

雙酚 A 系液晶共聚酯之合成與性質研究

蔡宏斌¹ 李大剛² 蔡瑞禧³

1. 國立宜蘭技術學院化工系教授
2. 國立宜蘭技術學院化工系副教授
3. 大華技術學院化工系副教授

摘 要

本研究以熔融聚縮合法將對乙醯氧基苯甲酸，間苯二甲酸與雙酚 A 二醋酸酯及/或對苯撐二醋酸酯製得兩系列的共聚酯。其一為對羥基苯甲酸，間苯二甲酸與雙酚 A 的共聚酯(HBA/IPA/BPA 系列)，另一系列為對羥基苯甲酸，間苯二甲酸，氫西昆與雙酚 A 的共聚酯(HBA/IPA/HQ/BPA 系列)。所得共聚酯測其固有黏度，並以 IR 分析研究其化學結構。利用 DSC 及 X-射線繞射儀測定共聚酯的熱轉變溫度及結晶性質。共聚酯的液晶性質則以 DSC，X-射線繞射儀及偏光顯微鏡分析研究之。組成對 HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的性質有很大的影響。雙酚 A 單位的引入大幅降低 HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的結晶度，且明顯破壞了其液晶性質。HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的性質亦受雙酚 A 單位含量的影響，雙酚 A 單位迅速破壞其結晶性，並逐漸破壞其液晶行為。另外，HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的玻璃轉變溫度隨著雙酚 A 單位含量的增加而提高。

關鍵詞：共聚酯，熔融聚縮合，熱性質，液晶性質，向列。

Synthesis and Properties of Bisphenol A-Based Liquid Crystalline Copolyesters

Hong-Bing Tsai¹ Da-Kong Lee² Ruey-Shi Tsai³

1. Department of Chemical Engineering, National I-Lan Institute of Technology, Professor

2. Department of Chemical Engineering, National I-Lan Institute of Technology, Associate professor

3. Department of Chemical Engineering, Da-Hua Institute of Technology, Associate professor

Abstract

Two series of copolyesters have been prepared by melt polycondensation of p-acetoxybenzoic acid, isophthalic acid, bisphenol A diacetate and/or p-phenylene diacetate. The first is a series of copolyesters of p-hydroxybenzoic acid, isophthalic acid and bisphenol A (HBA/IPA/BPA series), and the second is a series of copolyesters of p-hydroxybenzoic acid, isophthalic acid, hydroquinone and bisphenol A (HBA/IPA/HQ/BPA series). The inherent viscosity of the copolyesters is measured and the chemical structure of the copolyesters is investigated by IR. Their thermal transitions and crystalline properties are determined by DSC and X-ray diffraction. The liquid crystalline properties of the copolyesters are investigated by DSC, X-ray diffraction and polarized microscope. The composition affects the properties of the HBA/IPA/BPA series of copolyesters significantly. The incorporation of the bisphenol A unit largely decreases the crystallinity of the HBA/IPA/BPA series of copolyesters, and obviously destroys their liquid crystallinity. The content of the bisphenol A unit also affects the properties of the HBA/IPA/HQ/BPA series of copolyesters, the bisphenol A unit destroys their crystallinity rapidly, and gradually destroys their liquid crystallinity. In addition, the glass transition temperature of the HBA/IPA/HQ/BPA

series of copolyesters increases as the content of the bisphenol A unit increases..

Keywords: Copolyesters; Melt polycondensation; Thermal properties;

Liquid crystallinity; Nematic.

一、簡 介

液晶聚合體(LCP)在 1970 年代深受工業界及學術界的注目。一些液晶聚合體在液晶態下加工，分子可具有高度定向(orientation)，可使產品具有特出的性質。Du Pont 的 Kevlar 纖維即利用芳香族聚醯胺在液向性液晶態下抽絲而得。高度的分子定向使 Kevlar 纖維具有超高強度及彈性係數 [1-3]。Jackson[4]對熱向性液晶共聚酯 PET/HBA 的研究更進入一新的里程碑。熱向性液晶聚合體在液晶態下具有低熔融黏度，高度的分子定向可得高強度的產品。基於此，在 1980 年代陸續有成功的液晶聚合體商品出現：Dartco(現為 Amoco)的 Xydar LCP[5,6]及 Celanese(現改名為 Hoechst Celanese)的 Vectra LCP[7,8]。而近二十年來，液晶聚合體已成為國內外學術界及工業界的最熱門領域之一[9-12]。

有許多結構的聚合體可形成液晶相 [9-11]。其中，將液晶原基(mesogenic groups)引入聚合體的側鏈或主鏈中可得含液晶原的側鏈或主鏈液晶聚合體。含液晶原的液晶聚合體的液晶性質受液晶原基結構及聚合體骨幹(backbone)存在的影響。在側鏈液晶聚合體中，尤其是液晶原基與聚合體鏈間接有柔軟間隔鏈(spacers)者，分子組型(conformation)不太受液晶相的形成而改變。因此聚合體效應與液晶原效應可分開，而液晶原效應可由其低分子量液晶原分子來預測。在主鏈液晶聚合體中，液晶原基形成聚合體主鏈的一部份。聚合體分子必須接受與液晶相結構相容的堆積組型，因而聚合體效應與液晶原效應是密切耦合的[13]。因此，主鏈液晶聚合體的液晶性質可顯著的以共聚合加以改質。我們亦曾研究共聚合對一些主鏈液晶聚合體的液晶性質的影響[14-17]。

桿狀聚合體如聚對氧基苯甲酸酯[poly(p-oxybenzoate)]的熔點太高(>600)，在未熔化前即行熱分解，無法看到其液晶行為。但以共聚合的方式加以改質，降低熔點，並保持部份桿狀性質，將可形成液晶聚合體 [9-12]。我們亦曾經研究一些改質的桿狀聚合體，包括對羥基苯甲酸與聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)或聚(對苯二甲酸丁二酯)(PBT)的共聚酯[18]，

對羥基苯甲酸、間苯二甲酸與氫琨的共聚酯[19-23]，對羥基苯甲酸、癸二酸與氫酉琨的共聚酯[24]。這些改質的桿狀聚合體的液晶行為受到組成的影響很大，此因組成會影響到桿狀單位的順序長度[18-25]。另外，單體也是一個重要的因素。像對羥基苯甲酸、間苯二甲酸與氫酉琨的共聚酯[19-23]，如果以雙酚 A 來取代氫琨，所得的共聚酯可能會顯現很有趣的液晶行為。首先，雙酚 A 的引入會改變桿狀單位的順序分佈，也就是說其桿狀單位的順序長度與組成的關係將是截然不同的情況。因此，研究其組成與液晶性質的關係，將有助於瞭解液晶聚合體的分子設計。其次，雙酚 A 也是聚碳酸酯的單體之一，為一種大量化的商品，取得容易，價格低廉，若能開發成功，將有助於降低液晶聚合體的價格，提升競爭力。因此，本研究的重點在於研究對羥基苯甲酸、間苯二甲酸與雙酚 A 的共聚酯的合成與液晶行為。

本研究將對乙醯氧基苯甲酸(p-acetoxybenzoic acid)，間苯二甲酸(isophthalic acid)與雙酚 A 二醋酸酯(bisphenol A diacitrate) 及/或對苯撐二醋酸酯以熔融聚縮合法合成出共聚酯，並分析研究其性質。調整適當組成，共聚酯可顯現液晶性質。所得共聚酯測其固有黏度。共聚酯的化學結構以 IR 分析研究之。利用 DSC 及 X-射線繞射儀測定共聚酯的熱轉變溫度及結晶性質。共聚酯的液晶性質則以 DSC，X-射線繞射儀及偏光顯微鏡分析研究之。

二、實 驗

1、原料：

對乙醯氧基苯甲酸，間苯二甲酸，雙酚 A 以及對苯撐二醋酸酯(p-phenylene diacitrate) 為 Merck 試藥級。雙酚 A 二醋酸酯(bisphenol A diacitrate)並無較適合的商品，故必須自行製備。因此，將雙酚 A 以醋酸酐(acetic anhydride) 乙醯化成雙酚 A 二醋酸酯。

在四口燒瓶中加入 1 莫耳雙酚 A，2.1 莫耳醋酸酐，1 莫耳醋酸，加熱至沸騰，並回流 3-4 小時。所得產物以丙酮為溶劑再結晶兩次，便可得雙酚 A 二醋酸酯。

2、共聚酯的合成：

將對乙醯氧基苯甲酸，間苯二甲酸與雙酚 A 二醋酸酯以熔融聚縮合法製成對羥基苯甲酸，間苯二甲酸與雙酚 A 的共聚酯(HBA/IPA/BPA 系列)。典型的反應步驟如下：將 0.5 莫耳對乙醯氧基苯甲酸，0.5 莫耳間苯二甲酸，0.5 莫耳雙酚 A 二醋酸酯及 0.2 克的觸媒(四丁基鈦酸酯)置入反應器中。通氮氣下，將反應物加熱至約 220-260 ，進行酯交換反應。副產物醋酸逐漸蒸餾出來。經過 2-3 小時後，待大部份副產物醋酸蒸餾出來以後，將反應溫度提高至 320-330 ，並逐漸抽真空至 0.5 mmHg，維持約 2 小時，直到反應混合物黏度提高至一定程度為止。將熔融產物洩入冷水中，烘乾後可得共聚酯。

同樣的，將對乙醯氧基苯甲酸，間苯二甲酸，對苯撐二醋酸酯與雙酚 A 二醋酸酯以熔融聚縮合法可製成對羥基苯甲酸，間苯二甲酸，氫醌與雙酚 A 的共聚酯(HBA/IPA/HQ/BPA 系列)。

3、性質分析：

共聚酯的固有黏度以酚/四氯乙烷(60/40 wt/wt)為溶劑，於 30 下利用 Ubbelohde 黏度計測得。以 Perkin Elmer 1600 FTIR 測定共聚酯的 IR 光譜，分析鑑定其特性官能基。利用示差掃描熱卡計(DSC)(Perkin Elmer DSC7)測定共聚酯的熱性質。由 DSC，X-射線繞射(Shimadzu XD-5)及偏光顯微鏡(Olympus BH2)分析研究共聚酯的液晶性質。

三、結果與討論

1、合成與光譜分析

總共合成兩系列共聚酯。其一為對羥基苯甲酸(HBA)，間苯二甲酸(IPA)與雙酚 A(BPA)的共聚酯(HBA/IPA/BPA 系列)，另一系列為對羥基苯甲酸，間苯二甲酸，氫醌(HQ)與雙酚 A 的共聚酯(HBA/IPA/HQ/BPA 系列)，其標示及反應物組成如表 1 所示。共聚酯的固有黏度亦列於表 1 中。

此二系列共聚酯與我們以前所合成的 HBA 系共聚酯[24]一樣皆有類似的 IR 光譜圖。共聚酯的特性吸收峰有 3069 cm^{-1} ；2936 cm^{-1} ；；2855 cm^{-1} (C - H 伸縮)，

1728 cm^{-1} (C=O 伸縮)以及 1608 cm^{-1} ; 1059 cm^{-1} (芳香環峰)。

2. 性質

HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的 DSC 升溫曲線如圖 1 所示。HBA-100 為聚對氧基苯甲酸酯均聚合體，其熔點很高。HBA-100 的 DSC 升溫曲線在 355 顯現一個很小的吸熱峰(1.9 cal/g)，其為一結晶-結晶轉變，而非熔點。HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的 DSC 升溫曲線並沒顯現任何吸熱峰，但有些共聚酯的 DSC 升溫曲線顯現一階梯轉折，可相應於其玻璃轉變溫度 T_g 。HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的熱轉變如表 2 所示。

表 1、共聚酯的標示，反應物組成與固有黏度

試樣	HBA(mol)	IPA(mol)	BPA(mol)	HQ(mol)	inh(dL/g)
HBA-100	1	0	0	0	不溶
HBA-90	0.9	0.1	0.1	0	不溶
HBA-80	0.8	0.2	0.2	0	不溶
HBA-70	0.7	0.3	0.3	0	0.42
HBA-60	0.6	0.4	0.4	0	0.39
HBA-50	0.5	0.5	0.5	0	0.47
HBA-60BPA-0	0.6	0.4	0	0.4	0.89
HBA-60BPA-20	0.6	0.4	0.08	0.32	0.72
HBA-60BPA-40	0.6	0.4	0.16	0.24	0.62
HBA-60BPA-60	0.6	0.4	0.24	0.16	0.49
HBA-60BPA-80	0.6	0.4	0.32	0.08	0.57
HBA-50BPA-0	0.5	0.5	0	0.5	0.46
HBA-50BPA-20	0.5	0.5	0.1	0.4	0.42
HBA-50BPA-40	0.5	0.5	0.2	0.3	0.66
HBA-50BPA-60	0.5	0.5	0.3	0.2	0.49
HBA-50BPA-80	0.5	0.5	0.4	0.1	0.39

HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的 X-射線繞射譜也相當有趣，如圖 2 所示。HBA-100 的 X-射線繞射譜在 2θ 為 19.9° ， 23.4° 以及 28.8° 顯現明顯的繞射峰，表示 HBA-100 具有高結晶度。HBA-90 及 HBA-80 的 X-射線繞射譜也具有明顯的

繞射峰，且有點類似於 HBA-100。因此，HBA-90 及 HBA-80 仍具相當高的結晶度。然而，隨著 HBA 含量的降低，其在 2θ 為 23.4° 以及 28.8° 的繞射峰有變為寬廣的趨勢。此表示 HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的結晶度隨著 HBA 含量的降低而降低。而 HBA-70，HBA-60 以及 HBA-50 的 X-射線繞射譜並沒顯現明顯的繞射峰，僅顯現寬廣散射峰。再與 DSC 升溫曲線相對照，HBA-70，HBA-60 以及 HBA-50 的結晶度極低。因此，具有彎曲結構的雙酚 A 單位的引入大幅破壞了共聚酯的結晶性。

對於聚對氧基苯甲酸酯的共聚合體，在偏光顯微鏡下觀察其熔融雙折光性是一個有效的研究其液晶性質的方法。在偏光顯微鏡下，HBA-100，HBA-90 及 HBA-80 在 400°C 以下的溫度均無法熔融，也就是說其熔點太高，在未熔化前即行熱分解，無法觀看到其液晶行為。HBA-70 在 370°C 下可顯現熔融雙折光性。由其紋理可看出 HBA-70 顯現向列液晶相。HBA-60 以及 HBA-50 則無熔融雙折

圖 1. HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的 DSC 升溫曲線

圖 2. HBA/IPA/BPA 系列及一些 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的 X-射線繞射譜
表 2、HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的熱性質

試樣	T _{en} ()	H(cal/g)	T _g ()	在 370 下的熔融雙折光性
HBA-100	355	1.9	---	不熔
HBA-90	---	---	---	不熔
HBA-80	---	---	---	不熔
HBA-70	---	---	135	有
HBA-60	---	---	173	無
HBA-50	---	---	180	無

光性的現象，也就是說此二共聚酯並無液晶性質。此與 HBA/IPA/HQ 系列共聚酯大異其趣。類似 HBA 含量範圍的 HBA/IPA/HQ 系列共聚酯顯現明顯的向列液晶相。也就是說雙酚 A 單位的引入大幅破壞了共聚酯的液晶行為。主要的原因有二：雙酚 A 單位的彎曲結構破壞了液晶排列以及雙酚 A 單位使桿狀單位的順序長度縮短而減少形成液晶的機會。

HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的 DSC 升溫曲線如圖 3 所示。不含雙酚 A 單位的 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯(HBA-60BPA-0 及 HBA-50BPA-0)的 DSC 升溫曲線顯現明顯的吸熱峰，相應於其熔點。而其他含雙酚 A 單位的 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯則無任何吸熱峰，如表 3 所示。HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的典型 X-射線繞射譜如圖 2 所示。所有 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的 X-射線繞射譜均未顯現明顯的 X-射線繞射峰。也就是說其結晶度相當低。此結果顯示雙酚 A 單位的引入大幅破壞了 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的結晶性。

由 DSC 升溫曲線也可看出 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的 T_g，如表 3 所

示。很明顯的可看出雙酚 A 單位含量提高使共聚酯的 T_g 增高。

HBA-60BPA-0 及 HBA-50BPA-0 在偏光顯微鏡下顯現明顯的熔融雙折光性，由其紋理可看出其為向列液晶相。雙酚 A 單位含量對於 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的液晶性質的影響如表 3 所示。由表 3 可看出雙酚 A 單位有逐漸破壞 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的液晶性質的趨勢。雙酚 A 單位的彎曲結構以及雙酚 A 單位使桿狀單位的順序長度縮短的結果使得 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共

圖 3. HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的 DSC 升溫曲線

表 3、HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的熱性質

試樣	T _{en} ()	H(cal/g)	T _g ()	在 370 下的熔融雙折光性
HBA-60BPA-0	367	3.23	125	有
HBA-60BPA-20	---	---	140	有
HBA-60BPA-40	---	---	162	有
HBA-60BPA-60	---	---	168	有
HBA-60BPA-80	---	---	173	無
HBA-50BPA-0	344	5.82	135	有
HBA-50BPA-20	---	---	145	有
HBA-50BPA-40	---	---	170	有
HBA-50BPA-60	---	---	175	無
HBA-50BPA-80	---	---	180	無

聚酯的液晶性質逐漸被破壞了。因此，在 HBA/IPA /BPA 系列共聚酯中，HBA-60 及 HBA-50 均無法顯現液晶性質。

四、結 論

以熔融聚縮合法可酯製得兩系列的共聚酯，HBA/IPA/BPA 系列及 HBA/IPA/HQ/BPA 系列。組成對 HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的性質有很大的影響。雙酚 A 單位的引入大幅降低 HBA/IPA/BPA 系列共聚酯的結晶度，且明顯破壞了其液晶性質。僅有 HBA-70 顯現向列液晶相。HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的性質亦受雙酚 A 單位含量的影響，雙酚 A 單位迅速破壞其結晶性，並逐漸

破壞其液晶行為。雙酚 A 單位含量較低的 HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯可顯現向列液晶相。另外，HBA/IPA/HQ/BPA 系列共聚酯的玻璃轉變溫度隨著雙酚 A 單位含量的增加而提高。

謝 誌

作者感謝國科會對本研究的經費支持(專題計畫: NSC 89-2216-E197-002)。

參 考 文 獻

1. Kwolek, S. L.(1972), U.S. Pat. 3,671,542.
2. Blades, H.(1972), U.S. Pat. 3,869,429.
3. Blades, H.(1972), U.S. Pat. 3,869,430.
4. Jackson, W. J. Jr. and Kuhfuss, B. F.(1976), "Liquid Crystal Polymers. I. Preparation of p-Hydroxybenzoic Acid", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, pp. 2043-2058.
5. Mod. Plast.(Dec. 1984), **61**, pp. 14-19.
6. Plast. Technol.(Dec. 1984), **30**, pp. 82-85.
7. Calundann(1977), U.S. Pat. 4,161,470.
8. Mod. Plast.(Jan. 1986), **63**, pp. 18-20.
9. 蔡宏斌(1988), 「液晶聚合體(I)-桿狀聚合體」, 科儀新知, 第十卷, 第一期(45), 第 64-73 頁。
10. 蔡宏斌, 蔡瑞禧(1988), 「液晶聚合體(II) 改質桿狀聚合體」, 科儀新知, 第十卷, 第四期(47), 第 55-72 頁。
11. 蔡宏斌, 蔡瑞禧(1989), 「液晶聚合體(III) 改質桿狀聚合體」, 科儀新知, 第十卷, 第四期(48), 第 71-84 頁。
12. 蔡宏斌, 錢大陵, 蔡瑞禧(1995), 「液晶聚合體的描述」, 科儀新知, 第十六卷, 第五期(85), 第 75-82 頁。
13. Asrar, J., Toriumi, H., Watanabe, J., Krigbaum, W. R., Cifferi, A. and Preston, J.(1983), *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, pp. 1119-1129.
14. Tsai, H. B., Lee, C., Chang, N. S. and Hu, A. T.(1990), "Thermotropic

- Copolyesters Modified with Nonmesogenic Rigid Groups”, *Polym. Bull.*, **23**, pp. 647-651.
15. Tsai, R. S. and Tsai, H. B.(1992), “The Properties of Two Series of Thermotropic Copolyesters”, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B31**, pp. 485-499.
 16. Tsai, R. S. and Tsai, H. B., *Polym. Bull.*(1992), “Preparation and Thermotropic Properties of Copoly(4,4'-biphenylene sebacate-co- eicosanedioate)s”, **28**, pp. 539-545.
 17. Tseng, H. T., Hsiue, N. T., Ma, C. C. M. and Tsai, H. B.(1996), “Synthesis and Properties of Thermotropic Polyesters Modified with a Non-mesogenic Rigid Group”, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**(7), pp. 2155-2164.
 18. Chen, M. S., Lee, C., Chang, N. H., Chang, B. C. and Tsai, H. B. (1989), “Thermotropic Copolyesters of Poly(butylene terephthalate) and p-Hydroxybenzoic Acid”, *Polymer*, **19**, pp. 1472-1474.
 19. Tsai, H. B., Lee, C., Chang, N. H., Chen, M. S. and Chang, S. J. (1990), “Further Characterization of the Structure and Thermal Transitions of Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate) Polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, pp. 1499-1510.
 20. Tsai, H. B., Lee, C., Chang, N. H., Chang, S. J. and Cheng, M. S.(1990), “Effect of Annealing on the Thermal Properties of Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)s”, *Makromol. Chem.*, **191**, pp. 1301-1309.
 21. Tsai, H. B., Lee, C., Chang, N. S., Li, H. C., Yu, H. S., Lin, F. L., Hsu, H. H. and Hu, A. T.(1990), “Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)s (III): Investigation of Solid State Polymerization”, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **21**, pp. 129-134.
 22. Tsai, H. B., Lee, C., Chang, N. S., Chang, S. J., Chen, S. M. and Hu, A. T.(1990), “Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)s(V): Monotropic Liquid Crystallinity of HBA40”, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **21**, pp. 315-318.
 23. Tsai, H. B., Lee, C., Chang, N. S., Lin, F. L. Hsu, H. H. and Hu, A. T. (1991), “Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)s(IV): Crystallization Kinetics of Two Copolyesters”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **29**, pp. 893-896.
 24. Hsiue, N. T., Ma, C. C. M. and Tsai, H. B.(1995), “Preparation and Characterizations of Thermotropic Copolyesters of p-Hydroxybenzoic Acid,

Sebacic

Acid and Hydroquinone”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**(4), pp. 471-476.

25. Tsai, H. B.(1995), “Sequence Length and Thermotropic Behavior of Copolyesters Based on p-Hydroxybenzoic Acid”, *J. I-Lan Inst. Agri. Technol.*, No. 10, pp.107-121.