

· 综述 ·

聚乙烯醇基染料系偏光片研究进展

马 蓉¹ 柳佳利¹ 张前磊¹ 汪佳敏¹ 李家鸣² 唐成宏² 王道亮^{1*}

(¹安徽皖维先进功能膜材料研究院有限公司 合肥 230036)

(²安徽皖维高新材料股份有限公司 合肥 238012)

摘要: 随着信息化社会的发展,显示技术向柔性化、高耐候性方向发展,染料系偏光片因其优异的耐高温高湿性能而受到广泛关注。本文系统总结了以聚乙烯醇(PVA)为基材的染料系偏光片的研究进展,重点阐述了其制备原理、PVA光学膜性质及其对偏光性能的影响。围绕提升染料系偏光片光学性能与耐久性的关键问题,讨论了染料分子结构优化、染料配方、染色工艺以及PVA基膜改性等多元化改性策略。相关研究表明,通过构建染料与PVA间的强界面相互作用,可显著增强染料在PVA基膜中的取向有序性与耐湿热稳定性;同时,PVA基膜的复合改性不仅提升了其力学与耐水性能,也为染料分子提供了更稳定的取向平台。最后,展望了染料系偏光片在面向柔性显示与严苛环境应用中面临的挑战与发展方向,强调了“结构-加工-性能”关联机制研究的重要性,为新一代高性能复合材料型偏光片的设计与开发提供了理论依据与技术路径。

关键词: 聚乙烯醇;光学膜;偏光片;染料系;新型柔性显示材料

Research Progress on Dye-based Poly(vinyl alcohol) Polarizer Development

MA Rong¹, LIU Jia-li¹, ZHANG Qian-lei¹, WANG Jia-ming¹, LI Jia-ming²,
TANG Cheng-hong², WANG Dao-liang^{1*}

(¹Anhui Wanwei Advanced Functional Membrane Material Research Institute Co., Ltd., Hefei 230036)

(²Anhui Wanwei Updated High-Tech Material Industry Co., Ltd., Hefei 238012)

Abstract: With the advancement of display technologies toward flexibility and high weatherability, dye-based polarizers have attracted widespread attention owing to their excellent resistance to high temperature and humidity. This review systematically summarizes recent research progress on poly(vinyl alcohol) (PVA)-based dye-type polarizing films, focusing on their preparation principles, PVA optical film properties, and the effects of these mechanisms on polarizing performance. To address the key challenges of enhancing optical performance and durability, diversified modification strategies are discussed, including molecular structure optimization of dyes, synergistic dye compounding, improvements in dyeing processes, and modifications of the PVA substrate. Studies have shown that constructing strong interfacial interactions between dyes and the PVA matrix can significantly improve the orientation order and moisture-heat stability of the dyes. Composite modification of the PVA substrate not only enhanced its mechanical and water-resistant properties but also provided a more stable orientation platform for the dye molecules. Finally, this review outlines the challenges and future directions for dye-based polarizers in flexible displays and harsh-environment applications, emphasizing the importance of establishing a “structure-processing-performance” relationship. This study provides a theoretical basis and technical pathway for

2025-12-05 收稿,2026-01-19 录用,2026-04-16 网络出版

基金项目:安徽省自然科学基金(基金号 2208085UM01,2208085UM04)

* 通信联系人:王道亮,E-mail: dlwang998@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.356

the design and development of a new generation of high-performance composite-based polarizers.

Keywords: Poly(vinyl alcohol); Optical film; Polarizer; Dye-based; Flexible display material

引用: 马蓉, 柳佳利, 张前磊, 汪佳敏, 李家鸣, 唐成宏, 王道亮. 聚乙烯醇基染料系偏光片研究进展. 高分子通报, 2026, 39(5), 720–734.

Citation: Ma, R.; Liu, J. L.; Zhang, Q. L.; Wang, J. M.; Li, J. M.; Tang, C. H.; Wang, D. L. Research progress on dye-based poly(vinyl alcohol) polarizer development. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(5), 720–734.

信息社会背景下, 显示技术的应用已遍及社会生活的方方面面。在智能化和多样化的驱动下, 新型显示技术正朝着更轻、更薄、更柔性化发展, 并在此过程中实现了对比度与耐用性的同步提升。

目前, 薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)与有机发光二极管显示器(OLED)是市场中的2大主导显示面板。无论哪种类型的显示器, 偏光片都是不可或缺的。LCD面板需要上下2片偏光片协同工作: 底部的偏光片负责将背光转换为偏振光, 顶部的偏光片则作为检偏器, 通过控制光线通断来形成明暗对比与图像; 与之不同, OLED面板仅需一片偏光片, 其主要作用是抑制环境光反射, 以确保高对比度显示^[1]。偏光片作为显示技术中的关键材料, 了解偏光片各组分的影响以及加工过程的相关影响因素, 为开发下一代大尺寸柔性显示面板至关重要。

目前应用最广泛的H型偏光片以聚乙烯醇(PVA)为基材, 并以无机碘或染料作为二向色性介质^[2]。其结构通常为一个多层复合材料, 包含偏光膜、支撑膜、压敏胶(PSA)等部分组成。如图1(a)所示, PF为表面保护膜, 主要是防止偏光片在切割、运输等过程中损坏; 三乙酰纤维素膜(TAC)贴合在PVA偏光膜两侧, 主要起到隔绝水汽, 防止温度和湿度变化等引起PVA偏光膜结构

和尺寸不稳定的作用; PSA层是压敏胶层, 主要用于偏光片与液晶面板的粘接; 离型膜位于偏光片底部, 用于保护压敏胶层^[3]。PVA偏光膜作为起到偏振功能的核心材料, 主要是经碘或者染料掺杂后高度取向的PVA光学膜, 它决定了偏光片的关键光学性能, 如偏振度、透光率和色调。如图1(b)所示, 偏光片的加工步骤主要分为3个阶段: 第一阶段主要是使用碱性溶液处理补偿膜(如醋酸纤维素、TAC膜等), 然后进行水洗、干燥和收卷; 第二阶段主要是PVA光学膜的拉伸和压层, 包括溶胀、染色、硼酸交联和拉伸, 使原本无序的PVA分子链沿机器方向(MD)高度取向, 聚碘离子或者染料分子有序排列, 从而在宏观上产生偏振光; 第三阶段主要为涂布和复合离型膜等过程, 以生产最终的偏光片^[3-6]。

碘系偏光片凭借其高透过率与高偏振度的光学性能, 在主流消费电子显示中占据主导地位, 但其耐湿热性与紫外线稳定性差的核心短板限制了其在严苛环境下的应用。相比之下, 染料系偏光片在耐候性方面表现卓越, 能长期承受高温高湿(如85 °C, 85% RH)及紫外辐照而性能保持稳定, 从而完美契合了车载显示、户外仪表及特种工业等新兴领域对可靠性的极端要求。2024年, 全球染料系偏光片市场规模达到约15.8亿美金, 亚太地区仍然是最大的消费市场, 占据了全球市场份

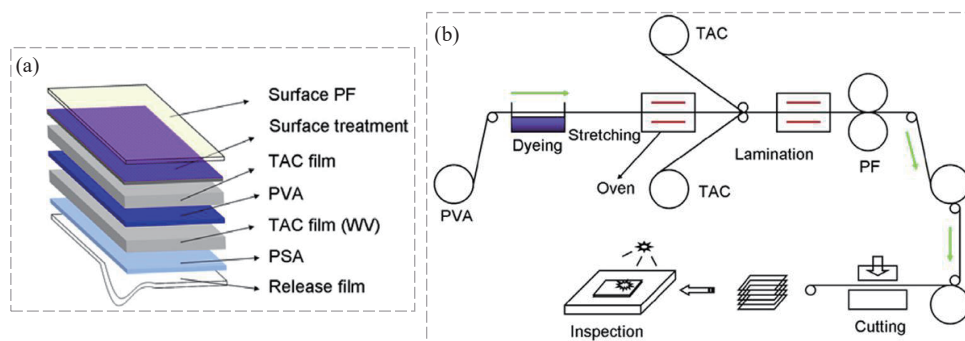


图1 (a)典型偏光片的层状结构;(b)偏光片主要制备过程^[3] (2011 Elsevier B.V. 版权许可)

Figure 1 (a) The layered structure of typical polarizer; (b) Main preparation process of polarizer (Reprinted with permission from Ref. [3]; Copyright (2011) Elsevier B.V.)

额的68%，其中中国市场的贡献尤为突出占比接近40%。日本、韩国和中国是全球主要的染料系偏光片生产国，中国企业占比约27.8%。日韩企业凭借先进的技术和生产工艺，在高端市场占据主导地位，中国企业则在中低端市场逐步提升竞争力，随着中国企业加大研发投入，有望进一步实现在高端产品领域的技术突破。2024年中国染料系偏光片产量约占偏光片总产量的10%左右，整个偏光片的市场年用量约6亿平米。从应用领域来看，车载显示、工控仪表、户外显示、医疗显示设备是染料系偏光片的主要应用领域，随着5G网络的普及和物联网设备的增加，智能终端的需求持续上升；可穿戴设备等新兴领域的快速发展将推进染料系偏光片市场的持续增长。

在偏光片的相关制备过程中，PVA的成膜机理和加工过程中各组分相互作用的影响都非常值得关注，此过程中涉及的相互作用，包括氢键、硼酸酯键和PVA与染料相互作用力等。围绕上述问题，碘系偏光片已有大量的相关研究和综述，本综

述主要总结了在染料系偏光片中涉及到的相关内容和研究进展。虽然染料系偏光片光学性能略低于碘系偏光片且成本较高，但近年通过分子设计与工艺优化已取得显著突破。因此，系统汇总染料系偏光片的相关研究工作，为面向特定需求的染料系偏光片材料设计与应用选型提供清晰的参考。在本文中主要介绍了染料系偏光片制备原理及PVA成膜机理的相关研究，并进一步总结针对染料系偏光片性能提升的相关工作进展，最后提出了关于染料系偏光片制备加工的展望和观点。

1 偏光片制备过程及机理

偏光片通常是由取向的PVA聚合物材料作为基材并结合聚碘离子或二向色性染料分子制成，如图2(a)中所示^[7]。通过对PVA薄膜的拉伸取向，使二向色性材料在此过程中随着基材一起取向，从而产生在可见光波长范围内对光的各向异性吸收。二向色性材料由于自身的光学各向异性，对不同偏振方向的光具有选择吸收性。当自然光入

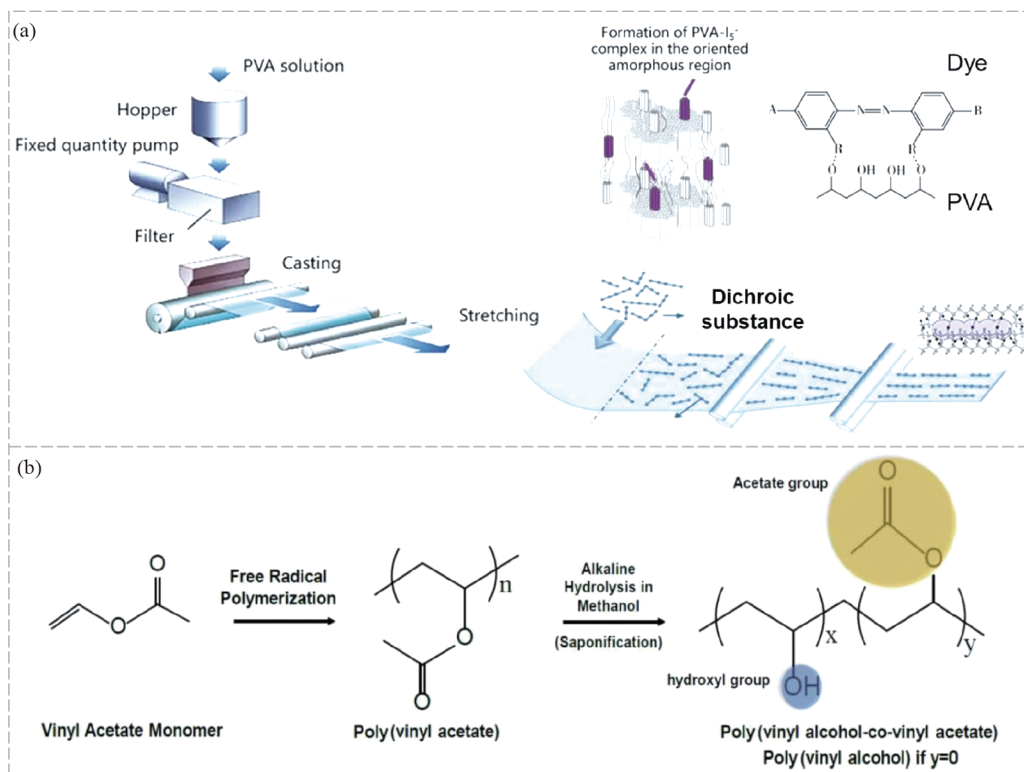


图2 (a) PVA光学膜制备、PVA基碘系偏光片的制备基本流程和聚碘分子或染料在PVA基膜中的结合示意图^[7] (2021 Elsevier Ltd. 版权许可); (b) 醋酸乙烯酯聚合制备PVAc, 及醇解获得PVA的基本流程^[8] (2024 MDPI 版权许可)

Figure 2 (a) The preparation of PVA optical film, the basic process of preparation of PVA based iodine based polarizer, and the binding diagram of polyiodide molecules or dyes in PVA based film (Reprinted with permission from Ref. [7]; Copyright (2021) Elsevier Ltd.); (b) The basic process of vinyl acetate polymerization to prepare PVAc and alcoholysis to obtain PVA (Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright (2024) MDPI)

射时,具有二向色性的材料会对振动方向相互垂直的两束线偏振光表现出截然不同的吸收能力,导致其中一束光被强烈吸收,而另一束得以较好透过,从而产生线偏振光。基于此原理,将具有二向色性的聚碘离子或染料分子定向排列于PVA膜中,即可制成偏光片。这带来了偏光片的典型特征,如两个正交的偏光片几乎不透光,而2个平行的偏光片则具有高透光性^[8,9]。

1.1 PVA的特征机构与制备

PVA薄膜的特征化学结构是决定偏光膜性能的关键因素。在分子层面,PVA的分子量及其分布和链上羟基分布或缺陷结构,如醇解度、序列长度以及1,2-二醇结构的含量和分布,都显著影响PVA与碘或者染料分子的结合行为及其拉伸过程中的取向^[10-12],进而影响PVA基偏光膜的光学性能。目前,PVA的工业合成主要基于自由基聚合。其工艺核心是首先通过引发乙酸乙烯酯单体聚合为聚乙酸乙烯酯(PVAc),再经醇解得到PVA,具体流程如图2(b)所示^[8]。但是在自由基反应过程中难以对链结构精确控制,导致PVA链存在各种结构和缺陷,这些结构及其分布会影响偏光膜结构和性能特征。目前的研究结果表明,PVA主要由头-尾连接的1,3-二醇结构组成,即侧链羟基位于交替的主链碳原子上,但也有研究表明PVA也含有少量的头-头连接的1,2-二醇结构。这种1,2-二醇结构会阻碍PVA-碘络合物的形成,当其含量超过一定比例时,特征性的蓝紫色络合物便无法生成,同时,PVA的间规结构也更容易与碘离子形成络合物^[13,14]。此外,PVA的立构规整度也会显著影响其在不同溶剂中的溶解性、热稳定性、机械性能和加工性能等^[15]。有研究表明,高等规立构的PVA比高间规立构的PVA延展性更好,这是由于间规立构序列更易于在PVA分子链间形成氢键,这些氢键会阻碍PVA链的伸展^[16]。通过碱性醇解PVAc所得的PVA,其性能与醇解度密切相关。例如,醇解度会影响PVA分子的水溶性^[17]。在一定醇解度范围内,随着醇解度增加,PVA分子链间产生更强的氢键,表现出高结晶度、强机械性能及良好水溶性。高醇解度的PVA因分子间氢键密集,表现出高结晶度、强机械性能及良好水溶性。与之相反,低醇解度产物因保留了大量PVAc的非晶结构,虽热稳定性较差,却具备更佳的韧性和防潮能力。党莹等^[17]指出,不同醇解度

的PVA与碘离子形成不同的络合物,如低醇解度(88%)的PVA形成的PVA-碘络合物与完全未醇解的PVAc相似,会影响最终偏光片性能。

在工业上,PVA薄膜通常通过PVA水溶液的流延来生产。该过程首先在高温下将PVA树脂、甘油和表面活性剂溶解在水中,形成均匀的高浓度溶液。随后,将溶液挤出到流延辊上干燥形成薄膜。初始定型在第一个流延辊上进行,随后进行干燥和退火处理,以增强薄膜的内部结构并提高其尺寸稳定性,然而,关于PVA薄膜加工中具体机制的系统研究仍十分有限。目前研究结果表明,在工业流延中,溶剂蒸发和冷却速率等动力学因素通常起主动作用^[18]。溶剂快速蒸发会驱动PVA中晶相和非晶相的分离,但当表面的溶剂蒸发速度过快超过本体时,在空气-溶液界面会形成玻璃态层,进一步阻碍溶剂挥发^[19,20]。此外,还发现初始溶液浓度也会对干燥行为产生影响。研究表明,较低的初始浓度有利于形成更均匀的结构,而较高的初始浓度会造成内部结构不均匀^[21]。同时在工业生产中,为了满足PVA薄膜在不同操作条件下的使用性能要求,可以通过调整增塑剂的添加量来改变。例如,随着甘油含量的增加,PVA薄膜的结晶温度和熔点均呈现下降趋势,韧性增加会随之带来模量的降低^[22]。

1.2 染料系偏光片基本原理和性质

目前,大多数市售的PVA偏光膜采用碘作为二向色性发色团,然而在高温和/或高湿条件下,碘分子容易升华并从主体聚合物中释放出来,为了克服这个问题,基于二向色性染料分子的偏光膜可以有效提高耐候性。例如,在105℃或85℃,85%RH环境中保持1000h,但透光率和偏光度相较于碘系偏光片较差^[23]。

染料系偏光片的制造核心包括2个步骤:首先利用二向色性染料对PVA膜进行染色,随后在硼酸浴中进行拉伸取向。其中,染料分子需满足多项核心要求:高的二向色性、优异的水分散性、良好的耐湿热性及对PVA的强亲和力^[24]。常用的染料分子包括有偶氮类、蒽醌类、菁类染料等,他们的分子结构特点是具有又细又长的平面结构,正因为这种结构从而更有利于获得较高的二向色特性^[25,26]。染料分子通常对沿分子长轴方向的光吸收较强,对沿短轴方向的光吸收较弱,这种选择性吸收的特性使得染料分子能够将非偏振

光转化为偏振光。即使单个染料分子具有方向性吸收特性,需要表现出宏观二向色性或者偏振性,还需要通过拉伸等方式将染料分子在材料中沿特定的方向定向排列。染料分子的排列有序性直接决定偏振度,高偏振度要求染料分子排列高度一致,而透光率与染料浓度和分子吸收特性相关,通常需要平衡透光率和偏振度^[23]。

染料分子上通常含有羟基、氨基等官能团,可通过氢键或者范德华力的相互作用与PVA分子进行结合^[24]。当染料分子通过氢键与PVA结合后,在拉伸过程中会被拉力牵引随着PVA链方向运动,当染料分子长轴与拉伸方向一致时,平行于拉伸方向的光被强烈吸收,垂直于拉伸方向的光透过率高。氢键的强相互作用可确保在拉伸过程中染料分子随PVA的取向而同步排列,从而在宏观上表现出偏振性。

2 染料系偏光片改性方式

作为液晶显示器的关键光学元件,染料系偏光片近年来在车载显示、户外数字标牌等对耐候性要求严苛的应用场景推动下,迎来了重要的技术与产业变革。从全球竞争格局来看,日本企业依托其在高端染料合成与偏光片制造领域深厚的技术积累,长期处于领先地位。代表性企业如住友化学株式会社(Sumitomo)与日本化药株式会社(Nippon Kayaku)等,通过系统性的专利布局构建了较高的技术壁垒。与此同时,国内相关企业也在关键技术与产业化方面奋起直追,积极布局。以纬达光电、深圳三利谱和盛波光电等为代表的厂商,在染料系偏光片的规模化生产及其在车载等特定应用领域的适配方面取得显著突破,并凭借国内完整的面板产业链优势,逐步提升其市场份额。

然而,由于染料系偏光片的综合光学性能(特别是偏振度与透过率)与传统碘系产品相比仍有差距,极大地限制了其应用。原因主要包括材料与工艺2个层面:在材料方面,以偶氮、蒽醌等为代表的常用二向色性染料尽管环境稳定性良好,但其分子结构本身具有二向色比偏低、吸收光谱范围较窄等固有缺陷;在工艺层面,染料的复配协同效应、在PVA基体中的排列有序度以及界面结合强度,均对最终光学性能具有决定性影响。例如,不当的染料复配可能因分子间次级吸收效应

而降低整体偏振效率;若染色与拉伸工艺控制不佳,则会导致染料分子取向不足,进而影响光学性能表现。当前染料系偏光片的改性方法按照作用方式的不同,主要聚焦于从染料分子结构优化、染料配方复配、染色工艺改进和PVA基膜改性等策略,协同提升其光学性能与环境稳定性^[27-30]。

2.1 染料分子结构优化

染料分子结构优化是目前提升染料系偏光片性能应用较为广泛的途径之一。传统二向色性染料,尤其是应用最广泛的偶氮类、蒽醌类染料等,虽具备线性平面构型,但其固有的吸收波长范围有限、与PVA基质膜之间主要依赖氢键结合,这导致偏光片普遍存在偏光度不高、高温高湿环境下氢键减弱,耐久性变差等问题。为此,研究人员通过化学合成手段对染料分子进行结构修饰,通过构建更刚性的线性骨架(如延伸偶氮苯结构)或扩大分子共轭体系,可有效调控其吸收波长、提高二向色比,从而优化光谱特性与颜色中性。如李晓莲等^[31]合成的偶氮型液晶染料,延伸了发色团的共轭程度,有序参数高,色泽齐全。另一方面,通过在分子中引入特定取代基(如磺酸基、氨基等)不仅可以增强其水溶性以改善染色均匀性,更能有效调节染料分子的电子云分布,从而优化其光学各向异性。同时,这些极性或离子性基团的引入,能够与PVA链上的羟基形成更强、更稳定的氢键或离子-偶极相互作用,显著提升染料与PVA膜基体中的界面结合力与耐湿热稳定性^[32,33]。例如,韩国庆熙大学Lee等^[34]为解决直接染料在高湿环境下因氢键失效而导致的耐久性下降问题,将传统染料分子中的氨基替换为氰尿酸基团,设计合成了系列活性染料。从图3(a)中可以看到,该优化使染料与PVA基体形成牢固的共价键,在不显著牺牲光学取向能力的前提下,使偏光片在85℃、85%RH测试中的色差值显著降低,耐久性提升超过50%,充分证明了通过构建共价界面是实现高温高湿环境稳定性的有效路径。

除了上述策略,构建具有多重发色团的单分子结构(如设计双偶氮或三偶氮结构)也是另一项行之有效的方法。此类分子设计能在维持线性构型的同时,显著拓宽其吸收光谱范围,使其覆盖更宽的可见光波段,从而有效改善偏光片在特定波长下的偏振能力不足问题,并促使器件呈现

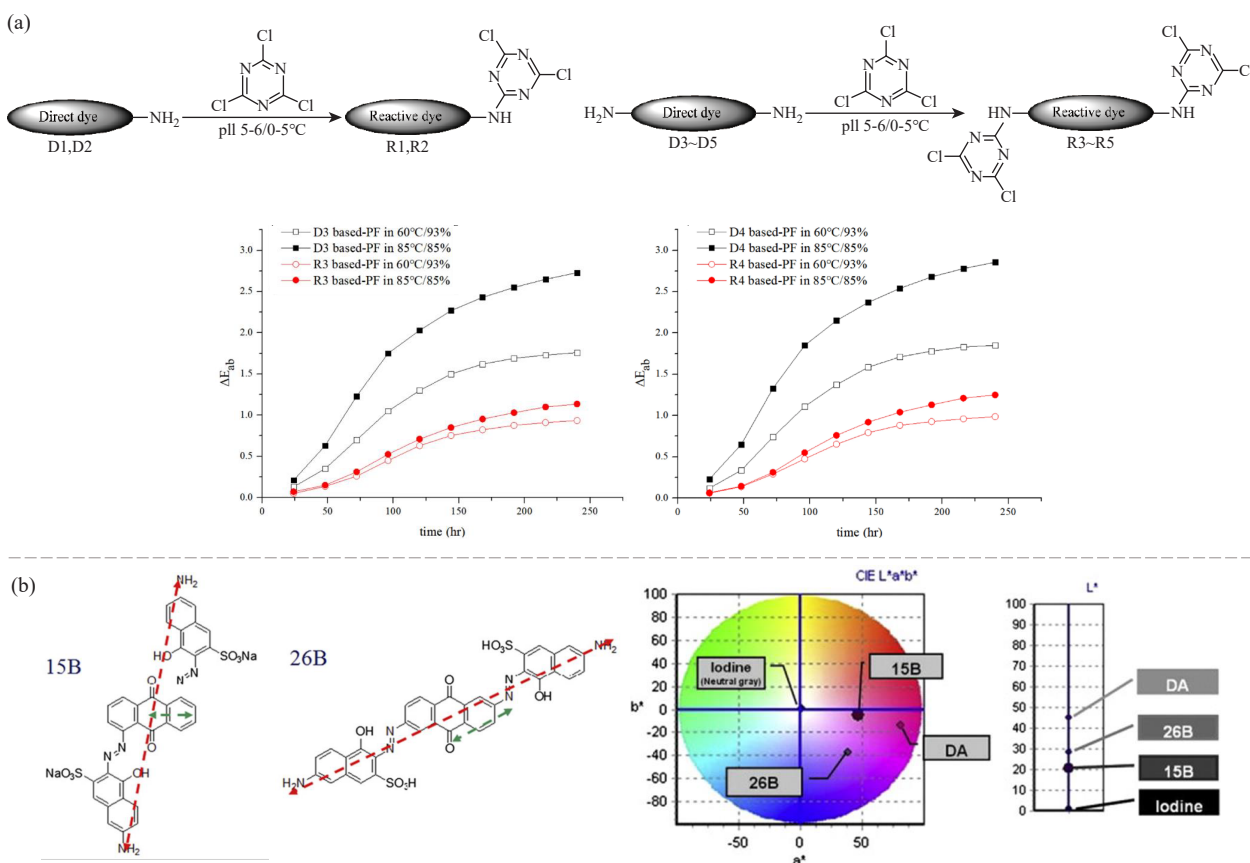


图3 (a)活性染料的合成与偏振膜耐久性验证^[34] (2023 MDPI 版权许可); (b) 2种蒽醌基偶氮染料的分子结构及发色团的跃迁偶极方向示意图, 以及染色后偏光片色差亮度分析^[35] (2011 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 3 (a) Synthesis of reactive dyes and durability verification of polarizing film (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright (2023) MDPI); (b) Schematic diagram of molecular structure and transition dipole direction of chromophore of two anthraquinone azo dyes, and analysis of color difference brightness of polarizer after dyeing (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright (2011) Elsevier Ltd.)

更为理想的中性色^[24]。例如, 韩国首尔国立大学 Chang 等^[35]设计并合成了一系列兼具蒽醌与偶氮结构的双发色团染料, 系统比较了它们与常规线性双偶氮染料在 PVA 偏光膜中的光谱与二向色性能。实验结果表明, 蒽醌基偶氮染料成功将吸收半峰宽拓展至 200 nm 以上, 显著优于对比染料的 95 nm, 且其色度坐标更接近中性灰。除此之外, 染料分子的结构优化也有助于研究染料的光学各向异性与染料的光学性质之间的关系。同时, 由于二向色性染料在主波长范围外存在不必要的吸收, 可以通过合成控制去除取代基中的共轭的结构, 同时使染料分子在各自主波长处具有相同的高二向色比, 如图 3(b) 所示。

2.2 染料配方复配

染料配方复配是解决单一染料吸收波段局限性的的重要手段。该方法通过将吸收波段互补的多种二向色性染料进行混合, 构建可覆盖紫外至近

红外范围的宽谱偏振吸收体系, 从而协同提高偏光片的偏振效率与颜色中性。所选染料组分需兼具良好的二向色性、相似的线性平面构型与极性特征, 以确保在 PVA 拉伸成膜过程中能够实现高度一致的取向排列, 避免因分子几何或极性差异导致有序度降低。进一步地, 通过系统调节各组分配比, 可在保持高二向色性的同时, 有效拓宽偏振光谱并精确调控中性灰色调^[36,37]。例如, Almodarresiyeh 等^[38]将新型喹啉衍生物(染料 I, $\lambda_{\max}=832$ nm)与 2 种吸收位于可见光区的偶氮染料(染料 II 和 III)进行复配, 如图 4(a) 所示, 成功构建了覆盖 300~850 nm 宽波段的偏振薄膜。该体系利用喹啉染料覆盖近红外区, 偶氮染料协同覆盖紫外-可见区, 使复合薄膜在紫外-可见区 (300~695 nm) 偏振效率高达 97%~99%, 在近红外区 (819~855 nm) 也达到 90%~96%。

更深层次的复配优化已从简单的波段叠加,

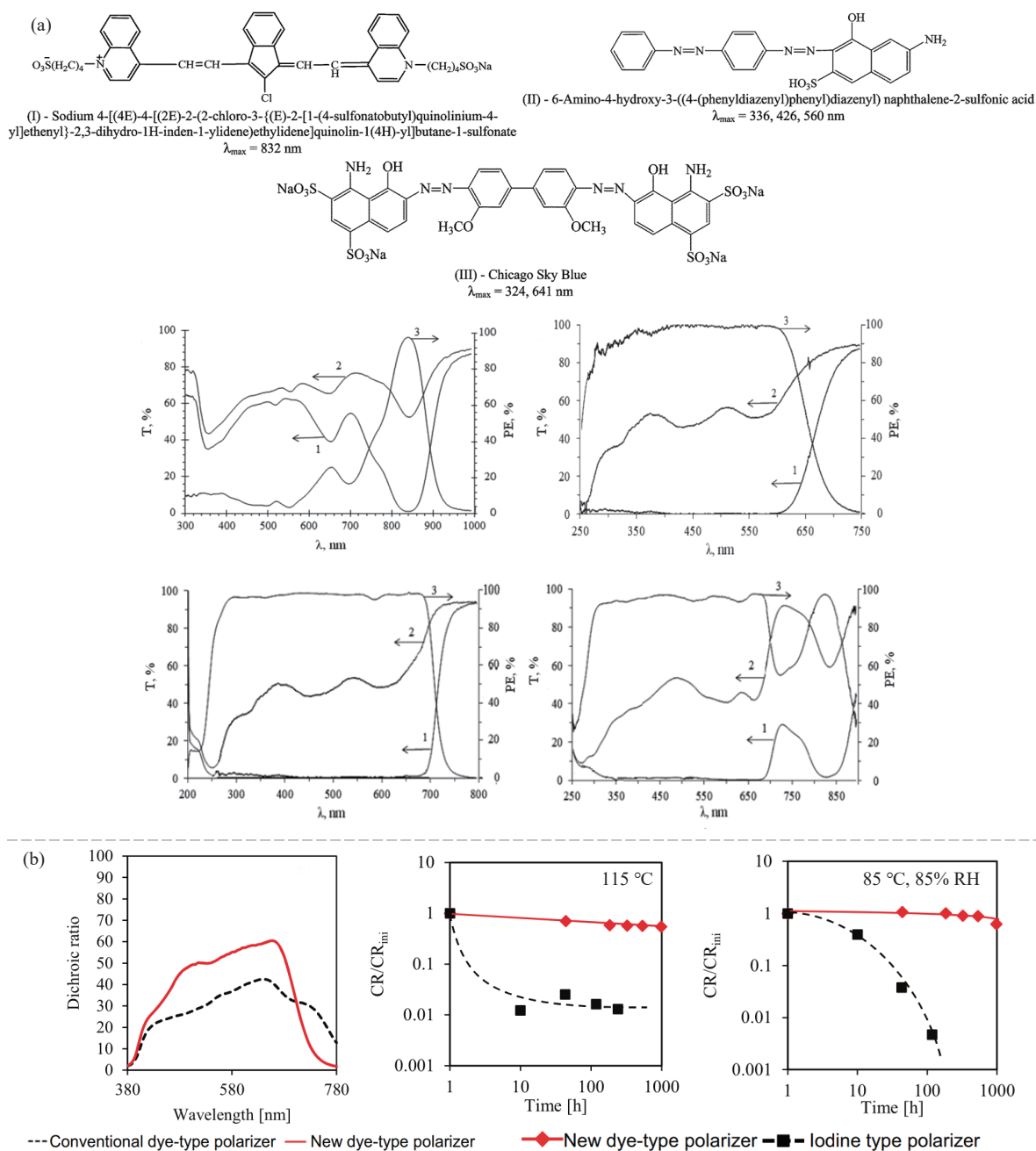


图4 (a)喹啉与偶氮染料的结构特征及其在宽波段偏振膜中的性能表现^[38] (2011 RSC Publishing 版权许可); (b)新型染料与旧染料向色性对比, 以及耐久性验证^[39] (2016 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 4 (a) Structural characteristics of quinoline and azo dyes and their performance in broadband polarization films (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright (2011) RSC Publishing); (b) Dichroism comparison between new dyes and old dyes and durability verification (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright (2016) John Wiley and Sons)

发展为对染料分子次级吸收带的精细调控。日本 Kato 等^[39]的研究明确指出, 染料分子中二向色性比较低的次吸收带是制约混合体系性能的关键。基于此, 他们设计了具有高主吸收带吸光度与低次吸收带吸光度特征的新型染料 B-IN 与 R-IN。将其与传统橙色染料复配后, 从图4(b)中可以看到, 新型偏光片的二向色比高达 53, 显著优于传

统染料体系的 35。此外, 该优化体系在 115 °C 干热与 85 °C、85% RH 湿热的极端环境测试中表现出卓越的耐久性。

2.3 染色工艺改进

染色工艺优化也是提升染料系偏光片性能不可或缺的关键环节之一, 其主要目的在于通过精确调控拉伸、染色、交联等关键工序的工艺参数,

引导二向色性染料在PVA基质中实现高度有序的定向排列与均匀分布,从而协同提升偏光片的偏振效率、透过率及耐候性。工艺优化的基础在于对各项参数的协同调控:一方面,通过控制拉伸倍率与温度,使PVA聚合物链充分伸展并形成取向模板,从而诱导吸附于PVA上的染料分子沿拉伸方向实现一致性排列;另一方面,需精细优化染色工序中的染料液浓度、染料液pH值、浸渍时间及温度等变量,以确保染料分子在PVA基体中的有效吸附、渗透与均匀分布。相较于碘系偏光片,染料系偏光片虽具备更优的耐湿热性能,但其光学性能强烈依赖于染料分子在PVA网络中的取向状态与界面结合强度。例如,如图5(a)所示,

周文贤等^[40]的研究表明,将染色温度精确控制在31~32 °C可显著提升染料上染率,使染色时间从4 min缩短至1 min;添加适量硫酸钠、氯化钠等促染剂可有效消除PVA纤维与阴离子染料间的电荷斥力,利于染料分子进入PVA膜中,当硫酸钠添加量达到10 g时,上染率趋于稳定;同时,延长染色时间至12 min或引入超声波辅助染色,可利用空化效应增强染液渗透与混合,从而提升染色深度。此外,交联与后续处理对于稳定染料取向结构、增强界面结合也至关重要。由于不同二向色性染料的化学结构不同,在PVA膜中的迁移和最佳排列条件存在差异,导致排列不均匀,存在整体消色差的情况。为了解决上述问题,Mochizuki等^[8]

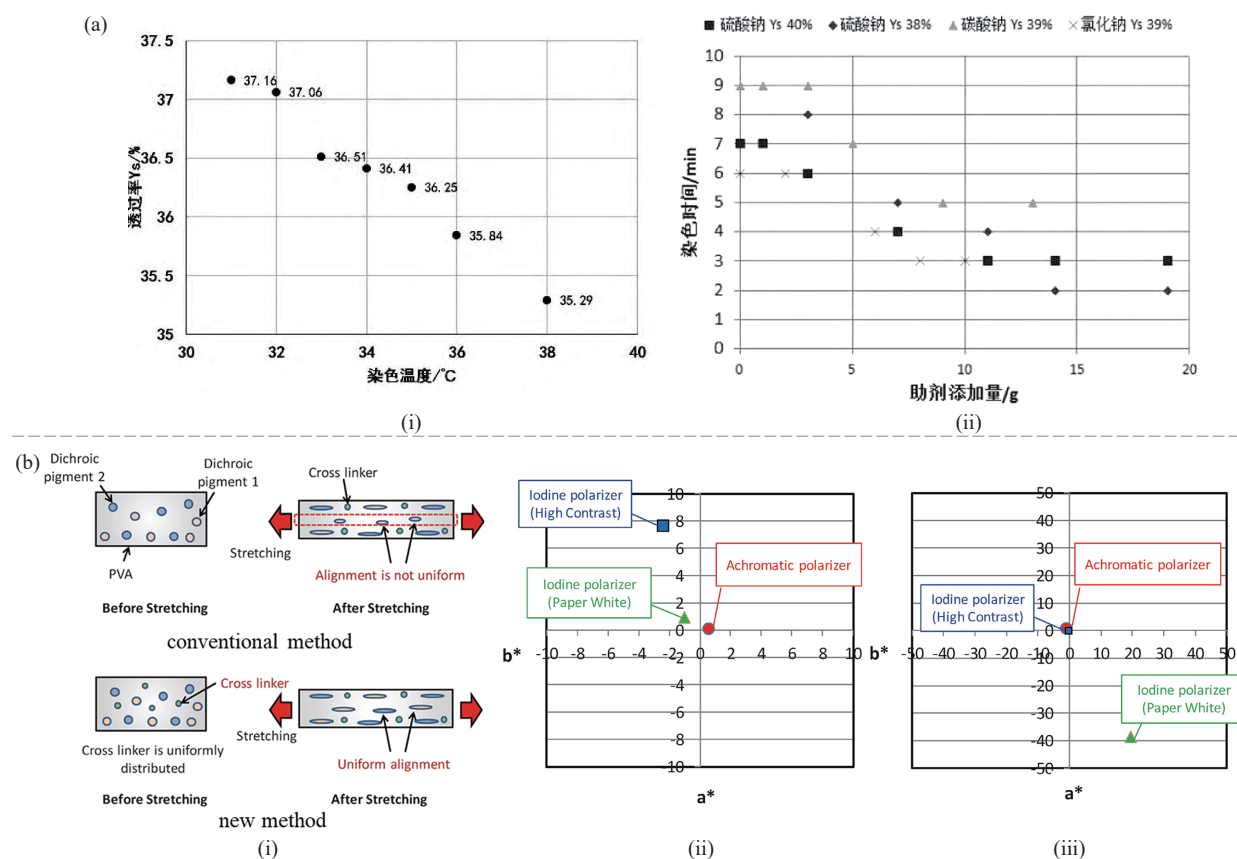


图5 (a)染色温度与促染剂对PVA膜上染率的影响^[40]:(i)不同染色温度的偏光膜透过率,(ii)不同促染剂添加量对应的染色时间(2022 广州化工版权许可);(b)二向色性颜料排列优化与消偏光片色度性能对比^[9]:(i)偏光片的拉伸工艺改善了二向色颜料的取向性:传统方法和新方法,(ii)平行偏振器的色度,(iii)交叉偏振器的色度(2018 ITE Transactions on Media Technology and Applications (MTA)版权许可)

Figure 5 (a) Influence of dyeing temperature and dyeing promoters on dye uptake of PVA membrane: (i) The transmittance of polarizer film with different dyeing temperatures, (ii) The dyeing time corresponding to different additive amount (Reprinted with permission from Ref.[40]; Copyright (2022) Guangzhou Chemical Industry); (b) Optimization of dichroic pigment arrangement and comparison of chromaticity performance of depolarizer: (i) The drawing process of polarizer improves the orientation of dichroic pigment: traditional and new methods, (ii) Chromaticity of parallel polarizer, (iii) Chromaticity of cross polarizer (Reprinted with permission from Ref.[9]; Copyright (2018) ITE Transactions on Media Technology and Applications (MTA))

通过改进交联过程,在拉伸前就先将二向色性染料和硼酸同时浸润到PVA膜中,确保硼酸在膜厚度方向的均匀分布,从而在后续的硼酸水溶液拉伸中,能够实现PVA膜的均匀拉伸和颜料分子的高度一致排列。如图5(b)所示,制备所得的染料系偏光片具有优异的消色差性能,同时兼具高亮度、真纸白色、低功耗和动态显示能力,适用于电子书阅读器、数字标牌等需要户外或长时间显示的领域。同时,深圳三利谱公司针对高温高湿环境下PVA膜收缩引发的“黑边”问题,通过系统优化染色、拉伸与固色工序的工艺参数(包括分阶段精确控制拉伸倍率、调控助染剂浓度、设定适宜的染色与干燥温度,并匹配具有特定水接触角的内保护膜及特定黏度范围的胶黏剂),显著提升了染料在PVA膜中的上染率、匀染性与界面结合强度,最终成功制备出具备低收缩率和高耐久特性的染料系偏光片^[41]。

2.4 PVA基膜改性

无论是在染料系或碘系偏光片中,PVA基膜都是染料分子的承载与取向模板,其本征特性会显著影响偏光片的最终性能。例如,PVA分子量能够影响染料系偏光片的光学性能及耐候性。Lyo等^[42]通过选用醇解度和立规度相同,但不同分子量的PVA制备薄膜,再使用偶氮类染料进行染色制备偏光片。研究表明,高分子量PVA能有效增强染料分子与聚合物链的结合作用。该效应一方面提升了偏光膜的综合光学性能(透过率>40%,偏振度>99%),另一方面也显著改善了其耐候性,有效抑制了高温高湿条件下染料的析出。当PVA聚合度为4000时,在90℃和80%RH湿度环境中进行测试,染料系偏光片的偏振度变化仅有1%,而当PVA聚合度为1700时,在高温高湿的环境中处理后,PVA偏光膜素子表面出现不平整,偏光度下降5%。另一方面,PVA分子链上高浓度的亲水羟基使其在湿热环境中易发生吸湿溶胀,不仅导致基膜尺寸失稳、湿态力学性能衰减,更会破坏染料分子的有序排列并弱化其界面结合力^[43]。上述固有缺陷已成为制约偏光片在苛刻环境下保持高光学耐久性与长服役寿命的核心瓶颈。因此,需要对PVA基膜进行改性,提升其耐水性和力学可拉伸性能。目前PVA基膜改性的方法主要可以分为化学交联改性、纳米复合改性和聚合物共混改性。

2.4.1 化学交联改性

由于PVA分子链中含有大量羟基,当外部湿度变化时,表现出对水的强亲和性能^[44]。化学改性的核心目的,是通过在PVA分子链间构建稳定的共价交联网络,有效限制链段运动、减少游离羟基数量,从而显著增强其抗吸湿能力、湿热尺寸稳定性和力学强度,为染料分子提供更为牢固、稳定的取向平台。在众多改性的策略中,利用硼酸、戊二醛等交联剂对PVA进行化学交联,是应用广泛且效果显著的方法。以碘系偏光片为例,交联剂硼酸的作用机制是双重的:一方面作为碘离子的配位剂,另一方面与PVA的羟基反应生成硼酸酯键。这种交联结构增强了PVA网络的稳定性,能有效抑制碘离子在湿热条件下的解离与迁移,是改善偏光片耐久性的关键。同时,硼酸浓度的精准调控为偏光片制备中加工参数(如拉伸倍率)的调控提供重要支撑,适量硼酸可降低结晶度、提高整体取向性。Ye等^[45]通过原位X衍射研究PVA膜微观结构发现,不同浓度的硼酸会影响PVA膜拉伸后的结构。如图6(a)所示,当硼酸处于中低浓度时晶体网络易断裂,分子链滑移与纳米原纤维形成主导变形;高浓度下硼酸的交联作用维持晶体网络连接,促进分子链早期取向与纳米原纤维成核,但限制其生长,最终形成高取向低结晶的微观结构;应力-应变曲线随着硼酸浓度的变化同时印证了硼酸调控PVA膜微观结构转变。进一步地,研究者通过优化硼酸浓度与处理工艺,发现适度交联可在不显著牺牲光学性能的前提下,将偏光片在85℃、85%RH条件下的耐久性提升30%以上^[46]。

2.4.2 纳米复合改性

纳米复合改性是增强PVA性能的有效策略,其核心在于将有机或无机纳米填料引入PVA基质,利用其与PVA分子链的相互作用增强材料性能。比如纳米金刚石^[47]、碳点^[48]、氮化硼、纳米片^[49]、氧化铝纳米片^[50]、黏土纳米片^[51~53]、以及纳米纤维素^[12,54,55]等,其表面富含的极性含氧基团易与PVA链上的羟基形成氢键,或者修饰上可反应的基团(如醛基等),可与PVA上的羟基发生化学反应,形成稳定结构。邓浩^[56]的研究表明,通过引入纳米二氧化硅(SiO₂)可制备出PVA/纳米SiO₂复合偏光膜。研究表明,其透过率与偏光度随SiO₂含量呈规律性变化,并在纳米SiO₂添

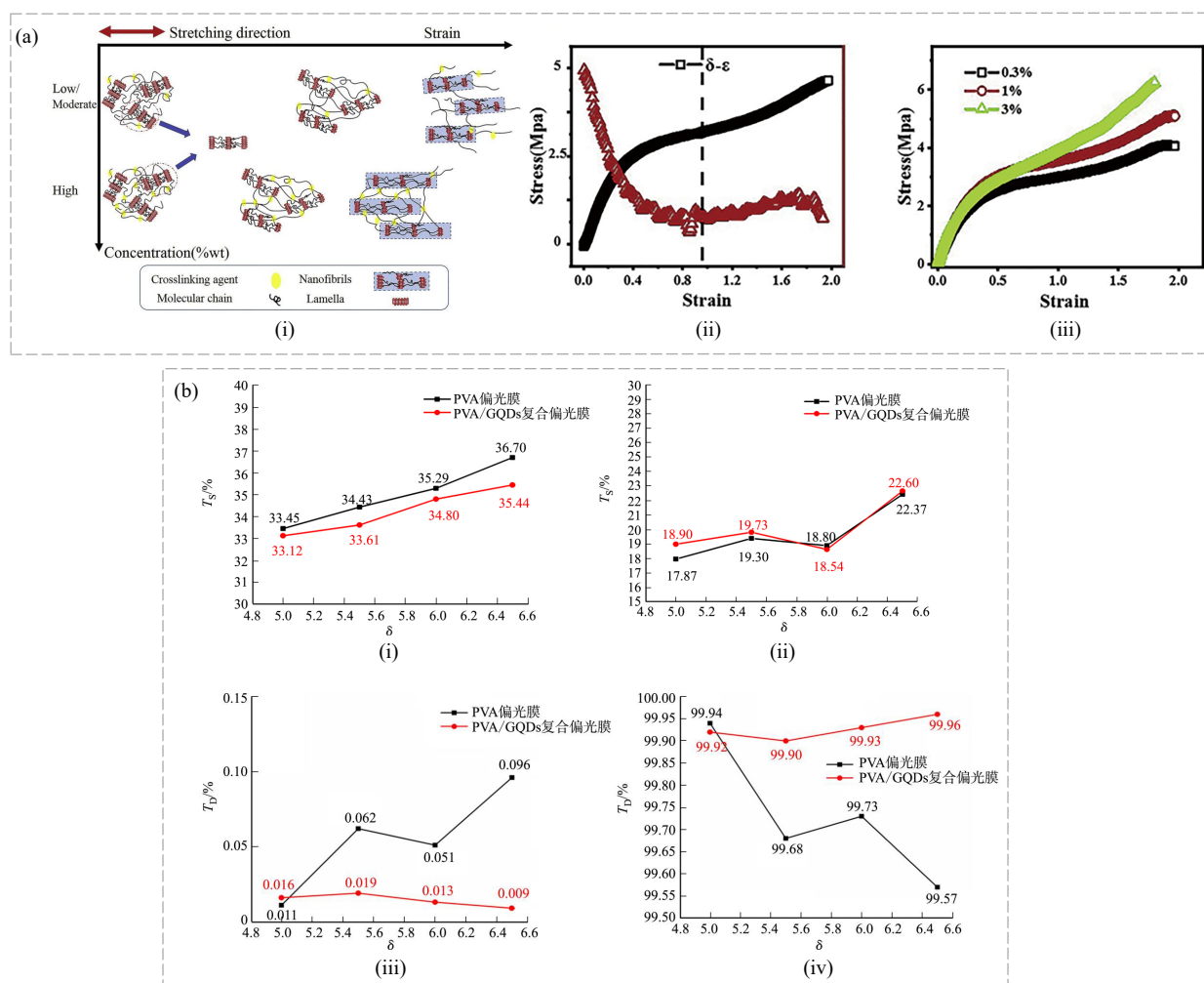


图 6 (a)硼酸质量分数对PVA薄膜拉伸过程中结构演变与力学行为的影响^[45]: (i) PVA薄膜在不同质量分数硼酸水溶液中拉伸过程中结构演变的示意图, (ii)在硼酸质量分数为0.3%时,薄膜的应力-应变和 $d\sigma/d\varepsilon-\varepsilon$ 曲线, (iii)硼酸质量分数为0.3%, 1.0%, 3.0%时,薄膜的应力-应变曲线(2019 Elsevier Ltd. 版权许可); (b) PVA偏光膜与PVA/GQDs复合偏光膜计算值对比^[57]: (i)单片透过率, (ii)平行透过率, (iii)直交透过率, (iv)偏振度(2021 华侨大学学报(自然科学版)版权许可)

Figure 6 (a) Effect of boric acid concentration on structure evolution and mechanical behavior of PVA film during tensile process: (i) Schematic representation of the structural evolution of PVA film during stretching in the aqueous solution with different mass fractions of boric acid, (ii) The stress-strain and aqueous $d\sigma/d\varepsilon-\varepsilon$ curve of the sample at the boric acid mass fraction of 0.3%, (iii) the stress-strain curves of the samples at the boric acid mass fractions of 0.3%, 1.0%, 3.0% (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright (2019) Elsevier Ltd.); (b) Comparison of calculated values between PVA polarizing film and PVA/GQDs composite polarizing film: (i) monolithic transmittance, (ii) parallel transmittance, (iii) orthogonal transmittance, (iv) degree of polarization (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright (2021) Journal of Huaqiao University (Natural Science))

加量为PVA质量的0.006%时获得最佳耐湿热性。机理分析表明, 纳米 SiO_2 的引入削弱了PVA分子链间的氢键相互作用, 同时增强了C—O/Si—O键的伸缩振动, 这不仅提高了材料的热失重温度, 也改变了其结晶行为。杨洋等^[57]通过水热法制备了尺寸分布在2~4 nm的石墨烯量子点(GQDs), 并将其引入PVA基膜中制备复合偏光膜。从图6(b)中可以看到, GQDs在400~500 nm波段具有显著的光吸收特性, 其水溶液在此波段的透过率下降

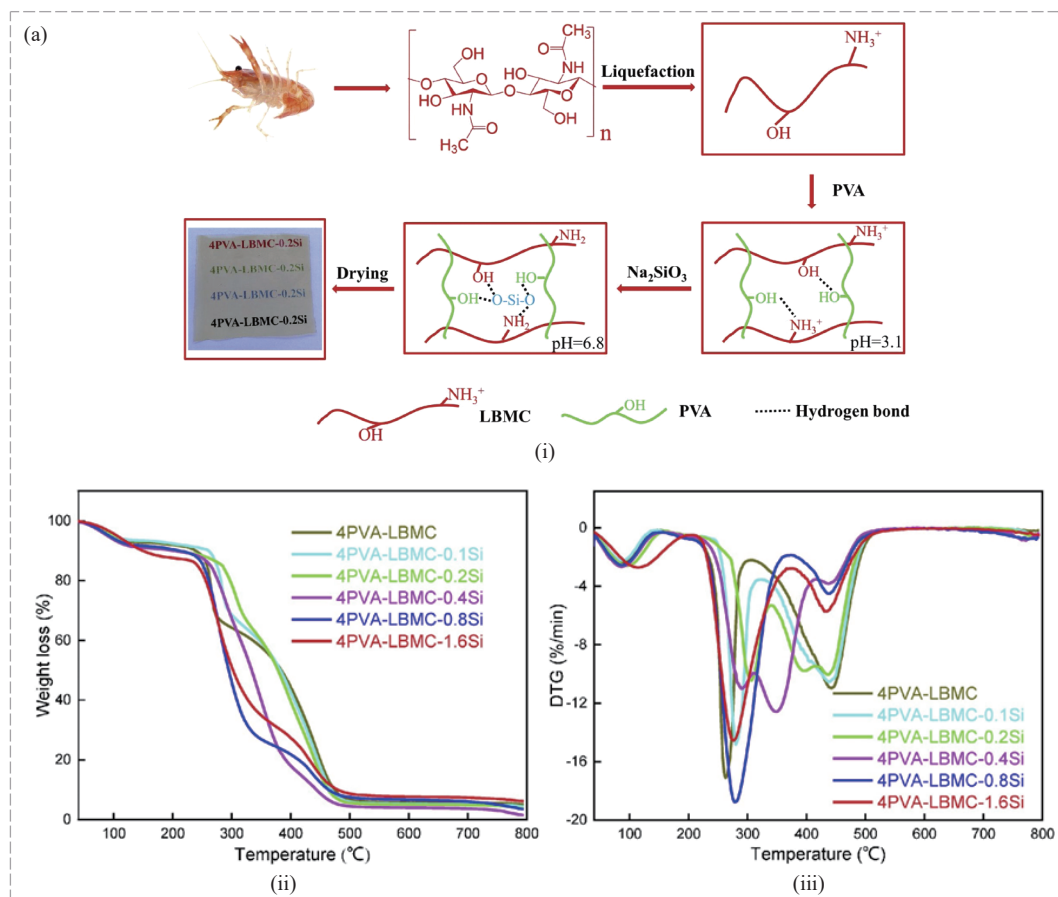
达22%。将PVA粉体直接溶于GQDs水溶液中制备的PVA/GQDs复合偏光膜表现出优异的光学性能: 虽然单体透过率略有下降, 但GQDs的加入使偏光膜的正交透过率显著降低且均低于0.1%, 特别是在接近400 nm的蓝光波段, 有效解决了传统碘系偏光膜存在的直交漏光问题。最终, 复合偏光膜的偏振度达到99.9%以上, 展现出石墨烯量子点在提升偏光膜性能方面的独特优势。Almodarresiyeh等^[38]在PVA薄膜中加入1 wt%氧

化锌(ZnO)纳米颗粒后,在增强了PVA链取向的同时,还能够减缓染料分子的光降解过程,提高薄膜的耐候性。以上研究均说明,添加纳米颗粒可以破坏PVA基体中原本的氢键作用,使PVA链可以较为自由地移动;同时纳米颗粒可赋予PVA光学膜额外的功能性,纳米颗粒上的极性基团与PVA链上的羟基形成强的氢键结构,可以起传递载荷的作用。因此,PVA与纳米颗粒的复合薄膜延展性提高的同时,也具有较高的力学性能。

2.4.3 聚合物共混改性

针对单组分聚合物结构和性能单一的局限性,共混改性是一种直接有效的方法。它不仅能优化单一组分的物理性能,还可为共混体系带来新的功能特性。例如,通过将PVA与其他聚合物共混,可制备出在弹性、强度、渗透性或耐水性方面得到显著增强的PVA共混膜。文献报道显示,引入壳聚糖(CS)^[58,59]、聚乳酸^[60]等聚合物,能够与PVA中的羟基形成氢键,从而提高共混膜的结晶度,或降低PVA羟基对水的亲和性,进而增强其热稳定性和耐水性。以Zhang等^[58]的研究为例,他们通过将液化甲壳素(LBMC)与PVA共混制备

了PVA/LBMC共混膜。如图7(a)所示, LBMC分子链上的活性基团与PVA羟基间形成了密集的氢键网络。该氢键作用一方面部分破坏了PVA分子链原有的有序排列,另一方面也显著增强了分子间的相互作用力。该作用不仅减少了PVA中自由羟基对水的亲和性,从而提升了薄膜的耐水性,还有效抑制了聚合物链的热运动,使其热稳定性显著提高,最大热分解温度从265 °C提升至307 °C,最终获得综合性能优异的可降解食品包装膜。在PVA与CS共混膜中原位引入SiO₂后还能够进一步增强机械性能。Liu等^[60]通过熔融共混制备了PVA/PLA可降解共混膜,从图7(b)中可以看到,结构表征结果证实,PLA的酯基(C=O)与PVA的羟基(-OH)之间形成氢键,该相互作用破坏了PVA原有的分子内和分子间氢键网络,激活了PVA链段运动,显著提升了共混体系的熔体流动性和加工性。氢键的形成进一步诱导了PVA分子链在PLA相界面处的有序排列,当共混膜中含有15 wt% PLA时,其结晶度从纯PVA的31.9%提升至的47%,从而增强了材料的刚性和热稳定性。同时,PLA作为疏水组分均匀分散在PVA基体中,



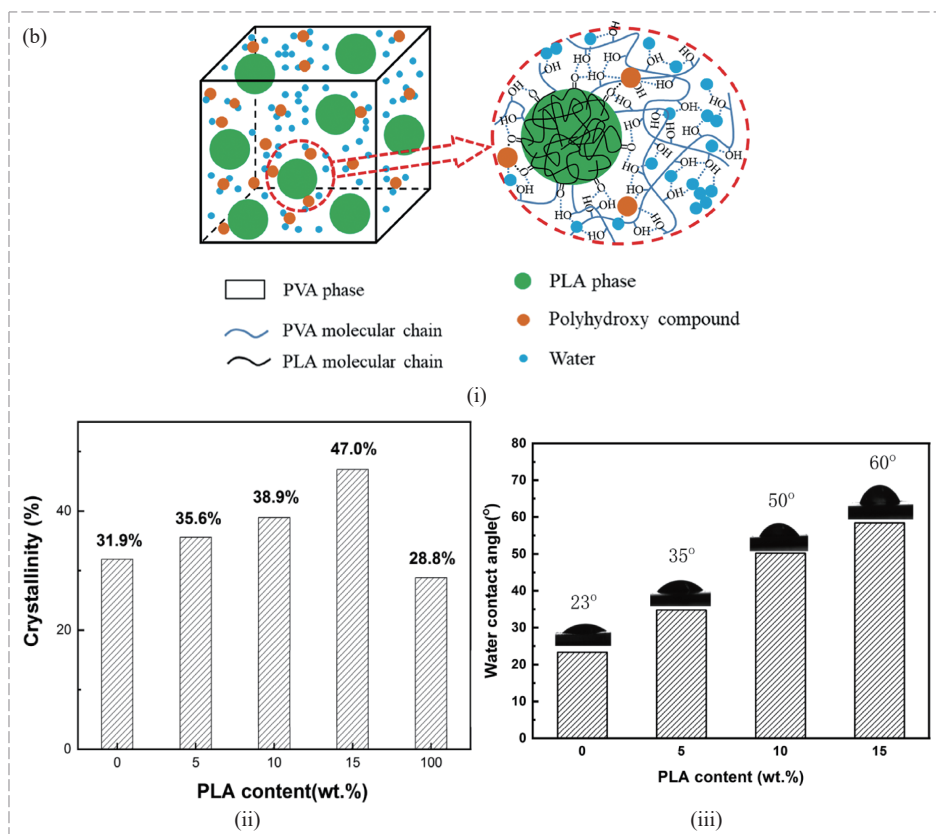


图 7 (a) PVA/甲壳素膜的制备流程与热性能分析^[58]: (i) SiO₂增强PVA/LBMC生物降解膜制备示意图, (ii)混合膜的TGA曲线, (iii)混合膜的DTG曲线(2020 Elsevier Ltd. 版权许可); (b) PLA增强PVA共混膜的相互作用、结晶与疏水性能^[60]: (i)聚乙烯醇(PVA)/聚乳酸(PLA)共混体系中相互作用的示意图, (ii)不同PLA含量PVA/PLA共混膜的结晶度, (iii)不同PLA含量PVA/PLA共混膜的水接触角(2021 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 7 (a) Preparation process and thermal performance analysis of pva/chitin membrane: (i) Schematic diagram of silica reinforced PVA/LBMC biodegradable films preparation, (ii) TGA curves of the blend films, (iii) DTG curves of the blend films (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright (2020) Elsevier Ltd.); (b) Interaction, crystallization and hydrophobic properties of PLA reinforced PVA blend membranes: (i) Schematic illustration of the interactions in poly(vinyl alcohol) (PVA)/ polylactic acid (PLA) blend system, (ii) Crystallinity of PVA/PLA blend films with different PLA content, (iii) Water contact angle of PVA/PLA blend films with different PLA contents (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright (2021) John Wiley and Sons)

不仅物理阻隔水分渗透, 其与PVA形成的氢键也屏蔽了部分自由羟基, 降低了PVA对水的亲水性, 使水接触角从23°显著提高至60°, 有效改善了膜的耐水性能。

尽管上述研究多集中于包装膜、分离膜等非偏光应用领域, 但其背后所揭示的共混机制与结构-性能关系对偏光片用PVA基膜的开发具有重要参考价值。例如, 氢键调控的结晶行为与界面强化机制, 可直接借鉴用于优化偏光片中染料分子与PVA基体的相互作用, 提升染料取向稳定性与偏光效率; 而耐水性与热稳定性的增强策略, 有助于缓解偏光片在高温高湿环境下的性能衰减问题。我们团队通过在PVA基膜中引入少量其它

组分聚合物, 在能够与PVA基材保持良好相容性的同时, 还能够有效增强染料分子与PVA基膜的相互作用, 进而达到提高偏振度的效果。因此, 系统借鉴上述化学改性、纳米复合改性、及聚合物共混改性成果, 可为推动高性能染料系偏光片的功能化设计提供新的思路与方法支撑。

3 总结与展望

针对基于PVA光学膜制备所得染料系偏光片, 本文系统梳理了相关机理内容, 对比国内外关于染料系偏光片的多元化优化策略, 并深入阐释各类改性方法的作用机理及其对材料性能的提升效能, 为新一代高性能、高耐久性染料系偏光膜

的定向设计提供理论参考与技术借鉴。目前报道的染料系偏光片的改进方式主要包括有：(1)通过设计和改进染料分子结构，提升染料分子的二向色性，以及其与PVA的结合作用力，或者通过染料协同配合策略，从而改善偏光片的光学性能；(2)通过调整偏光膜制备工艺，增强染料分子在PVA膜中的吸附能力和取向一致性，进而提高偏光膜的偏振度；(3)通过对PVA基膜进行改进，从而有效强化与二向色性物质的界面相互作用，实现光学性能及耐候性的同步提升。在上述3种策略中，前2种已进行了较多研究工作和进展，但针对提高PVA基膜性能从而改善染料系偏光片性能，目前主要还是探讨PVA薄膜改性对碘系偏光片性能的影响，针对染料系偏光片透过率和偏振性的相关研究报道几乎没有。

面对新型显示技术多样化需求，如轻薄化、柔性化、多场景适用性及耐高温高湿等恶劣环境适应性，偏光膜必须向轻量化、柔性化、高对比度和优异耐候性方向演进，对高性能染料系偏光片的需求日益增加。然而，该领域仍面临制备工艺不稳定、性能较低等挑战。因此，为应对这些挑战，首先是在分子层面，设计合成出具有高二向色性的染料有利于提高偏振性能，以及合成出能够与PVA形成强相互作用的染料分子，或者能够与染料分子形成强相互作用的PVA分子链，提高拉伸后制备所得素子的透过率和偏振度；也可以设计在特定波段吸收效率极高而在其他波段吸收极少的新型染料，从而在用更少的染料量实现特定波段的高偏振效果。其次，在工艺层面，深入研究不同拉伸工艺等对染料取向和分散的影响机制，优化染色—拉伸—固定的全流程，以提升取向精度与效率，为制备超薄柔性以及功能集成的偏光膜提高。同时，在基础研究领域，未来应进一步探究染料与PVA膜基材的相互作用关系，推动高透高偏振染料系偏光片的开发，突破现有技术局限，为下一代显示创新应用铺平道路。

参考文献

- Sato, T. Recent trends in retardation films. *Int. Polym. Sci. Technol.*, **2012**, 39(1), 15–24.
- Land, E. H. Some aspects of the development of sheet polarizers. *JOSA*, **1951**, 41(12), 957–963.
- Ma, J.; Ye, X.; Jin, B. Structure and application of polarizer film for thin-film-transistor liquid crystal displays. *Displays*, **2011**, 32(2), 49–57.
- 望月典明, 樋下田贵大. 用于红外线波长区域的染料系偏光板. 中国专利, CN114460678A. **2022-05-10**.
- 望月典明, 樋下田贵大, 服部由侑, 中村光则. 无色彩的偏光元件、以及使用该偏光元件的无色彩偏光板及显示装置. 中国专利, CN111448493B. **2022-03-04**.
- 樋下田贵大, 望月典明. 偶氮化合物或其盐, 以及含有偶氮化合物或其盐的染料系偏光膜及染料系偏光板. 中国专利, CN110114418B. **2021-03-30**.
- Tashiro, K.; Takahama, T.; Wang, M. F. X-ray study of poly(vinyl alcohol)-iodine complex prepared from the dilute iodine solution as a hint to know the inner structure of polarizer. *Polymer*, **2021**, 233, 124180.
- Liang, X. X.; Zhong, H. J.; Ding, H. Y.; Yu, B.; Ma, X.; Liu, X. Y.; Chong, C. M.; He, J. W. Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications. *Polymers*, **2024**, 16(19), 2755–2793.
- Mochizuki, N.; Ishinabe, T.; Fujiwara, D.; Nakamura, D.; Koma, N.; Fujikake, H. Achromatic dye-type polarizer for paper white reflective liquid crystal displays. *ITE Trans. Media. Tech.*, **2018**, 6(4), 262–268.
- Takahama, T.; Saharin, S. M.; Tashiro, K. Details of the intermolecular interactions in poly(vinyl alcohol)-iodine complexes as studied by quantum chemical calculations. *Polymer*, **2016**, 99, 566–579.
- Umoren, S. A.; Obot, I. B.; Madhankumar, A.; Gasem, Z. M. Effect of degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol on the corrosion inhibition of steel: theoretical and experimental studies. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2015**, 29(4), 271–295.
- 杨琥, 程镨时. 聚乙烯醇-碘复合物在水溶液中的形成. *高分子通报*, **2008**, (1), 7–15.
- Choi, Y. S.; Miyasaka, K. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)-iodine complex formed in the crystal phase of poly(vinyl alcohol) films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 51(4), 613–618.
- Zachmann, H. G. *Structure in Polymers with Special Properties*. Berlin, Heidelberg: Springer, **1993**.
- Choi, J. H.; Lyoo, W. S.; Ghim, H. D.; Ko, S. W. High molecular weight syndiotacticity-rich poly(vinyl alcohol) gel in aging process. *Colloid Polym. Sci.*, **2000**, 278(12), 1198–1204.
- Wang, H. J.; He, J. W.; Zou, L. M.; Wang, C.; Wang, Y. L. Synthesis of syndiotacticity-rich high polymerization degree PVA polymers with VAc and VPc, fabrication of PVA fibers with superior mechanical properties by wet spinning. *J. Polym. Res.*, **2021**, 28(10), 386.
- 党莹, 张军华. 低聚合度聚乙烯醇对高聚合度聚乙烯醇水溶性的影响. *高分子通报*, **2014**, (1), 49–53.
- Ngui, M. O.; Mallapragada, S. K. Quantitative analysis

- of crystallization and skin formation during isothermal solvent removal from semicrystalline polymers. *Polymer*, **1999**, 40(19), 5393–5400.
- 19 Keshavarz, L.; Khansary, M. A.; Shirazian, S. Phase diagram of ternary polymeric solutions containing nonsolvent/solvent/polymer: theoretical calculation and experimental validation. *Polymer*, **2015**, 73, 1–8.
- 20 Bouyer, D.; M'Barki, O.; Pochat-Bohatier, C.; Faur, C.; Petit, E.; Guenoun, P. Modeling the membrane formation of novel PVA membranes for predicting the composition path and their final morphology. *AIChE J.*, **2017**, 63(7), 3035–3047.
- 21 Li, C. X.; Chen, H.; Fu, Z. Z.; Zhang, Q.; Wang, K.; Fu, Q. Exploring formation rationale of skin-core heterogeneity during PVA solutions evaporation by laser-induced fluorescence analysis. *Polymer*, **2021**, 224, 123759.
- 22 Fei, W. H.; Wu, Z. S.; Cheng, H.; Xiong, Y. Q.; Chen, W.; Meng, L. P. Molecular mobility and morphology change of poly(vinyl alcohol) (PVA) film as induced by plasticizer glycerol. *J. Polym. Sci.*, **2023**, 61(17), 1959–1970.
- 23 周文贤, 李铭全. 新型高耐久染料系聚乙烯醇偏光膜的性能研究. *中国塑料*, **2022**, 36(4), 53–59.
- 24 Chang, J. B.; Hwang, J. H.; Park, J. S.; Kim, J. P. The effect of dye structure on the dyeing and optical properties of dichroic dyes for PVA polarizing film. *Dyes Pigm.*, **2011**, 88(3), 366–371.
- 25 Shahab, S.; Hajikolaee, F. H.; Filippovich, L.; Darroudi, M.; Loiko, V. A.; Kumar, R.; Borzemandani, M. Y. Molecular structure and UV-Vis spectral analysis of new synthesized azo dyes for application in polarizing films. *Dyes Pigm.*, **2016**, 129, 9–17.
- 26 Agabekov, V.; Ariko, N.; Filippovich, L. Spectral-polarizing properties and light stability of film polarizers with azodyes. *J. Soc. Inf. Disp.*, **2006**, 14(7), 627–632.
- 27 服部由侑, 森田陵太郎, 望月典明. 偶氮化合物或其盐, 以及含有该化合物或其盐的染料系偏光膜及染料系偏光板. 中国专利, CN113227257B. **2021-08-06**.
- 28 望月典明, 樋下田贵大, 西口卓斗. 染料系偏光元件和偏振片. 中国专利, CN103547949B. **2017-07-21**.
- 29 佐野秀雄, 门脇雅美, 长谷川龙一, 米山富雄. 三偶氮染料、含该染料各向异性染料膜用组合物、各向异性染料膜及偏光元件. 中国专利, CN101087853. **2007-12-12**.
- 30 李建红, 钱琨, 冯素伟, 许春江. 基于多波段二色性染料的偏光片光学提升方法. 中国专利, CN120352969A. **2025-07-22**.
- 31 李晓莲, 张宗英, 王兵. 有机二向性染料彩色偏振片的合成及性能. 2010中国平板显示学术会议论文集. 上海: 中国光学光电子行业协会, **2010**. 442–443.
- 32 付华. 二色性偶氮染料的化学修饰及其偏光膜的偏光性研究. 西南科技大学硕士学位论文, **2006**.
- 33 龚建勋, 刘正义, 曾德长, 闻立时. 溶致液晶偏振薄膜的研究. *功能材料与器件学报*, **2006**, 12(5), 383–388.
- 34 Do Kim, Y.; Lee, J. U.; Lee, J. J. Improving durability of dye-based polarizing films using novel reactive dyes as dichroic materials. *Polymers*, **2023**, 15(22), 4365.
- 35 Chang, J. B.; Yuk, S. B.; Park, J. S.; Kim, J. P. Dichroic and spectral properties of anthraquinone-based azo dyes for PVA polarizing film. *Dyes Pigm.*, **2012**, 92(1), 737–744.
- 36 吕荣文, 高崑玉. 活性染料的发展趋向. *染料与染色*, **2004**, 41(3), 131–136.
- 37 赵雪, 赵德峰, 简卫, 陈美芬. 活性染料复配技术的进展. *国际纺织导报*, **2011**, 39(12), 38–40.
- 38 Almodarresiyeh, H. A.; Shahab, S.; Filippovich, L.; Kumar, R.; Lugovsky, A.; Agabekov, V. Broad band thermostable polarizing film based on poly(vinyl alcohol), a quinoline derivative and ZnO nanoparticles. *RSC Adv.*, **2016**, 6(48), 42062–42068.
- 39 Kato, H.; Koma, N.; Toda, J.; Mochizuki, N.; Higeta, T.; Nishiguchi, T. 56-2: Development of a higher-performance polarizer with dye components. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, **2016**, 47(1), 757–760.
- 40 周文贤. 偏光膜染色工艺初探. *广州化工*, **2022**, 50(1), 67–68.
- 41 李广鑫, 曾特壕, 张卓莉, 陈朝晖, 李中原. 一种低收缩高耐久型染料系偏光片及其制备方法. 中国专利, CN114002770A. **2024-02-13**.
- 42 Lyoo, W. S.; Yeum, J. H.; Park, J. M.; Kwak, J. W.; Kim, J. H.; Kim, S. S.; Ji, B. C.; Noh, S. K. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the polarizing efficiency of PVA/azo dye complex film with high durability. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96(4), 967–974.
- 43 范吉吉, 朱清梅, 步亚楠, 陈秀琼, 颜慧琼, 林强. 食品软包装用高阻隔性聚丙烯酸/聚乙烯醇水性复合涂料的研究. *复合材料学报*, **2025**, 1–12.
- 44 周闯, 李普旺, 屈云慧, 杨子明, 何祖宇, 王超, 刘运浩, 宋书会, 于丽娟. 聚乙烯醇膜耐水改性的研究进展. *高分子通报*, **2021**, 34(2), 9–17.
- 45 Ye, K.; Li, Y. H.; Zhang, W. W.; Zhang, Q. L.; Chen, W.; Meng, L. P.; Wang, D. L.; Li, L. B. 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. *Polym. Test.*, **2019**, 77, 105913.
- 46 Edwin, H. L. Treatment of polarizing polyvinyl alcohol-iodine sorption complex image with boric acid. USA patent, US2445581(A), **1943-12-09**.
- 47 Morimune, S.; Kotera, M.; Nishino, T.; Goto, K.; Hata, K. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with nanodiamond. *Macromolecules*, **2011**, 44(11), 4415–4421.

- 48 宫贵贞. 碳点改性聚乙烯醇性能的研究进展. 复合材料学报, **2024**, 41(1), 92–107.
- 49 Wang, J. M.; Wu, Y. P.; Xue, Y.; Liu, D.; Wang, X. B.; Hu, X.; Bando, Y.; Lei, W. W. Super-compatible functional boron nitride nanosheets/polymer films with excellent mechanical properties and ultra-high thermal conductivity for thermal management. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(6), 1363–1369.
- 50 Bonderer, L. J.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films. *Science*, **2008**, 319(5866), 1069–1073.
- 51 赵肖娟, 李海文, 权爽, 李思仪. 蒙脱土-纤维素纳米晶组装体对聚乙烯醇薄膜力学性能的提升. 复合材料学报, **2022**, 39(7), 3242–3250.
- 52 王松, 贾志欣, 周向阳, 谢东, 陈明周, 罗远芳, 贾德民. 埃洛石纳米管/聚乙烯醇-淀粉复合膜的结构与性能. 复合材料学报, **2017**, 34(12), 2689–2694.
- 53 陈晓, 陈宁, 王琪. 聚乙烯醇/纳米羟基磷灰石复合材料微型注塑研究. 高分子通报, **2013**, 26(6), 26–32.
- 54 Feng, Z. X.; Xu, D.; Shao, Z. B.; Zhu, P.; Qiu, J. H.; Zhu, L. X. Rice straw cellulose microfibril reinforcing PVA composite film of ultraviolet blocking through pre-cross-linking. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 296, 119886.
- 55 钦浩函, 冯前, 刘昭懿, 赵伟, 朱旭, 徐朝阳. 含木质素纳米纤维/聚乙烯醇紫外屏蔽复合薄膜制备与性能. 复合材料学报, **2025**, 1–15.
- 56 邓浩, 项爱民. 聚乙烯醇/纳米二氧化硅复合偏光膜的制备及结构与性能研究. 中国塑料, **2008**, 22(4), 70–73.
- 57 杨洋, 汪亚威, 黄睿, 蔡福水, 陈国华. 石墨烯量子点对PVA偏光膜的改性. 华侨大学学报(自然科学版), **2021**, 42(04), 501–506.
- 58 Zhang, J.; Xu, W. R.; Zhang, Y. C.; Han, X. D.; Chen, C.; Chen, A. *In situ* generated silica reinforced polyvinyl alcohol/liquefied chitin biodegradable films for food packaging. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 238, 116182.
- 59 Yu, Z.; Li, B. Q.; Chu, J. Y.; Zhang, P. F. Silica *in situ* enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 184, 214–220.
- 60 Liu, Z. G.; Lu, H. C.; Zhang, H. L.; Li, L. Poly(vinylalcohol)/polylactic acid blendfilm with enhanced processability, compatibility, and mechanical property fabricated *via* melt processing. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(41), 51204.