

## 亲疏水隐性图案显示和油水分离科普展示实验

黄程程<sup>†</sup>, 程好<sup>†</sup>, 张先宏<sup>\*</sup>

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

**摘要:** 界面现象及与之相关的应用无处不在, 本实验基于固-液界面润湿过程的理论基础、材料化学结构与界面润湿之间的相互关系, 通过材料的设计与合成、亲疏水表面构筑方法的选择与实施, 对表面润湿现象的直观表征和亲/疏水涂层的应用进行科普展示。为彰显美丽化学和绿色化学的核心理念, 自主创新设计了“隐性图案显示”和“油水分离”这两个趣味性强、观赏性佳的实验, 直观科普了亲/疏水表面表征效果及生活应用。本科普实验方法简单、操作安全、现象明显、观赏性强、兼具科学性与艺术性, 让人们近距离体验亲疏水表面的制作过程, 不仅能够提高参与者的动手实践能力, 还能激发参与者对化学的学习兴趣, 以及对新材料、新技术的探索热情。

**关键词:** 亲/疏水涂层; 表面改性; 润湿现象; 油水分离; 美丽化学

**中图分类号:** G64; O6

## Popular Science Demonstration Experiment of Invisible Pattern Display and Oil-Water Separation Based on the Hydrophilic and Hydrophobic Interfacial

Chengcheng Huang <sup>†</sup>, Hao Cheng <sup>†</sup>, Xianhong Zhang <sup>\*</sup>

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

**Abstract:** Interface phenomena and their related applications are prevalent in everyday life. This experiment, based on the theoretical principles of solid-liquid interface wetting and the relationship between material chemical structure and interface wetting, provides a visual demonstration of surface wetting phenomena and the applications of hydrophilic and hydrophobic coatings. To emphasize the core concepts of beautiful chemistry and green chemistry, two engaging and visually appealing experiments—"Invisible Pattern Display" and "Oil-Water Separation"—were independently designed. These experiments effectively illustrate the characterization and practical applications of hydrophilic and hydrophobic surfaces. The method used is simple, safe, and highly visual, combining scientific and artistic elements. It allows participants to closely experience the preparation of hydrophilic and hydrophobic surfaces, enhancing their practical skills and stimulating interest in chemistry and new materials and technologies.

**Key Words:** Hydrophilic/hydrophobic coatings; Surface modification; Wetting phenomenon; Oil-water separation; Beauty of chemistry

### 1 引言

自然界中广泛存在着亲/疏水现象, 亲水现象在我们生活中数不胜数, 如水滴在树叶表面铺展、雨水打湿白蚁翅膀等, 主要表现为水滴与被接触表面的良好润湿性。常见的疏水现象有玫瑰花瓣效

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-08-19; 网络发表: 2024-08-22

<sup>†</sup>共同第一作者, 2021级本科生, 对本文工作同等贡献

<sup>\*</sup>通讯作者, Email: xhzhang@mail.buct.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年基金(52203004)

应、闪蝶翅膀效应、荷叶效应等，主要表现为水滴无法润湿被接触表面。为什么会有这种现象呢？由于荷叶表面具有粗糙的微观形貌以及疏水的表皮蜡，这种特殊的结构有助于锁住空气，形成超疏水表面，进而防止水将表面润湿。这种超疏水表面可以有效地防止表面被污水污染，并且表面附着的灰尘、杂质也可轻易地被雨水冲刷带走，因此可获得优异的自清洁性能。但对于大众而言，亲疏水表面的形成原理、制备工艺以及应用还是很陌生。由于表面自由能的差异，水滴与固体表面接触时表现出不同的润湿行为<sup>[1]</sup>。在气、液、固三相交界处，气-液与固-液界面张力之间的夹角称为接触角 $\theta$ ，如图1所示。接触角是衡量材料表面润湿性能的一个重要参数，根据经典Young's方程，当液滴形状达到平衡时，存在：

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos\theta$$

式中 $\gamma_{s-g}$ 、 $\gamma_{s-l}$ 、 $\gamma_{l-g}$ 分别为固-气、固-液、液-气间的界面张力。在空气中，根据水滴在水平固体表面接触角的大小可以将固体表面分为亲水、疏水表面。当 $\theta < 90^\circ$ 时，表面为亲水表面，当 $\theta > 90^\circ$ 时，表面为疏水表面<sup>[2]</sup>。虽然Young's方程第一次以数学方程形式提出接触角与表面张力的关系，但其成立的条件是理想光滑表面，对于实际粗糙表面存在诸多局限。为了探究粗糙表面对接触角和表面能的影响，Wenzel和Cassie相继提出Wenzel模型和Cassie模型，这对进一步深化理解不同的表面结构与润湿性能之间的相互关系提供了理论支撑。

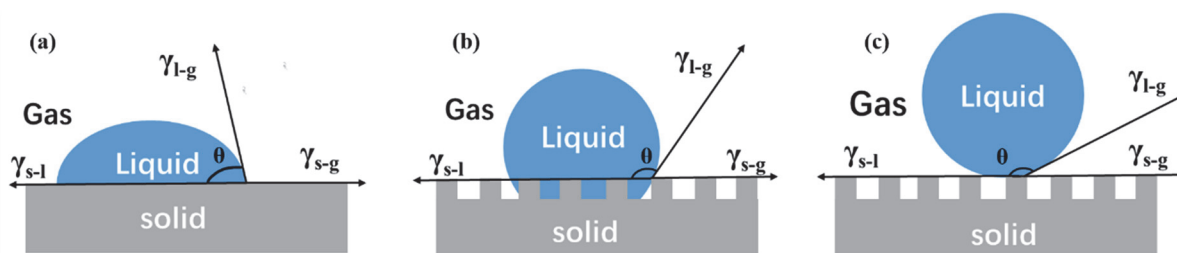


图1 表面润湿性经典理论

(a) Young模型；(b) Wenzel模型；(c) Cassie模型

受自然界亲/疏水表面的启发，以此为基础的应用也越来越广泛，可涵盖航天军工、交通工具、生物医疗、日用纺织品等各个方面。近几年，研究人员以金属、玻璃、织物、水泥等材料为基底，开发出诸多种表面改性方法，制备出满足不同需求的亲/疏水涂层。常见的亲疏水涂层的构筑方法有物理涂覆法、化学接枝法<sup>[3]</sup>等，不同的制备方法既有各自独特的优势，又有各自的不足。本文从实验角度和实际情况出发，利用化学接枝法在两种基材上分别接枝亲水化合物和疏水化合物来构筑亲/疏水表面，通过“隐性图案显示”和“油水分离”这两个趣味性强、观赏性佳的实验，直观地为人们科普了亲/疏水表面及其生活应用。

## 2 实验部分

本科普实验的原理简单，材料易得，操作安全，对环境设备的要求不高，很容易在实验室开展，也可以针对社会大众进行现场演示。

### 2.1 实验原理

本科普实验以载玻片为基材，在其表面以化学接枝法构筑疏水涂层，以展示“隐性图案显示”技术；以聚丙烯(PP)无纺布为基材，在其表面以化学接枝法构筑亲水涂层，以展示“油水分离”技术，其具体实验原理如下。

#### 2.1.1 化学接枝法构筑疏水涂层以及“隐性图案显示”原理

氟硅烷偶联剂是一类具有低表面能的化合物，常用于对不同的基材表面进行修饰来构筑疏水表

面。本实验选择将十七氟癸基三甲氧基硅烷偶联剂(FAS-17)通过紫外光辐射接枝在载玻片上来制备疏水涂层，其机理如图2A所示。通过 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液对载玻片表面进行氧化处理，活化载玻片表面上的羟基基团。以乙醇作为溶剂，FAS-17作为改性剂， $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)作为光敏剂，将该混合溶液涂覆于上述活化的载玻片上，在紫外光的辐照下，光敏剂DMF中的羰基吸收紫外光并导致DMF分子发生光解， $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 生成了更强的碱 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ，进而催化了偶联剂在载玻片表面的偶联反应<sup>[4]</sup>，使FAS-17硅烷偶联剂分子可以快速地与羟基反应，键接到载玻片表面，从而实现对接玻片表面的疏水改性。

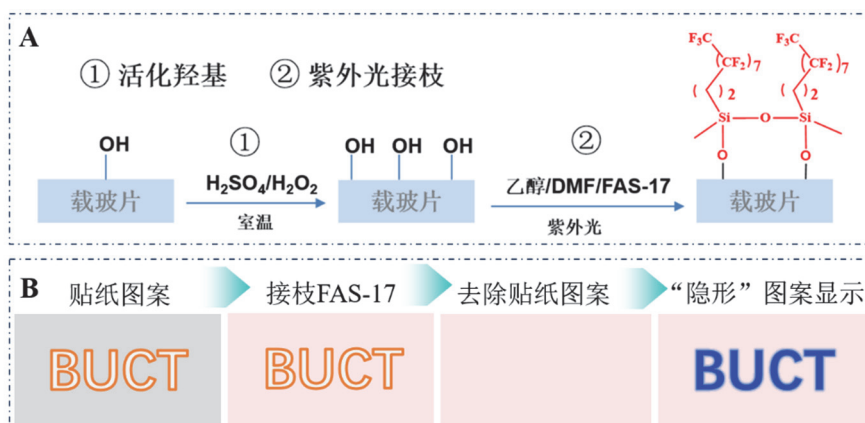


图2 (A) 载玻片表面化学接枝十七氟癸基三甲氧基硅烷偶联剂示意图；(B) 隐形图案制作过程及显示示意图

“隐形图案显示”原理：隐形图案显示原理与过程如图2B所示。在活化羟基后的载玻片上贴上事先设计好的贴纸图案，然后在其表面进行光接枝疏水层时，贴了图案的部位反应液无法进入，以及贴纸图案遮挡了紫外光，接枝反应只发生在未被图案覆盖的地方。待接枝反应完成后，撕去贴纸图案，经清洗载玻片表面后，得到与纯载玻片表面无异的图案化载玻片。由于被贴纸图案覆盖的区域没有疏水层，其表面依然具有良好的亲水性，而未被贴纸覆盖的区域接枝了疏水层，其表面具有疏水性。将水性墨水涂覆在该载玻片表面后，水性墨水在亲水区域迅速铺展开，在疏水区域由于无法润湿疏水表面，从而在亲水区域显示出预先设计好的图案。

### 2.1.2 化学接枝法制备亲水疏油涂层以及油水分离原理

PP无纺布由于具有较大的孔径，不能实现良好的油水分离。若在PP无纺布上接枝亲水疏油聚合物，可以实现对水的高通量渗透和对油的截留，从而实现油水分离。

本实验中亲水疏油涂层的构筑是通过在PP无纺布上接枝亲水性的聚丙烯酸(PAA)来实现，机理如图3所示。光引发剂二苯甲酮(BP)在紫外光辐照下，处于激发三重态的芳基-酮-芳基类化合物，键连的 $\text{CO}$ -芳基键能量太高，吸收的紫外光能量无法将键断裂。取而代之，激发的 $n-\pi^*$ 三重态发生了夺氢过程<sup>[5]</sup>，夺取聚合物基材中的 $\text{H}$ 原子，形成表面碳自由基，引发丙烯酸(AA)单体中的不饱和双键

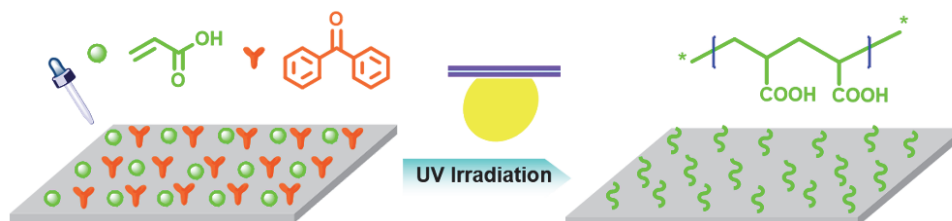


图3 PP无纺布上接枝亲水疏油的聚丙烯酸示意图

在表面的接枝聚合。

## 2.2 试剂或材料

实验所需主要试剂与材料如表1所示。

表1 实验所需试剂与材料

| 试剂与材料                   | 规格            | 厂家           |
|-------------------------|---------------|--------------|
| 二苯甲酮(BP)                | 98%           | 北京化工厂        |
| 十七氟癸基三甲氧基硅烷偶联剂(FAS-17)  | 98.0%         | 上海阿拉丁试剂公司    |
| 过氧化氢                    | 30%           | 北京国药集团       |
| 硫酸                      | 98.0%         | 北京化工厂        |
| 丙烯酸                     | 99.0          | 北京化工厂        |
| 乙醇                      | 99.0          | 天津福晨化工       |
| 四氢呋喃(THF)               | 99.5%         | 北京化工厂        |
| 丙酮                      | 99.0          | 天津福晨化工       |
| <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF) | 99.0          | 天津福晨化工       |
| PP无纺布                   | —             | 深圳市龙岗区坂田金鑫纱窗 |
| 石油醚                     | 99.0%         | 北京化工厂        |
| 红色显影液                   | 醇溶性           | 自制           |
| 蓝色显影液                   | 醇溶性           | 自制           |
| 黑色水性墨水                  | 水溶性           | 市售           |
| 石英玻璃片                   | 2 mm × 100 mm | 宜兴市新屹仪器有限公司  |
| 载玻片                     | 76 mm × 26 mm | 帆船载玻片        |
| 紫外线发生器                  | CEL-LAM 500   | 北京中教金源科技有限公司 |
| 超声清洗机                   | KQ-400KDE     | 昆山市超声仪器有限公司  |

## 2.3 仪器和表征方法

接触角是衡量材料表面润湿性能的重要参数。本实验利用接触角测量仪(OCA-20, 德国Dataphysics)来表征制作出的疏水涂层表面的接触角大小。具体测试过程为: 将2  $\mu\text{L}$ 的水滴通过针头与被测载玻片表面碰触, 使其转移到载玻片表面, 静置3 s后用仪器的电荷耦合元件(CCD)相机获取水滴在载玻片表面的图像, 利用仪器的测量软件计算出接触角的大小。每个载玻片表面随机取5个点进行测量, 取5次测量的平均值<sup>[6]</sup>。用傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS 870, 美国Thermo Fisher)对接枝PAA前后的PP无纺布进行红外光谱表征, 采用ATR模式, 在500–4000  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内进行扫描, 获得红外光谱图。油水分离实验具体表征为: 将接枝了PAA的PP无纺布固定在两个25 mL垂直分离器中, 用于石油醚和水混合物的分离测试。

## 2.4 科普实验准备

### 2.4.1 化学接枝法制作疏水涂层

活化载玻片表面羟基: 用量筒1量取30 mL 30%的过氧化氢溶液倒入烧杯A中, 用量筒2量取90 mL浓硫酸, 将烧杯A放置在5  $^{\circ}\text{C}$ 的冰水浴中, 在搅拌下将量筒2中的浓硫酸缓慢滴加到烧杯A中, 滴加完后继续搅拌至无气泡产生; 然后将载玻片放入该混合溶液中, 用保鲜膜封口, 浸泡12 h。待浸泡完毕, 用镊子取出载玻片后先用大量自来水冲洗载玻片表面残留的溶液, 后用去离子水冲洗, 最后用滤纸擦干载玻片表面残留的水分备用。

接枝FAS-17: 在取样瓶中称取0.14 g FAS-17, 加入105  $\mu\text{L}$  DMF和3.16 mL乙醇, 摇匀后得到反

应液溶液。如图4所示，将事先设计好的贴纸图案背面涂覆压敏胶，贴在活化羟基后的载玻片的中心位置上，按压5 min以确保粘接牢固，然后将载玻片放至石英玻璃片上，用胶头滴管吸取一定量的乙醇/DMF/FAS-17溶液，小心均匀地涂抹在载玻片未被贴纸图案覆盖的区域，将另一块石英玻璃片覆盖在载玻片上，用拇指压住石英玻璃片的中心，使反应液溶液铺展覆盖整块载玻片，并用夹子对称夹住石英玻璃片形成“三明治”结构。紧接着，将其放在紫外灯下辐照反应3 min，取出石英玻璃片待其冷却至室温后，取出载玻片，撕去载玻片上覆盖的贴纸图案，用无水乙醇冲洗表面，最后用蘸有乙醇的棉花擦洗载玻片表面至无明显残留物，得到与纯载玻片表面无异的图案化载玻片。

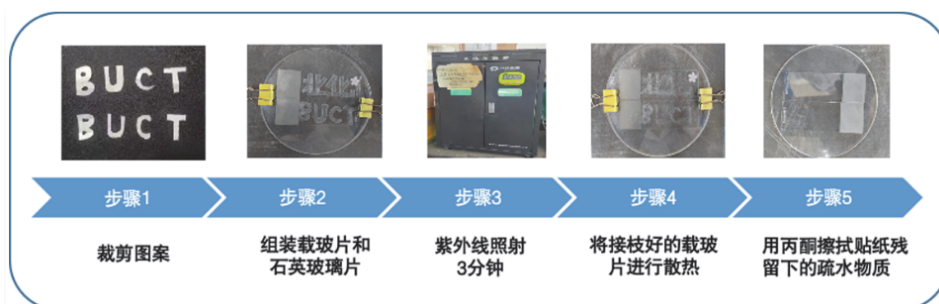


图4 图案化载玻片的操作流程图

### 2.4.2 化学接枝法在PP无纺布表面制备亲水疏油涂层

将8 mL丙酮、2 g丙烯酸和0.005 g二苯甲酮置于容积为20 mL的玻璃取样品中，摇匀后得到反应液溶液。如图5所示，将PP无纺布剪切成4 cm × 4 cm的正方形样片，将这些样片浸泡在盛有无水乙醇的烧杯里，超声清洗10 min。将清洗干净的PP无纺布置于60 °C的烘箱中烘干至恒重，然后取出放在石英玻璃片上，在其表面均匀涂抹反应液溶液，用另一块石英玻璃片将PP无纺布覆盖住，并用夹子对称夹住石英玻璃片形成类似“三明治”结构，将其放在紫外灯下辐照反应4 min，取出石英玻璃片，待其冷却至室温后，将接枝了PAA的PP无纺布浸泡在装有去离子水的烧杯中，用超声波清洗机清洗10 min，小心地除去PP无纺布外层的胶状物，再更换烧杯中的去离子水，重复上述实验操作，清洗至PP外层不再光滑粘稠为止。

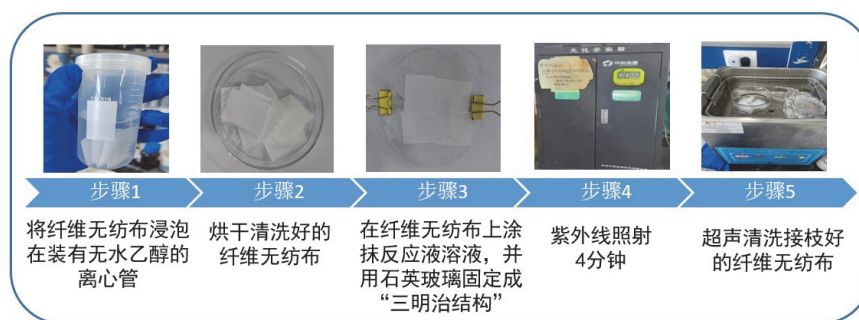


图5 化学接枝法在PP无纺布表面制备亲水疏油涂层的流程

## 3 科普展示

### 3.1 结构与性能

图6A是接枝FAS-17前后载玻片表面水的接触角，可以看出在载玻片上接枝FAS-17后，水在其表面的接触角由原来的亲水(37°)变成了疏水(123°)，表明FAS-17成功地接枝到载玻片表面。图6B是PP无纺布上接枝了PAA前后的红外谱图，在1740  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了明显的来自于羧基中C=O的特征峰，证

明了PAA的成功接枝；进一步，图6C展示了水滴在纯PP无纺布和接枝PAA后PP无纺布上接触角的变化，由91°降低至13°，证明接枝PAA极大地改善了水在PP无纺布表面的润湿性。

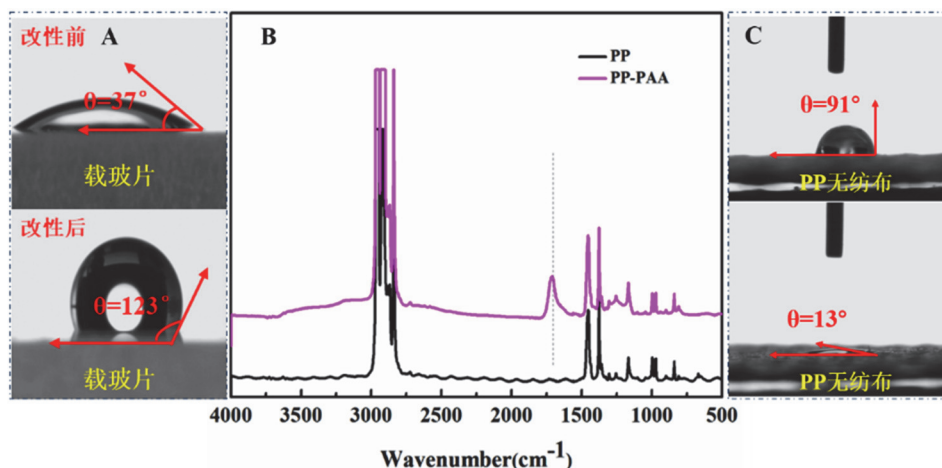


图6 (A) 载玻片表面接枝FAS-17前后的水接触角变化；(B) PP无纺布表面接枝PAA前后的红外谱图；(C) PP无纺布表面接枝PAA前后的水接触角变化

## 3.2 展示方案

### 3.2.1 隐性图案显示的科普实验

儿童趣味文具隐形笔因可以让无色透明的图案在紫光灯照射下清晰地呈现而广受大众的喜爱。受隐形笔隐性显形的启发，我们设计出动手类DIY隐性图案显示的科普实验，其“隐性图案显示”的原理及其制作过程如前所述，在此不再赘述。在隐形图案显示之前，需要配制显影液，为显示色彩的多样性，选用油红/无水乙醇配制的红色溶液、亚甲基蓝/无水乙醇配制的蓝色溶液和市售的黑色水性墨水作为本科普及实验的显影液。配制红色显影液时，将0.05 g油红加入到容积为20 mL的玻璃取样瓶中，然后量取10 mL无水乙醇并转移到上述玻璃取样瓶中，拧紧盖子并摇匀至油红完全溶解，得到红色显影液。同样，蓝色显影液的配制过程和红色显影液的类似。在展示隐性图案显示时，将含有“北化”“BUCT”“开心”“花”“松树”“小猫”“鱼”等图案化的载玻片呈45°角斜放在平整的桌面上，然后用胶头滴管将显影液从载玻片的顶端淋下。由于载玻片上未图案化的区域是疏水的，显影液无法润湿其表面而迅速滚落，而图案化部分由于是亲水的，显影液则能够迅速铺展。这样，短时间内在透明的载玻片上清晰完整地呈现预先DIY的图案，整个过程如同在变魔术一般奇幻，所得结果如图7所示。

### 3.2.2 油水分离的科普实验

将干燥的PP无纺布用去离子水润湿，夹在两根垂直分离器之间并通过夹子固定，然后将分离器用双顶丝和烧瓶夹固定在铁架台上并保持竖直，如图8所示。将石油醚和水按体积比1:1混合，为便于观察，在石油醚中加入少许油红使其呈现红色，然后将该混合溶液从垂直分离器上方口倒入，水迅速润湿PP无纺布表面，进而高通量地从垂直分离器下方流出，而石油醚则会停留在PP无纺布上方。用洗耳球在垂直分离器上方口增大石油醚表面压强，发现石油醚仍未穿过PP无纺布流出。实验结束后拆下装置，取出PP无纺布，PP无纺布仍为白色无污染，展现出了亲水疏油改性的PP无纺布优异的油水分离效果。

## 3.3 互动方案

自然界中广泛存在亲/疏水现象，但大部分非化学专业的人对亲/疏水表面形成原理及其应用还是很陌生。面向非化学专业大学生及社会大众等不同知识储备的人群开展隐性图案显示和油水分离

的科普实验，受众人群广泛，趣味性强，可以激发他们对化学的热情和兴趣，培养创新探索思维。具体的互动方案如下。

### 3.3.1 面向非化学专业的大学生

作为大学生，具备了相对全面的知识体系和认知能力，也具有更多实践的机会，更需创新训练。因此，我们可以设计操作难度较大的“隐性图案显示”实验，参与从亲疏水表面制作和隐性图案显示的整个过程，主要目的是让他们在参与实验操作中直观认识物理化学所讲述的亲/疏水涂层的界面现象和形成原理。

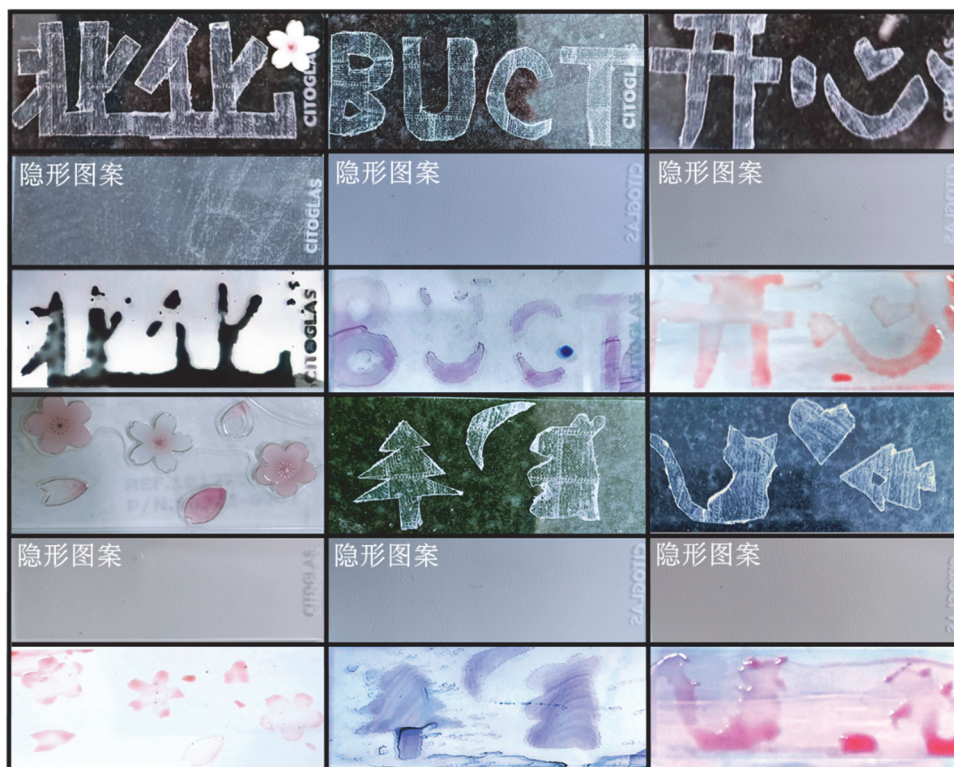


图7 DIY不同形状的隐性图案显示成品展示

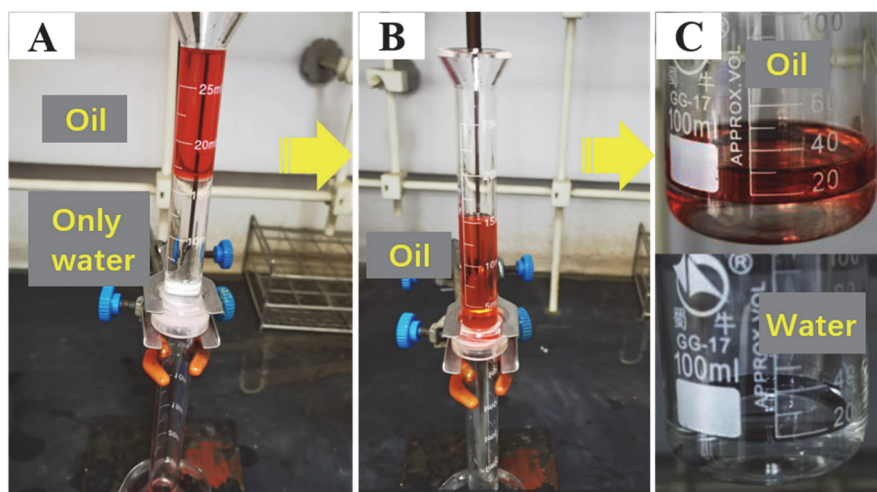


图8 油水分离实验仪器安装和油水分离截留结果

(A) 刚倒入垂直分离器中的石油醚/水混合物；(B) 截留在垂直分离器上方的石油醚；(C) 分离出的石油醚和水

### 3.3.2 面向社会大众

对于化学基础较为薄弱的社会大众，我们设计操作难度较小的“油水分离”实验，主要目的是向公众科普亲/疏水表面在生活中的应用，并解答他们对生活中与亲/疏水现象相关的问题，从而激发他们对化学的学习兴趣。

## 4 结语

基于水滴与不同性能的固体表面接触时会呈现出不同润湿行为的实验原理，本实验采用表面改性的方式制作亲/疏水涂层，根据亲/疏水涂层的应用自主设计了两种简单、有趣的科普实验。互动过程中，非化学专业本科生可以通过亲手制作隐性图案显示，直观认识物理化学所讲述的亲/疏水涂层的界面现象；社会大众可以通过简单易行的油水分离实验，拓展对亲/疏水涂层的生活应用。本实验方法简单、现象明显、观赏性强、兼具科学性与艺术性，是一个值得推广的化学科普项目。

## 5 特点/特色/创新性声明

- (1) 用简单易行的方式，清晰阐释界面润湿过程以及亲/疏水涂层的应用。
- (2) 自主设计隐性图案显形实验方案，实验效果明显，更具有趣味性。
- (3) 结合物理化学、有机化学、材料化学等学科知识，实现实验综合性。

### 参 考 文 献

- [1] 刘晓真, 张泰, 肖长发. 化工进展, **2020**, *39* (11), 4516.
- [2] 闫德峰, 刘子艾, 潘维浩, 赵丹阳, 宋金龙. 表面技术, **2021**, No. 5, 1.
- [3] 王浩博, 李传强. 中国材料进展, **2022**, *41* (8), 635.
- [4] Cao, X. L.; Zhang, T.; Deng, J. Y.; Jiang, L.; Yang, W. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 494.
- [5] Han, C. C.; Zhang, X. H.; Chen, D.; Ma, Y. H.; Zhao, C. W.; Yang, W. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 48990.
- [6] 张欣, 黄鸿亮, 董海英, 叶佳意, 王贺兰, 张平. 玻璃搪瓷与眼镜, **2022**, No. 11, 17.