

相选择性凝胶因子及其在油品污染处理中的应用研究进展

康晓玲^{1,2}, 杜 洋^{1,2}, 赵 瑾^{1,2}, 原续波^{1,2}, 侯 信^{1,2*}

(1. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300072)

摘要:近年来含油污水及海上油品泄漏问题日益严重,威胁着人类的生存环境和海洋生态环境。相选择性凝胶因子因其制备简单、生物相容性好、快速高效、可重复利用等优点为油品污染处理提供了新选择。本文首先介绍了相选择性凝胶因子的分类和自组装机理及相选择性凝胶因子的发展现状,重点对小分子凝胶因子进行了阐述,其中小分子凝胶因子包括氨基酸类、有机酸及其盐类、胆固醇类和糖类衍生物类等,并对有机高分子凝胶因子做了简单介绍;最后对相选择性凝胶因子的发展做出了展望。

关键词:凝胶因子; 相选择性; 胶凝; 油品污染

引言

近年来,随着世界各国工业技术水平的不断提高,人们对石油等化学品的大量需求促进了海上石油的开发和海上水路运输业的发展。然而,水下石油勘探以及海上搭建石油钻井平台等工作容易造成石油泄漏,进而严重污染环境。此外,在海上水路运输过程中,石油等化学产品的泄漏对人类和海洋生物的生存环境构成威胁,海上水路运输存在巨大隐患^[1,2]。另外,随着城市化进程加快,工业废水和生活污水的排放日益增加,城市污水中油污染已经成为水污染的重大挑战。当前,治理油品污染的方法主要有分散法、吸附法和微生物法^[3,4]。这些方法均存在很大局限性。分散法只是使污染在一定程度上得到了淡化,并没有从根本上去除污染;吸附法中吸收的油品难以回收,且回收成本高;微生物法发展还并未成熟,对可降解的油品有一定的选择性,而且容易发生微生物爆炸性增值,破坏原有的生态结构。因此,如何高效低成本地处理油品污染已经成为亟需解决的重要课题。

胶凝法是近几年新兴发展起来的处理海上泄漏石油和油品污染的方法。凝胶因子也称胶凝剂,具有相选择性。凝胶因子的相选择性是指在两相体系中凝胶因子可选择性地使一相胶凝而另外一相不胶凝。使用相选择性凝胶因子进行油品污染处理具有易制备、成本低、环境友好、易回收、可循环重复利用等优点^[5]。

相选择性凝胶因子主要分为相选择性小分子凝胶因子和有机高分子凝胶因子^[6,7]。小分子凝胶因子又称有机低分子凝胶因子,是一种可以通过自组装形成超分子结构的低相对分子质量化合物($M_w < 1000$)。含有能自组装基团(如羟基、氨基等)的相选择性凝胶因子一般具有亲油疏水性能及凝油性能,在水的存在下能选择性地胶凝油相或有机相而不胶凝水相。相选择性小分子凝胶因子主要可分为氨基酸类、有机酸及其盐类、胆固醇类和糖类衍生物类等。氨基酸、有机酸及其盐、胆固醇和糖等小分子化合物在制备过程中引入了具备亲油疏水性能或凝油性能的基团,从而制备出小分子凝胶因子;在油相或有机相中,小分子凝胶因子之间首先通过氢键、范德华力、 π - π 堆积等非共价键作用,在一维方向上自组装形成纤维状、带状、管状或螺旋状等微观结构,进而相互缠结形成三维网络结构^[8~14]。在三维网络结构的基

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.01.002

收稿:2016-07-26;修回:2016-11-21;

基金项目:天津市科学基金项目(0402010001)资助;

* 通讯联系人, E-mail:houxin@tju.edu.cn.

基础上,利用表面张力、毛细作用等将油分子或溶剂分子截留或固定在网络内,使其失去流动性,形成凝胶,达到油水分离的目的。而氨基酸、有机酸及其盐、胆固醇和糖类等小分子化合物本身由于分子结构中不具备亲油疏水性能的基团,从而不具有胶凝油品或有机相的能力。很多小分子凝胶因子的发现具有偶然性,目前无法准确预测某个化合物是否为凝胶因子,是否可以胶凝某个特定溶剂,关于根据凝胶因子基体如何选择反应类型和引入基团的报道很少^[15]。有机高分子凝胶因子主要是利用高分子链之间的物理交联或分子间氢键来形成超分子网络结构进而形成凝胶。与有机高分子凝胶因子相比,小分子凝胶因子因其形成的凝胶具有凝胶-溶胶相变可逆性,这给油品污染的后处理及回收利用带来很大方便。另外,小分子凝胶因子易于修饰、制备、聚集和自组装,所以目前针对相选择性凝胶因子的研究主要集中于相选择性小分子凝胶因子,因此如何开发出高效低成本相选择性小分子凝胶因子将是相选择性凝胶因子发展的一个重要方向。

1 相选择性凝胶因子的分类及研究

1.1 相选择性小分子凝胶因子

1.1.1 氨基酸类衍生物 氨基酸类相选择性小分子凝胶因子是发现最早,也是目前数量最为庞大的一类小分子凝胶因子,具有来源广泛、种类丰富、生物相容性好、易于修饰等特点。氨基酸中的氨基或者羧基容易进行化学修饰,引入亲水或疏水的片段结构,进而得到氨基酸类相选择性凝胶因子。在油水两相体系中,该类凝胶因子可以选择性地在水相或者油相中建立一种溶解—簇集平衡,同时在另一相中却不能溶解或分散,从而实现选择性分离油/水的目的。氨基酸类小分子凝胶因子中酰胺基和羰基之间的氢键作用是形成超分子凝胶的重要因素。酰胺基团的氨基氢和羰基氧容易形成氢键,当分子中含有适当数量的酰胺基时,分子内和分子间容易形成氢键,进而自组装。因此,在设计凝胶因子时,引入一个或多个酰胺基团往往能够得到良好的胶凝效果^[16]。

2001 年,Bhattacharya 课题组^[17]以月桂酸和丙氨酸为原料,首次制备出一种氨基酸类相选择性凝胶因子(如图 1 所示)。该种相选择性凝胶因子可以胶凝多达 29 种常见的有机溶剂,其中包括燃油、植物油等多种油品。水及水相中杂质或盐(如 NaCl 、 CuSO_4 、 KMnO_4)的存在不会对胶凝过程产生影响。但是,该胶凝过程需要在加热-冷却或搅拌的条件下才可发生,这限制了此氨基酸类相选择性凝胶因子的应用。此外,Bhattacharya 等进一步研究表明,相选择性凝胶因子胶凝的驱动力是其结构中的羧基和酰胺键在溶剂中自组装形成了分子间氢键,通过氢键的作用进行自组装形成三维超分子网络结构。

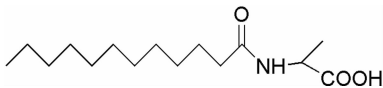


图 1 N-月桂酰基-L-丙氨酸的分子结构示意图

Figure 1 Chemical structure of N-lauroyl-L-alanine

Bask 等^[18]以苯基甘氨酸和肉豆蔻酸为原料合成了一种两亲性化合物 P_1 (如图 2 所示)。该两亲性化合物(P_1)在室温下可以快速(90s 内)高效地胶凝己烷、庚烷、环己烷、柴油、煤油等多种溶剂(如图 3 所示)。水的存在并不会对胶凝过程和形成凝胶的稳定性造成影响,并且形成的凝胶有一定的力学性能(屈服应力 177.8Pa;储能模量大于 10^4 Pa)。但是,此相选择性凝胶因子只能有效胶凝脂肪烃类有机溶剂,对芳香烃类有机溶剂不起作用。

Bachl 等^[19]制备了一种侧链含有偶氮苯基团的四肽衍生物型凝胶因子,偶氮苯基团的存在使得该凝胶因子可有效地胶凝有机溶剂,而且在凝胶过程中,水相的存在并不会影响所形成凝胶的热力学性能和形貌特征。值得注意的是,该凝胶因子可以胶凝均相水油溶液组成的混合物,形成一种半水状凝胶。室温下对水油两相体系进行超声处理可快速引发凝胶的形成,并且水相中盐或杂质的存在不会影响该胶凝过程。凝胶因子和油相可经简单的蒸馏快速回收,进而进行重复利用。该含偶氮苯基团的四肽衍生物型

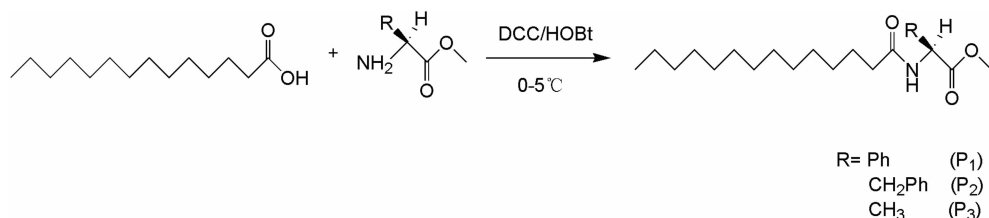


图 2 甘氨酸类两亲性化合物 P_1 、 P_2 、 P_3 的化学结构及一步法合成过程示意图

Figure 2 Chemical structures and the one step synthetic procedure of glycine-type amphiphilic compounds of P_1 , P_2 and P_3

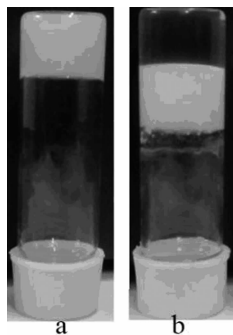


图 3 (a) 胶凝正庚烷形成凝胶并倒置;(b) 在正庚烷和水两相中选择性胶凝正庚烷并倒置

Figure 3 (a) n-Heptane gel in an inverted gel vial; (b) inverted gel vial showing typical phase selective gelation exposing gelled heptane layer and intact water layer

凝胶因子在处理含油污水、溢油以及染料去除等方面有着良好的应用前景。但是,该凝胶因子合成工艺复杂。

1.1.2 有机酸及其盐类复合物 有机酸及其盐类复合物型相选择性凝胶因子的胶凝能力与其在晶态时的分子堆积方式有着密切联系,分子结构中离子对间的相互作用力是有机酸及其盐类物质形成物理凝胶的基础。Darshak 课题组^[20]以氯代肉桂酸和双环己基胺为基体制备出一种双组分有机盐衍生物型相选择性凝胶因子(如图 4 所示),其中引入双组分增加了凝胶因子分子体系的可调谐性。该相选择性凝胶因子可以在水存在的环境下高效地选择性胶凝煤油、汽油、棉籽油、葵花油以及椰子油等油品,且整个胶凝过程不会对该有机复合物的结构造成任何破坏。该有机复合物型相选择性凝胶因子需要在加热-冷却或在其它助溶剂参与的条件才能成功实现选择性胶凝。

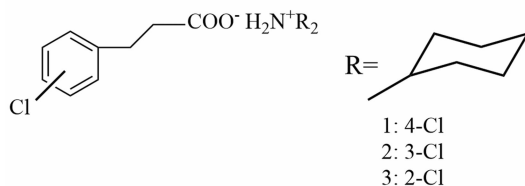


图 4 肉桂酸衍生物型相选择性凝胶因子分子结构示意图

Figure 4 Chemical structure of selective organogelators based on cinnamic acid derivatives

Darshak 等^[21]研究了常见的 18 种有机复合物(如图 5 所示)的相选择性胶凝能力,结果发现其中的 17 种有机复合物都具有在油水混合体系中选择性地胶凝汽油或者煤油的能力。实验表明,在该选择性胶凝的过程中,随着油水混合体系的冷却,相选择性凝胶因子开始由水相向油相进行迁移,进而在油相中实现离子对间氢键的自组装,形成一种物理交联的凝胶。在凝胶形成的过程中,环己烷的疏水作用和苯环的 π - π 共轭作用起了一定的推动作用。

基于以上研究,Darshak 课题组^[22]又进一步分别把 10 种肉桂酸系列衍生物与 4 种长链伯胺型化合

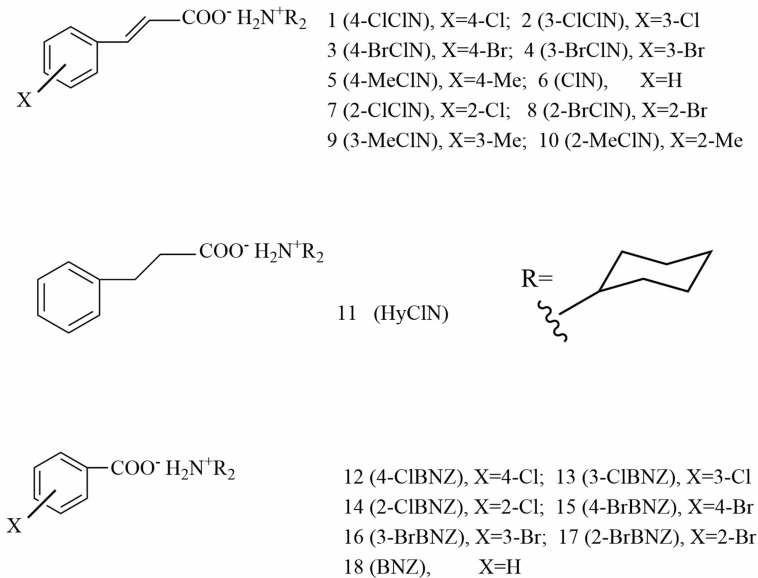


图 5 肉桂酸衍生物型化合物分子结构示意图

Figure 5 Chemical structure of the cinnamic acid related compounds

物进行了组合设计,从而制备出 40 余种不同结构的有机酸衍生物型相选择性凝胶因子。对其依次进行胶凝实验,发现其中三种复合物(如图 6 所示)可以对极性和非极性的 24 种有机溶剂实现胶凝,最小胶凝浓度在 0.47%(wt)~2.68%(wt),所形成的凝胶具有一定的稳定性($T_{gel}=48\sim72^{\circ}\text{C}$);还有两种复合物可以在油水混合体系中选择性地胶凝汽油、柴油以及煤油等燃油。但是该系列有机酸衍生物型相选择性凝胶因子依然需要在加热-冷却条件下或者在其它助溶剂参与搅拌的条件下才能成功实现选择性胶凝。

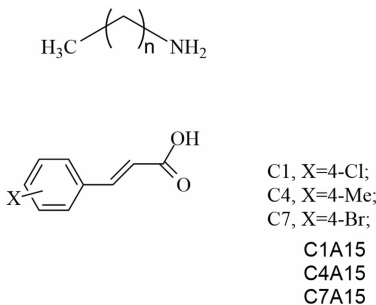


图 6 肉桂酸衍生物型相选择性凝胶因子分子结构示意图

Figure 6 Chemical structure of the cinnamic acid derivative organogelators

Lee 等^[23]探究了在不同溶剂中形成的 12-羟基硬脂酸干凝胶在水油两相体系中选择性胶凝油品时的性能。实验结果表明,在乙腈中形成的 12-羟基硬脂酸干凝胶在胶凝机油、柴油、汽油等油品时的效果要远好于在正戊烷和乙酸乙酯中形成的 12-羟基硬脂酸干凝胶。经微观结构分析,这是由于在形成干凝胶的过程中,12-羟基硬脂酸在不同溶剂中形成了不同的三维网络结构(如图 7 所示),在乙腈中形成的多枝纤维网状结构更有利于油品胶凝。

Abraham 等^[24]发现羟基硬脂酸类凝胶因子在胶凝油品聚集形成三维网状结构的过程中羟基的位置对于胶凝过程中氢键的形成有重要影响,进而影响凝胶因子对油品的胶凝能力。当羟基在 6、8、10、12、14 位时更利于羟基硬脂酸分子间氢键的形成和延续,进而有利于分子整体结构的排列。此时的羟基硬脂酸对矿物油等油品有更好的胶凝能力,羟基在 12、14 位的凝胶因子对于矿物油的最小胶凝浓度为 1.7%(wt),羟基在 6、8、10 位的凝胶因子对于矿物油的最小胶凝浓度为 1.9%(wt)。经分析可知,这与

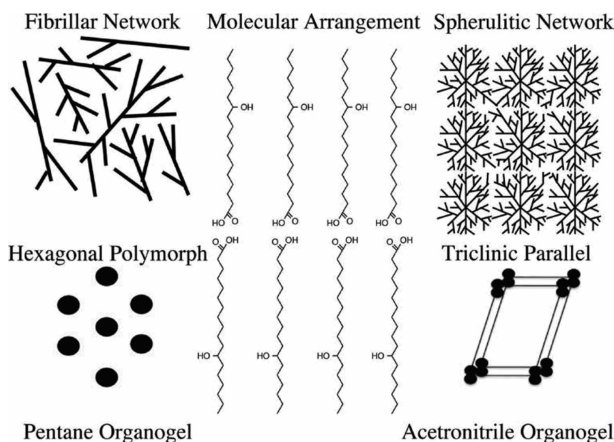


图 7 12-羟基硬脂酸在正戊烷和乙腈中形成的凝胶的不同多晶纳米级相互作用示意图

Figure 7 Schematic representation of the different polymorphic nanoscale interactions found in 12-HSA-pentane and 12-HSA-acetonitrile organogels

羟基硬脂酸结构中的外消旋作用和位阻作用有关,所以在使用羟基硬脂酸及其衍生物型凝胶因子时要综合考虑多种因素进行选择。

Pal 课题组^[25]利用硬脂酸, *n*-羟基硬脂酸(*n*-HSA)和 *n*-酮基硬脂酸(*n*-KSA)探究了官能团的种类和位置对胶凝性能的影响。实验结果表明,2%(凝胶因子占所胶凝油品的质量百分比)的(R)-12-KSA 仅能胶凝硅油、矿物油、苯和癸烷,2%(凝胶因子占所胶凝油品的质量百分比)的 12-HSA 能胶凝多种有机溶剂,而且形成的凝胶具有较高的强度。12-KSA 对于硅油的最小胶凝浓度为 1.4%(wt),质量比为 1:1 的 12-KSA 和 12-HSA 混合物对于硅油的最小胶凝浓度仅为 1.0%(wt)。另外,在胶凝矿物油的过程中,非手性的 *n*-酮基硬脂酸在缓慢冷却过程中聚集形成细长的纤维状结构,而外消旋的 *n*-羟基硬脂酸即使在快速冷却过程中聚集形成的也是球状的三维网络结构,原因在于羟基-羟基之间的氢键作用力大于酮基-酮基之间的偶极力。由此可以看出,在硬脂酸中引入羟基或者酮基官能团可以显著提高其胶凝能力,且胶凝能力的大小顺序为 *n*-羟基硬脂酸>*n*-酮基硬脂酸>硬脂酸。

Mallia 等^[26]比较了羟基硬脂酸的氨基衍生物类凝胶因子(如图 8 所示)在油品胶凝时的不同性能,发现其胶凝能力的大小顺序为酰胺类衍生物>胺类衍生物>氨基甲酸类衍生物。胶凝过程中的溶剂种类对此类衍生物的分子自组装有一定影响,进而影响此凝胶因子的胶凝能力。其中,化合物 1 和化合物 7 对硅油的最小胶凝浓度分别为 0.1%(wt)和 2.0%(wt);化合物 1 对甲苯的最小胶凝浓度为 0.3%(wt),而化合物 7 对于甲苯不胶凝。此外,含氮基团部分的碳链长度对胶凝能力也会产生影响。

1.1.3 胆固醇类衍生物 胆固醇分子具有生物相容性好、手性中心数量多、结构易于修饰以及分子结构呈刚性等特点,而且胆固醇分子本身易于在溶液中簇集,形成物理网状交联结构,因而胆固醇分子成为构建相选择性小分子凝胶因子的理想结构单元。胆固醇分子中的三个六碳环均为椅式构象,形成了平面刚性结构,有利于胆固醇分子之间通过范德华力自组装形成长的一维螺旋结构,而一维聚集生长是形成凝胶的先决条件。

目前,对于胆固醇类衍生物型小分子相选择性凝胶因子的研究比较系统和完善。根据凝胶因子分子结构中所包含的胆固醇结构单元(S)个数,以及连接臂(L)和芳香结构(A)的位置和数目的不同,通常将胆固醇类衍生物型相选择性凝胶因子分为 ALS 型和 A(LS)₂ 型等几类。ALS 型是研究最早、发展最完善的一类胆固醇类衍生物型小分子凝胶因子。在 ALS 型胆固醇衍生物凝胶因子自组装形成一级网络结构的过程中,胆固醇基团之间的范德华力是主要的作用力,芳香基团的共轭作用是辅助作用力,这样分子在范德华力的驱动下形成以胆固醇基团为轴的一维螺旋结构,即自组装的纤维单元。这些纤维单元在外围芳香基团的共轭作用下进一步聚集形成较粗的纤维结构,这些纤维结构再进一步相互交联形成自组

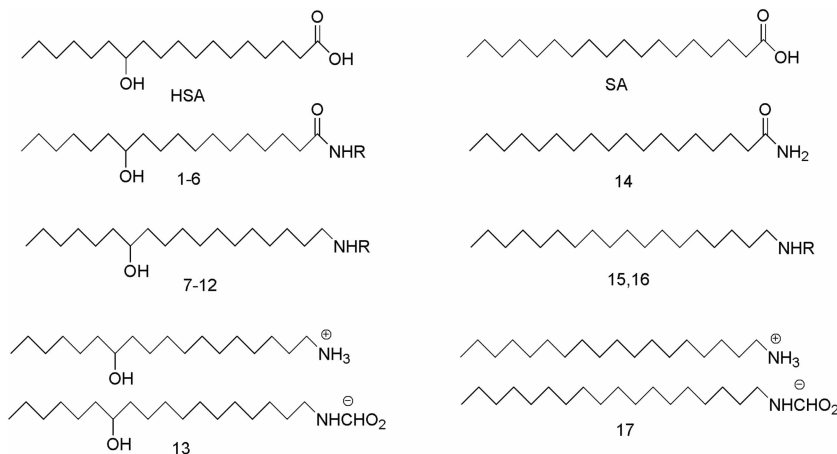


图 8 羟基硬脂酸和硬脂酸衍生物型凝胶因子的结构及对比。

其中,1, 7, 15 中 $R=H$; 2, 8 中 $R=CH_3$; 3, 9 中 $R=C_2H_5$; 4, 10 中 $R=C_3H_7$; 5, 11 中 $R=C_4H_9$; 6, 12, 16 中 $R=C_{18}H_{37}$

Figure 8 Structures of LMOGs derived from HSA and those lacking a hydroxyl group from SA upon which comparisons are made for 1, 7 and 15 ($R=H$); for 2 and 8 ($R=CH_3$); for 3 and 9 ($R=C_2H_5$); for 4 and 10 ($R=C_3H_7$); for 5 and 11 ($R=C_4H_9$); for 6, 12 and 16 ($R=C_{18}H_{37}$)

的纤维网络结构,截留油分子或溶剂分子形成凝胶。 $A(LS)_2$ 型胆固醇衍生物型凝胶因子是在 ALS 型基础上发展起来的。目前对于 $A(LS)_2$ 型胆固醇衍生物型凝胶因子的研究没有 ALS 型深入。 $A(LS)_2$ 型凝胶因子在理论上存在两种自组装模式,第一种模式与 ALS 型凝胶因子类似,分子采用折叠构象,通过胆固醇基团之间的相互作用形成螺旋状排列,这种模式要求连接基团(L)具有足够的长度和柔性;第二种模式凝胶因子采取完全伸展的构象,以芳香基团为轴形成螺旋柱状排列,外围胆固醇之间的相互作用对组装体的稳定起重要的作用。这种模式要求芳香基团之间具有较强的相互作用^[27]。

Xue 等^[28]以胆固醇氯甲酸酯、邻苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯、对苯二甲酰氯为原料分别制备了 ALS 和 $A(LS)_2$ 型胆固醇基相选择性小分子凝胶因子(如图 9 所示)。在对 26 种有机溶剂和油品的胶凝实验过程中,相选择性凝胶因子 1 只胶凝正葵醇和正壬醇两种溶剂,而相选择性凝胶因子 2 和 3 可分别胶凝 8 种和 12 种有机溶剂和油类,并且相选择性凝胶因子 3 对极性或非极性的有机溶剂和油品均可胶凝,其胶凝范围更广。由此可以看出,二甲酰氯基团的位置对胶凝能力有很大影响。

进一步地,Gao 等^[29]将葡萄糖酸内酯和胆固醇分子相结合,制备一种新型的胆固醇基衍生物型凝胶因子(如图 10 所示)。此凝胶因子可高效胶凝质子化和非质子化的多种溶剂。在此胆固醇基衍生物型凝胶因子中,直链碳原子数越多,胶凝能力越强。化合物 2,3 和 4 可有效胶凝包括二甲苯在内的多种有机溶剂,形成超分子凝胶,且临界凝胶浓度均小于 0.1%(w/v)。

Jiang 课题组^[30]首次报道了一种以胆甾醇基化合物为原料的氰芪氨基酸类相选择性凝胶因子(如图 11 所示),并且探究了不同端基对其胶凝能力的影响。室温下,含苯端基的相选择性凝胶因子 1 只能胶凝二甲苯,最小胶凝浓度为 30mg/mL,而含萘端基的相选择性凝胶因子 2 可以有效胶凝甲苯、二甲苯、氯苯、溴苯等 10 余种芳香溶剂和氯仿以及两者的混合物,最小胶凝浓度为 8mg/mL~30mg/mL(如图 12 所示)。同时,凝胶因子 2 可有效去除水中的罗丹明 B,去除率高达 97%,这使其成为了在污水净化方面的不错选择。此类相选择性凝胶因子在胶凝过程中需要加热-冷却。

1.1.4 糖类衍生物 糖是一种常见的有机化合物,广泛存在于自然界中。糖分子中含有多个羟基官能团,易溶于水。通过分子内和分子间的多重氢键作用,并且引入合适的疏水基团,糖类及其衍生物分子可作为一种相选择性凝胶因子在溶剂中实现自组装,形成凝胶。从结构上看,糖类衍生物凝胶因子一般为双亲性分子,糖基为亲水性部分,引入的烷基链或芳香基团为疏水部分,因此,糖类及其衍生物作为相选

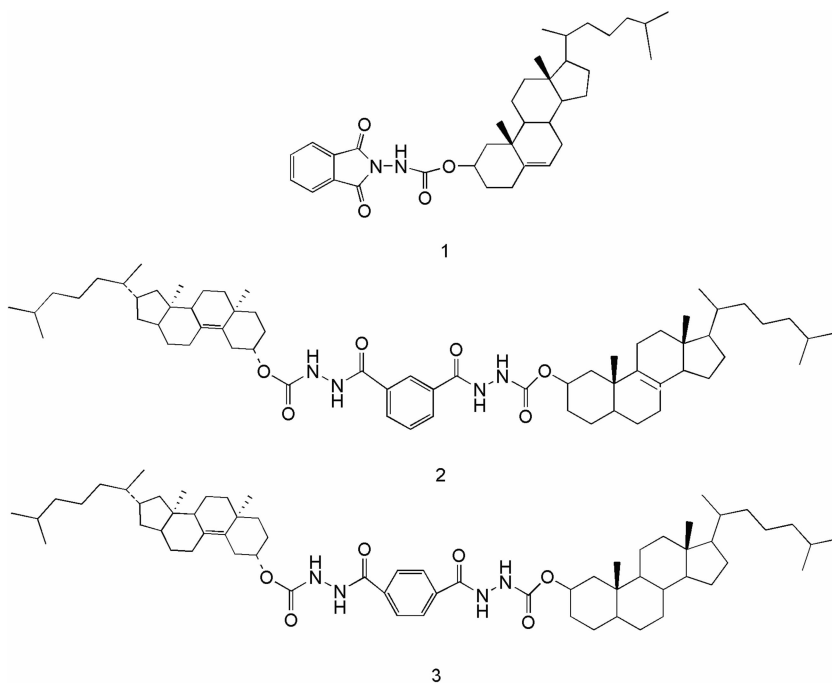


图 9 三种胆固醇凝胶因子的结构图

Figure 9 Molecular structures of three kinds of organogelators based on cholesteryl derivatives

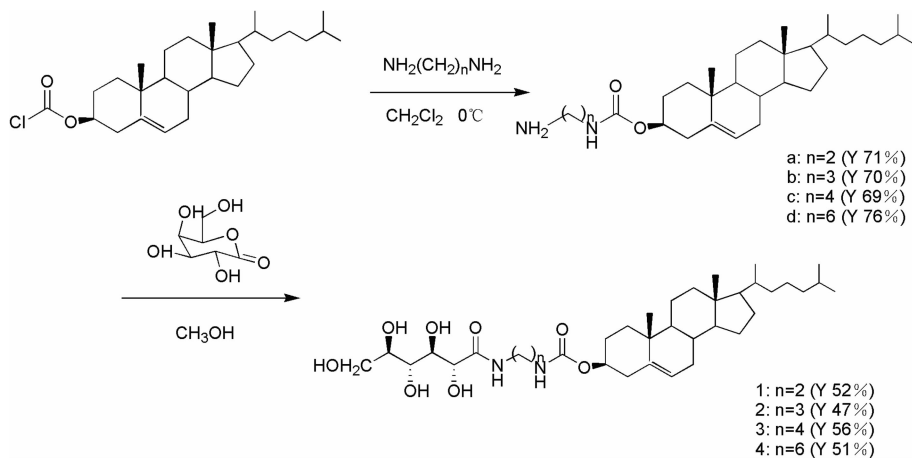


图 10 胆固醇凝胶因子化合物的合成示意图

Figure 10 Schematic representation of the synthesis of cholesterol-based compounds

择性凝胶因子的关键是在其分子结构中引入合适的亲油疏水基团,调节糖类及其衍生物分子的疏水性质,从而获得具有良好选择性胶凝能力的凝胶因子。

Mukherjee 等^[31]利用一步合成法制备了一种新型的 *N*-乙酰葡萄糖氨基衍生物型相选择性凝胶因子(如图 13 所示)。该凝胶因子(2 和 3)在室温下可高效快速(45 s 内)地选择性胶凝水油两相混合体系中的油相,其中,化合物 **2** 胶凝柴油的最小胶凝浓度为 0.23%(w/v),化合物 **3** 胶凝汽油的最小胶凝浓度为 0.35%(w/v)(如图 14 所示)。并且,此糖基相选择性凝胶因子在胶凝油品时形成的凝胶均具有一定的力学强度和稳定性,室温下可保持稳定,在密闭容器中放置 3 个月不变形。

Zhang 等^[32]以 *p*-苯甲醛和甲基- α -D-吡喃葡萄糖苷为原料制备了一系列闭链葡萄糖衍生物型相选择性凝胶因子(如图 15 所示)。在室温下,通过简单震荡的方法该凝胶因子(1a 和 2b)即可快速(60s)除去

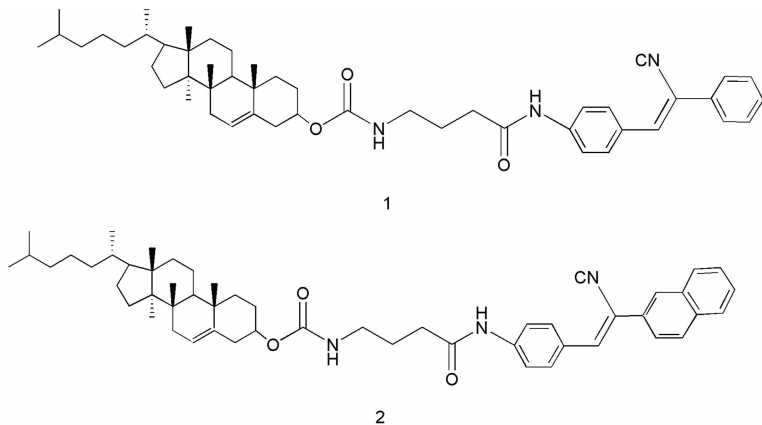


图 11 氰芪氨基酸衍生物相选择性凝胶因子 **1** 和 **2** 的化学结构示意图
Figure 11 Molecular structures of cyanostilbene amide derivatives **1** and **2**

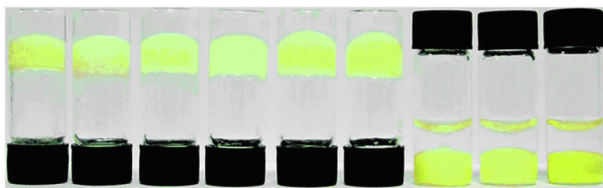


图 12 相选择性凝胶因子(化合物 **2**)在水存在下通过加热-冷却法选择性胶凝芳香类溶剂和氯仿。
从左至右:甲苯,对二甲苯,二甲苯,三甲基苯,对氯甲苯,氯苯,溴苯,1,2-二氯苯,氯仿
Figure 12 Phase-selective gelation (Compound **2** in figure 9) of aromatic solvents and chloroform in the presence of water by the heat-to-cool method. From left to right: toluene, p-xylene, xylene, mesitylene, p-chlorotoluene, chlorobenzene, bromobenzene, 1,2-dichlorobenzene, and chloroform

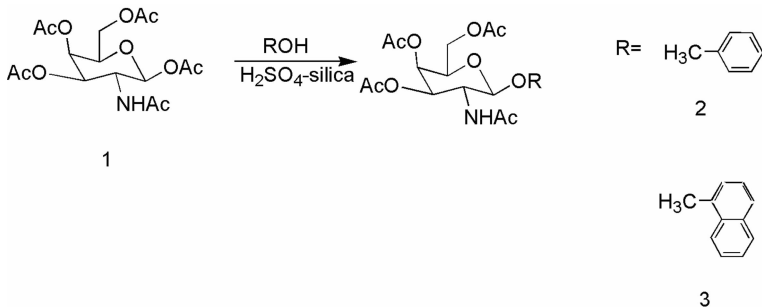


图 13 二种 β -糖苷 *N*-乙酰葡萄糖氨凝胶因子(**2** 和 **3**)的合成及其化学结构示意图
Figure 13 Synthetic route of two β -glycosides of *N*-acetyl glucosamine (**2** and **3**) and their chemical structures

两相混合体系中的苯胺和硝基苯(如图 16 所示)。此外,该凝胶因子(1a)可以作为凝胶色谱柱中的吸附剂应用于有毒染色溶液的净化,其中有毒染色溶液的去除率高达 99%。该葡萄糖衍生物型凝胶因子在使用过程中操作工艺简单,对水中污染物去除率高,因而在污水净化领域有广阔的应用前景。

Rajkamal 等^[33]以 D 型和 L 型阿拉伯糖为基体,利用一步法制备出了一种阿拉伯糖基相选择性凝胶因子(如图 17 所示),该凝胶因子可应用于芳香溶剂和原油的回收。此阿拉伯糖基凝胶因子对甲苯的最小胶凝浓度仅为 0.5%(w/v),而且在 46~48℃时就可以实现凝胶-溶胶的可逆相转变,进而进行回收利用。值得注意的是,此凝胶因子可用于对原油的胶凝(如图 18 所示),最小胶凝浓度为 0.5%(w/v),在 46~47℃时,形成的原油凝胶可实现凝胶-溶胶的可逆相变换,进而进行回收和重复利用。另外,该 D/L-阿拉伯糖基凝胶因子胶凝苯形成的凝胶可直接用作光化学反应的微型反应器,这扩展了凝胶因子处理有

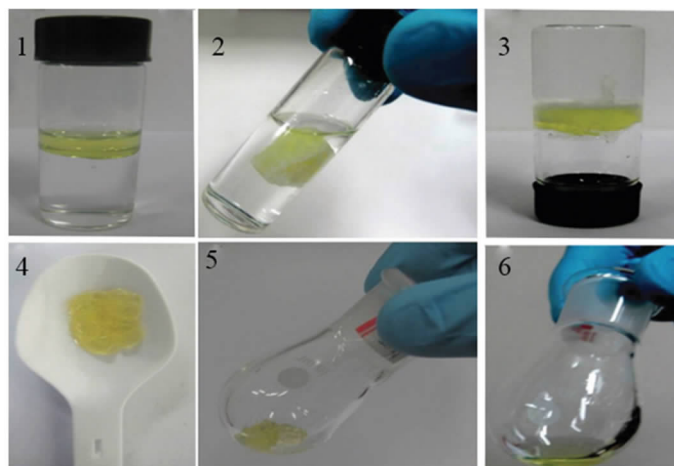


图 14 室温下相选择性凝胶因子在柴油和水两相混合体系中选择性胶凝柴油

- (1) 2mL 水和 0.8mL 柴油的两相混合体系, (2) 凝胶因子 2 加入后快速胶凝柴油相形成凝胶并浮于水面上, (3) 45s 内将形成的凝胶倒置可承受其自身和水相的重量, (4) 用铲子将凝胶铲出, (5) 铲出的凝胶至于圆底烧瓶中, (6) 蒸馏后在圆底烧瓶中收集的柴油

Figure 14 Selective gelation of the diesel layer in a biphasic mixture of diesel and water at room temperature:

- (1) mixture of 2mL water and 0.8mL diesel, (2) instantaneous selective gelation of the diesel layer after addition of the gelator 2 and the diesel gel floating on water, (3) within 45s the gel holding up its own weight plus the weight of water in the inverted vial, (4) scooped organogel in spatula, (5) scooped diesel gel taken in a round bottom flask, and (6) the diesel collected in a round bottom flask after distillation

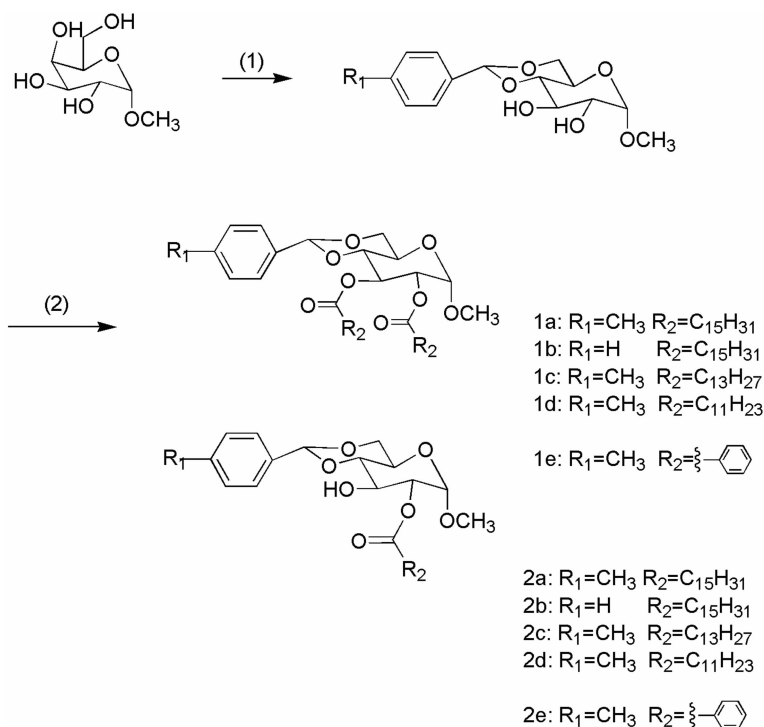


图 15 葡萄糖基化合物的合成过程示意图

- (1) 对甲基苯甲醛/苯甲醛, ZnCl_2 , N_2 , 室温, 6h, 73~82.5%; (2) R_2COOH , DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , 室温, 24h, 65~87.5%

Figure 15 Synthesis of the glucose-based compounds

- (1) p-Tolualdehyde/benzaldehyde, zinc chloride, N_2 , room temperature, 6h, 73~82.5%; (2) R_2COOH , DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , room temperature, 24h, 65~87.5%

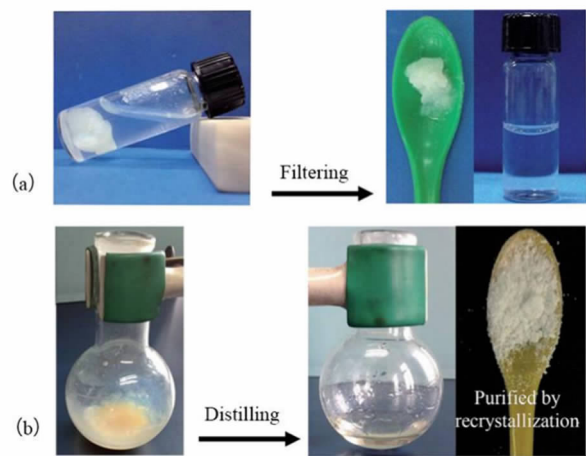


图 16 (a) 化合物 1a(在苯胺中浓度为 45mg/mL)作为相选择性凝胶因子在苯胺和水两相体系中通过震荡胶凝苯胺以及通过简单过滤法实现凝胶-水混合物的分离;(b)通过蒸馏从 1a-苯胺凝胶中实现苯胺的回收, 利用重结晶对回收的凝胶因子进行提纯

Figure 16 (a) Specific gelation of the aniline phase using 1a (concentration of 1a is 45mg/mL in the aniline phase) as a PSG in a two-phase mixture of aniline and water (0.5mL/2.0mL) by mechanical shaking and separation of the formed gel-water mixture into the aniline gel and clear water via simple filtration. (b) Recovery of aniline from the 1a-aniline gel via distillation, and purification of the restored gelator by recrystallization

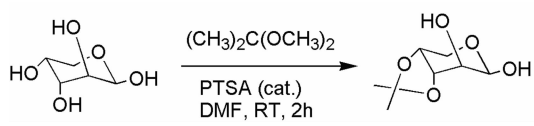


图 17 凝胶因子 D-1 的合成过程示意图
Figure 17 Synthesis of organogelator D-1

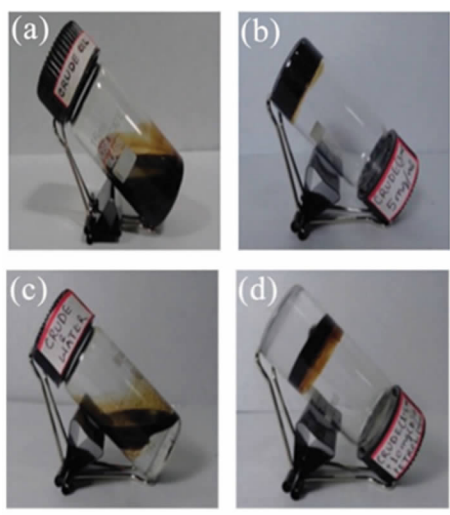


图 18 (a) 胶凝前的原油样品;(b) 浓度为 0.5% (w/v) 的 D-1 胶凝原油形成凝胶;(c) 未加入凝胶因子的盐水和原油的两相体系;(d) D-1 胶凝原油后水和原油两相体系
Figure 18 (a) A sample of crude oil before gelation; (b) A gelled sample of crude oil and D-1 at 0.5% (w/v) concentration; (c) A biphasic system of saline water and crude oil before addition of the gelator; (d) The biphasic system of water and crude oil after gelation of the crude oil with D-1

机溶剂污染后形成的凝胶的应用领域。

本课题组也一直致力于糖类衍生物相选择性小分子凝胶因子的研究,并取得了初步成果^[34]。本课题组以甘露糖醇为基体,利用简单的一步合成法制备了酯类和缩酮类两种甘露糖醇基相选择性小分子凝胶因子。优化了反应中获得最佳产率的工艺条件,并对两种凝胶因子的胶凝能力进行了比较。其中制备的酯类糖醇基相选择性凝胶因子对植物油的胶凝效果很好,最小胶凝浓度为 0.08g/mL,完全胶凝时间为 9min;缩酮类糖醇基相选择性凝胶因子胶凝植物油的最小胶凝浓度仅为 0.03g/mL,但完全胶凝时间略有增加^[35,36]。

1.1.5 杯芳烃衍生物 杯芳烃和双杯芳烃衍生物型小分子凝胶因子和传统的小分子凝胶因子不同,其分子结构中没有亲油性长烷基链。在胶凝溶剂过程中,杯芳烃或双杯芳烃衍生物型小分子凝胶因子是利用 3-D 大周期的分子结构形成超分子网络,进而形成凝胶。因此,杯芳烃衍生物型凝胶因子是凝胶因子发展的一个新方向。Tsai 等^[37]利用杯芳烃衍生物和噻吩 2,5-膦氧化物通过 1,3-偶极环加成反应制备出了一系列双杯芳烃衍生物型凝胶因子。此凝胶因子可以在油水两相体系中选择性胶凝己烷、柴油、泵油、汽油、硅油等多种有机溶剂和油类,最小胶凝浓度在 0.081%(w/v)~0.307%(w/v)之间。另外,此凝胶因子可以应用在对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等金属离子的感应识别等方面。

1.1.6 芳基醚树枝状衍生物 芳基醚中苯环上的位点可被活化使芳基醚化合物持续反应生成树枝状结构,吩噻嗪在紫外光谱的活化下可发出荧光。Lakshmi 等^[38]利用酰棕使芳基醚和 N-烷基吩噻嗪通过共价键连接,首次制备出了芳基醚树枝状衍生物小分子凝胶因子。这类小分子凝胶因子具有多功能特性,可以应用在油品污染处理和回收、抗潮湿、自清洁、隐形墨水的形成和利用等多个领域。其中,在油品污染处理方面,此芳基醚树枝状衍生物小分子凝胶因子可高效胶凝油水两相体系中的油相,形成凝胶,且形成的凝胶有一定的力学强度。其中,此芳香醚树枝状衍生物型凝胶因子对柴油的胶凝率高达 93%(v/v),凝胶因子的回收率高达 87%。此外,该凝胶因子还可应用在制备疏水性薄膜、化学传感器、光学器件、智能细胞膜等多个新型领域。由于吩噻嗪在紫外光谱下的荧光特性,此凝胶因子亦可以应用在设置安全密码,个人信息保护等方面。

将小分子凝胶因子加入到油品或有机溶剂中,自组装形成三维网络结构,并通过毛细作用、表面张力固定溶剂分子形成凝胶。在凝胶的三维网络结构中,凝胶纤维之间的节点长度影响着凝胶的弹性模量,进而影响凝胶的性能。其中,随着节点长度的增加,弹性模量降低。因此,可以通过设计合适的节点长度来控制三维网络结构的形貌及凝胶的性能。另外,在凝胶中,自组装形成的三维网络结构有两类:单一纤维网络结构和多域球状网络结构。众多单一网络结构相互渗透互锁形成均一网络结构体,可以增强凝胶的机械性能。而多域球状网络结构是杂乱的单一网络结构的聚集体,有较高的节点长度,降低了凝胶的机械性能。因此,在自组装和胶凝过程中,三维网络结构中的节点长度和网络结构的类型影响了凝胶的性能^[39]。

在相选择性小分子凝胶因子的设计和胶凝过程中,可以初步从凝胶因子分子组分和溶剂参数来考虑。在凝胶因子的分子结构中引入双组分或多组分的结构单元,可以更灵活地调节分子的协同和亲油疏水性能。尽管凝胶因子的自组装主要与其自身结构有关,但溶剂对自组装过程和自组装结构也会产生重要影响。在胶凝油品或有机溶剂过程中,凝胶因子分子之间,凝胶因子-溶剂分子之间的相互作用是形成凝胶的核心驱动力。但在凝胶因子-溶剂分子之间相互作用力的研究方面还很有限。在设计凝胶因子分子时,应该考虑凝胶因子-溶剂分子之间的相互作用,并且用介电常数和溶解度参数等参数来定量表达,量化油品分子和有机溶剂分子对凝胶因子在胶凝时性能的影响。

1.2 有机高分子凝胶因子

与小分子凝胶因子相比,有机高分子凝胶因子的报道相对较少。在有机溶剂或油相中,有机高分子凝胶因子一般通过高分子链之间的物理交联或者分子间氢键来形成超分子网络结构进而形成凝胶。小分子化合物需要能够进行自组装形成超分子网络结构并且具有胶凝能力才能成为凝胶因子,在已有的高分子结构中引入小分子结构也可制备一种有机高分子凝胶因子,这使得一些不具备自组装能力的小分子

在胶凝中有了用武之地。聚乙二醇、聚碳酸酯、聚己内酯等高分子可与小分子凝胶因子分子共同形成有机高分子凝胶因子,在低浓度下胶凝多种有机溶剂和油类。有机高分子凝胶因子的性能受引入的小分子凝胶因子的化学结构、聚合物主链结构、相对分子质量以及高分子和小分子凝胶因子之间的连接方式的影响。有机高分子凝胶因子因其分子设计的多样性和灵活性在近年来受到了广泛关注。

Suzuki 和 Hanabusa 课题组^[40~42]将疏水高分子和低分子质量的小分子凝胶因子分子结合制备出了一种有机高分子凝胶因子。该有机高分子凝胶因子在有机溶剂和油品中有较好的胶凝能力。此方法是一种制备有机高分子凝胶因子的新方法。该有机高分子凝胶因子以聚二甲氧基硅烷为主链,低分子质量的凝胶因子 *L*-赖氨酸衍生物分子为修饰单元和末端单元,可有效胶凝三油酰甘油酯和硅油。相反地,其课题组也合成出了以 *L*-赖氨酸衍生物小分子为骨架,含羟基基团的高分子聚乙二醇、聚碳酸酯、聚酯分别为末端单元的有机高分子凝胶因子。这种有机高分子凝胶因子有更广泛的油品胶凝能力,其对三油酰甘油酯、煤油、硅油和柴油等多种油品均有很好的胶凝效果。由此看出,小分子凝胶因子分子的引入对有机高分子凝胶因子在油品污染处理方面有很大的作用。

2 结论及展望

含油污水的分离以及海上泄漏油品的处理是近年来日益严重的重大问题。开发一种快速高效地处理油品污染的新材料对人们生活和海洋环境有重大意义^[43,44]。传统的分散法和吸附法等方法存在着一些缺陷^[45]。相选择性凝胶因子因其制备简单、生物相容性好、快速高效、可重复利用等优点而备受关注^[46]。

当前关于相选择性凝胶因子的研究蓬勃发展,相选择性凝胶因子在油品污染处理、染料及重金属离子去除等方面有广阔的应用前景。尽管相选择性凝胶因子的研究取得了一定进展,但仍面临巨大挑战,因此对于相选择性凝胶因子的研究还需进一步加强,其发展方向主要有:(1)设计并合成新型结构的相选择性凝胶因子。如制备多组分结构单元的凝胶因子以期具备更多优异性能;(2)增强相选择性凝胶因子在胶凝油品过程中动力学理论方面的研究,建立动力学模型;(3)开发使用简单,无需加热-冷却过程或加入助溶剂的相选择性凝胶因子,使其适用于大规模的实际环境中;(4)开发胶凝油品种类多,胶凝范围广的相选择性凝胶因子;(5)提高凝胶因子胶凝油品后形成的凝胶的保油性能和力学强度,使其更易取出进而进行循环后处理;(6)拓展相选择性凝胶因子胶凝有机溶剂和油品后形成的凝胶的应用领域,更大发挥其应用价值;(7)开发环境友好型,生物相容性好的相选择性凝胶因子。

参考文献:

- [1] Fang P, Mao P P, Chen J, Du Y, Hou X. J Appl Polym Sci, 2014, 131(8): 631~644.
- [2] Du Y, Fang P, Chen J, Hou X. Polym Adv Technol, 2016, 27(3): 393~403.
- [3] Yuan F, Wei J F, Tang E Q, Zhao K Y. Int J Chem, 2009, 1(1): 75~81.
- [4] Kazuya I, Masahiko O, Toshikazu O, Kazuki S. Soft Matter, 2011, 8(7): 5938~5940.
- [5] Somnath M, Balaram M. RSC Adv, 2012, 2(6): 2270~2273.
- [6] Gao D, Xue M, Peng J, Liu J, Yan N, He P, Fang Y. Tetrahedron, 2010, 66(16): 2961~2968.
- [7] Patra T, Pal A, Dey J. J Colloid Interface Sci, 2009, 344(1): 10~20.
- [8] Jadhav S R, Vemula P K, Kumar R, Raghavan S R, John G. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(42): 7695~7698.
- [9] Niu J, Wang D, Qin H, Xiong X, Tan P, Li Y, Liu R, Lu X, Wu J, Zhang T, Ni W, Jin J. Nat Commun, 2014, 5(17): 3313.
- [10] Sari A. Energ Convers Manage, 2012, 64: 68~78.
- [11] Mukherjee S, Mukhopadhyay B. RSC Adv, 2012, 2(6): 2270~2273.
- [12] Rajaganesh R, Gopal A, Mohan D T, Ajayaghosh A. Org Lett, 2012, 14(3): 748~751.
- [13] Jiang Y, Zeng F, Gong R, Guo Z, Chen C F, Wan X. Soft Matter, 2013, 9(31): 7538~7544.
- [14] Pal A, Patra T, Dey J. Chem Phys Lett, 2013, 556(29): 245~250.
- [15] Agarwala D S, Gogoib N, Chowdhuryb D, Sakhuja R. RSC Adv, 2016, 6, 76632~76641.

- [16] 樊凯奇. 若干小分子凝胶因子的设计合成及其凝胶性能研究. 天津: 天津大学博士学位论文, 2014.
- [17] Bhattacharya S, Krishnan-Ghosh Y. Chem Commun, 2001, 27(11): 185~186.
- [18] Basak S, Nanda J, Banerjee A. J Mater Chem, 2012, 22(23): 11658~11664.
- [19] Bachl J, Oehm S, Mayr J, Cativiela C, Marrero-Tellado J, Diaz D. Int J Mol Sci, 2015, 16(5): 11766~11784.
- [20] Trivedi D R, Ballabh A, Dastidar P. Chem Mater, 2003, 15(21): 3971~3973.
- [21] Trivedi D R, Ballabh A, Dastidar P, Ganguly B. Chem-Eur J, 2004, 10(11): 5311~5322.
- [22] Ballabh A, Trivedi D R, Dastidar P. Chem Mater, 2006, 18(16): 3795~3800.
- [23] Lee P and Roger M A. Langmuir, 2013, 29(18): 5617~5621.
- [24] Abraham S, Lan Y Q, Lam R S H, Grahame D, Kim J, Weiss R G, Rogers M A. Langmuir, 2012, 28(11): 4955~4964.
- [25] Pal S, Abraham S, Roger M A, Dey J, Weiss R G. Langmuir, 2013, 29(21): 6467~6475.
- [26] Malia V A, George M, Blair D L, Weiss R G. Langmuir, 2009, 25(15): 8615~8625.
- [27] 侯秋飞, 小分子凝胶因子的设计合成及其性质研究. 长春: 吉林大学博士学位论文. 2010.
- [28] Xue M, Gao D, Liu K Q, Peng J X, Fang Y. Tetrahedron, 2009, 65(17): 3369~3377.
- [29] Gao D, Xue M, Peng J X, Liu J, Yan N, He P L, Fang Y. Tetrahedron, 2010, 66(16): 2961~2968.
- [30] Zhang Y P, Ma Y, Deng M Y, Shang H X, Liang C S, Jiang S M. Soft Matter, 2015, 11(25): 5095~5100.
- [31] Mukherjee S, Shang C D, Chen X L, Chang X M, Liu K Q, Yu C M, Fang Y. Chem Commun, 2014, 50(90): 13940~13943.
- [32] Zhang X, Song J F, Ji W, Xu N, Zhang X H, Yu H T. J Mater Chem A, 2015, 3(37): 18953~18962.
- [33] Rajkamal, Chatterjee D, Paul A, Banerjee S, Yadav S. Chem Commun, 2014, 50(81): 12131~12134.
- [34] Chen J, Fang P, Du Y, Hou X. Colloid Polym Sci, 2016, 294(1): 119~125.
- [35] 侯信, 杜洋, 陈杰. 中国. CN201510213987X. 2015.
- [36] 侯信, 康晓玲, 杜洋, 赵谨, 原续波. 中国. CN 2015109712862. 2016.
- [37] Tsai C C, Chang K C, Ho I T, Chu J H, Cheng Y T, Shen L C, Chung W S. Org Lett, 2013, 15(22): 5830~5833.
- [38] Lakshmi N V, Babu T M and Prasad E. Chem Commun, 2016, 52: 617~620.
- [39] Babatunde O O and David K S. Chem Soc Rev, 2016, 45: 4226~4251.
- [40] Suzuki M, Owa S, Shirai H, Hanabusa K. Macromol Rapid Comm, 2005, 26(10): 803~807.
- [41] Suzuki M, Owa S, Shirai H, Hanabusa K. J Polym Sci Pol Chem, 2006, 44(12): 3817~3824.
- [42] Ohseido Y. Polym Advan Technol, 2015. 27(6).
- [43] Yu Q L, Li D M, Cai M R, Zhou F, Liu W M. Tribol Lett, 2016, DOI:10.1007/s11249-015-0634-y.
- [44] Guan X D, Fan K Q, Gao T Y, Ma A Q, Zhang B, Song J. Chem Commun, 2016, 52, 962~965.
- [45] Prathap A, Sureshan K M. Chem Commun, 2012, 48(43): 5250~5252.
- [46] Vibhute A M, Muvvala V, Sureshan K M. Angew Chem Int Edit, 2016, 55(27).

Advances in Research of Phase Selective Gelators and Application in Oil Spill Remediation

KANG Xiao-ling^{1,2}, DU Yang^{1,2}, ZHAO Jin^{1,2}, YUAN Xu-bo^{1,2}, HOU Xin^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, Tianjin 300072, China)

Abstract:Recent years water contamination by oil and oil spill in sea are the major disasters impacting the living conditions of human beings and marine environments. Phase selective gelators are providing novel choices for oil spill remediation due to their properties of simple synthesis, environmental compatibility, efficiency and reusability. In this review, firstly, classification and self-assembly mechanism of the phase selective gelators were presented. Secondly, the development of phase selective gelators composed of low-weight molecules such as amino acids, organic acids and salts, steroids and carbohydrate moieties was mainly discussed and organic polymer gelators were briefly introduced. Finally, future development of phase selective gelators was predicted.

Key words:Gelator; Phase selective; Gelation; Oil spill