

溢油吸附材料研究进展

张庆范^{1,2} 安 伟¹ 赵建平¹ 赵宇鹏¹ 刘保占¹

(1.中海石油环保服务(天津)有限公司,天津 3004502;

2.中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院,青岛 266580)

摘 要 溢油吸附材料按照常规分类方法分为天然吸油材料、有机合成吸油材料和无机吸油材料三类。经过近些年的快速发展,其最大吸油倍率、吸油速率、吸附选择性、重复使用性和机械强度等性能均已得到极大的提升。通过对吸油材料总结归类,系统回顾了溢油吸附材料的发展历程和最新研究进展,并对材料吸油能力的提升方法和技术进行了综述评论,最后对溢油吸附材料下一步可能的研究方向进行了简要探讨。

关键词 溢油,吸油材料,吸油能力,研究进展

Research progress on oil spill sorption material

Zhang Qingfan^{1,2} An Wei¹ Zhao Jianping¹ Zhao Yupeng¹ Liu Baozhan¹

(1.China Offshore Environmental Service Ltd., Tianjin 300452; 2.College of Pipeling and

Civil Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580)

Abstract According to the conventional classification method, the oil spill adsorbents could be divided three types, including natural sorbents, organic synthetic sorbents and inorganic sorbents. Upon rapid development, the characteristics of sorbent materials, such as sorption capacity, sorption rate, selectivity, recyclability and mechanical strength, have been greatly improved in recent years. Through summarizing and classifying the oil sorbents, its development history and latest research progress were described. The approaches and technologies to increase materials' oil sorption capacity were also summarized. Finally, the possible research directions of oil sorption materials were briefly discussed.

Key words oil spill, oil sorption material, oil sorption capacity, research progress

随着海洋钻采技术的飞速发展,全世界海洋石油产量近年来已占据其总产量的 1/3。另据美国能源署(EIA)统计,全球石油产量的 63%需经过海上运往世界各地。如此大的海洋石油开采量和运输量势必造成海洋溢油风险加剧,给海洋环境带来巨大的压力。为缓解溢油对海洋环境的影响,人们提出了现场焚烧、机械回收、吸附材料吸收、喷洒溢油分散剂以及生物降解等处置方法。而在实际溢油事故处置中,现场条件和气候环境往往十分复杂,致使除使用吸油材料外的大多数处置方法难以奏效。如对油品发生乳化和油层较薄的情况,喷洒溢油分散剂、现场焚烧和机械回收的方法几乎完全失效,而吸附材料此时则表现出了极大的优势。因此在溢油处置领域,使用吸附材料一直被认为是最有效的处置方法,吸附材料也一直为该领域的研究热点。

海面溢油吸附材料通常又称为吸油材料,它一般指能够以粘附、吸收的方式从水面收集溢油的固体材料。近年来,文献中涌现了一大批针对溢油的新型吸油材料,主要包括天然吸油材料^[1]、超疏水亲油材料^[2]、碳介孔材料^[3]、多孔气凝胶^[4]、吸油泡沫^[5]、高分子吸油粉末和疏水亲油海绵^[6]等。这些材料按照来源通常分为三大类:天然有机吸油材料、合成有机吸油材料和无机吸油材料,笔者基于此分类分别对三类吸油材料的发展趋势进行总结评述,并对吸油材料的研究方向进行了展望。

1 天然有机吸油材料

天然有机吸油材料主要来自农作物的废弃材料或副产品,包括植物纤维素型和动物蛋白纤维型两类。该类材料在具有亲油性的同时,还具有来源广

基金项目:国家重点研发计划(2016YFC1402300);中国海洋石油总公司项目(CNOOC-KJ-135-KJXM-NFAH-2017-01)

作者简介:张庆范(1987-),男,博士,工程师,主要从事海上溢油应急技术研究工作。

泛、成本低廉和自然降解容易等优点,因此一直被广泛关注。

人们早期发现的天然有机吸油材料大多为孔状纤维材料,如棉花纤维^[7]、木棉纤维、马利筋纤维、洋麻纤维^[8]、玉米秸^[9-10]、谷壳^[11]、羊毛^[12]、羽毛^[13]和蚕茧等。由于这类孔状纤维材料表面通常富含蜡质层,因此无需处理即具有良好的吸油能力。然而,材料的吸油能力除材料的自身亲油性能外,还在一定程度上受限于材料的结构、密度和形态等物理性质。通常情况下,使用特殊工艺得到的蓬松吸油材料相对常规形态的吸油材料,其具有相对较低的密度、较大的比表面积和较高的孔隙率,从而具有较高的吸油能力。Hussein等^[14]研究对比了不同形态低品质棉纤维对重质原油的吸附效果发现,棉纤维在松散状态时的原油饱和吸附量(22.5g/g)比压制为吸油毡时(18.43g/g)提高了20%以上。Singh等^[15]在不添加任何粘结剂的条件下,采用光纤对准梳理工艺制备了一种环境友好型吸油棉絮。在吸附机油时,该棉絮的饱和吸油量比常规棉絮^[16-17]提高了7%,达50.27g/g。Javad等^[1]研究了绿萍对海水和去离子水中原油及机油的吸附效果,结果表明同种吸附材料对2种油品的饱和吸附量相差极大,分别为5.22g/g和11.29g/g。造成该结果的主要原因是由于不同油品在水面的扩散能力及其向材料内部的渗透能力与油品的黏度息息相关,黏度较小的油品在水面扩散相对容易,可有效接触吸附材料并渗透其内部,从而材料表现出较高的吸附量。

针对原油和柴油,Paulauskienė等^[18]选取苔藓、稻草、羊毛和泥炭等几种常见的天然吸油材料及其混合物在实验室开展了吸油性能研究。饱和吸油量测试结果显示:羊毛对原油的饱和吸油量最大,达到 9.411 ± 0.151 g/g;泥炭则对柴油的饱和吸附量最大,为 6.334 ± 0.012 g/g。随后,他们又在实验室模拟了几种材料对水面溢油的实际清除效果,与饱和吸附量不同,以1:3比例混合的稻草:泥煤材料在溢油清除能力方面明显优于使用单一吸附材料、或其他材料不同配合比混合的吸附材料。

人们进一步研究发现,虽然植物型吸油材料表面的蜡质层具有一定的吸油性,但对材料总体的吸油能力贡献不大,相反还会阻碍油品向材料内部的渗透,从而降低材料的吸附能力。为进一步提升天然吸油材料的吸油能力,人们提出了生物发酵、碳化和溶剂化等表面结构处理手段,Galblaub等^[19]总结发现,通过此种处理可使得材料的水面溢油清除效

果提升到98%以上。Wang等^[20]认为纤维中的植物蜡对吸油量没有任何贡献,他们使用盐酸、次氯酸钠、氢氧化钠等溶剂对木棉纤维表面的蜡质层进行处理,发现经过处理后木棉纤维表面的蜡质层明显减少,但对正己烷、三氯甲烷、二甲苯和对甲苯等有机溶液的饱和吸附量却近乎提升了10%。同时,热处理、碳化或生物发酵等技术可使植物型吸附材料转化为含有大量微孔的活性炭或二氧化硅,从而在一定程度上提升了材料的吸油能力。Angelova等^[11]采用对谷壳进行480℃高温分解,发现谷壳的高吸油能力、疏水性和漂浮能力都得到了提升。Nguyen等^[21]采用造纸废弃物,使用生物发酵方法制备了一种可生物降解的纤维素气凝胶材料,随后使用甲基三甲氧基硅烷对其表面改性,从而获得了具有良好机械柔性和热传导性的吸油材料。该材料通常可吸附其自身质量18~20倍的溢油,通过简单的挤压处置又可回收其中99.8%的吸附物,在溢油处置中具有良好的应用前景。

除碳化、溶剂化等常规表面结构重塑工艺外,人们还提出了接枝、共聚、乙酰化等表面化学修饰工艺。Sun等^[22]对杨木纤维和秸秆(稻谷、小麦、黑麦和大麦)纤维的结构及热力学性质进行研究,提出了一种在无水醋酸中无需催化剂的乙酰化工艺。通过乙酰化过程后,材料的稳定性显著提高,从而进一步提升了秸秆在溢油清除中的实用性。Patowary等^[23]选取蚕丝作为原材料,采用简单的合成方法(使用十八胺)对其表面进行改性,制得了一种对酸碱环境具有良好适应性且吸附性能远高于羊毛的吸油材料,该材料对原油和机油的饱和吸附能力分别达到46.83g/g和84.14g/g。通过特定的工艺,也可对天然纤维进行结构化处理,从而提升天然纤维的吸油能力。Dong等^[24]将10%~20%的聚丙烯/聚乙烯复合材料引入猫尾草,获得了一种具有竹节结构的纤维材料。该材料虽然在吸油量方面(11~14g/g)略低于木棉和棉花纤维,但在重复利用性能和保油能力方面却表现出了极大的优势,24h悬置后保油量仍在90%左右。

杜卫宁等^[25]总结了天然有机纤维的吸油特性,将天然有机吸油纤维的发展过程归纳为三个阶段,即第一阶段直接使用,第二阶段表面功能化改性,第三阶段表面微观结构构造。经过三个阶段的发展,天然有机吸油材料的性能虽然已得到极大的改善,但仍受限于其高羟基含量及高改性成本等的弱点。下一阶段,天然有机吸油材料必将向第四阶段发展,

即兼顾高吸油、环境友好和成本低廉的生态吸油材料将为未来发展的必然趋势。

2 合成有机吸油材料

早期的合成有机吸油材料大多基于油性溶剂对聚合物树脂的溶胀效应,最早可上溯到上世纪 60 年代, Gregor 等^[26]采用交联的磺化聚甲基丙烯酸十二烷基酯首次制备了亲油的离子交换聚合物,并研究了其在多种有机溶剂中的溶胀效应。在随后的半个多世纪中,大量的研究均致力于聚甲基丙烯酸酯树脂吸油材料的开发^[27],树脂吸油材料的具体研究进展在 Zhao 等^[28-30]的综述文章中进行了详细总结。

除高分子吸油树脂外,有机硅材料由于主链柔顺、分子间作用力弱、表面张力弱及表面能低等特点,被广泛用于溢油吸附。其中聚二甲基硅氧烷是应用和研究最为广泛的有机硅吸油材料,该材料具有高的弹性和疏水性,表现出良好的选择性和重复利用性。聚二甲基硅氧烷海绵主要通过糖模板法合成,其对不同油品的吸附倍率通常在 4~11 之间^[31]。厦门大学 Zhang 等^[32]通过对糖模板法改良优化,合成了一种具有三维孔状结构的聚二甲基硅氧烷材料。测试发现,材料的孔隙率为 50%~81%,随着孔隙率由 50%增至 80%,其对石油醚的最大吸附倍率由 14.4 增至 21.6,对不同有机溶剂的最大吸附倍率在 4~34 之间。同时发现当材料浸入水中后,其周围会被气泡覆盖,从而阻止水分子进入,表现出良好的疏水性能,与水的接触角为 144°。由于材料的疏水亲油性能,可以在数十秒内将油或有机溶剂从水中分离出,重复使用 20 次以上,吸附容量和自身质量均不会损失。

将有机硅材料作为涂层,涂覆在常规树脂海绵材料表面,同样可以得到具有较好性能的吸油材料。密胺海绵因表面存在大量的仲氨基团,易与硅烷化合物在表面生成自组装分子层,是一种被广泛应用的基体材料。Yang 等^[33]采用三甲基氯硅烷对密胺甲醛树脂泡沫进行疏水化处理,处理后的材料密度为 8~9.5 kg/m³,与水的接触角为 145.4°,对油和有机溶剂均可有效吸附,最大吸附倍率达 158。高慧敏等^[34]以甲基三氯硅烷为改性剂,采用溶液浸渍法对密胺海绵进行改性,在最优条件下获得了与水接触角为 143°、最大柴油吸附量为 65 g/g 的硅基密胺海绵吸附材料。Pham 等^[6]以商用的密胺海绵为基体,采用溶液浸泡法进行硅烷化处理,得到一种对大多数油和有机溶剂都具有优异吸附效果的吸油材

料,材料的最大吸附倍率为 82~163,循环使用 1000 次后,吸附量仍可保持在 90%以上。

在采用表面涂敷法制备吸油材料的研究中,除常规密胺海绵作为基体外,人们还提出了将可降解的生物材料作为基体,从而可获得一种新型的可降解吸油材料。Duan 等^[35]通过冰冻干燥法在壳聚糖海绵上引入乙酰氨基,并采用化学气相沉积法生成甲基三氯硅烷涂层,制备出具有互联开孔结构、孔径 20~50 μm、密度小于 25 kg/m³,且具有较强韧性和机械强度的吸油材料。该材料可收集水面上和水面下的有机液体,最高吸收倍率为 58 倍,同时该材料在土壤中 32 d 即可被微生物分解。

基于荷叶的超级疏水特性及贻贝对蛋白的黏附能力, Huang^[36]采用简单廉价的方法合成了一种聚氨酯超疏水海绵。海绵表面呈现分层结构,负载了大量经十二烷基硫醇改性的聚多巴胺纳米粒子,表现出良好的吸油特性,最大吸油倍率可达 87 倍。Pan 等^[37]采用硬脂酰(基)氯对亲水的聚甲醛海绵进行表面改性,同样获得了一种具有互连开孔结构的疏水聚甲醛海绵,其孔隙率大于 94.8%,孔径 60~90 μm。该材料具有良好的机械强度和重复利用性,最大吸油倍率达 56.6 倍,在 1~10 min 内即可对不同黏度的油品完成饱和吸附。García 等^[38]采用氧化聚合的方法开发了一种基于邻苯二酚衍生物涂层的吸油材料,并研究了邻苯二酚衍生物侧链长度对材料疏水性能的影响,研究发现材料的疏水性能随着侧链烷基长度的增加而增强,在侧链烷基最少为 17 个碳原子时材料的疏水性能达到最佳。

通常情况下,材料的吸附能力会随其比表面积的增加而提升,因此人们也会通过对常规亲油疏水材料进行纳米化处理,来提升其吸油效果。王文华等^[39]研究了纳米聚丙烯纤维材料对汽油、柴油、机油和原油的吸附效果,经测试纳米聚丙烯纤维材料的吸油能力是普通聚丙烯纤维的 2~4 倍,对柴油、汽油、机油和原油的吸油倍数可达 22.3 g/g、29.5 g/g、46.3 g/g 和 34.9 g/g。Avila 等^[40]研制了一种具有超疏水性能的聚乙烯纳米膜,并将其与石墨材料结合制得表面吸附内部吸收的水面溢油回收系统。系统的外层由聚乙烯纳米膜组成,内部则由剥离石墨填充。通过研究发现,整套系统的最大吸附倍率可达 40 倍,吸收速率为 0.32~0.80 g/g/min。

3 无机吸油材料

常规的无机吸油材料多为疏松多孔结构或粉状

颗粒形态,这类材料通常价格相对比较便宜且吸附速率较快,但同时也存在选择性差、饱和吸附量低等缺点。在早期的溢油事故处置中,人们发现常见的混凝土材料如碳酸镁、碳酸钙、氧化镁和氧化钙等对水面溢油均有一定的吸附作用,但该类材料的吸附效果却并不理想。即使通过十二烷基苯磺酸乙醇^[41]或软脂酸^[42]对其表面改性处理后,材料对溢油的最大吸附倍率也仅有1.85。虽然改性对混凝土吸油能力的提升不大,但对材料的疏水能力和重复利用能力却有很大的提升,如Patowary等^[42]发现经软脂酸处理后的碳酸钙与水的接触角可达166°,重复利用次数则不低于5次,对水面溢油的吸附效率在99%以上。采用油酸对碳酸钙粒子进行改性,同样可得到具有超疏水能力的碳酸钙颗粒,Sarkar等^[43]将油酸改性过的碳酸钙粉末负载在聚氨酯泡沫上,获得一种复合的无机吸油材料,材料的最大吸油倍率可提升至13倍以上,对水面溢油的吸附效率达90%~95%。

近年来,纳米材料的发展给疏水亲油材料研究开辟了一个全新方向。研究发现,具有较高比表面积 of 氮化硼纳米材料对油和有机溶剂均具有优异的吸附效果,同时还具有一定的疏水能力。通常情况下,氮化硼纳米材料最大可吸附其自身质量33倍的油和有机溶剂^[44],由于氮化硼纳米材料具有超强的抗氧化能力,即使经过焚烧处理也不会影响其吸附能力,因此饱和吸油的材料在经过简单的燃烧处理后即恢复原油的吸附效果。碳纳米管作为碳纳米材料的一种常见形态,在其与聚氨酯海绵结合后即可极大地提升聚氨酯海绵的吸油能力和机械强度。Wang等^[9]通过研究发现,聚氨酯海绵在负载碳纳米管后最大吸油倍率可达34.9倍,材料在反复使用150次后仍可保持较高的吸油能力。

炭黑作为碳材料的另一纳米形态同样具有非常大比表面积和吸油能力,当其负载在密胺海绵表面^[45]后,也可获得最大吸油量为80g/g,可重复使用10次以上的海绵状吸油材料。基于还原石墨烯的超疏水能力,Ricky等^[46]采用3-氨丙基三乙氧基硅烷和钛螯合物作为粘结剂,将还原氧化石墨烯引入聚氨酯海绵表层,从而得到具有可重复利用和高机械强度的吸油材料,材料对汽油、氯仿和丙酮的吸附量分别为46g/g、34g/g和32g/g。还原氧化石墨烯层还可通过直接生长的方法^[47]在聚氨酯海绵表层合成,此种方法制得的石墨烯聚氨酯海绵具有超疏水、超吸油和高压缩强度的性能,其与水的接触角达

127°,对油品和有机溶剂的最大吸附量可达160g/g。

考虑到实际溢油处理中吸附材料的回收问题,磁性吸油材料引起了人们的关注。Zhu等^[48]报道了一种具有核壳结构的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 磁性纳米颗粒,在纳米颗粒外层包裹聚硅氧烷涂层后即得到一种具有亲油疏水的吸附材料。研究发现该材料与水的接触角为162.9°,因其超强的疏水能力致使其与水接触后漂浮在水面。材料最大吸油倍率虽仅有3.8,但在外部磁场作用下其回收却相对比较容易,同时吸油后利用超声波清洗后又可重复利用。Pavia-Sanders^[49]在具有磁性的氧化铁纳米颗粒上增加两亲分子,合成了一种水中具有良好分散性能,同时又亲油的磁性颗粒。该材料可吸附其自身质量10倍的油污,有望在地下水、土壤及沉潜油处置中推广使用。

4 结语

在过去的半个多世纪中,海面溢油吸附材料经历了天然吸油材料、天然无机吸油材料、树脂吸油材料、有机聚合物纤维材料及类海绵超疏水吸油材料等发展过程。发展至今,无论是材料的最大吸油能力还是可重复利用性能均有了极大的提升。尤其是近年来报道的类海绵超疏水亲油材料,以其良好的吸附能力、高选择性及重复利用性被广泛认为是下一代溢油吸附材料的最佳选择。虽然海面溢油吸附材料性能在近些年得到了极大改善,但仍面临材料难以工业化放大、对高黏度油品吸附效果差及实际溢油处置中难以回收等问题。因此,吸油材料性能的进一步优化及其在溢油应急中的具体应用研究必将成为下一阶段溢油应急处置领域的一个重要方向,基于超疏水亲油材料的溢油回收高效分离设备开发也将成为下一代溢油应急产品的核心工作。

参考文献

- [1] Javad Sayyad Amin, Vared Abkenar Majid, Zendejboudi Sohrab. Natural sorbent for oil spill cleanup from water surface: environmental implication [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(43): 10615-10621.
- [2] Kong Linghao, Chen Xinhua, Yu Laigui, et al. Superhydrophobic cuprous oxide nanostructures on phosphor-copper meshes and their oil-water separation and oil spill cleanup [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(4): 2616-2625.
- [3] Wang Huaiyuan, Wang Enqun, Liu Zhanjian, et al. A novel carbon nanotubes reinforced superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge for selective oil-water separation through a chemical fabrication [J]. *Journal of Materials Chem-*

- istry A, 2015, 3(1): 266-273.
- [4] Korhonen Juuso T, Kettunen Marjo, Ras Robin H A, et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1813-1816.
- [5] 杜昕昕, 王普慧, 王耀兵. 一种吸油泡沫材料的吸油性及其机理探讨[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(5): 115-119.
- [6] Pham Viet Hung, Dickerson James H. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(16): 14181-14188.
- [7] Johnson Robert F, Manjreker Tulsidas G, Halligan James E. Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers[J]. Environmental Science & Technology, 1973, 7(5): 439-443.
- [8] Choi Hyung Min, Cloud Rinn M. Natural sorbents in oil spill cleanup[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26(4): 772-776.
- [9] 彭丹. 生物改性木质纤维素材料制备溢油吸附剂的特性和机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [10] 蓝舟琳. 玉米秸秆的生物改性及其对石油吸附性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [11] Angelova D, Uzunov I, Uzunova S, et al. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 306-311.
- [12] Paulauskiene T, Jucike I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2015, 22(19): 14874-14881.
- [13] Ifelebuegu Augustine Osamor, Chinonyere Precious. Oil spill clean-up from sea water using waste chicken feathers, in intl [C]. Conf: Advances in Applied Science and Environmental Technology, 2016.
- [14] Hussein M, Amer A A, Sawsan I I. Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: trial for practical application[J]. J Pet Technol Altern Fuels, 2011, 2(8): 132-140.
- [15] Singh Vinitkumar, Jinka Sudheer, Hake Kater, et al. Novel natural sorbent for oil spill cleanup[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(30): 11954-11961.
- [16] Choi Hyung Min. Needle-punched cotton nonwovens and other natural fibers as oil cleanup sorbents[J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Environmental Science & Engineering & Toxic & Hazardous Substance Control, 1996, 31(6): 1441-1457.
- [17] Gupta B S, Hong C J. Absorbent characteristics of nonwovens containing cellulosic fibers[J]. International Nonwovens Journal, 1995, 7(1): 34-43.
- [18] Paulauskienė T, Jucikė I, Juščenko N, et al. The use of natural sorbents for spilled crude oil and diesel cleanup from the water surface[J]. Water Air & Soil Pollution, 2014, 225(6): 378-392.
- [19] Galbraud O A, Shaykhiev I G, Stepanova S V, et al. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: russian practices[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 101: 88-92.
- [20] Wang Jintao, Zheng Yian, Wang Aiqin. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency[J]. Industrial Crops & Products, 2012, 40(3): 178-184.
- [21] Nguyen Son T, Feng Jingduo, Shao Kai Ng, et al. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 445(6): 128-134.
- [22] Sun Runcang, Sun Xiaofeng. Structural and thermal characterization of acetylated rice, wheat, rye, and barley straws and poplar wood fibre[J]. Industrial Crops & Products, 2002, 16(3): 225-235.
- [23] Patowary Manoj, Pathak Khanindra, Ananthakrishnan Rajakumar. Robust superhydrophobic and oleophilic silk fibers for selective removal of oil from water surfaces[J]. Rsc Advances, 2016, 6(77): 123-129.
- [24] Dong Ting, Xu Guangbiao, Wang Fumei. Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 76: 25-33.
- [25] 杜卫宁, 韩晓娜, 李正军, 等. 天然有机纤维吸油材料的结构特点及其功能化改性技术的研究进展[J]. 功能材料, 2015(18): 18016-18022.
- [26] Gregor Harry P, Hoeschele Guenther K, Potenza J, et al. Oleophilic ion-exchange polymers I[J]. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87(24): 5525-5534.
- [27] Fang Pei, Mao Panpan, Chen Jie, et al. Synthesis and properties of a ternary polyacrylate copolymer resin for the absorption of oil spills[J]. Journal of applied polymer science, 2014, 131(8): 123-134.
- [28] Zhao Jian, Xiao Changfa, Feng Yan, et al. A review: polymethacrylate fibers as oil absorbents[J]. Polymer Reviews, 2013, 53(4): 527-545.
- [29] 蒋军, 王刚, 路建美, 等. 高吸油性树脂的制备及其在环境污染处置中的应用进展[J]. 石油化工, 2012, 41(7): 749-753.
- [30] 何紫莹, 郭三维, 高慧敏, 等. 高吸油树脂材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2015(3): 179-184.
- [31] Choi Sung Jin, Kwon Tae Hong, Im Hwon, et al. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(12): 4552-4556.
- [32] Zhang Aijun, Chen Mingjie, Du Can, et al. Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(20): 10201-10206.
- [33] Yang Yu, Deng Yonghong, Tong Zhen, et al. Multifunctional foams derived from poly(melamine formaldehyde) as recyclable oil absorbents[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 26(2): 9994-9998.
- [34] 高慧敏, 袁琴, 陈玉婷, 等. 甲基三氯硅烷改性密胺海绵吸油材料研究[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(1): 35-39.
- [35] Duan Bo, Gao Huimin, He Meng, et al. Hydrophobic modifica-

- tion on surface of chitin sponges for highly effective separation of oil[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 22(6):19933-19942.
- [36] Huang Shouying. Mussel-inspired one-step copolymerization to engineer hierarchically structured surface with superhydrophobic properties for removing oil from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19):17144-17150.
- [37] Pan Yanxiong, Shi Kai, Peng Chao, et al. Evaluation of hydrophobic polyvinyl-alcohol formaldehyde sponges as absorbents for oil spill[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11):8651-8659.
- [38] García Beatriz, Saiz-Poseu Javier, Gras-Charles Roser, et al. Mussel-inspired hydrophobic coatings for water-repellent textiles and oil removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20):17616-17625.
- [39] 王文华, 王静, 寇希元, 等. 纳米聚丙烯纤维吸油特性及对水面浮油的吸附研究[J]. *海洋技术学报*, 2013, 32(2):106-109.
- [40] Avila Antonio F, Munhoz Viviane C, de Oliveira Aline M, et al. Nano-based systems for oil spills control and cleanup[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272:20-27.
- [41] Sayed S A, El Sayed A, Zayed A M. Removal of oil spills from salt water by magnesium, calcium carbonates and oxides[J]. *Journal of Applied Sciences & Environmental Management*, 2016, 8(1):71-80.
- [42] Patowary Manoj, Pathak Khanindra, Ananthakrishnan Rajakumar. A facile preparation of superhydrophobic and oleophilic precipitated calcium carbonate sorbent powder for oil spill clean-ups from water and land surfaces[J]. *Rsc Advances*, 2015, 97(5):79852-79859.
- [43] Sarkar Arpita, Mahapatra Samiran. Novel hydrophobic water-ite particles for oil removal and recovery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(11):3808-3818.
- [44] Lei Weiwei, Portehault David, Liu Dan, et al. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(2):1777-1782.
- [45] Gao Yang, Zhou Yun Shen, Xiong Wei, et al. Highly efficient and recyclable carbon soot sponge for oil cleanup[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(8):5924-5929.
- [46] Ricky Tjandra, Lui Gregory, Veilleux Alicia, et al. Introduction of an enhanced binding of reduced graphene oxide to polyurethane sponge for oil absorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(14):3657-3663.
- [47] Liu Yue, Ma Junkui, Wu Tao, et al. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20):10018-10026.
- [48] Zhu Qing, Tao Feng, Pan Qinmin. Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ nanoparticles under magnetic field[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(11):3141-3146.
- [49] Pavia-Sanders Adriana, Zhang Shiyi, Flores Jeniree A, et al. Robust magnetic/polymer hybrid nanoparticles designed for crude oil entrapment and recovery in aqueous environments[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(9):7552-7561.

收稿日期:2018-03-28

修稿日期:2019-05-09

上海有机所在天然产物 Cyclocitrinols 的统一式合成中取得新进展

Cyclocitrinols 是从橘青霉真菌的次级代谢产物中分离得到、含有独特[4.4.1]桥环结构的 C₂₅ 甾体天然产物,初步研究表明该家族中多个天然产物可在 10 μM 的低浓度下诱导环腺苷酸 cAMP 的产生,因此在治疗神经紊乱相关疾病方面显示出了巨大的潜力;然而其进一步的生物活性研究却受限于自然界中天然产物的稀缺。该家族天然产物的化学合成最大的难点在于如何高效构建[4.4.1]桥环骨架,目前仅有两例合成报道:2018 年,南方科技大学李闯创课题组以维生素 D₂ 降解的合成砌块为原料,通过分子内[5+2]环加成等关键反应完成了 cyclocitrinol 的首次全合成;几乎同时,中国科学院上海有机化学研究所天然产物有机合成化学国家重点实验室的桂敬汉课题组以十步反应完成了 cyclocitrinol 的仿生合成。

近期,桂敬汉课题组在前期工作基础上完成了该家族 10 个天然产物的统一式合成。

根据之前发展的合成路线,他们以 9 步反应、克级规模

制备了合成的关键中间体,该中间体的大量制备(>1.5g)为后续 10 个家族天然产物的合成奠定了基础。上述关键中间体通过 C₂₀-羰基的立体选择性加成反应和烯丙醇羟基的 1,3-选择性转位等反应高效引入了各个天然产物的侧链,如此以总计 10—12 步反应完成了该家族 10 个天然产物的统一式合成。该合成工作不仅为 cyclocitrinol 家族天然产物的可能生源合成假说以及它们之间的相互转化提供了实验依据,同时为这类化合物的生物活性评价和构效关系研究提供了物质基础。

鉴于桥环体系的合成挑战,该课题组在上述合成工作中还发展了一种“点到面手性转移”的合成策略用于桥环体系的合成:简单易得的稠环体系(如[4.4.0]双环)通过环丙烷开环重排串联反应转化为难以合成的桥环体系(如[4.4.1]双环),在此反应过程中稠环体系的“点手性”消失并完全转化为桥环体系的“平面手性”,如此实现了桥环体系平面手性的精确控制。

(新型)