

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2022.11.041

磷钨酸盐催化水解三醋酸纤维素制备二醋酸纤维素研究

肖卫华 郭东毅 严庆江 吕谦 贾惜文 于海涛

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要:以玉米秸秆三醋酸纤维素(CTA)为原料,采用自制离子液体型磷钨酸盐(ILP)为水解催化剂,提出一种绿色、高效制备二醋酸纤维素(CDA)的新工艺。考察水添加量、ILP添加量以及反应时间对水解产物取代度和质量分数的影响,并对产物理化特性及结构进行表征。结果表明,在CTA添加量为0.6 g,反应温度为110℃时,CDA的最佳水解条件为:水添加量0.3 g、ILP添加量0.1 g,即水解液中ILP与水质量比为1:3,原料与水解液质量比为3:2,反应时间60 min,得到的CDA取代度为2.62,质量分数为69.33%。CDA聚合度为66.54,可溶于丙酮、冰醋酸、二氯甲烷、1,4-二氧六环和二甲基亚砜。电镜结果表明CDA微观形貌呈现粗糙、分散的状态,表面破坏程度严重。红外光谱和热重分析表明CTA成功水解为CDA。以玉米秸秆为原料时,原料的质量转化率达到47.72%。

关键词:三醋酸纤维素;二醋酸纤维素;磷钨酸盐;水解

中图分类号: S216.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2022)11-0395-07

OSID:



Preparation of Cellulose Diacetate by Hydrolysis of Cellulose Triacetate Catalyzed by Phosphotungstate

XIAO Weihua GUO Dongyi YAN Qingjiang LÜ Qian JIA Xiwen YU Haitao

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Corn straw cellulose triacetate (CTA) was used as raw material. Self-made ionic liquid phosphotungstate $[\text{PyPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (ILP) was used as hydrolysis catalyst. A green and efficient process for the preparation of cellulose diacetate (CDA) was proposed. Taking the degree of substitution and mass fraction of CDA as evaluation indexes, the effects of water addition, ILP addition and reaction time on the degree of substitution and mass fraction of hydrolysate were analyzed, and the physicochemical properties and structure of the products were characterized. The results showed that when CTA was 0.6 g and reaction temperature was 110℃, the optimal hydrolysis conditions of CDA were as follows: water addition was 0.3 g and ILP addition was 0.1 g, that was, the mass ratio of ILP to water in hydrolysate was 1:3, the mass ratio of raw materials to hydrolysate was 3:2, and the reaction time was 60 min. The degree of substitution of CDA was 2.62 and the mass fraction was 69.33%. The degree of polymerization CDA was 66.54, which can be dissolved in acetone, glacial acetic acid, dichloromethane, 1,4-dioxane and dimethyl sulfoxide. The physical and chemical properties of the product were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The results of scanning electron microscope (SEM) showed that the microstructure of CDA was rough and scattered, and the surface damage was serious. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis showed that CTA was successfully hydrolyzed into CDA. The research can provide an idea for the preparation process of CDA. When corn straw was used as raw material, the mass conversion rate of raw material reached 47.72%, which was of great significance to the diversified utilization of corn straw.

Key words: cellulose triacetate; cellulose diacetate; phosphotungstate; hydrolyze

0 引言

近年来,随着化石资源的持续消耗及人们环

保意识的加强,对天然可再生纤维材料的需求日益增加。醋酸纤维素是一种具有良好生物相容性的天然可再生纤维素衍生物,可从成本低廉的木

收稿日期: 2021-12-14 修回日期: 2022-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671572)

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

质纤维原料(如农作物秸秆)中提取^[1-3]。其中取代度介于2.2~2.7之间的醋酸纤维素常被称为二醋酸纤维素(Cellulose diacetate, CDA)^[4]。CDA具有良好热塑性,易加工成型,生物降解性良好,而且吸附能力强,热稳定性好,具有较高的应用价值^[5-7]。

通常, CDA可由三醋酸纤维素(Cellulose triacetate, CTA)通过浓硫酸催化或者高温条件下水解制得^[8-10]。因此,亟待研发工艺绿色、成本低廉的二醋酸纤维素制备工艺。

多金属氧酸盐(Polyoxometalates, POMs)是由过渡金属离子通过氧连接而形成的一类独特的阴离子多核金属氧簇^[11]。近年来,以POMs为阴离子,离子液体型有机离子为阳离子构成的ILP基离子液体的研究受到关注。由于POMs阴离子的大体积、高电荷,以及阴阳离子间的氢键作用,其熔点通常较高,在室温(20℃)下以固态存在且该类离子液体保持了POMs的高效催化性能,并具有特殊的溶解性,故在酯化、酯交换、烯炔氧化等反应中不仅催化活性高,而且还具有自分离效果^[12-14]。其中,磷钨酸具有酸性强、低温活性高、选择性好、对环境腐蚀性小等优点,被广泛应用于各种催化反应中^[15]。故以磷钨酸为阴离子制备的ILP催化剂在反应催化中不会腐蚀反应容器,有利于现实生产中的应用。该类催化剂在高温下可作为均相催化剂,而在低温下沉淀为胶状固体,通过简单的过滤即可对固体催化剂进行回收^[16],回收率可达80.2%^[17]。因此以ILP为水解催化剂制备CDA既拥有高效的催化性能,加快了水解速率,又可回收再利用,保证了水解过程绿色、环保、高效。

本文以玉米秸秆为原料,首先催化得到三醋酸纤维素,进而以ILP为催化剂,水解反应制得取代度更低的二醋酸纤维素,探究水添加量、ILP添加量、反应时间对水解产物取代度及质量分数的影响,并对产物理化特性进行表征。此外,测定产物的聚合度和溶解性能,以期CDA的多元化高值利用提供科学依据与技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

玉米秸秆,采于河北省怀安县。过氧乙酸(纯度15%以上),购于上海哈勃化学技术有限公司;1,3-丙磺酸内酯(纯度99%以上)、冰乙酸,购于上海麦克林公司;磷钨酸,购于国药集团;乙酸酐、吡

啶、甲苯、乙醚、马来酸、丙酮、二甲基亚砜、无水乙醇、酚酞、硫酸、氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、1,4-二氧六环、二氯甲烷,购于北京化工厂;实验所用试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

XS105型分析天平,瑞士METTLER TOLEDO公司;PHG-9123A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;GL-20G-C型离心机,上海安亭科学仪器厂;Spectrum 400型傅里叶变换红外光谱仪,美国PekinElmer公司;SDTQ600型同步热分析仪,美国TA公司;SU3500型扫描电子显微镜,日本HITACHI公司。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米秸秆纤维素制备

以玉米秸秆为原料,加入低浓度马来酸和过氧乙酸(Peracetic acid and maleic acid, PAM)预处理混合溶液,其中马来酸质量分数为3%,过氧乙酸质量分数为1.5%。在130℃、0.45 MPa条件下微波加热反应1 h,将产物过滤、洗涤、干燥,得到玉米秸秆纤维素,粉碎,过40目筛,备用^[18]。

1.2.2 ILP催化剂合成

ILP催化剂($[PyPS]_3PW_{12}O_{40}$)制备方法如下:将0.11 mol吡啶(PyPS)和0.10 mol 1,3-丙磺酸内酯溶解在甲苯中,氮气氛围保护下将混合物在50℃剧烈搅拌24 h。过滤收集获得的白色沉淀1,3-丙磺酸内酯-吡啶混合物,用0.1 L乙醚洗涤3次,真空干燥静置12 h备用。

将0.06 mol PyPS加入到0.02 mol磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$)水溶液中。将混合物在室温下搅拌24 h,真空干燥,得到最终产物 $[PyPS]_3PW_{12}O_{40}$,研磨,过60目筛,备用^[19]。

1.2.3 CTA合成

以1.2.1节制备得到的玉米秸秆纤维素为原料并称取0.4 g,加入0.04 g ILP催化剂,9 mL冰醋酸、2 mL乙酸酐,140℃条件下微波加热反应45 min。将产物离心并用去离子水沉淀析出,将沉淀物过滤、洗涤、超声,最后干燥,备用^[20]。

1.2.4 ILP催化CTA水解为CDA

CDA的制备流程图如图1所示。以CTA为原料,ILP/水体系水解制备CDA。称取0.6 g(干质量)CTA溶于一定体积的冰乙酸,再添加一定量的ILP催化剂和水,一定温度下水解反应(其中水解反应方程式如图2所示),一段时间后离心,将离心后的液体用去离子水沉淀,经洗涤、抽滤、干燥即获得水解产物。基于预实验,选取以下因素进行优化:水

添加量、ILP 添加量、反应时间,具体的单因素实验水平如表 1 所示。

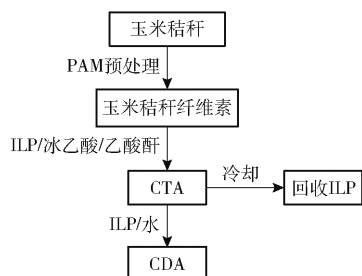


图 1 ILP 催化 CTA 制备 CDA 流程图

Fig. 1 Flow chart of preparing CDA by CTA catalyzed by ILP

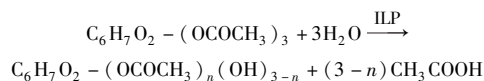


图 2 水解反应方程式

Fig. 2 Hydrolysis reaction equation

表 1 单因素实验水平

Tab. 1 Single factor test levels

水平	因素		
	水添加量/g	ILP 添加量/g	反应时间/min
1	0	0	0
2	0.1	0.08	30
3	0.2	0.10	45
4	0.3	0.12	60

1.2.5 醋酸纤维素取代度测定

根据 ASTM D871-96 进行醋酸纤维素取代度的测定^[21],具体操作流程如下: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,加入 60 mL 丙酮,匀速搅拌 30 min,再逐滴向烧瓶中加入 15 mL 二甲基亚砷,缓慢匀速搅拌 1 h 使样品完全溶解,再往烧瓶中加入 1.0 mol/L NaOH 溶液 15 mL,匀速搅拌 2 h,滴加 5~6 滴酚酞试剂,用 1.0 mol/L 的 H₂SO₄ 标准溶液滴定过量的 NaOH 溶液,匀速搅拌滴定到溶液由粉红色变成无色且 1 min 内不再变为粉红色,滴加 4 滴 1.0 mol/L H₂SO₄ 标准溶液,混合均匀,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定过量硫酸,直至溶液呈现淡粉色且保持不变,同时做空白实验。

乙酰基含量(质量分数)计算公式为

$$A = [(V_d - V_c)C_a + 4.305(V_a - V_b)C_b/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中 V_a ——氢氧化钠溶液滴定样品体积, mL
 V_b ——氢氧化钠溶液滴定空白体积, mL
 C_b ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度, mol/L
 V_c ——硫酸滴定样品体积, mL
 V_d ——硫酸滴定空白体积, mL

C_a ——硫酸标准滴定溶液浓度, mol/L

m_0 ——醋酸纤维素样品质量, g

醋酸纤维素取代度计算公式为

$$Q = 162 / (4300 - 4200X) \quad (2)$$

式中 X ——样品乙酰化度, %

1.2.6 醋酸纤维素产率测定

以 CTA 为基准计算产物的产率,计算公式为

$$T = (162 \times 288m_p) / m \times 100\% \quad (3)$$

式中 m ——玉米秸秆纤维素质量, g

m_p ——醋酸纤维素质量, g

1.2.7 水解产物理化特性表征

1.2.7.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

利用 Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Pekin Elmer 公司)对样品的结构性性质进行测定。通过 KBr 压片法制备样品,扫描范围设定为 400~4000 cm⁻¹,扫描次数设定为 64 次,分辨率设定为 4 cm⁻¹。

1.2.7.2 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。将所测样品固定至载物台上,进行喷金处理,在扫描电压 15 kV 下进行表面形貌观察并拍照保存图像。

1.2.7.3 热重(TGA)分析

使用 SDTQ 600 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。待测样品约 5 mg,载气为氮气,气流速率设定为 100 mL/min,温度设定为 25~700℃,升温速率设定为 10℃/min。

1.2.8 醋酸纤维素聚合度(DP)测定

根据 ASTM D871-96 测定产物醋酸纤维素的聚合度^[22],具体步骤如下:

(1) 甲醇/二氯甲烷溶剂配制

按照甲醇与二氯甲烷体积比为 1:9 搅拌均匀。

(2) 醋酸纤维素样品溶解

称取于 105℃ 下干燥至质量恒定的醋酸纤维素样品 0.26 g,置于 250 mL 平底烧瓶,精确加入 100 mL 甲醇/二氯甲烷溶剂,在室温下匀速搅拌 30 min,使样品完全溶解。

(3) 流出时间测定

取适量的醋酸纤维素样品溶液置于乌氏粘度计,保证溶液超过粘度计贮液球的刻度线,放置于 25℃ 恒温水浴槽中 10 min 以稳定粘度计中溶液的温度,保证粘度计垂直。用洗耳球将溶液吸至粘度计测量球标线以上 1 cm,使溶液在重力作用下自然

流下。当溶液凹液面到达上标线时开始计时,当溶液凹液面到达下标线时结束计时,记录时间为 t_0 。同时做空白实验,记录时间为 t 。

特性粘度 $[\eta]$ 计算公式为

$$[\eta] = 3(10^{\lg \eta_r/3} - 1)/C \quad (4)$$

其中 $\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$ (5)

聚合度计算公式为

$$D_p = 147 [\eta]^{1.2} \quad (6)$$

式中 η_r ——相对粘度

$[\eta]$ ——特性粘度, dL/g

C ——纤维素浓度, mol/L

η_r, η_0 ——纤维素溶液与溶剂在同一温度时的粘度

1.2.9 产物溶解性测定

称取 105℃ 下干燥至质量恒定的醋酸纤维素样品 0.1 g, 加入适量溶剂, 匀速搅拌 1 h, 观察其溶解情况。其中, 溶剂包括冰醋酸、丙酮、二氯甲烷、1,4-二氧六环和二甲基亚砷。

2 结果与分析

2.1 玉米秸秆及玉米秸秆纤维素的化学组成

玉米秸秆原料及按照 1.2.1 节制备方法制备的玉米秸秆纤维素化学组成如表 2 所示。

表 2 玉米秸秆及玉米秸秆纤维素的化学组成(质量分数)

Tab.2 Chemical composition of corn straw and corn straw cellulose

样品	纤维素含量	半纤维素含量	木质素含量	灰分含量
玉米秸秆	36.94 ± 0.51	21.10 ± 0.39	18.28 ± 0.17	2.43
玉米秸秆纤维素	76.52 ± 0.52	5.74 ± 0.04	5.39 ± 0.20	4.10 ± 0.15

2.2 ILP 催化 CTA 水解的条件优化

2.2.1 水添加量

在反应温度 110℃、ILP 添加量 0.1 g、反应时间 60 min、起始物 CTA 0.6 g 条件下, 考察了水添加量对 CTA 水解产物的取代度以及质量分数的影响, 结果如图 3 所示。

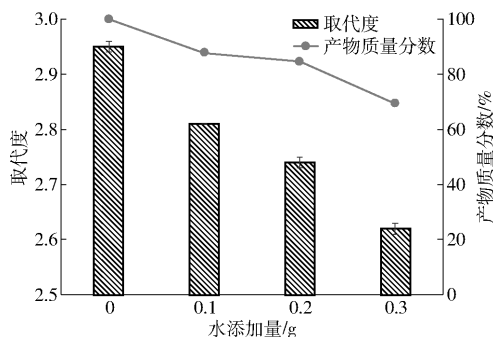


图 3 水添加量对产物质量分数和取代度的影响

Fig.3 Influence of water addition on product mass fraction and degree of substitution

由图 3 可知, 随着水添加量的增加, 产物的取代度与质量分数均不断减小, 该变化趋势符合醋酸纤维素水解变化规律。原因如下: 水解过程中水分子的羟基取代 CTA 的乙酰基, 随着水添加量的增多, CTA 的乙酰基与水分子的羟基接触几率更大, 被取代的比例更高, 导致水解产物的取代度逐渐减小, 而羟基的摩尔质量低于乙酰基的摩尔质量, 进而导致产物质量分数的减小。

水添加量为 0.1、0.2 g 时, 即 ILP 与水配比为 1:1、1:2 时得到的产物取代度分别为 2.81、2.74, 产物的质量分数分别为 87.83%、84.67%。此时水解

产物属于三醋酸纤维素, 由于水添加量较少, 乙酰基被取代比例较低; 当水添加量增加到 0.3 g 时, 即 ILP 与水质量比为 1:3 时水解产物的取代度减小至 2.62, 质量分数为 69.33%。此时乙酰基被取代比例较高, 水解产物已类属于二醋酸纤维素^[4]。后续产物溶解性测定实验中该水解产物能够直接溶于丙酮^[23], 再次验证了该产物为 CDA。

本实验中, 水添加量与其他文献相比降低幅度较大^[9,24]。分析其原因: 催化剂 ILP 的添加大幅提高水的利用效率, 极大促进了水分子的羟基对纤维素乙酰基的取代, 且在水解过程中水的质量不会发生损失^[11]。本实验统一在 110℃ 下反应, 原因如下: 低温条件下 ILP 的催化效率极低, 添加 ILP 的量显著增大, 考虑催化剂成本较高, 故本文不采用低于 110℃ 的反应温度。而 120℃ 及以上温度得到的水解产物无法使用去离子水沉淀, 究其原因, 高温条件下 ILP 水解催化强度更剧烈, 所得水解产物在水中具有可溶性。文献^[25]发现, 当醋酸纤维素的取代度为 0.5~1.1 时具有水溶性。因此综合考虑取代度和产物质量分数, 本实验选用 0.3 g 为水的最佳添加量, 此时水解液中 ILP 与水质量比为 1:3, 原料与水解液质量比为 3:2。

2.2.2 ILP 添加量

在反应温度 110℃、水添加量 0.3 g、反应时间 60 min、起始物 CTA 0.6 g 条件下, 考察 ILP 添加量对 CTA 水解产物取代度以及质量分数的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 醋酸纤维素的取代度与产物质量分数随着 ILP 添加量的增加而减小。ILP 添加量为

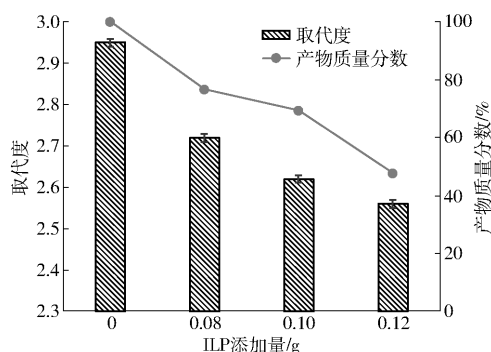


图 4 ILP 添加量对产物质量分数和取代度的影响

Fig. 4 Influence of ILP dosage on product mass fraction and degree of substitution

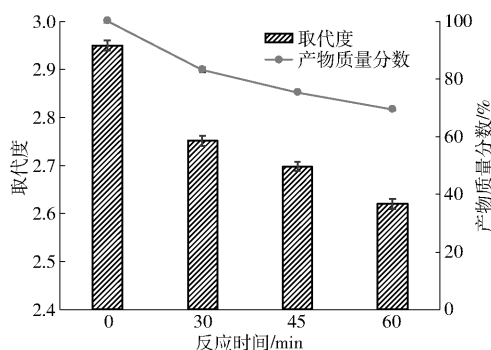


图 5 反应时间对产物质量分数和取代度的影响

Fig. 5 Influence of reaction time on product mass fraction and degree of substitution

0.08、0.1、0.12 g 时,即 ILP 与水质量比为 4:15、1:3、2:5 时得到的产物取代度分别为 2.72、2.62、2.56,产物的质量分数分别为 76.68%、69.33%、47.64%。当 ILP 添加量增加到 0.14 g 时,即 ILP 与水质量比为 7:15,水解产物无法在水中沉淀,此时水解过度,水解产物为一醋酸纤维素,具有水溶性的特点^[25]。分析其原因,ILP 催化剂具有强酸性和强氧化性,其既存在 B 酸性位点,也存在 L 酸性位点,在控制温度和水添加量等条件下,B 酸性位点和 L 酸性位点可以相互转变,随着 ILP 添加量的增加,反应体系中存在的酸性位点增多^[26]。且 ILP 催化剂是分子体积较大的多核聚合物,具有“笼状”结构,CTA 可以渗入“笼”中,与其内的酸性位点充分接触并反应,从而加速 CTA 的乙酰基被水分子的羟基取代,导致相同时间内乙酰基被羟基取代更充分^[27],最终产物的取代度和质量分数均降低。当 ILP 添加量为 0.08 g 时,即 ILP 与水质量比为 4:15,水解产物的取代度为 2.72,尚未水解成为二醋酸纤维素;当 ILP 添加量为 0.12 g 时,即 ILP 与水质量比为 2:5,产物质量分数较低,仅有 47.64%。因此,综合考虑取代度与产物质量分数,选用 0.1 g 为 ILP 的最佳添加量,此时水解液中 ILP 与水质量比为 1:3,原料与水解液质量比为 3:2。

2.2.3 反应时间

在反应温度 110℃、水添加量 0.3 g、ILP 添加量 0.1 g、起始物 CTA 0.6 g 条件下,考察反应时间对 CTA 水解产物取代度以及质量分数的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,反应时间从 0 min 增加到 60 min,醋酸纤维素取代度由 2.95 逐渐减小至 2.62,可见反应时间可以极大地影响产物的取代度。分析其原因:水解反应是一个实时动态过程,随着反应时间的推进,去乙酰化过程不断进行,乙酰基被羟基取代得更加充分,导致产物的取代度进一步减小,质量分数

也随之减小。当反应时间达到 90 min 时,得到的水解产物无法在水中沉淀。此时产物中的乙酰基大部分被取代,生成产物为一醋酸纤维素,由于大量羟基的存在,能与水分子产生较强的氢键作用,故具有水溶性^[25]。在反应 60 min 时取代度为 2.62,属于二醋酸纤维素,为目标产物。产物质量分数随着反应时间逐渐下降,在 60 min 时产物质量分数仍达到 69.33%。因此,综合考虑取代度与产物质量分数,选用 60 min 为最佳反应时间。

2.3 结构表征结果与分析

为了进一步研究和探索所制备的水解产物的理化性质,在水添加量 0.3 g、反应时间 60 min、催化剂添加量 0.1 g、反应温度 110℃ 条件下的水解产物作为样品,自制三醋酸纤维素为对照,对其结构和性质进行表征分析。

2.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

自制 CTA 和水解产物 CDA 的傅里叶变换红外光谱如图 6 所示。

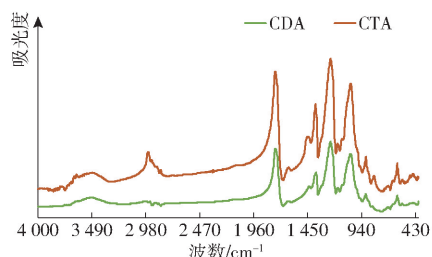


图 6 三醋酸纤维素和二醋酸纤维素红外光谱图

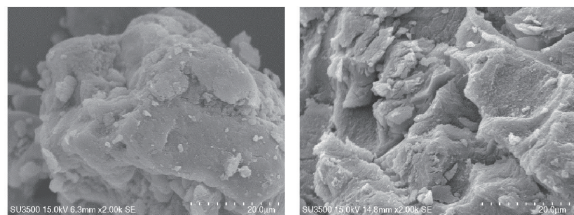
Fig. 6 FT-IR spectroscopy of cellulose triacetate and cellulose diacetate

图 6 中,3400 cm^{-1} 处的吸收峰来源于分子内—OH 的伸缩振动,1755 cm^{-1} 处是酯上 C=O 的伸缩振动特征峰,1370 cm^{-1} 处的特征峰是由于—O(C=O)—CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动引起的,1235 cm^{-1} 处是乙酰基的 C—O 伸缩振动导致的^[28]。对比 CTA 及 CDA 光谱图可以发现,3400 cm^{-1} 处,CDA 的吸收峰变得更加陡峭,这是

醋酸纤维素中乙酰基被羟基取代的结果,证明发生了部分水解反应;在 1755 、 1370 、 1235 cm^{-1} 处的特征峰同时存在,这3个特征峰的存在证明 CTA 水解产物依然属于醋酸纤维素^[28],且 CDA 在此3处峰强度减弱,可能原因是 CTA 水解,水分子的羟基取代了 CTA 分子中的乙酰基,说明 CTA 已经成功水解为 CDA。

2.3.2 微观结构(SEM)

自制 CTA 和水解产物 CDA 微观形貌如图 7 所示。



(a) 三醋酸纤维素(CTA), $2000\times$ (b) 二醋酸纤维素(CDA), $2000\times$

图 7 三醋酸纤维素及二醋酸纤维素的扫描电镜图

Fig. 7 SEM images of cellulose triacetate and cellulose diacetate

由图 7 可知,在放大倍数为 2000 时可清晰地观察到 CTA 和 CDA 的微观形貌。CTA(图 7a)呈现块状聚集的结构,并且表面相对较为光滑。由 CTA 在 ILP 催化作用下经过水解反应得到的 CDA 产物(图 7b),其微观形貌变得较为分散,相对 CTA 而言,CDA 表面更加粗糙,这是因为在 110°C 反应温度下,水解过程使得纤维素结晶区遭到进一步破坏,从而表现出粗糙的表面形貌,这与文献^[29]所述一致。

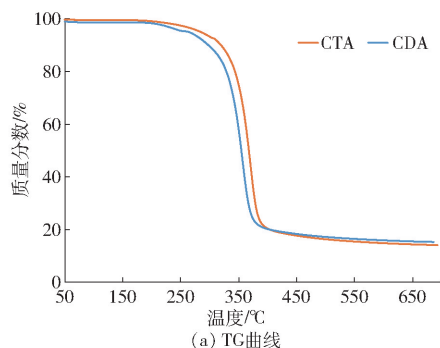
2.3.3 热稳定性(TGA)

自制 CTA 和水解产物 CDA 的热稳定性如图 8 所示。

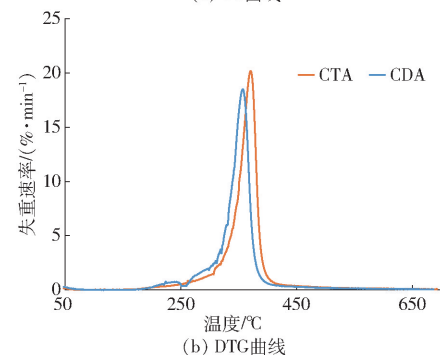
由图 8 可知,CTA 与 CDA 在温度范围内的热失重变化趋势基本一致。CTA 和 CDA 的外推起始温度分别为 341.61°C 和 328.56°C ,最大失重速率温度分别为 372.20°C 和 358.93°C 。因此,CDA 热稳定性低于 CTA,原因是水解过程发生脱乙酰化,使最终水解产物的乙酰化程度降低,而乙酰基团可以提高醋酸纤维素的热稳定性^[30-31]。此外,有研究报道醋酸纤维素的热稳定性随着取代度的增加而增加^[32]。产物热稳定性的降低表明乙酰化程度降低,乙酰基被羟基取代,水解反应的发生导致 CDA 的成功合成。

2.3.4 聚合度分析

在最佳反应条件下水解产物的聚合度为 66.54 ,低于由 1.2.3 节方法制备的 CTA 聚合度(91.74)和商业醋酸纤维素的聚合度(204)^[32]。这可能是因为在 ILP 催化剂和 110°C 水解反应温度



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图 8 三醋酸纤维素及水解产物 TG 及 DTG 曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of cellulose triacetate and its hydrolysate

下,醋酸纤维素的大分子链发生降解,纤维素的大分子结构遭到破坏,相对分子质量下降,使其聚合度在 CTA 的基础上进一步降低^[33]。

2.3.5 溶解性分析

水解产物可溶于冰醋酸、丙酮、二氯甲烷、1,4-二氧六环和二甲基亚砜,溶解性与典型的 CDA 溶解性能相似^[34],为水解产物后续的多元化利用提供了参考依据。

2.4 本工艺条件下原料的质量转化率

文中 1.2.1 节和 1.2.3 节以玉米秸秆为原料,最佳反应条件制备玉米秸秆纤维素产率为 86.83% ,制备 CTA 产率为 79.27% 。本实验最佳反应条件制备 CDA 产率为 69.33% ,故以玉米秸秆为原料制取 CDA 的转化率为 47.72% 。

3 结束语

以玉米秸秆基三醋酸纤维素为原料,自制 ILP 为催化剂,成功合成 CDA。最佳水解条件为:CTA 0.6 g 、水添加量 0.3 g 、ILP 添加量 0.1 g ,即水解液中 ILP 与水质量比为 $1:3$,原料与水解液质量比为 $3:2$,反应温度 110°C 以及反应时间 60 min ,得到的水解产物取代度为 2.62 ,产物质量分数为 69.33% 。红外及热重结果表明,由于乙酰基被羟基所取代,CTA 成功水解为 CDA。最优条件下的产物聚合度为 66.54 ,可溶于丙酮、冰醋酸、二氯甲烷、1,4-二氧六环和二甲基亚砜。同时,该工艺采用的 ILP 催化

剂不仅催化效率高、环保,并且可以有效回收再利用,降低成本减少资源浪费,实现了绿色催化水解过程。本研究为 CDA 的制备工艺提供了新思路,以玉

米秸秆为原料时,原料的质量转化率达到 47.72%,对 CTA 的水解及玉米秸秆的多元化高效利用提供一定的理论依据和基础。

参 考 文 献

- [1] HANABUSA H, IZGORODINA E I, SUZUKI S, et al. Cellulose dissolving protic ionic liquids as low cost catalysts or direct transesterification reactions of cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(6):1412–1422.
- [2] PULS J, WILSON S A, HÖLTER D. Degradation of cellulose acetate-based materials; a review[J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2011, 19(1):152–165.
- [3] WATABE Y, SUZUKI Y, KOIKE S, et al. Cellulose acetate, a new candidate feed supplement for ruminant animals: in vitro evaluations[J]. *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(12):10929–10938.
- [4] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [5] ABD EL-GHAFFAR M A, ELAWADY M M, RABIE A M, et al. Enhancing the RO performance of cellulose acetate membrane using chitosan nanoparticles[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(11):1–12.
- [6] CAO J, SUN X W, LU C H, et al. Water-soluble cellulose acetate from waste cotton fabrics and the aqueous processing of all-cellulose composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 149: 60–67.
- [7] CHEN J H, XU J K, WANG K, et al. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 685–692.
- [8] HE J, CUI S, WANG S Y. Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(2):1029–1038.
- [9] 陆羽羽, 唐静文, 张玥, 等. 醋酸纤维素的制备及其可纺性研究[J]. *合成纤维*, 2015, 44(12):5–9.
- [10] 坂志朗. 生产醋酸纤维素酯的方法:CN1096033A[P]. 1994–12–07.
- [11] ZHONG Jiawei, PEREZ-RAMIREZ J, YAN Ning. Biomass valorisation over polyoxometalate-based catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(1):18–36.
- [12] UEDA T. Polyoxometalates in analytical sciences[J]. *Analytical Sciences*, 2020, 37(1):107–118.
- [13] GUO Haixiao, WANG Yufen, TIAN Lixin, et al. Insight into the enhancing short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste activated sludge via polyoxometalates pretreatment; mechanisms and implications[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800:149392.
- [14] DE AZAMBUJA F, LENIE J, PARAC-VOGT T N. Homogeneous metal catalysts with inorganic ligands; probing ligand effects in lewis acid catalyzed direct amide bond formation[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(1):271–277.
- [15] MAGAR S, MOHANRAJ G T, JANA S K, et al. Synthesis and characterization of supported heteropoly acid; efficient solid acid catalyst for glycerol esterification to produce biofuel additives[J]. *Inorganic and Nano-metal Chemistry*, 2020, 50:1157–1165.
- [16] LI K X, BAI L L. One-pot transformation of cellobiose to formic acid and levulinic acid over ionic-liquid-based polyoxometalate hybrids[J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(9):2670–2677.
- [17] LENG Y, WANG J. Heteropolyanion-based ionic liquids; reaction-induced self-separation catalysts for esterification[J]. *Angewandte Chemie—International Edition*, 2008, 48(1):168–171.
- [18] LYU Q, CHEN X L, ZHANG Y X, et al. One-pot fractionation of corn stover with peracetic acid and maleic acid[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320:124306.
- [19] SONG C, LIU S, PENG X, et al. Catalytic conversion of carbohydrates to levulinate ester over heteropolyanion-based ionic liquids[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(23):3307–3316.
- [20] 严庆江. 离子液体型磷酸盐催化玉米秸秆基三醋酸纤维素的合成与水解[D]. 北京:中国农业大学,2020.
- [21] FILHO G R, MONTEIRO D S, MEIRELES C D S, et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73(1):74–82.
- [22] ROYL W. Methods in carbohydrate chemistry[M]. New York: Academic Press, 1963: 211.
- [23] CHENG H N, DOWD M K, SELLING G W, et al. Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(2):449–452.
- [24] 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.
- [25] MIYAMOTO T S Y S T. ¹³C nuclear magnetic resonance studies of cellulose acetate[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 1984, 10(22):2363–2370.
- [26] SHROTRI A, KOBAYASHI H, FUKUOKA A. Cellulose depolymerization over heterogeneous catalysts[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(3):761–768.
- [27] DE CLERCQ R, DUSSELIER M, SELS B F. Heterogeneous catalysis for bio-based polyester monomers from cellulosic biomass: advances, challenges and prospects[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(21):5012–5040.
- [28] CAO L, LUO G, TSANG D C W, et al. A novel process for obtaining high quality cellulose acetate from green landscaping waste[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176:338–347.
- [29] LIU J, CHENG L. Miscanthus as cellulosic biomass for cellulose acetate production [J]. *Modern Applications of Bioequivalence*, 2017, 1(4):555–568.
- [30] HUANG M R, LI X G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68(2):293–304.
- [31] KAROL P, DANILO E, JOHANA V, et al. Thermochemical properties of cellulose acetate blends with acetosolv and sawdust lignin: a comparative study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 83:403–409.
- [32] WEN X, WANG H, WEI Y, et al. Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168:247–254.
- [33] MALESIC J, KRASEVEC I, KRALJ C. Determination of cellulose degree of polymerization in historical papers with high lignin content[J]. *Polymers*, 2021, 13(12):1990.
- [34] MAJUMDER S, MATIN M A, SHARIF A. Understanding solubility, spinnability and electrospinning behaviour of cellulose acetate using different solvent systems[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2019, 42(4):1–9.