

熱向性共聚酯熱熔膠之性質研究

蔡宏斌 李大剛

國立宜蘭技術學院化學工程科

摘要

本研究計畫將 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯(dimethyl-4,4'-bibenzoate), 己二酸與烷撐二醇(alkylene glycol)(1,5-戊二醇及 1,6-己二醇)以熔融聚縮合法製得共聚酯。所得共聚酯以固有黏度, IR, NMR, DSC, 偏光顯微鏡及 X-射線繞分析研究其性質。由 DSC 分析可得知共聚酯的玻璃轉變溫度(T_g)及熔點(T_m)。共聚酯中的己二酸酯單位的含量提高時, T_g 隨著降低。共聚合效應則明顯降低了共聚酯的 T_m 及結晶度。由 DSC, 偏光顯微鏡及 X-射線繞分析結果顯示 $x=0.1-0.4$ 的 BBAA-6(x) 共聚酯及 $x=0.1-0.2$ 的 BBAA-5(x) 共聚酯顯現單向性距列液晶相。 x 增高時, $D H_a$ 顯著降低, 表示距列排列規則性降低。

關鍵詞：共聚酯, 熱熔膠, 熔融聚縮合, 液晶性質。

The Investigation of the Properties of Thermotropic Copolyester Hot Melt Adhesives

Hong-Bing Tsai and Da-Kong Lee

Department of Chemical Engineering

National Ilan Institute of Technology

Abstract

Two series of copolyesters have been prepared by melt polycondensation of dimethyl-4,4'-bibenzoate, adipic acid, and an alkylene glycol(1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol). The copolyesters have been investigated by inherent viscosity, IR, NMR, DSC, polarized microscopy, and X-ray diffraction, and their mechanical properties have been measured. The polymer composition of the copolyesters can be seen from NMR spectra. It can be seen the T_g (glass transition temperature) and T_m (melting point) of the copolyesters from the DSC data. When the content of the flexible adipate unit increases, T_g of copolyesters decreases significantly. Copolymerization effect decreases the crystallinity and T_m of the copolyesters. It can be seen from the DSC, polarized microscopy and X-ray diffraction data that BBAA-6(x) copolyesters with $x=0.1-0.4$ and BBAA-5(x) copolyesters with $x=0.1-0.2$ exhibit a monotropic smectic phase. As x increases, $D H_a$ decreases indicating the smectic order decreases.

Key Words: Copolyesters; hot melt adhesives; melt polycondensation; liquid crystallinity.

一、前言

熱熔膠(hot melt adhesives)為一種熱塑性材料。加熱到熔點以上時熱熔膠會變成流體，接著後冷卻至室溫，熱熔膠便固化而完成接著。可應用於熱熔膠的典型聚合體有乙烯和醋酸乙烯的共聚合體(EVA)，乙烯丙烯共聚合體，乙烯和丙烯酸(酯)的共聚合體，聚醋酸乙烯及其共聚合體，苯乙烯與二烯的段式共聚合體(SBS, SIS, SEBS)，丁基橡膠，聚氨基甲酸酯(PU)，聚醯胺，聚酯及聚醯胺等[1]。

有許多共聚酯可作為熱熔膠。典型的例子[2-10]如對苯二甲酸，己二酸與乙二醇或丁二醇的共聚酯，對苯二甲酸，間苯二甲酸與乙二醇或丁二醇的共聚酯，對苯二甲酸，間苯二甲酸，己二酸與丁二醇的共聚酯，聚苯二甲酸丁二酯(PBT)與聚己內酮的共聚酯等。由於有許多的單體及組成的多元化，以共聚酯設計熱熔膠相當具有彈性。選用不同單體及改變組成可調整共聚酯的特性如 T_g (玻璃轉變溫度)， T_m (熔點)及結晶度。而這些特性可用來調節熱熔膠的功能。較低的 T_g 可提供柔曲性，因而使熱熔膠具有較佳的低溫特性。較高的 T_m 可提供較佳的耐熱性。提高結晶度可增進耐熱性，但可能使熱熔膠的黏著性較差。一般的共聚酯熱熔膠如對苯二甲酸，己二酸與乙二醇的共聚酯係由一剛性二酸單體，如對苯二甲酸提供結晶性(如 T_m ，結晶度)，而由一柔曲性單體如己二酸提供柔曲性(如較低的 T_g)。以對苯二甲酸，己二酸與乙二醇的共聚酯為例，提高對苯二甲酸含量可提高 T_m ，增加己二酸含量可降低 T_g 。

在工業用途或特殊用途上常會要求熱熔膠有較高的耐熱性。傳統以對苯二甲酸為主的共聚酯熱熔膠的耐熱性並非很好，典型的組成僅能承受到約 120°C 的溫度。欲提高其耐熱性，有必要從基本化學結構上加以設計改進。使用一剛性更高的芳香族二酸單體將有助於提高共聚酯熱熔膠的耐熱性。

較對苯二甲酸更為剛硬的芳香族二酸有許多種[11]。結構上顯示 4,4'-聯苯二甲酸有很高的剛硬性。另外，4,4'-聯苯二甲酸與一些脂族二醇(alkylene glycols)所形成的均聚酯可顯現液晶性質[12-15]。具有液晶性質將使共聚酯的性質更為有趣。我們亦曾使用 4,4'-聯苯二甲酸來合成段式共聚醯酯[16-18]。本研究由 1,5-戊二醇及 1,6-己二醇與 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯及己二酸以熔融聚縮合法製得兩系列完整組成的共聚酯：聚(4,4'-聯苯二甲酸-共-己二酸戊二酯)及聚(4,4'-聯苯二甲酸-共-己二酸己二酯)。

所得共聚酯的化學結構以 IR 及 NMR 分析研究之。共聚酯的熱轉變及結晶性質以 DSC 及 X-射線繞射儀測定之。

二、實驗

利用 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，己二酸與烷撐二醇(1,5-戊二醇或 1,6-己二醇)進行熔融聚縮合。以 1,5-戊二醇為例，熔融聚縮合的反應步驟如下：

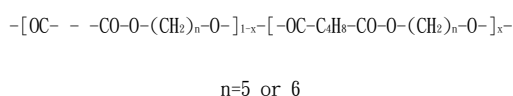
將 0.7 莫耳 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯, 0.3 莫耳己二酸, 1.4 莫耳 1,5-戊二醇及 0.2 克的觸媒 (eg. 四丁基鈦酸酯) 置入一升的反應器中。通氮氣下, 將反應物加熱至約 200-220°C, 並以 50rpm 的攪拌速率加以攪拌。在此反應溫度下, 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯與 1,5-戊二醇會進行酯交換, 並生成副產物甲醇。而己二酸與 1,5-戊二醇進行酯化反應, 生成副產物水。甲醇及水經由冷凝管而蒸出。待大部份甲醇及水皆蒸出後, 再將反應溫度調至 240-260°C, 並抽低真空。抽低真空時, 過量的 1,5-戊二醇會被抽出。待大部份 1,5-戊二醇被蒸出後, 再抽高真空, 持續一段時間完成聚合。將熔融產物洩入冷水中, 烘乾後可得共聚酯。其他共聚酯亦可以如此的方式合成出。

所得共聚酯以 Perkin Elmer 1600 FTIR 測其 IR 光譜, 以 Bruker AM 400 NMR 測定其 NMR 光譜。利用示差掃描熱卡計(DSC)(Perkin Elmer DSC7)測定共聚酯的熱性質。由 DSC 升溫曲線可得各種熱轉換(thermal transitions)如 T_g 及 T_m 等。以偏光顯微鏡及 X-射線繞射儀分析研究共聚酯的結晶性質及液晶性質。

三、結果與討論

1. 合成

在合成共聚酯時的反應物組成莫耳比(4,4'-聯苯二甲酸二甲酯(BB):己二酸(AA):烷撐二醇;BB:AA:烷撐二醇)如表 1 所示。在合成共聚酯時, 烷撐二醇對二酸單體(4,4'-聯苯二甲酸二甲酯及己二酸)的莫耳比設定為 1.4:1.0。首先, 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯與過量的烷撐二醇在 170 至 220°C 下進行酯交換反應, 形成副產物甲醇, 而己二酸與過量的烷撐二醇進行酯化反應, 生成副產物水, 並形成預聚合體。所產生的副產物甲醇及水便被蒸出。待大部份甲醇及水被蒸出後, 於 220°C 下逐漸抽真空, 此時預聚合體會進行酯交換反應, 而過量的烷撐二醇會被蒸出。當大部份烷撐二醇被蒸出後, 將反應溫度提高至約 250-290°C, 並抽高真空進行聚合反應。待攪拌器的扭矩升高, 表示分子量已提高。所得共聚酯的固有粘度亦列於表 1 中。其結構為:



所得共聚酯以 BBAA-n(x) 表示之, 其中 n 為烷撐二醇的碳數目, x 為二酸單體中二體酸的莫耳分率。

2. 光譜分析及結構分析

4,4'-聯苯二甲酸二甲酯的特性吸收峰位於 2926 cm^{-1} ; 2855 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1720 cm^{-1} (C=O 伸縮)及 1610 cm^{-1} ; 1560 cm^{-1} (芳香環峰)。己二酸在 2500 cm^{-1} 至 3300 cm^{-1} 有一非常寬廣的 COO-H 吸收峰, 而在 1700 cm^{-1} 有尖銳 C=O 吸收峰。1,6-己二醇及 1,5-戊二醇在約 3340 cm^{-1} 有一寬廣的 O-H 吸收峰。

共聚酯皆有類似的 IR 光譜圖, 典型的 IR 光譜圖, BBAA-6(0.3), 如圖 1 所示。共聚酯的特性吸收峰有 3066 cm^{-1} ; 2926 cm^{-1} ; 2855 cm^{-1} (芳香族及脂肪族 C-H

伸縮), 1708 cm^{-1} (C=O 伸縮), 及 1608 cm^{-1} ; 1559 cm^{-1} (芳香環峰). 由 IR 光譜圖比較可看出原有的烷撐二醇的 O-H 吸收峰及二體酸的 COO-H 吸收峰在聚合之後消失. 此表示原料之間的酯化反應及酯交換反應應已完成. 對於兩系列共聚酯而言, 當 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯含量增高(或 x 減少)時, 在 1608 cm^{-1} 的芳香吸收峰吸收度對在 1708 cm^{-1} (C=O 吸收峰)的吸收度的比值隨著增高. 因此 IR 光譜可定性的指出共聚酯的組成.

由 IR 光譜不易定量地得知共聚酯的組成. 然而, 由 NMR 光譜可測定出共聚酯的組成. 典型的 NMR 光譜, BBAA-6(0.3)如圖 2 所示. 各共振峰所相應的氫核亦指示在圖中. 由 NMR 光譜圖比較可看出原有的 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯的-CO-CCH₃ 共振峰及烷撐二醇的-CH₂-OH 共振峰聚合之後消失. 此表示原料之間的酯化反應及酯交換反應應已完成. 由共聚酯的 NMR 光譜的 (H1/2):H4:(H2+H3)的共振峰面積比可決定出共聚酯的組成. 共聚酯的聚合體組成莫耳比, BB:AA:烷撐二醇列於表 1 中. 以 BBAA-6(0.3)為例, BB:AA:1,6-己二醇的添加莫耳比為 0.7:0.3:1.4. 由 NMR 所測出的聚合體組成莫耳比為 BB:AA:1,6-己二醇=0.73:0.24:1.00. 在聚合體中 1,6-己二醇對二酸(含 BB 及 AA)的莫耳比約為 1:1, 而 1,6-己二醇對二酸的添加莫耳比為 1.4:1.0. 很明顯的, 在合成之後, 大部份過量的 1,6-己二醇皆已被抽出來.

表 1 共聚酯的添加組成莫耳比(BB:AA:烷撐二醇), NMR 所測得聚合體組成莫耳比及固有粘度.

試樣	烷撐二醇	添加莫耳比	聚合體莫耳比	固有粘度(dL/g)
BBAA-6(0.1)	1,6-己二醇	0.9:0.1:1.4	0.88:0.09:1.00	1.11
BBAA-6(0.2)	1,6-己二醇	0.8:0.2:1.4	0.81:0.17:1.00	1.19
BBAA-6(0.3)	1,6-己二醇	0.7:0.3:1.4	0.73:0.24:1.00	0.71
BBAA-6(0.4)	1,6-己二醇	0.6:0.4:1.4	0.66:0.33:1.00	1.25
BBAA-6(0.5)	1,6-己二醇	0.5:0.5:1.4	0.58:0.42:1.00	1.13
BBAA-6(0.6)	1,6-己二醇	0.4:0.6:1.4	0.48:0.51:1.00	1.22
BBAA-6(0.8)	1,6-己二醇	0.2:0.8:1.4	0.22:0.77:1.00	0.71
BBAA-6(1.0)	1,6-己二醇	0.0:1.0:1.4	0.00:0.99:1.00	0.69
BBAA-5(0.1)	1,5-戊二醇	0.9:0.1:1.4	0.88:0.09:1.00	0.78
BBAA-5(0.2)	1,5-戊二醇	0.8:0.2:1.4	0.81:0.17:1.00	0.83
BBAA-5(0.3)	1,5-戊二醇	0.7:0.3:1.4	0.73:0.24:1.00	0.61
BBAA-5(0.4)	1,5-戊二醇	0.6:0.4:1.4	0.66:0.33:1.00	1.03
BBAA-5(0.5)	1,5-戊二醇	0.5:0.5:1.4	0.58:0.42:1.00	0.56
BBAA-5(0.6)	1,5-戊二醇	0.4:0.6:1.4	0.48:0.51:1.00	0.65
BBAA-5(0.8)	1,5-戊二醇	0.2:0.8:1.4	0.22:0.77:1.00	0.61
BBAA-5(1.0)	1,5-戊二醇	0.0:1.0:1.4	0.00:0.99:1.00	1.02

圖 1 BBAA-6(0.3)的 IR 光譜圖.

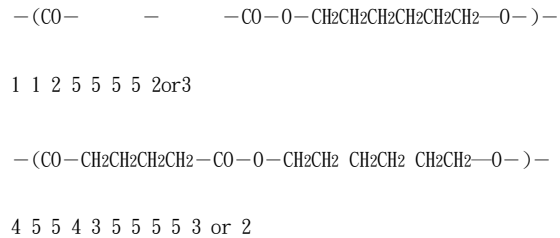


圖 2 BBAA-6(0.3)的 NMR 光譜圖.

3. 性質

共聚酯的典型 DSC 升溫曲線分別如圖 3 所示. 由圖 3 可看出組成對共聚酯的熱性質有很大影響. 大部份共聚酯有一階梯轉折(step inflection), 其轉折中點定為玻璃轉變溫度 T_g . 有些共聚酯, BBAA-5(0.6)及 BBAA-5(0.8), 的 DSC 升溫曲線無吸熱峰, 表示其為無定形. 而有些共聚酯的 DSC 升溫曲線有一明顯的吸熱峰, 尖峰溫度定為熔點 T_m . 各共聚酯的 T_g , T_m , 及 $D H_m$ (熔化熱) 列於表 2 中.

圖 3 BBAA-6(x)共聚酯的 DSC 升溫曲線.

表 2 共聚酯的 T_g , T_m 及 $D H_m$.

樣品	T_g (°C)	T_m (°C)	$D H_m$ (J/g)
BBAA-6(0.1)	60	218	55.2
BBAA-6(0.2)	50	203	42.8
BBAA-6(0.3)	19	193	33.7
BBAA-6(0.4)	1	179	25.6

BBAA-6(0.5)	-10	154	19.8
BBAA-6(0.6)	-18	144	15.0
BBAA-6(0.8)	-37	41	24.6
BBAA-6(1.0)	-55	62	80.1
BBAA-5(0.1)	57	172	25.1
BBAA-5(0.2)	45	153	19.7
BBAA-5(0.3)	25	121	17.2
BBAA-5(0.4)	3	101	14.4
BBAA-5(0.5)	-13	80	10.7
BBAA-5(0.6)	-20	---	---
BBAA-5(0.8)	-38	---	---
BBAA-5(1.0)	-50	42	60.2

對於此二系列共聚酯而言，很明顯的， x 提高時，其 T_g 隨著降低，如表 2 所示。由於此類共聚酯為雜亂式共聚體，共聚酯的 T_g 係內所有單位所貢獻。當柔曲性 AA 單位含量提高(x 增高)時，共聚酯的 T_g 隨著降低。

組成對於共聚酯的 T_m 有很大影響，如表 2 所示。對於 BBAA-5(0.6) 及 BBAA-5(0.8)，並無發現 T_m ，顯示其為無定形。而其他的 BB/AA- $n(x)$ 共聚酯則有明顯的 T_m 。對於 BBAA-6(x) 系列共聚酯，在 $x=0.8$ 時有最低的 T_m ，而當 $x<0.8$ 時， T_m 隨著 x 的增加而降低，顯示共聚合的效應。由於聚(4,4'-聯苯二甲酸己二酯)的鏈剛硬性遠高於聚(己二酸己二酯)，使得共聚酯的 T_m 最低值出現於 AA 含量較高之處，e.g. $x=0.8$ 。另外，雖然 BB/AA-6(0.8) 在 BB/AA-6(x) 系列共聚酯中有最低的 T_m ，但其熔化峰仍然相當尖銳。 $x=0.5, 0.6$ 時，共聚酯的熔化峰較為寬廣，如圖 3 所示。對於 BBAA-5(x) 系列共聚酯，在 $x=0.6$ 及 0.8 時無 T_m ，而當 $x<0.6$ 時， T_m 隨著 x 的增加而降低，顯示共聚合的效應。由以上的結果可看出，影響 T_g 的最主要因素為 AA 的含量，而烷撐二醇的種類對 T_g 略有影響；AA 的含量對 T_m 有很大影響，而烷撐二醇的種類對 T_m 亦有明顯的影響。此可作為設計耐高溫共聚酯熱熔膠的參考。

由共聚酯的熔化熱 $D H_m$ 可以比較其相對的結晶度。如表 2 所示，當 $x<0.6$ 時， x 越高，BBAA-6(x) 及 BBAA-5(x) 的 $D H_m$ 越低，此為共聚合所造成的結果。由於更為柔曲且非線性結構的二體酸酯單位的存在使 x 增高時大幅降低結晶度。較接近聚(4,4'-聯苯二甲酸己二酯)(BB6) 及聚(4,4'-聯苯二甲酸戊二酯)(BB5) 均聚合體組成的共聚酯，如 BBAA-6(0.1)，BBAA-6(0.2) 及 BBAA-5(0.1)，則有相當高的 $D H_m$ ，表示具有較高的結晶度。另外， x 相同時，BBAA-6(x) 的 $D H_m$ 較 BBAA-5(x) 為高，顯示奇數-偶數效應。

共聚酯的典型 X-射線繞射譜如圖 4 所示。X-射線繞射譜僅可作定性的描述。 $x<0.6$ 時，BBAA-6(x) 共聚酯有明顯繞射峰，而 BBAA-5(x) 共聚酯的 X-射線繞射譜顯現一寬廣散射峰。

由於一些聚(4,4'-聯苯二甲酸烷撐二酯)可顯現液相[12-15]，預期共聚酯將有可能會形成液晶相。由偏光顯微鏡的觀察，與 DSC 及 X-射線繞射分析顯示

BBAA-6(x)及 BBAA-5(x)系列共聚酯中有些組成分別與具有液晶相的均聚合體 BB6 及 BB5 接近。因此，先分析 BB6 及 BB5 的液晶性質。BB5 的 DSC 升溫曲線有兩個吸熱峰，分別為 177°C (T_I)及 214°C (T_{II})。而其降溫曲線亦有兩個放熱峰，分別位於 191°C (T_a)及 80°C (T_b)。在偏光顯微鏡的觀察下，BB5 可顯現扇狀 (fan-like) 紋理。另外，BB5 的 X-射線繞射譜照片在 $d=1.51$ nm 有一尖銳內環，此 d 間距略小於其重覆單位的完全伸展長度 (1.72 nm)，顯示距列 (smectic) 液晶相的存在的可能性。由 DSC，偏光顯微鏡及 X-射線繞射的結果可看出 BB5 於加熱時在 T_I 與 T_{II} 之間及於冷卻時在 T_a 與 T_b 之間顯現距列液晶相。換言之，BB5 具有雙向性 (enantiotropic) 距列液晶性質。 T_I 為結晶-距列轉變， T_{II} 為距列-等向轉變， T_a 等向-距列轉變，而 T_b 為距列-結晶轉變。BB6 的 DSC 升溫曲線有兩個吸熱峰，分別為 219°C (T_I)及 241°C (T_{II})。其降溫曲線亦有兩個放熱峰，分別位於 222°C (T_a)及 154°C (T_b)。因此 BB6 亦具有雙向性距列液晶相。

圖 4. BBAA-6(x) 共聚酯的 X-射線繞射譜。

從 DSC 升溫曲線並無法分辨出 BBAA-6(x)及 BBAA-5(x)系列共聚酯有否液晶轉變。然而，從 DSC 降溫曲線可分辨出液晶轉變的存在。BBAA-6(x) 共聚酯的 DSC 降溫曲線如圖 5 所示。BB/AA-6(0.1) 的 DSC 降溫曲線顯現兩個明顯的放熱峰。先出現的第一個放熱峰出現於 201°C，以 T_a 表示。第二個放熱峰位於 168°C，以 T_b 表示之。在偏光顯微鏡下於 T_a 及 T_b 可看出明顯的熔融雙折光性。BB/AA-6(0.1) 的 X-射線繞射照片亦顯現一尖銳內環。此 d 間距略小於其重覆單位的完全伸展長度，因此 BB/AA-6(0.1) 可顯現距列液晶相。因此，BB/AA-6(0.1) 的 DSC 升溫曲線的 T_m 相應於結晶-等向液體 (K-I) 轉變，而其 DSC 降溫曲線的 T_a 相應於等向液體-距列 (I-S) 液晶轉變， T_b 則相應於距列液晶-結晶 (S-K) 轉變。BB/AA-6(0.2) 及 BB/AA-6(0.3) 的 DSC 降溫曲線顯現兩個有點重疊的放熱峰。而 BBAA-6(0.4) 的 DSC 降溫曲線具有兩個幾乎重疊的放熱峰。此四 BBAA-6(x) ($x=0.1-0.4$) 共聚酯在加熱時不會形成液晶相，而在冷卻時顯現距列液晶相，表示其顯現單向性距列液晶相。對於 x 為 0.5 及更高的 BB/AA-6(x) 共聚酯，其 DSC 降溫曲線僅有一個放熱峰，以 T_b 表示，表示無液晶相形成。BBAA-5(x) ($x=0.1-0.2$) 共聚酯在加熱時不會形成液晶相，而在冷卻時顯現距列液晶相，表示其顯現單向性距列液晶相。BB/AA-5(0.3) 的 DSC 降溫曲線僅有一個放熱峰，以 T_a 表示，表示無液晶相形成。

圖 5. BBAA-6(x) 的 DSC 降溫曲線。

BBAA-6(x)及BBAA-5(x)系列共聚酯的DSC降溫曲線的 T_a , T_b 及其相應的轉變熱 $D H_a$ 及 $D H_b$ 列於表3中。由表3中可看出, 當 x 增高時, 因共聚合效應使得 T_a 隨著降低。 $D H_a$ 與距列排列規則程度有關, 由表示可看出, x 增高時, $D H_a$ 顯著降低。此表示AA單位的引入因共聚合效應而減低了距列排列規則性。對於BB/AA-6(x)共聚酯, 當 x 高到0.5時, 液晶排列已完全被破壞。對於BB/AA-5(x)共聚酯, 當 x 高到0.3時, 液晶排列已完全被破壞。

表3 共聚酯的 T_a , $D H_a$, T_b 及 $D H_b$.

樣品	T_a (°C)	$D H_a$ (J/g)	T_b (°C)	$D H_b$ (J/g)
BBAA-6(0.1)	201	18.0	168	33.9
BBAA-6(0.2)	176	7.2	159	30.1
BBAA-6(0.3)	159	5.4	145	23.7
BBAA-6(0.4)	138	*	131	28.6
BBAA-6(0.5)	107	19.6	---	---
BBAA-5(0.1)	143	10.5	60	4.6
BBAA-5(0.2)	109	4.3	59	5.8
BBAA-5(0.3)	63	12.0	---	---

四、結論

將4,4'-聯苯二甲酸二甲酯, 己二酸與烷撐二醇(1,5-戊二醇或1,6-己二醇)以熔融聚縮合法製得共聚酯。由NMR光譜分析可得知共聚酯的聚合體組成莫耳比。由DSC分析可得知共聚酯的玻璃轉變溫度(T_g)及熔點(T_m)。共聚酯中的己二酸酯單位的含量提高時, T_g 隨著降低。共聚合效應則明顯降低了共聚酯的 T_m 及結晶度。由DSC, 偏光顯微鏡及X-射線繞分析結果顯示 $x=0.1-0.4$ 的BBAA-6(x)共聚酯及 $x=0.1-0.2$ 的BBAA-5(x)共聚酯顯現單向性距列液晶相。 x 增高時, $D H_a$ 顯著降低, 表示距列排列規則性降低。

謝 誌

作者感謝國科會對本研究的經費支持(專題計畫: NSC 86-2216-E197-002)。

參考文獻

1. Dexheimer, R. D. and L. R. Vertnik, (1983) "*Adhesives in Manufacturing*" (Schneberger, G. L. Ed.), Marcel Dekker, New York.
2. Crowell, E. M., (1963) U.S. Pat. 3,090,772.
3. Wedger, W. H. and E. M. Crowell (1965) U.S. Pat. 3,197,350.
4. Crowell, E. M. (1965) U.S. Pat. 3,212,115.
5. Newton, A. E. (1966) U.S. Pat. 3,232,813.

6. Chang, S. J., M. S. Chen, R. S. Chang, S. M. Chen, and H. B. Tsai (1990) *J. Apply. Polym. Sci.*, **39**, 225.
7. Chen, M. S., R. S. Chang, W. F. Kuo, and H. B. Tsai, (1990) *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1053.
8. Chen, M. S., S. J. Chang, R. S. Chang, S. M. Chen, and H. B. Tsai (1989), *Polym Degrad. Stab.*, **23**, 239.
9. Tsai, H. B., W. F. Kuo, M. S. Chen, N. S. Chang, S. M. Chen, and S. J. Chang (1990) *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 233(1990).
10. Tsai, H. B., S. J. Chang, M. S. Chen, C. Lee, and S. M. Chen, (1990) *Polymer*, **31**, 1589.
11. Goodman, L. (1988) "*Encyclogatia of Polymer Science and Engineering* (Mark, M.F. et.al. eds.), 2nd Ed., Vol. **12**, pp. 1-75, Wiley, New york.
12. Krigbaum, W. R., J. Arsar, H. Toriumi, A. Cifferri, and J. Preston (1983) *J. polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, **20**, 109.
13. Krigbaum, W. R. and J. Watanabe (1983) *Polymer*, **24**, 1299.
14. Watanabe, J. and M. Hayashi (1988) *Macromoleoules*, **21**, 278.
15. Watanabe, J. and M. Hayashi (1989) *Macromolecules*, **22**, 4083.
16. Tsai, H. B., C. Lee, and N. S. Chang (1992) *Polym. J.*, **24**, 157.
17. Hsiue, L. T., C. C. Ma, and H. B. Tsai (1995) *J. Polm. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1153.
18. Hsiue, L. T., C. C. Ma, and H. B. Tsai, (1995) *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3459.

87年10月30日 收稿

87年11月6日 接受