的熔融区间略有变宽，熔融焓仅轻微降低。这表明其对石蜡晶格稳定性的影响较小，从而导致冷却后出现分层现象。

3. TG 和 DTG 测试结果表明，无论是正癸烷还是全氟辛烷单独使用时，其挥发温度较低，但与石蜡混合后，体系整体的热稳定性显著提高。这一发现为乳状液制备过程中水浴温度的选择提供了重要的参考。

4. 选用密度小于石蜡和水的正癸烷作为油相，能够制备出由重力驱动的 (O+S)/W 型 Janus 相变乳状液。相反，选用密度大于石蜡和水的的全氟辛烷作为油相，能够制备出由浮力驱动的 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液，如图 3-12 所示。此外，样品的油水体积比与石蜡含量对乳状液的稳定性和微观结构具有重要影响。

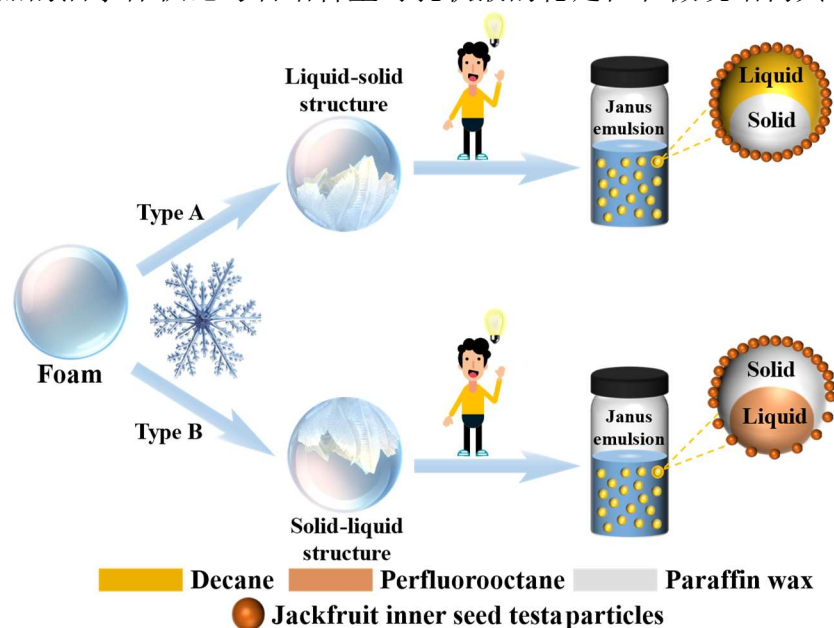


图 3-12 (O+S)/W 和 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液结构示意图

Fig.3-12 Structure diagram of (O+S)/W and (S+O)/W Janus phase change emulsions.

第 4 章 Pickering 相变微胶囊的制备

4.1 引言

随着全球化石能源危机和环境污染问题的日益严重,开发清洁、可持续以及可再生能源的需求愈发迫切。近年来,相变材料作为潜热储能材料,在热能储存领域展现出了巨大的潜力^[164-168]。相变材料广泛应用于热能存储和温控系统,其相变过程中通常会涉及物理和化学的变化,因此其稳定性和循环使用性能显得尤为重要。固体石蜡作为相变材料,具有过冷度低、高潜热、低成本和无腐蚀性等优点^[169]。然而,单独使用石蜡时,需要通过封装技术来防止其在循环过程中发生泄漏^[83, 170]。

微胶囊化技术作为封装石蜡的一种有效方法,能够避免石蜡泄漏,同时还能提高其环境适应性和热性能^[171-178]。Pickering 乳状液模板法被认为是一种高效且容易实现的包覆策略,能够优化微胶囊的形态和结构,并增强其稳定性和功能性。

根据第 3 章内容可知,菠萝蜜内种皮颗粒在乳状液液滴表面能够形成牢固的固体界面膜,有效地抑制固体石蜡从乳状液液滴的表面逸出,从而提高乳状液的稳定性。因此,本文以菠萝蜜内种皮颗粒作为壳材,固体石蜡作为芯材,结合 Pickering 乳状液模板法,旨在制备出具有高稳定性的相变微胶囊。

4.2 实验材料

正癸烷 (N-decane, 纯度>99.0%)、纳米二氧化硅颗粒 (SiO_2 , 纯度>99.0%), 购自中国上海阿拉丁生化科技有限公司。十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 纯度>99.0%), 购自 Sigma-Aldrich 公司。切片石蜡 (病理级, 60-62 °C), 购自上海麦克林生化科技有限公司。显微镜载玻片购自 Fisher Finest。单面抛光硅片, 厚度 $250 \pm 1 \mu\text{m}$, 直径 $100 \pm 0.4 \text{ mm}$, 电阻率 $10\text{-}50 \Omega\cdot\text{cm}$, 购自浙江立晶光电科技。所有化学品均按原样使用, 实验用去离子水由(HHitech 和泰实验室纯水系统, Basic-Q15) 制得, 电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, pH 为 6.5 ± 0.2 。菠萝蜜种子产自广东省湛江市。

4.3 实验仪器

表 4-1 所使用的主要设备名称、型号和生产厂家

Table 4-1 Names, models and manufacturers of the used major equipments

设备名称	设备型号	公司名称
超声清洗机	JP-040S	深圳市洁盟清洗设备有限公司
超声波处理器	FS-250N	上海生析超声仪器有限公司
生物显微镜	WMS-1030	上海无陌光学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6050	金坛市杰瑞电器有限公司
实验室纯水系统	BASIC-Q15	上海和泰仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立株式会社
分析天平	FA2004N	常州市幸运电子设备有限公司
集热式磁力搅拌器	DF-101S	常州国宇仪器制造有限公司
智能磁力搅拌加热锅	ZNCL-G240*150	重庆东悦仪器有限公司
均质乳化机	HR-25	上海沪析实业有限公司
手持式均质机	D-160	大龙兴创仪器(北京)股份公司

4.4 实验方法

4.4.1 纳米 SiO₂ 颗粒的基本表征

(1) 扫描电镜表征

为了研究纳米 SiO₂ 颗粒的形貌和粒度,使用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对颗粒进行了观察。

样品制备: 用 200 μL 移液枪从 0.1 wt.%的纳米 SiO₂ 悬浮液中吸取 20 μL , 滴加到洁净的单晶硅片上, 然后放置在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中进行干燥。

测试方法: 首先,对干燥后的样品表面进行喷金处理。接着,使用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜,对样品进行观察和拍摄图像。

(2) 颗粒比表面积测定

使用 Micromeritics ASAP 2020 MP 型全自动比表面积及微孔物理吸附仪,对颗粒的比表面积和孔道结构进行了系统性分析。

样品制备：首先，将 1g 初始样品置于 45 °C 的烘箱中干燥 24 h，以去除样品中的水分和有机物杂质。随后，将干燥后的样品转移至干燥皿中保存。

测试方法：取约 0.1 g 的干燥后的纳米 SiO₂ 颗粒，置于 77 K 的真空环境下进行脱气处理。为确保样品表面完全清洁并达到适合的测试状态，脱气过程设定为 523 K 下持续 360 min。在此过程中，通过真空加热去除可能影响吸附行为的残余气体和挥发性成分。最后，比表面积的计算基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型，通过分析相对压力 (P/P_0) 在 0.05~0.30 区间内的数据得出。计算结果以比表面积 S_{BET} ，单位为 m²/g。

4.4.2 纳米 SiO₂ 颗粒 Zeta 电位及粒径分布的测定

样品制备：将质量分数为 0.5、1.0 和 2.0 wt.% 的纳米 SiO₂ 颗粒分散于 8 mL 的 1 倍临界胶束浓度 (cmc) 的 CTAB 水溶液中。接着，用超声清洗机 JP-040S 在 40 kHz, 120 W 的功率下分散 1 分钟，然后在室温下静置 24 小时，使分散体系到达传质平衡。

测试方法：参考 2.4.5 菠萝蜜内种皮颗粒 zeta 电位及粒径分布的测定。

4.4.3 乳状液的制备

(1) 正癸烷/水 Pickering 乳状液的制备

首先，使用去离子水配置 10 倍临界胶束浓度 (cmc) 的 CTAB 水溶液，并通过逐级稀释的方法制备一系列不同浓度的 CTAB 水溶液样品。从每种浓度的溶液中分别移取 8 mL，置于 30 mL 的样品瓶 ($\phi 27 \times 72.5$ mm) 中备用。随后，在每个 CTAB 水溶液样品中加入一定量的 SiO₂ 颗粒。为了确保纳米颗粒在溶液中均匀分散，使用 FS-250N 型超声波处理器以 90 W 的功率对样品进行 1 分钟处理。接着，在每种分散液中分别加入 8 mL 正癸烷，并按照 CTAB 水溶液浓度从低到高的顺序，使用 HR-25 均质机以 10000 r/min 的转速对样品进行 2 min 的均质剪切处理。最后，将均质乳化后的样品移至 25 °C 恒温箱中静置，以供后续分析使用。

(2) 石蜡/水 Pickering 乳状液的制备

首先，使用去离子水配置配制约 1 倍临界胶束浓度 (cmc) 的 CTAB 水溶液。接着，分别移取 5-9 g 的 CTAB 水溶液置于 30 mL 的样品瓶 ($\phi 27 \times 72.5$ mm) 中。然后，在每个样品中加入 2 wt.% 的 SiO₂ 颗粒，并使用 FS-250N 型超声波处理器

在 90 W 的功率下分散 1 分钟，以确保纳米颗粒均匀分布在 CTAB 水溶液中。接着，向所有分散液样品中分别添加 1-5 g 的石蜡，并将其置于 70 °C 的水浴锅中加热至石蜡完全熔化。然后，按照样品均质剪切时间由短到长的顺序，依次使用 D-160 手持均质机，以 15000 或 20000 r/min 的转速在 70 °C 的水浴锅中进行均值剪切。最后，将制备的乳状液置于水浴中冷却至室温，以备后期分析使用。

4.4.4 乳状液的宏观和外观表征

(1) 乳状液宏观表征

在乳状液样品分别静置 24 小时、一周和一个月后，使用手机相机拍摄其外观形态。

(2) 乳状液微观形貌表征

为了研究乳状液的微观结构，采用上海无陌光学仪器有限公司的 WMS-1030 型生物显微镜对样品进行观察和拍照。

样品制备：首先，使用移液枪从待测乳状液样品的中部抽取 10 μ L 乳状液，滴在干净的载玻片上 (25.4×76.2 mm)，然后轻轻晃动以确保其均匀平铺。

测试方法：首先，将样品放置在显微镜的载物平台上。然后，使用光源和 10 倍物镜对样品进行观察并拍摄图像。

4.4.5 乳状液干燥后的形貌表征

为了更清晰的观察乳状液的微观形貌，采用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜对干燥后的样品进行观察和拍照。

样品制备：首先，使用移液枪从制备的乳状液样品中吸取少量的乳状液，并将其均匀滴加于洁净的单晶硅片上。然而，将硅片置于 25 °C 恒温箱中至样品完全干燥。

测试方法：首先，对干燥后的样品表面进行喷金处理。接着，使用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜对样品进行观察并拍摄图像。

4.5 结果与讨论

4.5.1 菠萝蜜内种皮颗粒稳定的石蜡/水乳状液

根据第 2 章的讨论可知, 菠萝蜜内种皮颗粒无需改性, 便能在极低的浓度下稳定 Pickering 乳状液。基于这一特性, 本文推测菠萝蜜内种皮颗粒在乳状液界面形成的牢固界面膜, 或许可以作为壳材来抑制固体石蜡从乳状液液滴界面逸出, 从而制备出相变微胶囊。为了验证这一推测, 本文首先对菠萝蜜内种皮颗粒稳定石蜡/水乳状液的能力进行了考察, 如图 4-1 所示。

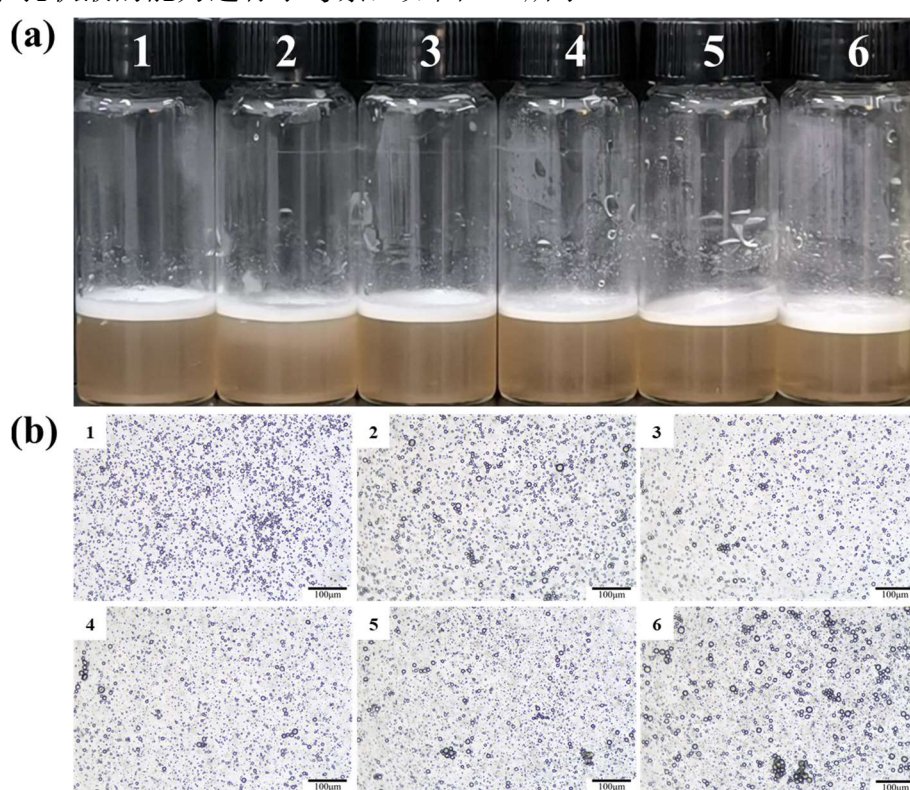


图 4-1 8 mL 0.3 wt.% 的 500 目菠萝蜜内种皮颗粒上清液稳定的石蜡/水乳状液 (a) 样品乳化 24 h 后的数码照片 (b) 样品乳化 24 h 后的显微照片。玻璃瓶上部标注的数字为样品编号, ABC 中 1-6 均相对应, 表示石蜡与水溶液的体积比依次为 1:30、1:25、1:20、1:15、1:10 和 1:5

Fig.4-1 Paraffin wax/water emulsion stabilized by 8 mL 0.3 wt.% of 500 mesh jackfruit inner seed testa particle supernatant. (a) Digital Photograph of samples 24 h after emulsification. (b) Micrograph of samples 24 h after emulsification. The numbers at the top of the glass bottle represent the sample numbers, ABC 1-6 correspond respectively, indicating the volume ratio of

paraffin wax to aqueous solution as 1:30, 1:25, 1:20, 1:15, 1:10 and 1:5.

0.3 wt.%的菠萝蜜内种皮上清液与不同体积比的石蜡乳化 24 小时后的外观如图 4-1a 所示。从图中可以看出，石蜡会从样品中均析出并聚集在顶部形成壳层，并且石蜡壳层的厚度随着石蜡含量的增加而增大。此外，并未从样品中观察到明显的乳化现象。为了进一步确定菠萝蜜内种皮颗粒是否能够稳定石蜡/水乳状液，对图 4-1a 中样品进行了拍照分析，测定结果如图 4-1b 所示。从图中可以观察到大量的石蜡微球，但未能观察到明显的乳状液液滴。这些结果表明，菠萝蜜内种皮颗粒无法稳定石蜡/水乳状液。

有趣的是，纳米 SiO_2 颗粒与 CTAB 水溶液混合后，便能够很好的稳定石蜡/水乳状液，实验现象如图 4-2 所示。

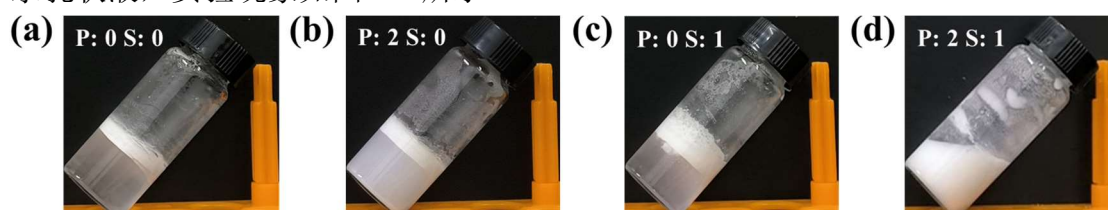


图 4-2 不同水相稳定的石蜡/水乳状液的数码照片 (1 g/9 g)。(a) 去离子水 (b) 纳米 SiO_2 悬浮液 (2 wt.%) (c) CTAB 水溶液 (1 cmc) (d) 分散有纳米 SiO_2 颗粒 (2 wt.%) 的 CTAB 水溶液 (1 cmc)

Fig.4-2 Digital photos of paraffin wax-in-water emulsions (1 g/9 g) stabilized by different aqueous phases. (a) deionized water (b) suspension of nano-silica particles (2 wt.%) (c) CTAB aqueous solution (1 cmc) (d) CTAB aqueous solution (1 cmc) dispersed with nano-silica particles (2 wt.%).

从图 4-2 中可以观察到，单独的去离子水 (a)、纳米 SiO_2 悬浮液 (2 wt.%) (b) 和 CTAB 水溶液 (1 cmc) (c) 均无法与石蜡形成稳定的乳状液，并且石蜡会从样品中析出并聚集在顶部形成壳层。然而，将纳米 SiO_2 颗粒 (2 wt.%) 与 CTAB 水溶液 (1 cmc) (d) 混合后，便能与石蜡形成稳定的乳状液。由此推测，石蜡/水乳状液是由 CTAB 和纳米 SiO_2 颗粒共同稳定的^[63]。具体而言，CTAB 水溶液不仅对纳米 SiO_2 颗粒进行了疏水化改性，使其表面具有更强的亲油性，还增强了纳米 SiO_2 颗粒与石蜡之间的亲和性，从而使颗粒能更好地在石蜡表面聚集。这种颗粒的表面吸附作用，有效地抑制了石蜡从乳状液液滴表面逸出，从而使得石蜡/水 Pickering 乳状液具有较好的流动性。

为了验证这一推测，接着使用扫描电镜对制备的石蜡/水乳状液的微观形貌进行了观察和拍摄如图 4-3a 所示。

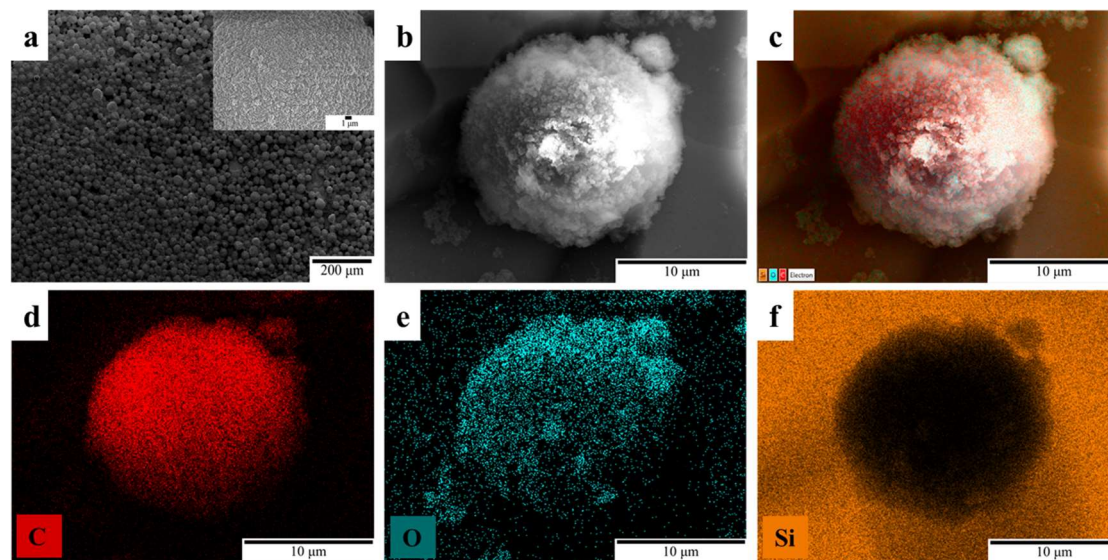


图 4-3 分散有 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 1 cmc CTAB 水溶液稳定的石蜡/水乳状液 (1 g/9 mL) 干燥后的 SEM 及能谱图

Fig.4-3 SEM and EDS images of the dried paraffin-in-water emulsions (1 g/9 g) stabilized by 1 cmc CTAB aqueous solution dispersed with 2 wt.% nano-silica particles.

从图 4-3a 中可以看出，干燥后的石蜡/水乳状液主要为球形微胶囊结构。此外，在高倍镜下可以清晰地观察到微胶囊上附着了大量的颗粒物。接着，采用能谱仪对微胶囊的表面进行了元素分析 (图 4-3c-f)。从图中可以观察到被球形微胶囊覆盖的区域，出现了 C、O 和 Si 元素。据此可以证实，该球形微胶囊表面附着的颗粒物为 CTAB 改性的纳米 SiO_2 颗粒。因此，本文使用 CTAB 改性的纳米 SiO_2 颗粒代替菠萝蜜内种皮颗粒作为壳材，继续探究并优化相变微胶囊的制备。

4.5.2 纳米 SiO₂ 的基本表征

由颗粒稳定的乳状液体系，被称为 Pickering 乳状液。因此，固体颗粒乳化剂的性质，对于 Pickering 乳状液能否稳定具有重要的影响^[57]。所以，通过扫描电镜、氮气吸附脱附对纳米 SiO₂ 颗粒的基本性质进行了了解。

首先，通过扫描电镜对纳米 SiO₂ 颗粒进行了测定 (图 4-4)。从图中可知，纳米 SiO₂ 颗粒在水溶液中的粒径分散尺寸约为 800 nm，并且形貌以片状为主。

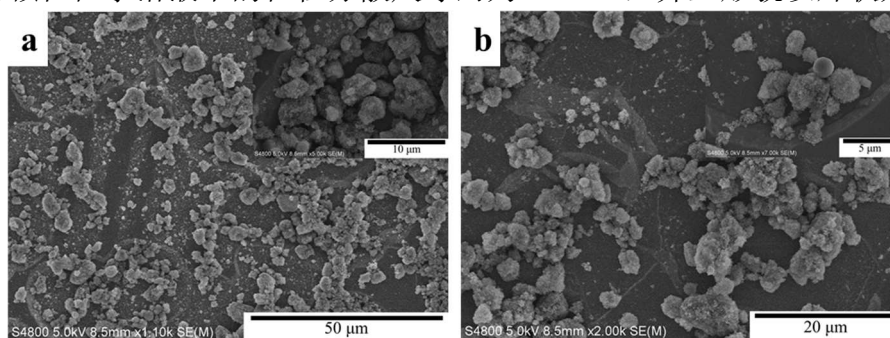


图 4-4 纳米 SiO₂ 颗粒的 SEM 图

Fig.4-4 SEM of nano-silica particles.

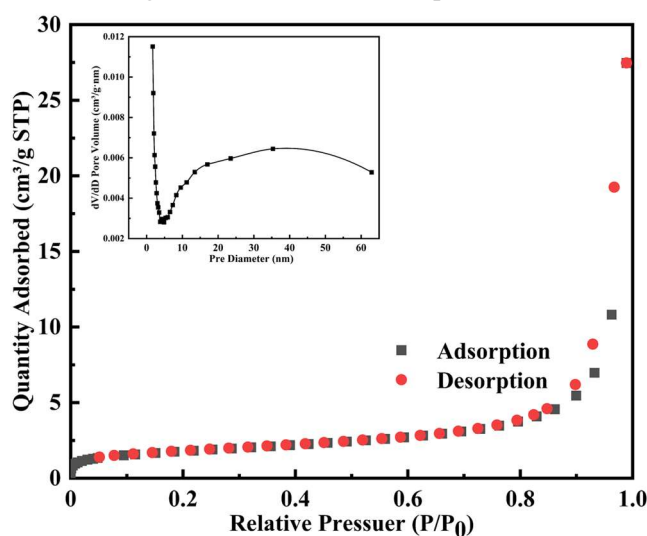


图 4-5 纳米 SiO₂ 颗粒的氮气吸附-脱附等温线

Fig.4-5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the nano-silica particles.

首先，借助 Micromeritics ASAP 2020 MP 型全自动比表面积及微孔物理吸附仪得到了纳米 SiO₂ 颗粒的氮气吸附-脱附等温线 (图 4-5)。此外，纳米二氧化硅颗粒的比表面积 S_{BET} 约为 139.10 m²/g，孔径约为 32.20 nm 属于介孔材料。

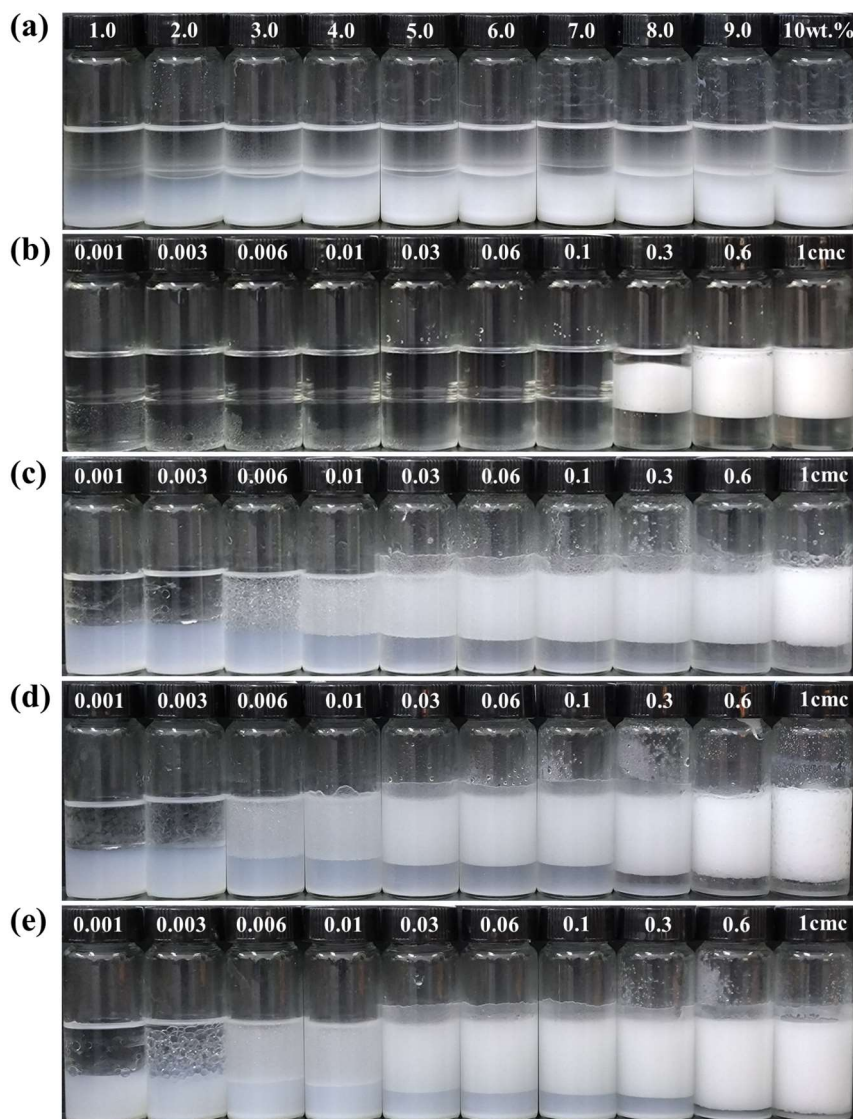
4.5.3 纳米 SiO₂ 颗粒/CTAB 共同稳定的正癸烷/水乳状液

图 4-6 不同水相稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的数码照片。(a) 不同浓度的纳米 SiO₂ 颗粒悬浮液 (1-10 wt.%) (b) 不同浓度的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) (c) 分散有 0.5 wt.%SiO₂ 颗粒的 CTAB 水溶液 (d) 分散有 1 wt.%SiO₂ 颗粒的 CTAB 水溶液 (e) 分散有 2 wt.%SiO₂ 颗粒的 CTAB 水溶液。图 (a)-(e) 均为乳状液制备 24 h 后拍摄

Fig.4-6 Digital photographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by different aqueous phases. (a) suspension of nano-silica particles at different concentrations (1-10 wt.%). (b) CTAB aqueous solution at different concentrations (0.001-1 cmc) (c) CTAB aqueous solution dispersed with 0.5 wt.% nano-silica particles (d) CTAB aqueous solution dispersed with 1 wt.% nano-silica particles (e) CTAB aqueous solution dispersed with 2 wt.% nano-silica particles.

Digital photographs were taken 24 hours after the preparation of the emulsion.

接着, 本文借助了正癸烷/水乳状液体系, 探究了纳米 SiO_2 颗粒与 CTAB 水溶液共同稳定乳状液的最优配比, 实验结果如图 4-6 所示。

图 4-6a 展示了不同质量分数的纳米 SiO_2 颗粒 (1.0-10 wt.%) 悬浮液, 与等体积的正癸烷进行均质乳化, 静置 24 小时后的数码照片。从图中可以看出, 所有样品均未出现明显的乳化现象。这表明单独的纳米 SiO_2 颗粒悬浮液, 无法与正癸烷形成稳定的乳状液。

此外, 图 4-6b 为不同浓度的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 与等体积的正癸烷进行均质乳化, 静置 24 小时后的数码照片。由图可见, 当 CTAB 水溶液的浓度高于 0.1 cmc 时, 样品开始出现乳化现象。而当 CTAB 水溶液浓度高于 0.3 cmc 时, 能够形成稳定的乳状液。

接着, 将不同质量分数的纳米 SiO_2 颗粒 (0.5、1 和 2 wt.%) 分散于不同浓度的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 中, 并与等体积的正癸烷行均质乳化, 静置 24 小时后的数码照片分别如图 4-6 (c)、(d) 和 (e) 所示。由图可见, 在纳米 SiO_2 颗粒存在的情况下, CTAB 水溶液浓度仅为 0.006 cmc 时, 样品便出现了乳化现象。此外, 当纳米 SiO_2 颗粒的浓度保持不变时, 乳状液的稳定性随着 CTAB 水溶液浓度的增加而提高。而且, 随着 CTAB 水溶液浓度的增加, 样品水相中的颗粒逐渐消失直至水相变得澄清, 这表明更多的纳米 SiO_2 颗粒参与了乳状液的稳定。另一方面, 当 CTAB 水溶液浓度保持不变时, 形成的乳状液的高度随着纳米 SiO_2 浓度的增加而提高, 这说明样品的乳化效果得到了增强。值得注意的是, 当纳米 SiO_2 的浓度为 2 wt.%, CTAB 水溶液浓度为 1 cmc 时, 其稳定的正癸烷/水乳状液的排水量最少, 乳状液高度最高^[179]。因此, 推测该配比下形成的乳状液最为稳定。

为了探究纳米 SiO_2 颗粒在 CTAB 水溶液的带电性和粒径分布情况,使用 zeta 电位及纳米粒度分析仪,对样品的 zeta 电位和粒径分布情况进行了测定,如图 4-7 所示。

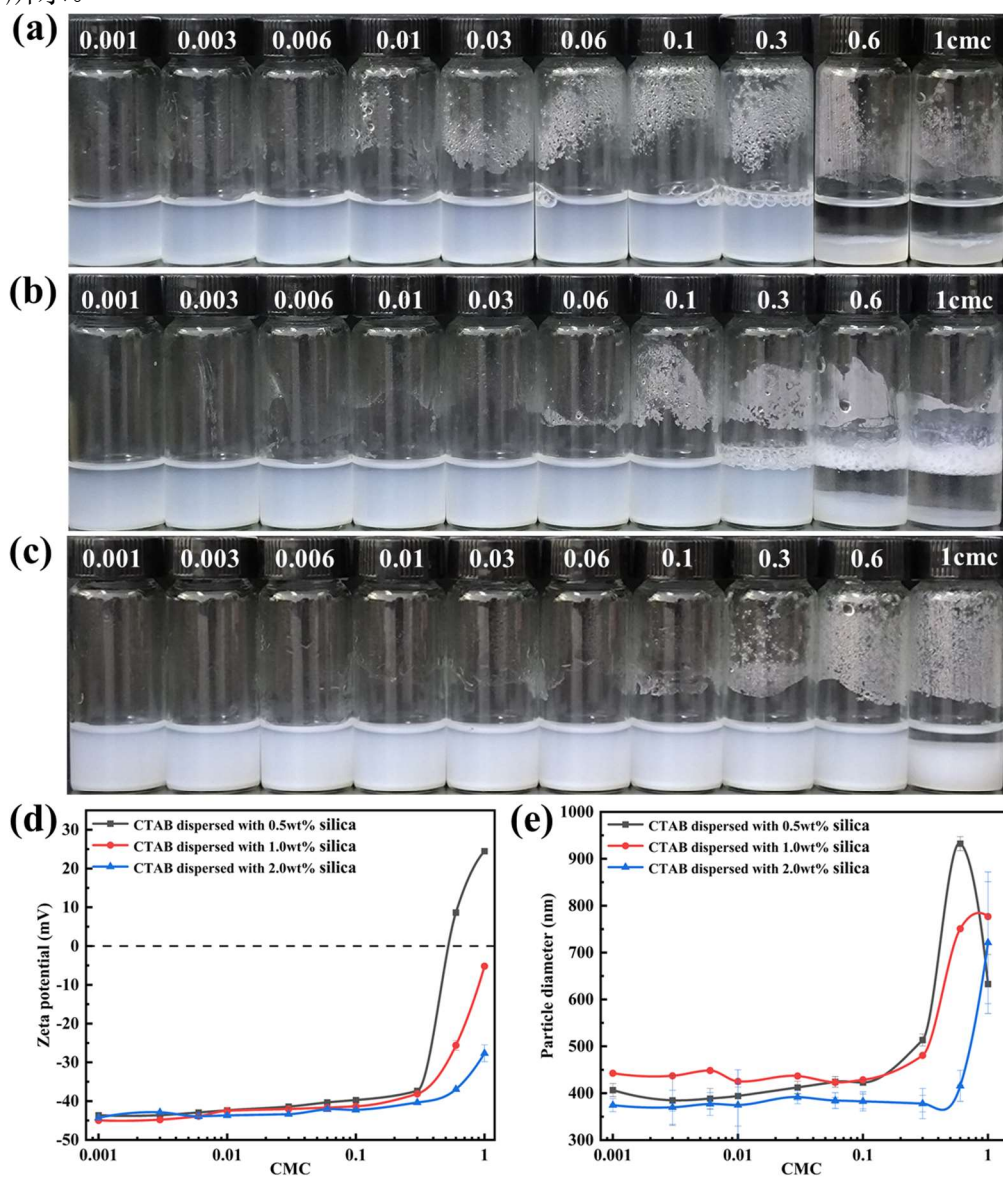


图 4-7 不同水相静置 24 小时后的照片。(a) 分散有 0.5 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) (b) 分散有 1 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) (c) 分散有 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) (d) 颗粒的 zeta 电位和 (e) 粒径分布图

Fig.4-7 Photograph of different aqueous phase after standing for 24 hours. (a) CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 0.5 wt.% nano-silica particles (b) CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 1 wt.% nano-silica particles (c) CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 2 wt.% nano-silica particles (d) Zeta potential and (e) particle size distribution of the particles.

从图 4-7 (a) 中可以看出, 当 CTAB 水溶液浓度为 0.6 和 1 cmc 时水溶液变得澄清, 纳米 SiO_2 颗粒沉积在样品底部。此外, 纳米 SiO_2 颗粒的沉积随着其浓度的增加而减弱, 如图 4-7 (b) 和 (c) 所示。这可能与纳米 SiO_2 颗粒在 CTAB 水溶液中的带电性和粒径分布有关^[180]。具体而言, 当颗粒的 zeta 电位接近等电点时, 颗粒间的静电斥力较弱, 从而导致颗粒的粒径显著增大, 易于沉积在样品的底部。

纳米 SiO_2 颗粒的 zeta 电位和粒径分布如图 4-7 (d) 和图 4-7 (e) 所示。从图中可以观察到, 纳米 SiO_2 颗粒的 zeta 电位值随着 CTAB 水溶液的浓度的升高而增大。然而, 颗粒 zeta 电位增大的幅度随着颗粒浓度的增大而降低。此外, 当颗粒的 zeta 电位值接近 0 mV 时, 粒径达到最大值。

为了进一步考察乳状液的稳定性, 将图 4-6 (c) 中的乳状液样品置于 25 °C 恒温箱中分别静置一周和一个月后, 观察其稳定性并拍照记录, 如图 4-8 所示。

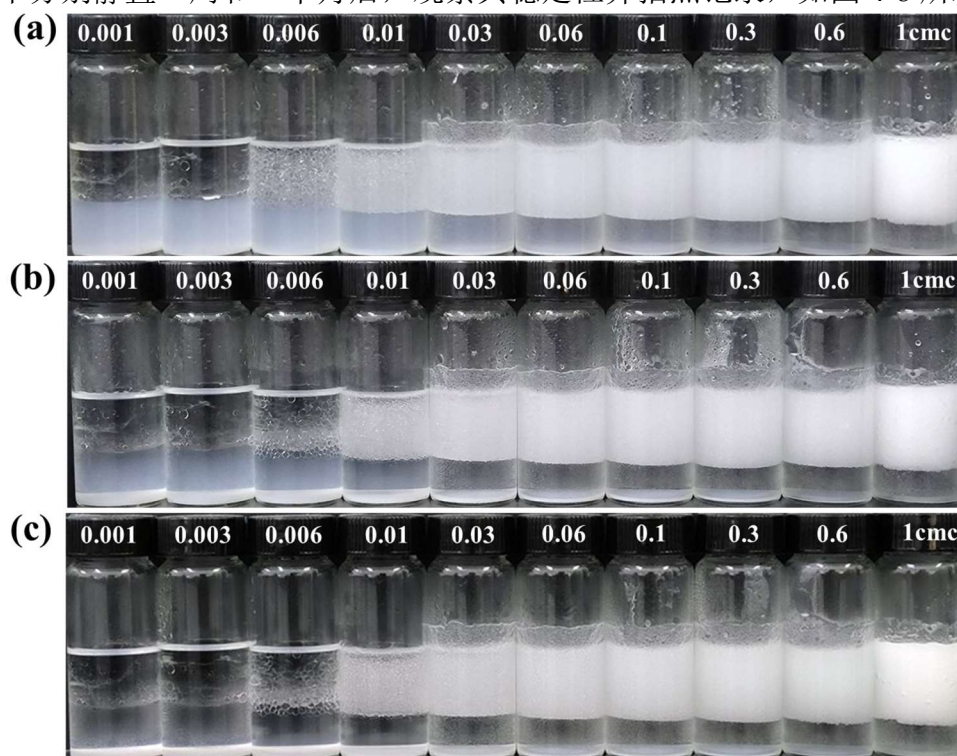


图 4-8 分散有 0.5 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片。(a) 乳状液制备 24 小时后拍摄 (b) 乳状液制备一周后拍摄 (c) 乳状液制备一个月后拍摄。

Fig.4-8 Digital photographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 0.5 wt.% nano-silica particles. (a) Image taken 24 hours after emulsion preparation (b) Image taken one week after emulsion preparation (c) Image

taken one month after emulsion preparation.

为了进一步观察图 4-8 中乳状液的微观形貌, 使用 WMS-1030 生物显微镜对图 4-8 中乳状液样品进行了拍照分析, 测定结果如图 4-9 所示。

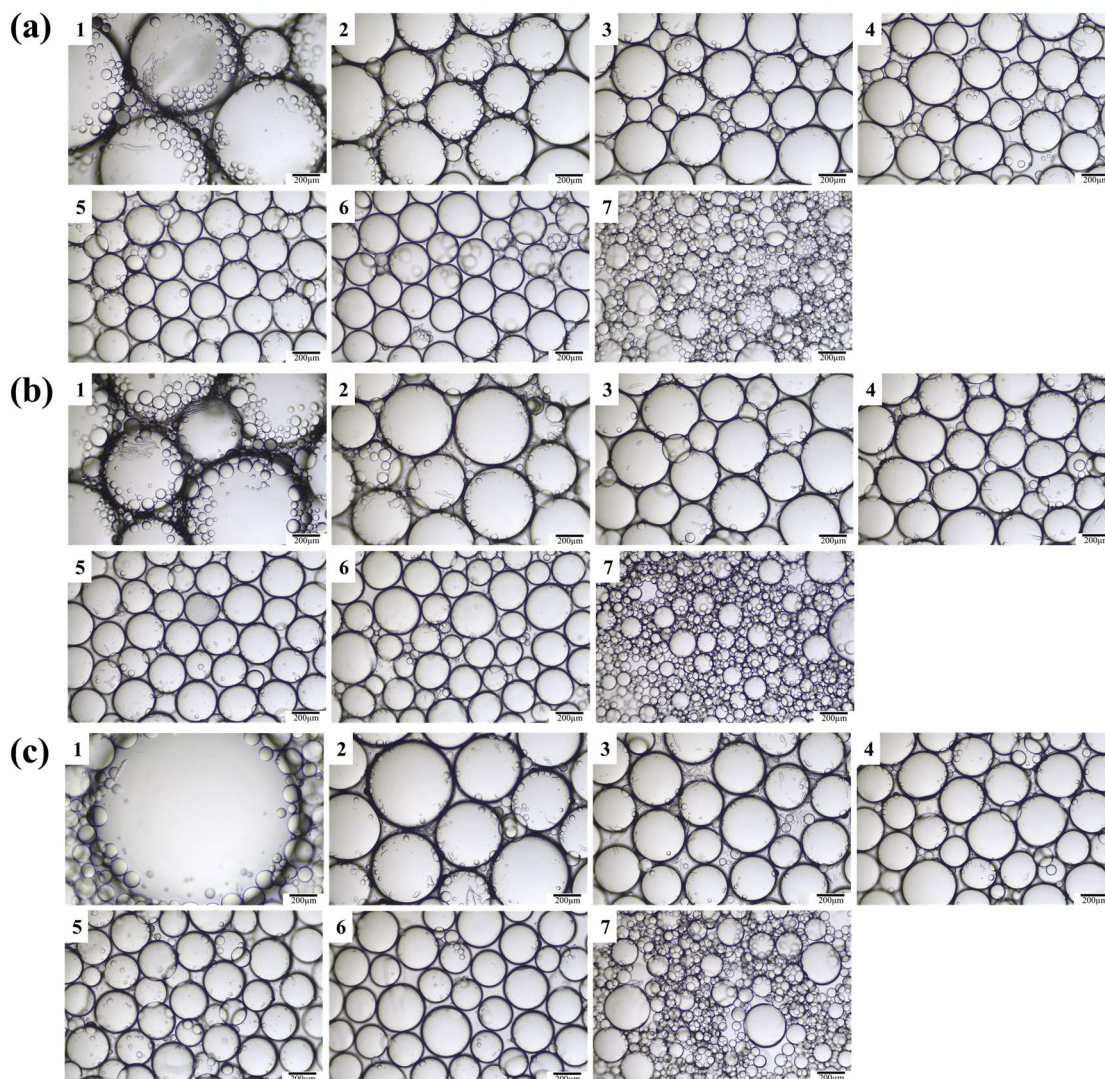


图 4-9 分散有 0.5 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片。(a) 乳状液制备 24 小时后拍摄 (b) 乳状液制备一周后拍摄 (c) 乳状液制备一个月后拍摄。左上方的 1-7 表示 CTAB 浓度依次为: 0.01、0.03、0.06、0.1、0.3、0.6 和 1 cmc

Fig.4-9 Micrographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution dispersed with 0.5 wt.% nano-silica particles. (a) Image taken 24 hours after emulsion preparation (b) Image taken one week after emulsion preparation (c) Image taken one month after emulsion preparation. The numbers 1-7 in the top left corner correspond to CTAB concentrations:

0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3, 0.6 and 1 cmc, respectively.

图 4-9 为分散有 0.5 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定

的正癸烷/水乳状液，静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 后拍摄的显微照片。从图中可以看出，乳状液液滴的粒径随着 CTAB 水溶液浓度的增大而减小。此外，从乳状液样品的平均液滴粒径图 (图 4-10) 中可见，乳状液制备 24 小时 (■)、一周 (●) 和一个月 (▲) 后的液滴尺寸变化并不明显。

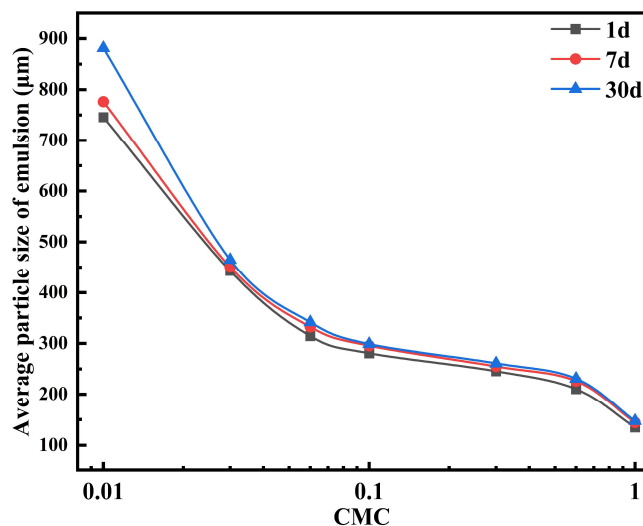


图 4-10 分散有 0.5 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月。

Fig.4-10 The average droplet size of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 0.5 wt.% nano-silica particles. (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

为了考察纳米 SiO_2 颗粒含量对乳状液稳定性的影响，将图 4-6 (d) 中的乳状液样品置于 25°C 恒温箱中分别静置一周和一个月后，观察其稳定性并拍照记录，如图 4-11 所示。

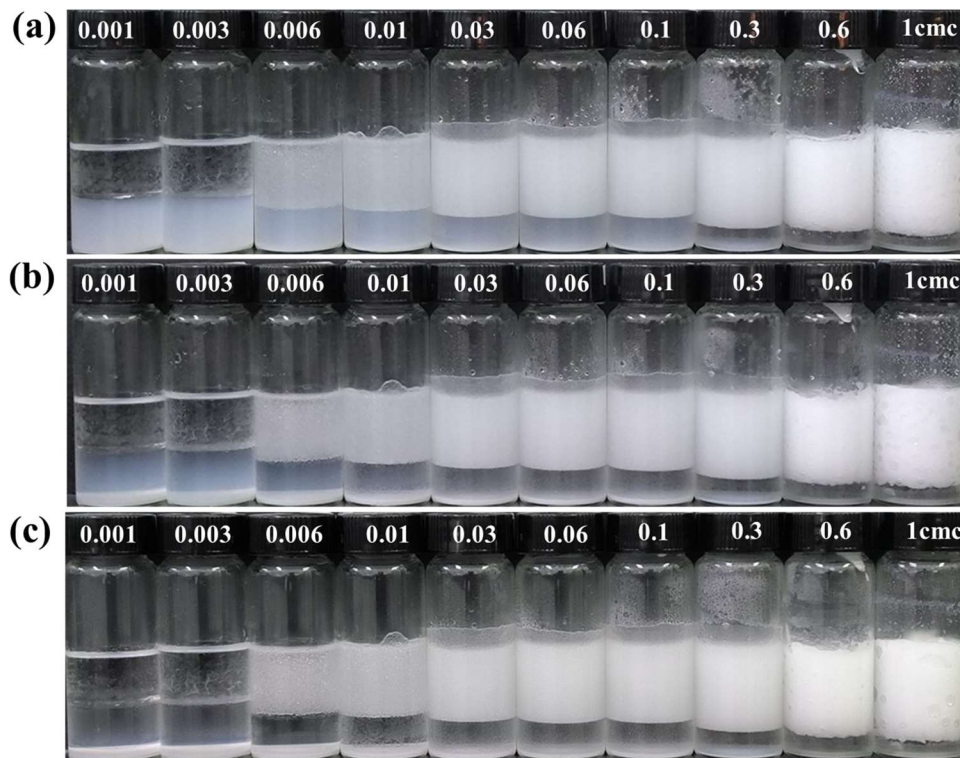


图 4-11 分散有 1 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片。(a) 乳状液制备 24 小时后拍摄 (b) 乳状液制备一周后拍摄 (c) 乳状液制备一个月后拍摄

Fig.4-11 Digital photographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 1 wt.% nano-silica particles. (a) Image taken 24 hours after emulsion preparation (b) Image taken one week after emulsion preparation (c) Image taken one month after emulsion preparation.

图 4-11 为分散有 1 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液，静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 后拍摄的外观照片。由图可见，当 CTAB 水溶液浓度高于 0.003 cmc 时，样品便出现了乳化现象。此外，当 CTAB 水溶液浓度高于 0.1 cmc 时，其稳定的正癸烷/水乳状液高度明显增高，表明其稳定性大幅度提升。进一步对比图 4-11 (a)、(b) 和 (c) 可知，当 CTAB 水溶液浓度高于 0.003 cmc 时，所制备的乳状液静置一个月后未发生明显的破乳现象。上述实验现象表明，提高纳米 SiO_2 颗粒浓度有助于增强乳状液的

稳定性^[181]。

为了进一步观察图 4-11 中乳状液的微观形貌，使用 WMS-1030 生物显微镜对图 4-11 中乳状液样品进行了拍照分析，测定结果如图 4-12 所示。

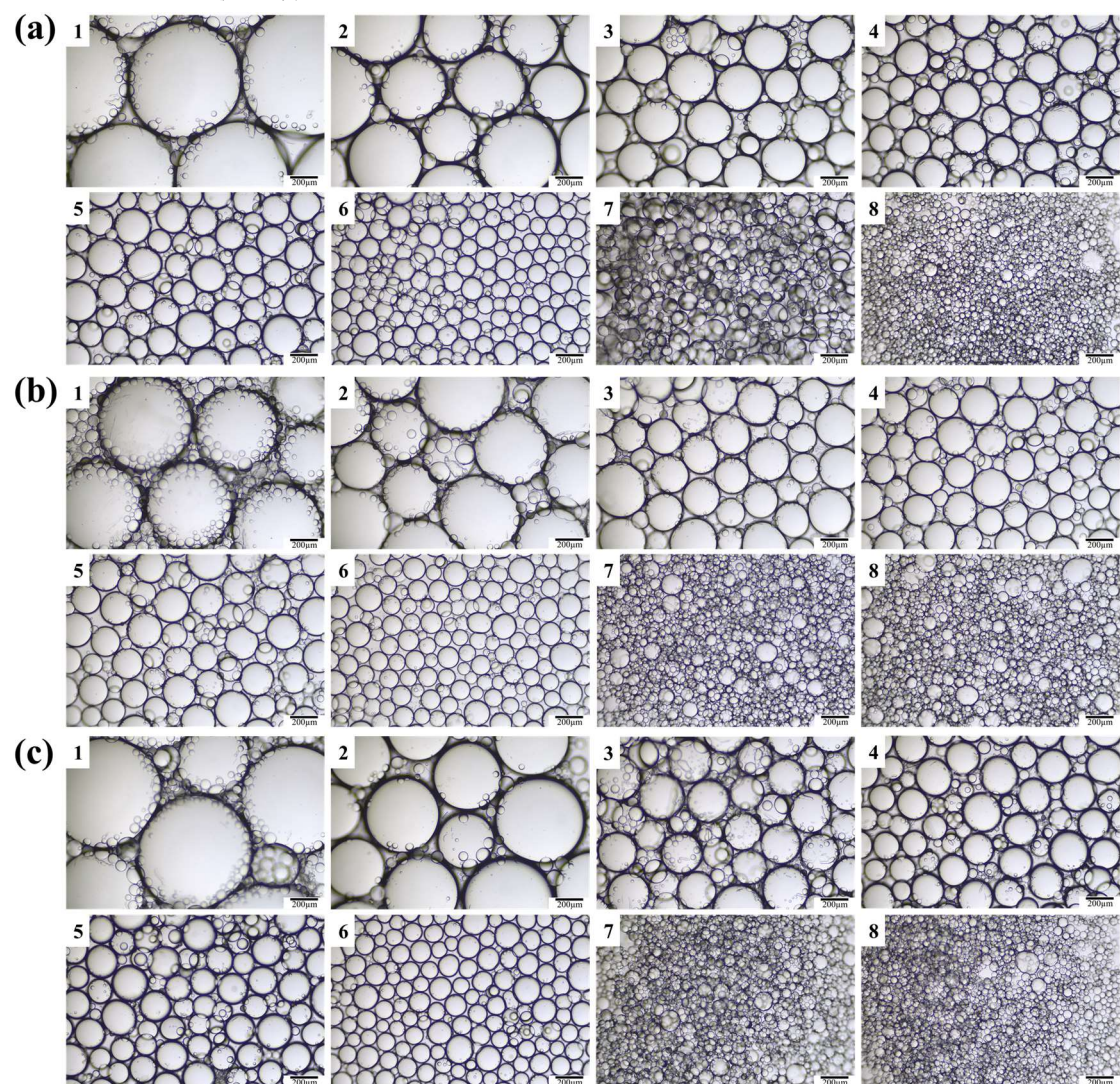


图 4-12 分散有 1 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片。(a) 乳状液制备 24 小时后拍摄 (b) 乳状液制备一周后拍摄 (c) 乳状液制备一个月后拍摄。左上方的 1-8 表示 CTAB 浓度依次为：0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3、0.6 和 1 cmc

Fig.4-12 Micrographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution dispersed with 1 wt.% nano-silica particles. (a) Image taken 24 hours after emulsion preparation (b) Image taken one week after emulsion preparation (c) Image taken one month after emulsion preparation. The numbers 1-8 in the top left corner correspond to CTAB concentrations: 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3, 0.6 and 1 cmc, respectively.

图 4-12 为分散有 1 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液, 静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 后拍摄的显微照片。同样发现, 乳状液液滴的粒径随着 CTAB 水溶液浓度的增大而减小。此外, 从乳状液样品的平均液滴粒径图 (图 4-13) 中可见, 乳状液制备 24 小时 (■)、一周 (●) 和一个月 (▲) 后的液滴尺寸变化依旧不明显。但是与图 4-10 相比, 乳状液液滴的尺寸明显减小。

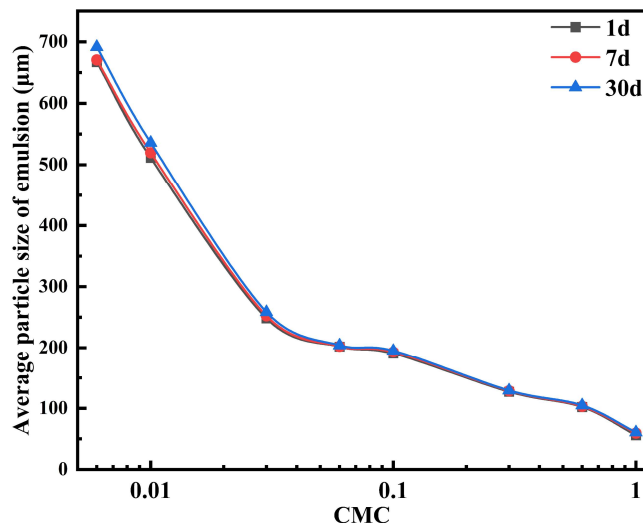


图 4-13 分散有 1 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.4-13 The average droplet size of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 1 wt.% nano-silica particles. (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

接着，将纳米 SiO_2 颗粒浓度提高至 2 wt.%，以便进一步探究颗粒含量对乳状液稳定性的影响。将图 4-6 (e) 中的乳状液样品置于 25 °C 恒温箱中分别静置一周和一个月后，观察其稳定性并拍照记录，如图 4-14 所示。

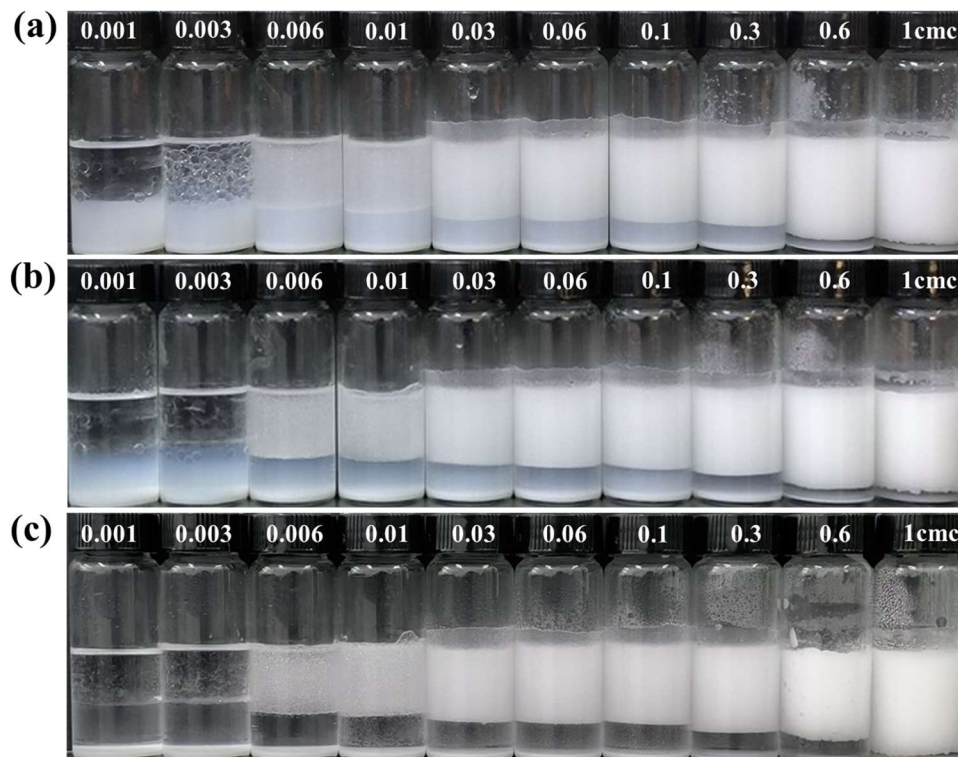


图 4-14 分散有 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的外观照片。(a) 乳状液制备 24 小时后拍摄 (b) 乳状液制备一周后拍摄 (c) 乳状液制备一个月后拍摄

Fig.4-14 Digital photographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 2 wt.% nano-silica particles. (a) Image taken 24 hours after emulsion preparation (b) Image taken one week after emulsion preparation (c) Image taken one month after emulsion preparation.

图 4-14 为不同浓度的 CTAB 水溶液中分散 2 wt.% 纳米 SiO_2 后稳定的正癸烷/水乳状液，静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 后拍摄的外观照片。从图中可以看出，当 CTAB 水溶液浓度高于 0.001 cmc 时，样品便出现了乳化现象。此外，当 CTAB 水溶液浓度高于 0.01 cmc 时，其稳定的乳状液高度开始增加，其中当 CTAB 水溶液浓度高于 0.3 cmc 时，其稳定的乳状液高度进一步增加。进一步对比图 4-14 (a)、(b) 和 (c) 可知，当 CTAB 水溶液浓度高于 0.003 cmc 时，所制备的乳状液静置一个月后未发生明显的破乳现象。上述实验现象表明，进一

步地提高纳米 SiO_2 颗粒浓度有助于增强乳状液的稳定性^[182]。

为了进一步观察图 4-14 中乳状液的微观形貌，使用 WMS-1030 生物显微镜对图 4-14 中乳状液样品进行了拍照分析，测定结果如图 4-15 所示。

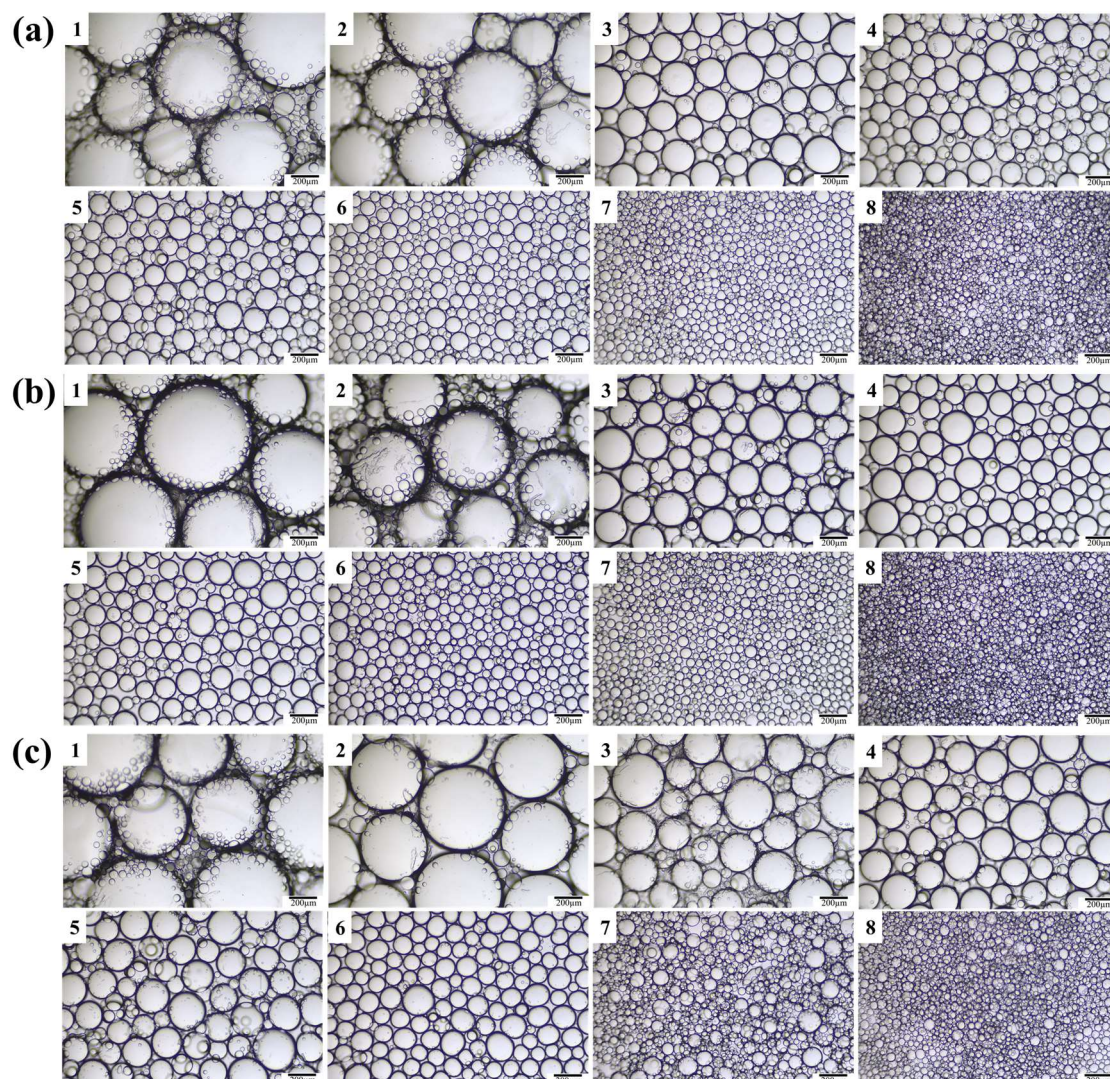


图 4-15 分散有 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 的显微照片。(a) 乳状液制备 24 小时后拍摄 (b) 乳状液制备一周后拍摄 (c) 乳状液制备一个月后拍摄。左上方的 1-8 表示 CTAB 浓度依次为：0.006、0.01、0.03、0.06、0.1、0.3、0.6 和 1 cmc

Fig.4-15 Micrographs of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution dispersed with 2 wt.% nano-silica particles. (a) Image taken 24 hours after emulsion preparation (b) Image taken one week after emulsion preparation (c) Image taken one month after emulsion preparation. The numbers 1-8 in the top left corner correspond to CTAB concentrations: 0.006, 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.3, 0.6 and 1 cmc, respectively.

图 4-15 为分散有 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液 (0.001-1 cmc) 稳定的正癸烷/水乳状液, 静置 24 小时 (a)、一周 (b) 和一个月 (c) 后拍摄的显微照片。由图可见, 乳状液液滴的粒径随着 CTAB 水溶液浓度的增大而减小。此外, 从乳状液样品的平均液滴粒径图 (图 4-16) 中可以看出, 乳状液制备 24 小时 (■)、一周 (●) 和一个月 (▲) 后的液滴尺寸变化仍然不明显。但是与图 4-13 相比, 乳状液液滴的尺寸进一步减小。

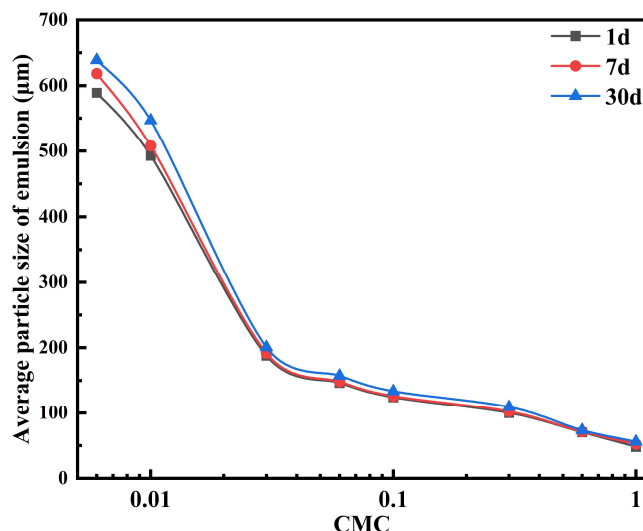


图 4-16 分散有 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒的 CTAB 水溶液稳定的正癸烷/水乳状液 (8 mL/8 mL) 液滴平均粒径图。(■) 24 小时、(●) 1 周、(▲) 1 个月

Fig.4-16 The average droplet size of n-decane-in-water emulsions (8 mL/8 mL) stabilized by CTAB aqueous solution (0.001-1 cmc) dispersed with 2 wt.% nano-silica particles. (■) 24 hours, (●) one week, and (▲) one month.

4.5.4 纳米 SiO_2 颗粒/CTAB 共同稳定的石蜡/水乳状液

先前的实验结果表明, 当 1cmc 的 CTAB 水溶液中分散有 2 wt.% 的纳米 SiO_2 时, 其稳定的正癸烷/水乳状液具有最佳的稳定性。因此, 进一步探究了该水相组成稳定石蜡/水乳状液的能力, 如图 4-17 所示。

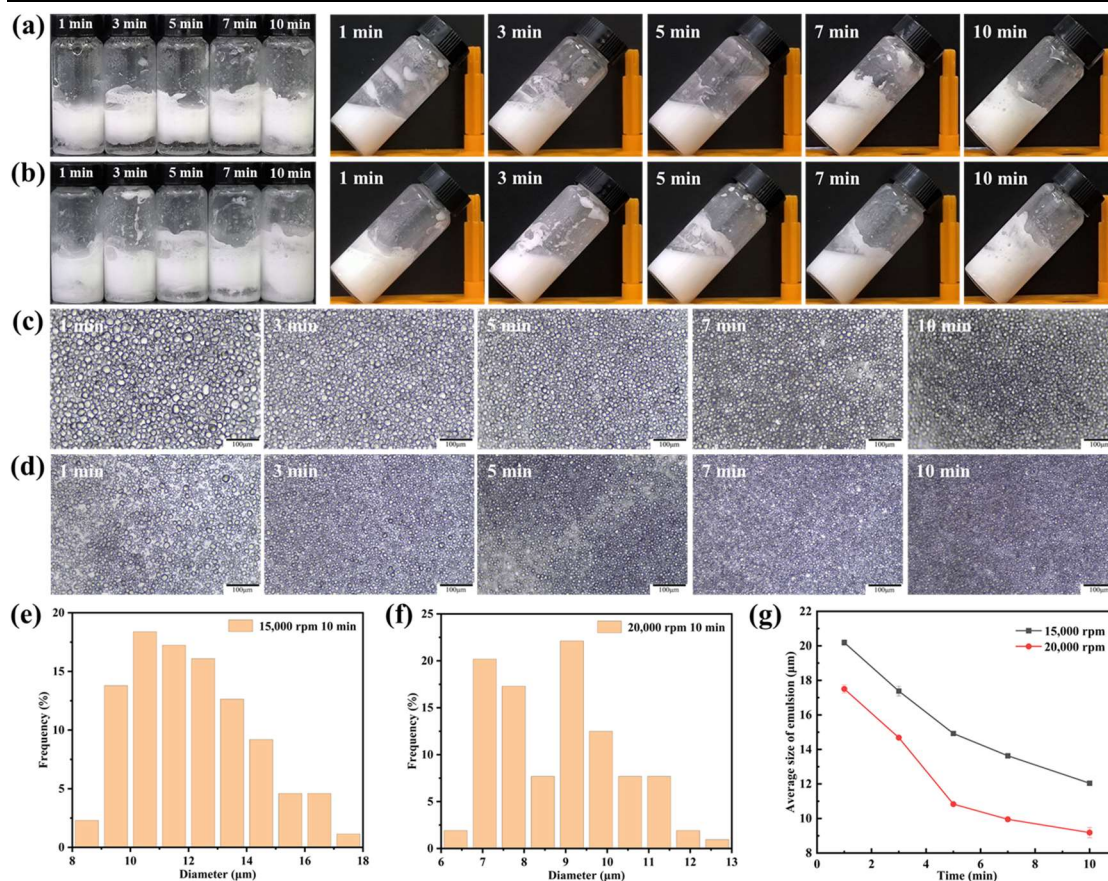


图 4-17 1cmc CTAB 中分散 2 wt.%纳米 SiO_2 颗粒稳定的石蜡/水乳状液 (1 g/9 g) 制备 24 h 后拍摄的外观照片。(a) 均质转速为 15,000 rpm (b) 均质转速为 20,000 rpm (c) 和 (d) 为对应的显微照片。(e) 15,000 rpm 10 min (f) 20,000 rpm 10 min 制备的乳状液的粒径分布图 (g) 乳状液的平均粒径图 (均质时间均标注在图片上方)

Fig.4-17 Digital photographs of paraffin wax-in-water emulsions (1 g/9 g) stabilized by 2 wt.% nano-silica particles in combination with 1 cmc CTAB, taken after 24 hours of preparation. (a) Homogenization speed of 15,000 rpm (b) Homogenization speed of 20,000 rpm (c) and (d) correspond to the corresponding micrographs. Particle size distribution of the emulsion prepared at 15,000 rpm (e) and 20,000 rpm (f) for 10 min. (g) The average particle size diagram of the emulsion (The homogenization time is indicated above each image).

图 4-17 (a) 和 (b) 分别展示了均质转速为 15,000 和 20,000 rpm/min, 不同均质时间下制备的石蜡/水乳状液的外观照片, (c) 和 (d) 分别为对应的显微照片。从乳状液外观和显微照片中可以看出, 所有样品均形成了稳定的石蜡/水乳状液。

当均质转速保持不变时, 乳状液的流动性随着均质时间的增加而提高, 同时乳状液液滴的粒径也随之减小。这表明, 延长均质时间有助于提高乳状液的流动性并减小液滴的粒径^[183]。另一方面, 当均质时间保持恒定时, 乳状液的高度随

着均质转速的增加而提高,同时乳状液液滴的粒径呈现减小趋势,如图 4-15 (e) 和 (f) 所示。这表明,提高均质转速有助于提高乳状液的高度,并减小液滴的粒径^[184]。

此外,乳状液的平均粒径图 (图 4-17 g) 进一步表明,均质转速和时间的增加有助于减小乳状液的粒径,从而为调控乳状液的物理性质提供了参考。

为了了解石蜡/水 Pickering 乳状液的微观结构,用扫描电镜对干燥后的石蜡/水乳状液的形貌进行了观察和拍摄,如图 4-18 所示。

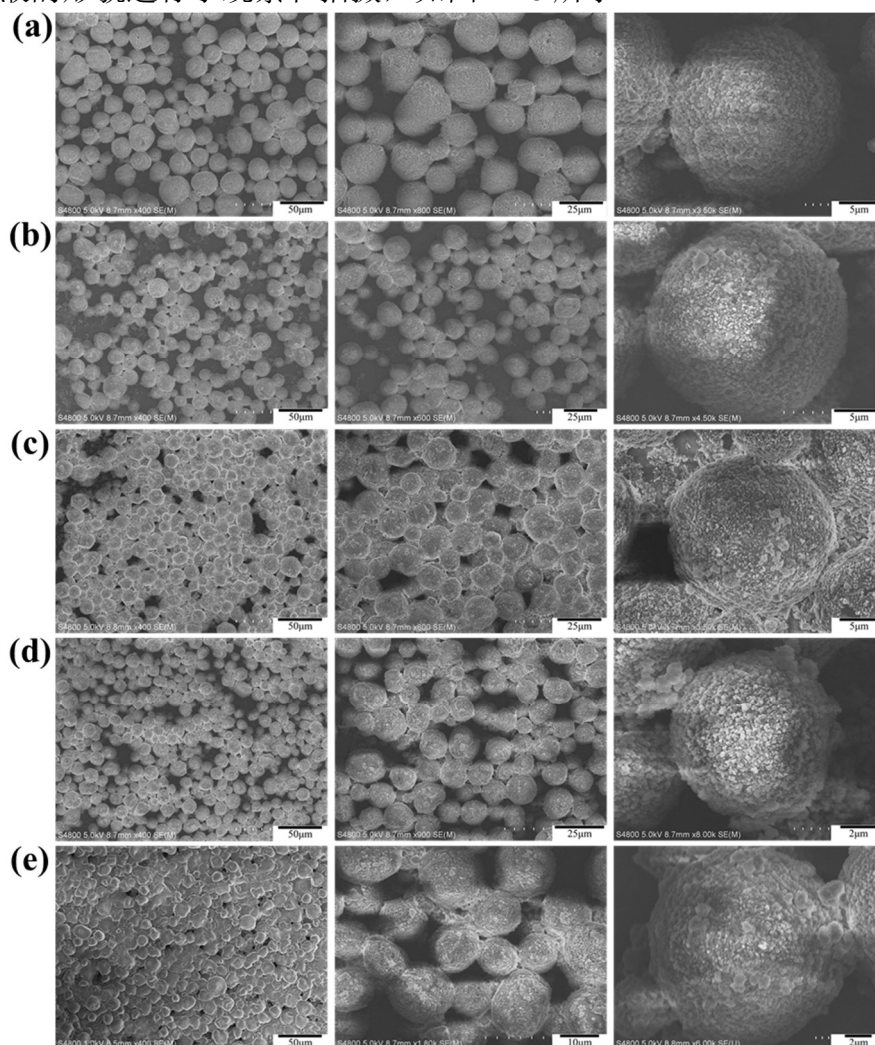


图 4-18 1cmc CTAB 中分散 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒在 15,000 rpm 均质转速下稳定的石蜡/水乳状液 (1 g/9 g) 干燥后拍摄的 SEM 图像。(a) 到 (e) 表示均质时间依次为: 1、3、5、7 和 10 min

Fig.4-18 SEM images of paraffin wax-in-water emulsions (1 g/9 g) stabilized by 2 wt.% nano-silica particles in combination with 1 cmc CTAB, after drying at a homogenization speed of 15,000 rpm. (a) to (e) represent homogenization times of 1, 3, 5, 7, and 10 minutes, respectively.

图 4-18 为 15,000 rpm/min 转速下,不同均质时间制备的石蜡/水乳状液 (1 g/9 g) 干燥后的 SEM 图像。从图中可以观察到,乳状液液滴在干燥后呈现出了明显的球状结构,且表面无明显裂缝。另外,在高倍镜下观察到球状物上附着了大量颗粒,表明所有样品均形成了改性纳米 SiO_2 颗粒包覆的石蜡微胶囊。此外,石蜡微胶囊的尺寸随着均质时间的增加而减小。

为了进一步探究均质转速对石蜡微胶囊形貌和尺寸的影响,将均质转速提高到 20,000 rpm/min,并在不同均质时间下制备了石蜡/水乳状液 (1 g/9 g),其干燥后的 SEM 图像如图 4-19 所示。由图可知,在低倍镜下同样观察到了乳状液液滴在干燥后形成了球状石蜡,并且在高倍镜下进一步发现,球状石蜡上依然附着了大量颗粒。因此,所有样品均形成了改性纳米 SiO_2 颗粒包覆的石蜡微胶囊。此外,石蜡微胶囊的尺寸同样随着均质时间的增加而减小。

通过对比图 4-18 和图 4-19 可知,均质转速和时间的变化对石蜡微胶囊的尺寸产生具有显著的影响。具体而言,当均质转速恒定时,延长均质时间有助于减小乳状液液滴的尺寸。而当均质时间保持不变时,增加均质转速同样能够减小乳状液液滴的尺寸。此外,当乳状液的均质转速为 20,000 rpm/min,均质时间为 10 min 时,所制备的石蜡微胶囊具有最小的尺寸,约为 9 μm 。

上述实验结果表明,使用 CTAB 改性的纳米 SiO_2 颗粒作为壳材,能够包覆石蜡芯材形成微胶囊,从而有效防止石蜡在熔化过程中发生泄漏。此外,随着均质转速和时间的增加,石蜡微胶囊的尺寸逐渐减小,表明均质参数的调整能够有效调控微胶囊的尺寸^[185]。

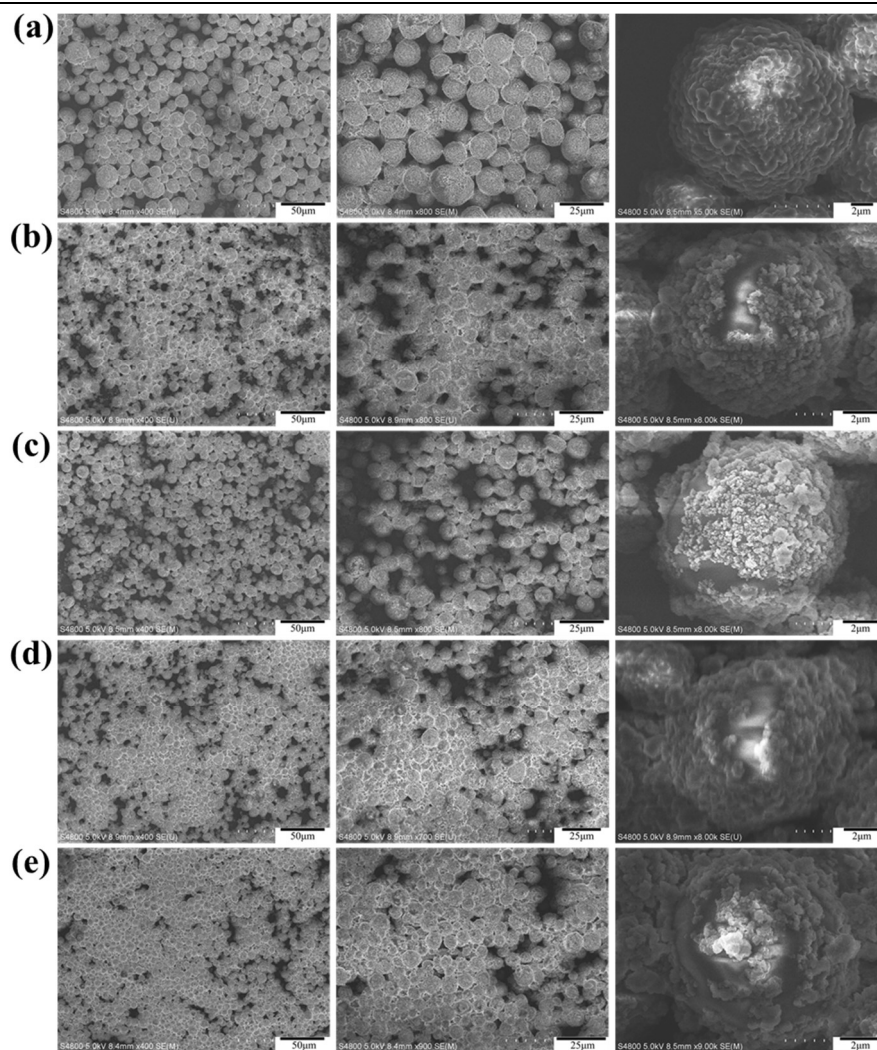


图 4-19 1cmc CTAB 中分散 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒在 20,000 rpm 均质转速下稳定的石蜡/水乳状液 (1 g/9 g) 干燥后拍摄的 SEM 图片。(a) 到 (e) 表示乳状液的均质时间依次为: 1、3、5、7 和 10 min

Fig.4-19 SEM images of paraffin wax-in-water emulsions (1 g/9 g) stabilized by 2 wt.% nano-silica particles in combination with 1 cmc CTAB, after drying at a homogenization speed of 20,000 rpm. (a) to (e) represent homogenization times of 1, 3, 5, 7, and 10 minutes, respectively.

为了探究油水质质量比对石蜡/水乳状液稳定性的影响, 在保持乳状液均质条件不变 (20,000 rpm/min, 10 min) 的情况下, 将油水比分别调控为 1:9、2:8、3:7、4:6 和 5:5, 所制备的石蜡/水乳状液的外观, 如图 4-20 所示。

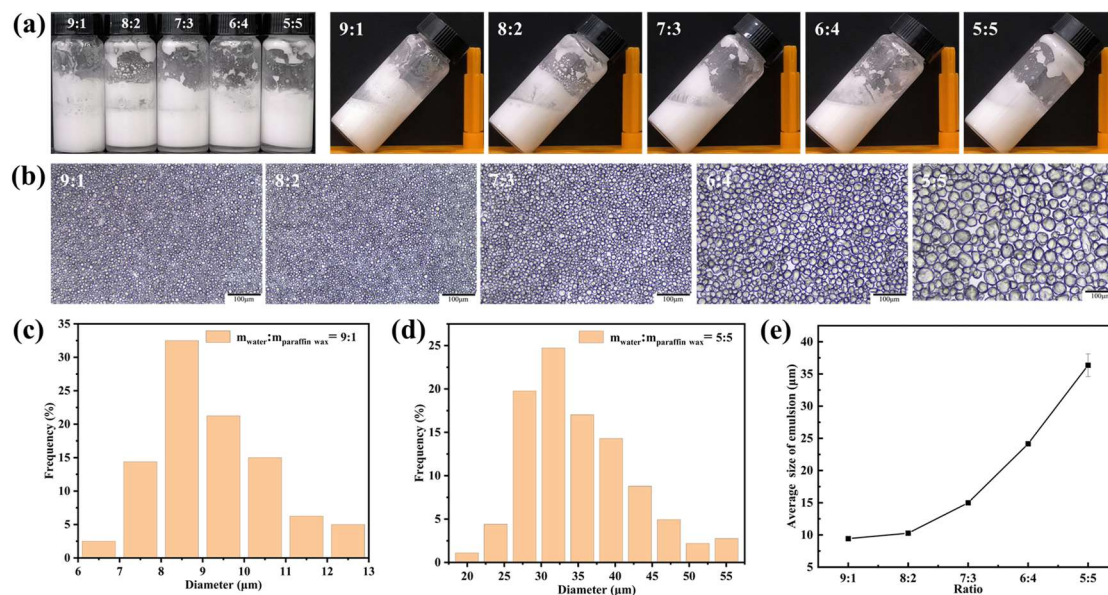


图 4-20 1cmc CTAB 中分散 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒在均质转速 20,000 rpm/min 下均质 10 min 稳定的石蜡/水乳状液制备 24 h 后拍摄的外观照片 (a) 和显微照片 (b)。水相和石蜡质量比为 9:1 (c) 和 5:5 (d) 制备的乳状液的粒径分布图 (e) 乳状液的平均粒径图 (水相与石蜡的质量比均标注在图片上方)

Fig.4-20 Digital photographs (a) and (b) micrographs of paraffin wax-in-water emulsions stabilized by 2 wt.% nano-silica particles in combination with 1 cmc CTAB, homogenized for 10 min at a speed of 20,000 rpm, taken after 24 hours of preparation. The droplet size distribution of emulsions with water to paraffin wax mass ratios of 9:1 (c) and 5:5 (d). (e) The average particle size diagram of the emulsion (The mass ratio of water to paraffin wax is indicated above each image).

从图 4-20 (a) 中可以看出, 所有样品均形成了稳定的石蜡/水乳状液。随着石蜡与水相质量比的增加, 样品底部的排水量呈现上升趋势, 且乳状液的流动性逐渐降低。这表明, 石蜡与水质量比的增大导致乳状液的稳定性降低。

此外, 由石蜡/水乳状液的显微图 (图 4-20 (b)) 可知, 随着石蜡与水相质量比的增加, 乳状液液滴的尺寸显著增大, 这可能与乳状液液滴的聚结现象有关。具体而言, 当石蜡与水相的质量比为 1:9 时, 水相足以有效稳定乳状液, 因此, 形成了粒径较小且流动性较好的石蜡/水乳状液, 其粒径分布如图 4-20 (c) 所示。

然而，当石蜡与水相的质量比为 5:5 时，石蜡含量的增加导致水相的相对含量减少，从而导致形成粒径较大且流动较差的石蜡/水乳状液，其粒径分布如图 4-20 (d) 所示。乳状液的平均粒径图 (图 4-20 (e)) 进一步表明，随着油水质量比的增加，乳状液的粒径也随之增大^[186]。

上述实验现象表明，乳状液的粒径、流动性及其稳定性都受到石蜡与水相质量比的显著影响，石蜡含量的增加不仅使乳状液粒径增大，而且影响其流动性和稳定性。

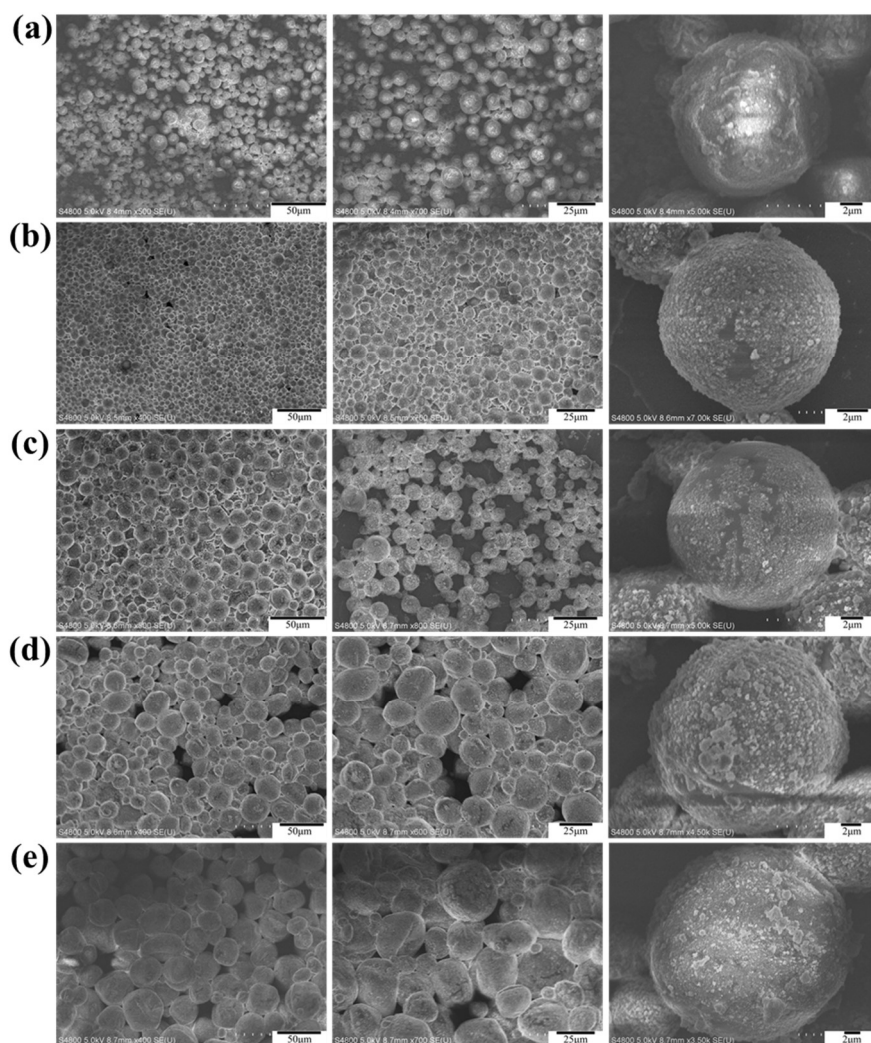


图 4-21 1cmc CTAB 中分散 2 wt.% 纳米 SiO_2 颗粒在 20000 rpm 均质转速下均质 10 min 稳定的石蜡/水乳状液干燥后拍摄的 SEM 图片。(a) 到 (e) 表示水相和石蜡的质量比依次为 9:1、8:2、7:3、6:4 和 5:5

Fig.4-21 SEM images of paraffin wax-in-water emulsions stabilized by 2 wt.% nano-silica particles in combination with 1 cmc CTAB, after drying at a homogenization speed of 20,000 rpm. (a) to (e) represent the water-to-paraffin mass ratios of 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, and 5:5, respectively.

为了了解不同油水比制备的石蜡/水 Pickering 乳状液的微观结构,用扫描电镜对干燥后的石蜡/水乳状液的形貌进行了观察和拍摄,如图 4-21 所示。

从图 4-21 中可以看出,所有乳状液样品干燥后,均能观察到球状的石蜡微胶囊。此外,随着石蜡与水相质量比的增加,微胶囊的尺寸也随之增大。这表明,改变石蜡与水相的质量比,能够有效地调控微胶囊的尺寸^[187]。

4.6 本章小结

1. 尽管菠萝蜜内种皮颗粒具有优异的乳化能力,但其无法稳定石蜡/水乳状液。

2. 经过阳离子表面活性剂 CTAB,原位疏水化改性处理的纳米 SiO_2 颗粒,在正癸烷/水乳状液体系中具有稳定的稳定性。实验结果表明,当 1 cmc CTAB 水溶液中分散有 2 wt.%的纳米 SiO_2 时,其稳定的正癸烷/水乳状液的稳定性最佳。

3. 用阳离子表面活性剂 CTAB 改性的纳米 SiO_2 颗粒,在石蜡/水乳状液体系中表现出了良好的稳定性。石蜡/水乳状液干燥后的 SEM 图像表明,借助 Pickering 乳状液模板法,使用纳米 SiO_2 颗粒作为壳材,能够包覆石蜡芯材形成微胶囊。此外,通过调整乳状液的制备条件和油水质量比,可以有效调控相变微胶囊的尺寸。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

众所周知, Pickering 乳状液^[36]是一种由固体颗粒稳定的乳状液体系。其中, 天然颗粒乳化剂, 不仅被广泛应用于 Pickering 乳状液的制备, 还在医药和食品等领域展现出良好的应用潜力, 受到了研究者们广泛的关注。然而, 在现有的文献报道中, 绝大多数天然颗粒乳化剂不仅制备过程复杂, 还需要进行原位疏水化改性处理。因此, 开发一种无需改性即可稳定乳状液天然颗粒乳化剂, 显然具有重要的研究价值和广阔的应用前景。在这一背景下, 本文借助不同的乳状液体系, 对菠萝蜜内种皮颗粒乳化剂的性能和稳定机制进行了探究。通过系统性的研究, 本文主要得到了以下结论。

1. 菠萝蜜内种皮颗粒稳定乳状液, 主要依赖于其平衡的亲疏水性占比和较强的带电性。因此, 该颗粒无需改性即可稳定正癸烷/水 Pickering 乳状液, 且所需浓度仅为 0.0009 wt.%, 为常规 Pickering 乳状液的 1/1000 倍。此外, 菠萝蜜内种皮颗粒适用于 pH 为 3-10 的水相体系, 具有较宽的使用范围。

2. 菠萝蜜内种皮颗粒可以稳定多种油类, 包括烷烃、芳香烃、植物油和甘油三脂类, 其乳化能力具有一定的普适性。因此, 该天然颗粒乳化剂不仅具有重要的实用价值, 还符合绿色环保和可持续发展的理念。

3. 菠萝蜜内种皮颗粒在油水界面吸附形成的固体界面膜, 能够有效增强 Janus 乳状液界面的稳定性, 从而制备出 (O+S)/W 和 (S+O)/W 型 Janus 相变乳状液。实验结果表明, 样品的油水体积比与石蜡含量乳状液的稳定性和微观结构具有重要影响。

4. 菠萝蜜内种皮颗粒无法稳定石蜡/水乳状液。然而, 当 1 cmc CTAB 水溶液中分散有 2 wt.% 的纳米 SiO₂ 时, 其稳定的石蜡/水乳状液具有良好的稳定性。乳状液干燥后的 SEM 图像表明, 纳米 SiO₂ 颗粒作为壳材, 能够包覆石蜡芯材形成微胶囊。此外, 通过调整乳状液的制备条件和油水质量比, 可以有效调控相变微胶囊的尺寸。

5.2 展望

1. 尽管研究表明, 菠萝蜜内种皮颗粒稳定乳状液机制与其平衡的亲疏水性和较强的带电性密切相关, 但其他影响因素的研究还不够透彻。

2. Janus 相变乳状液的制备条件仍需进一步优化, 以提高乳状液的稳定性和性能。此外, 该颗粒稳定 Janus 相变乳状液的普适性有待进一步探究。

3. 由 CTAB 改性的纳米 SiO_2 成功稳定了石蜡/水乳状液, 且具有良好的稳定性。然而, 该乳状液的稳定机制有待进一步研究。

4. 相关拓展研究有待开展, 例如对石蜡相变微胶囊的储能换热性能进行研究和优化, 为相关领域的发展和应用提供重要的理论依据和实践指导。

参考文献

- [1] Ashrafi B, Tootoonchi M H, Bardsley R, *et al.* Stable perfluorocarbon emulsions for the delivery of halogenated ether anesthetics[J]. Colloids Surf., B, 2018, 172: 797-805.
- [2] Chhabra N, Deslauriers C, Wahl M, *et al.* Management of severe bupropion poisoning with intravenous lipid emulsion[J]. Clin. Toxicol., 2018, 56(1): 51-54.
- [3] Dubuisson P, Picard C, Grisel M, *et al.* How does composition influence the texture of cosmetic emulsions?[J]. Colloids Surf., A, 2018, 536: 38-46.
- [4] Fabiilli M L, Haworth K J, Sebastian I E, *et al.* Delivery of chlorambucil using an acoustically-triggered perfluoropentane emulsion[J]. Ultrasound Med. Biol., 2010, 36(8): 1364-1375.
- [5] Li H, Wu C, Yin Z, *et al.* Emulsifying properties and bioavailability of clove essential oil Pickering emulsions stabilized by octadecylaminated carboxymethyl curdlan[J]. Int. J. Biol. Macromol., 2022, 216: 629-642.
- [6] Huang X, Tu R, Song H, *et al.* Fabrication of gelatin-egcg-pectin ternary complex stabilized w/o/w double emulsions by ultrasonic emulsification: Physicochemical stability, rheological properties and structure[J]. J. Food Eng., 2023, 338: 111259.
- [7] Lupi F R, Gabriele D, Seta L, *et al.* Rheological investigation of pectin-based emulsion gels for pharmaceutical and cosmetic uses[J]. Rheol. Acta, 2015, 54(1): 41-52.
- [8] Parente M E, Ares G, Manzoni A V. Application of two consumer profiling techniques to cosmetic emulsions[J]. J. Sens. Stud., 2010, 25(5): 685-705.
- [9] Verissimo L M, Agnez Lima L F, Monte Egito L C, *et al.* Pharmaceutical emulsions: A new approach for gene therapy[J]. J. Drug Targeting, 2010, 18(5): 333-342.

- [10] Ashaolu T J. Nanoemulsions for health, food, and cosmetics: A review[J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2021, 19(4): 3381-3395.
- [11] Terescenco D, Hucher N, Picard C, *et al.* Sensory perception of textural properties of cosmetic Pickering emulsions[J]. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 2020, 42(2): 198-207.
- [12] Serna J, Gabriel A, Boly V, *et al.* An ontology for the design of emulsion-based cosmetic products: Development and applications[J]. *Comput. Chem. Eng.*, 2023, 173: 108213.
- [13] Llinares R, Ramírez P, Carmona J, *et al.* Formulation and optimization of emulsions based on bitter fennel essential oil and eo/bo block copolymer surfactant[J]. *Colloids Surf., A*, 2018, 536: 142-147.
- [14] Ma Y, Gao Y, Zhao X, *et al.* A natural triterpene saponin-based Pickering emulsion[J]. *Chem. Eur. J.*, 2018, 24(45): 11703-11710.
- [15] Yu X, Li X, Ma S, *et al.* Biomass-based, interface tunable, and dual-responsive Pickering emulsions for smart release of pesticides[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(27): 2214911.
- [16] Yang C-X, Li J, Zhang Y-Q, *et al.* A pesticide sustained-release microcapsule from cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion template[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, 140(15): e53716.
- [17] Yu X, Cheng S, Wang W, *et al.* Empowering alkali lignin with high performance in Pickering emulsion by selective phenolation for the protection and controlled-release of agrochemical[J]. *J. Cleaner Prod.*, 2022, 339: 130769.
- [18] Kedar V, Bhagwat S S. Effect of polar head surfactants on the demulsification of crude oil[J]. *Pet. Sci. Technol.*, 2018, 36(2): 91-98.
- [19] Mhatre S, Simon S, Sjöblom J, *et al.* Demulsifier assisted film thinning and coalescence in crude oil emulsions under dc electric fields[J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2018, 134: 117-129.
- [20] Mironova M V, Ilyin S O. Effect of silica and clay minerals on rheology of heavy crude oil emulsions[J]. *Fuel*, 2018, 232: 290-298.

- [21] Romanova Y N, Koroleva M Y, Musina N S, *et al.* Ultrasonic demulsification of water-in-crude oil emulsions: Influence of rheological properties[J]. Chem. Eng. Process, 2025, 211: 110242.
- [22] Fazullin D D, Mavrin G V, Shaikhiev I G. Particle size and zeta potential changes in the disperse phase of water-emulsified waste waters in different treatment stages[J]. Chem. Technol. Fuels Oils, 2015, 51(5): 501-505.
- [23] Fazullin D D, Mavrin G V, Shaikhiev I G, *et al.* Separation of oil products from aqueous emulsion sewage using a modified nylon–polyaniline membrane[J]. Petrol. Chem+, 2016, 56(5): 454-458.
- [24] Regueiro J, Llompарт M, Garcia-jares C, *et al.* Ultrasound-assisted emulsification–microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters[J]. J. Chromatogr. A, 2008, 1190(1): 27-38.
- [25] Saad M A, Kamil M, Abdurahman N H, *et al.* An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions[J]. Processes, 2019, 7(7): 470.
- [26] Ahemd H M, Abdellatif M M, Ibrahim S, *et al.* Mini-emulsified copolymer/silica nanocomposite as effective binder and self-cleaning for textiles coating[J]. Prog. Org. Coat., 2019, 129: 52-58.
- [27] Buzgo M, Rampichova M, Vocetkova K, *et al.* Emulsion centrifugal spinning for production of 3D drug releasing nanofibres with core/shell structure[J]. RSC Adv., 2017, 7(3): 1215-1228.
- [28] Kaltbeitzel A, Friedemann K, Turshatov A, *et al.* Sted analysis of droplet deformation during emulsion electrospinning[J]. Macromol. Chem. Phys., 2017, 218(9): 1600547.
- [29] Zaharia C, Diaconu M, Muresan E I, *et al.* Bioactive emulsions with beneficial antimicrobial application in textile material production[J]. Cellulose, 2020, 27(16): 9711-9723.
- [30] El-monem F A, Hussain A I, Nashy E L S H A, *et al.* Nano-emulsion based on acrylic acid ester co-polymer derivatives as an efficient pre-tanning agent for buffalo hide[J]. Arabian J. Chem., 2017, 10: S3861-S3869.

- [31] Ali Hassan R R. A preliminary study on using linseed oil emulsion in dressing archaeological leather[J]. J. Cult. Herit., 2016, 21: 786-795.
- [32] Cappello M, Brunazzi E, Rossi D, *et al.* Absorption of n-butyl acetate from tannery air emissions by waste vegetable oil/water emulsions[J]. J. Environ. Chem. Eng., 2024, 12(2): 112443.
- [33] García-valero A, Martínez-martínez S, Faz Á, *et al.* Treatment of waste water from the tannery industry in a constructed wetland planted with phragmites australis[J]. Agronomy, 2020, 10(2): 176.
- [34] Bautista M E, Pérez L, García M T, *et al.* Valorization of tannery wastes: Lipoamino acid surfactant mixtures from the protein fraction of process wastewater[J]. Chem. Eng. J., 2015, 262: 399-408.
- [35] Shi P, Zhang R, Pu W, *et al.* Coalescence and separation of surfactant-stabilized water-in-oil emulsion via membrane coalescer functionalized by demulsifier[J]. J. Cleaner Prod., 2022, 330: 129945.
- [36] Binks B P, Clint J H. Solid wettability from surface energy components: Relevance to Pickering emulsions[J]. Langmuir, 2002, 18(4): 1270-1273.
- [37] Nushtaeva A V. Superstabilization of emulsions by solid particles[J]. Colloids Surf., A, 2015, 481: 283-287.
- [38] Bauer W-A C, Kotar J, Cicuta P, *et al.* Microfluidic production of monodisperse functional o/w droplets and study of their reversible pH dependent aggregation behavior[J]. Soft Matter, 2011, 7(9): 4214-4220.
- [39] Song M-G, Jho S-H, Kim J-Y, *et al.* Rapid evaluation of water-in-oil (w/o) emulsion stability by turbidity ratio measurements[J]. J. Colloid Interface Sci., 2000, 230(1): 213-215.
- [40] Beldengrün Y, Dallarıs V, Jaén C, *et al.* Formation and stabilization of multiple water-in-water-in-water (W/W/W) emulsions[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105588.
- [41] Ji J, Deng C, Liu X, *et al.* Fabrication of porous polyimide hollow microspheres through o/w/o multiple emulsion[J]. Colloids Surf., A, 2020, 591: 124537.

- [42] Lee E J, Lim K H. Hardly water-soluble drug-loaded gelatin nanoparticles sustaining a slow release: preparation by novel single-step o/w/o emulsion accompanying solvent diffusion[J]. *Bioprocess. Biosyst. Eng.*, 2017, 40(11): 1701-1712.
- [43] Artiga-artigas M, Molet-rod  guez A, Salvia-trujillo L, *et al.* Formation of double ($W_1/O/W_2$) emulsions as carriers of hydrophilic and lipophilic active compounds[J]. *Food Bioprocess Technol.*, 2019, 12(3): 422-435.
- [44] Michelon M, Huang Y, De La Torre L G, *et al.* Single-step microfluidic production of w/o/w double emulsions as templates for β -carotene-loaded giant liposomes formation[J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 366: 27-32.
- [45] Wang W-T, Chen R, Xu J-H, *et al.* One-step microfluidic approach for controllable production of gas-in-water-in-oil (G/W/O) double emulsions and hollow hydrogel microspheres[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(32): 16444-16448.
- [46] Ge L, Jin H, Li X, *et al.* Batch-scale preparation of reverse Janus Emulsions[J]. *Langmuir*, 2019, 35(9): 3490-3497.
- [47] Hasinovic H, Friberg S E, Rong G. A one-step process to a Janus emulsion[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 354(1): 424-426.
- [48] Zhang M-Y, Zhao H, Xu J-H, *et al.* Controlled coalescence of two immiscible droplets for Janus emulsions in a microfluidic device[J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(41): 32768-32774.
- [49] Ge L, Lu S, Guo R. Janus emulsions formed with a polymerizable monomer, silicone oil, and Tween 80 aqueous solution[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, 423: 108-112.
- [50] Hasinovic H, Friberg S E, Kovach I, *et al.* Destabilization of a dual emulsion to form a Janus emulsion[J]. *Colloid. Polym. Sci.*, 2014, 292(9): 2319-2324.
- [51] Raju R R, Kosmella S, Friberg S E, *et al.* Pickering Janus emulsions and polyelectrolyte complex-stabilized Janus gels[J]. *Colloids Surf., A*, 2017, 533: 241-248.
- [52] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and ‘suspensions’(observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and

- mechanical coagulation).—Preliminary account[J]. Proc. R. Soc. London, 1904, 72(477-486): 156-164.
- [53] Pickering S, Emulsions[J]. J. Chem. Soc., 1907, 91: 2001-2021.
- [54] Binks B P, Rodrigues J A, Frith W J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant[J]. Langmuir, 2007, 23(7): 3626-3636.
- [55] Binks B P, Rodrigues J A. Enhanced stabilization of emulsions due to surfactant-induced nanoparticle flocculation[J]. Langmuir, 2007, 23(14): 7436-7439.
- [56] Cui Z G, Cui C F, Zhu Y, *et al.* Multiple phase inversion of emulsions stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of fatty acids[J]. Langmuir, 2012, 28(1): 314-320.
- [57] Wu J, Ma G-H. Recent studies of Pickering emulsions: Particles make the difference[J]. Small, 2016, 12(34): 4633-4648.
- [58] Binks B P, Yin D. Pickering emulsions stabilized by hydrophilic nanoparticles: in situ surface modification by oil[J]. Soft Matter, 2016, 12(32): 6858-6867.
- [59] Yan N, Masliyah J H. Characterization and demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions Part 1. Partitioning of clay particles and preparation of emulsions[J]. Colloids Surf., A, 1995, 96(3): 229-242.
- [60] Dinsmore A D, Hsu M F, Nikolaides M G, *et al.* Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles[J]. Science, 2002, 298(5595): 1006-1009.
- [61] Bollhorst T, Rezwan K, Maas M. Colloidal capsules: Nano and microcapsules with colloidal particle shells[J]. Chem. Soc. Rev., 2017, 46(8): 2091-2126.
- [62] Lin Z, Zhang Z, Li Y, *et al.* Magnetic nano-Fe₃O₄ stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation[J]. Chem. Eng. J., 2016, 288: 305-311.
- [63] Lebdioua K, Aimable A, Cerbelaud M, *et al.* Influence of different surfactants on Pickering emulsions stabilized by submicronic silica particles[J]. J. Colloid Interface Sci., 2018, 520: 127-133.

- [64] Mi X, Wang X, Gao C, *et al.* Modified reduced graphene oxide as stabilizer for Pickering W/O emulsions[J]. J. Mater. Sci., 2020, 55(5): 1946-1958.
- [65] Zahn N, Kickelbick G. Synthesis and aggregation behavior of hybrid amphiphilic titania Janus nanoparticles via surface-functionalization in Pickering emulsions[J]. Colloids Surf., A, 2014, 461: 142-150.
- [66] Wu H, Yi W, Chen Z, *et al.* Janus graphene oxide nanosheets prepared via Pickering emulsion template[J]. Carbon, 2015, 93: 473-483.
- [67] Mejia A F, Diaz A, Pullela S, *et al.* Pickering emulsions stabilized by amphiphilic nano-sheets[J]. Soft Matter, 2012, 8(40): 10245-10253.
- [68] Zhao T, Zhu X, Hung C-T, *et al.* Spatial isolation of carbon and silica in a single Janus mesoporous nanoparticle with tunable amphiphilicity[J]. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(31): 10009-10015.
- [69] Yang Z, Wei J, Sobolev Y I, *et al.* Systems of mechanized and reactive droplets powered by multi-responsive surfactants[J]. Nature, 2018, 553(7688): 313-318.
- [70] Sun D, Si Y, Song X-M, *et al.* Bi-continuous emulsion using Janus particles[J]. Chem. Commun., 2019, 55(32): 4667-4670.
- [71] Yu X, Sun Y, Liang F, *et al.* Triblock Janus particles by seeded emulsion polymerization[J]. Macromolecules, 2019, 52(1): 96-102.
- [72] Chen X, Xu J, Sun D, *et al.* Emulsion interfacial synthesis of polymer/inorganic Janus particles[J]. Langmuir, 2019, 35(18): 6032-6038.
- [73] Koike R, Iwashita Y, Kimura Y. Emulsion droplets stabilized by close-packed Janus regular polygonal particles[J]. Langmuir, 2018, 34(41): 12394-12400.
- [74] Jiang S, Chen Q, Tripathy M, *et al.* Janus particle synthesis and assembly[J]. Adv. Mater., 2010, 22(10): 1060-1071.
- [75] Lan Y, Choi J, Li H, *et al.* Janus particles with varying configurations for emulsion stabilization[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2019, 58(46): 20961-20968.
- [76] Mikhaylov V I, Torlopove M A, Vaseneva I N, *et al.* Magnetically controlled liquid paraffin oil-in-water Pickering emulsion stabilized by

- magnetite/cellulose nanocrystals: Formation and Cr(VI) adsorption[J]. Colloids Surf., A, 2021, 622: 126634.
- [77] Jia X, Ma P, Taylor K S, *et al.* Development of stable Pickering emulsions with Tempo-oxidized chitin nanocrystals for encapsulation of quercetin[J]. Foods, 2023, 12(2): 367.
- [78] Wang W, Liu C, Zhang H, *et al.* Properties of OSA-modified starch and emulsion prepared with different materials: Glutinous rice starch, japonica rice starch, and indica rice starch[J]. Food Res. Int., 2022, 161: 111845.
- [79] Xu Y-T, Liu T-X, Tang C-H. Novel pickering high internal phase emulsion gels stabilized solely by soy β -conglycinin[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 21-30.
- [80] Zhang Z, Gu Z, Cheng L, *et al.* Stabilization of pickering emulsions by oxidized starch/zein nanoparticle complexes[J]. Food Biosci., 2024, 59: 103928.
- [81] Yang Y, Fang Z, Chen X, *et al.* An overview of Pickering emulsions: solid-particle materials, classification, morphology, and applications[J]. Front. Pharmacol., 2017, 8: 235054.
- [82] Berton-carabin C C, Schroën K. Pickering emulsions for food applications: background, trends, and challenges[J]. Annu. Rev. Food Sci. Technol., 2015, 6(6): 263-297.
- [83] Leal-castañeda E J, García-tejeda Y, Hernández-sánchez H, *et al.* Pickering emulsions stabilized with native and lauroylated amaranth starch[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 177-185.
- [84] Shen W, Guo L, Wu T, *et al.* Stabilizing beverage emulsions by regenerated celluloses[J]. Lwt-food Sci. Technol., 2016, 72: 292-301.
- [85] Leclercq L, Nardello-rataj V. Pickering emulsions based on cyclodextrins: A smart solution for antifungal azole derivatives topical delivery[J]. Eur. J. Pharm. Sci., 2016, 82: 126-137.

- [86] Ye F, Miao M, Cui S W, *et al.* Characterisations of oil-in-water Pickering emulsion stabilized hydrophobic phytyglycogen nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 76: 78-87.
- [87] Lin F, Jiang J. CO₂-switchable emulsion with controllable stability and viscosity based on chitosans and cetyltrimethylammonium bromide[J]. Carbohydr. Polym., 2024, 343: 122470.
- [88] Bahsi Kaya G, Kim Y, Callahan K, *et al.* Microencapsulated phase change material via Pickering emulsion stabilized by cellulose nanofibrils for thermal energy storage[J]. Carbohydr. Polym., 2022, 276: 118745.
- [89] Xu T, Pan M-H, Chiou Y-S, *et al.* Improvement of emulsifying properties of potato starch via complexation with nanoliposomes for stabilizing Pickering emulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 136: 108271.
- [90] Sakellari G I, Zafeiri I, Pawlik A, *et al.* Independent co-delivery of model actives with different degrees of hydrophilicity from oil-in-water and water-in-oil emulsions stabilised by solid lipid particles via a Pickering mechanism: a-proof-of-principle study[J]. J. Colloid Interface Sci., 2021, 587: 644-649.
- [91] Fu X, Lin L, Wang D, *et al.* Preparation of CdS hollow spheres using poly-(styrene-acrylic acid) latex particles as template[J]. Colloids Surf., A, 2005, 262(1): 216-219.
- [92] Jiang H, Hu X, Jiang W, *et al.* Water-in-Oil Pickering emulsions stabilized by hydrophobized protein microspheres[J]. Langmuir, 2022, 38(40): 12273-12280.
- [93] Zhang X, Ren S, Han T, *et al.* New organic-inorganic hybrid polymers as Pickering emulsion stabilizers[J]. Colloids Surf., A, 2018, 542: 42-51.
- [94] De Carvalho-guimarães F B, Correa K L, De Souza T P, *et al.* A review of Pickering emulsions: perspectives and applications[J]. Pharmaceuticals, 2022, 15(11): 1413.
- [95] Binks B P, Lumsdon S. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions[J]. Langmuir, 2000, 16(23): 8622-8631.

- [96] Binks B, Lumsdon S. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size[J]. *Langmuir*, 2001, 17(15): 4540-4547.
- [97] Gelot A, Friesen W, Hamza H. Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents[J]. *Colloids and surfaces*, 1984, 12: 271-303.
- [98] Frelichowska J, Bolzinger M-A, Chevalier Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 351(2): 348-356.
- [99] Arditty S, Whitby C P, Binks B P, *et al.* Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions[J]. *Eur. Phys. J. E*, 2003, 11(3): 273-281.
- [100] Dong Z, Liu Z, Shi J, *et al.* Carbon nanoparticle-stabilized pickering emulsion as a sustainable and high-performance interfacial catalysis platform for enzymatic esterification/transesterification[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(8): 7619-7629.
- [101] Shah B R, Li Y, Jin W, *et al.* Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 369-377.
- [102] Wen B, Tian L, Wei D, *et al.* The cores regulation of paraffin-chitosan phase change microcapsules for constant temperature building[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 672: 338-349.
- [103] Tian B, Wenbin Y, Fangfang H, *et al.* Paraffin/carbon aerogel phase change materials with high enthalpy and thermal conductivity[J]. *Fuller Nanotub. Car. N.*, 2017, 25(9): 512-518.
- [104] Bharathiraja R, Ramkumar T, Selvakumar M, *et al.* Thermal characteristics enhancement of paraffin wax phase change material (PCM) for thermal storage applications[J]. *Renew. Energ.*, 2024, 222: 119986.
- [105] Zhang Z, Cheng M, Gabriel M S, *et al.* Polymeric hollow microcapsules (PHM) via cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion polymerization[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 555: 489-497.

- [106] Zhang Z, Zhang Z, Chang T, *et al.* Phase change material microcapsules with melamine resin shell via cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion in-situ polymerization[J]. Chem. Eng. J., 2022, 428: 131164.
- [107] Li D-D, Jiang J-Z, Cai C. Palladium nanoparticles anchored on amphiphilic Janus-type cellulose nanocrystals for Pickering interfacial catalysis[J]. Chem. Commun., 2020, 56(65): 9396-9399.
- [108] Wang H, Gao Z, Wang X, *et al.* Precise regulation of the selectivity of supported nano-Pd catalysts using polysiloxane coatings with tunable surface wettability[J]. Chem. Commun., 2019, 55(57): 8305-8308.
- [109] Liu W, Lin Q, Chen S, *et al.* Microencapsulated phase change material through cellulose nanofibrils stabilized Pickering emulsion templating[J]. Adv. Compos. Hybrid Mater., 2023, 6(4): 149.
- [110] Wang H, Zhao L, Song G, *et al.* Organic-inorganic hybrid shell microencapsulated phase change materials prepared from SiO₂/TiC-stabilized pickering emulsion polymerization[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2018, 175: 102-110.
- [111] Ge L, Friberg S E, Guo R. Recent studies of Janus emulsions prepared by one-step vibrational mixing[J]. Curr. Opin. Colloid In, 2016, 25: 58-66.
- [112] Kovach I, Friberg S E, Koetz J. A “perfect Janus emulsion”: thermodynamic factors[J]. J. Dispersion Sci. Technol., 2017, 38(4): 594-597.
- [113] Leonardi G R, Silva M M, Guimarães C M, *et al.* Janus emulsions of bixa orellana oil[J]. J. Dispersion Sci. Technol., 2016, 37(12): 1718-1723.
- [114] Raju R R, Liebig F, Klemke B, *et al.* PH-responsive magnetic Pickering Janus emulsions[J]. Colloid. Polym. Sci., 2018, 296(6): 1039-1046.
- [115] Nagelberg S, Zarzar L D, Nicolas N, *et al.* Reconfigurable and responsive droplet-based compound micro-lenses[J]. Nat. Commun., 2017, 8(1): 14673.
- [116] Zhang Q, Savagatruo S, Kaplpnek P, *et al.* Janus emulsions for the detection of bacteria[J]. ACS Cent. Sci., 2017, 3(4): 309-313.

- [117] He Y, Savagatrup S, Zarzar L D, *et al.* Interfacial polymerization on dynamic complex colloids: creating stabilized Janus droplets[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(8): 7804-7811.
- [118] Ding C, Ge L, Jin H, *et al.* Janus emulsions formed with organic solvents as inner phases[J]. Colloids Surf., A, 2019, 583: 123947.
- [119] Wei D, Ge L, Lu S, *et al.* Janus particles templated by Janus emulsions and application as a Pickering emulsifier[J]. Langmuir, 2017, 33(23): 5819-5828.
- [120] Kovach I, Rumschöttel J, Friberg S E, *et al.* Janus emulsion mediated porous scaffold bio-fabrication[J]. Colloids Surf., B , 2016, 145: 347-352.
- [121] Li T, Schofield A B, Chen K, *et al.* Particle-stabilized Janus emulsions that exhibit pH-tunable stability[J]. Chem. Commun., 2019, 55(41): 5773-5776.
- [122] Gonzalez Ortiza D, Pochat-bohatier C, Cambedouzou J, *et al.* Current trends in Pickering emulsions: particle morphology and applications[J]. Engineering, 2020, 6(4): 468-482.
- [123] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. Colloid Interface Sci., 2003, 100-102: 503-546.
- [124] Surip S N. Effect of solid particles concentration to the size of graphene oxide liquid crystals Pickering emulsion[J]. 2020.
- [125] McClements D J, Gumus C E. Natural emulsifiers — Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: molecular and physicochemical basis of functional performance[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 2016, 234: 3-26.
- [126] Du Z, Li Q, Li J, *et al.* Self-assembled egg yolk peptide micellar nanoparticles as a versatile emulsifier for food-grade oil-in-water Pickering nanoemulsions[J]. J. Agric. Food. Chem., 2019, 67(42): 11728-11740.
- [127] Vathsala V, Saurabh V, Kumar Choudpar G, *et al.* Black garlic particles as a natural pigment and emulsifier in a Pickering emulsion based low fat innovative mayonnaise: Improved rheology and bioactivity[J]. Food Res. Int., 2023, 173: 113484.

- [128] Hu S, Chen Y, Tao X, *et al.* Enhanced emulsification performance and interfacial properties of Janus-like rapeseed cruciferin through asymmetric acylation modification[J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 260: 129467.
- [129] Choi H-D, Hong J S, Pyo S M, *et al.* Starch nanoparticles produced via acidic dry heat treatment as a stabilizer for a Pickering emulsion: Influence of the physical properties of particles[J]. *Carbohydr. Polym.*, 2020, 239: 116241.
- [130] Tao J, Zhu L, Zhu L, *et al.* Colloidal lignin particle reinforces the stability of Pickering emulsions prepared with zein nanoparticle[J]. *Food Chem.*, 2024, 460: 140581.
- [131] Fujisawa S, Eiji T, Aad Kuroda K. Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications[J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2017, 18(1): 959-971.
- [132] Jiang J, Zhu Y, Cui Z, *et al.* Switchable Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles hydrophobized in situ with a switchable surfactant[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(47): 12373-12376.
- [133] Yang F, Liu S, Xu J, *et al.* Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 302(1): 159-169.
- [134] Dyab A K F. Destabilisation of Pickering emulsions using pH[J]. *Colloids Surf., A*, 2012, 402: 2-12.
- [135] Li Q, Wang Z, Dai C, *et al.* Physical stability and microstructure of rapeseed protein isolate/gum Arabic stabilized emulsions at alkaline pH[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 50-57.
- [136] Ridella F, Marcet I, Gutiérrez G, *et al.* Characterization of Pickering emulsions stabilized by delipidated egg yolk granular protein nanoparticles crosslinked with ultraviolet radiation[J]. *Food Chem.*, 2024, 433: 137330.
- [137] Ribeiro A, Lopes J C B, Dias M M, *et al.* Pickering emulsions based in inorganic solid particles: From product development to food applications[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2504.

- [138] Zafeiri I, Smith P, Norton I T, *et al.* Fabrication, characterisation and stability of oil-in-water emulsions stabilised by solid lipid particles: the role of particle characteristics and emulsion microstructure upon Pickering functionality[J]. Food Funct., 2017, 8(7): 2583-2591.
- [139] Bardestani R, Patience G S, Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT[J]. Can. J. Chem. Eng., 2019, 97(11): 2781-2791.
- [140] Wang X-Y, Wang J, Rousseau D, *et al.* Chitosan-stabilized emulsion gels via pH-induced droplet flocculation[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105811.
- [141] Wu J, Guan X, Wang C, *et al.* PH-responsive Pickering high internal phase emulsions stabilized by waterborne polyurethane[J]. J. Colloid Interface Sci., 2022, 610: 994-1004.
- [142] Pina F, Melo M J, Laia C A T, *et al.* Chemistry and applications of flavylum compounds: a handful of colours[J]. Chem. Soc. Rev., 2012, 41(2): 869-908.
- [143] Pina F, Petrov V, Laia C A T. Photochromism of flavylum systems. An overview of a versatile multistate system[J]. Dyes Pigm., 2012, 92(2): 877-889.
- [144] Saavedra Isusi G I, Weilandt M, Majollari I, *et al.* Emulsions stabilised with pectin-based microgels: investigations into the effect of pH and ionic strength on emulsion stability[J]. Food Funct., 2021, 12(16): 7227-7238.
- [145] Xia C, Xu Z, Xu M, *et al.* Body temperature responsive capsules templated from Pickering emulsion for thermally triggered release of β -carotene[J]. Int. J. Biol. Macromol., 2024, 266: 130940.
- [146] Liu K, Jiang J, Cui Z, *et al.* PH-responsive Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles in combination with a conventional zwitterionic surfactant[J]. Langmuir, 2017, 33(9): 2296-2305.
- [147] Xu M, Jiang J, Pei X, *et al.* Novel oil-in-water emulsions stabilised by ionic surfactant and similarly charged nanoparticles at very low concentrations[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(26): 7738-7742.

- [148] Feng X, Sun Y, Tan H, *et al.* Effect of oil phases on the stability of myofibrillar protein microgel particles stabilized Pickering emulsions: The leading role of viscosity[J]. Food Chem., 2023, 413: 135653.
- [149] Sagisaka M, Endo T, Fujita K, *et al.* Very low surface tensions with “Hedgehog” surfactants[J]. Colloids Surf., A, 2021, 631: 127690.
- [150] Binks B P, Lumsdon S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions[J]. Langmuir, 2000, 16(23): 8622-8631.
- [151] Filgueira J P P S, Viana P L. Anatomy of leaf blade, leaf sheath and pseudopetiole in Neotropical Bambusoideae (Poaceae): Insights into structure and taxonomic contributions[J]. Flora, 2024, 314: 152506.
- [152] Lampe A I, Dittmar A K, Heyen C, *et al.* Butanol as a potential biofuel: A spectroscopic study of its blends with n-decane and diesel[J]. Fuel, 2018, 222: 312-318.
- [153] Campos-vallette M, Rey-lafon M. Vibrational spectra and rotational isomerism in short chain n-perfluoroalkanes[J]. J. Mol. Struct., 1983, 101(1): 23-45.
- [154] Liu Z, Zang C, Ju Z, *et al.* Consistent preparation, chemical stability and thermal properties of a shape-stabilized porous carbon/paraffin phase change materials[J]. J. Cleaner Prod., 2020, 247: 119565.
- [155] Sequeira M C M, Nogueira B A, Caetano F J P, *et al.* Solid–liquid phase equilibrium: Alkane systems for low-temperature energy storage[J]. Int. J. Thermophys., 2024, 45(2): 28.
- [156] Pankin D, Kolesnikov I, Vaileva A, *et al.* Raman fingerprints for unambiguous identification of organotin compounds[J]. Spectrochim. Acta, Part A, 2018, 204: 158-163.
- [157] Lv Z, Rao J, Lü B, *et al.* Microencapsulated phase change material via Pickering emulsion based on xylan nanocrystal for thermoregulating application[J]. Carbohydr. Polym., 2023, 302: 120407.
- [158] Wang L, Liu Z, Guo Q, *et al.* Preparation and Thermal Characterization of Hollow Graphite Fibers/Paraffin Composite Phase Change Material [J]. Coatings, 2022, 12(2): 160.

- [159] Snitsiriwat S, Hudzik J M, Chaisaward K, *et al.* Thermodynamic Properties: Enthalpy, entropy, heat capacity, and bond energies of fluorinated carboxylic acids[J]. J. Phys. Chem. A, 2022, 126(1): 3-15.
- [160] Shi X, Yazdani M R, Ajdary R, *et al.* Leakage-proof microencapsulation of phase change materials by emulsification with acetylated cellulose nanofibrils[J]. Carbohydr. Polym., 2021, 254: 117279.
- [161] Xia X, Zhao Z, Cai W, *et al.* Effects of paraffin wax content and test temperature on the stability of water-in-model waxy crude oil emulsions[J]. Colloids Surf., A, 2022, 652: 129815.
- [162] Qi M, Wu X, Zhang F, *et al.* Paraffin oil emulsions for the absorption of toluene gas[J]. Chem. Eng. Technol., 2016, 39(8): 1438-1444.
- [163] Zhao Z, Liu D, Ren X, *et al.* Effect of EVA wax inhibitor on the W/O emulsion stabilized by asphaltenes and paraffin wax[J]. Colloids Surf., A, 2023, 659: 130642.
- [164] Iabal K, Khan A, Sun D, *et al.* Phase change materials, their synthesis and application in textiles—a review[J]. J. Text. Inst., 2019, 110(4): 625-638.
- [165] Li W, Younger P L, Cheng Y, *et al.* Addressing the CO₂ emissions of the world's largest coal producer and consumer: Lessons from the Haishiwang Coalfield, China[J]. Energy, 2015, 80: 400-413.
- [166] Wang J-G, Xie K, Wei B. Advanced engineering of nanostructured carbons for lithium–sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2015, 15: 413-444.
- [167] McGillicuddy R D, Thapa S, Wenny M B, *et al.* Metal–organic phase-change materials for thermal energy storage[J]. J. Am. Chem. Soc., 2020, 142(45): 19170-19180.
- [168] Kant K, Shukla A, Sharma A. Advancement in phase change materials for thermal energy storage applications[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2017, 172: 82-92.
- [169] Aftab W, Huang X, Wu W, *et al.* Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications[J]. Energy Environ. Sci., 2018, 11(6): 1392-1424.

- [170] Su W, Darkwa J, Kokogiannakis G. Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2015, 48: 373-391.
- [171] Li M-H, Keller P. Stimuli-responsive polymer vesicles[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(5): 927-937.
- [172] Ochs C J, Such G K, Caruso F. Modular assembly of layer-by-layer capsules with tailored degradation profiles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(4): 1275-1280.
- [173] Ha C-S, Gardella J A. Surface chemistry of biodegradable polymers for drug delivery systems[J]. *Chem. Rev.*, 2005, 105(11): 4205-4232.
- [174] Kim E, Lee J, Kim D, *et al.* Solvent-responsive polymernanocapsules with controlled permeability: encapsulation and release of a fluorescent dye by swelling and deswelling[J]. *Chem. Commun.*, 2009, (12): 1472-1474.
- [175] Mery M S, Mert H H, Yilmaz Gumus C. Preparation and characterization of paraffin microcapsules for energy-saving applications[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136(33): 47874.
- [176] Ji W, Cheng X, Chen S, *et al.* Self-assembly fabrication of GO/TiO₂@paraffin microcapsules for enhancement of thermal energy storage[J]. *Powder Technol.*, 2021, 385: 546-556.
- [177] Aiswarya V, Shebin M, Das S. Thermal energy storage on hybrid TiO₂/GO modified paraffin microcapsules[J]. *Therm. Sci. Eng. Prog.*, 2025, 58: 103237.
- [178] Sun N, Xiao Z. Paraffin wax-based phase change microencapsulation embedded with silicon nitride nanoparticles for thermal energy storage[J]. *J. Mater. Sci.*, 2016, 51(18): 8550-8561.
- [179] Feng X, Dai H, Ma L, *et al.* Properties of Pickering emulsion stabilized by food-grade gelatin nanoparticles: Influence of the nanoparticles concentration[J]. *Colloids Surf., B*, 2020, 196: 111294.
- [180] Ridet L, Bolzinger M-A, Gilon-delepine N, *et al.* Pickering emulsions stabilized by charged nanoparticles[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(36): 7564-7576.

- [181] Chen J, Zhou X-R, Ge H-Y, *et al.* Preparation and performance of nano-SiO₂ stabilized Pickering emulsion type sizing agent for glass fiber[J]. Polym. Compos., 2016, 37(2): 334-341.
- [182] Jiang P, Zhang L, Ge J, *et al.* Phase inversion of emulsions stabilized by lipophilic surfactants and SiO₂ nanoparticles[J]. Colloids Surf., A, 2019, 562: 42-53.
- [183] Zhou L, Zhang W, Wang J, *et al.* Comparison of oil-in-water emulsions prepared by ultrasound, high-pressure homogenization and high-speed homogenization[J]. Ultrason. Sonochem., 2022, 82: 105885.
- [184] Alvarez-sabatel S, Martínez De Marañón I, Arboleya J-C. Impact of oil and inulin content on the stability and rheological properties of mayonnaise-like emulsions processed by rotor-stator homogenisation or high pressure homogenisation (HPH)[J]. Innovative Food Sci. Emerg. Technol., 2018, 48: 195-203.
- [185] Tian Y, Liu Y, Zhang L, *et al.* Preparation and characterization of gelatin-sodium alginate/paraffin phase change microcapsules[J]. Colloids Surf., A, 2020, 586: 124216.
- [186] Li S, Li Z, Xu Z, *et al.* Study of rheological properties and micro-mechanism of heavy oil emulsion prepared via ultrasonic dispersion[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(12): 15843-15854.
- [187] Deng H, Yang W, Cai T, *et al.* Phase-change composites silicone rubber/paraffin@SiO₂ microcapsules with different core/shell ratio for thermal management[J]. Int. J. Energy Res., 2021, 45(12): 18033-18047.

附录 攻读学位期间发表的学术成果目录

- [1] Ma X, Liang Y, Wu F, *et al.* A Janus emulsions stabilized only by natural cellulose particles under the dual driving force of temperature and density[J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2025, 314: 144241.
- [2] 马兴涛, 许茂东*. Janus 相变乳液体系研究[C]. 全国胶体与界面化学学术会议, 中国化学会论文集. 陕西西安, 2023: 04-11.
- [3] 一种具有温度响应性的新型固液 Janus 相变乳液及其制备方法[P]. 中国专利: 202410259919.6, 2024-05-28. 实审中. (导师第一, 本人第二)

致谢

不知为何，总觉得开学报到就发生在昨日，自己的研究生生活还尚未开始。回过神来，才发现为期三年的研究生学习生涯即将结束，自己告别校园融入社会的日子也近在咫尺。鲁迅先生曾经说过：“凡事总需研究，才会明白。”我不禁想问自己：这三年研究了些什么？明白了些什么？经过些许思考后，我自问自答道：除了对自己课题进行了浅显的研究外，还明白了没有导师和同学们的指导和帮助，不会有正在感慨的我。

首先，我要感谢我的导师许茂东老师。在科研方面，他是一位严谨认真、一丝不苟的老师。他天马行空的想法，让我意识到想象力对于科研工作的重要性。每当我实验遇到困难时，他总会运用科学思维对实验的现象和本质进行剖析，不厌其烦为我解答困惑，使我受益匪浅。此外，每当我文章写作受到阻碍时，他总是以问题本身作为出发点，耐心教导并让我多读相关文献。毕竟，鲁迅先生也曾经说过：“书看多了，文章自然就会写了。”那么，我文章写作磕磕绊绊的原因大抵是书看少了吧。在生活方面，他是一位和蔼可亲、亦师亦友、令人尊重的老师。每当我生活中遇到困惑时，他总会耐心倾听、认真思考并且毫不吝啬地分享他的经验和看法，使我大受启发。最后，我想对许茂东老师说：感谢您在科研和生活方面对我的教导！

其次，我还要由衷的感谢每一位帮助过我的老师和同学。正是因为他们热情帮助，我的课题才得以顺利的开展和进行。在这里，我想再一次对他们表示感谢！

最后，我想要感谢我的家人们。没有他们对我的支持和包容，我就无法心无旁骛地学习。这么多年来，他们一直默默承受着我无法想象的辛苦，只为了让我过上幸福的生活。在这里，我想发自内心地对他们说一句：你们辛苦了！感谢你们！你们是多么地伟大！

马兴涛

2025 年 3 月 20 日