

神奇的表面化学——油水分离膜的制备及应用

马兰*, 何彩露, 刘子琪, 杨耀涵, 明清霞, 罗雪, 何天凤, 张李云*

西华大学理学院, 成都 610039

摘要: 日常生活中的表面化学应用无处不在, 从“荷叶效应”的自然现象, 到特种工业制品的防水、防冻, 抗污等性能, 这看似生活化、简单的现象背后却蕴含着鲜为人知的表面原理。本实验通过在熔喷布膜表面层层自组装沉积植物多酚——单宁酸(TA)和铁离子Fe(III)配位化合物使其形成亲水涂层, 再利用高碘酸钠(NaIO₄)氧化儿茶酚基团促进多酚-金属网络在熔喷布膜表面的固定, 进而实现织物从疏水到亲水的改性, 最后利用油水分离装置展示膜的分离效果。实验通过展示材料的改性过程及材料改性前后性能差异, 层层解析其背后蕴含的物理化学本质。此科普实验所用试剂绿色、操作简单、观赏性及互动性强、改性后的膜具有可循环利用的优势。在面向不同阶段的科普对象时我们采用梯度科普, 深入浅出地讲解现象背后蕴含的原理和本质, 让公众在获得知识的同时感受到表面化学的神奇和化学之美。该实验不仅可以用于科普实验也可以用于课堂教学, 并且具有优异的应用前景。

关键词: 表面化学; 润湿反转; 膜材料; 多酚-金属配合物; 油水分离

中图分类号: G64; O6

Magical Surface Chemistry: Fabrication and Application of Oil-Water Separation Membranes

Lan Ma*, Cailu He, Ziqi Liu, Yaohan Yang, Qingxia Ming, Xue Luo, Tianfeng He, Liyun Zhang*

School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China.

Abstract: Surface chemistry permeates various aspects of our daily lives, from the natural phenomenon of the “lotus leaf effect” to the functionalities of specialized industrial products like waterproofing, anti-freezing, and anti-fouling coatings. While these phenomena may seem commonplace and straightforward, they harbor intricate principles of interfacial science. In this experiment, we employ a layer-by-layer self-assembly technique to deposit a hydrophilic coating composed of plant polyphenol tannic acid (TA) and iron (Fe(III)) coordination complex onto the surface of a melt-blown fabric membrane. Subsequent oxidation of catechol groups using sodium periodate (NaIO₄) facilitates the fixation of the polyphenol-metal coordination complex network at the fabric interface, thereby achieving a transition from hydrophobic to hydrophilic modification. Finally, we demonstrate the efficacy of the modified melt-blown fabric membrane in oil-water separation processes. Through this endeavor, we not only showcase the modification process of materials and the resulting property alterations but also delve into the underlying physical and chemical principles layer by layer. The reagents utilized in this educational experiment are environmentally friendly, facilitating simple operation, offering aesthetic appeal, and encouraging interaction. Moreover, the modified membrane boasts recyclability advantages. Employing a gradient approach to science communication, we elucidate the principles and essence behind these phenomena in a comprehensible manner, enabling the public to appreciate the magic and beauty of surface chemistry while acquiring knowledge. This experiment holds promise not only for popular science dissemination and classroom teaching but also for its excellent application prospects.

收稿: 2023-11-14; 录用: 2024-01-08; 网络发表: 2024-03-28

*通讯作者, Emails: malan2018@mail.xhu.edu.cn (马兰); 0120220029@mail.xhu.edu.cn (张李云)

基金资助: 2022年西华大学人才引进项目课题(Z222050); 四川省科技厅省院省校合作项目(2022YFSY0021)

Key Words: Surface chemistry; Wetting inversion; Membrane materials; Metal-polyphenol coordination complex; Oil/water separation

在石油的开采、加工、运输过程中,大量的油类污染物被排放到生态环境中,造成环境污染。目前,常规的含油废水处理如物理沉降、过滤,生物活性污泥、氧化塘等,但是以上方法均存在效率低、二次污染、应用范围窄等缺点。为了进一步提高其分离效率,一种新的分离方法应该被发展。众所周知,油和水具有不同的界面性能,表现出互不相容的特点。利用构造超亲水或超疏油的分离界面,可达到选择性地允许其中一种液体通过,另一种液体被阻隔,最终达到除油或除水的目的^[1]。因此,我们利用界面-润湿性的原理实现油水分离让公众直观地感受化学的作用及化学之美。

在日常生活中,我们能够观察到许多生物的润湿性表面现象,如荷叶依靠抗润湿实现“出淤泥而不染”,鱼类依靠对水的超润湿在海洋中实现自由徜徉等等现象(图1)。为了揭示这些奇妙的生物现象,科学家们通过现代分析技术发现荷叶和鱼类表面的润湿性主要由其微纳结构和表面化学成分来实现^[2],为了进一步阐述这些现象背后所蕴含的原理,我们将介绍界面化学-润湿性的内容。

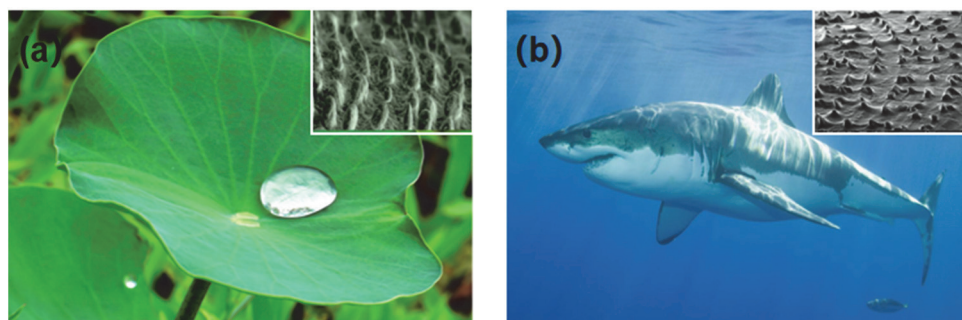


图1 (a) 荷叶效应; (b) 在水里游动的鱼

对于润湿,通俗来讲是表面上的一种流体被另一种与之不相溶流体取代的过程,固体的表面润湿性是指液体在固体表面铺展的能力或倾向,主要由表面的物理微观形貌和化学成分共同决定^[3,4]。固体表面的液体润湿性通常用接触角 θ 来表征。接触角由固体的表面能所决定,是在固、液、气三相的交界处,气液相之间的界面切线与固液交界面的夹角。对于理想的固体表面(材料组成均匀、平整光滑,无外力作用)的接触角可以用杨氏方程来表示,如式(1),式中 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 分别代表固/气、固/液、液/气之间的界面张力。通常将 $\theta=90^\circ$ 作为衡量固体表面润湿性能的判断依据,以水为例,当 $\theta \leq 10^\circ$ (接近 0°)时,水在表面上完全铺展开,该材料具有超亲水特性;当 $10^\circ < \theta \leq 90^\circ$ 时,呈现一定角度,该表面呈现亲水特性;当 $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ 时,说明该材料不能被水润湿,是疏水型材料; $\theta > 150^\circ$ 时,说明该材料是超疏水材料^[3] (图2)。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

在本科普实验中,选用具有疏水性能的熔喷布(Melt-blown fabric, MBF)作为分离基材,利用单宁酸(TA) (一种植物多酚,成本低、无毒),与 Fe^{3+} 发生配位反应,利用非共价作用力(疏水作用、氢键、分子间作用力)沉积在熔喷布上形成多酚-金属配合物涂层,再利用 NaIO_4 对多酚结构的氧化和降解,促使涂层的稳定并产生大量亲水性羧基,从而得到超亲水的分离表面。最后利用傅里叶变换衰减红外光谱仪和接触角测量仪对分离膜进行表征。为了进一步展示表面化学之美,我们利用膜的不同润湿性对水和油的选择性通过的有趣现象,最终实现让大众感受表面之美,了解化学对环境保护的贡献。作为科普实验,在面向不同阶段的科普对象时我们采用梯度科普,深入浅出地讲解现象背后蕴含的原理和本质,让公众在获得知识的同时感受神奇的表面化学和化学之美。

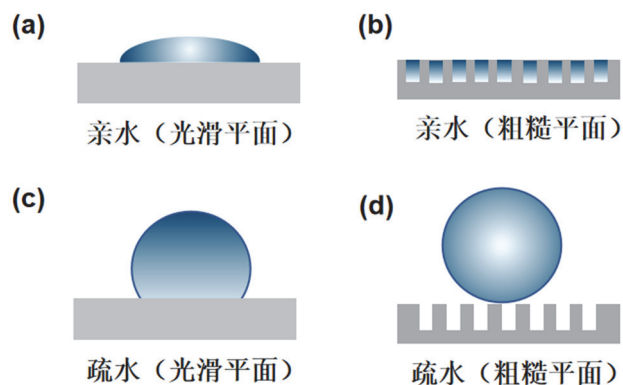


图2 水滴在不同表面上的接触角示意图

1 实验部分

本科普实验原理简单、原料绿色、实验步骤简单、操作安全，易在实验室中进行，也可以针对不同阶段的社会群体进行现场科普展示。

1.1 实验原理

本次实验涉及到的实验原理主要包括多酚-金属离子的配位反应促进涂层的形成以及多酚的氧化反应促进涂层的粘附及亲水化实现。在自然界中，单宁酸是植物多酚的一种，分子结构中有大量的没食子酰基结构。该结构与螃蟹的螯足类似，其与金属铁离子的配位螯合将形成稳定的八面体配合物，最终形成金属-多酚网络结构。同时由于单宁酸对聚合物表面的亲和性，该金属-多酚网络结构可通过非共价相互作用(静电作用，疏水作用和氢键)在无纺布表面发生沉积而形成亲水性涂层^[5,6]。高碘酸钠是一种强氧化剂，其氧化性使得单宁酸分子中的酚部分快速氧化为 o -醌结构，同时促进金属-多酚网络结构快速沉积。另外高碘酸钠的强氧化性也引发 o -醌结构的降解和侧链氧化断裂为金属-多酚网络层引入大量的亲水性羧基官能团，最终将无纺布的疏水表面转化为亲水表面^[7,8]。本项目所涉及到的化学原理见图3。

1.2 实验试剂

本项目所使用的药品信息见表1。

1.3 实验仪器

本项目使用的仪器设备型号见表2。

1.4 材料表征

本项目主要以傅里叶变换衰减红外光谱仪对膜表面官能团的变化进行表征，使用接触角测试仪对改性膜进行润湿性变化测试。

红外(IR)表征：使用傅里叶变换衰减红外光谱仪全反射模式对未的熔喷布膜和改性后的熔喷布膜进行表面官能团分析，扫描范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

润湿性测试：改性前后的熔喷布膜表面润湿性通过接触角测量仪进行表征，每次测试在膜表面取3个位置，得到平均值。

(1) **亲水性测试：**将 $4\text{ }\mu\text{L}$ 水滴接触膜表面，利用高速摄像机记录水滴接触到铺展的过程，选取接触后 40 ms 的接触角作为空气中水接触角，当接触角变为 0° 时，记为铺展时间。

(2) **水下疏油性测试：**使用双面胶将膜固定在玻璃片上放入一个比色皿中，随后使用 $4\text{ }\mu\text{L}$ 的油接触膜表面，得到膜的水下油接触角。**膜的动态抗油附着测试：**将安装膜的载物台向上移动，膜充分接触油滴，然后载物台向下移动，观察油滴是否与膜表面发生脱离。若油滴形状在发生较小形变下脱离膜表面，则说明膜具有较强的抗油附着能力。反之，表面上发生粘附现象意味着膜表面抗油污能力弱。

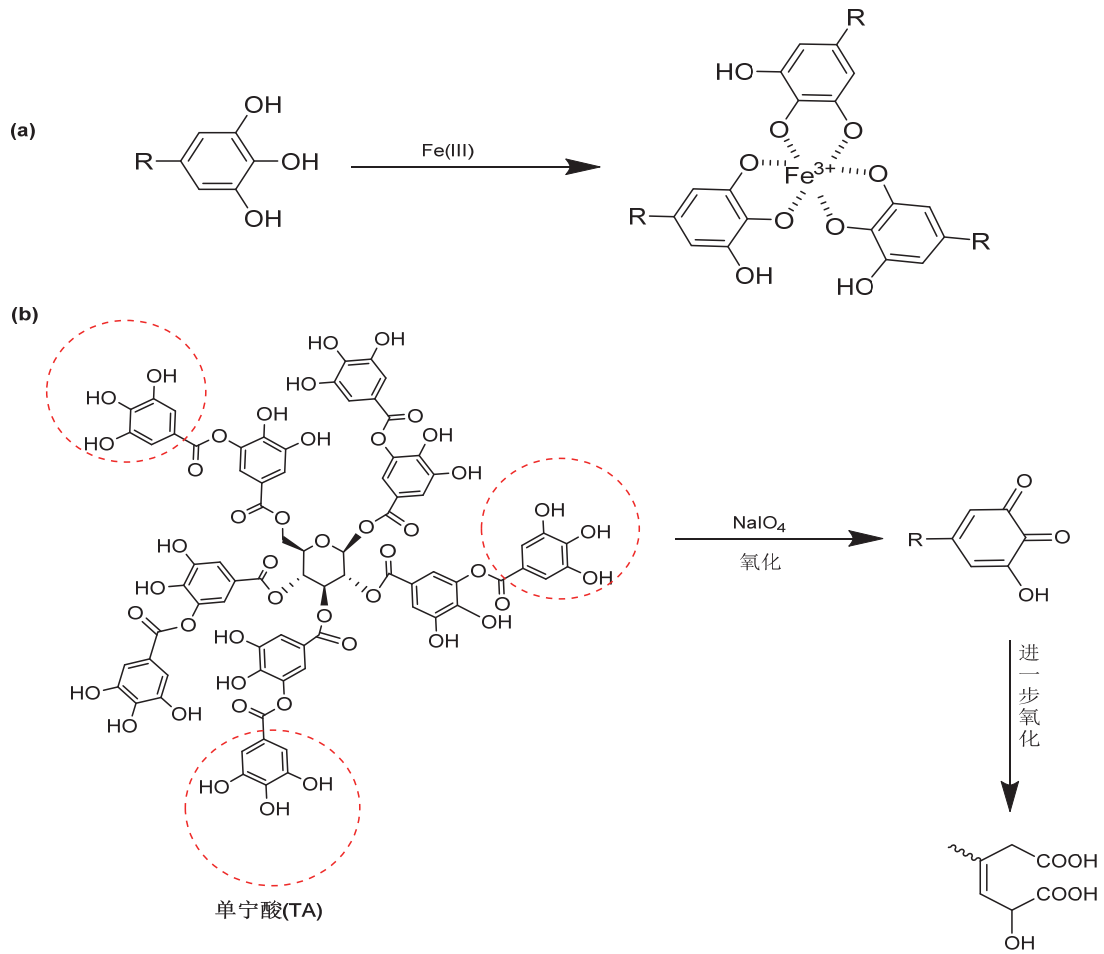


图3 (a) 邻苯多酚-金属配位作用示意图; (b) 单宁酸在NaIO₄溶液中的氧化过程

表1 实验试剂表

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
熔喷布	-	-	江西东钜实业有限公司
单宁酸	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆	AR	上海阿拉丁有限公司
高碘酸钠	NaIO ₄	AR	成都市科隆化学制品有限公司
三氯化铁, 六水	FeCl ₃ ·6H ₂ O	AR	成都市科隆化学制品有限公司
亚甲基蓝	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·3H ₂ O	AR	成都市科隆化学制品有限公司
食用油	-	-	南海油脂工业(赤湾)有限公司
乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	成都市科隆化学制品有限公司

表2 实验仪器信息

仪器名称	型号	生产厂家
分析天平	BT224S	北京赛多利仪器系统有限公司
干燥箱	DHG-9145A	上海一恒科学仪器有限公司
接触角测量仪	SDC-350	东莞晟鼎精密仪器有限公司
傅里叶变换衰减红外光谱仪	SENSOR 27	Bruker Corporation, Germany

1.5 结果与讨论

1.5.1 配位化学与TA的氧化反应表征

本实验的实验原理为多酚的氧化反应及多酚与金属离子的配位反应。图4a展示了单宁酸氧化反应和与金属离子配位反应的变化。当无色的高碘酸钠逐渐滴入单宁酸，浅黄色单宁酸溶液颜色开始加深，迅速氧化。随后，当 Fe^{3+} 加入氧化的单宁酸溶液中，肉眼可见的黑色络合物析出，随着金属离子更多的加入，最终溶液底部出现不溶的大分子，可以判定为多酚-金属大分子结构的生成。另外，紫外-可见分光光度计表征了不同溶液物质的变化情况(图4b)。对于纯的单宁酸溶液，在211、278和308 nm附近出现明显的苯和多酚的特征吸收峰。作为对比，当加入高碘酸钠后，370 nm附近出现了邻苯多酚氧化的邻苯多醌结构特征峰。同样地，当进一步加入 Fe^{3+} ，278 nm和308 nm附近吸收峰消失，暗示配位反应对多酚结构的占据，同时，吸收曲线出现上移，证实不溶的多酚-金属大分子的形成^[9,10]。

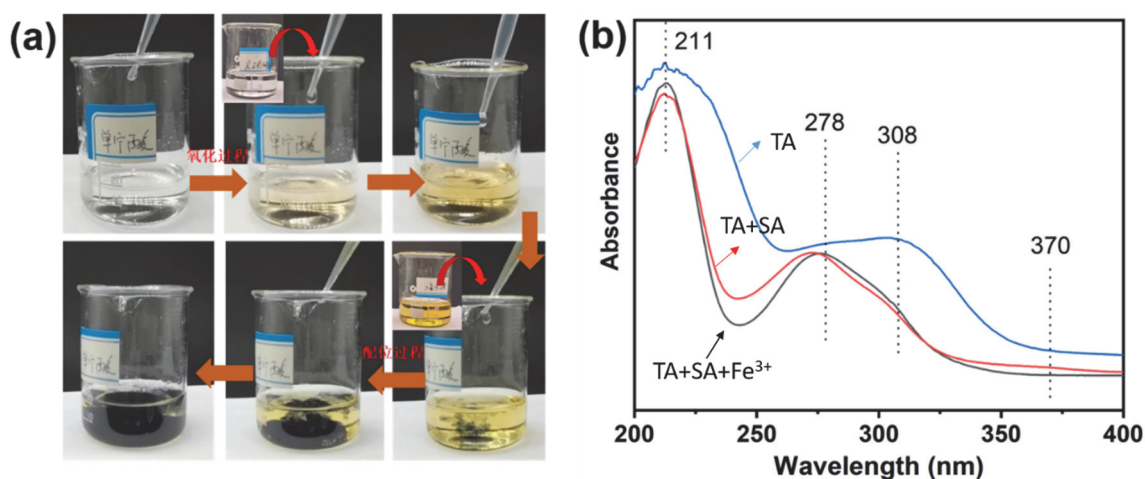


图4 (a) 单宁酸氧化反应现象及氧化单宁酸与 Fe^{3+} 配位反应现象；
(b) 单宁酸氧化和配位过程中的紫外-可见吸收光谱

1.5.2 熔喷布的改性步骤

本实验的改性思路见图5，为了获得高效稳定的超亲水/水下超疏油膜布，本实验采用层层自组装技术和贻贝化学氧化固定的化学原理对熔喷布膜表面进行改性，最终在熔喷布表面得到金属-多酚复合物涂层。具体实验步骤如下：首先取裁剪后的熔喷布膜(3 cm × 3 cm)，将其浸泡于无水乙醇溶液中对膜进行活化处理。随后将取出的熔喷布膜浸泡于单宁酸溶液(约 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 50 mL)中1 min，使得单宁酸分子在分子间作用力下附着在膜表面，随即取出，用滤纸吸干表面的溶液，随后浸泡于 FeCl_3 溶液($20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 50 mL)中1 min，完成多酚-金属的配位反应，得到TA-Fe(III)一次改性的膜材料，重复此步骤循环10次，便可得到多层的多酚-金属复合物改性的膜材料，取出熔喷布。最后浸泡于 NaIO_4 溶液(约 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 50 mL)中1 min，待多酚进一步氧化，使得复合物在膜表面得到进一步加固。取出，放入纯水清洗去除游离的配合物，最后放入 60°C 的烘箱中干燥15 min，得到改性后的熔喷布膜。

1.5.3 熔喷布表面成分表征

为了验证膜改性后表面的结构化学组分，我们利用FT-IR谱图对NWF, NWF/TA, NWF/TA-Fe(III)和NWF/TA-Fe(III)-SP表面官能团进行分析。如图6所示，对于原始NWF膜材料，当TA吸附到膜表面后， 3300 、 1718 、 1625 cm^{-1} 开始出现一个属于 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰。同时随着Fe(III)的引入， 758 cm^{-1} 开始出现属于 $\text{Fe}-\text{O}$ 的吸收峰，证明TA-Fe(III)配合物的形成，当进行层层自组装后及随后的多酚氧化

固定反应后，此时明显地观察到在NWF/TA-Fe(III)-SP膜表面上，3200–3400、1718和1625 cm^{-1} 处归属于–COOH的–OH和C=O的特征峰得到了极大加强，证实改性之后膜中的–OH含量大幅度增加，这一结果验证了本实验方案实现了膜表面亲水涂层的赋予^[7]，同时，在765 cm^{-1} 位置上归属于F–O的吸收峰也同步加强，这些吸收峰都证明了多酚-金属复合涂层在膜表面的形成。另外，在2900 cm^{-1} 附近的归属于原始膜的吸收峰强度出现了减弱现象，也证实膜表面多酚-金属复合层的有效涂覆，这些结果都证实了本次膜表面改性实验的成功。

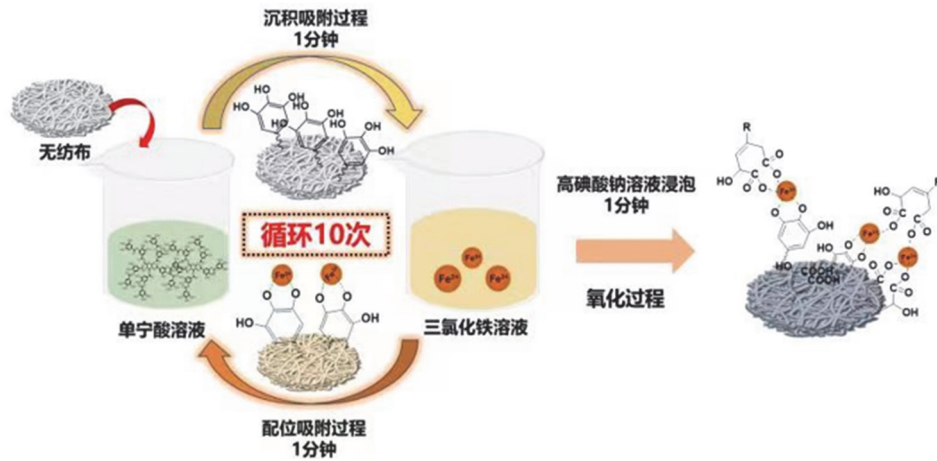


图5 改性的思路及流程图

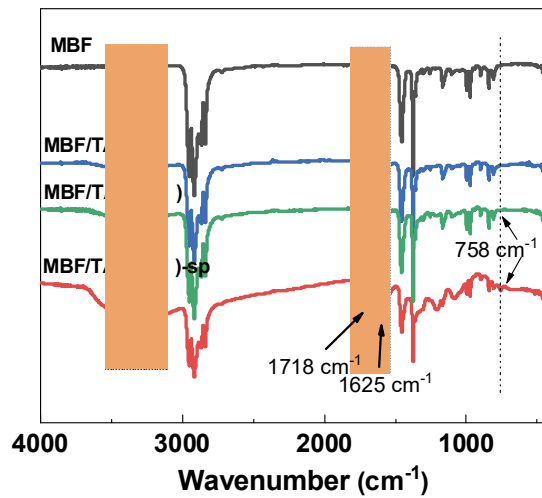


图6 膜改性前后红外光谱图

1.5.4 熔喷布的表面润湿性分析

图7a1–a3是未经处理的熔喷布样品润湿性展示。由图所示，水滴在膜布上形成圆润的水珠，几乎未润湿熔喷布表面。同时，空气中水与膜布的接触角约为152.8°，表明未经处理的熔喷布膜具有超疏水性表面，图7a3为熔喷布膜在水下油润湿现象，油与膜接触随即铺展现象，油的接触角接近0°，这表明改性前熔喷布具有水下超亲油性。相反，当水在接触到改性后的熔喷布表面后，水滴在200 ms内发生铺展润湿，接触角接近0°(图7b2)，表明改性后的膜表面为亲水性表面，同时在水中，油液在改性熔喷布表面形成圆润的油滴，无铺展现象发生，此时形成的油接触角约为159.2°，这表明改性后的熔喷布具有水下超疏油性。另外，图8展示了在空气中的水滴和水中的油滴分别接触到熔喷布和

改性熔喷布表面的动态接触角变化。可以看出，在改性前后，熔喷布表面水滴和油滴的形状的差异出现了明显的变化，展现出熔喷布表面润湿性反转的现象。最重要的是，改性后的熔喷布在水下油动态粘附实验中，油滴对膜表面展现出低的附着现象。

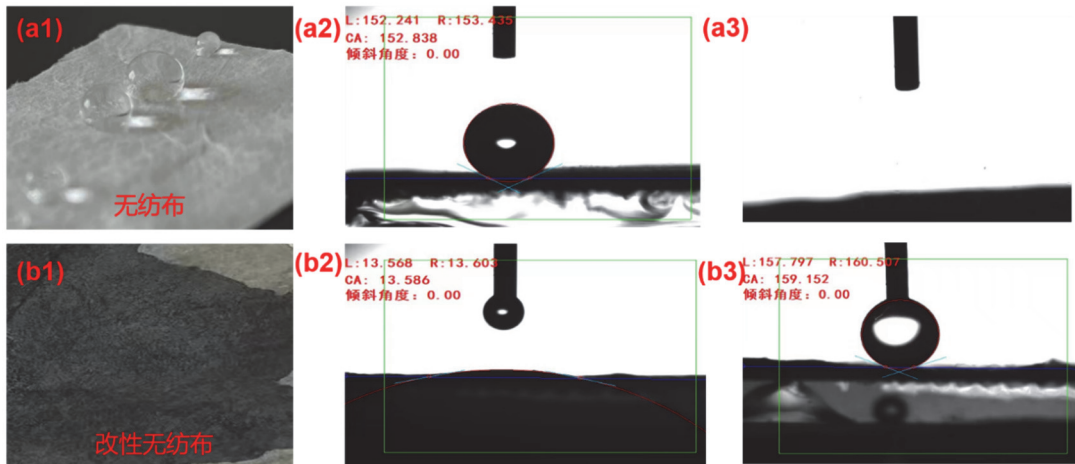


图7 膜改性前后的接触角评价结果

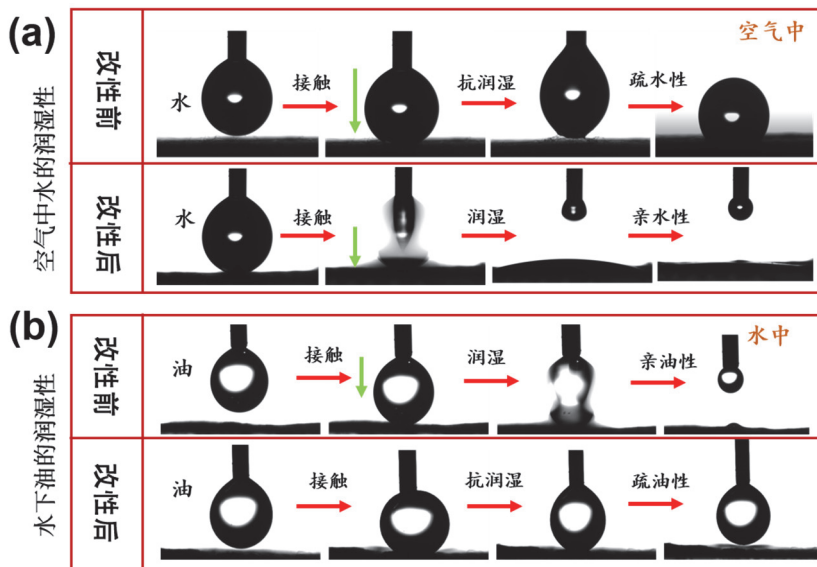


图8 熔喷布改性前后润湿性变化动态展示图

1.5.5 熔喷布的油水分离测试

本实验对熔喷布进行表面改性，使其由超疏水性/水下超亲油转变为超亲水性/水下超亲油性质。本实验利用实验结果的差异(阻水-通油到阻油-通水的转变)，对其进行油水选择性分离，让公众感受表面化学之美。具体的性能测试步骤如下：将改性前后的熔喷布固定于油水分离器上，向其倒入油水混合液(蓝色为水层，红色为油层)。首先是观察阻水-通油的实验现象将未改性的熔喷布膜固定于油水分离器上，倒入油水混合液，观察阻水-通油的实验现象(图9)。结果表明，在接触油水混合物过程中，水相明显无法通过熔喷布，而红色的油相无阻碍通过熔喷布膜流入接收烧杯中。同样的，当换成改性熔喷布，结果也发生了反转：蓝色的水相无阻碍通过改性后的熔喷布膜流入接收烧杯中，而红色油相未通过熔喷布(图10)。

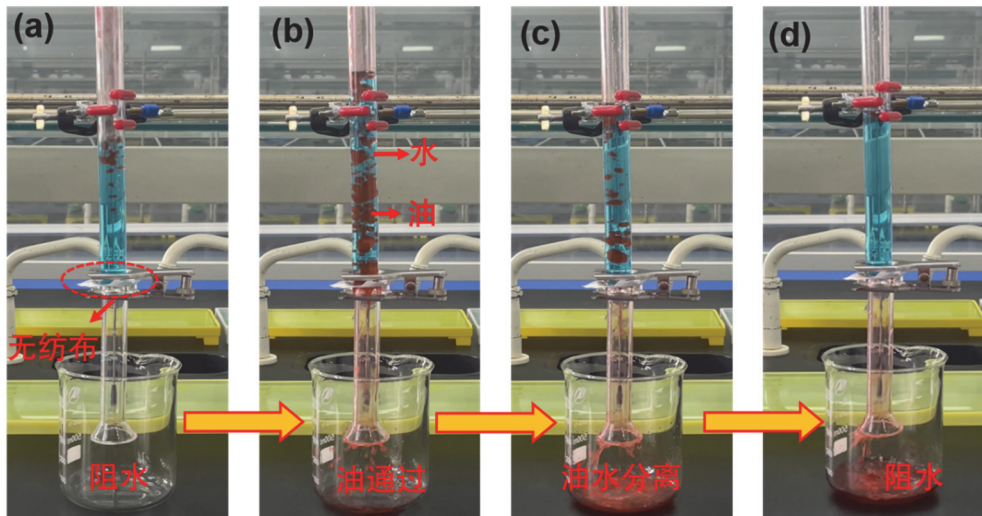


图9 熔喷布改性前的阻水-过油式分离效果

电子版为彩图

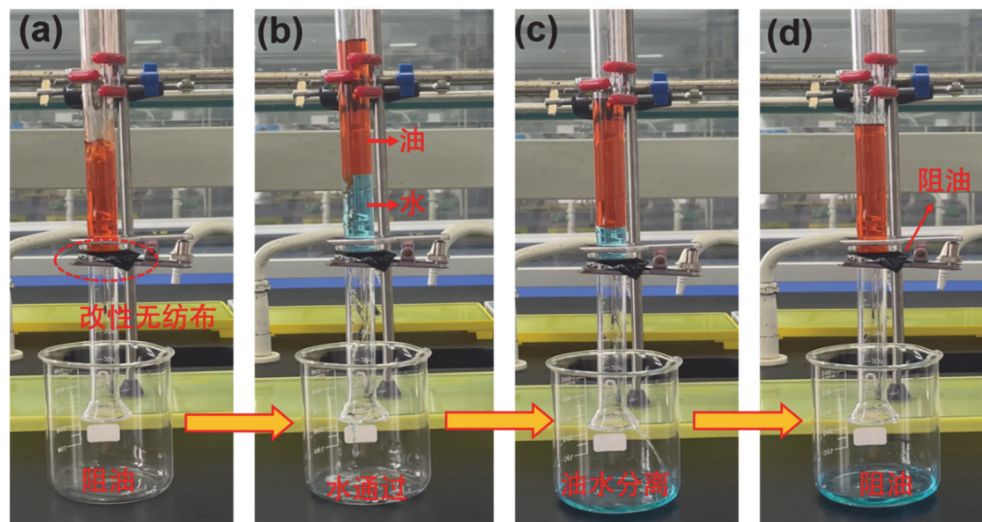


图10 改性后熔喷布的阻油-过水式分离效果

电子版为彩图

2 科普展示及方案

2.1 线下科普展示

在校园广场举办“神奇的表面化学——油水分离的制备及应用”主题科普活动，让科普知识在大学生校园传播(图11a和11b)。

联合西华大学附属实验小学举行“神奇的表面化学——油水分离的制备及应用”主题科普活动，将科普带入小学课堂，充分激发小朋友们的探索精神和对化学的喜爱，让其感受表面化学的神奇和化学之美(图11c-11e)。

结合“暑期三下乡社会实践活动”，在偏远地区的小学进行“神奇的表面化学——油水分离的制备及应用”主题科普活动，增加小朋友接触化学、了解化学并喜欢上化学的机会(图11f和11g)。

2.2 线上科普展示

建立“化学科普小课堂”公众号，进行线上科普知识的推广；与学院官网进行联系推送科普小知识。



图11 (a, b) 科普小组在校园进行科普活动；(c, d, e) 在小学生进校园活动中宣讲“化学之美”；(f, g) 在“暑期三下乡社会实践活动”中开展科普活动

2.3 展示方案

本科普实验具有试剂廉价低毒、反应条件温和、仪器设备结构简单、实验操作简便易行等特点，易在绝大部分大众场所实现，适合在大、中、小学及普通群众中开展化学知识科学普及活动。

科普活动从生活中常见的荷叶切入主题，通过提问“水珠滴落在荷叶上是否浸湿莲叶表面还是会形成水珠”，引起大家的回忆与思考，再来解答此问题：“水珠滴落在荷叶上是形成水珠，因为荷叶表面有很多微小的凸起和凹陷，具有疏水、不润湿的表面，落在叶面上的雨水会因表面张力的作用形成水珠。”引出“润湿性”这一概念，“润湿性是指液体在固体表面铺展的能力或倾向”，是一种重要的表面性质。通常情况下，润湿性主要由表面微观结构和表面化学成分决定。然后进入到实验环节，让观众参与熔喷布膜的剪裁、改性与改性后应用于油水分离。充分增加观众的体验感与参与感，让参与者在此过程中做有所思、思有所获，同时为祖国的未来埋下探索未知世界的种子。

2.4 梯度科普

对有一定化学基础的初高中生，鼓励他们走进实验室进行此科普实验，发现化学反应的美丽与神奇，助力青少年爱化学、学化学。

对于大学生，本科普实验涵盖润湿性、接触角、络合配位、表面反应等知识点，内容丰富，能激发其学习兴趣，使他们在快乐实验中学习更多化学理论知识。

对于普通群众，本科普实验能够改变公众的化学传统观念，提高他们的科学素养及兴趣，引领大众正确认识化学学科，发现其中的魅力。

3 结语

本科普实验利用口罩中熔喷布层，基于植物多酚单宁酸(TA)与 Fe^{3+} 发生配位沉积在熔喷布上形成涂层，然后利用 NaIO_4 促进儿茶酚基团的氧化，促使涂层中亲水性羧基的形成，制备具有亲水性的油水分离膜。改性后的膜在进行对照验证时，实验现象能够对观众视觉产生强烈的视觉震撼，并且能引发其产生思考，在充分展示表面化学之美的同时也增加了公众对化学的了解、激发公众对化学的兴趣。作为科普实验，本实验所涉及的原料绿色，操作简单、安全，互动环节多可充分调动参与者积极性，并且在面向不同年龄阶段的科普对象时我们采用梯度科普。

4 特点/特色/创新性声明

- (1) 绿色化学，改性后的膜可以重复利用减少二次污染。
- (2) 互动方案丰富，实验过程安全且趣味性强，能提高观众的参与积极性。
- (3) 梯度科普：针对不同年龄阶段的人群进行多层次、多方位科普。

参 考 文 献

- [1] 左继浩, 陈嘉慧, 文秀芳, 徐守萍, 皮丕辉. *化学进展*, **2019**, *31* (10), 19.
- [2] Liu, M. J.; Wang, S. T.; Jiang, L. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (7), 17036.
- [3] 刘林, 熊光耀, 沈明学. *中国表面工程*, **2023**, *36* (5), 52.
- [4] Chu, Z. L.; Feng, Y. J.; Seeger, S. *Angew. Chem.-Int. Edit* **2015**, *54* (8), 2328.
- [5] Yang, J.; Wang, L. L.; Xie, A.; Dai, X. H.; Yan, Y. S.; Dai, J. D. *Surf. Coat. Technol.* **2020**, 389, 125630.
- [6] Kim, H. J.; Kim, D.-G.; Yoon, H.; Choi, Y.-S.; Yoon, J. Y.; Lee, J.-C. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2* (14), 1500298.
- [7] Zhang, Y. P.; Tong, Y. J.; Shi, L. J.; Miao, C. Q.; Li, W. X. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *303*, 122304.
- [8] Jiang, B.; Cheng, K.; Zhang, N.; Yang, N.; Zhang, L. H.; Sun, Y. L. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 255, 117724.
- [9] Rahim, M.; Ejima, H.; Cho, K.; Kempe, K.; Muellner, M.; Best, J.; Caruso, F. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1645.
- [10] Ponzio, F.; Barthes, J.; Bour, J.; Michel, M.; Bertani, P.; Hemmerle, J.; D'Ischia, M.; Ball, V. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (13), 4697.