

化学变脸之神奇的超浸润 ——推荐一个化学科普实验

黄方志*, 张丽娜, 李士阔, 吴涛, 汪琳

安徽大学化学化工学院, 合肥 230601

摘要: 自然界中有一类神奇的超浸润, 如荷叶上水珠和水黾轻功“水上漂”等, 这是材料表面特异的微纳超级结构和活性物质所致。效法自然, 合成了两种超浸润界面剂和一种开关型的 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{@ZIF-8}$ 纳米网膜。从自然植物—日常应用—科技发展, 由浅入深, 全方位地科普了神奇而又不乏科学趣味的自然现象(化学变脸), 以激发青少年对于自然、科学的兴趣。

关键词: 超浸润; 微纳结构; 开关型网膜; 荷叶

中图分类号: G64; O6

Wonderful Super Infiltration of Chemical Face Change

Fangzhi Huang*, Lina Zhang, Shikuo Li, Tao Wu, Lin Wang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, P. R. China.

Abstract: There is a kind of magical super-infiltration phenomenon in nature, which is caused by the special micro- and nano-structures on its surface. For example, the droplets of water on lotus leaves after rain, and the lightness skill of water striders float on the water. In the manuscript, two simple super-infiltrative interfacial agents and a switch-type $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{@ZIF-8}$ nanomesh were synthesized by simulating the micro-interface structure of natural plants. The omnidirectional popularization of science is a magical and interesting natural phenomenon to stimulate teenagers' interest in nature and science.

Key Words: Superhydrophobic; Micro-nano super-structure; Switching film; Lotus leaf

1 引言

周敦颐曾写到“予独爱莲之出淤泥而不染”, 而莲会出淤泥而不染正是因为它的自净效应。研究发现自净特性来自于其表面微米纳米级的二元粗糙结构。这种由于表面特异的微纳超级结构和活性物质所致的一种超疏水或超亲水性质称为超浸润。

生活中, 大雨中迎面驶来的汽车, 往往需要雨刷器来回工作才能使司机看清前方。但是科学让我们改变了这个现象, 拨水剂能让车窗玻璃变得像荷叶一样疏水, 大大消减了雨天行车的安全隐患。在冬天, 车窗内壁总是会出现一层雾气, 会阻碍司机的视线, 往往只有通过内外通风才能将玻璃内侧的雾气驱散。而用防雾剂喷涂一层涂层后, 就可以解决这个问题, 亲水的防雾剂会将水滴吸附扩散成水膜, 避免结雾现象的发生。另外, 工业废水、生活污水, 以及泄露的原油等, 一般都是油和水的混合物, 存在严重的污染, 人们尝试了很多处理方法, 其中通过构建超浸润界面来实现油水的

收稿: 2019-10-22; 录用: 2019-12-06; 网络发表: 2020-02-06

*通讯作者, Email: huangfangzhi@163.com

基金资助: 国家自然科学基金项目(21771001); 安徽省质量工程教学研究重点项目(2018jyxm0365)

分离与收集是一类重要的方法。

本实验全方位地科普展示了：① 自然界中荷叶的“滴水不沾”的超疏水性和猪笼草的“一滴不漏”^[1]；② 日常生活中汽车镜面拨水剂和防雾剂拨水和防雾性质；③ 工业科技中的超浸润油水分离技术。其中，荷叶与猪笼草可直接取自大自然，简单易得，主要是构建一类展示方法，起到引子的作用；拨水剂与防雾剂属于简单的化学物质混合，操作简单，可现场配制、喷涂、展示；工业用油水分离网膜的制备，操作稍微复杂，如果科普时间足够长，可从制备到应用一起展示。如果时间或场地受限制，可提前准备好网膜，现场展示“油过水留下”的超疏水性工业设计；再现场用乙醇处理后，实现神奇的“变脸”，来展示“水过油留下”的水下超疏油性；它在常态下是疏水的“荷叶”，经过乙醇修饰以后就变成了亲水的“猪笼草”。

本实验用于广大青少年学生的科普教育，希望帮助他们了解自然界中一类奇妙的“变脸”——超浸润材料的由来、发展及其在日常生活和工业科技中的应用，亲身体验化学实验的趣味性与科学性，感受化学在生活中无处不在的魅力，激发、启迪他们对于科学、对于化学的兴趣。

2 实验部分

2.1 实验原理

超浸润就是超润湿或者超排斥，是液体、气体和固体之间润湿性现象的一种特殊情况。最初，超疏水/超亲油效应是在材料科学和仿生学的基础上发现的。在过去的几十年里，人们开发了许多不同的合成策略来制备具有超润湿性的功能表面。科学家和工程师已经开始研究这些特殊润湿表面在不同领域的用途。现在，大量的超润湿表面已经商业化。在防腐、防雾、防结冰、减阻、医药、油水分离、自洁、集水等领域的应用^[2-11]。其中，研究最为广泛的一类材料是超疏水/超亲油界面材料，是指材料界面与水滴的接触角大于或等于 150° ，滑动角小于 10° ，与油滴的接触角约为 0° 的材料。这种材料具有以下两个特点^[6-8] (图 1)：(1) 固体表面较为粗糙；(2) 材料表面由低表面能的化学物质组成。

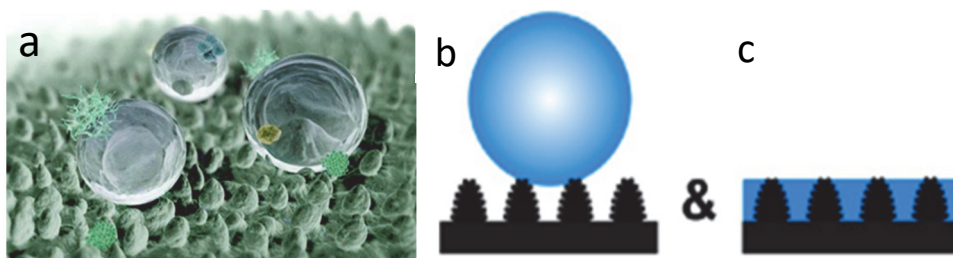


图 1 浸润的灵感来源与构造原理图^[7,8]

(a) 荷叶表面微观图；(b) 超疏水示意图；(c) 超亲水示意图

2.2 试剂与材料

全氟癸基三氯硅烷为化学纯；二甲基硅油，纳米二氧化硅(20 nm)，乙酸乙酯，乙醇，亚甲基蓝，二氯甲烷，甲基橙，食用植物油，氢氧化钠，过硫酸铵，聚乙烯吡咯烷酮(K-30)，硝酸锌，2-甲基咪唑，盐酸，丙酮，甲醇，均为分析纯。以上试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。蒸馏水为实验室自制超纯水。

2.3 仪器及表征方法

实验所用仪器及表征方法详见表 1。

2.4 实验步骤

2.4.1 荷叶、猪笼草的采集与演示实验

1) 荷花池中采集一片新鲜的荷叶，分别用滴管、洗瓶和烧杯，向荷叶表面滴加或撒泼水，展示荷叶的“滴水不沾”超疏水性能。

表 1 实验所用仪器及表征方法

仪器	型号
石英管	内径 2 cm
橡胶圈	内径 2 cm
烧杯	250 mL
扫描电子显微镜	(日本日立) S-4800
电热恒温鼓风干燥箱	CT-C-I
超声波清洗机	MAP18XAHF
SHA-B 双功能水浴振荡机	ESCALab MK II
接触角测试仪	OCA-20 接触角分析仪(德国)
真空干燥箱	尼康 ECLIPSE LV100POL 偏振光学显微镜

2) 取一盆猪笼草, 用剪刀剪下一个猪笼叶片, 再从中间将猪笼剪开, 放置在展示台面上, 用滴管加水, 展示“一滴不漏”的超亲水性能(图 2)。

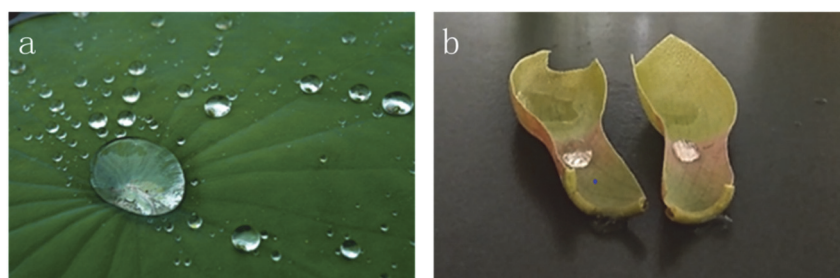


图 2 疏水与亲水演示图

(a) 具有超疏水性的荷叶; (b) 具有超亲水性与超疏水性共存的猪笼草(上端内表面为超滑区, 超疏水; 下端内表面为消化区, 超亲水)

2.4.2 拨水剂与防雾剂的配制与演示

1) 拨水剂与防雾剂的配制。

分别配制4% (质量分数, 下同)全氟葵基三氯硅烷的乙酸乙酯溶液, 10%二甲基硅油的乙醇溶液和1%纳米二氧化硅的乙醇分散液。取100 mL烧杯, 加入5 mL 4%全氟葵基三氯硅烷溶液, 1 mL 10%二甲基硅油溶液, 充分混合; 向上述体系中加入6 mL乙醇, 充分混合均匀, 再加24 mL 1%纳米二氧化硅分散液和36 mL乙醇, 充分混合均匀即可得到拨水剂。在烧杯中加入适量水(40%)和乙醇(22%), 再加入十二烷基硫酸钠(5%)、烷磺基琥珀酸酯钠(2%), 充分搅拌, 使其全部溶解后加入丙二醇(20%)、异丙醇(10%)、月桂酸(1%), 混合均匀即可得到防雾剂。

2) 取 1 块钢化玻璃, 用去污粉将玻璃表面洗净, 晾干; 其中一半用配制好的拨水剂距离玻璃表面 15 cm 的距离, 均匀地喷涂, 自然晾干 1–2 h, 再用滴管或洗瓶滴水进行效果演示。用同样方法进行防雾演示。

2.4.3 开关型 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜的制备、性质转换与演示

1) $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜的制备。

I) 溶液配制。

分别配制 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PVP 水溶液、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸锌甲醇溶液和 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2-甲基咪唑甲醇溶液。将 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的 400 目铜网浸泡入约 40 mL $1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中, 室温下超声 5 min, 超声后的铜网用超纯水洗涤三次; 然后依次用 40 mL 丙酮、40 mL 乙醇、40 mL $1.000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液超声 30、15、5 min。超声后的铜网可在超纯水中暂时保存。

II) 将 $4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液各取 30 mL 于烧杯中充分搅拌混合。用镊子取一张已超声处理的铜网, 竖直依靠杯壁, 置于混合溶液中反应 15 min。反应过程中前 5 min 每 2 min 改换一次铜网位置, 后 10 min 每 4 min 左右改换一次铜网位置。注意反应过程中铜网始终处于依靠在内杯壁的状态。反应结束后将铜网用乙醇洗涤烘干。

III) 将生长有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线阵列的基底浸入 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PVP 溶液中浸泡 30 min, 浸泡完成后通过甲醇润洗将表面多余的 PVP 去除。然后将 PVP 修饰过后的基底浸入 30 mL 配置硝酸锌甲醇溶液 30 min 后取出, 随后迅速向系统加入 30 mL 配置的 2-甲基咪唑甲醇溶液, 在 25°C 、 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速的摇床上密封反应 3 h。反应结束后, 从试管中取出反应好的铜网, 用乙醇反复冲洗铜网的正反面多次, 去除表面多余的反应物。将清洗干净的样品放置在 90°C 的真空干燥箱内干燥 24 h 之后取出, 得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 核/壳结构纳米线网膜。

2) 性质转换实验。在烧杯中倒入适量的乙醇, 用镊子取一张已制备好的超疏水的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜放入烧杯中用乙醇完全浸泡 2–3 min, 然后取出铜网便得到超疏油的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜。

3) 演示实验。取两个烧杯, 分别加入 100 mL 蒸馏水和二氯甲烷。在蒸馏水和二氯甲烷中分别加入少量亚甲基蓝和甲基橙染色, 得到蓝色和黄色溶液。取一张未用乙醇修饰的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜, 用吸管取已染色的蒸馏水滴在未经乙醇处理的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜上观察现象。再取一张用乙醇处理过的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜, 将其浸泡在蒸馏水中, 用吸管取已染色的二氯甲烷滴在用乙醇处理过的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜上, 观察现象。

4) 油水界面分离实验。先将制备的超浸润性可转换的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜固定在两个橡皮圈之间, 每侧各有一个直径为 20 mm 的石英管, 石英管用夹具固定在铁架台上, 下方放置一个干净的烧杯用于收集过滤下来的液体。取两个烧杯, 在其中都倒入 100 mL 用二甲基蓝染色的蒸馏水和 100 mL 食用植物油。将油水混合物倒入石英管中过滤, 观察现象。取一张用乙醇修饰过的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜替换之前过滤用的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜, 再将油水混合物倒入石英管中过滤, 观察现象。

3 科普展示和互动方案

本实验科普展示主要面向广大青少年, 展示内容和形式如下。

3.1 自然界和日常生活中的疏水及吸水物品演示

自然界中的生物为了生存, 经常会有特别的表面润湿现象, 例如图 2a 所示“滴水不沾”的荷叶。再如利用管周边缘和内部不同的超级微结构的捕捉小昆虫的猪笼草^[1] (图 2b), 破开后, 管周边缘, 具有超疏水性, 超光滑, 水滴在上面, 不会铺展而是形成水珠; 但管内部超亲水, 水滴完全铺展开而被吸收。

3.2 拨水剂和防雾剂的性能展示

拨水剂是超疏水界面在玻璃上的运用产物, 其主要作用是在玻璃表面形成一层疏水膜, 从而改变玻璃表面的疏水性, 使得水滴在玻璃表面的接触角增大。喷涂后效果如图 3b 所示, 玻璃板上的水珠呈现滴状, 没有喷涂拨水剂的半块玻璃板上的水全部铺展开来(图 3a)。防雾剂是一种含有亲水基团的低分子量的分散剂, 由确定分子量大小的分子组成, 涂布在透明物体表面会形成一个涂层, 涂层中的亲水基团能吸附空气中的水分子, 在透明物体表面润湿、扩散形成水膜(而不是水珠), 使透过物体的光线不会产生散射, 避免结雾现象的发生(图 3d), 而没有喷涂防雾剂的半块玻璃板已经全部被水滴覆盖(图 3c)。

3.3 铜网界面性质转换演示和油水界面分离展示

铜网界面性质转换实验和油水分离实验展示了开关型超润湿性, 是利用乙醇改变 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜表面化学分子的性质后改变了体系的润湿性^[12]。如图 4a、4b、4c 所示, 首先是在铜网基

底上原位生长 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线，再在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线表面包覆一层均匀的 ZIF-8 纳米颗粒，纳米线表面生长了 ZIF-8 之后表面变得非常粗糙。图 4d 高分辨透射电镜图显示壳层 ZIF-8 的微孔均匀分布，而这些微孔的存在对目标分子的捕获非常的重要。图 4f-4j 进一步证明了 ZIF-8 均匀地分布在氢氧化铜纳米线的表面，图 4g-4j 是图 4f 中红色矩形区域的铜、氧、锌、氮元素的面分布图，可以看出所有的元素在整个区域内均匀分布。由图 4k 中红色箭头对应的横截面的元素含量的分布曲线我们可以看出，铜元素浓度较高的区域是中间区域，也就证明氢氧化铜主要存在于核层。根据相关文献报道^[13,14]，这种粗糙的微纳结构是形成超润湿表面的必备条件。

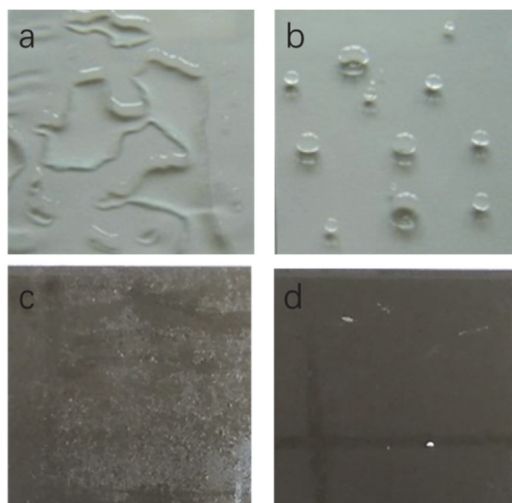


图 3 玻璃上拨水剂与防雾剂演示图

a) 未喷涂拨水剂；b) 喷涂了拨水剂；c) 未喷涂防雾剂；d) 喷涂了防雾剂

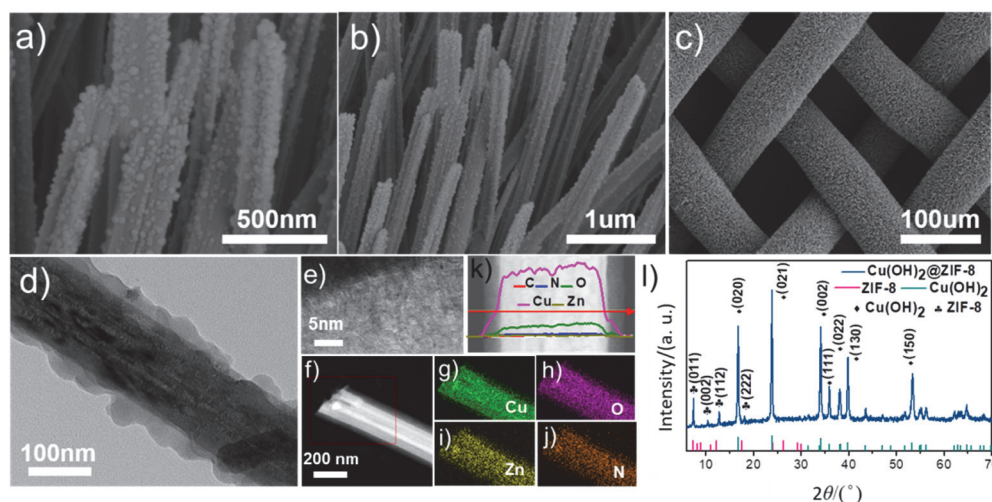


图 4 (a)–(c) 200 目铜网表面生长的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@ZIF-8$ 核/壳结构纳米线阵列的不同放大倍数的扫描电镜图像；(d)–(e) $\text{Cu}(\text{OH})_2@ZIF-8$ 核/壳结构纳米线的高分辨透射显微镜图像；(f)–(j) $\text{Cu}(\text{OH})_2@ZIF-8$ 核/壳结构纳米线选定区域中铜、氧、锌、氮元素的面扫描元素分布图；(k) $\text{Cu}(\text{OH})_2@ZIF-8$ 核/壳结构纳米线沿下方箭头所示方向的元素浓度分布曲线；(l) 从 200 目铜网样品上刮取的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@ZIF-8$ 核/壳结构纳米线样品的 XRD 图谱^[12]

电子版为彩图

3.3.1 铜网界面性质转换演示

图 5 为乙醇修饰前后铜网的超疏水和水下超疏油性质转换演示图。由图可见, 乙醇修饰前(图 5a), 在实验所得的铜网上, 亚甲基蓝染色的蒸馏水可以形成一个个蓝色的球形液滴, 表明此时铜网为超疏水性界面。乙醇修饰后(图 5b), 在水下浸泡的铜网上, 甲基橙染色的二氯甲烷可以形成一个个黄色的球形液滴, 表明此时铜网为水下超疏油性界面。演示结果显示, 乙醇修饰可以导致铜网的超疏水界面转变成水下超疏油界面, 实现界面性质转换的开关控制。

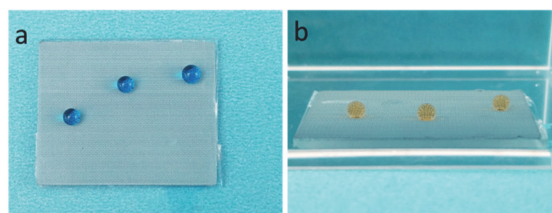


图 5 蒸馏水在乙醇修饰前铜网上(a)和二氯甲烷在乙醇修饰后铜网上(b)的演示图

3.3.2 油水界面分离展示

用 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 核/壳结构的纳米线网膜, 过滤分离不互溶的油水界面展示(染色后的水相为蓝色, 油相采用食用植物油为黄色)。将制备的超浸润性可转换的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 纳米线网膜固定在两个橡皮圈之间, 每侧各有一个直径为 20 mm 的石英管, 石英管用夹具固定在铁架台上, 下方放置一个干净的烧杯用于收集过滤下来的液体。如图 6a 所示, 用 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 核/壳结构的纳米线网膜(除油模型), 具有超疏水性, 过滤油水混合物, 油相全部滤下, 水相无法通过铜网, 留下。用乙醇修饰后的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 核/壳结构的纳米线网膜(图 6b, 除水模型), 变成水下超疏油, 过滤油水混合物, 水相全部滤下, 油相不能通过铜网, 留下。

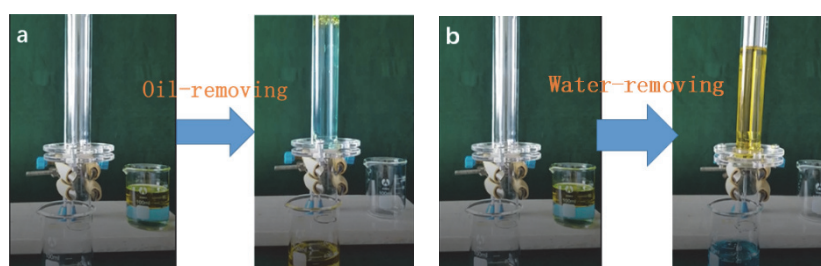


图 6 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 核/壳结构纳米线网膜的除油(a)、除水(b)模型图

过滤前烧杯中的油水混合物为黄色的油和蓝色的水; 经过除油模型或除水模型过滤后, 蓝色水相和黄色油相完全分离^[12]

4 结语

在本科普实验中, 从自然界中超浸润现象切入, 在 2 种简单超浸润界面构建与演示的基础上, 再采用原位生长和自组装的方法在铜网的表面原位合成了一种新型的浸润性可调的 $\text{Cu}(\text{OH})_2@\text{ZIF-8}$ 核/壳结构纳米线网膜。通过这种纳米线网膜的一系列展示, 表现出其特殊的超润湿性。

该实验还展示了超浸润界面在从自然走向人类社会生活并改变生活的历程和趋势。创意新颖, 知识系统, 趣味十足, 化学“变脸”, 开关型网膜, 超疏水与超疏油性互转, 全方位展示, 演示环节操作简单; 对象明确, 启迪性强, 有利于激发青少年的科学兴趣, 树立科技创新观。

参 考 文 献

- [1] Jie, W.; Sun, L.; Zou, M.; Wei, G.; Liu, C.; Shang, L.; Gu, Z.; Zhao, Y. *Sci. Adv.* **2017**, 3 (6), E1700004.

-
- [2] Liu, K.; Jiang, L. *Nano Today* **2011**, 6 (2), 155.
 - [3] Liu, K.; Jiang, L. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 6786.
 - [4] Blossey, R. *Nat. Mater.* **2003**, 2 (5), 301.
 - [5] Parkin, I. P.; Palgrave, R. G. *Surf. Eng.* **2005**, 25 (2), 89.
 - [6] Quéré, D. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2008**, 38 (38), 71.
 - [7] Wang, S.; Jiang, L. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3423.
 - [8] Zhang, L.; Zhao, N.; Xu, J. J. *Adhes. Sci. Technol.* **2014**, 28, 769.
 - [9] Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y.; Wang, Z. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (6), 621.
 - [10] Bhushan, B.; Jung, Y. C. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, 56 (1), 1.
 - [11] Kulinich, S. A.; Farzaneh, M. *Langmuir* **2009**, 25 (16), 8854.
 - [12] Li, Q.; Deng, W.; Li, C.; Sun, Q.; Huang, F.; Zhao, Y.; Li, S. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2018**, 10 (46), 40265.
 - [13] Liu, M.; Wang, S.; Jiang, L. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2 (7).
 - [14] Ma, Q.; Cheng, H.; Fane, A. G.; Wang, R.; Zhang, H. *Small* **2016**, 12 (16), 2186.