

含硫醚结构联苯型聚酰亚胺的合成及结构性能表征*

张 艺, 郑雪菲, 牛新星, 张燕珠, 肖善雄, 林文璇,
刘四委, 黄爱萍, 池振国, 许家瑞

(中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室//
新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 以 4, 4'-二氨基二苯硫醚 (SDA) 和联苯四酸酐 (BPDA) 为原料, 通过溶液缩聚-热酰亚胺化/化学酰亚胺化的方法制备了一种新型的含硫醚结构联苯型聚酰亚胺。利用高级旋转流变仪在线跟踪反应进程, 采用热失重分析仪研究反应条件对热酰亚胺化及化学酰亚胺化法的影响, 为进一步制备高性能的聚酰亚胺建立有效的实验手段和方法。采用小角激光光散射法、红外光谱、元素分析、接触角仪、DSC 等方法对聚合物的结构与性能进行表征。结果显示, 硫醚结构的引入使聚合物的表面张力与铜箔相当, 可有效改善聚合物薄膜的表面性能, 其与铜箔之间的黏附功明显大于传统聚酰亚胺, 在无胶挠性线路板应用方面显示出较好的应用前景。所获聚合物的绝对重均相对分子质量为 $(3.8 \pm 1.1) \times 10^4$ g/mol, 分解温度均高于 560 °C; DSC 的结果显示所制备的两种酰亚胺化聚合物均具有较高的玻璃化转变温度, 相比之下, 化学酰亚胺化更有利于获得高酰亚胺化程度的聚合物, 产物的玻璃化转变温度也更高。

关键词: 聚酰亚胺; 硫醚结构; 高级流变扩展仪; 接触角; 热稳定性

中图分类号: O631.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2010) 04-0071-06

Synthesis and Characterization of Biphenyl Polyimide Containing Alkyl Sulfide Structure

ZHANG Yi, ZHENG Xuefei, NIU Xinxing, ZHANG Yanzhu, XIAO Shanxiong,
LIN Wenxuan, LIU Siwei, HUANG Aiping, CHI Zhenguo, XU Jiarui
(PCFM Lab// DSAPM Lab// School of Chemistry and Chemical Engineering,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A novel polyimide containing alkyl sulphide structure was synthesized through polymerization of 4, 4'-diamino diphenyl sulphide (SDA) and 3, 3', 4, 4'-biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride (BPDA) by thermal imidization and chemical imidization. A real-time online tracing method was built up by using the advanced rheology expanded systems (ARES), as well as the effects of reaction conditions to the thermal and chemical imidization by thermogravimetric analysis, which provided more efficient methods for preparing high performance polyimide. The structures and properties of the polyimide were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), small angle laser light scattering (SALS), contact angle analysis and differential scanning calorimetry (DSC) etc. The results showed that the surface properties of polyimide films were great improved by introducing the alkyl sulphide structure into the main chain of polyimide, which exhibited similar surface tension with copper foil, and higher adhesion work between the new polyimide and copper foil than the traditional one. The absolute weight-

* 收稿日期: 2009-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50873116, 50473020); 广东省科技计划资助项目 (2008B090500196, 2007A090604006, 2007A010500001-2, 2006B11801001)

作者简介: 张艺 (1974 年生), 女, 博士, 副教授; E-mail: ceszy@mail.sysu.edu.cn

average molecular weight of the polyimide was determined to be $(3.8 \pm 1.1) \times 10^4$ g/mol; the decomposition temperature was higher than 560°C . The DSC results showed that the polyimides by both thermal and chemical imidization were with high glass transition temperature. In comparison, chemical imidization was beneficial to getting high degree of imidization, resulting in higher glass transition temperature.

Key words: polyimide; alkyl sulphide structure; ARES; contact angle; thermal stability

近年来,随着现代电子科技的发展,人们对挠性电路板性能的要求越来越高,而传统聚酰亚胺在高频电路(HDI)中表现出介电常数高、吸水率大、焊接时易剥离和尺寸稳定性差等缺点^[1-3];尤其是由于其与铜的黏结性能不好,需要使用胶层,而无论采用何种胶黏剂材料,都具有热稳定性差,与基材的热膨胀系数相差较大等缺点;数层胶黏剂的厚度直接影响电路的散热性,从而大大地降低了挠性电路板的挠曲性能和挠曲寿命;更重要的是它的高热膨胀系数(CTE),过大的Z轴热膨胀,是导致镀覆孔可靠性差的主要工艺原因之一。这些都限制了传统聚酰亚胺材料在高密度互连电路(HDI)方面的应用,因此,人们致力于开发新的无胶挠性线路板材料,以满足HDI对载体材料的要求^[4-7]。

由于硫原子上存在孤对电子,使得含硫的聚合物,例如聚苯硫醚树脂与玻纤、无机填料及金属具有良好的亲和性,使得其易于制成各类增强复合材料及高分子合金,因而在电子、电器、汽车、精密仪器、化工及航天航空等领域得到了广泛的应用^[8]。由此,本工作选择一种新的二胺单体4,4'-二氨基二苯硫醚(SDA),与联苯四酸酐(BPDA)通过溶液缩聚-热酰亚胺化/化学酰亚胺化的方法制备了一种新型的含硫醚结构联苯型聚酰亚胺,以期改善其与铜箔之间的黏结性能,开拓聚酰亚胺在无胶挠性线路板领域的应用。同时,利用高级旋转流变仪在线跟踪反应进程,并利用热失重分析仪研究反应条件对酰亚胺化反应的影响,这些方法的建立为制备高性能的聚酰亚胺提供有效的实验手段。分别采用小角激光光散射法、红外光谱法、元素分析、接触角仪、DSC等方法对聚合物的结构与性能进行表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-二氨基二苯硫醚(SDA),浙江寿尔福化学有限公司;4,4'-二氨基二苯醚,国药集团化学试剂有限公司;均苯四酸酐(PMDA)、

联苯四酸酐(BPDA),国药集团化学试剂有限公司;N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),广州化学试剂厂,减压蒸馏,去除前后适量馏分,收集中间馏分,加入分子筛密封待用;三乙胺,广州化学试剂厂,分析纯;乙酸酐,广州化学试剂厂,分析纯。

1.2 仪器及表征方法

红外光谱分析用 Nicolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪测定,采用 KBr 压片法制样;聚合物分子量由 Brookhaven BI-200SM 动静态激光光散射仪测定,用甲苯作校正溶剂,DMF 为样品溶剂,作静态测试;聚合过程中黏度的测定在 TA Instrument ARES/RFS 高级旋转流变仪上进行,温度为 30°C ,用直径 25 mm 的平板作夹具测定,扫描频率 10 s^{-1} ;示差扫描量热分析(DSC)采用美国 TA 公司的 DSC Q10 差热扫描量热仪测定,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为 $40\sim 350^\circ\text{C}$,氮气气氛;热重分析(TGA)采用美国 TA 公司的 TG Q50 热失重仪测定,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛;聚酰亚胺薄膜的表面性能采用德国 Kruss 公司 DFA-100 接触角仪进行表征,以水和二碘甲烷为标准液,测定不同溶液与铜箔、聚酰亚胺薄膜的接触角,每种溶液重复测定 3 次;采用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪测定聚合物中的 C、H、N、S 的含量。

1.3 含硫醚结构聚酰胺酸的合成

在装有电磁搅拌、温度计和 N_2 保护装置的三颈烧瓶中,加入 SDA (0.654 0 g, 3 mmol),搅拌使含硫醚结构二胺单体充分溶解于已纯化的 DMF 溶剂中,分三批加入 BPDA (0.899 6 g, 3.06 mmol),每次加入后均用少量溶剂冲洗瓶壁,最后再补加溶剂至反应体系固含量(ρ)为 10%,室温下(15°C)反应数小时后,得棕黄色透明黏稠溶液,用高级旋转流变仪跟踪反应进程,得聚酰胺酸(SBpPAA)溶液。其反应式如图 1 所示。

1.4 含硫醚结构聚酰亚胺及其薄膜的制备

1.4.1 热酰亚胺化 将上述反应所得的 PAA 溶液均匀涂覆在洁净的玻璃片上,平放于烘箱中,进行梯度升温,过程如下: $60^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$, $150^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$,

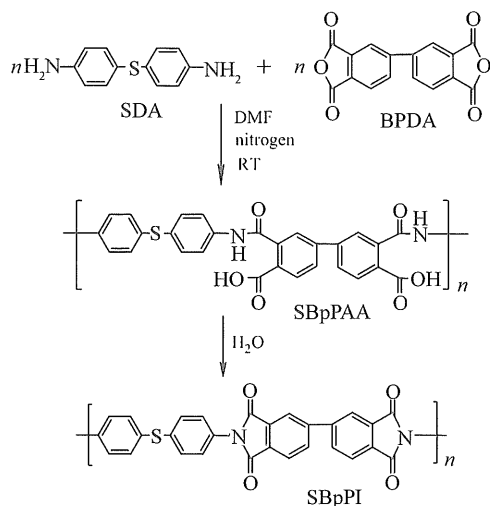


图 1 含硫醚结构聚酰亚胺的合成

Fig. 1 Syntheses of polyimide containing with alkyl sulfide structure

200 °C × 1 h, 250 °C × 1 h, 300 °C × 0.5 h, 350 °C × 1 h 处理得到聚酰亚胺膜 (SBpPI-h)。

1.4.2 化学酰亚胺化 在所得的 SBpPAA 溶液中, 加入 20~30 mL 已纯化的 DMF 稀释, 边搅拌边用恒压滴液漏斗缓慢滴加 5 mL 乙酸酐, 然后再逐滴缓慢滴加 2.5 mL 三乙胺, 滴加完毕, 升温至 70 °C, 每隔一段时间抽取 3~4 mL 溶液在 15 mL 丙酮中沉淀, 析出黄色粉末固体, 150 °C 真空干燥 36 h, 用热重分析跟踪反应进程。反应最终产物标识为 SBpPI-c。

2 结果和讨论

2.1 含硫醚结构聚酰胺酸合成过程中黏度的测定

众所周知, 聚合物的相对分子质量对聚合物的性能具有重要的影响。聚酰亚胺相对分子质量的大小取决于其前驱体聚酰胺酸的相对分子质量, 文献上有关聚酰亚胺酸的相对分子质量及其控制鲜有报道, 实际操作中大多根据体系的反应黏度进行粗略判断, 反应时间为 1~24 h, 时间长短相差过大, 缺乏一种有效的方法加以表征。本工作尝试使用新发展的旋转流变仪对聚酰亚胺酸的反应进程进行在线跟踪, 表征体系黏度随反应时间的变化, 以获得最佳的反应时间数据。

图 2 为 BPDA 与 SDA 反应合成含硫醚结构聚酰亚胺酸过程中体系黏度与时间的关系曲线。可以看到, 随着反应的进行, 体系黏度不断增大, 反应进行到 5 h 时体系的黏度基本趋于平稳, 这符合缩聚反应动力学理论, 平均聚合度与时间的关系曲线呈 S 形, 随体系黏度的增加, 低聚物的活动能力变

弱, 互相聚合速度降低, 而降解的逆反应倾向增加, 故体系黏度不再上升, 反而保持不变或有所下降。因此, 把合成 SBpPAA 的时间定为 5 h, 这时反应已完全, 既保证了聚酰胺酸溶液的较高相对分子质量, 又保证了实验效率。

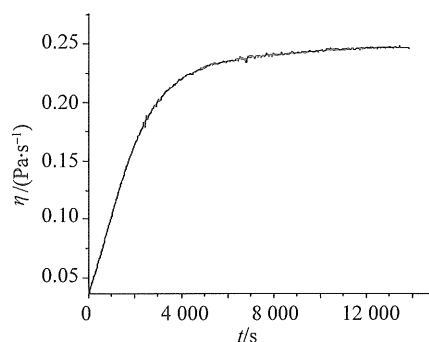


图 2 反应过程中体系黏度与时间的关系图

Fig. 2 Relationship of viscosity with reaction time during polymerization

2.2 含硫醚结构聚酰胺酸相对分子质量的测定

由于完全环化的聚酰亚胺溶解度往往并不理想, 其相对分子质量难以测定, 而第一步所生成的聚酰胺酸, 酸酐酰化与二胺生成酰胺键, 聚合物的分子链骨架已经基本形成, 也就是说, 第一步反应所生成的产物—聚酰胺酸已经决定了聚合物的相对分子质量, 而且 PAA 往往具有较好的溶解性。因此, 本工作以 DMF 为溶剂, 采用光散射法测定所合成的 SBpPAA 的绝对重均相对分子质量 (M_w), 结果如图 3 所示。SBpPAA 分子的绝对重均相对分子质量 $M_w = (3.8 \pm 1.1) \times 10^4$ g/mol; 均方根回旋半径 $R_g = (52 \pm 17)$ nm。这说明了在所确定的反应时间条件下, 成功地合成了高分子量的聚合物, 相对分子质量处于此数量级的聚酰亚胺拥有良好的熔体流动性的同时, 也保持了良好的热-机械性能。

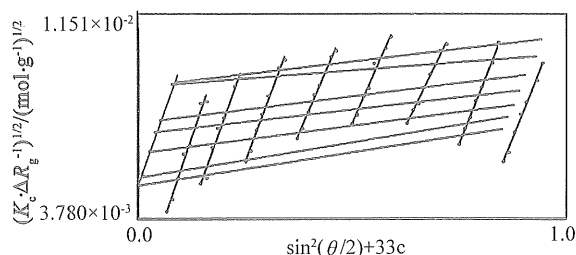


图 3 SBpAA 的 SALS 测试结果

Fig. 3 Beny plots of SBpPAA

2.3 含硫醚结构聚酰亚胺的制备及其热稳定性研究

芳香型聚酰亚胺由于其刚性结构, 一般都具有优良的热稳定性, 其开始分解温度均在 500 °C 左右。而且聚酰胺酸和不同环化程度的聚酰亚胺具有不同的分解温度, 因此可以用热重分析来观察聚合物的环化情况和不同环化条件下其热稳定性的差异。

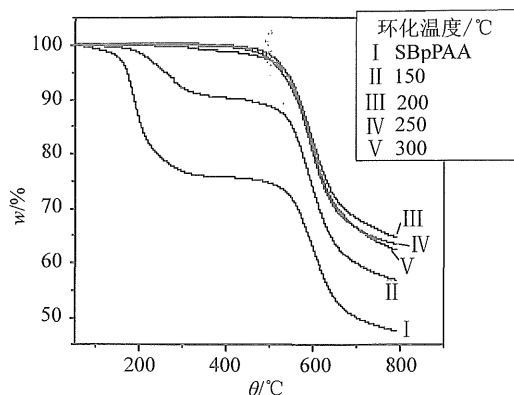


图 4 不同温度下环化的 SBpPI-h 的热失重曲线

Fig. 4 TGA curves of SBpPAA and SBpPI-h at different imidization temperature

下面分别讨论热酰亚胺化和化学酰亚胺化所合成的聚酰亚胺的热稳定性。测试是在 N_2 气氛中进行, 升温速率为 20 °C/min。

图 4 为热环化条件下聚酰亚胺酸和不同环化温度下所得聚酰亚胺聚合物的热稳定。如图可见, 曲线 I, 即 SBpPAA 的热失重曲线显示了其在升温过程中出现了两次分解。

聚合物在 150 °C 以前都处于一个小平台, 说明聚合物 SBpPAA 在这个温度范围内基本不分解。在 150 °C 后开始失重, 在 300 °C 左右趋于稳定, 失重量约为 24%; 曲线在 300 ~ 450 °C 之间形成平台, 这说明聚酰胺酸在 150 °C 时除了部分溶剂挥发以外, 已开始热酰亚胺化生成 PI, 300 °C 时这个过程已经基本完成。前期酰亚胺化过程历时较短, 说明热酰亚胺化主要跟温度有关, 跟时间关系不大。所生成的 SBpPI-h 在 500 °C 左右又开始分解失重, 至 600 °C 达到最大失重速率, 最终温度 800 °C 时剩余质量为 47.6%。

而曲线 II、III、IV 和 V 分别表示在不同温度下环化产物的热失重曲线, 随着环化温度的提高, 其热稳定性不断提高, 失重 5% 和 10% 的温度及在 800 °C 时的剩余质量都逐步提高并趋于稳定, 分解温度均在 560 °C 以上。化学酰亚胺化是聚酰亚胺在化学脱水剂和催化剂的作用下发生酰亚胺化的过

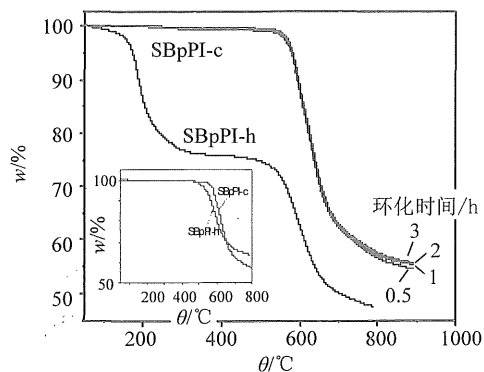


图 5 不同化学环化时间所得 SBpPI-c 的热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of SBpPAA and SBpPI-c at different imidization reaction time

程。图 5 为不同环化时间所获得的聚酰亚胺的热失重曲线。由图可见, 对于本反应体系, 化学酰亚胺化具有较高的环化效率, 反应进行到 0.5 h 时所得的产物已基本酰亚胺化完全, 并从溶液体系中沉淀出来, 这是由于酰亚胺化后的产物具有大量环状刚性结构, 降低了聚合物的溶解度。环化时间的延长对产物的热稳定性影响不大。

两种不同酰亚胺化方法所获得聚合物的热稳定性如图 5 中嵌入图所示。由图可以见, SBpPI-c 在其分解温度前有少量失重, 这是由于在较低温度溶液中进行化学环化, 容易残留小分子和低聚物杂质, 这些杂质需经较高温度 (200 °C 以上) 才能除净, 因此在 200 ~ 300 °C 之间会出现少量失重; 而 SBpPI-h 由于经过高温热处理, 所以在其分解温度前并不存在这种少量失重的情况。此外还可以观察到, SBpPI-c 的热分解温度略高于 SBpPI-h, 这是因为在溶液中大分子链具有更大的活动性, 有利于酰亚胺化的进行, 因此, 化学酰亚胺化的产物 SBpPI-c 具有更高的酰亚胺化程度, 其分解温度也高于 SBpPI-h 的热分解温度。

2.4 含硫醚结构聚酰胺的结构表征

合成聚酰亚胺过程中各化合物 (酸酐、二胺、酰胺酸、酰亚胺、异酰亚胺) 都拥有不同的红外特征吸收波长^[9], 本工作采用红外光谱吸收法表征各中间产物和聚合物的结构。图 6 为 SBpPAA、SBpPI-h 及 SBpPI-c 的红外光谱图。由图可见, 反应合成的 SBpPAA、SBpPI-h 和 SBpPI-c 分别出现了聚酰胺酸的特征峰: 酰胺 I 峰 (1 650 cm^{-1})、酰胺 II 峰 (1 527 cm^{-1}) 和酰胺 III 峰 (1 390 cm^{-1}) 和聚酰亚胺的特征峰: 酰亚胺键中的 C=O 伸缩振动峰 (1 781 cm^{-1} 、1 723 cm^{-1}), C-N 伸缩振动 (1 360 cm^{-1}) 和 C=O 弯曲振动 (718 cm^{-1}), 且

没有出现异酰亚胺的亚氨基内酯特征峰 ($921 \sim 934 \text{ cm}^{-1}$), 说明了在第一步反应中很好地进行了酰胺酸化, 而通过热酰亚胺化和化学酰亚胺化进行的第二步环化反应也很好地完成了酰亚胺化, 并且在聚酰胺酸脱水环化的过程中没有产生异酰亚胺。

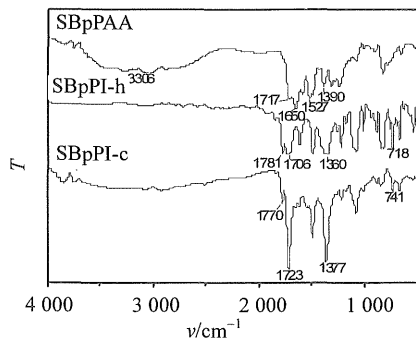


图 6 SBpPAA、SBpPI-h 和 SBpPI-c 的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of SBpPAA, SBpPIs

采用元素分析的方法对所合成的含硫醚结构聚酰亚胺进行表征, 结果如表 1 所示。可以看到所合成的聚合物中各元素的实测含量与理论含量相差均在 0.5% 以内, 说明了此聚合方法成功地合成了含硫醚结构聚酰亚胺。

表 1 SBpPI-h 和 SBpPI-c 的元素分析结果

Table 1 Results of elemental analysis of SBpPI-h and SBpPI-c

		w/%			
		C	H	N	S
SBpPI-h	理论量	70.89	2.95	5.91	6.75
	实测量	70.34	3.06	5.80	6.48
SBpPI-c	理论量	70.89	2.95	5.91	6.75
	实测量	70.38	3.01	5.93	6.57

2.5 含硫醚结构聚酰亚胺的热行为分析

采用差示扫描量热法 (DSC) 对聚合物的热行为进行表征, 测试条件为: N_2 气氛, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围 $50 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 。结果如图 7 所示。如图可见, 化学酰亚胺化的产物 SBpPI-c 的玻璃化转变温度 (T_g) 高于热酰亚胺化的产物 SBpPI-h 的 T_g 。这是因为 SBpPI-c 在溶液中进行环化, 其环化程度较高, 因而在最终产物中链段的运动变得困难, 因此 T_g 较高; 而 SBpPI-h 的环化程度相对较低, 链段运动较容易, 因此 T_g 相对较低, 这与热重分析所得结果一致。

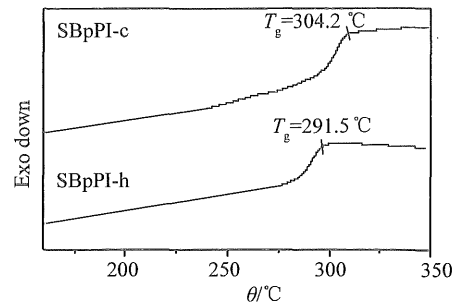


图 7 SBpPI-h 和 SBpPI-c 的 DSC 升温曲线

Fig. 7 DSC curves of SBpPI-h and SBpPI-c

2.6 含硫醚结构聚酰亚胺的表面性能及其与铜箔之间黏结性能的评价

两相物质之间的黏结是通过界面作用进行的, 可采用黏附功的大小进行评价^[10-11]。直接测试界面张力及黏附功的方法 (毛细管上升法、贴泡法、悬滴法和压片法等) 较麻烦, 且不成熟, 本工作采用测量接触角的方法^[11-12], 然后通过计算得出表面张力、界面张力和黏附功。结果如表 2 所示。作为对比, 同时测定传统聚酰亚胺 (含苯醚结构的聚酰亚胺 OPPI-h) 的表面性能。

表 2 SPPI-h 和 SPPI-c 的接触角测试结果

Table 2 Results of elemental analysis of SPPI-h and SPPI-c

	接触角/ (°)		γ	γ^d	γ^p
	H_2O	CH_2Cl_2			
Cu 箔	72.9	35.8	47.3	41.7	5.65
SBpPI-h	80.9	34.5	44.99	42.26	2.73
OPPI-h	103.8	65.8	25.6	25.25	0.36

表 2 数据显示, 铜箔基底、含硫醚结构聚酰亚胺 (SBpPI-h) 与水、二碘甲烷的接触角大小和表面张力都相当接近; 相反, 含苯醚结构的 OPPI-h 与水、二碘甲烷的接触角与铜箔基底的接触角差别较大, 这说明硫醚结构的加入使所合成聚酰亚胺的极性与铜的极性更为匹配, 表面张力更接近^[11, 13]。

由上述实验数据计算分别得到铜箔与 SBpPI 和 OPPI 的黏附功。对于 SBpPI 体系, 其与铜箔表面的黏附功为 $91.6 \text{ Wa (mJ/m}^2)$, 对于 OPPI 体系, 其值为 $67.7 \text{ Wa (mJ/m}^2)$ 。可见, 与传统苯醚结构聚酰亚胺相比, 硫醚结构的引入对提高聚合物与铜箔之间的黏附功具有显著的效果, 进一步说明了含硫醚型聚酰亚胺与铜箔具有更好的黏结性能。这种黏附性能的好坏主要由黏附物与被黏附物的极性匹配情况决定, 极性越匹配、表面张力越接近, 黏附功越大, 黏结越牢固^[14-15]。

3 结 论

合成了一种新型的含硫醚结构联苯型聚酰亚胺,结果显示,硫醚结构的引入有效地改善了聚合物薄膜表面的性能,其表面张力与铜箔相当;黏附功的测试数据显示,含硫醚结构聚酰亚胺与铜箔之间的黏附功明显大于传统的聚酰亚胺,在无胶挠性线路板应用方面显示出较好的应用前景。同时,本工作利用高级旋转流变仪建立了一种在线跟踪反应进程的方法,以获得优化的反应时间条件;采用热失重分析仪研究反应条件对热酰亚胺化(酰亚胺化温度)及化学酰亚胺化法(酰亚胺化时间)的影响,这些方法的建立为进一步制备高性能的聚酰亚胺提供有效的实验手段。所获得的聚合物的绝对重均相对分子质量为 $(3.8 \pm 1.1) \times 10^4$ g/mol,同时具有较高的热稳定性,分解温度均高于 560 °C;采用化学酰亚胺化更利于获得更高的玻璃化转变温度、高酰亚胺化程度的聚合物。

参考文献:

- [1] 余德超,谈定生. 挠性印制电路板技术及发展趋势[J]. 上海有色金属,2006,27(3):43-47.
- [2] 陈军君,傅岳鹏,田民波. 微电子封装材料的最新进展[J]. 半导体技术,2008,33(3):185-189.
- [3] 杨邦朝,顾永莲. 新型挠性印制电路板基材[J]. 印制电路信息,2004,10:39-43.
- [4] 付敏,叶金文. 印制电路板基材用工程塑料的应用进展[J]. 塑料工业,2007,35:46-50.
- [5] 徐庆玉,范和平,王洛礼. 低热膨胀聚酰亚胺研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(6):29.
- [6] XU K, JANES E. Hyperbranched thermosetting poly(imide-ester): synthesis and properties[J]. Macromolecules, 2004, 37: 4146-4155.
- [7] 刘金刚,尚玉明,范琳,等. 高耐热、低介电常数含氟聚酰亚胺材料的合成与性能研究[J]. 高分子学报,2003(4):565-570.
- [8] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [9] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [10] 孙杰,聂福德,张凌. TATB 与与氟聚合物界面张力及黏附功的计算[J]. 黏接,2001,22(1):27-28.
- [11] 张际先. 表面和表面间的相互作用[J]. 江苏工学院学报,1984(4):105-118.
- [12] 王虹. 三元共聚型聚酰亚胺的合成[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(3):337-338.
- [13] BURRELL M C, CODELLA P J, FONTANA J A, et al. Interfacial reactions at copper surfaces coated with polyimide films prepared from poly(amide-acid) precursors[J]. J Vac Sci Technol, 1989, 7(1):55-58.
- [14] BURRELL M C, CODELLA P J, FONEANA J A, et al. Interfacial reactions at copper surfaces coated with polyimide films[J]. J Vac Sci Technol, 1989, 7(3):1780-1783.
- [15] HYUNCHEOL K, JYONGSIK. Studies on the adhesion of polyimide coatings on copper foil[J]. J Applied Polymer Science, 2000, 78: 2518-2524.
- [9] LUO H Q, LIU S P, LI N B., et al. Resonance Rayleigh scattering spectra for studying the interaction of heparin with some basic phenothiazine dyes and their analytical applications [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 499 (1): 261-220.
- [10] LI N B, LUO H Q, LIU S P. Resonance Rayleigh scattering study of the inclusion complexation of chloramphenicol with β -cyclodextrin [J]. Talanta, 2005, 66 (2): 495-500.
- [11] LU W, BEATRIZ S, FERNÁNDEZ Band, et al. Resonance light scattering and derived techniques in analytical chemistry: past, present, and future [J]. Microchimica Acta, 2006, 158 (1/2): 29-58.
- [12] 沈怡,彭云,武培怡,等. 二维相关振动光谱技术[J]. 化学进展,2005,12(3):499-513.
- [13] LOH X J, TAN YX, LI Z, et al. Biodegradable thermogelling poly(ester urethane)s consisting of poly(lactic acid): Thermodynamics of micellization and hydrolytic degradation [J]. Biomaterials, 2008, 29: 2164.

(上接第 70 页)