

國立成功大學  
化學工程研究所  
碩士論文

含萘液晶之合成及性質研究

Synthesis and Characterization for Liquid Crystalline  
Polymers containing 2,6-Naphthalene group

研究生：陳俊元

指導教授：蔡三元

中華民國九十一年二月

國立成功大學  
碩士論文

含苯液晶之合成及性質研究

研究生：陳俊元

本論文業經審查及口試合格特此證明  
論文考試委員

蔡三元  
劉瑞祥 凌漢元

指導教授：蔡三元 博士

所長：楊毓民 博士

楊毓民

中華民國九十一年七月五日

## 摘要

液晶高分子具有高耐熱性、高強度、低的熱膨脹係數及加工性佳等優良的物性，為近年來工業界及學術界積極開發的一種新型高分子材料。廣泛應用於電子零件及精密機械零組件等。

大部分的文獻中均是以隨機共聚合的方式來合成熱向性液晶高分子，比如：POB-PET 及 POB-PON。本研究以 Vectra 液晶為起點，參考 Vectra 液晶之合成技術及工業上 PET 製程，在其主鏈結構中導入軟鏈段，分兩階段(酯化段與聚合段)來合成有序半柔曲性之含萘聚酯液晶聚合物。所得的產物藉由 IR、NMR、EA、XRD、TGA、DSC 及 DMA 探討其組成及熱性質，以 SEM、POM 了解其表面形態並觀察液晶相之變化。

實驗結果顯示：合成的液晶聚合物本性黏度在 0.35~0.54(dl/g)之間，熱裂解溫度均達 400°C 以上，並具有耐溶劑性、低吸溼率等優點。以 SEM 觀察，可見到緻密的微纖結構，由此可看出其自我補強的特性。在 POM 的觀察中，可見到聚合物均呈現向列型(nematic)液晶相，並有寬廣的液晶相溫度範圍( $\Delta T_{\text{meso}}$ )。

## Abstract

Thermotropic liquid crystalline polymers (TLCPs) are currently receiving remarkable attention for their excellent mechanical properties, thermal stabilities and chemical resistances and widely used in electronic parts and precision machinery parts. In recent years, it has been a new material of considerable interest scientifically and commercially.

Most synthesized TLCPs were close to random copolymers such as in the case of copoly(oxybenzoate-*p*-ethylene terephthalate) (POB-PET) and copoly(oxybenzoate-*p*-oxynaphthalate) (POB-PON). In this research, we refer to the technology of Vectra's polymerization and the industrial processes of PET. Added the soft segment into the main chain of Vectra to form the sequent semi-flexible naphthalene based TLCPs by two steps processes (esterification and acidolysis melt polycondensation). The TLCPs products are characterized by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR to analyze polymer structure and composition. The thermal properties such as T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> and T<sub>d</sub> are analyzed with TGA, DSC and DMA. The crystalline, morphology and mesophase are observed by XRD, SEM and POM.

The analytic results of the research demonstrate that: all the polymers had inherent viscosities of 0.35~0.54(dl/g) and good anti-solvent properties. The initial decomposition temperature (at 5 wt% loss) are above 400 °C and all have low hygroscopicity. The melting point are about 180~270 °C; glass transition temperature are in the range of 87~112 °C depending on the number of polymethylene units. To observe the morphology of the polymer: shown strong orientation on the surface in the flow direction and many micro-fibers structure in a sectional drawing, that so called self-reinforcing. The optical textures of the polymers revealed a strong birefringence in the melts and imply that they form nematic mesophase. All the polymers have broad mesophase temperature range ( $\Delta T_{\text{meso}}$ ).

## 誌謝

承蒙恩師 蔡三元教授的悉心指導並提供良好的研究環境與資源，本論文才得以順利完成。這兩年來，老師的諄諄教誨，關心學生的生活，不斷鼓勵學生，如慈父般的恩澤，學生銘記心中，謝謝老師！同時也要感謝口試委員劉瑞祥教授及凌漢辰教授，謝謝兩位老師在學生論文口試時細心專業的指正，提供學生許多寶貴的意見，讓論文臻至完善，學生更是受益良多。

研究期間，感謝學長姐貴鳥、慧玲、少剛、敬堯與政義在實驗上不厭其煩的指導與協助，而且知無不言、言無不盡，幫忙解決各種難題使實驗能夠順利完成，在此致以最深的謝意。感謝善良的盟雄、tiger的武君，在這兩年來，我們一起經歷許許多多的事情，互相打氣、支持，情同手足。其中特別感謝武君，你與眾不同的性格，促成許多神奇的事蹟，更是令我嘆為觀止。感謝活潑的學弟孟峰、致銘、昌平與貼心的賤兔宇傑，不時提供熱心的幫忙，和我一起分享生活的經驗，使實驗室時時充滿歡笑，更讓我留下許多美好的回憶，謝謝你們！另外，感謝三福化工提供原料，使實驗得以順利進行；感謝貴儀中心的蔡小姐、吳小姐及陳志勇老師在儀器使用與結果分析上所給予的協助。

由衷感謝淑真姐姐及姐夫這兩年來提供了我一個絕佳的居住環境，並不時得受到我不正常的作息時間打擾，謝謝你們的體諒；外系的黃助教、呂先生及孟大哥提供我兩年的工讀機會，減輕了自己不少的經濟壓力，更從中學習到許多做人處世的道理，這份亦師亦友的情懷，我畢生難忘。此外，也要謝謝我的死黨們享園、維光、玉婷及聖尤在我受到挫折、失落時，總是給我關懷與鼓勵，陪我渡過不順遂的時光。還要感謝柏飛克壘球隊的領隊銓成及副隊長漪峰，在我趕論文的期間幫我處理隊務，全力的支持讓我無後顧之憂地專注在學業與研究上。最後，謹以此論文獻給我親愛的家人和女友愛翔，若不是父母的辛勞栽培，不會有今天的我；如果沒有老弟建亨，我便不能放心南下唸書，留雙親在家而為人子無法照顧；也要感謝愛翔陪我走過艱難，無怨無悔的付出與支持，是我最大的精神支柱。

兩年的研究生涯，遭遇到許多的挫折與辛酸，再回首，要感謝的人實在太多，如果沒有這麼多的朋友在我身邊，這一路的跌跌撞撞，我不能想像自己是否能夠熬得過來，你們是我生命中最大的資產，這一切的一切，我都點滴在心。在此，我要跟每一位關心及祝福我的朋友說一聲：「感恩吶~~~謝謝大家！」

# 總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
總目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII

## 主文

第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 液晶簡史.....	3
1-3 液晶高分子之特性.....	6
1-4 液晶高分子的應用.....	13
1-5 研究動機.....	19
第二章 原理與貢獻回顧.....	20
2-1 液晶高分子的類型.....	20
2-2 液晶高分子的形成方式.....	25
2-3 熱向性液晶之合成方法.....	29
2-4 熱向性LCP之分子結構及分類.....	32
2-5 熱向性LCP的發展.....	39
2-6 熱向性LCP的改質.....	43

第三章 實驗部分.....	53
3-1 藥品.....	53
3-2 實驗設備及儀器.....	54
3-3 合成步驟.....	56
3-4 儀器分析方法.....	60
第四章 結果與討論.....	70
4-1 製程之探討.....	70
4-2 酯化物的結構分析.....	75
4-3 液晶聚合物之成份分析與性質測試.....	81
4-4 液晶性質之鑑定.....	93
第五章 結論.....	130
第六章 參考文獻.....	131
自述.....	134

## 表目錄

Table 1-1 已上市之 LCP 商品及上市年份 <sup>(10)</sup> .....	5
Table 1-2 LCP 與其他塑膠在氣相焊接之尺寸安定性 <sup>(12)</sup> .....	11
Table 1-3 LCP、PPS、PET 可析出離子程度比較表 <sup>(12)</sup> .....	11
Table 1-4 熱向性 LCP 與其他工程塑膠特性比較 <sup>(13)</sup> .....	12
Table 1-5 LCP 摻合高分子材料的種類 <sup>(14)</sup> .....	18
Table 2-1 1,4 聚苯的相變化溫度 <sup>(36)</sup> .....	35
Table 2-2 p-HBA 的相變化溫度 <sup>(37)</sup> .....	35
Table 2-3 LCP 產品的分類 <sup>(39)</sup> .....	37
Table 2-4 常用聚酯和共聚酯的單體.....	42
Table 2-5 半芳香族熱向性主鏈型液晶高分子的液晶原基團通式結構.....	45
Table 2-6 HBA/HNA 共聚物的熔融溫度 <sup>(65)</sup> .....	48
Table 2-7 不同芳香族二醇對液晶行爲的影響 <sup>(55)</sup> .....	50
Table 4-1 酯化物之元素分析結果.....	96
Table 4-2 液晶聚合物之元素分析結果.....	96
Table 4-3 液晶聚合物之熱分析表.....	96
Table 4-4 聚合物之液晶性質表.....	97
Table 4-5 溶解度測試表.....	97
Table 4-6 半柔曲性含三個苯環液晶原的熱向性液晶性質表.....	95



## 圖目錄

Fig.1-1 物質的液晶態與固態和液態的示意圖.....	1
Fig.1-2 膽固醇苯甲酸酯 <sup>(1)</sup> .....	3
Fig.1-3 塑膠分類表 <sup>(11)</sup> .....	7
Fig.1-4 各類型高性能熱塑性塑膠(high-performance thermoplastics)力學性質比較圖.....	8
Fig.2-1 層列A相液晶結構.....	21
Fig.2-2 層列B相液晶結構.....	21
Fig.2-3 層列C相液晶結構.....	22
Fig.2-4 層列E相液晶結構.....	22
Fig.2-5 旋光層列C相液晶結構.....	23
Fig.2-6 向列型液晶高分子結構.....	24
Fig.2-7 膽固醇型液晶結構.....	24
Fig.2-8 液晶高分子的分類 <sup>(19)</sup> .....	27
Fig.2-9 側鏈型液晶聚合物示意圖 <sup>(20)</sup> .....	28
Fig.2-10 側鏈型液晶高分子之分子結構與液晶行為關係圖 <sup>(20)</sup> .....	28
Fig.2-11 液晶高分子之形成分類 <sup>(38)</sup> .....	37
Fig.2-12 第一代的液晶共聚酯.....	40
Fig.2-13 第二代的液晶聚酯.....	40
Fig.2-14 第三代的熱塑性液晶聚酯.....	41
Fig.2-15 三種常用的高分子改質方式 <sup>(54)</sup> .....	43
Fig.3-1 酯化反應裝置圖.....	63
Fig.3-2 預聚合反應裝置圖.....	75
Fig.3-3 聚縮合反應裝置圖.....	76

Fig.4-1	第二階段酯反應在反應溫度 180°C 下，轉化率與時間的關係圖.....	98
Fig.4-2	第二階段酯反應在反應溫度 210°C 下，轉化率與時間的關係圖.....	98
Fig.4-3	未純化前 HNA 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	99
Fig.4-4	純化後 HNA 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	100
Fig.4-5	TPA 之紅外線光譜分析圖.....	101
Fig.4-6	NDA 之紅外線光譜分析圖.....	101
Fig.4-7	HBA 之紅外線光譜分析圖.....	102
Fig.4-8	ABA 之紅外線光譜分析圖.....	102
Fig.4-9	HNA 之紅外線光譜分析圖.....	103
Fig.4-10	ANA 之紅外線光譜分析圖.....	103
Fig.4-11	ABA 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	104
Fig.4-12	ANA 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	105
Fig.4-13	ABA-EG 之紅外線光譜分析圖.....	106
Fig.4-14	ANA-EG 之紅外線光譜分析圖.....	106
Fig.4-15	ABA-BDO 之紅外線光譜分析圖.....	107
Fig.4-16	ANA-BDO 之紅外線光譜分析圖.....	107
Fig.4-17	ABA-EG 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	108
Fig.4-18	ANA-EG 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	109
Fig.4-19	ABA-BDO 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	110
Fig.4-20	ANA-BDO 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	111
Fig.4-21	ANA-EG-TPA 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	112
Fig.4-22	ABA-EG-NDA 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜.....	112
Fig.4-23	ANA-EG-TPA 之 TGA 圖.....	113
Fig.4-24	ANA-BDO-TPA 之 TGA 圖.....	113
Fig.4-25	ABA-EG-NDA 之 TGA 圖.....	114

Fig.4-26 ABA-BDO-NDA 之 TGA 圖.....	114
Fig.4-27 各試樣在氮氣環境下之 TGA 綜合比較圖.....	115
Fig.4-28 ABA-BDO-NDA 之 DSC 升溫曲線圖.....	116
Fig.4-29 ANA-BDO-TPA 之 DSC 升溫曲線圖.....	116
Fig.4-30 ANA-EG-TPA 之 DSC 升溫曲線圖.....	117
Fig.4-31 ABA-EG-NDA 之 DSC 升溫曲線圖.....	117
Fig.4-32 ANA-BDO-TPA 之 DMA 圖.....	118
Fig.4-33 ABA-BDO-NDA 之 DMA 圖.....	118
Fig.4-34 ABA-EG-NDA 之 DMA 圖.....	119
Fig.4-35 ANA-EG-TPA 之 DMA 圖.....	119
Fig.4-36 X-ray 圖譜中結晶度之計算.....	88
Fig.4-37 液晶高分子聚合物之 XRD 圖.....	120
Fig.4-38 ABA-BDO-NDA 之 SEM 照片 (倍率 500).....	120
Fig.4-39 ABA-BDO-NDA 之 SEM 照片 (倍率 1000).....	121
Fig.4-40 ANA-BDO-TPA 之 SEM 照片 (倍率 1000).....	121
Fig.4-41 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 1500).....	122
Fig.4-42 ABA-EG-NDA 之 SEM 照片 (倍率 3000).....	122
Fig.4-43 ANA-BDO-TPA 之 SEM 照片 (倍率 200).....	123
Fig.4-44 ABA-BDO-NDA 之 SEM 照片 (倍率 600).....	123
Fig.4-45 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 1000).....	124
Fig.4-46 ABA-EG-NDA 之 SEM 照片 (倍率 1000).....	124
Fig.4-47 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 2000).....	125
Fig.4-48 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 3460).....	125
Fig.4-49 ABA-BDO-NDA 在 285°C 之 photomicrograph (倍率 600).....	126
Fig.4-50 ANA-BDO-TPA 在 300°C 之 photomicrograph (倍率 240).....	126

Fig.4-51 ABA-EG-NDA 在 320°C 之 photomicrograph (倍率 240).....	127
Fig.4-52 ABA-BDO-NDA 在 350°C 之 photomicrograph (倍率 600).....	127
Fig.4-53 ABA-BDO-NDA 在 350°C 之 photomicrograph (倍率 960).....	128
Fig.4-54 ABA-BDO-NDA 從 350°C 冷卻之 photomicrograph (倍率 960)....	128
Fig.4-55 ANA-EG-TPA 在 330°C 之 photomicrograph (倍率 600).....	129
Fig.4-56 ANA-EG-TPA 在 290°C 之 photomicrograph (倍率 960).....	129

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

在一般的觀念中，物質通常具有三態：固態、液態、氣態。物質的狀態，在適當的條件下，才可以互相的轉變；然而，隨著人們對物質狀態更深入的研究與了解，發現有些物質在某些條件下的狀態，有別於一般眾所週知的三態。例如：超臨界流體 (supercritical fluid)、等離子態 (plasmas)、非晶固態 (amorphous solids)、液晶態 (liquid crystals)、塑料晶 (plastic crystals)、超導態 (super conductors)、中子態 (neutron state) ... 等中間相 (mesophases)，其中液晶是介於固態晶體與等方性液體之間，同時具有類似固體和液體之特性，由於其特殊的性質，才引起廣泛的研究 (Fig. 1-1)。

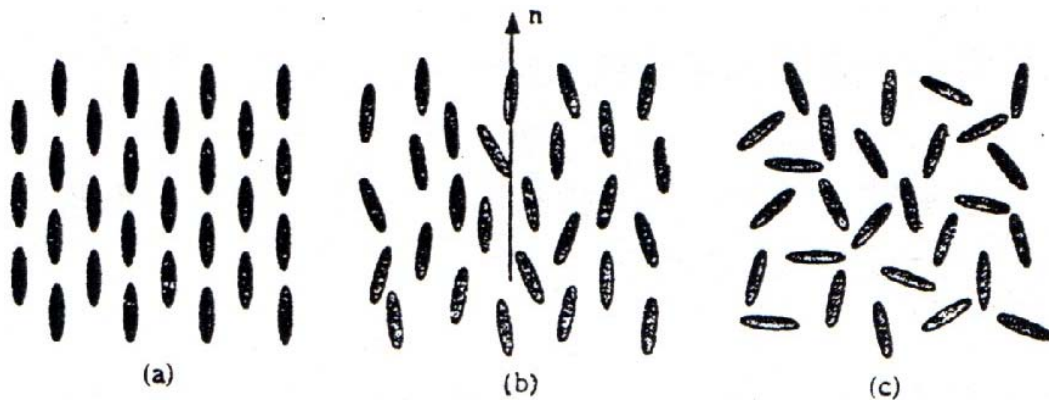


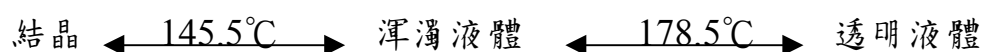
Fig. 1-1 物質的液晶態與固態和液態的示意圖

(a) 固態 (b) 液晶 (c) 液態

液晶高分子（liquid crystalline polymer, LCP）是在一定的條件下，能以液晶相態存在的高分子，與其他的高分子相比，它有液晶相特有的分子取向性；與其他液晶化合物相較，它又有高分子量和高分子化合物的特性，為近年來工業界及學術界積極開發的一種新型高分子材料，具有卓越的物理性質和化學性質。比如，它的高強度與高模數，可以用來製造防彈衣、纜繩或大型結構部件；低的熱膨脹係數使之可以用來做為光纖披覆材料；高的耐熱性以及極低的微波吸收係數，使其特別適合製造微波爐具；優良的電氣性質及耐化學藥品性，可被廣泛應用於電子產業、精密機械零件等領域，因此 LCP 才被預期為第三代之工程塑膠。目前，國內 LCP 的需求量每年約在三千多噸，並以每年 25% 的速率穩定成長中。隨著電子資訊產業的蓬勃發展，液晶高分子材料的供需及應用市場更將具有潛力！

## 1-2 液晶簡史

液晶並不罕見，迄今已經發現超過兩萬種以上的液晶物質，所觀察到的液晶相態更多達 20 餘種。然而液晶的發現可追溯至西元 1888 年，奧地利的植物學家 Friedrich Reinitzer 以顯微鏡觀察到一些奇特的現象<sup>(1)</sup>，發現膽固醇苯甲酸酯 (cholesteryl benzoate, Fig. 1-2)，加熱至 145.5°C 時熔化成一種渾濁的液體，直到 178.5°C 才變成透明的液體，過程如下所示：



Reinitzer 對於在晶體（固態）和透明液體（液態）間出現的渾濁態百思不得其解，於是將樣品寄給當時著名的德國物理學家 Otto Lehmann，Lehmann 在裝有加熱台之偏光顯微鏡下做了仔細的觀察，發現在 145.5°C 和 178.5°C 之間的渾濁液體具有類似晶體之規則排列結構，亦具有液體之流動性，是一種新的物質型態，幾年之後他便將此物質型態命名為「液晶」<sup>(2)</sup>。

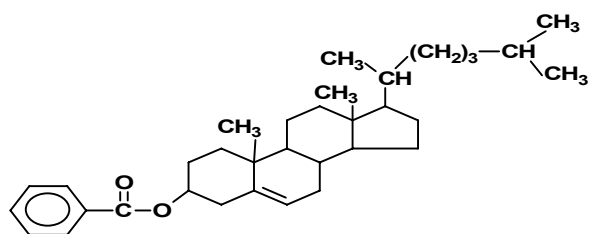


Fig. 1-2 膽固醇苯甲酸酯

液晶材料雖早在 1888 年就被發現，但在 1960 年代以前因為缺乏實際的應用，液晶並未受到廣泛的重視。在 1930 年代關於液晶的研究曾達到一高峰，許多的液晶物質相繼被合成出來，但也都僅止於學術上的研究。直到 1968 年，美國西屋與 RCA 公司的 Heilmeyer 等人，發現向列型液晶化合物形成的液體薄膜，在施加電壓後置於電場中會發生白濁之現象，此為液晶的動態散射 (Dynamic Scattering)，可應用於顯示裝置上。從此，液晶的應用研究才慢慢盛行起來<sup>(3)</sup>。

第一個商業化的液晶是在 1970 年代杜邦公司開發出之全芳香族聚醯胺纖維 (polyamide fiber) Kevlar<sup>(4~5)</sup>，是由向性液晶溶液抽絲而得，具有高強度、高倔強性 (stiffness)、質地輕等優點，故被廣泛用於防彈材料和複合材料纖維，爾後，LCP 之發展才逐漸受到重視。1976 年，Eastman Kodak 公司的 W. J. Jackson 發表一系列的熱向性液晶 (thermotropic LCP)<sup>(6)</sup>。1980 年代，Amoco 及 Hoechst Celanese 公司相繼推出 Xydar、Vectra 等著名的 LCP 商品<sup>(7~9)</sup>，它們具有高耐熱性及高強度之特性，可在高溫的環境下連續使用而不劣質化，並具有尺寸安定性等優點。對於 LCP 的研究開發與生產，除了美國之外，尚有日本、歐洲等各國，Table 1-1<sup>(10)</sup> 所列為目前已上市之 LCP 商品。



近十年來，LCP 由於其優越的物性與化性，在高分子材料中逐漸受到重視，加上許多關於 LCP 合成技術的專利紛紛到期，很多著名的化學公司也都積極的投入 LCP 之研究與生產，許多物美價廉的產品將陸續被開發出來。因此，可以預期的，LCP 無論在應用技術或市場需求均有大幅成長的表現。我國電子零組件工業在世界上佔有重要的地位，特別是連接器的生產更是佔世界的第二位，國家的相關廠商更不能大意忽略此領域之發展。

Table 1-1 已上市之 LCP 商品及上市年份

廠商	商品名	上市時間
Dartco(Amoco)	Xydar	1984
Hoechst-Celanese	Vectra	1984
三菱化成	EPE	1985
ユニチカ	ロツドラン	1985
住友化學	エユノール	1979
	エユノール纖維 (EKF)	1985
BASF	Ultrax	1986
出光石化	出光 LCP	1987
ICI	Victrex SRP	1987
東ソー	トソー LCP	1987
Granmont	Granlar	1988
上野製藥	Ueno LCP	1988

## 1-3 液晶高分子之特性

大部分的LCP分子中，均具有剛性及桿狀(rigid and rod-like)結構存在。由於其特殊的化學結構，再加上LCP是在液晶狀態下加工成形，分子順著流動方向及螺桿方向作高度的定向排列，展現出優越的物性，尤其在電子材料的應用上，有許多重要的特性，包括：極佳的機械性、電氣性能、低膨脹係數、尺寸安定性、耐燃性、抗化性及抗離子污染性等。在塑膠的分類表中(Fig. 1-3)<sup>(11)</sup>，將之分類在高性能工程塑膠的範疇，茲將其特性敘述如下：

### 1. 機械性能：

LCP分子中硬鏈段結構具有自我補強效果(self-reinforcement)，在無需任何添加物下，其機械性質便能達到近似含玻璃纖維之耐龍或熱塑性樹脂，添加玻纖則更能提高其力學強度。Fig. 1-4<sup>(12)</sup>為各種材質之工程塑膠在玻纖補強下所展現的抗張強度，可看出Type II LCP (Vectra)的性質最佳。(請參閱 Table 2-3)

### 2. 電氣性能：

典型的LCP介電常數介於 $30\sim 43\text{KV mm}^{-1}$ ，約為其他具競爭性高分子材料的2~3倍，因此可用在較薄元件或高壓電阻元件的材料設計上，其中Vectra LCP便具有極佳的電氣性質而被廣泛應用於電子材料上。

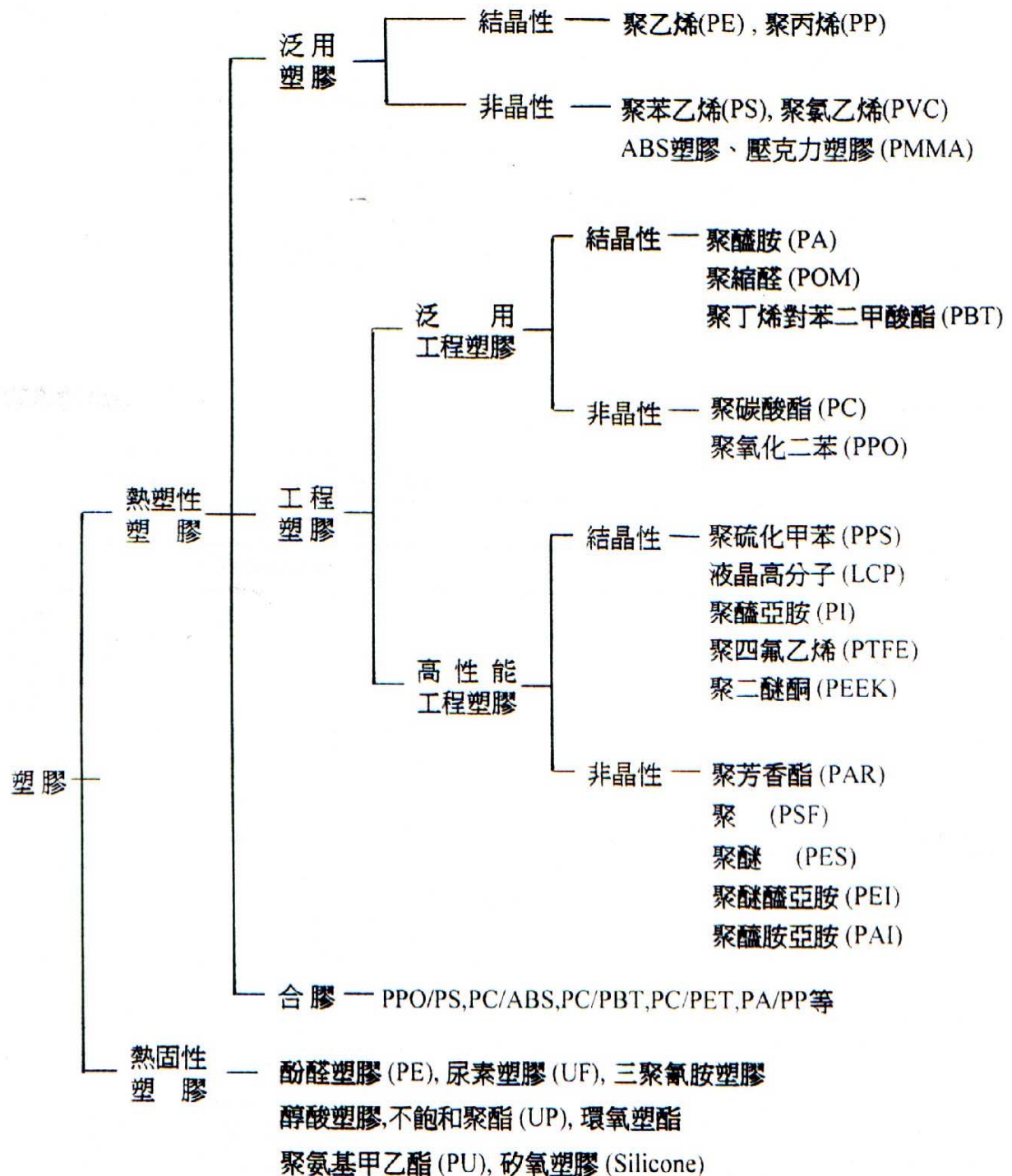
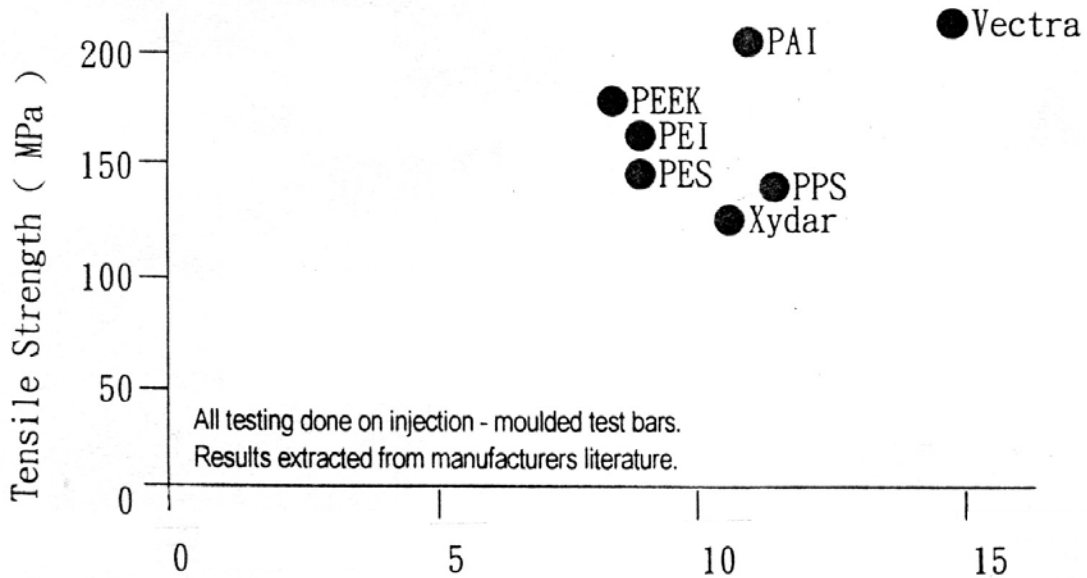


Fig. 1-3 塑膠分類表

### 3.加工性優：

與其他的工程塑膠相較，LCP 均具有較高的熱變形溫度(短期性)以及 UL(Underwriters Laboratories Inc.)相對溫度(長期性)，受到固定應力下的彎曲蠕變(creep strain)也較低。而在融熔狀態下，LCP 因擁具有高剛性及桿狀直鏈延伸(rod-like extension)，而能維持低黏度及必要的物性，使之流動性良好，易於加工。



- PAI : polyamide-imide(30% glass fiber)
- PEEK : polyetheretherketone (30% glass fiber)
- PEI : polyetherimide (30% glass fiber)
- PES : polyethersulphone (30% glass fiber)
- PPS : polyphenylene sulphide (40% glass fiber)
- Vectra : A130 (30% glass fiber)
- Xydar : FC110 (40% glass fiber)

Fig. 1-4 各類型高性能熱塑性塑膠(high-performance thermoplastics)力學性質比較圖

#### 4. 熱膨脹係數：

在電子板路表面焊接元件時，最重要之考量因素為膨脹係數 (coefficient of thermal expansion, 簡稱 CTE)，而 LCP 本身即具有極低的熱膨脹係數。然而若與其他強化物(如玻璃纖維或碳纖維)或填充物(如 talc、silica 或 calcium carbonate)混合，其優異性及可調變性甚至遠超過目前被廣泛使用在印刷電路板的 FR4 epoxy / glass fiber。

#### 5. 尺寸安定性：

LCP 的線膨脹係數極低，通常在  $1 \times 10^{-5} \text{ mm}/^\circ\text{C}$  以下，加上良好的耐熱性，以及極低的吸溼性(通常小於 0.03%)，使得 LCP 在極寬的使用溫度範圍下具有良好的尺寸安定性。Table 1-2<sup>(12)</sup>顯示 LCP 與其他工程塑膠在玻纖補強下，於氣相銲接及表面封裝時的尺寸安定性。

#### 6. 耐燃性：

LCP 的耐燃性極佳，具有自行消火、不滴燃、及低煙量等特性，符合目前美國國家航空管理局 (FAA) 飛航器不燃火之標準。

#### 7. 抗化性：

大多数的 LCP 在極寬的溫度範圍內，有耐化學藥品及抗溶劑性，例如自室溫至  $250^\circ\text{C}$ ，在腐蝕性的強酸(硫酸、蟻酸)或強溶劑(如二氧

甲烷、三氟乙烷、FC-70)的浸曝下，仍可維持不變的物性、尺寸及重量。同時 LCP 對微波能量幾乎可完全穿透不吸收，且同時具備抗輻射性，極佳的水中安定性及抗外界天候等優點。

#### 8. 抗離子污染性：

半導體產業對離子污染極為敏感，且當電子元件小型化後，對於電子封裝材料可析出的離子程度更為重視。由於 LCP 使用高純度單體及微量觸媒，故顯現極低的離子析出程度，LCP 的高純度可提昇其在電子材料上的應用價值。Table 1-3<sup>(12)</sup> 為 Vectra、PPS 及 PET 之可析出離子程度比較表，可看出 LCP 均低於其他二者。

單純的 LCP 分子，因其異方性非常大，通常都會加入玻纖作為補強材料，以減少其異方性，並增加應用上的可行性，目前市售的 LCP 材料，絕大部分是玻璃纖維補強級的產品。Table 1-4<sup>(13)</sup> 列出 LCP 與其他工程塑膠的比較，可知 LCP 和一般工程塑膠相較，具有最均衡之物性，因此雖然其價格較為昂貴，但在高附加價值產品的應用領域中，仍是無法割捨的選擇。

Table 1-2 LCP 與其他塑膠在氣相焊接之尺寸安定性

	Percentage dimension change after 215 °C exposure <sup>a,b</sup>	
	45s	2min
LCP <sub>c</sub> (30% GR <sub>d</sub> )	L < 0.05	L < 0.05
	W < 0.05	W < 0.05
	D < 0.05	D < 0.05
PBT <sub>e</sub> (30% GR)	L 0.2	L 0.22
	W 0.3	W 0.5
	D 0.2	D 0.32
PPS (40% GR)	L 0.15	L 0.16
	W 0.53	W 0.55
	D 0.55	D 0.57
PEI (30% GR)	L 0.25	L 0.25
	W 0.06	W 0.5
	D 0.55	D 1.07

Table 1-3 LCP、PPS、PET 可析出離子程度比較表

	Vectra A130	Glass-filled PPS	Glass-filled PET
Chemicals (ppm)			
Li	0	2-13	0
K	0	1-2	3
Na	0	1-2	4
Cl	< 1	0-75	< 75
Extract pH	7.2	9.4-11.1	5.8
Extract conductivity ( $\mu\text{Sm}^{-1}$ )	440	1000-17000	1550
Exposure for 100 hr at 100 °C in steam/vapour chamber			

Table 1-4 熱向性 LCP 與其他工程塑膠特性比較

		抗張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐衝擊強度 (kg)	HDT (°C) 18.4 kg/cm <sup>2</sup>	價格 US\$/kg
TLCP	Vectra A950	1700	~50	180	~26
	Vectra A130	2100	~30	230	~20
	Xydar G330	1200	~16	265	~20
	Rodrun G5030	1600	~9	210	~20
其他工程塑膠	ABS	340~530	15~40	96~115	2.2~3.3
	PC	~670	~16	130~140	4.0~5.5
	PBT	~550	~4	~50	3.6~3.9
	補強 PBT	~1000	~10	~200	3.7~4.2
	Nylon 66	~840	~5	70~105	~5.3
	補強 Nylon 66	~1500	~20	~230	~5.3
	POM	~700	~8	~120	4.0~4.4
	PPO	~680	~25	~120	3.1~4.8
	PTFE	~280	~15	~50	14~16
	Polysulfones	~700	~9	~200	~9.7
	PPS	~760	~1.6	~140	~7.0
	補強 PPS	~1300	~8	~250	4.3~7.2
	Polyarylate	~700	8~20	~170	5.0~6.2
	PAI	~1900	~14	~270	38~42
	補強 PAI	~2300	~8	~280	38~42
	PEI	~1100	~5	~200	8.4~10
	PEEK	~1000	6	~150	~50
補強 PEEK	~1000	10	~300	~44	



## 1-4 液晶高分子的應用

早期倚賴 LCP 的高耐熱性、不會破裂且不沾黏食物及極低的微波吸收係數，而被應用於微波爐具、烘烤餐具上。90 年代以來，隨著電子產業的蓬勃發展，LCP 挾著其優越的性質，逐漸取代了 PBT、PPS 等傳統的塑膠材料，成為電子產業的新寵兒。目前，LCP 主要以精密零件、精密電器、連接器為主要市場，茲就 LCP 材料在電子及電器相關元件之應用說明如下：

### 1. 表面模組技術(surface-mount technology)

表面模組技術乃將電子元件直接置裝於印刷電路板(print circuit board, PCB)上，而非在印刷板路中挖孔連接各元件，減少了電子構裝整體的空間體積。而在 PCB 中所需關鍵性塑膠材料中，正需要前述熱向型 LCP 的各項特質，以適合電子印刷板路相關應用的嚴苛要求。在表面模組的應用上，LCP 必須承受高張力環境下具有的高強度機械性能，即使在連接器薄壁位置，LCP 仍能具有高強度韌性，可減低在連接點插入時所造成的破壞；另一需求為在表面模組的過程中必須承受高溫環境，而 LCP 材料可提供連續使用在 220°C 或更高的操作溫度；同時優異的介電性質，極適合使用連接器、插槽、線軸等須承受高壓電值(175V)的電子元件上。顯然地，電子元件中各組成的熱膨脹係數必須與基材的熱膨脹係數越接近越好，如此元

件才不會因接合處 CTE 差異形成長期的伸縮張力，而造成元件損傷、鬆動、及接觸不良等瑕疵。同時，在氣相焊接時，置裝元件尺寸之安定性愈佳，則愈有利於生產；高附加價值產品，且長寬高之伸縮度能按等比例變化則更佳。LCP 極低的熱膨脹係數可針對不同的條件需求，在 LCP 中加入充填物或添加劑，或日模具及形狀設計，或高分子加工進料口等設計去調整所需的熱膨脹係數，這些特性已被使用在商品化的連接器(connector)及耦合器(coupler)上。當表面模組技術愈成熟時，接點小型化則越需要強韌及尺寸安定的精密材料。無疑的，LCP 將會成為先進半導體 chip placement 之熱塑性膠囊的熱門材料。

## 2. 連接器(connector)

連接器為 LCP 在電子產業上最大宗的應用，也是成長最迅速的部分。一般連接器並非直接接著在基板或顯示器上，因為不是熔焊、錫焊或壓接等方式連接，因此連接點對正(alignment)在相對應的端點上便成為關鍵問題。隨著電子產業的迅速發展，均朝向輕、薄、短、小的方向，其所需線路連接密度大增時，連接點的問題則更趨複雜。若使用一般高分子材料，因熱膨脹係數問題而無法直接、永久焊接在基板上。基於以上要求，LCP type II (參閱 Table 2-3)最能符合這些條件，而且遠優於其他代替品(如玻璃充填塑膠或無機充填塑膠)，

LCP 的低黏度使得薄壁部分才能易於充填。連接器最成功的例子是 SIMM Socket (Single Inline Memory Module) 及 CPU 連接的 Socket，在個人電腦上是不可或缺的零組件，台灣在這一方面的生產成績傲視全球。

### 3. 開關 (switch)

電子開關近年來受電子工業小型化之影響甚鉅，精密的高準確度及微小的容忍誤差要求已日益嚴苛，更增加了 LCP 材料的需求性。例如在軍用收音機的旋轉開關中，LCP 便被用來取代 diallyl phthalate (DAP) 熱塑性塑膠 (thermoset)。雖然 LCP 價格較貴，但在小型化的要求下，使用 LCP 在整體的成本上卻更為有利，且使用 LCP 在零件上不會出現螺紋，加上 LCP 可承受至 200°C 以上的錫焊溫度，另外其他特性 (如耐燃性、介電性及抗化性等)，使其成為開關元件之極佳材料。

### 4. 光電元件 (Optoelectronic component)

熱向型 LCP 已被使用在商品化之高性能光電元件上，包括 CD(compact-disc) 元件及光纖的耦合器 (coupler) 應用上，在耦合器封裝設計上乃為了使光纖與 LCP 的熱膨脹係數相近。另外光纖電纜 (Fiber-optic cable) 也使用了 LCP 作為光纖表面之強緩衝塗裝 (reinforcing buffer coating) 及光纖強化成份 (strength-member)。這些應

用主要乃因 LCP 與光纖玻璃本身之熱膨脹係數值相容，如此可減少傳輸過程中訊號損失，同時可避免長期的伸縮張力所造成的元件損傷。這些 LCP 在光電元件上之應用都已商品化，而使用的 LCP 則以 type III（參閱 Table 2-3）為主。

## 5. 音響製品

LCP 在上市之初大量使用於擴音器的振動板，其不僅有較高的彈性率，對振動的吸收性亦非常優良。因將熔融狀 LCP 射出成形後，形成 0.2~0.3mm 之喇叭共振膜，有其他高分子無法取代的音質特性，因此在耳機、收錄音機零件上，LCP 也是不可或缺的素材。

## 6. LCP 在摻合技術上的應用

LCP 與其他高分子的摻合技術是最近幾年才起步的材料加工技術，為將兩種以上的高分子混合加工，不同成分的高分子需具有完全相溶 (miscible) 的狀態，或在兩者界面呈現相容性 (compatibility)，在 SEM 掃描式電子顯微鏡下呈現安定的微相分離狀態，為非常重要的指標。目前主要可分為三個系統，如 Table 1-5<sup>(14)</sup> 所示：

(1).LCP 含量在 0~15% 的系統中，可以改善 Matrix Resin 的成形性，

例如在 PES 中添加 LCP 可提高其流動性，在 PET 或 PP 中添加少量的 LCP 則可以促進其結晶化的速度，Joseph、Ameno、

Nakai<sup>(15~17)</sup>等人曾做了相關的研究。

(2).LCP 含量在 15~50%的系統，主要目的是提高 Matrix Resin 的機械性質或降低材料的線膨脹係數。由於 LCP 與高分子的相溶性差，其分子的取向均朝流動方向作伸展，因此具有類似玻纖補強的效果。

(3).LCP 含量達 50~100%時，主要目的在降低材料的成本。在不損及 LCP 原有的性能前提下，添加廉價的高分子以求整體成本的降低，這些添加的高分子包括 PBT、PET、PPS 等。

基本上 LCP 與其他高分子的親和力較弱，故為了使 LCP 與其他高分子能夠充分的摻合，往往就必須加入適當的相容化促進劑，而有效的相容化促進劑正是 LCP 摻合技術能否實用化的關鍵，Unitika、Toray、日本石油化學等公司在這一方面的研究相當積極。

近年來電子等高科技產業發展極為迅速，也直接帶動了 LCP 特殊材料的需求益增。我國電子零組件工業在世界上佔有重要地位，特別是連接器的產值更占世界第二強，而目前已上市之 LCP 絕大部分均以 PHBA(P-Hydroxy Benzoic Acid)為原料來加以改質，國內也有廠商生產(三福化工，年產能約 1000 噸，世界第二)。若在其他單體原料與製程也能自行生產與研發，未來在國內作商業化的生產將十分樂觀。熱向性 LCP 其

特有的電學性能及可修飾的物性條件上，將為未來電子及光電應用上不可或缺的特种高分子材料。

Table 1-5 LCP 摻合高分子材料的種類

LCP 含量	目的	實施例
0~15%	成形加工性的改善	PET/LCP(促進結晶化速度) PP/LCP(促進結晶化速度) PES/LCP(提高流動性)
15~50%	物性的改良	PES/LCP(提高機械強度) PVC/LCP(降低線膨脹係數)
50~100%	降低材料成本	LCP/PBT(降低 20~40%成本) LCP/PET

## 1-5 研究動機

本研究乃選擇 II 型熱向性液晶的諸多優點為考量，以商業化的 Vectra 液晶為主軸，並在液晶原的主體結構中導入 EG(ethylene glycol)、BDO (1,4-butanediol) 等二醇類做為軟鏈段，以酯化反應與聚縮合反應合成有序半柔曲性之含萘液晶聚合物，並探討其成份的組成對物性的影響。

本論文共分五章，第一章為前言，第二章為原理與文獻回顧，第三章為實驗部分，說明研究的實驗設備、合成方法與產物之分析及性質測試，第四章為結果與討論，包括產物的成分分析、熱分析、動態機械分析、溶解性測試、吸濕率測試及偏光顯微鏡、掃描式電子顯微鏡觀察等，第五章為總結。

## 第二章 原理與之應用

### 2-1 液晶高分子之類型

液晶高分子是指在主分子鏈上或局部鏈節或側鏈分子結構中具有液晶性質的聚合物，依其分子構造之對稱性或排列方式之不同，可區分為層列(smectic)、向列(nematic)和膽固醇(cholesteric)型，茲分述如下：

#### 一、層列型液晶：

此種型式液晶相是由排列成層狀平行定向的分子所構成，分子長鏈軸互相平行並列而形成層狀，在層內液晶分子的質心隨機分佈，仍像液體一般，層與層間幾乎沒有關聯，彼此間易於滑動，依層面與分子軸所形成的角度，及異層分子的位置相關性而產生不同之相，可細分為  $S_A \sim S_K$  等數種類型。1984年 Sbibaev<sup>(18)</sup> 指出，側鏈型 LCP 一般通常具有 Smectic 態，由於缺乏主鏈骨架結構(main-chain backbone)，故通常不具高序數。以下略為說明：

(1)  $S_A$ ：於  $S_A$  相的層內，分子傾向於垂直層面之排列方式，各層間層厚(D)大致就是分子的長度(L)，分子之質心呈散亂排列，為層列型液晶相中次序性最低者。(Fig. 2-1)



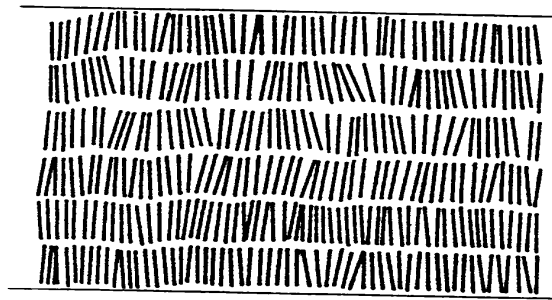


Fig. 2-1 層列 A 相液晶結構

(2)  $S_B$  :  $S_B$  相可以看作是六系結構(Fig. 2-2)，與其相似者尚有  $S_F$ 、 $S_L$  及  $S_M$  型。分子在層內呈規則之六系排列，分子的長軸與層面垂直，而  $S_F$  與  $S_L$  相的分子在層內與層之法線有一傾斜，但是差異性不大。

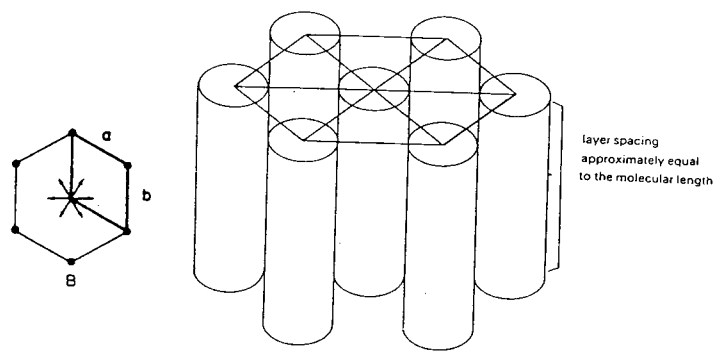


Fig. 2-2 層列 B 相液晶結構

(3)  $S_C$ :  $S_C$ 相層狀分子彼此平行排列，構造與  $S_A$  類似，但分子長軸與層法線夾一傾角  $\theta$  (Fig. 2-3)，故層厚  $D = L \cdot \cos\theta$ ，較  $S_A$  來得小，且隨溫度的降底，傾角會變大，使各層厚度逐漸變小。

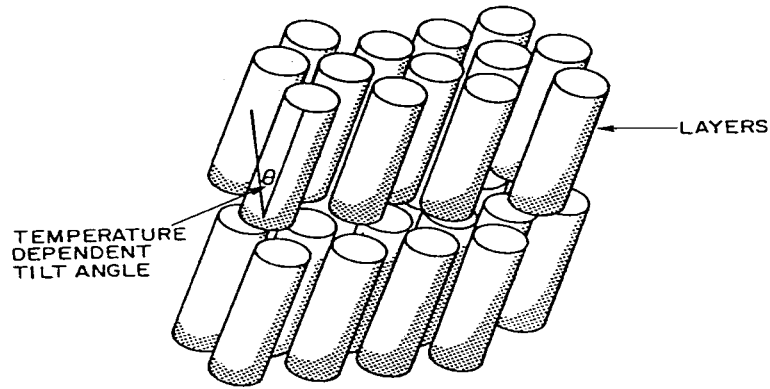


Fig. 2-3 層列 C 相液晶結構

(4)  $S_E$ :  $S_E$ 相的分子在層狀與分子層面垂直，且以魚骨狀(herring-bone)之堆積方式排列(Fig. 2-4)，但分子靠得非常近，排列秩序已接近結晶態，以致無法自由繞其長軸旋轉。

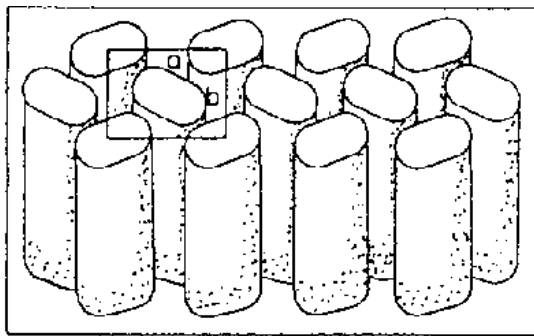


Fig. 2-4 層列 E 相液晶結構

(5)  $S_C^*$  : 其構造類似  $S_C$  相，分子的傾斜角保持不變，但是他們的傾斜方位沿著層線逐漸改變，形成螺旋結構，其中層面間距離 (Pitch) 會隨溫度不同而改變，使之具有特殊之光學性質。(Fig. 2-5)

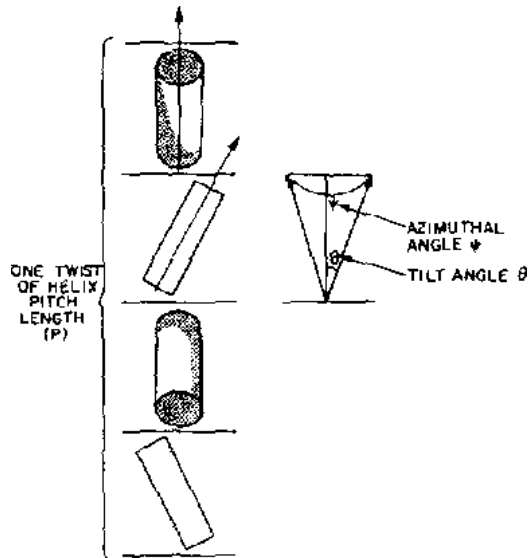


Fig. 2-5 旋光層列 C 相液晶結構

## 二、向列型液晶：

在向列相中，液晶分子彼此傾向於平行排列，分子長軸方向大致平行於主軸，但在其他方面則為無規則的排列，如 Fig. 2-6 所示，是屬於一次元型的分子列。向列相的黏度通常比層列相低很多，所以滑動性高，多被應用於顯示器元件之材料上。

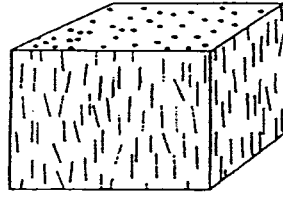


Fig. 2-6 向列型液晶高分子結構

### 三、膽固醇型液晶：

此類型液晶都具有不對稱的碳原子，分子本身不具有鏡像對稱性，可看作是向列型液晶之特殊情形。分子層型態和向列型液晶相反，層與層間的排列會扭轉一角度，使之形成螺旋結構(Fig. 2-7)，基於此特殊的螺旋構造，故具有旋光性、選擇性光散射及等光學性質。

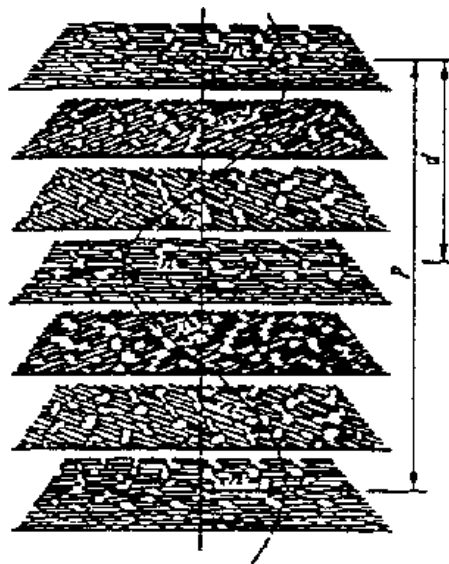


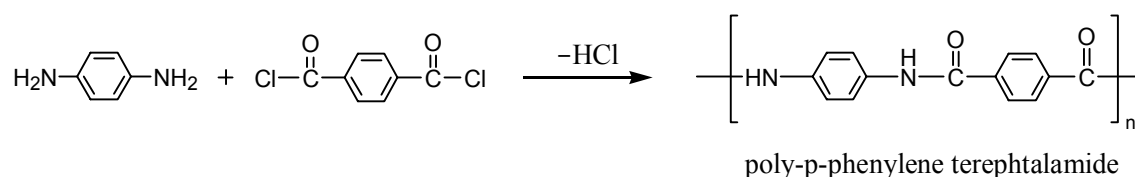
Fig. 2-7 膽固醇型液晶結構

## 2-2 液晶高分子的形成方式

液晶高分子依其形成液晶相的方式不同，大致可分為二大類：

### 一、液向型液晶(lyotropic LCP)：

高分子溶於溶劑中因溶劑濃度之改變，而呈現液晶相者，在濃度極稀時，分子雜亂地散佈於溶液中，為一均方相之液體；當濃度大於臨界濃度時，部分分子會開始聚集，形成異方性溶液(anisotropic)之液晶相。而最著名的應冊商品即 Du Pont 公司自聚醯胺硫酸溶液所抽絲而得的纖維“Kevlar”，其分子構造如下：



### 二、熱向性液晶(thermotropic LCP)：

液晶高分子材料在升溫的過程中會發生相轉移(phase transition)形成液晶態，這種因溫度的改變而呈現液晶相者，稱之為熱向性 LCP。

一般而言，熱向性 LCP 依其液晶原基團(mesogenic group)所在位置之不同，主要可分為三大類，如 Fig. 2-8<sup>(19)</sup>所示：

(1).主鏈型 LCP：

液晶原基團存在於高分子的主鏈上，形成高分子的骨幹，分子構造大致可分為二部分，一為堅硬結構之液晶原基團，一為柔軟結構之柔曲間隔鏈(flexible spacer)。其中若全由液晶原基團組成稱全剛直型，若液晶原基團中間含有柔曲間隔鏈，則稱之為半剛直型。

(2).側鏈型 LCP：

液晶原基團鍵結於分子主鏈的側邊，可分為直接鍵結型 LCP 和間接鍵結型 LCP，後者差別在於液晶原基團與主鏈間夾有柔曲間隔鏈(主要應於光電方面)。側鏈型液晶主要包含四部份：高分子主鏈、間距、液晶基、末端基(Fig. 2-9)，其中側鏈液晶聚合物之高分子性質主要源於高分子主鏈，液晶基則表現液晶行為，而柔軟間距則可減少高分子主鏈與分子間的牽絆，含不對稱中心之末端基則提供了高分子的旋光特性<sup>(20)</sup>。Fig. 2-10 列出側鏈型液晶高分子其分子結構與液晶行為之關係圖。

(3).複合型 LCP :

在分子的主鏈及側鏈上均有液晶原基團，且又有柔軟中間  
隔鏈鍵結於液晶原基團之間。

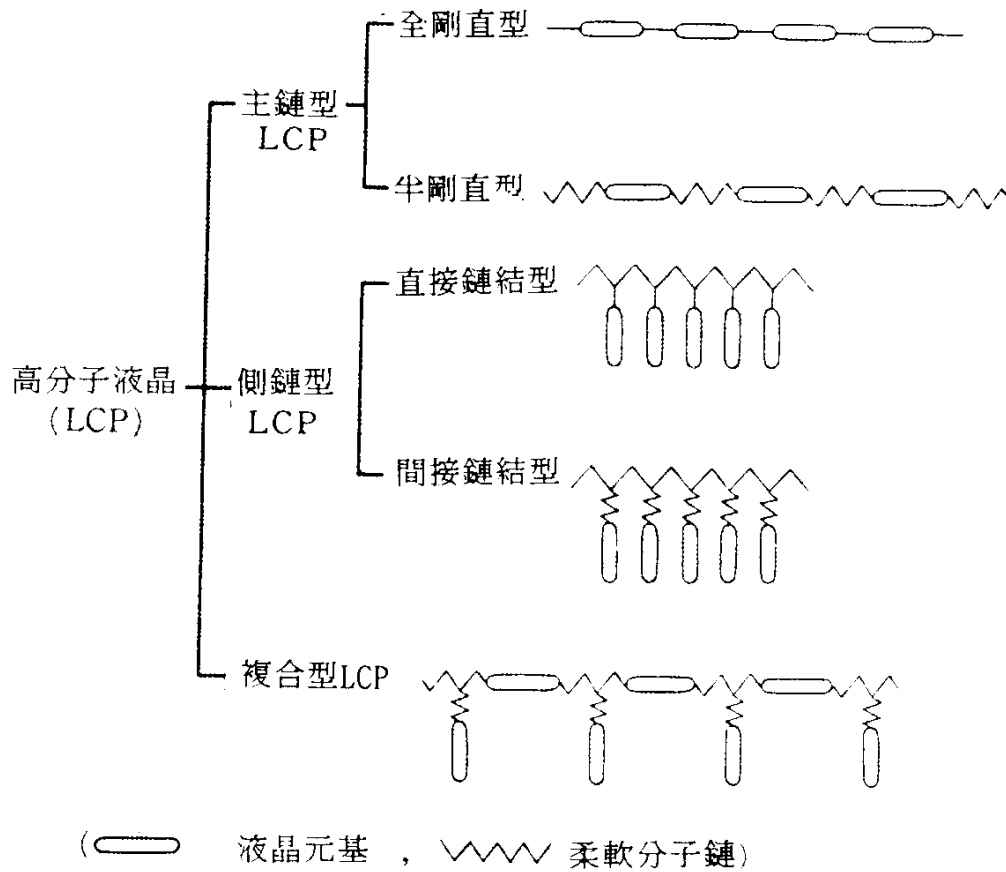
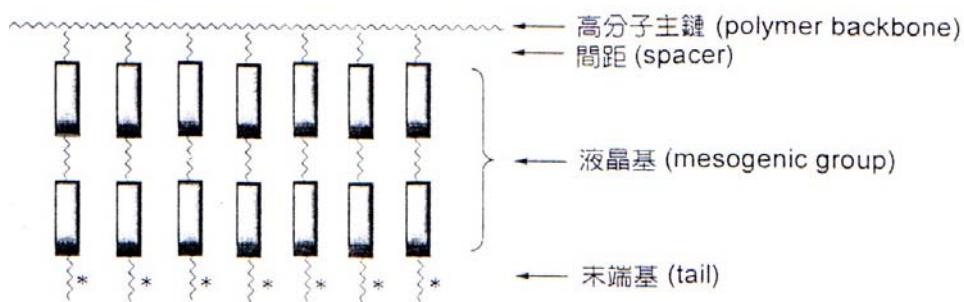


Fig. 2-8 液晶高分子的分類



\* : 旋光中心 (chiral center)

Fig. 2-9 側鏈型液晶聚合物示意圖

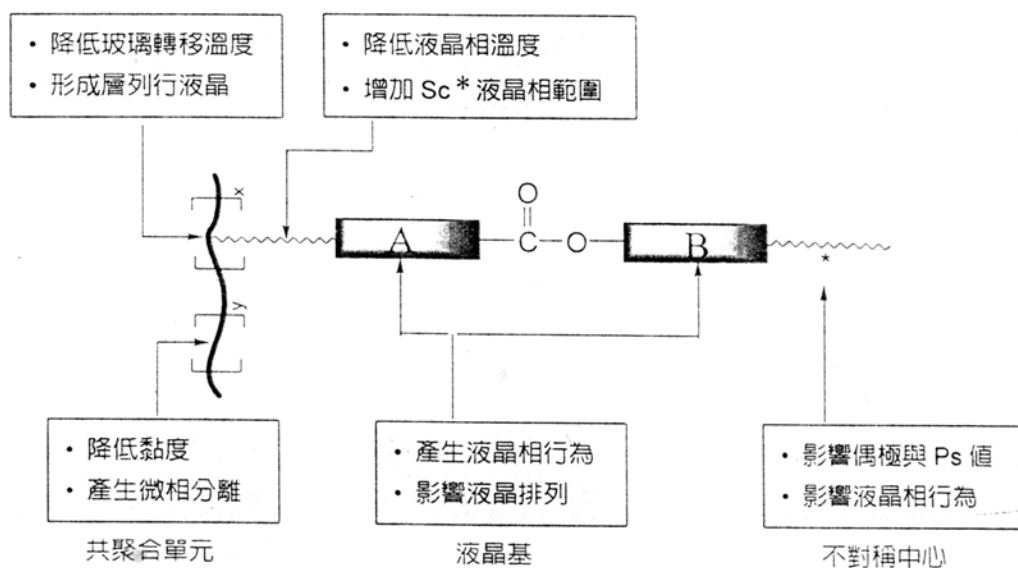


Fig. 2-10 側鏈型液晶高分子之分子結構與液晶行為關係圖



## 2-3 熱向性液晶之合成方法

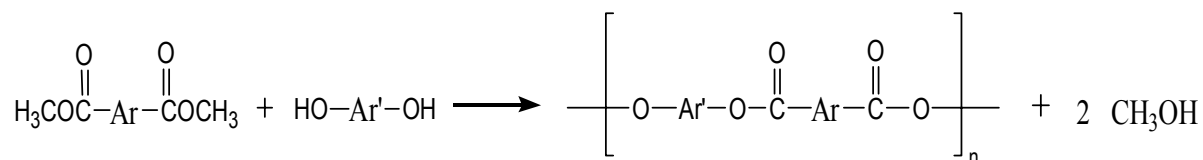
一般熱向性聚酯液晶分子的合成方法有四種：熔融酯交換法、溶液聚合法、界面聚合法、直接聚合法。

### 一、熔融酯交換法：

熔融聚縮合法(melt polycondensation)因不需使用大量溶劑，且反應均勻，副產物在反應後段以真空抽除，可獲得高分子量且高純度產物，為商業化產品最常使用的方法，可以細分為兩種：

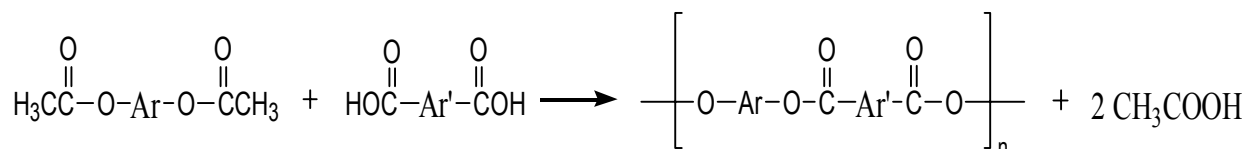
#### 1. 醇解反應：

先將二酸類反應成二苯酯(diphenyl ester)，再與二醇類於真空下脫除甲醇，進行聚縮合反應。



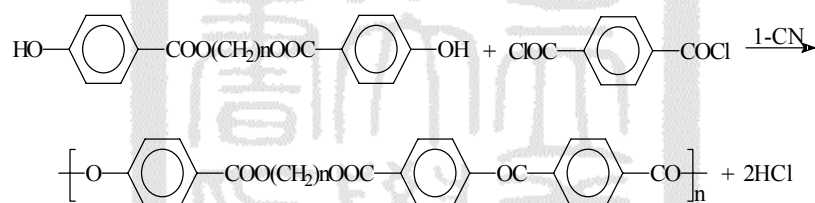
#### 2. 酸解反應：

先將二醇類與醋酸酐反應成酯類(diacetate ester)，再與二酸類於真空下脫除醋酸，進行聚縮合反應。



## 二、溶液聚合法：

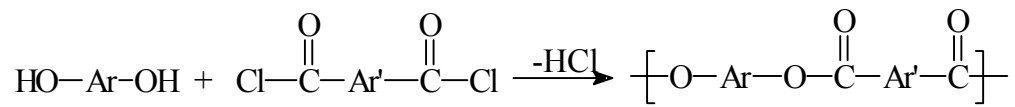
在溶液聚合法中，使用酰化二醯與雙酚類進行反應，由於單體活性不高，故需添加酰化羧接收劑，如三級胺、吡啶來中和酰化羧，改變平衡狀態，使反應能繼續進行。此法的缺點在於生成的桿狀結構聚合物，由於受到溶解度的限制，而無法得到高分子量之產物。R.W. Lenz 等人<sup>(21)</sup>的研究指出，如欲獲得高分子量的液晶，其條件在於反應初期形成之低分子量聚合物必需溶於溶劑中，且使用高沸點之溶劑於高溫下逐步聚合，將有效提高產物之分子量。



## 三、界面聚合法：

1959 年，Eareckson<sup>(22)</sup>以界面聚合法合成高分子量的全芳香族聚酯，之後 1965 年 Morgen<sup>(23)</sup>提出界面聚合法與溶液聚合法為合成全芳香族聚酯的主要方法。而 Kudim et al.<sup>(24-27)</sup>在 1970 年末期提出一種新的合成高分子量全芳香族聚酯的界面聚合法，以取代傳統的界面聚合法。傳統的界面聚合法是將與水不互溶的溶劑作為有機相，他們是利用與水互溶的溶劑作為有機相來合成極高分子量的全芳香族聚酯，其重點是在水相中加入大量的鹽類，作為相間移轉觸媒。但由於芳香族二元羧酸的酰化物在商業化產品中不易取得，而此類化合物的性質較

活潑，因此商業用 LCP 並不採用此法。



#### 四、直接聚縮合法：

直接使用二酸與二醇進行反應，因反應性不佳，故須添加催化劑，降低反應活化能，生成的過渡狀態，能迅速生成酯基。因副產物移去的能力比 HCl 移去的速率更快，故其反應性強，能用於聚合反應，常用之縮合劑有磷酸氯二苯脂(diphenyl chlorophosphate, DPCP)。由於此法不需在高溫低壓下反應，在學術的研究上是十分便利的工具，相關的文獻甚多<sup>(28~31)</sup>。

## 2-4 熱向性 LCP 之分子結構及分類

高分子材料如要產生液晶相行為，其分子主鏈或分子鏈的單元必須具備桿狀或板狀的構造，且為了保持分子鏈的取向性，適當的分子間引力(如誘發偶極間力、分散力及永久偶極力)是必要的條件。因此，分子通常具有永久偶極性或易於極化的原子間相結合，而形成細長分子構造的高分子，均易顯示液晶性，其中構成液晶高分子的桿狀結構的方法，可用對位的芳香族環(如苯環、萘環(naphthalene)、亞醯胺基(imide)、對雙苯環(biphenylene)等)及脂肪族環(如環己烷)等。在環狀單元間可直接相連接，或是以連接基連接，如此便可形成桿狀結構，利於液晶態的生成。

最早對剛性長形分子形成液晶溶液提出理論解釋的是美國物理學家 Onsager(1949)<sup>(32)</sup>和高分子科學家 Flory(1956)<sup>(33)</sup>，二者採用頗不相同的方法，對剛性長形分子的液晶態作出了解釋。

Onsager 是採用維里(virial)展開和第二維里係數近似的方法，來研究一個長桿狀分子(長度為  $L$ ，直徑為  $D$ ，而且  $L \gg D$ )的溶液體系。在 Onsager 的理論中，唯一考慮的相互作用是空間排斥體積效應，即桿狀分子間不可能重疊而產生的相互排斥力，他作了三個假設：

- (1) 桿狀分子互不穿透
- (2) 分子很長，即  $L/D \gg 1$
- (3) 桿狀分子在溶液中的濃度很低

所得的結論：剛性排斥力和細長形狀為構成液晶相的重要條件，這正是晚些時候出現的另一重要理論—Flory 理論的基礎。Onsager 理論成功的描述了很長的剛性分子(例如 PBLG [poly(L-benzyl-L-glutamate)]在雙蒸水中)的N-I相變，並解釋了兩相共存現象。爾後，Onsager 理論還被推廣到應用於多分散的桿狀分子系統<sup>(34)</sup>，以及半剛性分子鏈系統<sup>(35)</sup>。由於其假設是在L/D比很大時的稀薄溶液中才成立，因此，當L/D比在10以下的分子，就不太適用了。

Flory 理論是採用晶格模型，討論由剛性桿狀分子和溶劑分子組成的二相系統，由配分函數來預測其液晶行為。

$$V_p^* \approx 1 - \left(1 - \frac{4}{x-1}\right)^2 + \dots \approx \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right) \sim \frac{6.4}{x}$$

其中， $V_p^*$  為剛性桿狀分子的臨界體積分數， $x$  為長徑比，即L/D。

上式即為著名的Flory公式，所得結論為：①存在穩定的液晶態的首要條件為系統中桿狀分子的體積分數必須大於臨界值( $V_p > V_p^*$ )，②有能力生成穩定液晶態的剛性桿狀分子，其長徑比之最小值為 $x=6.4$ ，③液晶相的有序程度很高。

總而言之，Onsager 理論和 Flory 理論都是關於剛性桿狀高分子溶液的統計理論，前者適用於低濃度的高分子溶液，後者更適合於高密度的情況，然而大部分的實驗值均落在二者之間，如果考慮到分子直徑D及長度L的選取誤差，則上述二理論值與實驗值仍是符合的。

關於熱向性 LCP 之分子設計原理，Flory 曾預測液晶狀態的呈現與長徑比 (axial ratio) 有關，若不考慮分子局部的相互作用 (如：偶極力)，而只考慮分子與分子間為爭奪空間而產生的排斥力，則熱向性 LCP 從向列型結構 (nematic) 到等向性 (isotropic) 結構的轉移溫度 (以  $T_i$  表示)，即液晶相消失的溫度將隨分子的長徑比增加而上升，當長徑比大到某個臨界值， $T_i$  將會趨向於無窮大。Table 2-1<sup>(36)</sup> 為 1,4 聚苯的相變化溫度，可看出分子長徑比對  $T_i$  點的影響甚鉅。

Flory 認為臨界長徑比與堆積密度和自由體積有關，較低的密度要求較高的臨界長徑比，而上述 6.4 比值是在完全剛性和不存在自由體積 (對比體積等於 1) 的假設條件下所推得的。若對比體積升至 1.6，則臨界長徑比將增至 12，況且長徑比也是溫度的函數，隨著溫度升高而減小，這也是 Table 2-2<sup>(37)</sup> p-PHB 的  $T_i$  仍為定值的原因。

由 Flory 理論可知，當 LCP 分子的長徑比增加，則分子鏈的結構愈長，也愈僵硬，將使得  $T_m$  及  $T_i$  隨之增加。當 L/D 比大於 6.4，則能呈現液向性液晶性質，但對熱向性 LCP 而言，在加熱的過程中，可能造成未達熔點時，即已發生熱分解的現象，這點可由相變溫度和相變焓，以及相變熵的關係來加以說明。假設分子為完全剛性之桿狀分子，他們在配向度極高的液晶晶格中的堆砌密度，必定大大高於在等向性相態的堆砌密度，因此在相變化的過程中焓變必然很大，且隨長徑比的增大即分子量

Table 2-1 1,4 聚苯的相變化溫度

聚合度(n)	長徑比(L/D)	$T_m$ (°C)	$T_i$ (°C)
2	2.0	71	-
3	3.0	213	-
4	3.9	320	250
5	4.8	388	418
6	5.5	438	565

Table 2-2 p-HBA 的相變化溫度

聚合度(n)	長徑比(L/D)	$T_m$ (°C)	$T_i$ (°C)
1	3.8	132	100
2	5.1	176	254
3	6.4	220	464
13	-	415*	
-	-	445*	
100	~600 伴隨分解		

的增高而越來越大。更且於此完全剛性分子在液晶相和等向性液體間都只存在分子整體的位移和轉動，因此相變時的焓變化不大，分子的長徑比和分子量的增高並不能帶來焓值的明顯變化。所以，顯而易見的， $T_m$ 及 $T_i$ 將伴隨長徑比(分子量)的增大而趨於無窮( $T_{i,m} = \Delta H_{i,m} / \Delta S_{i,m}$ )，如此，將使得 LCP 的熔點( $T_m$ )過高，甚至超過其裂解點( $T_d$ )，進而加工困難，在工業上的應用價值也會隨之降低，此將不利於熱向性 LCP 之分子結構設計。

目前已上市的液晶高分子中，主要分成聚酯(polyester)與聚醯胺(polyamide)兩大類(Fig. 2-11)<sup>(38)</sup>，然而大部分是屬於芳香族聚酯系為主鏈的高分子。依據 LCP 的耐熱性，一般可分類成三種規格(Table 2-3)<sup>(39)</sup>，在應用上，荷重彎曲溫度或稱熱變形溫度(heat deflection temperature, HDT)是一個重要指標：

型 I：此類 LCP 主鏈中只含對稱性的芳香環(苯環、雙苯環)結構，完全由剛直鏈所構成，具有最高之熱變形溫度(可達 280~350°C)，故耐熱性最好，但相對的所需要的加工成型溫度必須達 400°C，亦需要較高的射出成型壓力，故雖抗熱性最好，但也最難加工。其商業化產品，以美國 Carborundum 公司開發的 Ekkeel<sup>(40-41)</sup>為基礎，演進而來的住友化學的 Ekonol 及 Dartco 公司的 Xydar 為代表。



Table 2-3 LCP 產品的分類

型式	HDT(°C)	特 性	生 產 廠 商	用 途
I	280~350	超耐熱	Amoco(Xydar) 住友化學(E500) 日本石油化學(RC, FC) TOSO (HAG140)	耐熱容器，微波爐零件， 精密電器零件等
IIa	240~280	耐熱性較 I 低、成形性佳	三菱工程塑膠 (E345) 住友化學工業(E6000) Hoechst-Celanese (Vectra) Polyplastics (C, E) 日本石油化學(300) Toray (LC201, 301) 上野製藥(LCP2000)	SMD(Surface Mount Devices)，連結器 (Connector)，精密電器零 件，電子開關，MID (Molded Interconnection Device)等。
IIb	200~240	高強度、高模 數、精密成形 性、流動性、 低膨脹、尺寸 安定性	三菱工程塑膠 (E335) Hoechst-Celanese (Vectra) Polyplastics (A, B) Unitika (LC5000) 上野製藥(LCP1000)	
III	60~200	高密度、高模 數、精密成形 性	三菱工程塑膠(E322, E310) Unitika (LC3000)	擴音器零件，FDD Carriage，CD Pickup，光 纖被覆材料。

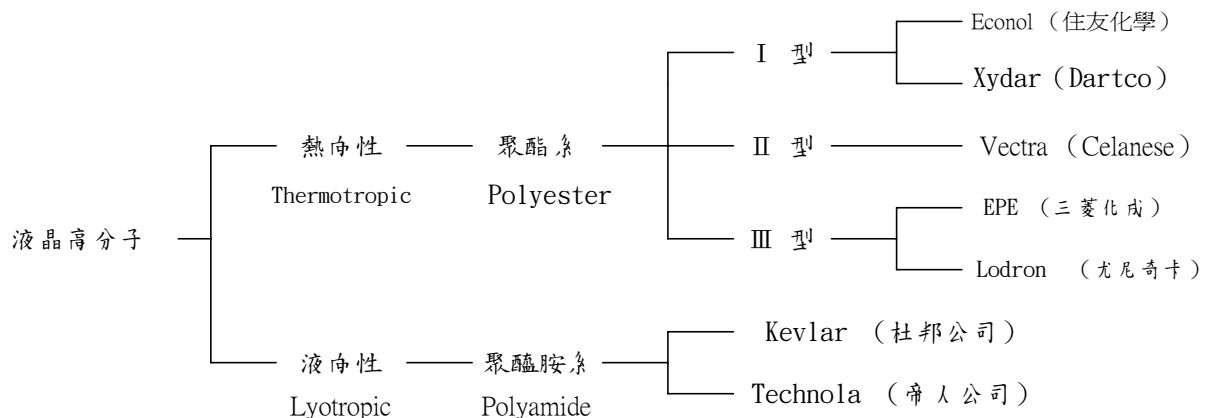


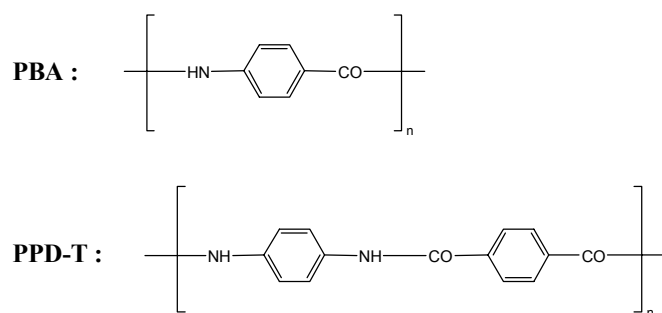
Fig. 2-11 液晶高分子之形成分類

型 II：此型的代表商品為美國 Celanese 公司所開發的 Vectra，其主要特色為在主鏈中導入萘基，由於萘環呈曲柄狀可降低液晶分子的剛性，使 HDT 降低，加工較為容易，擁有極佳物性，通常被用於電子產業。另一代表商品為 Xydar II LCP<sup>(7~8)</sup>，為了改善 Xydar 的加工性，而在分子主鏈結構中導入間位結構(間苯二甲酸)，破壞原有直鏈剛性，使得 HDT 降低，易於加工。此外，ICI 公司的 Victrex SRP 也屬於此類，其特色為不含雙苯基及萘基結構，以玻纖補強後的 HDT 為 235°C，此類型的 LCP，其耐熱性、加工性及機械性質均較均衡，故應用範圍廣泛，主要用於 SMD(surface mount devices)、連接器(connector)，未來在 MID(molded interconnection device)方面的應用則更具潛力。

型 III：此型 LCP 的主結構由乙烯(ethylene)所構成，由於主鏈含脂肪族構造，並非全芳香族的聚酯，故耐熱性最低，HDT 約為 60~200°C，但具有成型加工溫度低，高流動性，高彈性率及低線性膨脹率等特性，主要用於光纖披覆材料，其商品以 Eastman Kodak 公司的 X7G，三菱化成公司的 EPE 及 Unitika 公司的 Rodrun 為代表。

## 2-5 熱向性 LCP 的發展

低分子量液晶化合物被發現已有上百年的時間，而主鏈型熱向性液晶高分子則是近 30 年前才開始發展。在 Flory 的理論成功預測熱向性液晶行為後，才使 Kwolek 等人<sup>(42~44)</sup>發現一系列 Aramides 液晶高分子（如 PBA、PPD-T），由於其高耐熱性及優異的機械性質，在成功商業化後（商品名為 Kevlar），才間接引起各方對熱向性主鏈型液晶高分子的研究。



第一代的液晶共聚酯，要以 Eastman Kodak 公司的 Jackson 在 1970 年代初所發表的一系列 PET (Poly ethylene terephthalate) 和 HBA (4-hydroxybenzoic acid) 共聚物為代表，如 Fig. 2-12 所示。其中 PET 從 1950 年就已經商業化，且至今一直應用在纖維和薄膜。Jackson 表示共聚物的研究最先是為了改善 PET 纖維和塑料的耐熱性和力學性質，卻意外發現 PET/HBA 共聚物 (HBA 含量 60%) 的拉伸強度達 32,400psi，撓曲模數達  $1.44 \times 10^6$  psi，均高過 PET (相對值分別為 8,000psi 和  $0.33 \times 10^6$  psi) 的 4 倍，並於 1972 年申請專利<sup>(45~47)</sup>。

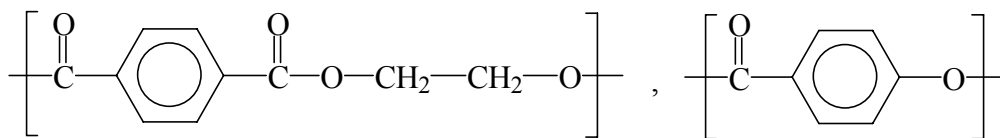


Fig. 2-12 第一代的液晶共聚酯

第二代的液晶聚酯為 Du Pont 公司的 Schaeffgen、Kleinschaster 和 Pletchery<sup>(48-49)</sup>, 在 1976~1978 年間所提出, 它們包含了以下結構(Fig. 2-13)

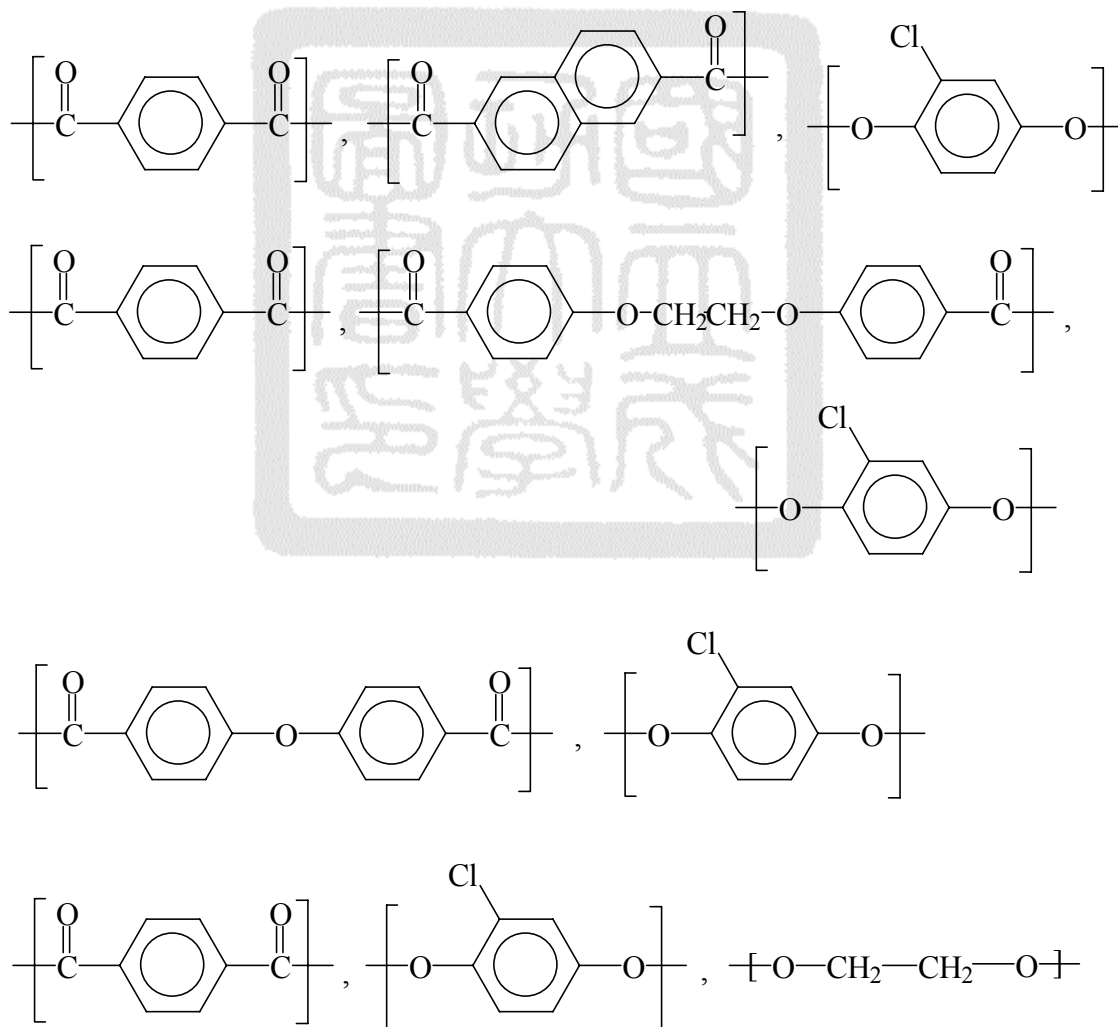


Fig. 2-13 第二代的液晶聚酯

第三代的熱塑性液晶聚酯，是日 Calundann<sup>(50-52)</sup>等人在 1978 年的專利中所提出的，在 Fig. 2-14 列出其結構。

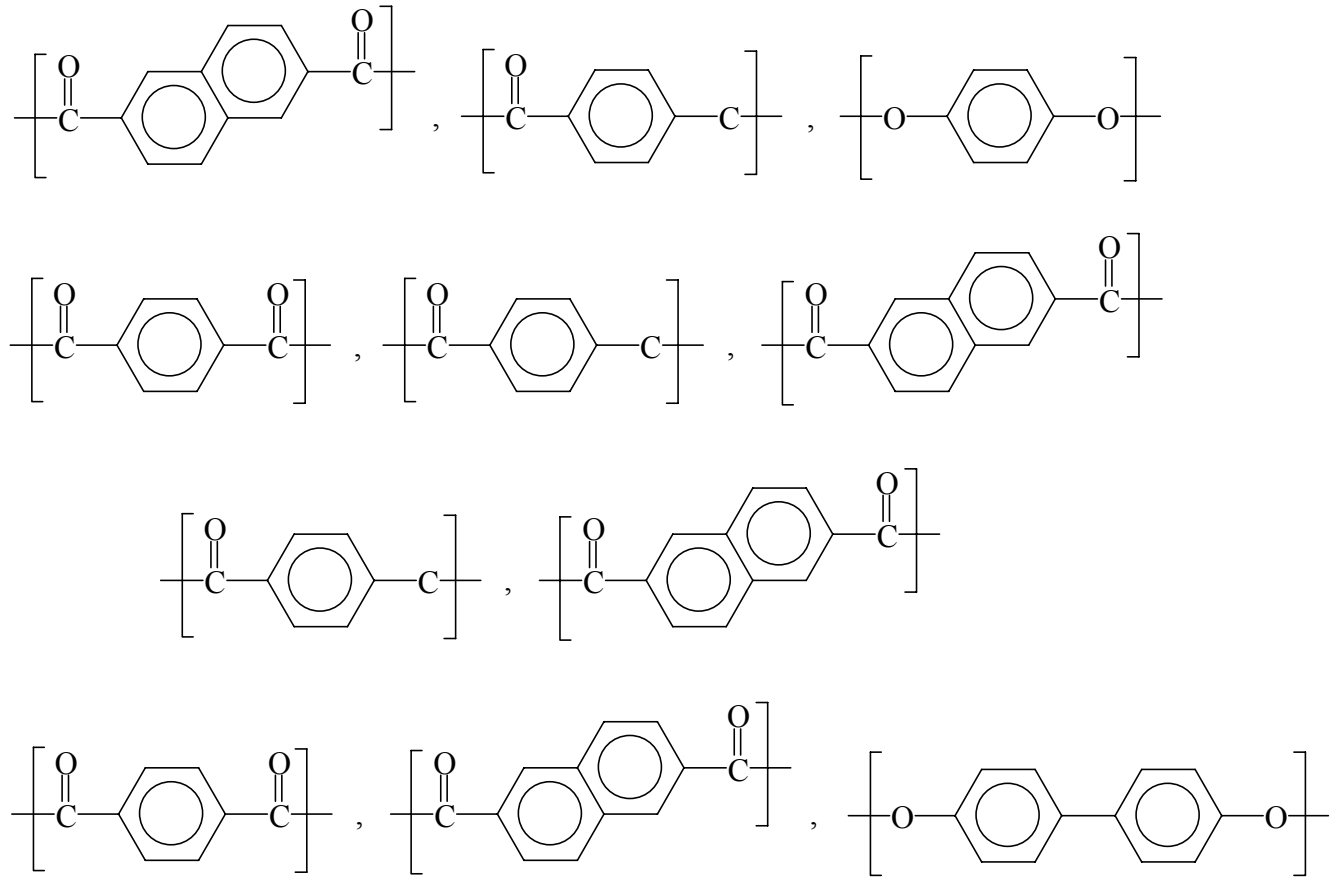
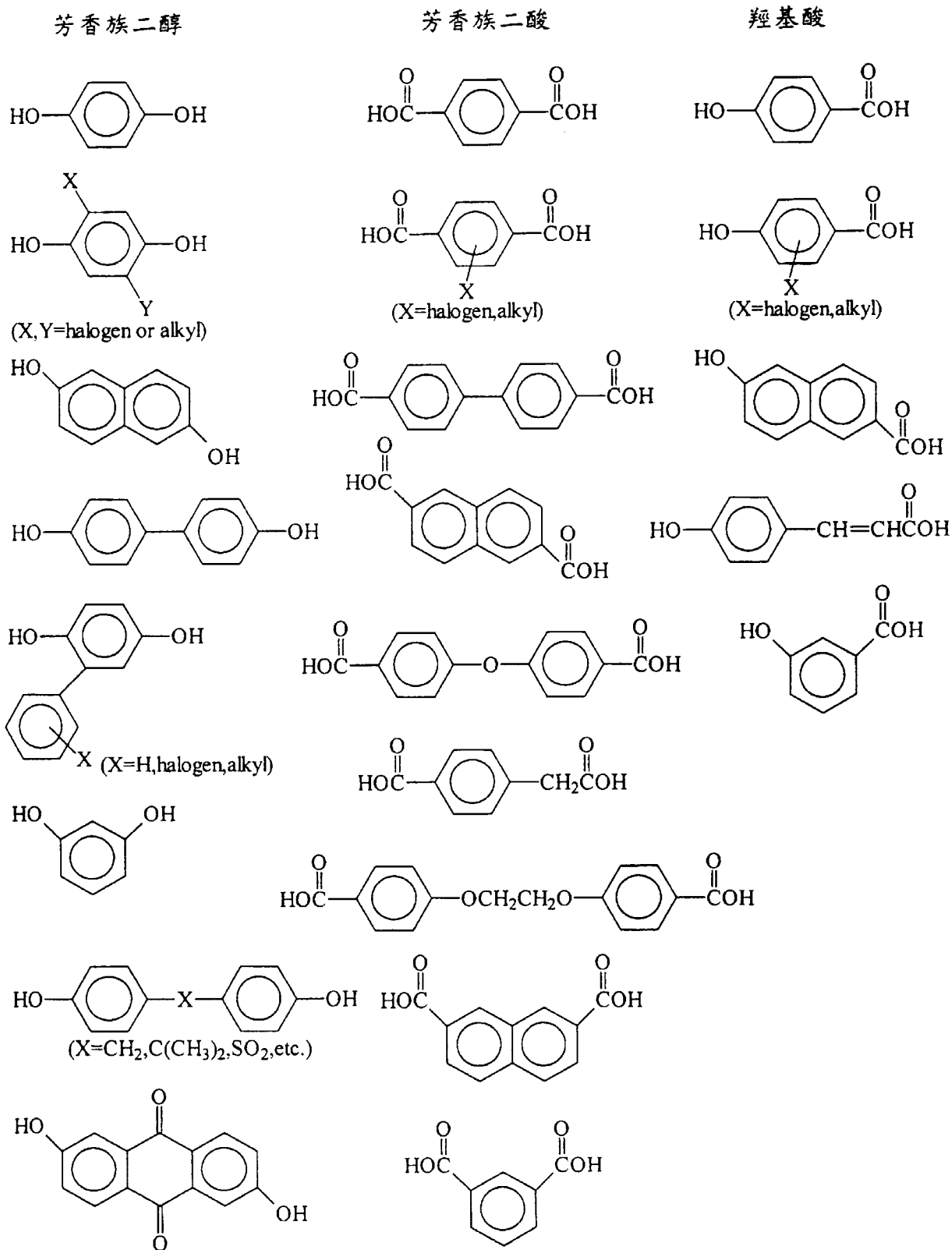


Fig. 2-14 第三代的熱塑性液晶聚酯

為了要得到高分子量的液晶，芳香族的液晶聚酯必須經由二階段聚合，包括第一階段的均相溶液聚合或融溶聚合以得到中等分子量的聚合物；第二階段在固態(solid state)下聚合，通常是在非結晶(non-crystalline phase)或半結晶相(semi-crystalline phase)且溫度低於熔點，並在真空中聚合。在 Table 2-4 中列出了一些常用於聚酯和共聚酯的單體。

Table 2-4 常用聚酯和共聚酯的單體



## 2-6 熱向性 LCP 的改質

由於形成熱向性液晶高分子 (thermotropic liquid crystal polymer, TLCP) 的原因，即是在分子的主鏈上導入液晶原，這些液晶原可為單體或聚合後形成桿狀分子結構，在熔融的情況下形成液晶態。根據 Flory 理論<sup>(53)</sup>，桿狀分子的長徑比必須大於 6.4 才能形成穩定的液晶態，但完全由直鏈構成的高分子液晶，則會因為比值過大，而造成熔點過高無法加工，或熔點已經過了熱裂解溫度而失去了應用價值。因此為降低熔點 (<400 °C)，其化學性質則必須略作犧牲。

B. P. Griffin 等人與 W. J. Jackson<sup>(54)</sup> 曾於 1980 年分別提出改質 LCP 聚合體，使熔點降低的方法，如 Fig. 2-15 所示，大致上可分為三種：

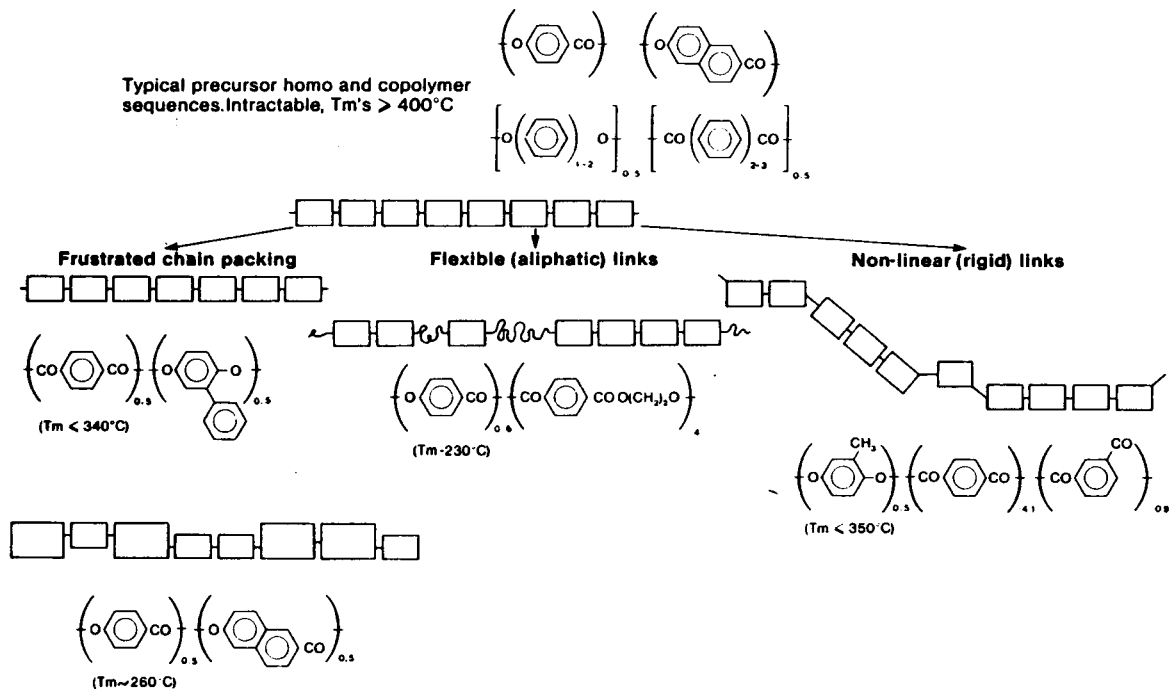
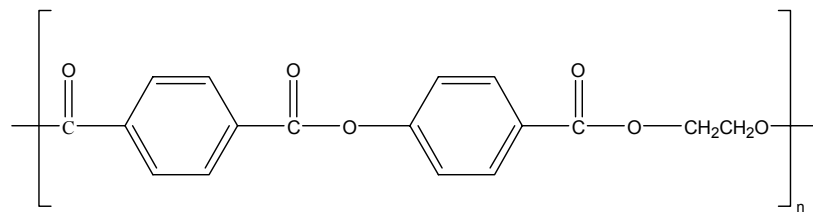


Fig. 2-15 三種常用的高分子改質方式

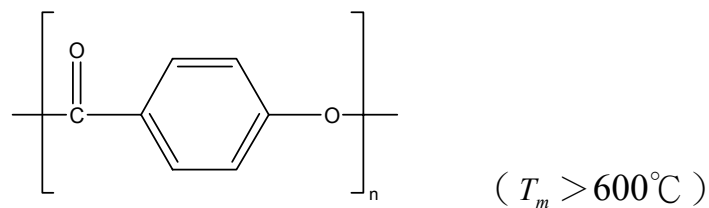
一、在鏈結構中引入柔軟的脂肪族鏈段(flexible links)

在剛硬桿狀液晶原中導入  $\text{CH}_2$  與  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  等脂肪族的柔軟間隔鏈，可以有效降低高分子聚合物的熔點，但機械性質亦隨之下降是其缺點。柔軟鏈的長度也會直接影響高分子的相轉移溫度與液晶相的種類，過長的軟鏈段甚至會使高分子聚合物喪失了液晶相，因此要得到穩定的向列型液晶，則必須要有較大的剛硬桿狀單元的長度與長徑比，及較短的柔軟間隔鏈。

1976 年 Jackson et al.<sup>(6)</sup> 將 HBA 改質 PET



可視為將柔軟性分子引入高熔點的 POB [Poly (p-oxybenzoate)] 中，



如此一來可使改質後的 POB 能在  $250\sim 260^\circ\text{C}$  加工 (HBA/PET = 60/40 mol % )。

1980 年初，R. W. Lenz 等人<sup>(55~58)</sup>曾對於半芳香族熱向性鏈液晶做了詳盡的研究，並將其結構設計歸納如 Table 2-5 所列，作為合成這一類

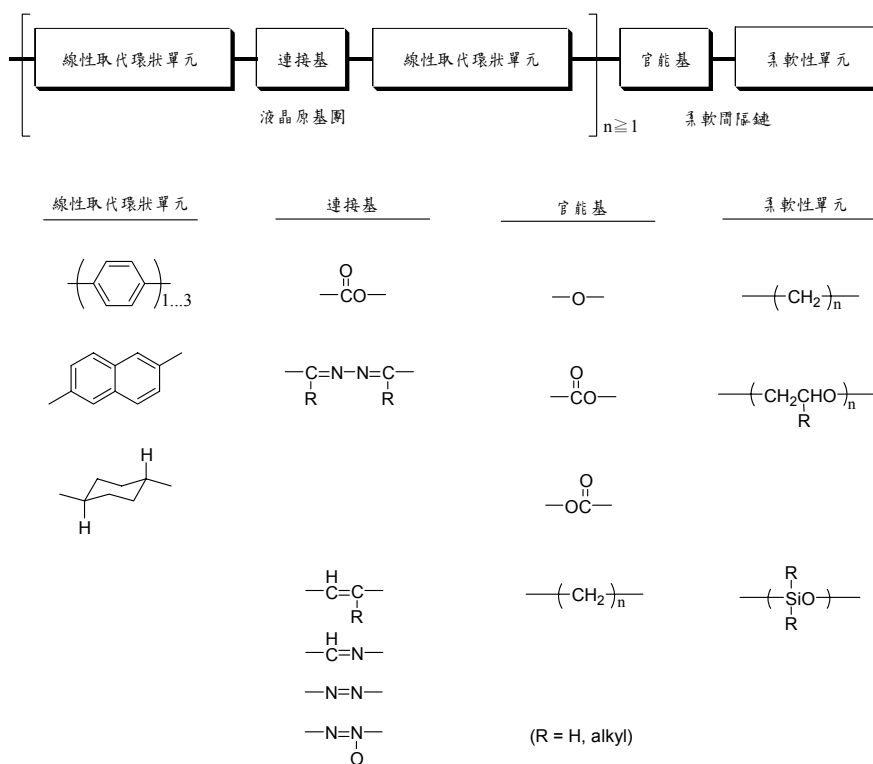


液晶分子的規則：

(1).合成液晶原基團上，可藉著環狀單元以連接基(linking group)相接，形成桿狀單元。常見的連接基有酯基、亞胺基(azomethine group)、反式乙烯基(trans-vinylene group)、偶氮基(azo group)、偶氮氧基(azoxy group)等。液晶原基團中亦可導入取代基，或 crankshaft 單元等降低熔點。

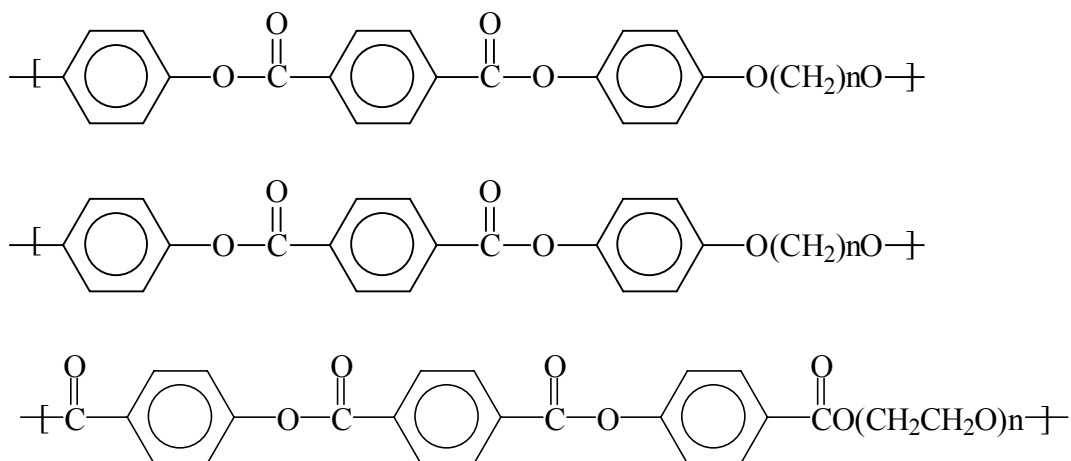
(2).液晶原基團間以柔軟間隔鏈連接，最常見的間隔鏈有聚烷類(polymethylene)，聚矽烷(polysiloxane)、聚次乙烯氧(polyethylene oxide)等。

Table 2-5 半芳香族熱向性主鏈型液晶分子的液晶原基團通稱結構



有關的研究論文<sup>(59~62)</sup>等探討三個苯環與甲基鏈段以酯基或醚基連接

的結構：



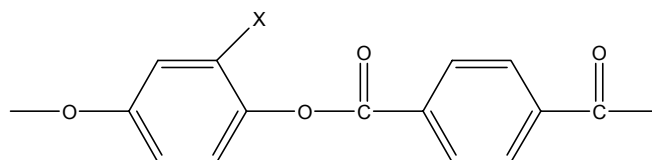
值得注意的是，柔軟間隔鏈作用的大小不僅與其組成長短有關，它與兩端液晶原的連接方式也有不可忽略的重要影響。一般說來，長度一定的柔性間隔鏈，若其末端是與醚鍵-O-或通過酯基的-O-與液晶原末端的苯環相連接，則所得液晶相的熱穩定性較高，而通過酯基的-CO-連接者，液晶相的熱穩定性較小，連接方式的不同，發生奇偶變化的程度和方式也有所不同。

## 二、改變鏈的排列(frustrated chain packing)

此法主要是以共聚合的方式，導入異種液晶原，破壞分子主鏈的剛直性與對稱性，使其分子鏈在3D晶格構造上難以緊密的堆積，進而達到降低熔點的目的，常用的方法如下：

### (1). 在苯環上導入側基

導入的取代基可為鹵素(halides)、脂肪基(alkyl)或苯基等，側基的加入，一方面使分子的長徑比會有所降低，另一方面使分子間的距離增大，有礙分子間的堆積，結果使 $T_m$ 、 $T_i$ 均下降。雖然鹵素原子的取代增大了分子的極性和可極化，進而有利於加強分子間的橫向吸引力，但另一方面取代基的存在卻又加大了分子間距離，反而又削弱了分子間的吸引力。已知分子間相互作用能的大小與分子間距的倒數 $n$ 次方成反比，故可見分子間的作冊能隨分子間距迅速下降。所以引入的側基越大，則熔點下降的程度也會越明顯，例如將氟原子引入 PPT [Poly(p-phenylene terephthalate),  $T_m \sim 600^\circ\text{C}$ ]所得的聚合物之熔點降低為  $372^\circ\text{C}$ ；若引入苯基則將降至  $346^\circ\text{C}$ ；若引入脂肪族的側基如己基，則不但破壞分子鏈的對稱性，更增加了柔曲性，熔點可降至  $343^\circ\text{C}$ <sup>(63)</sup>。但也有研究指出，側基的導入也有可能降低高分子的熱穩定性與縮小液晶範圍，尤其是使用甲基與 Cl 時最明顯<sup>(64)</sup>。



X = Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub> ...

(2). 在主鏈上導入萘環或 Biphenyl 這類型的 Crankshaft 或

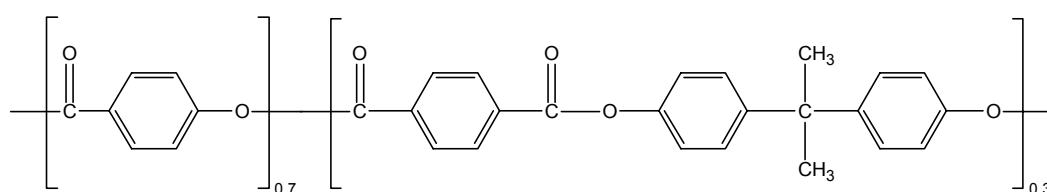
#### Parallel-offset 單元

從文獻報導中得知，萘環具有類似機軸(crankshaft)結構，是一個易扭曲的基團(twist group)，引入高分子鏈中，可使液晶原的長軸方向發生平移現象，並在分子中引入曲軸式運動，降低分子的剛性。1979年 Calundann<sup>(65)</sup>曾系統地對 2,6-萘環單體含量與全芳香族共聚酯性質的關係，結果如 Table 2-6 所示。HBA/HNA 共聚物的熔融溫度，可發現以 HNA 改質的共聚物可將熔點大幅降低至 300°C 以下，並且不會縮短液晶相範圍，在熔融射出成形後具有極高的強度與硬度。以 HBA/HNA 為基礎的含萘環 TLCP，最有名的商業化產品即以 Celanese 公司的 Vectra 為代表。

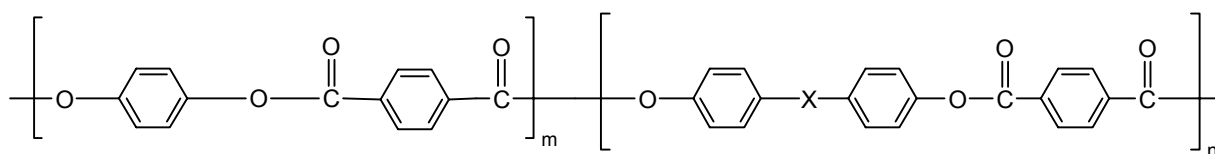
Table 2-6 HBA/HNA 共聚物的熔融溫度

HBA/HNA (mol 比)	$T_m$
100/0	~600
75/25	302
70/30	275
60/40	245
50/50	260
40/60	263
0/100	~440

R. W. Lenz<sup>(55,57)</sup>與 W. J. Jackson<sup>(66)</sup>曾分別提出以 Bisphenols 改質 TLCP。Jackson 指出 Bisphenols 能有效降低聚酯的熔點，但機械性質以及液晶行為會隨改質劑的增加而減弱，其中又以 Bisphenol A 的影響最大，當其含量達聚合體的30%時，即使共聚酯喪失了液晶性。在 Griffin<sup>(53)</sup>等人的研究中也得到相同的結果，根據 Fisher-Hirschfelder-Taylor models，Bisphenol A 的兩個苯環並非形成彎曲的「V」字型，而是互相扭旋(twist)。若用 4,4-Thiodiphenol 或 4,4-Oxydiphenol 取代 Bisphenol A，則聚合物仍可保持液晶性，而後者對降低熔點較有效。



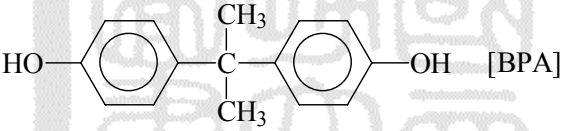
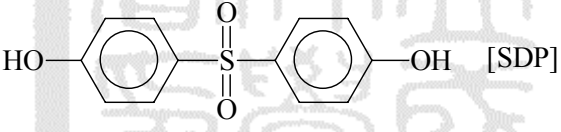
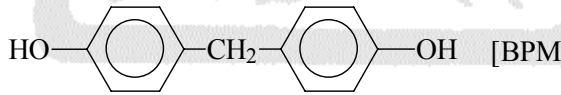
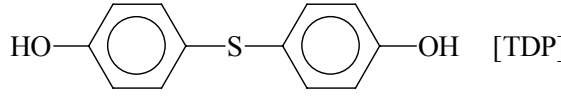
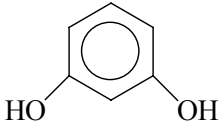
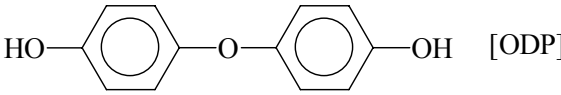
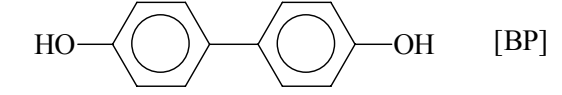
在 R. W. Lenz 的研究中，針對下列的共聚酯：



提出各種改質劑能容許的最大比例，由 Table 2-7<sup>(55)</sup>可知兩個苯環中間的連接基團越大時，對液晶行為的破壞也越大，此乃因為大的連接基團會導致聚合物分子鏈的非線性(nonlinearity)與芳香族環的非

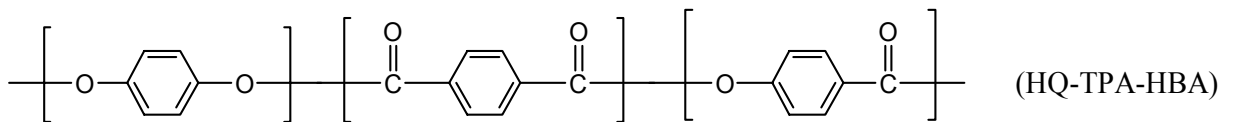
共平面。Lenz 認為分子的立體幾何特性 (stereogeometry characteristics) 與連接基團的大小，是 Bisphenols 影響液晶相的主要因素。

Table 2-7 不同芳香族二醇對液晶行為的影響

二酚類結構	共聚酯中保存液晶現象的最大莫耳比
 <chem>Cc1ccc(cc1)C(C)(c2ccc(O)cc2)C3=CC=CC=C3O</chem>	40
 <chem>Oc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(O)cc2</chem>	50
 <chem>Oc1ccc(cc1)Cc2ccc(O)cc2</chem>	60
 <chem>Oc1ccc(cc1)Sc2ccc(O)cc2</chem>	60
 <chem>Oc1cccc(O)c1</chem>	60
 <chem>Oc1ccc(cc1)Oc2ccc(O)cc2</chem>	70
 <chem>Oc1ccc(cc1)Cc2ccc(O)cc2</chem>	100

(3). 以共聚合的方式，將聚酯中之酯基(ester group)亂排化

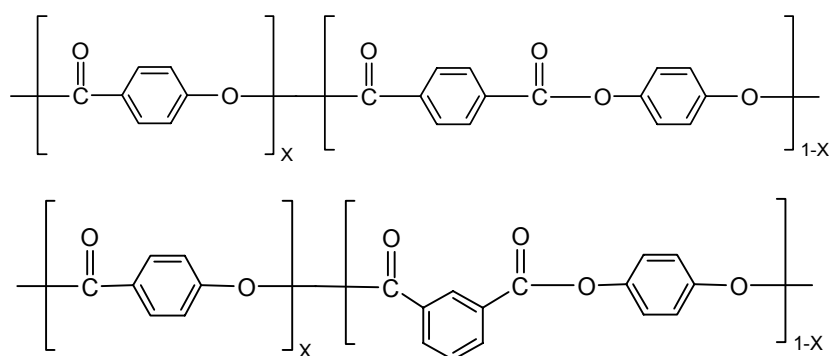
Head-to-Head 或 Head-to-Tail 不序組態的分子結構，可降低主鏈上之規則性，並且降低鏈之鄰近相互作用力，導致聚合體的熔點下降。4-羥基苯甲酸(HBA)的均聚物以及對苯二酚(HQ)與對苯二甲酸(TPA)的縮聚物，都有高達 600°C 以上的熔點，以致在加熱的過程中未達熔點即已發生熱裂解現象。1982 年 Inai<sup>(67)</sup>等發現，若這三個單體經乙醯化和三階段縮聚所得的共聚酯



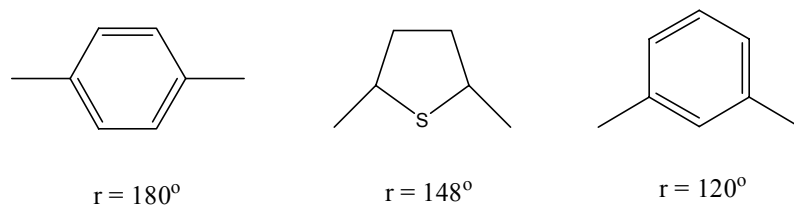
其熔點卻只有 400°C，此乃因為：①在每條共聚酯分子鏈中，苯環間酯基的兩種連接方式—CO—O—和—O—CO—是無規則性的，而在均聚物中，酯基或者只按一種方式(p-PHB)，或者兩種方式交替安插(p-PPT)。②因 HBA 單體的自聚傾向，使 HBA 鏈節在共聚物鏈上並不是嚴格均勻分佈。這樣兩個無規則性排列，即可達到降低  $T_m$  的目的。以此法改質成功的商業化商品以 Amoco 公司的 Xydar 為代表。

### 三、非線性連接基(Non-Linear Links)

在分子主鏈中導入非線性單元，例如導入間位或鄰位的苯環構造，以及扭曲的鍵結 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 等，對於間位或鄰位單體，其核角(core angle,  $r$ )值並非 $180^\circ$ ，故導入主鏈中會破壞其原有的伸直性，因而降低熔點，例如 HBA/TPA/HQ 的共聚物之熔點均高於 $420^\circ\text{C}$ ，接近其熱裂解溫度；若用 IPA 代替 TPA，所得的共聚合體的熔點則可以降至 $400^\circ\text{C}$ 以下<sup>(68)</sup>。



另一方面，以分子的長徑比觀點，間位單體會使長徑比下降，故過多的間位單體含量將會使高分子喪失液晶性。如在 poly(chloro-o-p-phenylene-co-m-phenylene terephthalate) 中其 m-phenylene 含量不可超過 60% mol 比<sup>(57)</sup>。





## 第三章 實驗部分

### 3-1 藥品

#### 一、反應單體：

1. 6-羥基-2-萘甲酸 (6-hydroxy-2-naphthoic acid, HNA)  
三福化工提供
2. 4-羥基苯甲酸 (4-hydroxybenoic acid, HBA)  
三福化工提供
3. 對苯二甲酸 (terephthalic acid, TPA)  
東雲公司提供
4. 2,6-萘二酸 (2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-NDA)  
Amoco, 試藥級
5. 乙二醇 (ethylene glycol, EG)  
東雲公司提供
6. 1,4-丁二醇 (1,4-butanediol, BDO)
7. 醋酸酐 (acetic anhydride)  
Acros 藥品, 試藥級

#### 二、觸媒：

1. 醋酸鈉 (sodium acetate,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )  
Acros 藥品, 試藥級
2. 三氧化二銻 (antimony(III)oxide,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )  
東雲公司提供
3. 四丁基鈦酸鹽 (tetrabutyl orthotitane,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ )  
Fluka, 試藥級

### 三、添加劑：

1. 熱安定劑：Triphenyl Phosphate(TPP)
2. 抗氧化劑：Irganox 1010  
Ciba Geigy，工業級

### 3-2 實驗設備及儀器

1. 酯化反應裝置，如 Fig. 3-1 所示
2. 預聚合物之反應裝置，如 Fig. 3-2 所示
3. 聚縮合反應裝置，如 Fig. 3-3 所示
4. 高扭力電動攪拌機 (electronic stirrer)  
德製，Heidolph，RZR-2051
5. 水流泵 (aspirator)  
日製，Elela，A-3S 型
6. 油真空泵 (oil rotary vacuum pump)  
日製，Ulvac，G-100D 型
7. 真空計 (vacuum gauge)  
日製，Ulvac，GP-IS 型
8. 直筒型硬殼加熱包 (standard heating mantle)  
美製，Glas Col，TM570 型
9. 冷凍循環槽 (refrigerated circulator)  
台製，TKS，RCB412
10. 空箱對流式烘箱 (oven)  
Channel，DV602 型

11. 真空烘箱  
Young Chenn，TK-25 型
12. 傅利葉紅外線光譜儀(Fourier Transfer Infrard spectromer，FT-IR)  
BIO-RAD，FTS-40A 型，SPC3200 處理器
13. 核磁共振分析儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer，NMR)  
Bruker，AMX-400 型
14. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer，TGA)  
美國，Perkin Elmer，TGA-7 型
15. 微差熱掃描分析儀(Differential Scanning Calorimeter，DSC)  
美國，Perkin Elmer，DSC-7 型
16. 熔點測定儀(Polarizing Microscope Melting-point Appartus)  
MP-2D 型
17. 元素分析儀 (Element Analyzer，EA)  
法國，Heraeus CHN-Rapid，NCH
18. 偏光顯微鏡 (Polarizing Microscopy，POM)  
Nikon Labophot-Pol
19. 黏度計 (Ubbelohode Viscometer)  
日製，YOKOGAWA，AVS 310 型
20. 記錄器 (Recorder)  
日製，YOKOGAWA，AVS 310 型
21. X-ray 繞射分析儀 (X-ray Diffraction，XRD)  
日製，RIGAKU，MODEL D-MEXL/B
22. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope，SEM)

### 3-3 合成步驟

#### 一、單體的純化

##### 1. 2,6-萘二酸 (2,6-NDA) 的純化

將 2,6-NDA 溶於 DMAc 中加熱，加入些許活性碳，過濾除去雜質，冷卻後即可析出針狀結晶，如無自然結晶可以用丙酮幫助固析。

##### 2. 6-羥基-2-萘甲酸 (6-hydroxy-2-naphthoic acid, HNA) 純化

以乙醇或 1,4-dioxane 當溶劑將 HNA 溶於其中，再用抽氣過濾去除雜質，之後再用去離子水固析，過濾可得淡黃色濾餅。

#### 二、ABA 與 ANA 酯化物之製備【Scheme 1】

1. 取一三口玻璃反應瓶裝有 Teflon 攪拌棒、回流管、溫控器與氮氣鏟瓶，如 Fig. 3-1 所示。
2. 取 HBA 138g 與醋酸酐 250g，約以 1:2.5 的莫耳比進料。
3. 加入觸媒醋酸鉍 0.138g，其用量為單體重量的 0.1wt%。
4. 通入氮氣以攪拌速率為 200rpm，預攪拌 30 min，使其均勻混合。
5. 將溫度慢慢調升約 100°C 時，為淡黃色透明澄清液，再繼續升溫至 145°C。
6. HBA 與醋酸酐慢慢反應為酯化物並使醋酸酐蒸發回流經 5 小時後，停止反應，以水流泵將多餘的醋酸酐及副產物醋酸抽除。
7. 待溶液冷卻至室溫時，即有白色結晶物析出。
8. 將白色結晶物重複以冰冷之去離子水洗滌數次，使殘留在結晶物上的醋酸及醋酸酐溶於水中，過濾之。
9. 將白色的結晶產物放入 100°C 的烘箱乾燥 48 小時，即可得 ABA

產物。

10.另取 HNA 與醋酸酐反應以製備 ANA，其製程如上所述。

### 三、ABA-EG 與 ANA-EG 酯化物之製備【Scheme II】

- 1.取一口玻璃反應瓶裝有 Teflon 攪拌棒、冷凝管、回流管、溫控器與氮氣錘瓶，如 Fig. 3-2 所示。
- 2.取 ABA 90g 與 EG 93g，以 1：3 的莫耳比進料，並加觸媒  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  300ppm。
- 3.通入氮氣以攪拌速率為 200rpm，預攪拌 30 min，使其均勻混合。
- 4.將溫度慢慢調升約  $130^\circ\text{C}$  時，反應物變為透明澄清液，再繼續升溫至  $200^\circ\text{C}$ ，使其酯化反應。
- 5.大約需要 8~10 小時，藉著觀察水分收集量達到理論值的 95% 以上，即可判斷反應是否完成，以水流泵將多餘的乙二醇及副產物水抽除。
- 6.待溶液冷卻至室溫時，即有白色產物析出。
- 7.將白色產物重複以冰冷之去離子水洗滌數次，使殘留在產物上的乙二醇溶於水中，過濾之。
- 8.將白色產物放入  $85^\circ\text{C}$  的烘箱乾燥 48 小時，即可得產物。
- 9.另取 ANA 與 EG 反應以製備 ANA-EG，其製程如上所述。

#### 四、ABA-BDO 與 ANA-BDO 酯化物之製備【Scheme III】

1. 取一三口玻璃反應瓶裝有 Teflon 攪拌棒、冷凝管、回流管、溫控器與氮氣錘瓶，如 Fig. 3-2 所示。
2. 取 ABA 90g 與 BDO 68g，以 1:3 的莫耳比進料，並加觸媒  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  300ppm。
3. 通入氮氣以攪拌速率為 200rpm，預攪拌 30 min，使其均勻混合。
4. 將溫度慢慢調升約  $150^\circ\text{C}$  時，反應物變為透明澄清液，再繼續升溫至  $210^\circ\text{C}$ ，使其酯化反應。
5. 大約需要 8~10 小時，藉著觀察水分收集量達到理論值的 95% 以上，即可判斷反應是否完成，以水流泵將多餘的 BDO 及副產物水抽除。
6. 待溶液冷卻至室溫時，即有淡黃色產物析出。
7. 將淡黃色產物重複以冰冷之去離子水洗滌數次，使殘留在產物上的 BDO 溶於水中，過濾之。
8. 將淡黃色產物放入  $85^\circ\text{C}$  的烘箱乾燥 48 小時，即可得 ABA-BDO 產物。
9. 另取 ANA 與 BDO 反應以製備 ANA-BDO，其製程如上所述。

#### 五、聚合物的合成【Scheme IV】

以 ABA-EG + NDA 為例，其餘單體亦同。

1. 取一附有不鏽鋼機械攪拌器、回流管、溫控器、氮氣錘瓶且與真空系統相連之三口玻璃反應瓶，如 Fig. 3-3 所示
2. 將 ABA-EG 與 NDA 依 1:1 的莫耳比混合，置於玻璃反應瓶中，並通入氮氣，將瓶內空氣完全驅趕出。
3. 溫度升至混合物的熔點，約在  $190\sim 200^\circ\text{C}$ ，並開始攪拌，轉速設為

- 200rpm，此時反應物有昇華現象發生，注意氮氣的流量不宜過大，以防單體的昇華物被氮氣帶走。
4. 觀察反應瓶中，當反應物完全熔融時，顏色為澄清的暗褐色。
  5. 在 200°C 以下，攪拌約 5 小時，再慢慢的升溫至 280°C，並記錄攪拌器之扭力值。
  6. 在升溫過程中，所生成的醋酸也陸續被蒸出，當蒸出量變多時，會將昇華物沖回反應瓶中，且隨著溫度的增加，蒸出物大部分均被蒸出，因此反應物的黏度也明顯的增加。
  7. 當蒸出物量已無明顯增加時，即可開始抽真空，先利用水流泵以每分鐘 2torr 的速率抽氣，此時氮氣暫時不關掉，以便至將空氣完全帶出；抽氣至反應瓶內壓力約 76torr 時，改用油真空泵抽真空。
  8. 反應瓶內的真空度約在 2torr 以下維持 4 小時，即可停止反應。
  9. 取出產物放置於室溫下冷卻後，用機械粉碎機將產物粉碎，並置於 soxhlet 萃取器中，以丙酮萃取產物中所含的寡聚物及單體，經 16 小時，取出產物並置於真空烘箱中以 100°C 乾燥 24 小時。

各種合成之液晶聚合物的結構式，如【Scheme V】所示。

### 3-4 儀器分析方法

#### 一. 熱性質分析

##### 1. 熱重量分析 (TGA)

稱取約 5mg~10mg 樣品，於 25lb/in<sup>2</sup> 氮氣流量下以 20°C/min 的升溫速率，自 30°C 加熱至 800°C，測定加熱過程中，不同其耳比產物的熱重損失及熱裂解溫度。

##### 2. 熱示差掃描卡計分析 (DSC)

稱取樣品粉末約 5~10mg 左右置於 DSC 鋁盤中，並以一空鋁盤作為參考物，通氮氣以 20°C/min 之升溫與降溫速率，自 30°C 加熱至 350°C，測定產物之玻璃轉移溫度、結晶溫度與熔點。

##### 3. 動態機械分析 (DMA)

裁取長度 12mm，寬度 6mm 的試片置入杜邦 DMA 樣品室中，使用 three point bending 的夾具，以 1Hz 的頻率，5°C/min 的升溫速率，自 30°C 加熱至 150°C 測定 G' (storage modulus)、G'' (loss modulus) 與 tanδ (loss tangent)。

#### 二. 紅外線光譜儀 (FT-IR)

將試料與溴化鉀 (KBr) 以大約 1:100 之比例混合，於瑪瑙研鉢中研磨成細粉，並壓成試片；或直接取薄膜 (厚度 10~15μm) 進行紅外光之照射，測定在 400~4000cm<sup>-1</sup> 之間波數之紅外光吸收光譜。

#### 三. X-ray 繞射分析

使用鈾靶 (copper target) 所發生之 X-ray，以每分鐘 2θ = 4 度的掃描速率，自 10 度掃描至 50 度，以觀察不同成份之產物的結晶狀態。



#### 四. 元素分析儀 (EA)

使用 Heraeus CHN-rapid 型元素分析儀，並分別以苯甲酸 (benzoic acid)、乙醯苯胺 (acetanilid)、硝苯酸 (4-nitroaniline) 為標準物。此儀器之分析方法是利用垂直式燃燒管，將分析樣品置於樣品盤中，再放入樣品自動供給器上，利用重力原理，在高溫下使樣品完全燃燒，在經鉑還原後，生成  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  混合物，經過分離後利用熱傳導偵測器 (TCD) 分析其含量。

#### 五. 偏光顯微鏡 (POM)

將少量的試樣置於加熱台上，以  $5\sim 20^\circ C/min$  左右的加熱速率升溫至  $T_m$  或  $T_i$  之上，觀察顯微鏡下的結構變化，可以直接日光學紋理組織 (optical texture) 決定是否有液晶現象與屬於何種液晶相。

#### 六. 溶解度測試

取各種比例的共聚物 0.5g，各種不同溶劑 5ml，分別置入試管中，將試管振盪 24 小時觀察是否溶解。室溫不溶者再以  $80^\circ C$  水浴加熱 10 分鐘，靜置冷卻後觀察之。

#### 七. 本性黏度測定

將 0.5g 的液晶聚合物，溶於 100ml 的 NMP 溶劑中，以加熱或超音波振盪的方式，置於  $30^\circ C$  之恆溫水槽中，使用尤伯落德黏度計 (Ubblohde viscometer) 測量並記錄一定量溶液落下所需之時間，然後將記錄之時間依下列公式計算，以求取本性黏度  $\eta_{inh}$  (inherent

liscosity)。

$$\eta_{inh} = \ln(t/t_0)/C$$

其中  $t_0$  為純溶劑通過孔細管所需之時間(sec)

$t$  為試樣溶液通過孔細管所需的時間(sec)

$C$  為試樣溶液的濃度(g/dl)

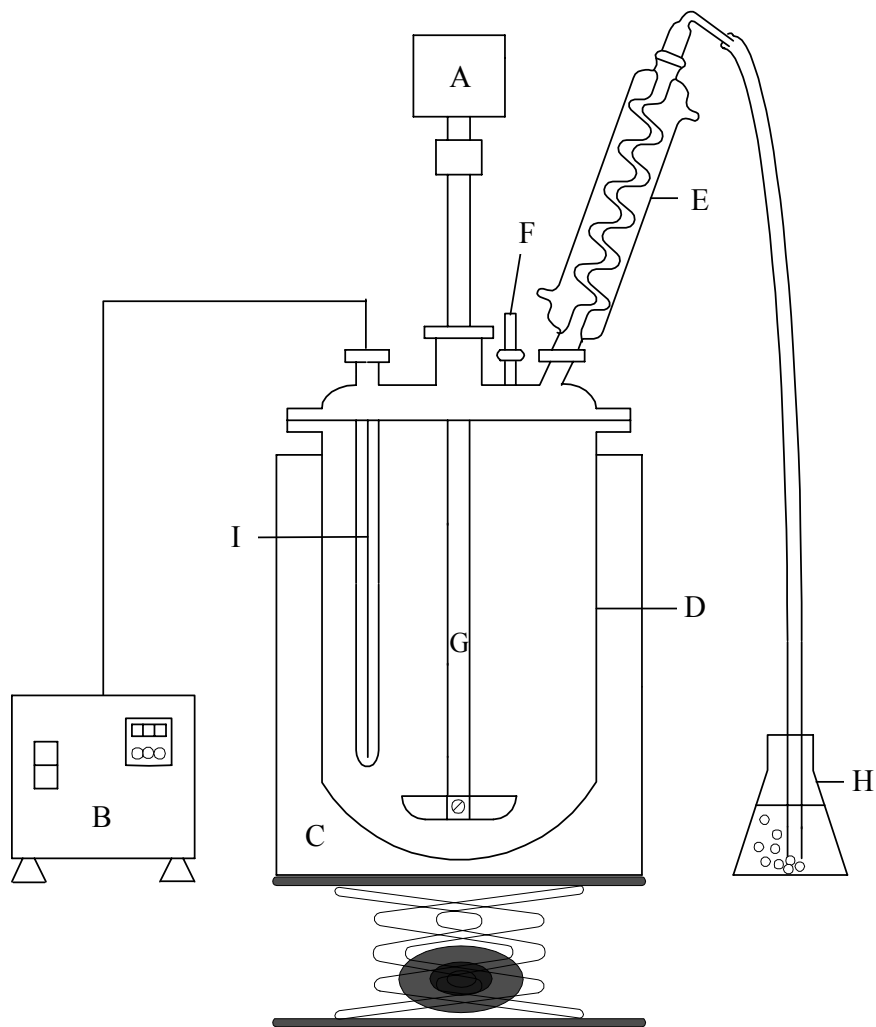
#### 八. 吸濕率測試

秤取各種組成的液晶產物約 0.5g，重量記為  $W_1$ ，將此試樣置於沸水中煮沸 8 小時，再浸入水中 48 小時之後，取出試樣，先以濾紙拭乾表面之水分，然後秤重，此重量記為  $W_2$ ；則吸濕率% (water absorption rate) 可由下公式求得：

$$\text{吸濕率} = \left[ \frac{W_2 - W_1}{W_1} \right] \times 100 \%$$

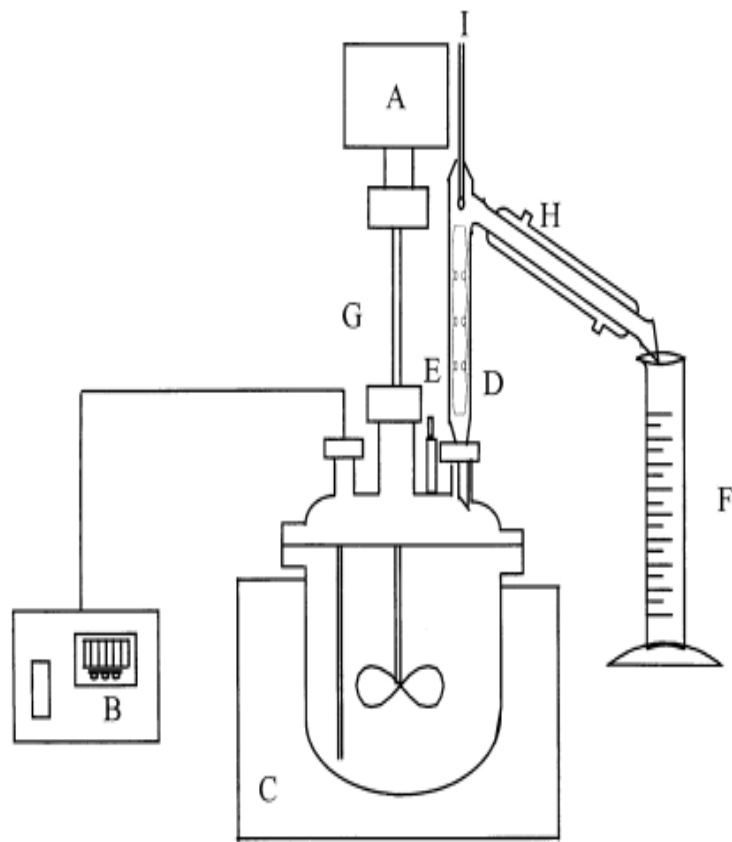
#### 九. 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

取 LCP 纖維利用碳膠帶固定於十元硬幣上，以真空蒸鍍方式鍍金增加其導電性，再利用 SEM 來觀察纖維的表面型態(morphology)。



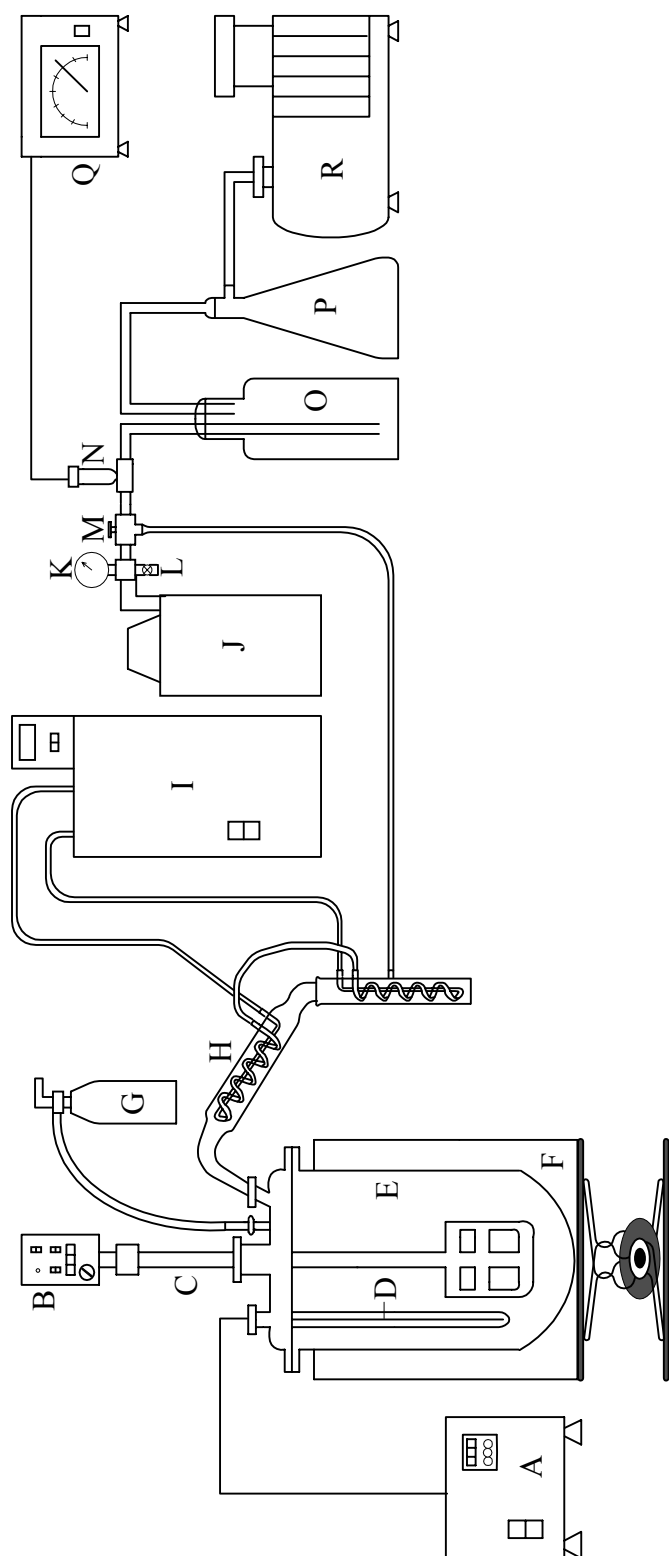
- |               |              |
|---------------|--------------|
| A: 攪拌機        | F: 氮氣入口      |
| B: 溫度控制器      | G: Teflon攪拌棒 |
| C: 加熱包        | H: 錐形瓶       |
| D: Pyrex玻璃反應瓶 | I: 熱感應線      |
| E: 冷凝管        |              |

Fig. 3-1 酯化反應裝置圖



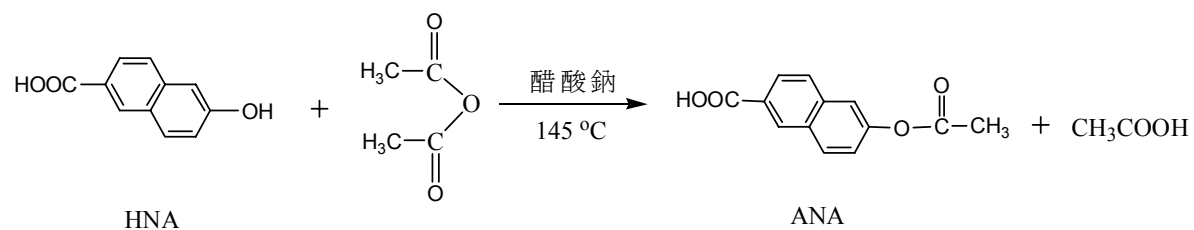
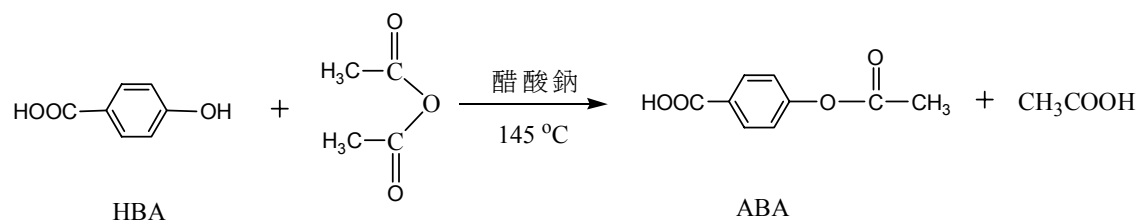
- |            |        |
|------------|--------|
| A: 攪拌轉速控制器 | F: 量筒  |
| B: 溫控器     | G: 攪拌棒 |
| C: 加熱包     | H: 冷凝管 |
| D: 迴流管     | I: 溫度計 |
| E: 氮氣入口    |        |

Fig. 3-2 預聚合反應裝置

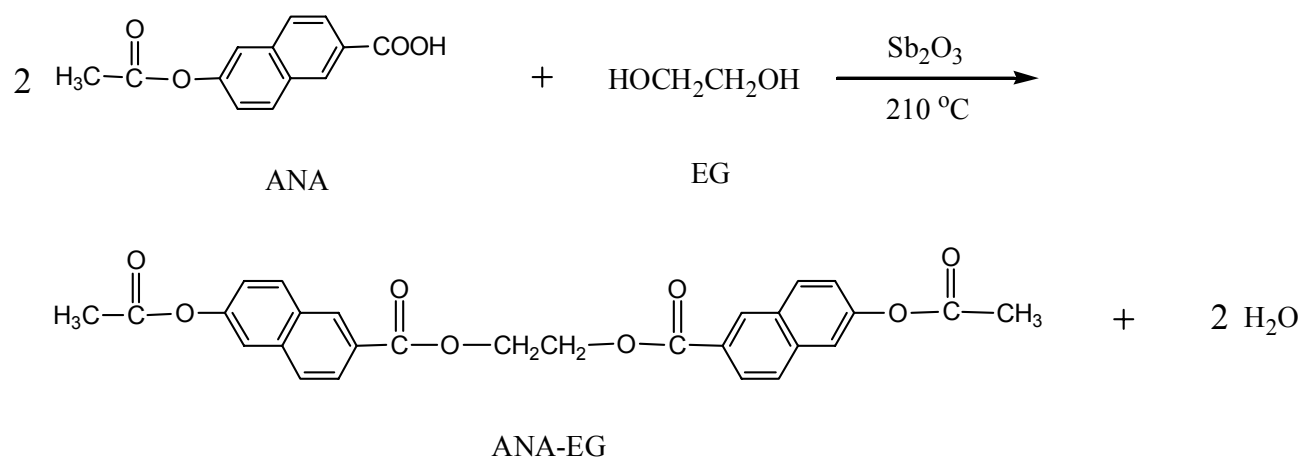
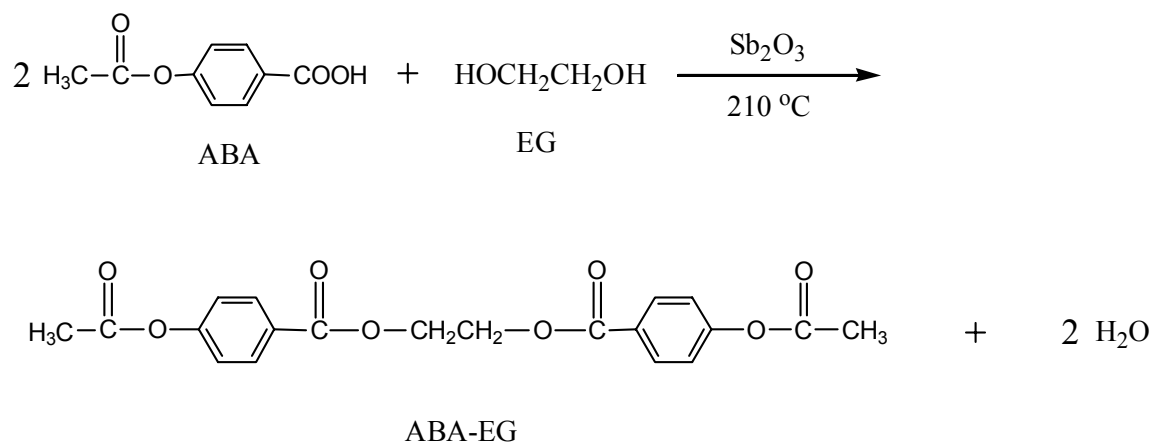


- |               |          |          |
|---------------|----------|----------|
| A: 溫控器        | G: 氮氣錘瓶  | M: 三通閥   |
| B: 攪拌馬達       | H: 冷凝管   | N: 壓力感測器 |
| C: 攪拌棒        | I: 冷凍循環槽 | O: 乾燥瓶   |
| D: 熱電偶        | J: 水流泵   | P: 緩衝瓶   |
| E: Pyrex玻璃反應瓶 | K: 低真空計  | Q: 高真空計  |
| F: 加熱包        | L: 大通氣閥  | R: 油真空泵  |

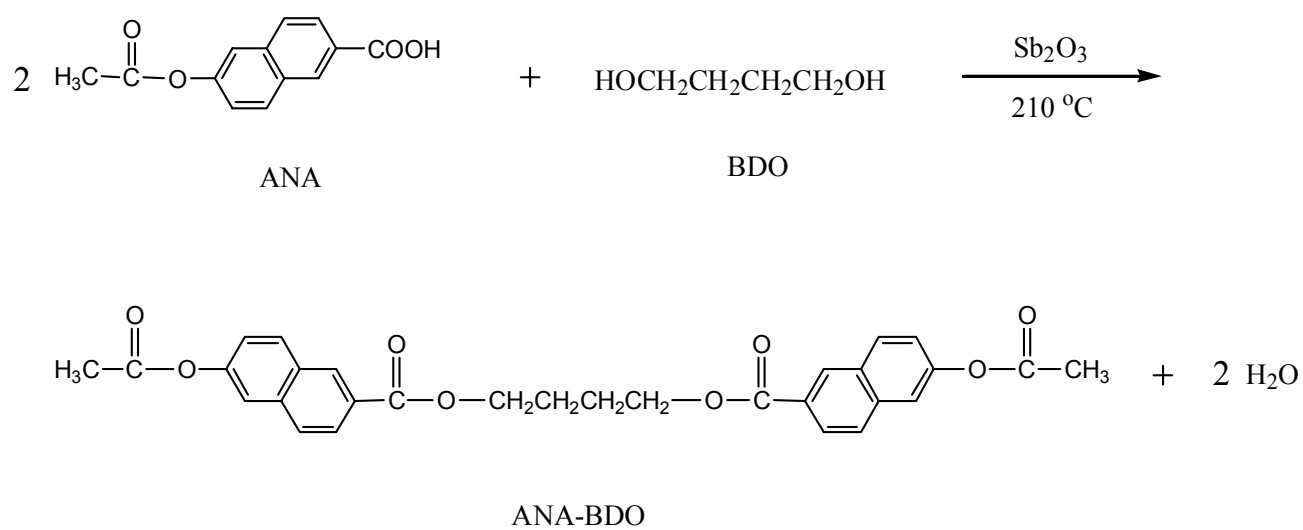
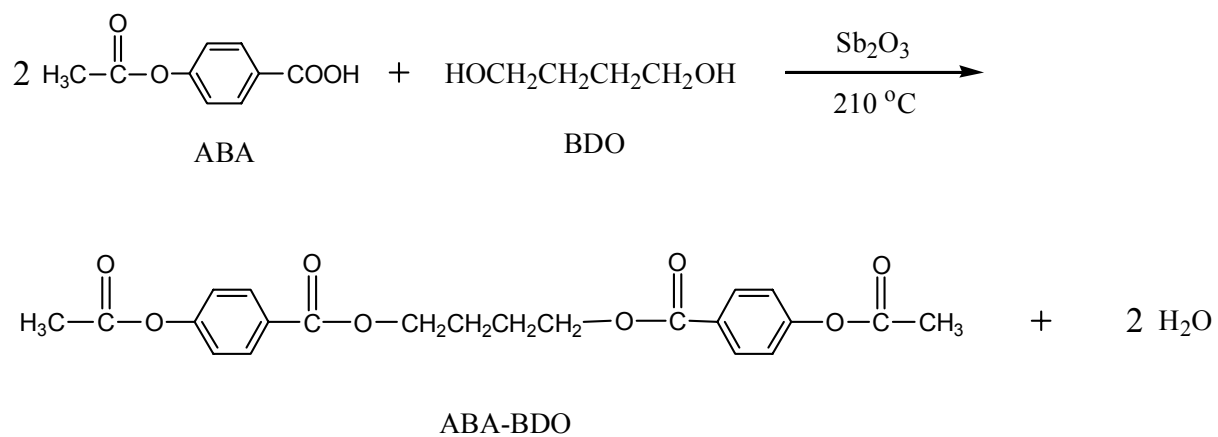
Fig. 3-3 聚縮合反應裝置圖



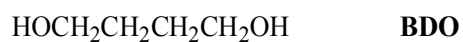
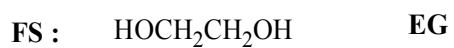
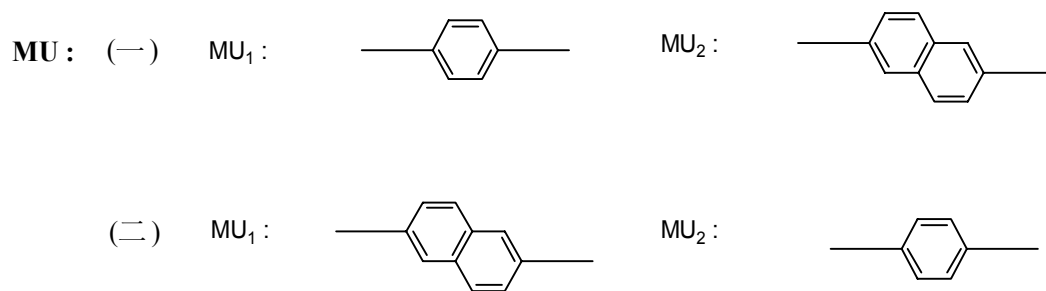
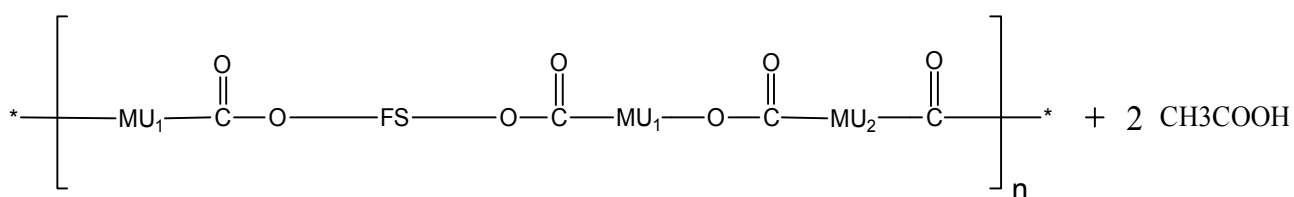
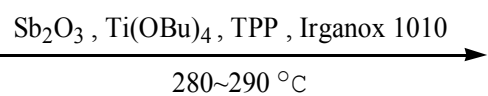
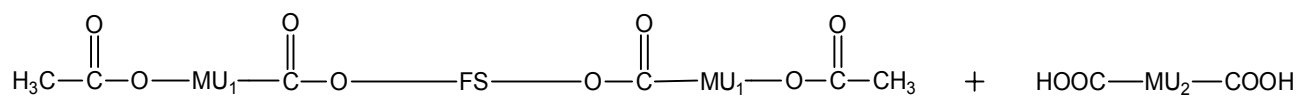
Scheme I



Scheme II

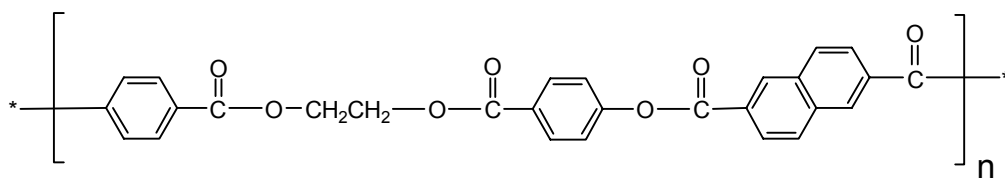
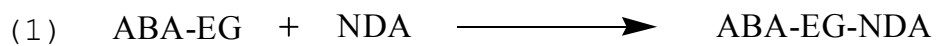


Scheme III

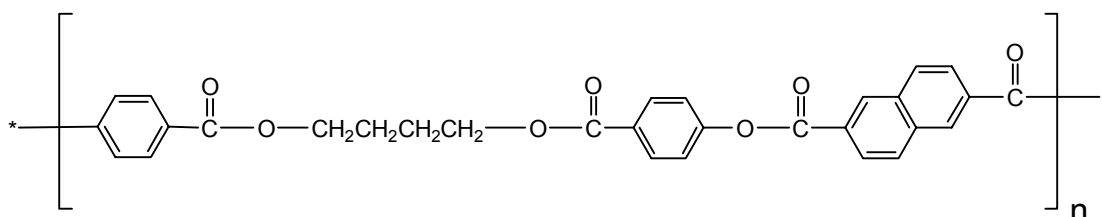
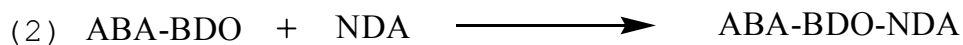


Scheme IV

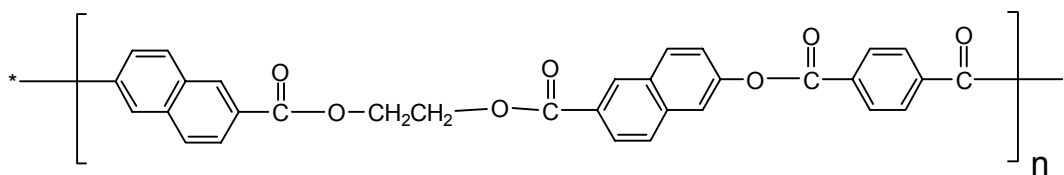
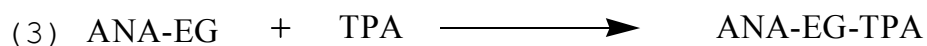




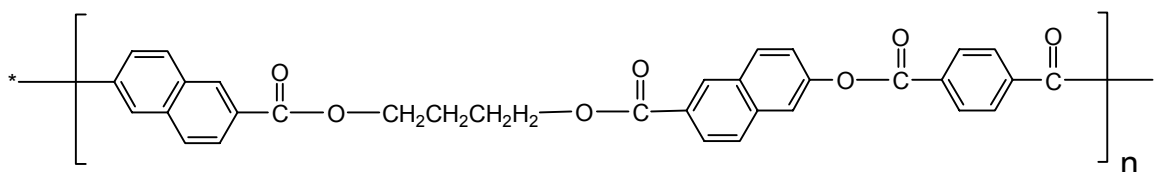
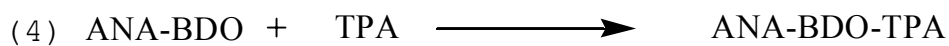
ABA-EG-NDA



ABA-BDO-NDA



ANA-EG-TPA



ANA-BDO-TPA

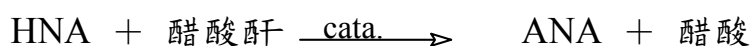
Scheme V

## 第四章 結果與討論

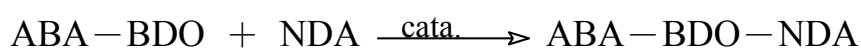
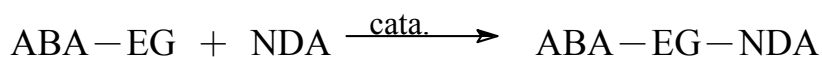
### 4-1 製程之探討

本研究是採用高溫熔融聚合法，來製備有序之半柔性的熱向性含  
苯液晶聚合物，在製程中分為酯化反應和聚合反應兩階段來進行。

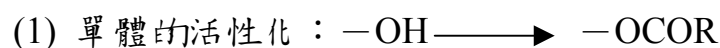
酯化反應：



聚合反應：



為了達到更高的聚合率，本研究採用了以下的方法：



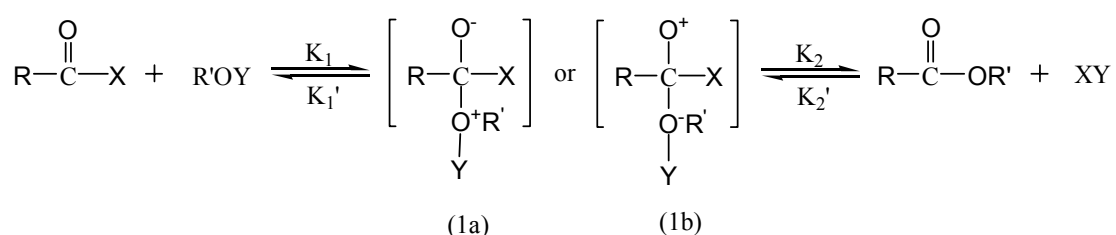
(2) 添加觸媒或縮合劑。

(3) 在減壓下反應。

#### (4) 二階段聚縮合。

##### 1. 酯化反應之探討：

根據古典有機化學<sup>(69~70)</sup>，聚酯的反應是發生在羧基上，經由加成—脫去機構(addition-elimination mechanism)，如下反應式所示：



其中，若改變不同的X、Y，便可在不同的操作條件下，進行不同的反應步驟，來製備酯化物。例如：

直接酯化法反應 (X=OH, Y=H)

醇解反應 (X=OR', Y=H)

酸解反應 (X=OH, Y=COR')

醯基反應 醯基 (X=Cl) 和醇類 (R'=OH) 作界面聚縮合  
反應

在本研究中，第一階段酯化的原料單體 HNA、HBA 其芳香族上的—OH 基極性較大，反應性較差，故先利用酸解反應使其生成酯化物，以利聚合反應的進行。而酯化反應中原料單體 HBA、HNA 與醋酸酐的

進料比選定為 1:2.5，因為在批次製程(batch process)中，生成的副產物(醋酸)愈多，將不利於反應之進行，故提高反應物的使用量，將使酯化反應更容易達成，而且過量的醋酸酐，亦可作為酯化物的溶劑，使反應能在均一相中進行。然而，過多的醋酸酐使用量，也會造成藥品的浪費和純化不易等缺點。經過多次嘗試，發現單體與醋酸酐的用量在 1:2.5 以上均可形成酯化產物，因此在經濟成本的考量與純化的容易度上，故選定其為 1:2.5。

在第二階段酯化反應中，是採用直接酯化法，反應溫度設定在 180~190°C，並追蹤觀察蒸出的水量和反應時間之關係圖，如 Fig. 4-1。從圖中可看出，雖然添加了觸媒以催化反應，但經過 20 小時其轉化率只有 20%。當反應使用  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{OBU})_4$  混合觸媒時，經過 20 小時，其轉化率也只達到 35%。由一般酯化的速率反應式  $r = k(\text{RCOOH})^2(\text{ROH})$  可知：增加反應物二醇的用量，可使反應速率加快，故本研究擬提高二醇單體的用量，使其能在均一相中進行反應，且為了提高反應速率常數，將反應溫度提高，同時也可增加酯化步驟的溶解度。但為了避免其反應溫度超過乙二醇的沸點(197°C)，而使得乙二醇沸騰蒸發逸失，故在反應系統上加裝塞有填充物(玻璃珠)的冷凝逆流管，維持其溫度在 120~130°C，可使水蒸氣逸出，而乙二醇則回流至反應器中。另一方面，反應溫度也不宜過高(200~220°C)，以避免單體形成自聚現象，Fig. 4-2

為在 210°C 下使用  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  所得之轉化率結果，發現大約 8 小時後，水分的收集量便可達到 80% 左右。

## 2. 觸媒之使用：

在酯化反應中，形成中間體的速度很慢，選用適當的觸媒可提高反應速率並縮短酯化的時間，常用的包含強質子酸類和金屬衍生物的催化劑。前者催化效率頗高，但是往往也會催化副反應，導致產品品質的降低，故在工業製程上則大多使用金屬類催化劑，如鈦的烷氧化物，錫化合物及醋酸系列的金屬觸媒等，其在高溫環境具有極佳的催化效率。不同的觸媒，將會使產物的顏色略有不同，且其用量不可過多，不然亦會影響其色澤。根據本實驗室對聚酯反應的研究經驗，在第一階段酯化反應與第二階段酯化反應，分別採用醋酸鈦和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，以期保有較淡的產物顏色。在聚合段，為求較高之催化效率，由 Fig. 4-1 可看出  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{OBU})_4$  的催化效果最優，故選定之，並控制用量在 250~300ppm 間。

## 3. 聚合反應之探討：

本實驗在製備有序之半柔曲性 LCP 聚合物時，酯化物與二酸類單體的進料莫耳比均設定為 1:1。在聚合反應中，副產物醋酸溶液首先被蒸出，隨著聚合溫度的升高，酯化物會昇華附著於反應器的壁上，

必須藉由醋酸溶液將其沖入反應瓶中，因此必需小心控制加熱速率及氮氣的流率，同時做好保溫工作，才能減少反應物的流失。當餾出的醋酸溶液達到理論值時，即進入減壓抽真空的步驟。此時，反應系統的真空度高低，將直接影響產物最終的聚合度。本實驗是以兩階段方式來達到預定的真空度，第一階段預聚合步驟，是以水流泵在 30min 內，由常壓慢慢降低壓力至 10torr 左右，並維持此壓力 30min，於此步驟中抽氣速率不可過快，以免寡聚物會連同副產物一起被抽出。第二階段的高真空是由三通閥切換至油泵來操作，反應器內壓力也迅速下降，當壓力降至 2torr 左右時，即保持此真空度，約 4~5 小時後，高分子量的液晶聚合物即開始生成，此時攪拌器的扭力值也明顯增大，當其值達到預定的標準後，即停止加熱，以氮氣破真空，恢復至常壓，完成聚合反應。其中由於聚合反應的溫度過高，為防止在反應末期，產物發生降解的現象<sup>(71)</sup>，因此本實驗在聚合段中，也添加了熱安定劑 TPP 及抗氧化劑 Irganox 1010，來抑制產物的降解反應。

## 4-2 酯化物的結構分析

本實驗是先以原料單體 HBA 與 HNA 分別和醋酸酐反應，進行第一階段酯化反應，生成酯化物 ABA 和 ANA，之後再將 ABA 與 ANA 分別和 EG、BDO 採直接酯化法方式，進行第二階段的酯化反應，合成 ABA-EG / ANA-EG 和 ABA-BDO / ANA-BDO 四種寡聚物單體。各酯化物之結構式如 Scheme I、Scheme II、Scheme III 所示。並藉由下列方法，鑑定各原料單體與酯化物之結構：

### 1. 紅外線光譜分析鑑定(FT-IR)

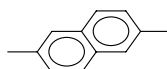
紅外線光譜分析是藉由各種官能基振動頻率的不同，在不同的波長位置，會出現特定的吸收峰，藉由分析這些吸收峰的位置，便可鑑定出各分子中主要官能基的種類，進而判斷分子的結構。本研究是以乾的溴化鉀粉(KBr)為背景，藉由瑪瑙研鉢將酯化物與 KBr 以約 1:100 的比例均勻混合，再用特殊的模具壓製成薄片後，以紅外光照射，測定在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  之間波數之吸收光譜，以分析其官能基結構。

### 2. 核磁共振圖譜分析鑑定( $^1\text{H-NMR}$ )

藉由在不同的化學環境下的氫原子，會於不同的化學位移處 (Chemical shift) 產生共振吸收峰，用以判斷分子鏈的結構，相較於 FT-IR 光譜圖只能定性而無法定量得知分子的組成，在

NMR 圖譜中，各吸收峰的面積比即代表分子結構中，各不同位置氫的相對關係，因此更可確定酯化物之結構。在本研究中是將樣品 3~5mg 溶於特定的溶劑中 ( $\text{CDCl}_3$ ，Acetone- $\text{d}_6$ ，DMSO- $\text{d}_6$ )，利用超導核磁共振儀來分析樣品結構。

#### 一、原料單體之純化及鑑定

將不純的原料單體 HNA(鐵灰色)於室溫下溶於乙醇或 p-Dioxane 中過濾，再以冰冷之去離子水再結晶，過濾乾燥後可得較純的 HNA 單體(淡黃色)。Fig. 4-3 與 Fig. 4-4 為純化前與純化後，HNA 之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜分析，HNA 之特性吸收峰為  $\delta=7.1\sim 8.5$  (6H, ), 可明顯看出純化後的圖譜，其氫原子的共振吸收峰均變得很陡峭，而不再是寬廣的 peak，且許多雜訊 peak 於純化後也都消失，顯示純化步驟有其一定之效果。Fig. 4-5 和 Fig. 4-6 為其他原料單體 TPA 與 NDA 之 IR 圖譜。官能基的分析如下：

TPA : Fig. 4-5

羧酸	-OH 伸展	2544~3104 $\text{cm}^{-1}$
羧酸	C=O 伸展	1687 $\text{cm}^{-1}$
芳香族	C-C 伸展	1400~1800 $\text{cm}^{-1}$
羧酸	C-O 伸展	1113~1283 $\text{cm}^{-1}$



NDA : Fig. 4-6

羧酸	-OH 伸展	2400~3400 $\text{cm}^{-1}$
羧酸	C=O 伸展	1696 $\text{cm}^{-1}$
芳香族	C-C 伸展	1400~1800 $\text{cm}^{-1}$
羧酸	C-O 伸展	1113~1283 $\text{cm}^{-1}$

## 二、 ABA 與 ANA 之鑑定

### 1. 熔點的測定

將經酯化反應所得的酯化物，取 3~5mg 以熱示差掃描卡計分析儀(DSC)測定其熔點，所得數據 ABA 的 $T_m=193^\circ\text{C}$ ，ANA 的 $T_m=240^\circ\text{C}$ 。二者皆與文獻值<sup>(72-73)</sup>：ABA 的 $T_m=190\sim 191^\circ\text{C}$ ，ANA 的 $T_m=246\sim 253^\circ\text{C}$ 十分接近。

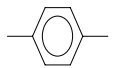
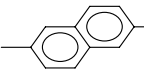
### 2. 紅外線光譜分析(FT-IR)

Fig. 4-7 為 HBA 之 IR 圖，HBA 之特定吸收峰在  $3385\text{cm}^{-1}$  (O-H 伸展)、 $2997\text{cm}^{-1}$  (芳香族的 C-H 伸展)、 $2500\sim 3000\text{cm}^{-1}$  (羧基之寬的 O-H 伸展)、 $1675\text{cm}^{-1}$  (羧基之 C=O 伸展)；而 Fig. 4-8 為經酯化後的 ABA 之 IR 圖，其特定吸收峰有  $3001\text{cm}^{-1}$  (芳香族 C-H 伸展)、 $2500\sim 3000\text{cm}^{-1}$  (羧基之 O-H 伸展)、 $1758\text{cm}^{-1}$  (酯基之 C=O 伸展)、 $1683\text{cm}^{-1}$  (羧基之 C=O 伸展)、 $1605\text{cm}^{-1}$  (芳香族之 C-C 伸展)，而

原本 HBA 在  $3385\text{ cm}^{-1}$  的 OH 伸展特定吸收峰，經酯化後，在 ABA 圖譜中已不存在。

同樣地，Fig. 4-9 為 HNA 之 IR 圖，HNA 之特定吸收峰有  $3423\text{ cm}^{-1}$  (O-H 伸展)、 $3045\text{ cm}^{-1}$  (芳香族 C-H 伸展)、 $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  (羧基之 O-H 伸展)、 $1674\text{ cm}^{-1}$  (羧基之 C=O 伸展)；而 Fig. 4-10 為酯化後的 ANA 之 IR 圖，其特定吸收峰有  $3002\text{ cm}^{-1}$  (芳香族 C-H 伸展)、 $2500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  (羧基之 O-H 伸展)、 $1762\text{ cm}^{-1}$  (酯基之 C=O 伸展)、 $1679\text{ cm}^{-1}$  (羧基之 C=O 伸展)、 $1632\text{ cm}^{-1}$  (芳香族之 C-C 伸展)，而原本 HNA 在  $3423\text{ cm}^{-1}$  之 OH 伸展經酯化後，在 ANA 之 IR 圖譜中已不存在。

### 3. 核磁共振分析(NMR)

將 ANA、ABA 溶於 acetone- $d_6$  中，以核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )儀測定其圖譜並分析其結構。Fig. 4-11 為 ABA 之 NMR 圖譜： $\delta=7.2\sim 8.1$ (4H，)， $\delta=2.2$ (3H， $-\text{CH}_3$ )；Fig. 4-12 為 ANA 之 NMR 圖譜： $\delta=7.3\sim 8.6$ (6H，)， $\delta=2.3$ (3H， $-\text{CH}_3$ )。並藉由各質子吸收峰的位置與其面積相比，更可確定 ABA、ANA 之分子結構。

### 三、 ANA-EG, ABA-EG, ANA-BDO, ABA-BDO 之分析

自第一階段酯化物 ABA、ANA，分別再與 EG、BDO 進行直接酯化法合成四種寡聚物單體：ANA-EG、ABA-EG、ANA-BDO、ABA-BDO，以元素分析儀測定其 C、H 元素的含量，其結果列於 Table 4-1 中，再以 IR 及 NMR 來鑑定其結構。

#### 1. 紅外線光譜分析(IR)

Fig. 4-13 ~ Fig. 4-16 各為 ABA-EG、ANA-EG、ABA-BDO 及 ANA-BDO 之 IR 圖，其共同之特性吸收峰有  $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$  (芳香族 C-H 伸展)、 $1728\text{cm}^{-1}$  附近(酯基之 C=O 伸展)、 $1624\text{cm}^{-1}$  附近(芳香族 C=C 伸展)、 $1178\text{cm}^{-1}$  (O-C-C 不對稱伸展)。與 ABA 和 ANA 的圖譜相較，發現羧酸的 C=O 伸展及寬廣的 O-H 吸收均已消失，取而代之出現了較弱的芳香族與脂肪族的 C-H 吸收。

#### 2. 核磁共振光譜分析( $^1\text{H-NMR}$ )

根據紅外線光譜初步鑑定其化學結構後，再將各樣品溶於 acetone- $d_6$  或 DMSO- $d_6$  中，以核磁共振加以分析確定其結構。Fig.



4-17 為 ABA-EG 之 NMR 圖譜： $\delta=6.8\sim 7.8$ (4H, )， $\delta=2.0$  (3H,  $-\text{CH}_3$ )； $\delta=4.3\sim 4.5$  (4H,  $-\text{CH}_2$ )， $\delta=2.49$  (DMSO solven peak)；

Fig. 4-18 為 ANA-EG 之 NMR 圖譜： $\delta=7.1\sim 8.5$ (6H, )， $\delta=2.0$ (3H,  $-\text{CH}_3$ )， $\delta=4.2\sim 4.6$ (4H,  $-\text{CH}_2$ )， $\delta=2.48$ (DMSO solven

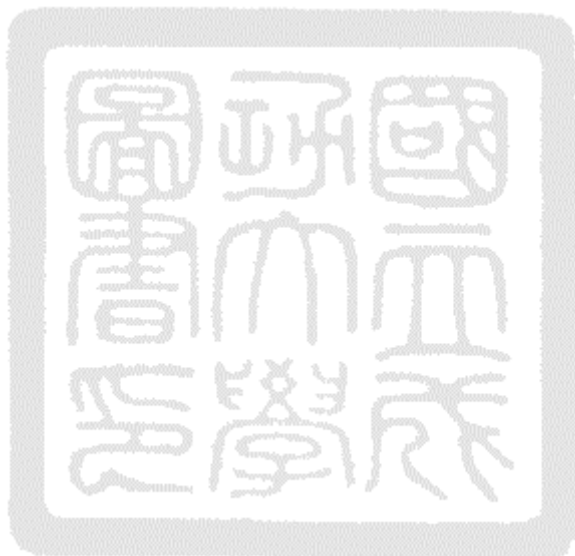
peak) ; Fig. 4-19 為 ABA-BDO 之 NMR 圖譜 :

$\delta=6.8\sim 7.8(4\text{H}, \text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\rangle)$ ,  $\delta=4.0\sim 4.2$  及  $\delta=1.6\sim 1.9(8\text{H}, -\text{CH}_2)$ ,  $\delta=2.0$

$(3\text{H}, -\text{CH}_3)$  , Fig. 4-20 為 ANA-BDO 之 NMR 圖 :

$\delta=7.2\sim 8.5(6\text{H}, \text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\rangle)$  ,  $\delta=4.0\sim 4.4$  及  $\delta=1.5\sim 1.9(8\text{H}, -\text{CH}_2)$  ,

$\delta=2.0(3\text{H}, -\text{CH}_3)$  。



### 4-3 液晶聚合物之成份分析與性質測試

本研究採用熔融聚縮合法來製備有序半柔曲性之含萘聚酯液晶聚合物，並藉由元素分析儀(EA)、核磁共振儀(NMR)分析其成份，再藉由熱重分析儀(TGA)、熱示差掃描卡計(DSC)、動態機械分析儀(DMA)、X-射線繞射儀(XRD)、偏光顯微鏡(POM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)分別測試其各種性質。

#### 一、元素分析(EA)與 NMR 光譜分析

有序半柔曲性的聚酯液晶聚合物，分別藉由元素分析儀測定 C、H 元素的含量，其結果列於 Table 4-2 中。可發現實際值與理論值皆有大約 2%~5% 的誤差。其原因可能為 (1) 氮氣的流量過大，或是反應溫度過高，昇溫速率過快，使得原料單體或寡聚物因昇華而被氮氣帶走，造成反應物之流失。(2) 聚合反應中，二酸的溶解性較差，使得反應初期皆是在液、固二相中進行，反應性低，此外，由於各種單體的反應性(reactivity)不同，也會使得聚合物的組成與單體混合物組成不同，稱為組成漂移現象(composition drift)<sup>(74)</sup>。

Fig. 4-21 與 Fig. 4-22，分別為 ANA-EG-TPA，ABA-EG-NDA 以  $\text{CDCl}_3$  當溶劑所測得的 NMR 圖譜，分析如下：Fig. 4-21,  $\delta=6.8\sim 8.7$  (芳香族環上氫之吸收)， $\delta=4.3\sim 4.7$  (脂肪鏈  $\text{CH}_2$  之氫吸收)；Fig.

4-22,  $\delta=7.2\sim 8.8$  (芳香族環上氫之吸收),  $\delta=4.4\sim 4.7$  (脂肪鏈  $\text{CH}_2$  之氫吸收)。

## 二、熱重損失分析(TGA)

將試樣置於氮氣及空氣的環境下,以熱重分析儀(TGA)測得其曲線,並求出重量損失為 5%、10%和最高損失速率時的熱裂解溫度 ( $T_d$ ),以  $T_d^{5\%}$ 、 $T_d^{10\%}$  及  $T_d^{\max}$  表示之,其結果列於 Table 4-3 中。Fig. 4-23 ~ Fig. 4-26 為各試樣在空氣及氮氣下熱重損失曲線的比較圖,可看出四種液晶聚合物,在熱重損失 5%時的  $T_d$  均在  $400^\circ\text{C}$  以上,且試樣無論在  $\text{N}_2$  或 air 中,其熱重損失行為均相差不多,  $T_d^{5\%}$ 、 $T_d^{10\%}$  值相當接近,惟在氮氣中的末段殘餘率均比在空氣中來得高,顯示其熱安定性良好。

Fig. 4-27 是各試樣在氮氣下之綜合比較圖。相同的液晶單元下摻入不同的脂肪族軟鏈段的比較,明顯可看出:隨著軟鏈段含碳數的增加,  $T_d$  點也隨之下降,二者相差約  $38^\circ\text{C}$ 。此乃因為愈長的軟鏈段會導致聚合物分子的剛性降低,鏈段鏈結力也就愈低,故裂解溫度下降。

此外,由 TGA 圖中,均可發現試樣的熱裂解曲線可分為兩階段變化。在分子的主鏈上是由脂肪族軟鏈段和含萘環的芳香族硬鏈段

所構成，由於芳香族環的耐熱性較高，故可推測在升溫的過程中脂肪族軟鏈段先行裂解，而第二階段裂解點為芳香族環的熱裂解溫度。在相同的軟鏈段，不同比例的萘環含量下的比較圖，可發現在萘環含量較多的液晶單元試樣中，其第二階段裂解溫度明顯均高於含苯環較多的試樣，原因為萘環的耐熱性較苯環為佳，因此也可間接推測第二裂解點為芳香族環的熱裂解溫度。

### 三、熱示差掃描卡計分析(DSC)

DSC 的原理是將聚合物試樣壓入一小的鋁盤中(5~10mg) 和參考物(通常為空的鋁盤)，分別放入二個白金 holders 中，在固定的升溫速率下，保持二個 holders 內的溫度相等。由於在升降溫度的過程中，參考物和聚合物試樣因為相變化過程的不同，為維持相同的溫度，則所需供給的能量也有所不同，量測並記錄此能量的差異，便可藉以分析聚合物的熔點( $T_m$ )與玻璃轉移溫度( $T_g$ )<sup>(75)</sup>。一般而言，液晶高分子具有二個相變化溫度，一為結晶相轉變為液晶相的溫度( $T_m$ )，另一為由液晶相轉變為各向同性液體(isotropic liquid)的溫度( $T_i$ )，Fig. 4-28 ~ Fig. 4-31 為各試樣之二次升溫曲線圖。可發現在升溫的過程中均會有一階梯狀的轉折，此即為高分子的 $T_g$ ，而在熔點附近，出現一個寬廣的吸熱峰或二個以上之吸熱峰，前者可能是產

物的分子量分佈較廣的緣故，日文獻中得知<sup>(76)</sup>，在一般高分子系統中， $T_m$ 約略為  $T_g$  的 1.5~2 倍左右，並配合具有加熱裝置之偏光顯微鏡加以觀察可証實此吸熱峰為結晶相—液晶相的溫度，所得數據列於 Table 4-3 中。至於高分子聚合物具有多熔點現象，在文獻中亦多有報導，主要的解釋有<sup>(77~81)</sup>：

- (1) 因結晶度大小和完善程度的差異所致。在 DSC 升溫過程中，半結晶樣品中，結晶度較低的區域先熔化，形成低溫之吸熱峰，而熔體部分重新結晶生成完善度較高的晶體，升溫至較高溫度吸熱熔化。
- (2) 高分子中含有不同的結晶體形態或大小不同的晶球。
- (3) 高分子結構中較柔軟的部分具有低溫吸熱峰，而結構中較剛硬部分則形成高溫吸熱峰。

日於在本實驗中是以熔融聚合法來進行聚合反應，當反應完成時，是將產物直接從熔融態倒在鐵板上使其快速冷卻形成固體。在此降溫之過程中，可能使得高分子結晶的完善度不同，因此在 DSC 圖中形成多個熔點的現象。

比較可知，隨著亞甲基鏈段的增長，聚合物之玻璃轉移溫度亦隨之下降，此乃因為柔軟間隔鏈段的長度增加，使得液晶原基團的比例下降，破壞了分子的剛硬性，使得分子鏈較柔軟，容易轉動所



致。再比較在相同的軟鏈段下，改變不同的液晶原比例，可發現由於萘環的熱安定性較佳，因此液晶原中含萘環比例較高者，其  $T_g$  點也隨之升高。

#### 四、動態機械分析(DMA)

將熱壓後的試片，依尺寸裁剪後，以每分鐘  $5^\circ\text{C}$  的昇溫速率由  $30^\circ\text{C}$  加熱至  $150^\circ\text{C}$ ，測量聚合物試樣對於受到正弦或其他週期性應力的反應，並計算聚合物之儲存模數(storage modulus)、損失模數(loss modulus)、機械阻尼(mechanical damping)及內部摩擦(internal friction,  $\tan\delta$ )。

一般動態機械分析的結果是以複變數(complex modulus) $E^*$ 的形式表示，其定義為：

$$E^* = E' + iE''$$

在上式中，實數部分  $E'$  為儲存模數(storage modulus)，其關係著能量的儲存與釋放，表現出試樣固體的性質(彈性)；虛數部分  $E''$  為損失模數(loss modulus)，其關係著當材料變形時，因分子間之摩擦所消耗之功，其能量以熱的型式逸失，表現出試樣流體的性質(黏性)。

以振幅阻尼峰說明，若施加的應力與產生的應變之間有時差(time lag)  $\delta$ ，則可定義散逸因子(Dissipation Factor)稱之為內部摩擦或阻尼，是一週期內散失能量( $E''$ )與儲存能量( $E'$ )的比值：

$$\tan\delta = E''/E'$$

在分子系統中，不同的溫度環境會表現出不同的性質，當分子從玻璃態(Glass state)轉變成橡膠態(Rubbery State)時，其儲存模數會急速下降，而此急速下降的轉折點稱為玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature,  $T_g$ )。另外， $T_g$ 的測量亦可由  $\tan\delta$  對溫度作圖所得的峰位置來判定，此為分子鏈的鬆弛行為(relaxtion)，又稱為  $\alpha$ -relaxtion。由  $\tan\delta$  的位置變化及型態，除了可以得知系統之玻璃轉移溫度外，亦可判斷分子聚合物中軟、硬鏈段的相容性。

Fig. 4-32 ~ Fig. 4-35 為各試樣其  $\tan\delta$  與儲存模數對溫度的作圖， $\tan\delta$  阻尼峰的最高點即為系統之  $T_g$ ，將所得的數據整理於 Table 4-3 中。由  $\tan\delta$  對溫度作圖的系統中，大都只出現一個阻尼峰，表示在聚合物中，軟鏈段與硬鏈段的相容性佳，並無明顯的微相分離結構產生。與 DSC 曲線所測得之  $T_g$  點比較，發現由  $\tan\delta$  波峰所判定的  $T_g$  均要比前者(DSC)來得高，但兩者的數值相差不大。

由  $E'$  對溫度的關係圖，可發現隨著溫度的增加， $E'$  會有一明顯的下降，此轉折即為  $T_g$ 。比較在相同的液晶原硬鏈段，改變不同的軟鏈結構，可發現含較長的軟鏈段其儲存模數在  $T_g$  點前後下降程度較含軟鏈較短者為平緩(差值約在 0.4~0.5 個 order)，這是由於軟鏈段分子的改變，其材料的結晶度也會有所不同，較高的結晶度會使得儲存模

數在  $T_g$  點前後變化趨於平緩。

## 五、結晶度的測量

高分子聚合物的結晶度，大致上可由兩種方法測得：

### 1. 密度法：

對於一個半結晶性高分子，可藉日制式的標準量測方法，(如 ASTM D792)測量出高分子聚合物的密度  $\rho$ ，則其結晶度  $\phi$  可由下式表示之：

$$\phi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

其中， $\rho_a$  為 totally amorphous 的高分子密度，通常可將試樣由熔融態快速的驟冷 (quench) 至無定形狀態，使材料無法結晶，亦或結晶度很低來測得。 $\rho_c$  為 totally crystalline 的高分子密度，可藉日測量單晶或低分子量的類似物而得。一般而言， $\rho_c$  均會大於  $\rho_a$ ，因為晶體的堆積較有規則性。

### 2. X-ray 法：

利用 X-ray 可以有放的觀察高分子的結晶狀態。一般的高分子有結晶與非結晶的區域，藉日 X-ray 繞射圖可以求出高分子的結晶度 ( $X_c$ )，方法如下圖所示：

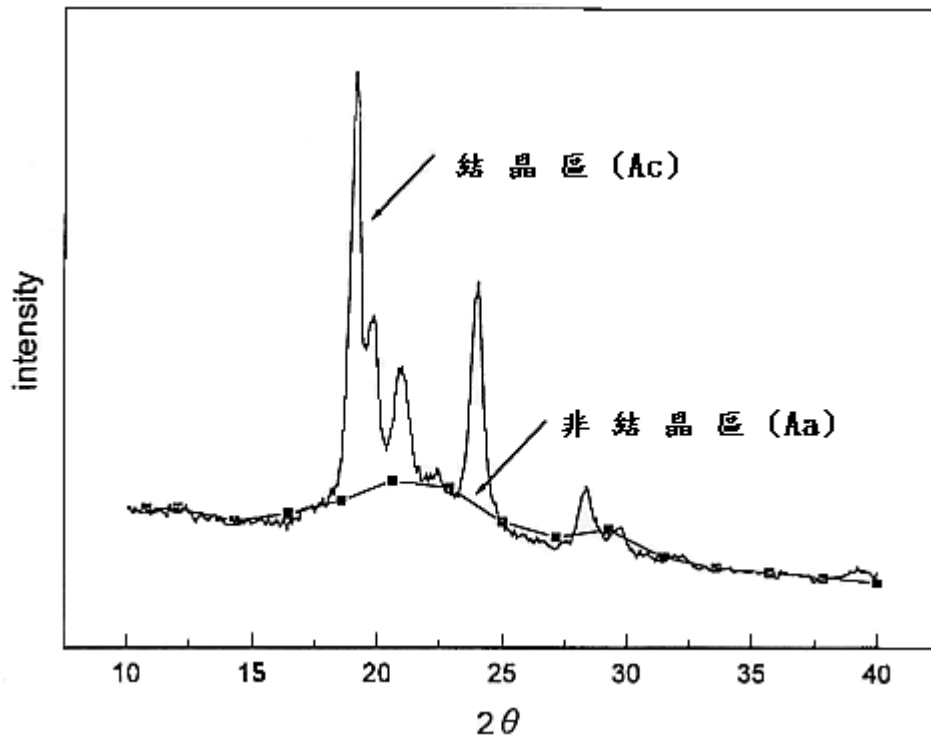


Fig. 4-36 X-ray 圖譜中結晶度之計算

經由軟體求面積積分，可分別算出結晶部份尖銳的繞射峰面積  $A_c$ ，和寬廣的非晶區面積  $A_a$ ，再代入下式即可求得結晶度。

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

本研究採用第二種方法來求各聚合物的結晶度，Fig. 4-37 為各試樣的 X-ray 繞射圖，所求得之結晶度列於 Table 4-4 中，布拉格定律(Bragg's law)可計算出晶面間距(Bragg Spacings)，顯示四種試樣均具有 0.4、0.36 等之晶面間距，顯示其分子鏈的排列大致相同。而由圖中也可明顯看出隨著軟鏈段長度的增加，繞射峰有

增強的趨勢，顯示聚合物的結晶度會隨著軟鏈段長度的增加而遞增。在李育德等人<sup>(82)</sup>的研究中亦有相同的結果，這是因為甲基數為偶數時，分子的排列為 trans 的型式，有利於分子鏈進入晶格中，故聚合物從液晶態冷卻時較容易結晶且結晶速率也較快。

$$\text{Bragg's equation: } 2d \sin \theta = \lambda$$

#### 六、本性黏度的測定

精秤 0.5g 的液晶聚合物，溶於 100ml 的 NMP 溶劑中，以加熱或超音波振盪的方式，確定聚合物完全溶解，置於 30°C 之恆溫水槽中，使用尤伯落德黏度計 (Ubblohe viscometer) 測量並記錄一定量液落下所需之時間；測量時間最好在 100 秒以上，然後將記錄之時間依下列公式計算，以求取本性黏度  $\eta_{inh}$  (inherent liscosity)。所得結果列於 Table 4-4 中。

$$\eta_{inh} = \ln(t/t_0) / C$$

其中  $t_0$  為純溶劑通過毛细管所需之時間(sec)

$t$  為試樣溶液通過毛细管所需的時間(sec)

$C$  為試樣溶液的濃度(g/dl)

## 七、吸溼率測定

聚合物長時間在水中浸漬或在高濕度的大氣中久置，多少均會吸收水分而增加重量，此現象在高溫下尤其明顯，稱爲高分子的吸溼性，以重量百分率表示。一般而言，吸溼性愈低的高分子，通常具有較低的介電常數及較優的電氣絕緣性。本實驗方法是將聚合物放入沸水中煮沸八小時，再浸泡四十八小時之後稱重，Table 4-4 爲 4 個試片的吸溼率，其結果均在 0.3% 左右，與文獻中<sup>(80)</sup>商品 Vectra A950 在 23°C 及 50%RH 的吸溼率爲 0.03% 相較，其吸溼性亦很低，此乃因爲液晶聚合物的分子主鏈上大部份爲芳香族基團，而此類官能基具有疏水性的作用。

## 八、溶解度測試

聚合物的溶解過程爲一緩慢的過程，主要可分爲兩個階段<sup>(75)</sup>，首先溶劑小分子慢慢的擴散進入聚合物中，使其膨潤成凝膠(gel)的狀態，若聚合物本身是有交聯的結構，高結晶度或有強的羧鍵結使得分子間的作用力極強時，則溶解只能到此一階段；但若聚合物分子與溶劑間的吸引力大於聚合物與聚合物分子之間的吸引力，則會有第二階段溶解現象的產生，此時膨潤的凝膠態將逐漸解體而成爲真溶液。

Table 4-5 所列為產物對各種溶劑之溶解性測試結果。可見產物的耐溶劑性甚佳，在室溫下，幾乎不溶於各種溶劑，在加熱環境下(80°C)，含有較短軟鏈段的 ABA-EG-NDA 和 ANA-EG-TPA 試樣可溶於極性大的鹵素類溶劑如氯仿(chloroform)和醯胺類溶劑 NMP 中，但冷卻後卻又沉澱下來。在 ABA-BDO-NDA 和 ANA-BDO-TPA 試樣方面，則必須在更高的溫度下(~200°C)，攪拌許久，產物才可溶於 chloroform 與 NMP 中，兩者的差別可能在於後者的結晶度較高的緣故，但同樣也會遇到冷卻後又沉澱下來的問題。一般而言，液晶高分子聚合物的耐溶劑性甚佳，但隨著軟鏈段的導入，會改變其結晶性，使耐溶劑性也會跟著有所差異。

#### 九、掃描式電子顯微鏡分析(SEM)

液晶高分子因具有高度的分子順序性，將其抽絲成纖維可得到極高的強度。日之獻中指出<sup>(83)</sup>，Vectra A 無論是射出成型品或抽絲成型品，將其表面撕開，可清楚看到細小的纖維，也就是這些微纖維構造使 Vectra A 具有自我補強特性。

本實驗於液晶產物取出時，趁熱將其拉成絲狀，以 SEM 觀察其表面型態，再將纖維撕開或以液態氮浸泡驟冷後折斷，以觀察其內部纖維結構。Fig. 4-38 ~ Fig. 4-42 為各試樣的表面與剝開後的

SEM 圖，可看出纖維的表面有皺褶現象，此為一般 LCP 纖維常有的現象<sup>(84)</sup>。Fig. 4-43 ~ Fig. 4-48 為試樣的斷面圖，可看到成束排列的纖維，緊密的排列著，隨著倍率的放大，可明顯地看到局部的微纖結構，最細的微纖維其直徑可能不到  $1\mu\text{m}$ 。由上可知，本實驗所得之液晶高分子具有高度的分子取向性與自我補強性。



#### 4-4 液晶性質之鑑定

液晶之判定方法可分為攪拌乳白光和偏光顯微鏡兩種方法。前者是觀察聚合物是否具有液晶性質最簡單且直接的觀察法；取少量的試樣夾於兩蓋玻片之間，置於加熱器上加熱，當 sample 開始熔解時，在玻片上施加壓力，並以剪切方向移動，在溫度未超過  $T_i$  點時，若物體呈現一種不透明白色的現象，稱之為攪拌乳白光，則可初步判定其具有液晶相。由於偏光(polarized light)透過晶體會產生雙折射(birefringence)作用，所以可再藉由偏光顯微鏡來觀察其液晶相的光學組織。依液晶相的不同，所觀測到的光學紋理也有所不同。向列型液晶可能產生小球狀組織(droplets texture)、纖維狀組織(threaded texture)、紋影組織(schlieren texture)或 marbled 組織<sup>(19,85~88)</sup>等。在本研究中四種試樣在加熱至熔融態時，均呈現強烈的攪拌乳白光現象，經偏光顯微鏡的觀察，發現聚合物試樣，完全為液晶相轉為各向性液體(isotropic liquid)的溫度( $T_i$ )很高，已接近其熱裂解溫度，再加上加熱器溫度的限制，因此無法用偏光顯微鏡觀察出。以 ABA-BDO-NDA 為例，在加熱的過程中，產物開始熔融，並出現纖維狀及 marbled 組織，當溫度再升高時，則液晶相的流動性亦提高，並出現了紋影組織，當溫度達到 350°C 時(此為加熱裝置在穩定態的最高極限溫度)，顯現出球狀組織，當溫度再上升至 360°C~370°C 附

近，則發現已有部分區域形成黑色之等向性液體。Fig. 4-49、Fig. 4-50 為加熱至 285°C~300°C 左右試樣所分別呈現之紋影組織，其中黑帶部分(俗稱黑刷子)會隨著偏光器的轉動而作旋轉，但其中心黑點的位置並不改變。Fig. 4-51 為試樣在 320°C 所顯現的 marbled 組織。Fig. 4-52 ~ Fig. 4-54 為加熱至 350°C 時，試樣呈現出球狀組織，可看見每粒球晶均有明顯的黑十字，其變化方式與紋影組織雷同。而 Fig. 4-53 為正在流動中之球晶，顯現在液晶相中，分子具有極高的流動性。Fig. 4-54 為在降溫過程中，小球晶互相結合，慢慢形成一整片的液晶相，旁邊的黑色區域即為等向性液體，Fig. 4-55 為試樣於 345°C 所顯現之 marbled 組織；Fig. 4-56 為試樣在 270°C 時所呈現之 threaded 組織。

Ober 等人<sup>(60)</sup>曾研究在三個苯環中引入脂肪族柔曲鏈段，以降低其熔點，並探討其熱行為和甲基數的關係，結果如下所示：

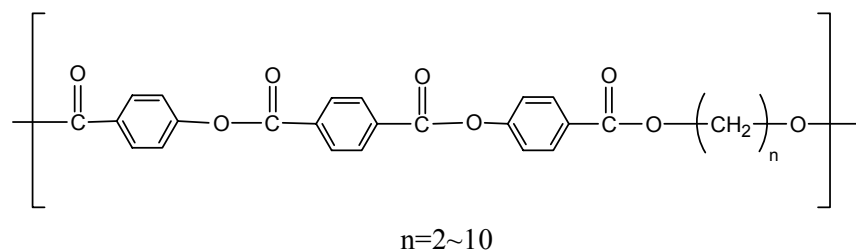


Table 4-6 半柔曲性含三個苯環液晶原的熱向性液晶性質表

N	$\eta^a$ (dl/g)	$T_m$ (°C)	$T_i^b$ (°C)	LC Phase <sup>c</sup>	$\Delta T_{meso}$ (°C) <sup>d</sup>
2	0.178	342	365	nematic	23
3	0.262	240	315	smectic	75
4	0.228	285	345	nematic	60
5	0.139	175	267	smectic	92
6	0.276	227	275	nematic	48
7	0.196	176	253	smectic	77
8	0.196	165	220	smectic	23
9	0.272	174	233	smectic	59
10	0.335	220	267	smectic	47

<sup>a</sup> 在 0.5g/dl sample 及 45°C 下溶於對羧酚

<sup>b</sup> Isotropic temperature

<sup>c</sup> 自偏光顯微鏡所觀測到之液晶相

<sup>d</sup> 液晶相的溫度範圍  $T_m - T_i$

由表中可看出其聚合物均有明顯的  $T_i$  點，但其液晶相存在的溫度區間並不是很寬，會影響其加工性，限制聚合物的應用。與本研究比較，在主鏈中導入萘基，明顯的提升了聚合物的本性黏度值，在 POM 及 DSC 中均無法測得  $T_i$  值，顯示其  $\Delta T_{meso}$  很寬，已接近裂解溫度，這是因為萘環在兩苯環間會形成直徑不均勻的硬桿段，且萘環的分子長度亦較苯環來得大，因此在高溫時，自能滑動至最大亂度的機會較低，使得液晶相消失的溫度提高，且範圍寬廣，甚至有可能超過其熱裂解溫度。

Table 4-1 酯化物之元素分析結果

	<u>Calcd.</u>		<u>Found</u>	
	C%	H%	C%	H%
ABA-EG	62.18	4.66	62.12	4.62
ANA-EG	69.14	4.53	69.36	4.57
ABA-BDO	63.77	5.31	63.25	5.18
ANA-BDO	70.04	5.06	70.56	5.34

Table 4-2 液晶聚合物之元素分析結果

	<u>Calcd.</u>		<u>Found</u>	
	C%	H%	C%	H%
ABA-EG-NDA	72.10	3.86	67.84	4.35
ANA-EG-TPA	74.42	3.88	70.54	4.26
ABA-BDO-NDA	72.87	4.45	70.43	4.32
ANA-BDO-TPA	74.44	4.51	73.24	4.25

Table 4-3 液晶聚合物之熱分析表

	ABA-EG-NDA	ANA-EG-TPA	ABA-BDO-NDA	ANA-BDO-TPA
Td <sup>5%</sup> (°C)	437(435)	437(437)	414(414)	400(408)
Td <sup>10%</sup> (°C)	451(447)	447(446)	428(427)	413(421)
Td <sup>max</sup> (°C)	483(475)	491(488)	458(453)	462(461)
Tg <sup>a</sup> (°C)	103	105	74	88
Tg <sup>b</sup> (°C)	112.08	109.58	87.4	100.06
ΔCp (J/g°C)	0.211	0.208	0.179	0.218
Tm (°C)	261	272	181	225
ΔHm (J/g)	1.15	1.04	2.50	1.37

a. 藉由 DSC 測量

b. 藉由 DMA 測量

(): in air

Table 4-4 聚合物之液晶性質表

	$\eta_{inh}^a$ (g/dl)	Ti(°C) <sup>b</sup>	結晶度 (%)	吸濕率(%)	LC phase <sup>c</sup>
ABA-EG-NDA	0.42	>350	19.52	0.361	nematic
ANA-EG-TPA	0.38	>350	18.33	0.247	nematic
ABA-BDO-NDA	0.35	>350	27.15	0.416	nematic
ANA-BDO-TPA	0.54	>350	25.77	0.377	nematic

a. sample 濃度 0.5g/dl 在 30°C 下溶於 NMP

b. Isotropic Temperature.

c. Measured by POM

Table 4-5 溶解度測試表

	ABA-EG-NDA	ANA-EG-TPA	ABA-BDO-NDA	ANA-BDO-TPA
Chloroform	◎	◎	△	△
THF	◎	◎	△	△
DMAc	△	△	X	X
DMF	△	△	X	X
DMSO	X	X	X	X
NMP	◎	◎	△	△
p-Dioxane	X	X	X	X
Py	◎	◎	X	X
m-Cresol	X	X	X	X
o-xylene	X	X	X	X
Acetone	X	X	X	X
Ethyl Alcohol	X	X	X	X

◎：加熱可溶

△：加熱微溶

X：完全不溶

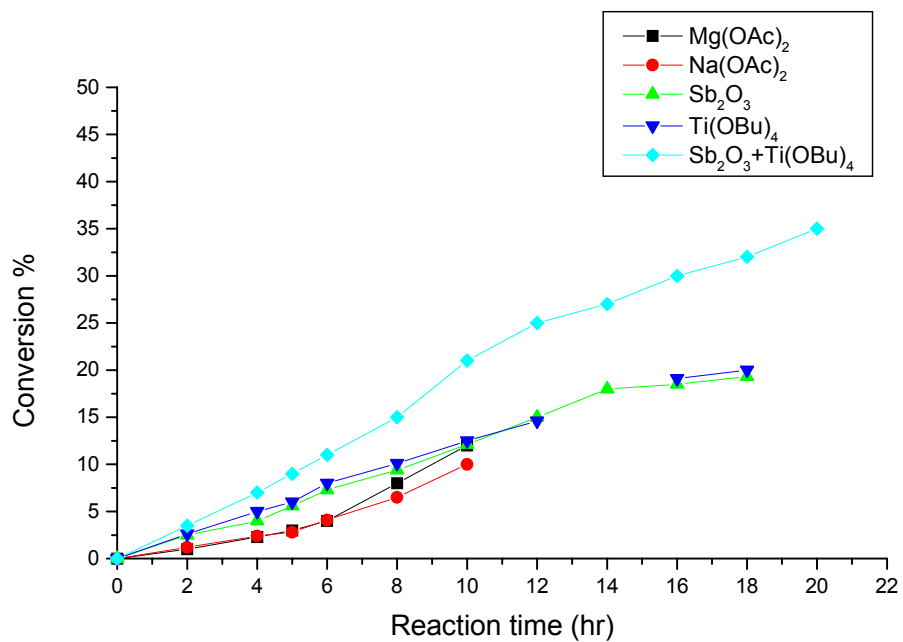


Fig. 4-1 第二階段酯化反應在反應溫度 180°C 下，轉化率與時間的關係圖

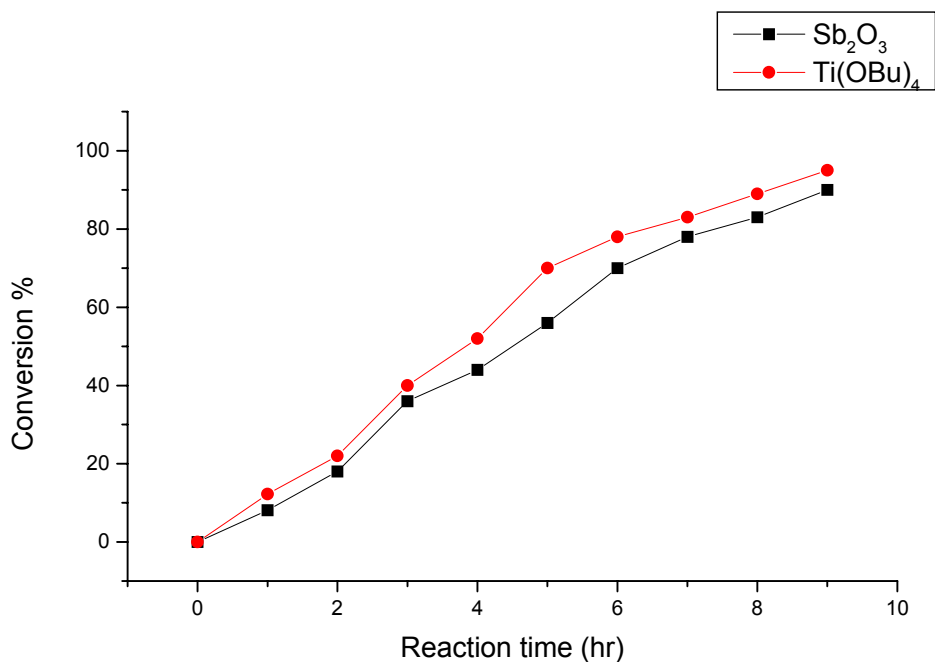


Fig. 4-2 第二階段酯化反應在反應溫度 210°C 下，轉化率與時間的關係圖

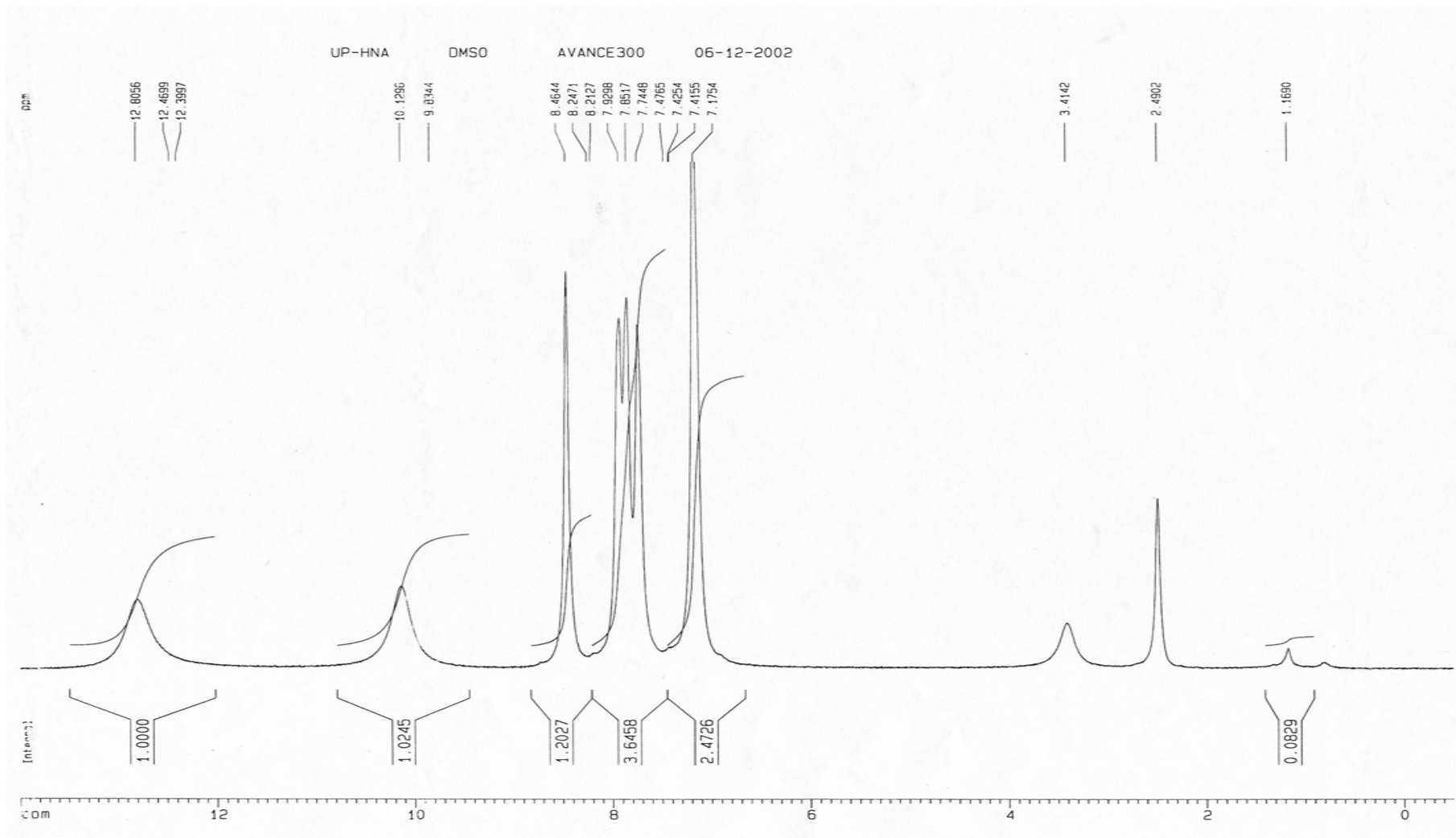


Fig. 4-3 未純化前 HNA 之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜

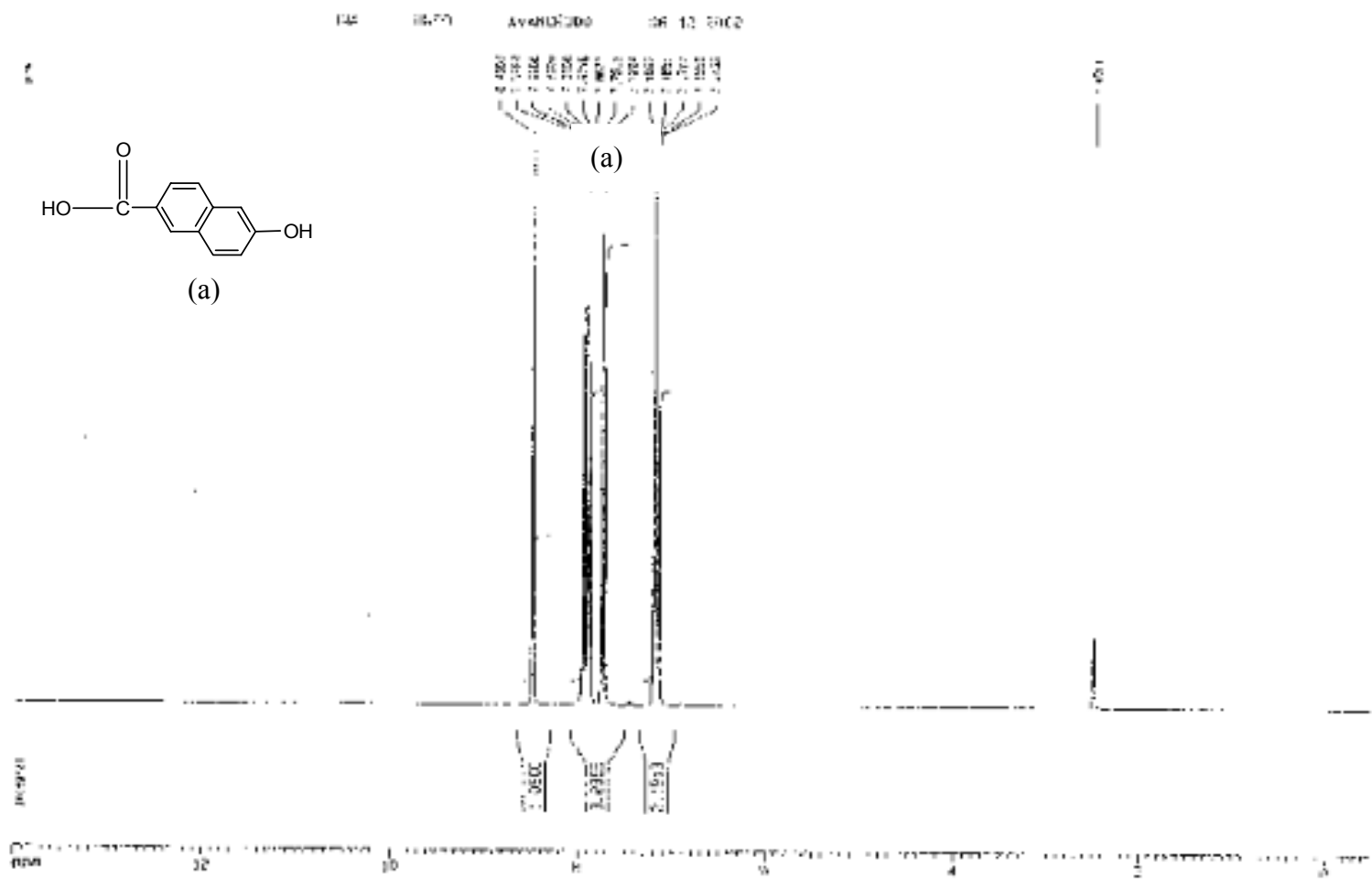


Fig. 44 純化後 HNA 之 <sup>1</sup>H-NMR 圖譜



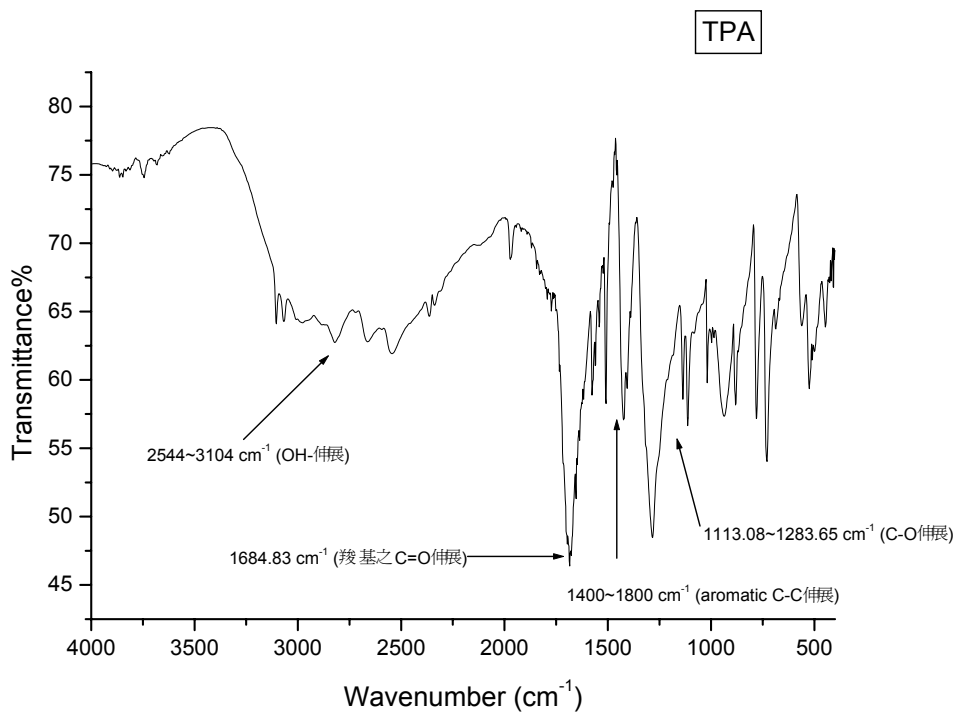


Fig. 4-5 TPA 之紅外線光譜分析圖

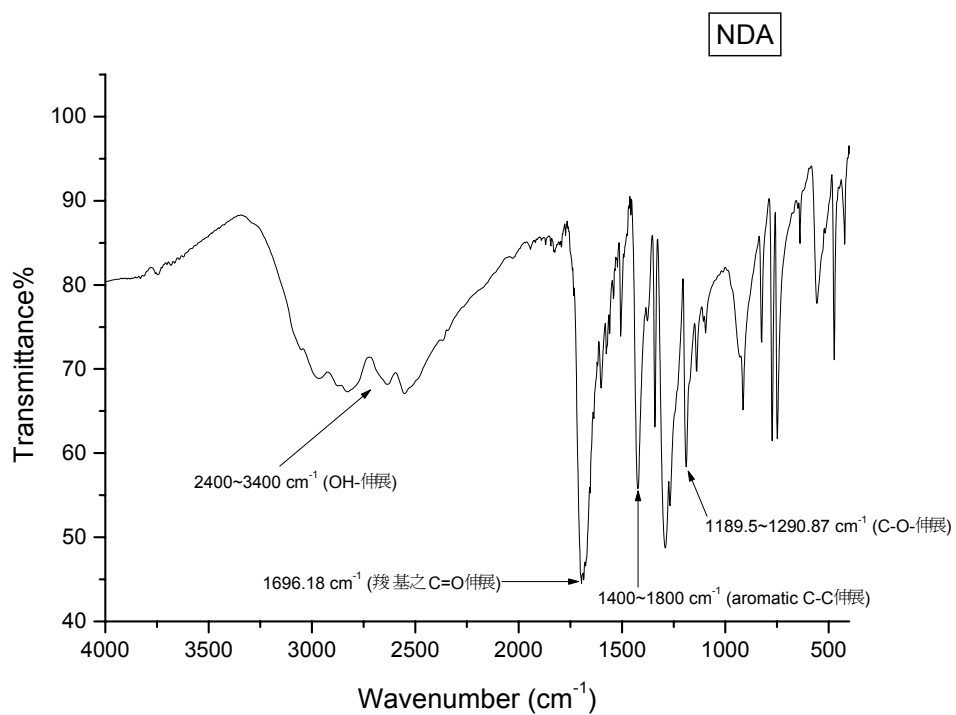


Fig. 4-6 NDA 之紅外線光譜分析圖

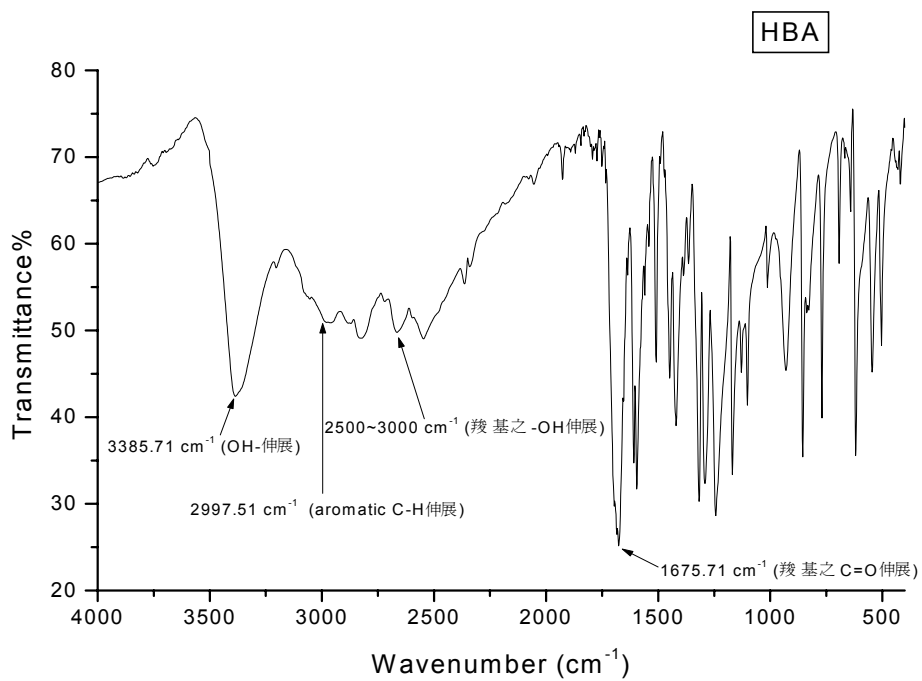


Fig. 4-7 HBA 之紅外線光譜分析圖

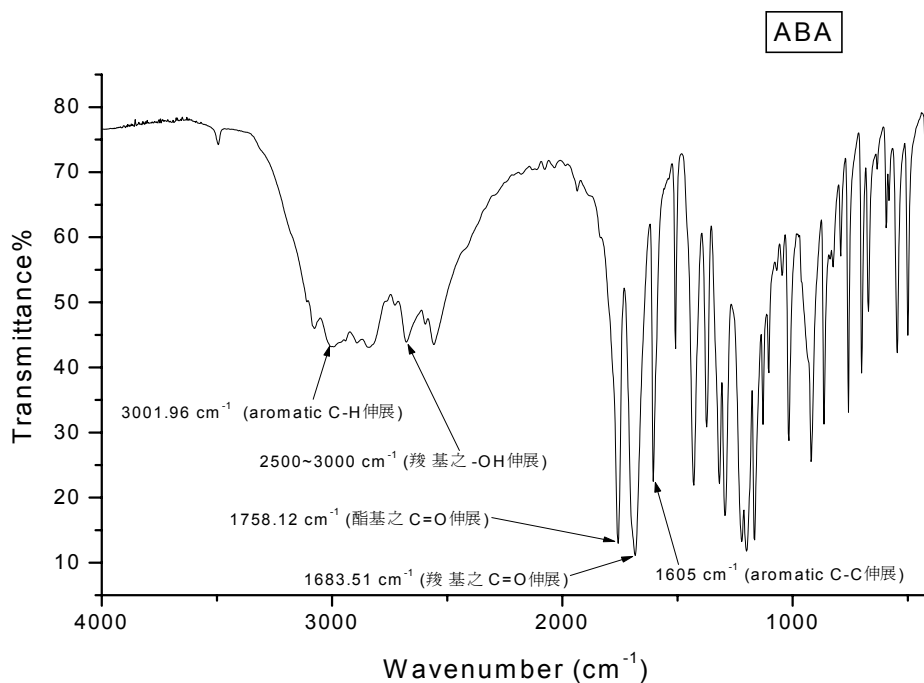


Fig. 4-8 ABA 之紅外線光譜分析圖

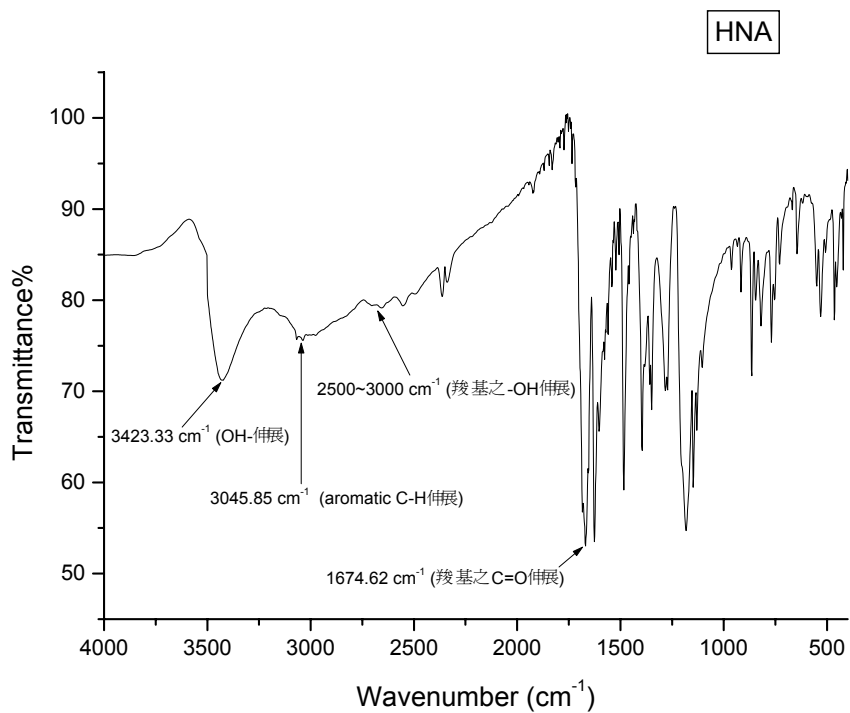


Fig. 4-9 HNA 之紅外線光譜分析圖

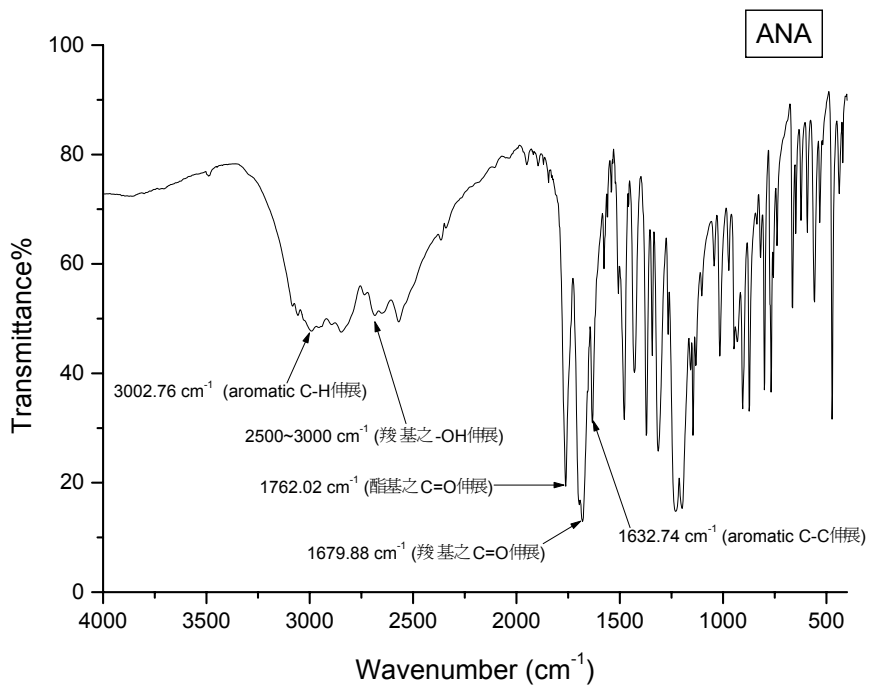


Fig. 4-10 ANA 之紅外線光譜分析圖

ABA d-acetone 31/05/2002

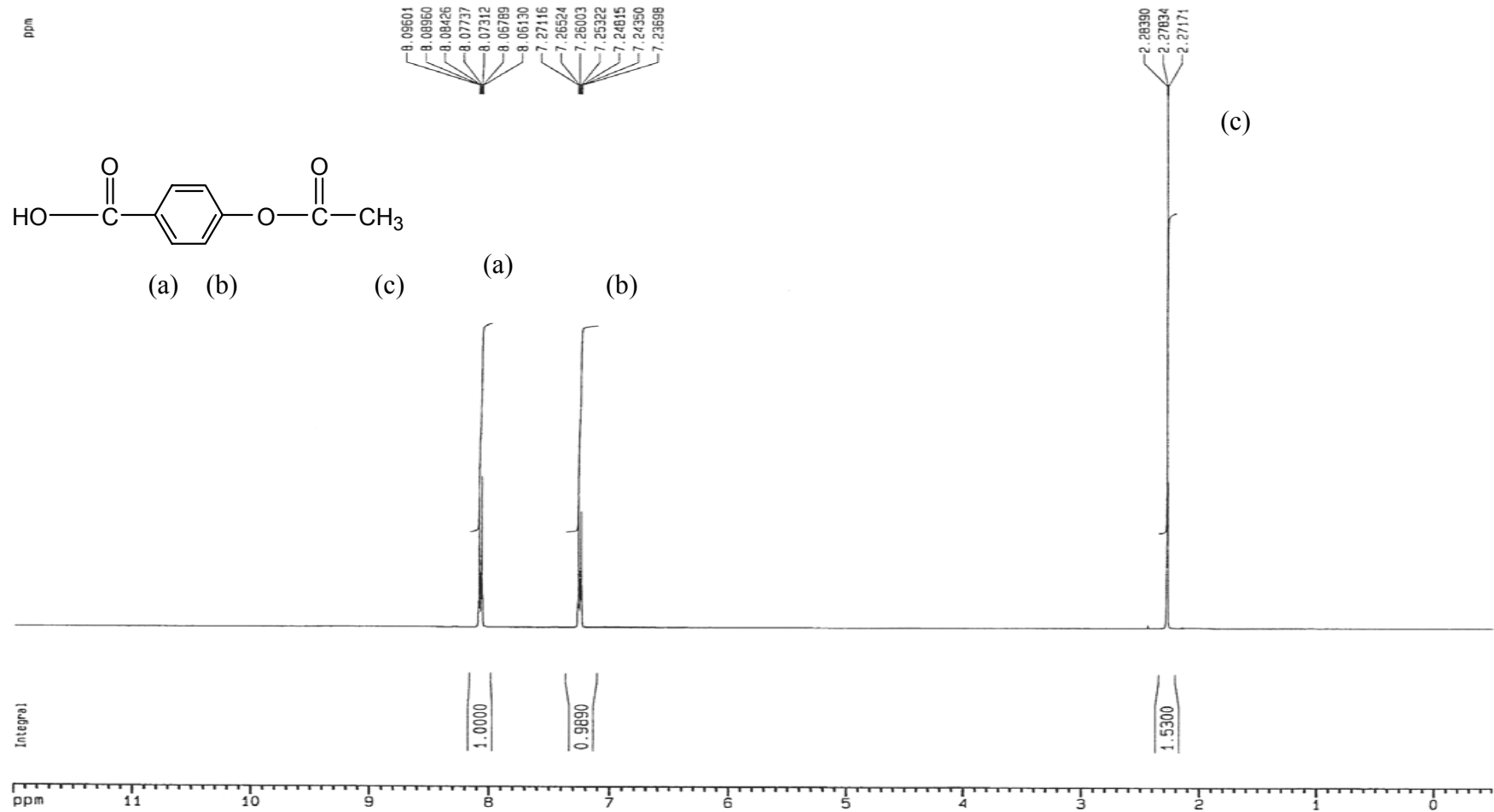


Fig. 4-11 ABA 之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜

ANA d-acetone 30/05/2002

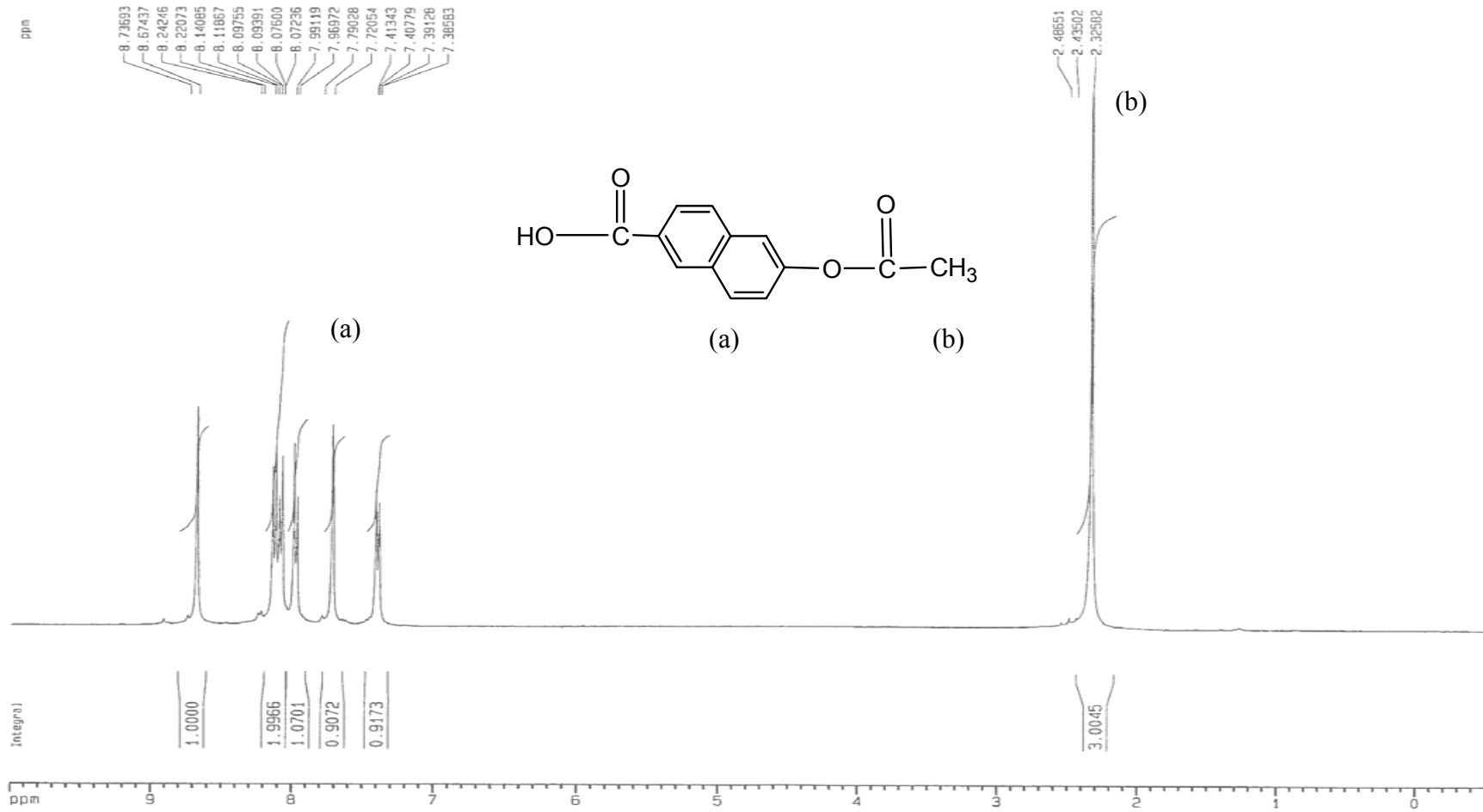


Fig. 4-12 ANA 之 <sup>1</sup>H-NMR 圖譜

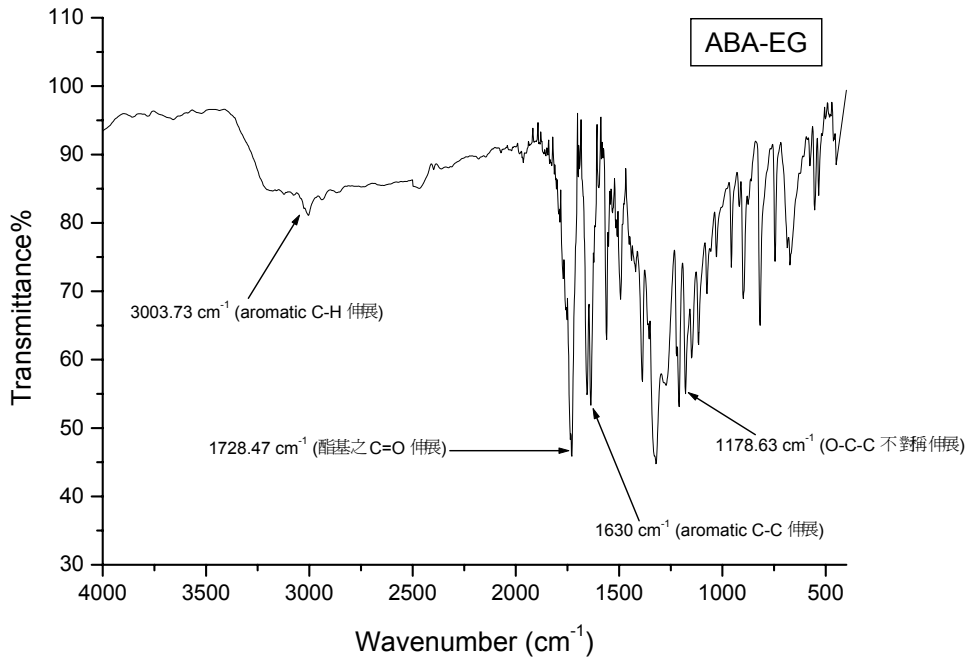


Fig. 4-13 ABA-EG 之紅外線光譜分析圖

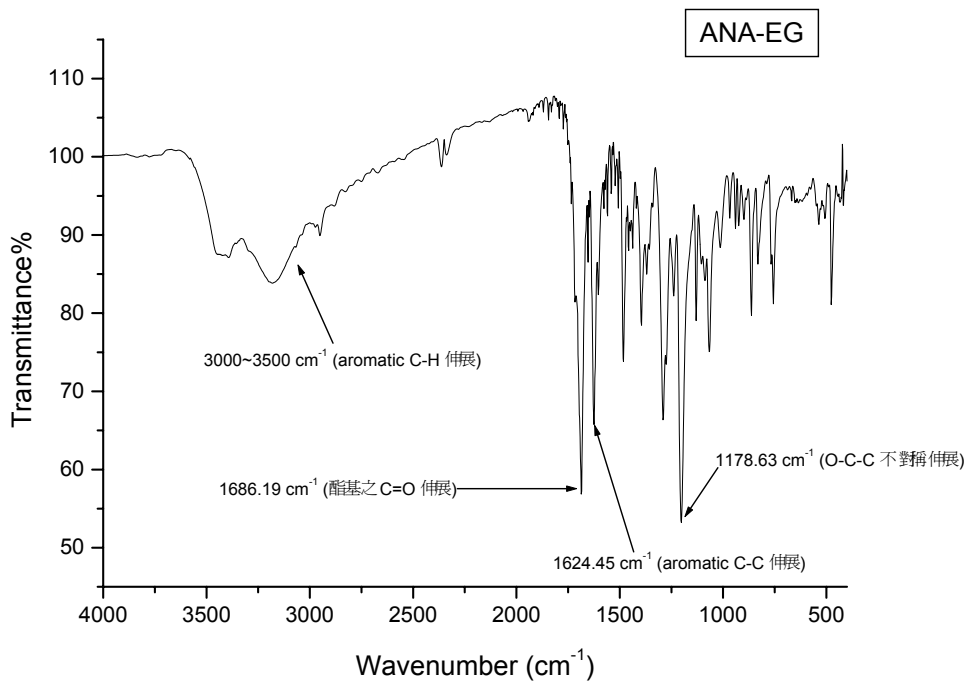


Fig. 4-14 ANA-EG 之紅外線光譜分析圖

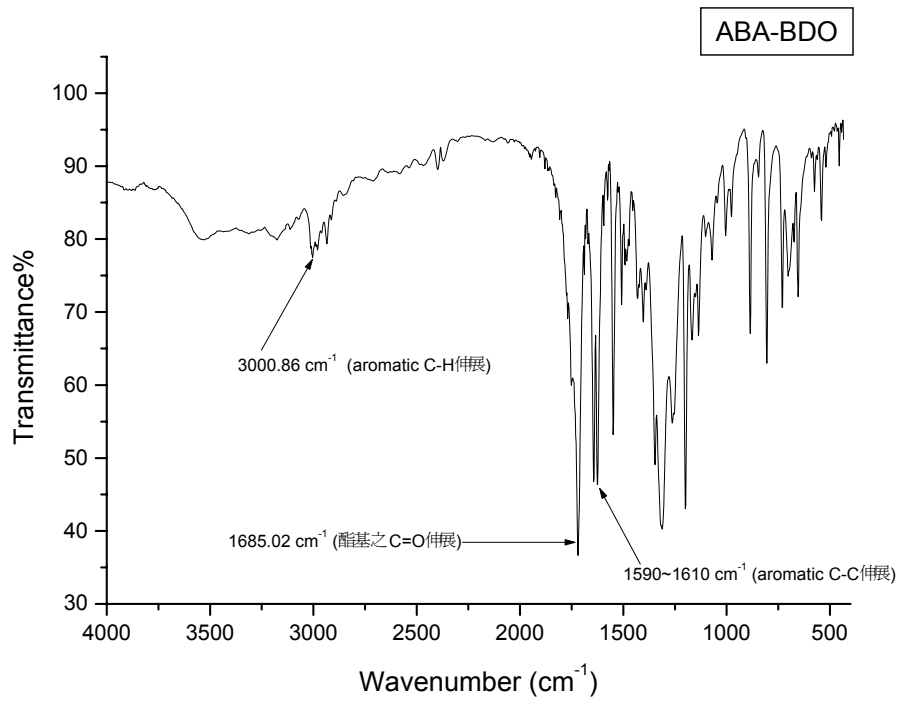


Fig. 4-15 ABA-BDO 之紅外線光譜分析圖

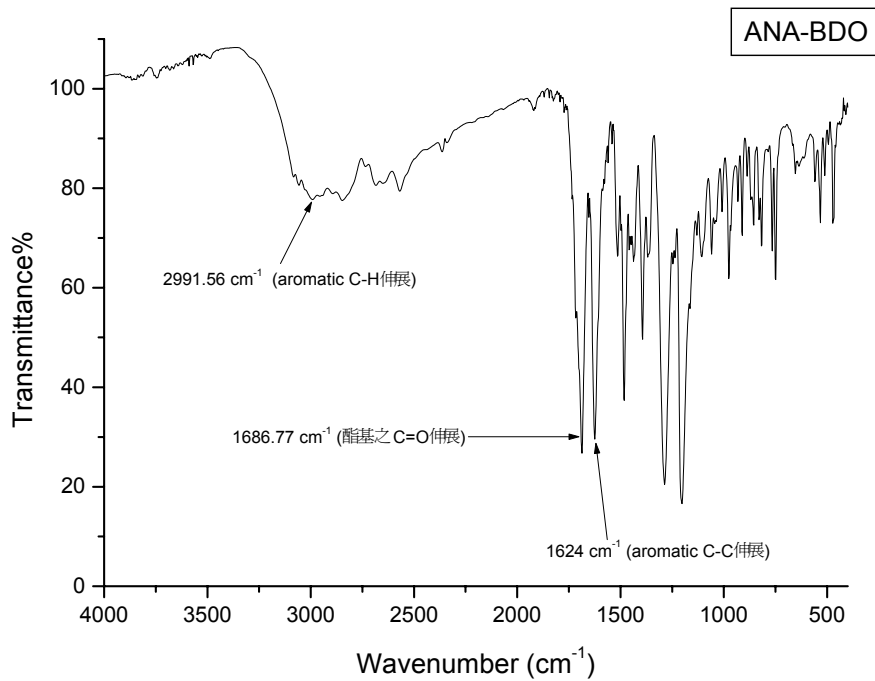


Fig. 4-16 ANA-BDO 之紅外線光譜分析圖

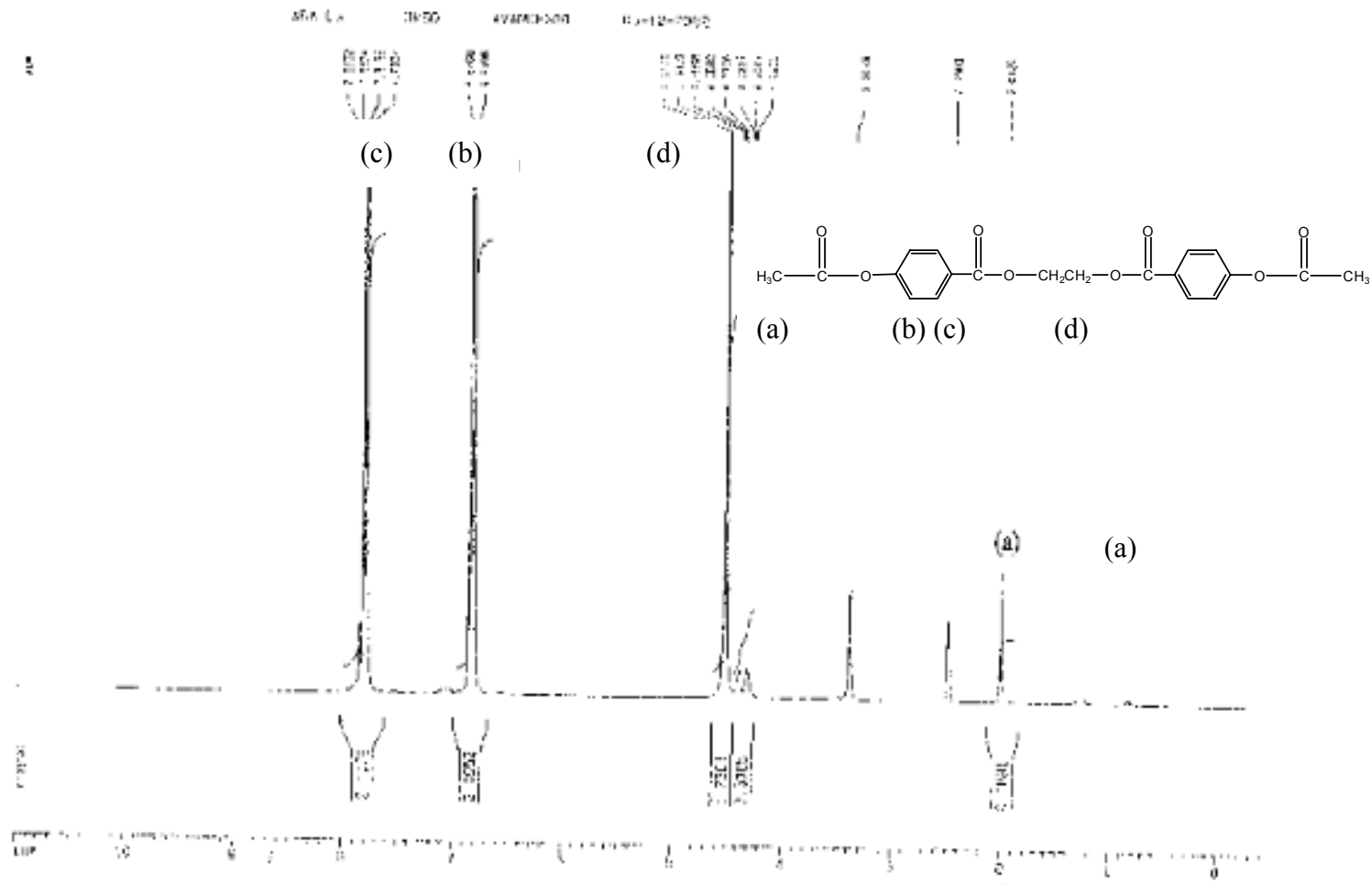


Fig 4-17 ABA-EG 之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜



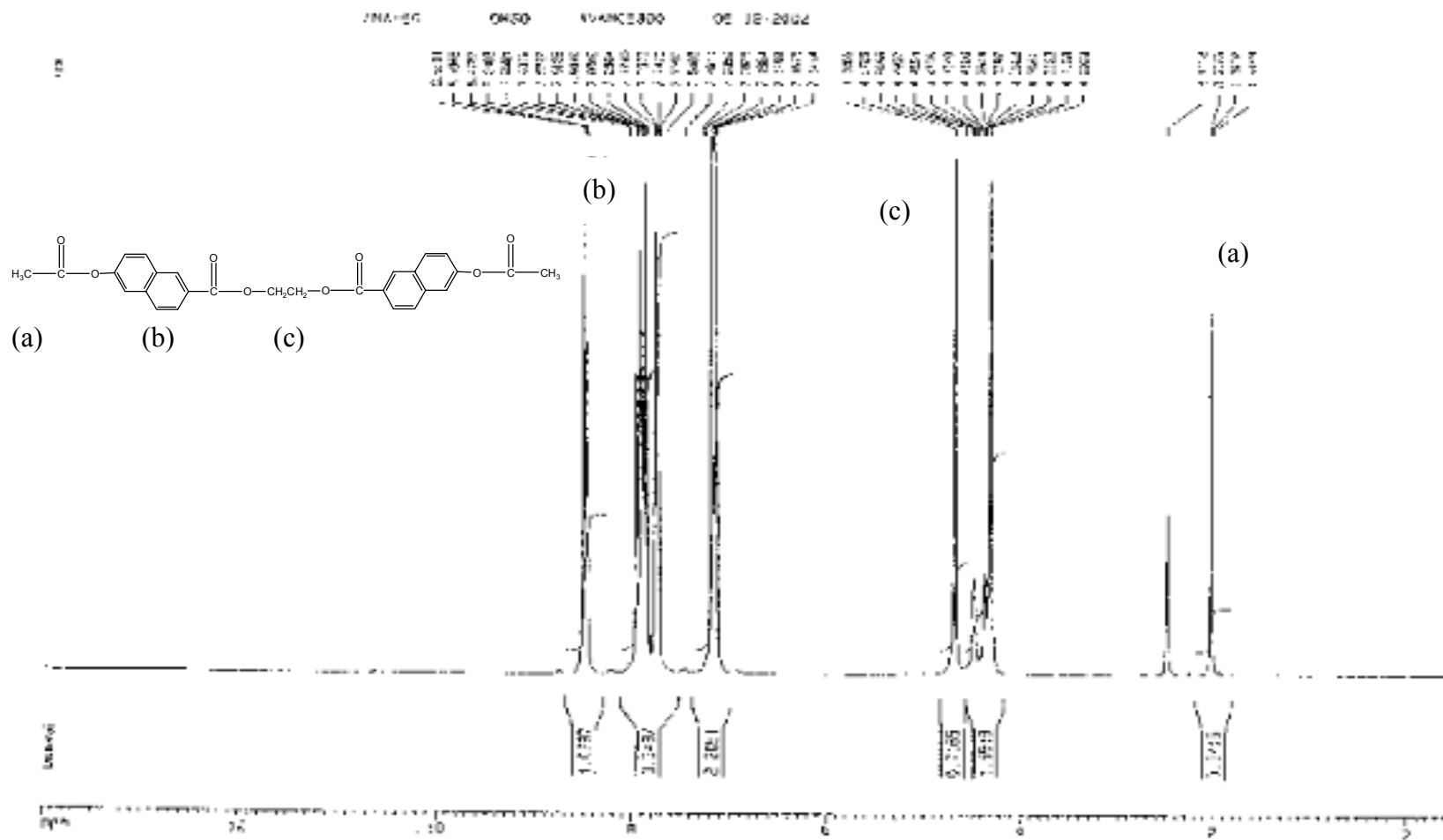


Fig. 4-18 ANA-EG 之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜

ABA-BDO d-acetone 31/05/2002

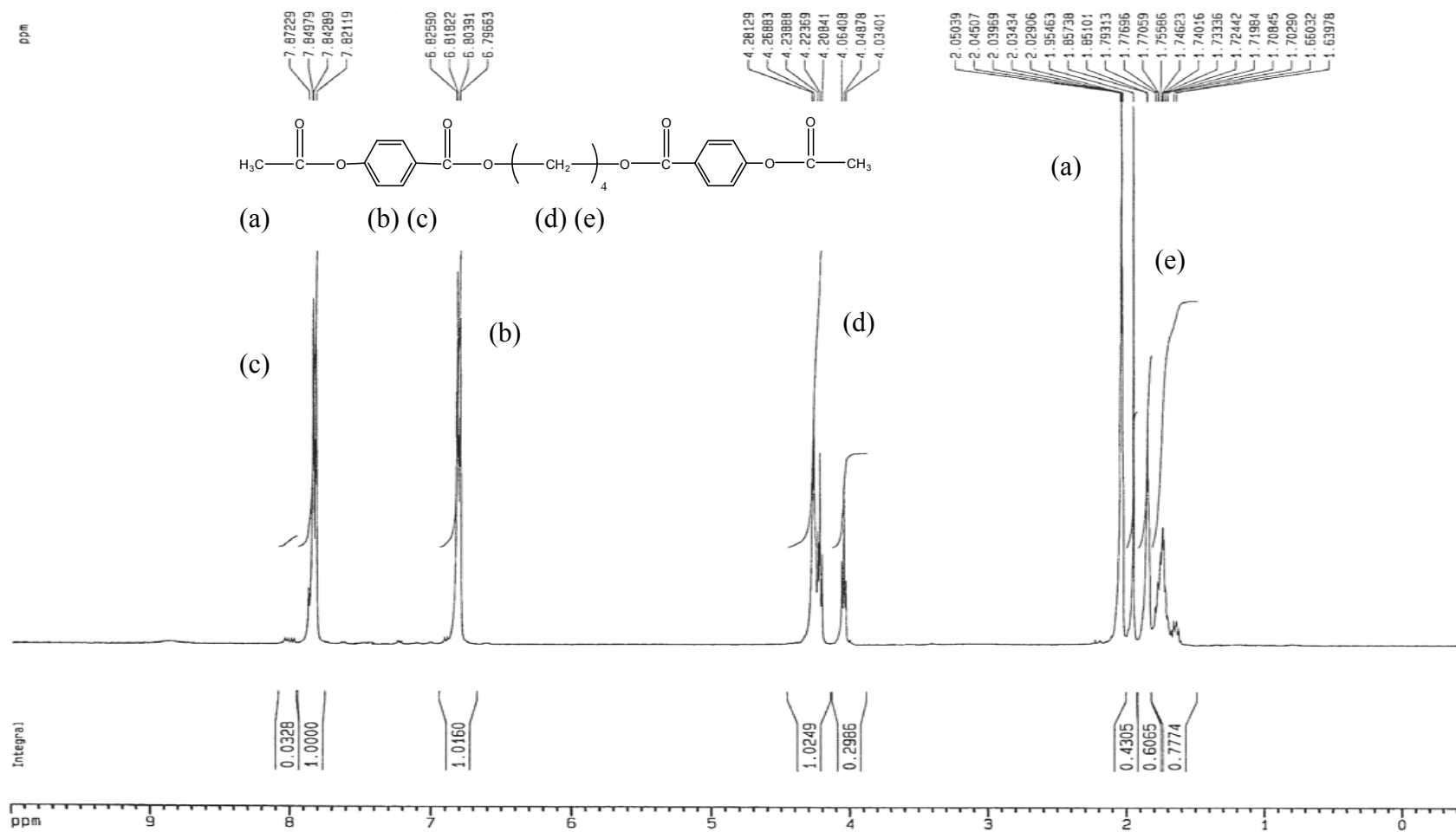


Fig. 4-19 ABA-BDO 之 <sup>1</sup>H-NMR 圖譜

ANA-BDO d-acetone 31/05/2002

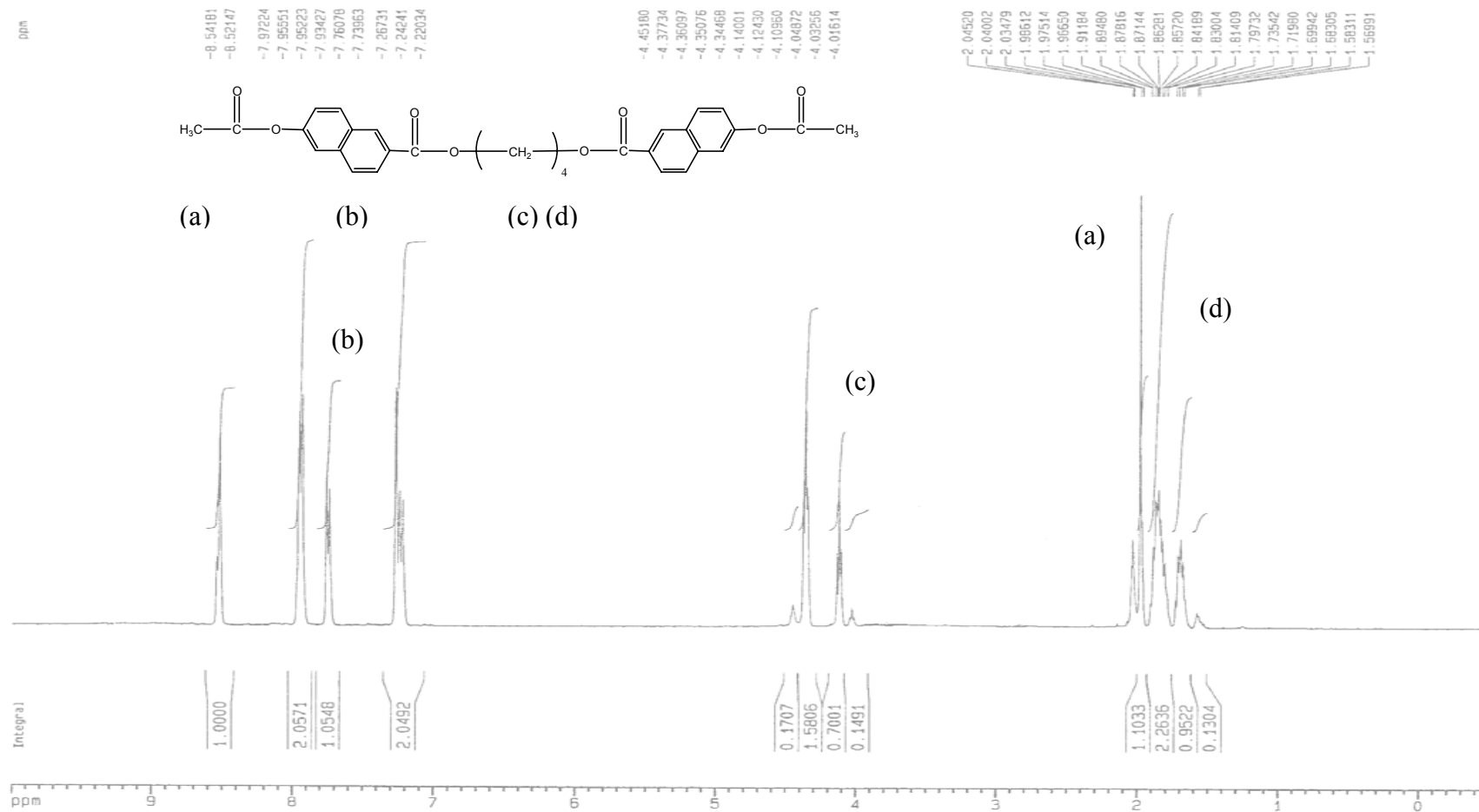


Fig. 4-20 ANA-BDO 之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜

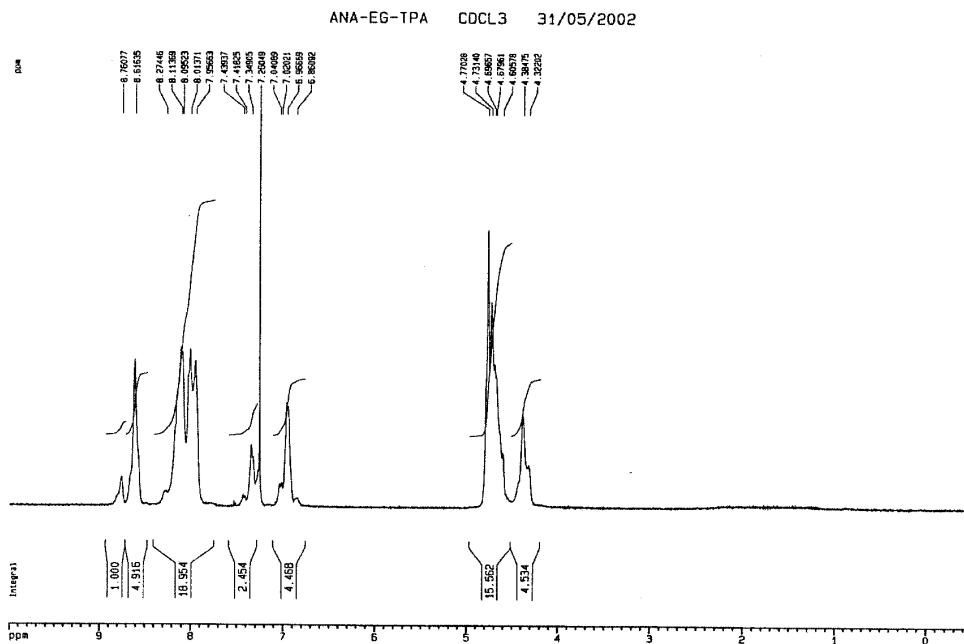


Fig. 4-21 ANA-EG-TPA 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

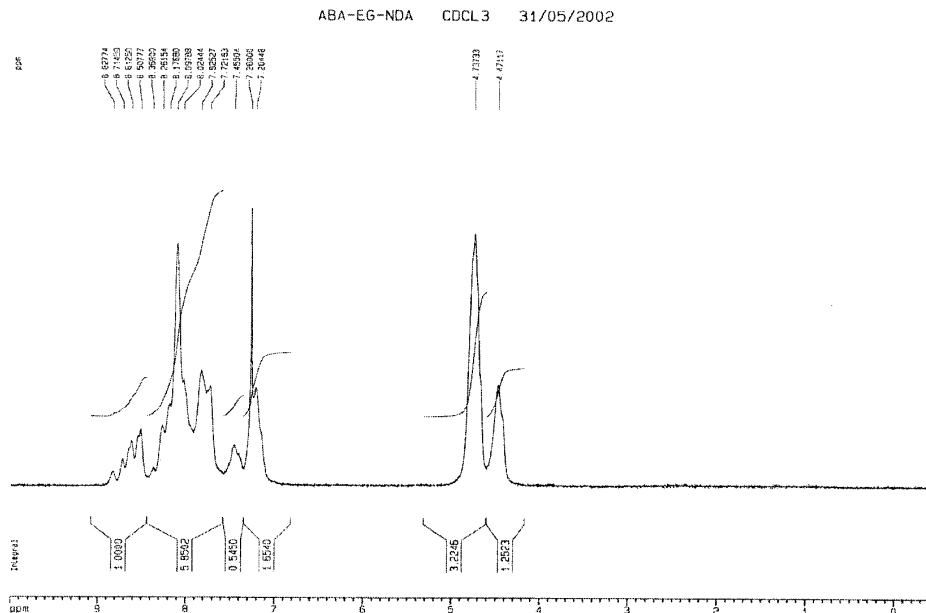


Fig. 4-22 ABA-EG-NDA 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

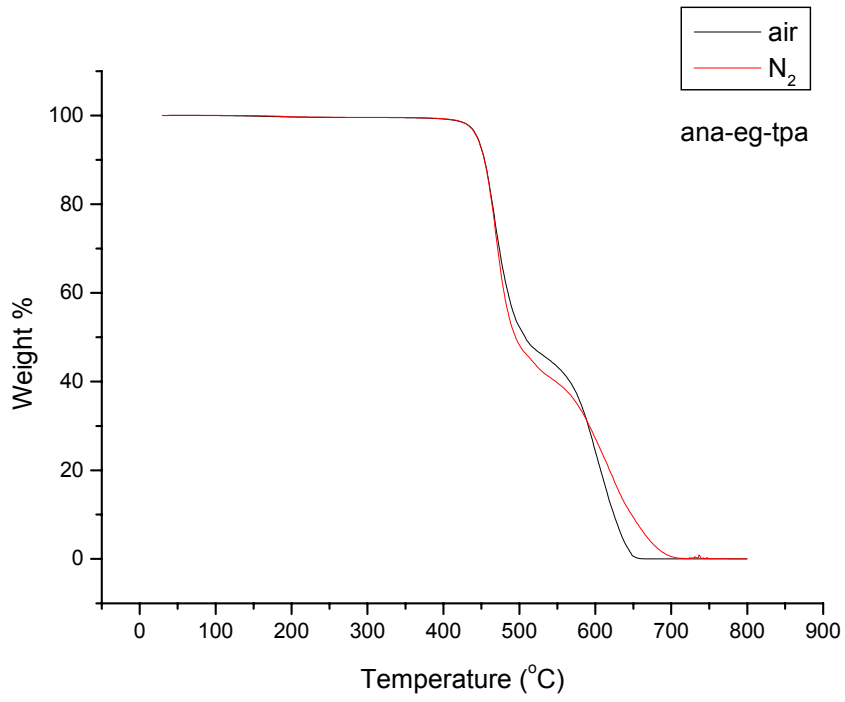


Fig. 4-23 ANA-EG-TPA 之 TGA 圖

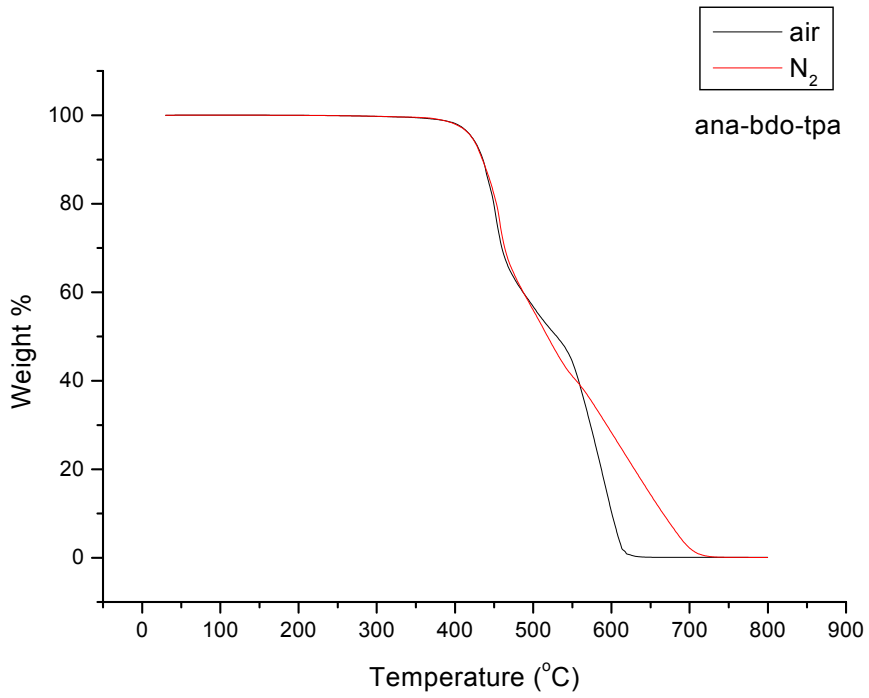


Fig. 4-24 ANA-BDO-TPA 之 TGA 圖

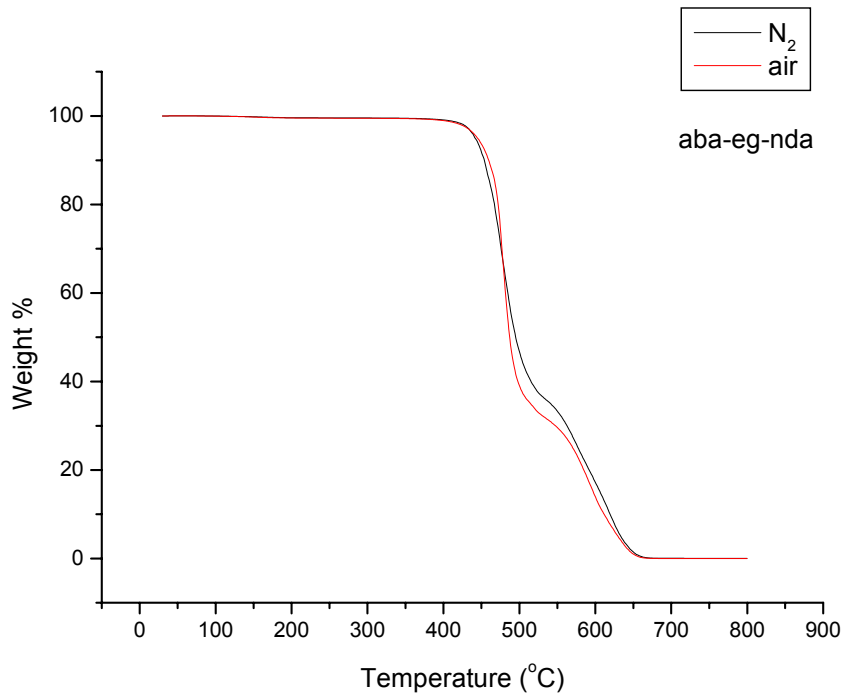


Fig. 4-25 ABA-EG-NDA 之 TGA 圖

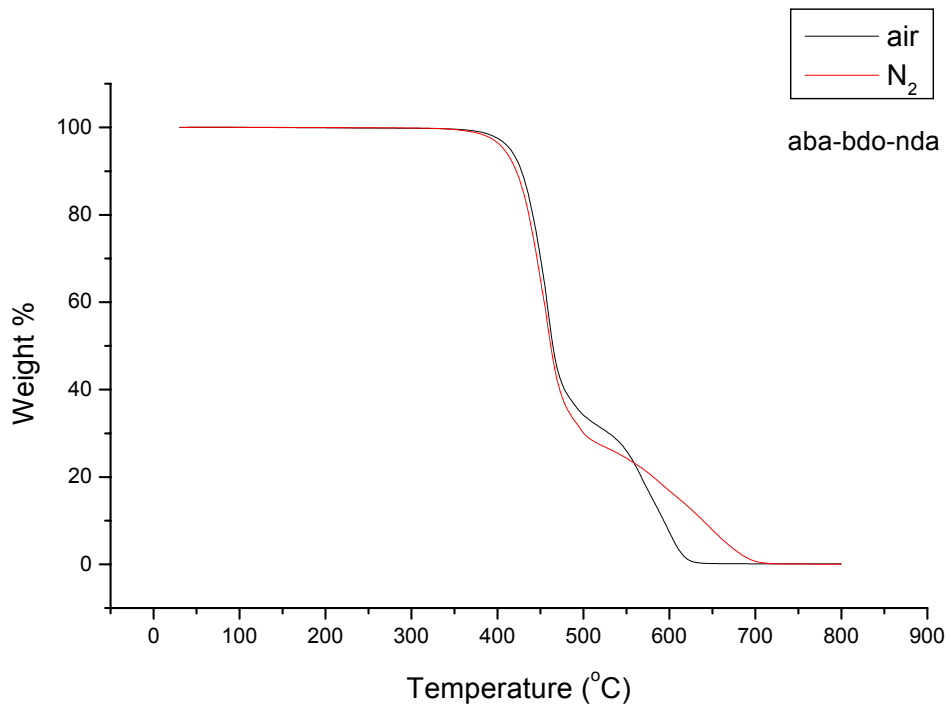


Fig. 4-26 ABA-BDO-NDA 之 TGA 圖

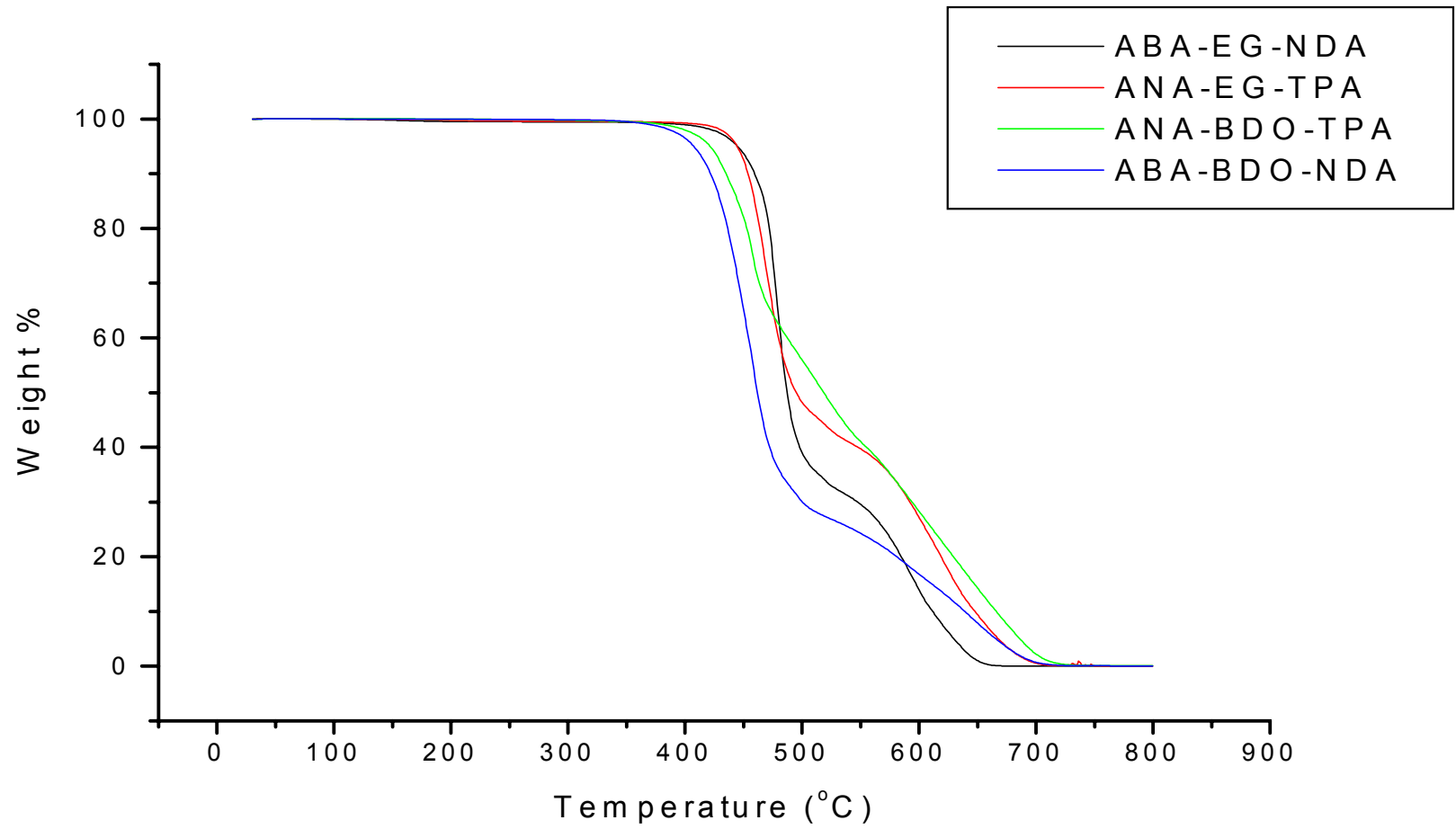


Fig. 4-27 各試樣在氮氣環境下之 TGA 綜合比較圖

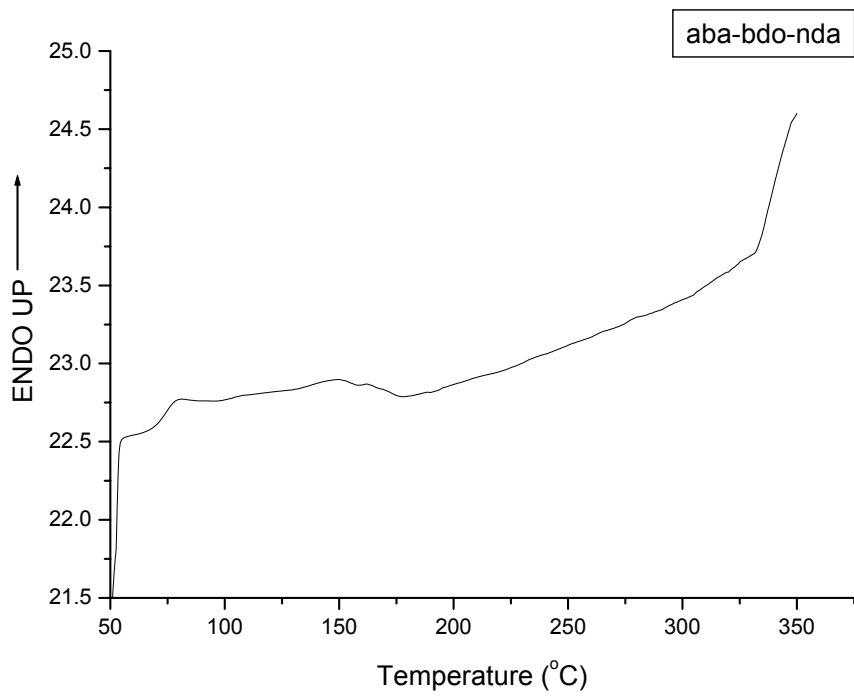


Fig. 4-28 ABA-BDO-NDA 之 DSC 升溫曲線圖

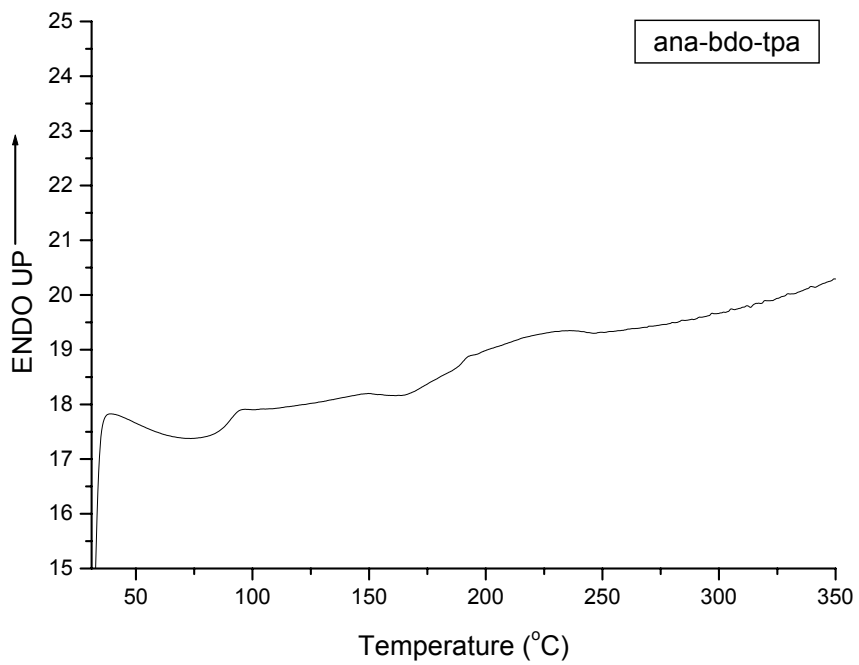


Fig. 4-29 ANA-BDO-TPA 之 DSC 升溫曲線圖



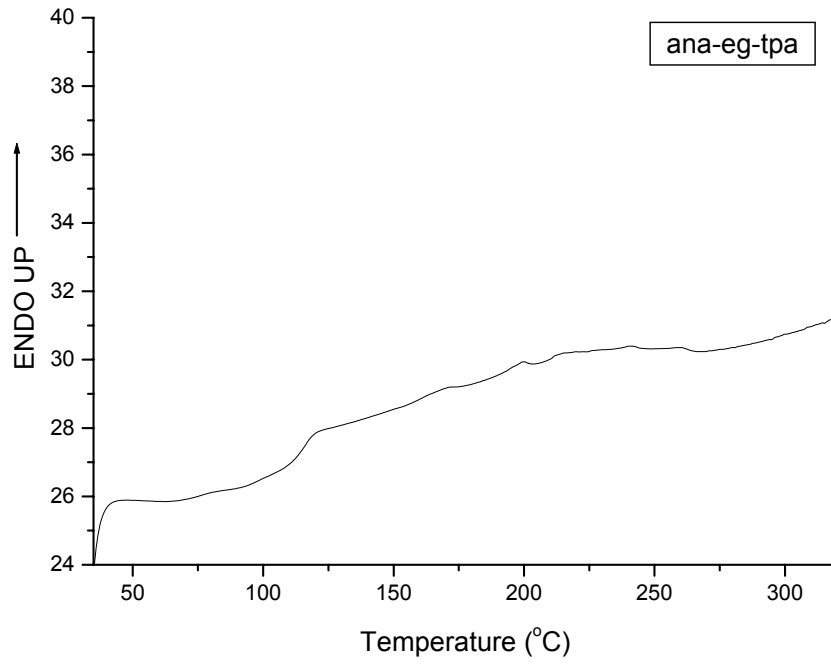


Fig. 4-30 ANA-EG-TPA 之 DSC 升溫曲線圖

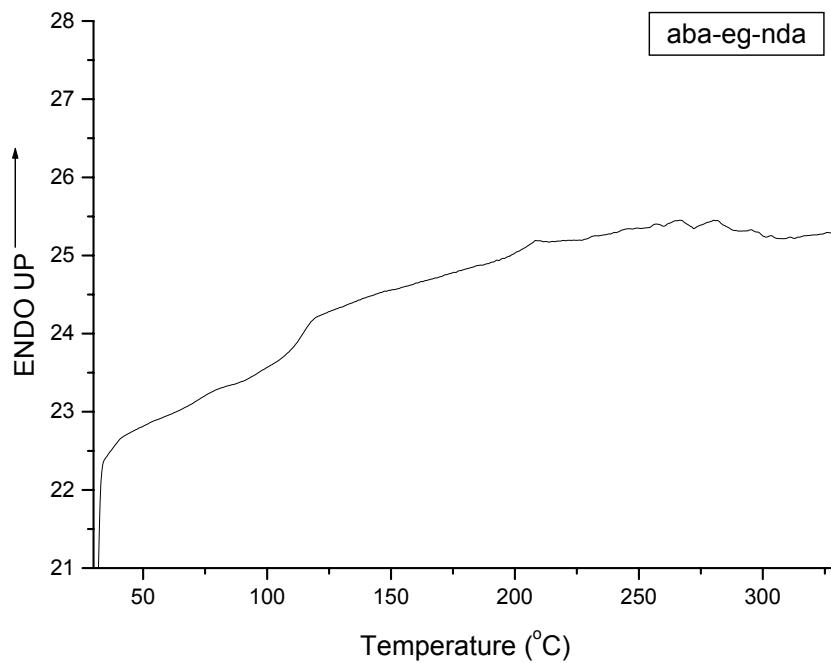


Fig. 4-31 ABA-EG-NDA 之 DSC 升溫曲線圖

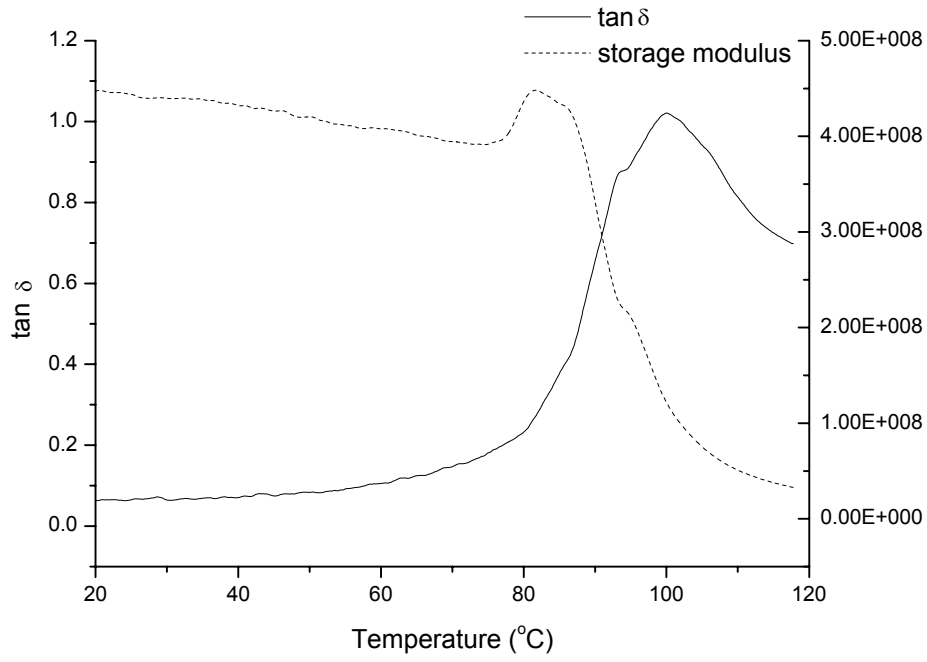


Fig. 4-32 ANA-BDO-TPA 之 DMA 圖

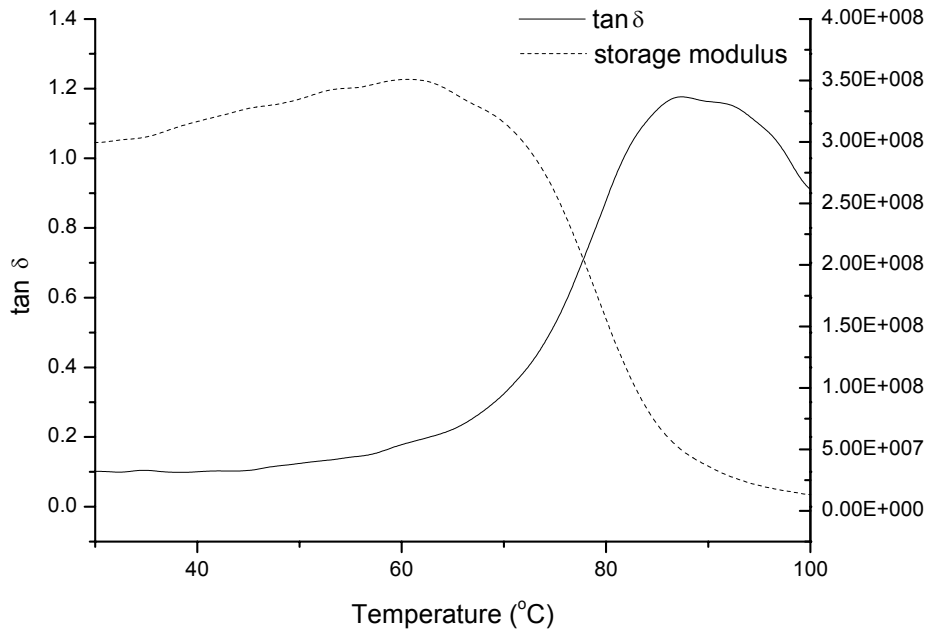


Fig. 4-33 ABA-BDO-NDA 之 DMA 圖

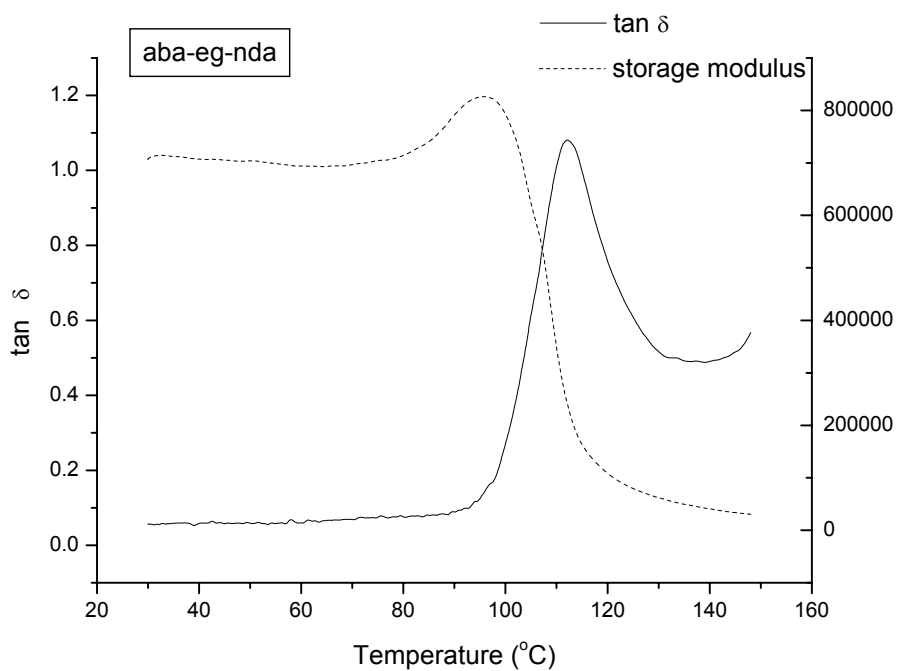


Fig. 4-34 ABA-EG-NDA 之 DMA 圖

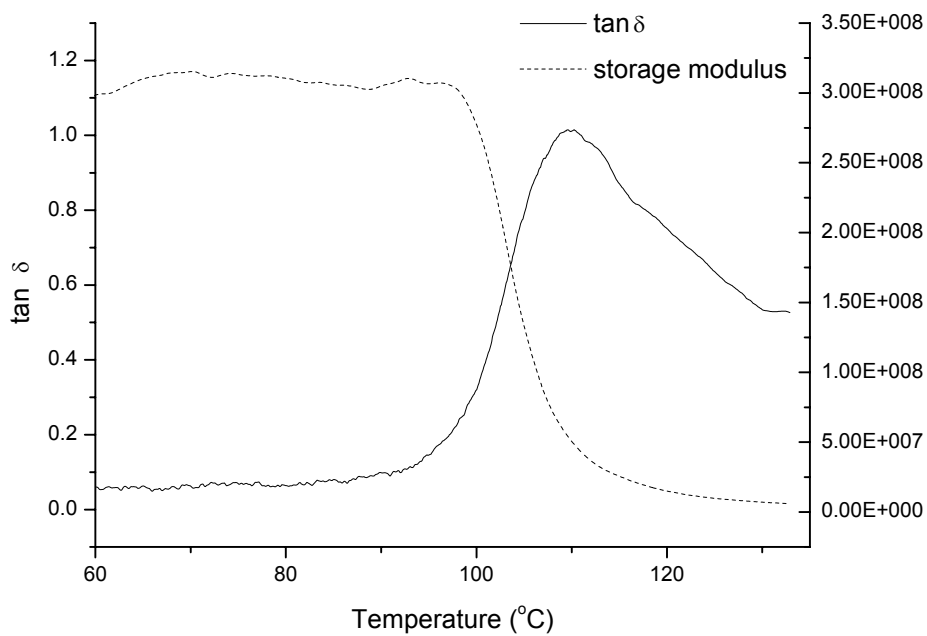


Fig. 4-35 ANA-EG-TPA 之 DMA 圖

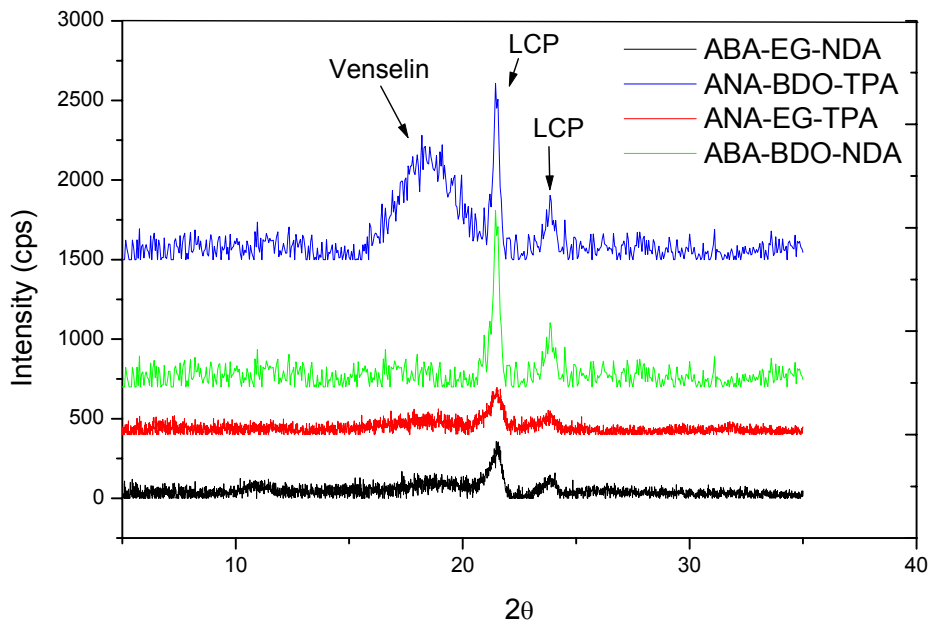


Fig. 4-37 液晶分子聚合物之 XRD 圖

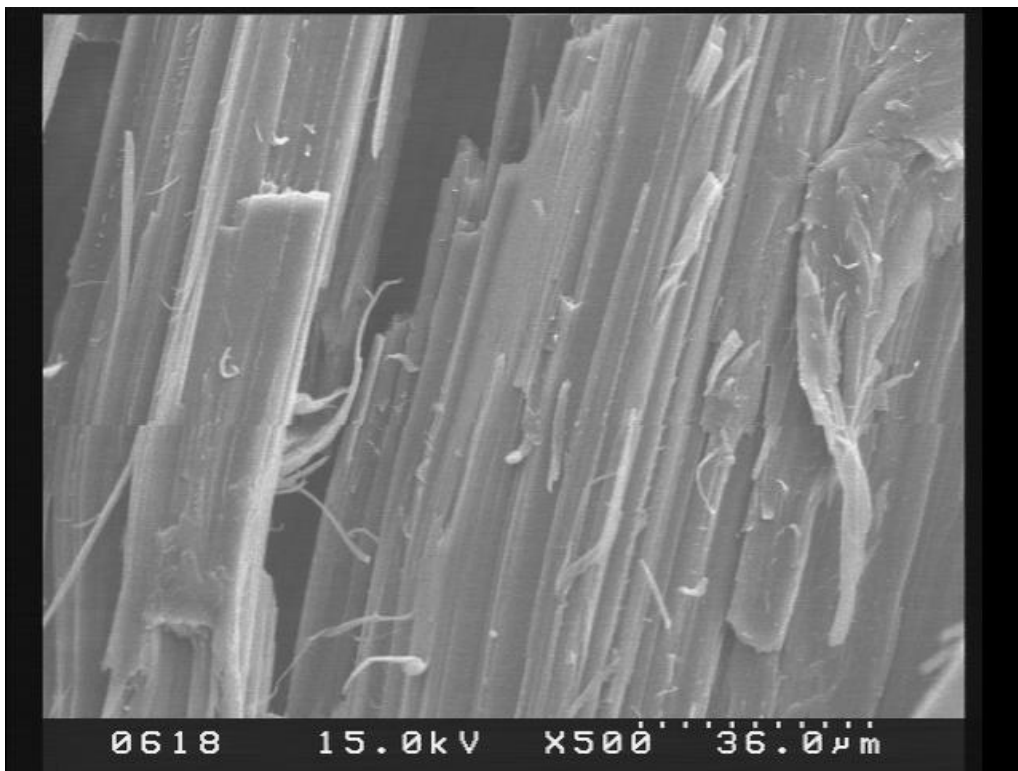


Fig. 4-38 ABA-BDO-NDA 之 SEM 照片 (倍率 500)

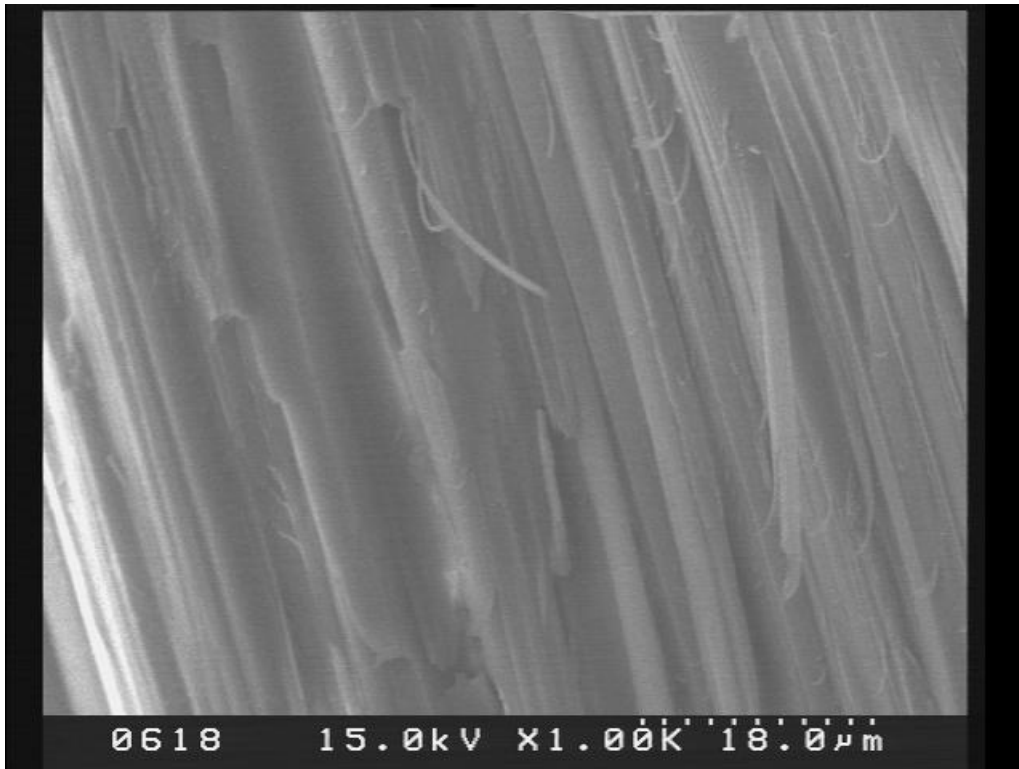


Fig. 4-39 ABA-BDO-NDA 之 SEM 照片 (倍率 1000)

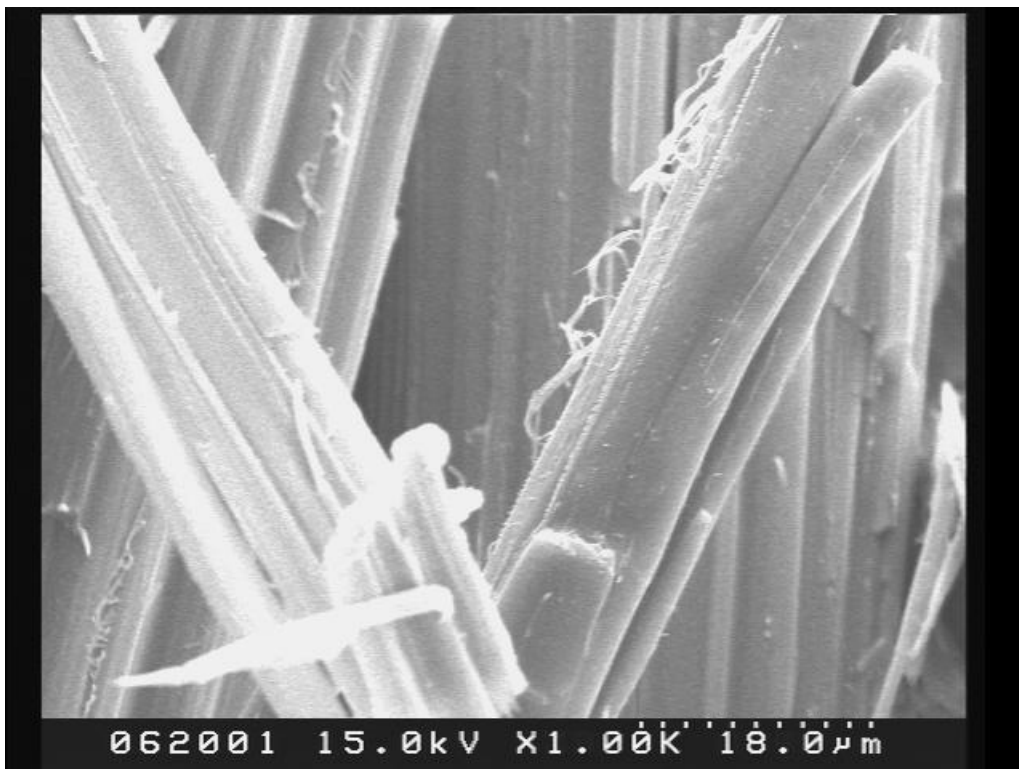


Fig. 4-40 ANA-BDO-TPA 之 SEM 照片 (倍率 1000)

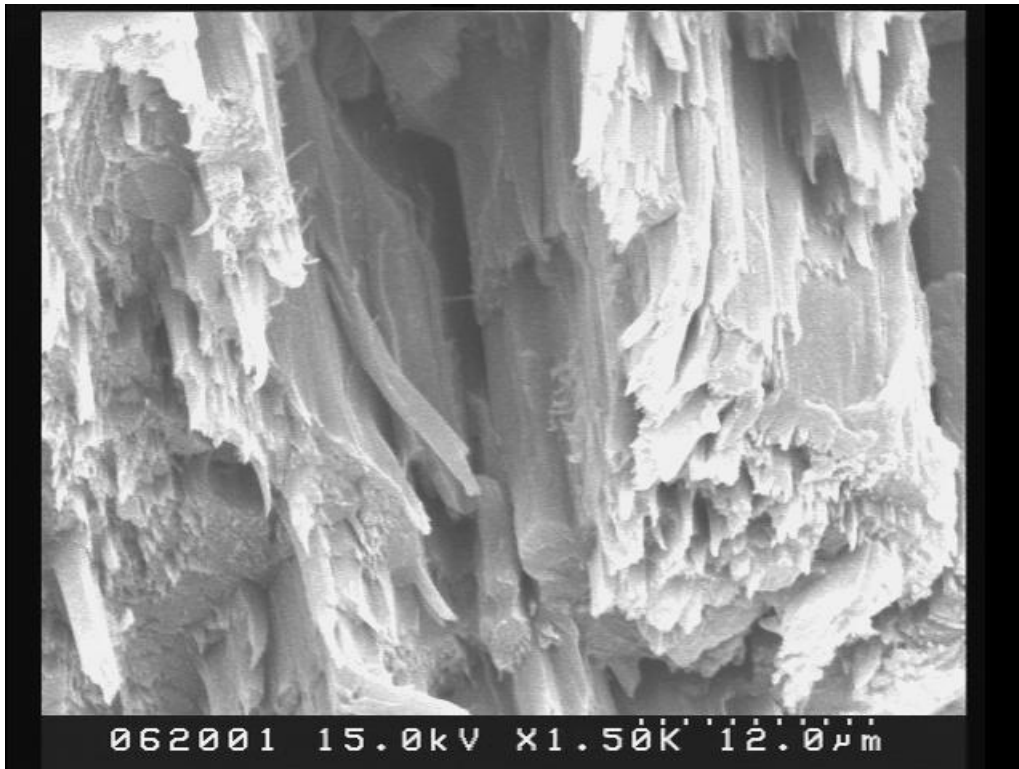


Fig. 4-41 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 1500)

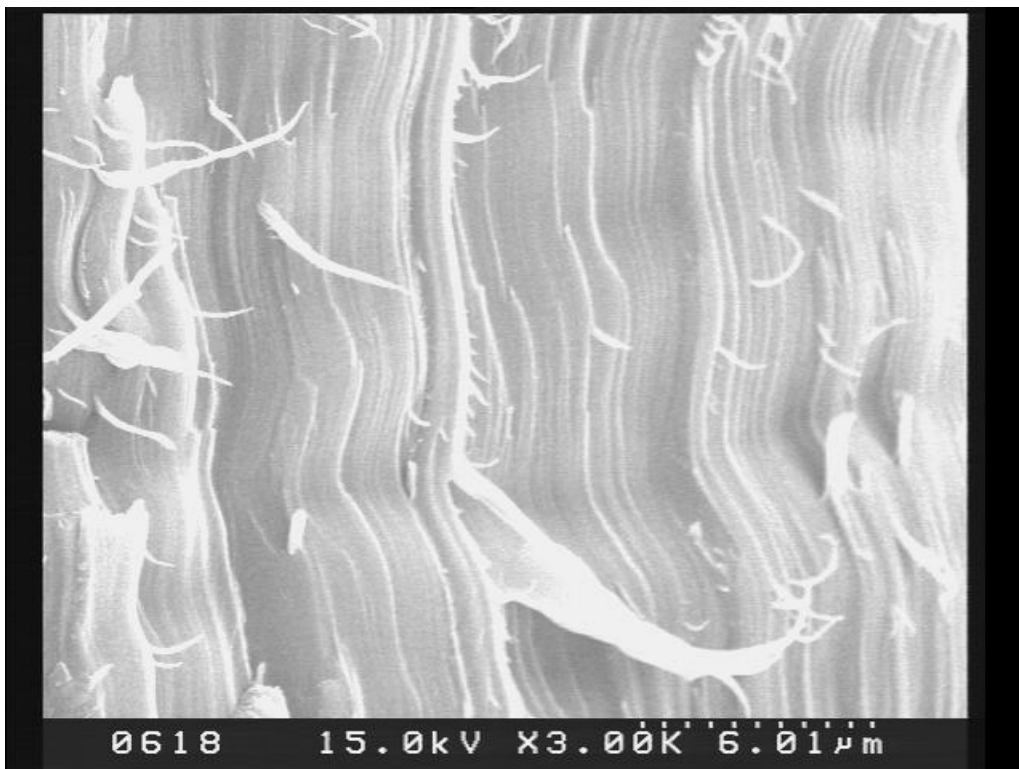


Fig. 4-42 ABA-EG-NDA 之 SEM 照片 (倍率 3000)

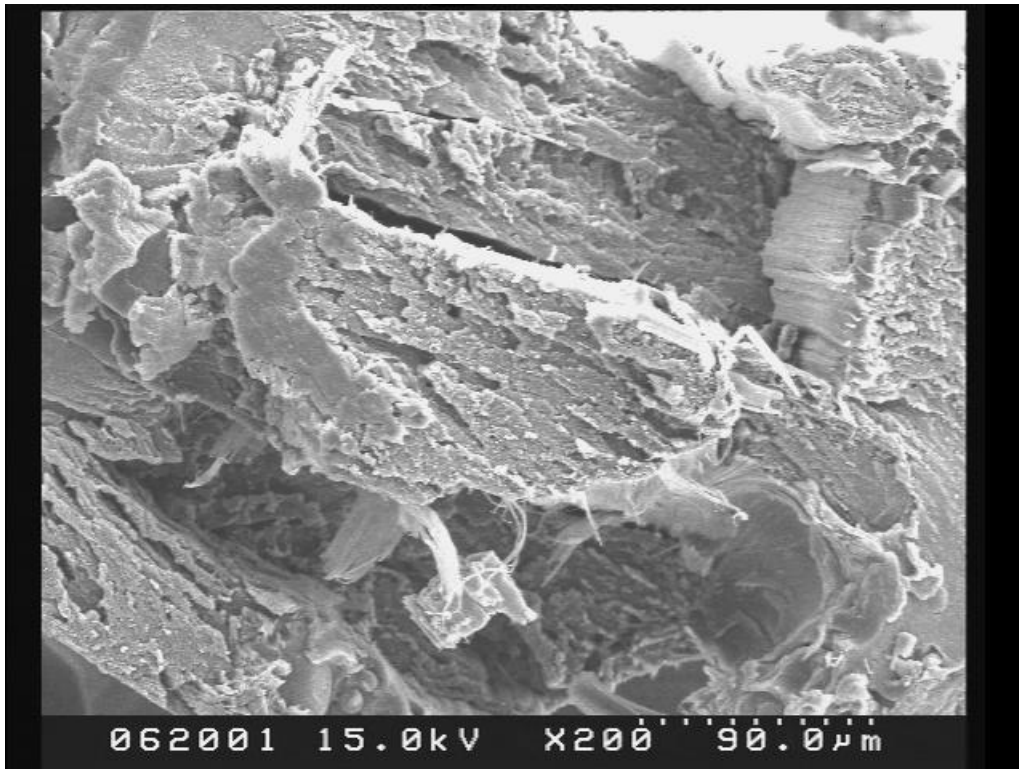


Fig. 4-43 ANA-BDO-TPA 之 SEM 照片 (倍率 200)

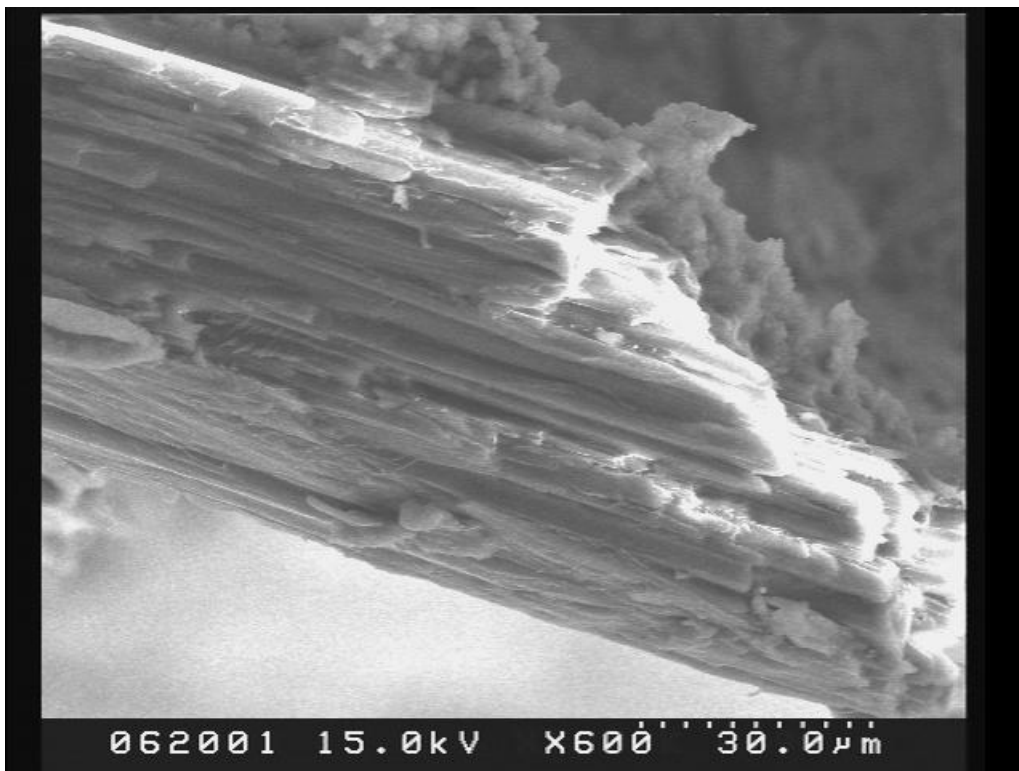


Fig. 4-44 ABA-BDO-NDA 之 SEM 照片 (倍率 600)

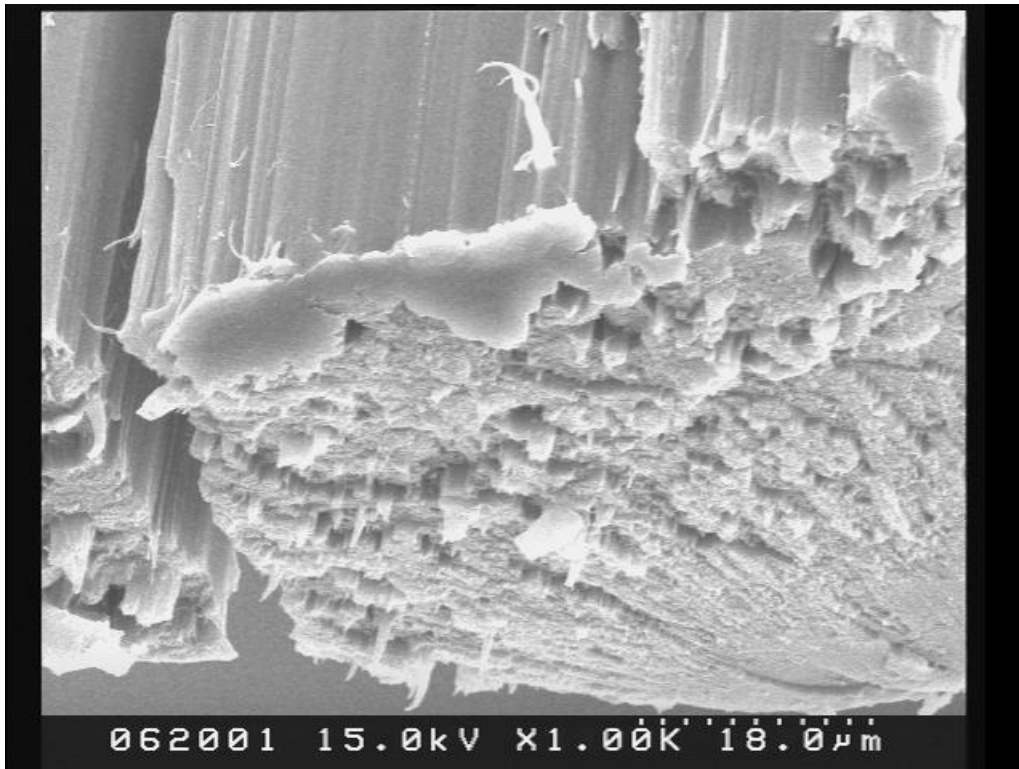


Fig. 4-45 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 1000)

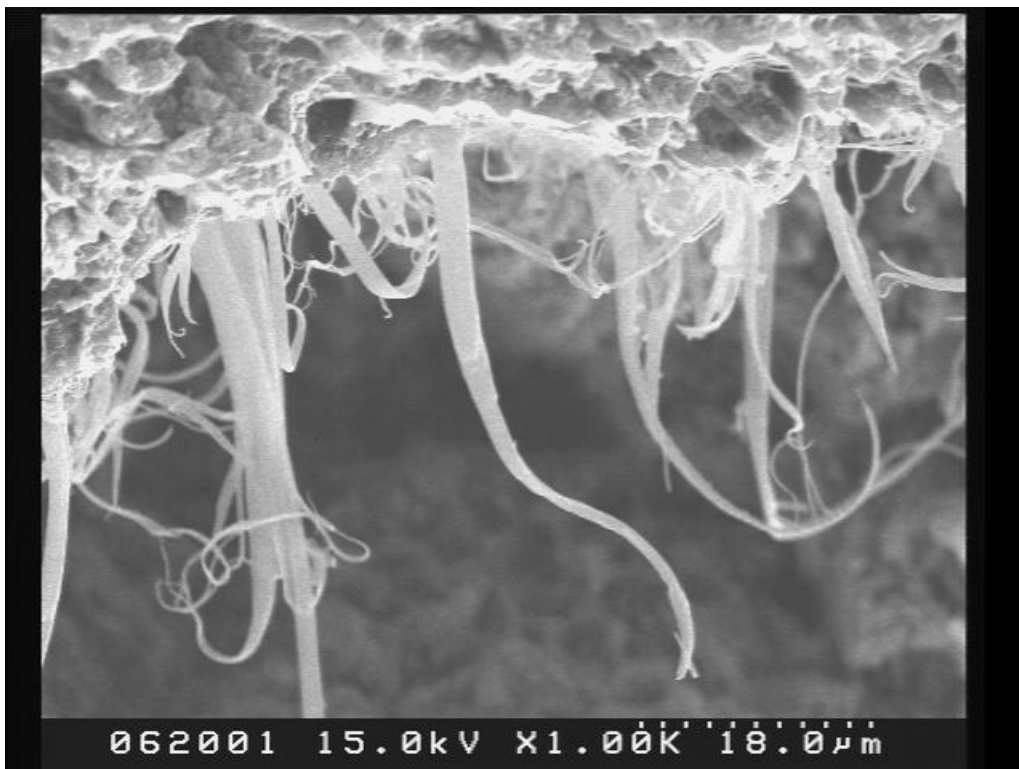


Fig. 4-46 ABA-EG-NDA 之 SEM 照片 (倍率 1000)



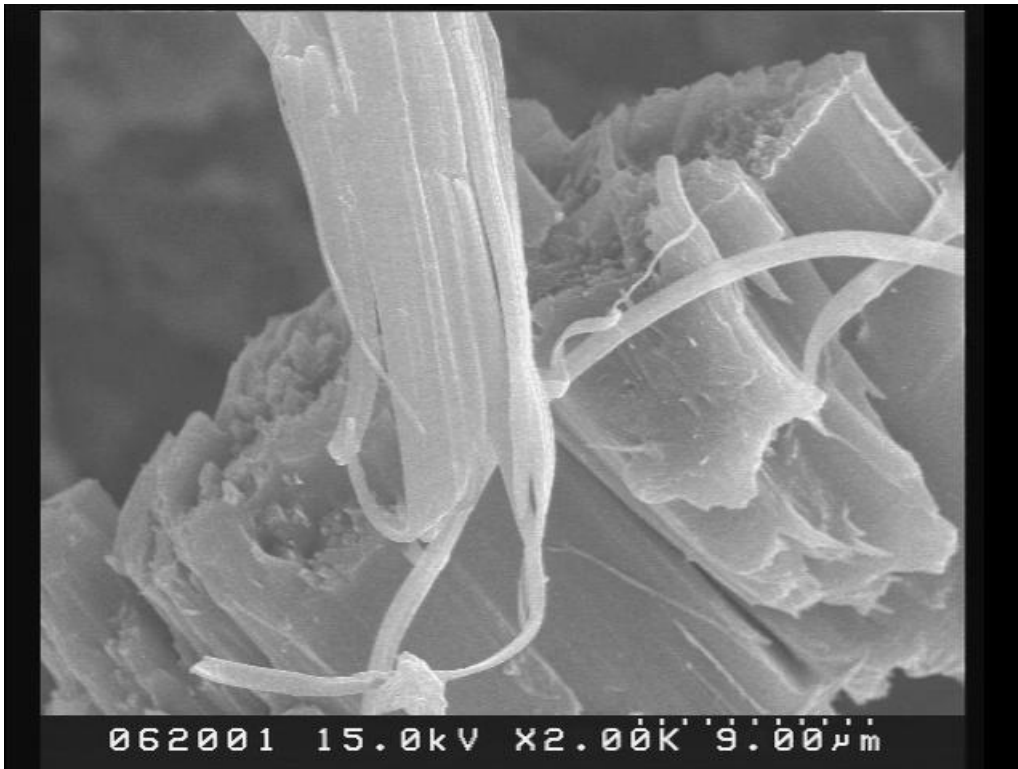


Fig. 4-47 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 2000)

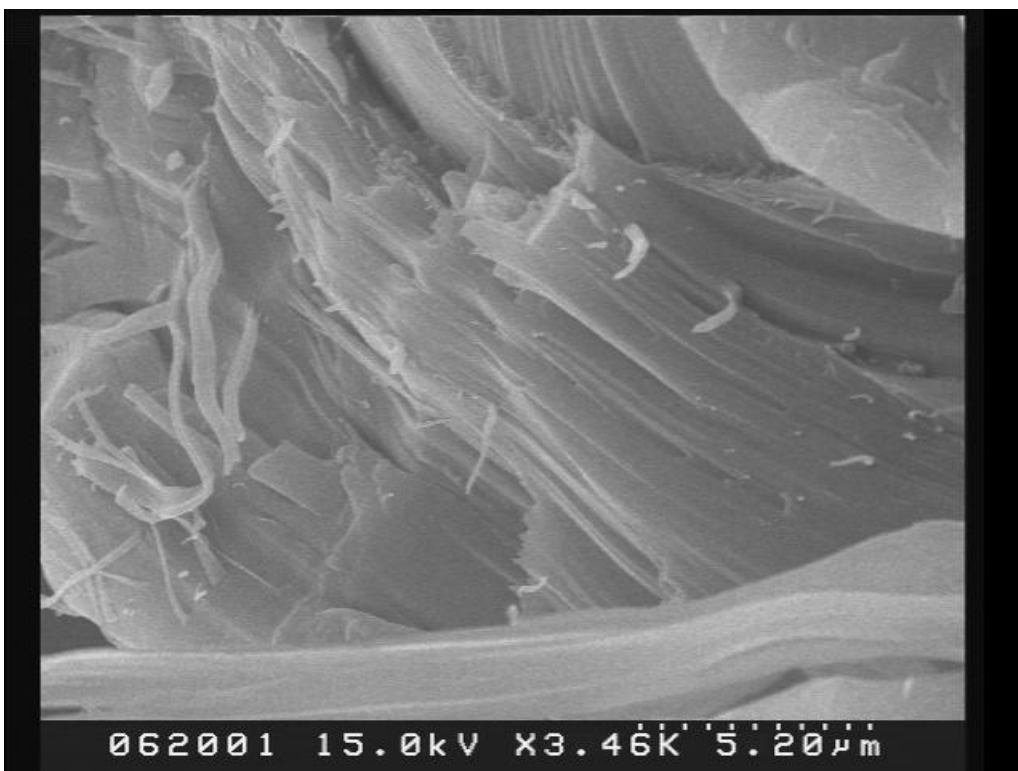


Fig. 4-48 ANA-EG-TPA 之 SEM 照片 (倍率 3460)

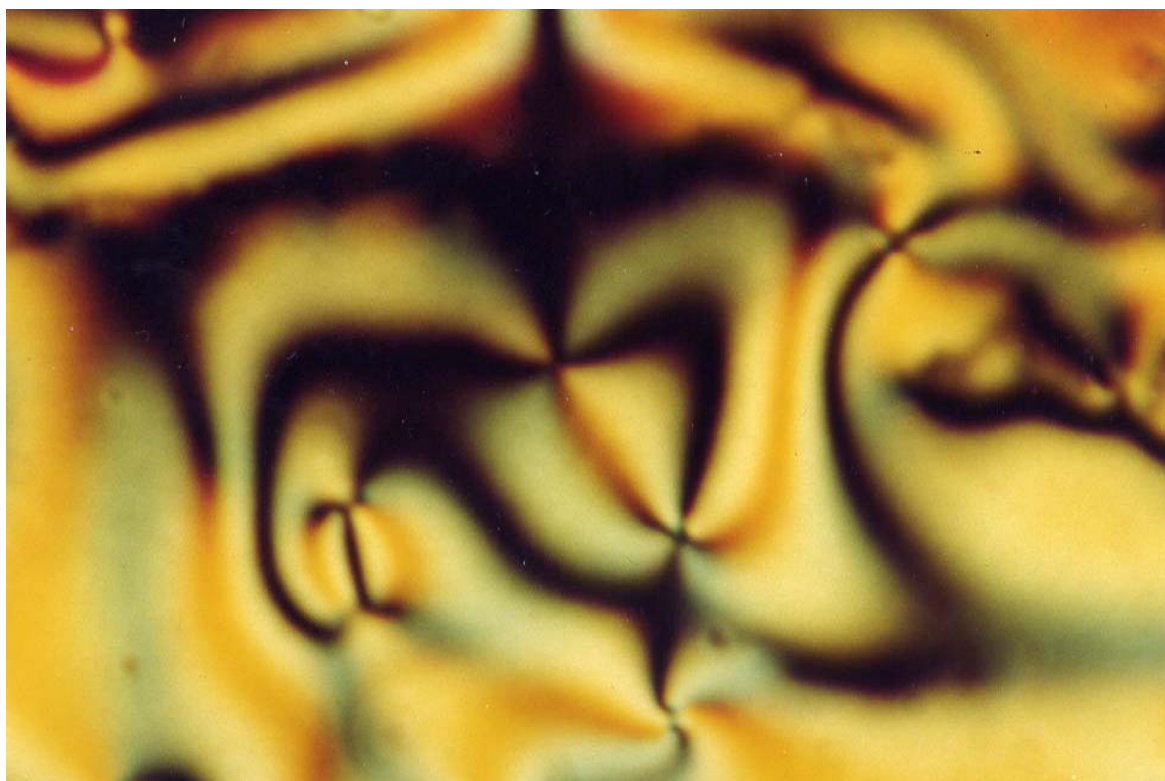


Fig. 4-49 ABA-BDO-NDA 在 285°C 之 photomicrograph (倍率 600)



Fig. 4-50 ANA-BDO-TPA 在 300°C 之 photomicrograph (倍率 240)



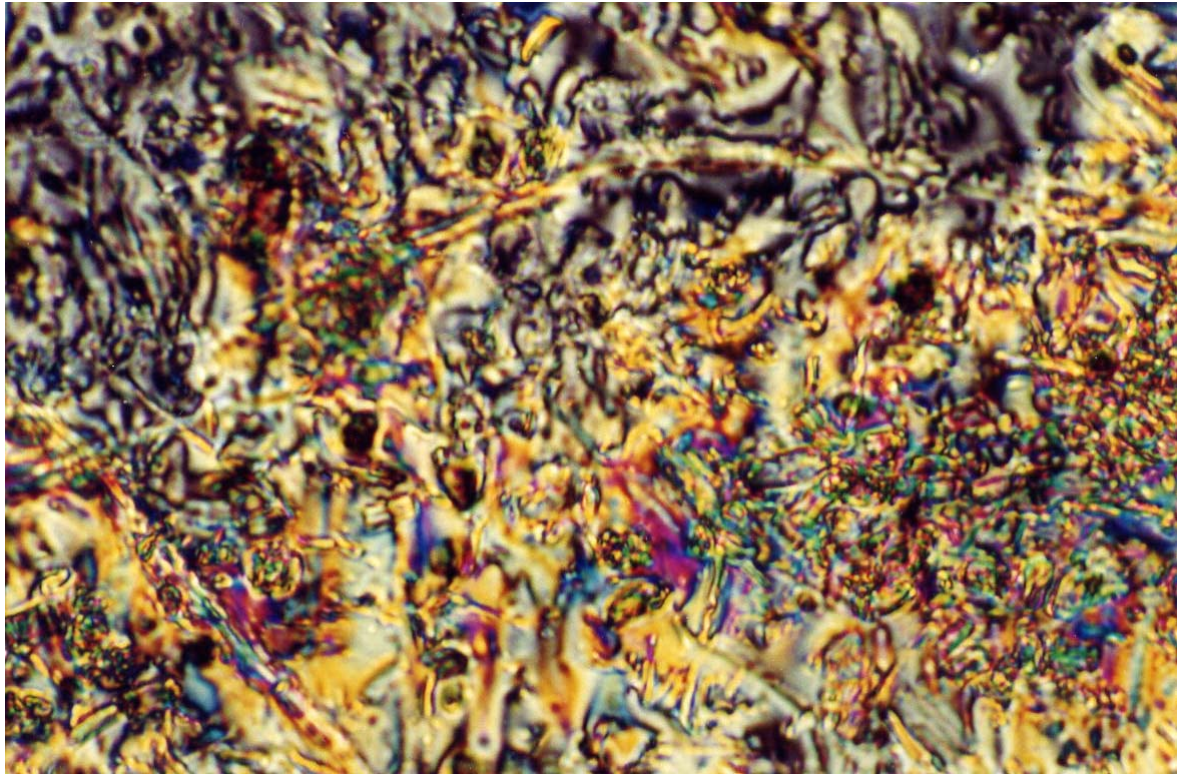


Fig. 4-51 ABA-EG-NDA 在 320°C 之 photomicrograph (倍率 240)

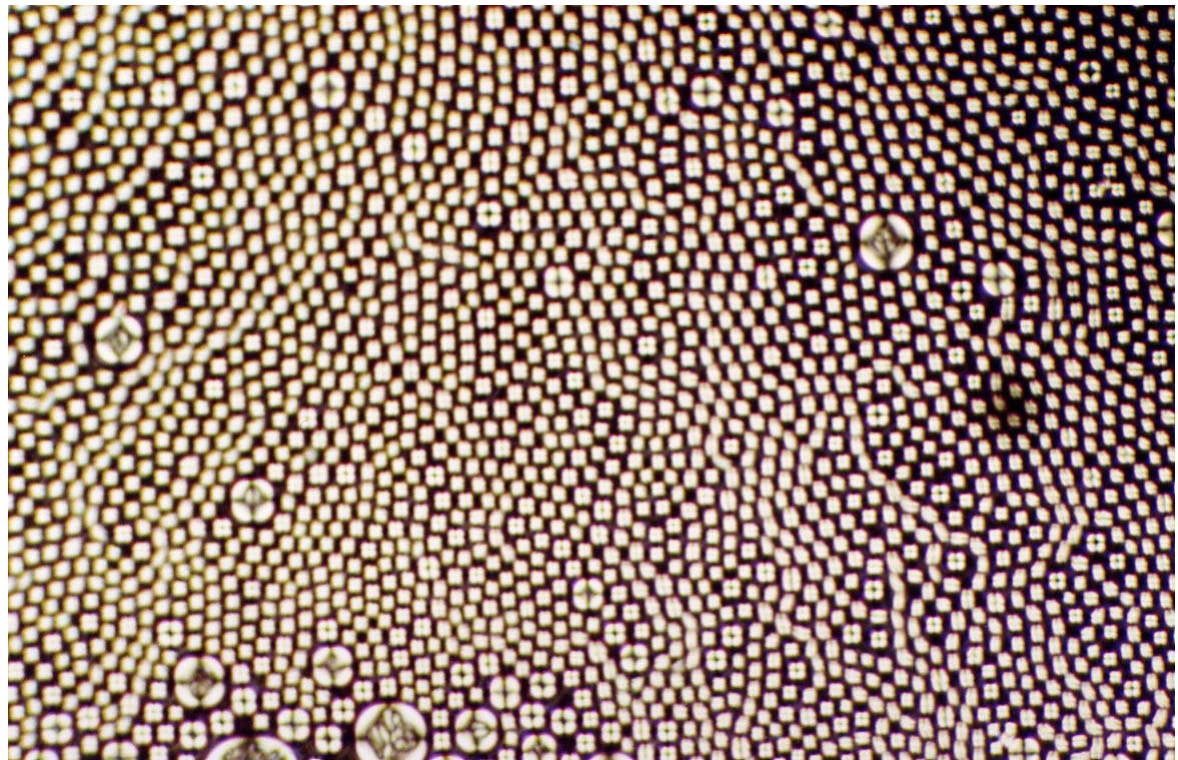


Fig. 4-52 ABA-BDO-NDA 在 350°C 之 photomicrograph (倍率 600)



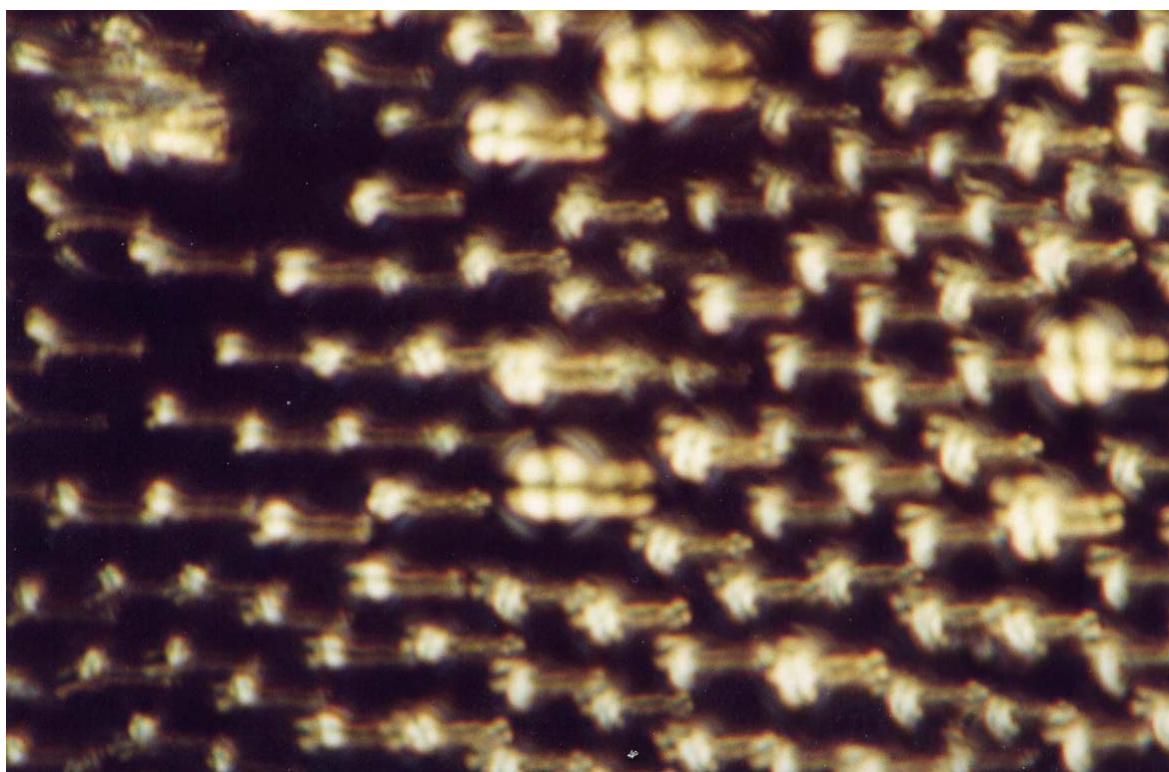


Fig. 4-53 ABA-BDO-NDA 在 350°C 之 photomicrograph (倍率 960)

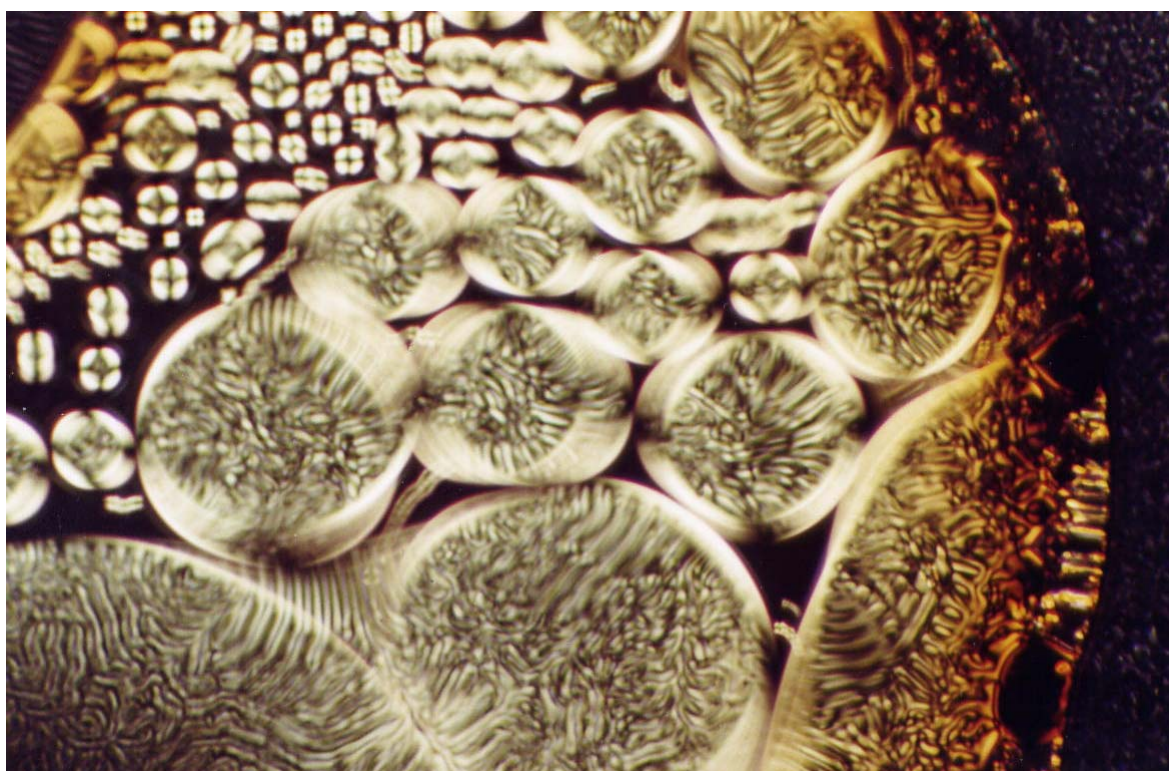


Fig. 4-54 ABA-BDO-NDA 從 350°C 冷卻之 photomicrograph (倍率 960)



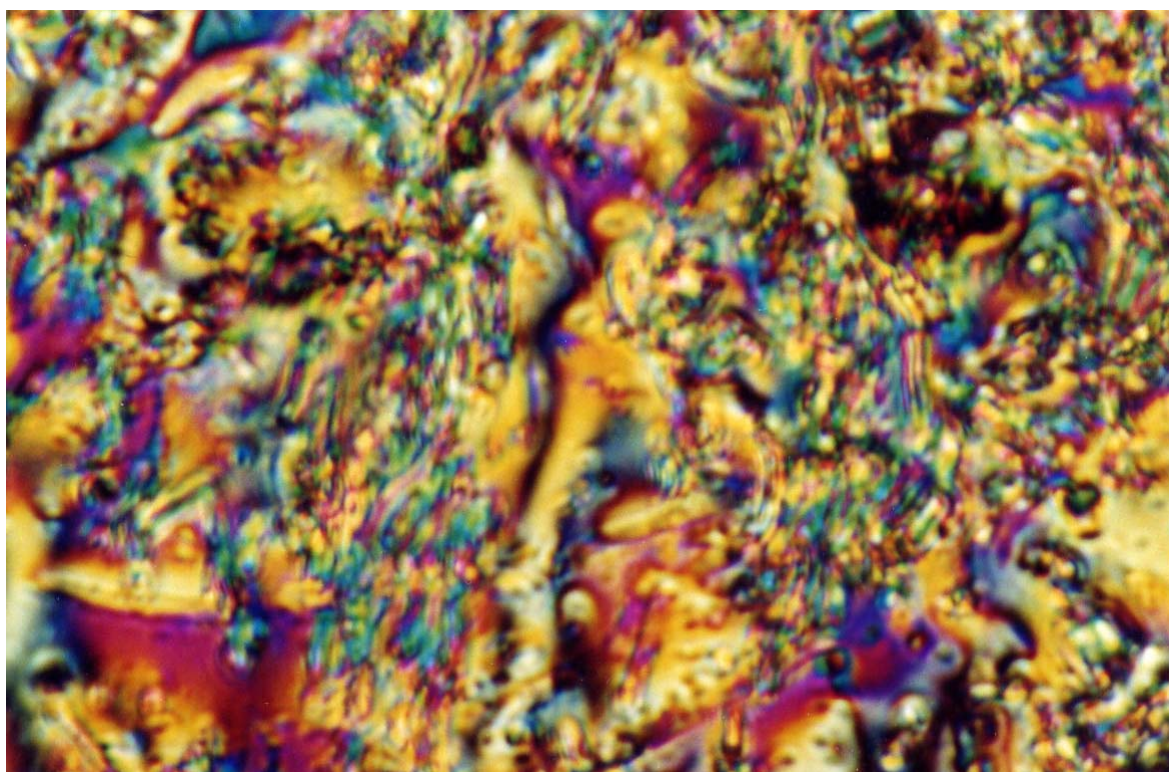


Fig. 4-55 ANA-EG-TPA 在  $330^{\circ}\text{C}$  之 photomicrograph (倍率 600)

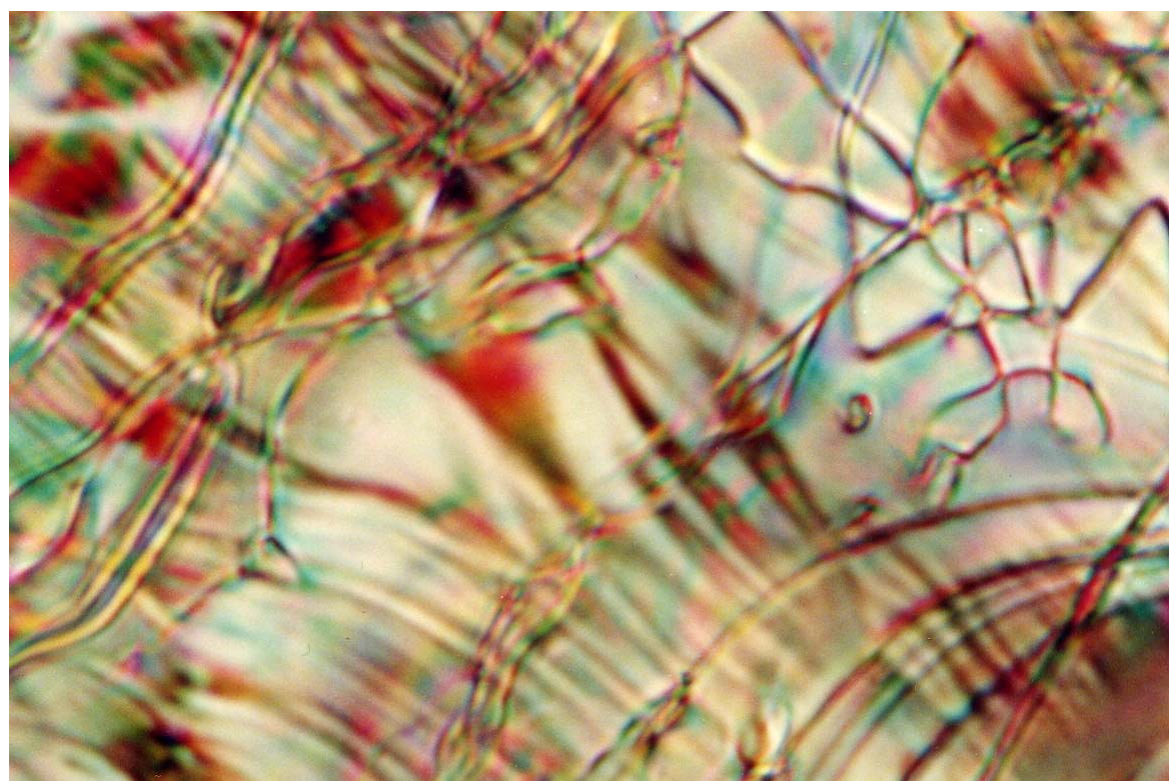


Fig. 4-56 ANA-EG-TPA 在  $290^{\circ}\text{C}$  之 photomicrograph (倍率 960)

## 第五章 結論

本研究是採用高溫熔融聚合法來製備有序之半柔曲性的熱向型含萘液晶聚合物，經實驗結果可以歸納出以下的結論：

1. TGA 的測試結果顯示，無論試樣在氮氣或是空氣的操作環境下，其平均的熱裂解溫度均在 400°C 以上，並且相差不大，顯示其熱安定性佳。
2. 由 XRD 圖可以看出隨著軟鏈段的增加，液晶聚合物的結晶度也隨之遞增，這是因為甲基數為偶數時，分子的排列為 trans 型式，有利於分子鏈紮入晶格中，故聚合物較容易結晶且結晶速率也較快。
3. 在溶解性的測試方面，可以看出有序半柔曲性液晶聚合物的抗溶劑性尚佳。且由於結晶度較高的關係，甲基鏈段較長的聚合物具有比甲基鏈段短者具有更佳之抗溶劑性。
4. 由 DSC、DMA 測試得知：合成的液晶聚合物隨甲基鏈段的增加，其熔點、玻璃轉移溫度均有下降的趨勢。
5. 經由 SEM 觀察可以看到液晶聚合物具有高度的分子順向性及微纖結構，此構造使的液晶高分子具有自我補強的特性。
6. 由 POM 可觀察出液晶相存在的溫度範圍寬廣，並藉由液晶的光學紋理推斷，本研究合成之有序半柔曲性之含萘液晶聚合物為向列型液晶。

## 參考文獻

1. F. Reinitzer, *Monatsh*, 9, 421 (1888)
2. O. Lehmann, *Verhandl. d. Deutschen, Phys. Ges., Sitzung*, V. 16., 3,1 (1900)
3. 王德昌, 液晶高分子 LCP, *高分子工業* no.55 P.41~46 (1994)
4. Kwolek, S. L. Du Pont, U. S. Patent 3600350 (1971)
5. Kwolek, S. L. Du Pont, U. S. Patent 3671542 (1972)
6. Jackson, W. J. and Kuhfuss, H.F., *J. Poly. Chem. Ed.*, 14,2043 (1976)
7. *Modern Plast.*, 61, 14 (Dec. 1984)
8. *Plast. Technol.*, 30,82 (Dec, 1984)
9. *Modern Plasr.*, 63, 18 (1986)
10. 徐貴鳥, 熱向性聚酯液晶合成研究, 國立成功大學化學工程研究所論叢 (1999)
11. 蕭耀貴, 工程塑膠應用與發展, *塑膠資訊* No.49 (2000.12)
12. N. A. Chilton, M. T. Goosey, eds., "Special Polymer for Electronics & Optoelectronics", Chapman & Hall, New York (1995)
13. 蔡宏斌, 熱向性 LCP 展望, *化工資訊* P.70~77 (1992)
14. 洪世淇, 液晶高分子材料的應用技術發展趨, *工業材料* no.133,P.157~162 (1998)
15. E.G. Joseph, G.L. Wilkes and D.G. Baird, in "Polymeric Liquid Crystals", Plenum Press (1985)
16. M. Ameno and K. Nakagawa, *Polymer*, 28.263 (1987)
17. A. Nakai, T. Shiwaku, H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Macromolecules*. 19,2010(1986)
18. Shibaev, V. P. and N. A. Plare, *Adv. Polym. Sci.*, 60/61, 173 (1984)
19. 劉瑞祥譯, "液晶之基礎與應用", 國立編譯館出版 (1996)
20. Finkmann, H., H. Ringsdorf, and H. Win-drof *Makromol. Chem.*, 179, 273 (1978)
21. W. J. Ward, R. W. Lenz, and S. W. Kantor, *Polymer*, 36, 2819 (1995)
22. W. M. Eareckson, Intergacial polycondensation. X. Polyphenyl esters, *Journal polymer.Science*, Vol.40, P.399 (1959)
23. P. W. Morgan, "Condensation Polymer : Interfacial and Solution Method", Interscience, New York, (1965)
24. T. V. Kudium, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, 21, 1540 (1979)
25. U. S. Pat., 3, 778, 410 (1973)
26. T. V. Kudium, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, 20, 2023 (1978)
27. U. S. Pat., 3, 933, 713 (1973)
28. N. Yamazaki, F. Higashi, and Kawabata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 12, 2419 (1974)
29. F. Higashi, A. Hoshio and Y. Yamada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 21, 3214 (1983)
30. F. Higashi, A. Hoshio and H. Ohtani, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 22, 3983 (1984)
31. F. Higashi, M. Ozawa, A. Hoshio and A. Mochizuki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1699 (1985)
32. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Soc.*, 51. 627. (1949)

33. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73. (1956)
34. J. D. Parsons, Phys. Rev. A, 19, 1225. (1979)
35. H. Lekkerkerker, P. Coulon, R. Van der Haegen and R. Deblieck, J. Chem. Phys., 80. 3427 (1984)
36. P. A. Irvine and P. J. Flory, J. Chem. Soc., Faraday Trsns., 80, 1821 (1984)
37. M. Ballauff and P. J. Flory, Ber Bundsesenges. Phys. Chem., 88, 530 (1984)
38. 洪正中, "液晶聚合物的物性與加工", 高分子工業, 第 14 期, P.45~52 (1989)
39. 洪世淇, "液晶高分子的應用現況及未來展望", 化工資訊 Vol. 10, No. 6 P.15~21 (1996)
40. W. Volksen, et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 21, 2249 (1983)
41. J. Blackwell, H. M. Cheug and A. Biswas, Macromolecules, 21, 39 (1988)
42. S. L. Kwolek, U. S. Pat. 3, 671, 542 (1972)
43. S. L. Kwolek, U. S. Pat. 3, 819, 587 (1974)
44. S. L. Kwolek, P.w. Morgan, J. R. Schaeffgen, and L. W. Gulrich, Macromolecules, Vol.10. no.6 1390 (1977)
45. W. J. Jackson, Jr. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 169, 23 (1989)
46. H. F. Kuhfuss, and W. J. Jackson, U. S. Pat. 3, 778, 410 (1973)
47. H. F. Kuhfuss, and W. J. Jackson, U. S. Pat. 3, 804, 805 (1974)
48. T. C. Pletcher, J.J.Kleinschuster, U. S. Pat., 3, 991, 014 (1976)
49. J. R. Schaeffgen, U. S. Pat., 4, 075, 262 ;4, 118, 372 (1978)
50. G. W. Calundann, U. S. Pat., 4, 130, 548 (1978)
51. G. W. Calundann, U. S. Pat., 4, 161, 470 (1979)
52. A. J. East and G. W. Calundann, U. S. Pat., 4, 313, 841~2 (1982)
53. P. J. Flory and G. Ronca, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 54, 289 (1979)
54. B. P. Griffin and M. K. Cox, Bri. Polym. J., 12, 147 (1980)
55. S. Antoun, R. W. Lenz, and J. I. Jin, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol.19, No.8, P.1901~1920 (1981)
56. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, Brit. Polym. J., Vol.12, No.4 P.132~146 (1980)
57. Fuoquan Chen and R. W. Lenz, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol.22, No.11, P.3189~3201 (1984)
58. R. W. Lenz and J. I. Jin, Macromolecules, Vol.14, No.5, P.1405~1411 (1981)
59. R. W. Lenz, Macromol. Chem. Rapid Commun., 4, 49 (1983)
60. C. Ober, J. I. Jin, and R. W. Lenz, Polym. J., 14, 9 (1982)
61. G. Chen and R. W. Lenz., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, P.3189 (1984)
62. R. W. Lenz, Polym. J., 17, P.105 (1985)
63. W. R. Krigbaum, H. Hakemi, and R. Kotek, Macro molecules, 18, P.965 (1985)
64. A. M. Donald and A. H. Windle, Liquid Crystalline Polymers, Cambridge University press, 64 (1992)



65. G. W. Calundann, U. S. Pat. 4, 161, 470 (1979)
66. W. J. Jackson, Bri, Polym. J., 12(3), 154 (1980)
67. S. Inai, H. Suzuki, K. Asai and K. Ueno, U. S. Pat. 4, 311, 823 (1982)
68. G. W. Caoundann in Proceeding of The Robert A Welch Foundatoin Conferences on Chemical Research XXVI Synthetic Polymers, 247 (1982)
69. Seymour, R. B. and Carraher, C. E. "Polymer Chemistry, an introduction" P.204~207、228、230~232 (1981)
70. Allen, S. G. and G. C. Eastomond, Comprehensive Polymer Science, Wheaton press, Great Britain, P.275~315 (1989)
71. Ravindranath, K. and Mashelkar, R. A. "Polyethylene terephthalate I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties" Chem. Eng. Sci, 41, 2197~2214 (1986)
72. Mitsuru Ueda, Yuichi Noguchi etc., Macromolecules, Vol.25, No.26 7086~7089 (1992)
73. P.L.Magagnini, M.Paci,F.P. etc., J.Appl.Poly.Sci., Vol.55, No.3, 461~480 (1995)
74. Seymour, Carraher, Polymer Chemistry, Marcel Dekker, New York, P.358~363 (2000)
75. 王棕欄、謝達華、何國賢編著，橋台省合成與鑑定法，台灣復立興業股份有限公司，台南市，P.9~18 (1995)
76. Joel R. Fried, Polymer Science And Technology , Prentice-Hall International,Inc (1995)
77. V. J. Patel, Z. B. Bashir, and D. M. Price, J. Polym. Sci. Polym., Phys. Ed., 33, 1957 (1995)
78. S. Hvilsted, F. Andtuzzi, and M. Pace, Polym. Bull., 26, 23 (1991)
79. K. Yonetake, M. Takahashi, T. Masuko, and M. Ueda, J. Polym. Sci., Polym. Chem.. Ed., 36, 413 (1998)
80. S. J. Sun, K. Y. Hsu, and T. C. Chang, Polym. J., 29, 25 (1997)
81. A. C. Griffin, S. J. Havens, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 951 (1981)
82. 李育德、劉淑芬,含氮液晶聚酯之合成、微結構分析及應冊,國立清華大學化工所博士論文 (1995)
83. Liquid Crystalline Polymer Vectra, Polyplastic Co. Ltd (1998)
84. J. X. Li, M. S. Silverstein, A. Hiltner, and E. Baer, "Morphology and mechanical properties og fibers from blends of a liquid crystalline polymer and poly (ethylene terephthalate)", J. Appo. Polym. Sci., Vol.44, No.9, 1531~1542 (1992)
85. L. Lawrence Chapoy, RecentAdvances In Liqid Crystalline Polymers, Elsevier AppliedScience Publishers, NewYork, USA, P.99~104 (1985)
86. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, Robert B. Meyer, Polymer Liquid Crystals, Academic press, New York London (1982)
87. R. A. Weiss, C. K. Ober, Liquid-Crystalline Polymers, American chemical Society, Washington, DC (1990)
88. M. Kawabe, I. Yamaoka, and M. Kimura, Structures and Thermal Properties of Liquid-Crystalline Poly(ester-co-carbonate), American Chemical Society, P.115~128 (1990)

## 自 述

陳俊元，台北市人，民國 65 年 12 月 31 日生。先後就讀於台北市再興國小、再興國中、再興高中、淡江大學，大學畢業後工作一年，於民國 89 年考進國立成功大學化學工程研究所，研讀迄今。