

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202209079

www.dxhx.pku.edu.cn

一“网”无遗——金属网基亲水疏油材料的制备及其应用

孙银宇, 李长江*, 柯仲成, 沈彩云, 尹紫寒, 杨威

黄山学院化学化工学院, 安徽 黄山 245041

摘要: 液体在固体表面的接触角大小由液体表面张力、固体表面张力和固-液界面张力共同决定, 是衡量该液体对材料表面润湿性能的重要参数。本文以生活中常见的金属网为基底, 将其制备成亲水疏油材料。常见的制备方法在科普推广中存在一定的局限性, 因此本文创新性地对制备方案的优化改进, 制备得到的材料同样具有很好的亲水疏油特性, 从而具有很好的科普性和可推广性。并且, 本科普实验还针对不同人群, 设计了丰富多彩的科普展示, 从而提高大众对化学知识的认知, 增强大家的环保意识。

关键词: 润湿性; 表面改性; 油水分离; 科普实验

中图分类号: G64; O6

“Catch the Whole Lot in a Dragnet”: The Fabrication and Application of Hydrophilic and Oleophobic Materials Based on Metal Mesh

Yinyu Sun, Changjiang Li*, Zhongcheng Ke, Caiyun Shen, Zihan Yin, Wei Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, Anhui Province, China.

Abstract: The contact angle of liquid on the surface of solid materials is determined by the liquid surface tension, the solid surface tension, and the solid-liquid interface tension, which is an important parameter to measure the wettability of liquid on the surface of material. In this study, the metal mesh, a common material in daily life, is modified from hydrophilic and oleophobic to hydrophilic and oleophobic. The common preparation methods have certain limitations in popular science popularization, therefore, this paper innovatively optimized and improved the preparation scheme. The material prepared by a simple method shows good hydrophilic and oleophobic properties. Thus, this improved experiment has good scientific popularization. In addition, this popular science experiment also designed a variety of popular science exhibitions for different people, so as to improve the public's cognition of chemical knowledge and enhance their environmental awareness.

Key Words: Wettability; Surface modification; Oil-water separation; Experiment of popularization of science

1 引言

随着含油废水排放和原油泄漏等事件的频繁发生, 高性能且低成本的油水分离材料制备已逐渐成为该领域的热点方向^[1-4]。金属网基油水分离材料因具有分离效率高、成本低、重复利用性好等特性而受到广泛关注^[5,6], 其主要包括亲水疏油型和亲油疏水型^[7]。目前, 亲油疏水型金属网基油水分离材料的研究和应用最为广泛, 然而该材料表现出以下不足。首先, 亲油疏水材料在油水分离过程中, 材料极易被油污沾染甚至堵塞, 因此需要及时清洁以保证很好的分离速率; 其次, 由于大部分

收稿: 2022-09-28; 录用: 2022-12-30; 网络发表: 2023-03-08

*通讯作者, Email: 163licj@163.com

基金资助: 安徽省教育厅高校自然科学重点研究项目(2022AH051954); 安徽省教育厅教学研究项目(2020jyxm1766); 安徽省质量工程项目(2020sjjd120); 黄山学院校级重点科研项目(2022xkjzd001); 安徽省教学示范课(2020sjj20); 安徽教育厅省级教学研究团队(2020jxtd250)

油的密度比水小,不能利用重力驱动来进行油水分离,需外力辅助分离,工艺复杂;最后,该材料的分离界面易形成水层,对油的收集也造成了一定的阻碍^[8,9]。综上所述,研究和开发一种金属网基亲水疏油材料能够有效克服以上问题,这将对水污染治理具有重要的意义。

本科普实验全新设计出一种低成本、可重复利用和处理速度快的不锈钢网基亲水疏油材料,为了增强该实验的科普性,将该实验室实验改进成简易实验,从而在实际的推广过程中具有更好的可实施性和趣味性。具体措施如下:①以不锈钢网为基底,将实验室实验中的高温煅烧和水热反应进行优化,简化后的实验仅需通过简单的浸渍-燃烧法和溶液沉积法即可得到具有较优亲水疏油性能的金属网基油水分离材料;②面对不同人群,本文提出了具有针对性的科普性实验。中小学学生能够从直观的实验现象中了解油水分离的过程和重要性,增强青少年对于科学知识的浓厚兴趣。本科生从实际应用出发,利用润湿性材料构筑原理制备得到具有不同性能的油水分离材料,从而激发学生对科学研究的探索精神。面对社会大众,通过自媒体平台进行油水分离材料制备及其应用的宣传,以提高人们对环境保护和绿色化学的认知,提升公众科学素养。

2 实验部分

2.1 实验原理

构造亲水疏油材料的两个关键因素是提高基底表面的粗糙结构和表面改性。本文基于杨氏方程^[10],提出的亲水疏油材料的设计原理如图1(a)所示。固体总自由能 γ^s 是偶极氢键分量 γ^d 和弥散力分量的贡献 γ^p 之和^[11],其中 θ_0 代表油固有接触角、 θ_w 代表水本征接触角、 γ_0 代表油表面张力、 γ_w 代表水表面张力。该材料主要是通过增大 γ^p 降低水的接触角,以增加其亲水性;经过减小 γ^d 增加油的接触角,以增强表面疏油性能,最终通过二者的相互结合以实现亲水疏油材料的制备。其中 γ_s 代表固体表面张力、 γ_{sl} 代表固-液表面张力、 γ_l 代表液体表面张力。

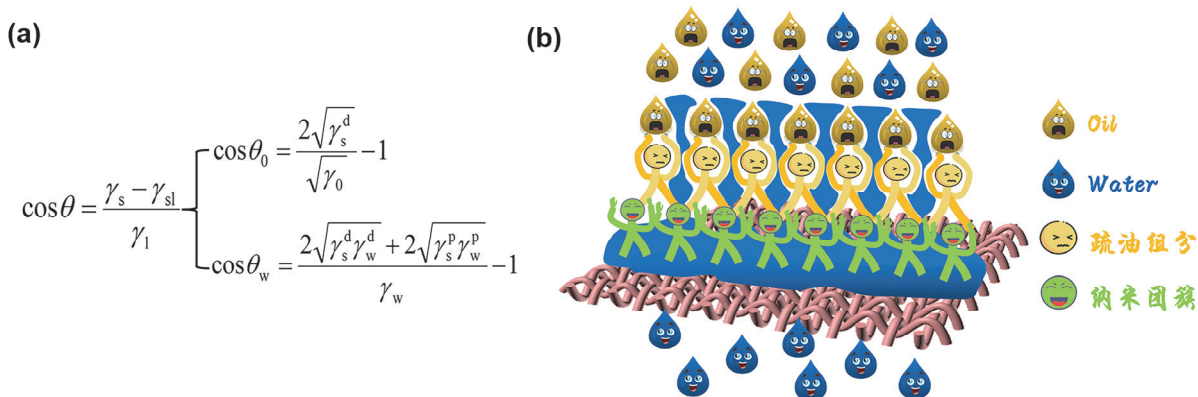


图1 (a) 亲水疏油材料的设计原理; (b) 复合材料模拟油水分离过程

在该复合材料的实际应用中,本文以金属网为基底,采用高温处理在其表面形成三氧化二铁团簇($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NCs}$),增加了基底表面的粗糙度和比表面积,这为疏油组分的负载奠定了基础,同时还增强了该材料的亲水性;其次,在处理后的金属网表面负载改性组分,以达到疏油组分的牢固负载;此时,该复合材料水分子可以自由通过,而油类物质被截留于材料表面,从而达到油水混合物的高效分离,如图1(b)所示。

2.2 实验试剂及材料

不锈钢网(SSM, 400目)购自于淘宝网,氢氧化钠(NaOH , 分析纯)、全氟辛酸(PFOA, 化学纯)、双[3-(三甲氧基硅烷基)丙基]胺(BTMEPA, 化学纯)、无水乙醇(分析纯)、乙酰丙酮铁($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$, 化学纯)均购自于上海麦克林生化科技有限公司。

2.3 实验仪器与设备

电热鼓风干燥箱(GZX-9030 MBE, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂), 管式炉(GSL-1700X, 合肥科晶材料技术有限公司), 水热反应釜(25 mL, 秋佐科有限公司), 接触角测量仪(KRUSS DSA100, 德国KRUSS公司), 能谱仪(X-Max^N 80, 英国牛津公司), 扫描电子显微镜(Gemini 500, 德国蔡司公司)。

2.4 实验步骤

2.4.1 实验探索

2.4.1.1 实验室实验

(1) 实验思路。

通过高温煅烧在SSM表面形成均匀且致密的Fe₂O₃-NCs, 不仅能增加其比表面积和粗糙度, 而且还能有效提高亲水性, 随后采用水热反应法将疏油组分负载于材料表面, 从而制备得到亲水疏油材料。

(2) 实验过程。

将洁净的SSM浸入0.28 mol·L⁻¹ C₁₅H₂₁FeO₆的乙醇溶液中, 放入管式炉中在500 °C下煅烧1 h, 得到高温煅烧后的SSM。将100 μL BTMEPA加入到15 mL无水乙醇中, 搅拌0.5 h, 命名为溶液A。取0.5 g PFOA和0.05 g NaOH放入15 mL无水乙醇中, 与溶液A同时搅拌, 命名为溶液B。将溶液A缓慢逐滴加入溶液B中, 搅拌0.5 h得到混合液C。将高温煅烧后的SSM放入水热反应釜, 并加入15 mL混合液C, 密封后在80 °C烘箱中反应1 h, 取出用去离子水清洗后烘干, 即得亲水疏油材料(Modified-SSM-1)。该制备流程如图2所示。

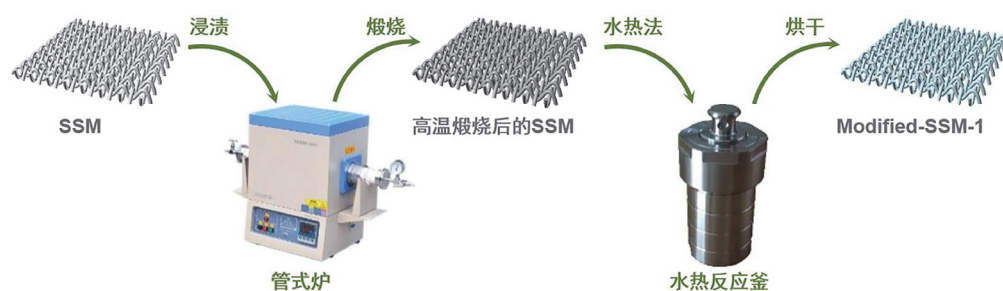


图2 Modified-SSM-1的制备流程

2.4.1.2 简易实验

(1) 实验思路。

由于实验室制法的操作过程条件较为苛刻, 不利于该实验的科普推广, 因此本文采用浸渍-燃烧法代替高温煅烧、溶液沉积法代替水热反应法, 实验条件温和, 简化了材料的预处理程序, 仅需使用烧杯、坩埚等常见仪器即可完成该简易实验, 从而增强了该科普实验的可推广性和可实施性。

(2) 实验过程。

将洁净的SSM浸入0.06 mol·L⁻¹ C₁₅H₂₁FeO₆的乙醇溶液中, 随后在坩埚中点燃至熄灭, 该浸渍-燃烧过程重复20次, 得到Burned-SSM。随后, 将100 μL BTMEPA加入到15 mL无水乙醇中, 搅拌0.5 h得到溶液A。取0.5 g PFOA和0.05 g NaOH放入15 mL无水乙醇中, 搅拌得到溶液B。将溶液A缓慢逐滴加入溶液B中, 搅拌0.5 h得到混合液C。随后将Burned-SSM放入混合溶液C中, 静置2 h后, 取出晾干, 即得亲水疏油材料(Modified-SSM-2), 该制备流程图如图3所示。

(3) 本实验可能的危害及预案。

本科普实验会使用易腐蚀试剂(NaOH)、明火及产生废液, 因此在实验过程中须给参与者分发实验服、口罩、防火手套及护目镜等防护器具。使用明火时须专业人士在旁边指导, 且会采取相应防火措施。此外, 实验过程中产生的废液须按照实验室废液管理进行集中处理。

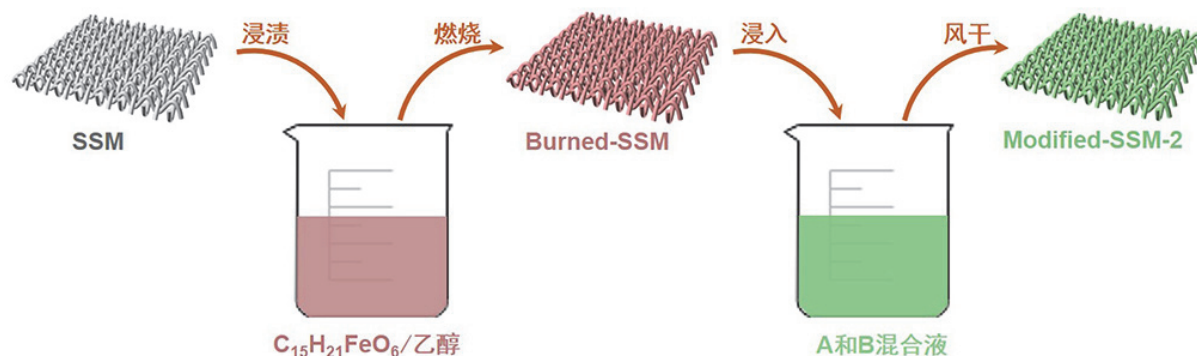


图3 Modified-SSM-2的制备流程

2.5 实验结果与讨论

2.5.1 两种材料亲水疏油性对比

两种材料亲水疏油性能对比如图4所示。将Modified-SSM-1和Modified-SSM-2分别放入水和油中,由4(a)可以得知,这两种材料均沉入水底;观察4(b)能够发现,这两种材料持续漂浮在柴油表面。通过该对比,能够发现通过简易制法制备得到的材料(Modified-SSM-2)同样具有较好的亲水疏油性能,可以证明简易制法的可实施性,这为后续的科普工作奠定了重要的基础。

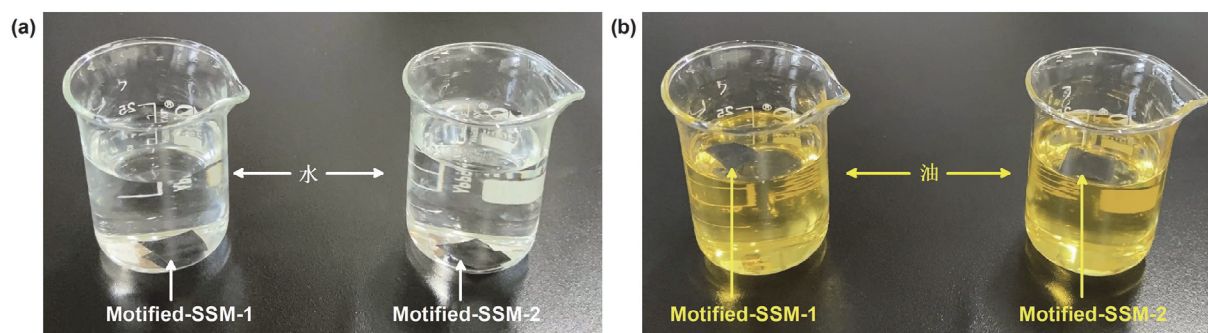


图4 Modified-SSM-1和Modified-SSM-2亲水疏油性对比

2.5.2 表面形貌分析

SSM、Burned-SSM和Modified-SSM-2表面形貌如图5所示。由图5(a), 5(d)可知, 洁净的SSM表面较为光滑, 其平均直径为 $37.50\ \mu\text{m}$ 。由实验原理可知, 构筑材料表面粗糙度是改变润湿性的重要基础, 通过观察图5(b), 5(e), 经过浸渍-燃烧法制备得到的Burned-SSM的平均直径为 $40.82\ \mu\text{m}$, 与SSM相比有所增大, 说明在表面形成了均匀且致密的 Fe_2O_3 -NCs, 该方法能够通过增大 γ_s^d 提高表面粗糙度和亲水性, 这有利于疏油组分负载; 由图5(c), 5(f)可知, Modified-SSM-2的直径明显增大, 其平均直径为 $60.32\ \mu\text{m}$, 说明疏油组分负载率较高, 该过程是通过溶液沉积法增加固-液表面的自由能即减小 γ_s^d , 以实现疏油组分的负载。

2.5.3 表面元素分析

SSM、Burned-SSM和Modified-SSM-2表面元素分析如图6所示。由图6(a)可知, SSM表面Fe元素含量较多; 通过浸渍-燃烧法处理后的SSM, 其Fe元素含量有所增多。综合以上原理分析可知, 这说明在材料表面形成了 Fe_2O_3 -NCs, 增加了材料表面的粗糙度和亲水性, 如图6(b)所示; 由图6(c)可知, 经过溶液沉积法处理后, Si、F元素含量明显增多, 其中Si元素主要来自BTMEPA, F元素主要来自全氟辛酸钠(PFOA-Na), 进一步证实了疏油组分已成功负载于材料表面。

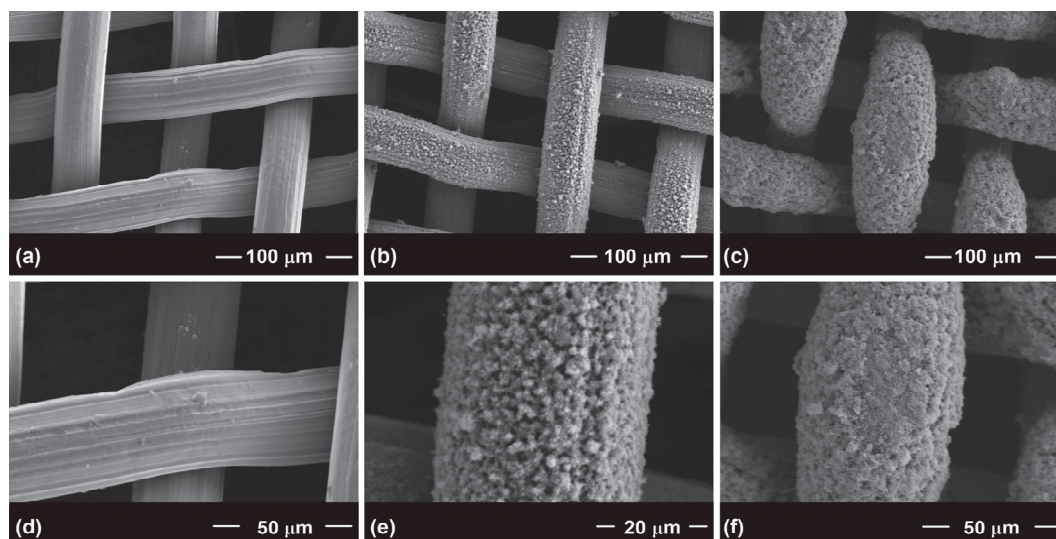


图5 SSM (a, d)、Burned-SSM (b, e)和Modified-SSM-2 (c, f)的表面形貌

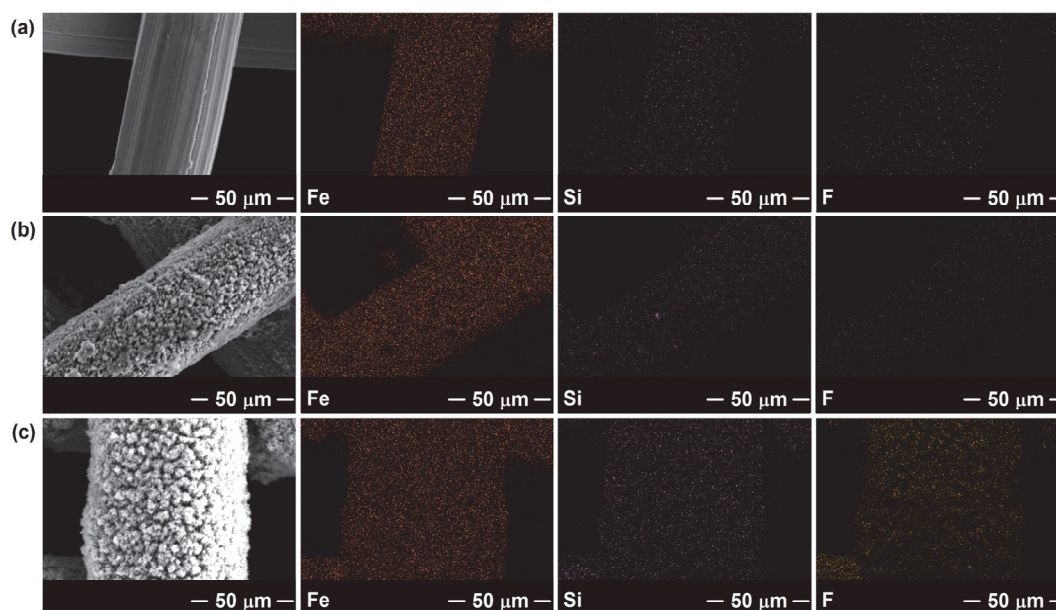


图6 SSM (a)、Burned-SSM (b)和Modified-SSM-2 (c)的元素成分分析

2.5.4 亲水疏油材料的疏油性能实验

不同油类物质在Modified-SSM-2表面的润湿特性如图7所示。由润湿性原理可知,当柴油在SSM表面的接触角小于 20° 时,属于超亲液。同时,其他油类物质在Modified-SSM-2表面的接触角均达到 125° 以上,其中甘油在Modified-SSM-2表面的接触角高达 152° ,属于超疏液。该结果说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NCs}$ 以及PFOA-Na共同作用能够有效增强SSM表面的疏油特性。通过该表征进一步证明了粗糙度和表面改性对于润湿性构建的重要性,这能够引导参与者设计具有不同性能的润湿性材料。

2.5.5 油水分离实验演示

Modified-SSM-2的油水分离过程如图8所示。将Modified-SSM-2置于自制的油水分离装置中,将200 mL柴油-水混合物($V:V=1:1$)从装置上端倒入。经过一定时间后,柴油无法通过Modified-SSM-2材料而留在上方,水则能迅速流入下方的锥形瓶中,从而实现柴油-水混合物的高效分离。



图7 不同油类物质在Modified-SSM-2表面润湿特性

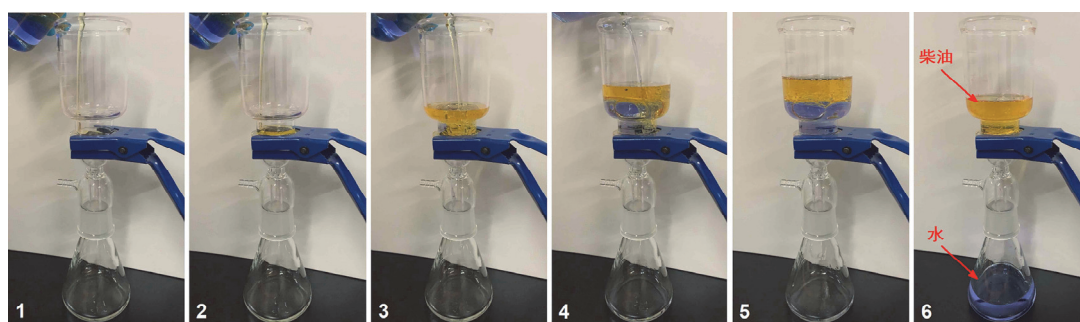


图8 Modified-SSM-2的油水分离过程

2.5.6 油水分离效率及重复使用性

Modified-SSM-2的油水分离效率及重复使用性结果如图9所示。图9(a)说明Modified-SSM-2对不同的油类物质均具有较高的分离效率(99%以上), 适用于不同油类物质与水混合物的快速分离。如图9(b)所示, 以柴油-水混合物为分离对象, Modified-SSM-2循环使用60次后, 分离效率仍保持在98%左右, 表明该材料具有良好的稳定性和重复使用性。

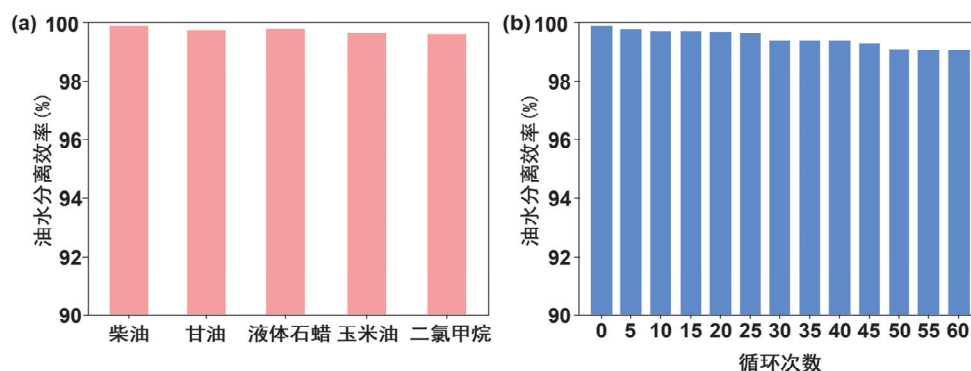


图9 (a) 不同油水混合物的分离效率; (b) 经过60个循环之后的油水分离效率

2.5.7 神奇的“魔盒”

将SSM和Modified-SSM-2分别折成方盒放入柴油中, SSM沉至柴油液面下, 而Modified-SSM-2能持续漂浮在柴油上, 并且能够在液面移动(图10)。在与中小学学生科普互动中, 可以让他们折成不同模型, 观察模型在油面漂浮的神奇现象, 增强该科普实验的趣味性。

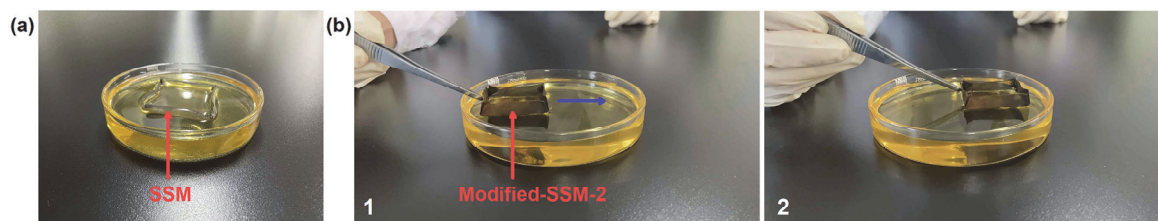


图10 SSM折成的方盒(a)和Modified-SSM-2折成的“魔盒”(b)

2.5.8 油的“滑滑梯”

将SSM和Modified-SSM-2倾斜，在材料上方滴加甘油，由图11(a)能够观察到甘油在SSM表面润湿展开，无法滚动。然而，甘油可以在Modified-SSM-2以球形向下滚动，说明该材料具有一定的超疏油和自清洁性能，如图11(b)所示。

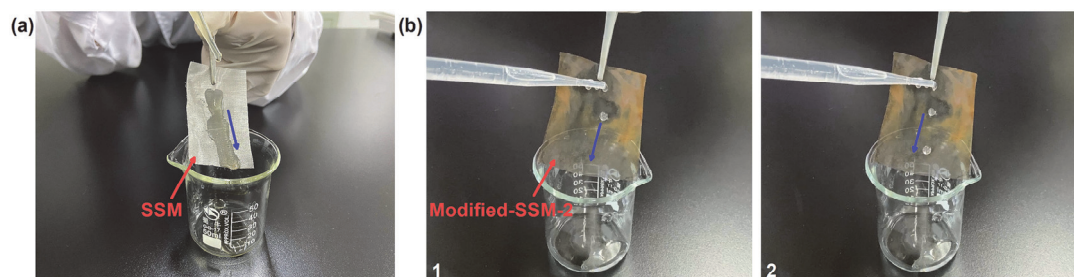


图11 油在SSM平铺(a)和油在Modified-SSM-2表面滚动(b)

3 科普展示与互动方案

本科普实验将针对不同知识储备的人群，有针对性地设计不同的科普性实验，从而达到走进化学、学习化学和应用化学的目的。

3.1 面对中小學生：模型展示和科普互动

中小学阶段的学生还不具备理解化学原理的能力，因此在科普过程中，我们将制备的亲水疏油材料进行多方位的趣味性展示，如神奇的“魔盒”、油的“滑滑梯”、油水分离过程等，让中小學生体验化学的奇妙。同时根据Modified-SSM-2的优良性能，制作了海上溢油处理无人船模型，以更加科技化和直观的方式进行科普展示，使中小學生对科学技术有更加深刻的了解与认知，从而达到崇尚科学和热爱科学的目的。

3.2 面对本科生：实验设计和材料应用

本科阶段的学生已经具备了一定的理解能力和基本的化学知识，本科生通过观看亲水疏油材料的制备过程，并借助机理图引导他们对亲水疏油材料构筑进行主动思考，从而能够设计实验和动手操作，对制备得到的材料进行一定的分析表征，掌握常见仪器的原理及操作步骤，在实践过程中激发他们对化学学科的热爱。

3.3 面对社会大众：传播化学知识和增强环保意识

目前社会大众知识的来源主要是依赖网络自媒体平台等方式，因此我们将亲水疏油材料制备的重要意义、操作过程及材料表征通过自媒体平台向社会大众展示，更加快捷地让大众了解该领域的化学知识，通过有趣的化学现象吸引大家的广泛关注，有利于促进大家对水污染方面的高度重视，在公众心中树立绿色化学的理念。

4 结语

本科普实验通过简单易行的方法将金属网从亲水亲油转变为亲水疏油以实现油水分离,对制备得到的材料进行一系列分析表征以及性能测定,让受众人群直观感受到化学反应赋予材料的神奇变化,从而激发受众人群对化学学科的浓厚兴趣,让他们充分认识到水污染治理的重要意义。此外,针对不同知识储备的人群设计了不同的演示实验,不仅能够让受众人群具有更强的参与感,而且还能多方位地展现化学的美丽与魅力,助力公众树立科学理念,激发其对化学的热情和兴趣。

5 实验特色与创新点

(1) 安全性高。

为了增强该实验的科普性与可推广性,本文采用浸渍-燃烧法代替高温煅烧、溶液沉积法代替水热反应法,将实验室实验优化为简易实验,实验过程安全、条件温和及试剂实际用量较少,具有很好的安全性和可推广性。

(2) 趣味性浓。

本科普实验设计了许多充满趣味性的演示实验,如神奇的“魔盒”、油的“滑滑梯”及油水分离实验等,这些演示实验能够让受众人群观察到油水分离材料的优良性能,感受到化学的神奇与魅力,同时成功搭建了海上溢油处理无人船模型,让受众人群更加深入了解油水分离的科学原理,提升公众对环境科学的认知。

(3) 科普性强。

通过对润湿性原理和油水分离机制的阐述,能够让公众逐步运用化学知识解释自然现象,提升科学素养和认知。并且不断增强公众对水污染治理的紧迫感和使命感,使得大家深刻认识到保护生态环境的重要意义。

参 考 文 献

- [1] 李吉泰, 展悦, 冯明珠, 崔永岩. 材料导报, **2022**, 36 (S1), 340.
- [2] 郭改兰. 超疏水及超亲水涂层的制备与性能研究[硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2018.
- [3] 高丰, 王会才, 徐征, 任瑞丽. 材料导报, **2020**, 34 (13), 13022.
- [4] 勾国鸿, 张根林, 童延斌, 王荣杰, 陈良, 党艳艳. 大学化学, **2021**, 36 (3), 2010041.
- [5] 齐博浩, 刘长松, 赵欣生, 栗心明. 材料保护, **2021**, 54 (2), 44.
- [6] 李志文, 齐博浩, 刘长松, 赵欣生, 栗心明. 中国表面工程, **2020**, 33 (5), 10.
- [7] 孙璐. 具有表面微纳结构的高效油水分离材料的制备及性能研究[硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [8] 罗许颖. 超亲水水下超疏油石英砂滤料的制备及其油水分离研究[硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
- [9] 张容容. 超亲水及水下超疏油表面的制备及其油水分离性能的研究[硕士学位论文]. 青岛: 青岛理工大学, 2016.
- [10] Liu, K.; Jiang, L. *Nano Today* **2011**, 6 (2), 155.
- [11] Young, T. III. *Proc. R. Soc. Lond.* **1805**, 95, 65.