

# 耐熱性共聚酯之熱降解

蔡宏斌<sup>1</sup> 游建文<sup>2</sup> 蔡瑞禧<sup>2</sup>

1.國立宜蘭技術學院化工系

2.大華技術學院化工系

## 摘 要

共聚酯係由4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，己二酸與烷撐二醇(1,5-戊二醇及1,6-己二醇)以熔聚縮合而製得，其組成以NMR分析測定之。另以相同方法製得四種均聚酯，聚(4,4'-聯苯二甲酸己二酯)(BB6)，聚己二酸己二酯(AA6)，聚(4,4'-聯苯二甲酸戊二酯)(BB5)及聚己二酸戊二酯(AA5)供作比較。聚酯在氮氣及空氣下以TGA測其熱重(TG)曲線。在空氣下所有均聚酯及共聚酯皆明顯地較在氮氣下易於熱降解。組成對於共聚酯的熱降解的影響相當有趣。AA6及AA5明顯的較BB6及BB5易於熱降解。而無論是在氮氣或空氣下，二酸單體中己二酸莫耳分率接近0.5的共聚酯的熱降解情形較接近BB6及BB5。也就是說己二酸酯含量不高( $x \leq 0.5$ )時，共聚酯的熱安定性受己二酸酯單位的影響並不很大。

關鍵詞：共聚酯、熱熔膠、熱降解

# Thermal Degradation of Heat Resistant Copolyesters

Hong-Bing Tsai<sup>1</sup>      Jiang-Wen You<sup>2</sup>      Ruey-Shi Tsai<sup>2</sup>

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

2. Department of Chemical Engineering, Da-Hua College of Technology and Commerce

## Abstract

Copolyesters with 4,4'-bibenzoate unit were prepared by melt polycondensation of dimethyl-4,4'-bibenzoate, adipic acid and an alkylene glycol(1,5-pentanediol or 1,6-hexanediol), and their compositions were determined by NMR. Four homopolyesters, poly(hexamethylene 4,4'-benzoate)(BB6), poly(hexamethylene adipate)(AA6), poly(pentamethylene 4,4'-bibenzoate)(BB5) and poly(pentamethylene adipate)(AA5) were also prepared as comparison. The thermogravimetric curves of the homopolyesters and copolyesters were determined under nitrogen as well as under air atmosphere. All the polyesters were found to degrade more easily under air than under nitrogen. Composition influenced the thermal degradation in an interesting way. AA6 and AA5 showed easier degradation in comparison with BB6 and BB5. However, the copolyesters with a molar fraction of adipic acid in diacid monomers,  $x$ , close to 0.5 exhibited thermal degradation behavior similar to that of BB6 and BB5. In other words, as the adipic acid content was not high enough ( $x \leq 0.5$ ), the adipate unit had little influence on the thermal stability of the copolyesters.

Keywords: Copolyesters, Hot melt adhesives, Thermal degradation



## 一、簡 介

使用熱熔膠有許多優點，例如不需溶劑而污染性低、乾淨、操作容易、接著速率快而適用於快速組裝程序及自動化接著程序 儲存穩定性高以及易於修補接著點等。這些優點使熱熔膠的發展越來越受到重視。有許多聚合體可應用於熱熔膠，共聚酯便是典型的一種[1]。

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[2-10]。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降低。

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約 120 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。其中較受到重視的一種芳香族二酸單體為 4,4'-聯苯二甲酸 (4,4'-biphenyl dicarboxylic acid)[11]。4,4'-聯苯二甲酸與乙二醇所形成的均聚酯的熔點為 360，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。因此選用 4,4'-聯苯二甲酸來設計耐熱性共聚酯。本研究以熔融聚縮合法將 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，己二酸與烷撐二醇(1,5-戊二醇, 1,6-己二醇)製成共聚酯。以 NMR 分析其化學組成。

熱熔膠的施用加工常在有空氣存在的熔融態下進行。在熔融態有空氣存在下的熱降解將會影響其功能。因此，研究分析共聚酯熱熔膠在空氣下的熱降解是相當重要的。本文以 TGA 分析共聚酯的熱降解，並研究組成及空氣的效應。

## 二、實 驗

原料：

4,4'-聯苯二甲酸二甲酯是由 Ihara Chemical Industry Co., Ltd(日本) 所提供。己二酸，1,5-戊二醇，1,6-己二醇及四丁基鈦酸酯為 Merck 試藥級。

共聚酯的合成：

利用 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯(dimethyl 4,4'-bibenzoate)，己二酸與烷撐二醇進行熔融聚縮合。所用的烷撐二醇有 1,5-戊二醇及 1,6-己二醇。以 1,5-戊二醇為例，熔融聚縮的反應步驟如下：將 0.5 莫耳 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，0.5 莫耳己二酸，1.4 莫耳 1,5-戊二醇及 0.2 克的四丁基鈦酸酯置入兩升的反應器中。通氮氣下，將反應溫度升至約 200 °C，並以 50 rpm 的攪拌速率加以攪拌。在此反應溫度下，反應物會進行酯交換及酯化，並生成副產物甲醇及水。甲醇及水經由冷凝管而蒸出。待大部份甲醇及水皆蒸出後，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(約 0.5 mmHg)，持續一段時間(約 2 小時)可完成聚合。將熔融產物洩入冷水中，烘乾後可得共聚酯。其他的共聚酯亦可以如此的方式合成出。

共聚酯的分析：

以 Bruker AM 400 NMR 光譜儀測定共聚酯在三氟醋酸中的 <sup>1</sup>H NMR 光譜，分析鑑定其官能基及化學組成。共聚酯的固有黏度以酚/四氯乙烷(60/40 wt/wt)為溶劑，於 30 °C 下利用 Ubbelohde 黏度計測得。

共聚酯的熱降解是以 Du Pont 9190 TGA 在氮氣或空氣的流量為 20ml/min 下測定 20 至 700 °C 的熱重(TG)曲線而分析之。所用的掃描速率有 10 °C/min, 5 °C/min 及 2 °C/min。

### 三、結果與討論

#### 1、合成及光譜分析

在合成共聚酯及各種聚酯時的反應物組成莫耳比(4,4'-聯苯二甲酸二甲酯:己二酸: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'-聯苯二甲酸二甲酯及己二酸與過量的烷撐二醇在 170 至 220 °C 下進行酯交換及酯化反應，形成預聚合體及副產物甲醇與水。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 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 240-260 ，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)至某程度之後再洩料。共合成有四均聚酯，BB6，AA6，BB5 及 AA5，以及十共聚酯。共聚酯以 BAn(x)表示之，其中 n 表示所用烷撐二醇的碳數目，x 為二酸單體中己二酸的莫耳分率。所得共聚酯的固有粘度亦列於表 1 中。大部份共聚酯的固有粘度皆高於 0.6dL/g，此結果顯示其具有相當高的分子量。

圖 1 為 BB5，BA5(0.5)及 AA5 的 <sup>1</sup>H NMR 光譜。各共振峰所相應的氫核亦指示在圖中。由(H<sub>1</sub>/2)：H<sub>4</sub>：(H<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>)的共振峰面積比可決定出此共聚酯的組成。在合成 BA5(0.5)時，BB：AA：1,5-戊二醇的添加莫耳比為 0.5：0.5：1.4。由 NMR 所測出的聚合體組成莫耳比為 BB：AA：1,5-戊二醇=0.54：0.47：1.00。在聚合體中 1,5-戊二醇單位對二酸單位(含 BB 及 AA)的莫耳比為 1：1，而 1,5-戊二醇對二酸單體的添加莫耳比為 1.4：1.0。很明顯的，在合成之後，大部份過量的 1,5-戊二醇皆已被抽出來。BA6(x)共聚酯的聚合體組成莫可比亦可由 <sup>1</sup>H NMR 光譜測得。共聚酯的聚合體組成莫可比，BB：AA：烷撐二醇列於表 1 中。另一個有趣現象為聚合體中 BB 對 AA 的莫耳比略高於添加莫耳比，如表 1 所示。此結果表示在合成時應有一些己二酸酯加成物被抽出。

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

樣品	烷撐二醇	添加莫耳比	聚合體莫耳比	固有粘度 (dL/g)
BB5	1,5-戊二醇	1.0:0.0:1.4	0.99:0.00:1.00	0.64
BA5(0.5)	1,5-戊二醇	0.5:0.5:1.4	0.54:0.47:1.00	0.79
AA5	1,5-戊二醇	0.0:1.0:1.0	0.00:0.99:1.00	1.17
BB6	1,6-己二醇	1.0:0.0:1.4	0.99:0.00:1.00	0.83
BA6(0.1)	1,6-己二醇	0.9:0.1:1.4	0.88:0.09:1.00	1.11
BA6(0.2)	1,6-己二醇	0.8:0.2:1.4	0.81:0.17:1.00	1.19

BA6(0.3)	1,6-己二醇	0.7:0.3:1.4	0.73:0.24:1.00	0.71
BA6(0.4)	1,6-己二醇	0.6:0.4:1.4	0.66:0.33:1.00	1.25
BA6(0.5)	1,6-己二醇	0.5:0.5:1.4	0.58:0.42:1.00	1.13
BA6(0.6)	1,6-己二醇	0.4:0.6:1.4	0.48:0.51:1.00	1.22
BA6(0.7)	1,6-己二醇	0.3:0.7:1.4	0.23:0.66:1.00	0.68
BA6(0.8)	1,6-己二醇	0.2:0.8:1.4	0.22:0.77:1.00	0.71
BA6(0.9)	1,6-己二醇	0.1:0.9:1.4	0.10:0.89:1.00	0.62
AA6	1,6-己二醇	0.0:1.0:1.4	0.00:0.99:1.00	1.29

---

圖1. BB5, BA5(0.5)及AA5的NMR光譜圖。

## 2、在氮氣下的熱降解

聚合體的熱降解是一個非常複雜的現象。在惰性氣體下，聚酯(polyesters)的降解也是相當複雜的[12]。在高溫下，聚酯中的少量水份常使聚酯產生水解，另外亦會有許多的熱分解反應如形成揮發性物質。只要有形成揮發性物質，重量便會減少，因此可利用TGA來分析其重量損失情形。共聚酯含有較易分解的脂族己二酸酯單位及較安定的芳香族4,4'-聯苯二甲酸酯單位，因此組成對共聚酯的熱降解將有所影響。

在加熱速率為10 /min及氮氣下測各種共聚酯的TG曲線，BA6(x)系列共聚酯的典型TG曲線如圖2所示。非常有趣的是當 $x < 0.6$ 時，共聚酯的TG曲線(10 /min, N<sub>2</sub>)幾乎重疊，而在重量損失介於40-80%時所有共聚酯的TG曲線幾乎重疊。當 $x > 0.7$ 時，明顯的可看出共聚酯的TG曲線在低重量損失時有往低溫偏移的趨勢。此結果表示在 $x > 0.7$ 時，組成對共聚酯在此條件(10 /min, N<sub>2</sub>)下的熱降解有明顯的影響。若以達到某重量損失的溫度，如重量損失為5，10及20%的溫度(分別以T<sub>5</sub>，T<sub>10</sub>及T<sub>20</sub>代表之)來比較，可更深入了解組成對共聚酯的熱降解的影響。

圖3為BA6(x)共聚酯在10 /min及氮氣下的T<sub>5</sub>，T<sub>10</sub>及T<sub>20</sub>對x的圖形。由圖3可看出在此條件下，當 $x \leq 0.8$ 時，T<sub>20</sub>幾乎為常數。而在 $x > 0.8$ 後T<sub>20</sub>略有下降。當 $x \leq 0.7$ 時，T<sub>10</sub>幾乎不受組成影響，而 $x > 0.7$ 時，T<sub>10</sub>隨x的增高而有明顯下降。當 $x < 0.6$ 時，T<sub>5</sub>不太受組成影響，而 $x > 0.6$ 時，T<sub>5</sub>隨x的增高而有顯著的下降。此結果可看出在 $x \leq 0.6$ 時，若在氮氣下以10 /min升溫時，組成對於BA6(x)共聚酯的熱重損失的影響不大。當 $x > 0.7$ 時，x愈高(脂族己二酸酯單位含量愈高)，共聚酯愈易於熱降解。此結果顯示在在升溫速率為10 /min及氮氣下， $x = 0.5$ 左右的共聚酯的熱安定性較類似於BB6，而較全為脂族成份的AA6為佳。表2列出BB6，BA6(0.5)及AA6的T<sub>5</sub>，T<sub>10</sub>及T<sub>20</sub>值作為比較。



上述結果顯示在某些條件下，BB單位含量略高(例如 $x < 0.6$ )的BA6(x)共聚酯的熱安定性與BB6均聚酯接近，而高AA含量(例如 $x > 0.7$ )的BA6(x)共聚酯較易於熱降解。此現象亦發生於BA5(x)系列共聚酯。在氮氣下及升溫速率為 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 時，BA5(0.5)及AA5的TG曲線如圖5所示。在此條件下，BB5及BA5(0.5)的TG曲線在重量損失少於80%時幾乎重疊。而AA5在重量損失少於40%時明顯的偏向低溫。表3列出在氮氣下BB5，BA5(0.5)及AA5的 $T_5$ ， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 值。由表3可看出，在

圖 2. 在氮氣及加熱速率為  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  下 (1)BA6(0.2) \_\_\_\_\_ ;(2)BA6(0.8) ..... 及(3)AA6 ----- 的TG曲線。

圖 3. 組成對 BA6(x)共聚酯在氮氣及加熱速率為 10 /min 下的  $T_5$  ,  $T_{10}$  及  $T_{20}$  的影響。

圖 4. 在氮氣及加熱速率為 10 /min 下(1)BA5(0.5) \_\_\_\_\_ 及(2)AA5 .....的 TG 曲線。

圖 5. 在氮氣及不同加熱速率下 BB6 的 TG 曲線:(1)10 /min \_\_\_\_\_ ;  
 (2) 5 /min ..... ; (3) 2 /min -----。

表2. 在氮氣及不同加熱速率下BB6 , BA6 ( 0.5 ) 及AA6的T<sub>5</sub> , T<sub>10</sub>及T<sub>20</sub>值。

樣品	加熱速率( /min )	T <sub>5</sub> ( )	T <sub>10</sub> ( )	T <sub>20</sub> ( )
BB6	10	382	388	396
	5	371	377	396
	2	350	356	364
BA6 ( 0.5 )	10	382	388	396
	5	362	372	379
	2	341	353	361
AA6	10	334	350	365
	5	315	331	346
	2	296	311	326

表3. 在氮氣及不同加熱速率下BB5 , BA5 ( 0.5 ) 及AA5的T<sub>5</sub> , T<sub>10</sub>及T<sub>20</sub>值。

樣品	加熱速率( /min )	T <sub>5</sub> ( )	T <sub>10</sub> ( )	T <sub>20</sub> ( )
BB5	10	382	389	397
	5	366	373	380
	2	348	356	364
BA5 ( 0.5 )	10	379	388	397
	5	365	374	383
	2	347	356	364
AA5	10	357	376	393
	5	335	351	373
	2	289	323	337

氮氣及10 /min的加熱速率下，AA5明顯的較BA5(0.5)及BB5易於熱降解，而BA5(0.5)的熱安定性與BB5接近。此結果與BA6(x)系列共聚酯的趨勢一致。

以固定的加熱速率觀察聚合體的重量損失為一動態掃描方式。在加熱時，除了溫度會影響重量損失外，時間亦是另外一個因素。聚合體亦需有足夠的時間及溫度(動力學問題)才會有明顯的重量損失。換言之，其TG曲線將受加熱速率的影響很大。圖5為在氮氣及不同的加熱速率下BB6的TG曲線。圖6及圖7則分別為不同的加熱速率下BA6(0.5)及AA5的TG曲線。

對所有聚酯及共聚酯而言，在氮氣下，加熱速率降低時，TG曲線明顯的往低溫偏移。亦即在加熱速率降低時，聚合體在較低的溫度產生明顯的熱降解。不同加熱速率下的 $T_5$ ， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 值分別列於表2[BB6，BA6(0.5)及AA6]及表3[BB5，BA5(0.5)及AA5]中。很明顯的可看出加熱速率降低時， $T_5$ ， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 顯著的降低。

在較低的加熱速率下，BA6(0.5)的 $T_5$ ， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 仍與BB6相近，而明顯的較AA6為高，如表2所示。同樣的從表3亦可比較出相同的趨勢。因此，在氮氣下，x接近於0.5的共聚酯，如BA6(0.5)或BA5(0.5)，的熱降解較接近於其BB6或BB5均聚酯，而全為脂族的AA6或AA5則顯著的較易於降解。

### 3、在空氣下的熱降解

在空氣中進行加熱與在氮氣中的最大不同為空氣中氧氣的存在。氧氣的存在使聚合體的熱降解會加上受到熱氧化(thermooxidation)的影響。熱氧化可能會使聚合體更易於熱分解。

在空氣及加熱速率為10 /min下，BA6(x)共聚酯的典型TG曲線如圖8所示。在此條件下由其TG曲線可約略看出 $x < 0.5$ 的BA6(x)共聚酯有類似的熱降解情形，而 $x > 0.7$ 後，x愈高，熱降解愈容易。此現象與在氮氣下的結果類似。比較 $T_5$ ， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 可更明確的說明此現象。圖9為在空氣及加熱速率為10 /min下BA6(x)共聚酯的 $T_5$ ， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 對x曲線。由圖9可看出 $x < 0.5$ 時， $T_5$ 隨x的增高而非常緩慢下降，而在 $x > 0.5$ 後， $T_5$ 隨x的增高而有顯著的下降，在 $x < 0.5$ 時， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 的變化不大，而 $x > 0.5$ 後，x增高時， $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 皆有下降的趨勢。因此， $x = 0.5$ 的BA6(x)共聚酯的熱安定性類似於BB6，但明顯的優於AA6。

在空氣及加熱速率為10 /min下BB5，BA5(0.5)及AA5的TG曲線如圖10所示。很明顯的可看出BA5(0.5)的熱降解情形較類似於BB5，而AA5較前二者更易於熱降解。

圖 6. 在氮氣及不同加熱速率下 BA6(0.5)的 TG 曲線：(1)10 /min \_\_\_\_\_；  
(2) 5 /min .....；(3) 2 /min -----。

圖 7. 在氮氣及不同加熱速率下 AA5 的 TG 曲線：(1)10 /min \_\_\_\_\_；  
(2) 5 /min .....； (3) 2 /min -----。

圖 8. 在空氣及加熱速率為 10 /min 下 (1)BA6(0.2) \_\_\_\_\_；(2)BA6(0.5) .....  
及(3)AA6 ----- 的TG曲線。

圖 9. 組成對 BA6(x)共聚酯在空氣及加熱速率為 10 /min 下的  $T_5$ ,  $T_{10}$  及  $T_{20}$  的  
影響。

在空氣下，不同加熱速率下的BA6(0.5)及BA5(0.5)的TG曲線分別如圖11及圖12所示。如同在空氣下的情形，當加熱速率降低時，TG曲線明顯向低溫偏移。亦即降低加熱速率時，聚酯在較低的溫度產生明顯的熱降解。在空氣下，不同加熱速率所得的 $T_5$ 、 $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 值列於表4[BB6, BA6(0.5)及AA6]及表5[BB5, BA5(0.5)及AA5]中。很明顯的可看出加熱速率降低時， $T_5$ 、 $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 隨著降低。另外，比較 $T_5$ 、 $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 值亦可明顯看出在空氣下， $x$ 接近於0.5的共聚酯，如BA6(0.5)及BA5(0.5)的熱安定性接近於BB6及BB5均聚酯，而脂族均聚酯AA6及AA5則顯著的較易於降解。此結果表示在共聚酯的設計上可稍具彈性，有頗廣的組成範圍不論是在氮氣或空氣下具有相近的熱安定性。另外，由圖8及圖10-12可看出在空氣下所得的TG曲線在高重量損失(~90%)時有一肩部(shoulder)出現，此表示在空氣下所有聚酯可能顯現兩階段式的熱降解。

由表4及表5與表2及表3比較可看出，固定其他條件在空氣下所得的 $T_5$ 、 $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 皆較在氮氣下為低。此結果明顯的表示空氣中的氧氣使聚酯因受熱氧化的影響而更易於熱降解。以BB5為例，在不同加熱速率下在氮氣與在空氣下的TG曲線如圖13所示，在加熱速率為10 /min下，BB5在空氣下的TG曲線較在氮氣下

表4、在空氣及不同加熱速率下BB6，BA6(0.5)及AA6的 $T_5$ 、 $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 值。

樣品	加熱速率( /min)	$T_5$ ( )	$T_{10}$ ( )	$T_{20}$ ( )
BB6	10	377	385	394
	5	367	373	380
	2	346	353	360
BA6(0.5)	10	372	385	395
	5	354	366	376
	2	327	344	356
AA6	10	326	357	372
	5	317	343	362
	2	294	323	346

圖 10. 在空氣及加熱速率為 10 /min 下 (1)BB5 \_\_\_\_\_ ; (2)BA5(0.5) .....  
及(3)AA5 ----- 的TG曲線。

圖 11. 在空氣及不同加熱速率下 BA6(0.5)的 TG 曲線：(1)10 /min \_\_\_\_\_ ;  
(2) 5 /min ..... ; (3) 2 /min -----。



圖 12. 在空氣及不同加熱速率下 BA5(0.5)的 TG 曲線：(1)10 /min \_\_\_\_\_ ；  
(2) 5 /min ..... ；(3) 2 /min -----。

圖 13. BB5 在(1)氮氣及加熱速率為 10 /min \_\_\_\_\_ 右；(2)空氣及加熱速率為  
10 /min ..... ；(3)氮氣及加熱速率為 2 /min \_\_\_\_\_ 左及(4)空氣及加  
熱速率為2 /min -----的TG曲線。

稍為向低溫偏移。然而，在加熱速率為2 /min下，在空氣下的TG曲線較在氮氣  
下有較為明顯的向低溫偏移。因此在低加熱速率下空氣的影響較高加熱速率為  
大。此表示在等溫而長時間下，空氣對聚酯的熱降解影響應更為顯著。

表5. 在空氣及不同加熱速率下BB5, BA5(0.5)及AA5的 $T_5$ ,  $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 值.

樣品	加熱速率( /min)	$T_5$ ( )	$T_{10}$ ( )	$T_{20}$ ( )
BB5	10	375	385	393
	5	362	370	379
	2	344	352	358
BA5(0.5)	10	364	379	391
	5	335	355	371
	2	323	345	361
AA5	10	326	357	371
	5	305	339	355
	2	269	303	337

## 四、結 論

由在氮氣及空氣下的TG曲線與 $T_5$ ,  $T_{10}$ 及 $T_{20}$ 數據可了解組成對共聚酯的熱降解的影響。BB6及BB5有很接近的熱安定性, 而全為脂族鏈的AA6及AA5明顯的遠較BB6及BB5易於熱降解。無論是在空氣或氮氣下,  $x$ 接近0.5的共聚酯如BA6(0.5)及BA5(0.5)的熱安定性相當接近於BB6及BB5。換言之, 己二酸酯單位含量不高時( $x \leq 0.5$ ), 共聚酯的熱安定性受脂族己二酸酯單位的影響不大。另外在空氣下因熱氧化使聚酯較在氮氣下易於熱降解, 當加熱速率降低, 此效應更加明顯。

## 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.(1983), Vertnik, in *Adhexives 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), “Copolyesters III. Thermal Degradation of poly(butylene terephthalate-co-adipate)s”, *J. Apply. Polym. Sci.*, **39**, 225.
7. Chen, M. S., R. S. Chang, W. F. Kuo, and H. B. Tsai(1990), “Copolyesters I. Sequence Distribution of poly(butylene terephthalate-co-adipate)s”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1053.
8. Chen, M. S., Chang, S. J., Chang, R. S., Chen, S. M. and Tsai, H.B. (1989), “Copolyesters Part II, Thermal Degradation of Poly(butylene terephthalate-co-isphthalate)s”, *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), “ Copolyesters IV. Copolyesters of Polycaprolactone and Poly(butylenes terephthalate)”, *J. Appl. Polym, Sci.*, **39**,233.
10. Tsai, H. B., S. J. CHang, M. S. Chen, C. Lee, and S. M. Chen(1990), “Copolyesters V. Poly(butylene terephthalate-co-isophthalate-co- adipate)s with Different Molecular Weight”, of *Polymer*, **31**,1589
11. Goodman, L. (1988), in *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), “Aromatic Polyesters Forming Thermotropic Smectic Mesophases”, *J. polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, **20**, 109
13. Krigbaum, W. R. and J. Watanabe(1983), “Thermotropic Homopolyester: 5. Investigation of the Smectic Phase Basesd on p,p-Bibenzoci Acid”, *Polymer*, **24**, 1299
14. Watanabe, J. and M. Hayashi(1988), “Thermotropic Liquid Crystal of Polyesters Having a Mesogenic p,p’-Bibenzoic Acid” *Macromoleoules*, **21**, 278.
15. Watanabe, J. and M. Hayashi(1989), *Macromolecules*, **22**, 4083.

16. Carlson, D. J. and D. M. Wiles(1986), in *Encyclogatia of Polymer Science and Engineering* (Mark, M.F. et.al. eds.), 2nd Ed., Vol. 4, pp. 630-696, Wiley, New York.