

# HRP 催化没食子酸与对羟基苯磺酸钠共聚物的制备及性能研究

吕生华, 侯明明, 闫小亮, 弓 瑞

(陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 没食子酸(GA)与对羟基苯磺酸钠(SHBS)在辣根过氧化物酶(HRP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化下以水为反应介质进行自由基共聚反应,制备了GA-SHBS共聚物。研究了共聚物制备过程中体系pH、HRP用量、反应时间、单体物质的量的比等因素对聚合反应的影响。得出最佳实验条件为:体系pH为7.5,过氧化物酶用量为3 mg, *n*(GA):*n*(SHBS)为1:1,反应4 h时得到的产物性能最佳。通过FTIR、NMR等对产物结构进行了表征,初步提出单体共聚反应机理及产物与皮纤维结合机理。将产品应用于皮革鞣制,结果表明其具有良好的溶解渗透性、鞣制性能和选择填充性。成革收缩温度可以达到75.6℃,革身柔软、均匀度好、粒面平细且无塑感。

**关键词:** 辣根过氧化物酶;没食子酸;对羟基苯磺酸钠;酶催化聚合;皮革化学品

**中图分类号:** TS529.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)11-0038-04

## Preparation and properties of copolymer of gallic acid and sodium 4-hydroxybenzenesulfonate with HRP as the catalyst

LV Sheng-hua, HOU Ming-ming, YAN Xiao-liang, GONG Rui

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The GA-SHBS was synthesized by radical copolymerization of gallic acid (GA) and sodium 4-hydroxybenzenesulfonate (SHBS) using HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the catalyst. The effects of pH, amount of HRP, reaction time and monomer ratio on the structure and properties of copolymer are investigated. The optimum reaction conditions are described as below: 7.5 of pH value, 3 mg of the amount of HRP, 4 hours of reaction time and 1:1 of the molar ratio of GA and SHBS. The copolymerization is characterized by means of FTIR and NMR. The mechanism of polymerization between GA and SHBS, binding mechanism between copolymer and leather fibers are proposed. The results show that it has good permeability, excellent tanning performance and selected filling property. *T<sub>s</sub>* of leather can reach 75.6℃. The leather assumes good uniformity, softness, fine grain and non-plastic feel.

**Key words:** horseradish peroxides; gallic acid; sodium 4-hydroxybenzenesulfonate; enzymatic catalytic polymerization; leather chemical

近年来由于皮革生产对环境污染的加剧,使生产绿色高效的化学品成为一种需求和必然趋势。酶是一种绿色生物材料,化学品生产过程中利用酶催化代替传统化学和物理反应不仅可以简化工艺、节省设备,而且无传统工艺的危险性。酶催化的显著特点是具有高度的催化效率、高效选择性、专一性,而且聚合过程无副产物生成,所以酶催化在有机合成中越来越受到人们的关注<sup>[1]</sup>。辣根过氧化物酶(HRP)是应用较广泛的一种酶制剂,该酶是从辣根植物块根中提取制造的。HRP具有独特催化性能,在过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)存在下,可以使酚类和苯胺类物质离去羟基和氨基的邻、对位H生成离子中间体,单体苯环之间碳-碳相连而聚合,形成一种具有大π共轭体系的特殊结构聚合物<sup>[2]</sup>。

国内外有许多文献报道了HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化酚

类和苯胺类的聚合反应,如Simona<sup>[3]</sup>、刘均洪<sup>[4]</sup>及张丽华等<sup>[5]</sup>的研究表明,HRP在水相或者非水相中可以催化酚类或苯胺类物质形成多支链型低聚物,转化率高且单体残留率符合环保要求。吕生华等<sup>[6-7]</sup>用辣根过氧化物酶催化淀粉与丙烯酰胺接枝共聚,对羟基苯甲酸和对氨基苯磺酸共聚,制备了一系列高分子共聚物并将其用于皮革鞣制,应用结果表明产品对皮革有良好的鞣制、助染和选择填充性能。目前为减少制革过程中所产生的污染以及实现清洁生产,开发绿色化学品成为国内外研究的热点。单宁是一种资源丰富的天然高分子物质,一种重要的绿色化工原料,没食子酸是单宁经水解后的小分子产物。笔者研究了以HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为催化体系,在水相中催化没食子酸和对羟基苯磺酸钠进行共聚,目的是制备结构清楚、成分单一的皮革化学品。将产

收稿日期:2011-07-11

基金项目:国家自然科学基金项目(20876091);陕西省自然科学基金项目(SJ08B06)

作者简介:吕生华(1963-),男,博士,教授,主要从事精细高分子材料合成方面的研究,通讯联系人,lsh630603@yahoo.com.cn。

物用于皮革鞣制时有良好的溶解渗透性,鞣制以及染色性能,对皮纤维有良好的选择填充作用。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

辣根过氧化物酶(AR),酶活力为 330 u/mg,北京博奥森生物技术有限公司生产;没食子酸(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;对羟基苯磺酸钠(AR),天津市博迪化工有限公司生产;质量分数为 30% 过氧化氢(AR),天津市富宇精细化工有限公司生产;碳酸氢钠(AR),西安化学试剂厂生产;甲酸(AR),天津市天力化学试剂有限公司生产;山羊酸皮、蓝湿革,河北留史提供;磺化油 STO,浙江赞成科技股份有限公司生产;亚硫酸化鱼油(工业品)、L-3(工业品)、阳离子油(工业品),四川亭江精细化工有限公司生产。

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),EQUINOX-55,德国 Bruker 公司生产;超导核磁共振波谱仪(NMR),INOVA-400 MHz,Varian 公司生产;数字式皮革收缩温度测定仪(MSW-YD4),阳光电子研究所生产;数字皮革厚度测定仪(MH-YDI),阳光电子研究所生产;PHS-3C 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司生产;电子天平,FA1004,上海恒平科学仪器有限公司生产。

### 1.2 合成实验

#### 1.2.1 配制 HRP 溶液

精确称取适量 HRP,加入一定体积去离子水溶解,配成质量浓度为 0.5 g/L 的溶液,4℃ 低温保藏,备用。

#### 1.2.2 共聚物的制备

在三口烧瓶中分别依次加入定量去离子水、没食子酸和对羟基苯磺酸钠,用饱和碳酸氢钠溶液调节溶液 pH 至 7.5,使体系保持恒温在 35℃,加入适量的 HRP 溶液(0.5 g/L),滴加质量分数为 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量与单体总物质的量等同),加完后恒温反应 4 h。反应结束后,将产物除水加入无水乙醇,沉淀,洗涤数次,在真空干燥箱中 60℃ 恒温干燥后既得灰色粉末状产物,产品产率通过重量差法测定<sup>[8]</sup>。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 红外光谱(FTIR)

用 KBr 压片法,利用 EQUINOX-55 傅里叶变换红外光谱仪测定聚合物。

#### 1.3.2 核磁共振波谱(NMR)

分别以 DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂,TMS 为内标,用 INOVA-400 MHz 超导核磁共振波谱仪测定聚合物的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR。

### 1.4 应用实验

用共聚物 GA-SHBS 对山羊酸皮进行鞣制以及对蓝湿革进行复鞣,并对制得的成革的感官性能、皮革收缩温度(*T<sub>s</sub>*)、增厚率等进行测定。

#### 1.4.1 皮革厚度测量

将每组用于检测的皮样分别沿背部到腹背部依次选 A、B、C 3 处。每处测 3 次,然后取其平均值作为该皮样的平均厚度,增厚率(*T*)计算公式为

$$T = (d_2 - d_1) / d_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中,*d*<sub>2</sub> 为鞣制后皮革厚度(mm);*d*<sub>1</sub> 为鞣制前坯革的厚度(mm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响聚合反应的因素

#### 2.1.1 单体物质的量的比

在反应温度为 35℃,体系 pH 为 7.5,HRP 用量为 3 mg,反应时间为 4 h 时,考察单体物质的量的比对产物用于鞣制时对 *T<sub>s</sub>* 的影响,实验结果见图 1。由图 1 可知,单体 *n*(SHBS):*n*(GA) 为 1:1 时,成革 *T<sub>s</sub>* 达到最大值 75.6℃。因此,较适宜的单体物质的量的比为 *n*(SHBS):*n*(GA) = 1:1。

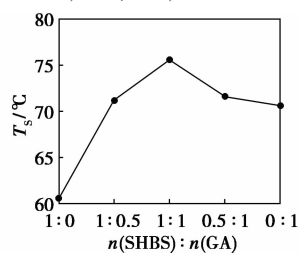


图 1 单体比对成革收缩温度的影响

#### 2.1.2 反应体系 pH

在 *n*(SHBS):*n*(GA) = 1:1、HRP 用量为 3 mg、反应时间为 4 h 时,考察体系 pH 对共聚物产率的影响,结果见图 2。

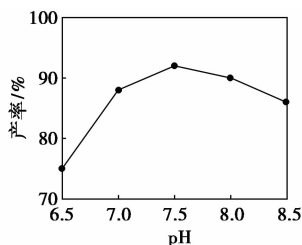


图 2 体系 pH 对产率的影响

由图2可知,在HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化且体系温度为35℃时,进行GA和SHBS的聚合反应,当反应体系pH为7.5时共聚物具有最大的产率92%,随着pH升高和降低,产率都有相应程度降低,因此确定最佳反应体系pH为7.5。

### 2.1.3 HRP用量

在上述优化条件下考察HRP用量对产物产率的影响,结果见图3。由图3可以看出,产物产率随着HRP的用量呈上升趋势,且HRP用量越多反应聚合速率越快。当HRP用量大于3mg后,共聚物产率相差不大,考虑到HRP酶的成本问题,HRP用量定为3mg。

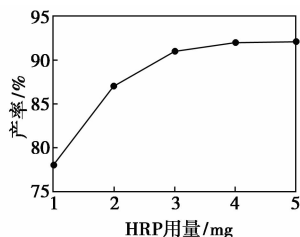


图3 HRP用量对产率的影响

### 2.1.4 反应时间

在上述优化条件下考察反应时间对共聚物产率的影响,实验结果见图4。由图4可知,GA和SHBS共聚物的产率随着反应时间增加而增大。反应时间为1h时产率达到72%,反应时间为4h时产率达到最大(92%),随后随时间的增加产率变化不大,因此控制反应时间为4h为宜。

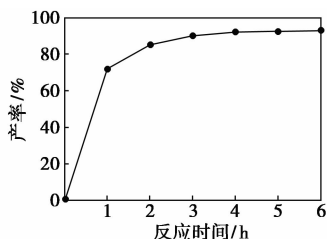


图4 反应时间对产率的影响

## 2.2 聚合物的结构表征

### 2.2.1 FTIR分析

GA与SHBS共聚物红外光谱如图5所示,图5中3531.56 cm<sup>-1</sup>和3473.70 cm<sup>-1</sup>处一组宽峰是酚羟基O—H的伸缩振动吸收峰,比相应单体向高波数移动,这是由于聚合物中形成氢键的缘故;1222.83 cm<sup>-1</sup>处峰为酚羟基的C—O伸缩振动吸收峰;1631.73 cm<sup>-1</sup>和1348.20 cm<sup>-1</sup>处吸收峰对应于羧酸盐的反对称、对称伸缩振动吸收峰,可见产物中

仍含有大量的—OH和—COO<sup>-</sup>;176.54 cm<sup>-1</sup>和1033.81 cm<sup>-1</sup>的吸收峰分别是磺酸基中S=O的反对称、对称伸缩振动吸收峰;1593.15 cm<sup>-1</sup>和1504.43 cm<sup>-1</sup>处是芳环骨架伸缩振动吸收峰;650~900 cm<sup>-1</sup>起因于芳环C—H的面外弯曲振动,其中839.01 cm<sup>-1</sup>吸收峰对应着苯环上孤立H的面外变形振动峰。从图5可以看出是芳环多取代,1911.40 cm<sup>-1</sup>吸收峰表明苯环为1,2,3,5取代。

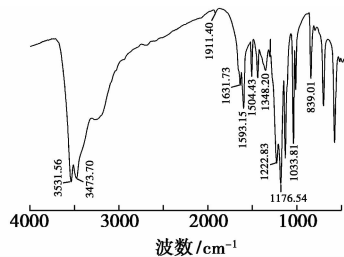


图5 GA与SHBS共聚物红外光谱图

### 2.2.2 NMR分析

图6为产物的<sup>1</sup>H-NMR谱图,图6中,δ为3.387的峰是由羟基的活泼氢(H1)产生;δ为6.660~6.681是由邻位3个羟基产生(H2);而δ为7.400~7.422的一组峰是由苯环上的氢原子(H3)产生。

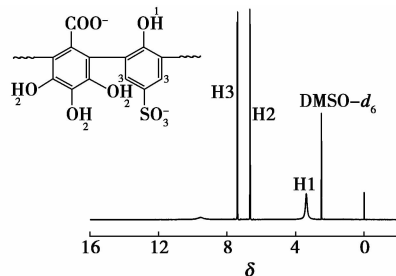


图6 GA和SHBS共聚物的<sup>1</sup>H-NMR图谱  
(以DMSO-d<sub>6</sub>为溶剂)

图7为产物的<sup>13</sup>C-NMR谱图,其各峰归属如下:C1—δ194.89,C6—δ158.06,C4—δ143.09,C9—δ139.48,C5—δ132.11,C8—δ127.57,C2—δ126.81,C3—δ121.74,C7—δ114.48。

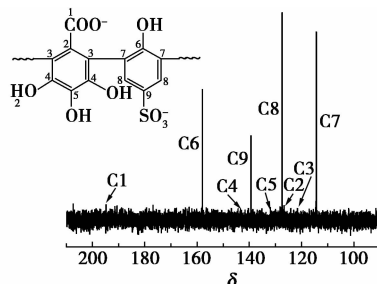


图7 GA和SHBS共聚物<sup>13</sup>C-NMR图谱

### 2.2.3 共聚反应机理

HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化 GA 和 SHBS 共聚反应机理见图 8。GA 和 SHBS 聚合机理是一个偶合-引发过程,HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 引发 GA 和 SHBS 形成自由基,自由基之间偶合形成二聚体,单体自由基和二聚体之间发生传递形成二聚体自由基,如此不断进行使聚合物链得以增长。

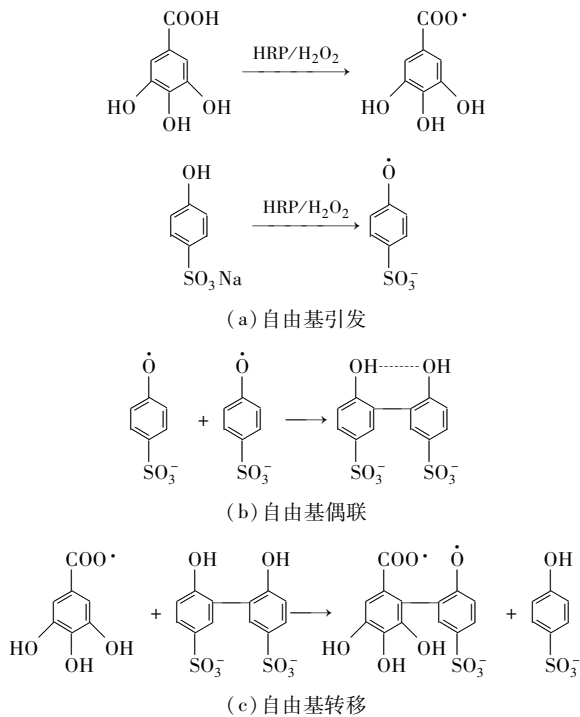


图 8 共聚反应机理

### 2.3 应用结果分析

表 1 鞣剂应用结果

序号	主鞣革 $T_s/^\circ\text{C}$			鞣后厚度/mm	鞣前厚度/mm	增厚率/%	复鞣革感官评价
	鞣前	鞣后	$\Delta T_s$				
1	44.2	74.2	30.0	0.45	0.58	28.8	成革粒面平细,身骨柔软,颜色纯正,均匀度好。
2	43.1	72.5	29.4	0.50	0.62	24.0	
3	45.0	75.6	30.6	0.52	0.66	26.9	
4	43.5	74.3	30.8	0.47	0.57	21.2	
5	45.4	73.7	28.3	0.55	0.68	23.6	

用优化条件所得产物进行平行鞣制应用实验,结果如表 1 所示。成革  $T_s$  增加,证明产物具有一定鞣性。共聚物因含有磺酸基能显著提高鞣剂溶解渗透性,并以其磺酸基、羟基与胶原蛋白的氨基、肽基等成电价结合、氢键结合和共价结合促进裸皮的成形。成革染色均匀,手感柔软,粒面平细,纤维分散

性好。产物通过分子内活性基团与胶原上的氨基、羧基、羟基等基团反应,在胶原多肽间形成化学交联,同时通过物理吸附填充在胶原纤维间,提高了皮革物理性能和丰满性<sup>[9-10]</sup>。

### 3 结论

(1) 在水相中以 HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为催化体系,制备出没食子酸与对羟基苯磺酸钠的共聚物,讨论了单体物质的量的比对共聚物用于鞣制时对成革物理性能,以及体系 pH、反应温度、反应时间等对共聚物产率的影响。确定最佳条件为当反应体系 pH 为 7.5, HRP 用量为 5 mg,  $n(\text{GA}):n(\text{SHBS})$  为 1:1, 在 35 $^\circ\text{C}$  下持续反应 4 h。通过用 FTIR、NMR 表征了产物的结构,提出 GA 和 SHBS 自由基共聚机理。并将产物应用于皮革鞣制,初步提出共聚物与皮纤维结合机理。应用结果表明,共聚物可提高皮革的物理性能和丰满度,主鞣革收缩温度可以达到 75.6 $^\circ\text{C}$ ,复鞣时改善了铬鞣革粒面粗糙、板硬等缺点。

### 参考文献

- [1] 张东华. 辣根过氧化物酶在有机合成中的应用[J]. 应用化工, 2006, 35(10): 805-808.
- [2] 洪伟杰, 张朝晖, 芦国营. 辣根过氧化物酶的结构与作用机制[J]. 生命的化学, 2005, 25(1): 33-36.
- [3] Simona S, Giancarlo F, Sandro C, et al. Horseradish peroxidases in ionic liquids reactions with water insoluble phenolic substrates[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2007, 44(3): 144-148.
- [4] 刘均洪, 杨丰科, 邱龙辉, 等. 过氧化物酶催化聚合木素-酚树脂研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 173-175.
- [5] 张丽华, 薛万华, 白培万, 等. 过氧化物酶在酚类废水处理中的应用[J]. 山西大同大学学报, 2009, 25(6): 44-48.
- [6] 刘岗, 吕生华, 马艳芬. HRP 催化淀粉与丙烯酰胺接枝共聚物的制备及性能研究[J]. 中国皮革, 2010, 39(5): 15-19.
- [7] 吕生华, 刘岗, 马艳芬, 等. HRP 催化对羟基苯甲酸与对氨基苯磺酸共聚物的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(8): 1427-1431.
- [8] 靳丽强, 于婧, 张净. Poly(MAA-AN-DM)两性聚合物复鞣剂的制备及性能[J]. 精细化工, 2008, 25(4): 380-383.
- [9] Covington A D, Lampard G S. Studies on semi-metal tanning[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2004, 99(12): 502-509.
- [10] 陈政, 张帆, 叶映球, 等. 铬-酚类合成鞣剂鞣革性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2010, 20(1): 41-45. ■