

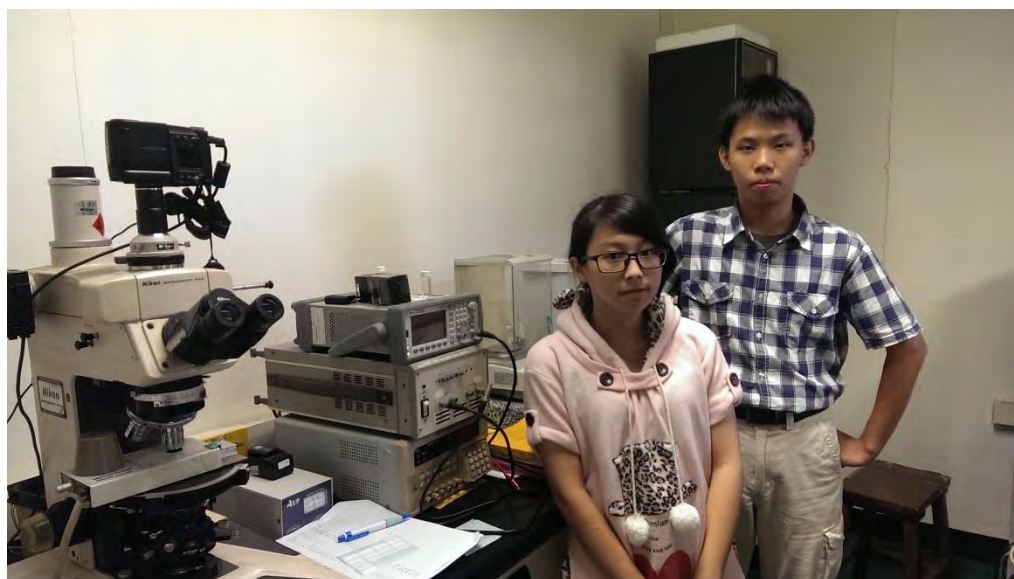
2016 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030026
參展科別 化學
作品名稱 Schiff base 核心超高幀數藍相液晶之合成
與穩定機制研究
得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 臺北市立西松高級中學
臺北市立內湖高級中學
指導教師 黃俊誠、陳瑞珍
作者姓名 劉又萱、楊子緣

關鍵字 藍相液晶、Schiff base、旋光劑

作者簡介



我是劉又萱(左)，目前就讀臺北市立西松高中三年級，從小就對科學研究與音樂充滿興趣。

科展，這個契機不僅僅使我對於自然科學的熱忱更加提升，也訓練了寫作、表達方面的能力，在查詢文獻、資料時，常不經意的發掘許多有趣而新奇的知識，各式各樣的奧妙總令我大開眼界、嘖嘖稱奇，「好奇心」就像個無底黑洞一般，引導著我步入更深層的知識殿堂。

此次比賽對我來說是一個難能可貴的經驗，更要感謝師長們及家人的支持，在當我遇到困難時，能夠適時的給我鼓勵，提供我解決的方法。

大家好，我是楊子緣(右)，現在是內湖高中一年級。國中時參加了自然科學研究社，因此從國一就開始參加科展，並且慢慢對於科學研究以及電腦產生興趣。

做科展跟在學校教的內容完全不一樣，學校教的大部分在課本上，或是詢問老師就可以馬上得到答案；但是做科展想要知道答案就必須自己去找，並且詢問很多教授才有可能知道答案。

也就因為科展很特別才能讓我學習到跟一般人不同的經驗。

摘要

藍相液晶有別於市售顯示器面板的向列型液晶，擁有**自組裝 3D 奈米級晶格**，可達成高幀數(高畫面更新)優勢，而目前仍存在高驅動電壓和溫度不穩定等問題。

本實驗設計並合成有利於藍相液晶生成的分子，摻混適當旋光劑後，探討主體液晶中 **Schiff base** 及**尾端不對稱中心**對藍相液晶穩定之影響，以增廣藍相液晶溫寬為目標。

結果發現：

- 一、摻混 **ISO(6OBA)₂** 旋光劑最多可使藍相生成溫寬由 0.7°C 增寬至 14.8°C。
- 二、摻混 **S811**、**R811** 旋光劑至尾端消旋液晶效果較佳，誘導藍相至溫寬 35.5°C。
- 三、Schiff base 具有羰基形成水楊醛亞胺結構，產生較大偶極而穩定藍相液晶。
- 四、分子尾端若具旋光性，摻混 **S811** 後消旋而無法生成藍相；摻混 **R811** 與主體分子旋性相同而能拓寬藍相溫寬至 26.3°C。

針對商業化需求，本實驗**已解決藍相液晶普遍溫寬不足**的狀況，合成出的小分子結構**驅動電壓較低**，並且能整合出穩定藍相溫度所需的最佳條件。

Abstract

LCD displays are indispensable in our life. A **blue phase liquid crystal** display (BPLCD) is now a prominent candidate for use in a new generation of displays. Compared with the commercially available nematic liquid crystal, BPLC consists of **three dimensional nanostructures** that demonstrate **faster response times** in electro-optical switching. However, critical problems such as high operating voltage and temperature range have remained.

In this study, we designed and synthesized four Schiff base molecules with tolane moiety that are favorable for the formation of blue phase. After blending appropriate chiral dopants, we studied the effect of **hydroxyl group** and **lateral asymmetric center** upon stabilization of blue phase. The results show that blending **ISO(6OBA)₂** chiral dopant into chiral Schiff base compounds widen the blue phase temperature range from 0.7 °C to 14.8 °C. When blending **R811** chiral dopant into them broaden the blue phase temperature range up to 26.3 °C. However, blue phase is suppressed when **S811** is doped into chiral Schiff base. Interestingly, blending **S811** or **R811** chiral dopant into the racemic compounds induced a broader temperature range of 35.5 °C for blue phase. In addition, we found that Schiff base mesogen possesses a hydroxyl group that increases the molecular dipole moment and **stabilizes blue phase formation**.

For the commercialized demand, we have overcome the narrow temperature range of blue phase. Furthermore, these small rod-like molecules have the advantage of **lower operating voltage** in the application of LCD displays.

壹、前言

一、研究動機

液晶是介於固態與液態間存在一種流動晶體，至今可應用在各類型顯示器面板、電子紙或是生化感測器上，與我們的生活形影不離。



圖一：液晶在生活上的應用—顯示器

(來源出處：<https://lcp.elis.ugent.be/tutorials/lc/lc3>)

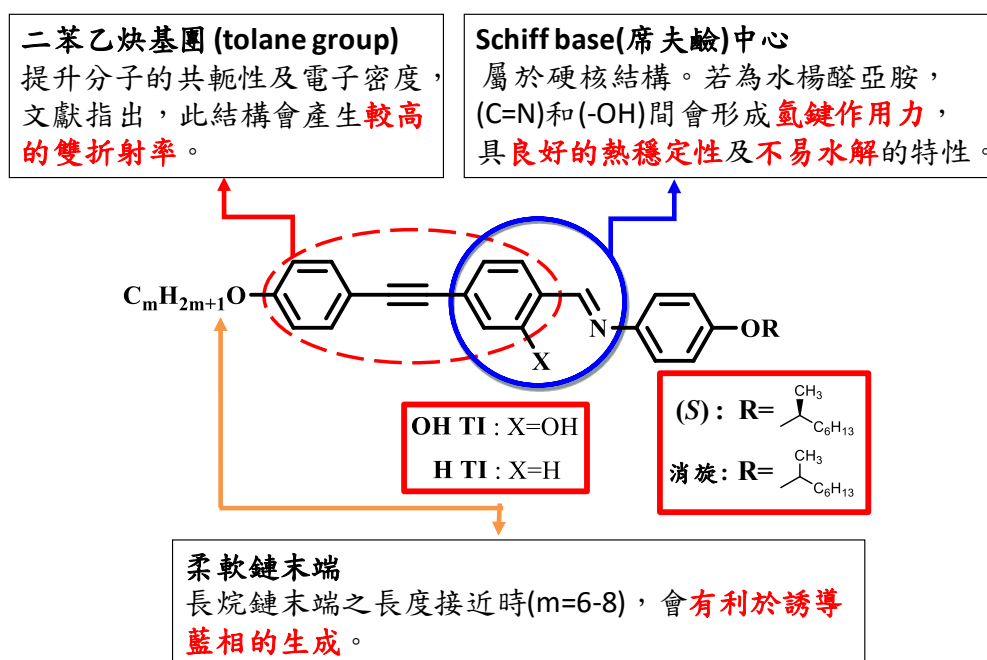
一般在市售電視螢幕中使用的材料為向列型液晶，近似液態的流動性，可使製程簡易、方便電壓調控。而隨著人們的需求發展，發現**藍相液晶**這種材料更具潛力，藍相液晶具有旋光性而形成雙扭轉螺旋 (double twist cylinder; DTC) 結構，每一個螺旋圓柱再因為分子作用力扭轉成三種立方晶格，使它**擁有自組裝的 3D 晶格**，而且保有流體的特性，晶格參數易於變更，可產生不同的光電特性，是絕佳的可調式光子晶體。

表一：向列型與藍相液晶分子排列方式

向列型液晶 (Nematic)	藍相液晶 (Blue Phases)

在應用上，有賴於其特殊的光學性質及奈米級晶格結構，藍相液晶面板曾被發表首度能夠達到 **240 Hz 畫面更新率(幀數)**，並享有**超廣角、快速應答時間、不需配向膜**而降低製程成本等優點。然而藍相液晶面板目前卻未在世面上普遍使用，主要因為仍有高驅動電壓、過熱以及溫寬過窄(傳統約 0.5~2°C)等問題存在。

因此本實驗發想的目標即是找出拓寬、穩定藍相液晶溫度的方法。設計有利於藍相液晶生成的分子：



二、 研究目的

現今藍相液晶材料應用於顯示器待克服之問題有狹窄的溫度範圍、遲滯現象、在外加電場下容易裂化之特性以及有較高的操作電壓與較低穿透度的問題。

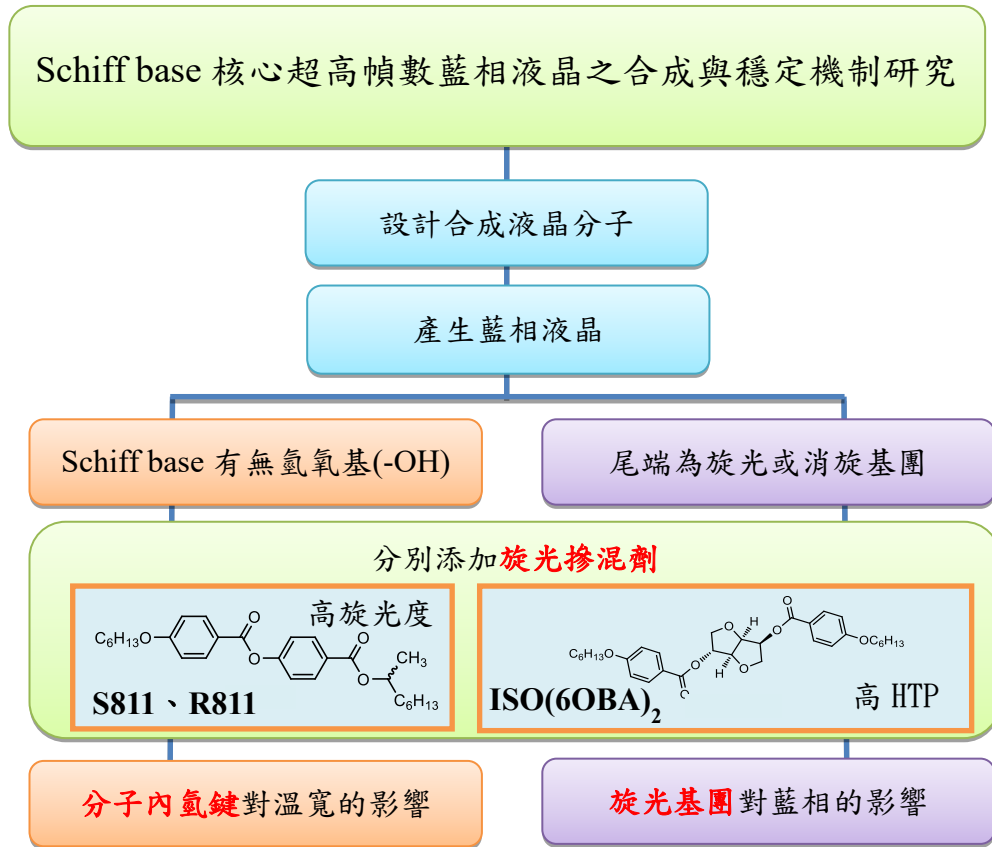
本研究選擇的液晶分子核心為Schiff base，水楊醛亞胺(Salicylaldimine)為其中一種，應用在液晶的合成上，具有良好熱穩定性及不易水解的特性。我們設計並針對此分子做官能基與旋光性質的調整，探討分子內氫鍵、旋光尾鏈與摻混劑對於藍相生成溫寬不足的改善機制，統整製作出有利於產業發展的液晶材料。

表二：本實驗選用之液晶分子主核心

希夫鹼 (Schiff base) 通式	水楊醛亞胺(Salicylaldimine)

貳、研究方法或過程

一、研究流程圖



二、實驗原理

(一)液晶分子

形成液晶相在分子結構上一般須具備下列之特性:

1. 基本的分子結構中，需存在有較堅硬的核心部分與具有另一柔軟之長鏈結構，此部分通常由 alkyl 或 alkoxy group 與核心部分連接。
2. 柔軟基部分與堅硬的核心通常需存在某一適當大小長寬比例，才有利於液晶相形成。
3. 具有分子間之作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等。藉此微弱吸引力，分子間容易以某種較具規則性之排列導致液晶相之產生。

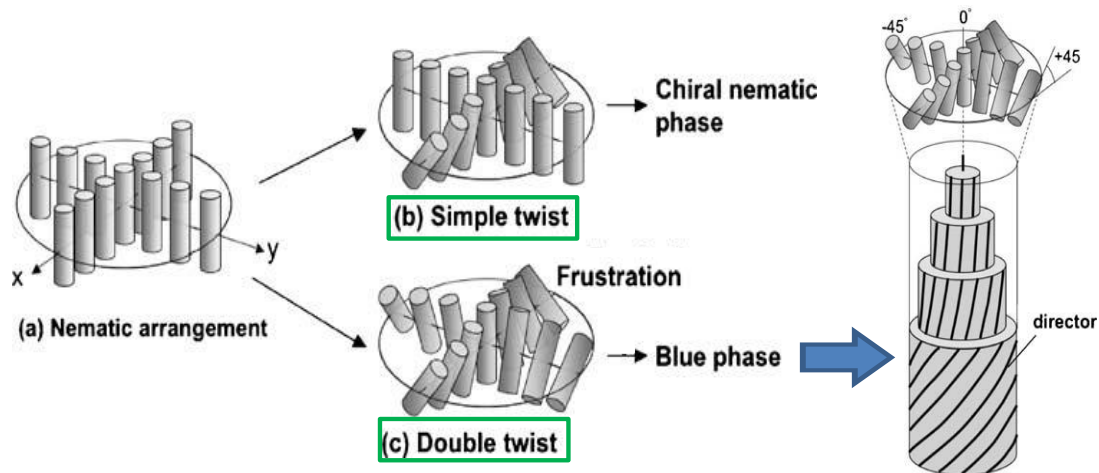


圖二：液晶分子形成結構

(二) 藍相液晶

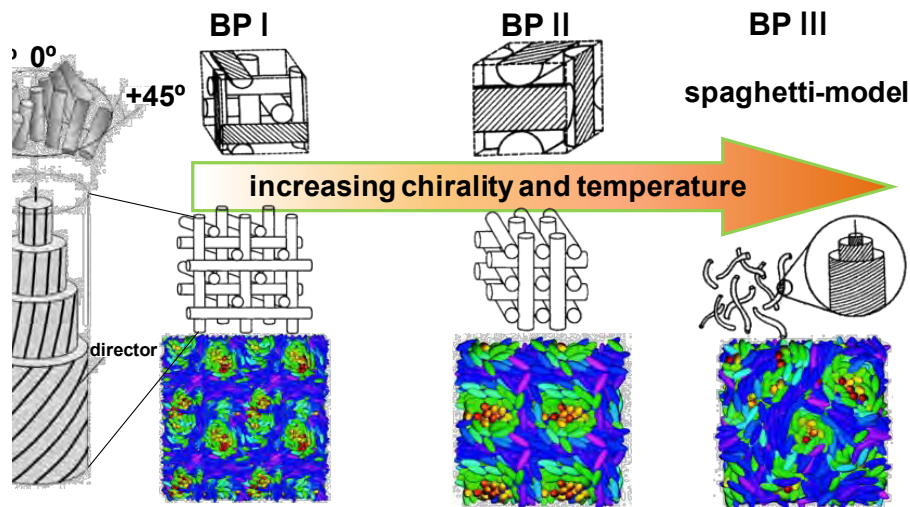
藍相(blue phases, BPs)為兩種旋光性分子間的挫敗相，由不對稱力與分子傾向一致性排列的競爭所造成。相較於其它旋光液晶，藍相最獨特的是具有**流體晶格**特徵(Fluid Lattice)，擁有**自組裝的3D晶格**，而且保有流體的本性，晶格參數易於變更，產生不同的光電特性，是絕佳的可調式光子晶體。

藍相液晶生成的方法，可以由單向扭轉的膽固醇相分子(N^*)堆疊，導入較高濃度的旋光性官能基，使得從中心軸分子垂直排列開始以旋轉之方式向外延伸，一直扭轉螺旋直到最外圍形成 45° ，呈現**雙扭轉螺旋圓柱(double twist cylinder ; DTC)結構**，實驗中若能觀察到藍相，即是介於澄清的液態降溫至膽固醇相之間。



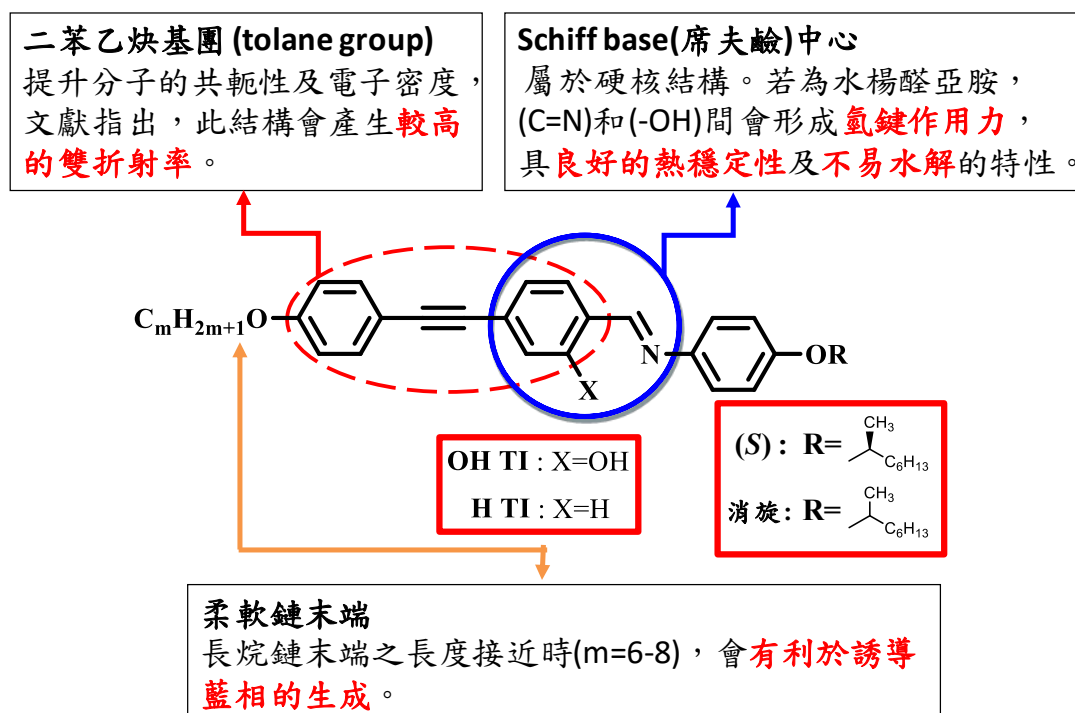
圖三：(a)向列型因不具旋光性，故不具有光學扭轉的特性
(b)膽固醇相具有單光軸扭轉(Simple twist)特性 (c)藍相為雙光軸扭轉(Double twist)特性

每個螺旋圓柱會因分子間作用力不同，組成三種堆疊方式的立方晶格，其中BP I、II 具立方體對稱：BP I 為體心立方結構(Body-Centered Cubic; BCC)、BP II 為簡單立方結構(Simple Cubic; SC)，BP III 則為不規則相(Amorphous)，又稱霧相(Fog Phase)，藍相晶格週期很小，大都在可見光範圍，如下圖所示。



圖四：液晶分子形成結構

(三)液晶主體化合物設計



圖五：本實驗設計分子結構與功能

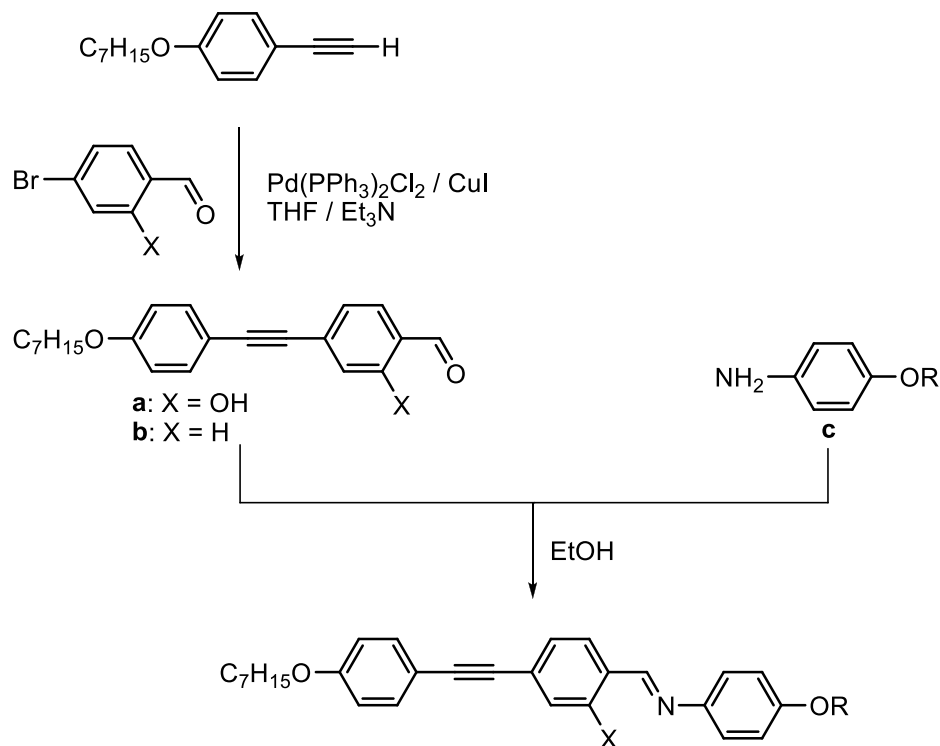
炔基(C≡C)常用來作為分子間的連接基，其中長烷鏈炔基已被用於盤狀液晶材料中。近年來也有不少以炔基做為連接基的棒狀藍相液晶材料被發表。

水楊醛亞胺(Salicylaldimine)，由於它在苯環上比傳統的希夫鹼(Schiff base)多了一個氫氧基(hydroxyl group)，因此與亞胺imine(C=N)的氮原子產生分子內的氫鍵作用力，提升其結構上對於熱與水的穩定性，常被當作配位基應用於液晶(metallomesogen)的合成上。對液晶分子而言，它如同一個硬核連接基，讓在原本硬核苯端旁多了一個類似六圓環的硬核，提高了液晶分子的澄清點溫度與熱穩定性。

另外，若旋光中心更靠近硬核端，也易造成液晶挫敗相之生成。因此，我們設法改變硬核端的位置，使得旋光中心接近硬核端基團，企圖誘導藍相的生成。

三、研究方法

(一) 分子合成與鑑定



Compounds	X	R
(S)-OH TI	OH	
(S)-H TI	H	
OH TI	OH	
H TI	H	

圖六：液晶材料合成流程圖

合成**(S)-OH TI**的方法如下，旋光基團起始物使用ALDRICH Chem. Co. 所購買的(L)-(-)-octan-2-ol (>99%)。中間產物及目標產物使用核磁共振氫原子光譜儀($^1\text{H-NMR}$)來鑑定。過程利用管柱層析法(Silica Column, Merck silica gel 60, 63-200 mesh)來分離目標產物及副產物，以薄層色層分析(TLC)來鑑定。以下溶劑：四氫呋喃(THF)、三乙胺(Et_3N)、乙酸乙酯(EtOAc)、乙醇(EtOH)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)在使用前通過1-2次分子篩除水。實驗設計之其餘三種分子**(S)-H TI**、**OH TI**、**H TI**以不同的起始物由相同流程進行液晶材料合成。

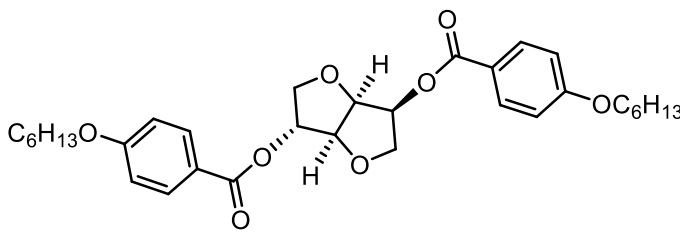
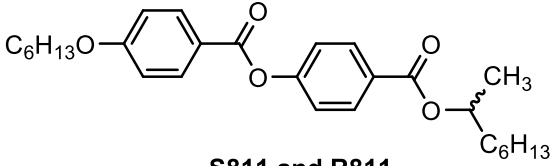
(二)旋光劑的選用與摻混方式

探討在主體液晶分子中，添加不同旋光摻混劑誘導藍相，以及建立旋光摻混劑對於藍相溫寬影響的趨勢。

查詢文獻後整理發現，藍相溫寬最大的條件會發生在摻混高 HTP (Helical Twisting Power)的旋光摻混劑時，因此在這次實驗中，第一個採用市面上廣泛使用於液晶面板製作的旋光摻混劑 **ISO(6OBA)₂**。

除了 **ISO(6OBA)₂** 旋光摻混劑，**S811** 與 **R811** 分子亦經常運用在生成各類液晶相。其中，此種分子會由於不對稱中心的方向相反，形成左旋(S Form)與右旋(R Form)旋光方向不同的差異，不同摻混劑誘導出的性質對液晶而言為一大變因，因此，在研究中會根據各液晶材料性質，進行添加測試。

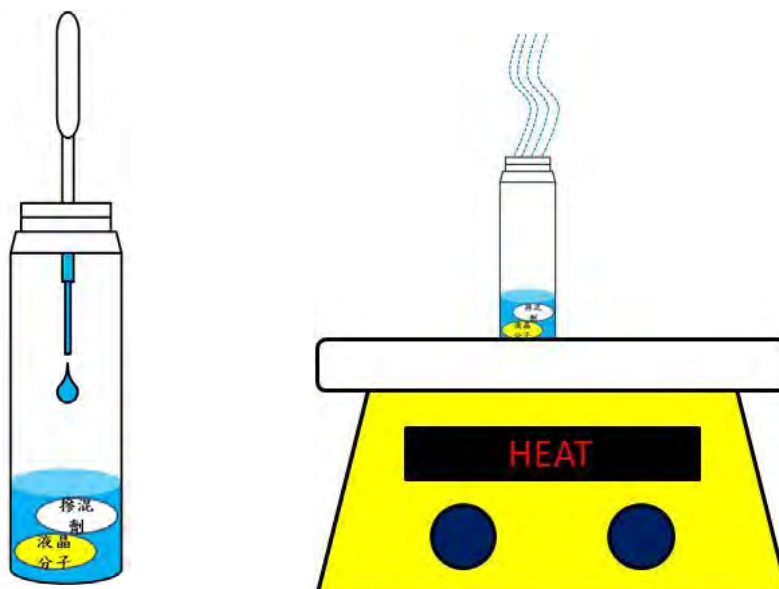
表三：本實驗所選用之旋光摻混劑

提高 HTP 之摻混劑	 ISO(6OBA)₂
增加旋光性 之摻混劑	 S811 and R811

混合有機液晶分子與旋光摻混劑的方法利用「溶劑混合法」，方法如下：

- 秤取適當化合物置於一樣品瓶中，加入適當的二氯甲烷使化合物均勻混合，放入震盪槽中震盪約一分鐘後，以加熱器加熱至溶劑完全揮發，即可以偏光紋理圖及 DSC 鑑定化合物之液晶相及相轉移溫度。

本實驗初步選用摻混比例是 **90wt%有機分子摻混 10wt%旋光劑**作為測試。進而以間隔 5wt% 提升摻混比例，並由偏光顯微鏡測試性質，找出最佳摻混條件，並建立旋光劑對藍相液晶溫寬影響的趨勢線。



圖七：溶劑混合法實驗示意圖

(三)液晶主體與命名

本研究在分子結構方面，從分子尾端有無帶有旋光性基團，對於液晶光學、相態特性的改變，以及 Schiff base 中氫氧基之影響，此兩大點進行探討。設計出以下化合物，交互比對實驗數據，即可推測摻混劑助於藍相液晶生成的條件。

表四：主體液晶分子差異

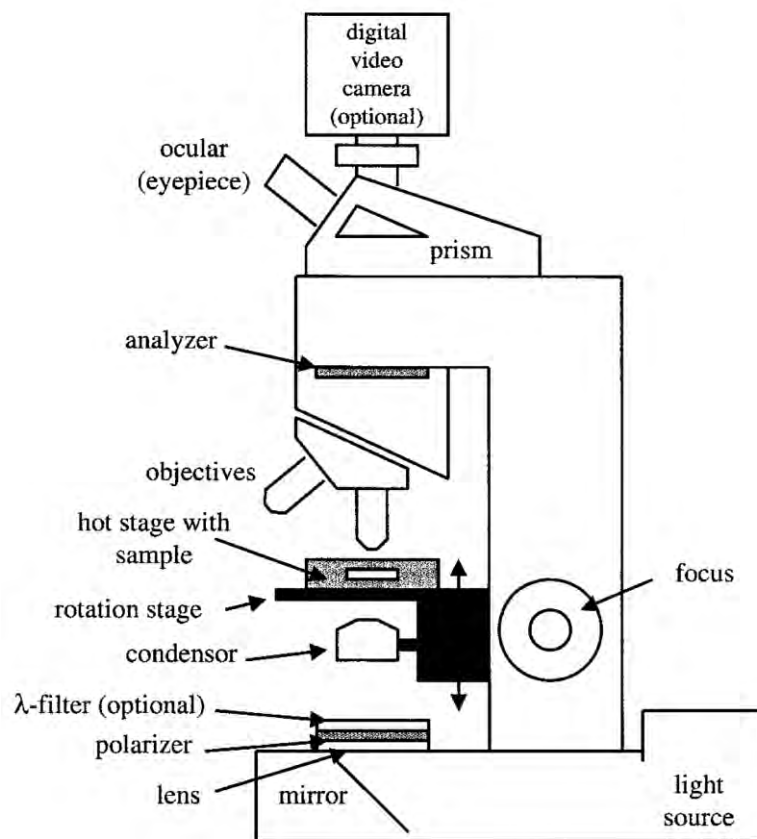
	<u>旋光基團</u>	<u>外消旋基團</u>
<u>含氫氧基</u>	(S)-OH TI 分子	OH TI 分子
<u>不含氫氧基</u>	(S)-H TI 分子	H TI 分子

Schiff base 中帶有氫氧基稱為 **OH TI**；不含氫氧基則稱為 **H TI**。在合成過程中，尾端基團帶有旋光性的液晶分子為綠色部分，命名在前方加上 **(S)-** 表示本身具備旋光性；而橘色部分則代表本身尾端不帶有旋光性基團之液晶分子。

以上液晶分子組別，搭配選定之旋光摻混劑混合，可誘導出不同性質的液晶材料，進而影響分子的穩定性及光學特性。

(四)液晶相轉移溫度與相鑑定

液晶材料的相轉移溫度的測量方法主要以微分熱差掃描儀(differential scanning calorimeter; DSC)的熱分析結果為主，並且估計相變化之熱焓值。同時操作偏光顯微鏡判斷晶格的排列方式及相態，從高溫液態降至低溫，拍攝偏光紋理圖進行液晶相鑑定。



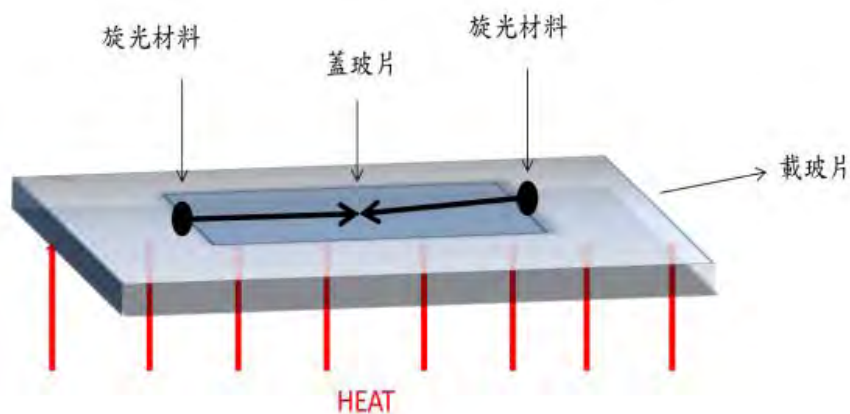
圖八：偏光顯微鏡儀器

實驗步驟：

將摻混後的混合液晶分別以蓋玻片覆上載玻片配製成液晶樣品，放置於加熱平台中，一併置於載物的旋轉盤上，放大倍率為400倍。觀察時將加熱器起始溫度調升至液晶分子呈現澄清液體的狀態，確認樣品已完全轉為液態，即設定降溫速率每分鐘 1°C 觀察晶格排列，並於相轉換時拍攝晶格紋理圖的變化趨勢，藉此判斷此分子能夠生成之液晶相態。

(五)接觸實驗(Contact method)

藉由接觸實驗判別該系列分子為何種螺旋方向的旋光液晶，將已知旋性的旋光液晶，與未知旋性的待測分子接觸，得知分子螺旋方向是左旋或者右旋。



圖九：接觸法裝置示意圖

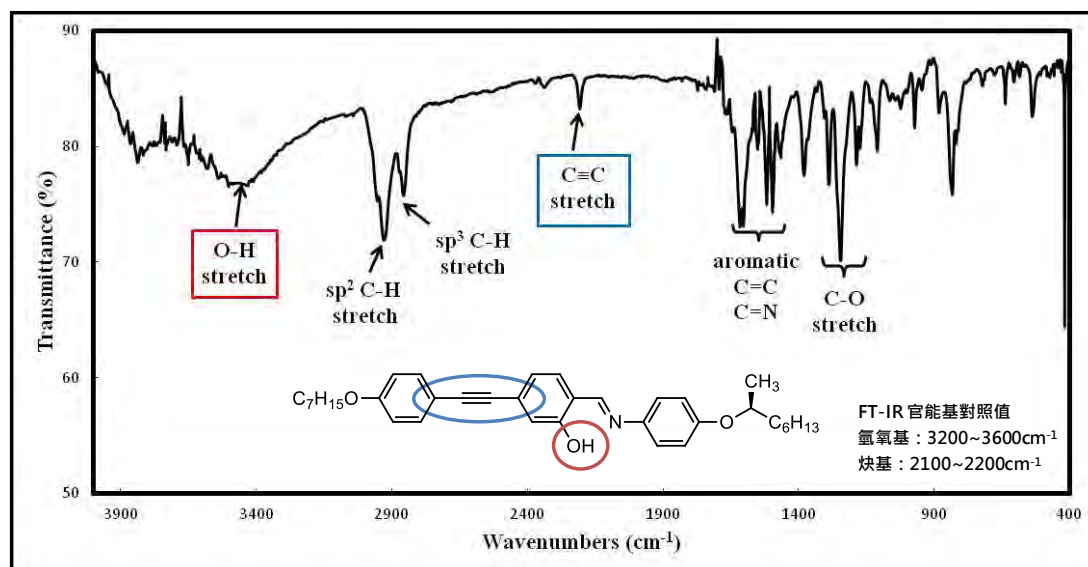
實驗步驟：

取適當量的待測旋光化合物，放在載玻片上，其位置貼近蓋玻片的兩端。接著將材料加熱，則化合物會以毛細現象向內擴散，而形成接觸面。最後以偏光顯微鏡觀察紋理圖。

參、研究結果

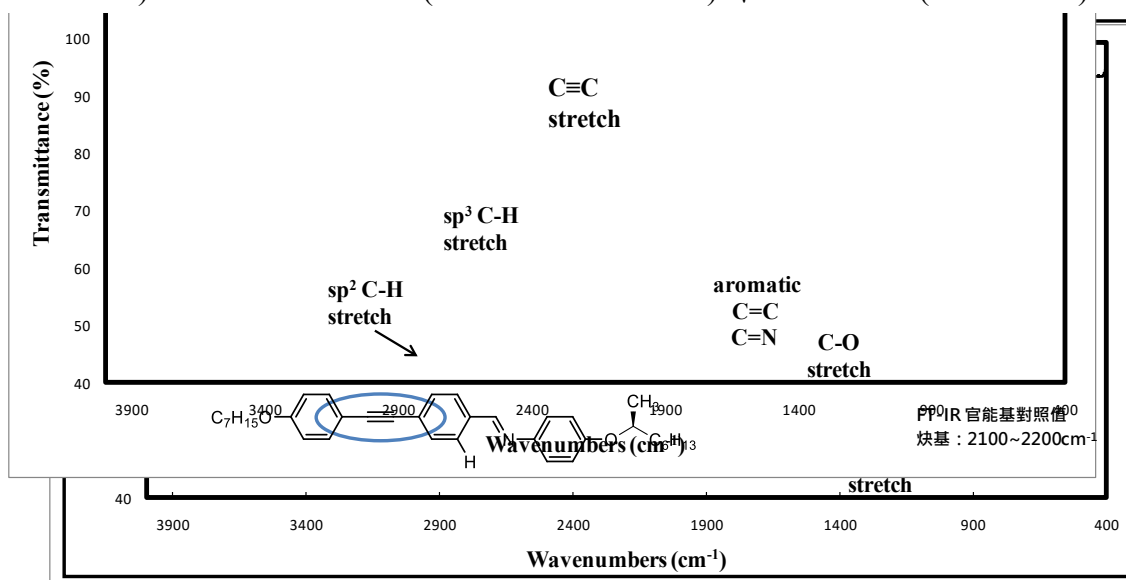
一、合成分子的 FT-IR 官能基鑑定

合成有機液晶分子之後，以傅立葉轉換紅外光譜儀 (FT-IR) 測量分子的光譜，鑑定分子內所形成的官能基結構是否與設計中的無誤。



圖十：(S)-OH TI 分子 FT-IR 官能基鑑定

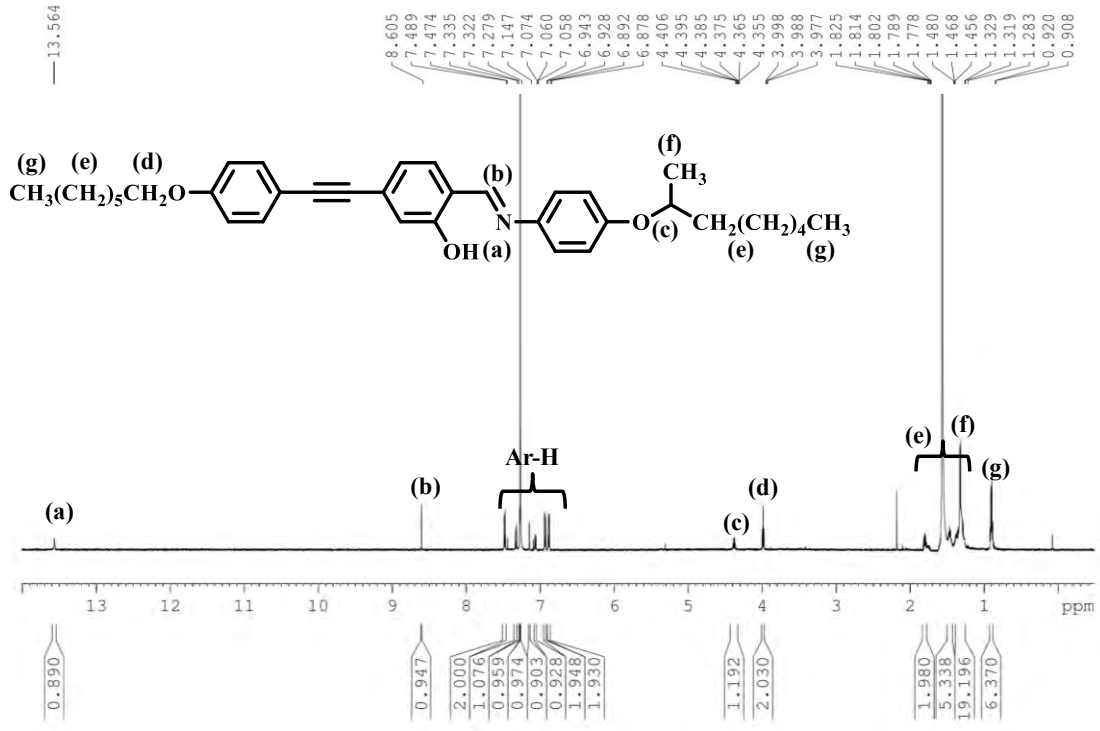
(S)-OH TI 的特徵吸收分別在 $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (O-H stretch)、 2206 cm^{-1} (C≡C stretch)、 $1615\text{ & }1517\text{ cm}^{-1}$ (aromatic C=C stretch) 和 1245 cm^{-1} (C-O stretch)。



圖十一：(S)-H TI 分子 FT-IR 官能基鑑定

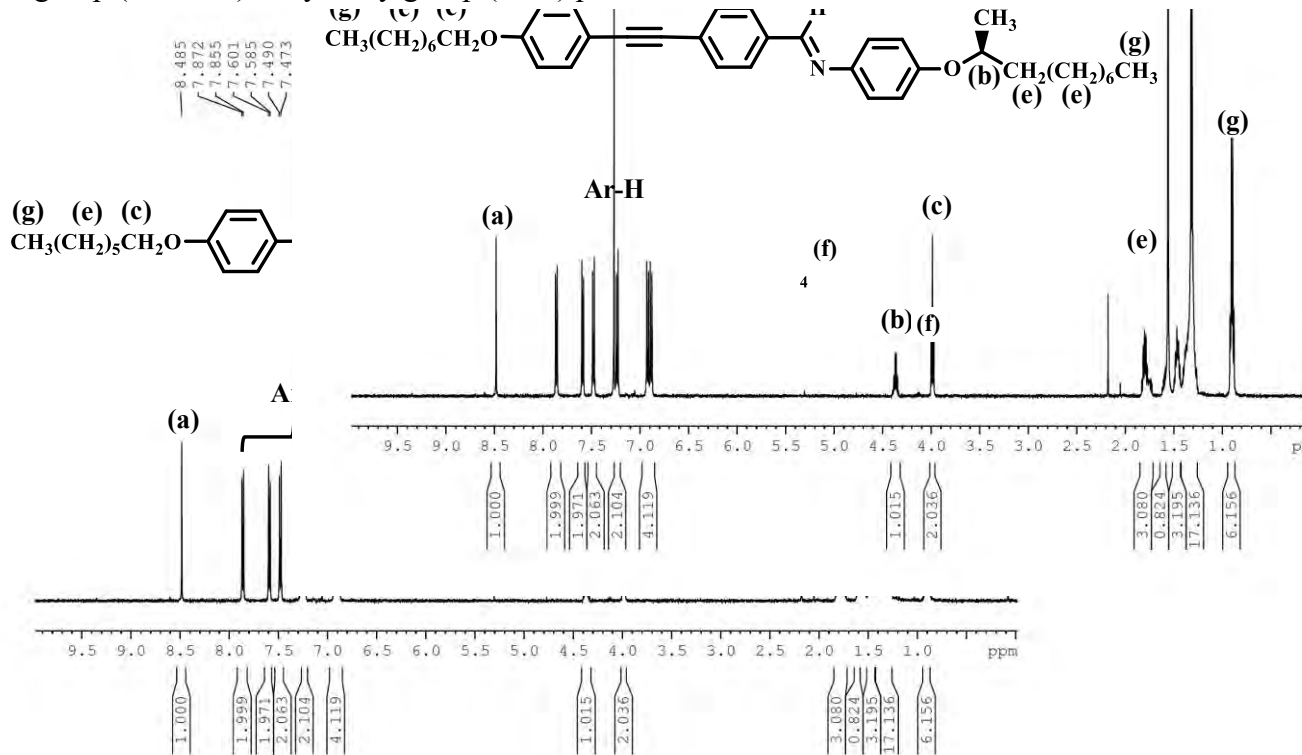
(S)-H TI 的特徵吸收分別在 2213 cm^{-1} (C≡C stretch)、 $1599\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ (aromatic C=C stretch) 和 1287 cm^{-1} (C-O stretch)。

二、¹H-NMR 鑑定



圖十二：(S)-OHI 分子 H-NMR 結構鑑定

imine group (-CH=N-)及 hydroxy group (-OH) peak 分別出現在 δ 8.61 和 δ 13.56。



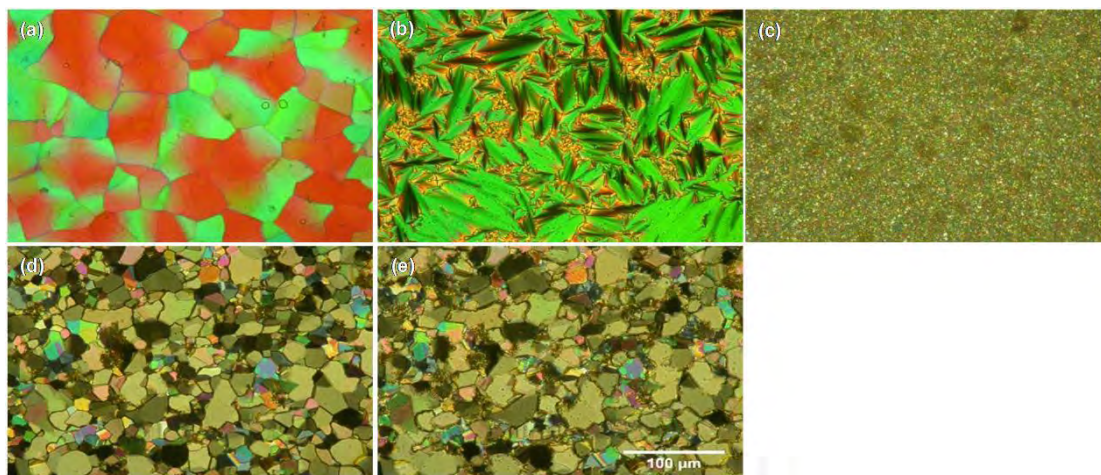
圖十三：(S)-HTI 分子 H-NMR 結構鑑定

imine group (-CH=N-)的 peak 出現在 δ 8.49。

三、合成之四種液晶主體性質

合成出以水楊醛亞胺為主體且帶有旋光性的分子(S)-OH TI，以溫度變化進行偏光顯微鏡的相轉變觀察發現，它具有多樣性的分子排列方式，如下圖所示：由高溫至低溫具有藍相 BP I (159.1°C)、膽固醇相 N* (157.7°C)、層列相 SmA* (104.9°C)與另外兩種未知的層列相液晶存在。

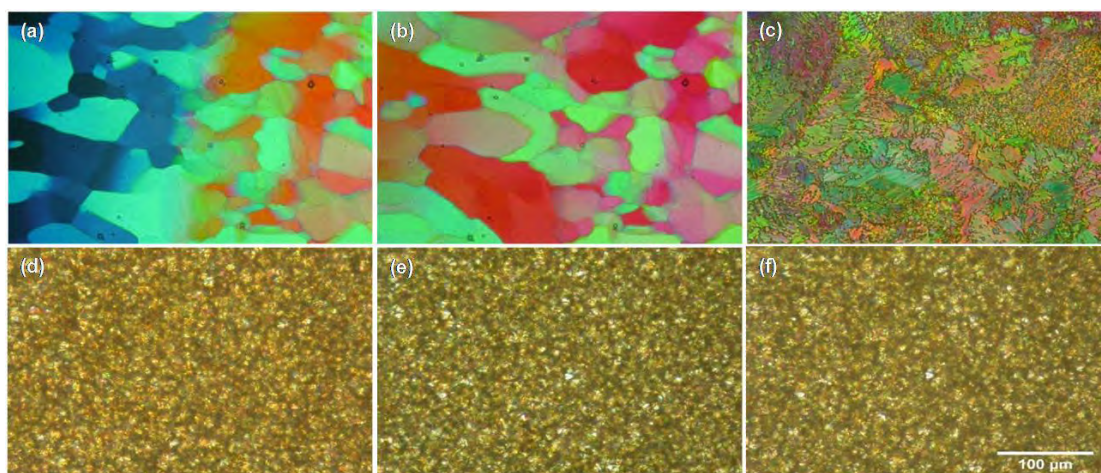
尤其，此分子能生成具一定溫寬(約 1.2°C)的藍相液晶，雖在實際應用上略顯不足，卻引發本實驗進行拓展藍相溫寬與使之穩定呈現的方法和機制探討。



圖十四：偏光顯微鏡降溫程序中的(S)-OH TI 相轉移變化

(a) BP I texture at 159.1°C; (b) N* texture at 157.7°C; (c) SmA* texture at 104.9°C;
(d) SmX₁* texture at 78.2°C; (e) SmX₂* texture at 75.0°C.

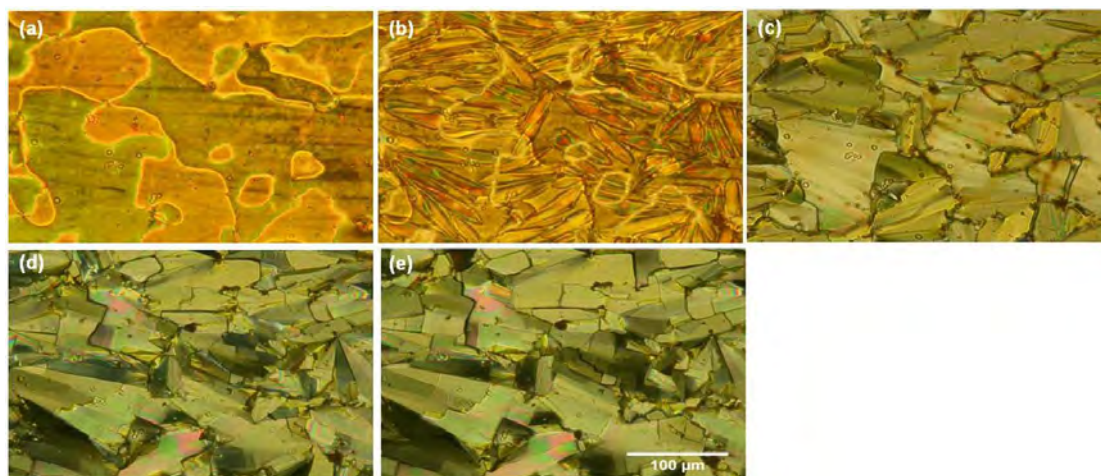
進而合成以 Schiff base 為主體且帶有旋光性的分子(S)-H TI，探討分子內氫鍵作用力及偶極是否影響藍相液晶的性質，作為實驗-對照組進行改良。



圖十五：偏光顯微鏡降溫程序中的(S)-H TI 相轉移變化

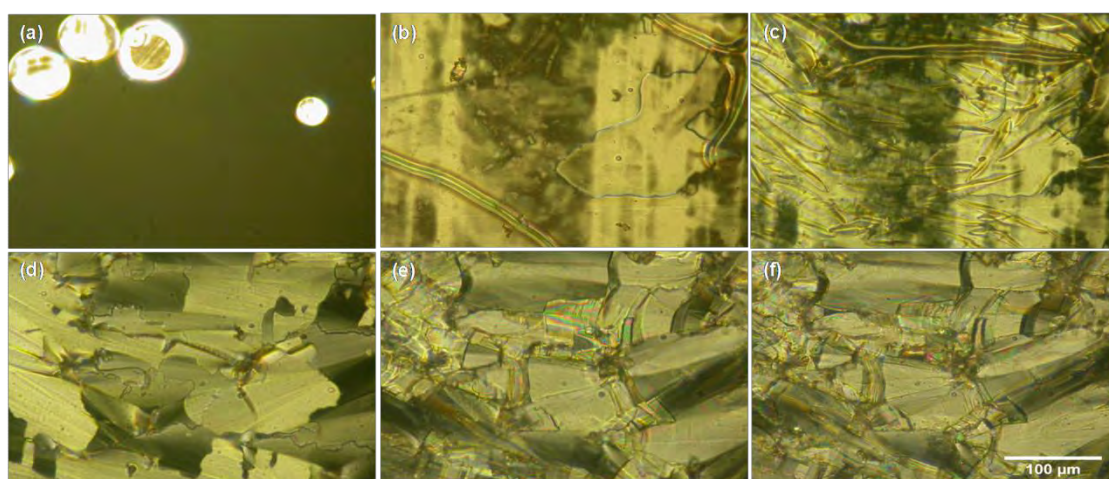
(a) BP II-BP I texture at 161.4°C; (b) BP I texture at 161.0°C; (c) N* texture at 160.9°C;
(d) SmA* texture at 138.3°C; (e) SmX₁* texture at 126.6°C; (f) SmX₂* texture at 106.1°C.

改為尾端消旋的 **OH TI** 與 **H TI** 分子偏光紋理圖如下圖所示，由於此兩種液晶分子在結構上不具有旋光性尾鏈，無法形成雙扭轉螺旋結構，從液態降至一定溫度，直接轉換成單扭轉的膽固醇相，本身並無法生成藍相。



圖十六：偏光顯微鏡降溫程序中的 **OH TI** 相轉移變化

(a) N texture at 159.5°C; (b) N - SmA texture at 110.6°C; (c) SmA texture at 105.5°C;
(d) SmX₁ texture at 80.2°C; (e) SmX₂ texture at 75.9°C.

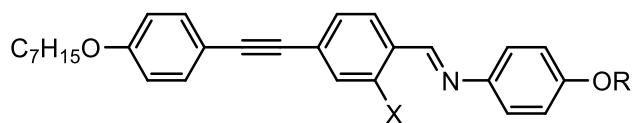


圖十七：偏光顯微鏡降溫程序中的 **H TI** 相轉移變化

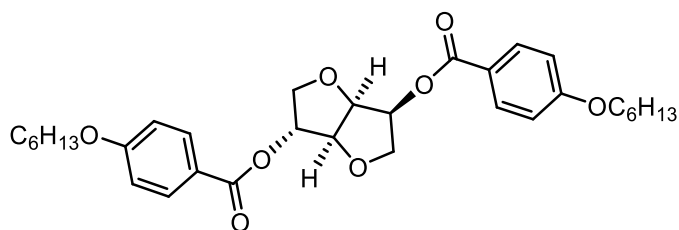
(a) N texture at 163.2°C ; (b) thread-like N texture at 161.6°C ; (c) N – SmA texture at 139.4°C ;
(d) SmA texture at 139.1°C ; (e) SmX₁ texture at 126.6°C ; (f) SmX₂ texture at 106.5°C

我們推測在此有機分子中，添加用於誘導整體旋光性質的摻混劑，能夠屏除尾端旋光基團與摻混劑之間可能產生光學性質相消的因素，因此更能夠客觀呈現旋光摻混劑對於藍相穩定機制的影響。

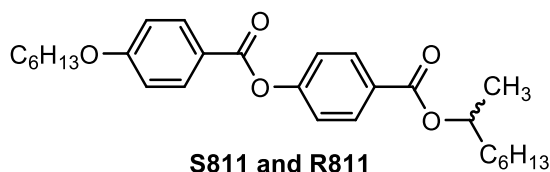
四、摻混旋光劑



Compounds	X	R
(S)-OH TI	OH	
(S)-H TI	H	
OH TI	OH	
H TI	H	



ISO(6OBA)₂



S811 and R811

圖十八：本實驗設計之液晶及採用的旋光劑結構

由於 **ISO(6OBA)₂** 具有較強的螺旋扭轉力(Helical Twisting Power, HTP)，藉由摻混於旋光分子中，以提高分子的 HTP，試圖誘導出更寬廣的藍相溫寬。

S811 及 **R811** 作為具有旋光性的分子，取代消旋分子的旋光功能，並藉由雙成份混合降低液晶相生成溫度，探討是否利於藍相生成。

(一) 摻混 ISO(6OBA)₂ 旋光劑對於藍相溫寬的影響

探討在藍相的溫度範圍內，添加不同比例 ISO(6OBA)₂ 對於溫寬的影響。分別在(S)-OH TI、(S)-H TI 液晶組別中，加入高 HTP(Helical Twisting Power) 的旋光摻混劑 ISO(6OBA)₂，初步選用比例為 10.0 wt%，結果如下表所示：

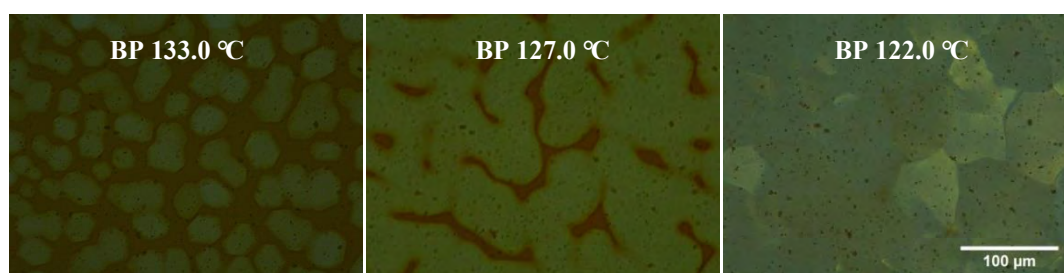
表五：(S)-OH TI 摻混 ISO(6OBA)₂ 調整旋光比例後相轉換溫度與溫寬比較表

Composition		Transition temperature /°C		
(S)-OH TI (wt%)	ISO(6OBA) ₂ (wt%)	I-BP	BP-N*	ΔT
100.0	0.0	159.4	158.2	1.2
90.0	10.0	133.6	120.6	13.0

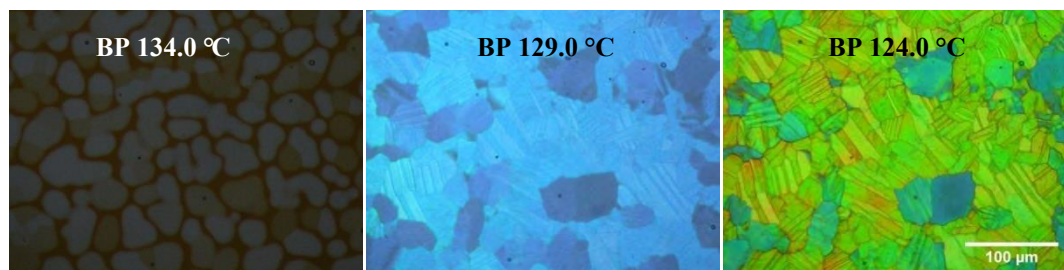
表六：(S)-H TI 摻混 ISO(6OBA)₂ 調整旋光比例後相轉換溫度與溫寬比較表

Composition		Transition temperature /°C			
(S)-H TI (wt%)	ISO(6OBA) ₂ (wt%)	I-BP	N*	SmA*	ΔT
100.0	0.0	161.7	161.0	138.3	0.7
90.0	10.0	137.0	-	122.2	14.8

下圖顯示添加 10.0 wt% ISO(6OBA)₂ 後，冷卻間隔 0.5°C 呈現的藍相偏光紋理。



圖十九：(S)-OH TI 摻混 10.0 wt% ISO(6OBA)₂ 的偏光紋理圖



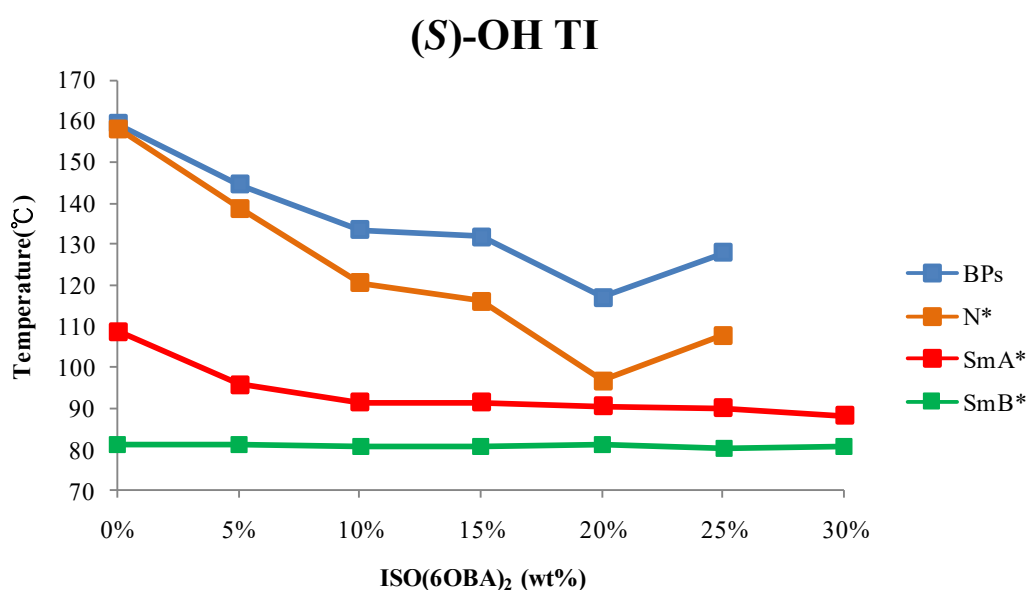
圖二十：(S)-H TI 摻混 10.0 wt% ISO(6OBA)₂ 的偏光紋理圖

以上結果顯示，將旋光性帶有氫氧基的(S)-OH TI 與不帶氫氧基的(S)-H TI 兩種液晶分子分別摻混 ISO(6OBA)₂ 10.0 wt%，能使藍相存在的溫度範圍增寬，(S)-OH TI 溫寬可從 1.2°C 增寬至 13.0°C；(S)-H TI 可從 0.7°C 增寬至 14.8°C。

因實驗得知旋光劑可有效加大藍相溫寬，調整每間隔 5wt% 來提升摻混比例，建立 ISO(6OBA)₂ 對藍相液晶溫寬影響的趨勢，結果如下：

表七：(S)-OH TI 摻混各比例 ISO(6OBA)₂ 之藍相溫寬

Composition		Transition temperature / °C			
(S)-OH TI (wt%)	ISO(6OBA) ₂ (wt%)	I-BP	BP-N*	N*-SmA*	ΔT
100.0	0.0	159.4	158.2	108.8	1.2
95.0	5.0	144.5	138.9	96.0	5.6
90.0	10.0	133.6	120.6	91.6	13.0
85.0	15.0	132.0	116.3	91.6	15.7
80.0	20.0	117.2	96.8	90.7	20.4
75.0	25.0	127.9	107.9	90.2	20.0
70.0	20.0	-	-	88.4	-

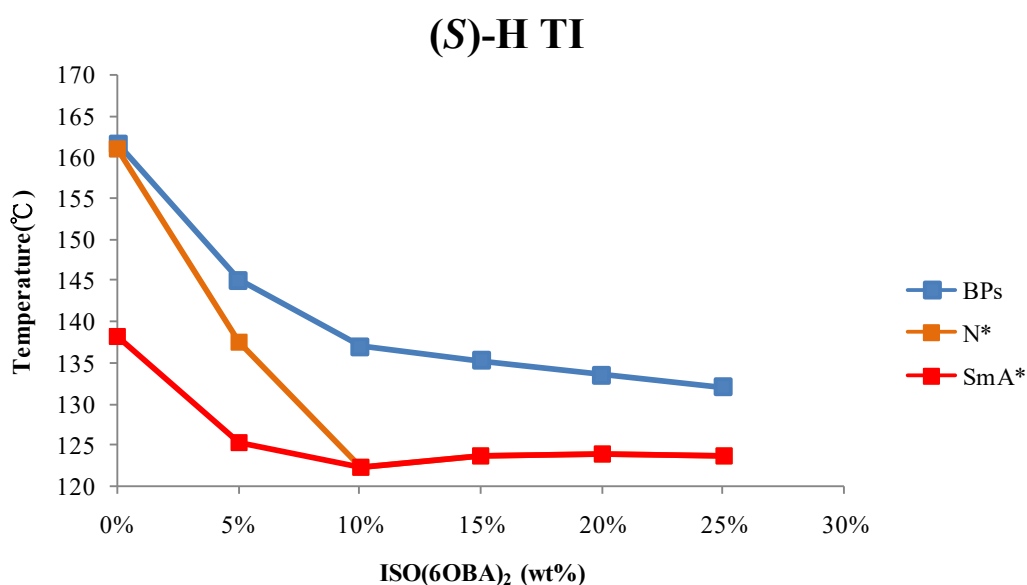


圖二十一：(S)-OH TI 摻混 ISO(6OBA)₂ 溫度趨勢圖

實驗發現，以 20wt% ISO(6OBA)₂ 摻混(S)-OH TI 可具有最寬廣的藍相 20.4°C。

表八：(S)-H TI 摻混各比例 ISO(6OBA)₂ 之藍相溫寬

Composition		Transition temperature / °C			
(S)-H TI (wt%)	ISO(6OBA) ₂ (wt%)	I-BPII	BPI-N*	N*-SmA*	ΔT
100.0	0.0	161.7	161.0	138.3	0.7
95.0	5.0	145.1	137.6	125.3	7.5
90.0	10.0	137.0	-	122.2	14.8
85.0	15.0	135.3	-	123.6	11.7
80.0	20.0	133.5	-	124.0	9.5
75.0	25.0	132.1	-	123.7	8.4



圖二十二：(S)-H TI 摻混 ISO(6OBA)₂ 溫度趨勢圖

(S)-H TI 組別則以摻混 **10 wt% ISO(6OBA)₂** 摻混具有最寬藍相溫寬 **14.8°C**。

而消旋的 OH TI 以及 H TI 液晶分子無法以 ISO(6OBA)₂ 旋光劑誘導出藍相，由於 ISO(6OBA)₂ 應用在液晶中的功能為提升旋光液晶本身的螺旋扭轉力，不具使未生成藍相的分子產生旋光性的效能，因此摻混至尾端消旋的主體液晶無法生成藍相。

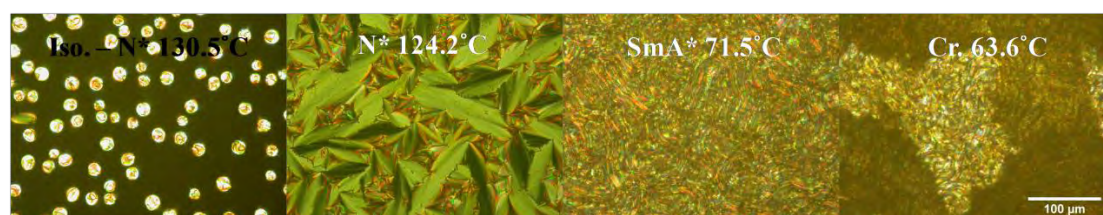
(二) 摻混 S811 旋光劑對於藍相的影響

除了 ISO(6OBA)₂ 旋光劑，S811 及 R811 分子亦為經常運用在液晶中的旋光性摻混物。其中，此種分子由於不對稱中心的旋光方向相反，形成左旋(S Form)與右旋(R Form)旋光方向不同的差異，實驗探討分別摻混 S811 及 R811 至液晶中，在旋光性質與溫度範圍改變的影響。

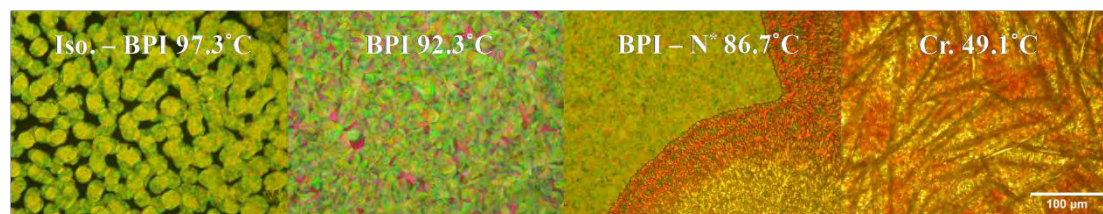
以下是摻混 S811 旋光劑的結果：

經過實驗發現，原本在分子中即具有旋光性的(S)-OH TI 與(S)-H TI 摻混 S811 皆無法誘導出藍相。(S)-OH TI 系統降溫後會直接轉換成膽固醇相，進而轉成層列型 A 相；而(S)-H TI 系統只有層列型 A 相生成。顯示此類型旋光劑不適合誘導旋光性主體液晶來生成藍相。

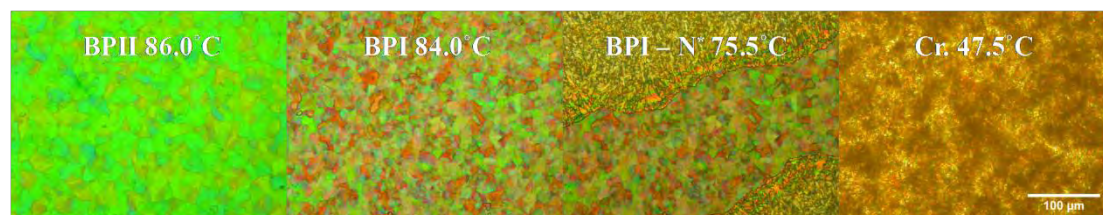
接下來，將 S811 摻混至尾端消旋的 OH TI 分子中，調整旋光劑比例，實驗結果如下：



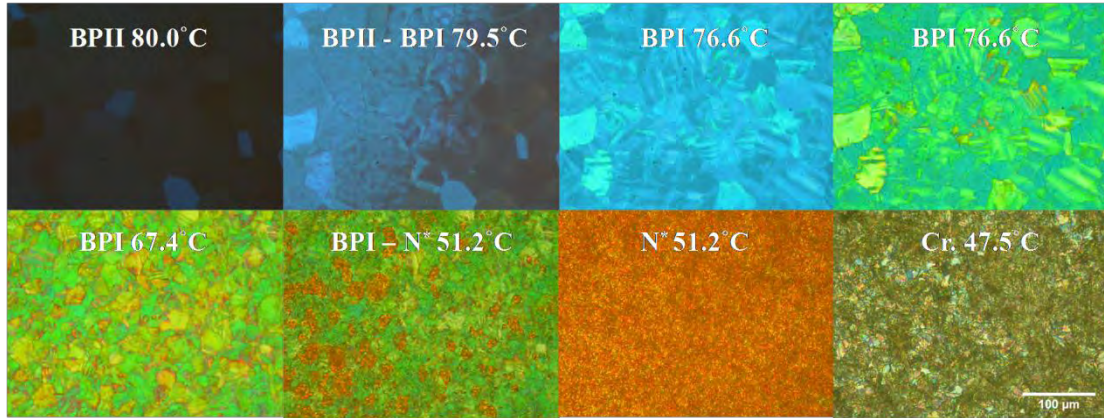
圖二十三：偏光顯微鏡降溫程序中的 OH TI (85%) : S811(15%) 摻混比例 15% 具膽固醇相(N*)、層列型 A 相(SmA*)、結晶紋理，無藍相生成。



圖二十四：偏光顯微鏡降溫程序中的 OH TI (70%) : S811(30%) 摻混比例 30% 從澄清點降溫，可生成藍相 I (BP I)、膽固醇相(N*)、結晶紋理。

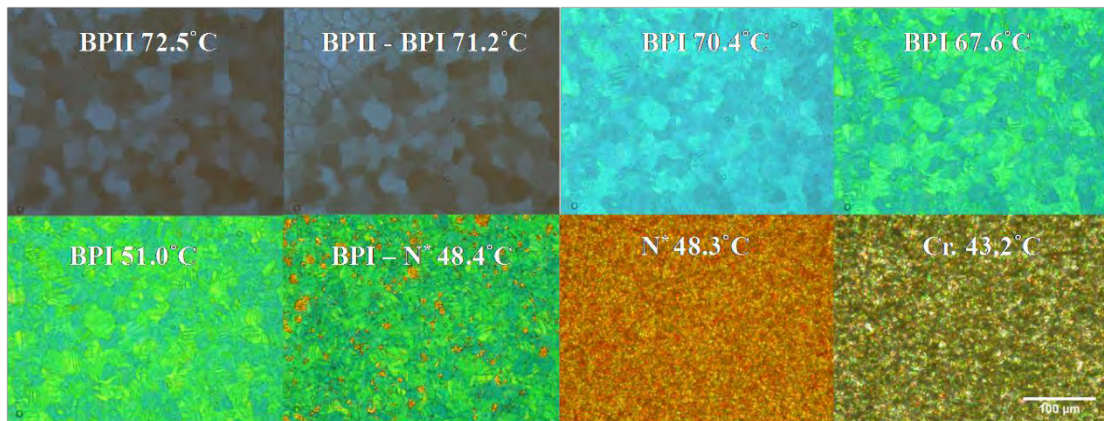


圖二十五：偏光顯微鏡降溫程序中的 OH TI (65%) : S811(35%) 摻混比例 35% 可生成藍相 II (BP II)、藍相 I (BP I)、膽固醇相(N*)、結晶紋理。



圖二十六：偏光顯微鏡降溫程序中的 OH TI (60%) : S811(40%)

摻混比例 40% 可生成藍相 II (BPII)、藍相 I (BPI)、膽固醇相(N*)、結晶紋理。



圖二十七：偏光顯微鏡降溫程序中的 OH TI (55%) : S811(45%)

摻混比例 45% 可生成藍相 II (BPII)、藍相 I (BPI)、膽固醇相(N*)、結晶紋理。

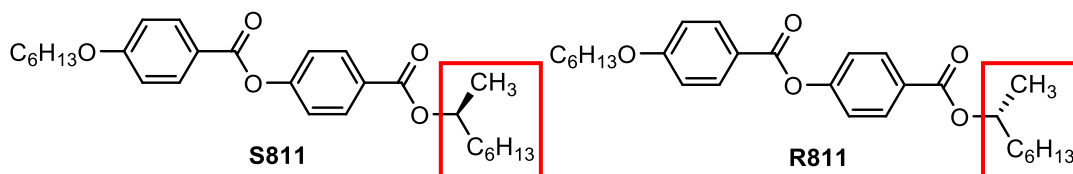
表九：OH TI 摻混各比例 S811 之藍相溫寬

Composition		Transition temperature / °C		
OH-TI (wt%)	S811 (wt%)	I-BPII	BPI-N*	ΔT
100.0	0.0	-	160.6	-
85.0	15.0	-	130.5	-
70.0	30.0	100.6	86.7	13.9
65.0	35.0	93.9	75.5	18.4
60.0	40.0	86.7	51.2	35.5
55.0	45.0	79.2	48.4	30.8

實驗發現，以 40wt% S811 摻混 OH TI 可具有最寬廣的藍相 35.5°C。

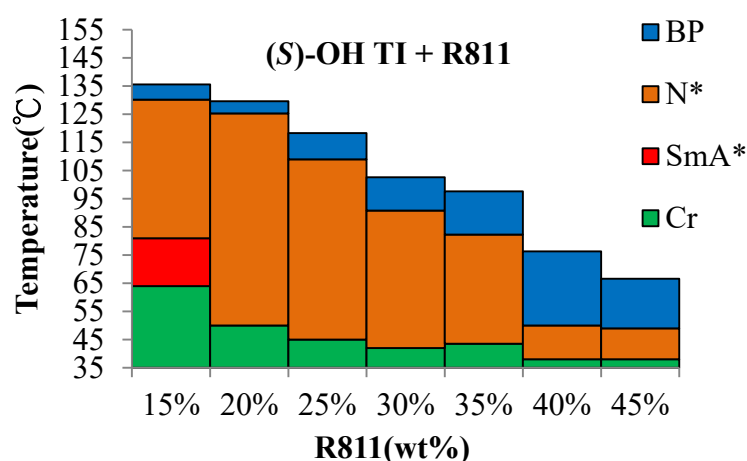
(三) 摻混 R811 旋光劑對於藍相的影響

比較在液晶主體中摻混相同結構、不同旋光方向的 S811 與 R811 效果異同。



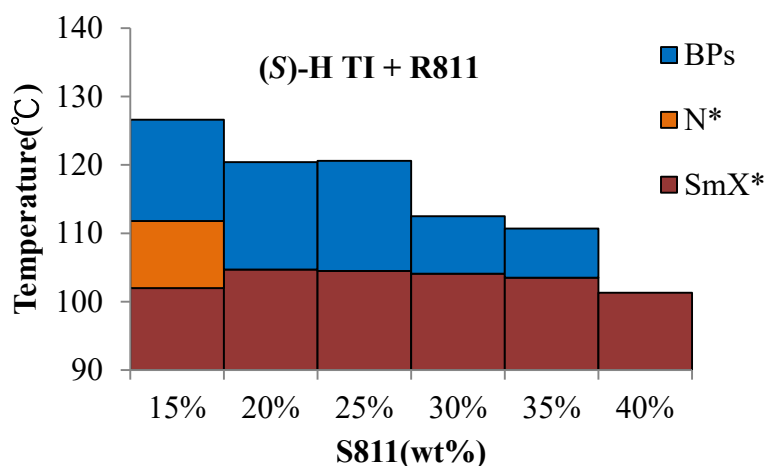
圖二十八：旋光劑 S811 與 R811 結構

相較於 S811 無法幫助旋光液晶(S)-OH TI、(S)-H TI 生成藍相，改成摻混 R811，則可幫助藍相生成。



圖二十九：(S)-OH TI 摻混 R811 溫度趨勢圖

此組別最寬的溫度範圍為摻混 R811 40% 時，可生成 26.3°C 藍相紋理。

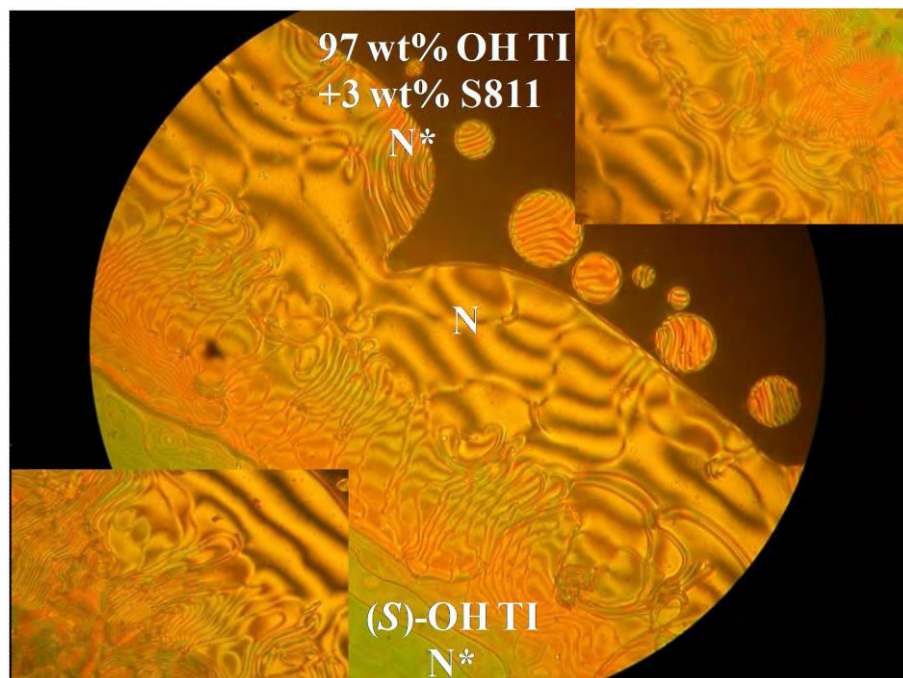


圖三十：(S)-H TI 摻混 R811 溫度趨勢圖

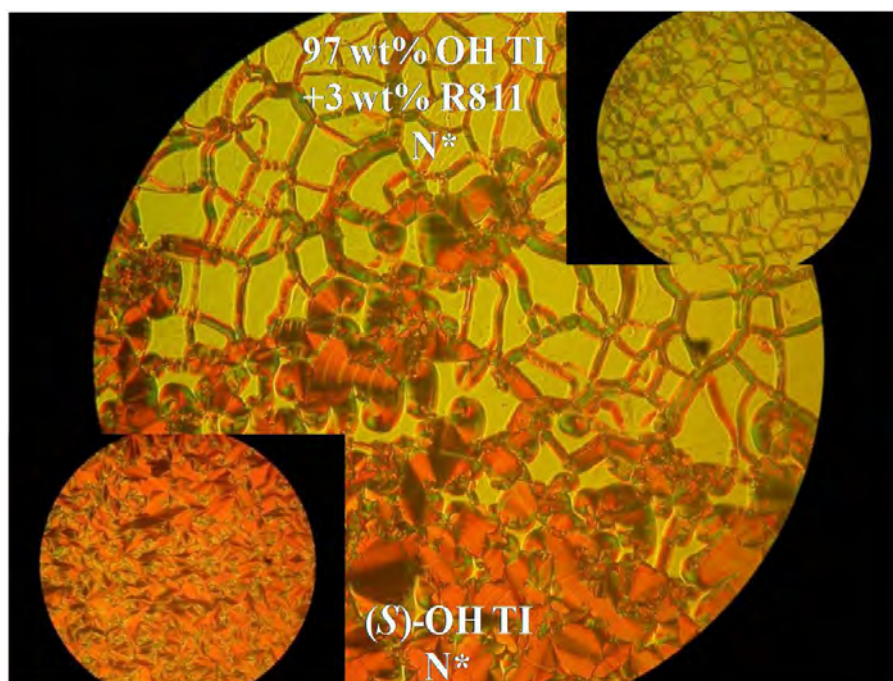
此組別最寬的溫度範圍為摻混 R811 25% 時，可生成 16.1°C 藍相紋理。

為了瞭解 S811 與 R811 作用在誘導藍相摻混中造成不同結果的原因，進行接觸實驗印證摻混劑對於液晶主體旋光性質的影響。

接觸實驗之結果：



圖三十一：(S)-OH TI 與摻混 S811 的 LH 液晶接觸 導致消旋



圖三十二：(S)-OH TI 與摻混 R811 的 RH 液晶接觸 無消旋現象

經由接觸實驗發現，若旋光劑分子尾鏈的扭轉方向不同，確實會影響藍相液晶生成的效果。

肆、實驗討論

一、FT-IR 官能基鑑定

以文獻中的吸收波長對應分子內的官能基結構，可以確定(S)-OH TI 具有預期中設計生成 Schiff base 上的氫氧基，以及具有硬核中心的碳-碳參鍵。而不具旋光性尾端基團的 OH TI 分子在吸收光譜上，僅在 1600 cm^{-1} 之後碳鏈的吸收峰有較明顯的不同，主要的官能基結構皆有呈現。

製作 Schiff base 上不含氫氧基的(S)-H TI 與 H TI 分子，在吸收光譜上也就沒有氫氧基的波峰呈現。

二、摻混旋光劑

(一)摻混 ISO(6OBA)₂ 旋光劑

1. ISO(6OBA)₂ 10% + (S)-OH TI 90%

添加 10.0 wt% ISO(6OBA)₂，藍相溫寬由 1.2°C 大幅地提升至 13.0°C。

2. ISO(6OBA)₂ 10% + (S)-H TI 90%

(S)-H TI 於 137.0°C 開始呈現藍相(BPI)，當溫度下降後，並未顯現出未添加旋光劑前具有的膽固醇相，反而到 122.2°C 直接轉換至層列型 A 相。這代表了本實驗的改善，使藍相液晶分子能夠呈現的溫度範圍(BPII + BPI) 更大幅地增加，在添加 10.0 wt% ISO(6OBA)₂ 後，溫寬由 0.7°C 提升至 14.8°C。

3. 建立摻混比例關係趨勢

(S)-OH TI 以摻混 20 wt%的 ISO(6OBA)₂ 時可以具有最寬廣的藍相，溫寬可達 20.4°C，較(S)-H TI 任一組別的溫寬更廣，推測是分子結構中水楊醛亞胺基團形成類似六圓環結構，並產生較大偶極，造成穩定的效果。

(S)-H TI 液晶分子則以摻混 10 wt%時具有最寬藍相溫寬，其主要原因是受膽固醇液晶之溫寬以及層列型液晶溫度影響。藍相溫度隨摻混比例增加而降低，而層列型液晶之溫度最後會達到一固定值，使得藍相溫寬遞減。

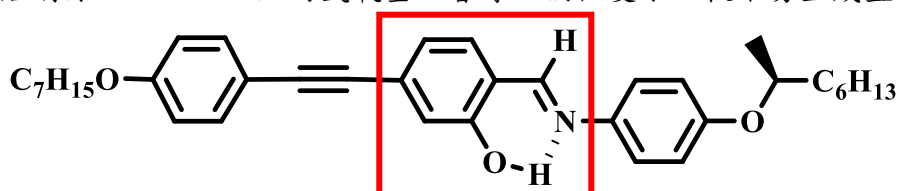
(二)摻混 S811、R811 旋光劑

1. 消旋的主體液晶添加 S811、R811 旋光劑穩定藍相的效果良好，使本身無藍相存在的液晶分子，可生成實驗中最廣闊的 35.5°C 溫寬藍相液晶。

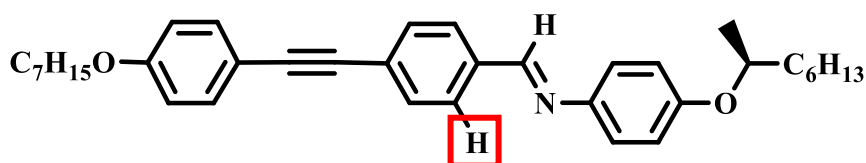
2. 主體液晶具有旋光尾鏈時，摻混 **S811** 無法生成藍相。以接觸法驗證，原因是如果分子帶有 *S*-Form 旋光結構為右手螺旋液晶，而(4wt% **S811** + 96% **OH TI**)為左手螺旋液晶，分子整體的旋光方向不同，我們在兩種液晶的接觸面觀察到有向列型液晶紋理圖生成，因此雙方摻混會產生消旋作用而**抑制藍相產生**。若以(4wt% **R811** + 96% **OH TI**)右手螺旋液晶接觸(*S*)-**OH TI**，則在兩種液晶的接觸面觀察仍為膽固醇液晶(oily strip)紋理圖，不會消旋。因此證明我們的液晶分子(*S*)-**OH TI** 與(*S*)-**H TI** 為右手螺旋液晶，**不適合摻混如 S811 之旋光摻混劑**。

三、水楊醛亞胺基團的作用

依據實驗結果，針對水楊醛亞胺基團在主體液晶結構中能夠穩定藍相的機制做探討，硬核的 Schiff base 是水楊醛亞胺基團時，藍相生成溫寬較大，熱穩定度較高；若消除 Schiff base 上的氫氧基，會導致偶極變小，較不易生成藍相。



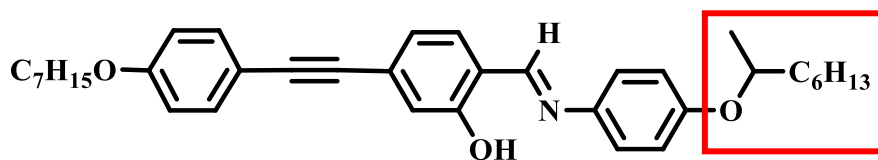
圖三十三：*(S)*-**OH TI** 形成類似六圓環結構且偶極較大，可穩定藍相液晶



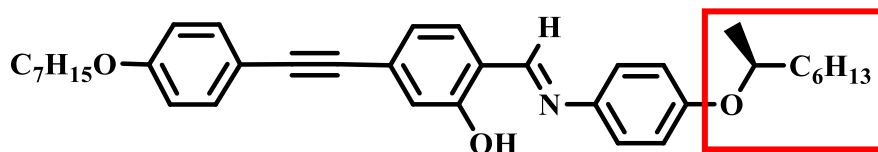
圖三十四：*(S)*-**H TI** 偶極較小，較不利於藍相穩定

四、分子旋光基團

針對分子不對稱中心尾鏈比較，發現本身帶有旋光尾鏈的話，可能會影響摻混劑作用效果；而尾端基團不帶有旋光性時，純分子無法產生藍相，但另外添加摻混劑後能誘導出大溫寬的藍相液晶。



圖三十五：**OH TI** 為消旋尾鏈液晶，添加摻混劑可誘導出藍相



圖三十六：*(S)*-**OH TI** 尾端具旋光性，摻混 **S811** 會導致整體液晶消旋

伍、結論與應用

本實驗針對藍相液晶溫度穩定性不足的缺點，提出並歸納出以下幾點結論：

- 一、本實驗可合成出設計的液晶分子：**(S)-OH TI**、**(S)-H TI** 具有藍相性質，但溫寬狹窄；**OH TI**、**H TI** 本身消旋則無藍相特性。
- 二、**(S)-OH TI** 摻混 20wt% 的旋光劑 **ISO(6OBA)₂**，最多可提升溫寬近 15 倍 (0.7°C 提升至 14.8°C)；**OH TI** 摻混 40wt% 旋光劑 **R811.S811** 溫寬最為穩定，且 R/S From 旋光劑皆可誘導出 35°C 藍相溫寬，解決藍相溫寬不足的狀況。
- 三、Schiff base 上具有 (-OH) 形成水楊醛亞胺，推測偶極較大可使藍相溫寬變廣。
- 四、尾端不對稱基團消旋時，純分子無法產生藍相，但另外添加摻混劑後不會有旋光性干擾的問題，能誘導出大溫寬的藍相液晶。

藍相液晶不僅能應用於平面顯示器，由於它的自組裝特性，使藍相具有發展新興可撓曲螢幕的潛力，此材料在製程上不需表面配向層，而傳統液晶在 PI 配向劑與玻璃基板接合的過程需要施加高熱，這會導致採用可撓曲塑膠基板時破壞液晶排列的問題，藍相液晶則可避免此難題產生，在光電上因奈米級晶格而分子轉動迅速，亦具有亞毫秒的響應速度，是十分適合於發展可撓曲顯示器的材料。

此次研究中主體液晶設計小分子結構，與盤狀、高分子液晶相比，驅動所需電壓較低，搭配適當的摻混劑及比例，能維持穩定溫寬，有利於商業上發展應用。

陸、參考資料

1. 松本正一、角田市良。液晶之基礎與應用。國立編譯館出版。1996。
2. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.
3. I. Dierking, *Texture of Liquid Crystals.*, Wiley-VCH, 2003.
4. W. He, G. Pan, Z. Yang, D. Zhao, G. Niu, W. Huang, X. Yuan, J. Guo, H. Cao and H. Yang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2050–2053.
5. B. Li, W. He, L. Wang, X. Xiaoc and H. Yang, *Soft Matter.*, 2013, **9**, 1172.
6. Md. Asiqur Rahman, S.M. Said and S. Balamurugan, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, **16**, 033501.

【評語】 030026

本團隊研發新型藍相液晶，其相變溫度上下限寬度已調到 35°C 左右，上限在 80°C 附近，下限在 50°C 附近，為優良之作品。對一個高中團隊而言，已是超水準之工作。若能把下限推廣到室溫，則有商業化之潛力。