

菜籽粕-g-聚(甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸丁酯) 复合高吸油树脂的制备及其性能

杨丽衡¹, 白 波², 丁晨旭², 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 中国科学院 西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

[摘要] 以菜籽粕(RSM)为基材、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为单体、过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙酰胺(MBA)为交联剂进行接枝共聚合成了RSM-g-P(MMA-co-BA)复合高吸油树脂, 对该树脂进行了SEM和FTIR表征, 考察了RSM, BPO, MBA的用量及单体对比对吸油率的影响, 并对其吸油动力学进行了探讨。实验结果显示, 所制备的树脂是RSM与MMA-BA的表面交联型复合物, RSM起到骨架填充作用。合成该树脂的最佳条件为: $m(\text{BA})/m(\text{MMA})=2/1$, $w(\text{BPO})=0.7\%$ (基于树脂的质量, 下同), $w(\text{MBA})=0.04\%$, $w(\text{RSM})=3.2\%$, 反应温度70℃, 反应时间1.0 h。室温下, 该树脂对三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯以及乙酸乙酯的最大吸油率分别为41.0, 34.9, 25.2, 23.9, 20.5 g/g, 平衡吸油时间约60 min。吸油过程符合准二级动力学模型, 吸油速率的快慢顺序为: 甲苯>二氯甲烷>乙酸乙酯>三氯甲烷>邻二甲苯。

[关键词] 高吸油树脂; 菜籽粕; 接枝; 甲基丙烯酸甲酯; 丙烯酸丁酯

[文章编号] 1000-8144(2015)01-0109-07

[中图分类号] TQ 320.6

[文献标志码] A

Preparation and Properties of RSM-g-P(MMA-co-BA) High Oil Absorbent Resin

Yang Liheng¹, Bai Bo², Ding Chenxu², Wang Honglun², Suo Yourui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an Shannxi 710054, China;

2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining Qinghai 810001, China)

[Abstract] The RSM-g-P(MMA-co-BA) resins with high oil absorbency were synthesized through copolymerization from rapeseed meal(RSM), methyl methacrylate(MMA) and butyl acrylate(BA) with benzoyl peroxide(BPO) as initiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide(MBA) as cross-linking agent, and characterized by means of SEM and FTIR. The effects of reaction conditions on the oil absorbency of RSM-g-P(MMA-co-BA) and the absorption kinetics were investigated. The results showed that the comonomers(MMA and BA) were grafted onto the surface of RSM which acted as skeleton in the resins. Under the optimal reaction conditions of $m(\text{BA})/m(\text{MMA})=2/1$, $w(\text{BPO})=0.7\%$, $w(\text{MBA})=0.04\%$, $w(\text{RSM})=3.2\%$ (based on the mass of the resins), 70℃ and 1.0 h, the oil absorbencies of RSM-g-P(MMA-co-BA) at room temperature for chloroform, dichloromethane, toluene, *o*-xylene and ethyl acetate were 41.0, 34.9, 25.2, 23.9 and 20.5 g/g, respectively. The saturated oil absorption could be reached within about 60 min. The absorption kinetics experiments showed that a pseudo-second-order kinetic equation was suitable for the simulation of the adsorption processes and the order of the oil absorption rates was toluene>dichloromethane>ethyl acetate>chloroform>*o*-xylene.

[Keywords] high oil absorbent resin; rapeseed meal; grafting; methyl methacrylate; butyl acrylate

溶胀型吸油树脂是亲油单体交联聚合而成的一种低交联度聚合物^[1], 它具有独特的物理化学交

[收稿日期] 2014-06-24; [修改稿日期] 2014-09-23。

[作者简介] 杨丽衡(1993—), 女, 山西省运城市人, 硕士生, 电话 029-82339052, 电邮 58172858@qq.com。联系人: 白波, 电话 029-82339052, 电邮 baibochina@163.com。

[基金项目] 中国博士后特别资助项目(201104615); 中央高校基本科研业务费专项资金(2013G2291015)。

联结构,表现出较强的吸油能力,在海面溢油、油田开采等领域有着广泛应用^[2-3]。研究表明,化学交联对油分子的束缚强,但油分子难于进出、吸油率低、可逆性差^[4-5];物理交联可减小位阻,但油水选择性差、保油性弱。用高吸油树脂耦合天然有机或无机材料制备复合高吸油树脂则可同时发挥二者的优势,如 β -环糊精基高吸油树脂^[6]、木棉纤维改性^[7]等。复合高吸油树脂在改善树脂性能的同时也降低了生产成本,有利于复合材料的推广应用。

油菜在我国的种植面积居世界第一^[8]。菜籽粕(RSM)是油菜籽浸出法取油后的副产品。文献[9-11]报道,RSM的油脂主要以球形脂类体(OB)存在于细胞中,榨油后,留下的OB膜为磷脂单分子层,单个磷脂分子包含极性磷酸基团形成的亲水端和非极性烃类基团形成的疏水端,其本身具有亲油性。但利用RSM制备复合高吸油树脂的研究还未见报道。

本工作以RSM为基材、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为单体、过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂接枝共聚合成了RSM-g-P(MMA-co-BA)复合高吸油树脂,通过SEM和FTIR方法表征了产物的结构,考察了单体配比、引发剂用量、交联剂用量和RSM用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响,并对其吸油动力学进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

RSM:青海德令哈地区;MMA:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;BA:分析纯,天津市河北区海晶精细化工厂;BPO和MBA:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇、三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯:化学纯,西安化学试剂厂。

1.2 RSM-g-P(MMA-co-BA)的制备及表征

RSM的预处理:将RSM水洗后干燥,粉碎,过110目筛,称取一定量过筛后的RSM于烧杯中,按质量比1:10的比例加入2%(w)的氢氧化钠溶液,搅拌均匀后置于90℃的恒温水浴中加热,3h后取出冷却,离心分离。将沉淀物分别用无水乙醇和蒸馏水清洗3遍,然后将过滤物置于60℃的烘箱中烘干,研磨备用。

RSM-g-P(MMA-co-BA)的合成:将一定量预处理后的RSM,BPO,MBA,MMA,BA依次加入到带有氮气导管、搅拌器和冷凝管的250 mL三口烧瓶中,搅拌溶解后将烧瓶置于70℃的恒温水浴中,通氮气15 min后打开搅拌器在氮气环境下进行接枝共聚反应。待反应结束后,取出反应物并用无水乙醇和蒸馏水洗涤,然后置于60℃的烘箱中烘干至恒重。

采用S-3700N型扫描电子显微镜(Hitachi技术公司)观测试样的结构;采用AVATAR360型傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet公司)测定试样的化学键和官能团。

1.3 吸油率的测定

在三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯5种油性物质中分别测定RSM-g-P(MMA-co-BA)的吸油率。具体方法为:首先记录干燥滤袋的质量(m_0)和滤袋本身的吸油量(m_1),分别称取约0.1 g(m_2)干燥的RSM-g-P(MMA-co-BA)于滤袋中,然后浸入分别装有以上5种油性物质的烧杯中,一段时间后将滤袋取出并滴干1 min,迅速称量(m_3)。单位树脂在一定时间内的吸油量为吸油率(Q),其计算式见式(1)。

$$Q = \frac{m_3 - (m_0 + m_1 + m_2)}{m_2} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 表征结果

对预处理前后的RSM和RSM-g-P(MMA-co-BA)进行SEM表征,结果见图1。从图1(a)可以看出,预处理前RSM的粒径在7~70 μm 之间,观察放大的照片(见图1(a)中的小照片)可以看出,RSM的表面粗糙,且有毛刺和褶皱。预处理前后的RSM均呈不规则块状小颗粒分布,不同的是预处理后RSM的粒径增大,为30~130 μm 。观察放大的照片(见图1(b)中的小照片)可以看出,预处理后RSM表面杂质减少,更加光滑,有均匀分布的孔洞且纤维结构裸露并发生溶胀,增大了纤维素的可及度,使接枝反应更容易进行。比较图1(a)~(c)可以看出,接枝后RSM的块状小颗粒被交联成团聚状的大块树脂,粒径约300 μm ,树脂表面褶皱且散落地存在较多孔洞。由图1(d)可更清晰地看到凹槽、褶皱和孔洞组成的三维网络结构,这种结构增大了树脂的比表面积,增加了油分子的接触位点,更有利于油分子向树脂内部扩散,进而提高

了接枝物的吸油能力。从图1的(c)和(d)上不能明显地看到RSM的小颗粒，表明细小的RSM已作为

接枝共聚反应的骨架，被包裹在RSM-g-P(MMA-co-BA)内部。

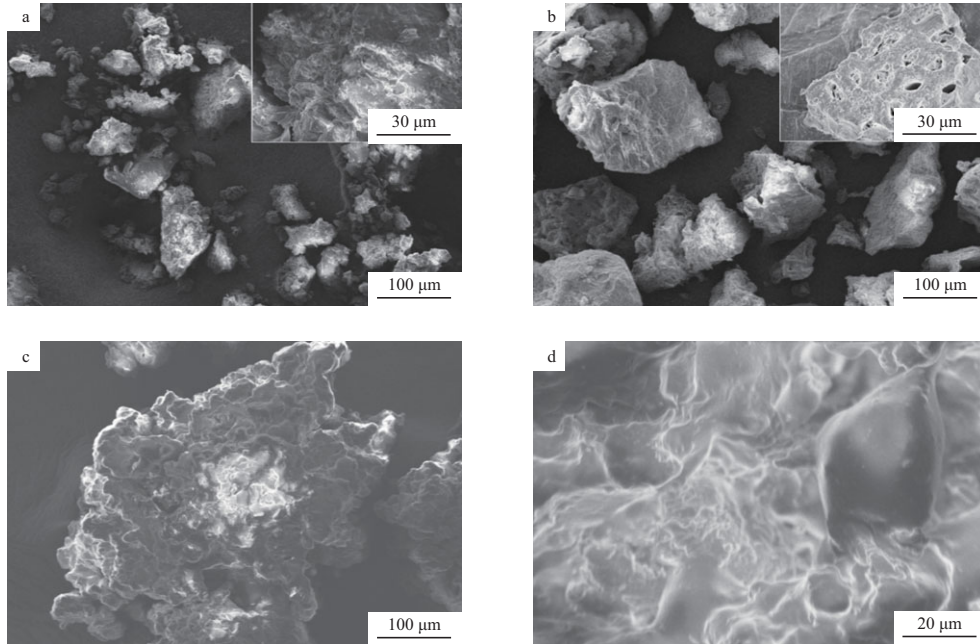


图1 RSM预处理前(a)后(b)、RSM-g-P(MMA-co-BA)(c)及其表面选择区域(d)的SEM照片

Fig.1 SEM images of RSM before(a) and after(b) pretreatment, RSM-g-P(MMA-co-BA)(c) and the selected area of the RSM-g-P(MMA-co-BA) surface(d).

RSM : rapeseed meal ; RSM-g-P(MMA-co-BA) : high oil absorbent resin synthesized from RSM, methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) with benzoyl peroxide (BPO) as initiator and *N,N'*-methylenebisacrylamide(MBA) as crosslinking agent.

预处理后的RSM和RSM-g-P(MMA-co-BA)的FTIR谱图见图2。

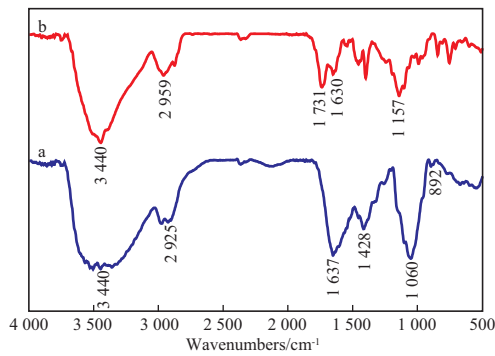


图2 预处理后的RSM(a)和RSM-g-P(MMA-co-BA)(b)的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of pretreated RSM(a) and RSM-g-P(MMA-co-BA)(b).

由图2(a)可见，预处理后RSM的FTIR谱图中，3 440 cm^{-1} 处的吸收峰归属于H—O键的伸缩振动；2 925 cm^{-1} 处的吸收峰归属于甲基和亚甲基中C—H键的伸缩振动；1 428 cm^{-1} 处的吸收峰归属于对称 CH_2 官能团的弯曲振动^[12]；1 060, 892 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 β -1,4-糖苷键的伸缩振动，以

上吸收峰为RSM纤维素结构的特征吸收峰。1 637 cm^{-1} 处的吸收峰归属于木质素结构中酮、醛、羧酸基团中C=O键的伸缩振动^[13]。对比预处理后的RSM, RSM-g-P(MMA-co-BA)的FTIR谱图中出现了新的吸收峰，2 959 cm^{-1} 处的吸收峰为长链烷烃的特征吸收峰^[14]；1 731, 1 157 cm^{-1} 处的吸收峰归属于MMA和BA中C=O键和C—O—C键的伸缩振动^[14]；1 630 cm^{-1} 处出现了强吸收峰，表明产物中存在R—O—C键^[15]；3 440 cm^{-1} 处的缔合羟基振动吸收峰强度有所减弱，表明所制备的RSM-g-P(MMA-co-BA)是RSM与MMA-BA的表面交联型复合物，RSM在复合物中起到骨架填充作用。

2.2 引发剂用量的影响

BPO用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响见图3。由图3可见，随BPO用量的增加，吸油率呈现先增大后降低的趋势；当BPO用量为0.7%(w)(基于RSM-g-P(MMA-co-BA)的质量，下同)时，吸油率最大。这是因为当BPO用量较少时，释放的自由基较少，聚合速率很慢，导致聚合物交联度很小，三维空间网络结构形成不完全，有效吸附容积小，吸油率低，同时聚合物强度很低，

容易溶解在油中；但当BPO用量过多时，引发位点过多，聚合反应剧烈，导致形成的聚合物交联点密集，聚合物网络容积很小，吸油能力较小^[16]。因此，选择BPO用量为0.7%(*w*)较适宜。

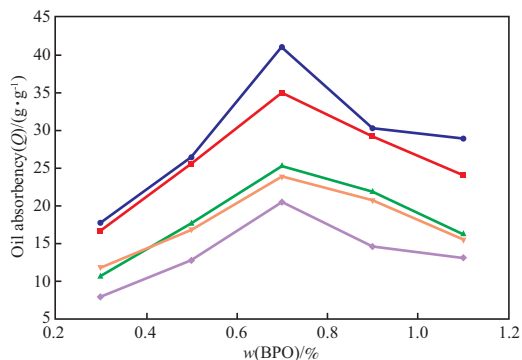


图3 BPO用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

Fig.3 Effects of BPO dosage on the oil absorbency of RSM-g-P(MMA-co-BA).

Reaction conditions : *w*(RSM)=3.2% , *m*(BA) : *m*(MMA)=2 : 1 , *w*(MBA)=0.04% , 70 °C , 1.0 h.

w : based on the mass of RSM-g-P(MMA-co-BA) , the same below.

Chloroform ; Dichloromethane ; Toluene ;
o-Xylene ; Ethyl acetate

2.3 交联剂用量的影响

MBA用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响见图4。

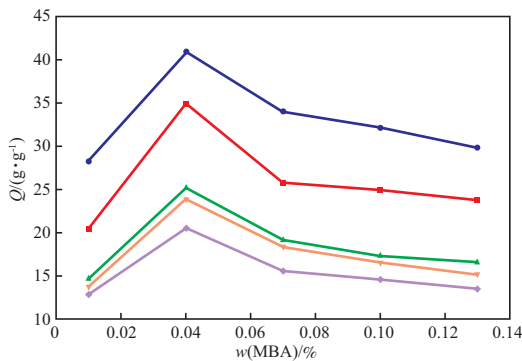


图4 MBA用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

Fig.4 Effects of MBA dosage on the oil absorbency of RSM-g-P(MMA-co-BA).

Reaction conditions : *w*(RSM)=3.2% , *m*(BA) : *m*(MMA)=2 : 1 , *w*(BPO)=0.7% , 70 °C , 1.0 h.

Chloroform ; Dichloromethane ; Toluene ;
o-Xylene ; Ethyl acetate

由图4可见，随MBA用量的增加，吸油率均呈现先增大后降低的趋势；当MBA用量为0.04%(*w*)时，吸油率最大。这是由于当MBA用量较少时，高分子链交联不足，树脂的三维交联网络结构过于松散且含有很多可溶部分，因而吸油性较差。但

当MBA用量过多时，会导致共聚物的交联网络结构过于密集，很大程度上缩短了交联点间的链长，同时降低了聚合物链的移动性和伸展性，增大了油分子进入树脂网络结构内部的难度，故吸油率降低^[6]。因此，选择MBA用量为0.04%(*w*)较适宜。

2.4 单体配比的影响

m(BA) : *m*(MMA)对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响见图5。由图5可看出，随*m*(BA) : *m*(MMA)的减小，吸油率均呈先增大后降低的趋势；当*m*(BA) : *m*(MMA)=2 : 1时，吸油率最大。这是由于在此共聚体系中，BA的烷基链比MMA的长，则聚丙烯酸丁酯的亲油性更强，故随BA用量的增加吸油性增强。但MMA具有甲基支链，可增加高吸油树脂三维结构的有效网络容积，加入适量的MMA可在一定程度上增加高吸油树脂的有效网络容积，从而增强其吸油性^[16]。因此，选择*m*(BA) : *m*(MMA)=2 : 1较适宜。

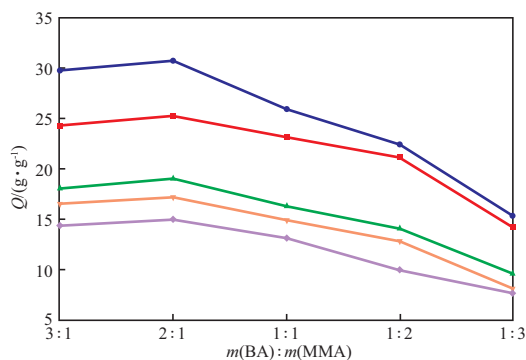


图5 *m*(BA) : *m*(MMA)对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

Fig.5 Effects of *m*(BA) : *m*(MMA) on the oil absorbency of RSM-g-P(MMA-co-BA).

Reaction conditions : *w*(RSM)=3.2% , *w*(BPO)=0.7% , *w*(MBA)=0.19% , 70 °C , 1.0 h.

Chloroform ; Dichloromethane ; Toluene ;
o-Xylene ; Ethyl acetate

2.5 RSM用量的影响

室温下，RSM对三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯及乙酸乙酯的吸油率分别仅为1.2, 0.9, 1.7, 2.0, 0.8 g/g。RSM用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响见图6。由图6可见，随RSM用量的增加，吸油率呈现先增大后降低的趋势；当RSM用量为3.2%(*w*)时，吸油率最大。在初始阶段，随RSM用量的增加，吸油率增大，这是由于RSM不仅为该接枝共聚物提供纤维素骨架，且RSM粉末类似致孔剂为树脂提供更多的孔结构，增大了树脂的宏观比表面积，故树脂的吸油率增

大。但当RSM用量超过10%(w)时,吸油率明显降低。其主要原因在于,RSM的吸油机理主要依靠OB膜上的亲油基团及其表面、间隙的毛细管作用力将吸附的油包藏在孔隙结构中,吸油效果较差。而通过接枝亲油单体制备的RSM-g-P(MMA-co-BA),其吸油作用力除毛细管作用力外,还有亲油聚合物对油性物质的范德华力。范德华力较简单的毛细管作用力要大,吸油能力更强,因而使得RSM-g-P(MMA-co-BA)较RSM拥有更高的吸油能力。但过量地添加RSM必然会导致在RSM-g-P(MMA-co-BA)中亲油聚合物含量的降低,从而吸油率下降。因此,选择RSM用量为3.2%(w)较适宜。

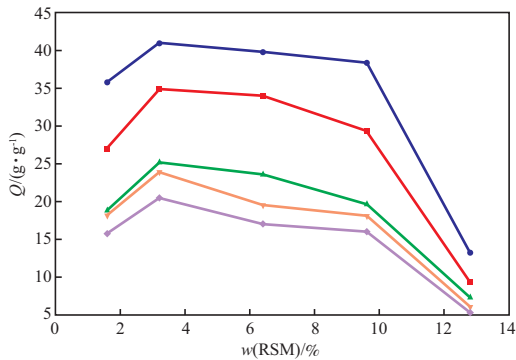


图6 RSM用量对RSM-g-P(MMA-co-BA)吸油率的影响

Fig.6 Effects of RSM dosage on the oil absorbency of RSM-g-P(MMA-co-BA).

Reaction conditions : $m(\text{BA}) : m(\text{MMA}) = 2 : 1$,
 $w(\text{BPO}) = 0.7\%$, $w(\text{MBA}) = 0.04\%$, 70°C , 1.0 h .
 Chloroform ; Dichloromethane ; Toluene ;
 o-Xylene ; Ethyl acetate

2.6 吸油动力学研究

RSM-g-P(MMA-co-BA)对不同油性物质的吸油动力学曲线见图7。由图7可见,RSM-g-P(MMA-co-BA)对这5种油性物质的吸油率在初始阶段增长很快,10 min时吸油率达到最大吸油率的86%;10 min后,吸油率的增幅明显减小;60 min左右吸油率基本趋平,油吸附达到饱和,此时室温下RSM-g-P(MMA-co-BA)对三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯和乙酸乙酯的吸油率分别为41.0,34.9,25.2,23.9,20.5 g/g。这是因为吸油时,油分子能使树脂分子中的亲油基链段发生溶剂化作用,达到一定程度时,高分子链段便会伸展,树脂发生溶胀变大,但由于有化学交联位点的存在约束了树脂的无限膨胀,使得树脂在溶胀到一定程度时达到平衡^[17]。

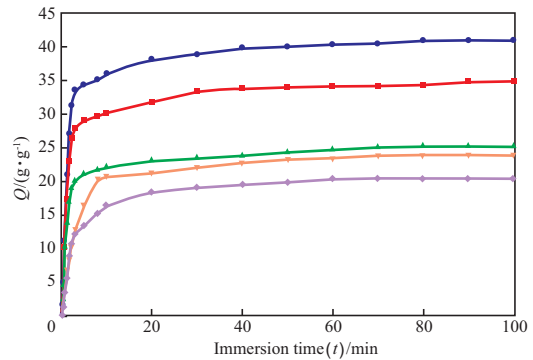


图7 RSM-g-P(MMA-co-BA)对不同油性物质的吸油率随时间的变化曲线

Fig.7 Oil absorbencies of RSM-g-P(MMA-co-BA) in the different oils as the functions of immersion time.

Chloroform ; Dichloromethane ; Toluene ;
 o-Xylene ; Ethyl acetate

对吸油数据分别利用准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合分析,这两种模型的线性表达式如下。

准一级动力学方程 :

$$\ln(Q_c - Q_t) = \ln Q_c - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学方程 :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_c^2} + \frac{t}{Q_c} \quad (3)$$

式中, Q_c 为单位树脂的平衡吸油量, g/g, Q_t 为单位树脂在 t 时刻的瞬时吸油量, g/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

k_1, k_2 分别由 $\ln(Q_c - Q_t)$ 对 t 以及 t/Q_t 对 t 做图得到,结果见图8。由图8可见,RSM-g-P(MMA-co-BA)对5种油性物质吸油过程的拟合准二级动力学的线性关系明显优于准一级动力学。

RSM-g-P(MMA-co-BA)吸附不同油性物质拟合得到的动力学参数见表1。其中, Q_{cal} 和 Q_{exp} 分别为单位树脂平衡吸油量的理论值与实验值。由表1可见,准二级动力学方程拟合的线性相关系数均在0.999以上,远高于准一级动力学方程的线性相关系数。同时,通过准二级动力学方程得到的 Q_{cal} 与 Q_{exp} 非常接近,而通过准一级动力学方程得到的 Q_{cal} 与 Q_{exp} 相差较大。这是因为准一级动力学模型一般只适用于吸附初始阶段的动力学描述,而准二级动力学模型包含了吸附的所有过程。以上结果表明,RSM-g-P(MMA-co-BA)对这5种油性物质的吸附过程符合准二级动力学模型;比较速率常数 k_2 可知,RSM-g-P(MMA-co-BA)对这5种油性物质

吸附速率的快慢顺序为：甲苯>二氯甲烷>乙酸乙酯>三氯甲烷>邻二甲苯。

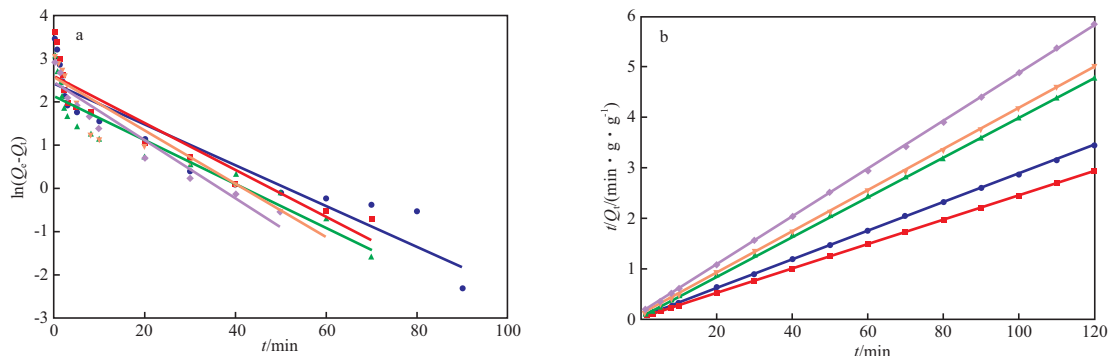


图8 RSM-g-P(MMA-co-BA)对不同油性物质的吸油动力学

Fig.8 Absorption kinetics of RSM-g-P(MMA-co-BA) in different oils.

a Pseudo-first-order ; b Pseudo-second-order

Chloroform ; Dichloromethane ; Toluene ; o-Xylene ; Ethyl acetate

表1 RSM-g-P(MMA-co-BA)吸附不同油性物质的动力学参数

Table 1 Absorption kinetics parameters of RSM-g-P(MMA-co-BA) for different oils

Oil	$Q_{exp}/(g \cdot g^{-1})$	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$k_1/(g \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$Q_{cal}/(g \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/(g \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$Q_{cal}/(g \cdot g^{-1})$	R^2
Chloroform	40.9	0.054 2	13.4	0.859 9	0.016 2	41.5	0.999 8
Dichloromethane	34.9	0.047 2	11.4	0.874 6	0.018 7	35.3	0.999 9
Toluene	25.2	0.050 9	8.5	0.879 4	0.027 9	25.5	0.999 8
o-Xylene	23.9	0.061 4	12.9	0.885 2	0.014 6	24.6	0.999 8
Ethyl acetate	20.5	0.085 5	11.9	0.918 3	0.016 7	21.1	0.999 7

3 结论

1)以RSM为基材、MMA和BA为单体、BPO为引发剂、MBA为交联剂进行接枝共聚成功合成了RSM-g-P(MMA-co-BA)复合高吸油树脂。SEM和FTIR表征结果显示，产物为RSM与MMA-BA的表面交联型复合物，且RSM起到骨架填充作用。产物不仅具备RSM本身的亲油性能，还增加了交联后BA和MMA的特性，吸油性能明显提高。

2)合成RSM-g-P(MMA-co-BA)的最佳条件为： $m(BA) : m(MMA) = 2 : 1$ ，BPO用量0.7% (w)，MBA用量0.04% (w)，RSM用量3.2% (w)，反应温度70℃，反应时间1.0 h。在此条件下合成的RSM-g-P(MMA-co-BA)，在室温下对三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯和乙酸乙酯的吸油率最大，分别为41.0, 34.9, 25.2, 23.9, 20.5 g/g，平衡吸油时间约60 min。吸油动力学研究结果表明，RSM-g-P(MMA-co-BA)对上述5种油性物质的吸附过程符合准二级动力学模型，吸油速率的快慢顺序为：甲苯>二氯甲烷>乙酸乙酯>三氯甲烷>邻二甲苯。

3)RSM-g-P(BA-co-MMA)是一种吸油倍率高、速率快、密度低的新型吸油材料。利用废弃RSM制备高吸油树脂具有很好的应用前景，且对其他高吸油树脂的制备具有借鉴意义。

参 考 文 献

[1] 单国荣, 徐萍英, 翁志学, 等. 单一化学交联与物理-化学复合交联高吸油树脂的比较[J]. 高分子学报, 2003, 16 (1) : 52 - 56.

[2] 黄歧善, 黄志明, 方仕江, 等. 高吸油性树脂的合成和应用[J]. 塑料工业, 1996(4) : 55 - 57.

[3] 尹国强, 崔英德, 廖列文, 等. 高吸油树脂的合成、性能与应用[J]. 广州化工, 2002, 30(4) : 123 - 126.

[4] 徐萍英, 单国荣, 翁志学, 等. 吸油树脂中的物理交联[J]. 功能材料, 2002, 33(6) : 601 - 604.

[5] 徐萍英, 单国荣, 黄志明, 等. 含物理交联高吸油树脂的合成和吸油性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(2) : 133 - 137.

[6] Song Ci, Ding Lei, Yao Fei, et al. β -Cyclodextrin-Based Oil-Absorbent Microspheres : Preparation and High Oil Absorbency [J]. Carbohydr Polym, 2013, 91(1) : 217 - 223.

[7] Wang Jintao, Zheng Yian, Wang AiQin. Coated Kapok Fiber

- for Removal of Spilled Oil [J]. *Mar Pollut Bull*, 2013, 69 (1/2): 91 - 96.
- [8] 刘文冰. 浅析我国油菜生产的现状与发展[J]. *中国种业*, 2005(1): 17.
- [9] 李诗龙. 油菜籽的物理特性浅析[J]. *中国油脂*, 2005, 30 (2): 17 - 20.
- [10] 李少华, 李树君, 任嘉嘉, 等. 预处理对油菜籽微观结构的影响[C]. 2010国际农业工程大会论文集. 2010: 228 - 234.
- [11] 屠宝玉, 贾美慧, 李立新. 植物油脂体及其结构蛋白研究[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(10): 5689 - 5694.
- [12] Liua C F, Xub F, Sunc J X, et al. Physicochemical Characterization of Cellulose From Perennial Ryegrass Leaves (*Lolium Perenne*)[J]. *Carbohydr Res*, 2006, 341(16): 2677 - 2687.
- [13] Liang Rui, Yuan Hongbo, Xi Guoxi, et al. Synthesis of Wheat Straw-g-Poly(Acrylic Acid) Superabsorbent Composites and Release of Urea From It [J]. *Carbohydr Polym*, 2009, 77(2): 181 - 187.
- [14] 哈丽丹·买买提, 库尔班江·肉孜, 阿不利米提, 等. 纤维素接枝甲基丙烯酸烷基酯制备吸油材料[J]. *石油化工*, 2010, 39(6): 664 - 668.
- [15] 哈丽丹·买买提, 库尔班江·肉孜. 纤维素-甲基丙烯酸丁酯接枝聚合吸油材料的表征及其吸油性能[J]. *石油化工*, 2010, 39(12): 1374 - 1379.
- [16] Ding Lei, Li Yi, Jia Di, et al. β -Cyclodextrin-Based Oil-Absorbents: Preparation, High Oil Absorbency and Reusability [J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(4): 1990 - 1996.
- [17] 杨俊华. 高吸油性树脂[J]. *合成树脂及塑料*, 1991(4): 39 - 43.

(编辑 李明辉)

· 最新专利文摘 ·

环己烷直接氧化制己二酸的方法

该专利涉及一种环己烷直接氧化制己二酸的方法, 主要解决现有技术中存在的环己烷直接氧化制己二酸反应环己烷转化率低、己二酸产率低的问题。采用环己烷直接氧化制己二酸的方法, 在溶剂、自由基催化剂、金属催化剂和助催化剂存在的条件下, 以含氧气的气体为氧化剂氧化环己烷得到己二酸, 溶剂选自醋酸、乙腈或乙酸乙酯中的至少一种, 自由基催化剂选自 N -羟基邻苯二甲酰亚胺和 N -乙酰氧基邻苯二甲酰亚胺中的至少一种, 金属催化剂选自钴元素和锰元素中的至少一种, 助催化剂选自聚乙二醇和冠醚中的至少一种。(中国石油化工股份有限公司; 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院)/CN 104109083 A, 2014-10-22

一种合成碳酸二甲酯的双功能催化剂及其制备和应用方法

该专利涉及一种合成碳酸二甲酯的双功能催化剂及其制备和应用方法。该催化剂的主要质量组分为: Au 0.1%~10.0%, CeO_2 1%~30%, SiO_2 60.0%~98.9%。该催化剂兼有催化 CO_2 和甲醇合成碳酸二甲酯以及催化 CO 水气变换反应的两种功能。该催化剂活性高, 制备过程和使用方法简单, 容易操作, 且消除了副产水的不利影响, 大大提高了催化剂自身的稳定性, 反应条件温和, 反应产物易于分离。(中国石油化工股份有限公司; 中国石化扬子石油化工有限公司)/CN 104069858 A, 2014-10-01

一种选择加氢催化剂及其制备方法和应用

该专利涉及一种选择加氢催化剂及其制备方法和应用。该催化剂以氧化镁-氧化铝复合氧化物为载体, 以稀土元素为助剂, 优选铈或镨, 以过渡金属Ni为活性组分。采用并流共沉淀法制备催化剂载体, 采用共浸法将金属活

性组分和助剂担载在载体上, 浸渍液中加入一定量的柠檬酸, 其中金属镍的含量为催化剂质量的10%~20%, 助剂的含量为催化剂质量的1%~3%。该催化剂可用于裂解汽油 C_{6-9} 馏分, 特别是 C_{8-9} 重馏分加氢, 其低温活性高, 选择性强, 抗As, S, O, N杂质能力强, 容量大且长周期运行下活性稳定。(中国石油化工股份有限公司; 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院)/CN 104107694 A, 2014-10-22

一种氧化铝载体及催化剂和应用

该专利涉及一种氧化铝载体, 其压汞法测定的孔体积为0.55~0.90 mL/g, 氮吸附法测定的比表面积为180~250 m^2/g , 孔体积为0.4~0.8 mL/g, 其中氮吸附法测定的中孔的孔分布为: 直径4~6 nm的孔与中孔总孔体积的比为6%~11%; 直径6~20 nm的孔与中孔总孔体积的比为88%~92%; 直径大于20 nm的孔与中孔总孔体积的比为0.2%~2.0%。由该载体制备的催化剂可用于石脑油催化重整反应, 具有较高的选择性和较低的积炭量, 并且具有良好的强度。(中国石油化工股份有限公司; 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院)/CN 104148117 A, 2014-11-19

一种从环己酮副产轻质油中分离回收正戊醇的方法

该专利涉及一种从环己烷氧化制环己酮和环己醇的副产物——轻质油中分离回收正戊醇的方法。将轻质油进行预精馏, 分离出来的正戊醇粗品采取一系列化学处理, 除去其中的环氧环己烷、环戊醇等杂质, 达到回收轻质油中正戊醇的目的, 可得到纯度99%以上的正戊醇, 同时正戊醇收率大于90%。(中国石油化工股份有限公司; 南化集团研究院)/CN 104098438 A, 2014-10-15