

ARGET ATRP 法合成两亲性氮氧自由基嵌段共聚物及催化性能研究

聂俊国¹ 王晓琳² 孙亭亭³ 崔笑菲³ 孙玉娟³ 刘少杰^{3*}

(1.新奥环保技术有限公司,廊坊 065000;2.北京永新环保有限公司,北京 100084;
3.河北科技大学化学与制药工程学院,石家庄 050018)

摘 要 以 2-溴异丁酸乙酯为引发剂,丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(TMPM)为单体,采用电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)制备了两亲性嵌段共聚物 PTMPM-PAM,进而将其氧化为含氮氧自由基的嵌段共聚物 PTMA-PAM。用红外光谱(FT-IR)和电子顺磁共振光谱(ESR)对共聚物进行了表征。以 NaClO 为氧化剂,研究了 PTMA-PAM 对苯甲醇的选择性催化氧化性能。结果表明:PAM 链段的引入不仅使大分子催化剂更易回收,而且有利于其催化性能的提高,苯甲醛收率可达 99%。

关键词 ARGET ATRP 法,氮氧自由基,两亲性嵌段共聚物,选择性氧化

Preparation of an amphiphilic block copolymer with nitroxide moieties by ARGET ATRP and its catalytic property

Nie Junguo¹ Wang Xiaolin² Sun Tingting³ Cui Xiaofei³ Sun Yujuan³ Liu Shaojie³

(1.ENN Envirotech Co.,Ltd.,Langfang 065000;2.Beijing Novel Environmental Protection Co.,Ltd.,Beijing 100084;3.College of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science & Technology,Shijiazhuang 050018)

Abstract Using ethyl 2-bromoisobutyrate as initiator and acrylamide(AM) and 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl methacrylate(TMPM) as monomers, the amphiphilic block copolymer of PTMPM-PAM was prepared by activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization (ARGET ATRP). Followed by an oxidation process, the block copolymer of PTMA-PAM with nitroxide moieties was obtained. The block copolymer was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). It was used as a recoverable catalyst for selective catalytic oxidation of benzyl alcohol with NaClO as oxidant. The results showed that the block copolymer was easy to be recycled due to the introduction of PAM. Furthermore, the catalytic performance was improved and the benzaldehyde yield was up to 99%.

Key words ARGET ATRP method, nitroxide moieties, amphiphilic block copolymer, selective oxidation

醇选择性氧化生成相应的醛或酮是重要的有机合成反应。研究表明,氮氧自由基是一种温和的催化剂,能够催化多种氧化剂使醇氧化为相应的醛或酮^[1]。其中最常用的是 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO),它具有反应效率高、催化活性好、选择性好和反应条件温和等优点。但是 TEMPO 价格较高,难以实现循环使用,使生产成本大大增加,还会影响产品的纯度。将 TEMPO 负载到载体上是解决该问题的有效方法,常用的载体有

SiO₂、活性炭、分子筛、Al₂O₃ 和聚合物等。其中,通过功能性聚合物和小分子 TEMPO 衍生物间的官能团反应,将 TEMPO 固载到聚合物载体上,可以得到负载 TEMPO 的聚合物,实现催化剂的循环使用。常用的聚合物载体有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯和聚乙二醇等^[2-11]。这种方法虽能实现 TEMPO 的回收循环使用,但是负载量偏低。

含 TEMPO 的功能性聚合物也可通过含

基金项目:国家自然科学基金(21304030)

作者简介:聂俊国(1986-),男,助理工程师,主要研究方向为大分子催化剂制备及应用。

联系人:刘少杰,副教授,主要研究方向为功能高分子材料合成。

TEMPO单元的单体直接聚合获得。最常用的单体是甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(TMPM)。2002年,Nakahara等^[12]以2-偶氮二异丁腈做引发剂、TMPM为单体,通过自由基聚合得到聚甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(PTMPM),然后用3-氯过氧苯甲酸(mCPBA)氧化PTMPM上的一NH基团得到聚甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氮氧自由基酯(PTMA),并将其用于电池的阴极材料。不同于传统自由基聚合,原子转移自由基聚合法(ATRP)是一种可控“活性”聚合方法,常用于合成结构明确的嵌段共聚物,且可有效控制共聚物中各链段的长度。Hauffman等^[13]通过ATRP法成功合成了嵌段共聚物PTMPM-b-PS,进而氧化为PTMA-b-PS。共聚物表现出了低的聚合物分散指数(1.06~1.27)。电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合法(ARGET ATRP)对传统的ATRP进行了改善,大大降低了催化剂的用量,既节省成本又可免除产品后处理的麻烦^[14-19]。

聚丙烯酰胺(PAM)是一种应用广泛的水溶性聚合物,有良好的亲水性、生物相容性、分散性,在大多数有机溶剂中不溶,絮凝性好。因此,本研究结合PAM良好的亲水性和PTMA优良的选择性催化氧化性能,采用ARGET ATRP法制备新型两亲性嵌段共聚物PAM-PTMA,并应用于NaClO油水两相氧化体系中,研究其对醇的选择性催化氧化性能及其循环使用性能。

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酰胺(AM,99%)、甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(TMPM,>98%)、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO,98%)、*N,N,N',N'',N'''*-五甲基二乙烯基三胺(PMEDTA,99%)、2-溴异丁酸乙酯、间氯过氧苯甲酸(mCPBA,75%)、辛酸亚锡(95%)、次氯酸钠溶液(有效氯5%)、溴化铜(CuBr_2 ,99%),阿拉丁(中国)生物科技股份有限公司;苯甲醚、正己烷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、苯甲醇、碳酸氢钠、无水乙醇、溴化钾、乙醚,均为分析纯试剂,天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 两亲性嵌段共聚物PTMA-PAM的制备

1.2.1 PTMPM的制备

将苯甲醚(30mL)、 CuBr_2 (0.015g,0.0672mmol)放入带有磁力搅拌和温度计的100mL三口烧瓶中。在氮气保护及搅拌下,依次加入TMPM

(7.57g,33.6mmol)、PMEDTA(0.14mL,0.672mmol)、2-溴异丁酸乙酯(0.1mL,0.672mmol)和辛酸亚锡(0.22mL,0.672mmol),在80℃下反应9h。将反应液倒入正己烷中沉淀,静置,除去上清液,真空干燥至恒重。所得产物即为均聚物PTMPM。

1.2.2 PTMPM-PAM的制备

将DMF(30mL)、 CuBr_2 (0.0095g,0.0425mmol)放入带有磁力搅拌和温度计的100mL三口烧瓶中。在氮气保护及搅拌下,依次加入AM(6.04g,85mmol)、PMEDTA(0.09mL,0.425mmol),大分子引发剂PTMPM(1.8g,0.425mmol)和辛酸亚锡(0.14mL,0.425mmol),在95℃下反应9h。将反应液倒入无水乙醇中沉淀,静置,除去上清液,真空干燥至恒重。所得产物即为嵌段共聚物PTMPM-PAM。

1.2.3 PTMA-PAM的制备

将二氯甲烷(20mL)、PTMPM-PAM(1g,含3.83mmolTMPM)放入带有磁力搅拌和温度计的100mL三口烧瓶中,搅拌。在0℃下,将mCPBA(1.32g,7.66mmol)的二氯甲烷(20mL)溶液缓慢滴加到体系中,反应1h。将反应液倒入正己烷中沉淀,静置,除去上清液,真空干燥至恒重。所得产物即为嵌段共聚物PTMA-PAM。

1.2.4 聚合物的表征

大分子引发剂的Br含量由核磁氢谱($^1\text{H-NMR}$)测定;聚合物的结构由红外光谱(FT-IR)验证;单体的转化率由气相色谱测得;嵌段聚合物各链段的分子量由单体转化率计算得到;氮氧自由基的负载量由电子顺磁共振光谱(ESR)测得。

1.3 PTMA-PAM对苯甲醇的选择性催化氧化性能

1.3.1 PTMA-PAM的催化性能测试

在带有磁力搅拌和温度计的100mL三口烧瓶中,依次加入二氯甲烷(20mL)、PTMA-PAM(含0.19mmol氮氧自由基)、苯甲醇(11.5mmol)、溴化钾(1.15mmol)、 NaHCO_3 水溶液(8.6mL),超声混合后将烧瓶置于冰水浴中。在0℃下,将NaClO(14.375mmol)水溶液缓慢滴加到体系中,反应0.5h后,将反应液倒入分液漏斗中静置分层,取油层用气相色谱分析。

1.3.2 PTMA-PAM的循环使用性能测试

由于嵌段共聚物不溶于水和二氯甲烷且PAM链段有很好的亲水性,反应液在分液漏斗中静置分层后,催化剂存在于水层或水油两相界面处。分离

出水层后,静置沉淀,过滤,依次用乙醇和水洗涤,真空干燥至恒重,得到回收的聚合物。按照 1.3.1 所述方法测试 PTMA-PAM 的循环使用性能。

2 结果与讨论

2.1 含氮氧自由基的两亲性嵌段共聚物的制备与 FT-IR/ESR 分析

以 AM 和 TPM 为单体,采用 ARGET ATRP 法制备新型两亲性嵌段共聚物。制备路线分两种:第一种是先制备大分子引发剂 PAM-Br,再引发单体 TPM 聚合得到 PAM-PTMPM;第二种是先制备大分子引发剂 PTMPM-Br,再引发单体 AM 聚合得到 PTMPM-PAM。第一种合成路线制备的 PAM-Br 的分子量偏小,PAM 链段分子量为 2000 左右(见表 1,PTMA-PAM-1),原因可能是 PAM-Br 不溶于有机溶剂,故在有机溶剂中以其为大分子引发剂引发 ATRP 时,始终为非均相反应,不利于 PAM 链段的生长。且以 PAM-Br 为引发剂引发单体 TPM 聚合时反应也始终为非均相反应,不易制备大分子量的嵌段共聚物。

而第二种路线所用大分子引发剂 PTMPM-Br 溶于有机溶剂 DMF,反应初始阶段为均相反应,只有当接枝的 PAM 链长增至一定长度时才会沉淀出,而进入非均相反应阶段,故可制备分子量较大的嵌段共聚物,其中 PTMA 链段的分子量可以达到 12400,PAM 链段的分子量可以达到 33540。因此,采用第二种合成路线制备了 3 种不同结构的嵌段共聚物 PTMA-PAM(见表 1,PTMA-PAM-2、PTMA-PAM-3 和 PTMA-PAM-4)用于后续研究。对嵌段共聚物的溶解性进行测定后发现其既不溶于水也不溶于二氯甲烷、正己烷、DMF 等一般的有机溶剂。但是可以稳定存在于水/二氯甲烷界面处,而这正是 Anelli 法选择性催化氧化醇的反应体系。基于该特性,PTMA-PAM 有望成为一种高效、易回收的醇选择性催化氧化催化剂。

由于嵌段共聚物不溶于已知的常规溶剂,故无法用核磁谱图验证其结构。因此,采用 FT-IR 定性评判嵌段共聚物 PTMPM-PAM 是否成功制备。PTMPM-PAM 的 FT-IR 谱图见图 1。

由图可知,2963 cm^{-1} 处有明显的烷烃 C—H 吸收峰,1726 cm^{-1} 处有酯 C=O 吸收峰,1155 cm^{-1} 处有酯 C—O—C 吸收峰。这些 PTMPM 的吸收峰在 PTMPM-PAM 的 FT-IR 谱图中仍然存在,但是因为在嵌段共聚物中 PTMPM 所占的比例减小,峰面

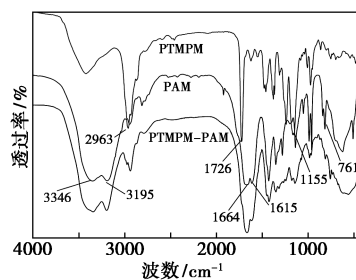


图 1 PTMPM-PAM 的 FT-IR 谱图

积有所减小。从 PAM 的 FT-IR 谱图中可以看到 1664 cm^{-1} 处有明显的酰胺 C=O 吸收峰,3346 cm^{-1} 、3195 cm^{-1} 、1615 cm^{-1} 和 761 cm^{-1} 处出现 N—H 吸收峰,这些 PAM 的吸收峰在 PTMPM-PAM 的 FT-IR 谱图中仍然存在,且并未在 1630 cm^{-1} 处出现 C=C 的吸收峰,说明通过上述方法成功制备出了嵌段共聚物 PTMPM-PAM。

PTMPM-PAM 中的 PTMPM 链段所含有的—NH 基团被 mCPBA 氧化为氮氧自由基后得到的 PTMA-PAM。由 ESR 可定量测出 PTMA-PAM 中 TEMPO 的含量,见表 1。由表 1 可知,随着 PAM 链段所占比例增大,TEMPO 的负载量由 3.2mmol/g 降至 1.1mmol/g。但是,—NH 基团的氧化率也随之降低。原因可能是嵌段共聚物不溶于反应介质二氯甲烷,致使该氧化过程非均相反应。PTMA 的分子量介于 5600~12400 之间,PAM 的分子量介于 2100~33500 之间,TMA/AM 的摩尔比为 1/1.2~1/8.6。对嵌段共聚物的溶解性进行测定后发现其既不溶于水,也不溶于二氯甲烷、正己烷、DMF 等一般的有机溶剂。

表 1 嵌段共聚物 PTMA-PAM 的 ESR 数据

聚 合 物	分子量/ (g·mol ⁻¹)		AM/ TMA 摩 尔 比	TEMPO 负载量/ (mmol·g ⁻¹)		—NH 转化 为 自 由 基 的 转 化 率 / %
	PTMA 链 段	PAM 链 段		理 论 值	实 验 值	
PTMA-PAM-1	5600	2100	1.2	3.2	2.9	92
PTMA-PAM-2	6000	9400	4.9	1.7	1.4	81
PTMA-PAM-3	7000	15100	6.8	1.4	0.9	65
PTMA-PAM-4	12400	33500	8.6	1.1	0.4	37
PTMA	7000	0	—	4.3	4.1	96

2.2 两亲性嵌段共聚物 PTMA-PAM 对醇的选择性催化氧化性能分析

以 NaClO 为氧化剂,水/二氯甲烷为反应介质,研究了新型两亲性嵌段共聚物 PTMA-PAM 为催化剂对苯甲醇的选择性催化氧化性能,并与小分子

TEMPO 和均聚物 PTMA 的催化性能进行了对比, 结果见表 2。

表 2 PTMA-PAM 对苯甲醛的选择性催化氧化性能

序号	催化剂	苯甲醛 收率/%			转化频率/ min ⁻¹		TEMPO 密度/ (mmol·g ⁻¹)	
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 1 次	第 3 次	第 1 次前	第 3 次后
		次	次	次	次	次	次	次
1	PTMA-PAM-1	90	92	94	30.4	30.7	2.9	3.0
2	PTMA-PAM-2	85	86	94	28.7	27.8	1.4	1.6
3	PTMA-PAM-3	75	94	99	25.3	23.2	0.9	1.3
4	PTMA-PAM-4	47	81	99	15.9	13.4	0.4	1.0
5	PTMA	98	97	97	33.1	33.5	4.1	4.0
6	TEMPO	95	—	—	32.1	—	—	—

由表 2 可知, 在第 1 次使用时, 对于嵌段共聚物 PTMA-PAM, 随着 PTMA 链段比例增加, 收率由 47% 增大到 90%。这可能是因为该反应体系是一个水油两相体系, 嵌段共聚物既不溶于水相也不溶于油相, 反应是非均相反应。但由于嵌段共聚物的两亲性特点及适宜的密度, 在反应过程中处于水油两相界面处。在 TEMPO 加入量一定的条件下, PTMA 链段所占的比例越大, 加入的嵌段共聚物质量越少, 从而有利于相界面间的传质, 进而提高催化活性。另外, 嵌段共聚物加入量减少, 提高了反应中氮氧自由基的局部浓度, 也有利于催化剂的再生。

然而, 当第 3 次使用时, 所有嵌段共聚物的催化性能均与小分子 TEMPO 相当。PTMA-PAM-3 和 PTMA-PAM-4 的性能甚至高于小分子 TEMPO 和均聚物 PTMA, 苯甲醛收率均为 99%。原因可能是在反应过程中, 共聚物中的部分 TMPM 单元被 NaClO 进一步氧化为 TMA 单元, 使得反应体系中 TEMPO 的含量增加。这从共聚物的转化频率 (TOF) 数据可以看出。为了探究其催化性能是否真正提高, 以第 3 次回收的 PTMA-PAM-4 为催化剂, 进行第 4 次使用。由于第 3 次回收的催化剂中 TEMPO 密度为 1.0 mmol/g, 大于第 1 次使用时 (0.4 mmol/g), 故为了保证其与第 1 次使用中 TEMPO 的加入量 (0.19 mmol) 相同, 第 4 次使用时加入的共聚物质量是第 3 次使用时的 40%, 结果表明第 4 次使用时 TOF 为 31.8 min⁻¹, 表明使用 3 次后由于共聚物 TEMPO 负载量增加使其催化性能与小分子 TEMPO 相当。

3 结论

以 AM 和 TMPM 为单体, 采用 ARGET AT-

RP 法制备了含氮氧自由基的新型两亲性嵌段共聚物 PTMA-PAM。将其应用于 NaClO 油水两相氧化体系, 研究其对醇的选择性催化氧化性能及其回收循环使用性能。结果表明, 其催化性能良好, 与小分子 TEMPO 的催化性能相当, 且回收方便, 易于循环使用。

参考文献

- [1] 孙绪兵, 杜京城, 由耀辉. TEMPO/NaClO/NaBr 表面改性甲壳素及吸附性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 223-226.
- [2] Tanyeli C, Gümüş A. Synthesis of polymer-supported TEMPO catalysts and their application in the oxidation of various alcohols[J]. Tetrahedron Letters, 2003, 44(8): 1639-1642.
- [3] Luo J, Pardin C, Lubell W D, et al. Poly(vinyl alcohol)-graft-poly(ethylene glycol) resins and their use in solid-phase synthesis and supported TEMPO catalysis[J]. Chemical Communications, 2007, 7(21): 2136-2138.
- [4] Yoshitomi T, Yamaguchi Y, Kikuchi A, et al. Creation of a blood-compatible surface: a novel strategy for suppressing blood activation and coagulation using a nitroxide radical-containing polymer with reactive oxygen species scavenging activity[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(3): 1323-1329.
- [5] Yu Y L, Gao B J, Li Y F. Immobilized 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy catalyst on polymer microspheres and its catalytic oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(9): 1776-1786.
- [6] Ferreira P, Hayes W, Phillips E, et al. Polymer-supported nitroxyl catalysts for selective oxidation of alcohols[J]. Green Chemistry, 2004, 6(7): 310-312.
- [7] Ferreira P, Phillips E, Rippon D, et al. Poly(ethylene glycol)-supported nitroxyls: branched catalysts for the selective oxidation of alcohols[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2004, 69(20): 6851-6859.
- [8] Ferreira P, Phillips E, Rippon D, et al. Catalytic oxidation of alcohols using molecular oxygen mediated by poly(ethylene glycol)-supported nitroxyl radicals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61(3): 206-211.
- [9] Pozzi G, Cavazzini M, Quici S, et al. Poly(ethylene glycol)-supported TEMPO: an efficient, recoverable metal-free catalyst for the selective oxidation of alcohols[J]. Organic Letters, 2004, 6(3): 441-443.
- [10] 余依玲. 固载化 TEMPO 的制备及其对醇类物质催化氧化性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [11] 刘霖, 孙真, 李罗丹, 等. 聚苯乙烯负载 TEMPO 催化醇的选择性氧化[J]. 淮海工学院学报(自然科学版), 2010, 19(4): 31-33.
- [12] Nakahara K, Iwasa S, Satoh M, et al. Rechargeable batteries with organic radical cathodes[J]. Chemical Physics Letter,

- 2002, 359(5): 351-354.
- [13] Hauffman G, Rolland J, Bourgeois J P, et al. Synthesis of nitroxide-containing block copolymers for the formation of organic cathodes[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(1): 101-108.
- [14] Hansson S, Östmark E, Carlmark A, et al. ARGET ATRP for versatile grafting of cellulose using various monomers[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2009, 1(11): 2651-2659.
- [15] Jonsson M, Nyström D, Nordin O, et al. Surface modification of thermally expandable microspheres by grafting poly(glycidyl methacrylate) using ARGET ATRP[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(8): 2374-2382.
- [16] Aitchison T J, Markovic M G, Saunders M, et al. Polymer brushes on multiwalled carbon nanotubes by activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49(19): 4283-4291.
- [17] Cheesman B T, Willott J D, Webber G B, et al. pH-responsive brush-modified silica hybrids synthesized by surface-initiated ARGET ATRP[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(10): 1161-1165.
- [18] Pour S N, Ghugare S V, Wiens R, et al. Controlled in situ formation of polyacrylamide hydrogel on PET surface via SI-ARGET-ATRP for wound dressing[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 349(15): 695-704.
- [19] Liu S J, Hu Q Q, Zhao F Q, et al. Nitroxide polymer brushes prepared by surface-initiated ARGET ATRP and their selective oxidation performances[J]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2014, 8(11): 862-868.
- 收稿日期: 2018-02-01
修稿日期: 2018-04-03
- *****

(上接第 147 页)

- [13] Ma Haisong, Hao Xiufeng, Li Xianfeng, et al. Evolution of morphology and properties of sulfonated poly(ether etherketone ketone) membranes fabricated via electrospinning[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2010, 26(1): 157-160.
- [14] Montero J F, Tajiri H A, Barra G M, et al. Biofilm behavior on sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK)[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 70(1): 456-460.
- [15] Sadrjehani M, Gharehaghaji A A, Javanbakht M. Aligned electrospun sulfonated poly(ether etherketone) nanofiber based proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 57(8): 789-796.
- [16] Boaretti C, Pasquini L, Sood R, et al. Mechanically stable nanofibrous SPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 545: 66-74.
- [17] 董云凤, 谭孝林, 郭强, 等. 磺化聚醚醚酮磺化度的测定及其对质子交换膜性能的影响[J]. *理化检验(物理分册)*, 2011, 47(9): 535-538.
- [18] Bishop M T, Karasz F E, Russo P S, et al. Solubility and properties of a poly(aryl ether ketone) in strong acids[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(1): 86-93.
- [19] Chakrabarty T, Kumar M, Rajesh K P, et al. Nano-fibrous sulfonated poly(ether etherketone) membrane for selective electro-transport of ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75(2): 174-82.
- 收稿日期: 2018-08-13
修稿日期: 2019-10-15
- *****

(上接第 151 页)

- [7] 杨冬, 陈清文. 北方地区典型生物质的热重分析及动力学研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(4): 319-322.
- [8] 李伯松, 蒋恩臣, 王明峰, 等. 象草热解特性及动力学分析[J]. *太阳能学报*, 2011, 32(12): 1726-1729.
- [9] Varhegyi G, Gronli M C, Di B C. Effects of sample origin extraction and hot water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(10): 2356-2367.
- [10] 马骏, 张玲, 方超, 等. 影响热重分析仪测试的几种因素及解决方法探讨[J]. *实验科学与技术*, 2013, 12(4): 338-340.
- [11] 米铁, 陈汉平, 杨国来, 等. 农林生物质废弃物的热重实验研究[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(1): 110-113.
- [12] Theodore R N, Jack B H, John P L, et al. Kinetic study of the pyrolysis of waste wood[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(2): 3806-3811.
- [13] Maschio G, Koufopoulos, Lucchesi A, et al. Pyrolysis a promising route for biomass utilization[J]. *Bioresource Technology*, 1992, 42(36): 219-427.
- [14] 段锐. 典型生物质热解及其动力学研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2016.
- [15] 王瑀喆, 汪波, 张校童, 等. 生物质热解实验及其动力学模型研究[J]. *电力科学与工程*, 2017, 33(1): 21-27.
- [16] 胡炳涛. 陕西关中麦草秸秆热解特性及其动力学分析[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [17] 冉二君, 刘梅英, 牛智有. 4 种生物质秸秆的热解特性及其动力学分析[J]. *华中农业大学学报*, 2015, 34(5): 132-137.
- 收稿日期: 2017-12-16