

國立交通大學

工學院影像顯示科技產業研發碩士班

碩士論文

共價鍵結構混摻香蕉型氫鍵液晶分子之
效應



**Dopant Effect of Covalent Structures on
H-bonded Banana-shaped Liquid
Crystals**

研究生：江奕宏

I-Hung Chiang

指導教授：林宏洲 博士

Dr. Hong-Cheu Lin

中華民國 九十七 年 一 月

共價鍵結構混摻香蕉型氫鍵液晶分子之效應

**Dopant Effect of Covalent Structures on H-bonded
Banana-shaped Liquid Crystals**

研究生：江奕宏

Student: I-Hung Chiang

指導教授：林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

國立交通大學

工學院影像顯示科技產業研發碩士專班



A Thesis

Submitted to College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

**Industrial Technology R & D Master Program of
Image Display Technologies**

January 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年一月

誌謝

首先感謝林宏洲老師這兩年的照顧及指導，使我能順利地從交通大學碩班畢業。也非常感謝趙如蘋老師、李偉老師及陳皇銘老師百忙之中抽空來擔任學生的口試委員，審閱全文並給予寶貴的意見及指正，使本論文更加豐富完善。

在兩年的碩士生涯中，要感謝的人太多了，實驗室的博仁、charge、詠哥、光潔在實驗上不論是理論或是技巧方面的指導，阿之和已經畢業的馨儀、小猴以及奇美班的璧榮、小皮、憲哥、玆琦在課業上的幫忙，謝宗雍實驗室百樂學長對介電的詳細介紹，敬原、湯湯、阿仁、小胖、以及曉萍、威宏、明益、瑜玲、秀帆、家瑋等實驗室夥伴所帶來的歡樂，當然少不了與印度的朋友 Hari、Sahu、Patra 聊天所帶來的另一種趣味。

感謝大學以來一起習武的師兄弟：Ray、亮瑋、用叔、俊洲、季鴻，你們是我心靈的另外一個支柱，也帶給我這方面的進步。也感謝愛打電動卻也聰明的室友文孚，常常能給我知性上的刺激，希望你能早點畢業。最感謝的父母親和姊姊對我在求學路上的支持，也常常推懶散的我一把，讓我能不至於太誇張。唯一遺憾的是疼愛我的阿公、阿嬤、外公在這兩年相繼過世了，所以我想在這裡跟你們說，我碩士順利畢業了，而且以後也會好好加油，不會讓你們擔心的。

Abstract

In order to improve the properties of H-bonded bent core mesogens, mixtures of single/double hydrogen bonded banana-shaped compound doped with covalent bonded banana-shaped liquid crystals were studied. The phases were demonstrated by polarized light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), powder X-ray diffraction (XRD), and electro-optical properties based on dielectric responses as well as measurements of polarization reversal currents.

The temperature ranges of the B₂ phase of mixtures were extended from a few degrees to forty degrees due to the contribution of covalent-bonded LCs. Moreover, the spontaneous polarization (P_s) values of single H-bonded LCs were increased from about 100 nC/cm² to 500 nC/cm² by increasing the percentages of the covalent-bonded mesogens linearly. The relationship between P_s values and applied voltages were also studied. Compared with covalent-bonded LCs, saturated applied voltages can be reduced by blending H-bonded mesogens with covalent-bonded LCs. On the other hand, the antiferroelectric properties of H-bonded LCs were improved and stabilized by doping with covalent-bonded LCs.

摘要

本實驗取了五環的香蕉型共價鍵液晶分子分別與五環的香蕉型雙氫鍵及單氫鍵液晶分子混摻，並做偏光顯微鏡(POM)，示差掃描熱量計(DSC)，X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder-XRD)，介電分析，以及三角波法做光電量測並探討其性質。比較之下共價鍵液晶混入單氫鍵液晶效果較佳，所有的混合物都具有 SmCP phase，而混入雙氫鍵液晶需要超過 50 wt%共價鍵液晶才有。

另外，混入液晶相較廣之共價鍵分子可以大幅增廣該系列混摻物之液晶相範圍，且碳鏈較長的共價鍵分子比碳鏈較短的共價鍵液晶的分子對混摻物的影響較大，即在較少共價鍵比例下有該系列最廣的液晶相，而且較少的共價鍵則可降低 Ps 值的飽和電壓。

再者，混摻物 d-spacing，domain 大小，Ps 值都與混摻比例有關，尤其是 Ps 值在單氫鍵與共價鍵混摻系列上幾乎呈線性關係，故可以經由調整混摻比例達到所希望的 Ps 值。

目 錄

第一章 序論	1
1-1 液晶簡介	2
1-2 鐵電型液晶	2
1-3 香蕉型液晶	4
1-4 氫鍵型液晶	5
1-5 研究動機及方向	6
第二章 實驗部分	8
2-1 實驗藥品	9
2-2 實驗儀器	11
2-3 實驗流程	12
2-3-1 混摻流程	12
2-3-2 偏光顯微鏡 (POM) 鑑定流程	13
2-3-3 示差掃描熱量計 (DSC) 鑑定	14
2-3-4 X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder-XRD) 鑑定	14
2-3-5 光電量測	15
2-3-6 介電量測	16
第三章 結果與討論	18
3-1 雙氫鍵與共價鍵香蕉型液晶分子混摻之探討	19

3-1-1 POM 觀察-----	19
3-1-2 DSC 量測-----	21
3-1-3 Powder-XRD 量測-----	29
3-1-3 光電量測-----	33
3-1-4-1 共價鍵液晶比例對 Ps 值的影響-----	33
3-1-4-2 各系列比例對 Ps 值飽和電壓的影響-----	39
3-1-4-3 介電量測-----	41
3-2 單氫鍵與共價鍵香蕉型液晶分子混摻之探討-----	46
3-2-1 POM 觀察-----	46
3-2-2 DSC 量測-----	48
3-2-3 Powder-XRD 量測-----	55
3-2-3 光電量測-----	60
3-2-4-1 共價鍵液晶比例對 Ps 值的影響-----	60
3-2-4-2 各系列比例對 Ps 值飽和電壓的影響-----	60
3-2-4-3 介電量測-----	66
3-3 結論-----	70
參考文獻-----	71
附錄 A 所有系列未通電壓下之液晶相(雙氫鍵混摻系列未滿 50 wt% 共 價鍵混摻為結晶相)之偏光紋理圖-----	73

附錄 B 所有系列的 DSC 掃描圖-----	83
附錄 C 所有系列之液晶相(雙氫鍵混摻系列未滿 50 wt%共價鍵混摻為 結晶相)之 X-ray 粉末繞射圖-----	122
附錄 D 所有具有鐵電性質系列液晶相下之偏光紋理圖與電壓 400 Vpp, 頻率 60 Hz 三角波下之光電量測圖-----	137





第一章. 序論

1-1 液晶簡介

液晶 (liquid crystal) 在1888年由Austrian botanist Friedrich Reinitzer 首度發現¹。液晶分子有別一般液體而 具有排列及方向性，隨性質不同又分為熱致性 (Thermotropic) 及濃致性 (lyotropic)，前者隨溫度變化而後者隨濃度變化可能產生不同的液晶相。依排列可大致分為向列相 (nematic phase)，層列相 (smectic phase)，膽固醇相 (Cholesteric)，及盤狀 (Discotic) 液晶。一般現今所液晶顯示器所用之液晶大多為向列相液晶，因為其流動性較佳，且不像層列相液晶不易配向且因層距易受溫度影響而變化進而產生拉鍊狀缺陷 (zigzag defect) 而導致漏光²。

然而比起電漿及其他新一代的顯示器，液晶顯示器最大的缺陷在於反應時間不夠快以及可視區域狹窄，後者靠不同的液晶模組如垂直配向 (vertical alignment, VA) 及補償膜 (compensation film) 已獲得解決，然而反應時間仍然不足以使液晶顯示器達到最好的效果，故尋求具有更快反應速率之液晶材料已成為液晶研究領域之重要目標。

1-2 鐵電型液晶

鐵電性 (ferroelectric) 為晶體結構中正電荷與負電荷中心產生偏離，造成永久的偶極距 (dipole)，在不加電場的情況下一巨觀之自發極化值 (spontaneous polarization)，或稱 P_s 值，會因為這些微觀的偶極距產生，而加上電場使分子排列並向某一方向後再去除電場此鐵電

性材料將保有一淨極化值並使分子仍朝此方向排列。

鐵電性最早在無機陶瓷與金屬氧化物中被發現，直到1975年Robert B. Meyer 預測，認為含有旋光基團的液晶分子在形成傾斜的smectic C (Sc*) 相時，單一層中液晶分子為單斜結構，並且偶極會指向同一個方向而產生自發極化的現象³，之後Meyer 成功驗證了其材料具鐵電性質，並設法應用在顯示器材料中，且因其理論與實驗，讓Meyer 榮獲2004 年Benjamin Franklin 物理獎。

鐵電型液晶的應用性有二，1、利用其雙遲滯 (bistable) 性質可以作為電子書，2、利用其自發極化值 (Ps值) 可以增加反應速度，因 $\tau = \eta / (Ps \cdot E)$ ，其中 τ 為反應時間， η 為黏滯係數，E為電場。可知 τ 會隨Ps值上升而下降，故可達到所需的快速應答效果^{4,5}。

不過鐵電型液晶也有諸多缺點待克服，首先如1-1節所介紹的，鐵電型液晶屬層列型液晶，故配向不易且易受溫度影響，再者，Ps過大會使液晶元件內之離子效應嚴重化，使離子吸附電極兩側，使螢幕產生影像殘留。

針對第二點缺點可以利用反鐵電液晶 (antiferroelectric liquid crystal, AFLC)，由於其背斜 (anticlinic) 排列造成自發性極化方向上下層相反，大大減低離子現象發生。針對第一點缺點，I. Alonso於2007年利用液晶的光學等向性 (optically isotropic)，也就是液晶的紋理區塊

(domain) 小於可見光波長下可達到完全暗態，使通電與不通電的情況下對比達到 300:1，且不需要配向，為此種快速應答液晶找到一種更好的應用方式^{6,7,8}。

1-3 香蕉型液晶

1996 年，Niori 首先報導非旋光性彎曲型液晶分子，具有鐵電行為，推翻了形成鐵電液晶相，需具備傾斜層列相與旋光性才會產生宏觀自發性極化的觀念⁹。另一個彎曲型液晶分子廣受矚目原因在於其彎曲結構緊密堆疊排列，除了能在層與層之間引導出極化秩序外，進而限制分子旋轉，因此分子生成另一新型態液晶相。這些新型液晶相以 Bent-core 和 Banana-shaped 的開頭字母 B 命名，分別為 B₁、B₂、B₃……B₈，各相之間主要依光學紋理及 X-Ray 繞射為鑑定基礎¹⁰⁻¹²。

具鐵電性質之液晶在偏光顯微鏡下液晶相長成環形區域 (circular domains)，可觀察到黑色消旋十字刷痕 (extinction cross brushes) 有旋轉現象。消旋十字刷痕平行或垂直分子長軸，由於分子長軸傾斜，故消旋十字刷痕在分子同向傾斜，或稱向斜 (synclinic)，與正交偏光片呈某一角度夾角，如圖 1a 與圖 1c，稱為 SmC_SP_F，其中下標“S”代表 synclinic，“F”代表 ferroelectric。去除電場後分子平均光軸平行偏光片和檢光片，十字暗紋與偏光片平行，為背斜 (anticlinic) 故為 SmC_AP_A (圖 1c)，其中左方下標“A”代表 anticlinic，右方下標“A”代表

antiferroelectric^{13, 14}。

鐵電與反鐵電轉換通常為分子沿傾斜圓錐體快速整體旋轉，這過程中偶極方向（polar direction）與傾斜方向（tilt direction）通常同時發生反轉，這也代表鐵電與反鐵電轉換發生一般為 $\text{SmC}_A\text{P}_A \rightarrow \text{SmC}_S\text{P}_F$ 或 $\text{SmC}_S\text{P}_A \rightarrow \text{SmC}_A\text{P}_F$ ，並取決於分子在反鐵電基態下分子傾斜方向。

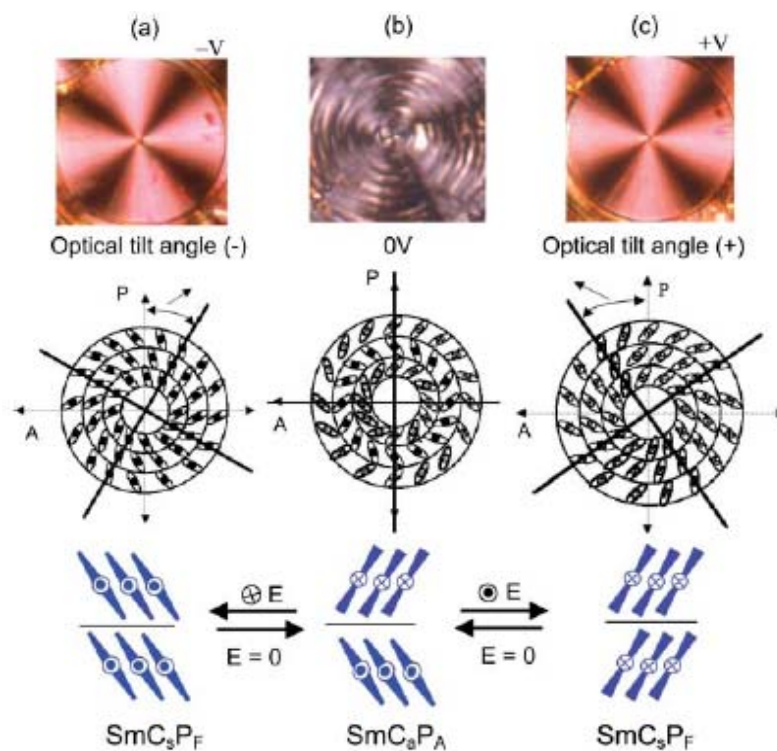


圖 1 反鐵電液晶於直流電場下(a)(c) SmC_SP_F 與(b) SmC_AP_A 切換行為之示意圖。

1-4 氫鍵型液晶

超分子液晶是基於藉由非共價鍵相互作用的新式液晶材料，利用氫鍵、離子相互作用、電荷轉移相互作用、疏水相互作用及凡得瓦力等分子間相互

作用 (Intramolecular Interaction) 可以構築多種超分子液晶。氫鍵作為一個強度適中和有方向性的作用力，比電荷相互作用和凡得瓦力更加有利於分子取向；對形成生物超分子和人工超分子架構，具有巨大的作用。由於非共價鍵為較弱相互作用力，具有動態可逆的特點，這類超分子液晶體系可望具有對外部環境刺激的獨特響應特性，呈現動態功能材料特點，表現出特定光電性質、分子訊息存取、分子傳感器及催化活性^{15, 16}。許多自然界生物組織的構成及其許多功能的運作均來自氫鍵構建的超分子架構，如DNA 的完美雙螺旋鏈超分子架構，即是依靠嘌呤和嘧啶之間的鹼基氫鍵配對來維繫和發揮轉錄、轉譯及複製等作用，從而完成生命的高級機能。



1-5 研究動機及方向

具有鐵電性質之氫鍵香蕉型液晶首先於 2004 年被 J. Serrano 等人報導¹⁷，由於香蕉型液晶不需旋光中心即可產生鐵電性質的特性，再加上氫鍵超分子結構的調整及修飾較為簡易，故氫鍵香蕉型液晶材料具有應用在未來的顯示器及光電材料上之潛力¹⁸。

本實驗室已開發多種香蕉型氫鍵液晶，惟其缺點為大多數液晶相溫度仍嫌狹窄，容易結晶，故雖為反鐵電液晶對於實際應用性仍低。本實驗室因此以增加氫鍵香蕉型液晶之液晶相溫度範圍為目標，96 年度畢業之蔡馨儀學姊的碩士論文即提到利用共聚的方法穩定氫鍵香蕉

型液晶，雖然結果為鐵電而非反鐵電型液晶，但是仍有達到讓香蕉型氫鍵液晶安定化的效果。

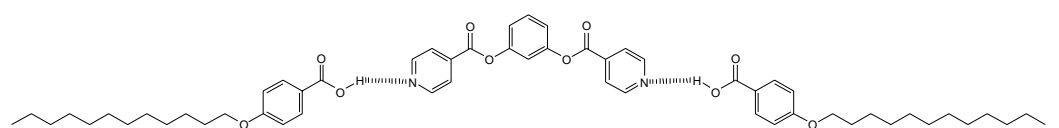
因此，本實驗計畫讓共價鍵及氫鍵之香蕉型液晶分子混摻，藉由共價鍵分子較為安定的特性穩定氫鍵分子，並擴展其液晶相溫度，而且理論上混摻物可以降低黏度因此增加應用性，故可能比共聚的方法為優¹⁹。另外再研究混摻物碳鏈長度對整個混摻比例的影響，因為H. Takezoe在2004年發表的文獻提及，共價鍵香蕉型液晶碳鏈較長的分子於混摻物中有主宰（dominate）的優勢²⁰，故本實驗欲探討對於氫鍵與共價鍵混摻的香蕉型液晶分子是否也有同樣效應，如果有則可以利用碳鏈長度調配比例而達到液晶溫度最廣的效果。另外除了一般液晶相的鑑定外，自發極化值與施加電壓及混摻比例的關係也值得探討，如能了解混摻比例對其他變因的關係，將可透過混摻比例得到所求的鐵電液晶效果。

第二章. 實驗部分

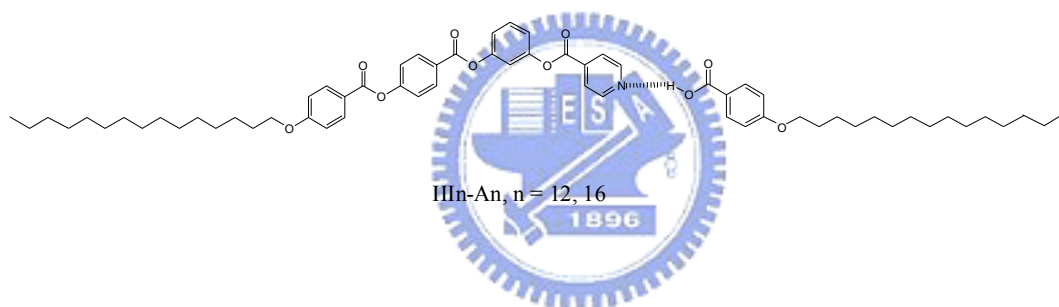


2-1 實驗藥品

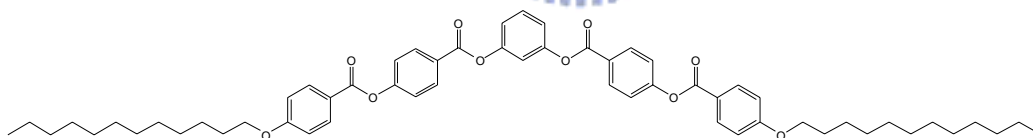
本實驗所需要用來混摻的化合物皆由實驗室自行合成 (圖 2.1)，所混摻完成的樣品命名根據所混合的純物質命名 (圖 2.2)，例如，雙氫鍵液晶 **I-An** 和共價鍵液晶 **Sk** 混合出的樣品名為 **(I-An)/Sk**。另外，實驗所用之溶劑為二氯甲烷 (Dichloromethane) (DCM)。



I-An, n = 12, 16

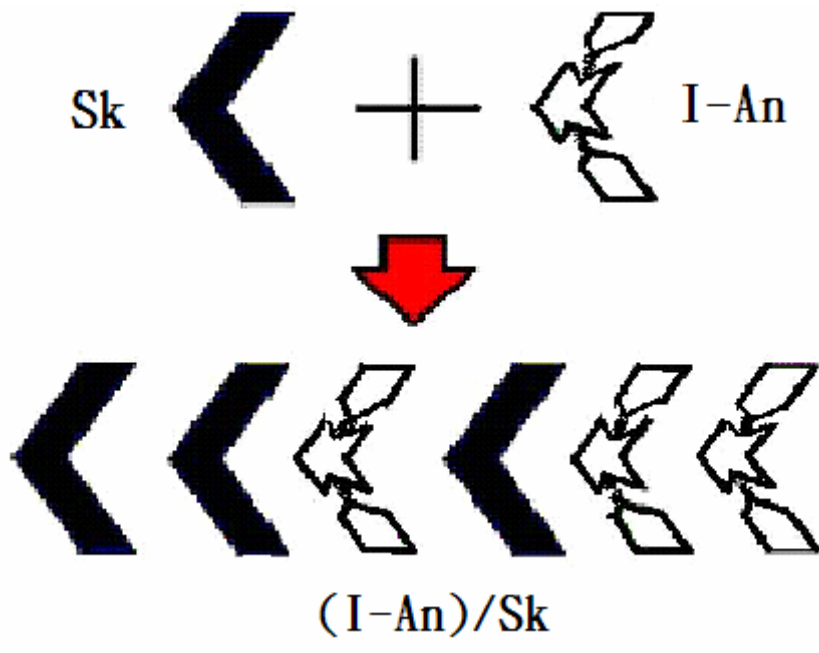


III n-An, n = 12, 16

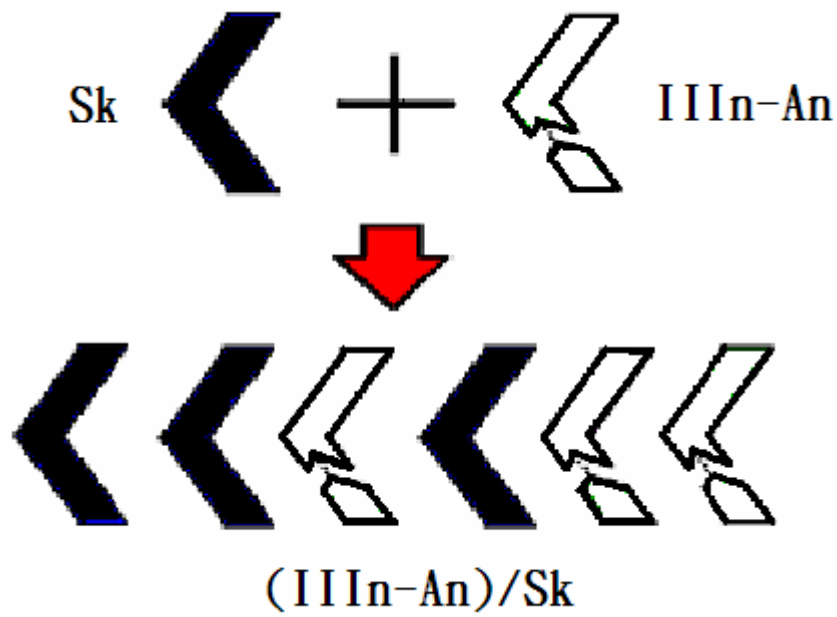


Sk, k = 12, 16

圖 2.1 實驗所使用之化合物結構圖，其中 n, k 代表碳鏈長度。



(a)



(b)

圖 2.2 (a) 雙氫鍵及共價鍵香蕉型液晶混摻及 (b) 單氫鍵及共價鍵香蕉型液晶混摻命名示意圖。

2-2 實驗儀器

1. 真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

2. 示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

3. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

4. X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer, Powder-XRD)

5. 任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG)

型號：Tektronix AFG 3021

6. HP4194A 阻抗/增益相位分析儀 (Impedance/Gain-Phase Analyzer)

夾具型號：HP16334A

7. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

8. 加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

9. 高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自組裝

10. 超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

11. 高精度天平

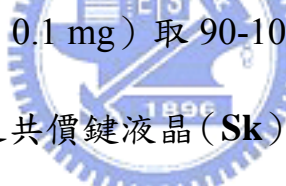
型號：METTLER TOLEDO AG245

12. 加熱台 (Hot Plate)

型號：Corning PC-420D

2-3 實驗流程

2-3-1 混摻流程

- 
1. 利用高精度天平 (誤差 0.1 mg) 取 90-10 mg 之氫鍵液晶 (**I-An** 或 **IIIIn-An**)，與 10 - 90 mg 之共價鍵液晶 (**Sk**) 混合成 10 wt%至 90 wt%，以 10 wt%為間隔，共九種比例混摻物。依比例不同所取之氫鍵及共價鍵液晶量不同，使總重量約在 100 mg 即可。
 2. 將混摻完畢之混合物加入 DCM，置於超音波洗淨器上震動約 10 分鐘，使樣品完全融於溶劑中，使溶劑成為澄清透明，如液晶未能完全融入溶劑，酌量增加溶劑。
 3. 將混合好之混摻物溶劑置於加熱台上，將溫度控制為 45 °C，靜置 1 ~2 天等溶劑揮發完畢即可作為性質量測所需之樣品。

2-3-2 偏光顯微鏡 (POM) 鑑定流程

偏光顯微鏡以二片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學紋理變化，可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。二片偏光片（下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer）偏光角度差通常調為 90 度。

1. 將 2-3-1 步驟最後所得之樣品取 1-2 mg 置於兩層蓋玻片之中，並將此兩片蓋玻片置於加熱控溫系統之加熱台上，先加熱至等向性液體狀態 (isotropic state)，然後靜置一分鐘後，以 10 °C/m 的速率降溫至 120 °C，再以 3 °C/m 的速率降溫至液晶相溫度 (liquid crystalline state)，以 POM 觀察是否有相分離，若有，重複 2-3-1 步驟，若無相分離，進行下一步驟。

2. 取固體樣品 4-5 mg 置於錫箔紙上，並將錫箔紙輕輕平放於真空烘箱中，並加熱至 160 °C，取 a. cell gap = 4.25 μm，電極面積 = 1 cm²，平行配向與 b. cell gap = 9 μm，電極面積 = 0.25 cm²，無配向等兩種液晶顯示元件 (cell) (皆由美相公司製作) 分別垂直置入烘箱並立於液晶中，待液晶以毛細現象往上填滿整個 cell 即可取出。

3. 取導電銀膠與導線黏接於灌好液晶之平行配向 cell 兩旁黏接處，以吹風機吹此 cell 約 40 分鐘待銀膠與導線固定後，將 cell 置於加熱控溫系統

之加熱台上，先加熱至等向性液體狀態，然後靜置一分鐘後，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 的速率降溫至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 的速率降溫至液晶相溫度，持溫，以POM觀察，等液晶之紋理圖生成後，以 200x 的倍率拍照，並鑑定生成之紋理圖是否為一般所認知的SmCP 的破碎扇形 (broken fan) 紋理圖。

2-3-3 示差掃描熱量計 (DSC) 鑑定

將欲鑑定之樣品取 2-5 mg 將其裝在金屬鋁盤中，以壓片機加蓋密封後便可進行量測，所有樣品之量測溫度統一為 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，升降溫速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$ ，並利用DSC所得到的相變化溫度，配合POM, Powder-XRD 及光電量測可以準確判斷出液晶相。

2-3-4 X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder-XRD) 鑑定

平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-ray 皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞射線，X-ray 繞射情形可用 Bragg's Law ($n\lambda = 2d \sin\Theta$) 來描述，本實驗於同步輻射中心的 beam line 17A1 進行，所用之光源 $\lambda = 1.334431\text{ \AA}$ 。

取 3-5 mg 液晶置於加熱台加熱至等向性液體，並以厚度 0.01 mm

之玻璃毛細管吸起後，將玻璃管中液晶樣品置於X-ray光源處，以加熱槍加熱至等向性液體狀態後，降溫至液晶相出現溫度以上 10°C ，再緩慢降溫至液晶相溫度並持溫，並於持溫時照射X-ray約 180 秒，待完成後讀取負片並作成 2-D繞射圖譜。

2-3-5 光電量測

1. 將步驟 2-3-2 中所得到的平行配向元件置於加熱控溫系統之加熱台上，並先加熱至等向性液體狀態，靜置一分鐘後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 的速率降溫至 120°C ，再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 的速率降溫至液晶相溫度，持溫，以POM觀察，等液晶之紋理圖生成並盡量填滿整個電極面後，通以三角波電壓並由示波器觀察及紀錄（圖 2.3）。其中如果電阻值增大，所截取的訊號和雜訊都會變大，反之則都會變小，在考慮可接受的雜訊與容易判斷並積分的回應電壓下，電阻選用 $3\text{ k}\Omega$ 為一量測上方便的選擇。

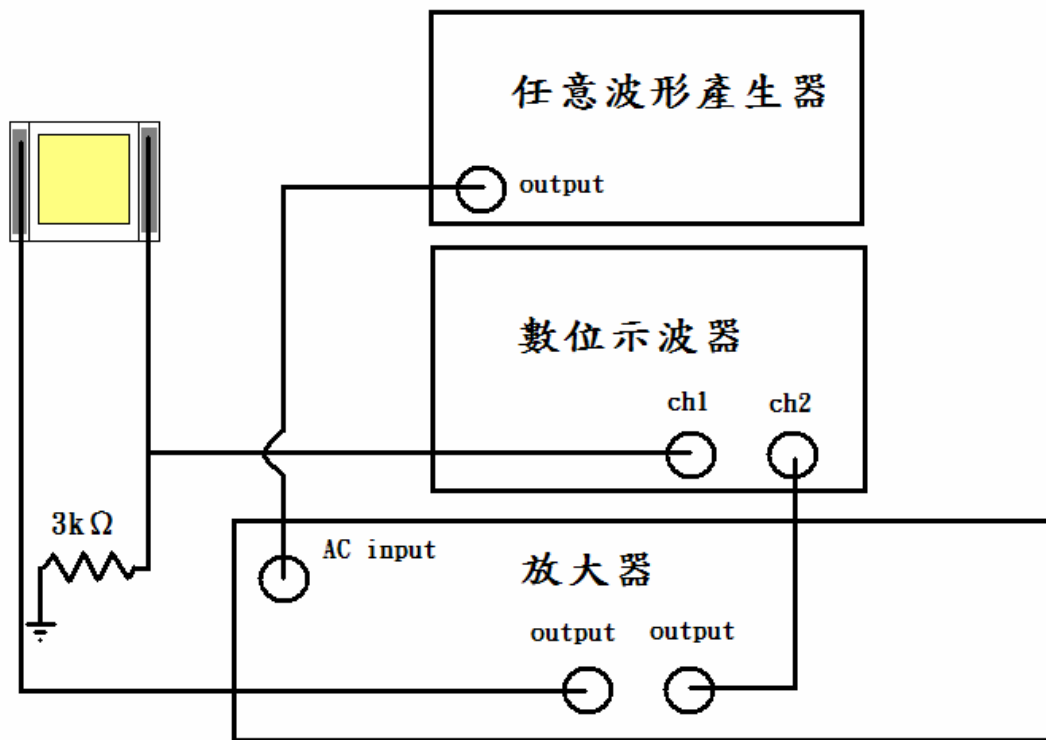


圖 2.3 利用三角波法量測自發性極化值之儀器裝置圖。

2. 利用三角波法²¹量測並計算出spontaneous polarization value (Ps值)，
得到公式

$$P_s = \frac{1}{2} \frac{\int \frac{V}{R} dt}{A} \quad \text{單位為nC/cm}^2$$

係數 1/2 為考慮分極反轉電流。

2-3-6 介電量測

1. 將步驟 2-3-2 中所得到的無配向元件置於加熱控溫系統之加熱台上，並加熱至 180°C ，靜置一分鐘後，利用 HP4194A 接上夾具後接液晶 cell 兩端黏接導線處，施加 $ACV = 1\text{V}_{pp}$ ， 5k Hz 之電壓，並以 $1^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 的速率降溫至 40°C ，降溫過程紀錄回應之電容 (C_p) 值及溫度。
2. 因為 $C = \epsilon' \cdot \epsilon_0 \cdot A/d$ ， $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ，為真空中的電容率 (permittivity)， $A =$ 電極面積， $d =$ 元件厚度 (cell gap)，代入 $C = C_p$ ，可求得 ϵ' ，即介電常數 (dielectric constant) 或相對電容率 (實部) (real part of the relative permittivity)。






第三章. 結果與討論

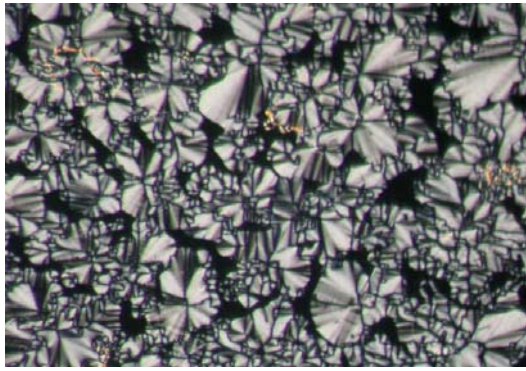
3-1 雙氫鍵與共價鍵香蕉型液晶分子混摻之探討

為了鑑定本實驗所使用之液晶混合物之液晶相，故取所有液晶分子系列做偏光顯微鏡 (POM)，示差掃描熱量計 (DSC)，X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder-XRD)，介電分析，以及三角波法做光電量測並探討其性質，將於後面詳述。

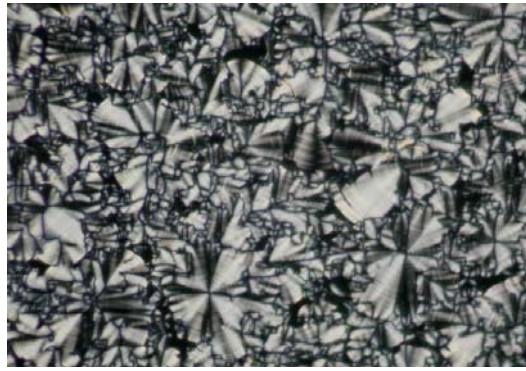
3-1-1 POM 觀察



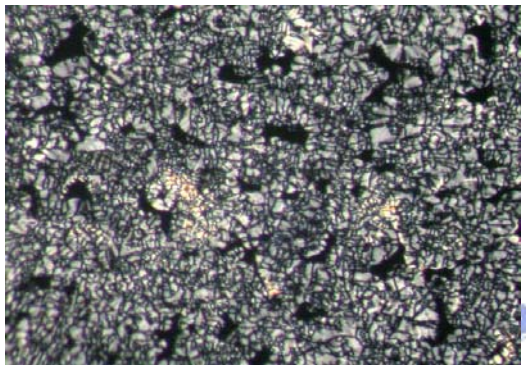
本實驗中所觀察到的 (I-An)/Sk 中含有共價鍵液晶分子在 10 wt% 至 40 wt% 皆為結晶相。而 50 wt% 以上皆可從 isotropic state 降溫到 liquid crystalline state 時從偏光顯微鏡下觀察到 broken fan-like 及 circular domain 紋理圖，以 (I-A12)/S12 系列為例 (圖 3-1-1)，故可推斷可能為層列相 (所有圖詳見附錄 A)。再由電性量測及 Powder-XRD 等量測可以發現為 polar smectic (SmCP) phase。另外可以發現，所有系列共價鍵混摻 50 wt% 以上，隨共價鍵比例增加，液晶中的 fan domain 及 circular domain 會漸漸變小，在全部共價鍵時達到最小，由此可知本系列為一混合均勻之物，並可利用混摻比例調整其 domain 大小 (圖 3-1-1)。



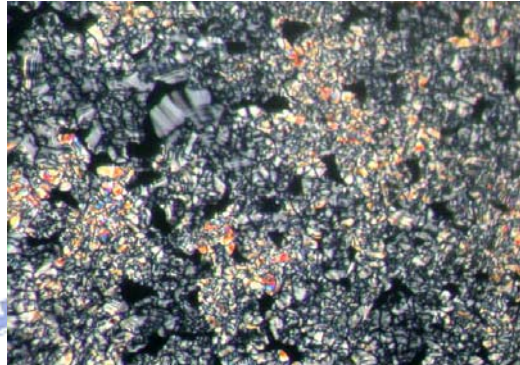
(a)



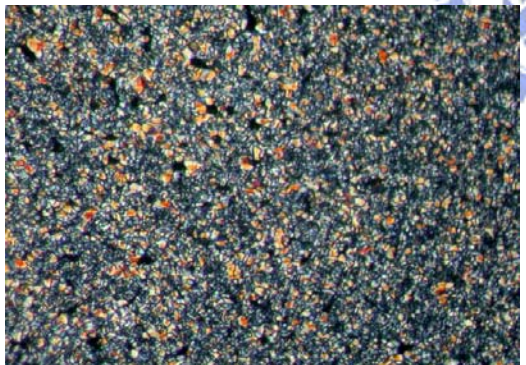
(b)



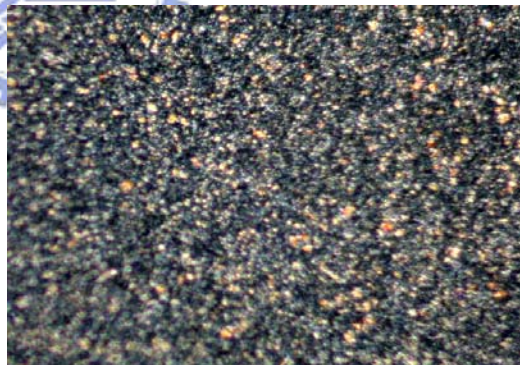
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 3-1-1 從 140 °C 降溫到液晶相以 200x 倍率在 POM 拍到的 (a) (I-A12)/S12 = (50/50 wt%) , (b) (I-A12)/S12 = (40/60 wt%) , (c) (I-A12)/S12 = (30/70 wt%) , (d) (I-A12)/S12 = (20/80 wt%) , (e) (I-A12)/S12 = (10/90 wt%) , 與 (f) S12 偏光紋理圖。

3-1-2 DSC 量測

液晶熱性質藉由示差掃描熱量計 (DSC) 來量測其相變溫度與熱焓值變化 (詳見附錄 B)，討論著重在降溫時熱焓值的變化，並研判出液晶相的溫度區間。熱焓值對溫度的疊圖見圖 3-1-2.1 與圖 3-1-2.2，溫度區間對混摻比例疊圖見圖 3-1-2.3，降溫區段之熱焓值見表 3-1-2.1 至表 3-1-2.4。

從以下各表可以看出 **I-A12** 及 **I-A16** 都只具有 smectic C (SmC) phase，而其他混合物在 50 wt% 共價鍵混摻以上才有 SmCP phase，否則都是結晶相，這是經過 DSC，Powder-XRD 及光電量測所得到的結論。具 SmCP phase 之混摻物 T_m 點在約 70 wt%~80 wt% 共價鍵混摻比例時均比純的共價鍵液晶之 T_m 點為低。而各系列混合物的液晶相區間約在 80 wt%~90 wt% 共價鍵混摻時達到最大，約有 20°C~30°C 範圍，最廣的是 **(I-A16)/S12 = (10/90 wt%)**，約有 31.1°C。

表 3-1-2.1 利用DSC從 135 °C以每分 5 °C的速率降溫至 55 °C量測之純共價鍵液晶 (Sk)，純雙氫鍵液晶 (I-An) 及 (I-A12)/S12 混摻系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"表為多重結晶相，上標"b"表為ISO->SmCP與SmCP->Cr之熱焓值總合。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
I-A12	ISO 108[4.4]	SmC 88.7[32]	Cr ^a
I-A16	ISO 105.4[18.3]	SmC 86.3[133.7]	Cr ^a
S12	ISO 112.7[43.8]	SmCP 83.3[73.7]	Cr
S16	ISO 117.2[41.5]	SmCP 94.5[91.2]	Cr
(I-A12)/S12 = (90/10 wt%)	ISO 94.1[142.9]	Cr	
(I-A12)/S12 = (80/20 wt%)	ISO 90.4[109.1]	Cr	
(I-A12)/S12 = (70/30 wt%)	ISO 95.8[99.9]	Cr	
(I-A12)/S12 = (60/40 wt%)	ISO 96[82.6]	Cr	
(I-A12)/S12 = (50/50 wt%)	ISO 97.3	SmCP 96.6[72.4] ^b	Cr
(I-A12)/S12 = (40/60 wt%)	ISO 95.9[44.9]	SmCP 88.6[14.8]	Cr ^a
(I-A12)/S12 = (30/70 wt%)	ISO 100[56.3]	SmCP 76.7[46.7]	Cr
(I-A12)/S12 = (20/80 wt%)	ISO 101.6[53.5]	SmCP 75.3[55.9]	Cr
(I-A12)/S12 = (10/90 wt%)	ISO 103.6[45.7]	SmCP 76[59.2]	Cr

表 3-1-2.2 利用DSC從 135 °C以每分 5 °C的速率降溫至 55 °C量測之

(I-A12)/S16 混摻系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"b"表為

ISO->SmCP與SmCP->Cr之熱焓值總合。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
(I-A12)/S16 = (90/10 wt%)	ISO 93.3[125.9]	Cr	
(I-A12)/S16 = (80/20 wt%)	ISO 94.8[109.8]	Cr	
(I-A12)/S16 = (70/30 wt%)	ISO 94.1[80.3]	Cr	
(I-A12)/S16 = (60/40 wt%)	ISO 98.3[85.1]	Cr	
(I-A12)/S16 = (50/50 wt%)	ISO 98.2	SmCP 95.9[91.6] ^b	Cr
(I-A12)/S16 = (40/60 wt%)	ISO 99.5[56.2]	SmCP 77.4[14.8]	Cr
(I-A12)/S16 = (30/70 wt%)	ISO 100.6[49.2]	SmCP 76.9[39]	Cr
(I-A12)/S16 = (20/80 wt%)	ISO 101.9[51.5]	SmCP 77.9[62.3]	Cr
(I-A12)/S16 = (10/90 wt%)	ISO 108[47]	SmCP 87.4[83.2]	Cr

表 3-1-2.3 利用DSC從 135 °C以每分 5 °C的速率降溫至 55 °C量測之

(I-A16)/S12 混摻系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"表為

多重結晶相，上標"b"表為ISO->SmCP與SmCP->Cr之熱焓值總合。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
(I-A16)/S12 = (90/10 wt%)	ISO 95.7[132.2]	Cr	
(I-A16)/S12 = (80/20 wt%)	ISO 95.8[95.5]	Cr	
(I-A16)/S12 = (70/30 wt%)	ISO 94.1[112.3]	Cr	
(I-A16)/S12 = (60/40 wt%)	ISO 96.4[82]	Cr	
(I-A16)/S12 = (50/50 wt%)	ISO 93.4	SmCP 89.1[70.9] ^b	Cr
(I-A16)/S12 = (40/60 wt%)	ISO 98.7[60.3]	SmCP 86.2[23.2]	Cr
(I-A16)/S12 = (30/70 wt%)	ISO 99.9[54.3]	SmCP 85.3[23.4]	Cr ^a
(I-A16)/S12 = (20/80 wt%)	ISO 98.4[43.6]	SmCP 73.9[51.3]	Cr ^a
(I-A16)/S12 = (10/90 wt%)	ISO 102.4[46.6]	SmCP 71.3[59.2]	Cr

表 3-1-2.4 利用DSC從 135 °C以每分 5 °C的速率降溫至 55 °C量測之

(I-A16)/S16 混摻系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"表為

多重結晶相，上標"b"表為ISO->SmCP與SmCP->Cr之熱焓值總合。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
(I-A16)/S16 = (90/10 wt%)	ISO 96[146.3]	Cr ^a	
(I-A16)/S16 = (80/20 wt%)	ISO 96.5[129.2]	Cr ^a	
(I-A16)/S16 = (70/30 wt%)	ISO 95.9[134.1]	Cr	
(I-A16)/S16 = (60/40 wt%)	ISO 96[117.6]	Cr	
(I-A16)/S16 = (50/50 wt%)	ISO 96.1	SmCP 92[129] ^b	Cr
(I-A16)/S16 = (40/60 wt%)	ISO 99.5[48.7]	SmCP 91.9[68.8]	Cr
(I-A16)/S16 = (30/70 wt%)	ISO 100.4[47.8]	SmCP 89[80.4]	Cr
(I-A16)/S16 = (20/80 wt%)	ISO 103.6[51.8]	SmCP 86.8[87.4]	Cr
(I-A16)/S16 = (10/90 wt%)	ISO 107.5[46.4]	SmCP 86.1[87]	Cr



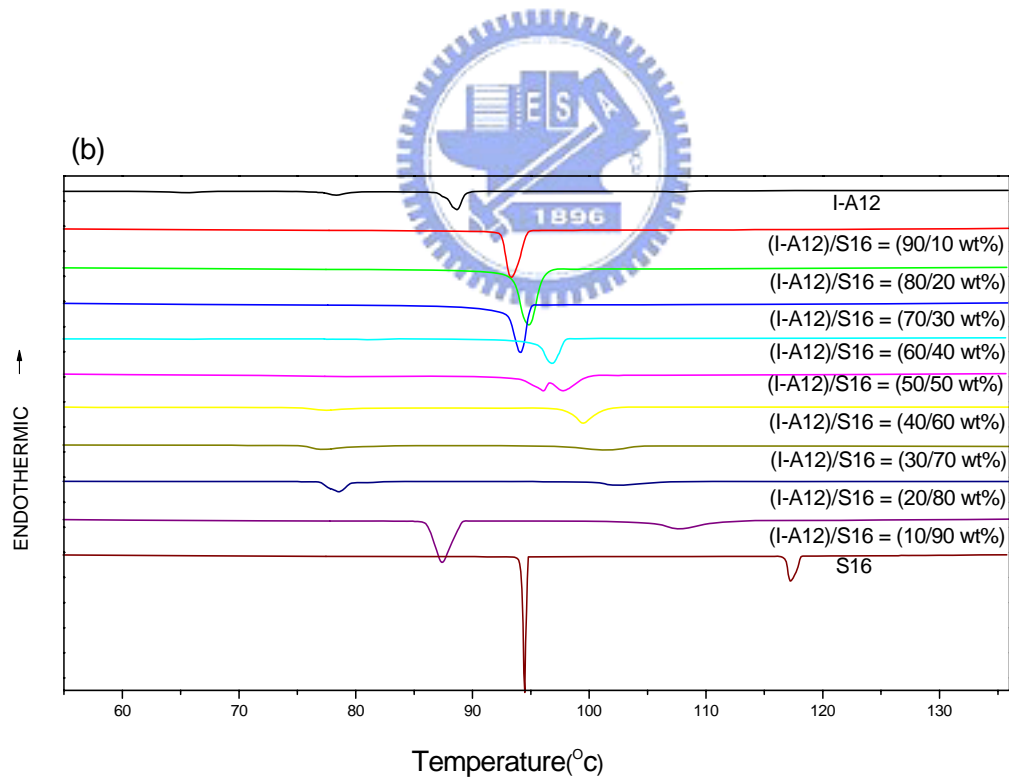
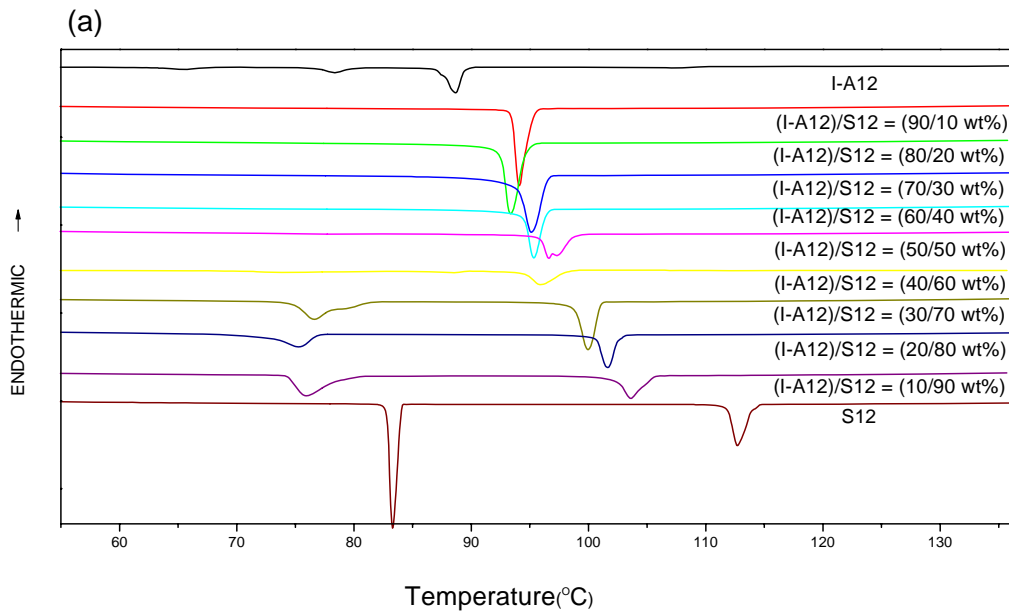


圖 3-1-2.1 從 135 °C 以 5 °C/m 的速率降溫至 55 °C 之 (a) (I-A12)/S12, (b) (I-A12)/S16 系列的熱焓值變化。

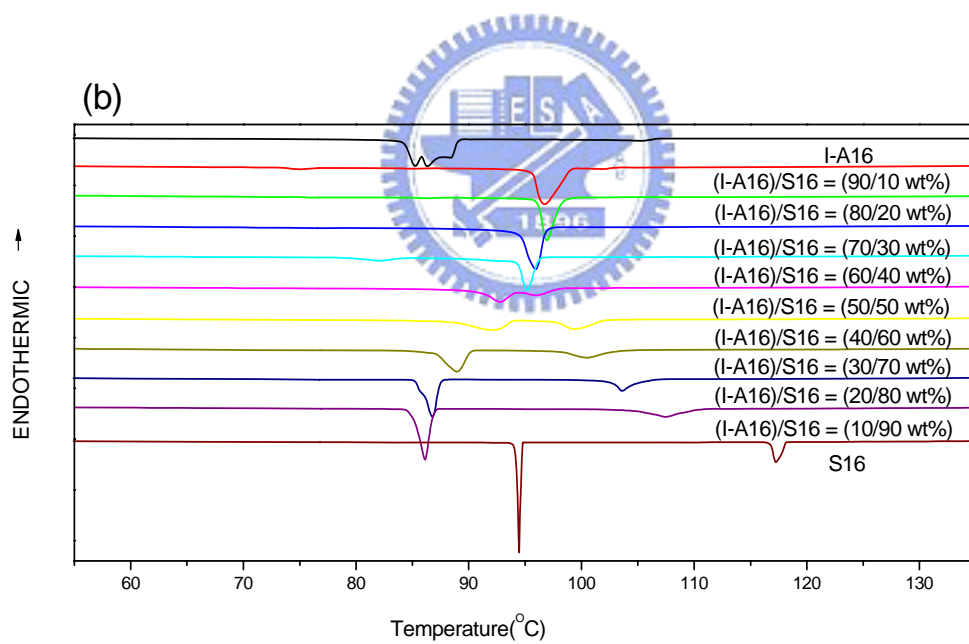
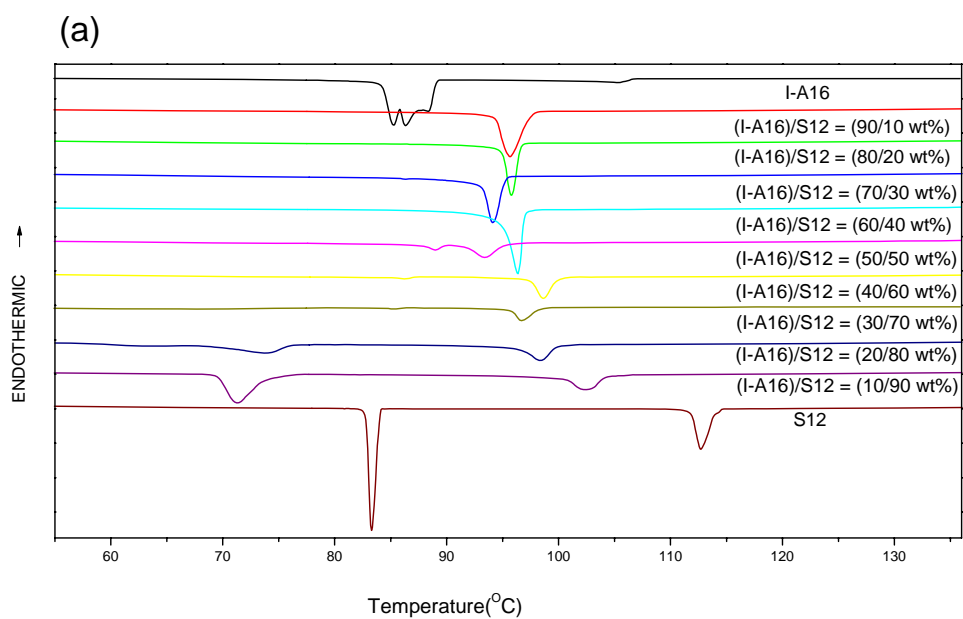


圖 3-1-2.2 從 135 °C 以 5 °C/m 的速率降溫至 55 °C 之 (a) (I-A16)/S12 ,

(b) (I-A16)/S16 系列的热焓值变化。

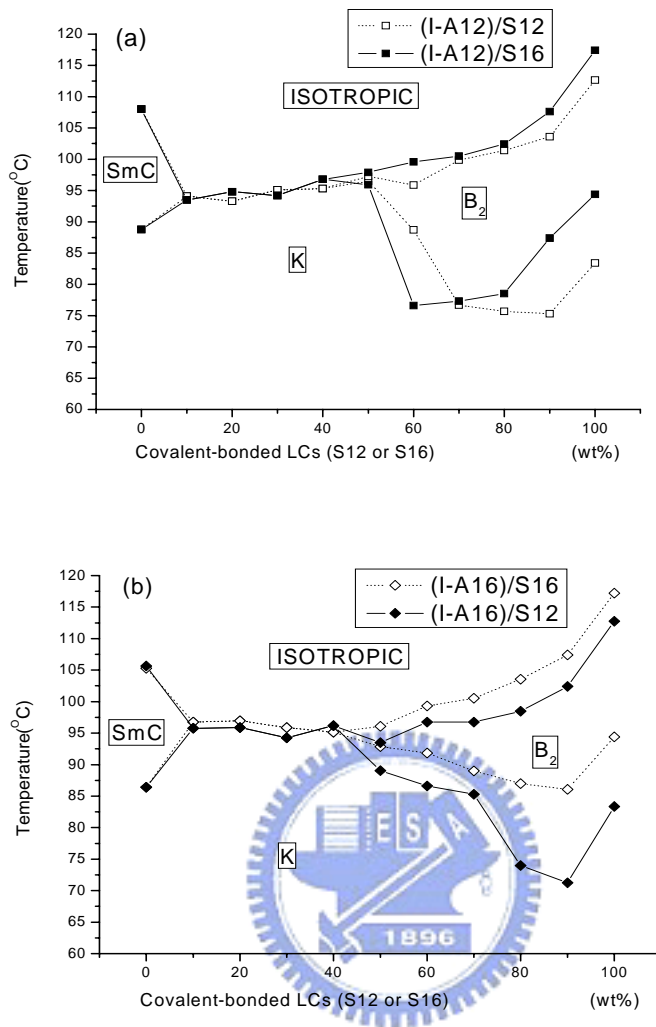


圖 3-1-2.3 (a) 圖為 (I-A12)/S12，(I-A12)/S16 溫度對共價鍵系列混摻比例之疊圖，其中空心方塊與虛線代表 (I-A12)/S12，而實心方塊與實線代表 (I-A12)/S16 的液晶相溫度範圍。(b) 圖為 (I-A16)/S12，(I-A16)/S16 溫度對共價鍵系列混摻比例之疊圖，其中空心菱形與虛線代表 (I-A16)/S16，而實心菱形與實線代表 (I-A16)/S12 的液晶相溫度範圍。圖中的“K”代表為結晶相。

見圖 3-1-2.3 可以發現，對所有系列在混摻共價鍵比例超過 50 wt%

的情況下，均能產生B₂ phase，且T_m點以I-A16/S12系列最低，為71.3 °C。並且將 (I-A12)/S12，(I-A12)/S16 兩組液晶比對 (圖 3-1-2.3 a)，可以發現很明顯的加入碳鏈較長的共價鍵分子 (S16) 的 (I-A12)/S16 系列可以於較少共價鍵分子混摻比例下 (約 60 wt%) 得到該系列最低之T_m點 (77.4 °C)，並於 80 wt%下有最廣之SmCP phase，範圍有 24 °C (圖 3-1-2.4)。相對而言，(I-A16)/S12 與 (I-A16)/S16 兩組的比較中此現象較不明顯 (圖 3-1-2.3 b)；這是因為擁有最寬廣之反鐵電相之混摻比例除 (I-A12)/S16 外皆約為 90 wt%共價鍵，為本實驗中除了純共價鍵液晶 (S12 或S16) 外最高共價鍵混摻的比例，故無法藉由加入碳鏈比共價鍵液晶碳鏈長的氫鍵液晶看出是否在超過 90 wt%共價鍵混摻時才有最廣的液晶相。

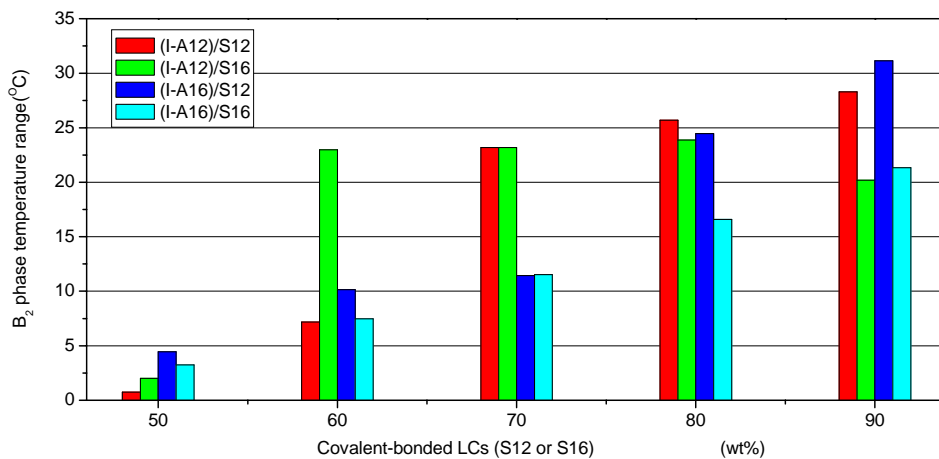
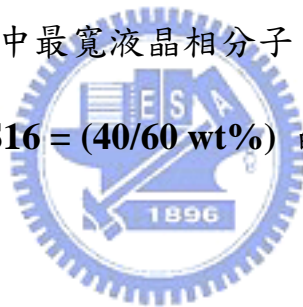


圖 3-1-2.4 (I-An)/Sk各系列B₂ phase溫度寬度與共價鍵混摻比例關係

圖。

然而，比較 (I-A16)/S12 與 (I-A16)/S16 可以看出，(I-A16)/S12 系列較 (I-A16)/S16 系列液晶相為寬，且在 90 wt% 共價鍵（液晶相最寬比例）時，不僅 (I-A16)/S12 = (10/90 wt%) 比 (I-A16)/S16 = (10/90 wt%) SmCP phase 寬了約 7°C，crystalline state 的溫度也低了約 14°C。這說明了由於混摻物之 B₂ phase 主要由共價鍵液晶分子帶動產生，故共價鍵液晶對混摻物影響巨大，而 S12 比 S16 的液晶相產生溫度為低，溫度區間也較寬，故氫鍵分子混入 S12 在表現上自然溫度區間寬且較低。此論點從另外兩系列中最寬液晶相分子，也就是 (I-A12)/S12 = (10/90 wt%) 與 (I-A12)/S16 = (40/60 wt%) 的比較中也可以獲得支持。



3-1-3 Powder-XRD 量測

本實驗除純的雙氫鍵液晶與共價鍵液晶外，取 30 wt%，60 wt%，80 wt% 共價鍵混摻比例作為比較，目的為：1、鑑定液晶相；2、證明所有系列為混合均勻物質；3、探討混合比例與液晶 d-spacing 的關係。全部圖譜詳見附錄 C，經過疊圖後如圖 3-1-3.1 與圖 3-1-3.2 所示。

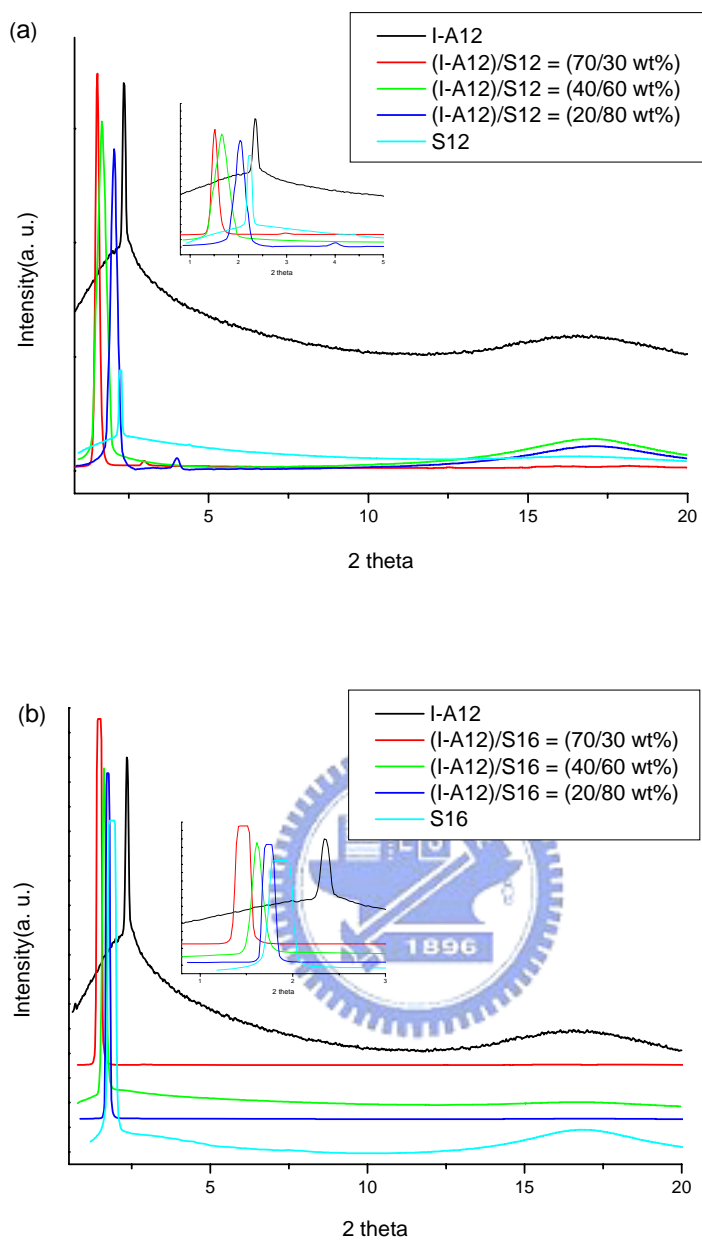


圖 3-1-3.1 從 140°C 降溫至液晶相之 (a) (I-A12)/S12, (b) (I-A12)/S16

系列的 Powder-XRD 圖，而各系列 30 wt% 共價鍵混摻物所量測的溫度

均為 90°C，結晶相。

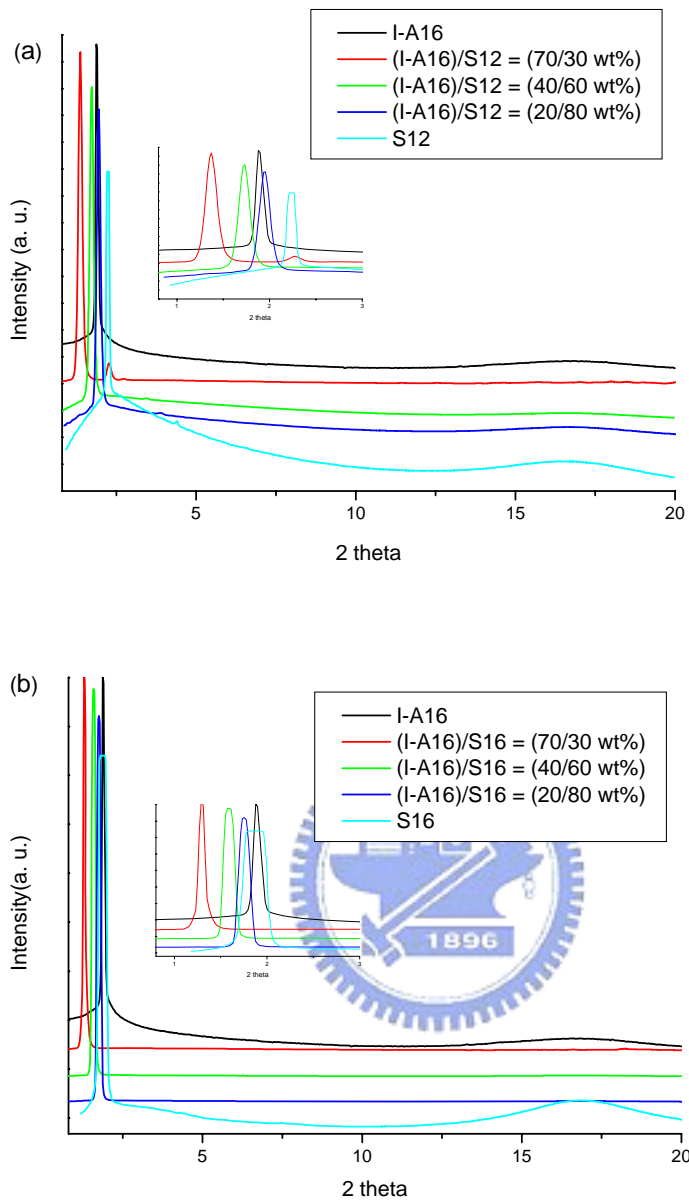


圖 3-1-3.2 從 140°C 降溫至液晶相之 (a) (I-A16)/S12，(b) (I-A16)/S16

系列的 Powder-XRD 圖，而各系列 30 wt% 共價鍵混摻物所量測的溫度

均為 90°C，結晶相。

表 3-1-3 (I-An)/Sk 系列混摻具液晶相之樣品於降溫至液晶相時所測得之 Powder-XRD 整理出之 d-spacing 圖表。

Compound	Phase	Miller index	d-spacing (Å)	Molecular length (Å)
I-A12	SmC	001	32.5	51.7
I-A16	SmC	001	40.2	57.7
S12	SmCP	001	35.7	51.1
		002	17.8	
S16	SmCP	001	40.9	58.8
		(I-A12)/S12 = (40/60 wt%)	001	
(I-A12)/S12 = (20/80 wt%)	SmCP	001	37.7	
		002	19.1	
(I-A12)/S16 = (40/60 wt%)	SmCP	001	47.5	
(I-A12)/S16 = (20/80 wt%)	SmCP	001	43.9	
(I-A16)/S12 = (40/60 wt%)	SmCP	001	44.2	
		002	22.2	
(I-A16)/S12 = (20/80 wt%)	SmCP	001	39.2	
(I-A16)/S16 = (40/60 wt%)	SmCP	001	48.4	
(I-A16)/S16 = (20/80 wt%)	SmCP	001	43.7	

從圖 3-1-3.1 與圖 3-1-3.2 中可以看出，四個系列中含 60 wt% 共價鍵混摻以上的液晶分子都具有典型的層列相，即是在小角度的地方有一根主要而尖銳的繞射峰，代表層間的秩序。而廣角的地方有一寬廣而平緩的繞射峰，代表同層液晶分子之間的秩序。而從分子模擬做出的長度與 X-ray 繞射計算出的 d-spacing 比較，發現雖然本實驗均為混合物故無法確實得知其傾斜角，不過任一混合物最大的 d-spacing 均小於任一純物質的分子長度，故知混合的分子傾斜，為層列 C 相，詳見表

3-1-3。另外根據文獻²²記載，傾斜角變大代表SmCP phase越穩定，本實驗中各系列均隨共價鍵比例增大而使 2 theta值變大，代表d-spacing變小，雖為混合物無法確實算出傾斜角，不過也可以看出傾斜角有變大的趨勢，故加入共價鍵液晶的確有助於穩定所產生的反鐵電相。

另外，各個樣品的繞射圖譜在小角的地方都只有一個主要的繞射峰，並無表現層狀結構之外的其他繞射峰，代表混合均勻。其三，各支分子主要的繞射峰均隨著 S 系列濃度增加而 2 theta 角變大，至純共價鍵系列時達到最大，為一合理現象，其中比較特別的是，除了 **I-An** 之外，包括 **(I-An)/Sk = (70/30 wt%)** 為結晶相的分子都照此規則，故四個混摻系列受到 S 系列影響極大，換句話說，所有混合物之 SmCP 相為共價鍵液晶誘導產生，並共價鍵液晶對那些未能成功誘導出鐵電相之液晶混合物也有深刻影響。

3-1-4 光電量測

3-1-4-1 共價鍵液晶比例對 Ps 值的影響

本實驗利用一般量測鐵電液晶所使用的三角波量測法做測量 Spontaneous Polarization value (Ps值)，也可以確定本實驗的樣品是鐵

電或是反鐵電液晶，或只是普通的具Smectic C phase之液晶。本實驗條件統一取電壓為 400 Vpp，頻率為 60 Hz之三角波，從isotropic state降溫至液晶相溫度時的電壓回應值，所有具SmCP phase之液晶的電壓回應值圖與當時的偏光顯微鏡下拍到的照片詳見附錄D，可以見到全部的電壓回應皆為兩根峰值，為典型反鐵電液晶。再者，將所有樣品施加直流電場後可以見到十字暗紋與偏光片呈 45°，為向斜 (synclinc) 故為SmC_SP_F，其中下標“S”代表synclinc，“F”代表ferroelectric。去除電場後十字暗紋與偏光片平行，為背斜 (anticlinc) 故為SmC_AP_A，其中左方下標“A”代表anticlinc，右方下標“A”代表antiferroelectric，以

(I-A12)/S12 = (50/50 wt%) 為例，見圖 3-1-4-1.1。另外，因為從X-ray 可以得知混合物為SmC phase，而香蕉型液晶B₁~B₇諸相中具有鐵電性質又是SmC排列的就只有B₂ phase，故可以得知全系列有液晶相的混摻物皆為B₂ phase。將所有比例含純物質的Ps值做圖 (圖 3-1-4-1.3) 後可以發現，隨著共價鍵液晶比例增加，Ps值也增加，幾乎為線性關係，換句話說，可以透過改變共價鍵混摻比例得到想要的Ps值。

再者，觀察附錄 D 與圖 3-1-4-1.2，可知通過高電壓後液晶 domain 大小與混摻關係並非如 3-1-1 節結論那麼明顯，應是電壓誘導出 Ps 值同時也誘導出新的排列，與原來 domain 大小並無關係。取 (I-A12)/S12 = (40/60 wt%) 從未加電壓至 651 Vpp 的 POM 圖作為解釋 (圖

3-1-4-1.4)，可知自然產生之扇狀紋理隨電壓增加逐漸變化成另一種 fan-like domain，並對照圖 3-1-4-1.4 可知，雖然高電壓下新的扇狀紋理圖明顯增加，但是 P_s 值約在 300 Vpp 後即趨於穩定，並不隨電壓而變化。

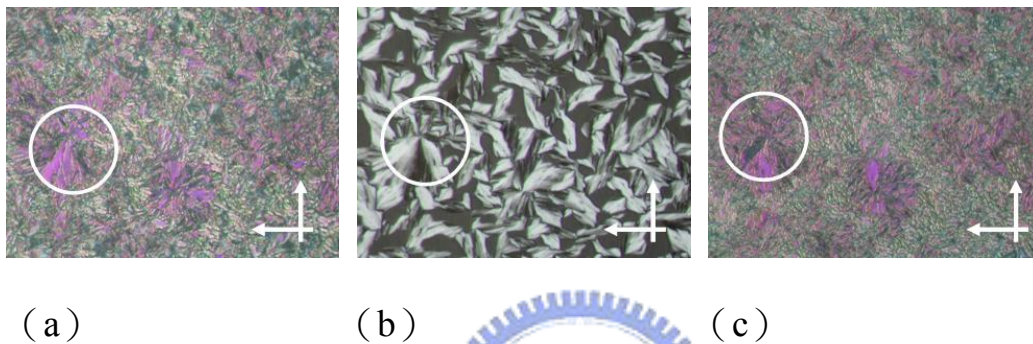
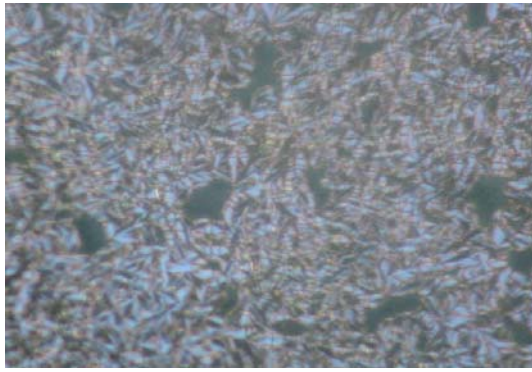
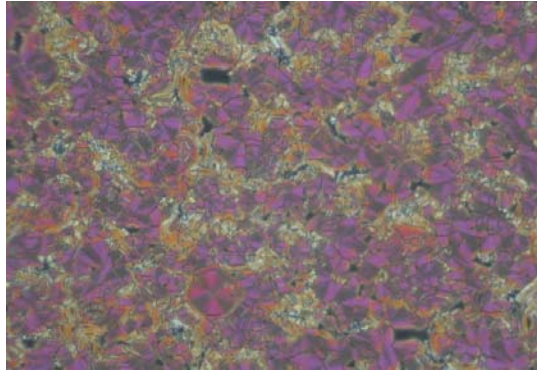


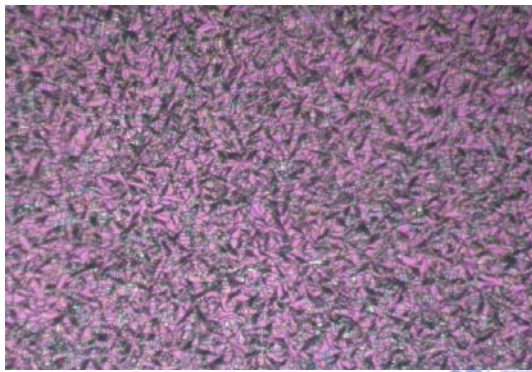
圖 3-1-4-1.1 (I-A12)/S12 = (50/50 wt%) 於降溫過程至 96.7 °C 下分別加 (a) 100 V，(b) 0 V，(c) -100 V 的偏光紋理圖，白色箭頭為偏光片方向，為正交。可由圖中白色圓圈處看出 (a) 與 (c) 為 SmC_SP_F ，(b) 為 SmC_AP_A 。



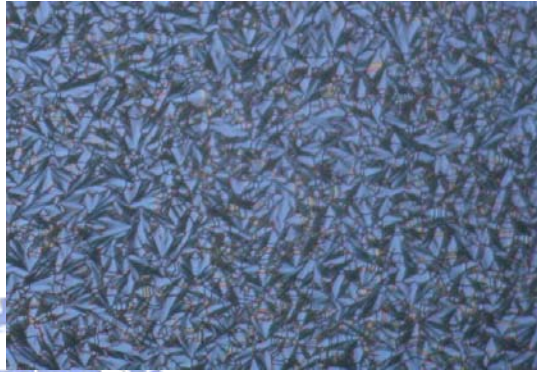
(a)



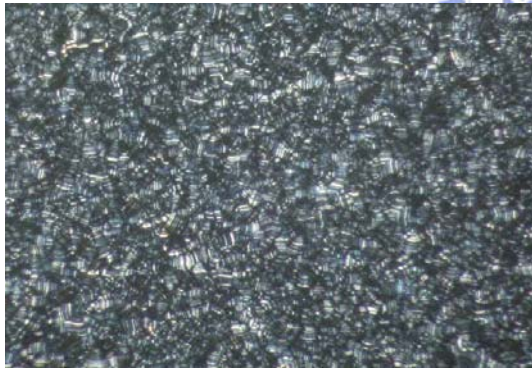
(b)



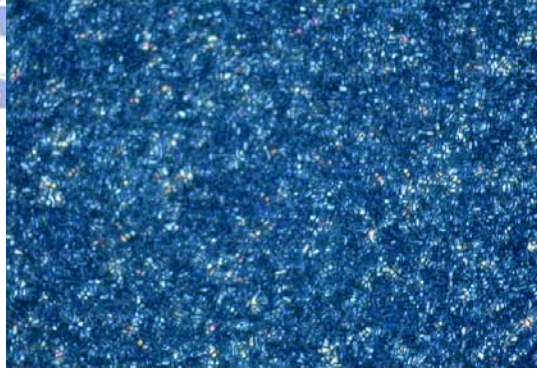
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 3-1-4-1.2 從 140 °C 降溫到液晶相以電壓 400 Vpp，頻率 60 Hz三角波並 200x倍率拍到的 (a) **(I-A12)/S12 = (50/50 wt%)**，(b) **(I-A12)/S12 = (40/60 wt%)**，(c) **(I-A12)/S12 = (30/70 wt%)**，(d) **(I-A12)/S12 = (20/80 wt%)**，(e) **(I-A12)/S12 = (10/90 wt%)**，與 (f) **S12** 之POM紋理圖。

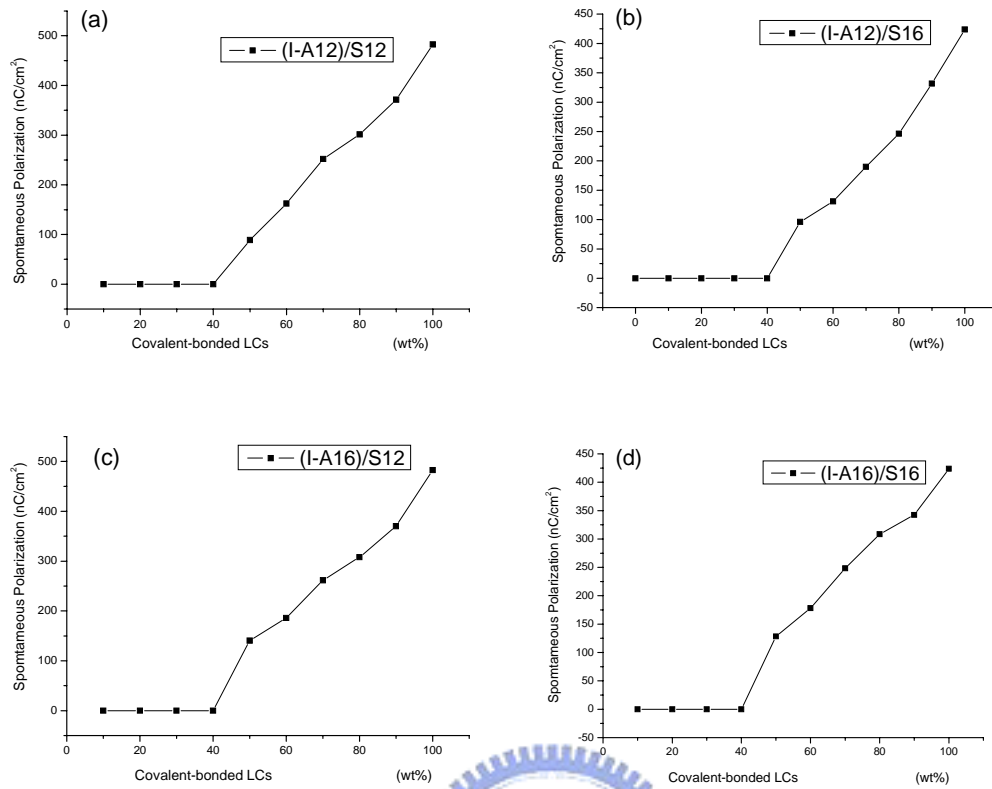
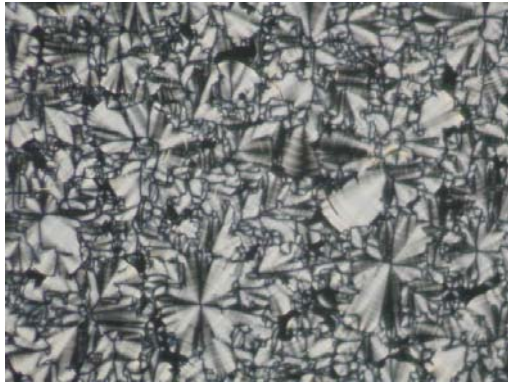
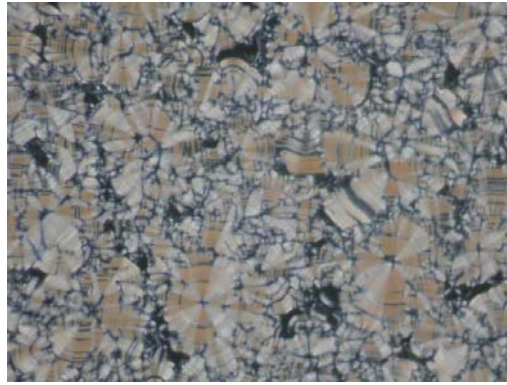


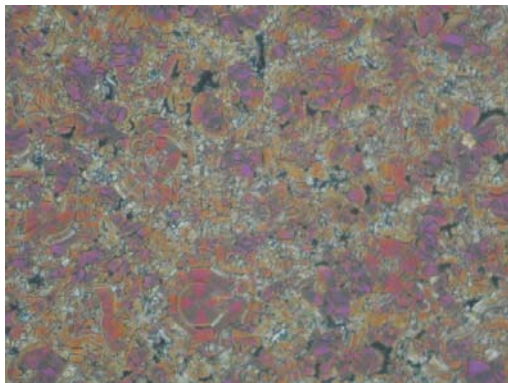
圖 3-1-4-1.3 從 140°C 降溫至液晶相時於電壓 400 Vpp，頻率 60 Hz 之三角波下之 (a) (I-A12)/S12，(b) (I-A12)/S16，(c) (I-A16)/S12，與 (d) (I-A16)/S16 系列，Ps 值對共價鍵混摻比例的圖。



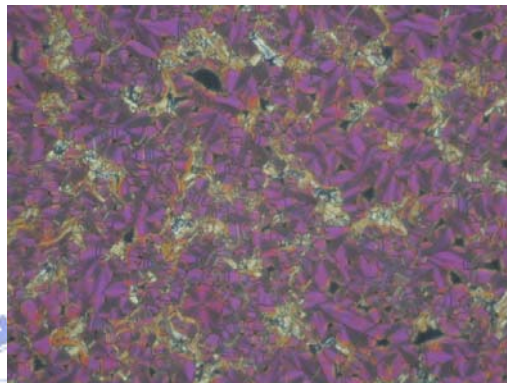
(a)



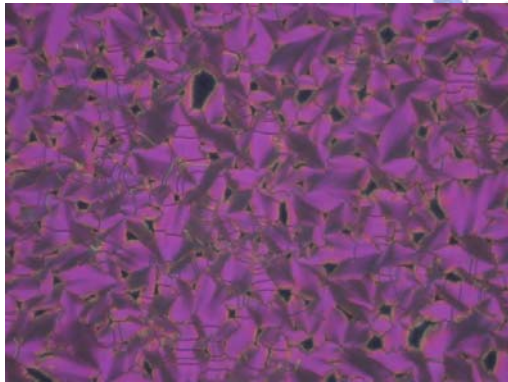
(b)



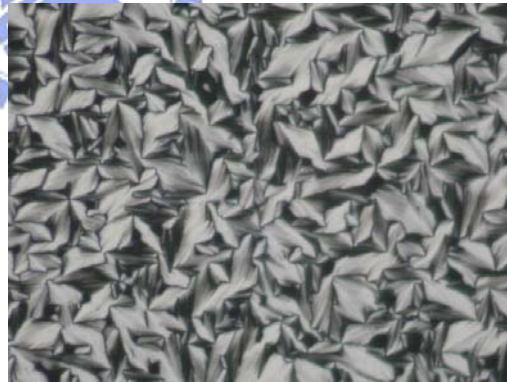
(c)



(d)



(e)



(f)

圖 3-1-4-1.4 (I-A12)/S12 = (40/60 wt%) 從 140 °C 降溫至 95 °C 時在頻率 60 Hz，三角波下之偏光紋理圖：(a) 為未加電壓時，(b) 為 106 Vpp 時，(c) 為 306 Vpp 時，(d) 為 452 Vpp 時，(e) 為 651 Vpp 時，(f) 為從 651 Vpp 去除電壓時。

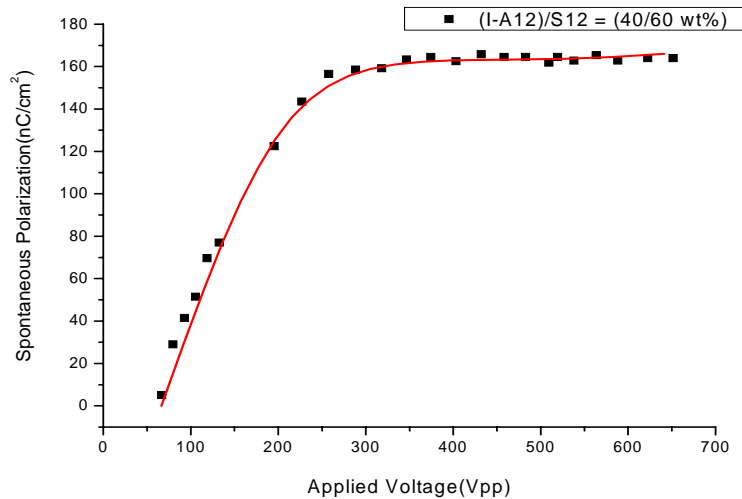


圖 3-1-4-1.5 (I-A12)/S12 = (40/60 wt%) 從 140 °C 降溫至液晶相時之 Ps 值對頻率 60 Hz 之三角波電壓 (Vpp) 的關係圖。



3-1-4-2 各系列比例對 Ps 值飽和電壓的影響

為研究飽和的 Ps 值與電壓關係，取各系列 50 wt% 以上共價鍵混摻，在降溫至液晶相時對三角波形之 Vpp 做圖，上限約為 500 Vpp (因為本實驗所用之 cell gap 為 4.25 μm，屬於較薄的一種，依經驗若超過 500 Vpp 便容易使 cell 損壞)，在這裡飽和電壓自定義為：400 Vpp 以上 Ps 值的平均乘與 0.9 所得的 Ps 值於曲線對應之電壓，所得之疊圖詳見圖 3-1-4-2.1 與圖 3-1-4-2.2。從圖中可以看出，飽和電壓 (虛線表示) 會隨著共價鍵液晶比例增加而增加，故氫鍵液晶於混摻中雖然會造成

溫度區間變窄，但是可以使混合物於較小的電壓中得到飽和的 Ps 值。

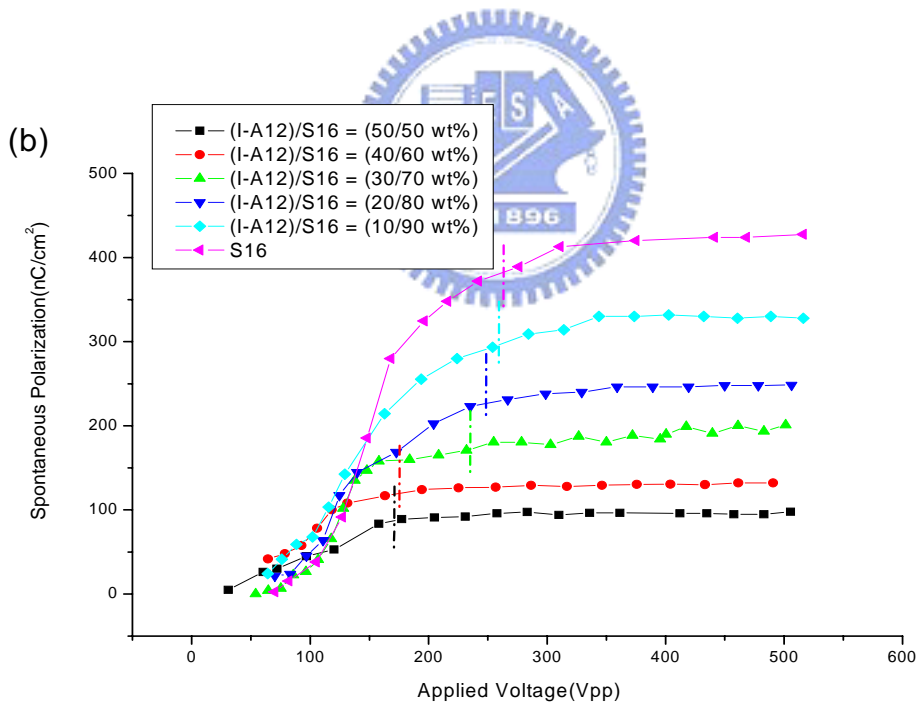
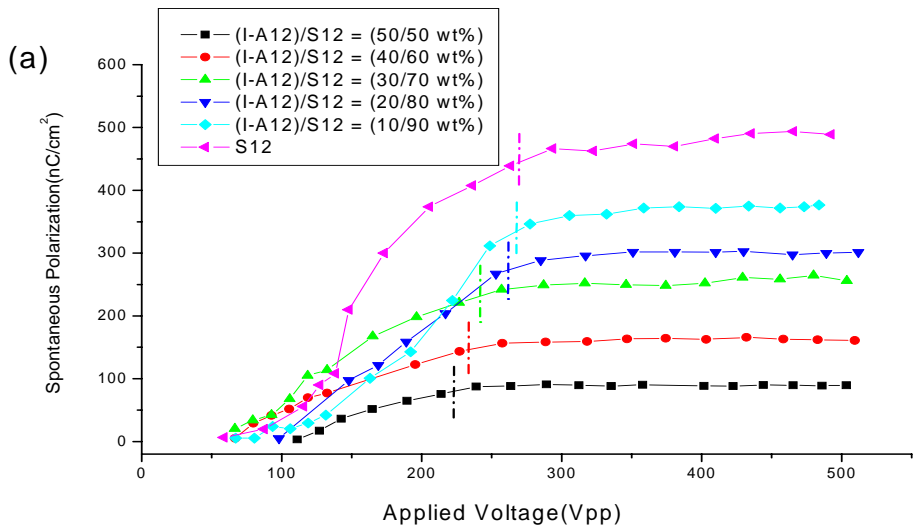


圖 3-1-4-2.1 從 140 °C 降溫至液晶相時 (a) (I-A12)/S12, (b) (I-A12)/S16

系列 Ps 對 60 Hz 三角波 Vpp 圖，圖中虛線表示為飽和電壓。

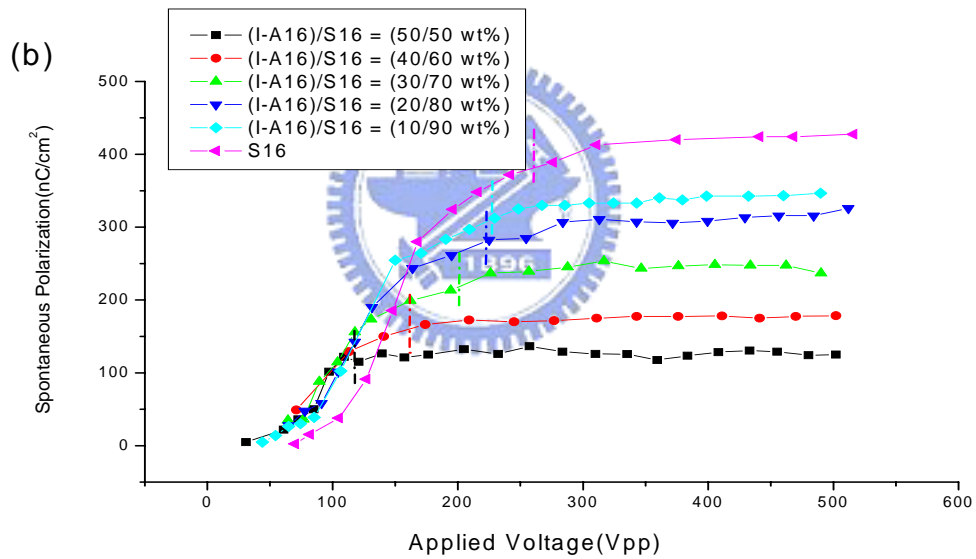
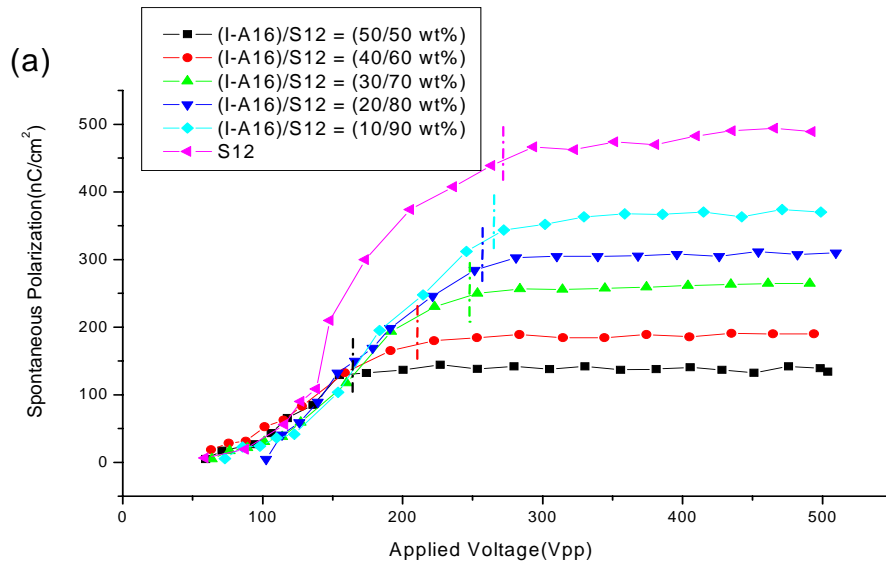


圖 3-1-4-2.2 從 140 °C 降溫至液晶相時之 (a) (I-A16)/S12，(b)

(I-A16)/S16 系列的 Ps 對 60 Hz 三角波 Vpp 圖，圖中虛線表示為飽和電壓。

3-1-4-3 介電量測

為了進一步測定本系列之鐵電性質，於HP4194 上用夾具取各系列 80 wt%共價鍵液晶，灌入cell gap = 9 μm ，面積 0.25 cm^2 ，non-rubbed cell 並於 5 kHz下從 180 $^{\circ}\text{C}$ 降溫至室溫過程中紀錄電容值，並換算成介電常數 (ϵ' or Dielectric constant)，結果如圖 3-1-4-3.1 與圖 3-1-4-3.2 所示。

根據文獻²³，鐵電液晶主要由於Goldstone mode緩和發生在SmCP 相中，即在交流電下液晶分子在旋轉角方向大幅轉動之故，使介電常數於此相之溫度範圍內明顯增加，另外，可以看出在B₂相範圍內之介電常數有隨溫度上升而變高的趨勢，因為隨溫度上升，液晶分子傾斜角變小，使旋轉障礙變少之故。本實驗所量出之 ϵ' 均約為 10~25，為一般之反鐵電液晶^{12, 24}，圖中 $\epsilon' > 10$ 以上之所在與DSC測得之SmCP phase 溫度區間類似。而isotropic與crystalline 狀態之 ϵ' 均約小於 6。另外，又取I-A12(98 $^{\circ}\text{C}$)，I-A16(98 $^{\circ}\text{C}$)，S12(105 $^{\circ}\text{C}$)，S16(105 $^{\circ}\text{C}$)，(I-A12/S12) = (20/80 wt%)(92 $^{\circ}\text{C}$)，(I-A16/S16) = (20/80 wt%)(92 $^{\circ}\text{C}$) 於降溫至液晶相溫度時作頻率對介電常數的量測，頻率為 5 kHz至 1000 kHz，電壓為ACV = 1 Vpp，結果如圖 3-1-4-3.3 所示。可發現具SmCP phase之系列的介電常數均隨頻率增加而減少，並於高頻時趨近一穩定值，表示液晶之orientation order 跟不上電場變換之速度，故鐵電液晶之偶極在此情況下並無法有效排列，而造成介電常數變小。

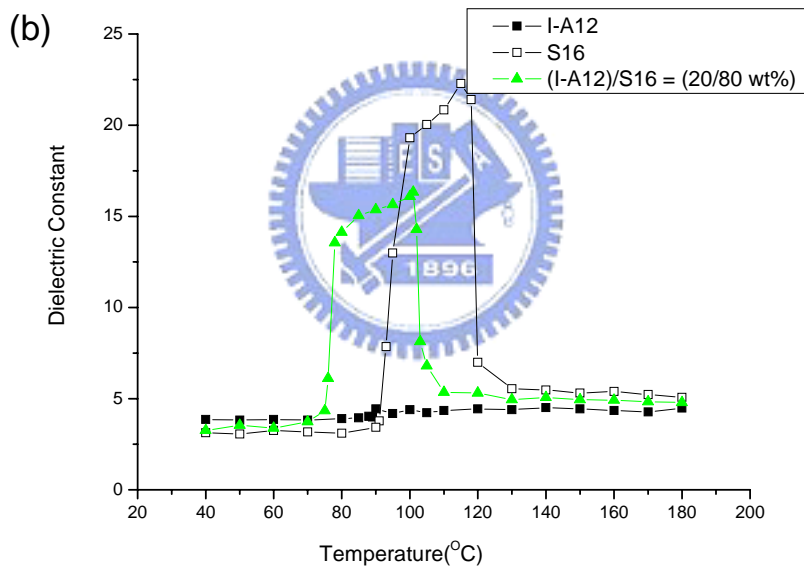
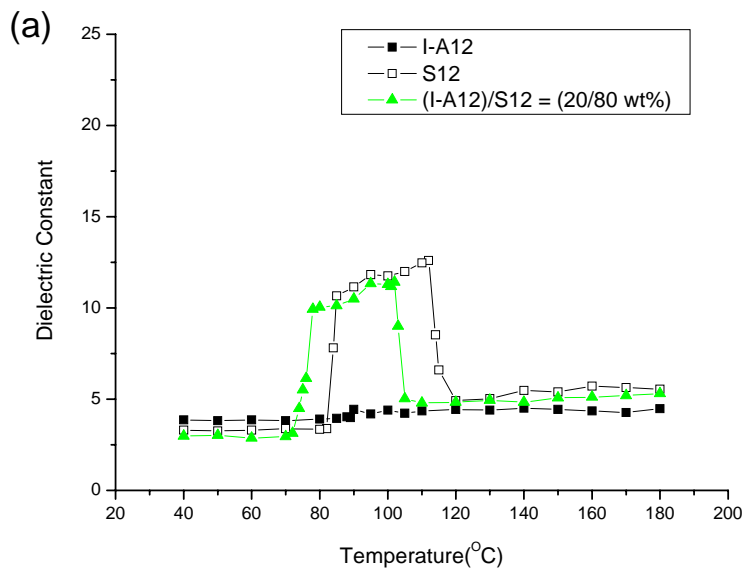


圖 3-1-4-3.1 從 180 °C 降溫至 40 °C 過程在 5 kHz 下測得之 (a)

(I-A12)/S12, (b) (I-A12)/S16 系列, 介電常數對溫度的關係圖; 黑色方塊實心為該系列純雙氫鍵液晶, 黑色方塊空心為純共價鍵液晶, 綠色三角形實心該系列中 80 wt% 共價鍵含量之液晶分子。

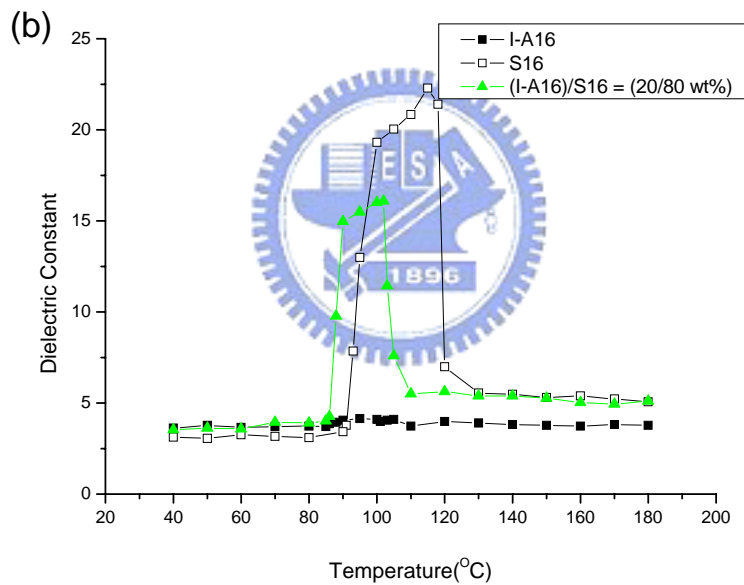
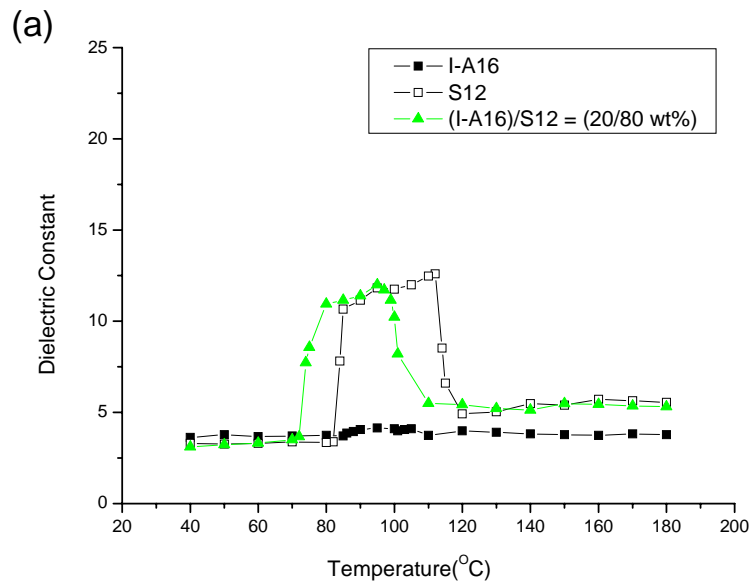


圖 3-1-4-3.2 從 180 °C 降溫至 40 °C 過程在 5 kHz 下測得之 (a)

(I-A16)/S12, (b) (I-A16)/S16 系列, 介電常數對溫度的關係圖; 黑色方塊實心為該系列純雙氫鍵液晶, 黑色方塊空心為純共價鍵液晶, 綠色三角形實心該系列中 80 wt% 共價鍵含量之液晶分子。

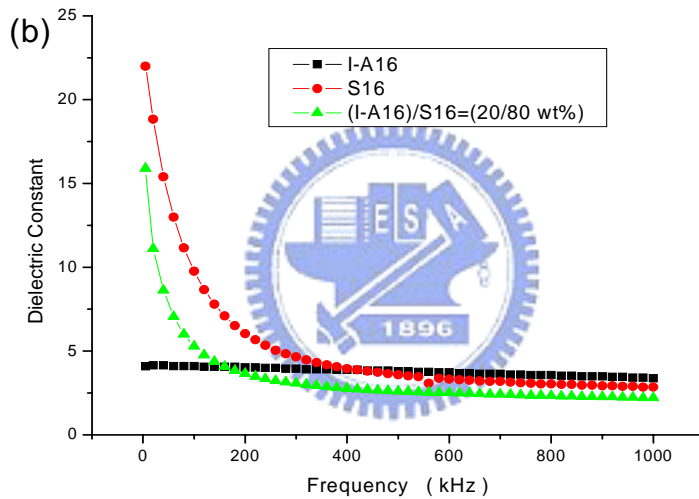
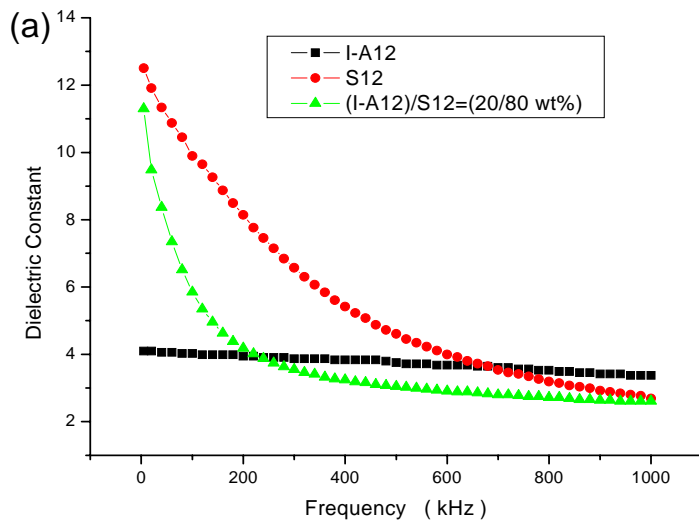


圖 3-1-4-3.3 從 180°C 降溫至液晶相溫度時測得 (a) (I-A12)/S12，(b) (I-A16)/S16 系列頻率對介電常數的量測關係圖。

觀察可以發現到，雖然四支系列介電常數都偏低，但是在 SmCP phase 的溫度區段的 ϵ' 趨近於共價鍵液晶的數值，可能是因為氫鍵液晶部分並無法形成 SmCP phase，故深受共價鍵液晶的影響。

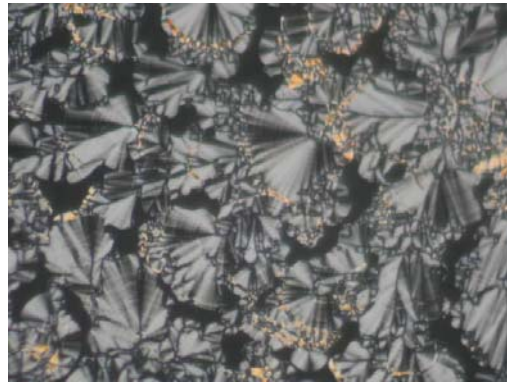
3-2 單氫鍵與共價鍵香蕉型液晶分子混摻之探討

3-2-1 POM 觀察

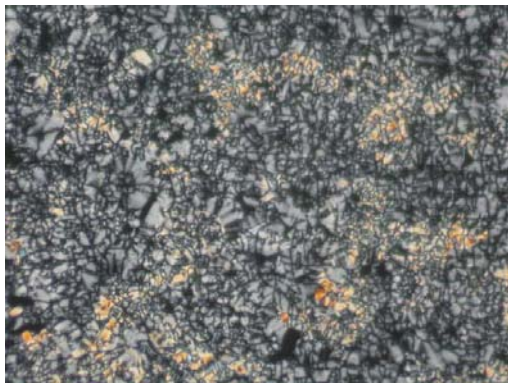
本實驗取各系列之 10, 20, ..., 90 wt% 共價鍵混摻比例與純的單氫鍵液晶 (**III_n-An**, n=12, 16) 與共價鍵液晶 (**Sk**, n=12, 16) 觀察之 (詳細結果見附錄 A), 發現跟 (**I-An**)/**Sk** 系列類似, 皆可從等向性液體降溫到液晶相時從 POM 下觀察到 broken fan-liked 及 circular domain 紋理圖, 以 (**III12-A12**)/**S12** 系列為例 (圖 3-2-1)。故可能為層列相 (所有圖詳見附錄 A), 再由電性量測及 Powder-XRD 等量測可以發現為 SmCP phase。另外, 隨共價鍵比例增加, 液晶中的 fan domain 及 circular domain 會漸漸變小, 在全部共價鍵時達到最小, 由此可知本系列混合均勻, 並可利用混摻比例調整 domain 大小。不同點為 (**III_n-An**)/**Sk** 於各個比例均有液晶相, 而 (**I-An**)/**Sk** 要 50 wt% 共價鍵混摻以上才有。



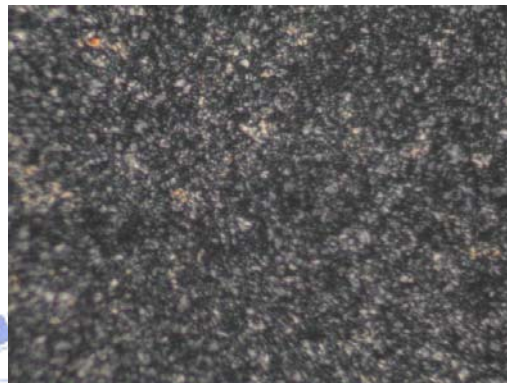
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

圖 3-2-1 從 140 °C 降溫到 liquid crystalline state 以 200x 倍率所拍到之 (a) III12-A12, (b) (III12-A12)/S12 = (80/20 wt%), (c) (III12-A12)/S12 = (60/40 wt%), (d) (III12-A12)/S12 = (40/60 wt%), (e) (III12-A12)/S12 = (20/80 wt%), (f) S12 的 POM 紋理圖。

3-2-2 DSC 量測

實驗方法同 3-1-2 節所述，結果詳見附錄 B，熱焓值對溫度的疊圖見圖 3-2-2.1 與圖 3-2-2.2，溫度區間對混摻比例疊圖見圖 3-2-2.3，降溫區段之熱焓值見表 3-2-2.1 至表 3-2-2.4。其中 (III16-A16)/S16 = (90/10 wt%) 由於液晶相溫度過於狹窄，於 DSC 並無法鑑定出液晶相，故取偏光顯微鏡下降溫的相轉換溫度為參考（附錄 B，圖 3-2-2.3a）。

從以下各表可以看出，單氫鍵液晶及共價鍵液晶和其他混合物皆有 SmCP phase，這是經過 DSC，Powder-XRD 及光電量測所得到的結論。具 SmCP phase 之混摻物 T_m 點在約 70 wt%~80 wt% 共價鍵混摻比例時均比純的共價鍵液晶之 T_m 點為低。而各系列混合物的液晶相區間約在 60 wt%~90 wt% 共價鍵混摻時達到最大，約有 20°C~37°C 範圍，最廣的是 (III16-A16)/S12 = (20/80 wt%)，約有 37.4°C。

表 3-2-2.1 利用DSC從 135 °C以每分 5 °C的速率降溫至 55 °C量測之純

共價鍵液晶 (Sk)，純單氫鍵液晶 (III_n-An) 及 (III12-A12)/S12 混摻

系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"表為多重結晶相。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
III12-A12	ISO 96.8[35.4]	SmCP 90.7[21.7]	Cr ^a
III16-A16	ISO 97.4[38.8]	SmCP 94.7[63.5]	Cr
(III12-A12)/S12 = (90/10 wt%)	ISO 96.4[29.2]	SmCP 89.9[35.5]	Cr ^a
(III12-A12)/S12 = (80/20 wt%)	ISO 98.3[30.5]	SmCP 86.8[23.9]	Cr ^a
(III12-A12)/S12 = (70/30 wt%)	ISO 99.7[31.7]	SmCP 86.4[26.8]	Cr
(III12-A12)/S12 = (60/40 wt%)	ISO 99.2[28.2]	SmCP 84.6[27.4]	Cr
(III12-A12)/S12 = (50/50 wt%)	ISO 98.5[24.9]	SmCP 83.4[26.8]	Cr
(III12-A12)/S12 = (40/60 wt%)	ISO 100.5[54.1]	SmCP 80.2[59.5]	Cr ^a
(III12-A12)/S12 = (30/70 wt%)	ISO 101.7[48.6]	SmCP 77.3[63.6]	Cr ^a
(III12-A12)/S12 = (20/80 wt%)	ISO 102[52.1]	SmCP 75.2[59]	Cr
(III12-A12)/S12 = (10/90 wt%)	ISO 104.6[45.6]	SmCP 79.4[68.7]	Cr ^a

表 3-2-2.2 利用DSC從 135 °C以 5 °C/m的速率降溫至 55 °C量測之

(III12-A12)/S16 系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"表為

多重結晶相，上標"b"表為ISO->SmCP與SmCP->Cr之熱焓值總合。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
(III12-A12)/S16 = (90/10 wt%)	ISO 92.3	SmCP 87.7[85] ^b	Cr
(III12-A12)/S16 = (80/20 wt%)	ISO 96.7[50]	SmCP 86.2[21.9]	Cr
(III12-A12)/S16 = (70/30 wt%)	ISO 99.1[57]	SmCP 83.5[22.5]	Cr
(III12-A12)/S16 = (60/40 wt%)	ISO 98.3[55.8]	SmCP 79.5[42.1]	Cr ^a
(III12-A12)/S16 = (50/50 wt%)	ISO 100.8[54.2]	SmCP 76.4[51.2]	Cr
(III12-A12)/S16 = (40/60 wt%)	ISO 100[45.8]	SmCP 75[54.2]	Cr
(III12-A12)/S16 = (30/70 wt%)	ISO 97[30.7]	SmCP 72.7[50]	Cr
(III12-A12)/S16 = (20/80 wt%)	ISO 105.4[42.3]	SmCP 80.7[71.1]	Cr
(III12-A12)/S16 = (10/90 wt%)	ISO 104.6[31.5]	SmCP 83.6[83.2]	Cr ^a

表 3-2-2.3 利用DSC從 135 °C以 5 °C/m降溫至 55 °C之 (III16-A16)/S12

混摻系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"表為多重結晶相。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
(III16-A16)/S12 = (90/10 wt%)	ISO 98.3[56.9]	SmCP 90.2[85.3]	Cr ^a
(III16-A16)/S12 = (80/20 wt%)	ISO 99.7[54.5]	SmCP 86.8[67.5]	Cr ^a
(III16-A16)/S12 = (70/30 wt%)	ISO 99.4[52.1]	SmCP 82.6[60.8]	Cr ^a
(III16-A16)/S12 = (60/40 wt%)	ISO 99.9[44.8]	SmCP 79.2[42.5]	Cr
(III16-A16)/S12 = (50/50 wt%)	ISO 100.9[53.5]	SmCP 75.9[42.8]	Cr
(III16-A16)/S12 = (40/60 wt%)	ISO 100.9[50]	SmCP 71.6[50.9]	Cr ^a
(III16-A16)/S12 = (30/70 wt%)	ISO 98.4[45.4]	SmCP 67.3[46.2]	Cr ^a
(III16-A16)/S12 = (20/80 wt%)	ISO 102.1[45.4]	SmCP 64.7[48.8]	Cr
(III16-A16)/S12 = (10/90 wt%)	ISO 104.9[43.2]	SmCP 76.4[63.5]	Cr

表 3-2-2.4 利用DSC從 135 °C以每分 5 °C的速率降溫至 55 °C量測之

(III16-A16)/S16 混摻系列於降溫時相變化溫度及熱焓值列表，上標"a"

表為多重結晶相，上標"b"表為ISO->SmCP與SmCP->Cr之熱焓值總

合，上標"c"表液晶相區間為偏光顯微鏡鑑定。

Compound	Phase transition (°C,[Jg ⁻¹])		
(III16-A16)/S16 = (90/10 wt%)	ISO 94.5	SmCP 92.9[118.1] ^{b,c}	Cr
(III16-A16)/S16 = (80/20 wt%)	ISO 96.2	SmCP 92.4[135.2] ^b	Cr
(III16-A16)/S16 = (70/30 wt%)	ISO 96.6	SmCP 91.5[129.7] ^b	Cr
(III16-A16)/S16 = (60/40 wt%)	ISO 95.5	SmCP 90.3[123.2] ^b	Cr
(III16-A16)/S16 = (50/50 wt%)	ISO 102.6[44.4]	SmCP 90.2[73.3]	Cr
(III16-A16)/S16 = (40/60 wt%)	ISO 100.4[43.7]	SmCP 87.8[86.3]	Cr
(III16-A16)/S16 = (30/70 wt%)	ISO 105.8[48.5]	SmCP 86.7[100.3]	Cr ^a
(III16-A16)/S16 = (20/80 wt%)	ISO 106.5[48.1]	SmCP 86.5[96.5]	Cr
(III16-A16)/S16 = (10/90 wt%)	ISO 110.9[41.6]	SmCP 89.1[91.4]	Cr

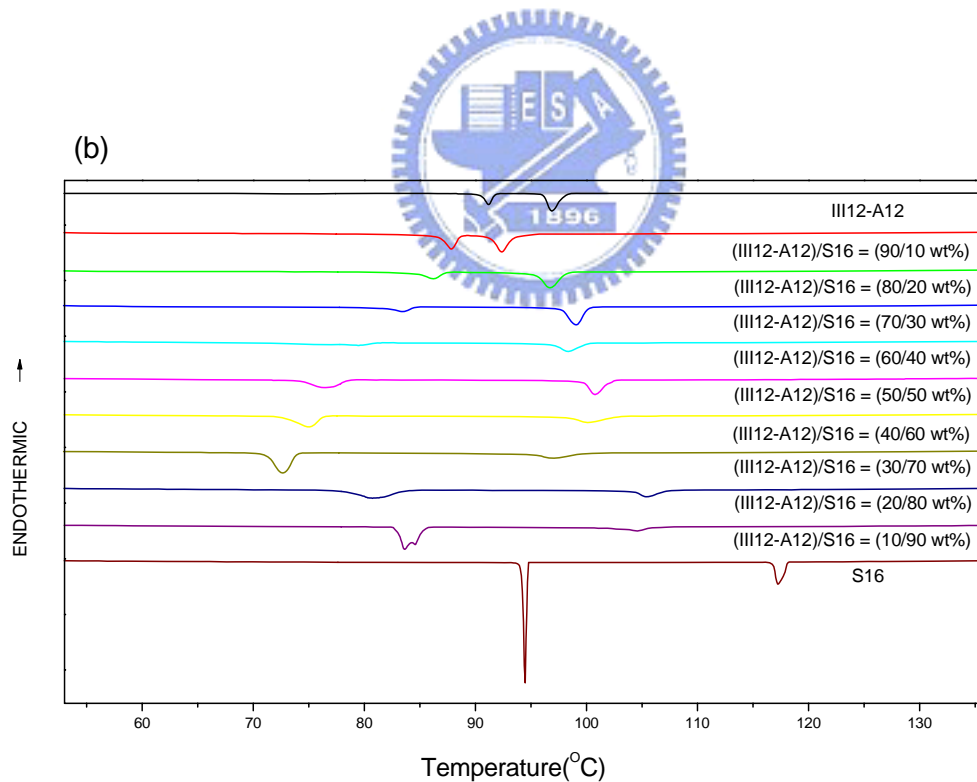
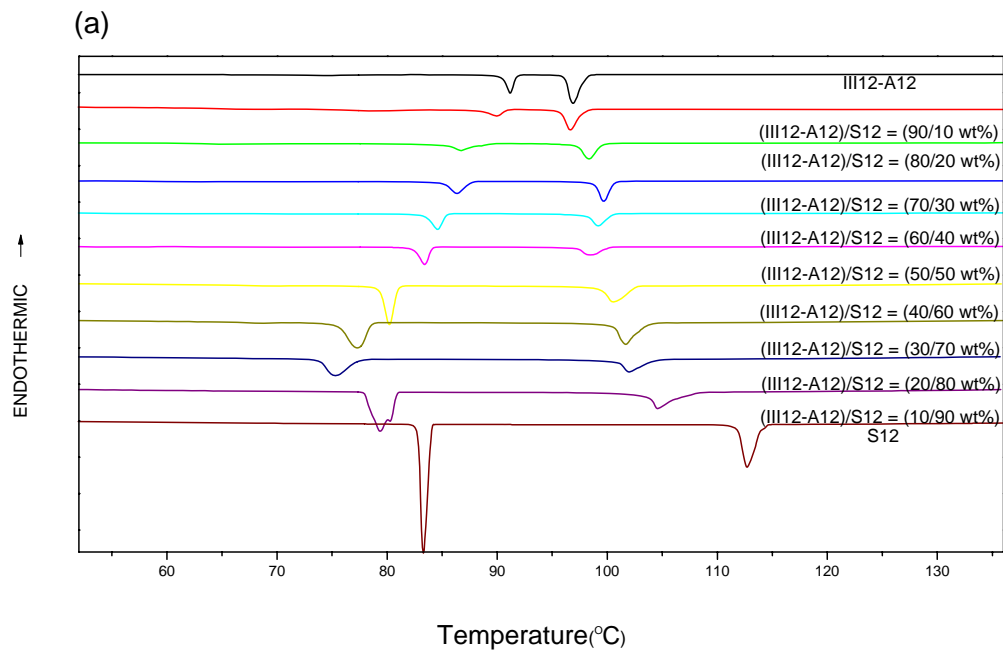


圖 3-2-2.1 從 135 °C 以每分 5 °C 降溫至 55 °C 過程之 (a)

(III12-A12)/S12 , (b) (III12-A12)/S16 的熱焓值變化。

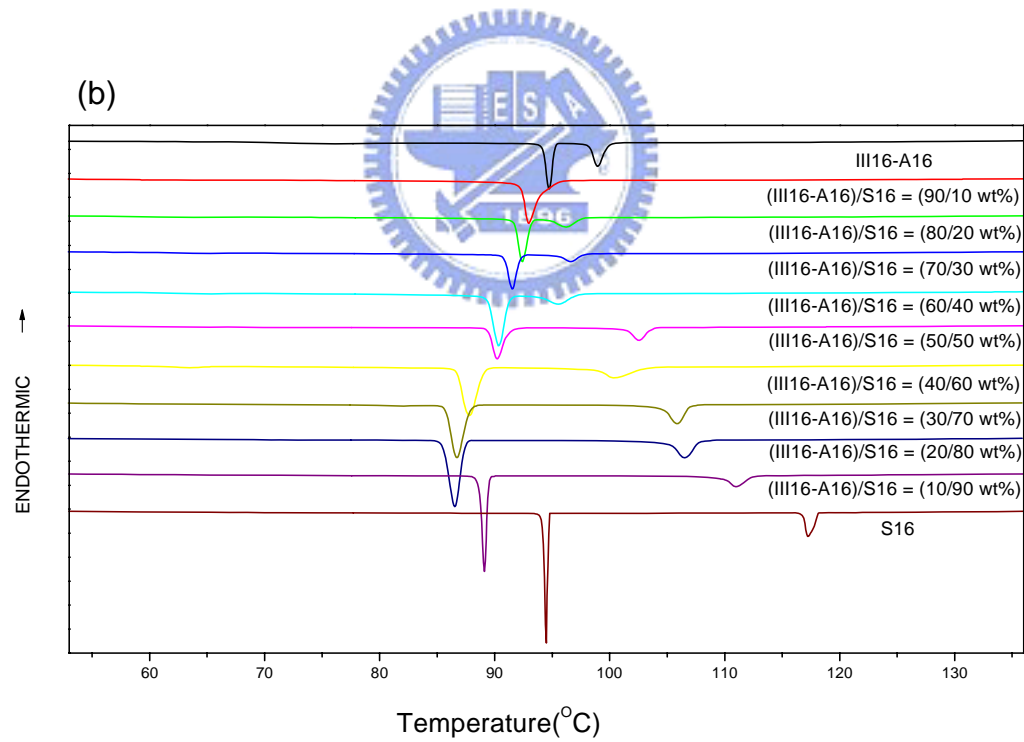
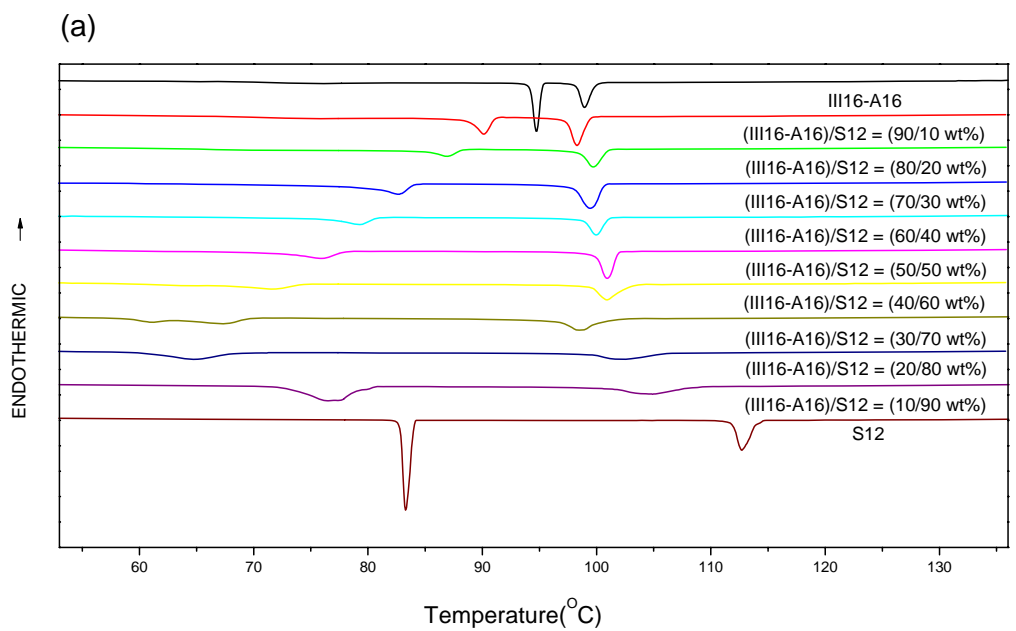


圖 3-2-2.2 從 135 °C 以每分 5 °C 降溫至 55 °C 過程之 (a)

(III16-A16)/S12, (b) (III16-A16)/S16 的熱焓值變化。

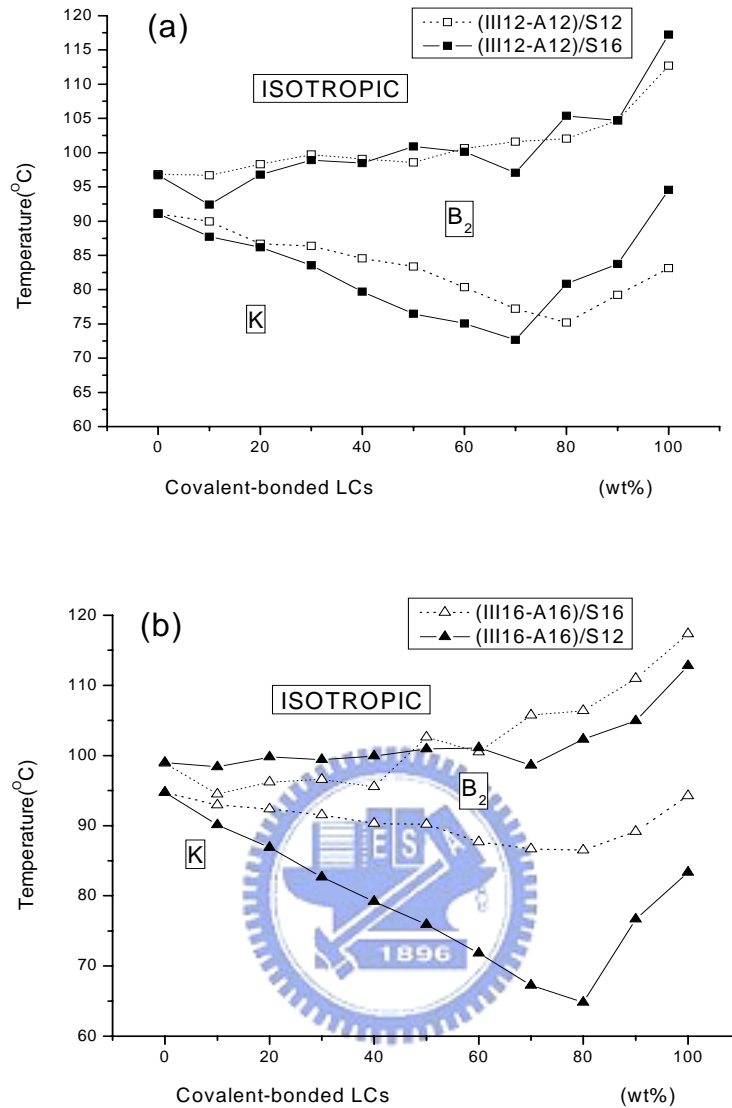


圖 3-2-2.3 (a) 圖為 (III12-A12)/S12，(III12-A12)/S16 溫度對共價鍵系列混摻比例之疊圖，其中空心方塊與虛線代表 (III12-A12)/S12，而實心方塊與實線代表 (III12-A12)/S16 的液晶相溫度範圍。(b) 圖為 (III16-A16)/S12，(III16-A16)/S16 溫度對共價鍵系列混摻比例之疊圖，其中空心三角形與虛線代表 (III16-A16)/S16，而實心三角形與實線代表 (III16-A16)/S12 的液晶相溫度範圍。

從圖 3-2-2.3 發現 (III_n-An)/Sk 有類似 (I-An)/Sk 的現象，也就是增長共價鍵的碳鏈能使該系列中最廣液晶相的共價鍵混摻比例下降，同理，對於 (III₁₂-A₁₂/S₁₂ 系列而言，(III₁₂-A₁₂)/S₁₆ 能以更少的共價鍵混摻比例得到該系列中最廣 (25 °C，60 wt% 共價鍵混摻) 且 T_m 點最低 (72.7°C，70 wt% 共價鍵混摻) 之的液晶相 (見圖 3-2-2.3a 與圖 3-2-2.4)。如 3-1-2 節所述，由於共價鍵分子 S₁₂ 液晶溫度範圍稍寬於 S₁₆，結晶溫度也較低，使 (III₁₆-A₁₆)/S₁₂ 和 (III₁₆-A₁₆)/S₁₆ 比起來液晶相的寬廣度大幅增加及結晶的溫度也大幅的下降，比較可知 (III₁₆-A₁₆)/S₁₂ = (20/80 wt%) 無論在 (III_n-An)/Sk 系列或是在 (I-An)/Sk 系列中都是液晶相最寬 (37.4°C)，且 T_m 最低 (64.7°C) 的一支分子。

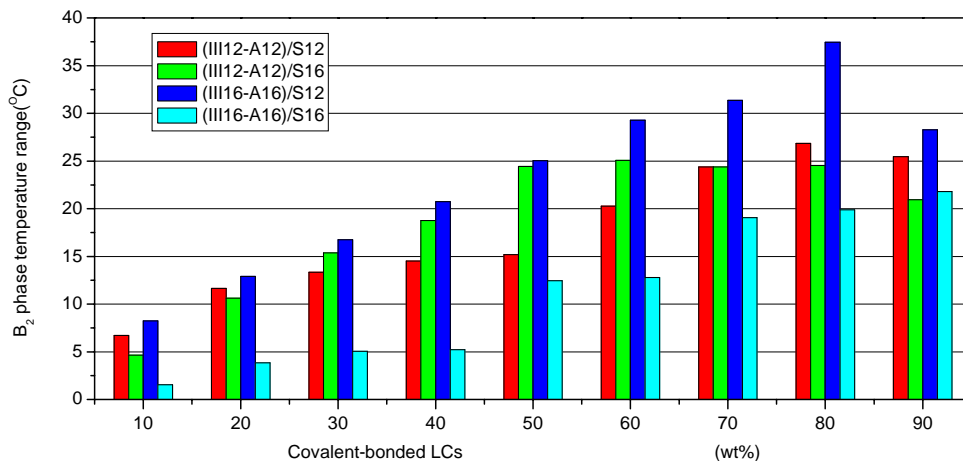


圖 3-2-2.4 (III_n-An)/Sk 中 B₂ phase 溫度寬度與共價鍵混摻比例關係圖。

3-2-3 Powder-XRD 量測

本實驗除純的單氫鍵液晶外，取 20 wt%，50 wt%，80 wt% 作為比較，用意同 3-1-3 節所述，全部的圖譜詳見附錄 C，經過整理後見圖 3-2-3 與表 3-2-3.1 至表 3-2-3.4，可從分子模擬做出的長度與 X-ray 繞射計算出的 d-spacing 比較，發現雖然本實驗均為混合物故無法確實得知其傾斜角，不過任一混合物最大的 d-spacing 均小於任一純物質的分子長度，故知混合的分子傾斜，為層列 C 相。另外 (III_n-An)/Sk 的 Powder-XRD 圖之 d-spacing 皆隨共價鍵比例增加而下降，跟 (I-An)/Sk 類似，表示共價鍵分子有助於穩定 SmCP phase，且為均勻混合之物質。唯一例外為 (III16-A16)/S16 = (20/80 wt%) 與 S16 之主要繞射峰位置幾乎重疊（圖 3-2-3d），據推測應為實驗誤差合理範圍之內（d-spacing 差數 Å 之內）。和雙氫鍵混摻系列 (I-An)/Sk 比較不同的是 (III_n-An)/Sk 全系列均呈現此趨勢，因為純單氫鍵液晶分子也為 SmCP phase。

表 3-2-3.1 純共價鍵液晶 (Sk)，純單氫鍵液晶 (III_n-An) 及

(III12-A12)/S12 混摻系列於降溫至液晶相時所測得之 Powder-XRD 整

理出之 d-spacing 圖表。

Compound	Phase	Miller index	d-spacing(Å)	Molecular length(Å)
III12-A12	SmCP	001	47.2	54.5
III16-A16	SmCP	001	50.3	61.8
S12	SmCP	001	35.7	51.1
		002	17.8	
S16	SmCP	001	40.9	58.8
(III12-A12)/S12 = (80/20 wt%)	SmCP	001	42	
		002	21.1	
		003	14.2	
(III12-A12)/S12 = (50/50 wt%)	SmCP	001	40.2	
		002	20.2	
(III12-A12)/S12 = (20/80 wt%)	SmCP	001	38.4	
		002	19.2	

表 3-2-3.2 (III12-A12)/S16 系列降溫至液晶相時由 Powder-XRD 得之

d-spacing 圖表。

Compound	Phase	Miller index	d-spacing(Å)
(III12-A12)/S16 = (80/20 wt%)	SmCP	001	46.3
(III12-A12)/S16 = (50/50 wt%)	SmCP	001	44.2
(III12-A12)/S16 = (20/80 wt%)	SmCP	001	43.2

表 3-2-3.3 (III16-A16)/S12 系列降溫至液晶相時由 Powder-XRD 得之

d-spacing 圖表。

Compound	Phase	Miller index	d-spacing(Å)
(III16-A16)/S12 = (80/20 wt%)	SmCP	001	46.6
(III16-A16)/S12 = (50/50 wt%)	SmCP	001	42.7
		002	21.4
		003	14.4
(III16-A16)/S12 = (20/80 wt%)	SmCP	001	37.7

表 3-2-3.4 (III16-A16)/S16 系列降溫至液晶相時由 Powder-XRD 得之

d-spacing 圖表。

Compound	Phase	Miller index	d-spacing(Å)
(III16-A16)/S16 = (80/20 wt%)	SmCP	001	48.1
(III16-A16)/S16 = (50/50 wt%)	SmCP	001	44.2
(III16-A16)/S16 = (20/80 wt%)	SmCP	001	40.1

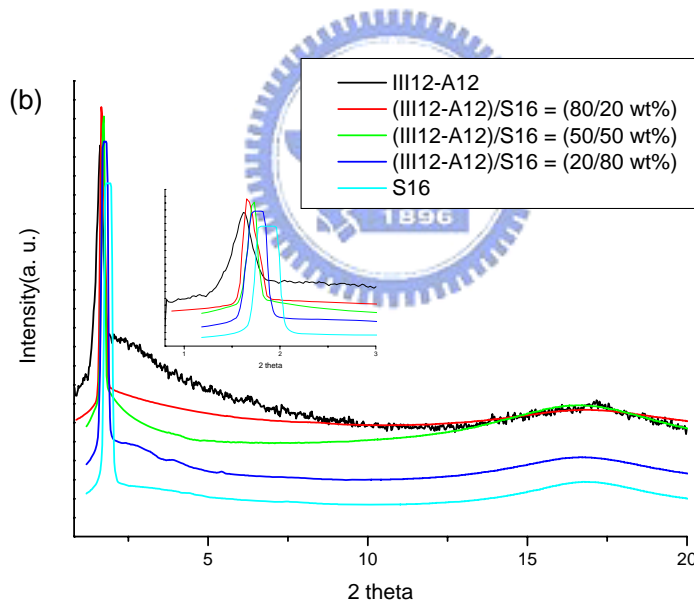
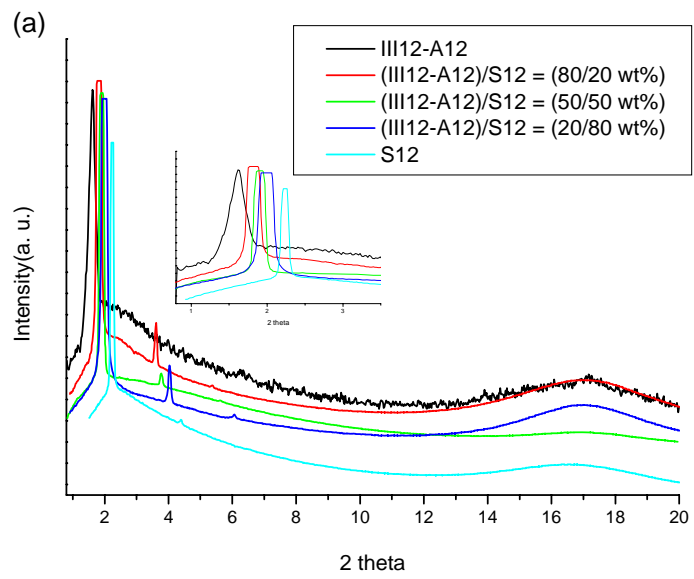


圖 3-2-3.1 從 140 °C 降溫至液晶相之 (a) (III12-A12)/S12 , (b)

(III12-A12)/S16 系列的 Powder-XRD 圖。

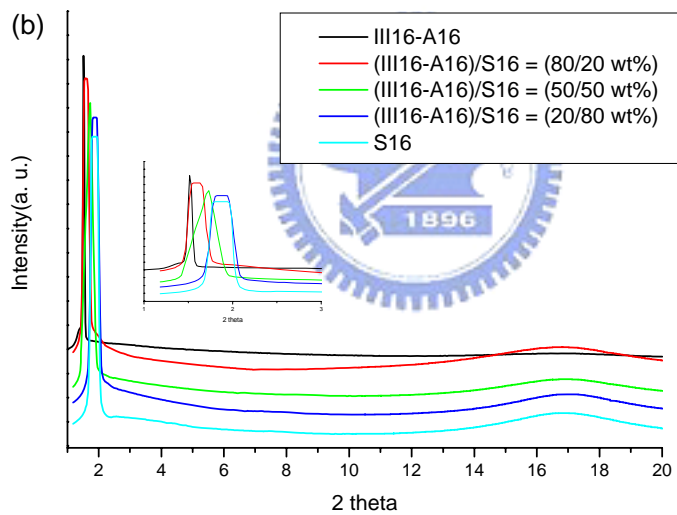
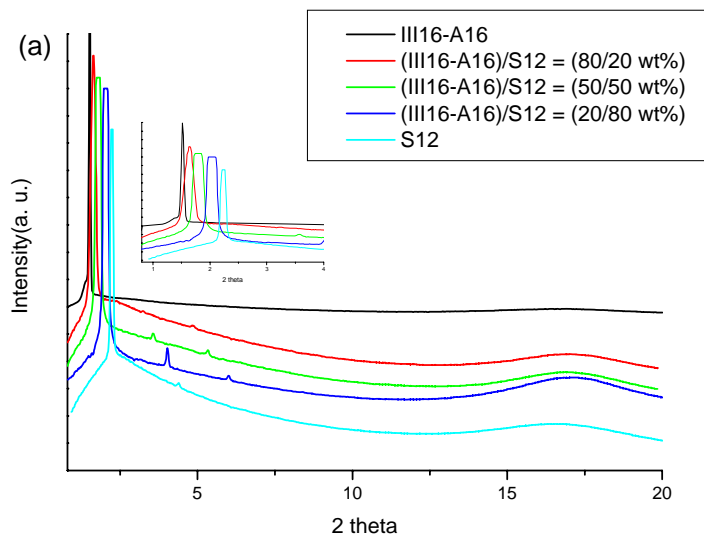


圖 3-2-3.2 從 140°C 降溫至液晶相之 (a) (III16-A16)/S12，(b)

(III16-A16)/S16 系列的 Powder-XRD 圖。

3-2-4 光電量測

3-2-4-1 共價鍵液晶比例對 Ps 值的影響

實驗目的及方法同 3-1-4 節所述，觀察到在電壓 400 Vpp，頻率 60 Hz 三角波下之電流回應值為兩根主要峰，為典型反鐵電現象，所有的電流回應值圖與當時的偏光顯微鏡下拍到的照片詳見附錄 D，再者，將所有樣品施加直流電場後可以見到十字暗紋與偏光片呈 45°，為向斜 (synclinic) 故為 SmC_SP_F。去除電場後十字暗紋與偏光片平行，為背斜 (anticlincic) 故為 SmC_AP_A，以 (III12-A12)/S12 = (70/30 wt%) 為例，見圖 3-2-4-1.1。另外可以發現所有的 Ps 值與雙氫鍵系列類似，均與共價鍵混摻量呈線性關係，只有 (III16-A16)/S16 = (90/10 wt%) 唯一例外 (圖 3-2-4-1.2)，可能是因為 (III16-A16)/S16 = (90/10 wt%) 液晶相溫度太短，導致液晶在 isotropic phase 降溫時還未完全轉變至 B₂ phase 就已結晶 (圖 3-2-4-1.3)。

3-2-4-2 各系列比例對 Ps 值飽和電壓的影響

本節所做的實驗方法同 3-1-4-2 節所述，唯一不同是本實驗取純氫鍵液晶，純共價鍵液晶外，另取 20 wt%，50 wt%，及 80 wt% 共價鍵混

摻做 Ps-Vpp 關係圖，並於飽和電壓處標上虛線（圖 3-2-4-2.1 與圖 3-2-4-2.2）。可以發現飽和電壓仍隨共價鍵混摻比例增加而變大，同 3-1-4-2 節結論。

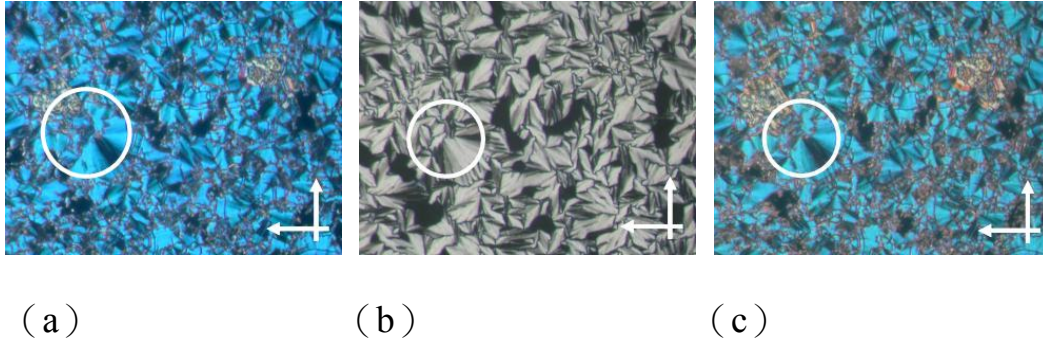


圖 3-2-4-1.1 (III12-A12)/S12 = (70/30 wt%) 於降溫過程至 95 °C 下分別加 (a) 100 V，(b) 0 V，(c) -100 V 的偏光紋理圖，白色箭頭代表偏光片方向，為正交。可由圖中白色圓圈處看出 (a) 與 (c) 為 SmC_SP_F，(b) 為 SmC_AP_A。

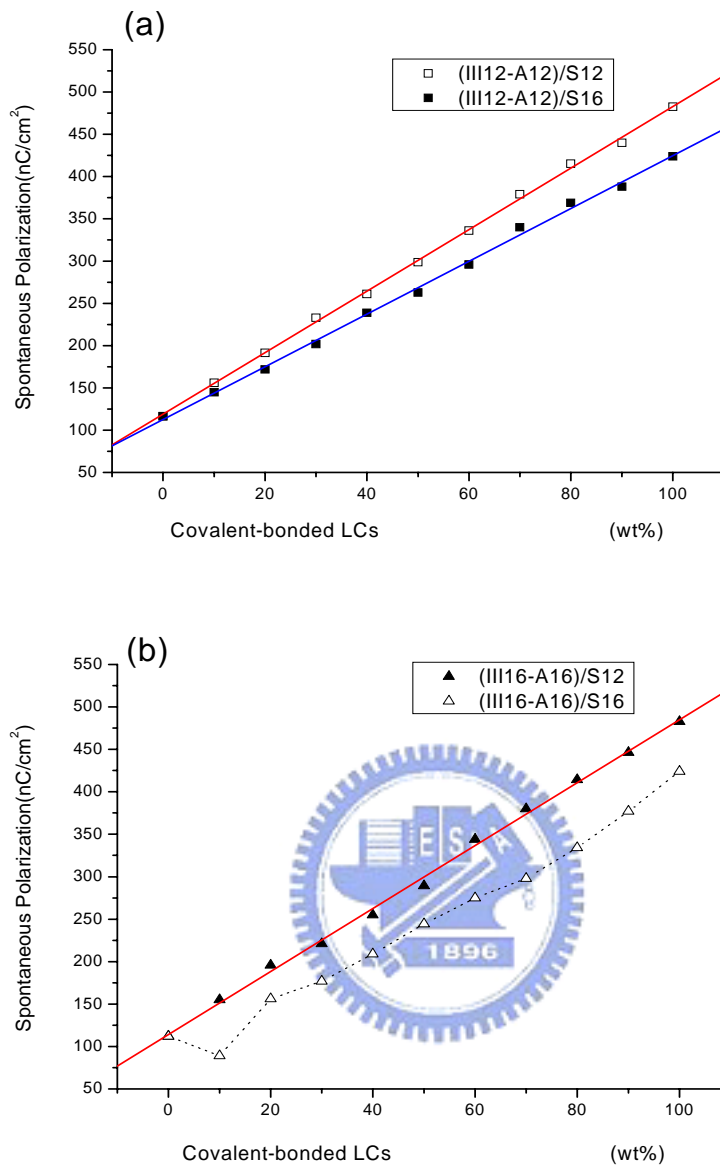
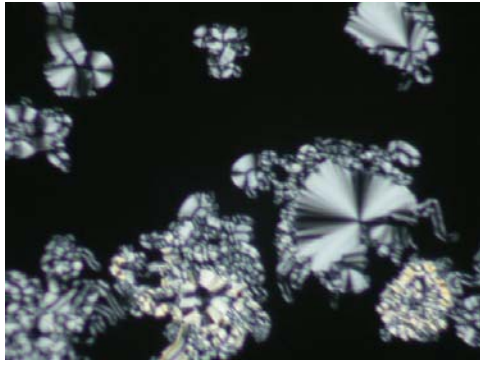
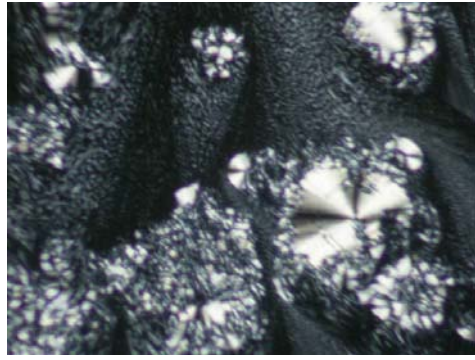


圖 3-2-4-1.2 從 140 °C 降溫至液晶相時於電壓 400 Vpp，頻率 60 Hz 之三角波下 Ps 值對共價鍵系列混摻比例之疊圖。(a) 圖為 (III12-A12)/S12，(III12-A12)/S16，空心方塊表 (III12-A12)/S12，實心方塊表 (III12-A12)/S16，紅線與藍線分別代表其趨勢線。(b) 圖為 (III16-A16)/S12，(III16-A16)/S16，空心三角形代表 (III16-A16)/S16，實心三角形與紅線分別代表 (III16-A16)/S12 及其趨勢線。



(a)



(b)

圖 3-2-4-1.3 (III16-A16)/S16 = (90/10 wt%) 於從isotropic降溫到 94°C

(a) 剛產生B₂ phase與 (b) 下一瞬間結晶的圖 (連續拍攝)。



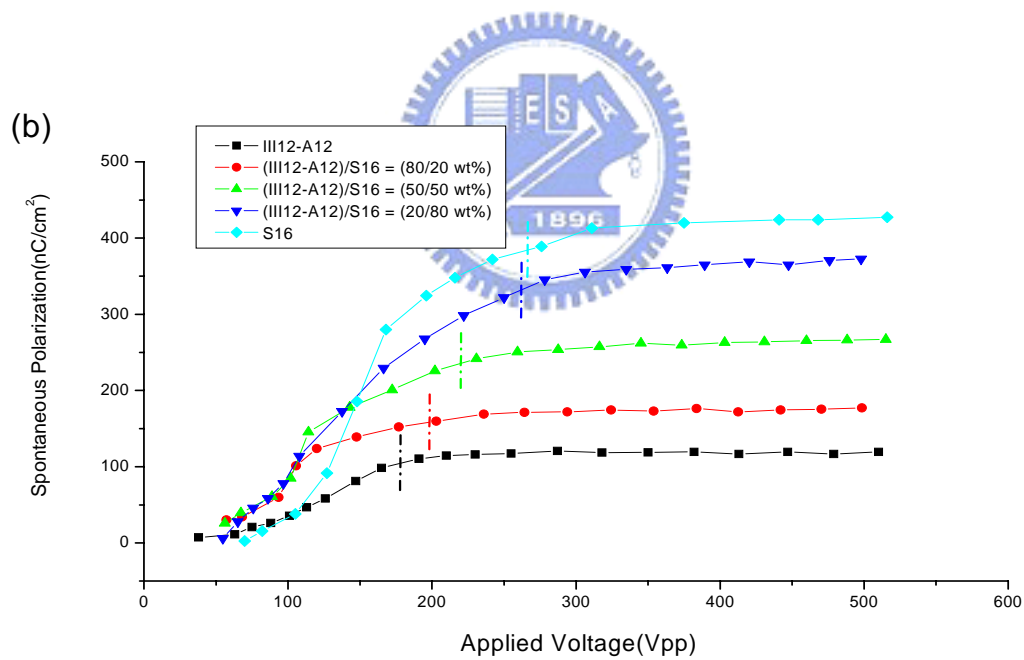
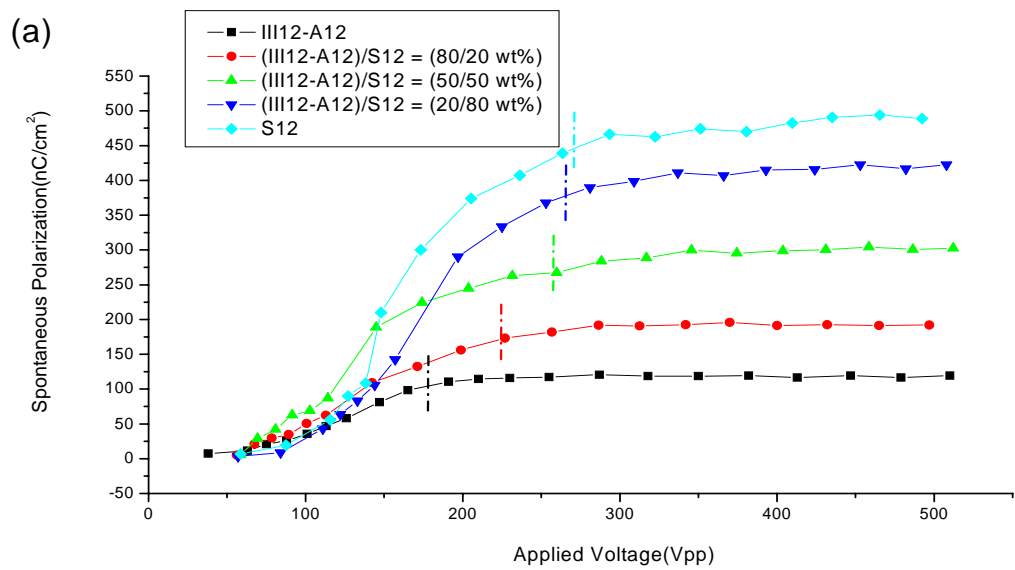


圖 3-2-4-2.1 從 140°C 降溫至液晶相之 (a) (III12-A12)/S12，(b) (III12-A12)/S16 系列的Ps對 60 Hz三角波電壓 (Vpp) 圖，圖中虛線表示為飽和電壓。

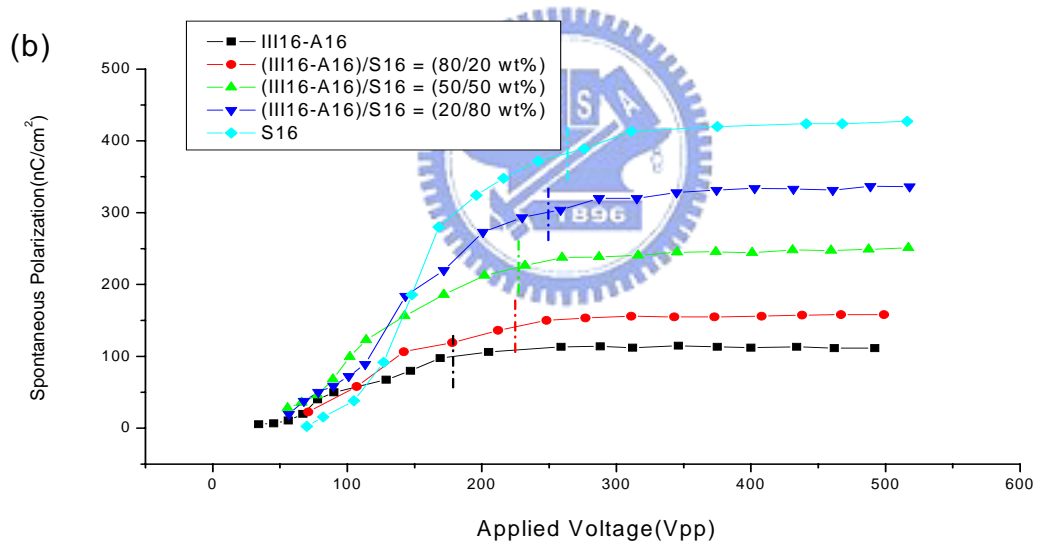
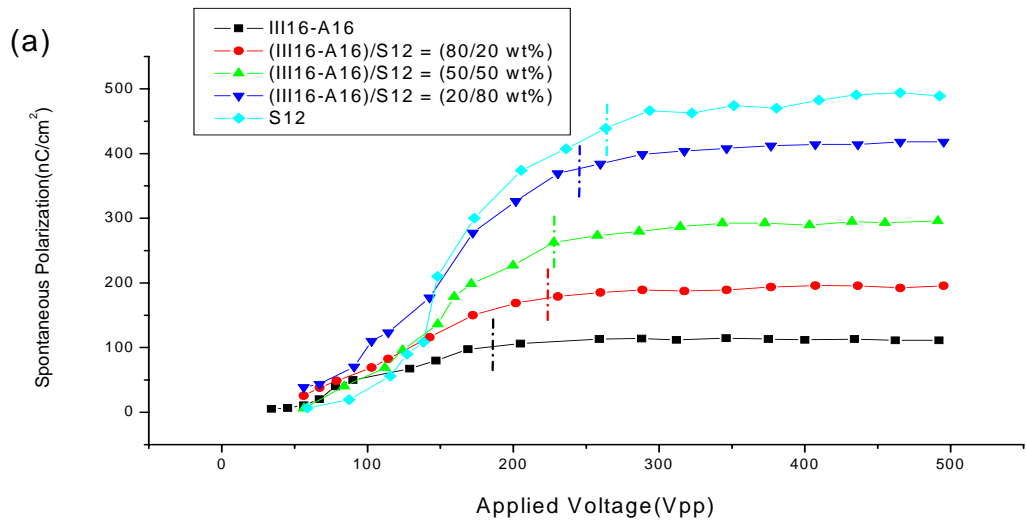


圖 3-2-4-2.2 從 140°C 降溫至液晶相之 (a) (III16-A16)/S12，(b) (III16-A16)/S16 系列的Ps對 60 Hz三角波電壓 (Vpp) 圖，圖中虛線表示為飽和電壓。

3-2-4-3 介電量測

實驗方法同 3-1-4-3 節所述，結果如圖 3-2-4-3.1 與圖 3-2-4-3.2 所示，可知仍為典型之反鐵電行為（低介電行為），唯一跟雙氫鍵混摻系列不同點是本系列較與 S 系列之介電無密切關係，本系列每支混摻分子的 ϵ' 都約在 15 上下，相對於 (I-An)/Sk 系列，本系列 80 wt% 共價鍵混摻物之介電常數可說與共價鍵分子之介電常數較不相關，可能是氫鍵與共價鍵皆有反鐵電性質，故混摻物之介電並非由任何單一物質所能誘導，而是於混合後形成一新的性質。

另外取 III12-A12(95 °C)，III16-A16(95 °C)，S12(105 °C)，S16(105 °C)，(III12-A12/S12) = (20/80 wt%)(92 °C)，(III16-A16/S16) = (20/80 wt%)(94 °C) 於降溫至液晶相溫度時作頻率對介電常數的量測，頻率為 5 kHz 至 1000 kHz，電壓為 ACV = 1 Vpp，結果如圖 3-2-4-3.3 所示。可以發現各具 SmCP phase 之系列的介電常數均隨頻率增加而減少，並於高頻時趨近一穩定值，為一合理現象，表示液晶之 orientation order 跟不上電場變換之速度，故鐵電液晶之偶極在此情況下並無法有效排列，而造成介電常數變小。

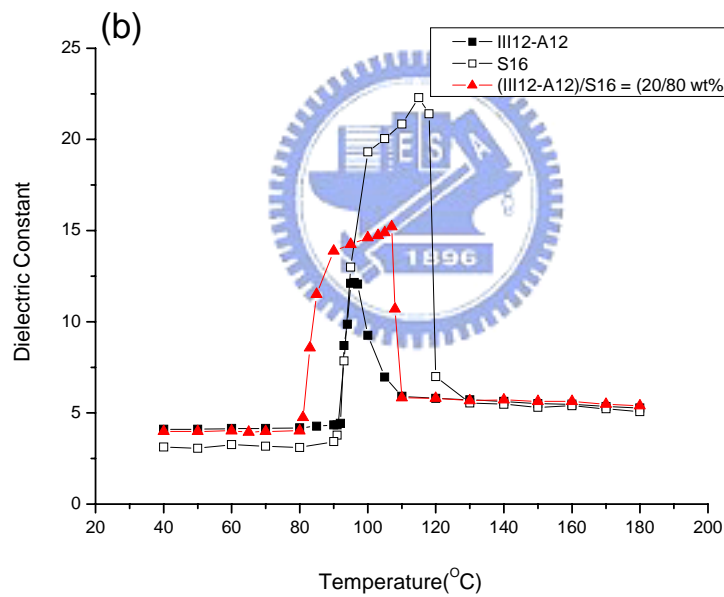
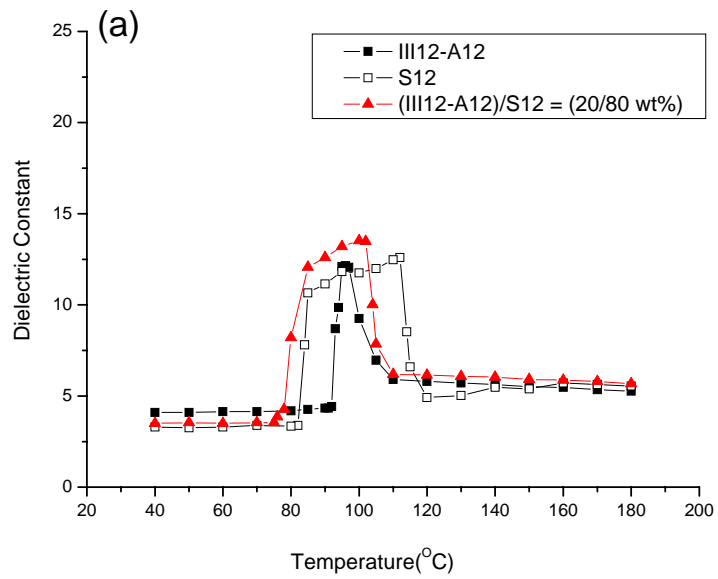


圖 3-2-4-3.1 從 180 °C 降溫至 40 °C 過程在 5k Hz 下測得之 (a)

(III12-A12)/S12, (b) (III12-A12)/S16 系列之介電常數對溫度的關係

圖；黑色方塊實心為該系列純單氫鍵液晶，黑色方塊空心為純共價鍵

液晶，紅色三角形實心該系列中 80 wt% 共價鍵含量之液晶分子。

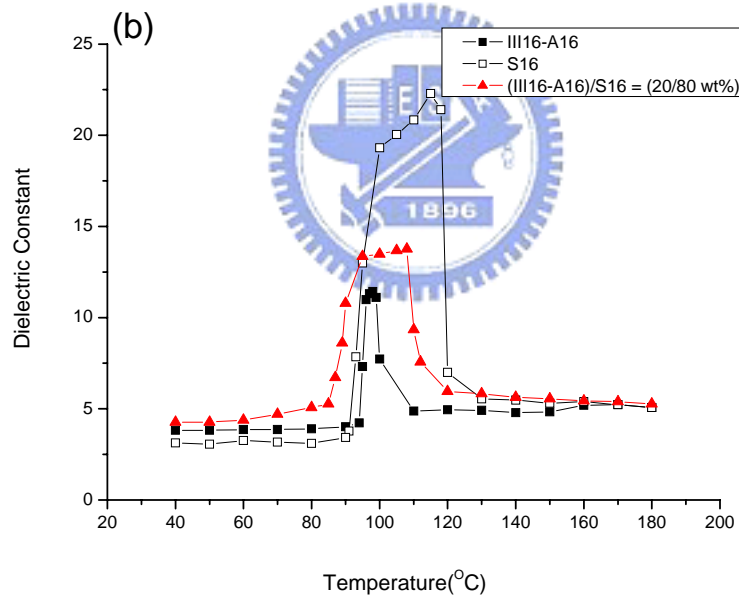
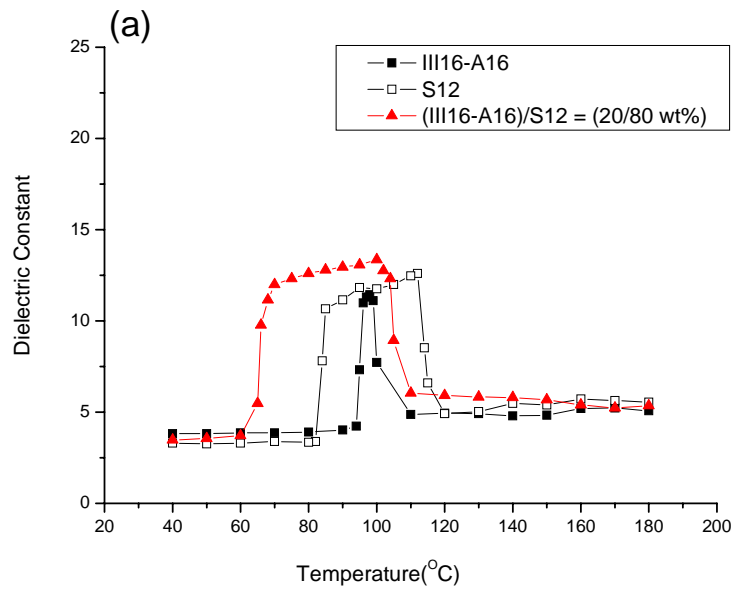


圖 3-2-4-3.2 從 180 °C 降溫至 40 °C 過程在 5k Hz 下測得之 (a)

(III16-A16)/S12, (b) (III16-A16)/S16 系列之介電常數對溫度的關係

圖；黑色方塊實心為該系列純單氫鍵液晶，黑色方塊空心為純共價鍵

液晶，紅色三角形實心該系列中 80 wt% 共價鍵含量之液晶分子。

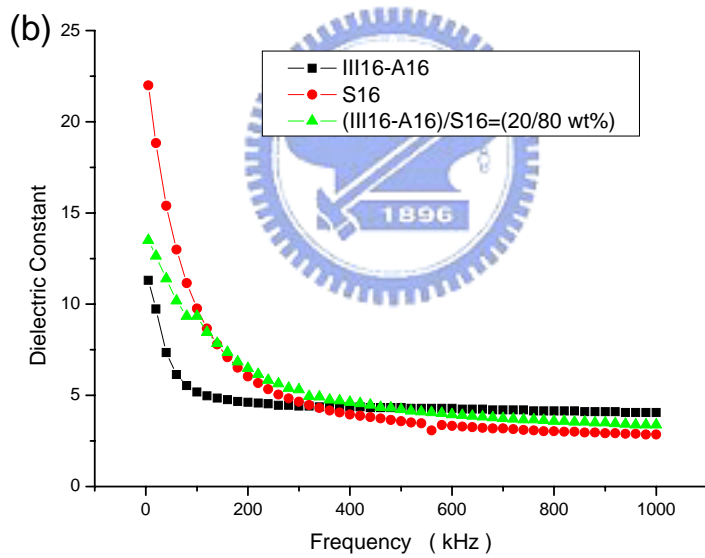
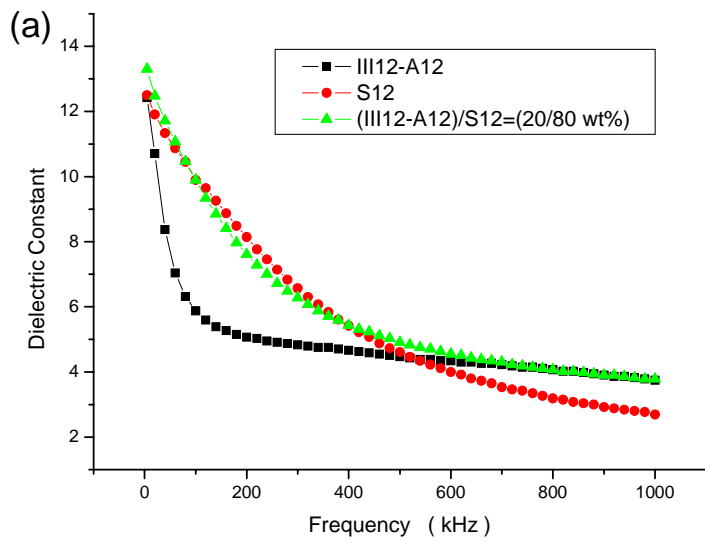


圖 3-2-4-3.3 從 180°C 降溫至液晶相溫度時測得 (a) (III12-A12)/S12，

(b) (III16-A16)/S16 系列頻率對介電常數的量測關係圖。

3-3 結論

本實驗取了五環的香蕉型共價鍵液晶分子分別與五環的香蕉型雙氫鍵及單氫鍵液晶分子混摻，並做 POM，DSC，Powder-XRD，三角波法做光電量測，及介電量測探討其性質。比較之下共價鍵液晶混入單氫鍵液晶效果較佳，所有的混合物都具有 SmCP phase，而混入雙氫鍵液晶需要超過 50 wt% 共價鍵液晶才有。另外，共價鍵分子的性質影響極大：第一，加入液晶相較廣的共價鍵分子可以大大增廣該系列混摻物之液晶相範圍。第二，加入碳鏈較長的共價鍵分子比加入碳鏈較短的共價鍵液晶的分子在較少共價鍵比例下有該系列最廣的液晶相，而且較少的共價鍵則可降低 Ps 值的飽和電壓。

再者，混摻物 d-spacing，domain 大小，Ps 值都與混摻比例有關，尤其是 Ps 值在單氫鍵與共價鍵混摻系列上幾乎呈線性關係，故可以經由調整混摻比例達到所希望的 Ps 值。本研究擴展在液晶顯示器應用方面，藉由在共價鍵香蕉型液晶中加入氫鍵香蕉型液晶可達到 1、降低並控制所需之 Ps 值，進而降低離子效應。2、施加較少的電壓即可讓該液晶混合物之鐵電性質完全發揮。3、可以增廣液晶相溫度及降低結晶溫度。故共價鍵香蕉型液晶與氫鍵香蕉型液晶的混摻值得做更多學術及應用方面的探討。

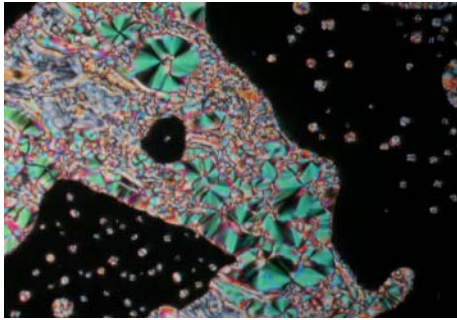
參考文獻

- [1] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, (2003).
- [2] J. P. F. Lagerwawl, and F. Giesselmann, *ChemPhysChem*, **7**, 20 (2006).
- [3] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Phys. Lett.* (Paris), **36**, 69 (1975).
- [4] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1265 (1989).
- [5] B. Jin, Z. Ling, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Kakimoto, and T. Kitazume, *Phys. Rev. E*, **53**, R4295 (1996).
- [6] Y. Shimbo, Y. Takanishi, K. Ishikawa, E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, K. Gomola, and H. Takezoe, *Jpn. J. appl. Phys.*, **45**, L282 (2006).
- [7] A. Jakli, L.C. Chien, D. Kuerke, H. Sawade, and G. Heppke, *Liq. Cryst.*, **29**, 377 (2002).
- [8] I. Alonso, J. Martinez-Perdiguero, J. Ortega, C.L. Folcia, and J. Etxebarria, *Liq. Cryst.*, **34**, 655 (2007).
- [9] T. Niori *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996).
- [10] D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **288**, 2181 (2000).
- [11] M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, and C. L. Foicia, *J. Mater. Chem.*, **15**, 5093 (2005).
- [12] H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 598 (2006).
- [13] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, and D. M. Walba, *Science*, **278**, 1924 (1997).
- [14] R. Amaranatha Reddy and Carsten Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **16**, 914 (2006).
- [15] W. Wienand *et al.*, *Angew. Chem. Int.*, **113**, 4493 (2001).
- [16] T. Steiner *et al.*, *Angew. Chem. Int.*, **114**, 50 (2002).
- [17] N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano, and M. Fuente, *Angew. Chem. Int.*, **43**, 5235 (2004).
- [18] A. JRkli, D. KrSerke, G. G. Nair, *Phys. Rev. E*, **67**, 051702 (2003).
- [19] E. Gorecka, M. Nakata, J. Mieczkowski, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, S. H. Eichhorn, and T. M. Swager, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2526 (2000).
- [20] H. Takezoe *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 162 (2004).
- [21] K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, and E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L661 (1983).

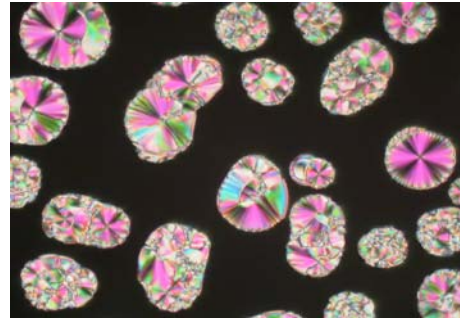
- [22] Joaquin Barbera, Ne lida Gimeno, Inmaculada Pintre, M. Blanca Ros, and Jose Luis Serrano, *Chem. Commun.*, 1212 (2006).
- [23] E. Gorecka, D. Pocięcha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E*, **62**, R4524 (2000).
- [24] Michi Nakata, Darren R. Link, Jirakorn Thisayukta, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Junji Watanabe, and Hideo Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2694 (2001).



附錄A 所有系列未通電壓下之從等向性液體降溫至液晶相(雙氫鍵混摻系列未滿50 wt%共價鍵混摻為結晶相)之偏光紋理圖



I-A12, 98 °C



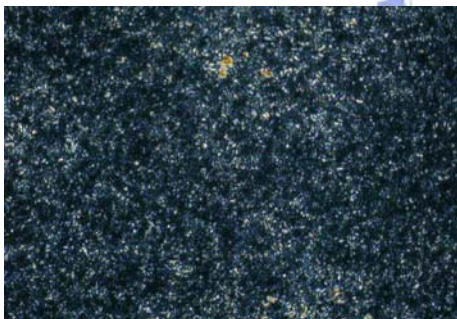
I-A16, 98 °C



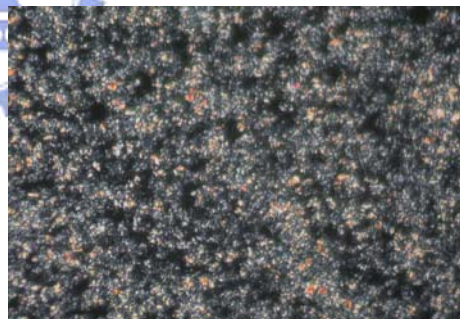
III12-A12, 95 °C



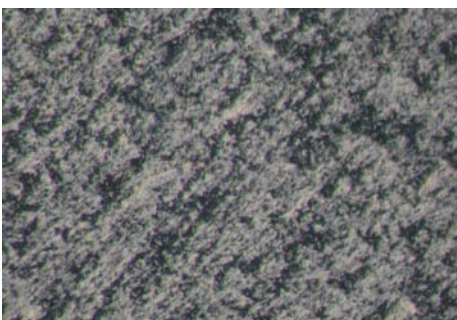
III16-A16, 95 °C



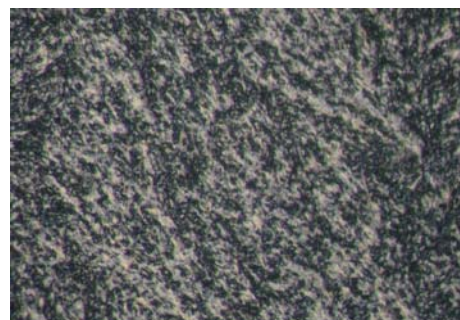
S12, 105 °C



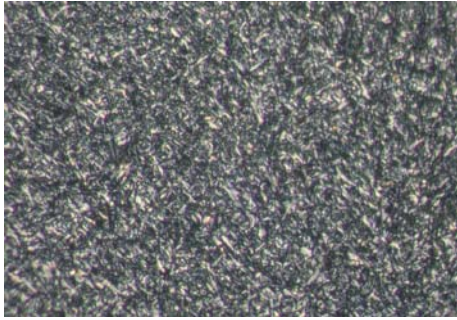
S16, 105 °C



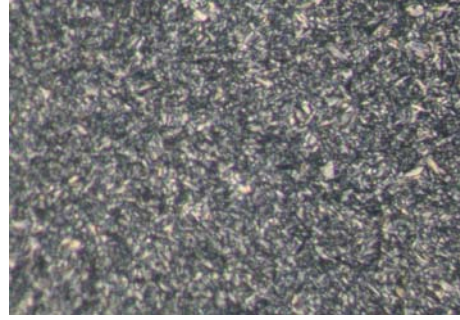
(I-A12)/S12 = (90/10 wt%), 90 °C



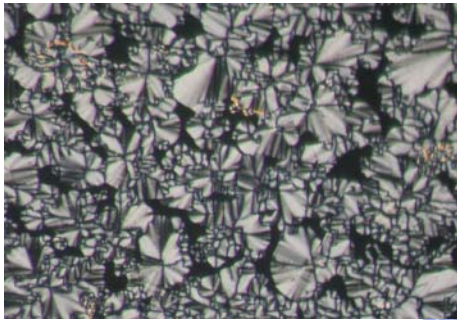
(I-A12)/S12 = (80/20 wt%), 90 °C



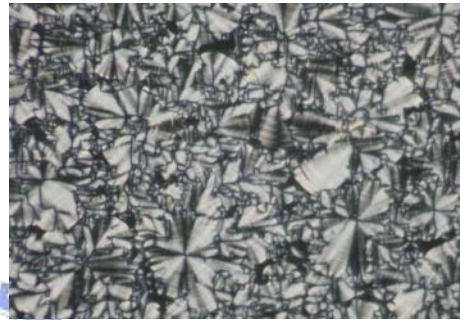
(I-A12)/S12 = (70/30 wt%), 90 °C



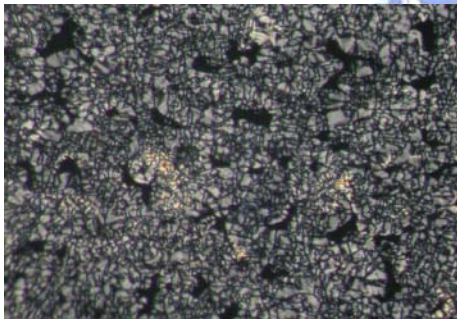
(I-A12)/S12 = (60/40 wt%), 90 °C



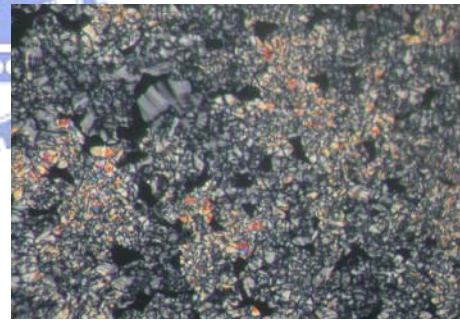
(I-A12)/S12 = (50/50 wt%), 96 °C



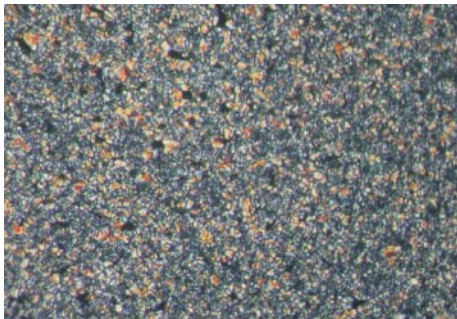
(I-A12)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



(I-A12)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



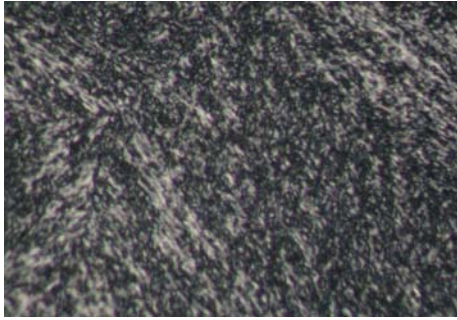
(I-A12)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



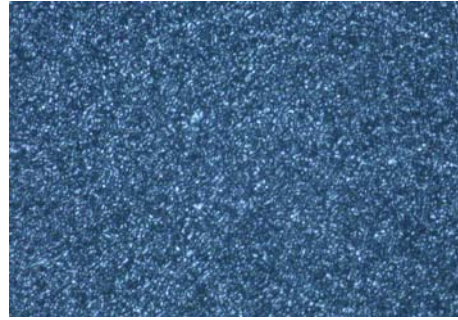
(I-A12)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



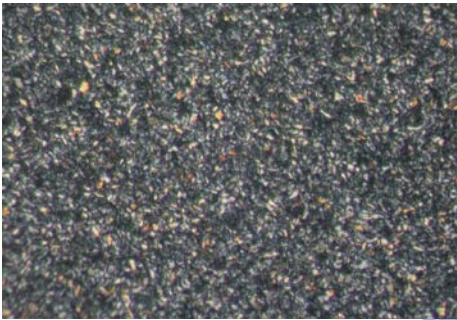
(I-A12)/S16 = (90/10 wt%), 90 °C



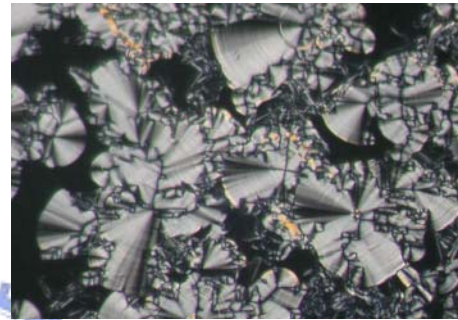
(I-A12)/S16 = (80/20 wt%), 90 °C



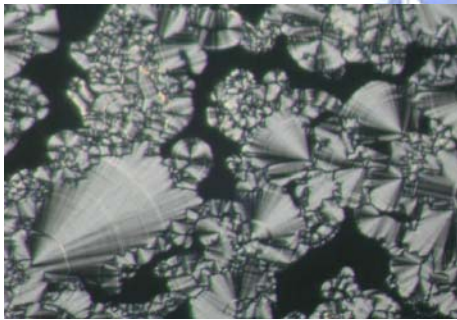
(I-A12)/S16 = (70/30 wt%), 90 °C



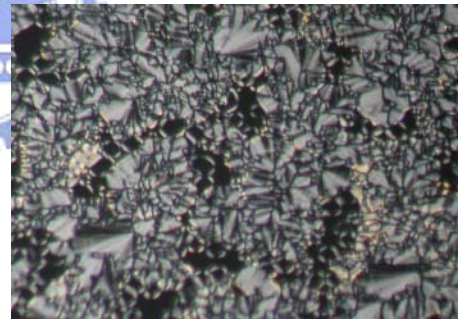
(I-A12)/S16 = (60/40 wt%), 90 °C



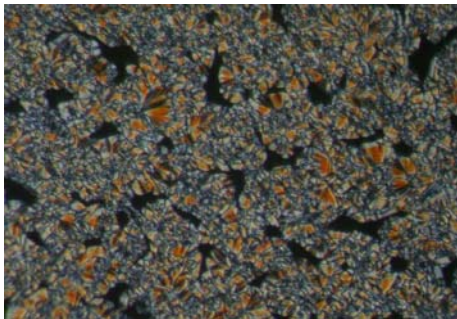
(I-A12)/S16 = (50/50 wt%), 96 °C



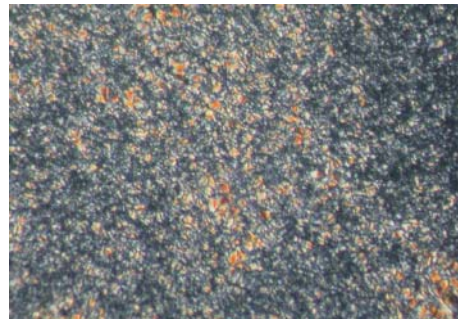
(I-A12)/S16 = (40/60 wt%), 92 °C



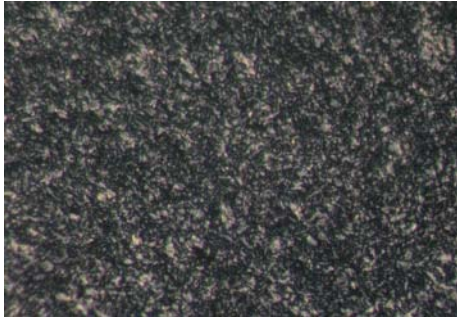
(I-A12)/S16 = (30/70 wt%), 92 °C



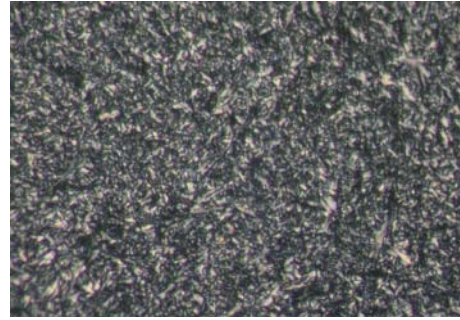
(I-A12)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



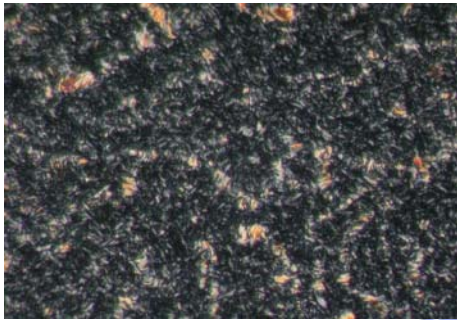
(I-A12)/S16 = (10/90 wt%), 92 °C



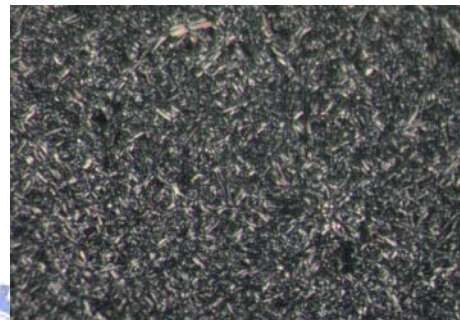
(I-A16)/S12 = (90/10 wt%), 90 °C



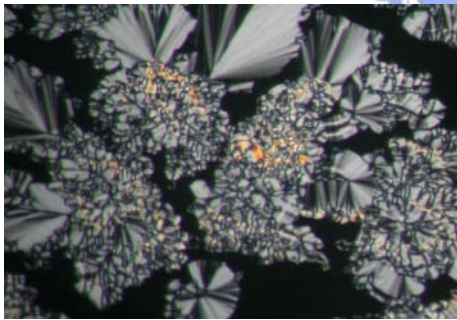
(I-A16)/S12 = (80/20 wt%), 90 °C



(I-A16)/S12 = (70/30 wt%), 90 °C



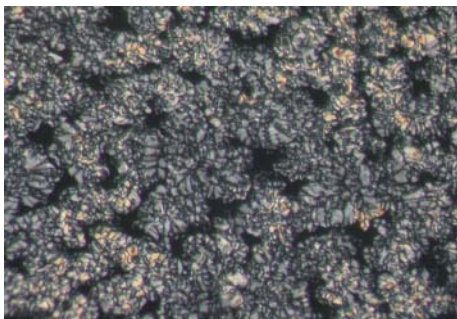
(I-A16)/S12 = (60/40 wt%), 90 °C



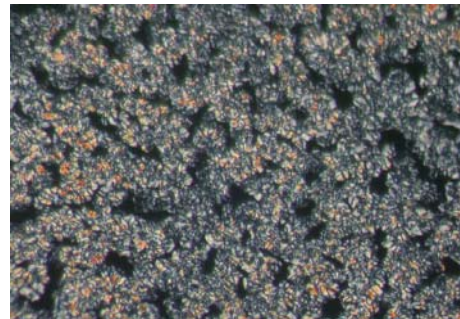
(I-A16)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



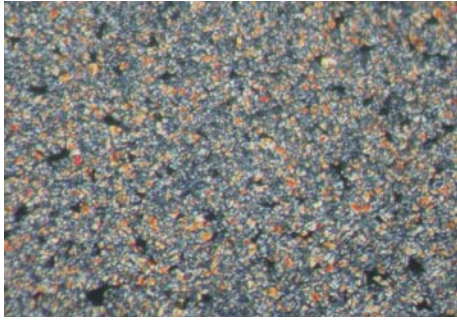
(I-A16)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



(I-A16)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



(I-A16)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



(I-A16)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



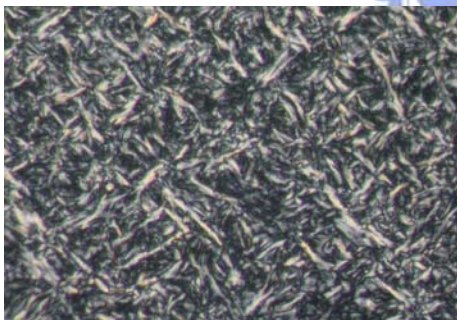
(I-A16)/S16 = (90/10 wt%), 90 °C



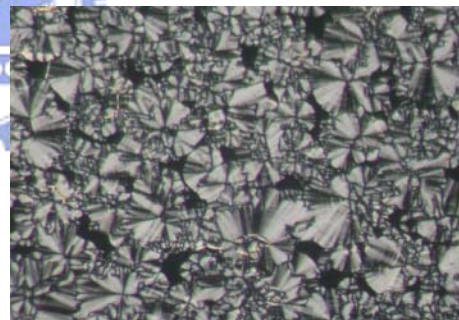
(I-A16)/S16 = (80/20 wt%), 90 °C



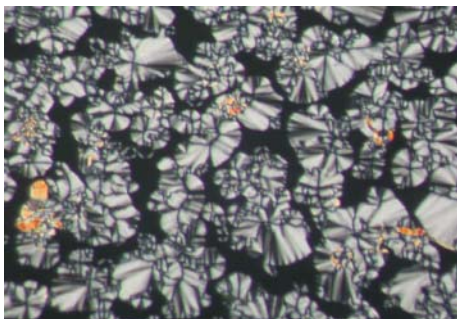
(I-A16)/S16 = (70/30 wt%), 90 °C



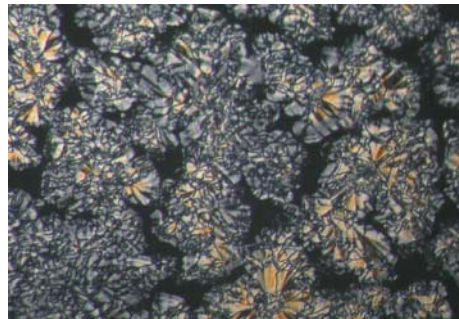
(I-A16)/S16 = (60/40 wt%), 90 °C



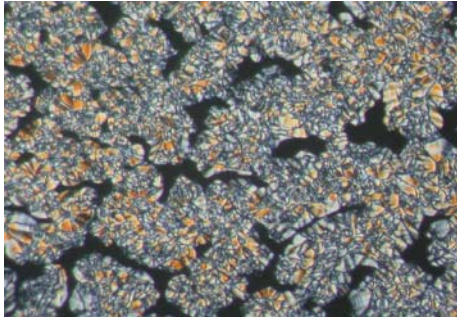
(I-A16)/S16 = (50/50 wt%), 94 °C



(I-A16)/S16 = (40/60 wt%), 94 °C



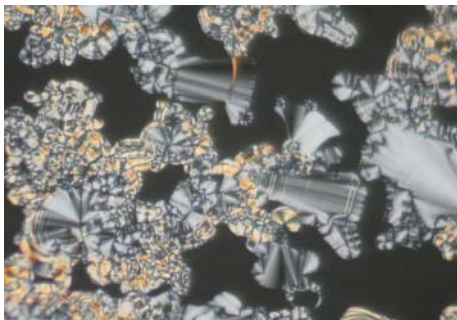
(I-A16)/S16 = (30/70 wt%), 92 °C



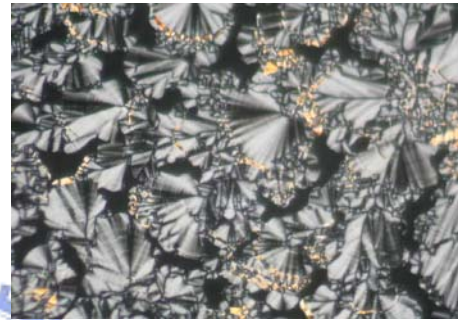
(I-A16)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



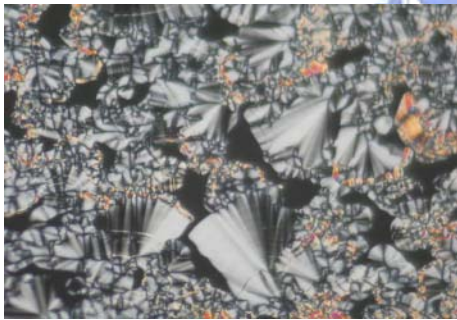
(I-A16)/S16 = (10/90 wt%), 92 °C



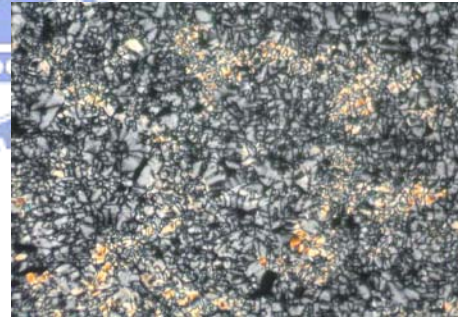
(III12-A12)/S12 = (90/10 wt%), 94 °C



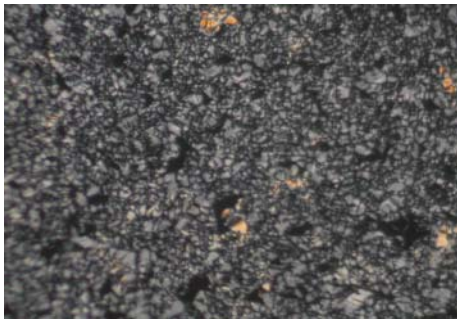
(III12-A12)/S12 = (80/20 wt%), 90 °C



(III12-A12)/S12 = (70/30 wt%), 92 °C



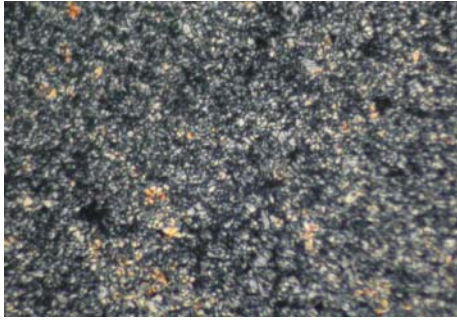
(III12-A12)/S12 = (60/40 wt%), 92 °C



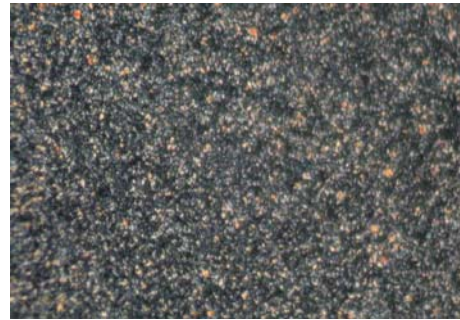
(III12-A12)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



(III12-A12)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



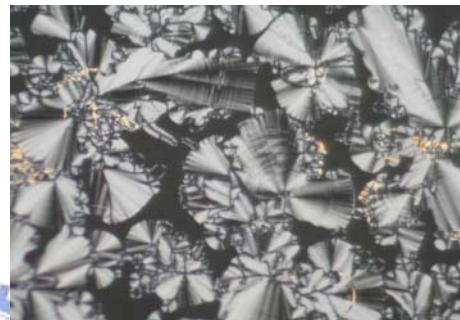
(III12-A12)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



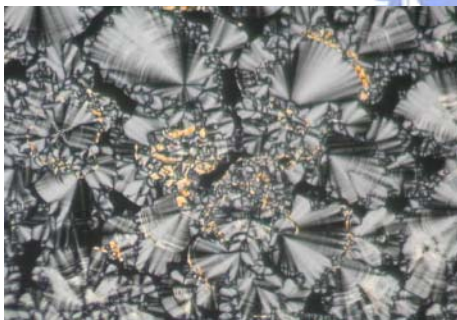
(III12-A12)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



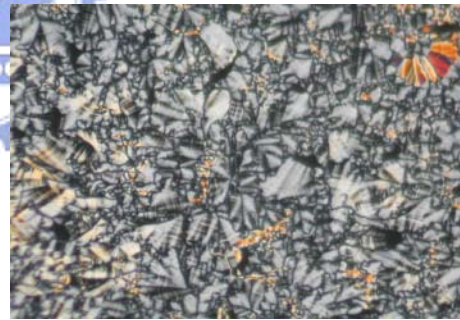
(III12-A12)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



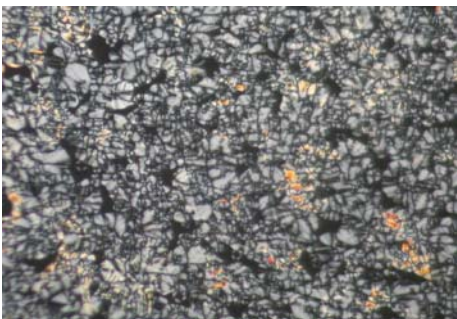
(III12-A12)/S16 = (90/10 wt%), 90 °C



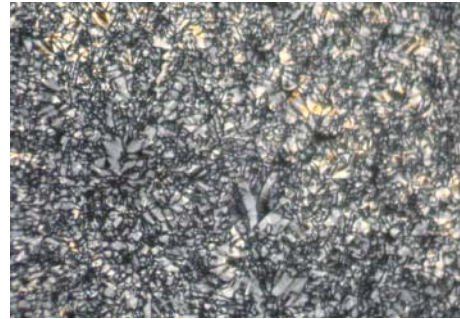
(III12-A12)/S16 = (80/20 wt%), 90 °C



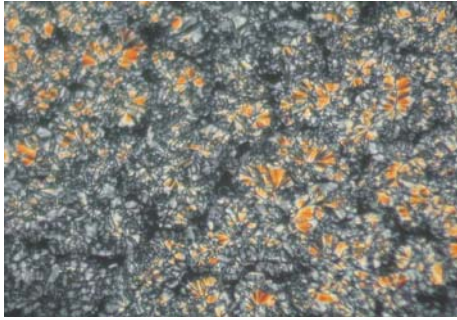
(III12-A12)/S16 = (70/30 wt%), 92 °C



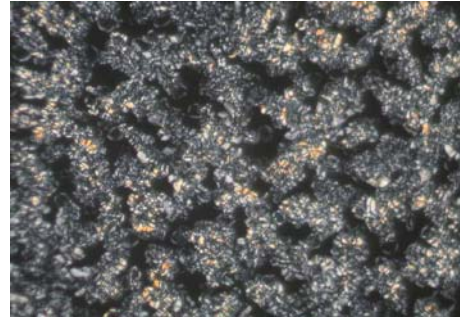
(III12-A12)/S16 = (60/40 wt%), 92 °C



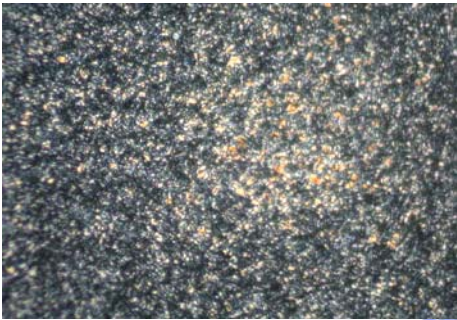
(III12-A12)/S16 = (50/50 wt%), 92 °C



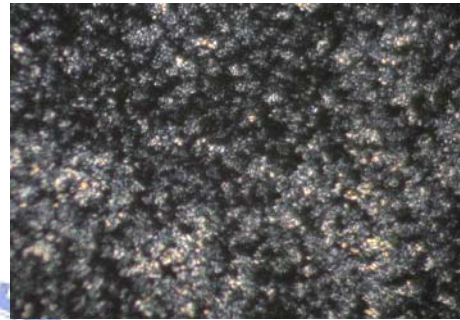
(III12-A12)/S16 = (40/60 wt%), 92 °C



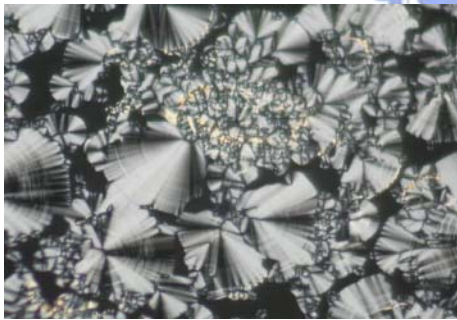
(III12-A12)/S16 = (30/70 wt%), 92 °C



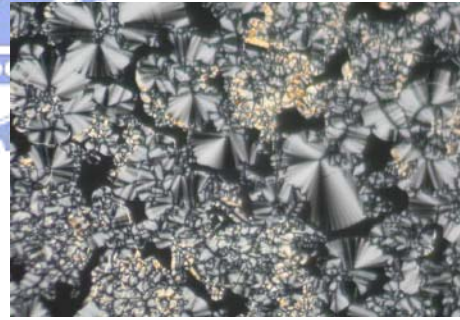
(III12-A12)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



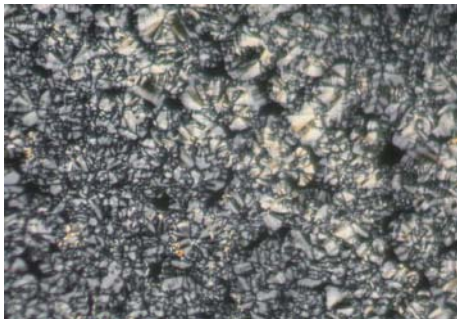
(III12-A12)/S16 = (10/90 wt%), 92 °C



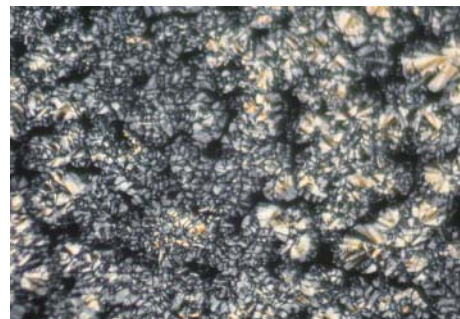
(III16-A16)/S12 = (90/10 wt%), 92 °C



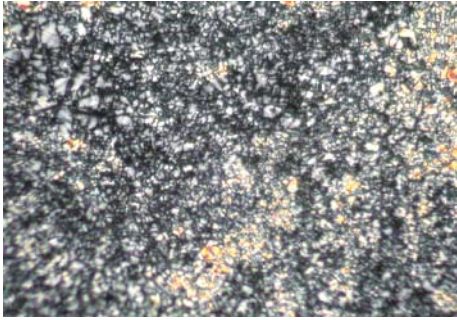
(III16-A16)/S12 = (80/20 wt%), 92 °C



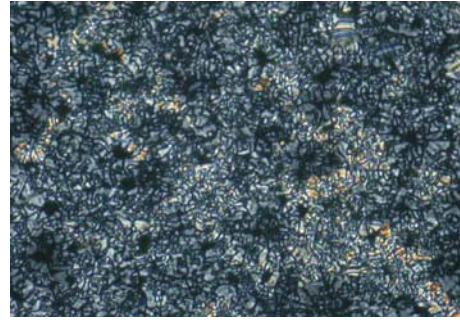
(III16-A16)/S12 = (70/30 wt%), 92 °C



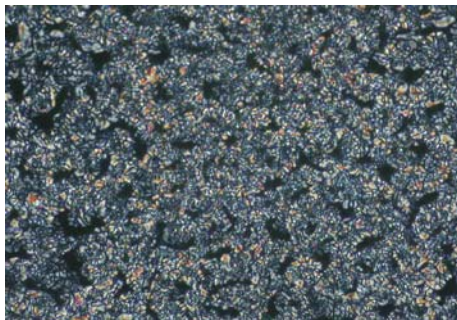
(III16-A16)/S12 = (60/40 wt%), 92 °C



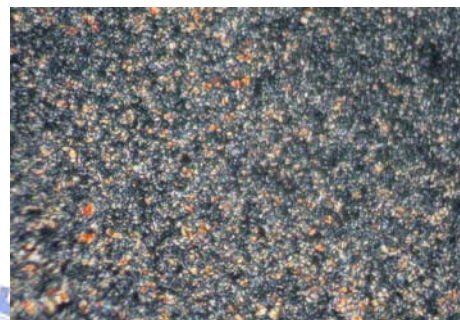
(III16-A16)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



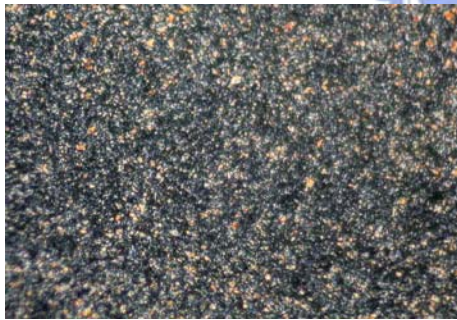
(III16-A16)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



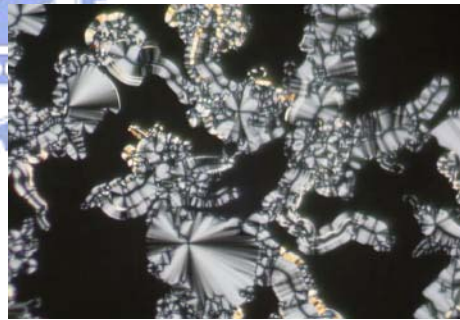
(III16-A16)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



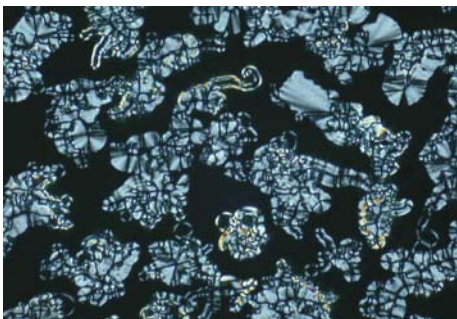
(III16-A16)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



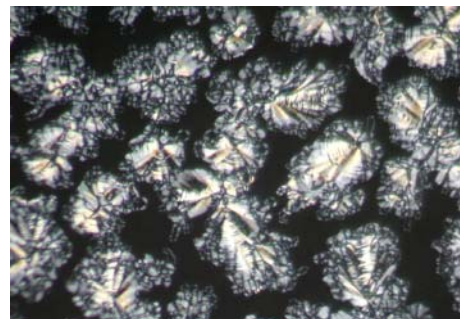
(III16-A16)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



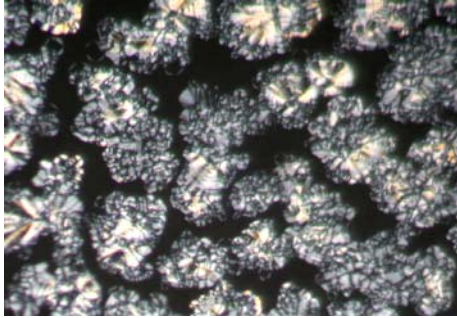
(III16-A16)/S16 = (90/10 wt%), 93 °C



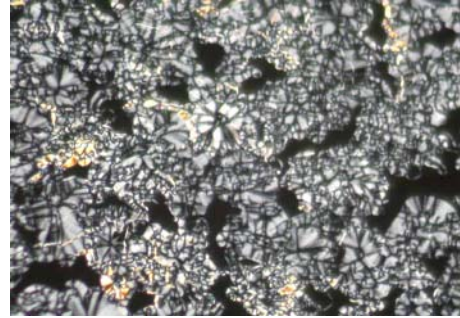
(III16-A16)/S16 = (80/20 wt%), 94 °C



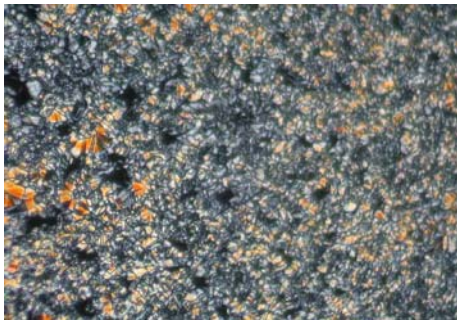
(III16-A16)/S16 = (70/30 wt%), 94 °C



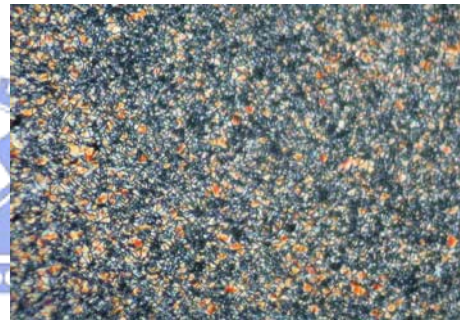
(III16-A16)/S16 = (60/40 wt%), 94 °C



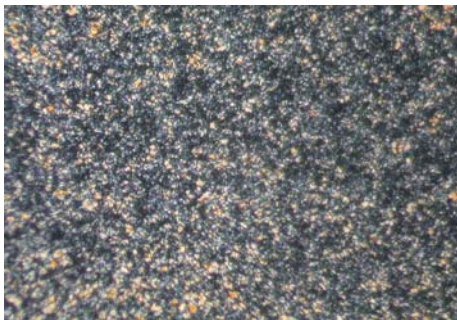
(III16-A16)/S16 = (50/50 wt%), 94 °C



(III16-A16)/S16 = (40/60 wt%), 94 °C



(III16-A16)/S16 = (30/70 wt%), 94 °C

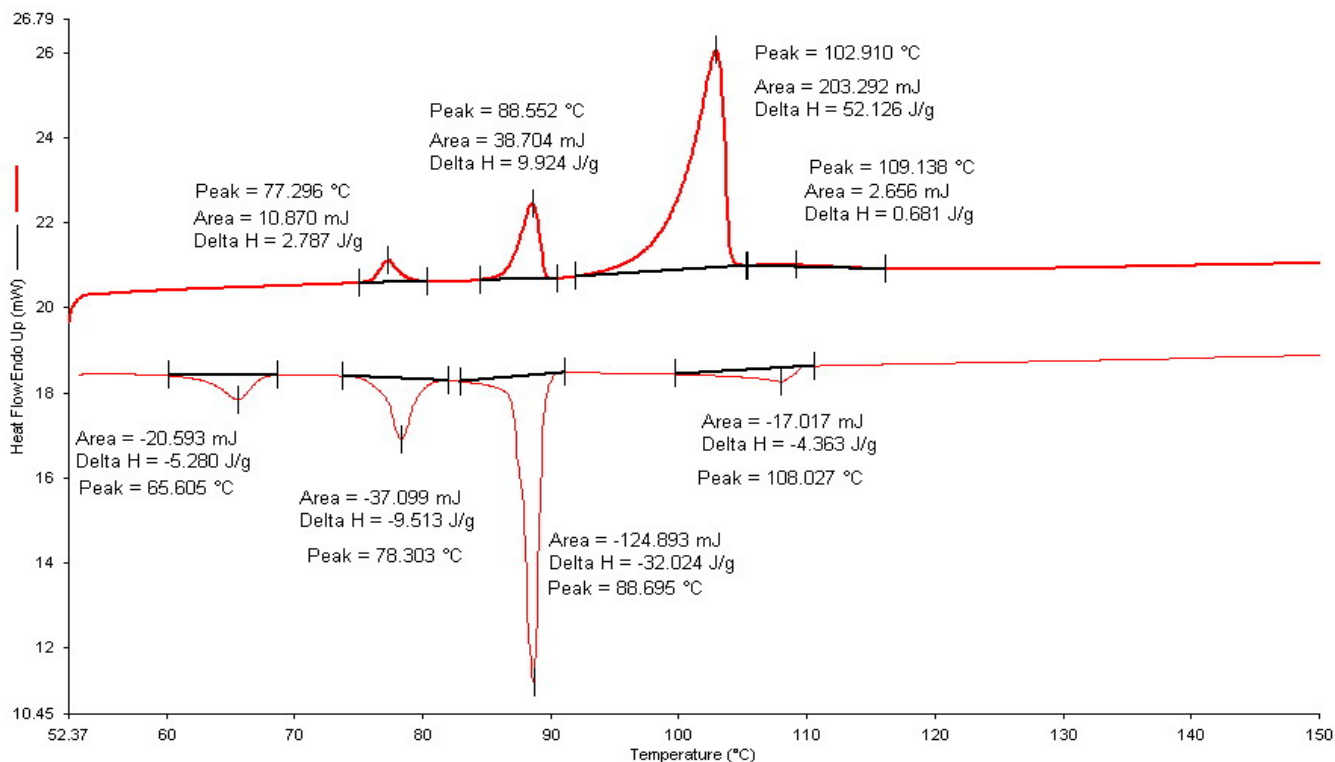


(III16-A16)/S16 = (20/80 wt%), 94 °C

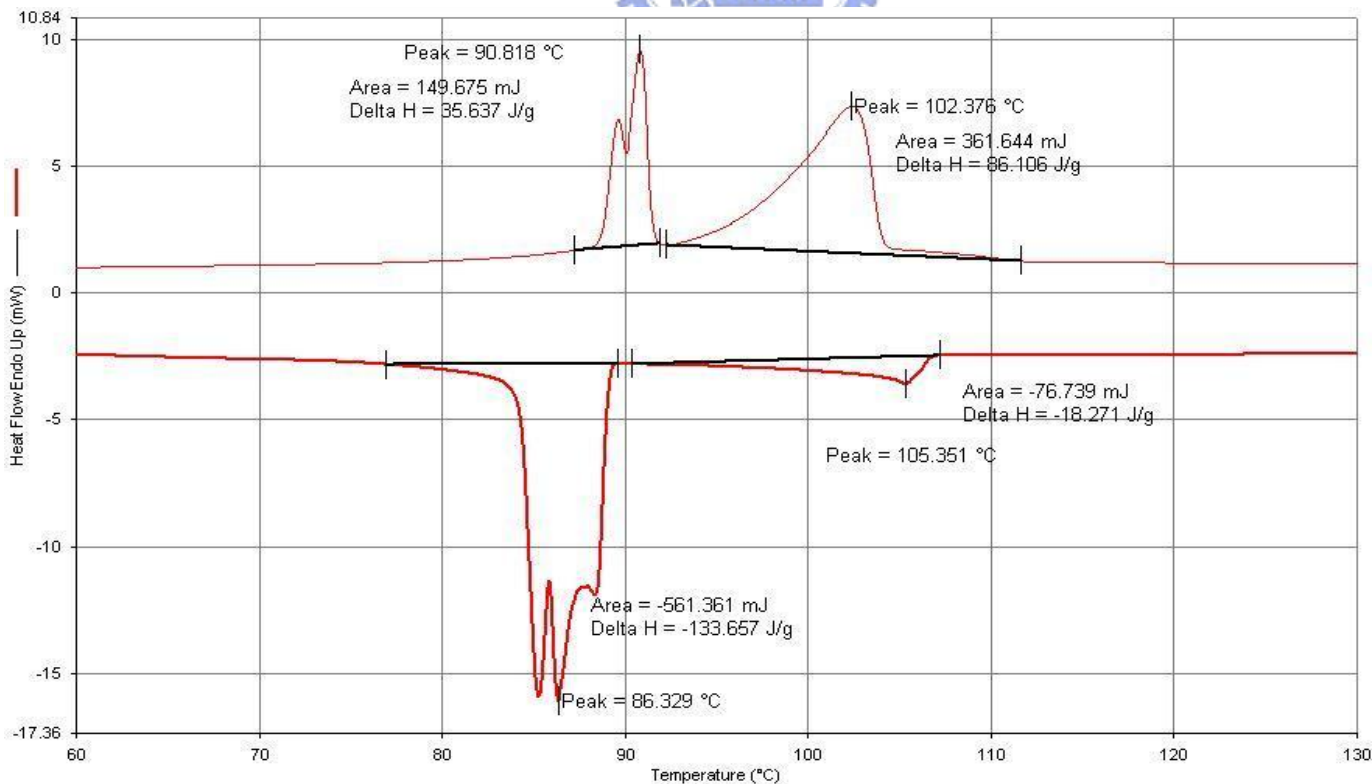


(III16-A16)/S16 = (10/90 wt%), 94 °C

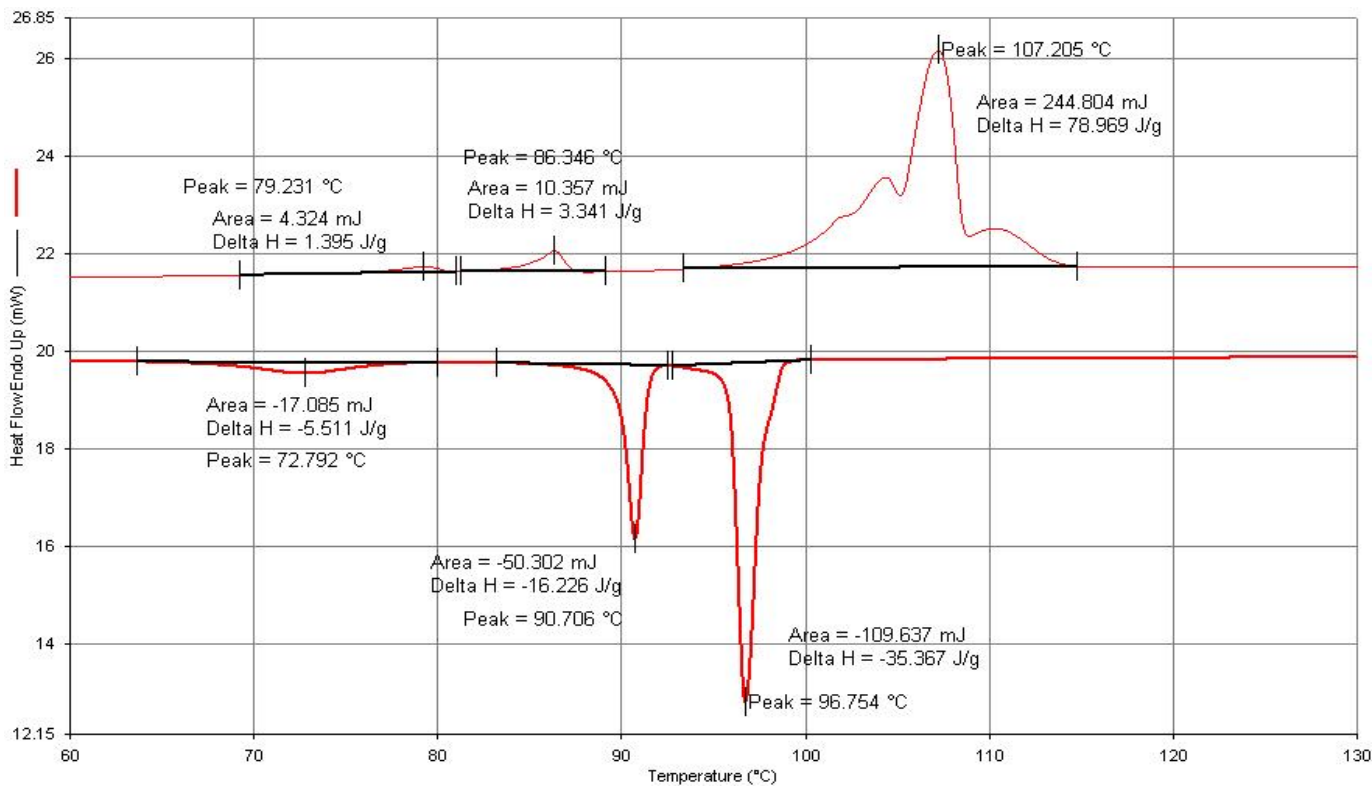
附錄B 所有系列升降溫的DSC掃描圖(速率為每秒5 °C)



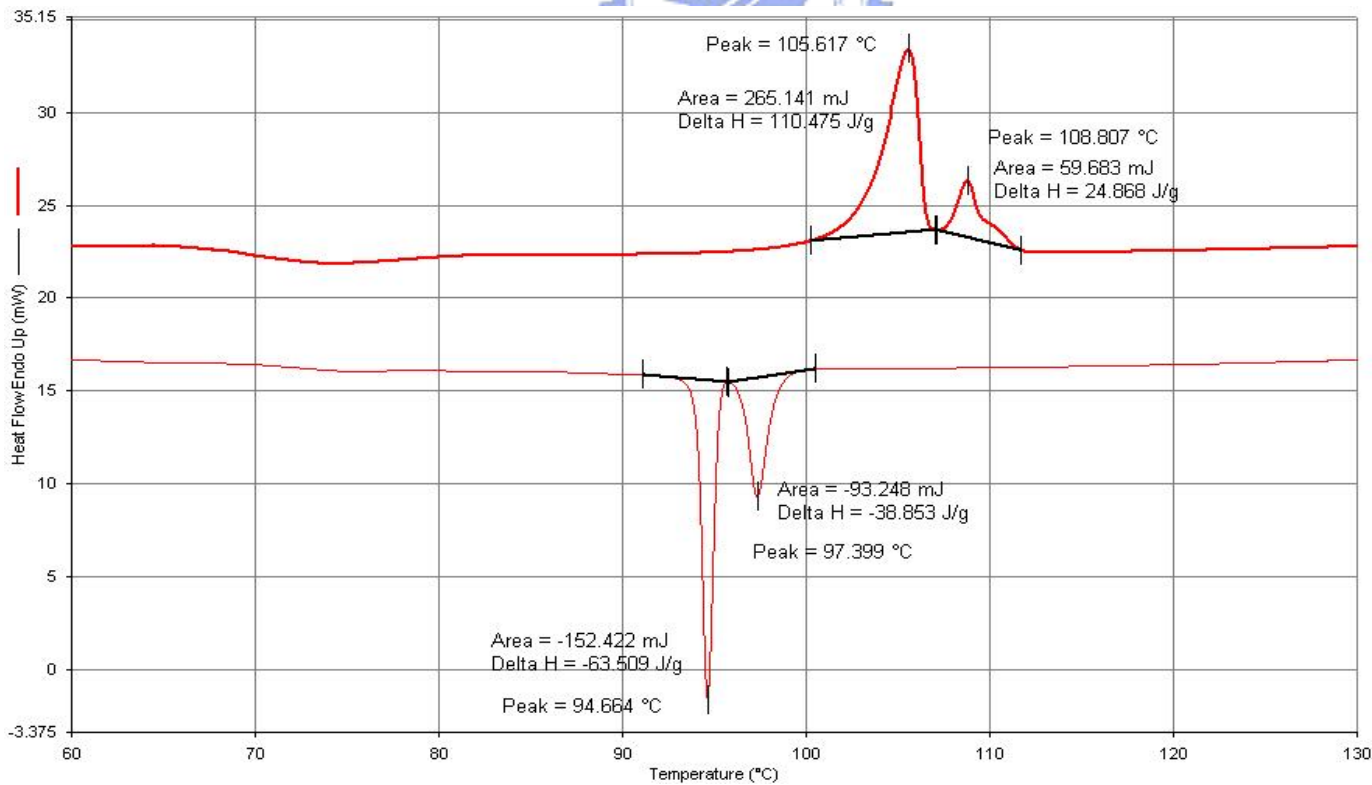
IA12



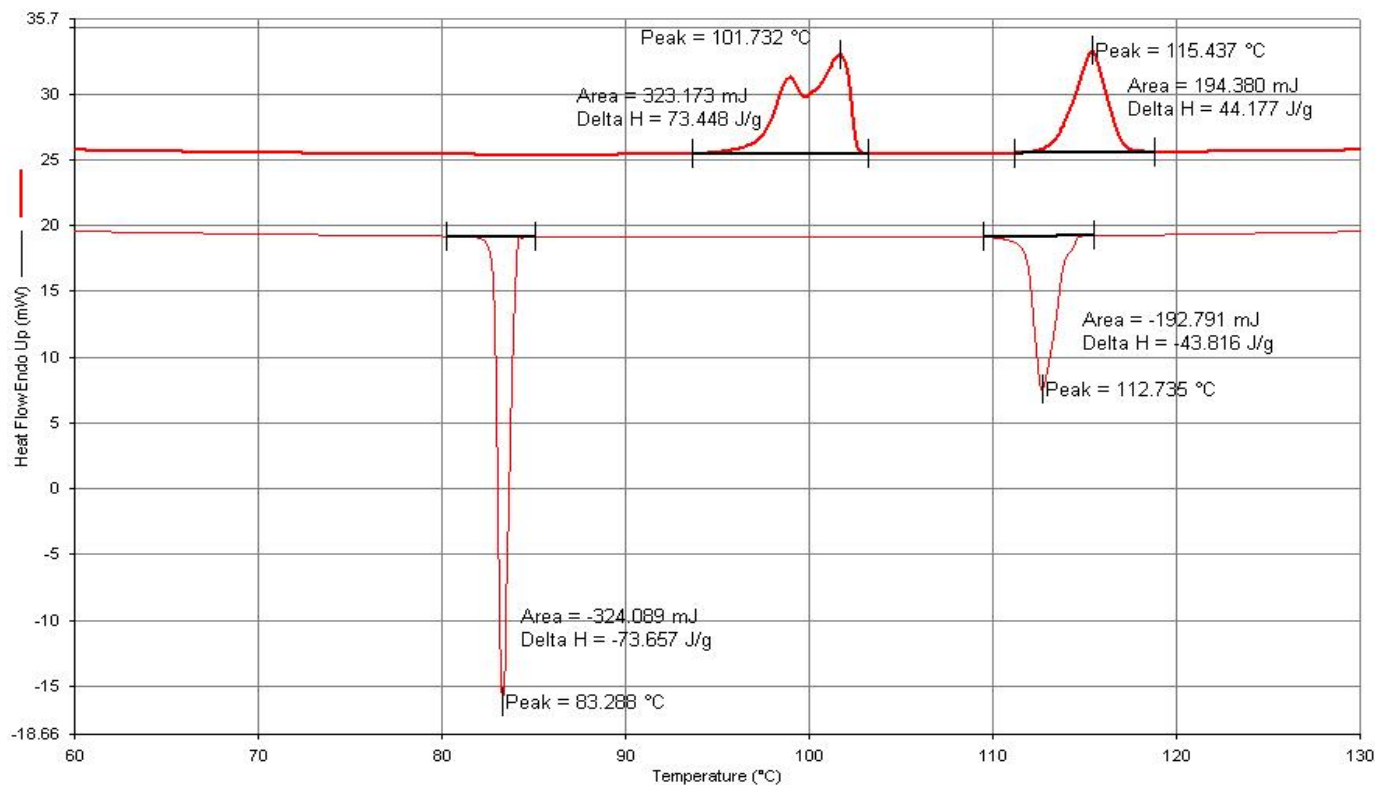
IA16



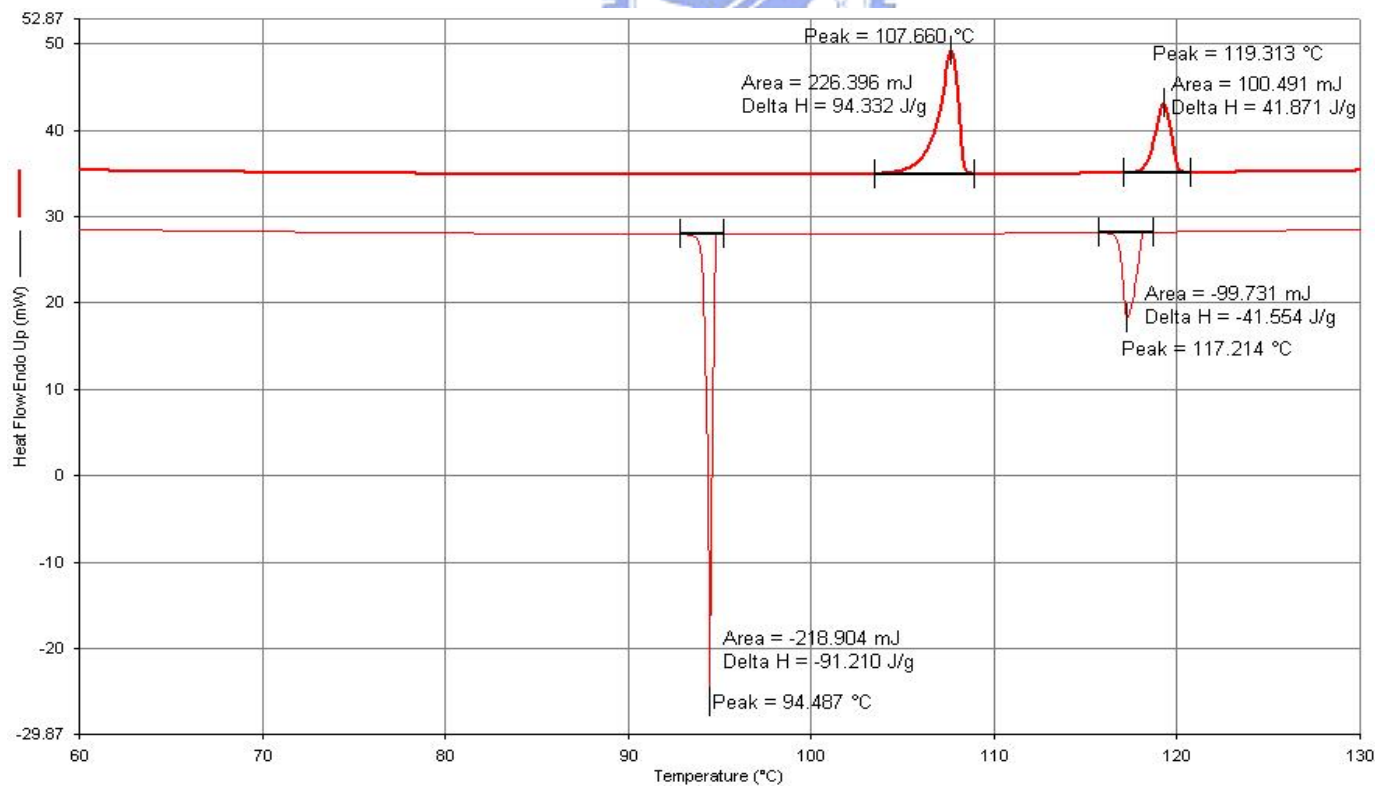
III12-A12



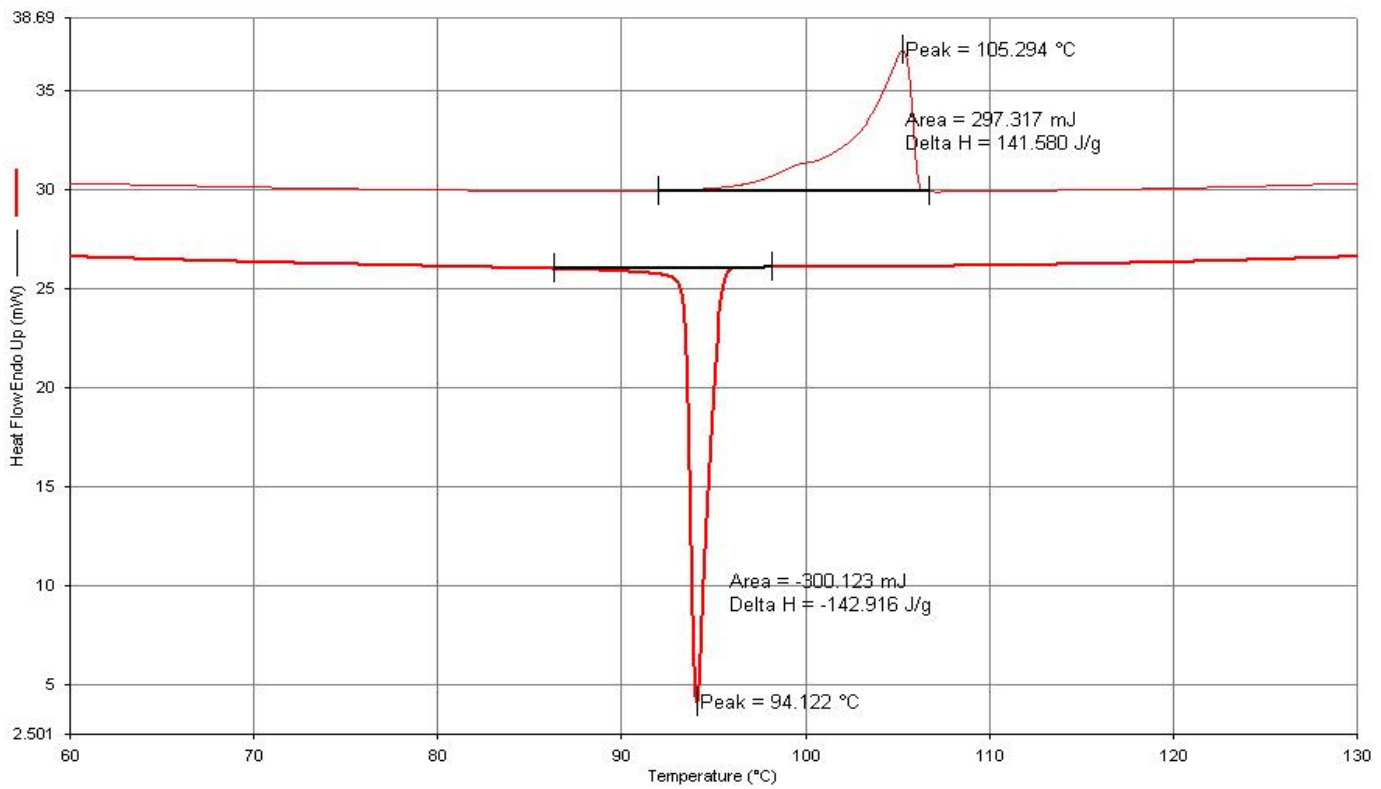
III16-A16



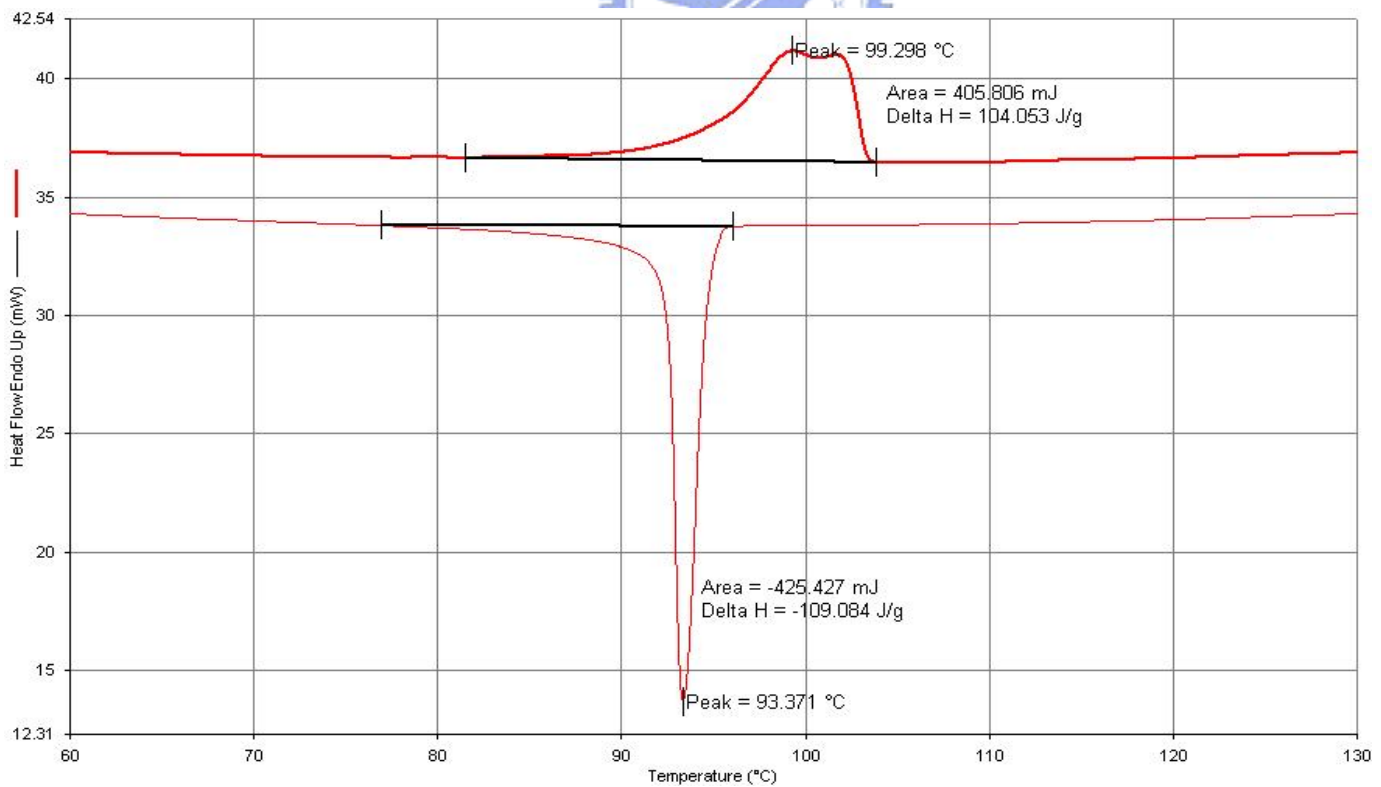
S12



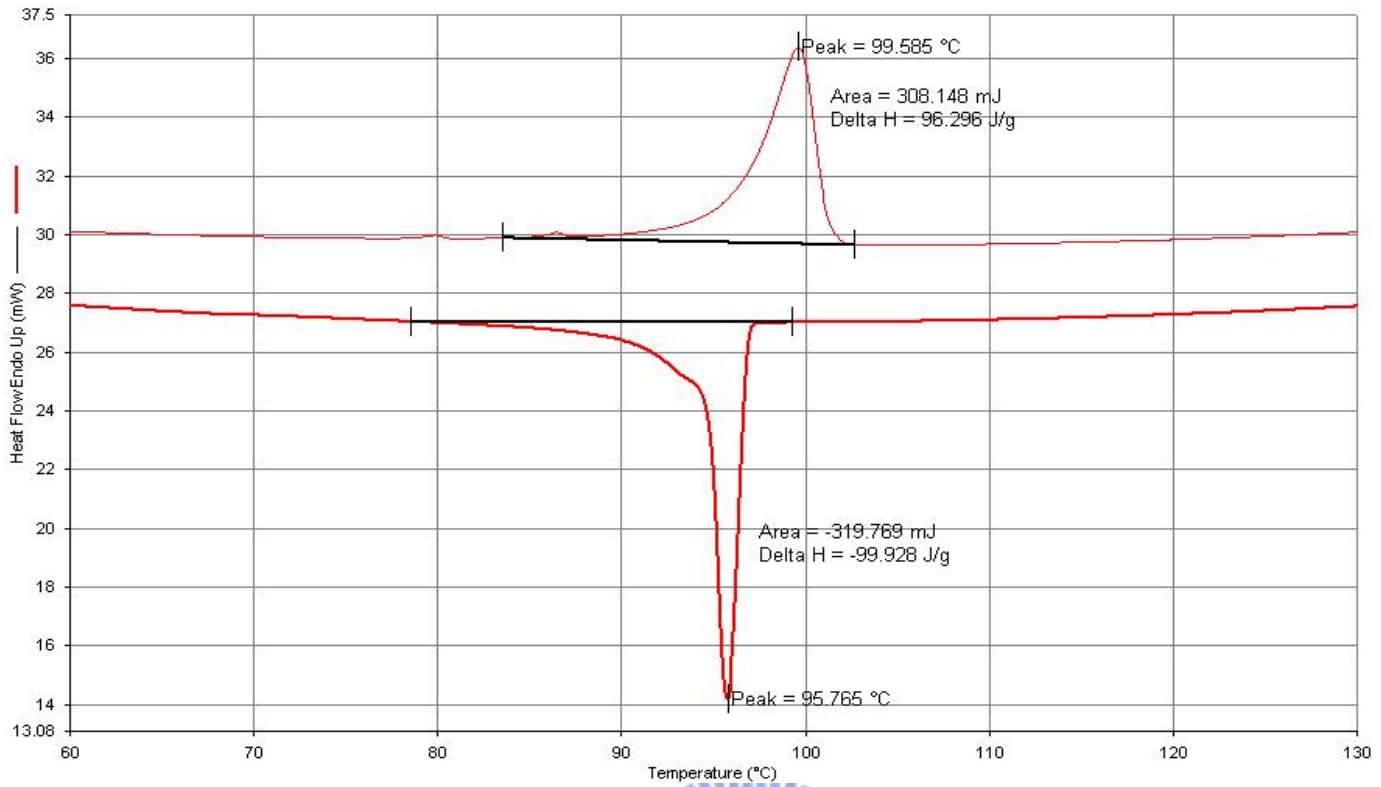
S16



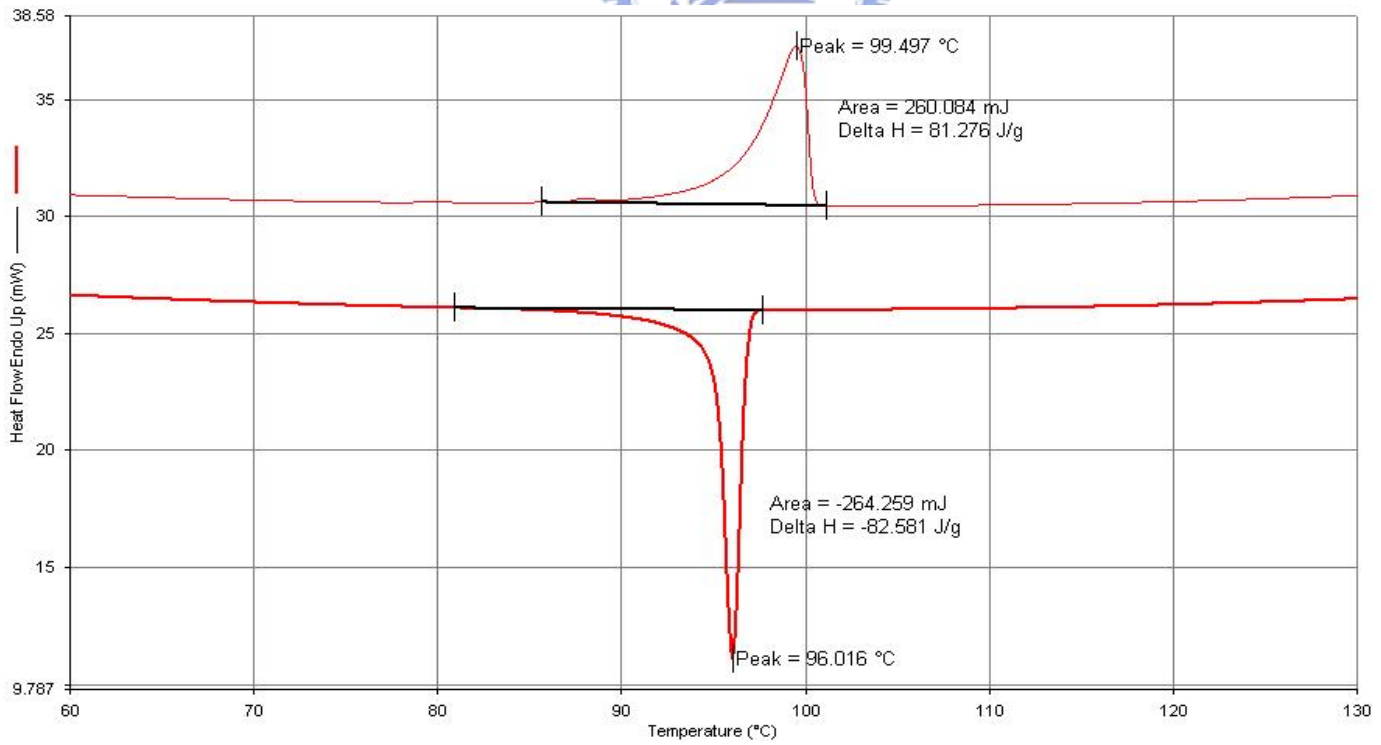
(I-A12)/S12 = (90/10 wt%)



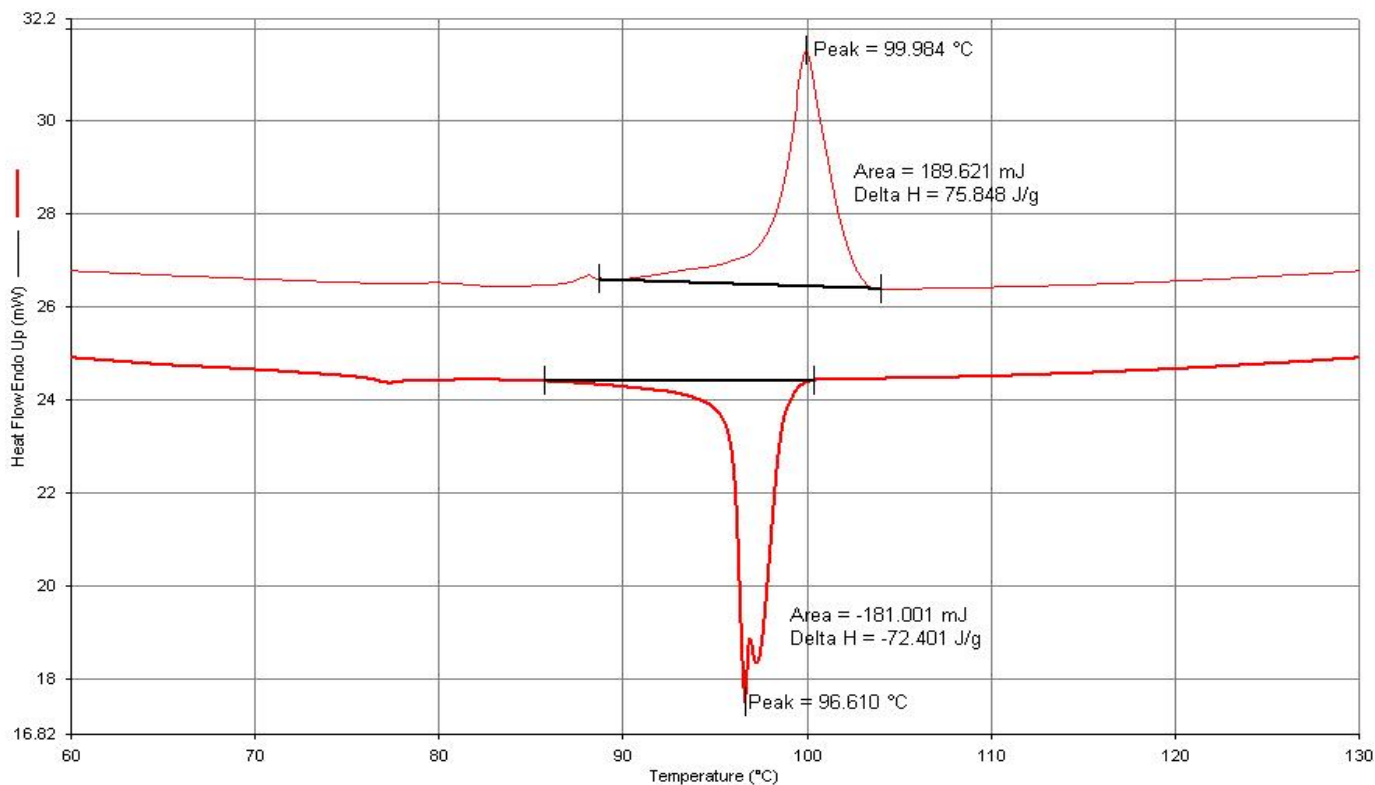
(I-A12)/S12 = (80/20 wt%)



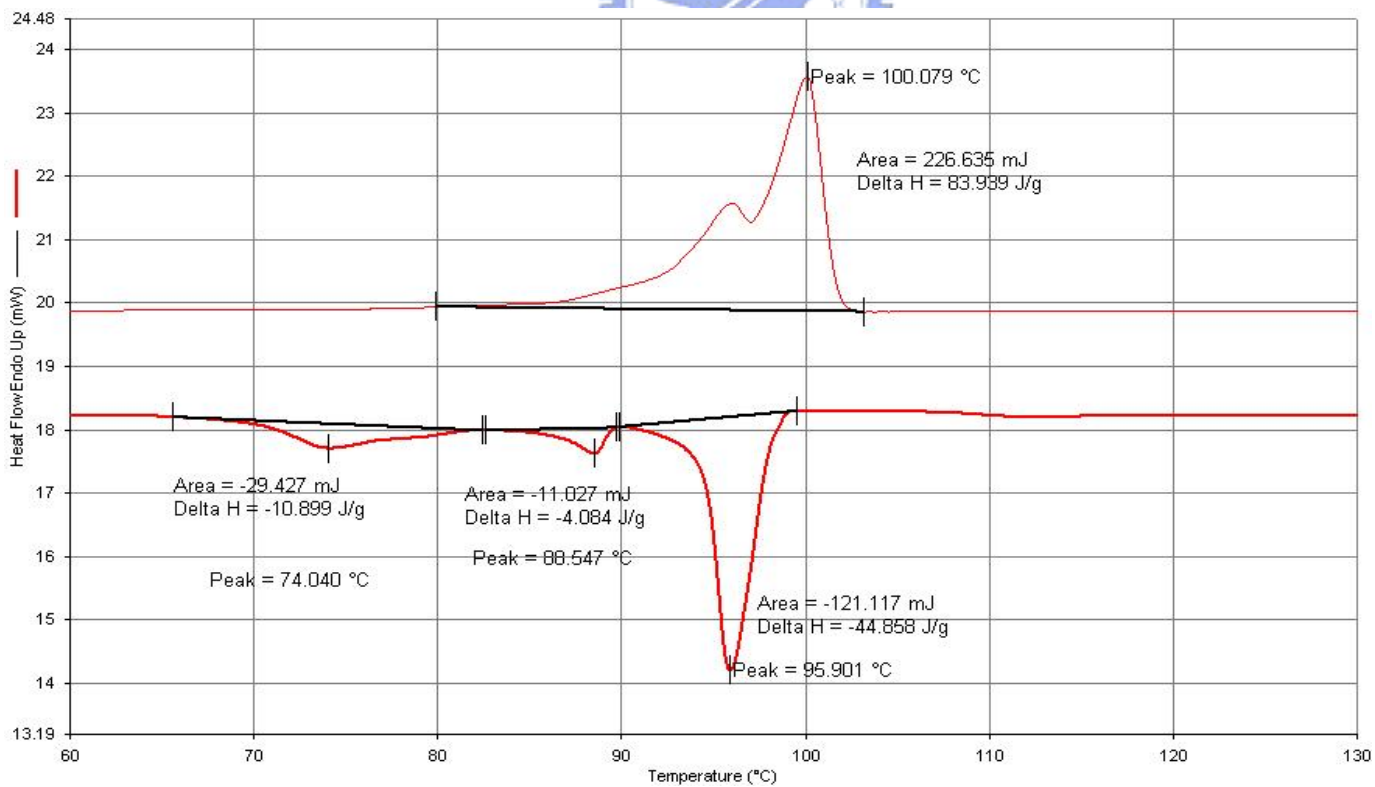
(I-A12)/S12 = (70/30 wt%)



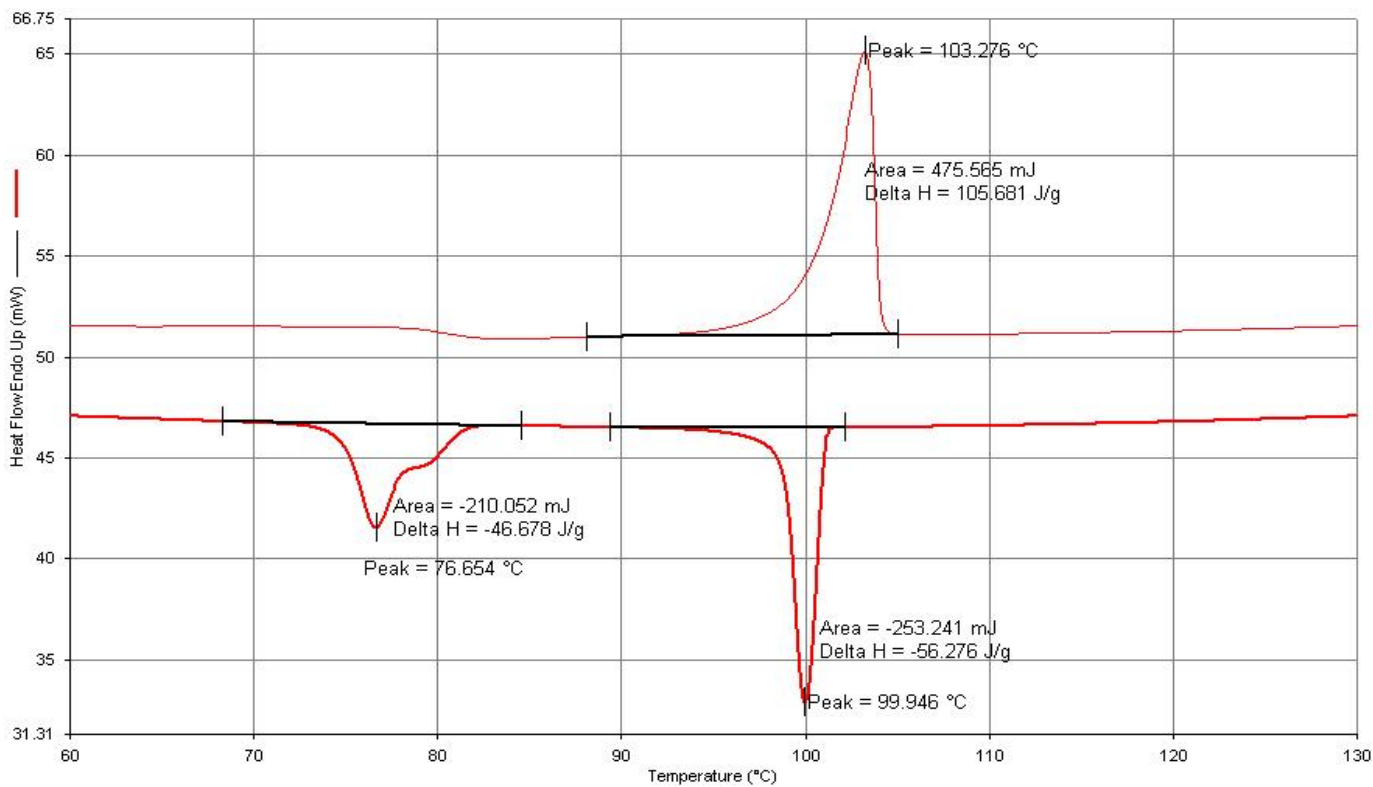
(I-A12)/S12 = (60/40 wt%)



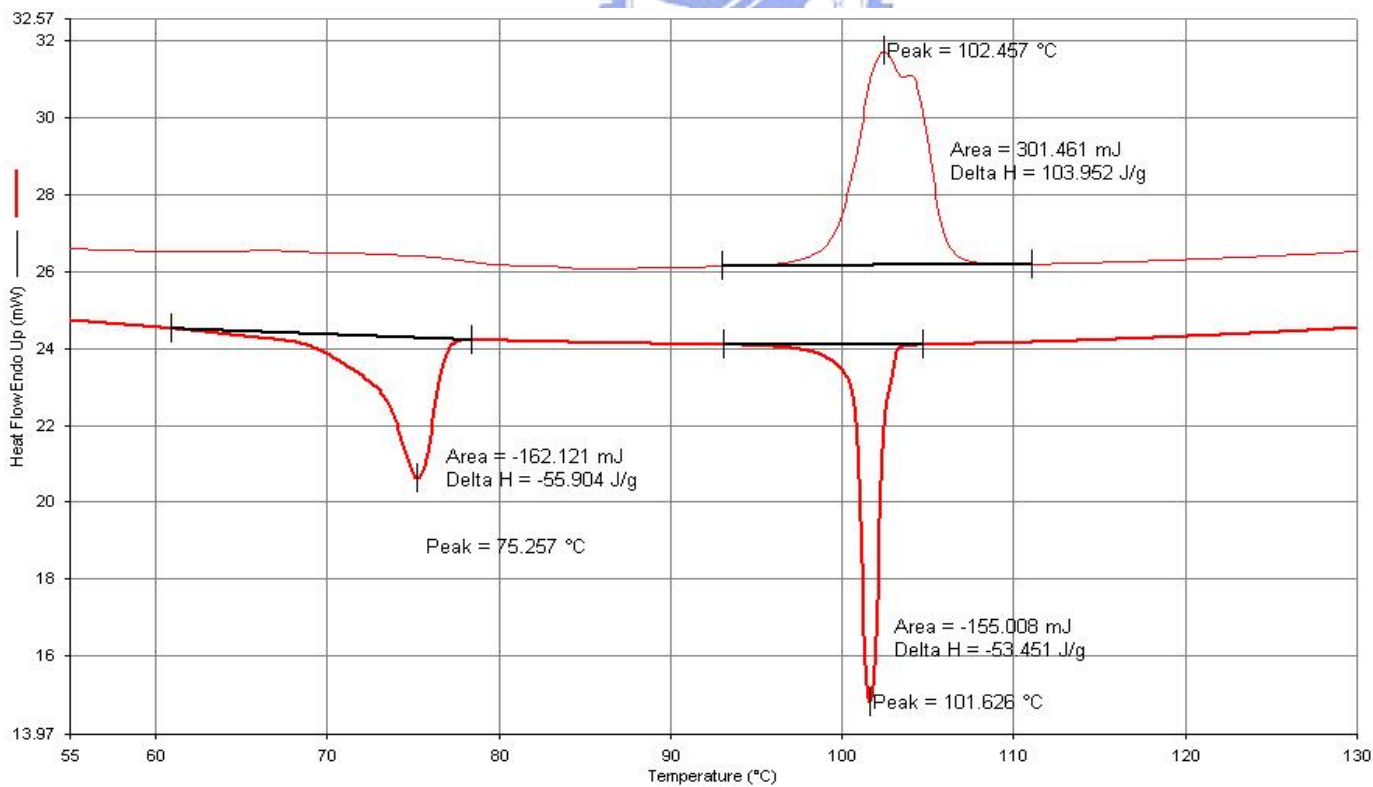
(I-A12)/S12 = (50/50 wt%)



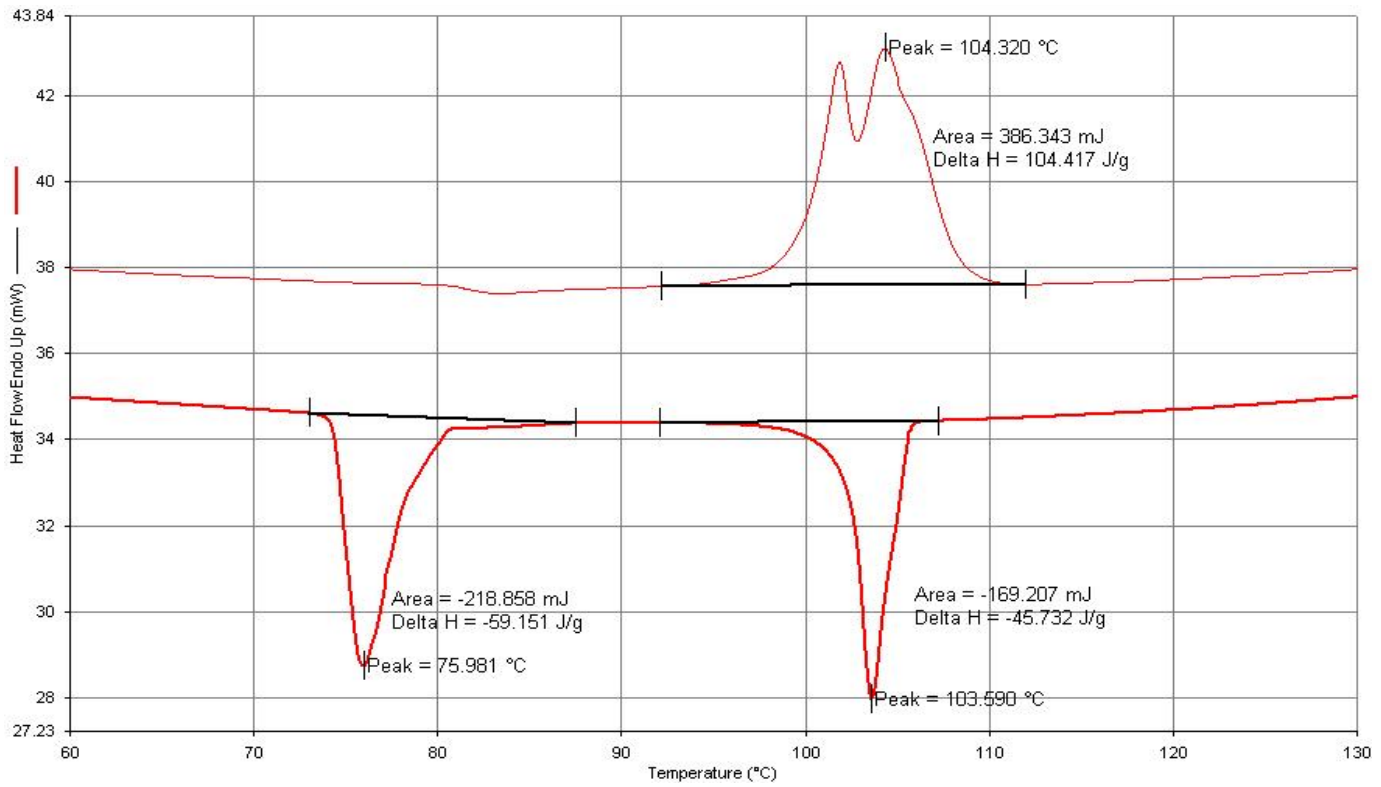
(I-A12)/S12 = (40/60 wt%)



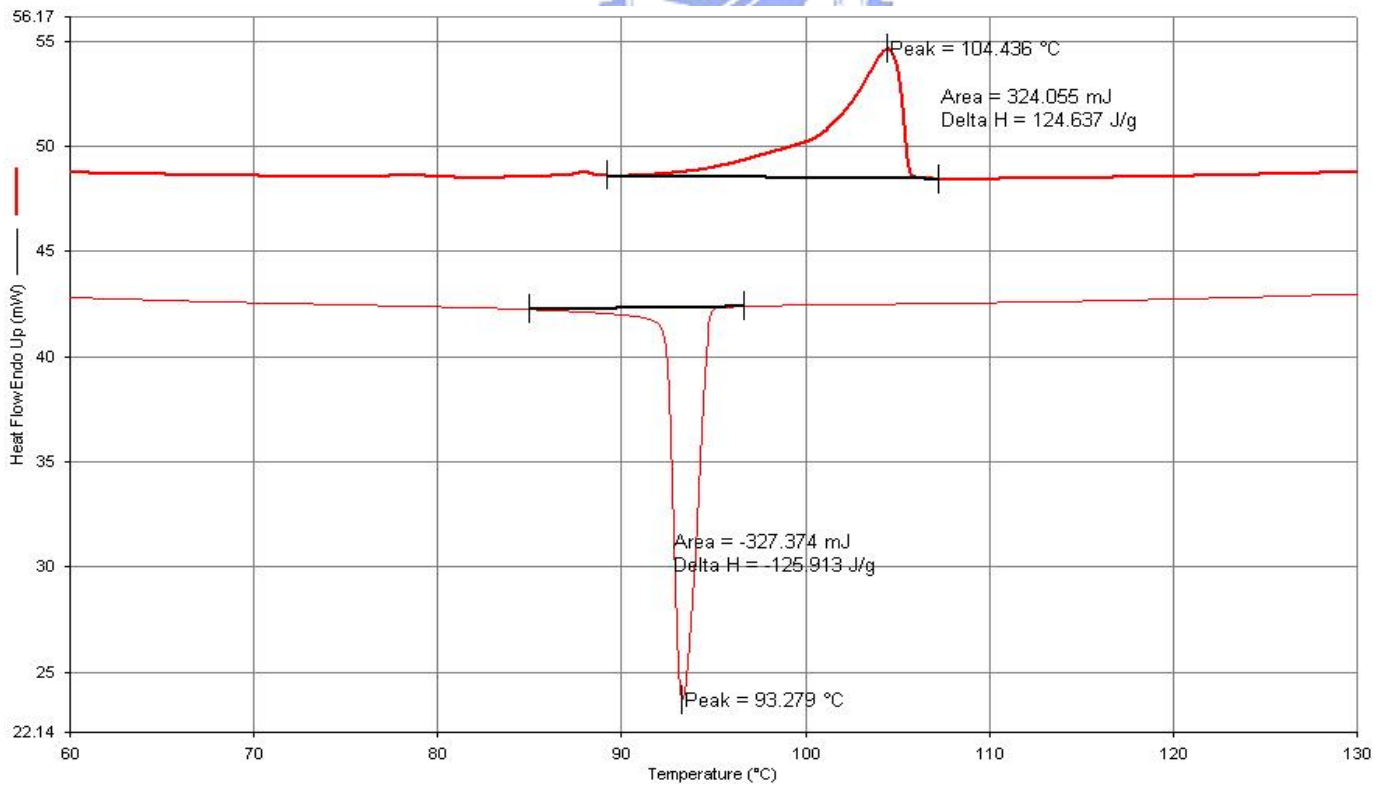
(I-A12)/S12 = (30/70 wt%)



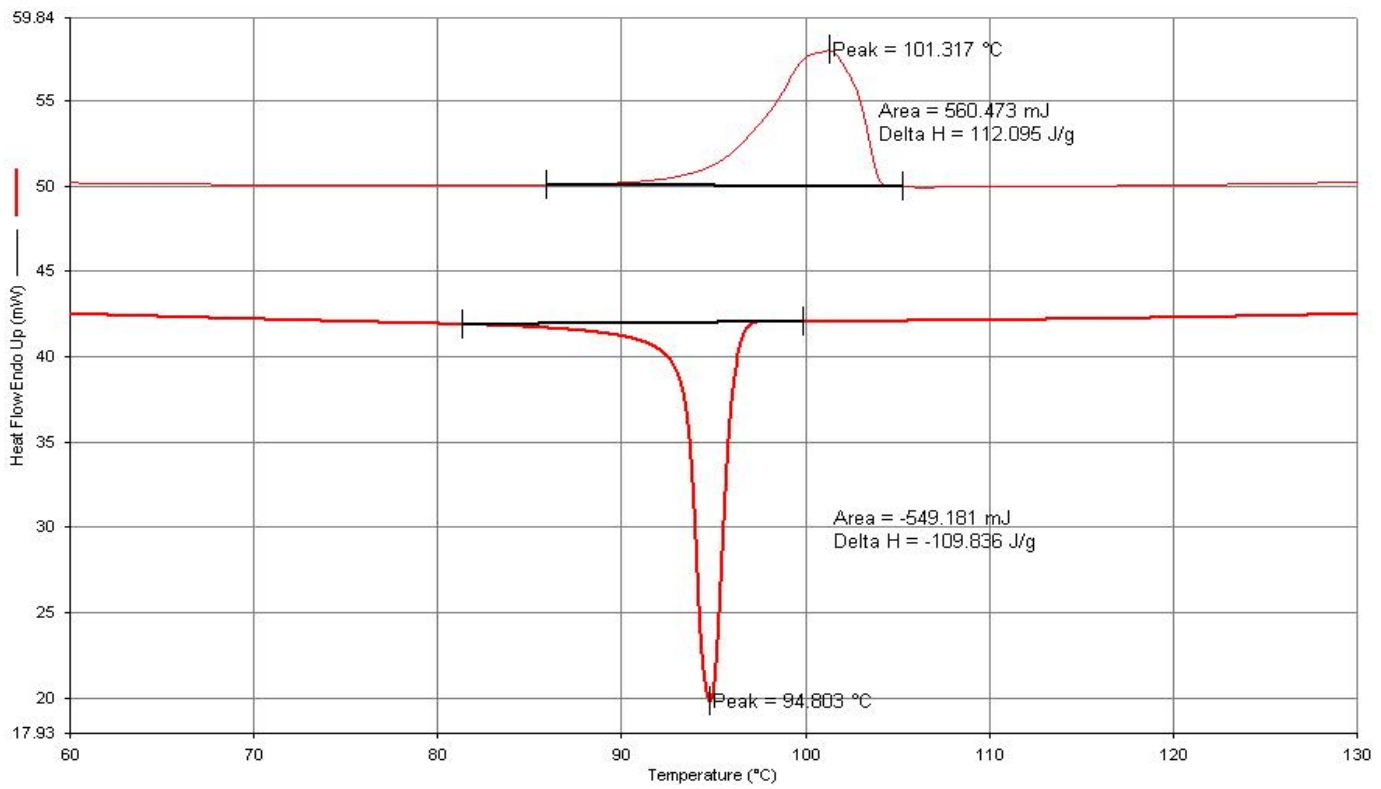
(I-A12)/S12 = (20/80 wt%)



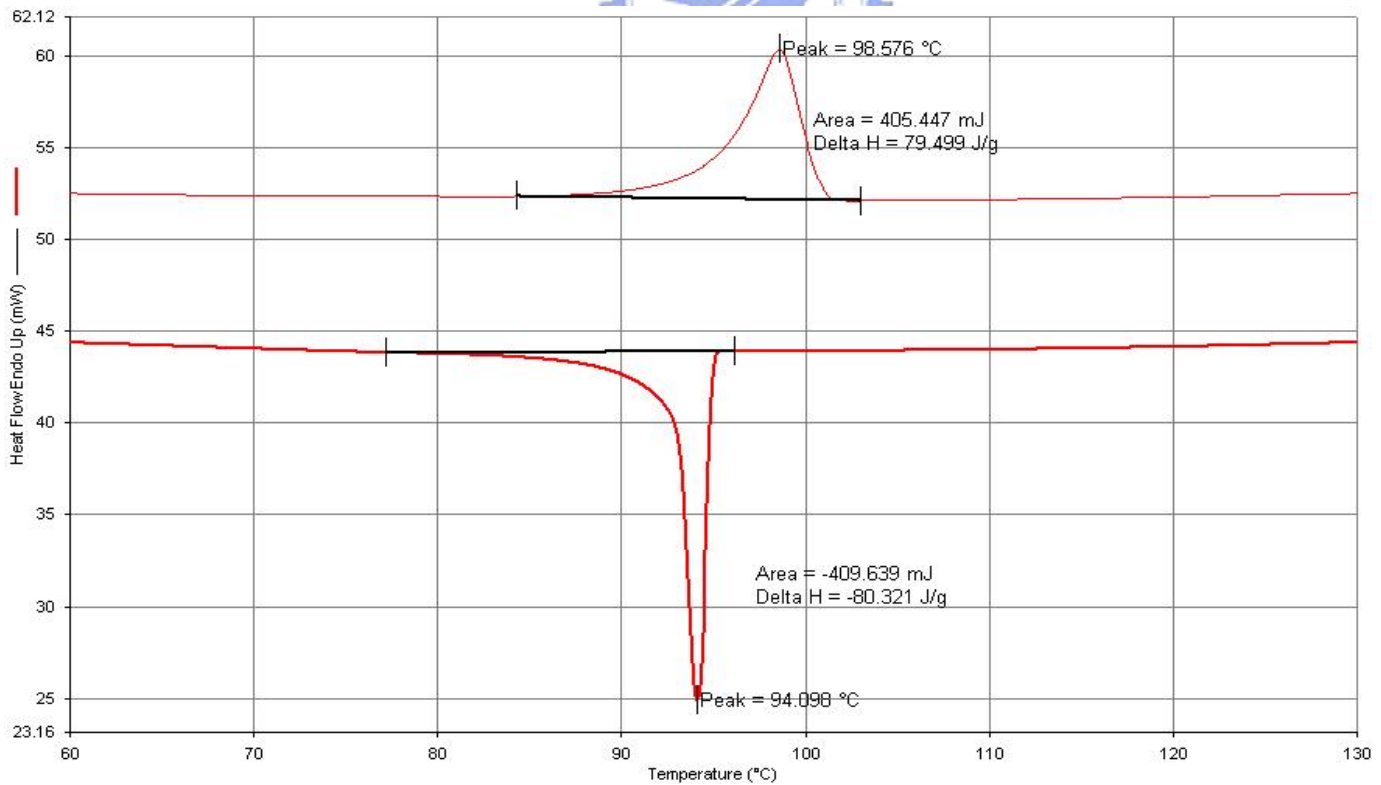
(I-A12)/S12 = (10/90 wt%)



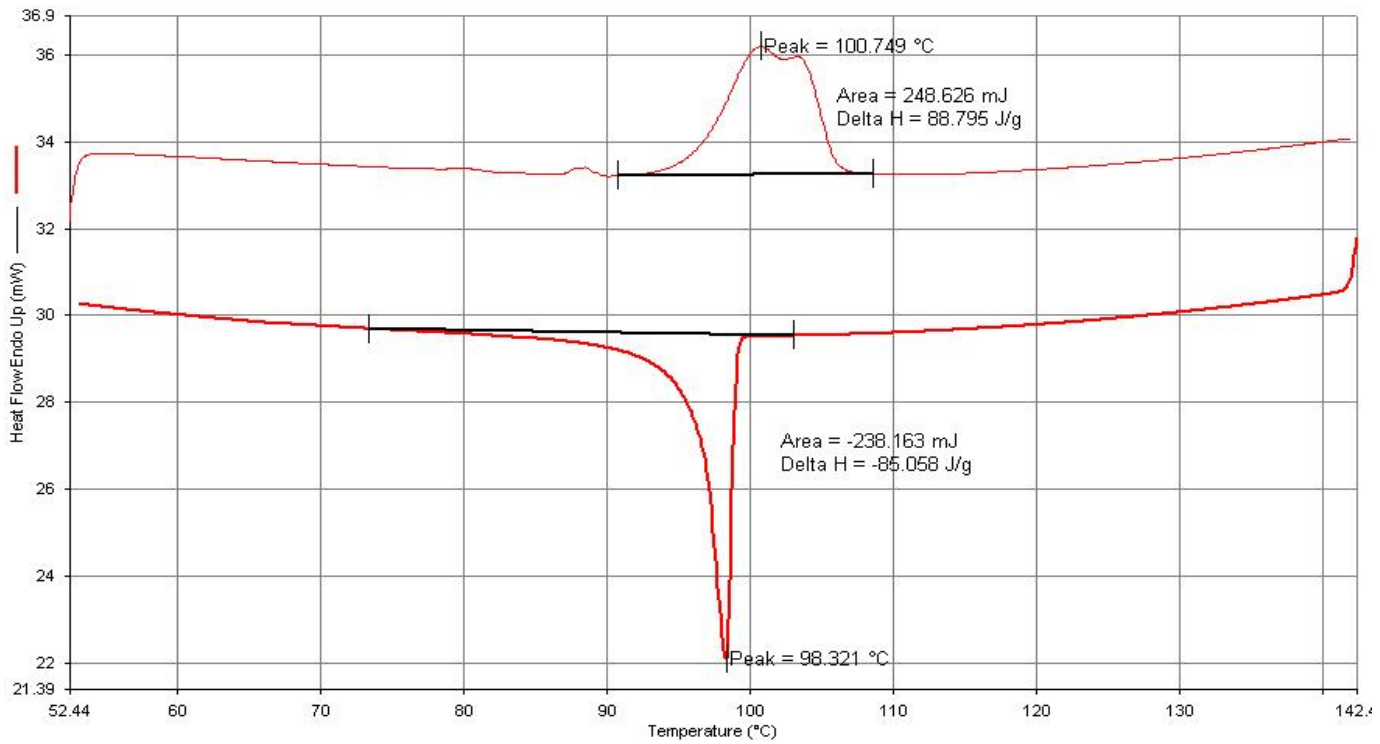
(I-A12)/S16 = (90/10 wt%)



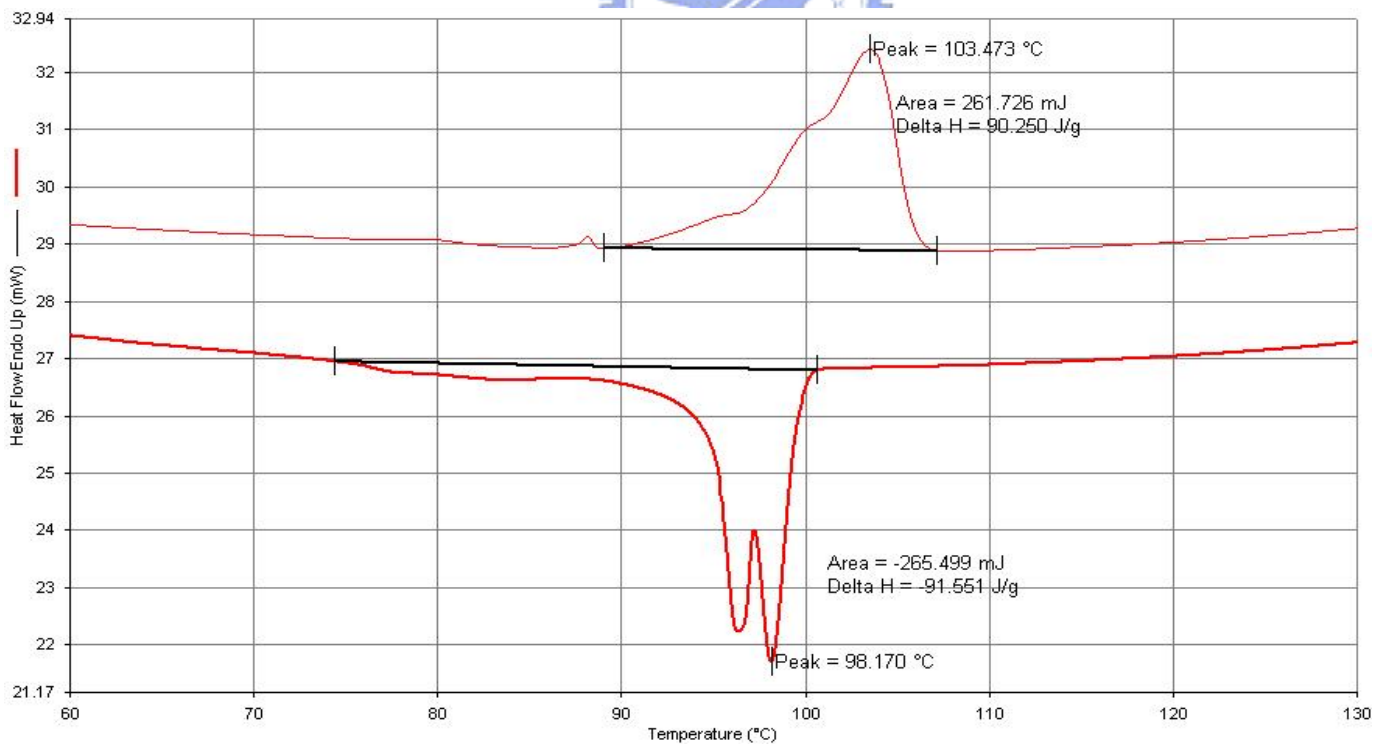
(I-A12)/S16 = (80/20 wt%)



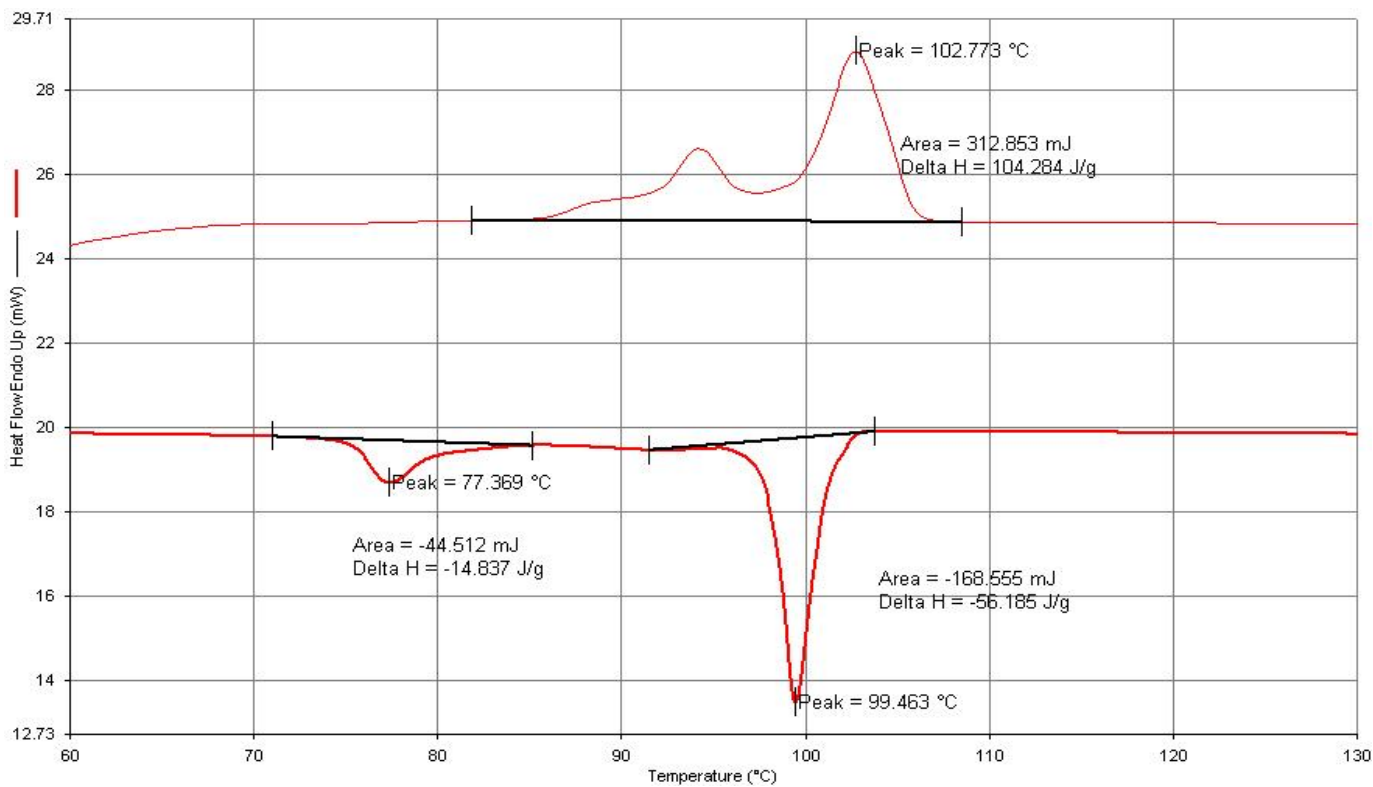
(I-A12)/S16 = (70/30 wt%)



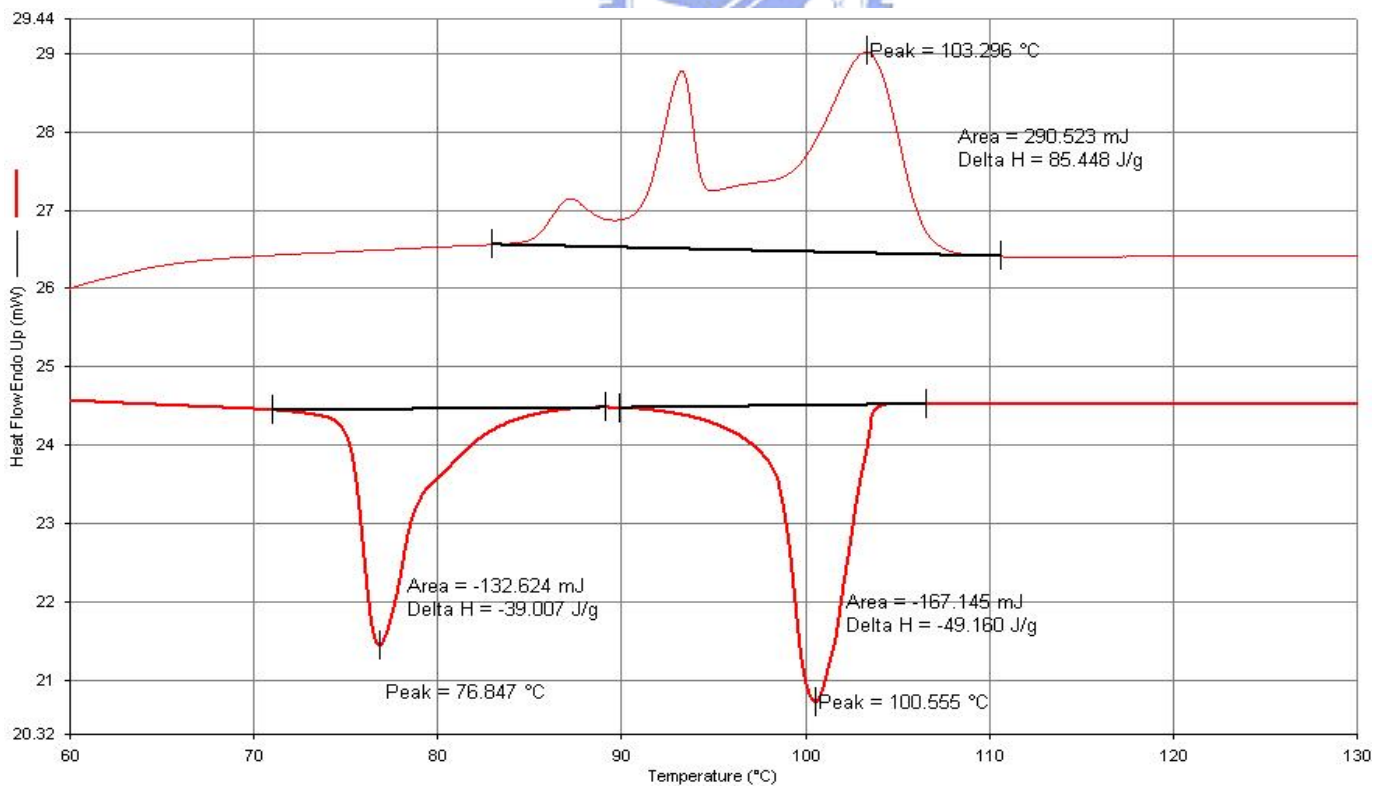
(I-A12)/S16 = (60/40 wt%)



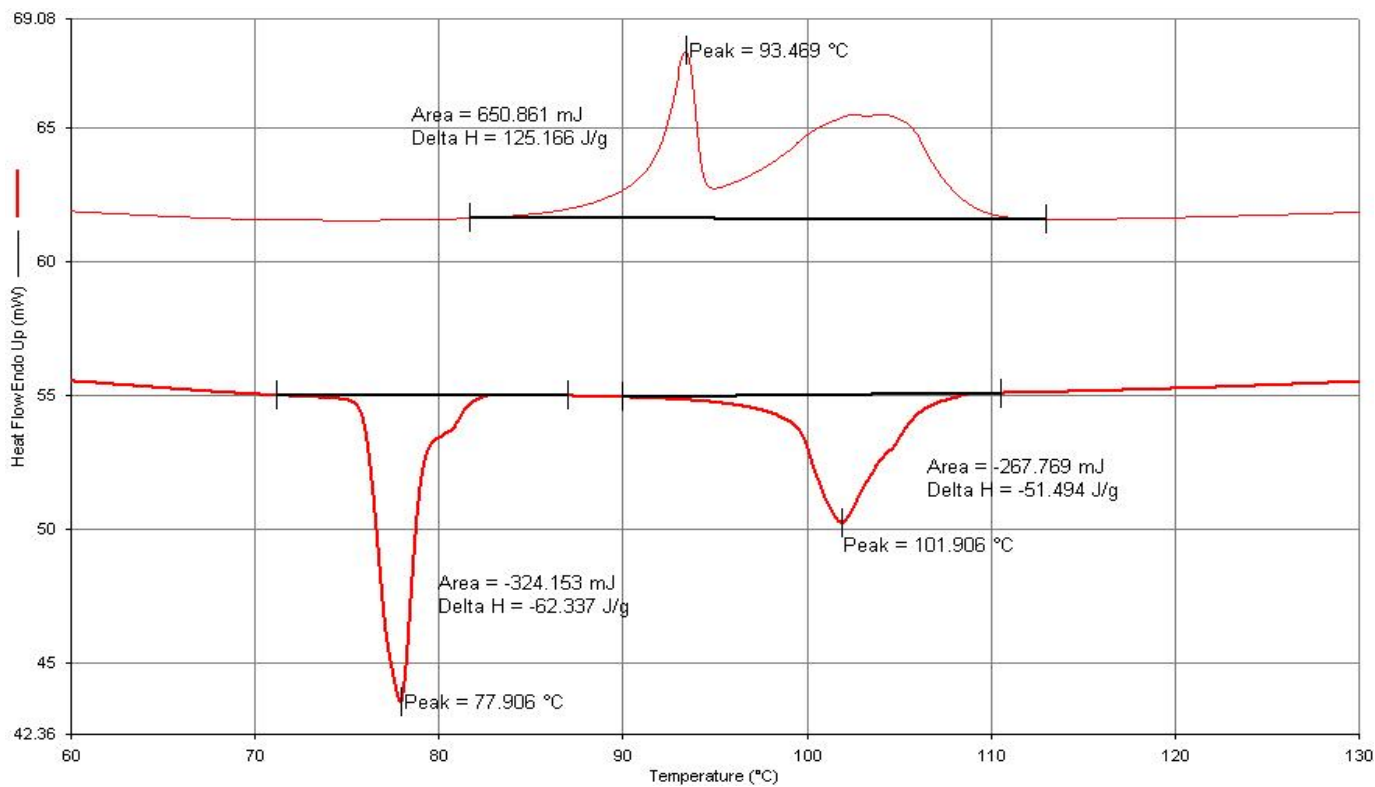
(I-A12)/S16 = (50/50 wt%)



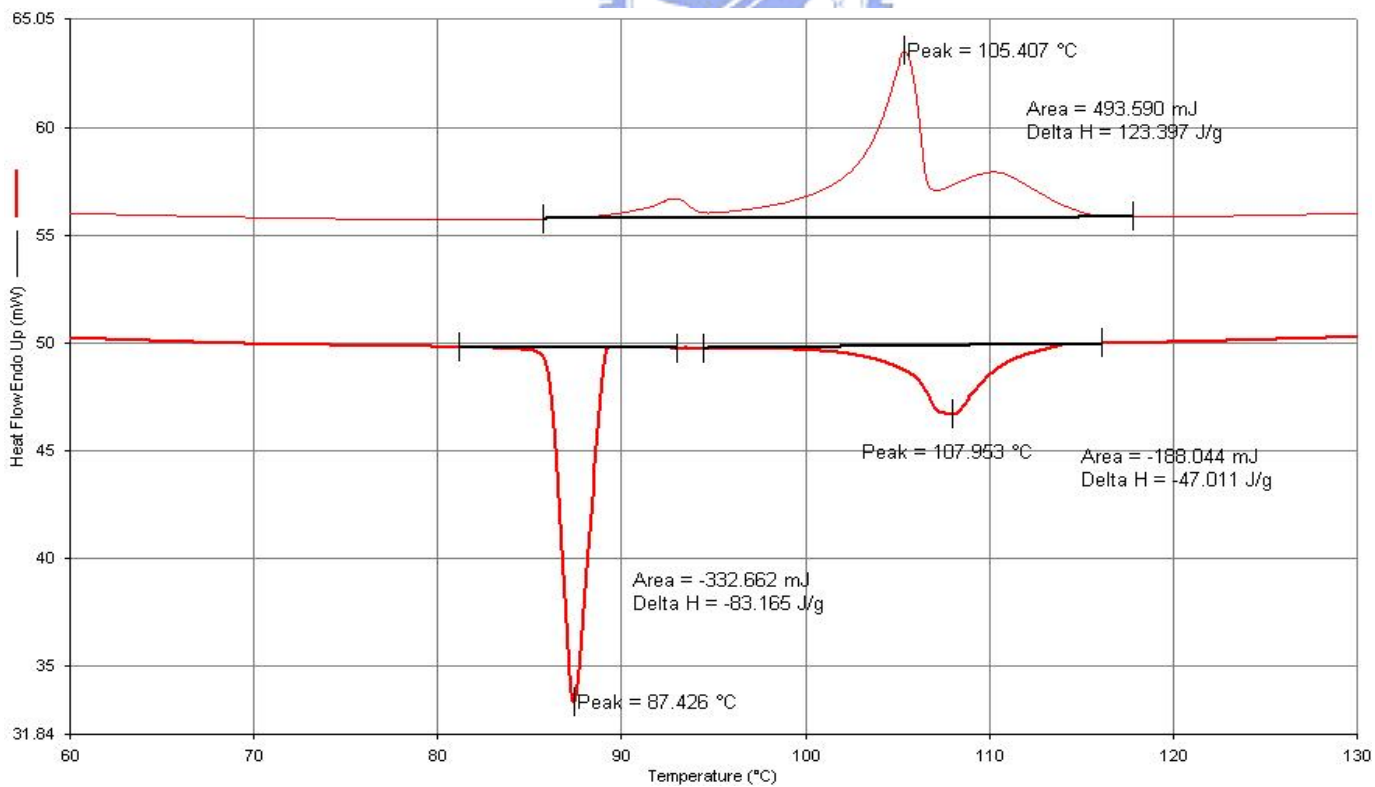
(I-A12)/S16 = (40/60 wt%)



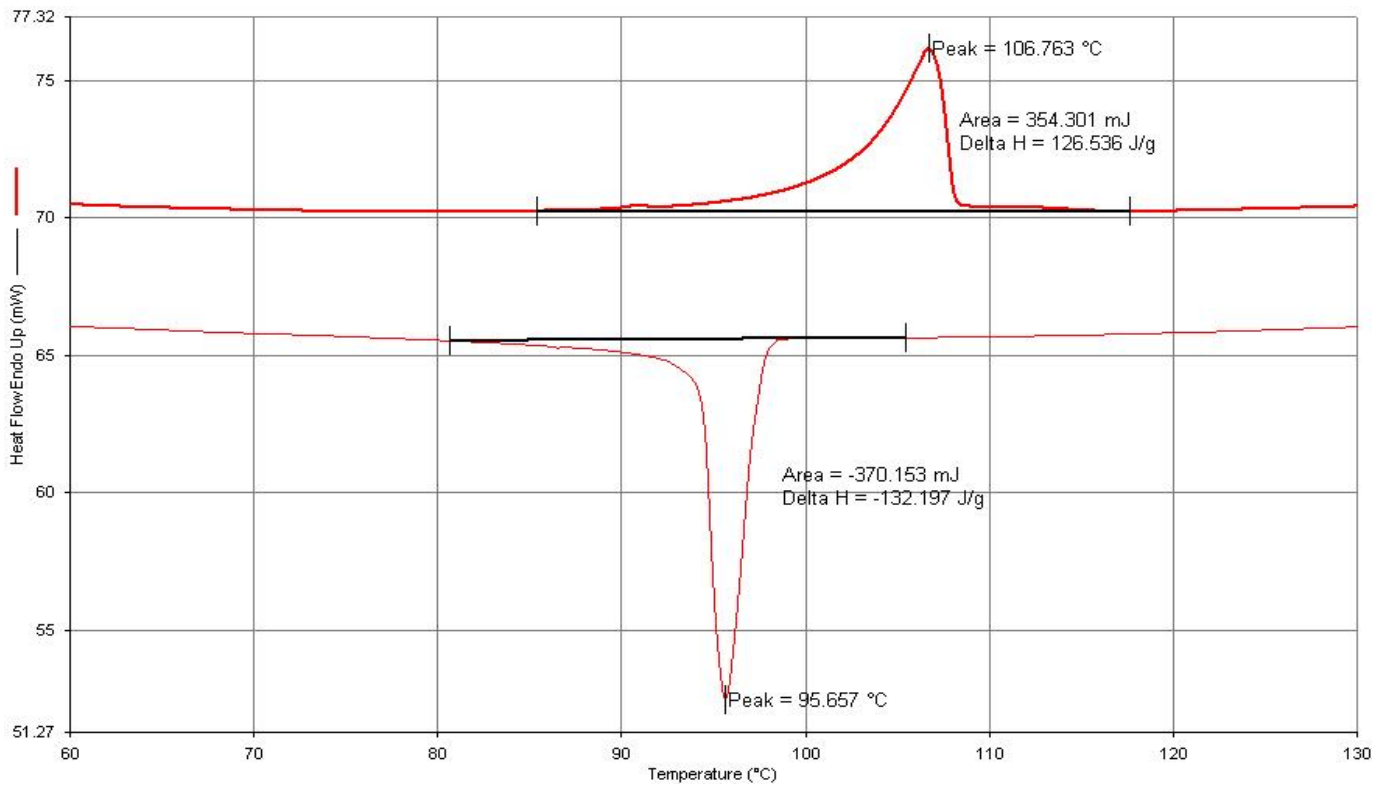
(I-A12)/S16 = (30/70 wt%)



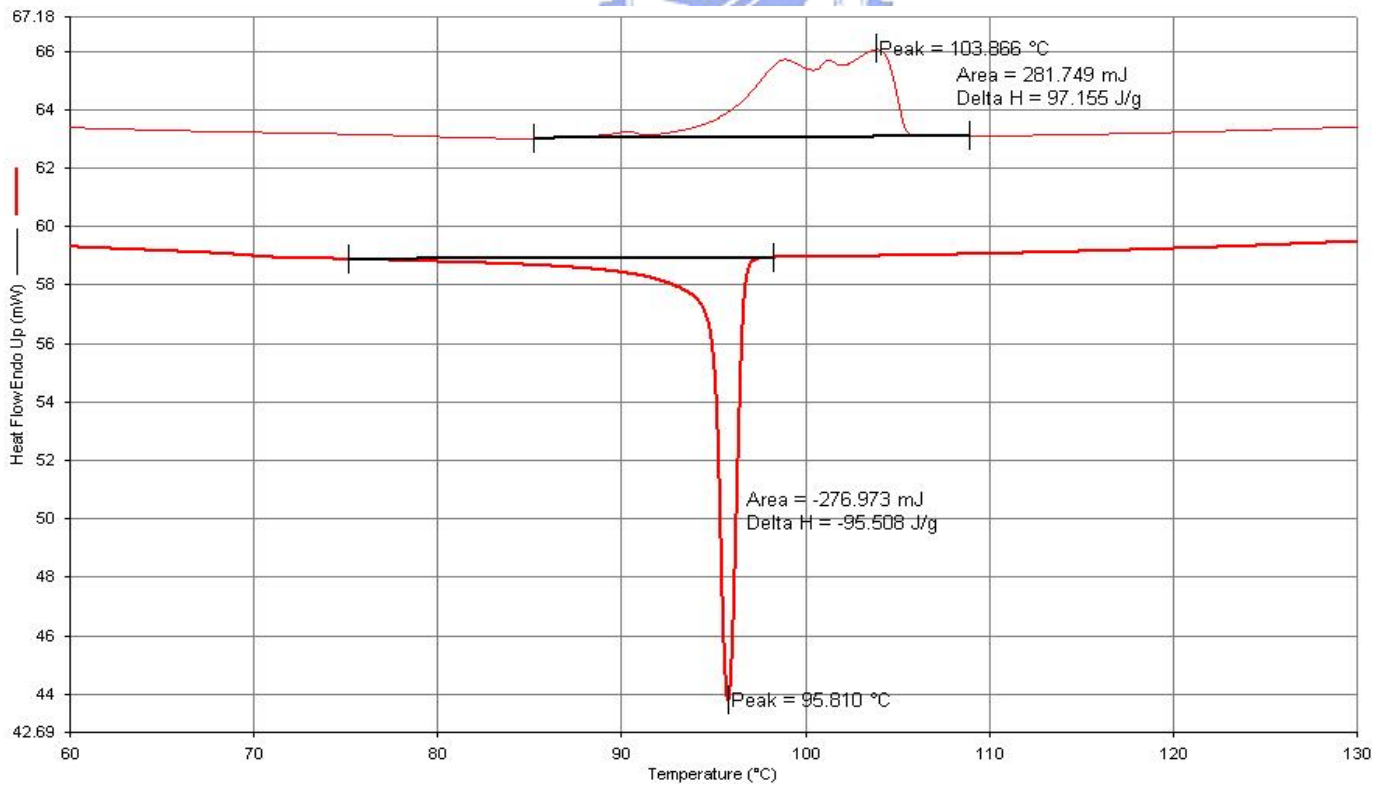
(I-A12)/S16 = (20/80 wt%)



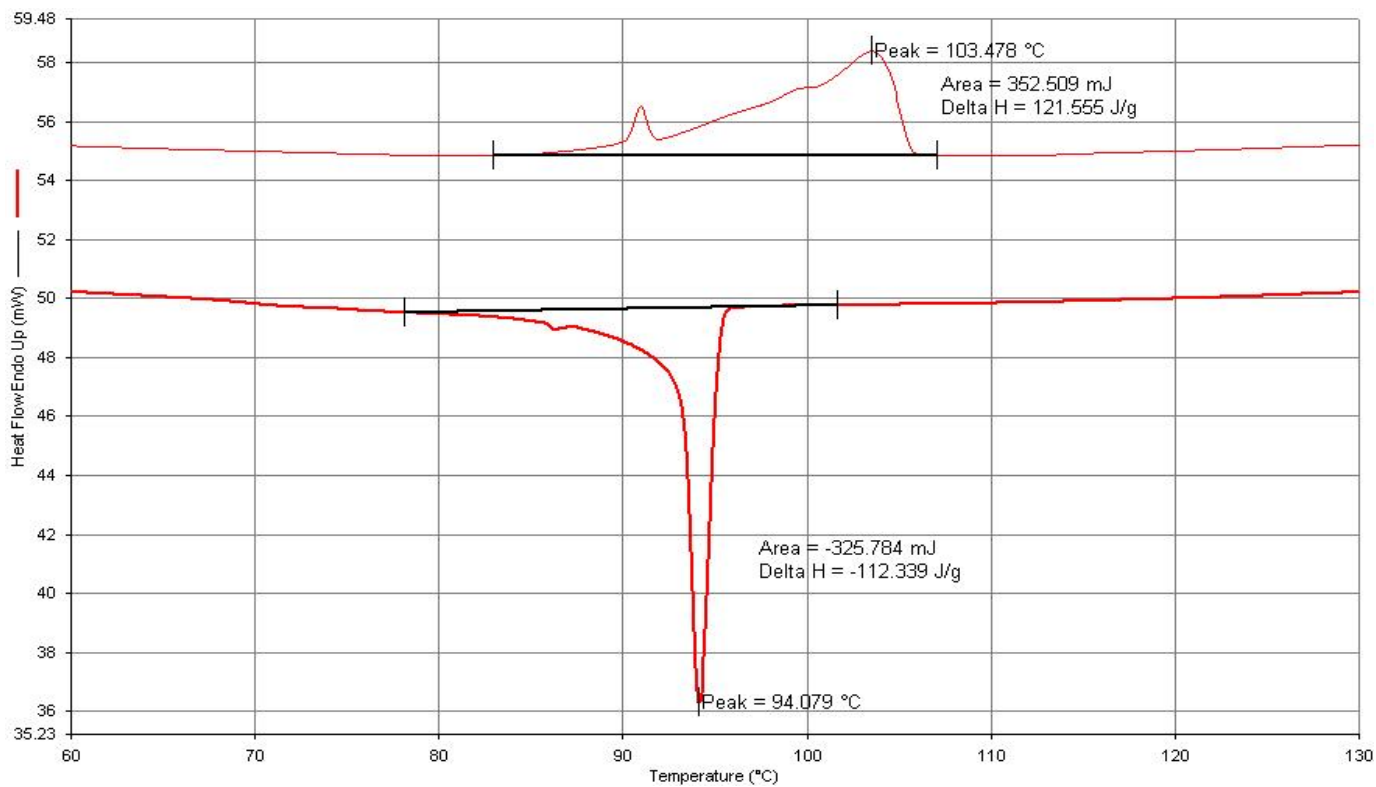
(I-A12)/S16 = (10/90 wt%)



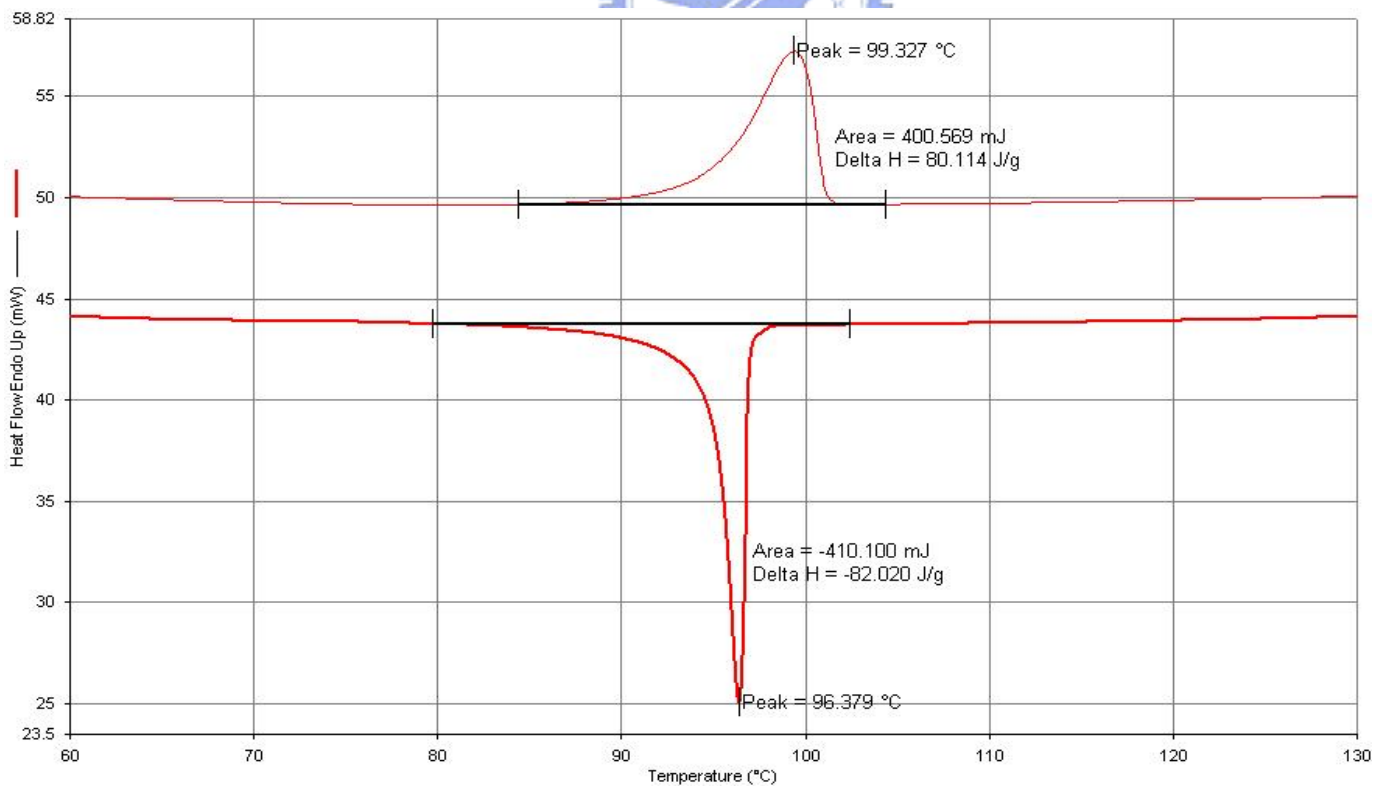
(I-A16)/S12 = (90/10 wt%)



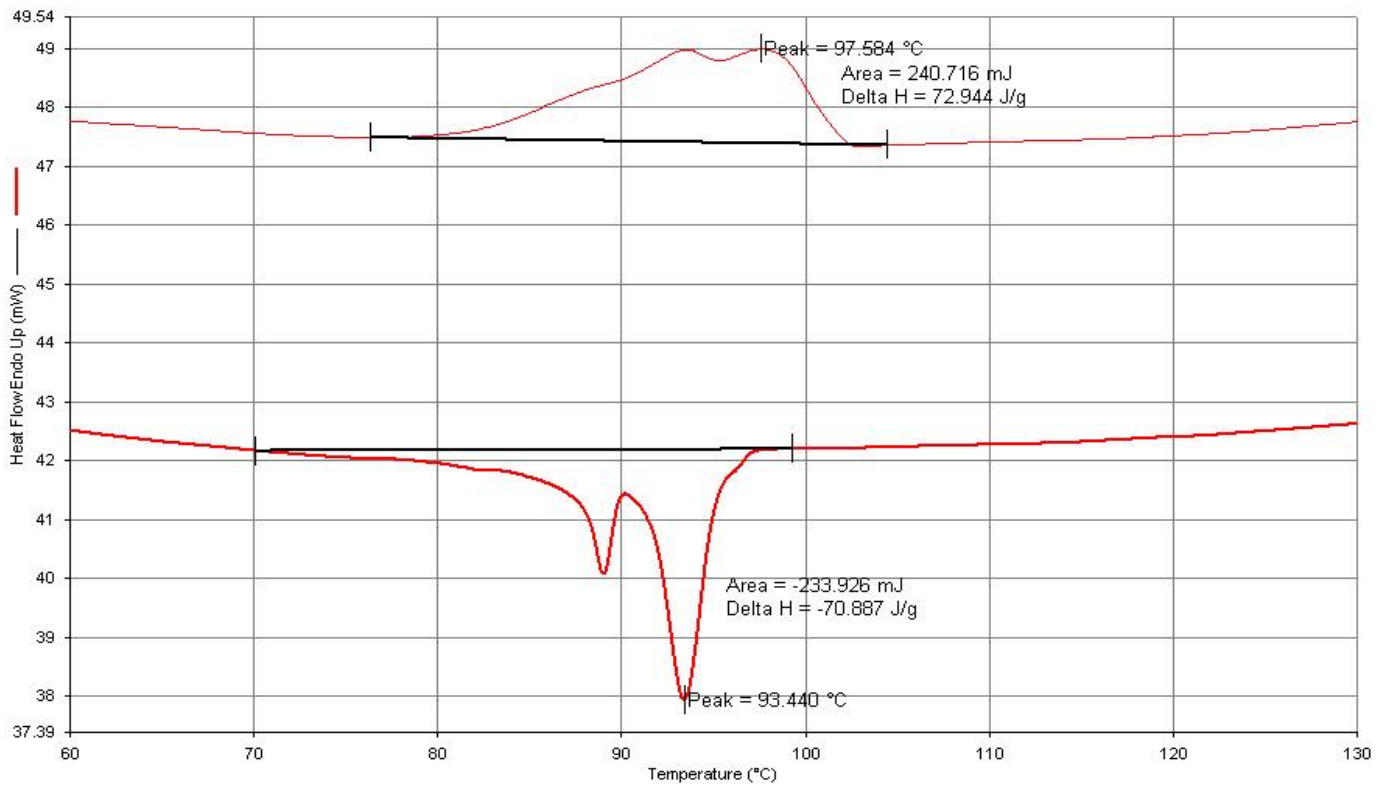
(I-A16)/S12 = (80/20 wt%)



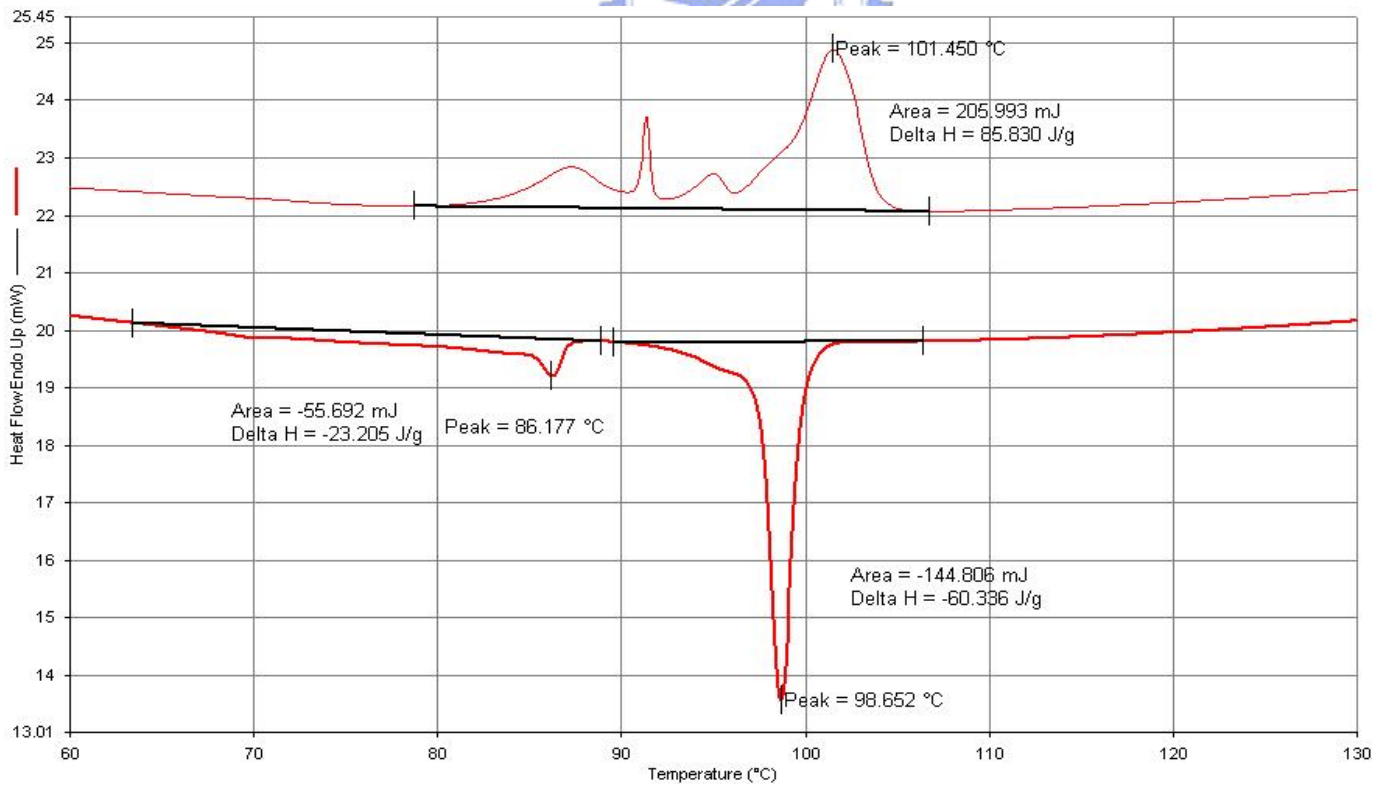
(I-A16)/S12 = (70/30 wt%)



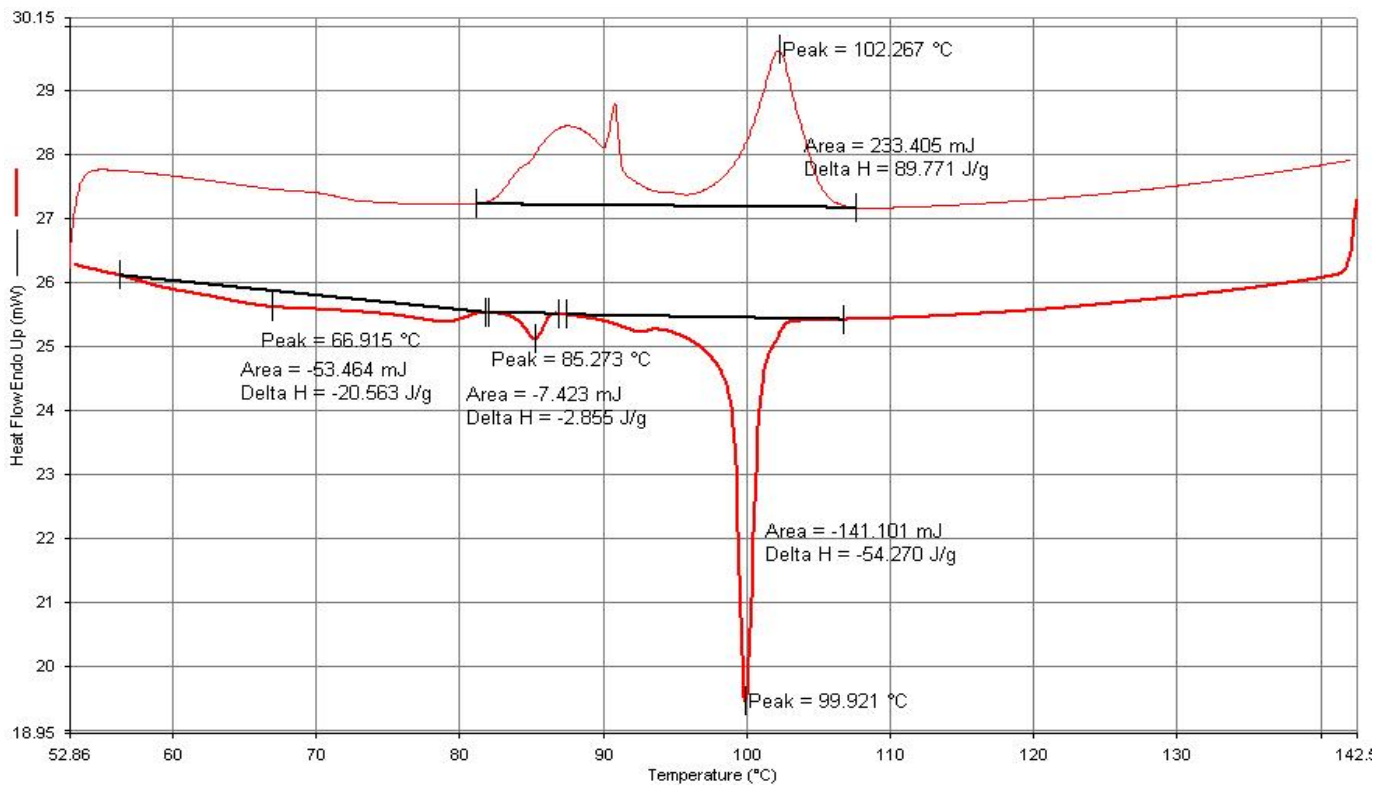
(I-A16)/S12 = (60/40 wt%)



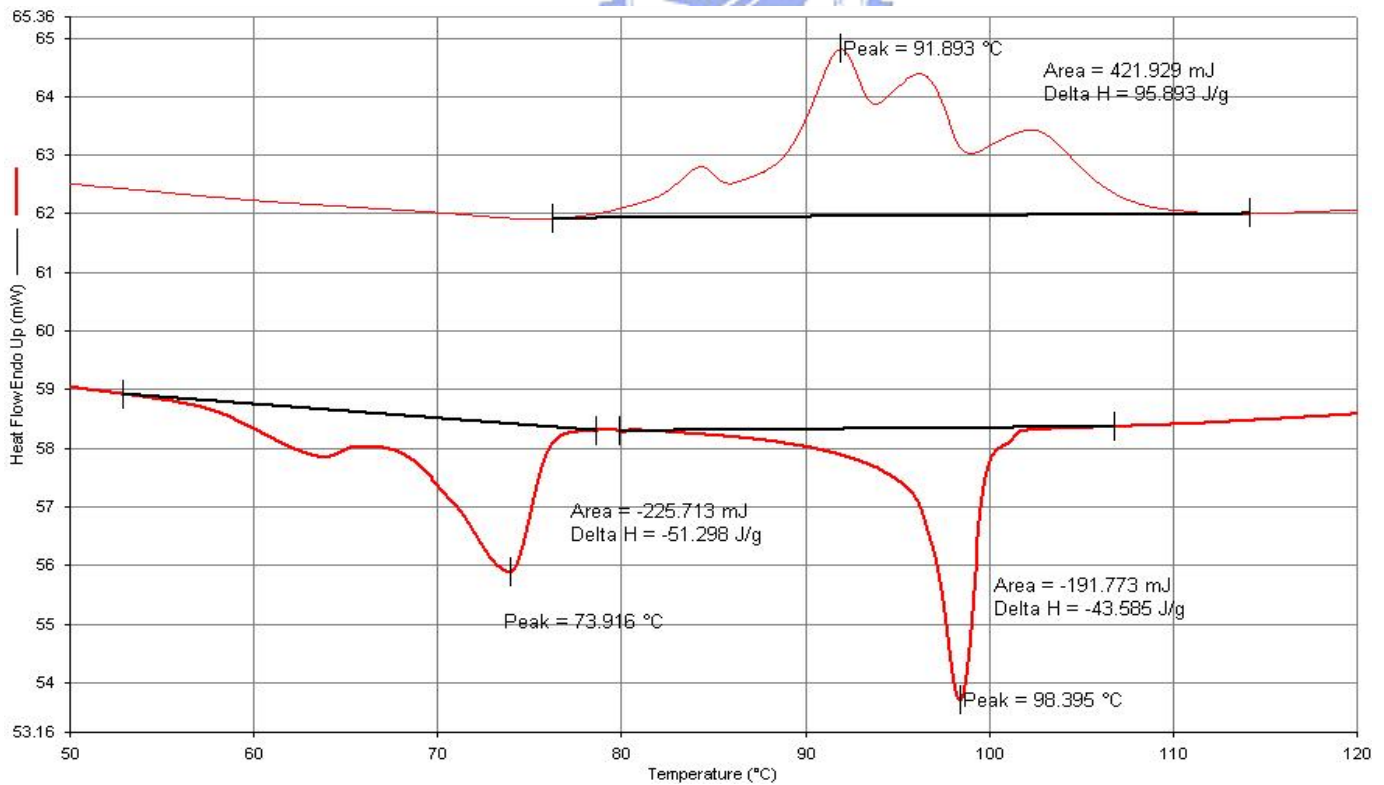
(I-A16)/S12 = (50/50 wt%)



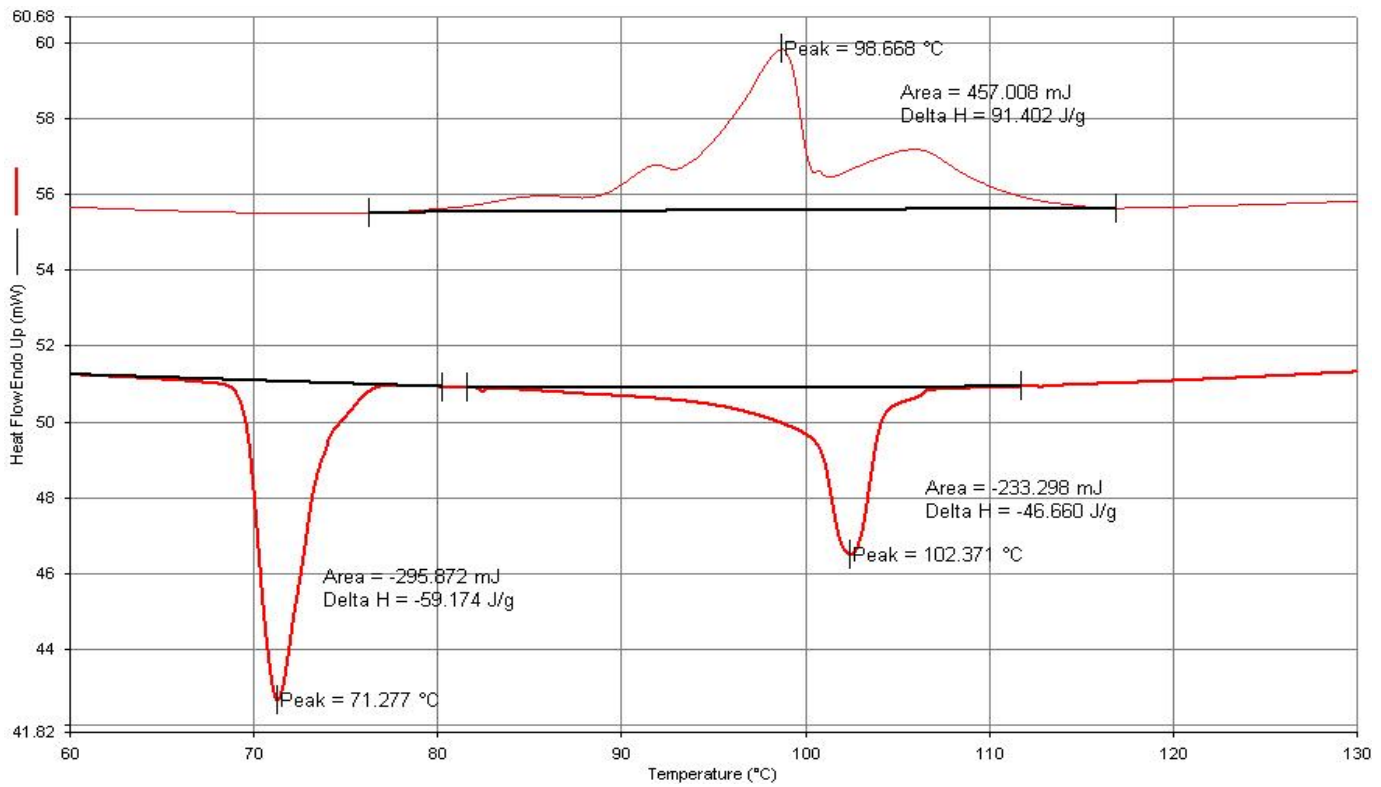
(I-A16)/S12 = (40/60 wt%)



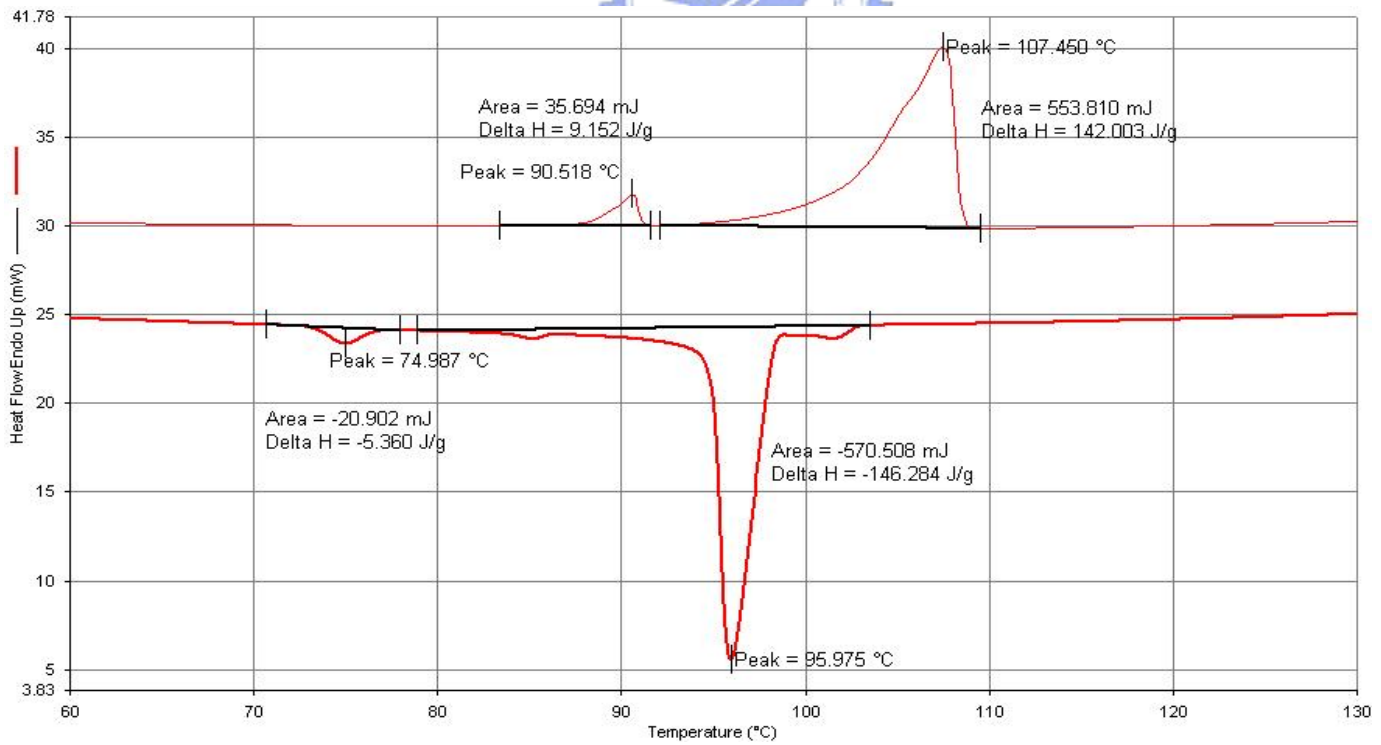
(I-A16)/S12 = (30/70 wt%)



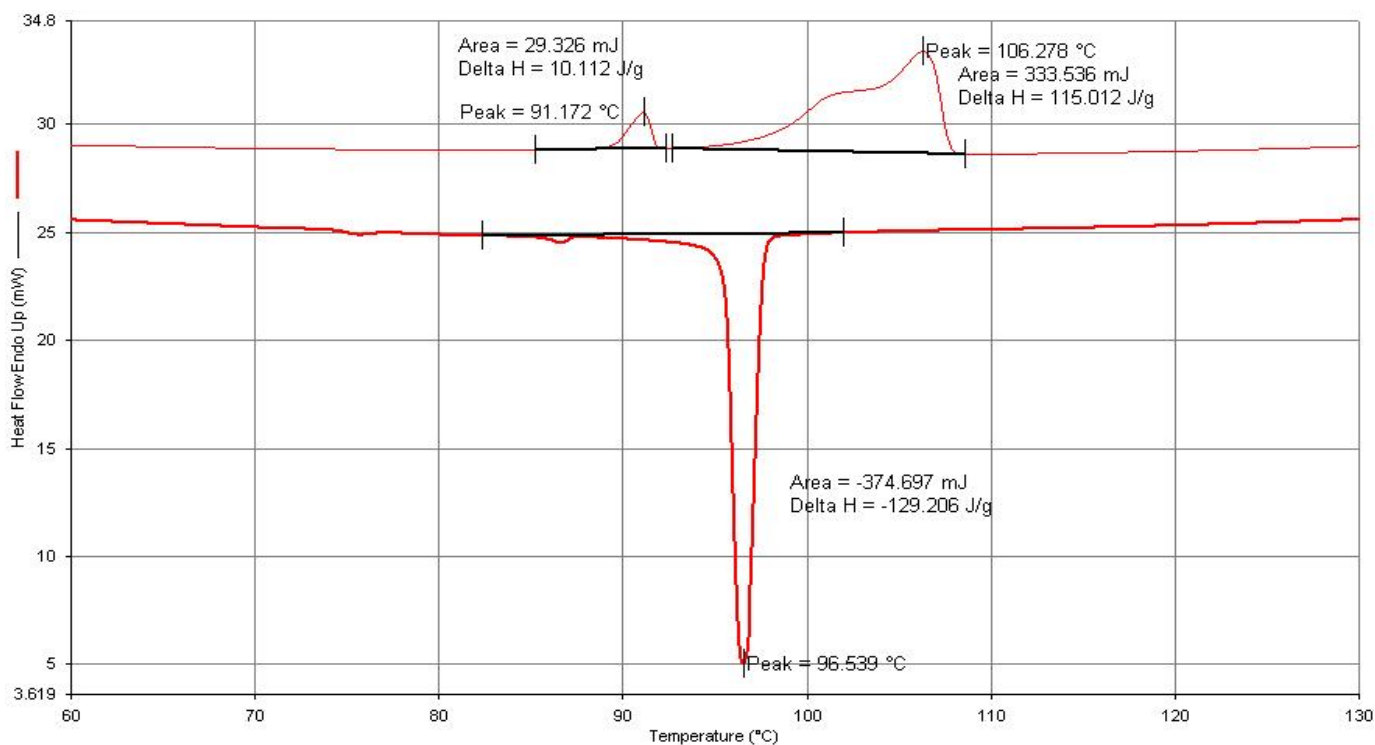
(I-A16)/S12 = (20/80 wt%)



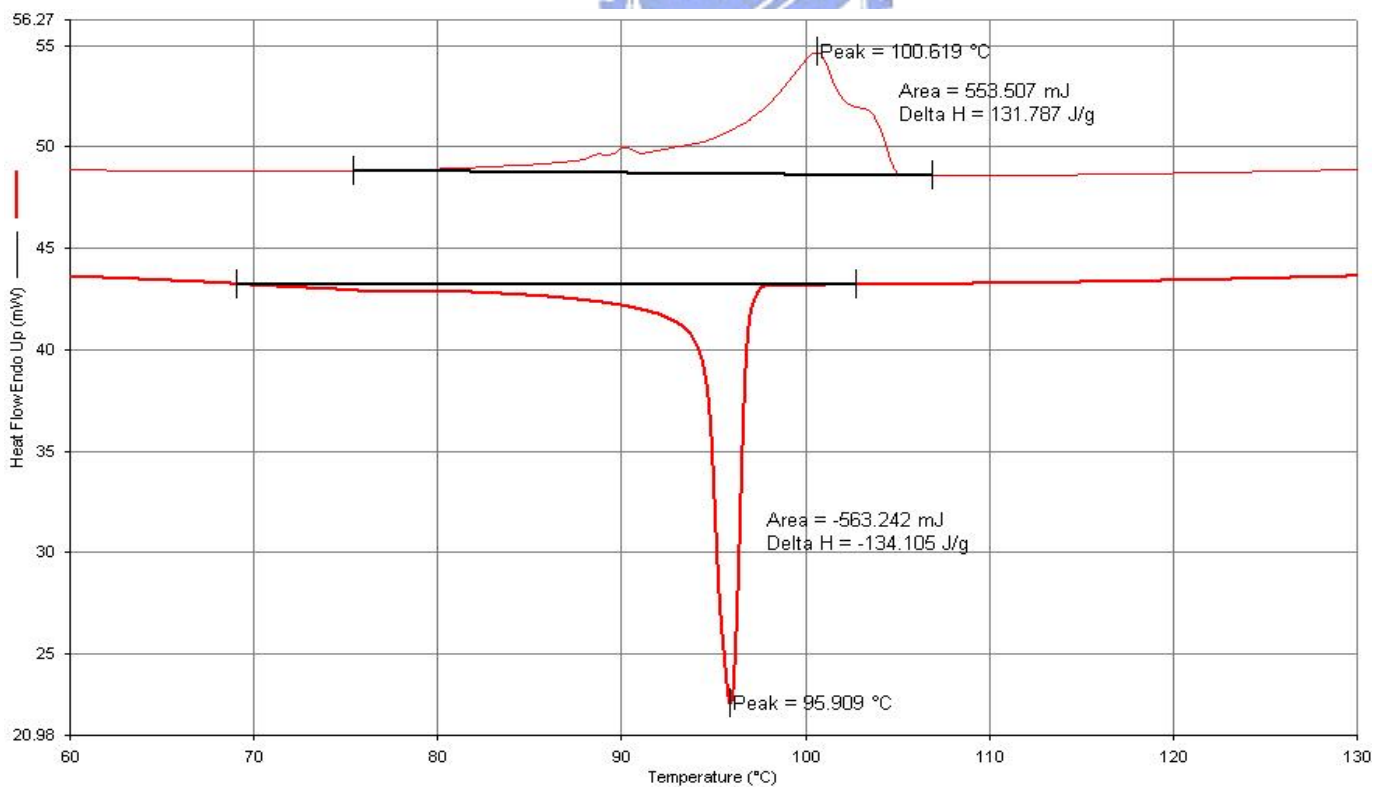
(I-A16)/S12 = (10/90 wt%)



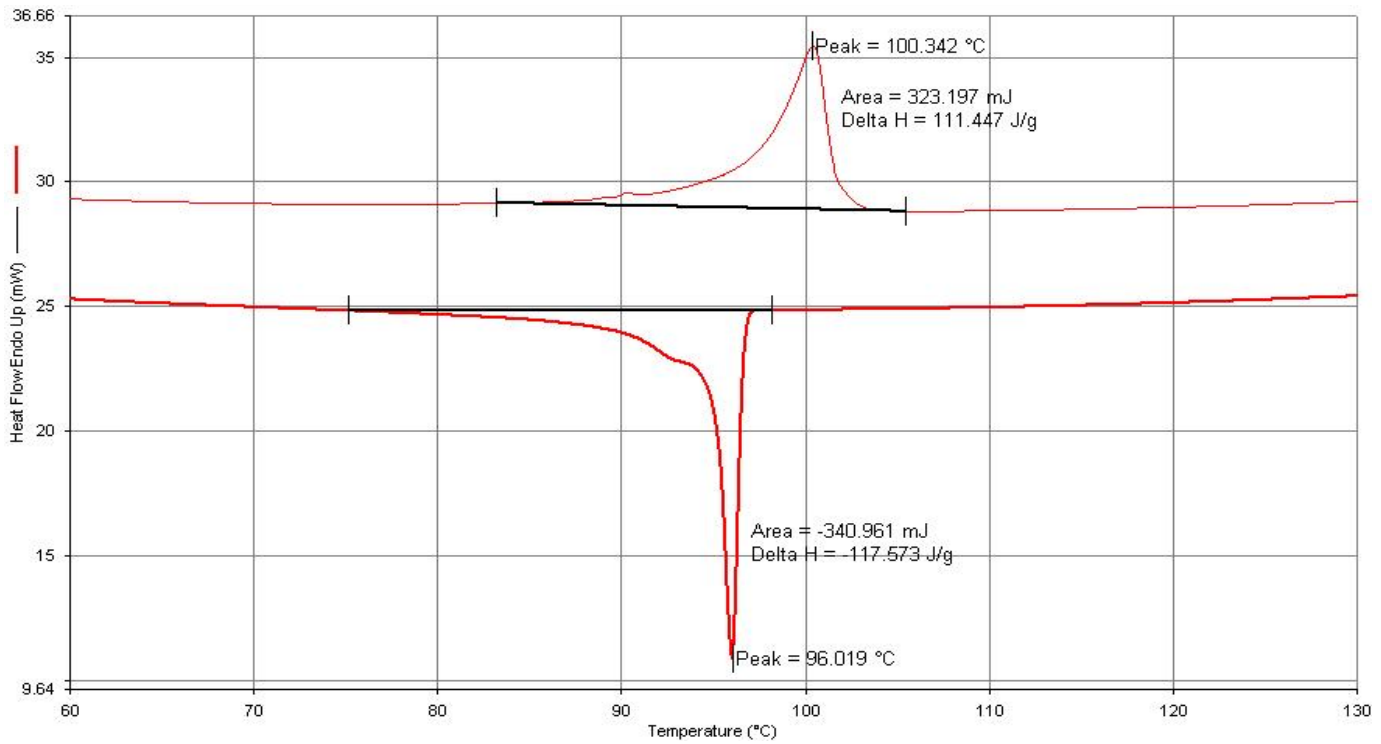
(I-A16)/S16 = (90/10 wt%)



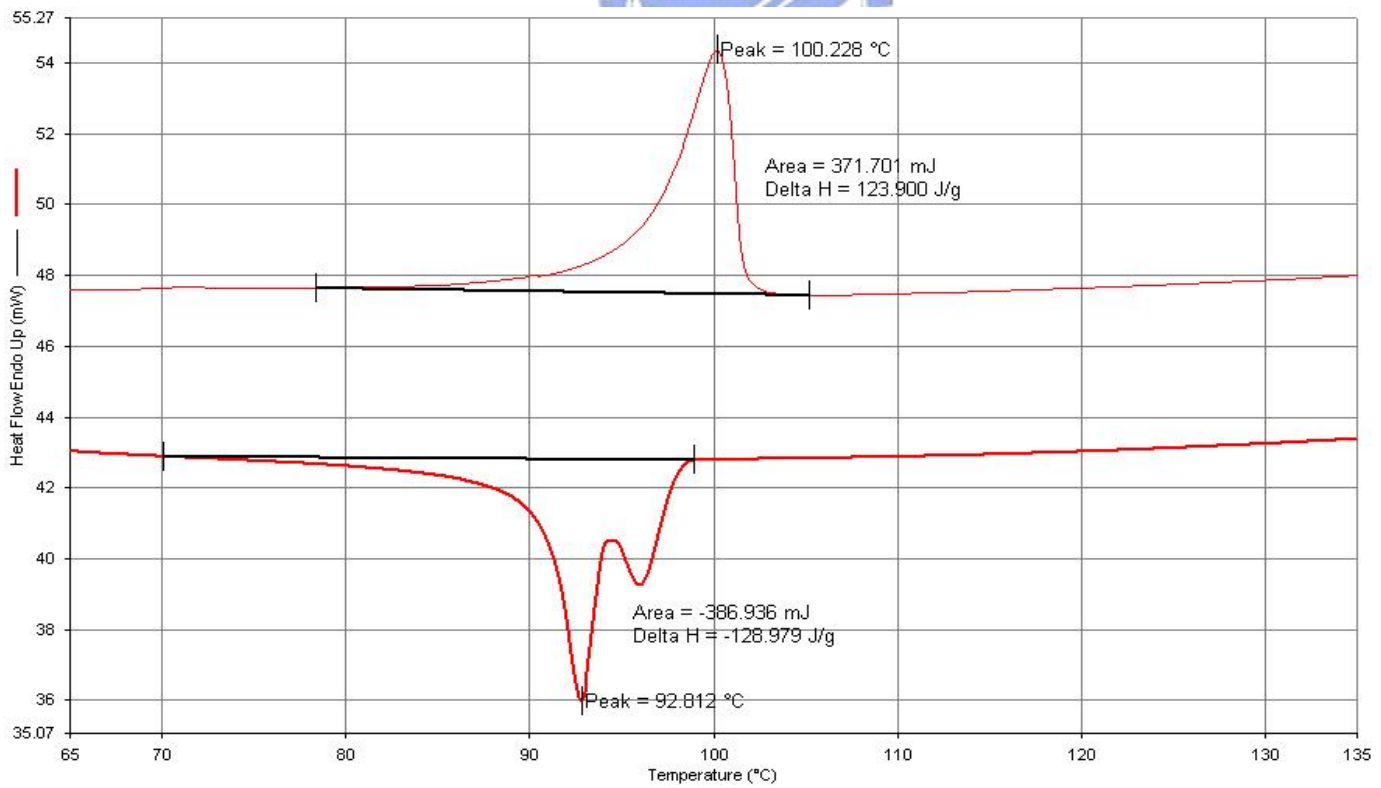
(I-A16)/S16 = (80/20 wt%)



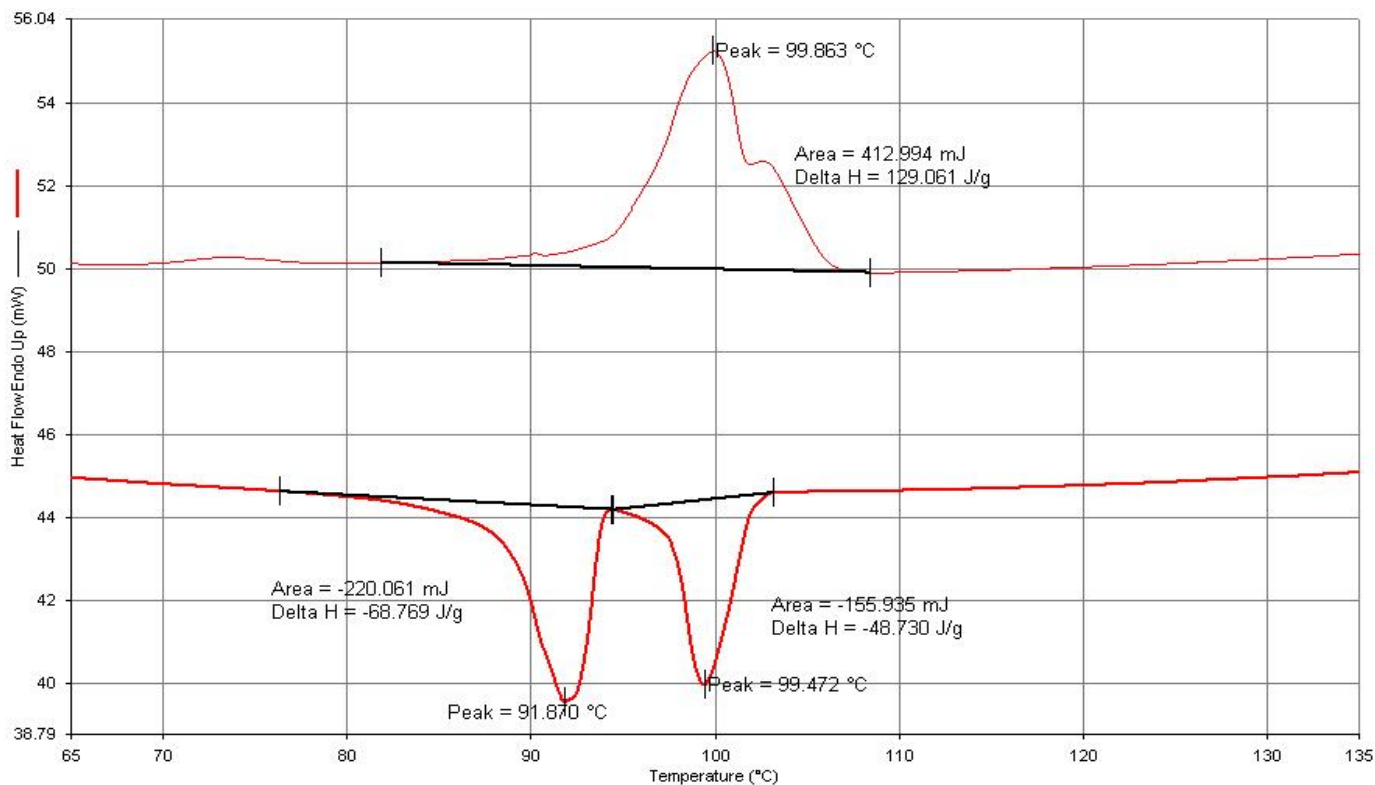
(I-A16)/S16 = (70/30 wt%)



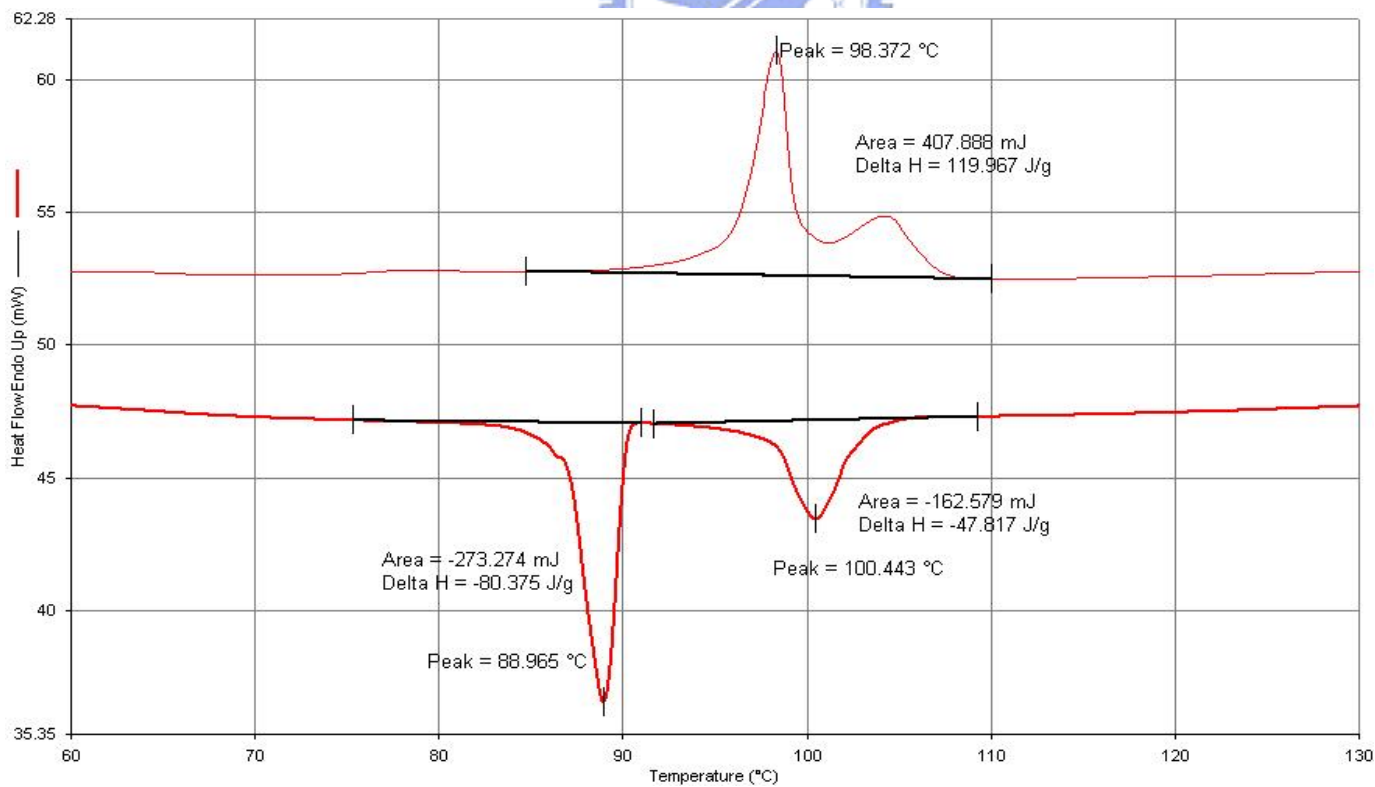
(I-A16)/S16 = (60/40 wt%)



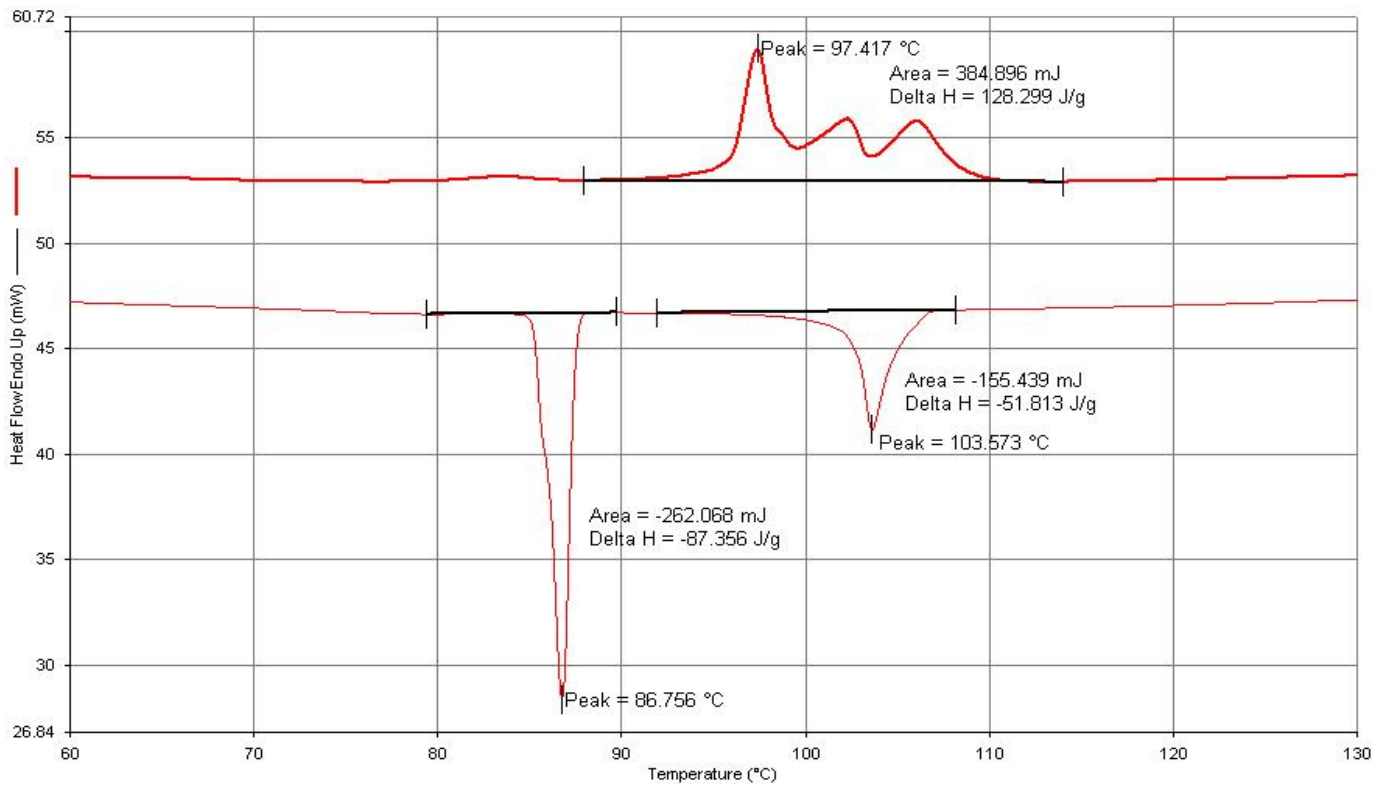
(I-A16)/S16 = (50/50 wt%)



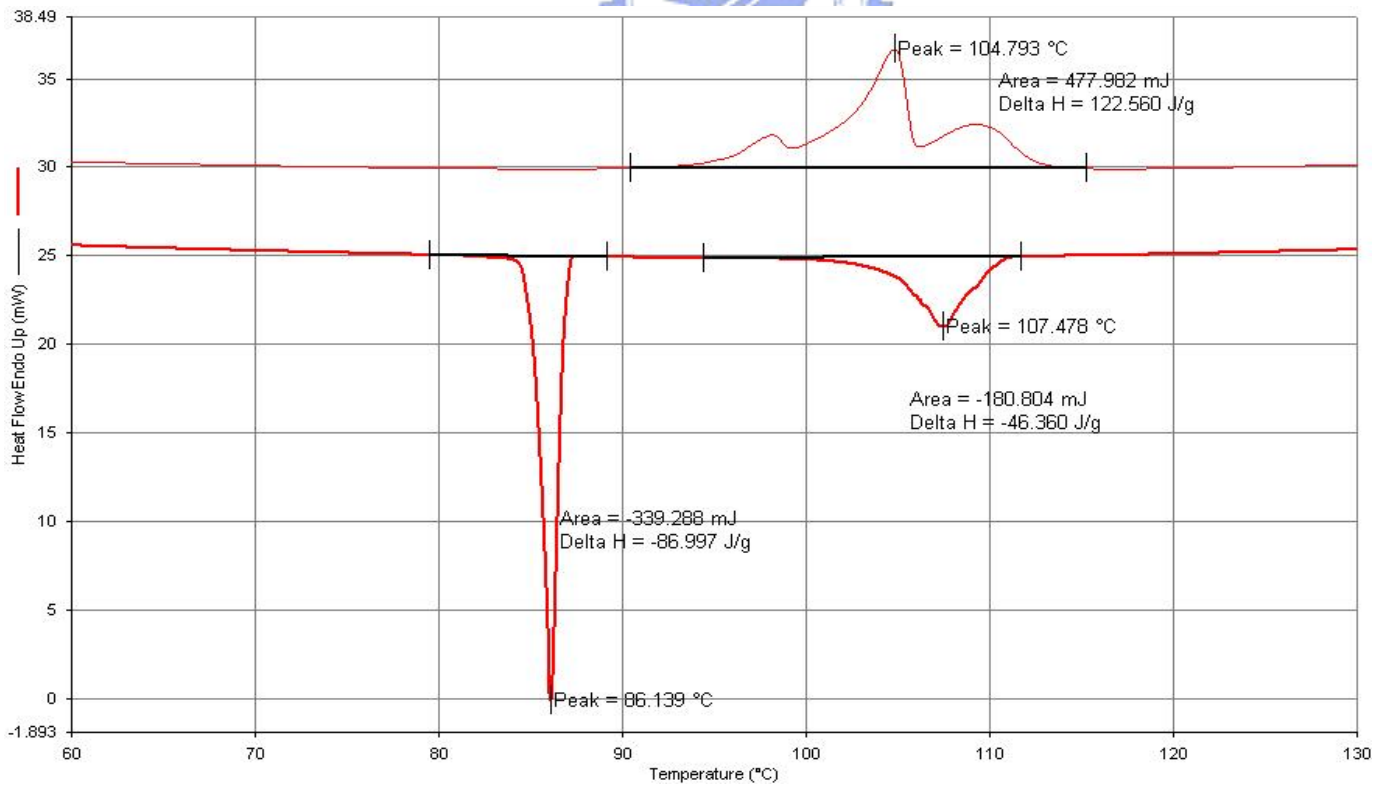
(I-A16)/S16 = (40/60 wt%)



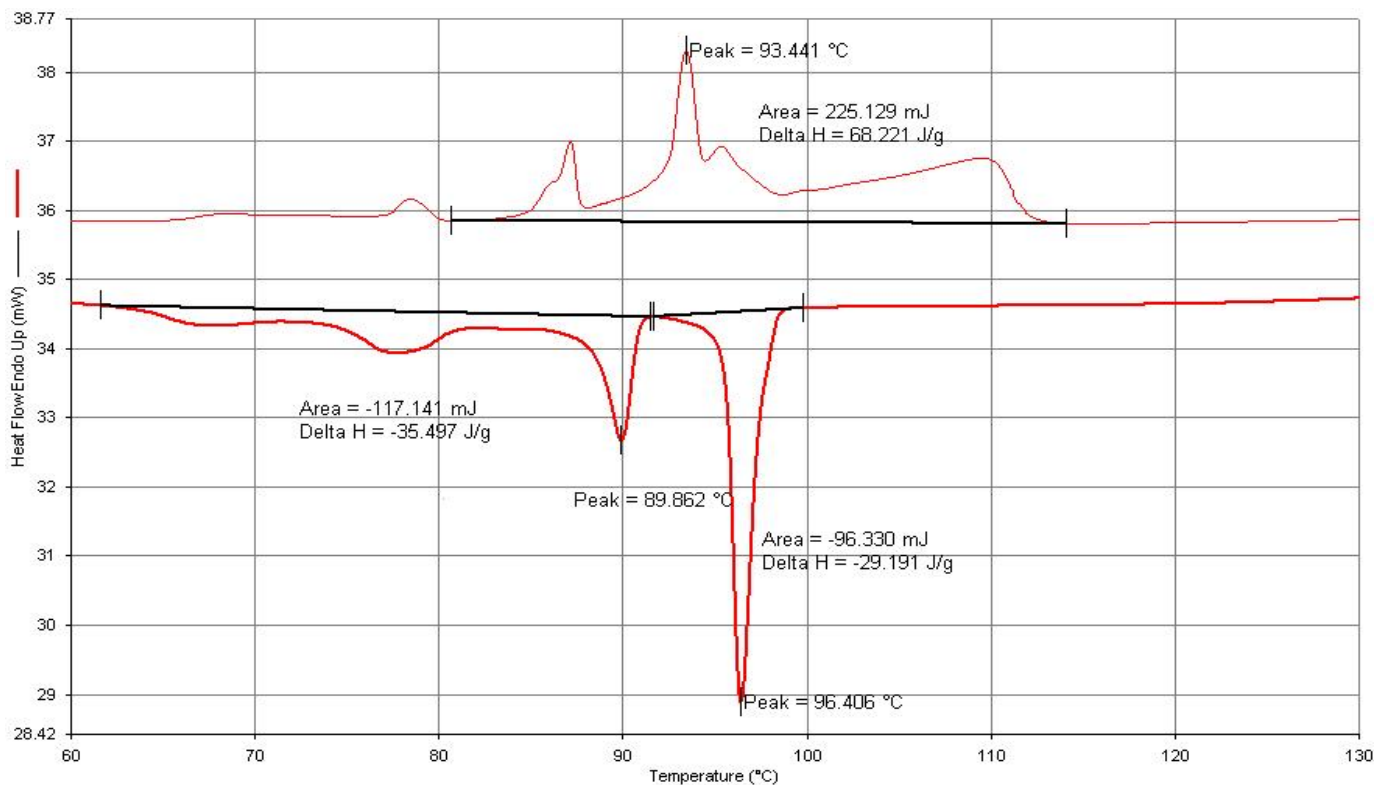
(I-A16)/S16 = (30/70 wt%)



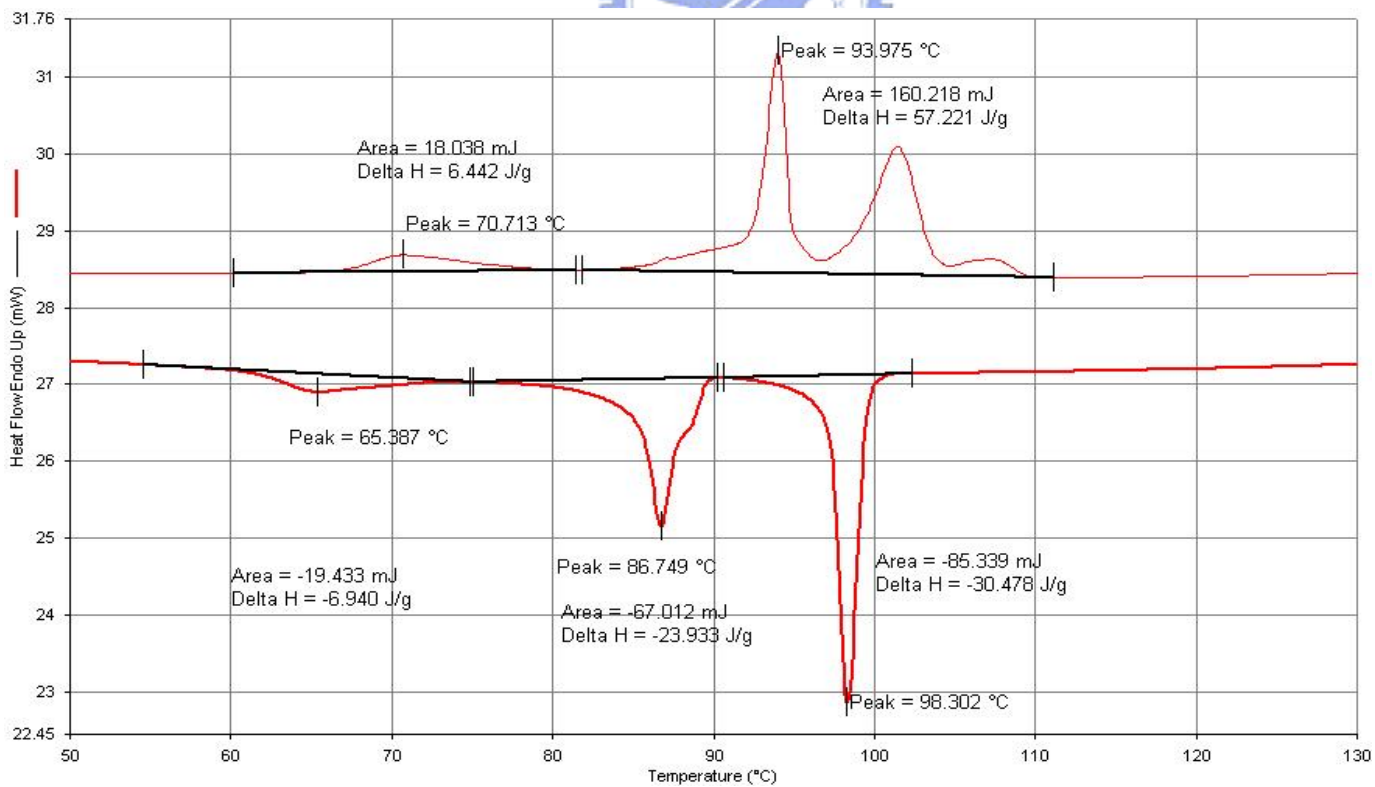
(I-A16)/S16 = (20/80 wt%)



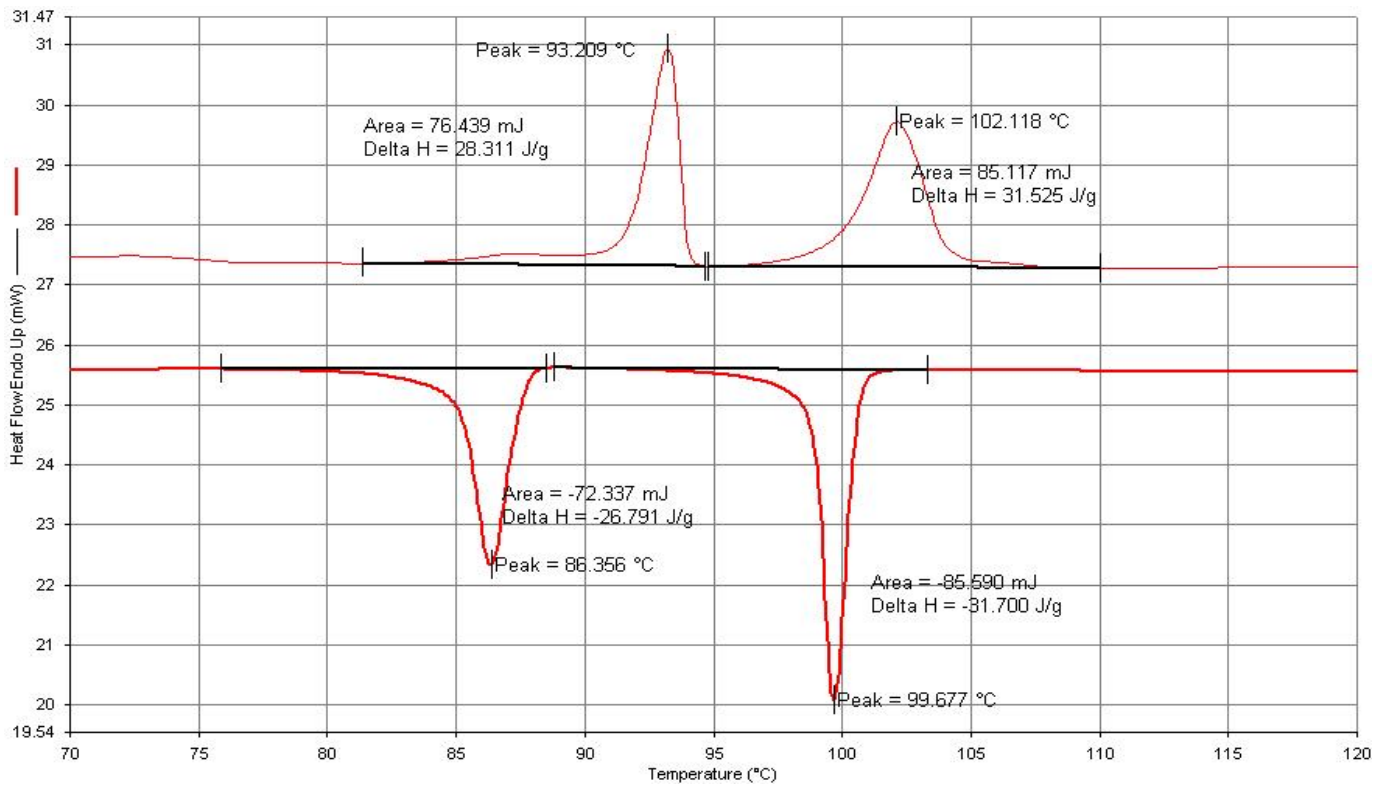
(I-A16)/S16 = (10/90 wt%)



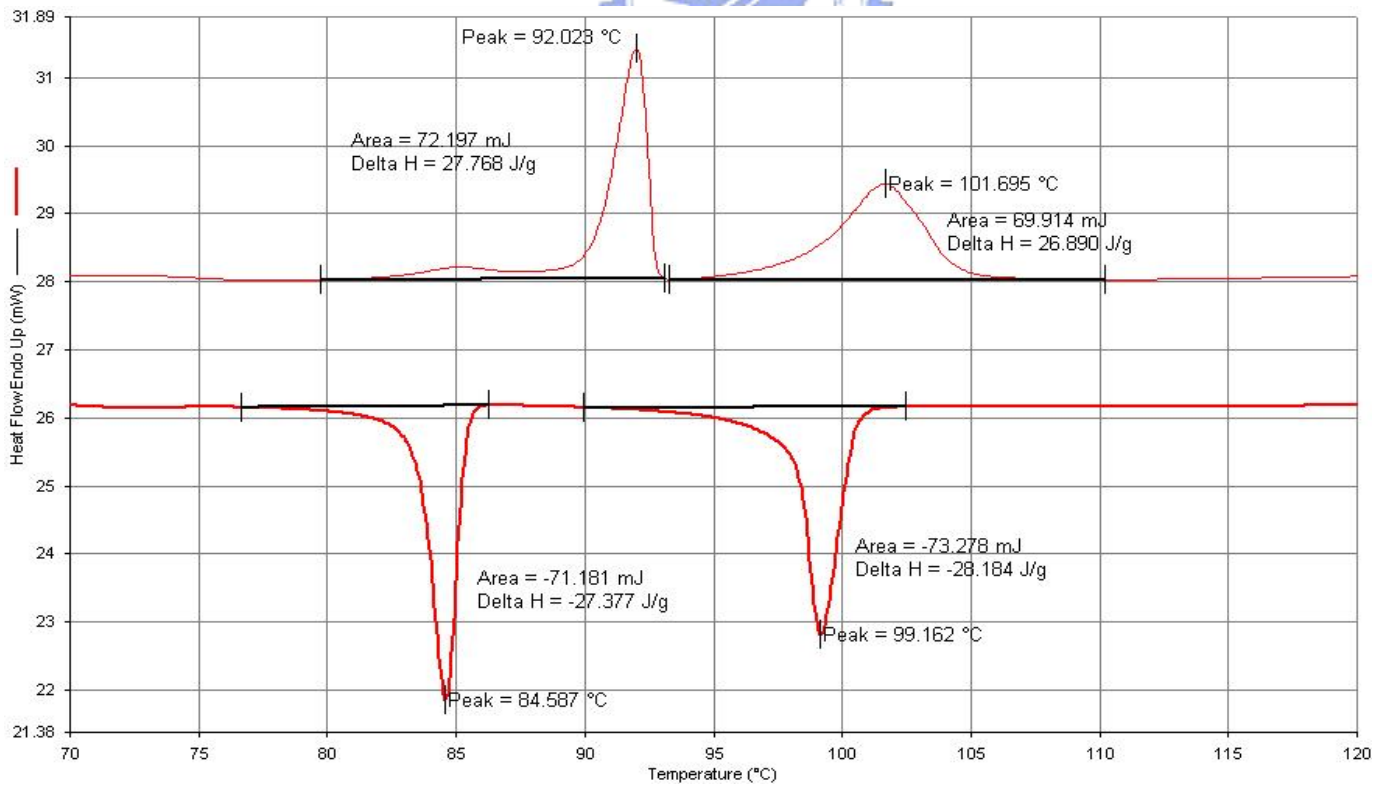
(III12-A12)/S12 = (90/10 wt%)



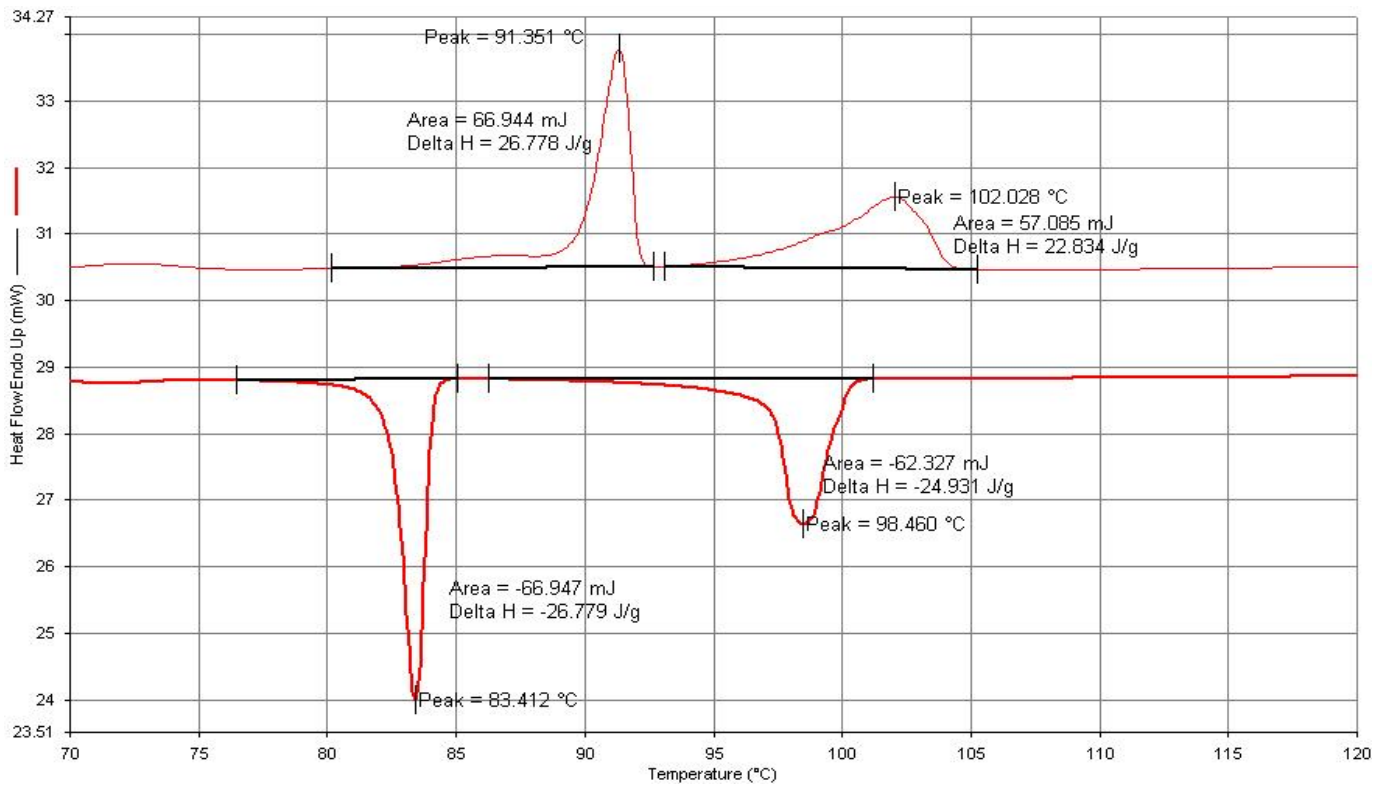
(III12-A12)/S12 = (80/20 wt%)



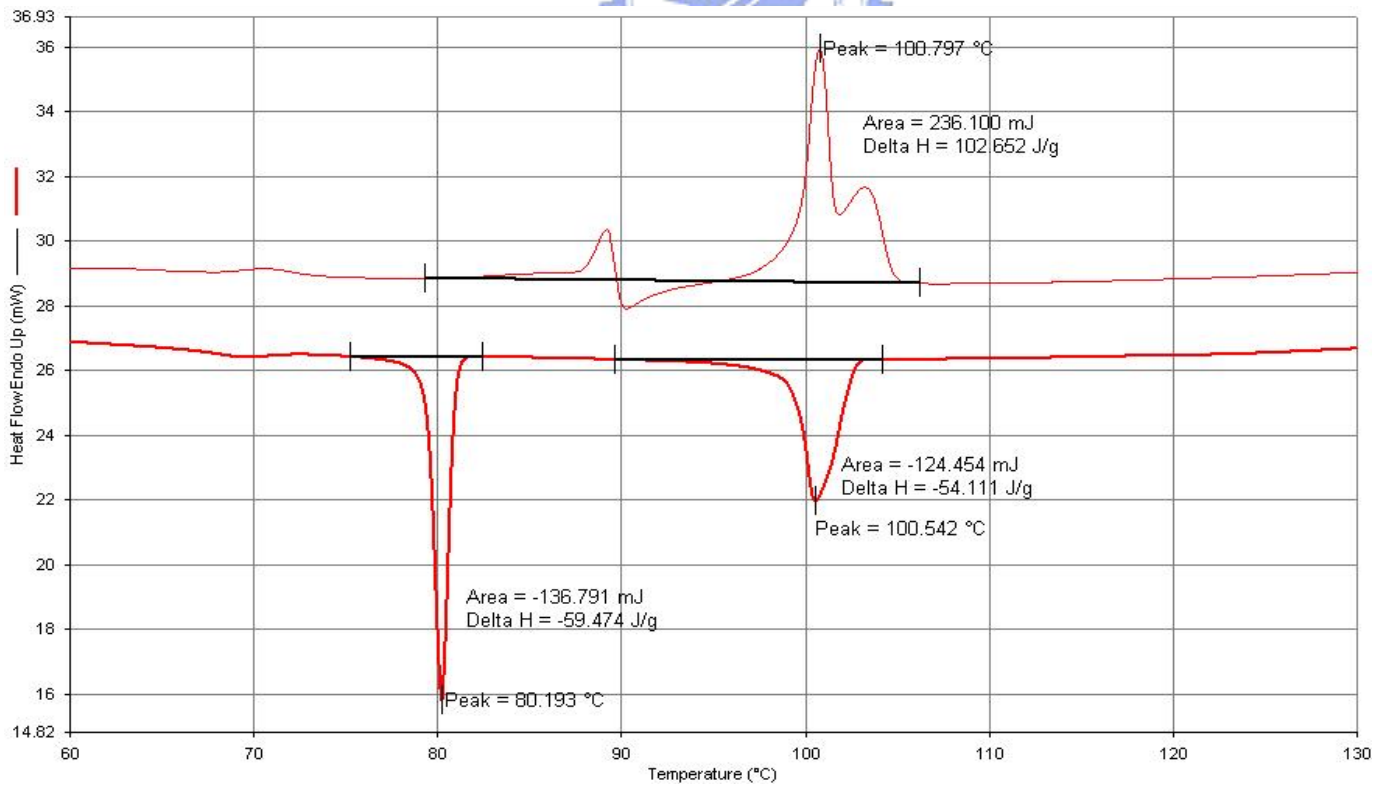
(III12-A12)/S12 = (70/30 wt%)



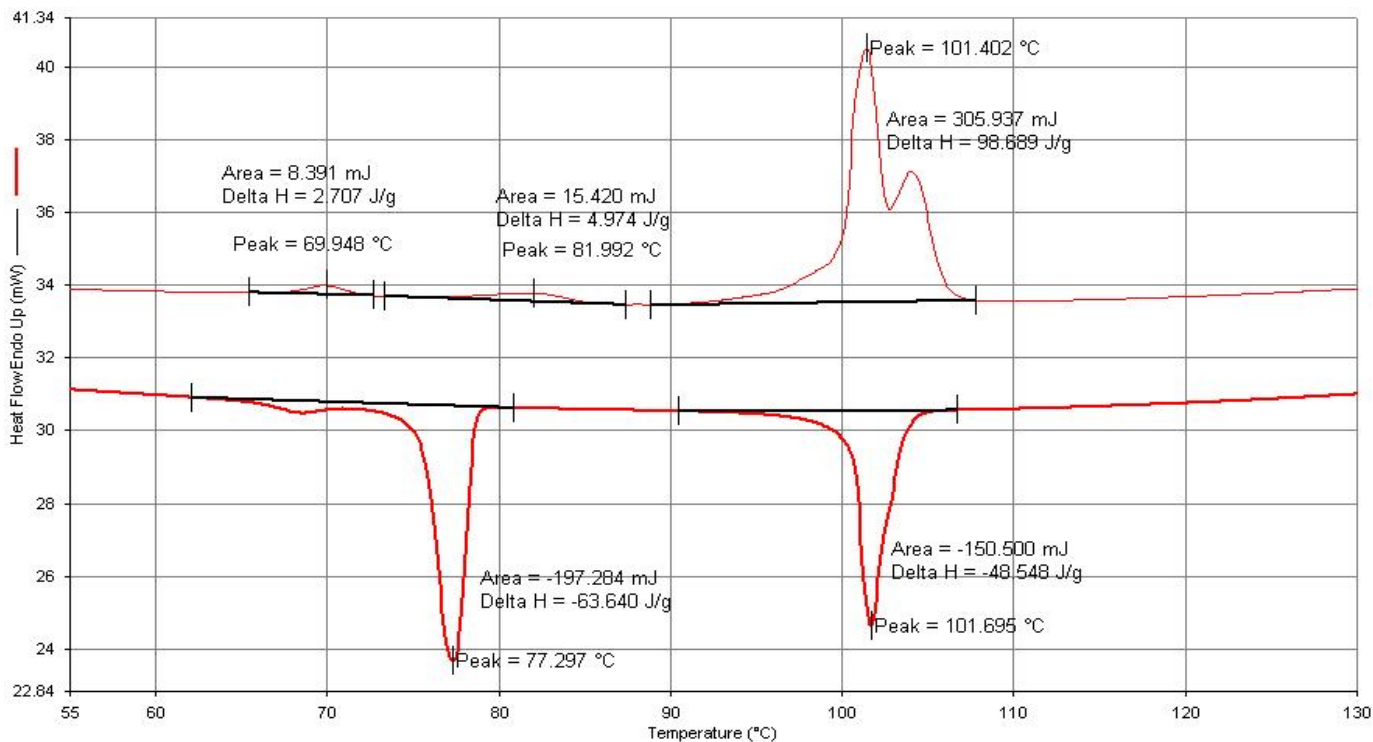
(III12-A12)/S12 = (60/40 wt%)



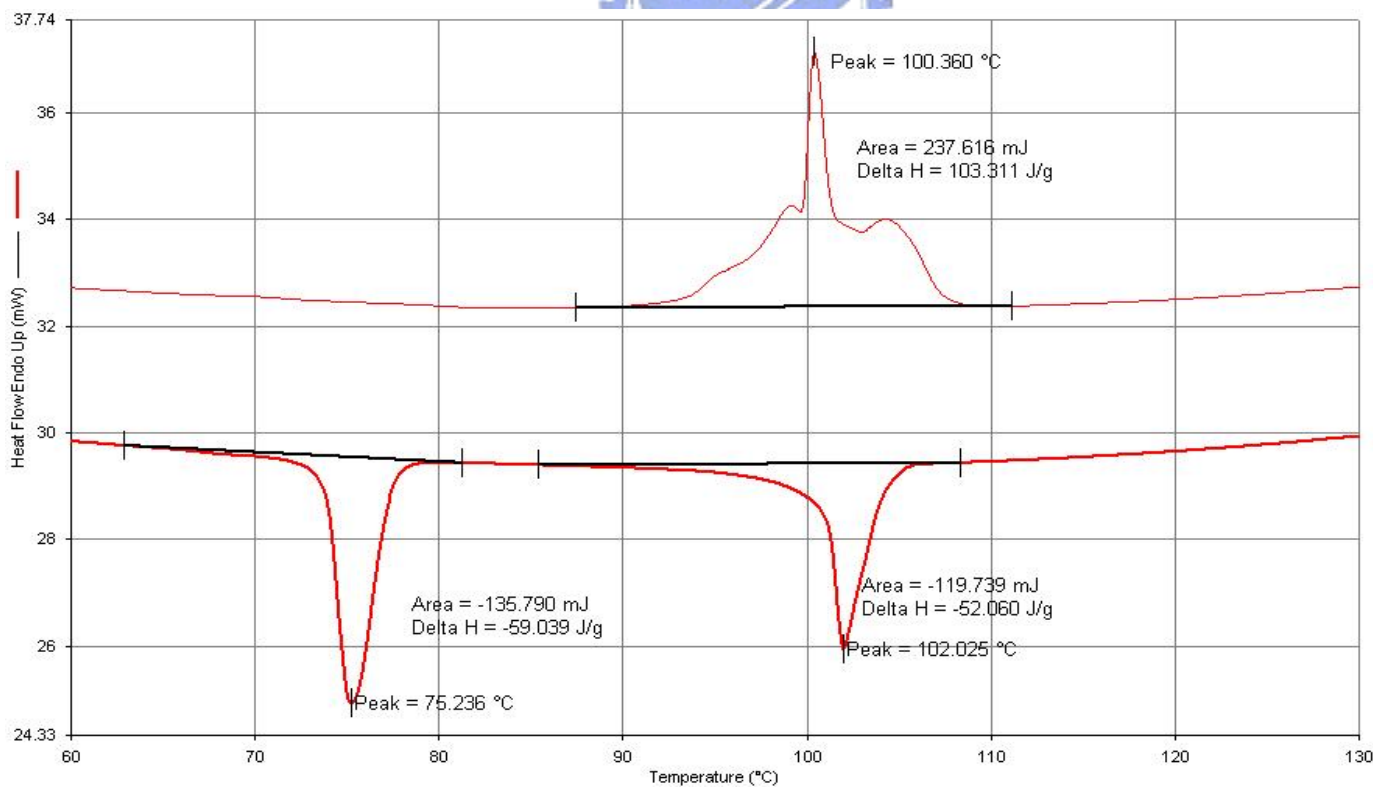
(III12-A12)/S12 = (50/50 wt%)



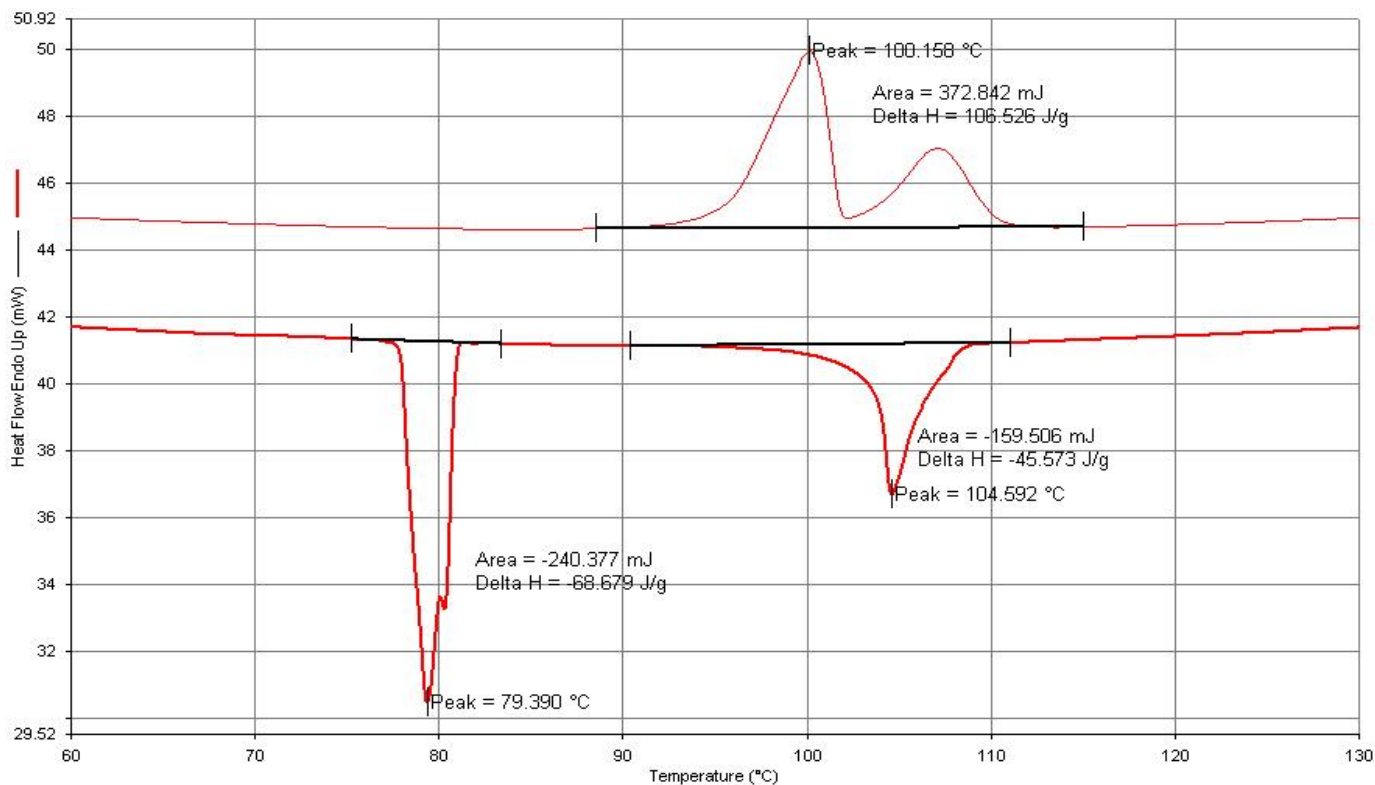
(III12-A12)/S12 = (40/60 wt%)



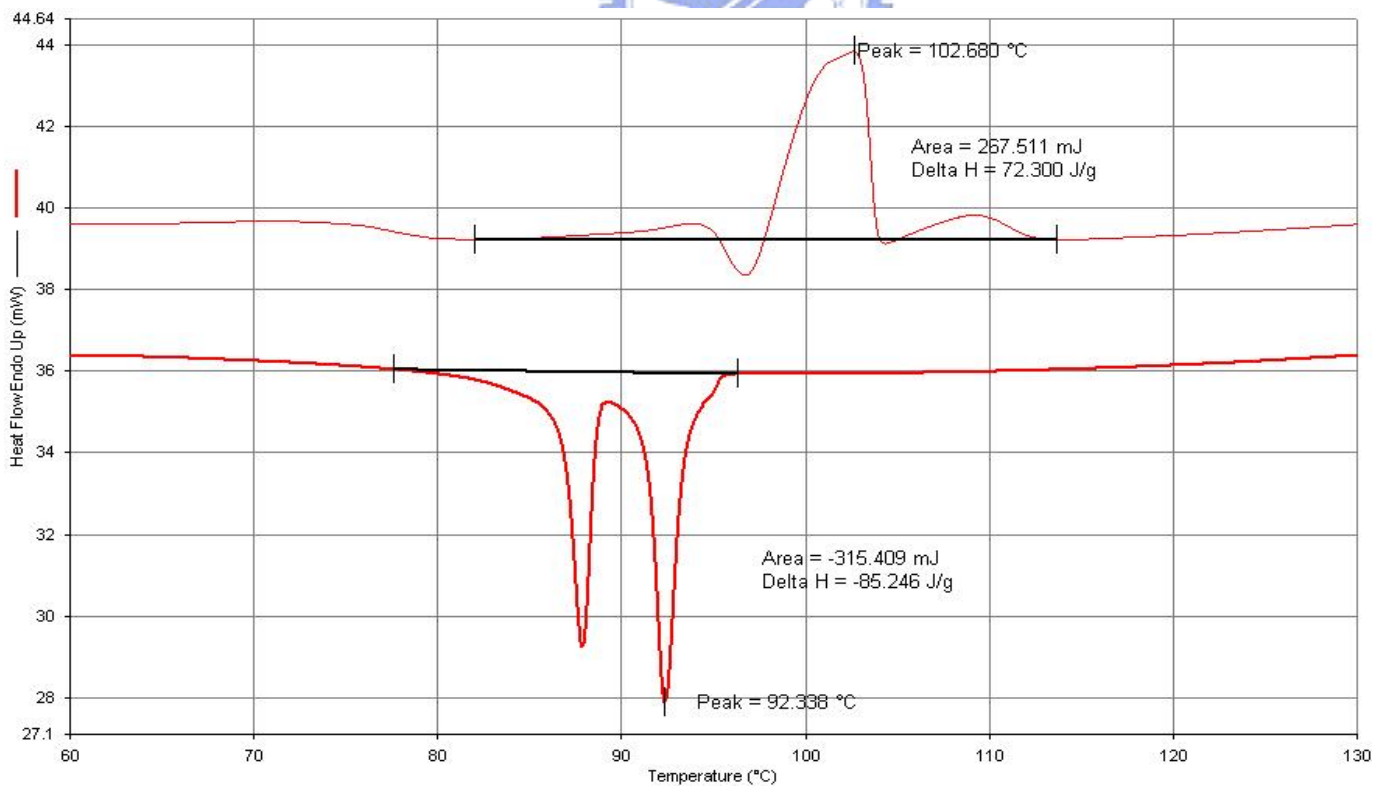
(III12-A12)/S12 = (30/70 wt%)



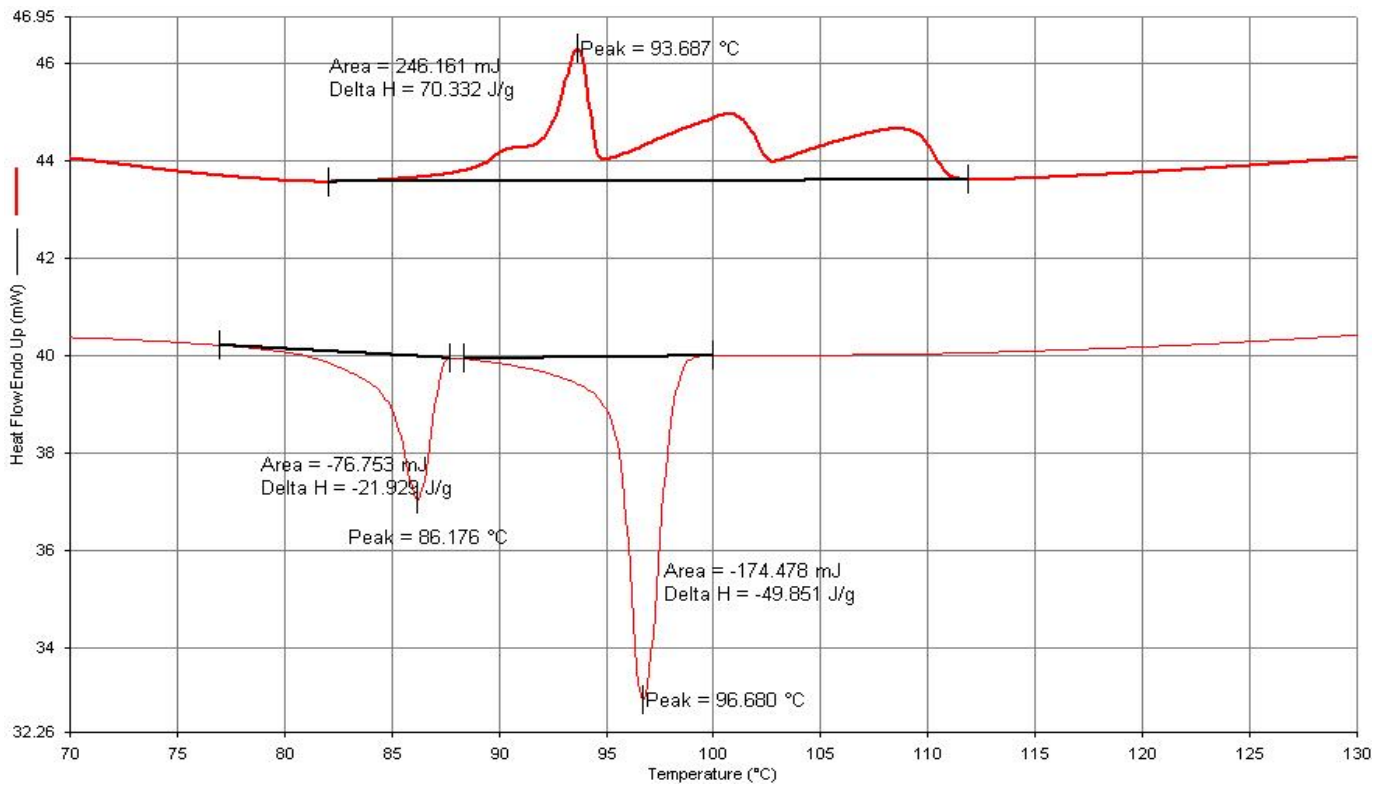
(III12-A12)/S12 = (20/80 wt%)



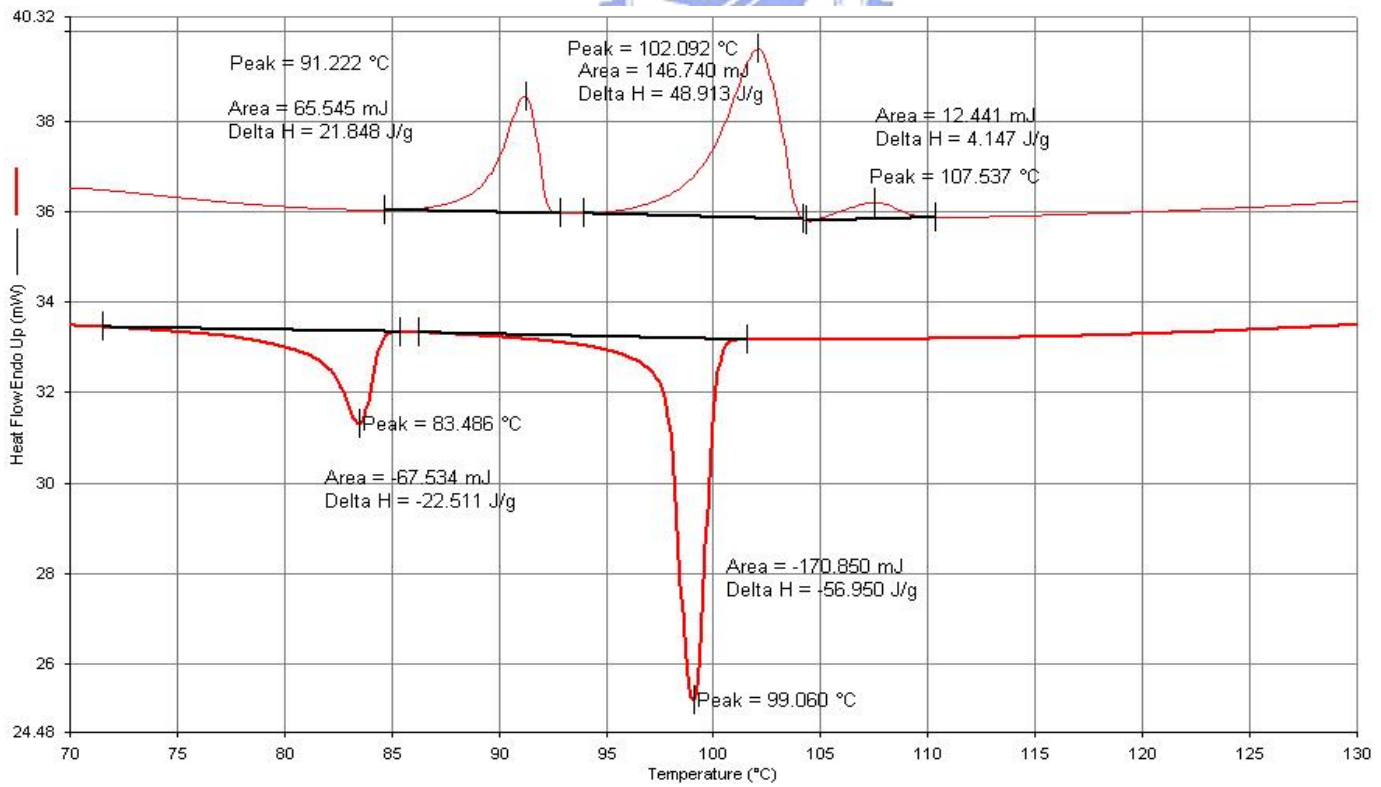
(III12-A12)/S12 = (10/90 wt%)



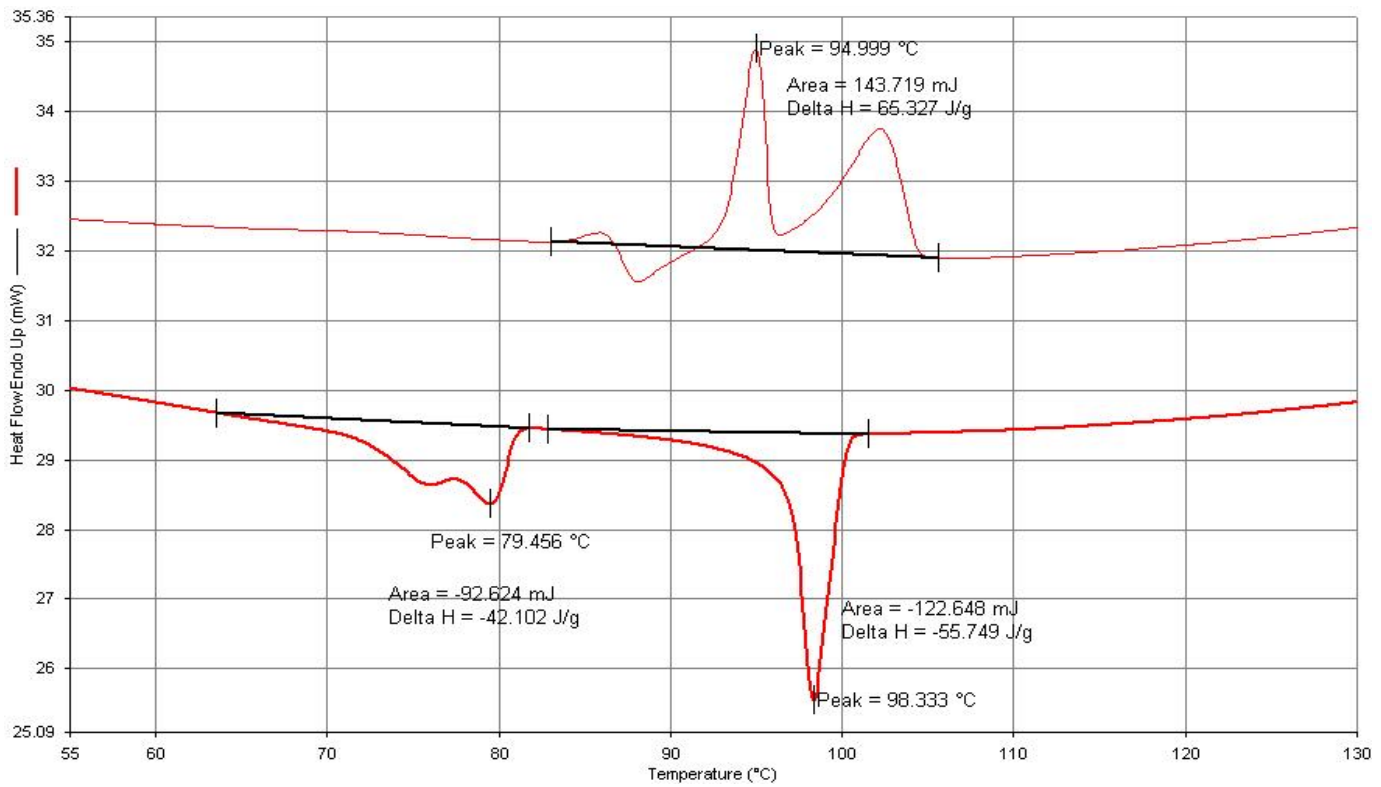
(III12-A12)/S16 = (90/10 wt%)



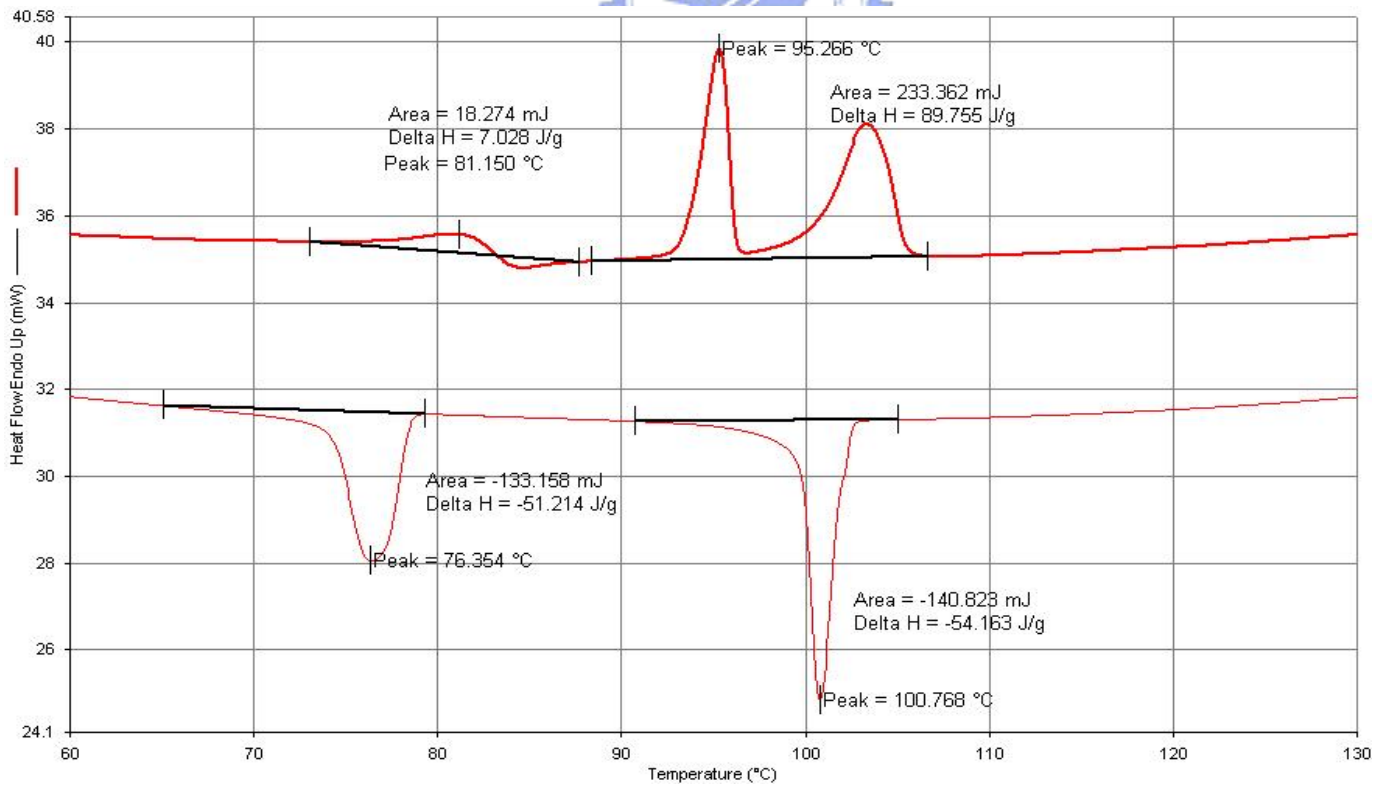
(III12-A12)/S16 = (80/20 wt%)



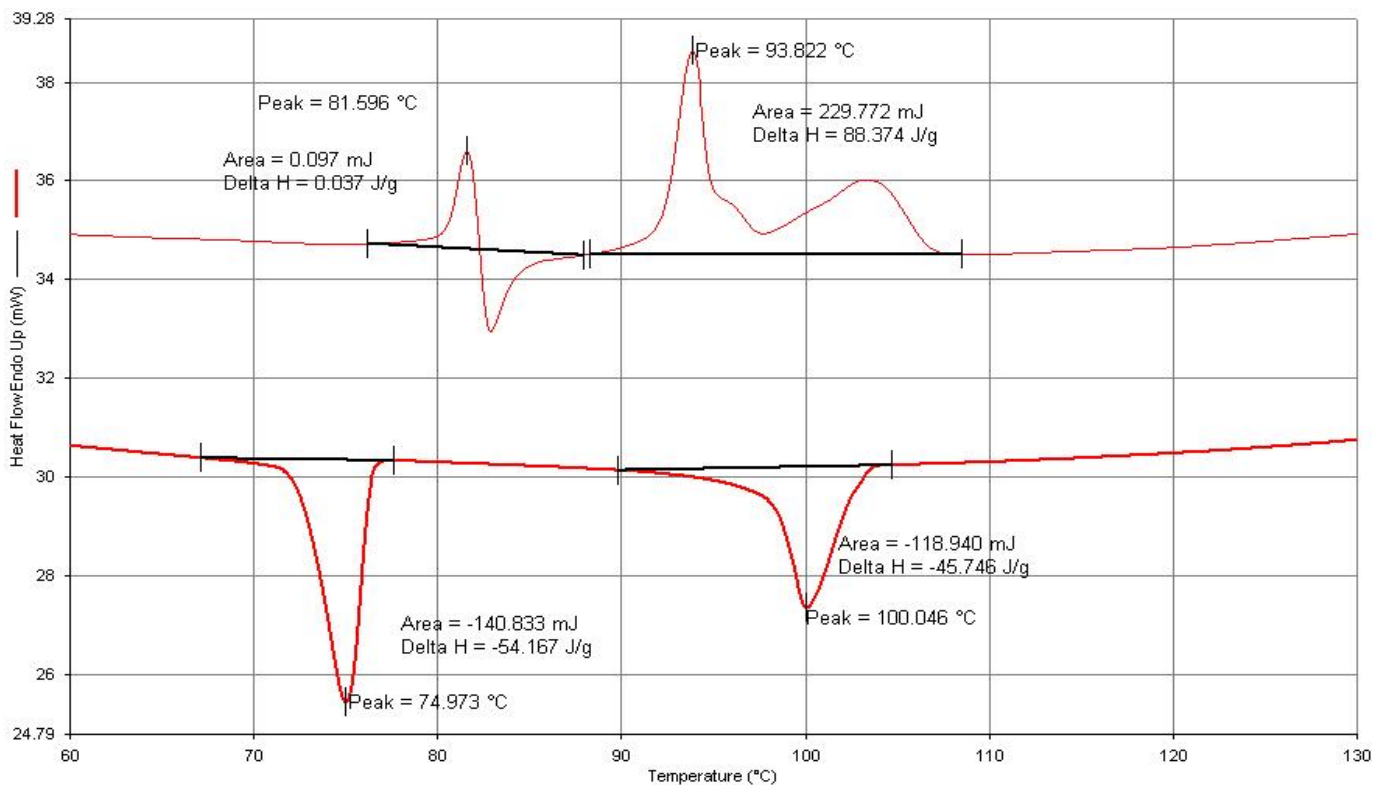
(III12-A12)/S16 = (70/30 wt%)



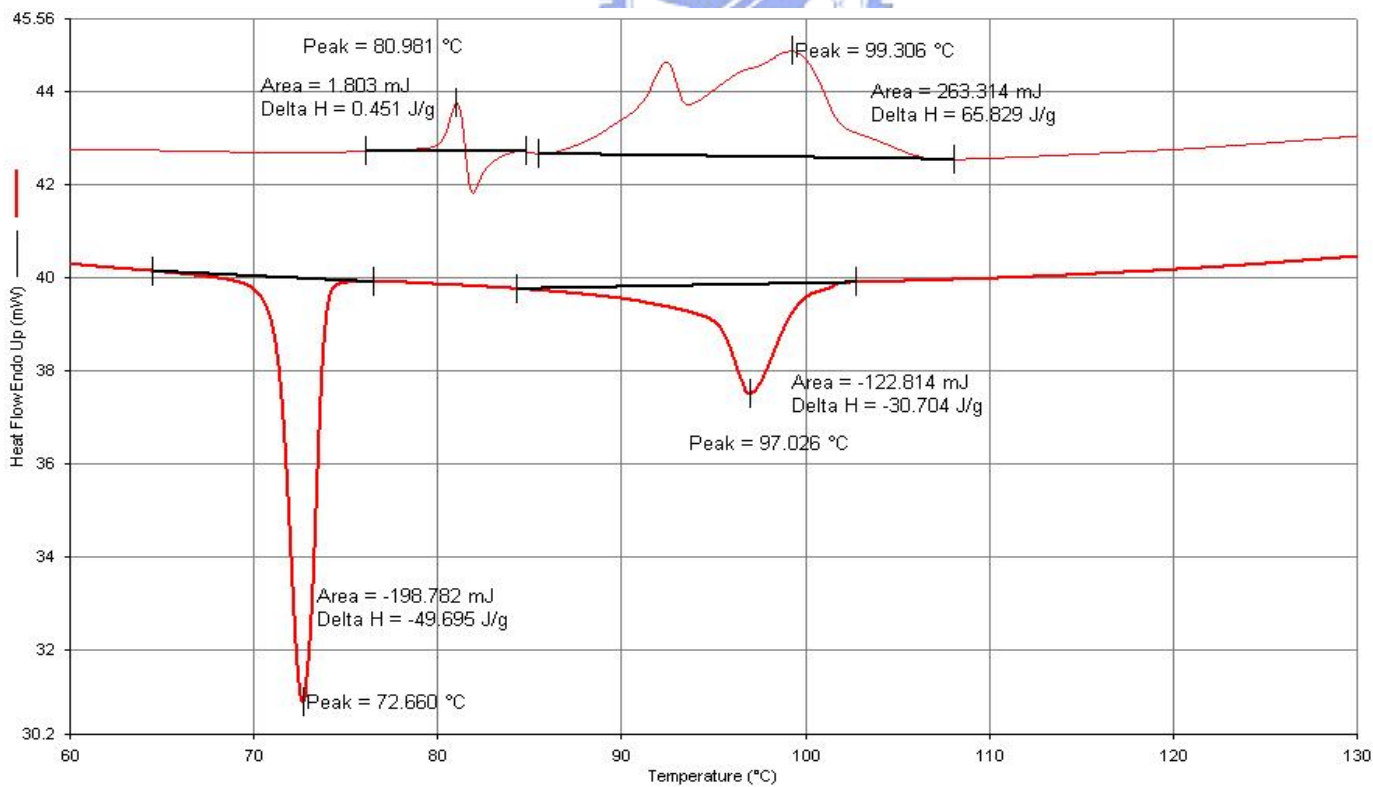
(III12-A12)/S16 = (60/40 wt%)



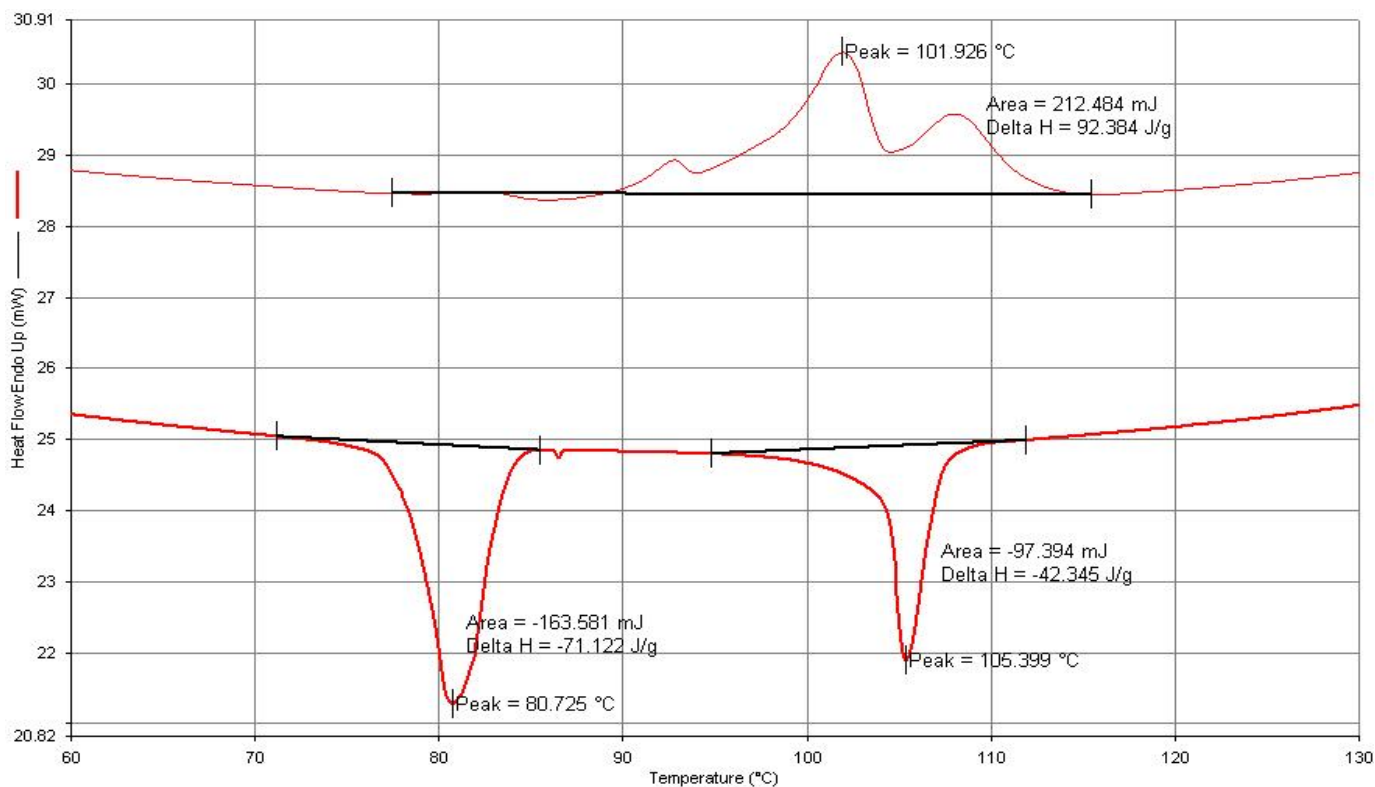
(III12-A12)/S16 = (50/50 wt%)



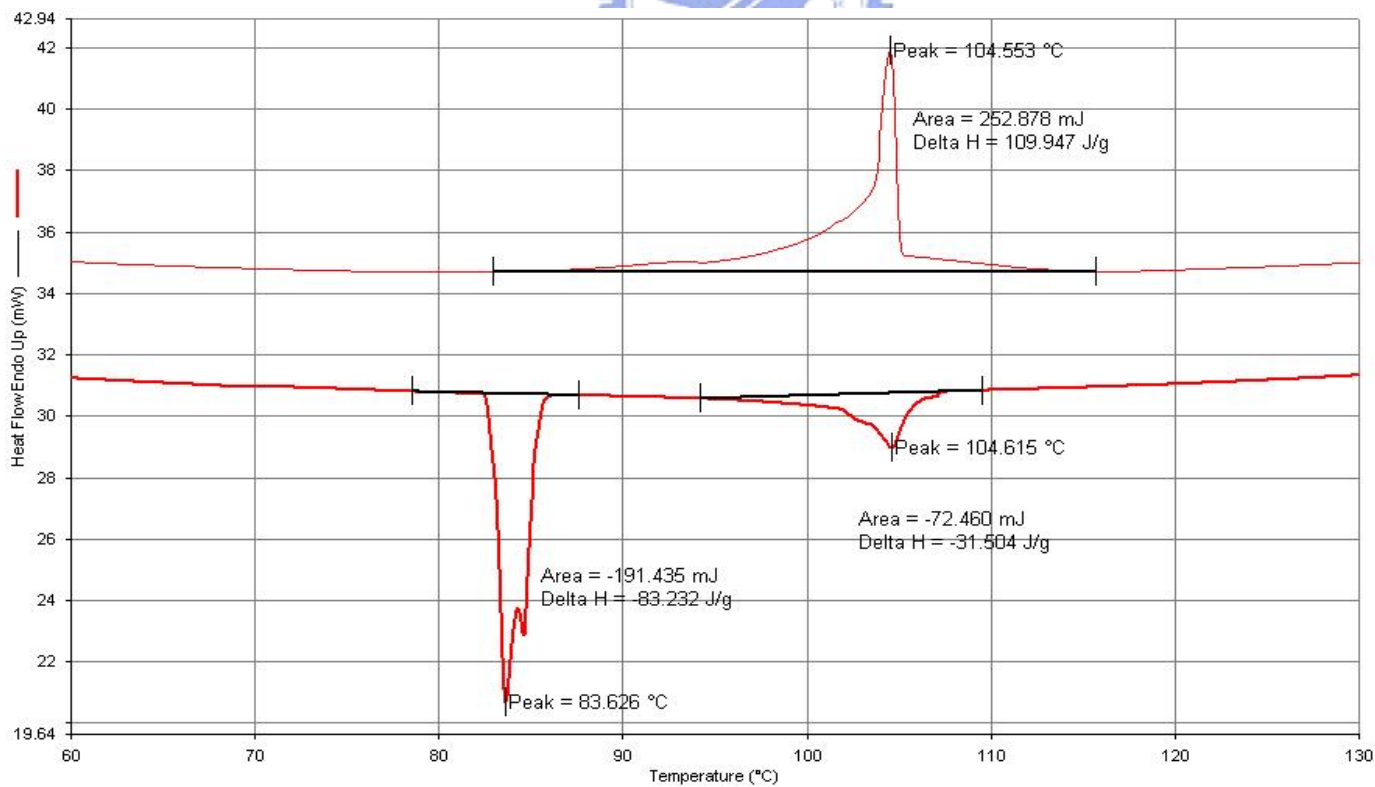
(III12-A12)/S16 = (40/60 wt%)



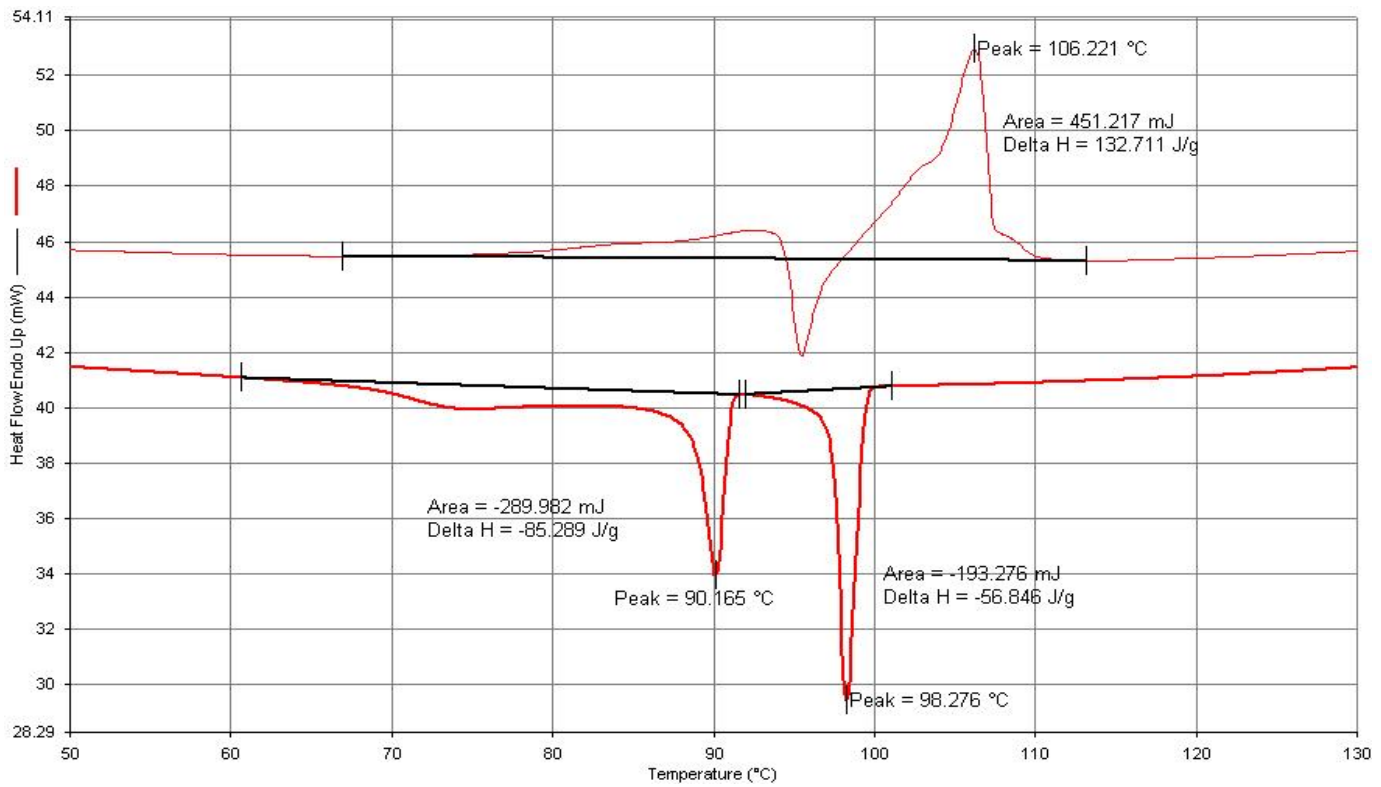
(III12-A12)/S16 = (30/70 wt%)



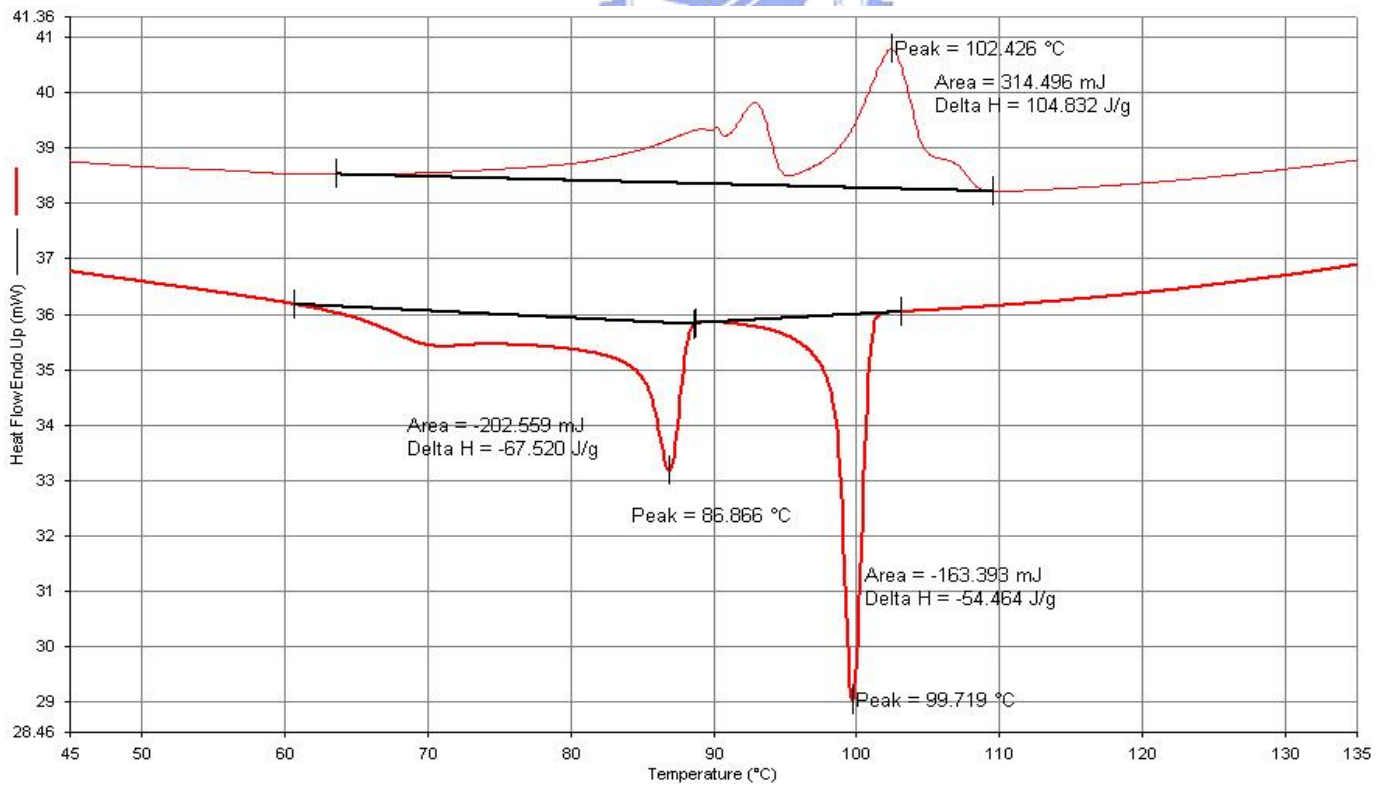
(III12-A12)/S16 = (20/80 wt%)



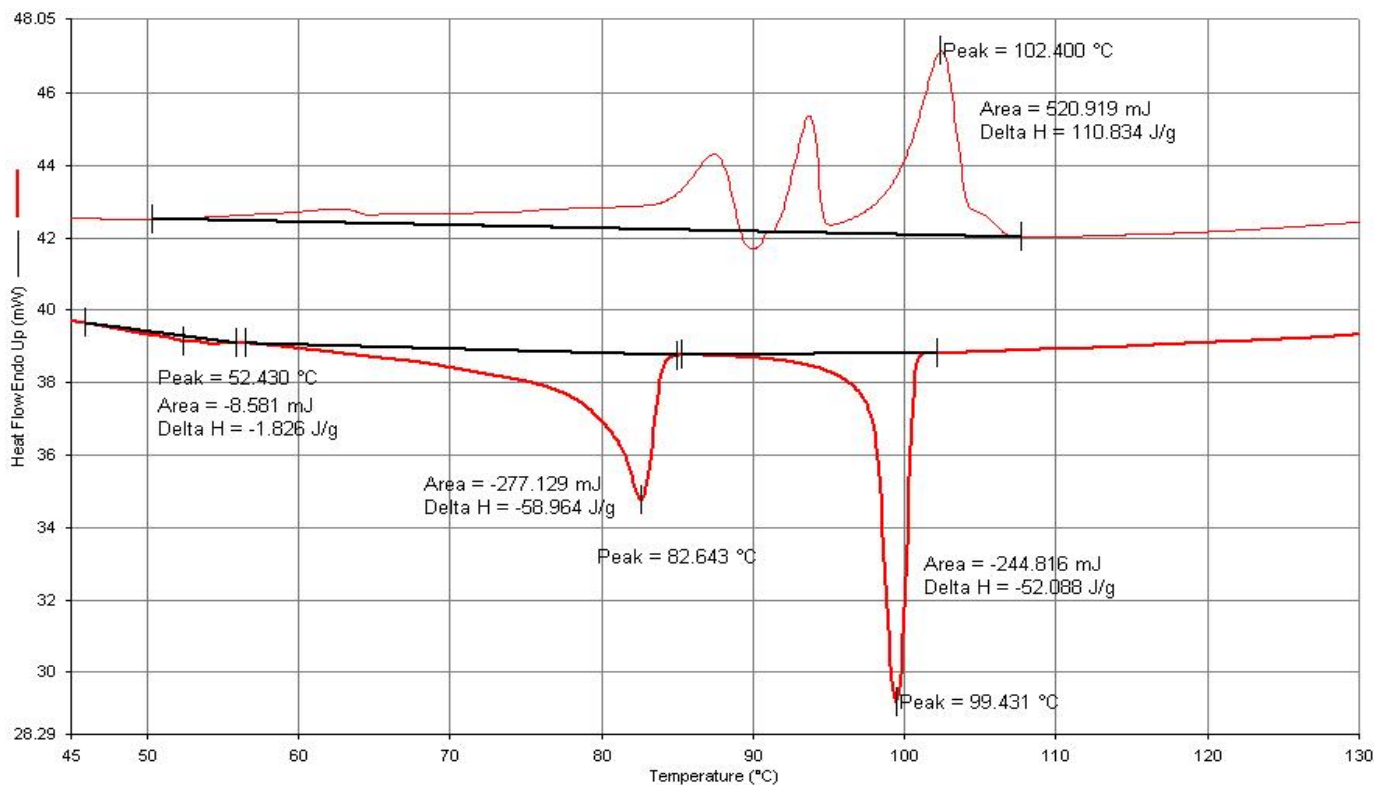
(III12-A12)/S16 = (10/90 wt%)



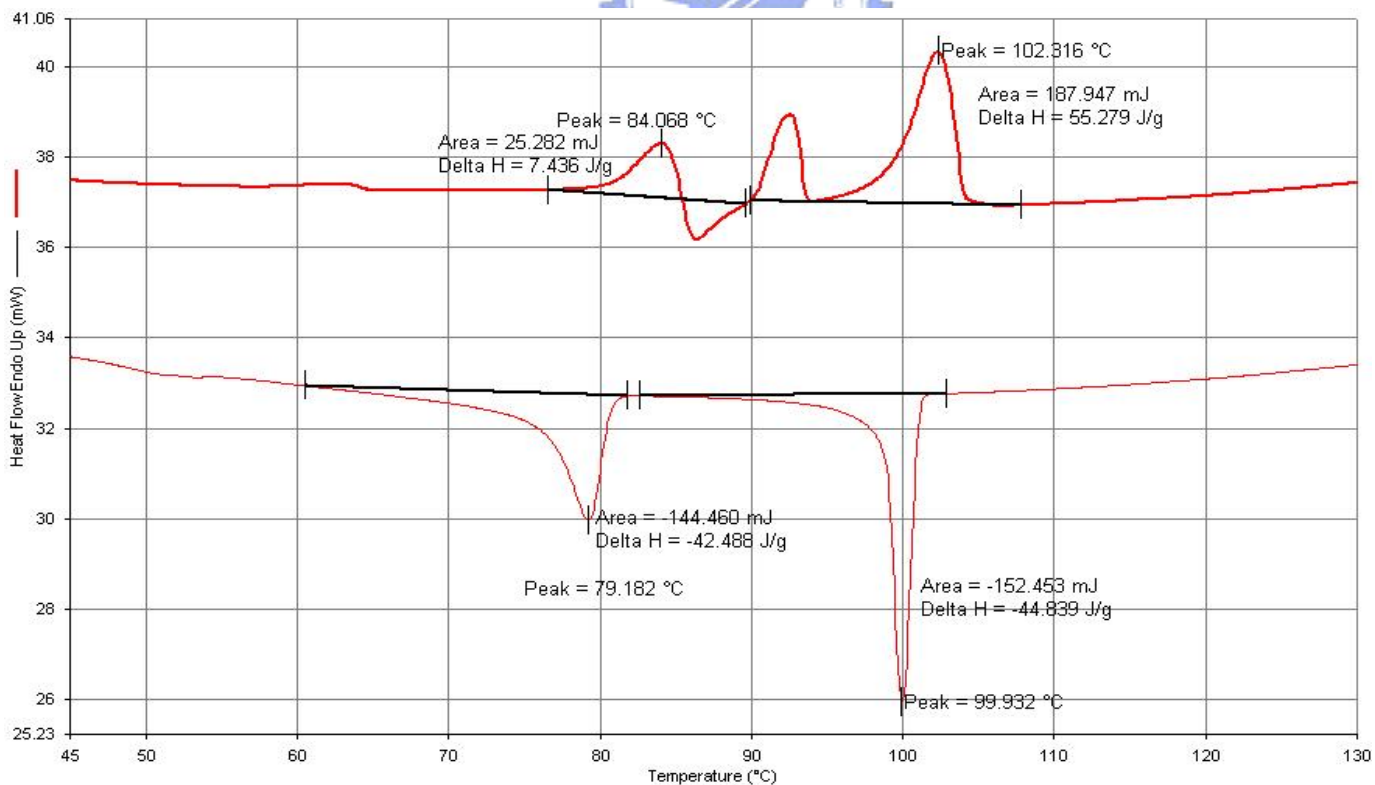
(III16-A16)/S12 = (90/10 wt%)



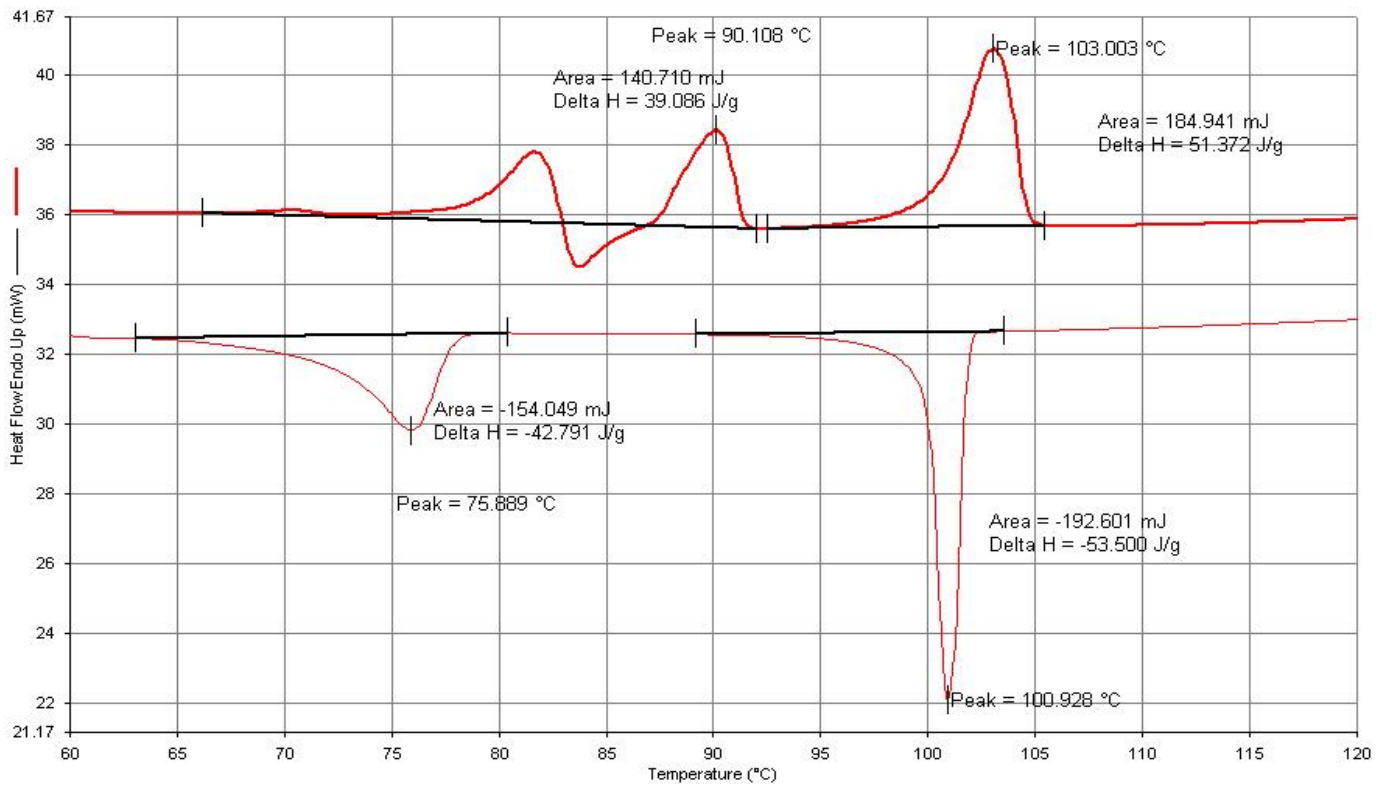
(III16-A16)/S12 = (80/20 wt%)



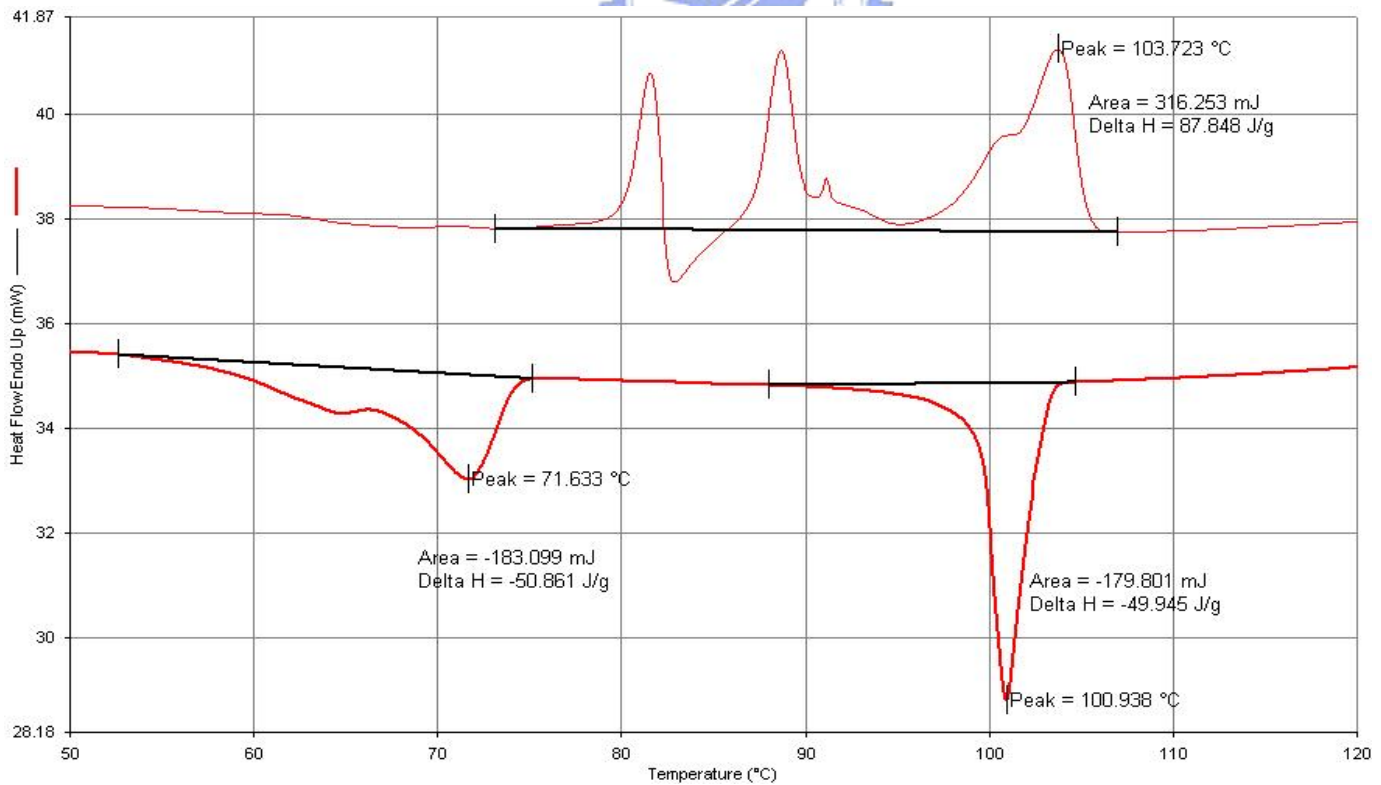
(III16-A16)/S12 = (70/30 wt%)



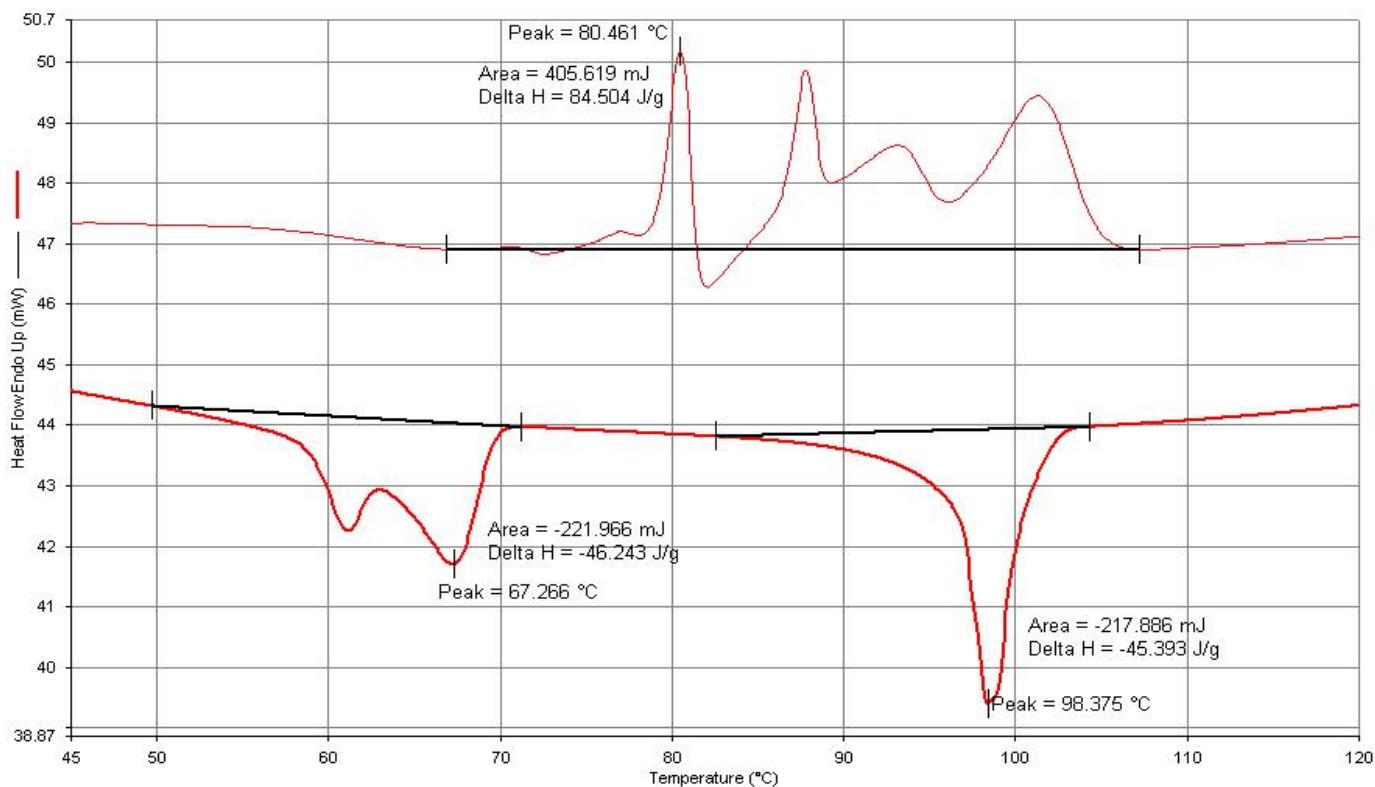
(III16-A16)/S12 = (60/40 wt%)



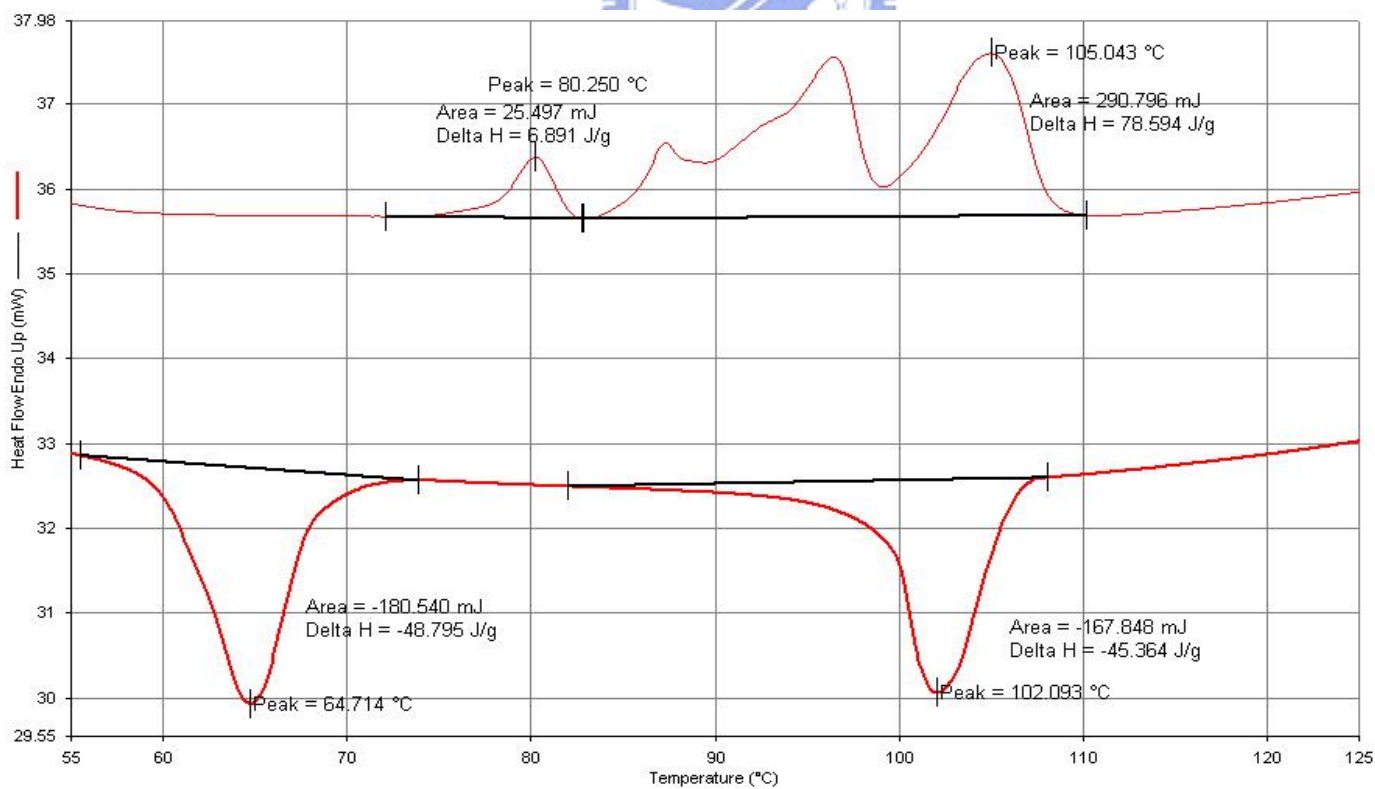
(III16-A16)/S12 = (50/50 wt%)



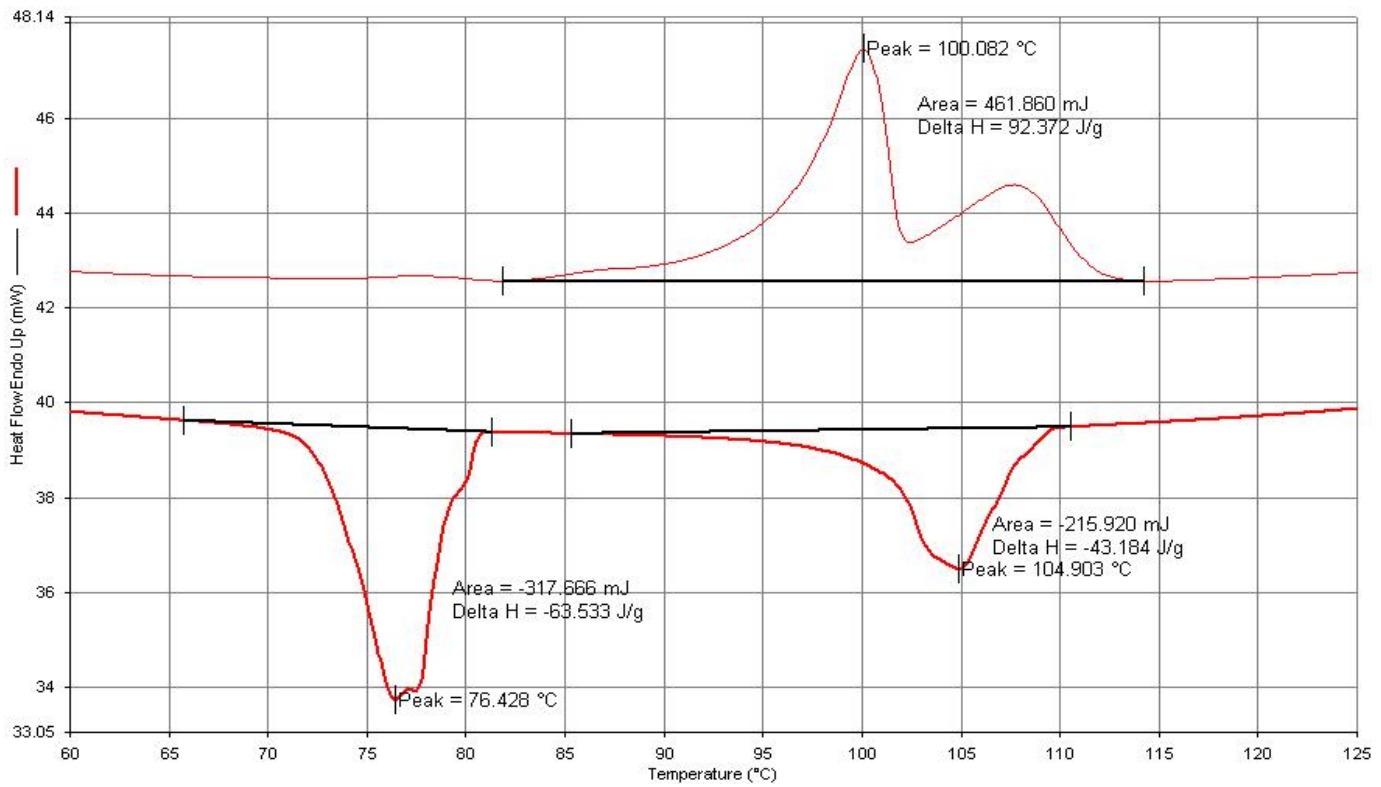
(III16-A16)/S12 = (40/60 wt%)



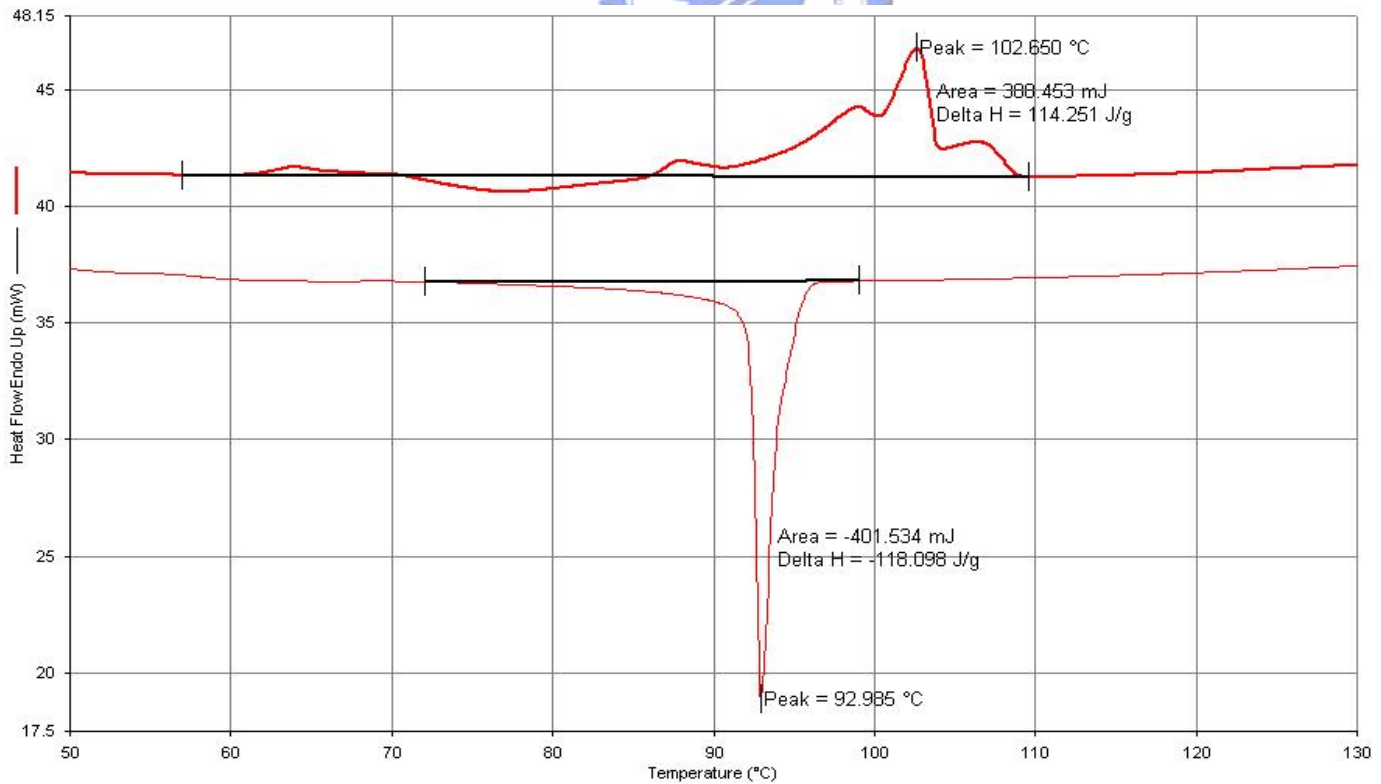
(III16-A16)/S12 = (30/70 wt%)



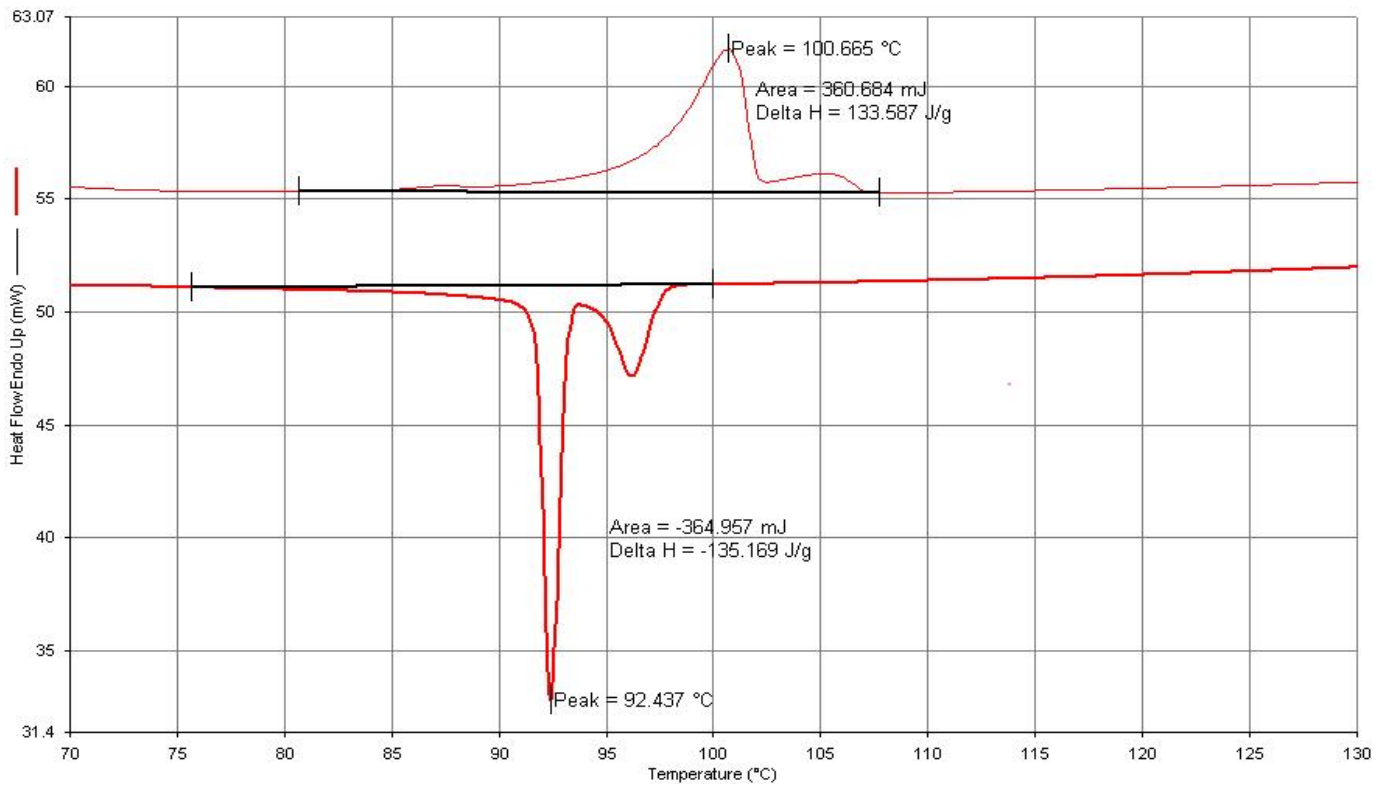
(III16-A16)/S12 = (20/80 wt%)



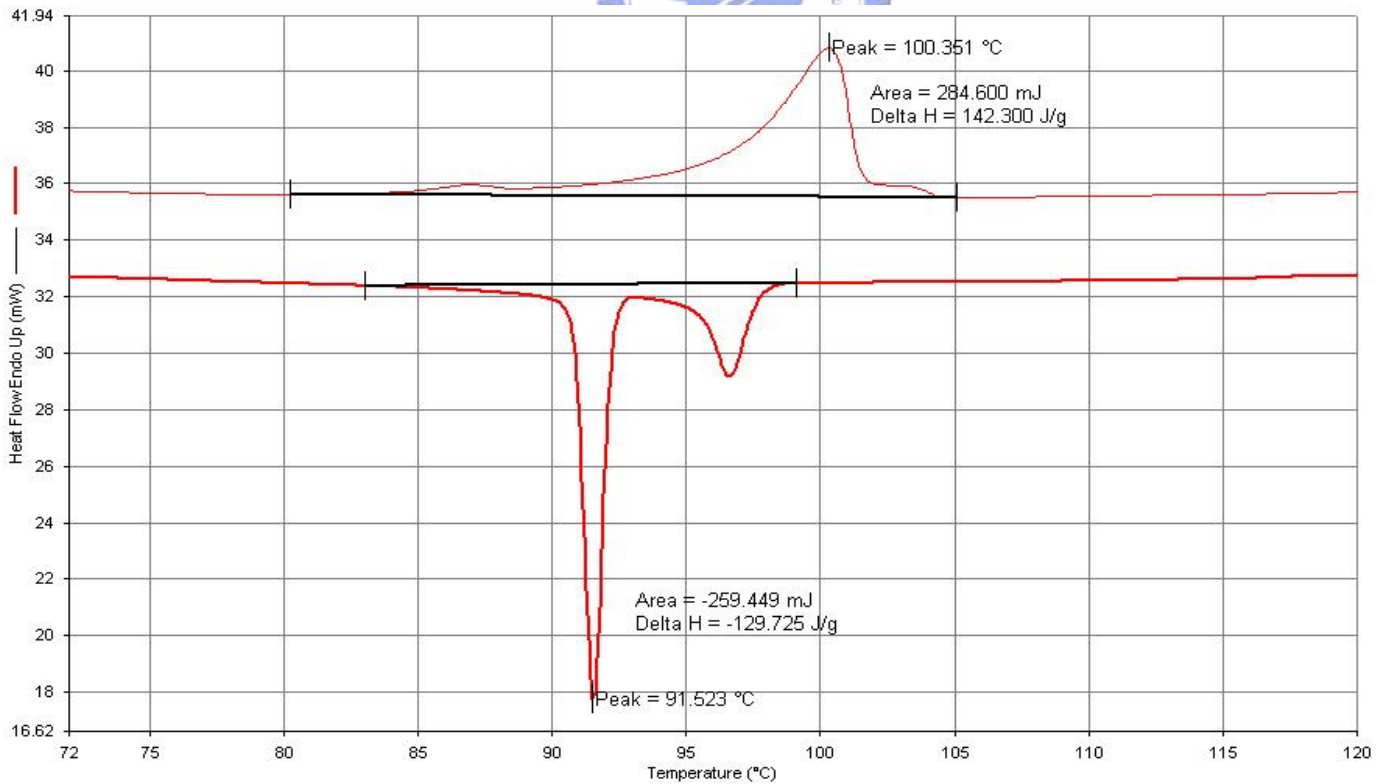
(III16-A16)/S12 = (10/90 wt%)



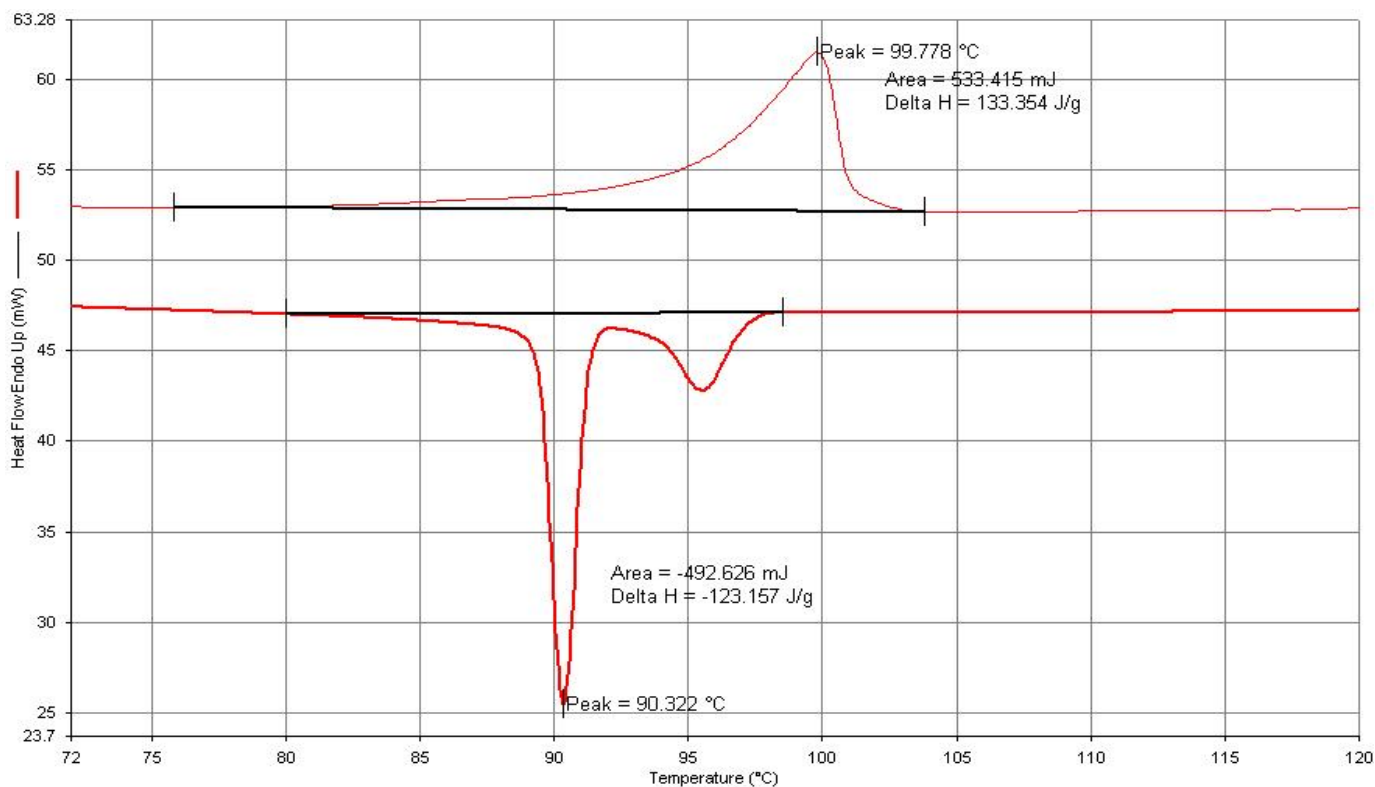
(III16-A16)/S16 = (90/10 wt%)



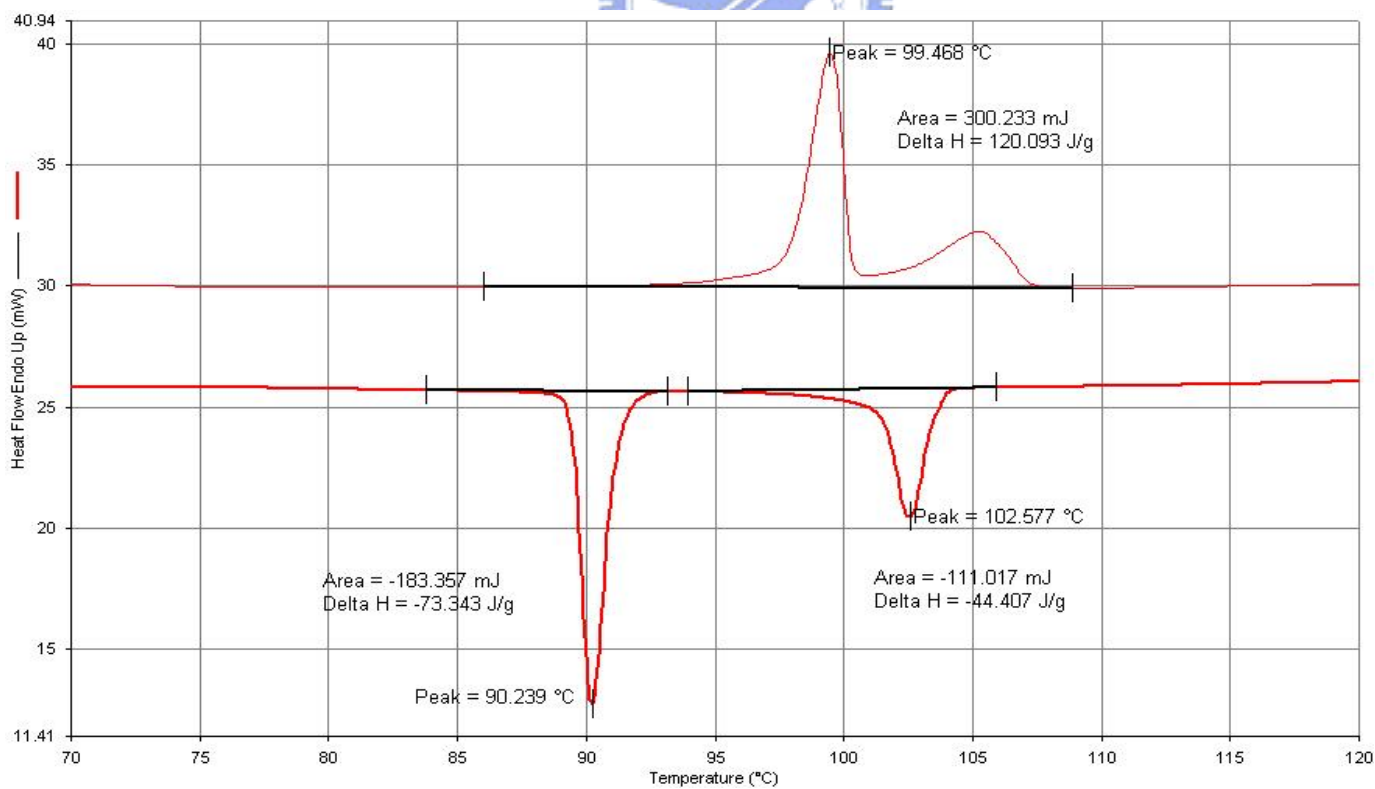
(III16-A16)/S16 = (80/20 wt%)



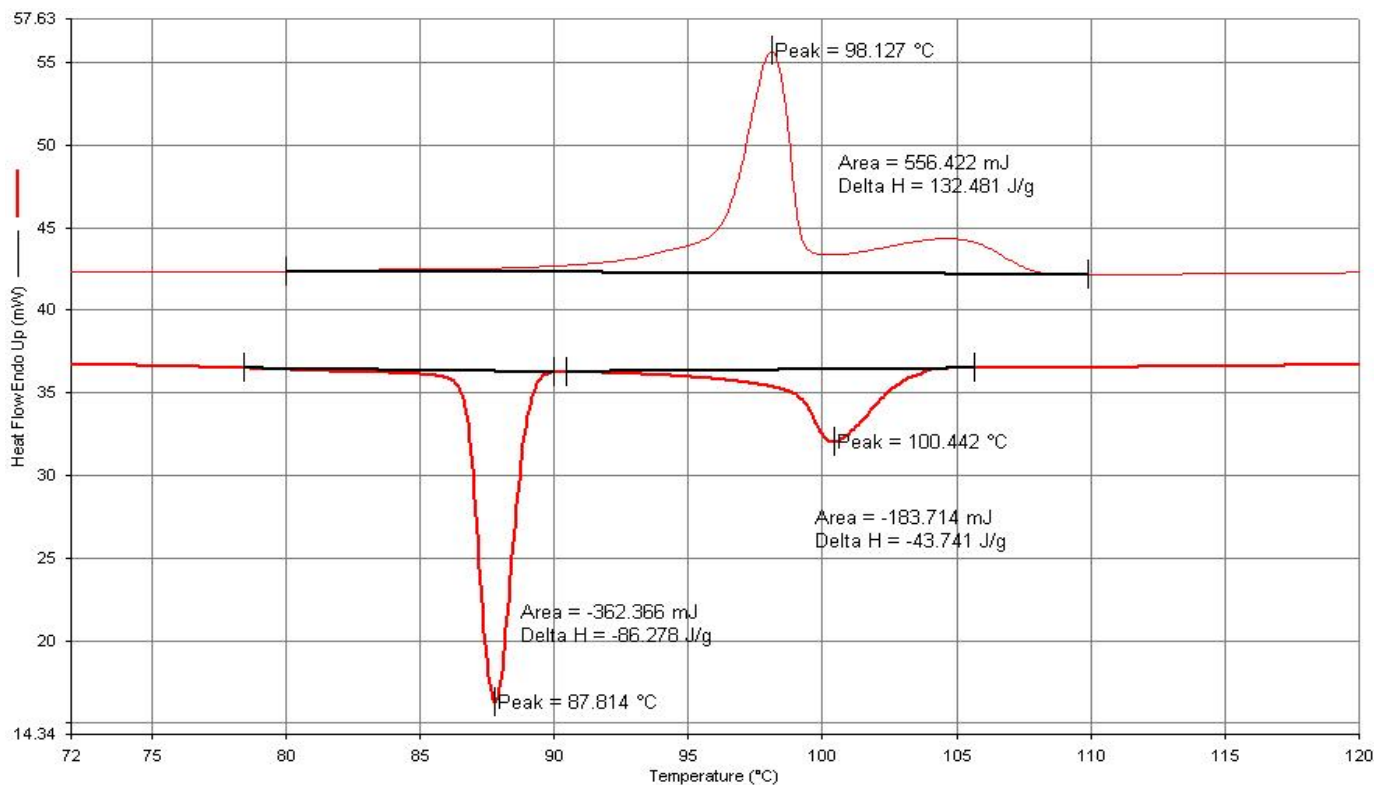
(III16-A16)/S16 = (70/30 wt%)



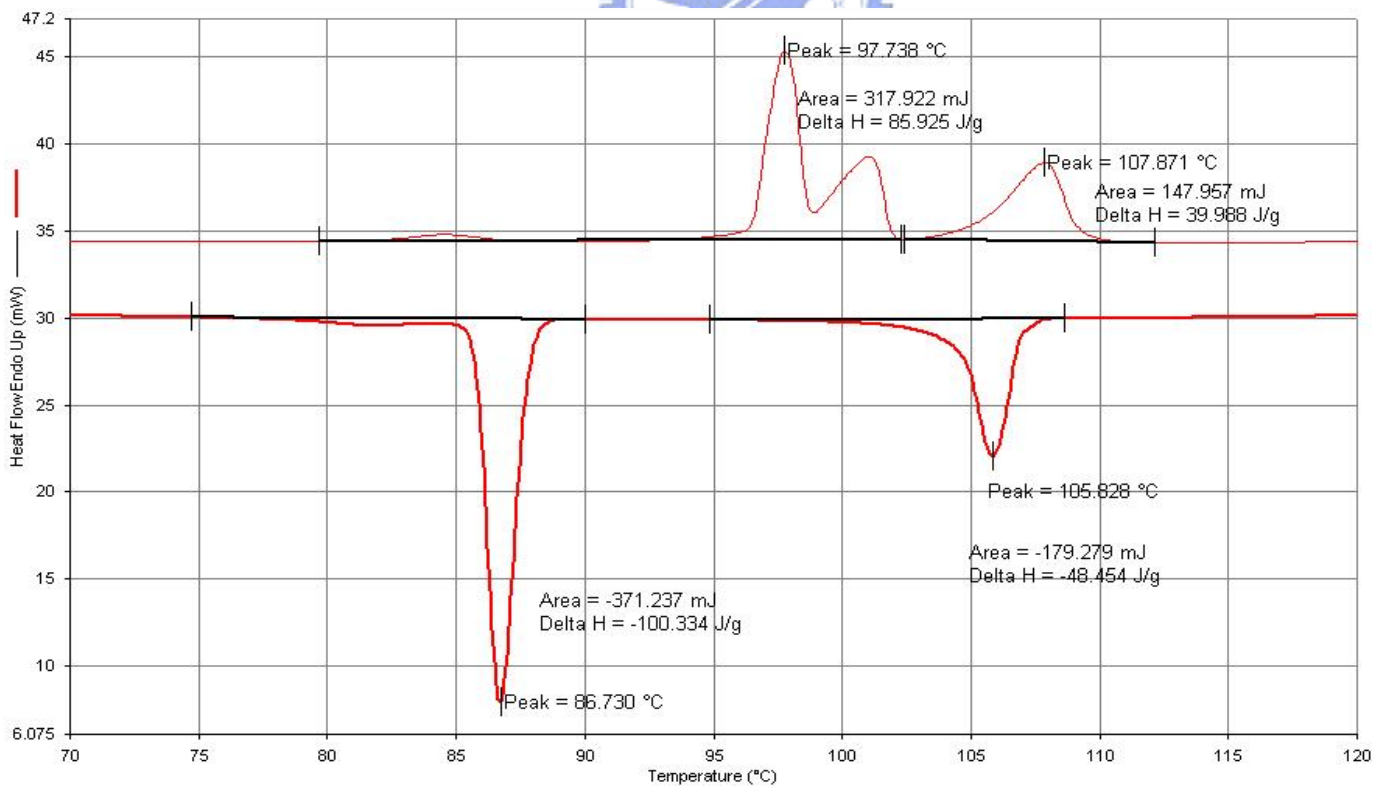
(III16-A16)/S16 = (60/40 wt%)



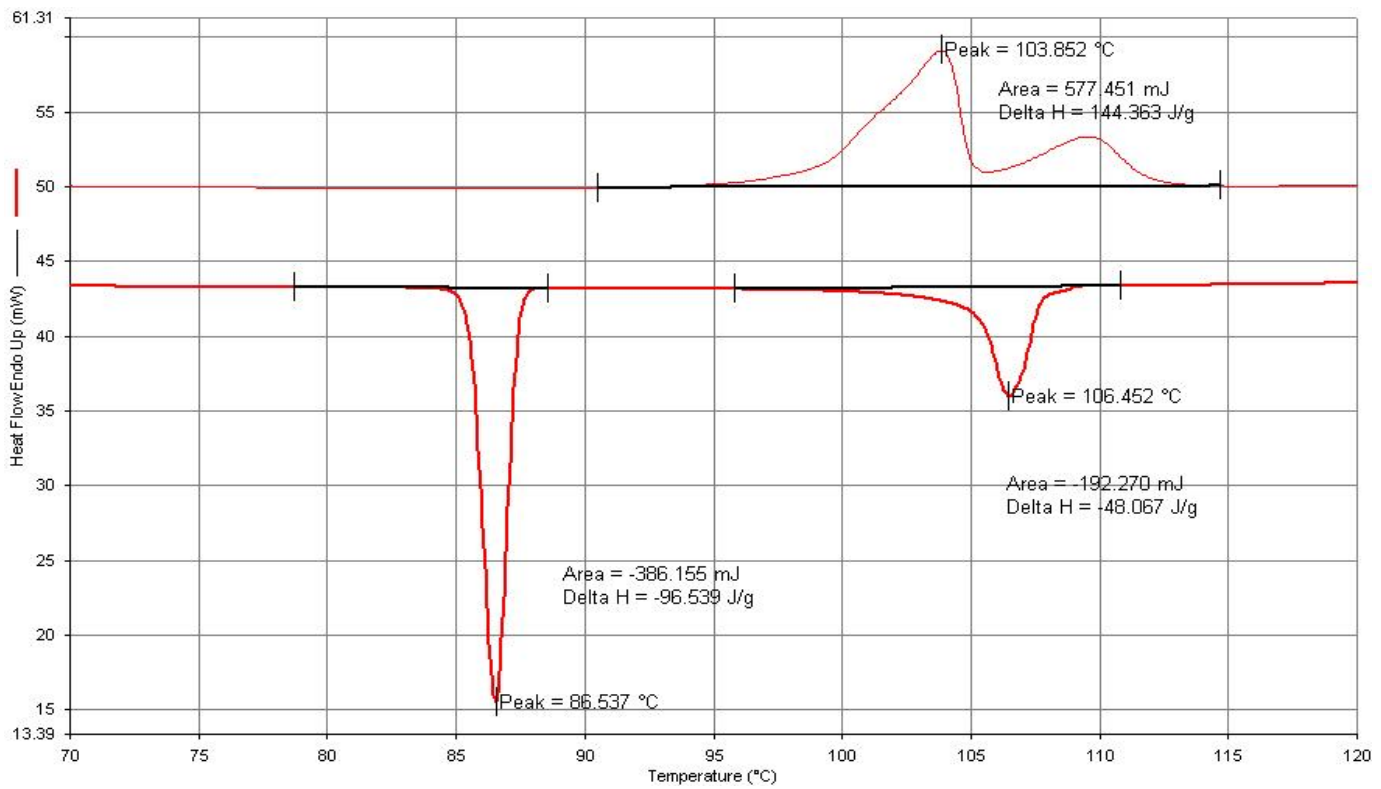
(III16-A16)/S16 = (50/50 wt%)



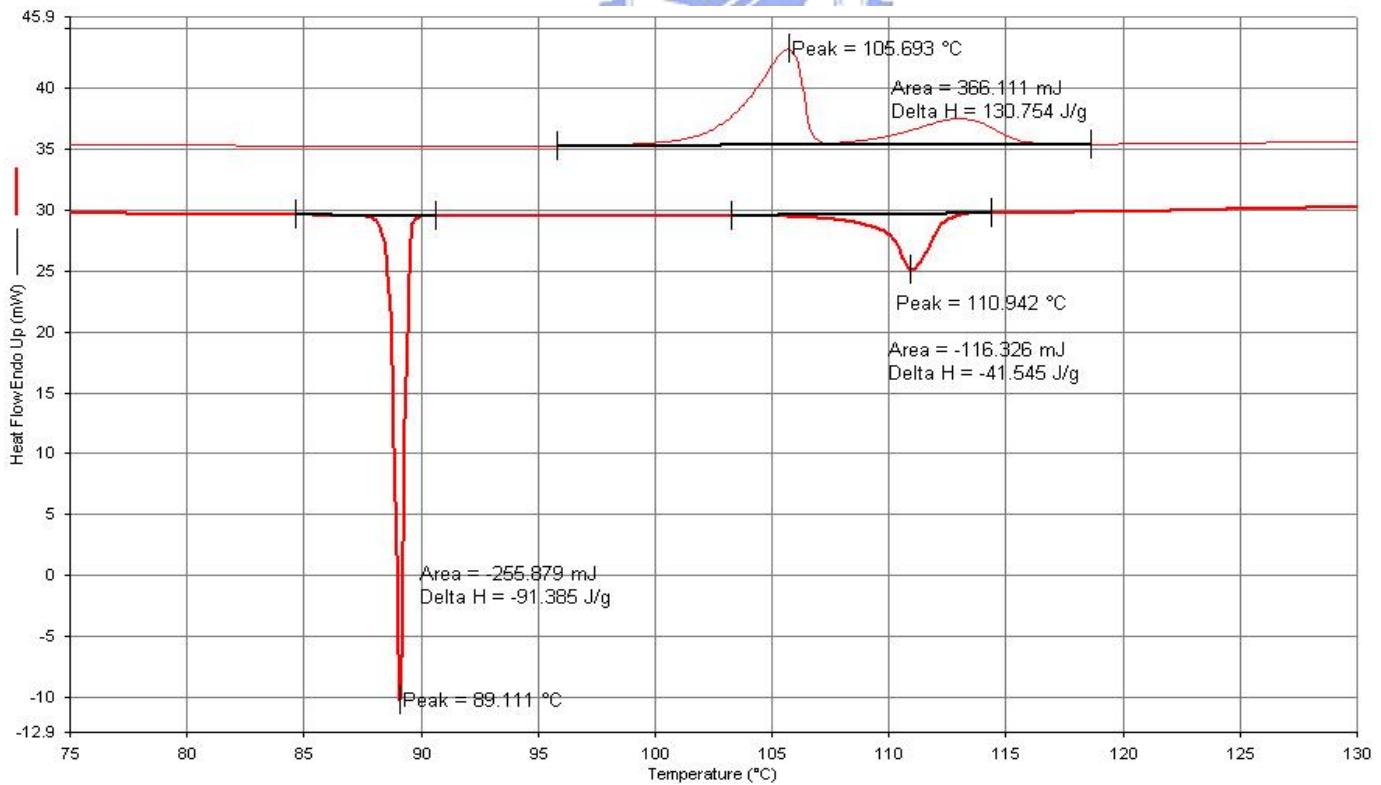
(III16-A16)/S16 = (40/60 wt%)



(III16-A16)/S16 = (30/70 wt%)

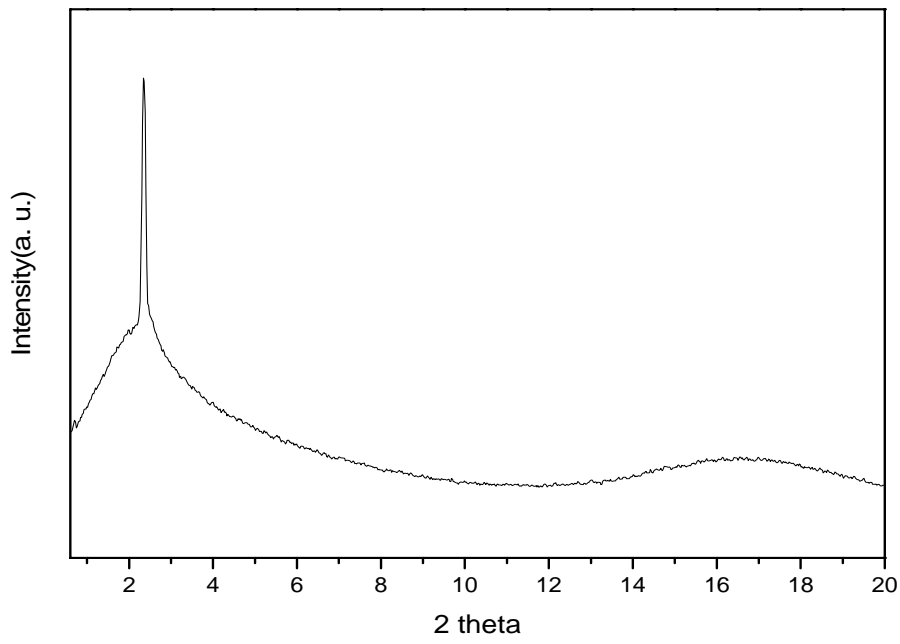


(III16-A16)/S16 = (20/80 wt%)

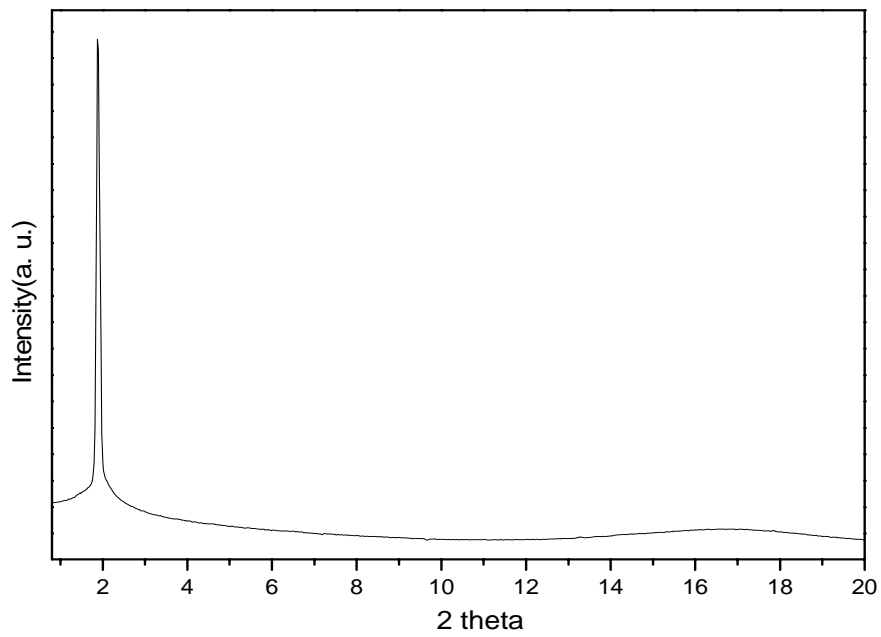


(III16-A16)/S16 = (10/90 wt%)

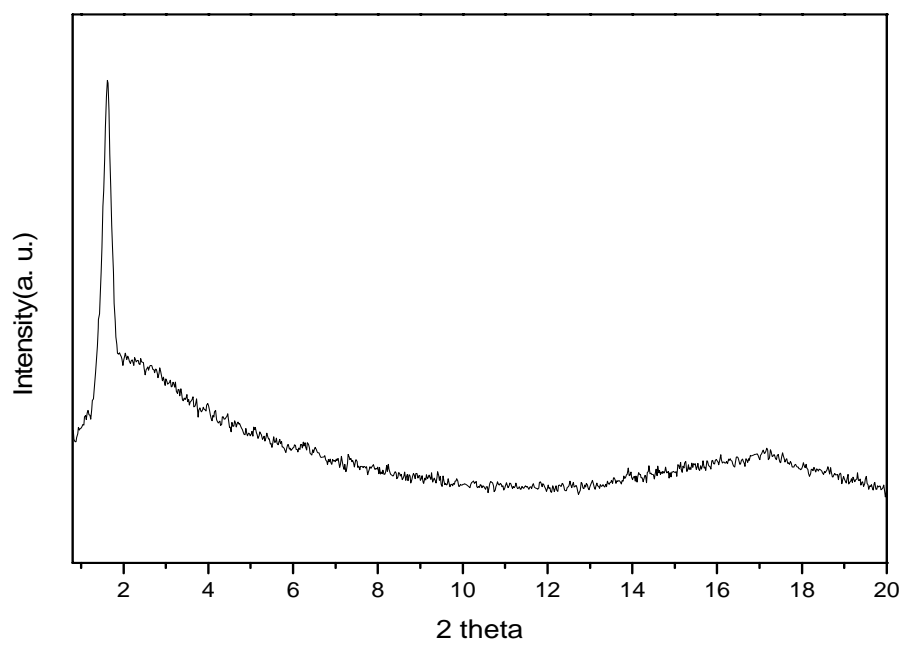
附錄C 所有系列從等向性液體降溫至液晶相(雙氫鍵混摻系列未滿50 wt%共價鍵混摻為結晶相)之X-ray 粉末繞射圖



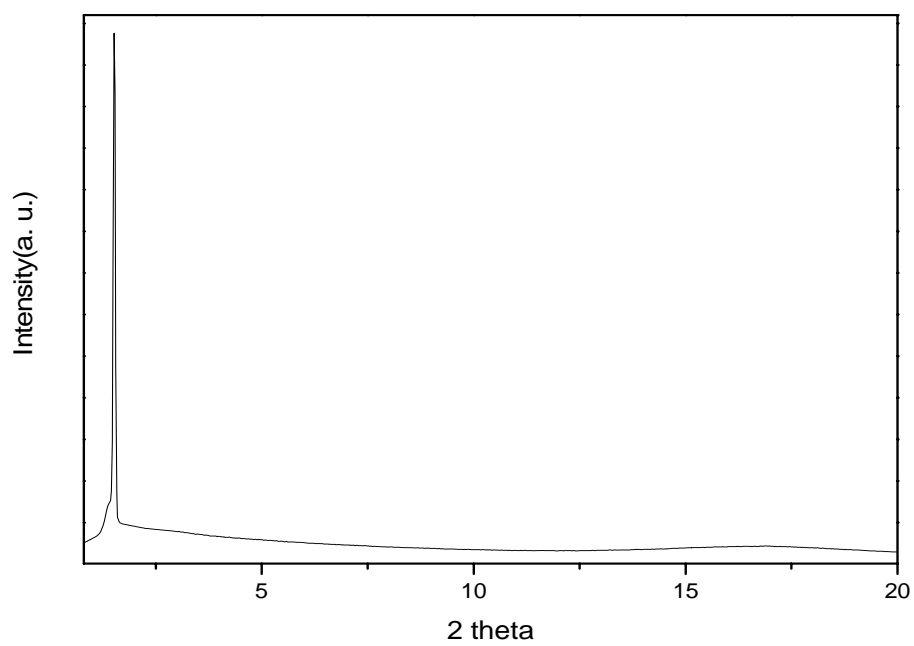
I-A12, 98 °C



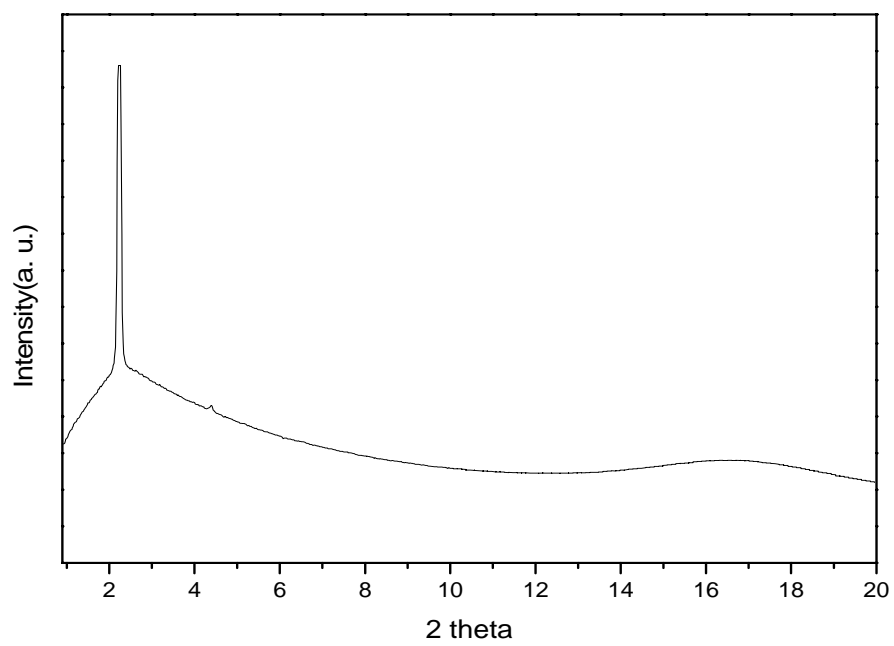
I-A16, 98 °C



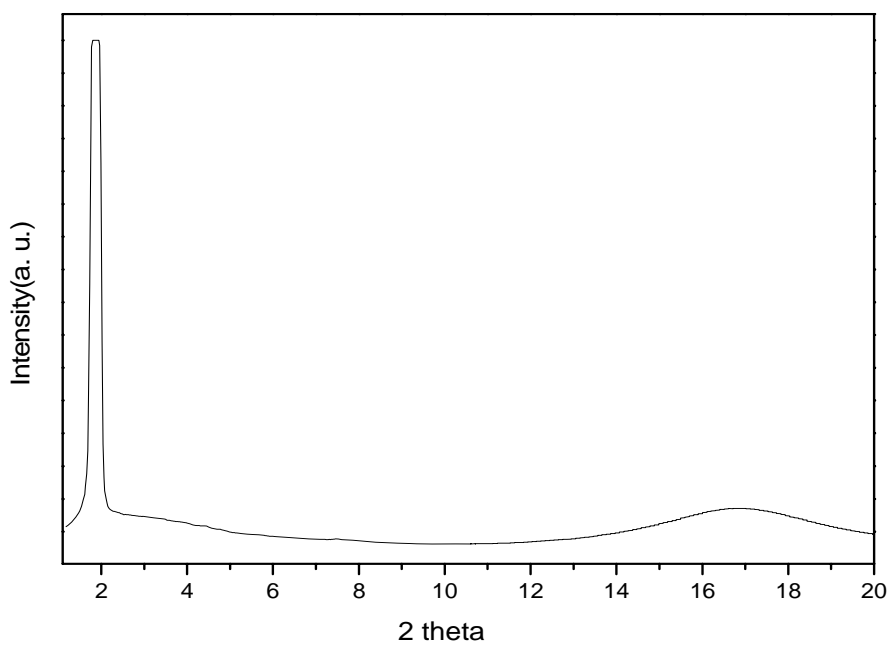
III12-A12, 95 °C



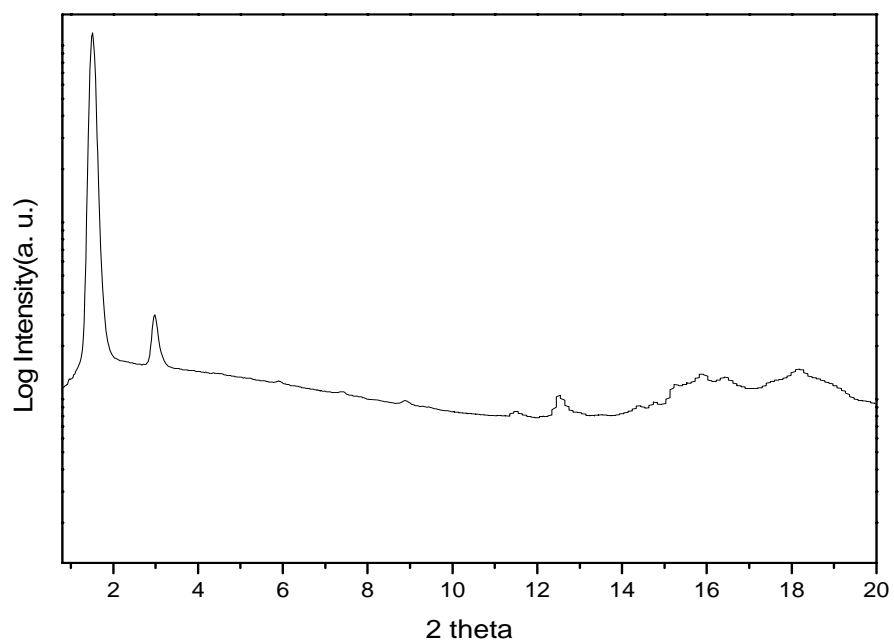
III16-A16, 95 °C



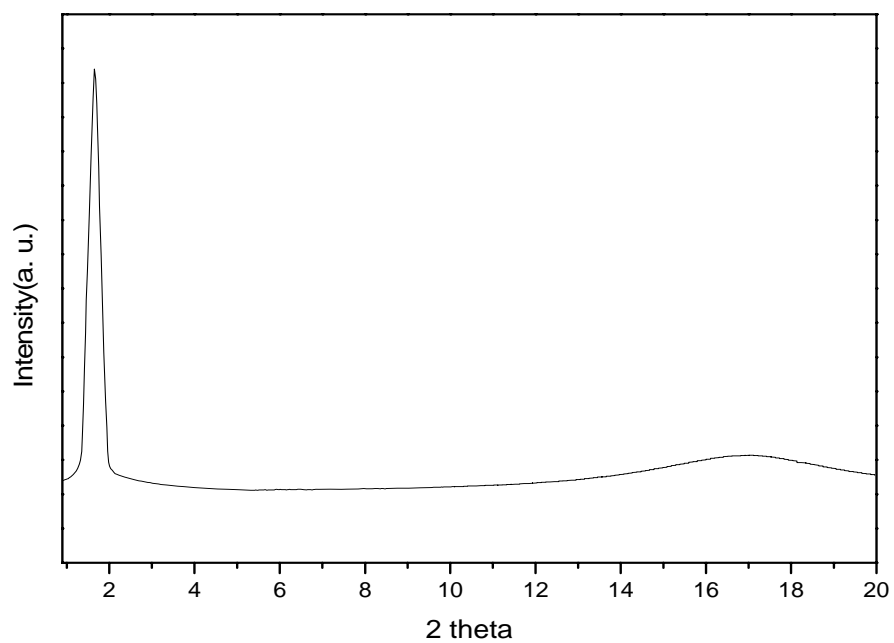
S12, 105 °C



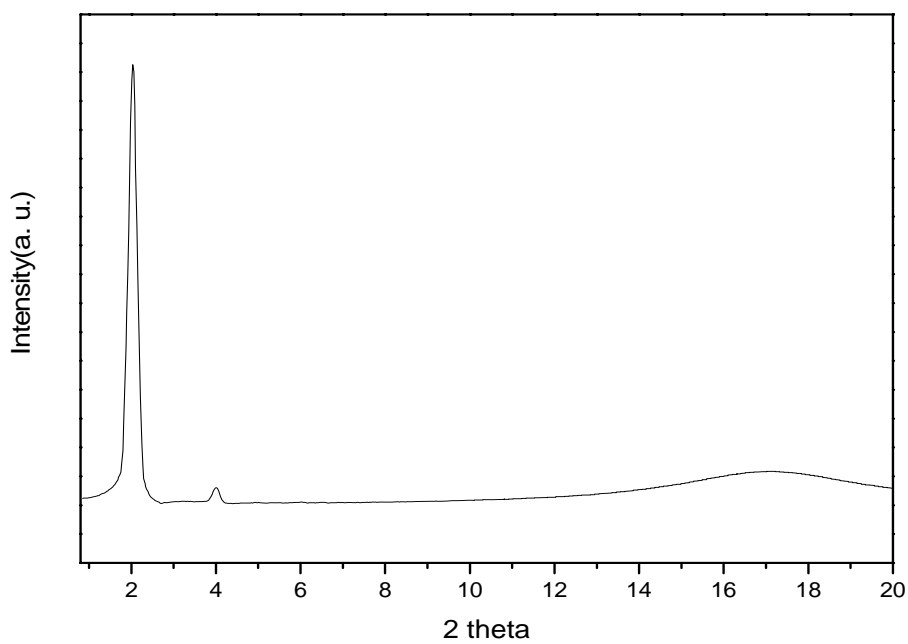
S16, 105 °C



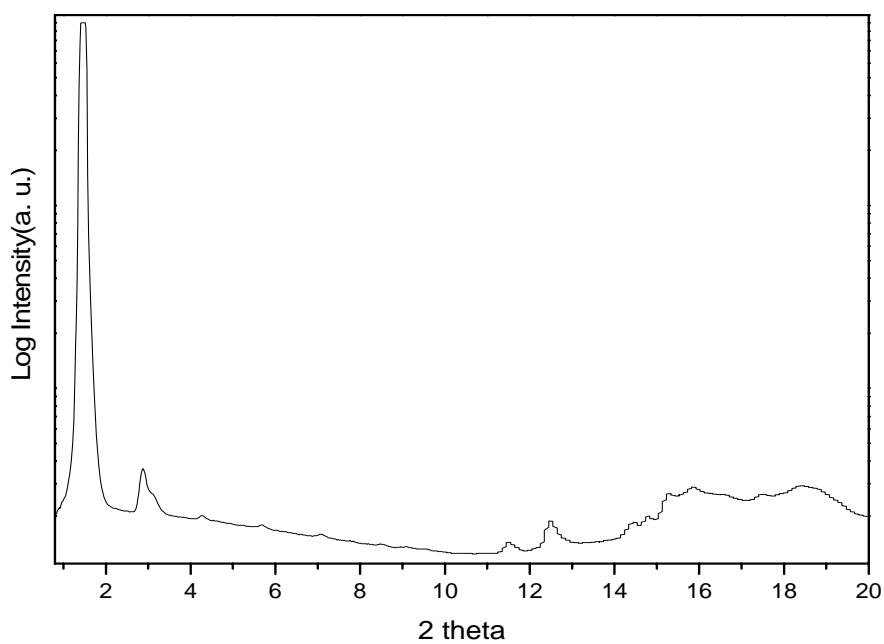
(I-A12)/S12 = (70/30 wt%), 90 °C



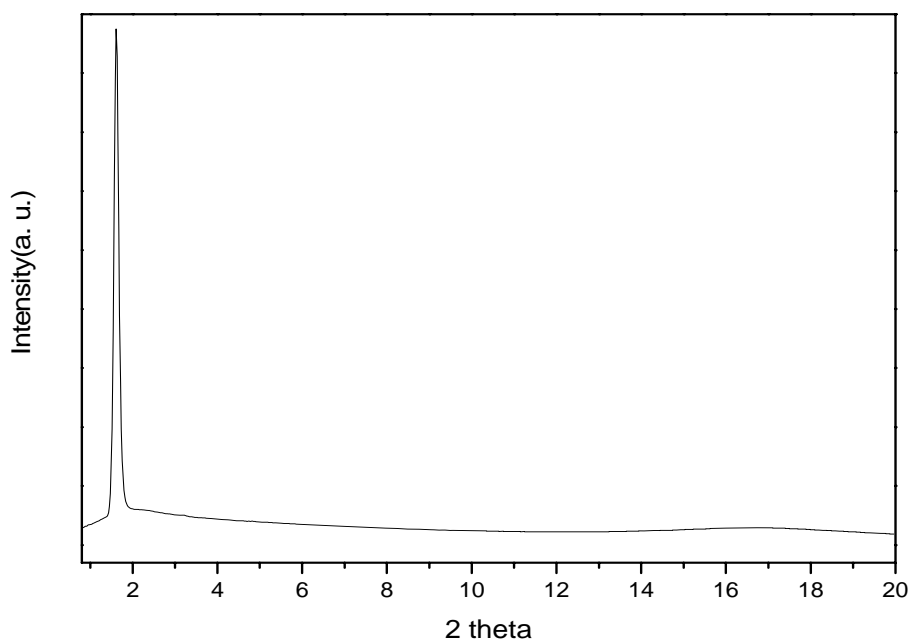
(I-A12)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



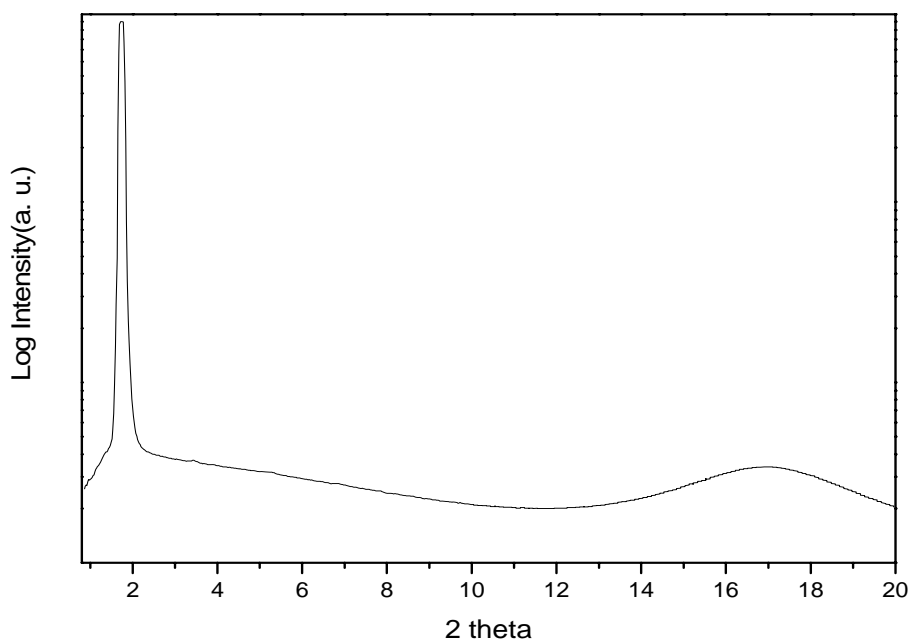
(I-A12)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



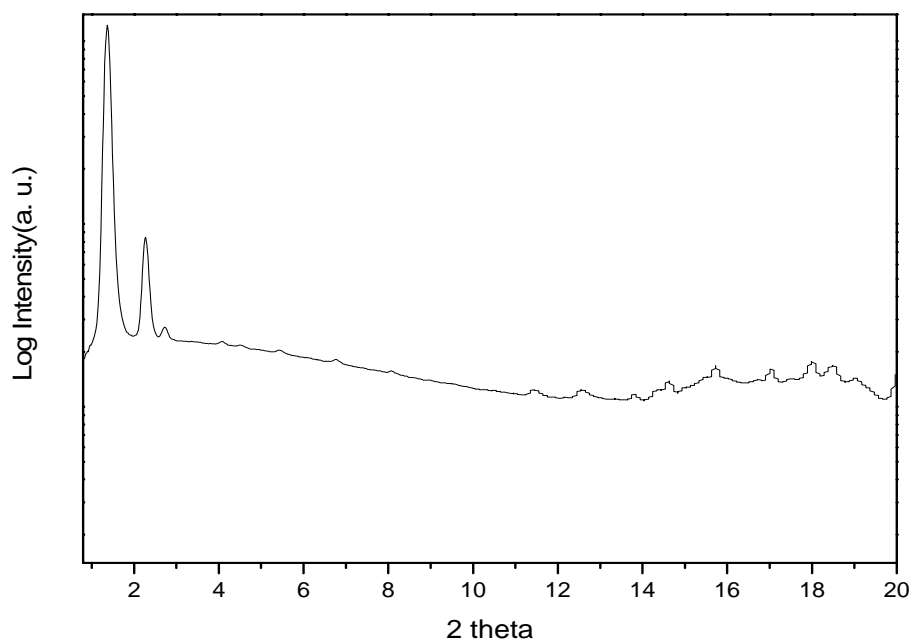
(I-A12)/S16 = (70/30 wt%), 90 °C



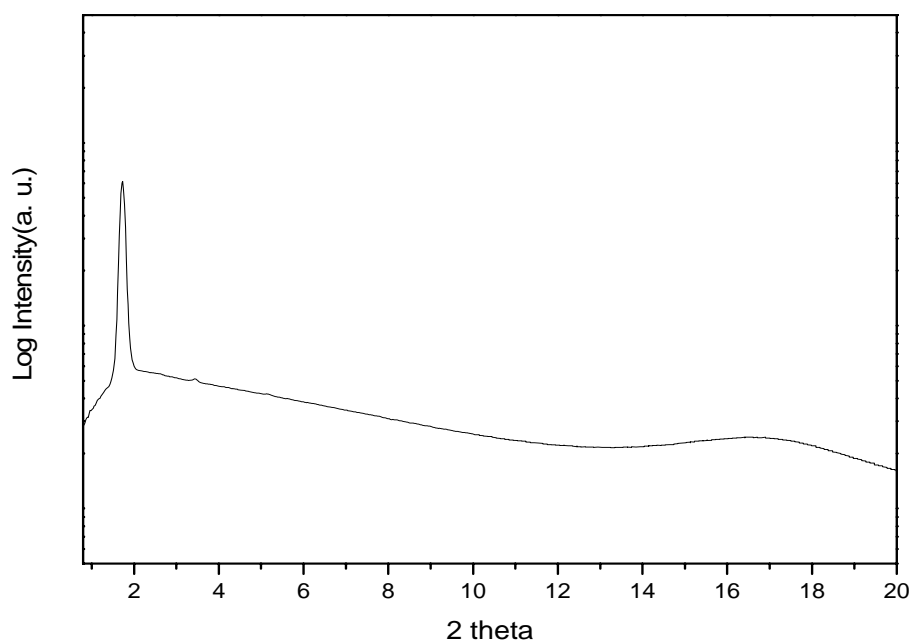
(I-A12)/S16 = (40/60 wt%), 92 °C



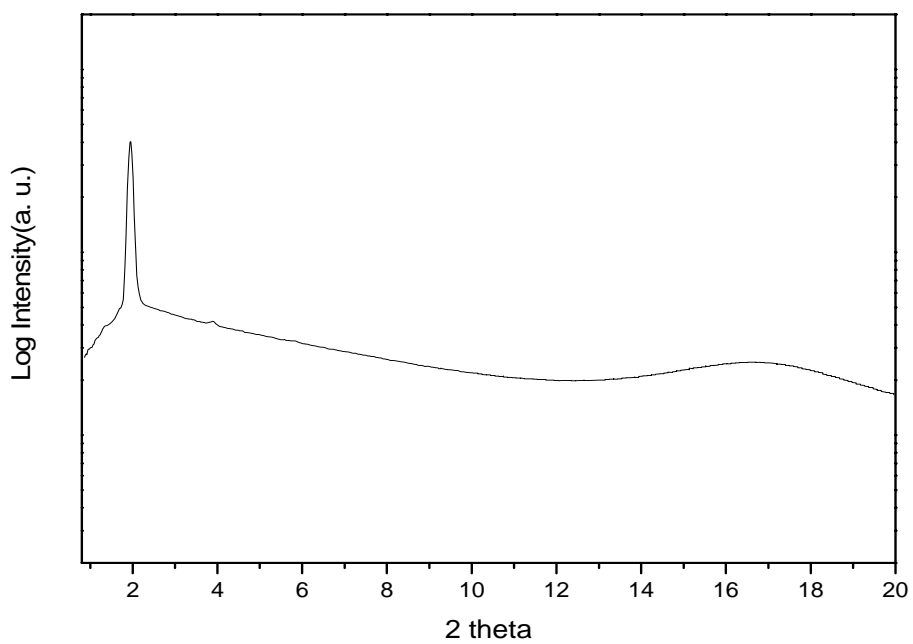
(I-A12)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



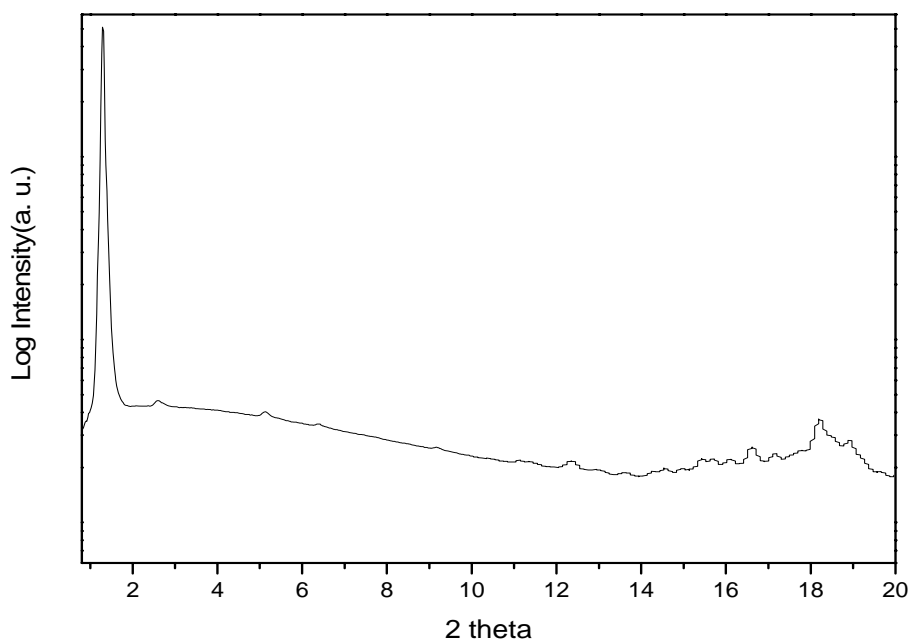
(I-A16)/S12 = (70/30 wt%), 90 °C



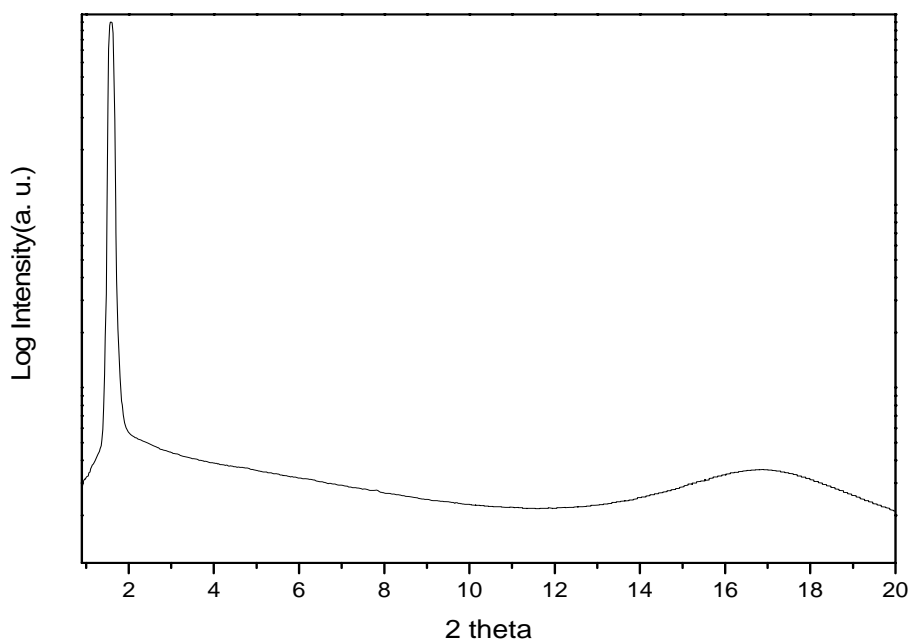
(I-A16)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



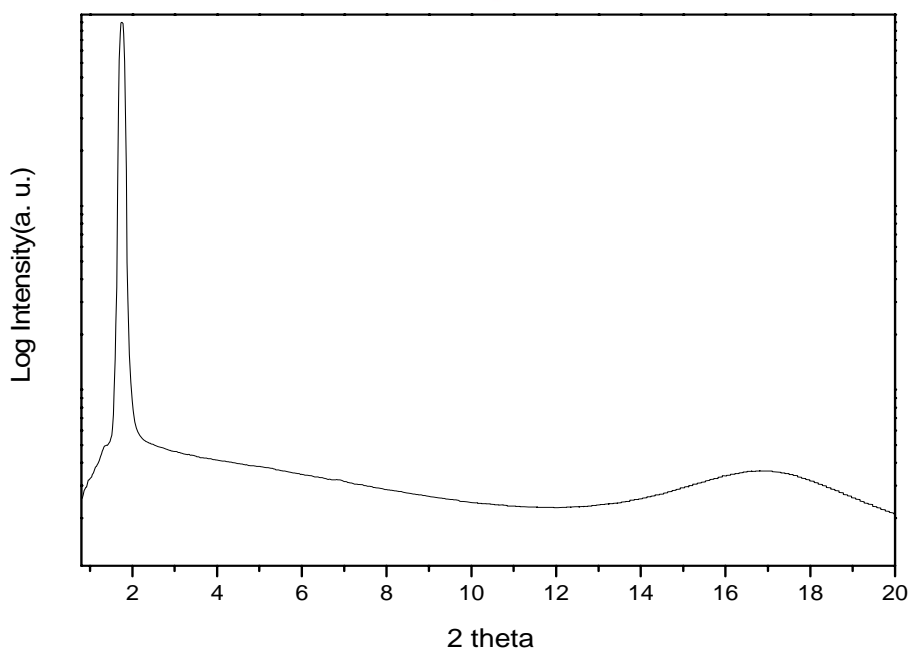
(I-A16)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



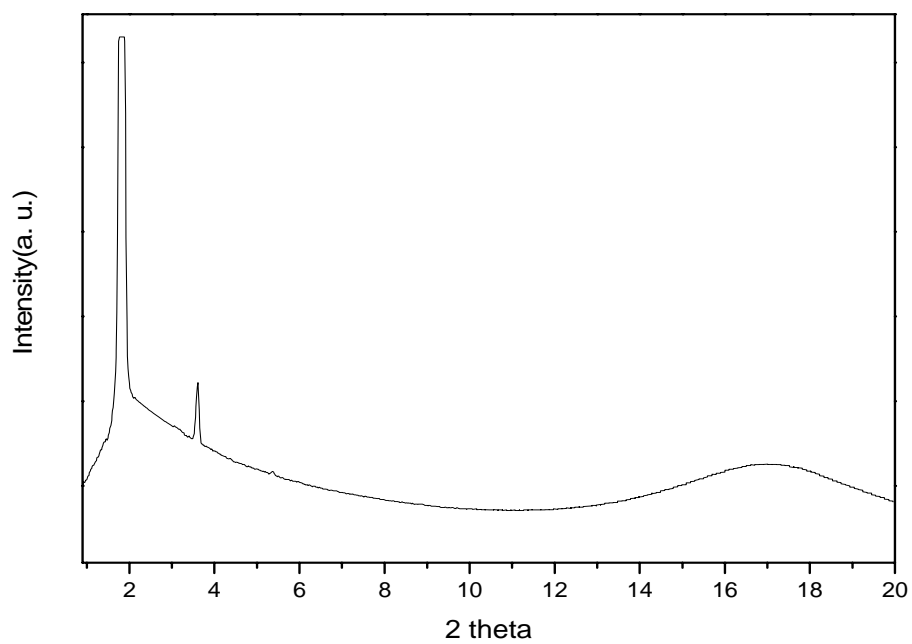
(I-A16)/S16 = (70/30 wt%), 90 °C



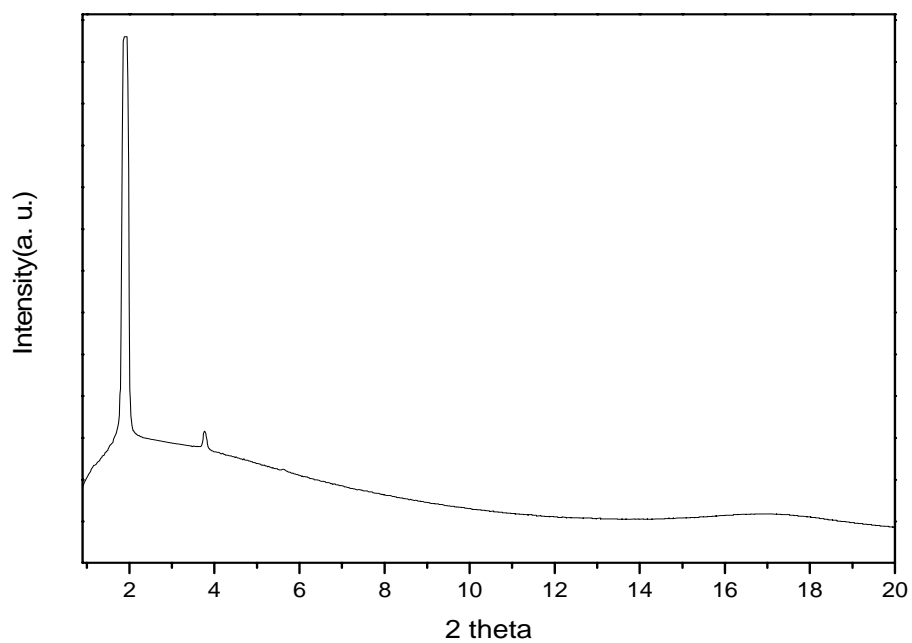
(I-A16)/S16 = (40/60 wt%), 94 °C



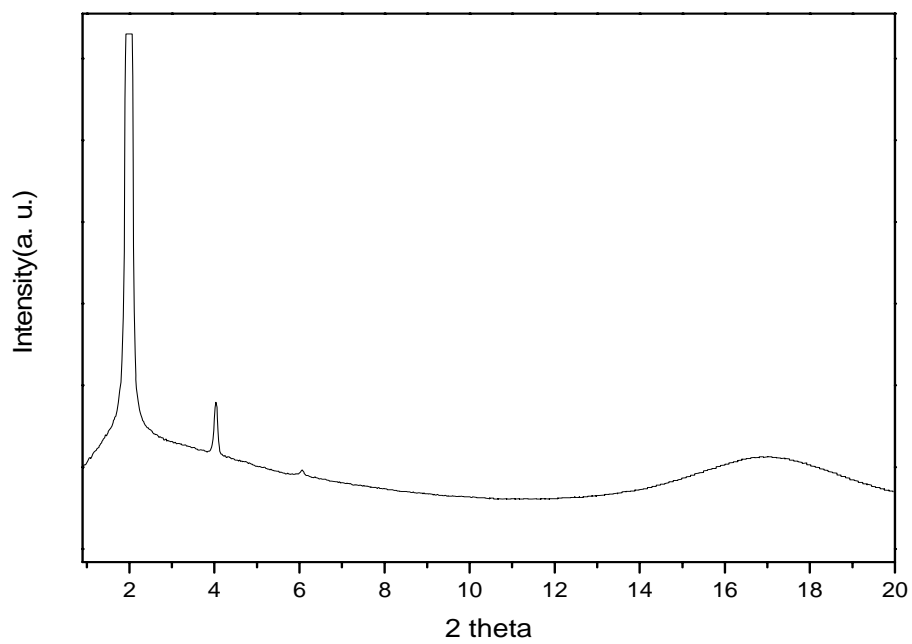
(I-A16)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



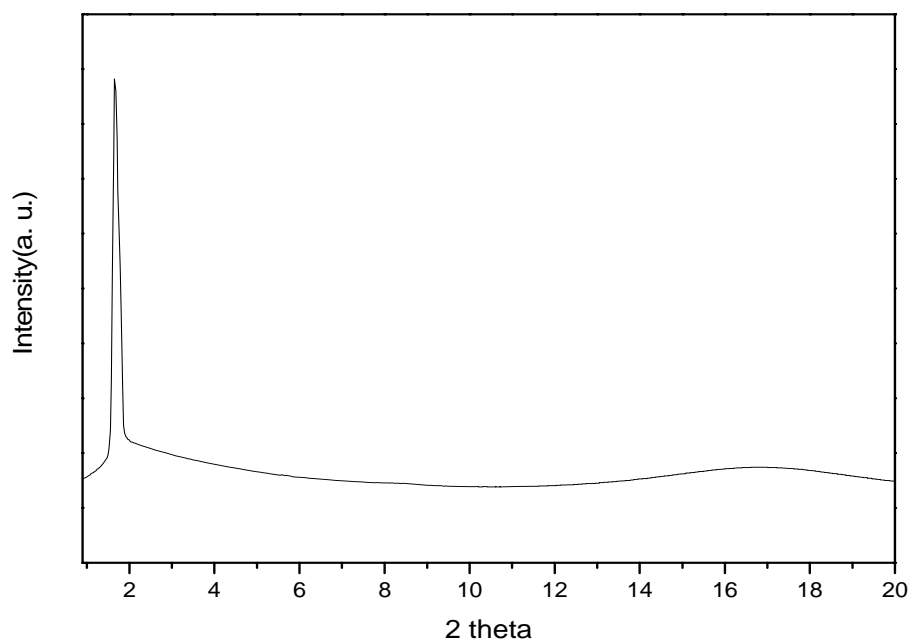
(III12-A12)/S12 = (80/20 wt%), 90 °C



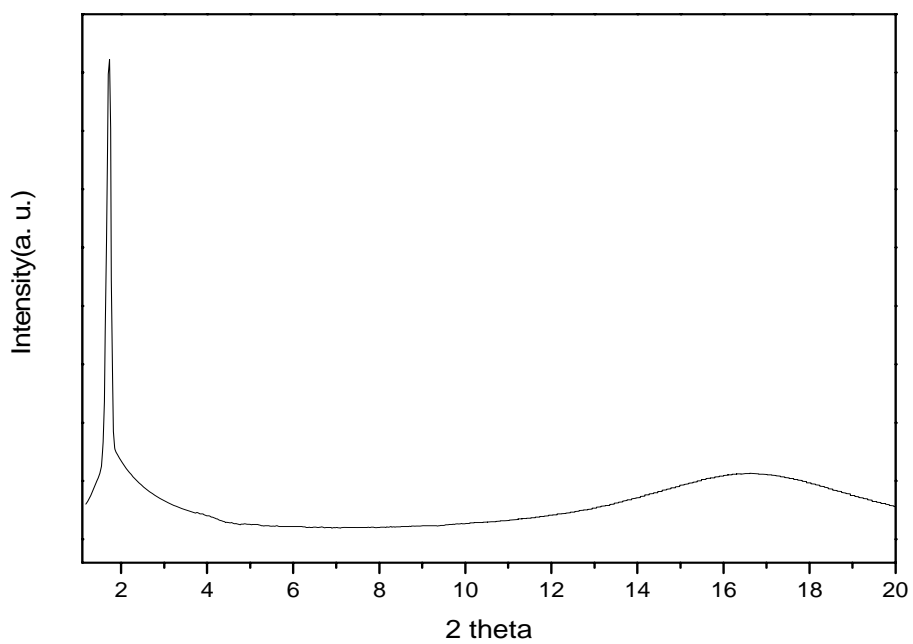
(III12-A12)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



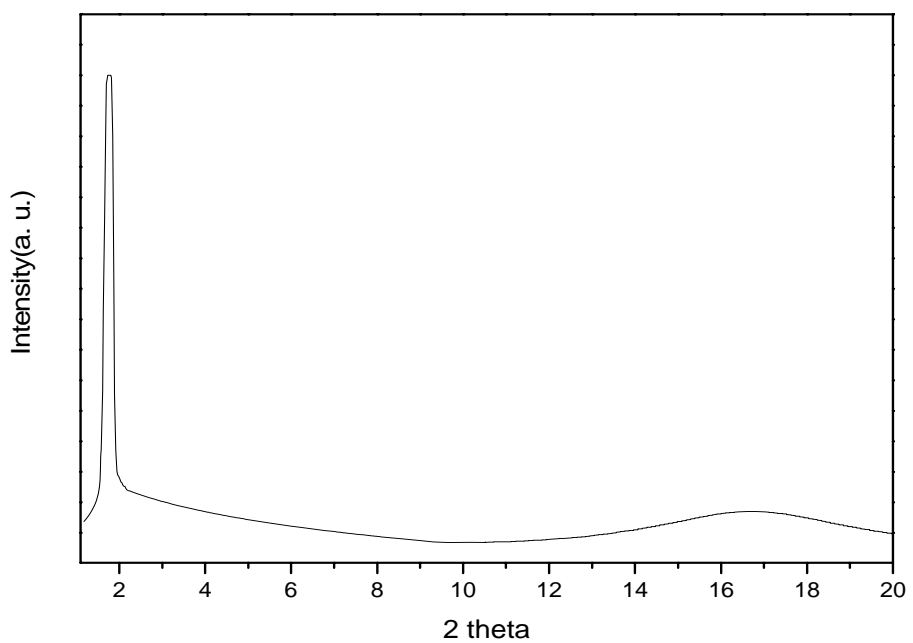
(III12-A12)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



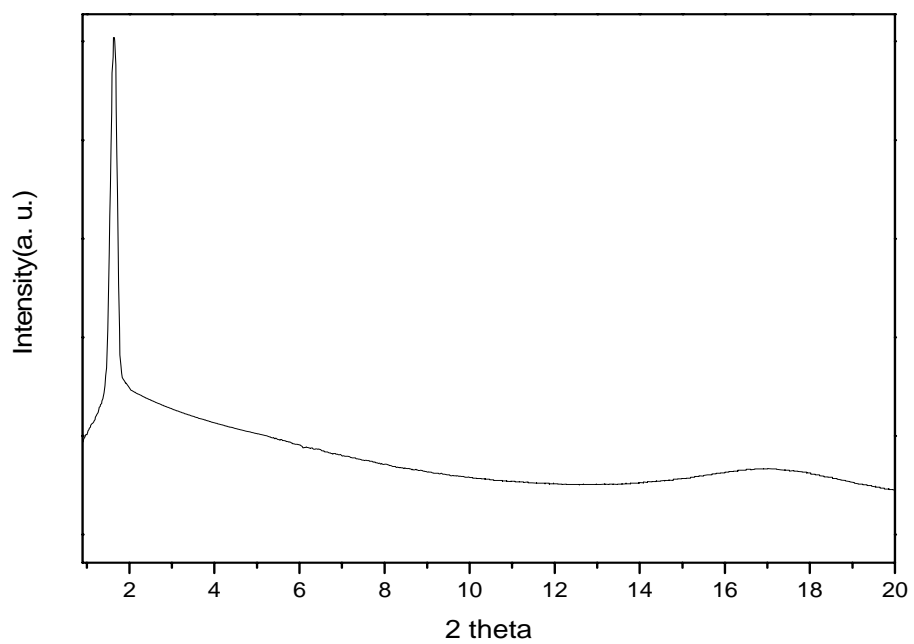
(III12-A12)/S16 = (80/20 wt%), 90 °C



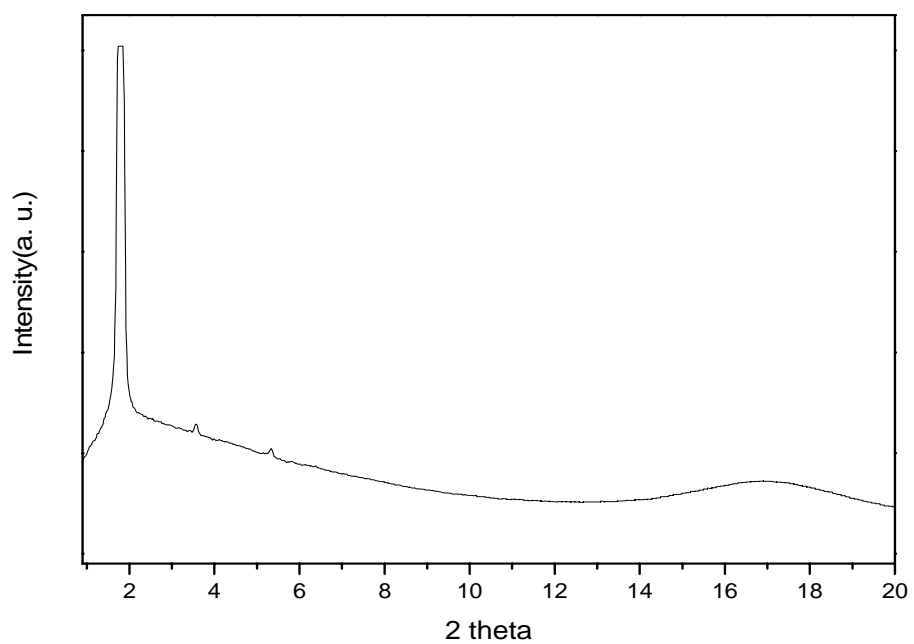
(III12-A12)/S16 = (50/50 wt%), 92 °C



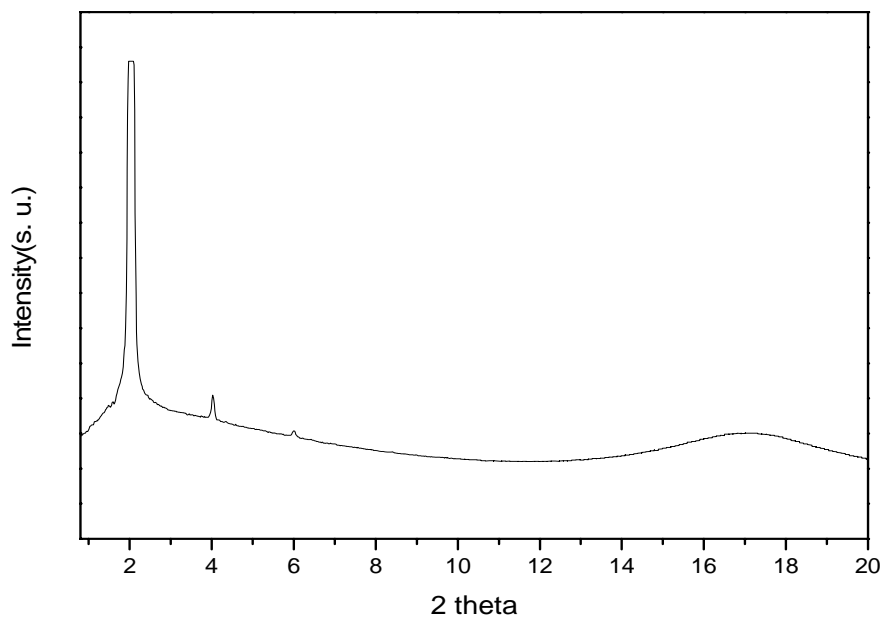
(III12-A12)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



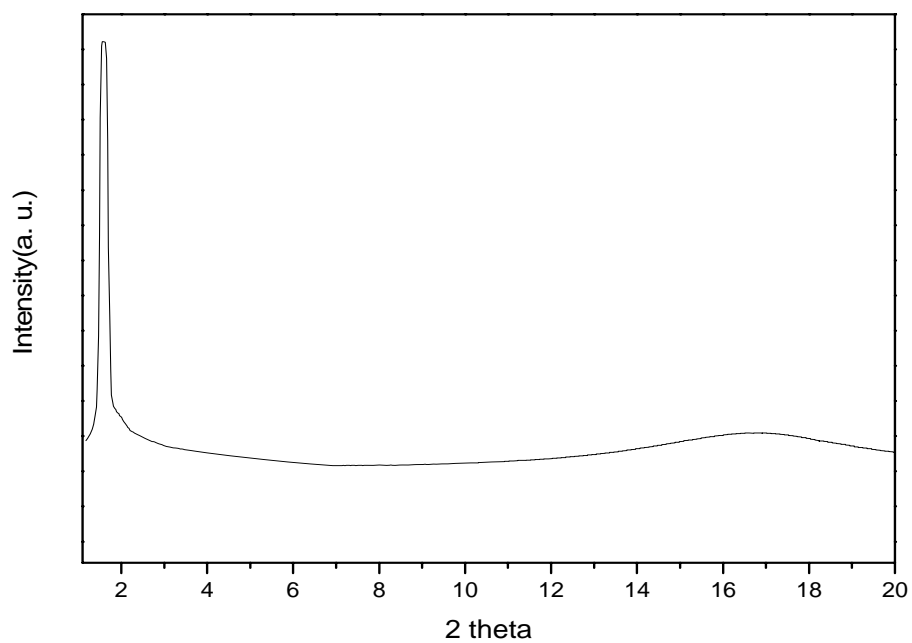
(III16-A16)/S12 = (80/20 wt%), 92 °C



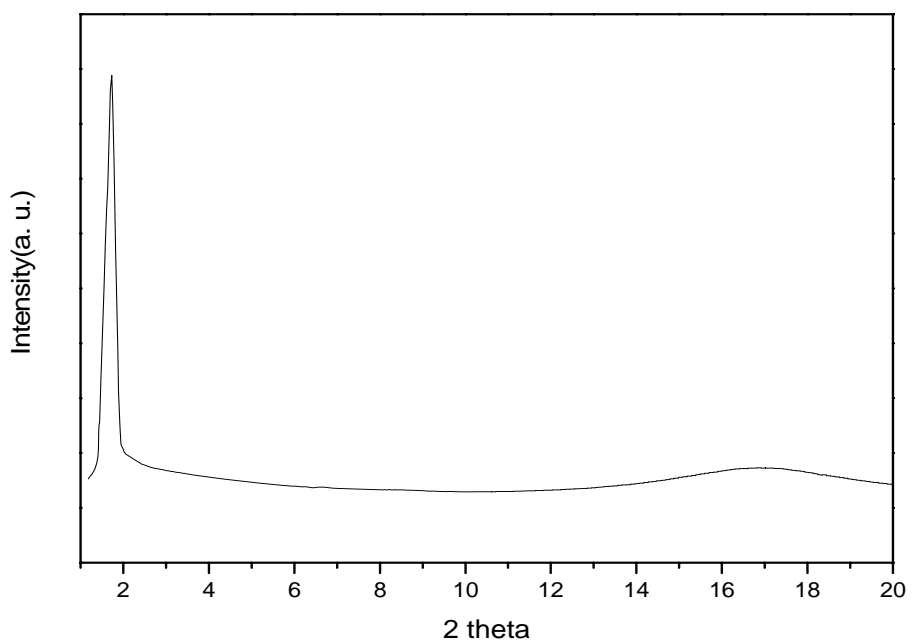
(III16-A16)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



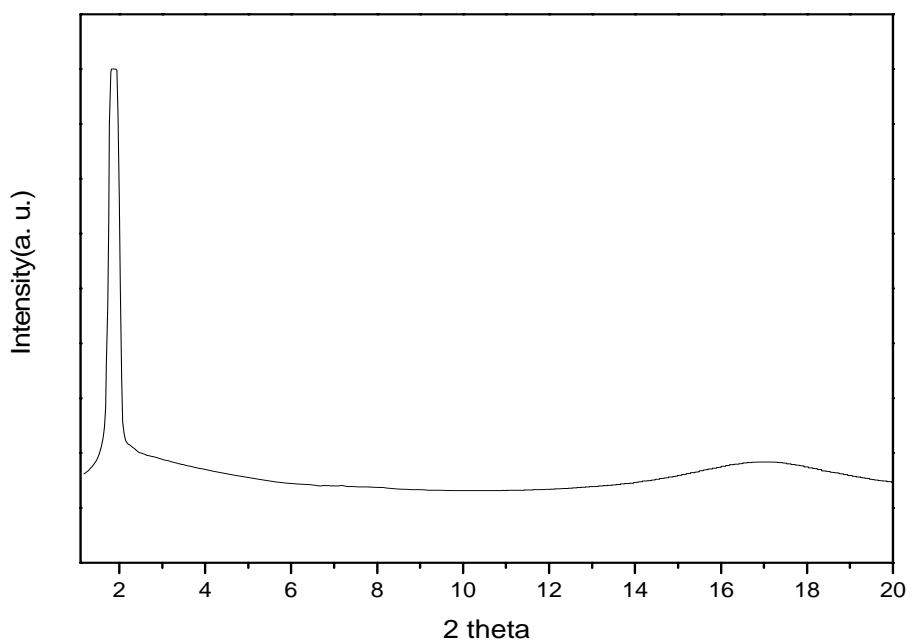
(III16-A16)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



(III16-A16)/S16 = (80/20 wt%), 94 °C

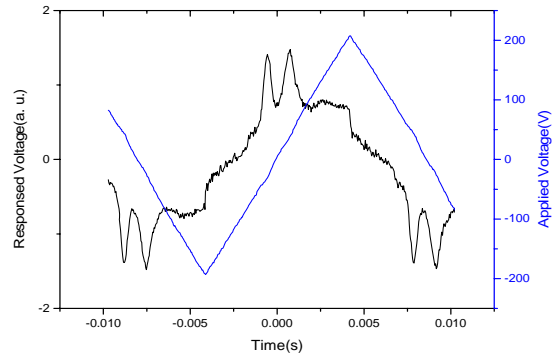
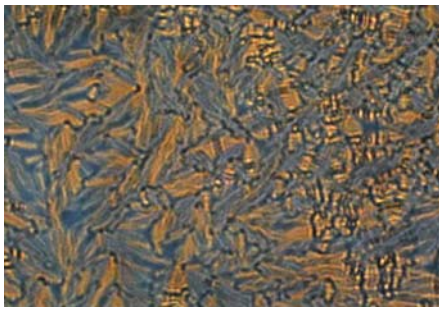


(III16-A16)/S16 = (50/50 wt%), 94 °C

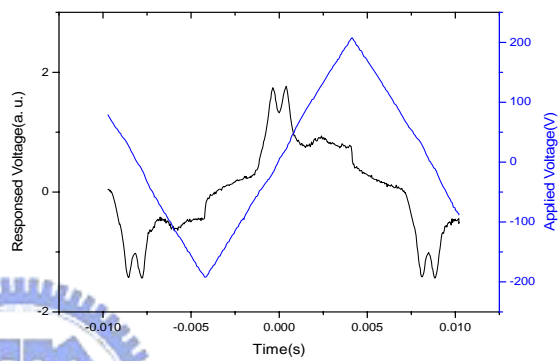


(III16-A16)/S16 = (20/80 wt%), 94 °C

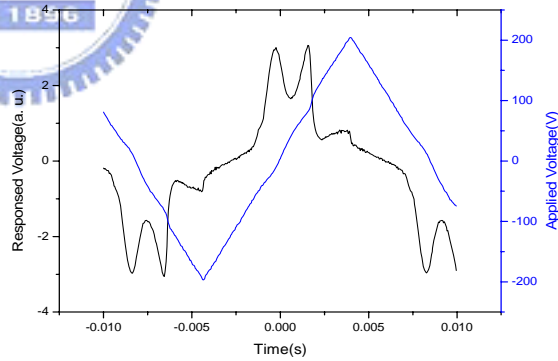
附錄D 所有具有鐵電性質系列從等向性液體降溫至液晶相下之偏光紋理圖(左)與電壓400 Vpp, 頻率60 Hz三角波下之光電量測圖(右)



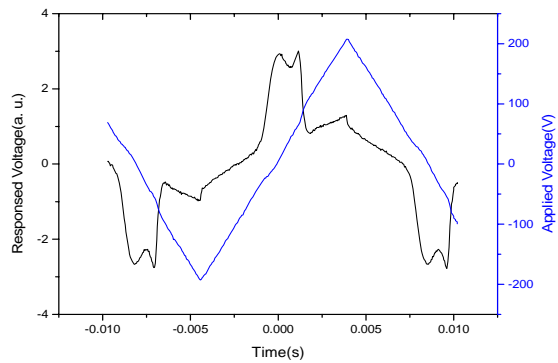
III12-A12, 95 °C



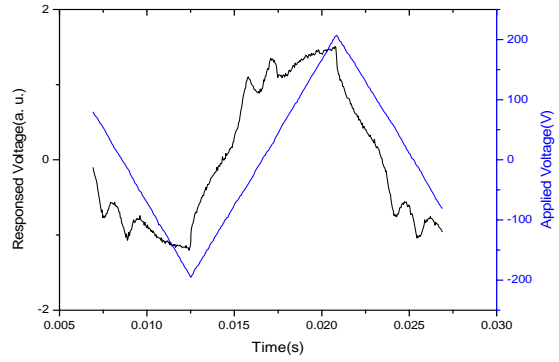
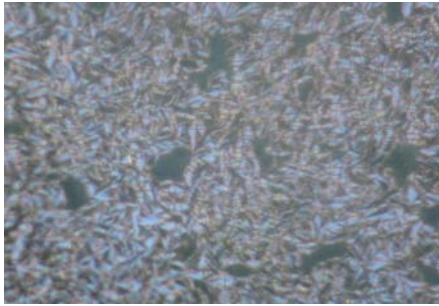
III16-A16, 95 °C



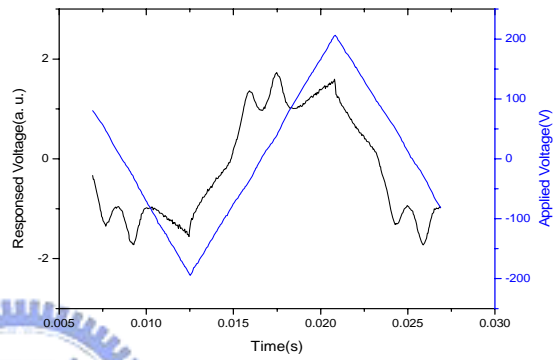
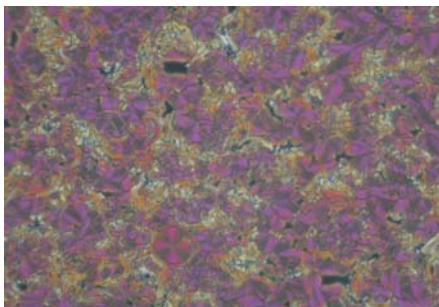
S12, 105 °C



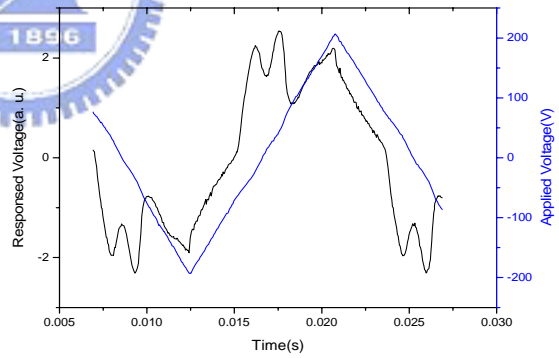
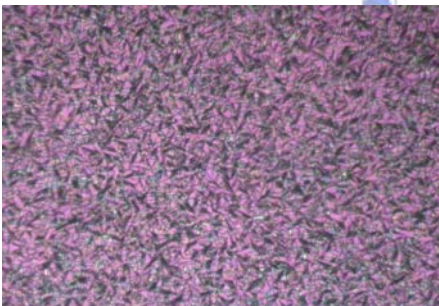
S16, 105 °C



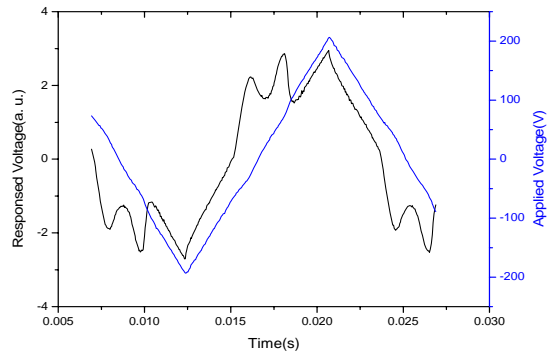
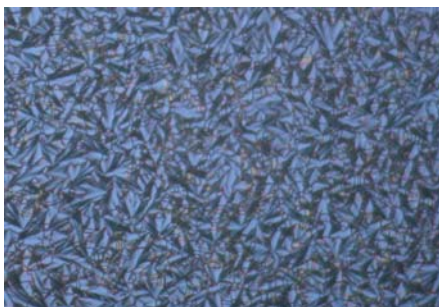
(I-A12)/S12 = (50/50 wt%), 96 °C



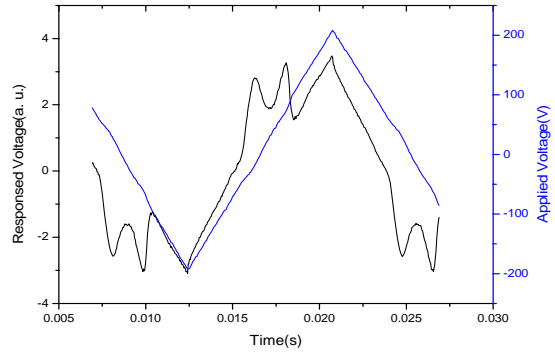
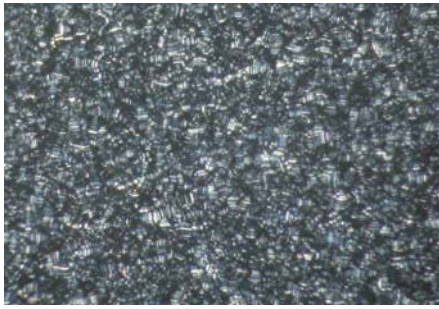
(I-A12)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



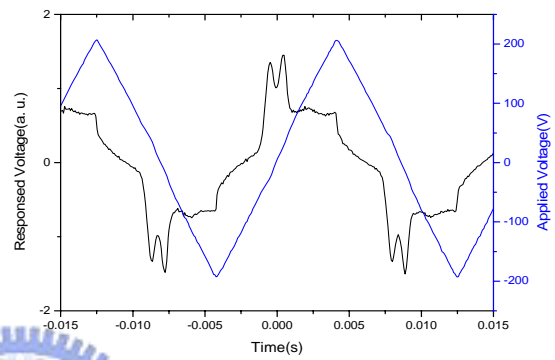
(I-A12)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



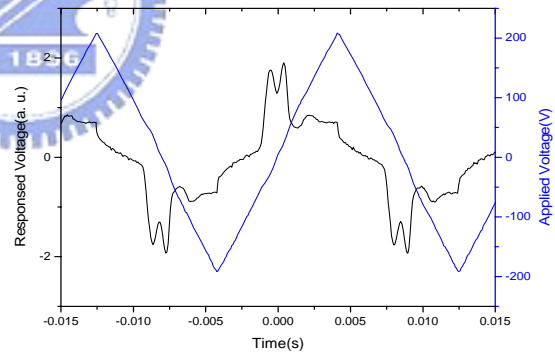
(I-A12)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



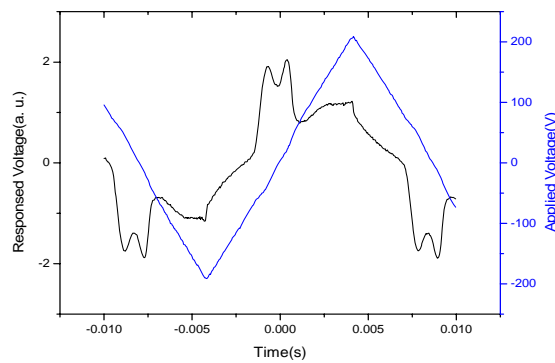
(I-A12)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



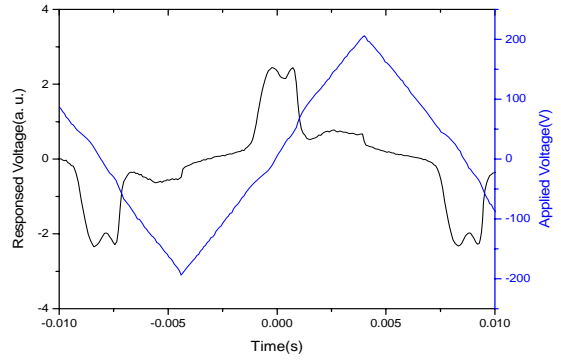
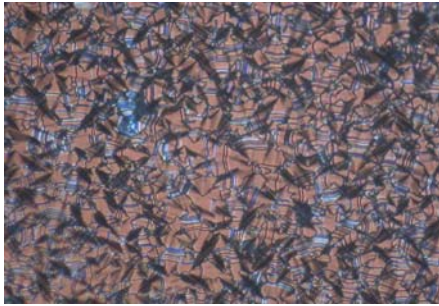
(I-A12)/S16 = (50/50 wt%), 96 °C



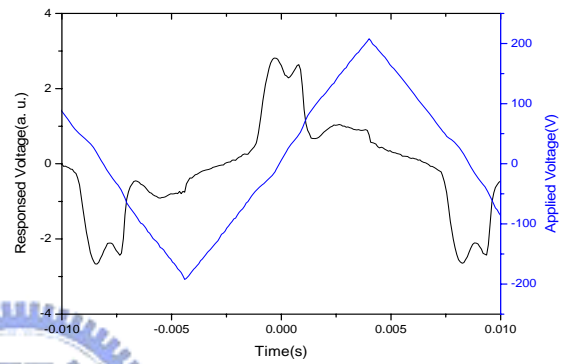
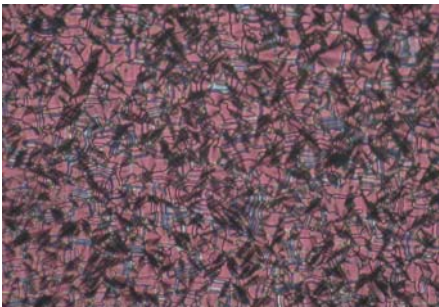
(I-A12)/S16 = (40/60 wt%), 92 °C



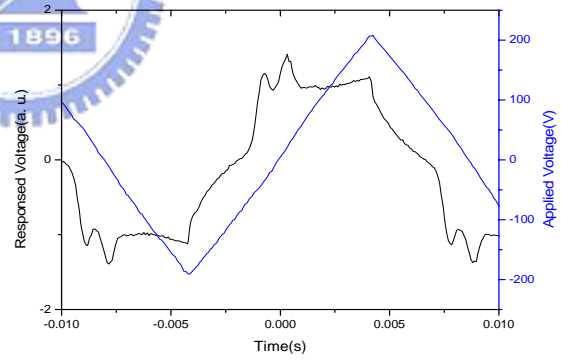
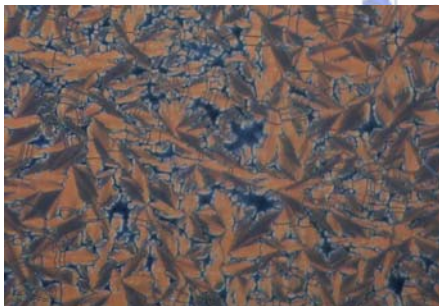
(I-A12)/S16 = (30/70 wt%), 92 °C



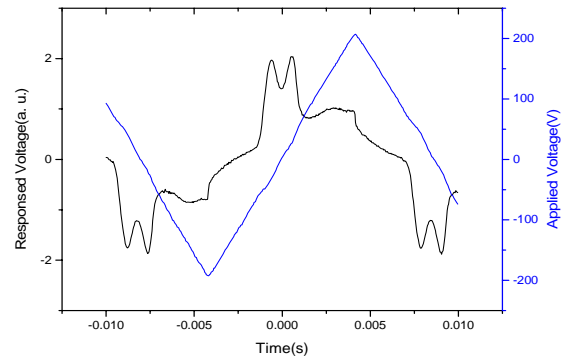
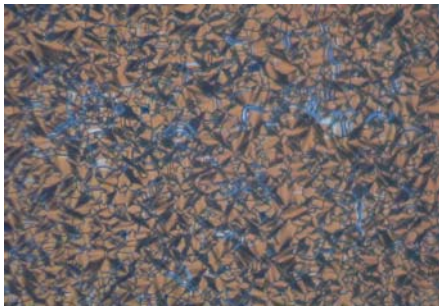
(I-A12)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



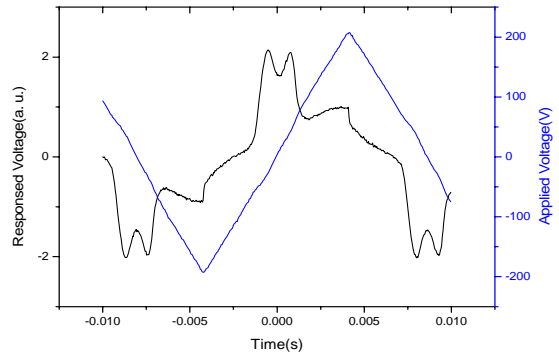
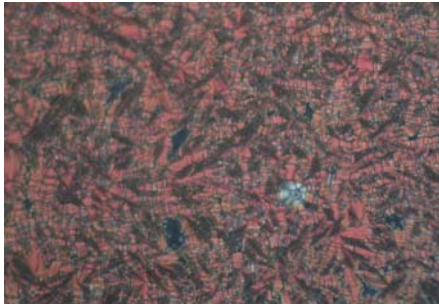
(I-A12)/S16 = (10/90 wt%), 92 °C



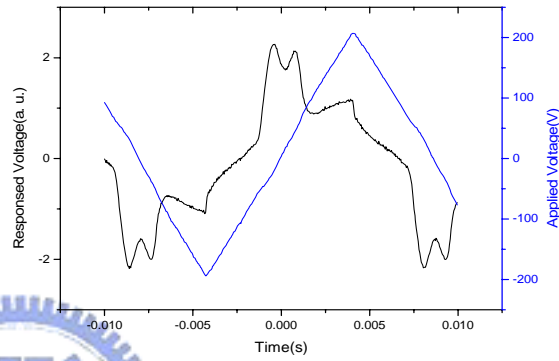
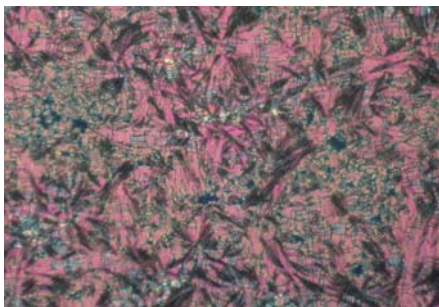
(I-A16)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



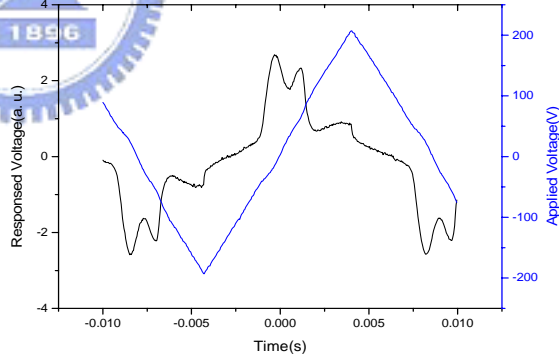
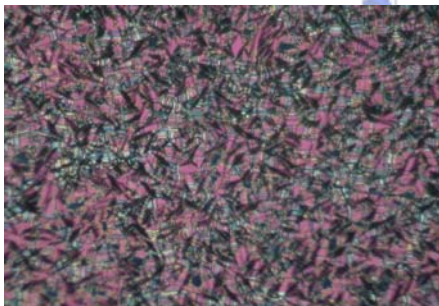
(I-A16)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



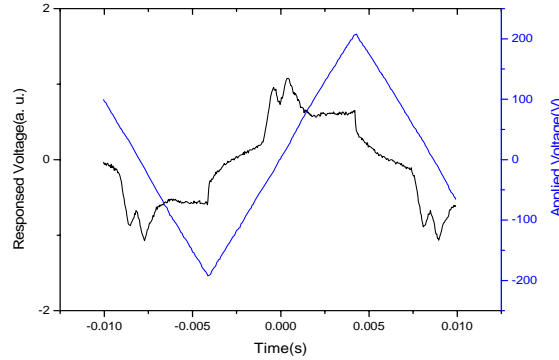
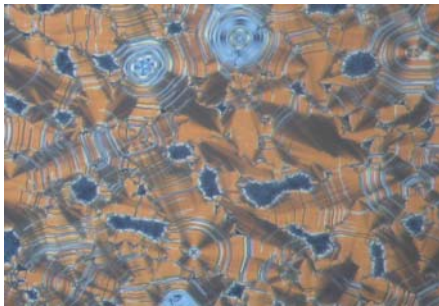
(I-A16)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



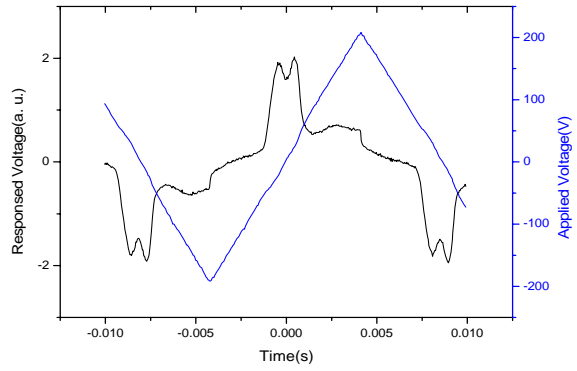
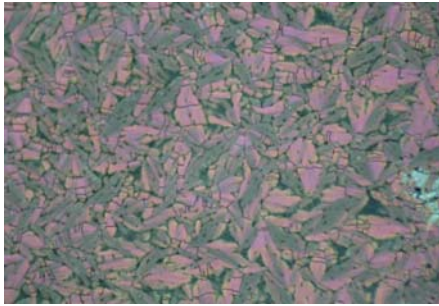
(I-A16)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



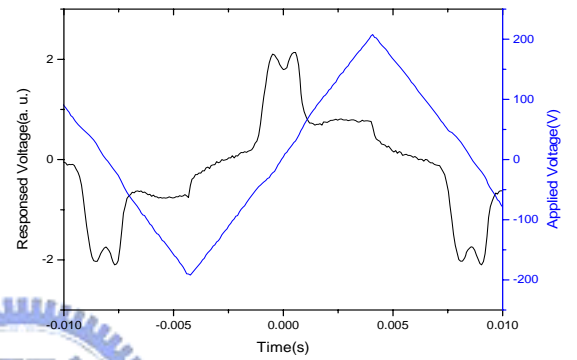
(I-A16)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



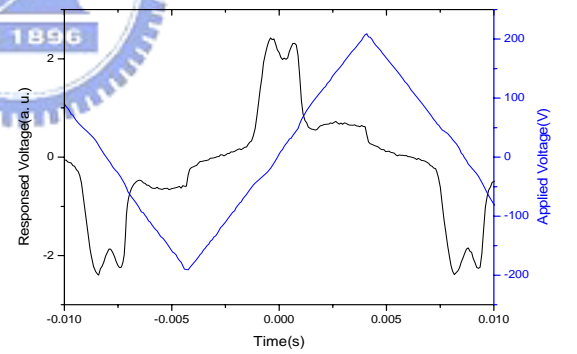
(I-A16)/S16 = (50/50 wt%), 94 °C



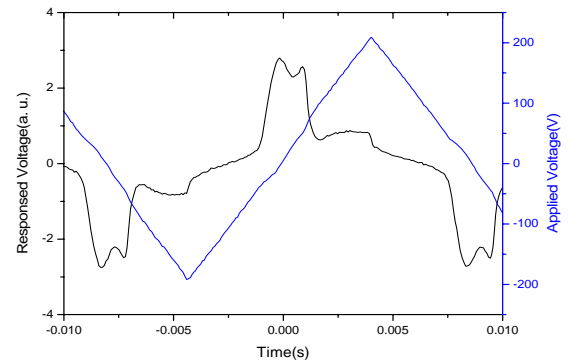
(I-A16)/S16 = (40/60 wt%), 94 °C



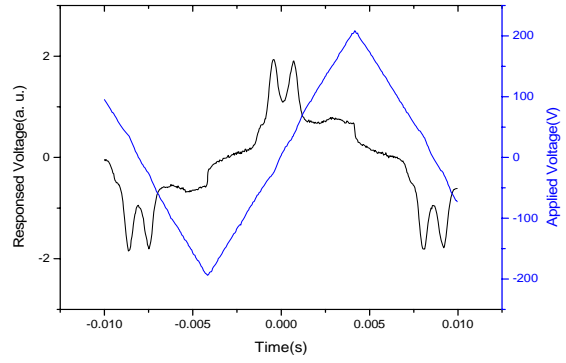
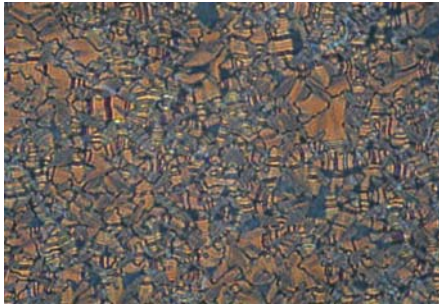
(I-A16)/S16 = (30/70 wt%), 92 °C



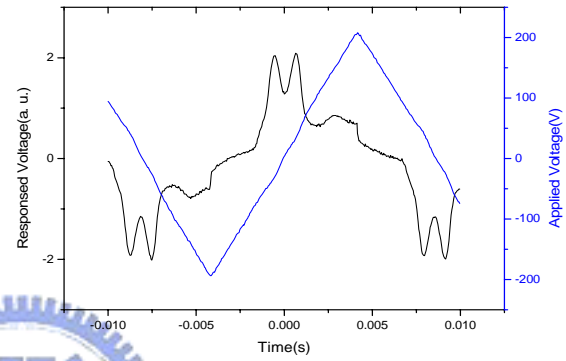
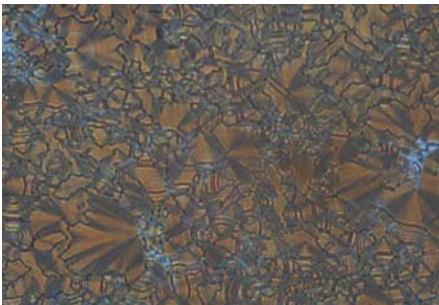
(I-A16)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



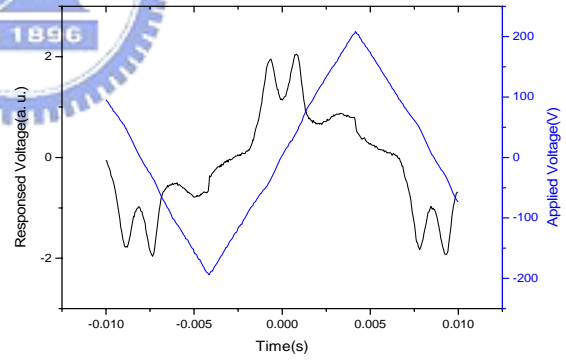
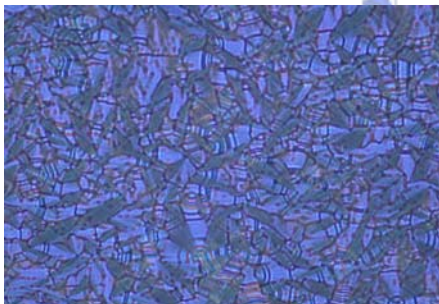
(I-A16)/S16 = (10/90 wt%), 92 °C



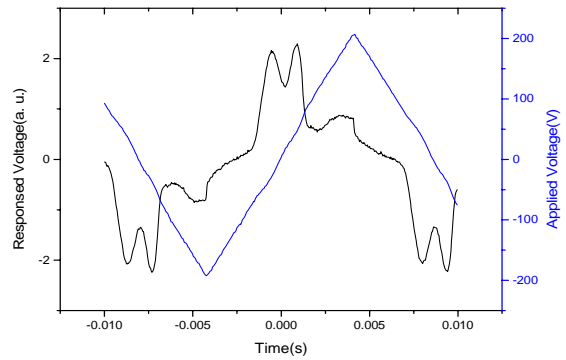
(III12-A12)/S12 = (90/10 wt%), 94 °C



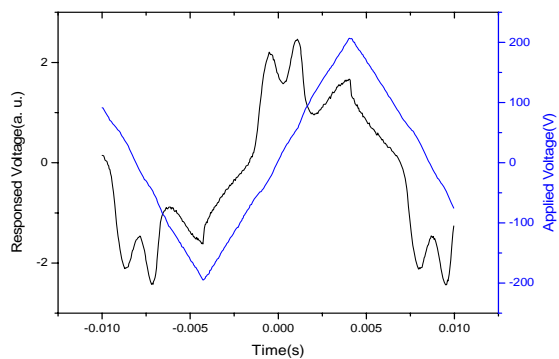
(III12-A12)/S12 = (80/20 wt%), 90 °C



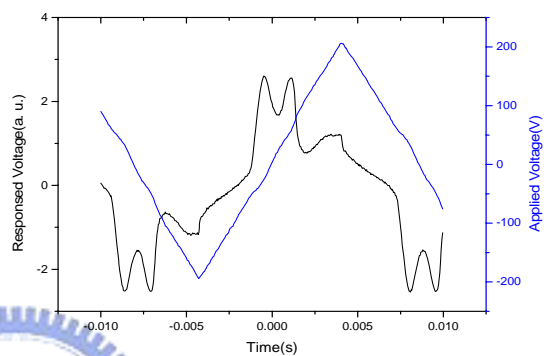
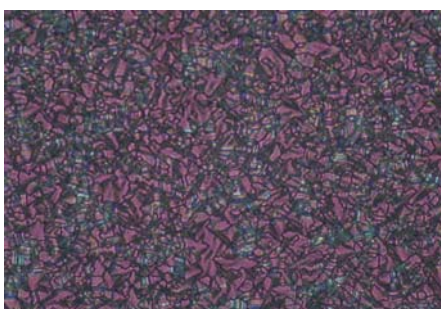
(III12-A12)/S12 = (70/30 wt%), 92 °C



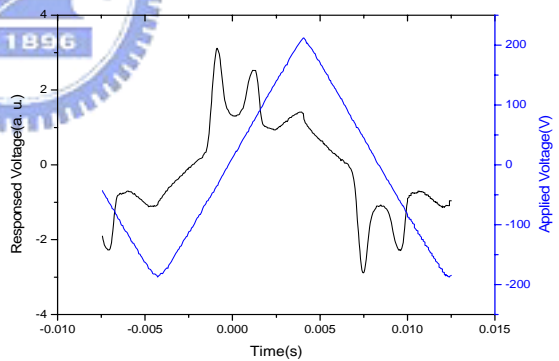
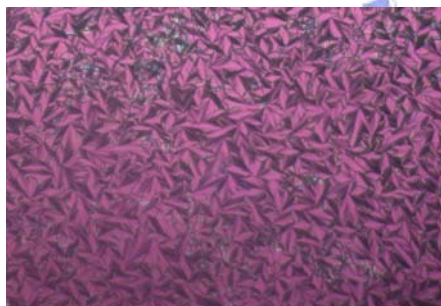
(III12-A12)/S12 = (60/40 wt%), 92 °C



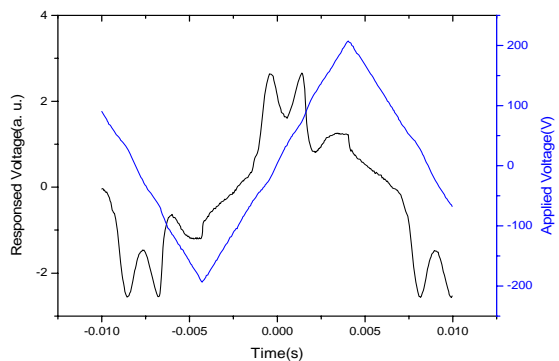
(III12-A12)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



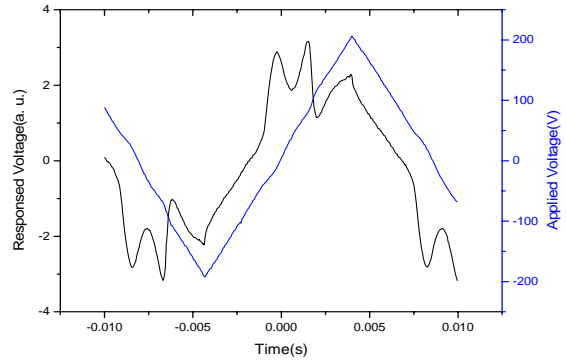
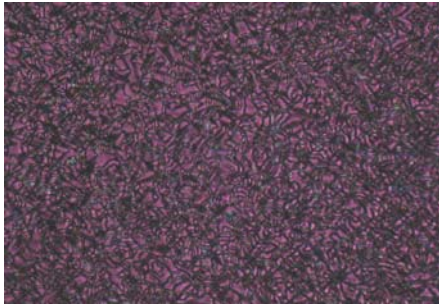
(III12-A12)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



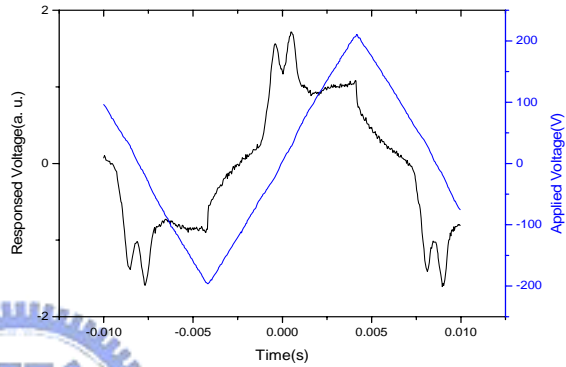
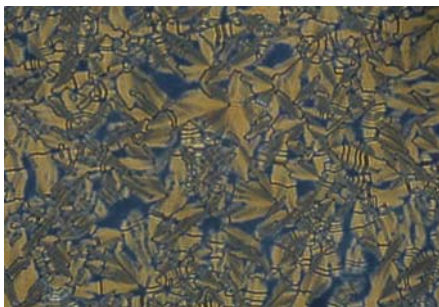
(III12-A12)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



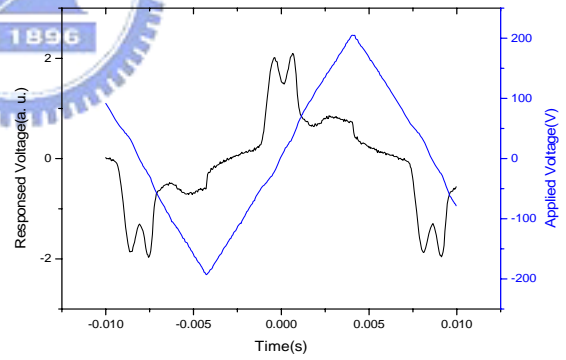
(III12-A12)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



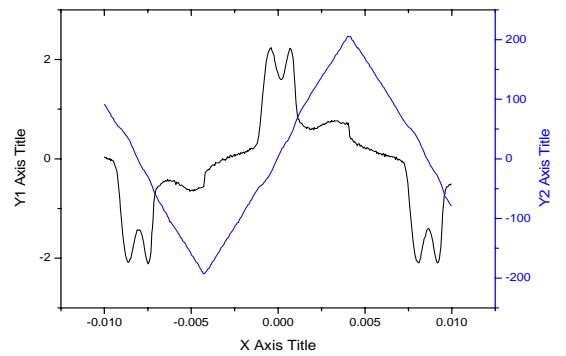
(III12-A12)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



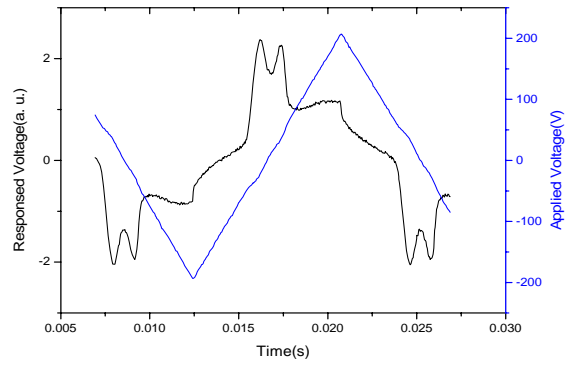
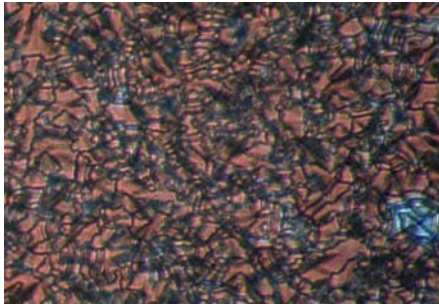
(III12-A12)/S16 = (90/10 wt%), 90 °C



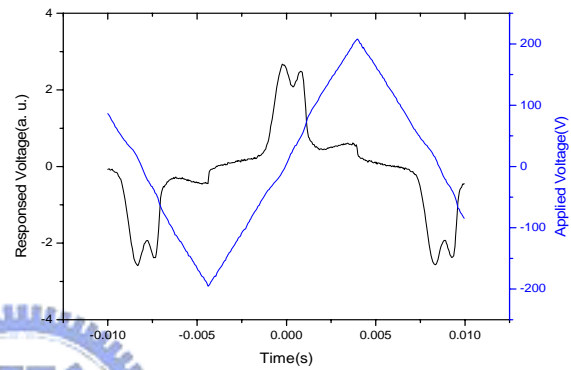
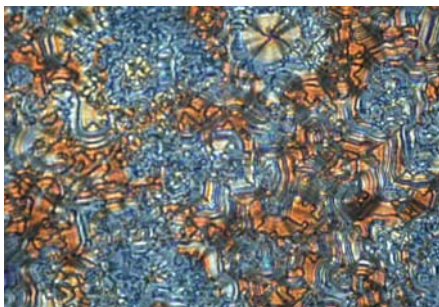
(III12-A12)/S16 = (80/20 wt%), 90 °C



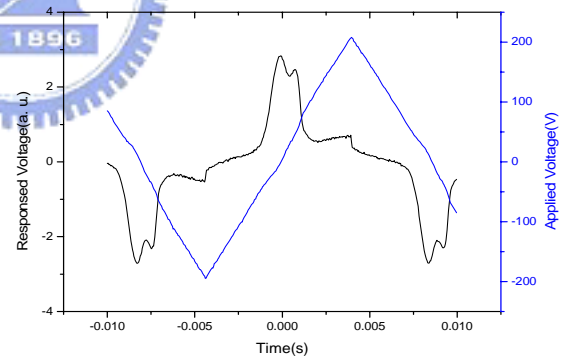
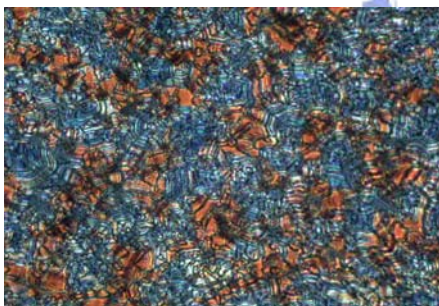
(III12-A12)/S16 = (70/30 wt%), 92 °C



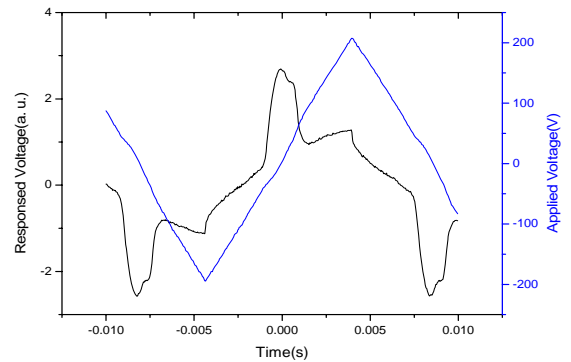
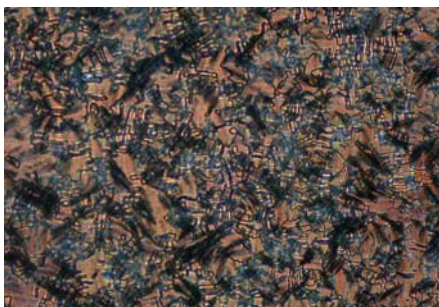
(III12-A12)/S16 = (60/40 wt%), 92 °C



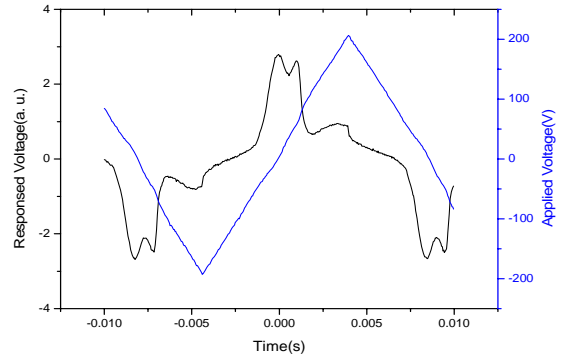
(III12-A12)/S16 = (50/50 wt%), 92 °C



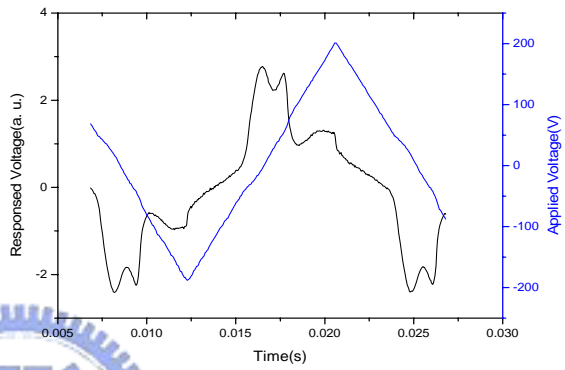
(III12-A12)/S16 = (40/60 wt%), 92 °C



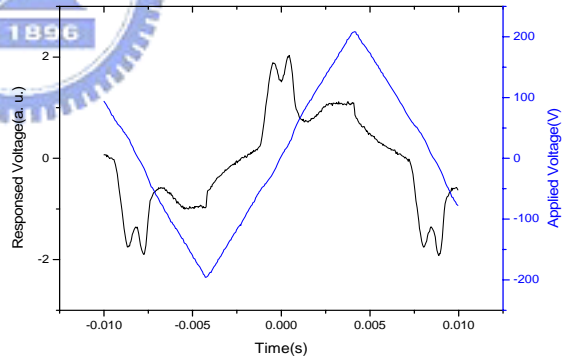
(III12-A12)/S16 = (30/70 wt%), 92 °C



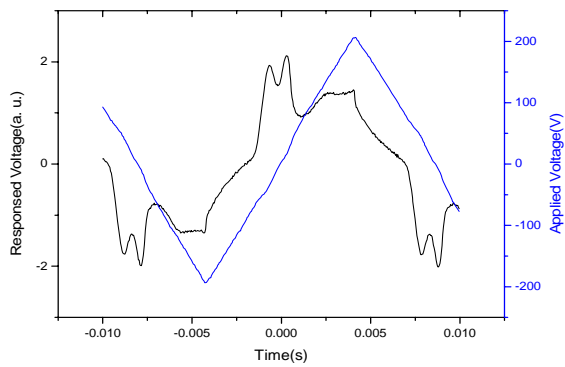
(III12-A12)/S16 = (20/80 wt%), 92 °C



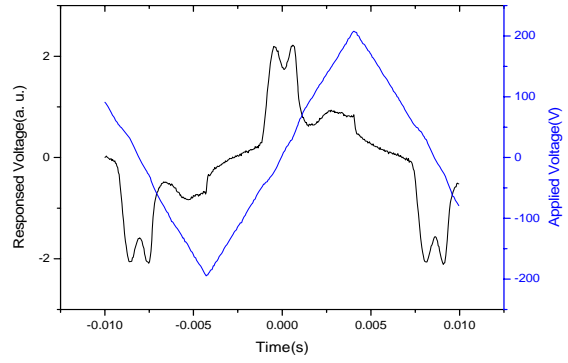
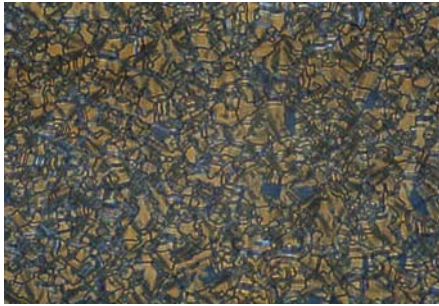
(III12-A12)/S16 = (10/90 wt%), 92 °C



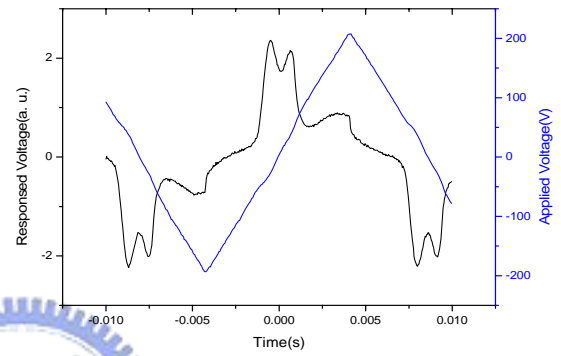
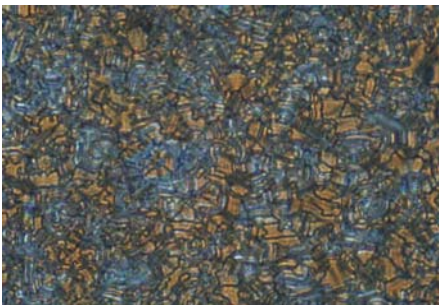
(III16-A16)/S12 = (90/10 wt%), 92 °C



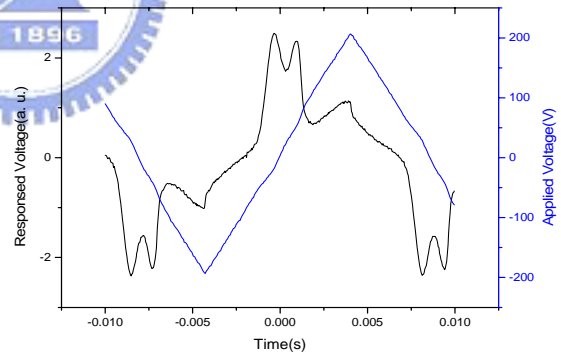
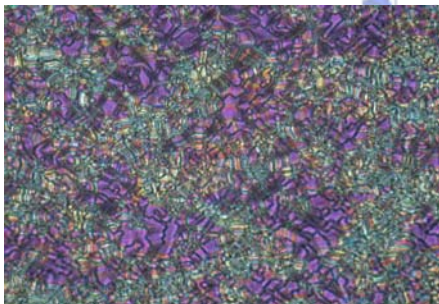
(III16-A16)/S12 = (80/20 wt%), 92 °C



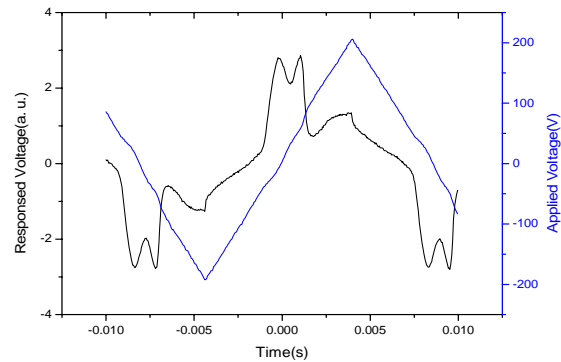
(III16-A16)/S12 = (70/30 wt%), 92 °C



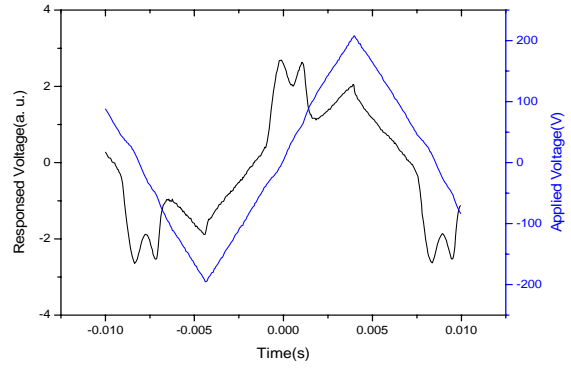
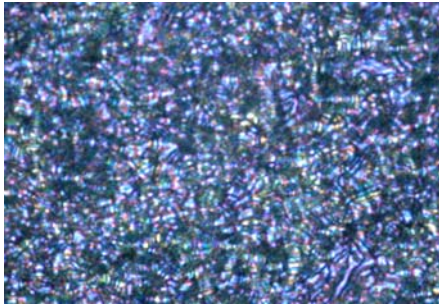
(III16-A16)/S12 = (60/40 wt%), 92 °C



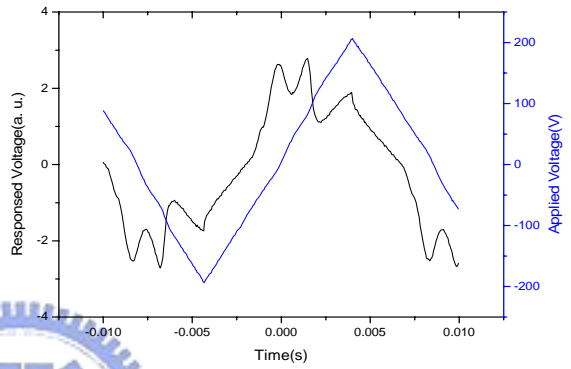
(III16-A16)/S12 = (50/50 wt%), 92 °C



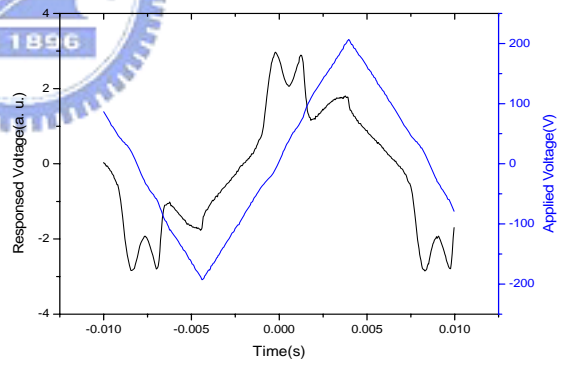
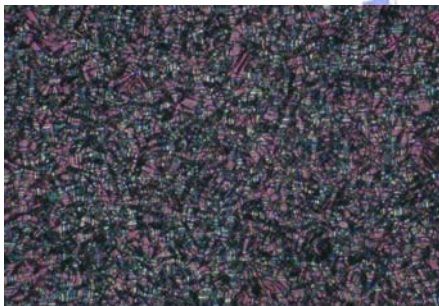
(III16-A16)/S12 = (40/60 wt%), 92 °C



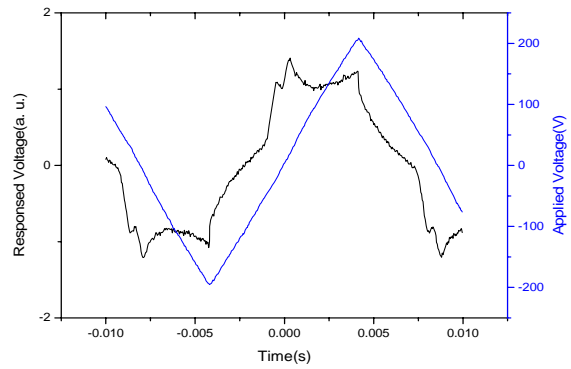
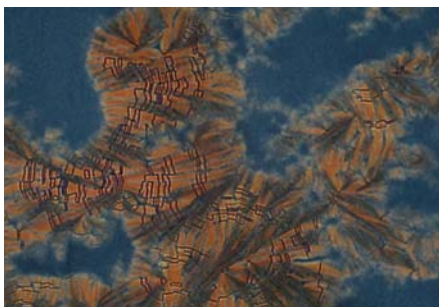
(III16-A16)/S12 = (30/70 wt%), 92 °C



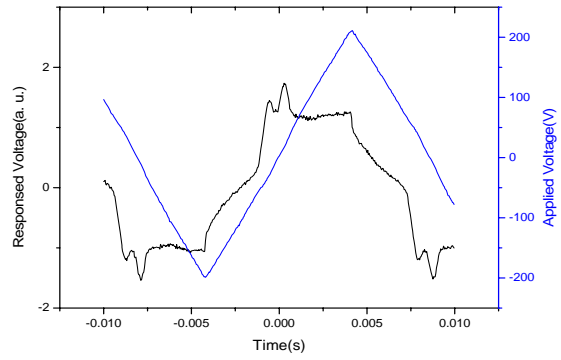
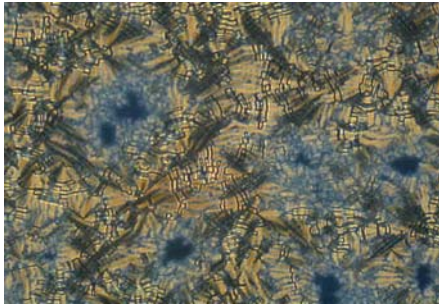
(III16-A16)/S12 = (20/80 wt%), 92 °C



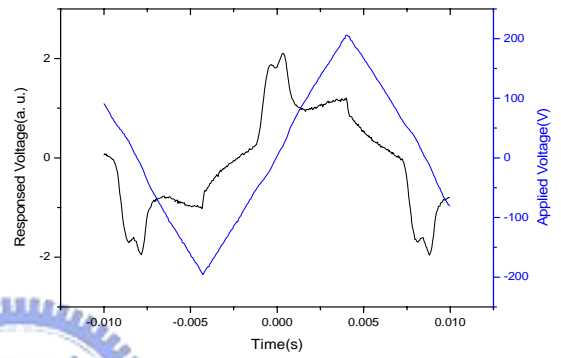
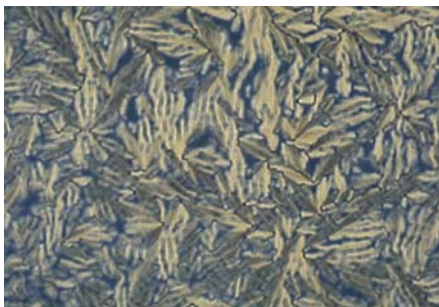
(III16-A16)/S12 = (10/90 wt%), 92 °C



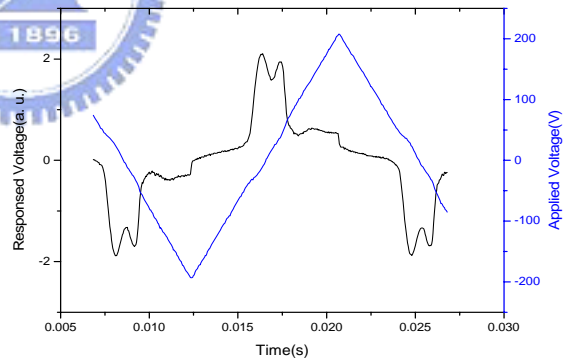
(III16-A16)/S16 = (90/10 wt%), 93 °C



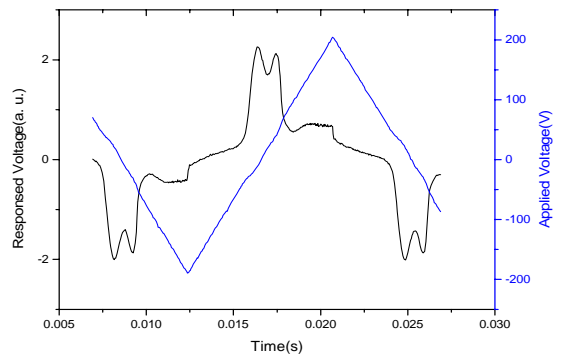
(III16-A16)/S16 = (80/20 wt%), 94 °C



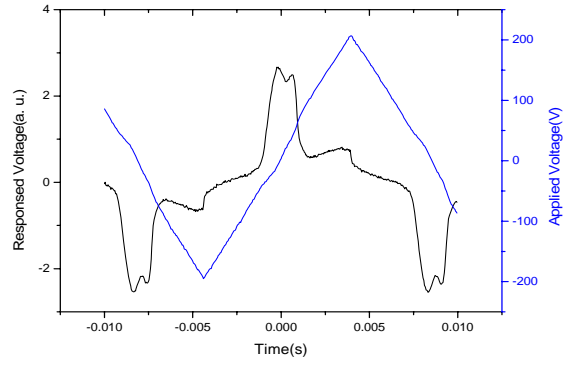
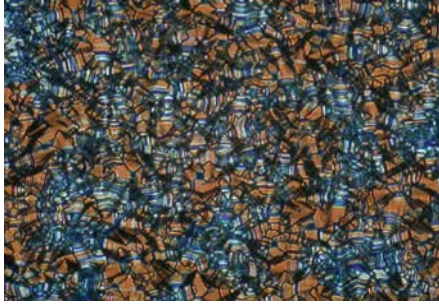
(III16-A16)/S16 = (70/30 wt%), 94 °C



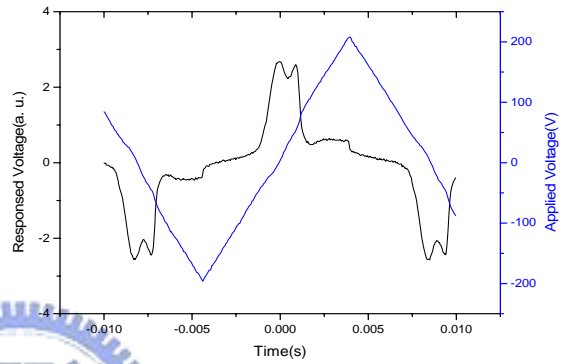
(III16-A16)/S16 = (60/40 wt%), 94 °C



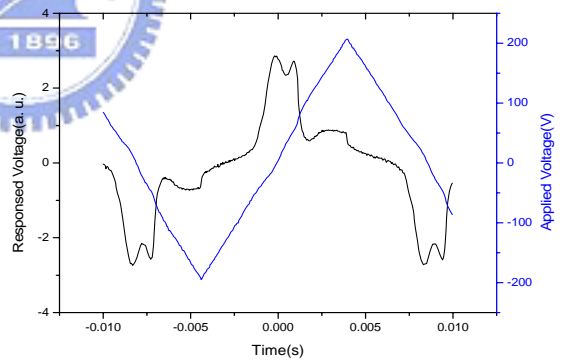
(III16-A16)/S16 = (50/50 wt%), 94 °C



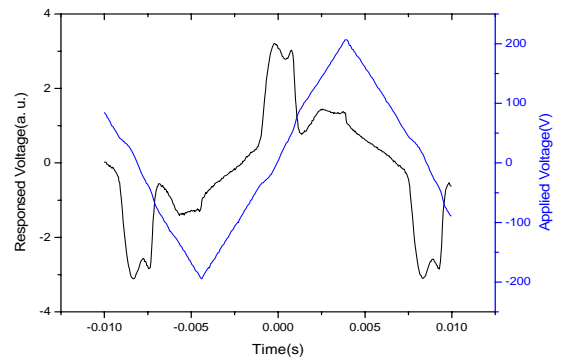
(III16-A16)/S16 = (40/60 wt%), 94 °C



(III16-A16)/S16 = (30/70 wt%), 94 °C



(III16-A16)/S16 = (20/80 wt%), 94 °C



(III16-A16)/S16 = (10/90 wt%), 94 °C