

交聯劑對酯化纖維素粒子熱穩定性之影響

Effects of Crosslinking Agent on the Thermal Stability of Cellulose Ester (CAP)

陳素真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

私立淡江大學 化學工程與材料工程學系²

S.C. Chen¹, N.Y. Liang, T.M. Don², Y.C. Su²

Dept. of Raw Materials and Yarns, Taiwan Textile Research Institute, Taipei, Taiwan, R.O.C.¹

Dept. of Chemical and Materials Engineering, Tamkang University, Taipei, Taiwan, R.O.C.²

摘要：本研究在探討不同比例塑化劑（PEG）及交聯劑添加量下對酯化纖維素（CAP）粒子熱穩定性之影響；結果發現添加三官能基交聯劑有助於CAP與PEG間形成一網狀結構，能有效提高CAP/PEG摻合物的熱穩定性，起始裂解溫度與最大裂解速率溫度最高可提升8°C，顯示熱安定性明顯提升。

關鍵字：纖維素、酯化纖維素、交聯、熱穩定性

Abstract : In this study, we investigated the effects of plasticizer (PEG) and crosslinking agent on the thermal stability of cellulose ester (CAP). The tri-functional crosslinking agent might react with the functional groups of CAP molecules and/or the PEG molecules and thereby form a network structure consisting of the crosslinked CAP and PEG. Such cellulose-based matrix with a network structure showed an increase in the onset degradation temperature as well as the degradation temperature at maximum rate (by 8°C).

Key words : Cellulose, cellulose ester (CAP), crosslink, thermal stability

前言

纖維素（Cellulose）的元素組成為C：44.2%、H：6.3%、O：49.5%，實驗式為 $C_6H_{10}O_5$ ，天然纖維素分子間的羥基（-OH）會互相引起氫鍵作用，雖然氫鍵的結合力比離子結合、化學結合力小，但是天然纖維素中每一個Glucose unit均含有三個OH基，而每一個OH基都引起了氫鍵作用，因此使得纖維素分子間產生了高度的結合力，大量氫鍵存在使得纖維素具有較高的熔點，在熔融前即會產生裂解的現象，不利熱加工應用。

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、酸酐或醯鹼反應的生成物，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，酯化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、醯鹼與纖維素反應才能得到預期的酯化效果^[1-2]，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^[3-4]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，本研究擬在製備酯化纖維素粒子時進一步加入交聯劑，以交聯方式增強酯化纖維素性質，使纖維素塑料更符合業界需求，主要在探討不同塑化劑、交聯劑含量對纖維素熱穩定性之影響，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 isocyanaurate (TAIC)：異三聚氰酸三烯丙酯，SIGMA。

二、儀器設備

1. 热重分析儀 (Thermal gravimetric analysis, TGA)
 - (1)型號：Hi-Res TGA2950。
 - (2)廠商：TA Instruments, USA。
 - (3)操作方法：將樣品取10~15mg置入白金樣品

盤中，在通氮氣的環境下自室溫以20°C/min升溫速率加熱至600°C，樣品的重量損失隨著溫度上升而變化，當材料達到其熱裂解溫度時，具有明顯的重量損失，由此可判斷出材料之熱裂解溫度及熱穩定性。裂解活化能測定是利用Ozawa學者所提出的經驗式，求得裂解反應活化能。Ozawa的方法是利用材料在熱裂解時，在同一重量損失率時，由昇溫速率的對數值對裂解溫度的倒數值作圖可得一直線，並用線性迴歸可推算出直線斜率，再利用直線斜率可求得材料在不同重量損失的裂解活化能，如下列式子所示。

$$-\log A_1 - 0.4567 \left(\frac{E}{RT_1} \right) = -\log A_2 - 0.4567 \left(\frac{E}{RT_2} \right) = \dots$$

A是昇溫速率，E是活化能，T為某一重量損時的溫度，R=8.314 J/mol.K。

三、酯化纖維素粒子製備

先將CAP、交聯劑與PEG於90°C烘箱烘乾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°C。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。

結果與討論

一、熱穩定性分析⁽⁶⁾

圖1為纖維素、CAP和CAP/PEG複合物的熱重損失圖，三種材料皆呈現出一階段熱裂解行為，纖維素在100°C前有明顯的重量損失，主要

是纖維素結構中具有許多-OH官能基，易吸收水氣，由TGA分析得知水氣含量約7.5wt%，當纖維素經過酯化後-OH基大幅減少，因此CAP吸收的水氣量明顯降低，CAP約吸收1.2wt%水氣。對照表2發現纖維素經過酯化後（CAP）具有較高的熱穩定性，起始裂解溫度提高10°C，由350°C提高至360°C，而最大速率裂解溫度由381°C提高至386°C；此外，發現PEG的添加能再提升CAP的熱穩定性，CAP加入12wt%PEG後起始裂解溫

度從360提高至365°C，主要是由於CAP（醋酸丙酸纖維素）是纖維素在有機酸溶液中同時與醋酸酐、丙酸酐進行酯化反應，因在強酸溶劑且高溫反應下，會因纖維素分子鏈斷鏈而使分子量降低，且殘留的酸基容易酸化未酯化的纖維素分子，造成酯化纖維素高溫裂解的現象，而在混練過程中加入PEG除了達到塑化的目的，亦可於高溫混練時與酸化纖維素形成酯化反應而提高裂解溫度。

表1. CAP樣品組成配方表
Table 1. The Formula of CAP matrix

Sample	Cellulose (%)	PEG (%)	Crosslinker (%)
CAP-01	88	12	0
CAP-02	88	12	0.8
CAP-03	88	12	1.5
CAP-04	90	10	1.5
CAP-05	92.5	7.5	1.5
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。

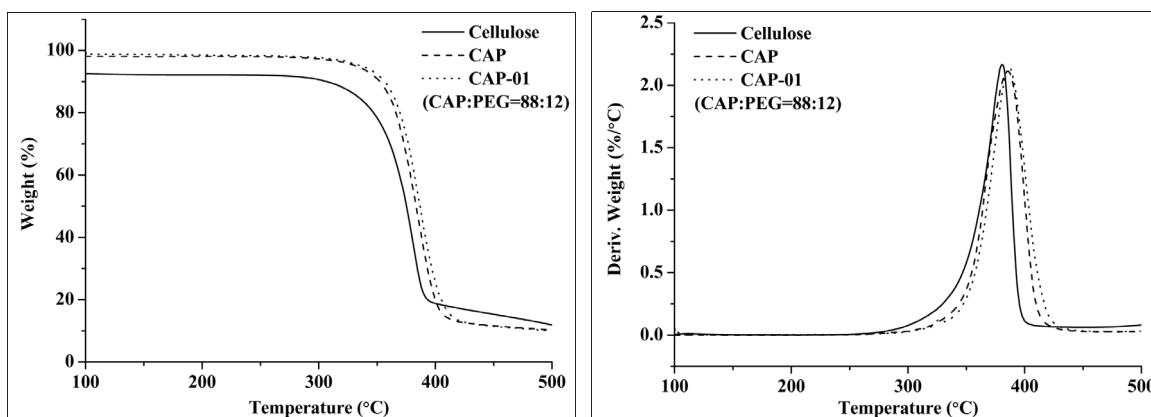


圖1. 纖維素、酯化纖維素（CAP）和CAP/PEG複合物的熱重分析圖
Fig.1. Thermo gravimetric analysis of Cellulose、CAP、CAP /PEG blend

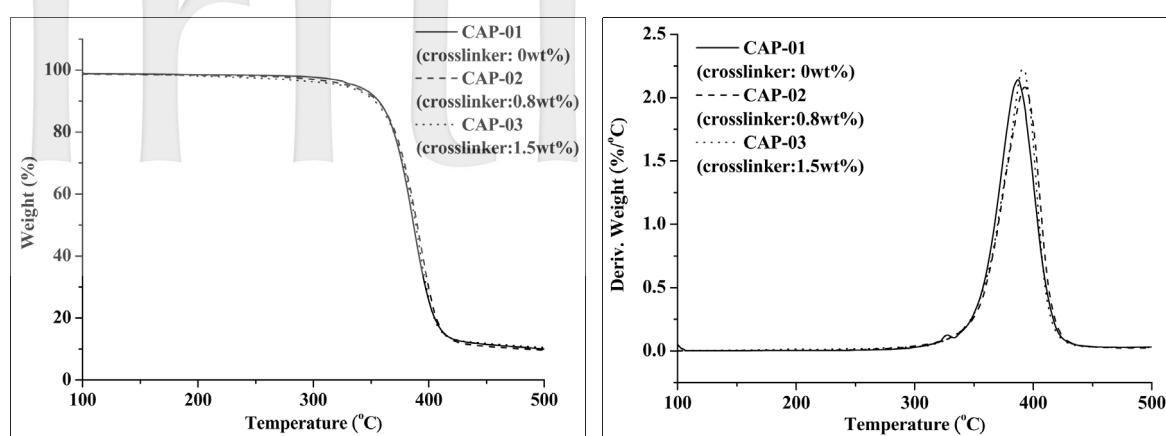


圖2. 添加不同交聯劑含量的CAP/PEG複合物的熱重分析圖

Fig.2. Thermo gravimetric analysis of CAP/PEG blends

表2. 不同配方比例纖維素的起始裂解溫度（Tonset）、最大裂解速率溫度（Tmax）及在500°C的焦炭殘渣量
Table 2 Thermo gravimetric analysis of Cellulose、CAP、CAP/PEG blends

sample	T _{onset}	T _{max}	Char yield (%) 500°C
Cellulose	349.8	380.6	11.89
CAP	360.1	385.8	10.22
CAP-01	364.6	386.7	9.96
CAP-02	366.1	392.6	9.57
CAP-03	366.3	391.4	10.41
CAP-04	367.5	392.7	9.64
CAP-05	366.3	393.0	9.37
CAP-06	369.4	391.2	10.96
CAP-07	367.3	391.5	11.06
CAP-08	369.3	394.8	11.42

註：1. Tonset:為材料起始裂解的切線交匯點。

2. Tmax:為材料熱重損失率對溫度做一階微分後的最高峰溫度。

圖2為CAP/PEG複合物添加不同比例交聯劑的熱重損失圖，圖中呈現出一階段熱裂解行為，對照表2發現交聯劑添加量（0.8~1.5wt%）的改變只有輕微增加CAP/PEG複合物的熱穩定性，主要是因為交聯劑（小於1.5wt%）的添加量很少，因此無法明顯看出交聯劑的添加量對CAP/PEG複合物裂解行為的影響，CAP-02和CAP-03的平均起始裂解溫度約為366°C，最大速率裂解溫度約為393°C，碳渣量趨近於10wt%，

與未加交聯劑的CAP/PEG複合物（CAP-01）相比，添加交聯劑後複合物的起始解溫度提高接近2°C，且最大速率熱裂解溫度提升6°C，推測是因為交聯劑的輕度交聯作用，造成熱穩定性提升。

圖3為不同PEG含量的CAP/PEG複合物的熱重損失圖，CAP-03、CAP-04和CAP-05所添加的交聯劑的比例固定，結果顯示PEG的含量改變並不會影響CAP/PEG複合物的裂解溫度，但

CAP/PEG複合物在500°C的焦炭殘餘量隨著PEG量的提高而有增加的趨勢，由9.37%增加到10.41%。

圖4為CAP加入分子量較高的PEG(MW=20000)並且改變不同比例交聯劑的熱重損失圖，由圖中可以發現交聯劑添加量的改變並不會明顯影響CAP/PEG20000複合物的熱穩定性，甚至將交聯劑量提高至2.1wt%仍然沒有明顯改變起始裂解溫度與最大速率裂解溫度，且與

低分子PEG的複合物相比較，其裂解溫度並沒有明顯改變，因此推測PEG添加量與分子量的改變並不會影響CAP/PEG複合物的熱穩定性。

二、熱裂解活化能分析⁽⁷⁻⁸⁾

熱裂解動力學是研究熱裂解反應速率隨時間、失重率、溫度變化關係，建立的動力學模式。可利用Ozawa方法（不同升溫速率）求得裂解活化能，Ozawa法是一近似的積分方法，其應用也比其他方法廣泛，能用於高分子量聚合物的

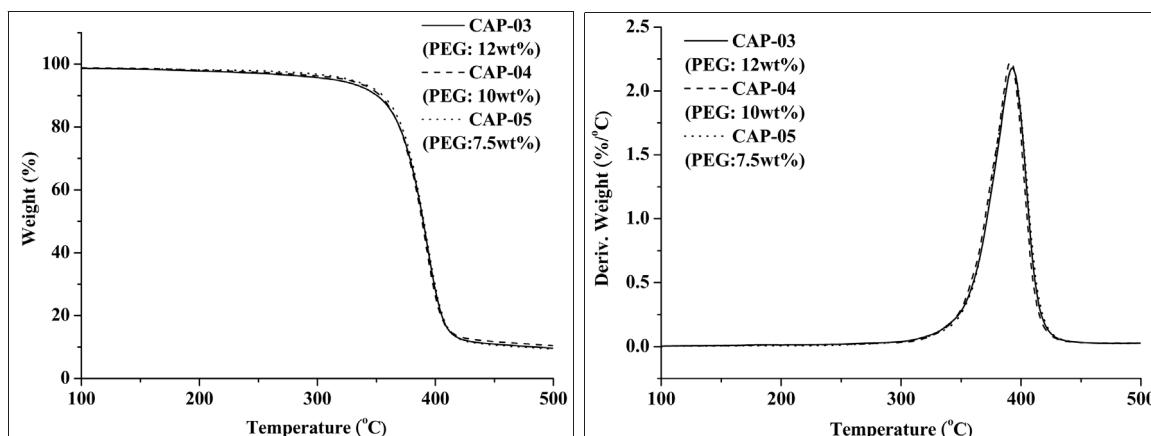


圖3. 不同PEG含量的CAP/PEG複合物的熱重分析圖（交聯劑為1.5%）

Fig.3. Thermo gravimetric analysis of CAP/PEG blends

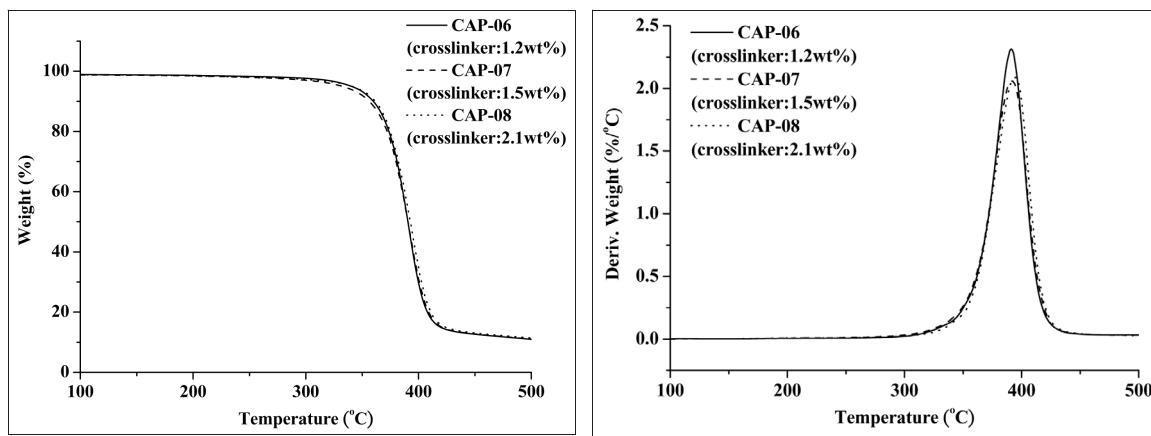


圖4. 添加不同交聯劑含量的CAP/PEG 20000複合物的熱重分析圖

Fig.4. Thermo gravimetric analysis of CAP/PEG20000 blends

不規則降解，其方法是利用材料在熱裂解時，在同一重量損失率時，由升溫速率的對數值對裂解溫度的倒數值作圖可得一直線，並用線性迴歸可推算出直線斜率，再利用直線斜率可求得材料在不同重量損失的裂解活化能。

由圖5與表3可知，CAP/PEG複合物(CAP-01)利用Ozawa方法所得到斜率相近，因此可視為具有相同裂解機制的一階段裂解，轉化率10~80%時活化能在165至212kJ/mol，而轉化率50%時的活化能值為184kJ/mol，觀察圖5~7與

表3可知，CAP/PEG複合物添加交聯劑後呈現相同裂解機制的一階段裂解，而改變PEG分子量與添加量後，CAP/PEG複合物依然呈現相同裂解機制的一階段裂解，裂解活化能並沒有太大的變化，都介於150~220kJ/mol之間，其中以CAP-04的裂解活化能值最高，約在202~220kJ/mol之間，而轉化率50%時的活化能值為205kJ/mol，比CAP-01提高了21kJ/mol。由此可知交聯劑的添加能稍微提升CAP/PEG複合材料的裂解溫度及裂解活化能，但是沒有影響到CAP/PEG複合材料的基本裂解機制。

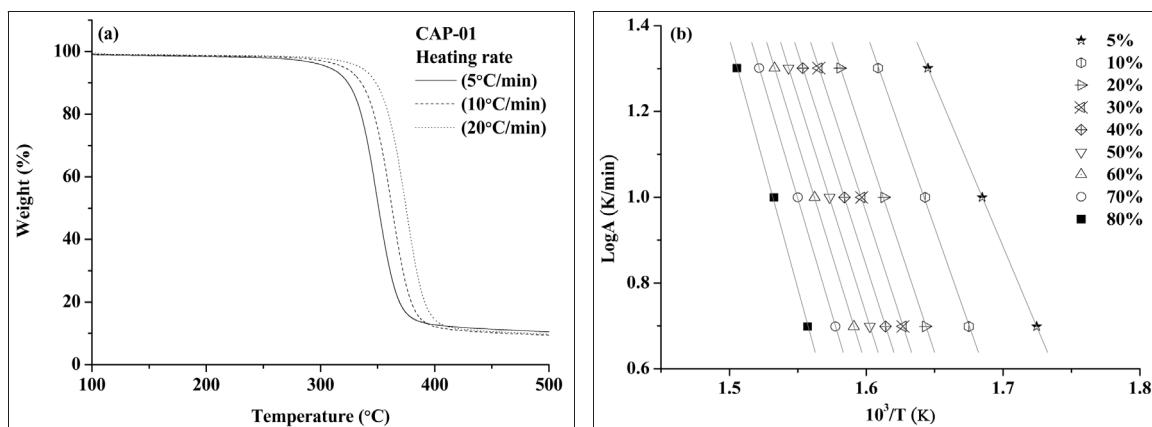


圖5. (a)CAP-01在不同升溫速率下之裂解曲線圖；(b)利用Ozawa方法所求得的線性回歸直線
Fig.5. Thermal degradation curves of CAP-01

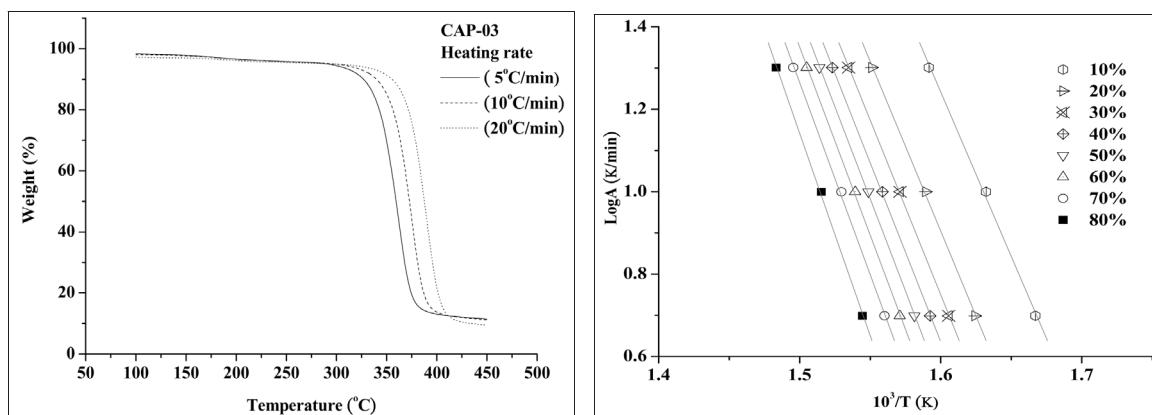


圖6. (a)CAP-03的複合物在不同升溫速率下之裂解曲線圖；(b)利用Ozawa方法所求得的線性回歸直線
Fig.6. Thermal degradation curves of CAP-03

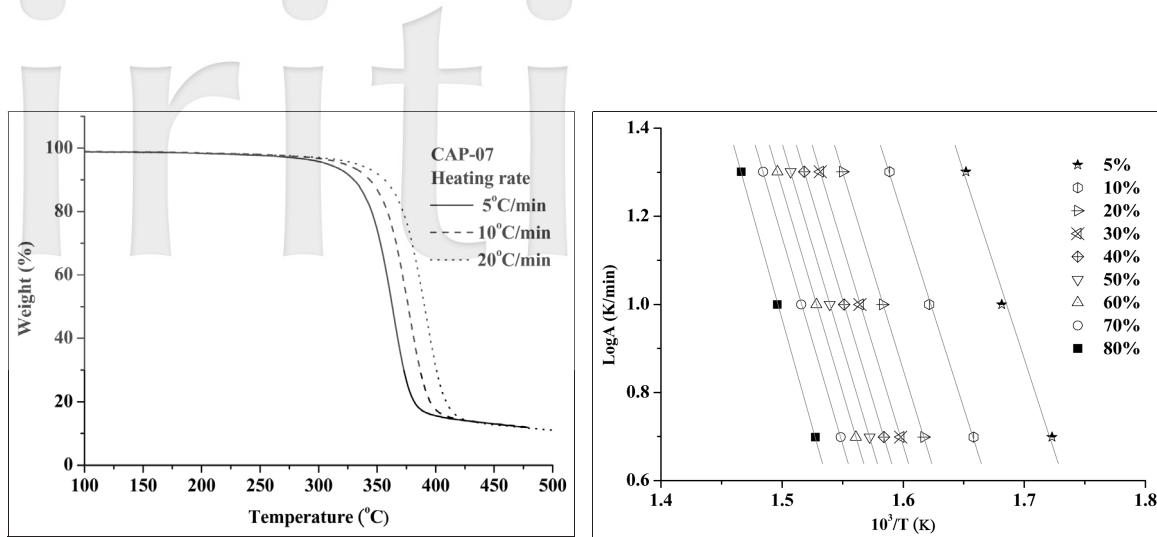


圖7. (a)CAP-07在不同升溫速率下之裂解曲線圖；(b)利用Ozawa方法所求得的線性回歸直線
Fig. 7. Thermal degradation curves of CAP-07

表3. 不同CAP/PEG複合物在氮氣環境下的裂解活化能 (Ozawa's method)
Table 3. Pyrolysis activation energy of CAP/PEG blends

Sample Conversion (%)	CAP-01		CAP-02		CAP-03		CAP-04	
	Ea (kJ/mol)	R	Ea (kJ/mol)	R	Ea (kJ/mol)	R	Ea (kJ/mol)	R
10	165.41	-0.9998	145.18	-0.9913	177.76	-0.9918	202.32	-0.9901
20	175.43	-0.9998	149.94	-0.9978	182.89	-0.9979	202.56	-0.9975
30	178.35	-1.0000	154.22	-0.9990	184.72	-0.9991	201.20	-0.9983
40	181.27	-1.0000	158.01	-0.9995	188.16	-0.9996	203.22	-0.9986
50	184.42	-1.0000	162.80	-0.9996	192.44	-0.9998	204.94	-0.9988
60	189.30	-1.0000	166.10	-0.9997	197.75	-1.0000	208.79	-0.9991
70	196.55	-1.0000	169.71	-0.9997	204.43	-0.9998	213.19	-0.9991
80	211.95	-0.9996	178.97	-0.9997	217.84	-0.9991	221.57	-0.9984

Sample Conversion (%)	CAP-05		CAP-06		CAP-07		CAP-08	
	Ea (kJ/mol)	R	Ea (kJ/mol)	R	Ea (kJ/mol)	R	Ea (kJ/mol)	R
10	170.06	-0.9999	157.83	-0.9995	157.83	-0.9995	154.89	-0.9897
20	179.94	-0.9998	163.46	1.0000	163.46	1.0000	173.67	-0.9866
30	184.07	-0.9998	165.21	-1.0000	165.21	-1.0000	177.69	-0.9875
40	187.75	-0.9998	166.94	-1.0000	166.94	-1.0000	180.89	-0.9885
50	191.34	-0.9998	167.97	-1.0000	167.97	-1.0000	186.16	-0.9891
60	195.58	-0.9996	168.94	-1.0000	168.94	-1.0000	190.24	-0.9912
70	201.62	-0.9996	171.18	-1.0000	171.18	-1.0000	196.44	-0.9922
80	214.35	-0.9997	179.20	-0.9999	179.20	-0.9999	208.22	-0.9927

結論

纖維素經過酯化後（CAP）具有較高的熱穩定性，起始裂解溫度提高10°C，由350°C提高至360°C，而最大速率裂解溫度由381°C提高至386°C。此外發現PEG及交聯劑的添加能再提高CAP的熱穩定性，CAP加入12wt%PEG後起始裂解溫度從360°C提高至365°C；交聯劑的添加量變化很小（0.8~2.1%之間），因此無法看出交聯劑的添加量對CAP/PEG複合物裂解行為的影響，但是交聯劑的輕度交聯作用，確實能提升摻合物的熱穩定性，以CAP-04配方為例，CAP添加10wt%PEG與1.5wt%交聯劑後，起始裂解溫度與最大裂解速率溫度最高可提升8°C，表示熱安定性良好。

參考文獻

1. Eastman Chemical Company, Copolymers and Fibrous Materials Formed Therefrom, US6562938 (2000)
- 2.Toray Industries, INC., The Thermoplastic Cellulose Derivative Composition and the Fiber Thereof, JP-2003-13324 (2003)
- 3.陳素真、宋憶青、張希文、黃繼遠，改質纖維素纖維熔紗可行性評估，紡織綜合研究期刊，第20卷，第1期，第1~8頁（2010）
- 4.Toray Industries, INC., The Thermoplastic Cellulose Derivative Composition and the Fiber Thereof, JP-2003-13324 (2003)
5. 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)
6. Magnus, B., Marie, L. B., Kristiina, O. Extrusion and Mechanical Properties of Highly Filled Cellulose Fiber-polypropylene, Composites: part A, Vol.38, pp.1922-1931 (2007)
7. Takeo Ozawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.38, pp.1881-1886 (1965)
8. Maurizio A., Cosimo C., Pierfrancesco C., Maria E. E., Gennaro G., Macromol. Symp., Vol.234, pp.163-169 (2006)

(2012.2.1收到/2012.2.29修訂/2012.9.3接受)