

http://pmse.scu.edu.cn

UV引发硫醇-烯反应制备OLED屏封装用八乙烷基倍半硅氧烷/聚氨酯丙烯酸酯液态光学胶

庞尔宝¹, 王泓中¹, 朱渊杰¹, 王均安², 贺英¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院 高分子材料系, 上海 200444; 2. 上海大学材料科学与工程学院 材料研究所 上海 200072)

摘要:有机发光器件(OLED)是新一代显示屏,其中用于显示屏组件间粘接的液态光学透明胶(LOCA)是OLED的关键材料之一,高折射率、高导热性及高稳定性的LOCA对OLED性能尤为重要。文中采用八乙烷基倍半硅氧烷(OvPOSS)作为增强填料、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TTMP)作为交联剂,通过简单的UV引发硫醇-烯反应将OvPOSS接枝到具有良好黏附性和光学性能的聚氨酯丙烯酸酯(PUA)树脂中,制备出高透明性高折射率的LOCA。研究表明,制备的LOCA在365 nm UV照射20 s内即可固化,相比商用UV胶几分钟的固化时间,固化速度更快、能耗更低;当OvPOSS的质量分数为7%时,相比纯的PUA,折射率提高到1.525以上,热分解温度($T_{45\%}$)比纯PUA提高了30 °C,玻璃化转变温度提高了5.3 °C,导热系数从0.0609 W/(m·K)提高到0.1710 W/(m·K),粘接强度从3.16 MPa提高到3.48 MPa,室温日照1440 h后仍可达到99%以上的可见光透过率,水中浸渍3600 h后吸水率仅为0.52%,低于目前文献中的0.70%(24 h),在光电器件封装中具有较大应用前景。

关键词:液态光学透明胶;倍半硅氧烷;硫醇-烯反应;UV引发;快速固化

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

具有良好的光学和热稳定性的液态光学透明胶(Liquid optically clear adhesive, LOCA)封装材料对于高性能显示屏至关重要。为了达到节省能源并提高性能的目的,如今LOCA使用的基体树脂多选择可紫外光(UV)固化的丙烯酸类树脂,并通过添加无机纳米粒子如氧化锌^[1](ZnO)、二氧化钛(TiO₂)、二氧化锆(ZrO₂)、二氧化硅(SiO₂)等来改善树脂的综合性能。虽然可通过减小粒子粒径、对粒子进行表面改性等来降低粒子表面能,从而减少粒子团聚,但是表面改性后能够接枝活性基团的无机粒子所占的百分比通常较小,而无机粒子含量过高时仍然会造成团聚,使封装材料的透光率等性能下降^[2]。

为了解决封装材料热性能和强度不足问题,研究者们采用多面体低聚倍半硅氧烷(POSS),通过加成反应、取代反应、氧化还原反应、偶联反应等在POSS分子笼型框架的顶点上引入不同的有机基

团,使其与聚合物基体在纳米水平上键合,不仅能降低材料的可燃性^[3]和介电性能,还能提高材料的力学性能、热性能和抗氧化性^[4,5]。在制备交联聚合物体系的方法中,硫醇-烯交联反应具有交联速度快、条件温和、形成的聚合物网络均匀等优点,通过选择特定的单体可以很容易地调节硫醇-烯网络的性质^[6,7],同时因为硫原子外层的2对孤对电子(3p⁴)易受到极化,有助于提高材料的折射率。但是由于硫醇中存在许多易弯曲的硫醚键,因此材料的力学强度和热性能不理想,尤其是玻璃化转变温度较低^[8,9]。因此,研发具有高热稳定性的硫醇-烯反应固化的光学透明胶具有重要意义。

针对上述问题,本文采用防水性好、柔韧性好、收缩率低的六官能度芳香族聚氨酯丙烯酸酯(PUA)作为基材,引入三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TTMP)作为交联剂,八乙烷基倍半硅氧烷(Ov-POSS)作为增强填料,通过UV引发硫醇-烯点击化

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0041

收稿日期:2022-05-27

基金项目:国家教育部科学基金(18JJDGC025)

通讯联系人:贺英,主要从事光电高分子及其纳米复合材料研究,E-mail: yinghe@staff.shu.edu.cn

学反应参与到树脂的固化反应中来制备高透明性、高折射率的 LOCA, 并提高其热稳定性和力学强度, 改善长时间使用过程中的黄变现象, 同时加入活性稀释剂丙烯酸异冰片酯 (IBOA) 来降低树脂黏度, IBOA 结构中的双键也可以参与到树脂的固化反应中, 提高材料的疏水性和力学性能。该制备工艺简单, 解决了普通 PUA 固化速度较慢的缺点, 所制备的 LOCA 固化速度快、光学和热学性能优异、稳定性更佳, 在光学器件封装领域具有很大的应用潜力。

1 实验部分

1.1 实验材料

芳香族聚氨酯丙烯酸酯 (SM6329): 相对分子质量 ~ 3000, 江苏三木集团; 硫代硫酸钠五水合物 ($\geq 99\%$)、液溴、乙酸 ($\geq 99.5\%$)、碘化钾 ($\geq 99\%$)、淀粉、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (DMPA, 99%): 上海泰坦科技股份有限公司; 三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯) (TTMP): $>85\%$, 上海阿拉丁试剂有限公司; 丙烯酸异冰片酯 (IBOA): $\geq 98.4\%$, 广州凌飞化工有限公司; 乙醇: 99%, 国药集团化学试剂有限公司; 八乙烯基倍半硅氧烷 (OvPOSS): 98%, 郑州阿尔法化工有限公司。

1.2 LOCA 的制备

在玻璃容器中加入 10 g 芳香族聚氨酯丙烯酸酯和 2.71 mL 丙烯酸异冰片酯, 搅拌溶解后加入适量 OvPOSS, 然后逐次加入 1.95 mL TTMP 和 0.23 g DMPA, 最后室温搅拌 1 h 后出料, 在避光通风条件下静置 30 min 除去气泡后即得到无色液体状 LOCA。其中 OvPOSS 添加量分别为 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g, 0.6 g, 0.7 g, 0.8 g, 0.9 g 和 1.0 g (分别占 PUA 树脂质量分数为 0~10%) 的 LOCA 样品相应记作 PO-1, PO-2, PO-3, PO-4, PO-5, PO-6, PO-7, PO-8,

PO-9 和 PO-10, 不加 OvPOSS 的 LOCA 记作 PO-0。

1.3 器件的封装

用乙醇对 2 块玻片表面清洗、干燥后, 将所制备的 LOCA 滴在一块玻片表面, 待其均匀散开后将另一块玻片覆盖其上, 采用 365 nm 波长的紫外手电筒 UVLED 对其进行照射, 室温固化 20 s, UVLED 到器件的距离为 15 cm, 封装过程如图 1 所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外吸收光谱分析: 采用美国 Thermo Electron AVATAR 380 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测得, 通过溴化钾压片法和硅片/溴化钾研片涂膜法进行制样, 测试实验中扫描波数范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} , 扫描次数为 16。

1.4.2 热性能分析: 分别采用美国 TA 公司 Q2500 HiRes 差示扫描量热分析仪和 Q550 HiRes 热重分析仪测得, 测试条件: N_2 氛围, 升温速度 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4.3 导热系数测试: 采用西安夏溪电子科技有限公司 XIATECH TC3200 导热系数测试仪测试。

1.4.4 紫外-可见吸收光谱分析: 采用美国 Agilent 公司 Agilent 8453 型紫外可见分光光度计测得。

1.4.5 折射率测试: 采用上海精密仪器仪表有限公司 WAY-2S 数显阿贝折光仪进行测试。

1.4.6 粘接强度测试: 采用上海登杰机器设备有限公司 DXLL-20000 电子拉力试验机测得, 参照 GB/T 39289-2020 标准进行制样, 夹具移动速率为 5 mm/min。

1.4.7 黏度测试: 采用上海尼润智能科技有限公司 DV-79 数字式黏度测量仪测得, 温度为 25 $^\circ\text{C}$, 转速为 750 r/min。

1.4.8 吸水率测试: 参照 HG/T 3344-2015 漆膜吸水率测定法进行测试。

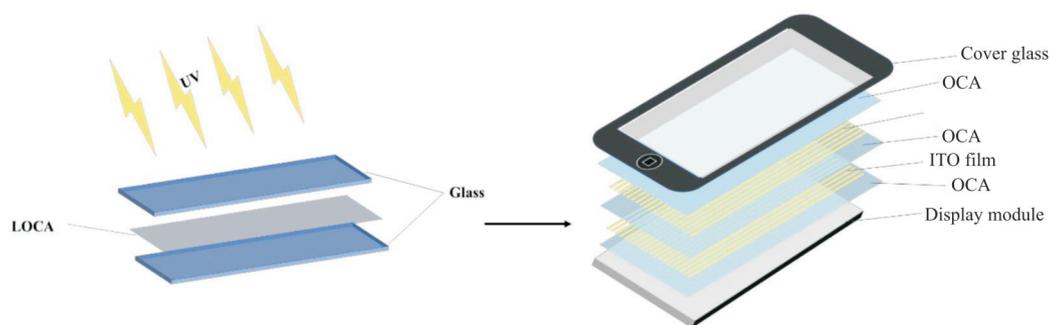


Fig.1 Schematic diagram of the LOCA device preparation

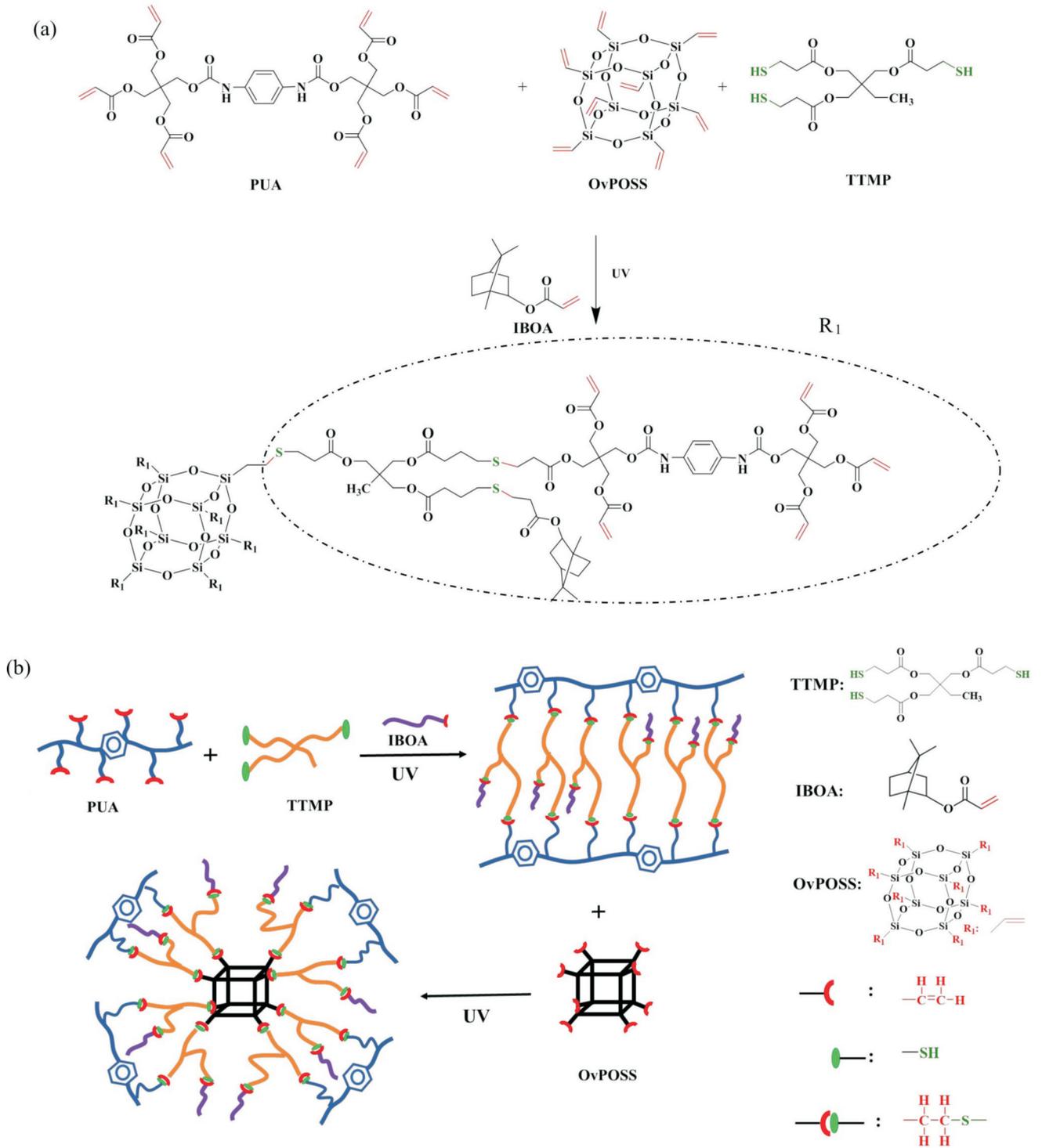


Fig.2 (a) Curing reaction formula; (b) polymer network diagram of LOCA

2 结果与讨论

2.1 固化反应机理

采用UV引发硫醇-烯自由基反应设计合成了一种以OvPOSS填充改性的OvPOSS/PUA光学胶,其反应路线如图2所示。TTMP作为交联剂通过硫

醇-烯反应使PUA树脂分子链间发生交联,而活性稀释剂IBOA和OvPOSS通过硫醇-烯反应也可键接到TTMP分子上,相当于OvPOSS作为交联点将树脂连接为三维交联网络,提高了OvPOSS在树脂基体中的分散均匀性,IBOA与使用非活性稀释剂相

比,减少了脱除溶剂工序,少量添加可以明显降低胶层的内应力,同时提高材料的粘接强度。

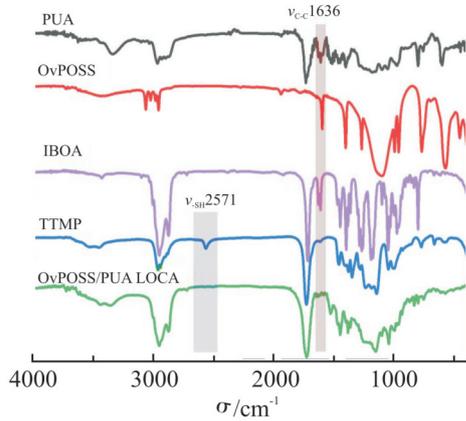


Fig.3 FT-IR spectra of PUA, OvPOSS, TTMP and OvPOSS/PUA LOCA

为了验证固化反应,采用 FT-IR 对固化过程进行了监测。如 Fig.3 所示,PUA, OvPOSS 和 IBOA 在 1636 cm^{-1} 处有明显的乙烯基 C=C 伸缩振动峰,TTMP 在 2571 cm^{-1} 处有明显的巯基 -SH 的伸缩振动峰,而固化后 OvPOSS/PUA 光学胶中乙烯基 C=C 在 1636 cm^{-1} 处的吸收峰消失,巯基 -SH 在 2571 cm^{-1} 处

的吸收峰也消失。FT-IR 表征结果说明,PUA, OvPOSS, IBOA 与 TTMP 在 UV 照射下发生了硫醇-烯点击化学反应。

2.2 LOCA 光固化反应动力学

2.2.1 不同 OvPOSS 含量对 LOCA 固化反应速率的影响:为了研究硫醇-烯 UV 固化反应过程,对不同含量 OvPOSS 的 LOCA 在 ZF-1 三用紫外分析仪(功率密度约为 $0.3\text{ mW}/\text{cm}^2$) 365 nm UV 灯照射下进行的光固化过程实时红外监测。Fig.4(a) 和 Fig.4(b) 分别为 LOCA 在不同 UV 照射时间下 C=C 和 -SH 的红外光谱局部放大图,可以看出,随着硫醇-烯反应的进行,特征吸收峰 C=C 的 1636 cm^{-1} 和 -SH 的 2571 cm^{-1} 的峰强度和峰面积不断减小,逐渐趋于平缓,这主要是由于 -SH 和 C=C 之间发生了硫醇-烯反应生成了交联产物。

根据红外谱图中官能团特征峰衰减过程中峰面积变化和时间的关系,计算得到基团转化率为

$$X(t) = \frac{A(0) - A(t)}{A(0)} \quad (1)$$

式中: $X(t)$ —— t 时间 C=C 的转化率; $A(0)$ ——初始状态下 C=C 的峰面积; $A(t)$ —— t 时间 C=C 的峰面积。

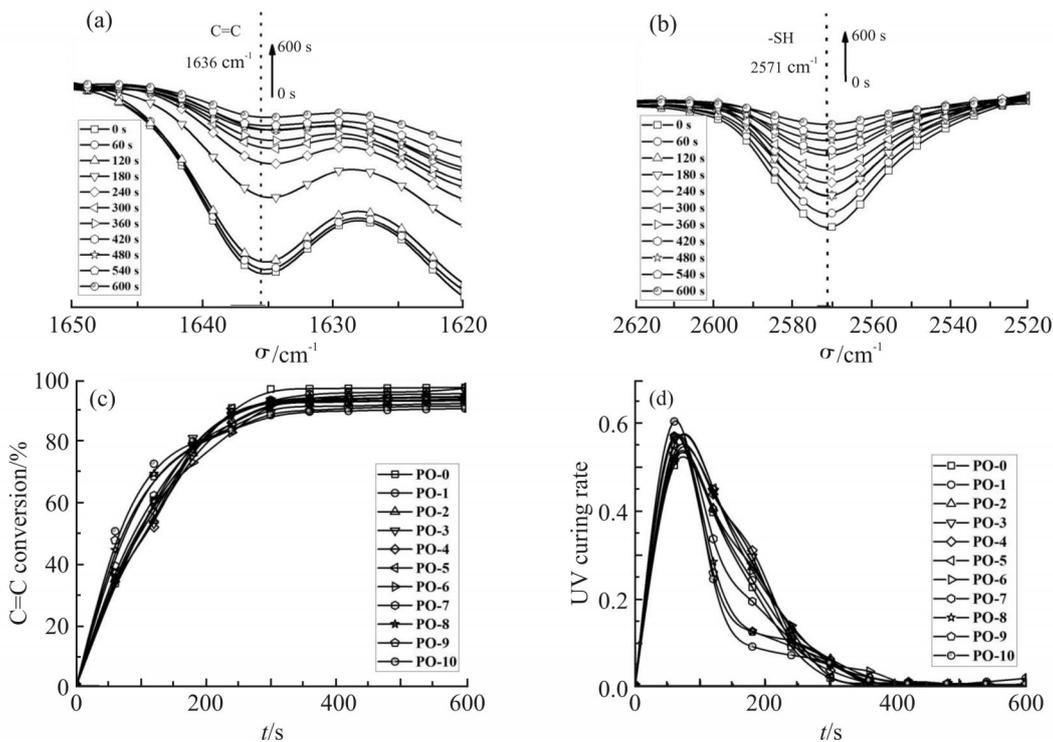


Fig.4 FT-IR spectra of stretching vibration peaks of LOCA in UV curing with (a) C=C at 1636 cm^{-1} and (b) -SH at 2571 cm^{-1} ; (c) C=C conversion and (d) UV curing rate of LOCA with different OvPOSS contents vs. UV exposure time

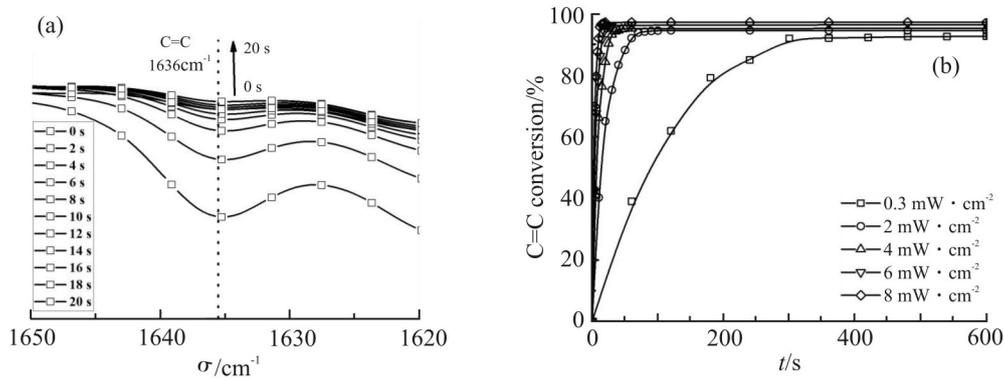


Fig.5 (a) FT-IR spectra of C=C stretching vibration peak at 1636 cm^{-1} of LOCA under 8 mW/cm^2 UV curing; (b) C=C conversion of LOCA with time in different intensity of UV curing

Tab.1 UV wavelength, intensity and curing time required for LOCA prepared in this work and others reported

LOCA base material	Wavelength /nm	UV intensity /($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Curingtime /s	References, company
PUA/ZrO ₂	365	50	300	Henkel AG & Co. KGaA ^[10]
PUA/ethyl acrylate/n-butyl acrylate	365	20	25	Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. ^[11]
Acrylate/silicon resin	365	50	20	3M Innovative Properties Company ^[12]
OvPOSS/PUA	365	8	20	This work

从Fig.4(c)中可以看出, UV固化5 min后不同Ov-POSS含量的LOCA基团转化率均可达到90%以上, 尤其是OvPOSS质量分数在7%以下时, 5 min后基团转化率便可达到92%以上。Fig.4(d)是对Fig.4(c)转化率曲线进行微分得到的光固化速率曲线, 图中显示, 加入OvPOSS后, LOCA光固化速率略微上升, 在100 s左右达到速率最大值, 之后速率逐渐减小, 其原因可能是聚合物逐步交联限制了链自由基的扩散, 从而形成了最大反应速率。总体来说, 所制备的LOCA固化时间较短, 固化程度较高, 可以满足工业生产与应用。

2.2.2 不同UV光强对LOCA固化速率的影响: UV能量对LOCA固化速率影响很大, 不同UV能量照射下LOCA的固化时间和固化程度曲线如图5。随着UV能量的增加, LOCA的光固化速率更快, 固化程度更高, 所制备的LOCA在8 W的365 nm UV灯(功率密度0.3 mW/cm^2)照射下需要10 min才可固化(Fig.4(a)), 固化程度为92.73%(Fig.5(b)), 而在15 W的365 nm UVLED(功率密度约为8 mW/cm^2)照射下可快速固化, 固化时间仅为10~20 s(Fig.5(a)), 固化程度可达97.23%(Fig.5(b))。这说明选择合适

的UV光源很重要, UVLED灯相比UV灯管可以快速固化, 原因可以由以下自由基引发的微观聚合速率方程来解释

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M](\phi \cdot \varepsilon \cdot I_0[A]_0/k_t)^{0.5} \quad (2)$$

式中: R_p ——自由基聚合链增长速率; k_p 和 k_t ——分别为链增长和链终止反应的速率常数; $[M]$ ——C=C的摩尔浓度; ϕ ——引发效率; ε ——体系的摩尔吸光系数; I_0 ——入射光强度; $[A]_0$ ——光引发剂浓度。当其他条件不变时, 随着UV能量的增加, 反应速率 R_p 增加, 在短时间内即可达到较高的转化率。

此外, UV分为3个波段(UVA, UVB和UVC), 其中UVA波段波长为320~400 nm, 具有相比其他2个波段更强的穿透力, 故选用365 nm的UV光源。与报道的其他UV固化胶相比(Tab.1), 本文制备的LOCA具有能耗小、固化时间短的优势, 符合低碳、环保、绿色的产业发展需要。

2.2.3 光固化反应动力学: 利用Johnson - Mehl - Avrami模型^[13](方程(3))研究了UV固化反应动力学。在式(4)和式(5)中, K 和 n 是与光强(I)有关的一阶函数, c , d , e 和 f 是待定常数

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \quad (3)$$

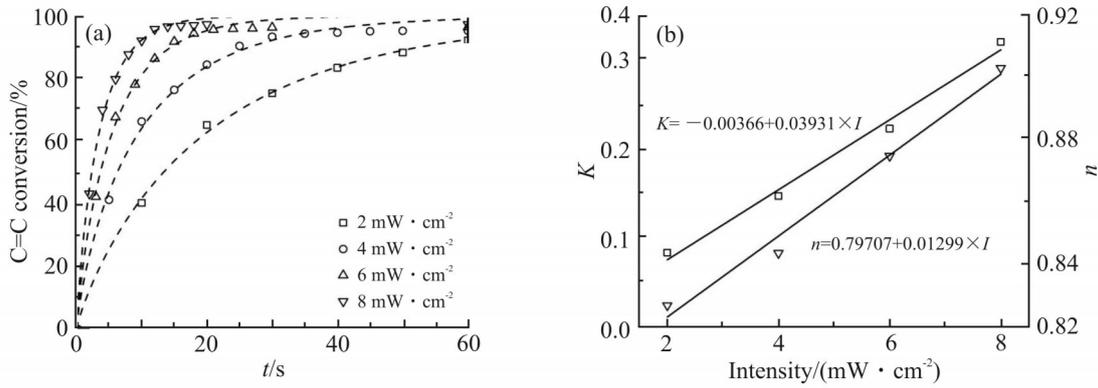


Fig.6 (a) C=C conversion and fitting curves of LOCA in different intensity of UV curing; (b) experimental points and fitting curves for K and n

式中： $\alpha(t)$ —— t 时间的转化率； K ——反应速率常数； t ——反应时间； n ——反应级数。

$$K(I) = c \cdot I + d \quad (4)$$

$$n(I) = e \cdot I + f \quad (5)$$

对 LOCA 进行了 4 次不同光强的光固化实验，用式(3)对转化率散点图进行数据拟合(如 Fig.6(a))。结果表明，拟合度较高，使用 Avrami 模型拟合 4 种不同光强度下转化率的相关测定系数(R^2)分别为 0.99847, 0.99491, 0.99423 和 0.99698。

从 Fig.6(b)可以观察到，反应速率常数(K)和反应级数(n)都与光强存在明显的线性依赖关系，对其进行线性拟合，得到式(6)和式(7)中的线性多项式方程，拟合的相关测定系数(R^2)为 0.99064 和 0.98592。在这个方程中， K 和 n 给出了与光强度有关的参数

$$K = -0.00366 + 0.3931 \cdot I \quad (6)$$

$$n = 0.79707 + 0.01299 \cdot I \quad (7)$$

式中： I ——UV 光强，将参数 K 和 n 的线性方程代入式(3)得到

$$\alpha(t, I) = 1 - \exp\{-[-0.00366 + 0.03931 \cdot I] \cdot t^{(0.79707 + 0.01299 \cdot I)}\} \quad (8)$$

式中：转化率 $\alpha(t, I)$ 是一个因变量，与 UV 光强(I)和曝光时间(t)有关。利用该方程，可以通过改变时间和光照强度来估算 LOCA 在固化过程中的固化程度。

2.3 LOCA 的性能

2.3.1 黏度和粘接性能：OLED 屏封装用的 LOCA 黏度值为 1000~3000 mPa·s 左右，本文采用的 PUA 基体树脂相对分子质量为 3000 左右，黏度较大为 $2 \times$

10^4 mPa·s，故采用丙烯酸异冰片酯作为活性稀释剂，Fig.7 为不同 OvPOSS 含量随 LOCA 黏度(25 °C)变化的关系曲线。可以看出，随着 OvPOSS 含量增加，LOCA 的黏度逐渐上升，但都维持在 1800~2100 mPa·s 之间，具有 LOCA 所需的较好流动性，可以满足 OLED 器件的封装要求。

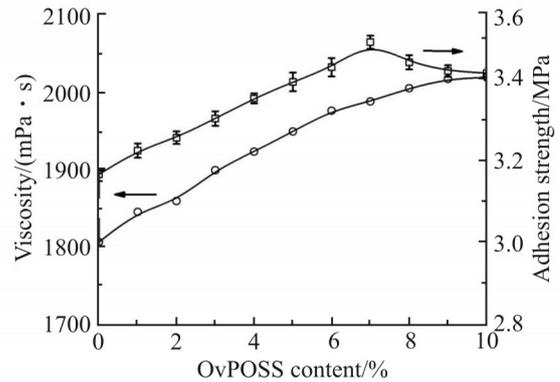


Fig.7 Viscosity and adhesion strength of OvPOSS/PUA LOCA with different OvPOSS contents

LOCA 主要用于透明光学材料和元件的粘接，其粘接性能极为重要，参照 GB_T 39289-2020 对所制备的不同含量 OvPOSS 的 OvPOSS/PUA 光学胶进行了粘接强度测试。由 Fig.7 可看出，随着 OvPOSS 含量的增加，OvPOSS/PUA 胶的最大拉伸力和粘接强度大体呈现上升趋势，PO-7 的粘接强度达到了 3.48 MPa，这是因为 OvPOSS 作为交联位点，使 PUA 树脂形成了致密的三维网状结构，提高了粘接强度。当 OvPOSS 质量分数为 7% 时，OvPOSS 改性 PUA 封装胶具有最佳的粘接强度，优于部分的市售 LOCA (Tab.2)。综上所述，OvPOSS 改性 PUA 封装胶 OvPOSS/PUA 能够作为 OLED 屏的封装胶使用。

2.3.2 光学性能：LOCA 的光学性能是评价封装胶

Tab.2 Performance of LOCA prepared in this work and others reported

LOCA base material	Viscosity (mPa·s)	Refractive index (n_D^{20})	Transmittance (at 550 nm)	Adhesion Strength/MPa	References company
PUA/polybutadiene	3000 ~ 5000	1.510	90%	>1.00	Evonik Degussa GmbH ^[14]
PUA/ZrO ₂	5000	1.500 ~ 1.650	96%	3.60	Henkel AG & Co. KGaA ^[10]
Acrylate/silicon resin	1000	1.410 ~ 1.500	93%	4.00	3M Innovative Properties Company ^[12]
OvPOSS/PUA	1800~2100	1.525	99%	3.48	This work

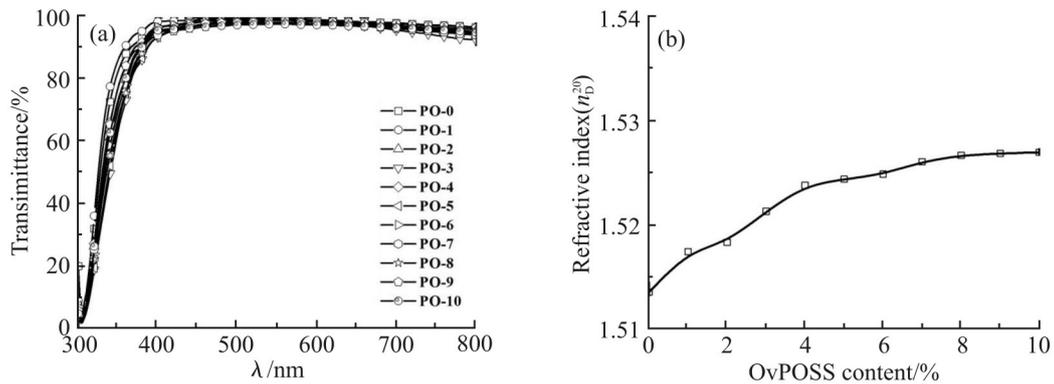


Fig.8 (a) UV- Vis spectra and (b) refractive index of OvPOSS/PUA LOCA with different OvPOSS contents (sample thickness: 0.2 mm)

光输出性能的重要指标,光学性能主要包括折射率和透光率,较高的折射率和98%以上的高透光率才能确保封装胶具有较高的光输出效率,满足 OLED 的使用要求。从 Fig.8(a)可见,不同 OvPOSS 含量的 LOCA 在可见光范围内均达到了 98.5% 以上的透过率,尤其是 OvPOSS 质量分数小于 7% 时,可见光透过率可以达到 99.1% 以上。这是由于填料 OvPOSS 并不是简单地物理共混分散于 PUA 树脂基体中,它依靠自身的乙烯基结合多元硫醇通过硫醇-烯反应与 PUA 树脂基体形成化学键达到了均匀分散的目的,因而避免了透过率的大幅下降。550 nm 之后透过率有小幅下降是因为玻片在此区域有轻微吸收。对制备的 OvPOSS/PUA 光学胶进行折射率测试结果 (Fig.8(b)) 显示,其折射率随着 OvPOSS 加入量的增加缓慢上升,OvPOSS 质量分数为 7% 时,其折射率可以从 1.5136 提高到 1.5250 以上,这是因为 Ov-POSS 和 TTMP 拥有高摩尔折射度的 Si—O 和 —SH 基团,从而导致 OvPOSS/PUA 光学胶的折射率提高。研究结果表明,所制备胶的折射率均大于 1.5170,属于高折 OLED 屏封装用胶,其折射率与其

他品牌 LOCA 相当 (Tab.2)。

2.3.3 热稳定性能: 光电器件 OLED 在使用过程中发光的同时也会发热,因此具有良好热稳定性的 LOCA 才能满足 OLED 使用要求。由 Fig.9(a) 热重曲线可以看到,所有添加了 OvPOSS 的改性胶的耐热性能都比纯 PUA 胶出色,起始分解温度在 200 °C 左右,到达 300 °C 时质量大幅下降,所有光学胶都只有 1 个阶段的热降解过程,失重过程对应于硫醇-烯网络的逐渐分解,随后的炭化过程在 500 °C 后趋于稳定,主要是残留的碳骨架和 OvPOSS 骨架。OvPOSS/PUA 光学胶随着 OvPOSS 的质量分数从 0% 增加到 10%,热分解温度 ($T_{d5\%}$) 从 0% 的 240.18 °C 提高到 7% 的 272.19 °C。当较低含量的 OvPOSS (< 7%) 添加到硫醇-烯体系中,独特的笼状结构以及更多的反应位在体系中增加了化学交联点,通过 UV 固化使 Ov-POSS 以化学交联的方式被固定在体系中,形成了更强的聚合物链相互作用,最终导致热稳定性的提高。但当 OvPOSS 添加量过多时容易发生聚集,较大的空间位阻阻碍了硫醇-烯反应程度的提高,不利于热稳定性的增加。

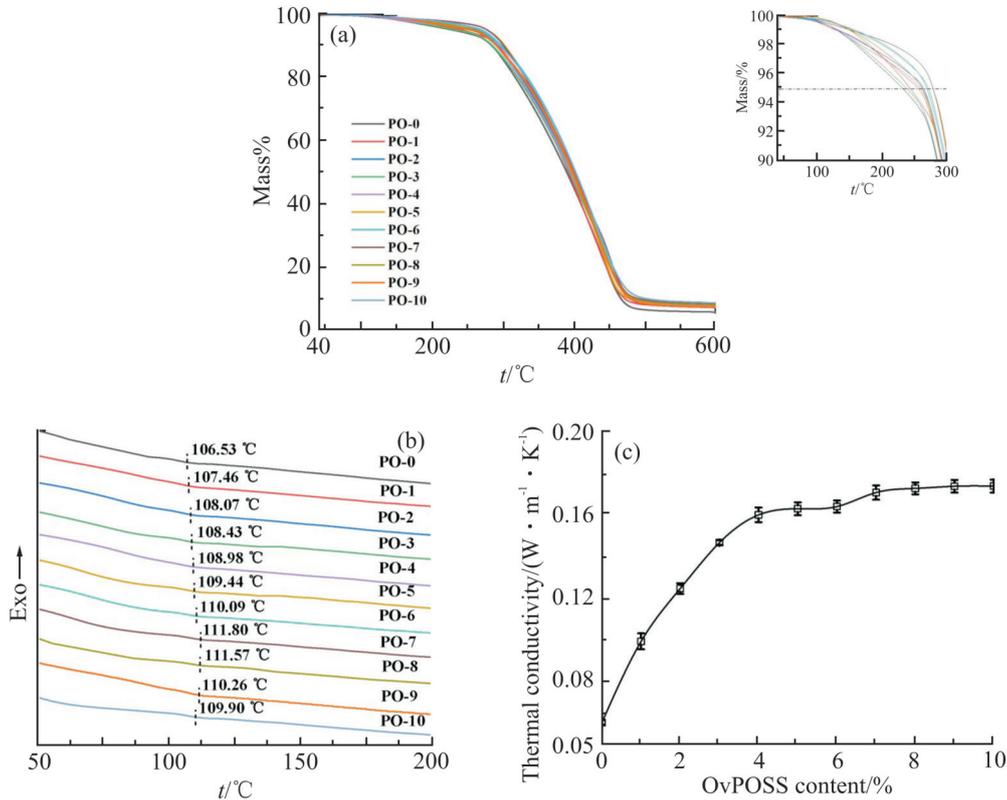


Fig.9 (a)TGA, (b)DSC and (c)thermal conductivity of OvPOSS/PUA LOCA with different OvPOSS contents

从 Fig.9(b)可以看出,随着 OvPOSS 添加量的增加, OvPOSS/PUA 光学胶的玻璃化转变温度(T_g)从 106.53 $^\circ\text{C}$ 提高到 111.80 $^\circ\text{C}$ 。这是由于 OvPOSS 独特的笼状结构,可以作为助交联剂与多元硫醇和 PUA 树脂结合形成以 POSS 笼为交联点的三维网状结构,随着 OvPOSS 含量的增加,交联网络逐渐完善,刚性的笼状结构阻碍了聚合物链段的运动,从而导致 OvPOSS/PUA 光学胶 T_g 的提高。然而,当 OvPOSS 质量分数超过 7% 时,纳米粒子的团聚会在一定程度上阻碍聚合,导致交联程度降低, T_g 略微下降。

OLED 封装胶作为导热通道的一部分,若具有较高的导热系数将能够对 OLED 器件进行协同散热,大大增加器件的使用寿命,减少器件老化带来的不利影响。添加 OvPOSS 对 OvPOSS/PUA 光学胶导热系数的影响如 Fig.9(c) 所示,随着 OvPOSS 含量的增加, OvPOSS/PUA 光学胶的导热系数从 0.0686 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 大幅提高到 0.1710 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,后逐渐趋于平缓。这是因为 OvPOSS 是一种有机/无机双性纳米粒子,其结构中无机 Si—O—Si 骨架使 OvPOSS 具有优异的热稳定性、化学稳定性和导热性质,六面体顶点上的硅原子带有乙烯基官能团,赋予了 Ov-

POSS 良好的反应性和功能性,有利于导热网络的形成,更易于传热,从而显著提高了材料的导热系数。但当 OvPOSS 质量分数过大(>7%) 容易发生团聚,反应程度受限,导热性能趋于稳定。

2.3.4 环境稳定性: 根据 HG/T 3344-2015 漆膜吸水率测定法,研究了 OvPOSS/PUA 光学胶的水阻隔性能。从 Fig.10(a) 吸水率曲线图可以看出,当样品在水中浸渍 1440 h 和 3600 h 后,随着 OvPOSS 含量的增加, OvPOSS/PUA 光学胶的吸水率均比纯 PUA 树脂低,在 7% 时达到了吸水率的最低值 0.24%/0.52%,明显低于文献中的 0.70% (24 h)^[15],这是因为 Ov-POSS 良好的反应性和助交联剂作用,使光学胶的交联程度增加,形成了致密的三维网络,阻碍了水分子的进入,导致阻水性提高。但 OvPOSS 添加过量(>7%) 时,团聚和空间位阻都会造成反应程度和交联强度的下降,阻水性降低。

将固化后的 OvPOSS/PUA 光学胶日照 60 d 后,再通过紫外光谱测试其光透过率的衰减程度。从 Fig.10(b) 可以看出,60 d 后 OvPOSS/PUA 光学胶的可见光透过率不同程度地下降了 0.1%~0.3%,当 Ov-POSS 质量分数小于 7% 时, OvPOSS/PUA 光学胶的

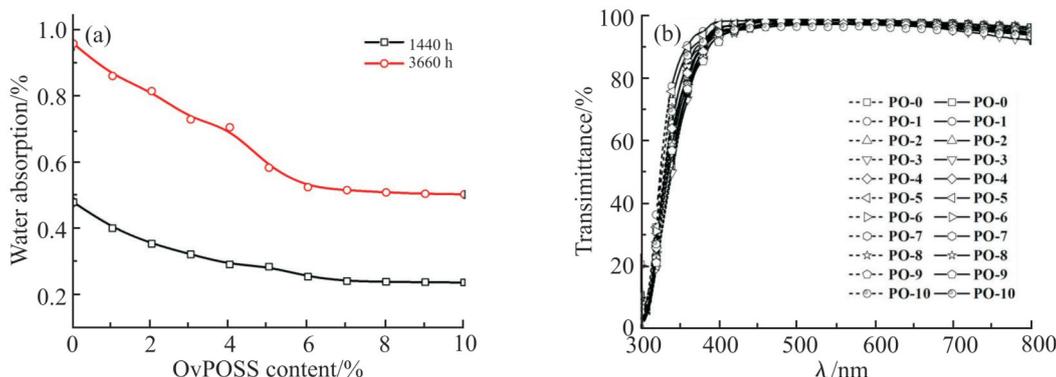


Fig.10 (a) Water absorption curves of OvPOSS/PUA LOCA after dipping in water for 1440 h and 3660 h; (b) UV-vis spectra of OvPOSS/PUA LOCA before (dotted line) and after (solid line) 1440 h sunshine at room temperature

透过率虽然有略微下降,但仍可达到99%以上。550 nm之后透过率有略微下降是由于玻片在此区域有轻微吸收。良好的可见光透过率归因于Ov-POSS优异的光稳定性,同时Ov-POSS作为助交联剂的引入使LOCA固化后的交联程度更完善、交联网络强度更大,而且高键能的Si—O键也不易被破坏。研究证明,制备的LOCA具有较好的环境稳定性能。

3 结论

以芳香族PUA为基体树脂,Ov-POSS为增强填料,TTMP为交联剂,通过简单快速的硫醇-烯反应设计制备了一种UV引发快速固化的LOCA,对不同Ov-POSS含量的LOCA进行了反应动力学及光学、力学、热稳定性和环境稳定性等性能研究。研究发现,Ov-POSS/PUA液态光学透明胶在365 nm的UVLED照射20 s后即可固化完全,具有能耗小、固化时间短的优势。同时Ov-POSS的引入赋予了LOCA优异的综合性能,当Ov-POSS质量分数在7%时,LOCA在可见光区域的透过率可达99.1%以上,折射率可达1.525以上,并且在经过日照60 d后仍可达到99%以上,水中浸渍3600 h后吸水率仅为0.52%,具有良好的光学和环境稳定性能;热分解温度($T_{d5\%}$)可达272.19 °C,玻璃化转变温度(T_g)从106.53 °C提高到111.80 °C,导热系数从0.0686 W/(m·K)提高到了0.1710 W/(m·K);粘接强度为3.48 MPa。克服了传统OCA固化时间长和热稳定性不足的缺陷,在光学器件封装领域中具有应用发展潜力。

参考文献:

- [1] 张文飞, 贺英, 裴昌龙, 等. 化学接枝改进 ZnO-有机硅纳米复合材料的光学性能[J]. 高分子学报, 2010(12): 1406-1410.
Zhang W F, He Y, Pei C L, *et al.* Improvement of optical properties of ZnO-silicone nanocomposites by chemical grafting [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2010(12): 1406-1410.
- [2] Jung H P, Sung D B, Jin I C, *et al.* Characteristics of transparent encapsulation materials for OLEDs prepared from mesoporous silica nanoparticle- polyurethane acrylate resin composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107188.
- [3] Zhang W C, Giovanni C, Yang R J. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: an overview of fire retardance[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 67: 77-125.
- [4] Paul D L, David B C, Franck R. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 2081-2173.
- [5] Sepideh N, Mohsen M, Hossein Y. The role of POSS functionality on induced deviation of nano and micromechanical properties of UV curable urethane acrylate nanocomposite coatings[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27: 1-9.
- [6] Edmundo B D S, Filho Y S, Nathan P, *et al.* High refractive index polymers ($n > 1.7$), based on thiol-ene crosslinking of polarizable P=S and P=Se organic/inorganic monomers[J]. *Macromolecules*, 2019, 52: 9012-9022.
- [7] Nicholas J B, Katelyn F L, Pablo M, *et al.* Effects of 1°, 2°, and 3° thiols on thiol-ene reactions: polymerization kinetics and mechanical behavior[J]. *Macromolecules*, 2020, 53: 5805-5815.
- [8] Ge M Y, Miao J T, Zhang K, *et al.* Building biobased, degradable, flexible polymer networks from vanillin via thiol-ene “click” photopolymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12: 564-571.
- [9] Wei D D, Liao B, Huang J H, *et al.* Fabrication of castor oil-based hyperbranched urethane acrylate UV-curable coatings via thiol-ene click reactions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135:

- 114-122.
- [10] Sun C Y, Lu C, Gu C H. Photocurable adhesive composition: WO, 169595[P]. 2019-09-12.
- [11] Lee D H, Ryu D H, Lee S J, *et al.* Adhesive composition, optical film forming and organic electronic element and display device, both of which comprise same: WO 091450[P]. 2020-05-07.
- [12] Hao E C, Tian Z C, Zhu D W, *et al.* Phase separated articles: WO, 224769[P]. 2019-11-28.
- [13] Jiang F Z, Drummer D. Curing kinetic analysis of acrylate photopolymer for additive manufacturing by photo- DSC[J]. *Polymers*, 2020, 12: 1-11.
- [14] Laura R G, Niko H, Kai-Steffen K, *et al.* Acrylate-terminated urethane polybutadienes from low-monomer 1:1 monoadducts from reactive olefinic compounds and diisocyanates and hydroxy-terminated polybutadienes for liquid optically clear adhesives: US, 0174956[P]. 2017-06-22.
- [15] Liu J L, Jiao X J, Jin J, *et al.* UV-cured transparent silicone materials with high tensile strength prepared from hyperbranched silicon-containing polymers and polyurethane-acrylates[J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 2890-2898.

Octavinylsesimiloxane Polyhedral Oligomer Silsesquioxane/Polyurethane Acrylate Liquid Optically Clear Adhesive for OLED Screen Packaging by UV-Initiated Thiol-Ene Reaction

Erbaopang¹, Hongzhong Wang¹, Yuanjie Zhu¹, Jun'an Wang², Ying He¹

(1. *Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*; 2. *Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

ABSTRACT: OLED display is a new generation of display to replace LCD. Liquid optically clear adhesive (LOCA) used for bonding between display components is one of the key materials of OLED. LOCA with high refractive index, high thermal conductivity and high stability is particularly important for performance of OLED. In this paper, octavinylsesimiloxane polyhedral oligomer silsesquioxane (OvPOSS) was grafted into polyurethane acrylate (PUA) resin with good adhesion and optical properties by simple UV-initiated thiol-ene reaction. LOCA with high transparency and refractive index was prepared by using OvPOSS as reinforcing filler and trimethylolpropane-tri (3-mercaptopropionate) (TTMP) as crosslinking agent. Studies show that the prepared LOCA can be cured within 20 s of 365 nm UV irradiation, the curing time of which is much shorter than that of other commercial UV adhesives, with lower energy consumption. When the mass fraction of OvPOSS is 7%, compared with pure PUA, the refractive index is increased to 1.525, the thermal decomposition temperature (T_{ds}) is increased by 30 °C, the glass transition temperature is increased by 5.3 °C, and the thermal conductivity is increased from 0.0609 W/(m·K) to 0.1710 W/(m·K). At the same time, the adhesion strength is increased from 3.16 MPa to 3.48 MPa, the visible light transmittance can still reach more than 99% after 1440 h sunshine irradiation at room temperature, and the water absorption rate is only 0.52% after 3600 h immersion in water, which is lower than 0.70% (24 h) in available reports. All this suggests that the OvPOSS/PUA liquid optically clear adhesive has great application prospects in the packaging of photoelectric devices.

Keywords: liquid optically clear adhesive; polyhedral oligomeric silsesquioxane; thiol-ene reaction; UV initiation; fast curing