

УДК 541.64:539.199

## ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ<sup>1</sup>

© 2003 г. А. Л. Волинский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических работ по исследованию особенностей молекулярного движения в тонких (десятки-сотни нанометров) пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров. Показано, что в столь тонких слоях происходит резкое (на десятки, сотни градусов) понижение температуры стеклования. Причины такого сильного понижения температуры стеклования связаны с нарушением кооперативности процесса стеклования из-за пространственных ограничений для молекулярного движения полимерных цепей в тех случаях, когда толщина пленки или поверхностного слоя полимера делаются соизмеримыми с невозмущенными размерами макромолекул. Другой возможной причиной понижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров считают сегрегацию концевых групп на межфазной поверхности полимер–воздух. Рассмотрено влияние понижения температуры стеклования аморфных полимеров в поверхностных слоях на их механическое и термомеханическое поведение.

### ВВЕДЕНИЕ

Молекулярное движение в твердых полимерах во многом определяет их важнейшие механические свойства. Именно особенностями молекулярного движения обусловлены такие характеристики твердых полимеров, как модуль, предел текучести, прочность, их способность к ориентационному вытягиванию, релаксационные характеристики и многие другие. Ввиду большой научной и прикладной важности этого вопроса молекулярному движению в твердых полимерах посвящено огромное количество исследований (см., например, работы [1–4]).

Для адекватного понимания физических процессов, протекающих при деформации и ее релаксации, важнейшее значение имеют результаты прямых исследований разного рода молекулярных движений в полимерах. В этой связи несомненный интерес представляют работы, направленные на изучение особенностей молекулярных движений в тонких пленках и поверхност-

ных слоях аморфных полимеров, выполненные начиная с середины 90-х годов XX века. Речь идет о толщине пленок и полимерных слоев в десятки-сотни нанометров. Развитие ряда методов исследования, позволяющих надежно установить характер молекулярного движения в столь тонких слоях, привело к открытию целого ряда удивительных эффектов.

Полученные результаты оказались столь неожиданными и важными, что для их учета потребуются пересмотр многих представлений о структуре и свойствах полимеров, которые к сегодняшнему дню казались окончательно сложившимися и устоявшимися. Несмотря на то, что количество работ по исследованию структуры и свойств тонких пленок и поверхностных слоев аморфных полимеров нарастает лавинообразно, анализ публикаций уже сегодня позволяет сделать некоторые выводы общего характера.

Цель настоящего обзора – обобщение результатов имеющихся экспериментальных и теоретических исследований по указанному вопросу. Авторы делают также попытку выявления взаимосвязи между представлениями, развитыми на основе новых экспериментальных данных, и не-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32492).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волинский Александр Львович).

которыми макроскопическими свойствами аморфных полимеров.

### ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ АМОРФНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И ТОНКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ

Первое систематическое исследование, посвященное прецизионному измерению температуры стеклования  $T_c$  в тонких пленках стеклообразного полимера, было опубликовано в 1994 г. [5]. В этой работе эллипсометрически измеряли  $T_c$  тонких ПС-пленок, нанесенных на пассивированную водородом кремниевую подложку. Толщину пленок изменяли от 3000 до 100 Å. Авторами, видимо, впервые, было показано, что, начиная с толщины 400 Å, величина  $T_c$  ПС резко понижается по сравнению со значением  $T_c$  блочного полимера. При толщине пленки 100 Å это снижение составило 25 К, что далеко выходило за пределы величины ошибки определения температуры стеклования эллипсометрическим методом. В этой работе  $M_w$  ПС составляла  $(120\text{--}2900) \times 10^3$ , в то время как соответствующие размеры клубка ( $R_{cc}$  – среднее расстояние между концами невозмущенной макромолекулы) изменялись от 200 до 1000 Å. Во всех случаях не заметили зависимости  $T_c$  от  $M_w$ , и полученные данные хорошо описывались соотношением  $T_c = T_c^{\text{блок}} [1 - (a/h)^\delta]$ , где  $T_c^{\text{блок}}$  – температура стеклования ПС в блоке,  $h$  – толщина пленки,  $a = 32$  Å,  $\delta = 1.8$ . В дальнейшем было опубликовано большое количество исследований, посвященных данной тематике, и к настоящему времени можно попытаться разделить их на несколько обособленных групп. В частности, были разработаны методики получения и исследования свойств тонких пленок полимеров, нанесенных на твердые подложки, свободных тонких пленок, а также свойств тонких поверхностных слоев блочных полимеров.

#### *Температура стеклования в тонких пленках стеклообразных полимеров, нанесенных на твердые подложки*

Дальнейшее развитие этого направления сопровождалось расширением как круга методов исследования, так и числа исследуемых объектов. В большинстве работ использовали тонкие плен-

ки классических аморфных полимеров – ПС, ПММА и т. д. Одна поверхность таких пленок контактирует с твердым субстратом, а вторая обращена к воздуху. Авторы цитированных работ определяли  $T_c$  полимера в поверхности раздела полимер–воздух.

В работе [6] для оценки поверхностной  $T_c$  измеряли релаксацию двулучепреломления в ультратонких ПС-пленках на стеклянных субстратах. Показано, что при уменьшении толщины пленки от 10 мкм до 5.8 нм  $T_c$  падает на 15–20°C. В толстых пленках (10 мкм) молекулы, близкие к поверхности полимер–воздух, релаксируют легче (быстрее), чем молекулы, обращенные к интерфазе. Сочетание фотонной корреляционной спектроскопии с техникой кварцевых весов позволило авторам работы [7] исследовать динамику релаксации ультратонких ( $h < 400$  Å) ПС-пленок. Было показано, что в таких пленках  $T_c$  понижена более чем на 70°C по сравнению с блоком. И форма релаксационной функции, и температурная зависимость времен релаксации выше  $T_c$  аналогичны тем, что наблюдаются для блочного ПС, хотя для пленок указанные функции сдвинуты по температурной шкале на ~70°C.

Близкие по смыслу результаты были получены в работе [8], в которой с помощью кварцевого резонатора измеряли высокочастотную сдвиговую податливость в очень тонких (10 и 93 нм) пленках ПС на кварцевых подложках. Обнаружено, что с увеличением толщины пленок более 10 нм в них наблюдается понижение сдвиговой податливости, в то время как при толщине  $\leq 10$  нм увеличение податливости составляет более чем 50%. Полагают, что это размягчение обусловлено геометрическими ограничениями, принуждающими полимерные цепи к парашютотипным конформациям.

Весьма важным и эффективным оказалось использование аннигиляции позитронов для изучения свободного объема в тонких пленках. В работах [9, 10] измеряли время жизни аннигиляции позитронов и доплеровское смещение аннигиляционного излучения для ПС-пленки с использованием моноэнергетического слабо позитронного зонда. Сильные изменения в сигнале аннигиляции позитронов наблюдаются на малом расстоянии от поверхности образца (200 Å). Орто-позитронное время жизни в полимере возрас-

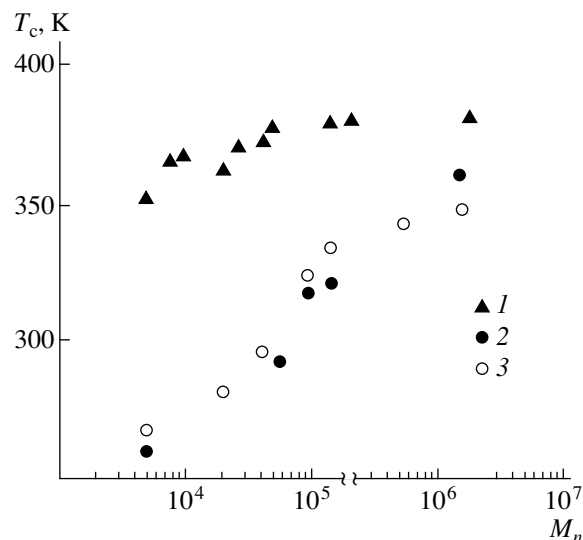
тает вблизи поверхности, в то время как его интенсивность понижается. Результаты по времени жизни интерпретированы как локальное расширение дырок объема вблизи поверхности. Распределение свободного объема и дырок вблизи поверхности найдено более широким, чем в блоке. Авторы работы [11] получали для эпоксидного полимера спектры времени жизни аннигиляции позитронов с энергией 0.2–3.0 кэВ с помощью слабопозитронного электротехнического устройства. Показано, что *орто*-позитронное время жизни в блоке растет, а вблизи поверхности – понижается. Используемый метод дает возможность определить долю свободного объема  $f_V$  полимера с использованием принципа температурно-временной суперпозиции [1]

$$f_V = f_T + (T - T_c)\Delta\alpha, \quad (1)$$

где  $f_T$  – доля свободного объема при температуре стеклования;  $\Delta\alpha$  – разность в коэффициентах термического расширения выше и ниже температуры стеклования,  $T$  и  $T_c$  – температура эксперимента и температура стеклования соответственно. Показано, что в приповерхностном слое увеличивается размер дырок свободного объема и их доля в объеме (до 4%). Понижение  $T_c$  при этом составило 40°C (с 50 до 10°C).

Аналогичное поведение было обнаружено и для ПЭТФ [12], который в отличие от ПС способен к кристаллизации. В этой работе эллипсометрически определяли температуру стеклования в тонких слоях ПЭТФ. Показано, что температура стеклования ПЭТФ также сильно зависит от его удаленности от межфазной поверхности полимер–воздух. Например, если  $T_c$  в блоке составляет 71°C, то на глубине 25 нм она равна 65°C, а на глубине 15 нм – 56°C.

Важную информацию о структуре и свойствах поверхностных слоев полимеров позволяют получить многочисленные разновидности зондовой микроскопии. Так, в работе [13] прямо измерено поверхностное молекулярное движение монодисперсного ПС с помощью латерального силового микроскопа, сканирующего вязкоупругого микроскопа и дифференциальной рентгеновской спектроскопии. Показано, что в поверхностном слое молекулярное движение более интенсивно, чем в блоке. В работе [14] силовая модуляционная сканирующая микроскопия и латеральная силовая



**Рис. 1.** Зависимость  $T_c$  блочного ПС, определенной методом ДСК (1); поверхностной  $T_c$  ПС, определенной с помощью латеральной силовой микроскопии (2) и сканирующей вязкоупругой микроскопии (3), от  $M_n$  [16].

микроскопия использованы для изучения поверхностного молекулярного движения в монодисперсном ПС. Силовая модуляционная сканирующая микроскопия позволяет измерять динамический модуль  $E'$  и  $\operatorname{tg}\phi$  в поверхностных слоях. Показано, что  $E'$  у поверхности ниже, а  $\operatorname{tg}\phi$  больше, чем соответствующие величины в блоке для  $M < 2.6 \times 10^4$ . Температура стеклования ПС у поверхности полимер–воздух ниже комнатной температуры. Сильное понижение  $T_c$  в поверхностном слое ПС было обнаружено также в работе [15] методом температурно-зависимой сканирующей вязкоупругой микроскопии. В работе [16] монодисперсный ПС изучали сканирующей вязкоупругой микроскопией и латеральной силовой микроскопией. Получали динамический модуль  $E'$  и тангенс потерь  $\operatorname{tg}\phi$  поверхности ПС для ММ фракций, равных  $10^3$ – $10^7$ . Для блочных образцов (рис. 1), согласно данным ДСК, имеется слабая зависимость  $T_c$  от ММ, описываемая формулой Фокса–Флори [17]  $T_c = T_{c\infty} - K/M_n$ , где  $T_{c\infty}$  – температура стеклования для бесконечного ММ,  $K$  – константа полимера. Из рис. 1 следует, что для поверхностной  $T_c$  эта зависимость выражена намного сильнее и не соответствует уравнению Фокса–Флори.

**Таблица 1.** Температуры стеклования ПС- и ПММА-фаз в блок-сополимере ПС–ПММА в зависимости от их расстояния от поверхности пленки [20]

Расстояние от поверхности пленки, нм	Температура стеклования, К	
	ПС-фаза	ПММА-фаза
0–2.7	322.5 ± 1.5	356.5 ± 2.5
2.7–5.3	332.5 ± 2.0	356.5 ± 2.5
5.3–7.4	339.4 ± 3.0	362.5 ± 2.5
Блок	380.5	394.2

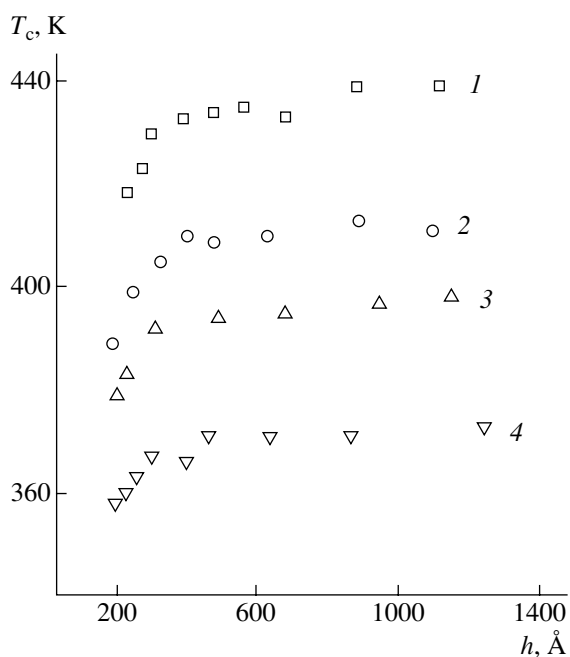
**Таблица 2.** Температуры стеклования ПС- и ПММА-фаз в симметричном диблок-сополимере ПС–ПММА в зависимости от ММ каждого из блоков [20]

$M_n$ каждого из блоков	Температура стеклования, К	
	ПС-фаза	ПММА-фаза
13800	Ниже комнатной	333.5 ± 3.0
31800	303.5 ± 2.0	348.5 ± 2.5
45500	322.5 ± 1.5	356.5 ± 2.5
81600	319.5 ± 1.5	356.5 ± 2.5

Значительное понижение температуры стеклования наблюдается также в смесях ряда фракций ПС, имеющих существенно отличающиеся ММ. В работе [18] поверхностное молекулярное

движение монодисперсных ПС-пленок, их двойных и тройных смесей исследовано с помощью сканирующей силовой микроскопии. Из представленных данных следует, что на поверхности  $T_c$  понижена ниже комнатной температуры. Это понижение оказывается тем больше, чем больше доля низкомолекулярного компонента.

В серии работ [19–22] были изучены особенности молекулярного движения в симметричных диблок-сополимерах ПС–ПММА. В пределах каждого сополимера молекулярные массы ПС и ПММА были одинаковы, но их изменяли в широких пределах для разных сополимеров. В указанных работах использовали целый комплекс методов исследования: латеральную силовую микроскопию, сканирующую вязкоупругую микроскопию, дифференциальную рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, температурно зависимую рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, ДСК. Было показано, что в поверхностных слоях блок-сополимера ПС–ПММА, как и для гомополимеров, происходит понижение  $T_c$  обоих блоков. Это понижение весьма велико (многие десятки градусов) и сильнеешим образом связано с удалением блоков от поверхности (табл. 1).



**Рис. 2.** Зависимость  $T_c$  смесей поли-2,6-диметил-л-фениленоксида (ПФО) с ПС от толщины пленок. Массовое содержание ПФО : ПС = 7 : 3 (1), 5 : 5 (2), 3 : 7 (3); 4 – чистый ПС [23].

Важно отметить, что величина поверхностной  $T_c$  обоих блоков зависит также от общей ММ блок-сополимера. Для образцов с  $M \leq 3.0 \times 10^4$  вся поверхность при комнатной температуре находится в каучукоподобном состоянии. Влияние ММ на поверхностную  $T_c$  не столь сильно, как влияние удаленности от межфазной поверхности, но вполне ощутимо. Для толщины поверхностных слоев 0–2.7 нм значения  $T_c$  приведены в табл. 2.

Эффект понижения температуры стеклования в тонких пленках наблюдается и для смесей совместимых полимеров. В работе [23] исследована зависимость  $T_c$  от толщины пленок и состава совместимых смесей поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) и ПС. Тонкие пленки получали испарением из раствора в толуоле на силиконовый субстрат и эллипсометрически измеряли  $T_c$ . Показано, что в тонких пленках, как и в блочном полимере, состав смесей влияет на  $T_c$ . В то же время наблюдается и понижение  $T_c$  с уменьшением толщины для всех составов (рис. 2).

В случае тонких пленок, находящихся на подложках, большое значение для интенсивности их молекулярного движения имеет природа межфазного контакта. Такое влияние было отчетливо выявлено в работе [24], в которой с помощью отражательной рентгеновской спектроскопии определяли электронную плотность в поверхностных слоях тонких пленок ПС, ПММА и поли-4-винилпиридина (ПВП) на субстратах  $\text{SiO}_2$ . Толщину пленок делали равной примерно  $4R_g$ , где  $R_g$  – радиус вращения макромолекулы. Показано, что для ПС и ПММА наблюдается понижение электронной плотности вблизи свободной поверхности пленки, а для ПВП, наоборот, увеличение. Авторы полагают, что обнаруженный эффект обусловлен различной интенсивностью взаимодействия гидрофобных (ПС и ПММА) и гидрофильного (ПВП) полимеров с полярной подложкой.

Существенное влияние природы подложки на молекулярную подвижность полимера в прилегающем к ней тонком слое было обнаружено в работе [25]. В этой работе изучали подвижность меченных по концам флуоресцентными метками цепей ПС на кварцевых субстратах. Методом флуоресценции измеряли коэффициент диффузии макромолекул  $D$ . Обнаружено, что при толщине пленки менее  $1500 \text{ \AA}$ , величина  $D$  понижается. Как и в работе [26], это понижение  $D$  объясняют сильным взаимодействием с субстратом, ограничивающим молекулярную подвижность цепей.

К аналогичному выводу пришли и авторы работы [27], в которой с помощью бриллюэновского светорассеяния и эллисометрии измеряли  $T_c$  в тонких пленках ПС, как функцию их толщины. Сравнивали результаты для свободных пленок и пленок на подложке  $\text{SiO}_x$ , имеющих различные ММ. Для свободных пленок резкое (более чем на  $60^\circ\text{C}$ ) падение  $T_c$  наблюдается с толщины  $h \leq R_{ee}$ . Для пленок на подложках тоже наблюдали снижение  $T_c$ , но только на  $4^\circ\text{C}$ . Сильнейшее влияние подложки на коэффициент термического расширения в тонких пленках дейтерированного ПС позволил выявить метод нейтронного рассеяния [28]. Оказалось, что имеется значительный градиент коэффициента термического расширения для дейтерированного ПС по толщине пленки, который в свою очередь зависит от природы межфазного контакта. Обнаруженный эффект

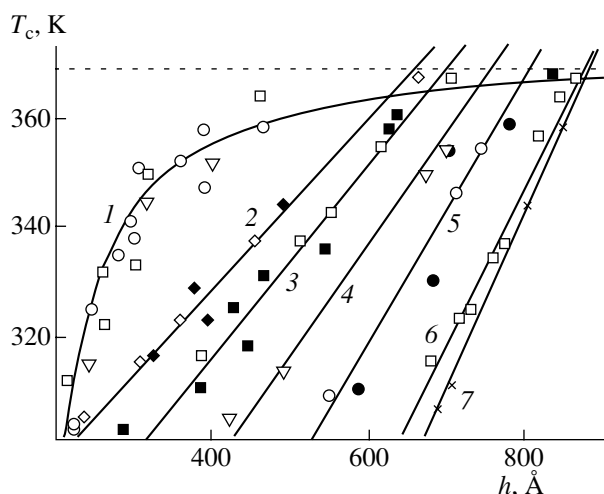
авторы объясняют взаимодействием полимера с подложкой.

Исследование релаксации двулучепреломления позволило оценить  $T_c$  в ультратонких ПС-пленках на стеклянных субстратах [6]. Показано, что при уменьшении толщины пленки от  $10 \text{ мкм}$  до  $5.8 \text{ нм}$   $T_c$  падает на  $15\text{--}20^\circ$ . В толстых пленках ( $10 \text{ мкм}$ ) молекулы, близкие к поверхности полимер-воздух, релаксируют быстрее, чем молекулы, обращенные к интерфейсу. Значительные ограничения молекулярной подвижности в тонких ПС-пленках на кремниевой подложке были обнаружены и в работе [29], несмотря на то, что толщина пленок была намного больше радиуса вращения молекулы. Полагают, что обнаруженные ограничения в молекулярной подвижности возникают из-за сильного взаимодействия с подложкой. В работе [30] с помощью рентгенофазового анализа измеряли градиент электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости тонких ( $20\text{--}80 \text{ нм}$ ) пленок стереорегулярного ПММА на кремниевой подложке. Метод позволяет оценивать слабые флуктуации плотности. Показано, что на интерфейсе имеется возрастание плотности независимо от тактичности полимера и толщины пленки. Обнаруженный эффект объясняют лучшей упаковкой макромолекул на границе раздела благодаря межфазному взаимодействию и селективной адсорбции стереорегулярных последовательностей.

Адсорбционные эффекты на границе раздела фаз, ведущие к ограничению подвижности полимерных цепей, могут быть настолько сильными, что вызывают даже повышение температуры стеклования полимера. В работе [31] с помощью модулированной сканирующей дифференциальной калориметрии исследовали поведение ПММА, адсорбированного на кремниевой подложке из раствора. Показано, что  $T_c$  адсорбированного ПММА увеличивается от  $108^\circ\text{C}$  ( $T_c$  блок-полимера) до  $136^\circ\text{C}$ .

*Температура стеклования свободных тонких пленок стеклообразных полимеров*

Как показано выше, взаимодействие полимера с подложкой может существенно влиять на характер молекулярного движения в тонких полимерных пленках. С целью изучения влияния природы



**Рис. 3.** Зависимость температуры стеклования ПС свободных пленок от их толщины. Молекулярная масса ПС  $M \times 10^{-3} = 116\text{--}347$  (1), 541 (2), 691 (3), 1250 (4), 2077 (5), 6700 (6) и 9000 (7) [33]. Разные символы – данные, полученные различными авторами. Горизонтальная пунктирная линия показывает  $T_c$  блочного ПС.

подложки на характер молекулярного движения в тонких пленках были разработаны методики, позволяющие получать тонкие (сотни ангстрем) пленки, не имеющие какой-либо подложки, а также методики измерения в них  $T_c$  [32]. Такие пленки можно изготовить двумя путями. Во-первых, можно, получив пленку на подложке, флотировать ее на поверхность воды. После этого пленку подхватывают на опорную сетку. Во-вторых, такую пленку можно создать путем испарения тонкого слоя раствора полимера, нанесенного на поверхность более плотной жидкости, как правило, воды. По сути, это методика получения опорных пленок-подложек для трансмиссионной электронной микроскопии. После формирования пленки на поверхности воды ее помещают в специальный держатель для изучения свойств.

Поскольку большинство исследований “свободных” пленок было выполнено при изучении ПС, экспериментальные данные, полученные разными исследователями, можно обобщить в одном рисунке [33]. Оказалось (рис. 3), что понижение  $T_c$  в этом случае выражено значительно сильнее, чем для пленок на твердых подложках. Более того, для ПС зависимость  $T_c$  от толщины пленки не только выражена сильнее, но и имеет качественно другой характер. Эти зависимости можно разделить на две группы. При относительно ма-

лых значениях ММ (до  $3.5 \times 10^5$ ) зависимость  $T_c$  от толщины пленки качественно похожа на аналогичную зависимость, полученную в случае ПС-пленок на подложках. В этом случае  $T_c$  понижается постепенно, начиная с толщины пленок 500–700 Å, и не зависит от молекулярной массы ПС. Однако при более высоких значениях молекулярных масс ПС это влияние отчетливо выявляется. Для каждой ММ зависимость  $T_c$  от толщины пленки приобретает линейный характер и существует некоторая толщина пленки, начиная с которой  $T_c$  резко понижается по линейному закону. При этом чем больше ММ полимера, тем сильнее понижение  $T_c$  с уменьшением толщины пленки, а начало понижения  $T_c$  происходит при меньшей толщине пленок для более высоких ММ.

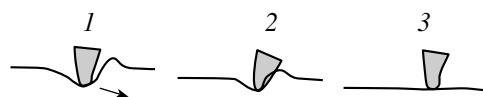
Таким образом, для свободных пленок, как и для пленок на подложках, наблюдается значительное понижение температуры стеклования по сравнению с соответствующей величиной для блока. Это понижение значительно более интенсивно и сильнейшим образом зависит от ММ полимера.

#### *Измерение температуры стеклования и молекулярной подвижности в поверхностных слоях блочных стеклообразных полимеров*

Результаты исследований, рассмотренные выше, свидетельствуют о том, что тонкие пленки аморфных полимеров (т.е. полимер в тонком поверхностном слое) имеют ряд необычных свойств, резко отличных от соответствующих свойств блочных полимеров. Возникает вопрос, существуют ли аналогичные свойства в тонких поверхностных слоях блочных полимеров? Для ответа на этот вопрос был выполнен целый ряд исследований по изучению свойств поверхностных слоев аморфных полимеров нанометровой толщины. Такие исследования методически несколько отличаются от соответствующих исследований тонких пленок. Они основаны главным образом на механическом зондировании поверхности блочных полимеров. Наиболее эффективными для этой цели оказались разного рода методики, в основе которых лежит принцип атомно-силового микроскопа [14, 34]. Дело в том, что механический отклик поверхности полимера сильнейшим образом зависит от его физического состояния.

На рис. 4 схематически представлена ситуация, возникающая при взаимодействии индентора (кантилевера) с поверхностью полимера. Указанное различие позволяет не только определить локальную температуру стеклования, но и оценить динамические механические характеристики поверхностного слоя полимера, такие как  $E'$  и  $\text{tg } \varphi$ . Очевидно, что, зная эти характеристики, можно легко определить, в каком физическом состоянии находится поверхностный слой полимера. Именно на основании таких данных в работах [19, 35] было обнаружено, что в тонких поверхностных слоях ПС и сополимера ПС–ПММА температура стеклования понижена на многие десятки градусов. Недавно была разработана новая методика изучения свойств полимерной поверхности, которая фактически объединяет в себе все преимущества зондовой микроскопии и дифференциального термического анализа [36]. В этой работе использовали атомно-силовой микроскоп с термическим зондом, чтобы осуществить локализованный термоанализ и определить  $T_c$  тонкого поверхностного слоя блочного полимера. Анализ получаемых при этом атомно-силовых изображений привел авторов к выводу о том, что на поверхности блочного полимера имеется слой толщиной в несколько нанометров, где сильно понижена  $T_c$ .

Дальнейшее совершенствование методов поверхностного зондирования полимеров позволило получать новую информацию о структуре и свойствах поверхностных слоев блочных полимеров. Так, в работе [37] был применен новый зондовый метод изучения динамических свойств полимеров вблизи  $T_c$ . Цель достигается путем внедрения в поверхностный слой полимера наночастиц (1–4 нм) благородных металлов. При вакуумном напылении на поверхности сначала образуются дисперсные сферические частицы с размерами, зависящими от пары полимер–металл и условий напыления [38, 39]. С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно оценивать глубину проникновения таких частиц в поверхностный слой полимера [40]. Для ПС и ПК показано, что поверхностный слой этих полимеров имеет пониженную  $T_c$  по сравнению с блоком. Полагают, что молекулярное движение у поверхности облегчено благодаря дополнительным степеням свободы.



**Рис. 4.** Схематическое изображение деформации поверхностного слоя под действием кантилевера зондового микроскопа. Полимер находится в высокоэластическом состоянии (1), в области стеклования (2) и в стеклообразном состоянии (3) [37].

К аналогичным выводам приходят авторы работ [41, 42], в которых с помощью атомного силового микроскопа исследовали динамику взаимодействия наночастиц гидрогеля золота с поверхностью ПС. Авторы использовали размягченное состояние поверхностного слоя полимера для “встраивания” в него коллоидных частиц металлов с целью получения двумерных нанокompозитов.

Изучение особенностей диффузии низкомолекулярных веществ в блочные полимеры также дает важную информацию об их структуре, в частности о структуре поверхностных слоев. В работе [43], по данным диффузии, обнаружено понижение  $T_c$  в поверхностном слое блочного ПС на  $\sim 30^\circ\text{C}$ .

Тонкое сканирование свойств по глубине для блочного полимера позволяет сделать метод нейтронного рассеяния [44]. Нейтронное рассеяние дейтерированного ПС показывает сильную зависимость коэффициентов термического расширения от расстояния от поверхности в тонких пленках и в поверхностных слоях блочных полимеров. Существенное изменение коэффициента термического расширения для ПС наблюдали в тонких (35–60 нм) слоях.

Важные результаты были получены в серии работ [45–47], в которых изучали процессы диффузии макромолекул через фазовую границу ниже  $T_c$ . С этой целью соединяли поверхности полимеров (ПС и ПФО) и выдерживали различные времена в контакте при разных температурах, но всегда ниже температуры стеклования. Оказалось, что в результате такого выдерживания как между контактирующими поверхностями одной природы (ПС–ПС и ПФО–ПФО), так и при создании гетерофазного контакта (ПС–ПФО) возникает адгезия. Прочность адгезионного контакта пропорциональна времени  $t^{1/4}$ , т.е. контролируется диффузией. Полученный результат однознач-

но свидетельствует о высокой сегментальной подвижности в полимерных поверхностях в температурной области значительно ниже их объемной  $T_c$ .

Подытоживая рассмотрение данных, посвященных изучению молекулярной подвижности и свойств тонких (единицы-десятки нанометров) поверхностных слоев блочных полимеров, можно заключить, что, как и для тонких пленок, для этих слоев характерно интенсивное молекулярное движение, благодаря чему поверхностные слои блочных полимеров имеют существенно более низкую температуру стеклования, по сравнению с блоком. Более того, некоторые авторы [16, 45] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим слоем “расстеклованного” каучукоподобного материала.

#### О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ ПОНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Итак, анализ представленных данных свидетельствует о том, что в свободных тонких пленках и часто в тонких пленках на подложках, а также в поверхностных слоях аморфных полимеров наблюдается значительное понижение  $T_c$  и существенно облегчается крупномасштабная молекулярная подвижность ( $\alpha$ -релаксация). Естественно, что усилия многих ученых были направлены на установление механизма указанного явления. Несмотря на это, в настоящее время нет единой точки зрения относительно механизма столь сильного понижения  $T_c$  в тонких поверхностных слоях.

Один из подходов к решению указанной задачи связан с рассмотрением особенностей процесса стеклования полимера в ограниченном объеме (речь идет о ситуации, при которой полимерная фаза столь мала, что возникают затруднения при реализации равновесных конформаций цепей и изменяется характер крупномасштабного молекулярного движения). Как известно [48], процесс стеклования обусловлен кооперативным видом молекулярного движения, для осуществления которого необходима достаточно протяженная полимерная фаза. В работе [49] методом генерации второй гармоники измеряли подвижность в по-

верхностных слоях низкомолекулярных стеклообразующих жидкостей. Было показано, что в поверхностных слоях нарушается коллективная динамика молекулярного движения (возрастает интенсивность молекулярного движения по сравнению с блоком), приводящая к стеклообразному состоянию.

Значительное увеличение интенсивности молекулярного движения в поверхностных слоях полимера было продемонстрировано в работе [50]. В этой работе особенности молекулярного движения в поли-4-метилстироле, ПС и поли-*n*-трет-бутилстироле исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что поверхностная энергия активации диффузии твердого полимера при комнатной температуре (92 кДж/моль) много меньше, чем энергия активации самодиффузии ПС в расплаве при существенно более высокой температуре 170–190°C (167.6 кДж/моль). Полагают, что полученный результат свидетельствует об уменьшении масштаба молекулярного движения, что отражает нарушение коллективной динамики полимера в поверхностном слое относительно блока.

В случае аморфных полимеров эта коллективная динамика нарушается при толщине полимерной фазы меньше, чем среднеквадратичное расстояние между концами цепи. В результате падает размер “расстекловывающегося” участка цепи и, как следствие, уменьшается температура стеклования. На рис. 5 представлена зависимость температуры стеклования ПС-пленок двух значений ММ ( $76.7 \times 10^4$  и  $22.4 \times 10^5$ ) от их толщины  $h$  [27]. На этом же рисунке отмечены соответствующие невозмущенные размеры клубков макромолекул для данных ММ. Хорошо видно, что начало понижения  $T_c$  в определенной степени коррелирует с невозмущенными размерами клубков макромолекул.

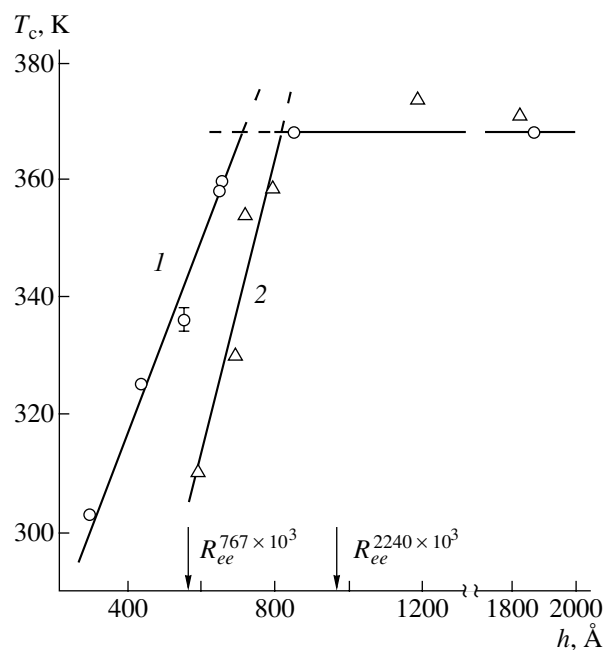
Влияние пространственных ограничений на характер молекулярного движения полимерных цепей подтверждают и некоторые теоретические исследования. В работе [51] с использованием модели взаимодействия теоретически показано, что резкое понижение  $T_c$  наблюдается в том случае, когда толщина свободной пленки будет меньше, чем расстояние между концами невозмущенной цепи. Полагают, что именно это обстоятельство является причиной сильной зависимости  $T_c$  от



ММ в тонких полимерных пленках. Предполагается, что свободные пленки большей ММ, во-первых, индуцируют плоскостную ориентацию полимерных цепей, когда их расстояние между концами невозмущенной цепи становится сравнимым с толщиной пленки и, во-вторых, понижают кооперативную длину цепных сегментов вблизи поверхности. Как следствие, масштаб локального сегментального движения молекулярных единиц понижается вблизи межфазной поверхности. Понижение  $T_c$ , в частности, приписывают уменьшению величины параметра взаимодействия в модели взаимодействия. Расчет  $T_c$  по этой модели дает хорошее соответствие теории и эксперимента.

В работе [52] методом Монте-Карло исследована молекулярная подвижность в свободных пленках в зависимости от их толщины и рассмотрены конформации макромолекул в зависимости от расстояния от межфазной поверхности, а также рассчитан коэффициент диффузии для линейных и циклических молекул. Показано, что  $T_c$  падает с уменьшением толщины пленки. В этих пленках конформации существенно плотнее (компактнее), чем должны быть при гауссовом распределении. Для кольцевых конформаций все эффекты выражены значительно слабее, чем для линейных молекул, хотя в обоих случаях теория предсказывает существование жидкоподобного межфазного слоя, где подвижность значительно выше, чем в блоке. К аналогичным выводам приходят и авторы теоретической работы [53], в которой методом молекулярной динамики показано, что подвижность аморфного ПЭ возрастает, а плотность уменьшается при приближении от объема к поверхности. Одна из разновидностей этой точки зрения – высказанная в работах DeGennes [54] идея о возможности существования “скользящего” вида молекулярного движения полимерных цепей в ограниченных объемах. Как показывают расчеты, и в данном случае должна понижаться температура стеклования, когда геометрические размеры полимерной фазы становятся соизмеримыми с невозмущенными размерами макромолекул.

Не менее популярной является точка зрения, согласно которой причина понижения температуры стеклования в поверхностных слоях – сегрегация в них концевых групп макромолекул [13–16, 18–22]. Концепция сегрегации у поверхности раздела концевых групп основана на том, что, со-



**Рис. 5.** Зависимость температуры стеклования свободных ПС-пленок с  $M_w = 767 \times 10^3$  (1) и  $2240 \times 10^3$  (2) от их толщины. Невозмущенные размеры клубка отмечены стрелками [27].

гласно теории Фокса–Флори [17], концы цепей являются по существу пластификатором, понижающим  $T_c$ . Полагают, что именно повышенная по сравнению с объемом концентрация концевых групп в поверхностных слоях полимеров увеличивает в них локальное содержание свободного объема и тем самым понижает температуру стеклования. Для проверки этого предположения методом динамической вторичной ион-массовой спектроскопии изучали дейтерированный ПС с протонированными концевыми группами [13]. Данные позволяют получить концентрационный профиль Н-концевых групп по направлению, перпендикулярно поверхности пленки. Обнаружен рост концентрации Н-групп в поверхности по сравнению с D-группами, что подтверждает гипотезу об увеличении концентрации концевых групп в поверхностном слое полимера.

Для выяснения механизма понижения  $T_c$  в поверхностных слоях и тонких пленках аморфных полимеров в работе [55] синтезированы три образца ПС, имеющие разные концевые группы: обычный ПС и ПС с концевыми группами  $\text{NH}_2$  и  $\text{COOH}$ , а также большое количество монодисперсных фракций всех трех полимеров. Варьирование природы концевых групп и ММ осуществ-

ляли для выявления влияния концевых групп и кооперативной длины стеклующегося элемента структуры на поверхностное понижение  $T_c$ . Значения  $T_c$  находили с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующей вязкоупругой микроскопии, позволяющей определять динамические механические характеристики в поверхностных слоях полимеров. Фотоэлектронной рентгеновской спектроскопией оценивали концентрацию концевых групп у поверхности. Показано, что как для блока, так и для поверхности есть эффект понижения  $T_c$ , связанный с изменением ММ. При этом во всем интервале ММ наблюдается уменьшение поверхностной  $T_c$  по сравнению с блочной. Поверхностная  $T_c$  начинает понижаться при меньших ММ, и в зависимости от ММ понижается интенсивнее, чем блочная. Исключение составляет ПС с концевыми группами СООН, который не показывает зависимости снижения  $T_c$  от ММ, хотя  $T_c$  в поверхностном слое имеет меньшее значение по сравнению с блоком. Используя принцип температурно-временной суперпозиции, определяли эффективную энергию активации поверхностной  $\alpha$ -релаксации  $\Delta H$  по уравнению

$$\ln a_t = \Delta H/R(1/T - 1/T_0), \quad (2)$$

где  $a_t$  – фактор сдвига,  $T$  и  $T_0$  – температура измерения и приведения соответственно,  $R$  – универсальная газовая константа. Показано, что во всех случаях энергия активации  $\alpha$ -перехода в поверхности равна  $230 \pm 10$  кДж/моль, в то время как для блока эта величина, по разным данным, составляет от 360 до 880 кДж/моль [56]. Результаты указанной работы свидетельствуют том, что оба рассмотренные выше фактора могут оказывать влияние на понижение  $T_c$  на поверхности полимера.

В заключение данного раздела необходимо отметить, что пространственные ограничения, которые испытывают макромолекулы в тонких пленках и поверхностных слоях, отражаются не только на молекулярном движении, ответственном за  $\alpha$ -релаксацию. В работе [57] с помощью анализа спектров флуоресценции изучали ассоциацию пиреновых групп в ПДМС с пиреновыми концевыми группами. Спектры позволяют анализировать относительные концентрации ассоциированных и несвязанных пиреновых групп. Это отношение не зависит от толщины пленок размером более 100–200 нм, но понижается в 40 раз при

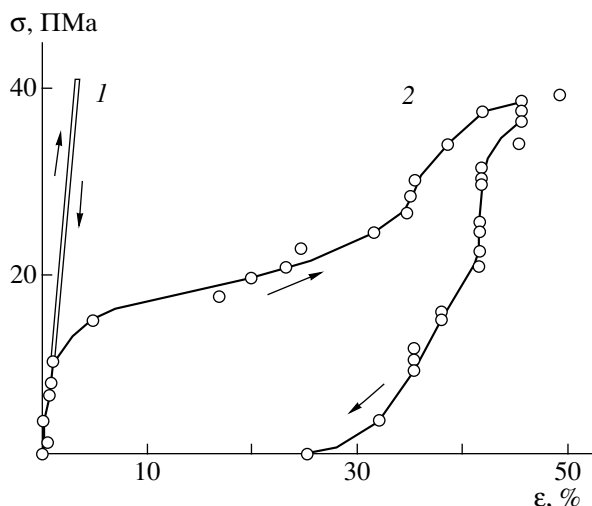
уменьшении толщины до 5 нм. Влияние толщины на ассоциацию объясняют присутствием двух межфазных или поверхностных слоев толщиной  $\sim 10$  нм, каждый из которых имеет резко пониженную концентрацию физических сшивок относительно остальной пленки. Полагают, что понижение ассоциации групп имеет те же причины, что и понижение температуры стеклования.

#### ВЛИЯНИЕ Понижения температуры стеклования в поверхностных слоях стеклообразных полимеров на их макроскопические свойства

Приведенные в предыдущих разделах результаты свидетельствуют о том, что понижение температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров является их фундаментальным свойством. Очевидно, что эта особенность аморфных полимеров не может не отразиться на их макроскопических свойствах в температурном диапазоне ниже их температуры стеклования в тех случаях, когда по тем или иным причинам полимер содержит границы раздела. Рассмотрим более подробно наиболее общие свойства аморфных полимеров, имеющих выраженную межфазную поверхность.

#### *Крейзинг*

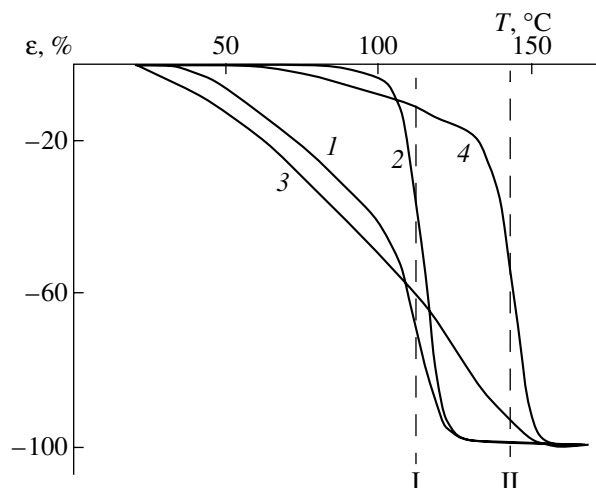
Одним из наиболее общих методов придания полимерам выраженной межфазной поверхности является крейзинг [58]. Крейзинг – особая разновидность неупругой деформации твердых полимеров, которая сопровождается развитием фибриллярно-пористой структуры, что придает деформированному полимеру высокий уровень межфазной поверхности. Благодаря этому полимеры, деформированные по механизму крейзинга, становятся неспецифическими пористыми адсорбентами [59–61]. У крейзованных полимеров также был обнаружен целый ряд необычных для стеклообразного состояния свойств. Оказалось, что крейзованные полимеры показывают большие обратимые деформации как непосредственно после их растяжения в ААС [62], так и после ее удаления из объема крейзов [63]. Крейзованные полимеры имеют весьма необычные физико-химические [47, 64, 65] и механические свойства [66]. Именно высокий уровень межфазной поверхности определяет весьма необычные механические свойства крейзованных полимеров.



**Рис. 6.** Кривые растяжения и сокращения с постоянной скоростью ПК (1) и индивидуального крейза в ПК (2) до напряжения 42 МПа [67].

Впервые на это обстоятельство обратили внимание авторы работы [67]. Они обнаружили (рис. 6), что крейзованный ПК имеет весьма низкий модуль упругости, а также показывает высокую обратимую деформацию по сравнению с исходным полимером. Такое механическое поведение авторы работ [68, 69] попытались объяснить действием поверхностных сил. Они предположили, что отдельные фибриллы укорачиваются, аналогично тому, как жидкость собирается в капли под действием поверхностных сил, и благодаря этому происходит усадка структуры крейза. Однако расчеты свидетельствуют о том, что поверхностных сил заведомо недостаточно, чтобы преодолеть предел текучести полимера в фибриллах крейза и реализовать такую усадку, если материал крейза находится в стеклообразном состоянии.

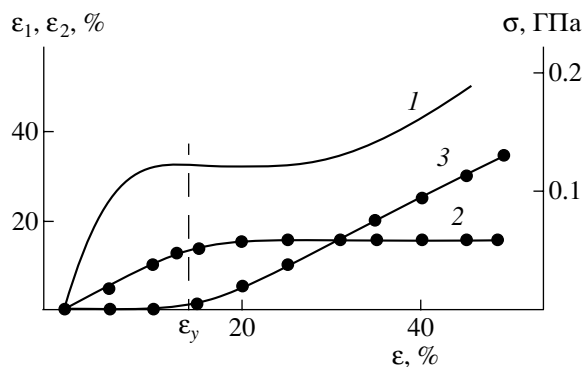
Особо следует отметить необычное термомеханическое поведение крейзованных полимеров [70]. На рис. 7 представлены кривые восстановления размеров при отжиге образцов ПК, растянутых при комнатной температуре на воздухе с образованием шейки (кривая 4) и в ААС по механизму классического крейзинга (кривая 3), а также ПММА, деформированного по механизму классического крейзинга (кривая 1) и однородно при 100°C (кривая 2). Хорошо видно, что ПК, деформированный с образованием шейки, показывает незначительную усадку (~12%) ниже температуры стеклования, на механизме которой мы остановимся чуть ниже. В основном восстановле-



**Рис. 7.** Температурная зависимость восстановления размеров образцов  $\epsilon$  ПММА (1, 2) и ПК (3, 4), деформированных в условиях одноосного растяжения. 1, 3 – образцы ПММА и ПК, деформированные в *n*-пропанол по механизму крейзинга; 2, 4 – образцы ПММА и ПК, растянутые на воздухе (ПММА при 100°C, ПК – при комнатной температуре). Вертикальные штриховые линии отмечают температуру стеклования ПММА (I) и ПК (II) [86].

ние размеров такого образца происходит, как и следует ожидать, в области стеклования полимера. В то же время усадка крейзованного образца полностью (на 95%) протекает ниже его температуры стеклования. В случае ПММА также практически вся усадка крейзованного образца осуществляется в температурном интервале ниже температуры стеклования, в то время как образец, растянутый по механизму сдвиговой текучести при 100°C, усаживается полностью при  $T_c$  полимера. Отметим, что молекулярное движение, ответственное за низкотемпературное восстановление крейзованных полимеров, проявляет себя в температурном интервале более чем на 100°C ниже  $T_c$  блочного полимера.

Важно отметить еще одну особенность термомеханического поведения крейзованных полимеров. Как следует из рис. 7, низкотемпературная усадка крейзованных полимеров не носит кооперативного, порогового характера. В то время как полимер, ориентированный путем развития шейки, скачкообразно сокращает свои размеры в узком интервале в окрестности температуры стеклования, усадка крейзованного полимера широко “размазана” по температурной шкале (до 100 гра-



**Рис. 8.** Кривая одноосного сжатия ПММА при комнатной температуре (1), низкотемпературный  $\epsilon_1$  (2) и высокотемпературный  $\epsilon_2$  (3) вклады в термостимулированную усадку при отжиге [77].

дусов и более). Внутри этого интервала можно прекратить отжиг в любом месте и охладить полимер [70]. В результате такой процедуры легко может быть зафиксирована любая величина усадки.

#### *Сдвиговая текучесть*

Другой разновидностью пластической деформации стеклообразных полимеров является сдвиговая текучесть (вынужденно-эластическая деформация). Необходимо отметить, что любая неупругая деформация твердого полимера, в том числе и крейзинг, по своей природе является сдвиговой. В данном случае термином “сдвиговая текучесть” мы подчеркиваем ее отличие от крейзинга, который, как было показано выше, сопровождается развитием пористости. Этот вид деформации изучен значительно глубже, чем крейзинг, ввиду его важного прикладного значения. Вынужденная эластическая деформация лежит в основе универсального технологического приема – ориентационного вытягивания полимеров, позволяющего оптимизировать механические свойства волокон и пленок.

Тем не менее в настоящее время существует ряд экспериментальных фактов, не получивших однозначного объяснения. Действительно, на протяжении многих лет исследователи неоднократно отмечали не в полной мере понятные особенности в свойствах аморфных полимеров в температурной области заведомо ниже их температуры стеклования. Видимо, впервые эти осо-

бенности отметил Ю.С. Лазуркин в его классической работе [71] еще в середине XX века. Он обнаружил, что в пределах стеклообразного состояния при малых деформациях (ниже предела текучести) выявляется некий вид молекулярного движения, который он назвал деформацией упругого последствия. Несмотря на то, что этот вид молекулярного движения выявляется значительно ниже температуры стеклования, Ю.С. Лазуркин предположил, что в механизмах вынужденно-эластической деформации и деформацией упругого последствия “нет, по-видимому, резкой границы”.

В дальнейшем многие исследователи отмечали достаточно интенсивное, видимо, крупномасштабное, молекулярное движение в полимерах в температурной области их стеклообразного состояния, т.е. там, где, согласно существующим представлениям, этот вид молекулярного движения “заморожен”. Такого рода молекулярное движение отчетливо регистрируется, например, при измерении внутренних напряжений в процессе отжига деформированного полимера с фиксированными размерами [72] в температурной области ниже его температуры стеклования.

Наиболее легко и ярко крупномасштабная молекулярная подвижность в деформированных стеклообразных полимерах выявляется при исследовании релаксации деформации в процессе их низкотемпературного отжига. Выше (рис. 7) было показано, что ПК, подвергнутый холодной вытяжке, демонстрирует частичную усадку в температурном интервале ниже его температуры стеклования. Такое термомеханическое поведение имеет общий характер и присуще практически всем аморфным полимерам. На рис. 8 кривая одноосного сжатия ПММА сопоставлена с величиной относительного вклада в его термоусадку низкотемпературного (ниже температуры стеклования) и высокотемпературного (в области температуры стеклования) релаксационных процессов [73]. В контексте данного обзора важно отметить фундаментальный факт: низкотемпературная составляющая усадки связана с той частью деформации, которая реализуется до предела текучести. При деформациях выше предела текучести накапливается неупругая деформация, которая релаксирует при отжиге в области температуры стеклования блочного полимера.

В связи с изложенным выше для понимания механизма отмеченных аномалий в механическом поведении стеклообразных полимеров решающее значение, на наш взгляд, имеет выявление принципиальных отличий в характере их деформации до и после предела текучести. До предела текучести – это, на первый взгляд, однородная, упругая и обратимая деформация (так называемая гуконская область кривой растяжения). В то же время деформация полимера на этом участке имеет некоторые особенности, не позволяющие считать ее истинно упругой и однородной. Дело в том, например, что, как было отмечено выше, такая деформация может быть зафиксирована глубоким охлаждением полимера после его одноосного деформирования [73, 74].

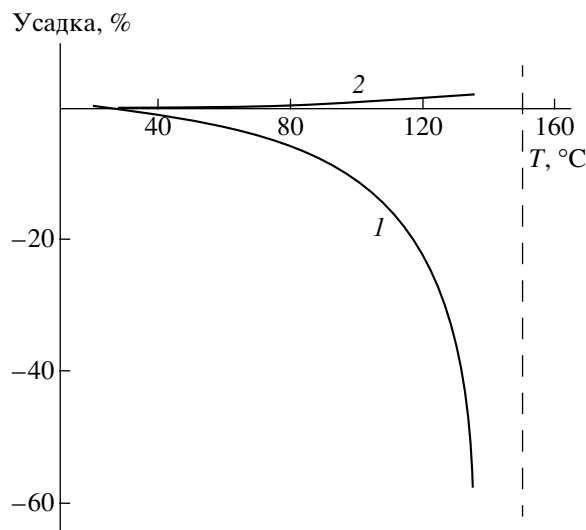
Одновременно (еще до достижения предела текучести) деформация полимера становится неоднородной по объему и в полимере возникают полосы сдвига [75–77]. Процессы зарождения и роста полос сдвига в полимерах подробно исследованы различными методами; в частности, было показано, что полосы сдвига, подобно крейзам, содержат ориентированный фибриллизированный полимер, о чем свидетельствуют прямые микроскопические исследования [75, 78, 79].

При деформациях, превышающих предел текучести, начинается тотальный переход полимера в ориентированное состояние, принципиально ничем не отличающийся от ориентации полимера выше его температуры стеклования.

Для адекватного понимания аномалий в механическом и термомеханическом поведении стеклообразных полимеров, на наш взгляд, необходим учет этого фундаментального различия в механизмах деформации полимеров до и после предела текучести. Нам кажется, что привлечение новых экспериментальных данных позволяет по-новому интерпретировать аномалии механического и термомеханического поведения полимерных стекол.

*О механизме низкотемпературного восстановления деформированных полимерных стекол*

Необходимо отметить, что все рассмотренные выше аномалии в механическом поведении стеклообразных полимеров характерны для энтропийной упругости, являющейся характеристичес-



**Рис. 9.** Температурная зависимость относительного изменения линейных размеров крейзов (1) и неориентированных участков между ними (2) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Вертикальная штриховая линия – температура стеклования ПК [86].

ким свойством длинноцепочечных полимеров. Действительно, большие обратимые деформации, рост напряжения и усадка при нагревании являются уникальными свойствами полимеров. Однако отсутствие данных о принципиальной возможности крупномасштабной подвижности в полимерах ниже температуры стеклования не позволяло до настоящего времени принять положение об энтропийной природе отмеченных явлений. В связи с этим необычно большие обратимые деформации крейзованных полимеров объясняли действием поверхностных сил [62, 68, 69]. Роль поверхностных явлений в этих процессах безусловно, присутствует. Об этом, в частности, свидетельствует экспериментально выявленное влияние поверхностной энергии на механическое поведение крейзованных полимеров [63, 80, 81]. Однако, когда речь идет о низкотемпературной усадке крейзованных полимеров в отсутствие ААС, то, несомненно, этот эффект может быть наиболее адекватно объяснен с помощью новых данных, приведенных выше.

Рассмотрим прямые микроскопические данные, полученные при отжиге крейзованных образцов аморфных полимеров. На рис. 9 представлены зависимости относительного изменения ли-

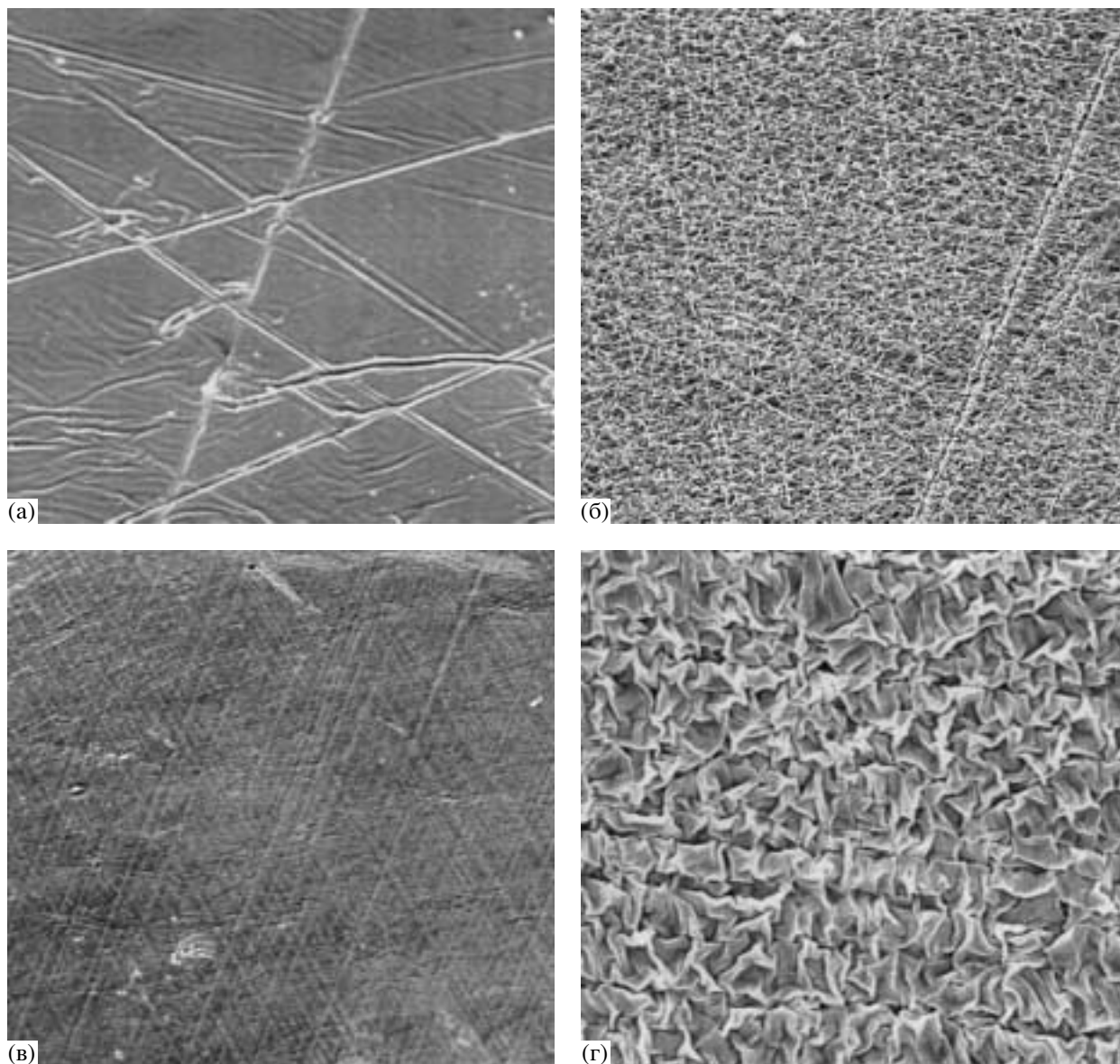
нейных размеров крейзов и промежутков между ними от температуры отжига, полученные в прямых микроскопических исследованиях образцов ПК, деформированных в ААС по механизму классического крейзинга. Хорошо видно, что смыкание краев индивидуальных крейзов происходит практически полностью ниже температуры стеклования ПК. В то же время в неориентированных фрагментах исходного полимера, локализованных между крейзами, не только не заметно какой-либо усадки, но они даже незначительно увеличивают свои размеры вследствие теплового расширения. Аналогичные результаты были получены и при отжиге крейзованных образцов ПММА [82, 83].

Возможность крупномасштабного низкотемпературного молекулярного движения в крейзованном полимере была показана в работе [84], в которой с помощью термически стимулированного тока деполяризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных ПС и бромированном ПС. Авторы обнаружили, что для высококрейзованных образцов значительно облегчается диэлектрический сигнал при температурах почти на  $100^{\circ}\text{C}$  ниже их температуры стеклования. Указанное облегчение заметно уменьшается для крейзованных образцов, подвергнутых отжигу на  $10\text{--}20^{\circ}$  ниже их температуры стеклования, что свидетельствует о частичном залечивании (коалесценции) межфазных границ раздела в этой низкотемпературной области. Отжиг крейзованных образцов выше температуры стеклования приводит к полному залечиванию структуры. Несмотря на отсутствие у авторов работы [84] современных данных о молекулярной подвижности в тонких пленках, они связали обнаруженное явление с особыми свойствами полимера вблизи свободной поверхности.

Полученные результаты можно легко объяснить понижением температуры стеклования в высокодисперсном ориентированном материале крейзов в полном соответствии с рассмотренными в предыдущих разделах экспериментальными результатами и данными работы [77]. Итак, низкотемпературная усадка крейзованных стеклообразных полимеров обусловлена энтропийным сокращением фибрилл, соединяющих края крейзов, при достижении их локальной температуры стеклования.

Механизм низкотемпературной усадки полимерных стекол, деформированных ниже их температуры стеклования в режиме вынужденной эластичности, до последнего времени не опирался на прямые микроскопические данные. Именно по этой причине до настоящего времени не существует единого мнения относительно механизма низкотемпературной усадки стеклообразных полимеров в процессе отжига. Некоторые авторы [85, 86] связывают особенности деформации полимерных стекол с их структурной неоднородностью на микроуровне. В других работах механизм неупругой деформации полимерного стекла рассматривается как процесс зарождения [87, 88] и гибели [8] микроскопических сдвиговых трансформаций. В некоторых работах [89–91] пластичность полимеров ниже их температуры стеклования связывают с  $\beta$ -молекулярным движением. Можно отметить также работы [92, 93], в которых процесс пластической деформации твердого полимера описывают с использованием концепции свободного объема.

В последнее время была разработана прямая микроскопическая методика, позволяющая визуализировать структурные перестройки, сопровождающие термостимулируемую усадку, в том числе и низкотемпературную, деформированных полимеров [94]. Суть методики заключается в следующем. На поверхность деформированного полимера наносится тонкое металлическое покрытие. При последующем его отжиге и усадке возникает микрорельеф в покрытии, что позволяет получать важную информацию о структурных перестройках, сопровождающих деформацию полимера-подложки. Рассмотрим некоторые наиболее характерные примеры использования разработанной в работах [77, 95] методики для изучения механизма низкотемпературного восстановления деформированных стеклообразных полимеров. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 10. Как в случае ПЭТФ, так и для ПС примененная методика позволяет выявить следующие закономерности. При малых значениях деформации усадка полимера при отжиге осуществляется путем “втягивания” полимера в его поверхность в прямолинейных зонах, пересекающих весь образец – полосах сдвига (рис. 10а, 10в). В то же время все пространство между указанными полосами остается гладким и недеформированным. Рост величины предвари-



**Рис. 10.** Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ (а, б) и ПС (в, г), имеющих тонкое металлическое покрытие и претерпевших усадку при отжиге на величину деформации, не превышающую предел текучести (а, в) и значительно превышающую предел текучести (б, г) [99].  $\times 710$  (а), 500 (б), 169 (в) и 1000 (г).

тельной деформации полимера до значений, существенно превышающих предел текучести, заметно изменяет картину термической усадки полимера (рис. 10б, 10г). Вся поверхность полимера приобретает регулярный микрорельеф, механизм образования которого был рассмотрен в работах [96–98]. Важно отметить, что на этом этапе неупругая деформация полимера перестает быть локализованной только в полосах сдвига. Процесс усадки, выявляемый с помощью использованной микроскопической методики, внешне ана-

логичен усадке полимера, деформированного выше температуры стеклования [77]. Напомним, что усадка полимера, деформированного выше температуры стеклования, осуществляется однородно, в связи с чем поверхность полимера приобретает регулярный микрорельеф, однородно распределенный по всей поверхности образца.

Результаты прямых микроскопических экспериментов позволили авторам работ [77, 95] сделать вывод, что деформацию стеклообразного полимера можно условно разделить на два этапа.

Отметим, что кривая одноосного сжатия (растяжения) стеклообразного полимера (рис. 8), сопоставленная с относительными вкладами в низко- и высокотемпературные составляющие их термостимулируемого восстановления, отчетливо демонстрирует эту двустадийность. На первом этапе (до предела) текучести происходит переход полимера в ориентированное состояние в тончайших поверхностных слоях, локализованных в полосах сдвига, разделенных блоками исходного, недеформированного полимера. Часть работы деформации при этом расходуется на создание новых поверхностей раздела, которые регистрируются в виде полос сдвига. Согласно приведенным выше данным, температура стеклования в поверхностных слоях понижена, что является причиной появления низкотемпературной составляющей термической усадки ориентированного стеклообразного полимера. Как в случае крейзинга, так и при развитии полос сдвига, указанные зоны пронизывают объем полимера и придают в целом характерные для этого ориентированного высокодисперсного материала свойства. Главным фактором, ответственным за низкотемпературное восстановление отжигаемых ориентированных полимеров, является понижение  $T_g$ , характерное для их поверхностных слоев. Последовательное “расстекловывание” ориентированного материала, заполняющего зоны локализованной деформации, инициирует энтропийную силу, ответственную за наблюдаемое низкотемпературное восстановление деформированных стеклообразных полимеров.

На втором этапе (после достижения предела текучести) начинается процесс тотального, объемного перехода полимера в ориентированное состояние. Процесс не сопровождается значительными изменениями объема и аналогичен деформации аморфного полимера, находящегося выше температуры стеклования. Естественно, что и термоусадка этой моды деформации осуществляется в области стеклования блочного полимера.

Важной особенностью рассмотренных выше данных является не только сам факт сильнейшего понижения температуры стеклования аморфных полимеров в тонких пленках и поверхностных слоях. В то время как переход стеклования реализуется в относительно узком температурном интервале, в тонких поверхностных слоях он сильно растянут по температурной шкале. В работе [99]

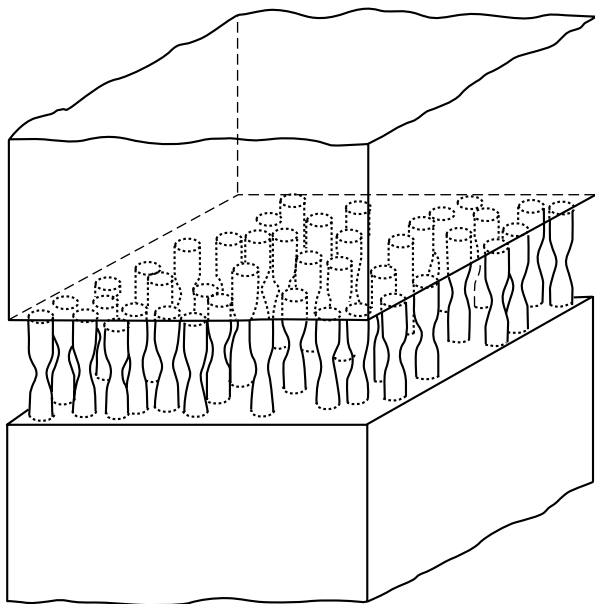
использовали метод генерации второй гармоники для изучения реориентации нелинейных оптических хромофоров и перенос энергии неизлучающей флуоресценции для изучения трансляционной диффузии в тонких полимерных пленках. Дисперсный краситель, будучи введенным в полимер (полиизобутилметакрилат и его сополимеры), является эффективным зондом на  $\alpha$ -релаксацию. Обнаружено существенное расширение температурного интервала  $\alpha$ -релаксации начиная с толщины пленок  $\sim 150$  нм.

Расширение интервала  $\alpha$ -релаксации в тонких полимерных слоях регистрировали с помощью диэлектрических потерь [100]. Особенно информативным для оценки интервала  $\alpha$ -релаксации в тонких полимерных слоях оказался метод аннигиляции позитронов [9]. Сильные изменения в сигнале аннигиляции позитронов наблюдаются на малом расстоянии от поверхности образца (200 Å). *Орто*-позитронное время жизни в полимере возрастает вблизи поверхности, а его интенсивность уменьшается. Результаты по времени жизни интерпретируются как локальное расширение дырок объема вблизи поверхности. Распределение свободного объема и дырок вблизи поверхности найдено более широким, чем в блоке.

Итак, с одной стороны, в тонких слоях полимеров наблюдается существенное расширение по температурной шкале  $\alpha$ -релаксации, с другой стороны, как уже отмечено, усадка стеклообразного полимера, деформированного и по механизму крейзинга, и по механизму вынужденной эластичности, не просто сдвинута в температурную область ниже температуры стеклования. Для полимера, деформированного по механизму крейзинга, эта усадка “размазана” в широком (до 100°C и более) температурном интервале. В случае деформирования полимера в режиме вынужденной эластичности низкотемпературная усадка также локализована в достаточно широком температурном интервале – в области деформаций до предела вынужденной эластичности (рис. 7, 8).

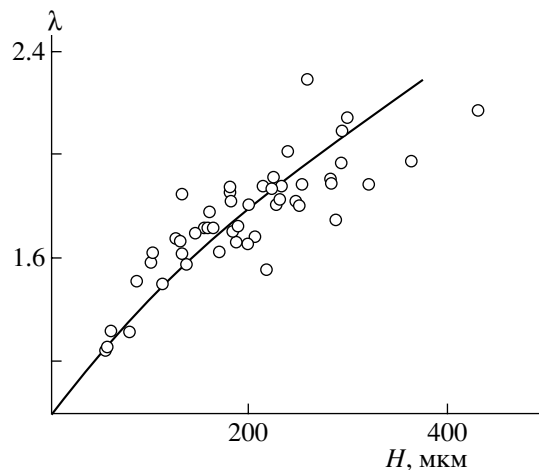
Можно предположить, что механизм низкотемпературной термостимулируемой усадки аморфных полимеров связан с особенностями их структуры или, более точно, с особенностями структуры, которую приобретает полимер в процессе его неупругой деформации. В наибольшей степени изучены сегодня структурные перестрой-





**Рис. 11.** Схематическое изображение структуры крейза [101]. Ось растяжения вертикальна.

ки, которые приобретает полимер в процессе его деформирования по механизму крейзинга. Хорошо известно [58, 101], что структура крейза представляет собой систему параллельно расположенных фибриллярных агрегатов ориентированных макромолекул (рис. 11). Типичные поперечные размеры фибрилл составляют единицы-десятки нанометров, т. е. попадают в диапазон размеров, в которых наблюдаются рассмотренные выше аномалии в свойствах и, что очень важно, резкое понижение температуры стеклования полимера. На рис. 11 отчетливо видно, что диаметр фибрилл в индивидуальном крейзе неоднороден. В центральной части каждого крейза расположен так называемый мид рыб, т.е. участок, в котором диаметр фибрилл имеет значительное (до 2 раз) сужение. Этот факт свидетельствует о том, что температура стеклования каждой индивидуальной фибриллы не является величиной постоянной, поскольку, как было показано в предыдущих разделах, имеется резкая зависимость температуры стеклования от геометрических размеров полимерной фазы. В свою очередь хорошо известно, что размер (диаметр) индивидуальных фибрилл в структуре также неодинаков для крейзованного образца в целом. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что малоугловое рентгеновское рассеяние от крейзованных образцов носит диффузный характер, и, следова-



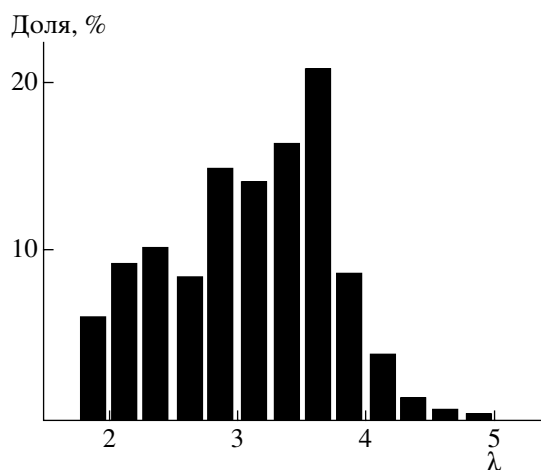
**Рис. 12.** Зависимость степени вытяжки в фибриллах от ширины крейзов в ПВХ, деформированном в этаноле [104].

тельно, определяемый этим методом диаметр фибрилл — усредненная эффективная величина [102].

Для понимания физических причин существования растянутого интервала термостимулируемой усадки в крейзованных полимерах необходимо учесть еще один экспериментальный факт. Дело в том, что благодаря статистической природе крейзинга, как физического явления [103], степень вытяжки неодинакова для различных крейзов, развивающихся в одном и том же образце при его деформации в ААС. На рис. 12 представлена зависимость средней степени вытяжки полимера в индивидуальных крейзах, определенная в прямых микроскопических измерениях, от ширины этого крейза [104]. Хорошо видно, что чем шире крейз, т.е. чем дольше он находится под нагрузкой на стадии своего уширения, тем больше степень вытяжки полимера внутри него. Данное обстоятельство имеет важное последствие для структуры образца полимера, подвергнутого крейзингу. Как следует из рис. 13 [105], в таком образце имеет место весьма широкое распределение по степеням вытяжки в крейзах (в рассматриваемом случае от 130 до 420%). В свою очередь степень вытяжки  $\lambda$  однозначно связана с объемной долей фибрилл  $V_f$  в крейзе

$$\lambda = 1/V_f, \quad (3)$$

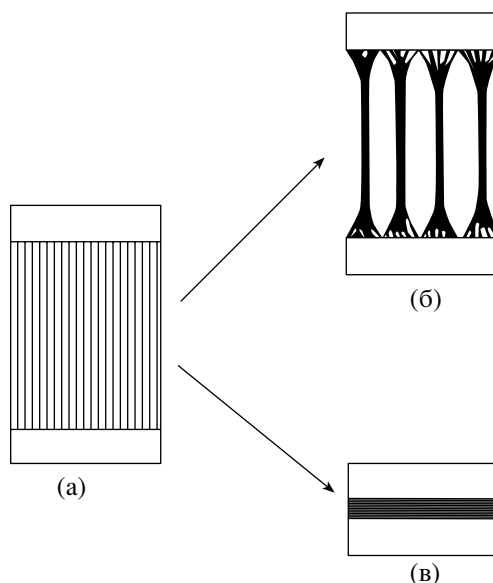
Соотношение (3) означает, что объемная доля высокодисперсного фибриллизованного полимера в индивидуальных крейзах изменяется в широ-



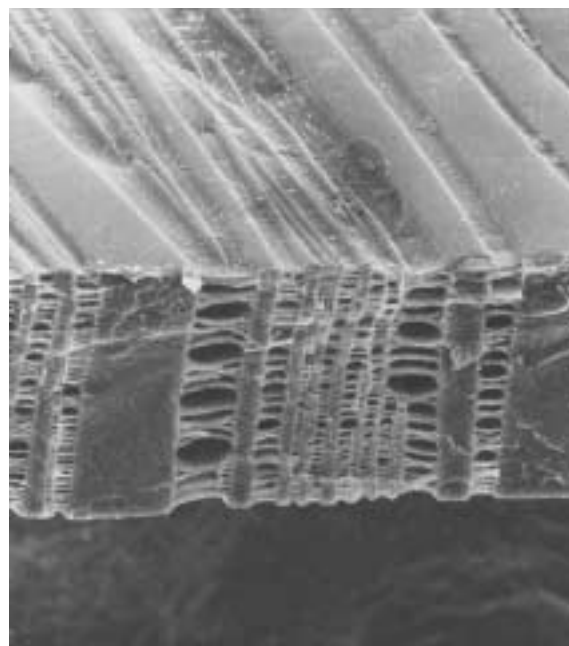
**Рис. 13.** Гистограмма распределения степени вытяжки ПЭТФ в крйзах, полученных при его растяжении в этаноле под действием постоянной нагрузки 16.4 МПа [105].

ких пределах. Это изменение в свою очередь определяет широкий диапазон величин удельной межфазной поверхности в индивидуальных крйзах, что и обуславливает широкое распределение по температурам стеклования в крйзованных образцах.

Структурная неоднородность крйзованных образцов, использованных в работах [70, 77, 82], во многом зависит и от методики их получения. Напомним, что такие образцы получают путем растяжения образца полимера в жидкой ААС до необходимой степени удлинения, после чего образец с фиксированными размерами извлекают из ААС и удаляют жидкий компонент из объема крйзов путем высушивания в вакууме. Как показано в работе [62], удаление ААС из объема крйза вызывает глубокие изменения в его структуре (рис. 14). Представление о структуре конечного образца, использованного для изучения его термоэластических свойств, дает рис. 15. Фактически на этом снимке визуализирован момент развития деформации по механизму классического крйзинга в жидкой среде и зафиксировано состояние полимера в момент достижения им удлинения 100%. Хорошо видно, что такой образец содержит множество областей пластически деформированного, фибриллизованного материала, содержащего микропустоты. В то же время нетрудно заметить, что часть этих областей (крйзов) пересекает все сечение полимера и увеличивает свои размеры в направлении оси растяжения (ста-



**Рис. 14.** Схематическое изображение структурных перестроек, происходящих в крйзах при удалении из их объема адсорбционно-активной жидкости [58]: а – исходный образец; б – образец, из которого активная жидкость удалена при фиксированных размерах; в – образец, релаксировавший в свободном состоянии.



**Рис. 15.** Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного на 100% в *n*-пропанолe при комнатной температуре.  $\times 480$ .

дия уширения). Другая часть крйзов, хотя и пересекает сечение полимера, еще не успела существенно увеличить свои размеры в направлении оси растяжения, а еще одна часть крйзов все еще

растет в направлении, перпендикулярном оси растяжения (стадия роста крейзов), о чем свидетельствует наличие их острых вершин. Как было отмечено выше, крейзы разной ширины содержат ориентированный фибриллизированный полимер, имеющий различную степень вытяжки.

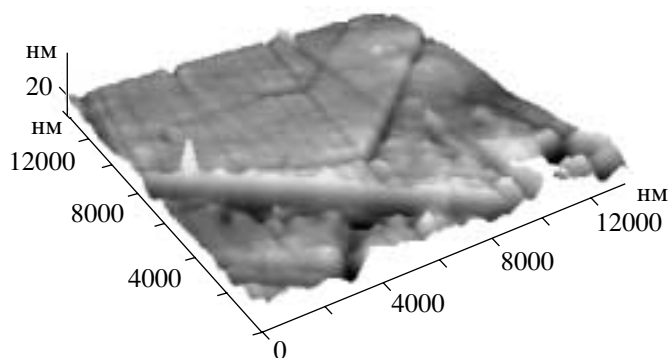
Ширина интервала низкотемпературного восстановления ориентированного полимера может увеличиваться и вследствие явления другой природы. Согласно теории ДиМарцио, степень вытяжки полимера также влияет на температуру его стеклования [106]:

$$\ln(T_g/T_g^0) = -(R/2\Delta C_p)M_u/M_c(\lambda^2 + 2/\lambda - 3), \quad (4)$$

где  $T_g^0$  – температура стеклования неориентированного полимера,  $M_c$  – среднечисленное значение молекулярного отрезка цепи между сшивками,  $M_u$  – молекулярная масса элементарного звена,  $\lambda$  – степень вытяжки,  $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости при ориентации,  $R$  – универсальная газовая константа. В недавней работе [107] такое понижение температуры стеклования ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) было продемонстрировано методом ДСК для ПЭТФ.

Итак, полимер, деформированный в жидкой среде по механизму крейзинга, характеризуется крайне неоднородной структурой и представляет собой сложную высокодисперсную ориентированную систему, имеющую множество элементов самых разных размеров. Неудивительно поэтому, что ориентированные элементы этой системы показывают различную температуру стеклования, что и определяет широкий низкотемпературный (ниже температуры стеклования) диапазон ее термостимулированной усадки при отжиге.

Существование, хотя и ограниченного интервалом деформаций до предела текучести (рис. 8), но достаточно широкого низкотемпературного диапазона термостимулируемой усадки у полимеров, деформированных на режиме вынужденной эластичности, можно объяснить теми же причинами, что и в случае крейзинга. В пользу такого предположения свидетельствует неоднократно отмечаемое в литературе морфологическое сходство между крейзами и полосами сдвига, в частности, наличие фибриллизированного ориентированного материала в полосах сдвига деформированных полимеров [75, 78, 79]. Более того, сходство



**Рис. 16.** Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины образец претерпел плоскостную усадку на 18% при отжиге.

этих систем подчеркивают данные, полученные при исследовании механизма термостимулируемой усадки полимера, деформированного в режиме одноосного сжатия. Как было показано выше (рис. 10), низкотемпературная усадка деформированного полимера осуществляется исключительно в полосах сдвига. Данные атомно-силовой микроскопии (рис. 16) свидетельствуют о том, что возникающие при деформировании и выявляемые при усадке полосы сдвига имеют различную ширину. Фактически это означает, что в деформированном в данных условиях полимере имеется набор полос сдвига по ширине, что в полной мере аналогично ситуации, которая наблюдается в крейзованных образцах [105]. Это распределение, видимо, свидетельствует о широком распределении по размерам структурных элементов, заполняющих полосы сдвига. В свою очередь указанное обстоятельство, вероятно, и определяет ширину температурного интервала термостимулируемой усадки.

В заключение необходимо отметить, что в настоящем обзоре мы обсудили только небольшую часть литературных данных, которые могут быть пересмотрены с учетом новых результатов исследования особенностей молекулярного движения в поверхностных слоях аморфных полимеров. Очевидно, что дальнейшее развитие этого важного научного направления открывает перспективы создания адекватной теории, которая позволит

установить фундаментальную взаимосвязь между структурой и свойствами полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
2. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
3. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
4. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
5. Keddie J.L., Johnes R.A.L., Cory R.A. // Europhys. Lett. 1994. V. 27. P. 59.
6. Schwab A.D., Agra D.M.G., Kim J.-H., Kumar S., Dhinowala A. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4903.
7. Forrest J.A., Svanberg C., Revesz K., Rodahl M., Torell L.M., Kasemo B. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 2. P. 1226.
8. Wolff O., Johannsmann D. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 9. P. 4182.
9. Cao H., Yuan J.-P., Zhang R., Sundar C.S., Jean Y.C., Suzuki R., Ohdaira T., Kobayashi Y., Nielsen B. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 149. P. 116.
10. Xie L., DeMaggio G.B., Frieze W.E., DeVries J., Gidley D.W., Hristov H.A., Jee A.F. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 24. P. 4947.
11. Jean Y.C., Cao H., Dai G.H., Suzuki R., Ohdaira T., Kobayashi Y., Hirata K. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 116. P. 251.
12. Hyun J., Aspens D.E., Cuomo J.J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 8. P. 2396.
13. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4665.
14. Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 2. P. 280.
15. Satomi N., Takahara A., Kajiyama T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4474.
16. Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A. // Sci. and Technol. Adv. Mater. 2000. V.1. P.31.
17. Fox T., Flory P. // J. Polym. Sci. 1954. V. 14. P. 315.
18. Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 21. P. 6626.
19. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Proc. Jpn Acad. B. 1997. V. 73. № 7. P. 132.
20. Tanaka K., Kajiyama T., Takahara A. // Acta Polymerica. 1995. V. 46. P. 476.
21. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
22. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
23. Kim J.H., Jang J., Lee D.-Y., Zin W.-C. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 311.
24. Bollinne C., Stone V.W., Carlier V., Jonas A.M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 14. P. 4719.
25. Frank B., Gast A.P., Russel T.R., Brown H.R., Hawker C. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6531.
26. Zheng X., Sauer B.B., Van Alsten J.G., Schwartz S.A., Rafailovich M.H., Sokolov J., Rubinstein M. // Phys. Rev. Lett. 1995. V.74. P. 407.
27. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Dutcher J.R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 5. P. 5705.
28. Pochan J.D., Lin E.K., Satija S.K., Wen-li Wu // Macromolecules. 2001. V. 34. № 9. P. 3041.
29. Wang J., Tolan M., Seek O.H., Sinha S.K., Bahr O., Rafailovich M.H., Sokolov J. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 3. P. 564.
30. Van der Lee A., Hammon L., Holl Y., Grohens Y. // Langmuir. 2001. V.17. № 24. P.7664.
31. Porter C.E., Blum F.D. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 19. P. 7016.
32. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., Stevens J.R., Dutcher J.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2002.
33. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
34. Lee W.-K., Yoon J.-S., Tanaka K., Satomi N., Jiang X., Takahara A., Ha C.-S., Kajiyama T. // Polym. Bull. 1997. V. 39. P. 369.
35. Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 677.
36. Fischer H. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3592.
37. Zaporotchenko V., Strunskus T., Erichsen S., Fapuel F. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 5. P. 1125.

38. Kovacs G.J., Vinsett P.S. // J. Colloid. Interface Sci. 1982. V. 90. P. 335.
39. Bechtolsheim C., Zaporotchenko V., Fapuel F. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 151. P. 119.
40. Zaporotchenko V., Behnke K., Strunscus T., Fapuel F. // Surf. Interface Anal. 2000. V. 30. P. 439.
41. Дементьева О.В., Рудой В.М., Яминский И.В., Сухов В.М., Стучебрюков С.Д., Огарев В.А. // Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черногоровка, 2000. Ч. 1. С1-96.
42. Рудой В.М., Дементьева О.В., Яминский И.В., Огарев В.А. // Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черногоровка, 2000. Ч. 1. С3-102.
43. Pu Y., White H., Rafailovich M.H., Sokolov J., Schwarz S., Dhinojwala A., Agra D.M.G., Kumar S. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 14. P. 4972.
44. Pochan J.D., Lin E.K., Satija S.K., Wen-li Wu // Macromolecules. 2001. V. 34. № 9. P. 3041.
45. Voiko Y.M., Prudhomme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
46. Бойко Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
47. Бойко Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1160.
48. Ростиаивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
49. Jerome B., Commandeur J. // Nature. 1997. V. 386. P. 589.
50. Rouse J.S., Twaddle P.L., Ferguson G.S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1665.
51. Ngai K.L., Rizo A.K., Plazek D.J. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235-237. P. 435.
52. Jain T.S., de Pablo J.J. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2167.
53. Doruker P., Matice W.L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 194.
54. De Geness P.G. // Eur. Phys. J. 2000. V. 2. P. 201.
55. Satomi N., Tanaka K., Takahara A., Kajiyama T., Ishizone T., Nakahata S. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8761.
56. Santagelo P.G., Roland C.M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 4581.
57. Kim S.D., Torkelson J.M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 15. P. 5943.
58. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
59. Вольнский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
60. Вольнский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 805.
61. Вольнский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1059.
62. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
63. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1521.
64. Вольнский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
65. Вольнский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 371.
66. Вольнский А.Л., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2461.
67. Kambour R.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P.1.
68. Kambour R.P., Корр R.W. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.
69. Olf H.G., Peterlin A. // J. Polym. Sci. B. 1974. V. 12. P. 2209.
70. Гроховская Т.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
71. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ-мат. наук. М.: Ин-т физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР, 1954.
72. Лайус Л.А., Кувишинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 52.
73. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaiikov G.E. New York: Nova Sci. Publ. Inc. Commack, 1997.
74. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4 С. 484.

75. *Li J.C.M.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
76. *Friedrich K.* // Colloid and Polym. Sci. 1981. V. 259. № 2. S.190.
77. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
78. *Brady T.E., Yeh G.S.Y.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. P. 4622.
79. *Friedrich K.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. P. 266.
80. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1855.
81. *Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1216.
82. *Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.
83. *Волынский А.Л.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
84. *Berger L.L., Sauer V.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
85. *Аржаков С. А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
86. *Аржаков М.С., Луковкин Г. М., Аржаков С. А.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
87. *Argon A. S.* // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 1–2. P. 247.
88. *Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б., Руднев С. Н., Шенюгин С. В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
89. *Brady T. E., Yeh G. S. Y.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1974. V. 9. № 4. P. 659.
90. *Берштейн В. А., Егоров В. М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
91. *Bershtein V. A., Peschanskaya N. N., Halary J. L., Monnerie L.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 6687.
92. *Parisot J., Raf O., Choi W. J.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 11. P. 886.
93. *Сандитов Д. С., Сангадиев С. Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
94. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
95. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
96. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
97. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
98. *Huck W.T.S., Bowden N., Onck P., Pardoen T., Hutchinson J.W., Whitesides G.M.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3497.
99. *Hall D.B., Miller R.D., Torkelson J.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 2795.
100. *Fukao K., Miyamoto Y.* // Europhys. Lett. 1999. V. 46. № 5. P. 649.
101. *Passaglia E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
102. *Westbrook P.A., Felles J.F., Cakmak M., Lin J.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 10. P.1913.
103. *Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2289.
104. *Чернов И.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997.
105. *Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 404.
106. *DiMarzio E.A.* // J. Res. Natl. Bur. Stds. A. 1964. V. 68. P. 611.
107. *Lee S.C., Min B.G.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 5445.

## Specific Features of Molecular Motion and Properties of Thin Films and Surface Layers in Amorphous Polymers in a Glassy State

A. L. Volynskii and N. F. Bakeev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

**Abstract**—Experimental and theoretical data on molecular motion in thin (tens–hundreds of nanometers) films and surface layers of amorphous polymers are reviewed. In such thin layers, a dramatic depression (by tens–hundreds degrees) in the glass transition temperature is observed. The reasons for such a depression in the glass transition temperature are related to violation in the cooperative character of the glass transition process due to spatial limitations imposed on the molecular motion of polymer chains when the thickness of a polymer film or a surface layer becomes comparable to the unperturbed dimensions of macromolecules. Another possible reason for the above depression in the glass transition temperature in thin films and surface layers of amorphous polymers concerns segregation of end groups at the interfacial polymer–air surface. The effect of depression in the glass transition temperature in surface layers of amorphous polymers on their mechanical and thermomechanical behavior is discussed.