

文章编号:1007-2780(2016)02-0125-06

聚合物分散型液晶结构紫外光稳定性分析

蒋圣评¹, 李承璋², 赖威宏², 赵宏昌², 陈君维², 林宗贤^{2*}, 洪子圣¹

(1. 中山大学 电机工程学系, 台湾 高雄 80424;

2. 中山大学 光电工程学系, 台湾 高雄 80424)

摘要: 聚合物分散型液晶组件技术是市面上常用的散射式光开关系统, 且常常应用于具隐私保护性之电控切换窗户中。然而对于室外的应用, 属于有机高分子材料的液晶材料与聚合物结构对于照射紫外光之稳定性与耐受性值得被讨论, 尤其是较少被讨论之高分子聚合物结构的影响。本研究主要探讨不同聚合物结构之聚合物分散型液晶组件在紫外光照射下光电特性的变化, 期待可以了解聚合物结构特性随曝光时间的变化并提出适当之改善方法。本实验藉由选择具有高紫外光稳定性之主体液晶搭配紫外固化胶调配聚合物分散型液晶预聚物, 分别探讨不同固化胶比例与光强度等固化条件下, 组件照射紫外光后对于光电特性造成的影响, 以此了解各种聚合物形貌照射紫外光后之光电特性变化。实验结果显示, 照射紫外光后, 各种聚合物分散型液晶组件之临界电压仅仅些微提升, 但下降时间剧烈地提高, 以聚合物比例 35%、固化强度 2 mW/cm^2 为例, 临界电压从 15.57 V 些微提升至 18.18 V, 下降时间从 195.12 ms 大幅提升至 925.26 ms。此外, 本研究亦发现相对于照射前, 照射紫外光后之组件的下降时间对于电压施加时间长短相当敏感, 且此现象可藉由调整固化光强度与固化胶浓度有抑制之趋势。本研究呈现了各种聚合物分散型液晶组件在照射紫外光后光电特性的变化, 并了解聚合物结构的特性变化的影响。

关键词: 聚合物分散型液晶组件; 紫外光稳定性; 临界电压; 反应时间

中图分类号: TN104.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20163102.0125

Ultraviolet light stability of polymer structure based on polymer dispersed liquid crystal

CHIANG Sheng-ping¹, LI Cheng-chang², LAI Wei-hung², JAU Hung-chang²,
CHEN Chun-wei², LIN Tsung-hsien^{2*}, HORNG Tzyy-Sheng¹(1. *Department of Electrical Engineering, Sun Yat-sen University,*
*Kaohsiung 80424, China;*2. *Department of Photonics, Sun Yat-sen University, Kaohsiung 80424, China)*

Abstract: Polymer dispersed liquid crystal (PDLC) is a commercially available technique which is already utilized to scattering mode light switching and also developed in electrically privacy-switching window. However, there is still essential to be discussed that the ultraviolet (UV) stability and tolerability in organic liquid crystal (LC) materials and polymer structure for outdoor applications, especially the rarely discussed polymer structure. The electro-optical (E-O) effects of UV light-irradiated PDLC in different curing condition are compared in this work. The understanding of UV stability in

收稿日期: 2015-11-05; 修订日期: 2015-11-17.

* 通信联系人, E-mail: jameslin@faculty.nsysu.edu.tw

polymer structure and the improved methods are expected. The precursor is prepared by the high UV stability host LC and optical adhesive (OA). In order to realize the effect between different polymer structure morphology, the proportion of the optical adhesive and the curing intensity are discussed in this work. The results revealed that the threshold voltage only slightly rose but the response time dramatically increased. For example, the threshold voltage slightly rose from 15.57 V to 18.18 V, the field off time dramatically increased from 195.12 ms to 925.26 ms under 35% OA concentration and 2 mW/cm² curing intensity. In addition, it is observed that the response time after UV irradiation is more sensitive to the voltage duration time than before. This phenomenon can be suppressed by controlling the curing intensity and OA concentration. This work demonstrated the variation of E-O effect in different type of PDLC after irradiating UV light. The influence from polymer structure is realized.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; ultraviolet light stability; threshold voltage; response time

1 引言

聚合物分散型液晶薄膜(PDLC)^[1-3],是由向列型液晶与紫外光固化胶经过紫外光固化后构成微米大小液晶球之组件。当组件没有外加电场时,液晶的折射率随机分布,此时,聚合物的折射率与液晶之折射率不匹配,使光散射;在外加电场于组件后,液晶排列方向与外加电场方向平行,此时,入射光感受到之液晶折射率为近似于聚合物折射率之液晶分子短轴折射率,此时入射光之穿透率高,视为穿透态。由于制程简单、切换容易亦有出色的光学表现,PDLC组件已被广泛地应用于具隐私保护性之电控切换窗户、光学快门、软性显示器以及空间光调制器等应用中^[4-7]。但长时间曝晒于太阳光、水气、氧气等环境里,有机高分子材料在长时间照射太阳光紫外光波段,容易使得其结构断键使特性产生变化,甚至造成组件外观产生黄化、龟裂等现象,因此,聚合物分散型液晶组件的紫外光稳定性是一个相当重要的课题。

过去相关于液晶材料紫外光稳定性研究,王永清^[8]研究团队对于液晶分子结构中含有不饱和和共轭结构进行研究,并且可使用添加剂来改善液晶在紫外光的不稳定性。吴诗聪教授的文献指出^[9-10],液晶分子结构中较为脆弱的键结,容易受到紫外光照射后断键并产生自由基,接着与相邻的分子产生化学反应,使液晶的结构受到改变,进

而导致液晶分子内电子云的位移,造成介电异向性下降、双折射性下降、黏滞系数上升、弹性系数下降、相变点降低等。

除了液晶材料紫外光稳定性外,聚合物材料紫外光稳定性部分也已受到相当大的关注^[11],文献中提到聚合物分子受到紫外光照射后,会产生裂解并产生易与结构或是进一步与氧气分子反应之自由基,这些自由基分子会再次地与聚合物结构反应并造成结构特性的改变,此现象常常被称之为光氧化与光裂解现象。此现象通成为重复的连锁反应,当高分子结构吸收能量达到激发态并产生自由基 R^{*},自由基易与氧气反应形成带有自由基的 ROO^{*},其中,ROO^{*}容易再与吸收紫外光后的聚合物分子 R-H 反应改变结构特性并生成 ROOH 与 R^{*} 自由基,而 R^{*} 会持续与氧气起反应再次生成 ROO^{*} 自由基形成连锁反应,ROOH 则受到紫外光照射形成带有自由基的 RO^{*} 与 ^{*}OH,并继续与聚合物结构反应除了改变其特性外并再次生成自由基 R^{*},达成循环的光氧化与光劣化的现象,使聚合物结构产生大幅的特性改变。

本研究预计藉由选定紫外光稳定性高之主体液晶探讨 PDLC 组件中聚合物结构形貌对光电特性造成的影响,预期将对不同的聚合物浓度和聚合光强度制程条件的 PDLC 组件,在照射强紫外光下的特性进行了解,并分析 PDLC 组件照射过程中光电特性的变化。

2 实验

2.1 实验组件制备与光聚合条件

本研究所使用的主体液晶材料为 E7 ($\Delta n \sim 0.22$, $n_e = 1.74$, $n_o = 1.52$), 光学固化胶材料为 Norland Optical Adhesive 65 (NOA65), 依聚合物比例 30% 与 35% 配制 PDLC 预聚物, 接着将此预聚物加热至各向同性态并藉由毛细现象注入涂布氧化铟锡(ITO)之交迭玻璃样品盒中制成预聚样品, 其样品盒厚度为 20 μm , 所使用的固化条件之聚合光强度依序有 2、8 与 15 mW/cm^2 , 并分别以稳定之电压与穿透率之曲线判定其固化完成。

2.2 光电特性量测架构

图 1 为实验之光电特性量测系统架设, 入射光光源使用氩氦激光($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), 接着将一连接计算机自动化控制之讯号产生器之样品架设于温度控制器上且固定温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 并架设于量测光路上, 其中一侦测器架设于样品后方 30 cm 确保量测之讯号为平行穿透光之强度, 且此侦测器分别连接至示波器及连接至计算机之数字电表上, 所使用之固化紫外光源波长与紫外光稳定性量测之光源波长皆为 368 nm, 此外, 一分光镜则架设于样品前方且藉由侦测器量测确保入射光之强度。此架设可以同时于固定温度下量测各种紫外光照射条件后组件的下降时间及施加电压与平行光穿透率之关系图。

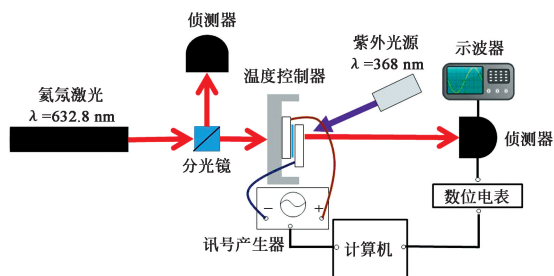


图 1 实验架设

Fig. 1 Experimental setup

2.3 紫外光稳定度量测参数

本研究在紫外光稳定度量测分为主体液晶 E7 与 PDLC 样品 2 个部分, 第一部分为确认主体液晶 E7 紫外光稳定度之量测, 使用之样品盒为

双面水平配向之涂布 ITO 玻璃样品, 其样品盒厚度为 5 μm , 紫外光照射强度为 277 mW/cm^2 , 在 PDLC 紫外光稳定量测的部分, 本研究讨论了不同浓度与不同强度下的结果, 其紫外光照射强度皆为 100 mW/cm^2 。

3 结果与讨论

3.1 主体液晶紫外光稳定性

PDLC 组件之材料成分包含主体液晶与聚合物结构, 为了了解聚合物结构照射紫外光后对组件光电特性的影响, 本研究的第一个部分先针对主体液晶对紫外光稳定性进行探讨。为了了解液晶分子随电压的转动的特性, 在探讨此部分光电特性时, 会分别摆放一组正交的偏振器与检偏器于样品前、后方, 并且将此水平配向液晶样品之导轴与两偏振片夹 45 $^{\circ}$, 藉此量测主体液晶之折射率异相性(Δn)、驱动电压(V_{th})、电压释放后之反应时间(γ)与穿透光谱。

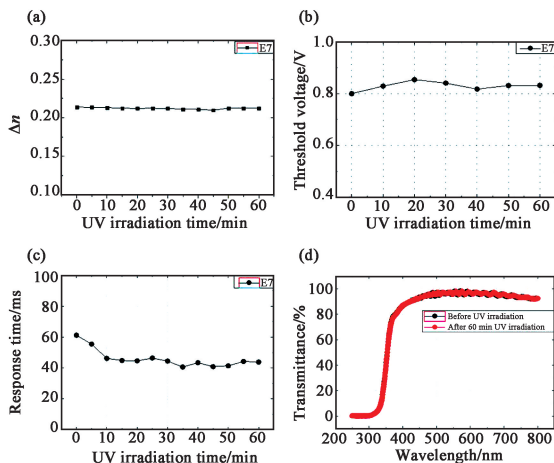


图 2 E7 主体液晶 E7 紫外光稳定性特性变化. (a) 折射率异向性; (b) 驱动电压; (c) 反应时间; (d) 穿透光谱.

Fig. 2 UV stability of host LC E7. (a) Birefringence; (b) Threshold voltage; (c) Response time; (d) Transmittance spectrum.

图 2 为随着照光时间主体液晶各种特性的变化, 随着照射强紫外光 60 min 后, 其折射率异向性仅从 0.213 81 些微下降至 0.212 33, 驱动电压则从 0.8 V 微幅上升至 0.83 V, 而从液晶施加电压垂直于基板排列后释放电压至平行基板排列之反应时间从照射前的 61.2 ms 小幅下降至 43.8

ms,然而,在 60 min 的强紫外光照射之后,穿透光谱并无明显的变化。本部分所使用的紫外光照射强度为 277 mW/cm^2 ,相对于第二部分探讨 PDLC 组件使用之照射强度 100 mW/cm^2 大上许多,但除了反应时间些微下降之外,其光电特性上皆无显著的变化,因此我们选定此款主体液晶进行后续聚合物结构紫外光稳定性之探讨。

3.2 聚合物分散型液晶紫外光稳定性

本研究第二部分为各种聚合物分散型液晶组件之紫外光稳定性探讨,分别讨论不同聚合物浓度与固化光强度,而紫外光照射强度则固定为 100 mW/cm^2 ,照射时间为 135 min,本部分除了讨论驱动电压与反应时间的量测外,亦发现随着照射时间的增长,PDLC 组件的反应时间会对于电压施加时间更加敏感,其中反应时间为施加饱和电压至散射态后释放电压回到初始状态的时间,以下会进行详细的讨论。

3.2.1 聚合物浓度

为了比较不同光学固化胶浓度形成之聚合物结构的紫外光稳定性,本实验所选择之聚合物浓度分别是 35% 与 30%,固化强度皆为 2 mW/cm^2 ,图 3(a) 为聚合物浓度 35% 下反应时间与施加电压时间的关系,可以明显地发现随着紫外光照射时间的增加,电压施加时间对反应时间的影响剧烈地增加,在未照射紫外光前,施加电压时间 0.5 s 与 7 s 的反应时间分别为 138.5 ms 与 221.8 ms,但是当照射 135 min 强紫外光后,施加电压时间 0.5 s 时反应时间上升至 243.1 ms,施加电压时间 7 s 则大幅提升至 1.4 s,照射强紫外光后,反应时间对于电压施加时间更为敏感,然而,图 3(b),当聚合物浓度下降至 30% 时,在未照射紫外光前,施加电压时间 0.5 s 与 7 s 的反应时间分别为 106.24 ms 与 210.86 ms,当照射 135 min 强紫外光后,施加电压时间 0.5 与 7 s 时反应时间仅些微上升至 162.66 ms 与 651.08 ms,相对于 35% 有大幅抑制的效果,但若将聚合物浓度下降至 30% 以下时,则无法成功固化出均匀且稳定驱动的 PDLC 组件,因此此部分并无持续探讨浓度下降后之情况。图 3(c)与(d) 为驱动电压与施加电压时间 3 s 下反应时间随照射紫外光时间的变化,驱动电压仅些微上升,但反应时间大幅的上升,且在反应时间的部分,相对于 35%,30% 之光学固化胶浓度之聚合物结构有之变化较为平缓。

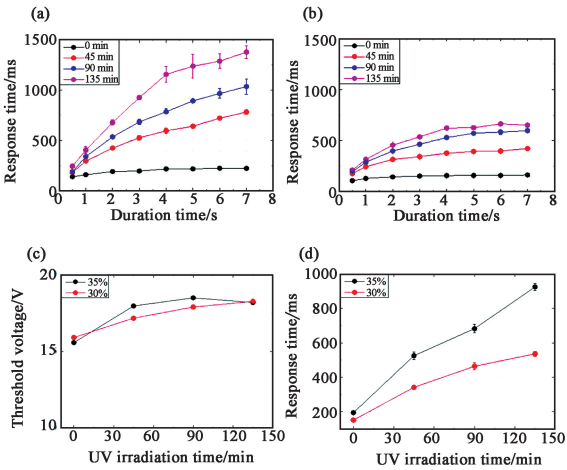


图 3 不同聚合物浓度下, PDLC 组件之紫外光稳定性. (a) 35% 聚合物浓度,电压持续时间与反应时间之关系; (b) 30% 聚合物浓度,电压持续时间与反应时间之关系; (c) 驱动电压; (d) 电压持续时间为 3 s 时之反应时间.

Fig. 3 UV stability of PDLC under different NOA65 concentration. (a) The duration time versus response time under 35 % NOA65 concentration; (b) The duration time versus response time under 30 % NOA65 concentration; (c) Threshold voltage; (d) Response time.

3.2.2 固化光强度

为了比较不同固化强度之聚合物结构的紫外光稳定性,本实验所选择固化强度分别是 2、8 与 15 mW/cm^2 ,NOA65 浓度固定为 30%,因此,图 3(b) 为 2 mW/cm^2 固化强度紫外光稳定性之结果,图 4(a) 与 (b) 则分别为 8 与 15 mW/cm^2 固化强度之紫外光稳定性之结果。与不同浓度之结果相似,随着紫外光照射时间的增加,电压施加时间对反应时间的影响亦随之增加,当固化强度为 8 mW/cm^2 时,在未照射紫外光前,施加电压时间 0.5 s 与 7 s 的反应时间分别为 67.7 ms 与 100.3 ms,但是当照射 135 min 强紫外光后,施加电压时间 0.5 s 时反应时间上升至 179.72 ms,施加电压时间 7 s 则提升至 609.3 ms,然而,当固化强度上升至 15 mW/cm^2 时,在未照射紫外光前,施加电压时间 0.5 s 与 7 s 的反应时间分别为 67.6 ms 与 103.8 ms,当照射 135 min 强紫外光后,施加电压时间 0.5 与 7 s 时反应时间仅上升至 173 ms 与 503 ms,相对于固化强度 2 与 8 mW/cm^2 , 15 mW/cm^2 固化强度

所形成之结构的反应时间与电压持续时间之变化量较低,对紫外光有较高的稳定性。图4(c)与(d)为驱动电压与施加电压时间3 s之反应时间随照射紫外光时间的变化,除了驱动电压些微上升外,反应时间亦大幅的上升。

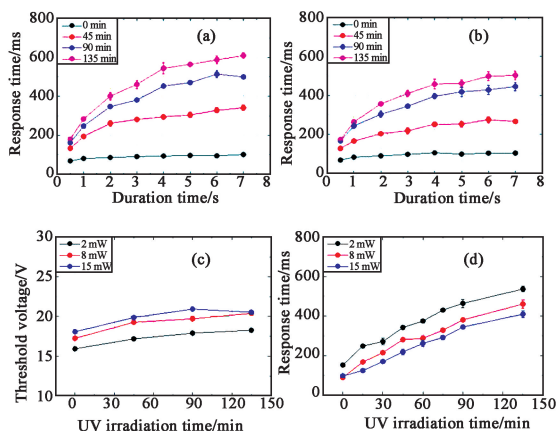


图4 不同固化光强度条件下,PDLC 组件之紫外光稳定性。(a)固化强度 8 mW/cm^2 下,电压持续时间与反应时间之关系;(b)固化强度 15 mW/cm^2 下,电压持续时间与反应时间之关系;(c)驱动电压;(d)电压持续时间为3 s 时之反应时间。

Fig. 4 UV stability of PDLC under different curing intensity. (a) The duration time versus response time under 8 mW/cm^2 curing intensity; (b) The duration time versus response time under 15 mW/cm^2 curing intensity; (c) Threshold voltage; (d) Response time.

3.3 扫描式电子显微镜分析 PDLC 聚合物表面形貌

为了进一步了解聚合物形貌随着照射紫外光的变化,本实验使用上述结果中相对反应时间变化最为剧烈之样品进行表面形貌的探讨。首先,我们准备2个相同厚度为 $20 \mu\text{m}$ 之PDLC样品,其样品参数为浓度35%之NOA65搭配光固化强度 2 mW/cm^2 ,待光固化完成后,其中一片并未照射紫外光,另外一片则照射135 min之强紫外光,强度为 100 mW/cm^2 ,接着将两样品拆除,浸泡于正己烷溶液中去除液晶并保留聚合物结构后进行扫描式电子显微镜分析。图5为拍摄结果,有无照射强紫外光之样品虽然在光电特性上有剧烈地不同,但从表面形貌并未发现有明显差异。

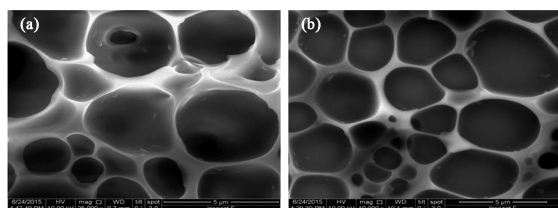


图5 扫描式电子显微镜分析PDLC 聚合物表面形貌图。(a)未照射强紫外光前;(b)照射强紫外光135 min后。

Fig. 5 Scanning electron microscopy (SEM) images. (a) before irradiating UV light; (b) after irradiating 135 min UV light.

从第一部分主体液晶紫外光稳定性的量测中呈现,在照射强紫外光后,仅驱动电压些微上升,且反应时间小幅下降,然而,在第二部分PDLC紫外光稳定性中却呈现,虽然驱动电压亦是小幅上升,但反应时间却是不降反升,此代表了聚合物的变化是反应时间大幅上升的主要因素,但于第三部分的实验中呈现特性大幅改变之PDLC组件之聚合物结构并无形貌上的改变。然而,此PDLC组件之相变点并无显著的改变,材料之黏滞性并无剧烈地变化,此外,本研究亦发现组件在照射强紫外光后,对于电压施加时间更加敏感,且其变化程度除了会与光固化条件相关外,更可藉由控制聚合物形貌来调整,因此推测是聚合物结构具有大幅弹性上的下降。

由于主体液晶并无特性上显着的改变,因此PDLC使液晶转动之驱动电压与主体液晶趋势相似,但随着紫外光照射造成聚合物结构弹性下降,长时间的电压施加会使弹性下降的聚合物结构有依循着电场方向的变形,造成释放电压后,液晶会需要更长的时间回到原本的排列状态,进而增加了反应时间。此外,此现象可藉由降低聚合物浓度或是增加光固化强度形成之更细密之结构来抑制此现象的产生,详细的聚合物结构特性变化与电场的关系未来会进行更进一步的探讨。

4 结 论

本实验藉由使用高紫外光稳定性之主体液晶制作聚合物分散型液晶(PDLC)组件,藉此了解组件中聚合物结构照射紫外光后对光电特性的影响,其中驱动电压会些微的上升,而反应时间则是

剧烈的提升。此外,本研究亦发现相对于照射前,强紫外光照射后之 PDLC 组件的反应时间对于电压施加时间相当敏感,以聚合物浓度 35% 搭配光固化强度 2 mW/cm^2 之 PDLC 组件为例,在未照射紫外光前,施加电压时间 0.5 s 与 7 s 的反应时间分别为 138.5 ms 与 221.8 ms,但是,当照射 135 min 强紫外光后,施加电压时间 0.5 s 与 7 s 之反应时间剧烈地上升至 243.1 ms 与 1.4 s,且其施加电压与反应时间的关系可以藉由降低聚合物浓度及增强光固化强度来调整与抑制。此外,藉由扫描式电子显微镜,在光电特性大幅变化之

组件中并未发现在聚合物形貌上有明显的改变,由于本组件在照射紫外光后相变点并无明显改变。因此,本研究认为聚合物的弹性会随着照射强紫外光的时间而下降,在主体液晶保有高紫外光稳定性的状况下,PDLC 组件中拉动液晶之驱动电压没有显着改变,但由于聚合物弹性的下降,长时间施加之电场会使得聚合物结构有依循电场方向之形变,造成释放电压后液晶需要更长的时间会到原本的状态,且与电压施加的长度有关,详细的聚合物结构特性变化与电场的关系未来会进行更进一步的探讨。

参 考 文 献:

- [1] CRAIGHEAD H G, CHENG J L, HACKWOOD S. New display based on electrically induced index-matching in an inhomogeneous medium [J]. *Applied Physics Letters*, 1982, 40(1): 22-24.
- [2] HAN J W, KANG T J, PARK G. Effects of composition, curing-time, and temperature on the electro-optical characteristics of polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2000, 36(3): 156-163.
- [3] FUH Y G, LIN T H. Electrically switchable spatial filter based on polymer-dispersed liquid crystal film [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(10): 5402-5404.
- [4] BOUTELLER L, BARNY P L. Polymer-dispersed liquid crystals: preparation, operation and application [J]. *Liquid Crystals*, 1996, 21(2): 157-174.
- [5] DOANE J W, GOLEMME A, WEST J L, *et al.* Polymer dispersed liquid crystals for display application [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988, 165(1): 511-532.
- [6] CRAWFORD G P. *Flexible Flat Panel Displays* [M]. UK: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- [7] LI J, BAIRD G, LIN Y H, *et al.* Refractive-index matching between liquid crystals and photopolymers [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2005, 13(12): 1017-1026.
- [8] 王永青, 贵丽红, 丰景义, 等. 添加剂对高双折射液晶紫外稳定性影响[J]. 液晶与显示, 2015, 30(3): 404-409.
WANG Y Q, GUI L H, FENG J Y, *et al.* Effect of additive agents on ultraviolet stability of high birefringence liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2015, 30(3): 404-409. (in Chinese)
- [9] WEN C H, GAUZA S, WU S T. Ultraviolet stability of liquid crystals containing cyano and isothiocyanato terminal groups [J]. *Liquid Crystals*, 2004, 31(11): 1479-1485.
- [10] LIN P T, WU S T, CHANG C Y, *et al.* UV stability of high birefringence liquid crystals [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 411(1): 243-253.
- [11] YOUSIF E, HADDAD R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review [J]. *SpringerPlus*, 2013, 2: 398.

作者简介: 蒋圣评(1979—), 男, 台湾高雄人, 硕士, 博士生, 主要从事聚合物稳定型液晶、胆固醇液晶组件方面的研究。

E-mail: spchiang680223@gmail.com

李承璋(1991—), 男, 台湾高雄人, 学士, 博士生, 主要从事聚合物稳定型液晶、胆固醇液晶组件方面的研究。

E-mail: ronnie.ccl8002@gmail.com

林宗贤(1979—), 男, 台湾台南人, 博士, 教授, 主要从事液晶、光子晶体物理与组件应用开发方面的研究。E-mail: jameslin@faculty.nsysu.edu.tw