

# 液晶段式共聚醚酯之合成與性質研究

蔡宏斌<sup>1</sup> 蔡瑞禧<sup>2</sup> 李大剛<sup>3</sup>

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

## 摘要

本研究以高溫直接聚縮合法合成具有聚(癸二酸 4,4'-聯苯二酯)硬鏈節及聚醚軟鏈節的液晶段式共聚醚酯，並探討組成對液晶段式共聚醚酯的性質的影響。將 4,4'-聯苯二酚，聚醚二醇及氯化癸二醯在高溫下直接聚縮合可製備出段式共聚醚酯。所得段式共聚醚酯測其固有黏度，IR 及 NMR 光譜。而其熱性質，結晶性質及液晶性質利用 DSC 及偏光顯微鏡分析研究之。組成對液晶段式共聚醚酯的熱轉變有明顯的影響。在 100°C 以上，所有的段式共聚醚酯的 DSC 升溫曲線顯現兩個吸熱峰，分別相應於聚酯硬鏈節的結晶-距列轉變以及距列-等向態轉變。組成對段式共聚醚酯的熱向性轉變可由聚酯鏈節的順序長度及含量的效應來說明。由段式共聚醚酯在 -120°C 至 100°C 的 DSC 升溫曲線可了解到聚醚軟鏈節的玻璃轉變溫度( $T_g$ )及結晶性質。聚醚軟鏈節的  $T_g$  接近於聚醚二醇，且不太受組成的影響，表示其聚醚軟鏈節的無定形部份與聚酯硬鏈節的無定形部份不互溶。聚醚軟鏈節的結晶性受聚醚軟鏈節的順序長度的影響，僅有由分子量為 2000 的聚醚二醇所得的段式共聚醚酯的聚醚軟鏈節在冷卻後會結晶。

關鍵詞：段式共聚醚酯，聚縮合，熱轉變，液晶性質，結構-性質

# Investigation of the Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Block Copolyesters

Hong-Bing Tsai<sup>1</sup> Ruey-Shi Tsai<sup>2</sup> Da-Kong Lee<sup>3</sup>

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

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

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

## Abstract

The liquid crystalline block copolyetheresters with poly(4,4'-biphenylene sebacate) hard segments and polyether soft segments were synthesized by high temperature direct polycondensation, and the effect of composition on their properties is investigated. The block copolyetheresters are prepared by direct polycondensation of 4,4'-biphenol, poly(tetramethylene ether)glycol with a molecular weight of 650, 1000 or 2000, and sebacoyl chloride at high temperature. The inherent viscosity, IR and NMR spectra of the block copolyetheresters were determined. The thermal properties, crystalline properties and liquid crystalline properties were investigated by DSC and polarized microscope. The composition affects the thermal transitions of the block copolyetheresters significantly. The DSC heating curves above 100°C of all block copolyetheresters exhibit two endotherms, corresponding to crystalline-smectic transition and smectic-isotropic transition, respectively. The influence of composition on the thermotropic transitions of the block copolyetheresters is described as the effect of the sequence length and the content of the polyester hard segments. The glass transition temperature( $T_g$ ) and the crystalline properties of the polyether soft segments can be seen from the DSC heating curves in the range of -120°C to 100°C. The  $T_g$  values of the polyether soft segments are close to those of the poly(tetramethylene ether)glycols, and are not influenced by the composition greatly, indicating that the

amorphous parts of the polyether soft segments should be immiscible with the amorphous parts of the polyester hard segments. The crystalline properties of the polyether soft segments are influenced by the sequence length of the polyether soft segments, the polyether soft segments of the block copolyetheresters derived from the poly(tetramethylene ether)glycol with a molecular weight of 2000 can crystallize after cooling, and others don't.

Keywords : Block copolyetheresters, Polycondensation, Thermal transitions, Liquid crystalline properties, Structure-property

# 一、簡 介

段式共聚合體(block copolymers)的觀念可用來設計熱塑性彈性體[1-3]。通常，可作為熱塑性彈性體的段式共聚合體是由軟鏈節(soft segment)與硬鏈節(hard segment)以化學鍵接在一起而得。軟鏈節通常形成橡膠基質(rubber matrix)，硬鏈節可形成分散區域(disperse domains)而具有物理交連的作用。可作為熱塑性彈性體的典型商業化的例子有苯乙烯-二烯-苯乙烯三段式共聚合體(如 SBS， SIS， SEBS)[2-5]，段式共聚氨基甲酸酯 TPU(block copolyurethanes) [2,3,6]，段式共聚醚醯胺(block copolyetheramides)[2,3,7]，及段式共聚醚酯(block copolyetheresters) [2,3,8-11]。

在文獻中，大部份的段式共聚醚酯中所用的硬鏈節通常為半結晶性的聚酯[2,3, 8-11]。若段式共聚醚酯的聚酯硬鏈節可顯現液晶性質將是非常有趣的。液晶相的存在可能會影響聚合體的流變性質，結晶性質，加工後的分子定向(molecular orientation)及機械性質[12-14]。這種將段式共聚合體與液晶聚合體結合而設計出的液晶段式共聚合體將是相當有趣的領域。

我們亦曾經合成並研究一些具有聚(烷撐 4,4'-聯苯二甲酸酯)硬鏈節及聚醚軟鏈節的熱向性液晶段式共聚醚酯[15-19]。在這些段式共聚醚酯中，聚(烷撐 4,4'-聯苯二甲酸酯)鏈節的確可以顯現液晶相。然而，受了鏈長度較短的影響，液晶相的形成較不明顯，大部份段式共聚醚酯僅形成單向性(monotropic) 液晶相。如果想要使液晶特性在加工時顯現其特色，尋找更易形成明顯液晶相的硬鏈節就成為重要的課題。

與聚(烷撐 4,4'-聯苯二甲酸酯)的結構類似，但液晶相更為明顯者為 4,4'-聯苯二酚(4,4'-biphenol)與脂族二酸的聚酯[20-22]。譬如 4,4'-聯苯二酚與癸二酸的聚酯在相當廣的溫度範圍下可顯現液晶相。更為有趣的是在共聚合之後，共單體含量不低的情況下，以 4,4'-聯苯二酚與癸二酸為主的共聚酯仍然能顯現明顯的液晶相[23-26]。換言之，鏈長較短的情況下，4,4'-聯苯二酚與癸二酸的聚酯應可顯現明顯的液晶相。因此，我們以 4,4'-聯苯二酚與癸二酸的聚酯[聚(癸二酸 4,4'-聯苯二酯)]作為硬鏈節，以聚醚作為軟鏈節來設計液晶段式共聚醚酯。

本研究以高溫直接聚縮合法合成具有聚(癸二酸 4,4'-聯苯二酯)硬鏈節及聚醚軟鏈節的液晶段式共聚醚酯，並探討組成對液晶段式共聚醚酯的性質的影

響。

## 二、實 驗

### 1、原料：

4,4'-聯苯二酚(4,4'-biphenol)，氯化癸二醯(sebacoyl chloride)為 Merck 試藥級。不同分子量(2000, 1000, 650)的聚醚二醇 PTMEG[poly(tetramethylene ether)glycol] 是由 Du Pont 公司所供應。

### 2、液晶段式共聚醚酯的合成

在通氮氣下，將聚醚二醇，4,4'-聯苯二酚及氯化癸二醯於四口燒瓶中慢慢加熱至約 250℃，隨著反應的進行，副產物 HCl 會釋出。隨後抽真空讓反應趨於完全。

### 3、性質分析：

液晶段式共聚醚酯的固有黏度以酚/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。以三氟醋酸為溶劑，以 Bruker AM 400 NMR 測定液晶段式共聚醚酯的 NMR 光譜，分析鑑定其官能基及化學結構。利用示差掃描熱卡計(DSC)(Perkin Elmer DSC7)測定共聚酯的熱性質。由 DSC 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、段式共聚醚酯的合成與光譜分析

將 4,4'-聯苯二酚，聚醚二醇及氯化癸二醯在高溫下直接聚縮合可製備出段式共聚醚酯。段式共聚醚酯以 B8-PE<sub>m</sub>(<sub>x</sub>)表示之，其中 B8 表示 4,4'-聯苯二酚癸二酸酯硬鏈節，m 表示聚醚二醇 PTMEG 的分子量，而 x 表示二醇中聚醚二醇 PTMEG 的莫耳分率。段式共聚醚酯的組成及其固有黏度如表 1 所示。整體來說，其反

應式如下：

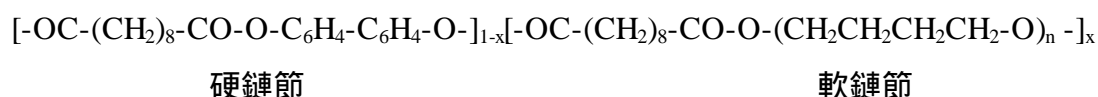
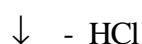
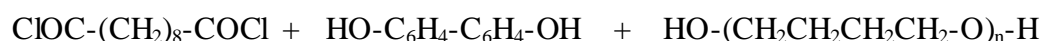


表 1. 段式共聚醚酯的添加組成莫耳比，NMR 所測得聚合體組成莫耳比及固有黏度。

試樣	添加組成莫耳比*	聚合體組成莫耳比*	固有黏度(dL/g)
B8	1.0:1.0:0	1.00:1.03:0	0.61
B8-PE650(0.1)	1.0:0.9:0.1	1.0:0.91:0.11	0.73
B8-PE650(0.2)	1.0:0.8:0.2	1.00:0.82:0.21	0.69
B8-PE650(0.3)	1.0:0.7:0.3	1.00:0.69:0.31	0.64
B8-PE1000(0.1)	1.0:0.9:0.1	1.00:0.91:0.11	0.58
B8-PE1000(0.2)	1.0:0.8:0.2	1.00:0.82:0.21	0.59
B8-PE1000(0.3)	1.0:0.7:0.3	1.00:0.71:0.32	0.55
B8-PE2000(0.1)	1.0:0.9:0.1	1.00:0.89:0.11	0.68
B8-PE2000(0.2)	1.0:0.8:0.2	1.00:0.81:0.22	0.59
B8-PE2000(0.3)	1.0:0.7:0.3	1.00:0.70:0.31	0.72

\*氯化癸二醯：4,4'-聯苯二酚：聚醚二醇

段式共聚醚酯皆有類似的 IR 光譜圖，典型 IR 光譜如圖 1 所示。段式共聚醚酯的特性吸收峰有  $3102\text{ cm}^{-1}$ ， $2927\text{ cm}^{-1}$ ， $2859\text{ cm}^{-1}$ (芳香族及脂肪族 C-H 伸縮)； $1732\text{ cm}^{-1}$ (C=O 伸縮)； $1603\text{ cm}^{-1}$ ， $1502\text{ cm}^{-1}$ (芳香環峰)及  $1117\text{ cm}^{-1}$ (醚基)。由 IR 光譜圖比較可看出原有的聚醚二醇的 O-H 吸收峰在聚合之後幾乎消失，表示聚合反應應已接近完成。

段式共聚醚酯可溶於三氟醋酸中，其  $^1\text{H NMR}$  便可測得。段式共聚醚酯的

典型 NMR 光譜如圖 2 所示。由 NMR 亦可看出聚合反應應已接近完成。由 NMR 光譜可計算出聚合體組成莫耳比，結果列於表 1 中。由表 1 可看出段式共聚醚酯的聚合體組成莫耳比與其添加組成莫耳比相當接近，如同預期一樣。

## 2、段式共聚醚酯的性質

段式共聚醚酯具有聚(癸二酸 4,4'-聯苯二酯)[poly(4,4'-biphenylene sebacate)]硬鏈節，因此可能會形成液晶相。B8 為聚(癸二酸 4,4'-聯苯二酯)均聚合體，其性質可作為段式共聚醚酯的參考。

B8 的二次操作 DSC 升溫曲線如圖 3 所示。B8 的 DSC 升溫曲線顯現兩個吸熱峰，分別位於 212 及 283 。由偏光顯微鏡的觀察，B8 在 212 及 283 之間可顯現扇狀(fan-like)紋理，因此，B8 顯現距列(smectic)液晶相。第一個出現的吸熱峰(212 )為結晶-距列轉變( $T_m$ )，而第二個出現的吸熱峰(283 )為距列-等向態轉變( $T_i$ )。

段式共聚醚酯的典型的二次操作 DSC 升溫曲線如圖 3 所示。在 100 以上，所有的段式共聚醚酯的 DSC 升溫曲線顯現兩個吸熱峰。與 B8 均聚酯比較，此二吸熱峰分別相應於 B8 硬鏈節的結晶-距列轉變[ $T_{m(H)}$ ]以及距列-等向態轉變[ $T_{i(H)}$ ]。段式共聚醚酯的硬鏈節的轉變與轉變熱列於表 2 中。這些數據顯示段式共聚體的 B8 硬鏈節在 100 以上下的熱性質與其均聚合體 B8 略有不同，而且依其組成而定。此差異性應是由於 B8 硬鏈節的順序長度及含量所造成。

對 PTMEG 分子量相同的系列而言，當聚醚含量(或 x)增加時，B8 硬鏈節的順序長度隨著降低，很合理的  $T_{m(H)}$ 以及  $T_{i(H)}$ 隨著下降。而當 x 增加時，B8 硬鏈節的含量降低，故  $H_{m(H)}$ 及  $H_{i(H)}$ 隨著大幅下降。當 x 相同時，B8 硬鏈節的順序長度大致相近，因此  $T_{m(H)}$ 以及  $T_{i(H)}$ 不太受影響，但  $H_{m(H)}$ 及  $H_{i(H)}$ 則因稀釋效應而隨著 PTMEG 分子量增高而降低。

以上的結果顯示組成對段式共聚醚的酯的熱向性轉變有很大的影響，其係由聚醚硬鏈節的順序長度及含量的效應所造成。

作為熱塑性彈性體，在低溫下的功能也是相當重要，尤其是在寒冷地區的應用領域。段式共聚醚酯的聚醚軟鏈節的玻璃轉變溫度( $T_g$ )及結晶性質將會影響其低溫功能。由段式共聚醚酯在-120 至 100 的低溫 DSC 升溫曲線可了解到聚

醚軟鏈節的  $T_g$  及結晶性質。

表 2. 段式共聚醚酯的  $T_{m(H)}$  ,  $H_{m(H)}$  ,  $T_{i(H)}$  及  $H_{i(H)}$

試樣	$T_{m(H)}$ ( )	$H_{m(H)}$ (J/g)	$T_{i(H)}$ ( )	$H_{i(H)}$ (J/g)
B8	212	40.1	283	55.2
B8-PE650(0.1)	203	32.7	260	46.5
B8-PE650(0.2)	189	23.9	244	36.8
B8-PE650(0.3)	170	18.1	230	27.8
B8-PE1000(0.1)	201	27.9	258	40.2
B8-PE1000(0.2)	185	19.3	240	31.5
B8-PE1000(0.3)	171	13.2	228	18.7
B8-PE2000(0.1)	205	20.3	262	32.7
B8-PE2000(0.2)	185	12.5	243	18.2
B8-PE2000(0.3)	168	8.5	229	14.8

三種 PTMEG 的 DSC 升溫曲線有一階梯狀轉折及一很大的吸熱峰。DSC 升溫曲線的階梯狀轉折的中點視為  $T_g$  , 而吸熱峰的尖峰溫度視為  $T_m$ 。三種 PTMEG 的  $T_g$  ,  $T_m$  及溶化熱  $H_m$  列於表 3 中。三種 PTMEG 的  $T_g$  約為  $-75$  。隨著 PTMEG 的分子量的提高, 其  $T_m$  增高, 此表示分子量的影響。三種 PTMEG 的  $H_m$  約為  $75$  J/g, 此表示 PTMEG 在冷卻後有很高的結晶性。

由圖 3 可看出段式共聚醚酯的低溫熱性質與 PTMEG 有所不同。段式共聚醚酯的聚醚軟鏈節的  $T_{g(S)}$  ,  $T_{m(S)}$  及溶化熱  $H_{m(S)}$  列於表 3 中。

由表 3 可看出組成或 PTMEG 分子量對段式共聚醚酯的  $T_{g(S)}$  的影響並不太大。B8-PE2000(x) 系列的  $T_{g(S)}$  約在  $-68$  , B8-PE1000(x) 系列的  $T_{g(S)}$  約在  $-66$  , 此二系列段式共聚醚酯的  $T_{g(S)}$  相當接近於 PTMEG 的  $T_g$ 。而 B8-PE650(x) 系列的  $T_{g(S)}$  約在  $-53$  , 高於 PTMEG650 的  $T_g$ 。因此由表 3 可看出 x 對段式共聚醚酯的  $T_{g(S)}$  的並無很大的影響。可能的原因為這些段式共聚醚酯的聚醚軟鏈節的無定形部份與 B8 硬鏈節的無定形部份不互溶, 因而表現聚醚軟鏈節  $T_g$  的特性。而 PTMEG 分子量降低則有使段式共聚醚酯的  $T_{g(S)}$  略為提高的趨勢。此係聚醚鏈節的移動性受到 B8 硬鏈節的影響, 當 PTMEG 分子量降低時, 此效應提高, 故  $T_{g(S)}$  隨著增



高。

B8-PE650(x)及 B8-PE1000(x)兩系列段式共聚醚酯的低溫 DSC 升溫曲線並無吸熱峰出現。無  $T_{m(S)}$  表示其聚醚軟鏈節在冷卻後並不易結晶。然而 B8-PE2000(x) 系列段式共聚醚酯顯現  $T_{m(S)}$ ，表示其聚醚軟鏈節在冷卻之後會結晶。這是由於聚醚軟鏈節的順序長度不同所造成。B8-PE650(x)及 B8-PE1000(x)的聚醚軟鏈節的順序長度較短，B8 硬鏈節對其限制而使其在冷卻後不易於結晶，因而無法測得  $T_{m(S)}$ 。B8-PE2000(x) 的聚醚軟鏈節的順序長度較長，使其在冷卻後可結晶。B8-PE2000(x)的  $T_{m(S)}$  約為 16，如表 3 所示，較 PTMEG 2000 的  $T_m(31)$  為低，且每克聚醚軟鏈節的熔化熱約為 35 J，其亦遠較 PTMEG2000 的  $H_m(89.2 \text{ J/g})$  為低。換言之，聚醚軟鏈節的結晶性受到聚酯硬鏈節的影響很大。

表 3. PTMEG 及段式共聚醚酯的  $T_{g(S)}$ ， $T_{m(S)}$  以及  $H_{m(S)}$

試樣	$T_{g(S)}$ ( )	$T_{m(S)}$ ( )	$H_{m(S)}$ (J/g)
PTMEG650	-74	18	65.2
B8-PE650(0.1)	-52	---	---
B8-PE650(0.2)	-49	---	---
B8-PE650(0.3)	-56	---	---
PTMEG1000	-74	24	87.2
B8-PE1000(0.1)	-64	---	---
B8-PE1000(0.2)	-67	---	---
B8-PE1000(0.3)	-66	---	---
PTMEG2000	-74	31	89.2
B8-PE2000(0.1)	-67	16	13.8
B8-PE2000(0.2)	-68	15	22.1
B8-PE2000(0.3)	-69	18	27.9

## 四、結 論

本研究將 4,4'-聯苯二酚，聚醚二醇及氯化癸二醯在高溫下以直接聚縮合法製備出具有聚(癸二酸 4,4'-聯苯二酯)硬鏈節及聚醚軟鏈節的液晶段式共聚醚

酯，並探討組成對液晶段式共聚醚酯的性質的影響。組成對液晶段式共聚醚酯的熱轉變有明顯的影響。段式共聚醚酯的聚酯鏈節顯現距列液晶相。組成對段式共聚醚酯的熱向性轉變可由聚酯鏈節的順序長度及含量的效應來說明。當  $x$  增加時，B8 硬鏈節的順序長度隨著降低，很合理的  $T_{m(H)}$  以及  $T_{i(H)}$  隨著下降。而當  $x$  增加時，B8 硬鏈節的含量降低，故  $H_{m(H)}$  及  $H_{i(H)}$  隨著大幅下降。當  $x$  相同時，B8 硬鏈節的順序長度大致相近，因此  $T_{m(H)}$  以及  $T_{i(H)}$  不太受影響，但  $H_{m(H)}$  及  $H_{i(H)}$  則因稀釋效應而隨著 PTMEG 分子量增高而降低。由段式共聚醚酯的 DSC 升溫曲線可測得聚醚軟鏈節的玻璃轉移溫度( $T_g$ )及結晶性質。聚醚軟鏈節的  $T_g$  接近於聚醚二醇，且不太受組成的影響，表示其聚醚軟鏈節的無定形部份與聚酯硬鏈節的無定形部份不互溶。聚醚軟鏈節的結晶性受聚醚軟鏈節的順序長度的影響。B8-PE650( $x$ )及 B8-PE1000( $x$ )兩系列段式共聚醚酯的低溫 DSC 升溫曲線並無吸熱峰出現，無  $T_{m(S)}$  表示其聚醚軟鏈節在冷卻後並不易結晶。然而 B8-PE2000( $x$ ) 系列段式共聚醚酯顯現  $T_{m(S)}$ ，表示其聚醚軟鏈節在冷卻之後會結晶。

## 謝 誌

作者感謝國科會對本研究的經費支持(專題計畫: NSC 90-2216-E197-001)。

## 參 考 文 獻

1. 蔡瑞禧, 蔡宏斌(1988), "熱塑性彈性體之化學與結構", 橡膠工業, 12(8), pp. 7-12.
2. Legge, N. R.; Holder, G.; Schroeder, H. E. Eds.(1987), Thermoplastic Elastomer: A Comprehensive Review, Hanser Publishers, New York.
3. Bhowmick, A. K. and Stephens, H. L. Eds.(1988), Handbook of Elastomers: New Developments and Technology, Marcel Dekker, New York.
4. Porter, L. M.(1964), U.S. Pat. 3,149,182.
5. Zelinski, R. F. (1966), U.S. Pat. 3,281,383.
6. Oertel, G.(1985), Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, New York.
7. Foy, P., Jungblut, C., and Deleens, G.(1982), U.S. Pat. 4,332,920.
8. Shivers, J. C. and Chester, W.(1962), U.S. Pat. 3,023,192.

9. Witsiepe, W. K.(1972), U.S. Pat. 3,651,014.
10. Hoeschele, G. K.(1974), U.S. Pat. 3,801,547.
11. Schroeder, H. and Cella, R. J. (1988), in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., (Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. and Kroschwits, J. I. Eds.), Vol. 12, pp. 75-117, Wiley, New York.
12. Jackson, W. J., Jr., and Kuhfuss, H. F.(1976), J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 14, 2043.
13. 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), pp. 64-73.
14. 蔡宏斌, 蔡瑞禧(1989), 科儀新知, "液晶聚合體(III) 改質桿狀聚合體", 第十卷第四期(48), pp. 71-84.
15. Tsai, H. B., Lee, C. and Chang, N. S. (1992), Polym. J., "Synthesis and Thermal Properties of Thermotropic Block Copolyetheresters" 24, pp. 157-164.
16. Hsiue, N. T., Ma, C. C. M. and Tsai, H. B. (1995), "Synthesis and Characterization of Hydrophilic Thermotropic Block Copolyetheresters", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 33, pp. 1153-1159.
17. Hsiue, N. T., Ma, C. C. M. and Tsai, H. B. (1995), "Hydrophilic Thermotropic Block Copolyetheresters with Poly(pentamethylene p,p'-bibenzoate) Segments", Macromol. Chem. Phys., 196, pp. 3459-3468.
18. Tsai, H. B., Lee, D. K., Liu, J. L., Tsao, Y. S. and Tsai, R. S.(1996), "Copolyetheresters. V. Low Temperature Properties of Thermotropic Block Copolyetheresters", J. Appl. Polym. Sci., 59, pp. 1027-1031.
19. Tsai, H. B.(1997), "Characterizations of Thermotropic Block Copolyetheresters by X-Ray Diffraction and DSC", J. Macromol. Sci. \_\_Phys., B36, pp. 175-185.
20. Asrar, J., Toriumi, H., Watanabe, J., Krigabaum, W. R., Cifferi, A. and Preston, J.(1983), J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 21, 1119.
21. Blumstein, A., Sivaramakrishnan, K. N., Blumstein, R. B. and Clough, S. B.(1983), Polymer, 23, 47.
22. Tsai, R. S., Tsai, H. B., Hu, A. T. and Lee, Y. D.(1992), "Transition Kinetics of Two Smectic Polyesters", Makcomol. Chem., 193, pp. 2477-2486.
23. Watanabe, J, and Krigabaum, W. R.(1984), Macromolecules, 17, 2288.

24. Krigabaum, W. R., Ikeda, K. and Watanabe, J.(1987), J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 25, 19.
25. Tsai, R. S. and Tsai, H. B.(1992), “The Properties of Two Series of Thermotropic Copolyesters”, J. Macromol. Sci.\_\_\_\_Phys., B31, pp. 485-499.
26. Tsai, R. S. and Tsai, H. B.(1992), “Preparation and Thermotropic Properties of Copoly(4,4'-biphenylene sebacate-co- eicosanedioate)s”, Polym. Bull., 28, pp. 539-545.
27. Ogawa, Y. and Takamizawa, J.(1989), Polym. J., pp. 551-557.

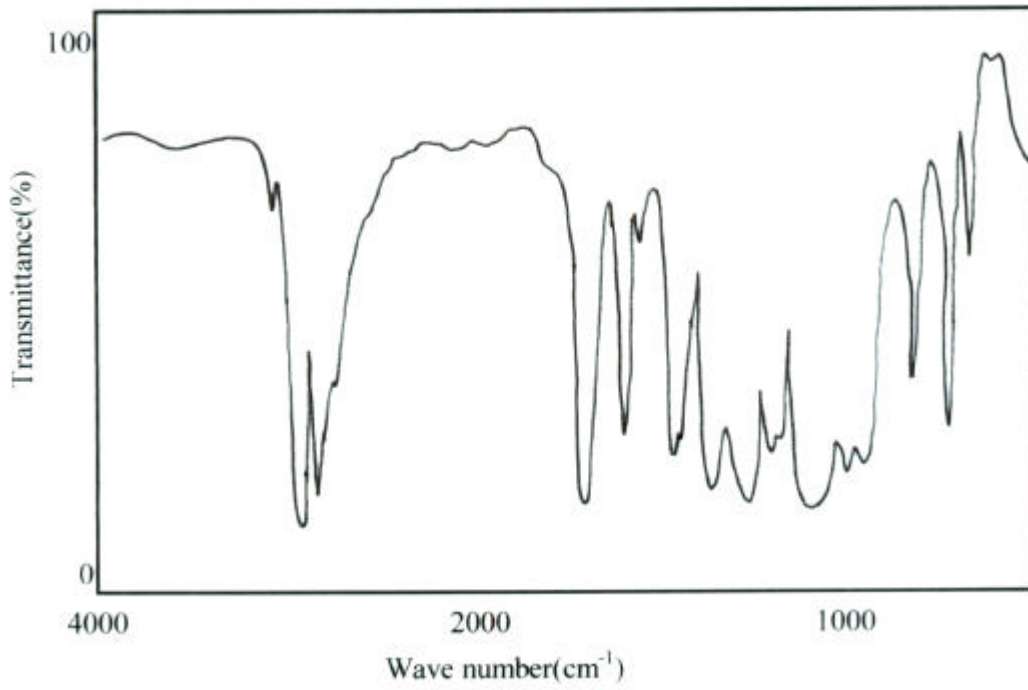


圖 1. B8-PE2000(0.3)的 IR 光譜

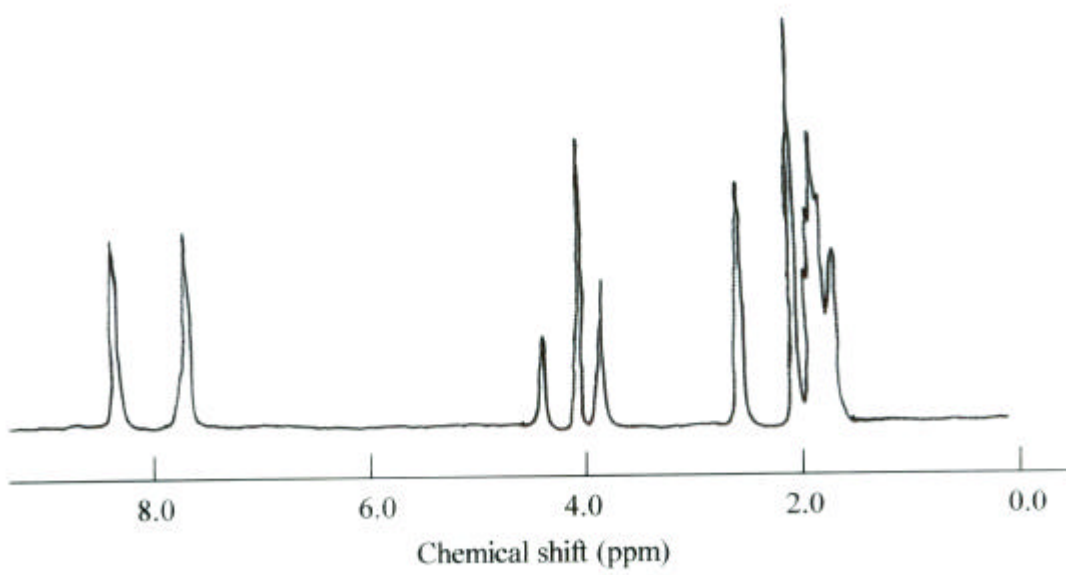


圖 2. B8-PE2000(0.3)的 NMR 光譜

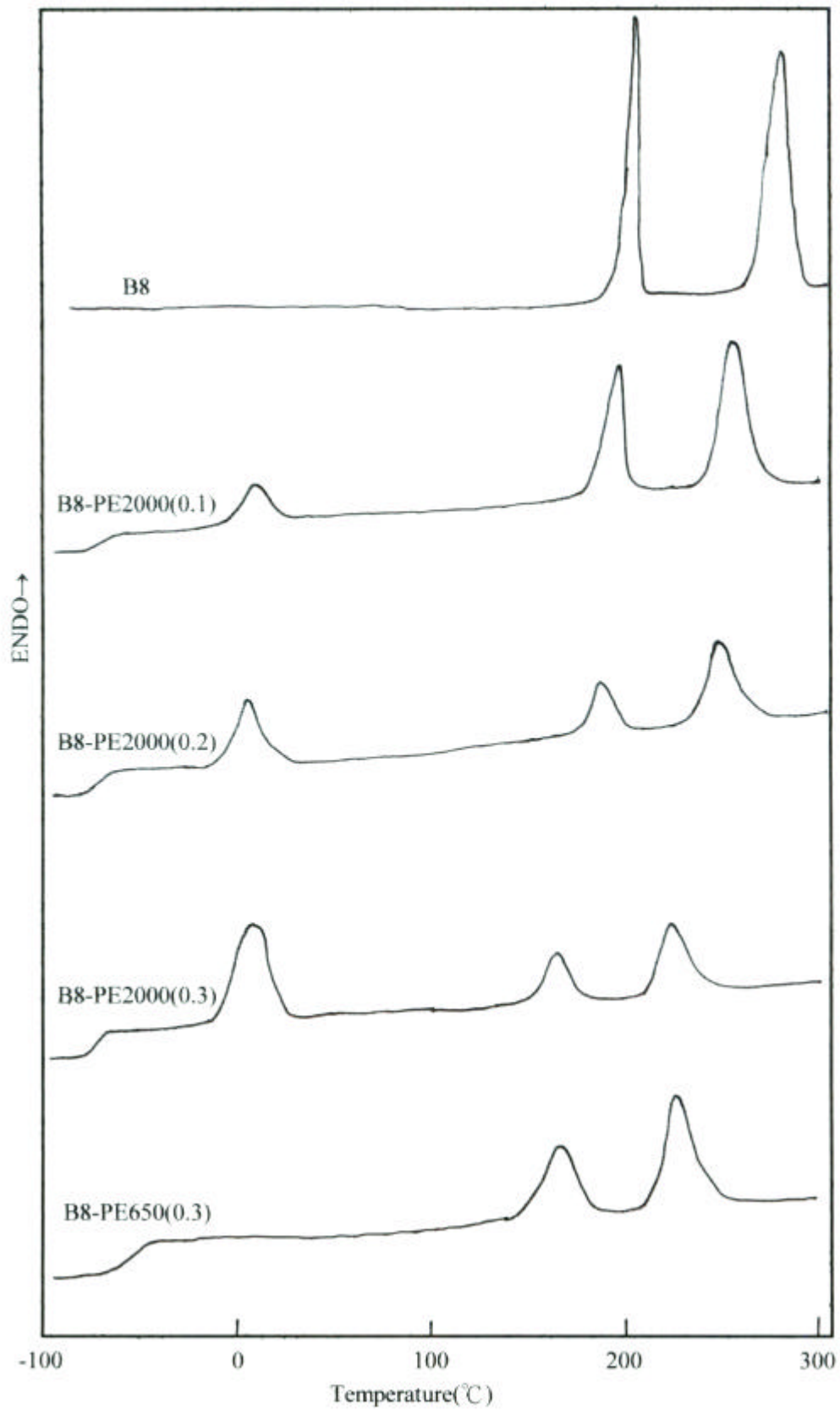


圖 3. B8 , B8-PE2000(x)系列段式共聚醚酯及 B8-PE650(0.3)的 DSC 升溫曲線