airiti

交聯劑對酯化纖維素粒子結晶結構之影響
Effects of Crosslinking Agent on the Crystal Structure of Cellulose Ester (CAP) Matrix

陳素眞[1]、林聲仁[1]、梁乃允[1]、董崇民[2]、蘇宇傑[2]
紡織產業綜合研究所 原料及紗線部[1]
淡江大學 化學工程與材料工程學系[2]

S.C. Chen[1], S.J. Lin[1], N.Y. Liang[1], T.M. Don[2], Y.C. Su[2]
Dept. of Raw Materials and Yarns, Taiwan Textile Research Institute, Taipei, Taiwan, R.O.C.[1]
Dept. of Chemical and Materials Engineering, Tam Kang University, Taipei, Taiwan, R.O.C.[2]

摘　要：本研究在探討不同塑化劑（PEG）及交聯劑添加量下，酯化酸纖維素（CAP）粒子結晶結構的差異；藉由 XRD 結構分析得知，PEG 與交聯劑輕度交聯會讓 CAP 結晶區中規則排列的鏈之間的距離增加，導致結晶度下降，此結果與 DSC 分析相呼應，從 DSC 分析中也發現 PEG 添加越多熔融峰的熱焓值越低，代表結晶度下降越多。

關鍵字：纖維素、酯化纖維素、結晶結構

Abstract：In this study, we investigated the effects of plasticizer (PEG) and crosslinking agent on the crystal structure of cellulose ester (CAP). The crystallinity was verified by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetric (DSC) analysis. The results from XRD structure analysis show that the distance between the chain in crystalling CAP is increased by PEG and crosslinking agent additive, which result in decreased CAP crystallinity. This result is also supported by DSC analysis revealing the enthalpy of CAP significantly decreased while the concentration of PEG increased.

Key words：Cellulose, cellulose ester, crystal structure

前言

纖維素是自然界中分佈最廣、含量最多的一種多醣；無論一年生或多年生植物，尤其是各種木材都含有大量的纖維素，一般植物體內約有50%的碳以纖維素的形式存在；棉花、亞麻、苧麻與黃麻都含有大量優質的纖維素；纖維素為一種可再生的自然資源及在環境中可以生物分解，兼具持續性、環保等特性[1-2]。目前自然界纖維素年產量約有 1000 億公噸，是重要的造紙原料，此外，以纖維素為原料的產品也廣泛用於塑料、炸藥、電工及科研器材等方面。

由於大量氫鍵及高度結晶的關係，使得纖維素在熔融前即裂解，而無法進行熔融加工，因此為了使其能熔融加工，一般以纖維素改質來降低纖維素分子鏈間的氫鍵及結晶度，改質纖維素是纖維素高分子中的羥基與有機酸、酸酐或醯鹵反應的生成物，由於纖維素高分子間存在氫鍵，以及結晶度、形態學因素的影響，改質劑的擴散受到不同程度的阻礙，酯化反應能力明顯低於含羥基的低分子有機化合物，在生成纖維素有機酸酯的反應中，除甲酸酯之外，其他任何有機酸都不

airiti

可能使纖維素完全酯化，而要在催化劑存在下，用對應的酸酐、醯鹵與纖維素反應才能得到預期的酯化效果[3-4]，且酯化反應速率隨酯化劑分子量的增加而降低，酯化產品的強度、熔點、密度以及吸濕性等也隨取代基分子量的增加而降低；在此同時，也同時降低了纖維素的機械強度。

另一方面，雖然纖維素經酯化改質後可將其熔點降低至裂解溫度以下，但是其黏度過高，導致熱加工性困難，而限制其應用；一般藉由添加塑化劑[5-6]來改善，然塑化劑以低熔點之聚多元醇為主，且添加量須高達一定比例才能達到塑化效果，使得混練所得之酯化纖維素粒子整體物性變差，而當降低塑化劑添加量時，熔體的流動性也相對降低，這又限制了酯化纖維素的熱加工性，而無法達到產業化之目的；因此本研究擬進一步加入交聯劑，以交聯方式增強酯化纖維素的強度，使纖維素塑料更符合業界需求[5]，主要在探討不同塑化劑、交聯劑含量下，纖維素結晶結構的差異性，以尋求最佳之比例及控制條件，提升纖維素產業應用性。

實驗

一、實驗藥品

1. Cellulose acetate propionate（CAP）：醋酸丙酸纖維素，伊士肯化學股份有限公司。
2. Polyethylene glycol（PEG）：聚乙二醇，林純藥工業株式會社。
3. Triallyl isocynaurate（TAIC）：異三聚氰酸三烯丙酯，SIGMA。

二、儀器設備

（一）X 光繞射分析儀（X-ray diffraction, XRD）。

1. 型號：D8-ADVANCE.
2. 廠商：BRUKER，德國。
3. 操作方法：將薄膜平鋪於 XRD 載台上，進行 X 光繞射掃描，掃描速度每分鐘。4 度 2θ = 20-60°，取得繞射強度與繞射角關係圖譜，並計算結晶度。

（二）微差掃瞄熱分析儀
（Differential Scanning Calorimeter, DSC）

1. 型號：TA2920
2. 廠商：TA Instruments, USA
3. 操作方法：秤取待測樣品 5~10mg 置入鋁製樣品盤中，在通氮氣的環境下，溫度自 10℃升溫至 250℃，升溫速率為 10℃/min，再以降溫速率為 30℃/min 從 250℃降至 20℃，之後再第二次升溫，升溫速率為 10℃/min，溫度自 20℃升溫至 250℃，觀察第一次升溫和第二次升溫過程中的 Tg、Tm 變化，並利用熔融峰面積計算結晶度。

三、酯化纖維素粒子製備

先將 CAP、交聯劑與 PEG 於 90℃烘箱乾燥 24 小時，再依比例調配，進入混練機中進行混練，操作溫度及條件：160、175、195、205、205、205、210、215、205、210℃。將混練完的混摻物進行粉碎及熱壓後，分別進行物、化性質分析。

airiti

表 1. 酯化纖維素粒子組成配方表
Table 1. The formula of CAP matrix

Sample	Cellulose（%）	PEG（%）	Crosslinker（%）
CAP-01	88	12	0
CAP-02	88	12	1.5
CAP-03	90	10	1.5
CAP-04	92.5	7.5	1.5
CAP-05	88	12	0.8
CAP-06	94	6	1.2
CAP-07	94	6	1.5
CAP-08	94	6	2.1

註：樣品 CAP-01～CAP-05 所添加的 PEG 分子量為 1000，CAP-06～CAP-08 所添加的 PEG 分子量為 20000

結果與討論

一、熱行為分析（DSC）

圖 1 為纖維素、CAP 和 CAP/PEG 複合物（CAP-01）的 DSC 第一次升溫曲線與第二次升溫曲線圖，從第一次升溫曲線中發現纖維素因具有許多 -OH 基，因此容易吸附水氣，在 100℃左右會有水氣揮發的吸熱峰，此吸熱峰會影響溫度在 120℃之前的圖譜判定，尤其是未酯化的纖維素具有許多的 -OH 基，水氣吸附的量較多，因此在 100℃時發現非常明顯且寬廣的吸熱峰，且繼續升溫在 250℃時都沒有發現熔點，這是因為未酯化的纖維素的分子間具有大量的氫鍵，使得纖維素的熔點非常的高，當纖維素經過酯化後，-OH 基大幅的下降，分子間的氫鍵作用力隨著降低，因此從 CAP 的第一次升溫曲線發現水氣揮發的吸熱峰明顯降低，且在 206℃發現熔融峰，再加入 PEG 塑化劑（CAP-01）後，發現熔點從 206℃降低至 169℃，且熱焓值從 8.7J/g 降低至 5.6J/g，表示 PEG 的添加不只降低 CAP 的熔點更降低了 CAP 的結晶度，經過計算後 CAP 添加 12wt%PEG 後結晶度降低了 35%。

未酯化過纖維素的第二次升溫曲線中，在 100℃時有些許的水氣揮發的吸熱峰，但是沒有觀察到纖維素的玻璃轉移溫度與熔點，主要是未酯化的纖維素的分子間有大量的氫鍵作用力存在。CAP 第二次升溫中沒有觀察到熔點，推測原因是 CAP 的結晶度低且結晶速率是非常緩慢，因此在每分鐘 20℃降溫速率下並沒有結晶的產生，甚至在第二次每分鐘 10℃升溫過程中依舊沒有觀察到結晶。由於在第二次升溫過程中沒有水氣及結晶的干擾，因此在 139℃觀察到明顯的玻璃轉移溫度。當酯化纖維素加入 PEG 後（CAP-01），由於 PEG 為兩端具有羥基的聚醚類寡聚物，同時為玻璃轉移溫度低的柔軟分子

airiti

鏈，在與纖維素混練過程中，能擴散進入纖維素分子鏈間，和同樣具有羥基的纖維素產生氫鍵，進而取代及破壞纖維素分子彼此間的氫鍵，因此具有塑化的效果，譬如 CAP 加入 12wt%的 PEG 後，在第二次升溫曲線中發現玻璃轉移溫度從 139℃降低至 103℃，且在 135℃時有一個小的結晶峰，在 168℃觀察到熔融峰，表示 PEG 塑化劑的加入會降低熔點與結晶度，並且提升分子鏈的鏈移動性而降低玻璃轉移溫度與增加纖維素的結晶速率，因此在第二次升溫過程中能觀察到結晶峰與熔融峰。

CAP/PEG 複合物中再加入交聯劑後，由於交聯劑三聚氰酸三烯丙酯為具有三個雙鍵的異氰尿酸化合物，可以和 CAP 形成氫鍵而充分混合；同時其三個雙鍵在高溫混練過程中可以形成剛硬的交聯結構，因此藉由氫鍵作用力會限制分佈在網狀結構中的 CAP 及 PEG 分子鏈的移動性。實驗結果證明 CAP 的玻璃轉移溫度與熔點會隨著交聯劑的添加而增加，同時結晶度也會隨著交聯度提高而降低，代表 CAP 鏈結的移動性會由於交聯結構的限制而降低。圖 2 為添加不同交聯劑含量的 CAP/PEG 複合物的 DSC 圖（CAP-01、CAP-02、CAP-05），由圖中發現添加交聯劑 0.8wt%(CAP-05)會產生輕度的交聯結構，第二次升溫中發現玻璃轉移溫與熔點提高 2℃，結晶度降低了 4.2%；將交聯劑提高至 1.5wt%時（CAP-02），發現升溫過程中沒有觀察到熔點，且玻璃轉移溫度從 103℃提高至 136℃，推測 CAP-02 因添加較多的交聯劑且在加熱摻混過程中可能溫度過高而形成較高密度的交聯結構。

由圖 1 可知 PEG 的加入會降低複合物的玻璃轉移溫度與熔點，但是若在 CAP/PEG 複合物中加入交聯劑後，配方中 PEG 添加越多反而會提高複合物玻璃轉移溫度與熔點，從圖 3 中觀察出固定交聯劑的添加比例，PEG 含量從 7.5wt%（CAP-04）提高至 10wt%（CAP-03）時，第二次升溫曲線中的玻璃轉移溫度與熔點分別提升 3℃和 2℃，結晶度也下降 6.3%，原因是 PEG 的添加雖然會降低玻璃轉移溫度和熔點，但是鏈移動性越高相對能提高交聯劑的反應程度，交聯度的提高能提升玻璃轉移溫度和熔點，由此可知，PEG 的添加量增加後，交聯度的提高對玻璃轉移溫度和熔點的影響大於 PEG 塑化劑對玻璃轉移溫度和熔點的影響，因此觀察到玻璃轉移溫度和熔點上升而結晶度下降的趨勢。

圖 4 為 CAP 與分子量 20000 的 PEG 摻混並改變交聯劑添加量的 CAP/PEG 複合物的 DSC 圖，由第一次升溫圖發現結晶峰明顯變小，第二次升溫曲線中的玻璃轉移溫度明顯增加且沒有熔融峰，主要是塑化劑的分子量增加會降低鏈移動性，因此降低結晶的速率與結晶度。而交聯劑的改變（1.5~2.1%）並不會影響複合物的玻璃轉移溫度和熔點。

airiti

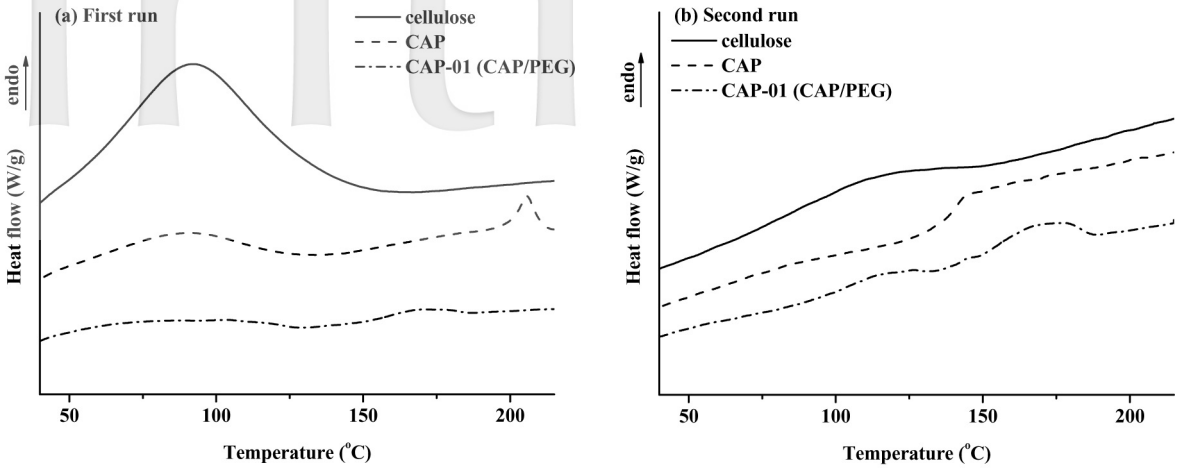

圖 1. 纖維素、酯化纖維素（CAP）和 CAP/PEG 複合物（CAP-01）的 DSC 圖
Fig.1. Differential scanning calorimetric analysis of Cellulose、CAP、CAP matrix

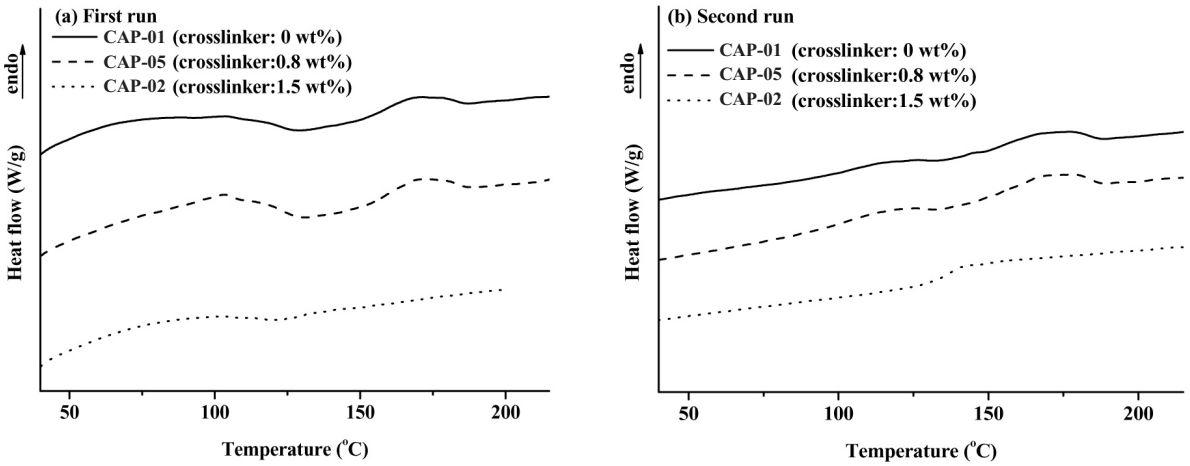

圖 2. 添加不同交聯劑含量的 CAP/PEG 複合物的 DSC 圖
Fig.2. Differential scanning calorimetric analysis of CAP matrix

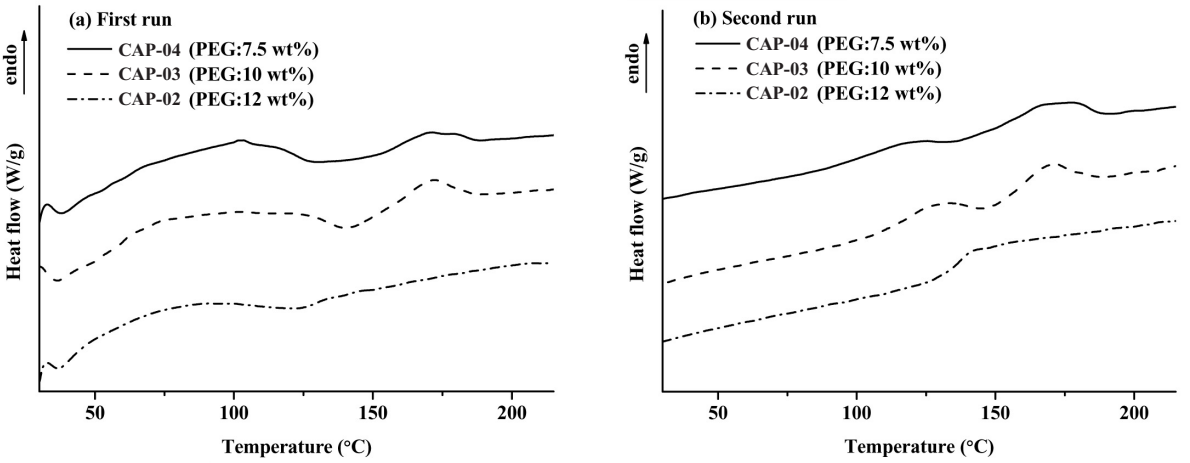

圖 3. 不同 PEG 含量的 CAP/PEG 複合物的 DSC 圖
Fig.3. Differential scanning calorimetric analysis of CAP matrix

airiti

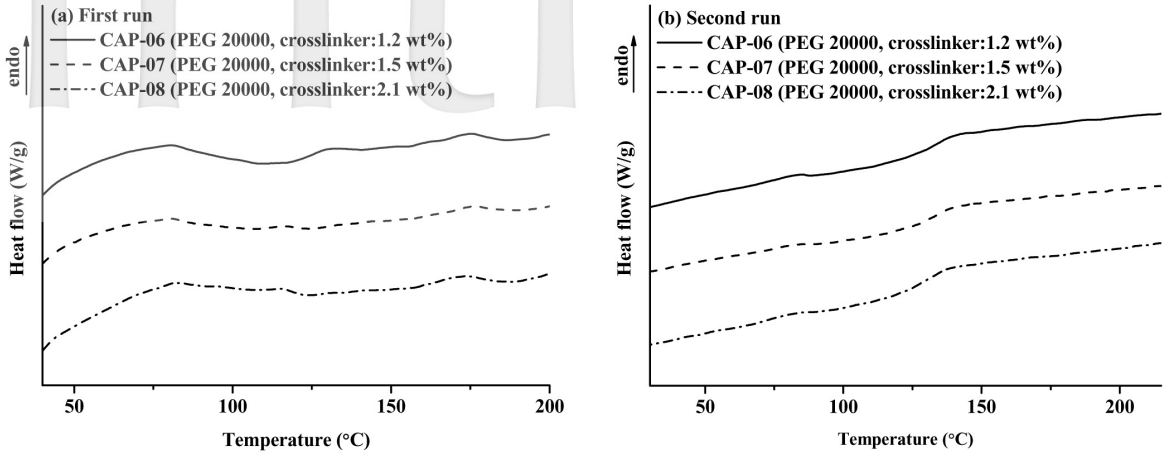

圖 4. CAP 加入 PEG 20000 後改變交聯劑量的 DSC 圖
Fig.4. Differential scanning calorimetric analysis of CAP matrix

表 2. 不同 CAP/PEG 複合物於第一次與第二次升溫中的玻璃轉移溫度（Tg）、熔點（Tm）與結晶溫度（Tc）（升溫速率：10° C/min）
Table 2. Differential scanning calorimetric analysis of Cellulose、CAP、CAP matrix

	First run		Second run				
	T_m (°C)	$\triangle H_m$ (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	$\triangle H_c$(J/g)	T_m (°C)	$\triangle H_m$ (J/g)
cellulose	-	-	-	-	-	-	-
CAP	205.7	8.671	138.8	-	-	-	-
CAP-01	169.0	5.61	103.1	134.7	0.725	167.7	5.208
CAP-02	-	-	136.1	-	-	-	-
CAP-03	170.3	8.55	116.5	146.6	1.694	170.3	3.973
CAP-04	170.1	4.86	103.8	136.3	1.067	168.2	4.240
CAP-05	169.1	6.49	105	134.7	1.501	169.8	4.985
CAP-06	174.7	1.44	132.0	-	-	-	-
CAP-07	176.2	1.09	133.4	-	-	-	-
CAP-08	173.5	1.45	129.8	-	-	-	-

二、結晶結構分析

PEG 為 Monoclinic 晶型，主要晶面為（120）和（112），2θ為19.2°、23.2°[8]。未酯化過纖維素的晶面（002）和（020），2θ為22.6°和15°[9]，纖維素經過酯化後結晶度會大幅降低，無定形區的增加造成繞射峰變得寬廣，Kosaka[8]等學者提出纖維素經過不同酯化後，如 CA（Cellulose acetate）、CAP（Cellulose acetate propionate）和 CAB（Cellulose acetate butyrate），在 X-ray 的繞射圖中沒有明顯繞射峰，只有 2θ 在20°-24°之間有一個寬廣的峰，表示 CA、CAP 和 CAB 幾乎是無定形結構。

airiti

圖 5 為添加不同交聯劑含量的 CAP/PEG 複合物的 X 光繞射光譜圖，CAP-01 是由 88wt%的 CAP 與 12wt%的 PEG 摻混後的複合物，複合物主成分是 CAP，再對照文獻後得知在 2θ 為20.5°的寬廣的峰是 CAP 的特性峰，表示酯化後的 CAP 結晶度低，大部分是無定形區，因此無法容易觀察到結晶變化與計算結晶度。另外在15.6°有一個小的繞射峰，推測是 PEG 的加入影響部分 CAP 鏈的排列而造成部分 CAP 特性峰的平移，當 CAP/PEG 複合物中加入交聯劑後，發現輕度交聯也會影響 CAP 鏈的排列，因此在15.6°時的特性峰有增加的趨勢，尤其是交聯度大的 CAP-04，15.6°時的特性峰明顯增加，表示 PEG 與交聯劑輕度交聯會讓 CAP 結晶區中規則排列的鏈之間的距離增加。

圖 6 為不同 PEG 添加比例對 CAP/PEG 複合物結晶構造的影響，圖 6 中 2θ 為20.5°的寬廣的峰是 CAP 的特性峰，當 PEG 含量從 7.5%提高到 12%時，2θ 為15.6°的特性峰明顯增加，表示添加 PEG 越多對 CAP 鏈的排列影響越大，換句話說 PEG 添加越多 CAP 的結晶度下降越多，此結果與 DSC 分析相呼應，從 DSC 分析中也發現 PEG 添加越多熔融峰的熱焓值越低，代表結晶度下降越多。

圖 7 為 CAP 與分子量 20000 的 PEG 摻混並加入不同比例的交聯劑的 X 光繞射圖，圖中發現 2θ 為15.6°的繞射峰隨著交聯劑添加量越多而有增加趨勢，因為交聯結構使得部分 CAP 特性峰平移到 2θ 為15.6°，表示著交聯程度提升會阻礙 CAP 鏈的排列，CAP 結晶度因此下降。

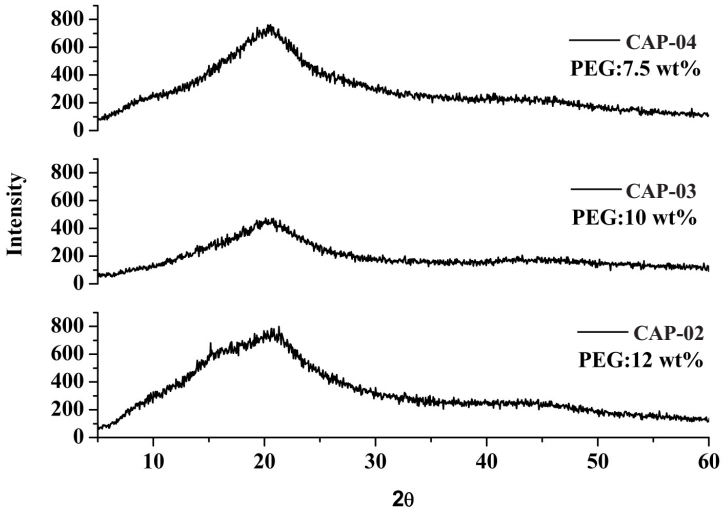

圖 5. 添加不同交聯劑含量的 CAP/PEG 複合物的 X 光繞射光譜圖
Fig.5. X-ray diffraction analysis of CAP matrix

airiti

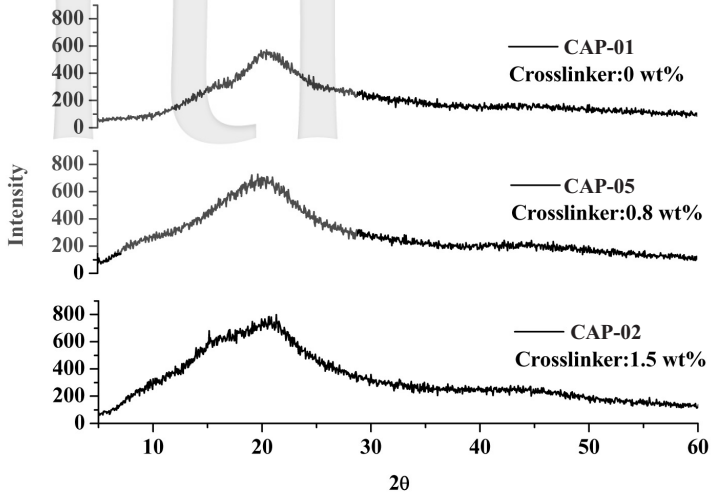

圖 6. 不同 PEG 含量的 CAP/PEG 複合物的 X 光繞射光譜圖
Fig.6. X-ray diffraction analysis of CAP matrix

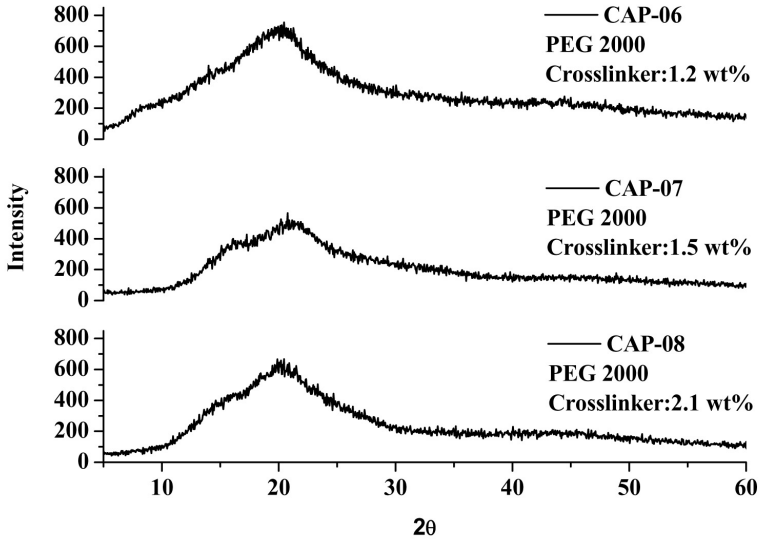

圖 7. CAP 加入 PEG 20000 後的 X 光繞射光譜圖
Fig.7. X-ray diffraction analysis of CAP matrix

結論

由 DSC 分析得知未酯化的纖維素具有許多的 -OH 基且分子間具有大量的氫鍵，因此在 100℃時發現非常明顯且寬廣的水氣揮發的吸熱峰，升溫到 250℃時都沒有發現熔點；當纖維素經過酯化後，分子間的氫鍵作用力隨之降低，因此在 206℃發現熔融峰，CAP 再加入 PEG 塑化劑（CAP-01）後，發現熔點從 206℃降低至 169℃，且熱焓值從 8.7J/g 降低至 5.6J/g，表示 PEG 的添加不只降低 CAP 的熔點更降低了 CAP 的結晶度，經過計算後 CAP 添加 12wt%PEG 後結晶度降低了 35%；CAP/PEG 複合物中再加入

airiti

交聯劑後，會有產生輕度交聯的網狀結構而輕微限制住分子鏈的鏈移動性，因此玻璃轉移溫度與熔點會有增加的趨勢，但是結晶度也會隨著交聯度提高而降低。

由 X 光繞射圖分析得知，在 2θ 為20.5°的寬廣的峰是 CAP 的特性峰，表示酯化後的 CAP 結晶度低，大部分是無定形區，因此無法容易觀察到結晶變化與計算結晶度，另外在15.6°有增加一個小的繞射峰，推測是 PEG 的加入影響部分 CAP 鏈的排列而造成部分 CAP 特性峰的平移。當 CAP/PEG 複合物中加入交聯劑後，發現輕度交聯也會影響 CAP 鏈的排列，因此在15.6°時的特性峰有增加的趨勢，尤其是交聯度大的 CAP-04，15.6°時的特性峰明顯增加，表示 PEG 與交聯劑輕度交聯會讓 CAP 結晶區中規則排列的鏈之間的距離增加。

參考文獻

1. Bayer, E.A., Chanzy, H., Lamed, R., Shoham, Y., Cellulose, Cellulases and Cellulosomes, Current Opinion in Structural Biology, Vol.8, N0.5, pp. 548-557 (1998)
2. Edgar, K.J., Buchanan, C.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C., Tindall, D., Advances in Cellulose Ester Performance and Application, Progress in Polymer Science (Oxford), Vol.26, No.9, pp.1605-1688 (2001)
3. Eastman Chemical Company, Copolyesters and Fibrous Materials Formed Therefrom, US6562938
4. Toray Industries, INC., The Thermoplastic Cellulose Derivative Composition and the Fiber Thereof, JP-2003-13324
5. 陳素真、宋憶青、張希文、黃繼遠，改質纖維素纖維熔紡可行性評估，紡織綜合研究期刊，第 20 卷，第 1 期，第 1~8 頁（2010）
6. Kim, K.J., White, J.L., Effects of Regenerated Cellulose and Natural Fiber on Interfacial Adhesion, Rheology and Crystallization Property in ε-polycaprolactone Compounds, Composite Interfaces, Vol.16, No.7-9, pp.619-637 (2009)
7. Urbanetz, N. A., Stabilization of Solid Dispersions of Nimodipine and Polyethylene Glycol 2000, European Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol.28, No.1-2, pp.67-76 (2006)
8. Kosaka, P.M., Kawano, Y., Salvadori, M.C., Petri, D.F.S., Characterization of Ultrathin Films of Cellulose Esters, Cellulose, Vol.12, pp. 351-359 (2005)

（2012.2.1 收到 /2012.2.29 修訂 /2012.3.14 接受）