

·综述·

新型显示用聚乙烯醇光学膜的结构与性能研究进展

李窈¹ 程宏¹ 谢佳羽² 张前磊³ 叶克³ 王道亮³ 陈威^{1*}

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 核科学技术学院, 安徽省先进功能高分子薄膜工程实验室, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026; 2. 广西大学化学与化工学院, 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 南宁 530004; 3. 安徽皖维先进功能膜材料研究院有限公司, 合肥 230036)

摘要: 偏光片是薄膜晶体管液晶显示(TFT-LCD)和有机发光二极管显示面板(OLED)中核心组件之一, 包含偏光膜、支撑膜、相位差膜以及膜间的胶黏剂如水性黏合剂、压敏胶。其核心功能层为聚乙烯醇偏光膜。偏光膜的加工涉及光学级聚乙烯醇树脂原料合成与PVA-碘系偏光膜的加工过程, 后者包含流延成膜、碘染、硼酸交联和拉伸等多个加工步骤。揭示真实加工工况下多尺度凝聚态结构和动力学演变规律是构建聚乙烯醇光学膜分子-加工-性能关系的关键。本文系统介绍近年来围绕聚乙烯醇光学膜加工开展的系统研究工作, 主要包含(1)聚乙烯醇溶液流延成膜, (2)塑化聚乙烯醇薄膜凝聚态结构与动力学, (3)聚乙烯醇碘染机理, (4)聚乙烯醇硼酸交联机理等。发挥固体核磁共振和同步辐射X射线散射技术的先进表征优势, 获取真实加工工况下凝聚态结构和动力学演化规律, 为先进偏光膜制造提供基础原理指导。

关键词: 聚乙烯醇光学膜; 偏光片; 同步辐射X射线散射技术; 固体核磁共振技术

Advances in Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol) Optical Films for New Displays

LI Yao¹, CHENG Hong¹, XIE Jia-yu², ZHANG Qian-lei³, YE Ke³, WANG Dao-liang³, CHEN Wei^{1*}

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, School of Nuclear Science and Technology, Anhui Provincial Engineering Laboratory of Advanced Functional Polymer Film, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Anhui Wanwei Advanced Functional Membrane Material Research Institute Co. Ltd., Hefei 230036, China)

Abstract: Polarizers are a core component in thin film transistor liquid crystal displays (TFT-LCD) and organic light-emitting diode display panels (OLED), consisting of polarizing film, support film, retardation film, and adhesives such as aqueous binders and pressure-sensitive adhesives. The core functional layer is the poly(vinyl alcohol) (PVA) polarizing film. Processing of the polarizing film involves the synthesis of optical-grade polyvinyl alcohol resin and the processing of PVA-iodine polarizing films, which includes steps such as cast film formation, iodine doping, boric acid crosslinking and stretching. Revealing the multiscale condensed-state structure and dynamic evolution under real processing conditions is crucial for establishing the molecular-processing-performance relationships of PVA optical films. This review systematically introduces recent systematic research on the processing of PVA optical films, primarily

高分子功能薄膜专题; 2024-08-30 收稿, 2024-09-28 录用, 2024-11-22 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 U20A20256 和 52422302)

* 通信联系人: 陈威, E-mail: wc003@ustc.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.250

covering: (1) the cast films of PVA, (2) the condensed-state structure and dynamics of plasticized PVA films, (3) the mechanism of iodine dyeing of PVA, (4) the mechanism of boric acid crosslinking of PVA. Leveraging the advanced characterization capabilities of solid-state nuclear magnetic resonance techniques and synchrotron X-ray scattering to obtain the condensed-state structure and dynamics evolution under actual processing conditions, providing fundamental guidance for the manufacturing of advanced polarizing films.

Keywords: Poly(vinyl alcohol) optical film; Polarizer; Synchrotron radiation X-ray scattering technique; Solid-state nuclear magnetic resonance technique

引用: 李窈, 程宏, 谢佳羽, 张前磊, 叶克, 王道亮, 陈威. 新型显示用聚乙烯醇光学膜的结构与性能研究进展. 高分子通报, 2025, 38(4), 560–571.

Citation: Li, Y.; Cheng, H.; Xie, J. Y.; Zhang, Q. L.; Ye, K.; Wang, D. L.; Chen, W. Advances in structure and properties of poly(vinyl alcohol) optical films for new displays. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 560–571.

新型显示在人类生活中扮演着越来越重要的角色。基于应用场景多元化、生产生活便携化、工程技术智能化需求, 新型显示逐渐向轻薄柔、高对比度及高耐候性等方向发展。目前, 主流的显示面板以薄膜晶体管液晶显示 (thin-film transistor liquid crystal display, TFT-LCD) 和有机发光二极管显示 (organic light-emitting diode, OLED) 为主。图1是TFT-LCD的基本结构以及显示原理, 该显示面板由内外两层偏光片、压敏胶、彩色滤光片、玻璃基板以及中间的液晶层多层结构复合而成^[1-4]。偏光片在不同种类的显示面板中起着不同的作用。LCD面板中含有两片偏光片, 实现起偏和检偏作用, 而OLED中含有一片偏光片, 用于减少环境自然光对显示质量的影响。除了对显示质量的影响, 在成本端, 偏光片在显示面板的成本占比达10%及以上^[5], 是显示面板的关键材料之一。偏光片包含偏光膜、支撑膜、相位差膜以

及膜层之间的水性黏合剂、压敏胶等。发展新一代大尺寸、柔性化、薄型化^[6]面板, 理解和掌握偏光膜加工过程中的基础科学问题, 剖析和建立宏观性能与微观结构的关系十分关键。

光本质上是一种电磁波^[7], 当其在传播过程中遇到二向色性物质, 沿着与偏光轴相同方向振动的光会被二向色性物质吸收, 而沿垂直方向振动的光则可以通过。现在最常用且性能最佳的以聚乙烯醇 (poly(vinyl alcohol), PVA) 为基底、无机碘为二向色性物质的H型偏光片^[8]就是基于此偏振机理制备而成。PVA-碘系偏光膜是H型偏光片的核心。由于PVA分子链多羟基且存在晶体的结构特征, PVA薄膜具备较长时间在水中溶胀而不溶解的特性。湿法工艺能够满足其加工均匀性和稳定性的要求, 因此是较为常用的生产加工方式。图2是偏光片的主要加工步骤。

PVA水溶液流延加工而成PVA基膜。得到的

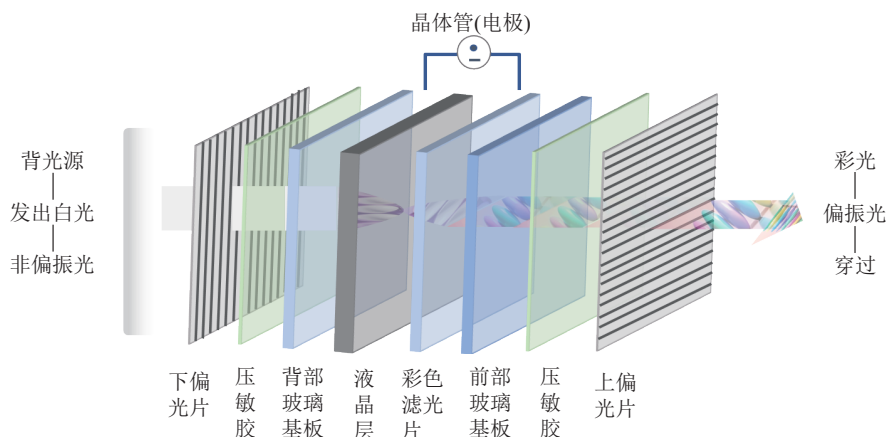


图1 TFT-LCD 显示的基本结构

Figure 1 The basic structure of TFT-LCD display

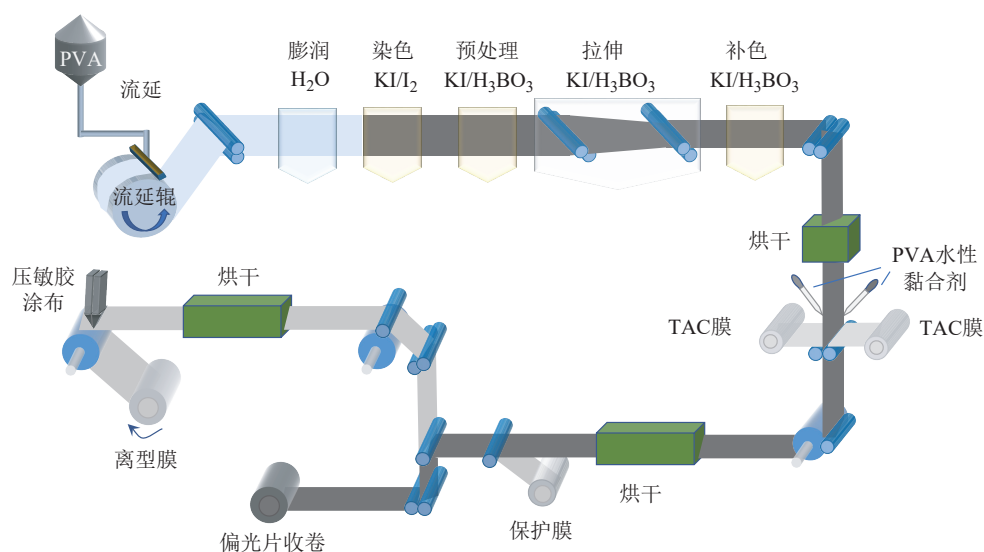


图2 偏光片的主要加工步骤

Figure 2 The main processing steps of polarizing film

无色透明的PVA基膜经过溶胀、碘染、硼酸交联、单轴拉伸等步骤后,原本无序排列的PVA分子链将沿拉伸方向高度取向,与之发生络合的聚碘离子随之有序排列,从而可吸收平行方向的光,并透过垂直方向的光,以此形成具备偏振性能的偏光膜。烘干之后将PVA偏光膜与两层预处理之后的保护膜(如三醋酸纤维薄膜, tri-acetyl cellulose, TAC)通过水性黏合剂复合在一起,得到半成品偏光片。最后将压敏胶涂布在离型膜上,经过烘箱将压敏胶中的水分蒸发出去后,并与前工序生产的半成品偏光片贴合到一起,再进行收卷,之后放置到恒温固化室进行固化,最终得到成品偏光片。

偏光膜的整个加工过程特点可总结为多加工步骤、多加工参数、多步反应机理的复杂物理过程。同时,PVA作为一种多羟基的高分子,具备多级凝聚态结构,这使得整个加工过程中结构演化机理变得更加复杂。多加工步骤通常包含流延成膜、碘染、硼酸交联和拉伸等,每个加工步骤又涉及温度、应变、溶剂、浓度等多加工参数,涉及到多步反应机理。

本课题组利用同步辐射X射线散射、固体核磁共振技术与多种原位拉伸装置联用的实验手段,研究了PVA偏光膜多个加工步骤中涉及的微观结构演化机制,致力于阐明其加工过程中物理规律。该研究不仅对偏光膜加工过程中多外场参量对薄膜内部多尺度结构的影响规律有了更深入的了解,也将有助于建立多种强次价键(氢键、离子键、配位键等)对高分子薄膜结构与性能的影响

规律。

1 聚乙烯醇偏光膜加工

1.1 PVA光学膜溶液流延加工

工业上偏光膜基膜的生产是通过PVA水溶液流延加工而成,PVA树脂、水、甘油以及表面活性剂等小分子助剂在高温下充分溶解后,形成的均质化高浓度溶液通过管道输送到流延区的模头,经模头挤出后形成的溶液膜在第一个流延辊上定构,再依次经过干燥区、退火区对薄膜结构进一步加固并提高尺寸稳定性。其中,PVA成膜主要发生于流延区,完成从高浓度溶液到固体凝胶膜的转变,其物理过程主要涉及溶剂水的扩散与挥发,PVA溶液结晶与溶胶-凝胶转变等。

尽管已有大量关于PVA凝胶化转变的研究,但这些研究主要集中在较低浓度的溶液,通过降温来诱发相变^[9,10]。与此不同的是,PVA基膜加工所需的溶液浓度(~30 wt%)和温度相对较高,其相变过程主要依赖于溶液蒸发引起的过饱和度驱动。虽然关于结晶和相分离等基本原理的研究已经积累丰富^[9-13],但有关PVA基膜加工的具体研究报道却寥寥无几^[14-18]。

从均匀溶液膜向物理凝胶膜的转变是引发结构非均匀性的过程。凝胶网络、凝胶骨架和骨架中的PVA晶体等结构定义了微纳米尺度凝聚态结构的非均匀性^[11,19]。该结晶驱动的凝胶化过程中,高过饱和度和高过冷度下的热力学驱动将有助于获得更小的晶体尺寸和更均匀的结构。除了热力

学因素,溶剂蒸发和降温速率等动力学因素可能在实际流延加工中起更重要的调控作用^[11,12,20,21]。因此,最终PVA基膜的凝聚态结构不仅仅取决于过饱和度和过冷度,还取决于它们的变化如何与结构演化动态耦合。

Cheng等^[22]发展了与同步辐射X射线散射技术联用的原位流延成膜装置(图3a和3b),系统研究了多外场加工参数下的PVA薄膜内部多尺度结构演变规律,揭示了PVA在线流延成膜的干燥机理。如图3(c)所示,基于原位小角X射线散射(SAXS)和宽角X射线散射(WAXS)结果将PVA流延膜干燥过程分为4个阶段:第一阶段,流延膜中的水分接近匀速蒸发,但没有结晶发生;第二阶段,PVA结晶度开始快速增加,由于片晶簇的无定形层水分的快速蒸发,引起片晶长周期的迅速下降;第三阶段,水蒸发开始受阻,长周期下降速率减缓;第四阶段,宏观水蒸发速率降为零,片晶簇间新形成的片晶导致长周期的再次快速减小。除了通过同步辐射X射线散射(SRXS)实验原位获取干燥过程中的结构演变信息外,PVA流延膜形成

过程中的分子动力学变化也同样重要。通过低场核磁共振(LF-NMR)测量了不同温度和含水量下PVA链的运动性,图3(d)为质量分数为30 wt%的PVA溶液在不同干燥温度下的MSE-FID曲线,结果表明较高温度下,曲线较为平滑,没有明显的多组分现象,PVA链大多以无定形的形式存在,具有更强的链运动性。图3(e)展示了在相同干燥温度下(65 °C)不同PVA质量分数的体系链动力学,随着PVA质量分数的增加,PVA的链运动性显著降低。4种温度和5种浓度下20组数据拟合得到的 T_{2a} 结果结合SRXS数据推导出的二维“温度-PVA质量分数”空间中结晶起始点的位置(图3f),得到PVA柔性相的链运动性在80 °C的结晶起始点处最高,在65 °C时次之,而在50和95 °C时最低。上述同步辐射X射线散射原位实验和低场核磁共振技术揭示了过冷度与过饱和度对PVA结晶行为与链动力学影响规律。

1.2 塑化聚乙烯醇薄膜凝聚态结构与动力学

PVA分子链富含羟基,形成了大量的分子间和分子内氢键,这导致模量显著增加和韧性降低

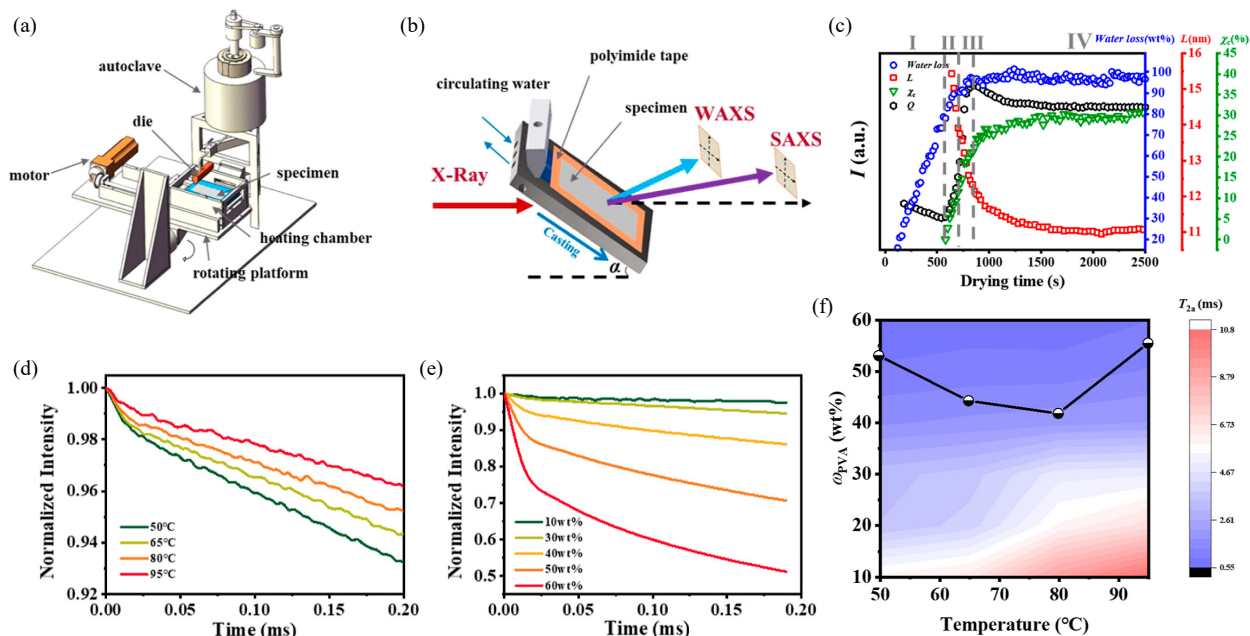


图3 (a) 便携式流延成膜装置示意图;(b) 同步辐射原位检测PVA薄膜形成过程示意图;(c) PVA流延膜在95 °C干燥过程中的微观结构演变;(d) 30 wt% PVA在50、65、80和95 °C时的MSE-FID曲线;(e) 65 °C时不同PVA质量分数的MSE-FID曲线;(f) 二维“温度-PVA质量分数”空间中PVA链运动性的等高线图^[22] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 (a) Schematic diagram of a portable homemade film-casting apparatus; (b) Illustration of the general strategy for *in situ* capture of the PVA film formation by SRXS; (c) Microstructural evolution of a PVA cast film during drying at 95 °C; (d) MSE-FID curves of 30 wt% PVA at different temperatures of 50, 65, 80, and 95 °C; (e) MSE-FID curves at different PVA weight fractions at 65 °C; (f) Contour plot of the PVA chain mobility in two-dimensional temperature- ω_{PVA} space (Reprinted with permission from Ref.[22]; Copyright 2024 American Chemical Society)

的现象。此外, PVA的热分解温度(200 °C)接近其熔点($T_m \sim 230$ °C), 其较高的黏度给热熔加工带来了挑战, 从而在一定程度上限制了其应用。往往通过加入增塑剂来提高偏光膜基膜的柔韧性和可加工性, 降低硬度的同时增加抗冲击性和断裂韧性。增塑剂通过与PVA分子链之间的物理和化学相互作用, 显著改变了PVA的材料特性。Fu等^[23]发现PVA薄膜的机械拉伸性能与分子间氢键的含量密切相关, 增塑剂与PVA分子链上的羟基形成氢键, 削弱了原有的分子链间的强氢键作用, 使PVA的分子链更加自由地移动。Hodge等^[24]发现水和甘油等增塑剂分子能够增加PVA中的自由体积, 使聚合物链之间的空间变得更大, 还导致PVA的玻璃化转变温度(T_g)降低, 提高了分子链的活动性, 从而提高了聚合物的可加工性和韧性。研究塑化剂对PVA的塑化机理不仅能够深入理解PVA与塑化剂的相互作用机制, 还为PVA在实际生产和服役过程中的塑化剂定量使用和结构的选择提供帮助。

对于PVA而言, 常用的增塑剂包括水^[25~27]、聚醇类^[28~30]、酰胺类、醇胺、离子液体和尿素等, 其中甘油是最常用的PVA增塑剂^[28,31~33]。Xie等^[34]基于低场核磁共振的自旋扩散技术, 阐明了甘油相比其他多元醇, 对PVA的塑化效果最为良好的分子机理, 即: (1) 甘油塑化的PVA体系动力学维数为2 (柱状结构), 而其他均为1 (层状结构); (2) 甘油塑化的PVA体系中间相中刚性无定形比例最小。

工业生产通常需要调控不同PVA塑化剂负数量, 以满足不同工况下服役性能的要求, Fei等^[35]

基于此, 设计了不同甘油添加量的PVA薄膜, 并研究了它们的热性能、机械性能以及分子动力学和结构。从热学性质上, 随着甘油含量的增加, PVA薄膜的结晶温度和熔点下降(图4a), 力学性能上, 随着甘油含量的增加, 其韧性增加, 模量下降(图4b)。如图4(c)所示, 通过WAXS和SAXS在微观结构中观察到的结晶度下降和非晶区尺寸增加的现象表明甘油的存在有效地影响了PVA的非晶区域。基于低场核磁共振的¹H自旋扩散(SD)实验显示, 随着甘油比例的增加, PVA薄膜的形态从层状结构(甘油含量<25 wt%)转变为柱状结构(甘油含量>25 wt%), 为PVA-甘油二元体系提供了详细的链动力学和形貌学信息, 也为进一步研究塑化剂对改性聚合物的宏观性能影响提供了研究基础。

甘油作为塑化剂小分子, 存在于PVA的非晶区。为精准获取PVA溶液-凝胶转变过程中的中间相结构, Wu等^[36]使用不同尺寸的塑化剂分子(水和甘油)作为探针来检测界面结构, 利用magic-sandwich echo-free induction decay (MSE-FID) NMR和质子双量子(DQ) NMR来系统研究PVA溶液-凝胶转变过程。如图5所示, 结合梯度场核磁共振(PFG-NMR), 随着时间演化的过程中发现异常现象——随着凝胶化的进行, 体系中的网格尺寸非但没有降低, 反而在后期出现了上升。推测可能是由于凝胶化过程中逐渐形成了“晶区/中间相/无定形”的三相结构。水分子可以渗透至晶区附近, 而甘油分子只能渗透至中间相附近, 在PVA溶液结晶驱动凝胶化的演变过程中, 采用水和甘油两种不同流体力学半径的探针分子揭示

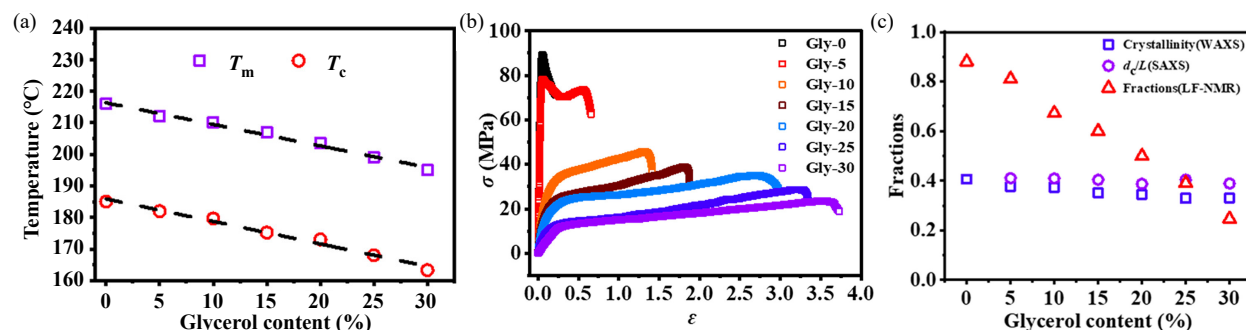


图4 (a) 不同甘油含量下的 T_m 和 T_c , 关于 T_m 和 T_c 的线性拟合; (b) 不同甘油含量的 PVA 薄膜的应力应变曲线; (c) 通过 WAXS (χ_c), SAXS (d_c/L), LF-NMR (f_c) 结晶度比较^[35] (2023 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 4 (a) Summary of T_m and T_c dependence of the glycerol content and the linear fitting of the T_m and T_c ; (b) Stress-strain curves of PVA films with different addition ratios of glycerol; (c) The comparison of the crystallinity obtained from WAXS (χ_c), SAXS (d_c/L), and NMR (f_c) experiments (Reprinted with permission from Ref.[35]; Copyright 2023 John Wiley and Sons)

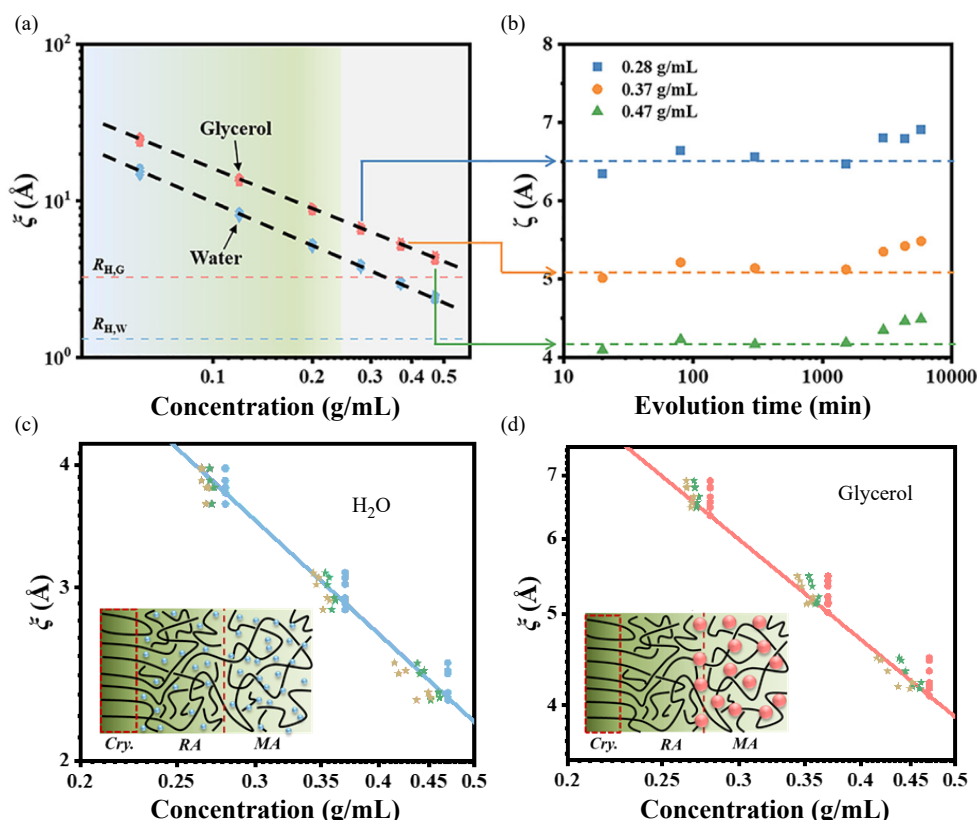


图5 水(a)和甘油(b)分子得到的不同浓度PVA网络中的网格尺寸及其随时间的演变;水(c)和甘油(d)分子在不同浓度下获得的网格尺寸分布及机理图^[36] (2023 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 The mesh size of PVA networks obtained with water (a) and glycerol (b) molecules at different concentrations and its evolution over time. The mesh size distribution and mechanism diagrams obtained by water (c) and glycerol (d) molecules at different concentrations (Reprinted with permission from Ref.[36]; Copyright 2023 American Chemical Society)

了中间相的网络结构,直接证实了两种探针分子在三相结构上的选择性塑化:晶区内不存在塑化剂分子;中间相被水分子选择性塑化;柔性无定形被水分子和甘油分子共同塑化。这也为解析半晶聚合物的中间相结构提供了一种新方法。

1.3 聚乙烯醇-碘络合物形成机理研究

PVA与碘络合形成的高取向聚碘离子是偏光膜二向色性的来源,因而研究PVA碘染机理是理解偏光膜光学性能的前提^[8,37]。具有偏振作用碘晶体的二向色性是由Phelps和Herapath^[38]于1852年观察到,该晶体在显微镜下交叠时呈现出亮暗不一的状态。1927年, Herrmann^[39]和 Staudinger^[40]各自独立合成出PVA,并发现其与碘的蓝色反应。1928年, Land^[41]将Herapath发现的含碘晶体分散在硝化纤维的黏性溶液中,并通过一个狭窄的狭缝将它们挤出,使之发生取向,1934年面世的J型偏振片和1938年宝丽来推出了H型偏振片都是经此工艺制成。PVA碘络合与诸多因

素相关,如PVA的化学结构(规整度^[42-44]、1,2-二醇结构^[42,43,45]),加工参数(碘浓度^[46,47]和溶胀条件^[48,49])等。其中碘浓度对PVA-碘络合物结构密切相关。由于碘单质在水中的溶解度较低,需要添加碘化钾(KI)来提高其溶解度。低碘浓度下,络合只发生在无定形区,且以 I_3^- 离子占主导,晶区依然为PVA晶体^[50];中高碘浓度下,PVA- I_3^- 复合晶体形成,且随着碘染浓度的进一步增加,原有的PVA晶体会逐渐消失^[51-53]。工业上偏光膜加工碘染浓度较低,因而PVA-碘络合多发生与无定形区。PVA-碘络合物的形成提高了PVA链段局部刚性,使参与络合的PVA链段保持伸展状态,减少了局部构象有序度。

在PVA偏光膜加工过程中,受到碘浓度、温度、拉伸比等多个外场影响。依托原位同步辐射SAXS和WAXS技术, Zhang等^[54]研究了不同温度下PVA薄膜在水中拉伸时的结构演变,发现温度升高导致纤维间距增大,纳米纤维的堆积更

完美,这可能有利于生产结构和光学性能均匀的偏振片。Zhang等^[55]研究PVA薄膜在不同浓度的KI/I₂溶液中拉伸时的纤维化和复合反应,表明碘离子和拉伸场对PVA-碘复合物的形成有协同作用,其中拉伸场通过熵减少效应促进复合反应,而碘离子浓度则控制PVA-I₃⁻共晶体的结晶化过程。Ye等^[56]进一步研究PVA在碘和硼酸混合溶液中拉伸时结构的演变,将PVA拉伸形变过程分为弹性、屈服和硬化三阶段。低碘浓度时,PVA无明显屈服,呈橡胶状;碘浓度上升,PVA-I₃⁻共晶提前降低结晶度;断裂晶体是PVA-多碘化物复合物前体,进一步拉伸生成PVA-I₃⁻共晶。适量硼酸促进多碘化物形成,过量则抑制。纳米纤维导致应变硬化。根据前期工作发现:(1)碘浓度增加促进PVA纳米纤维形成及周期性排列,并降低纤维化起始应变;(2)温度升高使纳米纤维间距增大且排列更完美,有利于偏光片材料制备;(3)拉伸比

增加导致PVA晶体熔融、纳米纤维形成及其周期性排列;(4)适量硼酸有助于多碘化物形成,但过量会抑制其增长。这些因素共同影响PVA-I₃⁻共晶等结构的演变,为开发高性能偏振材料提供依据。但揭示PVA碘染机理依然充满挑战。偏光子具体结构是什么?碘浓度如何决定偏光子有序维度?偏光子如何影响无定形区链动力学?这一系列基础科学问题待完善。

基于碘浓度对溶胀碘染PVA膜无定形区网络结构的影响,Li等^[57]基于低场核磁共振技术和同步辐射X射线散射技术,阐明了不同碘浓度下几种晶体的形成机理。WAXS提供了晶体类型转变的信息(图6a),并将结构变化分为3个区域:(i) 0~0.1 mol/L 的纯PVA晶体;(ii) 0.1~1 mol/L 的PVA-I₃⁻复合晶I;(iii) 1~5 mol/L 的PVA-I₃⁻复合晶II。结合核磁共振T₂ 弛豫谱和DQ NMR实验,发现碘离子的引入未影响无定形区的缠结密度,只

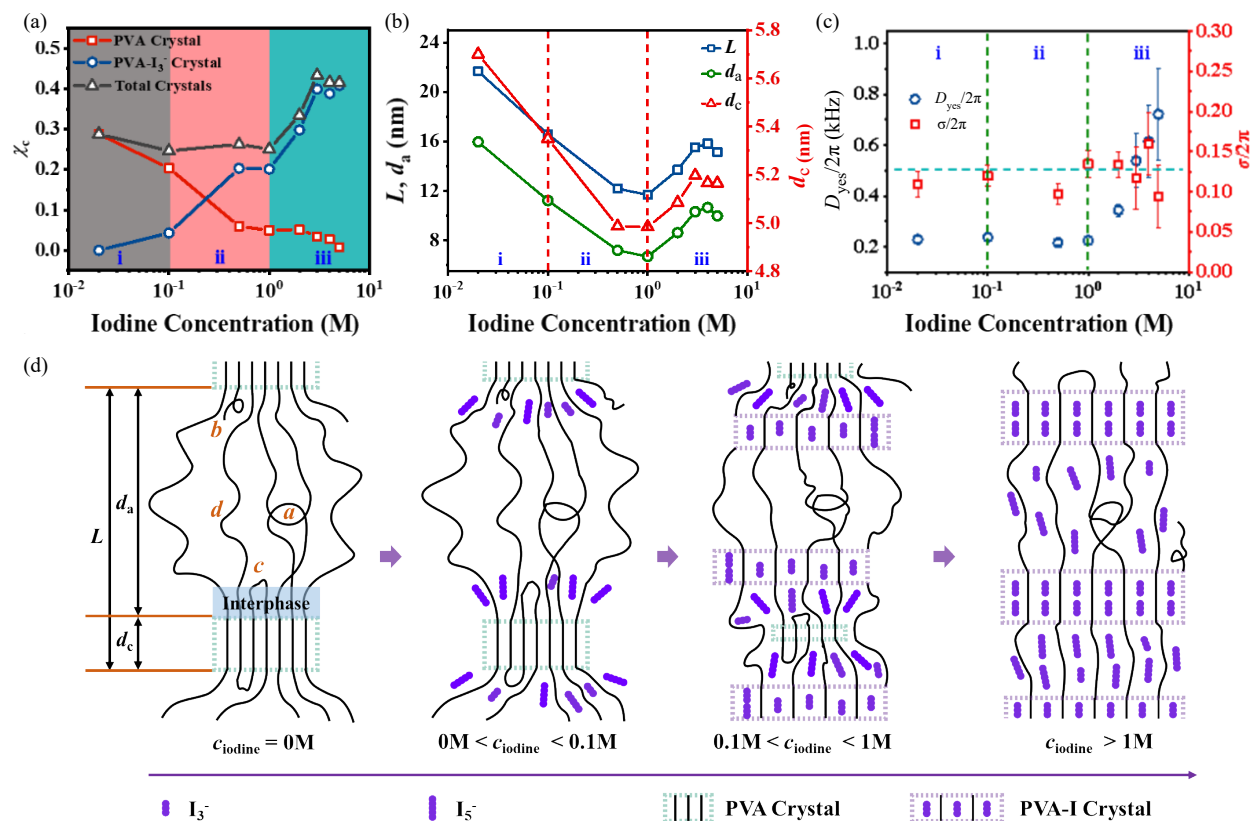


图6 (a) 纯PVA晶体、PVA-I₃⁻晶体和总晶体的结晶度(χ_c)随碘浓度的变化;(b)长周期 L 、片晶厚度 d_c 和片晶间距离 d_a 随碘浓度的演化;(c) $D_{\text{res}}/2\pi$ 、 $\sigma/2\pi$ ($D_{\text{res}}/2\pi$ 的分布);(d)不同碘浓度下PVA-碘络合物的形成过程^[57](2021 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 6 (a) Crystallinity (χ_c) of the pure PVA crystal, PVA-I₃⁻ crystal and total crystals as a function of c_{iodine} ; (b) Evolution of L (long period), d_c (lamellar thickness) and d_a (distance between lamellae) as a function of c_{iodine} ; (c) The change of $D_{\text{res}}/2\pi$, $\sigma/2\pi$ (distribution of $D_{\text{res}}/2\pi$); (d) The formation process of the PVA-iodine complexes at different iodine concentrations (Reprinted with permission from Ref.[57]; Copyright 2021 The Royal Society of Chemistry)

有在碘浓度大于 1 mol/L 开始形成 PVA-I_3^- 络合物 II 时, 无定形区缠结密度才会明显降低。这与 SAXS (图 6b) 中长周期 $L/d_a/d_c$ 随碘浓度的变化趋势会在 1 mol/L 后发生反转相一致。基于此提出了 PVA-碘络合优先在中间相形成的络合机理 (图 6(e))。

1.4 聚乙烯醇-硼酸交联

硼酸交联聚乙烯醇(PVA)是提高PVA偏光膜基膜力学性能和稳定性的重要途径之一, 并且硼酸对于二色性物质生成以及促进力传递的作用使得硼酸交联步骤在偏光膜加工过程中不可或缺^[58-61]。Miyazaki等^[62,63]的实验发现, 硼酸在拉伸过程中能够促进无定形中分子链的取向并抑制PVA拉伸诱导的结晶。Tashiro等^[58]通过使用模型化合物对交联结构模型进行重构, 通过实验和DFT计算, 提出了2个三配位环通过氢键相连形成的桥状结构模型。Lee等^[59]的工作发现, 将PVA膜做交联预处理在一定程度上可促进后续

PVA-碘络合物的生成, 这是由于交联点的受限作用可使PVA链略微延长, 这对形成聚碘离子十分有利。然而, 另一些研究者认为硼酸的引入会限制PVA-碘体系的拉伸性^[64], 从而降低聚合物链和聚碘离子的取向, 进一步使偏振性能下降。基于以上争论, 理解硼酸含量如何影响PVA的力学性能十分重要。

Ye等^[47]通过探究不同硼酸浓度下PVA单轴拉伸时的结构演变, 发现硼酸的加入促进了纳米纤维的形成, 但降低了其含量; 硼酸作为交联剂有助于维持晶体网络, 改善PVA的机械和光学性能。为了进一步研究硼酸交联对PVA晶体网络和无定形网络的演化情况的影响, Li等^[65]通过同步辐射X射线散射和低场核磁共振技术来系统研究硼酸交联对PVA膜物理及化学交联网络的影响, 进而讨论其对宏观力学回复性作用。硼酸交联对PVA薄膜回复性能的影响可通过步进循环拉伸测试阐明, A点对应的总应变可以分为3个区域(图7a),

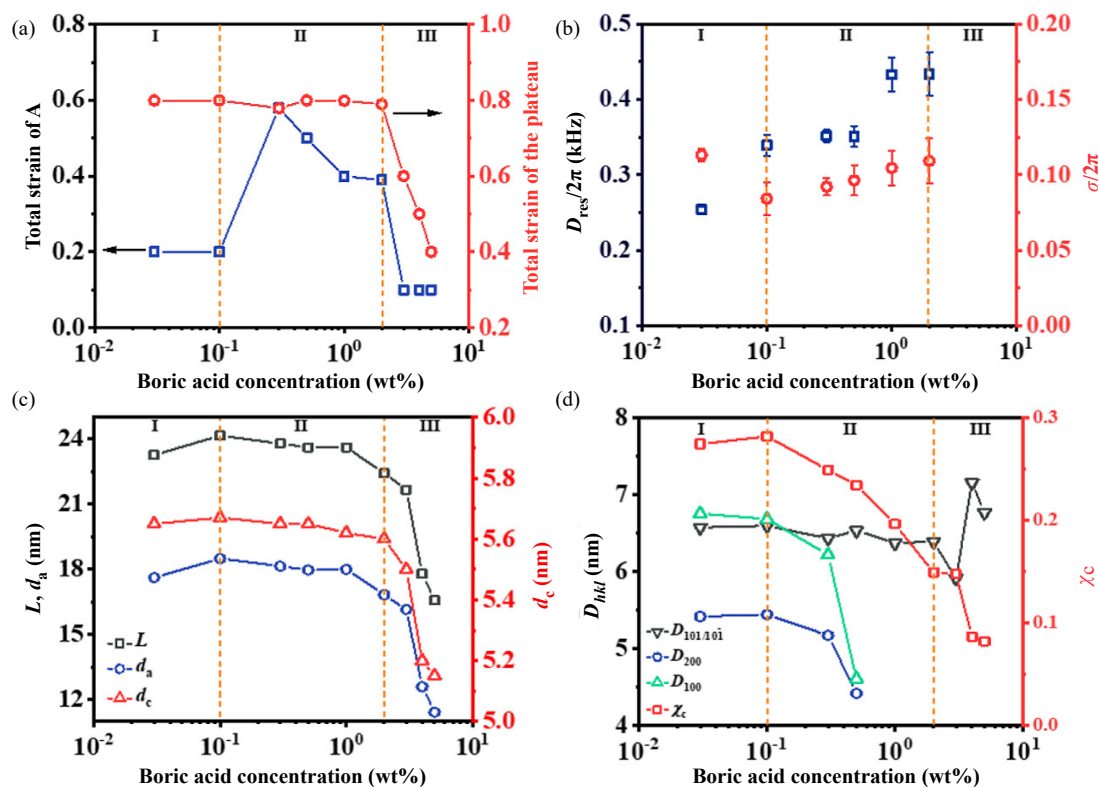


图7 (a) 达平台值时对应总应变和 A 点对应总应变随硼酸浓度的变化; (b) $D_{res}/2\pi$ 、 $\sigma/2\pi$ 随硼酸浓度的变化情况; (c) 长周期 L 、 d_c 和两个片晶间的距离 d_a 随硼酸浓度的变化情况; (d) 结晶度 χ_c 和侧向晶粒尺寸 D_{hkl} 与硼酸浓度的依赖关系^[65] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 (a) Total strain at point A and total strain of the elastic plateau at different c_{BA} ; (b) Summary of median $D_{res}/2\pi$ and $\sigma/2\pi$ as a function of c_{BA} ; (c) The change of L (long period), d_c , and d_a (the distance between two lamellae) as a function of c_{BA} ; (d) The concentration-dependent crystallinity (χ_c) and lateral crystal size (D_{hkl}) (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright 2023 American Chemical Society)

一定程度的硼酸交联(0.1 wt%~2 wt%)可提升PVA无定形网络的可回复性。同时,晶体网络也会被硼酸的化学交联作用所影响(图7b和7c)。它们在低、中浓度(I、II区)下主要从(200)和(100)晶面侧面破坏晶体,使I/II区内晶体骨架得以保留以维持基本的网络结构。在高浓度下(III区),破坏开始在片晶端表面发生,这导致PVA晶体更强烈地破坏和更高的化学交联密度。中等硼酸浓度(0.1 wt%~2 wt%)交联可增加无定形网络交联点,提高弹性网络强度,进一步提高PVA薄膜无定形网络的可回复性。结合无定形和晶体网络的演化,基于Maxwell模型,理解了不同硼酸浓度下低应变范围内交联PVA薄膜的回复行为。

2 总结与展望

本文以显示器的重要组件——聚乙烯醇-碘系偏光片为研究对象,系统总结了其在流延成膜、碘染、拉伸和硼酸交联等加工过程中涉及到的基础物理问题研究。基于同步辐射X射线、固体核磁共振与原位装置结合的技术手段,本文从分子尺度、微米凝聚态尺度的结构及动力学信息入手,围绕塑化PVA薄膜凝聚态结构、PVA成膜干燥机理、PVA溶胶-凝胶转变过程中的中间相结构的变化、PVA-碘络合机理、硼酸增强机理等进行系统总结和归纳,可对实际生产加工中高性能偏光膜的制备提供科学的发展策略指导。

面向未来对新型显示的多样化需求,如薄型化、柔性化及丰富场景(车载显示、战机显示、3D显示等)、苛刻环境(高温高湿等)下的应用等,偏光片向轻薄柔、高对比度和高耐候性等方向的发展势在必行。超薄偏光片及圆形偏光片是未来主要的发展趋势之一,然而,随着偏光片变薄,其机械强度降低,导致在生产过程中易损坏;并且需要更高的精度来保证偏光片的均匀性和一致性。圆形偏光片在制造时需要确保多层光学功能膜之间精确对准与叠加,这要求极高的工艺精度;同时,为了制作高质量的薄膜如四分之一波片,必须达到非常高的表面平整度与均匀性,这对薄膜制备技术提出了严苛的要求;此外,为了增强特定的光学性能,如抗反射或抗划伤能力,需要应用特殊涂层并精确控制其厚度与质量。

建立“分子-加工-性能”关系是发展高性能偏光片的关键。后续需要进一步聚焦:(1)新型光

学透明胶研发,满足高透过率、高偏振效率等光学性能并提高偏光片在高温高湿情况下的耐候性;(2)开发特种PVA,提高PVA偏光膜基膜拉伸比,实现大拉伸比PVA基膜产业化,满足偏光片轻薄柔的发展需求。

参考文献

- 1 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.
- 2 Sato, T. Recent trends in retardation films. *Int. Polym. Sci. Technol.*, **2012**, 39(1), 15–24.
- 3 Gao, W. N.; Bi, Y.; Liu, X. H.; Xu, Z. Y. Development strategy of key materials for novel display in China. *Chin. J. Eng. Sci.*, **2020**, 22(5), 44.
- 4 张怀平, 李宏章, 钟海强. TFT-LCD液晶显示技术与应用研究. *电子技术与软件工程*, **2022**, (18), 86–89.
- 5 李霞. 偏光片企业国际市场营销策略研究: 以S公司为例. 硕士学位论文, 南京: 东南大学, **2019**.
- 6 洪震. 2021年新型显示技术发展趋势和产业展望. *照明工程学报*, **2021**, 32(1), 4–5.
- 7 杨斌, 刘栋, 刘红丽, 张永爱. 现代显示技术及产业国内外发展现状. *中国材料进展*, **2022**, 41(10), 819–827.
- 8 Land, E. H. Some aspects of the development of sheet polarizers. *J. Opt. Soc. Am.*, **1951**, 41(12), 957.
- 9 Komatsu, M.; Inoue, T.; Miyasaka, K. Light-scattering studies on the sol-gel transition in aqueous solutions of poly(vinyl alcohol). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1986**, 24(2), 303–311.
- 10 Kawanishi, K.; Komatsu, M.; Inoue, T. Thermodynamic consideration of the sol-gel transition in polymer solutions. *Polymer*, **1987**, 28(6), 980–984.
- 11 Shibatani, K. Gel formation and structure of junctions in poly(vinyl alcohol)-water systems. *Polym. J.*, **1970**, 1(3), 348–355.
- 12 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.
- 13 Auriemma, F.; De Rosa, C.; Triolo, R. Slow crystallization kinetics of poly(vinyl alcohol) in confined environment during cryotropic gelation of aqueous solutions. *Macromolecules*, **2006**, 39(26), 9429–9434.
- 14 早川诚一郎, 花岛学, 御手洗宏志. 聚乙烯醇系薄膜及其制造方法、以及利用该聚乙烯醇系薄膜的偏光膜. 中国专利, CN 109312085 A, **2017-05-25**.
- 15 矶崎孝德, 高藤胜启. 光学膜制造用初始膜. 中国专利, CN 105874364 A, **2014-08-15**.

- 16 早川诚一郎, 北村秀一, 豊田大贵, 寺本裕一. 偏光膜用聚乙烯醇系薄膜和其制造方法、以及使用该偏光膜用聚乙烯醇系薄膜的偏光膜. 中国专利, CN 109416424 A, **2017-06-23**.
- 17 Sanefuji, T.; Fujita, S.; Kawai T. Polyvinyl alcohol film and polarization film. US patent, US 6, 833, 099 B2, **2004-12-21**.
- 18 Harita, S.; Isozaki, T. Polyvinyl alcohol polymer film, method of producing the same and polarization film. US patent, US 6, 803, 411 B2, **2004-04-27**.
- 19 Kanaya, T.; Takahashi, N.; Takeshita, H.; Ohkura, M.; Nishida, K.; Kaji, K. Structure and dynamics of poly(vinyl alcohol) gels in mixtures of dimethyl sulfoxide and water. *Polym. J.*, **2012**, 44(1), 83–94.
- 20 Ghoshal, S.; Denner, P.; Stapf, S.; Mattea, C. Structural and dynamical heterogeneities in PVA films induced by evaporation during the formation process. *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 515(4-6), 231–234.
- 21 Ngui, M. O.; Mallapragada, S. K. Understanding isothermal semicrystalline polymer drying: mathematical models and experimental characterization. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1998**, 36(15), 2771–2780.
- 22 Cheng, H.; Zhao, Y. L.; Wei, X. Y.; Zhang, Q. L.; Yang, E. J.; Xiong, Y. Q.; Zhu, J. H.; Wu, Z. S.; Chen, J. G.; Chen, W. Supercooling and solvent depletion-driven poly(vinyl alcohol) film formation mechanism as elucidated by *in situ* synchrotron radiation X-ray scattering. *Macromolecules*, **2024**, 57(4), 1569–1580.
- 23 Fu, Z. Z.; Guo, S. J.; Li, C. X.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q. Hydrogen-bond-dominated mechanical stretchability in PVA films: from phenomenological to numerical insights. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(3), 1885–1895.
- 24 Hodge, R. M.; Bastow, T. J.; Edward, G. H.; Simon, G. P.; Hill, A. J. Free volume and the mechanism of plasticization in water-swollen poly(vinyl alcohol). *Macromolecules*, **1996**, 29(25), 8137–8143.
- 25 Hodge, R. M.; Edward, G. H.; Simon, G. P. Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. *Polymer*, **1996**, 37(8), 1371–1376.
- 26 Li, H. B.; Zhang, W. K.; Xu, W. Q.; Zhang, X. Hydrogen bonding governs the elastic properties of poly(vinyl alcohol) in water: single-molecule force spectroscopic studies of PVA by AFM. *Macromolecules*, **2000**, 33(2), 465–469.
- 27 Briscoe, B.; Luckham, P.; Zhu, S. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*, **2000**, 41(10), 3851–3860.
- 28 Tian, H. F.; Yuan, L.; Zhou, D.; Niu, J. Y.; Cong, H. J.; Xiang, A. M. Improved mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films with glycerol plasticizer by uniaxial drawing. *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, 29(10), 2612–2618.
- 29 Lv, C.; Tian, H. F.; Zhang, X.; Xiang, A. M. LF-NMR analysis of the water mobility, state and distribution in sorbitol plasticized polyvinyl alcohol films. *Polym. Test.*, **2018**, 70, 67–72.
- 30 Dai, H. G.; Wang, J.; Liu, N. R. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol) films using carbohydrates as plasticizers. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2019**, 25(S1), E181–E187.
- 31 Liu, T. Q.; Peng, X.; Chen, Y. N.; Bai, Q. W.; Shang, C.; Zhang, L.; Wang, H. L. Hydrogen-bonded polymer–small molecule complexes with tunable mechanical properties. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(9), 1800050.
- 32 Briddick, A.; Fong, R. J.; Sabattié, E. F. D.; Li, P. X.; Skoda, M. W. A.; Courchay, F.; Thompson, R. L. Blooming of smectic surfactant/plasticizer layers on spin-cast poly(vinyl alcohol) films. *Langmuir*, **2018**, 34(4), 1410–1418.
- 33 Fu, Z. Z.; Yao, Y. H.; Guo, S. J.; Wang, K.; Zhang, Q.; Fu, Q. Effect of plasticization on stretching stability of poly(vinyl alcohol) films: a case study using glycerol and water. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(1), 2200296.
- 34 Xie, J. Y.; Jin, X. R.; Cheng, H.; Chen, W.; Yu, W. C.; Wang, L. L. Molecular origin of the plasticizing effect difference of glycerol with other polyols on plasticizing polyvinyl alcohol (PVA) as elucidated by solid-state NMR. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, 220, 119246.
- 35 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.
- 36 Wu, Z. S.; Xiong, Y. Q.; Li, C. Y.; Cheng, H.; Li, Y. H.; Chen, W. Exploring the interphase structure of poly(vinyl alcohol) during sol-gel transition using selective probes with varied molecular sizes. *Macromolecules*, **2023**, 56(17), 7113–7124.
- 37 Noguchi, H.; Jyodai, H.; Matsuzawa, S. Formation of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes in solution. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1997**, 35(11), 1701–1709.
- 38 Walworth, V. K. History of polarized image stereoscopic display. In: Woods, A. J., Holliman, N. S., Favalora, G. E. eds. *Stereoscopic Displays and Applications XXIV*.

- California: Burlingame, **2013**. 864804
- 39 Herrmann, W. O.; Haehnel, W. Über den polyvinylalkohol. *Ber. Der Dtschen. Chem. Gesell. A B Ser.*, **1927**, 60(7), 1658–1663.
- 40 Staudinger, H.; Frey, K.; Starck, W. Hochmolekulare verbindungen, 9. mitteilung: über poly-vinylacetat und poly-vinylalkohol. *Ber. Der Dtschen. Chem. Gesell. A B Ser.*, **1927**, 60(8), 1782–1792.
- 41 Land, E.H. and Friedman, J. S. Polarizing Refracting Bodies. US patent, US1918848A, 1933-07-18.
- 42 Takamiya, H.; Tanahashi, Y.; Matsuyama, T.; Tanigami, T.; Yamaura, K.; Matsuzawa, S. On the poly(vinyl alcohol)-iodine complexes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 50(10), 1807–1813.
- 43 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.
- 44 Imai, K.; Matsumoto, M. The effect of stereoregularity on the polyvinyl alcohol-iodine reaction. *J. Polym. Sci.*, **1961**, 55(161), 335–342.
- 45 Kikukawa, K.; Nozakura, S. I.; Murahashi, S. Effect of 1,2-glycol structure and stereoregularity of poly(vinyl alcohol) on poly(vinyl alcohol)-iodine reactions. *Polym. J.*, **1971**, 2(2), 212–219.
- 46 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.
- 47 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.
- 48 Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Shintani, T.; Sakurai, S. SAXS studies on structural changes in a poly(vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water. *Macromolecules*, **2006**, 39(8), 2921–2929.
- 49 Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Sakai, M.; Takeda, Y.; Sakurai, S. Structure model of a poly(vinyl alcohol) film uniaxially stretched in water and the role of crystallites on the stress-strain relationship. *Macromolecules*, **2007**, 40(23), 8277–8284.
- 50 Choi, Y. S.; Miyasaka, K. Structure of poly(vinyl alcohol)-iodine complex formed in the amorphous phase of poly(vinyl alcohol) films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 48(2), 313–317.
- 51 Choi, Y. S.; Oishi, Y.; Miyasaka, K. Change of poly(vinyl alcohol) crystal lattice by iodine sorption. *Polym. J.*, **1990**, 22(7), 601–608.
- 52 Sakuramachi, H.; Choi, Y. S.; Miyasaka, K. Poly(vinyl alcohol)-iodine complex in poly(vinyl alcohol) films soaked at high iodine concentrations. *Polym. J.*, **1990**, 22(7), 638–642.
- 53 Choi, Y. S.; Miyasaka, K. X-Ray study on the structure of the poly(vinyl alcohol)-iodine complex. *Polym. J.*, **1991**, 23(8), 977–981.
- 54 Zhang, Q. L.; Zhang, R.; Meng, L. P.; Ji, Y. X.; Su, F. M.; Lin, Y. F.; Li, X. Y.; Chen, X. W.; Lv, F.; Li, L. B. 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. *Polymer*, **2018**, 142, 233–243.
- 55 Zhang, R.; Zhang, Q. L.; Ji, Y. X.; Su, F. M.; Meng, L. P.; Qi, Z. M.; Lin, Y. F.; Li, X. Y.; Chen, X. W.; Lv, F.; Li, L. B. Stretch-induced complexation reaction between poly(vinyl alcohol) and iodine: an *in situ* synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study. *Soft Matter*, **2018**, 14(13), 2535–2546.
- 56 Ye, K.; Li, Y. H.; Zhang, W. W.; Chen, W.; Zhang, Q. L.; Wang, D. L.; Li, L. B. 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. *Polymer*, **2021**, 212, 123297.
- 57 Li, Y. H.; Yang, J. S.; Cheng, H.; Cai, L. K.; Ye, K.; Xia, Z. J.; Zhang, Q. L.; Wang, D. L.; Chen, W. Network structure of swollen iodine-doped poly(vinyl alcohol) amorphous domain as characterized by low field NMR. *Soft Matter*, **2021**, 17(39), 8973–8981.
- 58 Itou, T.; Kitai, H.; Shimazu, A.; Miyazaki, T.; Tashiro, K. Clarification of cross-linkage structure in boric acid doped poly(vinyl alcohol) and its model compound as studied by an organized combination of X-ray single-crystal structure analysis, Raman spectroscopy, and density functional theoretical calculation. *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118(22), 6032–6037.
- 59 Shin, E. J.; Lyoo, W. S.; Lee, Y. H. Effect of boric acid treatment method on the characteristics of poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 123(2), 672–681.
- 60 Bolto, B.; Tran, T.; Hoang, M.; Xie, Z. L. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34(9), 969–981.
- 61 Ohishi, K.; Itadani, T.; Hayashi, T.; Nakai, T.; Horii, F. Role of boric acid in the formation of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes in undrawn films. *Polymer*, **2010**, 51(3), 687–693.
- 62 Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Akane, S.; Itou, T.; Hoshiko, A.;

- En, K. Role of boric acid for a poly(vinyl alcohol) film as a cross-linking agent: melting behaviors of the films with boric acid. *Polymer*, **2010**, 51(23), 5539–5549.
- 63 Miyazaki, T.; Takeda, Y.; Hoshiko, A.; Shimokita, K.; Ogomi, D. Evaluation of oriented amorphous regions in polymer films during uniaxial deformation; structural characterization of a poly(vinyl alcohol) film during stretching in boric acid aqueous solutions. *Polym. Eng. Sci.*, **2015**, 55(3), 513–522.
- 64 Woo, J. Y.; Shin, E. J.; Lee, Y. H. Effect of boric acid treatment on the crystallinity and drawability of poly(vinyl alcohol)-iodine complex films. *Polym. Bull.*, **2010**, 65(2), 169–180.
- 65 Li, Y. H.; Li, Y.; Cao, R. K.; Xie, J. Y.; Chen, W. Amplifying the mechanical resilience of chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) films with the addition of boric acid. *Macromolecules*, **2024**, 57(13), 6321–6332.