

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

環氧樹脂相/亞克力樹脂系高分子分散液晶膜的相分離及電光性質

計劃編號:CNAC-89-01

執行期限:88年8月1日至89年4月30日

計劃類:個別型

主持人:蕭明達 嘉南藥理科技大學醫藥化學系

摘要

含紫外光硬化之亞克力樹脂及熱硬化之環氧樹脂而成的雙官能性樹脂與液晶均勻混合形成均相溶液，先以（UV）照射引發亞克力樹脂聚合形成半膠化膜，環氧樹脂與液晶被包含在亞克力網目中。這半膠化膜具雙面膠黏著性質，並可依所需大小裁剪，接著在雙面貼上ITO導電玻璃，加熱使環氧樹脂硬化，此時液晶將會被相分離出來，環氧樹脂黏住了兩片玻璃形成了高分子分散液晶薄膜。在本研究，除了製造高分子分散液晶薄膜外，亦探討在亞克力樹脂及液晶存在下，環氧樹脂熱硬化動力現象及相分離機構。

關鍵字：液晶，環氧樹脂，亞克力聚合體，動力學。

一、序論

液晶自 1888 年被發現到今天已經有兩百多年的歷史，因其同時具有液體的流動性與固態晶體的光學異向性而被稱為”液晶”^[1]。然而液晶分子受電場、磁場、溫度等作用時會改變其排列狀態，且光學性質也隨之改變。因此產生液晶獨特的光學效應^[2]，而液晶的光學效應也被應用在低能量驅動的顯示器上，早期有美國 RCA 公司於 1968 年開發的動態散射型液晶顯示器，陸續地，許多顯示機構也被提出^[3]。目前應用最多的為扭轉向列型(TN)及超扭轉向列型(STN)液晶顯示器，但是它們在構裝上必須加裝兩片正交的偏光板，導電玻璃上須塗上配向膜，常會造成製作的困難及產品的缺陷，如亮度太低、尺寸受限、封裝不易、穩定性差、回應時間太長等。1986 年 Doane^[4]利用聚合引發相分離法製作成具電場效應的高分子分散液晶(PDLC)顯示元件，此 PDLC 膜的操作原理是利用外加電場改變膜中液晶分子的排列，使液晶與高分子基材的折射率吻合，形成光學等向性介質而達到顯示效果^[5,6]。此外加電場使原本的光散射狀的膜快速轉成透明狀態，而具有明暗對比的顯示功能。因此不需要偏光板，視角大，光透過率高，不需表面配向，容易大型化，抗震抗壓，回應速度快，變為其代表的優點^[7,8]，也是本研究開始的動機。本實驗 PDLC 膜的組成物是由二系樹脂和液晶三者構成，而在 PDLC 膜的製作上必須先以 UV 光照射使組成物中的光硬化型亞克力樹脂架成交連網目，而製成同時包含液晶及環氧樹脂的半膠化膜，再將半膠化膜夾於兩片導電玻璃中行環氧樹脂的熱硬化後而成；因此理論上亞克力交連網目與液晶的存在勢必影響環氧樹脂的熱硬化反應，而近年來有學者採用 DSC(熱分析儀)來進行有關環氧樹脂的熱硬化反應動力推論^[9,10]。因此我們也引用從 DSC 收集來的數據來計算出它們個別的活化能(Ea)，觀察其中反應活化能的變化，進而將亞克力交連網目及液晶對環氧樹脂熱硬化的影響，作一個量化的評估。以下敘述求出 Ea 的方法，通常反應動力式可表示為：

$$d\alpha / dt = k \cdot f(\alpha)$$

其中 α 是轉化率， $f(\alpha)$ 是轉化率函數， k 為反應速率常數；1988 年阿瑞尼士(S. Arrhenius)提出反應速率常數(k) 與絕對溫度(T)、活化能(Ea) 和 氣體常數(R) 的關係式，稱為阿瑞尼士方程式： $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$ 再將上式代入 n 級反應方程式： $d\alpha / dt = k(1-\alpha)^n$ 之後兩邊同取對數移項得到 $\ln(d\alpha / dt) - n \ln(1-\alpha) = \ln A - Ea / RT$ ，再以線性方程式($y = b + ax$)的概念以作圖法求出活化能[Y 軸為 $\ln(d\alpha / dt) - n \ln(1-\alpha)$ ，X 軸為 $1/T$]，把其斜率乘上氣體常數(R)即可得到 Ea]，最後並將結果配合從偏光顯微鏡的觀察，來印證液晶在樹脂基材中的相分離機制。

二、 實驗內容

3-1 試藥及原料

光硬化樹脂(Diglycidyl Ether Bisphenol A Diacrylate,DGEBA)及光反應性稀釋劑(1,6 Hexandediol Diacrylate,HDDA)為美國 Henkel 公司產品；自由基起始劑(1-Hydroxy-Cyclohexyl Phenyl Ketone,HCPK)為 Ciba- Geigy 公司產品；熱硬化環氧樹脂(DER736)為美國 Dow Chemical 公司產品；熱硬化劑 Ancamine 2143 為 Anchor Chemical 公司產品；促進劑 (Omicure 94)為 Omicure Chemical 公司產品；液晶(E63)為 Merck Durtuij Chemical 公司產品；導電玻璃(Indium-Tin-Oxid)為 Merck Balzers 公司產品。

3-2 基材調製

- (1) 取熱硬化型環氧樹脂 DER736 與硬化劑 Ancamine2143 以不同當量比例 1:1 、 1:0.8 、 1:0.6 混合後分別加入 4phr 的促進劑 PMU 。
- (2) 取光硬化型亞克力樹脂 DGEBA 與稀釋劑 HDDA 以 7:3 的重量比混合，再加入 3phr 的光起始劑 HCPK 。
- (3) 取上述(1)(2)步驟完成之混合物以 7:3 之重量比例混合加入適量 E63 液晶，以三滾筒混練機，均勻的混合各質材。

3-3 高分子分散液晶膜的製作

將樹脂配方與 E63 混合均勻，於透明平板玻璃上，覆著一層離形膜之後，鋪上中空的間距層，其厚度為 $30\ \mu\text{m}$ ，將均勻混合組成物塗佈在間距層中空處，再蓋上一層離形膜並以玻璃先夾緊。之後將兩玻璃片夾緊的薄膜液置於紫外光燈源下照射 10 秒後取出，隨即移去玻璃片、離形膜及間距膜，此即為由亞克力樹脂交聯網目支撐的半膠化膜。將半膠化膜作 DSC 升溫及恒溫掃描，以決定熱硬化溫度與時間，依選定之熱硬化條件進行熱硬化反應，製作完成 PDLC 膜。

3-4 热分析與硬化動力推論數據的取得

第一組樣品取基材調製(1)；第二組取基材調製(1)加(2)以 7:3 之重量比 例混合之混合物行紫外光硬化後的半膠化膜；第三組取基材調製(3)混合物行紫外光硬化後的半膠化膜，三組樣品皆以每分鐘上升 10°C 作 DSC 動態升溫掃描，再來把三組的放熱峰作積分，得到反應轉化率對溫度關係圖，然後把從 DSC 掃瞄所收集到的數據依作圖法求出反應活化能。

三、結果與討論

熱分析與硬化動力推論

環氧樹脂硬化反應活性，首先由 DSC 測試加以追蹤，因為硬化反應本身為一放熱反應，在升溫過程中，DSC 同時記錄反應的放熱情形，並經由反應熱的釋出程度推論反應的進行程度。實驗 3-4 的三組樣品首先皆以每分鐘上升 10°C 的升溫速率，作動態 DSC 升溫掃瞄，而硬化反應的反應活性可由 DSC 热分析圖中的起始放熱點(亦即硬化反應的開始之點)來判斷^[11-12]，圖 1 為三組樣品的 DSC 热分析之疊圖，可以由此比較出組成物中亞克力交連網目及液晶的存在對環氧樹脂的熱硬化所造成的影響，組成物在隨亞克力交連網目及液晶的加入而相對使環氧樹脂在組成物中所佔的含量漸減，因此三組樣品在圖 1 DSC 升溫掃圖中的反應放熱峰漸漸向右移，且全部的放熱量(放熱峰面積)逐漸減少；環氧樹脂與硬化劑(An2143)為一種氨基硬化劑間之硬化反應，是經由環氧化基與氨基的反應進行，其反應機構可略表示為氨基氮原子攻擊環氧化基上的碳原子，促使開環反應發生，整個反應可視為一 Sn 反應^[13]。

將三組樣品進行熱硬化反應，圖 2 為三組樣品個別的反應轉化率對溫度的關係疊圖，可以由此比較出各組樣品反應的反應活性大小，依硬化反應中起始放熱溫度越低者，表示硬化反應發生的溫度較低，即可看出隨亞克力交連網目及液晶的加入，反應起始溫度逐漸提高；然後把從 DSC 掃瞄所收集到的數據依圖 3 作圖法的結果，將其斜率乘上氣體常數求出反應活化能，結果數據整理成表 I，再從表 I 的結果看出第一組的活化能(Ea)最小，第二組的 Ea 比第一組大，原因是亞克力交連網目限制了環氧樹脂反應的碰撞機會所以使它的活化能提高，但第三組的 Ea 却比第二個不含液晶的還小，這是因為被包在亞克力交連網目中的環氧樹脂和液晶，隨熱硬化的進行環氧樹脂聚合度漸增，液晶在基材中逐漸分相形成微胞，而在微胞形成同時尚未反應的環氧樹脂會聚集在微胞表面，而使環氧樹脂反應的面積增加進而有催化其反應的效果，因此它的 Ea 比第二個還小。

液晶相分離機制

本研究採聚合引發相分離法，以環氧樹脂硬化製程來說，理論上在低溫度時，所需的硬化時間較長，形成的微滴較大，而在恒溫下的液晶微滴小，會隨著反應時間及聚合度的增加而逐漸變小，所以依照圖 1 的 DSC 掃圖結果，來決定第三組樣品(調製基材(3)之半膠化膜)的加溫條件。但因由圖 4 得知液晶在高溫時會有熱重損失，所以選擇重量損失最小的溫度 120°C 作為 DSC 恒溫掃瞄的加溫條件。從圖 5 結果來看，反應所需的時間約在 60min 左右，且在反應剛開始時的轉化率有較明顯的改變，依圖 5 所決定的時間條件來製作不同反應時間的 PDLC 膜，再配合偏光顯微鏡來觀察不同反應時間 PDLC 膜的液晶微滴大小，以印證液晶在基材中的相分離機制，圖 6,7,8,9 為其結果。圖 6,7,8,9 的結果可與圖 5 相呼應，並從不同的倍率的顯微照片中看出液晶微滴大小及分佈情形；從以上觀察可

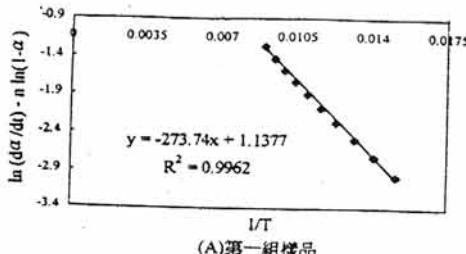
得知微滴尺寸隨反應時間及轉化率的增加而逐漸變小，微滴尺寸的分佈隨反應溫度及轉化率(聚合度)的增加而愈來愈均勻，與之前實驗中的理論推斷相符。

四、 參考文獻

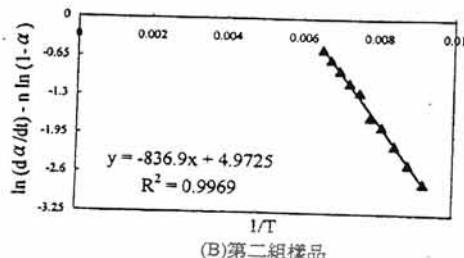
- [1] 本正一、角田市良著，劉瑞祥譯，液晶之基礎與應用，國立編譯館(1996)。
- [2] B.Bahadur, Liquid Crystal Application and Uses, Vol.1 world Scientific Co.(1980).
- [3] 陳連春，彩色液晶顯示器—原理與技術，建興出版社，1995 年。
- [4] J. W. Doane, N. A. Bag, B-g. Wu and S. Zumer, Appl. Phys. Lett 48, p.269(1986).
- [5] P. S. Drazaic, J. Appl. Phys. Vol.60, No.6, p2142,1986.
- [6] D. K. Yang, L. C. Chien and J. W. Doane, IEEE, p4952,1991.
- [7] G. Chidichimo, G. Arabia, J. W. Doane, and A. golemme, Liquid Crystals, Vol.5, Iss 5, p1443,(1989)。
- [8] E. Shimada and T.uchida, Jap J. Appl. Phys., Vol.131, p352, (1992).
- [9] T. H. HSIEH and A. C. SU, Journal of Applied polymer Science Vol.41, 1271~1280(1990).
- [10] SEUNG HAN, WHAN GUN KIM, HO GYU YOON, TAK JIN MOON, Journal of Applied polymer Science Vol.68,1125~1137(1998).
- [11] J. A. Makroyannidis and D. A. Kourtides, J. Appl. Polym. Sci., 29, 197(1984)
- [12] W. C. Chin, M. D. Shau and W. C. Tsai, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 33, 373(1995)
- [13] H. Lee and K. Noville, “Handbook of Epoxy Resins”, McGraw-Hill Inc., New York, 1982.

表 I 特性溫度及活化能數據

	T _i 反應起始溫度	T _p 最大放熱峰	T _f 結束溫度	E _a (J/g) 活化能
第一組樣品	15.91°C	125.92°C	189.14°C	2276
第二組樣品	68.43°C	148.44°C	196.19°C	6958
第三組樣品	92.24°C	207.19°C	251.24°C	4898



(A)第一組樣品



(B)第二組樣品

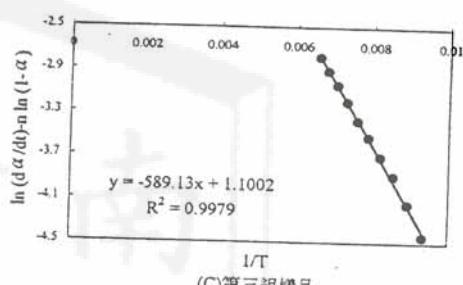


圖 3.三組活化能圖 (依圖 2 數據得出)

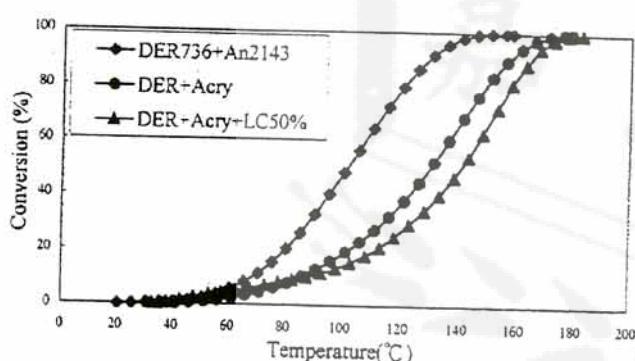


圖 2 反應轉化率對溫度關係圖
(圖1轉成:A:方形.B:三角形.C:圓形)

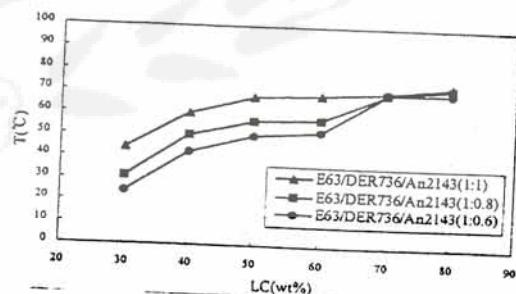


圖 5 Ancamine 2143 · DER736 與 E63 三成份的相溫度圖

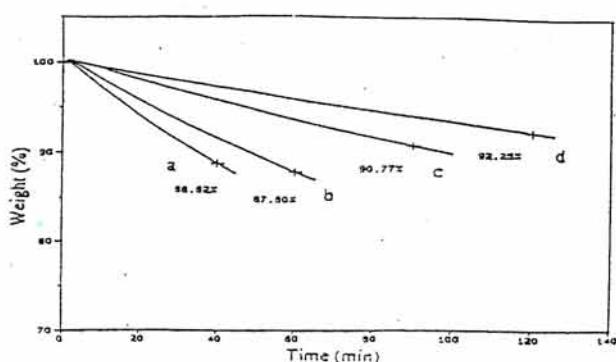


圖 4. 液晶恒溫 TGA(a)150°C(b)140°C(c)134°C(d)120°C

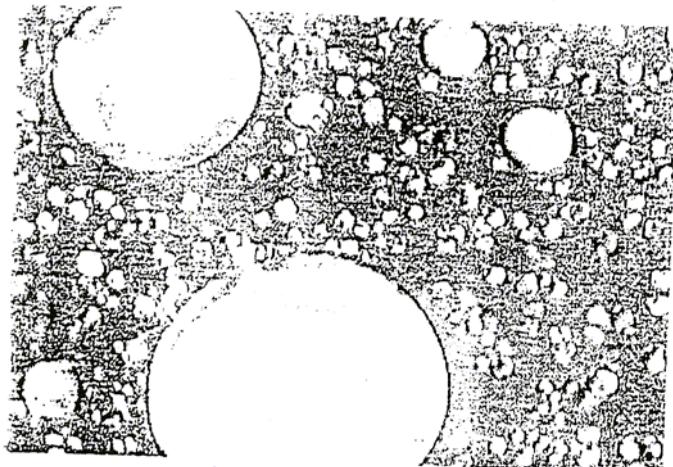


圖 6. 加熱 1 分鐘放大 200 倍照片

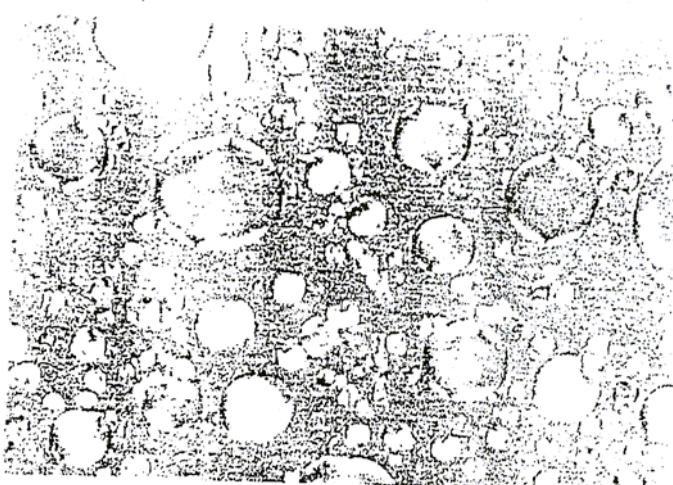


圖 7. 加熱 2 分鐘放大 200 倍照片



圖 8. 加熱 3 分鐘放大 200 倍照片



圖 9. 加熱 1 小時放大 200 倍照片