

羟丙基纤维素接枝甲基丙烯酸丁酯共聚物的合成与表征

郭明, 宋传虎, 卢迪, 王欢, 孙立苹

(浙江农林大学 理学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 采用羟丙基纤维素(HPC)与甲基丙烯酸丁酯(BMA)为原料, 通过乳液接枝共聚反应成功合成羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚物(HPC-g-PBMA)。利用红外光谱(IR)、X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对合成接枝产物进行了结构表征, 测试了 HPC-g-PBMA 的溶解性能, 利用热重分析(TG)、示差扫描量热分析(DSC)对合成接枝产物的热性能进行了分析。结果表明, HPC-g-PBMA 的结构及表现形貌较 HPC 发生了改变, 热塑性能得到增强并具有良好的抗强酸、抗强碱和抗有机溶剂侵蚀性能。通过正交试验设计, 确定了该合成反应的最佳反应条件。图 9 表 7 参 18

关键词: 羟丙基纤维素; 甲基丙烯酸丁酯; 接枝改性; 结构表征

中图分类号: TQ352.72; S713 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2011)01-0132-07

Hydroxypropyl cellulose grafted with poly (butyl methacrylate)

GUO Ming, SONG Chuan-hu, LU Di, WANG Huan, SUN Li-ping

(School of Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: Hydroxypropyl cellulose (HPC) grafted with poly(butyl methacrylate) (PBMA) copolymer (HPC-g-PBMA) was synthesized using emulsion copolymerization of the HPC monomer and butyl methacrylate (BMA). Structure of the grafted copolymer was described with Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) analysis, and scanning electronic microscope (SEM). Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to analyze thermodynamic properties, and solubility was also tested. Optimum synthetic conditions for HPC-g-PBMA were determined through an orthogonal experiment. Results indicated that the structure of HPC-g-PBMA differed from HPC with thermoplasticity of the graft copolymer improved. Due to a superior resistance to strong acids, strong base and organic solvent was obtained. [Ch, 9 fig. 7 tab. 18 ref.]

Key words: hydroxypropyl cellulose (HPC); butyl methacrylate; graft copolymerization; structural characterization

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖环经 β -1, 4 糖苷键组成的多糖, 其分子链上的许多羟基使其具有较强的反应性能和相互作用性能。人们可以通过化学改性方法合成得到符合不同要求的纤维素质基化学改性材料^[1-3]。纤维素质基材料具有加工成本低, 加工过程无污染, 本身无毒, 且可以被微生物降解等优点, 因此, 纤维素质基化学改性材料是当前可降解高分子材料研究的热点领域之一^[4-5]。纤维素分子链上的羟基与醚化剂反应后, 部分—OH 转换为—OR 基后得到纤维素醚, 羟丙基纤维素(hydroxypropyl cellulose, HPC)即是其典型之一^[6-7]。HPC 具有黏结、增稠、凝胶、成膜、赋形和热塑等性质, 可作为黏结剂、药片包衣、陶瓷、化妆品、医药和食品等的添加剂, 有着广泛的应用领域^[8-10]。羟丙基纤维素的分子结构上仍具有活性—OH 基团, 若能利用羟丙基纤维素分子结构中残余的—OH 作为反应活性官能团, 使它

收稿日期: 2010-05-04; 修回日期: 2010-07-02

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y5090179); 浙江省科技规划项目(2008C12055); 浙江省教育厅资助项目(Y200907046)

作者简介: 郭明, 教授, 博士, 从事环境友好材料等研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

们进一步进行接枝改性反应, 则可能合成得到新的改性材料, 由此可能进一步拓宽 HPC 的应用领域。目前, 对于 HPC 的改性研究陆续已有文献报道^[11-14], 但以 HPC 作为原料, 通过与甲基丙烯酸丁酯 (butyl methacrylate, BMA) 接枝反应制备合成羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚物 (HPC-g-PBMA) 的研究未见报道。为此, 本研究通过接枝反应合成制备了 HPC-g-PBMA 并对接枝聚合物的抗腐蚀性能和热性能进行了分析测试。

1 实验部分

1.1 试剂

羟丙基纤维素 (HPC, 比利时 Acros Organics 公司); 甲基丙烯酸丁酯 (BMA, 化学纯, 中国上海陵峰化学试剂有限公司); 硝酸铈铵 (分析纯, 中国上海跃泾化工有限公司, 稀硝酸配成 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液备用); 对苯二酚 (分析纯, 中国浙江杭州双林化工试剂厂); 其他试剂均为分析纯, 实验用水为双蒸蒸馏水。

1.2 羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚物 (HPC-g-PBMA) 合成

甲基丙烯酸丁酯单体制取: $50.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液洗涤甲基丙烯酸丁酯数次, 然后用双蒸水洗至中性, 干燥, 减压蒸馏, 除去甲基丙烯酸丁酯中的阻聚剂对苯二酚和其他杂质, 置于冰箱中备用。

实验装置按无氧装置搭建, 三口瓶氮气保护下将 1.0 g 羟丙基纤维素溶解于 100 mL 水中 (事前通氮除氧)。温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 加入 $1 \sim 3 \text{ mL}$ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铈铵溶液和 $5 \sim 15 \text{ mL}$ 单体甲基丙烯酸丁酯, 反应 $1 \sim 3 \text{ h}$, 然后加入 $50.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对苯二酚终止反应。

反应溶液中加入乙醇, 然后加入乙醚并搅拌, 沉淀过滤后所得滤饼用水充分萃取以除去未反应的 HPC, 丙酮初步萃取以除去反应均聚物 PBMA, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥得到 HEC-g-PBMA 粗产品。将粗产品在索氏提取器中以丙酮为溶剂抽提 72 h 除去均聚物 PBMA 和未反应的 BMA, 干燥得到纯的灰白色粒状 HEC-g-PBMA 产物。

1.3 红外光谱表征、X-射线衍射测试及扫描电镜分析

IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪 (日本 Shimadzu 公司) 测定反应物 HPC 和终产物 HPC-g-PBMA 的红外光谱, 溴化钾压片法制样。采用 XRD 6000 型粉末衍射仪对 HPC 和 HPC-g-PBMA 进行 X-射线衍射分析并计算结晶度。KYKY-1000B 型扫描电子显微镜对 HPC 和 HPC-g-PBMA 进行表观形貌分析。

1.4 热性能分析

采用 STA 409 PC 型同步热分析仪 (德国 Netzsch 公司) 对 HPC 和 HPC-g-PBMA 进行热失重和示差扫描量热分析测定。测试条件: 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气 (N_2) 氛围 (流量为 $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 测试温度范围为 $40 \sim 570 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。样品质量范围为 $6.3 \sim 6.5 \text{ mg}$ 。

1.5 羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚物 (HPC-g-PBMA) 的合成条件优化实验

根据文献报道, 影响接枝共聚反应的因素主要有接枝单体用量、引发剂用量、反应温度和反应时间, 故选定四因素三水平正交实验设计进行合成工艺实验 (单因素实验结果此处不详细列出), 因素水平表见表 1。以合成接枝反应结束后反应溶液的相对粘度为考察指标, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验 (表 2)。

2 结果与讨论

2.1 羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚物 (HPC-g-PBMA) 合成

羟丙基纤维素接枝甲基丙烯酸丁酯合成接枝聚合

表 1 正交因子水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因子			
	A 反应时间/h	B 引发剂/mL	C BMA 用量/mL	D 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	1	1	5	30
2	2	2	10	35
3	3	3	15	40

表 2 $L_9(3^4)$ 正交表

Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal table

序号	因子				序号	因子			
	A	B	C	D		A	B	C	D
1	1	1	1	1	6	2	3	1	2
2	1	2	2	2	7	3	1	3	2
3	1	3	3	3	8	3	2	1	3
4	2	1	2	3	9	3	3	2	1
5	2	2	3	1					

物 HPC-g-PBMA 的反应方程式如图 1 所示。

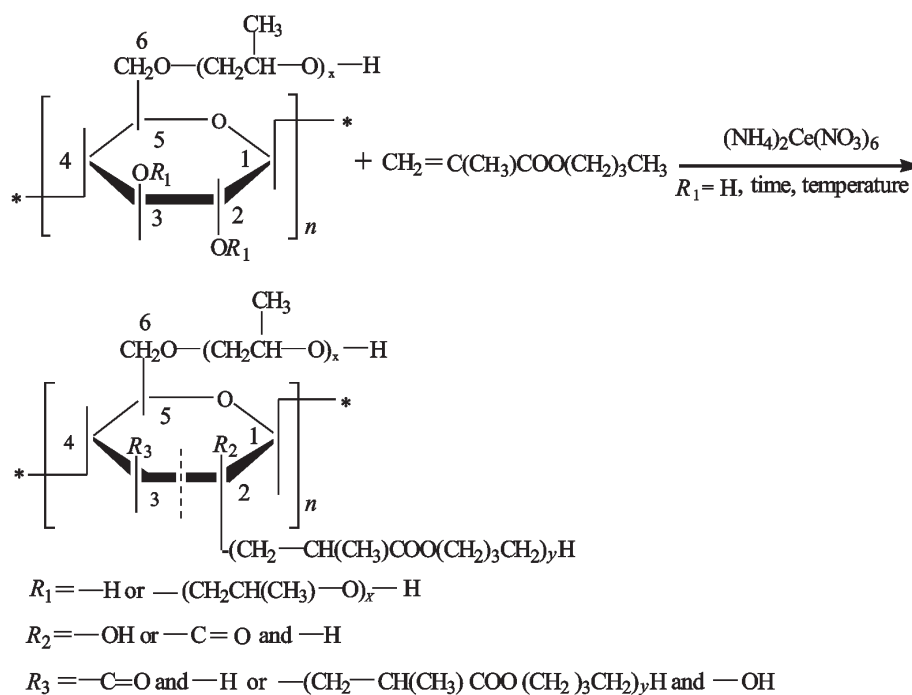


图 1 HPC-g-PBMA 接枝聚合反应路线

Figure 1 Synthetic route of HPC-g-PBMA

反应方程式中 HPC 分子中 C₂ 和 C₃ 位均可能与 BMA 发生接枝反应。由于没有凝胶色谱仪等设备, 故接枝反应后的分子量分布等在本实验室无法深入分析。HPC-g-PBMA 的接枝率按文献[15-16]方法测定, 得到接枝率为 26.4%, 表明 BMA 支链成功接枝到 HPC 骨架上。室温下, 通过溶解性测试发现, 该接枝聚合物不溶于浓盐酸溶液(≥60%)和浓氢氧化钠溶液(饱和溶液), 同时不溶于丙酮、N, N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、二甲基亚砷有机溶剂(用量均为 0.1 g 接枝物: 15 mL 溶剂)。这说明接枝物具有很好的抗有机溶剂侵蚀能力和抗强酸、抗强碱性。由于均聚的 PBMA 能溶于丙酮而接枝共聚物不溶于丙酮, 所以我们可以采用丙酮将接枝物与均聚物分离。

2.2 红外光谱分析

采用红外光谱对原料(HPC)和产物(HPC-g-PBMA)进行了结构鉴定。红外图谱如图 2 所示, 相应的

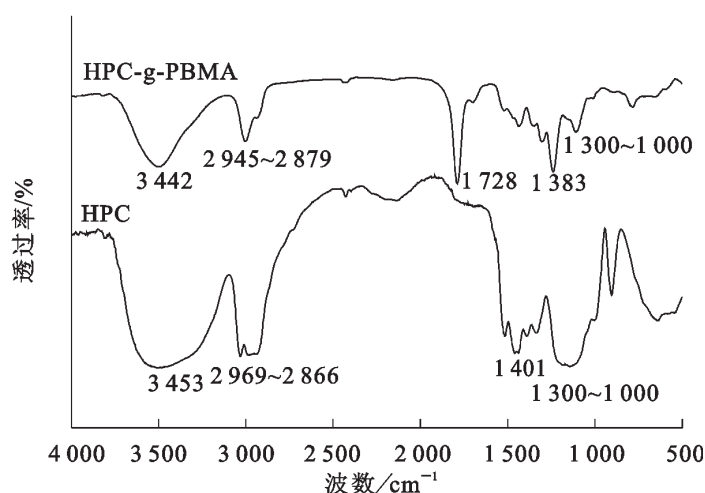


图 2 HPC 和 HPC-g-PBMA 的红外图谱

Figure 2 IR spectra of HPC and HPC-g-PBMA

表 3 HPC 和 HPC-g-PBMA 的红外光谱特征吸收峰归属

Table 3 IR characteristic absorption peak of HPC and HPC-g-PBMA

样本	特征吸收峰波数/cm ⁻¹				
	$\nu(\text{-OH})$	$\nu(\text{CH}_3)$, $(\text{-CH}_2\text{-})$ 和 (C-H)	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{C=O})$
HPC	3 453	2 969 ~ 2 866	1 401	1 300 ~ 1 000	...
HPC-g-PBMA	3 442	2 945 ~ 2 879	1 383	1 300 ~ 1 000	1 728

说明: ν 为伸缩振动, δ 为弯曲振动。

特征吸收峰归属结果列于表 3。

从图 2 可见, HPC 红外图谱中 3 453 cm⁻¹ 附近的宽峰属于纤维素醚及其衍生物中缔合羟基的伸缩振动峰, 而 1 278, 1 135 cm⁻¹ 附近的峰属于纤维素主链上 C—O—C 的骨架振动峰。从图 2 结合表 3 可以看到, HPC 经过 BMA 接枝改性生成 HPC-g-PBMA 的红外图谱在 1 728 cm⁻¹ 附近出现了新的尖锐吸收峰, 而这恰恰属于 C=O 特有的伸缩振动吸收峰; 由于实验中已经通过溶剂抽提去除了均聚物 PBMA 和未反应的 BMA, 这说明确实发生了 HPC 与 BMA 的接枝共聚反应。同时 HPC-g-PBMA 的红外图谱中 3 442 cm⁻¹ 处仍然存在羟基的振动吸收峰, 说明葡萄糖苷环上的羟基位没有完全发生接枝反应, 并且在 1 295, 1 168 cm⁻¹ 处保留有 C—O—C 振动峰。进一步观察整个过程的红外光谱变化可以看到, 随着纤维素醚上的羟基与 BMA 发生接枝共聚反应后, 羟基的振动频率向低频位移。同时, C—H, C—O—C 的伸缩振动峰和 C—H 的弯曲振动峰均发生了一定位移, 这说明接枝反应后, 这些官能基团的化学环境有所变化。

2.3 X-射线衍射测试分析

图 3 为羟丙基纤维素 HPC 与甲基丙烯酸丁酯接枝产物 HPC-g-PBMA 的 X 射线衍射图。

根据峰面积公式(1), 利用计算机分峰软件计算相应的结晶度, 其结果列于表 4。

$$X_c = S_c / (K \times S_c + S_a) \quad (1)$$

式(1)中 X_c 为结晶度, S_c 为 X-射线衍射图谱中晶区部分面积, K 为校正因子, S_a 为 X-射线衍射图谱中非晶区部分面积。

表 4 HPC 和 HPC-g-PBMA 的结晶度

Table 4 Degree of crystallinity of HPC and HPC-g-PBMA

样本	K 值	扫描视野/(°)	结晶度/%
HPC	0.10	5 ~ 50	37.63
HPC-g-PBMA	0.10	5 ~ 50	39.98

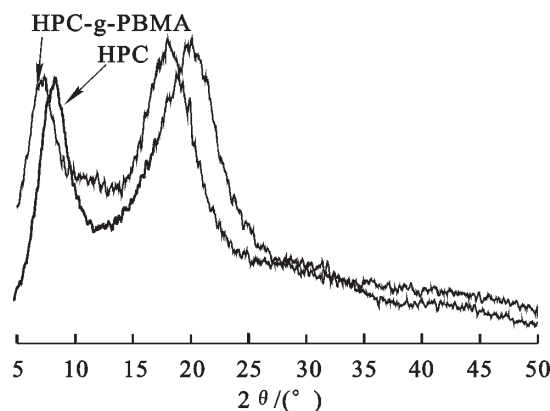


图 3 HPC 与 HPC-g-PBMA 的 X 射线衍射图谱
Figure 3 X-Ray diffraction spectra of HPC and HPC-g-PBMA

由图 3 可知, HPC 在 2θ 为 8.10° 和 20.02° 处出现 2 个衍射峰, 而 HPC-g-PBMA 的衍射峰出现在 2θ 为 7.29° 和 17.99° 处, 均较 HPC 小。通过计算 HPC 的结晶度为 37.63, HPC-g-PBMA 的结晶度为 39.98。可见, 从结晶结构角度与 HPC 比较, HPC-g-PBMA 的结晶程度发生的变化不大。

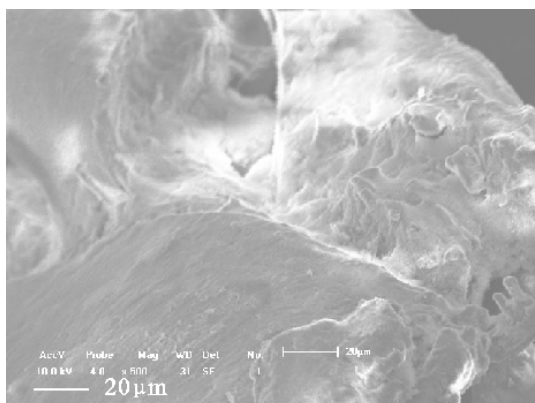
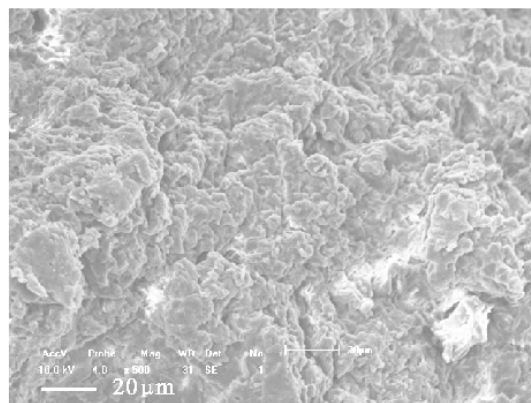
2.4 表观形貌表征结果分析

采用 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜对反应物及终产物进行微观形貌观察, 图 4 ~ 5 为相应的电镜照片(δ 表示比例尺的单位, \times 表示放大, 数值为倍数)。

通过电镜扫描观察到接枝反应后 HPC 的表观形貌发生了一定变化。图 4 为 HPC 的电镜扫描照片, 表面较为光滑, 图 5 为 HPC-g-PBMA 的电镜扫描照片, 其表面具有较多的规则性褶皱, 说明接枝反应产物 HPC-g-PBMA 可能形成了微小的晶区结构, 这使得 HPC-g-PBMA 的结晶度较 HPC 偏高。

2.5 热性能分析

2.5.1 热失重(TG)分析 分别对羟丙基纤维素及其接枝产物热失重进行了测试。图 6 ~ 7 分别是 HPC 和 HPC-g-PBMA 的热失重曲线(TG)与微商热重曲线(DTG), 实验数据列于表 5。由图 6 ~ 7 可见, 在起始

图4 HPC × 500 ($\delta = 20.0 \mu\text{m}$)Figure 4 SEM of HPC × 500 ($\delta = 20 \mu\text{m}$)图5 HPC-g-PBMA × 500 ($\delta = 20.0 \mu\text{m}$)Figure 5 SEM of HPC-g-PBMA × 500 ($\delta = 20 \mu\text{m}$)

100 °C以下, 由于样品中残留少量水气的蒸发, HPC及 HPC-g-PBMA 均有少量的质量损失, 但是后者要少于前者。这是由于水溶性的羟丙基纤维素分子中—OH 位上发生接枝疏水的甲基丙烯酸丁酯后, 分子结构中含有的羟基数量相对减少, 对水的吸附相应减弱。羟丙基纤维素的主要热失重发生在300 ~

表5 HPC 和 HPC-g-PBMA 的 TG 测试数据

Table 5 TG analysis data of HPC and HPC-g-PBMA

样本	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{dm}/^\circ\text{C}$	$T_{df}/^\circ\text{C}$	570 °C残炭/%
HPC	272.1	374.6	432.1	0.32
HPC-g-PBMA	217.7	342.7	425.2	2.06

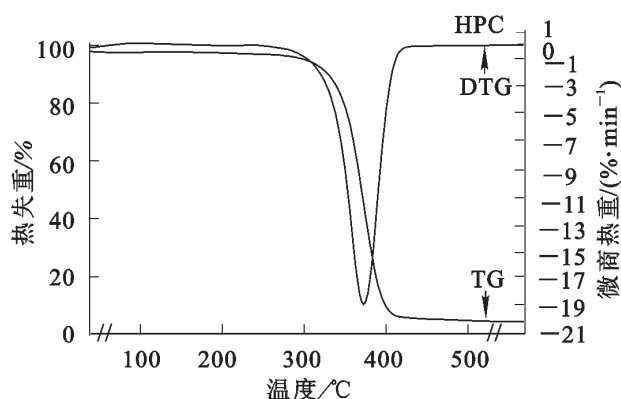


图6 HPC 的热失重分析曲线

Figure 6 TG curve of HPC

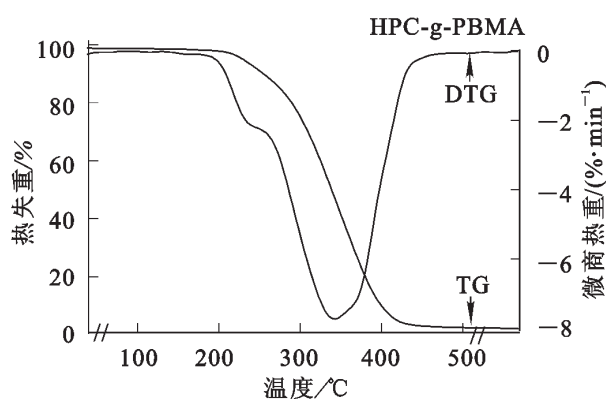


图7 HPC-g-PBMA 的热失重分析曲线

Figure 7 TG curve of HPC-g-PBMA

400 °C之间, 而其聚甲基丙烯酸丁酯共聚产物的主要热失重发生在 200 ~ 400 °C之间, 且曲线中部出现了平缓的台阶。由此可知, HPC 被聚甲基丙烯酸丁酯共聚产物改性后, 所得接枝改性产物的热容量增大, 减缓热影响的能力增强。由表 5 可知, HPC-g-PBMA 的起始失重温度(T_d), 最大失重温度(T_{dm})和终点失重温度(T_{df})都较 HPC 低, 说明 HPC 分子链—OH 位上发生接枝 BMA 的 C=C 基团后可能使得到材料的结构更为松散, 受热容易分解, 它的接入必将增强 HPC 的热流动性, 进而增强其热塑性能, 但从另一方面也说明接枝反应后羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚产物的整体热稳定性有所降低。同时, 表 5 实验结果也显示, 反应物两相间可能发生一定程度的化学接枝交联反应, 使得一些接枝子区域抗断裂的化学键强度增加, 进而残炭率上升。HPC 和 HPC-g-PBMA 的热分析数据也从侧面证实了 HPC 接枝聚甲基丙烯酸丁酯反应的实现。

2.5.2 示差扫描量热(DSC)分析 图 8 ~ 9 是 HPC 和 HPC-g-PBMA 的等速升温 DSC 曲线, 羟丙基纤维素和羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚产物两种样品的特征吸热峰起始温度(T_i), 终点温度(T_f), 吸热峰宽($\Delta T = T_f - T_i$)和吸热峰值温度(T_p)的实验数据列于表 6。由表 6 可知, HPC 骨架上引入 PBMA 支链后, 接枝共聚物 HPC-g-PBMA 的 ΔT 宽为 262.5 °C, 远高于 HPC, 说明 HPC-g-PBMA 能够减缓该吸热反应, 促使它在升温炭化过程中形成均匀的结构, 从而可能改变它的力学性能。同时, DSC 曲

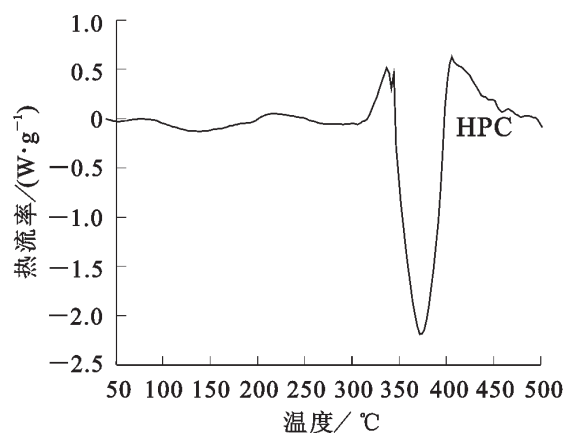


图 8 HPC 的 DSC 曲线

Figure 8 DSC curves of HPC

线特征产生新的变化, 图 9 中出现了明显的接枝支链平台峰, 说明 HPC 接枝 PBMA 支链后, 可能分子中存在多相微区结构, 这使得 HPC-g-PBMA 的结晶性能与 HPC 相比发生一定改变。

2.6 羟丙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸丁酯共聚物 (HPC-g-PBMA) 正交优化试验结果

HPC-g-PBMA 合成工艺正交优化试验以相对黏度作为考察指标, 其计算公式为: 相对黏度(relative viscosity, RV)产物溶液在毛细管内的流出时间/蒸馏水在毛细管内的流出时间^[17-18]。HPC 接枝共聚 BMA 的正交试验结果见表 7。

由表 7 分析 HPC 与 BMA 接枝共聚的正交试验结果可知, 最佳合成工艺条件为 A₂B₂C₂D₃, 即在反应温度为 40 °C, BMA 用量为 10 mL, 引发剂用量为 2 mL, 反应时间为 2 h 的最佳反应条件下制备接枝共聚物 HPC-g-PBMA 的产率可能最大。从正交实验数据的极差分析可以得出, 反应时间的极差最大, 其次为引发剂用量>反应温度>BMA 用量。由此也说明, 反应时间和引发剂用量对产物 HPC-g-PBMA 的合成具有较为显著的影响。采用工艺条件 A₂B₂C₂D₃ 对 HPC-g-PBMA 进行合成试验验证, 结果表明相对黏度为 3.12 ± 0.07。

3 结论

本研究以羟丙基纤维素(HPC)和甲基丙烯酸丁酯(BMA)为原料, 通过乳液接枝共聚的方式制备羟丙基纤维素-聚甲基丙烯酸丁酯接枝共聚物 HPC-g-PBMA, 获得如下结果。

成功制备了羟丙基纤维素-聚甲基丙烯酸丁酯接枝共聚物 HPC-g-PBMA, 通过红外光谱(IR), X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)技术表征了 HPC-g-PBMA 产物的结构。

通过正交设计试验确定了最佳合成反应条件。

利用热重(TG)和示差扫描量热(DSC)分析测试了原料(HPC)和产物(HPC-g-PBMA)的热性能。TG 结

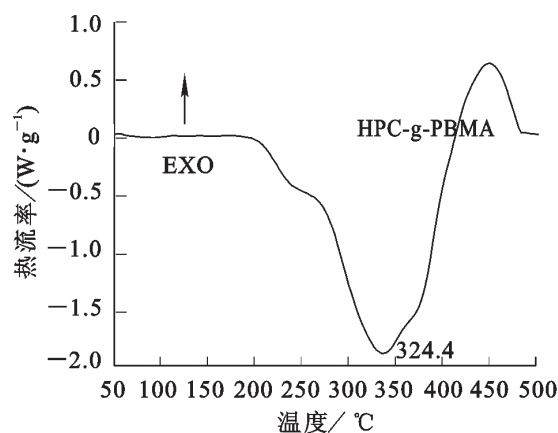


图 9 HPC-g-PBMA 的 DSC 曲线

Figure 9 DSC curves of HPC-g-PBMA

表 6 HPC 和 HPC-g-PBMA 的 DSC 测试数据

Table 6 DSC analysis data of HPC and HPC-g-PBMA

样本	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
HPC	310.2	408.4	98.2	373.6
HPC-g-PBMA	182.8	445.3	262.5	324.4

表 7 HPC 与 BMA 接枝共聚的正交试验结果分析

Table 7 Results of orthogonal experiments for the graft copolymerization of HPC and BMA

序号	因子				相对黏度
	A	B	C	D	
1	1	1	5	30	2.33
2	1	2	10	35	2.57
3	1	3	15	40	2.32
4	2	1	10	40	3.03
5	2	2	15	30	2.92
6	2	3	5	35	2.58
7	3	1	15	35	2.61
8	3	2	5	40	2.78
9	3	3	10	30	2.35
K_1	7.221	7.971	7.689	7.599	
K_2	8.529	8.271	7.95	7.761	
K_3	7.74	7.251	7.851	8.13	
k_1	2.407	2.657	2.563	2.533	
k_2	2.843	2.757	2.650	2.587	
k_3	2.580	2.417	2.617	2.710	
R	0.436	0.340	0.087	0.177	

果表明,接枝聚合反应后,产物的热塑性能优于HPC。DSC结果表明,接枝后产物HPC-g-PBMA开始具有新的热学性能。

通过溶解性能测定表明,接枝共聚产物HPC-g-PBMA具有很好的抗有机溶剂和抗强酸强碱侵蚀性能,可考虑作为绿色耐腐蚀新型材料,并进行一定的应用探索。

本研究成果期待对羟丙基纤维素接枝改性的深入研究提供有益参考。

参考文献:

- [1] GROSS A R, KALRA B. Biodegradable polymers for the environment [J]. *Green Chem*, 2002, **297**: 803 – 807.
- [2] SCHURZ J. A bright future for cellulose [J]. *Prog Polym Sci*, 1999, **24** (4): 481 – 483.
- [3] HEINZE T, LIEBERT T. Unconventional methods in cellulose functionalization [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, **26** (9): 1689 – 1762.
- [4] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**: 3358 – 3393.
- [6] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] SUTO S, INOUE M. Change in handedness of cholesteric liquid crystal during swelling in water for crosslinked hydroxypropyl cellulose films filled with cellulose powders [J]. *Polymer*, 1999, **40** (9): 2455 – 2457.
- [8] CAI T, PONDER Z H, JOHN J S, *et al.* Synthesis and study of and controlled release from nanoparticles and their networks based on functionalized hydroxypropylcellulose [J]. *Macromolecules*, 2003, **36**: 6559 – 6564.
- [9] SANDERS J C, BREADMORE M C, KWOK Y C, *et al.* Hydroxypropyl cellulose as an adsorptive coating sieving matrix for DNA separations: Artificial neural network optimization for microchip analysis [J]. *Anal Chem*, 2003, **75**: 986 – 994.
- [10] 闫东广, 余万能, 彭长征. 羟丙基纤维素的合成及应用[J]. 河南化工, 2005, **22** (1): 6 – 8.
YAN Dongguang, SHE Wanneng, PENG Changzheng. Synthesis and application of hydroxypropyl cellulose [J]. *Henan Chem Ind*, 2005, **22** (1): 6 – 8.
- [11] 王彩旗, 谭惠民, 董宇平, 等. 新型两亲性生物降解接枝共聚物的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, **22** (1): 123 – 126.
WANG Caiqi, TAN Huimin, DONG Yuping, *et al.* Study on properties of amphiphilic biodegradable copolymer the hydroxypropyl cellulose-graft polycaprolactone [J]. *Polym Mat Sci & Eng*, 2006, **22** (1): 123 – 126.
- [12] OKIEIMEN F E, OGBEIFUN D G. Graft copolymerizations of modified cellulose grafting of acrylonitrile and methyl methacrylate on carboxy methyl cellulose [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, **59** (3): 981 – 986.
- [13] WANG Caiqi, TAN Huimin, DONG Yuoping, *et al.* Trimethylsilyl hydroxypropyl cellulose: Preparation, properties and as precursors to graft copolymerization of ϵ -caprolactone [J]. *React Funct Polym*, 2006, **66** (10): 1165 – 1173.
- [14] WANG Caiqi, DONG Yuping, TAN Huimin. Biodegradable brushlike graft polymers (I) polymerization of caprolactone onto water-soluble hydroxypropyl cellulose as the backbone by the protection of the trimethylsilyl group [J]. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2003, **41**: 273 – 280.
- [15] DEEPANJAN B, LOUIS T G, WILLIAM T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse [J]. *Carbohydr Polym*, 2008, **73** (3): 371 – 377.
- [16] 王东山, 霍红亚, 黎国康, 等. 二醋酸纤维素和聚己内酯单丙烯酸酯接枝共聚物的生物降解性能研究[J]. 广州化学, 2006, **31** (4): 1 – 7, 11.
WANG Dongshan, HUO Hongya, LI Guokang, *et al.* Biodegradable properties of graft copolymer of cellulose diacetate with polycaprolactone monoacrylate [J]. *Guangzhou Chem*, 2006, **31** (4): 1 – 7, 11.
- [17] 杨嘉谟, 李世荣, 喻发全, 等. 羟丙基纤维素接枝改性研究[J]. 武汉化工学院学报, 2000, **22** (4): 6 – 9.
YANG Jiemo, LI Shirong, YU Faquan, *et al.* Study on modified of hydroxypropyl cellulose by graft copolymerization [J]. *J Wuhan Inst Chem Technol*, 2000, **22** (4): 6 – 9.
- [18] 王杰, 肖锦, 詹怀宇. 两性高分子絮凝剂的制备及其应用研究[J]. 环境化学, 2001, **20** (2): 185 – 190.
WANG Jie, XIAO Jin, ZHAN Huaiyu. Study on the synthesis and application of amphoteric polymeric flocculant [J]. *Environ Chem*, 2001, **20** (2): 185 – 190.