

# 聚酰胺酸结构及其亚胺化的红外光谱分析

金盈 曾广斌 朱丹阳 黄燕 苏朝晖\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 利用变温透射红外光谱方法, 通过跟踪聚酰胺酸(PAA)的亚胺化过程, 对由均苯四酸二酐和4,4'-二氨基二苯醚合成的聚酰胺酸及经过加热亚胺化后生成的聚酰亚胺(PI)的红外吸收光谱进行分析, 对聚酰胺酸和聚酰亚胺的红外谱峰进行合理的归属, 发现聚酰胺酸在亚胺化过程中有 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2^+$ 存在,  $-\text{COO}^-$ 中羰基的对称与反对称伸缩振动分别位于 $1607$ 和 $1406\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}_2^+$ 的伸缩振动则有 $3200$ 、 $3133$ 、 $2938$ 、 $2880$ 、 $2820$ 和 $2610\text{ cm}^{-1}$ 等多个精细谱带。并根据对 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2^+$ 谱峰的归属, 提出聚酰胺酸生成聚酰亚胺的机理为聚酰胺酸中 $\text{COOH}$ 的 $\text{H}^+$ 转移到聚酰胺酸中的 $\text{NH}$ 上, 形成 $\text{NH}_2^+$ , 然后脱水环化生成聚酰亚胺。

**关键词** 聚酰胺酸, 亚胺化, 红外光谱

中图分类号: O631.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)03-0258-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00332

聚酰亚胺的研究与开发应用已有30多年的历史, 各类聚酰亚胺所呈现的种种特殊性质, 使它们在空间技术和电子工业中获得了广泛应用, 具有重要的商业价值。与其它合成聚合物相比, 聚酰亚胺的主要优点是介电常数低、显著的热稳定性、良好的化学稳定性和抗辐射性能, 而这些特性与聚酰亚胺的结构和制备条件是密切相关的, 其中聚酰胺酸(PAA)环化成聚酰亚胺的速度、环化温度和程度尤为重要。振动光谱是研究化学反应过程最有效的物理方法之一, 因此红外光谱成为研究各类聚酰亚胺合成中的亚胺化反应的优选手段, 可以用透射红外、反射红外、反射吸收红外、漫反射和衰减全反射等多种红外光谱测量方式进行测量与监视<sup>[1-13]</sup>。聚酰亚胺的结构倍受关注, 早在上世纪80年代初, Ishide等<sup>[14]</sup>就对由均苯四酸二酐(PMDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)合成的典型聚酰亚胺进行了详尽的红外光谱研究, 但对于反应过程中的中间产物, 聚酰亚胺的前体聚酰胺酸的结构的红外光谱研究却甚为简单, 而实际上聚酰胺酸的红外光谱研究对其环化生成聚酰亚胺过程的红外光谱分析带的正确选择极为重要。为此, 本文合成了典型的聚酰胺酸, 并对其结构、红外光谱和亚胺化过程中红外特征吸收峰的变化进行了研究, 为聚酰胺酸转化成聚酰亚胺的过程中亚胺化程度的定量测定奠定了良好的基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

均苯四酸二酐(PMDA), 纯度 $\geq 99\%$ , 真空升华; 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 纯度 $\geq 99\%$ , 真空升华; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)为分析纯试剂。Vertex-70型傅里叶变换红外光谱测试仪(德国Bruker公司), Specac变温透射池附件(温度范围:  $-190 \sim +250\text{ }^\circ\text{C}$ )。

### 1.2 聚酰胺酸的合成

参照文献[15]方法, 将摩尔比为1:1的均苯四酸二酐(MPDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)溶解于DMAC中, 配制成质量分数为10%的PAA溶液, 将其涂于洁净的KBr盐片上, 在室温下干燥72 h, 制得PAA薄膜。

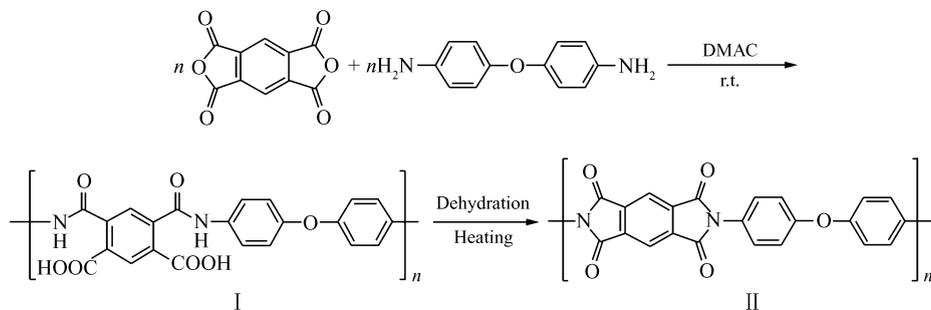
2010-06-09 收稿, 2010-08-31 修回

国家自然科学基金创新研究群体科学基金(50921062)资助项目

通讯联系人: 苏朝晖, 研究员; Tel: 0431-85262854; Fax: 0431-85262126; E-mail: zhso@ciac.jl.cn; 研究方向: 高分子表面与界面, 高分子谱学

### 1.3 红外光谱的测定

采用透射模式,采谱区间为  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4\ \text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 16 次,升温速率为  $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,并在  $200\ ^\circ\text{C}$  下保持 12 h,跟踪聚酰胺酸的亚胺化过程。反应路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of polyimide

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚酰胺酸的红外光谱分析

图 1 为合成 PAA 的 2 种单体与产物的红外光谱图。图 1 谱线 a 和谱线 b 分别为均苯四酸二酐与

4,4'-二氨基二苯醚在  $600 \sim 3800\ \text{cm}^{-1}$  区间的红外光谱图。前者的特征红外吸收带  $1850$  和  $1760\ \text{cm}^{-1}$  分别对应于酸酐的羰基同相 (in phase) 和反相 (out of phase) 伸缩振动,文献<sup>[14,16]</sup>称为对称与反对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}^s$  和  $\nu_{\text{C}=\text{O}}^{\text{as}}$ ),  $715\ \text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰对应于酸酐的  $\text{C}=\text{O}$  变角振动。二者反应生成聚酰胺酸后,如图 1 谱线 c 所示,2 种单体谱带消失,而出现位于  $1\ 659\ \text{cm}^{-1}$  代表酰胺基的酰胺 I 带,即酰胺基中的羰基伸缩振动,位于  $1\ 545\ \text{cm}^{-1}$  的酰胺 II 带,即酰胺基中的  $\text{NH}$  变角振动与  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动,以及表示有氢键束缚的位于  $3266\ \text{cm}^{-1}$  的  $\text{NH}$  伸缩振动宽峰,同时还在  $1\ 718\ \text{cm}^{-1}$  出现了代表芳香酸羰基中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,以及位于  $2500 \sim 3100\ \text{cm}^{-1}$  的成氢键的  $\text{OH}$  伸缩振动。

这种聚酰胺酸中的其它谱带,如  $1500\ \text{cm}^{-1}$  的强吸收带,应该是主要来源于对位取代的苯环伸缩振动。这是由于反应单体酸酐中的苯环伸缩振动强度不高,且在其变为酰胺酸后,酸酐中苯环对称性并未改变,即对应的谱带强度无较大改变,因此由酸酐生成的酰胺酸部分所含有的苯环的伸缩振动对  $1500\ \text{cm}^{-1}$  的影响不大。 $1243\ \text{cm}^{-1}$  的双峰强度可观,可以归为结构  $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  型的芳醚伸缩振动,至于  $1169$ 、 $1144$  和  $1114\ \text{cm}^{-1}$  出现的弱吸收带,应该是取代苯环上的  $=\text{C}-\text{H}$  面内变角振动,其面外变角振动则为  $874$  和  $830\ \text{cm}^{-1}$  吸收带。另外,显然其伸缩振动应该在  $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  以上,即图 3 谱线 a 中的  $3\ 055\ \text{cm}^{-1}$  吸收带<sup>[17]</sup>。

### 2.2 聚酰胺酸亚胺化过程的红外光谱分析

图 2 为聚酰胺酸逐渐环化为聚酰亚胺过程的红外光谱图。由图 2 可知,  $1659$ 、 $1607$ 、 $1545$  和  $1406\ \text{cm}^{-1}$  等吸收带的强度逐渐下降;除  $1607\ \text{cm}^{-1}$  带外,到完全亚胺化时这些谱带完全消失,而代表聚酰胺酸羰基的  $1718\ \text{cm}^{-1}$  在图 2 中很快就已消失,这些结果说明聚酰胺酸的酰胺基,在与羰基环化完全变为聚酰亚胺后完全消失。其中的  $1718$ 、 $1659$  和  $1545\ \text{cm}^{-1}$  这 3 个谱带已经归属,而在聚酰胺酸谱图中的  $1607$  和  $1406\ \text{cm}^{-1}$  2 个中强吸收带在亚胺化过程中也会逐渐消失,但是它们的归属尚未明确。

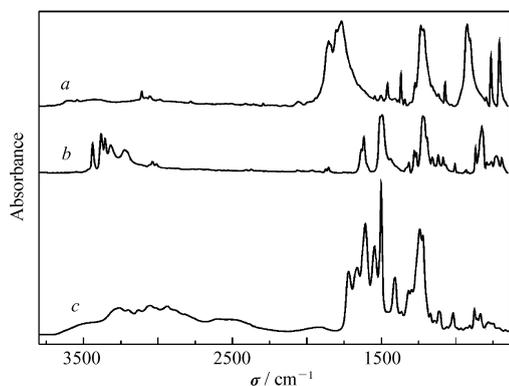


图 1 均苯四酸二酐(PMDA)(a)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)(b)和聚酰胺酸(PAA)(c)红外光谱  
Fig. 1 Infrared spectra of pyromellitic dianhydride(PMDA)(a), 4,4'-oxydianiline(ODA)(b), and the poly(amic acid)(PAA)(c)

$1607\text{ cm}^{-1}$ 按基因频率的经验归属<sup>[17]</sup>被认为是聚酰胺酸中苯环的环伸缩振动,但是苯环的环伸缩振动,如已知的 $1500\text{ cm}^{-1}$ 谱带,在环化过程中强度几乎保持不变,而 $1607\text{ cm}^{-1}$ 峰则随亚胺化的进行逐渐消失;另一方面, $1406\text{ cm}^{-1}$ 虽然落在羧酸二聚体C—O伸缩振动与OH变角振动的组频吸收区,但组频带通常是弱带,因此,对这2个吸收带的这种归属是不妥当的。作者认为它们应该分别为—COO<sup>-</sup>离子的不对称伸缩振动和反对称伸缩振动,这是由于聚酰胺酸羧基上的质子H<sup>+</sup>部分脱离了羧基,而形成了盐。—COO<sup>-</sup>离子的形成就可以解释在聚酰胺酸中,羧基C=O伸缩带的强度不大和 $1607\text{ cm}^{-1}$ 会在环化过程中逐渐消失,同时也暗示苯环环伸缩振动对它的强度贡献不大。

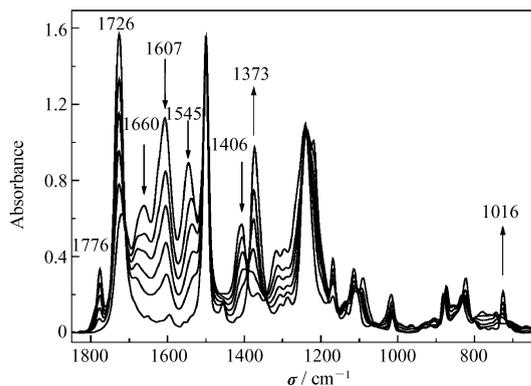


图2 在 $550\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ 区间聚酰胺酸亚胺化过程的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra showing the imidization process of poly(amic acid) in the range of  $550\sim 1850\text{ cm}^{-1}$

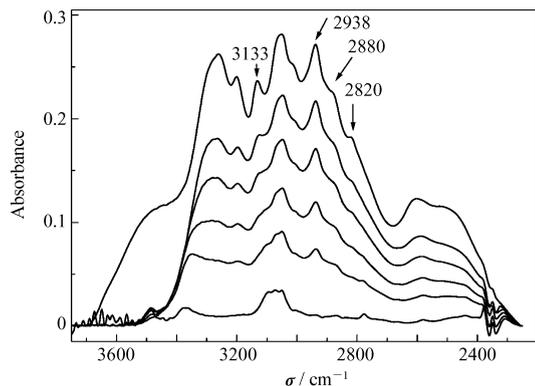


图3 在 $2200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区间聚酰胺酸转化为聚酰亚胺的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra showing the imidization process of poly(amic acid) in the range of  $2200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$

在图3的高波数区,除了 $3200\text{ cm}^{-1}$ 的宽强吸收带为成氢键的仲酰胺的NH伸缩振动外,在整个波段上的宽广的吸收上,还叠加了 $3133$ 、 $2938$ 、 $2880$ 、 $2820$ 和 $2610\text{ cm}^{-1}$ 等多个精细谱带,显现出明显的NH<sub>2</sub><sup>+</sup>的光谱特征,暗示羧基成盐后其质子H<sup>+</sup>转移至NH上。众所周知,若R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>为烷基,则结构为R<sub>1</sub>—CONH—R<sub>2</sub>的仲酰胺,N原子上的孤对电子与C=O上的π电子形成所谓的p-π作用,使孤对电子向π电子方向移动,结果N原子带一定量的正电荷而不能接受带正电的质子H<sup>+</sup>,但是像Scheme 1中I那样的聚酰胺酸,N原子上的孤对电子一方面与C=O形成p-π作用,另一方面又与二苯醚的芳环形成p-π作用,2个作用的方向相反,大部分被抵消,使大部分孤对电子仍保留在N原子上,因而有可能接受COOH释放出的H<sup>+</sup>形成NH<sub>2</sub><sup>+</sup>,这就解释了这些精细谱带的出现。由此可以推断出与文献<sup>[18]</sup>中不同的聚酰胺酸亚胺化机理:聚酰胺酸首先形成含有一COO<sup>-</sup>和NH<sub>2</sub><sup>+</sup>2种基团的化合物,随后此化合物脱去水分子并发生环化,生成聚酰亚胺。

在图2的环化进程中,可以发现 $1776$ 、 $1726$ 、 $1373$ 和 $725\text{ cm}^{-1}$ 4个新吸收带随着环化程度的增加其强度逐渐增大,实际上它们均是聚酰亚胺的特征吸收带<sup>[14]</sup>: $1776\text{ cm}^{-1}$ 为聚酰亚胺中五元亚胺环上的2个羰基的同相(或对称)伸缩振动<sup>[14,16]</sup>,也可称为酰亚胺I带; $1726\text{ cm}^{-1}$ 则为其相对应的反相(或不对称)羰基伸缩振动,也称为酰亚胺II带; $1373\text{ cm}^{-1}$ 为聚酰亚胺中的C—N伸缩振动,又称为酰亚胺III带; $725\text{ cm}^{-1}$ 为亚胺环的变形振动,也就是C=O的变角振动,又称为酰亚胺IV带。当然 $1240\text{ cm}^{-1}$ 的中强吸收可归属为芳醚中=C—O—C=的伸缩振动, $1500\text{ cm}^{-1}$ 的最强吸收为芳醚中苯环的环伸缩振动。图3中的 $3050\text{ cm}^{-1}$ 带为聚酰亚胺中苯环上=CH的伸缩振动。上述吸收带都可认为是聚酰亚胺的特征吸收。

现将聚酰胺酸和聚酰亚胺的红外光谱及谱带归属总结于表1中。其中带\*的谱带是首次被确认的。对于聚酰胺酸亚胺化程度的研究,原则上可以利用聚酰胺酸独有的谱带 $3265$ 、 $1718$ 、 $1659$ 、 $1545$ 和 $1243\text{ cm}^{-1}$ 和其质子化的 $3200$ 、 $3133$ 、 $2938$ 、 $2880$ 、 $2820$ 、 $2610$ 、 $1607$ 和 $1406\text{ cm}^{-1}$ 等吸收带强度的减少和聚酰亚胺独有的谱带 $1776$ 、 $1726$ 、 $1373$ 、 $1240$ 和 $725\text{ cm}^{-1}$ 等强度的增加来表征,这时可选择变化较小的 $1500$ 、 $1016$ 或 $874\text{ cm}^{-1}$ 带作为内标。究竟哪些谱带更能精确地反映环化进度和程度还有待进一步的研究。

究。

表1 聚酰胺酸与聚酰亚胺的红外谱峰及归属

Table 1 IR band frequencies and assignments for the poly(amic acid) and the polyimide

Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Assignment	
	PAA	PI
3265	$\nu_{\text{NH}}$	
3200 <sup>*</sup> , 3133 <sup>*</sup> , 2938 <sup>*</sup> , 2880 <sup>*</sup> , 2820 <sup>*</sup> , 2610 <sup>*</sup>	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}_2}^*$	
3055	$\nu_{=\text{CH}}$ (benzene)	$\nu_{=\text{CH}}$ (benzene)
1776		in-phase $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , imide I
1726		out-phase $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , imide I
1718	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	
1659	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , amide I	
1607 <sup>*</sup>	$\nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}}, \nu_{\text{ring}}$	
1545	$\delta_{\text{NH}}^+$ , $\nu_{\text{CN}}$ , amide I	
1500	$\nu_{\text{ring}}$ (benzene)	$\nu_{\text{ring}}$ (benzene)
1406 <sup>*</sup>	$\nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}}$	
1373		$\nu_{\text{CN}}$
1243	$\nu_{=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{}}$	
1240		$\nu_{=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{}}$
1219	$\nu_{=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{}}$	
1169, 1144, 1114	$\delta_{=\text{CH}}$ (benzene)	$\delta_{=\text{CH}}$ (benzene)
1016	breathing mode of benzene ring	breathing mode of benzene ring
874, 856, 834	$r_{=\text{CH}}$ (benzene)	$r_{=\text{CH}}$ (benzene)
725		$\delta_{\text{ring}}$ (imide), imide IV

### 3 结 论

本文通过跟踪聚酰胺酸的亚胺化过程,对聚酰胺酸及热亚胺化生成的聚酰亚胺的红外吸收峰进行了详尽的分析,对聚酰胺酸和聚酰亚胺的红外谱峰进行了合理的归属,并提出在聚酰胺酸中 COOH 上的 H<sup>+</sup> 可以转移到 NH 上,使体系中有一COO<sup>-</sup>和—NH<sub>2</sub><sup>+</sup> 存在,并且对它们的红外谱带进行了指认。明确聚酰亚胺及其前体聚酰胺酸的红外特征吸收峰对于进一步研究聚酰胺酸的亚胺化程度具有重要意义。

### 参 考 文 献

- [1] Linde H G. Interaction of Polyamic Acids and Polyamic Esters with Copper and Substituted Polysilsesquioxane Copolymers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, **46**(2): 353-361.
- [2] Nisbino T, Kotera M, Inayoshi N. Residual Stress and Microstructures of Aromatic Polyimide with Different Imidization Processes [J]. *Polymer*, 2000, **41**(18): 6913-6918.
- [3] Parker S F. The Application of Vibrational Spectroscopy to the Study of Polyimides and Their Composites [J]. *Vib Spectrosc*, 1992, **3**(2): 87-104.
- [4] Karamancheva I, Stefov V, Soptrajanov B. FTIR Spectroscopy and FTIR Microscopy of Vacuum-evaporated Polyimide Thin Films [J]. *J Vib Spectrosc*, 1999, **19**(2): 369-374.
- [5] Banerjee S, Madhara M K, Salunke A K. Synthesis and Properties of Fluorinated Polyimides. 1. Derived From Novel 4, 4'-bis(aminophenoxy)-3, 3'-trifluoromethyl Terphenyl [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, **40**(8): 1016-1027.
- [6] Zhang Y, Tan K L, Liaw B Y. Thermal Imidization of Poly(amic acid) Precursors on Glycidyl Methacrylate (GMA) Graft-polymerized Si(100) Surface [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **374**(1): 70-79.
- [7] Shim J H, Jung L Y, Pyo S W. Organic Thin-film Transistors with OPA-ODA Polyimide as A Gate Insulator Through Vapor Deposition Polymerization [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **441**: 284-286.
- [8] Xu Y K, Zhan M S, Wang K. Structure and Properties of Polyimide Films During a Far-infrared-induced Imidization Process [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2004, **42**(13): 2490-2501.

- [9] Madhra M K, Sharma M, Banerjee S. Polyimides. IV. Synthesis and Characterization of Fluorinated Copolyimides[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, **93**(1):235-246.
- [10] Yu K H, Yoo Y H, Rhee J M. Synthesis of Poly[(amic acid)-co-(amic ester)] Precursors and Studies of Their Imidization Using FT-IR and FT-Raman Spectroscopy[J]. *Mater Res Innovations*, 2003, **7**(1):51-56.
- [11] Lee S C, Tai F C, Wei C H. ATR-FTIR and Nanoindentation Measurements of PMDA-ODA Polyimide Film under Different Curing Temperature[J]. *Mater Trans*, 2007, **48**(6):1554-1557.
- [12] Lu Y H, Zhan M S. Studies on Polyimide Imidization in Far-infrared Radiation[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2005, **43**(24):3621-3627.
- [13] Stoffel N C, Chandra S, Kramer E J. Forward Recoil Spectrometry Study of the Diffusion of PMDA/ODA-based Poly(amic ethyl esters)[J]. *Polymer*, 1997, **38**(20):5073-5078.
- [14] Ishida H, Wellinghoff S, Baer E. Spectroscopic Studies of Poly[*N,N'*-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide]. 1. Structures of the Polyimide and Three Model Compounds[J]. *Macromolecules*, 1980, **13**(4):826-834.
- [15] Duran J, Missel L, Montalbano T O. Synthesis of Polyamic Acid. US 4269968[P], 1981.
- [16] Mckittrick P T, Katon J E. Infrared and Raman Group Frequencies of Cyclic Imides[J]. *Appl Spectrosc*, 1990, **44**(5):812-817.
- [17] Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies[M]. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2001
- [18] DING Mengxian, HE Tianbai. New Polyimide Materials[M]. Chapt. 1. Beijing: Science Press, 1998. (in Chinese)  
丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 第一章. 北京: 科学出版社 1998.

## Analysis of Structure and Imidization of Poly(amic acid) Using FTIR Spectroscopy

JIN Ying, ZENG Guangfu, ZHU Danyang, HUANG Yan, SU Zhaohui\*  
(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** We monitored the imidization process of poly(amic acid) synthesized from pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline, and analyzed the IR bands of the poly(amic acid) and the polyimide after thermal imidization using variable temperature FTIR spectroscopy in transmission mode. We investigated peak assignments of the poly(amic acid) and the polyimide and found  $\text{—COO}^-$  and  $\text{—NH}_2^+$  in the system. The  $\text{C=O}$  symmetrical and asymmetrical stretching vibrations in  $\text{—COO}^-$  locate at 1607 and 1406  $\text{cm}^{-1}$  respectively,  $\text{NH}_2^+$  stretching vibration locate at 3200, 3133, 2938, 2880, 2820, 2610  $\text{cm}^{-1}$ . According to the identified IR absorption peaks of  $\text{—COO}^-$  and  $\text{—NH}_2^+$ , we proposed the mechanism of the imidization process of poly(amic acid) that during the imidization  $\text{H}^+$  from COOH of the poly(amic acid) can move to NH of the poly(amic acid) and form  $\text{—COO}^-$  and  $\text{NH}_2^+$ , then the intermediate cyclodehydrates to polyimide at last.

**Keywords** poly(amic acid), imidization, FTIR