http://pmse.scu.edu.cn

单向拉伸诱导结晶制备高折射率聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜

李钰涵，于贵营，王浩然，李春海，熊 英，郭少云
（先进高分子材料全国重点实验室 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心 四川大学高分子研究所，四川 成都 610065）

摘要：高折射率光学材料在柔性显示器件和微型化光电集成领域需求迫切，但传统聚合物折射率调控方法存在成本高或透明性差等问题。文中提出一种基于单向拉伸诱导结晶的折射率改性策略，系统探究了拉伸工艺参数（倍率、温度、速度）对聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）薄膜光学性能与结晶行为的影响。结果表明，拉伸倍率与温度是调控折射率的关键因素。优化工艺（125 ℃，50% s^{-1}速度，8倍倍率）后，PEN薄膜面内折射率（$n_{TE\text{-}x}$）可提高到1.84，双折射值（Δn）增至0.3226，其核心机制为拉伸诱导分子链取向及结晶度的提高（从8.39%增至45.89%）。研究为高折射率聚合物光学薄膜的绿色、低成本制备提供了新思路、新方法。

关键词：高折射率聚合物；聚萘二甲酸乙二醇酯；单向拉伸；折射率；诱导结晶
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）07-0165-07

随着柔性显示与增强显示的快速发展，高折射率（$n > 1.7$）聚合物材料的需求显著增加，这对光学材料的折射率调控与匹配提出了更高的要求[1]。折射率作为材料与光相互作用的核心参数，直接影响光学器件的性能。而聚合物光学材料具有轻量化、光学性能可动态调整和加工性能良好的特点[2]，在先进光学器件上得到广泛应用。然而，传统的光学聚合物的折射率通常在1.4~1.6之间，如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的折射率约1.49，聚碳酸酯（PC）的折射率约1.58，比传统无机光学材料低，亟需发展提高聚合物折射率的有效策略[3]。

目前制备高折射率聚合物的方法主要有2种，分别是与无机纳米粒子复合和引入含硫基团或芳香环结构，其中，常用纳米颗粒有二氧化钛（TiO_2）[4]、二氧化硅（SiO_2）[5]、硫化铅（PbS）[6]和二氧化锆（ZrO_2）[7]等。Oyaizu等[8]设计了一种甲氧基封端聚芳硫醚，引入质量分数约30%的纳米ZrO_2颗粒来改善聚合物折射率，在589.3 nm处的折射率从1.65提升到1.82。但过多的纳米颗粒在聚合物基体中易出现分布不均匀的现象，降低聚合物的透明度和可加工性。引入芳环结构、高硫含量的基团和卤素原子(除氟以外)是提高有机光学材料折射率的另一发展方向[9]，这些基团可以有效提高分子摩尔折射率，从而提高聚合物整体的折射率。Mazumder等[10]通过在亚芳基硫醚两端引入含三氟甲基的超支化聚合物和含三氟甲基的聚双苯基噻吩，制备得到的系列聚合物在589 nm处的折射率从1.55增加到1.70，并且在可见光区域保持90%的透明度。但引入基团导致的溶解性差、颜色深等问题影响了材料的可加工性和其它光学性能，且所用原料及合成成本通常较高，这些因素严重制约了其规模化应用。

相比上述方法，基于拉伸诱导分子链取向的折射率物理改性方法展现出独特的优势。单向拉伸是通过外加力场驱动半结晶聚合物分子链沿拉伸方向有序排列[11]，从而显著提升材料的极化率，在不引入外源组分的前提下提高材料的折射率。但现有研究多聚焦于拉伸对力学性能的优化，在光学性能上更关注拉伸对材料双折射率的影响[12]；而对拉伸工艺

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0118
收稿日期：2025-03-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52173042）；四川省自然科学基金资助项目（2025ZNSFSC0336）
通讯联系人：熊英，主要从事聚合物结构与性能调控、高分子材料老化研究，E-mail: xiongying@scu.edu.cn

与折射率-结晶行为的关联机制缺乏系统探讨，这限制了单向拉伸法在精密光学领域的应用。

芳香族聚酯聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）是20世纪90年代商业化的聚酯新品种，其分子结构与聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）相似，但分子中的苯环被萘环替代，因此，PEN是一种具有比PET更优异的阻隔性、耐热性、耐紫外辐照等性能的半结晶性聚合物。本文以PEN为模型材料，系统研究了拉伸工艺参数（温度、倍率、速度、保温时间）对其结晶行为和折射率的影响，阐明了拉伸诱导结晶对折射率影响的作用机制，为高折射率、高透光率聚合物光学薄膜的制备提供了一种新方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚萘二甲酸乙二醇酯：TN-8050SC，日本帝人公司；甲胺水溶液：分析纯，国药集团。

1.2 样品制备方法

将PEN粒料于170 ℃的鼓风高温烘箱中干燥12 h，使用挤出流延成型设备（LY-300，中国）制备PEN片材（厚度约300 μm），挤出段温度设置为280 ℃。将挤出流延得到的PEN片材放入双向拉伸机（Karo IV，德国）进行单向拉伸，制备得到不同拉伸倍率（2倍～8倍）、不同拉伸温度（120～135 ℃）、不同拉伸速度（10% s^{-1}～400% s^{-1}）、不同保温时间（30 s～300 s）的PEN薄膜样品。

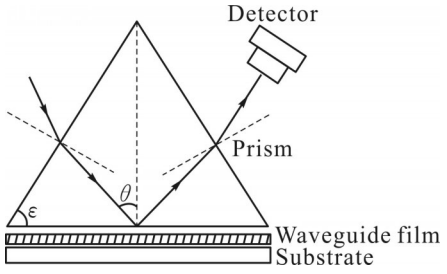


Fig. 1 Working principle of prism coupler [13]

1.3 测试与表征

1.3.1 折射率测试：采用棱镜耦合仪（Metricon 2010/M,美国）测量薄膜拉伸前后在x,y,z 3个方向的折射率，分别用$n_{TE\text{-}x}$,$n_{TE\text{-}y}$和n_{TM}表示，测试波长为637.4 nm。如Fig.1所示，棱镜耦合仪的工作原理如下：通过逐步旋转棱镜，可以得到反射光强与入射角关系的扫描曲线，当入射角变化到某一角度时，入射光线在棱镜内发生全内反射，此时扫描曲线中会出现全反射角对应的不完整波峰，波峰前面几组的波谷为薄膜的激发模，测量波谷对应的转角便可求得薄膜参数[13]。

如Fig.2所示，薄膜样品的x方向即为样品的拉伸方向。TE模式测量的折射率是薄膜的面内折射率（$n_{TE\text{-}x}$,$n_{TE\text{-}y}$），TM模式测量的是薄膜的面外折射率（n_{TM}）。

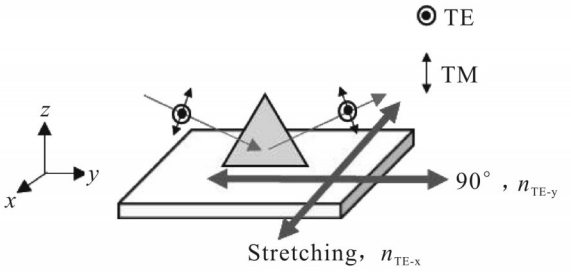


Fig. 2 Schematic diagram of prism coupling measuring the refractive index of film in different directions

1.3.2 结晶性能测试：采用DSC（TA-Q20，美国）测量拉伸前后PEN薄膜的热性能，包括结晶温度和结晶度。设置升温速度为5 ℃/min，降温速度为10 ℃/min。

采用X射线衍射仪（EMPYREAN，荷兰）测量拉伸前后PEN薄膜的结晶晶型，扫描角度为5°~60°。

1.3.3 微观结构与形貌表征：为观察PEN薄膜的结晶形貌，对拉伸前后的PEN薄膜进行刻蚀处理。使用10 mL 40%的甲胺水溶液为刻蚀剂，常温刻蚀48 h，分别用乙二醇、丙酮为溶剂，在超声波浴中清洗15 min，以去除蚀刻过程中的副产物和残留物[14]。

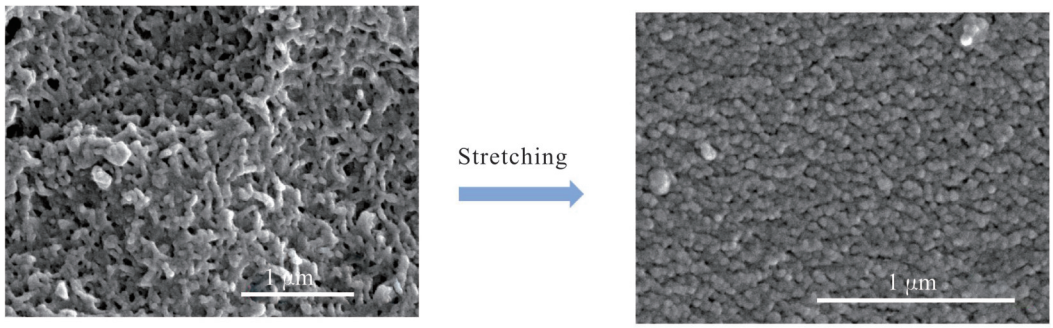
通过扫描电子显微镜（Nova Nano SEM 450，美国）观察刻蚀后PEN薄膜截面形貌。测试前对样品喷金处理，测试加速电压为20 kV。

1.3.4 透光率与雾度测试：根据国标GB/T 2410-2008标准，通过透光率-雾度测定仪（WGT-S，中国）测定样品的透过率（T）和雾度（H）。

2 结果与讨论

2.1 单向拉伸对PEN微观形貌的影响

单向拉伸是通过外加力场驱动半结晶聚合物分子链沿拉伸方向有序排列，表现为应变诱导结晶与取向作用，能显著提升材料的极化率。从Fig.3中可以看出，拉伸前PEN晶体整体呈无规排布，结晶度



(a) Before，X_c=8.39%　　(b) After，X_c=45.89%

Fig. 3 SEM of PEN film microstructure (a) before and (b) after stretching

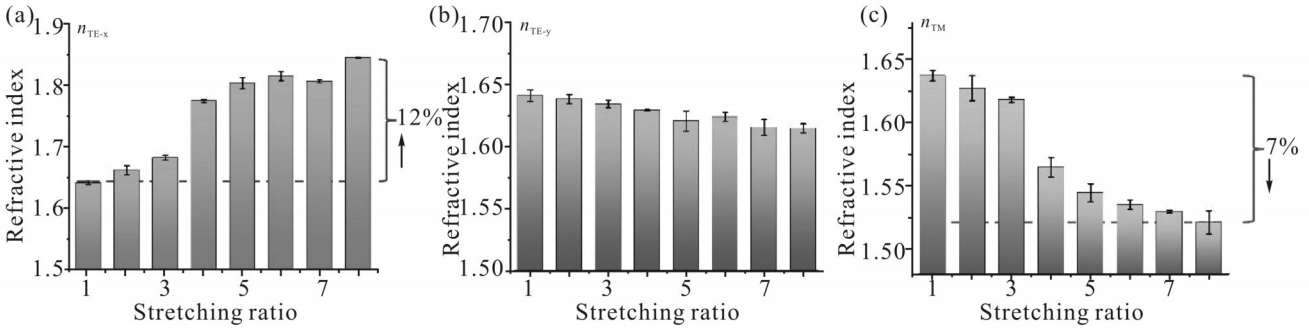


Fig. 4 Effect of stretching ratio on the refractive index of PEN film (stretching temperature is 125 ℃): (a) n_{TE-x}; (b) n_{TE-y}; (c) n_{TM}

仅为8.39%，晶体沿放射状延伸。这种晶体结构排布决定了未拉伸PEN的光学各向同性，不同方向的折射率差值并不显著。而拉伸8倍后的PEN呈现沿拉伸方向取向的条带状晶体，结晶度也增长至45.89%。这预示着PEN在拉伸方向的面内折射率会显著提高，其本质是PEN在拉伸过程中取向度增加，结晶度提高。

2.2　拉伸倍率对PEN折射率与结晶的影响

Fig.4展示了PEN膜在125 ℃，50% s^{-1}速度的条件下，不同拉伸倍率下薄膜不同方向折射率的变化情况。从中可以看出，随着拉伸倍率的增加，面内折射率（n_{TE-x}）呈现显著上升趋势，未拉伸PEN的折射率为1.63，拉伸倍率为8倍的PEN折射率提高到1.84，增长了12%。与之相反的是，法向方向折射率（n_{TM}）随着拉伸倍率的增加明显下降，而垂直于拉伸方向的面内折射率（n_{TE-y}）变化不大，稍有下降。也就是说，随着拉伸倍率的增加，PEN膜的光学各向异性增强。这一现象可归因于拉伸场诱导的分子链择优取向：高拉伸倍率迫使聚合物主链沿拉伸方向伸展，促进晶体有序结构的形成，从而增强沿拉伸方向的折射率n_{TE-x}；而垂直于拉伸方向的分子链堆积密度降低，导致n_{TM}下降；非拉伸方向的聚合物分子链取向受限，n_{TE-y}变化不大。因此，可以通过单向拉伸调控不同方向的折射率满足光学显示偏振膜要求。

PEN结晶的变化能很好地说明折射率变化的原因。随着拉伸倍率的增加，在应变诱导和取向的作用下，PEN结晶过程逐渐完善，结晶度逐渐增大（Tab.1），均为排列致密的α晶（Fig.5）。宏观表现为PEN在拉伸方向的面内折射率显著提高，证明PEN结晶度增加，有利于PEN取向方向折射率的提高。

Tab. 1 Crystallinity of PEN at different stretching ratio

Stretching ratio	Before stretching	4	6	8
X_c/%	8.39	18.64	45.89	41.42

2.3　拉伸温度对PEN折射率与结晶的影响

拉伸温度与拉伸倍率协同作用可进一步提高PEN的折射率。Fig.6分别展示了在低倍率（4倍）、中倍率（6倍）和高倍率（8倍）的单向拉伸作用下，

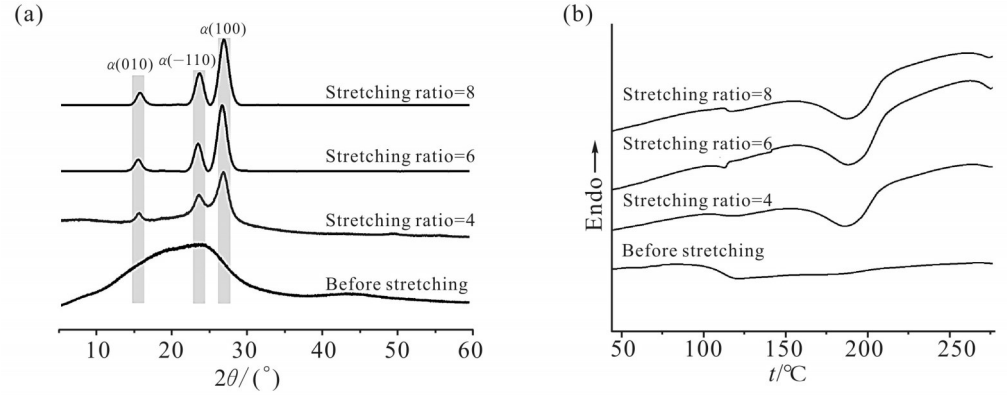


Fig. 5 Effect of stretching ratio on the crystallization behavior of PEN film (stretching temperature of 125 ℃): (a) XRD; (b) DSC

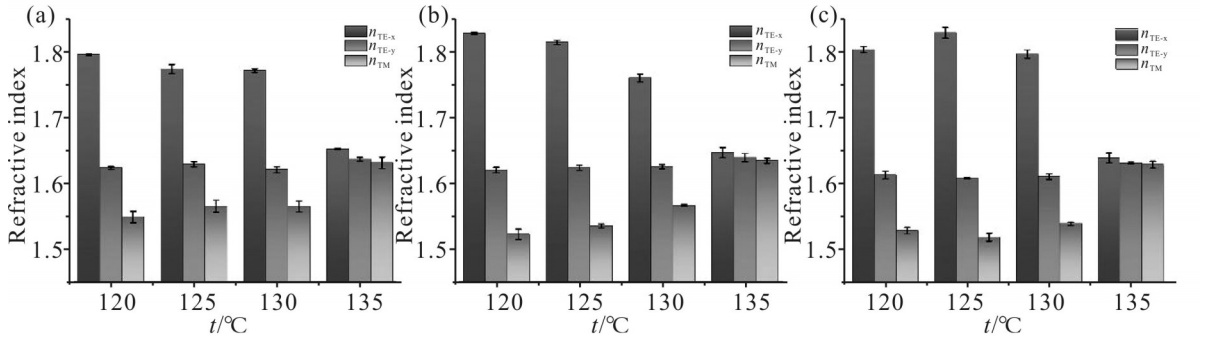


Fig. 6 Effect of stretching temperature on the refractive index of PEN film: (a) stretching ratio of 4 times; (b) stretching ratio of 6 times; (c) stretching ratio of 8 times

PEN膜的折射率随拉伸温度的变化趋势。从Fig.6(a)中可以看出，拉伸倍率为4倍时，面内折射率$n_{TE\text{-}x}$随温度升高从1.78（120 ℃）逐渐降至1.68（135 ℃），而法向折射率n_{TM}同步上升0.12，垂直方向折射率$n_{TE\text{-}y}$波动范围小于0.03。对比中等拉伸倍率（6倍）的数据可以看到，随着拉伸温度降低，PEN达到1.8以上的高折射率所需的拉伸倍率减小。拉伸倍率为8倍时，如Fig.6(c)所示，$n_{TE\text{-}x}$在135 ℃时较125 ℃下降9.6%，同时$n_{TE\text{-}y}$与n_{TM}均呈现上升趋势，双折射值（Δn）锐减至0.01。可以看到，尽管拉伸倍率提高，但温度的升高仍导致了折射率的降低。这是因为高温时聚合物分子链热运动加剧，削弱了拉伸对链段取向的固定作用，阻碍结晶区形成。同时，高温也容易引发分子链松弛与晶区解取向。总体而言，提高拉伸倍率和降低拉伸温度都可以较为显著地改善PEN的折射率。

不同的拉伸温度会导致PEN的结晶组成存在差异。PEN有α晶与β晶2种晶型，α晶属于三斜晶系，分子链排列紧密，而β晶相对于α晶而言，结构较为松散[15]，削减了PEN分子链的取向度，折射率更低。从Fig.7(a)中可以看出，拉伸温度为125 ℃时，PEN的结晶度均由α晶贡献，分子链排列紧密的α晶有助于PEN折射率的提高；拉伸温度提高至130 ℃时，XRD图谱中出现PEN β晶的(020)峰，折射率有所降低。同时从不同温度拉伸后PEN膜的结晶度测试结果可以看出(Fig.7(b))，低温拉伸PEN的结晶度显著高于高温拉伸的PEN，这进一步证明了结晶度的提高，有利于PEN拉伸方向折射率的增加。

2.4 拉伸速度对PEN折射率与结晶的影响

拉伸速度的提高对PEN的折射率有较大影响。Fig.8展示了不同拉伸速度下，拉伸倍率为4倍的PEN膜各方向折射率变化。随着拉伸速率从10 %/s提升至50 %/s，$n_{TE\text{-}x}$由1.70迅速增加至1.80，而继续提高速率至80 %/s时，其波动幅度收敛至0.02以内(Fig.8(a))，这与分子链松弛时间密切相关。与之对比，$n_{TE\text{-}y}$在速率变化中保持稳定(Fig.8(b))，n_{TM}则从

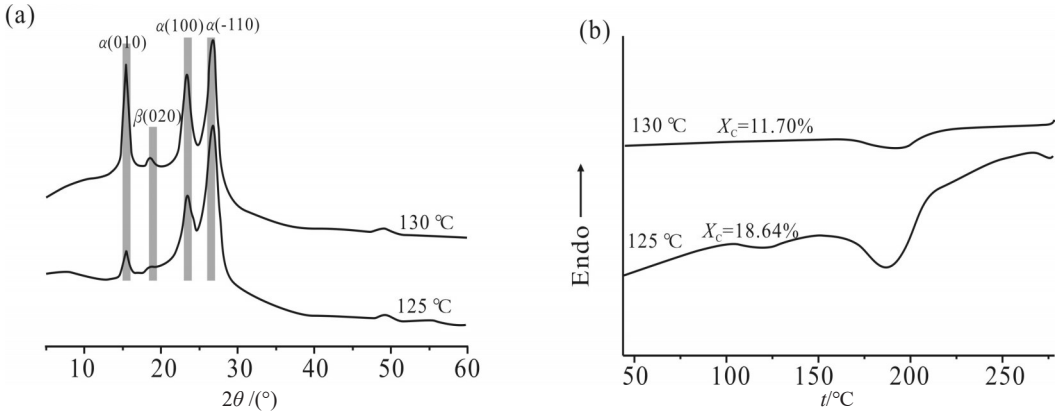


Fig. 7 Effect of stretching temperature on the crystallization behavior of PEN film (stretching ratio of 4 times): (a) XRD; (b) DSC

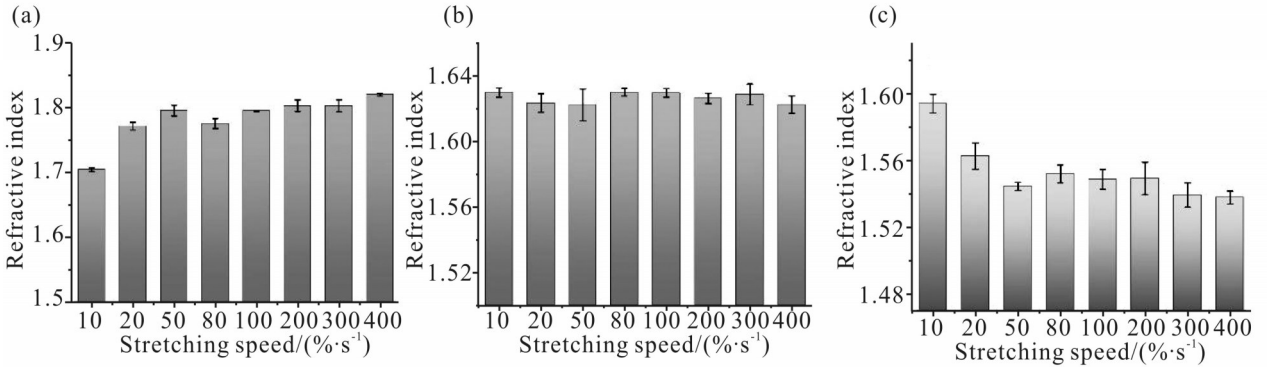


Fig. 8 Effect of stretching speed on the refractive index of PEN film (stretching ratio of 4 times): (a) $n_{TE\text{-}x}$; (b) $n_{TE\text{-}y}$; (c) n_{TM}

Tab. 2 Crystallinity of PEN film at different stretching speeds

Stretching speed/(s^{-1})	10%	20%	50%	80%	100%	200%	300%	400%
X_c/%		6.9	11.7	11.7	15.4	16.7	17.6	15.9

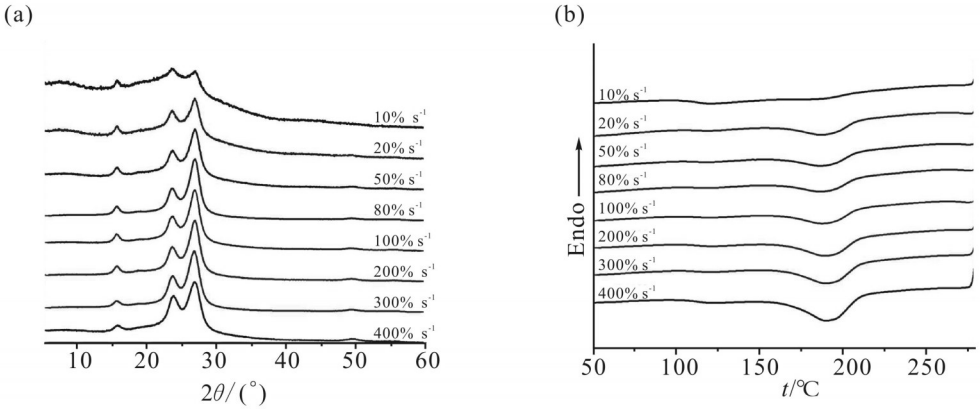


Fig. 9 Effect of stretching speed on the crystallization behavior of PEN (stretching temperature of 125 ℃): (a) XRD; (b) DSC

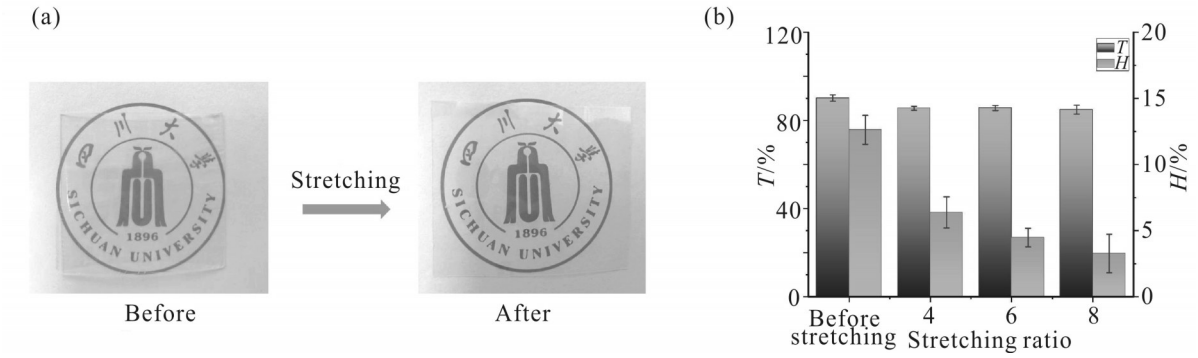


Fig. 10 (a) Photographs of the image behind the PEN film before and after stretch; (b) effect of stretching on the transmittance and haze of PEN film

1.58持续降至1.50(Fig.8(c)),表明高速拉伸通过抑制非拉伸方向的链段运动,选择性增强面内-法向光学各向异性(Δ*n*从0.12增至0.30)。结果表明,提高拉伸速度可以在一定程度上提高PEN膜的面内折射率。这是因为高速拉伸通过缩短分子链重排时间,迫使链段沿拉伸方向锁定,从而提升取向度,增强PEN的光学各向异性。

拉伸速度的增加使结晶度先增大后保持平稳,结晶度变化趋势与折射率一致(Tab.2和Fig.9)。改变拉伸速度不会对结晶晶型产生影响,说明拉伸速度的提高仅作用于沿拉伸方向锁定分子链形成高取向伸直链结构,通过提高结晶度提升PEN的面内折射率。综上所述,PEN的折射率变化主要源于其分子链取向和结晶度的变化,拉伸通过提高结晶度和调整晶型结构,提高PEN的折射率。

2.5 单向拉伸后PEN膜的透明性

Fig.10展示了单向拉伸后PEN膜的外观与透光率、雾度对比,从图中可以看出,拉伸后的PEN薄膜结晶度虽有大幅度提高,但不影响其透明度,拉伸前后PEN透光率均保持在90%左右;且由于拉伸作用,PEN薄膜的缺陷结构得以改善,其雾度大幅度降低。综上所述,单向拉伸能在提高聚合物薄膜面内折射率的同时保持其高透明性,这为高折射率、高透光率聚合物光学薄膜的制备提供了一种绿色、低成本的方法。

3 结论

本文提出了一种基于单向拉伸诱导聚合物结晶来提高材料折射率的新方法。系统研究了单向拉伸工艺(倍率、温度、速度)对PEN薄膜折射率与结晶行为的调控规律。结果表明,拉伸倍率和拉伸速度的提高、拉伸温度的降低,均有助于薄膜取向方向折射率的提高,三者的协同作用下,当拉伸倍率为8倍,拉伸速度为50% s^{-1},拉伸温度为125 ℃时,PEN分子链沿拉伸方向高度取向,其取向方向的折射率显著提高,$n_{TE\text{-}x}$可达1.8437,双折射值(Δ*n*)增至0.3226。从微观结构来看,单向拉伸提高PEN折射率的本质是PEN在拉伸过程中取向诱导结晶,使结晶度升高;该结晶度的提高不会影响薄膜的透明性。该方法通过物理拉伸工艺实现了PEN折射率的高效调控,为柔性显示与AR波导元件提供了高折射率、可定制光学各向异性的聚合物基材,有助于超薄光学器件的集成化和功能化。

参考文献:

[1] Higashihara T, Ueda M. Recent progress in high refractive index polymers[J]. Macromolecules. 2015, 48: 1915-1929.

[2] Liu J G, Ueda M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19: 8907.

[3] Watanabe S, Cavinato L M, Calvi V, *et al*. Polarizable H-bond concept in aromatic poly(thiourea)s: unprecedented high refractive index, transmittance, and degradability at force to enhance lighting efficiency[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34:2404433.

[4] Zanchetta E, Della G G, Gandin A, *et al*. One-step fabrication of high refractive index inorganic nanostructures[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 107: 122-132.

[5] Huang J, Zhang G, Dong B, *et al*. Synthesis and properties of polyimide silica nanocomposite film with high transparent and

radiation resistance[J]. Nanomaterials, 2021,11: 562.

[6] Papadimitrakopoulos F, Wisniecki P, Bhagwagar D E. Mechanically attrited silicon for high refractive index nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9: 2928-2933.

[7] Enomoto K, Ichijo Y, Nakano M, *et al*. Unique hydrophobization and hybridization via direct phase transfer of ZrO_2 nanoparticles from water to toluene producing highly transparent polystyrene and poly(methyl methacrylate) hybrid bulk materials[J]. Macromolecules, 2017, 50: 9713-9725.

[8] Watanabe S, Oyaizu K. Catechol end- capped poly(arylene sulfide) as a high- refractive- index "TiO_2/ZrO_2- nanodispersible" polymer[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 4495-4503.

[9] Kim D H, Jang W, Choi K, *et al*. One-step vapor-phase synthesis of transparent high refractive index sulfur- containing polymers [J]. Science Advances, 2020, 6: eabb5320.

[10] Mazumder K, Komber H, Bittrich E, *et al*. Sulfur containing high refractive index poly(arylene thioether)s and poly(arylene ether)s [J]. Macromolecules, 2022, 55: 1015-1029.

[11] Inoue T. Strain- induced birefringence of amorphous polymers and molecular design of optical polymers[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 2264-2273.

[12] Hassan M K, Cakmak M. Strain- induced crystallization during relaxation following biaxial stretching of PET films: a real- time mechano-optical study[J]. Macromolecules, 2015, 48: 4657-4668.

[13] 周进朝, 黄佐华, 曾宪佑, 等. 光波导技术同步测量棱镜及波导薄膜参数[J]. 光学学报, 2012, 32(12): 160-164.
Zhou J Z, Huang Z H, Zeng X Y, *et al*. Simultaneous measurement of prism and waveguide film parameters by waveguide technology[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(12): 160-164.

[14] Li L, Wang C, Huang R, *et al*. Morphology of high- pressure crystallized poly(ethylene 2,6- naphthalate) [J]. Polymer, 2001, 42: 8867-8872.

[15] Lee W D, Yoo E S, Im S S. Crystallization behavior and morphology of poly(ethylene 2,6-naphthalate)[J]. Polymer, 2003, 44: 6617-6625.

Preparation of High Refractive Index Polyethylene Naphthalate Film by Uniaxial Stretching-Induced Crystallization

Yuhan Li, Guiying Yu, Haoran Wang, Chunhai Li, Ying Xiong, Shaoyun Guo

(*National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: High refractive index optical materials are in urgent demand for flexible display devices and miniaturized optoelectronic integration, yet traditional methods for adjusting polymer refractive index face issues such as high costs or poor transparency. This study presents a refractive index modification strategy based on uniaxial stretching- induced crystallization, systematically explores the influence of stretching process parameters (stretching ratio, temperature, and speed) on the optical properties and crystallization behavior of polyethylene naphthalate (PEN) films. The results show that the stretching ratio and temperature are the key factors in controlling the refractive index. After optimizing the process (125 ℃, speed of 50% s^{-1}, and stretching ratio of 8 times), the in-plane refractive index (n_{TE-x}) of the PEN film can be increased to 1.84, with the birefringence (Δn) reaches 0.3226. The core mechanism for this improvement is the orientation of molecular chains and the increase in crystallinity (from 8.39% to 45.89%) induced by stretching. This study provides new ideas and methods for the green, low-cost fabrication of high-refractive-index polymer optical films.

Keywords: high refractive index polymer; polyethylene naphthalate; unidirectional stretching; refractive index; induced crystallization