

計畫名稱：

PU 樹脂/環氧樹脂系 PDLC 膜之研究

計畫編號：CNAC92-03

執行日期：92/1/1~92/12/31

計畫主持人：蕭明達

執行單位：嘉南藥理科技大學醫藥化學系

Abstract

A bi-functional system of epoxy resin and acrylic resin was mixed with E63 liquid crystal to form polymer dispersed liquid crystal (PDLC) film by a step-wise curing process. First, acrylic resin was cured through photo-polymerization to form B-stage film. Then, the B-film, with thermal polymerization of epoxy resin, was prepared to form PDLC film. In this paper the relationship between refractive index of polymer matrix and liquid crystal was studied. Finally, the UV/Visible photometer was utilized to measure the properties of the PDLC film. It was found that the PDLC film remains opaque when uncharged. As the applied voltage being higher than the threshold voltage, the film turns clear. This PDLC film can be utilized in making display and optical devices.

Keywords: liquid crystal, electro-optical, contrast ratio.

一、中文摘要

本研究採用環氧樹脂及亞克力樹脂雙配方系統和液晶 E63 混和後，利用逐步聚合加工方式製備高分子分散型液晶薄膜 (PDLC Film)。首先以光聚合反應交聯亞克力樹脂形成 B-狀態薄膜，再以熱聚合反應交聯環氧樹脂，形成高分子分散液晶膜。實驗探討基材與液晶間折射率的搭配；並藉由紫外光/可見光分光光譜儀，測量不同樹脂配方製成的 PDLC 膜的光電性質。研究結果發現，高分子分散液晶膜未加電壓時呈乳白不透明狀，當施加電壓高於驅動電壓時，薄膜轉變為透明狀態，因此此類薄膜可作為顯示及光控制元件之應用。

關鍵詞：液晶、光電、對比度。

二、計畫緣由與目的

在 1968 年，美國 RCA 公司開始利用外加

電場以注入電荷引起液晶分子繞動產生的動態散射(DS)效應，做成動態散射液晶顯示器。但是此種利用電流驅動的液晶顯示器，因消耗電能過大，很快的就被電場效應的液晶顯示器所取代。而電場效應之液晶顯示器的原理則是利用液晶分子長軸與外加電場平行或垂直的特性，來達到亮暗的顯示效果。

目前市面上的液晶顯示器以扭轉式向列型液晶顯示器(TN-LCD)與超扭轉式向列型液晶顯示器(STN-LCD)為主，其顯示原理乃利用電場控制液晶的排列來調配光的偏極狀態。由於必須加裝偏光板，使光的使用效率降低許多，且於製作時必須做表面配向，使大面積的顯示器不易製備，加上嚴密封裝條件的限制，因而又亮度灰暗、尺寸小、視角小及產品良率偏低的瓶頸，有待突破。

一種利用高分子成膜技術，使液晶成微滴均勻分散在高分子基材的電光性複合膜，亦稱高分子分散液晶膜(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)的開發，能有效克服上述缺點，增加了這類顯示元件在市場上的競爭力^[1~4]。高分子分散液晶膜能藉外加電場使薄膜由光散射狀態快速轉換至透明狀態，而具有光閥的功能，其具有的優點為：光使用效率高、可大型化、製作簡易、反應速度快等。因此本研究結合光起始聚合及加熱聚合產生相分離製備 PDLC 的優點，選擇具優異性能的環氧樹脂/亞克力樹脂互穿型網狀結構材料，作為形成 PDLC 的高分子基材，利用紫外光/熱逐步硬化的成膜方式，探討不同比例的高分子與液晶組成，對 PDLC 的電光行為所產生的影響，以期對此光電材料有更具體的了解，而能將其實用化，製成各種顯示螢幕及光控制置。

本研究以熱可硬化的環氧樹脂和紫外光可硬化的亞克力樹脂混合成雙官能性的樹脂系統，加入光起始劑(HCPK)、熱交聯劑(An1769)及液晶 E63 混合形成一均相溶液，先利用紫外光引發亞克力樹脂的交聯反應，產生能夠支撐半膠化薄膜所需的結構形態，此時液晶與環氧樹脂則包覆於亞克力樹脂的交聯網目之中，而隨環氧樹脂硬化過程

中，液晶逐漸凝聚成微滴自樹脂中相分離出來，形成固態液晶薄膜，此膜當施加電場時，能從光散射狀態轉換至透明狀態，產生明暗對比，具光學應答的性質。

三、實驗

(一)、試藥及原料

Part A：熱硬化樹脂

熱硬化環氧樹脂(DER736)為美國 Dow Chemical 公司產品，是 Polypropylene diepoxide 型環氧樹脂；環氧樹脂(Epon828)為美國 Shell Chemical 公司產品；熱硬化劑 An1769 為 Anchor Chemical 公司產品；促進劑 (3-phenyl-1,1-dimethylurea, PMU, Omicure-94) 為 Omicure Chemical 公司產品。

Part B：光硬化樹脂

亞克力樹脂(Eb270)為 Double Bond 公司產品；光反應性稀釋劑(1,6-Hexanediol Diacrylate, HDDA, Photomer-4017)為 Henkel 公司產品；自由基起始劑(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, HCPK, Irgacure 184)為 Ciba-Geigy 公司產品。

Part C：液晶及其它材料

液晶(E63)為 Merck Industrial Chemical 公司產品；導電玻璃(Indium-Tin-Oxide)為 Merck Balzers 公司產品。

(二)、樹脂系統的配法

本研究採用熱可硬化的環氧樹脂與光硬化的亞克力樹脂混合成雙官能性的樹脂系統。其中亞克力樹脂與環氧樹脂的配方系統如下：

光硬化樹脂配方系統：

亞克力樹脂(Eb270)與稀釋劑(HDDA)以重量比 7:3 混合，再加入 3phr 的光起始劑(HCPK)。加入 HDDA 的目的在稀釋亞克力樹脂，降低黏度方便加工並使光硬化後的半膠化膜具有適當的柔軟度，同時仍然保有足夠的亞克力交聯網目可支撐薄膜。

熱硬化樹脂配方系統：

(1)環氧樹脂以 DER736:Epon828 為 60:

40 之重量比例混合，再依當量比 1:1 加入 An1769 硬化劑及 4phr 之 PMU 促進劑。(2)環氧樹脂以 DER736:Epon828 為 70:30 之重量比例混合，再依當量比 1:1 加入 An1769 硬化劑及 4phr 之 PMU 促進劑。(3)環氧樹脂以 DER736:Epon828 為 80:20 之重量比例混合，再依當量比 1:1 加入 An1769 硬化劑及 4phr 之 PMU 促進劑。

將調配好的熱硬化樹脂系統與光硬化樹脂系統以 80/20、70/30、60/40 (熱硬化樹脂/光硬化樹脂)重量比例混合，作為 PDLC 膜中高分子基材。

(三)、基材與液晶之間折射率測量

利用 Abbe 折射儀測量物料及高分子基材之折射率。

(四)、高分子分散液晶膜之製作

將配好的樹脂系統與液晶依 1:1 重量比加熱混合，形成一均勻相溶液，將控制厚度的間距膜(25 μm)置於 ITO 導電玻璃上，取適量的混合物置於間距膜中，並覆蓋上另一片 ITO 導電玻璃，以長尾夾夾緊，置於紫外光燈源器下照光 10 秒後取出，隨即取置於烘箱中行熱硬化反應，熱硬化反應的條件為 130°C 加熱 50 分鐘。

(五)、高分子分散液晶膜的電光性質測試

(1)、穿透率與電壓之測量

使用穿透式測量之光學裝置(UV/Vis 分光光度計)，入射光訂為 546nm，並使其入射方向垂直於 PDLC 薄膜，而外加電壓以三用電表和可變電壓器來控制，每 2V 調一次至飽和電壓為止，穿透率可由儀器直接讀出，記錄在不同電壓下的穿透率。

(2)、驅動電壓及飽和電壓之測量

測得不同電壓的穿透率後，可利用圖 1 的方法求得驅動電壓(Threshold Voltage)及飽和電壓。另外，對比度(Contrast Ratio)定義如下：

$$\text{Contrast Ratio} = \frac{T_{\max}}{T_{\text{off}}}$$

T_{max} ：施加外電壓的最大穿透率

T_{off} ：未施加外電壓的穿透率

四、結果與討論

本研究是以聚合引發相分離的方式製備 PDLC 膜，其製備過程是將液晶與樹脂基材單體混合成均勻溶液，經光聚合反應及熱硬化處理。隨著樹脂基材硬化反應的進行，液晶逐漸析出而以微滴型態均勻分散在分子基材中，形成固態液晶膜。本研究特別針對環氧樹脂的配方不同，探討折射率與 PDLC 膜的電光性質之影響。

(一)、基材與液晶折射率的搭配

根據 PDLC 膜的光電特性，基材與液晶的折射率(n_{\perp})若能相等或接近，在外加電場時，微滴中液晶分子順應電場排列，而使 PDLC 膜形成光均勻介質，光線即容易通過而無散射發生，可得最大穿透率。為了使 PDLC 膜有較好的光電性質，所以基材的選擇需考慮其折射率與液晶是否搭配，表 1 是使用 Abbe 折射儀的量測結果；由表 1 可知環氧樹脂(DER736)及熱硬化劑(An1769)和亞克力樹脂(Eb270)與稀釋劑(HDDA)的折射率均較液晶 E63 的折射率(n_{\perp})低。而環氧樹脂(Epon828)比液晶 E63 折射率高。因此在不改變光硬化樹脂配方及環氧樹脂與硬化劑為 1:1 當量前題下，考慮在 DER736 樹脂中，摻混 Epon828 樹脂來改善基材折射率，使整個高分子基材折射率能跟液晶 E63 折射率(n_{\perp})相等或接近。今在熱硬化樹脂部份添加 Epon828 樹脂如表 2 所示，由表中明顯發現基材折射率隨著 Epon828 樹脂含量增加而提高。本研究採用三種環氧樹脂配方分別與光硬化樹脂依 80/20~60/40 之組成比例做為聚合基材。表 3 為本研究所採用之樹脂系統及其折射率。

(二)、高分子分散液晶膜之光電性質

液晶顯示器的主要訴求為低驅動電壓 (V_{th})、高對比度(C.R.)、小的遲滯效應(Hysteresis)及快速的響應時間(Response Time)，上述的光電性質的好壞決定著 PDLC 膜是否可被應用。而其中驅動電壓

(V_{th})、飽和電壓(V_{sat})及穿透率(T_{off} 、 T_{on})完全受高分子基材的折射率影響。圖 2 為熱硬化樹脂(DER736:Epon828 以 60/40)系統摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合，之 PDLC 膜電壓對穿透率的情形；圖 3、4 為折射率與光電性質曲線圖。圖 5 為熱硬化樹脂(DER736:Epon828 以 70/30)系統摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合，之 PDLC 膜電壓對穿透率的情形；圖 6、7 為折射率與光電性質曲線圖。圖 8 為熱硬化樹脂(DER736:Epon828 以 80/20)系統摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合，之 PDLC 膜電壓對穿透率的情形；圖 9、10 為折射率與光電性質關係曲線圖。

(1) 折射率對電光性質的影響

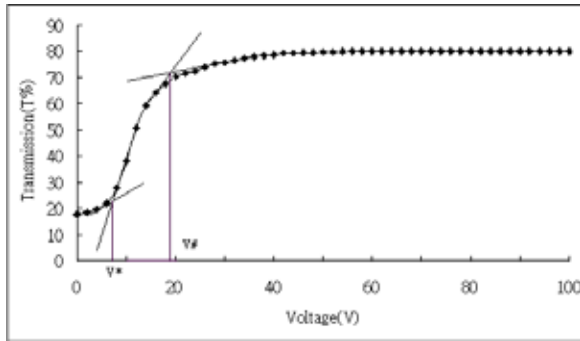
由圖 3、4、6、7、9、10 我們發現基材配方與液晶折射率(n_{\perp})若相等或接近，當 PDLC 膜施以電壓時，光線即容易通過而無散射發生，具有最佳的電光效應。反之，當基材配方與液晶折射率不符合時則沒有最佳的電光效應。

(2) 高分子基材配方對電光性質的影響

由 2、5、8 圖發現當環氧樹脂配方隨著 DER736 含量增加，其驅動電壓 (V_{th}) 與飽和電壓 (V_{sat}) 均有下降的趨勢，推究其原因可能是環氧樹脂(DER736)分子結構較柔軟的直線型脂肪族類，相較於芳香族類的環氧樹脂 (Epon828)，則具有較低驅動電壓 (V_{th})。

五、參考文獻

- 1、P. Nolan, M. Tillin, and D. Coates, Liquid Crystals, Vol 14, No. 2, p339, 1993.
- 2、G. P. Montgomery and J. L. West, J. Appl. Phys., Vol. 69, NO. 3, p1605, 1991.
- 3、J. D. Margerum, A. M. Lackner, and E. Ramos, K. C. Lim, Liquid Crystals, Vol. 5, NO. 5, p1477, 1989.
- 4、Y. M. Wang, D. D. Snyder, and G. J. Nelson, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 149, p163.



V*:驅動電壓

V#:飽和電壓

圖 1、驅動電壓與飽和電壓之量測

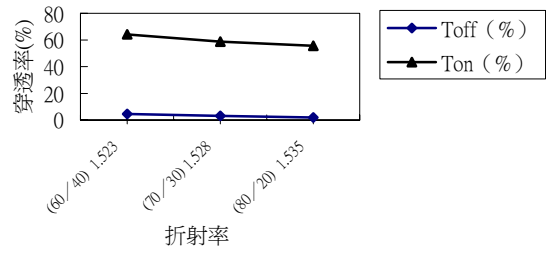


圖 4、熱硬化樹脂系統(DER736 : Epon828 = 60/40) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之折射率與穿透率曲線圖

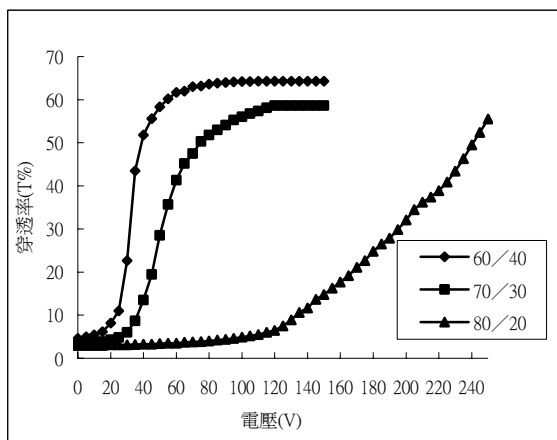


圖 2、熱硬化樹脂系統(DER736:Epon828 = 60/40) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合mm之PDLC膜 V-T 曲線圖。(硬化條件: 130°C、50 分鐘, 環氧樹脂/硬化劑 當量比 1 : 1, 液晶含量 50%)。

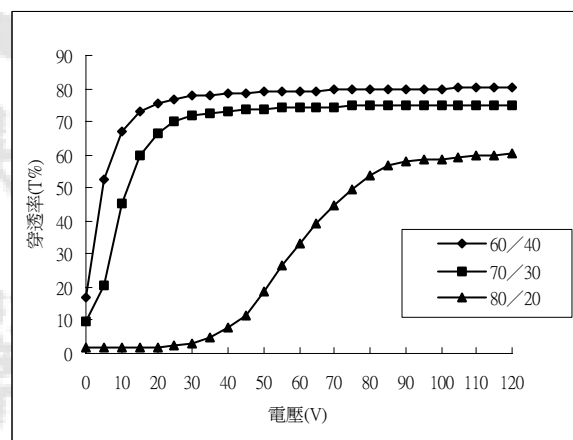


圖 5、熱硬化樹脂系統(DER736:Epon828 = 70/30) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之PDLC膜 V-T 曲線圖(硬化條件: 130°C、50 分鐘, 環氧樹脂/硬化劑 當量比 1 : 1, 液晶含量 50%)。

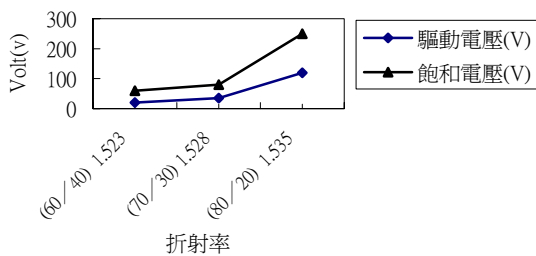


圖 3、熱硬化樹脂系統(DER736 : Epon828 = 60/40) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之折射率與電壓曲線圖

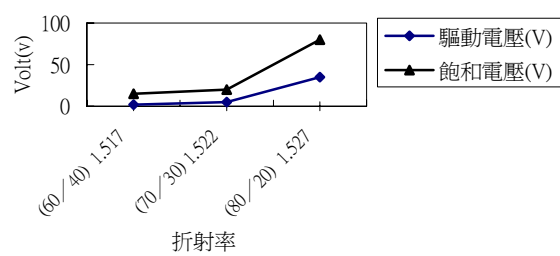


圖 6、熱硬化樹脂系統(DER736 : Epon828 = 70/30) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之折射率與電壓曲線圖

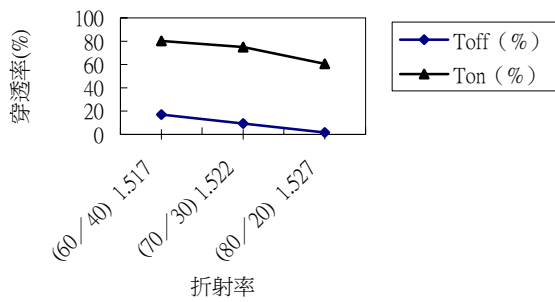


圖 7、熱硬化樹脂系統(DER736:Epon828 = 70/30) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之折射率與穿透率曲線圖

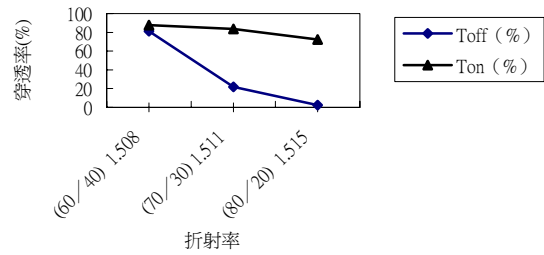


圖 10、熱硬化樹脂系統(DER736:Epon828 = 80/20) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之折射率與穿透率曲線圖

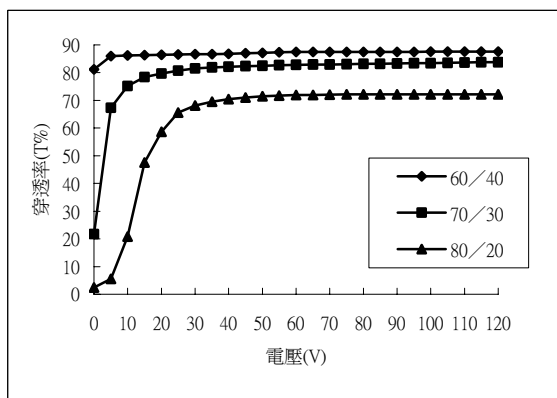


圖 8、熱硬化樹脂系統(DER736:Epon828 = 80/20) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之 PDLC 膜 V-T 曲線圖(硬化條件:130 °C、50 分鐘,環氧樹脂/硬化劑 當量比 1:1,液晶含量 50%)。

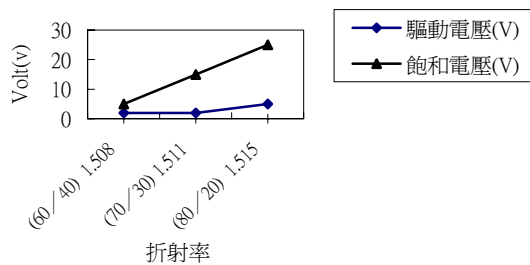


圖 9、熱硬化樹脂系統(DER736:Epon828 = 80/20) 摻混光硬化樹脂配方以不同重量比混合之折射率與電壓曲線圖

表 1、單一藥品的折射率

Refractive index data at 30°C	
Material	Refractive index (n)
Epon828	1.576
DER736	1.470
An1769	1.501
Eb270	1.482
HDDA	1.463
E63	$n(\perp) = 1.517$
	$n(\parallel) = 1.774$

表 2、樹脂配方折射率

熱硬化樹脂配方： DER736/Epon828 重量比	折射率 (n)
80/20	1.498
70/30	1.506
60/40	1.516

光硬化樹脂配方： (Eb270+HDDA) 重量比	折射率 (n)
70/30	1.479

表 3、樹脂系統配方折射率

A:

熱硬化樹脂/光硬化 樹脂	硬化前 (n)	硬化後 (n)
80/20	1.501	1.515
70/30	1.499	1.511
60/40	1.496	1.508

熱硬化樹脂配方: DER736/Epon828 重量比 80/20

B :

熱硬化樹脂/光硬化樹脂	硬化前 (n)	硬化後 (n)
80/20	1.513	1.527
70/30	1.507	1.522
60/40	1.501	1.517

熱硬化樹脂配方：DER736/Epon828 重量比
70/30

C :

熱硬化樹脂/光硬化樹脂	硬化前 (n)	硬化後 (n)
80/20	1.518	1.535
70/30	1.512	1.528
60/40	1.506	1.523

熱硬化樹脂配方：DER736/Epon828 重量比
60/40

