

中国科学技术大学
博士学位论文



基于同步辐射的醋酸纤维素酯的设计合成及光学补偿膜应用研究

作者姓名： 闵笑宇

学科专业： 核科学与技术

导师姓名： 李良彬 研究员

完成时间： 二〇二三年三月三十日

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



**Study on Design and Synthesis
of Cellulose Acetate Ester Based
on Synchrotron Radiation and
the Application in Optical
Compensation Film**

Author: Xiaoyu Min

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: March 30th, 2023

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: _____

签字日期: _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

控阅的学位论文在解除后也遵守此规定。

公开 控阅 (____年)

作者签名: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

评审专家签字: _____

评审专家签字: _____

摘 要

随着新型显示技术的快速发展,液晶显示器件(LCD)成为当今社会信息交互的重要窗口。偏光片是LCD的核心组件,由偏光膜、支撑膜和补偿膜组成。其中,补偿膜的作用是修正液晶层在不同视角产生的相位差,减少漏光、增大可视角度,提高对比度和色度等图像质量,是影响LCD显示效果的关键光学膜。在LCD中,通常将多种不同类型补偿膜贴合在一起来达到光学补偿的效果,但这种方式会导致LCD偏厚,不符合其轻薄化的发展趋势。用一张特殊的补偿膜替代多层传统补偿膜贴合效果思路,对补偿膜的发展具有非常重要的意义,同时也富于挑战。醋酸纤维素酯(CA)具有高透明性、高力学强度,主要用作光学支撑膜和补偿膜。普通的CA光学膜的双折射性能无法满足补偿膜的要求,需要通过原料的物理共混或者化学改性来实现。然而,物理共混对CA膜光学性能的调控能力有限,化学改性有望成为更优的选择。但是,目前缺少关于原料化学改性对CA膜结构与性能影响的系统研究,原料的改性方式及取代基结构等对CA光学膜的结构与性能的影响不清楚。

本论文以CA为原料,利用辐照接枝和化学接枝的改性方法,设计合成具有不同取代基的醋酸纤维素酯,并通过溶液浇铸法制备成光学膜,再经热拉伸制成补偿膜。利用同步辐射广角X射线散射(WAXS)、傅里叶偏振红外(FTIR)和相位差仪等测试手段,系统研究取代基种类、取代度、拉伸温度和拉伸比对基于CA的补偿膜结构与光学性能之间的关系。掌握了不同类型补偿膜的原料改性方法和制备工艺条件,并且对比了不同接枝改性方法对补偿膜结构与性能的影响。这将为高性能光学补偿膜的开发提供理论依据和指导。本论文的具体研究工作和研究成果如下:

(1) 针对IPS(In-Plane Switching)模式的LCD(IPS-LCD),结合理论计算和化学改性,设计和制备了不同取代程度(DS_{Bz})的苯甲酰化醋酸纤维素(BCA)光学膜。通过WAXS和偏振FTIR对拉伸前后的BCA薄膜的光学性能和取向结构进行了研究,分析了苯甲酰基在拉伸过程中的取向行为及对光学双折射及波长色散性的影响。研究表明,通过调控苯甲酰基的取代程度和取向行为,当 DS_{Bz} 达到0.511时可以获得零双折射的光学补偿膜,且不受拉伸条件的影响。本工作构建了基于CA的光学补偿膜中取代基与双折射及波长色散性能之间的对应关系,为用于IPS-LCD的零双折射光学补偿膜及偏光片保护膜的设计与制备提供了新的理论指导。

(2) 针对VA(Vertical Alignment)模式的LCD(VA-LCD),选取了具有弱波长依赖的正双折射的丙酰基,采用化学改性方式,设计和制备了不同取代度(DS_{Pr})的丙酰化醋酸纤维素(PCA)薄膜。利用同步辐射WAXS技术和偏

振 FTIR 等技术手段, 系统研究了丙酰基取代度、拉伸温度和拉伸比对 PCA 薄膜分子链取向和光学性能的影响。研究发现, 与乙酰基相比, 丙酰基在 C-2 和 C-3 位点表现出普通波长色散且具有更大的正双折射值, 而在 C-6 位点表现出超常波长色散且具有绝对值更小的负双折射。当丙酰基取代度 DS_{Pr} 为 0.537 时, PCA 膜具有较大面内、面外双折射, 并且均表现出极弱波长色散, 符合 VA-LCD 补偿膜的要求。本工作构建了丙酰基取代度—拉伸工艺条件—光学性能之间的关系, 可为 VA-LCD 用光学补偿膜的设计和制备提供思路 and 理论指导。

(3) 采用辐照接枝法将二苯甲酮 (BP) 接枝到 CA 上, 经溶液浇铸法制备 CA-g-BP 薄膜。利用 WAXS 和偏振 FTIR 等技术, 系统研究了 BP 接枝程度、拉伸比对 CA-g-BP 薄膜的分子链取向和双折射性能的影响。研究表明, BP 接枝在 CA 上, 贡献正双折射, 且对面内双折射波长分散性影响非常小。随着拉伸比的增加, CA-g-BP 薄膜面内双折射逐渐增加, 但面内双折射的波长分散几乎不受影响。与常规的物理混合法相比较, 化学改性在不影响取向双折射波长色散性的条件下, 能够显著提高取向双折射性能。引入大体积的侧基进行取代时, 拉伸过程中取代基的取向受其空间位阻影响较大, 因此其双折射的贡献受空间位阻的影响要大于取代位点的影响。这促进了我们对大空间位阻取代基对光学膜双折射性能的影响的认识, 将为醋酸纤维素酯光学补偿膜取代基的选择提供理论支撑。

(4) 采用电子束辐照 (EB) 的化学改性方法, 将聚苯乙烯 (PS) 接枝到 CA 上, 制备了不同接枝率的 CA-g-PS 薄膜。利用高温拉伸装置, 结合 WAXS、偏振 FTIR 和动态机械分析 (DMA) 等手段, 系统研究了接枝程度、拉伸比对 CA-g-PS 薄膜双折射及波长色散性的影响。研究发现, 随着拉伸比的增加, CA-g-PS 薄膜的面内双折射逐渐增加, 对应的波长依赖性也逐渐增强。随着 PS 接枝率的增加, CA-g-PS 薄膜在相同拉伸比下的面内双折射逐渐增加。在 CA 上接枝 PS 侧链, 拉伸过程中 PS 侧链前段倾向于垂直 CA 主链取向, 对 CA-g-PS 薄膜贡献正双折射; PS 侧链后段倾向于平行于 CA 主链取向, 受苯环排列的影响, PS 侧链后段贡献的双折射很弱。本工作促进了我们对聚合物型取代基对 CA 光学膜双折射性能影响的理解, 为聚合物型取代基的醋酸纤维素酯光学补偿膜的设计与制备提供参考和理论指导。

关键词: 醋酸纤维素酯 光学补偿膜 双折射 波长分散性 同步辐射 X 射线散射技术

ABSTRACT

With the rapid development of new display technologies, liquid crystal displays (LCD) have become an important window for information interaction in the society today. Polarizer is the core component of LCD, which consists of polarizing film, supporting film and compensation film. The role of the compensation film is to correct the phase difference generated by the liquid crystal layer at different viewing angles, reduce light leakage, extend the viewing angle, and promote image quality such as contrast and chromaticity, which is the key optical film affecting display performance. In LCD, many different types of compensation films are usually laminated together to achieve the effect of optical compensation, but this approach will lead to a thick LCD, which is not suitable for its development trend of thinness and lightness. It is very important and challenging idea to achieve the effect of laminating multiple layers of traditional compensation films with one single specialized compensation film. Cellulose acetate (CA) has high transparency and great mechanical strength, and is mainly used as support film and optical compensation film. The birefringence properties of common CA optical films cannot meet the requirements of compensation films, which need to be realized by physical blending of raw materials or chemical modification. However, physical blending has limited ability to modulate the optical properties of CA films, and chemical modification is expected to be a better choice. Yet, there is a lack of systematic studies on the effects of chemical modification of raw materials on the structure and properties of CA films, and the effects of the modification methods of raw materials and the substituent structure on the structure and properties of CA optical films are unclear.

In this thesis, CA was used as raw material to design and synthesize cellulose acetate with different substituents by using irradiation grafting and chemical grafting modification methods, and prepared into optical films by solution casting method, and then made into compensation films by hot stretching. Using synchrotron wide angle X-ray scattering (WAXS), Fourier polarization infrared (FTIR) and phase difference instrumentation, the relationship between substitution group type, substitution degree, stretching temperature and stretching ratio on the structure and optical properties of CA-based compensation films was systematically investigated. Different types of raw material modification methods and preparation process conditions of compensation films are mastered, and the effects of different graft

modification methods on the structure and properties of compensation films are compared. This will provide theoretical basis and guidance for the development of high-performance optical compensation films. The specific research work and research results of this thesis are as follows:

(1) For IPS (In-Plane Switching) mode LCD (IPS-LCD), benzoylated cellulose acetate (BCA) optical films with different degrees of substitution (DS_{Bz}) were designed and prepared by combining theoretical calculation and chemical modification. The optical properties and orientation structures of the BCA films before and after stretching were investigated by WAXS and polarized FTIR. The orientation behavior of benzoyl group during the stretching process and the effects on optical birefringence and wavelength dispersion properties were analyzed. The results show that by regulating the degree of substitution and orientation behavior of benzoyl group, the optical compensated film with zero birefringence can be obtained when the DS_{Bz} reaches 0.511 and is not affected by the stretching conditions. This work constructs a correspondence between the substitution groups and the birefringence and wavelength dispersion properties in CA-based optical compensation films, which provides a new theoretical guidance for the design and preparation of zero-birefringence optical compensation films and polarizer protection films for IPS-LCD.

(2) For VA (Vertical Alignment) mode LCD (VA-LCD), propionyl groups with weak wavelength-dependent positive birefringence were selected, and propionylated cellulose acetate (PCA) films with different degrees of substitution (DS_{Pr}) were designed and prepared by chemical modification. The effects of propionyl substitution degree, stretching temperature and stretching ratio on the molecular chain orientation and optical properties of PCA films were systematically investigated using synchrotron WAXS and polarized FTIR. It was found that compared with acetyl groups, propionyl groups exhibit normal wavelength dispersion and larger positive birefringence values at the C-2 and C-3 sites, while they exhibit extraordinary wavelength dispersion and smaller negative birefringence values at the C-6 site. When the DS_{Pr} is 0.537, the PCA film has large in-plane and out-plane birefringence and both exhibit very weak wavelength dispersion, which meets the requirement of VA-LCD compensation film. This work constructs the relationship of propionyl substitution degree-stretching process conditions-optical properties, which can provide ideas and theoretical guidance for the design and

preparation of optical compensation films for VA-LCD.

(3) Using irradiation grafting method to graft benzophenone (BP) onto CA, CA-g-BP films were prepared by solution casting method. The effects of the degree of BP grafting and stretching ratio on the molecular chain orientation and birefringence properties of CA-g-BP films were systematically investigated using WAXS and polarized FTIR. The results show that BP grafting on the CA main chain contributes to positive birefringence and has very little effect on in-plane birefringence wavelength dispersion. With the increase of stretching ratio, the in-plane birefringence of CA-g-BP films gradually increased, but the in-plane birefringence wavelength dispersion was almost unaffected. Compared with the conventional physical blending method, the chemical modification can significantly improve the orientation birefringence properties without affecting the orientation birefringence wavelength dispersion. When introducing a large volume of side groups for substitution, the orientation of the substituents during the stretching process is more affected by their spatial site resistance, and thus their birefringence contribution is more affected by the spatial hindrance than that of the substitution sites. This promotes our understanding of the effect of large spatial hindrance substituents on the birefringence properties of optical films and will provide theoretical support for the selection of substituents for cellulose acetate optical compensation films.

(4) Using the chemical modification method of electron beam irradiation (EB), polystyrene (PS) was grafted onto CA and CA-g-PS films with different grafting ratios were prepared. The effects of grafting degree and stretching ratio on the birefringence and wavelength dispersion of CA-g-PS films were systematically investigated by using a high-temperature stretching device combined with WAXS, polarization FTIR and dynamic mechanical analysis (DMA). It was found that the in-plane birefringence of CA-g-PS films gradually increased with the increase of stretching ratio, and the corresponding wavelength dependence also gradually increased. The in-plane birefringence of CA-g-PS films gradually increased with the increase of PS grafting ratio at the same stretching ratio. Grafting PS side chains on CA, the former segment of PS side chains tends to be oriented perpendicular to the CA main chain during stretching, contributing positive birefringence to CA-g-PS films; the latter segment of PS side chains tends to be oriented parallel to the CA main chain, and the birefringence contributed by the latter segment of PS side chains

is weakly influenced by the benzene ring alignment. This work promotes our understanding of the effect of polymer-based substituents on the birefringence properties of CA optical films, and provides reference and theoretical guidance for the design and preparation of cellulose acetate optical compensation films with polymer-based substituents.

Key Words: Cellulose acetate, Optical compensation film, Birefringence, Wavelength dispersion, Synchrotron X-ray scattering technology

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 液晶显示器概述.....	3
1.2.1 液晶显示器的结构与工作原理.....	4
1.2.2 液晶显示器的类型.....	5
1.3 光学补偿膜.....	8
1.3.1 光学补偿膜的种类及特征.....	9
1.3.2 双折射的调控机理.....	13
1.4 同步辐射技术在光学膜研究中的应用.....	15
1.4.1 同步辐射 X 射线散射技术在光学膜中的应用.....	16
1.4.2 傅里叶偏振红外测试技术在光学膜中的应用.....	19
1.5 醋酸纤维素酯类光学膜的研究进展.....	22
1.5.1 醋酸纤维素酯类光学膜结构与性能的研究进展.....	23
1.5.2 醋酸纤维素酯类光学膜制备工艺与性能的研究进展.....	26
1.6 本论文的研究内容与意义.....	31
参考文献.....	33
第 2 章 苯甲酰化改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究.....	45
2.1 引言.....	45
2.2 实验部分.....	47
2.2.1 原料及试剂.....	47
2.2.2 样品合成及表征.....	47
2.2.3 薄膜制备及拉伸.....	48
2.2.4 理论计算本征双折射.....	49
2.2.5 结构表征及性能测试.....	50
2.3 实验结果.....	52
2.3.1 DMA 测试结果.....	52
2.3.2 未拉伸 BCA 薄膜的光学性能.....	52

2.3.3 拉伸后 BCA 薄膜的光学性能	54
2.3.4 BCA 薄膜的取向结构	55
2.3.5 双向拉伸 BCA 薄膜的光学性能	57
2.4 讨论	57
2.4.1 BCA 薄膜的双折射性能分析	58
2.4.2 BCA 薄膜的波长色散性能分析	60
2.5 小结	61
参考文献	63
第 3 章 丙酰化改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究	68
3.1 引言	68
3.2 实验部分	69
3.2.1 原料及试剂	69
3.2.2 样品合成及表征	70
3.2.3 薄膜制备及拉伸	71
3.2.4 结构表征及性能测试	72
3.3 实验结果	73
3.3.1 DMA 测试结果	73
3.3.2 光学性能测试结果	73
3.3.3 偏振 FTIR 测试结果	77
3.3.4 WAXS 测试结果	79
3.3.5 DSC 测试结果	82
3.4 讨论	83
3.4.1 PCA 薄膜的双折射性能分析	84
3.4.2 PCA 薄膜的波长依赖性分析	85
3.5 小结	87
参考文献	88
第 4 章 二苯甲酮改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究	93
4.1 引言	93
4.2 实验部分	94
4.2.1 原料及试剂	94
4.2.2 样品合成及表征	95

4.2.3 薄膜制备及拉伸	97
4.2.4 理论计算本征双折射	97
4.2.5 结构表征及性能测试	98
4.3 实验结果	99
4.3.1 光学性能测试结果	99
4.3.2 DMA 测试结果	100
4.3.3 双折射性能测试结果	100
4.3.4 WAXS 测试结果	104
4.3.5 DSC 测试结果	107
4.3.6 偏振 FTIR 测试结果	109
4.4 讨论	110
4.4.1 CA-g-BP 薄膜的双折射性能分析	110
4.4.2 CA-g-BP 薄膜的波长色散性分析	112
4.5 小结	113
参考文献	114
第 5 章 聚苯乙烯改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究	119
5.1 引言	119
5.2 实验部分	120
5.2.1 原料及试剂	120
5.2.2 样品制备	120
5.2.3 薄膜拉伸	121
5.2.4 结构表征及性能测试	121
5.3 实验结果	122
5.3.1 DMA 测试结果	122
5.3.2 光学性能测试结果	122
5.3.3 WAXS 测试结果	125
5.3.4 偏振 FTIR 测试结果	129
5.4 讨论	131
5.4.1 CA-g-PS 薄膜的双折射性能分析	131
5.4.2 CA-g-PS 薄膜的波长色散性能分析	132
5.5 小结	133

参考文献.....	134
第 6 章 总结与展望	140
6.1 总结.....	140
6.2 展望.....	142
致 谢.....	143
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果	145

第1章 绪论

1.1 引言

在高速发展的信息时代背景下，光学显示器件成为当今时代信息交互的重要载体，绝大部分的通讯交流与信息传播都是通过光学显示来完成的。尤其是液晶显示器（LCD，Liquid Crystal Display）自从20世纪60年代末问世以来^[1,2]，因其优异的显示特性^[3]和技术优势^[4]已经在平板显示器（FPD，Flat-Panel Display）市场中占据主导地位^[5-9]，一跃成为光学显示器件中的支柱产业，在光学显示器件中独占鳌头^[4,8,18-25,10-17]。目前，LCD被广泛用作电视、笔记本电脑、台式电脑、智能手机、汽车导航器及其他各种仪器的信息显示设备（图1.1），在我们的日常生活和工作中不可或缺^[26]。

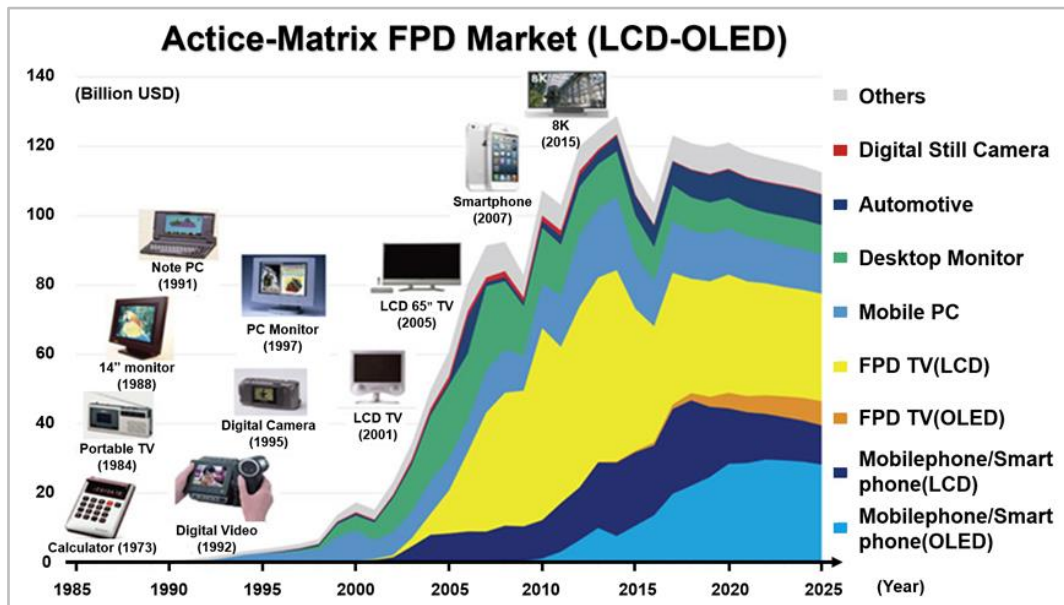


图 1.1 LCD 和有机发光二极管（OLED）显示器的发展情况^[26]

LCD 是多种光学元件和多种功能性光学薄膜的技术集成。目前，国内的京东方、华星光电、天马微电子等企业致力于液晶显示面板的生产和制备。LCD 面板是由多层功能性光学薄膜堆叠层压而成，从市场上的光学薄膜的产品链条进行剖析，功能性光学薄膜上游行业主要包括了聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、三醋酸纤维素酯（TAC）、聚乙烯醇（PVA）等光学薄膜材料以及相关的流延设备、拉伸装置等生产设施器材；中游主要是实现各种不同功能的光学薄膜产品，例如扩散膜、偏光膜、增亮膜、反射膜等产品的制备与生产，并结合上游的相关材料做深入的加工；下游主要是针对各种功能性光学薄膜的产品行业，涵盖了社

会工作与日常生活的诸多方面，如手机等通讯设备、电视电脑等电子产品、车载触屏等光电显示，以及其他光学仪器领域。

光学膜在光学显示的发展中起着关键性的推进作用，但是目前与光学膜相关的研究尚处于发展阶段。光学膜的特性开始被发现源于 19 世纪初到 20 世纪末，但是到 20 世纪初，光学膜的相关生产设备和制备工艺才开始崭露头角。中国的光学膜的发展较之要更落后一些，1994 年诞生了第一张国产的偏光片，2004 年国内的第一条光学膜的产线建立成功，但是光学膜生产的每个环节，都面临着来自美国和日本的相关企业从原材料到技术等方面的垄断，这就直接导致了中国的光学膜市场严重依赖进口。随着 LCD 相关产业逐步转移到中国发展，国内的光学膜产业也开始增加产线和产能，从而获得了较为快速的发展。政府也出台多项政策鼓励和扶持光学膜行业的发展，加快形成自主核心知识产权，以期打垄断，突破技术壁垒。截至目前，上游显示材料—中游面板—下游智能终端整个产业链中，中游面板已完成集成创新，上游背光模组所需的光学膜产品基本实现国产化，但显示模组中与偏光片相关的光学膜还严重依赖进口。偏光片是 LCD 的生产和制备中三大核心组件之一，约占面板成本的 10%~15%，被誉为光学行业的“芯片”。偏光片由偏光膜、支撑膜和补偿膜三张光学膜组成，这三种光学膜的原料和技术几乎被美日韩相关企业垄断。补偿膜的作用是修正液晶层在不同视角产生的相位差，减少漏光、增大可视角度，提高对比度和色度等图像质量，是决定 LCD 显示效果的关键光学膜。

醋酸纤维素酯（CA）因其优异的透明性、耐热性和机械强度被广泛用作光学补偿膜，来实现不同显示模式 LCD 的图像显示性能。迄今为止，基于 CA 的补偿膜的光学双折射性能的调控方法基本上还局限于物理共混。由于 CA 自身的双折射特性及其在工业制备过程中难以避免的取向问题，导致目前基于 CA 的不同类型的光学补偿膜的研究和制备面对较大的困难和极大的挑战。依托于同步辐射的高强度、高亮度和高分辨率的技术优势，探索基于 CA 补偿膜的双折射调控的新策略，解析其取向结构与双折射性能之间的对应关系，能够为设计和制备基于 CA 的光学补偿膜提供理论支持和技术指导。

本章节将在第二部分（1.2）简要概述 LCD 的基本情况，主要涵盖了 LCD 的结构和工作原理，以及主流 LCD 的类型；在第三部分（1.3）着重介绍了光学补偿膜，并详细介绍了补偿膜的种类及其光学双折射的调控原理；在第四部分（1.4）简要介绍了同步辐射技术在光学膜研究中的应用，重点聚焦在同步辐射广角 X 射线散射（WAXS）技术和傅里叶偏振红外（FTIR）技术；在第五部分（1.5）针对 CA 光学膜的研究进展进行了详细介绍。

1.2 液晶显示器概述

大众口中常提及的“液晶”一般就是指液晶显示器，那么，液晶到底是什么呢？顾名思义，液晶，既拥有液体的特性，分子可以移动；又像晶体一样，在取向结构上呈现各向异性^[4,27]。从高分子材料的角度来讲，液晶是物质的一种独特的存在状态——物质的“第四态”，它是一种处于无序的液体与有序的晶体之间的中间相^[15,28]。

根据不同的特性可以将液晶分为不同类型。根据液晶的成分及液晶形成时的物理条件，可以将其划分为溶致液晶（Lyotropic liquid crystal）与热致液晶（Thermotropic liquid crystal）^[4]。溶致液晶一般含有多种（2种以上）组分，且其中一种组分为极性溶剂，如水。生物界中有许多溶致液晶，如生物膜。热致液晶是目前在光学显示技术领域使用最多的液晶类型，单一组分的纯化合物或者均匀混合的混合物在温度发生变化时会呈现出热致液晶状态。按照液晶分子排列的有序程度可以将热致液晶进一步区分为向列相（Nematic phase）、胆甾相（Cholesteric phase）和近晶相（Smectic phase），具体的排列方式示意图在图 1.2 中给出。

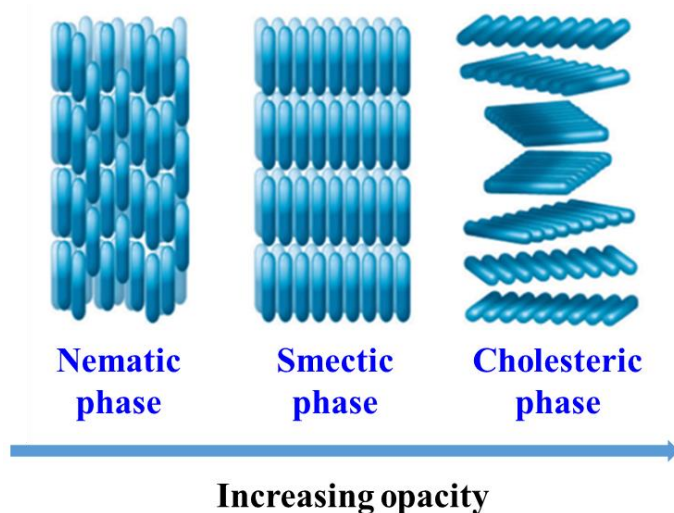


图 1.2 液晶分子的排列方式：向列相、近晶相和胆甾相^[29]

液晶分子往往呈现为典型的细长棒状或者椭圆形^[30,31]，这种独特的形状导致每个液晶分子在沿长轴和垂直于长轴的两个方向上的介电常数 ϵ 及折射率 n 存在差异，从而赋予了液晶分子在电学和光学上的各向异性。通常情况下，沿着液晶分子长轴方向上的分量被定义为 ϵ_{\parallel} 或 n_{\parallel} ，相应的，垂直于液晶分子长轴方向上的分量被定义为 ϵ_{\perp} 或者 n_{\perp} ，平行方向上分量与垂直方向上分量的差值为 $\Delta\epsilon$ 或 Δn 。依据 $\Delta\epsilon$ 或 Δn 的正负情况，可以进一步将液晶分子进行区分：大于 0 时，为正性液晶分子；小于 0 时，则为负性液晶分子。当外加电场时，正、负性液晶分子的

长轴将分别沿着平行和垂直电场线的方向发生旋转。

在 LCD 中使用较多的液晶为向列相，可以将其视为单轴的晶体分子，此时液晶分子的长轴方向即为光轴方向。当一束光线射入液晶分子时，由于液晶分子的光学各向异性会产生双折射现象（图 1.3），从而产生两束光^[32-34]。其中一束遵循光的折射定律（Snell's Law），被称作寻常光（Ordinary light），也叫 o 光^[35]，折射率记为 n_o ；而另一束不遵循光的折射定律，被称为非寻常光（Extraordinary light），也叫 e 光^[36,37]，折射率记为 n_e 。由于这两束折射光具有不同的传播速度和相互垂直的振动方向，导致当这两束光分别从液晶分子中射出后，会产生光程差，也就是相位差 δ 。相位差的大小会影响出射光（o 光和 e 光合并之后的光）的强度与振动方向。因此，光线在通过液晶分子层后产生的相位差将会直接影响 LCD 的透光率、视角和对比度等主要显示性能^[35]。

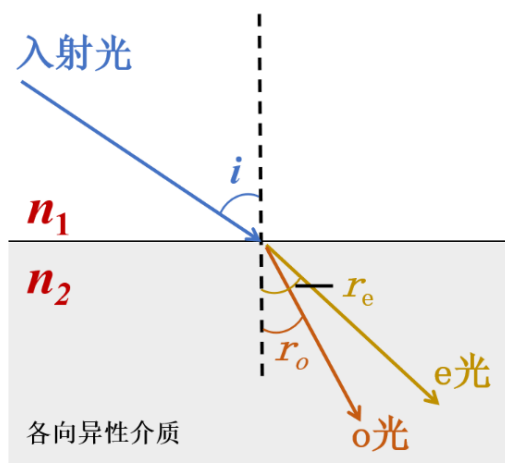


图 1.3 光的双折射现象示意图

液晶这种独特的性质使其具有了一种强可调制的光电特性，也就是说，通过外加电场进行调制，可以使液晶实现特定的光学现象，如干涉、散射、衍射等常见的光学行为。因此，在各行各业其实都充斥着液晶的影子，在各种各样的应用场景，液晶显示都大展身手^[38]。

1.2.1 液晶显示器的结构与工作原理

LCD 由于其较轻的重量、较低的功耗、较小的体积等优点^[39,40]，是目前最广泛使用也是最受大众欢迎的平板显示器类型^[11]，下面将对 LCD 的结构及工作原理作简要介绍。

(1) 液晶显示器的结构

常见的 LCD 的主要结构如图 1.4 所示，大体可以分为背光模组与显示模组两大模块。其中显示模组主要是由许多层特殊性能的光学薄膜构成，主要包括偏

光膜、支撑膜、补偿膜等。

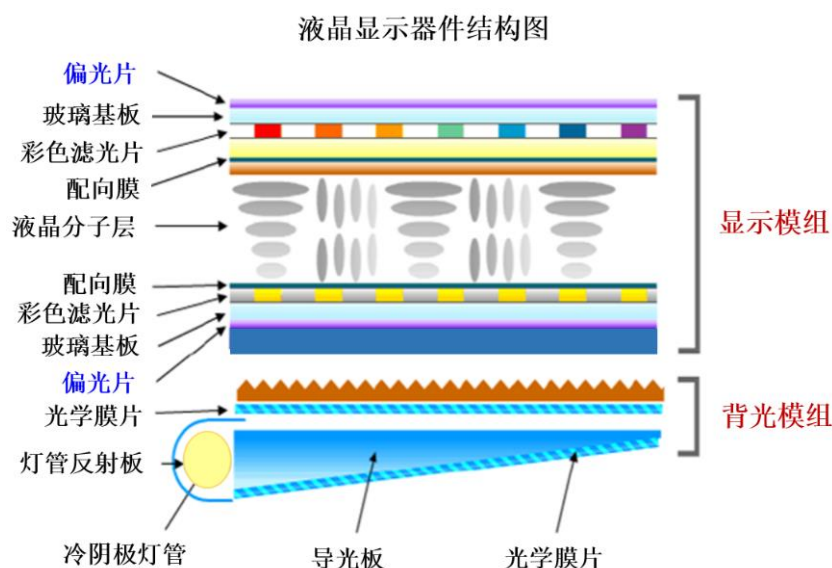


图 1.4 液晶显示器件结构示意图

(2) 液晶显示器的工作原理

光具有波粒二象性，也是一种特殊的电磁波，光的偏振方向被定义为电场方向。使用特定的偏振器可以将来自背光源的光过滤和筛选为特定方向的偏振光。这种偏振光在通过另一个偏振器的时候，如果偏振方向与另一个偏振器的方向平行，则光可以顺利通过；如果与另一个偏振器的方向垂直，则光被完全阻挡，无法通过。因此，入射光在经过液晶分子层后，偏振方向可能会发生改变，但具体的变化情况由液晶的排列状态决定。也就是说，通过调控液晶分子层的排列方式，可以改变光的传输情况，最终发射出去的光就是我们看到的显示效果。下面将结合不同的液晶显示类型对 LCD 的具体工作原理进行详细介绍。

1.2.2 液晶显示器的类型

根据 LCD 的不同显示模式，常见的主流 LCD 可以分为以下几种类型^[5]。

(1) 扭曲向列型 (Twisted Nematic) 液晶显示器 (TN-LCD)

TN-LCD 是应用最普遍的、入门级的液晶显示器件，因为其生产成本较低，被广泛使用于中低端液晶显示器件中。在老式的台式电脑、笔记本、电子表、数字仪表、以及大部分计算器和各种指示灯领域常常用到的液晶显示类型就是 TN 型。TN-LCD 就是把液晶分子 (LC) 封装在两个玻璃基板 (偏光板) 组成的厚度为微米级别的液晶盒中，由于偏光板的内表面预先涂覆了配向层，因此液晶分子在液晶盒内的排列方向平行于玻璃基板，排列方向在上下两个偏光板之间连续扭转 90° ，通过调制偏振光的偏振方向，实现液晶显示器件显示效果的灰度变化。

当不施加电场或外加电场关闭时 (V_{off})，入射光先后通过偏光板和液晶层，在交叉偏振器的作用下，入射光线的方向沿着液晶分子在液晶盒中发生旋转并传输，当入射光线的方向与另一侧的偏光板的方向一致时，可以顺利通过，从另一侧射出，从而液晶显示器件呈现为亮态，也称为常白。当在液晶盒上施加一个工作电压 (V_{on})，且工作电压大于器件的阈值电压 (V_{th}) 时，除了两个边界区域外，液晶分子不再发生扭转而是采取垂直构象，此时液晶分子因其光轴方向平行于电场方向而丧失旋光的能力，使得入射光与另一侧偏光板的方向完全垂直，导致入射光被完全挡住，无法通过，最终液晶显示器呈现暗态。

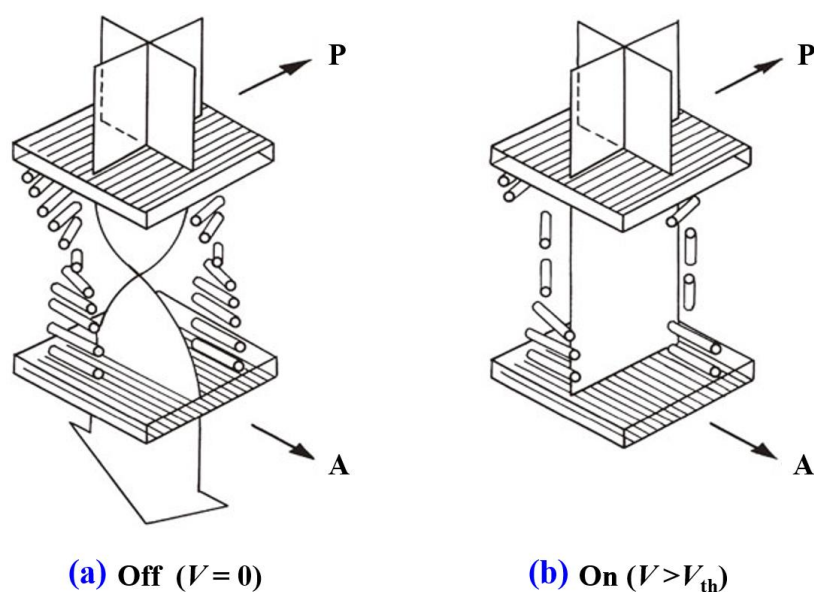


图 1.5 扭曲向列液晶显示器 (TN-LCD) 的结构和工作原理^[26]

超扭曲向列型液晶显示器 (STN-LCD, Super Twisted Nematic LCD) 是 TN-LCD 衍生而来的产品，二者具有相似的显示原理，区别在于 STN-LCD 扭转的角度从 90° 增加至 $180^\circ \sim 270^\circ$ 。单纯的 TN-LCD 只能显示黑白两种形态，但是全彩模式的显示效果可以通过在 STN-LCD 中添加彩色滤光片来实现。因此 STN-LCD 弥补了 TN-LCD 色彩不足的缺陷，主要应用在手机、数码相机以及其他一些视屏游戏机等消费产品领域。

(2) 平面转换型 (In-Plane Switching) 液晶显示器 (IPS-LCD)

随着显示技术应用领域的不断扩大，特别是超大尺寸产品、汽车、医疗、异形屏的应用，对显示技术的要求越来越高。2001 年由日本日立公司推出 IPS-LCD 在显示领域获得广泛推广，在液晶显示面板市场逐渐占据主导地位。截止目前，IPS-LCD 依旧是显示器行业的领先技术之一。IPS-LCD 由于其优异的显示性能，被广泛应用于各种尺寸的显示产品，如手机、平板电脑、笔记本电脑、显示器和电视^[7,14,16,24,41-46]。图 1.6 是 IPS-LCD 的液晶分子在不同的电场状态下的排列示

意图。特别是，IPS-LCD 的液晶分子都是平躺在平面内的。当电场关闭时，液晶分子完全不发生旋转，两个偏振片互相垂直，此时显示为黑色；当电场开启时，液晶分子发生旋转，从而将水平方向的偏振光转换为垂直方向，使得光线可以顺利通过。IPS-LCD 通过控制外加电场的强度大小，可以控制光线的强弱。基于液晶分子在平面内的切换方式，通过综合调控空间的厚度、摩擦的强度及横向驱动电场的强度能够使得液晶分子在平面内旋转至最大角度，从而达到扩大视角的目的。因此，IPS-LCD 具有卓越的视角特性，最大视角能够达到 178° 。

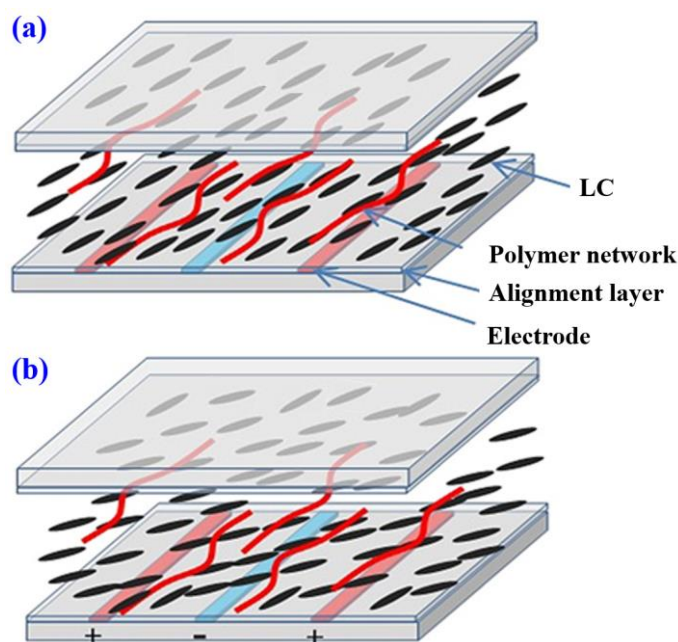


图 1.6 IPS-LCD 的结构示意图：(a) 电场关闭状态，(b) 电场开启状态^[25]

(3) 垂直定向 (Vertically Aligned Nematic) 液晶显示器 (VA-LCD)

VA-LCD 主要应用于高端 LCD 市场。图 1.7 给出了 VA-LCD 的液晶分子排列情况及工作原理^[47]。在 VA-LCD 中，液晶分子最初在交叉偏振器之间呈现垂直对齐状态。在没有施加电压 (V_{off}) 时，正常传输到器件的光没有产生双折射，因此两个偏振器之间没有发生光线的偏振转换，器件呈现黑色 (图 1.7 (a))；由于 VA-LCD 中的液晶材料为负性液晶，当施加电压 (V_{on}) 时，液晶分子将有向与原始方向垂直的方向倾斜的趋势，最终出现垂直的取向 (图 1.7 (b))。

VA-LCD 现在已经得到了很好的发展，并广泛应用于电视、显示器、笔记本电脑和移动设备，因为它具有许多优于其他模式 LCD 的优点。特别是法线方向的对比度非常高，通过采用多域技术，还可以实现宽视角^[6,10,48-50]。与其他模式的 LCD 相比，由于无摩擦批量生产的可能性，产量更高，并且还有创建反射显示的额外可能性。因此，VA-LCD 也是目前主流显示类型之一。

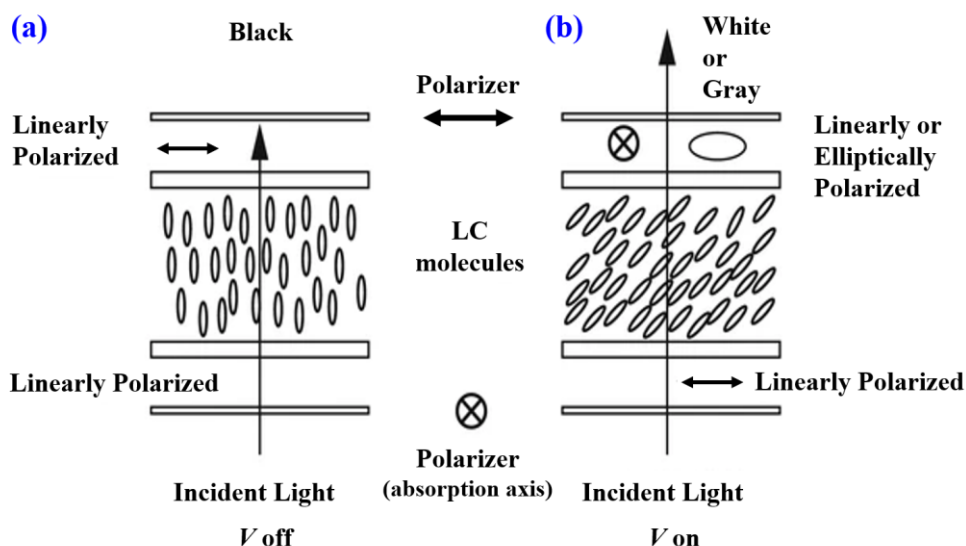


图 1.7 在断开电压 (a) 和接通电压 (b) 的情况下, 垂直定向液晶显示器 (VA-LCD) 的主要结构 (横截面剖视图) [10]

综上所述, 虽然传统的 TN-LCD 成本较低, 发光效率高, 但是显示效果视角狭窄, 色彩和对比度较差^[40,51], 因此只能应用于低端显示领域, 并将逐步被主流显示市场所淘汰。IPS-LCD 造价相对较高, 但是在色彩显示方面和观看视角方面表现极佳^[52,53]。VA-LCD 色彩显示虽然不如 IPS-LCD, 但是对比度较高, 漏光少^[12,16,54,55]。IPS-LCD 和 VA-LCD 存在的缺点, 均可以通过选择合适的光学补偿膜来进行弥补^[41,56,57]。

1.3 光学补偿膜

入射光在经过具有光学各向异性的液晶分子层时会发生双折射, 从而产生光程差, 这就直接导致了当观看者处于不同的观看角度时, 显示效果会存在对比度和色度的明显不同, 在色差和亮度上出现差异。同时, 实际上入射光在经过偏光片后, 受到偏光膜中二向色性染料分子取向性等因素的影响, 并不一定所有的入射光都能够转变为方向绝对一致的线偏振光, 这就直接导致一些振动方向不一致的光线漏出去, 也就是所谓的“漏光”现象。补偿膜是针对 LCD 的“漏光”问题、可视角度狭窄以及灰阶反转现象而设计和制备出来的功能性光学膜, 主要作用是补偿相位 (光程差、延迟值), 减少漏光, 增大显示效果的对比度与色度, 因此也被叫做延迟膜、相位差膜^[58,59]。

作为决定 LCD 显示效果的核心组件, 光学补偿膜能够直接影响不同显示模式 LCD 的显示性能, 通常光学补偿膜是被贴合在偏光片中使用。对于各种常见的 LCD 面板来说, 偏光片的工作原理是相似的, 只是在不同的显示模式中 (TN、

VA、IPS) 需要搭配不同类型的补偿膜。代表性的 TN-LCD 偏光片的结构如图 1.8 所示。

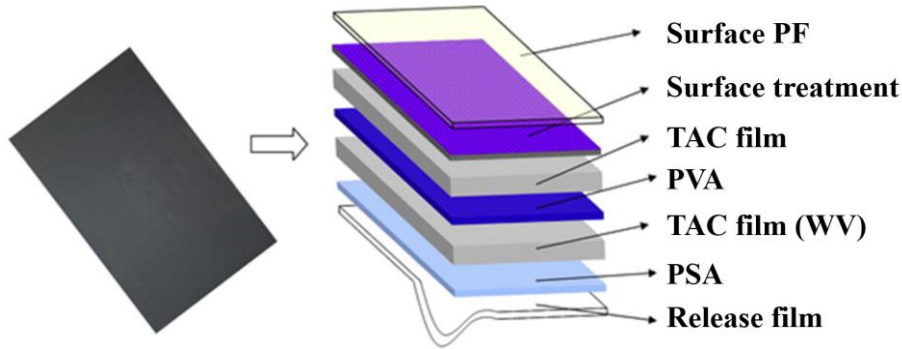


图 1.8 TN 型 TFT-LCD 典型偏光片的层状结构^[5]，其结构包括表面保护膜 (PF)、经过表面处理的支撑膜 (TAC 膜)、偏光膜 (PVA 偏振层)、带有宽视角 (WV) 补偿层的 TAC 膜、压敏胶 (PSA) 层和释放膜

1.3.1 光学补偿膜的种类及特征

补偿膜可以通过在液晶分子层表面进行涂覆、拉伸或在偏光片中加入补偿膜来制备。当使用补偿膜时，LCD 的总相位延迟 δ 表示为

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (d\Delta n - d'\Delta n') \quad (1.1)$$

其中 d 和 Δn 分别为液晶分子层的厚度和双折射值， d' 和 $\Delta n'$ 分别为补偿膜的厚度和双折射值， λ 为入射光的波长。

基于公式 (1.1)，可以将补偿膜分为以下几种类型：单轴拉伸型的 (A 型和 C 型)、斜向拉伸型 (O 型) 和双轴型^[38,39,60-62]。一般定义在薄膜平面内折射率最大的为 n_x ，在膜平面内与 n_x 垂直的方向折射率为 n_y ，厚度方向上的折射率为 n_z 。依据折射率的相对大小，图 1.9 给出了补偿膜的分类^[59]。针对单轴各向异性双折射材料，如果 $n_e > n_o$ ，则为正双折射材料；如果 $n_e < n_o$ ，则为负双折射材料。A 型代表着补偿膜的光轴与薄膜表面平行，C 型代表着补偿膜的光轴与薄膜表面垂直， $n_x = n_y$ 。图 1.9 插图中给出了对于不同的液晶分子类型，A 型和 C 型补偿膜的实例。当棒状的正性液晶分子的光轴平行或垂直于薄膜表面时，其需要的补偿膜类型为 (+) A 型或 (+) C 型。当片状的负性液晶分子的光轴与薄膜表面平行或垂直时，其需要的补偿膜类型为 (-) A 型或 (-) C 型。

根据公式 (1.1) 和图 1.9，可以得到不同显示模式的 LCD 所需的补偿膜配置。IPS-LCD 中的正性液晶分子是平行于衬底排列和旋转的，因此，(+) C 型、(-) A 型、双轴型补偿膜或多层补偿膜组合可以用于 IPS-LCD^[53,63-66]。VA-LCD 中的负性液晶分子排列方向垂直于衬底，因此可以采用 (+) A 型、(-) C 型、双轴型补偿膜或多层补偿膜组合进行补偿^[16,67-71]。由于高性能的 IPS-LCD 和

VA-LCD 已经成为主流显示类型，因此生产和制备符合不同显示模式的补偿膜是势在必行的。

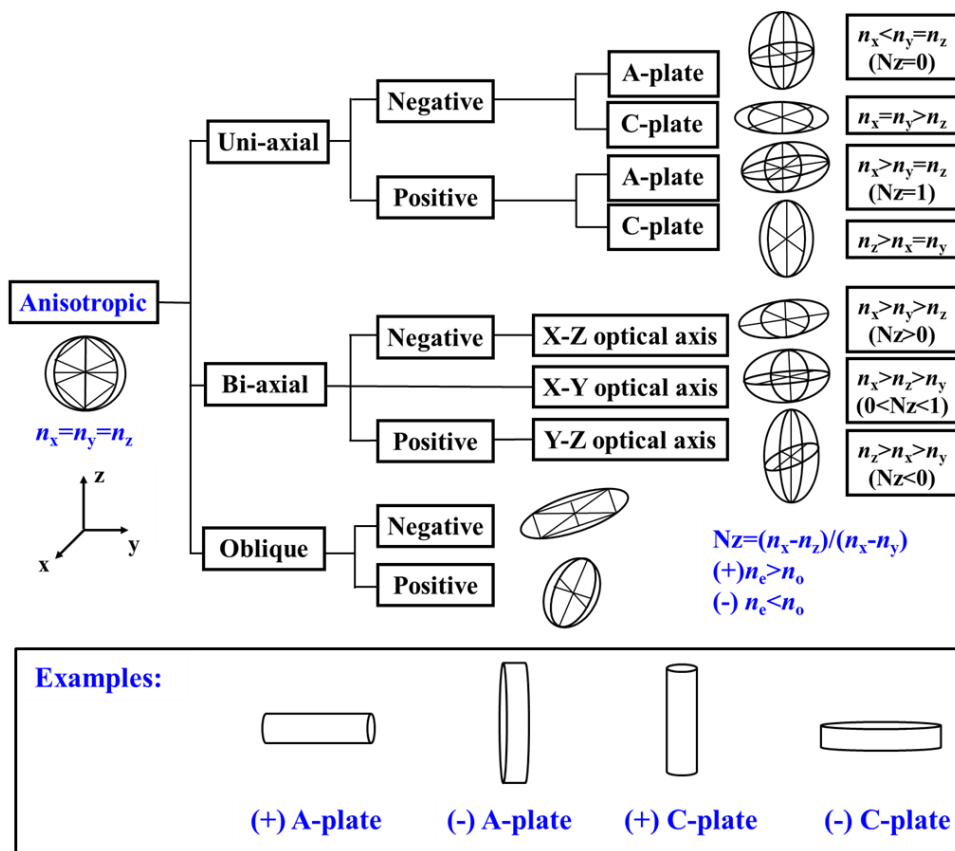


图 1.9 不同类型的光学补偿膜^[5]

目前，市场上的使用量最多的补偿膜产品是 TAC 补偿膜，占据了一半以上的市场份额。图 1.10 是 TAC 的化学结构，乙酰基 (C=O-CH₃) 取代程度 (DS_{Ac}) 为 2.7~3。TAC 分子具有较大的体积，呈刚性，其物理性能主要通过结晶和取向来决定^[72]。

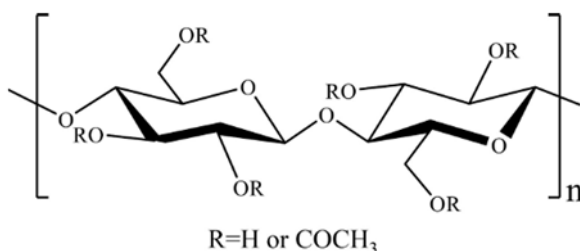


图 1.10 TAC 的化学结构

工业上制备 TAC 补偿膜，通常使用溶液浇铸法，这种方法使薄膜在厚度方向和流延方向上都有很高的均匀性。图 1.11 显示了一个典型的 TAC 补偿膜的制备过程^[58]。TAC 原料完全溶解在溶剂中获得 TAC 溶液，浇注溶液到钢带上，经

流延干燥，使溶剂挥发，直到薄膜成型与稳定，将薄膜从钢带上剥离。在接下来的干燥区，残留的溶剂被干燥完全，收卷即可得到 TAC 膜。当薄膜在钢带上干燥时，薄膜的面积几乎没有改变，只是厚度因溶剂挥发而变得更薄。在这个过程中，TAC 的主链倾向于随机排列于薄膜平面内，但是传送式的高温干燥过程会导致薄膜在厚度方向上产生一定程度的取向^[73,74]，这就直接造成 TAC 薄膜面外延迟值 (R_{th}) 的产生。此外，TAC 分子在干燥过程中会形成微晶，这些微晶将成为聚合物网络的连接点，TAC 的结晶和取向将直接影响 TAC 膜的物理性能^[5]。

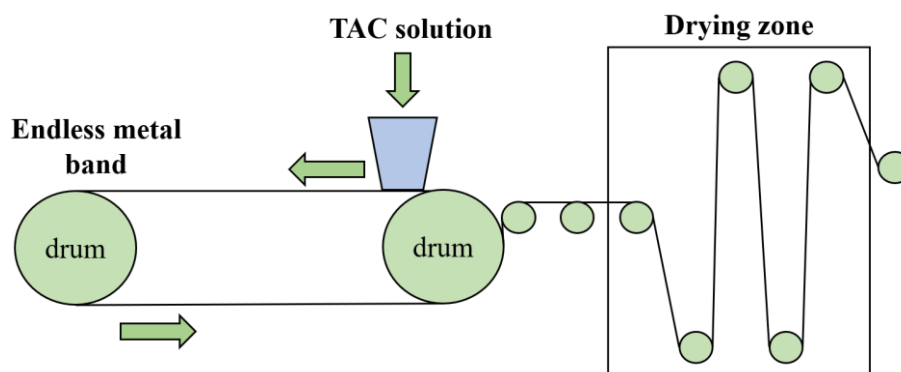


图 1.11 TAC 补偿膜的制备流程示意图^[58]

工业上通常是将 TAC 支撑膜和 TAC 补偿膜以卷对卷 (roll-to-roll) 的方式层压在 PVA 偏光膜两侧形成偏光片，以获得高耐久性 (图 1.12)。PVA 偏振层有离子复合物^[39]，如 I_3^- 和 I_5^- ，在与拉伸方向平行的方向上排列。这些离子复合物可以吸收振动方向平行于排列方向的光，使得出射光在垂直于排列方向的方向上成为线性偏振光。PVA 偏振层受到 TAC 膜的支撑和保护，能够避免收缩和传递碘离子。在层压之前，需要对 TAC 膜进行表面处理，例如皂化，使其具有亲水性，能够对 PVA 偏光膜有很好的粘附力。

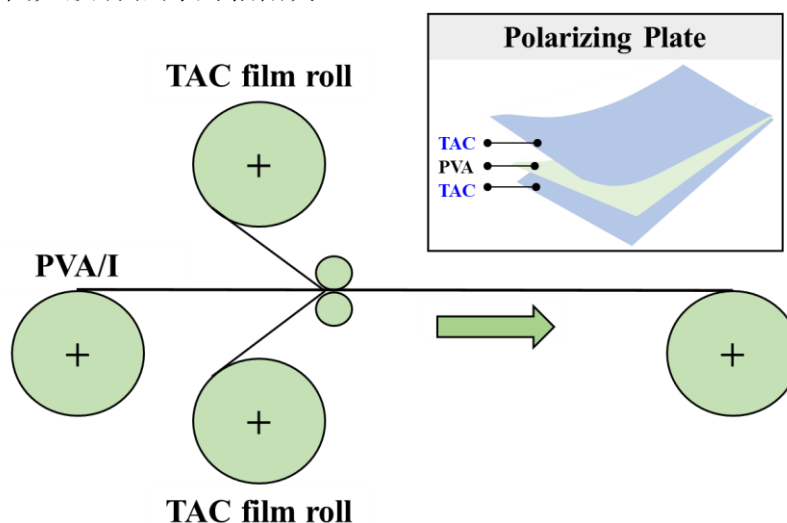


图 1.12 偏振片的工业生产流程示意图^[58]

如今，补偿膜最常见的应用之一是补偿由偏光片及液晶层产生的双折射，因此，补偿膜被放置在液晶盒或偏光片上以扩大视角。一般来说，这种类型的薄膜的延迟值被控制在 5~10 nm 左右^[75]。

此外，四分之一波片 (Quarter-wave plate) 与二分之一波片 (Half-wave plate) 是著名的补偿膜的应用实例，它们被用来改变入射光的各向异性状态。四分之一波片就是相位差延迟值等于四分之一波长的光学补偿膜，当入射光从波片透过时，寻常光 (o 光) 和非寻常光 (e 光) 之间的相位差 δ 是 $\pi/2$ 的奇数倍。目前，四分之一波片经常与线偏光片一起使用，为电发光板和触摸板产生圆偏振光 (图 1.13 (a))，以防止环境光的反射；四分之一波片与两片偏振片联用时可以作为光强调节器或光衰减器 (图 1.13 (b))。对于这些应用，不仅是特定波长的双折射，而且双折射的波长依赖性也是非常重要的。当然，四分之一波片对应的延迟值通常是可见光波长的四分之一，对于不同波长的光，延迟值是不同的，例如，绿色的 147 nm (弗劳恩霍夫 D 光谱线)，假设薄膜的厚度约为 80 μm ，那么在 589 nm 处，所需的双折射值约为 1.8×10^{-3} ^[76]。

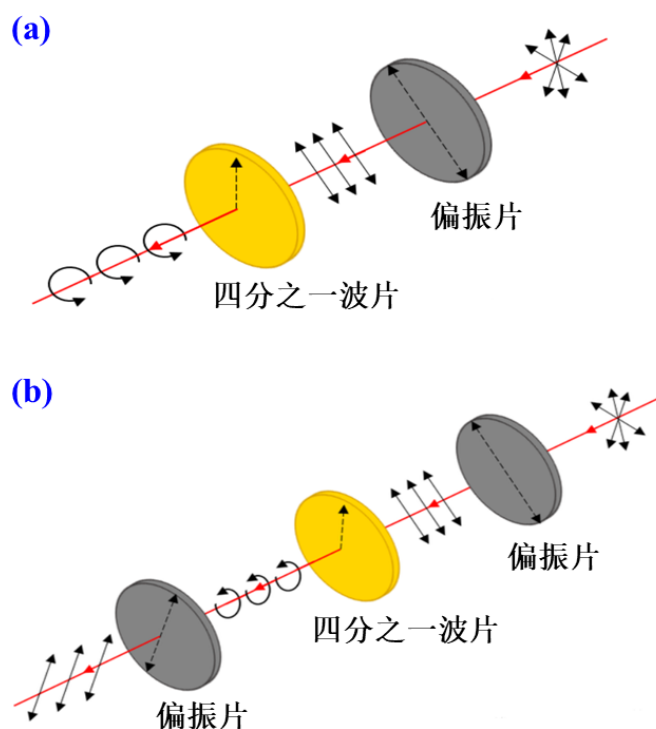


图 1.13 (a) 四分之一波片与偏振片组合获得圆偏振光的原理示意图；(b) 四分之一波片调节光线强度的原理示意图

正如前面介绍到的，不同的液晶显示模式 (TN、IPS 和 VA 模式) 需要光学补偿膜类型不同。根据目前液晶显示领域的使用情况，不同显示类型对补偿膜的面内延迟值 (R_{in}) 和面外延迟值 (R_{th}) 的要求如下表 1.1 所示。

表 1.1 不同显示模式的光学补偿膜参数要求

LCD modes	R_{in} (nm)	R_{th} (nm)
TN	125~570	125~570
IPS	-10~10	-10~10
VA	50±3	125±5

有鉴于此，为了实现不同模式液晶显示器件的显示性能，生产和制备能够匹配不同 LCD 显示模式需求的光学补偿膜，了解和掌握延迟值 (R) 的设计和调控思路是非常有必要和有意义的。

1.3.2 双折射的调控机理

对于光学补偿膜来说，延迟值 R ，即双折射 Δn 与薄膜厚度 d 的乘积，是光学显示材料设计中最重要方面^[77]。受限于显示面板薄型化的要求，延迟值的调控实质上是双折射的调控。在双折射的调控方面，许多学者开展了大量的研究和探索，建立了一些基础的理论，总结出了一些常用的方法。

1963 年 Stein 等人^[78]的研究结果表明体系的 Δn 是可以由体系中每个组分的双折射简单加和表示的，可以通过公式 (1.2) 来表示：

$$\Delta n = \Delta n_F + \sum_i \phi_i \Delta n_i \quad (1.2)$$

其中 i 代表的是其中单个组分， ϕ_i 为体积分数， Δn_F 为由于形态或者变形效应产生的双折射，对于 CA 薄膜来说，由于折射率的空间波动很小，一般 Δn_F 值很小，可以忽略不计。因此，通常聚合物材料的 Δn 可以通过掺杂另一种材料来调控。

基于上述研究，Hahn 和 Wendorff^[79]通过将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 共混，在 1985 年首先揭示了两种分别具有正的和负的双折射的聚合物组成的二元混合物，在特定的混合比例时是可以实现 Δn 的消除。后来，Saito 和 Inoue^[73]在 1987 年证明了 10 个组分混合时也可以达到调控 Δn 的效果。在 CA 方面，Yamaguchi 和 Masuzawa^[80]通过将双折射符号相反的聚醋酸乙烯 (PVAc) 和醋酸丙酸纤维素酯 (CAP) 按照不同比例混溶后制备光学薄膜，发现在特定的混溶比例时的 PVAc/CAP 混合物薄膜不存在 Δn ，并且拉伸后也不产生 Δn 。Yamaguchi 等人^[81,82]采用同样的方法将 PMMA 和聚环氧氯丙烷 (PECH) 与 CAP 混合，降低了 CAP 的 Δn 。Ohno 和 Nishio^[83,84]发现，聚 (N -乙烯基吡咯烷酮-*co*-甲基丙烯酸甲酯) (P(VP-*co*-MMA)) 与 CA 可混溶，但是取决于共聚物的组成和 CA 的取代度，混溶的共聚物能够降低 CA 的取向双折射。Iwata^[85,86]和 Tagaya 等人^[87]开发了一种随机共聚方法，将两种各向异性相反的单体进行聚合，并得到了“零双折射”聚合物。Unohara 等人^[88]也提出，二醋酸纤维素酯-

接枝-聚乳酸 (CDA-g-PLLA) 的 Δn 可以由共聚单体的组成来控制。此外, Tagaya 等人^[89,90]还提出了另一种方法来制备“零双折射”聚合物,即在宿主聚合物中加入具有相反的光学各向异性的棒状分子,以补偿 Δn , 这被称为“各向异性分子掺杂法”。他们的研究小组还提出,加入具有强烈光学各向异性的棒状晶体可以有效控制双折射^[91-93]。Nakayama 等人^[56]利用 TAC 制备了一种零双折射的薄膜,其中不仅面内双折射 (Δn_{in}), 还有面外双折射 (Δn_{th}), 即厚度方向的双折射, 都得到了控制。

除了调控双折射之外,为了实现彩色显示,双折射的波长色散性必须得到精确控制。基于交联橡胶的应力-光学行为的 Kuhn 和 Grün 模型^[94-98],聚合物的取向双折射 $\Delta n(\lambda)$ 可以表示为:

$$\Delta n(\lambda) = \frac{2\pi}{9} \frac{(n(\lambda)^2 + 2)^2}{n(\lambda)} N \Delta\alpha(\lambda) \left(\frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2} \right) \quad (1.3)$$

其中,公式中的 λ 表示的是光的波长, $n(\lambda)$ 表示的是平均折射指数, N 表示的是单位体积内的分子链的数目, $\Delta\alpha(\lambda)$ 表示的是各向异性的极化率, θ 表示链段与分子链的拉伸轴方向所成的夹角。等式右边的最后一项 $\frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2}$ 等于赫尔曼 (Hermans) 取向因子^[96,99], 而等式右边中的另一部分为由化学结构决定的本征双折射。因此,公式 (1.3) 可以写成:

$$\Delta n(\lambda) = \Delta n^0(\lambda) F \quad (1.4)$$

其中式 (1.4) 中的 Δn^0 即为本征双折射, F 为取向函数。由于 F 与 λ 无关, 因此可以得出以下关系:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{\Delta n^0(\lambda)}{\Delta n^0(\lambda_0)} = \text{const} \quad (1.5)$$

其中 λ_0 代表任意的参考波长。

根据公式 (1.5), 双折射的波长色散, 即归一化双折射 $\Delta n(\lambda)/\Delta n(\lambda_0)$, 是一个常数, 由聚合物的化学结构决定。由于波长色散不受薄膜的厚度影响, 所以归一化延迟值相当于归一化双折射。当一种材料显示出对电磁波的吸收时, 必须考虑吸收系数和折射率。此外, 折射率在吸收系数为最大值一半的波长处显示最大值。通常情况下, 聚合物在紫外线区域有吸收。因此, 大多数聚合物材料的 $\Delta n(\lambda)/\Delta n(\lambda_0)$ 会随着可见光中波长的增加而减少, 这被称为“普通色散” (Ordinary dispersion); 有一些聚合物材料的 $\Delta n(\lambda)/\Delta n(\lambda_0)$ 会随着可见光中波长的增加而增加, 则被称为“超常色散” (Extraordinary dispersion)。

由于常规聚合物的折射率 n 的波长色散可以通过以下简单的关系表示, 如 Sellmeier 公式 (1.6) 和 Cauchy 公式 (1.7) ^[97,100], 所以可以对不同波长的取向双折射进行预测。

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i}{\lambda^2 - B_i} \quad (1.6)$$

$$n = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} + \frac{D'}{\lambda^6} \quad (1.7)$$

其中 A 和 B 是 Sellmeier 系数, A' 、 B' 、 C' 和 D' 是 Cauchy 方程的常数。

1.4 同步辐射技术在光学膜研究中的应用

要彻底搞清楚材料的结构与性能之间的相关性, 离不开先进的测试表征技术。有一种特别的电磁辐射是当带电粒子以一个近乎光速的运动速度在超真空中沿着弧形轨道运动时, 因受到电磁场的作用会在其运动轨迹的切线方向产生的^[101], 因为是在电子同步加速器被发现的, 所以被命名为“同步辐射”。相较于其他电磁波, 同步辐射具有超高的亮度与超强的准直性, 频谱较宽且发散较小。基于同步辐射技术的显著优越性, 可以利用其对物质的结构进行探测和解析。

目前同步辐射技术被应用在许多领域, 在分子薄膜的研究中主要包括结构的分析及性能的测试。在分子薄膜研究中最广泛用到的是同步辐射 X 射线技术, 能够精确高效的实现对分子薄膜不同尺度的结构信息进行原位和在线的微观表征和定位测量, 因此在分子薄膜研究领域产生了巨大的影响。尤其是同步辐射的广角 X 射线散射技术 (WAXS)、小角 X 射线散射技术 (SAXS) 及超小角 X 射线散射技术 (USAXS) 等可以达到从 0.1 nm 到 1000 nm 尺度范围的结构表征及监测, 在分子薄膜的晶体结构及其他凝聚态结构的检测和分析中提供了强有力的支持。就分子薄膜加工而言, 是一个典型的多尺度结构演变过程, 这个过程中涉及到的结构演变基本都可以依托于同步辐射技术进行检测和分析。特别是一些快速的结构演化过程通常发生在瞬间, 这种高速的结构演化过程也可以通过同步辐射 X 射线技术实现原位跟踪和实时监测。

同步辐射 X 射线具有高亮度、在时间和空间上高分辨等优异特质, 为研究分子薄膜在不同尺度范围的结构演变行为提供了技术支撑。就目前来看, 同步辐射技术在分子薄膜的基础研究中扮演着不可或缺的角色, 为研究和解决分子薄膜在加工和服役过程中出现的相关问题提供了一个非常广阔的平台。许多国内外知名的高分子研究团队、企业研发部门以及国内的科研工作者, 利用同步辐射技术在分子薄膜领域发现并解决了大量加工和生产过程中的相关物理问题, 同步辐射技术已经获得了学术界和工业界的一致认可。

在我们的研究工作中, 主要系统研究的是光学薄膜的取向结构与双折射性能之间的对应关系, 涉及到的同步辐射技术主要包括了同步辐射广角 X 射线散射技术 (WAXS) 和基于同步辐射光源的傅里叶偏振红外测试 (FTIR) 技术。接下

来主要针对这两个技术在光学膜领域进行介绍。

1.4.1 同步辐射 X 射线散射技术在光学膜中的应用

当 X 射线在照射到材料的表面时，材料的内部原子会出现衍射现象。当原子的分布为无序状态时，衍射结果是无序的平均散射光；但是对于原子排列具有周期性，结构长程有序的具有晶体结构的高分子材料来说，X 射线在射入高分子材料后会发​​生布拉格衍射（Bragg diffraction）现象（图 1.14）。

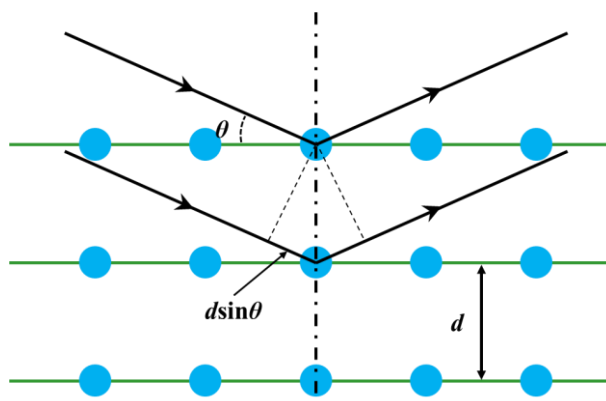


图 1.14 布拉格衍射示意图^[102]

布拉格衍射信号的强度和方向取决于晶体的结构，比如晶胞内部的排列方式及形貌尺寸等。1913 年，布拉格父子提出了著名的布拉格定律（Bragg's Law）：当波长为 λ 的 X 射线入射到层间距为 d 的晶体结构中，且 d 与 λ 的大小相当，此时 X 射线会在晶面间发生反射。当不同层间的 X 射线的光程差为 λ 的整数倍时，就会出现散射角为 θ 的布拉格衍射，并给出了相应的布拉格公式（1.8）。根据布拉格公式可以确定高分子材料中晶体结构的相关信息。通过分析 WAXS 信号中衍射信号的角度 θ ，能够获得晶体的晶面间距 d 。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.8)$$

传统的无机材料如金属、陶瓷等，是可以完全结晶的，但是高分子材料通常结晶不能达到 100%，也就是说在高分子的结构中，晶区和非晶区往往是同时存在的。因此，结晶度是高分子材料结构的关键参数之一。一般来说，通过 WAXS 测试可以计算和评估晶区与非晶区的占比和取向程度。因为在 WAXS 测试结果中，由于散射强度的差异，晶体会表现出尖锐的衍射峰，非晶组分则表现为弥散的衍射环。通过分离晶体在总的散射强度中的占比，可以获得结晶度（ χ_c ）：

$$\chi_c = \frac{\int I_c(q)q^2 dq}{\int I_{total}(q)q^2 dq} \quad (1.9)$$

其中， $I(q)$ 代表散射强度的积分，相应的下标 total 和 c 分别表示整体的和晶体的散射强度，积分区间为总的 q 值范围。详细的结晶度 χ_c 计算过程是将 WAXS 的

二维图先转换为 WAXS 的一维强度积分曲线，通过对 WAXS 的一维强度积分曲线进行分峰拟合，获得晶体衍射峰的积分面积，晶体衍射峰的积分面积与积分曲线总积分面积的比值的即为 χ_c 。因本论文工作中未涉及通过 WAXS 计算结晶度，故在此不再赘述。

在实际的高分子薄膜的生产和加工过程中，不同的工艺条件会导致高分子材料在多个尺度范围内产生不同程度的取向。为了了解和研究高分子薄膜的取向程度，定义了取向因子 f ，用于表征取向单元和外力方向的平行程度，即高分子的分子链轴方向在平行拉伸方向和垂直拉伸方向上的平均值的差值：

$$f = \langle \cos^2 \varphi \rangle - \sin^2 \varphi \cos^2 \psi \quad (1.10)$$

其中，公式 (1.10) 中的 φ 为高分子的分子链轴方向与拉伸方向的纬度夹角， ψ 为高分子的分子链轴方向在垂直于拉伸方向的赤道面上的投影的经度夹角， $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ 则被称为取向参数。

对于单轴拉伸的高分子薄膜来说，通常认为其沿着拉伸方向单轴取向， $\langle \cos^2 \psi \rangle = 0.5$ ，那么其取向因子 f 可以写为：

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (1.11)$$

其中，公式 (1.11) 中的 φ 代表的是高分子的分子链轴方向与拉伸方向之间的夹角，因此，只要确定了取向参数 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ ，就可以得到高分子薄膜的取向因子 f 。 f 的取值范围为 -0.5~1，根据 f 的大小，可以判断出高分子薄膜的取向情况。 f 值为 0 时，表示高分子薄膜的分子链处于随机取向状态； f 等于 1 时，表示高分子薄膜的分子链沿着拉伸方向取向； f 值为 -0.5 时，表示高分子薄膜的分子链的取向方向垂直于拉伸方向。

根据 (hkl) 晶面随 φ 变化的方位角积分曲线 $I(\varphi)$ 可以获得取向参数 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ ：

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (1.12)$$

国内研究团队利用同步辐射 X 射线技术，在光学膜领域产出了许多优秀的创新成果。张前磊等人^[103]基于同步辐射技术，通过原位实验在不同温度的水溶液中拉伸 PVA 薄膜，深入研究了拉伸过程中 PVA 的结构演变过程 (图 1.15)，为 PVA 薄膜的加工过程提供了有效的指导。叶克等人通过原位同步辐射技术系统地研究了不同的溶液体系下^[104]和不同硼酸浓度下^[105]单轴拉伸 PVA 薄膜的结构演化过程，建立了 PVA 的微观结构与物理特性之间的关系，为 PVA 偏光膜的加工提供了充分的理论基础，以便于在实际生产过程中调整加工参数，有助于提高 PVA 偏光膜的结构与光学性能之间的匹配能力。

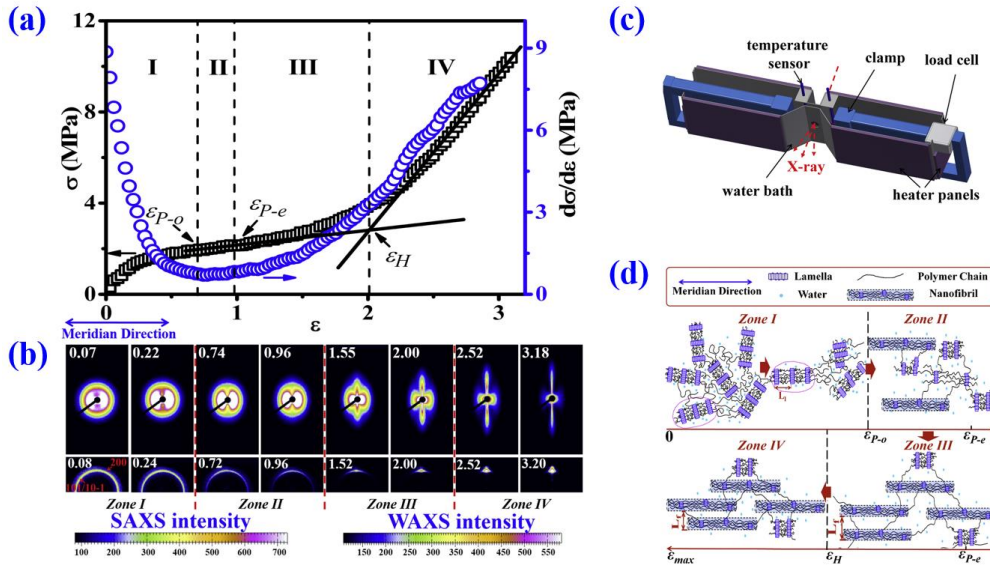


图 1.15 (a) PVA 在 24 °C 拉伸时的应力-应变曲线 (正方形) 及其导数曲线 (圆形); (b) 拉伸过程中采集到的代表性 SAXS 和 WAXS 模式也如图所示; (c) 自制带水浴的拉伸装置原理图; (d) PVA 薄膜在水中拉伸过程中的结构演化示意图

张文文等人^[106]通过原位 WAXS 技术,系统研究了不同含水量的 PET 薄膜在略高于玻璃化转变温度 (T_g) 时单轴变形过程中的晶体结构演变行为,包括取向度、结晶度、晶粒尺寸等参数的演变。在应变范围内,将 PET 薄膜的力学行为和结构演化现象划分为 3 个区域,不同区域的结构演变不同,这些结构演变规律将为 PET 光学膜的加工生产及实际服役过程中物理问题的解决提供理论指导。

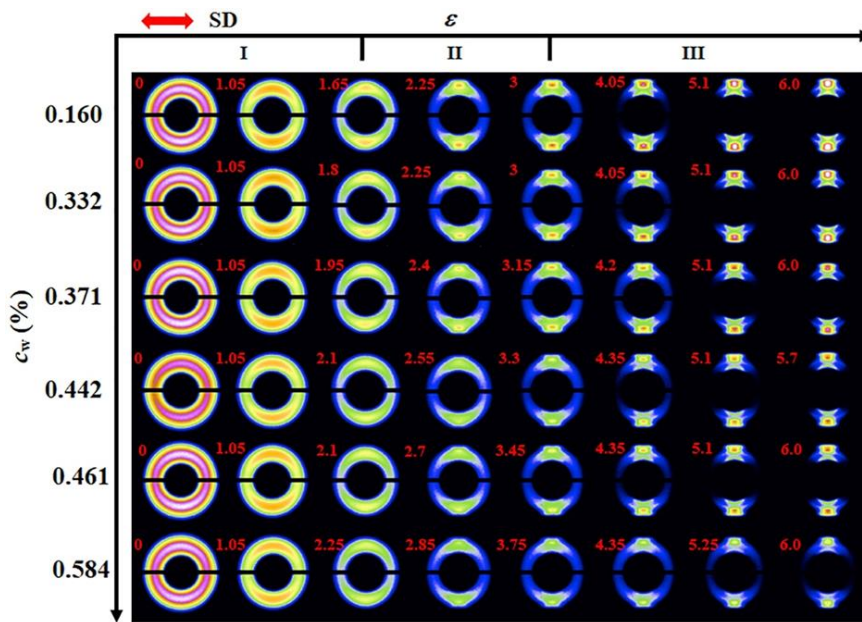


图 1.16 不同含水量 (c_w) 的 PET 薄膜在不同应变 (ϵ) 下的二维 WAXS 图,根据临界应变 (ϵ_p 和 ϵ_H) 分为 3 个区,图案对应的应变在左上角用红色标记,拉伸方向 (SD) 为水平方向,如红色双头箭头所示

依托于 WAXS 技术, 安敏芳等人^[77]原位在线研究了在不同温度下 TAC 薄膜 TAC 单轴拉伸过程中的结构演化进程 (图 1.17), 发现 TAC 薄膜在不同温度下的拉伸过程中表现出多种常见的类似于柔性链的半结晶高分子变形机制, 其中涵盖了无定形区域的延伸、晶体滑移与形成、以及晶体在拉伸过程中被破坏和再结晶行为等。TAC 膜在 T_g 附近的温度下, 其结晶度和晶粒尺寸随应变的变化不大, 但是分子链取向容易。这些结果可为 TAC 补偿膜的后拉伸加工的设计提供理论依据和加工参数指导。

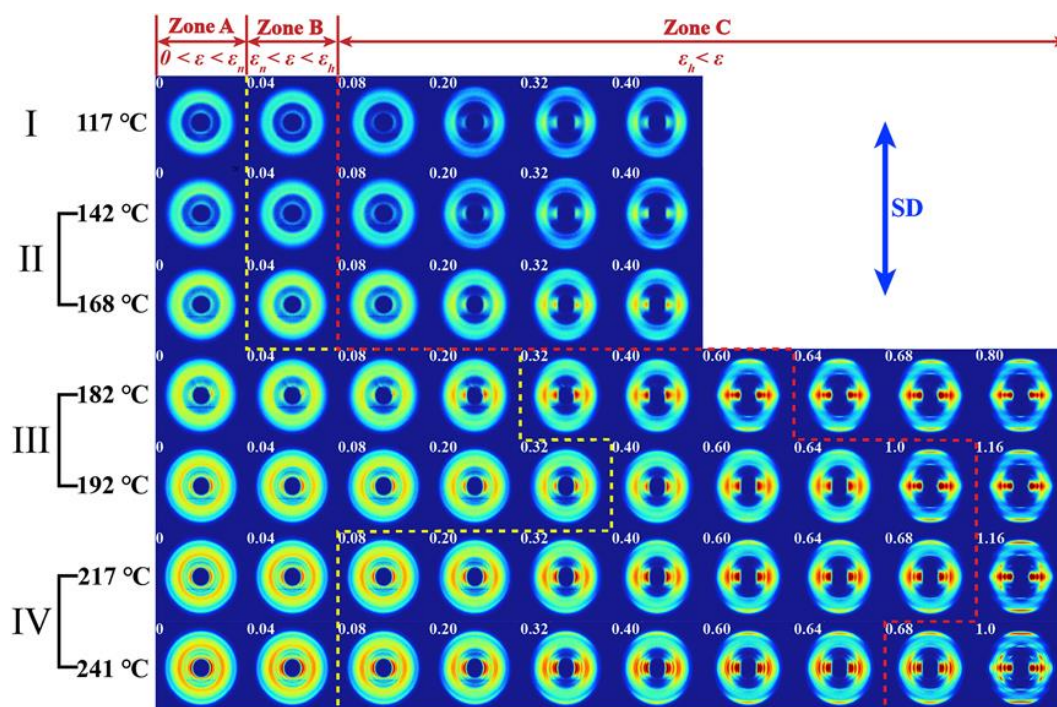


图 1.17 不同拉伸温度和应变下 TAC 薄膜的二维 WAXS 图, 蓝色双向箭头 (右上方) 表示拉伸方向 (SD), 白色数字 (左上角) 表示的是拉伸应变^[77]

上述研究工作表明, 同步辐射 X 射线散射技术是研究高分子光学膜的有效手段。即使是结晶度非常低的 TAC 光学膜, 其拉伸过程中的晶区取向和非晶区取向都可以通过同步辐射 WAXS 技术进行有效检测和分析。因此, 本论文选用同步辐射 WAXS 技术研究 CA 光学补偿膜是有效的、可行的。

1.4.2 傅里叶偏振红外测试技术在光学膜中的应用

红外光谱学一直是高分子材料领域表征结构信息的重要技术之一, 如重复单元、分子链构象、链段以及晶体结构等都可以通过红外光谱学进行分析。利用偏振技术, 在红外光谱仪器上装配偏振附件, 可以快速获得分子及基团的取向情况。同步辐射光源自电子储存环引出后, 先后经过分光、单色化、准直、聚焦等处理后, 会具有较高的亮度、高的通量、好的偏振性、好的准直性, 且具有连续的光

谱。考虑到同步辐射光源的光谱波长范围非常广，涵盖了从远红外、紫外到 X 射线的连续波段范围，将其作为傅里叶偏振红外（FTIR）测试的光源，可以方便的应用于光学膜的结构研究领域。与普通的红外测试相比，基于同步辐射的红外光谱测试可以在短时间内获得更多的数据信息。

偏振 FTIR 技术被广泛用于计算红外二向色性，来研究聚合物的取向^[107]。对于单轴拉伸的光学膜来说，其取向方向一般沿着拉伸方向，因此单轴取向的光学膜在进行偏振 FTIR 测试时，偏振光的吸收强度（ A ）在平行拉伸方向和垂直拉伸方向会存在差异（图 1.18）。因此，红外二向色性比 D 被用于评估取向，即吸光度在平行取向方向与拉伸取向方向上的强度之比：

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (1.13)$$

其中 A_{\parallel} 是平行于取向方向的吸光度， A_{\perp} 是垂直于取向方向的吸光度。

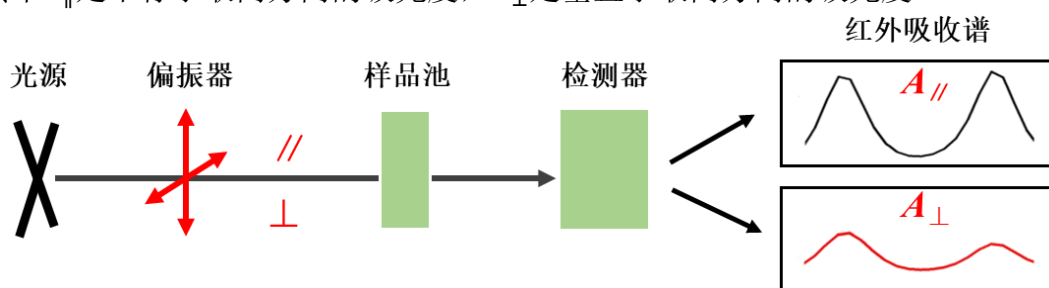


图 1.18 偏振红外测试原理示意简图

对于聚合物分子链来说，一般是不可能完全取向的，因此引入了取向函数 f 来进一步表示分子链的取向程度。如图 1.19 所示，假设拉伸方向与分子链轴的取向方向之间的夹角为 θ ，分子链轴的取向方向与振动跃迁矩的夹角为 α （图 1.19），则取向函数 f 可以根据图中公式进行计算。

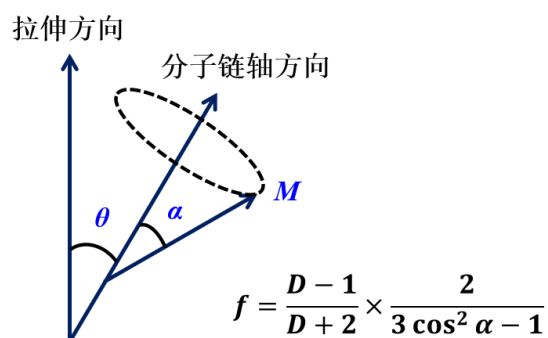


图 1.19 拉伸方向与分子链取向方向的关系，其中 M 为振动跃迁矩

偏振 FTIR 是一种强大的技术，可以用于分析各向异性有机材料^[108]，也为研究聚合物的取向结构提供了极大的便利^[109-115]。杨书桂等人^[116]在研究等规聚丙烯（iPP）流动诱导结晶的机理时，利用偏振 FTIR 表征了晶体的取向程度。图

1.20 (a) 为施加剪切后，结晶的 *i*PP 样品的偏振 FTIR 光谱。从图中可以看出随着剪切速率的增加，红外吸收谱的吸光度在不同的偏振方向上存在显著差异，这意味着聚合物链的取向可以由偏振红外来反映。由此绘制了取向函数与剪切速率的关系（图 1.20 (b)），阐明了压力在流动诱导结晶过程中的作用。此外，还有很多相关的研究利用偏振 FTIR 深入地探索了 PP^[117,118]、PE^[119]、PET^[120-123]、PMMA^[124,125]、PVA^[39,126] 的取向结构。

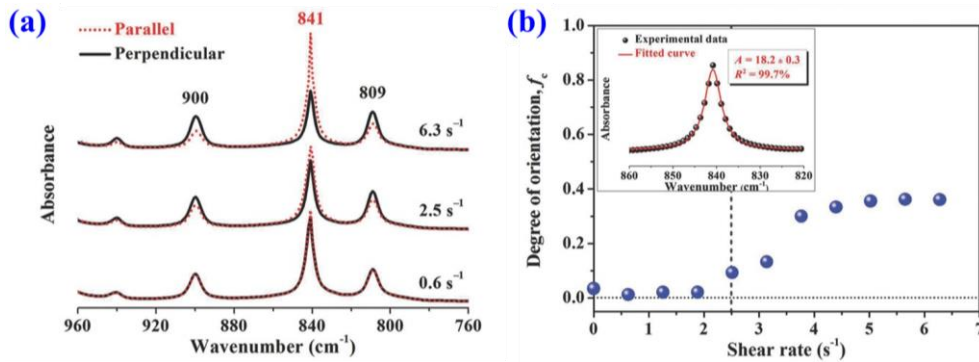


图 1.20 (a) 偏振方向平行和垂直于剪切方向的红外吸收谱图；(b) 取向函数 f 随剪切速率的变化，短虚线表示 $f_c=0$ ，短圆点表示 f 的起始增加。插图为洛伦兹峰拟合的 841 cm⁻¹ 处 FTIR 波段，相关吸光度(拟合峰面积) ≈ 18.2 ^[116]

由于光学膜的取向双折射与取向结构密切相关，因此利用偏振 FTIR 技术可以为理解和建立取向结构与双折射性能之间的构效关系提供帮助。

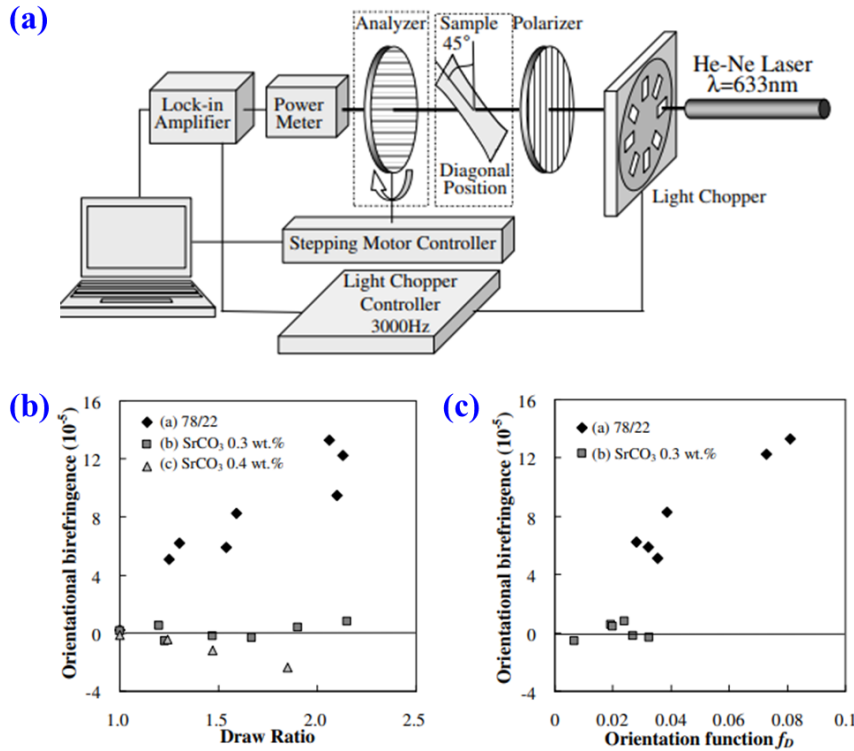


图 1.21 (a) 掺杂双折射晶体 SrO₃ 的聚合物薄膜的偏振红外测试装置；(b) 掺杂 SrO₃ 的聚合物薄膜的取向双折射与拉伸比的关系；(c) 掺杂 SrO₃ 的聚合物薄膜的取向双折射与取向函数的关系^[37,92]

在通过掺杂特殊的双折射晶体碳酸锶 (SrCO_3) 来改变聚合物薄膜的双折射的研究中, Koike 等人^[37,127]利用偏振 FTIR 分析和评估了掺杂的双折射晶体的取向行为(图 1.21)。在设计零双折射的聚合物薄膜时, 有学者^[128]也利用偏振 FTIR 对多组分共聚的聚合物取向进行了评价, 为光学薄膜的设计提供了理论基础。

在 CA 光学膜领域, 偏振 FTIR 也被广泛用于取向的表征和分析^[129]。通过区分不同厚度的 CA 薄膜中 $\text{C}=\text{O}$ (1735 cm^{-1}) 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1029 cm^{-1}) 的偏振 FTIR 吸收强度, 可以获得膜厚对于分子链及基团取向的影响^[130]; 在通过添加小分子与 CA 物理共混来调控光学各向异性时, 偏振 FTIR 也被用于研究不同种类的小分子在不同拉伸比对 CA 光学膜取向双折射的影响^[131,132](图 1.22); 在区分不同的基团对于 CA 薄膜光学双折射及波长色散性的影响时, 也是通过偏振 FTIR 测试技术实现的^[129,133,134]。

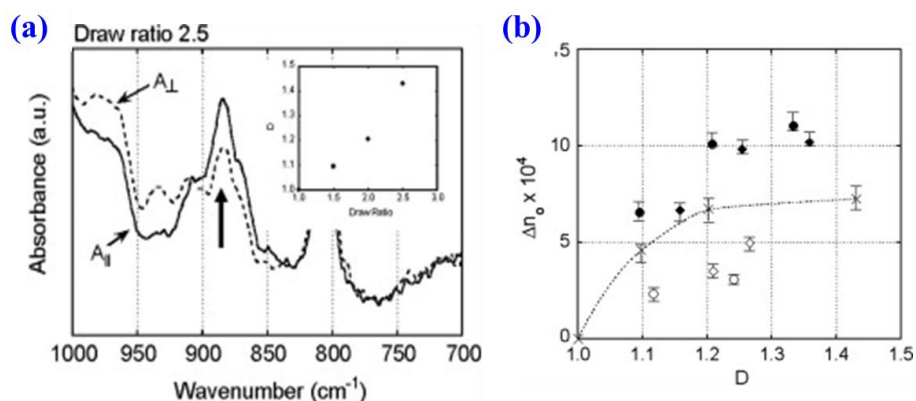


图 1.22 (a) 拉伸比为 2.5 的 CAP46 薄膜的偏振红外谱图, 图中还显示了红外二向色比 D 与拉伸比的关系; (b) 添加不同小分子的 CAP46 薄膜的 D 与取向双折射 Δn 的关系: TCP (实心圆), DEP (实心菱形), DIDP (空心菱形), DOA (空心圆)^[131]

因此, 偏振 FTIR 是研究聚合物分子链及基团取向的有效手段, 可为本论文实验工作中涉及不同类型取代基的 CA 光学补偿膜的设计与制备提供有力的检测技术支持。

1.5 醋酸纤维素酯类光学膜的研究进展

纤维素是一种来源丰富的天然生物聚合物, 是一种常见的可再生资源。经过酯化作用后获得的酯化纤维素是一种高度灵活的材料, 在化学制造过程中, 通过控制酯类取代基的类型和数量, 可以使其拥有某些特定的性质和性能。一些纤维素酯类由于具有高透明度和耐热性等优良性能, 已被大量应用于光学薄膜, 如保护膜和光学补偿膜^[78,82,135-138]。

光学膜中用到的纤维素原料主要是醋酸纤维素酯类, 最常见的当属 TAC,

通常薄膜厚度在 30~160 μm 范围内，在光学显示基材和偏光片保护膜中发挥着关键作用，在前面章节已经详细介绍。除了 TAC 外，乙酰基取代度略低 ($DS_{\text{Ac}} = 2 \sim 2.6$) 的二醋酸纤维素酯 (CDA)、醋酸丙酸纤维素酯 (CAP) 和醋酸丁酸纤维素 (CAB) 等其他纤维素酯类材料也因优异的透明性和耐热性，吸引了许多学者对 CA 薄膜进行光学各向异性的研究。由于 CAP、CAB 等可以通过熔融热压的方法制备薄膜，易于加工，性价比较高，如今也被视为制备光学薄膜的候选材料，特别是在 LCD 等光学显示领域。为了获取 CA 光学补偿膜的双折射调控机制，来更好地设计和制备特定性能要求的补偿膜，许多研究围绕着 CA 光学补偿膜的化学结构参数和加工工艺参数开展了系列研究工作，为本论文工作的开展提供了很多宝贵的灵感。下面将就这两点重点介绍 CA 光学膜的研究进展情况。

1.5.1 醋酸纤维素酯类光学膜结构与性能的研究进展

随着光学器件领域的技术的更新和高端显示性能需求的提升，对光学补偿膜提出了更多严格的要求。其中，作为最常见的醋酸纤维素酯类光学补偿膜品类，要想设计和制备满足不同显示需求的 CA 补偿膜，就要掌握 CA 光学膜结构与性能之间的作用机制，在这方面，相关专家及学者做了一些研究。下面将对 CA 光学膜结构与性能的研究进展做主要的介绍。

(1) 酯的种类

前面提到的市场应用最广的光学补偿膜，原料为 TAC，含有乙酰基，CAP、CAB 也被作为光学膜的候选材料，分别含有丙酰基和丁酰基，显而易见，酯基种类的不同，会在光学性能上产生差别。

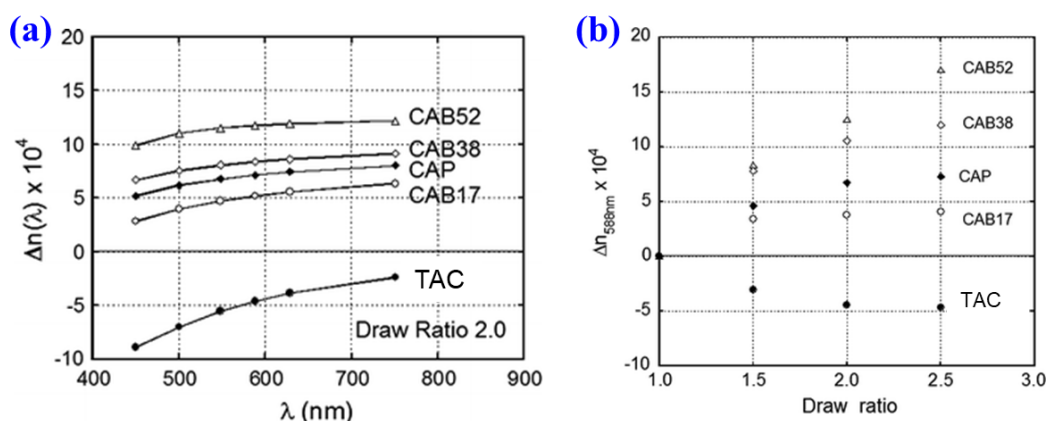


图 1.23 拉伸比为 2.0 的不同类型的 CA 薄膜的 (a) 取向双折射的波长色散曲线；(b) 波长为 589 nm 时的取向双折射与拉伸比的关系曲线；CAB 后面的数字代表了丁酰基的质量分数，丁酰基在 CAB17、CAB38 和 CAB52 中的取代度分别为 0.73、1.74 和 2.64。CAP 的取代度为 2.58^[129]

图 1.23 (a) 给出了在相同的拉伸条件下, 拉伸比为 2.0 时, 含有不同酯基 (乙酰基、丙酰基、丁酰基) 的 CA 光学膜的取向双折射和波长依赖性结果^[129]。显然, 正如 El-Diasty 等人^[139]所报道的, 拉伸后的 TAC 薄膜表现出普通色散的负双折射特性, 所有的 CAB 和 CAP 薄膜都表现为超常色散的正双折射特性。图 1.23 (b) 给出了含有不同酯基 (乙酰基、丙酰基、丁酰基) 的 TAC、CAP、CAB 薄膜在波长为 588 nm 处的取向双折射与拉伸比的关系。从图中可以看出, 酯基种类不同, 取向双折射对拉伸比的依赖程度不同。

基于上述基团种类的光学双折射的贡献的差异性, 研究者简单的将乙酰基 (Ac) 的双折射推断为强波长色散的负双折射, 并且认为丙酰基 (Pr)、丁酰基 (Bu) 贡献的双折射为弱波长色散的正双折射结合, 如图 1.24 所示^[129]。在该图中, 酯基的极化各向异性用椭圆表示。研究者在上述取代基贡献的前提下, 认为当丙酰基的波长依赖性弱于乙酰基时, 两种成分的加入 (用粗线表示) 会产生具有正双折射的超常色散, 与显示超常色散性的混合物类似, 如 PPO/PS^[140]和 NB/SMA^[141], 以及 BPA 和 BMPF^[142]的共聚物。研究者简单地通过图 1.23 中不同醋酸纤维素酯膜双折射的特点对不同取代基对双折射的贡献进行归纳总结是不合理的, 因为取代基对光学膜双折射的影响还与取代基具体的取代位点和取代度有关。下面将从这两点出发对相关研究进行分析介绍。

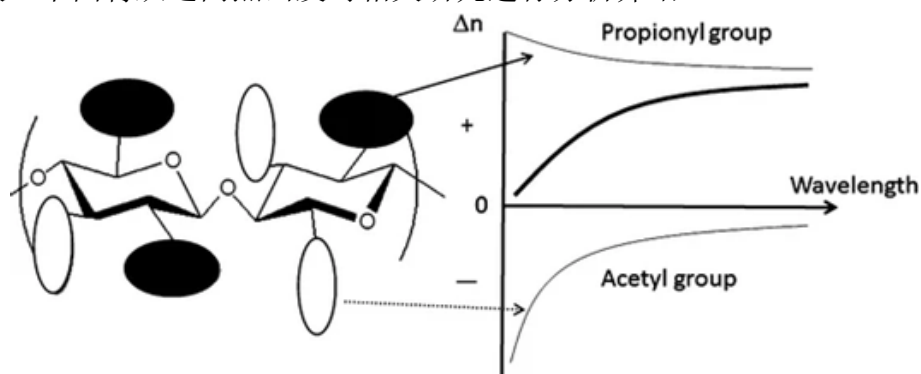


图 1.24 乙酰基 (Acetyl group) 和丙酰基 (Propionyl group) 的极化各向异性的贡献以及 CAP 取向双折射的波长色散的示意图^[129]

(2) 取代位点

由于纤维素的吡喃糖环上有 3 个可供取代的羟基 (图 1.25 中的 C-2、C-3 和 C-6), 基团的取代位点会影响双折射性能。有研究发现, 与木聚糖 (XylAc) 的双折射相比, 取代位点会影响纤维素酯的双折射符号^[143]。XylAc 有 2 个取代位点: C-2 和 C-3, 没有 C-6。如图 1.25 所示, C-2 和 C-3 位点是对称的, 这意味着这两个位点对双折射的贡献相同。因此, 与 XylAc 相比较, TAC 在一个吡喃糖环中有 3 个乙酰基 (Ac), 表明 C-2、C-3 和 C-6 的 Ac 贡献了取向双折射。由于 XylAc 的分子量较低, 制得的薄膜很脆, 无法测试和评估其双折射性能。因

此，研究者制备了 TAC/XylAc 混合物来研究 XylAc 的双折射及其波长依赖性。如图 1.26 所示，当拉伸比为 2.0 时，XylAc 显示出正双折射和弱的普通波长色散，而 TAC 显示出负双折射和强的普通波长色散。

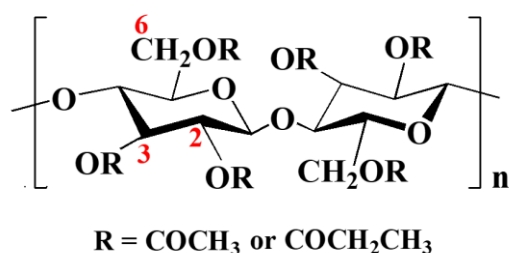


图 1.25 醋酸纤维素酯的化学结构及不同的位点

TAC 和 XylAc 之间的双折射差异（图 1.26 (a)）表明 C-2、C-3 和 C-6 的 3 个位点 Ac 基团对取向双折射的贡献存在差异。来自 C-2 和 C-3 的 Ac 贡献正双折射，具有弱的普通波长色散特性。相比之下，C-6 的 Ac 贡献负双折射，显示出强烈的普通波长色散特性（图 1.26 (b)）。关于丙酰基（Pr）和丁酰（Bu）基团对双折射的影响，其他调查表明，无论何种酯类，如 Ac 和 Pr，C-2 和 C-3 的酯基都显示正的双折射。

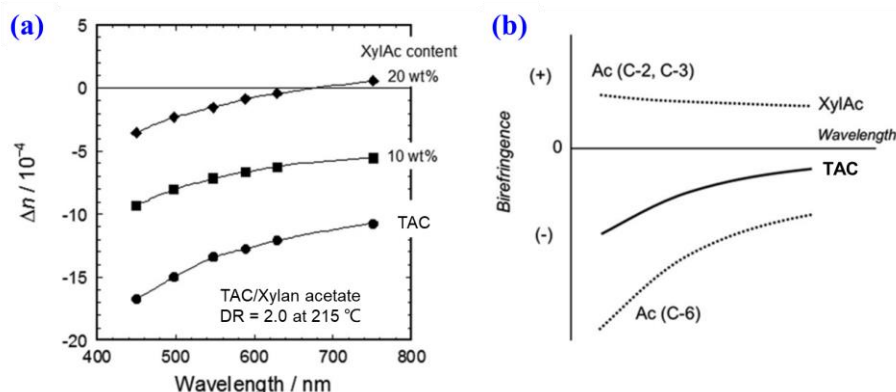


图 1.26 (a) 三醋酸纤维素酯 (TAC)/醋酸木聚糖 (XylAc) 共混物双折射的波长依赖性；(b) 不同位点 (C-2、C-3 和 C-6) 的乙酰基 (Ac) 对双折射的贡献示意图^[143]

(3) 取代度

针对 CA 光学膜，有研究人员研究了乙酰基取代度 (DS) 对光学膜双折射的影响^[129]。通过将不同乙酰基取代度 (DS_{Ac}) 的 TAC ($DS_{Ac} = 2.96$) 和 CDA ($DS_{Ac} = 2.41$) 薄膜拉伸到相同的拉伸比后，测试其双折射，如图 1.27 所示，拉伸后的 TAC 薄膜具有普通的波长色散，CDA 薄膜具有超常的波长色散，且 DS_{Ac} 较高的 TAC 在拉伸后呈现为强的波长依赖性的负取向双折射； DS_{Ac} 稍低的 CDA 在拉伸后反而表现出弱波长依赖性的正取向双折射。

同样的，图 1.23 (b) 中对于不同丁酰基含量的 CAB 的取向双折射的研究结

果也表明, 随着丁酰基取代度 (DS_{Bu}) 的增加, CAB 薄膜的取向双折射随着拉伸比的增幅也明显增加^[82]。总之, 取代度是光学膜双折射的关键影响因素之一。

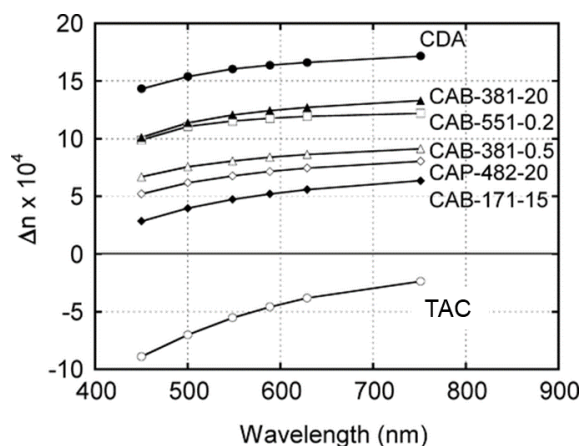


图 1.27 不同醋酸纤维素酯在拉伸比为 2.0 时的取向双折射, TAC 的乙酰基取代度为 2.96, CDA 的乙酰基取代度为 2.41^[129]

综上所述, CA 的结构参数是决定和调控其双折射及波长色散性能的关键因素, 涉及取代基种类、取代度、取代位点等, 但是目前缺少这方面的系统研究, 上述关键结构参数对补偿膜双折射性能的影响不清楚。因此, 要想针对特定的双折射性能要求生产和制备基于 CA 的光学补偿膜, 从结构设计出发是非常必要的。

1.5.2 醋酸纤维素酯类光学膜制备工艺与性能的研究进展

除了上述提及的薄膜自身的结构参数之外, 薄膜制备过程中的工艺参数也会影响其双折射性能, 在薄膜成型方法及薄膜拉伸工艺方面, 也有许多相关的研究。

(1) 成型工艺

目前, 光学补偿膜大多是通过溶液铸造法 (Solution-casting) 生产的, 而不是通过热压成型工艺 (Compression-molding)。因此, 研究补偿膜成型工艺的差异在该领域具有重要意义。成型工艺与原料自身的物理性质有关, TAC 由于热降解温度 (T_d) 和熔点 (T_m) 较为接近无法通过热压成型的方法制备成膜^[77]。Yamaguchi 等人^[129]选用了 CAP 作为原料, 研究了成膜工艺对于双折射性能的影响。将 CAP 分别通过溶液浇铸和热压成型两种方法制备成膜, 在相同的拉伸比时, 双折射的测试结果表现为溶液浇铸法得到的光学薄膜比热压成型法得到的光学薄膜具有更小的取向双折射 (图 1.28)。这可能与拉伸前两种方法制备的 CAP 膜结构差异有关, 采用热压成型工艺制备的 CAP 膜, 在高压作用下 CAP 膜的分子链会发生一定取向, 导致其在相同拉伸比后的双折射略高于溶液浇铸法制备的 CAP 膜。

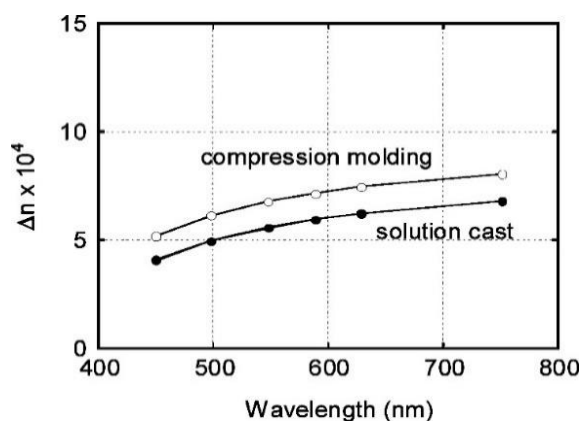


图 1.28 通过热压成型（空心圆）和溶液浇铸（实心圆）获得的 CAP 薄膜在拉伸比为 2.0 时的取向双折射 Δn 的波长依赖性^[129]

此外，在通过溶液浇铸成膜的过程中，溶剂的类型、溶剂挥发的快慢以及溶剂挥发后的膜厚对于光学薄膜的双折射性能均有影响，Songsurang 等人^[144]对此作了系统地研究。通过采用铝箔覆盖培养皿来控制溶剂的挥发速率，研究了溶剂的挥发速率对 TAC 薄膜样品的面外双折射波长色散的影响，结果如图 1.29 (a) 所示，尽管溶液浇铸成膜过程中的挥发速率不同，但是所有薄膜均显示正双折射与超常的波长色散。区别在于随着溶剂挥发速率的增加，TAC 薄膜的面外双折射的增加幅度略有增加。

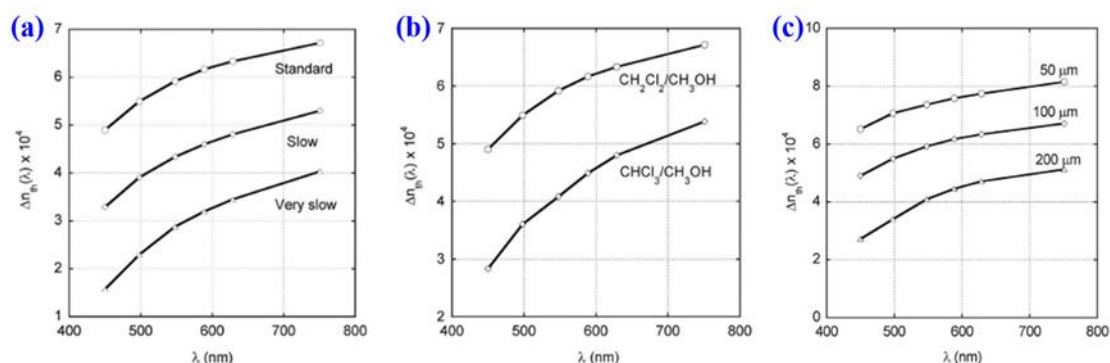


图 1.29 (a) 不同挥发速率下制备的 TAC 薄膜的面外双折射的波长色散曲线：标准（圆形），慢速（菱形），极慢（三角形）；(b) 不同溶剂体系制备的 TAC 薄膜的面外双折射的波长色散曲线；(c) 不同厚度的 TAC 薄膜的面外双折射的波长色散曲线^[144]

通过对比分别以 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 作为溶剂浇铸而成的 TAC 薄膜的面外双折射，发现由 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 制备的 TAC 薄膜比由 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 制备的 TAC 薄膜具有更高的面外双折射（图 1.29 (b)）。经进一步研究后，结果表明，TAC 薄膜的面外双折射与溶剂种类无关，溶剂的种类是通过影响挥发速率来改变双折射。

在研究膜厚对双折射性能的影响时，Songsurang 等人^[144]通过控制浇铸时溶液的体积制备了不同厚度的 TAC 薄膜，测试结果表明：TAC 薄膜的面外双折射

随着膜厚的增加而减小（图 1.29 (c)）。实际上，挥发速率主要通过影响分子链取向来影响 TAC 薄膜的双折射。挥发速率越快，挥发过程中产生的应力越大，而分子链松弛速率保持相对温度，残余的应力越大。在残余应力趋势下，分子链发生取向，残余应力越大，分子链取向程度越高。

(2) 拉伸温度

拉伸温度是影响取向的关键工艺参数。Yamaguchi 等人^[129]研究了拉伸温度对 CAP 薄膜的取向双折射和超常色散程度的影响（图 1.30）。研究结果表明取向双折射随拉伸温度的降低而增加。这是因为酯基在低温下松弛能力会减弱，酯基的最终取向程度更高，与主链的取向一致。

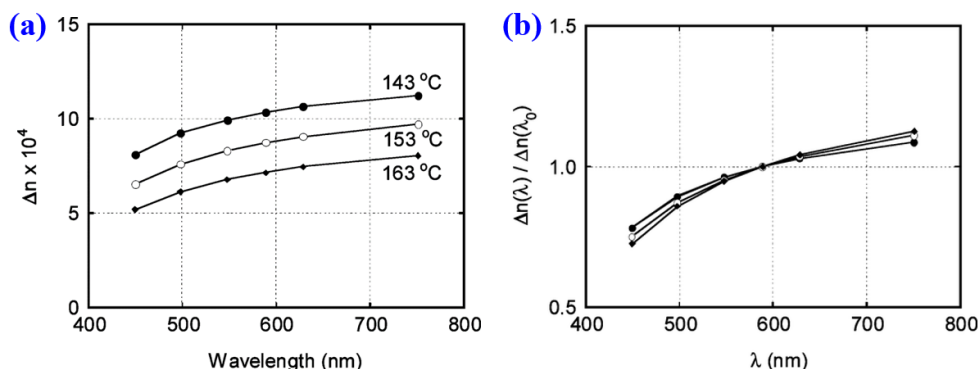


图 1.30 拉伸比为 2.0 的 CAP 薄膜在不同拉伸温度下的 (a) 取向双折射和 (b) 波长依赖性曲线^[129]

此外，Yamaguchi 等人^[145]还考察了添加了 5% 小分子 TCP 的 TAC、CAP 薄膜在不同拉伸温度 ($T_g - 5$ 与 $T_g + 15$) 拉伸至相同拉伸比后的双折射性能 (图 1.31)，结果与图 1.30 相似。在较低的拉伸温度时，取向双折射要大一些。

关于 TAC 薄膜在不同温度条件下拉伸过程中的结构演化规律，安敏芳等人^[77]利用同步辐射 WAXS 技术对不同温度下拉伸的 TAC 薄膜进行了深入和详细的研究，这在前面已经做了介绍，在此不再赘述。

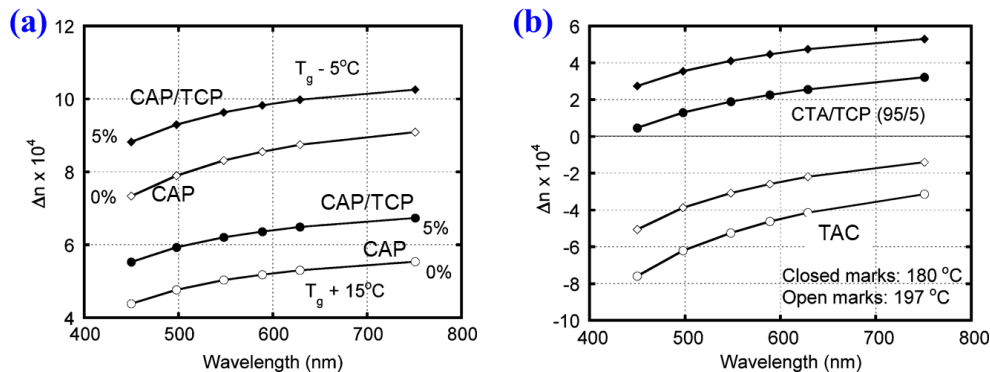


图 1.31 (a) 在不同拉伸温度下拉伸比为 1.5 时，CAP 和 CAP/TCP (95/5) 的 CAP 薄膜的取向双折射结果；(b) TAC 和 TAC/TCP (95/5) 薄膜分别在温度高于和低于玻璃转化温度下拉伸至拉伸比为 1.5 ($\epsilon \approx 0.41$) 时，取向双折射 Δn 的波长依赖性曲线^[145]

(3) 拉伸比

前面介绍到取向双折射是本征双折射和取向函数的乘积，而拉伸比是可以直接影响分子链取向程度。有研究者^[129]发现 CAP 薄膜的取向双折射及波长依赖性受拉伸条件的影响。通过在相同热拉伸温度（163 °C）下，将热压成型的 CAP 薄膜分别拉伸至 1.5、2.0 和 2.5 倍，研究其取向双折射性能，结果表明：CAP 薄膜具有超常的波长色散性，取向双折射随着拉伸比的增加而增加（图 1.32 (a)）。显然，随着拉伸比的增加，波长依赖性越来越强（图 1.32 (b)）。研究者通过 WAXS 和 DSC 测试结果分析认为 CAP 薄膜的取向双折射与拉伸过程中的诱导结晶现象有关。

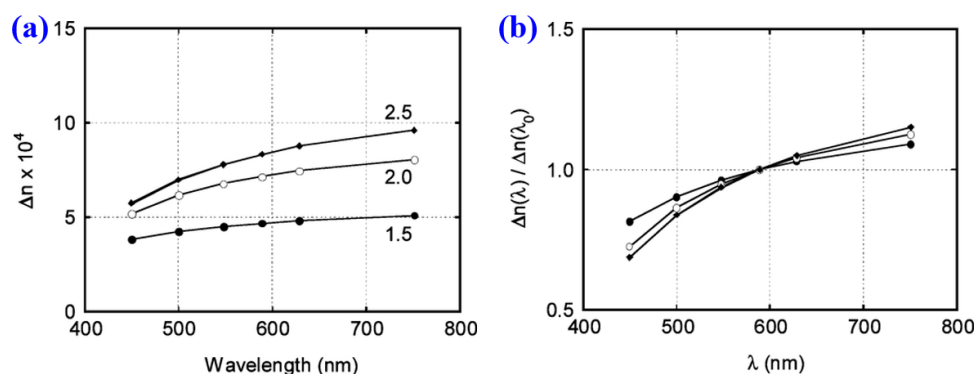


图 1.32 (a) 不同拉伸比的 CAP 薄膜的取向双折射的波长依赖性曲线：拉伸比分别为 1.5（实心圆）、2.0（空心圆）与 2.5（实心菱形）；(b) 不同拉伸比的 CAP 薄膜的取向双折射归一化的波长依赖性曲线^[129]

还有一些其他学者^[146,147]通过控制应变速率来研究 CAP 薄膜的取向双折射，得出的结论与图 1.32 相同。追根溯源，CAP 薄膜的光学各向异性是由乙酰基和丙酰基综合贡献造成的：乙酰基贡献了强的普通色散的负双折射，丙酰基贡献了弱的普通色散的正双折射。

(4) 拉伸速率/应变速率

Yamaguchi 等人^[146]研究发现拉伸后的光学薄膜的双折射与取向程度有关，而高应变速率（ SR ）可以使得 CAP 分子链产生更高的取向。因此他们预测增大 SR 可以增大双折射，并通过实验测试了分别以不同 SR 拉伸至相同拉伸比的 CAP 薄膜的双折射。图 1.33 (a) 比较了在不同应变速率下拉伸的 CAP 薄膜的双折射数据，可以看出在 $SR = 0.05 \text{ s}^{-1}$ 处，取向双折射值最高，表明了取向双折射的波长依赖性与 SR 有关：随着 SR 的增加，取向双折射对波长的依赖性曲线的梯度明显变大（图 1.34 (b)）。这是乙酰基和丙酰基在高拉伸速率下的综合贡献，这也再一次验证了调控薄膜的光学性能从结构参数设计出发的合理性。

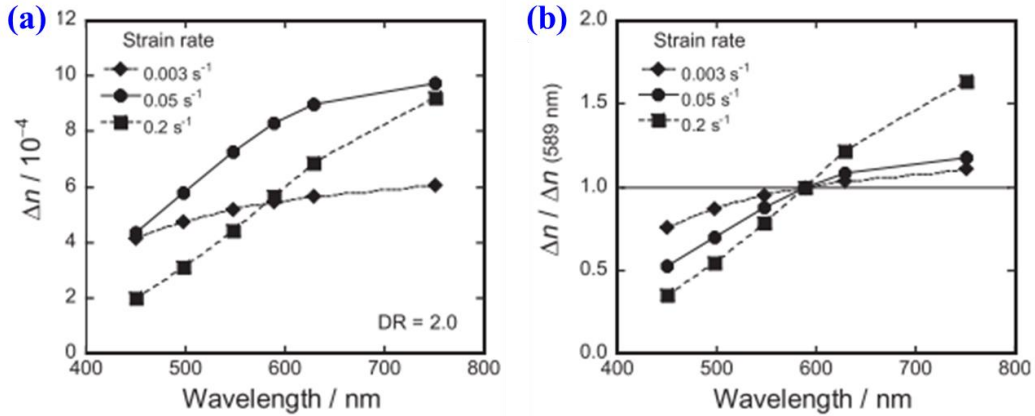


图 1.33 (a) 在不同的应变速率 (SR) 下, CAP 薄膜的双折射波长色散曲线; (b) 归一化后的双折射的波长依赖性^[146], 其中拉伸比为 2.0

(5) 退火

Songsurang 等人^[129]研究了热压成型的 CAP 薄膜在 T_g 以上 15 °C 拉伸后, 不同退火时间对其取向双折射的影响 (图 1.34 (a))。结果表明, 对于具有相同拉伸比的 CAP 薄膜来说, 退火时间越长, 取向双折射越小。Yamaguchi 等人^[145]将混合了小分子 TCP 的 TAC 薄膜拉伸后进行不同时间的退火处理, 研究其对取向双折射的影响 (图 1.34 (b)), 得出的结论也是相似的: 取向双折射随着退火时间的延长而减小。

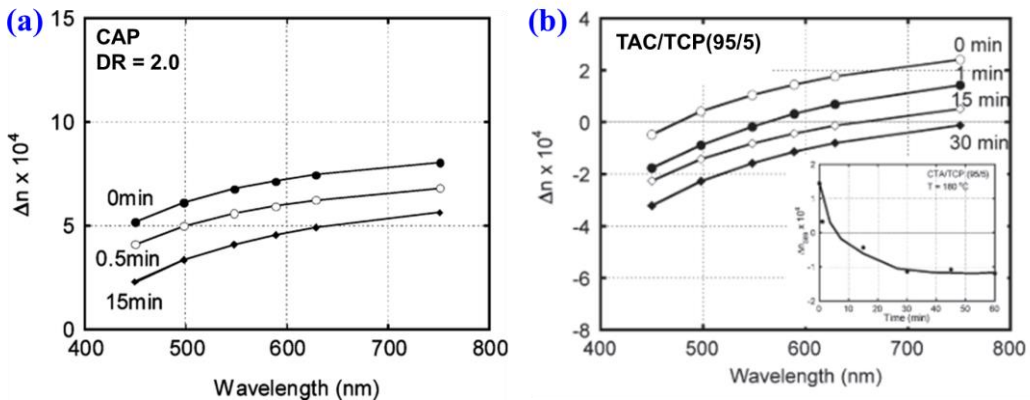


图 1.34 (a) 为 2.0 时的 CAP 薄膜在不同退火时间处理后的取向双折射^[129]; (b) 拉伸比为 1.5 的 TAC/TCP (95/5) 共混膜, 在拉伸温度下分别保持 0 分钟 (空心圆), 1 分钟 (实心圆), 15 分钟 (空心菱形), 30 分钟 (实心菱形) 后取向双折射的波长依赖性, 其中波长为 589 nm 处的取向双折射值被绘制成时间的函数^[145]

基于上述研究, 不难发现, 尽管加工工艺参数对于 CA 膜的 optical 双折射性能具有一定的调节作用, 但是要设计和制备特定双折射性能的 CA 补偿膜, 还是需要通过对其结构参数进行设计来实现。从 CA 的结构参数出发, 配合加工工艺参数调控, 双管齐下, 才能有的放矢的设计和制备满足不同光学性能需求的光学补偿膜。

1.6 本论文的研究内容与意义

本论文针对醋酸纤维素酯类补偿膜的设计与制备进行了研究和探索，并对其光学双折射及波长色散性进行了解释和分析。以上内容首先对 LCD 进行了简要的介绍 (1.2)，主要涵盖了 LCD 的结构及工作原理，以及不同类型的 LCD 中所需的光学膜的种类及特征。IPS 模式和 VA 模式 LCD 是目前的主流，但是这两种模式 LCD 用的光学补偿膜的设计思路和理论仍然不清晰，传统的方法主要采用多种不同类型补偿膜贴合来达到补效果，目前的发展趋势是用一张特制的光学补偿膜来实现上述的补偿效果。针对新的发展趋势，如何设计和制备上述两种模式 LCD 所需的光学补偿膜仍然不清楚。然后在 (1.3) 部分对光学补偿膜的基本情况做了介绍，包括了补偿膜的种类及特征以及双折射调控的基本原理。在 (1.4) 部分对同步辐射相关技术进行了简单的介绍，并重点介绍了同步辐射 X 射线散射技术和基于同步辐射光源的傅里叶偏振红外 (FTIR) 技术在光学膜研究中的应用。最后在 (1.5) 小结中从结构参数和工艺条件两个方面总结了当前 CA 光学膜的研究进展，但是主要研究工作集中在 CA 补偿膜的共混改性、制备工艺和后拉伸工艺上，缺乏关于取代基种类、取代位点和取代度对补偿膜双折射性能影响的系统研究，无法根据应用场景准确设计并制备补偿膜。通过物理共混加入小分子可以实现对光学双折射性能的调控，但是小分子的添加量需要精准的控制，添加过少无法获得预期的双折射效果。此外，添加过多会出现小分子迁移、析出的问题，化学改性可能是更优的选择，但是这方面的研究非常少，可行性也需要进一步确认。

针对上述几个问题，本论文主要开展了以下几项研究工作：

(1) 针对 IPS 模式的 LCD 对于光学补偿膜的参数要求，采用化学改性的策略，设计和制备了基于 CA 的苯甲酰化醋酸纤维素薄膜 (BCA)，并通过调控苯甲酰化的程度 (DS_{Bz}) 和拉伸比 (DR)，制备了符合 IPS-LCD 的零双折射的光学补偿膜，并利用偏振 FTIR 对 CA 主链及基团的取向进行了表征与分析，揭示了基团的取向状态与双折射之间的作用机理。

(2) 针对 VA 模式的 LCD 对于光学补偿膜的性能要求，通过化学改性的方法，引入了丙酰基到 CA 中，制备了不同丙酰基取代程度的丙酰化醋酸纤维素薄膜 (PCA)，通过改变丙酰基的取代程度 (DS_{Pr}) 和拉伸条件 (拉伸比和拉伸温度)，获得了满足 VA-LCD 要求的平波长色散的光学补偿膜。此外，利用 WAXS 和偏振 FTIR 系统研究了丙酰基取代度、拉伸比、拉伸温度对 PCA 薄膜分子链取向和双折射性能的影响，揭示了丙酰基在不同取代位点对 PCA 薄膜双折射及波长色散性能的影响。

(3) 将小分子二苯甲酮 (BP) 通过辐照接枝的方式引入到 CA 中，经溶液

浇铸后制备了 CA-g-BP 薄膜；同时通过传统的物理共混的方式制备了 BP 与 CA 的共混薄膜。在 T_g 以上拉伸后获得单轴取向的薄膜样品，对其光学双折射性能进行了表征和评估，并结合 WAXS 和偏振 FTIR 对 BP 接枝程度、拉伸比对 CA-g-BP 薄膜双折射性能的影响进行了系统研究。此外，对比了共混和化学改性对 CA 薄膜双折射性能的影响效果，分析了大位阻取代基对 CA 薄膜双折射性能的影响机制。

(4) 利用电子束 (EB) 辐照的方法，将聚苯乙烯侧链 (PS) 接枝到 CA 上，通过溶液浇铸的方法制备得到了相应的薄膜并实施热拉伸。利用同步辐射 WAXS、偏振 FTIR 以及相位差测试等技术手段，系统研究了 PS 接枝率、拉伸比对 CA-g-PS 薄膜分子链取向和双折射性能的影响，并对比分析了聚合物型取代基与小分子型取代基对薄膜双折射性能的影响特性。

基于上述开展的工作，本论文的研究意义在于：

(1) 制备了 IPS 模式、VA 模式的 LCD 所需的光学补偿膜，可以有效替代传统的多层补偿膜贴合的补偿方法，极大地顺应了光学显示器件轻型化、薄型化的发展趋势。

(2) 建立了基于 CA 的光学补偿膜的设计思路和制备方法，可以显著避免传统物理共混的双折射调节方法不够精确的弊端，同时从根本上规避了共混小分子时可能存在的迁移析出风险。

(3) 构建了不同类型基团 (小分子小位阻型、小分子大位阻型、聚合物型)、不同取代位点及其取向状态对双折射及波长色散贡献的概念图，为基于 CA 的光学补偿膜的结构参数和加工工艺的设计提供了理论基础。

(4) 目前主流的光学补偿膜设计思路不清晰，本论文提供的化学改性的方法在实现对 CA 基补偿膜的双折射性能的调控，有望在未来为实现化学调控 CA 基光学补偿膜的工业化生产提供理论和技术基础。

参考文献

- [1] Mosley A. Liquid crystal displays-an overview[J]. *Displays*, 1993, 14(2): 67–73.
- [2] Schadt M. Springer US, 2018. How we made the liquid crystal display[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(8): 481.
- [3] Bahadur B. Brief Review of History, Present Status, Developments and Market Overview of Liquid Crystal Displays.[J]. *Molecular crystals and liquid crystals*, 1983, 99(1–4): 345–374.
- [4] Kawamoto H. The History of Liquid-Crystal Displays[J]. , 2006, 90(4).
- [5] Ma J, Ye X, Jin B. Structure and application of polarizer film for thin-film-transistor liquid crystal displays[J]. *Displays*, 2011, 32(2): 49–57.
- [6] Kim K H, Song J K. Technical evolution of liquid crystal displays[J]. *NPG Asia Materials*, 2009, 1(1): 29–36.
- [7] Mao J-L, Wang J, Fan H-X, Wang Q-H. Taylor & Francis, 2016. Low-voltage and high-transmittance blue-phase liquid crystal display with concave electrode[J]. *Liquid Crystals*, 2016, 43(4): 535–539.
- [8] Zhao M, Zhang Q, Xia Z. Elsevier Ltd, 2020. Narrow-band emitters in LED backlights for liquid-crystal displays[J]. *Materials Today*, 2020, 40(November): 246–265.
- [9] Uchida T. 40 Years Research and Development on Liquid Crystal Displays[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(3 SPEC. ISSUE 1).
- [10] Yoshida H. Handbook of Visual Display Technology[J]. *Handbook of Visual Display Technology*, 2020: 1–19.
- [11] Schadt M. Taylor & Francis, 2017. Liquid crystal displays, LC-materials and LPP photo-alignment[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2017, 647(1): 253–268.
- [12] Plummer E A, Klasen-Memmer M, Fortte R, Haensel H, Archetti G. The Evolution of the Vertically Aligned Liquid Crystal Display[J]. *Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, 2018, 49(1): 449–452.
- [13] Ishiguro M, Ohmuro K, Saitoh Y, Takahashi Y, Watanabe J, Miyazaki K, Miyayashi K. Quarter wave retardation film for improving viewing angle properties in time-sequential stereoscopic 3D liquid crystal displays[J]. *49th Annual SID Symposium, Seminar, and Exhibition 2011, Display Week 2011*, 2011, 1(I): 82–85.
- [14] Schadt M, Seiberle H, Schuster A. Springer, 1996. Optical patterning of multi-domain liquid-crystal displays with wide viewing angles[J]. *Nature*, 1996, 381: 212–215.
- [15] Booth C, Raynes P. Liquid-crystal displays[J]. *Physics World*, 1997, 10(6).
- [16] Hong Q, Wu T X, Zhu X, Lu R, Wu S T. Extraordinarily high-contrast and wide-view

- liquid-crystal displays[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(12): 121107.
- [17] Wu S T. Phase-matched compensation films for liquid crystal displays[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 1995, 42(3): 163–168.
- [18] Kim H, Park M, Yang S, Kang D G, Jeong K U, Lee J H. Taylor and Francis Ltd., 2015. Viewing angle compensation of vertical alignment liquid crystal display using a triphenylene-based discotic reactive mesogen[J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(12): 1779–1784.
- [19] Boyd G. Handbook of Visual Display Technology[J]. *Handbook of Visual Display Technology*, 2020: 1–14.
- [20] Broer D J, Van Haaren J A M M, Bastiaansen C W M. Progress in liquid crystal displays by new developments in functional polymers[J]. *E-Polymers*, 2001, 1(1): 1–17.
- [21] Yamahara M, Inoue I, Yamada Y, Mizushima S, Ishii Y. Influence of Dual-Layer Structuralization of Polarizer on Optical Characteristics of Compensation Film Based on Inclined Optical Indicatrix for Twisted-Nematic Liquid Crystal Displays[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(11): 6998–7004.
- [22] Chen H W, Lee J H, Lin B Y, Chen S, Wu S T. Nature Publishing Group, 2018. Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives[J]. *Light: Science and Applications*, 2018, 7(3): 17168.
- [23] Raynes P. Handbook of Visual Display Technology[J]. *Handbook of Visual Display Technology*, 2020: 1–11.
- [24] Peng F, Huang Y, Gou F, Hu M, Li J, An Z, Wu S-T. Optica Publishing Group, 2016. High performance liquid crystals for vehicle displays[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(3): 717–726.
- [25] Zhou X, Qin G, Dong Y, Yang D K. Fast switching and high-contrast polymer-stabilized IPS liquid crystal display[J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2015, 23(7): 333–338.
- [26] KOBAYASHI S, MIYAMA T, AKIYAMA H, IKEMURA A, KITAMURA M. Development of liquid crystal displays and related improvements to their performances[J]. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 2022, 98(9): 493–516.
- [27] Brown G H. *Liquid Crystals XI . Mixed liquid crystals*[J]. , 1957.
- [28] Zaki A A, Ahmed H A, Hagar M. Impact of fluorine orientation on the optical properties of difluorophenylazophenyl benzoates liquid crystal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 216(June): 316–324.
- [29] *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*[J]. .

- [30] Yang D-K, Wu S-T. Liquid Crystal Physics[M]. Fundamentals of Liquid Crystal Devices, 2014, 1(d).
- [31] Pal S K, Setia S, Avinash B S, Kumar S. Triphenylene-based discotic liquid crystals: recent advances[J]. Liquid Crystals, 2013, 40(12): 1769–1816.
- [32] Kaminsky W. Experimental and phenomenological aspects of circular birefringence and related properties in transparent crystals[J]. Reports on Progress in Physics, 2000, 63(10): 1575–1640.
- [33] Hamza A A, Abd el-Kader H I. Optical Properties and Birefringence Phenomena in Fibers[J]. Textile Research Journal, 1983, 53(4): 205–209.
- [34] Danner A J, Tyc T, Leonhardt U. Controlling birefringence in dielectrics[J]. Nature Photonics, 2011, 5(6): 357–359.
- [35] Lee H, Lee J-H. The Optical Society, 2014. Negative dispersion of birefringence in two-dimensionally self-organized smectic liquid crystal and monomer thin film[J]. Optics Letters, 2014, 39(17): 5146.
- [36] Srivastava A K, Yang S, Lee J-H. The Optical Society, 2015. Negative dispersion retarder using two negative birefringence films[J]. Optics Express, 2015, 23(10): 13108.
- [37] Ohkita H, Tagaya A, Koike Y. Synthesis of a zero-birefringence polymer doped with an inorganic birefringent crystal[J]. Macromolecules, 2004, 37(22): 143–148.
- [38] Wu F. Google Patents, 2009-01-22Silicone coatings, methods of making silicone coated articles and coated articles therefrom: 中国, No. 12/176,086[P]. , 2009.
- [39] Fujimura Y, Kamijo T, Yoshimi H. SPIE, 2003. Improvement of optical films for high-performance LCDs[C]//Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications IX. , 2003, 5003: 96–105.
- [40] Mori H. The Wide View (WV) film for enhancing the field of view of LCDs[J]. IEEE/OSA Journal of Display Technology, 2005, 1(2): 179–186.
- [41] Wang F, Zhan H, Ji L, Yang T, Meng Q, Li Y, Li B, Zang Y, Chen J, Huang Y, Wang K, Lin L, Shao X. Nature Publishing Group UK, 2022. The elimination of stressed induced light leakage for in-plane-switching LCD[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 1–11.
- [42] Ishinabe T, Miyashita T, Uchida T. Wiley Online Library, 1998. P-76: Optical Design of R-OCB Mode Full-Color Reflective LCD with Wide Viewing Angle and High Contrast[C]//SID Symposium Digest of Technical Papers. , 1998, 29(1): 774–777.
- [43] Lee S H, Lee S L, Kim H Y. American Institute of Physics, 1998. Electro-optic characteristics and switching principle of a nematic liquid crystal cell controlled by fringe-field switching[J]. Applied physics letters, 1998, 73(20): 2881–2883.

- [44] Yu H, Ikeda T. Wiley Online Library, 2011. Photocontrollable liquid-crystalline actuators[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(19): 2149–2180.
- [45] Priimagi A, Ogawa K, Virkki M, Mamiya J, Kauranen M, Shishido A. Wiley Online Library, 2012. High-Contrast Photoswitching of Nonlinear Optical Response in Crosslinked Ferroelectric Liquid-Crystalline Polymers[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48): 6410–6415.
- [46] Yu H. Royal Society of Chemistry, 2014. Recent advances in photoresponsive liquid-crystalline polymers containing azobenzene chromophores[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(17): 3047–3054.
- [47] Schiek M F, Fahrnschon K. American Institute of Physics, 1971. Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields[J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 19(10): 391–393.
- [48] Jiao M, Gauza S, Li Y, Yan J, Wu S T, Chiba T. Negative A_v-plates for broadband wide-view liquid crystal displays[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(10).
- [49] Chen J, Cranton W, Fihn M. Handbook of visual display technology[J]. *Handbook of Visual Display Technology*, 2012, 1–4: 1–2694.
- [50] Zhou L, Liu S. Development and Prospect of Viewing Angle Switchable Liquid Crystal Devices[J]. *Crystals*, 2022, 12(10).
- [51] Zhuang Z, Yu F, Sun X. Elsevier GmbH, 2015. Simplex based method for compensation films optimization in TN-LCD[J]. *Optik*, 2015, 126(23): 3927–3930.
- [52] Iwasaki T, Nakamura Y, Sumi T, Ohmuro K, Suzuki M, Ito Y. Development of reverse dispersion liquid crystal film to improve “halo” of high-dynamic-range LCDs[J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2021, 29(5): 342–347.
- [53] Kajita D. Wide-viewing angle in-plane switching liquid crystal displays for television applications using optical compensation technology[J]. *Journal of Electronic Imaging*, 2008, 17(1): 013019.
- [54] Takeda J, Tooyama H, Fujiwara I, Andou T, Ito Y, Mihayashi K. High performance VA-LCD compensation film made with environmentally friendly material for VA-LCD[C]//49th Annual SID Symposium, Seminar, and Exhibition 2011, Display Week 2011. , 2011, 1: 50–53.
- [55] Ochi S, Asaoka Y, Nango T, Tsuda Y. Design of VA-LCD system with microstructure film for wide viewing[J]. *ITE Transactions on Media Technology and Applications*, 2017, 5(4): 122–128.
- [56] Nakayama H, Fukagawa N, Nishiura Y, Yasuda T, Ito T, Mihayashi K. Development of low-retardation TAC film for protection films of LCD’s polarizer[J]. *Journal of*

- Photopolymer Science and Technology, 2006, 19(2): 169–173.
- [57] Park S IL, Park K H, Lee J H, Yoon J H, Kim B K, Yu B H, Kim K H, Yoon T H. Dark-state color shift and gray scale inversion in an in-plane switching liquid crystal display device[J]. Journal of the Optical Society of Korea, 2012, 16(4): 409–413.
- [58] Mori H. High performance TAC film for LCDs[C]//Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications XI. , 2006, 6135: 16–25.
- [59] Lu R, Zhu X, Wu S, Hong Q, Wu T X, Member S. Ultrawide-view liquid crystal displays[J]. Journal of Display Technology, 2005, 1(1): 3.
- [60] Bhowmik A K, Li Z, Bos P J. John Wiley & Sons, 2008. Mobile displays: technology and applications[M]. , 2008.
- [61] Fujimura Y, Kamijo T, Yoshimi H. SPIE, 2004. High-performance optical films for LCDs[C]//Liquid Crystals VII. , 2004, 5213: 183–193.
- [62] Ong H L. Taylor & Francis, 1998. Improvement of LCD viewing angles by negative birefringence compensation films[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1998, 320(1): 59–67.
- [63] Saitoh Y, Kimura S, Kusafuka K, Shimizu H. Optimum film compensation of viewing angle of contrast in in-plane-switching-mode liquid crystal display[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 1998, 37(9 A): 4822–4828.
- [64] Anderson J E, Bos P J. Methods and concerns of compensating in-plane switching liquid crystal displays[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2000, 39(11): 6388–6392.
- [65] Kajita D, Hiyama I, Utsumi Y, Miyazaki K, Hasegawa M, Ishii M. An IPS-LCD with a high contrast ratio of over 80:1 at all viewing angles[J]. Journal of the Society for Information Display, 2007, 15(2): 139.
- [66] Saitoh Y, Kimura S, Kusafuka K, Shimizu H. Optically Compensated In-Plane-Switching-Mode TFT-LCD Panel[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 1998, 29(1): 706.
- [67] Lin C H. Extraordinarily wide-view and high-transmittance vertically aligned liquid crystal displays[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(15).
- [68] Displays W L C, Zhu X, Ge Z, Member S, Wu S. Analytical Solutions for Uniaxial-Film-Compensated[J]. , 2006, 2(1): 2–20.
- [69] Takahashi Y, Uesaka T, Hirai T, Mazaki H. 34.2: Viewing-angle compensation of IPS and circularly polarized VA-LCDs using a novel ultra-thin homeotropically aligned

- liquid-crystalline polymer film[J]. 48th Annual SID Symposium, Seminar, and Exhibition 2010, Display Week 2010, 2010, 1: 491–494.
- [70] Lee J-H, Cheng I-C, Hua H, Wu S-T. John Wiley & Sons, 2020. Introduction to flat panel displays[M]. , 2020.
- [71] Yang Y C, Yang D K. Analytic expressions of optical retardation of biaxial compensation films for liquid crystal displays[J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009, 11(10).
- [72] Sata H, Murayama M, Shimamoto S. John Wiley and Sons Ltd, 2004. 5.4 Properties and applications of cellulose triacetate film[C]//Macromolecular Symposia. , 2004, 208: 323–334.
- [73] Saito H, Inoue T. Chain orientation and intrinsic anisotropy in birefringence-free polymer blends[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1987, 25(8): 1629–1636.
- [74] Cakmak M, Hassan M, Unsal E, Martins C. American Institute of Physics Inc., 2012. A fast real time measurement system to track in and out of plane optical retardation/ birefringence, true stress, and true strain during biaxial stretching of polymer films[J]. Review of Scientific Instruments, 2012, 83(12).
- [75] Scharf T. John Wiley & Sons, 2007. Polarized light in liquid crystals and polymers[M]. , 2007.
- [76] Yamaguchi M, Manaf M E A, Songsurang K, Nobukawa S. Springer, 2012. Material design of retardation films with extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence: a review[J]. Cellulose, 2012, 19(3): 601–613.
- [77] An M, Zhang Q, Ye K, Lin Y, Wang D, Chen W, Yin P, Meng L, Li L. Elsevier Ltd, 2019. Structural evolution of cellulose triacetate film during stretching deformation: An in-situ synchrotron radiation wide-angle X-Ray scattering study[J]. Polymer, 2019, 182: 121815.
- [78] Yamaguchi M, Lee S, Abd Manaf M E, Tsuji M, Yokohara T. Elsevier, 2010. Modification of orientation birefringence of cellulose ester by addition of poly (lactic acid)[J]. European polymer journal, 2010, 46(12): 2269–2274.
- [79] Hahn B R, Wendorff J H. Compensation method for zero birefringence in oriented polymers[J]. Polymer, 1985, 26(11): 1619–1622.
- [80] Yamaguchi M, Masuzawa K. Birefringence control for binary blends of cellulose acetate propionate and poly(vinyl acetate)[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(8): 3277–3282.
- [81] Yamaguchi M, Masuzawa K. Transparent polymer blends composed of cellulose acetate propionate and poly(epichlorohydrin)[J]. Cellulose, 2008, 15(1): 17–22.
- [82] Yamaguchi M. Nova Science Publishers, Inc.: New York, NY, USA, 2010. Optical properties of cellulose esters and their blends[J]. Cellulose: Structure and Properties,

- Derivatives and Industrial Uses, 2010: 325–340.
- [83] Ohno T, Nishio Y. Cellulose alkyl ester/vinyl polymer blends: Effects of butyryl substitution and intramolecular copolymer composition on the miscibility[J]. *Cellulose*, 2006, 13(3): 245–259.
- [84] Ohno T, Nishio Y. Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of miscible blends composed of cellulose acetate and poly(N-vinylpyrrolidone-co-methyl methacrylate)[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(9): 3468–3476.
- [85] Iwata S, Tsukahara H, Nihei E, Koike Y. Compensation for birefringence of oriented polymers by random copolymerization method[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 1996, 35(7): 3896–3901.
- [86] Iwata S, Tsukahara H, Nihei E, Koike Y. Transparent zero-birefringence copolymer and its optical properties[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(19): 4549.
- [87] Tagaya A, Ohkita H, Harada T, Ishibashi K, Koike Y. Zero-birefringence optical polymers[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 3019–3023.
- [88] Unohara T, Teramoto Y, Nishio Y. Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of cellulose diacetate-graft-PLLA: Comparative investigation with poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)-graft-PLLA[J]. *Cellulose*, 2011, 18(3): 539–553.
- [89] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. Zero-birefringence polymer by the anisotropic molecule dope method[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(22): 3677.
- [90] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. Anisotropic Molecule Dopant Method for Synthesizing a Zero-Birefringence Polymer Related content Control of the Birefringence Dispersion of an Optical Polymer by Doping with an Inorganic Crystal[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(10R): 6117.
- [91] Koike Y, Yamazaki K, Ohkita H, Tagaya A. Zero-birefringence optical polymer by birefringent crystal and analysis of the compensation mechanism[J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 235: 64–70.
- [92] Ohkita H, Tagaya A, Koike Y. Synthesis of a zero-birefringence polymer doped with an inorganic birefringent crystal[J]. *Solid State Phenomena*, 2004, 99–100: 143–148.
- [93] Tagaya A, Ohkita H, Mukoh M, Sakaguchi R, Koike Y. Compensation of the Birefringence of a Polymer by a Birefringent Crystal[J]. , 2003, 301(August): 1–3.
- [94] Kuhn W, Grün F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1942, 101(3): 248–271.
- [95] Treloar L R G. *The Physics of Rubber Elasticity*, Chap. 10[J]. Oxford University Press Inc,

- 1958, 198: 211–217.
- [96] Hadley D W, Ward I M. Structure and properties of oriented polymers[J]. Applied Science: Lon-don, 1975.
- [97] Jenkins F A, White H E. Fundamentals of optics[J]. Indian Journal of Physics, 1957, 25: 265–266.
- [98] Erman B, Mark J E. Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, 1989. Rubber-like elasticity[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1989, 40(1): 351–374.
- [99] Hermans P H, Platzek P. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose[J]. Kolloid-Zeitschrift, 1939, 88(1): 68–72.
- [100] Harding G F. Double refraction in polymers: measurement and interpretation[J]. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Optical Properties of Polymers, 1986: 63–99.
- [101] Zhao J, Yu W, Chen W, Chen X, Sheng J, Li L. SCIENCE PRESS 16 DONGHUANGCHENGGEN NORTH ST, BEIJING 100717, PEOPLES R CHINA, 2021. Characterization of Polymer Materials by Synchrotron Radiation Hard X-ray Scattering Technology: The Development and Application of in situ Instruments[J]. ACTA POLYMERICA SINICA, 2021, 52(12): 1632–1646.
- [102] 赵浩远. 中国科学技术大学. 同步辐射在线研究聚乙烯及其共聚物吹膜加工中结构演变机理[D]. , 2022.
- [103] Zhang Q, Zhang R, Meng L, Ji Y, Su F, Lin Y, Li X, Chen X, Lv F, Li L. Elsevier Ltd, 2018. Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) film in water at different temperatures: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. Polymer, 2018, 142: 233–243.
- [104] Ye K, Li Y, Zhang W, Chen W, Zhang Q, Wang D, Li L. Stretch-induced structural evolution of dichromatic substance with poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. Polymer, 2021, 212(December 2020).
- [105] Ye K, Li Y, Zhang W, Zhang Q, Chen W, Meng L, Wang D, Li L. Stretch-induced structural evolution of poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in-situ synchrotron radiation small- and wide- angle X-ray scattering study[J]. Polymer Testing, 2019, 77(February).
- [106] Zhang W, Yan Q, Ye K, Zhang Q, Chen W, Meng L, Chen X, Wang D, Li L. The effect of water absorption on stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate): An in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study[J]. Polymer, 2019, 162(October

- 2018): 91–99.
- [107] Liang Y, Choi K W, Lee H S. Multiple peak reference method for polarized fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy to determine the three-dimensional orientation of a uniaxially drawn poly(trimethylene 2,6-naphthalate) film[J]. *Applied Spectroscopy*, 2008, 62(12): 1314–1321.
- [108] Sigarev A A, Vij J K, Lewis R A, Hird M, Goodby J W. Molecular orientation and the infrared dichroism of a chiral smectic liquid crystal in a homogeneously aligned cell at different temperature and bias fields[J]. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 2003, 68(3): 13.
- [109] Voice A M, Bower D I, Ward I M. Molecular orientation in uniaxially drawn poly(aryl ether ether ketone): 2. Infra-red spectroscopic study[J]. *Polymer*, 1993, 34(6): 1164–1173.
- [110] Gowd E B, Shibayama N, Tashiro K. Structural changes in thermally induced phase transitions of uniaxially oriented δ e form of syndiotactic polystyrene investigated by temperature-dependent measurements of x-ray fiber diagrams and polarized infrared spectra[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(24): 8412–8418.
- [111] Hasegawa M, Okuda K, Horimoto M, Shindo Y, Yokota R, Kochi M. Spontaneous molecular orientation of polyimides induced by thermal imidization. 3. Component chain orientation in binary polyimide blends[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5745–5752.
- [112] Zhou Y, Han X, Hu X, Xu L, Cao W. Evolution of the structural orientation in polyacrylonitrile precursors during stabilization revealed by in-situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction and polarized infrared spectroscopy[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(10): 1158–1164.
- [113] Uchiyama A, Yatabe T. Molecular orientation of aromatic polycarbonates containing fluorene side chains by polarized infrared spectroscopy and birefringence analysis[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(13): 1554–1562.
- [114] Kim J C, Yamada T, Ruslim C, Iwata K, Watanabe T, Miyata S. Control of three-dimensional refractive indices by both drawing and poling of functionalized phenoxy side-chain polymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(22): 7177–7185.
- [115] Jede F, Stratmann A W, Schrader B. Infrared Linear Dichroism of Nematic Solutions I. Orientation of Guest Molecules in Nematic Hosts[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1986, 140(2–4): 287–295.
- [116] Yang S G, Ma Z, Lei J, Li L, Hsiao B S, Li Z M. A Criterion for Flow-Induced Oriented Crystals in Isotactic Polypropylene under Pressure[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(23): 1–7.

- [117] Damodaran S, Schuster T, Rode K, Sanoria A, Brüll R, Stöhr N. Measuring the orientation of chains in polypropylene welds by infrared microscopy: A tool to understand the impact of thermo-mechanical treatment and processing[J]. *Polymer*, 2015, 60: 125–136.
- [118] Nitta K H, Sawada T, Yoshida S, Kawamura T. Elsevier Ltd, 2015. Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures[J]. *Polymer*, 2015, 74: 30–37.
- [119] Su Z, Zhao Y, Kang N, Zhang X, Xu Y, Wu J, Wang D, Han C C, Xu D. Investigation of the variation of unit cell dimensions of crystalline polymers with high-resolution FT-IR spectroscopy[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(11): 895–898.
- [120] Duchesne C, Kong X, Brisson J, Pérolet M, Prud'homme R E. Molecular orientation and relaxation of poly(ethylene terephthalate) by polarization Modulation infrared spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(23): 8768–8773.
- [121] Rietsch F, Jasse B. A study of molecular orientation in one-way drawn poly(ethylene terephthalate) films by means of polarized infra-red spectroscopy and birefringence measurements[J]. *Polymer Bulletin*, 1984, 11(3): 287–292.
- [122] Cunningham A, Ward I M, Willis H A, Zichy V. An infra-red spectroscopic study of molecular orientation and conformational changes in poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polymer*, 1974, 15(11): 749–756.
- [123] Pellerin C, Rousseau M E, Prud'Homme R E, Pérolet M. Orientation and relaxation in thick poly(ethylene terephthalate) films by transmission infrared linear dichroism[J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(1): 17–23.
- [124] Stoilova A, Georgiev A, Nedelchev L, Nazarova D, Dimov D. Elsevier B.V., 2019. Structure-property relationship and photoinduced birefringence of the azo and azo-azomethine dyes thin films in PMMA matrix[J]. *Optical Materials*, 2019, 87: 16–23.
- [125] Zhao Y, Jasse B, Monnerie L. Fourier transform infrared study of orientation and relaxation in poly (methyl methacrylate)[C]//*Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia.* , 1986, 5(1): 87–97.
- [126] Xuan Li, Wu Rina, Peng Zenghui, Yu Tao, Zhuang Li R S. Using Infrared Dichroism to Study Orientational Order of Liquid Crystals on the Alignment Layer Surface[J]. *Chinese Journal of Chinese Liquid Crystals and Displays*, 2002, 17(6): 416–421.
- [127] Koike Y, Yamazaki K, Ohkita H, Tagaya A. Zero-birefringence optical polymer by birefringent crystal and analysis of the compensation mechanism[C]//*Macromolecular Symposia.* , 2006, 235: 64–70.
- [128] Shafiee H, Beppu S, Iwasaki S, Tagaya A, Koike Y. John Wiley and Sons Inc, 2015.

- Mechanisms of orientational and photoelastic birefringence generation of methacrylates for the design of zero-zero-birefringence polymers[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2015, 55(6): 1330–1338.
- [129] Yamaguchi M, Okada K, Manaf M E A, Shiroyama Y, Iwasaki T, Okamoto K. Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 9034–9040.
- [130] Thakur V K, Thakur M K. CRC Press, 2016. Handbook of sustainable polymers: Structure and chemistry[M]. *Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry*, 2016.
- [131] Yamaguchi M, Iwasaki T, Okada K, Okamoto K. Control of optical anisotropy of cellulose esters and their blends with plasticizer[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(3): 823–829.
- [132] Abd Manaf M E, Miyagawa A, Nobukawa S, Aoki Y, Yamaguchi M. Elsevier B.V., 2013. Incorporation of low-mass compound to alter the orientation birefringence in cellulose acetate propionate[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(7): 1443–1448.
- [133] Danjo T, Enomoto Y, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M, Iwata T. Nature Publishing Group, 2017. Zero birefringence films of pullulan ester derivatives[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46342.
- [134] Min X, Wu T, Han X, An M, Yu W, Li L. Zero–Zero Birefringence Cellulose Acetate-Based Optical Films by Benzoylation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 6255–6264.
- [135] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, Rundquist P A, Seiler B D, Shelton M C, Tindall D. Advances in cellulose ester performance and application[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26: 1605–1688.
- [136] Sata H, Murayama M, Shimamoto S. Properties and applications of cellulose triacetate film[J]. *Macromolecular Symposia*, 2004, 208: 323–334.
- [137] Glasser W G. Prospects for future applications of cellulose acetate[J]. *Macromolecular Symposia*, 2004, 208: 371–394.
- [138] Kamide K. Elsevier, 2005. Cellulose and cellulose derivatives[M]. , 2005.
- [139] El-Diasty F, Soliman M A, Elgendy A F T, Ashour A. Birefringence dispersion in uniaxial material irradiated by gamma rays: Cellulose triacetate films[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2007, 9(3): 247–252.
- [140] Uchiyama A, Yatabe T. Control of birefringence dispersion of uniaxially oriented poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide)/atactic polystyrene blend films by changing the stretching parameters[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(9 A): 5665–5669.

- [141] Kuboyama K, Kuroda T, Ougizawa T. Control of wavelength dispersion of birefringence by miscible polymer blends[C]//Macromolecular Symposia. , 2007, 249–250: 641–646.
- [142] Uchiyama A, Yatabe T. Control of Wavelength Dispersion of Birefringence for Oriented Copolycarbonate Films Containing Positive and Negative Birefringent Units[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2003, 42(11): 6941–6945.
- [143] Nobukawa S, Enomoto-Rogers Y, Shimada H, Iwata T, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2015. Effect of acetylation site on orientation birefringence of cellulose triacetate[J]. Cellulose, 2015, 22(5): 3003–3012.
- [144] Songsurang K, Miyagawa A, Manaf M E A, Phulkerd P, Nobukawa S, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2013. Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate[J]. Cellulose, 2013, 20(1): 83–96.
- [145] Abd Manaf M E, Tsuji M, Shiroyama Y, Yamaguchi M. Wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters containing tricresyl phosphate[J]. Macromolecules, 2011, 44(10): 3942–3949.
- [146] Nobukawa S, Nakao A, Songsurang K, Pulkerd P, Shimada H, Kondo M, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2017. Birefringence and strain-induced crystallization of stretched cellulose acetate propionate films[J]. Polymer, 2017, 111: 53–60.
- [147] Yamaguchi M, Lee S, Abd Manaf M E, Tsuji M, Yokohara T. Elsevier Ltd, 2010. Modification of orientation birefringence of cellulose ester by addition of poly(lactic acid)[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(12): 2269–2274.

第 2 章 苯甲酰化改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究

究

2.1 引言

液晶显示 (LCD) 技术和有机发光显示 (OLED) 技术在目前的工业生产和社会生活中占据着举足轻重的地位^[1,2], 不同显示功能的实现需要各种光学膜。光学补偿膜作为改善观看视角, 增强视觉体验的关键^[1,3,4], 能够满足不同显示应用的特殊需求, 如提高对比度 (CR)、扩大显示视角 (WV) 和色移、色差等^[2,5-8]。醋酸纤维素酯, 如三醋酸纤维素酯 (TAC)^[9]、醋酸丙酸纤维素酯 (CAP)^[10] 和醋酸丁酸纤维素酯 (CAB)^[11] 等, 是目前用于生产和制备光学薄膜的重要原材料, 被广泛应用于液晶显示器件中光学保护膜和光学补偿膜的生产和制备中。虽然近年来有一些其他材料及新型聚合物出现, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、环烯烃类聚合物 (COP、COC)、聚甲基丙烯酸甲酯类 (PMMA) 聚合物等新材料被用于生产和制备光学补偿膜, 但是由醋酸纤维素酯类 (CA) 制备而成的光学补偿膜仍在当前的光学补偿膜市场中占据着难以撼动的地位, 占领了超过 50% 的市场份额^[2,12]。目前, 市场中主流的光学补偿膜主要是 IPS 型补偿膜和 VA 型补偿膜。IPS 型补偿膜主要用在 IPS 模式 LCD 中, 要求面内延迟值 (R_{in}) 和面外延迟值 (R_{th}) 趋近于零, 因此 IPS 型补偿膜也叫做零补偿膜。

由 CA 制备获得的光学补偿膜, 其透明性及热机械性能优秀, 同时具有不同的双折射性能。不同的 CA 制备的光学补偿膜, 其双折射值可以为正值、负值或者零。双折射值的大小由光学补偿膜的组成决定, 如酯的类型、基团的取代度、基团的取代位置以及添加剂^[5,13]。然而, 由于传统的 CA 光学膜的生产和制备是采用溶液流延法: 先将 CA 原料完全溶解后, 形成均匀的溶液, 经钢带流延机挤出流延成膜, 再经过拉伸干燥过程。最后经高温干燥得到光学膜。上述过程中的拉伸干燥和高温干燥过程不可避免的会导致 CA 光学膜产生一定程度的取向, 从而影响光学膜的双折射^[14-17]。因此, 对于传统工艺来说, 利用 CA 来制备光学双折射为零的光学补偿膜是一个巨大的挑战。

零补偿膜具有非常小的、接近零的面内双折射 (Δn_{in}) 和面外双折射 (Δn_{th})。这种特殊的零双折射补偿膜可以起到支撑膜和传统补偿膜的作用, 因此偏光片加补偿膜一侧只需要一张零补偿膜, 而不需要再另贴合一种支撑膜^[18]。这种极为特殊的零双折射光学薄膜, 需要满足无论聚合物链如何取向, 以及取向到何种程

度, 都可以保持非常小的、趋近于零的双折射值^[19,20]。结合目前市场上对于零双折射光学薄膜的需求, 要求其延迟值小于 10 nm, 具体包括 R_{in} 、 R_{th} 均小于 10 nm^[21]。因此, 掌握 CA 的双折射调控机理对 LCD 薄型化具有非常重要的意义。

虽然薄膜的厚度也可以作为调控延迟值 ($R = \Delta n \times d$, d 为薄膜厚度) 的参数^[13,22]。但是由于各种光学显示设备的配置对装配后的显示器件的厚度施加了特定的限制和要求, 导致通过膜的厚度来实现延迟值的特定参数要求成为了一种奢侈。光学薄膜的本征双折射 (Δn^0) 和聚合物的取向程度 (f) 是决定和控制光学薄膜的双折射及延迟值的主要因素^[7]。一些常见的调控光学薄膜双折射的方法主要包括了共混^[23-25]、共聚^[16,20]及多层膜复合叠加^[26,27], 其中共混包括了与小分子添加剂共混和与其他聚合物共混。尽管研究者们对以上双折射的调控方法做了诸多探索和尝试, 但生产和制备基于 CA 的零补偿膜仍处于空白。上述的光学双折射的调控途径在一定程度上存在着局限性: 共混是目前工业上使用较多的简单有效的方法^[10,24], 但是可能会存在聚合物之间的相容性^[19]和小分子添加剂迁移析出的问题^[32]; 共聚可以用来合成一种新的高分子材料^[1], 但是会降低材料的耐热性及其他物理性能^[30,31]; 商业化的多层膜复合叠加的工艺受限于聚合物片材在多层膜复合叠加时会因热膨胀而不匹配^[10,28,29], 导致可使用的温度范围严重缩水, 且多层膜复合叠加工艺复杂, 获得的显示器较厚, 导致性价比大大降低^[22], 有悖于光学显示轻薄化的大势。综合以上信息并结合 CA 自身的化学结构特性, 化学改性可以成为一种设计和制备零双折射光学薄膜的新策略: 化学改性直接对 CA 本身进行设计和修饰, 可以显著避免多组分混合时的相容性、小分子添加时的迁移析出问题, 并且化学改性发生在化学结构的局部, 可以很好地保持 CA 本身优异地光学性能和热机械性能, 改性后的光学薄膜兼具了多层复合光学薄膜的性能, 降低了工艺压力, 极大的匹配了光学显示轻薄化的发展趋势。通过引入对双折射贡献为正的基团来抵消乙酰基对双折射的负的贡献^[27], 理论上是一种制备基于 CA 的零补偿膜的可行之路。因此, 本章研究工作的思路是利用 CA 的可反应的活性羟基, 引入合适的取代基, 调控光学膜的双折射, 制备零补偿膜。

本章节工作中, 我们首先进行了理论计算, 确定了合适的取代基为苯甲酰基, 接着选取了含有一定含量羟基的 CA 作为原料, 通过化学反应合成了不同苯甲酰基取代度 (DS_{Bz}) 的苯甲酰化醋酸纤维素酯 (BCA), 并通过溶液浇铸法制备了 BCA 光学膜。利用相位差测试仪研究了不同 DS_{Bz} 的 BCA 膜在不同拉伸比下 (DR) 的双折射性能, 发现当 DS_{Bz} 为 0.511, DR 为 1.2~1.5 时, BCA 光学膜表现出零双折射的特性, 符合零补偿膜的要求。

2.2 实验部分

2.2.1 原料及试剂

本章节实验所使用的醋酸纤维素酯(CA)购于国药集团化学试剂有限公司,数均分子量为 80,000。通过 ^1H NMR 计算获得了乙酰基 (Acetyl) 的取代度 ($DS_{\text{Ac}} = 2.45$)。苯甲酰氯和吡啶 (Py) 购自上海沪试化工有限公司, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 购自 Sigma-Aldrich 试剂公司。除 CA 固体粉末在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 48 h 外, 其他学试剂在使用前未进行二次处理。

2.2.2 样品合成及表征

图 2.1 给出了 BCA 的合成机理和制备工艺流程。首先, 称量预先烘干的 CA 固体粉末 4.06 mmol, 置于 20 mL DMF 中, 室温下搅拌至完全溶解为均相透明溶液。将其移入冰水浴中继续搅拌, 并加入等当量 Py 作为缚酸剂和催化剂^[33,34], 快速搅拌。按比例缓慢滴加苯甲酰氯, 滴加完毕后, 将其转移到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴中, 反应 2 h 后倒入大量去离子水中, 快速剧烈搅拌, 使产物沉淀析出。通过反复的溶解-沉淀对产物进行纯化, 直至 pH 值呈中性。将纯化后的产物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中真空干燥, 即可得到浅白色纤维状的 BCA。通过控制反应参数 (反应温度、反应时间和投料比) 来获得不同苯甲酰基取代度 (DS_{Bz}) 的 BCA 样品。

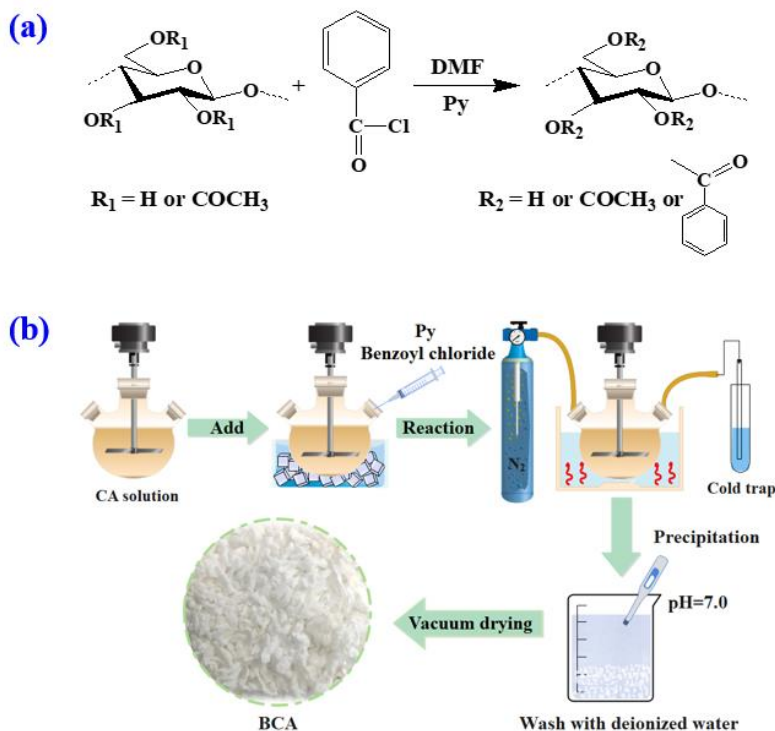


图 2.1 (a) BCA 的合成反应路径; (b) BCA 的制备流程示意图及产物实物图

通过 $^1\text{H NMR}$ 和 FTIR 测试对 BCA 产物进行化学结构的表征与鉴定。图 2.2 (a) 给出了 CA 和 BCA 的 FTIR 光谱。从图中可以看到, 在 1750 cm^{-1} 处有一个特征峰, 来自 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。 1230 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 处的峰分别归属于乙酰基 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动和 CA 骨架的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动^[34]。与 CA 相比, BCA 的红外光谱在 719 cm^{-1} 出现了一个新的特征峰, 这是来自苯甲酰基苯环上的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动引起的^[35], 表明 BCA 合成反应的成功。

图 2.2 (b) 给出了 CA 和 BCA 产物的 $^1\text{H NMR}$ 谱图。从图中可以看到, 化学位移为 $3.5\sim 5.5\text{ ppm}$ 的 7 个质子峰群归属于 CA 和 BCA 化学结构中相同的 CA 骨架(吡喃糖环)的氢质子^[34,36]。值得注意的是, BCA 的吡喃糖环质子峰较 CA 有轻微的向低场偏移, 这是由于苯甲酰基的引入造成的。在 BCA 的核磁谱图中, 化学位移为 $6.8\sim 8.2\text{ ppm}$ 处出现了明显且强烈的质子峰信号, 这是来自于苯甲酰基的氢质子^[37]。此外, 在核磁共振氢谱中没有发现其他残留的杂质信号, 表明了 BCA 产物纯化完全。以上结果都表明成功合成了 BCA 样品。

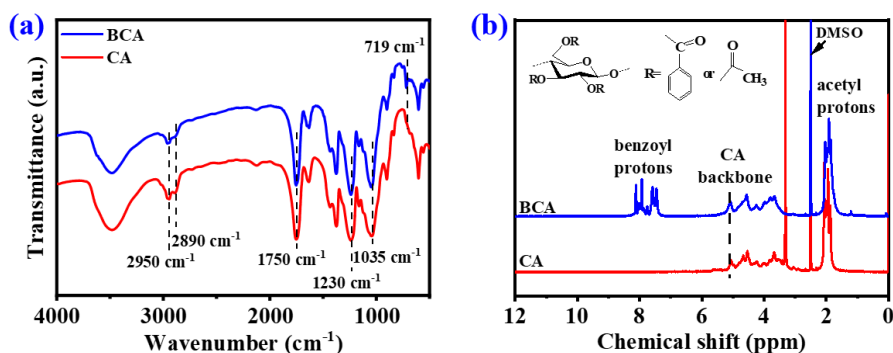


图 2.2 (a) CA 和 BCA ($DS_{\text{Bz}}=0.460$) 的 FTIR 光谱与 (b) $^1\text{H NMR}$ 谱图

2.2.3 薄膜制备及拉伸

BCA 薄膜的制备采用的是溶液浇铸的方法, 如图 2.3 (a) 所示。将纯化后的 BCA 样品溶解在 DMF 溶剂中(质量分数为 5%), 在室温下搅拌至 BCA 固体完全溶解后, 置于压强为 -0.01 MPa 的真空干燥箱内静置脱气 2 h, 以确保溶液中的所有气体排干净。将上述溶液浇铸在一块平整光滑的玻璃板上, 经程序升温: 先 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 而后 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后, 升温至 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 30 min。将溶剂挥发完全的玻璃板浸入去离子水中, 即可将 BCA 薄膜从玻璃板上剥离下来, 擦拭干净薄膜表面的水分后, 将剥离后的薄膜在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下真空干燥 2 h。CA 薄膜也采用相同的方法制备。CA 和 BCA 薄膜样品厚度为 $100\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ 。

将预先干燥好的薄膜裁成长为 40 mm , 宽为 10 mm 的长方形样条, 使用实验室自制的高温拉伸装置(图 2.3 (b)), 选取玻璃化温度 (T_g) 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 作为拉伸温度(T_s)。在开始拉伸前, 将裁好的薄膜样条预先在相应的 T_s 下保温 10 min,

以 0.5 mm/s 的速率进行拉伸，拉伸比 (DR) 为 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 (图 2.3 (c))。薄膜样条拉伸至相应的 DR 后，用低温氮气快速吹扫样条 5 min，减弱分子链的取向松弛。每个样条的拉伸实验重复 3 次，以确保实验结果的可靠性和真实性。

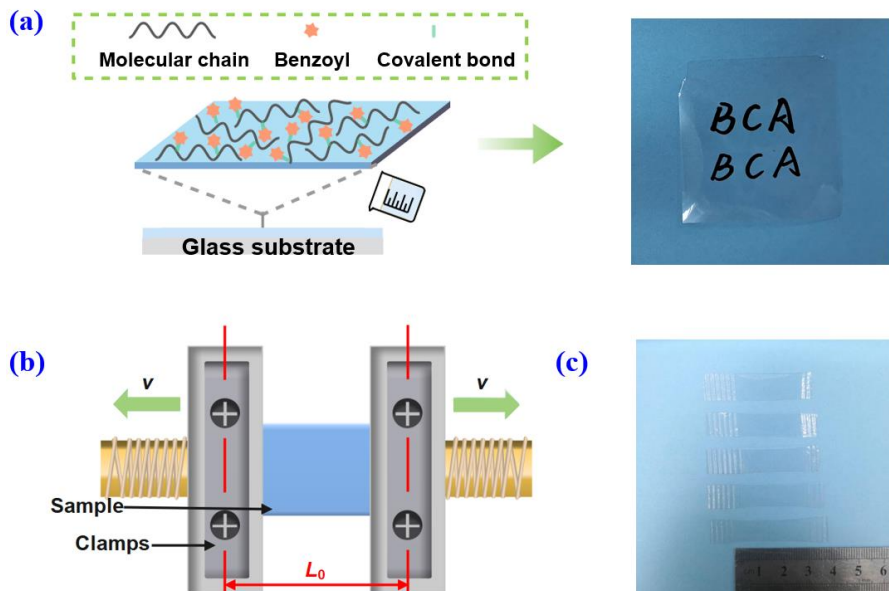


图 2.3 (a) 制膜流程示意图及薄膜实物照片；(b) 拉伸夹具及拉伸示意图；(c) 拉伸前后的薄膜样品实物图

2.2.4 理论计算本征双折射

为了初步预测引入苯甲酰基对醋酸纤维素酯类薄膜光学双折射的影响，我们进行了理论计算，以获得 BCA 的理论本征双折射 (Δn^0)。通过结合密度泛函理论 (DFT) 与三参数贝克斯混合函数 (B3LYP) 高斯基基础集，来计算 BCA 分子的极化率^[40]。所有的计算都是通过 Gaussian 09 软件包进行的^[41]。详细的计算理论基础如下：

根据 Vuks 的各向同性场理论模型可知，各向异性介质的主折射率 (n) 可以表示为

$$\frac{n_{ij}^2 - 1}{n_{ij}^2 + 2} = \frac{4\pi N \alpha_{ij}}{3} \quad (2.1)$$

其中公式中的 n 、 N 和 α 分别代表了折射指数、分子堆积密度 (每一单位体积的分子数量) 和重复单元的主极化率的张量形式。下标 i 和 j 分别代表笛卡尔 (Cartesian) 坐标系中的 x 、 y 和 z 轴。公式 (2.1) 可以进一步改写为：

$$\frac{n_{ij}^2 - 1}{n_{ij}^2 + 2} = \frac{4\pi \rho N_A}{3 M_W} \alpha_{ij} = \frac{4\pi}{3 V_{mol}} \alpha_{ij} \quad (2.2)$$

其中，公式中的 ρ 、 N_A 、 M_w 和 V_{mol} 分别为密度、阿伏伽德罗常数、分子量和分子体积。因此，通过计算聚合物的重复单元的极化率张量 α_{ij} 及其分子体积 V_{mol} ，代入公式 (2.2) 就可以计算折射指数。

材料的本征双折射 (Δn^0) 被定义为

$$\Delta n^0 = n_{\parallel}^0 - n_{\perp}^0 \quad (2.3)$$

其中， n_{\parallel}^0 、 n_{\perp}^0 分别是平行于分子主轴和垂直于分子主轴的折射指数。我们把 X 轴方向定义为分子的主轴方向，那么分子的偏振方向可以分为两个方向：沿分子的主轴方向和垂直于分子的主轴方向，可以表示为：

$$\alpha_X = \langle \alpha \rangle + \frac{2}{3}f \left[\alpha_{xx} - \frac{1}{2}(\alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \right] \quad (2.4)$$

$$\alpha_Y = \langle \alpha \rangle - \frac{1}{3}f \left[\alpha_{xx} - \frac{1}{2}(\alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \right] \quad (2.5)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (2.6)$$

其中， α_X 、 α_Y 和 $\langle \alpha \rangle$ 分别是平行于分子主轴方向和垂直于分子主轴方向的极化率和平均极化率。 f 是赫尔曼取向因子 (Hermans' orientation function)。本征双折射 Δn^0 被定义为分子完全取向 ($f=1$) 时的双折射值。为了计算一个分子的 Δn^0 ，上述公式可以改写为：

$$\alpha_{\parallel} = \alpha_X = \alpha_{xx} \quad (2.7)$$

$$\alpha_{\perp} = \alpha_Y = \frac{\alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{2} \quad (2.8)$$

基于公式 (2.7) 和公式 (2.8)，我们可以计算获得 n_{\parallel}^0 和 n_{\perp}^0 。

理论计算的具体实现过程主要由三部分组成。第一部分是使用商业软件 GaussView 6.0 建立 BCA 的重复单元的分子模型，通过设置函数 (B3LYP) 和选定基组 (6-311 G++, (d,p)) 进行优化，得到在几何学上最优的、能量最低的分子结构；第二部分使用 Gaussian 09 计算第一步优化后的分子的极化率张量 (α)；第三部分是计算 BCA 分子最佳结构的理论 V_{mol} ，用到的函数和基组与第一部分相同。本征双折射 Δn^0 可以通过在公式 (2.2) 中代入偏振张量 α 和分子体积 V_{mol} 来计算。理论计算结果表明，苯甲酰基的引入确实可以增加 Δn^0 ，具体计算结果在后续数据部分 (图 2.4 (b)) 给出。

2.2.5 结构表征及性能测试

(1) 核磁共振氢谱测试 ($^1\text{H NMR}$)

在本章节的实验中，BCA 样品被溶解在一定量的 DMSO-d6 中，在 BRUKER 公司的核磁共振仪 (AVANCE III 600) 上采集谱图，测试结果被用于表征和鉴定

原料及产物的结构。此外，基团的取代度通过对 $^1\text{H NMR}$ 的积分计算来获得，以醋酸纤维素酯的吡喃糖环作为一个取代单元进行计算，定义醋酸纤维素酯的吡喃糖环的核磁共振氢谱质子峰的积分面积为 1，分别确定乙酰基和苯甲酰基在核磁共振氢谱上的质子峰的积分面积后，根据取代度的计算公式可以获得每一个吡喃糖环单元中苯甲酰基的取代程度。苯甲酰基的取代度 (DS_{Bz}) 计算公式为^[38,39]:

$$DS_{\text{Bz}} = \frac{7I_{\text{Bz}}}{5I_{\text{Pyranose}}} \quad (2.9)$$

其中 I_{Bz} 表示苯甲酰基氢质子峰对应的面积积分， I_{Pyranose} 是 CA 主链吡喃糖环氢质子峰对应的面积积分。

(2) 傅里叶红外测试 (FTIR)

本章节实验里的傅里叶偏振红外测试是在中国科学技术大学理化中心进行的，测试仪器的型号是 Nicolet 8700，通过溴化钾 (KBr) 压片法对合成的 BCA 产物进行了红外结构表征。

本章节实验里的偏振 FTIR 测试是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的显微红外站进行的，仪器是配置了偏振片的 BRUKER 的 IFS 66v/S 红外光谱仪。

该测试是用于测定拉伸前后薄膜的红外二向色性，通过计算二向色性比 D ，来确定分子链的取向。其中， D 的计算公式为^[10]:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (2.10)$$

其中公式中的 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分别代表了线偏振光的角度平行于拉伸方向和垂直于拉伸方向时的红外吸收强度^[42]。

(3) 平均折射率 (n_{av})

本章节实验中制备获得的光学薄膜的平均折射率 (n_{av}) 由阿贝折射仪 (ATAGO, NAR-2T) 在室温下测量，采用 α -溴萘作为接触液体。

(4) 光学延迟值测试

本章节实验中所有薄膜样品的光学延迟值均由配备了卤素灯的相位差仪测试 (大冢电子有限公司, RETS-100L)，测试的波长范围为 400~800 nm。根据仪器给出的面内延迟值 (R_{in}) 和面外延迟值 (R_{th})，可以进一步计算得出面内双折射 (Δn_{in}) 和面外双折射值 (Δn_{th})，具体的计算公式为^[43]:

$$R_{\text{in}} = \Delta n_{\text{in}} d = (n_x - n_y) d \quad (2.11)$$

$$R_{\text{th}} = \Delta n_{\text{th}} d = \left(\frac{n_x + n_y}{2} - n_z \right) d \quad (2.12)$$

上述公式中的 d 为薄膜的厚度，单位为微米 (μm)。 n_x 、 n_y 和 n_z 分别为沿 X、Y 和 Z 轴的折射指数。

(5) 动态力学分析 (DMA)

本章节实验中制备获得的光学薄膜的在 DMA Q850 上以 10 Hz 从 30 到 180 °C 进行动态力学分析测试, 以确定玻璃转化温度 (T_g)。测试样品为长方形, 长度为 20 mm, 宽度为 5 mm。在这项工作中, 损失因子 ($\tan \delta$) 峰值对应的温度被视为 T_g 。

2.3 实验结果

2.3.1 DMA 测试结果

为了获得 BCA 薄膜的 T_g , 我们进行了 DMA 测试。图 2.4 给出了 CA 薄膜和不同 DS_{Bz} 的 BCA 薄膜的 DMA 曲线。从图中可以看出, CA 的 T_g 为 149 °C, $BCA_{0.269}$ 薄膜和 $BCA_{0.511}$ 薄膜的 T_g 分别为 147 °C 和 132 °C。BCA 薄膜的 T_g 与 CA 薄膜相比出现了降低, 并且随着苯甲酰基的取代程度的增加, T_g 呈现下降的趋势。

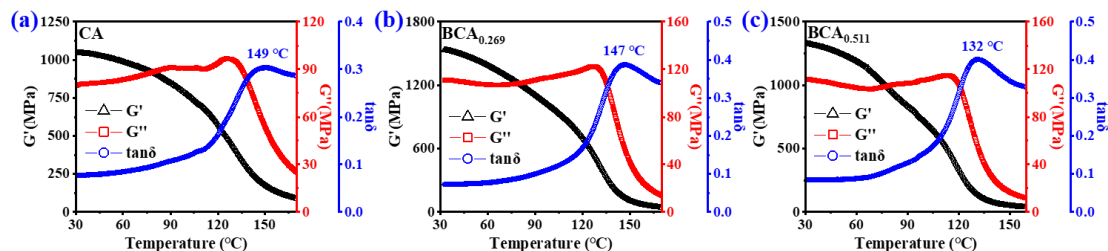


图 2.4 (a) CA 薄膜与苯甲酰基取代度分别为 (b) $DS_{Bz} = 0.269$ 和 (c) $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜的 DMA 曲线

2.3.2 未拉伸 BCA 薄膜的光学性能

为了研究苯甲酰基对双折射的贡献, 我们测量了不同取代度的 BCA 薄膜的平均折射率 (n_{av}), 并通过理论计算得到了不同取代度的 BCA 的本征双折射值 (Δn^0)。图 2.5 (a) 给出了理论上计算的 BCA 的 Δn^0 , 它随着 DS_{Bz} 的增加而增加 ($DS_{Bz} = 0, 0.33, 0.67$ 和 1)。我们试图验证这一理论预测的结果。然而, Δn^0 并不能直接从实验中获得, 考虑到 n_{av} 与 Δn^0 呈正相关 ($\Delta n^0 \sim \frac{(n_{av}^2 + 2)^2}{n_{av}}$) [44-46], 我们测量了所有薄膜的平均折射率, n_{av} 随着苯甲酰基的引入呈现明显增加 (图 2.5 (b))。在 589 nm 时, CA 的平均折射率为 1.4771, 引入苯甲酰基后, 随着 DS_{Bz} 的增加, n_{av} 在 1.4807 至 1.4923 之间增加。上述结果都表明, 引入苯甲酰基到 CA 中, 可以增加 n_{av} 与 Δn^0 。

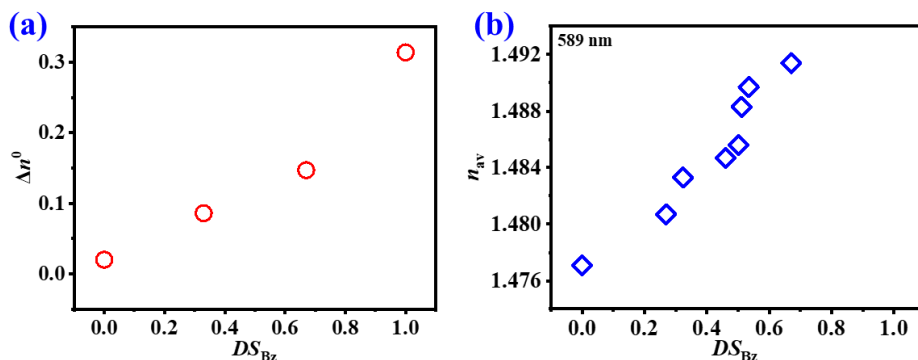


图 2.5 (a) 本征双折射 (Δn^0) 的理论计算结果; (b) 不同苯甲酰化程度 (DS_{Bz}) 的 BCA 薄膜的平均折射率 (n_{av})

为了探究苯甲酰基取代度对 BCA 薄膜双折射的影响, 我们获得了未拉伸的 BCA 薄膜面内双折射 (Δn_{in}) 和面外双折射 (Δn_{th}) 曲线, 如图 2.6 所示。正如预期的那样, 对于溶液浇铸的薄膜, 在薄膜平面上是随机取向的, 因此 $|\Delta n_{in}|$ 为零 (图 2.6 (a)) [2,22]。然而, 相比之下, Δn_{th} 的值随着 DS_{Bz} 的增加而下降。值得注意的是, 当 DS_{Bz} 约为 0.511 时, Δn_{th} 的值接近于零。当 DS_{Bz} 进一步增大至 0.534 和 0.670 时, Δn_{th} 的值由正变负 (图 2.6 (b))。这些结果说明, 在 CA 中引入苯甲酰基可以改变双折射, 尤其是 Δn_{th} , 即 Δn_{th} 的值可以由 DS_{Bz} 来控制。实际上, 具有特定 DS_{Bz} 的溶液浇铸得到的 BCA 薄膜已经满足了零双折射薄膜的普遍要求, 即 $|R_{in}| \leq 10 \text{ nm}$, $|R_{th}| \leq 10 \text{ nm}$ 。这里, 我们以 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜为例, 其 Δn_{in} 和 Δn_{th} 分别处于 $0.14 \times 10^{-6} \sim 0.73 \times 10^{-6}$ 和 $0.55 \times 10^{-4} \sim 1.98 \times 10^{-4}$ 范围内。这意味着, 当 BCA 薄膜的厚度控制在 $50 \mu\text{m}$ 以内时, 对应的 BCA 薄膜的 R_{in} 和 R_{th} 低于 10 nm 。这一结果也证实了我们通过引入苯甲酰基制备零双折射光学薄膜的设计获得了初步成功。

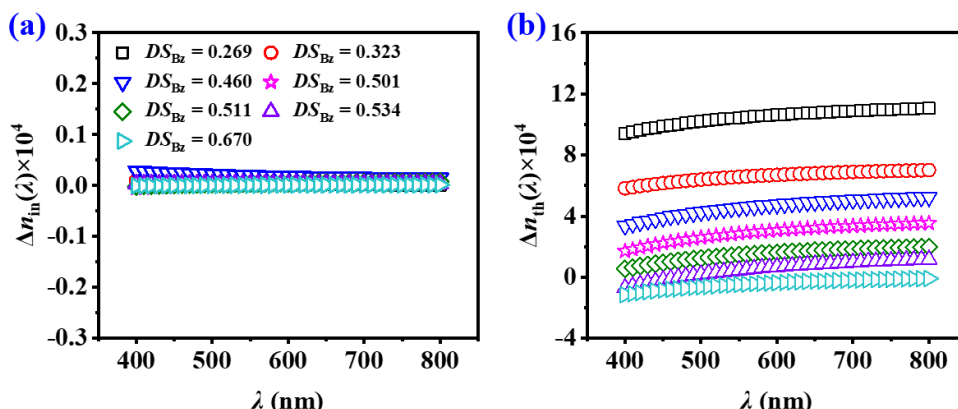


图 2.6 未拉伸的 BCA 薄膜的 (a) 面内双折射 (Δn_{in}) 与 (b) 面外双折射 (Δn_{th}) 的波长依赖性曲线

2.3.3 拉伸后 BCA 薄膜的光学性能

考虑到溶液流延的实际工业生产过程会让光学膜产生一定的取向，BCA 薄膜将在 T_g 以上进行不同 DR 的拉伸，研究 DR 对其双折射的影响。选择了两个有代表性的 BCA 薄膜 ($DS_{Bz} = 0.269$ 与 $DS_{Bz} = 0.511$) 与 CA 薄膜进行比较，图 2.7 给出了 CA 和 BCA 薄膜在 T_g 以上拉伸至不同 DR 时的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长依赖性曲线。从图中可以看出，拉伸后薄膜的双折射性能受苯甲酰基的取代程度和拉伸条件的影响。苯甲酰基取代度低的薄膜 ($DS_{Bz} = 0.269$) 与 CA 薄膜相比，面内双折射和波长色散的变化很小 (图 2.7 (a)、(b))。 Δn_{in} 随着 DR 的增加而增加，范围从 0 到 22。然而，苯甲酰取代度较高的 BCA 薄膜 ($DS_{Bz} = 0.511$) 的 Δn_{in} 大大降低，接近于零，而且波长色散也有明显变化 (图 2.7 (c))。有趣的是， Δn_{th} 的大小也有明显的变化，这可以从 Δn_{th} 随着 DS_{Bz} 的增加而减少的事实中得到证明 (图 2.7 (d)、(e)、(f))。换句话说，通过控制苯甲酰基取代度和拉伸条件可以实现对面内和面外双折射的调节。值得一提的是，对于 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜，即通过溶液铸造的零双折射，即使拉伸后双折射仍然很低，仍然符合零双折射的薄膜要求。

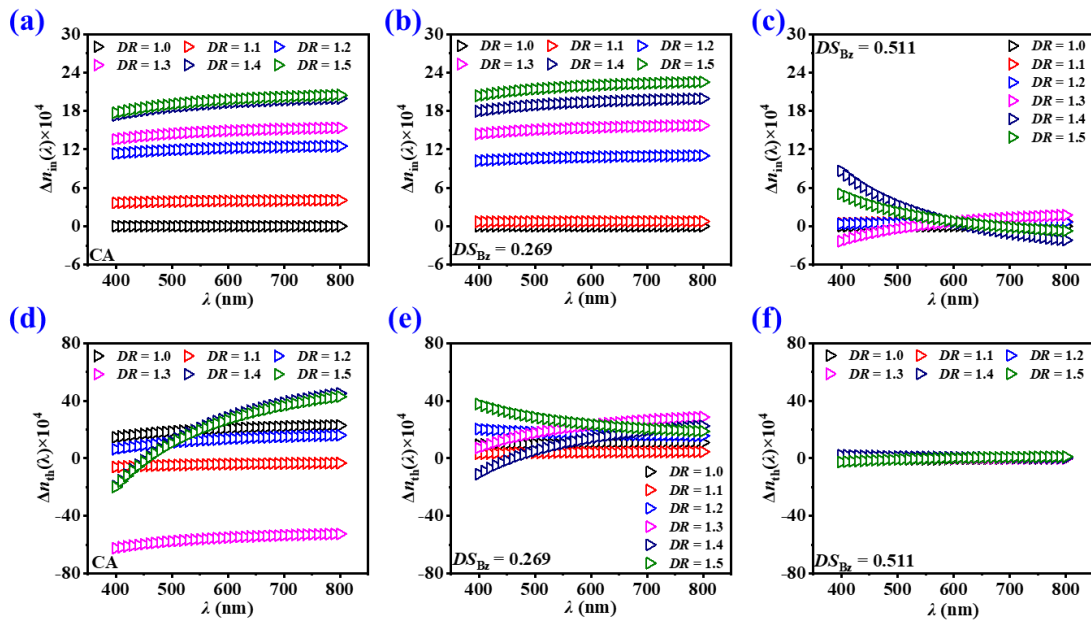


图 2.7 不同取代度的 BCA 薄膜拉伸至不同拉伸比后的面内双折射 (Δn_{in}): (a) CA、(b) $DS_{Bz} = 0.269$ 、(c) $DS_{Bz} = 0.511$; 和相应的面外双折射 (Δn_{th}) 的波长依赖性曲线: (d) CA、(e) $DS_{Bz} = 0.269$ 、(f) $DS_{Bz} = 0.511$

双折射的变化来自于三维折射指数 (n_i) 的相对变化，所以我们统计并汇总了拉伸过程中的 n_i 。图 2.8 给出了沿薄膜拉伸方向的三个主轴的折射指数 n_x 、 n_y 和 n_z ，需要说明的是，我们定义 x 轴为薄膜的拉伸方向，定义 y 轴为与薄膜平面

内拉伸方向垂直的方向,定义 z 轴为薄膜的厚度方向。在 CA 薄膜中(图 2.8(a))中, n_x 随着 DR 的增加而逐渐增加,而 n_y 和 n_z 的值则相应减少。对于 $DS_{Bz} = 0.269$ 的 BCA 薄膜,其 n_x 、 n_y 和 n_z 变化趋势与 CA 薄膜相似(图 2.8 (b)),这与前面描述的双折射的变化也相一致。然而,对于 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜,其 n_x 、 n_y 和 n_z 几乎不随 DR 的变化而变化。 n_x 、 n_y 和 n_z 的差异极小,三者基本相等,这就直接导致 Δn_{in} 和 Δn_{th} 均趋近于零,这与之前的双折射结果也相一致。(图 2.8 (c))。这些数据为我们建立光学椭球模型提供了证据,特别是,我们推测 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜样品的光学椭球模型是一个近似完美的球体,这一点我们将在后面讨论。

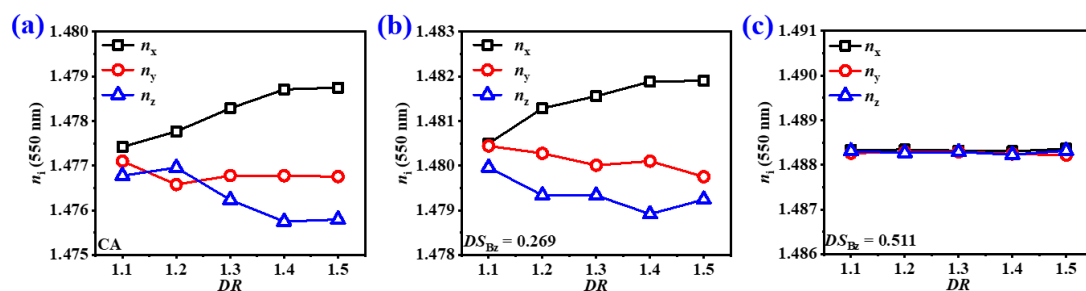


图 2.8 (a) CA 薄膜与苯甲酰基取代度分别为 (b) $DS_{Bz} = 0.269$ 、(c) $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜拉伸至不同拉伸比后的三维折射指数 (n_i)

2.3.4 BCA 薄膜的取向结构

拉伸后的薄膜折射率的各向异性是由于拉伸过程中的取向行为造成的。为了进一步研究取向和双折射之间的相关性,我们对拉伸前后的薄膜样品进行了偏振 FTIR 测试,计算了红外二色性比 D 。选取了具有代表性的偏振红外吸收峰,分别代表 BCA 薄膜的 CA 主链骨架和侧基(乙酰基、苯甲酰基)的特征吸收。以 C-O-C 的伸缩振动吸收谱带 (1035 cm^{-1}) 来代表 CA 主链骨架的取向方向,选择 C=O 的特征吸收峰 (1230 cm^{-1}) 来代表乙酰基的取向方向。对于引入苯甲酰基作为侧基的 BCA 薄膜,我们选择苯环的骨架振动峰 (1640 cm^{-1}) 作为苯甲酰基的取向特征。不同拉伸比的 CA 和 BCA 薄膜 ($DS_{Bz} = 0.269$ 和 $DS_{Bz} = 0.511$) 的偏振 FTIR 吸收谱图如图 2.9 所示。图 2.9 (a) 给出了 DR 为 1.2 的 CA 和 BCA 薄膜的偏振 FTIR 吸收的完整谱图 ($4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$),可以看出,由拉伸引起的取向可以使红外吸收光谱在垂直和平行方向上有明显的强度差异。利用偏振 FTIR 光谱,根据公式^[10,42]可以计算出红外二色性比 (D)。图 2.9 (b-f) 为用于分析和计算 CA 主链骨架和侧基(乙酰基、苯甲酰基)的详细谱图,所有选用的特征吸收谱带的偏振红外吸收谱均标注在谱图中。

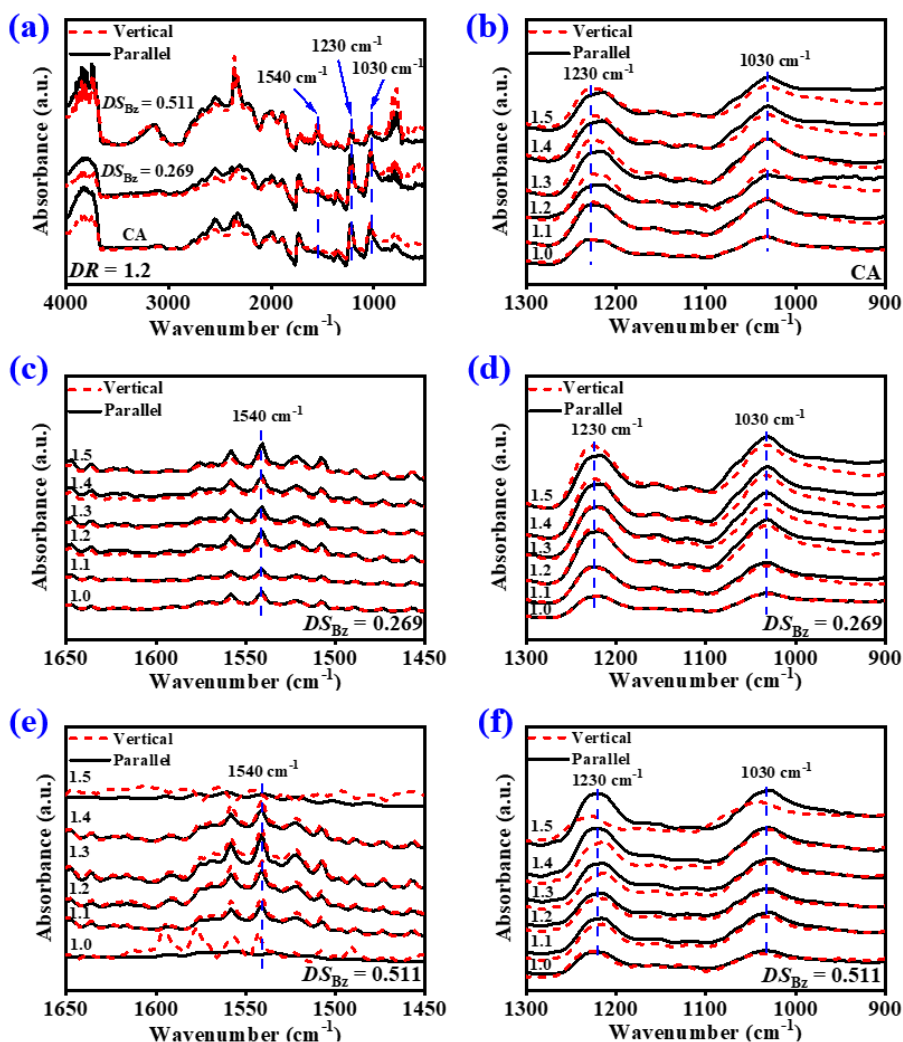


图 2.9 (a) 拉伸比为 1.2 的 CA 薄膜与不同苯甲酰化程度的 BCA 薄膜 ($DS_{Bz} = 0.269$ 和 $DS_{Bz} = 0.511$) 的偏振红外光谱, 波数范围是 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; 不同拉伸比的 CA 薄膜和 BCA 薄膜 ($DS_{Bz} = 0.269$ 和 $DS_{Bz} = 0.511$) 在不同波数范围的偏振红外光谱: (c, e) 和 (b, d, f) 的波数范围分别为 $1650 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$

图 2.10 给出了 CA 和 BCA 薄膜 ($DS_{Bz} = 0.269$ 和 $DS_{Bz} = 0.511$) 的红外二向色性比 D 与 DR 的关系曲线。一般来说, CA 主链骨架的取向方向与拉伸方向相同。因此, 当 $D > 1$ 时, 意味着取向方向优先平行于 CA 主链骨架, 当 $D < 1$ 时, 取向方向优先垂直于 CA 主链骨架, 因此从图中可以看出 CA 和 BCA 薄膜中的 CA 主链骨架取向方向均与拉伸方向一致 ($D > 1$)。从图 2.10 (a) 可以看出, CA 薄膜中乙酰基的取向方向垂直于 CA 主链骨架。当引入少量的苯甲酰基 ($DS_{Bz} = 0.269$) 时, CA 主链骨架和乙酰基的取向与 CA 薄膜中的取向相似, 且随着 DR 的增加, 苯甲酰基的取向与 CA 主链骨架保持平行 (图 2.10 (b))。相反, 随着 DS_{Bz} 的增加, DS_{Bz} 为 0.511 的 BCA 薄膜, 在相同的拉伸条件下, 苯甲酰基的取向变得与 CA 主链骨架垂直, 而乙酰基的方向则改变为与 CA 主链骨架平行 (图 2.10 (c))。

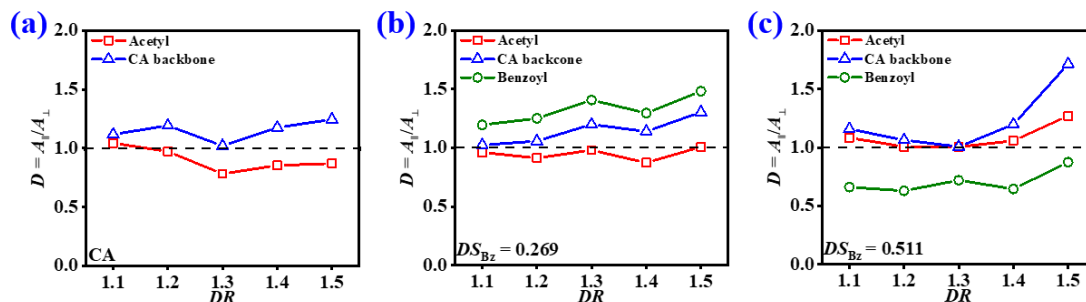


图 2.10 (a) CA 薄膜与苯甲酰基取代度分别为 (b) $DS_{Bz}=0.269$ 、(c) $DS_{Bz}=0.511$ 的 BCA 薄膜样品的红外二色性比与拉伸比的关系曲线

2.3.5 双向拉伸 BCA 薄膜的光学性能

鉴于 DS_{Bz} 为 0.511 的 BCA 薄膜在单轴拉伸后, Δn_{in} 和 Δn_{th} 都非常小, 已经初步满足了零双折射光学薄膜的要求。考虑到这种特殊的光学薄膜的双折射特性能够不受聚合物链取向方向和取向程度的影响, 我们对 $DS_{Bz}=0.511$ 的 BCA 薄膜样品 (以下简称 $BCA_{0.511}$) 开展了双向拉伸实验, 研究其光学双折射的变化情况。同样的, CA 薄膜也在相同的拉伸条件下进行了双向拉伸, 以作为比较。需要说明的是, 我们选择的两个拉伸方向为在膜平面内互相垂直, 沿机器方向 (MD) 和与机器方向垂直的方向 (TD) 的拉伸比分别表示为 DR_{MD} 和 DR_{TD} 。在双向拉伸实验中, 拉伸温度和拉伸速率均与单轴拉伸实验中保持一致。 $DR_{MD}=1.2$, $DR_{TD}=1.4$ 。图 2.11 给出了 CA 和 $BCA_{0.511}$ 薄膜在双向拉伸后的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的测试结果。显而易见, 与 CA 薄膜相比, 双向拉伸后的 $BCA_{0.511}$ 薄膜仍然拥有较小的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 值。

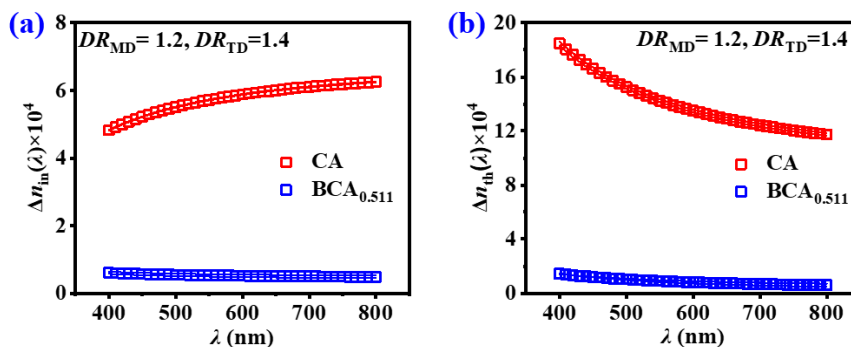


图 2.11 CA 薄膜与 DS_{Bz} 为 0.511 的 BCA 薄膜在双向拉伸后的 (a) 面内双折射 (Δn_{in}), 和 (b) 面外双折射 (Δn_{th}) 测试结果

2.4 讨论

上述实验结果表明, 通过化学改性策略设计和制备零双折射的 CA 光学薄膜

是有效且可行的。通过引入对双折射贡献为正的苯甲酰基，可以实现零双折射。而且在后续的拉伸过程中，零双折射的特性仍然可以保持得很好。对于零双折射薄膜的光学双折射和波长色散，在下面的讨论中，我们将重点讨论这两点。

2.4.1 BCA 薄膜的双折射性能分析

未拉伸的 CA 和 BCA 薄膜的三维折射指数 (n_x 、 n_y 与 n_z) 对于理解光学各向异性很有价值，因此图 2.12 给出了当波长为 550 nm 时，未拉伸的 CA 和 BCA 薄膜的 n_x 、 n_y 和 n_z 随 DS_{Bz} 的变化情况。这里需要指出的是， xy 平面是薄膜平面， z 轴表示与薄膜平面垂直的方向。依据 n_x 、 n_y 和 n_z 的相对大小，绘制了相应的光学椭球模型，并将 CA 和 BCA 薄膜基于 DS_{Bz} 划分为 3 个不同的区域： $DS_{Bz} = 0 \sim 0.323$ ， $DS_{Bz} = 0.323 \sim 0.511$ 与 $DS_{Bz} = 0.511 \sim 0.67$ 。在这 3 个 DS_{Bz} 区域， n_x 、 n_y 和 n_z 的相对大小如下：在 $DS_{Bz} = 0 \sim 0.323$ 时， $n_x \approx n_y > n_z$ ；在 $DS_{Bz} = 0.323 \sim 0.511$ 时， $n_x \approx n_y \geq n_z$ ；在 $DS_{Bz} = 0.511 \sim 0.67$ 时， $n_x \approx n_y \leq n_z$ 。随着 DS_{Bz} 的增加，光学模型逐渐从扁长的椭球转变为细长的椭球，这种转变的根本原因在于聚合物链和侧基的三维取向分布。未拉伸的薄膜中，CA 和 BCA 的主链骨架的取向是随机的，且薄膜平面上附着的乙酰基和苯甲酰基的取向也是任意的，这导致在薄膜平面内 $n_x \approx n_y$ 。与 n_x 、 n_y 相比， n_z 随着 DS_{Bz} 的增加而快速增加，这表明苯甲酰基的取向在薄膜的平面内和平面外是不均匀分布的，但偏向于 z 轴。这种倾向性随着 DS_{Bz} 的增加而变得更加明显，这可能与空间位阻有关。

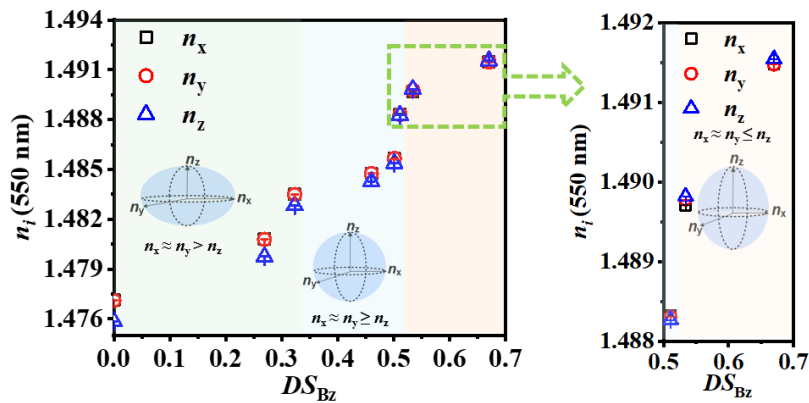


图 2.12 波长为 550 nm 时，溶液浇铸制备的 CA、BCA 薄膜的三维折射指数 (n_i) 与苯甲酰基取代度 (DS_{Bz}) 之间的关系，相应的光学椭球模型也绘制在对应的区域

同样的，拉伸后的 CA 和 BCA 薄膜，根据其 n_x 、 n_y 和 n_z 的相对大小可以绘制出其相对应的光学椭球模型。特别是 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜，其三维折射指数的相对大小关系为满足 $n_x \approx n_y \approx n_z$ ，由此可以推测其对应的光学椭球模型是一个近乎完美的球形光学模型。这就意味着在对于 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜，

乙酰基和苯甲酰基的在三维空间的分布似乎基本上与主链的取向状态无关。对于 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜开展的双向拉伸实验, 进一步验证了这一推论。在 BCA 薄膜样品达到特殊的取代度 $DS_{Bz} = 0.511$ 时, 乙酰基对薄膜双折射的贡献恰好巧妙地被引入的苯甲酰基所抵消, 即使在薄膜中主链的取向状态发生明显变化时, 这一平衡仍然可以很好的保持。

尽管之前我们已经研究了乙酰基和苯甲酰基如何沿 CA 骨架取向, 仍有必要通过理论计算确定苯甲酰基对双折射 Δn^0 的贡献。为了简单起见, 我们构建了一个 $DS_{Bz} = 0.33$ 的 BCA 重复单元来说明引入苯甲酰基对 Δn^0 的影响。结果表明, 当苯甲酰基垂直于 CA 骨架取向时, 它对 Δn^0 的贡献是负的 (见表 2.1)。同时, 乙酰基取向方向与 CA 主链骨架的平行时对 Δn^0 有正的贡献。

表 2.1 理论计算中使用的参数和计算出的 BCA ($DS_{Bz} = 0.33$) 的本征双折射 (Δn^0)

苯甲酰基取向状态	α_{xx} (a.u.)	α_{yy} (a.u.)	α_{zz} (a.u.)	Δn^0
垂直于主链	233.625	214.852	218.989	-0.03
平行于主链	218.550	241.069	204.875	0.079

综合所有信息, 可以画出一个示意图来显示在 $DS_{Bz} = 0.511$ 的拉伸 BCA 薄膜中乙酰基和苯甲酰基的取向状态。如图 2.13 所示, 乙酰基和苯甲酰基相对于 CA 主链骨架的特殊取向方向导致它们对取向双折射的贡献被抵消。这样, 取向双折射就不会受到拉伸比的影响, 因为乙酰基和苯甲酰基的取向产生的双折射被有效地抵消了, 达到了一种微妙的平衡, 总是相互抵消的。我们注意到, 有学者通过将负双折射的 PMMA 与具有正双折射的 PMMA 瓶刷聚合物混合后显示出零双折射, 当混合比例为 73:27 时, 无论怎么拉伸取向都可以保持双折射为零^[53]。这个研究工作所提出的双折射的补偿机制与本章节的实验工作类似, 即具有正双折射和负双折射的结构组分对总双折射的贡献被巧妙地抵消, 此时无论取向怎么变化, 仍然处于微妙的平衡状态, 总是能够达到双折射为零的状态。

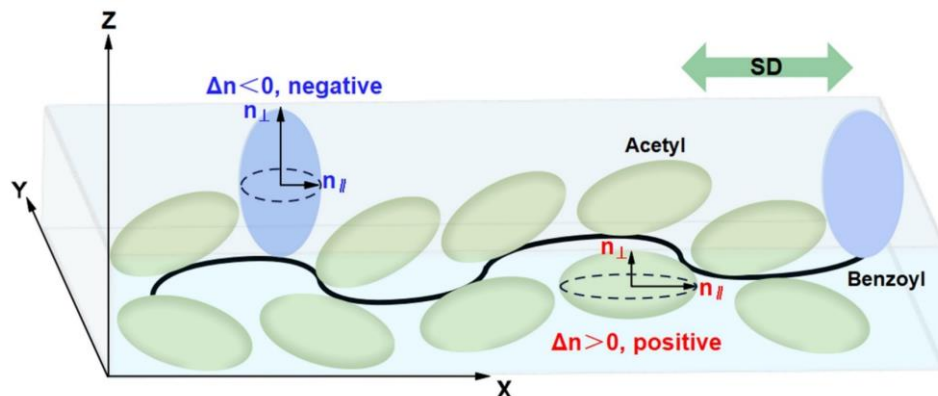


图 2.13 $DS_{Bz} = 0.511$ 的拉伸 BCA 薄膜中乙酰基和苯甲酰基的取向方向示意图, 拉伸方向 (SD) 是沿 X 轴方向

2.4.2 BCA 薄膜的波长色散性能分析

下面我们将进一步讨论了拉伸后薄膜的波长色散，重点分析 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜的波长色散性与拉伸比的关系。我们分别选取波长 λ 为 450 nm 和 650 nm 时的取向双折射，与参考波长 λ_0 为 550 nm 的取向双折射进行比较^[54]。用比值 $\Delta n(\lambda)/\Delta n(\lambda_0)$ 来描述 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜拉伸到不同 DR 时的波长色散性能。图 2.14 表明，当 $DR=1\sim 1.2$ 时， $\Delta n(650)/\Delta n(550)$ 和 $\Delta n(450)/\Delta n(550)$ 的值接近于 1，表明此时波长色散较弱。然而，当 DR 增大到 1.3 时， $\Delta n(650)/\Delta n(550)$ 增加到 4.7，当 DR 继续增大至 1.4、1.5 时， $\Delta n(650)/\Delta n(550)$ 的值出现了显著下降。对于 $\Delta n(450)/\Delta n(550)$ ，当 $DR=1.3$ 时减少到 -5.4，而在 $DR=1.4\sim 1.5$ 时增加到 2~3。这些结果表明 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜波长色散特性强烈依赖于 DR 的变化。

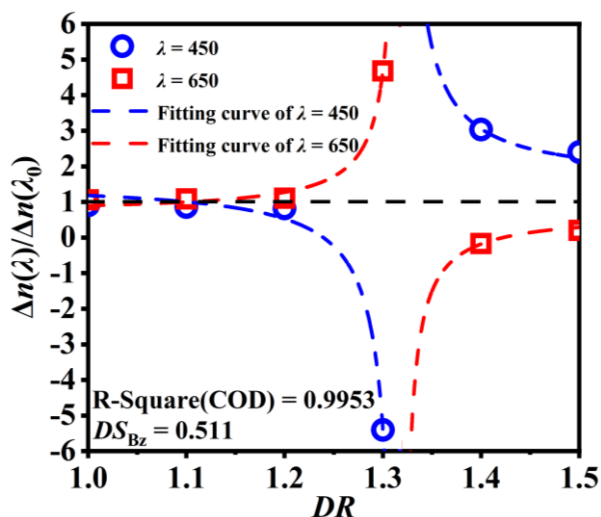


图 2.14 $DS_{Bz} = 0.511$ 的单轴拉伸 BCA 薄膜的归一化取向双折射 ($\Delta n(\lambda)/\Delta n(\lambda_0)$) 与拉伸比 (DR) 的关系，其中红色和蓝色的虚线是根据公式 (2.9) 拟合得到的曲线

最后，我们将观察到的拉伸 BCA 薄膜的波长色散的变化与侧基的取向联系起来。理论上，单轴拉伸薄膜的取向双折射与它的取向度 (f) 成正比

$$\Delta n = \Delta n^0 f \quad (2.13)$$

其中，公式中的 Δn^0 是 $BCA_{0.511}$ 薄膜的本征双折射值。

对于有多种基团的聚合物光学薄膜来说，其取向双折射 Δn 可以用下面的公式表示为：

$$\Delta n = \sum_i \phi_i \Delta n_i + \Delta n_f \quad (2.14)$$

上述公式中的 ϕ_i 和 Δn_i 分别为体积分数和取向双折射，下标 i 对应的是相应的基团种类。 Δn_f 为形态双折射，一般该值很小，可以忽略。因此，单轴拉伸的 BCA 薄膜的在不同波长时的取向双折射可以写为：

$$\Delta n(\lambda) = \phi_{Ac} f_{Ac} \Delta n_{Ac}^0(\lambda) + \phi_{Bz} f_{Bz} \Delta n_{Bz}^0(\lambda) \quad (2.15)$$

根据公式 (2.15), BCA 薄膜的波长色散性可以用下面的公式表示:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{\phi_{Ac} f_{Ac} \Delta n_{Ac}^0(\lambda) + \phi_{Bz} f_{Bz} \Delta n_{Bz}^0(\lambda)}{\phi_{Ac} f_{Ac} \Delta n_{Ac}^0(\lambda_0) + \phi_{Bz} f_{Bz} \Delta n_{Bz}^0(\lambda_0)} \quad (2.16)$$

其中, λ_0 为参考波长。

对于 BCA_{0.511} 薄膜来说, 由于拉伸过程中导致的体积变化很小, 因此乙酰基的体积分数(ϕ_{Ac})和苯甲酰基的体积分数(ϕ_{Bz})可以被认为是一个定值。同样地, 本征双折射是材料的固有属性, 因此上述公式中的 $\Delta n_{Ac}^0(\lambda)$, $\Delta n_{Ac}^0(\lambda_0)$, $\Delta n_{Bz}^0(\lambda)$, $\Delta n_{Bz}^0(\lambda_0)$ 也是某个确切的值。那么, 我们可以引入新的参数来代替这些常量, 从而简化公式。我们分别定义了 K 、 K' :

$$K = \frac{\phi_{Bz} \Delta n_{Bz}^0(\lambda)}{\phi_{Ac} \Delta n_{Ac}^0(\lambda)} \quad (2.17)$$

$$K' = \frac{\phi_{Bz} \Delta n_{Bz}^0(\lambda_0)}{\phi_{Ac} \Delta n_{Ac}^0(\lambda_0)} \quad (2.18)$$

显而易见, K 、 K' 是一个与波长有关的常量。将 K 、 K' 代入公式 (8), BCA_{0.511} 薄膜的波长色散性公式就简化为:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{1+K \frac{f_{Bz}}{f_{Ac}}}{1+K' \frac{f_{Bz}}{f_{Ac}}} \quad (2.19)$$

上述公式表明, 对于单轴拉伸的 BCA_{0.511} 薄膜来说, 其波长色散性依赖于取向程度的变化, 是乙酰基和苯甲酰基相对取向程度 $\frac{f_{Bz}}{f_{Ac}}$ 的函数。尽管我们已经测量了苯甲酰基和乙酰基的红外二色性比值, 但由于苯甲酰和乙酰基的取向方向与分子取向轴的夹角未知, 目前无法得到 $\frac{f_{Bz}}{f_{Ac}}$ 。假设 $\frac{f_{Bz}}{f_{Ac}}$ 与 DR 线性相关, 即 $\frac{f_{Bz}}{f_{Ac}} = \alpha \cdot DR$, 我们可以得到波长色散性与拉伸比的关系式:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{1+K\alpha \cdot DR}{1+K'\alpha \cdot DR} \quad (2.20)$$

根据上述公式的拟合曲线与实验获得的数据点较为匹配 (图 2.13), 表明上述假设是合理的。

2.5 小结

在本章中, 我们通过采用化学改性的策略成功制备了基于 CA 的零双折射薄膜。在开展化学实验之前, 我们首先进行了理论计算, 以确定对双折射贡献为正的取代官能团。结果表明, 苯甲酰基可以满足这一要求。然后, 合成了苯甲酰化醋酸纤维素酯 (BCA), 并采用溶液浇铸法制备了 BCA 薄膜。研究了拉伸前后

的不同 DS_{Bz} 的 BCA 薄膜的光学特性, 包括面内和面外的双折射, 以及三维折射指数。同时, 通过偏振 FTIR 测试, 对主链骨架、乙酰基和苯甲酰基的取向变化进行了评估和分析。这项工作中最重要的发现是, $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜在 $DR = 1.2 \sim 1.5$ 的范围内表现出零双折射的特性。在这种特殊情况下, 光学椭球模型是一个近乎完美的球体, 它几乎没有随着 DR 的增加而改变。进一步的双轴拉伸实验表明, 乙酰基和苯甲酰基的三维分布几乎与聚合物主链的取向状态无关。最后, 研究了 $DS_{Bz} = 0.511$ 的 BCA 薄膜的波长色散与 DR 的关系, 并从苯甲酰基和乙酰基的相对取向度的角度进行了分析。本章研究工作表明, 将理论计算与化学改性实验结合, 可以实现基于 CA 的零双折射光学薄膜的精准设计, 这为零双折射薄膜的工业生产提供了潜在的指导。

参考文献

- [1] Uchiyama A, Ono Y, Ikeda Y, Shuto H, Yahata K. Copolycarbonate optical films developed using birefringence dispersion control[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(10): 995–1008.
- [2] Sang Park M, Jung S, Jeong Heo S, Geol Lee S. Investigation on the stress behavior of cellulose acetate and the development of highly moisture-resistant optical films for display devices[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(19): 1470–1479.
- [3] Ge J J, Hong S C, Tang B Y, Li C Y, Zhang D, Bai F, Mansdorf B, Harris F W, Yang D, Shen Y R, Cheng S Z D. Assembly of photopolymerizable discotic molecules on an aligned polyimide layer surface to form a negative retardation film with an oblique optical axis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(9): 718–725.
- [4] Suzuki R, Nagura M, Sasada Y, Fukagawa N, Kawato K, Ito Y. Blackwell Publishing Ltd, 2015. Evolution of cellulose triacetate (TAC) films for LCDs: Novel technologies for high hardness, durability, and dimensional stability[C]//*Digest of Technical Papers - SID International Symposium.*, 2015, 46(Book 1): 446–449.
- [5] Buchanan C, Guzman-Morales E, Wang B. Elsevier Ltd, 2021. Regioselectively substituted cellulose benzoate propionates for compensation film in optical displays[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 252: 117146.
- [6] Uetani K, Koga H, Nogi M. American Chemical Society, 2019. Estimation of the Intrinsic Birefringence of Cellulose Using Bacterial Cellulose Nanofiber Films[J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(3): 250–254.
- [7] Miyagawa A, Korkiatithaweechai S, Nobukawa S, Yamaguchi M. Mechanical and optical properties of polycarbonate containing p-terphenyl[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(14): 5048–5053.
- [8] Nishikawa H, Kawata K. The Society of Photopolymer Science and Technology (SPST), 2004. Journal of Photopolymer Science and Technology: Editorial[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2004, 17(1): 289–293.
- [9] Danjo T, Enomoto Y, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M, Iwata T. Nature Publishing Group, 2017. Zero birefringence films of pullulan ester derivatives[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46342.
- [10] Yamaguchi M, Manaf M E A, Songsurang K, Nobukawa S. Springer, 2012. Material design of retardation films with extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence: a review[J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 601–613.

- [11] Yamaguchi M, Okada K, Manaf M E A, Shiroyama Y, Iwasaki T, Okamoto K. Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 9034–9040.
- [12] Zhou W, Diehl C, Murray D, Koppi K A, Hahn S, Wu S-T. Wiley, 2010. Birefringent properties of cyclic block copolymers and low-retardation-film development[J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2010, 18(1): 66.
- [13] Nobukawa S. Nature Publishing Group, 2019. Design of birefringence and its wavelength dispersion for cellulose derivatives using substitution, low-mass additives, and porous structures[J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(9): 835–843.
- [14] Koike Y, Yamazaki K, Ohkita H, Tagaya A. Zero-birefringence optical polymer by birefringent crystal and analysis of the compensation mechanism[C]//*Macromolecular Symposia*. , 2006, 235: 64–70.
- [15] Higashihara T, Ueda M. American Chemical Society, 2015. Recent progress in high refractive index polymers[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 1915–1929.
- [16] Shafiee H, Beppu S, Iwasaki S, Tagaya A, Koike Y. John Wiley and Sons Inc, 2015. Mechanisms of orientational and photoelastic birefringence generation of methacrylates for the design of zero-zero-birefringence polymers[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2015, 55(6): 1330–1338.
- [17] Sakurai K, Fuji M. Optical Properties of a Low Birefringence Polyester Containing Fluorene Side Chain I[J]. *Polymer Journal*, 2000, 32(8): 676–682.
- [18] Sata H, Murayama M, Shimamoto S. John Wiley and Sons Ltd, 2004. Properties and applications of cellulose triacetate film[C]//*Macromolecular Symposia*. , 2004, 208: 323–334.
- [19] Ohkita H, Tagaya A, Koike Y. Synthesis of a zero-birefringence polymer doped with an inorganic birefringent crystal[C]//*Macromolecules*. , 2004, 99–100: 143–148.
- [20] Tagaya A, Ohkita H, Harada T, Ishibashi K, Koike Y. Zero-birefringence optical polymers[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(8): 3019–3023.
- [21] Thakur V K, Thakur M K. CRC Press, 2016. Handbook of sustainable polymers: Structure and chemistry[M]. *Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry*, 2016.
- [22] Songsurang K, Miyagawa A, Manaf M E A, Phulkard P, Nobukawa S, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2013. Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate[J]. *Cellulose*, 2013, 20(1): 83–96.
- [23] Yamaguchi M, Iwasaki T, Okada K, Okamoto K. Control of optical anisotropy of cellulose esters and their blends with plasticizer[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(3): 823–829.

- [24] Wu T, Min X, Han X, An M, Zhao J, Yu W, Li L. American Chemical Society, 2021. Orientation Birefringence Regulation for the Binary Blend Film of Cellulose Triacetate and Rigid-Rod-Like 5CB Molecules[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(12): 6642–6652.
- [25] Kuboyama K, Kuroda T, Ougizawa T. Control of wavelength dispersion of birefringence by miscible polymer blends[C]//Macromolecular Symposia. , 2007, 249–250: 641–646.
- [26] Cho C K, Kim J D, Cho K, Park C E, Lee S W, Ree M. Effects of the lamination temperature on the properties of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) in polyester-laminated tin-free steel can — i. characterization of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate)[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2000, 14(9): 1131–1143.
- [27] Nobukawa S, Nakao A, Songsurang K, Pulkerd P, Shimada H, Kondo M, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2017. Birefringence and strain-induced crystallization of stretched cellulose acetate propionate films[J]. Polymer, 2017, 111: 53–60.
- [28] Nobukawa S, Aoki Y, Yoshimura H, Tachikawa Y, Yamaguchi M. Effect of aromatic additives with various alkyl groups on orientation birefringence of cellulose acetate propionate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3465–3472.
- [29] Nobukawa S, Aoki Y, Fukui Y, Kiyama A, Yoshimura H, Tachikawa Y, Yamaguchi M. Nature Publishing Group, 2015. The effect of flexible chains on the orientation dynamics of small molecules dispersed in polymer films during stretching[J]. Polymer Journal, 2015, 47(4): 294–301.
- [30] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. Zero-birefringence polymer by the anisotropic molecule dope method[J]. Applied Optics, 2001, 40(22): 3677.
- [31] Nobukawa S, Shimada H, Aoki Y, Miyagawa A, Doan V A, Yoshimura H, Tachikawa Y, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2014. Extraordinary wavelength dispersion of birefringence in cellulose triacetate film with anisotropic nanopores[J]. Polymer, 2014, 55(15): 3247–3253.
- [32] Navarro R, Perrino M P, Tardajos M G, Reinecke H. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: Plasticization with suppressed migration[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2377–2381.
- [33] Fei P, Liao L, Meng J, Cheng B, Hu X, Song J. Springer, 2018. Synthesis, characterization and antibacterial properties of reverse osmosis membranes from cellulose bromoacetate[J]. Cellulose, 2018, 25(10): 5967–5984.
- [34] Wei L, Song J, Cheng B, Yang Z. Elsevier Ltd, 2020. Synthesis, characterization and antibacterial properties of novel cellulose acetate sorbate[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 243: 116416.

- [35] Chang L, Zhang J, Chen W, Zhang M, Yin C, Tian W, Luo Z, Liu W, He J, Zhang J. Royal Society of Chemistry, 2018. Controllable synthesis of cellulose benzoates for understanding of chiral recognition mechanism and fabrication of highly efficient chiral stationary phases[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(24): 2844–2853.
- [36] Kono H, Hashimoto H, Shimizu Y. Elsevier Ltd, 2015. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 118: 91–100.
- [37] Zhang J, Wu J, Cao Y, Sang S, Zhang J, He J. Synthesis of cellulose benzoates under homogeneous conditions in an ionic liquid[J]. *Cellulose*, 2009, 16(2): 299–308.
- [38] Liebert T, Hussain M A, Heinze T. Wiley Online Library, 2005. Structure determination of cellulose esters via subsequent functionalization and NMR spectroscopy[C]//*Macromolecular Symposia*. , 2005, 223(1): 79–92.
- [39] Zhang J, Wu J, Cao Y, Sang S, Zhang J, He J. Springer, 2009. Synthesis of cellulose benzoates under homogeneous conditions in an ionic liquid[J]. *Cellulose*, 2009, 16(2): 299–308.
- [40] Nakabayashi K, Imai T, Fu M C, Ando S, Higashihara T, Ueda M. American Chemical Society, 2016. Poly(phenylene thioether)s with Fluorene-Based Cardo Structure toward High Transparency, High Refractive Index, and Low Birefringence[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(16): 5849–5856.
- [41] Hayakawa D, Gouda H, Hirono S, Ueda K. Elsevier, 2019. DFT study of the influence of acetyl groups of cellulose acetate on its intrinsic birefringence and wavelength dependence[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207(November 2018): 122–130.
- [42] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. IOP Publishing, 2001. Anisotropic molecule dopant method for synthesizing a zero-birefringence polymer[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(10R): 6117.
- [43] Songsurang K, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2014. Control of three-dimensional refractive indices of uniaxially-stretched cellulose triacetate with low-molecular-weight compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 105–112.
- [44] Okada Y, Urakawa O, Inoue T. Nature Publishing Group, 2016. Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule[J]. *Polymer Journal*, 2016, 48(11): 1073–1078.
- [45] Inoue T. American Chemical Society, 2021. Strain-Induced Birefringence of Amorphous Polymers and Molecular Design of Optical Polymers[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(5): 2264–2273.

- [46] Abd Manaf M E, Tsuji M, Shiroyama Y, Yamaguchi M. Wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters containing tricresyl phosphate[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(10): 3942–3949.
- [47] Kim J C, Yamada T, Ruslim C, Iwata K, Watanabe T, Miyata S. Control of three-dimensional refractive indices by both drawing and poling of functionalized phenoxy side-chain polymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(22): 7177–7185.
- [48] Choi H J, Jeong K U, Lee J H. Elsevier B.V., 2020. Optical anisotropy conversion of retarder film made of rodlike and crosslike reactive molecules, and its dependence on the relative ratio and the orientation of the constituent molecules[J]. *Optical Materials*, 2020, 99: 109531.
- [49] Ilharco L M, Brito De Barros R. ACS, 2000. Aggregation of pseudoisocyanine iodide in cellulose acetate films: Structural characterization by FTIR[J]. *Langmuir*, 2000, 16(24): 9331–9337.
- [50] Hu T, Xie H, Xiao J, Zhang H, Chen E. Design, synthesis, and characterization of a combined main-chain/side-chain liquid-crystalline polymer based on ethyl cellulose[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 547–558.
- [51] Jeong J, Choi Y-J, Jeong K-U, Lee J-H. The Optical Society, 2018. Conversion of retardation dispersion in self-organized smectic reactive mesogen compound and its dependence on the UV polymerization temperature and the molecular orientation[J]. *Optics Express*, 2018, 26(8): 10661.
- [52] Shimada H, Kiyama A, Phulkerd P, Yamaguchi M. Anomalous optical anisotropy of oriented cellulose triacetate film[J]. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 2017, 45(1): 19–24.
- [53] Tamura M, Kurokawa N, Hotta A. Compensation for Orientation Birefringence of PMMA by Blending Bottlebrush Polymers Composed of Well-Controlled Graft Chains[J]. *ACS Macro Letters*, 2022: 799–804.
- [54] Uchiyama A, Yatabe T. Japan Society of Applied Physics, 2003. Control of Wavelength Dispersion of Birefringence for Oriented Copolycarbonate Films Containing Positive and Negative Birefringent Units[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(11): 6941–6945.

第3章 丙酰化改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究

3.1 引言

近十年来, LCD 在光学显示领域飞速发展, 人们在信息交互方面的体验获得了显著的提升^[1-3]。根据液晶面板的显示类型, LCD 可以分为传统的 TN 模式、IPS 模式和 VA 模式。在现今的 LCD 中, IPS 模式和 VA 模式占据主要市场份额^[4]。在第 2 章我们针对 IPS 模式 LCD (IPS-LCD) 所需光学补偿膜的特点设计合成了苯甲酰化醋酸纤维素酯, 并通过取代度和拉伸比的调节成功制得了符合要求的零补偿膜。本章将针对 VA 模式 LCD (VA-LCD) 所需光学补偿膜的要求, 通过化学改性设计合成 VA 型光学补偿膜。与 IPS-LCD 相比, VA-LCD 具有更高的对比度, 这是由于 VA-LCD 中液晶分子是垂直排列的, 因此被广泛的应用在大尺寸电视屏幕上^[5,6]。

光学补偿膜是决定 VA-LCD 获得高对比度的核心部件。对于 VA-LCD, 要求光学补偿膜的面内延迟值 (R_{in}) 控制在 50~70 nm 范围内, 面外延迟值 (R_{th}) 控制在 100~130 nm 范围内^[7], 并且具有弱的波长依赖性。满足以上要求的光学补偿膜才能很好地避免在 LCD 中的漏光和色差等问题。传统的 VA-LCD 的所需的光学补偿效果大多是通过多层不同类型的补偿膜复合来实现, 如两张单轴取向的 (-) C 型与 (+) A 型光学补偿膜贴合, 双轴取向的光学补偿膜和 (-) C 型光学补偿膜^[6,8]。然而, 多层光学膜所需的成本相对较高, 多层膜之间的贴合工艺较为复杂, 难度系数较高, 且贴合多层膜后势必会导致液晶面板的整体厚度增加。因此, 设计与制备一种用于 VA-LCD 的光学补偿膜, 取代传统的多层膜贴合工艺是非常有必要的, 对于 VA-LCD 的发展乃至 LCD 的发展都具有巨大的创造性和商业价值。

据相关研究报道, 日本的柯尼卡公司 (Konica Minolta) 研发了一种用于 VA-LCD 的光学补偿膜, 通过将三醋酸纤维素酯 (TAC) 与其他醋酸纤维素酯 (CA) 衍生物物理共混, 来制备具有特定 R_{in} 和 R_{th} 的光学补偿膜^[9]。这种方法制备的光学补偿膜目前已经被用于制备新型 VA-LCD, 很大程度上降低了液晶显示面板的厚度。许多学者通过添加小分子^[10-15]或者将聚合物共混^[16-18]的方法在制备光学补偿膜方面做了诸多研究, 然而这种常规的物理混合方法存在一定的局限性: 不同聚合物之间的相容性、小分子分散的均匀性, 上述这些情况都将会对光学补偿膜的结构和性能产生不可控的影响。许多专家和学者在多种聚合物单体共聚^[19-23]的途径上对光学双折射的调控方式也做了尝试与探索, 但是发现这种共聚的方法

在实际实现的过程中很难统筹兼顾到力学、热学和光学等各个方面的性能^[24]，共聚过程中的条件和比例也需要严格精准的设计与调控。有鉴于此，想要设计和制备用于 VA-LCD 的光学补偿膜，化学改性毋庸置疑可以成为一种较为理想的方案：因为化学改性可以对原材料本身的化学结构进行修饰，在保留其本身的优异的机械、热力学等性能的同时，又赋予其新的物理化学特性。在第 2 章 IPS-LCD 光学补偿膜的研究工作中，我们通过化学改性的方式成功的设计与制备了零双折射的光学补偿膜^[25]。这也证实了利用化学改性的方法，设计和制备 VA-LCD 所需要的光学补偿膜是切实可行的。尽管许多企业专家和研究人员在 VA-LCD 光学补偿膜领域做了大量的研发和研究工作，但是基本上全部聚焦于共混、共聚途径，鲜少有人将关注点放在化学改性上，也没有看到通过化学改性的方式设计和制备 VA-LCD 所需光学补偿膜的相关研究及报道。因此，通过化学改性方式去设计和制备 VA 模式所需的光学补偿膜是非常有创新意义和商业价值的。

在本章节的工作中，我们针对 VA-LCD 对补偿膜的需求，选择对含有一定反应性羟基的 CA 进行化学改性，来设计和制备基于 CA 的光学补偿膜。考虑到丙酰基可以提供正双折射，并且对普通波长色散依赖较弱；而乙酰基提供负的双折射，具有较强的普通波长色散依赖性^[26-29]，理论上引入丙酰基，可以获得非常弱的波长色散性。因此，选择了丙酰基作为醋酸纤维素酯类 VA-LCD 光学补偿膜的改性基团，从理论上讲，丙酰基与乙酰基的综合影响是有望达到 VA-LCD 的光学补偿膜的要求。我们通过化学改性的方式合成了一系列不同丙酰化程度 (DS_{Pr}) 的醋酸纤维素酯样品 (PCA)，通过溶液浇铸的方式制备相应的 PCA 光学薄膜。通过在实验室自制的热拉伸装置中制备了不同拉伸条件的薄膜样条，对其光学双折射和波长色散性进行了测试与研究，同时，结合傅里叶偏振红外测试 (FTIR) 技术和同步辐射广角 X 射线 (WAXS) 手段对其内部取向结构进行表征和分析，建立了 PCA 薄膜的基团组成、取向结构与光学性能之间的相应关系与影响机制。最终确定 PCA 薄膜在合适的取代度时 ($DS_{Pr}=0.537$)，与 TAC 薄膜相比，其波长色散随拉伸比 (DR) 的变化可以保持相对平缓^[13,15]，可以用于 VA-LCD 的光学补偿膜。

3.2 实验部分

3.2.1 原料及试剂

本章节实验部分用到的醋酸纤维素酯 (CA) 原料购自国药集团化学试剂有限公司，乙酰化取代程度 (DS_{Ac}) 经 1H NMR 表征与计算确定为 2.45。吡啶 (Py)

作为丙酰化反应中的催化剂和缚酸剂，购于上海沪试化工有限公司。提供丙酰基的试剂丙酰氯购于上海阿拉丁试剂有限公司，*N,N*-二甲基甲酰胺（DMF）同样购于上海沪试化工有限公司，上述所有试剂的纯度级别均为分析纯。除 CA 在使用前预先在真空干燥箱中 80 °C 烘干 24 h 外，其他试剂在使用前没有进行二次纯化处理。

3.2.2 样品合成及表征

丙酰化醋酸纤维素酯（图 3.1 (a)）的合成路径与第 2 章的苯甲酰化醋酸纤维素酯的合成路径类似^[25]。首先，将预先烘干后的 CA 完全溶解在 DMF 中，在室温下搅拌均匀，配置成无色透明的均相溶液。将上述溶液转移至冰水浴中继续搅拌，依次缓慢滴加等当量的吡啶和丙酰氯，并迅速搅拌，触发反应开始。接着将反应转移至 60 °C 的水浴锅中，在持续搅拌的条件下反应 2 h。将上述反应液体倒入装了大量去离子水的大烧杯中并剧烈搅拌使得产物沉淀析出。最后，将沉淀出来的白色纤维状固体通过反复溶解-沉淀进行纯化，置于烘箱中干燥，除去水分后待后续使用，图 3.1 (b) 为 PCA 的实物图照片。

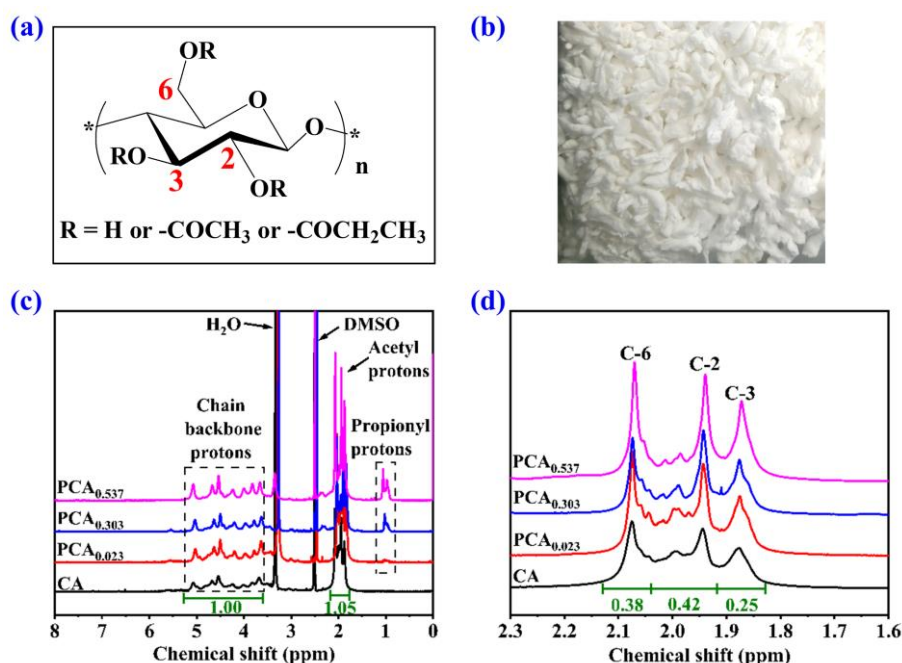


图 3.1 (a) 丙酰化醋酸纤维素酯 (PCA) 的化学结构，其中 R 代表乙酰基、丙酰基或氢；(b) PCA 产物的照片；(c) CA、PCA_{0.023}、PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 的 ¹H NMR 图谱；(d) 不同取代位点的乙酰基的定量计算

图 3.1 (c) 显示了 CA 和 PCA 的 ¹H NMR 谱图。CA 和 PCA 具有相同的骨架质子峰，化学位移范围为 3.2~5.5 ppm^[30,31]。在 1.8 ppm 和 2.2 ppm 之间的化学

位移被分配给乙酰基，CA 薄膜的乙酰基的取代度为 2.45，包括在 C-2、C-3 和 C-6 位点的取代度，如图 3.1 (d) 所示。此外，从 C-2、C-3 和 C-6 位点的乙酰基的积分面积分别为 0.98、0.58 和 0.89^[32]。与 CA 相比，PCA 在 1.06 ppm 处有一个新的化学位移，这来源于丙酰基的质子峰^[33]。从 ¹H NMR 测试结果中没有发现其他杂质，表明 PCA 的合成是成功的。

丙酰基的取代度 (DS_{Pr}) 也通过 ¹H NMR 来计算，计算公式如下^[34]：

$$DS_{Pr} = \frac{7I_{Pr}}{3I_{Backbone}} \quad (3.1)$$

其中公式 (3.1) 中的 I_{Pr} 是丙酰基上质子峰的积分面积， $I_{Backbone}$ 是 CA 主链骨架的质子峰的积分面积。

3.2.3 薄膜制备及拉伸

本章节实验中用到的所有薄膜样品均采用溶液浇铸的方式制备。以 DMF 作为溶剂，将 CA 和 PCA 分别溶解在 DMF 中，在室温下磁力搅拌 2 h，配置成质量分数为 10% 的均相透明的铸膜液。将上述液体静置 40 min 以除去液体中的残留的空气，防止后续成膜时产生气泡。在平整光滑的玻璃基板上缓慢浇注铸膜液，待其在玻璃基板上展开完毕后，移入烘箱中。通过控制温度程序，使得溶剂以均匀的速率挥发完全。最终获得一张厚度约为 120 μm 的透明薄膜，根据 ¹H NMR 确定丙酰基的取代程度分别将其命名为 CA，PCA_{0.023}，PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537}。

单轴拉伸的薄膜样品是通过实验室自制的带有加热腔室的拉伸装置制备的。通过 DMA 测试确定了所有样品的玻璃化转变温度 (T_g)，以此温度作为拉伸温度 (T_s) 的参照点，分别选取 T_g 上下各 10 $^{\circ}\text{C}$ 作为 2 个 T_s (T_g+10 和 T_g-10)，将所有薄膜样品拉伸至不同的拉伸比 (DR)。所有的薄膜样品在正式拉伸开始之前，先在相应的 T_s 保温 10 min，拉伸速率均为 0.1 mm/s，每一个样条在拉伸前的标距 (L_0) 为 20 mm。拉伸到相应的 DR 时，用低温氮气迅速对样条进行淬冷，减少其松弛行为的发生。典型的拉伸程序流程图如下图 3.2 (a) 所示。

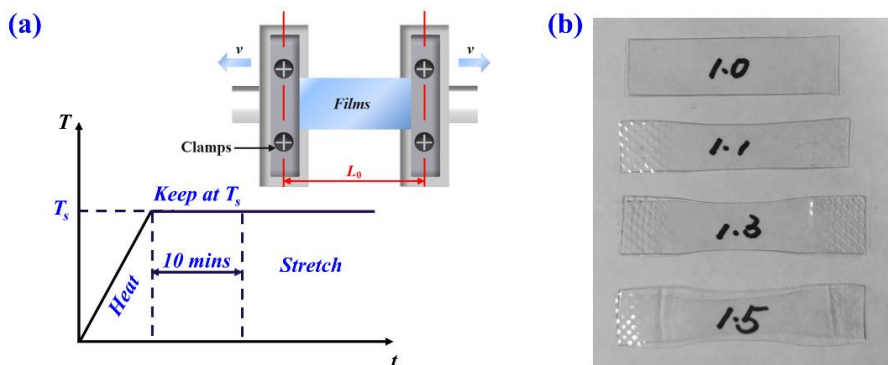


图 3.2 (a) 拉伸过程示意图；(b) 拉伸前后不同拉伸比的 PCA 薄膜样品的代表性照片

3.2.4 结构表征及性能测试

(1) 广角 X 射线测试 (WAXS)

本章节的广角 X 射线测试是在上海同步辐射光源 (SSRF, Shanghai Synchrotron Radiation Facility) 的 BL16B1 线站进行的。X 射线的波长(λ)为 0.124 nm, 所有的二维 X 射线图谱由探测器 Pilatus 2M 采集, 像素为 $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$ 。以二氧化铈 (CeO_2) 样品进行圆心的标定, 确定测试时所有样品与探测器之间的距离为 175.17 mm。所有 2D WAXS 图谱都借助软件 Fit2D 处理成一维积分进行分析^[37,38]。

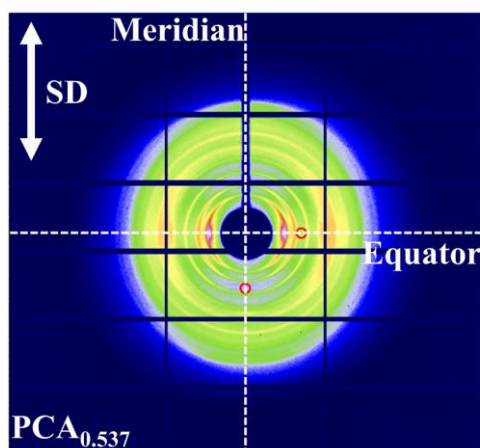


图 3.3 通过 WAXS 二维图计算非晶取向的示意图

无定形区取向程度的确定是通过计算广角二维图中赤道方向 (Equator) 与子午线方向 (Meridian) 相同 q 值的两个固定圆形区域的强度进行评估, 如图 3.3 所示。图中的两个红色圆圈的面积相等, 根据位置分别定义为 $I_a(\text{equator})$ 和 $I_a(\text{meridian})$ 。因此, 无定形区的取向参数 (O_a) 可以根据公式 (3.2) 进行计算^[39,40]:

$$O_a(\%) = \frac{I_a(\text{equator}) - I_a(\text{meridian})}{I_a(\text{equator})} \times 100\% \quad (3.2)$$

依据 Herman 方法^[38,41], 通过对 WAXS 的方位角一维积分曲线进行计算可以获得晶区的取向程度。晶面 (hkl) 的平均取向程度可以根据公式 (3.3) 进行计算:

$$\cos^2 \varphi_{hkl} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (3.3)$$

公式中的 φ 和 $I(\varphi)$ 分别代表方位角及其相应的散射强度。Herman 取向因子 f_{hkl} 用来表示法线方向与参考方向 (拉伸方向) 的夹角为 φ 的晶面 (hkl) 的取向程度, 可以根据公式 (3.4) 进行计算^[42]:

$$f_{hkl} = \frac{3\cos^2 \varphi_{hkl} - 1}{2} \quad (3.4)$$

(2) 除 WAXS 测试外，其他测试部分均与第 2 章 2.2.5 部分一致。

3.3 实验结果

3.3.1 DMA 测试结果

图 3.4 为所有 CA 和 PCA 薄膜样品的 DMA 测试结果，具体显示了储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 与损耗因子 ($\tan \delta$) 对温度的依赖关系。30 °C 时，与 CA 薄膜 ($G' > 7500$ MPa) 相比，引入丙酰基的 PCA 薄膜的 G' 明显降低 ($G' < 2500$ MPa)。并且随着丙酰基取代度的增加， G' 持续下降，这可能是因为丙酰基的引入，取代了之前能够形成氢键的羟基，导致氢键含量明显减少，氢键的作用被削弱，从而引起 G' 的显著降低。正如图 3.4 中显示的 CA 和 PCA 样品的损耗因子的正切值的峰值对应的温度在 180~240 °C 之间，也就是说所有样品的 T_g 处于该温度范围内。PCA_{0.023} 薄膜的 T_g 较 CA 薄膜略有升高，当取代度升高至 0.303，甚至 0.537 时，PCA 薄膜的 T_g 呈现了下降的趋势。在后续的拉伸实验中，我们选取了 T_g 上下各 10 °C 的温度作为样条的拉伸温度 T_s 。

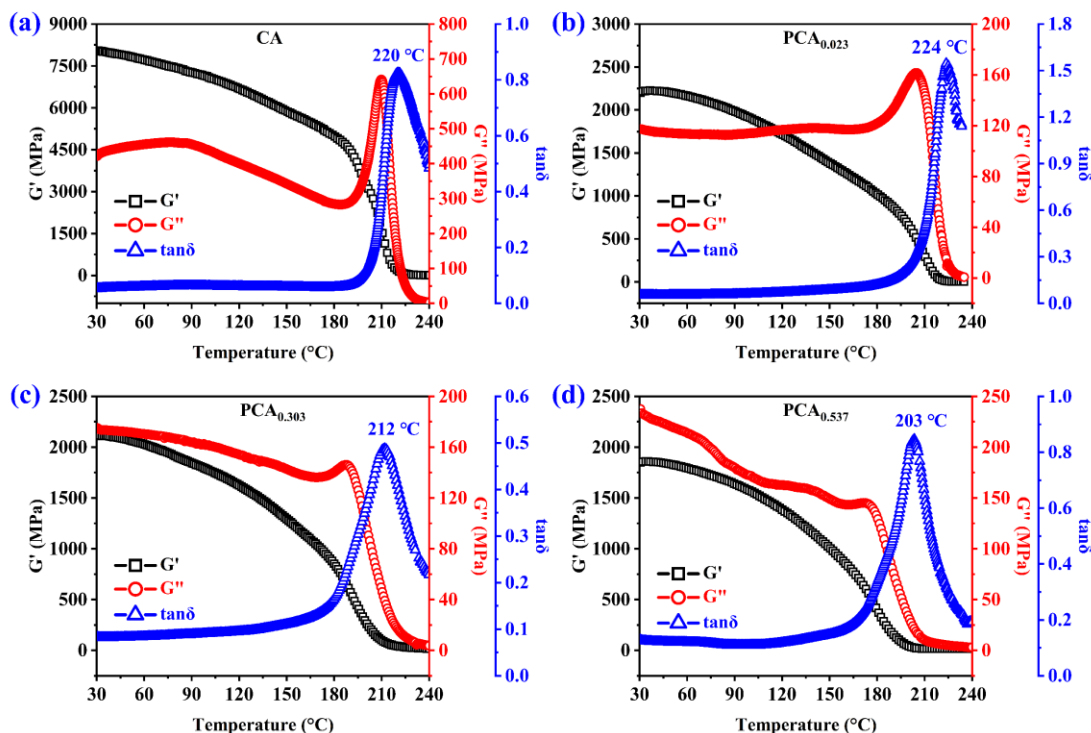


图 3.4 不同薄膜样品的 DMA 测试曲线: (a) CA、(b) PCA_{0.023}、(c) PCA_{0.303} 与 (d) PCA_{0.537}

3.3.2 光学性能测试结果

图 3.5 给出了 CA 与 PCA 薄膜在 T_g 以下 10 °C ($T_s = T_g - 10$) 时，分别拉伸至

1.1、1.3、1.5 时的面内双折射 (Δn_{in}) 和面外双折射 (Δn_{th}) 的波长依赖性曲线。结果表明, 随着 DR 的增大, CA 薄膜的 Δn_{in} 随之增加; 不同丙酰化取代程度的 PCA 薄膜的 Δn_{in} 也随 DR 的增大保持增加的趋势。其中, 当 DR 为 1.3、1.5 时, CA 薄膜的 Δn_{in} 明显高于处于相同 DR 的 PCA 薄膜, 但是对于 $PCA_{0.303}$ 和 $PCA_{0.537}$ 薄膜, 随着 DS_{Pr} 的增大, Δn_{in} 的增加量出现了下降的趋势。在 Δn_{th} 方面, CA 薄膜的 Δn_{th} 随 DR 的增加有轻微的升高。但是 PCA 薄膜的 Δn_{th} 情况与 CA 薄膜明显有区别: $PCA_{0.023}$ 和 $PCA_{0.303}$ 薄膜的 Δn_{th} 随着 DR 的增大没有表现出明显的规律性, 但是 $PCA_{0.537}$ 薄膜的 Δn_{th} 随着 DR 的增大几乎保持不变。值得关注的是, 通过观察图 3.5 (e-h) 不难发现随着 DS_{Pr} 的增加, Δn_{th} 随 DR 的变化趋势在减弱。同时, 图 3.5 (a-d) 中 Δn_{in} 的波长色散曲线随着 DR 增加也保持了较平的走势, 这就表明了 Δn_{in} 具有较弱的波长依赖性。然而, CA 、 $PCA_{0.023}$ 和 $PCA_{0.303}$ 薄膜的 Δn_{th} 的波长依赖性随着 DR 增加而变大, 但是 $PCA_{0.537}$ 薄膜的 Δn_{th} 的波长依赖性几乎不随 DR 增大而变化, 始终保持近乎水平的变化趋势。

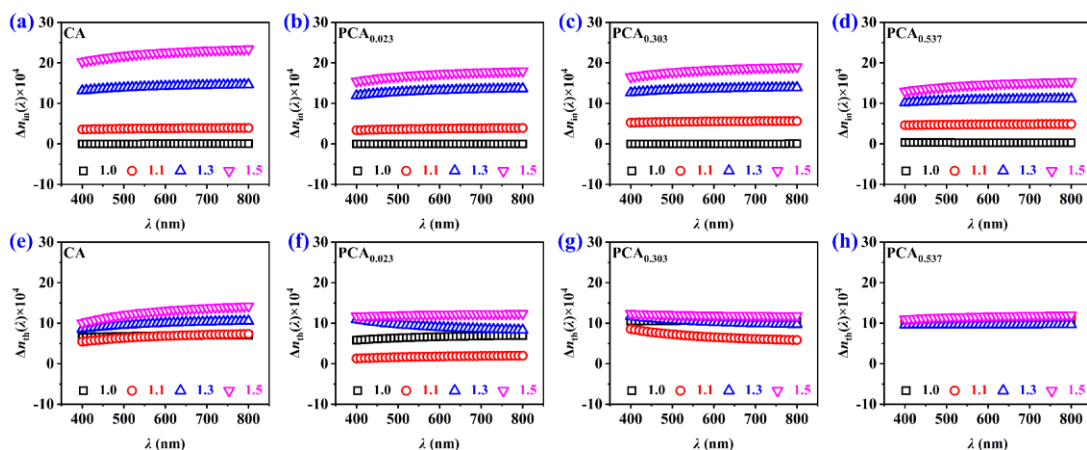


图 3.5 拉伸温度为 T_g-10 时, 不同拉伸比的 (a) CA 、(b) $PCA_{0.023}$ 、(c) $PCA_{0.303}$ 与 (d) $PCA_{0.537}$ 薄膜样品的面内双折射 (Δn_{in}), 相应 (e) CA 、(f) $PCA_{0.023}$ 、(g) $PCA_{0.303}$ 与 (h) $PCA_{0.537}$ 薄膜样品的面外双折射 (Δn_{th})

考虑到拉伸温度对分子链的取向有显著的影响, 因此在 T_g 以上 10°C 对所有样品进行了拉伸, 并对其拉伸后的光学双折射性能进行了测试。图 3.6 给出了 CA 和 PCA 薄膜在 T_g 以上 10°C ($T_s=T_g+10$) 拉伸至 1.5、2.0 后的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长依赖性曲线。从图中可以看出, CA 和 PCA 薄膜的 Δn_{in} 随着 DR 的增加而增大, 这点与 T_g-10 温度下拉伸的结果类似。但 PCA 薄膜的 Δn_{in} 随 DR 的增加而增加的程度比 CA 薄膜的要弱。此外, 在较大 DR 时 ($DR \geq 1.5$), PCA 薄膜的 Δn_{in} 随着 DS_{Pr} 的增加略有增加。与 CA 薄膜的 Δn_{th} 随 DR 增加而增加不同, $PCA_{0.023}$ 和 $PCA_{0.303}$ 薄膜的 Δn_{th} 下降, 甚至出现了从正值到负值的转变, 而 $PCA_{0.537}$ 薄膜的 Δn_{th} 受 DR 的影响很小。随着 DS_{Pr} 的增加, PCA 薄膜的 Δn_{th} 随 DR 增加的变化程

度逐渐减弱，这与在 T_g-10 温度下拉伸的 PCA 薄膜相似（图 3.5 (f-h)）。如图 3.6 (a) 所示，CA 薄膜的 Δn_{in} 波长依赖性随着 DR 的增加而略有增加。然而，值得注意的是，PCA_{0.023}、PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜的 Δn_{in} 的波长依赖性非常小，即使 DR 增加，它们仍然保持近似平坦的曲线。随着 DR 的增加，CA 的 Δn_{th} 的波长依赖性先增加后减少，PCA_{0.023} 和 PCA_{0.303} 薄膜的 Δn_{th} 的波长依赖性明显加强，而 PCA_{0.537} 薄膜的依赖性不受影响，相应的曲线仍然保持平坦。此外， DR 为 2.0 的 PCA 薄膜的 Δn_{th} 的波长依赖性随 DS_{Pr} 的增加呈现下降趋势。

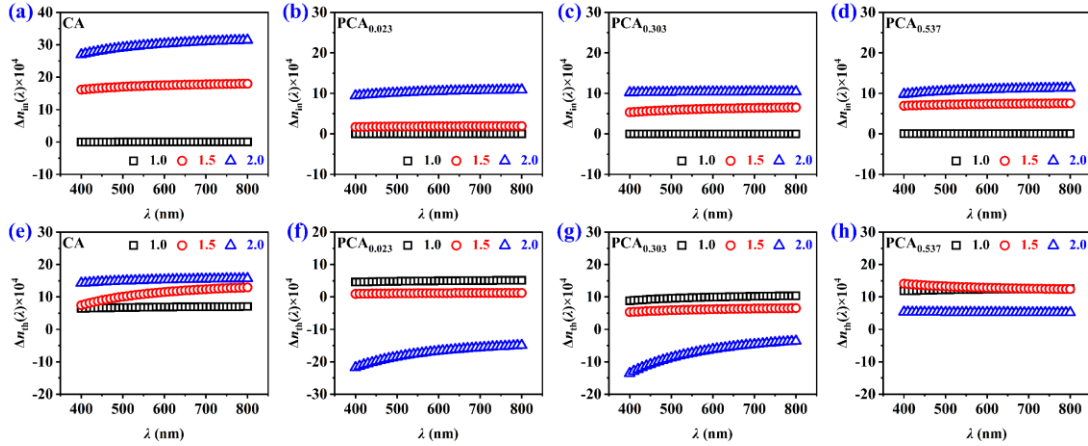


图 3.6 拉伸温度为 T_g+10 时，不同拉伸比的 (a) CA、(b) PCA_{0.023}、(c) PCA_{0.303} 与 (d) PCA_{0.537} 薄膜样品的 Δn_{in} 和相应 (e) CA、(f) PCA_{0.023}、(g) PCA_{0.303} 与 (h) PCA_{0.537} 薄膜样品的 Δn_{th}

为了分析 CA 和 PCA 薄膜在拉伸过程中在三维空间内的折射率变化，从双折射表征中获取了三维折射指数 (n_i)，如图 3.7 所示，其中 n_x 、 n_y 和 n_z 分别定义为拉伸方向、在薄膜平面内与拉伸方向垂直的方向和薄膜厚度方向的折射率。

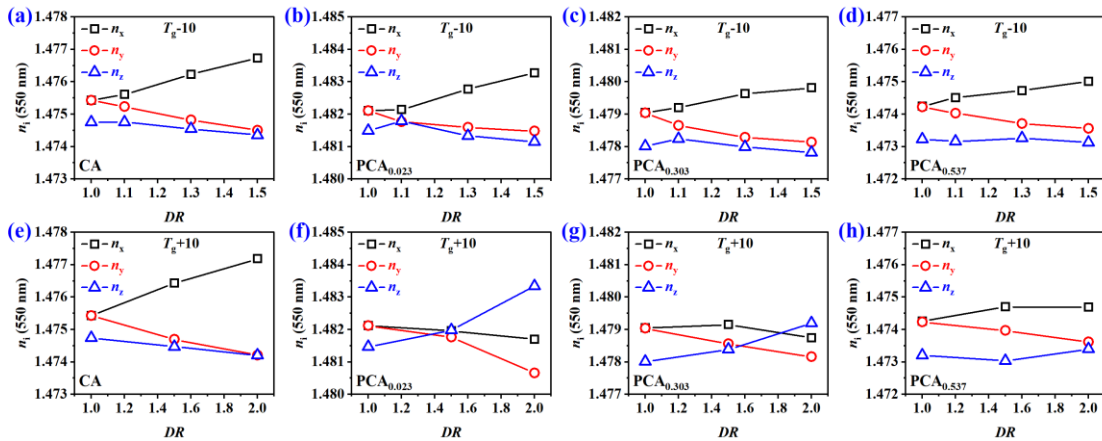


图 3.7 拉伸温度为 T_g-10 时，不同拉伸比的 (a) CA、(b) PCA_{0.023}、(c) PCA_{0.303} 与 (d) PCA_{0.537} 薄膜样品的三维折射指数 (n_i) 的变化曲线；拉伸温度为 T_g+10 时，不同拉伸比的 (e) CA、(f) PCA_{0.023}、(g) PCA_{0.303} 与 (h) PCA_{0.537} 薄膜样品的三维折射指数 (n_i) 的变化曲线

从图 3.7 (a-d) 可以看出, 当 T_s 为 T_g-10 时, CA 和 PCA 薄膜的 n_x 随着 DR 的增加而增加, 而薄膜的 n_y 逐渐下降, n_z 轻微下降。此外, 随着 DS_{Pr} 的增加, n_x 随 DR 增加的程度减弱, n_y 的下降趋势也变弱。当 T_s 在 T_g+10 时 (图 3.7 (e-h)), CA 薄膜的 n_x 仍然随着 DR 的增加而上升, 同时伴随着 n_y 和 n_z 的下降。然而, 随着 DR 的增加, PCA 薄膜的 n_y 下降, 相应的 n_z 呈现上升趋势。此外, $PCA_{0.023}$ 和 $PCA_{0.303}$ 薄膜的 n_x 随着 DR 的增加呈下降趋势, 而 $PCA_{0.537}$ 的 n_x 则呈轻微上升趋势。值得注意的是, 当 DS_{Pr} 增加到 0.537 时, n_y 的减少量和 n_z 的增加量都随着 DR 的增加而减弱。为了进一步分析光学双折射波长依赖性, 我们以 550 nm 作为参考波长, 计算和汇总了在 T_g-10 拉伸的 CA 和 PCA 薄膜的面内双折射 ($\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$) 和面外双折射 ($\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$) 的波长依赖性的归一化曲线, 并绘制在图 3.8 中。CA 和 $PCA_{0.023}$ 薄膜的 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 在拉伸前都有很强的波长依赖性, 但它们都随着 DR 的增加而逐渐减弱。随着 DS_{Pr} 的进一步增加, 不同 DR 的 PCA 薄膜的 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 的波长依赖性变得非常弱, 特别是 $PCA_{0.537}$ 薄膜。与 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 相反, CA 和 PCA 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 的波长依赖性随着 DR 的增加而加强。有趣的是, 随着 DS_{Pr} 的上升, PCA 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 波长依赖性的变化随着 DR 的增加而逐渐减少。特别是当 DS_{Pr} 增加到 0.537 时, PCA 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 波长依赖性几乎不随 DR 变化。

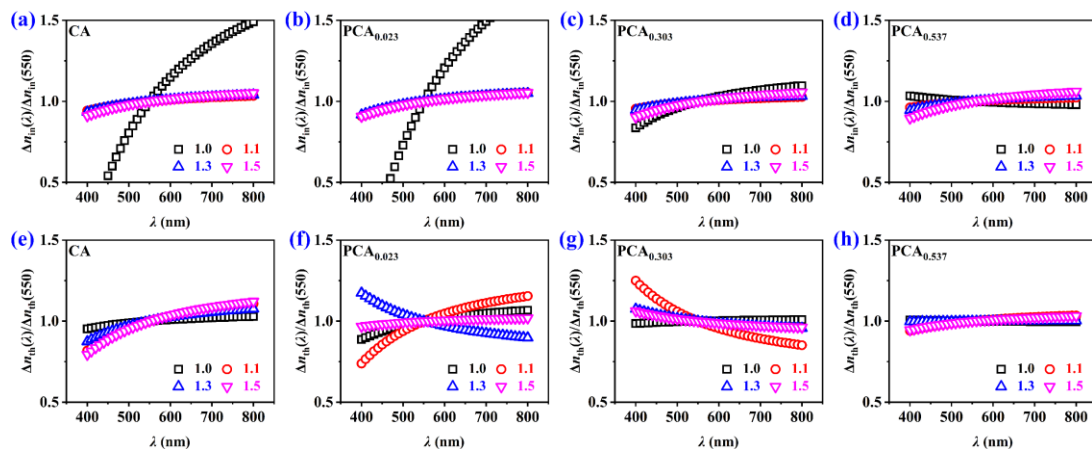


图 3.8 拉伸温度为 T_g-10 时, (a) CA、(b) $PCA_{0.023}$ 、(c) $PCA_{0.303}$ 与 (d) $PCA_{0.537}$ 薄膜样品在不同拉伸比下的面内双折射和相应的 (e) CA、(f) $PCA_{0.023}$ 、(g) $PCA_{0.303}$ 与 (h) $PCA_{0.537}$ 薄膜样品的面外双折射的波长依赖性曲线, 以波长 550 nm 时的双折射值作为参考

图 3.9 显示了 T_s 为 T_g+10 时, 不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜的 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 和 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 的波长依赖性曲线。如图 3.9 (a-d) 所示, 在 T_g+10 温度下拉伸的 CA 和 PCA 薄膜的 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 曲线有相同的变化趋势。对于 $PCA_{0.537}$ 薄膜, Δn_{in} 的波长依赖性很弱。随着 DR 的增加, 在 T_g+10 温度下拉伸的 CA、 $PCA_{0.023}$ 和 $PCA_{0.303}$ 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 的曲线与 T_g-10 温度下拉伸时相比有

更大的变化。然而，尽管 T_s 提高到 T_g 以上，PCA_{0.537} 薄膜在拉伸过程中的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 仍然保持非常弱的波长依赖性。

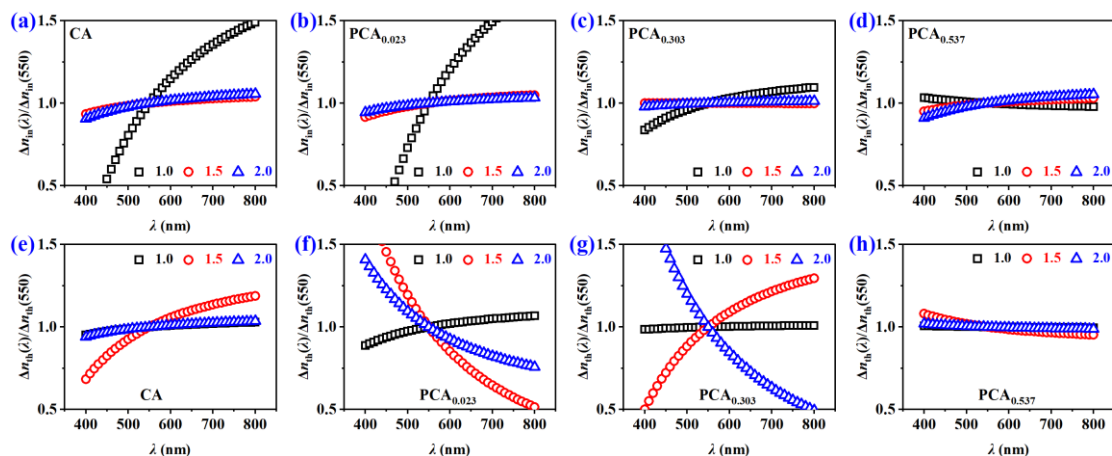


图 3.9 拉伸温度为 T_g+10 时，(a) CA、(b) PCA_{0.023}、(c) PCA_{0.303} 与 (d) PCA_{0.537} 薄膜样品在不同拉伸比下的面内双折射和相应的 (e) CA、(f) PCA_{0.023}、(g) PCA_{0.303} 与 (h) PCA_{0.537} 薄膜样品面外双折射的波长依赖性曲线，以波长 550 nm 作为参考

3.3.3 偏振 FTIR 测试结果

CA 和 PCA 薄膜的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的变化是受到了拉伸过程中主链和侧基的取向的强烈影响，因此要更深入的研究光学双折射与化学结构之间的关系，获取主链和侧基的取向信息是非常有必要的。因此，对不同拉伸条件的 CA 和 PCA 薄膜进行了偏振 FTIR 测试。图 3.10 给出了不同拉伸条件的 CA 和 PCA 薄膜的偏振 FTIR 测试谱图。通过计算红外二向色性比 ($D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$) 可以用来评估拉伸后主链和侧基的取向差异^[13,27]，对于单轴拉伸的薄膜样品来说，高分子链一般是沿着平行于拉伸方向的方向优先取向^[44]，其中 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分别代表平行于和垂直于拉伸方向的吸光度。与前面的章节类似，我们选取了具有代表性的特征吸收峰来表征主链和侧基的取向状态。其中， 2981 cm^{-1} 和 2890 cm^{-1} 的吸收峰分别来自 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动，它们源于主链和丙酰基的 C-6 位点(图 3.1(a))。 1768 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动，它同时存在于乙酰基和丙酰基中，无法具体精确区分。此外， 1276 cm^{-1} 的特征吸收带与主链上三个取代位点的 C-O 伸缩振动有关，而 1097 cm^{-1} 的吸收带归因于 CA 骨架中的 C-O-C 对称弯曲振动。从给 CA 和 PCA 薄膜在不同 T_s 和 DR 下的偏振红外吸收全谱可以看出，平行(A_{\parallel}) 和垂直 (A_{\perp}) 于拉伸方向的吸光度有明显的不同，不难发现，平行方向的强度

比垂直方向的强度大（图 3.10 (a-d)）。图 3.10 (e-l) 为选取的特征吸收峰的区域吸收谱图。根据这些特征吸收峰在偏振红外吸收强度上的差异，可以检测和分析 CA 骨架、乙酰基和丙酰基的取向方向。

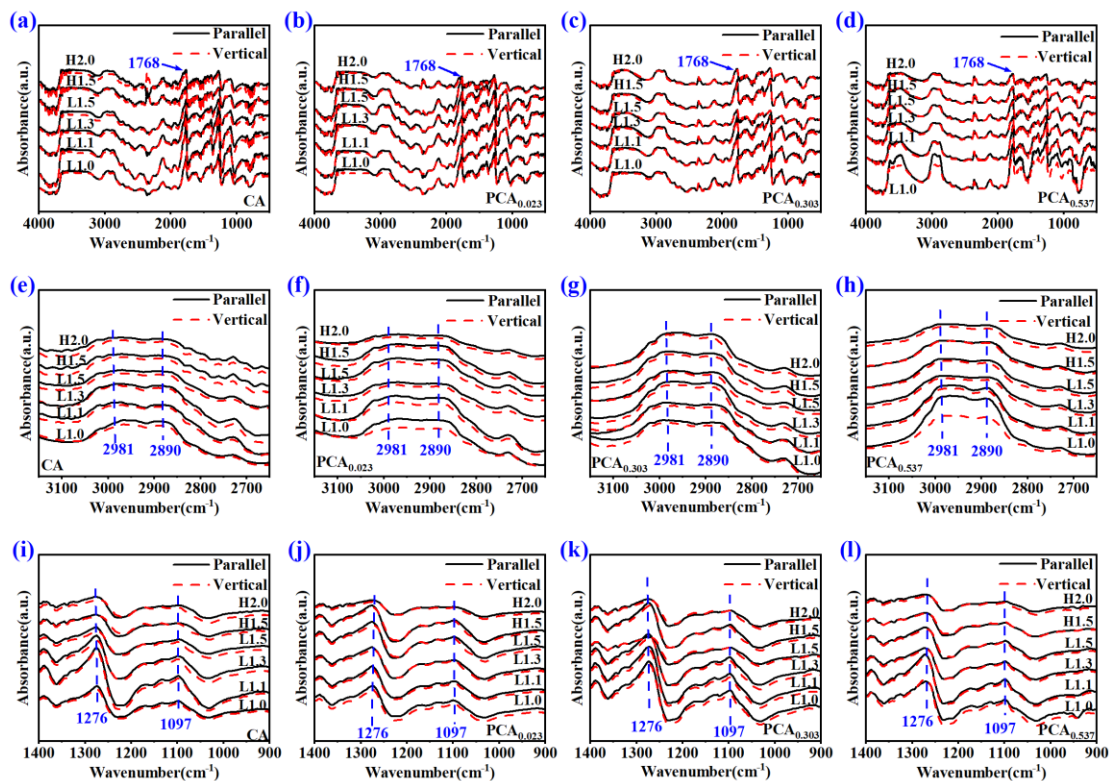


图 3.10 CA、PCA_{0.023}、PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜在不同波数范围内的傅里叶偏振红外光谱，所有样品被拉伸到不同的拉伸比，其中 L 和 H 分别代表拉伸温度为 T_g-10 和 T_g+10 ，(a~d) 的波数范围为 4000~500 cm^{-1} ，(e~h) 的波数范围为 3150~2650 cm^{-1} ，(i~l) 的波数范围为 1400~900 cm^{-1}

图 3.11 给出了在不同 T_s 下拉伸至不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜的红外二色性比 D 的计算结果。从图 3.11 (a) 可以看出，CA 薄膜中的 C-O 的 D 值与 CA 主链 (C-O-C) 及其他结构 (-CH₂、C=O) 在不同 T_s 和 DR 条件下有轻微的区别，这可能是由于丙酰基的取代度较低，CA 结构中残留的氢键造成的。然而，图 3.11 (b) 所显示的 PCA_{0.023} 薄膜的 -CH₂、C-O、C=O 和 C-O-C 的 D 值几乎相等，在不同的拉伸条件 (T_s 和 DR) 下都略高于 1。而 PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜中 -CH₂、C-O、C=O 和 C-O-C 的红外二向色性比的情况相同 (图 3.11 (c)、(d))。上述结果表明，对于 PCA_{0.023}、PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜来说，在不同拉伸条件下，乙酰基和丙酰基在拉伸过程中随着 CA 主链骨架一起取向，始终保持与 CA 主链骨架相同的取向状态，尽管无法精细区分 C=O 和 -CH₂ 具体属于乙酰基还是丙酰基，但是足以证明乙酰基和丙酰基在拉伸过程中的取向差异非常小，二者具有高度相似的取向状态。

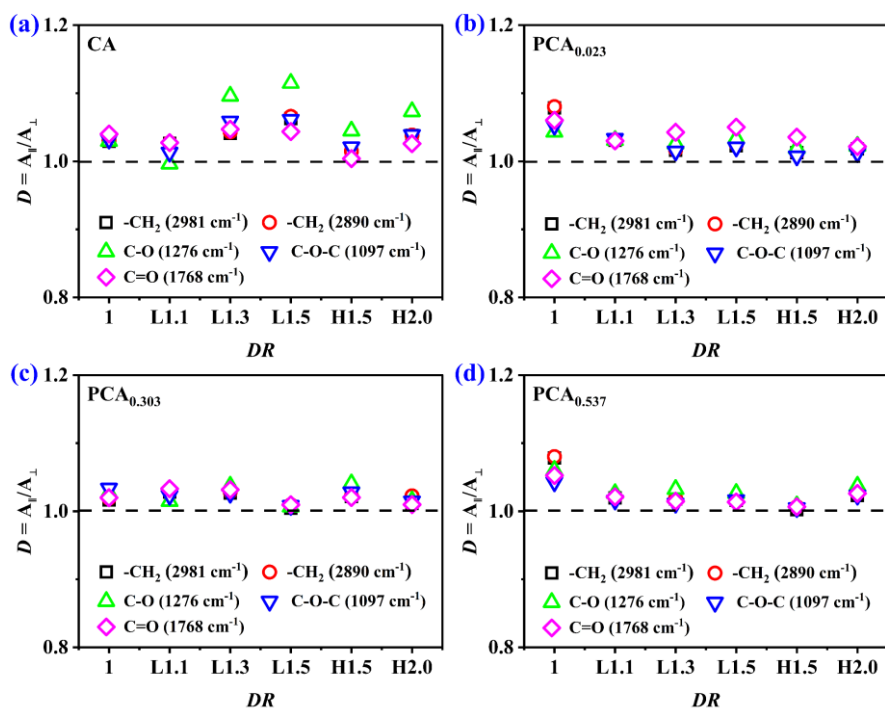


图 3.11 (a) CA、(b) $PCA_{0.023}$ 、(c) $PCA_{0.303}$ 与 (d) $PCA_{0.537}$ 薄膜在不同拉伸温度下拉伸至不同拉伸比的红外二向色性比 D 计算结果, 其中 L 和 H 分别代表拉伸温度为 T_g-10 和 T_g+10

3.3.4 WAXS 测试结果

为了获得更多关于链取向的信息, 我们对在不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜进行了 WAXS 分析。

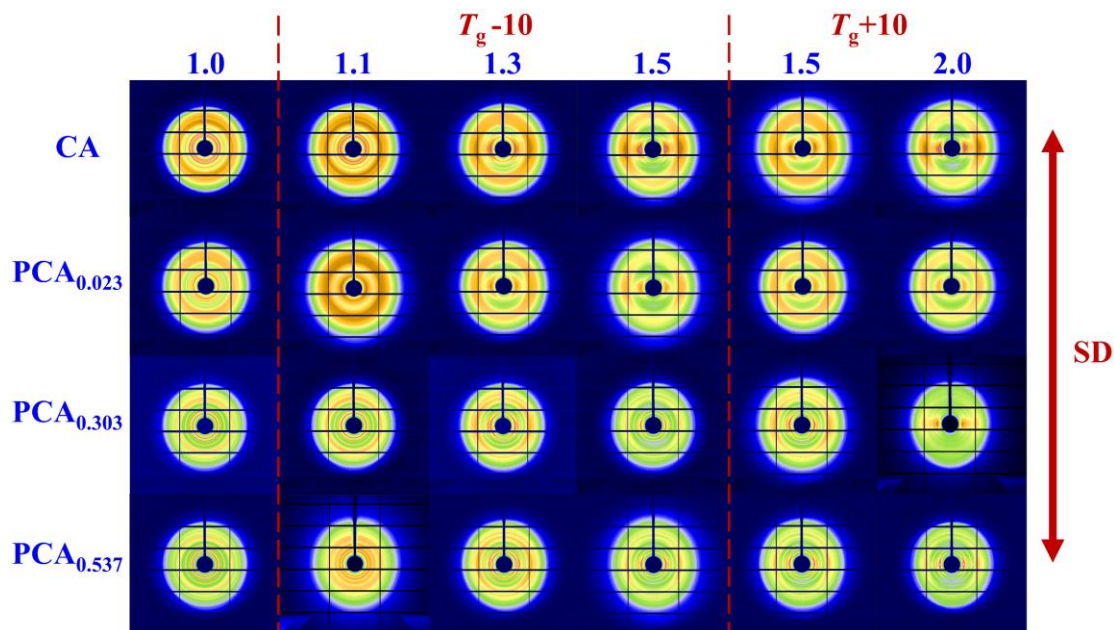


图 3.12 不同拉伸温度下不同拉伸比的 CA 和 PCA 薄膜的 2D WAXS 图案, 最右侧的双向箭头代表的是拉伸方向, 上方的酒红色字体为拉伸温度, 上方的蓝色数字为拉伸比

图 3.12 列出了在不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜的二维 WAXS 图案，垂直方向是拉伸方向 (SD)。CA 薄膜在拉伸前 ($DR=1.0$) 的二维 WAXS 图案显示了几个清晰的晶体衍射环，随着少量丙酰基的引入 ($DS_{Pr}=0.023$)，这些衍射环的信号被削弱了。然而，随着 DS_{Pr} 的增加，拉伸前 PCA 薄膜的晶体衍射信号逐渐加强。随着 DR 的增加，在 T_g-10 甚至 T_g+10 温度下拉伸的 CA 和 PCA 薄膜的晶体衍射信号逐渐减弱，并沿赤道或子午线方向取向。显然，在不同 T_s 下的不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜具有不同的取向结构。因此，需要对 WAXS 数据进一步分析和处理，获得更多的信息来研究不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜的取向结构，这将在下面进行介绍。

通过对二维 WAXS 图案的方位角进行全积分处理，得到了在不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜的一维 WAXS 曲线，如图 3.13 (a-d) 所示。从图 3.13 (a) 中可以看出，CA 薄膜在拉伸前 ($DR=1.0$) 的一维 WAXS 曲线上出现了强烈的晶体衍射峰。峰值为 6.9° 、 8.5° 和 10.7° 的衍射峰分别归属于 (110) 晶面、(210) 晶面和 (310) 晶面^[48-52]。随着取代度为 0.023 的丙酰基的引入 ($DS_{Pr}=0.023$)，强晶体衍射峰减弱，但随着 DS_{Pr} 的增加，晶体的衍射峰信号又逐渐加强。随着 DR 的增加，在 T_g-10 和 T_g+10 拉伸的 CA 和 PCA 薄膜的强衍射峰都逐渐变弱，说明它们的结晶度有下降的趋势。

图 3.13 (e-h) 给出了在不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜通过对 (110) 晶面的方位角积分的一维 WAXS 曲线^[38]。随着 DR 的增加，在 T_g-10 和 T_g+10 拉伸的 CA 和 PCA 薄膜在方位角 90° 和 270° 之间的峰值呈现出缩小的趋势，这表明晶体取向程度的上升。此外，随着 DS_{Pr} 的增加， DR 为 2.0 的 PCA 薄膜在 T_g+10 拉伸时， $90^\circ\sim 270^\circ$ 的峰在逐渐变窄。

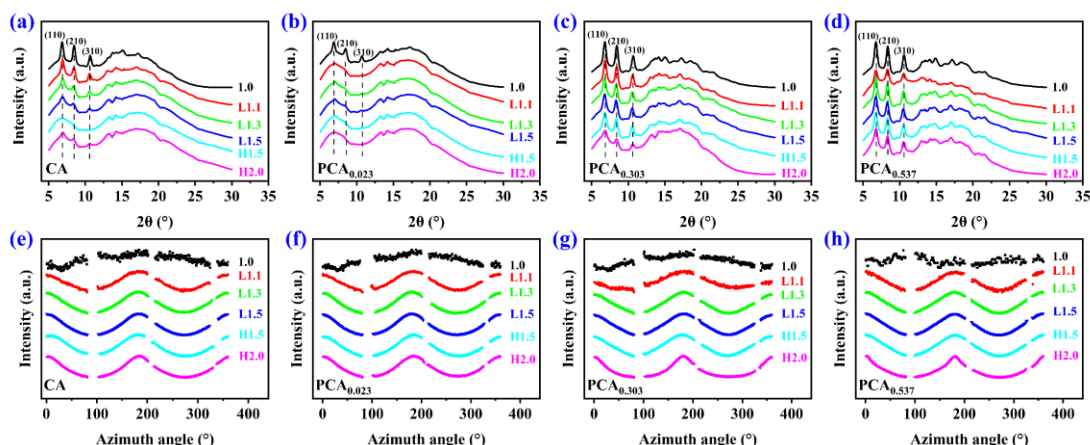


图 3.13 (a) CA、(b) PCA_{0.023}、(c) PCA_{0.303} 和 (d) PCA_{0.537} 薄膜在不同拉伸温度下拉伸至不同拉伸比的一维 WAXS 积分曲线；(e) CA、(f) PCA_{0.023}、(g) PCA_{0.303} 和 (h) PCA_{0.537} 薄膜在不同拉伸温度下不同拉伸比的 (110) 晶面的一维 WAXS 方位角积分曲线，拉伸温度以 H、L 进行标记，其中 H 代表 T_g-10 ，L 代表 T_g+10

为了进行定量分析,从图 3.13 (e-h) 给出的一维 WAXS 曲线中计算出在不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜的 (110) 晶面的取向程度。图 3.14 (a-b) 给出了在不同温度下拉伸的 CA 和 PCA 薄膜的 f_{110} 随 DR 的增加而变化。当 T_s 为 T_g-10 时 (图 3.14 (a)), CA 和 PCA 薄膜在相同的 DR 时的 f_{110} 非常接近, 尽管 CA 和 PCA_{0.023} 薄膜在 $DR \geq 1.3$ 时比 PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜的 f_{110} 值略高。随着 DR 的增加, CA 和 PCA 薄膜的 f_{110} 首先迅速上升, 然后 f_{110} 几乎保持不变。当拉伸温度为 T_g+10 时 (图 3.14 (b)), CA 和 PCA 薄膜的 f_{110} 先是快速上升, 然后缓慢上升。在快速上升阶段, CA 和 PCA 薄膜的 f_{110} 在相同的 DR 下几乎有相同的值。在缓慢上升阶段, PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜的 f_{110} 随 DR 上升的速度比 CA 和 PCA_{0.023} 薄膜快, 这可能是由于丙酰基的取代度较低时, CA 中残余的羟基会形成氢键, 从而阻碍拉伸过程中晶面 (110) 的取向行为。此外, 在 T_g+10 温度下 DR 为 1.5 的 CA 和 PCA 薄膜的 f_{110} 略低于 T_g-10 时的 f_{110} , 这是由于在较高温拉伸时, 分子链的松弛行为更容易发生, 从而取向程度有所降低。

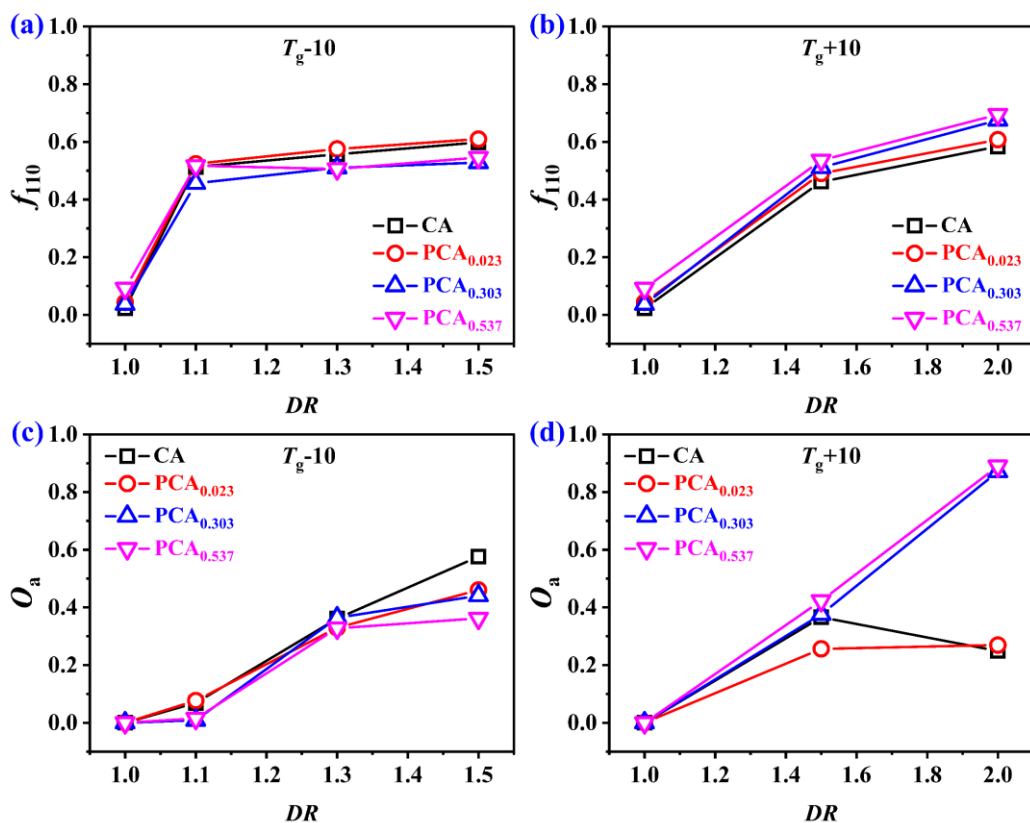


图 3.14 在不同拉伸温度 (T_g-10 和 T_g+10) 拉伸至不同拉伸比的 CA 和 PCA 薄膜的 (110) 晶面的晶体取向程度 (f_{110}) 和无定形区的取向程度 (O_a)

图 3.14 (c-d) 列出了在不同 T_s 下不同 DR 的 CA 和 PCA 薄膜在无定形区域的取向 (O_a) 变化情况。当 T_s 为 T_g-10 时 (图 3.14 (c)), CA 和 PCA 薄膜的 O_a 随着 DR 的增加呈现逐渐增加的趋势, 而 CA 和 PCA_{0.023} 薄膜的 O_a 值比 PCA_{0.303}

和 $\text{PCA}_{0.537}$ 薄膜的 O_a 值稍大, 特别是当 DR 等于 1.5 时。以上这些结果表明, 在拉伸过程中, CA 和 $\text{PCA}_{0.023}$ 薄膜的无定形区域较 $\text{PCA}_{0.303}$ 和 $\text{PCA}_{0.537}$ 薄膜更容易发生取向行为。在 T_g+10 温度下拉伸时 (图 3.14 (d)), CA 薄膜的 O_a 先是快速上升, 然后随着 DR 的上升而下降, $\text{PCA}_{0.023}$ 薄膜的 O_a 先是上升, 然后几乎保持不变, 而 $\text{PCA}_{0.303}$ 和 $\text{PCA}_{0.537}$ 薄膜的 O_a 呈现直线上升的趋势, 说明在较高的 T_s 和较大的 DR 时, DS_{Pr} 的增加更有利于 PCA 薄膜的非晶区取向行为的发生。

3.3.5 DSC 测试结果

图 3.15 中给出了 CA 和 PCA 薄膜在不同 T_s 拉伸至不同 DR 的 DSC 曲线。结果表明, 所有的样品在加热过程中都没有结晶峰。图 3.15 中从 30 到 150 °C 的宽的吸热峰是薄膜中吸收的水分蒸发引起的, 240 °C 附近的吸热峰是由于晶体的熔化。值得注意的是, 在 285 °C 附近观察到 $\text{PCA}_{0.537}$ 薄膜样品存在第二个熔融峰, 这与 TAC 膜相似。

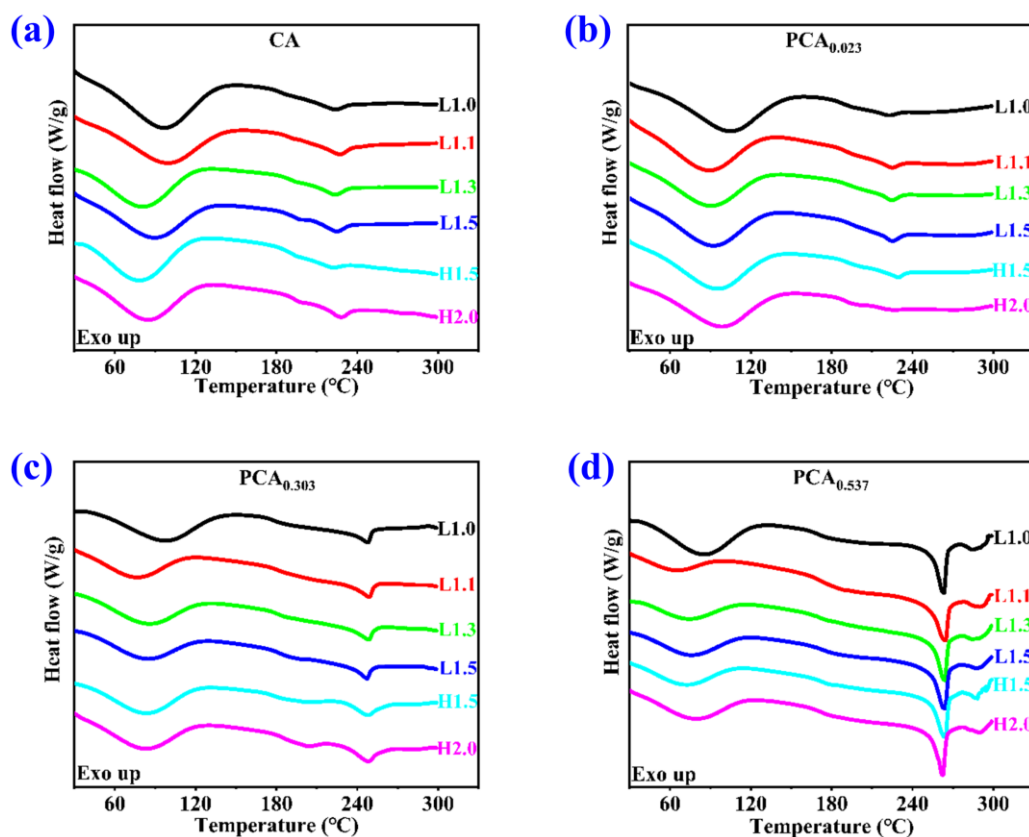


图 3.15 在不同拉伸温度和拉伸比下的 (a) CA 、(b) $\text{PCA}_{0.023}$ 、(c) $\text{PCA}_{0.303}$ 与 (d) $\text{PCA}_{0.537}$ 薄膜样品的 DSC 曲线, 其中 L 和 H 分别表示拉伸温度比 T_g 低和高 10 °C

鉴于 PCA 完美晶体的熔化热是未知的, 我们选择晶体的熔融焓 (ΔH_f) 来表征结晶度。如图 3.16 所示, 从 DSC 曲线中估算出 ΔH_f 。 CA 和 PCA 薄膜的 ΔH_f

随着 DR 的增加呈现出下降趋势, 这表明结晶度下降了。此外, 随着 DS_{Pr} 的增加, 在相同的 DR 下, PCA 薄膜的 ΔH_f 上升, 表明结晶度的增加。

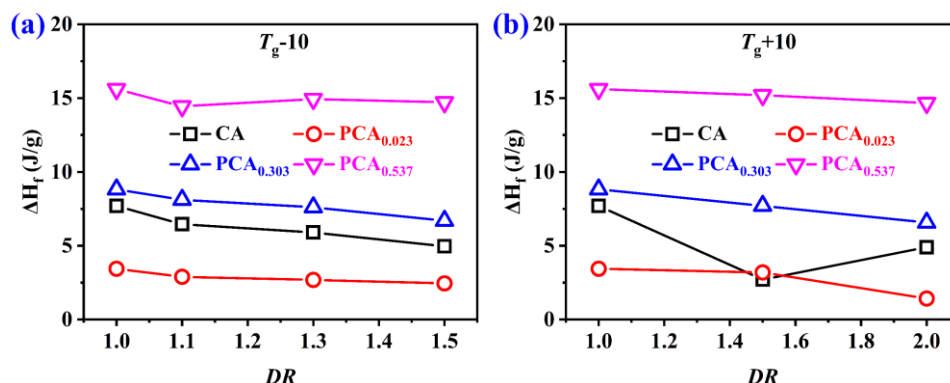


图 3.16 拉伸温度分别为 (a) T_g-10 与 (b) T_g+10 时, CA 和不同丙酰化程度的 PCA 薄膜的晶体熔融焓 (ΔH_f) 与拉伸比的变化曲线

3.4 讨论

上述实验结果揭示了丙酰基对不同 DS_{Pr} 的 PCA 薄膜的双折射和双折射的波长色散的影响。与 CA 薄膜相比, 丙酰基的引入削弱了 PCA 薄膜在大 DR 时的取向双折射 (Δn_{in})。当 DS_{Pr} 增加到 0.537 时, PCA 薄膜的双折射在不同的 DR 下显示出非常弱的正常波长色散的波长依赖性。在讨论中, 丙酰基对 PCA 薄膜双折射和双折射的波长分散的影响机制将与薄膜的取向结构和 DS_{Pr} 的影响结合起来讨论。

PCA 的化学结构由四部分组成, 包括主链和三个不同的侧基: 乙酰基、丙酰基和羟基。由于主链对取向双折射的贡献相对较小, 可以忽略不计^[26,28], 因此 PCA 薄膜的取向双折射可以用以下公式表示^[26]:

$$\Delta n_{in}(\lambda) = \Delta n_{Ac}(\lambda) + \Delta n_{Pr}(\lambda) + \Delta n_{OH}(\lambda) \quad (3.5)$$

其中 $\Delta n_{Ac}(\lambda)$, $\Delta n_{Pr}(\lambda)$ 和 $\Delta n_{OH}(\lambda)$ 分别代表乙酰基、丙酰基和羟基的取向双折射。根据 Kuhn 和 Grun 的模型^[13], 拉伸后的 PCA 薄膜的取向双折射可以写成公式(3.6)的形式:

$$\Delta n_{in}(\lambda) = \Delta n_{Ac}^0(\lambda)F_{Ac} + \Delta n_{Pr}^0(\lambda)F_{Pr} + \Delta n_{OH}^0(\lambda)F_{OH} \quad (3.6)$$

公式 (3.6) 中的 Δn_{Ac}^0 , Δn_{Pr}^0 和 Δn_{OH}^0 分别代表乙酰基、丙酰基和羟基的本征双折射。 F_{Ac} , F_{Pr} 和 F_{OH} 分别代表乙酰基、丙酰基和羟基的取向函数。

为了便于讨论, 我们在图 3.17 中给出了拉伸 PCA 薄膜在不同取代位点的基团取向和相应的取向双折射的波长依赖性的示意图。Nobukawa 等人^[29]发现 TAC 的 C-2 和 C-3 位点上的乙酰基贡献了正向的取向双折射, 具有弱的波长依赖性的

正常波长色散，而 C-6 位点上的乙酰基提供了负的取向双折射，具有强的普通波长色散。PCA 薄膜有两种取代基，包括乙酰基和丙酰基。如图 3.17 (a) 所示，拉伸的 PCA 薄膜的 C-2、C-3 和 C-6 位的乙酰基的取向与 TAC 薄膜相似，这与红外二向色性法的取向分析结果一致，即 C=O 伸缩振动方向和 C-O 伸缩振动方向与主链相同 (图 3.11)。同样，PCA 薄膜的丙酰基在不同的取代位点也应呈现不同的取向双折射。根据红外二向色性比的取向分析结果 (图 3.11 (b-d))，在不同的 DR 的 PCA 薄膜的 C=O 伸缩振动、-CH₂ 不对称伸缩振动和对称伸缩振动的方向与主链的方向相同，这被分配给乙酰基和丙酰基。因此，丙酰基在 C-2、C-3 和 C-6 位点的取向可以绘制成图 3.17 (a) 所示。与乙酰基相比，C-2 和 C-3 位点的丙酰基应该有更大的正向双折射，具有更强的正常波长色散，而 C-6 位点的丙酰基则显示出更小的负向双折射，具有更弱的普通波长色散 (图 3.17 (b))。虽然羟基的波长色散性非常弱，但是其对取向双折射有很大的贡献^[13,53]，这在图 3.17 (b) 中用红色虚线标出。

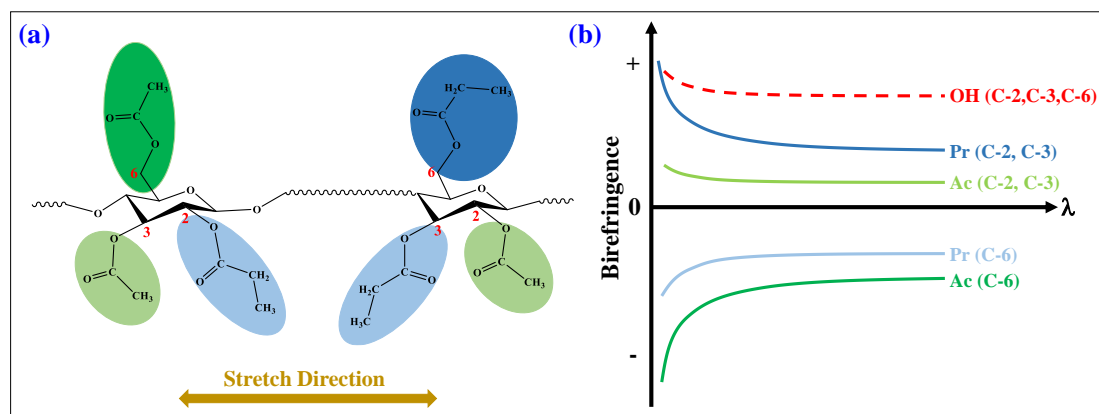


图 3.17 (a) 拉伸的 PCA 薄膜在不同取代位点 (C-2、C-3 和 C-6) 的乙酰基和丙酰基的取向示意图; (b) 拉伸的 PCA 薄膜在不同取代位点的乙酰基 (Ac)、丙酰基 (Pr) 和羟基 (OH) 的取向双折射的波长依赖性

3.4.1 PCA 薄膜的双折射性能分析

CA 的 C-2、C-3 和 C-6 的乙酰基的取代度分别为 0.89、0.98 和 0.58 (图 3.1 (c))。由于 C-6 的活性是三个位点中最高的^[54]，丙酰基取代首先发生在 C-6，然后是 C-2 和 C-3。因此，PCA_{0.023} 的丙酰基取代发生在 C-6，而 PCA_{0.303} 和 PCA_{0.537} 薄膜的丙酰基取代发生在 C-6、C-2 和 C-3。

当 T_s 为 T_g-10 时，CA 和 PCA 薄膜的分子链取向包括彼此之间的结晶区和非结晶区差别不大 (图 3.14 (a) 和 (c))，这表明取向双折射的变化主要是由丙酰基的取代程度引起的。CA 和 PCA 薄膜的 Δn_{in} 随着 DR 的增加而增加，这是因为侧基沿主链骨架的取向程度增加。如图 3.17 (b) 所示，即使在 C-2 和 C-3 处，

羟基对取向双折射的贡献也比丙酰基大。与 CA 薄膜相比, PCA_{0.023} 薄膜在 $DR \geq 1.3$ 时 Δn_{in} 的明显下降是由于 C-6 处的丙酰基取代了负的取向双折射。在 $DR \geq 1.3$ 时, 随着 DS_{Pr} 的增加, Δn_{in} 逐渐下降, 这主要是由于 C-2 和 C-3 位点的丙酰基取代, 其取向双折射低于羟基的取向双折射。此外, CA 和 PCA 薄膜的 Δn_{th} 随着 DR 的增加没有大的变化, 尤其是 PCA_{0.537} 薄膜, 这可能是由于在 T_g-10 时, 侧基难以沿薄膜的厚度方向取向。如图 3.7 (a-d) 所示, 随着 DR 的升高, CA 和 PCA 薄膜的 n_z 出现了轻微的变化。

与 T_s 为 T_g-10 的薄膜相比, T_g+10 的 CA 和 PCA 薄膜的 Δn_{in} 在相同的 DR ($DR=1.5$) 下显示出较低的数值, 这是由分子链的低取向引起的, 如图 3.14 所示。随着 DS_{Pr} 的增加, 在 $DR \geq 1.5$ 时, PCA 薄膜的分子链取向较高, 特别是在无定形区域, 是导致 Δn_{in} 轻微上升的原因 (图 3.14 (b) 和 (d))。随着 T_s 的升高, T_g+10 时的 Δn_{th} 呈现出比 T_g-10 时更明显的变化趋势。对于 CA 薄膜, Δn_{th} 随 DR 的增加是由于羟基的贡献, 具有大的取向双折射和弱的普通波长色散。随着 C-6 位点上丙酰基的引入, PCA_{0.023} 薄膜的 Δn_{th} 随着 DR 的增加而减少, 并在 DR 为 2.0 时显示出负的取向双折射和强的普通波长色散 (图 3.6 (f))。此外, PCA_{0.023} 薄膜的 n_z 随 DR 变化很大 (图 3.7 (f))。这些结果支持图 3.17 中所示的 C-6 位点的丙酰基的取向双折射的推论。随着 DS_{Pr} 的增加, n_x 的下降逐渐转为上升趋势, 而 n_z 的上升减弱, 这与主链的取向沿拉伸方向的增加相一致。由于在 C-2 和 C-3 位点引入丙酰基而不是羟基会降低取向双折射, 所以 $DR \geq 1.5$ 时 Δn_{th} 随 DS_{Pr} 的增加应归因于链取向的上升, 特别是在非晶态区域 (图 3.14 (a) 和 (d))。此外, DR 为 2.0 时的 Δn_{th} 波长色散随着 DS_{Pr} 的增加而减弱, 伴随着 C-2 和 C-3 位点的丙酰基取代的增加, 表明 C-2 和 C-3 位点的丙酰基有很强的正常波长色散, 如图 3.17 (b) 所示。有趣的是, 图 3.17 中的推论可以完美地解释丙酰基对 PCA 薄膜双折射性能的影响, 并且与红外二向色性结果一致, 这说明丙酰基的推论是正确的。关于取向双折射的波长色散的更多讨论将在下一节中提供。

3.4.2 PCA 薄膜的波长依赖性分析

如图 3.17 (b) 所示, 不同取代位点的丙酰基对取向双折射及其波长色散的贡献不同。随着 DS_{Pr} 从 0 增加到 0.303, Δn_{in} 的波长色散变弱, Δn_{th} 的波长色散变强。然而, 当 DS_{Pr} 增加到 0.537 时, Δn_{in} 和 Δn_{th} 在不同的 DR 下都呈现出很弱的波长色散, 这意味着 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长色散几乎不受分子链取向方向和波长的影响。为了进一步分析, 我们从波长色散的理论来进行讨论。波长色散可以推导为

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{\Delta n_0(\lambda)}{\Delta n_0(\lambda_0)} \quad (3.7)$$

基于上面的式子, 对于 PCA 薄膜, 其波长色散性可以被写为^[26,55-57]:

$$\frac{\Delta n_{in}(\lambda)}{\Delta n_{in}(\lambda_0)} = \frac{\Delta n_{Ac}^0(\lambda)F_{Ac} + \Delta n_{Pr}^0(\lambda)F_{Pr} + \Delta n_{OH}^0(\lambda)F_{OH}}{\Delta n_{Ac}^0(\lambda_0)F_{Ac} + \Delta n_{Pr}^0(\lambda_0)F_{Pr} + \Delta n_{OH}^0(\lambda_0)F_{OH}} \quad (3.8)$$

其中 λ_0 为参考波长, 一般选择 550 nm 作为参考波长。

双折射和波长之间的关系可以依据柯西色散公式 (Cauchy's dispersion formula) 表示为:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.9)$$

公式 (3.6) 可以被进一步写成:

$$\Delta n(\lambda) = F_{Ac} \left(A_{Ac} + \frac{B_{Ac}}{\lambda^2} \right) + F_{Pr} \left(A_{Pr} + \frac{B_{Pr}}{\lambda^2} \right) + F_{OH} \left(A_{OH} + \frac{B_{OH}}{\lambda^2} \right) \quad (3.10)$$

PCA 薄膜的波长色散性 (公式 (3.8)) 可以进一步用下面的公式表示为:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{F_{Ac} \left(A_{Ac} + \frac{B_{Ac}}{\lambda^2} \right) + F_{Pr} \left(A_{Pr} + \frac{B_{Pr}}{\lambda^2} \right) + F_{OH} \left(A_{OH} + \frac{B_{OH}}{\lambda^2} \right)}{F_{Ac} \left(A_{Ac} + \frac{B_{Ac}}{\lambda_0^2} \right) + F_{Pr} \left(A_{Pr} + \frac{B_{Pr}}{\lambda_0^2} \right) + F_{OH} \left(A_{OH} + \frac{B_{OH}}{\lambda_0^2} \right)} \quad (3.11)$$

特别是对于 PCA_{0.537} 薄膜来说, 羟基的取代度已经非常小, 可以认为在 PCA_{0.537} 薄膜中主要由乙酰基和丙酰基贡献了双折射性能, 因此, 其波长色散性可以进一步被简化为:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{F_{Ac} \left(A_{Ac} + \frac{B_{Ac}}{\lambda^2} \right) + F_{Pr} \left(A_{Pr} + \frac{B_{Pr}}{\lambda^2} \right)}{F_{Ac} \left(A_{Ac} + \frac{B_{Ac}}{\lambda_0^2} \right) + F_{Pr} \left(A_{Pr} + \frac{B_{Pr}}{\lambda_0^2} \right)} \quad (3.12)$$

偏振红外的二向色性计算结果表明, 在拉伸过程中, 乙酰基和丙酰基随着 DR 的增加, 其取向变化几乎相同。也就是说, 存在关系式: $F_{Ac} \approx F_{Pr}$ 。因此, 公式 (3.12) 最后简化为:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{(A_{Ac} + A_{Pr}) + \left(\frac{B_{Ac} + B_{Pr}}{\lambda^2} \right)}{(A_{Ac} + A_{Pr}) + \left(\frac{B_{Ac} + B_{Pr}}{\lambda_0^2} \right)} \quad (3.13)$$

其中, A_{Ac} , A_{Pr} , B_{Ac} 和 B_{Pr} 都是柯西色散公式中的常数项, 由化学结构本身决定, 在这个研究中, 主要与取代度和取代位点有关。考虑到乙酰基和丙酰基在 C-2, C-3 和 C-6 三个位点对双折射的贡献不同, 因此上面的公式根据取代位点可以被写成:

$$\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)} = \frac{(A_{Ac}^{2,3} + A_{Ac}^6 + A_{Pr}^{2,3} + A_{Pr}^6) + \left(\frac{B_{Ac}^{2,3} + B_{Ac}^6 + B_{Pr}^{2,3} + B_{Pr}^6}{\lambda^2} \right)}{(A_{Ac}^{2,3} + A_{Ac}^6 + A_{Pr}^{2,3} + A_{Pr}^6) + \left(\frac{B_{Ac}^{2,3} + B_{Ac}^6 + B_{Pr}^{2,3} + B_{Pr}^6}{\lambda_0^2} \right)} \quad (3.14)$$

$$A = A_{Ac}^{2,3} + A_{Ac}^6 + A_{Pr}^{2,3} + A_{Pr}^6 \quad (3.15)$$

$$B = B_{Ac}^{2,3} + B_{Ac}^6 + B_{Pr}^{2,3} + B_{Pr}^6 \quad (3.16)$$

根据图 3.17 (a), $B_{Ac}^{2,3}$ 和 $B_{Pr}^{2,3}$ 均小于零, 而 B_{Ac}^6 和 B_{Pr}^6 均大于零。此外, 虽然 C-2 和 C-3 位点的乙酰基和 C-6 位点的丙酰基都表现出较弱的波长色散, 但乙酰基在 C-6 位点有较强的正常波长色散, 丙酰基在 C-2 和 C-3 位点呈现出较强的正常波长色散。因此, 当乙酰基和丙酰基达到一个适当的取代比例时, B 可以达到零, 此时在所有波长范围内的波长色散($\frac{\Delta n(\lambda)}{\Delta n(\lambda_0)}$)是恒定的 1, 表现为平坦的波长色散曲线, 即双折射不随波长变化。

3.5 小结

本章通过化学改性方法合成了不同丙酰基取代度的 PCA, 并通过溶液浇铸法制备了相应的 PCA 光学薄膜。研究了在不同 T_s 时不同 DR 条件下, 丙酰基对 PCA 薄膜的双折射和波长色散的影响。结果表明: 与乙酰基相比, C-2 和 C-3 位点上的丙酰基贡献了更大的正双折射和更强的普通波长色散, 而 C-6 位点上的丙酰基则提供了更小的负双折射和更弱的普通波长色散。当 DS_{Pr} 为 0.023 时, 丙酰基的取代于 C-6 位点, 与 CA 薄膜相比, PCA 薄膜的 Δn_{in} 出现了下降。随着 DS_{Pr} 增加到 0.303, 除 C-6 位点外, 丙酰基取代开始出现在 C-2 和 C-3 位点, 同时, 在相同的 DR 下, PCA 薄膜的 Δn_{in} 波长色散变得比 $PCA_{0.023}$ 薄膜弱。随着 DS_{Pr} 的进一步增加到 0.537, PCA 薄膜的丙酰基的波长色散几乎与乙酰基的波长色散抵消。因此, PCA 薄膜在不同 DR 下的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长色散变得非常弱, 并呈现出近乎水平的曲线, 可以满足 VA-LCD 对光学补偿薄膜的要求。此外, 在分子链取向基本相同的情况下, 丙酰基取代度的增加削弱了 PCA 薄膜的 Δn_{in} 及其波长色散。在 T_g-10 温度下拉伸的 PCA 薄膜的 Δn_{th} 随着 DR 的增加变化趋势尚不明确, 而在 T_g+10 温度下拉伸的 PCA 薄膜则由于 T_s 的上升而下降。我们的工作表明, 通过化学改性和拉伸工艺的结合, 可以实现 VA-LCD 光学补偿膜的合成和制备, 这为 VA-LCD 光学补偿膜的设计和制备提供了一个新的思路。

参考文献

- [1] Allen J D W, Adlem K, Heeney M. Royal Society of Chemistry, 2021. The synthesis and application of novel benzodithiophene based reactive mesogens with negative wavelength dispersion birefringence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(48): 17419–17426.
- [2] Kim K H, Song J K. Technical evolution of liquid crystal displays[J]. *NPG Asia Materials*, 2009, 1(1): 29–36.
- [3] Wang F, Zhan H, Ji L, Yang T, Meng Q, Li Y, Li B, Zang Y, Chen J, Huang Y, Wang K, Lin L, Shao X. Nature Publishing Group UK, 2022. The elimination of stressed induced light leakage for in-plane-switching LCD[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 1–11.
- [4] Kim H K, Lee D Y, Song J K. Contrast ratio of twisted nematic liquid crystal cells and its improvement[J]. *Liquid Crystals*, 2011, 38(10): 1239–1244.
- [5] Ochi S, Asaoka Y, Nango T, Tsuda Y. Design of VA-LCD system with microstructure film for wide viewing[J]. *ITE Transactions on Media Technology and Applications*, 2017, 5(4): 122–128.
- [6] Kim H, Park M, Yang S, Kang D G, Jeong K U, Lee J H. Taylor and Francis Ltd., 2015. Viewing angle compensation of vertical alignment liquid crystal display using a triphenylene-based discotic reactive mesogen[J]. *Liquid Crystals*, 2015, 42(12): 1779–1784.
- [7] Sang Park M, Jung S, Jeong Heo S, Geol Lee S. Investigation on the stress behavior of cellulose acetate and the development of highly moisture-resistant optical films for display devices[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(19): 1470–1479.
- [8] Nobukawa S, Aoki Y, Yoshimura H, Tachikawa Y, Yamaguchi M. Effect of aromatic additives with various alkyl groups on orientation birefringence of cellulose acetate propionate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(5): 3465–3472.
- [9] Okubo Y, Takagi T, Kurachi Y, Ono K. US 6946519, 2005Organic-inorganic hybrid film, its manufacturing method, optical film, and polarizing film. U.S. Patent No. 6946519 B2, 2005US: .
- [10] Tagaya A, Ohkita H, Mukoh M, Sakaguchi R, Koike Y. Compensation of the birefringence of a polymer by a birefringent crystal[J]. *Science*, 2003, 301(5634): 812–814.
- [11] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. Zero-birefringence polymer by the anisotropic molecule dope method[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(22): 3677.
- [12] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y. IOP Publishing, 2001. Anisotropic molecule dopant method for synthesizing a zero-birefringence polymer[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(10R): 6117.

- [13] Yamaguchi M, Okada K, Manaf M E A, Shiroyama Y, Iwasaki T, Okamoto K. Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 9034–9040.
- [14] Koike Y, Yamazaki K, Ohkita H, Tagaya A. Zero-birefringence optical polymer by birefringent crystal and analysis of the compensation mechanism[J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 235: 64–70.
- [15] Abd Manaf M E, Tsuji M, Shiroyama Y, Yamaguchi M. Wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters containing tricresyl phosphate[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(10): 3942–3949.
- [16] Uchiyama A, Yatabe T. Analysis of extraordinary birefringence dispersion of uniaxially oriented poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide)/Atactic polystyrene blend films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(6 A): 3503–3507.
- [17] Uchiyama A, Yatabe T. Control of birefringence dispersion of uniaxially oriented poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide)/atactic polystyrene blend films by changing the stretching parameters[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(9 A): 5665–5669.
- [18] Kuboyama K, Kuroda T, Ougizawa T. Control of wavelength dispersion of birefringence by miscible polymer blends[J]. *Macromolecular Symposia*, 2007, 249–250: 641–646.
- [19] Uchiyama A, Yatabe T. Control of Wavelength Dispersion of Birefringence for Oriented Copolycarbonate Films Containing Positive and Negative Birefringent Units[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(11): 6941–6945.
- [20] Iwata S, Tsukahara H, Nihei E, Koike Y. Transparent zero-birefringence copolymer and its optical properties[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(19): 4549.
- [21] Shafiee H, Tagaya A, Koike Y. Nature Publishing Group, 2011. Design and synthesis of a zero-photoelastic birefringence polymer with a high glass-transition temperature by a random copolymerization method[J]. *Polymer Journal*, 2011, 43(3): 306–312.
- [22] Iwasaki S, Satoh Z, Shafiee H, Tagaya A, Koike Y. Design of zero-zero-birefringence polymers in methacrylate copolymer systems containing trichloroethyl methacrylate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(1): 138–144.
- [23] Diani J, Gall K. Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model[J]. *Society*, 2006: 1–10.
- [24] Tamura M, Kurokawa N, Hotta A. Compensation for Orientation Birefringence of PMMA by

- Blending Bottlebrush Polymers Composed of Well-Controlled Graft Chains[J]. *ACS Macro Letters*, 2022: 799–804.
- [25] Min X, Wu T, Han X, An M, Yu W, Li L. Zero–Zero Birefringence Cellulose Acetate-Based Optical Films by Benzoylation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 6255–6264.
- [26] Yamaguchi M, Manaf M E A, Songsurang K, Nobukawa S. Springer, 2012. Material design of retardation films with extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence: a review[J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 601–613.
- [27] Yamaguchi M, Iwasaki T, Okada K, Okamoto K. Control of optical anisotropy of cellulose esters and their blends with plasticizer[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(3): 823–829.
- [28] Nobukawa S, Nakao A, Songsurang K, Pulkerd P, Shimada H, Kondo M, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2017. Birefringence and strain-induced crystallization of stretched cellulose acetate propionate films[J]. *Polymer*, 2017, 111: 53–60.
- [29] Nobukawa S, Enomoto-Rogers Y, Shimada H, Iwata T, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2015. Effect of acetylation site on orientation birefringence of cellulose triacetate[J]. *Cellulose*, 2015, 22(5): 3003–3012.
- [30] Wei L, Song J, Cheng B, Yang Z. Elsevier, 2020. Synthesis, characterization and antibacterial properties of novel cellulose acetate sorbate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 243(December 2019): 116416.
- [31] Kono H, Hashimoto H, Shimizu Y. Elsevier Ltd., 2015. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 118: 91–100.
- [32] Nilsson R, Olsson M, Westman G, Matic A, Larsson A. Elsevier Ltd, 2022. Screening of hydrogen bonds in modified cellulose acetates with alkyl chain substitutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285(January): 119188.
- [33] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T. Elsevier Ltd., 2014. Syntheses of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101(1): 592–599.
- [34] Huang K, Wang B, Cao Y, Li H, Wang J, Lin W, Mu C, Liao D. Homogeneous Preparation of Cellulose Acetate Propionate (CAP) and Cellulose Acetate Butyrate (CAB) from Sugarcane Bagasse Cellulose in Ionic Liquid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(10): 5376–5381.
- [35] Meng L, Li J, Cui K, Chen X, Lin Y, Xu J, Li L. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(11).

- [36] Songsurang K, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2014. Control of three-dimensional refractive indices of uniaxially-stretched cellulose triacetate with low-molecular-weight compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 105–112.
- [37] An M, Zhang Q, Lin Y, Wang D, Chen W, Meng L, Yin P, Li L. Stretch-Induced Reverse Brill Transition in Polyamide 46[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(24): 11153–11165.
- [38] An M, Zhang Q, Ye K, Lin Y, Wang D, Chen W, Yin P, Meng L, Li L. Elsevier Ltd, 2019. Structural evolution of cellulose triacetate film during stretching deformation: An in-situ synchrotron radiation wide-angle X-Ray scattering study[J]. *Polymer*, 2019, 182: 121815.
- [39] Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle x-ray diffraction using a synchrotron radiation[J]. *Polymer*, 2002, 43(7): 2117–2120.
- [40] Chen P, Lin Y, Zhao J, Chang J, Chen X, Meng L, Wang D, Chen W. Royal Society of Chemistry, 2019. Strain-induced crystal growth and molecular orientation of poly(isobutylene-isoprene) rubber at low temperatures[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(21): 4363–4370.
- [41] Hermans P H, Platzek P. Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1939, 88(1): 68–72.
- [42] Zhang W, Yan Q, Ye K, Zhang Q, Chen W, Meng L, Chen X, Wang D, Li L. Elsevier, 2019. The effect of water absorption on stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate): An in-situ synchrotron radiation wide angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2019, 162: 91–99.
- [43] Hu C, Wang X, Qi Z, Li C. Elsevier, 2020. The new infrared beamline at NSRL[J]. *Infrared Physics and Technology*, 2020, 105(January): 103200.
- [44] Shafiee H, Shikama K, Tagaya A. Anisotropic Molecule Dopant Method for Synthesizing a Zero-Birefringence Polymer Related content Control of the Birefringence Dispersion of an Optical Polymer by Doping with an Inorganic Crystal[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(10R): 6117.
- [45] Ilharco L M, Brito De Barros R. ACS, 2000. Aggregation of pseudoisocyanine iodide in cellulose acetate films: Structural characterization by FTIR[J]. *Langmuir*, 2000, 16(24): 9331–9337.
- [46] Hu T, Xie H, Xiao J, Zhang H, Chen E. Design, synthesis, and characterization of a combined main-chain/side-chain liquid-crystalline polymer based on ethyl cellulose[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 547–558.
- [47] Rynkowska E, Dzieszowski K, Lancien A, Fatyeyeva K, Szymczyk A, Kujawa J, Koter S,

- Marais S, Wolan A, Kujawski W. Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544(July): 243–251.
- [48] Roche E, Chanzy H, Boudeulle M, Marchessault R H, Sundararajan P. Three-Dimensional Crystalline Structure of Cellulose Triacetate II[J]. *Macromolecules*, 1978, 11(1): 86–94.
- [49] Kono H, Numata Y, Nagai N, Erata T, Takai M. Studies of the series of cellooligosaccharide peracetates as a model for cellulose triacetate by ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and X-ray analyses[J]. *Carbohydrate Research*, 1999, 322(3–4): 256–263.
- [50] Wada M, Hori R. X-Ray Diffraction Study of the Thermal Expansion Behavior of Cellulose Triacetate I[J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2009, 47(5): 517–523.
- [51] Sikorski P, Wada M, Heux L, Shintani H, Stokke B T. Crystal structure of cellulose triacetate I[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(12): 4547–4553.
- [52] Watanabe S, Takai M, Hayashi J. An X-ray study of cellulose triacetate[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1968, 23(2): 825–835.
- [53] Songsurang K, Miyagawa A, Manaf M E A, Phulkerd P, Nobukawa S, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2013. Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate[J]. *Cellulose*, 2013, 20(1): 83–96.
- [54] Wu J, Zhang H, Zhang J, He J S. Homogeneous acetylation and regioselectivity of cellulose in a new ionic liquid[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(2): 266–268.
- [55] Mialdun A, Shevtsova V. Analysis of multi-wavelength measurements of diffusive properties via dispersion dependence of optical properties[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(3): 572.
- [56] Tojo Y, Arakwa Y, Watanabe J, Konishi G I. Synthesis of high refractive index and low-birefringence acrylate polymers with a tetraphenylethane skeleton in the side chain[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(13): 3807–3812.
- [57] Uchiyama A, Ono Y, Ikeda Y, Shuto H, Yahata K. Copolycarbonate optical films developed using birefringence dispersion control[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(10): 995–1008.

第4章 二苯甲酮改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究

究

4.1 引言

针对 IPS 模式^[1-6]和 VA 模式 LCD 所需的光学膜补偿膜^[7-13], 第 2 章和第 3 章分别通过化学改性的方法接枝了苯甲酰基^[14]和丙酰基^[15], 通过取代度、拉伸比和拉伸温度对改性后 CA 膜双折射性能影响的系统研究, 成功筛选出了符合 IPS 模式和 VA 模式 LCD 所需的光学补偿膜的结构参数和制备工艺, 并获得了苯甲酰基和丙酰基在不同取代度和拉伸工艺条件下对 CA 膜双折射性能的影响规律。此外, 还获得了丙酰基在不同取代位点对 CA 膜双折射性的贡献特点, 这些研究结果可以为上述两种类型光学补偿膜的工业化制备提供理论指导和依据。我们在第 3 章研究用于 VA 模式 LCD 的丙酰化醋酸纤维素酯补偿膜过程中发现, 通过丙酰基的改性可以使得 CA 膜的双折射波长分散性达到 VA 型补偿膜的要求, 而且也可以使得面内双折射 (Δn_{in}) 到达目标要求, 面外双折射 (Δn_{th}) 也可以得到明显提升。但是, Δn_{th} 的数值大小依然未达到目标要求, 需要通过加入小分子型面外延迟增强剂来进一步提高, 最终符合目标要求。前面也分析过, 通过共混小分子型添加剂无法对补偿膜的双折射性能进行精确控制, 还会存在分相、析出等问题^[16], 这些在工业生产中会导致产品均一性变差, 光学性能不稳定等问题。如果继续采用化学改性的方法来提升类似上述 VA 型补偿膜的问题, 就需要同时接入多种取代基来实现调控效果。但是目前我们对不同取代基种类对补偿膜双折射性能的影响研究尚有欠缺, 盲目的进行不同取代基的组合调控, 效率非常低。

第 2 章和第 3 章研究的取代基分别是苯甲酰基和丙酰基, 整体看来, 均属于小体积的分子结构, 具有较小的位阻。然而, 实际的补偿膜生产过程添加的延迟调节剂^[17-19]通常分子结构为棒状^[20-22]、盘状^[17-19,23], 分子体积较大, 具有较大的空间位阻。将这种具有较大体积、较大空间位阻的分子结构通过化学改性的方式引入 CA 中, 使其作为大位阻的侧基来调控 CA 膜的双折射性能, 有望进一步调控 CA 薄膜的双折射性能, 为多种取代基接枝改性法制备光学补偿膜打下良好的基础。这种策略在保留 CA 优异的耐热性、高透明性和力学强度的前提下, 可以直接实现对 CA 本身光学性能的改变和调节, 且改性后的 CA 仍为单一组分, 不存在分相或析出等问题, 同时又可以帮助我们更进一步的探索拥有较大分子体积、较大空间位阻的侧基对于 CA 薄膜光学双折射调控的作用机制。

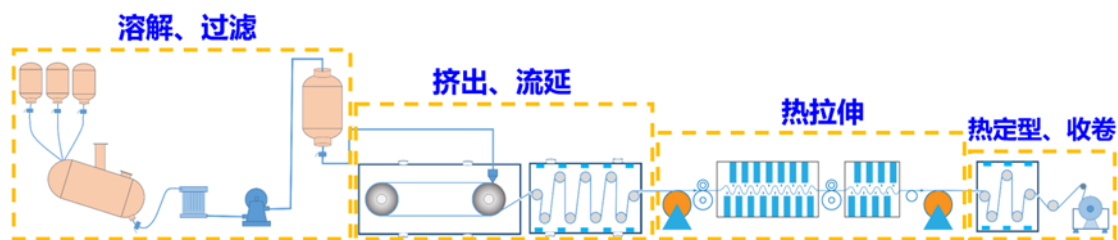


图 4.1 工业上光学补偿膜的溶液流延加工示意图

本章节工作中，我们选择了具有大的分子体积，且便于化学改性的二苯甲酮（BP），作为与 CA 化学改性的单体，并对 BP 分子进行了本征双折射（ Δn^0 ）的理论计算，初步确定 BP 是一个具有正双折射的分子。由于 BP 化学结构中含有 C=O 双键（图 4.2（b）），在辐照的条件下可以产生自由基^[24-29]（图 4.4），因此通过辐照的方法，将 BP 键合到 CA 中是一个简便快速的化学改性方法，并通过溶液浇铸的方式制备出改性的 BP-g-CA 薄膜。我们同样制备了 CA 与不同 BP 添加量的物理共混（CA/BP）薄膜进行比较。利用实验室自制的高温拉伸装置，结合同步辐射 WAXS、偏振 FTIR 依据相位差仪等技术手段，分别系统研究了 BP 共混比例和接枝率以及拉伸比对 CA/BP 和 BP-g-CA 薄膜分子链取向和双折射性能的影响。研究发现，与物理混合相比，直接将 BP 作为大位阻侧基引入到 CA 中能够使得主链拉伸过程中取向更强，可以在不改变取向双折射的超常色散的同时，能够更为显著的增加取向双折射。随着拉伸比的增加，取向双折射的增幅明显更高，这对于功能性光学薄膜的开发和设计非常有价值。

4.2 实验部分

4.2.1 原料及试剂

本章节实验所使用的醋酸纤维素（CA）原料为中国乐凯胶片集团公司乐凯薄膜厂友情提供，厂家为四川普什醋酸纤维素有限责任公司，其数均（ M_n ）和重均（ M_w ）分子量分别为 135,000 和 250,000。经 ^1H NMR 对原料表征和鉴定，计算获得乙酰基的取代度（ DS_{Ac} ）为 2.92。二苯甲酮（BP）购自上海沪试化工有限公司，制膜用到的有机溶剂为二氯甲烷（DCM），购于国药集团化学试剂有限公司，BP 和 DCM 均为分析纯（AR）级别。图 4.2 展示了 CA 和 BP 的基本化学结构。除 CA 原料在使用前预先置于 80 °C 的真空烘箱中过夜干燥外，其他试剂在使用前没有进一步处理。

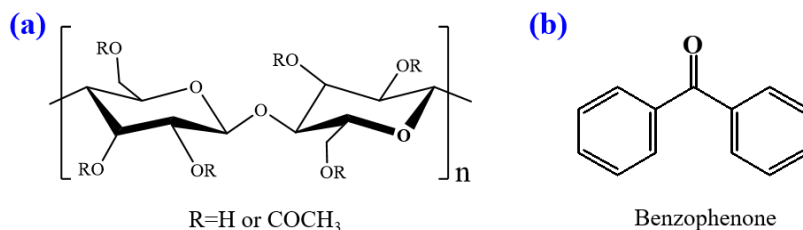


图 4.2 (a) CA 的化学结构, 其中 R 代表乙酰基 (-COCH₃) 或者氢原子 (-H); (b) BP 的化学结构

4.2.2 样品合成及表征

本章节实验的样品准备主要分为两个部分, 图 4.3 对样品制备流程做了简要的示意。第一部分为 CA 膜和 CA/BP 物理共混膜的制备, 方法如下: 将所需比例的 CA 和 BP 的混合物以 5% 的重量比溶解在 DCM 中。将该混合物在室温下搅拌 40 min, 直到各组分完全溶解, 得到透明粘稠的溶液。静置 30 min 以去除溶液中的气泡, 将该溶液倒在平整光滑的玻璃基板表面, 通过梯度升温 (25 °C-45 °C-60 °C-110 °C) 使溶剂挥发完全。根据加入的 BP 的含量, 薄膜被命名为 CA、CA/1.5BP 和 CA/3BP。

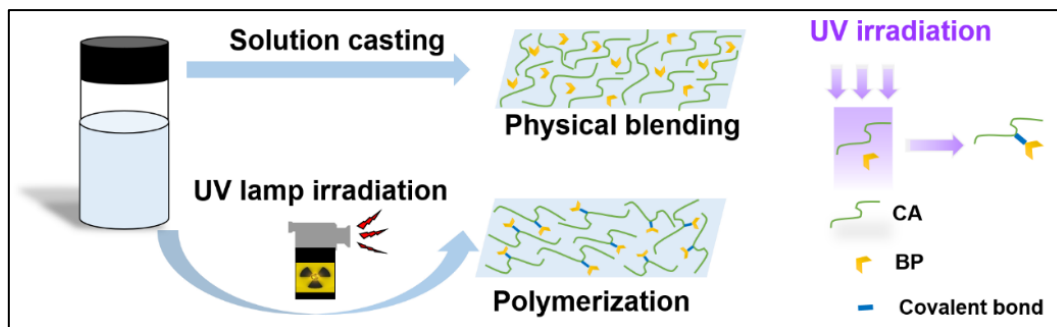


图 4.3 CA 与 BP 物理共混和辐照接枝样品的制备流程示意图

第二部分是化学辐照膜的制备, 方法如下: 根据上述溶液的制备程序, 得到 CA 和一定比例的 BP 的均匀混合物溶液。通入氮气排净混合物溶液中的空气, 在室温下持续搅拌, 并用高压汞灯照射 8 h。辐照完毕后, 成膜的过程与上述相同。制得的薄膜被命名为 CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP。辐照改性的机理图^[30-32]绘制在图 4.4 中。所制备的薄膜的厚度约为 80 μm。

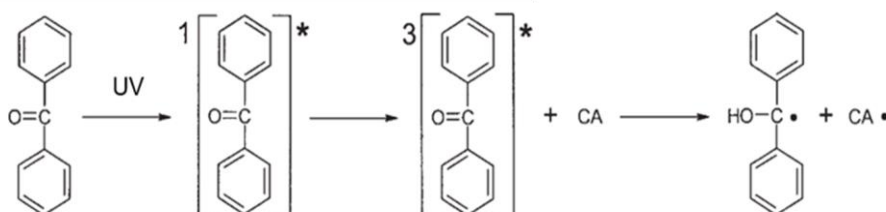


图 4.4 醋酸纤维素酯 (CA) 与二苯甲酮 (BP) 辐照改性机理

通过 $^1\text{H NMR}$ 和 FTIR 对 CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜样品进行了结构鉴定及表征, 选取了代表性的 CA、CA/3BP 和 CA-g-3BP 样品进行分析。图 4.5 (a) 的 $^1\text{H NMR}$ 结果表明 CA-3BP 在保留了与 CA 相同的乙酰基质子峰(1.7~2.2 ppm) 和 CA 骨架的质子峰(3.5~5.2 ppm) 的同时^[33-36], 在 7.5~7.9 ppm 之间具有与 BP 相同的苯环结构的质子峰簇; 而 CA-g-3BP 则在 1.7~2.2 ppm^[37]和 3.5~5.2 ppm^[24] 范围内均与 CA 有所差别, 且苯环结构所对应的质子峰出现在 7.0~7.8 ppm 之间, 表现为一组质子峰^[24]。图 4.5 (b) 的 FTIR 测试结果中, 1670 cm^{-1} 为 CA 结构中的 C=O 的特征峰^[29], 1629 cm^{-1} 为 BP 结构中的 C=O 的特征峰^[41], 可以看出 CA/3BP 的 FTIR 谱图中保留了 BP 中 C=O 的特征峰, 而 CA-g-3BP 中由于 BP 的 C=O 双键打开, 所以 1629 cm^{-1} 处的特征峰消失。上述结果初步表明物理共混和辐照接枝样品的成功制备。

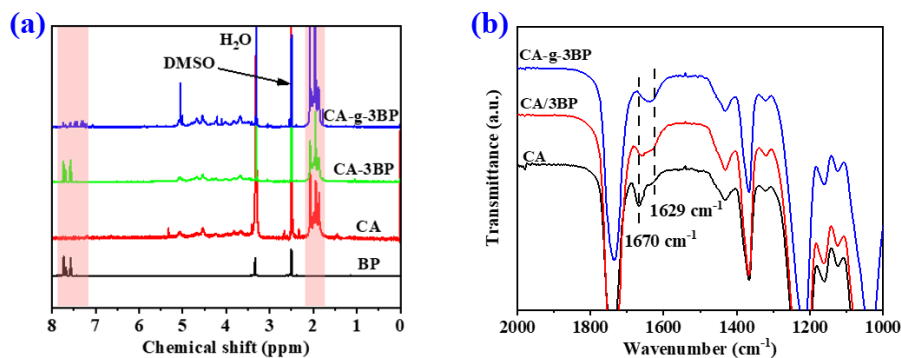


图 4.5 (a)BP、CA、CA/3BP 和 CA-g-3BP 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图; (b)CA、CA/3BP 和 CA-g-3BP 的 FTIR 谱图

与此同时, 我们进行了可见紫外测试来进一步证明 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的成功制备, 紫外测试的结果(图 4.6)可以清晰地看出 CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜具有不同的结构, 对于 CA/1.5BP 和 CA/3BP 薄膜, 其紫外吸收谱图(图 4.6 (a))在波长大于 270 nm 处有明显的吸收峰, 来源于 $p-\pi$ 共轭结构, 归属于 BP 的不饱和 C=O 的特征吸收。对于 CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜, 其紫外吸收谱图显示出两组尖锐的吸收谱带, 波长在 $200\sim 220\text{ nm}$ 的吸收峰归属于芳香环的双键的特征吸收 (E_1 带), $250\sim 270\text{ nm}$ 的强吸收峰来自于具有精细结构的芳香环化合物的吸收 (B 带), 同时, 在波长大于 270 nm 的范围内没有 BP 的特征吸收峰。此外, 随着 BP 含量的增加, CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 的特征吸收峰的峰强明显不同, 以上结果表明了 CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜样品的成功制备^[24,26]。此外, 通过可见紫外透过测试(图 4.6 (b))可以看出, 所有薄膜样品在可见光波长 ($390\sim 780\text{ nm}$) 范围内的透过率均在 90% 以上。

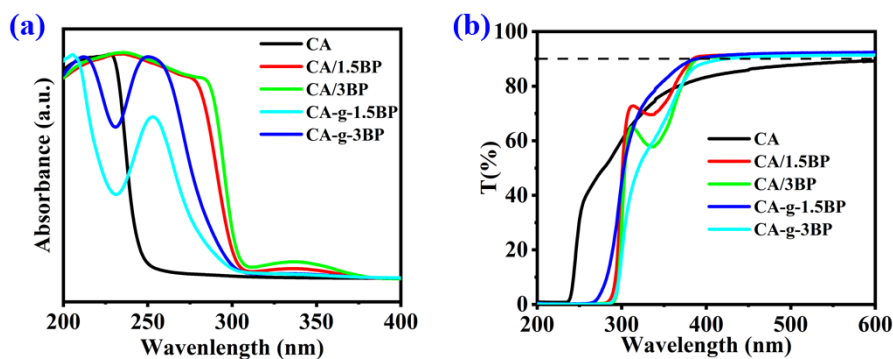


图 4.6 (a) CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜样品的可见紫外吸收测试结果；(b) CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜样品的可见紫外透过率测试结果

4.2.3 薄膜制备及拉伸

本章节实验经溶液浇铸制备的薄膜样品在烘箱中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h 后，被裁剪成长 40 mm，宽 17 mm 的长方形试样。利用实验室自制的带有加热腔室的拉伸装置^[40]将样条进行热拉伸。选取玻璃化温度 (T_g) 以上 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为拉伸温度 (T_s)，拉伸速率设定为 0.1 mm/s ，在正式拉伸之前，每个样条在相应的拉伸 T_s 温度保温 10 min，拉伸至拉伸比 (DR) 为 1.1、1.3、1.5 和 1.7。样条拉伸至相应的 DR 后，迅速打开加热腔室，并通入低温氮气，反复吹扫样条表面，以固定拉伸产生的取向，减少其分子链的松弛。

4.2.4 理论计算本征双折射

考虑到聚合物的双折射可以视为各组份对双折射贡献的简单加和，为了预测和评估小分子 BP 加入到 CA 中对光学性能的影响，我们利用 GaussView 6.0 搭建了 BP 的分子模型，并通过函数设置和基组选择对搭建的 BP 分子模型进行了几何优化，获得了最佳的 BP 分子结构模型。基于优化后的 BP 分子模型，对其极化率进行了理论计算，并最终获得了理论的本征双折射值 (Δn^0)。

理论计算 Δn^0 的具体原理^[41-45]在第 2 章 2.2.4 部分已经详细介绍过，在此不再赘述。

BP 的 Δn^0 理论计算的实现过程具体由两部分组成。第一部分是使用商业软件 GaussView 6.0 建立 BP 分子模型，通过设置函数 (B3LYP) 和选定基组 (6-311G++,d,p) 优化 BP 分子模型，得到一个几何学上最优、能量最低的结构；第二部分使用商业软件 Gaussian 09 计算第一步优化后的分子的极化率张量 (α)，计算用到的函数和基组与第一部分保持一致。将 Gaussian 09 输出的极化率张量的相关参数 (α_{xx} 、 α_{yy} 、 α_{zz}) 代入公式进行计算，即可得到 BP 分子的 n_{\parallel}^0 和 n_{\perp}^0 ，再进一步计算即可获得 BP 分子的 Δn^0 。

理论计算的输出参数及计算结果在表 4.1 中列出。需要说明的是，平行方向是 BP 的分子主轴方向（两个苯环所在平面的方向），垂直方向是与 BP 分子主轴方向垂直的方向。理论计算结果表明，BP 具有正的本征双折射值。

表 4.1 BP 的本征双折射理论计算输出参数及计算结果

序号	参数	数值
1	α_{xx}	205.5410
2	α_{yy}	149.0480
3	α_{zz}	114.3800
4	α_{\perp}	177.2945
5	α_{\parallel}	114.3800
6	$\Delta\alpha$	73.8270
7	n_{\parallel}	1.3829
8	n_{\perp}	1.6427
9	Δn^0	0.2598

4.2.5 结构表征及性能测试

(1) 核磁共振氢谱测试 ($^1\text{H NMR}$)

核磁共振测试是将一定质量 (3~8 mg) 的干燥样品充分溶解在氘代二甲基亚砜 (DMSO-d₆) 中，通过 600 M 液体超导核磁共振波谱仪 (Bruker, AVANCE III 600) 进行谱图采集，扫描次数为 128 次。

(2) 傅里叶红外光谱测试 (FTIR)

傅里叶红外测试是在傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 8700) 上进行的，测试的样品为薄膜状态，测试模式为衰减全反射 (ATR)，扫描次数为 64 次。

傅里叶偏振红外测试是在国家同步辐射实验室的 BL01B 显微红外站开展的。仪器是配置了偏振片附件的红外光谱仪 (BRUKER, IFS 66v/S)。采用 MCT 探测器对薄膜样品进行谱图采集，测试的光谱范围为 500~4000 cm^{-1} ，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描次数为 128 次。

(3) 动态力学分析 (DMA)

DMA 测试是在 DMA Q850 仪器上以 10 Hz 从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 进行的，以确定玻璃化转变温度 (T_g)。测试样品为长方形样条，长度为 25 mm，宽度为 10 mm。以测试结果中损失因子 ($\tan \delta$) 峰值对应的温度作为 T_g 。

(4) 紫外-可见测试 (UV-Vis)

所有薄膜样品的紫外-可见测试是在紫外分光光度计上 (SolidSpec-3700) 进

行的, 测试波长范围为 200~800 nm。

(5) 差示扫描量热测试 (DSC)

所有薄膜样品在拉伸前后的 DSC 测试是在 TA 公司的 DSC 250 仪器上进行的, 升温速率为 5 °C/min, 约 3~8 mg 的样品在氮气保护下从室温升温至 310 °C。

(6) 广角 X 射线测试 (WAXS)

所有薄膜样品拉伸前后的 WAXS 测试是在国家同步辐射实验室组内开展的, 光源为定制的 30 W 的 INCOATEC, 波长(λ)为 0.154 nm, 通过探测器 Pilatus 300K 采集获得二维的 X 射线图谱, 像素尺寸为 172 μm \times 172 μm 。经聚乙烯标样(PE)标定圆心, 确定样品在测试时与探测器之间的距离为 50.5 mm。所有采集到的 2D WAXS 图谱都借助软件 Fit2D 处理成一维积分进行分析。

(7) 光学性能的测试条件及相关仪器均与第 2 章 2.2.5 部分相同。

4.3 实验结果

4.3.1 光学性能测试结果

对于溶液浇铸制得的所有薄膜样品, 我们对其基本的光学性能进行了初步的表征与测试。图 4.7 为 CA、CA/1.5BP、CA/3BP 和 CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的透明度、雾度及平均折射率的测试结果。所有薄膜的光学透明性表现优异, 在自然光条件下, 透过率均在 92%以上, 雾度均小于 2%。与 CA 薄膜相比, CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜的雾度基本没有变化, CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的雾度有增加。CA 薄膜的平均折射率 (n_{av}) 为 1.4771, CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜的 n_{av} 随着 BP 添加量的增加而出现了上升的趋势, CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的 n_{av} 与 CA 薄膜相比有明显增加, 但是 CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的 n_{av} 增幅不大。

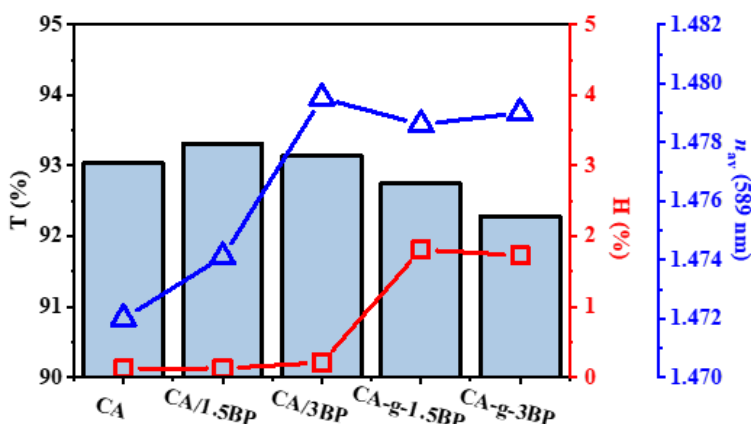


图 4.7 CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的透明度 (T)、雾度 (H) 和平均折射率 (n_{av}) 的测试结果

4.3.2 DMA 测试结果

CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜样品 DMA 测试结果绘制在图 4.8 中，与 CA 薄膜（图 4.8 (a)）相比，CA/BP 薄膜的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 明显降低。随着 BP 添加量的增加， G' 、 G'' 和 T_g 呈现出下降的趋势（图 4.8 (b)、(c)）。CA 薄膜的 T_g 为 204 °C，CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜的 T_g 分别降为 203 °C 和 201 °C；但是 CA-g-BP 薄膜的 T_g 则随着 BP 含量的增加，先明显升高，后又降低。CA-g-1.5BP 薄膜的 T_g 增至 208 °C，CA-g-3BP 薄膜的降为 198 °C（图 4.8 (d)、(e)），损耗因子 $\tan \delta$ 对应的温度整体看来波动的范围不大（图 4.8 (f)）。

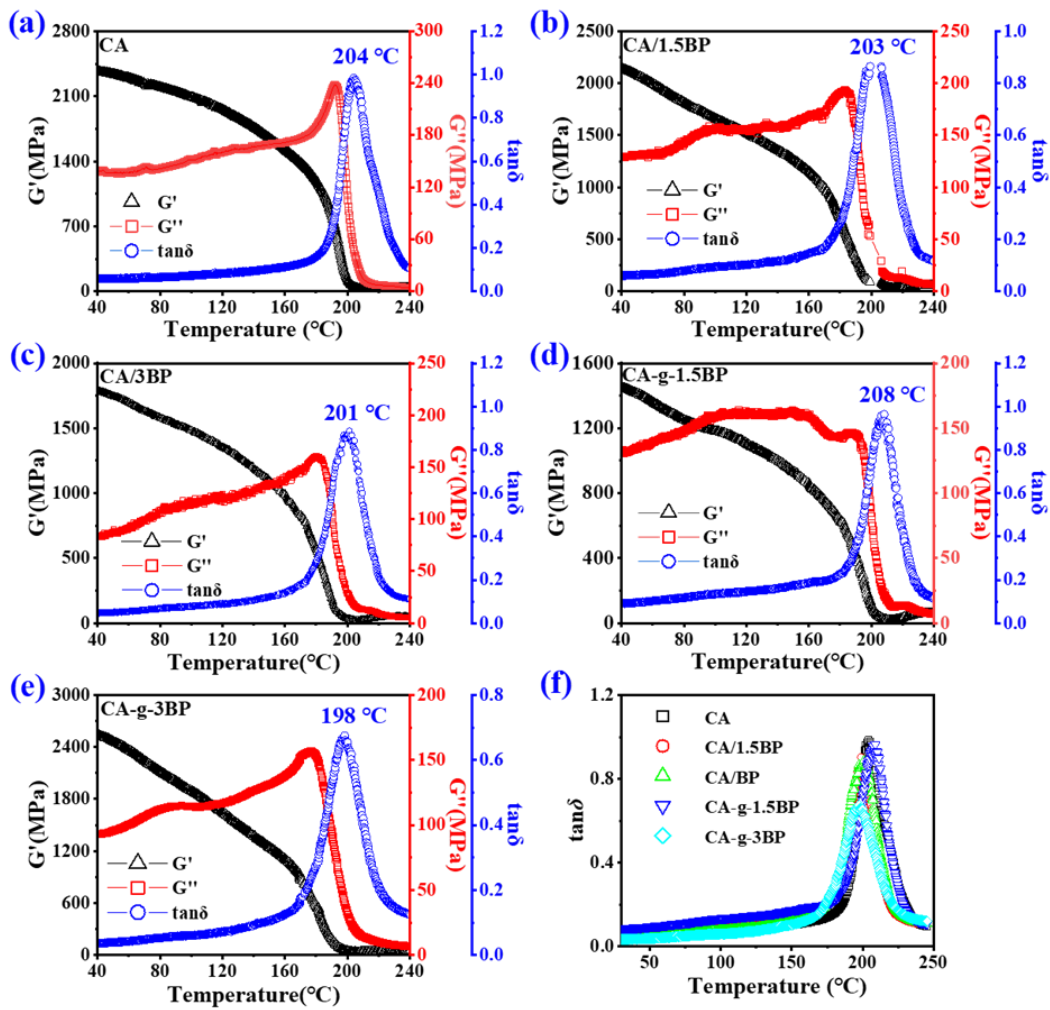


图 4.8 DMA 测试结果: (a)CA、(b)CA/1.5BP、(c)CA/3BP、(d)CA-g-1.5BP、(e)CA-g-3BP；
(f) 所有样品的损耗因子 $\tan \delta$ 正切曲线

4.3.3 双折射性能测试结果

图 4.9 中给出了浇铸获得的透明薄膜的光学双折射性能测试结果。和预料的一样，未拉伸的 CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的面内双折射值 (Δn_{in}) 均为零（图

4.9 (a)), 这是合理的, 因为未拉伸时, 分子链是任意取向的, 在薄膜平面内的折射指数是相等的 ($n_x = n_y$)。但是, 面外双折射 (Δn_{th}) 不为零, 这是因为在溶剂挥发过程中, 分子链会在膜厚的方向上产生一定程度的取向, 从而导致膜厚方向的折射指数 (n_z) 与膜平面内的折射指数存在差异, 直接导致了 Δn_{th} 不为零^[17]。在图 4.9 (b) 中可以看出, 未拉伸的 CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{th} 均拥有相似的超常波长色散, 且均为正值, 这说明膜厚方向的折射指数是要大于膜平面方向上的折射指数, 即符合关系式: $n_z > n_x \approx n_y$ 。但是区别在于 CA 薄膜的 Δn_{th} 呈现出强的波长依赖性, 而 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{th} 的波长依赖性明显减弱。相对于物理共混直接加入小分子 BP 的 CA/BP 薄膜而言, 拥有大体积的 BP 侧基的 CA-g-BP 薄膜拥有更小的 Δn_{th} 。对于 CA/BP 薄膜, BP 的添加量增加, Δn_{th} 也有轻微的上涨。相反, 对于 CA-g-BP 薄膜, 大体积 BP 侧基接枝量的增加, Δn_{th} 会明显降低。

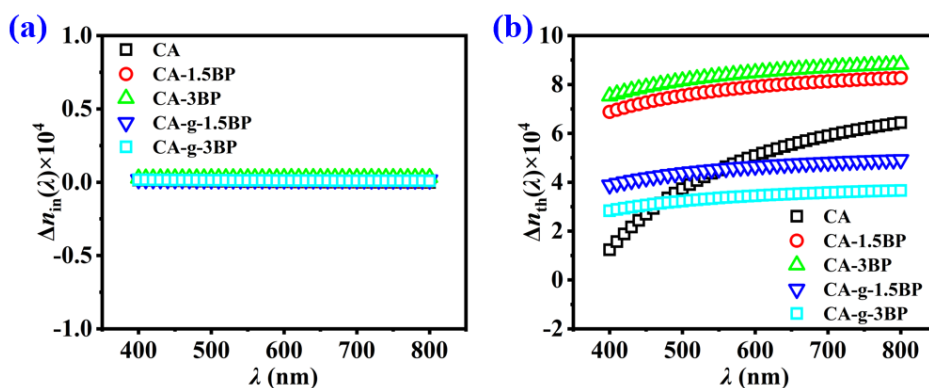


图 4.9 未拉伸的 CA、CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 (a) 面内双折射 (Δn_{in}) 和 (b) 面外双折射 (Δn_{th})

我们对拉伸后的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的双折射性能进行了测试和汇总 (图 4.10)。图 4.10 (a-d) 给出了 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 与 DR 的关系曲线, 结果表明 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 均呈现出超常波长色散的正双折射。随着 DR 的增加, CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 随之增加, 但是 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 的随 DR 的增加的幅度, 相同 DR 时, CA-g-BP 薄膜拥有更大的 Δn_{in} 。CA/BP 薄膜的 Δn_{in} 随着 BP 添加量的增加, 增幅反而减小。CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 随着具有较大分子体积、较大位阻的侧基 BP 接枝量的增加, Δn_{in} 增幅也在逐渐变小, 在相同的 DR 时, CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{in} 大于 CA-g-1.5BP 薄膜的 Δn_{in} (图 4.10(c)、(d))。在 Δn_{th} 方面, CA/BP 薄膜的 Δn_{th} 在拉伸后均比未拉伸时 ($DR=1.0$) 要明显减小 (图 4.10 (e)、(f)); 但从图 4.10 (g)、(h) 来看, CA-g-BP 薄膜的 Δn_{th} 在拉伸过程中并未表现出明显的规律性。

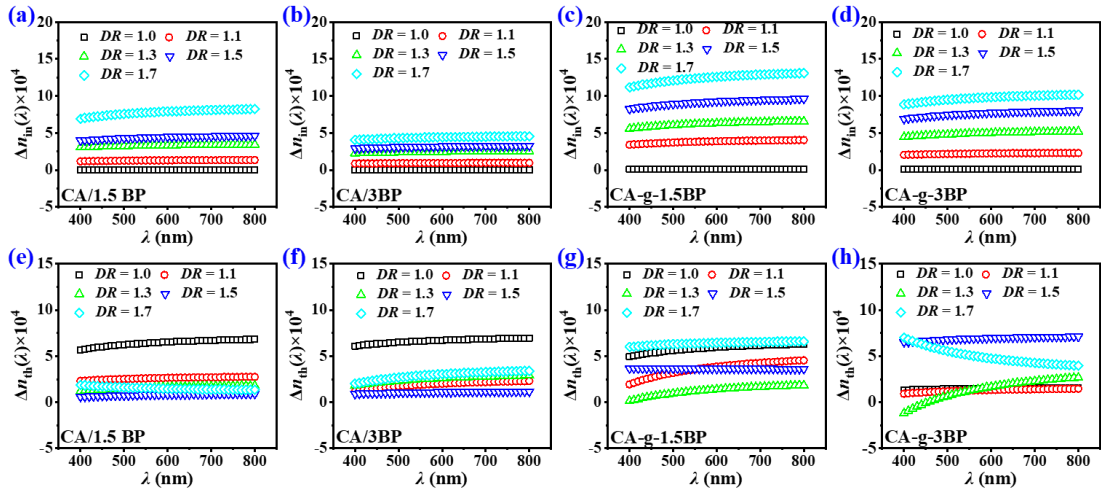


图 4.10 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在不同拉伸比时的(a-d)面内双折射(Δn_{in})和相应的(e-h)面外双折射 (Δn_{th})

为更直观明了的看到 Δn_{in} 和 Δn_{th} 在拉伸过程中的变化情况,我们选取了波长(λ)为 550 nm 时的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的值进行汇总和统计。结果绘制在图 4.11 中。图 4.11 (a)中的 Δn_{in} 与 DR 的关系与图 4.10 (a, b, c, d)相吻合, CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 随着 DR 的增加而呈现单调增加的趋势,与 CA/BP 薄膜相比,CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 随 DR 增加的幅度更大更显著。图 4.11 (b)中的 Δn_{th} , 没有明显的规律性,但是可以看出 CA/1.5BP 和 CA/3BP 薄膜的 Δn_{th} 在拉伸过程中整体呈现下降的趋势,变化幅度相对较小。CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{th} 以 $DR=1.3$ 为界,当 $DR < 1.3$ 时,CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{th} 与 CA/1.5BP 和 CA/3BP 薄膜类似,在拉伸过程中整体表现出下降的趋势;当 $DR > 1.3$ 时, CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{th} 则随着 DR 的增加,有所增长,整体表现出上升的趋势。

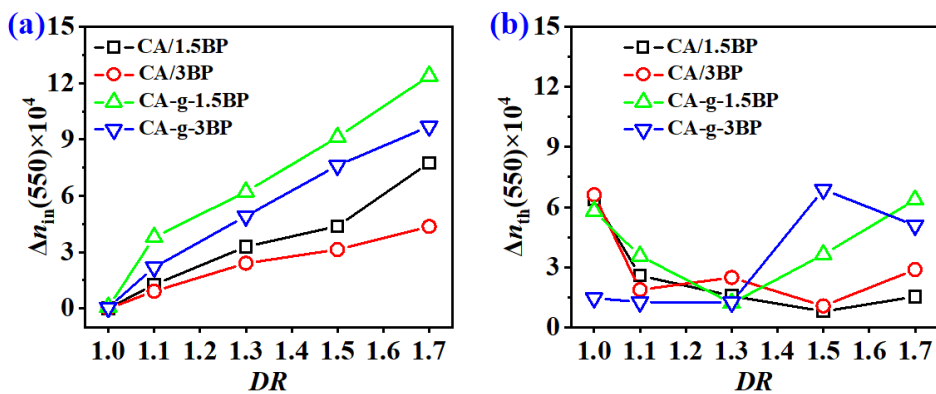


图 4.11 波长为 550 nm 时, CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 (a) 面内双折射 (Δn_{in}) 和 (b) 面外双折射 (Δn_{th}) 与拉伸比 (DR) 的关系曲线

双折射的产生来源于材料的光学各向异性, Δn_{in} 和 Δn_{th} 的变化来自于材料在三维空间内的光学各向异性的差异^[14]。因此,统计 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在拉

伸过程中三维折射指数 (n_i) 的变化是非常有价值的。需要说明的是, 这里的 n_x 是代表薄膜拉伸方向上的折射指数, n_y 是代表在薄膜平面内与拉伸方向垂直方向上的折射指数, n_z 代表的是膜厚方向上的折射指数。图 4.12 表明在拉伸过程中, CA/BP 薄膜的 n_i 波动幅度要明显弱于 CA-g-BP 薄膜, 这表明了与直接将 BP 与 CA 共混相比而言, 将大体积的 BP 侧基引入 CA 中产生的光学各向异性更为显著。对于 CA/1.5BP 和 CA/3BP 薄膜 (图 4.12 (a) (b)), n_x 随着 DR 的增加而逐渐增大, n_y 随之减小, n_z 变化很小: CA/1.5BP 薄膜的 n_z 呈现小幅上升趋势, CA/3BP 薄膜的 n_z 整体波动很小。然而, CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜在拉伸过程中 n_i 的变化是非常剧烈的 (图 4.12 (c) (d)), 但是整体趋势为: 随着 DR 的增加, n_x 逐渐增大, n_y 和 n_z 随 DR 增加呈现下降的趋势。

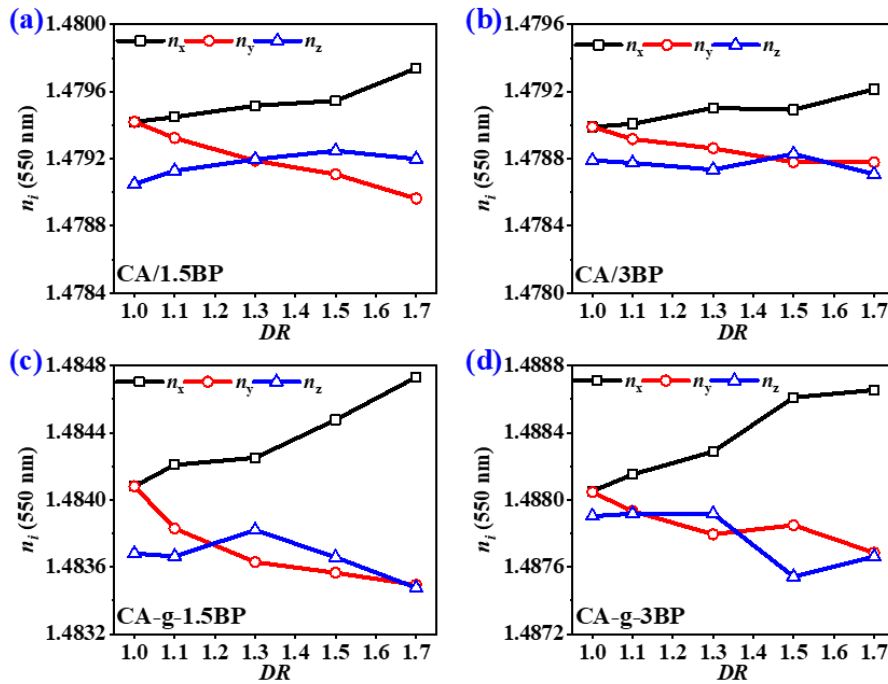


图 4.12 (a) CA/1.5BP, (b) CA/3BP, (c) CA-g-1.5BP 和 (d) CA-g-3BP 薄膜在波长为 550 nm 处的三维折射指数 (n_i) 与拉伸比 (DR) 的关系曲线

图 4.13 是 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在不同 DR 时的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长依赖曲线, 选取了 550 nm 作为参考波长 (λ_0)。显而易见, 在 Δn_{in} 方面, CA-g-BP 薄膜的 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 与 CA/BP 薄膜的 $\Delta n_{in}(\lambda)/\Delta n_{in}(550)$ 的趋势一致 (图 4.13 (a-d)), 一定程度上说明辐照接枝引入大体积的 BP 侧基到 CA 上是可以达到与物理混合 BP 分子相同的波长色散效果。但是, Δn_{th} 的波长色散曲线呈现出明显的差异 (图 (e-h)), 对于 CA/BP 薄膜, 其 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 相对于 CA-g-BP 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 来说变化较小; CA-g-BP 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 受 DR 的影响会产生强烈的变化, 尤其是 DR 为 1.3 时, 可以看到 CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的 $\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 随波长的变化曲线明显斜率要大于其他 DR 时的

$\Delta n_{th}(\lambda)/\Delta n_{th}(550)$ 的曲线 (图 4.13 (g)、(h))。

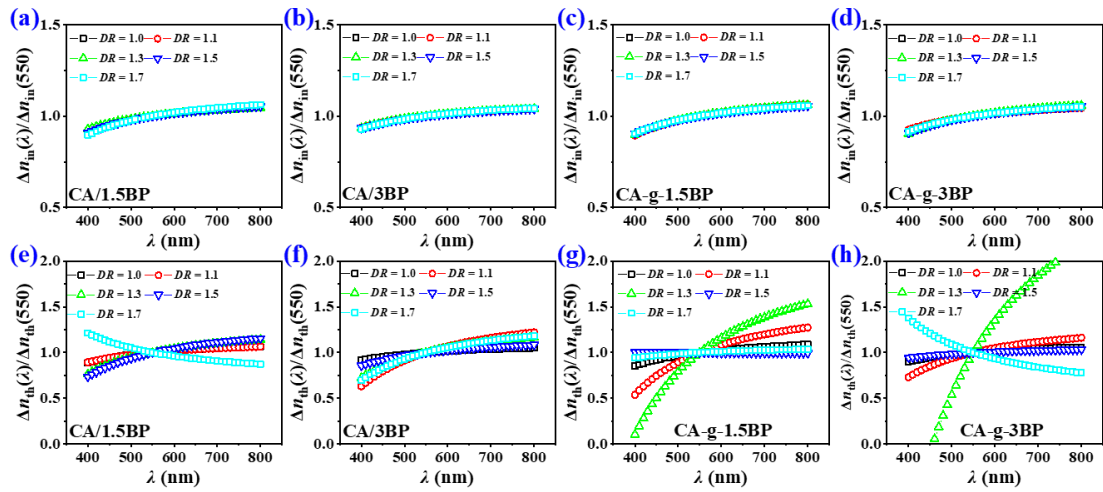


图 4.13 不同拉伸比的 (a) CA/1.5BP、(b) CA/3BP、(c) CA-g-1.5BP 和 (d) CA-g-3BP 薄膜的面内双折射的波长依赖性曲线及相应的 (e) CA/1.5BP、(f) CA/3BP、(g) CA-g-1.5BP 和 (h) CA-g-3BP 薄膜面外双折射的波长依赖性曲线，其中以 550 nm 为参考波长

4.3.4 WAXS 测试结果

之前我们提到，取向双折射 (Δn_{in}) 除了与材料的本征双折射 (Δn^0) 有关之外，还依赖于取向函数^[19,46]。因此，追踪 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在拉伸过程中内部结构的变化是非常有利于获取取向信息的。

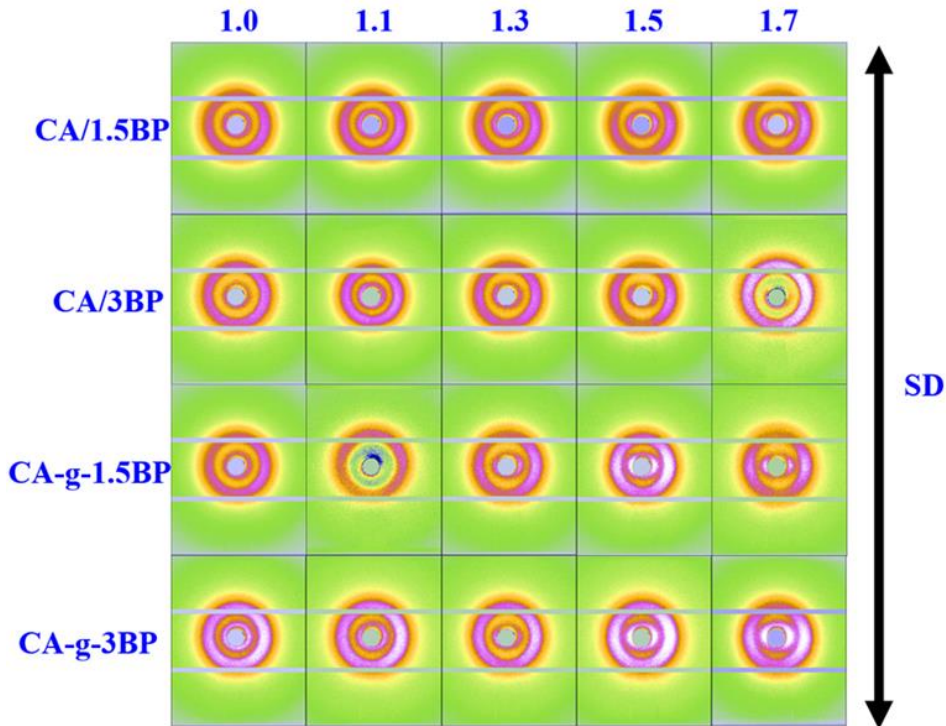


图 4.14 不同拉伸比的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 2D WAXS 图案，最右侧的黑色双向箭头代表的是拉伸方向，上方的蓝色数字为拉伸比

图 4.14 为在 T_g 以上 10°C 时拉伸至不同 DR 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的二维 WAXS 图案，其中垂直方向是拉伸方向 (SD)。未拉伸 ($DR=1.0$) 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的二维 WAXS 图案均显示为弥散环。CA/BP 薄膜在拉伸过程中，弥散环发生了明显的取向，且随着 DR 的增加，CA/BP 薄膜的取向信号逐渐加强，在 $DR=1.7$ 时，取向信号达到了较为明显的程度。CA-g-BP 薄膜的二维 WAXS 图案中的弥散环随着 DR 的增加，出现了比 CA/BP 薄膜更为强烈的取向信号，并沿赤道或子午线取向。显然，相较于 CA/BP 薄膜，CA-g-BP 薄膜的 WAXS 图案中的取向信号在较低的 DR ($DR=1.5$) 时已经较为明显，但是 CA/BP 薄膜在 $DR=1.5$ 时，取向信号相对较弱，在更高的 DR ($DR=1.7$) 时才相对较强。此外，对于不同 BP 添加量的 CA/BP 薄膜，随着 BP 添加量的增加，在相同的 DR 时，如 $DR=1.7$ 时，引入少量大体积 BP 侧基的 CA-g-1.5BP 薄膜的取向信号要明显强于引入稍多大体积 BP 侧基的 CA-g-3BP 薄膜。对于大体积 BP 侧基不同接枝量的 CA-g-BP 薄膜，在相同 DR 时 CA-g-3BP 薄膜的取向信号强度要强于 CA-g-1.5BP 薄膜。因此，高温拉伸至不同 DR 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜具有不同的取向结构。为了获取更多的取向信息，需要对二维 WAXS 数据进一步处理和分析，来研究在 T_g 以上拉伸到不同 DR 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的取向结构。

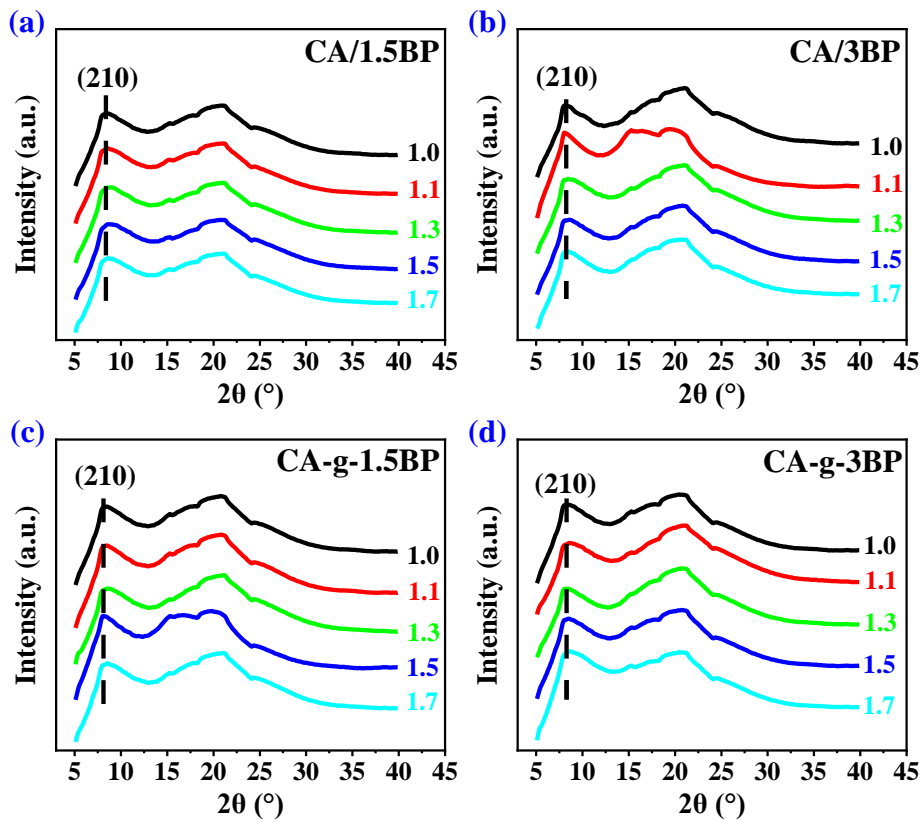


图 4.15 (a) CA/1.5BP、(b) CA/3BP、(c) CA-g-1.5BP 与 (d) CA-g-3BP 薄膜在 T_g 以上 10°C 拉伸至不同拉伸比的一维 WAXS 积分曲线，图中的数字为对应的拉伸比

通过对 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的二维 WAXS 图案的方位角进行全积分处理, 获得了在不同 DR 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的一维 WAXS 积分曲线, 并绘制在图 4.15 中。如图 4.15 (a) 所示, CA/1.5BP 薄膜在拉伸前 ($DR=1.0$) 的一维 WAXS 积分曲线上出现了 2 组较为清晰的衍射峰。其中 2θ 为 8.5° 的衍射峰归属于 (210) 晶面^[47-49]。图 4.15 (b) 随着小分子 BP 的添加量的增加 (CA/3BP), 强晶体衍射峰有变得尖锐, 但是强度没有显著的差别。随着 DR 的增加, 引入大体积 BP 侧基的 CA-g-1.5BP 与 CA-g-3BP 薄膜的强衍射峰强度没有强烈的变化 (图 4.15 (c)、(d)), 说明它们的结晶度变化很小。

图 4.16 绘制了在 T_g 以上 10°C 拉伸至不同 DR 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的 (210) 晶面的方位角积分的一维 WAXS 曲线。从图 4.16 可以看出, 随着 DR 的增加, CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜在方位角 90° 和 270° 之间的峰均呈现收窄的趋势, 这表明晶体的取向程度在上升。从图 4.16 (a)、(b) 可以观察到, 在 DR 相同时, 随着 BP 添加量的增加, CA/1.5BP 薄膜在方位角为 180° 处的峰要明显窄于 CA/3BP 薄膜。图 4.16 (c)、(d) 也表现出随着大体积 BP 侧基接枝量的增加, CA-g-1.5BP 薄膜在方位角 180° 处的峰的变窄程度要强于 CA-g-3BP 薄膜。图 4.16 (a)、(c) 表明了相同 DR 时, CA-g-1.5BP 薄膜在 180° 处具有更窄的峰, 也就是说, 相比于直接将 BP 与 CA 混合, 将其作为大体积的侧基直接引入更容易获得较高的晶体取向。

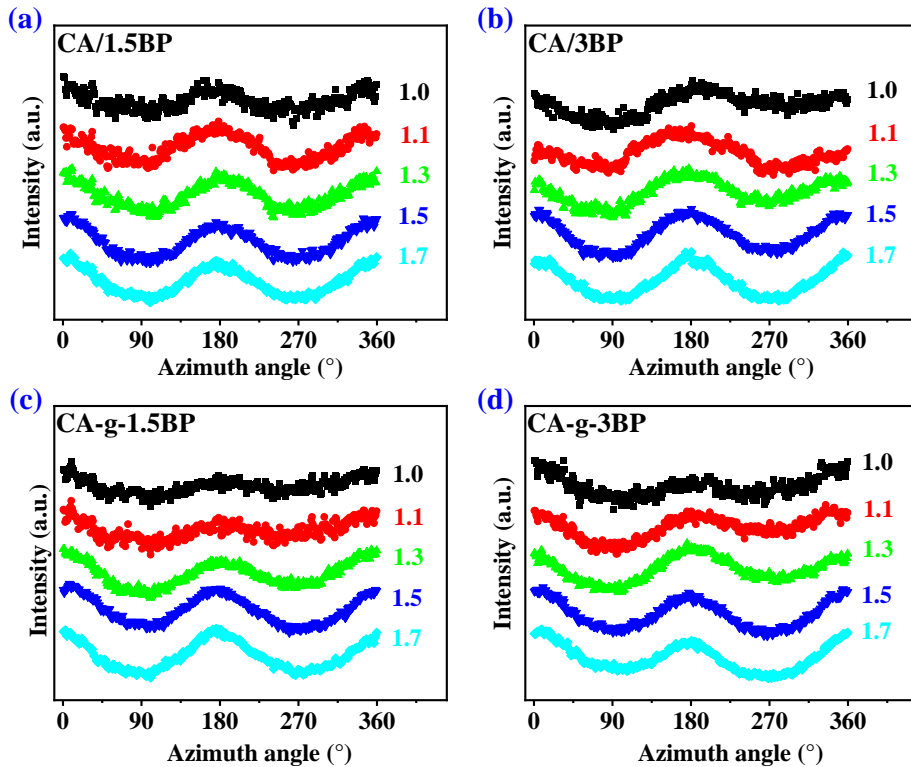


图 4.16 (a) CA/1.5BP, (b) CA/3BP, (c) CA-g-1.5BP 和 (d) CA-g-3BP 薄膜在 T_g 以上 10°C 拉伸至不同拉伸比的 (210) 晶面的一维 WAXS 方位角积分曲线

与前面第3章的晶区取向程度的评估方法类似,图4.17给出了在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同 DR 的CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜的(210)晶面的取向因子 f_{210} ,以便于更简洁清晰地看清CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜在拉伸过程中的晶体取向变化情况。显而易见,随着 DR 的增加CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜的 f_{210} 都呈现出明显的上升趋势,这表明晶体取向程度随着拉伸过程在上升。同时从图4.17可以看出,在拉伸过程中,CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜的 f_{210} 与 DR 的关系曲线的斜率要明显大于CA/1.5BP、CA/3BP薄膜,也就是说,相比于CA/1.5BP、CA/3BP薄膜,在CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜中的晶体更容易随着拉伸过程产生取向,且取向程度更高,这种倾向性尤其在较大拉伸比($DR>1.1$)时会更为强烈。

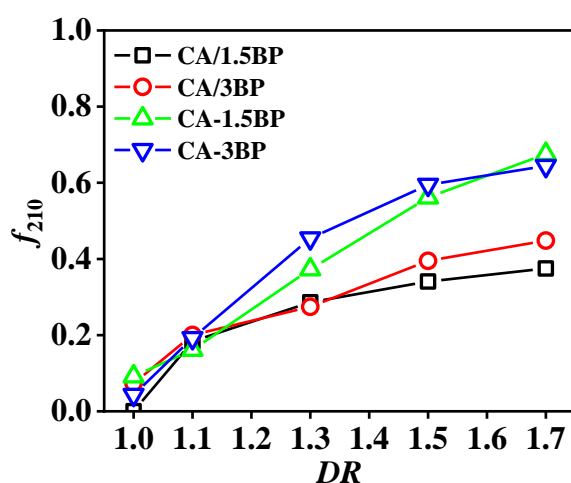


图4.17 CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比时(210)晶面的取向程度

4.3.5 DSC 测试结果

图4.18中给出了在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同 DR 的CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜的DSC曲线。从图中可以看出,从60到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个较宽的吸热峰,这是由于薄膜中的水分蒸发。未拉伸($DR=1.0$)的CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜在温度范围为 $180\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 内都有一个明显的吸热峰,这是晶体的熔化产生的。但是拉伸后的薄膜样品中,CA/1.5BP薄膜在加热过程中还存在着明显的结晶峰,而CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜的结晶峰都被明显削弱甚至消失。相似的是,CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜在温度范围为 $280\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 附近均有较强的熔融峰。由于CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜的完美晶体的熔融焓是未知的,为统一比较CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP和CA-g-3BP薄膜在拉伸过程中结晶度的变化

情况, 和第 3 章类似, 我们选择从 DSC 曲线中估算出熔融焓 (ΔH_f) 来表征结晶度的变化。

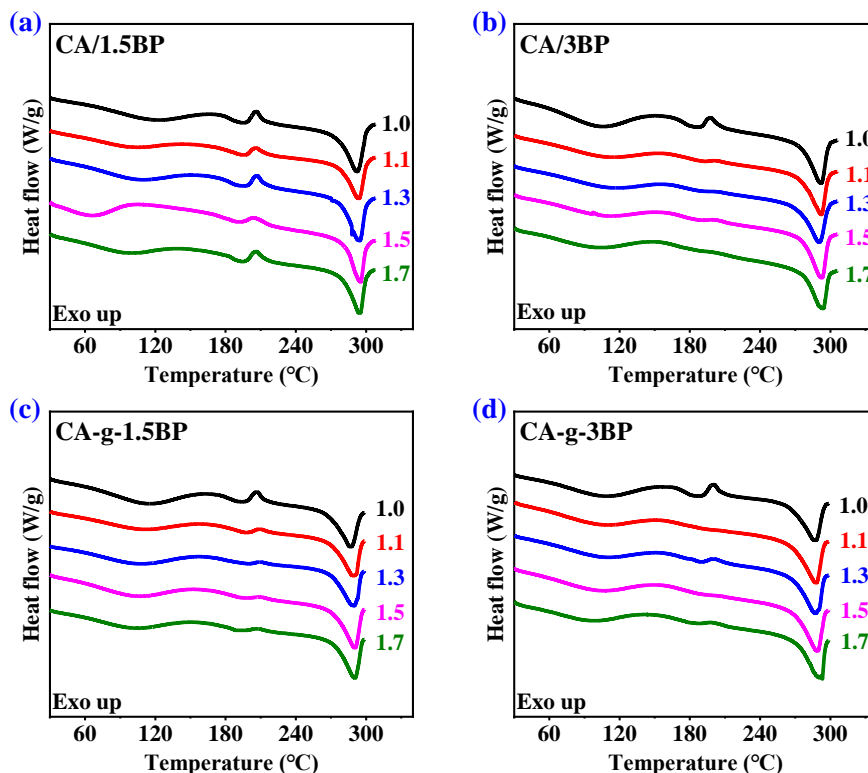


图 4.18 (a) CA/1.5BP、(b) CA/3BP、(c) CA-g-1.5BP 和 (d) CA-g-3BP 薄膜在在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比的 DSC 曲线

图 4.19 给出了 CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的 ΔH_f 与 DR 的关系曲线。从图中可以看出, CA-g-1.5BP 薄膜的 ΔH_f 随着 DR 的增加呈现出下降趋势, 这表明 CA-g-1.5BP 薄膜的结晶度在拉伸过程中出现了下降。CA-g-3BP 薄膜的 ΔH_f 随着 DR 的增加呈现出轻微的上升趋势, 这表明结晶度有轻微增加。而 CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的 ΔH_f 随着 DR 的增加变化很小, 这意味着引入大体积 BP 侧基的 CA-g-BP 薄膜在拉伸过程中结晶度变化很小。

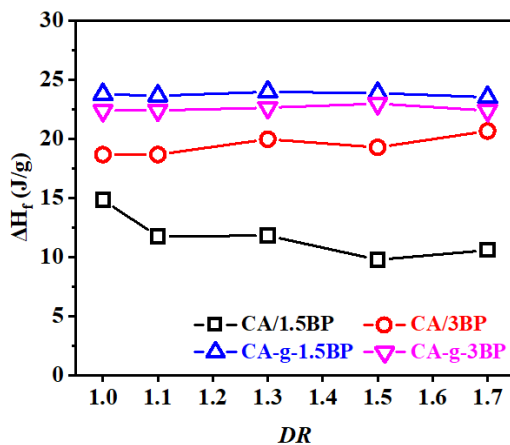


图 4.19 不同拉伸比的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的晶体熔融焓 (ΔH_f)

4.3.6 偏振 FTIR 测试结果

为了获得更多关于取向的信息,我们对高温拉伸后的不同 DR 的 CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜进行了偏振 FTIR 测试,通过分析其红外二向色性 D 的变化来对分子链及基团的取向状态作出评估。图 4.20 为高温拉伸后的不同 DR 的 CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜的偏振 FTIR 谱图。在此,我们选择了红外特征吸收峰在 879 cm^{-1} 处的吡喃糖环来代表 CA 主链^[50-52],在 2950 cm^{-1} 和 2890 cm^{-1} 处的红外特征吸收峰分别来源于 CA 中的乙酰基 ($-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$) 的甲基 ($-\text{CH}_3$) 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动^[53,54],可以用其来表示乙酰基的取向状态, 905 cm^{-1} 的红外特征吸收峰是 BP 中的苯环上的 C-H 键及苯环骨架的 C=C 键的振动引起的^[101],因此可以用于评估 BP 的取向。具体的数据处理方法和公式在前面章节已经介绍过,在此不再赘述。

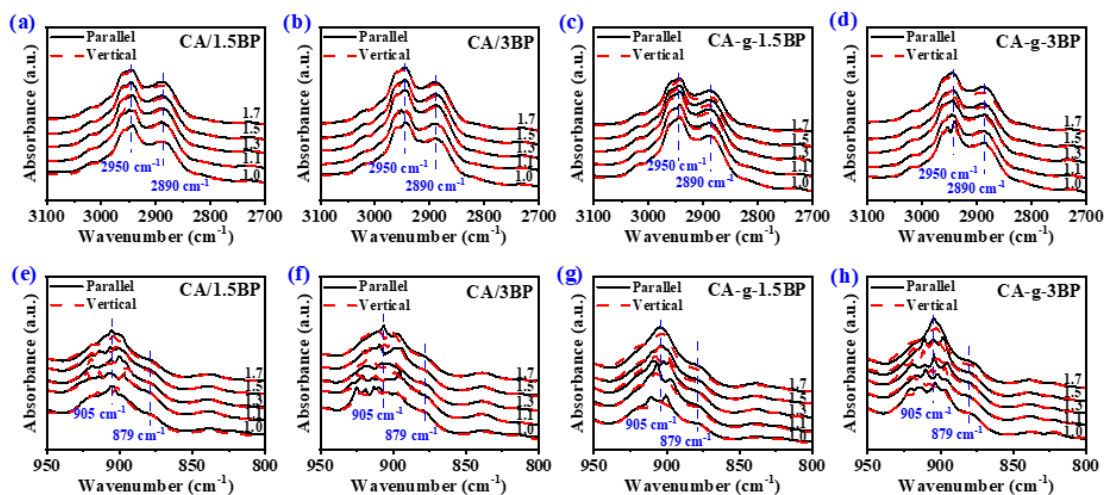


图 4.20 (a) CA/1.5BP、(b) CA/3BP、(c) CA-g-1.5BP 和 (d) CA-g-3BP 薄膜在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比后在 $3100\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的傅里叶偏振红外光谱; (e-h) 为波数范围为 $950\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的傅里叶偏振红外光谱

图 4.21 是依据偏振 FTIR 测试结果计算获得的各个特征红外吸收峰的红外二向色性比 D 值在拉伸过程中的变化情况,有助于更简便直接的获取分子主链及其他组分、基团在拉伸过程中的取向信息。偏振 FTIR 测试结果结果表明,所有的特征吸收谱带的红外二向色性值都满足 $D > 1$, 这表明了,在拉伸过程中 CA 主链 (879 cm^{-1}) 及 BP 的苯环结构都是沿着拉伸方向取向,且取向在拉伸过程中始终保持与拉伸方向平行,区别在于 CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜中 CA 主链和 BP 分子中的苯环的取向程度要稍弱于 CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜,这点在后续讨论部分也会提及。

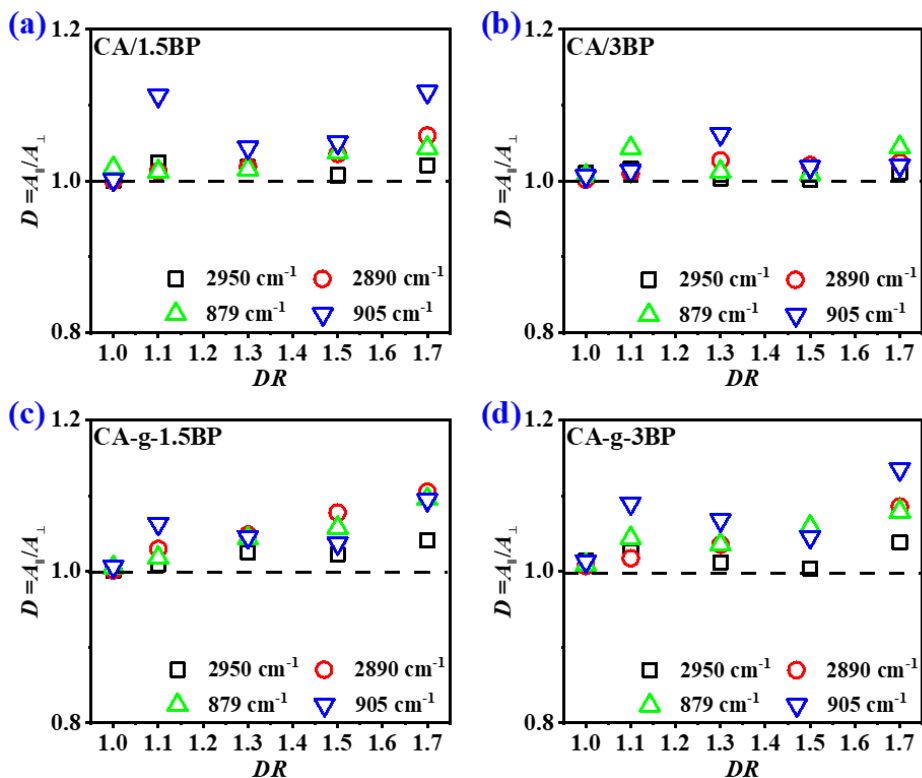


图 4.21 (a) CA/1.5BP、(b) CA/3BP、(c) CA-g-1.5BP 和 (d) CA-g-3BP 薄膜的红外二向色性比 D 与拉伸比 (DR) 的关系曲线

4.4 讨论

4.4.1 CA-g-BP 薄膜的双折射性能分析

一般来说,多组分物理共混获得的聚合物的双折射性能可以视为是各组分对双折射贡献的简单相加^[56]。那么 CA/BP 薄膜的光学双折射性能,可以认为是 CA 与 BP 两个组分的贡献之和,其本征双折射 $\Delta n_{CA/BP}^0$ 可以表示为下式:

$$\Delta n_{CA/BP}^0 = \phi_{CA} \Delta n_{CA}^0 + \phi_{BP} \Delta n_{BP}^0 \quad (4.11)$$

其中公式中的 Δn_{CA}^0 、 Δn_{BP}^0 分别代表 CA、BP 的本征双折射, ϕ_{CA} 、 ϕ_{BP} 分别代表 CA、BP 的体积分数。

根据现有的研究表明,取代度为 2.92 的 CA 具有较小的负的本征双折射值^[57],而我们本章节的理论计算的结果表明了 BP 具有正的本征双折射(量级远大于 CA),满足 $\Delta n_{BP}^0 \gg \Delta n_{CA}^0$ 。

基于公式(4.11),可以理论上预测 CA/BP 薄膜应为本征双折射的光学材料。由于取向双折射是本征双折射与取向因子的乘积,具有正本征双折射的材料,其取向双折射也应表现出正值,这与我们的实验结果是吻合的(图 4.10(a)、(b))。

同样的，对于 CA-g-BP 薄膜，其 Δn_{in} 在拉伸过程中的变化也呈现与 CA/BP 薄膜相似的变化趋势（图 4.10 (c)、(d)），所以 CA-g-BP 薄膜理论上应该是与 CA/BP 薄膜相似，拥有正的本征双折射，也就是说，将本征双折射为正的 BP 分子作为大体积的侧基引入 CA 中，可以获得与 CA、BP 两种组分物理共混类似的正双折射材料。值得注意的是，相较于 CA/BP 薄膜来说，在拉伸过程中，CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 增加的幅度更显著（图 4.10 (a-d)），即 DR 相同时，CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 具有更大的值，以波长为 550 nm 处的 Δn_{in} 绘制 Δn_{in} 随 DR 的变化曲线，可以明显看出 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 随 DR 的变化曲线斜率更大（图 4.11 (a)）。CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜 Δn_{in} 的差异来源于拉伸过程中取向结构及取向程度的不同。

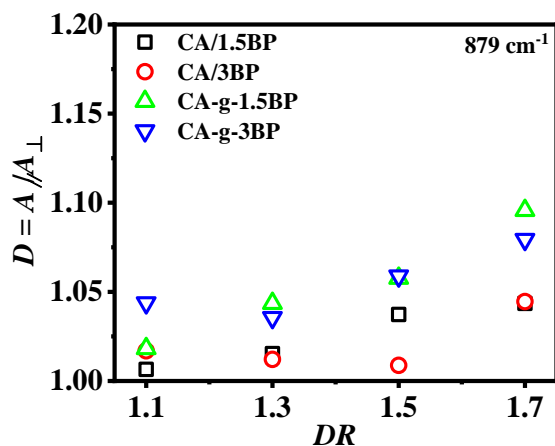


图 4.22 不同拉伸比的 CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP 与 CA-g-3BP 薄膜的在 879 cm^{-1} 处的红外二向色性比 D 计算结果，其中 879 cm^{-1} 为 CA 主链吡喃糖环的特征吸收

结合偏振 FTIR 的测试结果，我们对 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在拉伸过程中的 CA 主链的取向进行了评估，图 4.22 为不同 DR 的 CA/1.5BP、CA/3BP、CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜在 879 nm^{-1} 处的红外二向色性比计算结果，可以看出 CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的 CA 主链取向程度要强于 CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜。同样的，CA-g-1.5BP 和 CA-g-3BP 薄膜在拉伸过程中晶体的取向程度(f_{210})也明显高于 CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜（图 4.17），DSC 的结果表明了拉伸过程中 CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜的结晶度也有些许的下降，而 CA-g-1.5BP，CA-g-3BP 薄膜的结晶度变化很小。以上这些取向结构的变化最终导致了在相同的拉伸条件下，CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{in} 要明显高于 CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜。

综合所有信息，图 4.23 绘制了 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在拉伸前后的取向示意图。CA/BP 薄膜中的 BP 分子在拉伸过程中促进了 CA 分子链沿着拉伸方向的取向，同时由于 BP 的存在，削弱了 CA 分子链间的氢键作用。CA-g-BP 薄膜因分子链上通过共价键连接了大体积的 BP 结构的侧基，使得分子链在容易取向的同时，分子链的松弛行为也受到了阻碍，从而导致了拥有了相较于 CA/BP 薄膜

更高的取向程度，最终在相同的 DR 时拥有了更高的 Δn_{in} 。

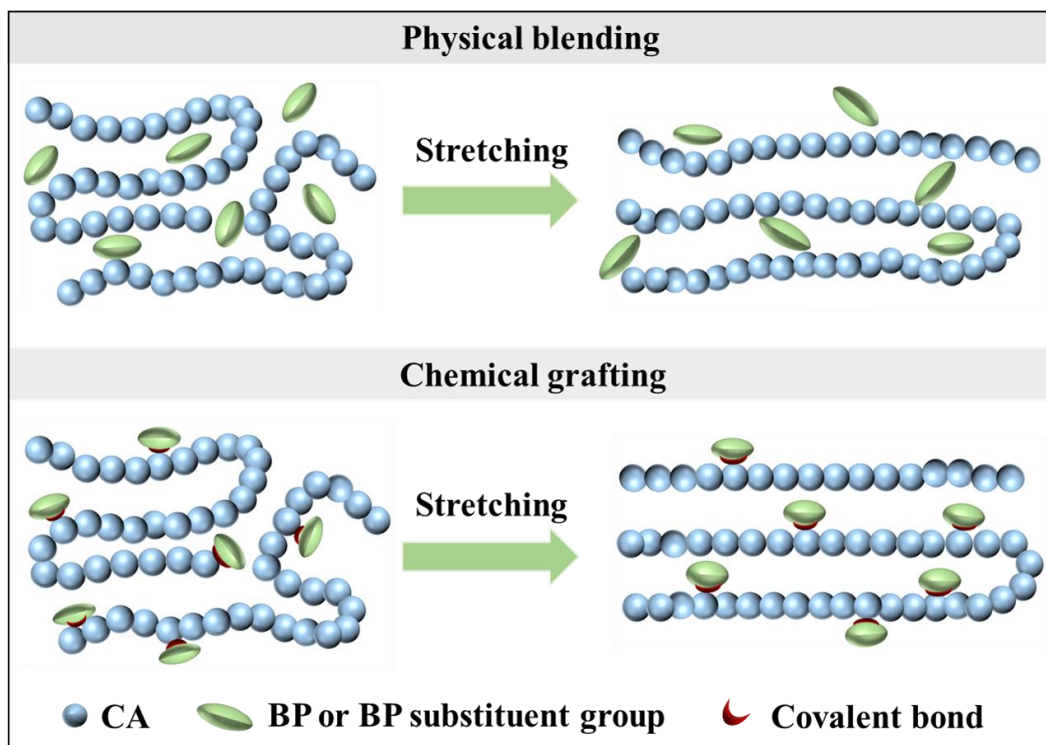


图 4.23 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜的拉伸前后的取向示意图

CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{in} 随着大体积 BP 侧基接枝量的增加而有所降低（图 4.10 (c) (d)），这可能要归因于大体积 BP 侧基的苯环的取向发生了改变（图 4.21 (c)、(d)）。在 CA 主链随拉伸方向取向的前提下，CA-g-1.5BP 薄膜中的 905 cm^{-1} 所代表的苯环的取向程度要弱于 CA-g-3BP 薄膜，也就是说，CA-g-3BP 薄膜中的苯环的取向程度更大，且苯环平面内的 C-H 振动方向倾向于沿着主链取向意味着苯环平面是倾向于垂直立在膜平面方向。这可能是由于这种大体积的 BP 侧基随着接枝量的增加，在空间中的排列就会相对受限。少量的大体积 BP 侧基引入时（CA-g-1.5BP），在拉伸过程中可以容易的随着主链一起取向，此时苯环更容易平躺在膜平面内，贡献较大的取向双折射。但是随着较多的大体积 BP 侧基的引入（CA-g-3BP），在拉伸过程中由于受到空间位阻及基团间的相互作用，导致大体积的 BP 侧基中苯环结构随主链取向的程度被削弱，在膜平面内贡献的双折射就会相对减小，最终表现为 CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{in} 要小于 CA-g-1.5BP 薄膜。

4.4.2 CA-g-BP 薄膜的波长色散性分析

波长色散性是决定光学薄膜应用的另一个重要的参数，因此考察和分析

CA-g-BP 薄膜的波长色散性是非常必要的。CA-g-1.5BP、CA-g-3BP 薄膜的 Δn_{in} 在拉伸过程中均表现为超常的波长色散特性(图 4.10 (c)、(d)),这与 CA/1.5BP、CA/3BP 薄膜是相同的(图 4.10 (a)、(b))。也就是说,通过化学方法将 BP 作为大位阻侧基引入 CA 中,可以获得与直接将 BP 和 CA 共混相似的波长色散效果。图 4.13 (a)对于参考波长为 550 nm 时的 Δn_{in} 的波长依赖性结果也直观表现出了化学方法是可以获得与物理混合相似的波长色散效果,这种超常的波长色散特性不会因拉伸比和接枝量的改变而发生变化。

4.5 小结

在本章实验工作中,我们采用辐照接枝的策略,将具有大分子体积的 BP 侧基引入 CA 中成功制备了不同接枝量的 CA-g-BP 薄膜。通过理论计算确定了 BP 对双折射贡献为正,且本征双折射值要明显大于 CA。同时,通过溶液浇铸制备 CA 与 BP 的物理共混膜作为对比。结果表明,BP 接枝在 CA 上,贡献正的双折射,CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在拉伸后都具有超常波长色散的正 Δn_{in} ,且在拉伸过程中 CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 要明显高于 CA/BP 薄膜,随着 DR 的增加,CA-g-BP 薄膜的 Δn_{in} 逐渐增加,且增幅大于 CA/BP 膜,但 Δn_{in} 的波长分散几乎不受影响。偏振 FTIR 测试和 WAXS 技术的取向评估结果表明,对于相同 DR 的 CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜,CA-g-BP 薄膜拥有更高的取向程度,从而具有更高的 Δn_{in} 。我们的工作表明,通过辐照接枝的化学方法,直接将具有较大分子体积的 BP 作为大位阻的侧基引入 CA 中,可以实现对光学双折射性能的调控,并且在保持与物理共混膜相同的取向双折射的超常波长色散性的同时,能够获得更大的 Δn_{in} 。该实验工作为后续的基于化学方法来设计和制备面向不同双折射及波长色散特性的 CA 基的光学薄膜进行取代基的选择时提供了更多的理论依据和实验经验。

参考文献

- [1] Kajita D, Hiyama I, Utsumi Y, Ishii M, Ono K. 28.1: Optically Compensated IPS-LCD for TV Applications[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2005, 36(1): 1160.
- [2] Nakata M, Ishimaru M, Ichikawa S, Nakagawa H, Nakatani H, Unate T, Nakasuga A. Wiley, 2006. P-58: Novel Optical Compensation Films for IPS-LCDs[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2006, 37(1): 420.
- [3] Kajita D, Hiyama I, Utsumi U, Ishii M, Ono K. SPIE, 2006. Wide-viewing angle IPS-LCD for TV applications using optical compensation technology[C]//CHIEN L-C. Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications XI. , 2006, 6135: 613502.
- [4] Nakayama H, Fukagawa N, Nishiura Y, Yasuda T, Ito T, Mihayashi K. Development of low-retardation TAC film for protection films of LCD's polarizer[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2006, 19(2): 169–173.
- [5] Zhou W, Diehl C, Murray D, Koppi K A, Hahn S, Wu S. Wiley, 2010. Birefringent properties of cyclic block copolymers and low-retardation-film development[J]. Journal of the Society for Information Display, 2010, 18(1): 66–75.
- [6] Wang F, Zhan H, Ji L, Yang T, Meng Q, Li Y, Li B, Zang Y, Chen J, Huang Y, Wang K, Lin L, Shao X. Nature Publishing Group UK, 2022. The elimination of stressed induced light leakage for in-plane-switching LCD[J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 1–11.
- [7] Yamahara M, Inoue I, Nakai T, Yamada Y, Ishii Y. Japan Society of Applied Physics, 2002. Compensatory mechanism for viewing angle by optical compensation film based on inclined optical indicatrix for twisted-nematic liquid-crystal displays[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2002, 41(10): 6072–6079.
- [8] Ochi S, Asaoka Y, Nango T, Tsuda Y. Design of VA-LCD system with microstructure film for wide viewing[J]. ITE Transactions on Media Technology and Applications, 2017, 5(4): 122–128.
- [9] Takeda J, Tooyama H, Fujiwara I, Andou T, Ito Y, Mihayashi K. High performance VA-LCD compensation film made with environmentally friendly material for VA-LCD[C]//49th Annual SID Symposium, Seminar, and Exhibition 2011, Display Week 2011. , 2011, 1: 50 – 53.
- [10] Yamahara M, Inoue I, Yamada Y, Mizushima S, Ishii Y. Japan Society of Applied Physics, 2003. Influence of Dual-Layer Structuralization of Polarizer on Optical Characteristics of Compensation Film Based on Inclined Optical Indicatrix for Twisted-Nematic Liquid Crystal

- Displays[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2003, 42(11): 6998–7004.
- [11] Kim H, Park M, Yang S, Kang D G, Jeong K U, Lee J H. Taylor and Francis Ltd., 2015. Viewing angle compensation of vertical alignment liquid crystal display using a triphenylene-based discotic reactive mesogen[J]. Liquid Crystals, 2015, 42(12): 1779–1784.
- [12] Wu S T. Phase-matched compensation films for liquid crystal displays[J]. Materials Chemistry & Physics, 1995, 42(3): 163–168.
- [13] Sang Park M, Jung S, Jeong Heo S, Geol Lee S. Investigation on the stress behavior of cellulose acetate and the development of highly moisture-resistant optical films for display devices[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2017, 55(19): 1470–1479.
- [14] Min X, Wu T, Han X, An M, Yu W, Li L. Zero–Zero Birefringence Cellulose Acetate-Based Optical Films by Benzoylation[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(8): 6255–6264.
- [15] Min X, Han X, Wu T, An M, Li L. Springer Netherlands, 2023. Effect of propionyl group on birefringence and wavelength dispersion of propionylated cellulose acetate optical compensation films[J]. Cellulose, 2023, 30: 3711–3728.
- [16] Navarro R, Perrino M P, Tardajos M G, Reinecke H. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: Plasticization with suppressed migration[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2377–2381.
- [17] Songsurang K, Miyagawa A, Manaf M E A, Phulkerd P, Nobukawa S, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2013. Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate[J]. Cellulose, 2013, 20(1): 83–96.
- [18] Abd Manaf M E, Tsuji M, Shiroyama Y, Yamaguchi M. Wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters containing tricresyl phosphate[J]. Macromolecules, 2011, 44(10): 3942–3949.
- [19] Abd Manaf M E, Miyagawa A, Nobukawa S, Aoki Y, Yamaguchi M. Elsevier B.V., 2013. Incorporation of low-mass compound to alter the orientation birefringence in cellulose acetate propionate[J]. Optical Materials, 2013, 35(7): 1443–1448.
- [20] Yamaguchi M, Miyashita M. Origin of stress and birefringence generation at hot-stretching of poly(methyl methacrylate) containing low-molecular-weight compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(3): 49707.
- [21] Wu T, Min X, Han X, An M, Zhao J, Yu W, Li L. American Chemical Society, 2021. Orientation Birefringence Regulation for the Binary Blend Film of Cellulose Triacetate and Rigid-Rod-Like 5CB Molecules[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(12): 6642 – 6652.

- [22] Kurihara S, Sakamoto A, Yoneyama D, Nonaka T. Photochemical switching behavior of liquid crystalline polymer networks containing azobenzene molecules[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6493–6498.
- [23] Songsurang K, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2014. Control of three-dimensional refractive indices of uniaxially-stretched cellulose triacetate with low-molecular-weight compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 105–112.
- [24] Hosono K, Kanazawa A, Mori H, Endo T. Wiley Periodicals, Inc, 2007. Photodegradation of cellulose acetate film in the presence of benzophenone as a photosensitizer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(6): 3235–3239.
- [25] Levin P P, Efremkin A F, Krivandin A V, Lomakin S M, Shatalova O V, Khudyakov I V. Photoinduced Reactions of Benzophenone in Biaxially Oriented Polypropylene[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(17): 4298–4305.
- [26] Hosono K, Kanazawa A, Mori H, Endo T. Enhanced degradation of cellulose acetate film containing diphenyliodonium salt-benzophenone[J]. *Cellulose*, 2007, 14(5): 529–537.
- [27] Sanai Y, Kagami S, Kubota K. Cross-linking photopolymerization of monoacrylate initiated by benzophenone[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(14): 1545–1553.
- [28] Venkatraman R K, Orr-Ewing A J. Photochemistry of Benzophenone in Solution: A Tale of Two Different Solvent Environments[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15222–15229.
- [29] Dayyoub T, Maksimkin A V., Senatov F S, Kaloshkin S D, Zimina A, Kolesnikov E A. Elsevier, 2020. Treating UHMWPE surface for enhancing the adhesion properties by cellulose grafting[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 98: 102535.
- [30] Puls J, Wilson S A, Hölter D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(1): 152–165.
- [31] Ligon S C, Husár B, Wutzel H, Holman R, Liska R. Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(1): 577–589.
- [32] Kuzmanich G, Simoncelli S, Gard M N, Spänig F, Henderson B L, Guldi D M, Garcia-Garibay M A. Excited state kinetics in crystalline solids: Self-quenching in nanocrystals of 4,4'-disubstituted benzophenone triplets occurs by a reductive quenching mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(43): 17296–17306.
- [33] Shaikh H M, Anis A, Poulouse A M, Al-Zahrani S M, Madhar N A, Alhamidi A, Aldeligan S H, Alsubaie F S. MDPI AG, 2022. Synthesis and Characterization of Cellulose Triacetate Obtained from Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Trunk Mesh-Derived Cellulose[J].

- Molecules, 2022, 27(4): 1434.
- [34] Enomoto-Rogers Y, Ohmomo Y, Takemura A, Iwata T. Elsevier Ltd., 2014. Syntheses of glucomannan esters and their thermal and mechanical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(1): 592–599.
- [35] Wei L, Song J, Cheng B, Yang Z. Elsevier Ltd, 2020. Synthesis, characterization and antibacterial properties of novel cellulose acetate sorbate[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 243: 116416.
- [36] Kono H, Hashimoto H, Shimizu Y. Elsevier Ltd, 2015. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 91–100.
- [37] Yadav N, Adolfsson K H, Hakkarainen M. Carbon dot-triggered photocatalytic degradation of cellulose acetate[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(5): 2211–2223.
- [38] Becker G, Deng Z, Zober M, Wagner M, Lienkamp K, Wurm F R. Surface-attached poly(phosphoester)-hydrogels with benzophenone groups[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(3): 315–326.
- [39] Tang Y, Zhang Y, Yang J, Nie J. Wiley Periodicals, Inc, 2017. Synthesis and characteristics of photopolymerized benzophenone[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(2): 313–320.
- [40] Meng L, Li J, Cui K, Chen X, Lin Y, Xu J, Li L. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(11).
- [41] Lim J-G, Kwak K, Song J-K. The Optical Society, 2017. Computation of refractive index and optical retardation in stretched polymer films[J]. Optics Express, 2017, 25(14): 16409.
- [42] Li J, Wu S T. Self-consistency of Vuks equations for liquid-crystal refractive indices[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6253–6258.
- [43] Jakli A. Liquid Crystal Materials[J]. One- and Two-Dimensional Fluids, 2020(Lc): 11–54.
- [44] Inoue T. American Chemical Society, 2021. Strain-Induced Birefringence of Amorphous Polymers and Molecular Design of Optical Polymers[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(5): 2264–2273.
- [45] Nobukawa S, Aoki Y, Yoshimura H, Tachikawa Y, Yamaguchi M. Effect of aromatic additives with various alkyl groups on orientation birefringence of cellulose acetate propionate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3465–3472.
- [46] Uchiyama A, Yatabe T. Japan Society of Applied Physics, 2003. Analysis of extraordinary birefringence dispersion of uniaxially oriented poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene

- oxide)/Atactic polystyrene blend films[J]. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2003, 42(6 A): 3503–3507.
- [47] An M, Zhang Q, Ye K, Lin Y, Wang D, Chen W, Yin P, Meng L, Li L. Elsevier Ltd, 2019. Structural evolution of cellulose triacetate film during stretching deformation: An in-situ synchrotron radiation wide-angle X-Ray scattering study[J]. Polymer, 2019, 182: 121815.
- [48] Roche E, Chanzy H, Boudeulle M, Marchessault R H, Sundararajan P. Three-Dimensional Crystalline Structure of Cellulose Triacetate II[J]. Macromolecules, 1978, 11(1): 86–94.
- [49] Kono H, Numata Y, Nagai N, Erata T, Takai M. Studies of the series of celooligosaccharide peracetates as a model for cellulose triacetate by ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and X-ray analyses[J]. Carbohydrate Research, 1999, 322(3–4): 256–263.
- [50] Yamaguchi M, Okada K, Manaf M E A, Shiroyama Y, Iwasaki T, Okamoto K. Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence for cellulose esters[J]. Macromolecules, 2009, 42(22): 9034–9040.
- [51] Yamaguchi M, Iwasaki T, Okada K, Okamoto K. Control of optical anisotropy of cellulose esters and their blends with plasticizer[J]. Acta Materialia, 2009, 57(3): 823–829.
- [52] Guo Y, Wu P. Investigation of the hydrogen-bond structure of cellulose diacetate by two-dimensional infrared correlation spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 509–513.
- [53] Puleo A C, Paul D R, Kelley S S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate[J]. Journal of Membrane Science, 1989, 47(3): 301–332.
- [54] Kanari K, Wisnom M R, Harniman R, Eichhorn S J. Springer US, 2022. Interlaminar fracture toughness of carbon fibre composites with electrospun nanofibrous interleaves of polystyrene and cellulose nanocrystals[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(45): 21080–21103.
- [55] Neuert R, Springer H, Hinrichsen G. Colloid & Polymer Science Orientation analysis of uniaxially drawn polystyrene films doped with fluorescent molecules by fluorescence polarization, UV-and IR-dichroism and birefringence*) [R]. , 1985, 263.
- [56] Kuboyama K, Kuroda T, Ougizawa T. Control of wavelength dispersion of birefringence by miscible polymer blends[C]//Macromolecular Symposia., 2007, 249–250: 641–646.
- [57] Hayakawa D, Gouda H, Hirono S, Ueda K. Elsevier, 2019. DFT study of the influence of acetyl groups of cellulose acetate on its intrinsic birefringence and wavelength dependence[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 207(November 2018): 122–130.

第5章 聚苯乙烯改性醋酸纤维素酯光学膜的制备及性能研究

究

5.1 引言

醋酸纤维素酯（CA）的接枝改性是在超精细结构水平上合并不同成分聚合物的方法。这种方法不仅可以改善 CA 一些原有性能的不足，而且还可以使产物表现出新的功能^[1]。考虑到 CA 及其衍生物在可再生生物质材料方面的丰富资源基础^[2,3]，及其优异的物理、化学和生物特性，不难看出 CA 拥有广阔的应用前景^[4]。在其众多的应用中，光学薄膜是最重要的应用之一^[4-9]。前面三章的实验工作已经验证了 CA 薄膜的光学双折射的化学调控策略是可行的，甚至能够获得传统的物理混合达不到的零双折射的效果^[10]。基于化学改性的方法，我们已经逐步研究了取代基种类（苯甲酰基、乙酰基、二苯甲酮）、取代位点（乙酰基、丙酰基）和取代度对 CA 薄膜光学双折射性能的影响，发现不同种类的取代基在同一取代位点对光学膜双折射的贡献存在较大的差异，拥有较小的分子体积取代基因其空间位阻较小，所以其对双折射的贡献受取代位点的影响较大；而拥有较大分子体积的取代基因其空间位阻较大，所以其对双折射的贡献主要受空间位阻的影响。除了取代基自身体积因素导致的空间位阻以外，C-2、C-3 和 C-6 三个取代位点的空间位阻也存在差异，C-6 的空间位阻最小，因此 C-6 的反应活性最高。随着取代基体积增大，取代位点的影响会逐渐弱化。但是，三个取代位点的空间位阻是一定的，取代基的体积增大到一定程度后就难以直接取代在三个取代位点上，而光学延迟调节剂的特点之一是大体积结构。因此，取代位点的空间位阻会限制 CA 光学膜双折射性能的调控空间。如果在三个取代位点引入聚合物链，聚合物链上可以存在多个取代位点，这样就拓宽了 CA 光学膜的改性空间，可以获得各种特性的 CA 改性补偿膜。有鉴于此，我们首先要探索聚合物型取代基对 CA 光学膜双折射性能的影响，迄今为止，与这方面相关的研究基本没有被涉及。

就传统的化学改性方法而言，使用强碱或强酸对不同的聚合物进行化学改性是消耗比较大的^[11-16]。此外，大量的化学试剂的使用还可能会构成潜在的健康风险，危害环境，降低产品的技术寿命，通常这些强酸、强碱类化学试剂价格昂贵，残留在聚合物中也可能损害聚合物的其他性能^[17-19]。几十年来，所有科研人员和技术专家们一直在尝试开发新的可替代的改性方案^[20]。辐射法能耗低、无添加剂、操作简单、处理速度快，可以显著有效地改性材料^[21-25]。尤其是近年来，电

子束 (Electron beam) 技术作为一种绿色替代技术被广泛应用于各种材料的改性工艺受到越来越多的关注。电子束辐照 (EBI, Electron beam irradiation) 更是因其干燥、无污染、冷却被认为是一种具有经济和环境可持续发展前景的化学改性方法, 这种先进的方法, 清洁, 无溶剂, 节省时间, 生态友好, 具有可接受的处理和操作性能^[26-32]。目前, EBI 已经被广泛应用于聚合物和复合材料固化、聚合物改性^[33,34]、纤维表面改性^[35]、水净化^[36]、性能改善^[20]、医疗工具和食品科学杀菌等多个领域^[37-39]。EBI 以环保的方式处理材料为人类提供了价值约 850 亿美元的独特高质量产品^[37,40,41]。

CA 辐照接枝聚苯乙烯 (PS) 也有人做过相关研究^[42,43], 在本章节实验中, 我们采用 EBI 的方式将 PS 侧链接枝到 CA 上, 经溶液浇铸成膜。利用同步辐射 WAXS 和偏振 FTIR 等技术, 研究 PS 接枝率、拉伸比对 CA 改性光学膜分子链取向和双折射性能的影响, 对比分析聚合物型取代基与小分子型取代基对光学膜双折射影响的差异。研究结果表明: 当 PS 侧链引入到 CA 中时, 可以增加取向双折射, 且基本不影响波长色散性。随着拉伸过程的进行, PS 侧链前段倾向于垂直 CA 主链取向, 对 CA-g-PS 薄膜的贡献正双折射; PS 侧链后段倾向于平行于 CA 主链取向, 受苯环排列的影响, PS 侧链后段贡献的双折射很弱。

5.2 实验部分

5.2.1 原料及试剂

本章节实验部分用到的 CA 原料, 为乐凯集团友情提供, 经核磁共振氢谱 (¹H NMR) 测试测定其乙酰基 (DS_{Ac}) 取代度为 2.92, CA 在使用前预先在真空干燥箱中 80 °C 烘干 24 h。苯乙烯单体 (St) 是购买于国药集团化学试剂有限公司, 在使用前用碱性氧化铝对其进行了纯化, 除去阻聚剂。二氯甲烷 (DCM) 和 *N,N*-二甲基亚砜 (DMF) 同样购于国药集团化学试剂有限公司。以上所有试剂纯度均在 99.8% 以上。实验中用到的去离子水为中国科学技术大学国家同步辐射实验室自制。辐射源为依托于中国科学技术大学科研团队的安徽省合肥市杰能辐照科技有限公司的 10 kW、10 MeV 的电子束 (EB) 辐照装置。

5.2.2 样品制备

本章节实验采用的辐照方法是预辐照: 将 CA 原料烘干后分别用 EB 辐照, 控制辐照剂量分别为 0 kGy, 8kGy, 16 kGy, 20 kGy。将不同辐照剂量的 CA 原料 (质量为 W_0) 分别溶解在一定量的 DCM 中, 配置成质量浓度为 5% 的溶液,

在氮气保护的条件下加入等量纯化后的 St。将上述溶液在室温下搅拌至完全溶解为均相透明溶液。静置 30 min 脱气后，将上述溶液缓慢均匀浇铸到平整的玻璃基板上，25 °C 保持 40 min，后升温至 60 °C 保持 90 min，最后升温至 80 °C 真空干燥 30 min 即可得到溶剂挥发完全的薄膜。用去离子水浸润玻璃基板，即可将浇铸的薄膜轻松剥离。将薄膜表面的水分擦拭干净后，烘干。用 DMF 多次洗涤薄膜，以除去残留的苯乙烯及其他物质并真空干燥，直至薄膜的重量 (W) 不再改变。接枝率 ($G\%$) 依据公式 (5.1) 进行计算^[44]：

$$G\% = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (5.1)$$

以此方法计算得到的辐照剂量为 8 kGy、16 kGy、20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜的接枝率已列在表 5.1 中。需要说明的是，0 kGy 是代表的未接枝 PS 的 CA 薄膜样品。同时表 5.1 中还提供了 CA 和 CA-g-PS 薄膜样品的基础光学测试结果。

表 5.1 不同辐照剂量的样品的接枝率、透明度、雾度结果

辐照剂量 (kGy)	接枝率 (%)	透明度 (%)	雾度 (%)
0 (CA)	-	92.56	0.24
8	7.6	93.01	0.21
16	10.45	92.93	0.36
20	11.79	92.90	0.42

5.2.3 薄膜拉伸

本章节实验中用到的所有薄膜样品的制备方法是采用溶液成膜法。以 DCM 作为溶剂，其他的制膜程序与前面章节类似。制得的薄膜厚度约为 60 μm ，透明性优异。分别将其根据辐照剂量标记为 CA，8 kGy，16 kGy 和 20 kGy。

将制备好的薄膜样品烘干后裁为 40 mm \times 10 mm 的矩形试样，通过实验室自制的带有加热腔室的拉伸装置^[45]进行单轴拉伸。采用 DMA 测试确定所有薄膜样品的玻璃化转变温度 (T_g)，选择 T_g 以上 10 °C 作为拉伸温度 (T_s)。拉伸速率设置为 0.1 mm/s，在正式拉伸开始之前，所有的样条在相应的 T_s 保持 10 min，分别将所有矩形样条拉伸至不同的拉伸比 ($DR=1.0\sim 1.5$)。拉伸到相应的 DR 时，用低温氮气进行淬冷，以此减少分子链的松弛。

5.2.4 结构表征及性能测试

本章节实验过程中的测试条件及相关仪器设备与第 4 章 4.2.5 部分相同。

5.3 实验结果

5.3.1 DMA 测试结果

图 5.4 为不同辐照剂量的 CA 和 CA-g-PS 薄膜样品的 DMA 测试结果，表明了储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 与损耗因子 ($\tan \delta$) 在升温过程中的变化情况。30 °C 时，与 CA 薄膜 ($1500 \text{ MPa} < G' < 1800 \text{ MPa}$) 相比，引入 PS 侧链的 CA-g-PS 薄膜的 G' 明显增高 ($2000 \text{ MPa} < G' < 2500 \text{ MPa}$)。并且随着辐照剂量的增加，PS 的接枝率增加，储能模量 G' 持续增加，这可能是由于 PS 的引入，使得薄膜的硬度提高，存储弹性变形能量的能力变强，从而引起储能模量的显著提升。从图 5.4 可以看出，所有薄膜样品 $\tan \delta$ 的峰值对应的温度在 190~220 °C 之间，也就是说所有样品的 T_g 处于该温度范围内。CA-g-PS 薄膜的 T_g 较 CA 薄膜略有降低，当辐照剂量持续升高时，随着 PS 侧链接枝量的增加，CA-g-PS 薄膜的 T_g 呈现了下降的趋势，但是整体变化幅度较小。在后续的拉伸实验中，我们选取了 T_g 以上 10 °C 的温度作为样条的拉伸温度 T_s 。

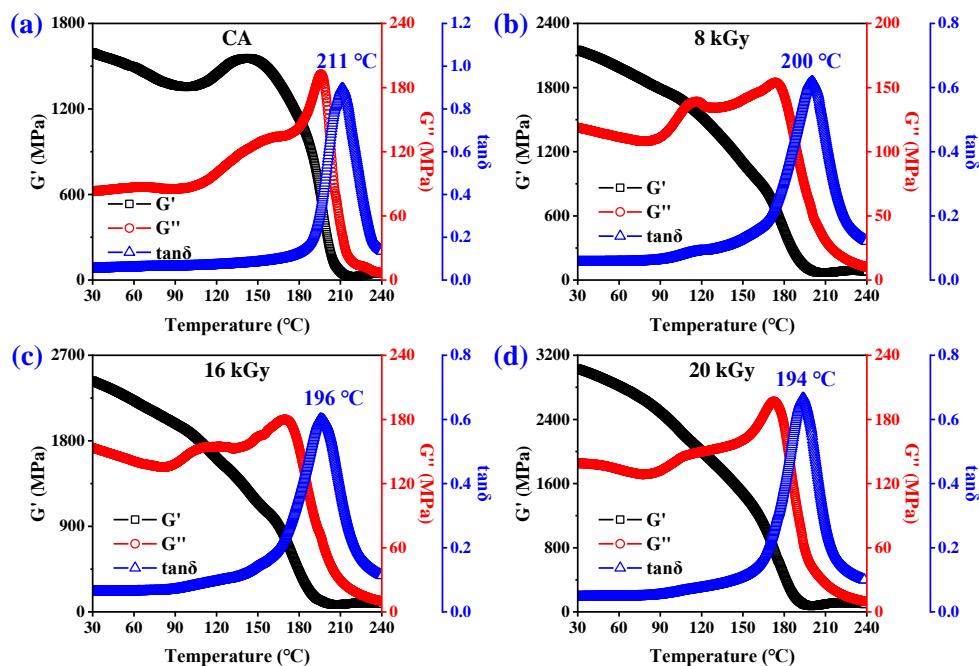


图 5.4 (a) CA 薄膜与辐照剂量分别为 (b) 8 kGy、(c) 16 kGy、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜的测试结果

5.3.2 光学性能测试结果

与前面的章节相似，所有的薄膜首先进行了透明度、雾度测试，结果列在表 5.1 中，可以看出，CA-g-PS 薄膜与 CA 薄膜相比，具有同样优异的光学透明度

(高于 92%) 和较低的雾度 (低于 0.5%)。接着对所有薄膜进行了光学延迟值的测试,并计算和汇总了不同 DR 的薄膜的面内双折射(Δn_{in})和面外双折射(Δn_{th})。图 5.5 为 CA 薄膜与 CA-g-PS 薄膜在在 T_g 以上 10 °C, 分别拉伸至 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 时的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长色散性曲线。结果表明, CA 薄膜的 Δn_{in} 随着 DR 的增大而缓慢增加 (图 5.5 (a)); 不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 也随 DR 的增大保持增加的趋势, 虽然增加的幅度较小, 但是相对于 CA 薄膜来说, CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 随 DR 增加的幅度也略有增加 (图 5.5 (a-d))。此外, 随着辐照剂量的增加, CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 也逐渐增加。但是在 Δn_{th} 方面, CA 薄膜的 Δn_{th} 在未拉伸 ($DR=1.0$) 时为正值; 随着 DR 增加 Δn_{th} 会逐渐转变为负值, 并呈现出 $|\Delta n_{th}|$ 增大的趋势 (图 5.5 (e))。CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 情况与 CA 薄膜相似的地方是: 在未拉伸 ($DR=1.0$) 的时候, Δn_{th} 均为正值; 随着 DR 的增加, Δn_{th} 会减小甚至由正变负。区别在于: CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 随着 DR 的增大变化的幅度较小 (图 5.5 (f-h)), 且随着辐照剂量的增加, CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 最终几乎不随 DR 变化 (图 5.5 (h))。通过观察图 5.5 (e-h), 可以发现 CA 与 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 随 DR 增加而增加, 且 Δn_{in} 随着波长的增加也呈现增加趋势, 也就是说, CA 与 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 具有超常波长色散的特性, 且对 DR 的依赖性较强。同时, 图 5.5 (e-h) 可以看出在未拉伸 ($DR=1.0$) 前, 所有薄膜的 Δn_{th} 都呈现正值, 具有超常的波长色散性, 随波长增加而增加, 但是 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 的波长色散性要明显弱于 CA 薄膜的 Δn_{th} 。随着 DR 增加, CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 整体上是随波长在增加的, 这就表明了拉伸后的薄膜 Δn_{th} 具有超常的波长色散性。然而 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 的波长依赖性几乎不随 DR 增大而变化, 始终保持相似的趋势。

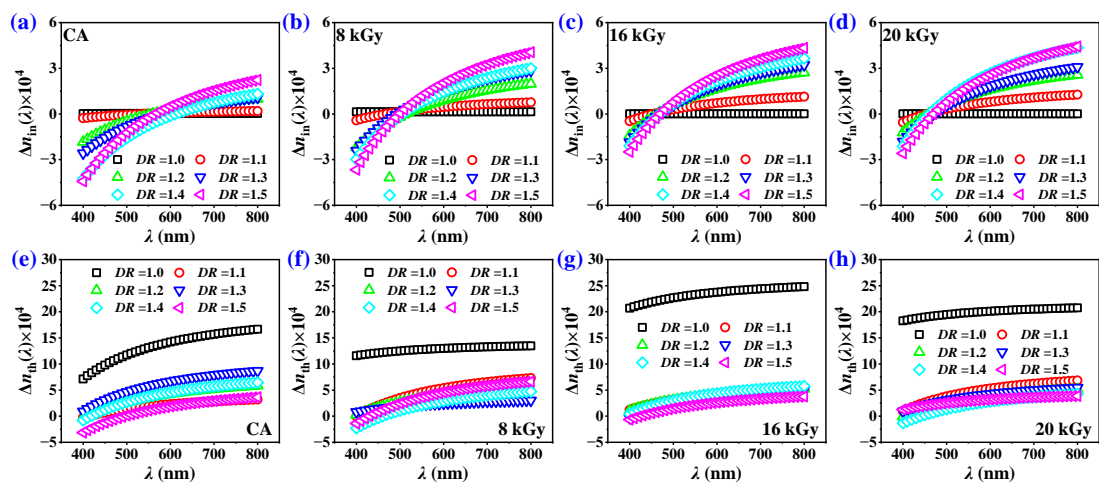


图 5.5 (a) CA 薄膜和辐照剂量分别为 (b) 8 kGy、(c) 16 kGy、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜在不同拉伸比时的面内双折射和相应的面外双折射 (e) CA、(f) 8 kGy、(g) 16 kGy 和 (h) 20 kGy

为了更清晰直观的看清楚 CA 薄膜和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在不同 DR 时的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的变化情况, 图 5.6 给出了波长为 550 nm, CA 薄膜和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在不同 DR 时的面内双折射值 ($\Delta n_{in}(550)$) 和面外双折射值 ($\Delta n_{th}(550)$)。图 5.6 (a) 可以看出 CA 薄膜的 $\Delta n_{in}(550)$ 随着 DR 的增加呈现出下降的趋势, 但是 CA-g-PS 薄膜的 $\Delta n_{in}(550)$ 随着 DR 的增加而明显增加, 且随着辐照剂量的增加, PS 的接枝量的增加, $\Delta n_{in}(550)$ 增加的更为显著。图 5.6 (b) 中展示的 CA 和 CA-g-PS 薄膜的 $\Delta n_{th}(550)$ 的变化趋势保持一致, 与未拉伸时 ($DR=1.0$) 相比, 拉伸后的 $\Delta n_{th}(550)$ 明显减小, 但是随着 DR 增加, CA 和 CA-g-PS 薄膜的 $\Delta n_{th}(550)$ 变化不大。

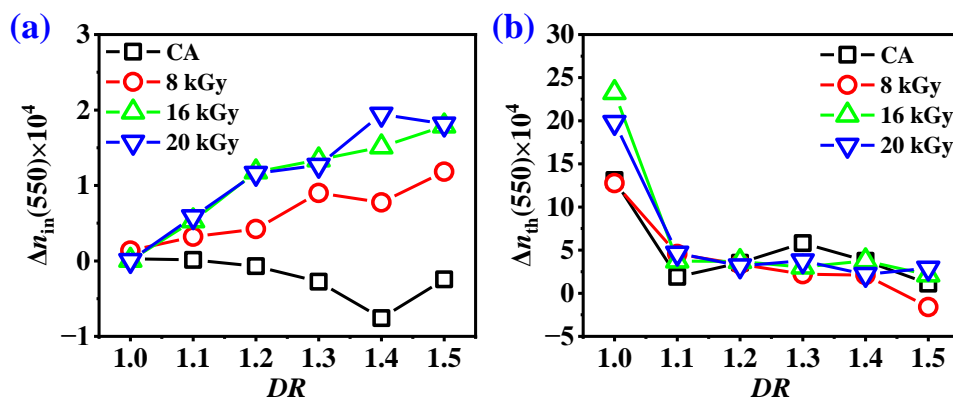


图 5.6 波长为 550 nm 时, CA 和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在不同拉伸比时的 (a) 面内双折射 $\Delta n_{in}(550)$ 和 (b) 面外双折射 $\Delta n_{th}(550)$

Δn_{in} 和 Δn_{th} 在拉伸过程中的变化源于聚合物在空间的光学各向异性的差异, 从而直接导致了其在三维空间内的折射指数 (n_i) 的不同。图 5.7 是当选定波长为 550 nm 时, CA 薄膜和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在不同的 DR 时的三维折射指数 (n_i) 的变化情况。其中, n_x 、 n_y 和 n_z 的定义与前面章节保持一致。从图 5.7 (a) 可以看出 CA 薄膜的 n_x 、 n_y 随着 DR 的增加呈现出一致的变化趋势, 但是 n_y 要略大于 n_x , 整个拉伸过程中 n_i 的变化符合关系式: $n_y \geq n_x > n_z$, 这是可以理解的, 因为本章节使用的 CA 取代度为 2.92, 属于负双折射材料。在拉伸过程中, 与拉伸方向垂直方向上的折射指数 (n_y) 会随着 DR 的增大而增加。也就是 n_y 随着 DR 增加而增加。而图 5.7 (b-d) 给出的 CA-g-PS 薄膜的 n_i 随着 DR 的增加符合的关系式为: $n_x > n_y > n_z$, 且随着辐照剂量的增加, PS 的接枝量的增加, n_x 、 n_y 、 n_z 三者随 DR 的变化曲线趋向于收敛, 这点在归一化后的曲线中可以更直观地看出收敛性 (图 5.8)。

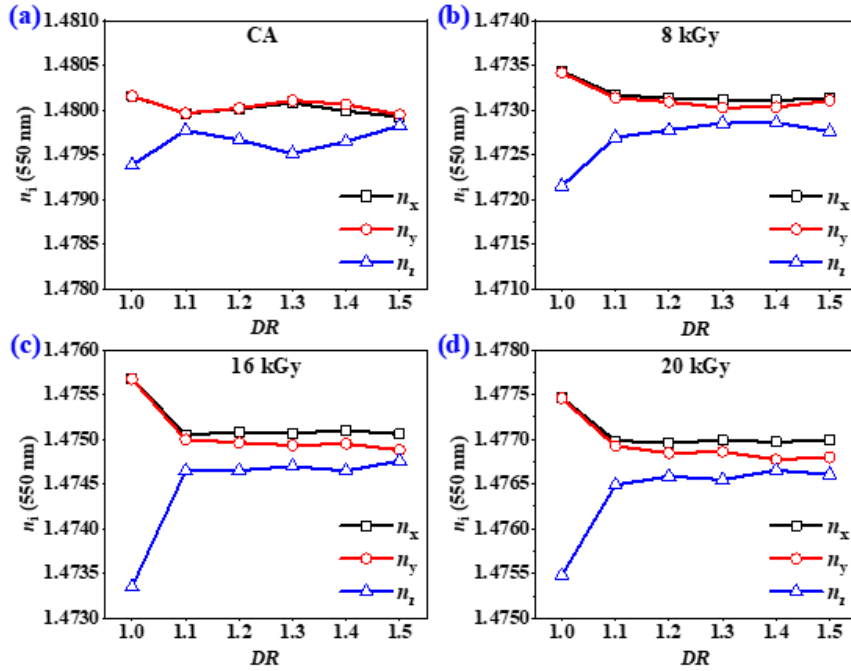


图 5.7 (a) CA 薄膜和辐照剂量分别为 (b) 8 kGy、(c) 16 kGy、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜在不同拉伸比 (DR) 时的三维折射指数 (n_i)

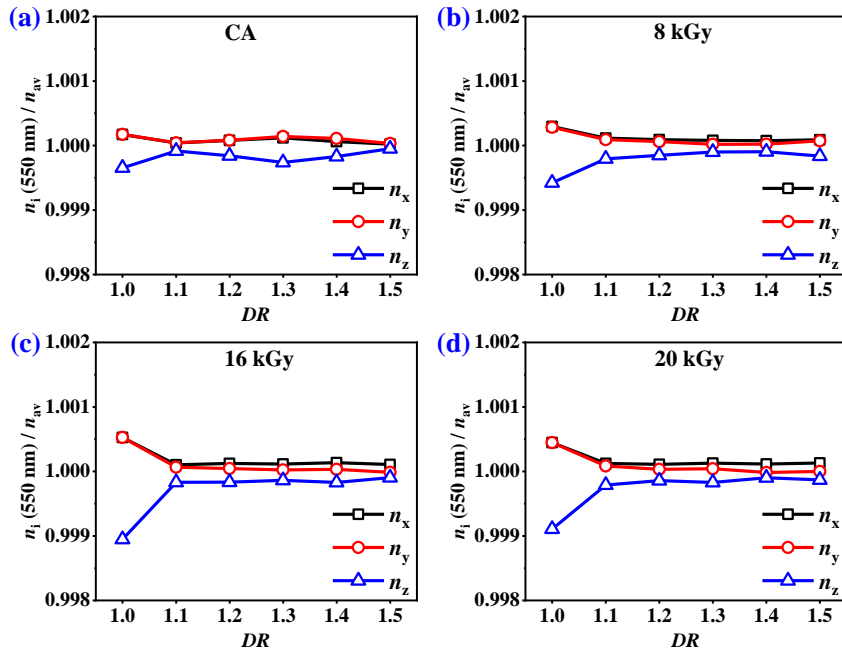


图 5.8 (a) CA 薄膜和辐照剂量分别为 (b) 8 kGy、(c) 16 kGy、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜在不同拉伸比 (DR) 时的归一化后的三维折射指数 (n_i)

5.3.3 WAXS 测试结果

为了获得更多薄膜在拉伸前后的取向的信息，我们对不同 DR 的 CA 和

CA-g-PS 薄膜进行了 WAXS 测试。图 5.9 列出了 CA 和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在不同 DR 时的二维 WAXS 图案，拉伸方向（SD）为垂直方向。从图 5.9 可以看出，CA 和 CA-g-PS 薄膜在拉伸前（ $DR=1.0$ ）的二维 WAXS 图案均呈现出几个清晰的晶体衍射环。然而，随着 DR 的增加，CA 和 CA-g-PS 薄膜的晶体衍射信号被削弱，并沿着赤道或子午线方向开始取向。与 CA 薄膜相比，当 $DR=1.3$ 时，2D WAXS 图案在赤道方向出现了明显的取向信号，而 CA 和 CA-g-PS 薄膜在 $DR=1.2$ 时，在赤道方向就开始显示出较强的取向信号。显然，不同 DR 的 CA 和 CA-g-PS 薄膜具有不同的取向能力和取向结构。为了获得更多的信息来研究不同 DR 的 CA 和 CA-g-PS 薄膜的取向结构，需要对 WAXS 数据进一步分析和处理，因此我们对 2D WAXS 图案进行了处理。

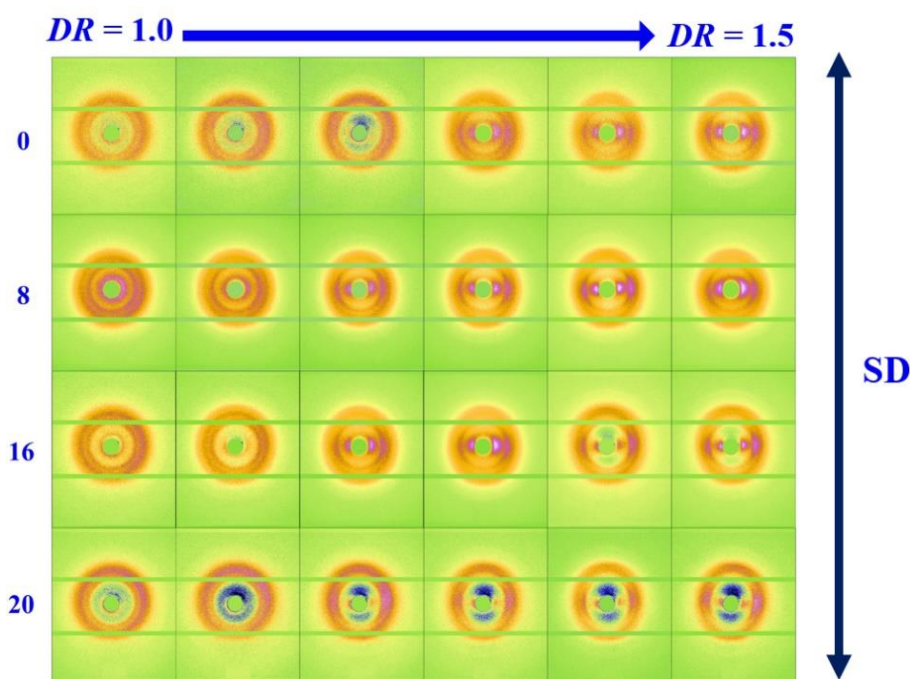


图 5.9 CA 和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在 T_g 以上 10°C 拉伸至不同拉伸比时的 2D WAXS 图案，最右侧的双向箭头代表的是拉伸方向（SD），左侧的数字为辐照剂量，单位是 kGy，上方的蓝色数字为拉伸比

图 5.10 是对 2D WAXS 图案的方位角进行了全积分处理，得到了在不同 DR 的 CA 和 CA-g-PS 薄膜的 1D WAXS 曲线。CA 晶体结构十分复杂，例如，取代度大于 2.8 的 CA 可能有 3 种不同的晶体类型，即 TAC I（单斜晶）、TAC II（正交晶）和 TAC III（正交晶）^[46-49]。CA 的晶体类型与具体的制备方法有关，通常溶液浇铸得到的 CA 薄膜的晶体类型为 TAC II，在某些情况下不同的晶体类型之间会发生转换^[46,47,49]。对于图 5.10 (a) 所示的 CA 薄膜，其对应的晶体类型应为 TAC II。具体的晶面归属要通过对一维积分曲线的分峰拟合来实现，详细过程及拟合结果从安敏芳等人^[2]的研究工作中可以得知。在拉伸前（ $DR=1.0$ ）的 1D

WAXS 曲线上出现了 3 组较为明显的晶体衍射峰。其中峰值在 7.9° 附近的衍射峰归属于 (110) 晶面, 通过对 (110) 晶面的方位角积分来计算所有薄膜在拉伸过程中的取向变化。

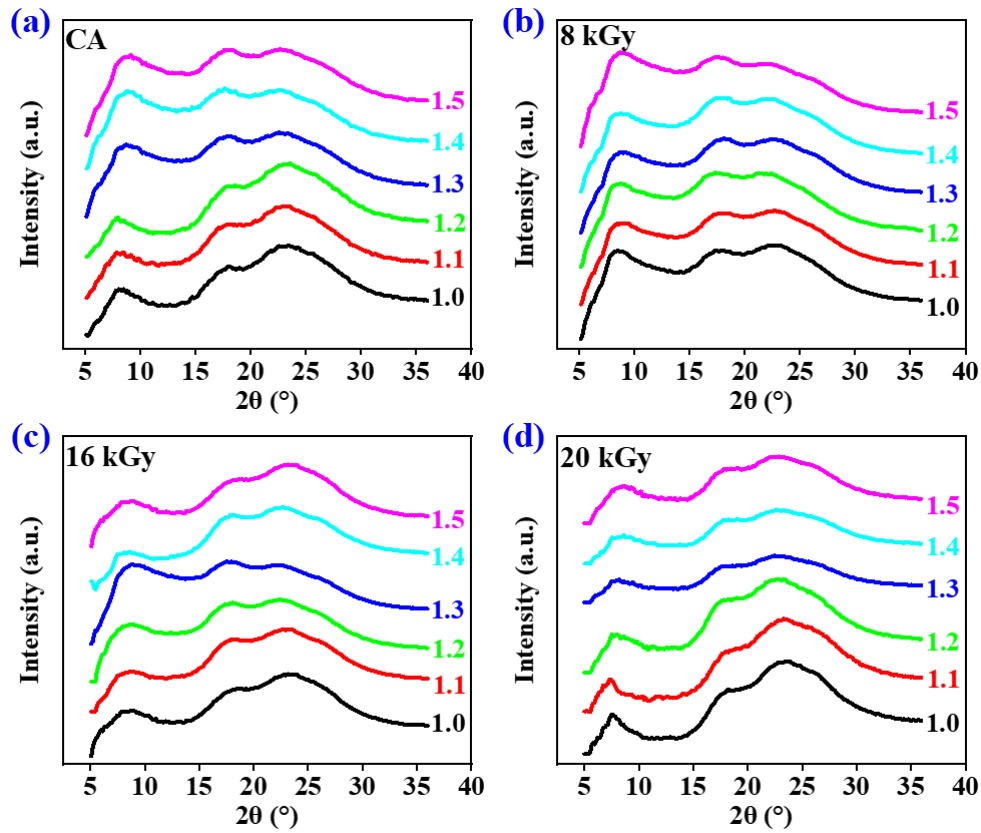


图 5.10 在 T_g 以上 10°C 拉伸至不同拉伸比的 (a) CA 薄膜和不同辐照剂量 (b) 8 kGy、(c) 16 kGy、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜的一维 WAXS 积分曲线

通过对图 5.10 的一维 WAXS 积分曲线进行积分处理, 可以获得所有薄膜样品在拉伸过程中的晶面的方位角强度变化情况, 可以进一步分析晶体在拉伸过程中的取向变化。图 5.11 给出了对 (110) 晶面进行了方位角积分后得到的方位角强度随方位角 (φ) 在 0° 到 360° 范围内的变化, 可以看出, 方位强度在方位角 180° 处达到最大, 说明在拉伸过程中 (110) 晶面沿着拉伸方向取向。图 5.11 (b-c) 给出了在不同辐照剂量下的 CA-g-PS 薄膜的在不同拉伸比时的 (110) 晶面的方位角积分的 1D WAXS 曲线。从图中可以看出, 随着 DR 的增加, CA-g-PS 薄膜在方位角 90° 和 270° 之间的峰逐渐变得尖锐, 这表明晶体取向程度在增加。此外, 与 CA 相比 (图 5.11 (a)), 相同 DR 时, CA-g-PS 薄膜在 $90^\circ\sim 270^\circ$ 的峰要明显比 CA 薄膜更尖锐, 收窄的趋势更显著, 这表明了 CA-g-PS 薄膜在相同拉伸条件下, 取向会更强。

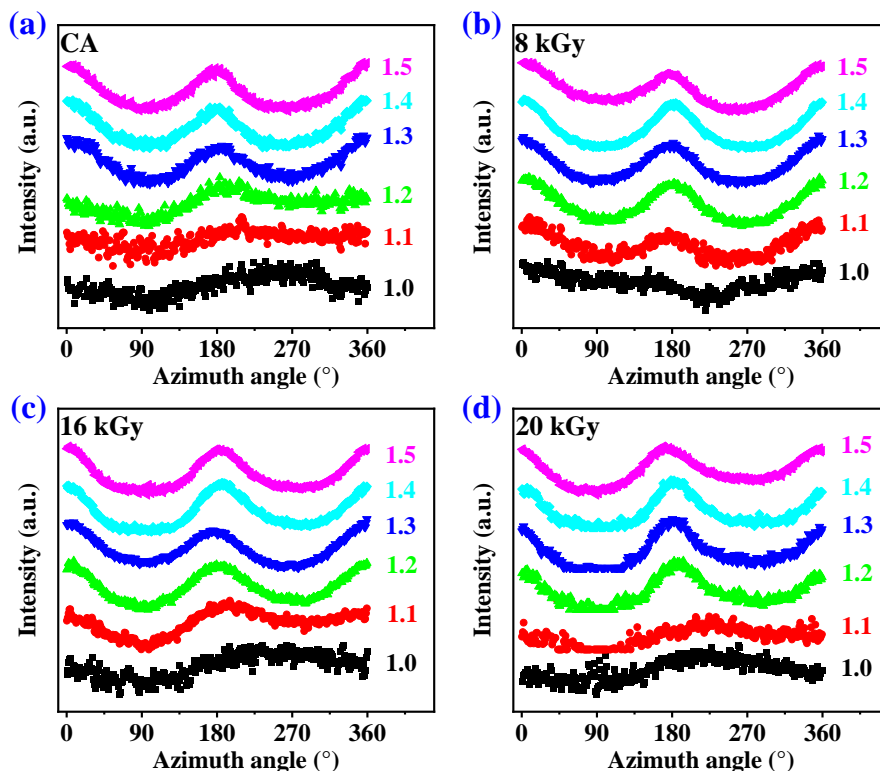


图 5.11 在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比的 (a) CA 薄膜和不同辐照剂量 (b) 8 kGy、(c) 16 kGy、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜的方位角度积分曲线

为了进一步更直观的评估拉伸过程中晶区取向程度的变化,我们采用了和第 3 章相同的取向因子 f 的计算方式,对不同辐照剂量的样品在不同拉伸比下晶面 (110) 的取向因子进行了计算和汇总,结果绘制在图 5.12 中。结果表明所有薄膜样品在拉伸过程中, f_{110} 都是随着 DR 的增加而呈现上升的趋势,且与 CA 薄膜相比,通过辐照接枝了 PS 侧链的薄膜样品的 f_{110} 的增加更显著。这可能是由于 PS 侧链的引入导致了 CA 自身的氢键作用被削弱,从而在相同 DR 时, CA-g-PS 薄膜更容易产生取向。

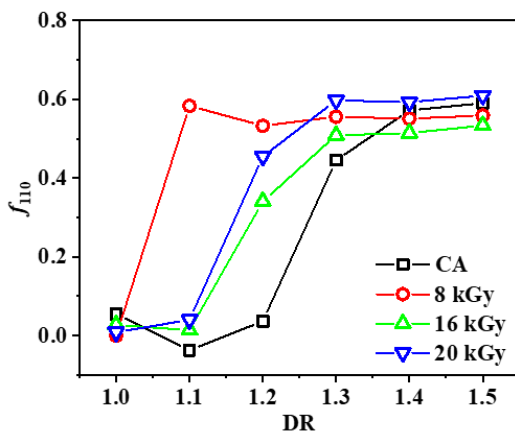


图 5.12 CA 和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比时的方位角时晶面 (110) 的取向程度

5.3.4 偏振 FTIR 测试结果

为获得拉伸前后薄膜的取向信息,我们对不同 DR 的 CA 和 CA-g-PS 薄膜进行了偏振 FTIR 测试。图 5.13 为不同拉伸比的 CA 和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜的偏振 FTIR 测试谱图结果。

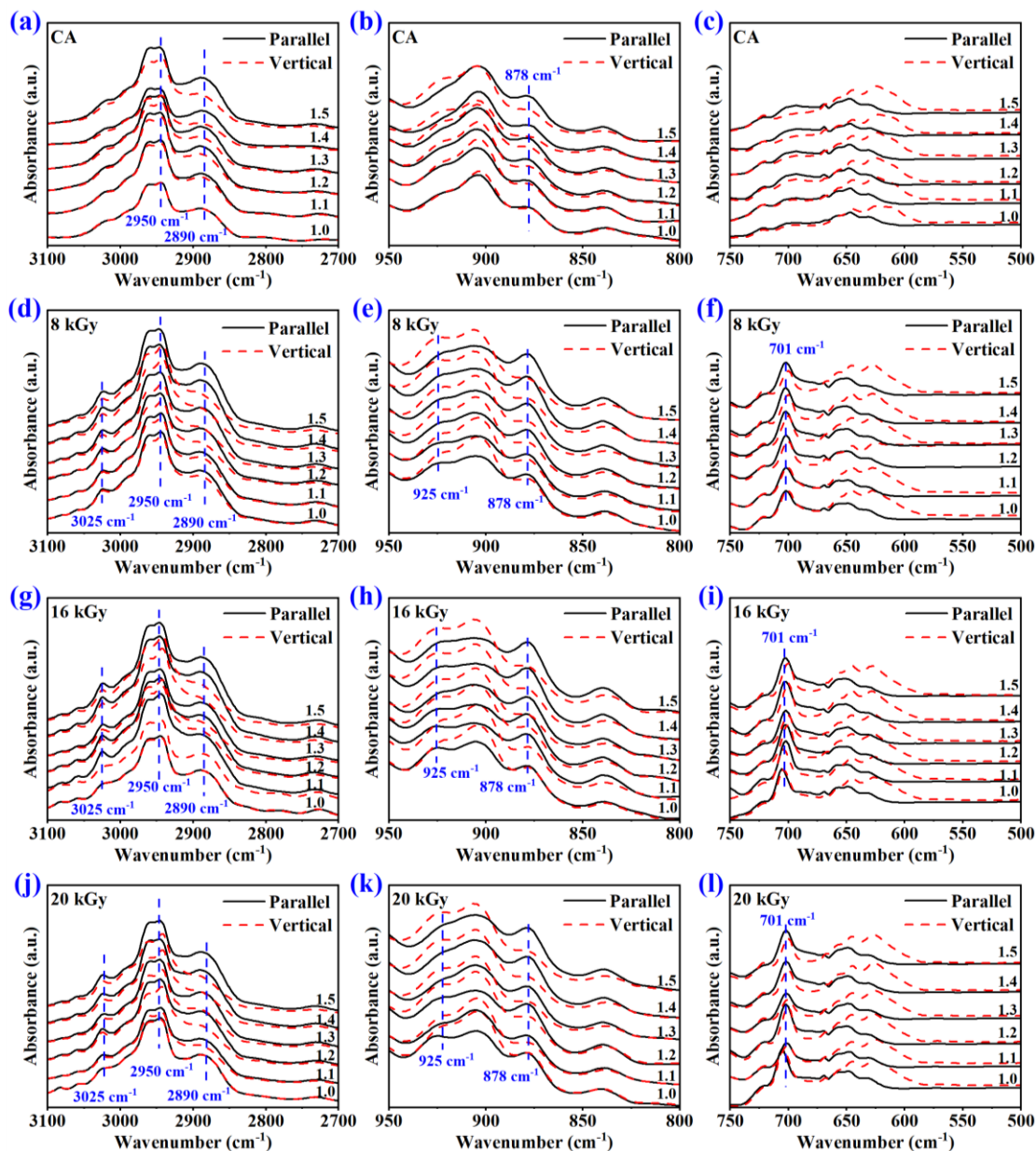


图 5.13 在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比的 CA 和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜在不同波数范围内的傅里叶偏振红外光谱: (a, d, g, j) 对应的波数范围为 $3100\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, (b, e, h, k) 对应的波数范围为 $950\sim 800\text{ cm}^{-1}$, (c, f, i, l) 对应的波数范围为 $750\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 图中的数字对应于拉伸比 $1.0\sim 1.5$

与前面的章节相似,我们同样选取了具有代表性的红外特征吸收峰来对不同结构的取向进行评估和分析。其中 3025 cm^{-1} 谱带归属于 PS 苯环上的不饱和 C-H

的弯曲振动^[50,51], 2950 cm^{-1} 谱带归属于饱和的 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动, 2890 cm^{-1} 则归属于饱和的 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩振动^[2,52], 需要说明的是, 饱和的 $-\text{CH}_3$ 仅存在于 CA 自身的乙酰基中。在 878 cm^{-1} 的位置出现了吡喃糖环的对称伸缩振动吸收谱带, 这被归属于 CA 主链的骨架。而 925 cm^{-1} 和 701 cm^{-1} 则分别归属于 PS 苯环上的 C-H 变形弯曲振动和 $-\text{CH}_2$ 的面内摇摆振动^[50,51,53]。从偏振 FTIR 谱图结果可以看出: 878 cm^{-1} 处的 CA 主链的红外吸收强度在平行方向要强于垂直方向, 即 CA 主链的取向方向是沿着拉伸方向; 2950 cm^{-1} 和 2890 cm^{-1} 处饱和 $-\text{CH}_3$ 的红外吸收强度也是平行方向优于垂直方向, 也就是说乙酰基中的 $-\text{CH}_3$ 的取向方向也是与拉伸方向一致的; 3025 cm^{-1} 和 701 cm^{-1} 特征谱带的吸收强度也呈现出平行方向强于垂直方向, 701 cm^{-1} 所代表的电矢量方向与苯环平面是垂直的^[53]。 925 cm^{-1} 所代表的苯环的面外振动方向与拉伸方向垂直, 则意味着苯环的取向是垂直于薄膜拉伸平面的。需要说明的是, 925 cm^{-1} 特征吸收谱带的出现, 也表明了 PS 侧链的存在, 因为有研究表明 $920\sim 960\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带的出现是由于出现了 PS 链的螺旋构象^[54]。

为进一步直观明了的看到分子各组分的取向与拉伸方向 (SD) 的关系, 我们对上述各个特征谱带的红外二向色性比 D 进行了计算和汇总, 结果绘制在图 5.14 中。

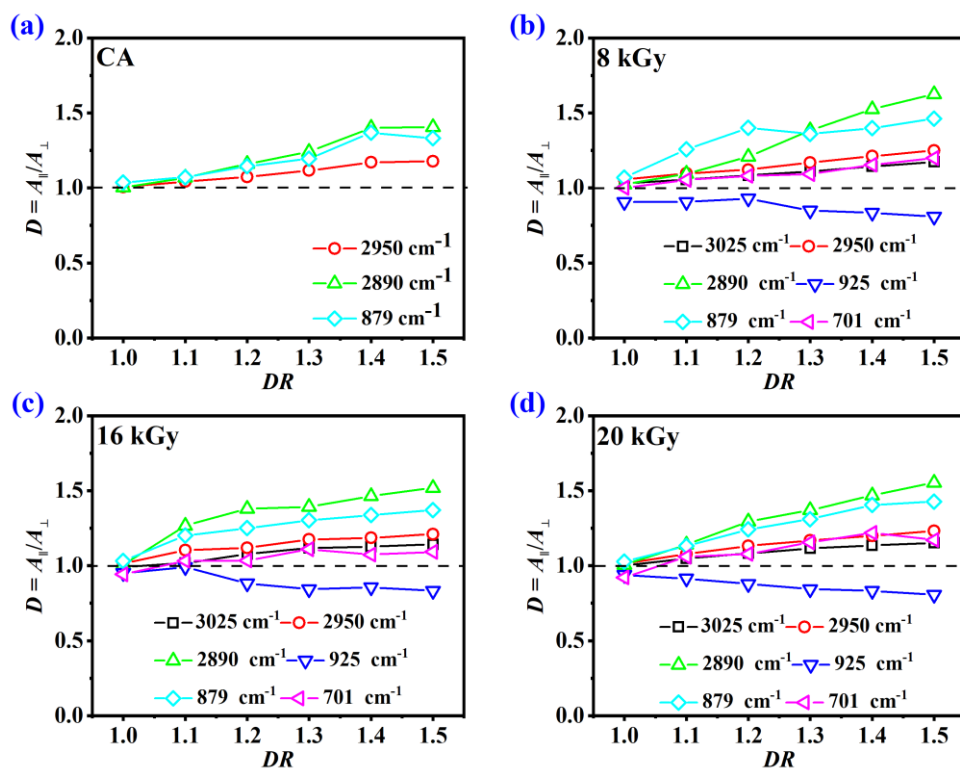


图 5.14 在 T_g 以上 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 拉伸至不同拉伸比的 (a) CA 薄膜和不同辐照剂量 (b) 8 kGy 、(c) 16 kGy 、(d) 20 kGy 的 CA-g-PS 薄膜的红外二向色性比 D 值

图 5.14 (a) 的结果表明 CA 薄膜在拉伸过程中, 乙酰基的-CH₃ 的取向是与主链 (879 cm⁻¹) 保持平行的。图 5.14 (b-d) 与图 5.14 (a) 的显著区别在于 925 cm⁻¹ 谱带的 D 值小于 1, 即 PS 的苯环上 C=C-H 的变形振动方向倾向于与拉伸方向垂直。而 3025 cm⁻¹ 与 701 cm⁻¹ 所代表的为单取代苯环上的 C-H 键的面外弯曲振动峰和 PS 侧链中的-CH₂ 的面内摇摆振动峰, 其 D 值大于 1, 即 PS 侧链是与拉伸方向垂直的, 苯环的面外弯曲振动方向倾向于与拉伸方向平行。

5.4 讨论

5.4.1 CA-g-PS 薄膜的双折射性能分析

溶液浇铸法制备得到的光学薄膜, 在未拉伸时 ($DR=1.0$), Δn_{in} 通常都为零 (图 5.5 (a-d) 和图 5.6 (a))。这是由于 Δn_{in} 是由分子链的在平面内的取向决定的, 而溶液浇铸的薄膜在膜平面内没有明显的取向, 因此 Δn_{in} 值均为 0。但是由于成膜过程中的溶剂挥发, 造成了聚合物分子链在厚度方向上有一定程度的取向, 导致 Δn_{th} 不为零^[55,56]。可以看出 CA 薄膜和不同辐照剂量的 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 均为正值 (图 5.5 (a-d)), 且随着辐照剂量的增加, CA-g-PS 薄膜的 Δn_{th} 呈现一定的增加 (图 5.6 (a)), 这是因为 PS 侧链的引入造成的。由于 PS 本身具有负的本征双折射, 因此引入 PS 侧链后会导致其三维折射指数出现减小 (图 5.7(a-b)), 但是随着 PS 侧链接枝率的增加, 从红外二向色性比的结果可以看出, 引入的 PS 侧链倾向于沿着垂直 CA 主链的方向取向 (图 5.14 (b-d)), 因此会在 CA 主链方向上贡献正的双折射, 即 n_x 、 n_y 和 n_z 都会略有增大 (图 5.7 (b-d))。

拉伸后的 CA 薄膜 ($DS_{Ac}=2.92$) 的 Δn_{in} 随着 DR 的增加而负向增加 (图 5.6 (a)), 这是由于乙酰基在拉伸过程中沿着拉伸方向取向 (5.14 (a)), 贡献了负的双折射。而拉伸后的 CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 符号为正, 且随着 DR 的增加而正向增加, 随着 PS 接枝率的增加, Δn_{in} 增加的幅度呈现上升的趋势, 这与 PS 侧链在拉伸过程中的取向有关。偏振 FTIR 的结果表明 PS 侧链在拉伸过程中取向方向与主链垂直 (图 5.14 (b-d)), 因此贡献了正的双折射, 从而导致了 Δn_{in} 随着 DR 的增加而增加 (图 5.6 (a))。而 Δn_{th} 的变化受 DR 影响并不明显。图 5.15 绘制了 CA 和 CA-g-PS 薄膜在拉伸过程中的取向示意图。对于 CA 薄膜来说, 在拉伸过程中, CA 沿着拉伸方向取向, 由于取代度大于 2.8 的 CA 的本征双折射为负^[1,57], 因此其拉伸后取向双折射也是负值, 且随着 DR 的增加而负向增加。对于 CA-g-PS 薄膜来说, PS 侧链在拉伸过程中沿着与拉伸方向垂直的方向取向, 由于其本身具有负的本征双折射^[58-61], 因此其在与主链方向平行的方向贡献的双

折射为正，从而达到了增加 Δn_{in} 的效果。随着辐照剂量的增加，由于 CA 本身能产生的自由基是有限的，因此更多的苯乙烯单元会形成 PS 侧链，在拉伸过程中仍然沿着与主链垂直的方向取向，贡献了正的双折射。

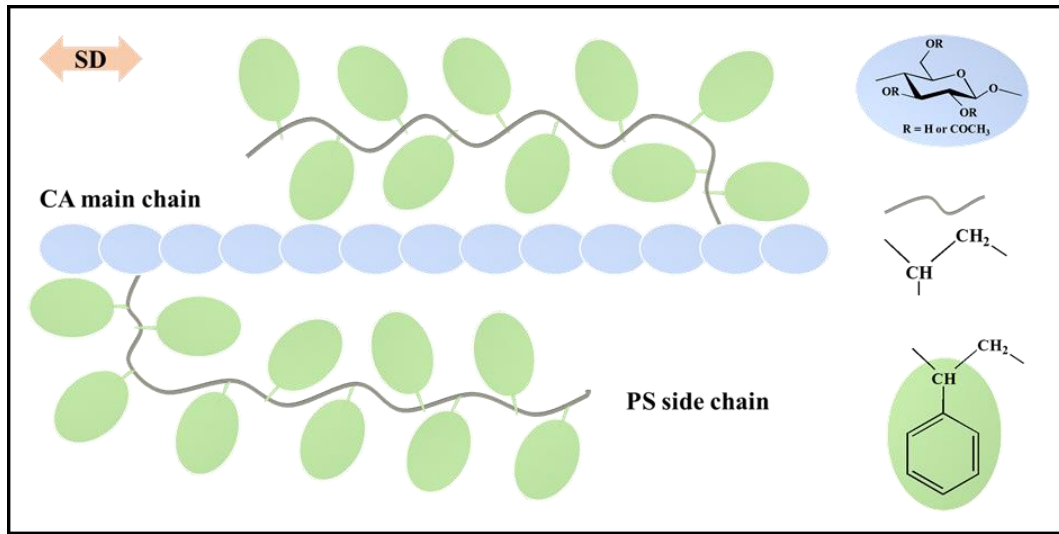


图 5.15 CA-g-PS 薄膜在拉伸后的取向示意图

5.4.2 CA-g-PS 薄膜的波长色散性能分析

已有的研究表明取代度大于 2.8 的 CA 的 Δn_{in} 的波长色散性表现为普通波长色散性，即 Δn_{in} 的绝对值随着波长的增加而减小。在我们的实验中，CA 的取代度为 2.92，波长色散的结果（图 5.5 (a)）也与已有的报道吻合。同时，PS 也具有强的波长色散特性，取向双折射表现为普通的波长色散性。且有文献表明 PS 的波长色散性与拉伸条件无关^[62]。因此，对于 CA-g-PS 薄膜来说，是两种光学双折射性能相似的材料组合在一起，可以将其光学双折射归因于 CA 主链和 PS 侧链两部分的贡献之和。

对于典型的透明光学材料来说，其波长色散性可以用柯西色散公式（Cauchy's dispersion formula）表示为：

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (5.2)$$

其中， A 、 B 、 C 为材料的特征常数， A 决定了曲线的振幅， B 和 C 决定了色散曲线的曲率^[63]。这些常数是由材料自身的性质决定的，没有任何物理意义。图 5.5 的结果表明了 CA-g-PS 薄膜的取向双折射的波长色散性与 CA 是相似的，也就是说二者的 A 、 B 、 C 的值是同号的。这也再次验证了 CA-g-PS 薄膜的波长色散性是由 CA 主链与 PS 侧链两部分决定的。

5.5 小结

本章通过 EBI 的方法, 对 CA 原料进行不同剂量的辐照, 接枝 PS 侧链。通过溶液浇铸的方式制备出不同接枝率的 CA-g-PS 薄膜, 并在 T_g 以上 10 °C 对其开展了热拉伸实验。研究其拉伸后, PS 侧链对光学双折射及波长色散性的影响。结果表明, 随着辐照剂量的增大, PS 的接枝率也呈现上升。与 CA 薄膜相比, CA-g-PS 薄膜的 Δn_{in} 随着 DR 的增加而呈现上升趋势, 对于 DR 相同的 CA-g-PS 薄膜, Δn_{in} 随着 PS 接枝率的增加而增加, 但是 CA-g-PS 薄膜波长色散性与 CA 薄膜相似, 接枝 PS 侧链基本不影响波长色散性。WAXS 和 FTIR 的测试结果表明了接枝的 PS 侧链前段倾向于垂直 CA 主链取向, 对 CA-g-PS 薄膜贡献正双折射; PS 侧链后段倾向于平行于 CA 主链取向, 受苯环排列的影响, PS 侧链后段贡献的双折射很弱, 这导致了 CA-g-PS 薄膜 Δn_{in} 较 CA 薄膜增加的原因。实际上, 接枝 PS 侧链对 CA-g-PS 薄膜双折射性能影响的主要是 PS 链上的苯环, 苯环的排列直接影响了 CA-g-PS 薄膜的最终双折射性能。我们的工作表明, 通过辐照改性的方法接枝聚合物侧链, 也可以实现对光学双折射的调节而不改变波长色散特性, 此时 CA 链上三个位点对双折射的影响非常弱, 聚合物取代基的结构是双折射主要因素。上述研究结果对制备 1/2 波片、1/4 波片等是非常有意义的。

参考文献

- [1] Unohara T, Teramoto Y, Nishio Y. Molecular orientation and optical anisotropy in drawn films of cellulose diacetate-graft-PLLA: Comparative investigation with poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)-graft-PLLA[J]. *Cellulose*, 2011, 18(3): 539–553.
- [2] An M, Zhang Q, Ye K, Lin Y, Wang D, Chen W, Yin P, Meng L, Li L. Elsevier Ltd, 2019. Structural evolution of cellulose triacetate film during stretching deformation: An in-situ synchrotron radiation wide-angle X-Ray scattering study[J]. *Polymer*, 2019, 182: 121815.
- [3] Ohno T, Nishio Y. Cellulose alkyl ester/vinyl polymer blends: Effects of butyryl substitution and intramolecular copolymer composition on the miscibility[J]. *Cellulose*, 2006, 13(3): 245–259.
- [4] Glasser W G. Prospects for future applications of cellulose acetate[J]. *Macromolecular Symposia*, 2004, 208: 371–394.
- [5] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, Rundquist P A, Seiler B D, Shelton M C, Tindall D. Advances in cellulose ester performance and application[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26: 1605–1688.
- [6] Sata H, Murayama M, Shimamoto S. Properties and applications of cellulose triacetate film[J]. *Macromolecular Symposia*, 2004, 208: 323–334.
- [7] Kamide K. Elsevier, 2005. Cellulose and cellulose derivatives[M]. , 2005.
- [8] Yamaguchi M, Lee S, Abd Manaf M E, Tsuji M, Yokohara T. Elsevier Ltd, 2010. Modification of orientation birefringence of cellulose ester by addition of poly(lactic acid)[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(12): 2269–2274.
- [9] Yamaguchi M. Nova Science Publishers, Inc.: New York, NY, USA, 2010. Optical properties of cellulose esters and their blends[J]. *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, 2010: 325–340.
- [10] Min X, Wu T, Han X, An M, Yu W, Li L. Zero–Zero Birefringence Cellulose Acetate-Based Optical Films by Benzoylation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 6255–6264.
- [11] Abate M T, Ferri A, Guan J, Chen G, Nierstrasz V. Elsevier, 2019. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: Part I-Investigating colouration properties[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 152: 104548.
- [12] Haji A, Naebe M. Elsevier, 2020. Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and natural dyes: A review[J]. *Journal of cleaner production*, 2020, 265: 121866.
- [13] Pawar S S, Maiti S, Biranje S, Kulkarni K, Adivarekar R V. Elsevier, 2019. A novel green approach for dyeing polyester using glycerine based eutectic solvent as a dyeing medium[J].

- Heliyon, 2019, 5(5): e01606.
- [14] Elmaaty T A, Sofan M, Kosbar T, Elsisi H, Negm I. Springer, 2019. Green approach to dye PET and nylon 6 fabrics with novel pyrazole disperse dyes under supercritical carbon dioxide and its aqueous analogue[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20: 2510–2521.
- [15] Wang Q, Zhou W, Du S, Xiao P, Zhao Y, Yang X, Zhang M, Chang Y, Cui S. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2019. Application of foam dyeing technology on ultra-fine polyamide filament fabrics with acid dye[J]. *Textile Research Journal*, 2019, 89(23–24): 4808–4816.
- [16] Elmaaty T A, Abouelenin S, Elsisi H, Okubayashi S. Springer, 2022. Eco-friendly approach for dyeing synthetic fabrics with natural dyes using electron beam irradiation[J]. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(3): 759–767.
- [17] Gashti M P, Willoughby J, Agrawal P. chapter, 2011. Surface and bulk modification of synthetic textiles to improve dyeability[M]. , 2011, 13.
- [18] Elnagar K, Abou Elmaaty T, Raouf S. Hindawi, 2014. Dyeing of polyester and polyamide synthetic fabrics with natural dyes using ecofriendly technique[J]. *Journal of textiles*, 2014, 2014.
- [19] Textor T, Bahners T, Schollmyer E. SAGE Publications, 2003. Modern approaches for intelligent surface modification[J]. *Journal of industrial textiles*, 2003, 32(4): 279–289.
- [20] Abou Elmaaty T, Okubayashi S, Elsisi H, Abouelenin S. Springer Netherlands, 2022. Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(4).
- [21] Zhang S, Wang W, Wang H, Qi W, Yue L, Ye Q. Elsevier, 2014. Synthesis and characterisation of starch grafted superabsorbent via 10 MeV electron-beam irradiation[J]. *Carbohydrate polymers*, 2014, 101: 798–803.
- [22] Shan M, Wang H, Xu Z, Li N, Chen C, Shi J, Liu L, Kuang L, Ma M, Zhang C. Royal Society of Chemistry, 2018. Synergetic improvement of mechanical properties and surface activities in γ -irradiated carbon fibers revealed by radial positioning spectroscopy and mechanical model[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(5): 496–503.
- [23] Sui X, Xu Z, Hu C, Chen L, Liu L, Kuang L, Ma M, Zhao L, Li J, Deng H. Elsevier, 2016. Microstructure evolution in γ -irradiated carbon fibers revealed by a hierarchical model and Raman spectra from fiber section[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 130: 46–52.
- [24] Liu L, Wang H, Zhao L, Xu Z, Sui X, Feng T, Li N, Li J, Chen C, Lv H. Wiley Online Library, 2019. In situ characterization of surface - layer structure evolution in γ - irradiated carbon fibers by X - ray photoelectron spectroscopy combined with argon - ion sputtering[J].

- Polymer Composites, 2019, 40(S1): E832–E834.
- [25] Xu Z, Liu L, Huang Y, Sun Y, Wu X, Li J. Elsevier, 2009. Graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers and graphite irradiated by γ rays[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(21): 1814–1816.
- [26] Dietrich J, Hirt P, Herlinger H. Elsevier, 1996. Electron-beam-induced cyclisation to obtain C-fibre precursors from polyacrylonitrile homopolymers[J]. *European polymer journal*, 1996, 32(5): 617–623.
- [27] Liu Y, Zhou L, Ding F, Li S, Li R, Li Z, Huang D, Ren X. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2021. Flame-retardant cotton fabrics modified with phosphoramidate derivative via electron beam irradiation process[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2021, 51(3): 396–408.
- [28] da Costa J P DE C, Assis M, Teodoro V, Rodrigues A, de Foggi C C, San-Miguel M A, do Carmo J P P, Andres J, Longo E. Royal Society of Chemistry, 2020. Electron beam irradiation for the formation of thick Ag film on Ag₃PO₄[J]. *RSC advances*, 2020, 10(37): 21745–21753.
- [29] Pang Y, Cho D, Han S O, Park W H. Springer, 2005. Interfacial shear strength and thermal properties of electron beam-treated henequen fibers reinforced unsaturated polyester composites[J]. *Macromolecular Research*, 2005, 13: 453–459.
- [30] Ji S G, Hwang J H, Cho D, Kim H-J. Taylor & Francis, 2013. Influence of electron beam treatment of jute on the thermal properties of random and two-directional jute/poly (lactic acid) green composites[J]. *Journal of adhesion science and technology*, 2013, 27(12): 1359–1373.
- [31] Chen H, Zhu X, Liu K, Wu H, Zhang M, Yan C. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2020. Effect of electron beam irradiation on the properties of EVA/EPDM blends[J]. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2020, 36(3): 161–172.
- [32] Fei X, Jia W, Wang J, Chen T, Ling Y. Elsevier, 2020. Study on enzymatic hydrolysis efficiency and physicochemical properties of cellulose and lignocellulose after pretreatment with electron beam irradiation[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2020, 145: 733–739.
- [33] Kim S, Kang P H, Nho Y C, Yang O. Wiley Online Library, 2005. Effect of electron beam irradiation on physical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. *Journal of applied polymer science*, 2005, 97(1): 103–116.
- [34] Pramanik N K, Haldar R S, Niyogi U K, Alam M S. Development of an Advanced Engineering Polymer from the Modification of Nylon 66 by e-Beam Irradiation.[J]. *Defence*

- Science Journal, 2014, 64(3).
- [35] Thite A G, Krishnanand K, Sharma D K, Mukhopadhyay A K. Elsevier, 2018. Multifunctional finishing of cotton fabric by electron beam radiation synthesized silver nanoparticles[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 153: 173–179.
- [36] Deogaonkar S C, Wakode P, Rawat K P. Elsevier, 2019. Electron beam irradiation post treatment for degradation of non biodegradable contaminants in textile wastewater[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 165: 108377.
- [37] Sabharwal S. Citeseer, 2013. Electron beam irradiation applications[C]//Proc. 25th North Am Part Accel Conf. , 2013: 745–748.
- [38] Grdanovska S, Cooper C. Fermi National Accelerator Lab.(FNAL), Batavia, IL (United States), 2018. Electron Beam Driven Industrial Chemistries[R]. , 2018.
- [39] Gohs U, Böhm R, Brünig H, Fischer D, Häussler L, Kirsten M, Malanin M, Müller M-T, Cherif C, Wolz D S J. Elsevier, 2019. Electron beam treatment of polyacrylonitrile copolymer above the glass transition temperature in air and nitrogen atmosphere[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 156: 22–30.
- [40] Calvo W A P, Duarte C L, Machado L D B, Manzoli J E, Geraldo A B C, Kodama Y, Silva L G A, Pino E S, Somessari E S R, Silveira C G. Elsevier, 2012. Electron beam accelerators—trends in radiation processing technology for industrial and environmental applications in Latin America and the Caribbean[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(8): 1276–1281.
- [41] Kashiwagi M, Hoshi Y. Electron beam processing system and its application[J]. SEI Tech. Rev, 2012, 75: 47–53.
- [42] Min T I, Inagaki H. New aspects of graft copolymerization of styrene onto cellulose induced by gamma rays[J]. Polymer, 1980, 21(3): 309–316.
- [43] Lettow J H, Yang H, Nealey P F, Rowan S J. Effect of Graft Molecular Weight and Density on the Mechanical Properties of Polystyrene-Grafted Cellulose Nanocrystal Films[J]. Macromolecules, 2021, 54(22): 10594–10604.
- [44] Chen S, Li D, Song F, Wang X L, Wang Y Z. Elsevier B.V., 2022. Thermoformable and transparent one-component nanocomposites based on surface grafted cellulose nanofiber[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 223(PA): 213–222.
- [45] Meng L, Li J, Cui K, Chen X, Lin Y, Xu J, Li L. A simple constrained uniaxial tensile apparatus for in situ investigation of film stretching processing[J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(11).
- [46] Braun J L, Kadla J F. CTA III: A third polymorph of cellulose triacetate[J]. Journal of

- Carbohydrate Chemistry, 2013, 32(2): 120–138.
- [47] Roche E, Chanzy H, Boudeulle M, Marchessault R H, Sundararajan P. Three-Dimensional Crystalline Structure of Cellulose Triacetate II[J]. *Macromolecules*, 1978, 11(1): 86–94.
- [48] Sikorski P, Wada M, Heux L, Shintani H, Stokke B T. Crystal structure of cellulose triacetate I[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(12): 4547–4553.
- [49] Watanabe S, Takai M, Hayashi J. An X - ray study of cellulose triacetate[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1968, 23(2): 825 - 835.
- [50] Kanari K, Wisnom M R, Harniman R, Eichhorn S J. Springer US, 2022. Interlaminar fracture toughness of carbon fibre composites with electrospun nanofibrous interleaves of polystyrene and cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(45): 21080–21103.
- [51] Krimm S. Infrared spectra of high polymers[J]. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, 1960, 2(1): 51–172.
- [52] Rynkowska E, Dzieszowski K, Lancien A, Fatyeyeva K, Szymczyk A, Kujawa J, Koter S, Marais S, Wolan A, Kujawski W. Physicochemical properties and pervaporation performance of dense membranes based on cellulose acetate propionate (CAP) and containing polymerizable ionic liquid (PIL)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544(July): 243–251.
- [53] Krimm S. Infrared spectra of high polymers[J]. *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, 2006, 2: 51–172.
- [54] Moyses S, Spells S J. Conformationally Sensitive Infrared Vibrations of the Syndiotactic Polystyrene/Ethylbenzene Complex[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2684–2689.
- [55] Songsurang K, Shimada H, Nobukawa S, Yamaguchi M. Elsevier Ltd, 2014. Control of three-dimensional refractive indices of uniaxially-stretched cellulose triacetate with low-molecular-weight compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 105–112.
- [56] Songsurang K, Miyagawa A, Manaf M E A, Phulkard P, Nobukawa S, Yamaguchi M. Kluwer Academic Publishers, 2013. Optical anisotropy in solution-cast film of cellulose triacetate[J]. *Cellulose*, 2013, 20(1): 83–96.
- [57] Hatamoto K, Shimada H, Kondo M, Nobukawa S, Yamaguchi M. Springer Netherlands, 2018. Effect of acetyl substitution on the optical anisotropy of cellulose acetate films[J]. *Cellulose*, 2018, 25(8): 4453–4462.
- [58] Tagaya A, Koike K, Koike Y, Okamoto Y. John Wiley and Sons Ltd, 2017. Effect of trifluoromethyl substituents on birefringence of polystyrene[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28(8): 994–999.
- [59] Yuan G L, Liu C, Han P, Xie W. Preparation of flexible and transparent SMA films by simple

- composite with MBS potential for negative birefringence compensator[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(3): 1837–1842.
- [60] Uchiyama A, Yatabe T. Japan Society of Applied Physics, 2003. Analysis of extraordinary birefringence dispersion of uniaxially oriented poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide)/Atactic polystyrene blend films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2003, 42(6 A): 3503–3507.
- [61] Uchiyama A, Ono Y, Ikeda Y, Shuto H, Yahata K. Copolycarbonate optical films developed using birefringence dispersion control[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(10): 995–1008.
- [62] Uchiyama A, Yatabe T. Molecular orientation of aromatic polycarbonates containing fluorene side chains by polarized infrared spectroscopy and birefringence analysis[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003, 41(13): 1554–1562.
- [63] Makhlouka Y, Sanaâ F, Gharbia M. Ordinary and Extraordinary Complex Refractive Indices Extraction of a Mylar Film by Transmission Spectrophotometry[J]. *Polymers*, 2022, 14(9).

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

光学显示已经成为了信息交互中不可或缺的重要媒介,作为显示模组中的核心组件,光学薄膜大大提升了人机交互过程中的视觉体验。作为平板显示器件中主流的液晶显示器件(LCD),要想获得更高的显示性能和更佳的视觉效果,就要对光学补偿膜的设计制备及光学双折射性能的调控开展大量的研究。其中,占据了光学补偿膜市场半壁江山的醋酸纤维素酯(CA)光学薄膜,从原料到生产,每一步都受限于技术壁垒,且基于CA的特殊性能的光学补偿膜的设计和开发也十分欠缺。因此,本论文工作基于同步辐射技术,设计和制备基于CA的光学补偿膜,探究其光学双折射的调控机制,对于工业生产上具有理论指导意义,有助于针对不同的显示需求研发和制备特殊性能的光学薄膜。

本论文工作的具体研究成果包含以下四个方面:

(1) 针对 IPS 模式的显示需求,通过理论计算与化学改性相结合的方法制备了基于CA的零双折射光学补偿膜,探究了基团的取代度及其取向对双折射性能的作用机制。

采用化学改性的策略成功制备了基于CA的零双折射薄膜。在开展化学实验之前,首先通过理论计算选定了双折射贡献为正的苯甲酰基。接着合成并制备了苯甲酰化醋酸纤维素酯(BCA)薄膜。研究了拉伸前后的具有不同苯甲酰基取代度(DS_{Bz})的BCA薄膜的光学特性。同时,通过偏振 FTIR 测试技术,对主链骨架、乙酰基和苯甲酰基的取向变化进行了评估和分析。这项工作中最重要的发现是, $DS_{Bz}=0.511$ 的BCA薄膜在 $DR=1.2\sim 1.5$ 的范围内表现出零双折射的特性,并从苯甲酰基和乙酰基的相对取向度的角度对波长色散性进行了解释。该实验工作表明,通过理论计算、化学改性和拉伸工艺的结合,可以实现基于CA的零双折射光学薄膜的精准设计和制备,这为零双折射薄膜的工业生产提供了潜在的指导。

(2) 针对 VA 模式的显示需求,通过化学改性的方法制备了基于CA的弱波长色散光学补偿膜,探究了取代基在不同位点时对双折射性能的贡献差异。

通过化学改性方法合成并制备了不同丙酰基取代度(DS_{Pr})的丙酰化醋酸纤维素酯(PCA)薄膜,研究了在不同 T_s 时不同 DR 条件下,丙酰基对PCA薄膜的双折射和波长色散的影响。结果表明:与乙酰基相比,C-2和C-3位点上的丙酰基贡献了更大的正双折射和更强的普通波长色散,而C-6位点上的丙酰基则贡

献了更小的负双折射和更弱的正常波长色散。当 DS_{Pr} 为 0.537 时, PCA 薄膜中丙酰基的波长色散几乎与乙酰基的波长色散相抵消, 在不同拉伸比下的 Δn_{in} 和 Δn_{th} 的波长色散变得非常弱, 并呈现出近乎水平的曲线, 可以满足 VA-LCD 对光学补偿膜的要求。此外, 在分子链取向基本相同的情况下, 丙酰基取代度的增加削弱了 PCA 薄膜的 Δn_{in} 及其波长色散。该实验工作表明, 通过化学改性和拉伸工艺的结合, 可以实现 VA-LCD 光学补偿膜的合成和制备, 这为 VA 模式光学补偿膜的设计和制备提供了一个新的思路。

(3) 采用了辐照接枝的化学改性方法, 通过将二苯甲酮 (BP) 小分子直接接枝到 CA 中, 来探究大体积的侧基对基于 CA 的光学膜双折射性能的影响。

采用化学辐照的方式制备了 CA-g-BP 光学薄膜, 并通过理论计算确定了 BP 对双折射贡献为正, 且本征双折射值要明显大于 CA。并与物理混合的 CA/BP 薄膜进行比较, 结果表明, CA/BP 和 CA-g-BP 薄膜在拉伸后都具有正的取向双折射, 且在拉伸过程中 CA-g-BP 薄膜的取向双折射要明显高于 CA/BP 薄膜。同时, 通过偏振 FTIR 测试和 WAXS 技术对薄膜在拉伸过程中的取向状态进行了测定和评估, 相同拉伸条件下, CA-g-BP 薄膜拥有更高的取向程度, 从而具有更高的取向双折射。该实验工作表明, 通过引入大位阻侧基来调控双折射性能时, 侧基的取向受空间位阻影响较大, 因取代位点造成的性能差异不再显著。这为后续的基于化学方法来设计和制备 CA 基的光学薄膜提供了前期的理论依据和实验经验。

(4) 利用电子束辐照 (EBI) 的方法, 制备了 CA 接枝聚苯乙烯 (PS) 侧链的光学薄膜, 探究了聚合物侧链对基于 CA 的光学膜双折射性能的作用机理。

通过 EBI 方法, 制备了不同接枝率的 CA-g-PS 薄膜, 并在 T_g 以上 10 °C 对其开展了热拉伸实验。研究其拉伸后, PS 侧链对光学双折射及波长色散性的影响。结果表明, 随着辐照剂量的增大, PS 的接枝率也呈现上升。与 CA 薄膜相比, CA-g-PS 薄膜的取向双折射随着拉伸比的增加而呈现上升趋势, 对于拉伸比相同的 CA-g-PS 薄膜, 取向双折射随着 PS 接枝率的增加而增加, 但是 CA-g-PS 薄膜波长色散性与 CA 薄膜相似, 接枝 PS 侧链基本不影响波长色散性。WAXS 和 FTIR 的测试结果表明了接枝的 PS 侧链倾向于垂直 CA 主链排列, 这解释了 CA-g-PS 薄膜取向双折射较 CA 薄膜增加的原因。我们的工作表明, 接枝聚合物侧链, 也可以实现对光学双折射的调节而不改变波长色散特性, 这对制备 1/2 波片与 1/4 波片是非常有意义的。

6.2 展望

基于当前研究进展及本论文研究工作,关于后续研究工作的开展,本人有以下展望:

(1) 取代基的种类。虽然已有的研究进展及本论文的实验工作表明了取代基对光学双折射及波长色散的贡献是有差异的,但是仅限于已知的常见的酯基,如乙酰基、羟基、丙酰基。然而目前对于不同的取代基类型对双折射及波长色散的具体贡献如何仍然缺乏系统的认识和详细的探究。如本论文结果所示,苯甲酰基是可以增加本征双折射的,但是在拉伸过程中的对双折射的贡献受到取向方向的影响。将不同种类的取代基对光学双折射的贡献对应起来,建立一个数据库,可以更有效、直接地针对性的设计和开发特定双折射性能的光学薄膜。本论文工作对于取代基种类的探索还可以进一步扩充和丰富。

(2) 取代位点的调控。至今为止,关于基团在不同取代位点时对双折射的贡献的差异性的研究还是非常罕见的。在本论文实验工作中也表明了丙酰基在不同的取代位点时,对双折射及波长色散的贡献是不同的。探究不同位点对光学双折射性能的贡献,有助于通过区域选择性取代的方法实现对醋酸纤维素酯类光学补偿膜的设计和制备。

(3) 聚合物型取代基的结构。有一些新的研究表明,通过对聚合物主链和侧链设计,可以实现对聚合物光学性能的调控。本论文实验工作中也尝试了在CA中引入了PS侧链,研究结果表明了接枝PS侧链是可以提高取向双折射且不影响波长色散性能的。通过引入特定双折射贡献的聚合物侧链,调控侧链的长度、接枝的密度以及拉伸过程中的取向等参数,对于理解聚合物链结构对双折射性能的影响是非常有利的。

(4) 理论计算的结合。在光学薄膜的理论计算领域,有很多学者在设计特定双折射性能的结构之前,开展了理论计算,来预估其相关光学性能参数。类似的,在双折射的波长色散性方面,针对不同的波长色散类型(普通色散与超常色散),也分别可以根据不同的公式进行了理论推测。如果在设计和制备光学补偿膜时,通过理论计算对基团进行大量的筛选和计算,可以获得最佳的候选者,能够加快不同类型光学薄膜的研发和制备进程。

致 谢

当“致谢”作为开头时，意味着论文理性的篇幅到此画上一个句点，感性的部分将要展开。在科大的这些日子，都将成为我人生中宝贵的记忆。作为这份论文的最终篇，我要向我的老师、同学、朋友和家人表示诚挚的谢意。

首先要向我的导师李良彬研究员致以崇高的敬意和真诚的感谢。一直被我视为人生标杆的李老师，在学术研究上严谨缜密的治学态度让我受益良多，在工作生活上严于律己的自我要求令我肃然起敬。无论是课题研究，还是人生理想，李老师都给予了我莫大的指点和帮助。感谢李老师在一些很重要的人生转折点，给了我突出重围，勇往直前的动力。感谢李老师在许多困惑和迷茫的时刻，及时提供了拨云见日的谆谆教诲让我豁然开朗。古人云，授人以鱼不如授人以渔。李老师的“授渔之道”，让每一个学生塑造了更完备的自己，拥有了在今后面对人生暗礁时逆流而上、劈波斩浪的能力。一朝沐杏雨，一生念师恩。韩愈所说的“传道授业解惑”不足以涵盖李老师对我的栽培和教导，李老师丰厚的学术修养和强大的人格魅力都将成为我终身学习的榜样。“路虽远行则将至，事虽难做则必成”，是我在李老师身上深刻领悟到的道理，这也将成为我今后步履不停的源动力。在此衷心的祝福 SMG 团队、软物质课题组、功能膜制造平台在李老师的带领下，一路策马扬鞭，飞得更高，变得更强！

感谢课题组的孟令蒲老师和安敏芳师兄，从我博士课题的选定到实验方案的设计，孟老师和安师兄为我提供了全方位的帮助，并给予了富有价值的指点。这份沉甸甸的毕业论文，也离不开安师兄的悉心指导和耐心审阅。感谢昱万程老师在科研论文的思路和撰写方面的精心打磨和细心斟酌，帮助我提升能力，快速成长。感谢崔昆朋老师、陈威老师、郭航师兄、万彩霞师姐在实验方面耐心认真的为我答疑解惑。感谢詹玉华老师为组内的融洽氛围和学生的健康成长提供的人文关怀。感谢戚泽明老师、胡传圣老师、刘恒劼师兄、谢师禹师兄在红外测试方面给予的帮助和指导。

感谢课题组已经毕业的杨俊升师兄、陈鑫师姐、赵景云师姐、许廷雨师兄、田富成师兄、叶克师兄、赵浩远师兄、张文文师兄、严琦师兄、冯盛尧师姐、余瑞师兄的指导和关照，让我看到人生的无限可能，祝福你们拥有美好精彩的人生。感谢与我同级的李亚慧、夏智杰、吴同、吕长柱、Usha、Dafaalla 的帮助和鼓励，你们为我树立了优秀的榜样，时刻督促着我不要懈怠，很幸运能够与各位并肩战斗，希望我们都能蜕变成更好的自己。感谢组里在读的张孟楠、杨二杰、曾鋈、熊雨琪、褚朝阳、聂翠、陈军根、程宏、朱健和、韩雪晴、武

子硕、彭帆、魏晓影、郭文豪、吕劲、费伟航、陶伟、陈旭、冀家乐、赵怡蕾、陈树昱、张寻爽、刘生辉、徐春蕾、朱壮壮、赵晨皓、卢嫣然、吴俊翔、李成彦、贺宇、陈天一、刘紫薇等师弟师妹们创造的欢声与笑语，希望各位师弟师妹们享受读研的过程，取得丰硕的成果。感谢课题组的工程师陈建民、柳明秀、胡勤勇、郑梦圆、王昆等在实验测试时提供的机时协调和测试帮助，祝福你们有一个美好的前程。

本论文工作得以顺利展开是基于国家自然科学基金国家重点研发计划项目（2020YFA0405800）和国家自然科学基金项目（51890872）的大力支持，在此表示衷心的感谢。感谢中国科学技术大学提供的广阔学习平台和国家同步辐射实验室创设的美好学习环境，感谢理化测试中心给予的各项测试支持，另外，感谢上海光源与合肥光源各位老师给予的帮助。

感谢从科大入学开始，给予过我帮助的胡阳光师兄、邓亮师兄、李航师兄、张娟师姐、王巧姣师姐、徐翠师姐、李昆、刘欣师妹，祝福你们拥有幸福的生活和美好的人生。感谢和我一起度过在 USTC 五年时光的王雨晨、谢逸帆。感谢和我一起走南闯北的卢金洋。感谢和我朝夕相处的室友庞贝贝。感谢和我分享工作和生活感悟的张朝琪。感谢每一位曾经给予我善意的朋友，是你们让我冲破阻碍，勇往直前。

最后，感谢我的爸爸妈妈，在每一个我需要的时刻，永远为我张开臂膀，无条件的为我遮风挡雨，是我永远的后盾，也是我最温暖的港湾。

凡是过往，皆为序章。前路漫漫，未来正在闪闪发光。

闵笑宇
2023年3月
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Xiaoyu Min**, Tong Wu, Xueqing Han, Minang An, Wancheng Yu*, Liangbin Li*. *Zero-Zero Birefringence Cellulose Acetate-Based Optical Films by Benzoylation*. **ACS Applied Polymer Materials**, 2022, 4 (8), 6255-6264.
- [2] **Xiaoyu Min**, Xueqing Han, Tong Wu, Minang An*, Liangbin Li. *Effect of propionyl group on birefringence and wavelength dispersion of propionylated cellulose acetate optical compensation films*. **Cellulose**, 2023, 3711–3728.
- [3] Tong Wu, **Xiaoyu Min**, Xueqing Han, Minang An, Jingyun Zhao, Wancheng Yu*, Liangbin Li*. *Orientation Birefringence Regulation for the Binary Blend Film of Cellulose Triacetate and Rigid-Rod-Like 5CB Molecules*. **ACS Applied Polymer Materials**, 2021, 3 (12), 6642-6652.
- [4] Tong Wu, Xueqing Han, **Xiaoyu Min**, Minang An, Jingyun Zhao, Wancheng Yu*, Liangbin Li*. *Regulation of orientation birefringence for cellulose acetate film: The role of crystallization and orientation*. **Carbohydrate Polymers**, 2022, 296, 119915.

待发表论文:

- [1] Xiaoyu Min, Xueqing Han, Tong Wu, Minang An*, Liangbin Li*. *Electron beam irradiation of cellulose triacetate grafted with polystyrene for the preparation of optical compensation films*. **In Preparing**.
- [2] Xueqing Han, **Xiaoyu Min**, Tong Wu, Minang An, Lingpu Meng*, Kunpeng Cui*, Liangbin Li. *Tuning 3D Refractive Indices via Constrained Uniaxial Stretch in Cellulose Triacetate Films Plasticized with Triethyl Citrate*. **Carbohydrate Polymers**, 2023. **Under review**.

参加学术会议:

- [1] 吴同, 张文文, **闵笑宇**, 韩雪晴, 安敏芳, 李良彬*. 新型显示偏光片光学膜加工研究, 2022 年全国高分子材料科学与工程研讨会, 扬州, 2022.

专利:

- [1] 李良彬, 闵笑宇, 安敏芳, 昱万程. 含苯环取代基的醋酸纤维素酯的制备方法及应用 (专利号: CN202210110360.1, 实质审查中)
- [2] 李良彬, 闵笑宇, 安敏芳. 一种基于纤维素酯的光学补偿膜波长色散性的调控方法及应用 (专利号: CN202210979097.X, 实质审查中)