

锥光干涉法表征偶氮苯侧链液晶聚合物的光致取向^{*}

刘 剑^{*}, 王明乐, 李 剑, 钟何金, 郭 刚

(西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家

重点实验室培育基地, 绵阳 621010)

摘要:采用偏光显微镜在平行光和锥光条件下对液晶聚合物膜内分子的取向排列状态进行了研究, 不同取向状态的膜由线偏振光或圆偏振光照射偶氮苯侧链液晶聚合物得到。结果表明, 液晶聚合物膜采用线偏振光照射时, 偶氮苯介晶基元沿面排列, 形成单相畴面内取向态。该取向态的锥光干涉图为位于视场中心的粗黑十字, 旋转载物台小于 10° , 该干涉图即完全退出视场。采用圆偏振光照射时, 介晶基元沿光入射方向取向, 形成的锥光干涉图消光中心与取向光的倾斜方向呈线性关系逐渐偏移视场中心。同时, 圆偏振光照射时介晶基元有面内取向和面外取向两种排列方式存在。圆偏振光垂直照射取向后的薄膜在 T_g 以上温度退火处理后, 面内取向的分子重新发生面外取向, 液晶聚合物膜呈现单轴、垂直光轴切面的锥光干涉图样。

关键词:锥光干涉图; 液晶聚合物; 取向

含偶氮苯的液晶聚合物在偏振光作用下能通过介晶基元的取向改变聚合物膜的光学^[1~3]、渗透等特性^[4~6]。在以前的研究中, 偶氮苯液晶聚合物的光致取向大都通过膜透射率的变化来表征液晶聚合物的取向速率及取向度^[7~10]。我们在先前的研究中发现膜的透射率在持续线偏振光照射的条件下有下降的趋势, Natanshon 等^[11]也观察到同样的透射率下降的现象。这种透射率下降只能定性解释为是由介晶基元的面外取向所致, 不能准确描述介晶基元的倾斜角等取向参数。另一种更特殊的取向方式是介晶基元垂直膜表面取向, 文献也称为假各向同性取向方式。在应用透射率方法来表征聚合物膜的假各向同性取向时, 当检查偏振光以平行方式垂直通过样品时, 由于样品的光轴与入射偏振光平行, 检查光不发生光致双折射, 检测的透射率始终为零, 不能确定介晶基元的取向速度及取向度。因此如果仅采用正交平行光体系对液晶聚合物膜的取向态进行表征, 可能造成对介晶基元取向结果的错误判断。锥光干涉法能够使假各向同性的样品出现特征的干涉图像, 在偏光显微镜起、检偏镜正交下, 于下偏光镜之上、载物台之下加上聚光镜, 使照明光变成锥形偏振光束, 锥形偏振光与平行偏振光的重要区别在于平行偏振光从本上是以同一方向垂直射入样品, 而锥形偏振光除中央一条光波垂直入射样占, 其余各条光波都是倾斜射入样品, 而且光波越靠外倾斜角越大, 其在样品中所经历的路程也越长。当不同方向的入射光同时通过样品到达上偏光镜时即发生不同的消光与干涉效应, 这些效应的总和就构成各种特殊的干涉图形^[12]。锥光干涉法在研究矿物和岩石等晶体时, 能表征晶体的光轴方向等重要参数^[13~15]。偶氮苯介晶基元具有光学各向异性, 目前文献对偶氮苯介晶基元取向的锥光干涉图仅限于倾斜取向的结果^[16, 17], 而对面外垂直取向和沿面内取向的锥光干涉图还没有相关报道。本文采用偏光显微镜锥光体系观察光致取向液晶聚合物膜的锥光干涉图, 来表征介晶基元在不同光照条件下的取向方式, 主要分析面内和面外取向的锥光干涉图的对比和鉴别。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用的聚合物 PM3ABCN 的合成在以前的文献中已经报道^[4, 5]。聚合物的结构式如图 1 所示。

收稿: 2011-02-16; 修回: 2011-03-23;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(基金号 20774076);

作者简介: 刘剑(1971—), 男, 博士, 主要研究方向为液晶高分子;

^{*} 通讯联系人: E-mail: jianliu@swust.edu.cn.

PM³ABCN 的玻璃化转变温度 T_g 为 90℃, 在 140℃ 发生向列相至各向同性的清亮转变。取向用的光源为 Model Bcl 型 473nm 型线偏振激光器。偏光显微镜为 Olympus BX-51 型, 采用 DEM200 型电子目镜观察膜的显微干涉图并采集图像。

1.2 聚合物薄膜的光致取向

取向的实验装置如图 1 所示, 473nm 的激光经过起偏器后成为线偏振光(line polarized light, LPL), 圆偏振光源(circular polarized light, CPL)采用线偏振光经 $\lambda/4$ 波片后得到^[18, 19]。厚度相同的无定形态膜采用 473nm 的 LPL 或 CPL 分别进行取向, 取向光的功率密度为 20 mW/cm²。LPL 和 CPL 偏振光以 θ 角(0~90°)入射到样品表面, 薄膜透射率的检查用 650nm 红光(3 mW/cm²), 其偏振方向 P1、P2 与取向光的偏振方向 P3 成如图所示的夹角, 通过光功率计记录透射率的变化。取向后的薄膜在 POM 平行光和锥光体系下观察取向结果。

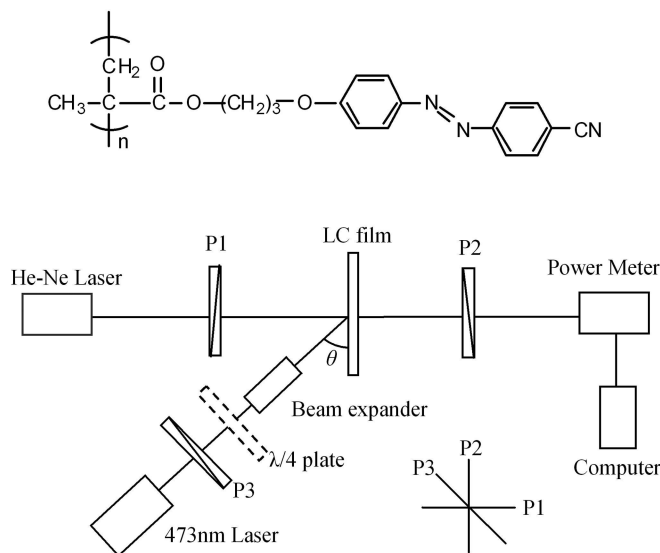


图 1 聚合物的化学结构和光致取向实验装置图

Figure 1 The chemical structure of LC sample and the optical setup for photoinduced orientation

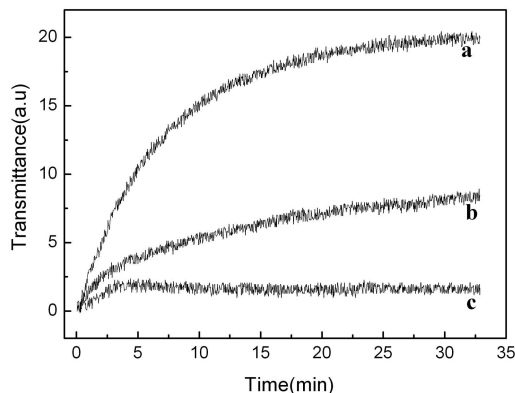
2 结果与讨论

2.1 透射率表征的液晶聚合物光致取向

图 2 是在 473nm 线偏振光和圆偏振光作用下 PM³ABCN 膜取向后透射率与光照时间的变化关系。图 2a 和 2b 中, 随着光照时间的增加, 薄膜的透射率增加, 说明聚合物膜中的介晶基元在线偏振光和圆偏振光作用下, 都能发生从无序排列到有序取向变化。采用 LPL 取向时聚合物膜的透射率变化较快, 稳定时透射率较大。采用 CPL 取向时透射率变化相对较慢, 透射率值相对较小, 这主要是由于 CPL 取向时发生了双轴取向引起的, 其机理将在下一节深入讨论。采用 CPL 且 $\theta=90^\circ$ 取向时, 在开始时透射率有所增加, 但随时间的延长透射率缓慢较小, 且膜的透射率接近于零, 如图 2c 所示。在以前的文献中, 并没有相类似的取向现象报道, 为了表征其介晶基元是没有发生取向还是取向聚合物膜为假各向同性, 我们用 POM 进一步对光照后的膜进行了表征。

2.2 偏光显微镜表征液晶聚合物光致取向

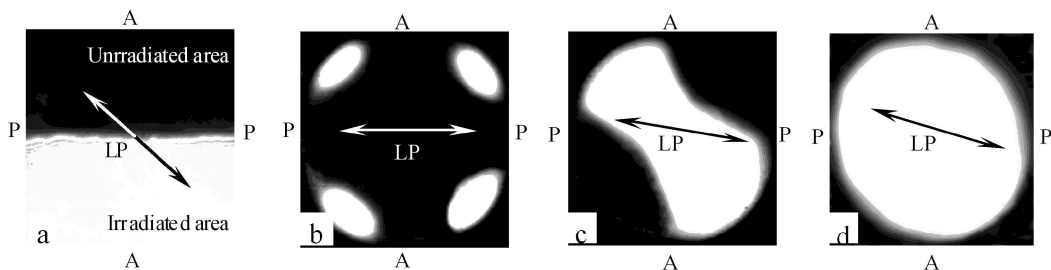
按照目前大家广泛认可的取向机理, 采用 CPL 垂直入射照射聚合物膜时, 介晶基元应沿光线入射方向垂直排列取向, 垂直取向的分子不能用上述透射率检测方法观察到。根据锥光干涉成像的原理, 垂直排列的介晶基元会出现特征的锥光干涉图, 而且不同倾斜程度的分子的取向状态也可以通过锥光干涉来表征。因此, 我们用显微镜对取向样品进行进一步观察。

图2 PM³ABCN 膜的光致取向

(a) 473nm 线偏振光在入射角 $\theta=45^\circ$ 下照射; (b) 473nm 圆偏振光在入射角 $\theta=45^\circ$ 下照射;
(c) 473nm 圆偏振光在入射角 $\theta=90^\circ$ 下照射。

Figure 2 Photoinduced anisotropy of PM³ABCN films

(a) 473nm LPL irradiated at $\theta=45^\circ$ (b) 473nm CPL irradiated at $\theta=45^\circ$
(c) 473nm CPL irradiated at $\theta=90^\circ$

图3 线偏振光 45° 入射取向后聚合物薄膜的偏光显微照片

(a): 平行光体系下图像; (b): 锥光干涉图; (c): 载物台旋转 5° 的锥光干涉图; (d): 载物台旋转 10° 的锥光干涉图。
图中 AA: 显微镜起偏镜偏振方向, PP: 显微镜检偏镜偏振方向, LP: 473nm 偏振光偏振方向

Figure 3 POM observed images of PM³ABCN films upon LPL irradiation under parallel light illumination (a) and under conoscopic illumination (b): turned microscope stage at 5° (c) and 10° (d). AA: the polarization direction of POM polarizer; PP: the polarization direction of POM analyzer; LP: the polarization direction of polarized light

图3为473nm线偏振光以 $\theta=45^\circ$ 入射角照射 PM³ABCN 薄膜 20min 后, POM 观察到的图像。图 3a 为平行光下观察到的结果, 其取向区域透射率变化对应于图 2a。没有取向的区域始终呈暗场。当 LPL 偏振方向(LP)与显微镜的起偏镜(PP)和检偏镜(AA)的偏振方向成 45° 时, 光照射区域出现最大的光致双折射。表明光照射区域发生了无序到有序的光致取向。如图 3b 所示, 锥光体系下当取向光的偏振方向 LP 与 PP 或 AA 之一平行时, 视场中出现清晰的粗大黑十字干涉图, 几乎占据整个视场。从此位置旋转载物台小于 10° , 黑十字从中心分裂, 迅速退出视场, 呈现均匀的亮视场, 如图 3c, 3d 所示, 此种类型的锥光干涉图称为闪图。根据以上的锥光干涉图像特征, 判断 LPL 光照的聚合物取向后介晶基元光轴平行于聚合物膜表面, 为面内取向的结果^[12]。改变 LPL 的入射角 θ (见图 1), 聚合物膜的锥光干涉图不发生变化, 说明采用线偏振光照射液晶聚合物膜只能发生面内取向。

图4为473nm圆偏振光以 $\theta=45^\circ$ 照射 PM³ABCN 薄膜 20min 后, POM 观察到的结果。图 4a 为平行光下观察到的图像, 其取向透射率变化对应于图 2b, 转动载物台出现光致双折射显现, 表明光照射区域发生了有序的光致取向。如图 4b 所示, 锥光体系下, 视场中出现交点不在视场中心的消光黑十字。旋转载物台, 黑十字从中心分裂为两个弯曲黑带, 其中一条黑带迅速退出视场, 旋转 10° 时视场中只剩下一条弯曲黑带, 旋转 45° 时呈现均匀的亮视场, 如图 4c, 4d 所示。根据晶体的锥光干涉图像特征, 可判断此时

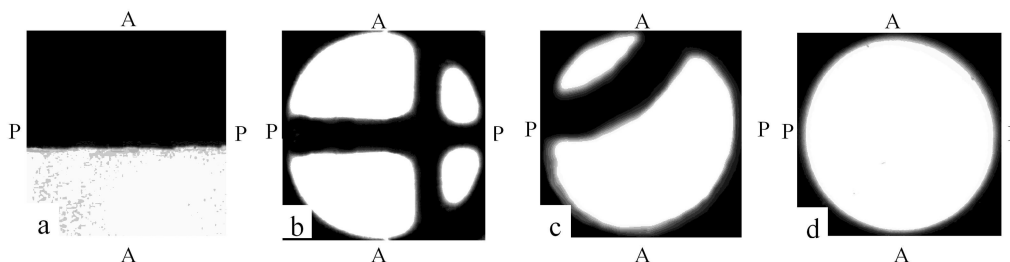


图 4 圆偏振光 45° 入射取向的聚合物膜在平行光体系图像(a)和锥光体系下的干涉图(b);
载物台旋转 10° 的锥光干涉图(c);载物台旋转 45° 的锥光干涉图(d)

Figure 4 POM observed images of PM³ABCN films upon CPL irradiation under parallel light illumination
(a);by conoscopic illumination of turned microscope stage 0° (b)and turned 10° (c)and turned 45° (d)

光轴与聚合物膜表面斜交。由于偶氮苯分子长轴的方向与光轴方向一致,由此判断圆偏振光以 $\theta=45^\circ$ 角倾斜入射下,介晶基元发生了一定倾角的面外取向。

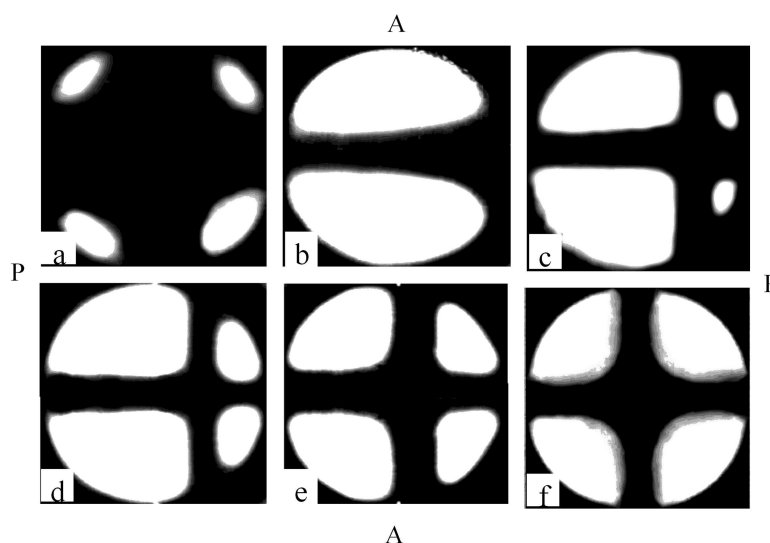


图 5 圆偏振光沿不同入射方向取向后 PM³ABCN 膜的锥光干涉图。
(a) $\theta=0^\circ$; (b) $\theta=10^\circ$; (c) $\theta=30^\circ$; (d) $\theta=45^\circ$; (e) $\theta=60^\circ$; (f) $\theta=90^\circ$

Figure 5 Conoscopic images of PM³ABCN films irradiated with circular polarized light in different
incident angle. (a) $\theta=0^\circ$; (b) $\theta=10^\circ$; (c) $\theta=30^\circ$; (d) $\theta=45^\circ$; (e) $\theta=60^\circ$; (f) $\theta=90^\circ$

改变 CPL 的入射角 θ , 聚合物膜的锥光干涉图的消光中心逐渐偏移中心, 其结果如图 5 所示。图 5a 为 $\theta=0^\circ$ CPL 光照的锥光干涉图, 当取向方向与上下偏光镜的振动方向之一平行时, 视场中出现粗大的黑十字, 与线偏振光观察到的粗十字干涉图一致, 在转动载物台 10° 内, 黑十字从中心分裂, 迅速退出视场, 说明圆偏振光平行照射薄膜时介晶基元沿平行于膜表面取向, 即介晶基元在聚合物膜内实现沿面排列^[20]。图 5b 中, 当 CPL 入射角 $\theta=10^\circ$ 时, 聚合物膜的锥光干涉图的消光中心不在视场中, 并且只能看到黑十字的一条黑带, 此图像特征说明光轴与膜平面法线的夹角较大; 而当 $\theta=30^\circ$ 时黑十字的消光中心出现在视场边缘(见图 5c)。当 $\theta=45^\circ$ 时, 干涉图 of 不完整的黑十字, 光轴的出露点偏移视场中心, 此时介晶基元在聚合物膜内发生 45° 倾角的面外取向。从图 5c 到 5f, 随 CPL 入射角 θ 的增大, 黑十字交点不断靠近视场中心, 说明光轴与膜平面法线的夹角逐渐减小, 介晶基元沿圆偏振光入射方向取向。

图 5f 中, 当 CPL ($\theta=90^\circ$) 垂直入射液晶聚合物膜时, 锥光干涉图呈现清晰的消光黑十字, 黑十字的两条黑带分别与上下偏振镜的振动方向平行(AA, PP), 由于双折射率较小, 在黑十字的四个象限内仅出现一级灰干涉色, 两个黑带宽度近乎相等。当转动载物台时, 消光黑十字从中心逐渐分裂形成两个弯曲

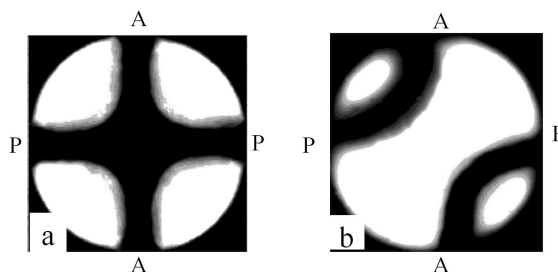


图6 圆偏振光 90° 入射取向膜的锥光干涉图
(a)及载物台旋转 45° 时锥光干涉图(b)

Figure 6 Conoscopic images of PM³ABCN films irradiated
with CPL(a)turned the microscope stage 0° ;(b)turned 45°

黑带。转动载物台到 45° 时,两个弯曲黑带顶点间的距离最远,(见图 6b);载物台转动 90° 时,弯曲黑带又合为黑十字。由此图像特征说明取向膜具有双轴晶特性。

图 6 的结果表明 CPL 以 90° 照射时,偶氮苯分子长轴在入射光电矢量垂直方向(即光入射方向)上规整排列形成面外取向的状态。但是上述锥光观察到的结果与前面用透射率观察到的结果(见图 2c)相矛盾,因为垂直排列的偶氮苯分子为假各向同性,在垂直正交偏振光下不可能有双折射效益,即图 2c 的透射率应该始终为零。液晶聚合物膜的光致取向容易受样品的初始条件、化学结构、光照条件等的影响^[21,22],因此,我们认为在 CPL($\theta=90^\circ$)垂直入射时,大部分介晶基元沿入射光电矢量垂直的方向排列取向,而部分靠近基片的介晶基元受玻璃基片的影响^[2],产生了基材诱导的面内取向,面内取向使透射率稍有增加,随光照时间延长,部分面内取向的介晶基元还会逐渐垂直排列,因此透射率下降并最终维持在一稳定值。这也就很好地解释了锥光观察到的取向结果。同时也能解释前面提到的 CPL 取向时,透射率值比 LPL 取向透射率值相对较小的原因(图 2a、2b)是由于面外取向对采用垂直膜的正交偏振检测光的双折射贡献很小造成的^[2,23]。

圆偏振光照射下分子并没有完全沿光入射方向取向说明有比光场更强的作用控制分子的取向方式,故而强极性的玻璃基片的影响可能是主要因素,由于文献中有类似退火处理可以使玻璃基片的锚定作用减弱的报道^[24],为了验证玻璃基板对面内取向的诱导作用,实验进一步对 CPL 垂直取向后的聚合物膜在 120°C 进行了 8 小时退火处理,结果发现此时聚合物膜取向区域在 POM 平行光体系下呈现暗场,而在锥光体系下呈现一个完整的黑十字,黑带交点在视场中心(与图 6a 相同),旋转载物台干涉图不再发生分裂,始终呈现为图 6a 所示的中心排列的消光十字,符合单轴晶干涉图的特征且光轴方向垂直膜表面,这一结果说明此时介晶基元全部垂直聚合物膜表面规整排列,形成假各向同性态,POM 平行检测光经过聚合物膜不发生光致双折射,出现暗视场。说明垂直光致取向后的液晶聚合物膜进行热处理时,介晶基元有足够的能量摆脱基片的影响,介晶基元间通过相互作用发生自组装,原来的少量在面内取向的介晶基团受垂直排列分子的诱导,也沿垂直方向规整排列,形成单相畴单光轴的取向态。

3 结论

利用偏光显微镜锥光体系表征了偶氮苯介晶基元经光致取向后在膜内的排列方式以及介晶基元的倾斜程度。线偏振光照射下偶氮液晶聚合物膜发生面内取向,圆偏振光时液晶聚合物膜产生了双轴取向。锥光干涉法能准确、快速的表征光学各向异性单元在薄膜内的排列方式,能弥补平行光系统检测液晶高分子光致取向态结构中的不足,此方法可拓展到表征电场、磁场或拉伸、剪切等对晶态或液晶态聚合物膜的取向。

参考文献:

- [1] Liu J, Sun K, Li Z C, Gao J G, Su W, Yang J, Zhang J Y, Wang P, Zhang Q J. Polymer, 2004, 45(12): 4431~4436.

- [2] Wu Y L, Mamiya J I, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T, Zhang Q J. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8829~8835.
- [3] 张昊宇, 和亚宁, 李煜璟, 王晓工. 高分子学报, 2008(04): 383~387.
- [4] 王明乐, 吴晓华, 刘剑. 包装工程, 2010, 31(11): 1~5.
- [5] 刘剑, 吴晓华, 王明乐. 高分子学报, 2010(10): 1231~1237.
- [6] 刘剑, 王明乐, 吴晓华, 陈雄, 李园园. 高分子学报, 2010, 已接收.
- [7] 刘剑, 张其锦, 高建刚, 王沛. 高分子学报, 2003(02): 256~260.
- [8] Zheng Z, Su Z Q, Wang L L, Xu J, Zhang Q J, Yang J J. *Euro Polym J*, 2007, 43: 2738~2744.
- [9] 张玥, 连彦青, 王晓工. 高分子学报, 2008(01): 76~82.
- [10] 于海峰, 张民锡, 连彦青, 王晓工, 刘德山. 高分子学报, 2004(1): 22~26.
- [11] Freiberg S, Lagugne-Labarthe F, Rochon P, Natansohn A. *Macromolecules*, 2003, 36(8): 2680~2688.
- [12] 李德惠主编. 晶体光学(第二版). 北京: 地质出版社, 2004: 68~78.
- [13] 沈为民. 大学物理, 2005, 24(06): 3~6.
- [14] 左渠. 高分子材料科学与工程, 1985(01): 84~88.
- [15] Gao Ch Y, Xia H R, Xu J Q, Si Sh Ch, Zhang H J, Wang J Y, Song H L. *Crystal Research and Technology*, 2007, 42(11): 1126~1131.
- [16] Furumi S, Ichimura K. *Thin Solid Films*, 2006, 499: 135~142.
- [17] Song J K, Vij J K, Sadashiva B K. *Optical Society of America*, 2008, 25(7): 1820~1827.
- [18] 李蓉, 刘大禾, 张萍. 大学物理, 2004(05): 41~42.
- [19] 曹念文, 刘文清. 光电子技术与信息, 1998, 11(01): 8~12.
- [20] 汪相. 晶体光学. 南京: 南京大学出版社, 2003.
- [21] 刘杰, 李增昌, 张其锦. 高分子学报, 2002(01): 33~37.
- [22] 田丰, 李南, 王晓工. 高分子学报, 2008(03): 231~236.
- [23] 刘杰, 张其锦. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 15~20.
- [24] Kawatsuki N, Furuso N, Uchida E, Yamamoto T. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203(17): 2438~2445.

Orientalional Morphology Characterization of Azobenzene Containing Side-chain Liquid Crystalline Polymer by Conoscopic Polarized Microscopy

LIU Jian, WANG Ming-le, LI Jian, ZHONG He-jin, GUO Gang

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The transmittance tests and the polarized microscopy were used to investigate the orientational structures of azobenzene-containing side-chain liquid crystalline polymer upon linearly polarized light (LPL) and circularly polarized light (CPL) irradiation. The results suggest an in-plane arranged single-domain order phase was achieved upon the LPL irradiation, which showed a black cross interference figure. The figure disappeared upon less than 10° rotation of the stage. As a contrast, CPL pumped film showed centered conoscopic interference figure upon a perpendicular light irradiation. The off-center distance of interference figures depends on the incident angle of the CPL beams. The annealed film showed a fixed conoscopic image with its optical axis perpendicular to the film plane, suggesting that oriented azobenzene mesogen belongs to the uniaxial type of anisotropic unit.

Key words: Conoscopic interference figure; Liquid crystalline polymer; Orientation