

甘蔗渣纤维素吸油材料的制备及性能研究

潘奕雯¹, 刘琦¹, 杨舒涵¹, 李海峰¹, 刘长发^{1,2}, 郑丽娜^{1,2*}

(1. 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁大连 116023;

2. 辽宁省高校近岸海洋环境科学与技术重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要:在1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Cl)离子液体均相反应介质体系下,以易改性甘蔗渣为原材料,经1%的NaOH预处理后,选用*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂、过硫酸铵(APS)为引发剂、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,采用均相接枝共聚制备天然纤维素基吸油材料。探究接枝反应中单体、引发剂、交联剂用量以及反应时间和反应温度对接枝效果的影响。采用SEM、FT-IR和XRD对甘蔗渣纤维素接枝前后的形态、结构以及结晶度进行表征,结果表明,接枝共聚物表面变粗糙且结晶度降低已成功接枝。最优条件下所制备甘蔗渣纤维素接枝率可达471.25%,水面浮油回收率为22.56 g/g,吸水率为2.55 g/g。通过均相共聚法实现对甘蔗渣的化学改性,所制备的吸油材料可应用于海洋石油污染处理。

关键词:甘蔗渣;纤维素;离子液体;均相接枝共聚;吸油性能

中图分类号:X71

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0164-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.034

Preparation and characterization of bagasse cellulose oil absorption material

PAN Yi-wen¹, LIU Qi¹, YANG Shu-han¹, LI Hai-feng¹, LIU Chang-fa^{1,2}, ZHENG Li-na^{1,2*}

(1.College of Marine Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China;

2.Key Laboratory of Offshore Marine Environmental Research for Liaoning Provincial Universities, Dalian 116023, China)

Abstract: Natural cellulose-based oil-absorption material is synthesized through radical polymerization process in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) ionic liquid homogeneous reaction medium system, using easily-modified bagasse pretreated by 1% NaOH as raw material, *N,N'*-methylene-bisacrylamide (MBA) as cross-linker, ammonium persulfate (APS) as initiator and methyl methacrylate (MMA) as monomer. Influences of the dosages of monomer, initiator and cross-linker, reaction time and reaction temperature on grafting effect are investigated. The morphology, structure and crystallinity of bagasse cellulose before and after grafting are characterized by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). The study confirms the grafted copolymer is successfully grafted with a rough surface and a reduced crystallinity. Under the optimum conditions, the grafting rate of the prepared material can reach 471.25%, the oil-absorption capability from surface of water can reach 22.56 g·g⁻¹ and its water absorption ratio can reach 2.55 g·g⁻¹. The chemical modification of bagasse has been realized by means of homogeneous copolymerization method, and the as-prepared oil-absorption material can be applied to the treatment of oil pollution in marine.

Key words: bagasse; cellulose; ionic liquid; homogeneous graft copolymerization; oil absorbency

甘蔗渣是一种典型的天然农业废弃物,其中含有丰富的纤维素,具有可再生、降解性能好、易改性的优点^[1],可通过化学衍生反应(酯化、醚化等)、接枝共聚等改性手段制备吸附材料并实现其资源化利用^[2]。其中通过接枝共聚改性是制备功能性纤维材料的有效方法,通过将单体接枝到纤维素基质表面生成一类具有特定功能的纤维素共聚物^[3],在降低纤维素聚合度和增加反应可及性两方面可以达到不错的效果。传统的纤维素改性研究大部分都是在非均相体系中进行^[4-5]。然而,甘蔗渣纤维素是一

种具有线性结构的高分子聚合物,且分子间具有大量的氢键^[6]。其高聚合度和结晶度使其在水中和一般的有机、无机溶剂中没有很高的溶解度,阻碍了甘蔗渣的资源化利用^[7]。提高天然纤维素的利用率也是目前吸油材料研究需要突破的关键^[8]。因此,均相纤维素溶解体系的研究应运而生^[9-10]。被称为绿色溶剂的离子液体被国内外相继研究^[11-14],该均相介质有助于提高反应效率,且可以用作循环性溶剂。该类溶剂具有不挥发、难氧化、无污染、易回收、溶解无机和有机化合物性能好等优点^[15-16],

收稿日期:2020-08-20;修回日期:2021-05-04

基金项目:全国农业教指委课题(2019-NYYB-27);中国学位与研究生教育学会农林学科工作委员会课题(2019-NLZX-YB24)

作者简介:潘奕雯(1996-),女,硕士研究生,研究方向为环境友好材料制备、废物资源化研究,970649012@qq.com;郑丽娜(1980-),女,博士,副教授,研究方向为水环境污染的治理以及农业废弃物资源化利用等,通讯联系人,zln@dlou.edu.cn。

在化学合成领域具有广阔的应用前景。

笔者首先选取了[Amim]Cl和[Bmim]Cl 2种典型的离子液体作为对比进行简单的预实验。为使溶解效果达到最佳,用1% NaOH对甘蔗渣纤维素进行预处理,以MMA为单体、APS为引发剂、MBA为交联剂,在甘蔗渣/[Bmim]Cl均相体系中制备高效天然纤维素基吸油材料,考察了各因素对甘蔗渣纤维素的接枝效果,并对其表征结果及其吸油性能进行相关研究。

1 材料试剂与仪器

1.1 材料试剂

甘蔗渣为某市场出售甘蔗汁处榨汁后的废渣。[Bmim]Cl,上海爱纯生物科技有限公司生产;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),分析纯,天津傲然精细化工研究所生产;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;丙酮,分析纯,北京化工厂生产;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;正己烷,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;机油,某加油站市售。

1.2 仪器

集热式磁力搅拌器,DF-101S型,江苏省金坛市正基仪器有限公司生产;恒温水浴锅,KW-1000DC型,江苏金坛市中大仪器厂生产;电热鼓风干燥箱,101型,上海市实验仪器总厂生产;中药粉碎机,RH-800型;恒温水浴振荡器,ZXY-110X30型。

2 实验方法

2.1 甘蔗渣纤维素预处理

将原材料废弃甘蔗渣用纯水洗涤,置于100℃恒温干燥箱中烘干至恒重,将其粉碎成粉末状。然后通过80目筛筛选出所需材料,将其放入干燥器中。将所筛甘蔗渣加入1% NaOH中,常温状态下恒温磁力搅拌3h,抽滤并用去离子水洗涤干净,经预处理的甘蔗渣即可通过60℃下恒温真空干燥8h制得。

2.2 甘蔗渣纤维素质量分数的测定

纤维素质量分数一般采用间接法和直接法2种方法进行测定^[17]。由于间接法耗时长、操作流程复杂,因此选用硝酸乙醇法直接测量纤维素质量分数,操作简单且耗时短。

2.2.1 水分质量分数的测定

定量称取样品于干燥、冷却并恒重的坩埚中,称

重。移入95℃烘箱,开盖烘干后取出,加盖置于干燥器中干燥,冷却0.5h称重,重复操作至前后2次称量结果之间的质量差小于等于2mg。水分质量分数(w)的计算式为:

$$w = [(m_1 - m_2)/(m_1 - m_3)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为干燥前样品与坩埚质量,g; m_2 为干燥后样品与坩埚质量,g; m_3 为坩埚质量,g。

2.2.2 纤维素质量分数的测定

称取一定质量干燥样品并置于250mL锥形瓶中,加入适量硝酸-乙醇混合液,于沸水浴冷凝回流1h。用G4玻璃砂芯漏斗抽滤至纤维由黄色变白色,以去除溶剂。加入硝酸-乙醇混合液冲洗残余物,用热水洗至溶液呈中性,最后用无水乙醇洗涤。待抽滤完成后,将装有残渣的玻璃砂芯漏斗移入105℃烘箱烘干称重,置于马弗炉灼烧至质量恒定后称重。纤维素质量分数(C)的计算式为:

$$C = (m_5 - m_6)/[m_4(1 - w)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_4 为干燥样品的质量,g; m_5 为样品烘干后的质量,g; m_6 为样品灼烧后的质量,g; w 为水分含量。

2.3 甘蔗渣纤维素/MMA接枝共聚物的制备

2.3.1 甘蔗渣纤维素在[Bmim]Cl中的溶解

称取15g[Bmim]Cl置于三口瓶中于70℃加热融化,再称一定质量经1%NaOH预处理后的甘蔗渣,加入三口瓶中。搅拌状态下升温至80℃,恒温磁力搅拌1.5h,得到均匀透明的甘蔗渣纤维素/[Bmim]Cl溶液。

2.3.2 甘蔗渣纤维素接枝共聚

将制备好的甘蔗渣纤维素/[Bmim]Cl溶液冷却至一定温度,加入引发剂APS,搅拌15min后,缓慢加入接枝单体MMA和交联剂MBA,在氮气保护下继续搅拌一定时间,待反应结束后,取出三口烧瓶。待反应产物冷却至室温,用蒸馏水沉淀产物至离子液体全部析出后抽滤,同时用乙醇洗涤。用体积比为55:45的丙酮/水混合物为溶剂,索氏提取24h除去残余的均聚物,最后在50℃恒温干燥箱中烘12h,称重,得到甘蔗渣纤维素/MMA接枝共聚物,最后计算接枝率 $GP(\%)$ 。

$$GP = [(W_2 - W_0)/W_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中: GP 为接枝率,%; W_0 为甘蔗渣纤维素干基质量,g; W_2 为丙酮/水混合物抽提后的甘蔗渣纤维素/MMA接枝共聚物的干基质量。

2.4 甘蔗渣纤维素/MMA接枝共聚物的表征

利用德国ZEISS公司生产的SIGMA500扫描电镜仪对改性前后的甘蔗渣样品进行形态表征。利用

美国 PerkinElmer 公司生产的 Frontier 傅里叶变换红外光谱仪对改性前后的甘蔗渣样品进行表征,分辨率为 4 cm^{-1} ,调节测试光谱范围为 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 进行扫描透光比。利用日本理学公司生产的 SmartLab-9kW 型 X 射线衍射仪对 2 种样品进行 XRD 谱图表征,实验电压为 45 kV,电流为 200 mA。

2.5 甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物的吸油性能

吸油材料对不同油品的吸油效果各有不同,一般来说,高黏度的油品与吸油材料表面有更强的粘附性。实际环境中提及的溢油多指烃类混合物。采用重量法测定接枝共聚物水面浮油的回收率(Q)。

考虑到溢油事故的真实环境,为了模拟对水面漂浮石油烃的吸附收集,采用动态吸附测定接枝共聚物对水面浮油的回收率(Q)。配置质量浓度为 40 g/L 的油水混合体系,轻微震荡使其形成乳液,准确称取一定质量甘蔗渣纤维素/MMA 共聚物(m_0)放入自制不锈钢网内,置入锥形瓶中,在恒温水浴振荡器中振荡(120 r/min , 20°C),分别记录 5、10、20、30、60、120、180、300、600、900 s 的吸油量。静置 5 min 至无液滴滴落,用滤纸吸去未被吸附的油。吸油前后样品的质量差为粗吸油量(M_1)。然后将试样移入装有 50 mL 正己烷的烧杯中,轻摇后静置 30 min,此过程中使吸附的油水分离,油相溶于正己烷,水相沉至底部,用微量进样器吸出水层进行吸水量(M_2)的测定。计算吸油率和吸水率:

$$\text{吸油率 } Q = (M_1 - M_2) / m_0 \quad (4)$$

$$\text{吸水率 } Q_1 = M_2 / m_0 \quad (5)$$

式中: Q 为水面浮油回收率, g/g ; Q_1 为吸水率, g/g ; M_1 为粗吸油量, g ; M_2 为吸水量, g 。

3 结果与分析

3.1 纤维素质量分数

原甘蔗渣中水分质量分数为 8.80%,纤维素质量分数为 32.64%。经 1% NaOH 预处理后的甘蔗渣中水分质量分数为 5.86%,纤维素质量分数为 48.19%,纤维素质量分数得以提高。

3.2 均相接枝反应机理

在离子液体溶剂体系中,由于分子间和分子内氢键作用,氯离子与纤维素的羟基之间形成一定比例的相互作用,使纤维素得以溶解在 [Bmim] Cl 中,因而形成无定形的均相体系,以便纤维素的羟基进行进一步的改性反应。之后,APS 受热分解,均裂纤维素中含有共价键,由此发生接枝聚合反应,产生初级自由基。这会导致易于从主链的羟基上更容易

提取氢原子,从而引发 MMA 单体聚合反应活性点产生继发性自由基。因此,离子液体中的均相接枝聚合反应顺利进行并且达到不错的接枝率^[14]。

3.3 甘蔗渣纤维素/MMA 共聚物的表征

3.3.1 SEM 表征

甘蔗渣纤维素/MMA 共聚物的 SEM 表征结果如图 1 所示。

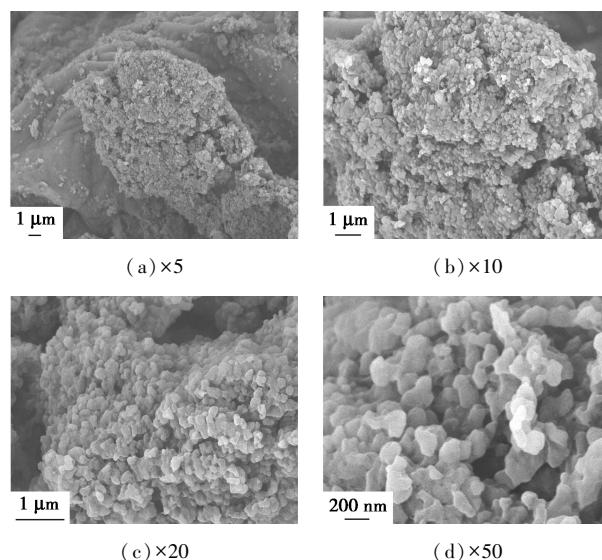
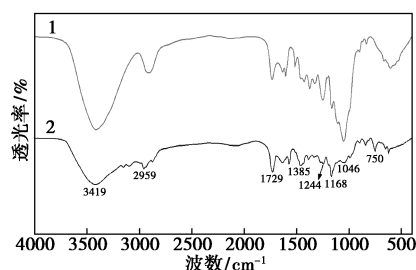


图 1 甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物的扫描电镜图

由图 1 中可以看出,以离子液体为反应介质得到的接枝共聚物表面呈褶皱态和粗糙态,并且拥有小而密的孔洞,比表面积大,从而有利于接枝产物吸油能力的提高。因此,4 种放大倍率下的甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物形态结构说明,单体 MMA 已成功接枝到甘蔗渣纤维素大分子链上。

3.3.2 FT-IR 表征

甘蔗渣和甘蔗渣纤维素/MMA 的 FT-IR 光谱如图 2 所示。



1—甘蔗渣纤维素;2—甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物

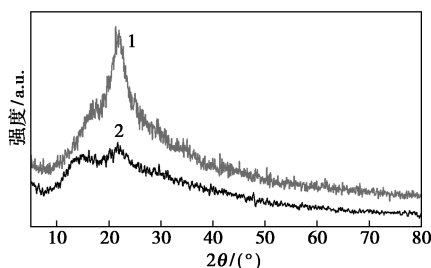
图 2 甘蔗渣纤维素和甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物的红外光谱图

由图 2 中可以看出,甘蔗渣/MMA 接枝共聚物在 $1\ 729\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,在

1 385 cm^{-1} 处为 CH_3 中 C—H 的弯曲振动特征吸收峰。在 1 244 cm^{-1} 和 1 168 cm^{-1} 处与 C—O 拉伸振动有关,分别属于酯键中 C—O 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰,说明甘蔗渣纤维素/MMA 中存在羧基。接枝共聚改性后,酯键基团有关的红外吸收峰强度有所增强。其中 CH_3 的特征吸收峰强度增强主要是由于甲基丙烯酸甲酯中存在 CH_3 基团,该基团被引入到甘蔗渣中,从而导致其含量增高。与原甘蔗渣相比,甘蔗渣/MMA 接枝共聚物在 3 419 cm^{-1} 处吸收峰减弱,该吸收峰是由甘蔗渣纤维素中的羟基伸缩振动所引起,此现象的发生也能够说明接枝产物中的—OH 数量减少且接枝反应后的材料仍基本保留纤维素的特性。FT-IR 的研究表明,甲基丙烯酸甲酯成功接枝在甘蔗渣纤维素分子链的羟基上,并且甘蔗渣纤维素/MMA 保留了纤维素的基本骨架和特性。

3.3.3 XRD 表征

再生甘蔗渣和甘蔗渣/MMA 接枝共聚物的 XRD 谱图如图 3 所示。



1—甘蔗渣纤维素;2—甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物

图 3 甘蔗渣纤维素和甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物的 X 射线衍射图

由图 3 中可以看出,接枝共聚物在 2θ 为 14.66、20.28° 处有 2 个衍射峰,说明接枝反应发生在无定形区和结晶区。结晶度明显降低,非晶区面积增大,因此油分子在无定形区聚集的区域变大,接枝共聚物比表面积增加。从而使甘蔗渣/MMA 接枝共聚物分子间堆积度松散,为油分子提供吸附位点,提高吸油性。

3.4 反应条件对产物接枝效果的影响

3.4.1 单体用量

单体 MMA 用量对接枝效果的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着接枝单体 MMA 用量的增加,单位自由基引发接枝的单体数量不断增加,接枝率呈上升趋势。当单体用量达到 1.7 mL 时,接枝率达到最大。之后,接枝率随着单体用量的增加而下降,这是由于单体用量增加到一定的程度后,过量的单

体会使接枝共聚反应与均聚反应竞争激烈,均聚物产生几率增加,从而抑制聚合反应。

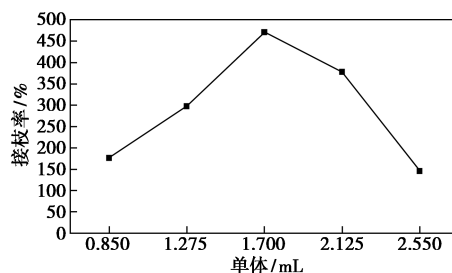
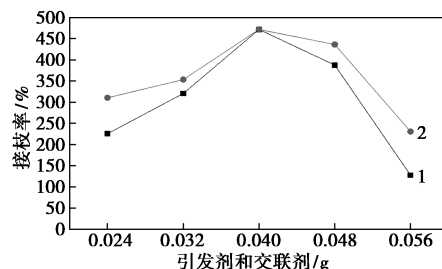


图 4 单体用量对接枝反应的影响

3.4.2 引发剂和交联剂质量

引发剂 APS 质量和交联剂 MBA 质量对接枝效果的影响如图 5 所示。引发剂的主要作用是产生初级自由基,引发甘蔗渣纤维素与单体 MMA 接枝共聚。由图 5 可知,随着引发剂 APS 质量的增加,单体 MMA 产生的自由基以及纤维素产生的活性基的数量不断增加,接枝共聚反应速率随引发速度加快而加快,随着引发剂质量的进一步增大,自由基产生量剧增,快速的链转移与链终止反应不利于活性链的增长,致使均聚物含量增加,导致接枝率呈下降趋势。



1—引发剂;2—交联剂

图 5 引发剂和交联剂质量对接枝反应的影响

与引发剂作用不同,交联剂主要在纤维素表面形成网状结构,从而达到高接枝率,是吸油树脂形成网状结构的关键。由图 5 可知,当交联剂投入量过少,反应得到的接枝共聚物表面的网状结构没有形成完全,导致接枝率不高。随着交联剂 MBA 质量的增加,网状结构逐渐形成。但交联剂质量过大会使接枝共聚物网状结构容积减小,达到过大的交联密度。

3.4.3 反应时间

反应时间对接枝效果的影响如图 6 所示。由图 6 可知,反应初期由于反应体系中的引发剂产生自由基数较少,反应速率增长缓慢;随着反应时间的增加,引发剂产生的自由基数目足够满足与纤维素

大分子间的活性接触,单体与纤维素分子间自由基接触完全,接枝率随着接枝共聚反应的完全而不断增大。随着接枝单体 MMA 含量的减少,均聚反应逐渐完全,均聚物含量不断增加,接枝率逐渐降低。

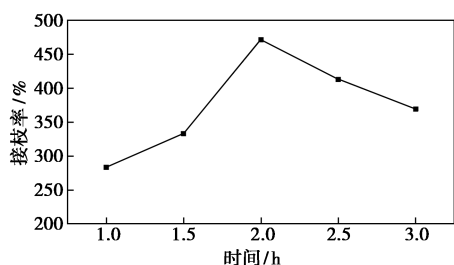


图 6 反应时间对接枝反应的影响

3.4.4 反应温度

反应温度对接枝效果的影响如图 7 所示。由图 7 可知,接枝率随反应温度的升高而不断增大。随着温度的升高,引发剂的分解速率加快,从而加速链引发和链增长,产生自由基的数量增加,促进接枝共聚反应的进行。当反应温度上升至 65℃,体系中的自由基数量由于引发剂分解速率的加快而迅速增加,引发剂活性降低,均聚物含量的不断增加抑制了接枝反应,因此接枝率呈下降趋势。

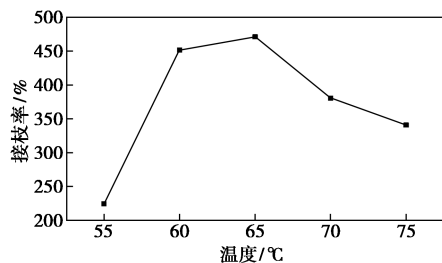


图 7 反应温度对接枝反应的影响

3.5 吸油性

吸附时间-吸油量曲线可以考察时间对吸油速率和吸油量的影响,为吸附动力学提供一定的数据支撑,是客观评价吸油性能的一种方式。甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物在浮油质量浓度为 40 g/L 时,不同时间的吸油量变化情况如图 8 所示。由图 8 中可以看出,甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物呈现出先快速递增后缓慢增加至趋于平衡 3 个阶段:①在 30 s 以内迅速吸附机油,主要是油分子通过分子间作用力粘附在吸油材料表面;②在 30~180 s 之间吸附速率增加较缓,主要是吸油材料内部空隙变小,具有一定黏度的油微粒在内部扩散与前一阶段相比要困难,吸油量增长速率降低;③在 180 s 后,吸附达到饱和,吸附量趋于稳定,平衡吸油

量可达到 22.56 g/g,此时吸水率为 2.55 g/g。

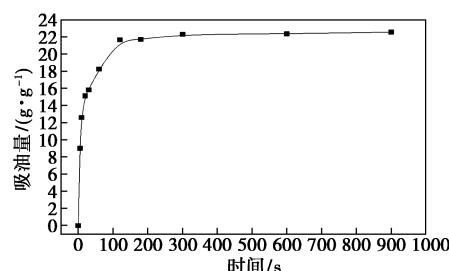


图 8 甘蔗渣纤维素/MMA 接枝共聚物的吸附时间-吸附量曲线

4 结论

(1)以甘蔗渣为原材料,经 1% NaOH 预处理后,选用 MMA 为接枝单体、APS 为引发剂、MBA 为交联剂,通过均相接枝聚合法制备出天然甘蔗渣纤维素吸油材料。

(2)经探究各工艺参数对接枝反应的影响,确定甘蔗渣纤维素/MMA 吸油材料的最佳反应条件为:经 1% NaOH 预处理后的甘蔗渣在 65℃ 条件下,加入引发剂 APS 0.04 g,单体 MMA 1.7 mL,交联剂 MBA 0.04 g,反应 2 h,此时接枝率最大为 471.25%。通过 SEM、FT-IR、XRD 表征分析表明,经接枝改性的甘蔗渣虽表面变粗糙褶皱,但仍保留原有结构,且具有一定的吸油性能,结晶度降低进一步验证了其吸油特性,其水面浮油回收率为 22.56 g/g,吸水率为 2.55 g/g。

(3)经 1% NaOH 预处理后的甘蔗渣纤维素与离子液体可以在较短时间内实现较好的溶解过程,且这种非衍生化过程不会产生污染。制备出的甘蔗渣纤维素/MMA 接枝聚合物具有绿色环保等优点,是一种疏水吸油材料,可用于处理海洋石油污染等含油废水吸油领域,同时也实现了农业废弃物甘蔗渣的资源化利用。

参考文献

- [1] 朱静,曹胜彬,高玉.天然纤维素纤维吸油研究进展[J].绿色科技,2020,(10):229-231.
- [2] 卫威,杜莹莹,雷艳萍,等.纤维素基改性吸油材料的制备及其性能的研究[J].造纸科学与技术,2015,34(1):7-11.
- [3] Chen M J,Zhang X Q,Liu C F, *et al.* Homogeneous modification of sugarcane bagasse by graft copolymerization in ionic liquid for oil absorption application [J]. International Journal of Polymer Science, 2016, 2016: 1-7.
- [4] 钱爽,刘波,任浩.纤维素接枝甲基丙烯酸丁酯制备吸油材料的探讨[J].纤维素科学与技术,2016,24(4):25-32.

(下转第 173 页)

表面结块脱落,从而降低催化活性。

(4)表征结果表明,ZSM-5分子筛作为涂层拥有较大比表面积,将活性组分与堇青石载体有效结合,活性组分均匀分散,有效提高了物质间的传质效率,使得制备出的Pd/ZSM-5/堇青石整体式催化剂能有效催化氧化甲苯,具有良好的发展前景。

参考文献

- [1] Qu J F, Chen D Y, Li N J, *et al.* Construction of Pd-Modified NiCoO_x hollow nanospheres with surface hydroxyls and oxygen vacancies for highly enhanced catalytic toluene oxidation activity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(28): 10581-10587.
- [2] Han W L, Dong F, Zhao H J, *et al.* Exploring the influence of Pd species valence state and chemisorbed oxygen concentration on the catalytic oxidation performance of toluene[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2019, 23(2): 110-125.
- [3] Muhammad S K, Shaikh A R, Mohammad M H, *et al.* Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review[J]. Atmospheric Environment, 2016, 140: 117-134.
- [4] Xiao C, Yang Y, Meng D, *et al.* Stable and active monolithic palladium catalyst for catalytic oxidation of methane using nanozeolite silicalite-1 coating cordierite[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 531: 197-202.
- [5] Vesna T, Franjo J. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 311: 112-121.
- [6] 汪红.用于NO氧化的高硅ZSM-5改性及其整体催化剂的原位合成[D].杭州:浙江工业大学,2012.
- [7] 张腾.TS-1催化环己酮氨肟化反应的研究[D].天津:天津大学,2015.
- [8] Cimino S, Landi G, Lisi L, *et al.* Rh-La (Mn, Co)O₃ monolithic catalysts for the combustion of methane under fuel-rich conditions[J]. Catalysis Today, 2006, 117(4): 454-461.
- [9] 那金丹.ZSM-5/MCM-41复合材料的合成及其催化裂解性能研究[D].天津:天津大学,2013.
- [10] Masui T, Imadzu H, Matsuyama N, *et al.* Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/gamma-Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176: 1106-1109.
- [11] Bychkov V Y, Tyulenin Y P, Gorenberg A Y, *et al.* Evolution of Pd catalyst structure and activity during catalytic oxidation of methane and ethane[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 485: 1-9.
- [12] Barakat T, Rooke J, Cousin R, *et al.* Investigation of the elimination of VOC mixtures over a Pd-loaded V-doped TiO₂ support[J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38: 2066-2074.
- [13] He C, Zhang F, Yue L, *et al.* Nanometric palladium confined in mesoporous silica as efficient catalysts for toluene oxidation at low temperature[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012, 111: 46-57.
- [14] He J Q, Chen D Y, Li N J, *et al.* Controlled fabrication of mesoporous ZSM-5 zeolite-supported PdCu alloy nanoparticles for complete oxidation of toluene[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 265: 118560.
- [15] Demoulin O, Rupprechter G, Seunier I, *et al.* Investigation of parameters influencing the activation of a Pd/gamma-alumina catalyst during methane combustion[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(43): 20454-20462.
- [16] He C, Li P, Cheng J, *et al.* Synthesis and characterization of Pd/ZSM-5/MCM-48 biporous catalysts with superior activity for benzene oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 382(2): 167-175.
- [17] Padilla J M, Del Angel G, Navarrete J, *et al.* Improved Pd/gamma-Al₂O₃-Ce catalysts for benzene combustion[J]. Catalysis Today, 2008, 133-135: 541-547.
- [18] García J R, Bidabehere C M, Sedran U. Diffusion controlled LHHW kinetics. Simultaneous determination of chemical kinetic and equilibrium adsorption constants by using the Weisz-Prater approach[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 172: 444-452.
- [19] Saqlain M A, Hussain A, Siddiq M, *et al.* A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 519: 27-33. ■
- [5] 史志强,赵东,封严,等.甲基丙烯酸丁酯接枝改性纤维素纤维的制备与吸附性能研究[J].化工新型材料,2016,44(5): 196-199.
- [6] 常刚,魏晓奕,李积华,等.甘蔗渣纤维素的改性研究进展[J].广东化工,2015,42(12): 122-123.
- [7] 劳超,杨晓光,李一,等.甘蔗渣纤维素的改性及应用进展[J].广州化学,2017,42(2): 71-76.
- [8] 陆平,王晓丽,彭士涛,等.高吸油材料的研究进展[J].现代化工,2019,39(4): 22-26.
- [9] 徐德增,刘智超,赵婷,等.离子液体中均相制备纤维素/AM/BMA接枝共聚物的研究[J].化工新型材料,2013,41(2): 73-75.
- [10] 刘传富,张爱萍,李维英,等.均相体系中纤维素化学改性研究概述[J].中国科学:化学,2012,42(5): 591-605.
- [11] Richard P Swatloski, Scott K Spear, John D Holbrey, *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [12] Liu C F, Sun R C, Zhang A P, *et al.* Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68: 17-25.
- [13] Guo J X, Zhang D Y, Liu C B. A theoretical investigation of the interactions between cellulose and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 2010; 9(3): 611-624.
- [14] 石锦志,李状,廖兵,等.离子液体[bmim]Cl对甘蔗渣中纤维素的溶解与再生[J].化工进展,2010,29(11): 2183-2197.
- [15] Wei X Y, Wang Q H, Li J H, *et al.* Homogeneous grafting of bagasse cellulose in ionic liquid[J]. Advanced Materials Research, 2011, 233-235: 2371-2374.
- [16] 李婷婷.离子液体均相介质中合成功能性纤维素材料[D].包头:内蒙古科技大学,2015:44-50.
- [17] 王林风,程远超.硝酸乙醇法测定纤维素含量[J].化学研究,2011,22(4): 52-55. ■

(上接第168页)