

响应面法优化三醋酸纤维素 合成工艺的研究

袁璐璇, 康菡子, 王彦博, 蒋文伟*
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610207)

摘要:以瓦楞纸箱为原料成功地合成了三醋酸纤维素(CTA),并利用响应面分析法对合成工艺进行优化。将处理后的纸箱纤维为原料,以乙酸酐为乙酰基供体、乙酸为溶剂、硫酸为催化剂,通过均相乙酰化反应合成了CTA。探究了乙酸、乙酸酐和催化剂的浓度以及反应时间对三醋酸纤维素收率的影响,并结合响应面分析法得到最佳反应条件:硫酸与纤维素的质量比为0.21:1、乙酸酐与纤维素质量比为5.5:1、乙酸与纤维素质量比为20:1、反应时间为6.2 h、反应温度为60℃。最佳反应条件下制得的CTA取代度为2.94,收率为81.03%。

关键词:三醋酸纤维素;瓦楞纸箱;合成;响应面法
中图分类号:0633.14 **文献标志码:**A
DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.035

文章编号:0253-4320(2021)12-0175-05

Optimization on synthesis of cellulose triacetate by using response surface methodology

YUAN Lu-xuan, KANG Han-zi, WANG Yan-bo, JIANG Wen-wei*
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

Abstract: Cellulose triacetate (CTA) is successfully synthesized from spent corrugated cardboard boxes to realize the recycling. The synthesis process is optimized by response surface analysis. CTA is synthesized via homogeneous acetylation reaction by using the treated box fibers as feedstocks, with acetic anhydride as acetyl donor, acetic acid as solvent and sulfuric acid as catalyst. The impacts of the concentrations of acetic acid, acetic anhydride and catalyst, and reaction time on the yield of cellulose triacetate are explored. Combining with response surface analysis, the optimum reaction conditions are obtained that the mass ratio of sulfuric acid to cellulose is 0.21:1, the mass ratio of acetic anhydride to cellulose is 5.5:1, the mass ratio of acetic acid to cellulose is 20:1, the reaction lasts for 6.2 h, and the reaction temperature is at 60°C. CTA substitution degree reaches 2.94 and the yield of CTA reaches 81.03% under the optimal conditions.

Key words: cellulose triacetate; corrugated box; synthesis; response surface methodology

三醋酸纤维素(CTA)广泛用于工业、化学与制药等领域^[1-4], 可用于制作薄膜^[5-10]、微球^[11-13]、纺织品^[14]。CTA合成方法分为均相法和非均相法, 均相法是指在反应体系中加入能溶解三醋酸纤维素的溶剂, 使反应体系在反应过程中能形成均相; 非均相法是指在乙酰化过程中, 加入阻溶剂或用其他方法使三醋酸纤维素不溶解, 得到纤维状醋酸酯^[15]。在工业过程中, 合成CTA最常见方法是均相合成, 即以乙酸为介质, 纤维素在浓硫酸催化下与乙酸酐反应生产CTA^[16]。

我国快递业务量从2007年的12.0亿件增长到2018年509.6亿件, 到2020年全国快递业务量达833.6亿件。瓦楞纸箱常常被用作快递包装的材料, 其成倍的消耗带来严重的资源浪费。因此, 瓦楞纸箱的回收利用对于资源的最大化利用及可持续发展具有重大意义。 α -纤维素是合成CTA的主要

原料^[17], 而瓦楞纸箱是由草秆、木料、废纸、麦桔杆等打成的纸浆做成, 含有丰富的 α -纤维素, 可通过乙酰化反应合成CTA^[18-19]。笔者以废弃的瓦楞纸箱为纤维素原料, 通过均相反应成功合成了三醋酸纤维素, 并通过单因素实验及响应面分析探究了各个反应条件对产率的影响。

1 材料与试剂

1.1 主要原料

浓硫酸、乙酸酐、冰醋酸、过氧化氢、氢氧化钠、硝酸、硫酸镁、硼氢化钠、硫酸镁、硅酸钠, 分析纯, 成都科隆化学品有限公司生产。

1.2 仪器与设备

傅里叶红外光谱仪, Nicolet 6700型, 美国赛默飞生产; 核磁共振仪, Bruker AV-400型, 瑞士布鲁克公司生产。

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2021-10-13

作者简介: 袁璐璇(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为精细有机合成, 843144685@qq.com; 蒋文伟(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细有机合成, 通讯联系人, jiangwenwei@scu.edu.cn。

2 实验方法

2.1 瓦楞纸箱预处理

将 4 g 瓦楞纸箱与 80 mL 0.25 mol/L NaOH 溶液混合, 100℃ 下煮沸 120 min, 过滤后用去离子水冲洗至 pH=7。再将其放入四口瓶中, 加入体积分数为 20% 硝酸的乙醇溶液, 70℃ 下回流 1 h, 重复 3 次, 以去除原料中所含的木质素。然后进行漂白工作, 先向 15 g 去木质素处理后的原料中依次加入 0.01 g $MgSO_4$ 、0.10 g NaOH、0.22 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 、0.015 g $NaBH_4$ 并搅拌, 加入盐的目的在于防止后续 H_2O_2 分解, 保证 HOO^- 的浓度, 提高漂白效率。最后加入 2.5 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 于 70℃ 下漂泊 1 h, 过滤洗涤至滤液无色, 重复 1 次。烘干并打碎成粉末。

2.2 CTA 的合成

先活化得到的纤维素原料, 纤维素与冰醋酸以质量比 1:10 加入至 100 mL 三口瓶中, 于 30℃ 下溶胀 60 min。再向其中倒入乙酸酐、冰醋酸和硫酸的混合溶液, 60℃ 搅拌反应一段时间。离心过滤去除不溶于醋酸的杂质, 再加水沉析出三醋酸纤维素, 过滤干燥得到产物 CTA。

2.3 测试与表征

利用傅里叶红外光谱仪对样品进行结构分析, 波数范围为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 样品由溴化钾制备。以氘化氯仿 ($CDCl_3$) 为溶剂, 在 Bruker AV-400 核磁共振仪上记录 1H NMR 谱, 并用于计算 CTA 的取代度。

3 结果与分析

3.1 反应条件对 CTA 产率的影响

3.1.1 CTA 合成时间对产率的影响

当浓硫酸与纤维素质量比为 0.15、乙酸酐与纤维素的质量比为 5、冰醋酸与纤维素的质量比为 20 时, 反应时间对产率的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出, CTA 合成时间从 4 h 到 6 h 时产率逐渐

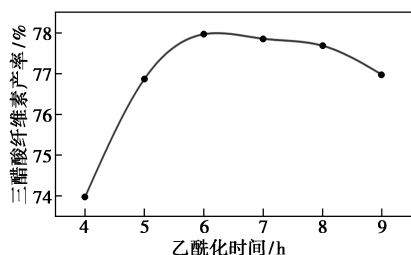


图 1 CTA 合成时间对产率的影响

升高, 并在 6 h 时达到产率最佳值, 然后产率略有下降。主要原因是反应时间过长导致产物降解。

3.1.2 催化剂的质量对产率的影响

在时间为 6 h、乙酸酐与纤维素质量比为 5、冰醋酸与纤维素质量比为 20 的条件下, 催化剂 (H_2SO_4) 质量对 CTA 产率的影响如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 当 H_2SO_4 与纤维素原料质量比从 0.1 增加到 0.2 时, CTA 产率显著增加, 达到了 79.81%; 随后产率有轻微下降, 这是由于过高的 H_2SO_4 浓度导致纤维素部分降解, 因此当催化剂与纤维素原料的质量比为 0.2 时产率最高。

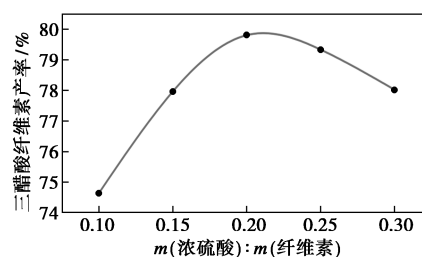
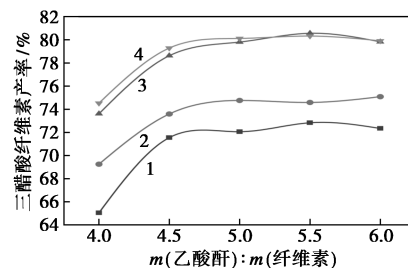


图 2 催化剂的质量对产率的影响

3.1.3 乙酸与乙酸酐的协同作用对产率的影响

在浓硫酸作用下纤维素会发生部分磺化, 从而抑制 CTA 生成, 但适量的乙酸可将磺化的纤维素变为产物 CTA, 从而提高产率^[19-20]。乙酸与乙酸酐的质量比对产率的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 乙酸酐与原料的质量比由 4 提高至 6, 产率呈上升趋势, 质量比为 4.5 以后 CTA 产率提升幅度大大减小。随着冰醋酸与纤维素质量比的增大产率增多, 质量比为 20 之后产率增加不明显。得到乙酸酐与纤维素质量比为 5.5、乙酸与纤维素质量比为 20 时, 产率最佳。



1— $m(\text{冰醋酸}):m(\text{纤维素})=15$; 2— $m(\text{冰醋酸}):m(\text{纤维素})=17.5$; 3— $m(\text{冰醋酸}):m(\text{纤维素})=20$;
4— $m(\text{冰醋酸}):m(\text{纤维素})=22.5$

图 3 乙酸与乙酸酐的质量比对产率的影响

3.2 响应面分析法对 CTA 合成工艺的优化

在上述单因素实验中获得的最佳条件没有考虑因素之间的交互作用, 因此通过响应面分析方法进

一步优化工艺条件。取 $m(\text{醋酸}) : m(\text{纤维素}) = 1 : 20$, 以催化剂质量分数 $[m(\text{硫酸})/m(\text{纤维素})]$ 、反应时间、乙酰化试剂质量分数 $[m(\text{乙酸酐})/m(\text{纤维素})]$ 为影响产率的主要考察因素, CTA 产率 (R) 为响应值, 因素与水平的选取如表 1 所示。

表 1 因素与水平取值表

编码值	催化剂 质量分数(A)	乙酸酐 质量分数(B)	反应时间(C)/ h
水平 -1	0.15	5.0	5
0	0.20	5.5	6
1	0.25	6.0	7

运用 Box-Behnken 实验设计原理进行三因素响应面分析, 得到 17 个实验点, 结果如表 2 所示。

表 2 组合实验设计及结果

编号	因素			R/%
	A	B	C	
1	1	-1	0	79.34
2	0	0	0	81.57
3	1	0	1	79.46
4	0	-1	1	79.39
5	0	0	0	79.98
6	0	1	-1	78.95
7	0	1	1	79.64
8	-1	1	0	78.21
9	-1	0	-1	77.37
10	1	0	-1	78.87
11	-1	-1	0	77.97
12	0	0	0	79.62
13	0	0	0	80.56
14	1	1	0	79.49
15	0	-1	-1	78.63
16	-1	0	1	78.16
17	0	0	0	81.13

运用 Design-Expert 软件对实验结果进行二次拟合, 结果如表 3 所示, 所得二次拟合回归方程为:

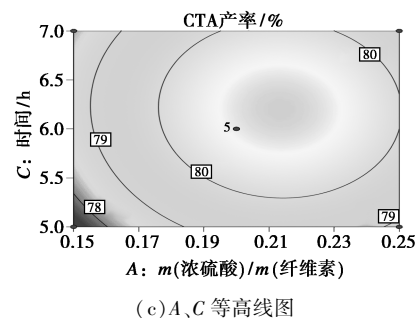
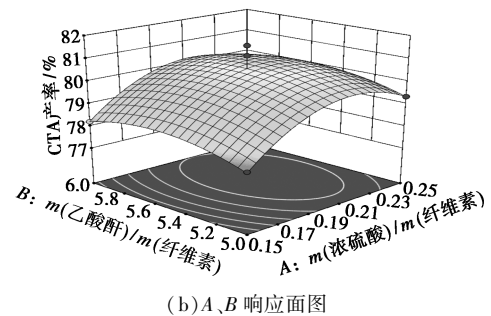
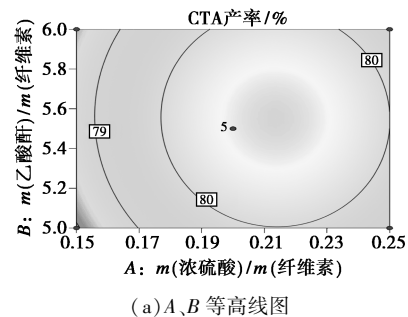
$$R = 80.57 + 0.6813A + 0.1200B + 0.3537C - 0.0225AB - 0.0500AC - 0.0175BC - 1.25A^2 - 0.5660B^2 - 0.8535C^2$$

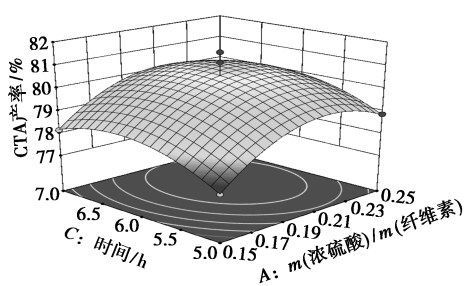
由表 3 可以看出, 响应值 R 的模型 $P < 0.05$, 表明模型拟合显著; 失拟项 $P > 0.5$, 不显著, 说明模型拟合成功, 模型表示自变量与响应值之间的关系。从 F 来看, 对产率 (R) 的影响程度为 $A > C > B$ 。

表 3 回归方程的方差分析

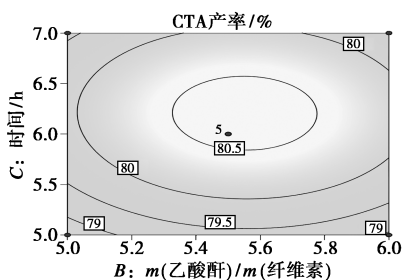
项目	平方和 (SS)	自由度 (DF)	均方 (MS)	F	P
模型	17.00	9	1.89	5.14	0.0211
A	3.71	1	3.71	10.11	0.0155
B	0.1152	1	0.1152	0.3136	0.5930
C	1.00	1	1.00	2.72	0.1428
AB	0.0020	1	0.0020	0.0055	0.9429
AC	0.0100	1	0.0100	0.0272	0.8736
BC	0.0012	1	0.0012	0.0033	0.9556
A ²	6.62	1	6.62	18.01	0.0038
B ²	1.35	1	1.35	3.67	0.0969
C ²	3.07	1	3.07	8.35	0.0233
残差	2.57	7	0.3674		
失拟	0.0075	3	0.0025	0.0039	0.9996
纯误差	2.56	4	0.6411		
总变异	19.58	16			

响应面优化 CTA 产率的平面等高线图和立体响应面图如图 4 所示。

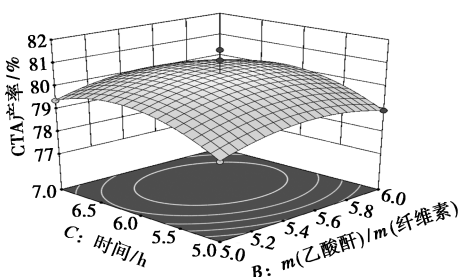




(d) A、C 响应面图



(e) B、C 等高线图



(f) B、C 响应面图

图 4 响应面优化 CTA 产率的平面等高线图和立体响应面图

响应面的倾斜度越高,这两个因素之间的相互作用就越明显;等高线呈椭圆,则两因素交互作用显著,圆形则相反。由图 4 中可以看出,A、B 与 A、C 交互作用明显,B、C 之间交互作用弱。

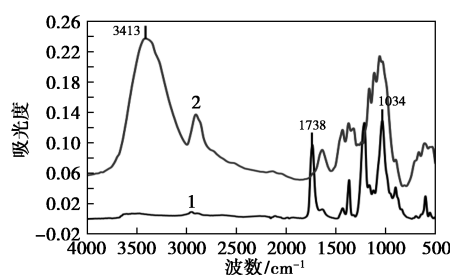
运用软件进行数值优化计算,产率(R)最高的最佳条件是:m(硫酸)/m(纤维素(A))为 0.21、m(乙酸酐)/m(纤维素(B))为 5.5、反应时间(C)为 6.2 h。在该条件下得到的产率达 80.70%。验证上述最佳条件后,最终得到实际的产率为 81.03%,与软件模拟结果接近。结果表明,利用响应面优化合成条件是准确可靠的。

3.3 CTA 的表征

3.3.1 FT-IR 分析

最佳条件下产物 CTA 和纸箱纤维素的 FT-IR 谱图如图 5 所示。

由图 5 中可以看出,在 1 738 cm^{-1} 附近出现羰基 C=O 的特征吸收峰且 3 413 cm^{-1} 附近的—OH 特征吸收峰强度明显减弱,说明部分—OH 被酰基取



1—CTA;2—纸箱纤维素

图 5 CTA 和纸箱纤维素的 FT-IR 图谱

代;1 034 cm^{-1} 为乙酰基的 C—O 伸缩峰,表明酰基已经结合在纤维素骨架上。

3.3.2 ^1H NMR 分析

最佳条件下合成的 CTA 的 ^1H NMR 谱图如图 6 所示。

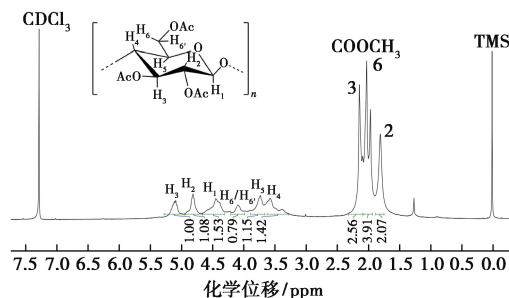


图 6 CTA 的 ^1H NMR 图谱

取代度 $DS = 7n_a/3n_c$, n_a 是乙酰基甲基质子的积分, n_c 是所有脱水葡萄糖单位质子的积分。因此得: $DS = 2.86$ 。

4 结论

以废弃的瓦楞纸箱为原料、乙酸酐为乙酰供体、乙酸为溶剂、硫酸为催化剂成功地合成了三醋酸纤维素。并通过单因素实验结合响应面分析得到最佳合成条件:硫酸、乙酸酐、乙酸与纤维素的质量比分别为 0.21:1、5.5:1、20:1,反应时间为 6.2 h,反应温度为 60℃。获得的 CTA ($DS = 2.86$) 的收率为 81.03%。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Ribeiro S D, Meneguim A B, Prezotti F G, et al. Cellulose triacetate films obtained from sugarcane bagasse: Evaluation as coating and mucoadhesive material for drug delivery systems[J]. Carbohydrate Polymers Scientific & Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2016, 152: 764-774.
- [3] El Nemr A, Ragab S, El Sikaily A. Rapid synthesis of cellulose tri-

- acetate from cotton cellulose and its effect on specific surface area and particle size distribution[J]. Iranian Polymer Journal, 2017, 26(4): 261–272.
- [4] Lan T, Shao Z Q, Wang J Q, *et al.* Fabrication of hydroxyapatite nanoparticles decorated cellulose triacetate nanofibers for protein adsorption by coaxial electrospinning [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 818–825.
- [5] Im S J, Jeong G, Jeong S, *et al.* Fouling and transport of organic matter in cellulose triacetate forward-osmosis membrane for wastewater reuse and seawater desalination[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123341.
- [6] Prihatiningtyas I, Gebreslase G A, Van der Bruggen B. Incorporation of Al₂O₃ into cellulose triacetate membranes to enhance the performance of pervaporation for desalination of hypersaline solutions [J]. Desalination, 2020, 474: 114198.
- [7] Chen K, Xiao C, Liu H, *et al.* Design of robust twisted fiber bundle-reinforced cellulose triacetate hollow fiber reverse osmosis membrane with thin separation layer for seawater desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 578: 1–9.
- [8] Zhang B, Song X, Nghiem L D, *et al.* Osmotic membrane bioreactors for wastewater reuse; Performance comparison between cellulose triacetate and polyamide thin film composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 539: 383–391.
- [9] Nguyen T P N, Yun E T, Kim I C, *et al.* Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433: 49–59.
- [10] Gu Y, Wang Y N, Wei J, *et al.* Organic fouling of thin-film composite polyamide and cellulose triacetate forward osmosis membranes by oppositely charged macromolecules[J]. Water Research, 2013, 47(5): 1867–1874.
- [11] Khaldia S, Lamia B, Yasmina K, *et al.* Preparation, characterization and antioxidant activity of microspheres made of cellulose triacetate (CTA) to control the release of vitamin C[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020, 95(6): 1800–1807.
- [12] Fan X, Liu Z T, Liu Z W. Preparation and application of cellulose triacetate microspheres[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1–3): 452–457.
- [13] Kajjari P B, Manjeshwar L S, Aminabhavi T M. Novel blend microspheres of cellulose triacetate and bee wax for the controlled release of nateglinide[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 397–404.
- [14] Han S O, Son W K, Youk J H, *et al.* Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate[J]. Materials Letters, 2005, 59(24–25): 2998–3001.
- [15] Sassi J F, Chanzy H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose[J]. Cellulose, 1995, 2(2): 111–27.
- [16] Tang L G, Hon D N S, Zhu Y Q. An investigation in solution acetylation of cellulose by microscopic techniques[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(10): 1953–1960.
- [17] Viera R G P, Rodrigues Filho G, de Assunção R M N, *et al.* Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(2): 182–189.
- [18] Hindi S S Z, Abohassan R A. Cellulose triacetate synthesis from cellulosic wastes by heterogeneous reactions[J]. BioResources, 2015, 10(3): 5030–5048.
- [19] Nabili A, Fattoum A, Brochier-Salon M C, *et al.* Synthesis of cellulose triacetate-I from microfibrillated date seeds cellulose (Phoenix dactylifera L.) [J]. Iranian Polymer Journal, 2017, 26(2): 137–147.
- [20] Huang K, Zhang M, Zhang G, *et al.* Acetylation modification of rice straw fiber and its thermal properties[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2014, 48(3–4): 199–207. ■
- (上接第 174 页)
- [15] 蔡卫滨, 朴香兰, 李继定, 等. 不同交联剂对 PDMS/PVDF 纳滤膜溶剂回收性能的影响[J]. 化工学报, 2013, 64(2): 581–581.
- [16] Huang Y, Jin H, Li H, *et al.* Synthesis and characterization of a polyamide thin film composite membrane based on a polydopamine coated support layer for forward osmosis[J]. RSC Advances, 2015, 5(128): 106113–106121.
- [17] Yi W, Zhendong F, Shuaifei Z, *et al.* Dopamine incorporating forward osmosis membranes with enhanced selectivity and antifouling properties [J]. RSC Advances, 2018, 8(40): 22469–22481.
- [18] Akamatsu K, Furue T, Han F, *et al.* Plasma graft polymerization to develop low-fouling membranes grafted with poly(2-methoxyethylacrylate) [J]. Separation & Purification Technology, 2013, 102: 157–162.
- [19] Mondal S, Wickramasinghe S R. Photo-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide on thin film composite membrane: Produced water treatment and antifouling properties[J]. Separation & Purification Technology, 2012, 90: 231–238.
- [20] Jiang J H, Zhu L P, Li X L, *et al.* Surface modification of PE porous membranes based on the strong adhesion of polydopamine and covalent immobilization of heparin [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 364(1–2): 194–202.
- [21] Kasemset S, Wang L, He Z, *et al.* Influence of polydopamine deposition conditions on hydraulic permeability, sieving coefficients, pore size and pore size distribution for a polysulfone ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 522: 100–115.
- [22] Lu P, Liang S, Qiu L, *et al.* Thin film nanocomposite forward osmosis membranes based on layered double hydroxide nanoparticles blended substrates[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 504: 196–205.
- [23] Han G, Zhang S, Li X, *et al.* Thin film composite forward osmosis membranes based on polydopamine modified polysulfone substrates with enhancements in both water flux and salt rejection [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 80: 219–231.
- [24] Cui Y, Ge Q, Liu X Y, *et al.* Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 467: 188–194. ■