

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2021.09.037

# 三氟乙酸催化玉米秸秆纤维素制备三醋酸纤维素研究

肖卫华<sup>1</sup> 刘润泽<sup>1</sup> 赵广路<sup>1</sup> 郭东毅<sup>1</sup> 杨云帆<sup>1</sup> 周成凤<sup>2</sup>

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 青岛大学省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 青岛 266071)

**摘要:** 以玉米秸秆纤维素为原料,以三氟乙酸(Trifluoroacetic acid, TFA)为催化剂,提出采用一锅法高效制备三醋酸纤维素(Cellulose triacetate, CTA)的新工艺,并进行了合成试验。以 CTA 的取代度和产率为指标,分析了 TFA 添加量、反应温度、反应时间以及乙酸酐添加量对 CTA 取代度及产率的影响,并优化了合成工艺,结果表明,CTA 的最佳制备条件为:TFA 添加量 15 mL/g、反应温度 25℃、反应时间 30 min、乙酸酐添加量 5 mL/g,得到的 CTA 的取代度为 2.95,产率为 96.2%。通过傅里叶变换红外光谱分析、X 射线衍射分析以及氢核磁共振分析对产物理化特性进行了表征,结果表明,纤维素发生了乙酰化反应,并合成了 CTA;热重分析结果表明,该工艺制备的 CTA 具有较高的热稳定性。

**关键词:** 玉米秸秆纤维素; 醋酸纤维素; 三氟乙酸

中图分类号: S216.2      文献标识码: A      文章编号: 1000-1298(2021)09-0331-07      **OSID:** 

## Preparation of Cellulose Triacetate from Corn Stover Cellulose by Trifluoroacetic Acid

XIAO Weihua<sup>1</sup> LIU Runze<sup>1</sup> ZHAO Guanglu<sup>1</sup> GUO Dongyi<sup>1</sup> YANG Yunfan<sup>1</sup> ZHOU Chengfeng<sup>2</sup>

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. State Key Laboratory of Bio-fibers and Eco-textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Cellulose acetate is a material widely used in industrial fields. Cellulose triacetate (CTA) was synthesized by a one-pot method using corn stover cellulose as raw material and trifluoroacetic acid (TFA) as catalyst. The effects of TFA content, reacting temperature, reacting time and acetic anhydride content on the degree of substitution and yield of CTA were studied. At the same time, the synthesis process of cellulose triacetate was optimized. The results showed that the optimal optimization conditions for CTA were as follows: the content of TFA was 15 mL/g, the reacting temperature was 25℃, the reaction time was 30 min, and the content of acetic anhydride was 5 mL/g. Under these conditions, the degree of substitution and yield of CTA were 2.95 and 96.2%, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis and hydrogen nuclear magnetic resonance analysis were used to characterize the physical and chemical properties of the product. The results showed that acetylation of cellulose occurred and CTA was synthesized. The thermogravimetric analysis results showed that the CTA prepared by this process had better thermal stability and the purity of the product was higher. A process for the efficient preparation of corn stover cellulose CTA with one-pot method was constructed, which provided a way for the high-value utilization of corn stover. At the same time, the method can recover the catalyst TFA without adding additional solvents, reducing costs while reducing resource consumption. It can provide certain theoretical basis and technical support for the efficient utilization of corn stalks and the industrial production of cellulose acetate in the future.

**Key words:** corn stover cellulose; cellulose triacetate; trifluoroacetic acid

### 0 引言

醋酸纤维是再生纤维素纤维中仅次于粘胶纤维

的第二大品种,是最早商品化的一种人造纤维<sup>[1]</sup>,也是纤维素衍生物中最早实现商品化生产的材料<sup>[2-3]</sup>。目前,醋酸纤维已经在工业领域得到广泛

收稿日期: 2020-10-25    修回日期: 2020-12-04

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(31671572)和省部共建生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)开放项目(KF2020202)

**作者简介:** 肖卫华(1977—),女,副教授,博士,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: xwhddd@163.com

**通信作者:** 周成凤(1983—),女,讲师,博士,主要从事生物质材料分析和综合利用研究,E-mail: chengfengzhou@qdu.edu.cn

使用,其中,取代度介于 2.7~3.0 之间的醋酸纤维素常被称为三醋酸纤维素 (Cellulose triacetate, CTA)。CTA 热塑性好、机械性能高,且具有优异的光学特性,常被应用于反渗透膜、航天材料及纺织等领域。

传统醋酸纤维素的生产通常以天然的木浆粕或者棉浆粕为主要原料。我国是农业大国,农作物秸秆产量巨大,且分布广泛、种类繁多,其中玉米秸秆的产量最大,2016 年产量达  $2.42 \times 10^8 \text{ t}^{[4]}$ 。利用玉米秸秆纤维素代替昂贵的木浆、棉浆合成醋酸纤维素不仅能够解决秸秆综合利用率低的问题,还能降低醋酸纤维素的合成成本。文献[5]以竹浆粕作为原料,将其在冰乙酸中浸泡 120 min,再以 3% 的硫酸为乙酰化的催化剂,在温度为 50℃ 时反应 50 min,制备出取代度为 2.9、聚合度为 191 的 CTA。文献[6]以芒草为原料,以浓硫酸为催化剂,在温度为 50℃ 时反应 60 min,制备出的芒草醋酸纤维素取代度为 2.8。文献[7]以去皮的桑树枝为原料,采用稀盐酸处理制得微晶纤维素,以质量分数 95% 的浓硫酸为催化剂,在 70℃ 的温度下进行乙酰化反应 2 h,制得取代度为 2.88 的醋酸纤维素。目前,大规模生产三醋酸纤维素均以硫酸作为催化剂,硫酸催化合成醋酸纤维素虽然应用广泛,但长时间反应会导致醋酸纤维素的降解,硫酸还易与纤维素发生副反应,产生纤维素硫酸酯,残留的硫酸根不仅会降低三醋酸纤维素的热稳定性,还会影响三醋酸纤维素的应用。文献[8]以碘作为催化剂制备得到三醋酸纤维素,但是碘不能回收利用,且反应结束后需要通过添加还原剂去除,这增加了制备成本,产率也相对较低。因此,亟待研发工艺简单、成本低、产品性能优良的三醋酸纤维素合成工艺。三氟乙酸 (TFA) 是一种低沸点、易回收,且常用于酯化反应和缩合反应的催化剂,还是溶解醋酸纤维素的优良溶剂。本文以前期研究制备的玉米秸秆纤维素为原料<sup>[9]</sup>,以 TFA 为催化剂,采用一锅法合成 CTA,分析 TFA 添加量、反应温度、反应时间以及乙酸酐添加量对醋酸纤维素取代度及产率的影响,并对产物理化特性进行表征,以期得到适合工业应用的 CTA。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸秆,采于河北省怀安县。三氟乙酸 (质量分数为 99%),购于上海麦克林公司;冰乙酸、氢氧化钠、无水碳酸钠、二甲基亚砷、酚酞、丙酮、邻苯二甲酸氢钾,购于北京化工厂;乙酸酐,购于上海沃凯生物技术有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 TFA 催化制备醋酸纤维素

CTA 的制作流程如图 1 所示。以玉米秸秆纤维素为原料,以 TFA/乙酸酐体系制备醋酸纤维素。称取 0.5 g (干质量) 玉米秸秆纤维素于离心管中,加入一定体积的乙酸酐和 TFA 在一定温度下酯化反应一段时间后 (其中乙酰化反应方程式如图 2 所示),加入一定量乙酸混合均匀后离心,将上层粘性溶液与未反应的玉米秸秆纤维素分离,旋转蒸发仪回收 TFA 后加入去离子水沉淀出醋酸纤维素,经洗涤、抽滤、干燥即获得产物。基于预试验,选取以下因素进行优化:TFA 添加量 (TFA 体积与玉米秸秆纤维素质量比)、反应温度、反应时间、乙酸酐添加量 (乙酸酐体积与玉米秸秆纤维素质量比),具体的单因素试验水平如表 1 所示。

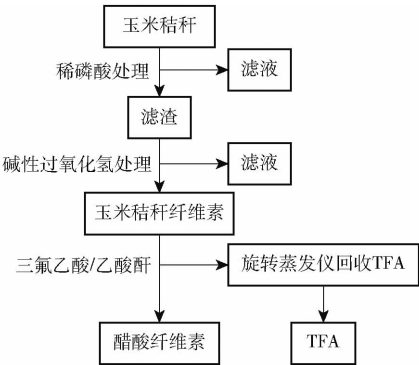


图 1 制作流程  
Fig. 1 Production process

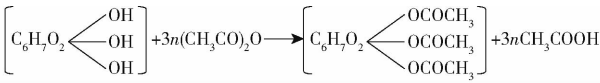


图 2 乙酰化反应方程式  
Fig. 2 Acetylation equation

表 1 醋酸纤维素单因素试验水平  
Tab. 1 Setting of single factor test level for cellulose acetate

| 水平 | 因素                                |          |        |                                  |
|----|-----------------------------------|----------|--------|----------------------------------|
|    | TFA 添加量/<br>(mL·g <sup>-1</sup> ) | 温度/<br>℃ | 时间/min | 乙酸酐添加量/<br>(mL·g <sup>-1</sup> ) |
| 1  | 5                                 | 4        | 10     | 2                                |
| 2  | 10                                | 25       | 30     | 3                                |
| 3  | 15                                | 40       | 60     | 4                                |
| 4  | 20                                |          | 90     | 5                                |
| 5  |                                   |          |        | 6                                |

1.2.2 醋酸纤维素取代度测定

依据 ASTM D871-96 的方法进行取代度测定试验,具体的操作流程如下:称取 1.00 g 于 105℃ 干燥至质量恒定的醋酸纤维素,置于 100 mL 平底烧瓶,添加 35 mL 丙酮并缓慢搅拌直到样品颗粒完全

浸湿,盖上烧瓶塞静置 10 min 后逐滴添加 15 mL 二甲基亚砷,盖上烧瓶塞缓慢搅拌 1 h 使样品完全溶解后添加 25 mL 丙酮搅拌 5 min,继续向样品溶液添加 1.0 mol/L NaOH 溶液 15 mL,匀速搅拌 2 h,添加 4~5 滴酚酞试剂,用 1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 标准溶液滴定过量的 NaOH 溶液,搅拌滴定至溶液由粉红色变为无色且 1 min 之内颜色不变,然后添加 0.2~0.3 mL 硫酸,混合均匀后,用 0.1 mol/L 氢氧化钠滴定过量的硫酸,直到样品溶液呈现淡粉色且持久不变。同时做空白试验。

乙酰基质量分数计算公式为

$$X = [(D - C)N_a + 4.305(A - B)N_b / W] \times 100\% \tag{1}$$

式中 A——氢氧化钠溶液滴定样品体积, mL

B——氢氧化钠溶液滴定空白体积, mL

N<sub>b</sub>——氢氧化钠标准滴定溶液浓度, mol/L

C——硫酸滴定样品体积, mL

D——硫酸滴定空白体积, mL

N<sub>a</sub>——硫酸标准滴定溶液浓度, mol/L

W——醋酸纤维素样品使用量, g

醋酸纤维素取代度计算公式为

$$D_s = \frac{162}{4\,300 - 42X} \tag{2}$$

1.2.3 醋酸纤维素产率的测定

产物产率以 CTA 为基准进行计算,其计算公式为

$$K = \frac{162 \times 228m_p}{m} \times 100\% \tag{3}$$

式中 m——玉米秸秆纤维素质量, g

m<sub>p</sub>——醋酸纤维素质量, g

162 和 288 分别是一个脱水葡萄糖单元(AGU)和一个三醋酸纤维素单元摩尔质量。

1.2.4 醋酸纤维素理化特性表征

(1) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

利用 Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 PekinElmer 公司)对样品的结构性质进行测定。通过 KBr 压片法制备样品,扫描范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描 64 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

(2) 扫描电子显微镜(SEM)分析

利用 SU3500 型扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司)对样品的微观形貌进行观察。将样品固定在粘有黑色导电胶的载物台上,进行喷金处理后,在扫描电压 30 kV 下进行表面形貌观察并拍照保存图像。

(3) X 射线衍射(XRD)分析

利用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker

公司)对样品结构性质进行测定。X 光管电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角为 5°~40°,步长为 0.2°,扫描速度为 2(°)/min;采用 Segal 经验法计算各样品结晶度<sup>[10]</sup>,其计算公式为

$$X' = (I_{002} - I_{18.0}) / I_{002} \times 100\% \tag{4}$$

式中 I<sub>002</sub>——衍射峰强度最大值

I<sub>18.0</sub>——2θ = 18°时的衍射峰强度

(4) 氢核磁共振(<sup>1</sup>H NMR)分析

利用 AVANCE III 600MHz 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司),在 25℃ 的测试温度下,将 10 mg 醋酸纤维素样品(105℃ 条件下干燥)溶解于 600 μL 二甲基亚砷-d<sub>6</sub> 中,扫描 128 次,做氢谱分析,以对制备得到的醋酸纤维素分子结构进行分析。

(5) 热重(TGA)分析

使用 SDTQ600 型同步热分析仪(美国 TA 公司),对样品的热稳定性以及产物纯度进行检测。测试样品约 5 mg,载气为氮气,气流速率为 100 mL/min,测试温度为 25~700℃,升温速率为 10℃/min。

1.2.5 数据处理与分析

采用 Microsoft Excel 2010 以及 Matlab R2018a 软件进行数据的收集、整理与分析。

2 结果与分析

2.1 CTA 制备条件

2.1.1 TFA 添加量

在反应温度 25℃、反应时间 60 min、乙酸酐添加量 5 mL/g 的条件下,考察了 TFA 添加量对醋酸纤维素取代度以及产率的影响,结果如图 3 所示。

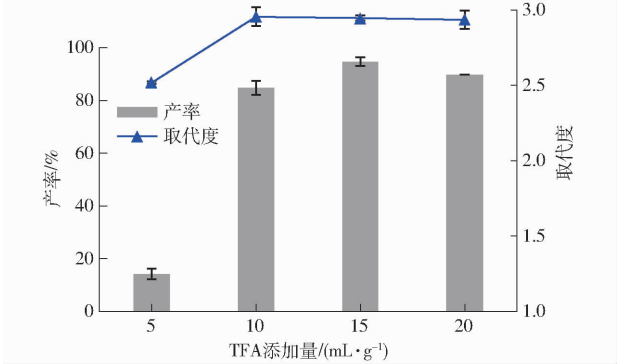


图 3 TFA 添加量对醋酸纤维素取代度及产率的影响

Fig. 3 Influence of TFA addition amount on degree of substitution and yield of cellulose acetate

由图 3 可知,随着 TFA 添加量的增多,醋酸纤维素的取代度逐渐增高,在添加量为 10 mL/g 时,取代度达 2.96,继续增加 TFA 添加量,取代度维持稳定,由此可见,TFA 添加量为 10 mL/g 时,即可达到最大酯化速率,此后,取代度不会随催化剂的增

多而变大。

随着 TFA 添加量从 5 mL/g 增加到 15 mL/g, 醋酸纤维素的产率先快速增加, 后增速变缓, 在 15 mL/g 达到最大产率 94.7%, 当 TFA 添加量超过 15 mL/g 后, 产率保持不变。发生这种现象的原因可能为: 其一, TFA 作为催化剂, 激活了乙酸酐分子的酰基碳中心, 并形成了高反应性酰化剂, 然后与玉米秸秆纤维素的一对羟基发生反应<sup>[11]</sup>, 催化剂的增加使得同等时间内, 高反应性酰化剂积累增多, 从而产率迅速提升; 其二, TFA 起催化作用的同时也充当了乙酰化反应的溶剂, 维持一定液固比, 使得酯化均匀, 纤维素开始时发生非均相乙酰化反应, 固体纤维素经过表面快速乙酰化, 随着乙酰化反应的进行, 生成的醋酸纤维素逐渐溶解在反应溶剂中, 然后剩余未反应的纤维素继续乙酰化<sup>[12]</sup>。所以当 TFA 添加量较少时, 随着反应的进行, 生成的醋酸纤维素溶解在 TFA 中, 黏度增大, 溶剂减少, 使得与原料接触不充分, 最终导致醋酸纤维素产率较低, 当 TFA 添加量增大至 15 mL/g, 液固比提高, 反应速率加快, 产率快速增加, 继续增加 TFA 添加量, 产率维持稳定。因此综合考虑取代度和产率, 本试验选用 15 mL/g 为 TFA 的最优添加量。

2.1.2 反应温度

在 TFA 添加量 15 mL/g、反应时间 60 min、乙酸酐添加量 5 mL/g 的条件下, 考察了温度对醋酸纤维素取代度以及产率的影响, 结果如图 4 所示。

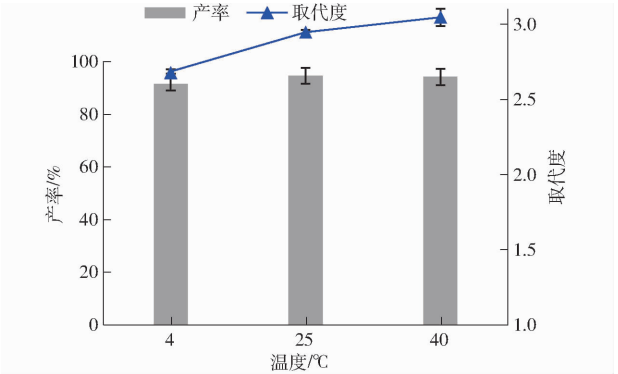


图 4 温度对醋酸纤维素取代度及产率的影响  
Fig. 4 Influence of temperature on degree of substitution and yield of cellulose acetate

为了探究在相对容易制备的环境中温度对纤维素产率的影响, 本试验采用了 3 个试验温度, 分别是 4℃ (冰箱内温度)、25℃ (室温)、40℃ (干燥箱内温度)。由图 4 可知, 随着温度的升高, 取代度先从 2.69 升高至 2.94, 最后取代度可达 3.04。这是因为升高温度, 分子碰撞频率加快, 从而提高了反应速率, 在同等时间内, 纤维素上的羟基被乙酰基取代的数量更多。纤维素乙酰化是非均相到均相的一个逐

层反应的过程, 反应先生成的乙酰化产物会溶解于溶剂中, 随后裸露新的纤维素表面继续发生反应, 直到最后成为均一相。文献[13]报道, 在 TFA 中, 低温溶胀就可以破坏纤维素结晶区, 升高温度纤维素结晶区的破坏速率加快, 从而缩短非均相反应时间, 更有利于该反应的均匀进行, 从而提高取代度。文献[14]选用 I<sub>2</sub> 作为催化剂, 在 50℃、5 h 条件下催化稻壳纤维素发生乙酰化反应, 产物的取代度为 2.91; 使用硫酸催化乙酰化反应制备 CTA 的传统方法的加热温度通常为 40~60℃, 而采用 TFA 作催化剂, 在 25℃ 反应 1 h, 取代度达 2.94, 由此可见, TFA 是一种高效的催化剂。在 4~40℃ 纤维素乙酰化的产率没有显著变化, 产率均在 90% 以上, 综合产率以及能源消耗问题, 选用 25℃ 作为该反应的最佳温度。

2.1.3 反应时间

在 TFA 添加量 15 mL/g、反应温度为 25℃、乙酸酐添加量 5 mL/g 的条件下, 考察了反应时间对醋酸纤维素取代度以及产率的影响, 结果如图 5 所示。

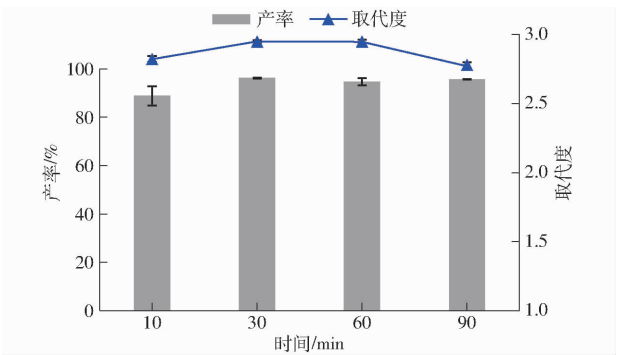


图 5 反应时间对醋酸纤维素取代度及产率的影响  
Fig. 5 Influence of time on degree of substitution and yield of cellulose acetate

由图 5 可知, 随着时间的延长, 乙酰化产物的取代度先增加后保持不变, 当反应时间超过 60 min 后, 取代度显著降低。由于延长反应时间能够更好地使玉米秸秆纤维素分子和乙酸酐之间反应物进行吸附和扩散, 故其可以促进乙酰化反应的进行<sup>[15]</sup>; 其次, 是因为固态纤维素乙酰化是非均相反应, 在反应一段时间后, 结晶区被完全破坏, 纤维素溶解并发生均相酯化反应, 反应速率提高, 在 30 min 时取代度达 2.95, 纤维素上的羟基基团大幅减少, 致使反应速率下降, 乙酰化反应趋于平缓, 在 90 min 时, 取代度为 2.77, 取代度的降低可能是因为, 纤维素乙酰化是一种平衡反应, 可以在适当的反应条件下进行脱乙酰化, 使得乙酰化水平降低<sup>[16-17]</sup>。据报道, 乙酸酐与羟基反应的最初步骤为乙酸酐的酰基碳中心对纤维素的一对羟基基团进行亲核攻击, 随后乙酸损失形成酯, 在乙酸副产物长期存在下, 可能导致



纤维素的游离羟基重新形成。随着时间的延长,乙酰化产物的产率先升高之后保持不变,在 30 min 产率达 96.2%,为了提高反应效率,缩短反应时间,选用 30 min 为最佳反应时间。

2.1.4 乙酸酐添加量

在 TFA 添加量 15 mL/g、反应温度 25℃、反应时间 30 min 条件下,考察了乙酸酐添加量对醋酸纤维素取代度以及产率的影响,结果如图 6 所示。

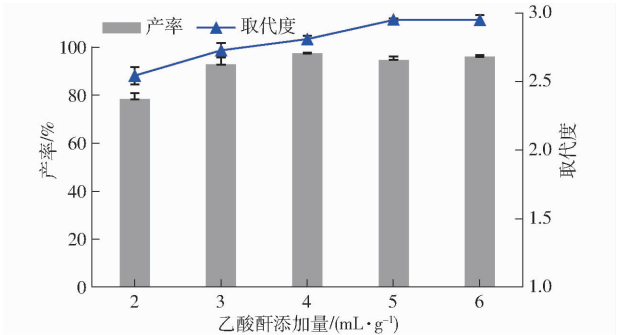


图 6 乙酸酐添加量对醋酸纤维素取代度及产率的影响

Fig. 6 Influence of amount of acetic anhydride on degree of substitution and yield of cellulose acetate

由图 6 可知,乙酸酐添加量从 2 mL/g 增加至 5 mL/g,取代度由 2.54 逐渐增加至 2.95,可见醋酸纤维素的取代度与乙酸酐添加量有极为密切的关系,这种现象出现可能是因为乙酰化反应是一个可逆反应,当乙酸酐量增加时,平衡会向乙酰化反应方向移动,从而提高了醋酸纤维素的取代度;然而继续增加乙酸酐添加量,取代度没有显著增加,而理论上反应完全时取代度应达到 3,这是由于反应的可逆性且反应中加入的 TFA 以及反应产生的副产物乙酸会降解纤维素,导致即使乙酸酐过量,取代度也低于理论值。醋酸纤维素的产率随着乙酸酐添加量逐渐升高,在达到 4 mL/g 时,产率即维持在 97.4% 左右,因此综合考虑取代度及产率,选用 5 mL/g 为乙酸酐的最佳添加量。

2.2 结构表征结果与分析

为了进一步研究和探索所制备的乙酰化产物的理化性质,以最佳条件下获得的乙酰化产物为样品,玉米秸秆纤维素为对照,进行一系列相关表征分析。

2.2.1 FTIR 分析

玉米秸秆纤维素 (Cel) 和醋酸纤维素 (CTA) 傅里叶变换红外光谱结果如图 7 所示。光谱图中,3 400 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰来源于分子内—OH 的伸缩振动<sup>[18]</sup>,1 755 cm<sup>-1</sup> 处是酯上 C=O 的伸缩振动特征峰,1 370 cm<sup>-1</sup> 处特征峰是由—O(C=O)—CH<sub>3</sub> 中 C—H 键的伸缩振动引起的,1 235 cm<sup>-1</sup> 处是乙酰基的 C—O 伸缩振动导致的。对比 Cel 及 CTA 光谱图可以发现,在 3 400 cm<sup>-1</sup> 处,CTA 的吸收峰强度明

显低于 Cel,这是纤维素中 O—H 被乙酰基取代的结果,由于此处的吸收峰并没有完全消失,证明只发生了部分乙酰化反应。同时,在 CTA 光谱中还在 1 755、1 370、1 235 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的特征峰,这 3 个特征峰的出现证明玉米秸秆纤维素发生了乙酰化反应,产物为醋酸纤维素。另外,CTA 光谱中,在 1 790 cm<sup>-1</sup> 处没有出现三氟乙酸基酯的羰基化合物特征峰,证明醋酸纤维素中无三氟乙酸酯基基团的残留,且在 1 760 ~ 1 840 cm<sup>-1</sup> 区域内无其他特征峰出现,表明该乙酰化产物中不含未反应的乙酸酐,在 1 700 cm<sup>-1</sup> 处没有吸收峰,表明产物中也不含任何乙酸及副产物。

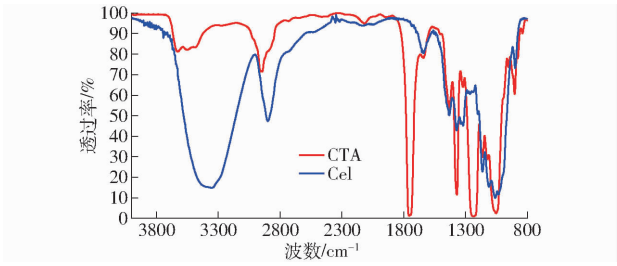


图 7 醋酸纤维素及玉米秸秆纤维素红外谱图

Fig. 7 Infrared spectra of cellulose acetate and corn stover cellulose

2.2.2 SEM 分析

醋酸纤维素和玉米秸秆纤维素的微观形貌如图 8 所示。由图 8a 可观察到,经预处理获得的玉米秸秆纤维素表面光滑,呈纤维素束状结构,而乙酰化反应得到的醋酸纤维素(图 8b),变为块状结构,纤维素原有结构被破坏。这主要是因为纤维素的乙酰化反应是由非均相到均相转变的过程,当乙酰化反应结束后,醋酸纤维素完全溶解在溶剂中,最后通过将醋酸纤维素溶液倒入水中,再生出块状醋酸纤维素。

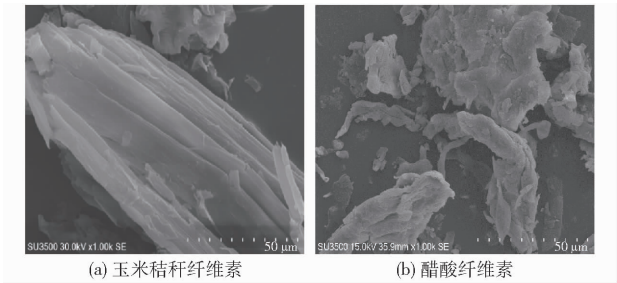


图 8 醋酸纤维素及玉米秸秆纤维素 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of cellulose acetate and corn stover cellulose

2.2.3 XRD 分析

玉米秸秆纤维素 (Cel) 和醋酸纤维素 (CTA) 的 XRD 图谱如图 9 所示。由图 9 可知,与原玉米秸秆纤维素尖锐的衍射峰相比,CTA 光谱没有显著的尖峰出现,且 22°附近的特征峰变宽,峰值减弱,同时 33.5°附近的特征峰消失,这表明酯化后纤维素的晶

型没有发生转变,但结晶度降低,纤维素结构中部分结晶区转变为非结晶区,这可能是因为在乙酰化反应中,纤维素中羟基被羰基取代,分子内及分子间氢键更容易被破坏<sup>[19]</sup>。由图 9 可知,CTA 光谱中在约 9°和 17°处有可见宽峰,这可能是由在玉米秸秆纤维中引入乙酰基加宽了晶面中各层之间的空间导致的<sup>[20]</sup>。由文献[21]可知,9°附近出现的特征峰为结晶醋酸纤维素的特征衍射峰。该峰在 CTA 的 XRD 图谱中的出现进一步证明醋酸纤维素的生成。

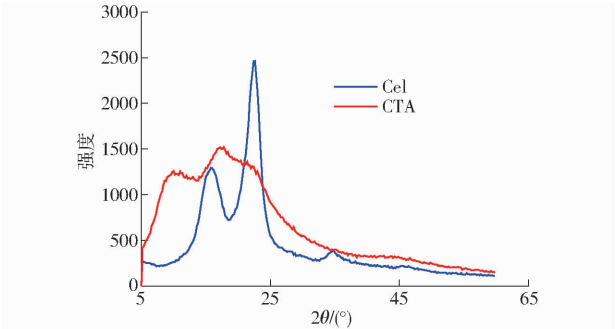


图 9 醋酸纤维素及玉米秸秆纤维素 XRD 谱图  
Fig. 9 XRD patterns of cellulose acetate and corn stover cellulose

2.2.4 <sup>1</sup>H NMR 分析

图 10 为醋酸纤维素的<sup>1</sup>H NMR 谱图。在图 10 中,1 500 Hz 和 1 998 Hz 处分别为醋酸纤维素溶剂峰和水峰,2 220 ~ 3 060 Hz 区域的 7 个峰为玉米秸秆纤维素葡萄糖环上的 7 个质子吸收峰,2 196、2 292、2 394、2 538、2 718、2 802、3 042 Hz 处分别对应 C3、C2、C1、C6、C6、C4、C5 上的氢质子,1 140 ~ 1 260 Hz 区域的 3 个峰为乙酰基中 3 个甲基质子的吸收峰,1 122、1 164、1 242 Hz 处分别为 6 号位、2 号位、3 号位上取代的乙酰基<sup>[22]</sup>。由图 10 可以看出,6 号位、2 号位、3 号位的峰强度依次减弱。这种现象的出现是因为纤维素上的羟基反应活性 6 号位最强,2 号位次之,3 号位最弱,所以酯化过程中优先取代 6 号位上的羟基,从而使得 6 号位峰强度最大<sup>[23]</sup>。通过葡萄糖环和乙酰基的质子吸收峰两个区域的积分面积比可以确定醋酸纤维素的取代度,即 1/3 乙酰基的甲基质子吸收与 1/7 纤维素中质子吸收的比值<sup>[24]</sup>。由图中所显示的两个区域积分面积数值计算得到醋酸纤维素的取代度为 2.96,这与通过滴定法测得的取代度 2.95 结果相差不大,进一步证明了纤维素发生了乙酰化反应,且生成的产物为 CTA。

2.2.5 TGA 分析

图 11 为玉米秸秆纤维素和醋酸纤维素的 TG、DTG 曲线。由图 11 可以看出,醋酸纤维素和玉米秸秆纤维素的外推起始温度分别是 331.06℃ 和

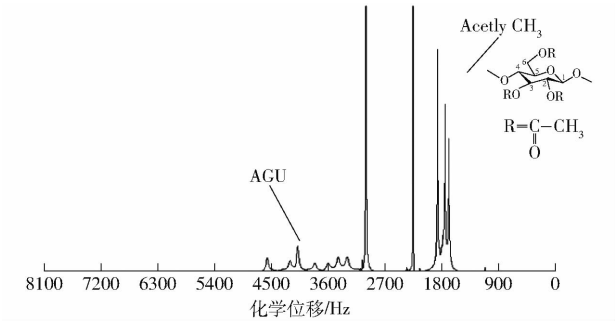


图 10 醋酸纤维素的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 10 <sup>1</sup>H NMR spectra of cellulose acetate

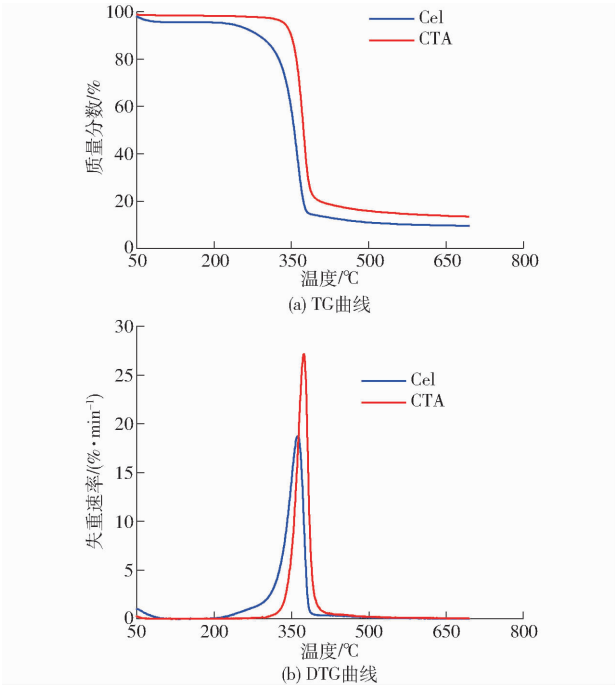


图 11 醋酸纤维素及玉米秸秆纤维素热重分析  
Fig. 11 Thermogravimetric analysis of cellulose acetate and corn stover cellulose

354.35℃,最大降解温度分别是 362.25℃ 和 373.25℃,之所以出现上述现象是由于乙酰化反应使得乙酰基被引入产物中,而乙酰基可加强 CTA 的热稳定性<sup>[25]</sup>,说明醋酸纤维素的热稳定性高于玉米秸秆纤维素。同时,由图 11 可以看出,玉米秸秆纤维素和醋酸纤维素的 TG 和 DTG 曲线在形状和走势上十分相似,但醋酸纤维素开始降解温度以及最大降解温度均高于玉米秸秆纤维素,这是因为乙酰基的存在使得纤维素热稳定性提高。此外,图 11b 中 CTA 的 DTG 曲线只有一个单峰,说明该工艺制得的 CTA 纯度较高,杂质较少。

3 结束语

以玉米秸秆纤维素为原料,以 TFA 为催化剂,在室温下采用一锅法制备出高取代度、高产率的 CTA。通过优化催化制备工艺,得到醋酸纤维素的最优制备条件为:TFA 添加量 15 mL/g、反应温度 25℃、

反应时间 30 min、乙酸酐添加量 5 mL/g,得到的醋酸纤维素的取代度为 2.95,产率为 96.2%。傅里叶变换红外光谱分析、X 射线衍射分析以及氢核磁共振分析结果均表明,纤维素发生了乙酰化反应,并合成了 CTA。热重分析结果表明,该工艺制备的 CTA 具有较

高的热稳定性,并且产物的纯度较高。同时,该方法可以将催化剂 TFA 进行回收,且不需要添加额外的溶剂,不但降低了成本还减少了资源浪费。本研究可为玉米秸秆的高效利用和醋酸纤维素的工业化生产提供一定的理论依据和技术支持。

## 参 考 文 献

- [1] 张静,曹建华,王善元. 醋酸纤维的改性研究[J]. 东华大学学报(自然科学版),2004,30(6):120-124.  
ZHANG Jing, CAO Jianhua, WANG Shanyuan. Study on modification of acetate fiber[J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2004,30(6):120-124. (in Chinese)
- [2] 张全平,肖望东,戴文利. 柠檬酸三正丁酯与三醋酸甘油酯增塑醋酸纤维素的研究[J]. 中国塑料,2011,25(3):43-48.  
ZHANG Quanping, XIAO Wangdong, DAI Wenli. Study on the plasticization of cellulose acetate by tri-n-butyl citrate and glycerol triacetate [J]. China Plastics, 2011, 25(3): 43-48. (in Chinese)
- [3] PETHRICK A, WILTON M. Plasticization of fibrous cellulose acetate: part II—physical property measurement [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2013, 62(4):190-198.
- [4] 周腰华,潘荣光. 玉米秸秆综合利用技术分析与评价[J]. 河北民族师范学院学报,2020,40(4):116-117.  
ZHOU Yaohua, PAN Rongguang. Technical analysis and evaluation of comprehensive utilization of corn stalk[J]. Journal of Hebei Normal University for Nationalities, 2020,40(4):116-117. (in Chinese)
- [5] 何建新,唐予远,王善元. 醋酸纤维素的结晶结构与热性能[J]. 纺织学报,2008,20(10):12-16.  
HE Jianxin, TANG Yuyuan, WANG Shanyuan. Crystal structure and thermal properties of cellulose acetate [J]. Journal of Textiles, 2008,20(10): 12-16. (in Chinese)
- [6] 李成国,吴红丽,丁佳佳,等. 高取代度芒草醋酸纤维素的制备及其表征[J]. 现代化工,2016,36(3):91-96.  
LI Chengguo, WU Hongli, DING Jiajia, et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate with high degree of substitution from miscanthus [J]. Modern Chemical Industry, 2016,36(3):91-96. (in Chinese)
- [7] 王可,马倩,王乔逸. 利用桑树秸秆制备醋酸纤维素的研究[J]. 上海纺织科技,2018(10):33-35.  
WANG Ke, MA Qian, WANG Qiaoyi. Preparation of cellulose acetate from mulberry straw [J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2018(10): 33-35. (in Chinese)
- [8] NEMR A E, RAGAB S, SIKAILY A E, et al. Synthesis of cellulose triacetate from cotton cellulose by using nis as a catalyst under mild reaction conditions [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 130:41-48.
- [9] 肖卫华,赵广路,农植嵩,等. 玉米秸秆纤维素的磷酸结合碱性过氧化氢分离[J/OL]. 农业机械学报,2019,50(4):298-306.  
XIAO Weihua, ZHAO Guanglu, NONG Zhisong, et al. Separation of corn stover cellulose by phosphoric acid combined with alkaline hydrogen peroxide [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019,50(4):298-306. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?file\\_no=20190434&flag=1](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20190434&flag=1). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.04.034. (in Chinese)
- [10] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959,29(10):786-794.
- [11] KARIMI B, SERADJ H. N-bromosuccinimide (NBS), a novel and highly effective catalyst for acetylation of alcohols under mild reaction conditions [J]. Synlett, 2001(4):519-520.
- [12] BISWAS A, SELLING G, APPELL M, et al. Iodine catalyzed esterification of cellulose using reduced levels of solvent [J]. Carbohydrate Polymers, 2007,68(3):555-560.
- [13] 何建新. 高级竹溶解浆粕的制备及其用于合成醋酸纤维素的研究 [D]. 上海:东华大学,2007.  
HE Jianxin. Preparation of high-grade bamboo dissolving pulp and its application for the synthesis of cellulose acetate [D]. Shanghai: Donghua University, 2007. (in Chinese)
- [14] DAS A M, ALI A A, HAZARIKA M P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: eco-friendly condition [J]. Carbohydrate Polymers, 2014,112(21):342-349.
- [15] MO X Z, JIANG J B, HUANG X M, et al. Preparation and characterization of starch acetate/polyvinyl alcohol foams [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014,513-517(11):193-196.
- [16] KLEMM D, PHILIPP B, HEINZE T, et al. Comprehensive cellulose chemistry [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998:1-31.
- [17] ADEBAJO M O, FREOST R L. Infrared and <sup>13</sup>C mas nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2004,60(1):449-453.
- [18] 王丽鑫,徐雅雯,李志森,等. 高强度醋酸纤维素/壳聚糖复合膜的制备及其性能研究 [J]. 林产化学与工业, 2020,40(4):109-110.  
WANG Lixin, XU Yawen, LI Zhisen, et al. Preparation and properties of high strength cellulose acetate/chitosan composite membrane [J]. Journal of Chemistry and Industry of Forest Products, 2020, 40(4):109-110. (in Chinese)
- [19] ASHORI A, BABABEE M, JONOBLI M, et al. Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion [J]. Carbohydrate Polymers, 2014,102(1):369-375.
- [20] FAN X, LIU Z W, JIAN L, et al. Cellulose triacetate optical film preparation from ramie fiber [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009,48(13):6212-6215.
- [21] FILHO G R, CRUZ S F D, PASQUINI D, et al. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse [J]. Journal of Membrane Science, 2000,177(1):225-231.
- [22] KONO H, HASHIMOTO H, SHIMIZU Y. NMR characterization of cellulose acetate: chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity [J]. Carbohydrate Polymers, 2015,118:91-100.
- [23] WAN D W, DJUNED F M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation [J]. Carbohydrate Polymers, 2015,132:252-260.
- [24] BISWAS A, SAHA B C, LAWTON J W, et al. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products [J]. Carbohydrate Polymers, 2006,64(1):134-137.
- [25] HUANG M R, LI X G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(2):293-304.