

柔性 OLED 显示用聚酰亚胺基板的合成与性能*

杨正慧^{1,2} 康传清^{1,2} 郭海泉^{1*} 高连勋¹⁽¹⁾中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022) ⁽²⁾中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

摘要 合成了一种含吡啶结构的刚性二胺, 2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶(PD), 将其与二氨基二苯醚(ODA)以及均苯四甲酸二酐(PMDA)共聚, 调控分子链中刚性与柔性结构单元的比例, 制备出一系列聚酰亚胺共聚物. 结果表明: 随着聚酰亚胺中含吡啶结构的刚性二胺PD含量增加, 玻璃化转变温度显著提高($T_g > 450\text{ }^\circ\text{C}$), 热膨胀系数逐渐降低($\text{CTE} < 5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $50\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$). 同时, 聚酰亚胺薄膜的拉伸强度提高(1.25倍), 模量显著增加(4.53倍), 但仍保持较高的断裂伸长率($> 35\%$). 利用广角X射线衍射(WAXD)分析聚合物聚集态结构表明, 含吡啶结构刚性二胺(PD)的引入使聚酰亚胺分子链倾向于有序排列和紧密堆积, 结晶度增加. 因此, 通过调控聚合物链中刚性二胺(PD)含量可使PI薄膜同时达到优异的尺寸稳定性、高耐热性、高强度以及较好的柔韧性, 此类PI有望应用于柔性OLED显示领域.

关键词 聚酰亚胺, 柔性显示, 低热膨胀系数, 超高耐热

有机发光二极管(OLED)显示具有全固态、高亮度、高对比度、高响应、主动发光和无视角限制等诸多优点, 正在逐渐取代液晶显示(LCD)成为平板显示的重要形式. OLED显示的突出优点还在于其能够实现柔性显示. 柔性OLED显示具有轻薄、耐冲击、易嵌入、可弯曲等特征, 是目前OLED显示的重要发展方向. OLED实现柔性显示的关键支撑材料是聚酰亚胺(PI)薄膜. PI薄膜取代硬屏OLED显示中的玻璃, 赋予显示器柔性. 目前柔性OLED显示正由曲面向可折叠、可卷曲方向发展, 在这一发展进程中, 所需聚酰亚胺的种类不断增加, 性能不断提升. 高性能聚酰亚胺薄膜的结构设计、制备技术及其性能研究已成为发展柔性OLED显示的重要研究内容.

聚酰亚胺薄膜是一类耐热、轻质、高强、高性能薄膜材料, 因其优异的耐热性能、耐弯曲特性逐渐在柔性OLED显示领域得到广泛应用. 在柔性OLED器件制作过程中, 低温多晶硅(LTPs)薄膜晶体管(TFT)的工艺温度超过 $450\text{ }^\circ\text{C}$. 因此, 作为柔性OLED显示TFT衬底的PI基板, 其玻璃化转变温度必须超过 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 以避免TFT加工

过程中柔性PI基板的形变或热降解. 同时, PI薄膜必须具备优异的热尺寸稳定性, 即在 $50\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温域范围内, 热膨胀系数(CTE)可以保持 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 以使PI薄膜与LTPs、水氧阻隔层、玻璃基板等无机材料的热膨胀系数相匹配, 避免其与无机材料的界面产生热应力, 进而导致显示器件出现翘曲、剥离、甚至碎裂^[1-3]. 因此, 研究超高耐热、极低CTE、优异力学性能的聚酰亚胺薄膜已成为柔性OLED显示领域的重要课题.

在聚酰亚胺薄膜的成型工艺中, 双向拉伸是降低CTE的重要方法. 未经拉伸的PI薄膜CTE通常超过 $30 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ^[4,5], 经历双向拉伸后的PI薄膜, 其CTE可降低至 $20 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 但是仍难以满足柔性OLED显示基板材料的性能需求. 柔性OLED显示屏的制程是将聚酰胺酸溶液(聚酰亚胺前体)涂布于玻璃基板表面, 高温热处理形成聚酰亚胺薄膜, 不经历可以降低CTE的双向拉伸工艺.

目前, 有效提高聚酰亚胺 T_g 、降低CTE的主要方法是在聚合物主链中引入线性棒状结构^[6-8]

* 2021-03-12 收稿, 2021-04-21 修稿, 2021-08-20 网络出版; 国家重点研发计划(项目号 2017YFB0404700)资助.

** 通讯联系人, E-mail: hqguo@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2021.21077

或者形成分子间氢键^[9, 10]. Upilex-S 是目前商品化最耐热的聚酰亚胺薄膜, 其由刚性棒状结构的联苯二酐(BPDA)和对苯二胺(PPD)聚合获得, $T_g > 450\text{ }^\circ\text{C}$ ^[11], 但其 $\text{CTE} > 10 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (200~400 $^\circ\text{C}$). 理论上, 采用均苯四甲酸二酐(PMDA)替代 BPDA, 可进一步降低 CTE, 但是 PMDA/PPD 分子链刚性太强, 难以形成聚酰亚胺薄膜^[12]. Hasegawa^[13]等合成了一系列含苯并咪唑结构的刚性二胺单体. 含苯并咪唑结构的聚酰亚胺具有很低的 CTE (甚至负值). 作者认为咪唑结构单元可在 PI 分子链间形成氢键促进薄膜面内取向, 进而使 CTE 值显著降低. 但是存在于 PI 分子链间的氢键增加了分子链间的交联, 易使 PI 薄膜柔韧性降低. 在聚酰亚胺主链中引入酰胺结构可以构筑 PI 分子间氢键使 CTE 降低, 但是酰胺键的引入, 降低了耐热性^[14]. 在聚酰亚胺主链中引入炔基, 在高温热处理过程中可形成分子间交联结构, 但这种方法也降低了薄膜柔韧性^[15].

本文利用 Suzuki 偶联合成了具有线性棒状结构的含吡啶结构的二胺, 2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶(PD), 将其与柔性结构的二氨基二苯醚(ODA)以及 PMDA 共聚, 制备出一系列含吡啶结构的聚酰亚胺(PMDA/ODA/PD). 基于吡啶结构的较强碱性, 在聚酰胺酸溶液凝胶成膜过程中所形成的较强分子间氢键, 可以诱导分子链的有序紧密堆积, 进而提升 PI 薄膜的耐热性, 降低 CTE, 并可以保持较好的薄膜柔韧性.

1 实验部分

1.1 主要原料

4-氨基苯硼酸频哪醇酯, 上海萨恩化学技术有限公司; 3-氨基-6-溴吡啶、四(三苯基膦)钯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 1,4-二氧六环, 天津天泰精细化学品有限公司; 1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA), 石家庄奥普化工; 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 山东万达化工有限公司; 无水 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 上海萨恩化学技术有限公司.

1.2 合成 2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶(PD)

500 mL 圆底烧瓶中依次加入 3-氨基-6-溴吡啶 (0.03 mol, 5.190 g)、Pd(PPh₃)₄ (0.0015 mol, 1.73 g)、4-氨基苯硼酸频哪醇酯 (0.045 mol, 9.859 g)、1,4-二氧六环 (200 mL)、K₂CO₃ (0.15 mol, 20.732 g) 和

水 (20 mL), 氩气氛围下, 回流反应 12 h. 过滤, 滤液浓缩, 乙酸乙酯萃取多次, 合并有机相, 浓缩结晶, 经重结晶后获得 3.3 g 2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶(PD), 收率 60%. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, δ): 7.92 (d, $J=3\text{ Hz}$, 1H), 7.59 (d, $J=9\text{ Hz}$, 2H), 7.41 (d, $J=9\text{ Hz}$, 1H), 6.92 (dd, $J_1=3\text{ Hz}$, $J_2=9\text{ Hz}$, 1H), 6.56 (d, $J=9\text{ Hz}$, 2H), 5.18 (s, 2H), 5.13 (s, 2H).

1.3 聚酰亚胺(PMDA/PD/ODA)基板浆料及其薄膜的制备

采用经典的两步聚合法制备 PI 多元共聚物 (示意图 1, 表 1). 以 PI-1 为例, 100 mL 三口烧瓶中先后加入 2 种二胺 PD (0.01 mol, 1.8523 g) 和 ODA (0.01 mol, 2.0024 g) 及溶剂 NMP (60.26 g), 氮气保护, 机械搅拌. 待二胺溶解后, 分批加入 PMDA (0.02 mol, 4.3624 g). 室温搅拌 24 h, 获得黏稠的聚酰胺酸溶液, 此即基板浆料. 将其涂布于玻璃板表面, 放置于 70 $^\circ\text{C}$ 烘箱中保持 2 h. 然后以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热至 450 $^\circ\text{C}$ 保持 1 h, 得到 PI 薄膜. 所有薄膜厚度控制在 25 μm 左右.

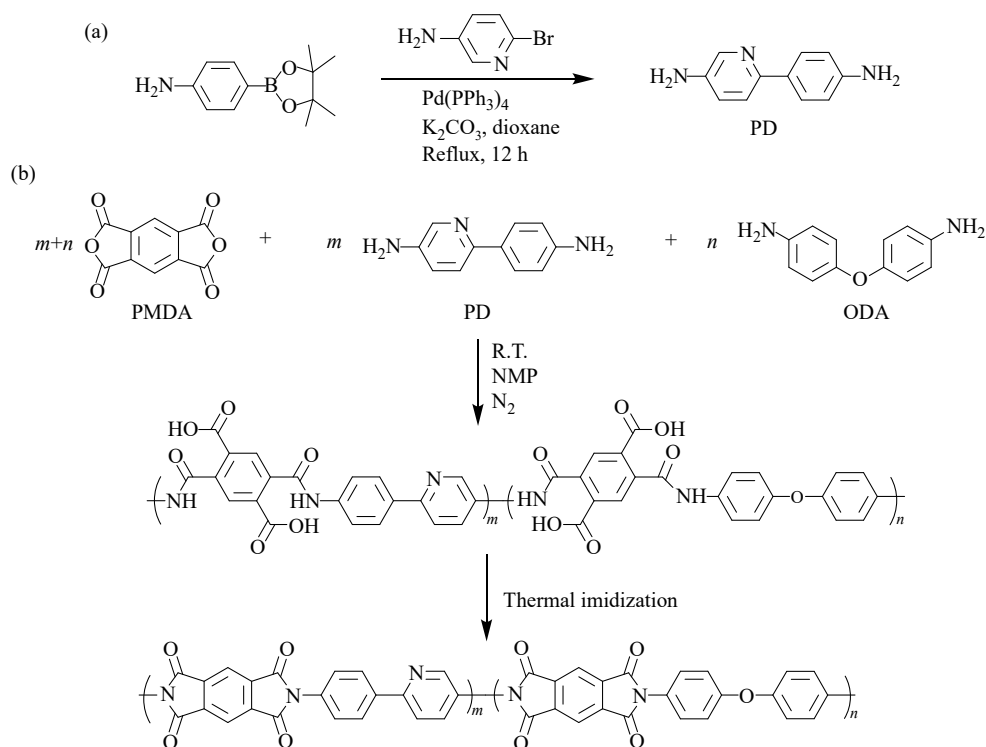
1.4 性能表征

衰减全反射红外光谱 (Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer); 广角 X 射线衍射 (WAXD, Bruker D8 Advance), CuK α 线, 40 kV, 200 mA, 波长 0.154 nm; 力学性能试验机 (Instron-1121 型), 拉伸速率 5 mm/min, 样品条尺寸为 50 mm \times 10 mm \times 25 μm , 测试结果为 10 条测试样品条的平均值; 热重分析仪 (PerkinElmer TGA-2), 氮气氛围中以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 700 $^\circ\text{C}$. 静态热机械分析仪 (TMA Q400), 测试氛围为氮气, 升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间为 50~400 $^\circ\text{C}$, 夹具材质是石英. 动态热机械分析仪 (DMA, Rheometric Scientific Inc, USA), 升温速率 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 频率 1 Hz, 测试温度范围 50~450 $^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺薄膜的结构

所制备的系列 PI 薄膜利用 ATR-FTIR 表征结构 (图 1). 所有 PI 薄膜在 1776 和 1716 cm^{-1} 均出现酰亚胺羰基 (C=O) 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的特征吸收峰, 1366 cm^{-1} 处出现酰亚胺环 (C—N—C) 的伸缩振动特征吸收峰. 这些结果表明聚合物结构中酰亚胺环的形成. 其中, PMDA/



Scheme 1 (a) Synthesis of diamine monomer PD; (b) Preparation for PAAs and thermal imidization of PI.

Table 1 Thermal properties of PMDA/ODA/PD films.

Sample	Molar ratio of ODA/PD	CTE ^a /10 ⁻⁶ (K ⁻¹)	DMA			<i>T</i> _{d5%} (°C)
			<i>E'</i> ^b (MPa)	<i>T</i> _g (°C)	tanδ	
PMDA/ODA	100:0	42.00	1628	398	0.3116	559
PI-1	50:50	7.30	1697	— ^c	—	541
PI-2	40:60	4.98	2739	—	—	552
PI-3	30:70	1.42	4990	—	—	556
PI-4	20:80	-1.71	4174	—	—	564
PMDA/PD	0:100	-4.03	4600	—	—	558

^a CTE values were measured in the temperature range of 50–400 °C; ^b Storage modulus was calculated at 70 °C in DMA curves; ^c No distinct glass transition temperature (*T*_g) was observed through DMA curves.

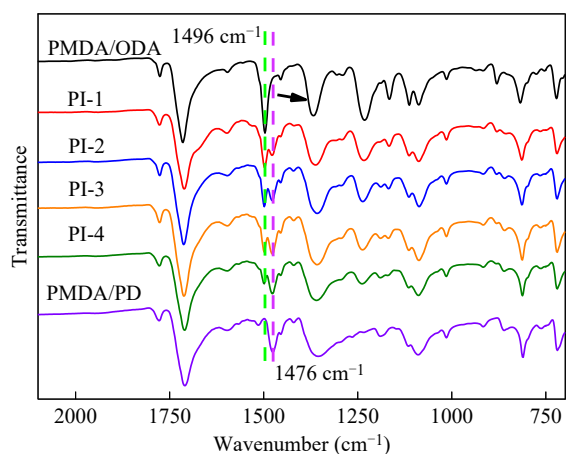


Fig. 1 FTIR spectra of PI films.

ODA 中 1496 和 1232 cm^{-1} 的特征吸收峰, 分别对应芳环骨架 1,4- C_6H_4 伸缩振动和醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动^[16]. PMDA/PD 在 1476 cm^{-1} 处出现吡啶环上 $\text{C}=\text{N}$ 双键的伸缩振动特征吸收峰. 在 PMDA/ODA/PD 的共聚合物中, 随着 PD 含量增加, $\text{C}=\text{N}$ 的特征峰增强, 醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰逐渐减弱.

2.2 聚酰亚胺薄膜的耐热性能

图 2(a) 是 PI 薄膜储能模量 (E') 随温度变化曲线. 在低于 350 °C 时, 随着共聚合物中 PD 含量增加, PI 薄膜的储能模量显著增加. 在温度接近 350 °C 时, PMDA/ODA 的储能模量急速下降, 而

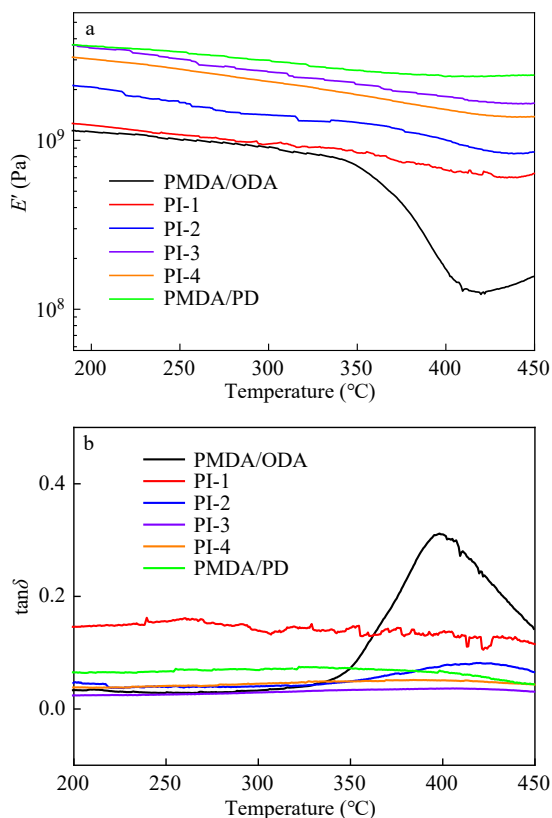


Fig. 2 (a) Storage modulus and (b) $\tan\delta$ of PI films as a function of temperature.

共聚物 PMDA/ODA/PD 的储能模量直至 450 °C 也未出现明显下降. 这表明在 PMDA/ODA 中增加含吡啶刚性结构 PD 单元后, 直至 450 °C 时聚合物仍然呈现完全的弹性形变, 显示其处于玻璃态. 从损耗因子 ($\tan\delta$) 与温度关系曲线中 (图 2(b)), 可以发现 PMDA/ODA 的 T_g 是 398 °C, 而共聚物的 $\tan\delta$ 曲线未观察到明显的 α 转变, 这表明这些共聚物 T_g 超过 450 °C. 在 PMDA/ODA 分子中存在大量柔性醚键, 使聚合物表现出较低储能模量. 在增加含吡啶结构的刚性二胺 PD 后, 增强了聚合物分子链间作用力, 从而有效限制了分子链段运动, 聚合物主链分子链堆积更加紧密, 使 T_g 增加. 因此, 在聚酰亚胺 PMDA/ODA 中增加苯基吡啶结构所形成的系列共聚物 PMDA/ODA/PD, 其 T_g 均超过 450 °C.

聚酰亚胺分子链堆积结构所引起的聚集态结构变化可用广角 X 射线衍射 (WAXD) 分析. 如图 3(a) 所示, 随着 PD 含量增加, PI 薄膜的衍射峰 2θ 由 18.09° 增加至 21.33°, 相应晶面间距由 0.489 nm 减小至 0.416 nm. 这表明具有苯基吡啶结构的聚酰亚胺分子链之间倾向于紧密堆积.

PMDA/ODA 的衍射峰较宽, 呈现出典型的无定形聚合物特征. 当引入含吡啶二胺 PD 后, 共聚物衍射峰强度逐渐增强, 表明共聚物结晶区占比增加. 对 PMDA/PD 的 WAXD 衍射曲线进行 Gaussian 分峰拟合 (图 3(b)), 可计算其结晶度 (X_c), 公式如下^[17]:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

其中 A_c 是结晶区域的峰面积, A_a 是无定形区域的峰面积. 经计算可知, PMDA/PD 的结晶度 (X_c) 为 43.7%. 此外, 随着 PD 含量的增加, 共聚物的结晶度增大 (图 4), 这是由于刚性苯基吡啶二胺 PD 具有较好的线性和平面性, 使聚酰亚胺分子链易于规整有序排列. 因此, PD 的引入使分子链堆积更加紧密, 增加了结晶度.

PI 薄膜的耐热性不仅体现在其玻璃化转变温度, 也包括其高温热分解性能. 为避免高温制程时, OLED 器件被聚合物热分解产物污染, PI 薄

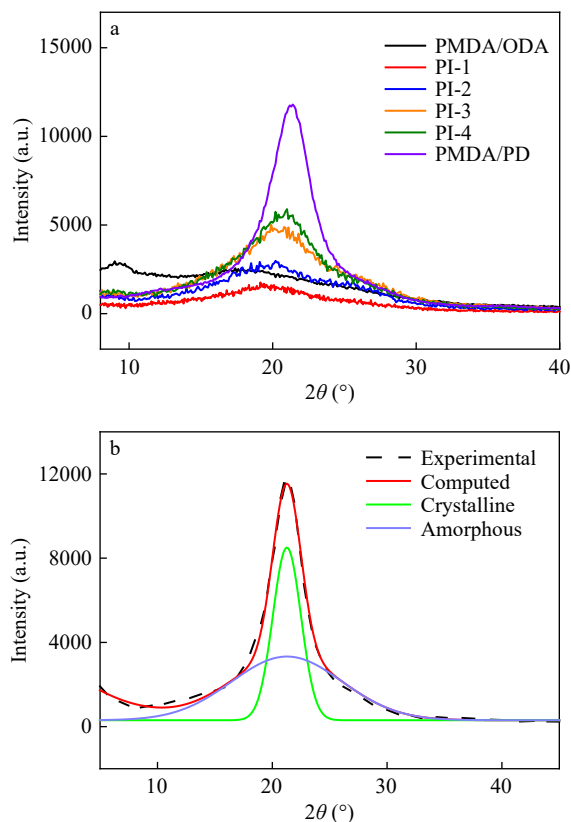


Fig. 3 (a) WAXD patterns of PI films; (b) WAXD curve-fitting for PMDA/PD.

膜须具有足够高的耐热分解性能. 从聚酰亚胺的热失重 (TGA) 分析可知 (表 1), PMDA/ODA 的 5%

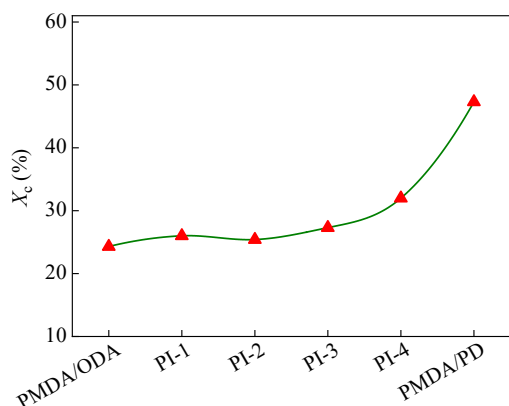


Fig. 4 The crystallinity (X_c) of PI films.

质量损失对应的热分解温度($T_{d5\%}$)为559 °C, 在PI中增加苯基吡啶结构单元后, 所有共聚物的 $T_{d5\%}$ 均在540~570 °C之间, 表明含苯基吡啶结构聚酰亚胺具有优异的高温热分解稳定性.

2.3 聚酰亚胺薄膜的热尺寸稳定性

聚酰亚胺薄膜的热尺寸稳定性采用静态热机械分析仪(TMA)表征其线性热膨胀系数. 如图5所示, 在50~400 °C的宽温度区间, PMDA/ODA薄膜的CTE为 $42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 显示较为明显热膨胀行为. 共聚物PMDA/ODA/PD中随PD含量增加, CTE逐渐减小, 热膨胀程度明显降低. 当PD:ODA的摩尔比分别为50:50 (PI-1)、60:40 (PI-2)、70:30 (PI-3)时, 在50~400 °C的宽温度区间内, 这些共聚物的CTE分别是 $7.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (PI-1)、 $4.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (PI-2)、 $1.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (PI-3), 这些共聚物显示出很低的热膨胀系数, 且与PMDA/ODA一样, 显示热膨胀行为. 继续增加共聚物中PD含量, PD:ODA的摩尔比达到80:20 (PI-4)时, CTE呈现负值($-1.71 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 表明薄膜出现热收缩行为. 均聚物PMDA/PD的

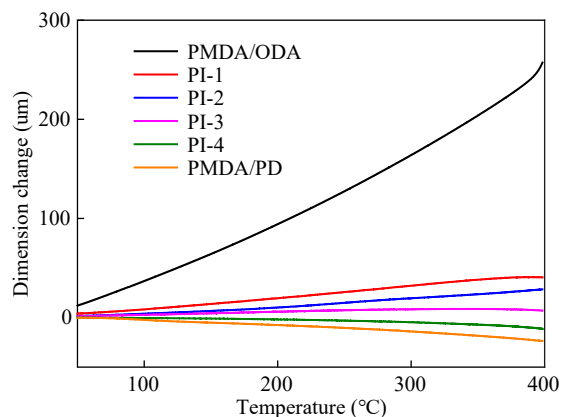


Fig. 5 TMA curves of PI films.

CTE为 $-4.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 也显示典型的热收缩行为. 从分子链构象看(图6), PMDA/ODA中醚键($-\text{O}-$)的存在使聚合物分子链呈现弯曲构象, 结构单元易发生伸缩和翻转. 这种分子链柔性的增加, 使PI薄膜面内取向减弱, 自由体积增大, 热膨胀增加, 热尺寸稳定性下降. 加入线性棒状结构PD后, 分子链的线性程度提高, 分子链空间障碍降低, 有利于紧密堆砌, 自由体积降低, 共聚物的热膨胀减小. 从WAXD图分析可知(图4(a)), 随PD含量增加共聚物的衍射峰从弥散峰转变为尖锐峰, 且向高角度逐渐偏移, 这表明PI分子链之间的堆砌趋于规整有序, 自由体积减小, 热膨胀程度降低. 全线性刚性结的PMDA/PD薄膜呈现热收缩现象, 这可能与薄膜的面内和面外的热膨胀行为有关. PI薄膜的体积膨胀系数(β)可表示为^[6]:

$$\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 2\alpha_{in} + \alpha_z$$

α_x , α_y 表示面内热膨胀系数(x 方向和 y 方向), α_z 表示面外方向的热膨胀系数(z 方向, 膜厚方向). 对于未牵伸的PI薄膜, α_x 与 α_y 数值相等. 一般来说, 体膨胀系数 β 与聚合物薄膜的密度成负相关. 对于特定聚合物, 其密度是固有属性, 因此, 体膨胀系数是常数^[15]. 当面外方向的热膨胀很大时, PI薄膜面内会发生收缩以维持 β 数值不变. 因此, 发生面内收缩的PI薄膜通常意味着垂直于薄膜方向的CTE较大, 即从厚度方向观察的分子链堆砌不够紧密. 从聚合物分子结构看, 在PMDA/ODA中增加苯基吡啶结构单元时, 聚酰亚胺CTE显著降低, 甚至出现负值(热收缩), 其原因可能是: (1)苯基吡啶的线性棒状结构增强了聚合物分子链刚性; (2)在前体聚酰胺酸分子中, 吡啶环的碱性氮原子与邻近聚酰胺酸分子中羧基($-\text{COOH}$)可形成氢键(图7), 增强了分子链间的相互作用力. 在PAA薄膜热亚胺化为PI薄膜的过程中这种较强的分子间氢键作用促进了分子链的取向和有序堆积, 产生了高度的面内自取向^[18,19]. 这种出现在聚酰胺酸阶段的分子间氢键, 在亚胺化完成后并不存在, 但保持了分子链的有序紧密堆积, 从而降低了CTE. 含苯基吡啶结构的聚酰亚胺, 其薄膜出现热收缩, 这一现象在其他含氮杂环聚酰亚胺中也有报道. 例如含有苯并噁唑、苯并咪唑等结构的聚酰亚胺, 其薄膜CTE也可出现负值^[20]. 作为对比, 我们也曾尝试

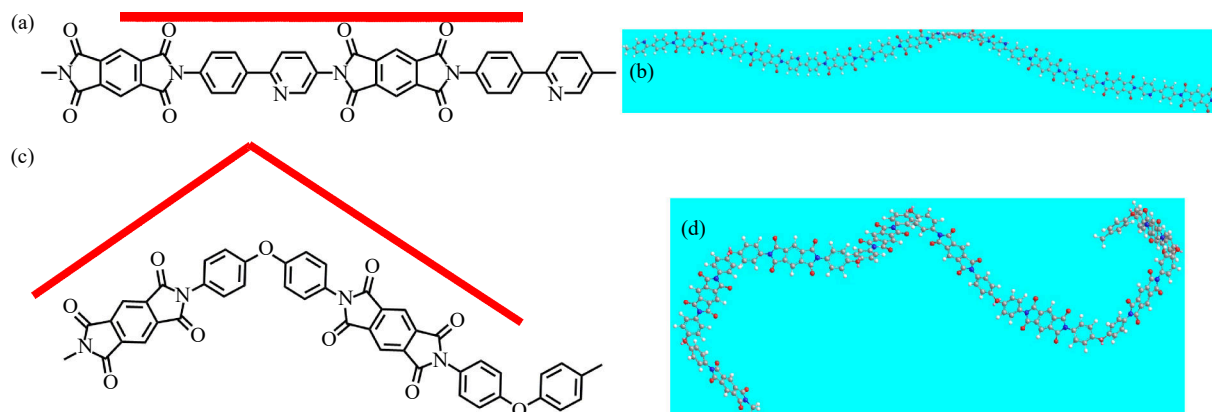


Fig. 6 Chemical structures for (a) PMDA/PD and (c) PMDA/ODA; Images of octamer for (b) PMDA/PD and (d) PMDA/ODA.

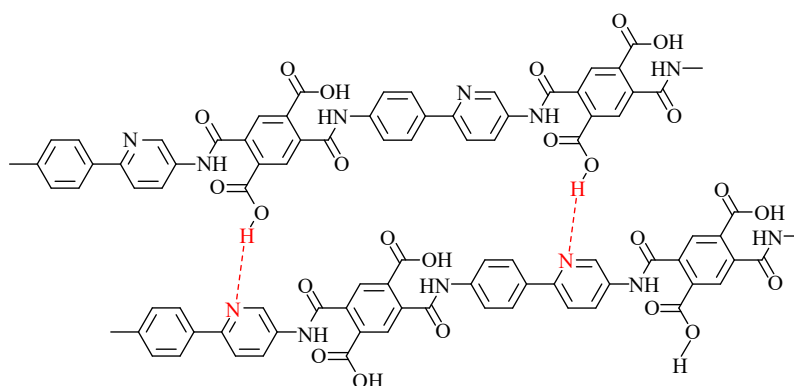


Fig. 7 Interchain hydrogen bond in PAAs.

采用 4,4'-二氨基联苯替代 2-(4-氨基苯基)-5-氨基吡啶, 以相同的摩尔分数共聚时, 含 4,4'-二氨基联苯的共聚物较脆, 难以形成自支撑膜, 即表明分子主链上引入 4,4'-二氨基联苯结构可有效降低热膨胀系数, 但会使薄膜柔韧性变差, 甚至碎裂。一般地, 聚合物的柔韧性与分子链缠结程度相关^[21]。在聚酰亚胺阶段, PMDA/4,4'-二氨基联苯的分子链呈现层状堆砌, 相比之下, 吡啶单元的引入使分子链之间形成氢键产生另外一种堆砌方式-移位堆砌^[22]。具体来说, 由于吡啶环的碱性比溶剂(NMP)强, 一部分与聚酰胺酸中羧基(-COOH)结合的 NMP 会被吡啶环取代, 形成一种新的堆砌方式, 即移位堆砌, 且该堆砌方式可能在 PI 中存在^[23]。由于层状堆砌和移位堆砌 2 种形式的存在, 分子链中的缠结程度更高, 表现为柔韧性较好。

在 PMDA/ODA/PD 共聚物中, PI-3 的 CTE 为 $1.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 接近于柔性 OLED 所用的低温多晶硅(LTPS)等无机物 CTE, 作为柔性 OLED 显示的基板时, 热膨胀性能可与无机层匹配, 显示

很好的尺寸稳定性。

2.4 聚酰亚胺薄膜的机械性能

在 PMDA/ODA/PD 中, 随着 PD 含量增加, 拉伸强度从 139 MPa 增加至 311 MPa, 杨氏模量由 1.5 GPa 增加至 8.3 GPa, 分别提升了 1.25 倍和 4.53 倍(表 2)。这表明聚酰亚胺分子结构中苯基吡啶结构的增加, 薄膜的强度和模量均得以大幅提高。另外, 共聚物 PMDA/ODA/PD 的断裂伸长率随着刚性结构的增加有所降低, 但是这些共聚物的断裂伸长率均超过 25%。特别是 CTE 值在 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间的 PI-2、PI-3, 其断裂伸长率接近 40%, 这表明含苯基吡啶结构的聚酰亚胺即使 CTE 极低时, 仍然保持了较好的柔韧性。含

Table 2 Mechanical properties of PMDA/ODA/PD films.

Sample	σ_m (MPa)	ε_b (%)	E_t (GPa)
PMDA/ODA	139±6.6	67.5±22.9	1.5±0.2
PI-1	229±31.2	44.8±9.8	3.8±0.8
PI-2	255±39.5	38.3±11.8	4.5±1.1
PI-3	305±25.7	39.0±9.4	4.5±0.9
PI-4	339±40.6	26.0±8.80	5.2±0.6
PMDA/PD	311±18.6	10.0±1.6	8.3±0.4

苯基吡啶结构的聚酰亚胺所呈现的高强度,且保持一定柔韧性的特点,不同于目前文献报道的其他含氮芳杂环聚酰亚胺.通常的含氮芳杂环聚酰亚胺,如果CTE很低时,则断裂伸长率往往低于10%^[4,24].因此,含苯基吡啶结构的聚酰亚胺应该更适合于柔性OLED显示对柔性聚合物基板的机械性能的需求.

考虑苯基吡啶结构对PMDA/ODA/PD共聚物的热性能、尺寸稳定性和机械性能的影响,采用蜘蛛网图表征其综合性能(表3,图8),可以发现共聚物的综合性能按如下顺序减弱:PI-3 > PI-2 > PI-1 > PI-4 > PMDA/PD > PMDA/ODA,其中PI-3的综合性能最佳,表明分子链中适量苯基吡啶单元的引入可获得高性能的聚酰亚胺薄膜.

Table 3 Evaluation criteria for target properties of PI films.

Property	Relative level				
	1	2	3	4	5
CTE/ $10^{-6}(\text{K}^{-1})$	>35 or <0	35-15	15-10	10-5	5-0
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	<400	400-415	415-430	430-445	>445
$T_{d5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	<550	550-560	560-570	570-590	>590
σ_m (MPa)	<200	200-250	250-300	300-350	>350
ε_b (%)	<20	20-25	25-30	30-35	>35

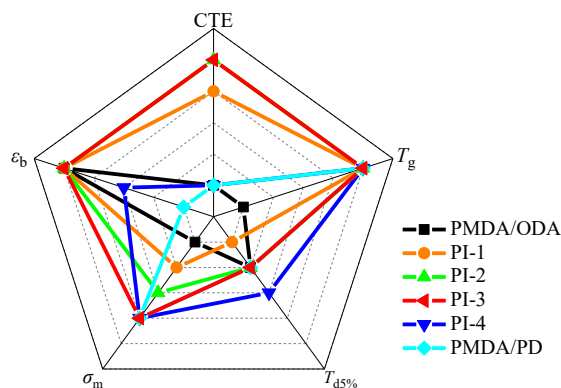


Fig. 8 Evaluation of comprehensive performance for PI films on the basis of the criteria listed in Table 3.

3 结论

在聚酰亚胺中增加含苯基吡啶结构的二胺,

不仅能够体现分子链刚性增加所赋予的高耐热、高强度、低热膨胀特点;而且,即使聚酰亚胺具有极低的热膨胀系数时,其薄膜仍然显示出很好的强度和韧性,显示出很好的综合性能优势.含苯基吡啶结构的聚酰亚胺的这些性能特点得益于苯基吡啶的独特结构:具有线性棒状结构,同时强碱性的吡啶结构可形成较强的聚酰胺酸分子间氢键,而这种分子间氢键作用并不会出现在聚酰亚胺中,从而减弱了对聚酰亚胺柔韧性的负面影响.因此,基于聚酰胺酸构筑较强分子间强相互作用,形成适当的分子紧密堆砌结构,有利于获得高强、低热膨胀且具有柔韧性的聚酰亚胺薄膜,此类聚酰亚胺薄膜有望在柔性OLED显示领域得到更多应用.

REFERENCES

- Bai Lan(白兰), Zhai Lei(翟磊), He Minhui(何民辉), Wang Changou(王畅鸥), Mo Song(莫松), Fan Lin(范琳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2019, 50(12): 1305-1313
- Tsai M H, Tseng I H, Huang S L, Hsieh C W. Int J Polym Mater Polym Biomater, 2014, 63(1):48-56
- Yamashina N, Isobe T, Ando S. J Photopolym Sci Technol, 2012, 25(3): 385-388
- Yu X, Liang W, Cao J, Wu D. Polymers, 2017, 9(9)
- Smirnova V E, Gofman I V, Lavrent'ev V K, Sklizkova V P. Polym Sci A, 2007, 49(10): 1114-1119
- Hasegawa M, Horii S. Polym J, 2007, 39(6): 610-621
- Song G, Zhang X, Wang D, Zhao X, Zhou H, Chen C, Dang G. Polymer, 2014, 55(15): 3242-3246
- Song G L, Wang S, Wang D M, Zhou H W, Chen C H, Zhao X G, Dang G D. J Appl Polym Sci, 2013, 130(3): 1653-1658
- Tian Y, Luo L, Yang Q, Zhang L, Wang M, Wu D, Wang X, Liu X. Polymer, 2020, 188:122100
- Hu J, Li R, Chen C, Lu Z, Zeng K, Yang G. Polymer, 2018, 146: 133-141
- Zhang C, Gao X, Qin J, Guo Q, Zhou H, Jin W. J Hazard Mater, 2021, 402: 123817

- 12 Sensui N, Ishii J, Takata A, Oami Y, Hasegawa M, Yokota R. *High Perform Polym*, 2009, 21(6): 709–728
- 13 Hasegawa M, Hoshino Y, Katsura N, Ishii J. *Polymer*, 2017, 111: 91–102
- 14 Bai L, Zhai L, He M, Wang C, Mo S, Fan L. *React Funct Polym*, 2019, 141: 155–164
- 15 Ando S, Harada M, Okada T, Ishige R. *Polymers*, 2018, 10: 761
- 16 Ha K R, West J L. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86(12): 3072–3077
- 17 Liu J J, Tan J H, Zeng Y, Liu Y W, Zeng K J, Liu Y J, Wu R M, Chen H. *Polym Test*, 2017, 61: 83–92
- 18 Hasegawa M, Matano T, Shindo Y, Sugimura T. *Macromolecules*, 1996, 29(24): 7897–7909
- 19 Ishii J, Shimizu N, Ishihara N, Ikeda Y, Sensui N, Matano T, Hasegawa M. *Eur Polym J*, 2010, 46(1): 69–80
- 20 Song G, Wang D, Zhao X, Dang G, Zhou H, Chen C. *High Perform Polym*, 2013, 25(3): 354–360
- 21 Hasegawa M, Fujii M, Ishii J, Yamaguchi S, Takezawa E, Kagayama T, Ishikawa A. *Polymer*, 2014, 55(18): 4693–4708
- 22 Artemeva V N, Kudryavtsev V V, Nekrasova E M, Sklizkova V P, Belnikovich N G, Kaluzhnaya L M, Silinskaya I G, Shkurko O P, Borovik V P. *Russ Chem Bull*, 1993, 42(10): 1673–1676
- 23 Artemeva V N, Kudryavtsev V V, Nekrasova E M, Sklizkova V P, Baklagina Y G, Lukasheva N V, Shkurko O P, Borovik V P. *Bull Russ Acad Sci-Division Chem Sci*, 1992, 41(10): 1790–1796
- 24 Wang S, Zhou H W, Dang G D, Chen C H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(8): 2024–2031

Synthesis and Properties of Polyimide Films for Flexible OLED Displays

Zheng-hui Yang^{1,2}, Chuan-qing Kang^{1,2}, Hai-quan Guo^{1*}, Lian-xun Gao¹

(¹*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

(²*College of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract For the development of flexible OLED displays, the flexibility depends on the polymer substrate. In this work, the rigid-rod diamine (2-(4-aminophenyl-5-aminopyridine, PD) containing phenylpyridine was synthesized and copolymerized with diaminodiphenyl ether (ODA) and pyromellitic anhydride (PMDA) to form a range of polyimides with both rigid and flexible segments. The results show that the glass transition temperatures obviously increased ($T_g > 450$ °C) and the thermal expansion coefficient gradually decreased ($\text{CTE} < 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 50–400 °C) with the PD content increase in the polyimides. Furthermore, the tensile strength and modulus of the polyimide films increased by 1.25 times and 4.53 times, respectively, however, the polyimide films still have a high elongation at break of close to 40%. WAXD showed that the introduction of the rigid diamine (PD) in polyimide chains was conducive to orderly arrangement and compact packing, and as a result, the crystallinity increased. Therefore, the performances of the polyimide films could be systematically tailored by means of adjusting the main-chain rigidity, as well as the close packing and orientation of polymer chains by the formation of the intermolecular hydrogen bonds between poly(amic acid)s containing phenylpyridine. The PI films can simultaneously achieve excellent thermal dimensional stability, high heat resistance, high strength and high toughness, which is expected to be applied in the field of flexible OLED display.

Keywords Polyimides, Flexible OLED, Low thermal expansion coefficient, Superheat-resistant

* Corresponding author: Hai-quan Guo, E-mail: hqguo@ciac.ac.cn