

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202007034



石墨烯量子点对 PVA 偏光膜的改性

杨洋¹, 汪亚威¹, 黄睿², 蔡福水², 陈国华¹

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;
2. 厦门祥福兴科技股份有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 用刮膜机在镜面不锈钢钢板上铺出聚乙烯醇(PVA)原膜,再经过染色、拉伸、补正等工艺制备 PVA 偏光膜.通过水热法制备的石墨烯量子点(GQDs)尺寸主要分布在 2~4 nm,且其水溶液在 500~400 nm 间的光透过率下降 22%,将 PVA 粉体溶在制得的 GQDs 水溶液中,制备 PVA/GQDs 复合偏光膜.结果表明:与 PVA 偏光膜相比,单片透过率略有下降,但 GQDs 的加入使偏光膜的直交透过率降低且低于 0.1%,从而提高偏光膜的偏振度,达到 99.9%以上.

关键词: PVA 偏光膜; 石墨烯量子点; PVA/GQDs 复合偏光膜; 直交透过率; 偏振度

中图分类号: O 484.41; TB 34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2021)04-0501-06

Modification of PVA Polarizing Film by Graphene Quantum Dots

YANG Yang¹, WANG Yawei¹, HUANG Rui²,
CAI Fushui², CHEN Guohua¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;
2. Xiamen Xiangfuxing Technology Limited Company, Xiamen 361101, China)

Abstract: The original polyvinyl alcohol (PVA) film was spread on stainless steel plate by a membrane casting equipment, and then the PVA polarizing film was prepared by dyeing, stretching and correcting. The size of graphene quantum dots (GQDs) prepared by hydrothermal method mainly distributed in 2-4 nm, and the optical transmittance of its aqueous solution decreased by 22% in the range of 500-400 nm. PVA/GQDs composite polarizing film was prepared by dissolving PVA powder in GQDs aqueous solution. The results show that compared with PVA polarizing film, the transmittance of single chip decreases slightly. However, with the addition of GQDs, the direct cross transmittance of the polarizing film is lower than 0.1%, and the polarization degree of the polarizing film is improved up to 99.9%.

Keywords: PVA polarizing film; graphene quantum dots; PVA/GQDs composite polarizing film; direct cross transmittance; polarization degree

在当今的平板显示技术中,涌现出许多新型的平板显示技术,如液晶显示(LCD)、等离子显示(PDP)、有机电致发光显示(OLED)、真空荧光显示(VFD)和投影显示(LCDS)等,与传统的阴极管显示(CRT)技术相比,均有较大的性能提升.其中,液晶显示具有分辨率高、工作电压低、功耗小、电磁辐射少量、可视面积大等众多优点,在平板显示产业中占主导地位^[1].偏光片是实现液晶显示的关键材料,在整个液晶模组中,由两片偏光片构成一个偏振光的光学系统.结合液晶的光学各向异性、电学各向异性,

收稿日期: 2020-07-16

通信作者: 陈国华(1964-),教授,博士,主要从事聚合物与石墨烯功能材料研究. E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技厅科研资助项目(2017H2001); 华侨大学研究生科研创新能力培养计划项目(2018H6012)

薄膜晶体管(TFT)对驱动液晶的电信号起到开关作用,对由背光源入射进液晶盒的光起到调制作用^[2]. 偏光片的类型主要有碘系偏振片、散射型偏振片、金属丝光栅、反射型偏振片等. 碘系偏光片由于其高偏振度、高光透过率及大宽幅生产等优点而广泛应用于电视和电脑显示器、手机屏幕、摄像机、游戏机、车载导航等电子产品中. 偏光片由多层光学膜压制而成,如常用的碘系偏光片是由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上保护膜、上三醋酸纤维(TAC)膜、聚乙烯醇(PVA)膜、下三醋酸纤维(TAC)膜、PSA胶、PET 离型膜组成,具有偏振作用的是 PVA 偏光膜^[3].

1938 年,兰特发明 H 偏光片并发表偏光片的第一个发明专利,“H 片”的制造方法迄今仍在使用,即将聚乙烯醇薄膜在一定温度的水蒸气中加热并均匀拉伸,使 PVA 分子链延拉伸方向取向,再浸泡在 I₂/KI 中,吸附在 PVA 膜上的碘离子也形成有序结构而产生偏光效果^[4]. 自此以后,虽然偏光片的生产设备与技术不断进步,但是生产工艺大体都是经过水洗、染色、拉伸、补正等工序. 许多学者对偏光片的主体材料碘-聚乙烯醇络合物做大量研究,为碘系偏光片的生产提供坚实的理论依据. 例如,聚乙烯醇-碘系偏光片主要通过二向色性组分(I₃⁻ 和 I₅⁻) 在 PVA 中取向,并吸收相应的可见光实现偏振,所以偏振器的透光率和偏振度与二向色性的物种和数量有很大的关系. 文献[1,5-12]相继证明,I⁻, I₃⁻, I₃-bound, I₂ · I₃⁻, I₅⁻ 在紫外-可见吸收光谱中相应的峰值位置,为 PVA-碘系偏光片的研究做出重大贡献. Takamiya 等^[13]提出 PVA-I 络合物的显色随 PVA 间同立构度的提高而增加,而且在低温、有硼酸存在的条件下 PVA-I 复合膜的拉伸能使其在 600 nm 处的吸收增强,而此吸收峰来源于 I₅⁻. 在相同条件下,于汇洋等^[14]用日本 Kurary、台湾长春、安徽皖维的 PVA 偏光膜基膜加工制备偏光膜,证明 PVA 的间规立构度能直接影响偏光性质. 邓浩等^[15]采用溶液成膜法制备聚乙烯醇(PVA)/纳米二氧化硅(SiO₂)碘系复合偏光膜. 虽然偏光片产业发展已经比较成熟,但仍然存在着漏蓝光、耐湿热性能差等问题. 所以为实现偏光片多功能化,将偏光片技术与纳米技术相结合^[16].

石墨烯由于各方面优异的性能备受关注^[17],石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)除了具有石墨烯的优良性质(如超高光透过率为 97.7%)外,还富含含氧官能团,能够均匀、稳定地分散在 PVA 链中. GQDs 和石墨烯一样,除了由于芳烃 sp² 杂化领域的 π-π* 跃迁而导致紫外-可见分光光谱在 230~280 nm 处存在吸收峰,还在 320~380 nm 存在吸收峰,其吸收范围可以延至 400~500 nm^[18-20]. 因此,针对偏光膜直交漏光问题,本文将 GQDs 加入 PVA 膜中制备偏光片,在不影响偏光片光学性能的前提下,希望能改善 PVA 偏光膜直交漏光的问题.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

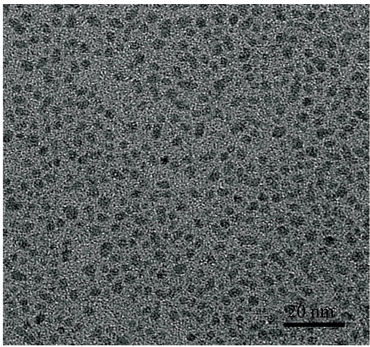
原料:聚乙烯醇(PVA-117,阿拉丁试剂)、甲醇(AR)、丙三醇(AR)、碘(AR)、碘化钾(AR)、硼酸(AR)、氯化锌(AR)、鳞片石墨(8 000 目,纯度 99.9%,福建省厦门市凯纳石墨烯技术股份有限公司)、浓硫酸(AR)、高锰酸钾(AR)、硝酸(AR)、氢氧化钠(AR)、水(实验室自制超纯水).

仪器:自动涂膜机(BEVS1811,广东省广州市盛华实业有限公司)、薄膜拉伸机(实验室自制)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis,美国赛默飞世尔科技有限公司)、真空干燥箱(DZG-6050D,上海森信实验仪器有限公司)、透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司)、实验室超纯水机(SU-SI-20L,四川省成都市德立世科技有限公司).

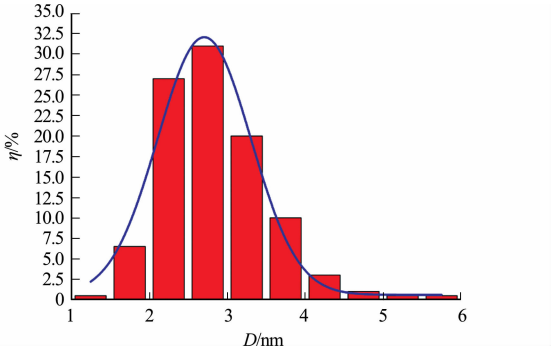
1.2 GQDs 的制备与表征

实验用水热法制备 GQDs,制备流程如下:1) 称取 2 g 的 8 000 目鳞片石墨置于 100 mL 浓硫酸中,加入 12 g 高锰酸钾冰浴插层 40 min,再加热至 40 ℃,氧化 2 h 后加入 150 mL 蒸馏水,待蒸馏水冷却后加入适量质量分数为 30%的双氧水至溶液呈金黄色,离心水洗至 pH 值为 6,冷冻干燥 48 h,得到氧化石墨烯(GO);2) 将 GO 置于 N₂ 氛围下,在 500 ℃管式炉中热还原 2 h(升温速率为 10 ℃ · min⁻¹),得到石墨烯片(GSs);3) 称取 4 份 100 mgGSs 分别置于 H₂SO₄ (20 mL)和 HNO₃ (80 mL)混合酸中氧化超声 10 h,分别用超纯水稀释、离心水洗,取沉淀物分别溶于 40 mL 蒸馏水中,用 1 mol · mL⁻¹ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 12,再分别置于 50 mL 反应釜中,200 ℃水热反应 10 h,制得石墨烯量子

点;4) 所得的 GQDs 水溶液用透析袋(3 500 u)透析 3 d,最终 4 份 GQDs 溶液总体积大约为 350 mL. 制备的石墨烯量子点,如图 1 所示.图 1 中: D 为量子点的直径; η 为相应尺寸的石墨烯量子点数量与总数量的比例.



(a) 透射图



(b) 尺寸统计图

图 1 石墨烯量子点
Fig. 1 Graphene quantum dots

由图 1 可知:GQDs 的尺寸主要分布在 2~4 nm;用紫外-可见分光光度计测定原溶液的光透过率,在 500~400 nm 波段处,透过率下降 22%. 石墨烯量子点溶液 UV-Vis 透过率谱图,如图 2 所示.图 2 中: λ 为光的波长; T 为光的透过率.

1.3 PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜的制备与表征

1.3.1 PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜的制备
PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜的制备步骤有如下 2 个步骤.

1) 将质量分数为 12% 的 PVA-117 粉体、质量分数为 10% 的甲醇、质量分数为 2% 丙三醇加入盛有 150 mL 超纯水(或 150 mLGQDs 水溶液)的烧杯中,80 ℃ 水浴溶解,其中丙三醇为增塑剂.将溶解的 PVA 溶液静置脱泡后,倒适量的溶液于干净的镜面不锈钢板上,用刮膜机刮涂,得 100 μm 厚的 PVA 膜,于真空干燥箱中 40 ℃ 烘干 6 h,70 ℃ 烘干 3 h,得到 80 μm 的 PVA 膜.

2) 将制得的 PVA 膜(或 PVA/GQDs 复合膜)夹持在自制的薄膜拉伸机上,经过水洗 15 s、染色 1 min、拉伸、补正 1 min,再 80 ℃ 烘干,制得所需的 PVA 偏光膜(或 PVA/GQDs 复合偏光膜).其中,水洗(30 ℃)的作用就是洗出 PVA 中的增塑剂,使 PVA 吸收水分并让 PVA 结晶区减少,有利于碘离子进入;染色(33 ℃)的作用是使 PVA 吸收的碘原液生成 $\text{I}_5^- \cdot \text{B}(\text{OR})_x\text{-PVA}$,PVA 膜在染色槽中染色时先延伸 2 倍以提升染色效率;在延伸槽(50 ℃)中,将 PVA 薄膜拉伸至所需倍数,以延伸提升 $\text{I}_5^- \cdot \text{B}(\text{OR})_x\text{-PVA}$ 的配向程度,延伸槽中的 KI 能改变碘离子在 PVA 中的化学平衡,使碘离子生成 I_3^- 及 $\text{I}^- \cdot \text{I}_2$;补正槽(41 ℃)中的 KI 能改变多碘离子在 PVA 中的化学平衡($\text{I}_5^- + \text{I}^- \rightarrow 2\text{I}_3^-$),生成的 I_3^- 可降低蓝光.

水洗槽中为蒸馏水.染色、延伸、补正槽的药液配比,如表 1 所示.表 1 中: w 为质量分数

1.3.2 PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜的表征
用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对 PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜进行单片透过率(T_s)、平行透过率(T_P)、直交透过率(T_D)测试,测试光谱范围为 700~400 nm.PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜表征对比图,如图 3 所示.图 3 中: δ 为拉伸倍数.

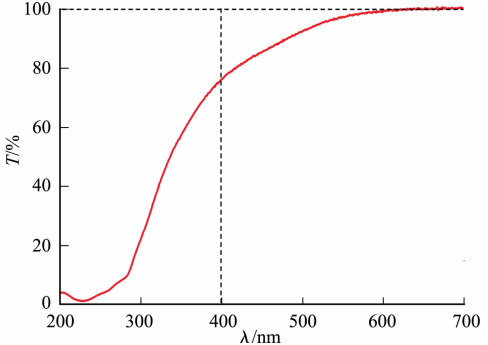


图 2 石墨烯量子点溶液
UV-Vis 透过率谱图
Fig. 2 UV-Vis transmittance spectra of
graphene quantum dots solution

表 1 实验槽的药液配比			
Tab. 1 Solution concentration ratio of experimental tank			
实验槽	$w(\text{H}_3\text{BO}_3)\%$	$w(\text{I}_2)\%$	$w(\text{KI})\%$
染色槽	2.8	0.1	0.9
延伸槽	3.6	0	2.1
补正槽	2.5	0	2.1

由图 3 可知:PVA 偏光膜的单片、平行透过率随拉伸倍数的增高而增高,直交透过率在 500~400 nm 逐渐上升,且越靠近 400 nm 处拉伸倍数为 5.5,6.0,6.5 的 PVA 偏光膜直交透过率大于 0.1%,因此,有直交漏光的问题,PVA/GQDs 复合偏光膜的单片、平行透过率也随拉伸倍数的增高而增高,说明 GQDs 能均匀、稳定地分散在 PVA 链中且透光率良好,随着 GQDs 的加入,PVA/GQDs 复合偏光膜的直交透过率均低于 0.1%.

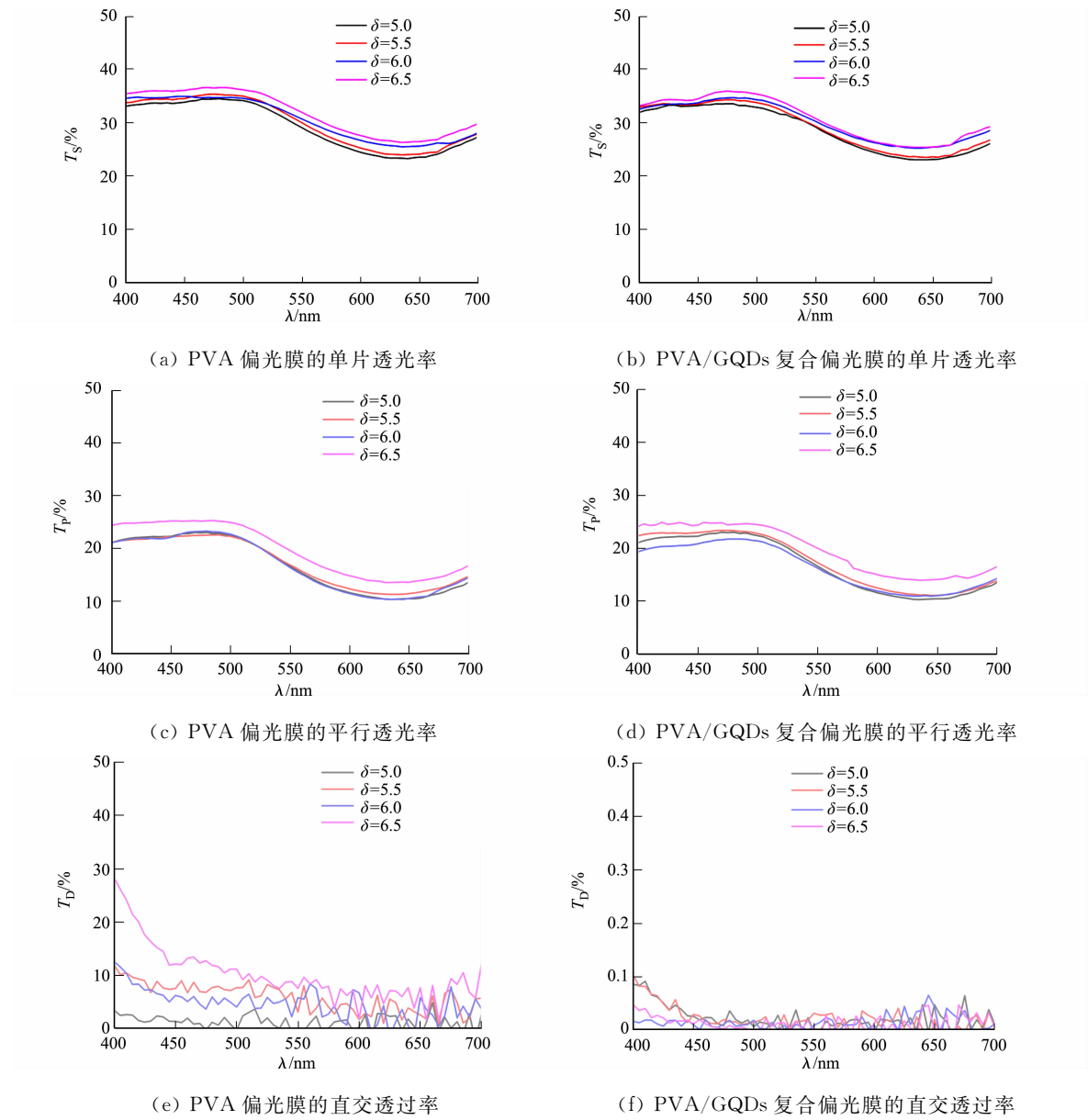


图 3 PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜表征对比图

Fig. 3 Characterization comparison chart between PVA polarizing films and PVA/GQDs composite polarizing film

2 实验结果与讨论

按照 HG/T 4357—2012《薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)用偏光片》,制备的偏光膜单片透过率、平行透过率、直交透过率的计算公式为

$$T = K \int_{400}^{700} P(\lambda)y(\lambda)T(\lambda)d\lambda. \tag{1}$$

式(1)中: $K = 100 / \int_{400}^{700} P(\lambda)y(\lambda)d\lambda$; $P(\lambda)$ 为标准光源光谱能量分布值; $y(\lambda)$ 是以 2° 视野 XYZ 系为基

准的等色系数; $T(\lambda)$ 为透过率分布值.

试样的偏振度为

$$P=\sqrt{\frac{T_P-T_D}{T_P+T_D}}\times100\%.$$

(2)

式(2)中: P 为偏振度, %.

PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜计算值对比,如图 4 所示. 由图 4 可知:加了 GQDs 的偏光膜单片透过率略低于纯 PVA 偏光膜的单片透过率,但它的直交透过率却没有随拉伸倍数的增大而出现漏光现象,低于 PVA 偏光膜的直交透过率,所以它的偏振度没有像 PVA 偏光膜的偏振度随着拉伸倍数的增大而降低,总体上高于 PVA 偏光膜的偏振度,均在 99.9 % 以上.

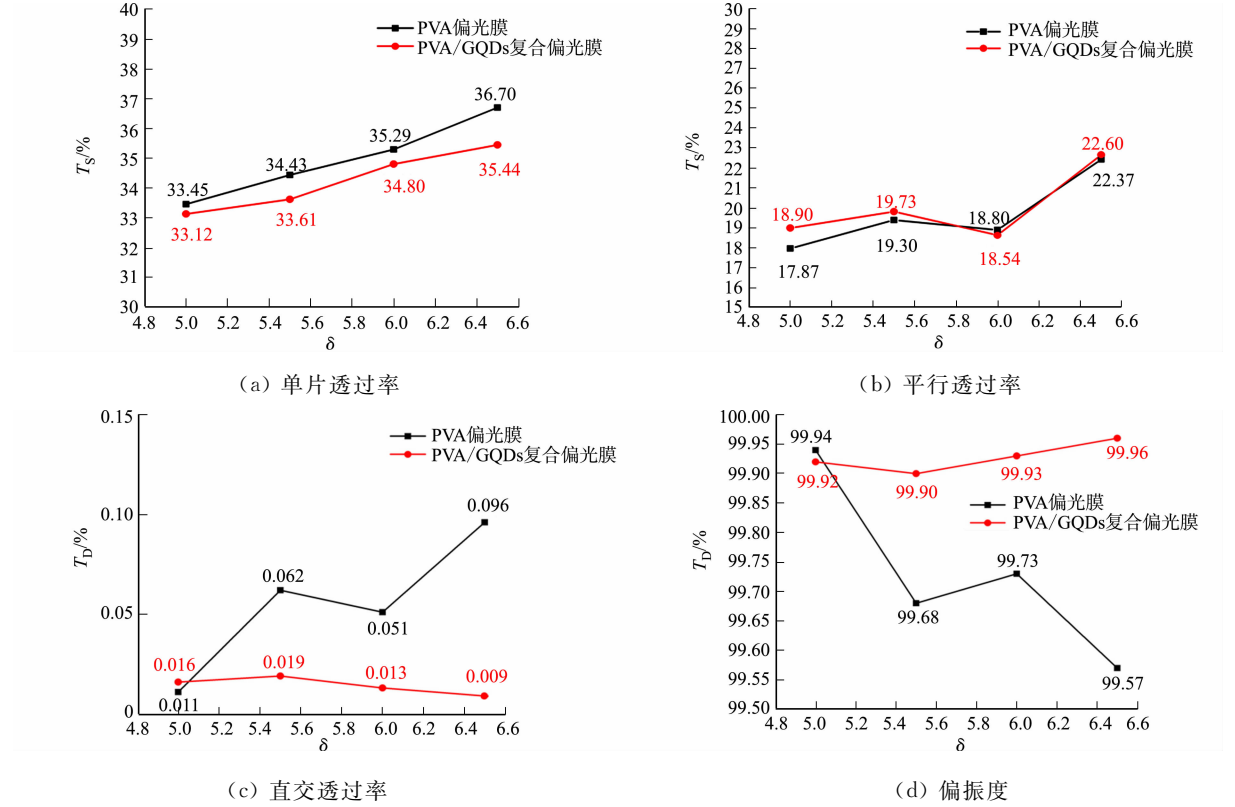


图 4 PVA 偏光膜与 PVA/GQDs 复合偏光膜计算值对比

Fig. 4 Comparison of calculated values between PVA polarizing films and PVA/GQDs composite polarizing films

3 结束语

将石墨烯量子点加入 PVA 偏光膜中,所制得的 PVA/GQDs 复合偏光膜的单片透过率低于 PVA 偏光膜,但是由于 GQDs 波长为 500~400 nm 间有部分被吸收,所以 GQDs 的加入降低了 PVA 偏光膜在接近 400 nm 处的直交透光率,提升了偏光片的性能. 实验所制备的水溶性 GQDs 产率有限,GQDs 的质量浓度也需要进一步提升,以便达到更好的改性效果. 未来的研究中,还将继续通过添加其他各类纳米材料并改变 PVA-I₂ 络合结构途径,改变不同二向色性物种在 PVA 分子中的比例,改善 PVA 偏光膜的光学性能.

参考文献:

[1] YASUO F, TAKESHI K, HIROYUKI Y. Improvement of optical films for high-performance LCDs[J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2003, 5003(1): 96-105. DOI: 10.1117/12.473857.

[2] 廖燕平, 宋勇志, 邵喜斌, 等. 薄膜晶体管液晶显示器显示原理与设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2016.

[3] 谢宜风, 刘军英, 李宇航, 等. 光学功能薄膜的制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.

[4] LAND E H. Treatment of polarizing polyvinyl alcohol-iodine sorption complex image with boric acid; US2445581

- [P]. 1948-07-20.
- [5] ZWICK M M. Poly(vinyl alcohol)-iodine complexes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9(7): 2393-2424. DOI: 10.1002/app. 1965.070090706.
- [6] AWTREY A D, CONNICK R E. The absorption spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , $S_4O_6^{2-}$ and $S_2O_3^{2-}$ = heat of the reaction $I_3^- = I_2 + I^-$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(4): 1842-1843. DOI: 10.1021/ja01148a504.
- [7] HAYASHI S, HIRAI T, SHIMOMICHI S, *et al.* Polyiodide composition in poly(vinyl acetate)-iodine-iodide complex[J]. Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition, 1982, 20(3): 839. DOI: 10.1002/pol. 1982.170200320.
- [8] TEITELBAUM R C, RUBY S L, MARKS T J. A resonance raman/iodine moessbauer investigation of the starch-Iodine structure: Aqueous solution and iodine vapor preparations[J]. Chemischer Informationsdienst, 1980, 11(10): 3322-3328. DOI: 10.1002/chin. 198032057.
- [9] TOSHIO Y, YOSHIHARU K. A peculiar temperature-dependent behavior of iodine species at the formation of chromophore between iodine and aqueous poly(vinyl alcohol) [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1984, 185(4): 749-755. DOI: 10.1002/macp. 1984.021850411.
- [10] TOSHIO Y, YOSHIHARU K. Iodine-poly(vinyl alcohol) interactions (2): Anomalous slow quenching of the chromophore after extraction of free iodine with carbon tetrachloride[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1985, 186(3): 549-557. DOI: 10.1002/macp. 1985.021860310.
- [11] TOSHIO Y, YOSHIHARU K. Iodine-poly(vinyl alcohol) interactions (3): Treatment of the blue-colored solution with anion exchange resin to separate the cage species of iodine[J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1986, 7(5): 249-253. DOI: 10.1002/marc. 1986.030070503.
- [12] TOSHIO Y, YOSHIHARU K. Iodine-poly(vinyl alcohol) interactions (4): Stoichiometry of iodine/iodide in the polyiodide ion bound in the cage of poly(vinyl alcohol) [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1989, 190(5): 939-950. DOI: 10.1002/macp. 1989.021900503.
- [13] TAKAMIYA H, TANAHASHI Y, MATSUYAMA T, *et al.* On the poly(vinyl alcohol)-iodine complexes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(10): 1807-1813. DOI: 10.1002/app. 1993.070501017.
- [14] 于汇洋, 曹亚, 陈金耀. 不同聚乙烯醇偏光基膜的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 47-50. DOI: 10.16865/j.cnki. 1000-7555. 2016.04.009.
- [15] 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[J]. 中国塑料, 2008(4): 70-73. DOI: 10.19491/j.issn. 1001-9278. 2008.04.023.
- [16] 范志新. 偏光片知识讲座 第六讲 偏光片制造业的发展和现状[J]. 现代显示, 2012(7): 5-12. DOI: 10.3969/j.issn. 1006-6268. 2012.07.002.
- [17] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Discover of graphene: Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669. DOI: 10.1126/science. 1102896.
- [18] SUN Yiqing, WANG Shiqi, LI Chun, *et al.* Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite with tunable fluorescence properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(24): 9907-9913. DOI: 10.1039/c3cp50691f.
- [19] PAN Dengyu, ZHANG Jingchun, LI Zhen, *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots[J]. Advanced Materials, 2010, 22(6): 734-738. DOI: 10.1002/adma. 200902825.
- [20] LI Yan, HU Yue, ZHAO Yang, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. Advanced Materials, 2011, 23(6): 776-780. DOI: 10.1002/adma. 201003819.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)