

高取代度魔芋葡甘聚糖醋酸酯的制备及其热塑性和流变性研究*

林晓艳** 吴 强 罗学刚 张 顺 罗小庆

(西南科技大学材料科学与工程学院 绵阳 621010)

摘 要 以魔芋葡甘聚糖(KGM)为原料,浓硫酸为催化剂,乙酸酐为改性剂,制备了KGM醋酸酯.研究了反应条件对KGM醋酸酯取代度(DS)的影响,KGM醋酸酯制备的最佳反应条件是乙醇:水量比5:5,反应时间2 h,反应温度75℃,催化剂浓硫酸的浓度0.1 mol/L,KGM与乙酸酐的量比5:40(g/mL),取代度高达2.93,其分子量与KGM相比,则明显降低.运用傅立叶红外光谱仪(FIR)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重分析仪(TGA)、示差扫描量热仪(DSC)和旋转流变仪对KGM和高取代度KGM醋酸酯进行了表征.结果表明,KGM醋酸酯的羰基($C=O$)特征吸收峰较KGM明显增强,其表面形貌大部分为疏松絮状,KGM及其醋酸酯均为非晶态结构.与KGM相比,KGM醋酸酯的热稳定性下降,分解温度(T_d)由KGM的261.10℃降低至KGM醋酸酯的204.56℃,KGM醋酸酯出现了明显的玻璃化转变,其玻璃化转变温度(T_g)为128.49℃.KGM醋酸酯是典型的黏弹性材料,其弹性比率占21.27%,其剪切黏度 η 对温度变化非常敏感,可通过温度的改变来调节KGM醋酸酯的加工流动性.KGM醋酸酯具有较好的热塑性.

关键词 魔芋葡甘聚糖,魔芋葡甘聚糖醋酸酯,热塑性,流变性

魔芋葡甘聚糖(KGM)是一种来源丰富的可再生天然多糖.四川绵阳是全国魔芋葡甘聚糖生产的最大产区,占全国产量的四分之一.KGM具有可生物降解性^[1,2],以此为原料可制备出具有广泛应用前景的降解塑料制品,但KGM分子链上存在大量的羟基,分子间及分子内具有很强的氢键作用,使其不具有热塑性^[3],不能直接用传统塑料加工设备进行塑化加工,或需用特殊加工设备,这将导致加工成本增高.因此需要对KGM进行热塑性改性,提高其加工性能,便于用传统热塑加工,进行规模化加工和生产.

多糖的热塑性改性方法主要有物理共混、接枝共聚、醚化和酯化^[4-6].张俐娜等^[7,8]通过醚化方法制备了苯甲基KGM,其分子间中的作用力减弱,使其具有较好的热塑性.在本课题组前期研究中,通过接枝共聚^[9,10]和醚化^[11]改性方法,也制备出了具有较好热塑性的可降解KGM材料.KGM的酯化改性能改善KGM分子间及分子内的作用力,从而改善KGM的热塑性.因此,本文用乙酸酐对KGM进行酯化改性,探讨了反应条件对KGM醋酸酯取代度的影响,研究了KGM醋酸酯的热塑性和流变性等,研究结果可对KGM环境友好材料进一步研究与开发提供参考.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

魔芋葡甘聚糖(四川绵阳安县魔芋精粉厂);98%浓硫酸(成都市科龙化工试剂厂);乙酸酐(成都市联合化工试剂研究所)、冰醋酸(成都市联合化工试剂研究所)等均为分析纯.

S440型扫描电子显微镜(Leica Cambridge LTD公司);X'Pert PRO型X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司);Nicolet-6700傅立叶红外光谱仪(美国Nicolet公司);Agilent 1200液相/凝胶渗透色谱仪(美国Agilent公司);KGM样品的流动相是水,标准样品是葡聚糖;KGM醋酸酯样品的流动相是四氢呋喃,标准样品是聚苯乙烯;Q500型TGA分析仪(美国TA公司);Q200型DSC分析仪(美国TA公司);HAAKE MARS旋转流变仪(德国HAAKE公司).

1.2 KGM醋酸酯的制备

准确称取5~10 g的KGM,置于30%~70%(V/V)乙醇溶液中溶胀2 h后,真空抽滤;将溶胀后的KGM样品与25 mL冰醋酸一起加入到配有搅拌装置的250 mL三口烧瓶中,混合搅拌5 min后,再按KGM与乙酸酐5:40~8:40的比例将乙酸酐加入

* 2009-08-11 收稿,2009-12-11 修稿;国家“十一五”科技支撑计划项目(项目号2007BAE42B04)及绵阳市科技攻关项目(项目号2006zd2105)资助;** 通讯联系人,E-mail:xylinchwei2005@yahoo.com.cn

到三口烧瓶中,在 15 min 内将混于 10 mL 冰醋酸的 0.2~0.8 mL 催化剂滴入上述三口烧瓶中,在常温下放置 0.5 h 后,在一定的温度下反应;反应结束后,用去离子水沉淀,真空抽滤,并用去离子水洗去残留液,至中性,50℃烘干至恒重。

1.3 取代度(DS)的测定

分别精确称取 0.5 g 的 KGM 醋酸酯于 250 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 75% 乙醇溶液后,放于 50℃ 水浴中搅拌 0.5 h,再加入 40 mL $c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$ 的氢氧化钠标准溶液,摇匀,放在电磁搅拌器上于 30℃ 皂化 5 h。滴加 3 滴酚酞试剂,用 $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$ 的盐酸标准溶液滴定至红色刚刚消失即为终点,记录体积为 V_1 ;用精制 KGM 做空白实验,记录体积为 V_2 。取代度计算公式如下:

$$\omega\% = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.043}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, V_1 、 V_2 分别为 KGM 醋酸酯和 KGM 滴定时所用 HCl 的体积(mL); c 为 HCl 的浓度(mol/L); m 为 KGM 醋酸酯的质量(g)。

$$\text{DS} = \frac{162 \times \omega}{4300 - (43 - 1) \times \omega} \quad (2)$$

式中,43 为乙酰基的相对分子质量;162 为 KGM 每一个残基单元的相对分子质量;1 为 H 原子的相对原子质量^[12]。

2 结果与讨论

2.1 KGM 的酯化反应

KGM 的结构示意图和 KGM 与乙酸酐的酯化反应示意图如图 1 所示。

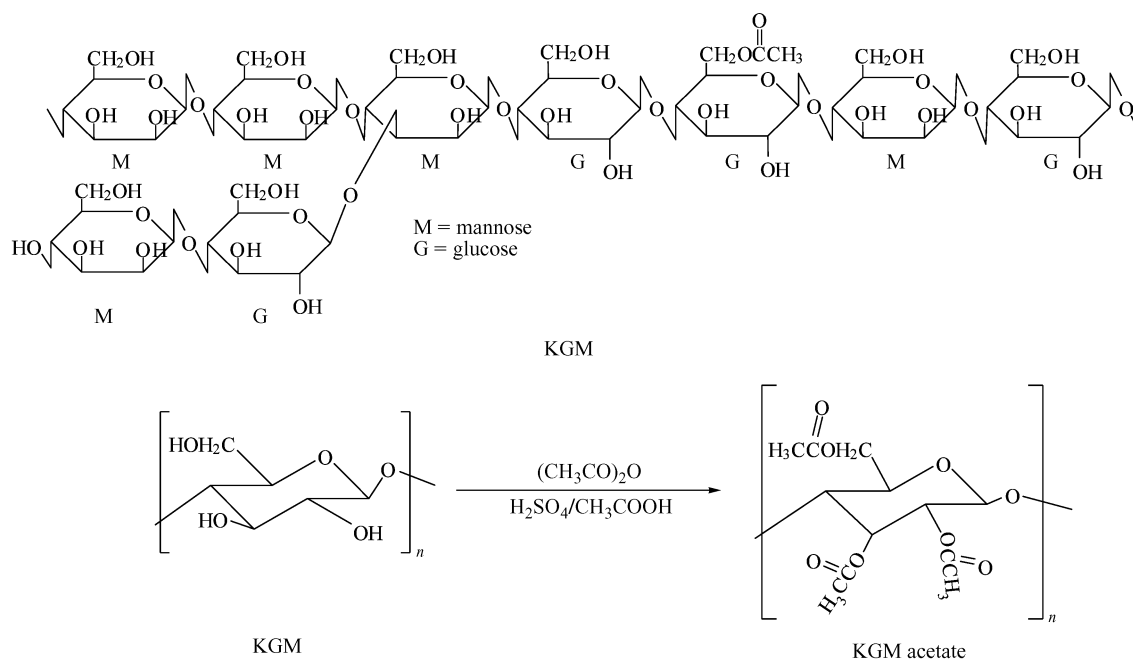


Fig. 1 Chemical structure of KGM and acetylation of KGM with acetic anhydride

本文是以浓硫酸为催化剂,以冰乙酸为溶剂,用乙酸酐对 KGM 进行了酯化反应改性。此反应会放出大量的热,并且是在酸性溶液中进行,因此 KGM 容易发生降解。

2.2 反应条件对 KGM 醋酸酯取代度的影响

2.2.1 乙醇浓度 在反应时间为 2.5 h、反应温度 75℃、催化剂浓度为 0.10 mol/L、KGM 与乙酸酐量比为 5:40 (g/mL) 的条件下,不同乙醇:水量比对反应取代度的影响如图 2 所示。可以看出,随着乙醇:水量比的减小(水量增加),取代度增

大,当乙醇:水量比为 5:5 时,取代度达到最大,为 2.75,乙醇:水量比再减小,取代度反而下降了。未经溶胀预处理的 KGM,分子间及分子内具有很强的氢键作用,使乙酸酐不能渗透到 KGM 分子内部与羟基接触,从而不易发生酯化反应。因此,反应前需对 KGM 进行适度溶胀处理。KGM 易溶于水但不溶于乙醇,将 KGM 在乙醇溶液中适度溶胀,适度破坏 KGM 分子间及分子内的氢键,使乙酸酐能够渗透到 KGM 分子内部,才能与其羟基发生取代反应。因此,随着 KGM 中含水量增加,

取代度增大.但是,含水量过多,水与乙酸酐反应,使乙酸酐的量减少,从而导致 KGM 醋酸酯的取代度降低.

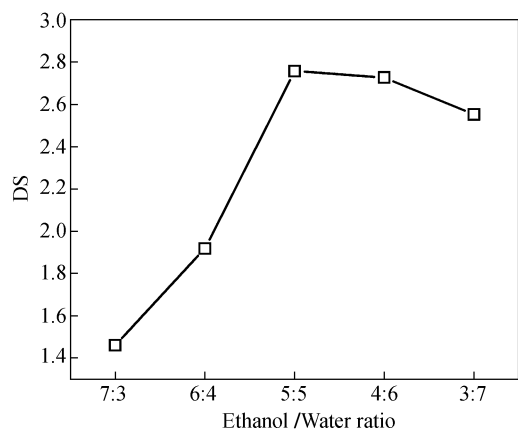


Fig. 2 Influence of ratio of ethanol/water solution on degree of substitution

2.2.2 反应时间 在乙醇:水量比为5:5、反应温度 75℃、催化剂浓度为 0.10 mol/L、KGM 与乙酸酐量比为 5:40 (g/mL) 的条件下,不同反应时间对取代度的影响如图 3 所示.由图可知,取代度随反应时间的增加而增加,当反应 1.5 h 后,反应的取代度不再增加.延长反应时间,可使酯化反应更充分,从而取代度提高,当反应充分后取代度不再增加.

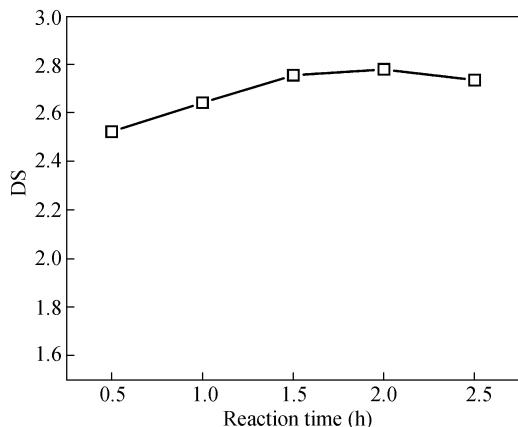


Fig. 3 Influence of reaction time on degree of substitution

2.2.3 反应温度 在乙醇:水量比为5:5、反应时间为 2 h、催化剂浓度为 0.10 mol/L、KGM 与乙酸酐量比为 5:40 (g/mL) 的条件下,不同的反应温度对取代度的影响如图 4 所示,可知随着反应温度的升高,取代度增加,在 75℃ 时达到最大 2.77,但是当反应温度继续升高,取代度反而降低了.这是因为随着反应温度的升高,反应速率增

加,取代度增大,但 KGM 的酯化反应是一可逆的放热反应,温度升高,对酯化反应的正反应不利,当反应达平衡后,其取代度反而降低.

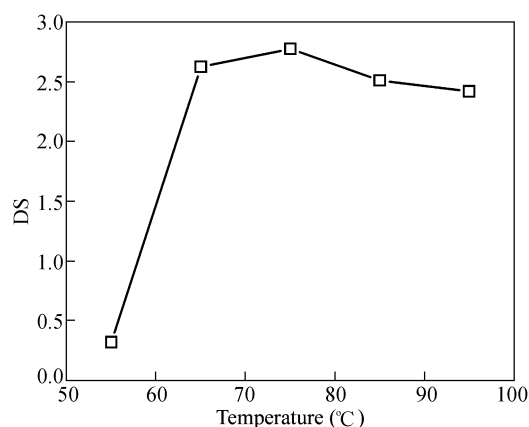


Fig. 4 Influence of reaction temperature on degree of substitution

2.2.4 催化剂浓度 在乙醇:水量比为5:5、反应时间为 2 h、反应温度 75℃、KGM 与乙酸酐量比为 5:40 (g/mL) 的条件下,不同浓度的催化剂对取代度影响如图 5 所示.

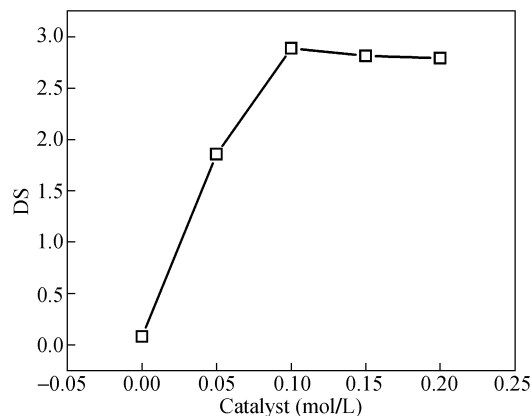


Fig. 5 Influence of concentration of catalyst on degree of substitution

从图可知,在其它反应条件不变的情况下,随着催化剂浓硫酸浓度的增加,取代度明显的增加,催化剂浓硫酸的浓度为 0.10 mol/L 时,其取代度最大 2.89.但是继续增加催化剂浓硫酸的浓度,其取代度反而下降了,可能是因为 KGM 与乙酸酐的酯化反应是一放热过程,放热程度与浓硫酸的量成正比,浓硫酸的增加,放热程度加剧,体系温度增加,取代度降低.

2.2.5 KGM 与乙酸酐量比 在乙醇:水量比为 5:5、反应时间为 2 h、反应温度 75℃、催化剂浓度为

0.10 mol/L 的条件下,KGM 与乙酸酐的量比对取代度的影响如图 6 所示.从图中可知,当 KGM 与乙酸酐的量比为 5:40 (g/mL) 时取代度为 2.93,随 KGM 与乙酸酐量比的增加取代度下降,当 KGM 与乙酸酐的量比为 9:40 (g/mL) 时,不能制备出 KGM 醋酸酯,这是因为随着 KGM 与乙酸酐量比的增加,溶胀后的 KGM 带入反应体系中水量也在增加,乙酸酐与水发生反应,乙酸酐的量明显降低了,从而使 KGM 醋酸酯的取代度降低,以至于乙酸酐被水全部反应掉,不能制备出 KGM 醋酸酯.

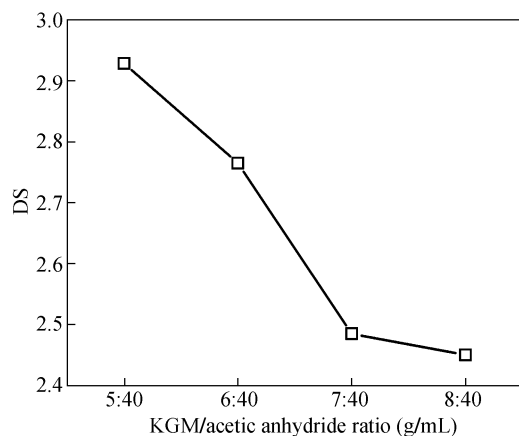


Fig. 6 Influence of ratio of KGM/acetic anhydride on degree of substitution

综上所述,本研究制备出了取代度高达 2.75~2.93 的高取代度 KGM 醋酸酯,其最佳反应条件是乙醇:水量比 5:5,反应温度 75℃,反应时间 2 h,催化剂浓硫酸的浓度 0.1 mol/L, KGM 与乙酸酐量比 5:40 (g/mL).

2.3 FTIR 分析与分子量的测定

为了研究高取代度 KGM 醋酸酯的性能,采用现代测试技术对 KGM 和高取代度 (DS = 2.75) 的 KGM 醋酸酯结构特性进行了一系列表征.图 7 是 KGM 和 KGM 醋酸酯的红外光谱图.可以看出,与 KGM 相比,KGM 醋酸酯的图谱中,在 1751 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强,此峰为羰基 (C=O) 的特征吸收峰,且 KGM 醋酸酯在 1047 和 1235 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动吸收峰也明显增强;在 1371 cm^{-1} 处的 CH_3 基的对称变形振动特征峰也明显的增强,这些都说明发生了酯化反应,制备了 KGM 醋酸酯.

测得 KGM 的 M_w 分子量为 87×10^4 , KGM 醋酸酯的 M_w 分子量为 1.6×10^4 .可知改性后 KGM 醋酸酯的分子量明显低于 KGM,虽然改性前后,

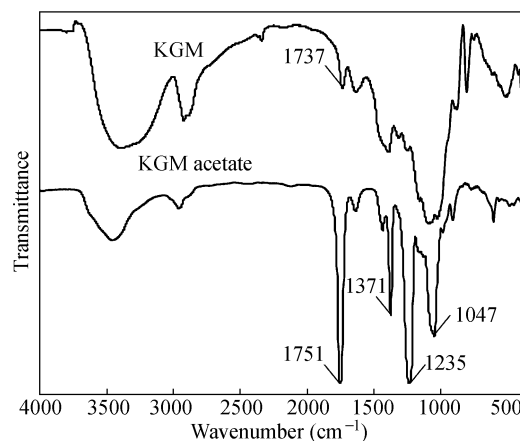


Fig. 7 FTIR spectra of KGM and KGM acetate

分子量采用不同溶剂和标准样品进行测试,但是溶剂和标准样品的差别不会导致改性前后分子量测得结果如此大的差别.因此,KGM 在酯化反应的过程中发生了降解.

2.4 XRD 分析

XRD 常运用聚合物的聚集态结构研究.图 8 是 KGM 醋酸酯和 KGM 的 X 射线衍射图.由图 8 可知,KGM 在 $2\theta = 20.5^\circ$ 出现一个较强的弥散峰,并且在 $2\theta = 11.6^\circ, 36.7^\circ$ 出现了较弱的弥散峰^[13],说明 KGM 为非晶态结构;KGM 醋酸酯在 $2\theta = 9.7^\circ, 21.6^\circ$ 出现了 2 个较强的弥散峰,这表明 KGM 醋酸酯也为非晶态结构.但与 KGM 相比, KGM 醋酸酯引入了大量的乙酰基后,在 $2\theta = 9.7^\circ$ 的弥散峰明显增强,峰位向低衍射角偏移,这表明 KGM 醋酸酯与 KGM 的聚集态结构不同.

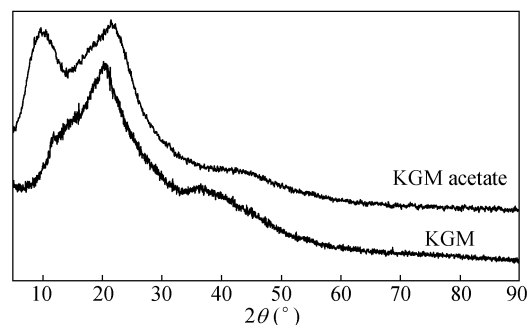


Fig. 8 XRD curves of KGM and KGM acetate

2.5 SEM 分析

图 9 是 KGM 醋酸酯和 KGM 的扫描电镜照片.从图中可以看出,KGM 和 KGM 醋酸酯的表观形貌有着巨大的差异,KGM 为表面光滑且较致密的不规整颗粒状,而 KGM 醋酸酯大部分为松散絮状物,其中出现极少量的球形颗粒,可能是由

于改性后的 KGM 醋酸酯的聚集状态改变,用水将 KGM 醋酸酯从冰醋酸中沉淀出来时,大部分

KGM 醋酸酯迅速沉淀为絮状物,少部分由于搅拌,形成球形颗粒.

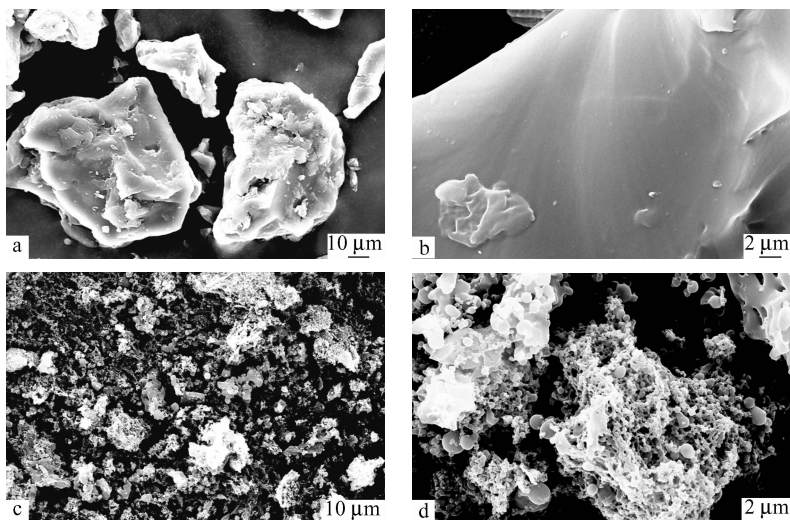


Fig. 9 SEM photographs of KGM (a,b) and KGM acetate (c,d)

2.6 TGA 分析

热重分析法(TGA)已广泛地应用于各种材料热稳定性的评价,是评价材料热性能的主要方法之一.图10为KGM和KGM醋酸酯的TGA曲线.由图可知,KGM的热失重第一阶段在125℃左右达到平衡,失重率为4%左右,这部分是KGM中水分的丢失所致,第二阶段为KGM热分解,失重率为63%左右,KGM的分解温度约为261.10℃;而KGM醋酸酯的热分解有两个阶段,失重率分别为15%和68%左右,KGM醋酸酯的分解温度约为204.56℃.与KGM相比,KGM醋酸酯的分解温度降低了56.54℃,KGM醋酸酯的热稳定下降.

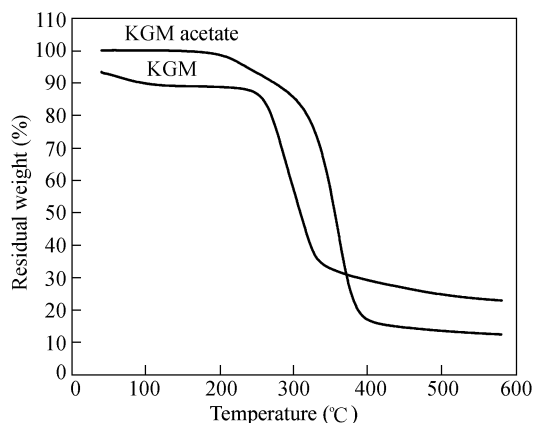


Fig. 10 TGA curves of KGM and KGM acetate
The heating rate was 10 K/min.

2.7 DSC 分析

玻璃化转变温度是非晶态聚合物(包括部分结晶高聚物中的非晶相)的玻璃态与高弹态之间转变温度,是非晶态聚合物链段自由运动的最低温度.如果非晶态聚合物的玻璃化转变温度高于其分解温度,即在分解温度前,没有出现玻璃化转变,聚合物不能加热塑化,不具有热塑性.图11是KGM和KGM醋酸酯的DSC曲线.从图11中可以看出,在分解温度前,KGM没有出现玻璃化转变,而KGM醋酸酯出现了一个明显的玻璃化转变,其玻璃化转变温度为128.49℃.这主要是由于KGM醋酸酯的羟基大量减少,分子间及分子内的氢键作用明显减弱,从而出现了明显的玻璃化转变,使KGM醋酸酯具有较好的热塑性.

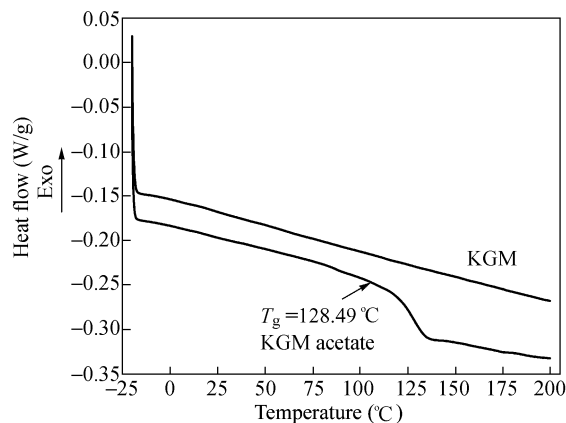


Fig. 11 DSC thermograms of KGM and KGM acetate
The second heating process is presented; The Heating rate was 10 K/min; Arrows indicate glass transition points.

2.8 流变学特性

聚合物在模压、注塑、挤塑等成型过程中,其熔体的流变性是合理选择工艺设备和制定工艺条件的基础.高聚物的熔体的流变特性包括聚合物的黏弹性、聚合物熔体的非牛顿性等.KGM 不具有热塑性,加热时焦糊分解,不能形成熔体,无法热塑加工成型,无法采用旋转流变仪对其熔体进行流变性进行研究.因此,本研究只将具有热塑性的 KGM 醋酸酯(按前述的最佳反应条件制备 $DS = 2.83$)注塑成一定形状样品,并对其熔体进行了流变学特性的分析.

2.8.1 线性黏弹区的确定 采用动态法测定流变特性,首先必须确定线性黏弹区.线性黏弹区是指复合模量 G^* ($G^* = G' + iG''$) 不随振荡应力或应变发生变化的区域.由图 12 可知,当振荡应力大于 15 Pa 时,KGM 醋酸酯熔体的复合模量 G^* 恒定,表明 KGM 醋酸酯的线性黏弹区范围是振荡应力大于 15 Pa.因此,本研究在线性黏弹区范围选择固定振荡应力为 30 Pa 来测定 KGM 醋酸酯的流变特性.

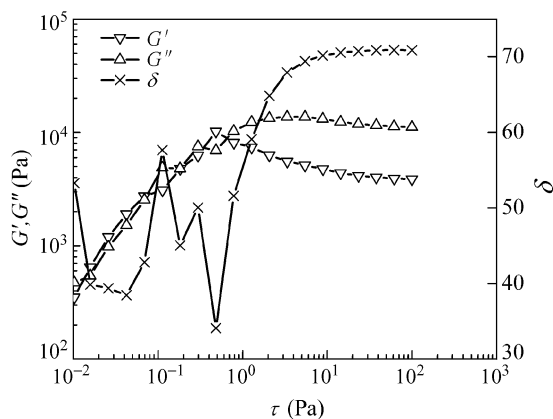


Fig. 12 Loss angle δ , storage modulus G' , and loss modulus G'' as a function of stress for a KGM acetate melt at 170°C ($\omega = 1$ rad/s)

2.8.2 频率对动态流变行为的影响 图 13 是 KGM 醋酸酯熔体的频率扫描图谱.从图中可以看出,在测试的振荡频率范围内,储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随着振荡频率的增加而增加,这是因为频率增加,KGM 醋酸酯的链段来不及运动,熔体的应变减小,从而使储能模量 G' 和损耗模量 G'' 增加;剪切黏度 η 随振荡频率的增加而减小,表现为剪切变稀的特性,这是因为在动态流变试验中,频率正比于切变速率,频率增加,切变速率增加,KGM 醋酸酯的分子链沿流动方向伸展取向,分子

链间的缠结解开,分子间的相对迁移变的更加容易,所以剪切黏度 η 下降.

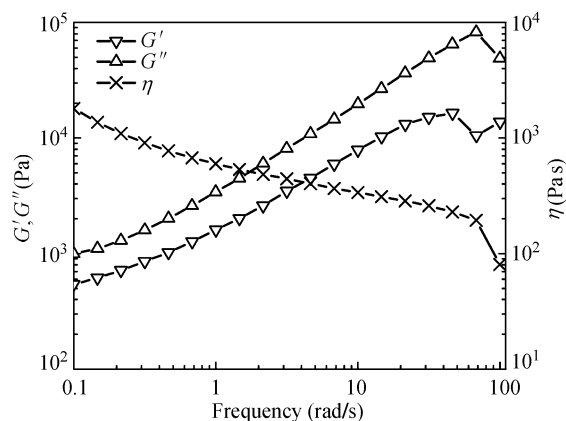


Fig. 13 Shear viscosity η , storage modulus G' , and loss modulus G'' as a function of frequency for a KGM acetate melt at 170°C

2.8.3 温度对动态流变行为的影响 图 14 是 KGM 醋酸酯熔体的温度扫描图谱.从图中可以看出,剪切黏度 η 随着温度的升高而下降,这是由于温度的升高使得分子链活动性增加所致;温度升高 50°C,剪切黏度 η 下降了 4 个数量级,即剪切黏度 η 对温度变化非常敏感,因此,可通过温度的改变来调节 KGM 醋酸酯的加工流动性,便于用传统的热塑加工方法加工 KGM 醋酸酯成为各种形状的材料.图 14 显示,剪切储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随温度升高迅速下降,这是由于温度升高,松弛时间缩短,形变增大所致.

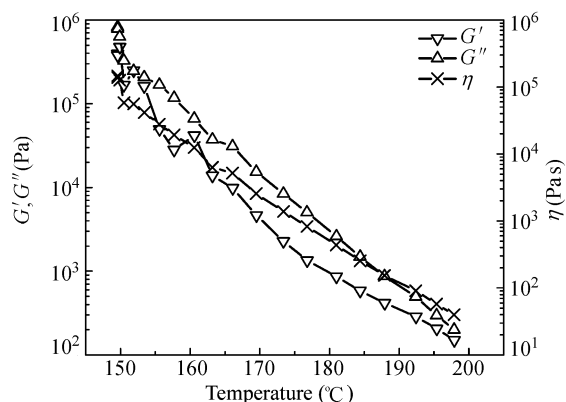


Fig. 14 Shear viscosity η , storage modulus G' , and loss modulus G'' as a function of temperature for a KGM acetate melt at 1 rad/s

2.8.4 蠕变与回复 蠕变是指在一定的温度和低于该材料断裂强度的恒定应力作用下,材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象.图 15 是

KGM 醋酸酯的蠕变与回复曲线. 从图中的蠕变与回复分析可知, KGM 醋酸酯是典型的黏弹性材料, 其弹性比率占 21.27%, 是以黏性为主的流体; KGM 醋酸酯的柔量 Je_0 为 0.006475 1/Pa, 蠕变柔量小, 且其松弛时间 λ_0 为 36.92 s, 应力松弛的速度快, KGM 醋酸酯内的残余应力小, 这些表明 KGM 醋酸酯热塑加工制件的尺寸稳定性好.

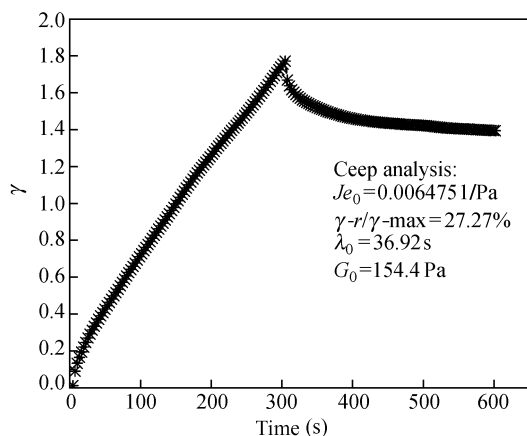


Fig. 15 Creep recovery curves of KGM acetate at 170°C ($\omega = 1$ rad/s)

3 结论

本研究制备出了 KGM 醋酸酯, 取代度高达 2.75 ~ 2.93, 其最佳反应条件是乙醇: 水量比 5: 5, 反应温度 75°C, 反应时间 2 h, 催化剂浓硫酸的浓度 0.1 mol/L, KGM 与乙酸酐的量比 5: 40 (g/mL), 高取代度 KGM 醋酸酯的分子量与 KGM 相比明显降低. 高取代度的 KGM 醋酸酯为非晶态结构, 其表观形貌大部分为疏松絮状. 分解温度为 204.56°C, 玻璃化转变温度为 128.49°C. 熔体的剪切黏度 η 对温度变化非常敏感, 可通过温度的改变来调节 KGM 醋酸酯的加工流动性. 高取代度的 KGM 醋酸酯是典型的黏弹性材料, 其弹性比率占 21.27%, 其制件尺寸稳定性好. 因此, 高取代度的醋酸酯具有较好的热塑性, 可用传统热塑加工方法, 进行规模化加工和生产. 以此为原料有望制备出具有应用潜力的 KGM 降解塑料.

REFERENCES

- Pang Jie (庞杰), Lin Qiong (林琼), Zhang Fusheng (张甫生), Tian Shiping (田世平), Sun Yuanming (孙远明). Chin J Struct Chem (结构化学), 2003, 22(6): 633 ~ 642
- Nishinari K. Devel Food Sci, 2000, 41: 309 ~ 330
- Vipul D, Mihir S, Stephen P M, Jo A R, David L K. Polymer, 1998, 39: 1139 ~ 1148
- Scott H R. Modification of wood fiber with thermoplastics by reactive steam-explosion processing. Doctoral Dissertation of Virginia Polytechnic Institute & State University, 2004
- Yu L, Katherine D, Li L. Prog Polym Sci, 2006, 31: 576 ~ 602
- Matsuda H. Wood Sci Technol, 1985, 21: 75 ~ 88
- Lu Y, Zhang L. Polymer, 2002, 43: 3979 ~ 3986
- Lu Y, Zhang L, Xiao P. Polym Degrad Stabil, 2004, 86: 51 ~ 57
- Luo, X, Liu F, Zhang Z, Lin X. Mater Sci Forum, 2009, 620-622: 133 ~ 136
- Xu C, Luo X, Lin X, Zhuo X, Liang L. Polymer, 2009, 50: 3698 ~ 3705
- Wu Q, Lin X, Luo X, Chen Y. Mater Sci Forum, 2009, 620-622: 197 ~ 200
- Chen Z, Zong M, Li G. Process Biochem, 2006, 41: 1514 ~ 1520
- Lu J, Wang X, Xiao C. Carbohydr Polym, 2008, 73: 427 ~ 437

SYNTHESIS OF KONJAC GLUCOMANNAN ACETATE WITH HIGH DEGREE OF SUBSTITUTION AND OF ITS RHEOLOGICAL AND THERMOPLASTIC PROPERTIES

LIN Xiaoyan, WU Qiang, LUO Xuegang, ZHANG Shun, LUO Xiaoqing

(*School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010*)

Abstract Konjac glucomannan acetate with high degree of substitution (KGM acetate) was synthesized by reaction of konjac glucomannan (KGM) and acetic anhydride catalyzed with concentrated sulphuric acid. The influences of the reaction conditions on the degree of substitution (DS) were investigated, and the optimum ratio of ethanol/water, reaction time, reaction temperature, concentration of catalyst and ratio of KGM/acetic anhydride were 5:5, 2 h, 75°C, 0.1 mol/L and 5:40 (g/mL), respectively, under which the DS of product was as high as 2.93, and the molecular weight of KGM acetate was significantly lower than that of KGM. KGM and KGM acetate were characterized by means of FTIR, XRD, SEM, TGA, DSC and rotary rheometer. The results showed that the carbonyl ($C=O$) characteristic absorption peak of KGM acetate was much higher than that of KGM. Most of the apparent morphology of KGM acetate was loose flocculent. KGM and its acetate both were amorphous structure. The thermal stability of KGM acetate was lower than that of KGM, and the decomposition temperature of KGM and KGM acetate was 261.1°C and 204.6°C, respectively. Before undergoing thermal decomposition, KGM acetate showed a glass transition temperature (T_g) at about 128.49°C, but KGM did not. The shear viscosity was very sensitive to temperature, so that the processing flowability of KGM acetate can be regulated easily by changing temperature.

Keywords KGM, KGM acetate, Thermoplastic, Rheological property