

二體酸系共聚酯之光譜分析

蔡宏斌¹ 李大剛² 王修璇³ 林雅芬³ 祝復杭⁴

1. 國立宜蘭技術學院化學工程系教授
2. 國立宜蘭技術學院化學工程系副教授
3. 國立宜蘭技術學院化學工程系助教
4. 石梅化學工業股份有限公司工程師

摘 要

本研究將 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，二體酸與烷撐二醇如乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇或 1,6-己二醇以熔融聚縮合法製得二體酸系共聚酯。單體及所得共聚酯的 IR 光譜以 FT-IR 測得。在聚合之後，共聚酯不再出現二體酸及烷撐二醇的 OH 吸收峰，顯示酯化及酯交換反應已完成。共聚酯的 IR 特性吸收峰為 3066，2926 與 2855 cm^{-1} (C-H 伸縮)，1708 cm^{-1} (C=O 伸縮)及 1608 與 1559 cm^{-1} (芳香環)。共聚酯在 1608 cm^{-1} 的芳香峰吸收度與在 1708 cm^{-1} 的 C=O 峰吸收度的比值隨著 p,p'-聯苯二甲酸二甲酯的莫耳含量的增加而增高。因此，IR 光譜可定性的指出共聚酯的組成。所得共聚酯亦以質子 NMR 分析描述之。由 NMR 光譜分析可得知共聚酯的聚合體組成莫耳比。而有些共聚酯的順序分佈可由 NMR 光譜看出。共聚酯的雜亂度為 1，顯示由熔融聚縮合法所得的共聚酯為雜亂共聚體。

關鍵詞: 熔融聚縮合、共聚酯、光譜分析、化學結構

Spectroscopic Analysis of Dimer Acid-based Copolyesters

Hong-Bing Tsai¹ Da-Kong Lee² Hsine-Hsyan Wang³ Ya-Fen Lin³
Fu-Hang Chu⁴

1. Professor, Department of Chemical Engineering, National I-Land Institute of Technology
2. Associate Professor Department of Chemical Engineering, National I-Land Institute of Technology
3. Teaching Assistant Department of Chemical Engineering, National I-Lan Institute of Technology
4. Engineer, Sumei Chemical Co. Ltd

Abstract

Various dimer acid-based copolyesters were prepared by melt polycondensation of dimethyl-4,4'-bibenzoate, dimer acid, and an alkylene glycol such as ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, or 1,6-hexanediol. The IR spectra of the monomers and the copolyesters were determined by FT-IR. The broad O-H absorption peaks(dimer acid and alkylene glycol) were found to disappear after polymerization for the copolyesters indicating the completeness of the esterification and trans esterification reactions. The copolyesters exhibited characteristic peaks at 3066, 2926, 2855 cm^{-1} (C-H stretching), 1708 cm^{-1} (C=O stretching) and 1608, 1559 cm^{-1} (aromatic). The ratio of absorbance of aromatic peak at 1608 cm^{-1} to that of C=O peak at 1708 cm^{-1} of the copolyesters increased with the increasing molar content of dimethyl-4,4'-

bibenzoate. Thus, the IR spectrum can indicate the composition of the copolyesters qualitatively. The copolyesters were also characterized by ^1H NMR. The polymer compositions of the copolyesters could be determined from NMR spectra. The sequence distribution of some copolyesters could be determined from NMR spectra. The copolyesters exhibit a degree of randomness of about 1 indicating that they are random copolymers.

Keywords: Melt polycondensation, Copolyesters, Spectroscopic analysis,
Chemical structure

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。使用熱熔膠有許多優點：不需溶劑、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、易於修補接著點。這些優點使熱熔膠的發展越來越受到重視。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，而由一柔曲性單體如己二酸提供柔曲性。

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 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。

在較對苯二甲酸更為剛硬的芳香族二酸中，4,4'-聯苯二甲酸(4,4'-bibenzoic acid)是相當受到重視的一種 [11]。4,4'-聯苯二甲酸與乙二醇所形成的均聚酯的熔點可達 340 ，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醚酯[16]。二體酸常被用來設計熱熔膠且使其具有優良的黏著性[17,18]。因此，我們選用 4,4'-聯苯二甲酸及二體酸來設計新共聚酯熱熔膠。由於化學結構如順序分佈(sequence distribution)對於共聚酯的性質有所影響[19]，化學結構也是相當重要的課題。

本文說明二體酸系共聚酯的合成與光譜分析，並討論一些共聚酯的順序分佈。

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。飽和二體酸 (HOOC-C₃₄H₆₈-COOH)，PRIPOL 1009，是由 Unichema 所提供。乙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，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，二體酸與烷撐二醇進行熔融聚縮合。以乙二醇為例，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 莫耳二體酸，1.4 莫耳乙

二醇及 0.2 克的觸媒(四丁基鈦酸酯)置入二升的反應器中。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乙二醇會進行酯交換，並生成副產物甲醇。而二體酸與乙二醇進行酯化反應，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，將反應溫度調至 250-290 °C，並抽低真空。抽低真空時，過量的乙二醇會被抽出。待大部份乙二醇被蒸出後，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。其他的共聚酯亦可以如此的方式合成出。

黏度測試：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。

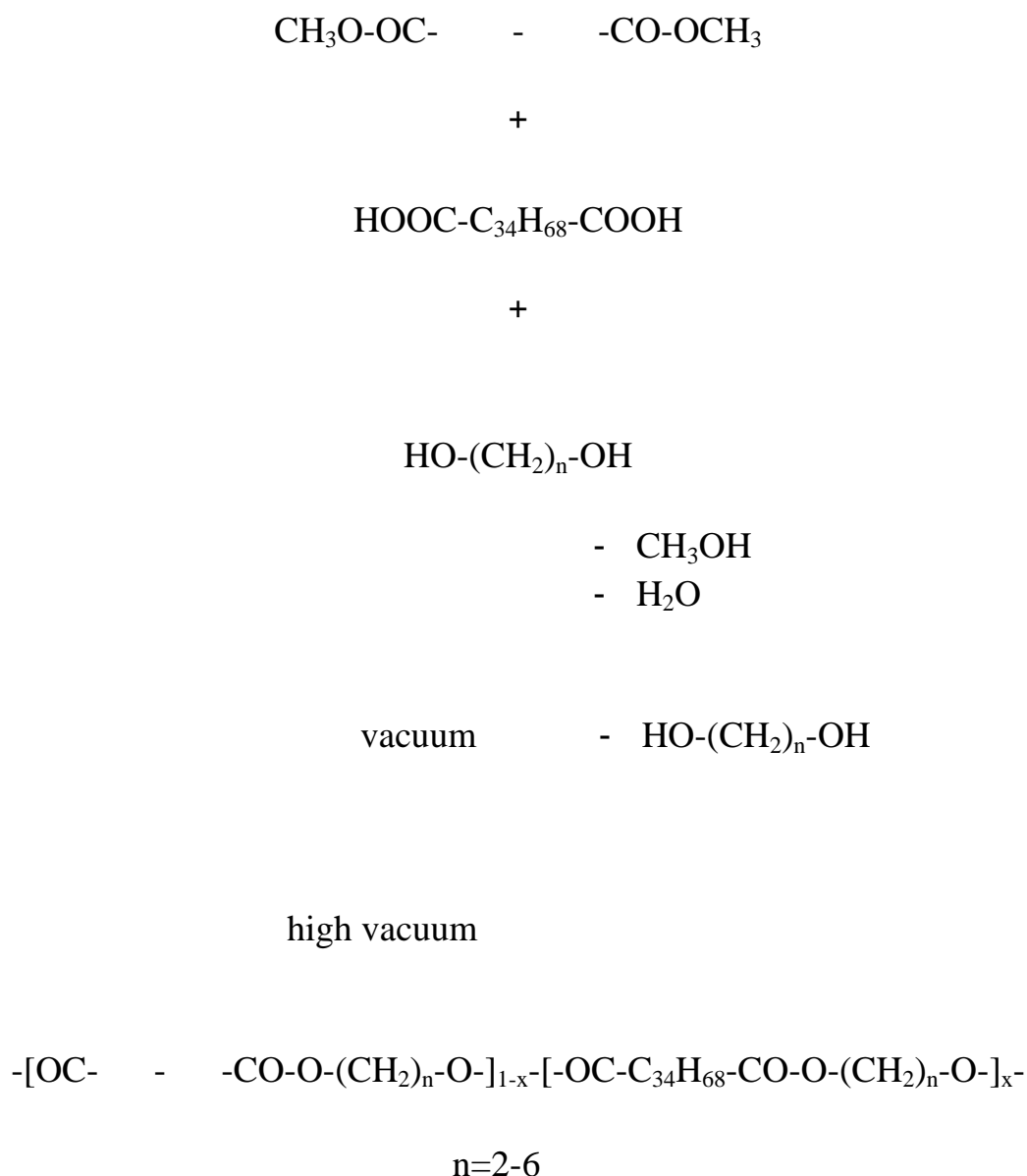
光譜分析：各種單體及共聚酯的 IR 光譜分析以 Perkin Elmer 1600 FTIR 測定出。以三氟醋酸中為溶劑，利用 Bruker AM 400 NMR 光譜儀測定共聚酯的 NMR 光譜。

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):二體酸(DMA):烷撐二醇;BB:DMA: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二體酸)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，而二體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 ，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。整體來說，其反應式為：



所得共聚酯以 BD_{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. IR 光譜分析

4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，二體酸及 1,6-己二醇的 IR 光譜分別如圖 1, 2 及 3 所示。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)。二體酸在 2500 cm^{-1} 至 3300 cm^{-1} 有一非常寬廣的 COOH 吸收峰，而在 1700 cm^{-1} 有尖銳 C=O 吸收峰。1,6-己二醇及其他烷撐二醇在約 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，BD6(0.2)，如圖 4 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)。由圖 4 與圖 1, 2 及 3 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完成。對於 BD6(x)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。

3. NMR 光譜分析

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。4,4'-聯苯二甲酸二甲酯，二體酸及 1,6-己二醇的 NMR 光譜分別如圖 5, 6 及 7 所示。各共振峰所相應的氫核亦指示在圖中。共聚酯的典型 NMR 光譜如圖 8 所示[BD6(0.3)]。各共振峰所相應的氫核亦指示在圖中。由圖 8 與圖 5, 6 及 7 比較可看出原有的 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯的 -COO-CH₃ 共振峰及烷撐二醇的 -CH₂-OH 共振峰在聚合之後消失。此表示原料之間的酯化反應及酯交換反應應完成。由共聚酯的 NMR 光譜的的共振峰面積比，例如圖

8 中的 $(A_{H1}/2) : A_{H4} : (A_{H2} + A_{H3})$ ，可決定出共聚酯的組成。共聚酯的聚合體組成莫耳比，BB : DMA : 烷撐二醇，列於表 1 中。

圖 1. 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯的 IR 光譜圖.

圖 2. 二體酸 IR 光譜圖.

圖 3. 1,6-己二醇的 IR 光譜圖.

圖 4. BD6(0.2)的 IR 光譜圖.

圖 5. 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯的 NMR 光譜圖.

圖 6. 二體酸 NMR 光譜圖.

圖 7. 1,6-己二醇的 NMR 光譜圖.

圖 8. BD6(0.2)的 NMR 光譜圖.

以 BD6(0.2) 為例，BB : DMA : 1,6-己二醇的添加莫耳比為 0.8 : 0.2 : 1.4。由 NMR 所測出的聚合體組成莫耳比為 BB : DMA : 1,6-己二醇 = 0.77 : 0.21 : 1.00。在聚合體中 1,6-二醇對二酸(含 BB 及 DMA) 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。

由 NMR 光譜亦可決定某些共聚酯的化學結構(雜亂式，交互式或段式結構)以及順序分佈。對於共聚酯中，若某氫核的化學環境因不同的順序而有所不同，其化學偏移亦將有所不同而使得不同順序的共振峰可分辨出來。如此，各順序的分佈可決定出來。共聚酯的四種可能的順序為 BGB，BGD，DGB 及 DGD 順序，其中 B 表示 BB(4,4'-聯苯二甲酸酯)單位，G 表示二醇單位，D 表示 DMA(二體酸酯)單位。在這些共聚酯中，可利用 NMR 光譜分辨出不同順序的共振峰者有 BD2(0.5)，BD3(0.5)及 BD4(0.5)。BD3(0.5)的 NMR 光譜如圖 9 所示。

以二醇單位上的 -甲撐基(-methylene group) 為參考點，想像聚合體鏈由一端到另一端，則在 BB 單位的下一個二酸酯單位為 DMA 單位的機率為

$$P_{BD} = \frac{I_{BGD}}{I_{BGB}}$$

類似的，在 DMA 單位的下一個二酸酯單位為 BB 單位的機率為

$$P_{DB} = \frac{I_{DGB}}{I_{DGD}}$$

其中， I_{BGB} ， I_{BGD} ， I_{DGB} 及 I_{DGD} 分別為BGB，BGD，DGB及DGD順序的共振峰的積分面積。共聚酯的雜亂度定義為

表 1. 共聚酯的添加組成莫耳比(BB:DMA: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)
BD2(0.5)	乙二醇	0.5:0.5:1.4	0.46:0.52:1.00	0.32
BD3(0.5)	1,3-丙二醇	0.5:0.5:1.4	0.46:0.53:1.00	0.48
BD4(0.5)	1,4-丁二醇	0.5:0.5:1.4	0.47:0.51:1.00	0.38
BD5(0.1)	1,5-戊二醇	0.9:0.1:1.4	0.83:0.16:1.00	0.94
BD5(0.5)	1,5-戊二醇	0.5:0.5:1.4	0.49:0.53:1.00	0.48
BD6(0.1)	1,6-己二醇	0.9:0.1:1.4	0.84:0.15:1.00	0.61
BD6(0.2)	1,6-己二醇	0.8:0.2:1.4	0.77:0.21:1.00	0.86
BD6(0.3)	1,6-己二醇	0.7:0.3:1.4	0.67:0.33:1.00	0.87
BD6(0.4)	1,6-己二醇	0.6:0.4:1.4	0.57:0.40:1.00	0.55
BD6(0.5)	1,6-己二醇	0.5:0.5:1.4	0.46:0.52:1.00	0.49
BD6(0.6)	1,6-己二醇	0.4:0.6:1.4	0.37:0.59:1.00	0.47
BD6(0.8)	1,6-己二醇	0.2:0.8:1.4	0.20:0.82:1.00	0.39

圖 9. BD3(0.5)的 NMR 光譜圖.

$$B = P_{BD} + P_{DB}$$

對於雜亂式共聚合體(random copolymers), $B=1$; 對於交互式共聚合體 (alternative copolymers), $B=2$; 對於段式共聚合體 (block copolymers), B 接近於 0; 而兩均聚合體的摻合物的 B 值為 0。

由圖 9 可看出 BD3(0.5)的丙二醇單位的 -甲撐氫有三個可分辨的 NMR 共振峰, 在 2.34 及 2.16 ppm 的尖峰分別為 BGB 及 DGD 順序的共振峰, 而 BGD 及 DGB 順序的共振峰重疊, 其化學偏移為 2.25 ppm。由於 BGB 順序的共振峰與二體酸酯單位的一個共振峰 (C=O 旁的 -甲撐氫)有所重疊, 在此不以 -甲撐氫來分析其順序分佈。 -甲撐氫有四個明顯可分辨的共振峰。BGB, BGD, DGB 及 DGD 四種順序的共振峰的化學偏移分別為 4.78, 4.64, 4.51 及 4.38 ppm。由此所求得的雜亂度 $B=0.96$, 表示 BD-3(0.5)為一雜亂式共聚合體。同樣的, BD2(0.5)及 BD4(0.5)的雜亂度 B 亦接近於 1, 表示亦為一雜亂式共聚合體。

由雜亂度的結果可看出共聚酯為雜亂式共聚合體。在熔融聚縮合時, 不同二酸單體的反應性或許有所不同, 但後續的酯交換反應使得共聚酯中的各種順序有雜亂的分佈, 因此得到雜亂式共聚酯。

四、 結 論

將 4,4'-聯苯二甲酸二甲酯, 二體酸與烷撐二醇(乙二醇, 1,3-丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,5-戊二醇或 1,6-己二醇)以熔融聚縮合法製得二體酸系共聚酯。比較單體及所得共聚酯的 IR 光譜可看出, 在聚合之

後，共聚酯不再出現二體酸及烷撐二醇的 OH 吸收峰，顯示酯化及酯交換反應已完成。共聚酯在 1608 cm^{-1} 的芳香峰吸收度與在 1708 cm^{-1} 的 C=O 峰吸收度的比值隨著 p,p'-聯苯二甲酸二甲酯的莫耳含量的增加而增高。因此，IR 光譜可定性的指出共聚酯的組成。由 NMR 光譜分析可得知酯化及酯交換反應已完成，且可求得共聚酯的聚合體組成莫耳比。而有些共聚酯的順序分佈可由 NMR 光譜看出。共聚酯的雜亂度接近於 1，顯示由熔融聚縮合法所得的共聚酯為雜亂共聚合體。

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-E197-001)。

五、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.*, Vol. **39**, p225.
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.*, Vol. **40**, p1053.

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-isophthalate)s", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. **23**,p239.
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.*, Vol. **39**,p233.
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*, Vol. **31**, p1589.
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.*, Vol. **20**, p109.
13. Krigbaum, W. R. and J. Watanabe (1983), "Thermotropic Homopolyester: 5. Investigation of the Smectic Phase Based on p,p-Bibenzoci Acid", *Polymer*, Vol. **24**, p1299.
14. Watanabe, J. and M. Hayashi(1988), "Thermotropic Liquid Crystal of Polyesters Having a Mesogenic p,p'-Bibenzoic Acid" *Macromoleoules*, Vol. **21**, 278.
15. Watanabe, J. and M. Hayashi (1989), *Macromolecules*, Vol. **22**, p4083.
16. Tsai, H. B., C. Lee, and N. S. Chang (1992), "Synthesis and Thermal Properties of Thermotropic Block Copolyetheresters", *Polym. J.*, Vol.

24, p157.

17. Johnson, R.W., J. M. Valdespino, R. L. Gordon, G. E. Miller and R. W. Kight(1988),in "*Encyclogatia of Polymer Science and Engineering*"(Mark, M.F. et.al. eds.), 2nd Ed., Vol. **11**, pp. 476-489, Wiley, New York.
18. Hu, A.T., R. S. Tsai, R.S. and Y. D. Lee (1988), *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **37**, p1863.
19. Tsai, H.B., H. C. Li and F. H. Yu (1992), *J. Chin. Chem. Soc.*,Vol. **39**, p239.