

研究简报

脂肪酶催化合成纤维素-甲基丙烯酸丁酯接枝聚合吸油材料

哈丽丹·买买提, 阿不利米提, 库尔班江·肉孜, 阿里木江^{*}

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要:以棉浆粕为基材, 硝酸钾铵/ HNO_3 为引发剂, 甲基丙烯酸丁酯(BMA)为接枝单体, 脂肪酶为催化剂, N, N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用悬浮震荡接枝聚合反应制备了纤维素-BMA 接枝聚合吸油材料。采用红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、热重、差热等手段对产物结构进行了表征, 考察了棉浆粕的引发及其后的接枝聚合反应, 得到脂肪酶催化合成纤维素-BMA 接枝聚合吸油材料的最佳工艺条件为: 棉浆粕用含有钾粒子的 0.15mol/L 的 HNO_3 水溶液, 在 45°C 活化处理 2.5h 后, 在脂肪酶催化剂下, 与 BMA 发生接枝聚合反应。反应物质量比为纤维素/引发剂/单体/脂肪酶/交联剂 = $1/0.03/1.5/0.02/0.02$, 反应温度 50°C , 反应时间 24h 。在上述工艺条件下, 所得纤维素-BMA 的接枝聚合物有较高的接枝率及理想的吸油性能。

关键词: 脂肪酶; 纤维素; 甲基丙烯酸丁酯; 接枝聚合; 吸油材料

高吸油材料是 20 世纪 60 年代出现, 近十几年得到迅速发展的一种新型功能高分子材料^[1~3], 主要用于原油泄漏的处理, 工厂机器渗漏油、流出油的处理, 工业废水中油分、食品废油的处理等^[4~6]。目前, 高吸油性材料多采用悬浮聚合法合成^[7~9], 研发较多的是聚(甲基)丙烯酸烷基脂类树脂, 其树脂产率一般都较低, 长链烷基脂则价格昂贵。因此, 利用自然界中最广泛存在的纤维素资源, 制取具有广阔应用前景的纤维素基吸油材料, 以之作为治理工业及日常生活当中的废油处理剂来清除溢油, 不仅会使吸油产品的综合生产成本大幅度降低, 而且由于纤维素细小的内部结构, 会使吸油材料吸油性能得到明显改善。同时, 由于纤维素材料本身优良的可降解性, 还可消除废弃合成吸油剂对环境的污染, 维护生态平衡。

纤维素是由很多 D -吡喃葡萄糖彼此以 β -(1-4) 苷键连接而成的线型巨分子, 每个葡萄糖基环上有三个羟基, 适当处理, 可获得一定的反应活性。国外早在上世纪 80 年代, 就有应用农产品和农业废弃物, 如爪哇木棉、棉花、稻壳、玉米芯、蔗渣纤维等制备吸油材料的报道^[10~12], 而国内有关这方面的研究近几年才开始起步。如钟海山等^[13]采用悬浮聚合法合成了木浆纤维素交联聚合复合高吸油性材料; 孙晓峰等^[14]以稻草纤维为原料, 与乙酸酐发生酯化反应, 制备了一种纤维素酯类的高效吸油材料。但是, 对于类似纤维素-甲基丙烯酸丁酯(BMA)接枝聚合物的纤维素基吸油材料的研究报道却甚少。为此, 本工艺采用钾离子引发纤维素, 在脂肪酶催化下, 与 BMA 反应, 制备了纤维素-BMA 接枝聚合吸油材料, 并对接枝条件与产品接枝率及吸油性能之间的关系进行了初步研究。

1 实验

1.1 原料及试剂

纤维素棉浆粕, 新疆澳洋科技有限责任公司提供; 猪胰脂肪酶, Sigma-Aldrich 公司提供; 浓硝酸、硝酸钾铵(CAN)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、二甲亚砜(DMSO)等均为市售化学纯试剂。

1.2 预平衡酶的制备

按文献^[15]取适量猪胰脂肪酶浸泡在 4mL 浓度为 0.2mol/L 不同 pH 值的磷酸缓冲溶液中, 搅匀,

基金项目: 新疆乌鲁木齐市科技局“种子基金”资助项目(K08141015);

作者简介: 哈丽丹·买买提(1966—), 女, 副教授, 主要研究方向为高分子材料。E-mail: Halidan2000@yahoo.com.cn.

冻干后备用。

1.3 纤维素-BMA 接枝聚合物的合成

将纤维素棉浆粕打成绒毛状,加入到含 CAN 的 0.15mol/L 硝酸水溶液中,在氮气保护和搅拌条件下,于 45℃ 预处理 2.5h,压去多余预处理液,用大量蒸馏水洗除残余铈离子至 pH=7.0 后抽滤,置入 150mL 锥形瓶中,加入预平衡的脂肪酶、BMA 及 DMSO (15mL/1g 纤维素),封好瓶口,安置在震荡反应其中,升温至反应温度,以 160r/min 的速度震荡反应 4~32h,抽滤,回收溶剂,用大量蒸馏水洗去残余单体、溶剂及大部分均聚物,然后将产物用滤纸包好放入索式抽提器中,用体积比为 55/45 的丙酮/水混合物为溶剂,回流抽提 24~48h,直至产物恒重后,放入干燥箱中,在 50℃ 下烘干,称重,测试。

1.4 产物结构分析

用 Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪测定试样的 FTIR 谱图;用 LEO 公司 1430VP 型扫描电子显微镜观察试样的形貌;用 MAC 公司 M18XHF22-SRA 型 X 射线衍射仪测定试样的 XRD 谱图;用 PE 公司 DTA/1700 型热分析仪分析试样的热性能。

1.5 产物性能测定

接枝率 $GY(\%)$:表示单位质量的基体所接上的单体的质量分数。一般情况下,接枝率越大,吸油产品的吸油性能越好;反之,吸油产品的吸油性能越差。计算式如下:

$$GY/\% = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100$$

式中: W_0 为纤维素的干基质量(g); W_1 为丙酮/水浸提后接枝产品的干基质量(g)。

吸油率 ($Q, g/g$):是评价吸油产品吸油性能的最重要的指标,采用称重法测定:准确称取一定量吸油产品(m_1, g)装入自制的尼龙袋,浸入待测油品中,在 30℃ 恒温箱中静置一定时间,使充分吸油后取出,静挂 5min,等袋上的油品滴滴净后,将吸油产品从尼龙袋中取出称重(m_2, g),计算产品吸油率。计算公式为:

$$Q = (m_2 - m_1)/m_1$$

吸油速率(V):按上述方法,每隔 15min 将吸油产品从尼龙袋中取出测其吸油率,连续测定数次,直至达到饱和吸油率。计算公式:

$$\text{吸油速率} = \text{吸油产品 } 15\text{min 吸油率} / \text{吸油产品饱和吸油率}。$$

2 结果与讨论

本论文以接枝产品的接枝率及对大豆油的吸油率为指标,优化了反应条件。

2.1 预处理条件对产品接枝率及吸油率的影响

2.1.1 铈离子引发机理及用量 目前已有不少研究者以铈盐为引发剂进行乙烯基单体与纤维素的接枝共聚,其引发机理可用 Pottenger 和 Johnson 等用铈离子引发葡萄糖产生自由基的机理加以说明^[16~18]。如图 1 所示。

首先,纤维素吸附铈盐水溶液,在酸性介质中氧化纤维素并在纤维素羟基间形成螯合络合物,螯合部位可位于葡萄糖单元上的 C_2 和 C_3 位上仲羟基之间(如图 1A 式所示),或者纤维素链端的半缩醛羟基(C_1 位)与相邻 C_2 位仲羟基之间(如图 1B 式所示),然后经歧化在纤维素分子链上形成自由基。当存在乙烯基单体时,这些过渡态自由基可进行稳定的接枝。引发初期,反应主要在纤维素无定型区和微晶区表面进行,铈离子消耗快,且由于半缩醛羟基反应速度为 C_2 、 C_3 位仲羟基反应速度的 360 倍^[16],游离基位于纤维素的还原端;随后引发反应进入晶区和失水葡萄糖单元的 C_2 、 C_3 位上,反应速度逐渐减慢。由于半缩醛位上的自由基十分不稳定,所以,主要的接枝部位位于纤维素链失水葡萄糖单元的 C_2 、 C_3 位上^[16]。

由铈离子引发机理可以看出 Ce^{4+} 的用量是影响产品接枝率及吸油性能的重要因素之一,故以纤维素质量为基准,配制不同浓度 CAN 的 0.15mol/L 的硝酸溶液,在其他影响因素不变的条件下,按照前述操作步骤,对纤维素试样进行预处理并洗除残余 CAN 后,转至锥形瓶中,加入预平衡的脂肪酶、BMA 及 DMSO,反应 24h 后进行后处理,考察产物接枝率和对大豆油的吸油率变化,结果如 2 图所示。

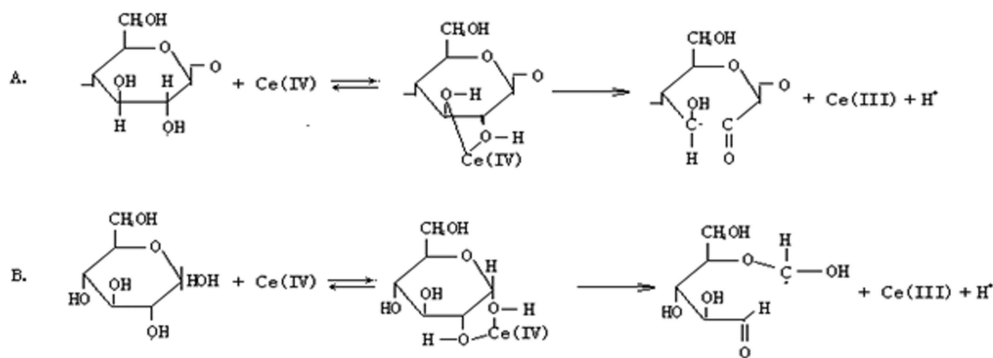


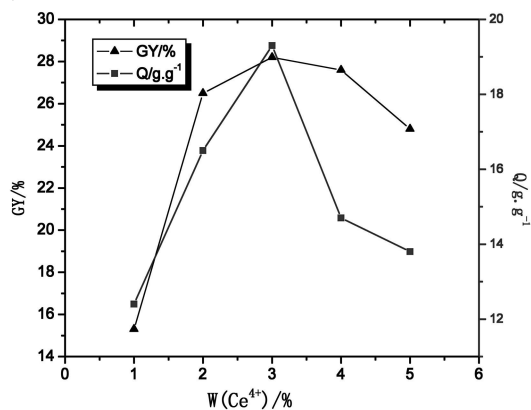
图1 铈离子引发纤维素机理

Figure 1 The mechanism of initiating cellulose by ceric ion

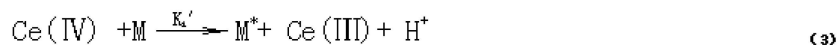
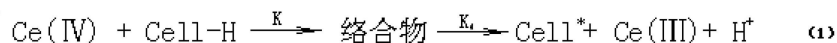
铈离子引发纤维素接枝反应过程如图3(反应式1~9)所示^[19,20]。

在较低 Ce(IV) 离子浓度下, 大多数离子在反应初期被吸附和还原, 纤维素分子链上产生的自由基较少, 加上部分发生偶合终止(式6~9), 故接枝率和吸油率都较低; 随着 Ce(IV) 离子浓度增加, 被纤维素吸附还原后留下有足够量的 Ce(IV) 离子引发纤维素分子链上产生的自由基(即活性中心)增加, 接枝率也随之增加, 相应地有较高的吸油率; 当 Ce(IV) 离子浓度超过纤维素质量的 3.0% 之后, 由于接枝链增长, 反应体系粘度增加, BMA 的扩散速度下降, 加上离子和纤维素分子链上游离基的终止反应增加, 接枝率逐渐下降, 吸油率也跟着降低。因此认为, Ce(IV) 离子最佳用量为纤维素原料质量的 3.0%。

2.1.2 预处理温度、时间及 HNO_3 水溶液浓度 实验结果表明, 在一定范围内提高预处理反应温度有利

图2 Ce^{4+} 用量对产品性能的影响Figure 2 Effect of Ce^{4+} dosage on the performane of the product

引发



增长



终止

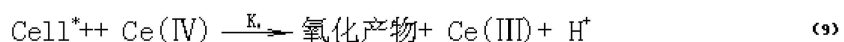
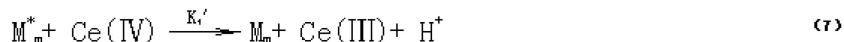
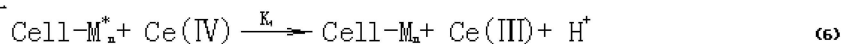


图3 铈离子引发纤维素接枝反应过程

Figure 3 The process of cellulose initiated by ceric ion graft copolymerization

于增加纤维素表面活性接枝点,从而使下一步的接枝反应顺利进行,但同时也会提高自由基的终止速率,增加体系粘度,引起负效应;延长纤维素预处理时间,比提高温度更加有利于纤维素表面的均匀活化,从而使反应接枝率更高,均一性也提高;预处理液酸度的提高不利于活化纤维素接枝率的提高。由图 3(7、9 式)可以推断,原因可能是 H^+ 浓度的增加,使 $Ce(III)$ 转回 $Ce(IV)$ 的逆反应增加,不利于络合物的分解和随后与单体的接枝共聚,导致接枝率、吸油率的下降。

因此,综合考虑各种因素,通过多次试验,我们确认为纤维素在 $45^\circ C$ 条件下,用含有铈粒子的 $0.15 mol/L$ 的 HNO_3 水溶液活化处理 $2.5 h$,纤维素接枝率及产品吸油率都可达最高值。

2.2 接枝反应条件对产品接枝率及吸油率的影响

2.2.1 单体用量 BMA 单体用量对纤维素的接枝率及吸油性能的影响很大,故以纤维素质量为基准,在其它影响因素不变的条件下改变单体用量进行试验,结果如图 4 所示。

可以看出:开始时,随着单体用量的增大,纤维素的接枝率和产品对大豆油的吸油性能都不断升高。这是因为在单位体积内随着单体质量浓度的增加,每个自由基平均引发接枝的单体数目也增加(见图 3:式 4~5),这样接枝率以及吸油率也就随之上升。但是当单体用量超过纤维素质量的 1.5 倍后,接枝率及产品吸油率不增反而呈下降趋势。这可能是因为当单位体积内的单体的质量浓度增加到一定程度后,与接枝共聚反应竞争的均聚反应机率有所增加,这使接枝聚合物和均聚物的凝胶效应增加,从而屏蔽纤维素上产生的自由基的活性点,不利于进一步的接枝反应,所以吸油率也会下降。因此,本论文认为单体与纤维素的最佳比值选为 $1.5:1(W/W)$ 。

2.2.2 接枝反应温度 反应温度亦是影响吸油产品性能的重要因素之一,因此,在保持其他影响因素不变的条件下,选取了 $35\sim 60^\circ C$ 6 个水平的温度条件,考察温度对产品性能的影响,结果如图 5。图 5 说明,对于自由基的反应,升高反应温度,可使引发、增长等反应速率常数升高,利于纤维素的接枝反应,产品的接枝率得到提高,吸油倍率升高。但同时,升高反应温度,一方面会提高自由基的终止速率,引起负效应,另一方面,可能会导致并加速酶的失活,从而使产物接枝率降低,吸油率下降。

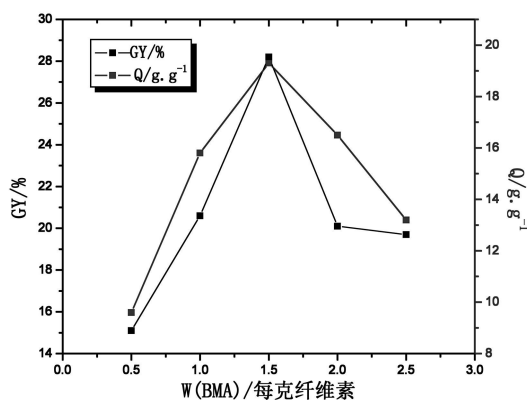


图 4 单体用量对产品性能的影响
Figure 4 Effect of monomer dosage on the performane of the product

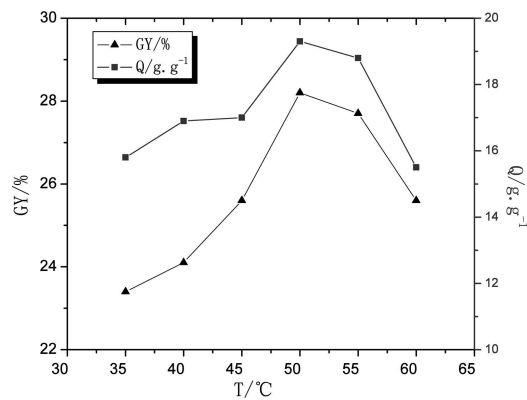


图 5 接枝反应温度对产品性能影响
Figure 5 Effect of the temperature on the performane of the product

不同种类的酶有不同的热稳定性,且均有各自的最适温度。酶的最适温度不是酶的特征物理量,它受到酶的纯度、底物、激活剂、抑制剂以及酶的反应时间等因素的影响。在本实验反应体系中,猪胰脂肪酶的最适温度为 $50^\circ C$ 。

2.2.3 接枝反应时间 在保持其它影响因素不变的条件下,考察了反应时间对产物接枝率及吸油率的影响,结果如图 6。可以看出,反应时间为 $20\sim 24 h$ 时,产物接枝率及吸油率达最大值,之后产物接枝率基本维持恒定,但吸油率下降。这是因为反应开始时体系内单体的浓度较大,反应向生成接枝产物的方向进行,但反应一段时间后,纤维素与 BMA 接枝交联,空间位阻增大,使 BMA 单体难以向纤维素的羟基靠近,从而使均聚反应机率有所增加,提高接枝聚合物和均聚物的凝胶效应,所以吸油率也会下降。另一方面,反应时间过长,因为液流的长时间剪切作用,会磨损脂肪酶,引起粒度的减小而导致脂肪酶催化效

率的降低,接枝率增加幅度随之减小。由实验结果可知,反应时间为 24h 最理想。

2.2.4 脂肪酶用量 在保持其它影响因素不变条件下,考察了脂肪酶用量对产物接枝率及吸油率的影响,结果如图 7 所示。酶用量增大,可以增加酶与反应物的接触面,从而提高产品接枝率及吸油率,但当酶用量超过 0.02 g/1g 纤维素时,产品接枝率及吸油率都开始下降。主要原因可能是,过量的酶可能会加速与接枝共聚反应竞争的均聚反应速率,这使接枝聚合物和均聚物的凝胶效应增加,从而屏蔽纤维素上产生的自由基的活性点,不利于进一步的接枝反应,所以吸油率也会下降。

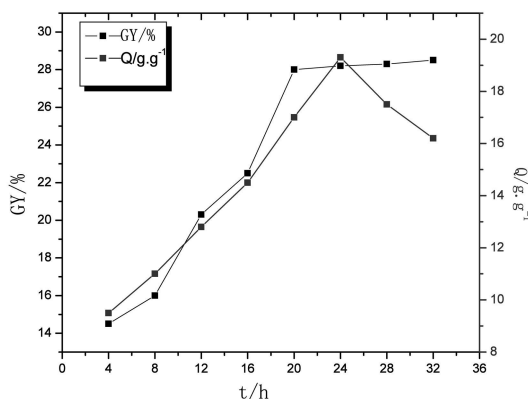


图 6 接枝反应时间对产品性能影响

Figure 6 Effect of reaction time on the performane of the product

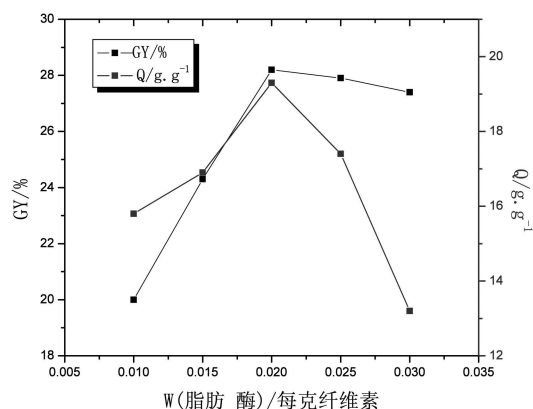


图 7 加酶量对产品性能的影响

Figure 7 Effect of coated lipase monomer on the performane of the product

2.2.5 pH 值的影响 酶的催化能力对 pH 值比较敏感,但是在微水有机溶剂酶催化体系中,控制反应介质的 pH 值几乎是不可能的。现代酶研究表明,有机溶剂中的酶能够“记忆”它冻干前所在缓冲液的 pH 值,故可利用此特性控制有机相中酶催化的最适 pH 值。实验结果如图 8 所示, pH = 6.5 时,产品接枝率及吸油率最高,高于或者低于该 pH 值,产品接枝率和吸油率都有下降。

2.2.6 交联剂用量 交联剂是影响吸油材料网状结构的关键因素,如果纤维素表面没有形成网状结构,所得产品不可能有最佳吸油率。因此,我们改变 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺交联剂用量,在上述最佳反应条件下,考察交联剂用量对产品吸油率的影响,结果如图 9 所示。

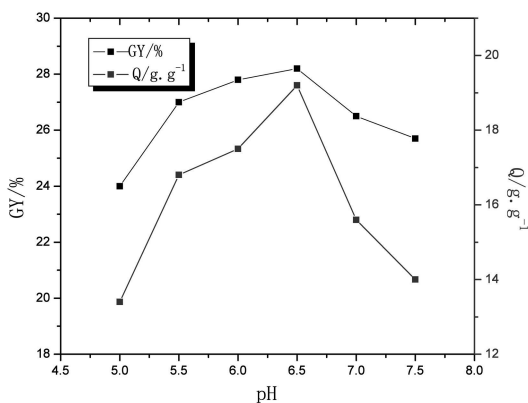


图 8 pH 对产品性能的影响

Figure 8 Effect of pH memorized by lipase on the performane of the product

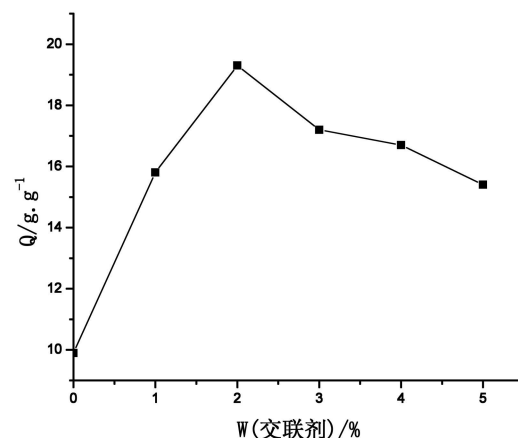


图 9 交联剂用量对产品吸油值的影响

Figure 9 Effect of crosslinkers content on the oil pick-up abilities of the product

交联剂用量太少,因产品不能形成很好的网络结构,锁不住油品,吸油能力较低;当交联剂用量太大时,因产品交联密度过大,高分子网络容积减少,使产品的吸油能力下降。由实验结果得出,只有交联剂用量为纤维素质量的 2% 时,产品吸油率最好。

2.3 产品结构表征

2.3.1 红外光谱(FTIR)分析 纤维素原料和纤维素与 BMA 的接枝共聚物的 FTIR 谱图如图 10 所示。很明显,接枝产物除了保持纤维素本身的特性外,在 1728cm^{-1} 和 1156cm^{-1} 处出现了 BMA 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动的特征吸收峰;在 1630cm^{-1} 处出现强吸收峰,证明产物中有 $\text{R}-\text{O}-\text{C}$ 一存在; 2959cm^{-1} 处的吸收峰为长链烷烃的特征吸收峰;与棉浆粕相比,产物在 $1032\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰减小,说明产物中羟基数量减少,而 3400cm^{-1} 处的羟基吸收峰变宽,说明产物聚合或是交联剂中的酰胺基影响所致。FTIR 表征结果显示,产物为棉浆粕与甲基丙烯酸丁酯的接枝聚合物。

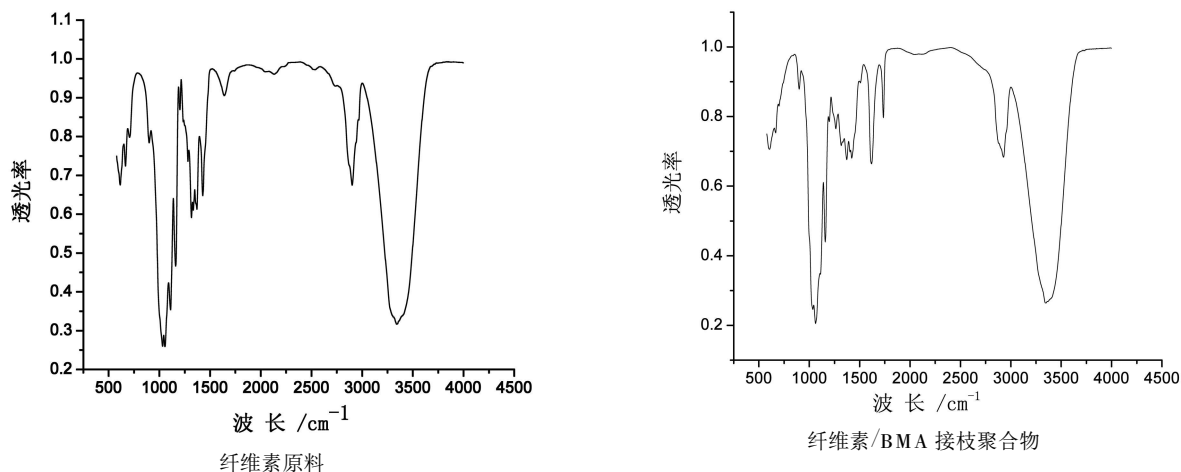


图 10 纤维素及纤维素-BMA 接枝聚合物的红外光谱图

Figure 10 The IR spectrum of cellulose and cellulose-poly(BMA) graft copolymer

2.3.2 扫描电镜(SEM)分析 对纤维素棉浆粕原料及纤维素-BMA 接枝聚合物进行 SEM 分析,结果如图 11 所示。



图 11 纤维素及纤维素-BMA 接枝聚合物的扫描电镜图 ($\times 1000$)

Figure 11 The SEM micrograph of cellulose and cellulose-poly(BMA) graft copolymer ($\times 1000$)

显然,未接枝纤维素的纤维状结构清晰且其表面光滑,接枝纤维素仍然保持原有纤维状结构但其纤维表面明显地变得粗糙且成毛刺状。因此可以认为经接枝聚合反应,已在纤维素表面接上了 BMA 支链,从而赋予所得接枝聚合物以吸油能力。同时,纤维素与 BMA 接枝后并未损坏其纤维状结构,这对其后的加工而言将是有利的。

2.3.3 X 衍射(XRD)分析 在高聚物反应过程中,往往有结晶结构的变化。对原纤维素浆粕和纤维素-BMA 接枝聚合物做 X 衍射,结果如图 12 所示。通过比较可以发现:(1)原料与产物的 X-衍射谱图基本相同。说明接枝反应虽然引进了新的官能团,但纤维素组成单元基本没有变化,接枝反应是在纤维素无定形区内发生的;(2)纤维素-BMA 产物在 $2\theta=15^\circ$ 及 $2\theta=34^\circ$ 左右的无定形区峰值提高,无晶区面积增大,说明在无定形区内发生接枝反应,也殃及结晶区,使纤维素/BMA 接枝聚合物比起原纤维素浆粕,结

晶指数有所降低。

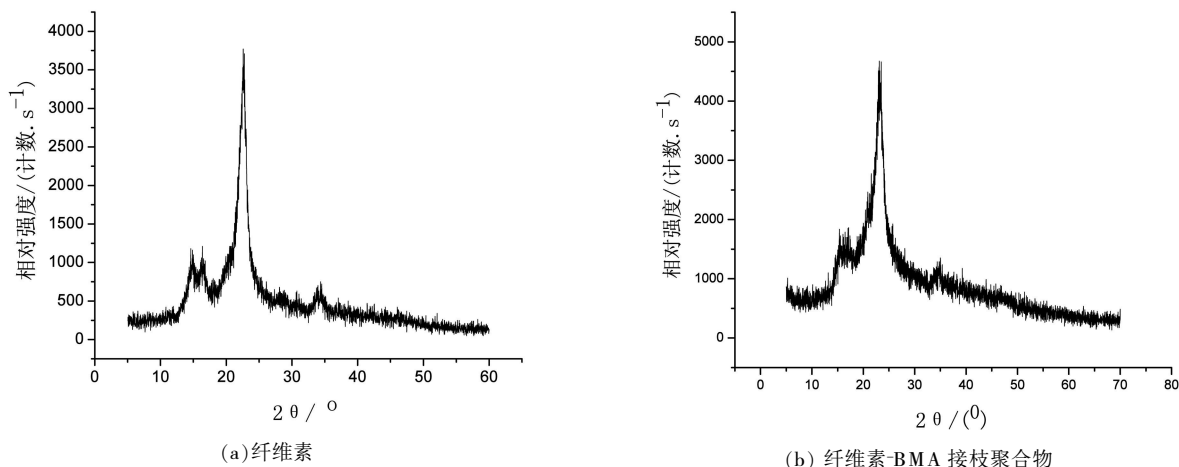


图 12 纤维素及纤维素-BMA 接枝聚合物的 X 衍射谱图

Figure 12 X-Ray spectrum of cellulose and cellulose-poly(BMA) graft copolymer

2.3.4 热重(TG)及差热(DSC)分析 对纤维素及纤维素-BMA 接枝聚合物产品进行热重及差示扫描量热分析,结果如图 13 所示。

显然,纤维素的玻璃化转化温度 T_g 是 360.3°C ,产物纤维素-BMA 接枝聚合物的 T_g 是 319.3°C ,有所下降。玻璃化温度主要和聚合物的链段活动有关,由于纤维素-BMA 接枝聚合物的结晶指数降低,因此有利于链段的活动,故玻璃化温度降低; TG 的结果表明,接枝 BMA 后的纤维素, 500°C 后热失重有所减少,这主要是交联结构起了作用。

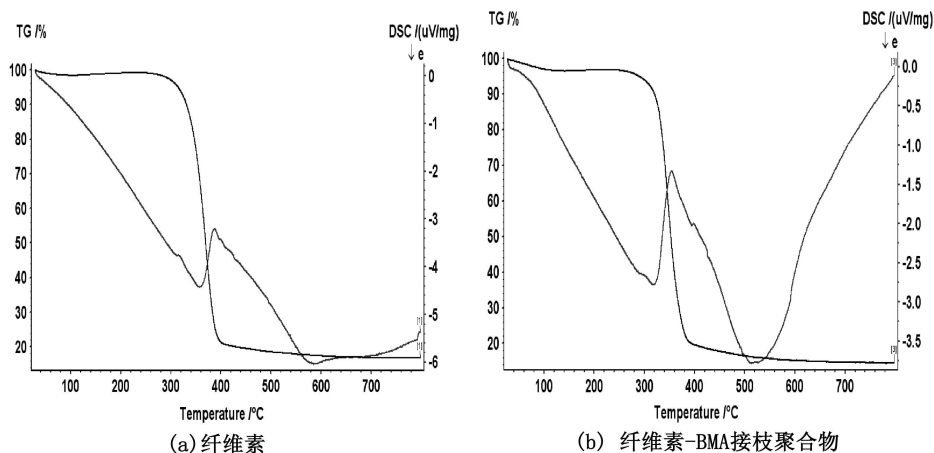


图 13 纤维素及纤维素-BMA 接枝聚合物的 TG 及 DSC 曲线

Figure 13 TG and DSC curve of cellulose and cellulose-poly(BMA) graft copolymer

2.4 纤维素-BMA 接枝聚合物对不同油品的吸收效果及吸油机理

选择最佳反应工艺条件(棉浆粕在 45°C 条件下,用含有铈粒子的 0.15mol/L 的 HNO_3 水溶液活化处理 2.5h 后,在脂肪酶催化条件下接枝 BMA,反应物质量比为纤维素/引发剂/单体/脂肪酶/交联剂 = $1/0.03/1.5/0.02/0.02$,反应温度 50°C ,反应时间 24h),按照前述实验方法,制备纤维素-BMA 接枝聚合吸油材料,测其对各种油品的吸油效果,结果如表 1 所示。

由表 1 可看出,产物对大豆油和二氯甲烷的吸油值较高,说明该吸油材料对黏度较大和极性较强的油品有较高的吸油率;产物对各种油品均有较高的吸油速率。

传统的植物纤维吸油材料,如木棉纤维,是依靠自身的空隙,利用毛细管原理吸收油^[21];化学合成的吸油树脂是利用自身具有疏水亲油的特征和聚合物分子间的空隙包藏吸油,或者是利用范德华力通过亲

油基对油分子的亲合力作用,将油吸收到树脂的内部而后自身发生溶胀来吸油^[22];而纤维素接枝亲油单体制备的吸油材料,具有传统吸油材料和合成吸油树脂的特点,认为是利用范德华力通过亲油基对油分子的亲合力作用,将油吸入纤维内部。因此,影响此类吸油材料的吸油效果的因素主要有产品的化学组成和结构、油品种类和粘度等。

表 1 纤维素-甲基丙烯酸丁酯接枝聚合吸油材料的吸油效果

Table 1 The oil pick-up abilities of the cellulose-poly(BMA) graft copolymer

油品	吸油率/(g/g)	吸油速率
大豆油	19.3	0.8201
二甲苯	13.04	0.8922
苯乙烯	13.46	0.8905
环己烷	10.60	0.8526
汽油	14.26	0.885
柴油	13.23	0.8336
二氯甲烷	18.52	0.9141

3 结论

以棉浆粕为基材,CAN/HNO₃ 溶液为引发剂,BMA 为单体,脂肪酶为催化剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用悬浮接枝聚合法,通过震荡反应合成了纤维素基吸油材料。通过优选实验,得出最佳的制备工艺条件为:棉浆粕投至含铈粒子的 0.15mol/L 的 HNO₃ 水溶液中,在 45℃ 条件下活化处理 2.5h,洗去残余铈粒子,加入脂肪酶使其水化后,在交联剂存在下,在二甲基亚砷的微水溶液中,与 BMA 接枝聚合。反应物质量比为纤维素/引发剂/单体/脂肪酶/交联剂 = 1/0.03/1.5/0.02/0.02,反应温度 50℃,反应时间 24h。在上述工艺条件下,所制备出的纤维素-BMA 接枝聚合物有较高的接枝率及吸油率。

参考文献:

- [1] Blaney, Carol Ann. USP 5834358. 1998.
- [2] 张高奇,周美华,梁伯润. 化工新型材料, 2002, 30(1): 29~31.
- [3] Zhou M H, Ha C S, Cho W J. J Appl Polym Sci, 2001(81): 1277~1285.
- [4] 周洪洋,侯影飞,李春虎,相湛昌,王亮. 工业水处理, 2009, 29(2): 1~5.
- [5] 黄岐善,翁志学,黄志明,潘祖仁,刘青. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 79~82.
- [6] 封严,肖长发. 上海环境科学, 2004, 23(2): 87~89.
- [7] Weng Z X. China Synthetic Resin And Plastics, 2003, 20(6): 66~69.
- [8] 于波,卫秀成,李培勋. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 113~116.
- [9] 潘祖仁,翁志学,黄志明. 悬浮聚合. 北京: 化学工业出版社, 1997: 128~132.
- [10] Fanta, George F, Doane William M. USP 4605640. 1986.
- [11] Soteland Arne Nicolai, Boehmer Einar. WOP 9315833. 1993.
- [12] Aili Suo, Junmin Qian, Yu Yao. J of Appl Polym Sci. 2007, 3(103): 1382~1388.
- [13] 钟海山,温和瑞,李蕾. 林业科技, 2005, 30(2): 31~33.
- [14] Sun X F, Sun R G, Sun J X. J Agriculture Food Chem, 2002, 50(4): 6428~6433.
- [15] 袁勤生. 现代酶学. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 215~225.
- [16] Pottenger C R, Johnson D C. J Polym Sci, Part A-1, 1970, 8(1): 301~318.
- [17] Kulkarni A Y, Mehta P C. J Polym Sci, Part B, 1967, 5: 209~215.
- [18] Ogiara Y, Kubota M. J Polym Sci, Part A-1, 1968, 6: 1489~1499.
- [19] Kubota H, Ogiwara Y. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 1569.
- [20] Jean M D. Grafting of acrylic acid to cellulose and resulting morphology and properties. Raleigh: North Carolina State Univ, 1984.
- [21] 肖伟洪,王丽华,丁海新,汪青梅. 江西化工, 2005(2): 68~70.

[22] 陆晶晶, 周美华. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(1): 126~130.

Synthesis of Cellulose-Poly(BMA) Graft Copolymer Oil Absorbing Resins with Lipase as Catalyze

Halidan MAMAT, Ablimit, Kurbanjian ROUZI, Alimjian

(Institute of Chemistry and Chemical Industry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: The cellulose-poly(BMA) graft copolymer oil absorption resins has been synthesized from butyl methacrylate modified cotton pulp (cellulose) which initiated with ceric ion / HNO_3 solution by shake graft copolymerization using porcine pancreatic lipase as catalyze, N, N' -methylene-bis-acrylamide as crosslinker. Structure of the cellulose-poly(BMA) graft copolymer was characterized by means of FT-IR, XRD, SEM, TG, DSC etc. Effects of the process of initiating cotton pulp and graft copolymerization condition were investigated. The ideal cellulose-poly(BMA) graft copolymer oil absorption resins could be prepared when the cotton pulp initiated with 0.15 mol/L HNO_3 solution of contains ceric ion at 45°C for 2.5h, then reacted with BMA by using porcine pancreatic lipase as catalyze, N, N' -methylene-bis-acrylamide as crosslinker. Under the optimal conditions of $m(\text{cellulose}):m(\text{initiator}):m(\text{monomer}):m(\text{porcine pancreatic lipase}):m(\text{crosslinker}) = 1:0.03:1.5:0.02:0.02$, 50°C and 24 h, the graft yield and oil pick-up abilities of the synthesized cellulose-poly(BMA) graft copolymer oil absorption resins are choiceness.

Key words: Porcine pancreatic lipase; Cellulose; Butyl methacrylate; Graft copolymerization; Oil absorption resins