

· 研究论文 ·

## 酰胺键引入对无色聚酰亚胺/聚酰胺-酰亚胺化学酰亚胺化动力学路径及结构与性能的影响

盛朝华 罗俊慧 张康 孔令见 刘向阳\*

(四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

**摘要** 针对酰胺键引入对聚酰亚胺化学酰亚胺化动力学路径及其后续结构与性能演变影响认识不足的问题, 本工作以无色透明聚酰亚胺(CPI)和聚酰胺-酰亚胺(CPAI)为研究对象, 系统考察了酰胺键引入及脱水剂用量(60%~160%)对化学酰亚胺化反应动力学、完全酰亚胺化后聚集态结构以及薄膜力学和光学性能的影响。结果表明, 酰胺键的引入显著改变了化学酰亚胺化动力学路径: CPI体系在脱水剂用量达到120%以上时, 由二级反应转变为一级反应; CPAI体系则在60%~100%用量下因分子内氢键作用表现为一级反应, 而在120%以上因氢键网络被削弱后转为二级反应。动力学路径差异进一步影响薄膜聚集态结构演变。X射线衍射与双折射结果表明, 提高脱水剂用量可促进链堆叠致密化, 增强面内取向, 从而实现CPI薄膜力学与光学性能的协同提升; 当脱水剂用量 $\geq 120\%$ 时, 其拉伸强度、断裂伸长率和550 nm透过率分别达到130.3 MPa、10.3%和89.8%。相比之下, CPAI薄膜表现出更高韧性, 且其光学性能亦因薄膜均匀性提高而得到进一步改善。本工作为CPI/CPAI薄膜化学酰亚胺化过程调控及综合性能优化提供了理论依据。

**关键词** 无色透明聚酰亚胺; 化学酰亚胺化; 反应动力学; 结构与性能

**引用:** 盛朝华, 罗俊慧, 张康, 孔令见, 刘向阳. 酰胺键引入对无色聚酰亚胺/聚酰胺-酰亚胺化学酰亚胺化动力学路径及结构与性能的影响. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26066.

**Citation:** Sheng, Z. H.; Luo, J. H.; Zhang, K.; Kong, L. J.; Liu, X. Y. Effect of amide bond incorporation on the chemical imidization kinetic pathways, structure, and properties of colorless polyimide/polyamide-imide. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26066.

柔性显示技术的快速发展对覆盖层材料提出了更高要求。该类材料不仅需要具备良好的可见光透过率和低黄度, 还应在反复弯折过程中保持良好的力学稳定性与尺寸稳定性<sup>[1-5]</sup>。在众多候选材料中, 无色透明聚酰亚胺(colorless polyimide, CPI)因兼具优异的耐热性、力学性能、介电稳定性和可加工性, 已成为柔性显示与柔性电子领域最具应用前景的高分子薄膜材料之一<sup>[6-8]</sup>。然而, 随着器件向轻薄化、高折叠性和长寿命方向发展, 传统CPI薄膜在综合性能方面仍面临进一步优化需求, 尤其是在力学韧性、折叠适应性及

近紫外区光学性能之间仍存在一定制约。

在CPI主链中引入酰胺键是提升综合性能的重要分子设计策略之一。酰胺键的引入一方面会改变大分子链的极性分布和链间相互作用方式, 另一方面也会影响链段构象、聚集态结构以及最终薄膜的力学和光学性能。因此, 由酰胺键修饰得到的无色聚酰胺-酰亚胺(colorless polyamide-imide, CPAI)体系, 通常表现出不同于CPI的结构特征与性能响应<sup>[9-12]</sup>。已有研究主要集中于通过主链结构设计调控CPI或CPAI最终性能, 特别是围绕透明性、热稳定性、力学性能及耐弯折

2026-03-06 收稿, 2026-04-21 录用, 网络出版。

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52173008)和先进高分子材料全国重点实验室开放课题(项目号 sklapm2025-4-15)。

\* 通信联系人, E-mail: lxy@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26066; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7609

性能开展了较为系统的研究<sup>[9,13,14]</sup>. 相比之下, 对于酰胺键引入后是否会进一步改变聚酰胺酸经化学酰亚胺化形成聚酰亚胺的反应动力学路径, 以及这种动力学差异如何影响后续聚集态结构与最终性能, 相关认识仍然不足.

需要指出的是, 酰胺键并不仅仅是最终聚合物中的一个静态结构单元. 由于其具有较强的极性和形成氢键的能力, 酰胺键有可能在化学酰亚胺化过程中参与中间态稳定、羧基活化和链段构象约束, 从而改变反应速率控制步骤及动力学路径. 换言之, 酰胺键既构成了CPI与CPAI之间的本征结构差异, 也可能作为触发反应过程分化的关键因素, 进而通过影响预酰亚胺化状态、链段松弛与重排过程, 改变最终薄膜的聚集态结构及性能输出. 因此, 仅从终态结构或终态性能出发, 尚不足以完整解释CPI与CPAI体系之间的差异.

本工作选取CPI与CPAI 2类体系作为研究对象, 通过调控脱水剂用量(60%~160%), 结合原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)追踪化学酰亚胺化过程, 系统研究酰胺键引入对化学酰亚胺化动力学路径的影响, 并进一步关联完全酰亚胺化后薄膜的聚集态结构、力学性能和光学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和*N,N'*-双(三氟甲基)-[1,1'联苯](AB-TFMB)购自常州阳光医疗原料有限公司(中国常州); 4,4'-(六氟异丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)购自常州阳光医疗原料有限公司(中国常州); *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 乙酸酐(AA)和吡啶(Py)购自Aladdin化工有限公司; 去离子水和无水乙醇购自成都科隆化学有限公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 CPI薄膜的制备

将6FDA和TFMB分别于180和90 °C真空干燥2 h, 以除去吸附水分. 随后在N<sub>2</sub>保护下, 将TFMB、6FDA和DMAc加入三口烧瓶中(TFMB与6FDA摩尔比为1:1, 溶液固含量为18 wt%), 于室温搅拌聚合10 h, 制得聚酰胺酸(polyamic acid, PAA)溶液. 之后向PAA溶液中加入不同用量的脱水剂乙酸酐和催化剂吡啶, 其中AA与Py的摩尔比为2:1, 在室温下继续搅拌反应8 h, 得

到不同预酰亚胺化程度的聚合物胶液. 将所得胶液通过涂膜机涂覆于洁净玻璃板上, 刮刀间隙设为750 μm, 并在真空烘箱中于120 °C保持1 h、250 °C保持0.5 h, 以脱除溶剂并完成最终热酰亚胺化, 得到CPI薄膜, 薄膜厚度控制在(40±5) μm. 根据化学酰亚胺化过程中乙酸酐添加量不同, 将样品分别命名为CPI-60、CPI-80、CPI-100、CPI-120、CPI-140和CPI-160, 其中数字表示乙酸酐摩尔量占PAA中羧基摩尔量的百分比.

#### 1.2.2 CPAI薄膜的制备

将6FDA于180 °C真空干燥2 h, 将TFMB和AB-TFMB于90 °C真空干燥2 h. 随后在N<sub>2</sub>保护下, 将TFMB、AB-TFMB、6FDA和DMAc加入三口烧瓶中(TFMB, AB-TFMB和6FDA摩尔比为1:1:2, 溶液固含量为18 wt%), 于室温搅拌聚合10 h, 制得含酰胺键的PAA溶液. 之后加入不同用量的AA/Py体系, 在室温下继续反应8 h, 得到不同预酰亚胺化程度的聚合物胶液. 将胶液涂覆于洁净玻璃板上, 刮刀间隙同样设为750 μm, 并在真空烘箱中于120 °C保持1 h、250 °C保持0.5 h, 以脱除溶剂并完成最终热酰亚胺化, 得到CPAI薄膜, 薄膜厚度控制在(40±5) μm. 根据乙酸酐添加量不同, 将样品分别命名为CPAI-60、CPAI-80、CPAI-100、CPAI-120、CPAI-140和CPAI-160.

### 1.3 性能测试与表征方法

采用紫外-可见分光光度计(JASCO, V7100ST-VAP7070)测试薄膜的光学透过率, 测试环境为(25±2) °C、相对湿度(50±5)%. 采用Instron 5967电子万能试验机测试薄膜的力学性能, 每组样品测试5个平行样并取平均值. 采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱法(ATR-FTIR, Nicolet 560)表征样品化学结构, 扫描范围为4000~450 cm<sup>-1</sup>. 采用X射线衍射法(Rigaku Ultima IV, Cu Kα)分析薄膜聚集态结构, 测试范围为10°~55°. 采用棱镜耦合(Metricon 2010/M, λ=635 nm)测定薄膜双折射率. 采用Materials Studio 2019软件构建模型化合物, 并通过几何优化消除初始不合理构象后, 分析模型分子中的相互作用特征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酰胺键对化学酰亚胺化反应动力学的影响

为考察不同体系在化学酰亚胺化过程中的动

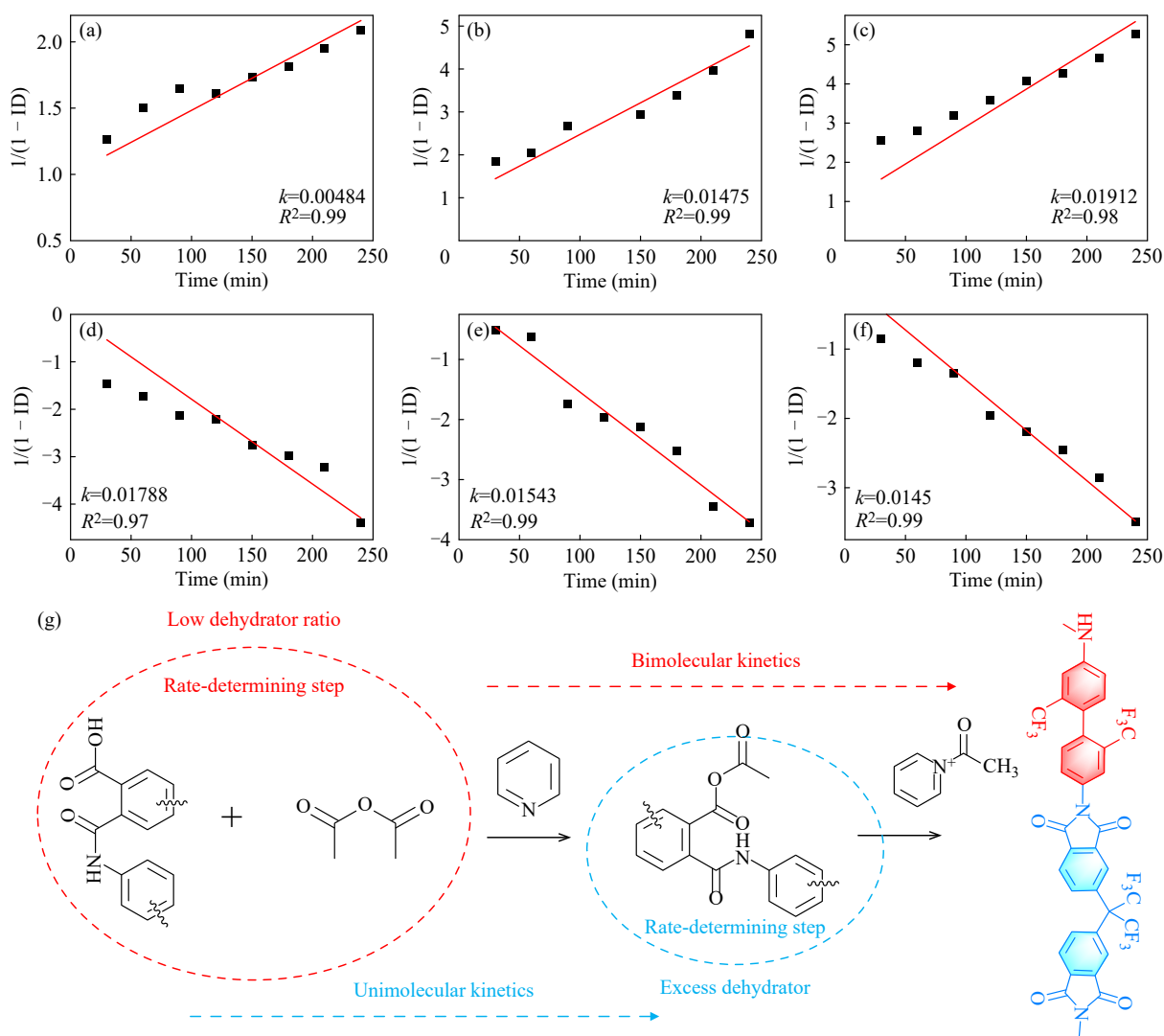
力学行为, 本工作通过定时取样结合FTIR测试, 实时跟踪反应过程中酰亚胺化程度(imidization degree, ID)的演变. ID通过 $1380\text{ cm}^{-1}$ 处酰亚胺环C-N伸缩振动峰与 $1500\text{ cm}^{-1}$ 处苯环骨架振动峰的吸光度比值计算, 如公式(1)所示(ID为化学酰亚胺化程度;  $S_{1380}$ 为 $1380\text{ cm}^{-1}$ 处酰亚胺环C-N伸缩振动峰的峰面积;  $S_{1500}$ 为 $1500\text{ cm}^{-1}$ 处酰胺酸N-H弯曲振动峰的峰面积)<sup>[15]</sup>.

$$\text{ID}_t(\%) = \frac{(S_{1380}/S_{1500})_t}{(S_{1380}/S_{1500})_{t=\infty}} \times 100\% \quad (1)$$

在此基础上, 以反应时间与ID之间的关系为依据, 对不同脱水剂用量下的化学酰亚胺化过程进行动力学拟合. 首先采用一级反应动力学方程 $\ln(1-a) = -kt$ 进行拟合, 其中 $a$ 为ID. 当一级动

力学拟合的相关性不足时( $R^2 < 0.95$ ), 再采用二级反应动力学方程 $1/(1-a) = kt + 1$ 来进行拟合, 以此类推, 并据此判定反应级数及表观速率常数<sup>[16]</sup>.

CPI体系的动力学拟合结果表明, 脱水剂用量对其化学酰亚胺化动力学路径具有显著调控作用. 当脱水剂用量为60%~100%时, CPI-60、CPI-80和CPI-100的反应过程更符合二级反应动力学模型(图1(a)~1(c)), 表观速率常数分别为 $0.00484$ 、 $0.01475$ 和 $0.01912\text{ min}^{-1}$ ; 当脱水剂用量提高至120%~160%时, CPI-120、CPI-140和CPI-160则更符合一级反应动力学模型(图1(d)~1(f)), 对应表观速率常数分别为 $0.01788$ 、 $0.01543$ 和 $0.01450\text{ min}^{-1}$ . 上述结果表明, CPI体系的化学酰亚胺化过程在较低脱水剂用量下主要受羧基



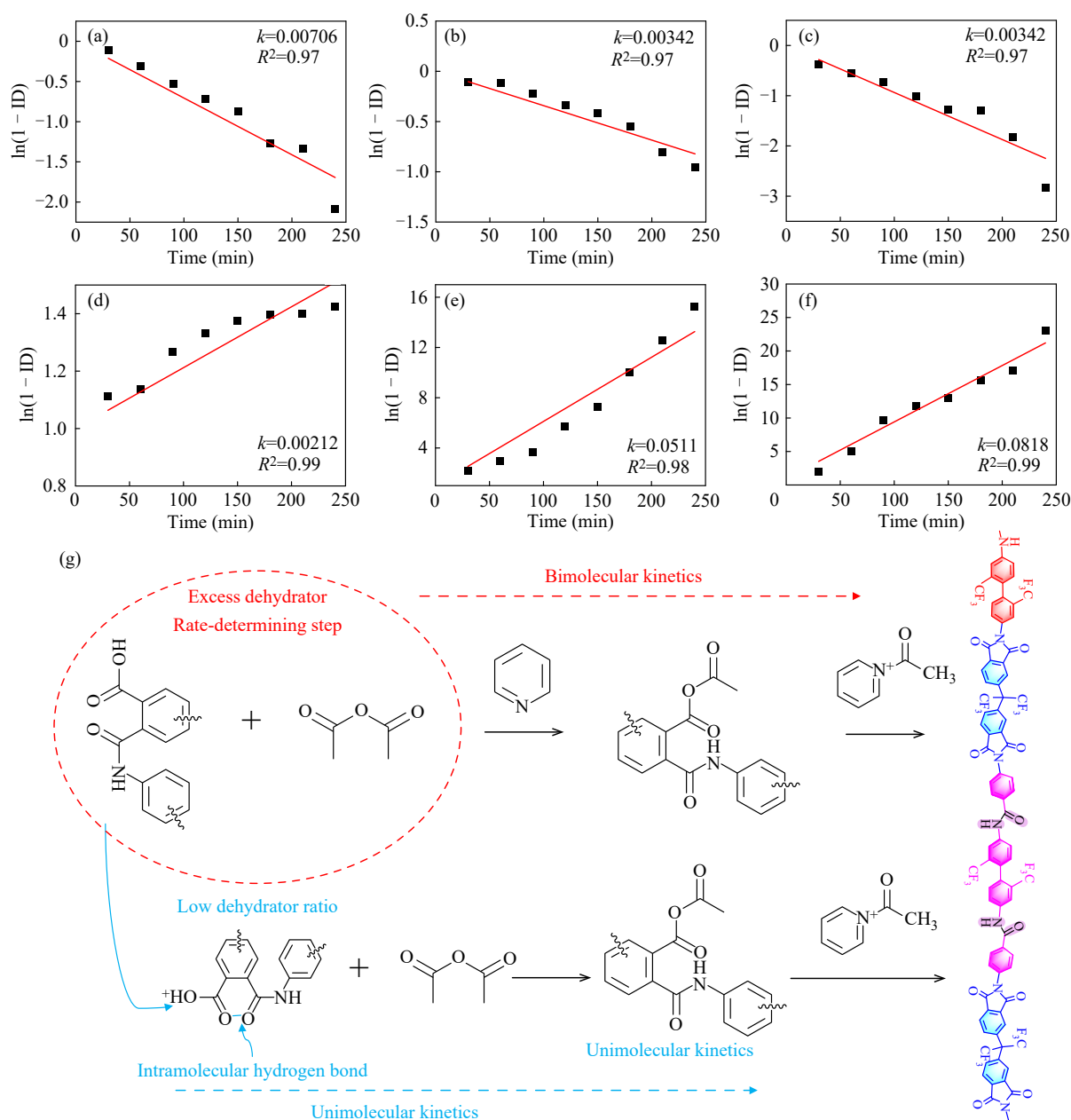
**Fig. 1** Kinetic analysis and schematic illustration of the chemical imidization mechanism of the CPI system: second-order kinetic fitting curve of (a) CPI-60, (b) CPI-80, (c) CPI-100 and first-order kinetic fitting curve of (d) CPI-120, (e) CPI-140 and (f) CPI-160; (g) Schematic illustration of the chemical imidization mechanism of PAA(6FDA-TFMB).

活化步骤控制,而在较高脱水剂用量下则转变为环化闭合步骤控制。

这一动力学转变可由化学酰亚胺化的两步反应机理解释<sup>[17]</sup>:在PAA体系中引入乙酸酐/吡啶后,第一步为羧基在乙酸酐-吡啶复合体系作用下生成活化的混合酸酐;第二步为该活化中间体在乙酰吡啶鎓离子催化下发生闭环,形成酰亚胺环(图1(g)).当脱水剂用量较低时,外部化学试剂不足,羧基活化步骤进行相对缓慢,因此第一步成为速率控制步骤,体系表现为二级动力学特

征;当脱水剂用量增加至120%以上时,第一步活化过程可迅速完成,不再主导整体反应速率,第二步分子内闭环过程转而成为速率控制步骤,因此体系表现为一级动力学特征。

与CPI体系不同,CPAI体系表现出截然相反的动力学转变规律.拟合结果表明,在脱水剂用量为60%~100%时,CPAI-60、CPAI-80和CPAI-100的反应过程更符合一级反应动力学模型(图2(a)~2(c)),表现速率常数分别为0.00706、0.00342和0.00342  $\text{min}^{-1}$ ;而在脱水剂用量为



**Fig. 2** Kinetic analysis and schematic illustration of the chemical imidization mechanism of the CPAI system: first-order kinetic fitting curve of (a) CPAI-60, (b) CPAI-80, (c) CPAI-100 and second-order kinetic fitting curve of (d) CPAI-120, (e) CPAI-140, (f) CPAI-160; (g) Schematic illustration of the chemical imidization mechanism of PAA(6FDA-TFMB/AB-TFMB).

120%~160%时, CPAI-120、CPAI-140和CPAI-160则更符合二级反应动力学模型(图2(d)~2(f)), 表观速率常数分别为0.00212、0.05110和0.08180  $\text{min}^{-1}$ . 由此可见, 酰胺键的引入不仅改变了反应速率, 而且改变了体系的动力学路径及其随脱水剂用量变化的转变方向.

为解释CPAI体系的特殊动力学行为, 进一步借助模型分子模拟分析其分子内和分子间相互作用. 如图3(a)和3(b)所示, 在PAA阶段, CPAI模型化合物中同时存在分子内氢键与分子间氢键, 而CPI模型化合物中未观察到类似的分子内氢键特征. 因此, 在较低脱水剂用量下, CPAI体系中的酰胺键可通过分子内氢键对邻近羧基提供

局域活化作用, 从而形成一种由分子内相互作用诱导的“内置催化”效应. 该效应有利于降低羧基活化步骤的动力学障碍, 使第一步反应不再主导整体速率, 反应由第二步闭环过程控制, 因此表现为一级动力学. 当脱水剂用量提高至120%以上时, 过量乙酸酐/吡啶会削弱原有分子内氢键网络, 使CPAI体系失去低脱水剂条件下的“内置催化”优势, 羧基活化重新成为影响整体反应速率的关键步骤, 体系因而回归二级动力学特征. 综上, 酰胺键引入通过改变PAA阶段的局域分子间/分子内相互作用, 重塑了化学酰亚胺化的动力学路径, 这也是CPI与CPAI体系在后续聚集态结构和性能上呈现差异的起点.

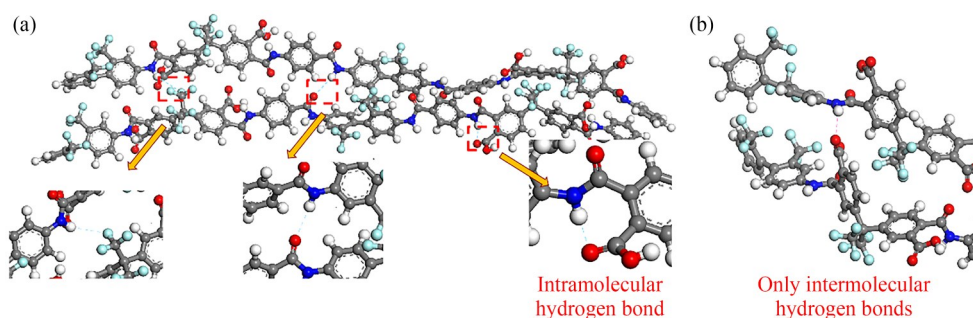


Fig. 3 Visualization of hydrogen-bonding interactions in model compounds at the PAA stage: (a) intra- and intermolecular hydrogen bonds in the CPAI-PAA model compound; (b) schematic illustration of intra- and intermolecular interactions in the CPI-PAA model compound.

## 2.2 反应动力学差异对薄膜结构演化的影响

### 2.2.1 预酰亚胺化状态差异及其对后续聚集态演化的影响

图4(a)给出了化学酰亚胺化4 h后不同样品的ID. 可以看出, 在相同脱水剂用量下, CPAI体系的预酰亚胺化程度整体高于CPI体系. 这表明, 在进入最终热处理阶段之前, CPAI体系已形成较高比例的酰亚胺环结构, 链段刚性和局域约束作用相应增强. 与此同时, 低脱水剂用量下CPAI体系中仍保留分子内氢键作用, 进一步影响链构象松弛与重排能力. 因此, 尽管最终薄膜均经历相同热处理过程, 不同体系在进入热酰亚胺化阶段时的初始状态并不相同, 这将直接影响后续聚集态结构的演化路径.

### 2.2.2 最终化学结构的同一性与性能差异的来源

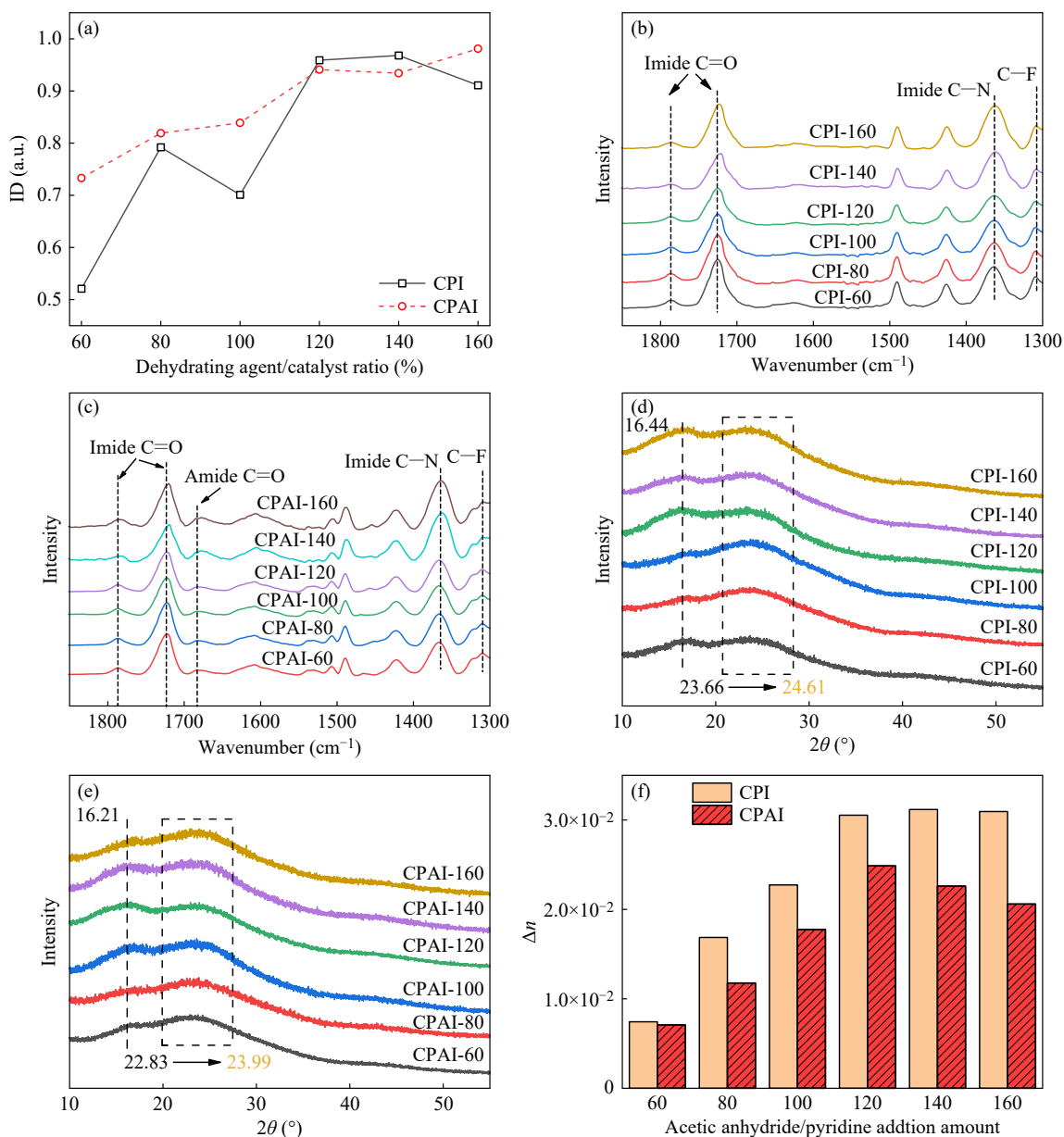
为明确后续性能差异是否来源于最终化学组成不同, 首先对所有热处理后样品进行了化学结构表征. CPI和CPAI薄膜的FTIR谱分别如图4(b)和4(c)所示. 所有样品均在1780和1720  $\text{cm}^{-1}$ 处出

现酰亚胺环C=O不对称和对称伸缩振动峰, 并在1380  $\text{cm}^{-1}$ 处出现酰亚胺环C-N特征吸收峰, 同时未观察到明显的聚酰胺酸残余特征吸收. 结合公式(1)计算结果可知, 所有样品最终均实现了充分酰亚胺化. 对于CPAI系列样品, 在1650  $\text{cm}^{-1}$ 附近仍可观察到酰胺键的特征吸收峰, 说明酰胺键单元在最终主链中得以保留.

上述结果表明, 在同一体系内部, 不同脱水剂用量样品之间的最终化学组成并无本质差别, 因此其性能差异主要并非来源于化学结构本身变化, 而是来源于化学酰亚胺化动力学路径差异所诱导的聚集态结构演化. 与此同时, CPI与CPAI之间的绝对性能差异仍然受到酰胺键引入所带来的本征结构效应影响. 因此, 本工作所讨论的性能差异实质上来源于“本征结构差异”和“过程调控差异”的共同作用, 而本节重点分析后者对聚集态结构的影响.

### 2.2.3 聚集态结构演变

为进一步揭示动力学路径差异对最终聚集态



**Fig. 4** Imidization degree and aggregated structure characterization of CPI and CPAI films: (a) imidization degree of the CPI and CPAI systems after 4 h of chemical imidization; FTIR spectra of (b) CPI and (c) CPAI films; XRD patterns of (d) CPI and (e) CPAI films; (f) birefringence ( $\Delta n$ ) of CPI and CPAI films.

结构的影响, 采用 XRD 和双折射对薄膜结构进行表征. 由图 4(d) 和 4(e) 可知, CPI 和 CPAI 薄膜均呈现两个宽化弥散衍射峰, 表明样品整体处于无定形聚集态. 值得注意的是, 随着脱水剂用量增加, 2 类体系的第一衍射峰( $\theta_1$ )位置变化较小, 而第二衍射峰均向高角度方向偏移. 根据布拉格方程可以计算链间距<sup>[12]</sup>:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

其中  $d$  为链间距(nm),  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为波长(nm). 计算可知, 相应链间距  $d_2$  随脱水剂用量增加而持续减小, 其中 CPI 体系由 0.376 nm 减小至

0.361 nm, CPAI 体系由 0.389 nm 减小至 0.371 nm. 这说明随着脱水剂用量提高, 2 类体系均发生了局部链堆叠致密化.

需要指出的是, 这种致密化并非由脱水剂用量简单增加直接导致, 而是脱水剂用量通过调控化学酰亚胺化动力学路径, 进一步影响链段松弛、重排与构象保留过程的结果. 对于 CPI 体系, 在脱水剂用量达到 120% 以上后, 反应转变为一级动力学, 较快的环化过程限制了链段在热处理过程中的进一步松弛, 使得成膜阶段形成的较伸展构象得以保留, 从而表现为更紧密的局部堆

叠. 对于CPAI体系, 高脱水剂用量削弱了原有的分子内氢键网络, 解除部分构象约束, 使链段在后续热处理中更易靠近、重排并形成更紧密的局部堆砌<sup>[18]</sup>. 因此, 尽管CPI与CPAI最终都呈现 $d_2$ 减小的趋势, 但其结构演化路径并不相同: 前者更接近于快速环化诱导的构象保留, 后者则更接近于氢键约束解除后的链段重排.

双折射率( $\Delta n$ )可用于表征薄膜的面内取向程度, 其中 $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ ,  $n_{TE}$ 和 $n_{TM}$ 分别表示分子链方向平行和垂直于薄膜表面的折射率. 图4(f)显示, CPI和CPAI两类体系的 $\Delta n$ 均随脱水剂用量增加而增大, 说明提高脱水剂用量有利于增强分子链的面内取向. 对于CPI体系,  $\Delta n$ 在120%~160%范围内出现明显跃升, 这与其动力学由二级转变为一级密切对应. 快速环化过程抑制了链段热松弛, 使更多沿膜面方向的伸展构象得以保留, 最终表现为更高的面内取向. 对于CPAI体系, 低脱水剂用量下的分子内氢键网络虽然有利于局域有序形成, 但同时也会限制链段沿膜面方向的长程伸展; 当脱水剂用量增加至120%以上

后, 氢键网络被削弱, 链段运动自由度提高, 在后续重排过程中更易沿膜面方向取向, 因此 $\Delta n$ 持续增大. 值得注意的是, CPAI体系的 $\Delta n$ 整体略低于对应CPI样品, 这与其更大的平均堆砌尺度和不同的主链构象特征相一致.

综上, 提高脱水剂用量可通过改变化学酰亚胺化动力学路径, 促进链堆叠致密化和面内取向增强, 从而建立起“动力学路径—聚集态结构”之间的清晰关联. 这也是后续力学和光学性能变化的结构基础.

## 2.3 聚集态结构主导的宏观性能差异

### 2.3.1 CPI与CPAI薄膜的力学性能分析

需要指出的是, CPI与CPAI薄膜的力学性能差异来源于本征结构效应与过程调控效应的共同作用. 前者决定不同体系的性能基线, 后者则决定在各自体系内部可实现的结构优化窗口. 本文重点讨论化学酰亚胺化动力学路径变化对最终力学性能的影响.

图5(a)和5(b)给出了CPI和CPAI薄膜的应力-应变曲线, 图5(c)和5(d)展示了相应力学参数

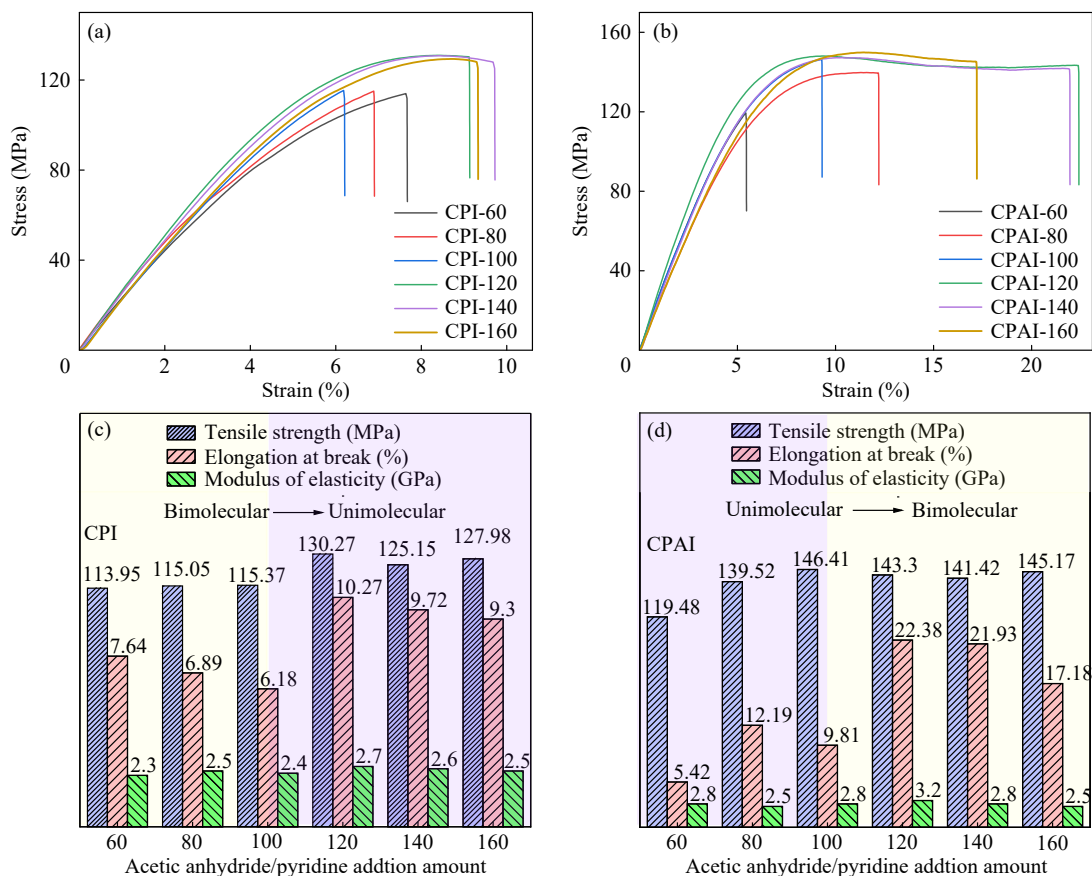


Fig. 5 Mechanical properties of CPI and CPAI films: stress-strain curves of (a) CPI films and (b) CPAI films; variation in the mechanical parameters of CPI films (c) and CPAI films (d) with dehydrating agent content.

随脱水剂用量的变化. 总体来看, 随着脱水剂用量增加, 两类体系的拉伸强度均表现出上升趋势, 表明动力学路径调控所诱导的链堆叠致密化和面内取向增强有利于提高薄膜的承载能力. 其中, CPI-120 和 CPAI-160 的拉伸强度分别达到 130.0 MPa 和 145.0 MPa, 说明在适宜的化学酰亚胺化条件下, 两类体系均可获得更高强度.

对于 CPI 体系, 其力学性能优化主要归因于较高脱水剂用量下形成的致密堆叠和较高取向结构. 随着反应由二级动力学转变为一级动力学, 较快的闭环过程限制了链段后续松弛, 从而在最终薄膜中保留了更多沿膜面方向取向的链构象. 这种致密且有序的聚集态结构提高了应力传递效率, 因此表现为拉伸强度提升, 同时断裂伸长率也维持在合理水平, 体现出力学性能的协同优化.

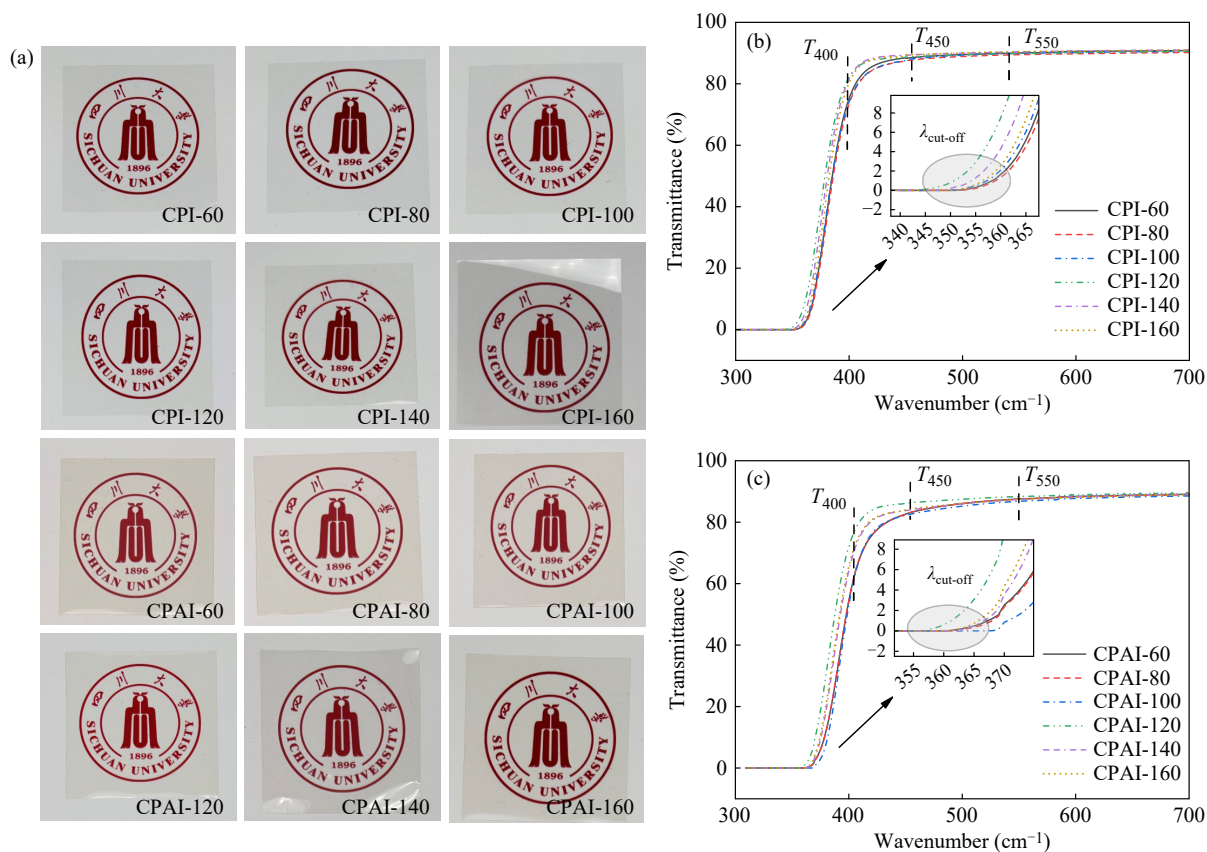
对于 CPAI 体系, 其力学响应更为复杂. 高脱水剂用量下, CPAI 薄膜不仅表现出较高强度, 而且韧性也得到明显改善, 其中 CPAI-120 的断裂伸长率达到 22.4%. 这一结果说明, CPAI 体系在致密堆叠和高取向区域提供强度支撑的同时,

仍保留了更有效的耗能与形变调节机制. 需要强调的是, CPAI 体系中较大的平均堆砌尺度并非由氢键直接导致, 而是由酰胺键引入后主链构象特征和聚集方式共同决定的结果. 在此基础上, 高脱水剂用量下氢键网络的削弱与后续重组, 使体系中形成具有一定可逆性的链间相互作用, 为链段滑移、局部伸展和能量耗散提供了条件. 因此, CPAI 体系能够在较高强度基础上进一步表现出更优韧性, 体现出“刚性承载区域—柔性耗能区域”协同作用的结构特征.

### 2.3.2 CPI 与 CPAI 薄膜的光学性能分析

对于柔性显示用聚酰亚胺薄膜而言, 高可见光透过率、低黄度以及良好的近紫外区透光性是评价其光学性能的重要指标<sup>[19,20]</sup>. 图 6(a) 显示, CPI 和 CPAI 薄膜均具有良好的外观透明性. 进一步结合紫外-可见吸收光谱(图 6(b)和 6(c))和表 1 数据, 可以更清晰地揭示脱水剂用量及酰胺键引入对光学性能的影响规律.

对于 CPI 体系, 所有样品在 550 nm 处的透过率( $T_{550}$ )均接近或高于 90%, 并且黄度指数



**Fig. 6** Optical properties of CPI and CPAI films: (a) photographs of CPI and CPAI films; UV-Vis transmittance spectra of (b) CPI and (c) CPAI films.

**Table 1** Optical performance of CPI and CPAI films.

Sample	$\lambda_{\text{cut-off}}$ (%)	$T_{400}$ (%)	$T_{450}$ (%)	$T_{550}$ (%)	YI
CPI-60	358	75.21	88.32	90.05	1.77
CPI-80	358	73.53	87.55	89.48	2.24
CPI-100	357	74.21	87.80	89.95	1.93
CPI-120	350	82.13	88.73	89.83	0.33
CPI-140	354	81.65	89.35	90.41	0.80
CPI-160	356	80.31	89.34	90.49	0.79
CPAI-60	366	54.38	82.66	87.56	4.88
CPAI-80	367	54.49	82.71	87.53	5.82
CPAI-100	370	52.93	82.25	86.83	5.11
CPAI-120	360	71.98	86.23	88.41	2.05
CPAI-140	366	64.24	83.79	87.84	2.91
CPAI-160	365	65.60	84.14	87.47	2.88

(YI)整体较低,说明该体系具有优异的本征透明性.其中,CPI-120的 $T_{550}$ 达到89.83%,YI降至0.33.同时,当脱水剂用量由100%提高至120%以上时,近紫外区透过率 $T_{400}$ 由74.21%提高至82.13%,截止波长 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 发生蓝移.该结果表明,较高脱水剂用量下形成的更均匀致密的聚集态结构有利于减少局部堆叠缺陷及由此引起的光散射,从而实现力学性能与光学性能的协同提升.

相比之下,CPAI体系的光学性能总体低于CPI,尤其在低脱水剂用量范围内更为明显.其中,CPAI-100的 $T_{400}$ 仅为52.93%,YI达到5.11,表明其近紫外区透过率较低并且黄变相对严重.结合前述动力学与结构分析可知,在60%~100%脱水剂用量下,CPAI体系中的分子内氢键网络不仅影响化学酰亚胺化路径,也可能增强电子给受体单元之间的相互作用,从而提高与电荷转移络合物(charge transfer complex, CTC)相关的吸收贡献<sup>[21]</sup>.当脱水剂用量增加至120%以上后,原有氢键网络被削弱,CTC相关相互作用随之减弱,同时薄膜均匀性和局部致密程度提高,因此

其光学性能明显改善.例如,CPAI-120的 $T_{400}$ 提高至71.98%,YI降至2.05.上述结果说明,CPAI体系的光学响应不仅取决于酰胺键引入所带来的本征电子结构变化,还与化学酰亚胺化动力学路径调控下的聚集态结构演化密切相关.

### 3 结论

系统研究了酰胺键引入及脱水剂用量对CPI/CPAI体系化学酰亚胺化动力学路径、聚集态结构及薄膜性能的影响.结果表明,酰胺键的引入显著改变了化学酰亚胺化反应的动力学路径.CPI体系在脱水剂用量为60%~100%时表现为二级反应动力学,而在120%~160%时转变为一级反应动力学;CPAI体系则在60%~100%范围内因分子内氢键诱导的“内置催化”效应表现为一级动力学,在脱水剂用量提高至120%以上后,随着氢键网络被削弱而回归二级动力学.

化学酰亚胺化动力学路径差异进一步影响了最终薄膜的聚集态结构.XRD和双折射结果表明,随着脱水剂用量增加,CPI与CPAI薄膜均呈现局部链堆叠致密化和面内取向增强的演化趋势,但两类体系达到该结构结果的机制不同:CPI主要源于快速环化诱导的链构象保留,而CPAI则与氢键约束削弱后的链段重排密切相关.

在性能方面,较高脱水剂用量下形成的致密且有序的聚集态结构使CPI薄膜实现了力学与光学性能的协同提升;而CPAI体系则在较高强度基础上表现出更优韧性,并伴随光学性能改善.总体而言,酰胺键在本工作中既构成了CPI与CPAI体系的本征结构差异,也作为触发动力学路径分化的关键因素,进而通过调控聚集态结构演化共同决定最终性能输出.本工作为CPI/CPAI薄膜化学酰亚胺化过程调控及综合性能优化提供了新的理论依据.

### REFERENCES

- Nomura, K.; Ohta, H.; Takagi, A.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, **2004**, 432(7016), 488–492.
- Georgiou, T.; Jalil, R.; Belle, B. D.; Britnell, L.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Kim, Y. J.; Gholinia, A.; Haigh, S. J.; Makarovskiy, O.; Eaves, L.; Ponomarenko, L. A.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; Mishchenko, A. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS<sub>2</sub> heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nat. Nanotechnol.*, **2013**, 8(2), 100–103.

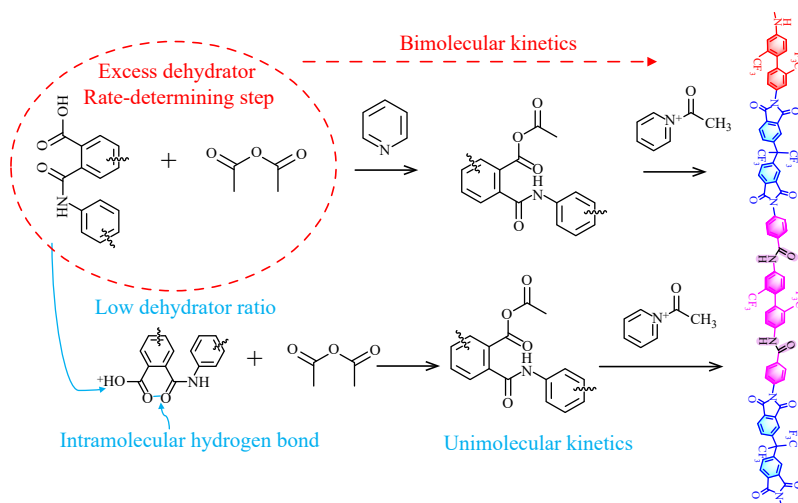
- 3 Wang, D. H.; Wie, J. J.; Lee, K. M.; White, T. J.; Tan, L. S. Impact of backbone rigidity on the photomechanical response of glassy, azobenzene-functionalized polyimides. *Macromolecules*, **2014**, 47(2), 659–667.
- 4 罗龙波, 叶信合, 易江, 李科, 刘向阳. 通过交联抑制高温下氢键的解离提高聚酰亚胺的耐热性和尺寸稳定性. *高分子学报*, **2021**, 52(4), 363–370.
- 5 聂壮, 韩昊宇, 王旭, 刘向阳. 基于氟化交联的多孔聚酰亚胺的结构调控及其摩擦行为研究. *高分子学报*, **2025**, 56(6), 937–945.
- 6 Yi, C. H.; Li, W. M.; Shi, S.; He, K.; Ma, P. C.; Chen, M.; Yang, C. L. High-temperature-resistant and colorless polyimide: preparations, properties, and applications. *Sol. Energy*, **2020**, 195, 340–354.
- 7 Dong, X. D.; Wan, B. Q.; Zheng, M. S.; Huang, L. B.; Feng, Y.; Yao, R. F.; Gao, J. H.; Zhao, Q. L.; Zha, J. W. Dual-effect coupling for superior dielectric and thermal conductivity of polyimide composite films featuring “crystal-like phase” structure. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(7), 2307804.
- 8 Matsuda, S.; Yasuda, Y.; Ando, S. Fabrication of polyimide-blend thin films containing uniformly oriented silver nanorods and their use as flexible, linear polarizers. *Adv. Mater.*, **2005**, 17(18), 2221–2224.
- 9 Ahn, C.; Kim, T. Y.; Hong, P. H.; Choi, S.; Lee, Y. J.; Kwon, H.; Jeon, H.; Ko, D. W.; Park, I.; Han, H.; Hong, S. W. Highly transparent, colorless optical film with outstanding mechanical strength and folding reliability using mismatched charge-transfer complex intensification. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(20), 2270116.
- 10 Wei, Y.; Yin, Q.; Chen, Y.; Liu, X. Y.; Wang, X. Ultralarge curvature folding resistance of polyimide films based on spring-like folding segments. *ACS Macro Lett.*, **2023**, 12(6), 703–709.
- 11 Yin, Q.; Li, X.; Qin, Y. T.; Fan, K.; Wang, X.; Liu, X. Y. Fabrication of ultralarge curvature folding-resistant polyimide films by widening the elastic range and intermolecular slippery spacing. *Macromolecules*, **2023**, 56(11), 4362–4370.
- 12 Luo, J. H.; Sheng, Z. H.; Zhang, D.; Li, X.; Luo, L. B.; Wang, X.; Liu, X. Y. Rhombic dilithium coordination amplifies folding-resistance of polyamide-imide films under ultra-large curvatures. *Macromolecules*, **2025**, 58(5), 2745–2756.
- 13 Cao, G. Y.; Chen, X.; Deng, B.; Wang, S. H.; Zhang, Q. H. Color construction of polyimide fibers based on charge transfer complex regulation and swelling effect. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 597, 153593.
- 14 Liu, Y. Y.; Wang, Y. K.; Wu, D. Y. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(28), e52604.
- 15 Hao, F. Y.; Wang, J. H.; Qi, S. L.; Tian, G. F.; Wu, D. Z. Structures and properties of polyimide with different pre-imidization degrees. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(8), 840–846.
- 16 Koton, M. M.; Meleshko, T. K.; Kudryavtsev, V. V.; Nechayev, P. P.; Kamzolkina, Y. V.; Bogorad, N. N. Investigation of the kinetics of chemical imidization. *Polymer Science U.S.S.R.*, **1982**, 24(4), 791–800.
- 17 Kuznetsov, A. A.; Tsegelskaya, A. Y.; Belov, M. Y.; Berendyaev, V. I.; Lavrov, S. V.; Semenova, G. K.; Izyumnikov, A. L.; Kozlova, N. V.; Kotov, B. V. Acid-catalyzed reactions in polyimide synthesis. *Macromol. Symp.*, **1998**, 128(1), 203–219.
- 18 Luo, J. H.; Zhang, D.; Song, S. D.; Fan, C. L.; Sheng, Z. H.; Zhu, T. S.; Liu, J. X.; Kong, L. J.; Li, X.; Liu, Y.; Luo, L. B.; Wang, X.; Zhang, Q. H.; Liu, X. Y. Fabrication of a dynamic energy dissipation hierarchical noncovalent network for folding resistances. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(6), e15442.
- 19 钟明霏, 李想, 樊坤, 王旭, 刘向阳. 无色聚酰亚胺薄膜的直接氟化反应及其增透效应研究. *高分子学报*, **2025**, 56(10), 1757–1765.
- 20 冯鑫, 王玉辉, 赵宇霄, 于晓亮, 张培斌, 崔晶, 郭敏杰. 高综合性能无色透明聚酰亚胺薄膜的制备. *高分子学报*, **2023**, 54(8), 1219–1228.
- 21 Xiao, Y. Y.; Lei, X. F.; Zhang, Z. X.; Chen, S. Y.; Xiong, G.; Ma, X. H.; Zhang, Q. Y. Carbazole-based polyimide membranes with hydrogen-bonding interactions for gas separation. *Macromolecules*, **2024**, 57(12), 5941–5957.

## Research Article

# Effect of Amide Bond Incorporation on the Chemical Imidization Kinetic Pathways, Structure, and Properties of Colorless Polyimide/Polyamide-imide

Zhao-hua Sheng, Jun-hui Luo, Kang Zhang, Ling-jian Kong, Xiang-yang Liu\*  
(State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** To address the insufficient understanding of how amide bond incorporation affects the kinetic pathways of chemical imidization and the subsequent evolution of the structure and properties of polyimides, colorless polyimide (CPI) and copolyamide-imide (CPAI) were selected as model systems. The effects of amide bond incorporation and dehydrating agent content (60%~160%) on the kinetics of chemical imidization, the aggregated structure after complete imidization, and the mechanical and optical properties of the films were systematically investigated. The results showed that incorporating amide bonds significantly altered the kinetic pathway of chemical imidization. In the CPI system, the reaction changed from second-order kinetics to first-order kinetics when the dehydrating agent content exceeds 120%. In contrast, the CPAI system exhibited first-order kinetics at 60%~100% due to the intramolecular hydrogen-bonding-induced “built-in catalysis” effect, whereas it reverted to second-order kinetics above 120% as the hydrogen-bonding network was weakened. The difference in the kinetic pathways further affected the evolution of the aggregated structure of the films. X-ray diffraction and birefringence analyses revealed that increasing the dehydrating agent content promoted denser chain packing and enhanced in-plane orientation, thereby enabling the synergistic improvement of the mechanical and optical properties of CPI films. When the dehydrating agent content was  $\geq 120\%$ , the tensile strength, elongation at break, and transmittance at 550 nm of CPI films reached 130.3 MPa, 10.3%, and 89.8%, respectively. In contrast, CPAI films exhibited higher toughness, and their optical properties were further improved owing to the enhanced film uniformity. This work provides a theoretical basis for regulating the chemical imidization process and optimizing the overall performance of CPI/CPAI films.



**Keywords** Colorless transparent polyimide; Chemical imidization; Reaction kinetics; Structure and properties

\* Corresponding author: Xiang-yang Liu, E-mail: lxy@scu.edu.cn