

УДК 541.64.539.2

## СКЕЙЛИНГОВОЕ ОПИСАНИЕ И КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИИМИДОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ

© 1999 г. Д. В. Новиков, Т. Е. Суханова, В. К. Лаврентьев, М. Э. Вылегжанина

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.09.98 г.  
Принята в печать 04.11.98 г.

На основе электронно-микроскопических данных в приближении кластерной решеточной модели рассчитаны структурные параметры поверхности пленок полиамидокислот и полииимидов – размер микродоменов, периодичность пространственного распределения, решеточная плотность и фрактальная размерность кластеров агрегированных микродоменов. Установлен масштабно-инвариантный характер надмолекулярной структуры поверхности пленок и выявлены закономерности ее изменения в процессе термической имидизации в зависимости от степени жесткости макромолекул полимера.

Модель фрактальных кластеров [1] и представления о кластер-кластерной ассоциации [2] могут быть использованы для описания закономерностей агрегации макромолекул в растворе [3–5], при переходе от раствора в конденсированное состояние полимера [6, 7], а также в твердом теле [8, 9]. Процесс кластерообразования имеет масштабно-инвариантный характер [2] и в конечном итоге определяется фрактальными свойствами макромолекул и агрегатов, зависящих от ММ, жесткости макромолекул и термокинетических условий агрегации [10, 11].

Особый интерес представляет использование фрактального подхода к описанию надмолекулярной структуры (НМС) полимеров на различных стадиях процесса ее формирования, в частности НМС пленок полиамидокислот (ПАК) и ПИ различной степени имидизации. Известно, что при термической имидизации ПАК происходит изменение ММ полимера, жесткости макромолекул, выделяется имидизационная вода и связанный растворитель, трансформируется НМС. Все это сопровождается существенным изменением физических свойств ПИ [12]. Указанные процессы приводят также к изменению фрактальных свойств макромолекул и их агрегатов, изучению которых посвящена настоящая работа.

Исследование трансформации НМС пленок ПАК аморфного гибкоцепного ПИ на основе 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира в процессе термической имидизации методами электронной микроскопии с использованием кислородного травления поверхности образцов [13, 14] и лазерной микроскопии [13] позволило описать ПАК и ПИ как многоуровневую систему: субмикроуровень, микроуровень (микродоменная структура) и макроуровень (пространственная сетка агрегированных микродоменов). Обнаруженную полимодальность распределения по размерам элементов НМС исследованного ПИ, а также немонотонное изменение физико-механических свойств пленки ПИ в процессе термической имидизации авторы работы [14] объясняют явлением структурной самоорганизации полимера в неравновесных условиях, не затронув при этом вопрос о закономерностях формирования масштабно-инвариантной НМС пленки ПИ, закладывающейся еще на стадии раствора ПАК.

В работах [15, 16] на основе данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей предложена модель НМС неориентированных и ориентированных на стадии ПАК пленок полужесткоцепного ПИ на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПМ-ДАДФЭ) и

Таблица 1. Характеристики образцов ПИ

ПИ	Химическая формула	$\rho_{\text{крис}}$	$\rho_{\text{эксп}}$	Сегмент Куна, нм
		$\text{г}/\text{см}^3$		
ПМ-ДАДФЭ		1.56	1.43	3
ПМФ		1.59	1.51	20

Примечание.  $\rho_{\text{крис}}$  – плотность кристаллических областей, рассчитанная из рентгеновских данных;  $\rho_{\text{эксп}}$  – макроскопическая плотность пленок ПИ, определенная флотационным методом.

жесткоцепного ПИ на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 2,7-диаминофлуорена (**ПМФ**). Согласно этой модели, упорядоченная фаза полимера в пленках ПМ-ДАДФЭ, прогретых до 673 К, образована агрегатами макромолекул размером порядка 4 нм [15], а в пленках ПМФ – кристаллитами размером около 10 нм (при 673 К) [16], которые входят в состав более крупных агрегатов – микродоменов. Электронно-микроскопические исследования ультратонких срезов и низкотемпературных сколов ПИ ПМФ [17] также обнаруживают доменную структуру в неориентированных пленках этого полимера.

Таким образом, следует полагать, что как для гибкоцепных, так и жесткоцепных ПИ, по-видимому, характерна многоуровневая структурная организация, обладающая свойством масштабной инвариантности [18].

В данной работе на основе фрактального подхода методом электронной микроскопии изучена НМС поверхности пленок ПАК и ПИ ПМ-ДАДФЭ и ПМФ, различающихся жесткостью макромолекул, и ее изменение в процессе термической имидизации с целью выявления масштабно-инвариантных свойств и закономерностей формирования НМС полимера в процессе превращения ПАК → ПИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали растворы ПАК, полученные путем поликонденсации диангидрида пиромеллитовой кислоты с ПМ-ДАДФЭ, а также с ПМФ в среде ДМФА по известной методике [12].

Макромолекулы ПМ-ДАДФЭ содержат в цепи “шарнирный” атом кислорода (табл. 1), имеют

зигзагообразную конформацию [12] и в разбавленных растворах ведут себя подобно гибкоцепным полимерам, а в концентрированных растворах и при переходе в конденсированное состояние из-за торможения внутреннего вращения, связанного с сильными межмолекулярными взаимодействиями, являются полужесткоцепными [12]. ПМФ не содержит “шарниров” в макромолекулах и является жесткоцепным полимером со стернеподобной конформацией цепей [15, 16].

Пленки для исследования толщиной около 40 мкм готовили поливом 10%-ного раствора ПАК на стеклянные подложки и сушили на воздухе до постоянной массы в течение 2 суток. Термическую имидизацию проводили в вакууме при различных температурах в интервале 323–673 К. После каждого этапа прогревания пленку отделяли от подложки и подвергали травлению со стороны воздуха в плазме кислородного ВЧ-разряда и препарированию по методике [13].

Микрофотографии реплик получали в просвечивающем электронном микроскопе “TESLA BS-500” при увеличениях от 24000 до 44000. Площадь сканирования микрофотографий при их компьютерной обработке составляла 0.5–1 мкм<sup>2</sup>.

Компьютерный анализ микрофотографий проводили в приближении модели решеточных кластеров на квадратной решетке [1]. Параметры НМС поверхности полимера получали из радиальной функции  $g(R)$  распределения [6] плотности узлов решетки, занятых агрегатами макромолекул

$$g(R) = \rho(R, \delta)/\rho, \quad (1)$$

где  $\rho(R, \delta)$  и  $\rho$  – соответственно средние плотности распределения занятых узлов в слое шириной  $\delta$  на расстоянии  $R$  от произвольно выбранного

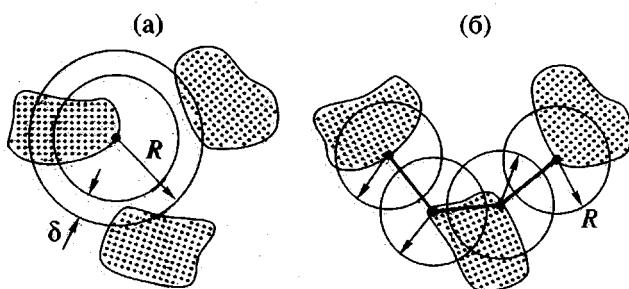


Рис. 1. Схемы построения функции  $g(R)$  (а) и перколяции по связанным окружностям (б).

узла и по всей поверхности (рис. 1а). Для устранения влияния собственной структуры решетки на вид функции  $g(R)$  величину  $\delta$  выбирали равной  $2r$ , где  $r$  – расстояние между узлами решетки.

Среднюю решеточную плотность  $\rho_n(R)$  кластеров на масштабе радиуса  $R$  рассчитывали по формуле

$$\rho_n(R) = \rho(R)/\rho' \quad (2)$$

здесь  $\rho(R)$  – средняя плотность распределения занятых узлов решетки на масштабе радиуса  $R$ ,  $\rho'$  – плотность распределения узлов решетки.

Степень заполнения поверхности кластерами  $\rho_n$  определяли по соотношению  $\rho_n = \rho/\rho'$  [6].

Для определения характера заполнения поверхности пленок агрегатами макромолекул использовали модель перколяции по связанным окружностям с центрами в узлах решетки, занятых кластерами [8] (рис. 1б). По мере увеличения радиуса  $R$  окружностей происходит их связывание в кластеры, при этом зависимость величины  $\Gamma = \langle n^2 \rangle / (\langle n \rangle N)$ , где  $\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle$  – средневзвешенный размер кластеров из связанных окружностей,  $N$  – число занятых узлов решетки, от отношения  $2R/r$  определяет характер распределения кластеров агрегированных макромолекул на поверхности пленки. В случае бесконечного кластера зависимость  $\Gamma(2R/r)$  имеет вид

$$\Gamma(2R/r) = \begin{cases} 0 & \text{при } 2R/r < 1 \\ 1 & \text{при } 2R/r \geq 1 \end{cases} \quad (3)$$

В случае дискретных кластеров экспериментальная зависимость  $\Gamma(2R/r)$  должна заметно отклоняться от закона (3).

Малоугловую рентгеновскую дифракцию изучали в камере КРМ-1 с ионизационной регистрацией. Гирорадиусы областей рассеяния  $R_g$  получали путем линейной аппроксимации зависимости  $\ln I(q^2)$  уравнением  $\ln I(q) = \ln I(0) - 1/3 R_g^2 q^2$  [19],

где  $I$  – интенсивность рассеяния,  $q$  – вектор рассеяния ( $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $2\theta$  – угол рассеяния).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

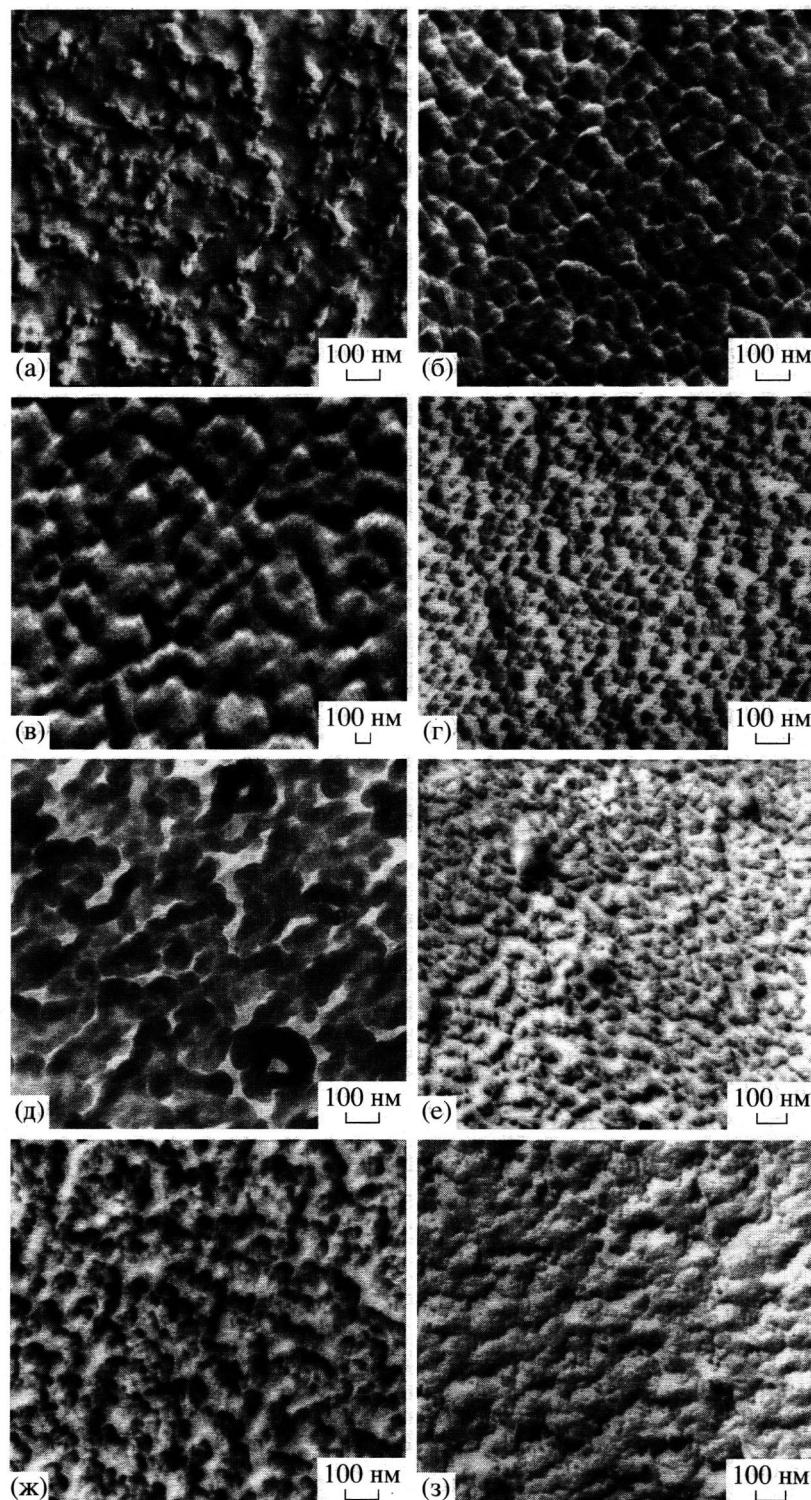
На рис. 2 приведены электронные микрофотографии одностадийных угольно-платиновых реплик с поверхности пленок ПМ-ДАДФЭ (рис. 2а–2г) и ПМФ (рис. 2д–2з) после травления в плазме кислородного ВЧ-разряда. На протравленной поверхности пленок наблюдаются агрегаты микродоменов, причем в процессе термической имидизации размеры микродоменов и характер топологии кластеров изменяются. Также обнаружено изменение глубины протравленного рельефа и промежутков между кластерами, которые достигают максимальных значений в пленках, прогретых до 573–673 К. Этот эффект можно объяснить вытравливанием неупорядоченной фазы полимера с остатками ДМФА и воды, образующейся в процессе имидизации.

Зависимость  $\Gamma(2R/r)$  для пленки ПАК ПМ-ДАДФЭ, полученной при 293 К (рис. 3а), существенно отклоняется от закона (3), и, таким образом, топологическая структура поверхности пленки (рис. 2а) представляет собой дискретные кластеры ( $\rho_n = 0.5$ ). Кластеры образованы агрегированными микродоменами среднего радиуса  $R_D = 70 \text{ нм}$ . Величину  $R_D$  определяли по положению первого минимума функции  $g(R)$  (рис. 4а) [20]. Кластеры микродоменов – фрактальны [1]: средняя плотность кластеров по мере их роста в результате увеличения масштаба  $R$  убывает по закону

$$\rho_n(R) \sim R^{D-2} \quad (4)$$

( $D$  – фрактальная размерность кластеров, равная  $1.70 \pm 0.02$  на масштабе  $R = 20\text{--}130 \text{ нм}$ ), что следует из угла наклона зависимости  $\ln \rho_n$  от  $\ln R$  (рис. 5а). Полученное значение  $D$  кластеров отвечает фрактальной размерности микродоменов и соответствует величине  $D$  изолированных макромолекул гибкоцепного полимера в термодинамически хорошем растворителе ( $D = 5/3$  для  $E = 3$ , где  $E$  – евклидова размерность пространства [21]). Этот факт отражает подобие структуры макромолекул и их агрегатов, поскольку в случае  $D < 2$  значения фрактальной размерности кластеров в объеме ( $E = 3$ ) и их проекций на плоскость совпадают [2].

После прогревания пленки ПАК ПМ-ДАДФЭ до 323 К структура поверхности изменяется (рис. 2б), и, как следует из зависимости  $\Gamma(2R/r)$  (рис. 3а), образуется бесконечный кластер агре-



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии реплик с проправленной свободной поверхности пленок ПМ–ДАДФЭ (а–г) и МПФ (д–з), полученных на разных стадиях термической имидизации при 293 (а), 353 (б, д), 398 (е), 453 (в), 573 (г, ж) и 673 К (з).  $\times 40000$  (а, г), 44000 (б), 24000 (в) и 40000 (д–з).

тированных микродоменов ( $\rho_{\text{п}} = 0.83$ ), пространственное распределение которых становится упорядоченным. Период чередования микродоменов  $L_D$  и период сетки  $L$  бесконечного кластера опре-

деляли по положению максимумов функции  $g(R)$  (рис. 4а).

В табл. 2 представлены структурные параметры поверхности пленок:  $\rho_{\text{п}}$ ,  $R_D$ ,  $L_D$ ,  $L$ ,  $D$ . Величину

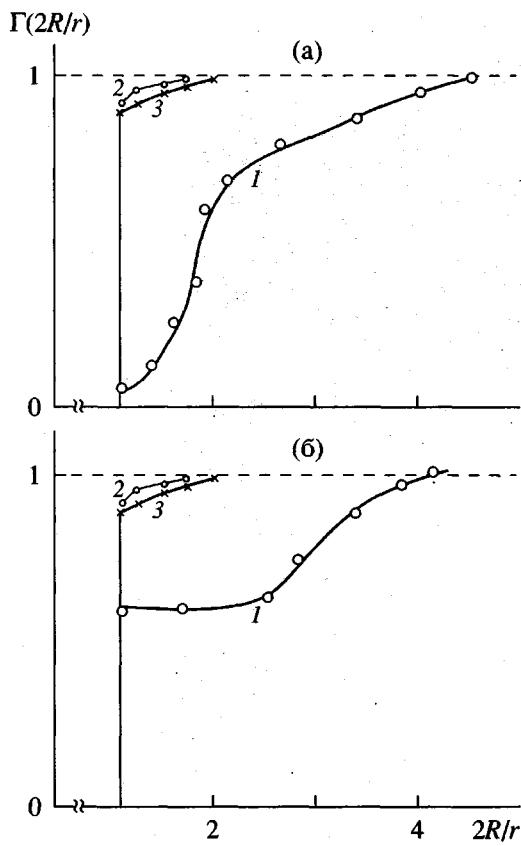


Рис. 3. Зависимости относительного размера  $\Gamma(2R/r)$  кластеров из связанных окружностей на квадратной решетке от приведенного радиуса окружностей для пленок ПМ–ДАДФЭ (а), полученных при 293 (1), 353 (2), 673 (3), и ПМФ (б), полученных при 398 (1), 353 (2), 673 К (3).

$L$  находили как с помощью функции  $g(R)$ , так и по положению  $R^*$  точки излома зависимости (4) в логарифмических координатах

$$L = 2R^* \quad (5)$$

Определенные по уравнению (5) и полученные с помощью функции  $g(R)$  значения  $L$  хорошо согласуются между собой (табл. 2). Величина  $\rho_n$  на масштабе  $R \geq R^*$  ( $R \geq L/2$ ) практически не изменяется (рис. 5а), и фрактальная размерность бесконечного кластера  $D \approx 2$ . Величина  $D$  на масштабе  $R < R^*$  ( $R < L/2$ ) составляет  $\approx 1.9$  и соответствует фрактальной размерности микродоменов. Значение  $D = 1.9$  отвечает отдельным макромолекулам и их агрегатам в плохом растворителе ( $D = 2$  для  $E = 2$  и 3 [21, 22]). Действительно, в процессе имидизации растворимость ПАК в ДМФА понижается [12] и ДМФА становится плохим растворителем для частично имидизованной ПАК.

В интервале 323–453 К размер микродоменов и структура бесконечного кластера в пленках

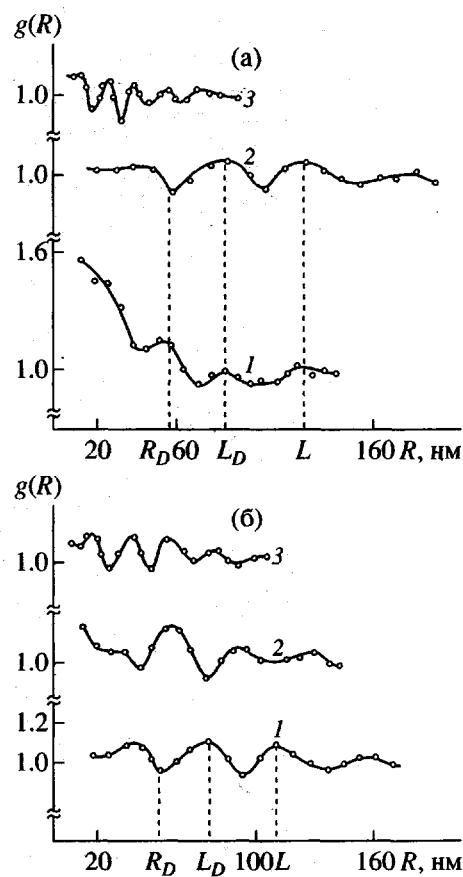


Рис. 4. Функции  $g(R)$  для пленок ПМ–ДАДФЭ (а), полученных при 293 (1), 353 (2), 673 К (3), и ПМФ (б), полученных при 353 (1), 398 (2), 673 К (3). Стандартная ошибка определения значений функций  $\pm 0.02$ .

ПМ–ДАДФЭ существенно не изменяются (табл. 2). При 573 К, что соответствует завершению процесса имидизации ПАК, а также практически полному удалению из пленки растворителя и имидационной воды [12], происходит существенное уменьшение размера микродоменов  $R_D$ , периода сетки бесконечного кластера  $L$  и степени заполнения им поверхности  $\rho_n$  (табл. 2), что можно, по-видимому, объяснить изменением структуры кластеров за счет исключения из их состава связанного растворителя. Для 573 К значение фрактальной размерности бесконечного кластера на масштабе  $R < L/2$  составляет  $1.76 \pm 0.02$  и близко к значению  $D$  конечных агрегатов в пленке ПАК ПМ–ДАДФЭ, полученной при 293 К, при этом значение молекулярной массы ПМ–ДАДФЭ близко к величине ММ исходной неимидизованной ПАК при 293 К [12].

При повышении температуры до 673 К происходит размягчение пленки ПМ–ДАДФЭ (при 646 К

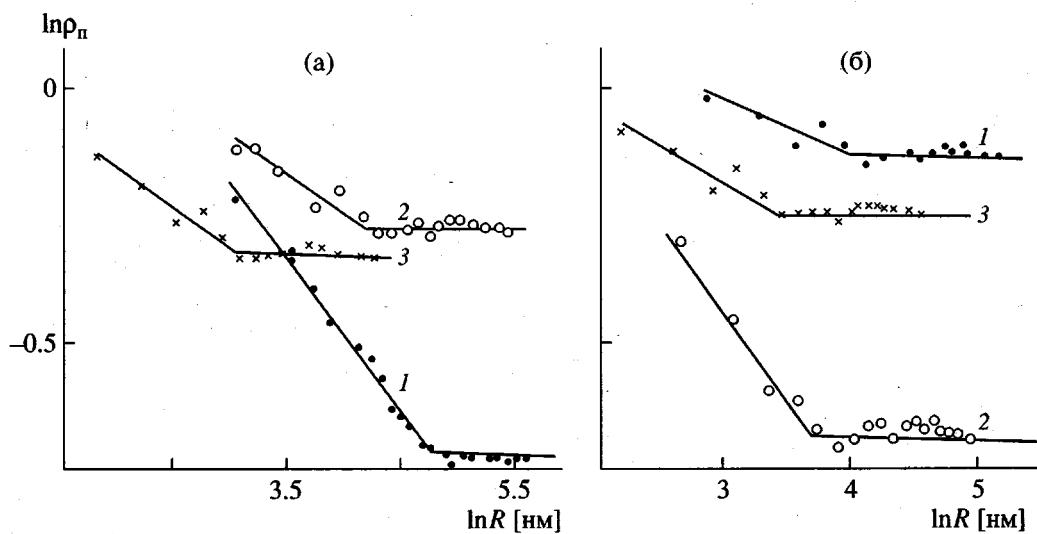


Рис. 5. Зависимости решеточной плотности  $\rho_n$  распределения агрегатов макромолекул от величины масштаба радиуса  $R$  в логарифмических координатах для пленок ПМ–ДАДФЭ (а), полученных при 293 (1), 353 (2), 673 К (3), и ПМФ (б), полученных при 353 (1), 398 (2), 673 К (3).

[12]), приводящее к дальнейшему уменьшению величины  $R_D$  (табл. 2). Микродомены приобретают более компактную структуру ( $D = 1.85$ ), а степень заполнения поверхности пленки бесконечным кластером  $\rho_n$  увеличивается вследствие кри-

сталлизационных процессов. При этом период сетки кластера  $L$  уменьшается. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии [12] об образовании сшивок между макромолекулами ПМ–ДАДФЭ в температурном интервале 623–673 К.

Таблица 2. Параметры кластерной структуры поверхности пленок ПАК и ПИ

$T$ , К	$\rho_n \pm 0.02$	$R_D$ , нм	$L_D$ , нм	$R_o$ , нм	$L$ , нм $\pm 5$	$D(R < L/2) \pm 0.02$
ПАК и ПИ ПМ–ДАДФЭ						
293	0.50	$70 \pm 3$	—	—	— (230)	1.70
323	0.83	$82 \pm 5$	$118 \pm 5$	3.9	170 (180)	1.91
353	0.78	$58 \pm 5$	$82 \pm 5$	3.8	120 (120)	1.87
403	0.75	$74 \pm 6$	$107 \pm 6$	3.4	160 (150)	1.88
453	0.73	$54 \pm 6$	$80 \pm 6$	3.1	140 (140)	1.87
573	0.58	$30 \pm 3$	$45 \pm 3$	2.5	70 (70)	1.76
673	0.73	$17 \pm 2$	$25 \pm 2$	1.3	40 (40)	1.85
ПАК и ПИ ПМФ						
353	0.88	$52 \pm 4$	$75 \pm 4$	4.9	115 (110)	1.91
398	0.50	$41 \pm 4$	$60 \pm 4$	3.6	90 (80)	1.68
523	0.68	$26 \pm 2$	$40 \pm 2$	2.4	60 (60)	1.83
673	0.78	$26 \pm 2$	$40 \pm 2$	2.7	60 (60)	1.88

Примечание. Значения в скобках получены по соотношению (5). Для пленки ПМ–ДАДФЭ ( $T = 293$  К) значение  $L$  соответствует среднему расстоянию между кластерами.

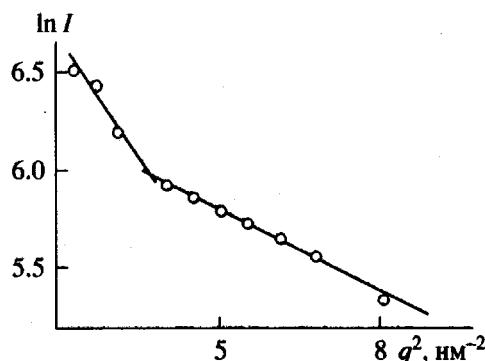


Рис. 6. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в координатах Гинье для пленки ПМФ после термической имидизации при 673 К.

Макромолекулы ПАК ПМФ обладают существенно большей жесткостью цепи по сравнению с ПАК ПМ-ДАДФЭ, что отражается на характере процесса изменения НМС пленок ПАК ПМФ при имидизации. Топологическая структура поверхности пленки ПАК ПМФ, полученной при 353 К, может быть описана моделью бесконечного кластера (рис. 2д, рис. 3б) с периодом сетки  $L = 110 \text{ нм}$  ( $\rho_n = 0.88$ ,  $D \approx 2$ ), образованным пространственно упорядоченными микродоменами ( $R_D = 50 \text{ нм}$ ,  $L_D = 75 \text{ нм}$ , рис. 4б, табл. 2). Фрактальная размерность микродоменов  $D \approx 1.9$ . В процессе термической имидизации пленок ПМФ происходит распад бесконечного кластера на дискретные агрегаты, и зависимость  $\Gamma(2R/r)$  существенно отклоняется от закона (3) (рис. 3б). Дискретным кластерам при 398 К соответствуют период чередования  $L = 90 \text{ нм}$  и значения  $\rho_n = 0.5$  и  $D = 1.68$ . Разрушение сетки бесконечного кластера, по-видимому, связано с процессом распада макромолекул, наблюдающимся при термической имидизации жесткоцепных ПИ [12]. При повышении температуры имидизации пленок ПМФ до 523 К структура бесконечного кластера ( $\rho_n = 0.68$ ), восстанавливается, причем наблюдается его уплотнение и уменьшение среднего размера микродоменов до величины  $R_D = 25 \text{ нм}$  при 523 К. В интервале 523–673 К общий характер кластерной структуры сохраняется неизменным, а фрактальная размерность агрегатов на масштабе  $R < L/2$  приближается к значению  $D$  в исходной пленке ПАК ПМФ (рис. 2б, табл. 2). В интервале 523–673 К период сетки  $L$  бесконечного кластера в пленках ПМФ в отличие от ПМ-ДАДФЭ практически не

изменяется, а степень заполнения  $\rho_n$  поверхности кластером возрастает аналогично ПМ-ДАДФЭ.

В приближении кластерной модели может быть рассчитан радиус  $R_0$  структурных элементов, составляющих микродомены. Степень агрегации элементов  $s$  связана со средней площадью микродоменов  $\langle S \rangle$  и их радиусом  $R_D$  соотношениями [1]

$$s = \Omega \langle S \rangle \quad (6)$$

$$s = \omega (R_D / R_0)^D, \quad (7)$$

где  $\Omega$  и  $\omega$  – соответственно плотность распределения элементов и степень заполнения ими объема микродоменов, причем  $\Omega/\omega = 1/S_0$  ( $S_0$  – площадь элемента).

Средняя площадь микродоменов  $\langle S \rangle$  связана с их концентрацией  $c$  на поверхности пленки соотношением  $\langle S \rangle \approx \rho_n/c$ . Согласно работе [8],  $c \approx 1/(2R_DL_D)$ . Таким образом, из параметров функции  $g(R)$  можно рассчитать  $\langle S \rangle$

$$\langle S \rangle \equiv 2\rho_n R_D L_D \quad (8)$$

Из соотношений (6)–(8), полагая  $S_0 \equiv \pi R_0^2$ , получим

$$R_0 \approx (2/\pi \rho_n L_D R_D^{1-D})^{1/(2-D)} \quad (9)$$

В табл. 2 представлены рассчитанные по соотношению (9) значения радиусов  $R_0$  элементов, составляющих микродомены. Отметим, что для расчета значений  $R_0$  в объеме ( $E = 3$ ) следует использовать соотношение [23]  $R_0(E = 3) = \pi/2R_0(E = 2)$ . Значение  $2R_0$  для ПМ-ДАДФЭ практически соответствует величине сегмента Куна  $A = 3 \text{ нм}$  [12], а также определяемому рентгенографически размеру агрегатов макромолекул в пленках ПМ-ДАДФЭ [15].

На рис. 6 представлена зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в координатах Гинье для пленки ПМФ, прогретой до 673 К. Зависимость  $\ln I/(q^2)$  в области углов  $2\theta = 10^\circ$ – $25^\circ$  распадается на два прямолинейных участка. Можно предположить, что рассеяние в интервале  $2\theta = 17^\circ$ – $25^\circ$  происходит на структурных элементах – кристаллитах, гирорадиус  $R_g$  которых составляет  $\sim 5 \text{ нм}$  и хорошо совпадает с величиной  $R_0$  (табл. 2), а увеличение угла наклона зависимости  $\ln I/(q^2)$  в области углов  $2\theta = 10^\circ$ – $17^\circ$ , по-видимому, обусловлено агрегацией кристаллитов в кластеры [19], для которых  $R_g \approx 26 \text{ нм}$  и хорошо

соответствует величине  $R_D$  микродоменов в пленках ПМФ (при 673 К).

Таким образом, доказана масштабно-инвариантная НМС поверхности пленок ПАК и ПИ. Следует полагать, что ее формирование включает стадии образования фрактальных кластеров в растворе, фрактальных агрегатов – микродоменов при переходе в конденсированное состояние и, наконец, пространственной сетки агрегированных микродоменов в ходе термической имидизации ПАК. Рассчитанные из электронно-микроскопических данных с использованием скейлинговых соотношений размеры элементов структуры поверхностного слоя пленок ПИ хорошо согласуются с размерами агрегатов в объеме, определенными методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Изменение фрактальной размерности агрегатов макромолекул в процессе превращения ПАК → ПИ обусловлено изменением ММ, жесткости макромолекул, их взаимодействия со связанным растворителем, а также кристаллизацией полимера. Жесткость макромолекул ПАК определяет эволюцию кластерной структуры полимера в пленке в процессе термической имидизации, причем с повышением жесткости макромолекул возрастает фрактальная размерность и плотность распределения агрегатов в пленках ПИ.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Е. Чалых (ИФХ РАН, Москва) за предоставленную возможность проведения ВЧ-травления пленок, Т.М. Бирштейн (ИВС РАН, Санкт-Петербург) и А.Н. Красовскому (Санкт-Петербургский институт кино- и телевидения) за обсуждение результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. под ред. Данилова Ю.А., Шкурова А. М.: Мир, 1991.
2. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
3. Feder J., Jossang T., Rosenqvist E. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1403.
4. Бирштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарiban A.A. Препр. II Всесоюз. совещ. "Математические методы для исследования полимеров". Пущино, 1981.
5. Красовский А.Н., Бааранов В.Г., Бочко Е.П., Мнацаканов С.С. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 4. С. 796.
6. Новиков Д.В., Варламов А.В. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355.
7. Красовский А.Н., Николаев Б.П., Шляков А.М., Мнацаканов С.С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 369.
8. Новиков Д.В., Варламов А.В., Веселова С.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1180.
9. Peanasky J.S., Long J.M., Wool R.P. // J. Polym. Sci. B. 1991. V. 29. № 5. P. 565.
10. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. Лифшица И.М. М.: Мир, 1982.
11. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
12. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
13. Старцев В.М., Чугунова Н.Ф., Матвеев В.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2378.
14. Бовенко В.Н., Старцев В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1004.
15. Baklagina Yu.G., Milevskaya I.S. Supermolecular Structure of Polyamic Acids and Polyimides / Polyamic Acids and Polyimides: Syntesis, Transformations and Structure / Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A. London: CRC Press, 1993.
16. Лаврентьев В.К., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
17. Погодина Т.Е., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 974.
18. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982.
19. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
20. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
21. Бааранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
22. Красовский А.Н., Харлампиев А.А., Ткач В.П. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1165.
23. Бакнелл Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.

## Scaling Description and Cluster Model of Surface Structure of Polyamic Acid and Polyimide Films at Different Stages of Thermal Imidization

D. V. Novikov, T. E. Sukhanova, V. K. Lavrent'ev, and M. E. Vylegzhannina

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract**—Structural parameters of the surface of polyamic acid and polyimide films (microdomain size, period of spatial distribution, lattice density, and fractal dimensionality of the clusters of aggregated microdomains) were calculated from the electron microscopy data using the approximation of the cluster lattice model. The supermolecular structure of the film surface has a scale-invariant character. The laws of the surface structure transformation in the course of thermal imidization in the films of polymers with different stiffness of macromolecules.