

УДК 541.64:539.2

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИИМИДОВ

© 2001 г. Д. В. Новиков, Т. Е. Суханова,
В. М. Светличный, И. В. Гофман, А. И. Григорьев, А. Л. Диденко,
Т. А. Маричева, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 27.04.2000 г.

Принята в печать 11.07.2000 г.

Электронно-микроскопическим методом с декорированием золотом изучена структура поверхности пленок полиамидокислот и ПИ различного химического строения и морфологии. На основе кластерной решеточной модели из параметров пространственного распределения декорирующих частиц золота рассчитаны корреляционный радиус ξ , решеточная плотность и фрактальная размерность агрегатов (кластеров) макромолекул на поверхности пленок. Показано, что функции $g(R)$ радиального распределения плотности кластеров на масштабе $R \leq \xi$ подчиняются степенному закону $g(R) \sim R^{-\eta}$ для корреляционной функции параметра порядка в двумерном пространстве, где η – критический индекс, равный 0.20 ± 0.03 . Установлены закономерности эволюции кластерной структуры пленок полиамидокислот в процессе твердофазной термической имидизации.

Для описания структуры агрегатов макромолекул в твердом теле перспективным является подход на основе кластерной решеточной модели [1], позволяющий связать топологические параметры кластеров с молекулярно-массовыми параметрами макромолекул и их фрактальными свойствами [2].

В предыдущей работе [3] нами впервые был использован этот подход для анализа топологической структуры поверхности пленок полиамидокислоты (ПАК) и ПИ двух полимеров, различающихся жесткостью макромолекул и степенью имидизации: полужесткоцепного ПИ на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4-диаминодифенилового эфира, а также жесткоцепного ПИ на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 2,7-диаминофлуорена. С помощью компьютерной обработки электронных микрофотографий угольно-платиновых реплик с поверхности пленок ПАК и ПИ, подвергнутых травлению в плазме ВЧ кислородного разряда, в работе [3] установлена фрактальная доменная структура агрегатов макромолекул на поверхности пленок, рассчитаны

средний размер микродоменов, периодичность их пространственного распределения, а также решеточная плотность ρ_n и фрактальная размерность D кластеров агрегированных микродоменов. При этом показано, что переход ПАК \longrightarrow ПИ в результате твердофазной термической имидизации сопровождается немонотонным изменением решеточной плотности кластеров и формированием сетки переколяционного кластера ($\rho_n = 0.7-0.8$), узлами которого являются фрактальные агрегаты – микродомены, характеризующиеся значением $D = 1.7-1.9$, зависящим от жесткости макромолекул и способности ПИ к кристаллизации [3].

В продолжение работы [3] для изучения кластерной структуры поверхности пленок ПАК и ПИ в настоящей работе использована другая электронно-микроскопическая методика – декорирование золотом активных центров поверхности твердого тела [4], которая была впервые предложена для изучения структуры агрегатов макромолекул на поверхности аморфных и частично-кристаллических полимеров в работах [5, 6]. Высокая информативность методики декорирования продемонстрирована на примере изучения клас-

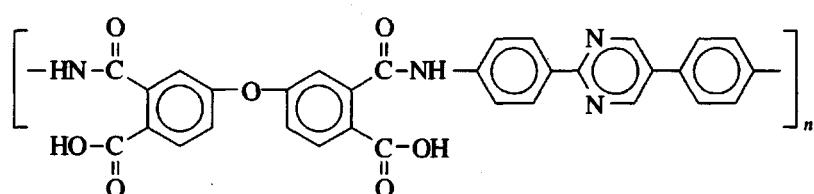
E-mail: xelmic@imc.macro.ru. (Новиков Дмитрий Владимирович).

терной структуры поверхности пленок ТАЦ [5] и ПЭТФ [7], композиционных материалов на основе смеси ограниченно совмещающихся полимеров [8], а также топологии физических сеток макромолекул [9]. Основное преимущество указанной методики состоит в практическом отсутствии разрушающих воздействий на исследуемый объект в ходе препарирования [4].

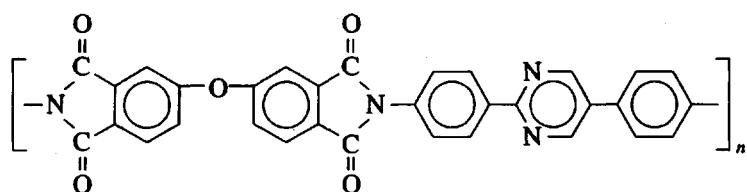
Цель работы – сравнительный анализ параметров кластерной структуры поверхности в зависимости от химического строения и характера упаковки макромолекул в пленках ПАК и ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

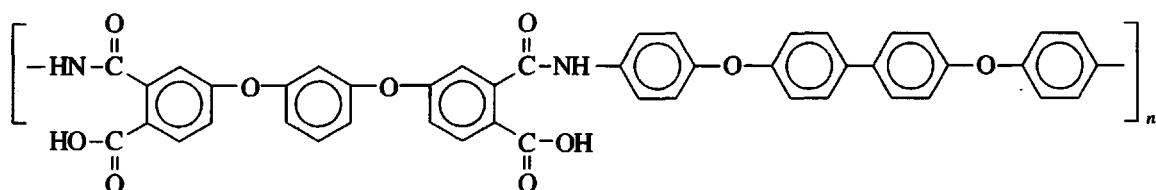
Объектами исследования служили пленки ПАК и ПИ различного химического строения:



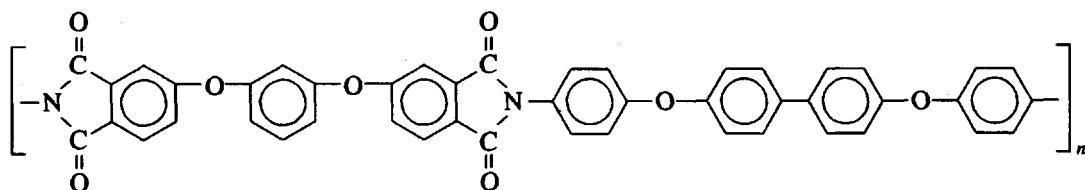
ПАК ДФО-2,5-ПРМ



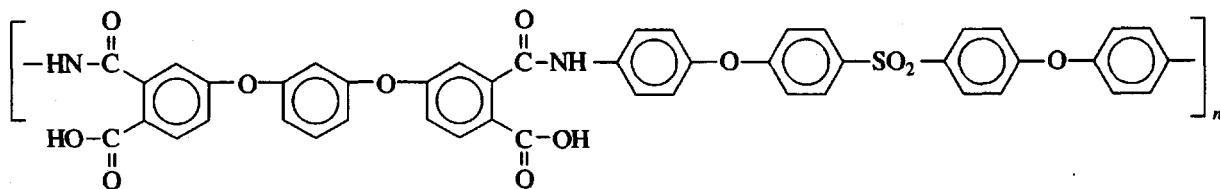
ПИ ДФО-2,5-ПРМ



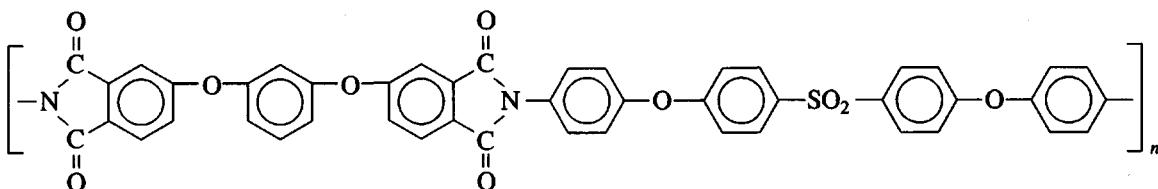
ПАК Р-О-ДФО



ПИ Р-О-ДФО



ПАК Р-СОД



ПИ Р-СОД

ПИ синтезировали двухстадийным методом [10]. Пленки ПАК полимеров Р-СОД и Р-О-ДФ-О получали из 20%-ных растворов в N-метил-2-пирролидоне (МП), а полимера ДФО-2,5-ПРМ из 10%-ного раствора в ДМАА, отливкой на стеклянные подложки с последующей вакуумной сушкой при 80°C в течение 24 ч. Толщина пленок ПАК составляла 35 ± 5 мкм. Термическую имидизацию проводили путем ступенчатого нагревания пленок ПАК в интервале 80–290°C с шагом 20°C. Степень имидизации прогретых пленок ПИ по данным ИК-спектроскопии составляла 93–95% [10].

Рентгеновские исследования образцов пленок ПИ проводили на установке ДРОН-2 с применением CuK_α -излучения, фильтрованного Ni ($\lambda = 1.54$ Å).

В работе изучали сформированную на границе с воздухом поверхность пленок ПАК и ПИ. Препарирование образцов пленок ПАК и ПИ для электронной микроскопии осуществляли следующим образом: сначала поверхность пленок активировали бромом [9] путем погружения в жидкий бром на 1–2 с, затем проводили вакуумное (при вакууме 0.00133 Па) напыление золота с интенсивностью потока 10^{15} – 10^{16} см $^{-2}$ с $^{-1}$ до эффективной толщины слоя 4 Å [4]. Молекулярные комплексы брома с электроно-донорными функциональными группами макромолекул [11] на поверхности пленок ПАК и ПИ служили активными центрами образования частиц золота при декорировании [9]. При этом места с повышенной плотностью распределения декорирующих частиц на поверхности полимера топологически соответствуют агрегатам (кластерам) макромолекул [7, 9].

Частицы золота отделяли от полимерной пленки с помощью опорной угольной решетки и изучали в электронном микроскопе ЭМВ 100Л при увеличении 30000. Площадь сканирования микрофотографий с увеличением 150000 при их компьютерной обработке составляла 2–2.5 мкм 2 .

Для анализа топографии распределения отдельных частиц золота использовали радиальную функцию $g(R)$ распределения, которую получали

пошаговым (с шагом $\delta = 30$ Å) сканированием плотности распределения частиц на микрофотографии:

$$g(\mathbf{R}) = \rho(R, \delta)/\rho$$

$$\rho(R, \delta) = \sum_{i=1}^N n_i / 2\pi\delta R N,$$

где n_i – число частиц в слое шириной δ на расстоянии R от i -той частицы, \mathbf{R} – радиус-вектор середины слоя, N – число частиц-центров, по которым ведется усреднение при построении функции $g(R)$, ρ – средняя по поверхности плотность распределения частиц. Компьютерный анализ микрофотографии включал обработку массива координат более 3000 частиц и построение функции $g(R)$ не менее чем от 1000 частиц - центров.

Скопления декорирующих частиц золота на поверхности образцов представляли в виде кластеров на двумерной решетке [1] с расстоянием r между узлами, соответствующим наиболее вероятному расстоянию между частицами или позиции первого максимума функции $g(R)$ [8]. Выбор координационного числа m решетки осуществляли с учетом значения среднего числа частиц в первой координационной сфере радиусом r_{\min} вокруг произвольно выбранной частицы золота [8].

Среднюю решеточную плотность $\rho_n(R)$ кластеров на масштабе радиуса R рассчитывали по формуле [9] $\rho_n(R) = \rho(R)/\rho'$, где $\rho(R)$ – средняя плотность распределения частиц:

$$\rho(R) = \left(1 + 2\pi\rho \int_0^R R g(R) dR \right) / \pi R^2, \quad (1)$$

ρ' – плотность распределения узлов решетки, определяемая по формулам [12]: $\rho' = 0.77/r^2$ для $m = 3$ и $\rho' = 1/r^2$ для $m = 4$.

Степень заполнения поверхности кластерами ρ_n рассчитывали по соотношению [8]

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

Корреляционный радиус кластеров ξ находили по положению точки излома зависимости $\rho_n(R)$ в логарифмических координатах [1, 9], а фракталь-

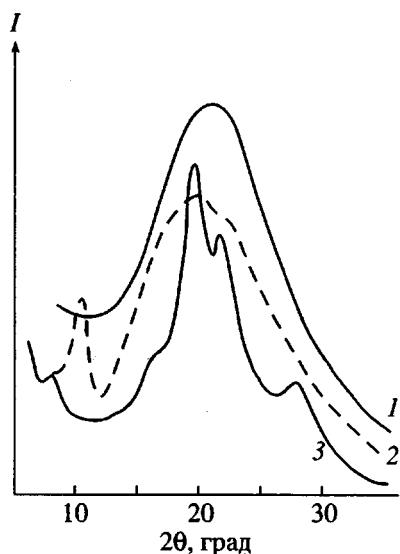


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния I рентгеновских лучей от угла рассеяния 2θ для образцов пленок ПИ. Здесь и на рис. 2–5 и 9: 1 – Р-СОД, 2 – ДФО-2.5-ПРМ, 3 – Р-О-ДФ-О.

ную размерность кластеров D на масштабе $R \leq \xi$ рассчитывали из угла наклона этой зависимости с использованием соотношения [1]:

$$\rho_n(R) \sim R^{D-2} \quad (3)$$

Пространственное распределение плотности кластеров изучали с помощью функции $g(R)$, полученной при сканировании плотности распределения декорирующих частиц с шагом $\delta > r$ [8]. Для лучшего разрешения максимумов функции осуществляли последовательные сдвиги на 30 \AA системы сканирующих слоев относительно частиц-центров [8].

Для определения характера пространственно-го распределения декорирующих частиц, отвечаю-щего топологической структуре поверхности пленок, применяли модель переколяции по связанным окружностям с центрами в частицах [7, 13]. С увеличением радиуса R окружностей происходит их перекрывание и связывание в кластеры с образованием в конечном итоге переколяционно-го кластера из связанных окружностей [1]. При этом кластеры растут по закону

$$\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle \sim (R_p - R)^{-\gamma}, \quad (4)$$

где n – число окружностей в кластере; R_p – радиус окружности, отвечающий переколяционному кла-стери; γ – критический индекс, равный 2.4 ± 0.2 [14]. Переколяционному кластеру декорирующих частиц соответствует монотонная зависимость (4), а точка излома на кривых роста кластеров из

связанных окружностей обусловлена существова-вием обособленных скоплений частиц – дис-creteных кластеров [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы неори-ентированных термически имидизованных пленок изученных образцов ПИ. Для ПИ Р-СОД (кривая 1) наблюдается типичное аморфное гало, отвечаю-щее межплоскостному расстоянию $d = 4.6 \text{ \AA}$; для ПИ ДФО-2.5-ПРМ (кривая 2) помимо аморфного гало присутствует рефлекс, соответствующий $d = 10.4 \text{ \AA}$. Напротив, дифрактограмма ПИ Р-О-ДФ-О характеризуется рядом рефлексов, отвечающих $d = 11.4, 4.66, 4.15$ и 3.18 \AA . Таким об-разом, анализ рентгеновских данных для пленок ПИ позволяет заключить, что Р-СОД находится в аморфном, ДФО-2.5-ПРМ – в мезоморфном, а Р-О-ДФ-О – в кристаллическом состояниях, т.е. пленки данных ПИ существенно различаются ха-рактером упаковки макромолекул.

На рис. 2 представлены электронные микрофо-тографии угольных реплик с частицами золота, снятых с поверхности пленок ПИ. Пространствен-ное распределение декорирующих частиц золота неоднородно, на поверхности пленок имеются об-ласти с повышенной локальной плотностью час-тиц-кластеры, которые, согласно работе [9], соот-ветствуют агрегатам макромолекул. В пространст-ве между кластерами, как правило, образуются более крупные частицы золота по механизму ко-алесценции “точечных” частиц [7].

На рис. 3 представлены зависимости средневзвешенного размера $\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle$ кластеров из связан-ных окружностей с центрами в частицах от величины безразмерного радиуса $R_p^{1/2}$ окружностей. Для образцов пленок ПАК Р-СОД (рис. 3а, кри-вая 1) и ПАК ДФО-2.5-ПРМ (рис. 3а, кри-вая 2) данные зависимости имеют точку излома вблизи значения $R_p^{1/2} = 0.3$, что отвечает дискретным а-грегатам макромолекул на поверхности пленок. В процессе термической имидизации пленок ПАК формируется бесконечный кластер, соотвествую-щий непрерывной физической сетке макромоле-кул ПИ, что следует из монотонных зависимостей $\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle$ от $R_p^{1/2}$ (рис. 3б), подчиняющихся закону (4). Следует отметить, что для кристаллизующегося ПИ Р-О-ДФ-О уже в пленке ПАК существует бесконечный кластер агрегированных макромоло-лекул (рис. 3а, кри-вая 3).

В таблице представлены параметры пространственного распределения декорирующих частиц золота на поверхности пленок ПАК и ПИ, полу-

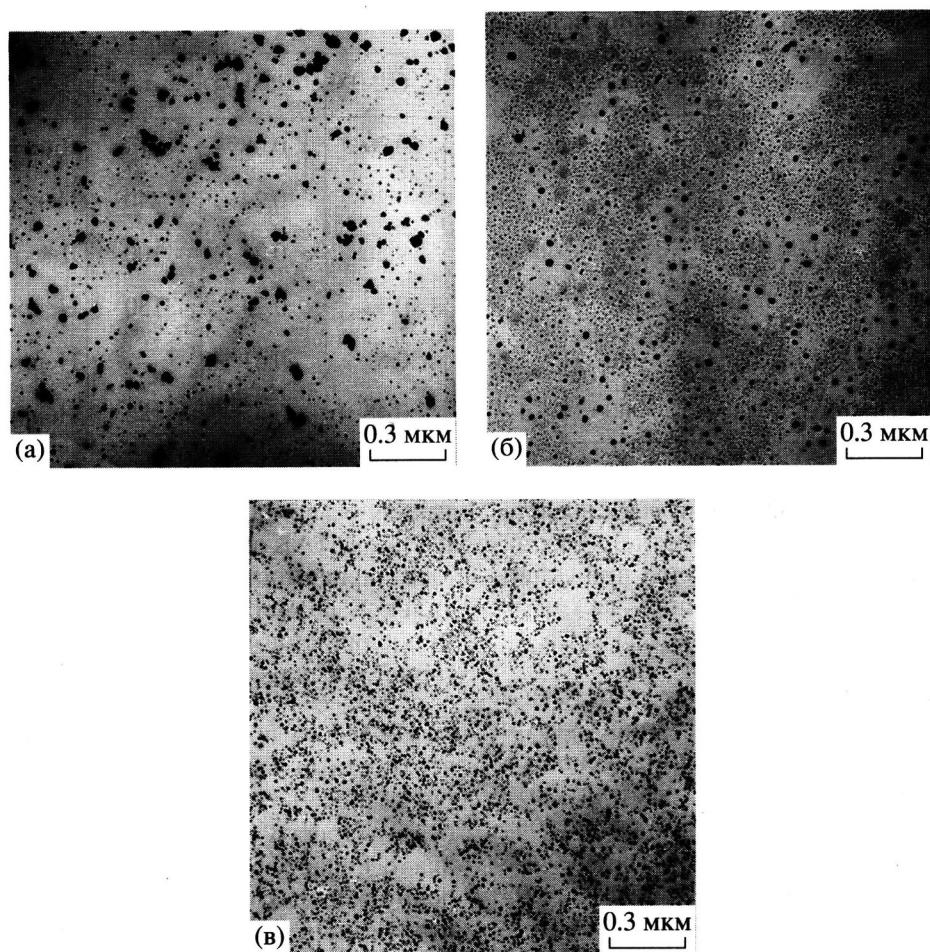


Рис. 2. Электронные микрофотографии угольных реплик с декорирующими частицами золота, снятых с поверхности пленок ПИ.

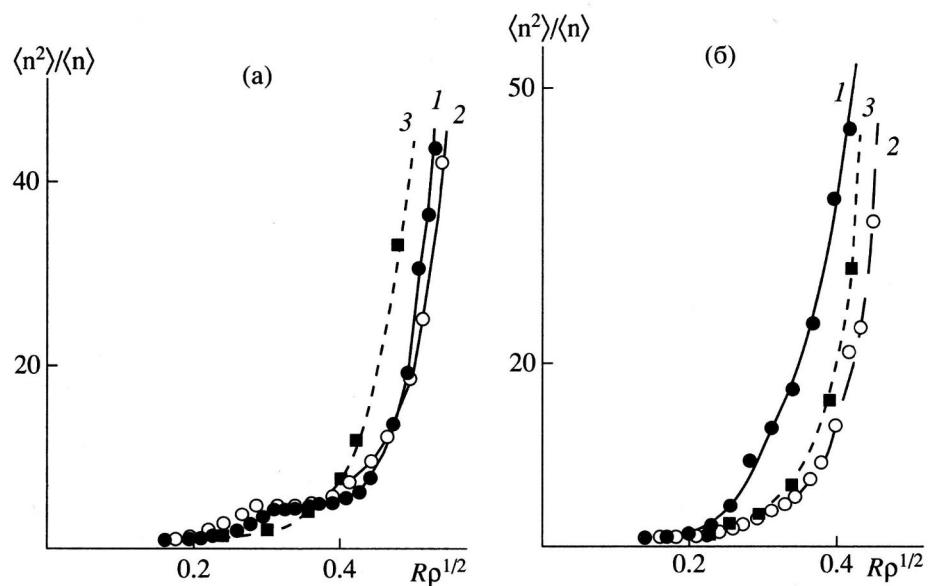


Рис. 3. Зависимости средневзвешенного размера $\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle$ кластеров из связанных окружностей от величины $Rp^{1/2}$ безразмерного радиуса окружностей для образцов пленок ПАК (а) и ПИ (б).

Параметры кластерной структуры поверхности пленок полиамидокислот и полиимидов

Образец	r , Å	m	ξ , нм (± 5)	D (± 0.05)	ρ_n (± 0.05)	ω^* (± 0.05)	L , нм (± 5)	Топология кластеров
ПАК Р-СОД	215	0.6	100	1.20	0.09	0.08	210	Дискретные кластеры
ПИ Р-СОД	230	1.4	130	1.73	0.30	0.24	240	Непрерывная сетка
ПАК ДФО-2,5-ПРМ	260	1.0	65	1.45	0.36	0.25	100	Дискретные кластеры
ПИ ДФО-2,5-ПРМ	200	0.9	85	1.70	0.33	0.24	130	Непрерывная сетка
ПАК Р-О-ДФ-О	130	2.8	40	1.80	0.55	0.41	—	Непрерывная сетка
ПИ Р-О-ДФ-О	120	2.1	80	1.77	0.48	0.45	180	Непрерывная сетка

ченные на основе анализа функций $g(R)$, выявляющих периодичность чередования отдельных частиц. Функции $g(R)$ (рис. 4) получены при сканировании плотности ρ распределения частиц на микрофотографии с шагом $\delta = 30 \text{ \AA}$.

На рис. 5 приведены зависимости решеточной плотности $\rho_n(R)$ кластеров декорирующих частиц от величины масштаба R в логарифмических координатах для образцов пленок ПАК (рис. 5а) и ПИ (рис. 5б). Для расчета величины ρ_n использовали шестиугольную решетку с координационным числом $m = 3$. Выбор данного значения m обусловлен относительно низкими значениями координационных чисел квазирешеток декорирующих частиц, находящимися в пределах $1 < m < 3$ (таблица). Зависимости $\rho_n(R)$ следуют степенному закону (3) и в логарифмических координатах прямолинейны (рис. 5), что подтверждает кластерную фрак-

тальную природу агрегатов макромолекул в пленках ПАК и ПИ [1]. Точка излома полученных зависимостей связана с изменением фрактальной размерности D кластеров на масштабе корреляционного радиуса ξ [1]. Значения ξ и D (при $R \leq \xi$) кластеров приведены в таблице.

На рис. 6 представлены зависимости доли поверхности ω , заполненной отображающими декорирующие частицы окружностями, от величины безразмерного радиуса $R\rho^{1/2}$. Штриховая линия – аналогичная зависимость при случайном распределении занятых узлов на шестиугольной решетке, полученная для степени заполнения решетки $\rho_n = 0.4$. Для всех декорированных золотом образцов пленок ПАК и ПИ приведенные на рис. 6 зависимости имеют универсальный вид, отвечающий кластерному типу [15] пространственного распределения декорирующих частиц. Величина ω^* (при $R = r/2$) определяет долю поверхности, занятую кластерами частиц золота (или агрегатами макромолекул), что хорошо согласуется с эквивалентной по смыслу и независимо определенной величиной решеточной плотности кластеров ρ_n , рассчитанной по соотношению (2) (таблица).

Анализ данных таблицы показывает, что решеточная плотность ρ_n кластеров макромолекул ПИ существенно зависит от плотности распределения кластеров в пленке ПАК. В процессе термической имидизации корреляционный радиус кластеров возрастает, причем тем больше, чем выше способность полимера к кристаллизации. Для пленок ПИ в ряду Р-СОД (аморфный) → ДФО-2,5-ПРМ (мезоморфный) → Р-О-ДФ-О (кристаллический) увеличивается решеточная плотность ρ_n кластеров и уменьшается их корреляционный радиус ξ , соответствующий расстоянию между узлами сетки переколяционного кластера.

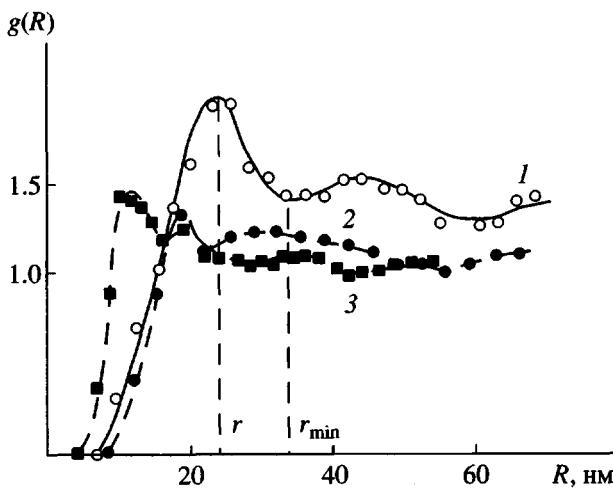


Рис. 4. Функции $g(R)$ распределения частиц золота для образцов пленок ПИ. Функции получены при величине шага сканирования плотности частиц $\delta = 30 \text{ \AA}$.

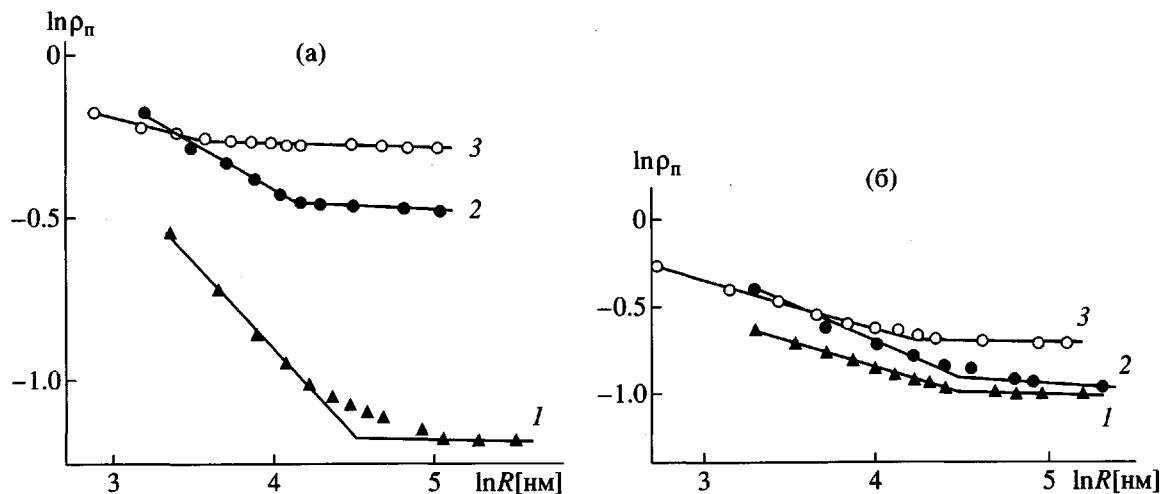


Рис. 5. Зависимости решеточной плотности $\rho_n(R)$ кластеров частиц золота от величины масштаба радиуса R в логарифмических координатах для образцов пленок ПАК (а) и ПИ (б).

На рис. 7 представлены функции $g(R)$ пространственного распределения плотности кластеров на поверхности пленок ПАК и ПИ. Функции получены с шагом сканирования плотности распределения декорирующих частиц $\delta > r$ [8]. Позиция максимума функций (рис. 7) отвечает периоду L (таблица) пространственного чередования кластеров. Для топологии поверхности сетчатого типа параметр L соответствует периоду сетки и связан с корреляционным радиусом кластеров ξ соотношением $L \approx 2\xi$, характерным для случая шестиугольной сетки ($m = 3$) [9]. При переходе от ПАК к ПИ наибольшее увеличение степени пространственной упорядоченности в распределении плотности кластеров (появление характерного максимума функции $g(R)$) наблюдается для кристаллизующегося ПИ Р-О-ДФ-О (рис. 7, кривые 3).

Функции $g(R)$ радиального распределения плотности кластеров на масштабе $R \leq \xi$ подчиняются степенному закону для корреляционной функции параметра порядка

$$g(R) \sim R^{2-E-\eta}, \quad (5)$$

где E – евклидова размерность пространства, η – критический индекс, равный $2/9$ для $E = 2$ [16]. Величину η определяли на масштабе $R \leq \xi$ из прямолинейных участков зависимостей $g(R)$ в логарифмических координатах (рис. 8). Видно, что для всех изученных образцов пленок ПАК и ПИ данные зависимости имеют практически один и тот же наклон, которому соответствует значение $\eta = 0.20 \pm 0.03$. Известно [16], что закону (5) подчиняются, в частности, пространственные корреляции флюктуаций упорядоченной фазы в магнетиках

вблизи точки ферромагнитного упорядочения (точки Кюри). Этот результат свидетельствует о пространственном подобии в распределении плотности кластеров макромолекул на масштабе $R \leq \xi$ и упорядоченных доменов в твердом теле вблизи критической точки фазового упорядочения [16].

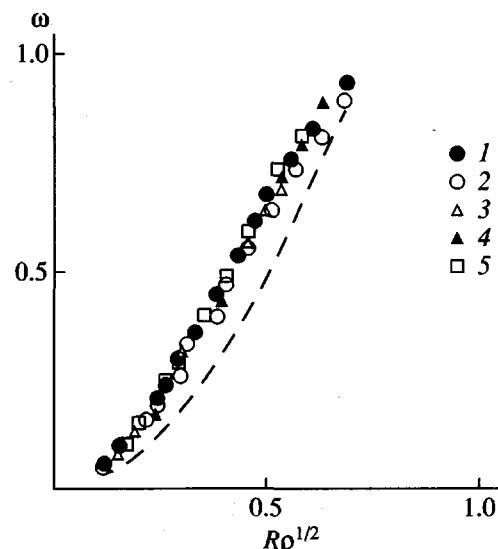


Рис. 6. Зависимости доли ω поверхности, заполненной отображающими декорирующие частицы окружностями, от величины безразмерного радиуса окружностей $R\rho^{1/2}$ для образцов пленок: ПИ Р-СОД (1); ПИ ДФО-2.5-ПРМ (2); ПИ Р-О-ДФ-О (3); ПАК Р-СОД (4); ПАК ДФО-2.5 ПРМ (5). Штриховой линией обозначена зависимость $\omega(R\rho^{1/2})$ при случайному распределении занятых узлов на шестиугольной решетке, соответствующем степени заполнения решетки $\rho_n = 0.4$.

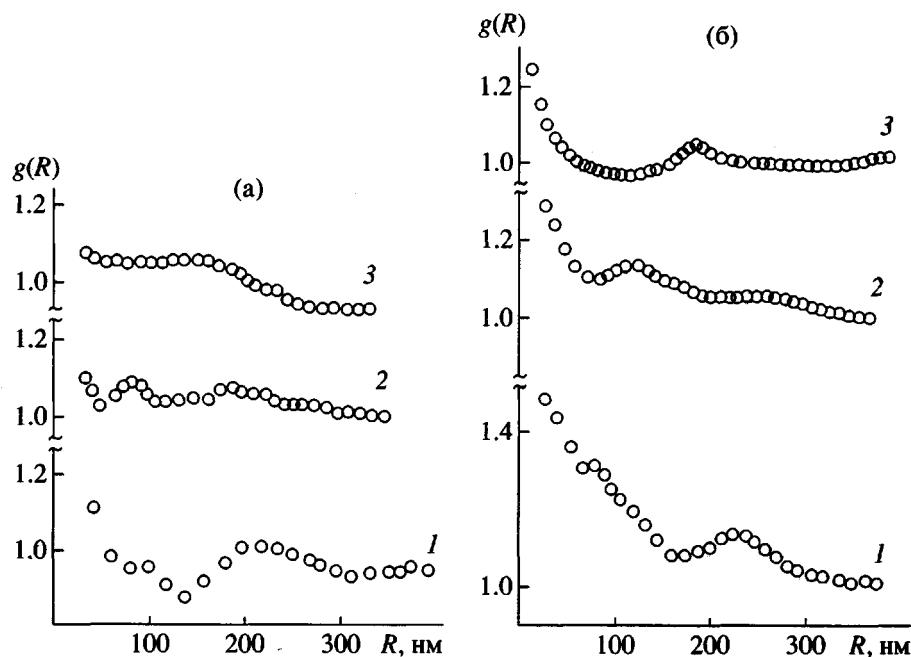


Рис. 7. Функции $g(R)$ распределения плотности кластеров на поверхности пленок ПАК (а) и ПИ (б).

Для описания внутренней структуры кластеров может быть использована полная корреляционная функция $h(R)$, связанная с $g(R)$ соотношением $h(R) = g(R) - 1$. Известно [16], что для гелей, полученных из растворов гибкоцепных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе, корреляционная функция $h(R)$ распределения плотнос-

ти сегментов (c) на масштабе $R < \xi$, следует скейлинговому закону Эдвардса [16]

$$h(R) \sim R^{(1/\epsilon - E)} \quad (6)$$

Здесь $h(R) = (c(0)c(R) - c^2)/c^2$; ξ – размер одиночного клубка; ϵ – критический индекс, равный $3/5$ для $E = 3$ и $3/4$ для $E = 2$.

На основании принципа подобия топологической структуры отдельных макромолекул и их агрегатов [2] следует полагать, что закон (6) должен быть справедлив также для функции $h(R)$ распределения плотности агрегатов гибкоцепных макромолекул в аморфном твердом теле (пленке) на масштабе корреляционного радиуса ξ кластеров. Таким образом, можно предположить, что закону Эдвардса должны подчиняться корреляции в пространственном распределении плотности кластеров в аморфной пленке гибкоцепного ПИ Р-СОД, для которого МП является термодинамически хорошим растворителем (при концентрации 20 мас. %). Действительно, функция $h(R)$ для кластеров на поверхности пленки ПИ Р-СОД на масштабе $R \leq \xi$ следует степенному закону $h(R) \sim R^{-0.62}$ (рис. 9, кривая 1), аналогичному скейлинговому соотношению (6) для случая $E = 2$. При $R > \xi$, как и следовало ожидать [16], функция $h(R)$ быстро спадает с ростом R .

Для мезоморфного ПИ ДФО-2.5-ПРМ и кристаллического ПИ Р-О-ДФ-О на масштабе $R \leq \xi$

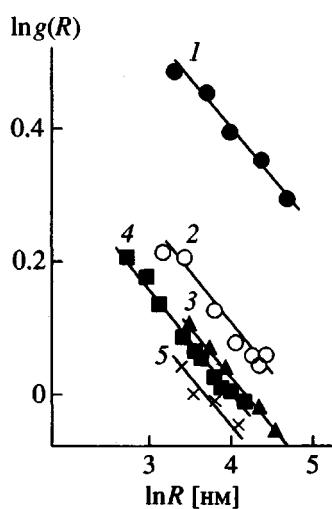


Рис. 8. Функции $g(R)$ распределения плотности кластеров в логарифмических координатах для образцов пленок: ПИ Р-СОД (1); ПИ ДФО-2.5-ПРМ (2); ПИ Р-О-ДФ-О (4) и ПАК РСОД (3); ПАК ДФО-2.5-ПРМ (5).

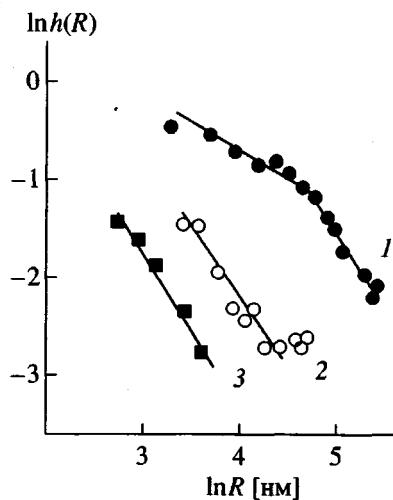


Рис. 9. Полные корреляционные функции $h(R)$ распределения плотности кластеров в логарифмических координатах для образцов пленок ПИ.

закон (6) не выполняется (рис. 9, кривые 2 и 3). В данном случае, по сравнению с ПИ Р-СОД, наблюдается более резкий спад корреляций в пространственном распределении плотности кластеров по закону $h(R) \sim R^{-1.7}$, что обусловлено существенным уменьшением флуктуаций плотности кластеров в кристаллическом ПИ по сравнению с аморфным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы подтверждают вывод, полученный нами ранее [3]: агрегаты макромолекул в пленках ПАК и ПИ имеют кластерную фрактальную природу, поскольку плотность кластеров является степенной функцией характерного размера масштабной решетки [1]. Увеличение фрактальной размерности и решеточной плотности кластеров при переходе ПАК \rightarrow ПИ в процессе твердофазной термической имидизации обусловлено образованием непрерывной физической сетки макромолекул – переколяционного кластера.

Решеточная плотность ρ_n кластеров макромолекул ПИ предопределяется плотностью распределения кластеров в исходной пленке ПАК. В ряду аморфный – мезоморфный – кристаллический ПИ величина ρ_n возрастает при одновременном уменьшении корреляционного радиуса ξ агрегатов макромолекул.

Образование кластеров макромолекул имеет характер кооперативного фазового перехода, и, как следствие, парная корреляционная функция $g(R)$ пространственного распределения плотности

кластеров на масштабе $R \leq \xi$ подчиняется скейлинговому закону, справедливому для широкого класса физических систем, флуктуирующих вблизи критической точки фазового упорядочения [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. под ред. Данилова Ю.А., Шкурова А. М.: Мир, 1991.
- Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
- Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Вылегжанина М.Э. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1266.
- Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.Н., Кобзарева С.А., Кортукова Е.И., Лебедева В.Н., Москвин В.В., Шенявская Л.А. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976.
- Новиков Д.В., Варламов А.В., Мнацаканов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 607.
- Новиков Д.В., Варламов А.В., Мнацаканов С.С., Панарин Е.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 6. С. 1406.
- Новиков Д.В., Варламов А.В., Веселова С.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1180.
- Новиков Д.В., Варламов А.В. // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355.
- Новиков Д.В., Красовский А.Н., Андреева А.И., Басов С.В. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 240.
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
- Молекулярные взаимодействия / Под ред. Ратайчака Г., Орвилла У. М.: Мир, 1984.
- Новиков Д.В., Варламов А.В. // Поверхность. 1992. № 6. С. 117.
- Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
- Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
- Hajime T., Takafumi H., Toshio N. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 12. P. 4480.
- Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. Лифшица И.М. М.: Мир, 1982.

A Study of the Cluster Structure of Poly(amidoacid) and Polyimide Film Surfaces by the Gold Decoration Technique

D. V. Novikov, T. E. Sukhanova, V. M. Svetlichnyi, I. V. Gofman,
A. I. Grigor'ev, A. L. Didenko, T. A. Maricheva, and V. V. Kudryavtsev

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

Abstract—The surface structure of poly(amidoacid) and polyimide films of different chemical composition and morphology was studied by the electron microscopy technique with gold decoration. Based on the cluster lattice model, the correlation radius ξ , the lattice density, and the fractal dimensionality of aggregates (clusters) of macromolecules on the film surfaces were calculated from the spatial distribution parameters of the decorating gold particles. It was shown that radial distribution functions $g(R)$ for the cluster density on the scale $R \leq \xi$ follow the power law $g(R) \sim R^{-\eta}$ for a correlation function of the order parameter in the two-dimensional space, where η is the critical index equal to 0.20 ± 0.03 . The evolution trends of the cluster structure of poly(amidoacid) films in the solid-state thermal imidization process were revealed.